

α -Fe₂O₃ 薄膜における空間電荷制限電流

宮 本 正 章*

Space Charge Limited Current in Thin Films of α -Fe₂O₃

By Masaaki Miyamoto*

Synopsis: Electronic conduction through thin films of α -Fe₂O₃ was studied. Thin films whose thickness were ranging between 500 [nm] to 1000 [nm] were prepared. In curves of log I-log V, Ohmic characteristics ($I \propto V$) in the low voltage region and power-law ones ($I \propto V^2$) in the high voltage region were observed. These I-V characteristics showed Space-Charge-Limited current flow which were strongly affected by carrier trapping. Abrupt current increase of 3~5 decades were often observed at the voltage threshold V_{TFL} (Trap Fill Limit) in the measurements. From I-V characteristics, free carrier (electron) density n , trap density N_t , and carrier (electron) mobility were calculated by using Lampert's equation. Temperature dependence of carrier mobility suggests hopping conduction. Values of N_t were comparable with those obtained from C-V measurement.

概要: α -Fe₂O₃ 薄膜の電気伝導について研究した。用いられた薄膜の厚さは 500 nm から 1000 nm の範囲である。log I-log V 特性において低電圧側ではオーミック ($I \propto V$) 高電圧側では、指数法則 ($I \propto V^2$) の特性が見られた。得られた特性は、トラップの影響を強く受けている空間電荷制限電流を示している。しきい値電圧 V_{TFL} (トラップ充満電圧) において、しばしば 3~5 桁におよぶ電流の急増が見られた。これら I-V 特性から Lampert の式を用いて自由キャリア密度 (自由電子) \bar{n} , トラップ密度 N_t 及びキャリア (電子) 移動度が計算された。キャリア移動度の温度依存性はホッピング伝導を示唆している。 N_t の値は C-V 測定によって得られた値とほぼ等しい値を示した。

1. は し が き

α -Fe₂O₃ は多くの磁性体、半導体の出発原料として用いられる安定な酸化物である。電気抵抗は高く室温付近では $10^{12} \sim 10^{14}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$] の値を示し、I-V 特性はオーミックである。ところが α -Fe₂O₃ 焼結体に添加物を加えたり特別なフォーミング処理を施すと、I-V 特性はノンオーミックとなり、ヒステリシスを伴う負性抵抗やスイッチング現象を示すようになる^{1~5)}。これらの特性は多結晶体の構造上の複雑さ、フォーミング処理による不安定構造の導入等のため解析することが困難である。同様な現象は非常に多くの遷移金属酸化物にも見られており^{6~8)}、この電導機構を明らかにすることは、特性の積極的利用の他に絶縁破壊等の機構を調べる上にも重要である。

α -Fe₂O₃ 焼結体の導電スイッチング素子では、微小電流域のスイッチングは可逆的である。その特性を調べる

と、高電界のもとでの電荷の注入による空間電荷制限電流とトラップの充満とによってある電圧 V_{TFL} で起こる電流の急増がスイッチングの引き金になっていると考えられるようになった⁹⁾。非晶質半導体について同様な考えが多く見られる¹⁰⁾。

そこで真空蒸着法と化学的、熱的酸化法によって α -Fe₂O₃ 薄膜を作成し、その電導特性を調べた。その結果焼結体と同様なスイッチング特性も、また空間電荷制限電流の特性も得られた¹¹⁾。ここでは後者の特性について報告する。

2. 空間電荷制限電流 (SCLC)

絶縁性薄膜において空間電荷制限電流特性は熱刺激電流法 (TSC)¹²⁾ や DLTS 法 (Deep Level Transient Spectroscopy)¹³⁾ と並んで、トラップ分布や密度を知る重要な手段となっており、 α -Fe₂O₃ 薄膜における特性からは室温付近における自由電子密度、トラップ密度、電子移動度等の値を見積もることが出来たのでこれについて報告する。

絶縁性固体中においては自由電子数は無視できる程少ないが、比較的高い温度となればトラップ準位の電子が熱励起によりホッピング伝導等をする可能性がある。こうして起こる電導はオーミックであり電気抵抗は非常に高いのが特徴である。この様な絶縁体の測定電圧を増加していくと、ある電圧以上になって電子が伝導帯へ注入される場合がある。注入された電子が非常に少ない熱平衡状態にある自由電子数を越えると電導は急に増加し、I-V 特性にも明確にこの影響が表われることになる。

さて絶縁体であるために注入された電荷を補償する電荷は非常に少なく電気的中性条件は満たされず、電荷は常にある量だけ絶縁体中にとどまることになる。A. Rose¹⁴⁾ はこの注入電荷 Q をコンデンサーの電荷と同様に

$$Q = CV \quad (1)$$

と仮定した。電極間距離 d [m], 電極面積 S [m²], 誘電率を ϵ とし、電子は平均速度 $v = \mu E$ で走るとすると試料を通過する時間 t は、電圧を V として

$$t = \frac{d}{\mu E} = \frac{d^2}{\mu V} \quad (1)$$

となり、電流密度 J は

$$J = \frac{Q/t}{S} = \frac{\epsilon \mu V^2}{d^3} \quad (3)$$

といういわゆる2乗則が得られるがこの式は厳密には、Mott と Gurney¹⁵⁾ によって求められ

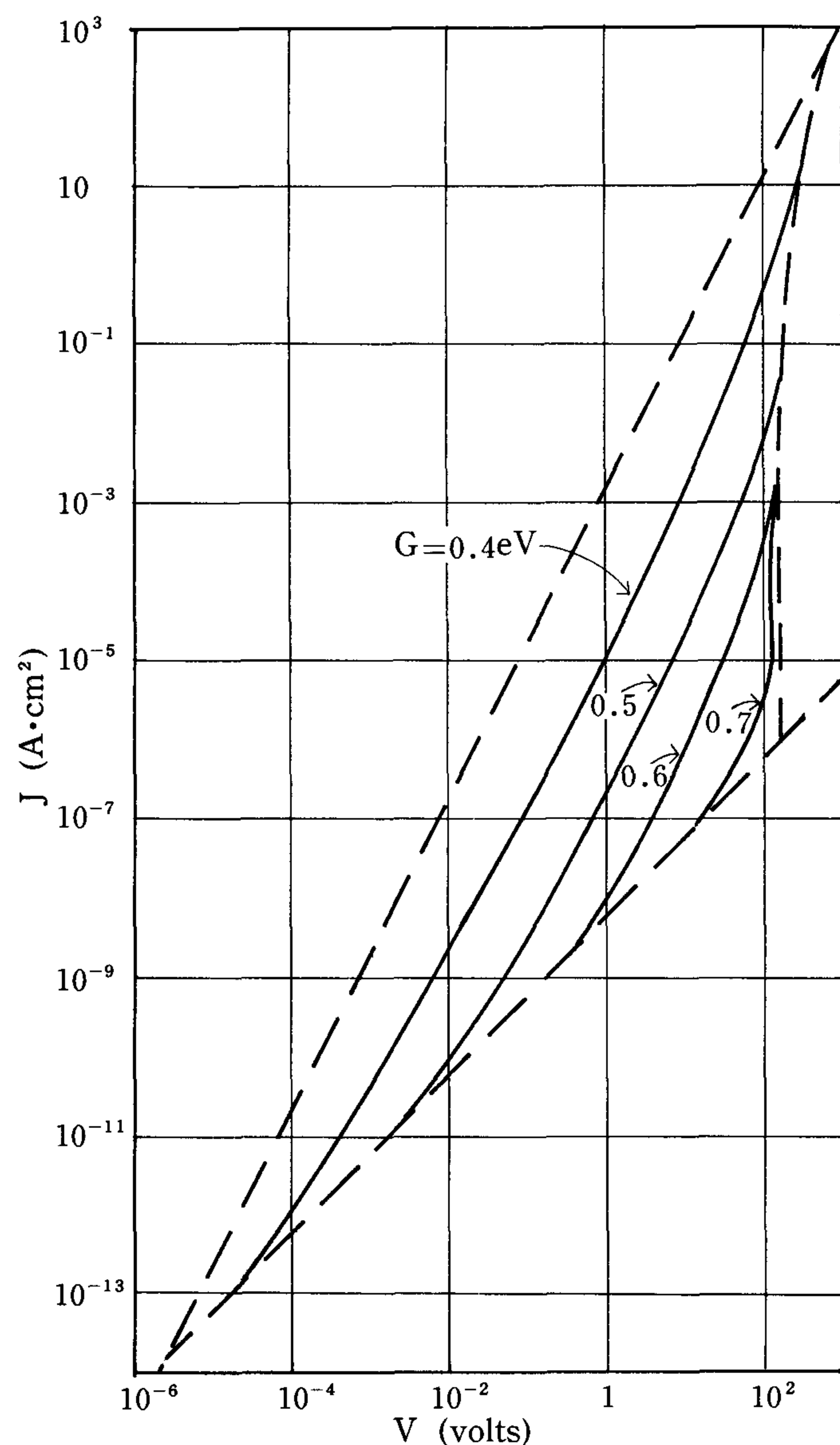
$$J = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \mu V^2}{d^3} \quad (4)$$

Mott-Gurney の式といわれている。

このように絶縁体に電荷の注入が起こった場合には電導は移動度 μ と空間電荷の制限によって決定されることがわかる。更に実際の絶縁体中にはトラップが存在しており、これも大きな影響を及ぼす。絶縁体の電圧を増していく過程で、低電圧では注入電子は少く自由電子による電導が支配的で、平均自由電子密度を \bar{n} とすると

$$J = e \bar{n} \mu \frac{V}{d} \quad (5)$$

のオームの法則に従う。更に電圧が増し注入電荷が \bar{n} を越えた点から(5)式は成り立たず、トラップのない場合や少ない場合には(4)式に従うことになる。トラップが存在する場合、そのエネルギー中の分布状態や密度によって決まる電流が流れ、それは(4), (5)式で与えられる J の中間の値である。A. Rose¹⁵⁾ は先の(1)式の仮定をした上でこの付近の I-V 特性からトラップ分布や密度を推測できることを示しているが、更に M. A. Lampert¹⁶⁾ はこの領域の I-V 特性を、ポアソンの方程式を用いて数値解析的に求めている。CdS に対する計算結果を第1図に示す。(5)式の関係から(4)式に変わる



第1図 CdS 結晶の一定深さのトラップレベルを想定した場合の J-V 特性の計算値。G はトラップレベルの深さを示す。 $\epsilon/\epsilon_0 = 11$ $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ $T = 300 \text{ K}$ $N_t = 10^{14} \text{ [Lampert]}$

電圧 V_{tr} は(4), (5)を等しいとおいて得られる。

$$V_{tr} \simeq \frac{e \bar{n} d^2}{\epsilon} \quad (6)$$

またすべてのトラップが電荷をとらえ充満すると特性は(4)式の2乗則に移る。この電圧 V_{TFL} (Trap Fill Limit) は、

$$V_{TFL} \simeq \frac{e N_t d^2}{\epsilon} \quad (7)$$

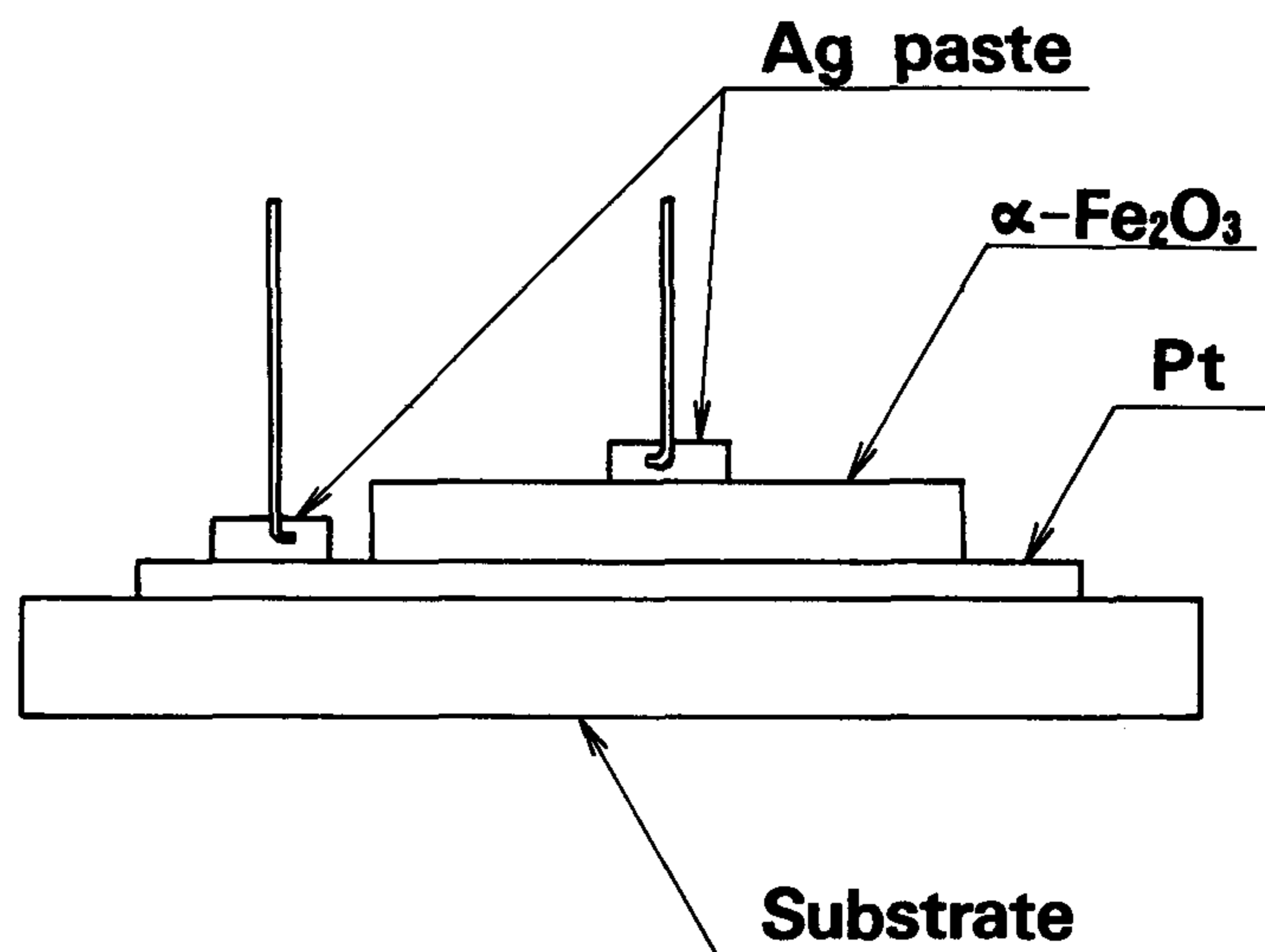
で表わされる¹⁷⁾。以上は正孔についても同様に考えられる。ここで、 N_t はトラップ密度である。

絶縁性固体についての実験結果は CdS について空間電荷制限電流の値 $20 \text{ [A} \cdot \text{cm}^{-2}]$ の値を得ている。直流 I-V 特性を測定すると(6)式から \bar{n} を求めることが出来るし(7)式から N_t が求まり更に(4), (5)式から移動度 μ が求まることがわかる。

3. 試料及測定結果

3.1 試料準備

試料はアルミナ基板上に白金を蒸着し下部電極とする。次に下部電極の一部をカバーした上に純度 5N の鉄を蒸着する。鉄の膜厚は 500~1000nm の範囲である。これを NaOH 15mol/l, NaNO₂ 2mol/l の溶液中に入れ 90°C に数分間保ち, Fe₃O₄ まで第一段階の酸化処理¹⁸⁾を行う。十分洗浄の後空气中 600°C にて1時間保持して Fe₂O₃ まで酸化させる。出来た酸化膜は X 線回析により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単相であることを確認した。この $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面及び一部残っている白金上に銀ペーストによって電極とリード線を接続し, 測定用試料とした。尚, 膜厚測定用には一緒に用意したガラス基板上に蒸着された鉄の厚さを干渉膜厚計を用いて測定した後, 酸化膜厚を換算した。



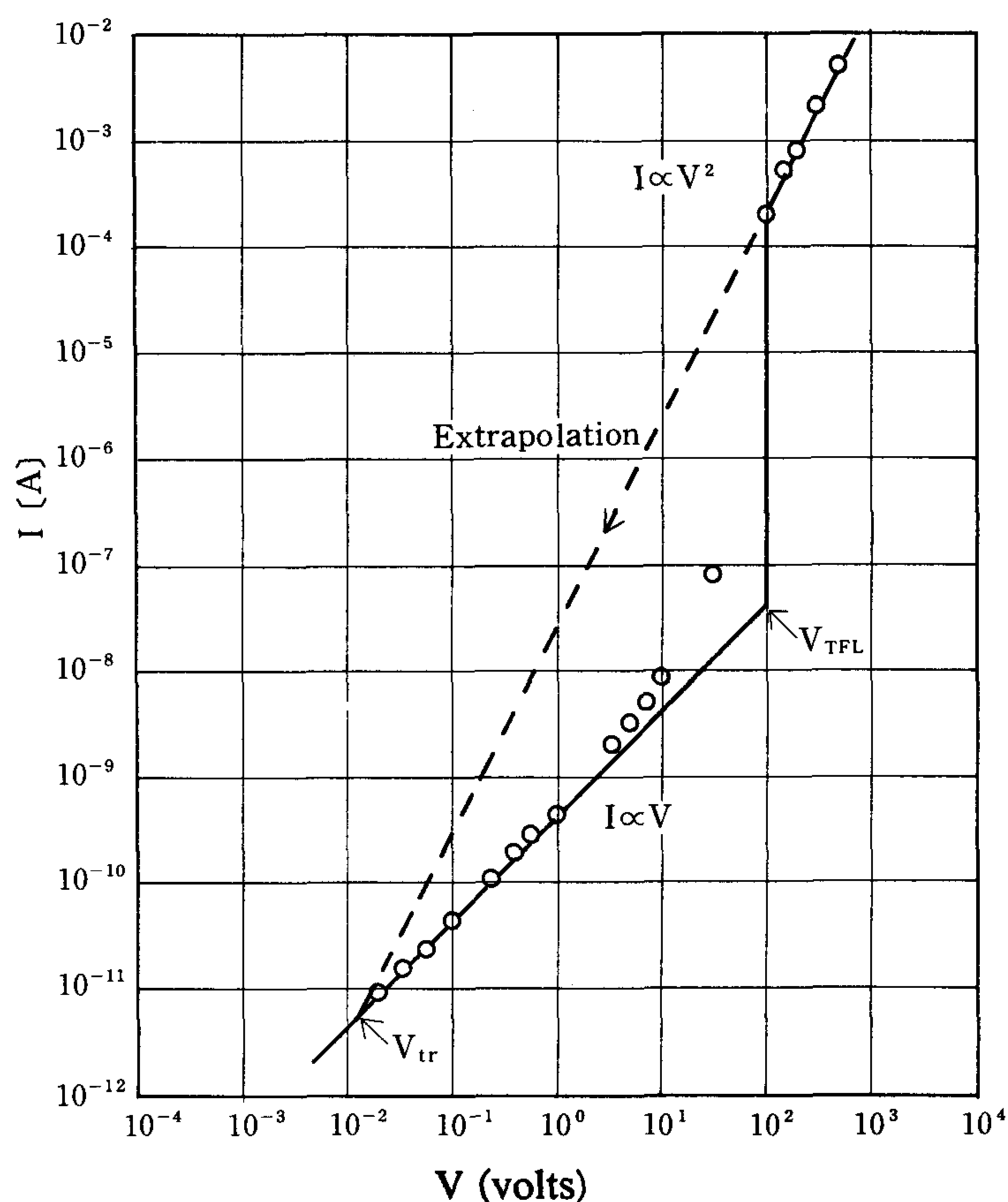
Sample

第2図 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜試料, 基板はアルミナ

3.2 直流 I-V 特性

直流 I-V 特性は, 定電圧電源と振動リード型微小電流計 (タケダ理研製 TR8401), 更に PA・DC ボルテージソース (YHP 4140B) を用いて測定した。測定は低電圧から電圧を増加して行ったが, 高電圧にて電流が多くなり熱的影響が出ると思われる部分には高圧パルス電源 (三和電子製) を用いて測定した。測定結果の1例を図3に示す。低電圧側ではオーム性であるが高電圧側では2乗則を示している。この部分は発熱の影響をさける意味でパルス測定により求めた。パルス測定によると場合によっては時間的にトラップの効果を示せないままに2乗則を示す可能性があるが¹⁹⁾, 本測定ではその点に注意し電流のジャンプを確認した後にパルス測定に切り換え

ている。この2乗則側の直線を低電圧側へ外挿し図3の様にオーム領域との交点を知ればこれが V_{tr} である。図中, 三角形領域の測定結果と図1を比較するとオーム領域からの立ち上がりが小さく深いトラップを意味すると思われる。他の多くの試料に対する測定も同様である。図の V_{tr} , V_{TFL} を用い膜厚 $d=883.5$ [nm], 電極面積 $S=3.04 \times 10^{-2}$ [cm²], 更に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について $\epsilon=8\epsilon_0$ とし前述の(4)~(7)式を用いると



第3図 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の I-V 特性, ○印が測定点。図中右上の5点はパルサーによる測定

$$\bar{n} = 8.50 \times 10^{12} [\text{cm}^{-3}]$$

$$N_t = 5.67 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$$

$$\mu = 8.26 \times 10^{-7} [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}]$$

の値を得ることが出来る。この様な測定を多くの試料について行くと試料毎にバラツキが出るがいずれも室温で

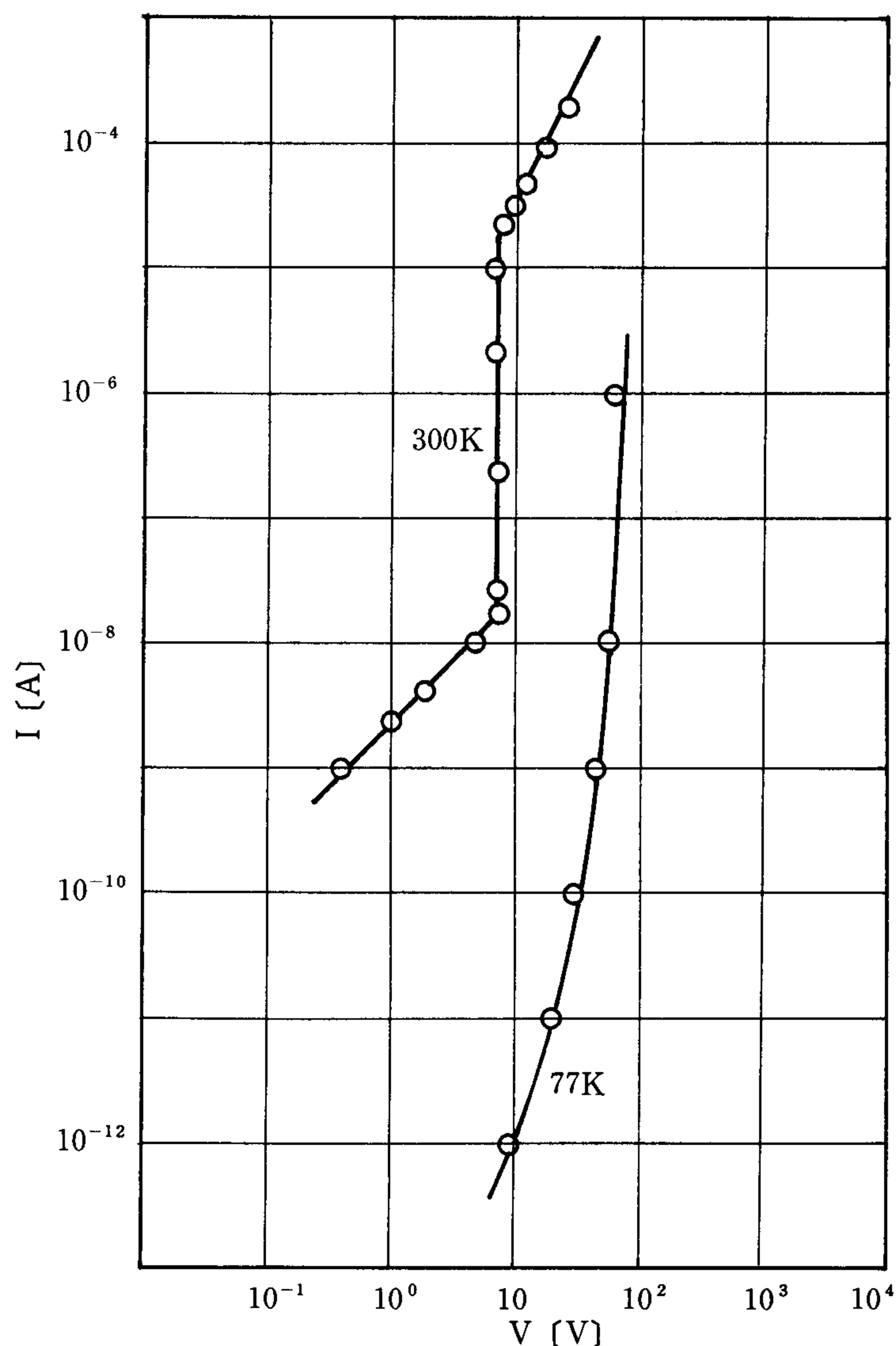
$$\bar{n} \text{ の値は } 10^{10} \sim 10^{14} [\text{cm}^{-3}]$$

$$N_t \text{ の値は } 10^{13} \sim 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$$

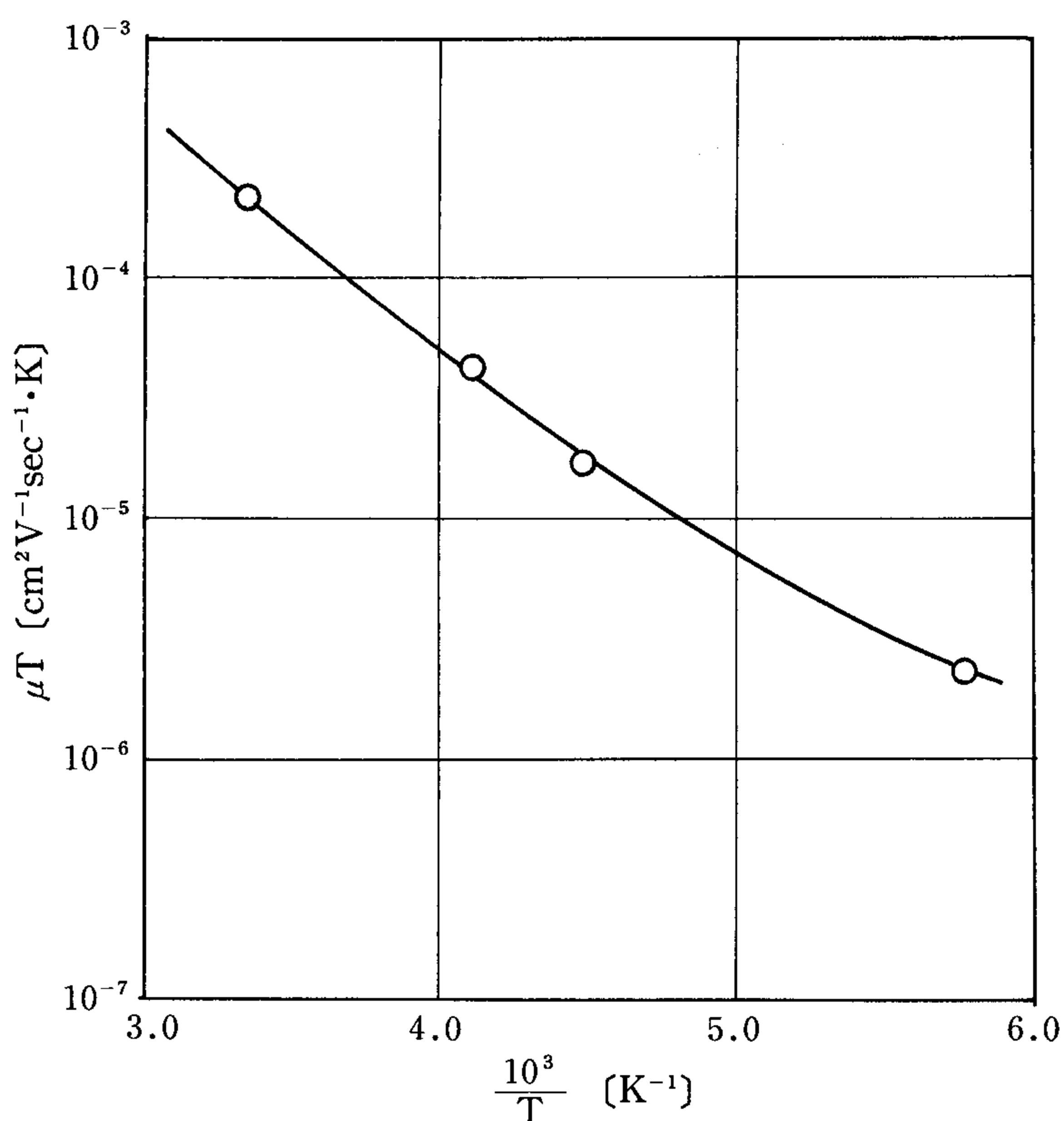
$$\mu \text{ の値は } 10^{-4} \sim 10^{-7} [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}]$$

の範囲内に入っている。

図4は室温と低温での焼結体スイッチング素子の特性を示している。特性は CdS¹⁹⁾ 等で得られたものと非常に良く似ていて SCLC の特徴をはっきりと示している。しかしながらこの素子に対しては d , S を明確にすることが出来ないために μ , \bar{n} , N_t の値を知ることは困難である²⁰⁾。



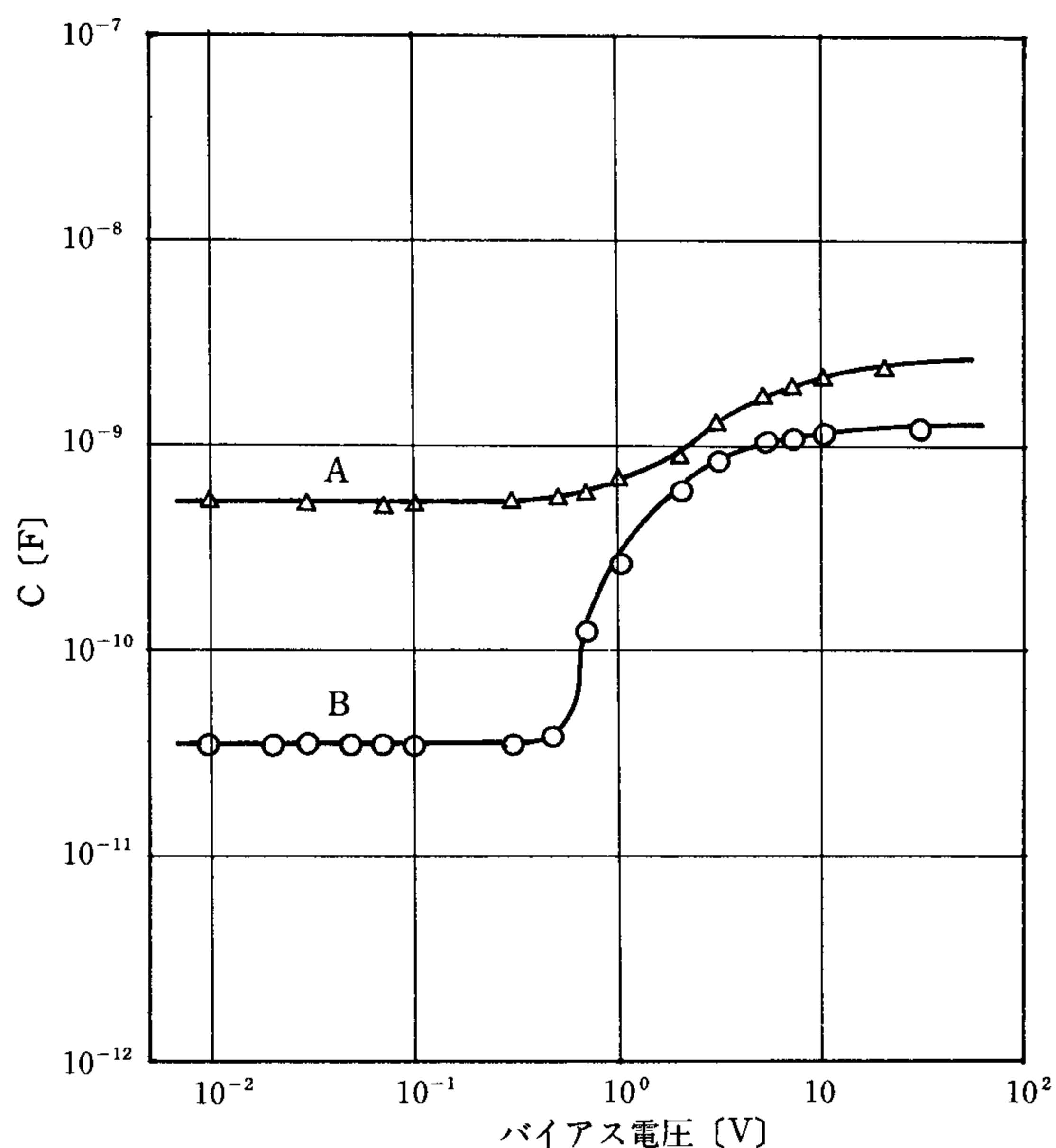
第4図 焼結体スイッチング素子のI-V 特性

第5図 I-V 特性より求めた μT の温度依存性膜厚 424 [nm] の試料 (5°C , -30°C , -50°C , -100°C)

さて、薄膜に対して得られる μ の温度依存性を調べた。測定は試料表面に霜の付着等が生ずるのを避けるため、クライオスタット中を真空にして行った。結果を図5に示す。 μ は温度上昇と共に増加しているがここではホッピング伝導を考慮して μT の温度依存性を示した。

3.3 C-V 測定

試料の形状及び比誘電率によって決まる静電容量を C_0 とすると電圧 V を増した場合、電荷の注入が起こり ΔQ の電荷がトラップされると、これに対応する見掛けの容量変化 ΔC が得られると考えられるため、直流バイアスの値を変化させて静電容量の測定を行った。測定には LF インピーダンスアナライザー (YHP 4192A) を使用した。結果を第6図に示す。測定に使用した試料に対する I-V 特性において電流がオーム則からはずれて増加しはじめる点と C の増加する点は一致し V_{TFL} 付近にて飽和する事がわかった。I-V 特性より求めた $N_t = 5.67 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$, $d = 8.835 \times 10^{-5} [\text{cm}]$, $S = 0.01 [\text{cm}^2]$ を用いて

第6図 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の C-V 特性, Sample A, B 共 I-V 特性の V_{TFL} 付近から C が増加する

$$\Delta Q = eN_t S \cdot d \quad (8)$$

また容量の増加分 ΔC とその飽和する点の電圧を V として(1)式を用いて

$$\Delta Q = \Delta C V \quad (9)$$

(8), (9)式を用いると次表のように ΔQ の値はかなり良く一致することがわかった。

表1 3個の異なる試料に対する N_t 及び ΔQ

Sample	N_t [cm ⁻¹]	$\Delta Q = eN_t S d$ [C]	$\Delta Q = \Delta C V$ [C]
A	5.67×10^{15}	8.02×10^{-10}	2.60×10^{-10}
B	3.11×10^{14}	5.80×10^{-10}	3.90×10^{-10}
C	8.89×10^{13}	5.80×10^{-11}	2.96×10^{-11}

4. 考 察

α Fe₂O₃ は p 形 n 形どちらの電導性も持ち得るが²¹⁾, 熱起電力法により, ここで用いた試料はすべて n 形であることがわかった。そこでここでは単一キャリア, しかも電子のみの注入を考えた。ここで得られた様な空間電荷制限電流は注入された電子の走行時間 t ((2)式) が試料の誘電緩和時間 τ に比べてかなり短くないと観察されない¹⁷⁾。トラップ密度に対する自由電子密度の割合を θ とすると J は,

$$J = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \mu \theta V^2}{d^3} \quad (10)$$

となりトラップの存在によって μ が $\mu\theta$ となったと考えられる。これから空間電荷制限電流の観測される条件は¹⁴⁾,

$$t = \frac{d^2}{V \cdot \mu \theta} < \tau = \epsilon \rho \quad (11)$$

ϵ, ρ は試料の誘電率と抵抗率である。(11)式より ρ が大きいこと, d が小さいこと, μ が大きいことが要求されることになる。Smith と Rose は $d = 2.5 \times 10^{-3}$ [cm], $\rho > 10^{12}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$], $\mu \div 100$ [cm²V⁻¹·sec⁻¹] の CdS 結晶において 20 [A·cm⁻²] までの電流密度を観測した¹⁹⁾ α Fe₂O₃ では $\epsilon = 8\epsilon_0$ [F·m⁻¹], $\rho = 10^{12}$ [$\Omega \cdot \text{m}$] を用いると $\tau \div 70$ [sec] となるため(11)式の条件からは十分に観測できることになる。 α Fe₂O₃ 薄膜で観測された J の値は 0.5 [A·cm⁻²] 程度である。

空間電荷制限電流を示す I-V 特性は図4のように, 焼結体のスイッチング素子の高抵抗状態において観測され, 低抵抗状態へのスイッチ動作の引きがねとなると考えられてはいたが試料中の導電路の構造が明確でないため取扱が困難であった。ここでは薄膜のデータからパラツキはあるものの, \bar{n}, N_t, μ の値を見積ることが出来た。 μ の値は電子移動度 μ_n とできるが Gardner²²⁾ がチタン添加の試料について 2×10^{-2} [cm²V⁻¹·sec⁻¹], 今岡²³⁾ がバナジウム添加の試料で得た 7.1×10^{-4} [cm²V⁻¹·sec⁻¹] を報告しており, μ_n が非常に小さいことは異常ではない。 μT の温度依存性はホッピング伝導性を示しており, 他の研究者の報告と一致している^{22,23)}。 N_t の値は C-V 測定によって支持されたものと考えられる。こうして, CdS と異なり通常のバンド電

導が考えられない α Fe₂O₃ において, かなりはっきりとした空間電荷制限電流特性が得られたことは, この種の材料の電導機構を調べる上で大変有用であると考えられる。ここでは, 自由電子, トラップについての分布やエネルギーについて何も立ち入らないがこれらについてははっきりさせるには, TSC 等のデータをはじめ更に多くの測定を待たねばならない。

5. ま と め

α Fe₂O₃ 薄膜において固体中の空間電荷制限電流の特性が得られ, このデータから自由電子密度, トラップ密度, 移動度について室温以下の低い温度領域での値を見積もることが出来た。このような特性は正しく得られれば絶縁性固体の電導特性を知る重要な手段となるので今後更に発展させるべきと考えられる。

6. 謝 辞

本研究に対し, 卒論研究として実験を共にした本学卒業生に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 宮本正章他粉体及び粉末冶金 21[7] (1974) 205
- 2) 宮本正章他粉体及び粉末冶金 23[7] (1976) 235
- 3) 宮本正章他電子通信学会資料 CPM 76-134 (1977) 55
- 4) S. Lo. Proc. IEEE., 52 (1964) 609.
- 5) 岡崎清 他粉体及び粉末冶金 22 [2] (1975) 71
- 6) B. Lalevic 他 Phys. Stat. Sol. 23 (1974) 61.
- 7) Y. Taketa 他 App. Phys. Lett. 31 (1977) 405.
- 8) K. L. Chopra J. A. P. 36 (1965) 184.
- 9) 宮本正章, 高橋宏明応用物理学会講演予稿集(1978) 秋 389
- 10) 白石 正 他応用物理学会誌 46 [1] (1977) 36
- 11) 宮本正章, 木口保雄応用物理学会学術講演会講演予稿集(1981) 秋他
- 12) A. C. Lilly 他 J. A. P. 41 [5] (1970) 2007.
- 13) 生駒俊明他応用物理学会誌 50 [7] (1981) 731
- 14) A. Rose. Phys. Rev. 97 [6] (1955) 1538.
- 15) N. F. Mott & R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals" Oxford Univ. Press. (1940) 172.
- 16) M. A. Lampert, Phys. Rev. 103 [6] (1956) 1648.
- 17) M. A. Lampert. Phys. Rev. 97 [6] (1955) 1538.
- 18) 稲垣伸夫他研究実用化報告 24 24 [12] (1975) 2765
- 19) R. W. Smith, A. Rose. Phys. Rev. 97 [6] (1955) 1531.
- 20) 宮本正章国士館大学工学部紀要 11 (1978) 52
- 21) F. J. Morin. Phys. Rev. 93 (1954) 1195.
- 22) R. F. G. Gardner 他 J. Phys. Chem. Sol. 124 (1963) 1183.
- 23) 今岡保郎電気化学, 34 (1966) 515