OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	アモルファスシリコン薄膜およびその超格子の電気伝導に関する研究
Author(s)	服部, 励治
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3088057
rights	
Note	

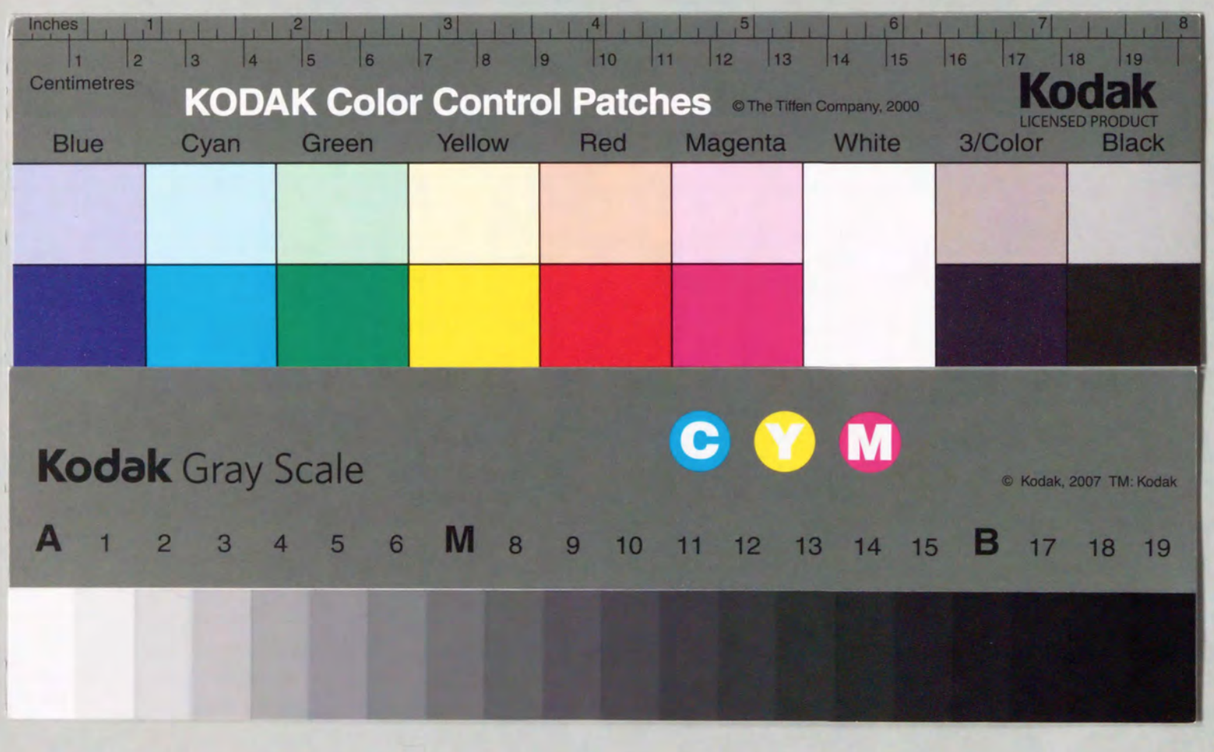
Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

アモルファスシリコン薄膜および
その超格子の電気伝導に関する研究

服部励治



9

アモルファスシリコン薄膜および
その超格子の電気伝導に関する研究

服　部　励　治

目 次

第1章 序 論 ……1

参考文献 ……3

第2章 アモルファス半導体のキャリア輸送 ……4

２．１．緒言 ……4
２．２．多重捕獲モデル ……6
２．３．a-Si:Hの電子輸送シミュレーション ……9
　２．３．１．シミュレーションの手法 ……10
　２．３．２．裾準位分布 ……11
　２．３．３．再結合過程 ……14
　２．３．４．注入キャリアの初期空間分布の効果 ……14
２．４．タイム・オブ・フライト（ＴＯＦ）測定 ……16
２．５．結言 ……19
参考文献 ……19

第3章 ジシラン（Si_2H_6）から作製したa-Si:Hの光電特性と電子輸送現象 ……21

３．１．緒言 ……21
３．２．試料作製と実験方法 ……22
　３．２．１．試料作製 ……22
　３．２．２．光学バンドギャップの測定 ……23
　３．２．３．低次元ポリシラン構造の同定 ……24
　３．２．４．ＥＳＲ測定 ……24
　３．２．５．光伝導度測定 ……24
　３．２．６．電子輸送特性の測定 ……25
３．３．結果及び検討 ……26
　３．３．１．光学バンドギャップ、ポリシラン構造及び
　　ダングリングボンド密度の基板温度依存性 ……26
　３．３．２．光電特性と電子輸送の基板温度依存性 ……27
　３．３．３　電子移動度の温度依存性 ……32
３．４．結言 ……35
参考文献 ……36

第4章 a-SiC_x:Hの電子輸送 ……38

4．1．緒言 ……38
4．2．試料作製と測定評価方法 ……39
4．2．1．a-SiC_x:H膜の作製 ……39
4．2．2．測定評価方法 ……39
4．3．結果及び検討 ……40
4．3．1．C_2H_2膜とCH_4膜の光学的電気的特性の比較 ……40
4．3．2．合金化による裾準位、再結合準位の変化 ……43
4．4．結言 ……46
参考文献 ……46

第5章 アモルファス半導体超格子薄膜の電気伝導 ……47

5．1．緒言 ……47
5．2．超格子薄膜の作製と評価 ……49
5．2．1．作製方法 ……49
5．2．2．オージェ電子分光による構造評価 ……50
5．2．3．小角X線回折による構造評価 ……51
5．2．4．光学バンドギャップ ……52
5．3．試料及び測定方法 ……52
5．4．実験結果 ……53
5．4．1．過渡電流波形 ……53
5．4．2．電子ドリフト移動度の井戸層及び障壁層幅に対する依存性 ……55
5．4．3．電界及び温度依存性 ……56
5．5．検討 ……57
5．5．1．トンネリング過程 ……57
5．5．2．バンドの不連続性 ……60
5．5．3．電子ドリフト速度の非線形電界依存性 ……60
5．5．4．井戸層の裾準位分布 ……66
5．6．結言 ……69
参考文献 ……70

第6章 アモルファスシリコンの高電界電子輸送特性 ……72

6．1．緒言 ……72
6．2．実験方法及び結果 ……73
6．2．1．電流－電界特性 ……73
6．2．2．タイム・オブ・フライト（TOF）測定 ……73
6．3．考察 ……77
6．4．結言 ……81
参考文献 ……82

第7章 結 論 ……83

謝 辞 ……86

研究業績 ……87

第1章 序 論

太陽電池[1]を始め薄膜トランジスタ(ＴＦＴ)[2]、感光ドラム[3]、撮像管ターゲット[4]、光センサ[5]などアモルファスシリコンを用いたデバイスは数多い。特に太陽電池への応用は、結晶シリコンに比べて変換効率では劣るもののコストの面で大きな優位性があり、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として現在盛んに実用化研究が行われている。また、ＴＦＴはアクティブマトリックス液晶ディスプレイ用のスイッチング素子として、今後、急速に開発が進むであろうと考えられる。

これらのデバイスにアモルファスシリコンが応用される理由は、アモルファスシリコンが次のような特徴を持つからである。

1. 結晶と同じようにｐ形ｎ形の制御が可能
2. 基板の種類・材質を選ばず、大面積化が容易
3. 低温作製ができ、コストが低い
4. 光学特性に優れている

これらの特性のために、移動度などの電気的特性は結晶に劣るものの、結晶Ｓｉに代って用いられる分野が増えつつある。

アモルファスシリコンの歴史は1975年Spearら[6]によって不純物制御の可能性が発見されたことから始まったと言ってよい。それまではアモルファスシリコンも他のアモルファス半導体と同じように構造敏感ではない（価電子制御ができない）とされていた。しかし、シラン（SiH_4）ガスのグロー放電分解で製作した膜では、膜中の水素がギャップ中の局在準位を不動態化しており、不純物ドーピングによりフェルミ準位を人為的に移動させることが可能になったのである。それ以後、急激に研究者人口が増え、これを用いた様々なデバイス開発が行われ、現在に至っている。

アモルファスシリコンは光伝導性に優れた特性を持っているが、それを用いたデバイスを開発・設計させていく上では、光伝導度だけではなく、さらに詳細な電気伝導特性を知る必要がある。例えば太陽電池に関して、窓層、キャリアドリフト層の膜厚設計にはその光学特性と共に小数キャリアの拡散長またはドリフト移動度の情報が非常に重要となる。また、ＴＦＴや光センサーなどのデバイスに関してはドリフト移動度は直接、動作速度、応答速度を決定するパラメーターとなる。光伝導度は寿命と移動度の積で与えられるので、光伝導測定だけでアモルファスシリコン膜を評価するのは不十分で、これらの２つのパラメーターを分離して評価する必要性がある。また、移動度を評価することは結晶半導体とは異なるアモルファス半導体内での複雑な電気伝導機構を解明する手がかりとなる。

以上述べたように、これらのデバイスへの応用に際し、その電気伝導機構の解明は非常に重要であるが、結晶半導体とは違いアモルファス半導体のバンド端には裾準位が存在し伝導機構をより複雑なものにしている。その伝導機構を記述する理論はScher[7]によって提案された「多重捕獲理論」である。この理論はキャリアがバンド端に連続的に分布する局在準位と伝導バンドの間で捕獲・放出を繰り返しながら伝導するというものである。 さらに、TiedjeとRose[8]またはOrensteinとKastner[9]はバンド端から指数関数的に減少する裾準位（指数関数裾）を仮定することによって簡単な理論式で具体的な計算を行った。この理論はアモルファス半導体の光電流だけでなくフォトルミネッセンス[10]や光誘起吸収[11]などの過渡現象を説明するのにも用いられる。本論文においてもこの「多重捕獲理論」に基づいて考察がなされている。

本論文は主にアモルファスシリコンまたはそれに関連するアモルファス半導体およびそれらの超格子構造の電気伝導機構に関する研究の成果をまとめたもので、本章を含めて７章から成り立っている。以下に、各章の概要を示す。

第２章では、アモルファスシリコンの中の電気伝導機構の基本となる分散型伝導と多重捕獲理論について述べ、さらにそれに基づいた電子の動きをコンピュータによりシミュレーションを行い、ＴＯＦ法によって得られる過渡電流波形について一般的な考察を行う。また、その観測に最も有力な実験手法であるタイム・オブ・フライト（ＴＯＦ）法について詳細な説明を行う。

第３章では、ジシランガス（Si_2H_6）を用いて作製したａ-Ｓｉ:Ｈ膜の電気的、光学的な特性をモノシラン（SiH_4）ガスを用いた膜と比較検討する。ジシランガスを用いることによりａ-Ｓｉ:Ｈ膜の高速堆積が可能となり各種デバイスの低価格化に有望である。しかし、原料ガス分子の構造の違いによるａ-Ｓｉ:Ｈ の膜質の変化が考えられるので、膜組成に大きな影響を与えると考えられる基板温度を変えて作製し、その光学特性、電気伝導機構を同一条件でモノシランガスより作製した膜との比較を行った。その結果、２００℃以上の基板温度で作製したジシラン膜はモノシラン膜と同等な電子ドリフト移動度を有するが、その温度特性に違いがみられジシラン膜の伝導帯裾準位はより広がった状態にあることがわかった。

第４章では、アモルファスシリコン系合金のなかで最も応用が進んでいるａ-SiC_x:Ｈ膜のアセチレン（C_2H_2）ガスによる作製とその光学的・電気的特性評価、およびＣ原子による電子輸送機構の変化について述べる。C_2H_2はCH_4に比べ膜中にＣ原子を効率よく混入させることができ、膜中の電子移動度、移動度・寿命積は両者ともほぼ同等である。またａ-SiC_x:Ｈ膜のＣ原子含有量の増加にともなう移動度の低下は主に裾準位分布の広がりで説明できることがわかった。

第５章では、ａ-Ｓｉ:Ｈ／ａ-SiN_x:Ｈ超格子の作製方法を述べ、ＴＯＦ法による測定結果から推測

される層に垂直な方向（縦方向）の電気伝導機構を考察する。アモルファス超格子は1983年にTiedje等によって初めて作製され、それまでの予想に反して光学的に量子効果らしき特性を有する。本論文での測定においては量子効果は認められなかったが、その縦電気伝導機構がトンネリングと多重捕獲との直列過程で行われていることを明らかにし、井戸層であるａ-Ｓｉ:Ｈ中の深い裾準位の分布に関する知見を得ることができた。

第６章では、ａ-Ｓｉ:Ｈの高電界電子輸送機構について述べる。結晶半導体の場合にはアバランシ増倍やホットエレクトロン効果など高電界に特有の特性が報告されているが、アモルファス半導体でこれらの高電界現象が結晶と同じ形で存在しているかどうか非常に興味深い。アモルファス半導体では伝導帯端に存在する裾準位が電気伝導特性に大きな影響を及ぼし、高電界電気伝導特性に対しても非常に重要な役割を果たす。ここではＴＯＦ法によって観測された高電界における電子ドリフト移動度や量子収集効率の電界特性などの実験結果に基づき、ホットエレクトロン現象とブレークダウンの機構について予備的な考察を行っている。

第７章では、本研究で得られた結果を総括する。

参考文献

1) D.E.Carlson and C.R.Wronski, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 671.

2) P.G.LeComber, et al. Electron. Lett. 15 (1979) 181.

3) I.Shimizu, et al. J. Non-Cryst. Solids 35&36 (1980) 773.

4) Y.Imamura, et al. Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 349.

5) P.G.LeComber, J. Non-Cryst. Solids 115 (1989) 1.

6) W.E.Spear and P.G.LeComber, Solid State Comm. 17 (1975) 1193.

7) W.E.Spear, J. Non-Cryst. Solids 1 (1969) 197.

8) T.Tiedje, and A.Rose, Solid State Comm. 37, (1980) 49.

9) J.Orenstein and M.A.Kastner, Solid State Comm. 40 (1981) 85.

10) C.Tsang and R.A.Street, Phys.Rev. B19 (1979) 3027.

11) D.M.Pai and M.E.Scharfe, J.Non-Cryst.Solids 8-10 (1972) 752.

第2章　アモルファス半導体のキャリア輸送

2．1．緒言

個体内のキャリア輸送機構は結晶質と非晶質とでは大きく異なる。結晶質の場合には、原子は周期的に配列しており、それらがつくるポテンシャルもまた周期的となる。このような周期的ポテンシャル場においてはブロッホの定理にしたがい電子の波動関数は周期的ポテンシャルと同じ周期に変調された平面波となり、結晶全体に広がっている。このことは完全結晶内において、電子は散乱されることなく運動し、平均自由行程は原子間距離よりはるかに大きく結晶の大きさ程度になる。結晶内における電子の散乱は、完全結晶からのずれ、つまり格子の熱振動や不純物の存在によって生じる。また、ポテンシャル周期Ｌと電子が持つ波長λとがｎλ＝２Ｌの関係を満たすとき、波動関数は定在波となりとなりエネルギーのとび（エネルギーギャップ）ができることになる。

一方、非晶質の場合、原子の配列に長距離にわたる規則性がないとすると、ブロッホの定理は適応できず、したがって自由電子からの出発する近似の範囲ではエネルギーギャップも存在しないことになる。この場合、電子は各原子ごとに散乱を受け波動関数は１原子がつくるポテンシャル井戸に局在することになる。また平均自由行程は原子間距離のオーダーとなる。しかし、非晶質の場合でも原子配列には、ある程度短距離の規則性が存在するのであって、1958年Anderson[1]はポテンシャルの乱雑さによって波動関数の局在化が始まる条件を示した。また、Mott[2]は1967年、その乱雑さが波動関数を局在させるほど大きくない場合、バンドが存在し、バンドの裾の方にある状態は局在化されて、局在状態と広がった（非局在）状態とは「移動度端」[3]として知られているシャープなエネルギー ε_v、ε_c（図2.1）で分割されることを示した。この移動度端で区別された局在準位は「裾準位」と呼ばれる。

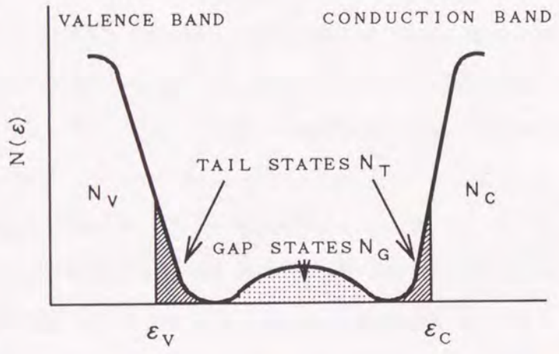


図2.1　アモルファス半導体の状態密度分布

アモルファス半導体もこの理論にしたがい結晶半導体と同じように伝導帯・価電子帯およびバンドギャップが存在する。(図2.1）しかし、非晶質半導体では結晶の場合と違い、正規の配位が満たされていない構造欠陥（ダングリングボンド）がギャップ内準位N_Gを生じ、また乱れのために伝導帯と価電子帯内に裾準位N_Tが生じる。このため、アモルファス半導体中の電気伝導はこれら局在準位の影響を強く受ける。ダングリングボンドに基づくギャップ内準位は主にギャップ中央近くに位置し、キャリアの再結合寿命に大きな影響を与える。一方、裾準位は伝導キャリアの一時的な捕獲準位として働き、ドリフト移動度に影響を与える。これらの準位の状態を知ることは電気的特性を理解する上で非常に重要であり、数多くの測定方法とその結果が報告されている。[4-8]

キャリア輸送の様子を調べる有力な方法の一つに後で詳しく述べるタイム・オブ・フライト（ＴＯＦ）法[9]がある。これは光パルスなどによって試料表面近傍に過剰キャリアをシート状に励起し、印加電界の極性に応じて電子または正孔を対向電極へドリフトさせ、到達に要した時間を過渡光電流波形または誘起電荷波形上で観測する方法である。結晶の場合には、バンド端付近の局在準位は単一エネルギー準位であるとしてよい場合が多いので、キャリアはガウス型分布を保ちながらドリフトし、キャリア寿命が走行時間より充分長い時、過渡電流波形には明確な到達時間を示す折れ曲がり（kink）が現れる。また逆に寿命が充分短い場合には光電流は単純な指数関数的減衰を示す。これに対しアモルファス半導体で観測される過渡電流波形は一般に時間の負べき乗に比例して減衰する場合が多く、キャリアの到達を示すkinkは明確ではない。前者のような伝導形態を非分散型伝導、後者を分散型伝導と呼ぶ。

分散型伝導の過渡電流波形の特徴は、電流と時間を両対数プロットしたとき、電流の時間変化ｉ(t)は二つの直線で近似され、その交点の時間をt_Tとすると、

$$\begin{aligned} i(t) &= t^{-1+\alpha_1} \quad (0 < t < t_T) \\ i(t) &= t^{-1-\alpha_2} \quad (t_T < t) \end{aligned} \tag{2.1}$$

で表されることである。ここでａ-As_2Se_3の場合においては$0 < \alpha_1 = \alpha_2 < 1$となることが実験的に知られている。[10]

この分散型伝導の一般的な考察は1975年にScherとMontroll[11]によって行われた。彼らは主に局在準位から局在準位へのホッピング伝導を考え、ホッピングまでの時間の分布φ(t)を指数関数より減衰の遅い次の関数形で与えた。

$$\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)} \qquad (0<\alpha<1) \qquad (2.2)$$

ホッピング時間がこのような分布をするとき、統計的に分散型の過渡電流波形を説明できる。なお指数関数的な減衰で与えられるときは非分散型伝導となる。このホッピング時間分布を局在準位からバンドへの放出時間分布に対応させることによってバンド伝導への応用も可能であるとしている。しかし、彼らは放出時間分布がなぜこの式で与えられられるかについては明きらかにしておらず、また裾準位分布と関係づけることもしていない。このバンド伝導での分散性を説明するのが次の多重捕獲理論である。

２．２．多重捕獲モデル

多重捕獲モデル（Multiple-Trapping Model）は、伝導帯のキャリアがトラップ制限過程でドリフトする時、一時的に捕獲される局在準位を単一準位ではなく、その活性化エネルギーが連続的に分布した局在準位と考えるモデルである。 このモデルはScher[12]によって初めて提案され、 さらにTiedjeとRose[13] または OrensteinとKastner[14]は指数関数裾を仮定し、ａ-Ｓｉ:ＨでのＴＯＦ測定による過渡光電流波形の分散性を説明した。この多重捕獲モデルは過渡電流応答だけでなくルミネッセンス[15]や光誘起吸収[16]などの過渡応答の説明にも適用されている。

以下、指数関数裾に対する多重捕獲モデルについて必要な範囲で説明を加えるが、ここでは電子伝導についてだけ考え、捕獲準位のエネルギー位置を表す ε は伝導帯端からの深さを表す。このモデルは正孔についても同じように適用できる。

まず初めに裾準位の分布を次式で表される指数関数分布であると仮定する。

$$N_T(\varepsilon)=N_C \exp(-\varepsilon/kT_C) \qquad (2.3)$$

ここでT_cは指数関数裾の広がりの程度を表す特性温度である。 今日では、裾分布がこのような単純な指数関数的で表されるかどうかは疑わしいとされている。[17-19] しかし、過渡応答の評価に際して裾分布を指数関数裾を仮定する方が数学的に取扱いが簡単となり、実験との対比を行うのに便利なので指数関数裾を仮定する場合の方が多い。

伝導帯端から深さ ε にある局在準位に捕獲された電子が熱的に伝導帯へ再放出されるのに要する時間は

$$t=\nu^{-1}\exp(\varepsilon/kT) \qquad (2.4)$$

で表される。ここでνはattempt-to-escape周波数と呼ばれ、フォノン振動に関係した物質固有の周波数で10^{12}～10^{13}Hzのオーダーである。

式(2.3),(2.4)を用い、全ての捕獲準位が等しい捕獲断面積を持つと仮定すれば,ν^{-1}より長い時間領域において放出時間分布は次のように表される。

$$\psi(t)=\frac{N_T(\varepsilon)}{kT_CN_C}\frac{d\varepsilon}{dt}=\alpha\nu(\nu t)^{-(1+\alpha)} \qquad (2.5)$$

ここで$\alpha=T/T_c$である。 この表現は前節で述べたScher-Montrollのホッピング時間分布と等しくなっていることがわかる。これにより指数関数裾を仮定したときその過渡電流波形がホッピング伝導の時と同じように分散型となることがわかるが、さらに過渡電流波形が式(2.1)のようになることも以下のように示すことができる。

式(2.4)より、捕獲された電子の挙動は次式で定義されるエネルギー $\varepsilon_d(t)$を境として二つに分けられると仮定する。

$$\varepsilon_d(t)=kT\ln(\nu t) \qquad (2.6)$$

エネルギー ε_dより浅いところにいる電子は時間ｔにおいて伝導電子と熱平衡状態にあり、これより深いところの電子は時間ｔ以内には伝導帯に励起されないと考えることができる。したがって、電子は$\varepsilon_d(t)$より浅いところでボルツマン分布すると近似でき、N_0を注入電子の総量とすると伝導電子ｎ(ｔ)は

$$n(t)=N_0\frac{N_C}{N_T(\varepsilon_d)}\exp(-\varepsilon_d/kT) \qquad (2.7)$$

と表される。ここで式(2.3)、(2.6)を代入して

$$n(t)=N_0(\nu t)^{-1+\alpha} \tag{2.8}$$

となる。これは電流に比例する量であるからt_T以前の時間領域の実測波形は式(2.1)と等価である。

一方、t_T以降の時間領域の波形もこのモデルを用いて示すことができる。t_T以降の時間領域では、伝導帯上の電子のほとんどは対抗電極に到達しており、新たに局在準位へ捕獲される電子はほとんどなく、電流に寄与する電子は局在準位より熱再励起されてくるものが支配的であると考えてよい。したがって、電流の時間変化は励起電子数の時間依存性により決定される。捕獲電子は$\varepsilon_d(t)$より深い局在準位に等しい占有確率aで捕獲されていて、$\varepsilon_d(t)$の近傍kT程度のエネルギー幅に捕獲されている電子が励起されていくと近似する。これを式で表すと伝導電子は次式のようになる。

$$n(t)\simeq aN_T(\varepsilon_d)kT\nu\exp(-\varepsilon_d/kT) \tag{2.9}$$

N_T、ε_dはそれぞれ式(2.3)、(2.5)によって表されるので、式(2.9)のn(t)は次のような時間依存性を示すことになる。

$$n(t)\simeq aN_Ckt\nu(\nu t)^{-1-\alpha} \tag{2.10}$$

よって、t_T以降も式(2.1)と等価な式を導き出せる。

このように指数関数裾と近似式を用いて比較的簡単な考え方から分散型の過渡電流波形を説明できる。しかし、より厳密な過渡電流波形を求めるためには以下に導く微分方程式を解かなければならない。

深さεの準位から電子が伝導帯に熱放出される速度$r(\varepsilon)$は

$$r(\varepsilon)=\nu\exp(-\varepsilon/kT) \tag{2.11}$$

となる。一方、伝導帯の電子が深さεの捕獲準位$N_T(\varepsilon)$へ捕獲される速度$\omega(\varepsilon)$は、捕獲準位が十分に空であるとき（$N_T(\varepsilon)\gg n_T(\varepsilon)$、$n_T(\varepsilon)$:捕獲電子密度）

$$\omega(\varepsilon)=N_T(\varepsilon)\sigma_0 v_{th} \tag{2.12}$$

で表される。ここでσ_0、v_{th}はそれぞれ電子の捕獲断面積および平均熱速度を表す。これらの式を用いて多重捕獲過程を考慮した電子密度に対するレート方程式は

$$\frac{\partial n(t,x)}{\partial t}+\mu_0 E\frac{\partial n(t,x)}{\partial x}=\int r(\varepsilon)n_T(t,x,\varepsilon)\,d\varepsilon-\int\omega(\varepsilon)\,dx\cdot n(t,x)-\frac{n(t,x)}{\tau}+g(t,x) \tag{2.13}$$

$$\frac{\partial n_T(t,x,\varepsilon)}{\partial t}=\omega(\varepsilon)n(x,t)-r(\varepsilon)n_T(t,x,\varepsilon) \tag{2.14}$$

となる。いま簡単化のためドリフト方向のみの1次元で考える。ここでμ_0、E、τ、gはそれぞれ伝導帯端移動度、電界強度、再結合寿命、生成速度である。またn(t,x)は過剰自由電子密度であり、$n_T(t,x,\varepsilon)$は深さεの準位に捕獲されている電子の密度である。この方程式は電子のドリフト、再結合および生成の効果も考慮にいれており裾準位の分布も任意である。この方程式を解くことによって厳密な過渡電流波形を得ることができる。

2．3．a-Si:Hの電子輸送シミュレーション

アモルファスシリコンにおいて、式(2.13)、(2.14)の微分方程式を解く試みは昔から多くなされている。[20-22] しかし、これらの方法は非常に難しい数式を用いたり、ある特別な場合にのみ限られたりして扱いにくい。

そこで、著者は上記の方程式を有限差分法によって数値解析的に解くことを試みた。この方法においては$N_T(\varepsilon_i)$の分布を自由に設定することができ、出発の式を導くのに用いた近似以外は何等特別な仮定を必要としない。しかし、安定解を広い時間範囲で得るには時間及び空間のステップ幅Δt、Δxを十分に小さくしなければならず、そのため演算回数が膨大になり演算実行速度の速い大型計算機が必要となる。

この章においてa-Si:Hの過渡電流波形と膜内部での過剰電子の動きを詳しくシミュレートし、いままで解析に取り扱われなかった裾準位分布、再結合寿命、励起光の空間分布が過渡電流波形に如何

に反映するか考察を行った。

２．３．１．シミュレーションの手法

有限差分法を用いるためには物理変数の離散化を行わなければならない。いま考えなければならない空間は電子のドリフト方向の空間軸と捕獲準位の深さを表すエネルギー軸からなる２次元空間である。そこで図2.2に示すような等間隔な格子点を考えた。エネルギー軸は伝導帯端から深さ方向に正とする。またｘ軸は負電極側を原点として正電極方向に正である。このようなメッシュにおいて式(2.13),(2.14)の微分方程式を次のような離散化した１次の差分式に置き換える。

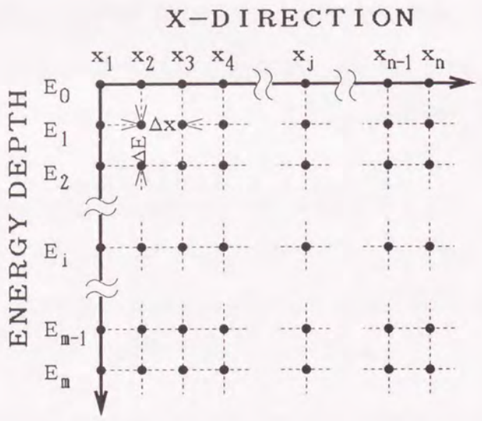


図2.2　差分メッシュ
横軸は電子のドリフト方向に正の空間座標を表し、
縦軸は伝導帯端からの深さ方向に正のエネルギー座標を表す

$$\frac{\partial n_0(x_j,t)}{\partial t}+\mu_0 E\frac{n_0(x_j,t)-n_0(x_{j-1},t)}{\Delta x}=\sum_{i=1}^{m} r_i n_i(x_j,t)-\Big(\sum_{i=1}^{m}\omega_1\Big)n_0(x_j,t)-\frac{n_0(x_j,t)}{\tau}+g(x_j,t) \qquad (2.15)$$

$$\frac{\partial n_i(x_j,t)}{\partial t}=\omega_i n_0(x_j,t)-r_i n_i(x_j,t) \qquad (2.16)$$

ここで$n_0(x_j,t)$は伝導帯中の過剰自由電子の密度を表わし、$n_i(x_j,t)$ は伝導帯から深さε_iのトラップに捕獲された電子密度である。r_iは深さε_iのトラップから伝導帯へ熱放出される割合を示し、

$$r_i=\nu\exp(-\varepsilon_i/kT) \qquad (2.17)$$

で表わせる。 また、ω_iは伝導帯から深さε_iのトラップに捕獲される割合を示し、次式で表わされる。

$$\omega_i=N_T(\varepsilon_i)\sigma_0 v_{th} \qquad (2.18)$$

ここで σ_0, v_{th}はそれぞれ捕獲断面積、平均電子熱速度である。$g(x_j,t)$は光励起されたキャリア分布を表す。σ_0はエネルギーε_iによらず一定と仮定している。

次に差分方程式を時間軸上で微小時間変化Δtで差分化をおこない、時間積分を行う。これによって物理変数$n_i(x_j,t)$の時間変化が求められる。電流は自由電子の和で計算できるから、

$$I(t)=\mu_0 E\sum_{j=1}^{n} n_0(x_j,t) \qquad (2.19)$$

となり、過渡電流波形が計算できる。

２．３．２．裾準位分布

Tiedje-Roseはａ-Ｓｉ:Ｈ の伝導帯の裾準位分布が指数関数的であるとして解析を行っている。[12] そこでTiedje-Roseの結果と比較し、この計算法の正しさの裏付けを得るため、まず、次の式で表わされるようなエネルギーに対し指数関数的に減少する裾準位について計算を行った。

$$N_T(\varepsilon)=N_C\exp(-\varepsilon/kT_C) \qquad (2.20)$$

この時のεのステップ$\Delta\varepsilon$は０eVから０．５eVまでを０．０１eV刻みで計算した。これにより、$N_T(\varepsilon)$はほとんど連続的であると考えられる。また、寿命は十分に長いとして式(2.15)の右辺第３項は無視する。図2.3はが得られた過渡電流波形の印加電圧依存性である。走行時間t_Tより以前の減衰の傾きと以降の傾きはそれぞれ$-1+\alpha$、$-1-\alpha$となりTiedje-Rose（ＴＲ）モデル[12]に完全に一致する。

しかしながら、実際のＴＯＦ測定において得られたａ-Ｓｉ:Ｈの電子の過渡電流波形の両対数プロットにおけるこの２つの傾きはこの理論値からずれることが多い。 この理由としてMarshall[17,18]やSpear[19]らが提唱する１次関数的に減少する裾準位分布が考えられる。そこで$0<\varepsilon<0.15$の範囲のεに対し、

$$N_T(\varepsilon)=N_C(1-\alpha\varepsilon) \qquad (2.21)$$

のような直線的に変化する分布を持つ裾準位について計算を行なった。図2.4はその結果である。この

図からわかるようにt＜t_T、t＞t_Tの範囲での傾きはＴＲモデルから大きくずれる。

図2.5はこの時の膜内部でのトラップされた電子の分布の時間変化を示したものである。この電子分布のピークある位置は０．１５eV付近であることがわかる。したがってa-Si:Hの電子移動度の活性化エネルギーが約０．１５eVとなることが理解できる。

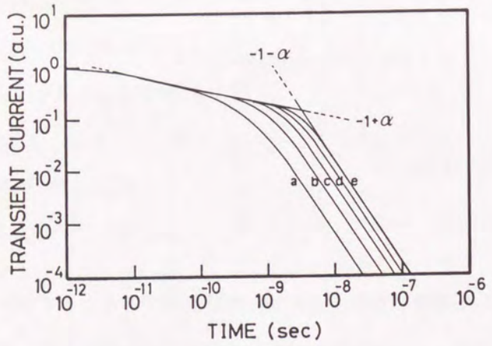


図2.3　指数関数裾の場合の過渡電流波形のシミュレーション結果
(印加電圧、a:5.0, b:2.5, c:1.7、d:1.2、e:1.0 V)
[パラメーターはT=300K, T_c=400K, $\sigma_0=10^{-17}cm^2$, $\nu_{th}=2x10^7cm/s$,
$\nu_0=2x10^{11}s^{-1}$, $N_c=10^{22}cm^{-3}eV^{-1}$, $\mu_0=10cm^2/V\cdot s$, d=1μm,
$\Delta t=10^{-12}$sec, Δx=100Å, $\Delta\varepsilon$=0.01eV (0.01eV～0.50eV)]

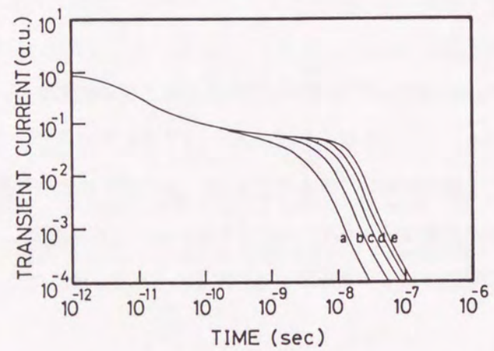


図2.4　１次関数裾の場合の過渡電流波形のシミュレーション結果
0.01eVから0.15eVまでを一次関数裾、0.15eVから0.50eVまでは
指数関数裾を仮定
パラメーターは図2.3と同じ

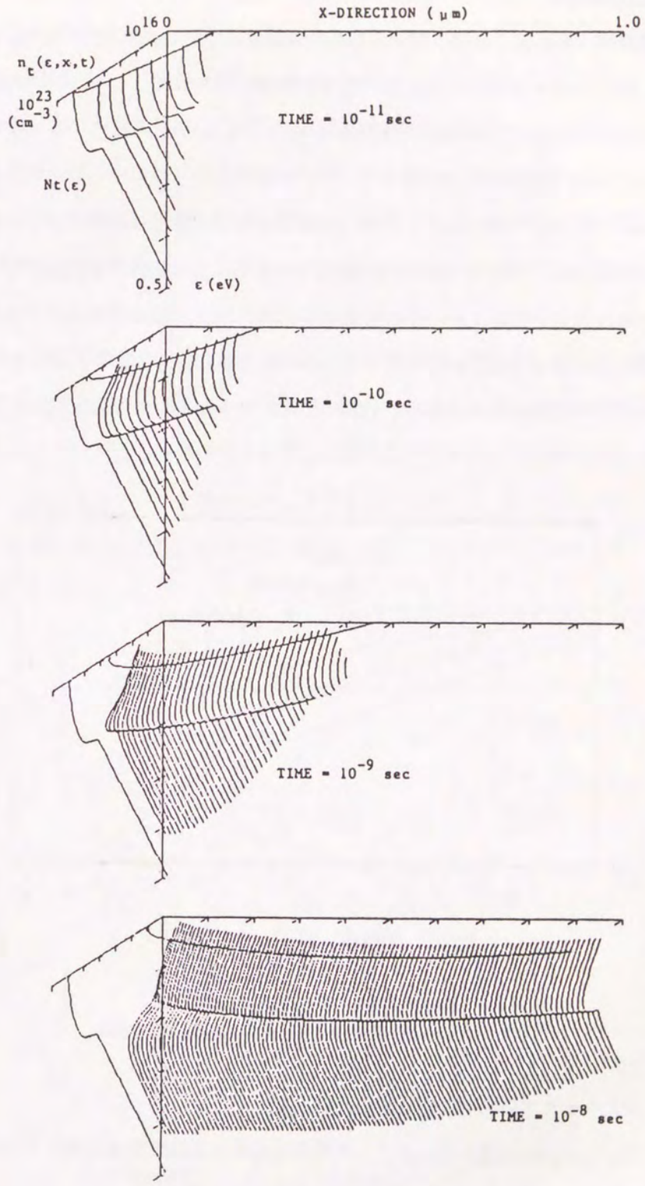


図2.5　一次関数裾を用いた場合の捕獲電子分布の時間変化

２．３．３．再結合過程

再結合過程が過渡電流波形にどの様に反映されるかを見るために、$\tau = 10^{-8}$secとしてシミュレーションを行った。図2.6はその結果である。裾準位は指数関数裾を仮定し、 その特性温度T_cを２００から４００ Kまで変化させた。この時の印加電圧は０．０００１ Vと非常に小さく設定されている。従って$\tau < t_T$となり各波形の急激な減少はキャリアの到達のためではなく、再結合によるものである。この図からわかるようにT_c＝２００Kでは寿命とほぼ同じ時間で波形は急激に減少する。しかしながらT_cが高くなるに従ってこの減少が現れる時間が長くなる。これは、寿命がT_cの増加のために実効的に長く見積もられることを意味する。この現象はT_cの増加のために裾準位にトラップされる電子数が増え、実際に再結合する自由電子の数が減ったために起こる。局在準位は空間的に分離されていて裾準位から再結合準位への遷移確率は極めて小さいと考えられる。よってＴＯＦ法で測定される寿命は再結合準位密度が同じ場合でも裾準位密度によって見かけ上変化する。

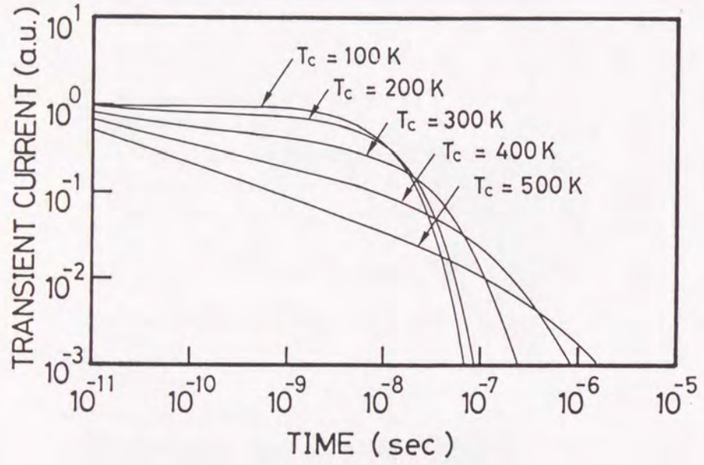


図2.6 再結合を考慮したときの電流波形変化

２．３．４．注入キャリアの初期空間分布の効果

従来のＴＯＦ測定では試料構造がサンドイッチ型で励起光は半透明電極を通してキャリアは一方の電極近傍に励起される。つまりシミュレーションでは初期条件が

$$g(x_1,0)=g_0, \qquad g(x_j,0)=0 \quad (j>1) \tag{2.22}$$

となる。しかし、試料構造をプレーナ型にした場合、励起光を電極間に一様に照射するとキャリアは電極間に一様に励起される。つまり初期条件が

$$g(x_j,0)=g_0 \quad (j \geqq 0) \tag{2.23}$$

の場合に対応する。このプレーナ型ＴＯＦ測定はキャリアによる電界の乱れが低減されるが界面での再結合の影響が多く現れる。 図2.7はそれぞれの場合のシミュレーション結果である。T_cは２００から４００Kまで変化させた。一様に励起した場合で波形にt_Tに対応するキャリアのスイープアウトによる減少が現れる。ただその時間は電極近傍に励起した場合に比べ約２分の１になる。この理由は一様に励起した場合は励起時においてのキャリアの空間分布が電極近傍に励起した場合のキャリアが電極間距離の半分を走行した場合の分布に対応するからである。よってこの様に定義したt_Tを用いて計算されたドリフト移動度はプレーナ型の場合、サンドイッチ型に比べ約２倍になる。また、t_T以降の傾きは両方のケースで等しくその傾きは$-1-\alpha$となるが、 t_T以前の傾きはプレーナ型の方が早く$-1+\alpha$より減少している。

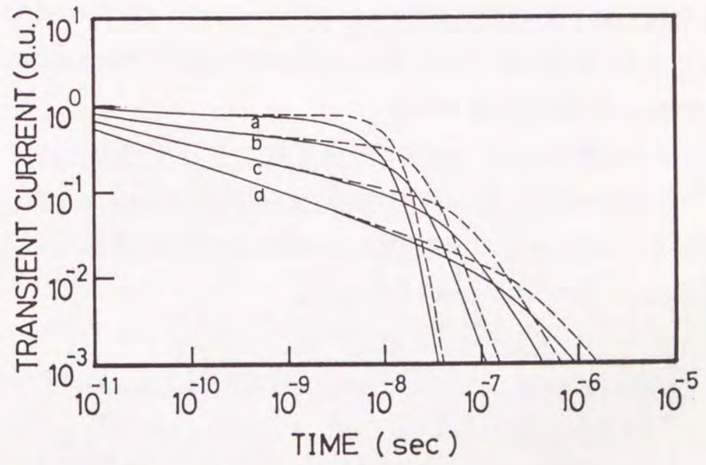


図2.7 初期励起分布の違いによる電流波形変化
（特性温度、a：２００、b：３００、c：４００、d：５００ K）
破線は電極近傍、実線は電極間に一様にキャリアを励起した場合

2．4．タイム・オブ・フライト（ＴＯＦ）測定

本論文で最も主要な測定方法であるタイム・オブ・フライト（ＴＯＦ）法の原理と測定の実際について説明する。

ＴＯＦ法は古くはＡｇＣｌのようなイオン結晶中のキャリア輸送の研究[23]に用いられたが、アモルファス半導体のような高抵抗で低移動度の試料のドリフト移動度の測定にも適している。また、ホール効果による移動度測定とは異なり、キャリアのドリフトに関係する捕獲準位の情報も内包しているので移動度端近傍の浅い局在準位の状態密度分布の評価を行うこともできる。

その原理は簡単で、試料表面近傍に過剰キャリアをシート状につくり印加電界の極性に応じて電子または正孔の対向電極へドリフトさせ、それによって外部回路に生ずる電流波形または電荷波形から対向電極にキャリアが到達する時間t_Tよりドリフト移動度μ_dを算出する。電界が試料内で一様である場合、$\mu_d = L/(t_T E)$で与えられる。

走行時間t_Tより短い時間に試料の一方の電極近傍にに過剰キャリアをシート状に励起できればよく、励起源としてはＸ線、電子ビーム、レーザー光等のパルスが用いられる。

この原理で移動度を測定するためには次の条件を満たされなければならない。

1）走行時間t_Tが寿命τに比べ十分に短い。

もしこの条件が満たされない場合は電流値は対向電極に到達する時間において非常に小さくなり波形から走行時間を決定し難くなる。

2）励起による誘起空間電荷Q_0が試料内の電界分布を乱さないくらい十分に小さい。

ドリフト電界Ｅを与えるためにＣの容量を持つ試料に電圧Ｖを印加すると電極には電荷Ｑ（＝Ｃ･Ｖ）が誘起される。この電荷量Ｑより励起による空間電荷Q_0が大きいとQ_0が形成する電界によって電界が歪んでしまうからである。

3）励起パルス幅が走行時間に比べ十分に小さい。

この条件は必ず満たされなければならないものであって、もし励起パルスが走行時間より長い場合、得られる電流波形はパルス幅を測定していることになる。

4）励起光の吸収係数が試料の厚さの逆数より十分に大きい。

これは電極を通して励起光を照射する時、励起キャリアが試料表面に形成されるための条件である。もし吸収係数が十分に大きくなく試料内部にまでキャリアが生成された場合、得られる波形は電子及び正孔のドリフトによるものとなり複雑なものとなる。しかし，ａ-Ｓｉ:Ｈのように正孔の移動度が電子に比べが極端に小さく、得られる電流波形が電子によるものと

考えてよい場合は必ずしもこの条件を満たさなくてよい。ただしこの場合、キャリアは試料内部にもできるので有効走行距離は短く移動度の決定には補正が必要である。

5）誘電緩和時間が走行時間に比べ十分に小さい。

誘電緩和時間は$\epsilon_r \epsilon_0 \rho$（$\epsilon_r$、$\epsilon_0$、$\rho$はそれぞれ比誘電率、真空の誘電率、抵抗率）で与えられ、これは局所的に分布した過剰キャリアがならされるまでの時間を表す。アモルファス半導体の場合多くは$\rho > 10^7 \Omega$cmとなることが多いので通常の測定条件下では、この条件は十分に満たされる。しかし、ａ-Ｓｉ:Ｈで高濃度のドープや微結晶化によって抵抗値が小さくなった場合この条件を満たし難くなる。

6）電極からの電荷注入が励起キャリアに比べて十分に小さい。

試料にバイアスを印加するとき試料の抵抗が十分でないと電極から電荷注入が起こり、試料内に空間電荷制限により内部電界を歪ませたり、光電流が暗電流に消されてしまったりする。また試料の温度がジュール熱により上昇することもある。これを防ぐため、(i)電極にショットキー接合を用いる、(ii)電極と試料の間に薄い絶縁膜をはさむ、(iii)試料をｐｉｎ型にする、等の方法が用いられている。

また上記の条件を満たす測定においては同時に到達電荷量の電界依存性を調べることにより光伝導度と同じ意味を持つ$\mu\tau$積を求めることが可能である。到達電荷量は過渡電流波形を時間積分するか電荷波形の飽和値から測定できる。この到達電荷Ｑの印加電界に対する依存性は次式により与えられる。

$$Q(E) = eN_0\eta \frac{\mu\tau E}{L}\left[1-\exp\left(-\frac{L}{\mu\tau E}\right)\right] \qquad (2.24)$$

ここでN_0、ηは注入キャリア数と量子効率である。この式で$L \gg \mu\tau E$の低電界のときＱ(Ｅ)は電界に比例し、反対に$L \ll \mu\tau E$の高電界では$eN_0\eta$に飽和する。したがって到達電荷量Ｑ(Ｅ)を印加電界Ｅの関数として測定し、$\mu\tau$をパラメータとして式(2.24)にフィッティングすることによって$\mu\tau$積が求められる。さらにt_Tの測定から得られたμを用いてμとτを分離できる。また入射フォトン量がわかっている場合には量子効率ηを見積ることができる。

図2.8にＴＯＦ測定の回路図を示す。過渡光電流を測定する場合は同軸ケーブルの終端に５０Ωの抵抗を接続し、回路の時定数を小さくする。一方、電荷波形を観測する場合は１ＭΩの抵抗を接続し回路時定数を大きくする。この場合の抵抗はオシロスコープの内部インピーダンスの抵抗成分である。

試料の抵抗が小さい場合は適当な抵抗を別につけ試料にバイアス電圧がかかるようにしなければならない。

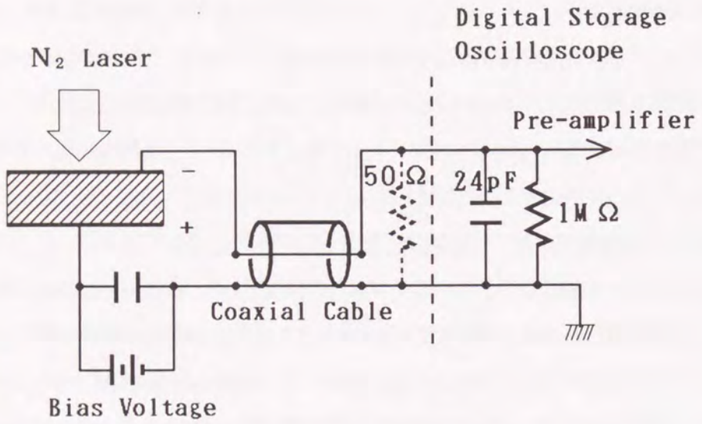


図2.8　ＴＯＦ測定の回路図

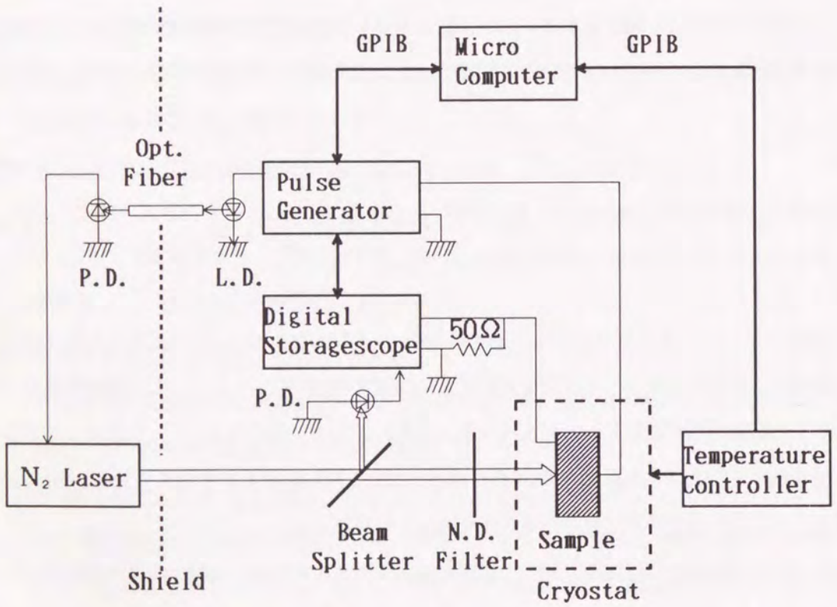


図2.9　ＴＯＦ測定系の概略図

図2.9は本論文において使用したＴＯＦ測定系の概略図である。励起パルス光はN_2レーザーから出される３３７．１nm（３．６８eV）の光を使用した。パルス光の時間幅は１０nsec(NDC社製JS-500A)または１００psec(PRA社製LN120C)である。試料は石英ガラスの窓を持つ温度可変のクライオスタットの中に設置し、同軸ケーブルにより試料近くまで配線を行った。過渡電流波形および電荷波形はデジタル・ストレージスコープ（IWATSU社製TR-8123,H-830,V-810）によって測定し、デジタル化されたデータをコンピュータに入力した。バイアス電圧は空間電荷の蓄積とジュール熱による試料の温度上昇を避けるためパルス的に加えられた。レーザーからのノイズを避けるため、電子回路はオプティカルファイバーを用いてレーザー発振と同期させ銅板製のシールドルーム内に格納され電気的に遮蔽されている。

２．５．結言

多重捕獲モデルを表す微分方程式を有限差分法により解き、ＴＯＦ法によって得られる過渡電流波形と内部の電子の空間的時間変化をシミュレートした。これより次のような結果を得た。

(1)　ＴＯＦ法によって得られるアモルファス半導体の過渡電流波形を指数関数裾を仮定したＭＴモデルを表した微分方程式を有限差分法で解くことにより理論どうり再現できた。

(2)　(1)の解析の結果捕獲された電子のエネルギー分布の時間変化はTiedje-Roseの理論からも予想されるとおり、あるエネルギーでピークを持ち、そのピーク位置は時間とともに深くなることが確認できた。

(3)　(1)の解析方法により任意の裾準位分布に対して過渡応答を直跡できる。１次関数裾を仮定した場合には捕獲電子分布のピークはある一定な深さのエネルギーで留まり、a-Si:Hのドリフト移動度の活性化エネルギーが一定の値を持つことを示すことができた。

(4)　過渡電流波形に現れる見かけ上の寿命は裾準位密度分布が広くなるほど大きくなるほど長くなる。

(5)　電極間に一様に励起した場合でも過渡電流波形にキャリアの到達を示す折れ曲がりが現れ到達時間を決定でき、その到達時間は電極面近傍に励起した場合の時間の約１／２となる。

参考文献

1)　P.W.Anderson, Phys. Rev. 109 (1958) 1492.

2)　N.F.Mott, Adv. Phys. 16 (1967) 49.

3) M.H.Cohen, H.Fritzsche and S.R.Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 1063.

4) W.E.Spear and P.G.LeComber, J. Non-Cryst. Solids 8-10 (1972) 727.

5) D.V.Lang, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3023.

6) H.Okushi, Phil. Mag. B52 (1985) 33.

7) H.Oheda, J. Appl. Phys. 52 (1981) 6693.

8) H.Michiel, J.M.Marshall and G.J.Adriaenssens, Phil. Mag. B48 (1983) 187.

9) W.E.Spear, J. Non-Cryst. Solids 1 (1969) 197.

10) G.Pfister, Phil. Mag. 36 (1977) 1147.

11) H.Scher and E.W.Montroll, Phys. Rev. B12 (1975) 2455.

12) G.Pfister and H.Scher, Advance in Physucs 27 (1978) 747.

13) T.Tiedje, and A.Rose, Solid State Comm. 37, (1980) 49.

14) J.Orenstein and M.A.Kastner, Solid State Comm. 40 (1981) 85.

15) S.Yamasaki, H.Oheda, A.Matsuda, H.Okushi, K.Tanaka, Jpn.J.Appl.Phys. 21 (1982) L53 9.

16) R.A.Street, J.Zesch and M.J.Thompson, Appl. Phys. Lett 43 (1983) 672.

17) J.M.Marshall, J.Berkin and C.Main, Phil. Mag. B56 (1987) 641

18) J.M.Marshall, R.A.Street, M.J.Thompson and W.B.Jackson, Phil. Mag.B59 (1988) 387

19) W.E.Spear and C.S.Cloude, Phil. Mag. B58 (1988) 467.

20) F.W.Schmidlin, Phys.Rev. B16 (1977) 2362.

21) D.Monroe and M.A.Kastner, Phil. Mag. B47 (1983) 605.

22) G.Seynhaeve, G.J.Adriaenssens, H.Michiel and H.Overhof, Phil. Mag. B58 (1988) 412.

23) F.C.Brown, Phys. Rev. 97 (1954) 355.

第3章 ジシラン（Si_2H_6）から作製したa-Si:Hの光電特性と電子輸送現象[1-4)]

3．1．緒言

ジシラン（Si_2H_6）などの高次シラン（Si_nH_{2n+2}, n=1, 2, 3, ・・・・）のグロー放電分解によって、a-Si:H膜を作製する試みがScottら[5)]によって初めて行われた。彼らはジシランガスを原料としてa-Si:H膜（ジシラン膜）を作製すると、モノシラン（SiH_4）を用いた場合のa-Si:H膜（モノシラン膜）より高速成長が可能であり、基板温度３００℃以上で成膜すると通常のモノシラン膜より大きい光導電率が得られると報告した。その後ジシランガスを原料とする高速成膜の研究がいくつか行われた。[6、7)] また高周波入力を大きくして成膜速度を９０Å/sまであげても室温での光導電率は低速成膜時とほとんど同じ値に保つことができるとの報告もある。[8、9)] このことは、ジシランを原料ガスに用いることにより太陽電池その他の光電素子をより低コストで量産できる可能性を示している。しかし、ジシラン膜は光伝導度の面から良好な特性を持っているにも関わらず、実際には太陽電池の生産プロセスには使用されていない。 実際、成膜速度が３０Å/sの時、変換効率が７．１％であったものが、成膜速度を６５Å/sにあげると、４％にまで低下する[9)]。その理由として、基板温度を低下させたときにみられる光伝導度の急激な低下[10)]や、 高速成長を得るために必要な高入力電力によるp-i、n-i界面の特性劣化[9)]などが考えられている。

これまでの実験結果からみる限りジシラン膜はモノシラン膜と同等あるいはそれ以上の光電特性を示しているが、両者の微視的構造には違いがあると考えられる。その違いは基板温度が低く入力パワーが小さくなる程顕著になりジシラン膜では低次元のポリシラン構造の形成が顕著になる。[11-13)]
松田ら[14)]のグロー放電の発光分光測定の報告によるとジシランガスを原料にした場合には、Si_2H_n（n=1～5）のような二量体ラジカルが a-Si:H膜の堆積過程を支配している。Si_2H_nラジカルが基板表面に付着しa-Si:H膜を形成する過程はSiH_n（n=1～3）ラジカルが主体であるモノシランガスの場合とは著しい違いがあり、特に得られた膜の微視的構造や電気的特性は基板温度の影響を強く受けると考えられる。

水素を１０％以上も含有したa-Si:H膜は微視的な組成揺らぎを持つ極めて不均一性の高い物質であり、３次元ネットワークの発達したSi擬結晶領域と乱れの大きい低次元ポリシラン領域とが複雑に絡まり合った構造をとっていると考えられる。[15)] 従って、Si擬結晶領域と低次元ポリシラン領域の

割合や混ざり具合いによって電子輸送現象が変わる可能性がある。すなわち、モノシラン膜とジシラン膜の構造の違いは電気伝導現象に強く反映されるであろうと予想される。

この章ではジシラン膜の光電特性、ＥＳＲスピン密度、ＴＯＦ法によって測定した電子輸送現象を測定し、モノシラン膜のそれら[15]と比較検討する。

３．２．試料作製と実験方法

３．２．１．試料作製

試料作製には、原料ガスとして無希釈のジシラン（Si_2H_6）を用い、一般的な容量結合型ｒｆグロー放電分解法でａ-Ｓｉ:Ｈを成膜した。図3.1に成膜装置の概略図を示す。５０℃から３１０℃まで基板温度を変化させた。ガス流量、ガス圧力、高周波入力密度は表3.1に示す。これらの作製条件は比較のためのモノシラン膜の場合とほとんど一致している。

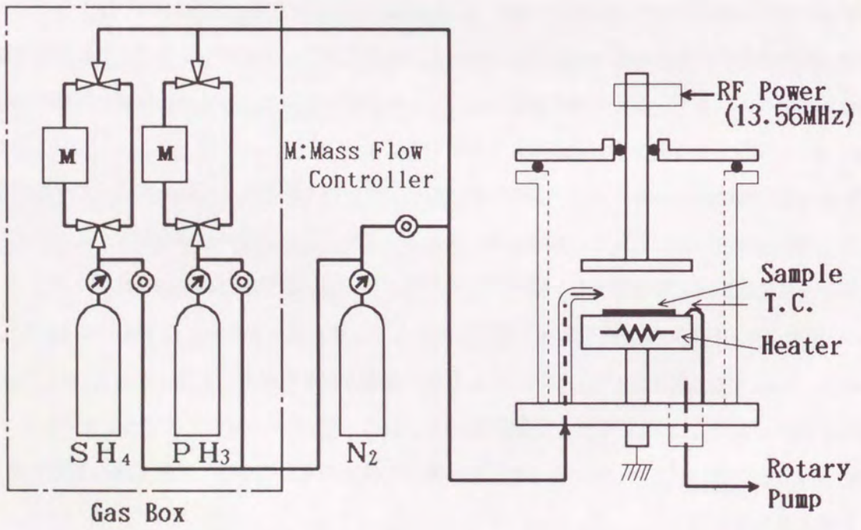


図3.1　成膜装置の概略図

表3.1　作製条件

基板温度	５０　℃　～　３１０　℃
ガス流量	４　sccm
ガス圧力	０．１　Torr
高周波入力	０．３５　W／cm²　（１３．５６　MHz）

３．２．２．光学バンドギャップの測定

光学バンドギャップＥ。の決定には可視域吸収スペクトルを測定し、それをTaucプロット[16]して求めた。試料はガラス基板（Corning7059）上に０．５～１．０μｍ成長させたものを用い、測定は自記分光光度計（Hitachi330）によって行った。

通常よく用いられるTaucプロットは次式によって表される。

$$(\alpha h\nu)^{1/2}=B^{1/2}(h\nu-E_0) \qquad (3.1)$$

ここでαは光学吸収係数、ｈはプランク定数、νは入射光の周波数、$B^{1/2}$はアモルファス半導体のバンド端の状態密度を反映しており、これが大きな値をとるとき、その膜は裾状態密度の低い良好な膜であることを示す[17]。アモルファス半導体においては光学遷移に対する波数の選択則は緩和されている。したがって、光吸収過程においては伝導帯、価電子帯の結合状態密度にバンド間遷移確率をかけると吸収係数が求められるが、バンドの状態密度分布が放物線型であると仮定すると上式が求まる。実際多くのａ-Ｓｉ:Ｈ膜においてこの関係が成り立つことが確かめられている。

３．２．３．低次元ポリシラン構造の同定

ジシラン膜を低温で成膜した場合、その膜中に多くの低次元ポリシラン構造が含まれると報告されている[11-13]。この場合その赤外吸収スペクトルは様々な変化を示す。その中で最も低次元ポリシラン構造の同定に適した変化は８４０ cm^{-1}と８９０ cm^{-1}付近に現れるピークの吸収係数の比 $\alpha_{840}/\alpha_{890}$である。両方のピークは共に$SiH_2$ボンドに関係しているが、もともと８４０ cm^{-1}にある孤立SiH_2によるピークが鎖状化によって８９０cm^{-1}にシフトすると考えられている。すなわちα_{890}はポリシラン構造によるものであり$\alpha_{840}/\alpha_{890}$は膜中の$SiH_2$のポリシラン化の割合を示す[11,12]。

赤外吸収測定用試料は高抵抗結晶シリコン基板に厚さ１～２μm程度堆積させたものを用いた。基板による光干渉効果を少なくするため、シリコン基板表面を粗エッチングにより非平坦化した。測定は回折格子赤外光電光度計（Hitachi-Perkin-Elmer225）を用いて行った。

３．２．４．ＥＳＲ測定

膜中に存在する中性ダングリングボンド（未結合手）の密度は$g=2.005$のg値を持つ準位の電子スピン共鳴（ＥＳＲ）測定を行うことにより求めることができる。試料には光学顕微鏡用カバーガラス上に堆積した膜を用い、堆積した試料が飛び散らないよう注意して細かく砕きＥＳＲ管（石英）の中にいれた。 測定は室温でＸ帯ＥＳＲ測定装置（JEOL,JES-ME-2X）で行った。 ダングリングボンド密度は希釈したDPPH標準溶液と比較して算定した。

３．２．５．光伝導度測定

光伝導度の測定には、ガラス基板（Cornig7059）上に堆積しすだれ状のAl電極を蒸着したギャップセル形試料を用いた。励起光としてHe-Neレーザー（６３２．８nm）を用い、その強度は入射フォトン密度2.7×10^{17}ph/cm²secに相当する。またこの定常光伝導度から次式を用い移動度・寿命積を求めることが出来る。

$$\frac{I_p d}{e N_0 V_0}=\eta\mu\tau\alpha D \qquad (3.2)$$

ここで、i_pは光電流、dは電極間距離、ηは量子効率、μは移動度、τは寿命、αは吸収係数、Dは膜厚、eは電荷素量、N_0は単位面積当りの入射光子数、V_0は電極間に与える電圧である。

３．２．６．電子輸送特性の測定

電子輸送特性の測定はＴＯＦ法によって行った。試料はPd／a-Si:H／n^+a-Si:H／ＩＴＯ／glassの多層構造とした。[15]（図3.2） リンドープのn^+a-Si:H層はモノシランを用いて形成し、透明ＩＴＯガラス電極に対して良好なオーミック接触となる。また、n^+層はＩＴＯ電極から試料への正孔の注入を防いでいる。 一方、Pd電極はa-Si:Hとよいショットキー接合を形成し電子の注入を防いでいる。Pd電極はオイルフリーイオンポンプ真空装置中で真空度10^{-7}torr以下で蒸着して形成され、厚さ約１００Åの半透明電極である。試料内の電界分布を一様にするため印加電圧をパルス的に加えた。また、これによって高抵抗a-Si:H層の空間電荷の蓄積は最小に抑えられる。励起光は窒素レーザー（３３７．１nm、パルス幅１０nsec）を用いパルス状印加電圧と同期させた。その他の測定方法は２．３節と同じである。測定された過渡電流波形は温度、電圧に依存し非分散型、分散型伝導のいずれかを示した。非分散形伝導の場合、その電荷は膜中でガウス分布してドリフトし、分布の中心が到達する時間は過渡電流波形が初期値の２分の１となる時間である。一方、分散型伝導の場合はその各電子の移動度が非常に分散しているためこの様な時間は定められない。したがって、電子の走行時間t_Tは双方とも、Scher-Montrollプロット（$\log i_p$ - $\log t$; i_p：光電流、t：時間）の二つの直線部分を延長しその交点の時間とした。この時間は膜中をドリフトするキャリアの分布の最も早い部分が対向電極に到達する時間を意味する。電子移動度μ_eは走行時間の逆数t_T^{-1}と印加電界Ｅをプロットしその直線の傾きより求めた。これはショットキー障壁によって内部電界が形成されt_T^{-1}－Ｅプロットの直線が原点を通らないからである。移動度－寿命積（$\mu_e\tau$）は２．３節で述べた到達電荷量の電界依存性より求めた。この場合の寿命τは再結合時間または深い準位の捕獲時間を示す。

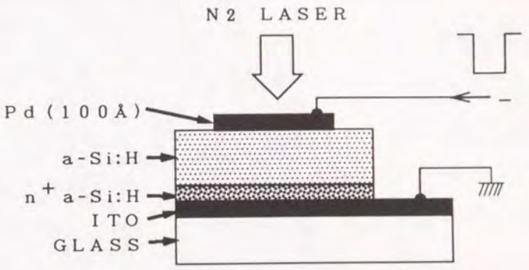


図3.2 ＴＯＦ試料の断面図

3．3．結果及び検討

3．3．1．光学バンドギャップ、ポリシラン構造及びダングリングボンド密度の基板温度依存性

図3.3は基板温度T_sと光学バンドギャップE_gの関係を示している。ジシラン膜では基板温度２００℃以下になるとE_gは急激に大きくなり、１５℃で２.１５eVに達する。一方、基板温度２００℃以上ではE_gは基板温度の増加と共に減少し、１.７２eV程度の一定値に近づく。モノシラン膜でもE_gは基板温度の減少と共に増加の傾向を示し、ポリシラン構造の形成が無視できないことを暗示している。また、これは基板温度の低下と共に含有水素量が増加することと一致している。

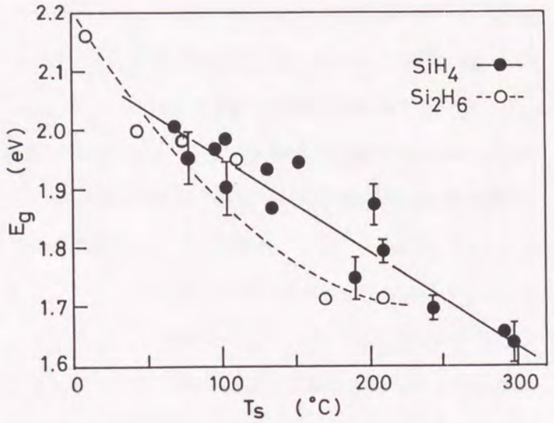


図3.3 光学バンドギャップE_gの基板温度依存性

図3.4は$\alpha_{840}/\alpha_{890}$の基板温度依存性を示している。この比は５０℃付近で１以上で基板温度上昇と共に減少し２００℃になると両者のピークは消失しこの値は定められなくなる。このことは基板温度減少と共に水素含有量が増加しその取り込まれ方が鎖状であることを示す。[18]

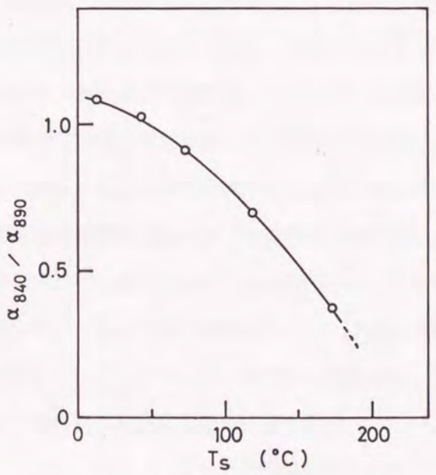


図3.4 $\alpha_{840}/\alpha_{890}$の基板温度依存性

以上、光学バンドギャップE_gとポリシラン化の指標である$\alpha_{840}/\alpha_{890}$の基板温度による変化は両者とも２００℃以下で膜中にポリシラン構造の存在を示している。

図3.5は ＥＳＲスピン密度N_sの基板温度依存性を示している。基板温度２５０℃以下ジシラン膜はモノシラン膜よりN_sが大きいが、基板温度２５０℃以上では両者の差は殆ど見られなくなる。もし、モノシラン膜で見いだされるように電子の再結合寿命が中性ダングリングボンドの密度N_sによって支配されているならば、再結合寿命τに対してもモノシラン膜とジシラン膜とで基板温度２５０℃以下で差が見られるはずである。この点については次節で検討を加える。

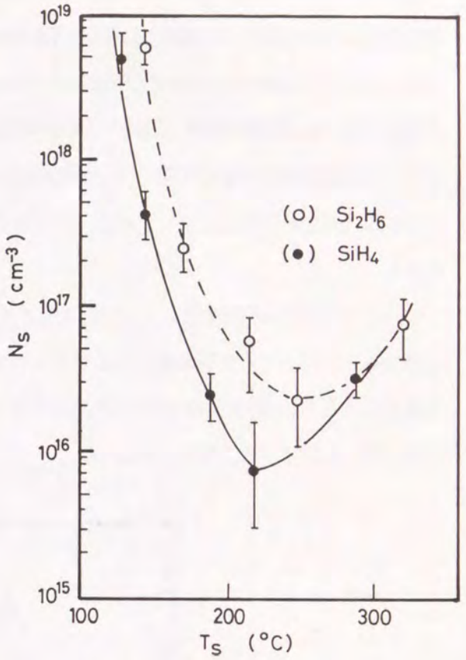


図3.5 ＥＳＲスピン密度N_sの基板温度依存性

3．3．2．光電特性と電子輸送の基板温度依存性

図3.6は基板温度２５０℃付近のジシランとモノシラン膜の過渡電流波形を示したものである。両者の相違を明確にするため、横軸は走行時間t_Tで、縦軸は平坦部の値i_Tで規格化してある。これらの波形はそれぞれ最適基板温度で作られた試料から得られたもので走行時間を比較的明確に決定できるきれいな非分散性のものである。しかしながら、ジシラン膜においては、立ち上がりにスパイク状の波形があり、またt_T以降の波形は長く裾を引いている。このt_T以降の光電流の長い裾はトラップの影響が反映しているもので、電子輸送に関係する比較的捕獲時間の短い準位の密度がモノシラン膜に比べ大きいと考えられる。

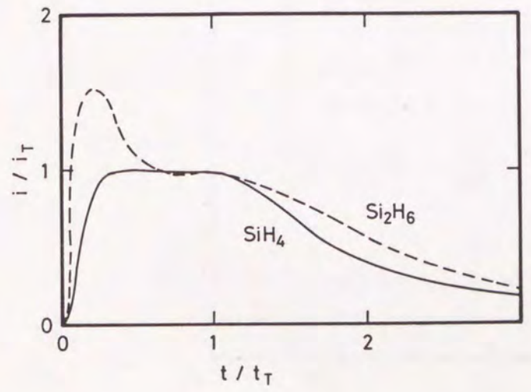


図3.6 基板温度２５０℃付近のジシランとモノシラン膜の過渡電流波形

図3.7はジシラン膜とモノシラン膜における室温電子移動度の基板温度依存性を示している。両者は基板温度１８０℃以上では共にほぼ等しい値を示すが１８０℃以下においては著しい差を示すことが判る。モノシラン膜では基板温度の低下に伴う移動度の減少は、ジシラン膜に比べて少なく１５０℃で製膜された試料でも約2×10^{-2} cm²/Vsの値を保っている。一方、ジシラン膜においては低基板温度での移動度の減少は極めて著しく、基板温度１５０℃では10^{-4}cm²/Vsとモノシラン膜に比べ２桁以上の劣化が認められる。またこれ以下の基板温度では$\mu_e\tau$積が小さくなり移動度の測定が不可能となる。

a-Si:H中の伝導形態はトラップ制限型であり移動度は伝導帯下の裾状態密度及び分布にたいへん敏感である。従って、基板温度２００℃以下でジシラン膜の室温電子移動度が急激に減少するのは基板温度低下と共に膜の構造の乱れが急激に大きくなることに対応しており、多分ポリシラン構造の形成を反映しているものと考えられる。

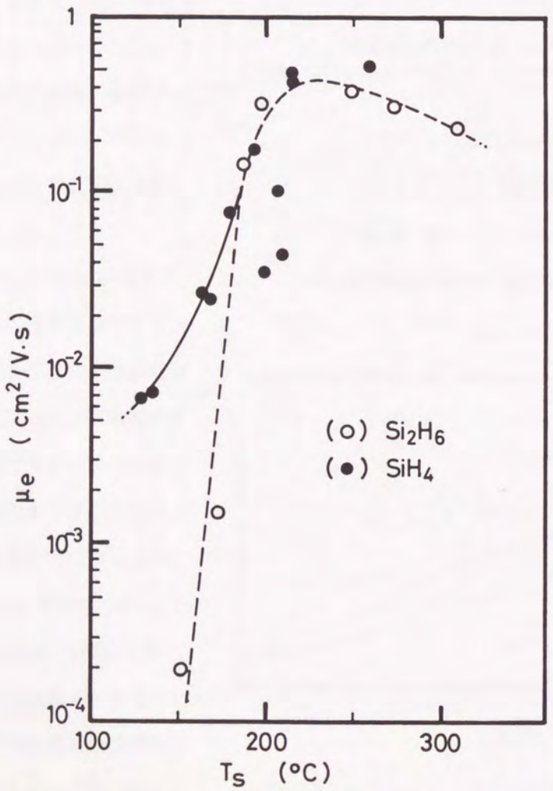


図3.7 ジシラン膜とモノシラン膜における室温電子移動度の基板温度依存性

室温の$\mu_e\tau$積の基板温度依存性を図3.8に示す。両者の膜の差は低基板温度において非常に顕著で，図3.7とよく似た変化を示す。このことは$\mu_e\tau$積の基板温度依存性を左右しているのはおもに電子移動度であり、膜の構造的な乱れとたいへん関係が深いと考えられる。

以上、タイム・オブ・フライトの測定からジシラン膜の電子移動度及び電子移動度・寿命積の室温での値は、モノシラン膜と比較して基板温度１８０～２５０℃において成膜した場合ほぼ等しい値をとることが判った。

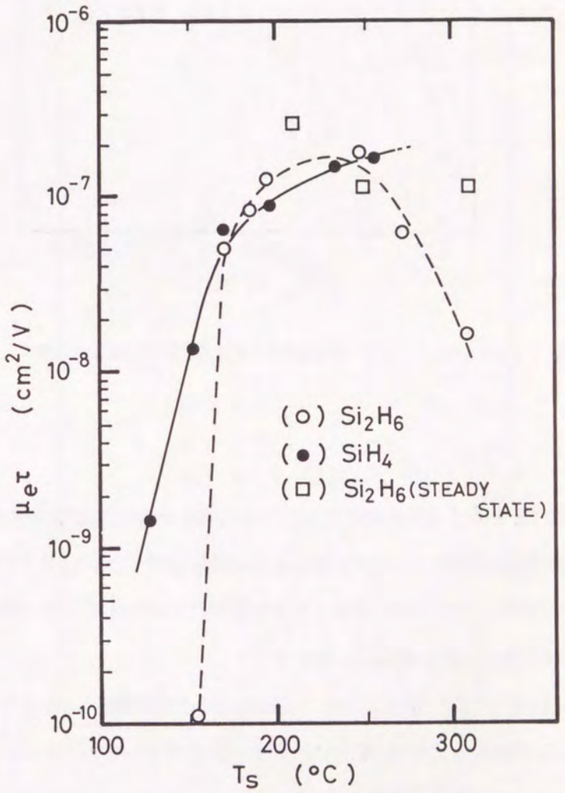


図3.8 室温の$\mu_e\tau$積の基板温度依存性

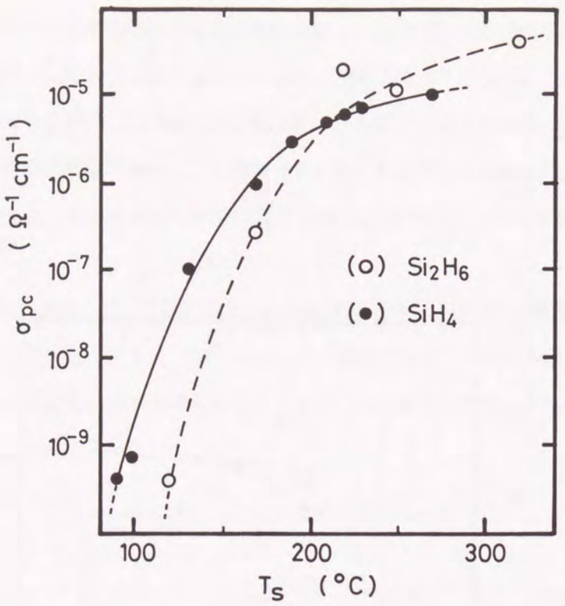


図3.9 ジシラン膜とモノシラン膜の室温での定常光伝導度の基板温度依存性

図3.9にジシラン膜とモノシラン膜の室温での定常光伝導度の基板温度依存性を示す。この図から判るように電子移動度、電子移動度・寿命積と同じように基板温度１８０℃以上の最適温度では両方の膜は、ほぼ等しい値を示す。また、基板温度１８０℃以下においてはジシラン膜の方が減少が激しい。このことは前に述べたＴＯＦ測定の結果と一致する。

この光伝導度から式(3.1)を用い算出した$\mu_e\tau$積と、図3.7の移動度μ_eの値を用いて電子の再結合寿命τ_{pc}を求めることが出来る。 光伝導度の測定には励起光としてHe-Neレーザーからの赤色光（１．９６eV）を用いているので量子効率ηを１と仮定した。一方、タイム・オブ・フライト測定からも図3.8の$\mu_e\tau$積を図3.7のμ_eで割ることによって寿命τ_{TOF}求めることができる。光伝導度から求めたτ_{pc}とＴＯＦから求めたτ_{TOF}の違いは、τ_{pc}が定常的過程から求めたため完全に再結合寿命を表すのに対し、τ_{TOF}は過渡状態における寿命を示す。具体的に言うと、τ_{TOF}は再結合はしていないがある準位に落ち込み測定時間内に伝導帯に熱励起されない電子を含まず、よってτ_{pc}より小さい値を持つ可能性がある。

図3.10にジシラン膜とモノシラン膜それぞれのτ_{pc}、τ_{TOF}の基板温度依存性を示す。ジシラン膜の基板温度３００℃の１点を除き、ジシラン膜とモノシラン膜のτ_{pc}、τ_{TOF}は共によく一致している。このことは定常光伝導率とＴＯＦによる過渡電流とが同種の準位への電子の捕獲過程によって支配されていることを示す。一方、基板温度１８０℃以下でジシラン膜とモノシラン膜の差がないことから、ポリシラン化による構造的な乱れは電子移動度には著しい影響を与えるが、再結合に関係する禁止帯中央の準位には寄与しないことが判る。

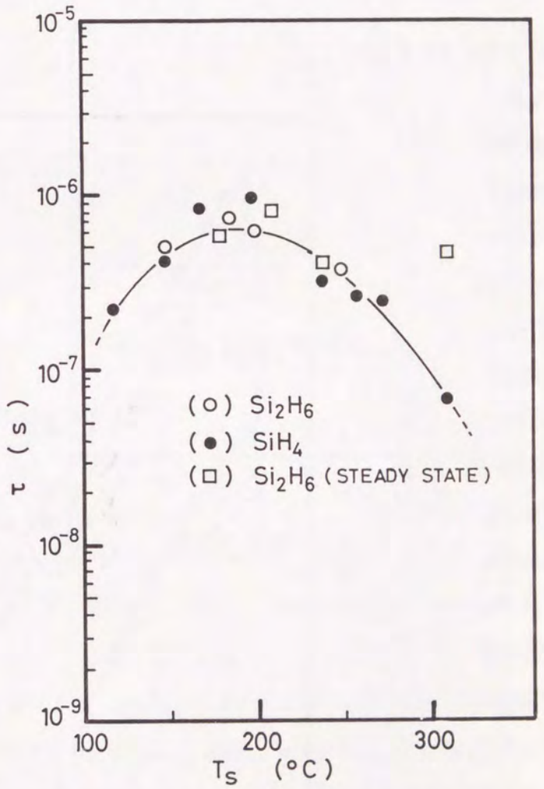


図3.10 ジシラン膜とモノシラン膜それぞれのτ_{pc}、τ_{TOF}の基板温度依存性

以上、ジシラン膜とモノシラン膜は基板温度１８０℃以上において同等の電子移動度と再結合寿命をもつことがわかった。この実験事実に基づき、ジシラン膜においても、高速成長に必要なハイパワー入力によるｐ／ｉ、ｎ／ｉ界面の劣化を抑えることさえできればモノシラン膜と同様な特性を持つ太陽電池ができると考えられる。しかしながら、モノシラン膜と同じ様な光電特性を持つジシラン膜でも光劣化（Staebler-Wronski効果）がモノシラン膜より大きいと報告されている。また次節で述べるようにその温度依存性にも違いがあり、やはりジシラン膜の中の微視的構造に何らかの変化が起きていると考えられる。

３．３．３　電子移動度の温度依存性

ジシラン膜とモノシラン膜の構造的な違いはその温度依存性によく現れる。基板温度を変えて製作したモノシラン膜とジシラン膜のArrheniusプロットをそれぞれ図3.11、図3.12に示す。図3.11のモノシラン膜の温度依存性において基板温度237 ℃、260℃の膜は広い温度範囲にわたり直線で良好な活性型温度依存性を示している。その活性化エネルギーは約０．１２eV[19]である。このことは伝導帯下の裾状態が約０．１２eVのところに急峻な減衰をもって分布していることを示す。しかしながら基板温度171℃になるとその温度依存性グラフは直線から大きくずれる。これは伝導帯下の裾状態の拡がりが禁止帯内に延びて大きくなっていること示唆している。

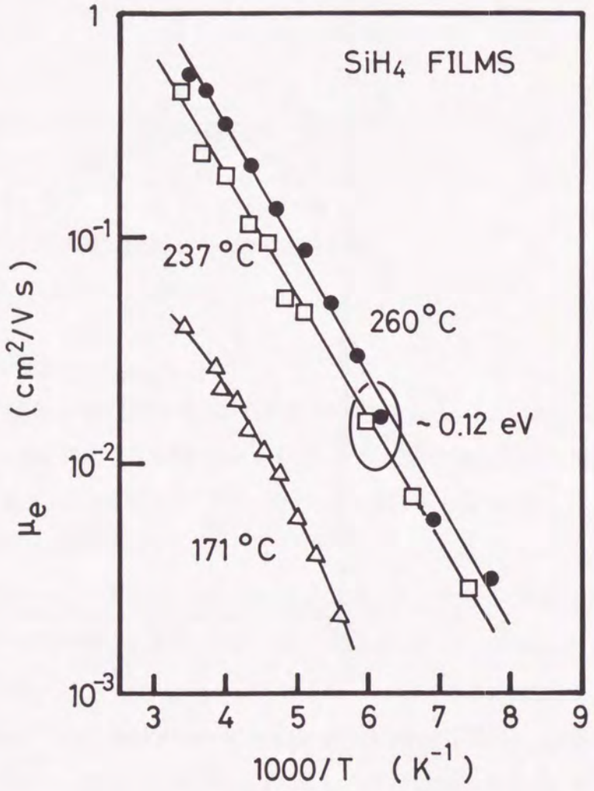


図3.11 モノシラン膜のドリフト移動度のAhrreniusプロット

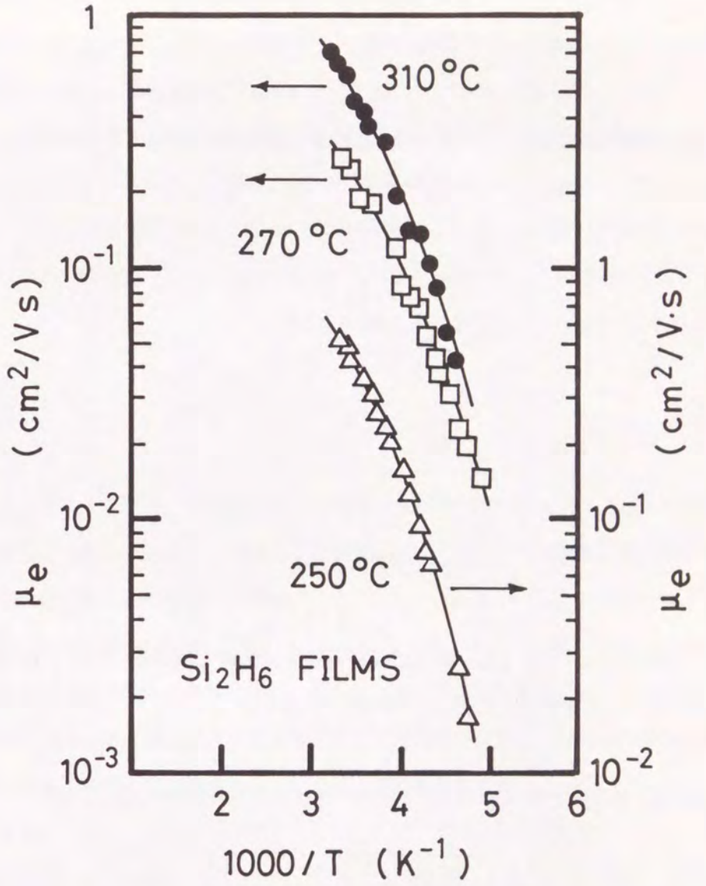


図3.12 ジシラン膜のドリフト移動度のAhrreniusプロット

一方、ジシラン膜では図3.12に示されるように全ての温度範囲で低基板温度モノシラン膜の温度依存性の様な円みが見られる。このことは室温で電子移動度、光伝導度が等しい最適基板温度の膜でも原料ガスの高次化によってその微視的構造に変化が現れそれが裾状態に影響していることを示している。

この裾状態がどれくらいギャップ内に広がっているか評価するために、指数関数裾[20]を仮定して裾準位状態の広がりを推定してみる。裾準位が本当に指数関数的減少をしているかどうかは今のところ論議のあるところであるが、[19,21] 裾準位の評価方法として便宜的に用いることにする。指数関数裾状態密度を

$$N_T(\varepsilon)=N_C\exp(-\varepsilon/kT_C) \tag{3.3}$$

と表す。ここでT_cは特性温度でこの値が裾準位の広がりの程度を表す。また熱励起時間は

$$t=\nu^{-1}\exp(\varepsilon/kT) \tag{3.4}$$

と表される。いま$T<T_c$である温度範囲の時、走行時間t_Tは

$$t_T=\nu^{-1}\left\{\frac{\nu}{2(1-\alpha)}\right\}^{1/\alpha}\left\{\frac{L}{\mu_0 E}\right\}^{1/\alpha} \tag{3.5}$$

$$\alpha=T/T_C \tag{3.6}$$

となる。T_cとμ_0をパラメータとして、μ_eの温度依存性の実験値（図3.12）と式(3.12)をフィッティングし、それらパラメータを求めた。その結果を表3.2に示す。

表3.2　基板温度T_sによるジシラン膜の指数関数裾の特性温度T_cの変化

T_s	312	275	250	198	183
T_c	350	350	335-350	362	360
μ_0	25	7	13	9	10

T_cは基板温度が下がるにつれ、徐々に大きくなる。またこれらの値は今までに報告されたモノシラン膜の値（３１２K[22]～２５０K[23]）よりかなり大きい値である。この評価により裾準位はかなりバンドギャップ内に広がっているといえる。またμ_0はばらつきが大きく基板温度による系統的変化は無かったが、Silverらが発表した値１００～５００cm^2/Vsではなく、[24,25] Spear、Michielらが発表した値１０～２０cm^2/Vs[26,27]に近い値となった。

裾状態の広がりは膜の構造の乱れを表している。モノシラン膜よりジシラン膜が構造的乱れを生む

原因として放電分解中のラジカルの形が影響すると考えられる。ジシラン分子はモノシラン分子に比べSi-Siボンドを持っている分グロー放電中に二量体ラジカル（Si_2H_n:n=1～5）の形を取り易い。この二量体ラジカルが膜形成の段階で膜中にそのまま、あるいはポリマー状につながり取り込まれる。二量体ラジカルは放電パワーが増すにつれ分解され少なくなる。また基板温度が高めることによりポリマー状になりにくい。したがって放電パワー、基板温度を高くすることによってジシラン膜の構造的乱れは抑えられるが、今度は逆にこれらが界面特性の劣化、水素の脱離によるダングリングボンドの増大を招く恐れがある。これらのことを注意して最適な放電パワー、基板温度を設定することが必要となる。

３．４．結言

ジシラン及びモノシランガスを原料とし、ほぼ同一条件で作製したa-Si:H膜の特性を主にＴＯＦ法により比較検討した。これにより高次シランが膜に与える影響とその基板温度依存性が明らかになった。これらの結果をまとめて以下に記す。

(1)　１８０℃以上の基板温度で成膜すると、モノシラン膜、ジシラン膜共に室温においてほぼ等しい電子移動度及び電子移動度・寿命積を持つ。しかし、基板温度が１８０℃以下においてジシラン膜は基板温度の低下とともに室温における電子移動は急激な現象を示す。これは低温作製によってポリシラン構造が形成され構造の乱れが増加していることを示唆している。

(2)　(1)の結果と対応して光伝導度の低下，ＥＳＲスピン密度の増大が起きる。

(3)　室温電子移動度がほぼ同じ値であっても、モノシラン膜とジシラン膜とでその電子移動度の温度依存性は著しく異なる。基板温度２００℃以上で成膜したモノシラン膜では、電子移動度は広い温度範囲にわたって活性化形の温度依存性を示し、伝導体裾状態密度分布が急峻な減衰を持ち、その幅を定義できる状態であることを示す。一方、ジシラン膜では、基板温度に関わらず電子ドリフト移動度のArrheniusプロットは著しい湾曲を示し、伝導帯裾状態は広いエネルギー範囲に渡って広がって分布し活性化エネルギーを定義できない状態にある。

(4)　ＴＯＦ測定から決めたτ_{TOF}と定常光伝導度から決めた$\tau_{\cdot p}$の基板温度依存性はモノシラン膜とジシラン膜とで顕著な差異はなく１本の曲線で表現できる。従って、ポリシラン構造の多少は再結合中心の密度にはほとんど影響しない。

参考文献

1) R.Hattori, K.Shirakawa and J.Shirafuji, Solid State Commun. 62 (1987) 649.

2) 服部、白川、白藤、 電気学会論文誌D 108-D (1988) 110.

3) R.Hattori, K.Shirakawa, J.Shirafuji, J. Non-Cryst. 104 Solids (1988) 52.

4) 服部、白川、白藤、 信学技報 86 (1987) 63.

5) B.A.Scott, M.H.Brodsky, D.C.Green, P.B.Kirby, R.M.Plecenik and E.E.Simonyi, Appl. Phys. Lett. 37 (1982) 725.

6) K.Ogawa, I.Shimizu and E.Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1639.

7) T.Matusita, K.Komori, M.Kanagai and K.Takahashi, Appl. Phys. Lett 44 (1984) 1092.

8) N.Fukuda, S.Ogawa, K.Abe, Y.Ohashi and S.Kobayashi, Tech. Digest Int. PVSEC-1, Kobe (1984) 107.

9) H.Ito, S.Matsubara, S.Muramatsu, N.Nakamura, T.Ikegaki and T.Shimada Technical Digest Int. PVSEC-1, Kobe (1984) 119.

10) M.Yoshida and K.Morigaki, Solid State Commun. 51 (1984) 1.

11) S.Furukawa and N.Matsumoto, Solid State Commun. 48, (1983) 539.

12) S.Furukawa and N.Matsumoto, Phys. Rev. B31 (1985) 2114.

13) S.Furukawa, N.Matsumoto and K.Takeda, J. Non-Cryst. Solids 77&78 (1985) 253.

14) A.Matsuda, T.Kaga, H.Tanaka, L.Malhotra and K.Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L115.

15) J.Shirafuji, M.Kuwagaki, T.Sato and Y.Inuishi, Jpn. J. Appl.Phys. 23 (1984) 1278.

16) J.Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors (Plenum Press, London and New York, 1974) Chap.4, p.176.

17) M.Hirose, Technical Digest Int. PVSEC-3, Tokyo (1987) 651.

18) G.Lucovsky, R.J.Nemanich and J.C.Knights, Phys. Rev. B19 (1979) 2064.

19) J.Shirafuji, H.Matui and Y.Inuishi, J. Appl. Phys. 54 (1983) 3983.

20) T.Tiedje and A.Rose, Solid State Commun, 37 (1980) 49.

21) E.A.Davis, H.Michiel and G.J.Adriaenaaens, Philos. Mag. B25 (1985) 261.

22) T.Tiedje, J.M.Cebulka, D.L.Morel and B.Abeles, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1425.

23) F.Karg, W.Krühler, M.Möller and K.von Klizing, J. Appl. Phys. 60, (1986) 2016.

24) M.Silver and E.Snow, Solid State Commun. 51 (1984) 581.

25) M.Silver, E.Snow and D.Adler, Solid State Commun. 54 (1985) 15.

26) J.M.Marshall, P.G.Lecomber and W.E.Spear, Solid State Comun. 54 (1985) 11.

27) H.Michiel, G.J.Adriaessens and E.A.Davis, Phys. Rev. B37 (1986) 2486.

第4章 a-SiCx:Hの電子輸送

4．1．緒言

異種の元素を組み合わせて新しい半導体を造るとき、結晶半導体の場合には化合物半導体に見られるように原子の組み合わせとその比率には明確な制限がある。これに対してアモルファス半導体の場合は、原子の選択とその比率に関する制限は大幅に緩和される。さらに、それら作製にはa-Si:Hの場合と同じプラズマＣＶＤ装置を用いることができ、原料ガスを選択するだけで比較的容易に作製できる。この特徴を生かして現在、様々な新しい特性をもつアモルファス半導体合金が考案され製作されている。

a-Si:HにおいてはN、O、C、Ge等の組み合わせで新しい性能を持つアモルファス半導体が作られている。これら合金の光学バンドギャップの広さは、合金比率を変化させることによって、C[1)]、O[2)]、N[1)]の場合には1．7eVから広バンドギャップ側に、Ge[3)]の場合に低バンドギャップ側に自由に変化させることができる。さらにa-SiCx:Hにおいてはｐｎ制御が可能である。[4)]

a-SiO₂とa-SiNxは広バンドギャップ、高抵抗の特性を生かしＬＳＩ中の絶縁材料として広範囲に応用されている。a-SiO₂はシリコンとの界面特性が良好で現在ＭＯＳ-ＬＳＩ絶縁膜の主流である。a-SiNx:H[5)]はSiO₂より大きい比誘電率を持つことから高集積度のＩＣのキャパシタ素子の材料として有望視されている。

一方、a-SiCx:Hとa-SiGex:Hはそれぞれ太陽電池の短波長、長波長の吸収材料として応用されている。太陽電池の高効率化には太陽光のスペクトルに応じた広い吸収域を持つ太陽電池が有利とされている。そのためa-Si:Hではカバーできない波長域の光を有効に電力に変換するための材料としてこれらが用いられるのである。またa-SiCx:Hは太陽電池のｐ形窓材料[6)]やa-Seに代わる感光ドラム材料[7)]として応用されている。

しかしながら、これらの合金はa-Si:Hに比べ多くの再結合準位として働くダングリングボンドやギャップ内に広がった裾準位のために、太陽電池などの特性を決める光伝導度の面で著しく劣るとされている。そのためこの特性を改善するために様々な研究がなされている。

この節においてアモルファスシリコン系合金の中で特に太陽電池などの新材料として有望なa-SiCx:Hに着目し、その作製方法とその電気伝導特性について述べる。[8)]

a-SiCx:Hの作製には原料ガスとしてCH₄/SiH₄[4)]、C₂H₄/SiH₄[1)]、SiH₃CH₃/SiH₄[9)]等

の組み合わせが報告されている。この様にＣ原子の供給ガスの違いにより、同じ光学バンドギャップを持つ膜でも光伝導率などの電気伝導特性の違いが報告されているが、それが裾準位に関係するμdの変化によるものなのか、ダングリングボンドによるτの変化によるものなのかを示した報告は少ない。

Ｃ原子の供給ガスとしてアセチレン(C₂H₂)とシラン(SiH₄)ガスを用いてa-SiCx:H膜の作製を試みた。C₂H₂はＣH₄に比べ反応性が高く、Ｃ≡Ｃの三重結合を有しているので、これらが膜特性に与える影響は非常に興味深い。しかし、このような高次ガスを用いることはジシランガスの使用の場合と同じように膜中に鎖状構造を導入する恐れがあり、膜質劣化が心配される。

合金化にともなう光伝導度の低下の原因として電気的特性からみれば二つの要因が考えられる。一つは再結合準位密度の増加による再結合寿命τの減少であり、もう一つは裾準位の増加にともなうドリフト移動度μdの減少である。光伝導度σphはこれら二つの値の積μd･τで与えられる。したがって特性改善を考える上でこれら二つのパラメーターを分離して測定しなければならない。

そこで走行時間法（ＴＯＦ法）によってアセチレンを原料として作製した膜（C₂H₂膜）とメタンを原料として作製した膜（ＣH₄膜）のバンドギャップの変化（またはＣの含有量に伴う変化）に伴うμdとτの変化を測定した。またＣH₄膜においてＣの含有量による裾準位の変化についても調べた。

4．2．試料作製と測定評価方法

4．2．1．a-SiCx:H膜の作製

a-SiCx:H膜の作製はSiH₄（１００％）とCH₄（１００％）またはC₂H₂（１０％H₂希釈）の混合ガスの高周波グロー放電分解法によって行った。基板温度は２３０℃、 放電入力は１０Ｗ（0．３５W/cm²）とした。 SiH₄ガスとCH₄またはC₂H₂ガスの流量比は［CH₄］／［SiH₄＋CH₄］または［C₂H₂］／［２SiH₄＋C₂H₂］の値が0～0．８の範囲で変化させた。

4．2．2．測定評価方法

光学バンドギャップＥgの測定はCornig7059ガラス基板上に堆積させた試料の可視域吸収スペクトルをhν－$(\alpha h\nu)^{1/2}$プロットして求めた。 電子ドリフト移動度とμτ積はPd／a-SiCx:H／n⁺a-Si:H／ＩＴＯ／(ガラス基板)の多層構造を持つ試料を用い第２章で説明したＴＯＦ法によって測定した。励起光はパルス幅１００psec、波長３３７．１nmのN₂レーザー（PRA LASER INC.製、LN120C）を用いた。a-SiCx:H層の膜厚は約１μmとした。ダングリングボンド密度の測定はカバーグラス上に堆積させたa-SiCx:H膜の室温におけるＥＳＲ測定を行い決定した。

4．3．結果及び検討

4．3．1．C_2H_2膜とCH_4膜の光学的電気的特性の比較

図4.1はC_2H_2膜及びCH_4膜の光学バンドギャップの流量比依存性を示す。流量比は［CH_4］／［SiH_4+CH_4］または［C_2H_2］／［$2SiH_4+C_2H_2$］で表し、この値はC_2H_2はCH_4に比べ1分子に付き2倍のC原子を含むことを考慮している。CH_4膜のE_gは流量比が0から0．8に変化するにしたがい徐々に1．70から2．04eVと増加する。　これに対してC_2H_2膜では同じ流量変化で2．5eV近くまで増加し、明らかにCH_4膜に比べ変化が大きい。このことはCH_4分子に比べC_2H_2分子はプラズマによって分解されやすく効率的に膜中に取り込まれることを示す。これと同様な効果はC_2H_4ガスでも報告されている。

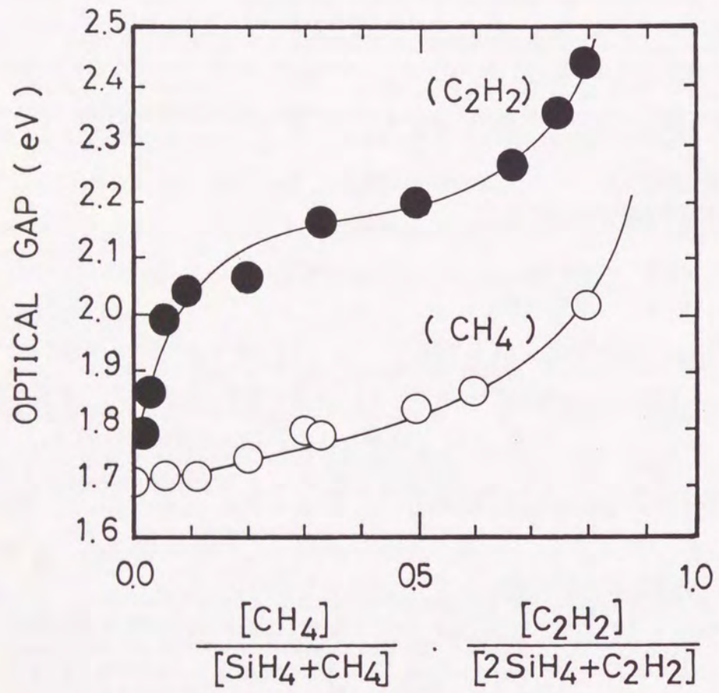


図4.1　C_2H_2膜及びCH_4膜の光学バンドギャップの流量比依存性

図4.2は室温での電子ドリフト移動度μ_dの光学バンドギャップ依存性である。白丸と黒丸はそれぞれCH_4膜とC_2H_2膜のμ_dを表す。この時の移動度はPdとのショットキー接合がつくる内部電界が大きいため単純に$\mu_d=L^2/V\cdot t_\tau$（L:電極間距離、t_τ:走行時間）では求められず、$1/t_\tau$-Eプロットの傾きより算出した。CH_4膜では1．8eV、C_2H_2膜では1．86eVより大きなE_gを持つ膜は$\mu\tau$積が非常に小さくなるため走行時間の測定は不可能になる。C含有量xはXPS測定により結晶SiCを標準試料として定め、E_gの違う試料を測ることによりE_gとxが比例関係にあることを確かめた。

図4.2からわかるようにCH_4膜、C_2H_2膜共に、E_gの増加またはC含有量の増加と共にμ_dはほぼ一致して指数関数的に減少する。このことはC_2H_2分子はプラズマによって十分に分解され、心配される$(C_2H_2)n$ のような鎖状構造は少ないと考えられる。またCの増加はμ_dの急激な減少を生みすが、この減少が裾準位の増加によるものか、バンド端移動度の減少によるものかを後で検討する。

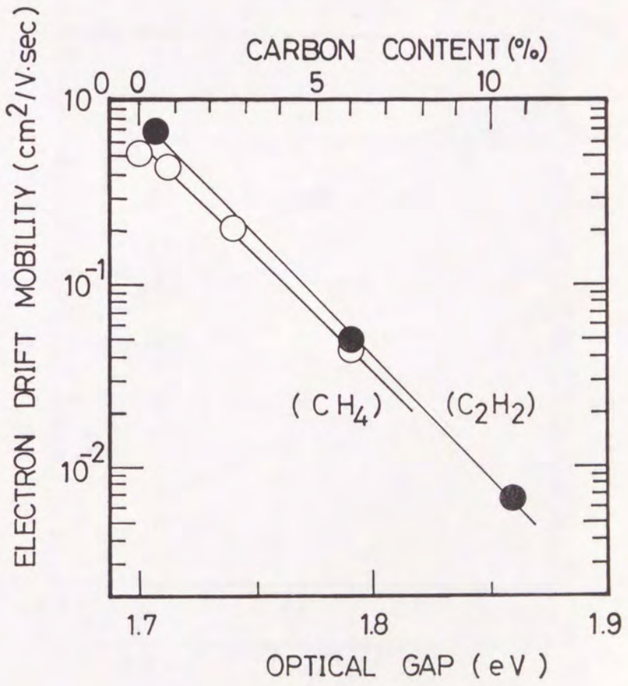


図4.2　室温での電子ドリフト移動度μ_dの光学バンドギャップ依存性

図4.3は室温での$\mu_d\tau$積の光学バンドギャップ依存性である。μ_dの変化と同様、Cの含有量が増えるにしたがい、$\mu_d\tau$積は、ほぼ指数関数的に減少している。しかしながら、双方の膜を比較するとC_2H_2膜の方が減少が少ないことがわかる。図4.2の結果よりμ_dの値は互いにほぼ等しいことからこの違いは再結合寿命τの違いによるものであり、C_2H_2膜の方がCH_4膜に比べτが長くなっていると考えられる。これはC_2H_2分子が含むC≡C結合に起因すると考えられる。膜形成時において、このC≡C結合はプラズマによって完全には分解されず、いくらかのC≡C結合、C＝C結合が残ったまま膜が形成されてゆく。この3重結合、2重結合はπ電子を持っており、比較的緩やかな結合であることから近くにあるダングリングボンドと結合し、ダングリングボンドの増加を抑える働きをするのであろう。

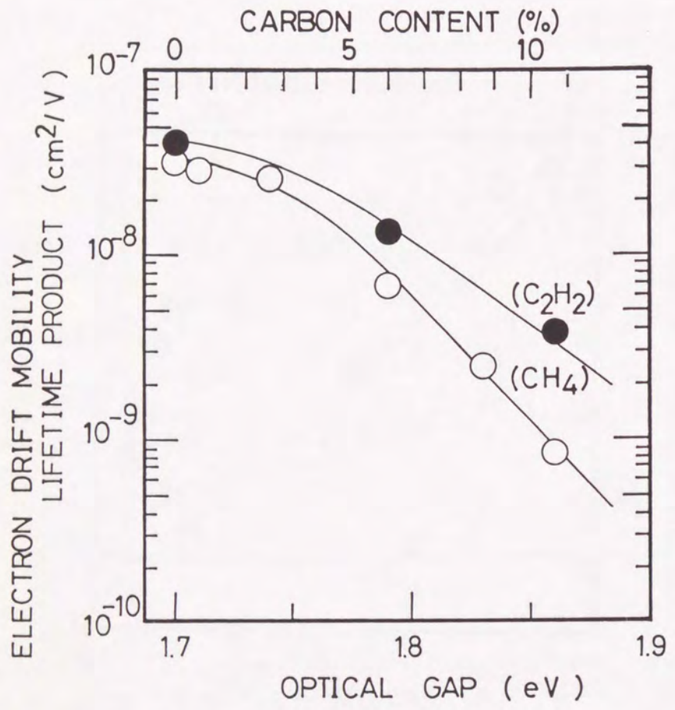


図4.3 室温での$\mu_d\tau$積の光学バンドギャップ依存性

4．3．2．合金化による裾準位、再結合準位の変化

ここではCH_4膜におけるC原子の電気伝導に与える影響について考える。Cの含有量が増加するにしたがいμ_d、$\mu_d\tau$積ともに減少するが、その要因として裾準位の増大が考えられる。その要因を明確にするため、ここではESR測定とμ_dの温度変化についての結果をもとにしてそれを検討する。

図4.4はCH_4膜におけるτとESRスピン密度の光学バンドギャップ依存性を表したものである。ここでτは前で述べたμ_dと$\mu_d\tau$積の値より算出した。両者とも$\mu_d\tau$積の変化に比べて穏やかな変化を示し、$\mu_d\tau$積の減少はτではなくμ_dの減少にともなうところが大きいといえる。

図4.4においてτと再結合準位密度N_Rとの関係は

$$\tau = 1/\upsilon_{th}\sigma N_R \qquad (4.1)$$

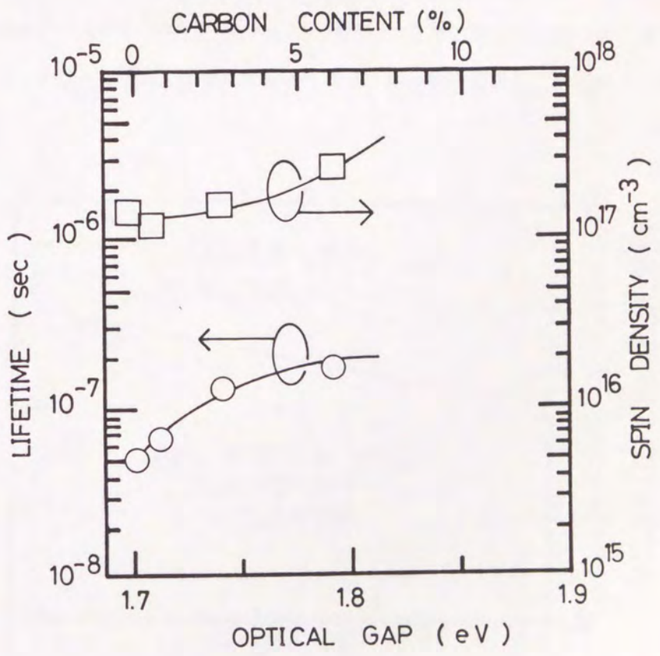


図4.4 CH_4膜における寿命τとESRスピン密度の光学バンドギャップ依存性

で与えられるから、ダングリングボンド準位が再結合準位として働くとするとτとＥＳＲスピン密度は逆比例の関係になければならない。しかしながらこれに反して、τの値はＣの増加にともない増加し、ＥＳＲスピン密度もわずかながら増加している。これはＴＯＦ法より算出したτの値は２．３．３節（再結合過程、p.14）のところで述べたように、裾準位分布が広くなった場合、長く見積もられることに起因するのであろう。したがって裾準位分布が広くなったと仮定すると、実際の再結合寿命はＥＳＲスピン密度に逆比例してわずかに短くなっているにもかかわらずＴＯＦ法より求めたτが長く算出されても矛盾はない。

次に、実際にＣの含有量増加にともない裾準位分布が広くなっていることをμ_dの温度特性より確かめる。２４７Ｋ以上ではどの試料も非分散形伝導であり１／t_T－Ｅプロットは比例関係を示すが、２１０Ｋ以下では分散性が強まりこのプロットでは比例関係を失う。したがって２４５Ｋ以上での領域においてこのプロットの傾きからμ_dを算出し、アレニウスプロットよりその活性化エネルギーε_aを求めた。

図4.5はＣＨ$_4$膜におけるμ_dの活性化エネルギーとＣ含有量の関係を示したものである。活性化エネルギーはＣ含有量の増加とともに増加することがわかる。この活性化エネルギーの増加は裾準位分布の広がりを表す。したがってＣの含有量が増えるにつれ裾準位分布は広がるといえ、先ほどの仮定は正しいといえる。

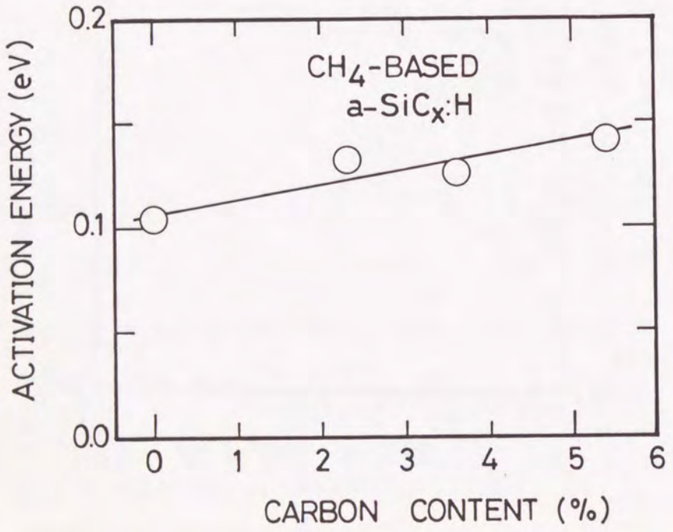


図4.5　ＣＨ$_4$膜におけるμ_dの活性化エネルギーとＣ含有量の関係

次にこの裾の広がりはμ_dの減少を説明するに十分なものかどうかを考察する。電子の伝導がトラップ制限型の場合μ_dは次式で表される。

$$\mu_d=\mu_0(N_T/N_C)\exp(-\varepsilon_a/kT) \qquad (4.1)$$

ここでμ_0はバンド端での電子の移動度で、N_T、N_cはそれぞれトラップ準位密度、伝導帯準位密度である。N_Tは実際のところエネルギーに対して連続的に分布しするものであるが、支配的なトラップ準位は深さε_aにN_Tの準位密度で分布すると近似する。ここではε_aの変化が小さいのでN_Tほとんど一定でとしてよい。この関係よりμ_0とN_TがＣの増加によらず一定でε_aだけが変化するとしてμ_dを計算したのが図4.6の三角印である。この図で白丸印は実験から求めた値である。Ｃの増加による両者の減少の割合はだいたい一致しており、このことより、μ_dの減少はμ_0の減少ではなく主として裾準位の広がりで説明できることがわかる。

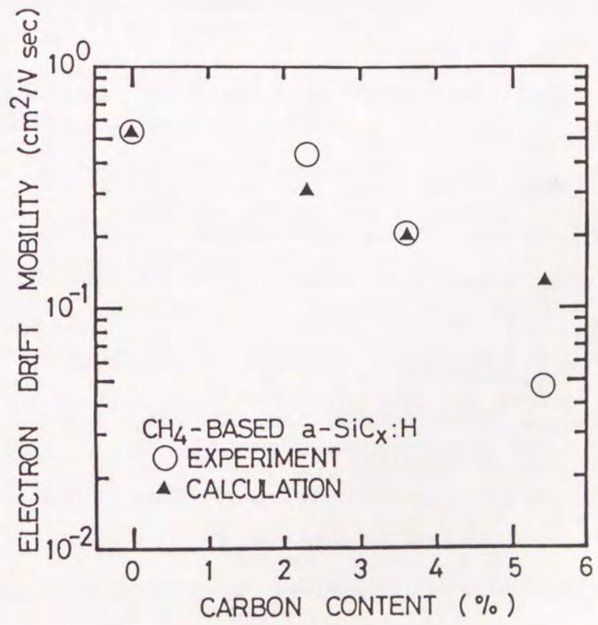


図4.6　ＣＨ$_4$膜におけるμ_dの実験値と活性化エネルギーから計算された値の光学ギャップ依存性

4．4．結言

この節において得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) a-SiC$_x$:H膜の作製においてC_2H_2ガスを用いることによりCH_4ガスを用いるよりもより効果的にC原子を混入させることができ光学バンドギャップを広げることができる。

(2) 室温でのμ_dはC_2H_2膜、CH_4膜とも同じようにCの含有量増加とともに指数関数的に減少する。

(3) 室温での$\mu_d\tau$積はC_2H_2膜、CH_4膜ともCの含有量増加とともに減少するが、その減少はC_2H_2膜の方が緩やかであり、同じ光学バンドギャップの膜ではC_2H_2ガスを用いた方が優位である。

(4) a-SiC$_x$:H膜でのCの含有量増加によるμ_dの減少は裾準位の増加によるとして説明できる。

参考文献

1) D.A.Anderson, W.E.Spear, Phil. Mag. 35 (1977) 1.

2) 内田喜之、昭和５７年秋期応用物理学会、30a-x-10 (1982) 358.

3) G.Nakamura, K.Sato, Y.Yukimoto, K.Shirahata, T.Murahashi, K.Fujiwara, Jpn. J. Appl. Phys. 20 Suppl. 20-1 (1981) 291.

4) Y.Tawada, T.Yamaguchi, S.Nonomura, S.Hotta, H.Okamoto, and Y.Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20 Suppl. 20-2 (1981) 219.

5) 藤田、佐々木、応用物理 54 (1985) 1250.

6) Y.Tawada, K.Tsuge, M.Kondo, H.Okamoto, and Y.Hamakawa, J. Appl. Phys. 53 (1982) 5273.

7) Y.Nakayama, S.Akita, M.Nakano, and T.Kawamura, Non-Crys. Solids 97&98 (1987) 1447.

8) T.Enomoto, R.Hattori and J.Shirafuji, Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan (1990) 969

9) A.Matsuda, T.Yamaoka, S.Wolff, M.Koyama, Y.Imanishi, H.Kataoka, H.Matsuura, and K.Tanaka, J.Appl.Phys. 60 (1986) 4025.

第5章 アモルファス半導体超格子薄膜の電気伝導

5．1．緒言

近年、結晶半導体の分野では分子線エピタキシー法（ＭＢＥ）[1]や有機金属気相成長法（ＭＯＣＶＤ）[2]などの薄膜結晶成長技術の発展にともないÅ単位で原子を選択的に積み重ねることが可能になった。これにともない、周期的に組成変化をもたした構造を作ることにより、従来のバルク結晶では見られない新しい性質（量子閉じ込め効果、共鳴トンネリング効果、ミニバンドの形成など）を持つ結晶を人工的に作れるようになった。この結晶は原子が形成する周期性に加えて人工的な周期性を形成しているという意味で（人工）超格子と呼ばれる。結晶半導体におけるこの考えをアモルファス半導体に対して適用したのが「アモルファス超格子」である。

この「アモルファス超格子」という言葉は厳密性を欠いている。アモルファス半導体では原子配列が不規則であるために格子の観念を適用できない。したがって、組成やエネルギーギャップに周期性があっても、それを超格子と呼ぶのは適切ではないと考えられる。正確に記述するならば「アモルファス半導体多層薄膜」とするのが望ましい。しかしながら、結晶にみられる超格子特有の量子効果がアモルファス多層膜でも発見されたことや、「超格子」という表現の方がインパクトが強く作製意図がわかりやすいことなどのために「アモルファス超格子」が一般的になりつつある。そこで本論文において、物理的には厳密性を欠いており、また実験においても電気伝導には量子効果の影響は観測されなっかたが「超格子」という言葉をあえて用いることにした。

結晶半導体材料によって超格子構造を形成する場合には、各層間の格子整合を十分に考慮しなければならない。格子定数が大きく異なる二つの半導体ではその層厚が極めて薄い場合を除き、界面準位密度が大きくなるだけでなく結晶をエピタキシャル成長することもできない。一方、アモルファス材料の場合には原子配列の不規則性により結合角および結合長の揺らぎが許されるために各層間の格子不整合による問題は原理的には存在しない。このため結晶の場合に使用されるＭＢＥやＭＯＣＶＤなどを使用しなくとも従来のプラズマ放電分解法で超格子構造が界面準位の著しい増大なしに作製できると考えられる。また、あらゆるアモルファス半導体の組み合わせで作製可能である。

アモルファス超格子膜は1983年、Tiedje等によって初めて作製された。[3] 彼らが作製した超格子膜はa-Si:H／a-SiN$_x$:H超格子でa-Si:Hの膜厚が４０Å以下で、量子サイズ効率によるものと考えらる光学バンドギャップの広がりが観測された。その後、a-SiC$_x$:H[4]、a-Ge:H[5]などのバ

ンドギャップの違うアモルファス半導体との組み合わせによって各種の超格子膜が作製された。また、ドープ不純物原子を周期的に変化させたｎｉｐｉ型超格子[6]なども考案された。

アモルファス半導体内ではポテンシャルの周期性の乱れのために電子は各原子ごとに散乱を受けその平均自由行程は原子間距離のオーダー、すなわち数Å[7]と考えられている。したがって、その波動関数はそのオーダー程度に局在化しており、厚さ数十Åのポテンシャル井戸内では電子のエネルギー準位は量子化されないと考えられてきた。しかし、実際にアモルファス超格子を作製してみると、予想に反して量子効果によると思われる数種の現象が観測された。Tiedje等[8]は光学ギャップの増大を観測し、ルミネッセンス測定[8]でもブルーシフトが観測された。さらに、温度変調分光法[9]によって井戸層における３次までの量子化準位の存在が観測された。これらの結果より井戸層内の電子準位は、わずかではあるが量子化準位が形成されていると考えなければならない。２０～３０Å程度の微結晶があるとその領域には量子化準位が形成されると言う指摘もあるが、これら量子サイズ効果と数Åの平均自由行程との矛盾は依然として残されたままである。

先に述べた量子効果はすべて光学的手法により観測されたものである。電気的手法によっては、わずかに二重障壁構造における電流－電圧特性のゆらぎ[10]が観測されているだけで、結晶超格子のような明確な観測はなされていない。これは光学的手法では量子化が局所的であってもその部分で観測されるが、電気的測定においては電流パス全体が完全に量子化されていなければならないためであろう。

結晶超格子の場合には、層に垂直な方向（以下この方向を"縦"とする）の電気伝導はトンネル効果を介して形成されたミニバンドを通して行われると考えられている。[11,12] しかし，アモルファス半導体の場合には長距離秩序がないため電子波動関数の広がりは非常に小さく平均自由行程は結晶に比べ非常に短いので何周期にもわたるミニバンドの形成は不可能である。したがって、電子または正孔が隣の井戸へ移動するためには井戸層の伝導帯底の電子、あるいは価電子帯頂上の正孔が障壁層をトンネリングするか熱的に励起されて障壁層を乗り越えるかどちらかになるであろう。a-Si:H／a-SiGe$_x$:H超格子においては障壁層を熱的に励起されて伝導していくモデルが提案されている。[13] この場合、伝導は障壁層（a-Si:H）の伝導帯、価電子帯で行われ、井戸層（a-SiGe$_x$:H）はトラップとして働くことになる。

このアモルファス超格子の縦電気伝導機構の解明は物理的興味だけではなく応用を考えるうえでも重要である。その一つの例として太陽電池の窓層に応用することが考えられている。窓層としてはワイドバンドギャップで高伝導率の材料が適しているため量子効果でバンドギャップの広がったアモルファス超格子膜が適している。その際、発電に寄与するキャリアの流れは層に垂直方向であり、この方向の伝導のメカニズムは変換効率と深い関係にある。

本章ではa-Si:H／a-SiN$_x$:H超格子中で行われる縦電気伝導をＴＯＦ測定の結果をもとに考察し、電子の縦伝導は隣合うポテンシャル井戸間のトンネリングによる移動が続いて起こる結果であるというモデルを新たに提案している。[14] このような伝導モデルの場合、伝導に関わる電子は量子サイズ効果のない井戸層の伝導帯に存在することになり、第２章で述べた多重捕獲過程が重要となる。a-Si:H／a-SiN$_x$:H超格子においても熱励起により障壁層を乗り越える伝導が同時に起り得ると考えられるが、トンネル過程とのどちらの伝導が支配的になるかは超格子の設計（井戸層・障壁層のバンドギャップ、移動度など）に依るであろう。

５．２．超格子薄膜の作製と評価

５．２．１．作製方法

本研究では高周波グロー放電分解プラズマＣＶＤ法により、アモルファス超格子薄膜を作製した。図5.1に超格子作製に用いた装置の概略図を示す。超格子構造の井戸層にはアンドープの水素化アモルファスシリコン膜（a-Si:H）を、障壁層には窒化シリコン膜（a-SiN$_x$:H）を用いた。a-Si:H層は無希釈のモノシランガス（SiH$_4$）を用いて、a-SiN$_x$:H 層はモノシランガスと無希釈のアンモニアガス（NH$_3$）の混合ガスを用いて成膜した。窒化シリコン膜の光学バンドギャップは成膜時のモノシランガスとアンモニアガスの流量比を変えることによって１．７から４．７ eVまで変えることができるが、本論文の実験に用いた一連の試料の障壁層は流量比１：１で作製し光学バンドギャップは

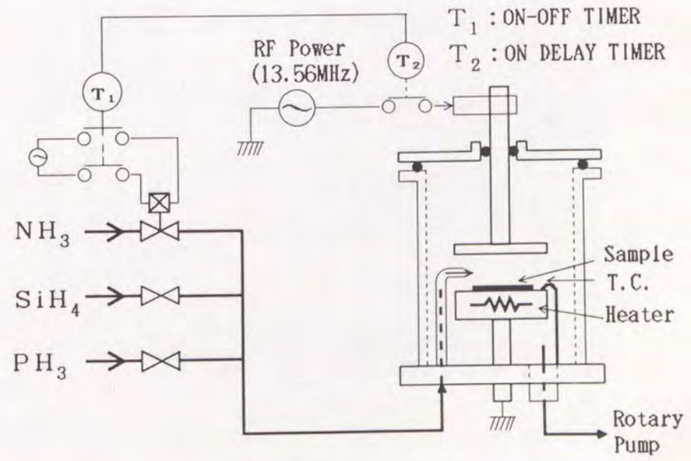


図5.1　超格子作製装置の概略図

2．7 eVである。一方、a-Si:H層の光学バンドギャップは1．7 eVである。超格子構造はモノシランガスを一定量流しアンモニアガスを制御するバルブを開閉することによって形成した。また各層の膜厚は放電時間によって制御した。界面においての急峻な組成変化を実現するためには窒素原子のa-Si:H層への侵入を極力抑えなければならない。そこでバルブ開閉時に一旦放電を３０秒間止め十分にガス置換され圧力も安定した後、再び放電を始めるようにした。基板温度はa-Si:H 層の最適値２５０℃に比して少し高い３００℃とした。これは良質なa-SiN_x:H層を得るためである。

５．２．２．オージェ電子分光による構造評価

a-Si:H/a-SiN_x:H超格子薄膜の膜厚方向の組成プロファイルは、Ar^+スッパタリングを行いながらのオージェ電子分光法（ＡＥＳ）で評価することができる。図5.2はAr^+スパタリングしながらオージェ電子スペクトルのSiとNに関するピーク値の変化を表したものである。図からわかるようにSiとN原子は深さ方向に周期的プロファイルを持つことがわかる。オージェ電子分光のin-depth分解能はスパッタリングの精度によって支配され数十Å程度であるため組成変化が急峻であっても図のような鈍い変化を示すと考えられる。したがってa-Si:H層にあたるところでN原子の信号があってもN原子の混入を示すものではなく、この結果からは界面の急峻性は議論できない。また深くなるにつれ周期性が弱められるのは周期構造が消失するのではなくAr^+による原子のたたき込み（ノックオン）による界面のだれが原因と考えられる。

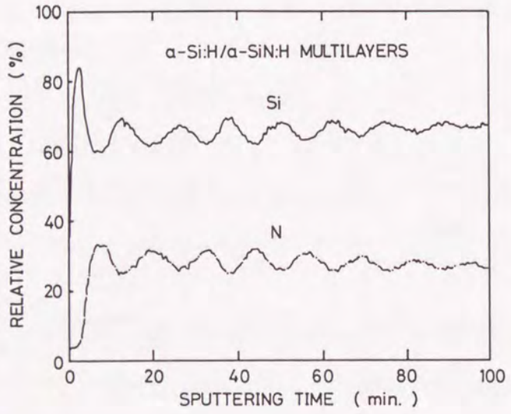


図5.2 Ar^+スパタリングによるオージェ電子スペクトルのSiとNに関するピーク値の時間変化

５．２．３．小角Ｘ線回折による構造評価

試料の周期性はＸ線のブラック反射スペクトルを調べればわかる。周期構造は井戸層と障壁層の二種類の材料で構成され、各材料で電子密度が異なる。そのため電子は層に垂直な方向に$L=L_w+L_B$（井戸幅L_w、障壁幅L_B）の周期的ポテンシャルを感じることになり、ブラックの反射条件に従いＸ線回折が生じる。ブラッグの条件は次式で表される。

$$n\lambda=2d\sin\theta \qquad (5.1)$$

ここでθはブラッグ角、ｎは反射次数、ｄは面間隔である。周期構造は数十Åと長いので１次回折光が現れる角度は非常に小さい。

図5.3は結晶シリコンの上にa-Si:H （放電時間６０秒）と a-SiN_x:H （放電時間６０秒）を３０層ずつ堆積させた試料のＸ線回折スペクトルである。 図のように2θ=1．19°、2．36°、3．52° にピークが観測される。それぞれ１次、２次、３次回折ピークとすると７４Åの周期性があると考えられる。３次回折ピークまで観測できたことより一様で規則正しい周期構造が形成されていると考えられる。また図5.3の挿入図にa-Si:H の放電時間を変えて作製した超格子薄膜の周期の変化を示す。これより各超格子膜の井戸層と障壁層の層幅が計算される。また、この値はa-Si:Hおよびa-SiN_x:H単体の堆積速度より計算した値とよく一致する。

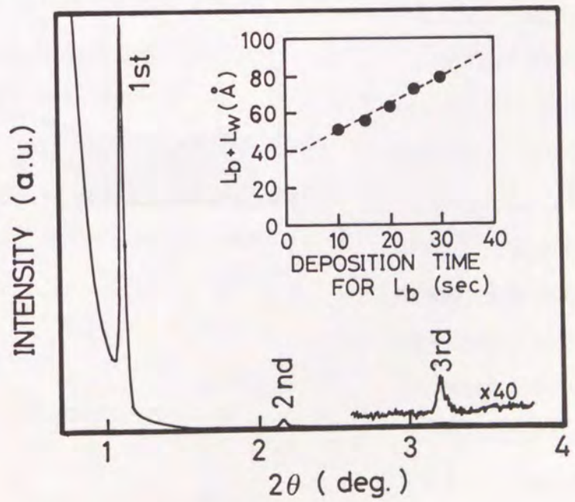


図5.3 Ｘ線回折スペクトル
（挿入図は超格子薄膜周期の障壁層堆積時間変化）

５．２．４．光学バンドギャップ

図5.4にTauchプロットより求めた光学バンドギャップの井戸層幅依存性を示す。実線は電子の有効質量を０．６m_0[15]とし障壁の高さが無限大の単一井戸形ポテンシャルを仮定し量子効果の影響を考慮したときの理論曲線である。今回作製した試料は障壁層の高さが大きく見積もって １．０eVであるので波動関数のしみだしも考慮しなければならない。破線は障壁層の高さを１．０ eVと見積もった場合の理論曲線である。図からわかるように量子効果が明確に判別できるためには井戸層幅は２０Å以下となる必要であり、実験で用いたサンプルの井戸層幅ではこの効果は顕著でない。

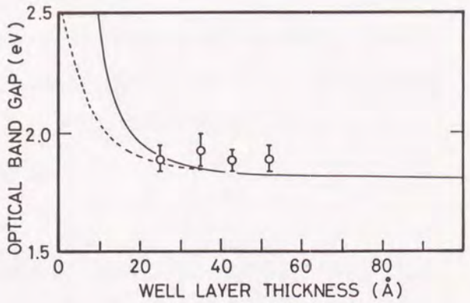


図5.4　光学バンドギャップの井戸幅依存性
実線は単一井戸の場合、破線は波動関数のしみだしを考慮した場合

５．３．試料及び測定方法

アモルファス超格子薄膜の層に対して垂直の方向の電気伝導機構をＴＯＦ法により調べた。　ＴＯＦ測定の原理および測定方法は第２章で述べた通りである。図5.5に試料の断面図を示す。基板は低抵抗のｎ形結晶シリコンまたはCorning7059ガラス基板上にＩＴＯを蒸着したものを用いた。ＩＴＯ蒸着面は平坦性に問題があり超格子膜を形成するには必ずしも適当でないが、結晶シリコン上に堆積したものと電子伝導についての測定結果に違いがないため、その影響はないと考えられる。ガラス基板試料は正孔の移動度測定の時に用いる。超格子膜試料は井戸層

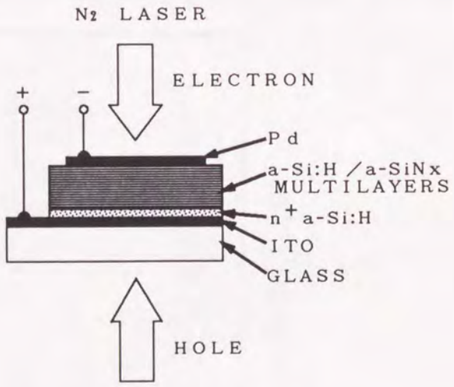


図5.5　ＴＯＦ測定用試料の断面図

を３５Åと一定にし障壁層を１３～４５Åに変えたものと、 反対に障壁層１３Åと一定にし井戸層を２５～５２Åに変えたものを用意した。各試料の周期数は５０～１００であり、走行時間が測定可能な範囲内になるようにした。

５．４．実験結果

５．４．１．過渡電流波形

図5.6はＴＯＦ法で測定した室温での種々の印加電圧における電子のドリフトによる過渡電流波形を両対数プロットしたものである。このサンプルはガラス基板上に堆積させたもので井戸層幅３５Å、障壁層幅１３Åで１００周期をもつものである。縦軸の値は電流値Ｉ(t)を印加電圧Ｖで割った値であるが、これは次式により、トラップのないときの移動度μ_0が電界に依存しないと仮定したとき、過剰自由電子の数$\Delta n(t)$に比例する。

$$\Delta n(t)=\frac{L}{e\mu_0}\cdot\frac{I(t)}{V} \tag{5.2}$$

図5.6において各電圧では入射フォトン数は等しいので時間が短いときには各波形は一致している。a-Si:H でのμ_0は伝導帯端移動度にあたり１０～２０ cm^2/Vs である。[16] しかしながら超格子膜中での電子伝導は障壁層により妨げられるからこの値よりトンネル確率分だけ小さくなると考えられる。この詳しい説明は後の検討で述べる。 図5.6の各波形において矢印で示す時間から急激な減少(kink)がみられる。これは伝導キャリアが対抗電極に到達したために起こると考えられ、kinkが現れる時間は印加電圧が大きくなるほど短時間の方へ移動する。したがってkinkが現れる時間は到達時間t_Tに対応していると考えられ、ドリフト速度、及びドリフト移動度が次式によって算出できる。

$$v_d=L/t_T \tag{5.3}$$

$$\mu_d=\frac{v_d}{E}=\frac{L^2}{V t_T} \tag{5.4}$$

波形から判断して電子の伝導は分散形伝導である。以下この過渡電流波形から求めたドリフト速度やドリフト移動度をもとに、超格子薄膜に対して垂直方向の電子輸送を考える。

一方、図5.7は正孔に対する電子と同条件下で測定した過渡電流波形である。図5.6と同様に縦軸は過剰正孔数⊿ｐを表す。この場合の過渡電流波形はバイアス依存性を示さず同じ時間域で減衰する。これは正孔のドリフト移動度が電子に比べ非常に小さく、$\mu_h \tau_h E \ll L$であるためと考えられる。この点は後のバンド不連続性の節で改めて検討する。

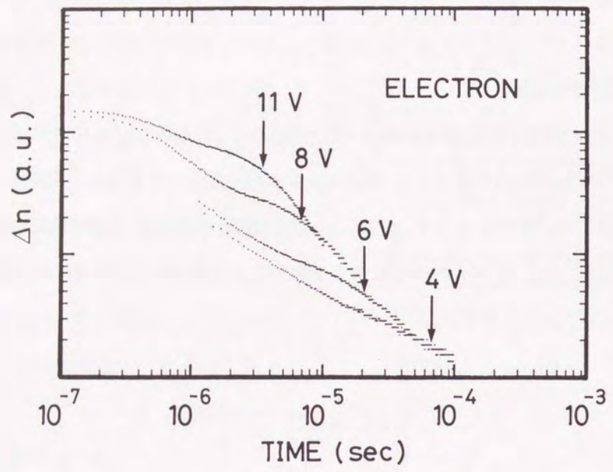


図5.6　電子のドリフトによる過渡電流波形

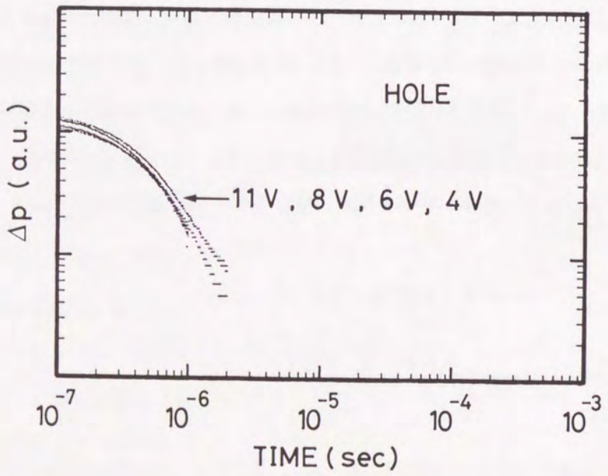
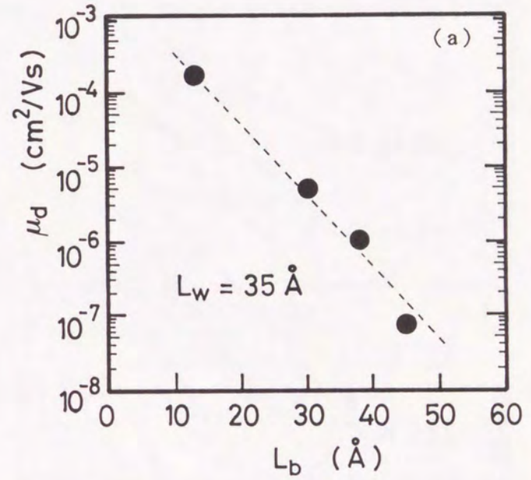


図5.7　正孔のドリフトによる過渡電流波形

５．４．２．電子ドリフト移動度の井戸層及び障壁層幅に対する依存性

図5.8(ａ)、(ｂ)は電子ドリフト移動度μ_dのそれぞれ障壁層幅、及び井戸層幅に対する依存性を示す。この時の印加電界は１０^5 V/cm である。図5.8(ａ)は井戸層幅一定(３５Å)で障壁層幅L_bを１３～４５Åに変えたときのμ_dの変化である。この図からわかるようにL_bの増加に対しμ_dは指数関数的に減少する。これに比べ図5.8(ｂ)の障壁層一定(１３Å)の場合、井戸層幅の変化に対してはμ_dは余り大きな変化を示さない。この明らかに異なる２つの層幅の依存性は後で述べる電子伝導機構によって説明される。



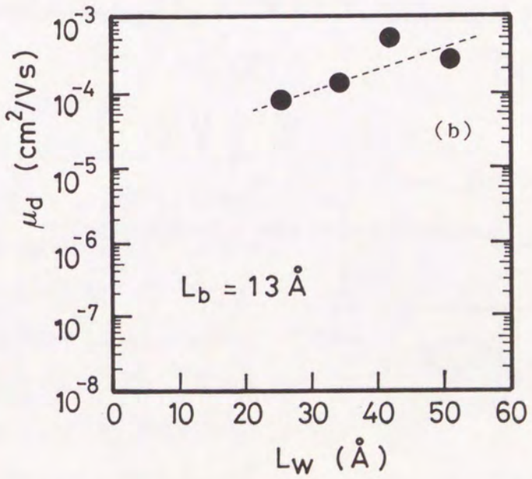


図5.8　電子ドリフト移動度μ_dの（ａ）障壁層幅依存性、（ｂ）井戸層幅依存性

５．４．３．電界及び温度依存性

図5.9は種々の温度における電子ドリフト速度v_dと電界Ｅの関係を示す。この試料は３５Åの井戸層と３０Åの障壁層をもつ。図5.9の両対数プロットでいずれの温度においても傾きが１以上で、Ｅの増加に対してv_dの増加は比例関係にない。この非線形的な変化は分散伝導のためであり、その詳細は後に井戸層の裾準位の存在によって説明される。

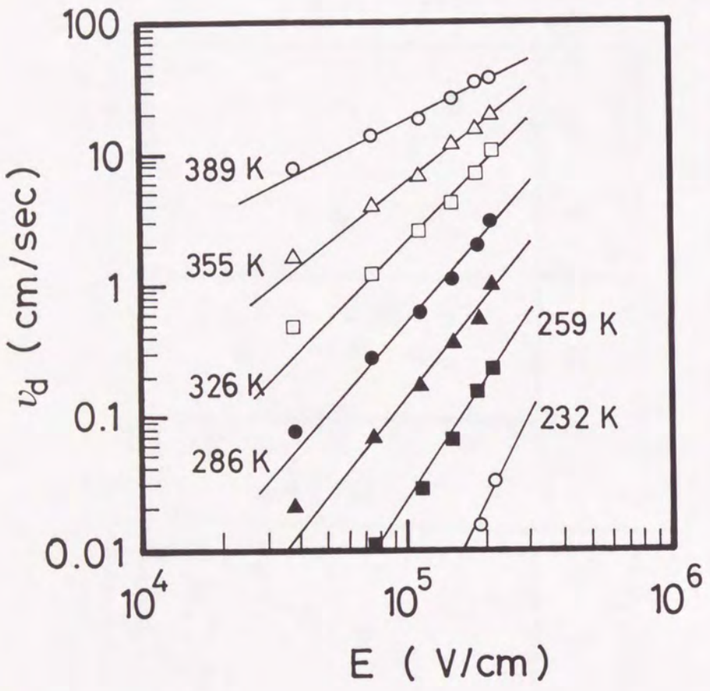


図5.9 温度をパラメータとする電子ドリフト移動度の電界依存性

５．５．検討

a-Si:H/a-SiNₓ:H超格子薄膜において、伝導帯端は図5.10のようになっていると考えられる。a-Si:H とa-SiNₓ:Hのバンドギャップの差が伝導帯側にどの程度配分されるかは後で考察するが、少なくとも図5.10で表す程度のバンド不連続が存在する。そこでＴＯＦ測定で得られた縦電子輸送の機構を図5.10に示す二つの過程を取り入れたモデルを用いて考える。過程の一つは電子が障壁層をトンネリングで通過する過程、もう一つは井戸層内での多重捕獲過程である。この節では先ずこのモデルの妥当性を考察し、次いで、このモデルに基づき井戸層の裾準位分布を定量的に考察する。

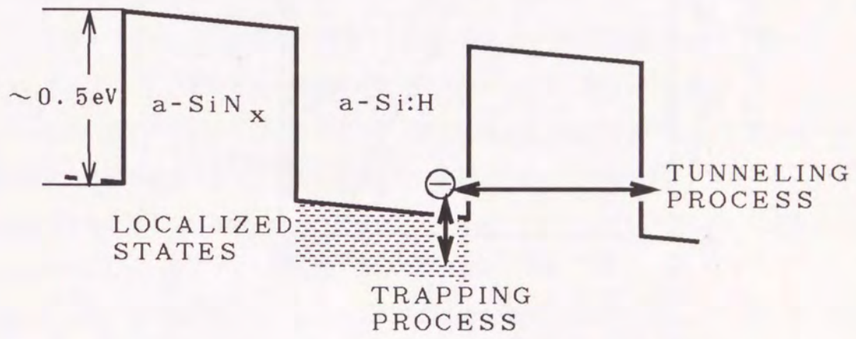


図5.10 a-Si:H/a-SiNₓ:H超格子薄膜における伝導帯のバンド図

５．５．１．トンネリング過程

ＴＯＦ測定によって得られた図5.8(ａ)、図5.8(ｂ)の結果を説明するためには電子が障壁層をどの様な伝導経路を経て通り抜けるかを考えなければならない。 その経路として図5.11の様な三つの可能性が考えられる。すなわち、（ａ）障壁層のトンネリング、（ｂ）、障壁層の伝導帯への熱励起、及び（ｃ）障壁層内局在準位間ホッピング伝導である。これらのそれぞれについての可能性を次に検討する。

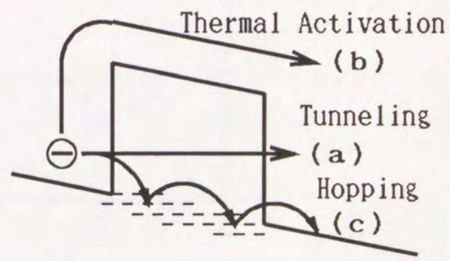


図5.11 電子の障壁層における伝導経路

（a）トンネリング過程

測定された電子ドリフト速度がv_dのとき単位時間に障壁層を通過する電子の数は、超格子の1周期を$L_p(=L_b+L_w)$と書くとv_d/L_pで与えられる。 図5.12(a)、図5.12(b)は電子ドリフト移動度を1周期幅で割った値v_d/L_pのそれぞれ障壁層幅、井戸層幅依存性を示す。なお、印加電圧は全ての膜に対して1周期L_pにかかる電圧を0.1V一定してある。

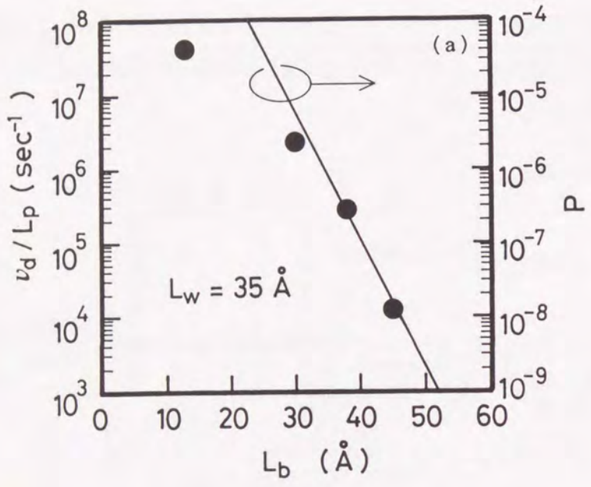


図5.12 v_d/Lp の（a）障壁層幅依存性、（b）井戸層幅依存性

図5.12(a)においてL$_b$の増加にともなうv_d/L_pの指数関数的な減少を、障壁層を電子がトンネルする確率に関係させて考える。同図の実線はWKB近似によって計算されたトンネル確率Pを表す。Pは長方形で高さU$_0$のポテンシャル障壁を仮定したとき次式で表される。

$$P=\exp\left\{-\frac{2L_b}{\hbar}(2m^*U_0)^{1/2}\right\} \qquad (5.5)$$

ここでポテンシャルの高さは光学バンドギャップの差 1eV の半分が伝導帯に配分されたと仮定してU$_0$=0.5eVとし、有効質量をm*=0.3m$_0$[17]とした。またバルクa-Si:Hの場合（電子ドリフト移動度を1cm^2/Vsとする）、つまりL$_b$=0のときのv_d/L_pの値はちょうどこの直線上にのる。 この直線の傾きはv_d/L_pの指数関数的な減少とよく一致している。このことは超格子膜のドリフト速度がバルクa-Si:H の値にトンネル確率を掛けたものになることを示している。

障壁層が一定である図5.12(b)の場合には、障壁層のトンネル確率（～10^{-3}）が小さいので井戸層にたまった電子がトンネリングするまでの待ち時間が長く、井戸層をドリフトするのに必要な時間は無視できると考えられる。トンネル確率が一定であることと、v_d/L_pの値がL$_w$によらず一定であることが一致していて、（a）の仮定に矛盾しない。

以上のように井戸層の電子がトンネリングにより隣の井戸層に移動するとした（a）の伝導機構は実験事実と非常によい一致を示す。

（b）熱励起過程

約0.5eVの高さのポテンシャル障壁を仮定すると、これを越えて電子が熱的に励起される確率は室温において約10^{-9}以下で、図5.12(a)を見てわかるように同じ高さで厚さ50Å以下の障壁をトンネリングする確率に比べ明らかに小さい。 さらに、もしa-SiN$_x$:H障壁層へ熱励起された電子がa-SiN$_x$:H層でバンド伝導すると仮定すると、v_d/L_pとL$_b$の関係は指数関数的ではなくむしろ逆比例の関係にならなければならない。したがって本実験で用いた超格子膜の場合には、この（b）の機構は考えにくい。しかし、障壁層のポテンシャルが低い超格子膜、例えばa-Si:H/a-SiGe$_x$:H超格子[13]ではこの型の伝導が支配的であると報告されている。

（c）ホッピング過程

障壁層であるa-SiN$_x$:H膜はギャップ内に非常に多くの局在準位と広くギャップ内に広がった裾準位が存在している。したがって井戸層内の電子はこの局在準位を通してホッピング伝導する可能性も考えなければならない。しかしこの場合のv_dのL$_b$に対する変化はL$_b$の増加に対してほぼ直線的で

あると予想され、図5.12(a)のような指数関数的な減少は示さないであろう。

これら考察により機構（a）のトンネリング過程が最もうまく実験事実を説明できることがわかった。トンネリングによって一つの障壁層を通過した電子は、更に次の井戸層へトンネリングをする。電子はこの様に次々と障壁層をトンネリングして逐次隣の井戸層へと移動してゆく。このような伝導過程は超格子全体から見ると井戸層を一つの準位と見なしたホッピング伝導であると言える。

5．5．2．バンドの不連続性

前節において光学バンドギャップの差（1eV）の半分が伝導帯に配分されると仮定して$U_0=0.5$ eVとした。アモルファス半導体超格子ではバンド不連続性は価電子帯には配分されず伝導帯にのみ配分されることが多い。[18] しかし、a-Si:H/a-SiN_x:Hヘテロ界面だけは別で、a-SiN_x:Hのバンドギャップが 2.2eV（x＝0.4）のときは伝導帯のみに不連続が生じるが、 x＝1.5となりバンドギャップが大きくなると価電子帯にも1.2eVの不連続ができる。[19] したがって、本研究で使用しているa-SiN_x:H層は2.7eVのバンドギャップを持つので$U_0=0.5$eVという値は矛盾のない値であるといえる。この様に考えるとここで使用しているa-Si:H/a-SiN_x:H超格子においては価電子帯にも約0.5eVのバンド不連続が存在することになる。質量が重い正孔のトンネル確率は電子に比べて小さく、a-Si:H 内での移動度も電子に比べ2～3桁小さい。したがって正孔も電子と同じ機構で伝導するならば、そのドリフト移動度は極めて小さくなるであろう。したがって図5.7において正孔におけるドリフト移動度が極端に小さくなることもこのことから容易に理解される。

5．5．3．電子ドリフト速度の非線形電界依存性

ここでは図5.9に現れた電子ドリフト移動度の電界に対する非線形性について検討する。その原因として二つの可能性が考えられる。一つは単位時間に障壁層をトンネルする電子の数（トンネリングレート）の電界依存性であり、もう一つは分散型伝導に寄るものである。

まず初めにトンネリングレートの電界依存性から考える。図5.13はL_b＝３８Å、L_w＝３５Å、周期数８０の試料のドリフト速度と１周期にかかる電圧V_p（すなわち印加電圧Vを周期数で割った電圧）の関係を示したものである。

(i)ポテンシャル障壁の変形によるトンネル確率の電界依存性

長方形のポテンシャル障壁に電圧V_bがかかったとき、その形は図5.14のように台形に変化し、トンネル確率は増加する。電子は井戸層の伝導帯端に存在するとして井戸層に障壁にかかる電圧をV_bとするとトンネル確率はWKB近似によって次式で表される。

$$P(V_b)=\exp\left[-\frac{4L_b}{3eV_b\hbar}(2m^*)^{1/2}\left\{U_0^{3/2}-(U_0-eV_b)^{3/2}\right\}\right] \qquad (5.6)$$

図5.13の点線は$P(V_b)$のV_pによる変化を表したものである。計算では１周期にかかる電圧V_pの全てが障壁層にかかる極端な場合を仮定し、$V_b=V_p$としてある。これからわかるように、この電圧領域ではトンネリング確率Pはそのポテンシャル障壁の変形によってはほとんど変化しない。したがってトンネル確率の変化だけではドリフト速度の電界依存性は説明できない。

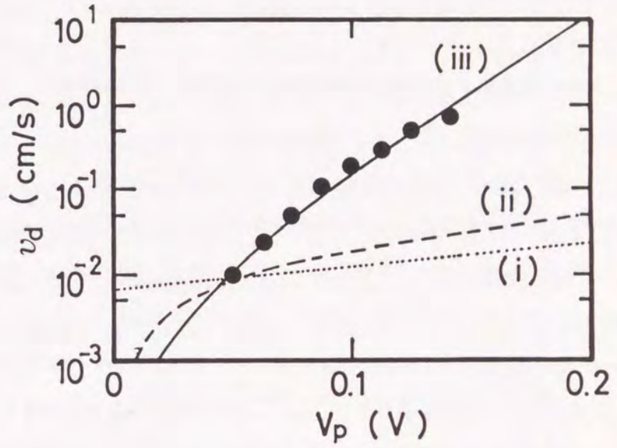


図5.13 v_dの電界依存性
点線はトンネリング確率、破線はトンネリングレート、
実線は井戸層内の電界を考えたときの計算値である

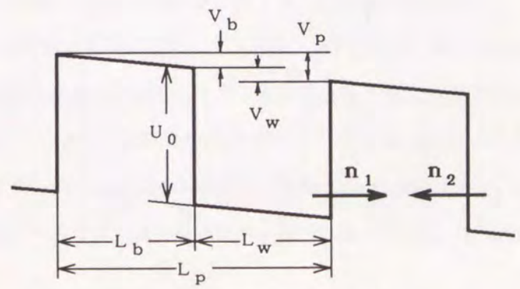


図5.14 電界によるポテンシャル障壁の変形

(ii)双方向の電子の流れの差によるトンネリングレートの電界依存性

次に単位時間に順方向にトンネリングする電子の数n_1と逆方向の数n_2の差（トンネリングレート：R）の電圧V_bによる変化を考える。　この場合、電子の数はトンネルする先の伝導帯の状態密度に比例する。 井戸層の伝導帯の状態密度は伝導帯端からのエネルギーの平方根に比例し、そこで電子はMaxwell-Boltzmann分布すると仮定すると、Rは次式で与えられる。

$$R=n_1-n_2=A\left\{1-\exp\left(-\frac{eV_b}{kT}\right)\right\}\int\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)P(V_b)\varepsilon^{1/2}(\varepsilon+eV_b)^{1/2}\,d\varepsilon \qquad (5.7)$$

ここでAは比例定数である。

図5.13の破線はRの変化を表す。この破線の変化はv_dの変化に比べまだ小さい。よって、さらに他の効果を考えなければならない。

(iii)井戸内の電子分布の片寄りによるトンネリングレートの電界依存性

ここではこれまで無視してきた井戸層内の電子分布の片寄りを考える。(i)、(ii)ではV_bはすべて障壁層にかかると仮定したが、実際には井戸層にもいくらかの電圧が配分されるであろう。井戸層内のドリフト速度は膜全体のドリフト速度に比べ4桁以上速いのでこの電圧V_wによって井戸層内の電子の分布はエネルギーの低い障壁層近くに片寄り増加する。この増加分を$\exp(-eV_w/kT)$とする。いまV_bは井戸層と障壁層に9：1に配分されるとして、この効果を考慮しRを計算すると、図5.13の実線になる。実線とv_dの変化はよく一致する。しかしながら、このようにV_bのほとんどが抵抗率が小さいと考えられる井戸層に配分されるとは考え難い。誘電率から求めてもその割合は1：1程度であろう。したがって井戸内の電子分布の片寄りを考えてもドリフト速度の非線形性は説明できない。

以上、(i)、(ii)、(iii)の過程では電界によるトンネリングレートRの非線形性を最大に見積もってもv_dの非線形性を説明するには十分ではなく新たな別の要因を考えなけれならない。その別の要因として先に述べたように分散伝導に寄る要因が考えられる。観測された過渡電流波形は典型的な分散型伝導の存在を示している。Scher-Montroll[20]の分散伝導の理論によると、分散型伝導の場合、ドリフト速度は電界に対して非線形に変化する。超格子膜における縦方向の電子ドリフトに対してはトンネリングに寄って隣の井戸層へ移動するまでの待ち時間が長いので分散性の効果が強く現れると考えられる。

(iv)井戸層内における多重捕獲過程

分散型伝導のScher-Montrollの理論[20]によると、ドリフト速度は電界の逆数に単純比例するのではなく分散性の度合いを表す分散パラメータαを用いて次式で表される。

$$v_d\propto(L/E)^{-1/\alpha} \qquad (5.8)$$

図5.9を見てわかるように$\log v_d$-$\log E$の関係が直線になることより、Eについて式(5.8)が成り立つことは明かである。また、図5.13におけるv_dの非線形性も、式(5.8)を用いて定量的に説明できる。

局在準位間のホッピング伝導の場合、αは温度に関係なく一定である。[20]　一方、多重捕獲過程を伴うバンド伝導の場合、αは一般的に温度の関数になる。Tiedje-Rose[21]によれば指数関数的に減少する裾準位を仮定した時には分散パラメータの温度依存性ははは$\alpha=T/T_c$と表される。ここでT_cは特性温度で指数関数裾の広がりの程度を示す。式(5.8)によると図5.9の直線の傾きは$1/\alpha$を表している。したがって、この傾きからαを計算し、その温度変化を求めると図5.15になる。この図からわかるようにαは温度依存性を持ち、温度の増加とともにαも大きくなっている。このことは先に述べたように分散性は多重捕獲過程に因るものであることを示している。ここでαが厳密にはTに比例していないが（これは実際の裾準位分布が指数関数裾からずれているためと考えられる）、αが1となるときの温度からT_cを見積もると約４００Ｋとなる。

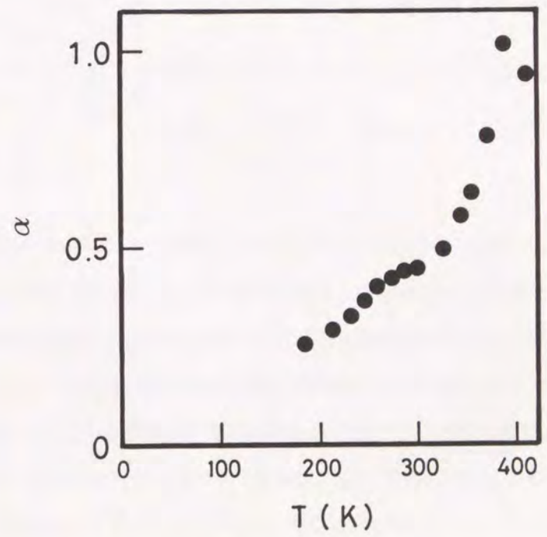


図5.15 分散パラメータαの温度変化

前節の伝導形態の考察に基づくと、この多重捕獲過程が起こりうる場所は井戸層である。井戸層のa-Si:Hには伝導帯下に裾準位が存在し、それによって多重捕獲がおこりうる。バルクa-Si:Hではt$_T$か十分小さいので移動度の活性化エネルギーε_a～0.12 eVの非分散伝導を示すが、超格子では同質のa-Si:H が井戸層として用いられても障壁層のトンネル確率が低いために実効的なt$_T$は長くなり、後でわかるように0.3～0.4 eVの深い裾準位が関与する多重捕獲過程が支配的となり、分散性が強調される。その深い裾準位のエネルギー分布は指数関数分布か、もしくはそれに近い分布をしており、ここで得られたT$_c$の値はその分布の広がり表すと考えられる。

以上のようにドリフト速度の電界に対する非線形性は多重捕獲過程によって説明できることがわかったが、もし、(i)、(ii)、(iii)で考えたようなトンネリングレートRの非線形的な電界依存性が存在するならば、もはや分散性を表す簡単な式(5.8)は使えない。第2章で述べたバルクアモルファス半導体の分散型伝導の理論を超格子の縦電気伝導で用いるためには、Rは電界に比例しなければならない。このことを以下に示す。

まず負に電圧を印加した電極側から順番に井戸層に番号をつける。i番目の井戸における電子の注入、流出、トラッピングによる増減は次のような二つの微分方程式で表すことができる。

$$\frac{dn_i}{dt}+R(n_i-n_{i-1})=\int r(\varepsilon)n_{Ti}(\varepsilon)d\varepsilon-\int\omega(\varepsilon)d\varepsilon\cdot n_i+g_{0i}(t) \qquad (5.9)$$

$$\frac{dn_{Ti}(\varepsilon)}{dt}=\omega(\varepsilon)n_i-r(\varepsilon)n_{Ti}(\varepsilon) \qquad (5.10)$$

ここでn$_i$とn$_{Ti}$(ε)はそれぞれi番目の井戸内に存在する自由電子と井戸の底から深さεにある裾準位に捕獲されている電子の数を表す。Rはトンネリングレート、g$_{0i}$(t)はi番目の井戸内でのキャリア生成率である。r(ε)、ω(ε)はそれぞれ式(2.17)、及び式(2.18)で定義した放出速度と捕獲速度を表す。また、この式においてはキャリアの拡散と再結合過程を無視している。

式(5.9)の右辺と式(5.10)は2.2節(p.6)で述べたように多重捕獲過程を表し、式(5.9)の左辺第二項はトンネリング過程によるキャリアの流出と流入を表す。トンネリングを考えるときは双方向のキャリアの流れを考えなければならないが、測定を行った電界域では1周期にかかる電圧がkT以上となるので電界と逆方向のキャリアの流れは無視できる。

式(5.9)と第2章でバルクa-Si:Hのシミュレーションのために用いた差分方程式(2.14)を比べてみればわかるように、両式の本質的な違いはRとμ_0E／Δxにある。今、Δxを超格子の1周期と考えると両式の違いはμ_0EとRだけになる。したがってRが電界Eに比例するならば、両式は本質的に等しくなり、超格子膜の縦電気伝導においてもバルクの分散型伝導を用いてよいことがわかる。

しかし、今までの検討においてRがEと比例関係にあることは導き出されていない。(i)、(ii)、(iii)での考察では、RはEに対して指数関数的に変化する。したがって今度は理論的考察からではなく実験結果から、この関係を導き出すことにする。すなわち、R(E)＝μ_0(E)･Eと考えて、直接、μ_0(E)を過渡電流波形より求め、μ_0(E)が電界、温度によらない定数であることを確認する。

Schmidlin[22]によるとμ_0は過渡電流波形より直接見積もることができる。過渡電流波形の初期値I(t→0)は捕獲準位の影響を全く受けないから

$$I(t\to 0)=n_0\mu_0E \qquad (5.11)$$

で表せる。ここでn$_0$は励起された電子の数である。一方、時間が走行時間だけ経過した時の電流値I(t$_T$)はドリフト移動度μ_dによって

$$I(t_T)=n_0\mu_dE \qquad (5.12)$$

となる。したがってこれら二つの式からn$_0$、Eを消去すると次の関係式が得られる。

$$\mu_0=\mu_d\frac{I(t\to 0)}{I(t_T)} \qquad (5.13)$$

式(5.13)からμ_0を実験的に見積もられるのである。ここでI(t→0)を測定することは不可能であるが、励起光パルスの幅が10nsecであるのでこの値としてI(t=10nsec)を採用した。

図5.16(a)は超格子膜のμ_0とμ_dの電界依存性である。図からわかるようにμ_0は電界によらずほとんど一定である。このことは前に述べたRが電界Eに比例するという仮定が正しいことを示している。またその値は約10^{-4}cm^2/Vsで、バルクのμ_0の値10cm^2/Vsと比べて約5桁小さい。この試料の障壁層幅は30Åで、この時のトンネル確率は約10^{-5}であり、μ_0の減少分と一致する。このことは超格子の縦電気伝導はバルクa-Si:Hでの伝導帯端移動度がトンネル確率分だけ小さくなった場合の伝導

に相当することを示す。

一方図5.16(b)はμ_0とμ_dの温度依存性を示したものである。これからわかるようにμ_0は温度に対してもほぼ一定であり、先に述べた条件を満たす。このことはトンネル確率が温度によらないという事実と一致している。

以上、超格子の電子輸送を表す方程式よりトンネリングレートRの意味と、実験よりRの電界依存性、温度依存性を確かめた。Rは電界に比例し、温度に依存しない。この実験事実より超格子の縦電気伝導においてもバルクa-Si:Hでの分散型伝導の理論を当てはめることができることがわかった。

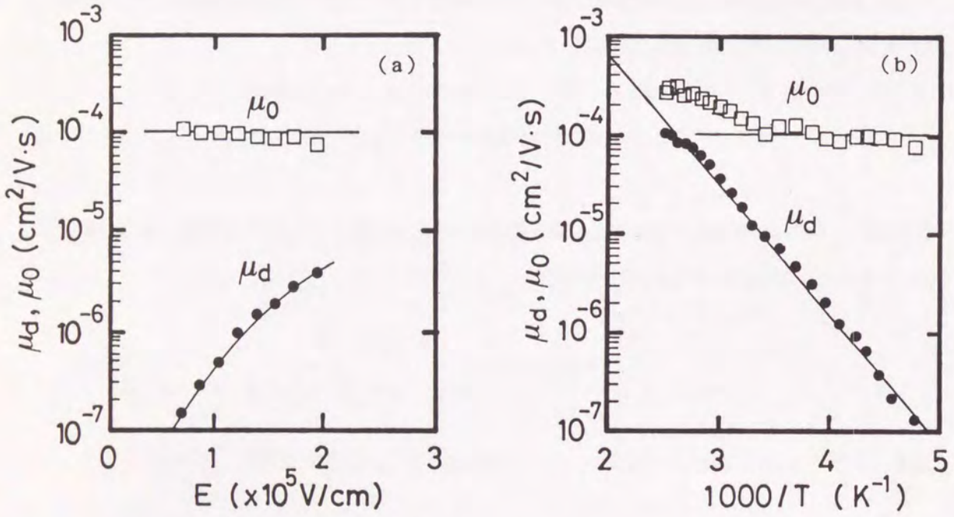


図5.16 超格子膜のμ_0とμ_dの (a)電界依存性、(b)温度依存性

5．5．4．井戸層の裾準位分布

以上の検討よりアモルファス超格子の縦電子輸送はバルクアモルファス半導体のμ_0がトンネル確率分だけ小さくなった場合に対応するということが明らかになった。また多重捕獲過程は井戸層のみで行われる。これを用いてこの節では井戸層のすなわちa-Si:H 層のより深い裾準位分布について考察する。

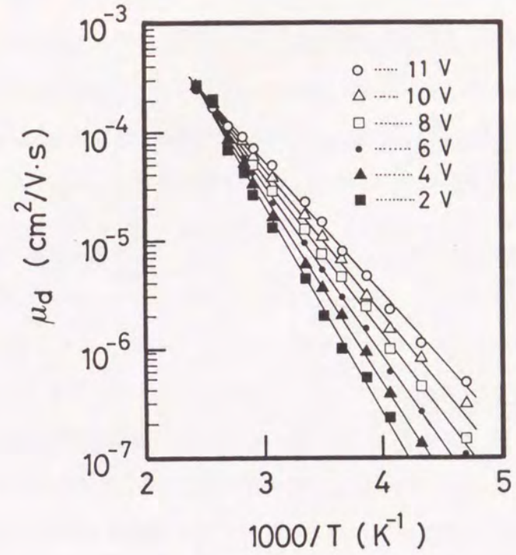


図5.17 種々の電圧に対する電子ドリフト移動度μ_dのArrheniusプロット

図5.17は横軸を温度の逆数、縦軸を電子ドリフト移動度μ_dとして図5.10をリプロットしたものである。それぞれの直線部分の傾きから、その活性化エネルギーε_aを求めることができる。活性化エネルギーは電圧増加にともない減少する。この移動度の活性化エネルギーの印加電界による変化は、指数関数裾のように連続的で、かつギャプ中央に向けて単調に減少するような分布を持った裾準位に捕獲された電子の分布が時間的に変化する様子を考えることによって理解できる。

今、指数関数裾を仮定して捕獲電子のエネルギー分布は第2章で説明したように電子分布はあるエネルギー位置にピークをもち、そのエネルギー位置は時間と共に深くなる。このピークより浅いところにいる電子は伝導帯とこの時間において擬熱平衡状態にあり、それより深いところの電子はこの時間内に熱励起されることはなくクエンチ状態にある。この二つの状態の電子を区別する境界のエネルギーが"demarcation"エネルギーε_dである。このε_d付近に捕獲された電子は最も数が多いので、ドリフト移動度の活性化エネルギーはこのエネルギー位置によって支配される。この考えによると電圧が増加したときドリフト移動度を決定した走行時間は短くなり、それによってε_dも小さくなるので活性化エネルギーε_aが減少する。

裾準位分布についての大まかな評価はバルクａ-Ｓｉ:ＨについてMarshall[23]らが行った方法を用いた。多重捕獲理論によるとドリフト移動度は次のように表される。

$$\mu_d=\mu_0\left\{1+\frac{N_0(\varepsilon)}{N_C}\exp\left(\frac{\varepsilon_d}{kT}\right)\right\}^{-1} \qquad (5.14)$$

この式を図5.17に示した測定結果に合わせることにより$N_T(\varepsilon)/N_c$の値を見積もることができる。μ_0の値は前節で求めたものを用いた。　またε_dと移動度の活性化エネルギーε_aは等しいとする。図5.18に$N_c=2.5\times10^{22}cm^{-3}eV^{-1}$[24]としたときの$N_T(\varepsilon)$を示す。ここに求めた準位は多重捕獲過程に関与するａ-Ｓｉ:Ｈ層の裾準位を表しており、伝導帯底から深さ０．２５～０．５２eVの範囲で裾準位分布は指数関数的に変化していることがわかる。この変化を指数関数裾を表す式(2.20)に当てはめ特性温度T_cを見積もると約４２０Ｋとなり、前にαの温度依存性より求めた値とほぼ一致する。なお、このエネルギー域の裾準位状態はバルクａ-Ｓｉ:Ｈ　のＴＯＦ測定では評価できないエネルギー範囲である。このことはバルクではμ_0が大きいため、この様に深いエネルギー領域の裾準位と伝導帯中の電子とが熱平衡に達する前に電子は対抗電極に到達してしまうからである。

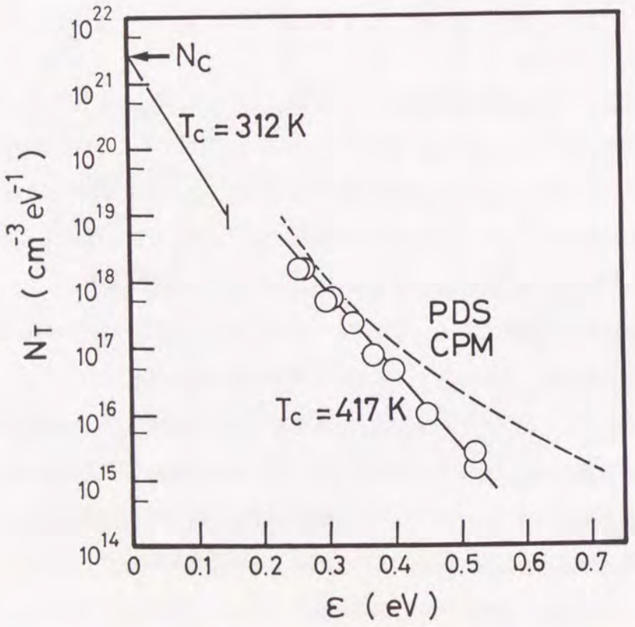


図5.18 超格子井戸内の局在準位分布

もちろん超格子膜の中のａ-Ｓｉ:Ｈ とバルクではその裾準位状態は異なる可能性も十分にある。その要因として界面準位密度、応力、窒素原子の混入、界面の急峻性などが考えられる。界面準位に関していうならば、その影響はそう大きくないと考えられる。なぜならば、5.5.1.節でのv_d/L_pの値、すなわち単位時間に障壁を通過する電子の数が、L_pの減少による単位長さあたりの界面数の増加によって変化しないからである。その他の要因に対しては本論分の結果からは推測できないが、バルクの場合でも光熱偏向分光法（ＰＤＳ）と一定光電流法（ＣＰＭ）の結果[26]（図5.18に示す）は我々の評価値とよく一致していてそれほど大きな違いはないことより、ａ-Ｓｉ:Ｈ 層の裾準位はバルクと比べ大きな変化はないであろう。また、バルクａ-Ｓｉ:ＨでのＴＯＦ測定より求められたT_cの値は３１２Ｋ[25]で超格子の値に対して約１００Ｋ小さいが、裾準位密度を評価するエネルギー領域が違う（バルクの場合は０．１５ eV以上、超格子膜の場合は０．２５～０．５２ eV）ため、広いエネルギー範囲で指数関数的な分布をしていない限りこれらT_cの値を比較することはできない。

５．６．結言

アモルファス半導体超格子薄膜の電気伝導に関して得られた結果を要約すると、次のようになる。

(1)　ｒｆグロー放電分解法によってａ-Ｓｉ:Ｈ／ａ-ＳｉＮ$_x$:Ｈ超格子薄膜を作製し、その周期的構造をオージェ電子分光、Ｘ線回折スペクトルより確かめ、一様で良好な周期的構造が形成されていることがわかった。

(2)　ａ-Ｓｉ:Ｈ／ａ-ＳｉＮ$_x$:Ｈ超格子薄膜の縦方向電気伝導をＴＯＦ測定によって調べた。電子の縦方向ドリフトによる過渡電流波形は、分散性を示しながらも対向電極への到達を示すkinkをもち、ドリフト移動度を決定できる。一方、正孔ドリフトによる過渡電流波形には正孔到達による電流減少は観測されず、電子に比べてドリフト移動度は非常に小さいと推測される。

(3)　障壁層幅一定で井戸層幅が増加するとき、電子ドリフト移動度はほとんど変化しないが、井戸層幅一定で障壁層幅が増加するとき電子移動度は指数関数的に減少する。

(4)　電子ドリフト速度は電界に対し比例して増加するのではなく、さらにそれより急激な増加を示す。またその非線形性は温度が低くなるにつれ顕著になる。

(5)　電子ドリフト速度の井戸層幅依存性から判断して電子は障壁層をトンネリングによって通過する。

(6)　ａ-Ｓｉ:Ｈ／ａ-ＳｉＮ$_x$:Ｈ超格子のバンド不連続は伝導帯、価電子帯それぞれに存在し、正孔の極端に小さいドリフト移動度は価電子帯の大きなバンド不連続に起因していると推測できる。

(7)　電子ドリフト速度の電界依存性に見られる非線形性は、電界によるポテンシャル障壁計上の変化、

障壁を通過する双方向の電子の流れの電界による変化、および井戸層にかかる電界を考え合わせても説明できない。

(8) ドリフト速度－電界特性の非線形性、およびその温度特性は井戸層における多重捕獲過程による分散型伝導で説明できる。

(9) 超格子膜においても電界、温度に依存しないバンド端電子移動度を想定できることから、トンネリングレートの電界依存性は本論文の測定レンジにおいてほぼ直線的であると言える。

(10) 超格子膜の井戸層の裾準位は伝導帯端から０．２５～０．５２eVの範囲では指数関数的に減少する分布を持っている。

参考文献

1) W.E.Pickett, S.G.Louie and M.L.Coen, Phys. Rev. B17 (1978) 815.

2) G.A.Sai-Halasz, L.Esaki and W.A.Harrison, Phys. Rev. B17 (1978) 2812

3) B.Abeles and T.Tiedje, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2003.

4) S.Nishikawa, H.Kakimura, H.Fukuda, T.Watanabe and K.Nihei, J. Non-Crys. Solids 77&78 (1985) 1077.

5) T.Tiedje, C.R.Wronski, P.Persans and B.Abeles, J. Non-Crys. Solids 77&78 (1985) 1031.

6) M.Hundhausen and L.Ley, J. Non-Crys. Solids 77&78 (1985) 1051.

7) N.K.Hindley, J. Non-Crys. Solids, 5 (1970) 31.

8) P.G.LeComber, W.E.Spear, R.A.Gibson, M.Hopkinson, P.K.Bhat, T.M.Searle, and I.G.Austin, J. Non-Cryst. Solids 77&78 (1985) 1081.

9) K.Hattori, T.Mori, H.Okamoto, an Y.Hamakawa, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 82.

10) S.Miyazaki, Y.Ihara, an M.Hirose, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 12.

11) L.Esaki and L.L.Chang, Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 495.

12) R.Dingle, A.C.Gossard and W.Wiegmann, Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1327.

13) J.P.Conde an S.Wagner, in Amorphous Silicon and Related Materials, edited by H.Fritzsche (The University of Chicago, Chicago, 1988), pp.1099-1113.

14) R.Hattori and J.Shirafuji, J. Non-Cryst. Solids 128 (1991) 91.

15) S.Miyazaki, Y.Ihara and M.Hirose, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 125.

16) J.M.Marshall, P.G.LeComber and W.E.Spear, Solied State Commun. 54 (1985) 11.

17) T.Tiedje, C.R.Wronski, P.Persans and B.Abeles, J.Non-Cryst.Solids 77&78 (1985) 1031.

18) F.Evangelisti, J. Non-Cryst. Solids 77&78 (1985) 969

19) C.Coluzza, G.Fortnato, C.Quaresima, M.Capozi and P.Perfetti, J. Non-Cryst. Solids 77&78 (1985) 999.

20) H.Scher and E.W.Montroll, Phys. Rev. 12 (1975) 2455.

21) T.Tiedje and A.Rose, Solied State Commun. 37 (1980) 49.

22) F.W.Schmidlin, Phys. Rev. B16 (1977) 2362.

23) J.M.Marshall, J.Berkin, and C.Main, Phil. Mag. B56 (1986) 641.

24) W.E.Spear, and C.S.Cloude, Phil. Mag. B58 (1988) 467.

25) T.Tiedje, J.M.Cebulka, D.L.Morel, and B.Abeles, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1425.

26) K.Pierz, W.Fuhs, and H.Mell, J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 651.

第6章　アモルファスシリコンの高電界電子輸送特性

6．1．緒言

結晶半導体、例えばSiやGaAsにおける高電界現象として、ホットエレクトロンによるドリフト速度の飽和、谷間遷移による負性微分移動度の発生、アバランシ増倍によるキャリアの急激な増加などがよく知られている。これに対して非晶質半導体においては高電界現象の研究は今まであまり精力的には行われてこなかった。その理由は高電界で用いる非晶質半導体デバイスがなく、その必要もなかったためであろう。a-Si:Hにおいて高電界現象は未知の領域であり、これを研究することにより新たなる発展を生み出す可能性を有している。

物理学的な立場からみてもa-Si:H 膜中におけるホットエレクトロン効果やアバランシ増倍などの高電界特性は非常に興味深い。他の非晶質材料、例えばアモルファスSiO_2膜においては、電界強度5×10^5 V/cm 以上でホットエレクトロン効果による電子ドリフト速度の飽和が観測され[1]、電子がホットになる機構の解明も理論的に数多く行われている。[2-5] アモルファスSeにおいても電界強度が8×10^5 V/cm 以上で正孔の衝突電離による量子効率の大幅な増加が見られ、[6,7] これを利用した撮像管ターゲットが開発されている。[8] この様にカルコゲンガラスにおいては結晶と同じようなアバランシェ増倍やホットエレクトロン効果などの高電界特性が種々観測されているが、a-Si:H においてはいくつかの簡単な報告[9-12]があるだけで、高電界電気伝導機構や電子なだれによる破壊現象を明確に観測した例はない。これはa-SiO_2やa-Seと比べ、a-Si:Hにおいては電子伝導に対する裾準位の影響が非常に大きいため、a-SiO_2やa-Seとは異なった複雑な高電界電気伝導機構が存在するためと考えられる。

また、応用面から見ると現在実用化されている太陽電池や液晶ディスプレイ用TFTなどa-Si:Hを用いたデバイスは10^4 V/cm 程度までの電界領域での使用されており、10^5 V/cm 以上の高電界特性は今のところ実用上問題とはならない。しかし、もしアバランシ増倍がa-Si:H内で起こり得るのならば、これを利用した高感度受光素子の実現が可能である。　また現在、プリンター出力素子用高電圧a-Si:H TFT[13]など高電界で使用する新しいデバイスが作製されているが、その素子劣化機構が問題になっている。このような観点からも、a-Si:H内でのホットエレクトロン効果を明らかにすることが非常に重要である。また、本研究は他の非晶質物質、すなわちSiO_2やSiN_xなどの集積回路用の絶縁膜のブレークダウン機構の解明などにも役立つと考えられる。

本章では高電界域での電流、ドリフト速度の電界依存性などを測定し、a-Si:H におけるホットエレクトロン効果について考察を行った。

6．2．実験方法及び結果

6．2．1．電流－電界特性

図6.1に種々の温度で測定した、暗状態でのa-Si:H膜の電流－電界特性を示す。 試料はITOを蒸着したガラス基板上にn^+a-Si:H(300Å)／a-Si:H(1 μm)をSH_4ガスのrfグロー放電分解によって堆積し、さらに上部に電極としてPdを蒸着したものを用いた。試料のa-Si:H膜の作製条件は基板温度250℃、原料ガスSiH_4(100%)、ガス流量4 sccm、rf電力密度0.35 W/cm²とした。測定時にジュール熱による温度上昇と素子の劣化を防ぐために電界をパルス的に印加した。電界はn^+a-Si:H層をマイナス、Pd電極側をプラスに印加し電子に対し金属－半導体界面での障壁を低減した。

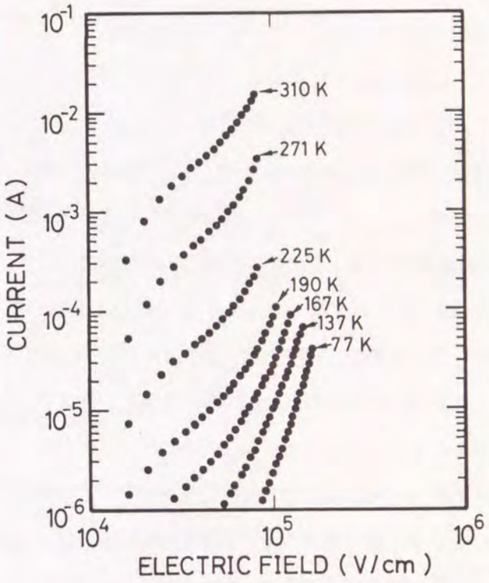


図6.1　a-Si:H 膜の暗状態での電流－電界特性

図6.1においてはPd／a-Si:H電界は界面での電圧降下を無視し、試料内での電界分布は一様であるものと仮定して印加電圧を膜厚で割ることにより電界を算出した。各曲線は3×10^4 V/cm 以上の領域でオームの法則からずれており、非線形的な増加を示す。

6．2．2．タイム･オブ･フライト（TOF）測定

次に、電子ドリフト速度や移動度を調べるためにTOF測定を行った。10^5 V/cm 以上の高電界領域での移動度の測定は走行距離が短いと走行時間が短くなり困難となる。今、走行距離1 μmのとき、a-Si:Hの電子ドリフト移動度を1 cm²/Vsと仮定すると、電界10^5V/cm では走行時間は1 nsec と

なり、測定には走行距離を１０μm 以上としなければならない。しかしながら、従来のサンドイッチ型電極試料を用いた場合、１０μm 以上の膜厚のa-Si:H 膜が必要となり、その作製は困難である。そこで筆者はプレーナ型電極を用いた試料によってＴＯＦ測定を行った。これにより走行距離を１０μm 以上に設定することが容易となる。図6.2に試料の断面図を示す。ここで表面と電極上部に用いるa-SiN_x:H膜はそれぞれ表面保護と電極からのキャリアの注入を防ぐ役目を果たす。a-SiN_x:Hの層厚は３００Åで電極間距離（１０～８０μm）に比べ極めて薄く、誘電緩和時間内では、これにかかる電圧は無視してよい。キャリアの励起は膜上部から窒素レーザによって電極間に一様に行う。これにより電子-正孔対が生成され共に光電流に寄与するがa-Si:H において正孔の移動度は電子に比べ２～３桁小さいので正孔による光電流への寄与は無視できる。

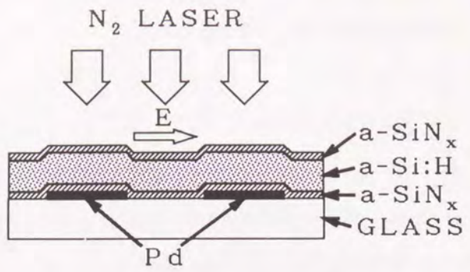


図6.2　ＴＯＦ測定に用いたプレーナ型試料の断面図

この様な試料でＴＯＦ測定を行う場合、励起キャリアの空間的偏りが少なく、それによる電界の乱れを小さく抑えることができるが、キャリアはa-Si:H／a-SiN_x:H 界面に平行にドリフトするため界面の影響を非常に大きく受けると考えられる。またサンドイッチ型とプレーナ型とでは形状の違いにより励起時の伝導電子の空間的分布が異なり過渡電流波形にも違いが出ると考えられる。

図6.3は2.3.1節で述べた手法を用いて２つの形状の違う試料について過渡電流波形をシミュレートした結果である。点線はサンドイッチ型に対するものであり、実線はプレーナ型の場合である。それぞれの場合の波形も両対数プロットにおいて二つの直線からなる波形を示しその交点より走行時間を評価できることがわかる。しかし、その時間はプレーナ型の方が約１／２となっている。これは励起時においてプレーナ型の電子の空間分布は、サンドイッチ型の電子が走行距離の１／２進んだ状態に対応するからである。

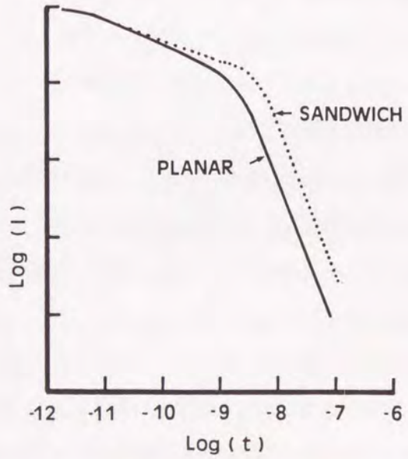


図6.3　過渡電流波形のシュミレーション

図6.4は実際ＴＯＦ測定によって得られた過渡電流波形の電界依存性を両対数プロットしたものである。縦軸は５章と同じく印加電流を電圧で割ることによって伝導キャリア数を表している。それぞれの波形は二つの直線部分からできており、シミュレーションにより求めた電流波形とよく一致していることがわかる。さらにこの二つの直線部分の交点は電界により移動しており、これにより走行時間を決定できる。

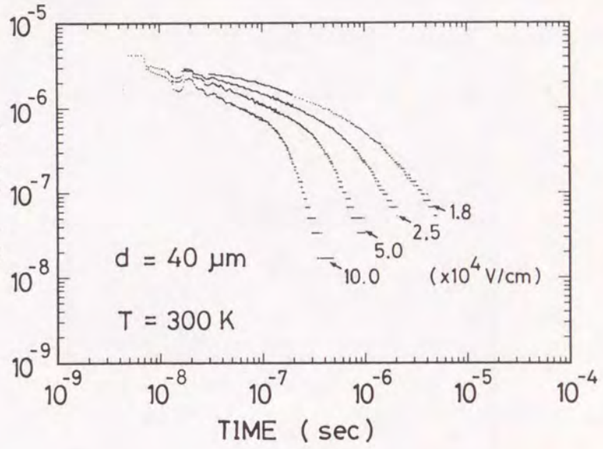


図6.4　過渡電流波形の電界依存性

図6.5は電極間距離をパラメータとし、上記の走行時間t_Tより求めた電子ドリフト移動度 μ_d（$=d^2/Vt_T$）の室温での電界依存性を示す。この試料は基板温度２５０℃で作製したものである。各電極間距離の試料はそれぞれ電界強度５×１０^{4}V/cmまでμ_dは一定である。分散型伝導の場合にはドリフト移動度の電界依存性、電極間距離依存性は分散パラメータαによって、

$$\mu_d \sim (E/d)^{(1-\alpha)/\alpha} \qquad (6.1)$$

と表されるから、[14] μ_dが一定の場合はαが１となり、この基板温度で作製した膜は分散性が少ないことを表す。また、各試料とも５×１０^{4}V/cm以上になると各試料ともμ_dが増加し、２×１０^5 V/cmになると試料の破壊（ブレークダウン）に至る。このμ_dの増加は試料内の伝導の分散性では説明できず、後の考察のホットエレクトロン効果を考えることによって説明できる。ここで言うブレークダ

ウンとは、ホットエレクトロン効果のため電子温度が上昇し、さらに電子が電界から得るエネルギーと格子振動へ失うエネルギーのバランスを保てなくなることを意味する。一旦、このバランスが崩れるとa-Si:H 層でアバランシ増倍が起こり、ブロッキング層であるa-SiN_x:H層にかかる電界が大きくなり、この層において絶縁破壊が起こる。

図6.6は最適温度より少し高い基板温度３００℃で製膜した分散性の強い試料のドリフト移動度の電界依存性である。各試料とも５×１０^{4}V/cm以下では式(6.1)に従い$\log E - \log \mu_d$プロットで直線になるが、それ以上の電界ではこの直線よりずれた急激な変化を示す。

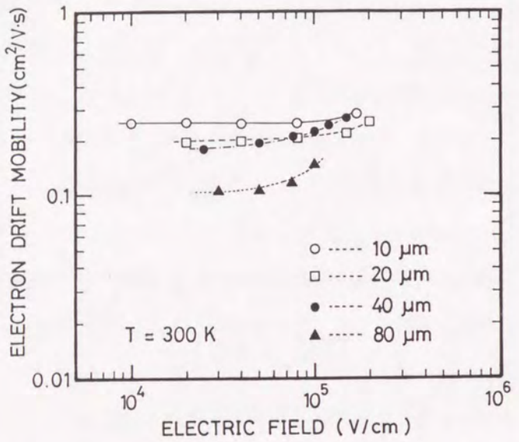


図6.5　基板温度２５０℃で作製した試料の電子ドリフト移動度の電界依存性

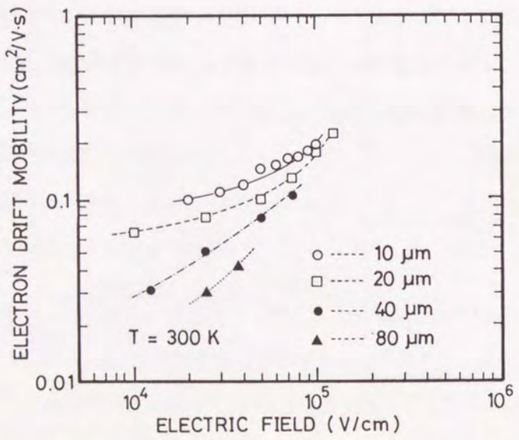


図6.6　基板温度３００℃で作製した試料の電子ドリフト移動度の電界依存性

図6.7は先に述べたブレークダウンが起こる電界E*の温度依存性を示している。図からわかるように温度が低くなるにつれE* は高くなっており、E* は負の温度係数を持つ。一般的に結晶半導体の場合はこれとはまったく反対の温度特性を示す。

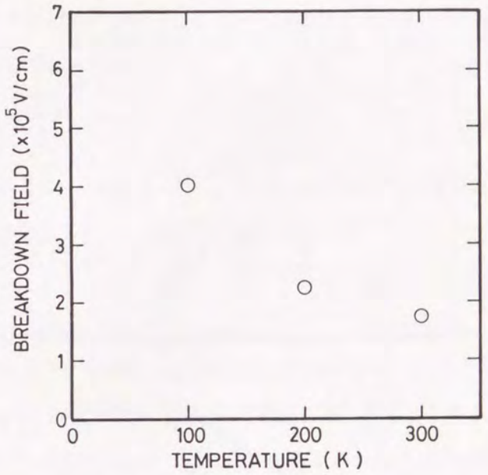


図6.7　ブレークダウン電界の温度依存性

６．３．考察

アモルファス半導体内で電子温度が格子温度より高くなるホットエレクトロン効果を考える場合、結晶とは違ったモデルを用いなければならない。電子に対しその理由を考えると、次のようなことがあげられる。

１．アモルファス半導体中では電子の平均自由行程は原子間距離程度で、結晶半導体の平均自由行程（数百Å）に比べ非常に短い。

２．伝導帯端下にトラップ準位が多く存在し伝導帯内の電子の多くはこの準位に捕獲されている。

初めの相違点より、電子が１回の衝突の間に電界より得ることのできるエネルギーは結晶半導体の場合に比べ非常に小さく、運よくフォノンとの衝突を免れ、衝突電離のしきい値エネルギーまで加速されるという電子（lucky electron）は存在しないとしてよい。また、このことは電子のエネルギー分布がボルツマン分布をしていると近似でき、電子温度T_eが定義できることを意味する。また２番目の相違点は、電界からエネルギーを得ることのできる電子は伝導帯上にいる自由電子だけで、捕獲されている電子も含め熱平衡状態を保っている電子の一部であることを意味する。アモルファス半導体

内におけるホットエレクトロン効果を考える場合、以上の点に注意しなければならない。

図6.8は図6.1の電流－電界特性の結果を縦軸は電流を対数スケール、横軸は電界の平方根$E^{1/2}$でプロットとしたものである。 図6.1のように電流-電圧特性がオームの法則からずれる要因として、まず考えられるのは空間電荷制限電流[15]、ショットキーエミッション電流[16]、プール・フレンケル電流[17-20]などの界面や深い準位が関係した高電界効果である。しかし、試料がアンドープのものであり、電極にオーミック接触を用いていることからプール・フレンケル効果の可能性が最も高い。この効果は局在した正電荷が作るクーロンポテンシャルが外部印加電界によって傾き、そこから放出される電子の割合が増加することによって起きるもので、電流－電界特性は次式で表される。[18]

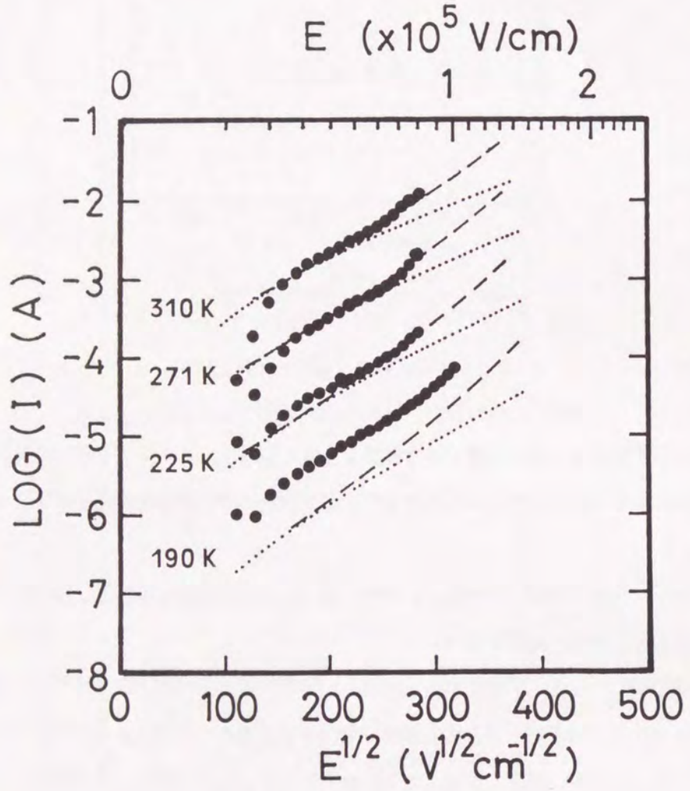


図6.8 電流－(電界)$^{1/2}$プロット

$$i_{PF}=i_0[(a-1)\exp a+\tfrac{1}{2}a^2+1] \qquad (6.2)$$

ここで、

$$a=b(kT)^{-1}E^{1/2} \quad , \quad b=(e^3\pi\epsilon_r\epsilon_0)^{1/2} \quad , \quad i_0=\sigma_0(kT)^2b^{-2} \qquad (6.3)$$

であり、ϵ_r、ϵ_0、σ_0、はそれぞれ比誘電率、真空誘電率、低電界での伝導率を表す。図6.8のＩ－$E^{1/2}$プロットにおいて、高電界領域での傾きは誘電率と温度のみによって決定される。図6.8の点線は、ϵ_r＝１２として、式(6.2)に従い計算されたものである。このときの低電界域での活性化エネルギーε_0は０．３２eVとした。各温度における電流変化の直線部分の傾きは式(6.2)より計算されたプール・フレンケル電流の傾きに近く、この電界範囲での電流はプール・フレンケル電流が支配的であることがわかる。しかし、５×１０^{4}V/cm以上ではプール・フレンケル効果だけでは説明できないさらに大きな非線形性が存在する。これはホットエレクトロン効果を考えることによって次のように説明できる。低温域（１９０以下）ではこの計算と合わなくなるが、これはホッピング伝導が支配的になるためであろう。（log Ｉ－T^{-1}プロットで傾きは低温において-1/4となることから推定できる。）

非晶質半導体の中でも高電界においては電子が電界により加速され格子温度よりも高い温度を持つホットエレクトロン状態が存在すると仮定すると、ホットエレクトロン状態では電子は格子温度より高くなる。したがって、熱い電子と局在準位にトラップされている電子との平衡状態が達成されるとすると、伝導帯に熱励起される速度が大きくなり、その結果伝導電子の数を増やすことになる。その結果、トラップ制限移動度はホットエレクトロン状態では高くなることになる。Fröhlich[21]は非晶質半導体のなかで電子が電界より与えられるエネルギーと格子振動との衝突によって失うエネルギーのバランスから、電子温度T_eが電界Ｅとブレークダウン電界E^*を用いて次のように表されることを示した。

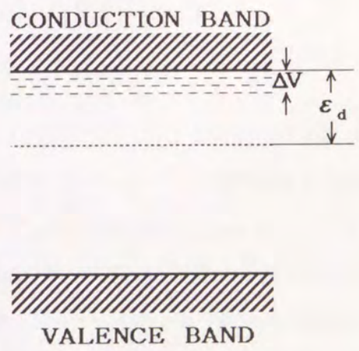


図6.9 非晶質半導体のバンド図

$$\frac{\Delta V}{kT}-\frac{\Delta V}{kT_e}\simeq\left(\frac{E}{E^*}\right)^2 \qquad (6.4)$$

ここでΔＶは図6.9に示すように伝導帯下に連続的に分布した局在準位のエネルギー幅を表す。また、ブレークダウン電界は先に述べたエネルギーのバランスを保てなくなる時の電界に相当する。式(6.4)できまる電子温度を式(6.2)のなかの温度Ｔの代わりに用いることにより、ホットエレクトロン効果を考えた場合の電流と電界の関係は次式で表される。

$$i_h = i_{PF} \exp[(\varepsilon_0 - bE^{1/2})(E/E^*)(\Delta V)^{-1}] \qquad (6.5)$$

図6.8の破線はこの効果を考えにいれた場合の計算値を示す。この計算にはＥ*＝１．５×１０⁵ V/cm、ΔＶ＝０．１５eVを用いた。この図から５×１０⁴V/cm以上でのプール・フレンケル電流からのズレはこのホットエレクトロン効果によってうまく説明できることがわかる。したがって、a-Si:H の高電界における電流－電界特性はプール・フレンケル効果とFröhlich流のホットエレクトロン効果によって説明できる。

一方、図6.5、図6.6のドリフト移動度の電界依存性に対しても、このホットエレクトロンの概念を応用してその電界依存性を説明できる。　移動度の電界依存性を示す式(6.1)に温度依存性を表す式 $\exp(-\varepsilon a / k\,T)$ を加え、温度Ｔの代わりに式(6.4)で決まる電子温度Ｔ$_e$を代入すると次の式を得る。

$$\mu_d \propto \left(\frac{E}{d}\right)^{\frac{T_c - T_e}{T_e}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT_e}\right) \qquad (6.6)$$

図6.10はＴ$_c$＝３７０℃、Ｅ*＝１．５×１０⁵ V/cm、εa＝０．３２eV、ΔＶ＝０．１５eVとして式(6.6)を用い電極間距離をパラメーターとするドリフト移動度の電界依存性を計算した結果である。各曲線は５×１０⁴V/cm以上で直線からずれ、ホットエレクトロン効果によりさらに大きい電界依存性を示すことがわかる。この変化は図6.6の実験結果と定性的に一致しており、ドリフト移動度の高電界における増加はFröhlichのホットエレクトロン効果により説明できることがわかる。

Fröhlichは同時にブレークダウン電界Ｅ*の温度依存性が非晶質半導体のなかでどうなるかを示しているが、結晶と異なりＥ*は負の温度依存性を持つと述べている。もし結晶のように電子－格子相互作用よって電子の散乱が規制され平均自由行程が決まっているときには、平均自由行程は格子振動が小さくなるほど、即ち低温になるほど長くなり電界からエネルギーを得やすくなる。結晶シリコンではこの機構でブレークダウンが起こり、Ｅ*は正の温度係数を持つ。[22] 一方、非晶質の場合は先に述べ

たように局在準位に大部分の電子が捕獲されており、温度が高くなるほど伝導帯上中の自由電子、すなわち電界からエネルギーを得ることのできる電子が増え、電界からの電子へのエネルギーの流れが大きくなる。したがって温度が高くなるほど電子系はホットになりやすくなり図6.7に現れるようにブレークダウン電界Ｅ*は低くなる。

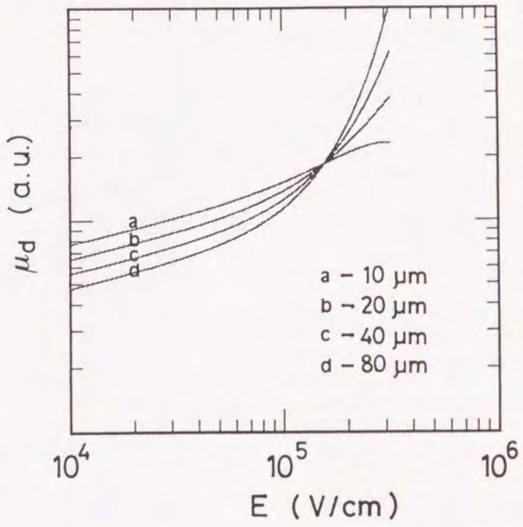


図6.10　式(6.6)による電子ドリフト移動度電界依存性の計算結果。ここで用いたパラメーターは
Ｔ$_c$＝３７０℃、Ｅ*＝１．５×１０⁵ V/cm、εa＝０．３２eV、ΔＶ＝０．１５eV である。

６．４．結言

アモルファス水素化シリコン（a-Si:H）の高電界輸送に関して得られた結果を要約すると次のようになる。

(1)　暗時の電流－電界特性において、５×１０⁴V/cm以上の電界でホットエレクトロン効果による電流増加が観測される。

(2)　ドリフト移動度－電界の関係において５×１０⁴V/cm以上でホットエレクトロン効果によるドリフト移動度の増大がみられる。

(3)　ブレークダウン電界は負の温度係数を持ち、非晶質に対するFröhlichのホットエレクトロンモデルによって定性的に説明できる。

参考文献

1) R.C.Hughes, Solid-State Electron 21 (1978) 251.

2) H.J.Fitting and J.U.Friemann, Phys. State. Sol. (A)69 (1982) 349.

3) M.V.Fischetti, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1775.

4) W.Porod and D.K.Ferry, Phys.Rev.Lett. 54 (1985) 1189.

5) R.L.Kamocsal and W.Porod, Solid-State Electron 32 (1989) 1825.

6) G.Juska and K.Arlauskas, Phys. Stat. Sol. (A)77 (1983) 387.

7) G.Juska and K.Arlauskas, Phys. Stat. Sol. (A)59 (1980) 389.

8) K.Tanaka, J.Yamazaki, K.Shidara, K.Taketoshi, T.Kawamura, S.Ishioka and Y.Takasaki, IEEE Electron Device Letters EDL-8 (1987) 392.

9) N.Croitoru, J.Niklas and J.Stuke, Proc. 11 Int. Conf. Physics of Semiconductors, 1972 (PWN-Polish Scientific Publishers, Warszaw, 1972) p.536

10) F.R.Jeffrey, J.R.Shirck and J.Merski, J. Non-Crys. Solids 59&60 (1983) 489.

11) G.Juska, K.Arlauskas and E.Montrimas, J. Non-Crys. Solids 97&98 (1987) 559.

12) M.Yoshimoto, T.Fuyuki, H.Matsunami, Jpn.J.Appl.Phys. 25 (1986) L922.

13) H.C.Tuan, Non-Cryst. Solids 115 (1989) 132.

14) H.Scher and E.W.Montroll, Phys. Rev. 12 (1975) 2455.

15) I.Solomon and R.Benferhat, Phys. Rev. B30 (1984) 3422.

16) J.J.O'Dwyer, J. Appl. Phys. 37 (1966) 599.

17) J.Frenkel, Phys. Rev. 54, (1938) 647.

18) J.L.Hartke, J. Appl. Phys. 39 (1968)4871.

19) J.G.Simmons, Phys.Rev. 155 (1967) 657.

20) R.M.Hill, Phil. Mag. 23 (1971) 59.

21) Fröhlich, Proc. R. Soc. A188 (1947) 521.

22) R.Crowell, and S.M.Sze, Appl. Phys. Lett. 99 (1966) 242.

第7章 結 論

第２章から第６章に至るアモルファスシリコン薄膜およびその超格子薄膜の電気伝導に関する研究の結果を総括すると次のようになる。

第２章

(1)ＴＯＦ測定から得られるアモルファス半導体の過渡電流波形を計算機シミュレーションするために多重捕獲過程を考慮した微分方程式を有限差分法で解く新しい手法を開発した。

この解析手法により指数関数裾準位に捕獲された電子のエネルギー分布は、あるエネルギーレベルでピークを持ちそのピークの位置は時間の経過とともにギャップ中央へ移動することが確認された。これはTiedje-Roseの理論によく一致する。

(2)この解析手法では任意の裾準位分布に対して電流の過渡応答を追跡できる。１次関数分布の裾準位を仮定した場合には捕獲電子の分布のピーク位置は時間によらず、ある一定のエネルギー準位の位置に留まることがわかった。このことは指数関数裾を仮定したときには説明できないａ-Ｓｉ:Ｈのドリフト移動度の活性化エネルギーが広い温度領域にわたって一定の値をとるという実験事実を説明するものである。さらに過渡電流波形に現れる見かけ上の再結合寿命は裾準位密度分布が幅広くなるほど長くなるという結果を得た。このことは裾準位密度分布が再結合寿命に影響を及ぼすことを意味する。また、光励起キャリアを試料中に一様に励起した場合でも過渡電流波形にキャリアの到達を示す折れ曲がりが現れ、到達時間を決定できることがわかった。この場合、到達時間は電極面近傍にキャリアを励起する通常のＴＯＦ測定の場合の約１／２となる。

第３章

(1)基板温度１８０℃以上で成膜すると、モノシラン膜、ジシラン膜共に室温では、ほぼ等しい電子移動度及び電子移動度・寿命積を持つことがわかった。しかし、基板温度が１８０℃以下になると、ジシラン膜の電子移動度は基板温度の低下とともにモノシラン膜に比べ、より急激な減少を示した。これは低温作製によってジシラン膜ではポリシラン構造が形成され膜中の微視的な構造の乱れが増加していることを示唆している。この構造乱れの増大と対応して光伝導度の低下，ＥＳＲスピン密度の増大が起きる。

(2)室温電子移動度がほぼ同じ値であっても、モノシラン膜とジシラン膜とでその電子移動度の温度

依存性は著しく異なる。基板温度２００℃以上で成膜したモノシラン膜では、電子移動度は広い温度範囲にわたって活性化形の温度依存性を示し、伝導帯裾状態密度分布が急峻な減衰を持ち、その幅を定義できる状態にあることを示す。一方、ジシラン膜では、基板温度に関わらず電子ドリフト移動度のArrheniusプロットは著しい湾曲を示し、伝導帯裾状態は広いエネルギー範囲に渡って広がって分布し、活性化エネルギーを定義できない状態にある。また、ＴＯＦ測定から決めたキャリア寿命τ_{TOF}と定常光伝導度から決めたキャリア寿命$\tau_{\sigma p}$の基板温度依存性はモノシラン膜とジシラン膜とで顕著な差異はない。したがって、膜中のポリシラン構造領域の多少は再結合中心の密度にはほとんど影響しないと考えられる。

第４章

(1)グロー放電分解法によりａ-ＳｉＣ$_x$:Ｈ膜の作製するとき、C_2H_2ガスを用いるとＣＨ$_4$ガスの場合より効果的にＣ原子を混入させることができ、光学バンドギャップを広くすることができた。

(2)室温での電子ドリフト移動度μ_dはC_2H_2膜、ＣＨ$_4$膜ともほぼ同一の値を持ち、Ｃの含有量増加とともにほぼ同じ様に指数関数的に減少した。このａ-ＳｉＣ$_x$:Ｈ膜でのＣの含有量増加によるμ_dの減少は裾準位の幅の広がりを考えることにより説明できる。また、室温での移動度・寿命積$\mu_d\tau$はC_2H_2膜、ＣＨ$_4$膜ともＣ含有量の増加とともに減少するが、その減少はC_2H_2膜の方が緩やかであり、同じ光学バンドギャップの膜ではC_2H_2ガスを用いた方がＣＨ$_4$ガスの場合より優位であることがわかった。

第５章

(1)ｒｆグロー放電分解法によってａ-Ｓｉ:Ｈ／ａ-ＳｉＮ$_x$:Ｈ超格子薄膜を作製し、オージェ電子分光、Ｘ線回折スペクトルより、一様で規則正しい周期性の膜が形成されていることを確かめた。

(2)ａ-Ｓｉ:Ｈ／ａ-ＳｉＮ$_x$:Ｈ超格子薄膜の縦電気伝導では電子の縦方向ドリフトによる過渡電流波形は分散性を示しながらも対向電極への到達を示すkinkをもち、そのドリフト移動度を明確に決定できた。一方、正孔の場合には過渡電流波形は印加電界によって変化せずドリフト移動度は非常に小さいと推測される。

(3)ａ-Ｓｉ:Ｈ／ａ-ＳｉＮ$_x$:Ｈ超格子薄膜において障壁層幅一定で井戸層幅が増加するとき、電子移動度はわずかに増加するだけであるが、井戸層幅一定で障壁層幅が増加するときには電子移動度は指数関数的に減少した。この結果は電子移動度は電界の増加に対し比例して増加するのではなく、より急激な増加を示す。また、この非線形性は温度が低くなるにつれ顕著になった。電子の縦伝導は障壁

層をトンネリングすることによって生じていることを示している。

(4)超格子膜中の電子ドリフト速度の印加電界に対する非線形性、および温度特性は井戸層の深い準位における多重捕獲過程による分散型伝導を考慮することによって説明できる。その裾準位密度分布は伝導帯端から０．２５～０．５２eVの範囲で指数関数的であった。超格子膜においても伝導帯端の電子移動度は電界、温度に依存せず、電子の単位時間当たりのトンネリングレートは電界にほぼ比例することがわかった。

第６章

(1)ａ-Ｓｉ:Ｈにおいて、電界強度 ２×１０^4 V/cm 以上での暗時の電流－電界特性はプール・フレンケル効果とホットエレクトロン効果により説明できる。ドリフト移動度－電界の関係においても分散性の大きな試料において５×１０^{4}V/cmでホットエレクトロン効果による移動度の増大がみられた。

(2)ａ-Ｓｉ:Ｈのブレークダウン電界は負の温度係数を持ち、ホットエレクトロンモデルによって定性的に説明できる。

謝辞

本論文を結ぶにあたり、本研究を直接御指導賜り、研究の遂行、論文の作成に御懇切な御教示と御指導、ならびに公私に亘り、常に心あたたまる励ましと数多くの御配慮を賜りました大阪大学白藤純嗣教授に衷心から感謝の意を表します。

論文作成に当たり、御懇篤なる御指導を頂くと共に数多くの御教示を賜った大阪大学平木昭夫教授、青木亮三教授に深く感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

筆者が大阪大学大学院工学研究科に在学中、御指導を賜った大阪大学鈴木胖教授、松浦虔士教授、辻毅一郎教授、村上吉繁教授、黒田英三教授、山中龍彦教授、加藤義章教授、中島尚男教授、佐々木孝友助教授、伊藤利道助教授に深く感謝の意を表します。

実験の遂行に際し終始、御指導、御教示ならびに、生活全般までも格別の御厚情を頂きました大阪大学杉野隆助教授に深く感謝いたします。

直接実験、解析等に御指導、御協力頂いた、長田俊輔氏［現在、松下電子工業（株）］、白川千洋氏、榎本哲也氏［現在、日本電信電話（株）］に深く感謝いたします。

ＥＳＲ測定に関して御指導頂いた大阪大学工学部宮本博光氏、膜厚測定に御助言頂いた大阪府立工業技術研究所の四谷任氏、Ｘ線回折及びオージェ電子分光測定を行って頂いた三洋電機の西国昌人氏、ＸＰＳ測定をして頂いた住友電気工業（株）富川唯司氏、藤田順彦氏に厚く御礼申し上げます。

最後に著者が修士、博士課程への進学に対し理解と援助をしてくれた両親、ならびに妻弘美に感謝する。

研究業績

1．発表論文（査読あり）

1. R.Hattori, K.Shirakawa and J.Shirafuji;
"Comparative study on electron transport in glow discharge a-Si:H films prepared from mono- and disilane gases"
Solid State Communications, Vol.62, No.9, (1987) pp.649-652
2. 白藤純嗣,服部励治,白川千洋;
"ａ-Ｓｉ:Ｈ グロー放電膜のタイムオブフライト測定による評価
－モノシラン膜とジシラン膜の比較－ "
電気学会論文誌Ｄ, Vol.108-D, No.2, (1988) pp.110-116
3. R.Hattori, K.Shirakawa and J.Shirafuji;
"Electron transport and photoelectric properties in glow discharge a-Si:H films prepared from disilane"
J.Non-Cryst.Solids, Vol.104, (1988) pp.52-58
4. R.Hattori and J.Shirafuji;
"Longitudinal electron drift mobility of hydrogenated amorphous silicon/silicon nitride multilayer structures revealed by time-of-flight measurement"
Appl. Phys. Lett. Vol.54, No.12, (1989) pp.1118-1120
5. R.Hattori, T.Enomoto and J.Shirafuji;
"Time-of-flight measurement of longitudinal electron transport in amorphous semiconductor multilayers"
J. Non-Cryst. Solids, Vol.114 (1989) pp.711-713
6. R.Hattori and J.Shirafuji;
"Longitudinal electron transport in hydrogenated amorphous silicon/silicon nitride multilayer structures"
Appl. Phys. Lett. Vol.56, No.3, (1990) pp.259-261

7. R.Hattori and J.Shirafuji;
"Time-of-flight measurement of longitudinal carrier transport in a-Si:H/a-SiNx:H multilayer structures and gap state distribution in a-Si:H layers"
J. Non-Cryst. Solids, Vol.128 (1991) pp.91-100
8. T.Enomoto, R.Hattori and J.Shirafuji;
"Electron transport of amorphous hydrogenated silicon-carbon alloy films prepared by glow discharge decomposition"
to be printed in Solar Energy Materials

2．その他の論文（査読なし）

1. 服部励治、白川千洋、白藤純嗣;
"ジシランを用いたａ-Ｓｉ:Ｈ グロー放電膜の光電特性と電子輸送"
電子通信学会技術研究報告, Vol.86, No.366 (1987) pp.63-68
2. 服部励治、白藤純嗣;
"アモルファス多層薄膜における縦電気伝導"
電子情報通信学会技術研究報告, Vol.88, No.309 (1988) pp.31-36
3. R.Hattori and J.Shirafuji;
"Time-of-flight measurement of electron mobility in a-Si:H/a-SiNx:H multilayer structures"
Technol.Repts.Osaka Univ. Vol.38, No.1941 (1988) pp.289-295
4. 服部励治、榎本哲也、白藤純嗣;
"非晶質半導体多層薄膜の電子輸送　－過渡電流波形のシミュレーションと裾準位の評価－　"
電子通信学会技術研究報告, Vol.89, No.327 (1989) pp.31-36
5. 服部励治、榎本哲也、白藤純嗣;
"アモルファス水素化シリコンの高電界電子輸送"
電子情報通信学会技術研究報告, Vol.90, No.348 (1990) pp.13-18
6. R.Hattori and J.Shirafuji;
"Computer simulation study of electron transport in a-Si:H"
Technol. Repts. Osaka Univ. Vol.41, Nos.2030-2052 (1991) pp.53-58

3．国際学会発表

1. J.Shirafuji, R.Hattori and K.Shirakawa;
"Effect of geminate recombination on the photoconductivity in a-Si:H films"
Technical Digest of the International PVSEC-3, Tokyo, Japan (1987) pp.275-278
2. R.Hattori and J.Shirafuji;
"Hopping conduction in amorphous semiconductor superlattices" (W31)
International Conference on Electronic Materials '88 (1988,1,13-15) Shigaku-Kaikan, Tokyo, Japan
3. R.Hattori and J.Shirafuji;
"Time-of-flight measurement of longitudinal electron transport in a-Si:H-Base superlattices"
Technical Digest of the International PVSEC-4, Sydney, Australia (1989)
4. R.Hattori, T.Enomoto and J.Shirafuji;
"Time-of-flight measurement of longitudinal electron transport in amorphous semiconductor multilayers" (24pmB1)
13th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors (1989,8,21-25) Asheville, North Carolina, U.S.A.
5. T.Enomoto, R.Hattori and J.Shirafuji;
"Electron transport of amorphous hydrogenated silicon-carbon alloy films prepared by glow discharge decomposition"
Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan (1990) pp.969-972

4．学会・研究会発表

1. "ジシランを用いたａ-Ｓｉ:Ｈグロー放電膜の電気的特性"
昭和６１年秋季第４７回応用物理学会学術講演会(1986,10,17-20)北海道大学
2. "ジシランを用いたａ-Ｓｉ:Ｈ グロー放電膜の光電特性と電子輸送"(SSD86-179)
昭和６２年電子情報通信学会半導体・トランジスタ研究会(1987,3,10)京都大学

3. "a-Si:H／a-SiN:H多層薄膜の電気伝導"(17a-C-1/I)
昭和６２年秋季第４８回応用物理学会学術講演会(1987,10,17-20)名古屋大学

4. "a-Si:H／a-SiN:H多層薄膜の電気伝導"(28p-ZK-7/I)
昭和６３年春季第３５回応用物理学関係連合講演会(1988,3,28-31)法政大学

5. "a-Si:H／a-SiNx:H多層薄膜の縦電気伝導－タイム・オブ・フライト測定－"(4p-ZE-6/I)
昭和６３年秋季第４９回応用物理学会学術講演会(1988,10,4-7)富山大学

6. "アモルファス多層薄膜における縦電気伝導"(SDM88-125)
昭和６３年電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会(1988,12,2)京都大学

7. "a-Si:H／a-SiNx:H多層薄膜の縦電気伝導
－トンネルホッピングモデルによるシミュレーション－ "(4p-ZE-7/I)
昭和６３年秋季第４９回応用物理学会学術講演会(1988,10,4-7)富山大学

8. "アモルファス多層薄膜井戸内の裾準位状態"(2a-ZQ-9/I)
平成元年春季第３６回応用物理学関係連合講演会(1989,4,1-4)千葉大学

9. "a-SiC:H薄膜のタイム-オブ-フライト測定"(27a-R-5/II)
平成元年秋季第５０回応用物理学会学術講演会(1989,9,27-30)福岡工業大学

10. "非晶質半導体多層薄膜の電子輸送
－過渡電流波形のシミュレーションと裾準位の評価－ "(SDM89-148)
平成元年電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会(1989,12,8)京都大学

11. "アモルファスシリコン中の高電界電気伝導"(29p-ZL-12/II)
平成２年春季第３７回応用物理学関係連合講演会(1990,3,28-31)東洋大学

12. "アモルファス半導体多層薄膜の伝導帯、価電子帯の不連続性(30a-ZL-7/II)
平成２年春季第３７回応用物理学関係連合講演会(1990,3,28-31)東洋大学

13. "a-Si:H/a-SiC:H多層膜の面内キャリア輸送の電気的特性"(30a-ZL-8/II)
平成２年春季第３７回応用物理学関係連合講演会(1990,3,28-31)東洋大学

14. "アモルファスシリコン中の高電界電気伝導－Ⅱ"(26a-MF-7/II)
平成２年秋季第５１回応用物理学会学術講演会(1990,9,26-29)岩手大学

15. "アモルファス水素化シリコンの高電界電子輸送"(SDM90-146)
平成２年電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会(1990,12,13)京都大学

16. "ＲＦグロー放電a-Si:H 薄膜の高電界電子輸送特性"
平成２年電気関係学会関西支部連合学会(1990,10) 摂南大学