

UDC 537.311.33: 538.632: 546.861.682

InSb 薄膜の生成とホール特性*

資料・論文

35-17

正員 酒井善雄† 正員 大下正秀†

1. 緒 言

2種の金属の化合物が、半導体として、すぐれた特性をあらわすことが注目されている。これら金属間化合物は現在、電子部品用材料として代表的な Ge, Si などとくらべて異なった特性を備えている。すなわち、そのあるものは熱電効果、光電効果、磁界による効果などが著しいので、それらの性能を生かした各種用途が開発され始めた。これらの中でも、特に3価金属である In と5価金属である Sb との化合物の InSb はつとに研究されている。それは製法が比較的容易であり、しかもその顕著な特徴は、第1表にみるように内部における電子の移動度が、現在発見されている材料中最大であり、そのことを利用する用途が工学上意義深いからである。

第1表 室温における各種半導体の特性値

	固有抵抗 ρ (Ωcm)	ホール定数 ⁽¹⁾ R (cm^2/C)	電子移動度 μ_n ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ホール移動度 μ_H ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
Ge	47	-3.5×10^4	3,600	1,800
Si	63,600	-10^4	1,400	350
InSb	0.007	-6×10^3	63,000	700
InAs	0.25	-9×10^4	30,000	200

電子の移動度が大きいことは、その運動中に磁界を加えられたときの効果、つまりホール効果や、磁気抵抗効果が著しいことと結びついている。これらの諸効果は、各種測定、制御、計算、発振、増幅などの用に供されている。すなわち、一般に第1図に示すような寸法の半導体素子に電流 I が流れており、それと直角に磁束密度 B を作用させるときは、両者に直角な方向に起電力 E を生じ、その値は一般に(1)式で与えられる。

$$E = R \times \frac{B \times I}{d} f(l/b) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$f(l/b)$: 半導体素子の形状による関数⁽²⁾, R :

* Preparation of Indium Antimonide Films and Measurement of Hall Characteristics. By Y. SAKAI, Member & M. OSHITA, Member (Tokyo Institute of Technology).

† 東京工業大学、基礎電気工学講座

ホール定数

R は一般に下式で与えられる。

$$R = -\frac{3\pi}{8e} \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \times 10^{-8} (\text{V}\cdot\text{cm}/\text{A}\cdot\text{G}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

n_e, n_h : それぞれ電子および正孔の濃度, $\mu_e,$

μ_h : それらの移動度

さて、これらの材料を用いて電気素子を作る場合に、発電効率(入力に対する出力比)を大きくする条件は、素子の寸法に無関係で電子移動度の大きい材料を用いることである。ところで、ホール発電素子が実際に用いられる場合、しばしば発電効率より、むしろ取り出される電圧値が高いことが望まれる。そこでそのような使い途に対して、発電素子としてどのような形状、あるいは材料が適当であるかを以下のように吟味してみる。

素子への入力を W とすれば、

$$W = I^2 R_{ao} \approx I^2 \frac{l}{bdne\mu} \quad \dots\dots\dots (3)$$

これを(1)式と組み合わせると

$$E \approx \frac{3\pi}{8} B \sqrt{\frac{Wb}{edl}} \sqrt{\frac{\mu}{n}} f(l/b) \quad \dots\dots\dots (4)$$

素子へ通じる電流は、その温度上昇を一定値以内におさめる条件から制約されるが、一般に熱平衡を考えるのに、放熱は表面だけから行われるとすれば、

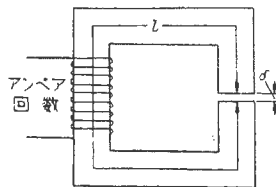
$W \propto b l$ であるから

$$E \propto \frac{3\pi}{8} B \frac{b}{\sqrt{d}} \sqrt{\frac{\mu}{n}} f(l/b) \quad \dots\dots\dots (5)$$

したがって、材料的には μ/n の大きいものが望ましく、形状としては、薄い板であることが望ましい。

発電素子の板厚を小さくすることのいま一つの利点は、以下のことがらである。素子を鉄心のギャップにそう入して励磁する

として、ギャップにおける磁束密度 B は励磁コイルのアムペア回数(AT)に対して次式で与えられる。



第2図

$$B = \frac{\mu_0 AT}{\delta + \frac{l\mu_0}{\mu_1}}$$

δ : ギャップの長さ, l : 鉄心の長さ, μ_1, μ_0 :

それぞれ鉄ならびに空気の透磁率

したがって、一定アンペア回数で大きな B を得るためには、ギャップの長さをできるだけ小さくすることが望ましい。これら二つの理由から、われわれは薄膜状半導体の作成という研究対象をとりあげた。

ところで実際問題として半導体を薄く切り出すとすれば、カットで数百ミクロンぐらいに切り出した後、機械的もしくは化学的操作によって研磨して厚さを 1 けたぐらい下げることが可能であるが、それ以下に薄くするとすれば、もっと他の方法を考えるほうが有意義である。そこで筆者らは、その手段の一つとして真空蒸着法を採用し、これを InSb に対して試みたところ、かなりの程度まで有用なものが作られた。

2. InSb 薄膜の生成

一般に導体、不導体にかかわらず、薄膜を作るのに真空蒸着法はもっとも普遍的に行われる方法である。半導体に対してもこの方法は適応できるが、その性能が、結晶組織に特に敏感である半導体だけに、いろいろな問題も起きるわけで、現に筆者ら⁽³⁾が先年 Ge の真空蒸着法を試みたおりも、単に真空中で蒸着させただけのものは、ほとんど絶縁体に近く、適当な熱処理によって結晶組織の発達を図ることが半導体的性質を持たせるうえに不可欠な条件であった。まして、InSb のような化合物では、蒸発に際して組成の一部は成分に分解することもあるし、単に熱処理を施すだけで生成膜に InSb に特有な半導体的諸特性をどの程度まで備えさせるかについては大きな疑念がある。今まで類似の研究として In と Sb とを別々に真空そう中で蒸発化合させて薄膜を生成させた報告⁽⁴⁾があるが、これでは電子回折ならびに電気特性の解析によって、生成物は InSb の形にはなっているが、電気的諸特性はかなり劣ったもので、 $\mu = 5 \sim 8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $R = 2 \text{ cm}^2/\text{C}$ と報告されている。

筆者らが試みたものは、すでに合金として作った InSb 結晶を真空蒸着させる方法で、このような方法で生成される膜の組織、したがって特性に影響を与えるものは、それを蒸着させるべき絶縁物基板の種類、表面状態、蒸着時におけるその温度、蒸発の温度および速度などであることは自明である。一般に In-Sb 系の状態図⁽⁵⁾は第 3 図のようで、InSb の融点は 525°C であるから、基板の温度を室温 $\sim 530^\circ\text{C}$ の間に变化させ

て蒸着した。

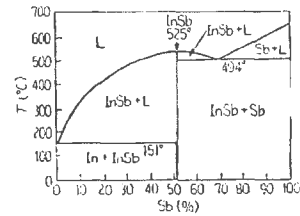
蒸着に用いる InSb の作成にあたっては、それぞれ等モルずつの成分を充分混合したものを透明石英管中

に封じたいえ、こ

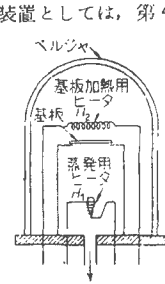
れを融点以上の温度に数時間保って充分反応させた。

次に、これを真空蒸着させる装置としては、第 4 図のようなものを用いた。図で H_1 は石英管の周囲に電熱線(タングステン)を巻き付けたもので、その内部に InSb を所定量だけ入れておく。

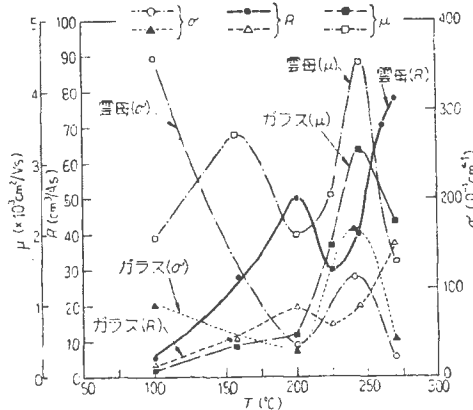
管の上方にガラスまたは雲母の基板を置く。この基板はその上側にある熱源 H_2 からの熱放射によって、あらかじめ適当な温度に加熱しておくもので、そう中の真空度は 10^{-4} mmHg 以上とする。なお InSb を蒸発させる場合、その量を数ミリグラムとして、管中の InSb を全部蒸発させるに要する時間が数秒であるよう加熱温度を調節する。



第 3 図

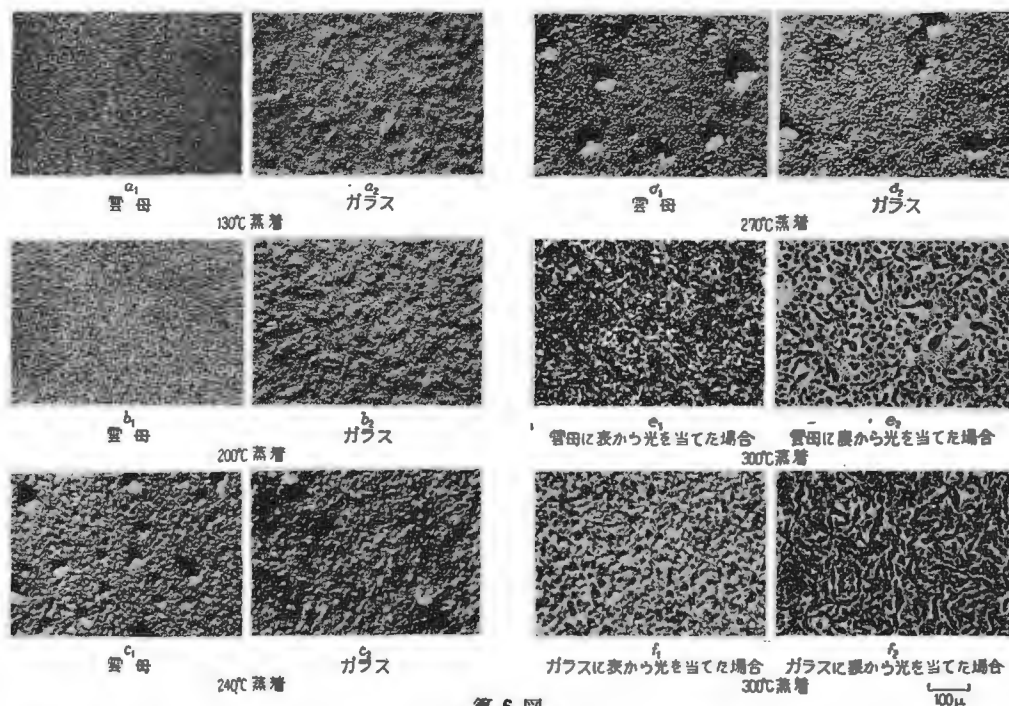


第 4 図



第 5 図

この際、基板の予備加熱温度の値は非常に重要で、生成膜の特性に大きな影響をもたらす。その模様の一例を第 5 図に示した。図では横軸に基板の予備加熱温度をとり、縦軸に生成膜について測った導電率 σ およびホール定数 R , ならびに $\mu = R\sigma$ として計算した μ の値を描いたものである。基板の予備加熱温度によるこれらの物理定数の変化については顕微鏡による

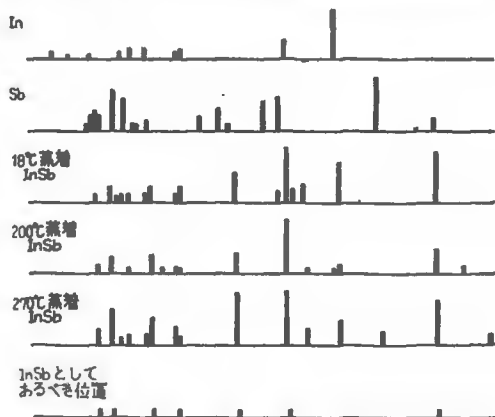


第 6 図

結晶組織の観察と、内部物性的な変化の考察とを総合して解析すべきものである。一般には基板温度が高いほうが生成膜各粒子の結晶は発達しやすく、導電率 σ ならびに μ の値は増大するものと考えられ、実際のものについて定性的にはこの傾向が認められている。しかし変化の実況はより複雑なもので、基板の種類によっても変化の様子が異なり 200°C 付近に見受けられる σ の極小点の存在機構は解釈しがたいものである。第 6 図に示す蒸着膜の顕微鏡写真によれば、基板の温度が低い場合は、蒸着膜は一樣にきれいに着いてはいても InSb の結晶膜としては不完全なようで、基板の温度を上げるにつれて結晶の発達した膜の状態が判然と現われてきて、適当な温度では、各所に結晶の発達した個所が生じている。第 6 図 c_1, c_2 および d_1, d_2 はその状態を撮影したものである。次に 240°C 以上の温度における σ の減少については、このような温度で蒸着されたものは膜として均一に連続した組織を呈することができなくなり、凝集体状の小さな塊の集合体となり、おのおのの塊が切り離されるため膜面全体としての導電性が減少するものと判断される。第 6 図の e_1, e_2 および f_1, f_2 はこの状態の膜を顕微鏡で撮影したものである。 e_1 は膜面の上から光をあてた状態で、 e_2 はこの膜面の裏から光をあてた状態である。この写真を見てもわかるように、蒸着物が小さな塊と

なって孤立するため、膜全体の導通が失われるものとみなされる。

さて次の章で述べるように、これらの膜に関する半導体的特性の測定によって、その組成が InSb としてかなり完全なものであらうことが推定されるが、ここでそれらについて、X線分析を行った結果を第 7 図に掲げた。図では比較のためにそれぞれ In, Sb ならびに InSb についての分析図が示されている。この結果から明白なように、この方法で生成された膜の組成は、



第 7 図

ほぼ完全な InSb であるが、わずかに In が共存している模様もうかがえる。これは、蒸発させる場合の In, Sb の蒸気圧の相違に基づくものと思われる。

なおこれらの膜の厚さを測るのには、次の三つの方法が用いられた。

(1) 下式のよりに蒸発物の分量から、Strong の式によって計算する方法。⁽⁹⁾

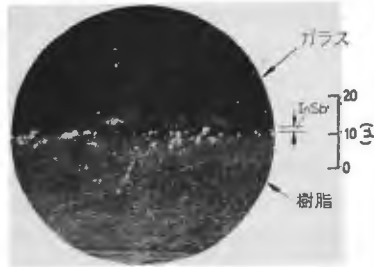
$$d = k \frac{W}{4\pi\rho r^2} \quad (\text{cm})$$

上式において、 d : 蒸着層の厚さ (cm), r : 蒸発中心と被蒸着物との距離 (cm), W : 蒸発金属量 (g), ρ : 蒸発金属の密度 (g/cm³), k : 蒸発源の形状による補正係数 (蒸発源より球状に蒸発する場合を $k=1$ とする)

(2) Mass thickness で蒸着の前後における重量の増加と、InSb の比重 (5.72) から計算する方法。

(3) 第 8 図のように、膜の断面の顕微鏡写真を撮り、標準目盛と比較する方法。

われわれはこの三つの方法を比較してみたが、実際の測定には比較的良好に一致する (2) および (3) の方法を併用している。

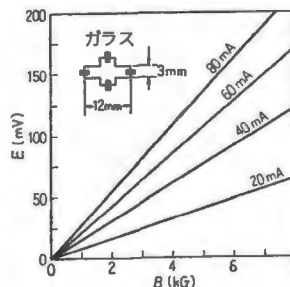


第 8 図

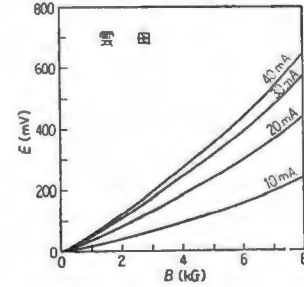
3. 蒸着膜の諸特性

前章で述べた方法で作った膜について、その半導体的性質、特に磁界の下における諸効果を中心に調べてみた。試料としてはガラスまたは雲母板上に真空蒸着したものについて、第 9 図のように四つの端子を取り出して、それぞれ向い合った 1 組ずつを制御電流端子およびホール起電力端子とした。

先に述べたように、膜の特性は基板の種類、温度に影響されるもので、第 5 図では温度の影響について記したが、次に温度その他の製作条件を一定とし、基板としてガラスを用いてその表面の研磨条件を変化した場合ならびに雲母を基板と



(a)

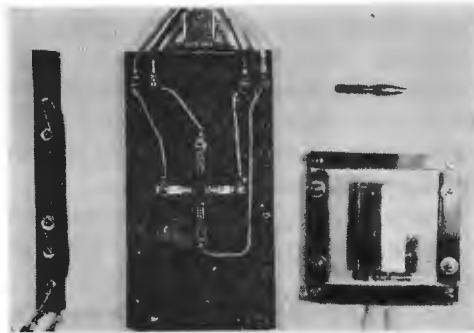


(b)

第 10 図



(a) 試料



(b) 測定用器具

第 9 図

第 2 表 基板の種類と諸定数

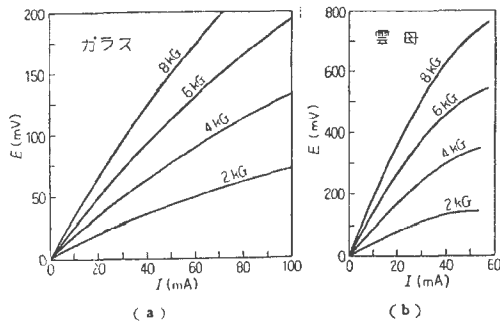
(予備加熱温度 240°C, 膜厚 3~5μ のもの)

基板	定数	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	R (cm^2/C)	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
ガラス	# 800	53.0	-13.0	700
	# 1,200	34.4	-22.1	"
	# 2,000	43.3	-38.6	1,673
雲母		54.5	-87.2	4,840

した場合について膜の重要な諸特性を一括して第 2 表に掲げた。

次に、このように経験的に求められた最適条件で作った試料について、各種の特性を測定した結果を一括して第 10 図~第 13 図に掲げた。

第 10 図(a)および (b) は、同一条件の下で作成され

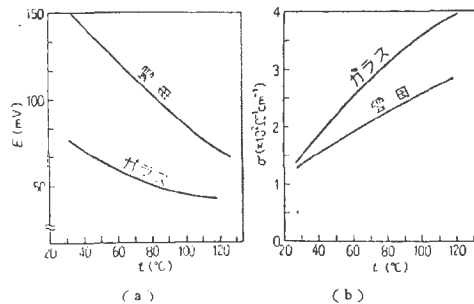


第 11 図

たもので、基板がガラスおよび雲母の試料における磁界の強さ-ホール起電力の関係を示すもので、測定は試料に一定電流を通じて行ったものである。なお試料の寸法は図中に示したとおりである。

第 11 図 (a) および (b) は、第 10 図に示した試料の一定磁界の下における制御電流-ホール起電力の関係を示すものである。

次にホール素子の温度を変化させたときのホール起電力ならびに導電率をプロットすると、第 12 図のようになる。第 12 図 (a) は周囲温度-ホール起電力 E 、同図 (b) は周囲温度-導電率 σ について描いたものである。



第 12 図

この温度特性より、ホール起電力の周囲温度に対する変化の割合を InSb 結晶体 (この試料の原料) および一般に発表されている InSb 単結晶に関する値とくらべると第 3 表のとおりである。

第 3 表のように蒸着膜の温度特性は、結晶体⁽⁷⁾にくらべて変化の割合が少なく、この点では InSb ホール

第 3 表 ホール起電力の温度係数

(単位: %/°C)	
蒸着膜 (ガラス基板)	-0.45
" (雲母基板)	-0.64
InSb 結晶体 (原料)	-2.78
" 単結晶	-1.50

発電器の問題点の一つである周囲温度に対する起電力の変化の大きいという短所を少なくして、実用上有利である。

磁界変化にともなう抵抗値の変化を測定した結果は、第 13 図のようである。この結果から蒸着膜では純粋な結晶体について調べられたものにくらべて変化割合が少ないことを認める。しかし現在われわれが手軽に入手することのできる Ge, Si などの磁気抵抗効果より大きいので、ある種の目的には充分利用するに足りると思われる。

なお、第 10 図~第 13 図のデータは、最近までに筆者らの研究室で作られたホール素子で、その特性が一律であり、しかも比較的すぐれたものについての測定結果であるが、原料成分金属その他の選定によって、この値は今後とも、かなり向上しうることが予想される。

4. 考 察

結晶 InSb については、ずっと以前からよく調べられているが、これらは、いわゆる閃亜鉛鉱形の結晶であり、その生成熱は $-16.4 \text{ kJ g} \cdot \text{atom}$ である。したがってその結合はかなり安定と考えられ、上記のように蒸着の条件にかかわらずこれは化合物の形になることが確かめられたのであるが、蒸着時における基板の温度、表面状態などは生成される結晶の発達に大きく寄与し、そのことが、また生成膜の半導体としての諸特性に影響するところが多い。基板の物理的、化学的性質が蒸着膜の組織に関連することについては、すでに金属などについてもよく調べられているが、筆者らの研究において得られた膜の性質を、基板としてそれぞれガラス、雲母を用いた場合について、これをすでに報告されている結晶 InSb についての値と比較表示すると第 4 表のようである。

第 4 表 蒸着膜と単結晶との定数比較表

	単結晶	蒸着膜	
		ガラス基板	雲母基板
ΔE (eV)	0.105	0.0439	0.0409
R (cm ² /C)	-6×10^2	-38.6	-87.2
ρ (Ωcm)	0.007	0.023	0.0184
μ (cm ² /V·s)	63,000	1,673	4,840

ただしこの表で ΔE は、室温付近における σ の変化から計算した活性化エネルギーである。

この表で見ると InSb の特徴である μ の値はこの方法で作られたものにおいては、 $\mu \approx 4,840 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ で、結晶で得られる値にくらべると 1 けた小さいが、なお、Ge, Si などのそれにくらべると大きく、かねて報告されている膜における値⁽⁴⁾とくらべてずっと大きい。

ここで問題は、われわれが用いた InSb は、成分、製法などの点でかなり不完全なものであり、純度においても理想から隔たっている。したがって、これを真空蒸着させて作った膜について測った特性の相違が単結晶であるか否かの差異だけに基づくとして吟味することは、さして意味をもつものであるまい。要は作られた InSb 膜が電気素子としてどれだけ実用性を有するかを検討することにある。そしてその結果によれば、膜であるということの特徴を生かすような使い方をすれば、ある種の目的にはむしろ有利と思われる。すなわち結晶から作られた素子では、内部インピーダンスが数オーム以下であるのに比較して、薄膜の場合は、その値を数十オームあるいはそれ以上に高めうるので、制御電流を数ミリアンペア～数十ミリアンペアで動作させて、しかも同一程度の起電力が取り出されうる。また薄膜であるため、それをそう入すべきギャップの幅が狭くて足る利点がある。

5. 結 言

以上、加熱蒸着法によって作った InSb 薄膜について述べてきたが、これで作られるホール発電素子を単結晶のものにくらべると、制御電流が小さい点、周囲温度によるホール起電力の変北が少ない点、磁界に対するホール起電力の直線性が比較的よい点、形状を任意にでき、厚さもひじょうに薄いので狭い部分に使用しうる点、原料として純度の高い単結晶を用いることなくして相当大きなホール起電力を取り出しうる点など、なかなかすぐれた諸特性を持ち、充分実用に供しうることを認めた。そして今後さらに、原料の純化、蒸着法の改善などによって一層特性の向上が期待されるものと思う。

最後に本研究に関してご指導いただいた本学斎藤教授、ならびに実験にご協力下さった卒業生、岩崎保氏、本学 X 線分析室の加藤氏に深謝する。(昭和 34 年 8 月 3 日受付、同 11 月 5 日再受付)

文 献

- (1) Erich Schwaibold: Arch. tech. Messen Lief. 246, 153 (1956)
- (2) Frederick Seitz and David Turnbull: Solid State Physics 5, 20 (1957)
- (3) 斎藤・酒井・坪山・河村: 昭 30 進大 188
- (4) G. A. Kurov and Z. G. Pinsker: Soviet Physics Technical Physics 3, No. 1, 26 (1958)
- (5) 岩瀬・岡本: 二元合金の標準状態図 (1953)
- (6) J. Strong: Procedures in Experimental Physics, p. 177 (1938)
- (7) Siemens Z. Heft 8, 371 (1954-9)