

無重力下におけるSi-As-Teアモルファス半導体の製造

研究代表者：浜川圭弘 (大阪大学基礎工学部)
共同研究者：岡本博明 (大阪大学基礎工学部)
服部公則 (大阪大学基礎工学部)
佐田千年長 (大阪大学基礎工学部)

要旨

Spacelab. J の微小重力環境下において製造されたSi-As-Teカルコゲナイド系アモルファス半導体について報告する。Si-As-Te系はIV-III-II配位結合ネットワークにより構成されているために、広い範囲のガラス化領域を有しており、その中で様々な物理的性質が制御可能となる。一例をあげると、 $\text{Si}_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 系において組成比 x を変えることにより電氣的バンドギャップは0.7eVから1.8eVまで可変である。このような物理定数の組成依存性の系統的研究は、この種のランダムネットワーク材料の電子的そして原子的物性の両面を合わせて探求する上で非常に有意義である。また、この系は基礎物理の観点のみならず、電子素子、光電子素子への応用という工学的側面においても極めて魅力的な材料である。ところが、このような基礎また応用物理分野の研究を推進するために必要とされる均質なアモルファス半導体の作製は、材料を構成する各組成元素の比重、融点および蒸気圧の違いのため地上実験では困難であった。

この飛行実験(FMPT)の主たる目的は、均質な多元素化合物アモルファス半導体を微小重力下において製造し、アモルファス構造またその電子物性を地上において作製した試料と比較評価することである。本報告では、まず、 $\text{Si}_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 系材料をFMPTに対して選定した理由、またその基礎物理および技術応用にかかわる特質を紹介する。次いで、FMPT実験の内容と試験材料について述べ、最後に、これまでに明らかとなった材料物性を地上試料との比較に焦点をおき詳述する。

序論

カルコゲナイド系Si-As-Teアモルファス半導体は基礎物理および技術応用にかかわる様々な興味ある特質を有している。Si-As-Te系はIV-III-II配位結合ネットワークを組み構成されているために、図1に示すように広い範囲のガラス化組成領域をもつ。これは物理定数が広範囲にわたり制御可能であることを意味している。例えば、バンドギャップは0.6eVから2.5eVまで可変であり、これは各種結晶半導体；Ge(0.67eV)、Si(1.1eV)、GaAs(1.42eV)、GaP(2.25eV)のギャップを一挙にカバーするほどである。すなわち、Si-As-Teアモルファス半導体はランダムネットワーク固体材料の原子物性ならびに電子物性を、その組成依存性を軸として研究するためにまさに適した系であるといえる。

工学的観点から言えば、この材料は多層ヘテロ構造デバイスまた近赤外から可視領

域にわたる広いスペクトル感度をもつ光電機能素子への応用が可能である。さらに、アモルファスネットワークであるが故に、ガラス、セラミック、金属などの安価な基板の上にも容易に堆積できるというメリットがある。これらの特質は、将来、大量生産による低価格デバイス製造への技術的發展を約束するものである。

これら数々のSi-As-Teアモルファス半導体をもつ重要な特質にもかかわらず、その利用を妨げる障壁が存在する。それは、表1に示すような各元素の重量密度、融点、蒸気圧の大きな違いが、重力下での均質な合金材料の製造を困難にしていることである。つまり、良好な電子物性をそなえた均質材料を手に入れること自体が、これまで地上重力により阻まれていたと言えよう。

FMPT実験の目的は、軌道上の微小重力下において、均質な多元素化合物アモルファス半導体製造の可能性を、アモルファス構造および電子物性についての地上試料との一連の比較評価を通じて探ることである。本報告では、FMPT実験の詳細を試験材料のデータと合わせ記すとともに、これまでに得られた材料評価の結果を述べる。

実験試料と方法

飛行実験の試料としては地上予備実験のデータ解析により組成 $\text{Si}_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ （ただし $x=0.25\sim 0.75$ ）を選択した。この組成域の合金材料については、系統的な実験データが構造的、電気的、光学的性質に関して得られており、宇宙実験材料との比較参照用に用いられる。また価電子制御性の検討のため、試験的にNi元素をドーパントとして数原子%混入させた $\text{Si}_9\text{As}_{14}\text{Te}_{21}$ 試料を作製し、これについては電子物性を重点的に調べる。

FMPT実験試料としては、予め地上で所定の原子割合（6種類）のSi、As、Teの混合物より合成したもの（以下出発材料と記す）を用いる。Si、As、Teの各構成元素の原子および重量比は表2に記してある通りである。本実験で採用した合成法は偶発的過熱にともなう蒸気圧（特にAs）の急激な上昇のため材料封入部が破損される危険を最小限にとどめるものとなっている。この出発材料の作製法の詳細は以下のようである。

まず、純度99.999%のSi、As、Teの母材料そして付加するNiを100メッシュの粉体状にし、精度0.1mgで総量約50gを用意する。次にこれを圧力 10^{-5} Torr以下の真空度で直径17mmの石英アンブル中に封入する。アンブル中の混合物は1200℃で連続6～8時間高周波加熱される。このような比較的短時間においても熔融部の電磁気力に伴う自己ピンチ効果によって混合物の均一反応が効率的に起こる。熔融後、アンブルを加熱装置より素早く取りはずし、大気中で急冷凝固させSi-As-Teインゴットを作る。このようにして準備作製された材料の物理的性質、電子物性のいくつかは表3にまとめてある [1]。

FMPT実験用試料は、上記の手法で作製された出発材料を100メッシュ粉体とし、総量1gを、写真1に示すように3重の石英アンブルに入れ、さらにこれを図2に示すCHF処理のためTa標準カートリッジに封入したものを用いた。この際、AsとTe元素の強い毒性を考慮し、石英アンブルの真空封入には特に注意を払った。たとえ真空容器から宇宙実験室内へこれらの元素がごく微量漏洩したとしても直ちにSMAC値を上回ることが予想される。地上予備実験において、様々な封入用材料が機械的強度および化学

的安定性の観点よりテストされた。炭素はその有力な候補材料であるが、これを用いて完全真空封入を行なうのは極めて困難である。標準カートリッジに使われるTaは1350℃のAs蒸気圧下でさえも十分な機械的強度を保つが、熔融Si-As-Teに対して耐腐食性をもたないことが判明している。

一方、TT500Aロケット実験での経験から[2]、石英が約1350℃以下の炉温において有効であることはよく確かめられている。この結果より、Si-As-Te試料を3重石英アンブルに封入し、NASAの安全基準をクリアすることが検討された。ただし、3重アンブルを用いた場合でも、材料の封入に完全を期すため、最高炉温は1350℃以下を厳守すべきである。Ta標準カートリッジ内への収納の前に様々な認定試験がなされた。Si-As-Te粉末を含む3重石英アンブルの漏洩試験、熱ストレス試験、振動試験などである。試験結果は良好であり、有毒なAsとTe元素の確実な封じ込めが確認され、本試料はFMPT実験に対し認可された。

FMPT実験での材料処理は図3に示すCHF装置を用いて行なわれた。図4は材料処理において計画した炉温の時間シーケンスである。出発材料は1300℃で連続1時間加熱され、その後冷却チャンバー中で、Heガス流を使って45℃まで10分以内に急冷凝固させた。1サイクルで2つの試料が処理され、3回の連続処理サイクルにより、異なる組成の6種類の試料作製が行なわれる。

実験成果

計画された材料処理は割当の6時間（1992年9月13日21:49から14日3:45）の間に安全かつ効率的に完了した。処理された試料は1992年11月下旬に我々のもとに届けられ、Taカートリッジを取り外した。Si-As-Teアモルファス半導体が収まった石英アンブルの外見は写真3(a)と(b)に示されている。写真4に見られように、地上製造のSi-As-Te試料は重力方向に偏った単一インゴットとして得られている。これに対して、FMPT試料は2～3片のバルクインゴットに分割されていることがわかる。このような形状で固化するのは、無（微小）重力であること、および石英に対するぬれ性と表面張力あるいは急冷時の内圧との兼ね合いに起因していることが推察される。

Si-As-Te試料は厚さ0.2～0.3mmのディスク状にスライスされ、表面を0.3μmのダイヤモンド粉で磨き、アルコール洗浄を行なった。これらのディスク試料は光学的測定と構造評価に用いた。電氣的測定用には、これに0.5mm間隔の櫛型Al電極を真空蒸着したものを用意した。参照試料としては、前述の出発材料を熱処理して安定化したもの、およびFMPT実験と同一処理条件（ただし処理時間のみ2倍となっている）で地上にて作製した6種類のSi-As-Teアモルファス半導体を用いた。

図5(a)と(b)は5つのアンドープ $\text{Si}_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 試料の光吸収スペクトルを示している。アモルファス半導体の吸収係数は吸収端付近で次式で表される[3]。

$$\begin{aligned} \alpha h\omega &\propto (h\omega - E_g)^2 && \text{(高吸収域)} && (1) \\ \alpha &\propto \exp(h\omega/E_g) && \text{(低吸収域)} && (2) \end{aligned}$$

ここで、 E_g は光学バンドギャップ、 E_g はアーバックエネルギーである。図5(a)と(b)よ

り求められたこれら特性エネルギーの値は図6に示してある。また図には、参照地上試料のデータと、長時間の高周波誘導加熱の後ガラス転移温度近くで数時間アニール処理を施し安定化された出発材料のデータとが合わせて示してある。

図7(a)および(b)にFMPT材料と地上材料の直流電気伝導度の温度依存性を示している。限られた測定温度範囲ではあるが、電気伝導が熱活性化型であることが読み取れる。このことは、電気伝導がバンド内キャリアの輸送によるものであることを示唆している。さて、非縮退半導体における直流電気伝導度は、一般に

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \gamma \exp[-\Delta\epsilon_0/k_B T] \quad (3)$$

で表現される。ここで、 σ_0 と $\Delta\epsilon_0$ はそれぞれ電気伝導度前指数関数因子、電気伝導度活性化エネルギーとして定義されており、 γ はバンドギャップの温度依存性などによる補正因子である。図8は室温での電気伝導度と活性化エネルギーの関係を、図7の実験データからまとめ直したものである。この図より、同様の活性化エネルギーを示すFMPT材料と地上材料を比較したとき、FMPT材料の方が高い電気伝導度を有していることが分かる。つまり、式(3)に従えば、FMPT材料は地上材料に比べて、大きな電気伝導度前指数関数因子 σ_0 をもっていることになる。この因子は本質的にはバンド端近傍でのキャリアの平均自由行程で決定されているので、上記実験データはFMPT材料におけるキャリアの平均自由行程、そしてキャリア移動度が、地上材料のそれらより大きいことを示唆している。

宇宙におけるアモルファス材料製造で、不純物効果、すなわち価電子制御性がどのようなものであるかを調べるのが、このFMPT実験の中心的課題の一つであった。FMPTおよび地上製造の $\text{Si}_9\text{As}_{14}\text{Te}_{21}$ におけるNiドーピングの実験結果を比較して図9に示す。地上材料ではNiドーピングにより約3桁程度の電気伝導度増大しか得られていないのに対して、FMPT材料ではほぼ7桁に達する増大が観測されている。また、活性化エネルギーは、地上材料ではノンドープ時の約75%に減少し、FMPT材料ではほぼゼロまで低下していることが分かる。これらの電気伝導特性の変化は、単純には Ni^{2+} （イオン化ドナー）導入によるフェルミ準位の伝導帯側への移動の結果として解釈され、そのことは熱起電力測定より確認されている。FMPTと地上材料におけるドーピング効果の程度の差異に関しては次章で、アモルファス半導体特有のドーピング機構とからめて議論することとする。ともかく、FMPT材料で達成された7桁にもおよぶ電気伝導度の増大は、地上製造の同種アモルファス半導体ではこれまでかつて得られなかった特筆すべき成果である。

考察

光学バンドギャップ E_g は組成により制御可能な主要な物理パラメータである。その制御性は、FMPT材料において図5より直ちに確認できる。光学ギャップは合金組成それ自体のほかに、組成的、化学的、トポロジ的な乱れの大きさによっても大きく左右される。これら様々な乱れの大きさを一括して単一パラメータ W^2 によって表されるとき、光学ギャップ E_g は乱れのない同一組成材料のギャップ E_{g0} をもちいて

$$E_0 = E_x - c_0 W^2 \quad (4)$$

またアーバックエネルギー E_u は直接この乱れを反映しており

$$E_u = c_u W^2 \quad (5)$$

ここで、係数 c_0 と c_u は平均組成と化学結合構造とに依存する定数である[4]。式(4)および(5)は巨視的ネットワーク構造が同じであれば、乱れの小さいものほど、 E_0 はより大きく、 E_u はより小さくなることを意味している。

図6より、同一組成つまり同じ試料番号について、光学ギャップの間に E_0 (安定化) $>E_0$ (FMPT) $>E_0$ (地上)またアーバックエネルギーの間に E_u (地上) $>E_u$ (FMPT) $>E_u$ (安定化)の大小関係があるのがわかる。上述のモデルにしたがえば、FMPT材料は地上試料に比べ、処理時間が短いにもかかわらず、より構造乱れが小さいと言える。さて、構造乱れはアモルファス材料が受けた熱履歴と強く相関しており、ガラス転移温度付近での熱アニールにより大きく緩和解消されることが知られている。したがって、ここに示されたアニールされていないFMPT材料とアニールされた安定化材料とを直接比較云々することはできない。しかしここで、適当な熱アニールによってFMPT材料では地上の安定化材料よりも、構造乱れを低減させる可能性が示されたと言える。これについては今後さらに実験的検証を行わなければならない。

さて、構造乱れの小さいことは、バンド端でのキャリア平均自由行程が長いこと、そしてキャリア移動度が大きいことに対応する。直接的な証拠は現在のところ得られてはいないが、前章で述べたFMPT材料が大きな電気伝導度前指数関数因子を有することが、その間接的な証拠として挙げられよう。

FMPT材料ではNiドーピングにより顕著な電気伝導度増大が観測されたが、これはもし、Niフィラメント伝導やNiクラスターを通じてのパーコレーション伝導の可能性を除けば、フェルミ準位が伝導帯側に大きく移動した結果として解釈される。このようなフェルミ準位の大きな移動は、材料のバンドギャップ中の局在準位密度が小さい、そしてNiが四配位電氣的活性ドナー Ni^{2+} として有効にアモルファスネットワーク中に分散配置することによって可能となる。この分散添加効果は宇宙の微小重力環境下における多成分材料製造の特長であり、また構造乱れの少ないFMPT材料では局在準位密度が小さいと考えることも不自然ではない。従って、おそらく、これら両者の総合効果によりFMPT材料では優れた価電子制御性が得られたものと考えられる。

このことをアモルファス半導体特有のドーピング機構に照らし合わせて考察してみる。構造に柔軟性のあるアモルファス半導体では、さまざまな構造欠陥が存在し、それらはバンドギャップ中の広いエネルギー範囲に局在準位を形成する。このような場合、材料の熱力学的平衡状態が凍結されるガラス転移温度でのフェルミ準位位置に依存して、上記局在準位(あるいは欠陥)のなかから生成エネルギーの低いものが選択的に形成されることとなる。例えば、正電荷添加物の存在のもとでは、負に荷電した欠陥が選択的に大量に形成され、フェルミ準位の伝導帯端へ向かっての移動を妨げる。

この効果は主要な構造欠陥が負の電子相関エネルギーを有するカルコゲナイド系材料では特に顕著であることが理論計算により示唆されており、この種のアモルファス半導体の価電子制御性の欠如の主原因と考えられている。もちろん、結晶に比較すると限られた範囲ではあるが、電気的活性不純物の添加により電気伝導特性を制御することはできる。この様子を、ドーピングによる電気伝導度とその活性化エネルギーの変化のトラジェクトリーとして計算機シミュレーションした結果を図10に示している[5]。パラメータは、電気的活性不純物濃度 $Q=[Ni^{2+}]$ とノンドープ時の欠陥密度 D_i の比 Q/D_i である。図にはFMPTおよび地上材料のデータに対応する点を示しているが、 $Q/D_i > 1000$ (FMPT材料)、そして $Q/D_i = 100-200$ (地上材料)であることが読み取れる。つまり、FMPT材料は対応する地上材料に比較して、10倍の Q/D_i 因子で特徴付けられることとなる。これを、ドーピング効率 $[Ni^{2+}]/[Ni]$ あるいは構造欠陥密度(局在準位密度) D_i の効果であるかを分離することは困難であるが、前述のように両因子ともにFMPT材料では改善されている、と考えている。

結論

FMPT実験で製造された材料は地上実験材料と比較して、広い光学的バンドギャップ、鋭い吸収端構造および高いキャリア移動度を有していることが明かとなった。また、宇宙製造では、地上ではかつて得られなかった極めて優れた価電子制御性が達成されることが確認された。これらの結果は、微小重力環境下での材料製造では、構造乱れと固有欠陥密度を低減できること、そして不純物のドーピング効率改善が可能であることを物語っている。つまり、宇宙製造では、乱れの小さい、均質な理想的アモルファスネットワーク構造が形成できる可能性を強く示唆するものであり、本FMPT実験の結果は不規則性材料の物理また新材料として半導体電子工学の発展に大きな寄与をなすものと期待される。

参考文献

- [1] M. Nunoshita: PhD Thesis, Osaka University (1975).
- [2] Y. Hamakawa: Ceramics 22 (1987) 277.
- [3] H. Okamoto: "Amorphous Silicon" ed. by K. Tanaka (Ohm-Sha, 1992) Chapt.4, pp.101-188.
- [4] H. Okamoto, K. Hattori and Y. Hamakawa: J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 627.
- [5] H. Okamoto and Y. Hamakawa: J. Non-Cryst. Solids 33 (1979) 225.

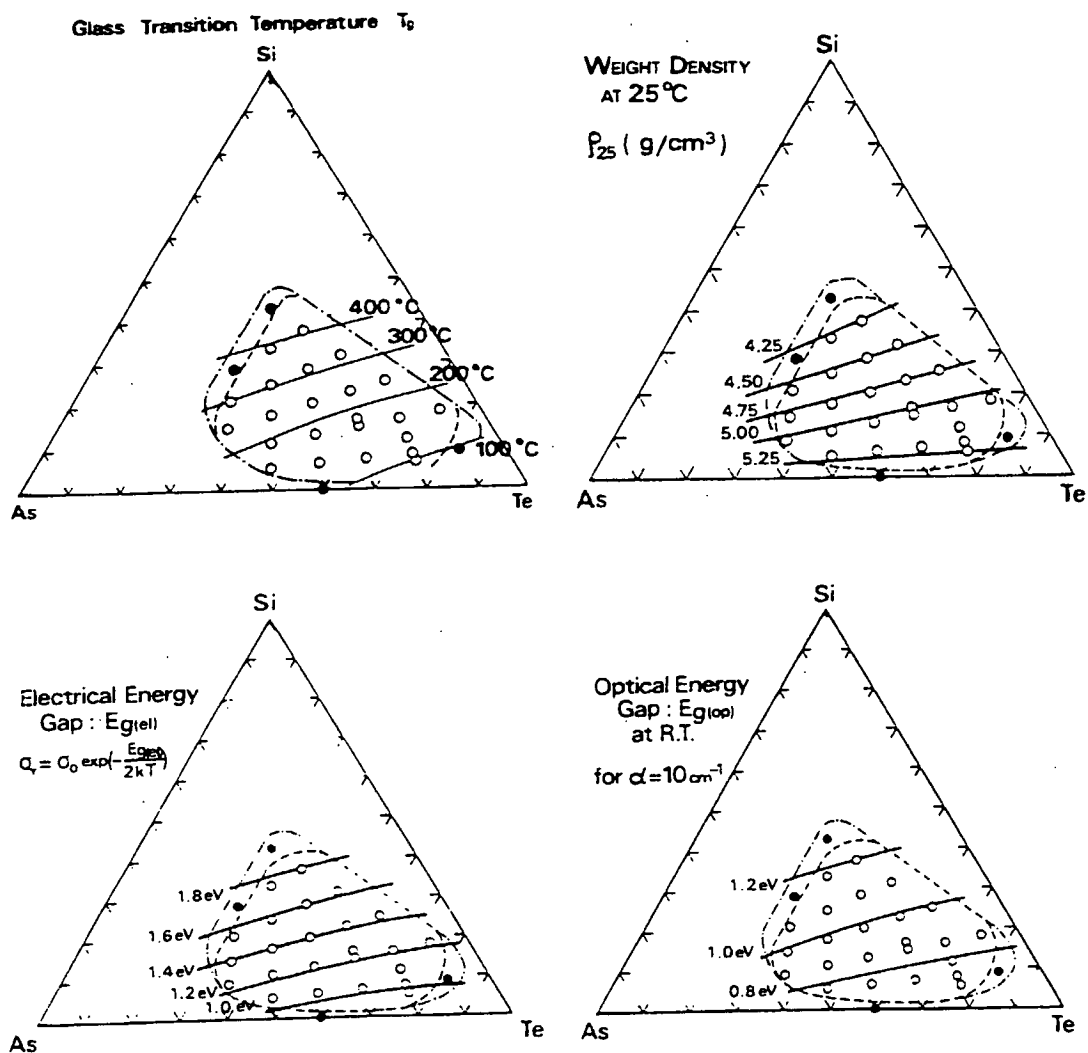


図1 Si-As-Teアモルファス半導体の材料特性の組成依存性.

表1 Si, As, Te元素の物理定数.

	Si	As	Te
melting point (°C)	1412	817	449
weight density (g/cm ³)	2.33	5.72	6.24

表2 FMPT実験に用いたSi-As-Teアモルファス半導体の原子および重量割合.

FMPT No.	LAB No.	Atomic Fraction				Weight Fraction			
		Si	As	Te	Ni	Si	As	Te	Ni
1	20	1	6	9	0	0.017	0.28	0.71	0
2	21	3	8	12	0	0.038	0.27	0.69	0
3	22	9	14	21	0	0.063	0.26	0.67	0
4	23	2	2	3	0	0.095	0.25	0.65	0
5	24	3	2	3	0	0.14	0.24	0.62	0
6	22*	9	14	21	3.6	0.06	0.25	0.64	0.05

*Ni 5wt.%, 7.6at.% doped

表3 FMPT実験に用いた $Si_x(As_2Te_3)_{1-x}$ アモルファス半導体の固体物性.

sample number	composition			glass trans. temperature (°K)	electrical conductivity (Scm^{-1})	electrical band gap (eV)	optical band gap (eV)
	Si	As	Te				
20	1	6	9	409	1.46×10^{-5}	1.08	0.81
21	3	8	12	450	6.39×10^{-7}	1.24	0.91
22	9	14	21	506	2.05×10^{-8}	1.42	1.02
23	2	2	3	580	4.52×10^{-10}	1.61	1.13
24	3	2	3	673	1.29×10^{-11}	1.79	1.22

softening temperature (°K)	weight density (g/cm^3)	specific heat (cal/g·deg)	thermal conductivity (cal/cmdeg·s)	thermal expansion ($\times 10^{-6} deg^{-1}$)
436	5.35	9.2×10^{-2}	6.1×10^{-4}	18.1
489	5.07	6.5×10^{-2}	3.5×10^{-4}	15.9
550	4.79	6.8×10^{-2}	3.2×10^{-4}	14.8
629	4.54	7.8×10^{-2}	4.7×10^{-4}	11.4
721	5.26	7.9×10^{-2}	5.7×10^{-4}	8.8

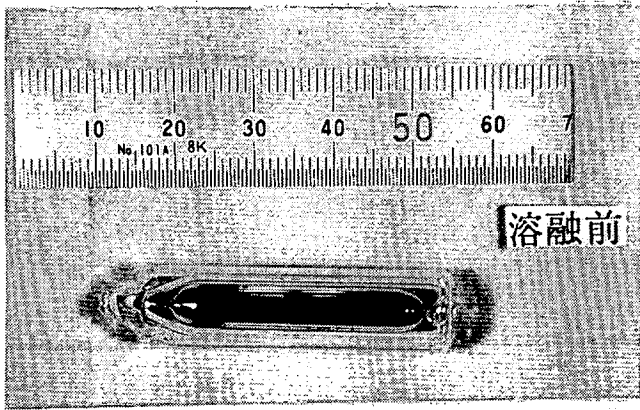


写真1 $\text{Si}_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 材料1gを封入した

3重アンプル（処理前）の外観。

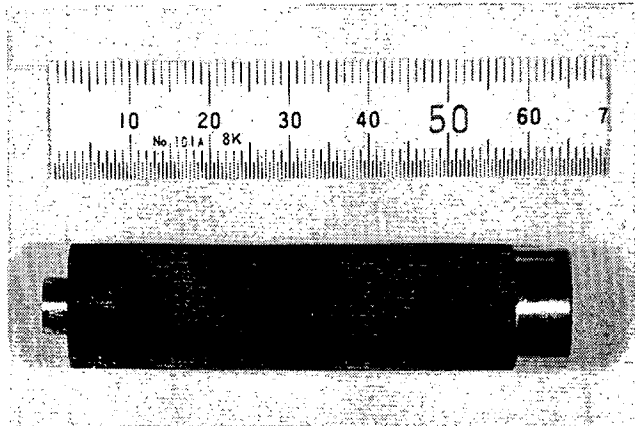


写真2 CHF処理に要するTa標準カートリッジ外観。

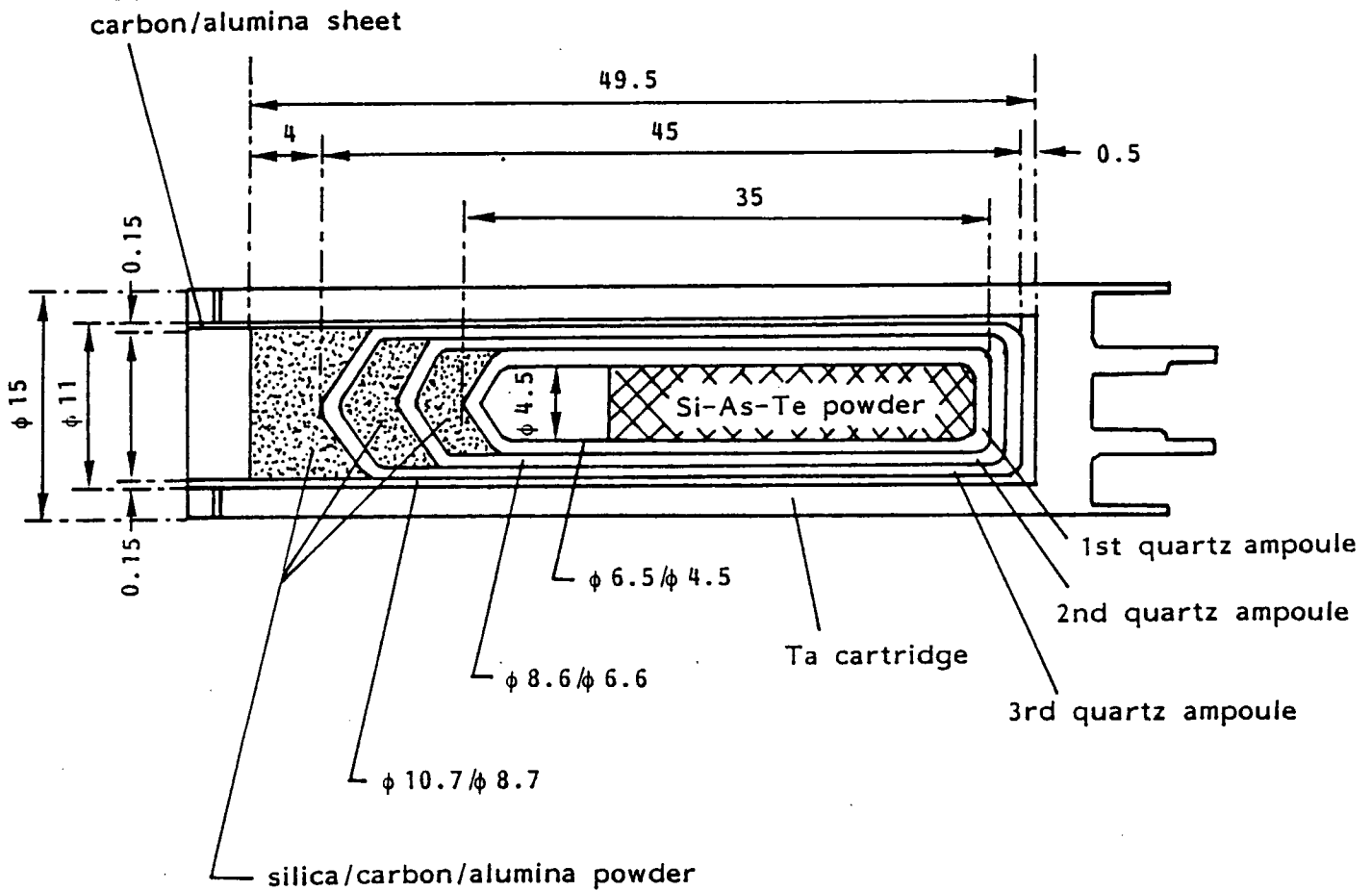


図2 FMPT実験に用いた試料の構造。

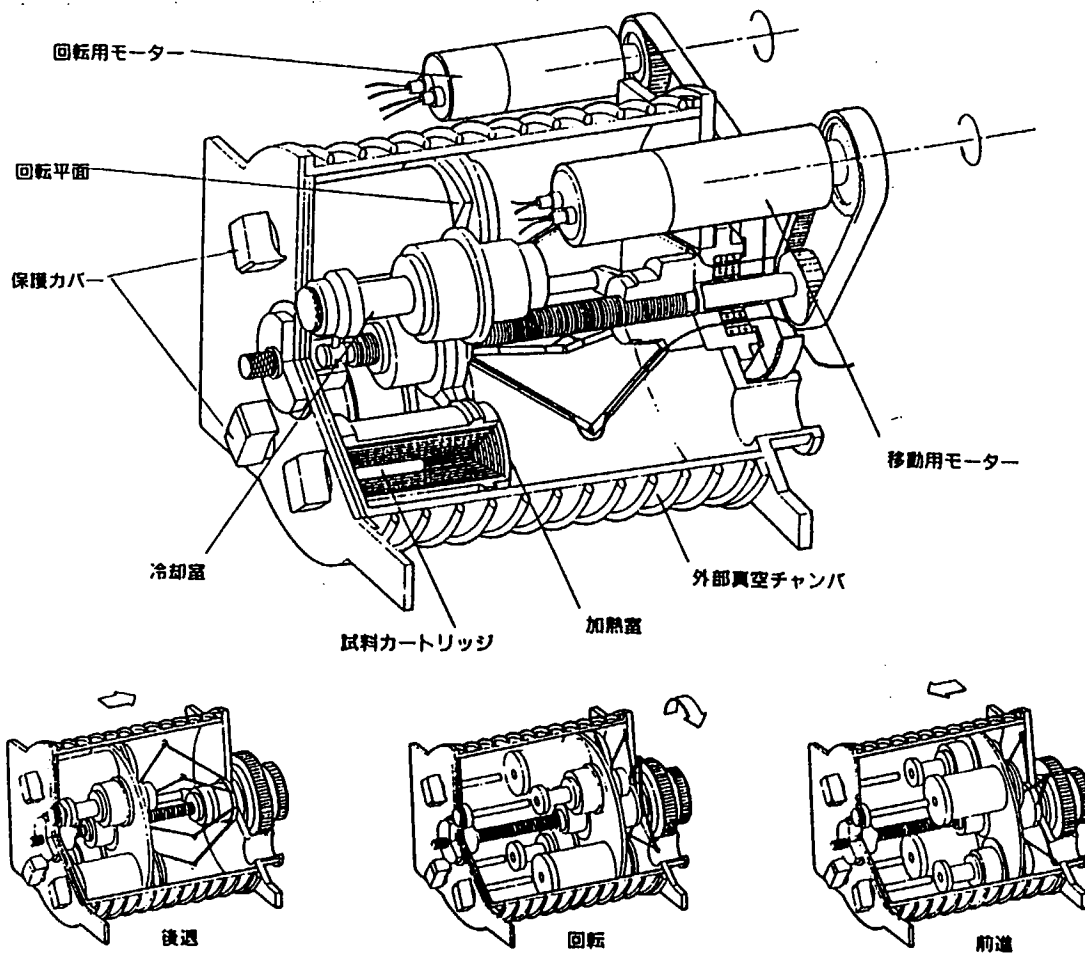


図3 FMPT実験に用いたSi-As-Te材料の処理用CHF装置.

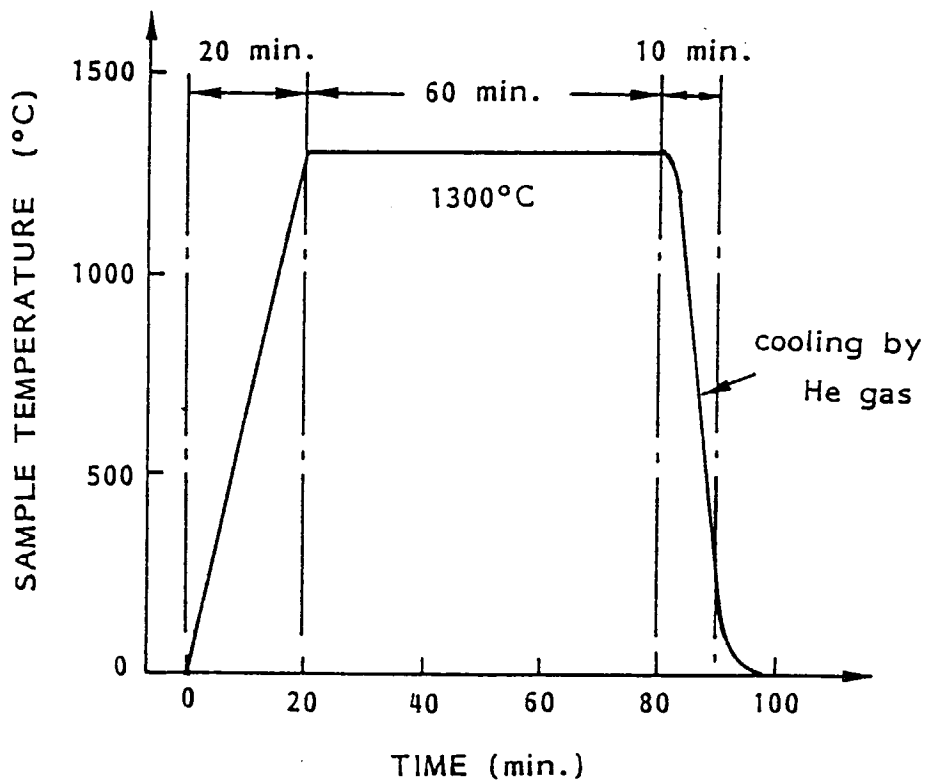
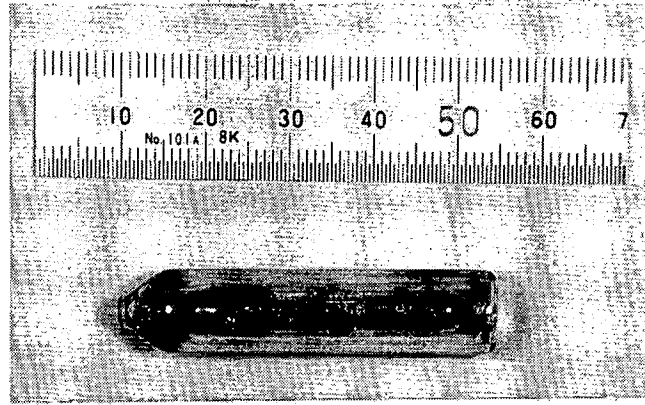
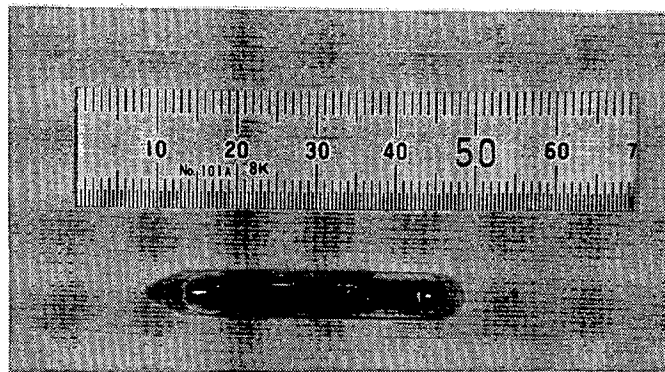


図4 FMPT実験でのSi-As-Te材料の処理温度シーケンス.



(a)



(b)

写真3 3重アンプル(a)と第一アンプル(b)にはいった処理済試料.

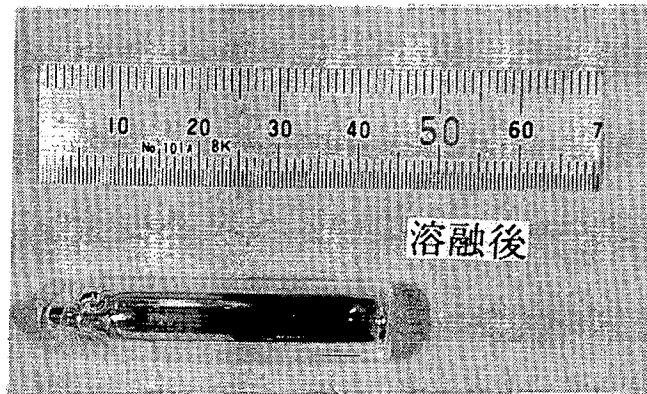


写真4 地上重力下で処理された試料.

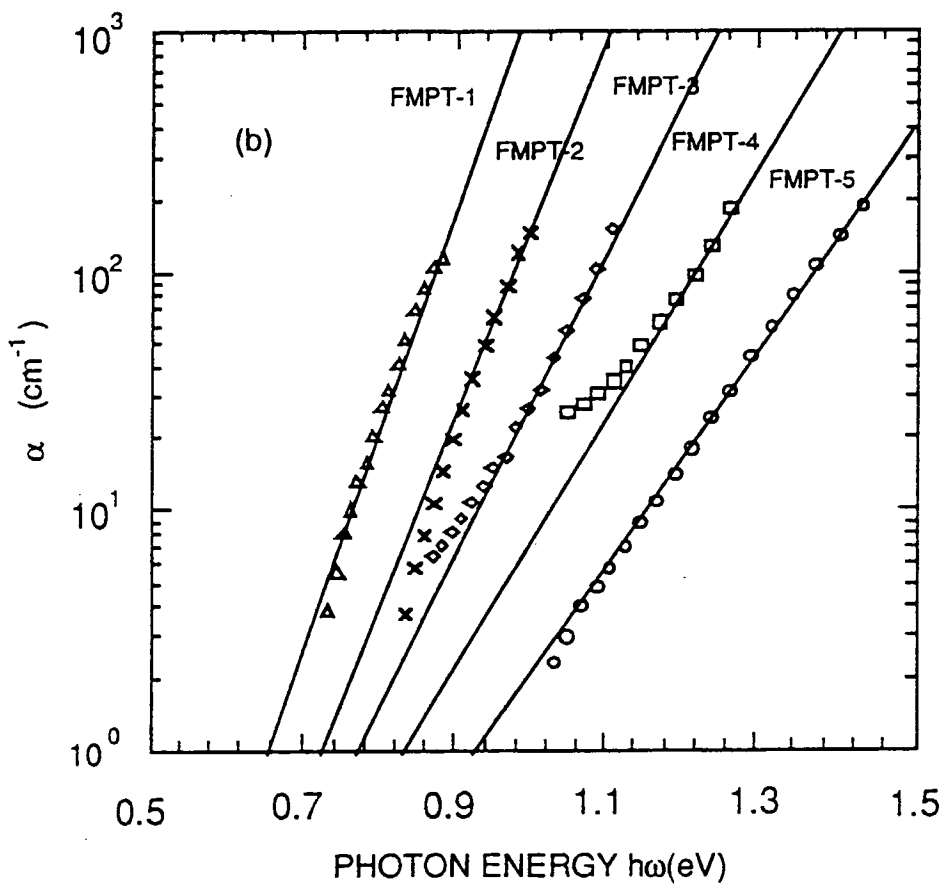
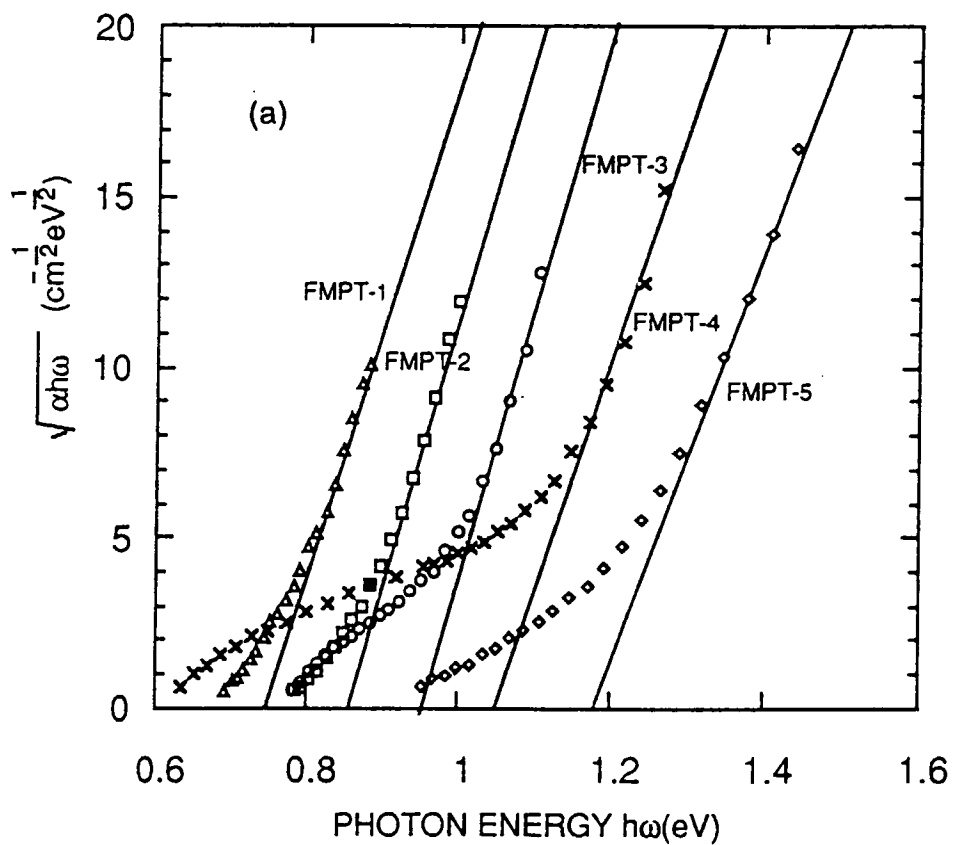


図5 FMPT実験で得られたSi-As-Te材料の光吸収係数スペクトル、光学ギャップ決定のためのTaucプロット(a)とアーバックエネルギー見積のための片対数プロット(b)。

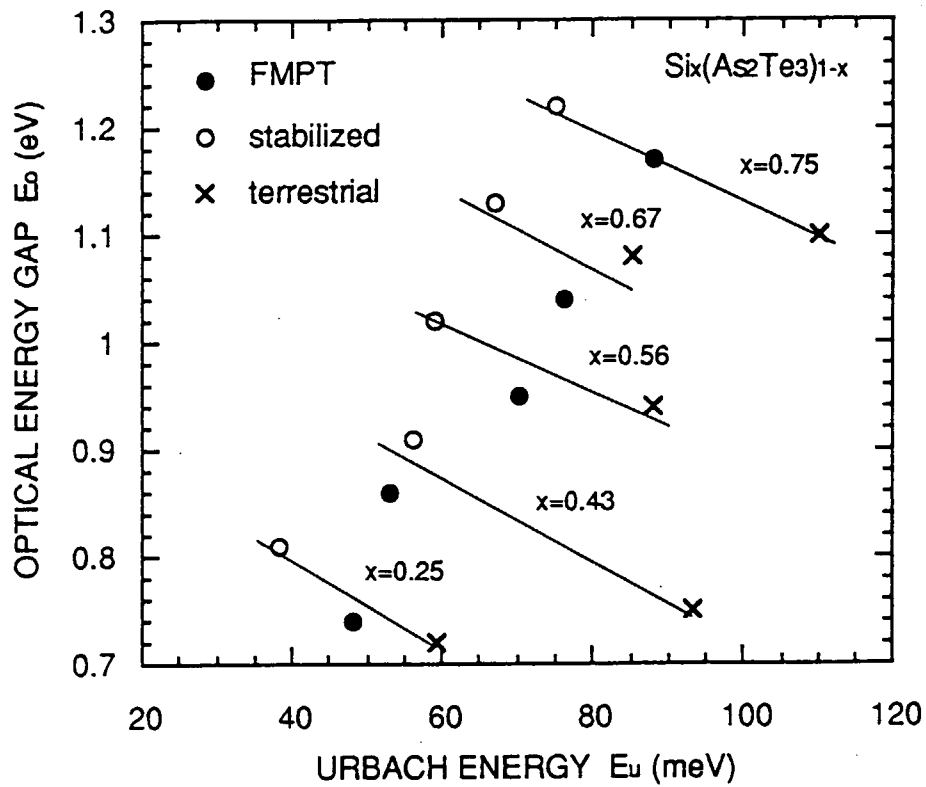


図6 FMPT実験で得られた5種類の $Si_x(As_2Te_3)_{1-x}$ 材料の光学ギャップ E_0 とアーバックエネルギー E_u との関係. 比較のため地上材料と安定化材料のデータを合わせて示している.

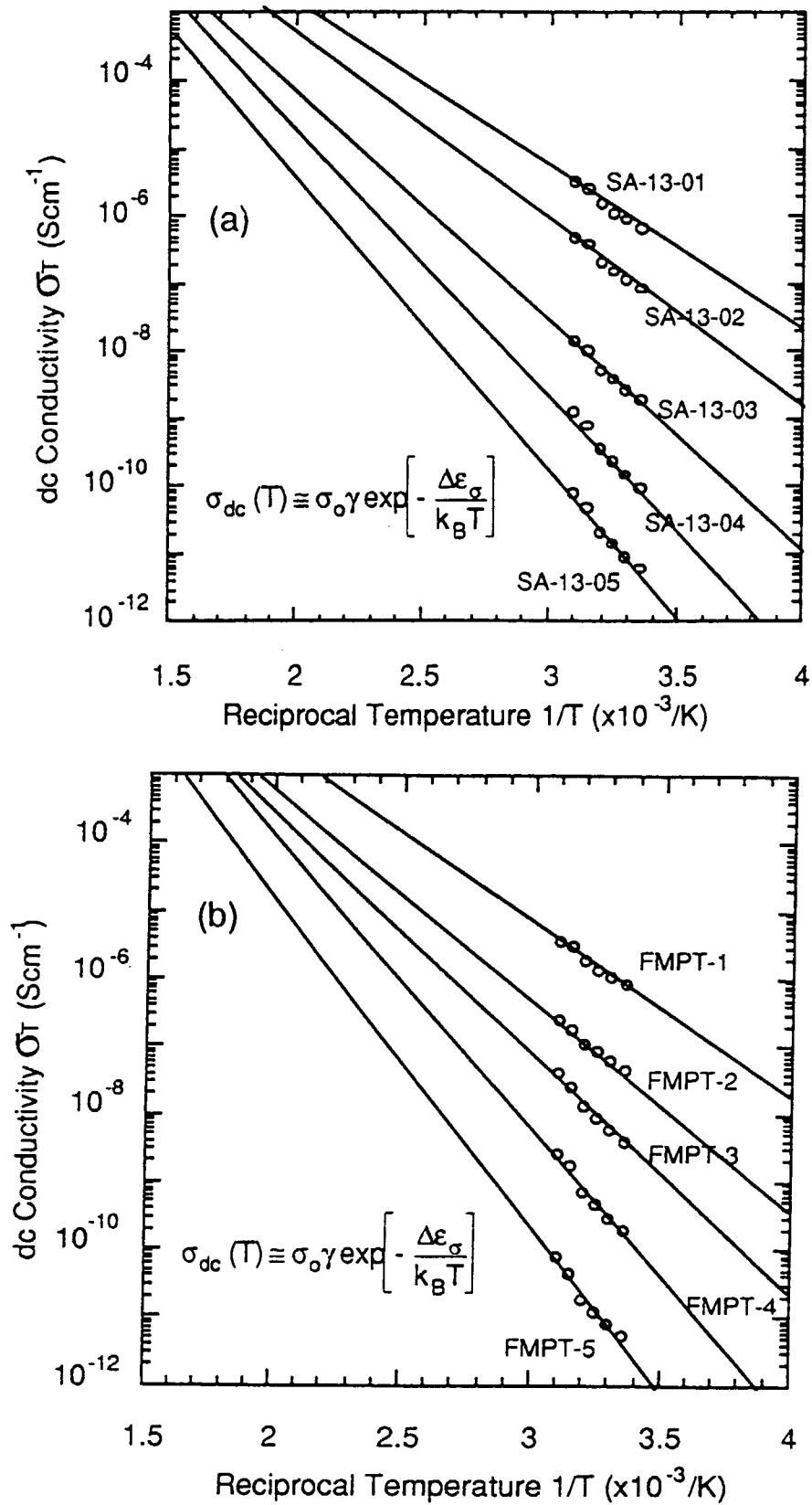


図7 FMPT実験 (a)および地上実験 (b)の5種類の $\text{Si}_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 材料の直流電気伝導度の温度依存性。

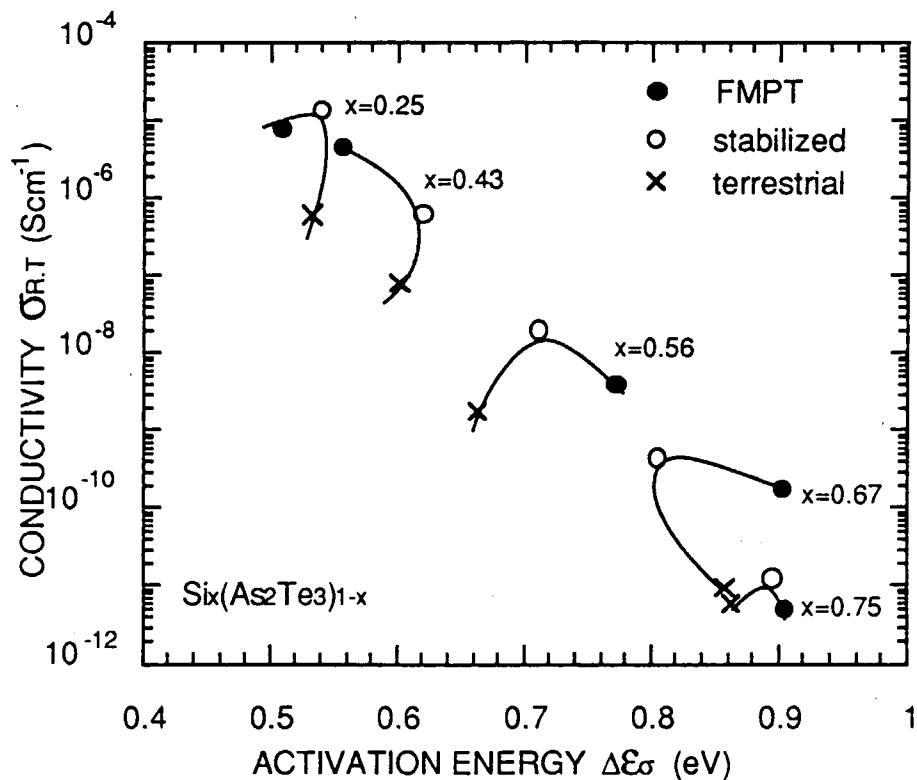


図8 室温での直流電気伝導度と活性化エネルギーの相関。

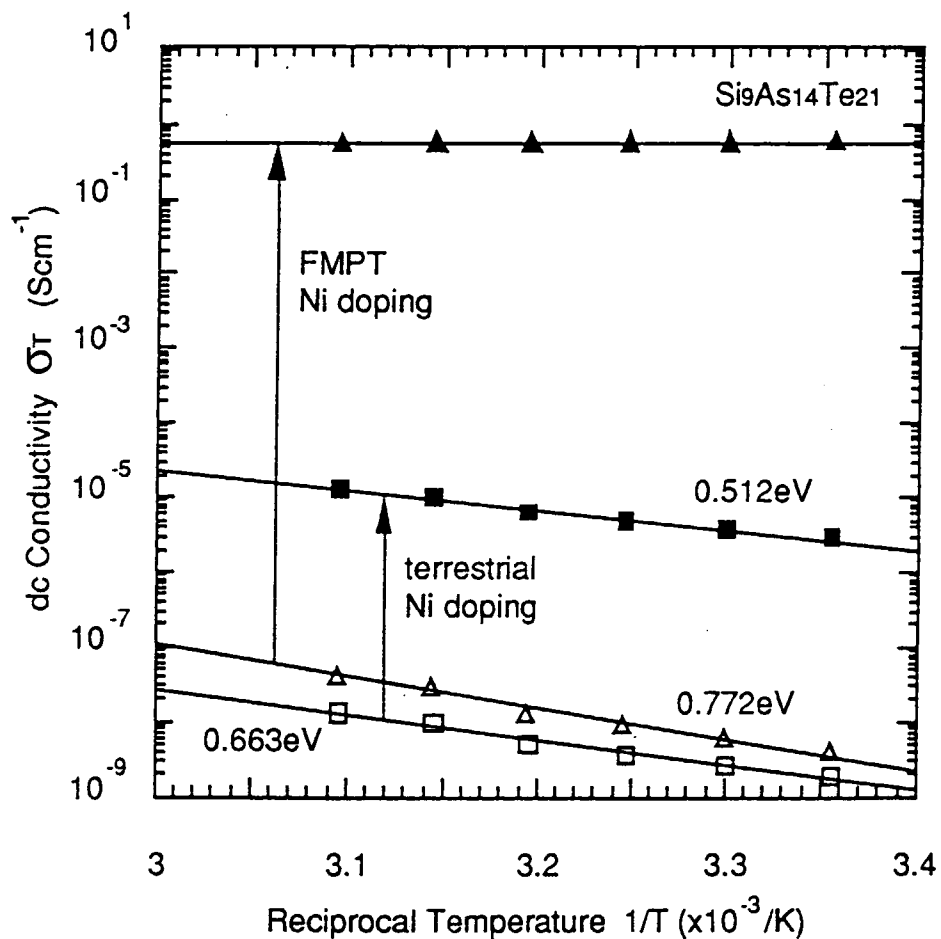


図9 4.6 at.% Niドーピングによる直流電気伝導度の変化。

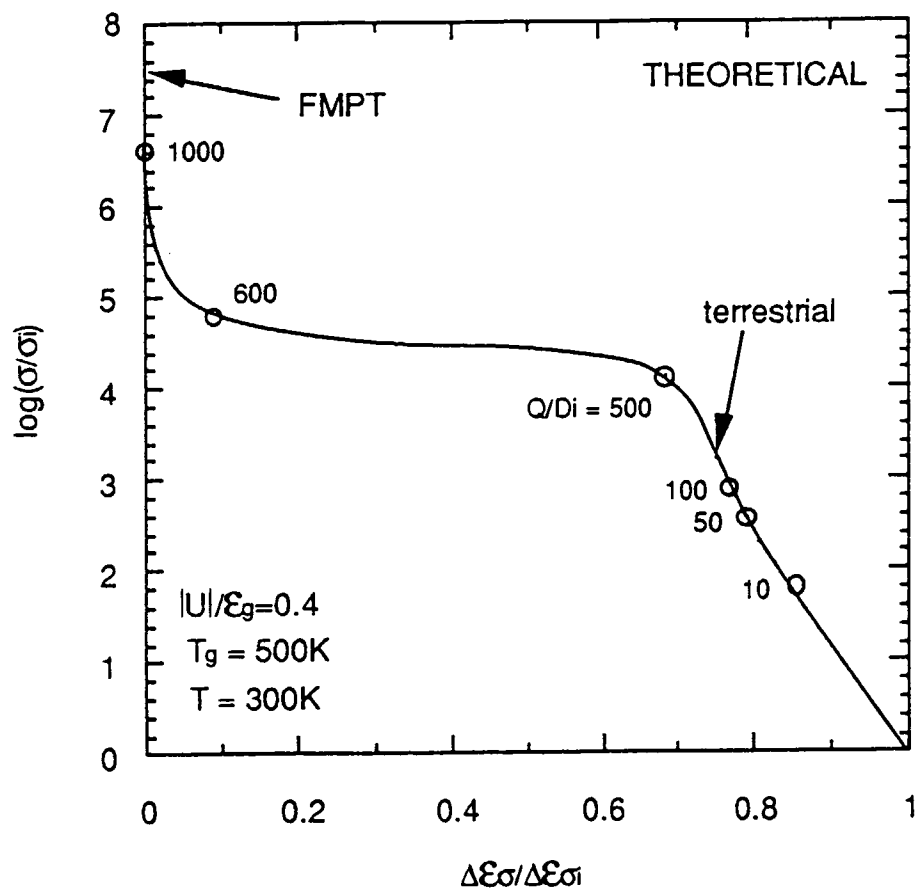


図10 電氣的活性不純物添加による電気伝導度とその活性化エネルギーの変化を示す理論計算結果。FMPTおよび地上材料における対応点を矢印で示している。