

アモルファス超格子薄膜

広島大学工学部 宮崎 誠一

Amorphous semiconductor superlattices

Seiichi Miyazaki

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University

1. はじめに

アモルファス半導体材料の研究の進展にともない、バルク材料の特性が概ね把握できるようになると、極薄膜やヘテロ接合界面の物性に次第に興味を持たれるようになってきた。これらの物性を研究する上で、アモルファス半導体の極薄膜を積層した人工周期構造(アモルファス超格子)は、極めて有用であり、近年盛んに研究がなされている¹⁻⁶⁾。とりわけアモルファスシリコン系材料($a\text{-Si:H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{H}$)の極薄膜で作られた人工周期構造の研究は1983年以降急速に発展した。その結果、バルク材料にないユニークな特性が多数見出され、これらの物性の多くは結晶超格子と同様、量子力学的効果(量子サイズ効果やトンネル効果)として理解されている。また、ランダム系における量子効果の研究がなされる一方で、アモルファス超格子のユニークな特性を積極的に利用した新材料開発^{7,8)}やデバイスの活性層への応用⁹⁻¹¹⁾が進められている。さらに、多数のヘテロ接合で構成された多層膜において、その界面構造や構造安定性の研究から、ヘテロ接合界面の物性制御に有用な情報が集められている¹²⁻¹⁴⁾。ここでは、まず初めに極薄多

層膜の種々の形成法について触れた後、アモルファスシリコン系多層膜の構造及び光学的・電気的特性に関する最近の成果を示し、これらの特性と量子効果の関連について述べる。

2. 極薄多層膜の製作

アモルファスシリコン系多層膜の形成には、プラズマCVD、光CVD、スパッタリング法等の $a\text{-Si:H}$ 膜形成になじみの深い薄膜堆積技術が使用されているほか、原料ガスの光化学反応性の違いを利用して、プラズマCVDと光CVDとの複合プロセス(Pulsed Plasma and Photo CVD)も検討されている¹⁵⁾。いずれの形成技術においても、各層が設計通りの厚さと組成および組成急峻なヘテロ接合界面を実現するためには、(1)反応容器内の原料ガス滞在時間を各層の一分子層当りの成長時間に比べて十分に短くするかあるいは、(2)各層製作ごとに放電あるいは紫外光照射を停止し、反応容器内の真空パージを行うなどの配慮が必要である。特にプラズマCVDでは、放電初期あるいはガス交換時の放電過渡状態の制御の重要性が指摘されている¹³⁾。さらに、上述の膜堆積技術とプラズマ酸化法⁵⁾、プラズマ窒化法¹⁶⁾および光窒化法

などの表面改質技術を組み合わせることで極薄のヘテロ接合や、多層膜の形成を制御できることが明らかになった。

Fig. 1 は、プラズマ CVD a-Si:H (500 Å) を基板温度 300°C で 1 分間 NH₃ プラズマにさらして、表面窒化した試料の Si_{2p}X 線光電子信号を示す。このスペクトルは、99.3 eV にピークを持つバル

ク a-Si:H (下地) からの信号と 101.7 eV にピークを持つバルク a-Si₃N₄:H 信号で過不足なく分離することができる。また窒化後観測される N_{1s} スペクトルもバルク a-Si₃N₄:H からの信号と同一のピーク位置、半値幅を示した。これらのことは、a-Si:H をプラズマ窒化することで、組成遷移層のない急峻な a-Si₃N₄:H/a-Si:H ヘテロ接合が形成できることを示している。また、表面窒化層の膜厚及び組成比 N/Si の窒化時間依存性を調べた結果、a-Si:H の直接窒化技術によって a-Si:H 表面に極薄 (3~7 Å) のストイキオメトリック a-Si₃N₄:H 層を形成できることが分かった (Fig. 2)。ここで、表面窒化層の膜厚は、Si_{2p} 信号における表面窒化層と下地 a-Si:H 層の信号強度比から、光電子の脱出深さを考慮して算出し、組成比 N/Si は Si_{2p} 信号強度に対する N_{1s} 信号強度から求めた。Fig. 2 には、光 CVD a-Si:H を基板温度 200°C、NH₃ 雰囲気下で低圧水銀ハンプ光 (185,254 nm) を照射し直接光窒化した結果も示している。

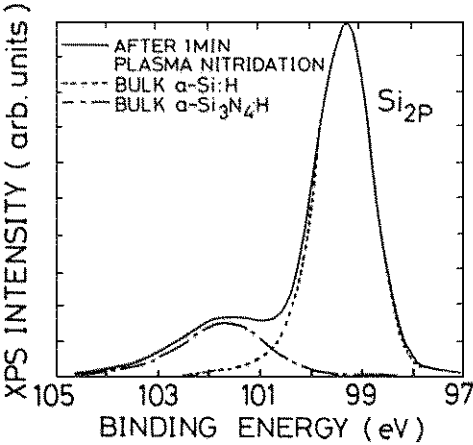


Fig. 1 プラズマ窒化した Si_(2p) スペクトル。

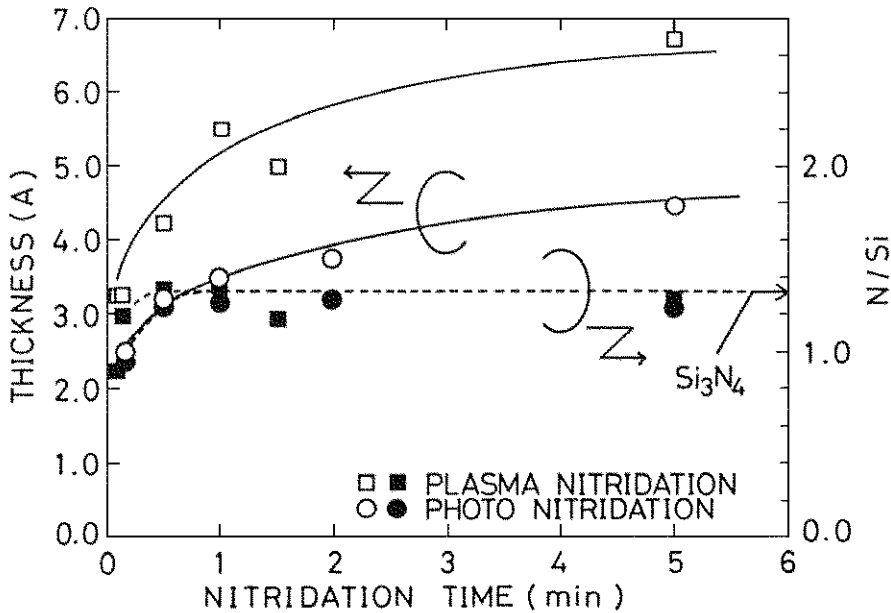
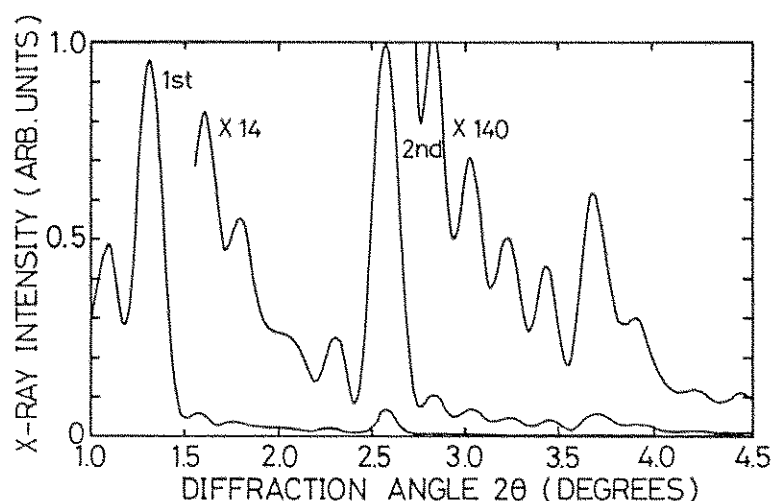


Fig. 2 プラズマ窒化及び光窒化した試料における表面窒化層の膜厚及び N/Si 組成比の窒化時間依存性。

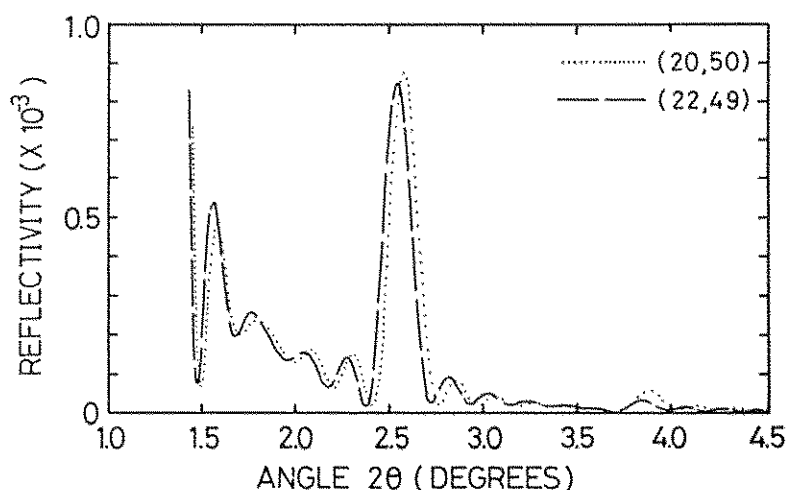
3. アモルファス多層膜における構造評価

極薄多層膜の構造評価には、オージェ電子分光法(AES)やX線光電子分光(XPS)による深さ方向分析が用いられる他、より直接的評価法として透過電子顕微鏡(TEM)や走査電子顕微鏡(SEM)を使った断面観察が行われている^{4,5)}。また、非破壊評価法としては、X線回折におけるブラッグ反

射ピークとそのロックングカーブの測定が有用である^{3,4)}。特に、比較的層数の少ない極薄多層膜では、X線干渉パターン¹⁷⁾の測定が極めて有効である¹⁷⁾。Fig. 3(a)に、c-Si基板上にプラズマCVDで形成されたa-Si:H(20 Å)/a-Si₃N₄:H(50 Å)多層膜(5周期)におけるX線干渉パターンを示す。各層の膜厚は、成長時間と成長速度から計



(a)



(b)

Fig. 3 プラズマCVD a-Si:H(20 Å)/a-Si₃N₄:H(50 Å)(5周期)におけるX線干渉パターン(a)及び理想界面を持つ多層膜のX線反射率に対するシミュレーション結果(b)。Fig. 3(b)中の括弧内はa-Si:H及びa-Si₃N₄:Hの膜厚を示す。

算された設計値である。測定には広角散乱用のゴニオメータを用い、X線源としてCuK α (波長 $\lambda=1.5418\text{\AA}$)線を使用した。1次及び2次ブラッグ回折ピークと共に明瞭な干渉パターンが観測される。実測のX線干渉パターンは、理想界面を仮定した多層膜での理論的シミュレーションと比較すると、各ピークの回折強度だけでなくその半値幅に関しても極めてよく再現されていることが分かる(Fig. 3(b))。X線干渉パターンのシミュレーションには、多層膜内部の多重反射だけでなく試料表面及び基板界面での反射も考慮した動力学解析手法(有効フレネル係数法)を用いた。シミュレーションによって決定される各層の厚さも設計値とよい一致を示す。これらのことは、ヘテロ接合界面には、X線波長程度(1~2 Å)以上の遷移層は存在せず極めて組成急峻であることを示し、各層の成長が分子層レベルで制御され平坦に形成されていることを示唆している。ヘテロ接合界面

の優れた平坦性に関しては、比較的層数が少ない場合(~10層以下)の断面TEM観測において、同様な結果が得られている¹⁸⁾。

4. アモルファス超薄膜における量子効果

極薄($\leq 50\text{\AA}$)のa-Si:Hポテンシャル井戸中で量子サイズ効果が存在することを示す状況証拠は後述する様、光学吸収端のブルーシフトや伝導度の活性化エネルギーの増加等、多数見出されている。最近、a-Si₃N₄:H/a-Si:H/a-Si₃N₄:Hダブルバリア構造における共鳴トンネル伝導の観測¹⁹⁾やa-Si:H/a-SiC:H超格子あるいは極薄a-Si:H/石英基板における、量子準位間遷移による光学吸収の観測²⁰⁾とその外部電界挙動²¹⁾からその存在はより一層明確になってきている。

Fig. 4は、a-Si:H井戸幅が40 Å、a-Si₃N₄:Hバリア幅が46 Åのダブルバリアダイオードの285 Kおよび77 Kにおける電流電圧(I-V)特性

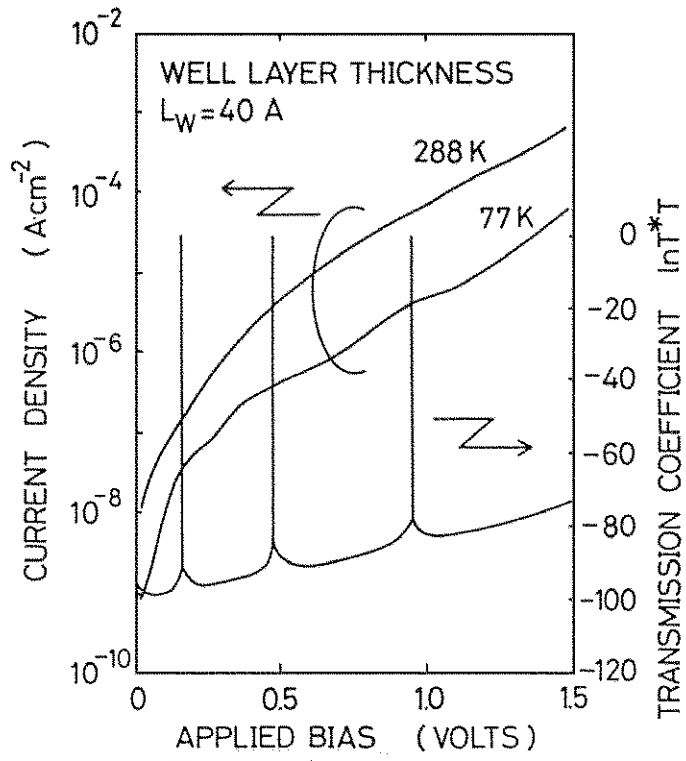


Fig. 4 ダブルバリアダイオードにおける電流-電圧特性と数値計算より求められた電子の透過係数の印加電圧依存性。

を示す。また、このダブルバリア構造における電子のトンネル透過係数 T^*T を WKB 近似に基づき外部印加電流の関数として計算した結果も合わせて示している。77 K の I-V 特性において、理論的に期待される電子の共鳴トンネル電圧(電子

の波動性に基づき井戸内の量子準位を介する共鳴透過が生ずる電圧、すなわち $T^*T \sim 1$ 付近に、明らかな構造が観測されてる。異なった井戸幅を持つダブルバリア構造の I-V 特性において同様な構造が観測される電圧と、理論的に計算される共

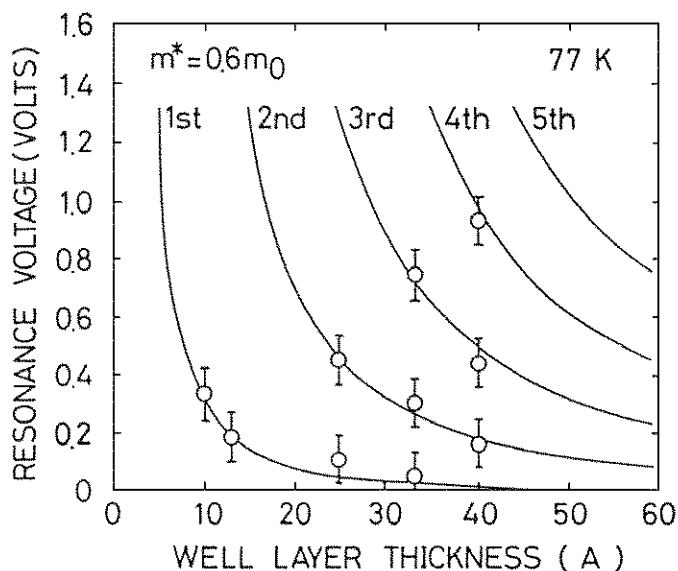


Fig. 5 数値計算より求められたダブルバリア構造における共鳴電圧の井戸層幅依存性。白丸は実験値。

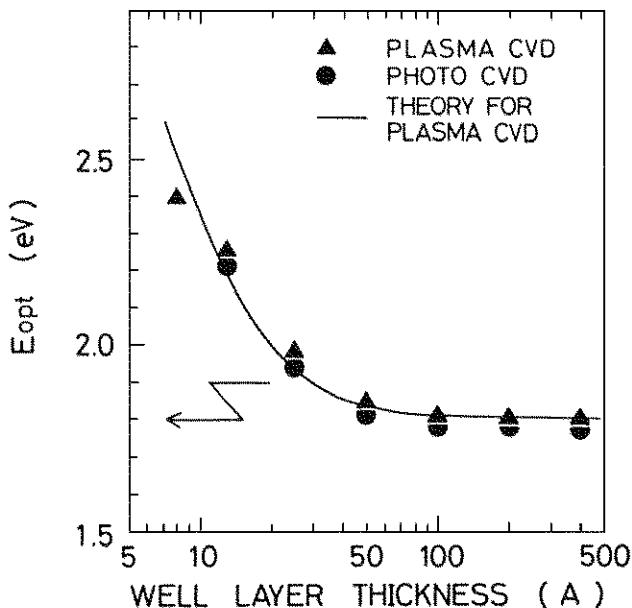


Fig. 6 光 CVD 及びプラズマ CVD a-Si:H/a-Si₃N₄:H(100 Å) 多層膜における実効光学バンドギャップの井戸層幅依存性。

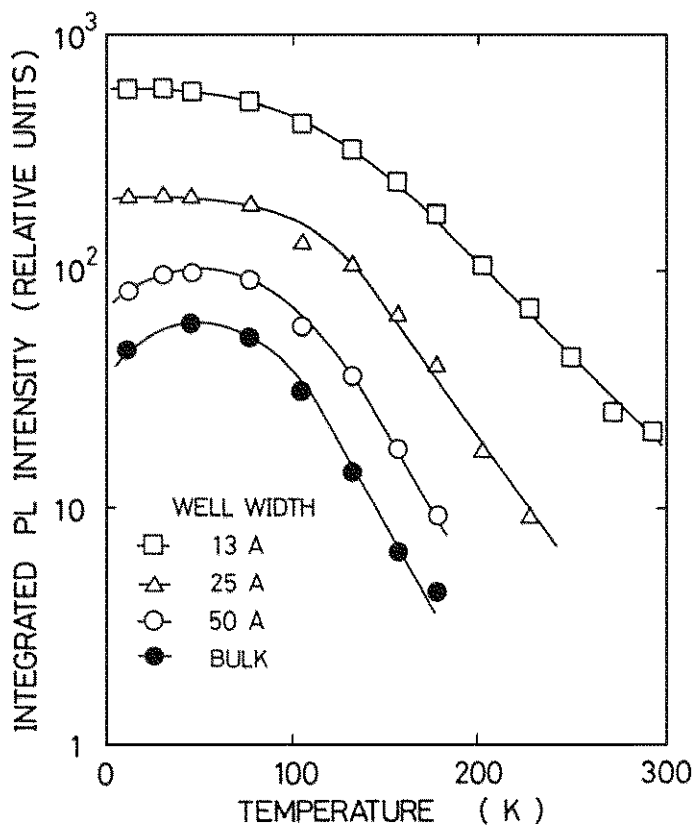


Fig. 7 光 CVD a-Si : H/a-Si₃N₄ : H(100 Å) 多層膜における PL 積分強度の温度依存性.

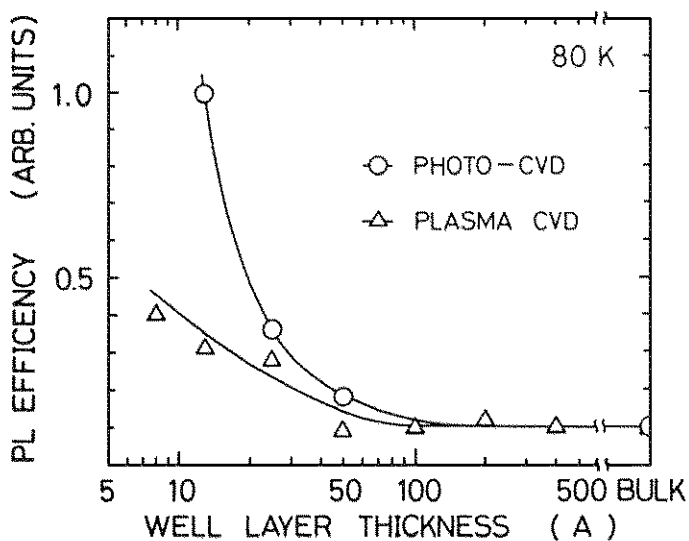


Fig. 8 光 CVD 及びプラズマ CVD 多層膜における PL 効率の井戸層幅依存性.

鳴トンネル電圧との比較から、トンネル電子の有効質量は $0.6 m_0$ (m_0 : 自由電子の有効質量) と評価される (Fig. 5). $a\text{-SiC:H/a-Si:H}$ の量子準位間遷移による光学吸収の研究からは、電子の有効質量として $0.3 m_0$ が導出されている²⁰⁾. 電子の有効質量における両者の違いは、何を意味しているのかは、ランダム系における有効質量とは何かの理論的考察も含め、今後の重要な検討課題である。

5. 極薄多層膜の光学的特性

ポテンシャル非戸膜の幅が、キャリアの非弾性拡散長およびド・ブロイ波長程度まで狭くなると量子サイズ効果によってバンド内電子、正孔の占有する準位が量子化される結果、光学吸収端の短

波長シフト、すなわち、実効的な禁制帯幅の増大が観測されることになる。実測では、 $a\text{-Si:H}$ 井戸層幅 50 Å 以下において、量子サイズ効果によるとみられる E_{opt} の増加が見られる (Fig. 6)²²⁾. 図中の実線は、単一の箱型ポテンシャル井戸モデルから計算された実効禁制帯幅を示す。この場合、電子及び正孔に対する有効質量としてそれぞれ $0.6 m_0$, $1.0 m_0$ を選ぶことによって、実験値とよい一致が得られる。電子の有効質量は、ダブルバリア構造における共鳴トンネル伝導から決定されたトンネル電子の有効質量と一致する。

局在準位間の発光再結合に対しても量子サイズ効果の影響として理解される現象が観測されている^{22,23)}. たとえば、超格子試料のフォトルミネセンス (PL) スペクトルは E_{opt} の変化と共にブルーシ

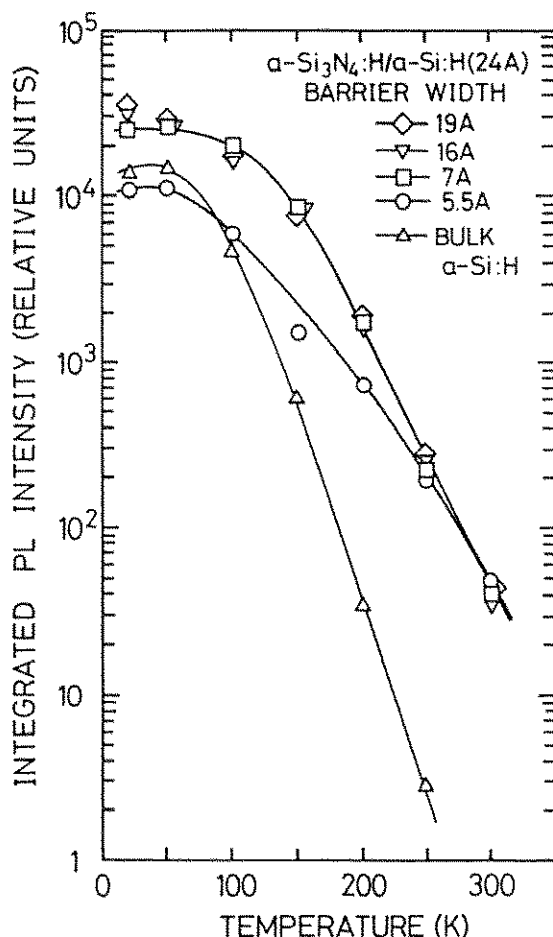


Fig. 9 $a\text{-Si:H}$ 及びプラズマ窒化多層膜 (40 周期) における PL 積分強度の温度依存性。

フトし、またその半値幅も広がる。これは、量子サイズ効果によるバンド端の高エネルギーシフトに伴って高エネルギー側での発光がバルクエミッションに重畳されるためと思われる。また、温度上昇に伴いバルク a-Si:H では、発光ピークが明らかに低エネルギー側にシフトするのに対し、超格子試料で明瞭な温度依存性は観測されない。PL スペクトルだけでなく、PL 積分強度においても超格子試料の温度依存性はバルクに比べて小さくなる (Fig. 7)²³⁾。超格子の PL スペクトル及び積分強度において温度依存性が減少するのは、量子サイズ効果によりバンド端が高エネルギー側にシフトするために、発光再結合中心に捕獲されたキャリアが熱エネルギーを得て再びバンド端へ放出されにくくなるためと思われる。また、a-Si:H 井戸層幅の減少に共なって PL 効率が増大する (Fig. 7, Fig. 8) ことに関しては、(1) バリア層の存在によってキャリアの空間的広がりが制限されるために、非発光再結合中心を見つけにくくなる、即ち、井戸層幅が光生成キャリアに対する非発光再結合中心の捕獲半径 (~ 100 Å)²⁴⁾ より小さくなると、実効的に非発光再結合確率が減少するためと思われる。このことはバンド端へ熱放出されたキャリアに対しても同様で、PL の温度依存性の減少を引き起こす 1 つの要因ともなる。(2) 量子サイズ

効果によりバンド端が高エネルギー側にシフトし、禁制帯中の深い非発光再結合中心への捕獲レートが減少することなどが考えられる。さらにプラズマ CVD 超格子に比べ、光 CVD 試料において、PL 効率の著しい増加が見られるのは、光 CVD ではイオンダメージがなく界面における欠陥生成の確率が少ないことに起因しているのであろう。この PL 効率の増加に関しては、井戸層内へのキャリアの閉じ込めが深く関与し、バリア層が薄い場合 (直接プラズマ窒化 a-Si₃N₄:H (5.5 Å) バリア層) には低温領域 (<100 K) での PL 強度はバルク a-Si:H のそれに比べ低下する (Fig. 9)。これは、薄いバリア層で隔てられた a-Si:H 井戸の間で電子状態に相互作用が生ずる結果、バリア層内へキャリア波動の染み出しが多くなり、ヘテロ接合界面の近傍へのキャリア存在確率が増大するためと思われる。

キャリア波動関数の空間的広がりの程度を検討するために、a-Si:H/a-Si₃N₄:H 超格子の膜厚方向に電界を印加し、PL の電界クエンチング効果を調べた²⁵⁾。CW レーザ光照射下では、バンド内光生成キャリアとバンド端近くの浅いテイル準位へ捕獲されたキャリアは、局所平衡にあると考えられる。したがって、a-Si:H 井戸層幅が広い場合には、厚さ方向に強電界を加えると電子と正孔

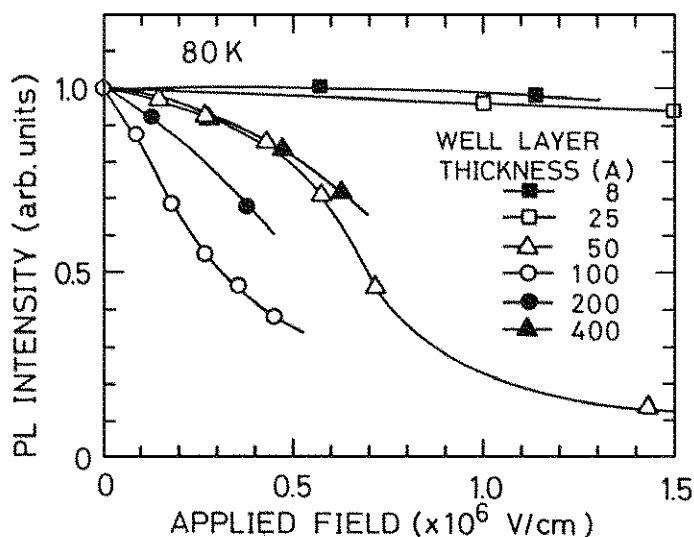


Fig. 10 プラズマ CVD 多層膜における PL 強度の外部印加電界強度依存性。

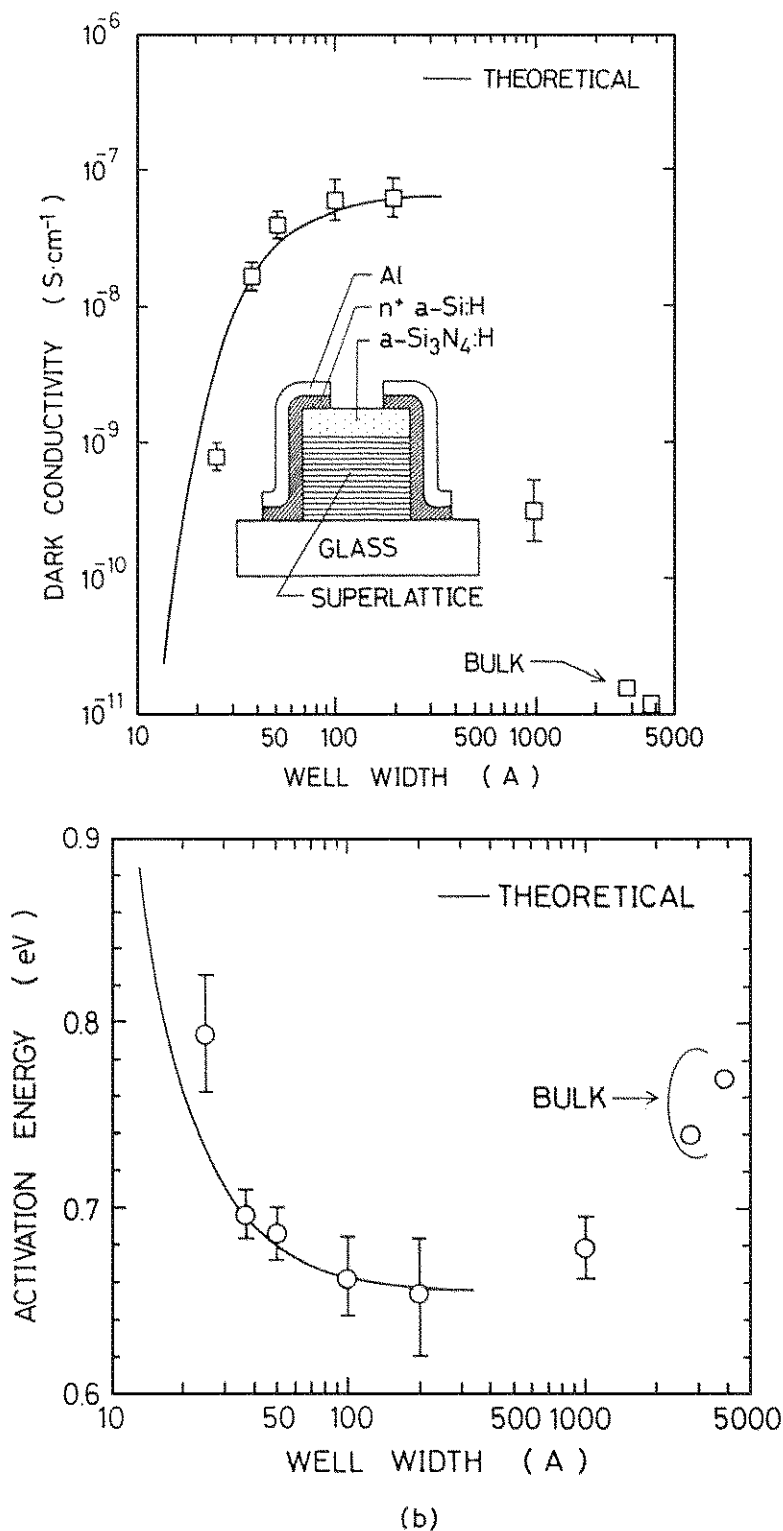


Fig. 11 光CVD a-Si:H/a-Si₃N₄:H(50 $\text{\AA}$)多層膜の面内電気伝導における暗伝導度(a)及び活性化エネルギー(b)の井戸層幅依存性.

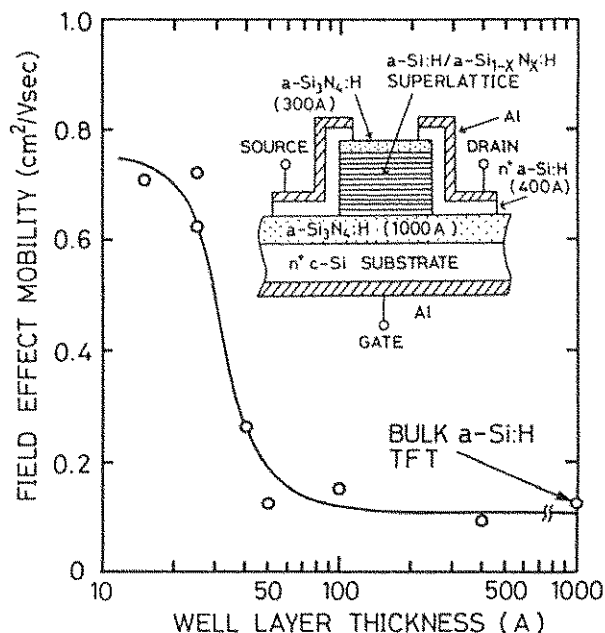


Fig. 12 超格子 TFT における電界効果移動度の非戸層依存性.

の波動関数が空間的に分離して、PL 強度は低下する(電界クエンチング)。一方、井戸層幅がキャリア波動関数の空間的広がりになると、十分なキャリアの空間分離が出来ず PL の電界クエンチングは起こらなくなる。Fig. 10 の結果によれば、キャリア波動関数の広がり、少なくとも 25 Å 以上あることが判る。これは、光学的禁制帯幅が井戸層幅 50 Å 以下で量子サイズ効果により増加する Fig. 6 の結果と矛盾しない。Fig. 10 において、井戸層幅が 100 Å 以上で PL の電界クエンチングが減少するのは、光生成キャリアの電界スクリーニング効果によるもので、井戸層が十分厚くなってくると、井戸内部の電界は一様でなく、井戸中央部に弱電界領域が発生するためである。

6. 面内電気伝導

Fig. 11 は、光 CVD a-Si:H/a-Si_{0.62}N_{0.38}H(50 Å)超格子の面内暗伝導度(a)及びその活性化エネルギー(b)の井戸層幅依存性を示す²³⁾。伝導度及び活性化エネルギーは、共に対応した変化を示し、井戸層幅が 200 Å 以下の領域において井戸層幅の減少に伴った面内電気伝導度の減少及び活性化エネルギーの増大が観測できる。これらの変化

は、単一量子井戸モデル(電子の有効質量として $0.6m_0$ を仮定)により計算された図中の実線とよく一致することから、量子サイズ効果による移動度端の高エネルギーシフトが、活性化エネルギーの増大を引き起こしているためと考えられる。井戸層幅が 1000 Å ~ 20 Å の試料で観測される暗伝導度の増大に関しては、a-Si:H 井戸層へ極めて微量の窒素が取り込まれることにより生じているものと思われる²⁶⁾。

Fig. 12 に薄膜トランジスタ(TFT)の活性層に a-Si:H/a-Si_{0.62}N_{0.38}H(50Å) 15 周期超格子構造を使った超格子 TFT の a-Si:H 井戸層幅に対する電界効果移動度の変化を示す¹¹⁾。a-Si:H 井戸層幅 50 Å 以下において移動度の増大が観測されている。移動度の増加は、第一量子化準位の変化(Fig. 6 参照)と同様な振舞いを示していることから量子サイズ効果により電子の伝導帯バンド端付近のテイル準位の影響が減少し移動度が向上したものと考えられる。

7. おわりに

薄膜の厚さを原子・分子層レベルで制御して形成されたアモルファス半導体超格子は、上述の様

に、超子特有の量子サイズやトンネル効果を反映したユニークな電子物性を示す。バルク特性にないこの物性は、基本的には超格子を構成する材料の組み合わせ及び各層の厚さを変えることで制御できる。そのため超格子構造は新しい電子材料を設計・開拓する上で、有力な手法となる。また、その幅広いデバイス応用は、アモルファス半導体デバイスの高性能化への道を開く手がかりを与えると期待される。さらに、アモルファス超格子構造は、2次元のランダム系というまだ理論的にもその取扱いが十分確立していない実験系であることから、今後、実験だけでなく理論的研究が進められて行くことで、3次元のランダム系すなわちバルクアモルファス半導体の物理描像に対する理解も深めることができるのであろう。

参考文献

- 1) T. Ogino, A. Takeda and Y. Mizushima: Collected Papers 2nd Int. Symp. in Molecular Beam Epitaxy and Related Clean Surface Technique, (Tokyo, 1982) p. 65.
- 2) H. Munekata and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **22**(1983) L554.
- 3) B. Abeles and T. Tiedje: Phys. Rev. Lett. **51**(1983)2003.
- 4) B. Abeles, T. Tiedje, K. S. Liang, H. W. Deckman, H. C. Stasiewsky, J. C. Scanlon and P. M. Eisenberger: J. Non-Cryst. Solids **66**(1983)351.
- 5) M. Hirose and S. Miyazaki: J. Non-Cryst. Solids **66**(1983) 327.
- 6) J. Kakalios, H. Fritzche, N. Ibaraki and S. R. Ovshinsky: J. Non-Cryst. Solids **66**(1984)339.
- 7) S. Miyazaki, N. Murayama and M. Hirose: J. Non-Cryst. Solids **77 & 78** (1985)1089.
- 8) Y. Hazama, S. Miyazaki and M. Hirose: Proc. of 4th Intern. PVSEC(Sydney, 1989) p. 97.
- 9) H. Tarui, M. Matuyama, S. Tsuda, Y. Hishikawa, T. Takahama, S. Nakano, M. Ohnishi and Y. Kuwano: Extended Abstracts of 6th ICSSDM (Tokyo, 1986)p. 687.
- 10) D. Kruangam, T. Endo, M. Deguchi, W. Guang-Pu, H. Okamoto and Y. Hamakawa: Optoelectronics **1**(1986)67.
- 11) M. Tsukude, S. Hata, Y. Kohda, S. Miyazaki and M. Hirose: J. Non-Cryst. Solids **97 & 98**(1987)317.
- 12) S. Miyazaki, Y. Ihara and M. Hirose: J. Non-Cryst. Solids **97 & 98**(1987) 887.
- 13) Y. Nakayama, T. Takahashi and T. Kawamura: Philoso. Mag. **B60**(1989) 11.
- 14) I. Honma, H. Komiyama and K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids **114**(1989) 726.
- 15) H. Koinuma, M. Kawasaki and K. Fueki: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 95(1987) p. 387.
- 16) Y. Hazama, K. Yamada, S. Miyazaki and M. Hirose: J. Non-Cryst. Solids **114**(1989) 777.
- 17) S. Miyazaki, Y. Kohda, Y. Hazama and M. Hirose: J. Non-Cryst. Solids **114**(1989)774.
- 18) H. Itoh, S. Matsubara, S. Muramatsu and T. Shimada: Technical Digest of 3rd Intern. PVSEC(Tokyo, 1987)p. 37.
- 19) S. Miyazaki, Y. Ihara and M. Hirose: Phys. Rev. Lett. **59**(1987) 125.
- 20) K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto and Y. Hamakawa: Phys. Rev. Lett. **60**(1988) 825.
- 21) K. Hattori, H. Okamoto and Y. Hamakawa: J. Non-Cryst. Solids **114**(1989)687.
- 22) S. Miyazaki and M. Hirose: Proc. of Jpn. Symp. on Plasma Chem. (1989) p. 151.
- 23) S. Miyazaki and M. Hirose: Philoso. Mag. **B60** (1989) 23.
- 24) R. A. Street, J. C. Knights and D. K. Biegelsen: Phys Rev. **B18**(1978) 1880.
- 25) S. Miyazaki, N. Murayama, M. Hirose and M. Amanishi: Digest of Technical Papers Papers of 1st Intern. PVSEC (Kobe, 1984) p. 425.

- 26) T. Noguchi, S. Usui, A. Sawada, Y. Kanoh
and M. Kikuchi: Jpn. J. Appl. Phys. **21**
(1982) L485.

〔筆者紹介〕



宮崎 誠一(みやざき せいいち)
昭和56年3月 広島大学工学部
第二類卒業。
昭和58年3月同大学大学院博士
課程前期修了(材料工
学専攻), 工学修士。
昭和61年3月同大学大学院博士
課程後期修了(材料工
学専攻), 工学博士。
同年月同大学工学部助手, 現在に
至る。応用物理学会会
員。

Abstract

Recent investigations on amorphous semiconductor superlattices consisting of ultra-thin hydrogenated amorphous silicon ($a\text{-Si:H}$) well layers sandwiched with stoichiometric silicon nitride ($a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$) barrier layers are reviewed. It is demonstrated that the respective layers are atomically flat and parallel to each other and that the $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ heterojunction interface is atomically abrupt. Also, the amorphous semiconductor superlattices have revealed unique, optical and electrical properties which can be well explained in terms of quantum size effects. Carrier confinement in an $a\text{-Si:H}$ quantum well and the two dimensionality of electron gases will not only offer possibilities of designing a new class of amorphous semiconductors whose properties are significantly different from the constituent bulk materials but also open up the application to many functional devices.