

報告番号 ※ 甲 第 1561 号

主論文の要旨

題名 真空蒸着法による SnO_2 薄膜の生成過程
およびその電気的性質

氏名 山崎登志成

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 山崎登志成

真空蒸着法による SmO_2 薄膜の生成過程 およびその電気的性質

酸化第二スズ, SmO_2 は n 型の外来半導体である。その電気伝導度は化学量論的組成からのずれに敏感である。すなわち酸素原子の不足と関係した格子欠陥(おそらく酸素原子の空孔と考えられている)がドナーの役割を果たすことに起因している。その伝導率は酸化性あるいは還元性ガスにさらすと大きく変化することが知られている。 SmO_2 が酸化性のガスと反応すると伝導電子すなわちキャリアが減少するため伝導率が減少し、還元性ガスと反応するとキャリアが増加して伝導率が増加する。このような性質を利用して SmO_2 はガスセンサー素子として利用されている。実用素子には SmO_2 の粉末を焼結したものが用いられている。センサー素子としてはガスとの接触面積が大きいことが望ましく、その意味では薄膜が理想的な形状と考えられ、最近その研究も進められている。しかし、残念ながら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まだ充分行われていない。そこで本研究では SmO_2 薄膜の電気的性質におよぼすガス雰囲気の効果の詳細に調べ、ガス検出機構の解明を試みた。ガス雰囲気には酸化性ガスの代表として酸素を、還元性ガスの代表として水素を選んだ。本研究では単結晶についても実験を行なった。単結晶は結晶粒界を含まないのでその性質を理解することが比較的容易であり、それと比べることによって薄膜の性質をよりよく理解できると期待されるからである。市販の焼結型素子では Pd を添加し、特性の向上をはかっている。そこで薄膜素子についても応用の立場から Pd の添加効果を調べた。

SmO_2 薄膜の作成には真空蒸着法を用いた。本研究では SmO_2 を真空蒸着したが、それによって得られる蒸着膜の組成は SmO_2 よりもはるかに酸素量が少ない。これは蒸着の際に SmO_2 が SmO と O_2 に分離するためである。そこで、その蒸着膜を酸素雰囲気中で 500°C 以上に加熱し酸化させることによって SmO_2 薄膜を作成した。この熱処理による SmO_2 の生成過程についてまず詳しく調べた。

2章では実験方法について述べた。 SmO_2 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。また膜中の酸素原子の深さ方向の濃度分布および平均酸素濃度を He イオン後方散乱法を用いて決めた。本研究では SmO_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に後方散乱実験で得られる試料の酸素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

主論文の要旨

報告番号 ※ 甲第 号 氏名 山崎登志成

を求めろ方法を工夫し、それによつて酸素量を精度よく決定した。電気的性質の研究では電気伝導率とホール係数の測定を行なつた。

3章では SnO_2 薄膜の生成過程を扱つた。 SnO_2 を 300°C の基板上に蒸着した膜は絶縁性の酸化オースズ (SnO) 膜である。この膜を酸素中で加熱した際の膜構造と電気的性質の変化を調べ以下のことを明らかにした。熱処理によつて膜中の酸素量はただちに急激に増加し、それに伴つて SnO_2 が生成する。酸素量の増加はしだいに緩やかになり、 SnO_x で表わした平均組成 x が 2.0 に達すると同時に SnO_2 の生成が完了する。このような 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ことがわかつた。また生成した SnO_2 薄膜が $200 \sim 1000 \text{ \AA}$ の微細な結晶粒から成ることが電子顕微鏡で観察の結果確かめられた。熱処理の過程で伝導率とキャリア密度は、はじめ半導体である SnO_2 の生成によつて急激に増加するが、途中で極大を呈したのち緩やかに減少する。生成したばかりの SnO_2 の組成が化学量論的組成 $x = 2.0$ に達していないため、キャリア数が多く高い伝導性を呈していたのが、熱処理時間とともに次第に化学量論値に近づくため、極大を呈しに後緩やかに減少していくものと説明された。

4章では SnO_2 単結晶の電気伝導を扱つた。本研究では $77 \sim 620 \text{ K}$ における伝導特性(電気伝導率 σ 、キャリア密度 n およびキャリアの移動度 μ) の温度依存性を調べた。生成直後の単結晶は $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度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に伴ないキャリア密度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する。このような温度依存性は 620 K 以下では可逆的であり、したがつて繰り返し温度を上げおろしてもその電気的性質に変化は生じない。しかし、 800 K 以上の高温で長時間熱処理すると、その電気的性質に変化が生じる。例えば真空中で熱処理した試料の伝導率を室温で測定するとその値は熱処理前の値に比べてはるかに大きくなる。つぎに、その試料を酸素雰囲気中で高温熱処理すると伝導率は再び減少する。この増加と減少は、それぞれ還元と酸化の効果として理解された。このような熱処理によつて単結晶試料に色の変化が生じる。生成直後の結晶は無色透明であるが、真空焼鈍すると青色を帯びる。これを酸素中で熱処理すると再び無色透明にもどる。この色の変化が試料全体に一樣に起こることから酸化還元反応が試料全体に一樣に生じることがわかつた。

5章では SnO_2 薄膜の電気伝導を扱つた。はじめに伝導特性の温度依存性について考察し、その振舞いが以下のように単結晶と全く異なることを明らかにした。 SnO_2 薄膜のキャリア密度 n は 10^{19} cm^{-3} 程度であり、単結晶に比べて $2 \sim 3$ 桁大きい。その値は 400 K 以下ではほとんど温度変化を示

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

山崎登志成

さない。伝導率 σ と易動度 μ の温度依存性も単結晶に比べて小さい。これらの性質は縮退半導体という概念により理解された。また易動度は単結晶の場合に比べて約1桁小さい。さらに、およそ400K以上に昇温すると伝導特性に不可逆的な変化が生じることがわかった。すなわち、いったん400K以上に昇温したのち室温で σ , n および μ を測定すると、その値は初めの値に比べてかなり大きくなる。これは単結晶を真空焼鈍した場合と同様に還元の効果として理解できるが、単結晶に比べてはるかに低い温度で還元の効果が見られることを発見した。Pdを加えた膜も 10^{19}cm^{-3} 程度のキャリアを含む。Pdを含まない膜に比べて特徴的なことは伝導率と易動度が小さいこと、またそれらの温度依存性が大きいことである。

つぎに SnO_2 薄膜とPdドーパ膜の伝導特性におよぼす酸素および水素ガスの効果を検討した。それによれば、薄膜では約500K以上でガス雰囲気の効果が見られる。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。伝導率 σ は酸素にさらすと減少し、水素にさらすと増加する。また n と μ も同様の変化を示す。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。またPdを数パーセント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ことが確かめられた。

最後に、単結晶と薄膜の室温における伝導率 σ とキャリア密度 n について、真空およびガス雰囲気中での熱処理すなわち酸化還元反応の前後での変化を検討した。その結果、単結晶では伝導率 σ はキャリア密度 n に比例し、また易動度 μ は約 $200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ で一定であることがわかった。これに対し薄膜では σ は n^2 に比例し、 μ は $1 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の範囲で大きく変化することがわかった。薄膜において易動度が小さく、その値が大きく変化すること、また酸化還元反応が比較的低い温度で起こることは結晶粒界の効果として理解された。すなわち薄膜では酸化還元反応が結晶粒界から選択的に起こる。その結果、キャリアの数が変化すると同時に粒界に存在する散乱ポテンシャルが変化するので易動度も変化し、 $\sigma \propto n^2$ が導かれる。したがって薄膜のガス検出機構において結晶粒界が重要な役割を果たすと結論した。

6章においては、以上各章の結果を要約した。