

カルコゲナイド系非晶質半導体の研究（熱処理による結晶化）

鈴木正国* 坂東 務**

Study of Amorphous Semiconductors Due to Annealing

by

Masakuni SUZUKI and Tsutomu BANDO

Abstract

Recently, amorphous semiconductors have been remarked as the materials showing the electrical switching and memory effects. It is suggested that the disordered structures play important roles for those phenomena.

Differential thermal analysis has distinguished between materials which show only ovonic switching action (threshold type) and those which show switching effect with memory action (memory type).

The crystallizations in threshold type materials were attained by the annealing in some conditions, nevertheless the crystallization could not be detected by DTA. It is useful to study the crystallization of amorphous materials, because the crystalline phases due to annealing would reflect the original amorphous structures.

From the studies of the crystallization, it is concluded that the translational order does not exist in both types and the compositional order would not exist in threshold type but would exist in memory type materials.

1 ま え が き

カルコゲナイドガラスにおいて電氣的スイッチおよびメモリー作用を示すものが発見され⁽¹⁾, また最近光学的性質においても興味ある現象が見出され⁽²⁾, 非晶質半導体は注目を集めている。これら一連の現象については各方面から研究が行われているが, 従来の規則格子を有する半導体に適用される理論では説明困難な事柄が多く, 非晶質半導体の無秩序格子が種々の現象の原因の多くの部分をになっていると考えられている。しかしながら, 多元系の非晶質半導体については, その構造はほとんど不明である。

このような現状に鑑みて, 我々は非晶質半導体の構造を熱処理による結晶化の現象から研究することを試み, いくつかの興味ある現象を見出したので報告する。

*電気工学科 **国立石川工専

2 非晶質半導体の諸性質

我々が対象として取り扱った非晶質半導体は、カルコゲナイドガラスと称されるもので3元素以上の構成元素を有するものである。他には酸化ガラスや元素ガラス (elemental glass) などがある。元素ガラスや2元素ガラス半導体については、X線測定で動径分布函数より平均原子間距離や平均配位数等が推定されているが⁽³⁾⁽⁴⁾、3元系あるいはそれ以上の構成元素を含むものについては構造は殆んど不明の状態である。

非晶質物質というのは、微結晶の集合という不連続構造であるとする考え方があるが、これに対してはX線回折の測定では否定的結論が得られている。現在のところ非晶質構造に対する支配的な考え方は、個々の原子の結合は、結合角および原子間距離が結晶の場合とはいくらか異なって歪んでいるが、連続的に広がっているという連続体モデルが考えられている⁽⁵⁾ またカルコゲナイドガラスの原子間の結合は共有結合的であり、構造には規則性は失なわれているが伝導帯と価電子帯に相当するエネルギー帯の存在が予想されており、これらの両帯からは不規則性に由来する局在状態密度が長く裾を引いて重なり合っているというCFOモデルや⁽⁶⁾、両帯の中央付近に局在状態密度が存在するという修正されたMott-CFOモデルなどが提案されている⁽⁷⁾。このようなモデルに基づいて電気的特性は、非周期性不規則格子にもかかわらず結晶半導体におけるエネルギーバンド構造の概念を基にして電子伝導であることが示されており、結晶性半導体におけるエネルギーギャップに対応してモビリティギャップという概念が提案されている⁽⁶⁾。

またカルコゲナイド系非晶質半導体は示差熱分析によれば、図1に示すようにスイッチング現象を示す材料 (threshold type) とメモリー現象を示す材料 (memory type) とでは著しい違いを示す

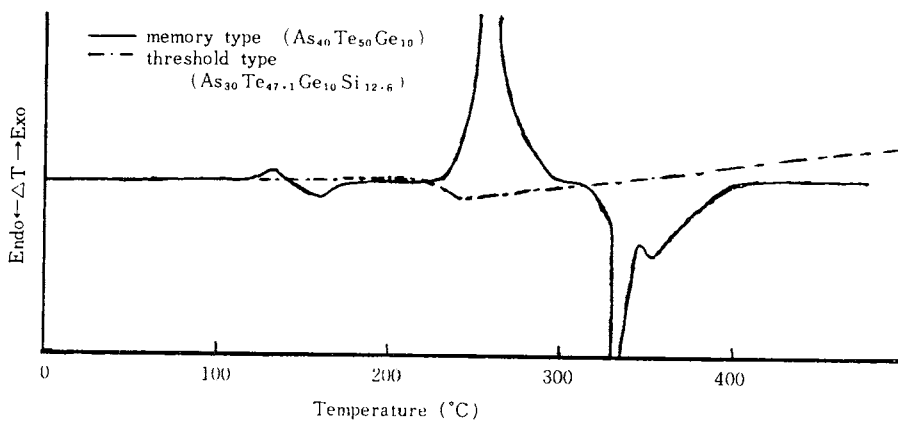


図1 Memory typeとThreshold typeの示差熱分析⁽¹¹⁾

ことが知られている⁽⁸⁾。同図に見られるように、memory type の材料は $T_c < T < T_m$ (T_c ; crystallisation temperature, T_m ; melting temperature) の温度で熱処理すれば結晶化するのに対して、threshold type の材料は示差熱測定では結晶化が検出されないが、熱処理条件によっては結晶化の可能性が示唆されている。このような熱処理による結晶化現象は多かれ少なかれ元の非晶質構造を反映していると予想され、非晶質構造解明の手懸りを与えるものと期待される。

3 試料の製作

我々が製作した非晶質半導体は、Ge, Si, Te, As等を構成元素とし、3元或いは4元系のカル

コゲナイドガラスである。各元素は、99.999%の純度のものを用いた。まず各元素の規定量を秤量し、10mmφ または15mmφ の石英管に 10^{-3} torr 程度でアンプル状に真空封じする。次いで加熱溶融するわけであるが、Si を含む場合には 1100°C で24時間、Si を含まない場合には 1000°C で10時間加熱溶融する。その後石英管を炉から取り出し氷水中で急冷し、充分冷却した後石英管を割って試料を取り出す。

このようにして製作された試料は脆くて壊れ易くその破壊面は不規則である。各種測定に使用される試料は、棒状の厚試料をワイヤカッタで厚さ1mm程度に切断し円板状に成形したものを用意した。また threshold type の材料の場合には、アルミニウム板または銅板上に $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ で熱圧着の方法により円板状にしたものも用いた⁽⁹⁾。電気的測定には、前者の形状の場合には両面に Ag, Cu, Au, In, Al 等を真空蒸着し電極とした。後者の場合には、下部の金属板をそのまま電極とし、上面のみ前記金属を真空蒸着した。

このように製作された試料は一般に $10^4 \sim 10^7 \Omega\text{cm}$ (室温) の抵抗値を有し、図2に示すようにスイッチングまたはメモリ現象を示す。X線回折像は図3にみられるように非晶質構造を示している。稀に結晶化した試料が得られたが、電気抵抗は非晶質状態とは数桁異なるので、この点からも結晶あるいは非晶質の判別ができる⁽¹⁰⁾。

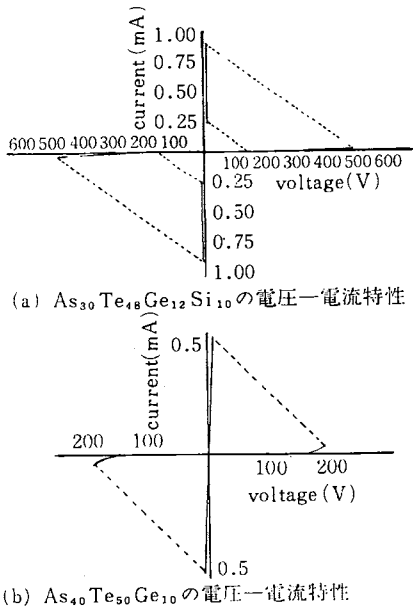


図2 非晶質半導体のスイッチング特性

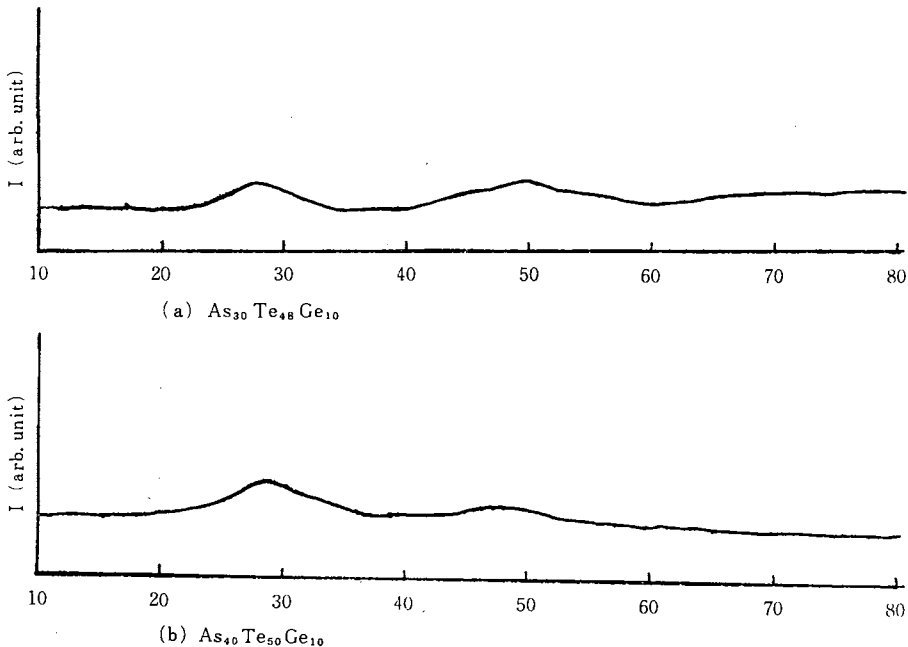


図3 4元素の非晶質のX線回折パターン

4 熱処理による結晶化

threshold type に属する材料は memory type とは異なり DTA では結晶化が検出されないが、図4に示すように240°C付近で電気抵抗の非可逆的变化を生ずることがあり⁽¹¹⁾、表面に薄い結晶相が析出する可能性が示唆されていたが、表面の低抵抗領域が非常に薄く通常のX線測定では明確な事はわかっていなかった。そこで表面の反射電子線回折を測定したところ、結晶状態が存在することが明らかとなったので、我々は熱処理により結晶化を積極的に押し進めることを試みた。その結果 threshold type に属する $As_{80}Te_{48}Ge_{12}Si_{10}$ の試料では、250°C以上で1時間程度の熱処理を行えばX線測定で検出可能な程度に結晶相を析出させることができることが明らかとなった⁽¹²⁾。

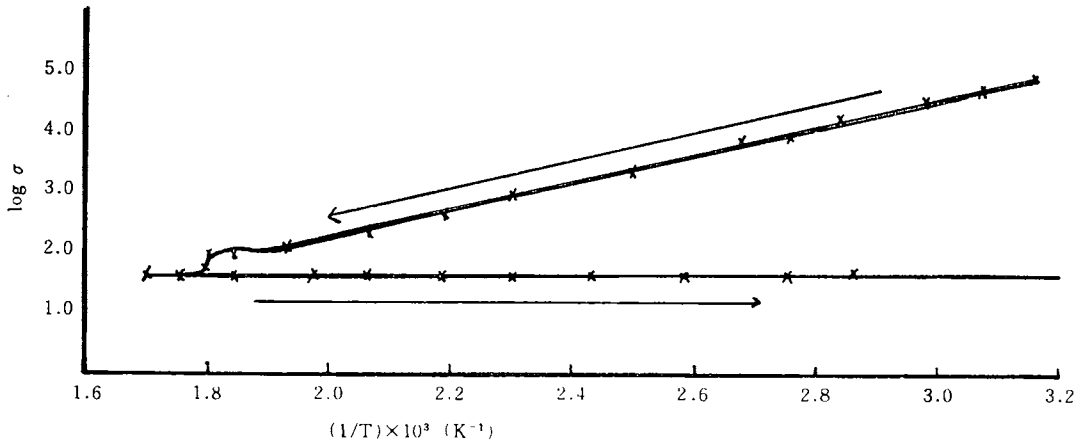


図4 $As_{80}Te_{48}Ge_{12}Si_{10}$ の抵抗温度特性

熱処理温度および時間は結晶化には顕著に影響し、時間が長くなると共にまた温度が高い程結晶相が成長することが認められた。しかし230°C以下では4時間の熱処理によっても結晶相が検出さ

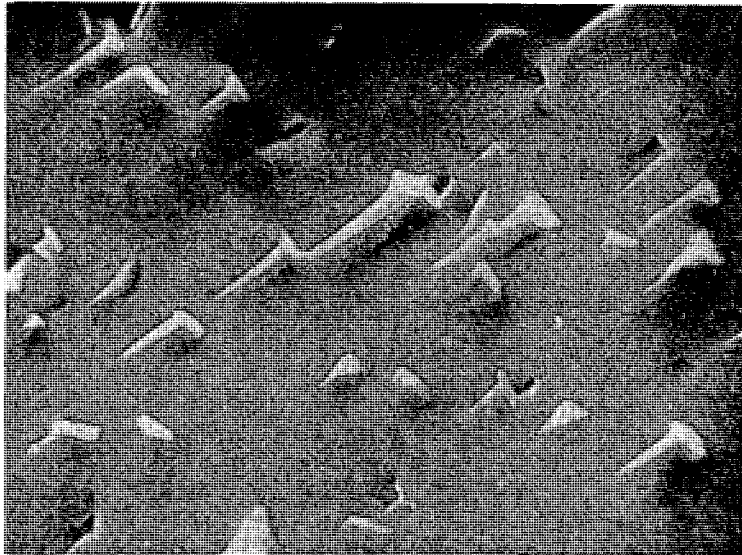


図5 破断面の電子顕微鏡写真

れず、この温度以下では結晶化しないものと推定された。なお窒素中で 250°C 2 時間熱処理された threshold type ($\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$) 破断面の電子顕微鏡写真 (図 5) によれば、非晶質構造の中に数 μ 程度の結晶が析出しているのが見られる。図 6 (a) には、窒素中で 300°C 2 時間熱処理を行なったものの X 線回折図である。

また、memory type は前述の如く T_c と T_m の中間温度で熱処理すれば容易に結晶化することが知られている。この型の材料の 1 種である $\text{As}_{40}\text{Te}_{50}\text{Ge}_{10}$ を前述のような熱処理によって結晶化したものの X 線回折像を図 6 (b) に示す。また As と Te の割合が多少異なる $\text{As}_{35}\text{Te}_{55}\text{Ge}_{10}$ の試料も同様な結晶化を示し、X 線回折像は同図 (b) と全く一致した。

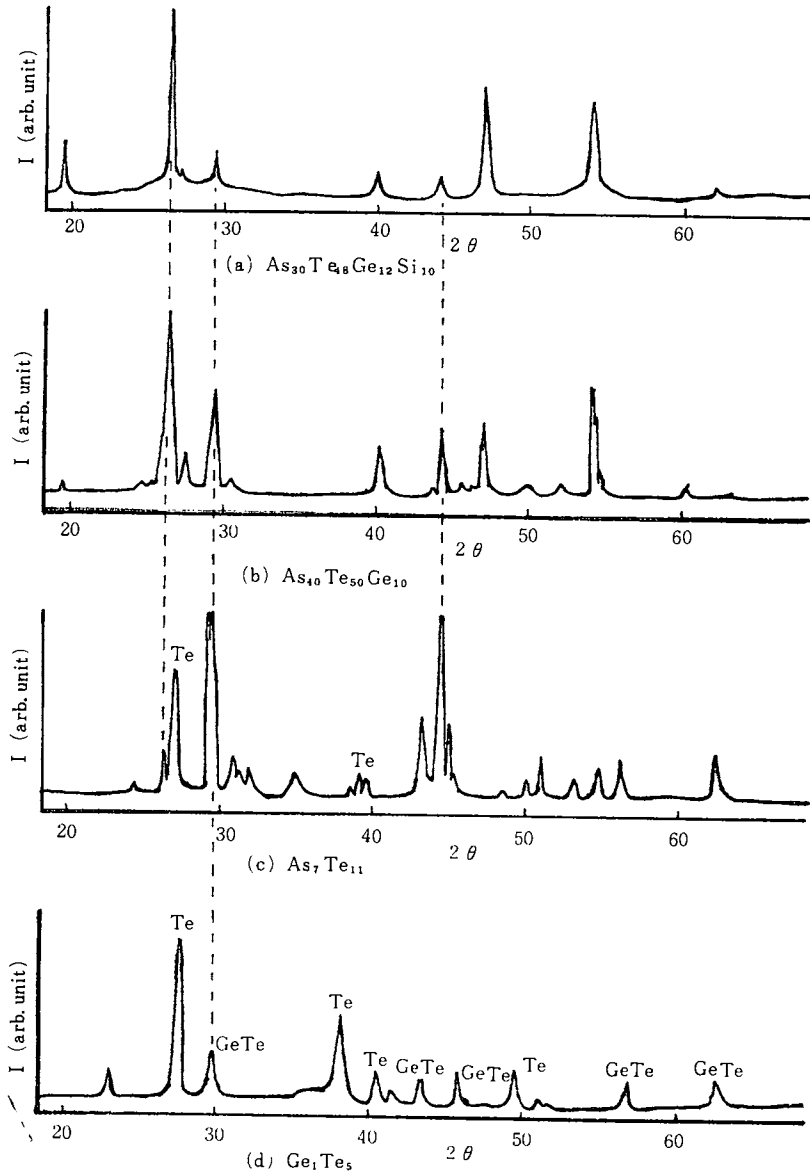


図 6 各種試料の X 線回折パターン

なおX線回折には ASTM カードが使用されるが、これには As—Te 系の結晶が採録されていないので、そのため AsとTe をほぼ2 : 3の比で融融したのから結晶を比較試料として作成した(図6(c))。Ge—Te 系の結晶は ASTM カードには2種類の結晶が収録されているが、これについても比較の為結晶を作成しX線回折像を用意した(図6(d))。ここで用いた試料は全て99.999%の純度のものであり、X線回折にあらわれるものは、前者では As, Te あるいは As—Te 系結晶、また後者では Ge, Te あるいは Ge—Te 系の結晶であり、それ以外のものは考える必要がないと思われる。

5 結果の検討

示差熱分析では結晶化が認められない threshold type の材料でも適当な温度と長時間の熱処理を行えば結晶相が析出することが明らかとなったが、memory type では DTA で $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ という昇温速度でも結晶化の発熱ピークが観測されており、結晶化速度は両者で極端に違ふことがわかる。両者の組成上の差異は Si であり、非晶質構造中の Si の役割が注目される。しかしながら図6(a), (b)に見られるように As—Te—Ge 系および As—Te—Ge—Si 系では結晶のX線回折像は殆んど一致しており Si は結晶には殆んど関与せず、このような系では As—Te や Ge—Te あるいは As—Te—Ge 系の結晶のみが存在すると推定される。また memory type (As—Te—Ge系) では1~2時間の熱処理によって試料のほぼ大部分が結晶化し非晶質部分は僅かであるのに対し、threshold type (As—Te—Ge—Si系) では逆に非晶相は僅かであることが電気抵抗および電子顕微鏡観察から知られた。

図6(a), (b)のX線回折像にあらわれたピークからは、現在のところどのような結晶であるかは明確にはわからないが、要約すると次のようになる。

- 1) memory type では、As および Ge は単独で結晶として析出しないと考えられる。threshold type でも As, Ge および Si は単独で析出しないようである。
- 2) 両者共に、Te が僅かに結晶として析出している。
- 3) As—Te 系の結晶は ASTM カードに収録されていないので明確なことはわからないが、図6(c)との比較で明らかに As—Te (As_2Te_3 と推定される $26^{\circ}30'$, $29^{\circ}30'$, $44^{\circ}30'$ 等)の結晶が非常に大きなピークを示している。
- 4) Ge—Te系の結晶は、図6(d)および ASTM カード7—125, 6—0468 との比較により、もし存在するとしても余り多くはない。
- 5) 図6(a), (b)には、As—Te 系結晶とは考えられないものがみられ ($47^{\circ}20'$, $54^{\circ}40'$ 等), As—Te—Ge 系結晶の存在が予想される。

ここで注目すべきことは、図6(c)と同図(d)を比較すると $\text{Ge}_{50.8}\text{Te}_{49.2}$ の結晶の最強ピークと As—Te系 結晶のピークの1つが非常に近い位置にあり、従来 As—Te—Ge あるいは As—Te—Ge—Si 系で ASTM カードのみによって結晶解析された結果では GeTe の結晶の存在がいわれていたが⁽⁶⁾⁽¹¹⁾、これは As—Te 系の結晶と見誤っていた可能性が大であると思われる。

以上の結果から非晶質半導体の構造に対して次のように考えることができるであろう。まず、memory type では非晶質構造を示していたものが、DTA の結果(図1)によれば1分ないし2分という短時間に結晶化することから、このような非晶質構造はかなり結晶形に近い構造が考

えられる。すなわち各原子の位置の不整 (translational disorder) が存在しているとしても、各原子の空間的配置には組成上結晶形に近い秩序 (compositional order) が出現していると予想される。その構造としては、As—Te 結合を主体とした鎖状構造に部分的に Ge を含み、ところどころ As—Ge あるいは Ge—Ge の結合で架橋され 3 次元構造となっていると推定される。一方、threshold type では、安定な結晶が形成されるには数10分程度という長い時間が必要であり、この理由として次のように考えられる。すなわち Si を含む構造は、Si の原子半径が他元素に比して小さく、上述の 3 元系より歪んだ原子間の配置が可能となっていると推定される。言葉をかえれば、translational disorder と compositional disorder が強く存在し組成上の秩序配置になるように原子の移動と組み替えに長い時間を要する結果となっていると考えられる。なお、ESR の測定から Si を含む非晶質構造は、Si を含まない場合に比して構造の無秩序度が高いことが示唆する結果が得られており⁽¹³⁾、上述の推定を裏付けていると思われる。

謝 辞

終りに本研究について種々御教示いただいた本学伊藤清一教授、清水立生教授および久米田稔助手に心から感謝いたします。また X 線測定についてお世話いただいた石川高専細川一夫講師に心からお礼申し上げます。さらに試料の製作に種々便宜をはかっていたいただいた本学今崎一雄助手、柿本芳雄技官、松実敏幸、樋口晴紀の諸氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) S. R. Ovshinsky ; Phys. Rev. Letters. **11** (1968) 1450.
- 2) T. Igo & Y. Toyoshima ; J. Non-crystalline Solids. **11** (1973) 304.
- 3) A. Bienenstock, F. Betts & S. R. Ovshinsky ; J. Non-crystalline Solids. **2** (1970) 347.
- 4) F. Betts ; Structures of Amorphous Germanium Tellurium Alloys. Doc. Thesis. Stanford Univ. (1972)
- 5) A. H. M. Shousha ; Space Charge and High Field Effects in Thin Amorphous Films. Doc. Thesis, Univ. of British Columbia. (1971) .
- 6) M. H. Cohen, H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky ; Phys. Rev. Letters. **22** (1969) 1065.
- 7) E. A. Davis and N. F. Mott ; Phil. Mag. **22** (1970) 903.
- 8) H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky ; J. Non-crystalline Solids. **2** (1970) 148.
- 9) 高橋隆一 ; 金沢大学工学部修士論文。(1972) .
- 10) 田中一宜, 飯島茂, 杉道夫, 菊池誠 ; 物性. , **11** (1970) 10.
- 11) S. V. Philips, R. E. Booth and P. W. MacoMillan ; J. Non-crystalline Solids **4** (1970) 510.
- 12) 樋口晴紀 ; 金沢大工学部卒業論文 (1973) .
- 13) 小林信夫, 吉田忠裕 ; 金沢大工学部卒業論文 (1973) .

(昭和48度5月22日受理)