

a-Si:H/c-Si ヘテロ接合の電気的特性

松 浦 秀 治 ・ 大 串 秀 世
田 中 一 宜
(電総研)

1986年5月23日

社団法人 電 子 通 信 学 会

a-Si:H/c-Si ヘテロ接合の電気的特性 Electric properties of a-Si:H/c-Si heterojunctions

松浦 秀治

Hideharu MATSUURA

田中 一宜

Kazunobu TANAKA

電子技術総合研究所

Electrotechnical Laboratory

大串 秀世

Hideyo OKUSHI

1. はじめに

現在、水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) は、太陽電池、TFT等の素子に应用されているが(1)、接合特性にはまだ不明なところが多く残されている(2)。そこで、接合の一方に素性の良くわかっている結晶シリコン(c-Si)を用いたa-Si:H/c-Siヘテロ接合素子の特性を調べることは、a-Si:H膜自体の特性も知ることができるので、重要な意味を持つ(3-11)。更に、その特性を利用した素子への応用も重要です(10,12,13)。今回、我々はa-Si:H/c-Siヘテロ接合素子を用いてa-Si:Hの電子親和力、ヘテロ接合界面でのエネルギーバンドの不連続値、ドナーとして振る舞う禁制帯中の局在準位密度を測定する方法を確立するとともに、ヘテロ接合の電流輸送機構を解明できたので報告する。

2. 実験

裏面に金(Au)を蒸着しアロイしたc-Si(n型及びp型)の上に、 SiH_4 のグロー放電分解法によりa-Si:H膜を堆積させた。不純物としては、 SiH_4 ガスに PH_3 または B_2H_6 ガスを混入させてn型またはp型a-Si:Hを成膜した。堆積条件は基板温度 250 °C、流量 5 SCCM、圧力 50 mTorrである。無添加の膜はn型を示す。膜堆積後、マグネシウム(Mg)と金を蒸着して図1に示す4種類の素子を製作した。容量-電圧特性(C-V)は100kHzで測定した。電流-電圧特性(J-V)は窒素雰囲気中で297 K か

ら374 Kまでで測定した。高温にした後、室温に戻してもJ-V特性の劣化は見られなかった。

3. 実験結果と検討

3-1. 接合特性

今回の構造の素子では、金属とa-Si:H、a-Si:Hとc-Si、及びc-Si裏面と金との3種類の接合を持つ為、a-Si:Hとc-Siとのヘテロ接合以外の接合がオーミック特性を示すことを調べなければいけない。c-Siの裏面と金との接合はアロイしているためオーミック特性が容易にえられるが、金属とa-Si:Hとは特に調べる必要がある。図1に示す4種類の素子のJ-V特性を、ガス比($\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$)をパラメータとして図2に示す。無添加のa-Si:H膜の特性(図2(a))は PH_3 を添加した膜の特性と似ている

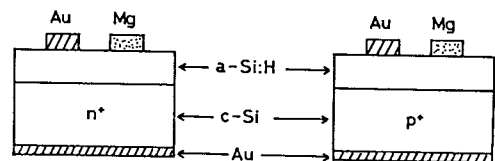


図1. 4種類の素子の構造

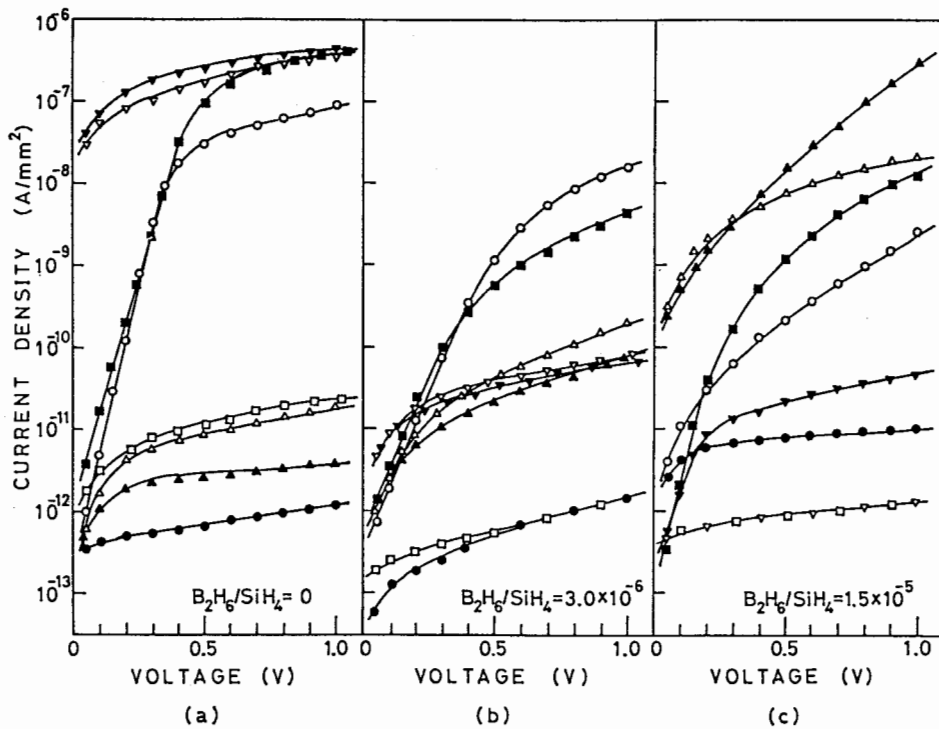


図2. 4種類の素子の各ボロン濃度におけるJ-V特性。○● Au/a-Si:H/n⁺ c-Si, △▲ Au/a-Si:H/p⁺ c-Si, ▽▼ Mg/a-Si:H/n⁺ c-Si, □■ Mg/a-Si:H/p⁺ c-Si。金属に正電圧をかけた時が白抜きである。

表1. 接合特性

伝導型	Au/a-Si:H	Mg/a-Si:H	n ⁺ c-Si/a-Si:H	p ⁺ c-Si/a-Si:H
n型(a)	R	N	N	R
真性型	R	R	R	R
p型(b)	N	R	R	N

(a) 無添加 及び リン添加 (b) 15 ppm以上のボロン添加
R: 整流性 N: オーミック性

為、n型a-Si:Hである。図2(a)でAu/a-Si:H/n⁺ c-SiとMg/a-Si:H/p⁺ c-Siは良い整流特性を示している。Au/a-Si:H/p⁺ c-SiではAuに正電圧を加えたときMg/a-Si:H/p⁺ c-SiのMgに正電圧を加えた逆方向特性と一致し、この素子のAuに負電圧を加えたときAu/a-Si:H/n⁺

c-SiのAuに負電圧を加えた逆方向特性とほぼ等しくなる。このことより、金属に正電圧を加えるとa-Si:H/p⁺ c-Siヘテロ接合で逆方向特性を示し、金属に負電圧を加えるとAu/a-Si:H Schottky障壁で逆方向特性を示すことがわかる。また、Mg/a-Si:H/n⁺ c-Siの

電流値は接合抵抗ではなくa-Si:H膜の抵抗で決まっていることがわかる。以上のことから、無添加のa-Si:H膜の場合、Mg/a-Si:Hとa-Si:H/n⁺c-Siとの接合はオーミック性を示し、Au/a-Si:Hとa-Si:H/p⁺c-Siとの接合は整流性を示すことがわかった。

図2(c)でも同様の考察から、15 ppmボロン添加のa-Si:H膜の場合Au/a-Si:Hとa-Si:H/p⁺c-Siとの接合はオーミック性を示し、Mg/a-Si:Hとa-Si:H/n⁺c-Siとの接合は整流性を示すことがわかる。このことより、この膜はp型になっていることが判明した。図2(b)の3 ppmボロン添加のa-Si:H膜はn型の無添加のJ-V特性(a)でもp型の15 ppmボロン添加のJ-V特性(c)でもないで、真性型と考えられる。これらを表1にまとめる。

Mgの仕事関数がAuより小さいことと、n⁺c-Siの仕事関数がp⁺c-Siより小さいことを考慮して、図2と表1とから、図3のようなエネルギーバンド図が考えられる。

以上の考察から、n型a-Si:H膜の場合Mgを、p型a-Si:H膜の場合Auを用いることによってa-Si:H/c-Siヘテロ接合の電気的特性が調べられる。

3-2. 電子親和力の決定

アクセプタ密度(N_A)が 2×10^{15} , 9×10^{15} , 1.8×10^{17} , $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の4種類のp型c-Siに無添加a-Si:Hを堆積しMgを蒸着した素子を用いて100kHzにおけるC-V特性を測定した。図4に N_A が $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の試料6の $1/C^2$ -V特性を示し、 N_A が 10^{18} cm^{-3} 以上の試料4の特性は破線で示した。無添加のa-Si:H膜の抵抗率は $10^9 \Omega \text{ cm}$ もあり、100kHzの高周波数では膜内での誘電緩和が起こらないため膜全体が誘電体として働く。試料4ではp c-Siの N_A が 10^{18} cm^{-3} 以上と多いため、ヘテロ接合で形成される空乏層はa-Si:H側にだけできる。そのため、図中の破線で示すようにa-Si:H膜厚で決まる一定容量が測定される。一方、試料6の場合p c-Siの N_A が $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と少ないため空乏層はp c-Si側にも形成される。この場合のエネルギ

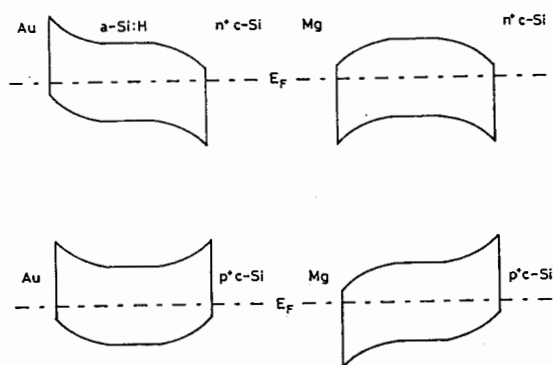


図3. 4種類の素子のa-Si:Hのエネルギーバンド図

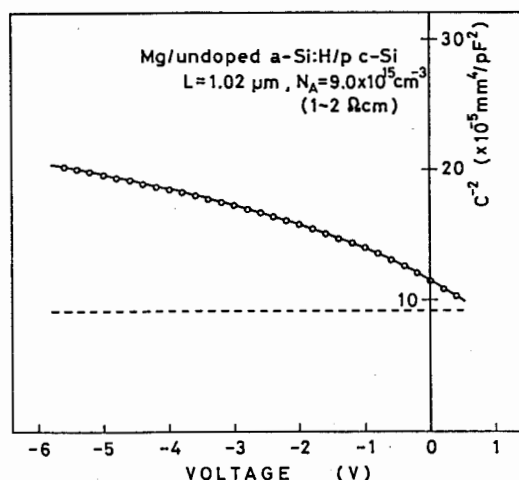


図4. $1/C^2$ -V特性

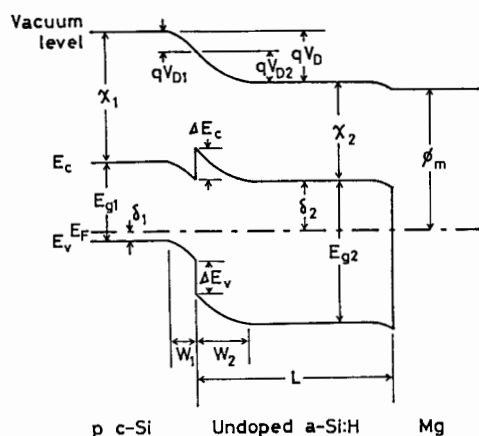


図5. p c-Si/a-Si:H/Mgのエネルギーバンド図

表 2. ヘテロ接合素子

sample number	p c-Si			undoped a-Si:H						
	ρ (Ω cm)	N_A (cm^{-3})	δ_1^* (eV)	L (μm)	δ_2^{**} (eV)	***	V_D (V)	N_I (cm^{-3})	ΔE_C (eV)	χ_2 (eV)
1	5-10	2.0×10^{15}	0.22	1.16	0.72	C	0.31	6.2×10^{15}	0.13	3.88
2	1-2	9.0×10^{15}	0.18	0.80	0.76	C	0.51	3.6×10^{15}	0.33	3.68
3	1-2	9.0×10^{15}	0.18	2.19	0.72	C	0.37	2.8×10^{15}	0.15	3.86
4	0.005-0.01	$> 10^{18}$	0	1.02	0.72	C	-	-	-	-
5	0.1-0.15	1.8×10^{17}	0.10	1.02	0.72	C	-	-	-	-
6	1-2	9.0×10^{15}	0.18	1.02	0.72	C	0.42	3.9×10^{15}	0.20	3.81
7	5-10	2.0×10^{15}	0.22	1.02	0.72	C	0.38	4.0×10^{15}	0.20	3.81
8	1-2	9.0×10^{15}	0.18	1.76	0.84	I	0.37	1.6×10^{15}	0.27	3.74
9	5-10	2.0×10^{15}	0.22	1.78	0.84	I	0.20	1.8×10^{15}	0.14	3.87

* $\delta_1 = kT \ln(N_V/N_A)$, $N_V = 1.02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

** δ_2 : the thermal activation energy of conductivity in dark.

*** C: capacitively-coupled GD reaction chamber, I: inductively-coupled GD reaction chamber.

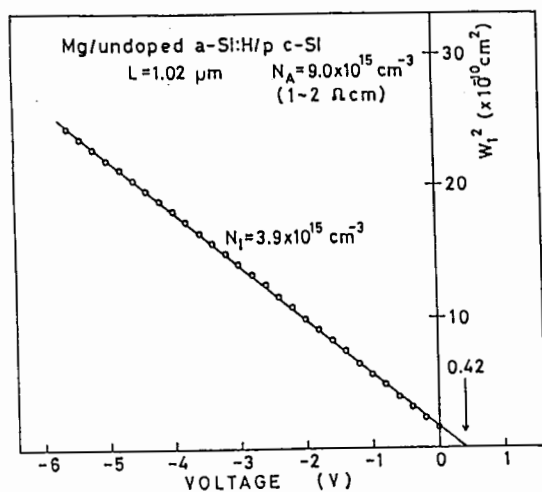


図 6. 結晶側に形成された空乏層幅(W_1)の 2 乗と電圧との関係

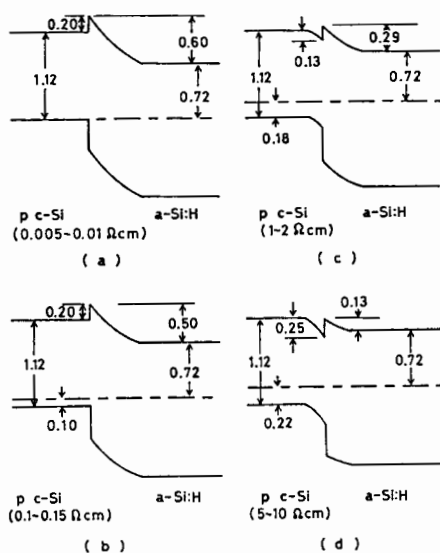


図 7. 4 種類の p c-Si と無添加 a-Si:H とのヘテロ接合のエネルギーバンド図

バンド図を図5に示す。図中の χ_1, χ_2 はc-Si, a-Si:Hの電子親和力、 V_D は拡散電圧、 E_g は禁制帯幅、 W は空乏層幅、 L はa-Si:H膜厚、 $\Delta E_c, \Delta E_v$ は伝導帯、価電子帯の不連続値、 δ_1 はc-Siの価電子帯とフェルミ準位との差、 δ_2 はa-Si:Hの伝導帯とフェルミ準位との差、 ϕ_m はMgの仕事関数である。

100kHzで測定したため、測定される容量はa-Si:H側の膜全体の容量とc-Si側の空乏層幅 W_1 による容量の直列であるから、

$$\frac{1}{C} = \frac{W_1}{\epsilon_0 \epsilon_{s1}} + \frac{L}{\epsilon_0 \epsilon_{s2}} \quad (1)$$

となる。 ϵ_0 は真空誘電率、 $\epsilon_{s1}, \epsilon_{s2}$ はc-Si, a-Si:Hの比誘電率である。 $\epsilon_{s1} \simeq \epsilon_{s2}$ であるので、

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{L + W_1} \quad (2)$$

と(1)式を書き直せる。一方、Andersonのヘテロ接合モデル(14)によると、

$$\frac{V_{D1} - V_1}{V_{D2} - V_2} = \frac{N_I}{N_A} \quad (3)$$

であり、

$$W_1 = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon_s}{q N_A} (V_{D1} - V_1)} \quad (4)$$

となる。 V_1, V_2 はc-Si, a-Si:Hの空乏層にかかる印加電圧であり、 N_I はa-Si:H膜のドナーとして働く局在準位である。(2),(3),(4)式から、

$$\begin{aligned} W_1^2 &= \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{C} - L \right)^2 \\ &= \frac{2\epsilon_0 \epsilon_s N_I}{q N_A (N_I + N_A)} (V_D - V) \end{aligned} \quad (5)$$

が得られる。

図4の試料6のデータを $W_1^2 - V$ のグラフに書きなおすと図6のような直線の関係が得られ、(5)式から N_I, V_D が求められる(表2)。 N_I の値はAu/a-Si:H/n⁺c-Si Schottky障壁素子の低周波C-V特性から得られる値と良い一致を示した。

a-Si:H膜の電子親和力は次のようにして求

められる。図5で、

$$\Delta E_c = \delta_1 + \delta_2 - E_{g1} + qV_D, \quad (6)$$

及び、

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 \quad (7)$$

であるから、表1の δ_1, δ_2, V_D を用いて、 χ_2 が求められる。c-Siの E_{g1} を1.12 eV、 χ_1 を4.01 eVとすると、

$$\chi_2 = 3.81 \pm 0.07 \text{ eV} \quad (8)$$

となる。a-Si:Hの禁制帯幅は測定できず、現在のところ光吸収係数から経験的($\sqrt{\alpha} \propto (h\nu - E_g)$)に求まる光学的禁制帯幅 E_g を禁制帯幅として用いている。しかし、今回の測定法ではn型a-Si:Hとp型c-Siを用いているため、不確定性のあるa-Si:Hの禁制帯幅を用いずに電子親和力が求められるのが特徴である。

以上C-V特性から求められた結果から、各種のa-Si:H/c-Siヘテロ接合のバンド図は図7のようになる。

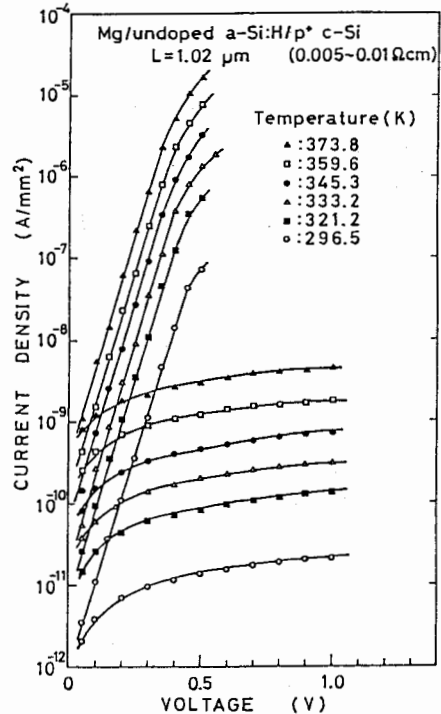


図8. J-V特性の温度依存性

3-3. 電流-電圧特性

図8に試料4のJ-V特性の温度依存性を示す。ここでは試料4と同時に堆積したa-Si:H膜による試料5、6、7との比較で考察する。

拡散モデル、熱電子放出モデル、再結合モデルによれば、J-V特性は、

$$J \propto \exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right) \quad (9)$$

で表される。kはボルツマン定数、Tは測定温度、 η は温度に依存しないダイオード因子である。

ところが、図8からわかるように順方向電流の $\ln J$ -Vの傾きは、温度に依らず一定であり、

$$J = J_0 \exp(AV) \quad (10)$$

で書き表せる。Aは温度に依存しない定数である。また、 J_0 -Tでは直線関係が得られず、 J_0 -1/Tで直線関係が得られたので(図9)、

$$J_0 \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{af}}{kT}\right) \quad (11)$$

で書き表せることがわかった。

(10)式で表せる接合特性は、トンネル電流が重要な役割をしている場合である。今までに報告されているトンネル電流モデルを図10に示す。Aは電子が伝導帯の障壁をトンネルするモデルである。Ribbenらの計算によると結晶の場合、障壁の頂上から0.1 eV低いところをトンネルすると報告されている。アモルファスの場合、マルチトンネルが考えられるので、更に低いところをトンネルするBが考えられる。これらの温度依存性はトンネルするエネルギー位置でのa-Si:H側の電子密度の温度依存性になるので、そのエネルギー位置とフェルミ準位との差になる。例えば試料4の場合、図7からわかるように、 ΔE_{af} は1.12 eVから1.32 eVになるはずであるが、実験結果は図9からわかるように0.72 eVと小さい値である。したがって、これらのトンネル電流モデルではうまく説明できないことがわかる。

次に、C,D,Eが報告されているが、これら

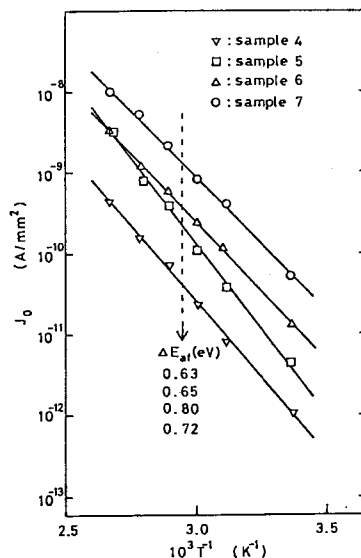


図9. J_0 -1/T特性

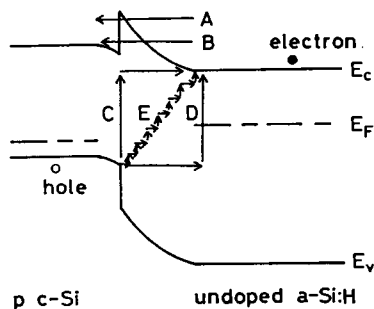


図10. 報告されているトンネルモデル

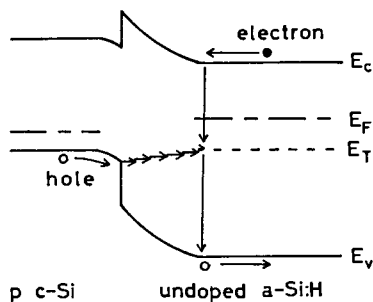


図11. 我々が提案しているmultitunneling capture-emissionモデル

の J_0 の温度依存は J_0 - T のグラフで直線になり、その傾きから禁制帯幅の温度依存が求められる。ところが、今回のa-Si:H/c-Siヘテロ接合の J_0 の温度依存性は $J_0 \sim 1/T$ つまり(11)式で表されるので、これらのモデルでもないことが判明した。

我々の無添加a-Si:H/c-Siヘテロ接合の電流-電圧特性を説明する為に図11のような multitunneling capture-emissionモデルを考えてみる。p c-Si側の価電子帯の正孔は、c-Siとa-Si:Hとの界面からa-Si:H禁制帯中に注入されマルチトンネルする。そして、次の局在準位にトンネルするより、正孔を価電子帯に放出するか、伝導帯の電子を捕獲する方が速くなるまでマルチトンネルする。つまり電界が弱くなる空乏層端に近いところまでマルチトンネルすると考えられる。従って、

$$J = B(e_p + \sigma_n v_{th} n) \exp(AV) \quad (12)$$

と書き表せる。Bは印加電圧と測定温度に依存しない定数であり、 e_p は正孔放出割合で、 $\sigma_n v_{th} n$ は電子捕獲割合である。正孔放出割合は

$$e_p = \sigma_p v_{th} N_V \exp\left(-\frac{E_T - E_V}{kT}\right) \quad (13)$$

で与えられ、電子密度は

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (14)$$

で与えられるから、電流密度は

$$J = J_0 \exp(AV) \quad (15)$$

$$J_0 = B \left[\sigma_p v_{th} N_V \exp\left(-\frac{E_T - E_V}{kT}\right) + \sigma_n v_{th} N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \right] \quad (16)$$

となる。 σ_n, σ_p は電子、正孔の捕獲断面積、 v_{th} は熱速度、 N_C は伝導帯、価電子帯の有効状態密度、 E_F はフェルミ準位、 E_T は局在準位、 E_C は伝導帯下端、 E_V は価電子帯上端のエネルギーを示す。

アクセプタ密度 N_A が最も多い試料4では

(11)式の ΔE_{eff} は図9に示されているように0.72 eVである。一方a-Si:H膜の暗伝導率の活性化エネルギー($\delta_2 = E_C - E_F$)は0.72 eVであった。このことより、試料4では(16)式のうちの第2項、つまりマルチトンネルしてきた正孔と伝導帯の電子との結合による電流が主であることがわかる。

他方p c-Siのアクセプタ密度を少なくするに従って、 ΔE_{eff} が0.80 eV(試料5), 0.65 eV(試料6), 0.63 eV(試料7)と小さくなり、a-Si:H膜の暗伝導率の活性化エネルギーと異なるので(16)式の第2項ではない。マルチトンネルではほとんど正孔のエネルギーは失われなれないと考えられるので、 $E_T - E_V$ が小さくなる(図7)。この傾向は、実験結果と良く一致するので、試料5, 6, 7では(16)式の第1項の正孔の放出の方が主であることがわかった。

4. 結論

a-Si:H/c-Siヘテロ接合のC-V特性、J-V特性を調べた結果、次のようなことがわかった。

(1)ヘテロ接合と金属/a-Si:H接合のJ-V特性から、a-Si:Hの伝導型(n型、真性型、p型)及び各接合特性(整流性、オーミック性)の判別が表1のようにできた。

(2)100kHzのC-V特性から、c-Siの電子親和力を4.01 eVとすると、a-Si:Hの電子親和力は 3.81 ± 0.07 eVとなることがわかった。

(3)無添加 a-Si:H/p c-Siの順方向電流は multitunneling capture-emissionモデルでうまく説明できることがわかった。

参考文献

- (1) Y. Hamakawa: Tetrahedral-Bonded Amorphous Semiconductors, edited by D. Adler and H. Fritzsche(Plenum Press, New York, 1995), p. 513.
- (2) H. Matsuura, A. Matsuda, H. Okushi and K. Tanaka: J. Appl. Phys. 58(1985) 1578

- (3) H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, S. Yamasaki, A. Matsuda, N. Hata, H. Oheda and Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983) L197.
- (4) H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, N. Hata, H. Oheda, A. Matsuda and K. Tanaka: Extended Abstracts 15th conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1983, p.185.
- (5) H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi and K. Tanaka: J. Appl. Phys. 55(1984)1012.
- (6) M. M. Rahman and S. Furukawa: Jpn. J. appl. Phys. 23(1984)515.
- (7) H. Matsuura, A. Matsuda, H. Okushi, T. Okuno and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. 45(1984)433.
- (8) H. Mimura and Y. Hatanaka: Appl. Phys. Lett. 45(1984)452.
- (9) H. Mimura and Y. Hatanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 24(1985)L355.
- (10) H. Mimura and Y. Hatanaka: Extended Abstracts 17th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1985,p. 115.
- (11) V. Smid, J. J. Mares, L. Stourac and J. Kristofik: Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors, edited by D. Adler and H. Fritzsche(Plenum Press, New York, 1985), p. 483.
- (12) K. Okuda, H. Okamoto and Y. Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983) L605.
- (13) K. Sasaki, S. Furukawa and M. M. Rahman: Extended Abstracts 17th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1985, p. 385.
- (14) R. L. Anderson: Solid-State Electron. 5(1962)341.