

MoSi₂-Si 複合体薄膜の抵抗率の温度依存性と導電機構

Temperature dependence of resistivity of MoSi₂-Si-Composite Thin Films

同志社大学院理工¹, °木谷 僚介¹, 金井 遼¹, 佐藤 祐喜¹, 吉門 進三¹Doshisha Univ.¹, °Ryosuke Kitani¹, Ryo Kanai¹, Yuuki Sato¹ and Shinzo Yoshikado¹

E-mail: syoshika@mail.doshisha.ac.jp

【はじめに】高い導電性と融点を有する二珪化モリブデン(MoSi₂)に珪素(Si)を添加した混合粉末を用いて高周波(RF)マグネトロンスパッタ法により耐酸化性能の高い複合薄膜(MoSi_x, 2.0≤X)を作製し評価を行なってきた。これまで X が小さいとき, 伝導型は p 型であり薄膜の抵抗率は, 150 K 以上で正の温度係数, それ以下では負の温度係数を持つ。また X が大きいとき, 伝導型は n 型であり, 主に負の温度係数を持つことが分かっている[1]。本研究では, さらに詳しく抵抗率の温度依存性について調べるとともに, 抵抗率の温度依存性を与える電気伝導のモデルについて検討を行った。

【実験方法】Mo と Si のモル比が Mo:Si = 1:X (2.0≤X≤2.60)となる MoSi₂ と Si の混合粉末をターゲットとし, RF マグネトロンスパッタにより単結晶サファイア基板 (c 面) 上に複合薄膜を作製した。放電周波数 13.56 MHz, 放電電力 200 W, Ar ガス圧力 0.27 Pa, 基板温度 700°C, 放電時間 2 h とした。直列四探針法 (探針間隔 1.4 mm)を用いて抵抗率を 25–473 K の温度範囲で, 約 10⁻³ Pa の圧力下で測定した。薄膜の結晶構造解析, 膜厚測定, 元素分析を行った。

【実験結果】Fig.1 に 250 K の抵抗率で規格化した各薄膜の規格化抵抗率の温度依存性をプロットで示す。測定温度範囲では, 2.0≤X≤2.36 において, 抵抗率は, 試料温度 T の変化に対して T=T_{min} で最小値を示した。また, X=2.10 における抵抗率が最も低く, また T_{min} 付近において温度依存性が, X=2.00, 2.20 のものと比較して小さくなった。さらに X が増加すると T_{min} は高温側に移動し, X の 0.01 の変化に対しても, この移動は高い再現性を示した。ところで, 25–100 K での X=2.00–2.20 の抵抗率は一見ブロッホ-グリュナイゼン(Gruneisen-Bloch(BG))理論で説明が可能と考えられるが, 抵抗率がわずかに最小値を示す機構を説明すること, および X≥2.38 での抵抗率の負の温度係数を示す導電機構を説明することが不可能である。一方, このような低温における電気抵抗率の温度依存性は T を変数とする非線形な正の温度係数と負の温度係数示す複数導電率関数の組み合わせにより表すことができると考えられる。そこで, 先ず, 抵抗率の温度依存性に極めて良く適合する導電率関数 ρ(T)の探索を行った結果, 全ての X について, (1)式で表されるものが最適であった。

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_0 + A \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right]} + BT \quad (1)$$

ただし, σ₀は温度に依存しない残留抵抗率, A, B, T₀は温度無依存な定数である。Fig.1 に, プロットで示した実測値に(1)式を用いてフィッティングされた抵抗率の計算値を実線で示す。両者は良く一致した。(1)式で表される導電率関数 ρ(T)について, 最も明確な物理的意味を持つ導電機構としてモット(Mott)の variable range hopping 理論(VRH)がある。この理論は非晶質半導体や液体金属中のキャリアの導電機構の説明に成功した。VRH はフェルミエネルギーが局在している電子あるいは正孔のエネルギーの範囲内にあるときにその伝導を説明するためのモデルであり, (2)式によって表される。

$$\sigma_M(T) = 2e^2 N(E_F) R^2 f_{ph0} \exp\left[-(T_M/T)^{1/4}\right] \quad (2)$$

ここで, e は素電荷, N(E_F)はフェルミ準位の状態密度, R は Mott ホッピング長, f_{ph0} はフォノンによるキャリアのホッピングレートの前置因子である。キャリアの局在距離が格子定数程度であると仮定すると実測値との比較により R は局在距離と同程度であり, さらに f_{ph0}はフォノンの周波数と同程度であることから, (2)式による抵抗率の温度依存性の評価は半定量的にも妥当性があることが分かった。さらに, VRH により X=2.10 と X=2.45 での結晶格子中の Si 原子の ordering が示唆された。[1] 金井 遼他, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 3B02。

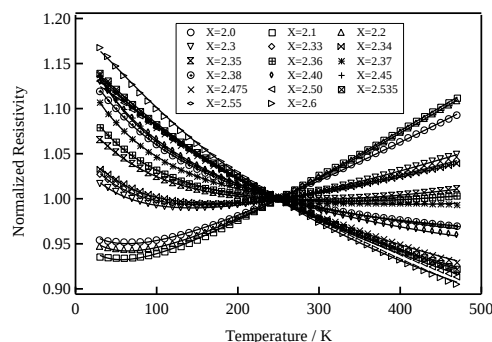


Fig.1 Temperature dependence of the normalized resistivity of the MoSi_x-thin films.