

# ショットキダイオードのアドミタンス測定から評価した a-Si:H の抵抗率の膜厚依存性

都築幸久・徳田 豊・石原伸一郎\*・宇佐美 晶\*\*

## Thickness Dependence of Resistivity for a-Si:H Estimated from Admittance Measurements for Schottky Diodes

Yukihisa TSUZUKI, Yutaka TOKUDA,  
Shinichiro ISHIHARA and Akira USAMI

The thickness dependence of resistivity for phosphorus-doped ( $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 \approx 0.1$  at. %) a-Si:H was estimated from admittance measurements for Schottky diodes ( $\text{Pt}/n^- \text{a-Si:H}/n^+ \text{a-Si:H}/\text{ITO}/\text{glass}$ ). The thickness of  $n^-$  a-Si:H layers were varied between 300 and 30000 Å. The activation energies of resistivity were independent of the thickness of  $n^-$  a-Si:H layers in the range 2900 to 30000 Å. On the other hand, it was found that the activation energies of resistivity decreased with thinner thickness between 300 and 2900 Å. It seemed that the decrease of the activation energies was due to the diffusion of phosphorus from  $n^+$  a-Si:H layers during the deposition of  $n^-$  a-Si:H layers.

### 1 はじめに

近年、グロー放電分解法により作製された水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) は太陽電池、撮像管等の光電素子の材料として注目されている。従って a-Si:H の電気特性および光特性の評価は重要となり、多種多様な方法が報告されているが、近年接合容量法による評価法の有効性が指摘されている。アドミタンス測定を用いたバルクの抵抗率の評価<sup>1)</sup>や容量-電圧測定による空間電荷密度分布の評価<sup>2)</sup>、さらには局在準位の評価法として ICTS 法<sup>3)</sup>、DLTS 法<sup>4)</sup>が用いられている。

これらの評価によって a-Si:H の種々な特性が明らかになって来た。Staebler ら<sup>5)</sup>は光照射による暗伝導率の劣化を見出した。この効果に対し、ICTS 法や DLTS 法を用いて局在準位密度の変化が報告されている<sup>6,7)</sup>。また電界の効果により空間電荷密度の増加や室温の抵抗率の変化が観測されている<sup>8,9)</sup>。近年 Ast ら<sup>10)</sup>はプレーナ構造での a-Si:H の室温における抵抗率の膜厚依存性について報告した。彼らは a-Si:H の抵抗率の活性化エネルギーは膜厚が薄くなると増加する事を示した。

本研究では  $\text{Pt}/n^- \text{a-Si:H}/n^+ \text{a-Si:H}/\text{ITO}/\text{glass}$  の

ショットキ構造における  $n^-$  層の膜厚変化によるバルクの抵抗率の変化を調べた。測定法としては接合容量およびコンダクタンスの温度特性の周波数依存性を用いた。このアドミタンス測定の解析を行ない、ショットキ構造における a-Si:H の抵抗率の膜厚依存性を評価した。

### 2 実験方法

#### 2-1 試料

本研究に用いた試料はシラン ( $\text{SiH}_4$ ) とホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) の混合ガスのグロー放電分解法によって堆積された  $n^-$  型 a-Si:H と白金 (Pt) とで形成されたショットキダイオードである。ガラス基板上に透明電極膜 (ITO) を電子ビーム蒸着法を用いて蒸着した。ITO 膜の上にグロー放電分解法により  $n^+$  層としてリンドープ量 1% の a-Si:H を 300 Å 堆積させ、その上に  $n^-$  層としてリンド

表 1 本研究に用いた試料

$\text{PH}_3/\text{SiH}_4$ (ppm)	$n^+$ THICKNESS (Å)	$\text{PH}_3/\text{SiH}_4$ (ppm)	$n^-$ THICKNESS (Å)
10000	300	1000	300
			500
			2900
			3600
			4500
			10000
			30000
			30000

\* 松下中研

\*\* 名工大

ープ量1000ppmの a-Si:H を堆積した。n<sup>-</sup>層の膜厚は 300 Å, 500 Å, 2900 Å, 3600 Å, 4500 Å, 10000 Å, 30000 Å, の 7 種類を用意した。n<sup>-</sup>層の上にショットキ電極として Pt を電子ビーム蒸着法を用いて蒸着した。試料の性質を表 1 に示す。

2-2 測定法

アドミタンス測定は零バイアス状態で容量とコンダクタンスを同時に測定した。測定は LCR メータ YHP 4276A (測定周波数100Hz, 1 KHz) と HP4275A (測定周波数10kHz, 100kHz, 1 MHz) を用いた。測定温度領域は液体窒素温度付近 (~86K) から室温 (300K) とした。温度測定はコンスタンタン銅の熱電対を用いて、デジタル温度計タケダ TR2114 で測定した。

3 実験結果および検討

図 1(a)(b)に n<sup>-</sup>層2900 Å の試料に対して、測定周波数を 100Hz, 1 kHz, 10kHz, 100kHz, 1 MHz と変化させた時の容量とコンダクタンスの典型的な温度特性を示す。図 1(a)に示された様に容量は温度に対してステップ

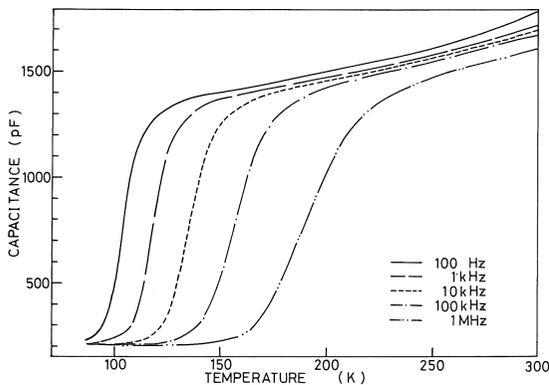


図 1(a) n<sup>-</sup>層の膜厚2900 Å の試料に対する容量の温度特性

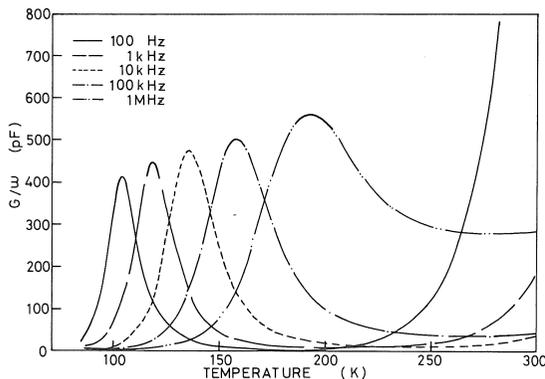


図 1(b) n<sup>-</sup>層の膜厚2900 Å の試料に対するコンダクタンスの温度特性

的な応答を示す。容量の急激な増加の起る温度は測定周波数の増加に伴い高温側へ移動している。低温において容量は測定周波数に関係なく一定になる。

図 1(b)はコンダクタンスの温度特性を角周波数で割って容量の次元で示した温度特性である。温度に対しピークが観測される。測定周波数が高くなるに従い、コンダクタンスが最大となる温度は高温側へ移動する。この最大となる温度は図 1(a)に示した容量の急激な変化を示す温度に対応している。

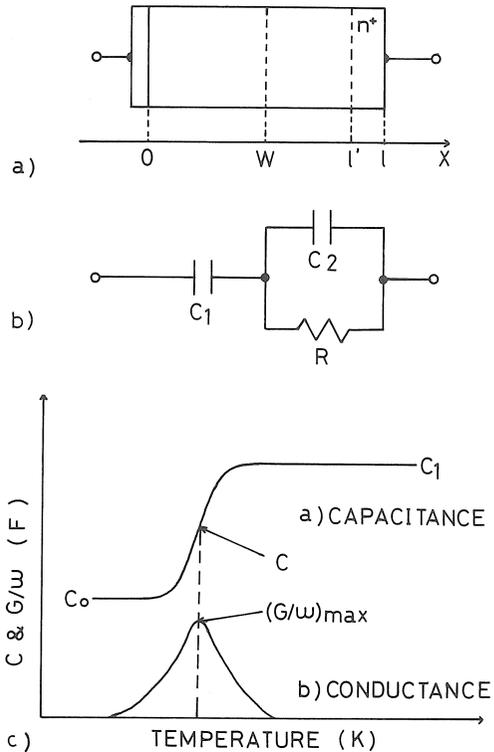


図 2 ショットキダイオードの模式図および等価回路

図 2 はショットキダイオードの模式図およびそれに対応する等価回路である。図 2(a)はショットキダイオードの模式図である。深さ方向 X に関して、原点はショットキ電極と a-Si:H との界面にとった。w は空乏層幅、l<sup>-</sup> は n<sup>-</sup>層の深さ、l は n<sup>+</sup>層の端の深さである。図 2(b)にこのショットキダイオードに対する等価回路を示す。C<sub>1</sub> は空乏層幅で決まる接合容量である。C<sub>2</sub> はバルクにおける容量、R はバルクの抵抗である。アドミタンス測定で測定される容量 C およびコンダクタンス G は

$$C = \frac{C_1 + \omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2) R^2}{1 + \{\omega (C_1 + C_2) R\}^2} \quad (1)$$

$$G = \frac{\omega^2 C_1^2 R}{1 + \{\omega (C_1 + C_2) R\}^2} \quad (2)$$

で表わされる。C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> を一定とし、抵抗 R は温度に対し

単調減少すると仮定してコンダクタンス G の最大条件を求めると(3)式の様に示される。

$$R = \frac{1}{\omega(C_1 + C_2)} \quad (3)$$

この最大条件を満たした時の容量およびコンダクタンスは次式で示される。

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (4)$$

$$(G/\omega)_{\max} = \frac{C_1 - C_2}{2} \quad (5)$$

図 2(c) に示した模式的に描かれた容量とコンダクタンスの温度特性にこれらの値が示してある。C<sub>1</sub> は高温側で一定となるが図 1(a) に示した様に測定結果は測定温度とともに増加し、さらには周波数によっても異なる。これは a-Si:H のエネルギー的に連続分布した局在準位の影響によるものである<sup>11)</sup>。C<sub>0</sub> は低温においてバルクの抵抗 R が無限大となり、C<sub>1</sub> と C<sub>2</sub> の直列で決まる容量で試料の形状寸法で決まる容量値である。測定結果で、低温側での容量は周波数に関係なく、一定となっている。

表 2 低温側での容量 C<sub>0</sub> の比較

n-FILM THICKNESS (Å)	C <sub>0</sub> , CALCULATED		C <sub>0</sub> , MEASURED (pF)
	n <sup>-</sup>	n <sup>-</sup> , n <sup>+</sup> (pF)	
300	1208	604	510 - 540
500	1318	824	830 - 860
2900	227	206	200 - 230
3600	226	209	~ 313
4500	81	76	~ 100
10000	81	79	100 - 140
30000	27	27	34 - 45

表 2 に C<sub>0</sub> の領域を X=l' として n<sup>-</sup> 層の厚さで計算した値と X=l として n<sup>-</sup> 層と n<sup>+</sup> 層を含めて計算した値および容量の温度特性で低温において測定周波数に関係なく一定となった値を示す。C<sub>0</sub> の領域を n<sup>-</sup> 層のみで計算した値は n<sup>-</sup> 層の薄い試料において測定値と大きく異なっている。C<sub>0</sub> の領域を n<sup>+</sup> 層まで含めて計算した値は全試料において測定値に近い値となった。これは n<sup>-</sup> 層と n<sup>+</sup> 層のリンドープ量が、1000ppm と 1% であり、ドープ量の比が 1/10 程度では a-Si:H において n<sup>-</sup> 層と n<sup>+</sup> 層の区別があまりないと考えられる。C<sub>0</sub> の計算値において n<sup>-</sup> 層の膜厚が厚いと n<sup>+</sup> 層のみで計算した値と n<sup>+</sup> 層を含めて計算した値との間に差が大きい。これは n<sup>-</sup> 層の厚さが n<sup>+</sup> 層の厚さを無視できる程、厚くなったためである。バルクにおける抵抗率を n<sup>+</sup> 層まで含めて考える必要がある。

$$R = \rho \left( \frac{l' - w}{A} + k \frac{l - l'}{A} \right) \quad (6)$$

ここで k は n<sup>-</sup> 層と n<sup>+</sup> 層のリンドープ量の比で 0.1 とした。A は接合の断面積であり、l-l' は n<sup>+</sup> 層の膜厚で 300 Å である。コンダクタンスが最大となる温度での容量とコンダクタンスの値を用いて抵抗率を(3)式と(6)式から求め

た。C<sub>0</sub>、C<sub>1</sub> に対しては最大条件を満たした時の容量値とコンダクタンスの値を用いて(4)式、(5)式より求めた。C<sub>2</sub> に対しては、C<sub>0</sub> が C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> の直列における容量値である事を用いて C<sub>0</sub> および C<sub>1</sub> から求めた。

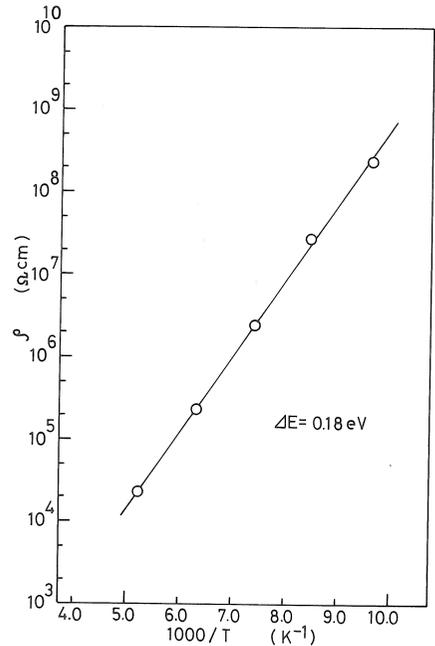


図 3 アドミタンス測定から評価されたバルクの抵抗率の温度特性

図 3 は上記の方法によって求めた図 1 の試料に対する抵抗率の温度特性である。抵抗率は温度の逆数に対する片対数プロットにおいて直線にのっており、指数的に変化している事が分かる。この事から a-Si:H におけるバルクでの伝導は活性化型伝導である事が分かる<sup>12)</sup>。従ってバルクにおける抵抗率は次式で示される。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (7)$$

ここで ΔE は抵抗率の活性化エネルギーである。k はボルツマン定数である。この抵抗率の温度特性の傾きから最小二乗近似法を用いて、抵抗率の活性化エネルギーを求めると 0.18eV と求まった。この値は Lang ら<sup>11)</sup> が報告している値とほぼ一致した。

図 4 に n<sup>-</sup> 層の膜厚変化による抵抗率の温度特性の変化を示す。バルクの抵抗率は全試料において、温度の逆数に対し片対数プロットで良く直線にのっている。図 5 に図 4 より求めた膜厚変化による抵抗率の活性化エネルギーの変化を示す。n<sup>-</sup> 層の膜厚が 2900 Å 以上の試料ではバルクの活性化エネルギーは約 0.18eV でほぼ一定であり、膜厚に依存していない事が分かる。n<sup>-</sup> 層 300 Å、500 Å と膜厚が薄くなると抵抗率の活性化エネルギーは急激に

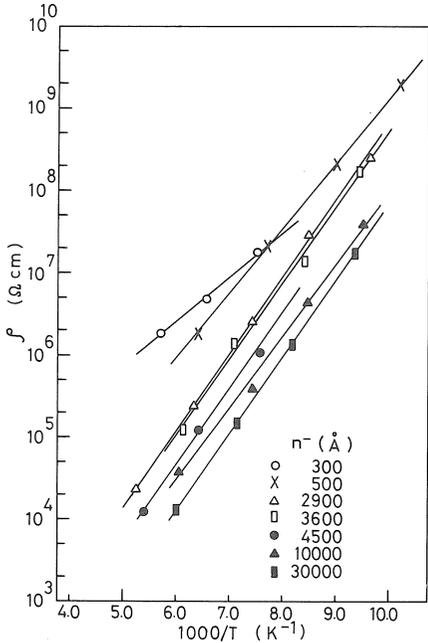


図4 n⁻層の膜厚変化によるバルクの抵抗率の温度特性変化

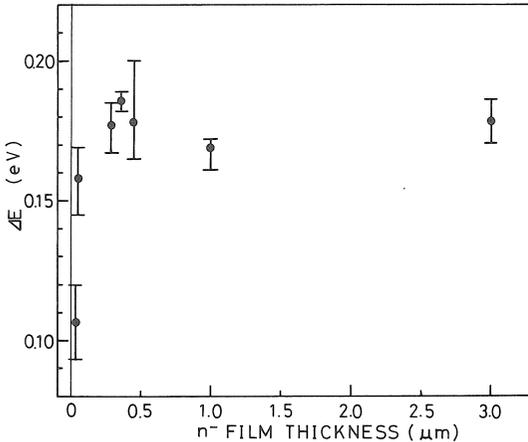


図5 n⁻層の膜厚に対する抵抗率の活性化エネルギー

減少した。Astら<sup>10</sup>が報告したMo/na-Si:H/Ti-Alのプレーナ構造におけるa-Si:Hの膜厚変化による抵抗率の変化と比較すると逆の傾向を示した。Astらは膜厚が薄くなるにつれて抵抗率が増加するのはa-Si:Hと基板との界面における影響によるものと報告している。バルクにおける抵抗率が活性化型である事を考慮すると活性化エネルギーはフェルミレベルに対応するエネルギーである。フェルミレベルの大きさの変化はn⁻層内の不純物濃度の変化によるものである<sup>13</sup>と考えると、a-Si:Hと基板との界面において不純物濃度を変化させる要因が

あると考えられる。この要因はn⁻層の堆積中に起きる基板からの不純物の拡散によるものと考えられる。本研究ではn⁻層の堆積中にn⁺層からリン拡散が起こり、リン濃度が増加し、フェルミレベルが伝導帯に近づいたと考えられる。Astらのプレーナ構造においてはこのような拡散は起きていない。

$\rho_0$ と活性化エネルギー $\Delta E$ に対してMayer-Neldel則<sup>14</sup>を用いて検討した。Mayer-Neldel則はグロー放電法を用いて作成されたa-Si:Hに対し、 $\rho_0$ と $\Delta E$ との間で指数的な関係が成り立つという法則である。

$$\rho_0 = \rho_{00} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_0}\right) \quad (8)$$

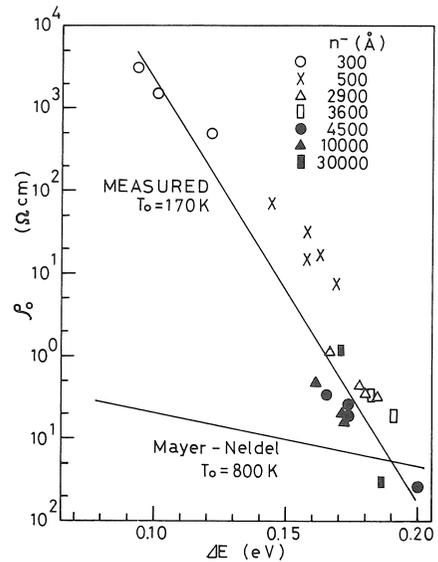


図6 抵抗率の活性化エネルギーに対する $\rho_0$ の変化

図6は低抵抗率の活性化エネルギー $\Delta E$ に対する $\rho_0$ の変化とMayer-Neldel則との比較である。測定値は片対数プロットにおいて直線にのるが、Mayer-Neldel則の直線と傾きが大きく異なっている。Mayer-Neldel則では $T_0=800\text{K}$ に対し、測定値は $T_0=170\text{K}$ であった。さらにAstらの結果に対しては $T_0=470\text{K}$ で大きく異なっている。この様に膜厚変化に対する抵抗率の変化は定性的にはMayer-Neldel則を満たしているが、しかし定量的には大きく異なっている。これらの相違は、我々の結果はただリン拡散のみで説明できるのではなく、他の要因も考慮する必要があることを示唆している。従って、局在準位の測定からの検討も必要であろう。さらにこれらの違いは測定法の違いのために起きたのか、試料の構造の違いによるものなのか、測定法の定量的な評価を含め詳細な検討が必要であると思われる。

#### 4 まとめ

グロー放電分解法で作成された a-Si:H のショットキ構造におけるバルクの抵抗率の膜厚依存性を調べた。低抵抗率はアドミタンス測定においてコンダクタンスの最大条件を満たした時の容量およびコンダクタンスの値を用いてバルクの抵抗率を求めた。

ショットキ構造におけるバルクの抵抗率の膜厚依存性に関して、n<sup>-</sup>層2900 Å から30000 Å の試料に対しては、活性化エネルギーは膜厚に依存性はなく約0.18 eV であった。n<sup>-</sup>層300 Å から2900 Å において、膜厚が薄くなると活性化エネルギーは減少する事が観測された。膜厚の薄い試料に対して活性化エネルギーが減少するのは、堆積中に起きる n<sup>+</sup>層からのリン拡散による可能性も考えられるが、さらに詳細な検討が必要であると思われる。

#### 5 謝辞

日頃より有益な御援助を頂いている、本学竹松英夫教授、吉田昭二教授に感謝いたします。

#### 6 参考文献

- 1) D. V. Lang, J. D. Cohen, J. P. Harbison: Phys. Rev. B 25, 5285, 1982
- 2) L. C. Kimerling: J. Appl. Phys. 45, 1839, 1974
- 3) H. Okushi, Y. Tokumaru, S. Yamasaki, H. Oheda, K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 20, L549, 1981
- 4) Y. Tokuda, N. Shimizu, A. Usami: Jpn. J. Appl. Phys. 18, 308, 1979
- 5) D. L. Staebler, C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. 31, 292, 1977
- 6) H. Okushi, M. Miyagawa, Y. Tokumaru, S. Yamasaki, H. Oheda, K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. 47, 895, 1983
- 7) D. V. Lang, J. D. Cohen, J. P. Harbison, A. M. Sergent: Appl. Phys. Lett. 40, 474, 1982
- 8) D. V. Lang, J. D. Cohen, J. P. Harbison: Phys. Rev. B 46, 421, 1982
- 9) I. Solomon, T. Dietl, D. Kaplan: J. de Physique 39, 1241, 1978
- 10) D. G. Ast, M. H. Brodsky: J. Non-Cryst. Solids 35-36, 611, 1980
- 11) 徳田豊: 学位論文「シリコンの中性子線照射損傷に関する研究」48
- 12) 菊池誠他: アモルファス半導体の基礎113, オーム社, 東京, 1982
- 13) N. Savvides: J. Appl. Phys. 56, 2788, 1984
- 14) 高橋清他: 最新アモルファス Si ハンドブック, 101, サイエンスフォーラム, 東京, 1983

(受理 昭和61年1月25日)