

## MoSi<sub>2</sub>-Si 複合体薄膜の抵抗率と Hall 係数の温度依存性

Temperature Dependence of Resistivity and Hall Coefficient of MoSi<sub>2</sub>-Si Composite Thin Films

木谷 僚介、<sup>○</sup>下園 宏祐、佐藤 祐喜、吉門 進三 (同志社大院理工)

Ryosuke Kitani, <sup>○</sup>Kousuke Shimozono, Yuuki Sato, Shinzou Yoshikado (Doshisha Univ.)

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

【はじめに】現在発熱体材料として利用されている2珪化モリブデン(MoSi<sub>2</sub>)に耐酸化性能の付加のために珪素(Si)を添加し、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<sub>x</sub>, 2.00 ≤ X ≤ 2.60, Xはターゲットの組成)の成膜・評価を行ってきた。抵抗率 $\rho(T)$ およびHall係数 $R_H(T)$ の温度依存性の測定により、MoSi<sub>x</sub>薄膜のキャリア伝導過程には、2.00 ≤ X < 2.4875 (6方晶)では正孔が、2.4875 ≤ X < 2.60 (未知相あるいは未知相と6方晶の混晶, 未知相の結晶構造は不明)では電子が寄与することがわかっている。いずれの場合にもキャリアはフォノン、不純物、格子欠陥等による散乱を受けるとともに、過剰なSiがおそらくdisorder状態にあるために、Fermi準位近傍に局在準位が形成され、それらの間のキャリア(おそらく電子)のホッピングによる伝導過程が加わってくると考えられる。フォノンによる正孔の散乱過程では抵抗率の温度依存性はGrüneisen-Bloch(GB)理論で説明され、ホッピング伝導過程はおそらくMott等により提案されたvariable range hopping (VRH)理論で説明できると考えられる[1]。従来、低温部で $\rho(T)$ が温度無依存になる理由がGB理論で説明されて来たが、デバイ温度が1000 K近くと高く見積もられるため、われわれは、 $\rho(T)$ の温度無依存性はホッピング伝導過程の寄与があることを提案した。しかし、この2つの伝導課程が単一種のキャリアによるか否かは不明であった。そこで、本研究ではホール係数の温度依存性を測定することにより、キャリアの同定を試みたので報告する。

【実験方法】MoとSiのモル比がMo:Si = 1:X (2.00 ≤ X ≤ 2.60)となるMoSi<sub>2</sub>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MoSi<sub>x</sub>薄膜を成膜した。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。成膜後の試料の半分の部分を高真空中で1000°Cで5時間熱処理を行い、正方晶あるいはそれに近い構造に相転移させた(熱処理した試料と呼ぶ)。 $\rho(T)$ を25-473Kの温度範囲で測定した。 $R_H(T)$ の温度依存性を20K-室温で測定した。磁束密度0.368 Tとし、直流定電流法および10 Hz-100kHzまでの交流定電流法により測定した。粉末X線回折(XRD)により結晶構造解析を、段差計および走査型電子顕微鏡により膜厚測定を、エネルギー分散型X線分光(EDS)により元素分析を行った。

【実験結果・考察】XRDの測定結果より2.00 ≤ X ≤ 2.475では6方晶のみとなり、X=2.4875では6方晶のみおよび未知相のみ、2.50 ≤ X ≤ 2.60ではほぼ未知相であるが一部6方晶が混在すること、および熱処理した試料はほぼ正方晶であることを確認した。Fig.1はMoSi<sub>x</sub>薄膜の $R_H(T)$ の温度依存性を示している。 $R_H(T)$ は6方晶では正、未知相および混合相では、では負の値を示した。またX=2.60の6方晶が多く混在する場合、 $R_H(T)$ は若干正の方にシフトした。 $\rho(T)$ の温度依存性はXの変化により大きく変化するが、 $R_H(T)$ はいずれのXに対しても温度の増加とともに単調に減少あるいは増加する傾向を示した。一方、熱処理した試料では、 $\rho(T)$ はGB理論で示されるような温度とともに単調増加する温度依存性を示したが、 $R_H$ はFig.2のプロットで示すように、X変化に対して異なる温度依存性を示した。以上の結果は6方晶あるいは未知相および混合相は単一種のキャリアが異なる散乱過程を被るのに対し、熱処理した試料では、2種以上の異なるキャリアが伝導に寄与していることを示唆している。そこで熱処理した試料では、キャリアが2種類であると仮定し、それぞれがGBおよびVRHで説明される抵抗率 $\rho_1(T)$ および $\rho_2(T)$ をもつと仮定し、それにそれぞれのキャリアに対する $R_{H1}(T)$ 、 $R_{H2}(T)$ は温度に若干比例して変化すると仮定し、次式で与えられる $R_H(T)$ を用いて解析を行った結果をFig.2の実線で示す。

$$R_H(T) = 1/e\rho(T)^2 \left[ R_{H1}(T)/\rho_1(T)^2 + R_{H2}(T)/\rho_2(T)^2 \right]$$

ただし、eは素電荷である。解析結果は実験結果によく一致したことにより、推測が裏付けられたと考えられる。  
[1] 木谷, 吉門他, 第34回エレクトロセラミックス研究討論会 2P18(2014).

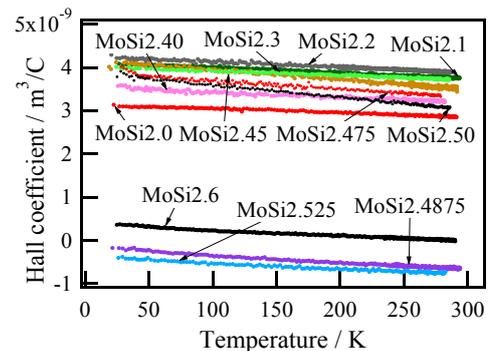


Fig.1. Temperature dependence of  $R_H$  for MoSi<sub>x</sub>

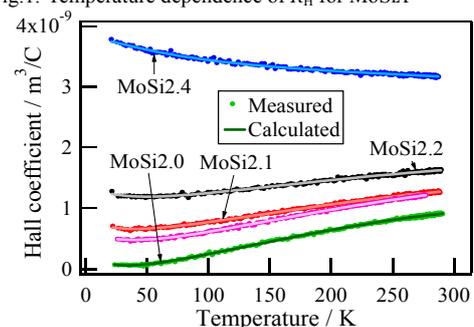


Fig.2 Temperature dependence of  $R_H$  for MoSi<sub>x</sub> (X=2.00-2.40) annealed at 1000°C for 5 h.