

真空蒸着法による  $\text{SnO}_2$  薄膜の生成過程

およびその電気的性質

山崎登志成

報告番号	甲第 1561 号
------	-----------

図・本館

真空蒸着法による  $\text{SnO}_2$  薄膜の生成過程

および

その電気的性質

1983年 2月

名古屋大学 工学部

山崎登志成

名古屋大学図書	
和	892653

# 目 次

第 1 章	序 論	1
第 2 章	実 験 方 法	7
2.1	試料の作成	7
2.2	X線回折	11
2.3	電子顕微鏡観察	13
2.4	電気伝導率とホー ル 係 数	13
2.5	RBS法	17
第 3 章	$\text{SnO}_2$ 薄膜の生成	35
3.1	$\text{SnO}_2$ の生成過程における膜構造と組成 の変化	35
3.2	$\text{SnO}_2$ の生成に伴なう電気的性質の変化	44
第 4 章	$\text{SnO}_2$ 単結晶の電気伝導	48
4.1	$\text{SnO}_2$ 単結晶の伝導特性の温度依存性	48
4.2	$\text{SnO}_2$ 単結晶の酸化と還元	53

第 5 章	$\text{SnO}_2$ 薄膜の電気伝導	57
5.1	$\text{SnO}_2$ 薄膜の伝導特性の温度依存性	57
5.2	パラジウムをドーピングした $\text{SnO}_2$ 薄膜の電気的性質	60
5.3	$\text{SnO}_2$ 薄膜のガス検出特性と Pd のドーピング効果	65
5.4	$\text{SnO}_2$ 薄膜のガス検出機構に関する考察	74

第 6 章	結 言	81
-------	-----	----

謝 辞		85
-----	--	----

参 考 文 献		86
---------	--	----

# 第 1 章 序 論

酸化第二スズ,  $\text{SnO}_2$  は Fig. 1 に示すように正方晶ルチル構造をもつイオン性の結晶である。光吸収の実験によれば価電子帯と伝導帯のエネルギーギャップの大きさは  $3.6 \text{ eV}$  であり, その完全結晶は絶縁体である。通常その組成は化学量論的組成からずれており,  $\text{SnO}_{2-\delta}$  ( $\delta > 0$ ) で表わされる。したがって,  $\text{SnO}_2$  結晶中には組成のずれと関係した格子欠陥が存在し, その格子欠陥は格子間位置に入った Sn 原子または O 原子の空孔と考えられる。このような格子欠陥は電子に対する束縛ポテンシャルをつくる。これをバンド模型で示すと Fig 2 のようにいわゆるドナーレベルが伝導帯直下に生成するので,  $\text{SnO}_2$  は n 型の外来半導体となる。 $\text{SnO}_2$  の電気的性質については詳細な解説が Jarzebski と Marton<sup>(1)</sup> によって報告されている。それによれば気相法で生成される単結晶では  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  という多量のドナーが存在し, その励起エネルギーは  $10 \sim 30 \text{ meV}$  の小さな値をもつ。ドナーに束縛された電子は室温でほとんど励起されて伝導電子となり,  $10 \sim 10^2 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$  というかなり大きな電気伝導率を示す。

$\text{SnO}_2$  の電気伝導率は酸化性あるいは還元性のガス雰囲気によらずと変化する。一般に酸化性のガスが  $\text{SnO}_2$  のような n 型半導体に吸着されると, その分子は伝導電子を奪うので電気伝導率

● Sn  
○ O

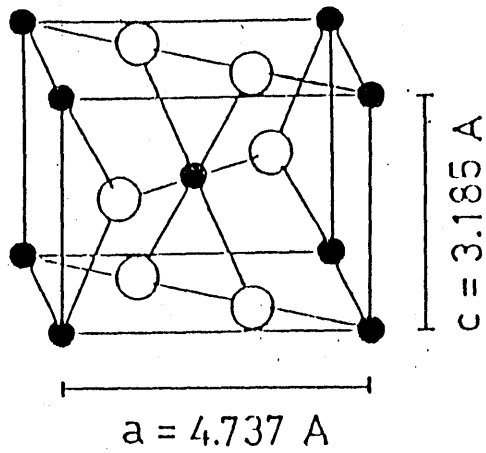


Fig. 1 Crystal structure of SnO<sub>2</sub>. (tetragonal, rutile structure)

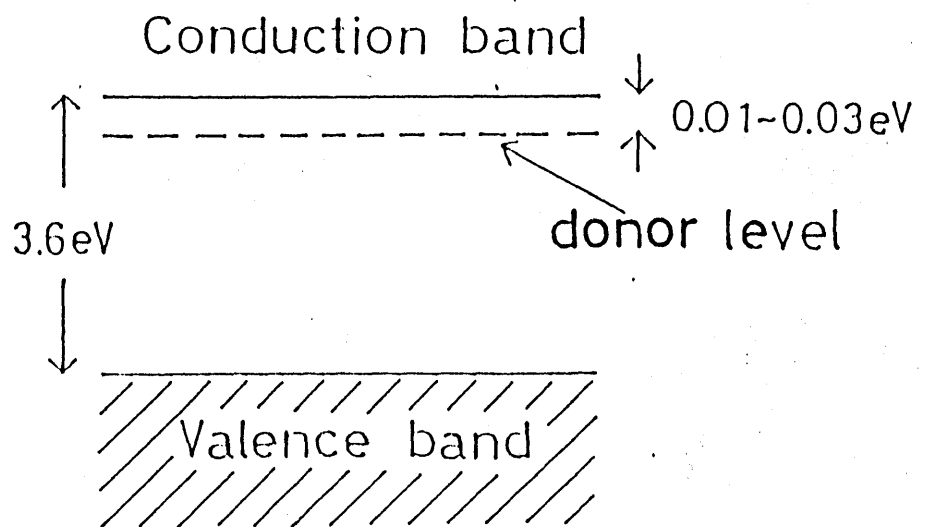


Fig. 2 Energy band of SnO<sub>2</sub>.

は減少する。逆に還元性のガスの場合には吸着分子は伝導電子を作るので電気伝導率は増加する<sup>(2)</sup>。最近このような性質を利用して、 $\text{SnO}_2$ はガスセンサー素子として用いられるようになってきた。ガスセンサー素子としてはガスとの接触面積の大きいことが望ましく、実用になっている素子には $\text{SnO}_2$ 粉末の焼結体が用いられている<sup>(3)</sup>。最近Pinkら<sup>(4)</sup> AdvaniとJordan<sup>(5)</sup>はそれぞれスプレー法およびスパッタリング法によって作成した薄膜のガスセンサーについて報告している。しかしながら、これらの研究では伝導率が変化する機構すなわちガス検出機構についての考察が充分ではない。この問題を扱うには膜の構造や伝導現象についてよく理解することが大切であると考えられる。そこで本研究では真空蒸着法によって $\text{SnO}_2$ 薄膜を作成し、その構造、伝導特性(電気伝導率、キャリア密度および移動度)の温度依存性ならびに伝導特性におよぼすガス雰囲気の効果の詳細に詳べた。これらの結果に基づいて、ガス検出機構の解明を試みる。

$\text{SnO}_2$ 薄膜は従来その光学的性質や電氣的性質を利用して透明電極、選択透過膜、抵抗素子などさまざまな応用を意図して研究され、その作成方法もTable 1に示すように種々の方法が開発されてきた<sup>(6)</sup>。これらのうち真空蒸着法によれば、他の方法に比べて不純物の混入が少なく物性研究に適した膜の生成が期待される。したがって本研究では真空蒸着法によって薄膜素子を作成した。勝部ら<sup>(7)</sup>の方法にしたがって、蒸着材料には $\text{SnO}$ または $\text{SnO}_2$



(SnO <sub>2</sub> 膜の作成方法)	(原料)
スプレー法	SnCl <sub>4</sub>
化学蒸着法	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub>
スパッタリング法	Sn, SnO <sub>2</sub>
真空蒸着法	Sn, SnO, SnO <sub>2</sub>

Table 1 Preparation methods of SnO<sub>2</sub> thin films.

粉末を用いた。しかしながら真空蒸着法ではただちに $\text{SnO}_2$ 薄膜を得ることはできない。蒸着材料に $\text{SnO}_2$ を用いても、 $\text{SnO}_2$ は蒸着の際に $\text{SnO}$ と $\text{O}_2$ に分離するので、基板に蒸着される膜は $\text{SnO}_2$ よりもはるかに酸素量が少ないものとなるからである<sup>(7)</sup>。したがって $\text{SnO}_2$ 薄膜を作成するには蒸着直後の膜を酸素雰囲気中で熱処理しなければならない。このような熱処理による $\text{SnO}_2$ 薄膜の生成過程についてはまだ詳細な研究は報告されていない。そこで第3章では $\text{SnO}_2$ 薄膜の生成過程を調べることにした。その生成過程の研究では膜中への酸素原子の浸入の様子および浸入量にことに主眼を置いた。このためHeイオン後方散乱法(RBS法)を用いて薄膜の深さ方向における酸素分布を調べた。同時にX線回折および電子顕微鏡観察によって膜中の相の同定と組織の観察を行なった。その結果を3.1節で述べる。 $\text{SnO}_2$ の生成過程における構造の変化は膜の電気的性質に反映される。3.2節では電気伝導率とホール係数の測定結果を示し、その変化を構造の変化と対応させて議論する。

$\text{SnO}_2$ 薄膜の電気的性質についてはこれまで化学蒸着法<sup>(8)</sup>、スプレー法<sup>(9)</sup>、スパッタリング法<sup>(10)</sup>、電子ビーム蒸着法<sup>(11)</sup>などで作成した薄膜を用いて多くの研究がなされている。それらの結果をみると、薄膜の電気的性質は単結晶と多くの点で異なることがわかる。したがって、薄膜の性質やそれにおよぼすガス雰囲気の効果を実験と比較して議論することはたいへん興味深い。そこで

第4章では  $\text{SnO}_2$  単結晶の電気伝導に関する基本的性質を明らかにする。4.1節では単結晶の伝導特性の温度変化を扱う。約600 K以下ではその電気伝導率は可逆的な温度依存性を示す。室温以下における単結晶の電気伝導に関しては、すでに長沢と塩谷<sup>(12,13)</sup> また Fonstad と Rediker<sup>(14)</sup> によって研究されている。本実験で得られた結果と彼らのデータを統合的に考察して単結晶の伝導機構を明らかにする。4.2節では単結晶の酸化還元反応によって生じる伝導特性の変化を論じる。すなわち、約800 K以上において真空中または酸素雰囲気中で長時間熱処理を施した単結晶の伝導特性は生成直後の単結晶と比べて大きく異なる。最後に第5章では  $\text{SnO}_2$  薄膜の電気伝導現象を明らかにする。5.1節では伝導特性の温度依存性を取り扱う。薄膜の伝導特性は約400 K以上で不可逆的な変化を示す。この変化が単結晶における酸化還元反応に伴う伝導特性の変化に対応し、 $\text{SnO}_2$  薄膜素子のガス検出特性の原因であることを結論する。さらにガス検出機構を解明するために、被検ガスとして酸素および水素ガスを選んでガス検出特性についての詳細な実験を行なった。市販の焼結型ガスセンサー素子には Pd, Pt, Sb などの元素が含まれている。そこで本研究でも応用の立場から Pd の効果を調べるために、Pd 添加膜についても実験を行なった。

## 第 2 章 実験方法

### 2.1 試料の作成

薄膜試料の基板には主として石英基板 ( $12 \times 12 \times 0.4 \text{ mm}^3$ ) を用いたが, Table 2 に示すように, 実験の種類に応じて非晶質カーボン基板あるいはへき開した NaCl 板に約 100 Å のカーボン膜を蒸着した基板も用いた。基板は蒸着前に以下の要領で洗浄した。

(1) アセトンで超音波洗浄

(2) 洗剤で超音波洗浄

(3) 蒸留水でよくすすぐ

(4) 蒸留水で超音波洗浄

(5) アルコールで超音波洗浄した後すぐにドライヤーで乾燥

Fig 3 に蒸着装置の概略を示す。真空槽の排気には油拡散ポンプを用いた。基板は試料台に銀ペー ストを用いて保持した。試料台上部にろう入した柱状ヒーターあるいは液体窒素の注入によって基板温度を 77 ~ 700 K まで変えることができる。測温にはアルメルクロメル熱電対を用いた。基板近くに設置した水晶発振式膜厚計を用いて膜厚を測定した。それはあらかじめ繰返し干渉顕微鏡で校正した。 $10^{-6}$  Torr の真空中で基板を  $300^\circ\text{C}$  で約 30 分間加熱し, 表面に付着した水分や汚れを除去した。基板を所定の温度に保持し純度 99.9% の SnO または SnO<sub>2</sub> 粉末 (L アメタリッ

Substrate material	RBS	X-ray analysis	Electron microscopy	Electrical property
Quartz	○	○		○
Glassy C	○	○		
C/NaCl	○	○	○	

Table 2 Substrates employed in various experiments.

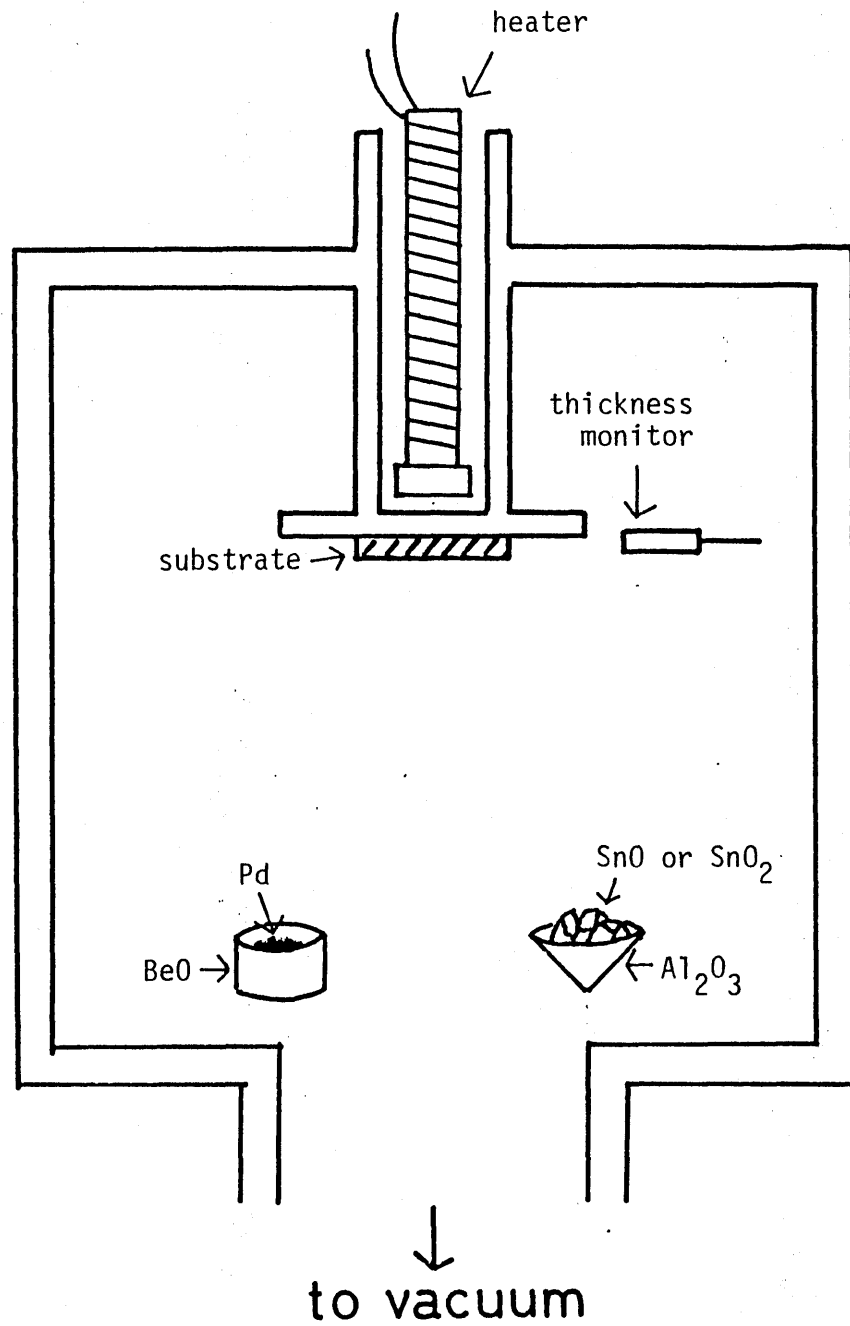


Fig. 3 Schematic illustration of the evaporation chamber.

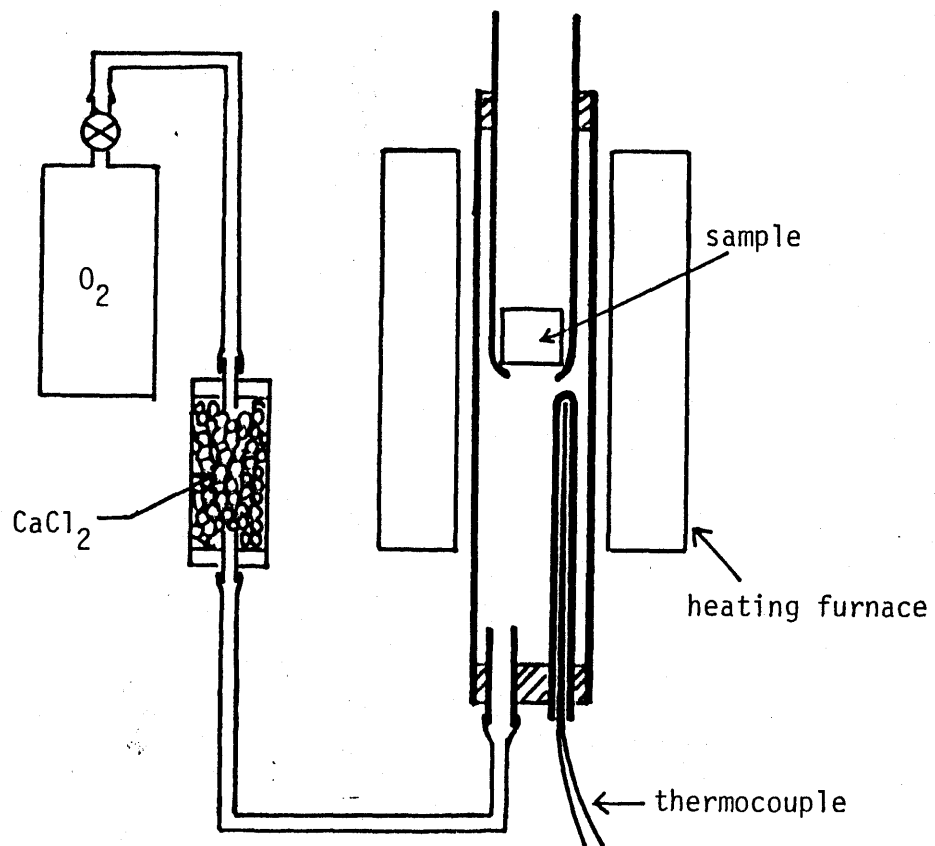


Fig. 4 Schematic illustration of the heat-treatment assembly in the flow of  $O_2$ -gas.

ク社製)をアルミナルツボ中で蒸発させて膜を作成した。粉末原料はルツボ内から飛散するのを防ぐためにあらかじめ加圧成形した。パラジウムをドーピングする場合には純度 99.9% の Pd をベリリアルツボを用いて蒸発させ、酸化スズと Pd の 2 層膜を作成した。膜の厚さは 2 層膜も含めて特に断わらない限り 1000 Å とした。

序論でも指摘したように、 $\text{SnO}_2$  を蒸発させることによって得られる膜は  $\text{SnO}_2$  よりもはるかに酸素量が少ない。そこで Fig 4 に示す熱処理装置を用いて蒸着直後の膜を塩化カルシウムを通して乾燥した酸素ガス中で加熱し、酸化させることによって  $\text{SnO}_2$  薄膜を作成した。第 3 章では  $\text{SnO}_2$  の生成過程を調べるがその際には反応がゆるやかに起るように熱処理温度を 500 または 550°C に選んだ。Pd 添加膜を作成する場合には Pd が試料内部に一様に拡散するように熱処理温度を 900°C に選んだ。

## 2.2 X線回折

薄膜試料中に含まれる相を同定するために自動 X 線回折装置 (RIGAKU DENKI Geiger Flex RAD III A) を用いて Cu-K $\alpha$  線による回折図形を測定した。薄膜の多結晶試料ではしばしば結晶粒が強い配向性を示し、回折図形に特定の回折線が強く現われる。このような場合にはその配向性を X 線ロックン グ曲線の測定によって定量的に知ることができる。Fig 5 はその測定原理を示してい



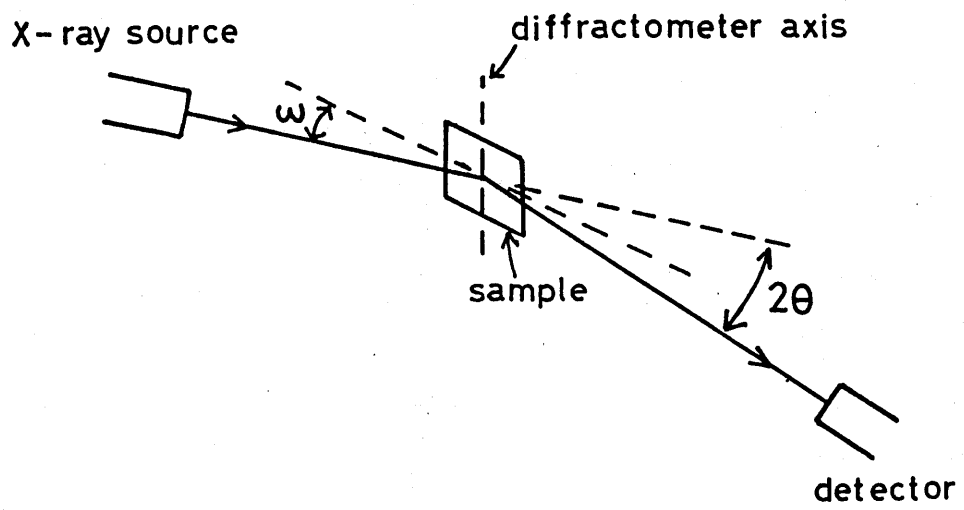


Fig. 5 Schematic illustration for the measurement of X-ray rocking curve.

る。X線の入射方向と検出X線の成す角を注目する結晶面のBragg角( $2\theta$ )に固定したまま、試料面をディフラクトメーター軸のまわりで回転させる。このとき得られる回折強度と回転角 $\omega$ の関係がロックンク曲線を与える。

## 2.3 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡(JEM100U)を用いて薄膜の組織観察と相の同定を行なった。電子顕微鏡観察用試料の基板にはへき開直後のNaCl板にカーボン蒸直したものを用いた。この基板に厚さ約500Åの薄膜を生成した。この試料を基板ごと水に浮かべると、薄膜は容易に剝離するのでそれを用いて透過電子顕微鏡観察を行なった。

## 2.4 電気伝導率とホール係数

電気伝導率とホール係数を測定することによってキャリア密度とキャリアの易動度を知ることができる。ホール係数 $R_H$ とキャリア密度 $n$ の間には次の関係が成り立つ。

$$R_H = -\frac{\gamma}{ne} \quad (2.1)$$

ここで $\gamma$ はキャリアの散乱機構に依存する量である。電気伝導率 $\sigma$ はキャリアの易動度を $\mu$ として次の式で与えられる。

$$\sigma = ne\mu \quad (2.2)$$

上の2式より移動度 $\mu$ は次のように表わされる。

$$\mu = \sigma / ne = -\frac{1}{e} R_H \sigma \quad (2.3)$$

またホール移動度 $\mu_H$ は次の式で定義される。

$$\mu_H = -R_H \sigma \quad (2.4)$$

通常 $\gamma$ は1に近い値をもつので $\gamma$ を1とみなしてキャリア密度を求め、また $\mu_H = \mu$ とした。

電気伝導率 $\sigma$ およびホール係数 $R_H$ の測定にはFig 6のような形状の試料を用いた。図(a)は石英基板に蒸着した $6 \times 6 \text{ mm}^2$ の正方形試料の両端にAu電極を蒸着したもので、その電極にCuリード線を銀ペーストで取り付けて直流電流 $I$ を流す。両端の電圧 $V$ から電気伝導率を決定した。また膜に垂直方向に磁場をかけ電流に垂直方向に生じる起電力 $V_H$ を測定してホール係数を決定した。電気伝導率 $\sigma$ およびホール係数 $R_H$ は次式から求められる。

$$\sigma = \frac{I}{V_0 D} \quad (2.5)$$

$$R_H = \frac{V_H D}{I B} \quad (2.6)$$

ここで $D$ は膜厚、 $B$ は磁束密度である。単結晶試料の場合には試

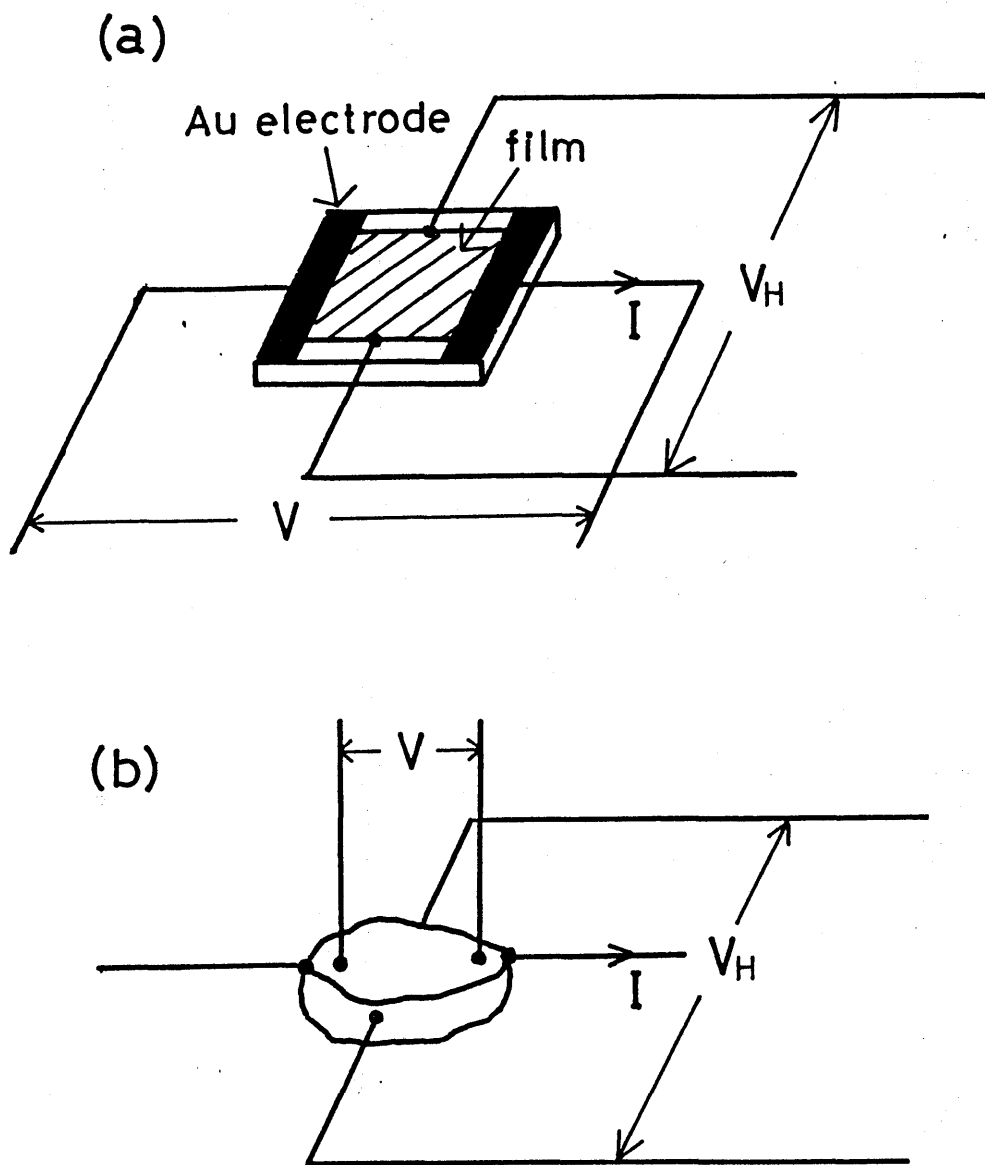


Fig. 6 Schematic illustration for the measurement of electrical conductivity and Hall coefficient. (a) thin film (b) single crystal

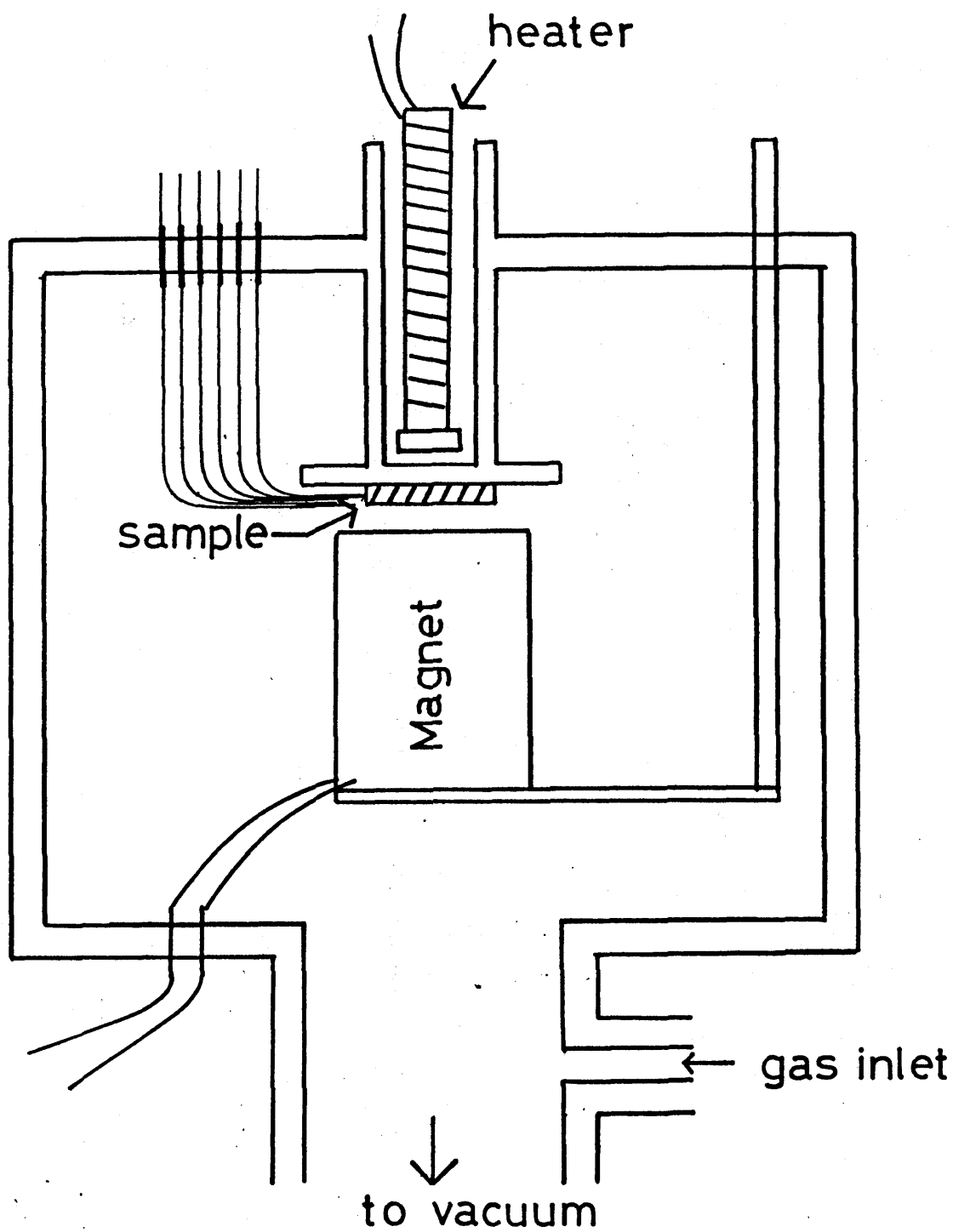


Fig. 7 Schematic illustration of the apparatus for measurements of the temperature dependence of electrical conductivity and Hall-coefficient and their change upon exposure to  $O_2$ - and  $H_2$ -gases.

料とリード線との間の接触抵抗が $1\text{ k}\Omega$ 程度の大きな値を示したので図(b)に示すような配置で四端子法によって電気伝導率を測定した。電気伝導率の測定誤差は薄膜と単結晶についてそれぞれ $\pm$ および $\pm 3\%$ 以下、ホール係数については $\pm 0.5\sim 2\%$ および $\pm 3\%$ であった。

電気伝導率とホール係数の温度依存性ならびにガス検出特性の実験は Fig 7 に示すように蒸着用の真空槽の中に電磁石を持ちこんで行なった。ガスの効果を調べる場合にはガス導入口のリークバルブを開け、真空排気用の主バルブを調節することによってガスの圧力を $0.1\text{ Torr}$ に保った。ガスにさらしたまま温度を変えて電気伝導率とホール係数を測定した。実験に用いた $\text{O}_2$ ガスおよび $\text{H}_2$ ガスの純度はいずれも $99.9\%$ である。

## 2.5 RBS法

### 2.5.1 測定原理

Heイオン後方散乱法すなわちRBS法は固体表面に含まれる元素の深さ方向の濃度分布を測定するのに有力な実験方法である。本研究では $\text{SnO}_2$ が生成する際の酸素原子の拡散過程の観察や膜中の酸素量の決定のためにこの方法を用いた。実験には名古屋大学工学部のバンデグラフ加速器を用いた。Fig 8には実験装置の概略図を示す。加速器によって $1.5\text{ MeV}$ に加速されたHeイオンの

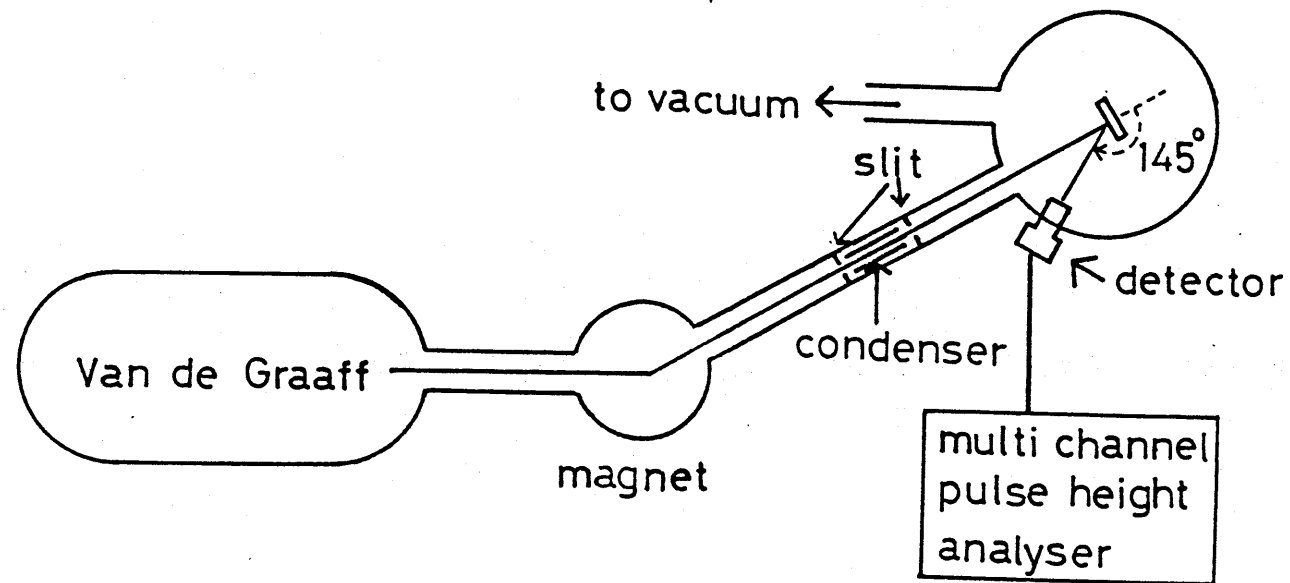


Fig. 8 Schematic diagram of the He<sup>4</sup> backscattering experiment. The Van de Graaff accelerator yields He ion beams with the energy of 1.5 MeV. Backscattered ions are collected by a semiconducting detector located at an angle of 145° with respect to the incident beam direction, and the signal is fed into a multichannel pulse height analyser.

ビームを試料表面に垂直に入射する。He イオンは偏向マグネットとスリット系によって単色化され1mm径に絞られて入射する。コンデンサーはマグネットで除くことのできないOイオンを除くために用いた。ビーム電流はおよそ10nAであった。試料内の原子によって弾性散乱(ラザフォード散乱)するHeイオンは入射方向と145度の方向に設けた半導体検出器によってHeイオンのエネルギーに比例した波高をもつ電圧パルスに変換される。この電圧パルスは多重波高分析器によってエネルギースペクトルすなわち個数-エネルギー関係として記録される。このようにして得られたRBSスペクトルのエネルギー分解能は本実験においては約12 KeVである。これは深さ分解能にしておよそ150Åに相当する。

Fig. 9によってRBS実験の方法を簡単に説明しよう。図中の酸化スズ薄膜に向ってエネルギー $E_0$ をもつHeイオンが垂直に入射すると考える。それが膜表面上の*i*原子(*i*はSnまたはO)によって弾性散乱されるとすれば、散乱後のHeイオンのエネルギー $E_i'$ は次式で与えられる<sup>(15)</sup>。

$$K_i = \frac{E_i'}{E_0} = \frac{M_i \cos \theta + (M_i^2 - M_{He}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_{He} + M_i} \quad (2.7)$$

ここで $\theta$ は散乱角、 $M_{He}$ および $M_i$ はそれぞれHeイオンおよび*i*原子の質量である。 $K_i = E_i' / E_0$ は反跳係数である。本実験では $\theta$ は145度、 $E_0$ は1.5 MeVであるのでSnとOの各原子について $K_i$ およ



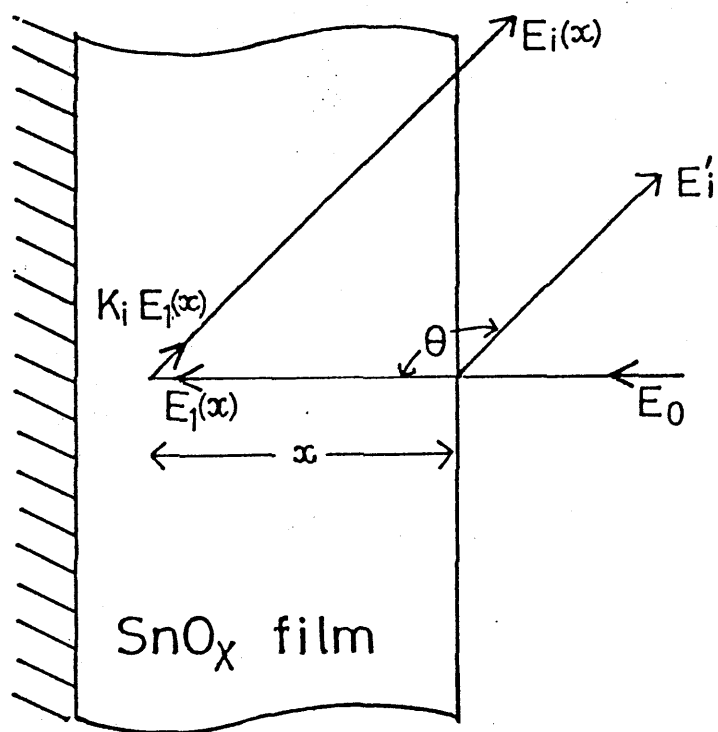


Fig. 9 Schematic illustration of the backscattering mechanism for  $\text{SnO}_x$  thin film.

び  $\epsilon_i$  の値は Table 3 のようになる。

つぎに深さ  $x$  の位置で  $i$  原子に散乱された場合を考える。He イオンは膜中を進む間に物質内部の電子と非弾性散乱を繰り返して、徐々にエネルギーを失う。そのエネルギー損失に対する  $i$  原子 1 個当たりの寄与を  $\epsilon_i$  とする。この非弾性散乱による損失の割合  $\epsilon_i$  は阻止断面積 (stopping cross section) と呼ばれ、原子の種類と He イオンのエネルギーに依存する。種々の元素について  $\epsilon_i$  の値は実験的にわかっている<sup>(16)</sup>ので He イオンが膜中の単位深さを進む間に失うエネルギー  $S$  すなわち阻止能 (stopping power) は次式に従って容易に計算される。

$$S = N_{Sn} \epsilon_{Sn} + N_0 \epsilon_0 \quad (2.8)$$

ここで  $N_{Sn}$  と  $N_0$  はそれぞれ深さ  $x$  における  $Sn$  および  $O$  の原子濃度である。深さ  $x$  での組成  $X$  が  $N_0 / N_{Sn}$  で与えられることを考慮すると、その位置での阻止能は

$$S = N_{Sn} (\epsilon_{Sn} + X \epsilon_0) \quad (2.9)$$

となる。 $S$  は組成  $X$  と He イオンのエネルギー  $E$  に依存するので  $S(X, E)$  と記述する。ただし、 $S(X, E)$  はエネルギー  $E$  について緩やかに変化する関数であるので、取り扱う試料の膜厚が十分に薄ければ、 $E$  のかわりに入射 He イオンのエネルギー  $E_0$  を用いて阻止能を  $S(X, E_0)$  と近似して差し支えない。したがって深さ  $x$

	Atomic no.	Atomic weight	$K_i$	$E'_i$ (MeV)
Sn	50	16.0	0.885	1.327
O	8	118.7	0.590	0.885

Table 3 Parameters of Sn and O atoms in  $\text{He}^4$  backscattering experiment.

まで進んだ He イオンのエネルギー  $E_1(x)$  は

$$E_1(x) = E_0 - \int_0^x S(X(x), E_0) dx \quad (2.10)$$

となる。深さ  $x$  において  $i$  原子によって散乱された He イオンのエネルギーはその反跳係数  $K_i$  を用いて  $K_i E_1(x)$  で与えられる。散乱後に膜中を進む間にも同様にエネルギー損失が起こる。このときの阻止能は  $S(X(x), K_i E_0)$  で近似できる。したがって深さ  $x$  で  $i$  原子によって  $\theta$  方向に後方散乱されて検出器に到達した He イオンのエネルギーは、散乱後にイオンがたどる径路を考慮して次式で与えられる。

$$E_i(x) = K_i E_1(x) - \int_0^x S(X(x), K_i E_0) |\sec \theta| dx \quad (2.11)$$

この式に (2.10) 式を代入して整理すると、

$$E_i(x) = K_i E_0 - \int_0^x S^*(X(x), K_i E_0) |\sec \theta| dx \quad (2.12)$$

となる。ここで  $S_i^*$  は阻止定数 (energy loss factor) と呼ばれ、次式で定義される。

$$S_i^*(X(x)) = K_i S(X(x), E_0) + S(X(x), K_i E_0) |\sec \theta| \quad (2.13)$$

このように、検出器に入る He イオンのエネルギー  $E$  は深さ  $x$  と結ばれる。したがってエネルギー値を  $E$  だけに深さの値に換算できることが理解されよう。

いま深さ  $x$  から  $x + dx$  (エネルギーに換算して  $E$  から  $E - dE$ ) の薄層に含まれる  $i$  原子によるラザフォード散乱の確率を  $P_i(E)$  とすれば、この薄層中の  $i$  原子によって後方散乱される He イオンの

数  $R_i(x) dx$  は次式で与えられる。

$$R_i(x) dx = k I N_i P_i(E) dx \quad (2.14)$$

ここで  $k$  は装置定数,  $I$  は入射 He イオン数, また  $P_i$  はラザフォード散乱の確率であり, そのエネルギー依存性は次の式で与えられる。

$$P_i(E) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{[ \{ 1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta \}^{1/2} + \cos \theta ]^2}{\{ 1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta \}^{1/2}} \quad (2.15)$$

ここで  $Z_1$  および  $Z_2$  はそれぞれ He および標的原子の原子番号,  $E$  は散乱直前の He イオンのエネルギー,  $e$  は電気素量,  $\theta$  は散乱角である。(2.14) 式において変数  $x$  を (2.12) 式にしたがってエネルギーに換算すると, 形式的に次の式が得られる。

$$R_i = k I N_i P_i(E_i(x)) / S^*(x) \quad (2.16)$$

これが RBS スペクトルを表わす式である。

$\text{SnO}_x$  薄膜の RBS スペクトルでは Table 3 に示し  $E_{K_{\text{Sn}}}$  と  $K_0$  の違いに対応して Sn スペクトルは高エネルギー側に, O スペクトルは低エネルギー側に現われる。その様子を模式的に Fig 10(a) に示す。これらのスペクトルから Sn および O の分布を解析することになるが, その解析を精度よく実施するためにはそれぞれのスペクトルが他の元素のスペクトルと重ならないようにすることが望ましい。たとえば石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 基板を用いると O スペクトルは当然基板に含まれる Si および O のスペクトルと重なって, 薄

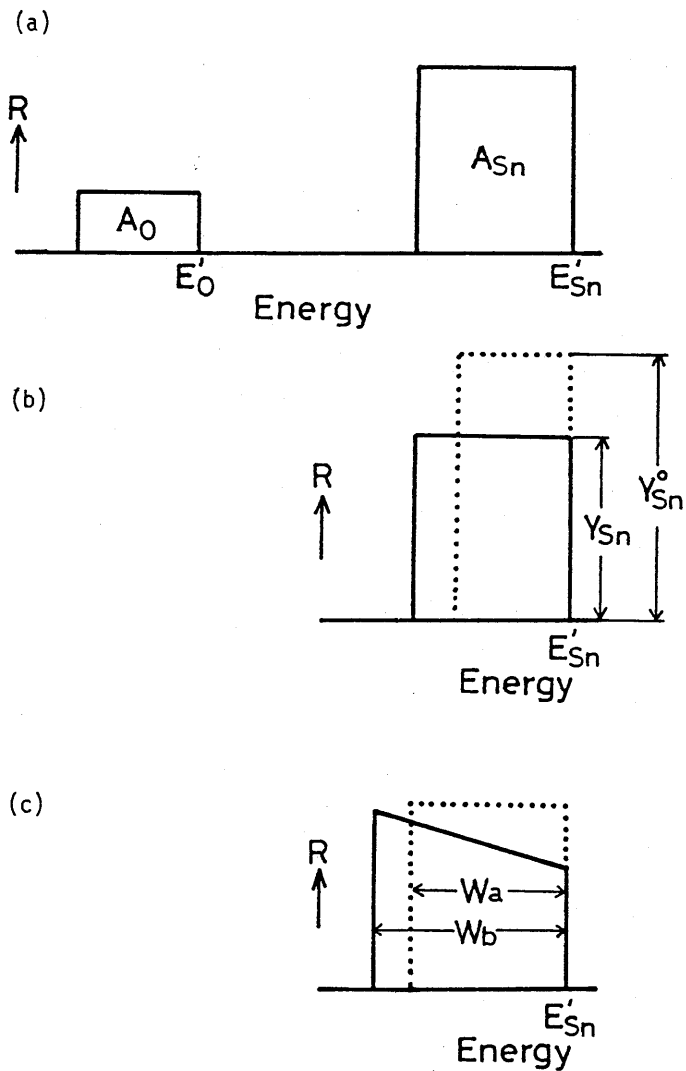


Fig. 10 Schematic representations of RBS spectra for  $SnO_x$  films. (a) Sn- and O-spectra for the as-deposited film. (b) Sn-spectrum for the as-deposited film (solid line) versus Sn-spectrum for pure Sn film (dotted line). (c) Sn-spectrum for the film during formation of  $SnO_2$ . The Sn-spectrum for the as-deposited film is also shown by dotted line.

膜中のO原子によるスペクトルを正確に解析することができなくなる。これを防ぐためにはOよりも軽い原子で構成される基板を用いなければならない。そこで本研究においてSnO<sub>x</sub>薄膜中のOを分析するためには特に非晶質カーボン基板を用いることにした。しかしながらカーボン基板は酸素中で熱処理を施すと劣化するのでその使用が限定された。

## 2.5.2 蒸着直後の膜中の酸素濃度の解析

カーボン基板に生成した蒸着直後の膜のRBSスペクトルは模式的にFig10(a)に示される。膜中の各成分の濃度が均一であるとすれば、膜中の両元素の原子数の比すなわち組成Xはこれらのスペクトルの面積比からただちに決定することができる。i原子(i: Sn または O)のスペクトルの面積A<sub>i</sub>は(2.16)式で与えられる散乱収率R<sub>i</sub>を積分することによって求められる。

$$A_i = \int R_i(E) dE \quad (2.17)$$

これは(2.14)式を用いて

$$A_i = k I \int_0^D N_i P_i(E_i(x)) dx \quad (2.18)$$

と書くことができる。ここでDは膜の厚さである。この式を適用すれば、SnスペクトルおよびOスペクトルの面積比A<sub>O</sub>/A<sub>Sn</sub>は次の式で与えられる。

$$\frac{A_o}{A_{Sn}} = \frac{k I \int_0^D N_o P_o (E_1(x)) dx}{k I \int_0^D N_{Sn} P_{Sn} (E_1(x)) dx}$$

$$= \frac{N_o P_o}{N_{Sn} P_{Sn}} = X \frac{P_o}{P_{Sn}} \quad (2.19)$$

ここで  $P_o/P_{Sn}$  の値は (2.15) 式から計算でき 0.0284 であるので  $A_o/A_{Sn}$  の値からただちに膜の組成  $X$  を求めることができる。このようにして測定される  $X$  の誤差はおよそ  $\pm 3\%$  と推定される。

石英基板に生成した蒸着直後の膜では、すでに述べたように、O スペクトルの解析は困難である。しかし Sn スペクトルのみから以下のように組成  $X$  を推算することが可能である。蒸着直後の膜では Sn と O の深さ方向の濃度分布が一様であるため、Sn スペクトルは Fig 10 (b) に示すように平らなプラトーをもつ。\* 高エネルギー端における Sn スペクトルの高さを  $Y_{Sn}$  とすると、その値は  $SnO_x$  膜および純粋な Sn 膜についてそれぞれ次式で与えられる。

$$Y_{Sn} = R_{Sn}(KE_o) = k I P_{Sn}(E_o) N_{Sn} / S^*(X) \quad (2.20)$$

---

\* Sn スペクトルの散乱収率  $R_{Sn}$  は (2.16) 式から計算されるが、深さ方向の濃度分布が一様ならば  $N_{Sn}$  および  $S^*(X)$  は一定であり  $R_{Sn}$  のエネルギー依存性は散乱確率  $P_{Sn}$  を通してのみ現われる。しかし、膜厚が薄ければ Sn スペクトルの観察されるエネルギー範囲は小さい。このためその範囲で  $P_{Sn}$  の変化が小さいのでほぼ平らなプラトーをもつスペクトルが観察される。



$$Y_{Sn}^{\circ} = R_{Sn}(KE_0) = k I P_{Sn}(E_0) N_{Sn}^{\circ} / S^{*}(0) \quad (2.21)$$

ここで添字 $\circ$ は純粋な Sn 膜を表わす。 $Y_{Sn}$ と $Y_{Sn}^{\circ}$ の比を規格化した Sn スペクトルの高さと呼ぶことにすると、その値は次のような簡単な式で与えられる。

$$Y_{Sn}^{*} = \frac{Y_{Sn}}{Y_{Sn}^{\circ}} = \frac{1}{1 + CX} \quad (2.22)$$

$C$ は次式で定義される量であり、以後酸素とスズの阻止能比と呼ぶことにする。

$$C = \frac{K_{Sn} \epsilon_0 + \epsilon_0' / |\cos \theta|}{K_{Sn} \epsilon_{Sn} + \epsilon_{Sn}' / |\cos \theta|} \quad (2.23)$$

ここで $\epsilon_i$ および $\epsilon_i'$ はそれぞれ Sn により散乱される前後での  $i$  原子の阻止断面積である。したがって  $C$  の値が与えられれば、 $Y_{Sn}^{*}$  を測定することによって組成  $X$  を決定できる。

阻止断面積  $\epsilon_i$  の値がわかれば阻止能比  $C$  の値は (2.23) 式から計算することができる。Ziegler<sup>(16)</sup> は多くの元素について阻止断面積の値を He イオンのエネルギーの関数として表にしており、Sn と  $O_2$  ガスについては正確な値が与えられている。しかしながら種々の酸化物について酸素の阻止断面積は酸素ガスのそれとは異なる<sup>(17,18)</sup>。そこで本研究では  $C$  の値を以下のようにして実験的に求めた。SnOあるいはSnO<sub>2</sub>を種々の温度の非晶質カーボン基板上に蒸発させると、様々な組成をもつ酸化スズ膜が作成される。これらの

蒸着直後の膜のRBSスペクトルの典型的な例をFig 11に示す。ここで0.5 MeV以下の低エネルギー側のスペクトルはカーボン基板によるものである。SnとOのスペクトルはいずれも平らなプラトーをもち、SnとOが膜中に一様に分布していることを示す。したがってSnとOのスペクトルの面積比からただちに組成Xが決定される。その結果をTable 4に示す。この表によれば、Xの値が基板温度に依存し、1.0~1.5の広い範囲にわたる値をとることがわかる。それぞれの試料のスペクトルからSnスペクトルの規格化された高さ $Y_{Sn}^*$ を求め、その逆数を組成Xに対してプロットするとFig 12のようになる。すべての測定点が良く直線に乗り、(2.22)式の成り立つことが確認できる。直線の傾きから阻止能比Cは $0.333 \pm 0.007$ と決定される。この値はZiegler<sup>(16)</sup>の表によって計算されるCの値よりも約10%小さい。このようにしてCの値が決まると、Oスペクトルに依らず、Snスペクトルのみ注目してその $Y_{Sn}^*$ の値から酸素濃度Xを決定することができる。したがって、非晶質カーボン以外の基板すなわち石英基板やNaCl基板に蒸着した膜についても、そのRBSスペクトルから $Y_{Sn}^*$ を測定することによって、Xを決定することができる。その結果もTable 4に示す。これによれば、Xが基板の種類によらず1.0~1.5の値をとることがわかる。ただし、その測定値には定数Cの誤差が含まれるので測定誤差は約±3%であると見積もられる。

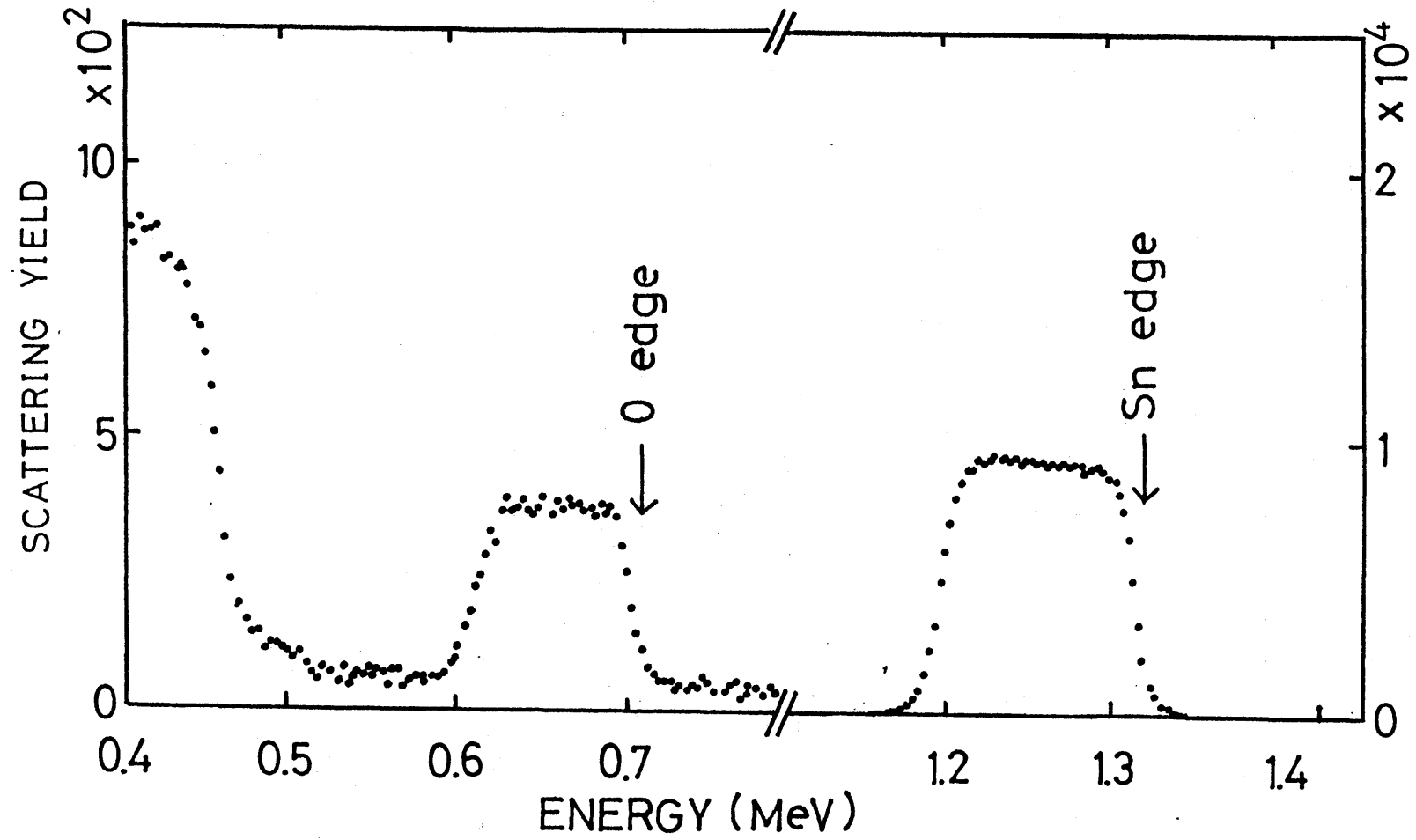


Fig. 11 The observed RBS spectrum for the as-deposited film obtained by evaporating SnO<sub>2</sub> onto a glassy carbon substrate at room temperature.

Source material	Substrate	Substrate temperature (°C)	X-ray analysis	$Y_{Sn}^*$	X
SnO	Glassy C	30	Amorphous	0.725	1.18
		30	"	0.709	1.22
		100	SnO	0.736	1.13
		300	"	0.733	1.12
		400	"	0.743	1.11
	Quartz	30	Amorphous	0.723	1.15
		100	SnO	0.719	1.17
		300	"	0.751	1.00
		400	"	0.741	1.05
		SnO <sub>2</sub>	Glassy C	-100	Amorphous
30	"			0.666	1.44
30	"			0.678	1.40
100	"			0.694	1.32
200	SnO			0.696	1.29
Quartz	300		"	0.728	1.14
	-100		Amorphous	0.659	1.55
	30		"	0.669	1.49
	300		SnO	0.728	1.12
	300		"	0.723	1.15
C/NaCl	30	Amorphous	0.698	1.30	
	300	SnO	0.728	1.12	

Table 4 The structure and oxygen content in the as-deposited SnO<sub>x</sub> films prepared under various conditions. The X value was determined either from the RBS area ratio for films on a glassy carbon substrate, or from the normalized yield of Sn-spectrum,  $Y_{Sn}^*$ , for films on quartz and C-coated NaCl substrate.

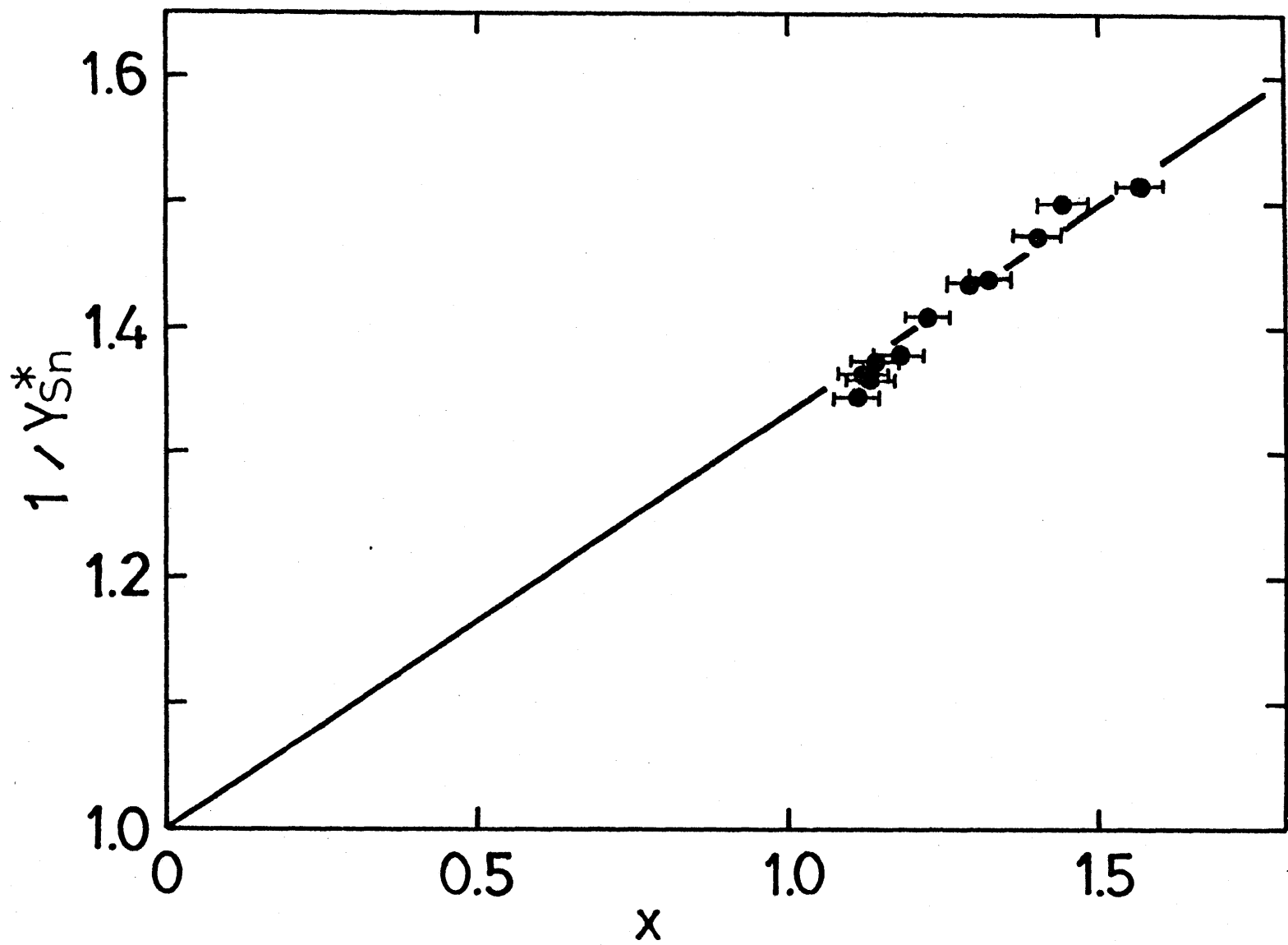


Fig. 12 Composition dependence of normalized yield of Sn spectrum,  $Y_{Sn}^*$ , in form of  $(Y_{Sn}^*)^{-1}$  versus X.

## 2.5.3 不均一な濃度分布をもつ酸化スズ膜の平均組成の決定

$\text{SnO}_2$  の生成途中の膜では深さ方向の Sn および O の濃度分布が一様でなく、その Sn スペクトルは Fig 10(c) に示すように平らなプラトーを示さない。このようなスペクトルから膜の深さ方向の組成 (Sn 濃度および O 濃度) の情報が得られる。このスペクトルから膜中の平均酸素濃度を決定する方法を示そう。Sn スペクトルの中  $W_{\text{Sn}}$  は (2.12) 式より次の式で与えられる。

$$W_{\text{Sn}} = \int_0^D S_{\text{Sn}}^*(X(x)) dx \quad (2.24)$$

これに (2.8) 式および (2.13) 式を代入すると次式を得る。

$$W_{\text{Sn}} = (K_{\text{Sn}} \epsilon_{\text{Sn}} + \epsilon'_{\text{Sn}} |\sec \theta|) \bar{N}_{\text{Sn}} + (K_{\text{Sn}} \epsilon_{\text{O}} + \epsilon'_{\text{O}} |\sec \theta|) \bar{N}_{\text{O}} \quad (2.25)$$

ここで  $\bar{N}_{\text{Sn}}$  および  $\bar{N}_{\text{O}}$  は  $\bar{N}_{\text{Sn}} = \int_0^D N_{\text{Sn}} dx$ ,  $\bar{N}_{\text{O}} = \int_0^D N_{\text{O}} dx$  であり、それぞれ単位面積当りの Sn および O 原子の数を表わす。膜の平均組成  $X$  は  $\bar{N}_{\text{O}} / \bar{N}_{\text{Sn}}$  で定義されるから

$$\begin{aligned} W_{\text{Sn}} &= \bar{N}_{\text{Sn}} (K_{\text{Sn}} \epsilon_{\text{Sn}} + \epsilon'_{\text{Sn}} |\sec \theta|) \left( 1 + \frac{K_{\text{Sn}} \epsilon_{\text{O}} + \epsilon'_{\text{O}} |\sec \theta|}{K_{\text{Sn}} \epsilon_{\text{Sn}} + \epsilon'_{\text{Sn}} |\sec \theta|} \frac{\bar{N}_{\text{O}}}{\bar{N}_{\text{Sn}}} \right) \\ &= \bar{N}_{\text{Sn}} (K_{\text{Sn}} \epsilon_{\text{Sn}} + \epsilon'_{\text{Sn}} |\sec \theta|) (1 + C X) \end{aligned} \quad (2.26)$$

となる。そこで蒸着直後の膜と  $\text{SnO}_2$  生成途中の膜について Sn スペクトルの中を  $W_a$  および  $W_b$  とし、またそれぞれの膜の平均

組成を  $X_a, X_b$  とすれば

$$\frac{W_b}{W_a} = \frac{1 + C X_b}{1 + C X_a} \quad (2.27)$$

となる。この式は蒸着直後の膜のデータを基準にして不均一な組成をもつ膜の平均組成を決定できることを示す。ただし、その測定誤差は  $C$  の測定精度に依存するので再び  $\pm 3\%$  と推定される。

## 第 3 章 $\text{SnO}_2$ 薄膜の生成

### 3.1 $\text{SnO}_2$ の生成過程における膜構造と組成の変化

$\text{SnO}_2$  を真空蒸発して得られる薄膜の組成、すなわち酸素含有量と構造は蒸着時の基板温度に大きく依存する。Table 4 に示すように、基板温度が約  $150^\circ\text{C}$  以下では非晶質相、それ以上では  $\text{SnO}$  結晶相が生成する。非晶質薄膜を酸素中で熱処理すると、膜はただちに結晶化して  $\text{SnO}$  薄膜が生成する。熱処理時間の増加に伴ない  $\text{SnO}$  に混じって  $\text{SnO}_2$  が生成するが、これらの X 線回折強度はいずれも非常に弱い。これはおそらく生成した膜中の結晶がほとんど配向性をもたないためと考えられる。これに対し、基板温度を  $150^\circ\text{C}$  以上にして生成した  $\text{SnO}$  膜は強い結晶配向性をもつため明瞭な回折線を表わす。さらに熱処理によって生成する  $\text{SnO}_2$  も鋭く強い回折線を示す。そこで、X 線回折を用いて  $\text{SnO}_2$  の生成過程を研究するために基板温度を  $300^\circ\text{C}$  に選んで蒸着膜を作成した。蒸着直後の  $\text{SnO}_x$  薄膜の組成は RBS 法によって  $X = 1.1$  と決定された。(Table 4 参照) この膜を  $500$  あるいは  $550^\circ\text{C}$  における酸素雰囲気中で種々の時間熱処理したのち、室温で X 線回折、電子顕微鏡観察および RBS の実験を行ない、 $\text{SnO}_2$  の生成過程を調べた。

蒸着直後の膜の電子回折図形および電子顕微鏡像を Fig 13 (a) および (b) に示す。回折図形からこの膜が  $\text{SnO}$  単相の膜であるこ



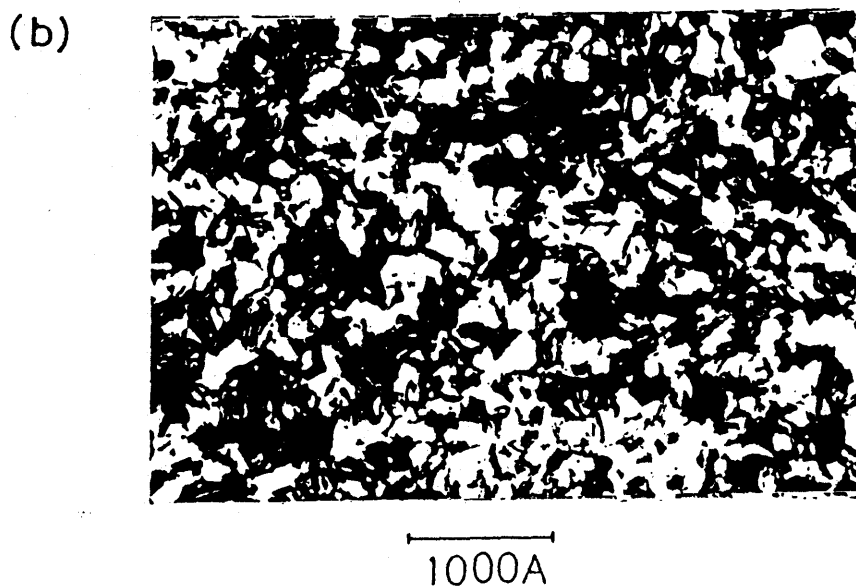
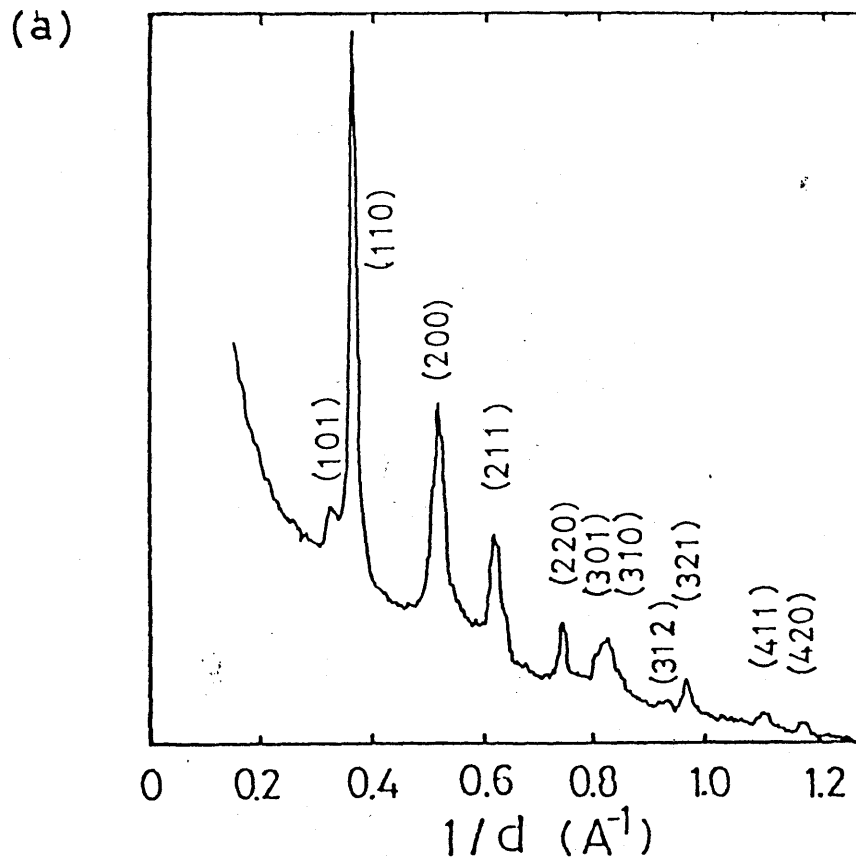


Fig. T3 (a) Electron diffraction pattern and (b) electron micrograph of the as-deposited film formed on a carbon coated NaCl substrate kept at 300°C.

とがわかる。また、顕微鏡像からこの  $\text{SnO}$  膜がおよそ  $200 \text{ \AA}$  の微細な結晶粒から成ることがわかる。同時に作成した試料についての X 線回折の結果を Fig 14 に示す。蒸着直後の膜では  $\text{SnO}$  の (002) および (001) 回折線が観察され、正方晶  $\text{SnO}$  の C 軸が基板面に垂直に配向する傾向をもつことがわかる。Fig 15 に示す (002) 回折線についてのロックンク曲線によれば、 $\text{SnO}$  の C 軸が約 5 度の半値巾をもって基板面に垂直に配向していることがわかる。

この試料を  $550^\circ\text{C}$  で等温熱処理すると、Fig 14 に示すように、 $\text{SnO}_2$  が生成しはじめる。熱処理時間の増加につれて  $\text{SnO}_2$  の (101) および (200) 回折線の強度が増大する。80 分間熱処理した試料では  $\text{SnO}$  の回折線は完全に消失し、 $\text{SnO}_2$  の生成が完了したことがわかる。強い (101) 回折線の存在は正方晶  $\text{SnO}_2$  の (101) 面が基板面に平行に配向する傾向を示す。実際このロックンク曲線を測定すると、Fig 16 に示すように、(101) 面の配向度の半値巾は約 4 度であった。Fig 17 (a) は  $550^\circ\text{C}$  で 80 分間熱処理した試料についての電子回折図形を示す。この図からも  $\text{SnO}$  が完全に消失し、 $\text{SnO}_2$  が生成していることが確認される。同図 (b) に示す電子顕微鏡像によれば、結晶粒が蒸着直後の膜 (Fig 13) に比べてやや大きくなっているものの、 $200 \sim 1000 \text{ \AA}$  の微細な結晶粒から成ることがわかる。しかし、同定のできない数本の回折線が認められる。

つぎに、同じ試料について熱処理の過程における膜中の酸素量

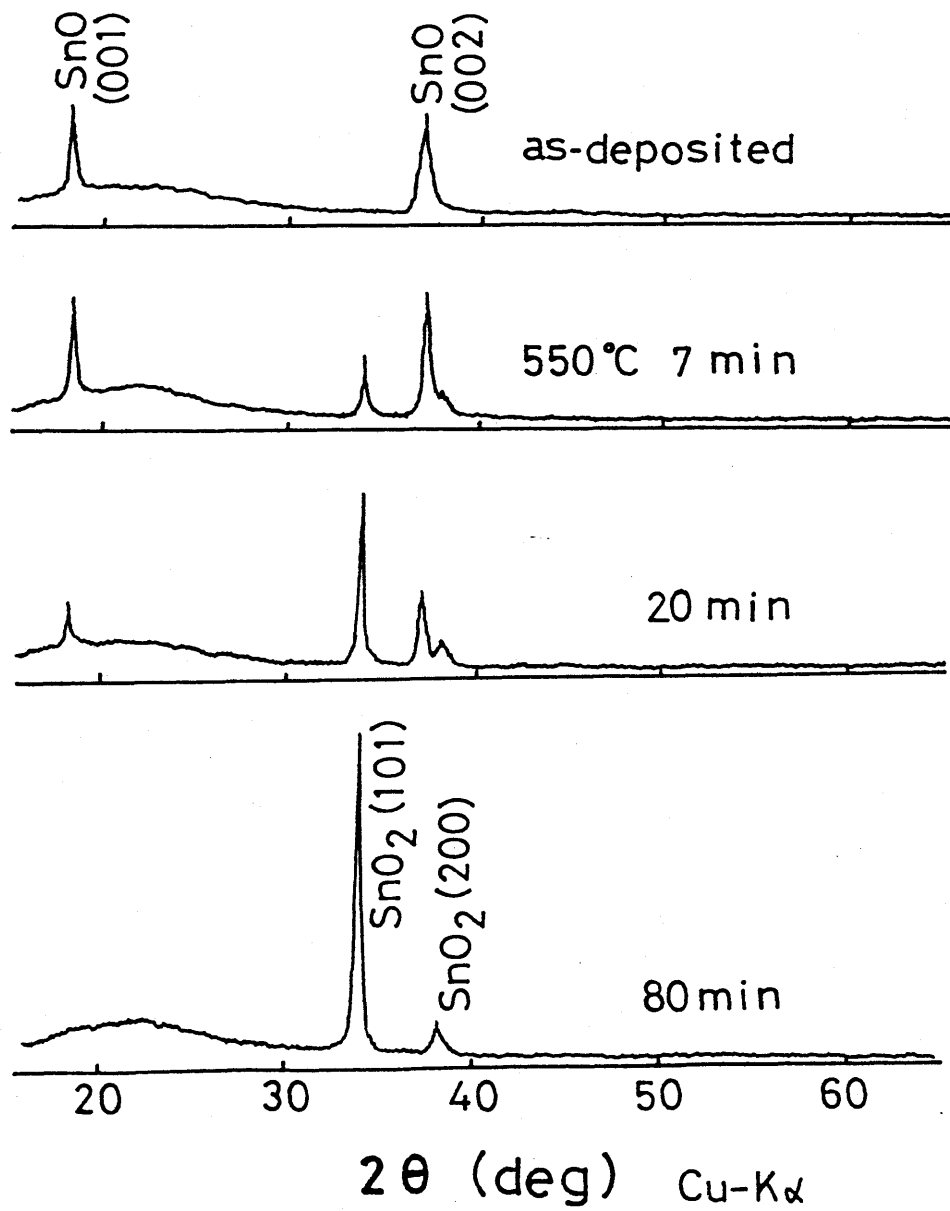


Fig. 14 X-ray diffraction patterns for thin films annealed at 550°C for various time intervals.

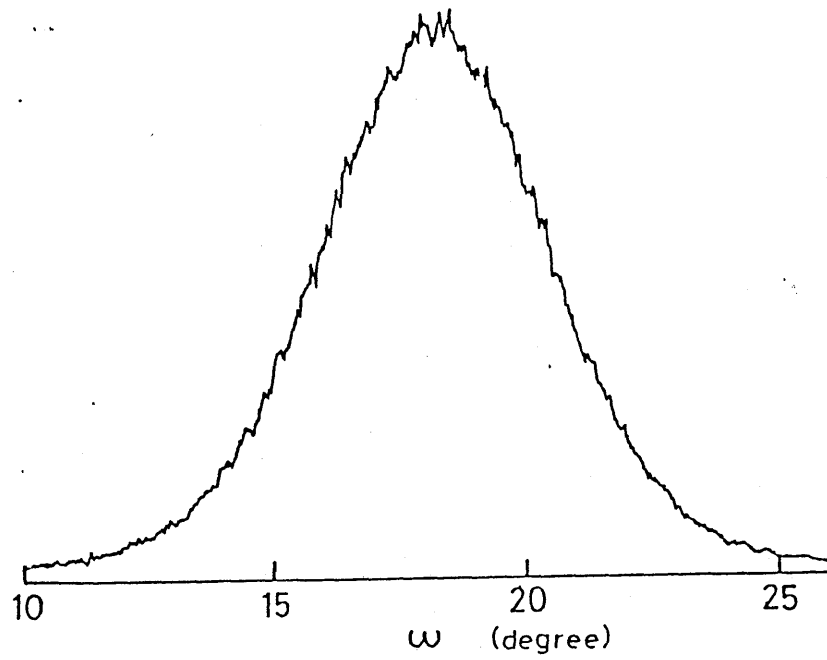


Fig. 15 X-ray rocking curve with respect to (002) line of SnO observed for the as-deposited film.

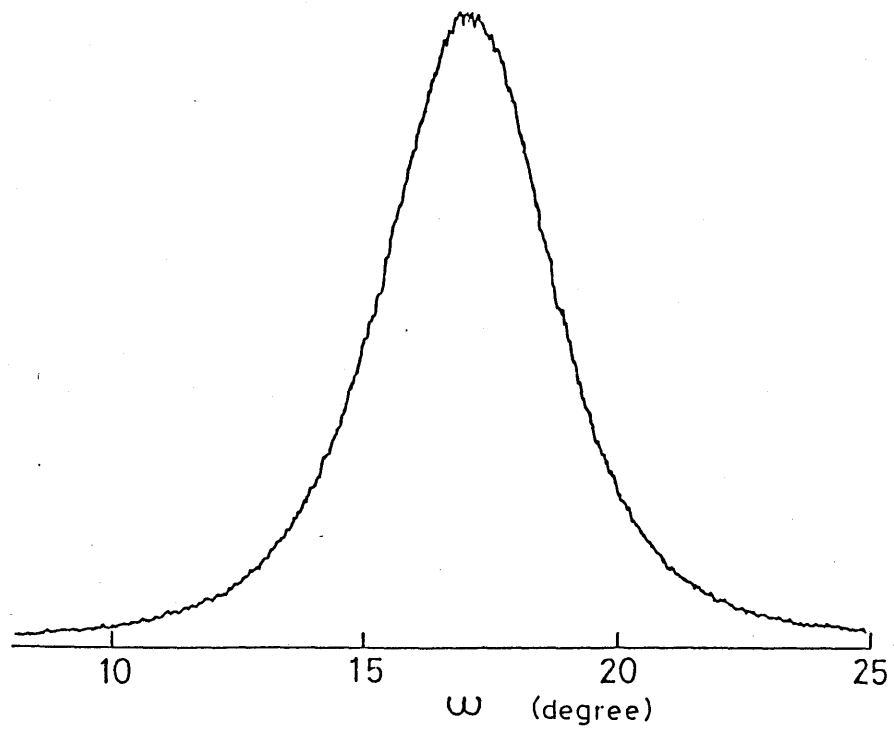
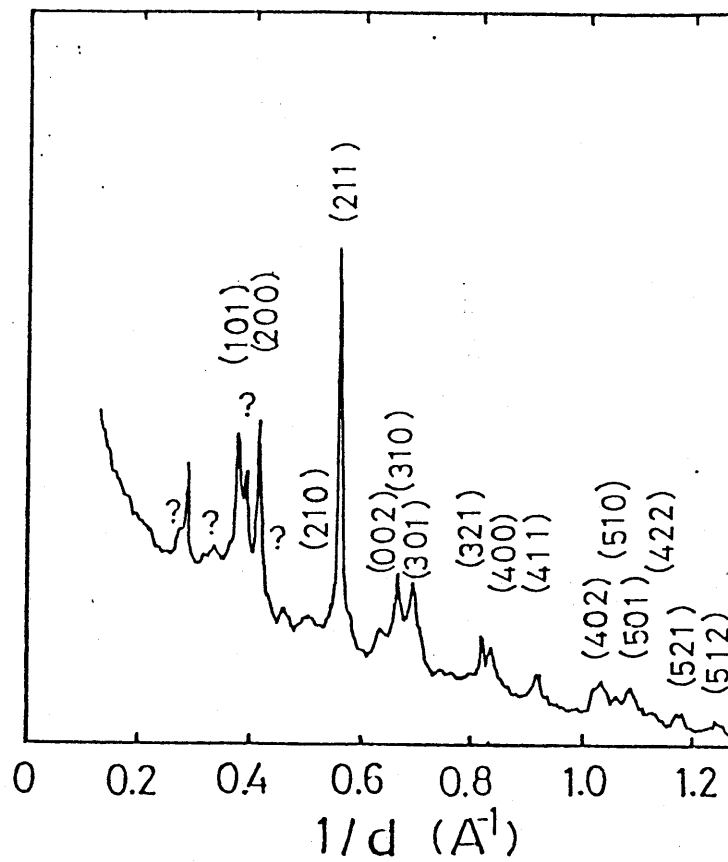


Fig. 16 X-ray rocking curve with respect to (101) line of SnO<sub>2</sub> observed for the film annealed at 550°C for 80 min.

(a)



(b)

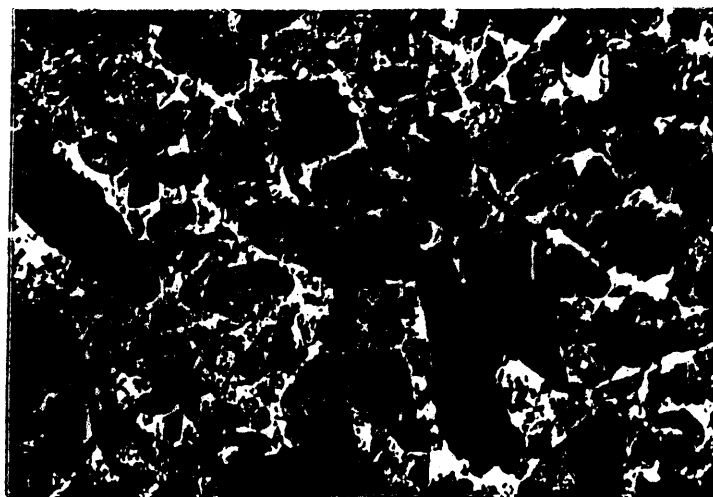


Fig. 17 (a) Electron diffraction pattern and (b) electron micrograph for the  $\text{SnO}_x$  thin film annealed at  $550^\circ\text{C}$  for 80 min. The formation of  $\text{SnO}_2$  crystal is confirmed.

の変化をRBS法によって調べた。ここでは熱処理を行なうために石英基板に蒸着した膜を用いなければならない。Fig18は熱処理に伴うSnスペクトルの変化を示す。蒸着直後の膜ではスペクトルが平らなプラトーをもつことから酸素原子が膜中に一様に分布していることがわかる。熱処理時間の増加に伴って明らかにスペクトルの高さが減少し、巾が広がる。このことは膜中に酸素原子が浸入し、酸素量が増大したことを表わす。120分間熱処理した試料では、蒸着直後の膜と同様、スペクトルは再び平らなプラトーを呈する。これは膜の深さ方向に酸素原子が一様に分布して反応が完了したことを示唆している。これに対してそれ以前の段階ではスペクトルが低エネルギー側に向い高くなっている。これは膜の表面から基板に向かって酸素濃度が徐々に減少していることを意味する。とくに、4分の短時間熱処理試料でも蒸着直後の膜に比べSnスペクトルの高さがかなり低くなっており、すでに酸素原子が膜の深部まで浸入していることを示している。これらのスペクトルの中から $\text{SnO}_2$ 生成途中の試料の平均組成 $X$ を決定し、その値を熱処理時間に対してプロットするとFig19(a)のようになる。蒸着直後の膜の組成 $X$ はすでに述べたように約1.1である。熱処理時間の増加とともに $X$ はただちに急激に増加する。550°Cの熱処理では約80分で化学量論的組成 $X = 2.0$ に達する。そして、その後さらに熱処理を続けても $X = 2.0$ であり、酸素量はそれ以上増加しないことがわかる。

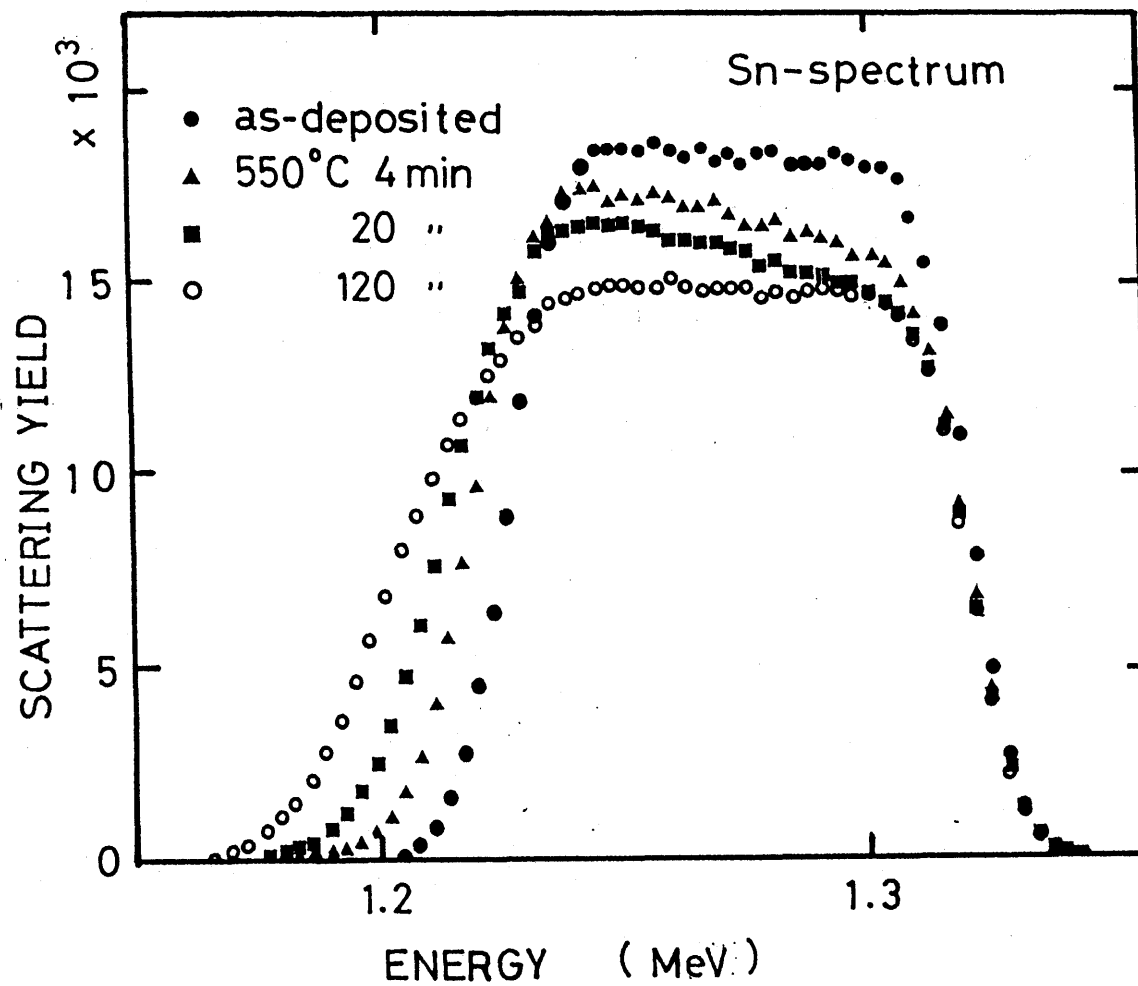


Fig. 18 RBS spectra for thin films on quartz substrates annealed at 550°C for various time intervals.

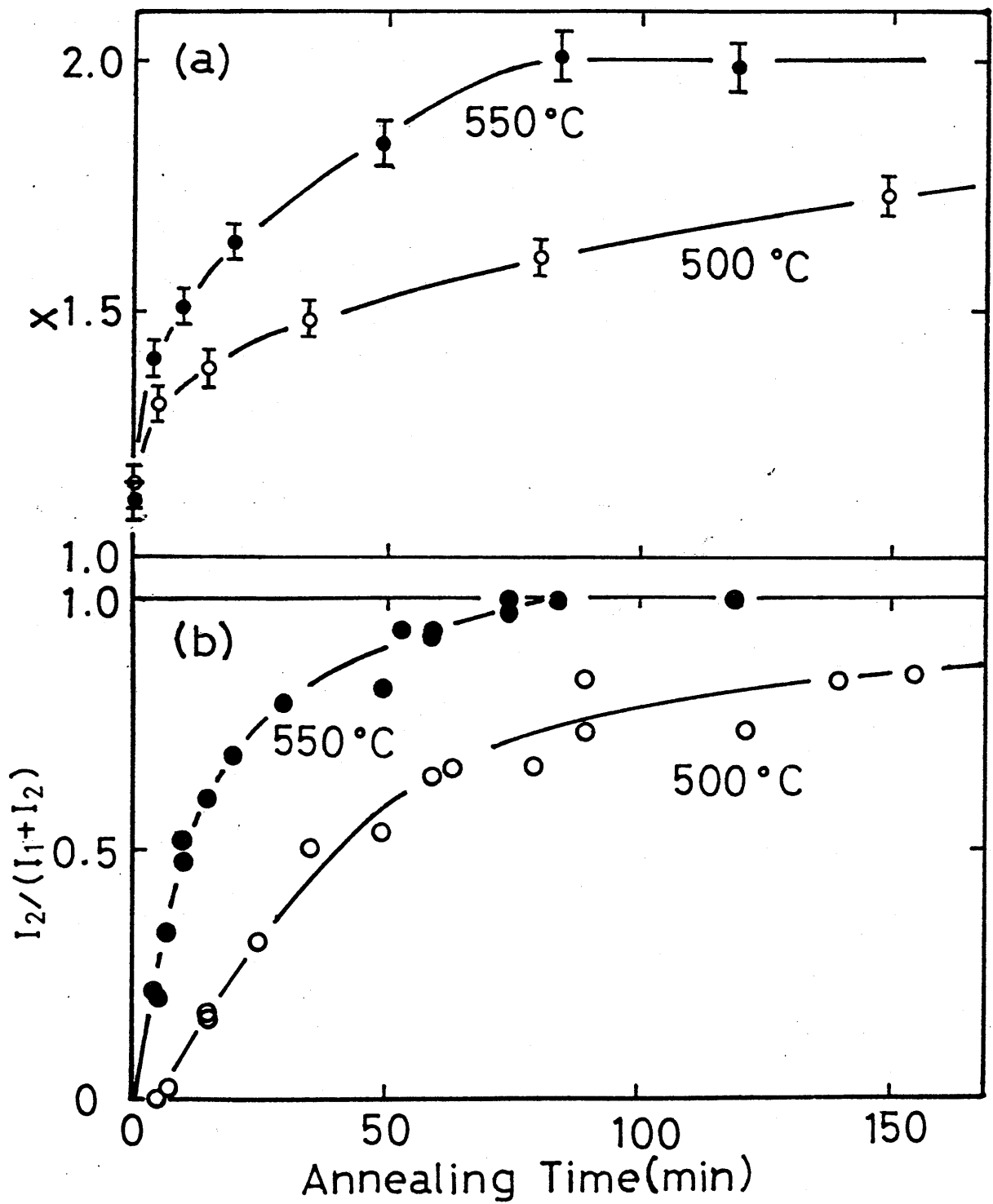


Fig. 19 (a) Change in composition  $X$  and (b) structure for  $\text{SnO}_x$  thin films annealed at 500°C or 550°C for various time intervals.



以上の結果をX線回折図形の変化と比較しよう。酸化が進むにつれて結晶形が  $\text{SnO}$  から  $\text{SnO}_2$  に変化することに注目し、 $\text{SnO}$  の (002) 回折線の強度  $I_1$  と  $\text{SnO}_2$  の (101) 回折線の強度  $I_2$  から相対強度  $I_2/(I_1+I_2)$  を計算した。Fig 19(b) はその値を熱処理時間に対してプロットしたものである。Fig 19(a) と (b) を比較するとX線回折と RBS の結果はよく一致することがわかる。550°C における熱処理の場合には 80 分で  $X$  が 2.0 に達し、 $\text{SnO}_2$  の生成が完了することになる。500°C の熱処理では反応は非常に遅くなり、 $\text{SnO}_2$  の生成が完了するには 10 時間程度かかる。なお 550°C で 80 分以上熱処理したいずれの試料も、その RBS スペクトルは平らなプラトーを呈した。したがって組成  $X$  は規格化したスペクトルの高さ  $Y_{\text{Sn}}^*$  から決定できる。そのようにして求めた  $X$  の値は 2.0  $\pm$  0.05 となり、スペクトルの中から求めた前述の値とよく一致した。

### 3. 2 $\text{SnO}_2$ の生成に伴う電気的性質の変化

550°C において種々の時間熱処理した試料について、室温で電気伝導率およびホール係数  $R_H$  の測定を行なった。蒸着直後の  $\text{SnO}$  膜の  $\rho$  は  $1\Omega\text{cm}^{-1}$  以下で絶縁体に近い。熱処理によって  $\text{SnO}_2$  が生成しはじめると、 $\rho$  は急激に増加して  $10^2\Omega\text{cm}^{-1}$  程度の大きさに達する。 $\text{SnO}_2$  のホール係数は負であり、 $n$  型半導体の性質をもつ。また、キャリア密度  $n$  を求めると  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  である。こ

これは化学蒸着法<sup>(19)</sup> やスパレー法<sup>(9)</sup> で作成された  $\text{SnO}_2$  薄膜とほぼ同程度の値である。

Fig 20 には  $550^\circ\text{C}$  における熱処理時間の関数としての  $\sigma$  および  $n$  の変化を示した。蒸着直後には  $\sigma$  および  $n$  はほとんど 0 であるが、時間とともに増加して約 60 分で極大に達し、その後ゆるやかに減少を続ける。極大に達するまでの伝導率とキャリア密度の急激な増加は、Fig 19 との対応から、絶縁体の  $\text{SnO}$  にかわりかなりの伝導率をもつ半導体  $\text{SnO}_2$  が生成することによると理解される。それ以後の  $\sigma$  と  $n$  の減少は、 $\text{SnO}_2$  の生成が約 80 分で完了することから判断すると、生成した  $\text{SnO}_2$  の性質の変化によるといっ  
てよい。 $\text{SnO}_2$  が半導体特性を示すのは格子欠陥がドナーの役割を果たすからである。したがって  $\text{SnO}_2$  の電気的性質は格子欠陥の濃度に敏感である。この考えによれば、60 分以後の  $\sigma$  と  $n$  の減少は膜中の格子欠陥濃度の低下によるものとして説明できる。

$\text{SnO}_2$  においてドナーの役割を果たす格子欠陥は O 原子の空孔または格子間位置に入った Sn 原子であるから、格子欠陥の存在は  $\text{SnO}_2$  の化学量論的組成からのずれを意味する。したがって、生成した  $\text{SnO}_2$  の組成は厳密には  $\text{SnO}_{2-\delta}$  ( $\delta > 0$ ) で表わされるはずである。この考えに基づけば、図に示された  $\sigma$  と  $n$  の減少は膜の組成が化学量論的組成に近づく過程、すなわち  $\delta$  が 0 に近づく過程ということができる。ただし、この  $\delta$  の値は格子欠陥量に対応するもので極めて小さく RBS 法によって観測することはできない。格子欠陥の密度がキャリア密度  $n$  と同程度であるとすれば、 $n$  の

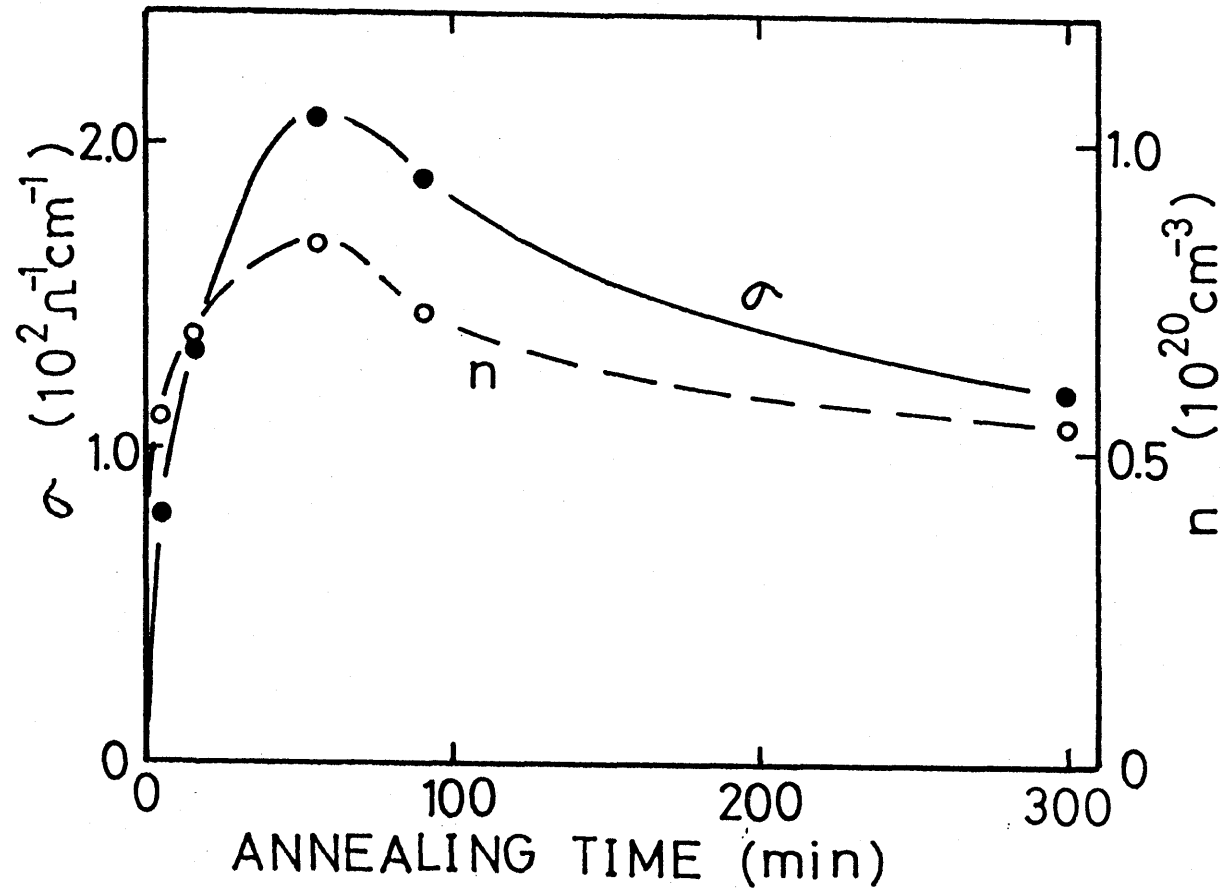


Fig. 20 Change in electrical conductivity  $\sigma$  and carrier concentration  $n$  for thin films annealed at 550°C for various time intervals.

値から欠陥密度は $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度と推定される。ここで単位体積中の原子数がおよそ $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ であることを考慮すれば、組成のずれは $10^{-3}$ 程度と推算される。したがって、この非常に小さい組成のずれによってσとτに独特の熱処理依存性、すなわち60分以降のゆるやかな減少が現われると解釈できる。

## 第 4 章 $\text{SnO}_2$ 単結晶の電気伝導

### 4. 1 $\text{SnO}_2$ 単結晶の伝導特性の温度依存性

$\text{SnO}_2$  薄膜は微細な結晶粒から成る多結晶体で、その電気的性質は第 5 章で述べるように極めて特異な振舞いを示す。これを理解するために本章では  $\text{SnO}_2$  単結晶の電気的性質を調べる。単結晶試料は結晶粒界を含まないので格子欠陥が重要な役割を演じる。この半導体結晶の電気的性質を理解するには極めて有利だからである。

そこで市販の  $\text{SnO}_2$  単結晶 (フルウキ化学社) から約 5mm 径の板状試料を切り出し、 $77 \sim 620 \text{ K}$  の範囲で真空中  $20 \text{ K/min}$  の昇温速度で電気伝導率  $\sigma$  とホール係数  $R_H$  を測定した。そのデータに基づいて、Fig 21 および 22 にそれぞれ電気伝導率  $\sigma$  と伝導電子すなわちキャリアの密度  $n$  の温度依存性を片対数グラフで示した。また Fig 23 にはホール易動度  $\mu_H$  の温度依存性を、あとの解析のために両対数グラフで示した。これらの図には長沢と塩谷<sup>(12,13)</sup> ならびに Fonstad と Rediker<sup>(14)</sup> の測定結果を合わせて示す。

$\text{SnO}_2$  は  $3.6 \text{ eV}$  のエネルギーギャップをもつ半導体であるが、その中に存在する格子欠陥のために伝導帯直下に浅いドナーレベルを形成することが知られている。 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のキャリア密度をもつ  $\text{SnO}_2$  単結晶ではドナーレベルの励起エネルギーは  $10 \sim 30 \text{ meV}$  と評価されている。 $\sigma$  および  $n$  の絶対値が測定者によ

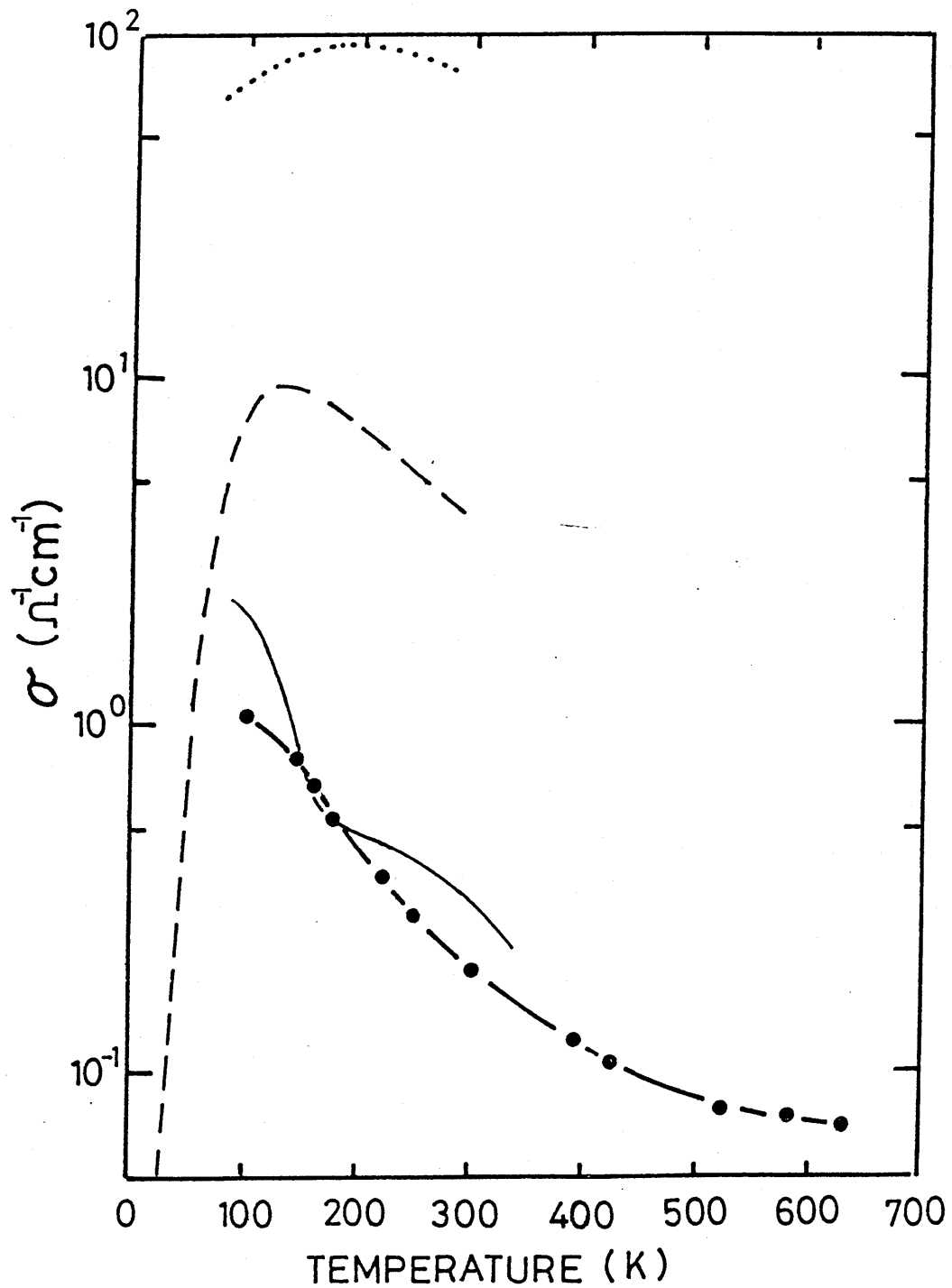


Fig. 21 Temperature dependence of electrical conductivity  $\sigma$  for the  $\text{SnO}_2$  single crystals. The present data is shown by solid circles. The dashed and thin solid curves refer to data by Nagasawa and Shionoya<sup>(12,13)</sup> and Fonstad and Rediker,<sup>(14)</sup> respectively. The dotted curve was obtained by Nagasawa and Shionoya<sup>(21)</sup> for the single crystal annealed in vacuum at 1370K for 24 hr.

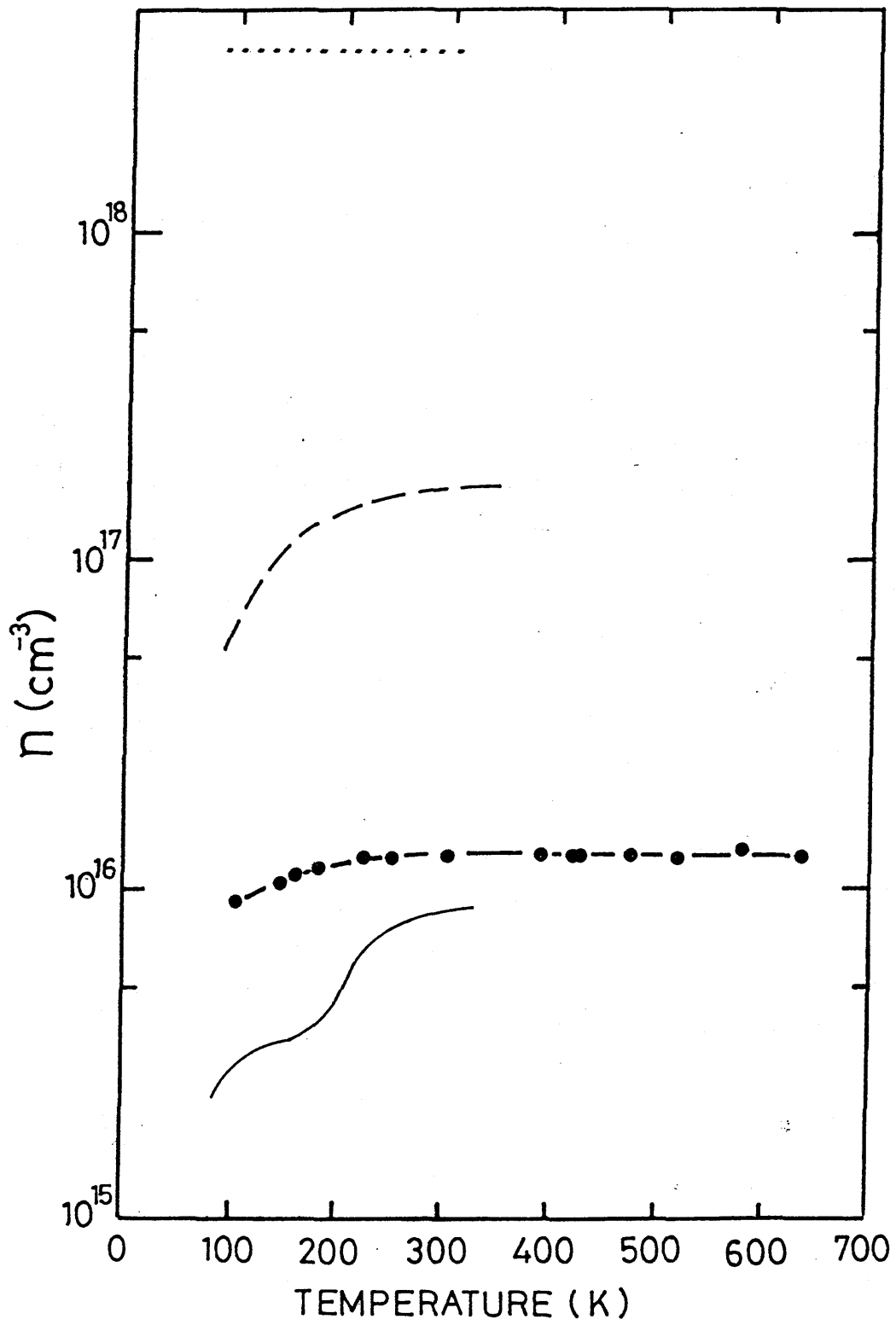


Fig. 22 Temperature dependence of the carrier concentration  $n$  for the  $\text{SnO}_2$  single crystal. The symbols are as in Fig. 21.

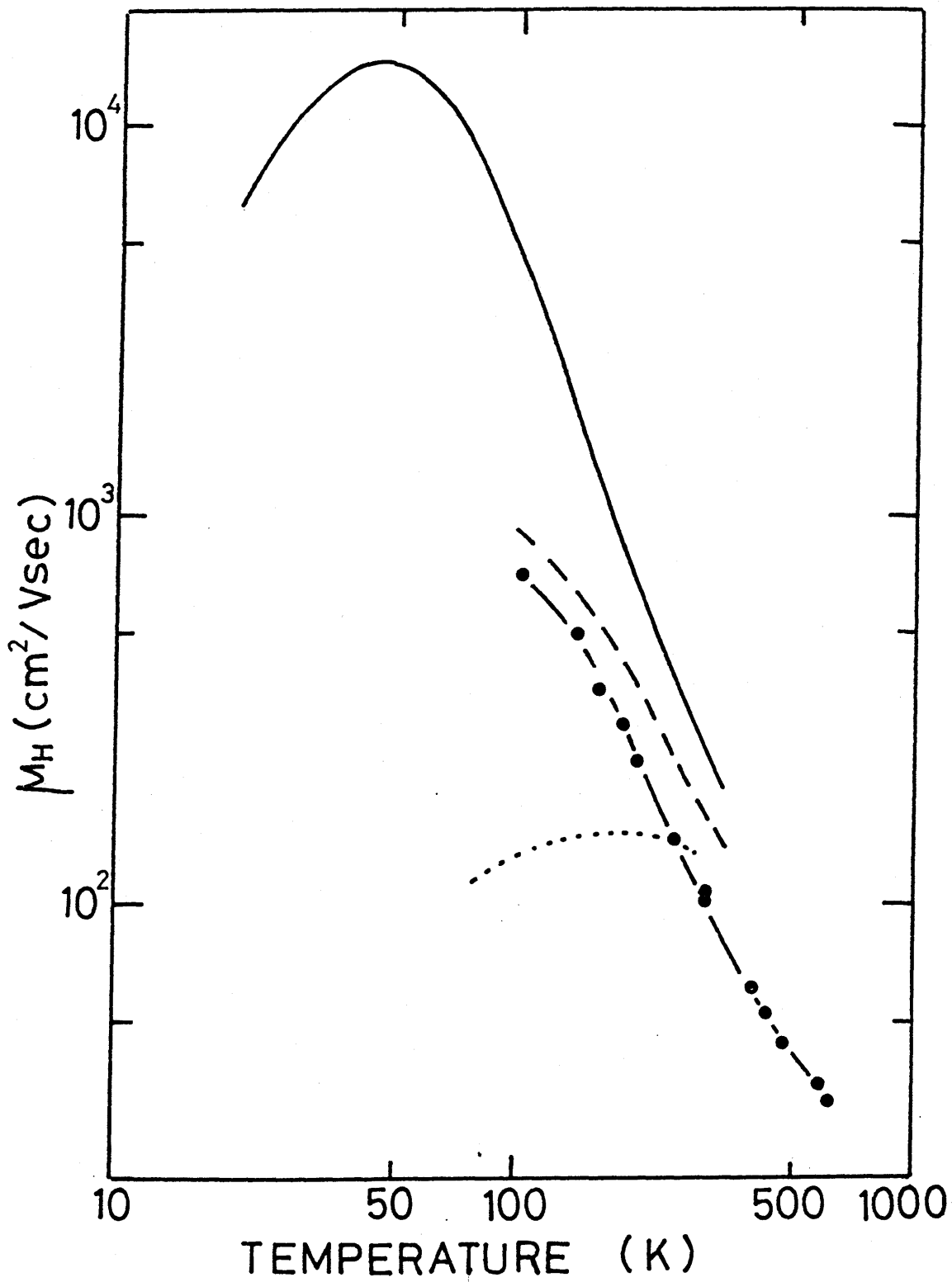


Fig. 23 Temperature dependence of the Hall mobility  $\mu_H$  for the  $\text{SnO}_2$  single crystal. The symbols are as in Fig. 21.



て異なるのは  $\text{SnO}_2$  中の格子欠陥の密度が用いた試料により少しずつ異なり、それが  $\sigma$  と  $n$  に敏感に影響するためと考えられる。しかし、温度依存性に関してはいずれの測定結果もよく似た傾向を示す。長沢と塩谷の結果によれば、 $\sigma$  は 4 ~ 100 K で温度の上昇とともに急激に増加して 100 K 付近で極大を呈したのち減少する。100 K 以下における  $\sigma$  の増加はドナーレベルに存在する電子が熱的に励起され、伝導電子の数が温度とともに増加することに帰せられる。また 100 K 以上ではドナーレベルに存在する電子の数がそれ以上増加せず、いっぽう格子振動による電子の散乱が増大するので  $\sigma$  の減少をひき起こすと考えられる。Fig 22 に示したキャリア密度の温度依存性はこの説明を裏付けている。さらに、Fig 23 に示したホール移動度の温度依存性もこの考えを支持している。100 K 以上の  $\mu_H$  の減少はおおよそ 2 の勾配をもつ直線によく従い  $\mu_H \propto T^{-2}$  であることを示す。この結果は格子振動に対して理論的に導かれる関係  $\mu_H \propto T^{-3/2}$  とほぼ一致している<sup>(20)</sup>。これに対し Fig 23 に示す 100 K 以下の温度上昇に伴う増加は格子欠陥または不純物による散乱のためと考えられる。

本実験で得られたデータは他の研究者のそれとほぼ一致し、100 K から室温までの様相が室温から 620 K においてもそのまま継続することを示す。さらに、この温度依存性は昇温速度によらないことを指摘しておきたい。このように  $\text{SnO}_2$  単結晶の電気伝導は格子欠陥の濃度に敏感な半導体特性を示し、少なくとも 600 K 以下に

おける特有な温度依存性は、そのバンド構造を反映した固有な性質として理解できる。したがって Fig 21~23の結果は温度変化に対して可逆的であることを強調しておきたい。

#### 4. 2 SnO<sub>2</sub> 単結晶の酸化と還元

前節で述べた電気的性質の温度依存性は SnO<sub>2</sub> 単結晶が典型的な非縮退半導体であることを示している。長沢と塩谷<sup>(21)</sup>は生成直後の SnO<sub>2</sub> 単結晶を真空中 1370K において 24 時間熱処理した。こうして得た試料の電気的性質を前掲の Fig 21~23 に点線で示す。生成直後の試料の値(破線)に比べ真空焼鈍した試料の  $\sigma$  および  $n$  はおよそ 1桁増加し、 $\mu_H$  は減少することがわかる。またこれらの温度依存性は小さくなっている。このように高温の熱処理によって SnO<sub>2</sub> 単結晶の電気的性質は大きく変化する。 $\sigma$  および  $n$  の増加は真空焼鈍によって格子欠陥すなわちドナーの数が増加したためと考えられる。また  $\mu_H$  の減少は格子振動に基づく散乱よりもドナーによる不純物型の散乱が支配的になる傾向を示す。ただしこのような  $\mu_H$  の低下は、図に明らかのように温度が低い程顕著であって、室温以上における  $\mu_H$  は生成直後の試料のそれとあまり変わらないと予想される。したがって室温以上ではやはり格子振動による散乱が支配的と考えられる。

以上のように SnO<sub>2</sub> 単結晶を高温真空中で長時間熱処理することによって生じた電気的性質の変化は、還元の効果すなわち SnO<sub>2</sub>

中の酸素原子が失なわれて格子欠陥の数が増加したためと考えられる<sup>(21)</sup>。本研究ではこのような変化をさらに詳しく理解するために、 $\text{SnO}_2$ 単結晶を800K以上の高温真空中において10時間以上熱処理したのち、室温で電気伝導率 $\sigma$ およびホール係数RHの測定を行なった。そののうち同じ試料を常圧酸素雰囲気中で高温熱処理し、室温で同様の測定を行なった。Fig 24 はすでに示した生成直後の単結晶の $\sigma$ と $n$ の温度依存性を表わす図 (Fig 21 および 22) の中にその結果を書き入れたものである。図中○印で示すように生成直後の単結晶の室温における $\sigma$ と $n$ の値はそれぞれ $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  および $10^{16} \text{cm}^{-3}$ の程度であるが、これを1070Kで真空焼鈍すると $\sigma$ および $n$ はともに約2桁増加した(■印)。熱処理温度を1370Kに上げるとこれらの値はさらに増加した(▲印)。しかしひき続いて酸素雰囲気中800Kで焼鈍すると逆に $\sigma$ と $n$ は大きく減少することがわかる(●印)。

ここで熱処理に伴う色の変化について述べておくことは重要であろう。生成直後の単結晶試料は無色透明であるが、真空中で熱処理すると青色を帯びる。これはキャリアの増加によって光吸収が増加するためである<sup>(22)</sup>。これに酸素中で熱処理を施すと、再び無色透明になる。この色の変化は試料全体に一様に起こることが確かめられた。

以上の事実は $\text{SnO}_2$ 単結晶が800K以上の高温において長時間熱処理をうけるとその電氣的性質に明瞭な変化が起こること、そ

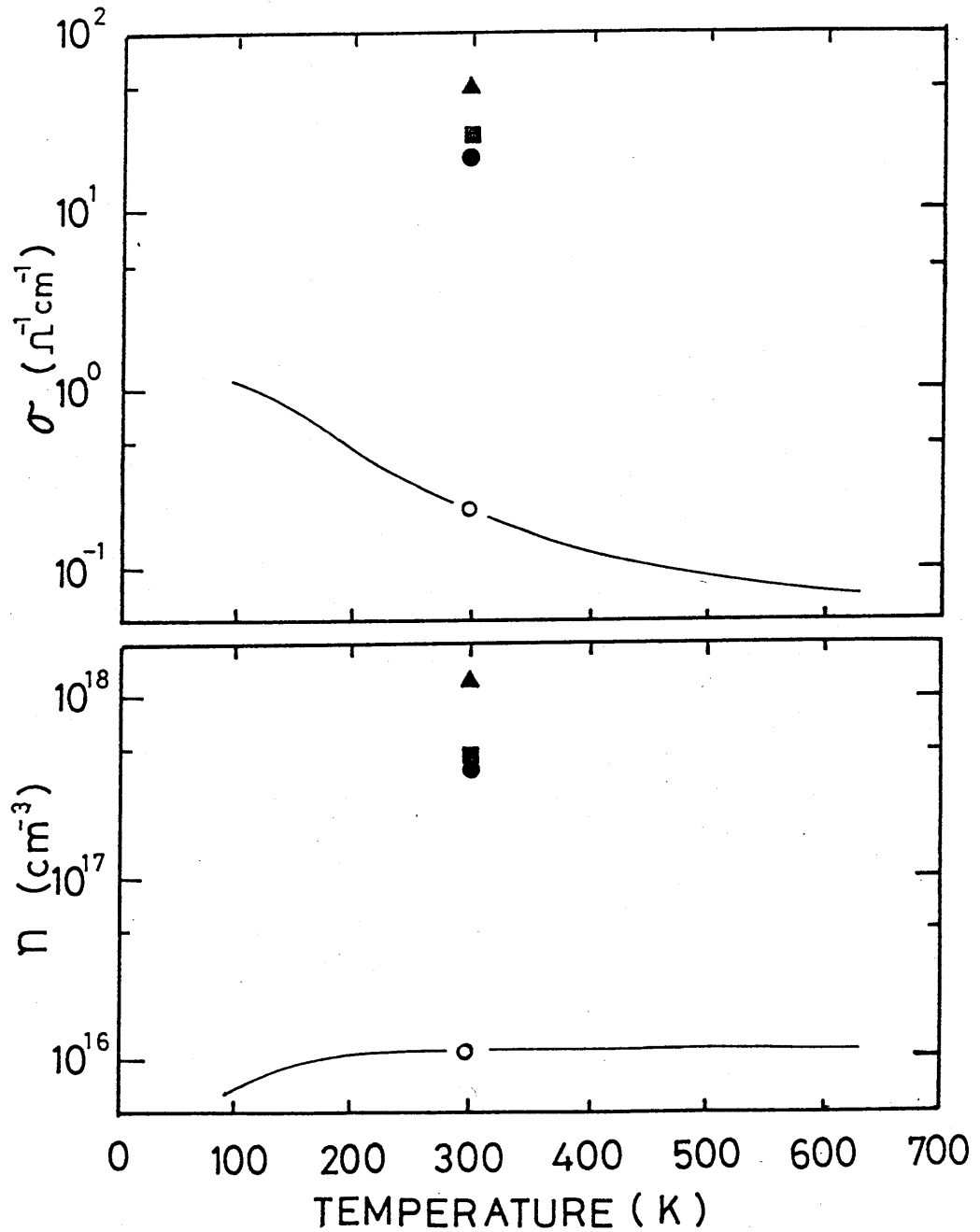


Fig. 24 Behavior of the electrical conductivity  $\sigma$  and the carrier concentration  $n$  at room temperature for the single crystal subjected to various heat treatments. Open circles refer to the values for the as-grown state, full squares to the values after annealing in vacuum at 1070K for 20 hr, full triangles after further annealing in vacuum at 1370K for 12 hr and full circles with subsequent annealing in  $\text{O}_2$ -atmosphere at 870K for 10 hr.

してその変化が酸化あるいは還元反応によって引き起こされることを示している。

## 第 5 章 $\text{SnO}_2$ 薄膜の電気伝導

### 5.1 $\text{SnO}_2$ 薄膜の伝導特性の温度依存性

電気的性質を研究するために用いた  $\text{SnO}_2$  薄膜はすべて以下の方法で作成した。まず  $300^\circ\text{C}$  に保持した石英基板に  $\text{SnO}_2$  を蒸着し、その後 1 気圧の酸素雰囲気中において  $900^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理することによって  $\text{SnO}_2$  薄膜を作成した。

Fig 25 に厚さ  $1000\text{Å}$  の  $\text{SnO}_2$  薄膜について測定した電気伝導率  $\sigma$ 、キャリア密度  $n$  およびホール移動度  $\mu_H$  の温度依存性を片対数グラフに示す。測定は単結晶の場合と同様に真空中において  $20\text{K}/\text{min}$  の昇温速度で行なった。この図によれば、薄膜の電気的性質が単結晶の場合と全く異なることがわかる。その特徴を列記すると：

- (1)  $400\text{K}$  以下における  $\sigma$ 、 $n$  および  $\mu_H$  の温度依存性は単結晶のそれと比較するとかなり小さい。とくにキャリア密度  $n$  はほとんど温度変化を示さない。
- (2) キャリア密度は  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  の程度であり、生成直後の単結晶に比べて 2~3 桁大きい。
- (3) ホール移動度  $\mu_H$  はおよそ  $10\text{cm}^2/\text{Vsec}$  であり、単結晶に比べて約 1 桁小さい。
- (4) 伝導率-温度曲線は  $400\text{K}$  付近で上向き曲がりを示す。

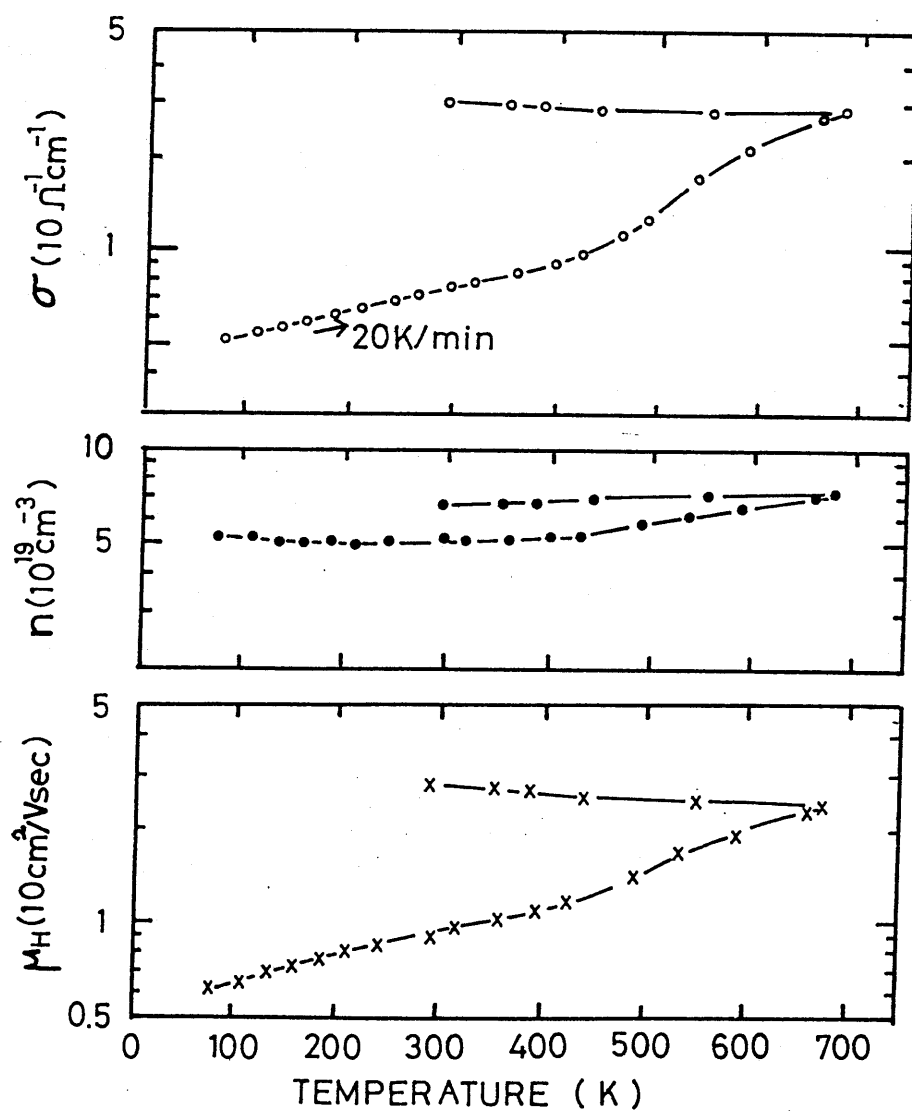


Fig. 25 Temperature dependence of  $\sigma$ ,  $n$  and  $\mu_H$  for the  $\text{SnO}_2$  thin film of 1000 Å thick. The measurement was made in vacuum, with the heating rate of 20K/min.

670Kまで加熱したのを冷却すると、 $\sigma$ - $T$ 曲線は昇温時の曲線とどらさず直線的にわずかに増加を示す。

(5)  $\sigma$ - $T$ 曲線にみられるような不可逆性は $n$ および $\mu_H$ の温度依存性にもみられる。しかも図には示さないけれども、このような不可逆性は400 K以上に昇温すると常に現われることが確認された。これに対して $\text{SnO}_2$ 単結晶では620Kまでは $\sigma$ ,  $n$ および $\mu_H$ は全く可逆的であり、その振舞いは極めて対照的である。

上記の(1)~(3)の特徴は還元した $\text{SnO}_2$ 単結晶のそれとよく似ている。一般にドナー密度の増加はドナーレベルの励起エネルギー $E_d$ の減少を引き起こす<sup>(20)</sup>。  $E_d \sim 0$ の場合、その半導体は縮退半導体と呼ばれ電気的性質は金属的な振舞いを示すことになる。MarleyとDockertyの実験によれば<sup>(23)</sup>、 $\text{SnO}_2$ における $E_d$ のドナー密度依存性は次式で与えられる。

$$E_d = 0.15 - 8.7 \times 10^{-8} N_d^{1/3} \text{ eV} \quad (5.1)$$

この結果から縮退状態を引き起こす臨界ドナー密度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となる<sup>(22)</sup>。高温真空中で熱処理した $\text{SnO}_2$ 単結晶はこの値と同程度のドナー密度をもつので縮退半導体と考えられる。また $\text{SnO}_2$ 薄膜もその熱処理によらず同様に縮退半導体とみなしてさしつかえない。実際還元した単結晶ならびに $\text{SnO}_2$ 薄膜の $\sigma$ ,  $n$ および $\mu_H$ はわずかな温度依存性を呈するのみで半導体特有の大きな温度依存性を失っている。これは生成直後の単結晶が典型的な非



縮退半導体であるのと対照的である。また、約400 K以上でみられる電気的性質の不可逆的变化は単結晶を高温において真空焼鈍した場合と同様に還元の効果と考えられる。

## 5.2 パラジウムをドーピングした $\text{SnO}_2$ 薄膜の電気的性質

$\text{SnO}_2$  を  $300^\circ\text{C}$  の石英基板に蒸着した後、その上に Pd を蒸着して2層膜をつくり、それを酸素中  $900^\circ\text{C}$  で約1時間熱処理して Pd をドーピングした  $\text{SnO}_2$  薄膜を作成した。その Pd ドーピング量を、 $X = \text{Pd}/(\text{Sn} + \text{Pd})$  で定義した原子比をパーセントで表わし、 $X \text{ at}\% \text{ Pd} - \text{SnO}_2$  と記述することにする。

Pd をドーピングした膜の構造を調べるために熱処理前後の試料について RBS 実験を行なった。Fig 26 は 12.3 at% Pd の試料についての熱処理前後の RBS スペクトルを示す。熱処理前の試料のスペクトルでは平らなプラトーをもつ Sn スペクトルに重なって、1.31 MeV のエネルギー位置に小さなふくらみが存在する。このふくらみは膜表面に存在する Pd 層を反映している。熱処理後の試料のスペクトルでは Sn スペクトルが低くなり、また Pd 層を表わすふくらみがなくなっている。これらの事実は膜中に酸素が浸入すると同時に Pd が膜内部にほぼ一様に拡散したことを示している。

このようにして得られた膜の X線回折図形を Fig 27 に示す。 $\text{SnO}_2$  の (101) および (200) 回折線の外に別の回折線が認められ

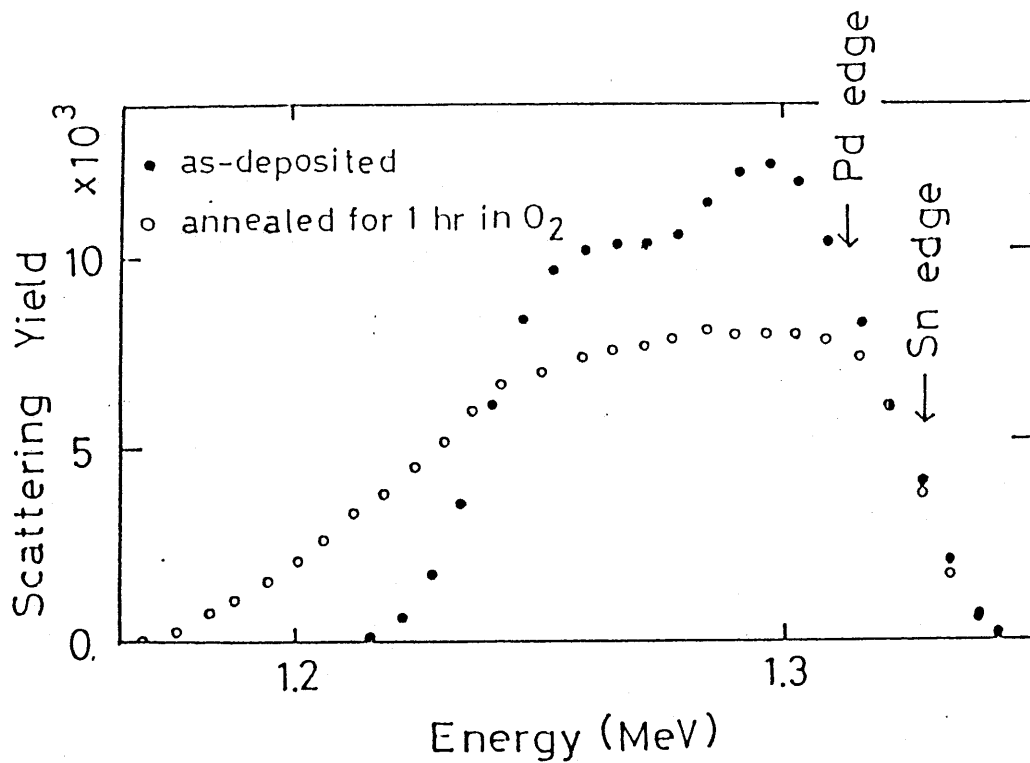


Fig. 26 RBS spectra for the film containing 12.3at%Pd before and after annealing at 900 °C for 1 hr in O<sub>2</sub>-atmosphere.

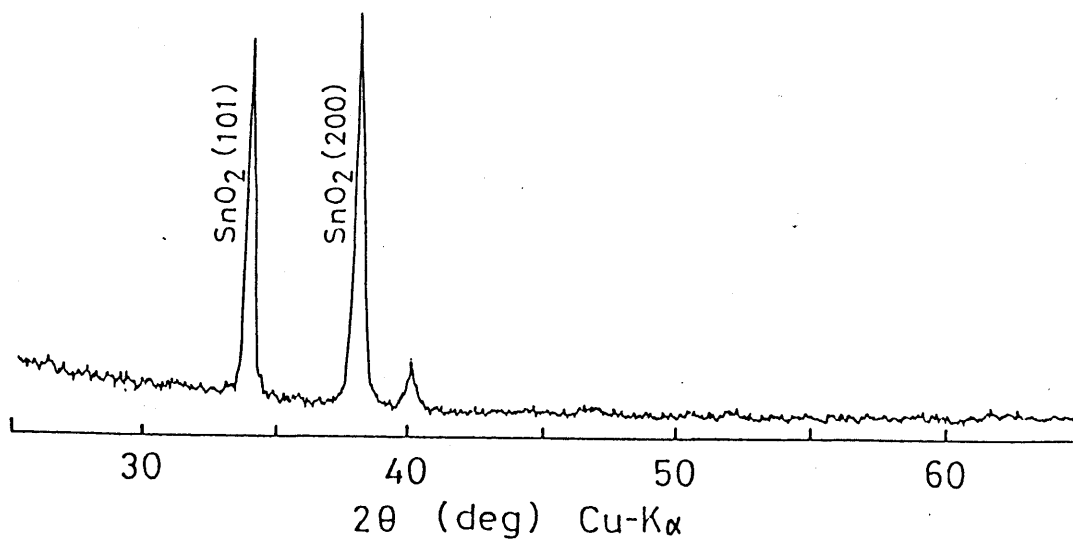


Fig. 27 X-ray diffraction pattern for 12.3at%Pd-SnO<sub>2</sub> thin film. The observed line near 2θ=40° is associated with the phase involving Pd.

る。これは Pd を加えることによつて SnO<sub>2</sub> 以外の相が SnO<sub>2</sub> に混じつて生成したことを示す。

この新しく生成した相の回折線強度  $I_x$  と SnO<sub>2</sub> の (101) 回折線の強度  $I_{\text{SnO}_2}$  の相対比  $I_x / (I_{\text{SnO}_2} + I_x)$  を Pd 濃度の関数として Fig 28(a) に示す。また同図 (b) には同じ試料について室温で測定した電気伝導率  $\sigma$  を示す。回折線強度  $I_x$  は Pd 添加量の増加につれて大きくなる。この新しい相は低 Pd 濃度の試料ですでに存在している。Pd を約 30 at% 以上加えると SnO<sub>2</sub> が消失し、ほとんど完全にこの相に置きかわるものと思われる。Pd を大量に含む試料が著しく大きな伝導率を示すことは Pd が Sn 原子と優先的に結合して何らかの合金層を形成することを示唆している。

とくに 12.3 at% Pd-SnO<sub>2</sub> 薄膜について電気的性質  $\sigma$ ,  $n$  および  $\mu_H$  の温度依存性を詳細に調べた。その結果を Fig 29 に示す。 $\sigma$  および  $\mu_H$  はいずれも Pd をドープしない膜に比べて小さな値をもつ。ただし、キャリア密度  $n$  の値は Pd を含まない膜と同様に  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度で、400 K 以下ではほとんど温度依存性を示さない。したがつて Pd を加えた膜も縮体半導体と考えられる。全体的にみた  $\sigma$ ,  $n$  および  $\mu_H$  の振舞いは Pd を含まない膜の場合と本質的に変わらない。およそ 400 K 以上に昇温すると不可逆的变化が生じる。Pd を加えた膜において特徴的なことは  $\sigma$  の温度依存性が純粋な SnO<sub>2</sub> 薄膜に比べて著しく大きいことである。とくに 400 K 以上で不可逆的に生じる増加は非常に大きくなつてゐる。同様の傾向は  $n$  および  $\mu_H$

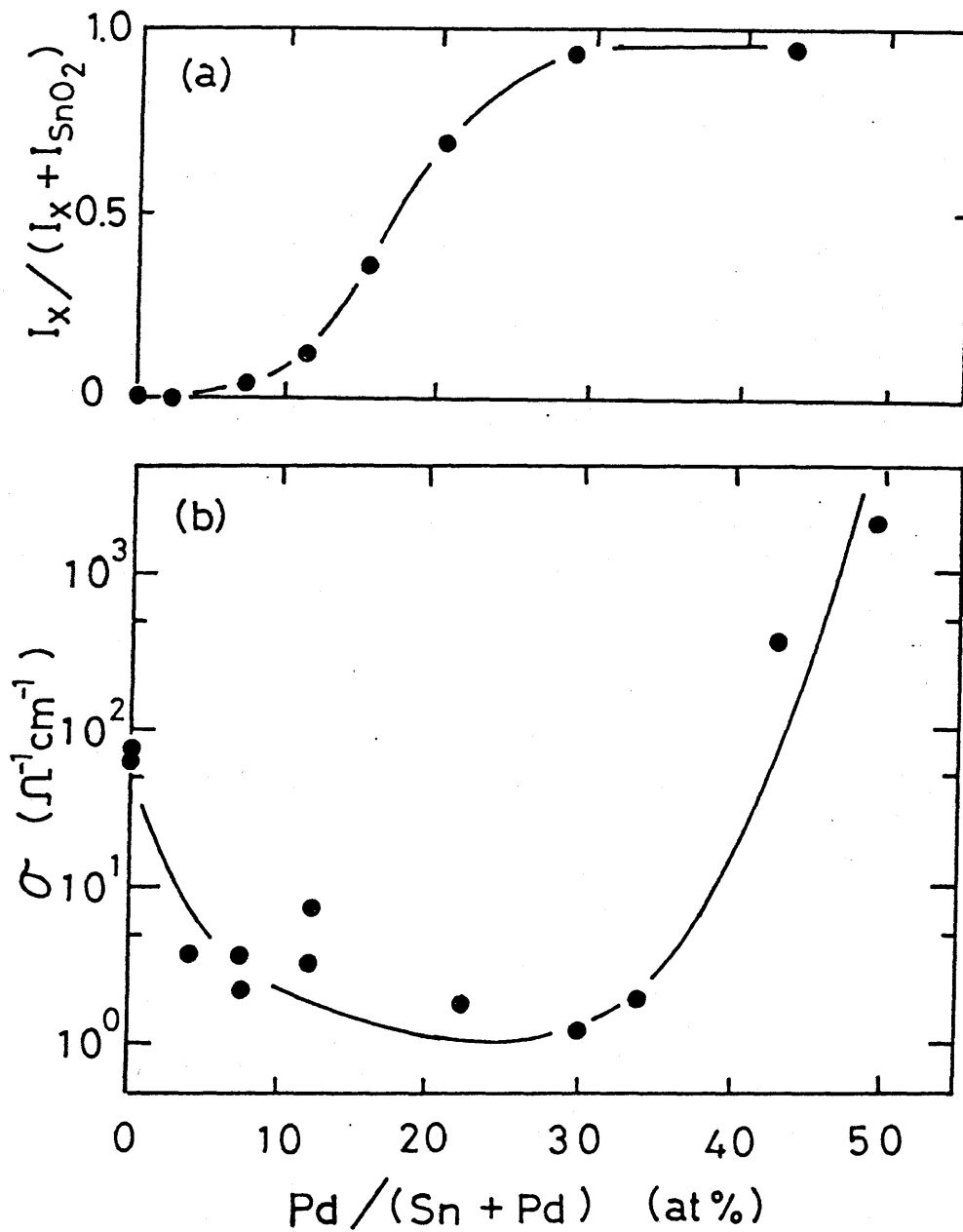


Fig. 28 (a) Relative intensity of X-ray diffraction lines associated with  $\text{SnO}_2$ ,  $I_{\text{SnO}_2}$ , and a new phase involving Pd,  $I_x$ .  $I_{\text{SnO}_2}$  and  $I_x$  refer to diffraction intensities of (101)line of  $\text{SnO}_2$  and of the line observed at about  $2\theta=40^\circ$ , respectively. (b) Concentration dependence of the electrical conductivity at room temperature for Pd-doped thin films.

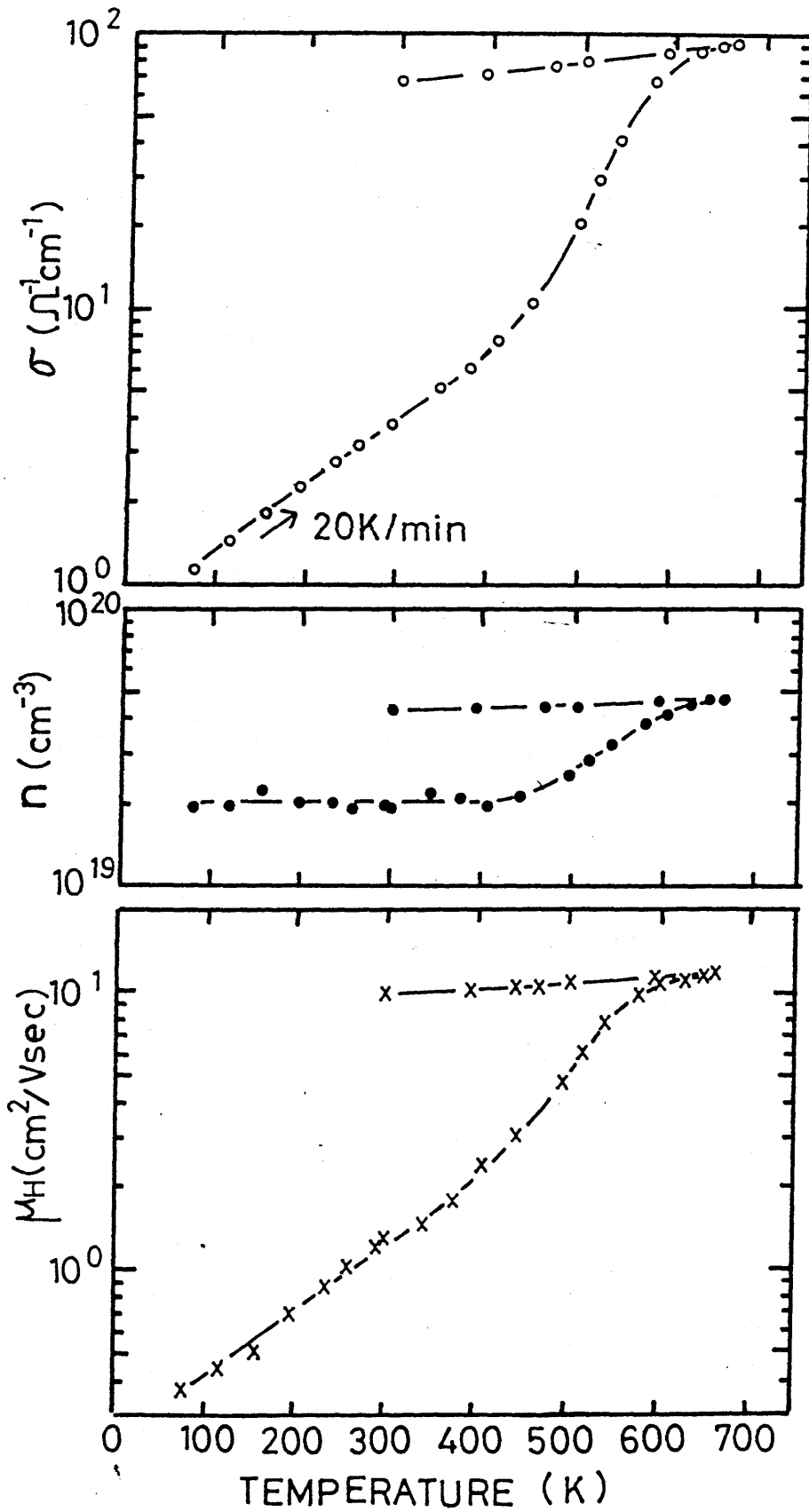


Fig. 29 Temperature dependence of  $\sigma$ ,  $n$  and  $\mu_H$  for the 12.3at%Pd-SnO<sub>2</sub> thin film of 1000 Å thick.

についても認められる。このような特徴は次節で述べるように、Pd 添加膜が大きなガス感度をもつことと直接関係することになる。

### 5.3 SnO<sub>2</sub> 薄膜のガス検出特性と Pd のドーピング効果

SnO<sub>2</sub> 薄膜をガスセンサー素子として応用するための基礎実験として、SnO<sub>2</sub> 薄膜および Pd をドーピングした SnO<sub>2</sub> 薄膜のガス検出特性を調べた。被検ガスには酸化性ガスの代表として酸素ガス、還元性ガスの代表として水素ガスを選んだ。

まず酸素ガスについて取り扱う。生成直後の薄膜試料を真空中で 670 K まで昇温し、その後再び室温にもどす。このとき得られる  $\sigma$ -T 曲線は Fig 30 の 1-2-3 の曲線で示される。この操作によって試料の  $\sigma$  が増加するのは、5.1 節で述べたように、高温真空中で試料が還元されたためと考えられる。次に酸化性のガスにさらせば試料に酸化が生じ、その伝導率  $\sigma$  に大きな変化が起こると期待される。しかし、室温ではそのような変化はほとんど起こらない。そこで試料を再び昇温し、570 K に保持して 0.1 Torr の酸素ガスにさらすと、20 分間に  $\sigma$  に約 30% の減少が認められた (図中点線 4-5)。これは酸化の効果と考えられる。酸素にさらしたまま室温にもどすと  $\sigma$  は曲線 5-6 に沿って変化する。再び真空中で昇温すると曲線 6-7 に沿って  $\sigma$  に増加が起こる。この増加は前に吸収した酸素を再び放出する効果、すなわち還元

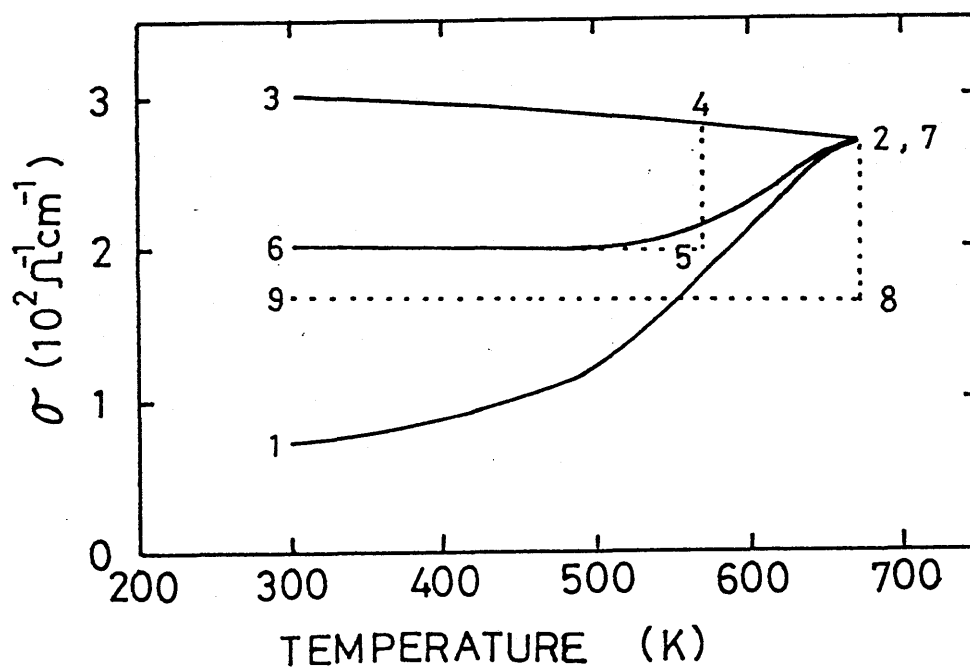


Fig. 30 Effect of the exposure to  $\text{O}_2$ -atmosphere of 0.1 Torr on  $\sigma$ -T curve for  $\text{SnO}_2$  thin film. The numbers indicate the sequence, according to which the experiment was proceeded. The solid and dotted lines refer to the experiments in vacuum and in the  $\text{O}_2$ -gas of 0.1 Torr, respectively.

効果である。670 Kにおいて 0.1 Torr の酸素ガスに 20 分間さらすと点線 7-8 にみるように  $\sigma$  は約 40% 減少した。

同様の実験は水素ガスについても行なった。その結果を Fig 31 に示す。ここでは真空焼鈍を行なったのち 570 K において 0.1 Torr の水素ガスに 20 分間さらした。酸素ガスの場合とは逆に点線 4-5 に示すように  $\sigma$  に約 10% の増加が生じた。この  $\sigma$  の小さな増加は真空焼鈍によってあらかじめ還元された試料が水素ガスにさらすことによつてさらに強く還元された効果によると考えられる。

実用の見地からすれば、 $\text{SnO}_2$  薄膜をガスに露出した際の伝導率  $\sigma$  の時間的变化を直接調べるのが重要である。Fig 32 は 570 K において試料を酸素または水素にさらした際の  $\sigma$  の時間的变化を示す。図から明らかなように、酸素ガスにさらすと  $\sigma$  はただちに急激に減少する。この減少はしだいに緩やかになり約 20 分後にほぼ飽和する。いっぽう水素ガスにさらすと  $\sigma$  はただちに増加する。この場合も  $\sigma$  の変化はしだいに緩やかになり 20 分後にはほぼ飽和する。

ガスにさらした際の電気伝導率の変化を考察するために、同じ膜について同時にキャリア密度  $n$  およびホール移動度  $\mu_H$  を測定した。Fig 33 は  $\text{SnO}_2$  薄膜の  $n-T$  曲線におよぼす酸素ガスの効果を示す。生成直後の試料を真空焼鈍すると  $n$  は増加する。しかし、570 または 670 K において酸素ガスにさらすと Fig 30 の  $\sigma$  の減少に対応して再び  $n$  が減少することがわかる。このキャリア密度の減少は酸素の増加により格子欠陥が減少したことを示唆している。



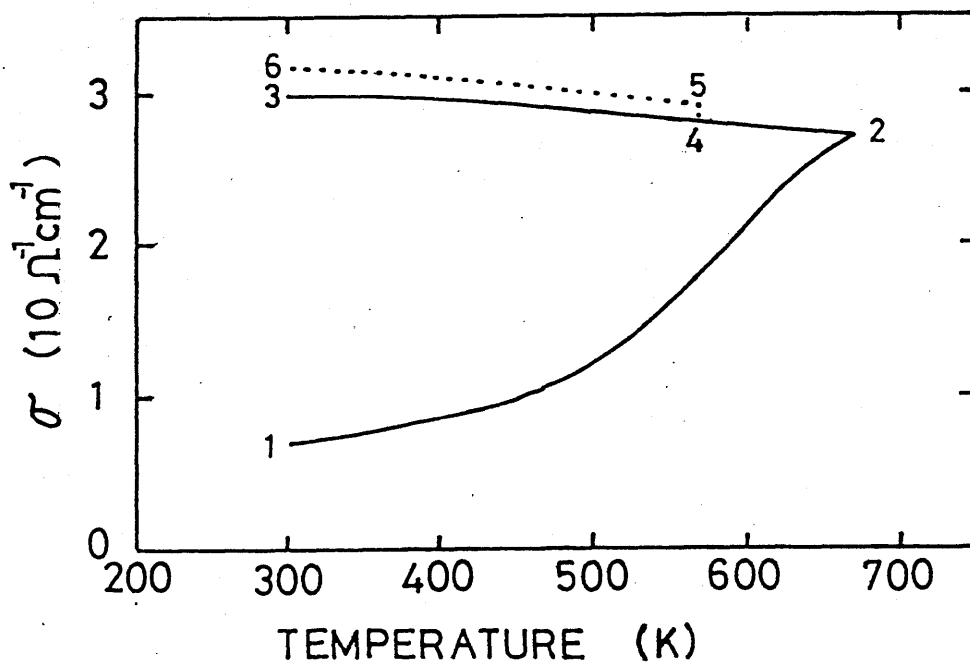


Fig. 31 Effect of the exposure to  $\text{H}_2$ -atmosphere of 0.1 Torr on  $\sigma$ -T curve for  $\text{SnO}_2$  thin film. The numbers indicate the sequence, according to which the experiment was proceeded. The solid and dotted lines refer to the experiments in vacuum and in the  $\text{H}_2$ -gas of 0.1 Torr, respectively.

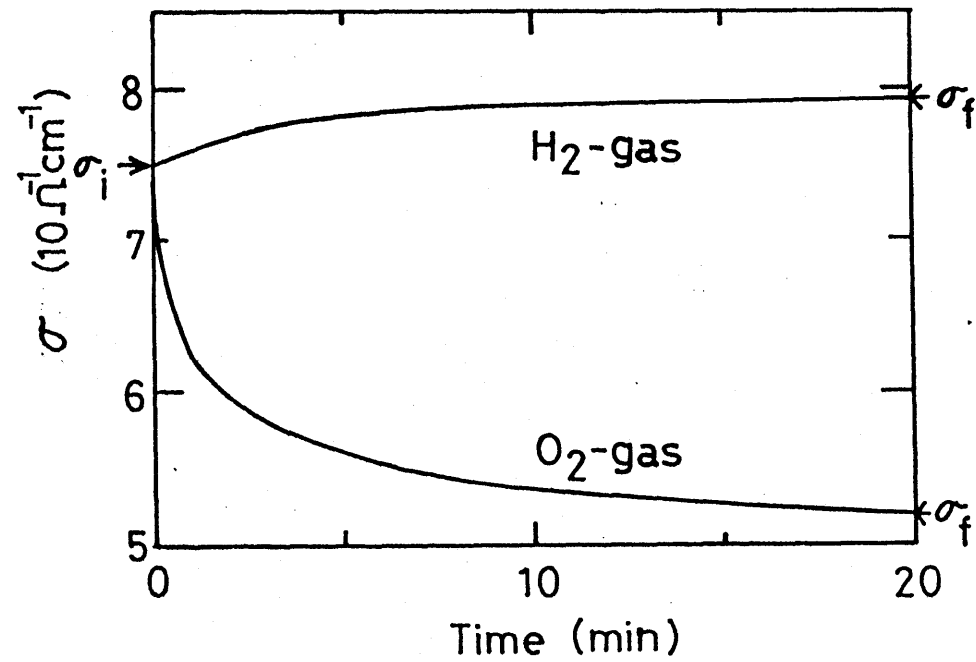


Fig. 32 Change in electrical conductivity  $\sigma$  for  $\text{SnO}_2$  thin film of 1000 Å thick as a function of time elapsed after exposing to  $\text{O}_2$ - or  $\text{H}_2$ -atmosphere of 0.1 Torr at 570K.

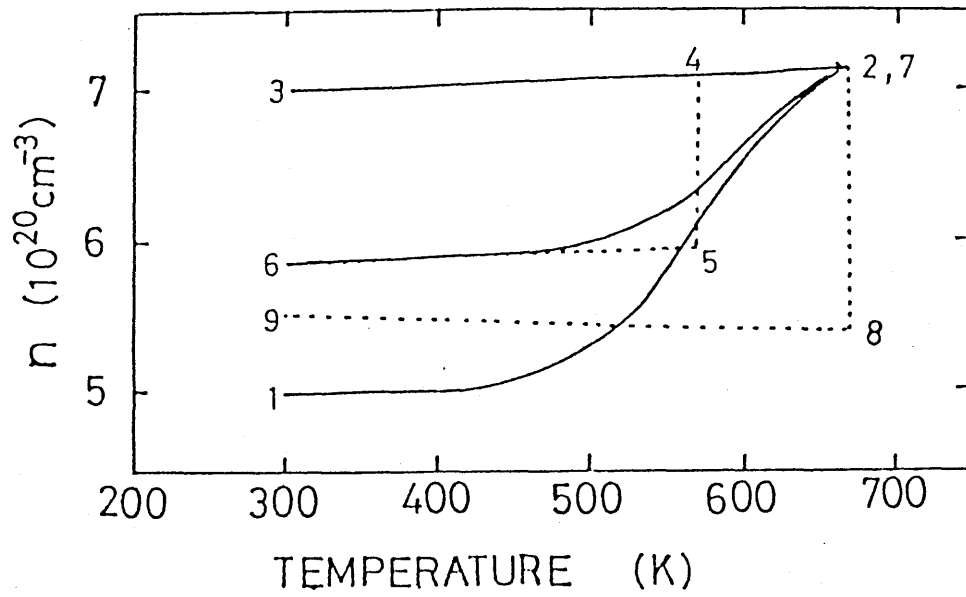


Fig. 33 Effect of the exposure to  $O_2$ -atmosphere of 0.1 Torr on  $n$ - $T$  curve for  $SnO_2$  thin film. The numbers have the same meaning as in Fig. 30.

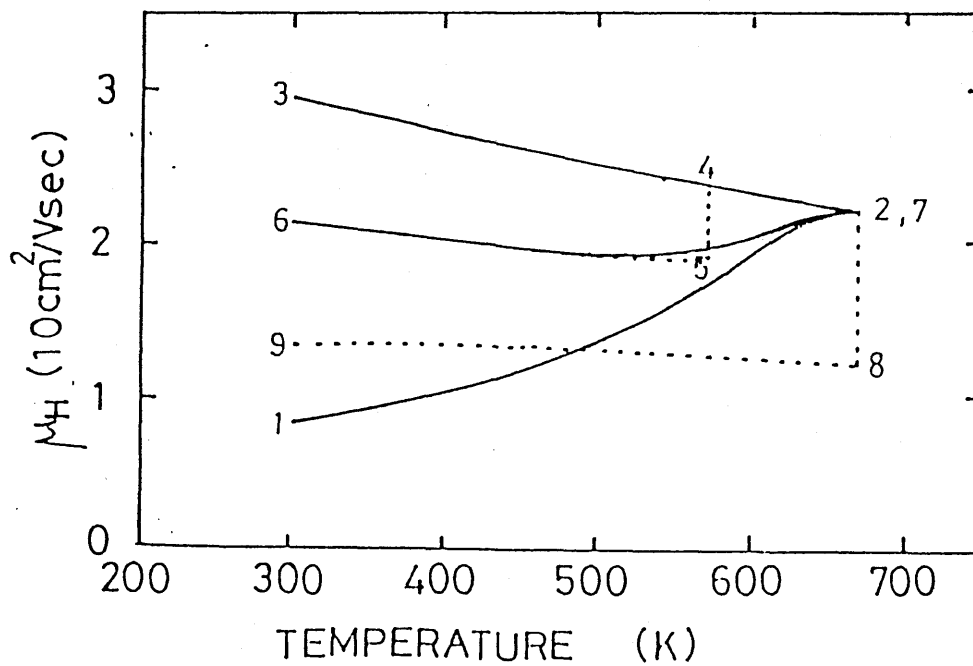


Fig. 34 Effect of the exposure to  $O_2$ -atmosphere of 0.1 Torr on  $\mu_H$ - $T$  curve for  $SnO_2$  thin film.

ここで注意しておきたいことはキャリア密度だけでなく、そのホール易動度も変化するということである。Fig34に示す $\mu_H$ -T曲線の変化から酸素にさらすと $\mu_H$ も全く同様な変化を示すことが明らかである。以上のような $n$ および $\mu_H$ の変化の原因は次節で論じる。

市販の $\text{SnO}_2$ ガス検出素子は $\text{SnO}_2$ 粉末を焼結したものであるが、Pdのドーピングによってその特性が向上することが知られている。そこで $\text{SnO}_2$ 薄膜についてもPdドーピングの効果を調べた。その実験結果の典型例な例として、12.3 at% Pd- $\text{SnO}_2$ 薄膜を酸素ガスにさらしたときの $\sigma$ -T曲線の変化をFig35に示す。全体的にみて $\sigma$ の振舞いはPdをドーピングしない膜のそれと同様である。しかし酸素にさらしたときの $\sigma$ の減少率は著るしく増加し、例えば570 Kでは70%にも達する。これはPdをドーピングしない膜に比べて2倍以上である。Fig36と37にはそれぞれ $n$ -Tおよび $\mu_H$ -T曲線の振舞いを示す。酸素にさらした際のキャリア密度と易動度の変化もPdを加えない膜のそれに比べて大きい。このような傾向は水素ガスに対しても同様であった。

ここで薄膜素子のガス感度を定義しよう。薄膜試料を高温で酸素または水素にさらした際の伝導率 $\sigma$ の変化は、Pdの添加量によらず、20分ではほぼ飽和する。そこでガスにさらす直前の伝導率を $\sigma_i$ 、20分後の値を $\sigma_f$ とし、これらの値の比の対数を取りその絶対値 $|\log(\sigma_f/\sigma_i)|$ を薄膜素子のガス感度と定義する。この

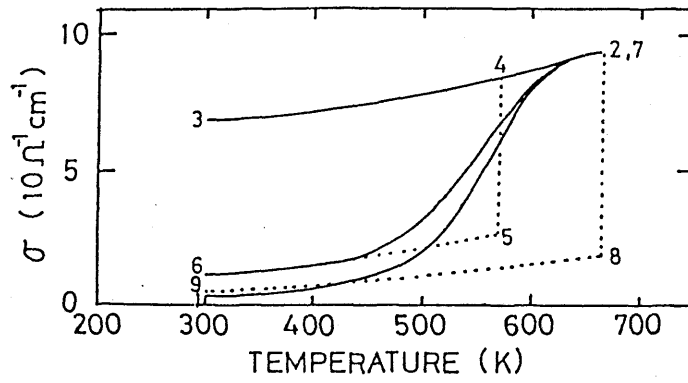


Fig. 35 Effect of the exposure to  $O_2$ -atmosphere on  $\sigma$ -T curve for 12.3at%Pd-SnO<sub>2</sub> thin film. The numbers have the same meaning as in Fig. 30.

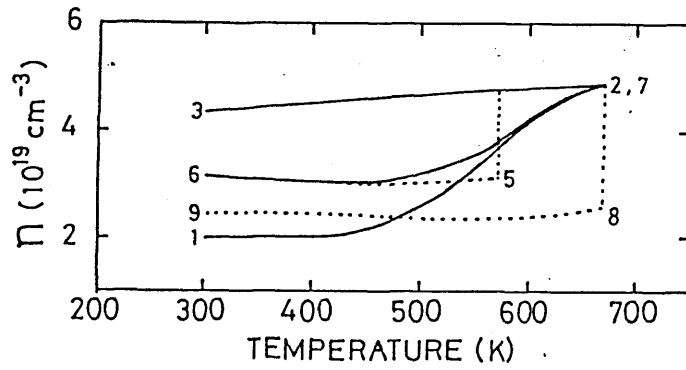


Fig. 36 Effect of the exposure to  $O_2$ -atmosphere on  $n$ -T curve for 12.3at%Pd-SnO<sub>2</sub> thin film. The numbers have the same meaning as in Fig. 30.

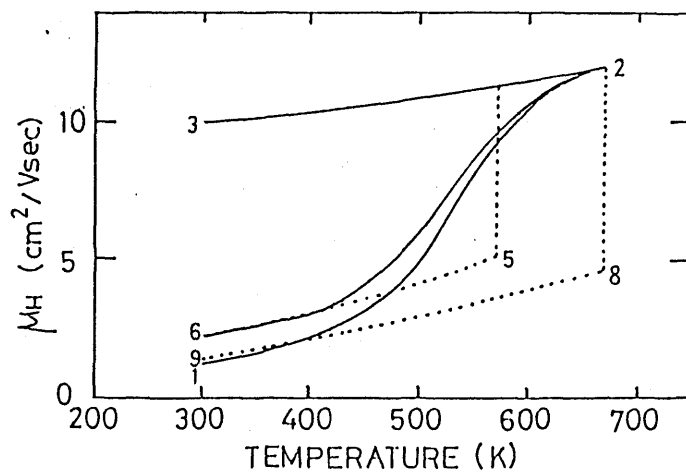


Fig. 37 Effect of the exposure to  $O_2$ -atmosphere on  $\mu_H$ -T curve for 12.3at%Pd-SnO<sub>2</sub> thin film. The numbers have the same meaning as in Fig. 30.

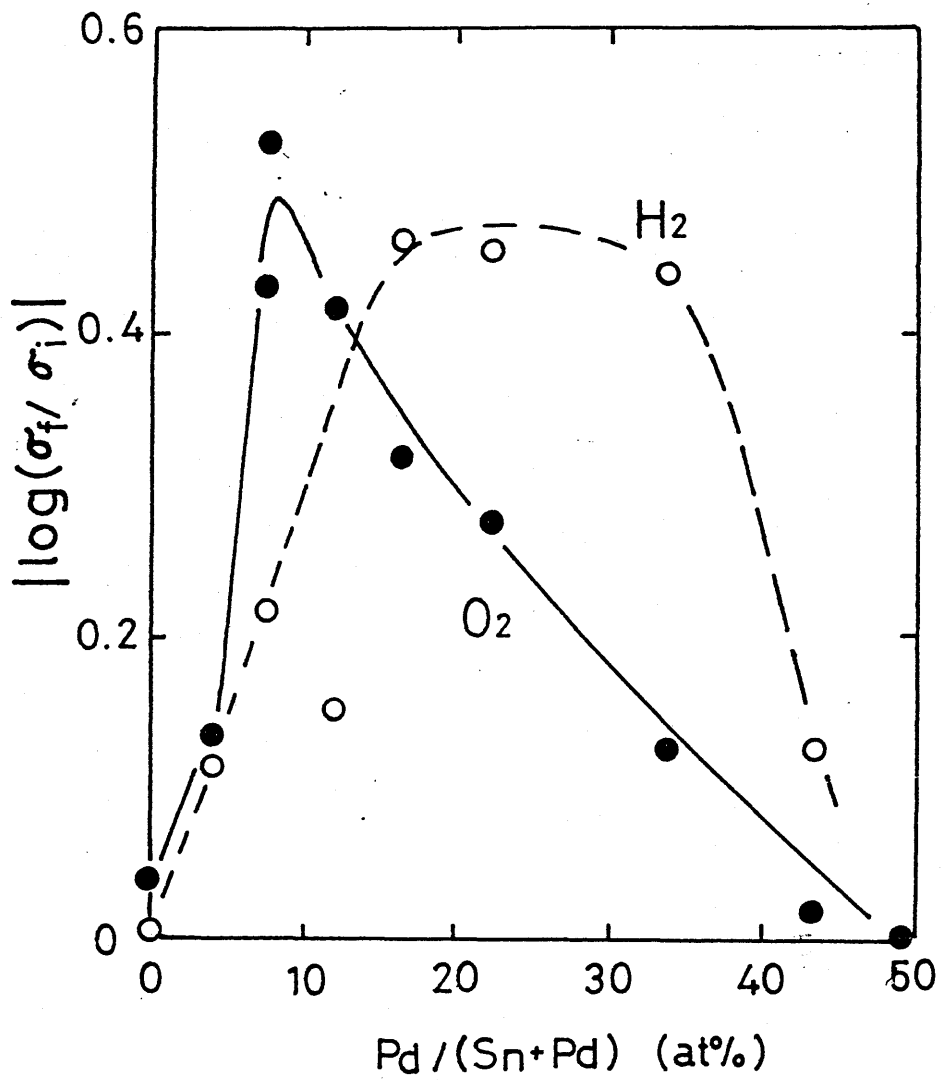


Fig. 38 Paradium concentration dependence of gas sensitivity for thin films of 1000 A thick measured at 570K.

定義によって求めた570Kにおける酸素および水素に対する感度をPdドーパ量に対してプロットするとFig38を得る。この図によれば純粋な $\text{SnO}_2$ 薄膜のガス感度はあまり大きくないが、Pdを10~20 at%加えると高いガス感度をもつ薄膜素子が得られることが明らかである。

以上のように $\text{SnO}_2$ 薄膜をガスに露出すると酸化還元反応によって電気伝導率が大きく変化する。この変化はPd添加量によらず約500K以上で顕著になることが確かめられた。またPdを添加するとガス感度が1桁程度高められることがわかった。

#### 5.4 $\text{SnO}_2$ 薄膜のガス検出機構に関する考察

これまでの議論によつて $\text{SnO}_2$ 単結晶および $\text{SnO}_2$ 薄膜は、真空中またはガス雰囲気中で熱処理すると、その電気的性質に変化が生じることがわかった。その変化は単結晶と薄膜のいずれについても酸化還元の効果として説明された。しかし単結晶ではこの変化が高温で長時間熱処理してはじめて起こるのに対し、薄膜では400K程度の比較的低い温度でも容易に起こることが確かめられた。この違いは単結晶と薄膜の構造の相違によるものと考えられる。そこで本節では酸化還元反応による電気的性質の変化を構造の問題と合わせて総合的に理解することによつて、薄膜のガス検出機構の解明を試みる。そのために、これまでに得られた実験結果をさらに詳細に解析し、電気的性質の変化に関する単結晶と

薄膜の違いを明らかにする。

前節で示した  $\text{SnO}_2$  薄膜に関する実験結果から明らかのように、真空またはガス雰囲気中での熱処理の前後で室温における伝導特性の  $\sigma$ ,  $n$  および  $\mu$  は様々な値に変化する。同様のことを単結晶については 4.2 節で示した。これらのデータをもとに酸化還元による室温における伝導特性の変化を整理してみよう。伝導特性の  $\sigma$ ,  $n$  および  $\mu$  は  $\sigma = ne\mu$  の関係式で結ばれているので、これらのうち例えば  $\sigma$  と  $n$  の 2 つの値が与えられれば試料の伝導状態が指定される。そこで、この 2 つの伝導特性の組 ( $\sigma, n$ ) がどのように振舞うかを整理した。その結果を両対数グラフに示したのが Fig 39 である。この図で左の方に示された 4 つのデータ点 ( $\sigma, n$ ) は単結晶の結果を、右の方に示された一群のデータ点 ( $\sigma, n$ ) は薄膜の結果を示す。薄膜については膜厚 1000 Å の Pd を含まない膜 (\*印) と Pd ドープ膜 (○および・印) ならびに膜厚 3000 Å の Pd を含まない膜 (□印) の結果を示す。また単結晶のデータは生成直後 (○印), 1070 K で真空焼鈍の後 (■印), 1370 K で真空焼鈍の後 (▲印) および酸素中 870 K 焼鈍後 (●印) の結果である。この図から明らかのように、種々の熱処理によって各試料の ( $\sigma, n$ ) は単結晶と薄膜でそれぞれ異なった一本の直線上を動く。関係式  $\sigma = ne\mu$  が成り立つので、 $\mu$  が一定であるとすれば  $\sigma$  は  $n$  に比例するはずである。言い換えれば ( $\sigma, n$ ) はこの両対数グラフ上で傾き 1 の直線にのることになる。実際に単結晶のデータは傾き 1 の直



線に非常によくのり、酸化還元によつて $\sigma$ と $n$ が変化しても易動度 $\mu$ は変化しないことを示す。前章で指摘したように、室温では単結晶におけるキャリアの散乱は主として格子振動によつてゐる。したがつてキャリアの散乱において格子振動の寄与が支配的であるならば、易動度は酸化還元によつて変化しない。これに対し薄膜では、Pd 添加量や膜厚によらず、全てのデータが単結晶とは別の傾きがほぼ4の1の直線によくのつてゐる。この $\sigma$ と $n$ の独特の関係から次の結論が得られる。

(1)  $\log \sigma$ と $\log n$ の関係が傾き4の直線にのるといふ事実は

$$\sigma \propto n^4 \quad (5.2)$$

を示す。ここで $\sigma = ne\mu$ を考慮すると

$$\mu \propto n^3 \quad (5.3)$$

が導かれる。したがつて薄膜では酸化還元の効果によつてキャリア密度だけでなく、その易動度も変化することがわかる。実際に $\sigma$ と $n$ の値から易動度 $\mu$ を算出すると、その値は $1 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ の広い範囲で変化することが見いだされた。この結果は単結晶の易動度が約 $200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ で一定であるのと対照的である。

(2) 単結晶と薄膜とにおいて $\sigma$ の値が等しいならば、キャリア密度 $n$ は薄膜の方がはるかに大きい。これは5.1節でも述べたように薄膜におけるキャリアの易動度が単結晶の値に比べて非常に小

さいことを示す。このことは上述の易動度の値を比較しても明らかである。

(3)  $(\sigma, n)$  プロットが膜厚によらず一つの直線にのる事実は、570Kの低温でも酸化還元反応が膜の深部まで全体的に起こっていることを示唆する。したがって測定した電気的性質は膜全体のバルクな性質を表わしているということが出来る。

(4) Pd ドープ試料の  $(\sigma, n)$  がドープしない試料と同じ直線にのることは、Pd を加えても伝導機構が変化しないことを示唆する。また Pd ドープ試料の  $\sigma$  と  $n$  は、とくに図中の番号1で示した生成直後の膜と2の酸素にさらした膜においてPd を加えない膜に比べて酸化されやすいことを表わす。しかし、このようなPd ドープの効果の原因は今のところ明らかではない。

一般に薄膜におけるキャリアの易動度は単結晶のそれよりも小さい。その理由は薄膜では様々な格子欠陥が大量に含まれているので、これがキャリアに対する散乱中心となるからである。そのような格子欠陥の一つに結晶粒界がある。SnO<sub>2</sub> 薄膜においても、3章で示したように膜が微細な結晶粒から成るため、極めて多くの結晶粒界が存在する。このような粒界がキャリアに対する最も有効な散乱障壁であると仮定し、さらに酸化還元反応が粒界から選択的に起こるものとするれば、先に述べた薄膜における  $(\sigma, n)$  のデータの傾向を以下のように説明することができる。たとえば SnO<sub>2</sub> 薄膜が酸素雰囲気中で酸化される場合を考えよう。吸着さ

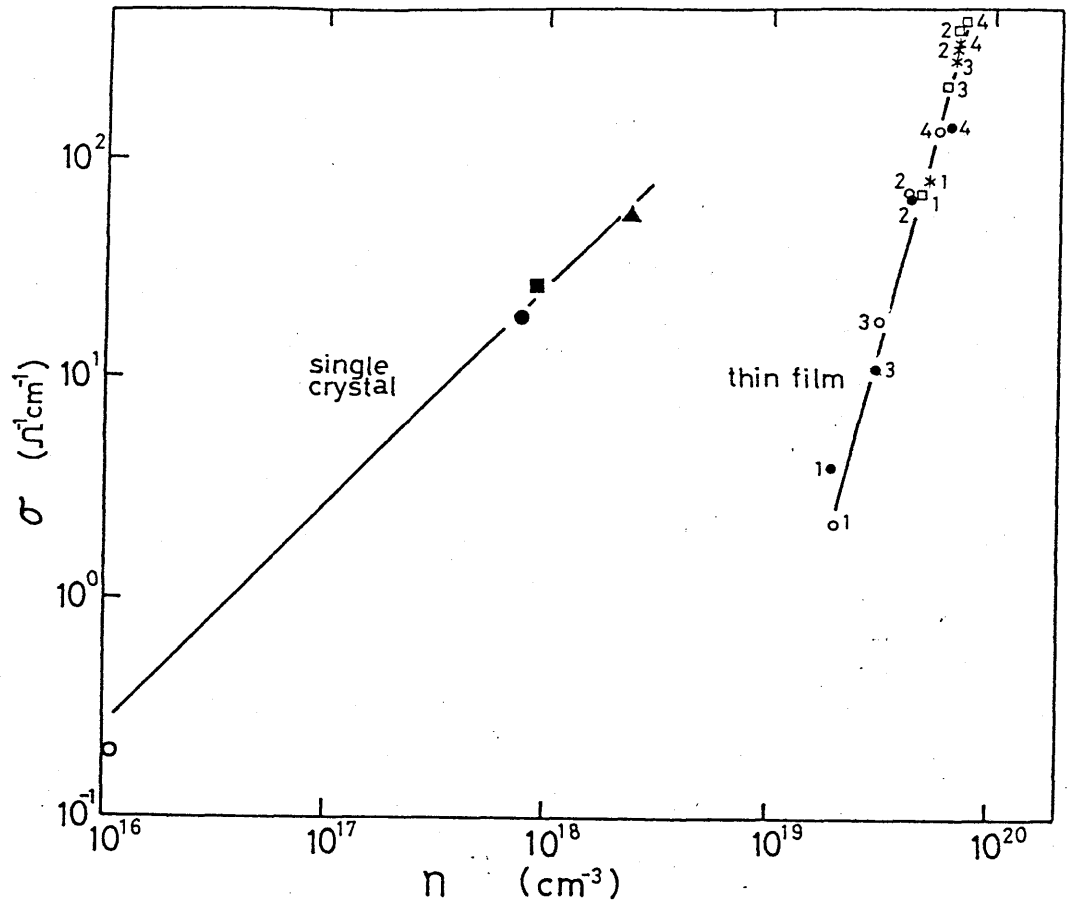


Fig. 39 Interdependence of  $\sigma$  and  $n$  measured at room temperature for a single crystal and thin films subjected to various heat treatments. Symbols for the single crystal are as follows;  $\circ$  : as-grown,  $\blacksquare$  : annealed in vacuum at 1070K,  $\blacktriangle$  : annealed in vacuum at 1370K,  $\bullet$  : annealed in  $O_2$ -atmosphere at 870K. Smaller symbols are used for thin films;  $*$  refers to pure  $SnO_2$  thin film of 1000 A thick,  $\square$  pure  $SnO_2$  thin film of 3000 A thick,  $\circ$  7.7at%Pd- $SnO_2$  thin film of 1000 A thick,  $\bullet$  12.3at%Pd- $SnO_2$  thin film of 1000 A thick. The numbers 1, 2, 3 and 4 correspond to stages of as-prepared, annealed in vacuum at 670K, exposed to  $O_2$ - and  $H_2$ -gases at 570K for 20 min, respectively

れた酸素は  $\text{SnO}_2$  結晶から電子を奪い酸素イオンとなるので膜中の伝導電子すなわちキャリアの密度  $n$  は減少する。そのさいに酸素イオンは結晶粒界に沿って容易に膜中に浸入するので粒界付近において酸素イオン濃度が増大する。酸素イオンは負の電荷をもつから、それがつくる電位分布によって伝導電子に対するポテンシャル障壁は増大する。ここでそのポテンシャル障壁の大きさを  $\phi$  とすれば、この酸化によって  $n$  が減少すると同時に  $\phi$  が増大することになる。

そこで  $\phi \propto n^{-\alpha}$  ( $\alpha > 0$ ) の関係を仮定してこの酸化の効果を取り扱い、てみよう。易動度  $\mu$  と散乱ポテンシャルの間には  $\mu \propto \phi^{-2}$  の関係があるので<sup>(24)</sup>、 $\mu$  と  $n$  の間には次の関係が成り立つ：

$$\mu \propto \phi^{-2} \propto n^{2\alpha} \quad (5.4)$$

いっぽう実験結果によれば、 $\mu \propto n^3$  であるから  $\alpha = 1.5$  となる。還元の場合にはこれと逆の過程が進行し粒界の酸素イオンが減少するので  $n$  が増加し  $\phi$  が減少する。

以上の議論は定性的ではあるが、酸化還元反応に伴う伝導特性の振舞いをよく説明している。したがってガス検出機構において  $\text{SnO}_2$  薄膜中の結晶粒界の役割が重要であると結論される。粒界に沿って存在する酸素は還元によって格子内の酸素よりも容易に膜外に放出されるし、また酸化の際には酸素が粒界に沿って選

択的に膜内に浸入するであろう。この考えに基づけば、薄膜が単結晶に比べてはるかに低い温度で高いガス感度を示すことが理解できる。

## 第 6 章 結 言

本研究では真空蒸着法による  $\text{SnO}_2$  薄膜の生成過程と  $\text{SnO}_2$  薄膜の伝導特性におよぼすガス雰囲気（酸素および水素）の効果を詳細に調べた。比較のために単結晶についても同様の実験を行ない、これらの結果に基づいて薄膜がガスセンサー素子として機能する機構を考察した。

2章では実験方法について述べた。 $\text{SnO}_2$  薄膜の生成過程の研究では膜中の相の同定と組織観察のためにX線回折実験および電子顕微鏡観察を行なった。また膜中の酸素濃度および膜厚方向での酸素の濃度分布を He イオン後方散乱法を用いて決めた。本研究では  $\text{SnO}_2$  生成のための熱処理の関係で蒸着基板には主として石英板を用いたが、その中に含まれる酸素のため、後方散乱実験で得られる O スペクトルの解析が困難であった。そこで Sn スペクトルのみから膜中の酸素量を求める方法を工夫し、それによって酸素量を精度良く決定した。伝導特性の研究では電気伝導率とホール係数の測定を行なった。

3章では  $\text{SnO}_2$  薄膜の生成過程を扱った。 $\text{SnO}_2$  を  $300^\circ\text{C}$  の基板上に真空蒸着して得られる膜は  $\text{SnO}$  膜である。これを酸素雰囲気中で熱処理すると、膜はさらに酸化され  $\text{SnO}_2$  が生成する。その際の膜構造と電氣的性質の変化を調べ、以下の結論を得た。

(1) 熱処理によって膜中の酸素量はただちに急激に増加する。この増加はしだいに緩やかになり、 $\text{SnO}_x$ の組成 $X$ が2.0に達する停止する。また酸素量が増加するとただちに $\text{SnO}_2$ が生成し始め、 $X$ が2.0に達すると同時に $\text{SnO}_2$ 薄膜の生成が完了する。このような $\text{SnO}_2$ の生成過程において、酸素原子は膜表面から内部へ濃度勾配を呈しながら浸入する。

(2)  $\text{SnO}_2$ 薄膜は200~1000 Åの微細な結晶粒から成る。

(3) 熱処理の過程で伝導率とキャリア密度は半導体である $\text{SnO}_2$ の生成によって急激に増加し、途中で極大を呈したのち緩やかに減少する。途中からの減少は、生成した $\text{SnO}_2$ の組成が厳密にはわずかながら化学量論値からずれており、それがしだいに化学量論値に近づく過程として説明された。

4章では $\text{SnO}_2$ 単結晶の伝導特性の温度依存性について述べ、さらに伝導特性におよぼす真空中またはガス雰囲気中での熱処理効果について考察した。その結果を整理すると：

(1) 生成直後の単結晶は $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度をもち、典型的な半導体特性を示す。すなわち、約100 K以下の低温では温度の上昇とともにキャリア数が増加するため伝導率は増加するが、100 Kを越えると格子振動による散乱が優勢となり伝導率は減少しはじめる。

(2) 電気伝導率 $\sigma$ 、キャリア密度 $n$ および移動度 $\mu_H$ は600 K以下で可逆的な温度依存性を示す。

(3) 800 K以上の高温で熱処理すると、伝導特性に大きな変化が生じる。真空中で熱処理した試料では生成直後の単結晶に比べて室温における伝導率は増加するが、その試料を今度は酸素中で熱処理すると伝導率は再び減少する。この増加と減少はそれぞれ還元および酸化の効果として理解された。

5章では  $\text{SnO}_2$  薄膜の伝導現象を扱った。はじめに伝導特性の温度依存性が単結晶と全く異なることを明らかにした。その特徴をまとめると：

(1)  $\text{SnO}_2$  薄膜は  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度の大きなキャリア密度をもつ縮退半導体である。400 K以下ではキャリア密度は本質的に温度依存性を示さない。伝導率と移動度の温度依存性も単結晶に比べて小さい。また移動度はおよそ  $10 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$  で単結晶の場合に比べて約1桁小さい。

(2) およそ400 K以上に昇温すると、 $n$  および  $\mu_H$  に不可逆的な変化が生じる。これは単結晶を高温で真空焼鈍した場合と同様に還元の効果として理解された。

(3) Pd を加えた膜も  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリアをもつ縮退半導体である。Pd を含まない膜に比べて特性的なことは  $\sigma$  および  $\mu_H$  の値が小さく、またその温度依存性が大きいことである。

つぎに、 $\text{SnO}_2$  薄膜と Pd ドープ膜の伝導特性におよぼす酸素および水素ガス効果を検討し、以下のことを明らかにした。

(1) 薄膜ではガス雰囲気の効果は500 K以上で顕著に現われる。



これは単結晶に比べてはるかに低い温度で雰囲気の効果が見られることを意味する。

(2) 伝導率 $\sigma$ は酸素にさらすと減少し、水素にさらすと増加する。 $n$ と $MH$ も同様の变化を示す。この減少と増加はそれぞれ酸化と還元の効果として理解された。

(3)  $\text{SnO}_2$ 薄膜にPdを10~20 at%加えるとガス雰囲気の効果が高められ、ガス検出素子としての感度が著しく増大する。

最後に単結晶と薄膜の室温における伝導率 $\sigma$ とキャリア密度 $n$ について、真空およびガス雰囲気中における熱処理すなわち酸化還元反応の前後での变化を検討した。それによれば、単結晶では伝導率 $\sigma$ はキャリア密度 $n$ に比例し、また易動度は約 $200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ で一定である。これに対し薄膜では $\sigma$ は $n^4$ に比例し、その易動度は $1 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ の範囲で大きく変化する。薄膜においてキャリアの易動度が小さいこと、また低い温度で容易に酸化還元が起こる事実は粒界の効果として理解される。したがって薄膜のガス検出効果において結晶粒界が重要な役割を果たすものと考えられる。すなわち薄膜では酸化還元反応が粒界から選択的に容易に起こる。その結果、キャリア密度が変化すると同時に粒界に存在する散乱ポテンシャルの大きさが変化するので易動度も変化し、 $\sigma \propto n^4$ が導かれる。

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり終始御指導いただいた名古屋大学工学部教授岩間義郎博士ならびに同助教授水谷亨一郎博士に心から感謝致します。バンデグラフ加速器の使用にあたり同教授伊藤憲昭博士ならびに同助教授森田健治博士に御協力いただきました。RBS実験を行なうにあたり武野幸雄博士ならびに増田俊雄氏に有益な助言をいただきました。電子顕微鏡の使用にあたっては名古屋大学教授美浜和弘博士に、X線回折装置の使用にあたっては諏訪佳子博士にお世話になりました。本研究で用いた $\text{SnO}_2$ 単結晶のうちの一つは豊田中央研究所の広瀬美治氏からいただいた。以上の方々に深く感謝の意を表します。

実験を進めるにあたり稲垣松美氏、星野善樹氏はじめ岩間研究室の皆様にご協力いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

## References

- (1) Z. M. Jarzebski and J. P. Marton: J. Electrochem: Soc. 123 (1976) 299C
- (2) 清山哲郎, 江良筆子: 材料科学 8 (1971) 232
- (3) セラミックセンサー エレセラ出版委員会 (技献)
- (4) H. Pink, L. Treitinger and L. Vite: Japn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 513
- (5) G. N. Advani and A. J. Jordan: J. Electronic Materials 9 (1980) 29
- (6) 大本修: 金属表面处理技術 29 (1978) 332
- (7) 藤部能之, 勝部倭子: 真空 9 (1966) 443
- (8) 武藤隆二郎, 古内重正: 応用物理 41 (1972) 134
- (9) K. Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai and I. Imai: J. Phys. Soc. Japn. 13 (1958) 296
- (10) L. Leja, T. Pisarkiewicz and A. Kolodziej: Thin Solid Films 30 (1979) 1213
- (11) L. L. Kazmerski and D. M. Racine: Thin Solid Films 30 (1979) L.19
- (12) M. Nagasawa and S. Shionoya: J. Phys. Soc. Japn. 30 (1971) 1213
- (13) M. Makishima, S. Shionoya and S...Makishima: J. Phys. Soc. Japn. 20 (1965) 1093
- (14) C. G. Fonstad and R. H. Rediker: J. Appl. Phys. 42 (1971) 2911
- (15) W. K. Chu, J. M. Mayer and N. A. Nicolet: Backscattering Spectroscopy ( Academic Press, New York, 1978 )
- (16) J. F. Ziegler: Helium, Stopping Power and Ranges in All Elements ( Pergamon Press, Oxford, 1977)

- (17) J. S. Y. Feng, W. K. Chu and M. A. Nicolet: Phys.Rev. B 10 (1974) 3781
- (18) R. A. Langley and R. Blewer: Nucl. Instr. and Meth. (1976) 109
- (19) J. A. Aboaf, V. C. Marcotte and N. J. Chou: J. Electrochem. Soc. 120  
(1973) 701
- (20) W. Shockley: Electrons and Holes in Semiconductors ( Robert E. Krieger  
Publishing Company, New York, 1976 ) p223-229, p282-291.
- (21) M. Nagasawa and S. Shionoya: Jpn. J. Appl. Phys. 10 (1971) 472
- (22) 長沢雅浩: 応用物理 41 (1972) 134
- (23) J. Marley and R. C. Dockerty: Phys. Rev. 140A (1965) 304
- (24) J. M. Ziman: Electrons and phonons ( Clarendon Press, Oxford, 1960)  
p228-234.