

Title	水素化アモルファスSiのキャリアダイナミクスに関する研究
Author(s)	小室, 修二
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/908
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

水素化アモルファスSiの
キャリアダイナミクスに関する研究

昭和61年12月

小室修二

内 容 梗 概

本論文は、著者が理化学研究所レーザー科学研究グループにおいて行った「水素化アモルファスSiのキャリアダイナミクスに関する研究」をまとめたものであり、本文9章と謝辞により構成されている。

水素化アモルファスSi（以下a-Si:Hと略記する）は、価電子制御の成功をブレイクスルーとしてアモルファス材料ならではの利点を生かした太陽電池、薄膜トランジスターなど様々な電子デバイスに應用されている。本研究は、a-Si:Hおよびその合金系材料の一つである微結晶Siにおけるキャリアダイナミクスを明らかにするために行われた。これらキャリアのダイナミクスの解明はアモルファス物質の持つ本質的な特性の理解に結びついており、さらに従来のa-Si:Hデバイスの特性改善と新しいa-Si:Hデバイス開発の基礎となる。

実験遂行にあたり、アモルファス半導体中の励起状態にあるキャリアのダイナミクスを調べる手段として、レーザー光を利用したトランジェントグレーティング法を主に用いている。本測定法により、従来の測定法で得ることのできない数多くの有意義な結果が見い出されている。第2章では、そのトランジェントグレーティング法について述べ、第3章から第5章ではa-Si:Hについての実験結果、また第6章から第8章では微結晶Siについて得られた知見が述べられている。最後に第9章では、本研究で得られた結果をまとめ、結論を述べている。以下に各章での結論を要約する。

第1章 序論

a-Si:Hおよびa-Si:Hに数10～数100 Åの結晶Si粒が混入した、いわゆる微結晶Si（以下 μ c-Siと略記する）のキャリアダイナミクスを調べることの重要性を述べ、本研究の位置付けと目的を明らかにする。

第2章 トランジェントグレーティング法の原理とそのシステム

本研究を遂行するに当たり、主に実験に使用したトランジェントグレーティング法と、従来より広く行われている各種電気伝導度の測定法とを比較し、その特徴を述べる。またトランジェントグレーティング法の原理、実験装置および実験方

法について述べるとともに、この測定方法が従来アモルファス半導体で行われてきた手法では困難とされてきた a-Si:H 中のキャリアの拡散係数や寿命の直接的測定に有効である理由を明らかにする。

第3章 a-Si:Hの光照射効果

a-Si:Hに光照射を行うと、その電気伝導度（暗伝導度と光伝導度）が低下し、さらに熱処理を行うと元の特性を取り戻す可逆的特性変化が観測される。これは、俗にStaebler-Wronski効果として知られており、アモルファス物質に見られる特有の現象である。この効果はa-Si:H太陽電池等のデバイス特性劣化の大きな原因とされ、実用光電デバイス開発の重要課題とされている。本章ではa-Si:Hの光伝導度の減少はキャリアの移動度の減少よりも主に寿命の減少に起因していることを明らかにしている。またこの劣化現象はa-Si:H膜の表面だけでなく、バルクでも生じていることを検証している。

第4章 a-Si:Hにおける超高速電子過程

本章では、第3章の光照射効果に関連してピコ秒からナノ秒時間領域に亘ってのキャリアのダイナミクスが述べられている。光照射されたa-Si:Hではピコ秒時間領域でのキャリアの緩和現象が新たに生じていることを観測している。この超高速緩和現象は熱処理を行い、禁止帯中の浅い局在準位の電子状態密度を変えることにより、様々に変化する。この超高速緩和現象は、光照射により生ずる電子の浅い捕獲準位と深い準位とを考慮した多重捕獲モデルにより説明できることを明らかにしている。

第5章 a-Si:H界面でのキャリア再結合とこれを横切るキャリア輸送

a-Si:Hデバイスの性能向上を制限している要因の一つに、ヘテロ接合界面での電気的特性劣化がしばしば示唆されている。本章ではa-Si:H膜と各種界面でのキャリアの移動度と寿命の直接測定が行われ、その結果が述べられている。a-Si:H/基板構造とa-SiC:H/a-Si:H/基板構造の2種類の試料に関するa-Si:Hバルク、各種界面での電気的特性は次の順で減少していることを明らかにしている。

バルク>表面>a-Si:H/基板界面>a-SiC:H/a-Si:H界面

特に高効率a-Si:H太陽電池の窓材として実用使されているa-SiC:Hとa-Si:Hとのヘテロ接合界面では、キャリアの寿命がバルクのそれと比較して急激に減少することを述べている。

第6章 微結晶Siのキャリアダイナミクス

$\mu c-Si$ は、a-Si:Hネットワーク中に微結晶Si粒が混在した物質であるため、a-Si:Hと多結晶Siとの中間的性質を有すると考えられているa-Si:H系の新材料の一つである。この $\mu c-Si$ の電気的特性は結晶化率と結晶粒径の両者に依存することが、その混合材料としての性質から考えて容易に想像される。本章では $\mu c-Si$ 中のキャリアの寿命は、微結晶粒界面での再結合により律速されていることを明らかにしている。またキャリアの移動度は微結晶Si粒径よりも結晶化率に依存しており、20%以上に結晶化が進むと微結晶Si粒間を結んだパーコレーションパスが生じ、移動度が増加することを明らかにしている。以上のように本章では、 $\mu c-Si$ 中のキャリアの微結晶粒界面再結合モデルとキャリア輸送に関するパーコレーションモデルを提案している。

第7章 微結晶Siの光照射効果

本章では、第3章において明らかにされたa-Si:Hの光照射効果による特性劣化現象が、a-Si:Hと微結晶Si粒とにより構成されている $\mu c-Si$ において同様に生ずるかについて述べている。 $\mu c-Si$ では、第6章で述べたように、20%以上の結晶化率のもとでパーコレーションパスが生じている $\mu c-Si$ では、光照射効果は生じないが、20%以下の結晶化率の $\mu c-Si$ では、a-Si:Hと同様に光照射効果は存在することを明らかにしている。また、光照射前後のキャリアの移動度は、a-Si:Hよりも $\mu c-Si$ の方が常に大きく、光照射によるキャリア寿命の減少率はa-Si:Hよりも $\mu c-Si$ の方が小さいことから、 $\mu c-Si$ は光照射に対してa-Si:Hより安定な物質であることも明らかにしている。

第8章 微結晶Siのフォトルミネッセンス

$\mu\text{c-Si}$ では典型的な発光帯として、約0.8 eVと約1.30 eVにピークを持つスペクトルが観測される。今まで約0.8 eVの発光は微結晶Si粒内の欠陥に関与したものであるとの報告がある。本章では、フォトルミネッセンス強度の結晶化率および微結晶粒径依存性と時間分解発光スペクトルの測定から、約0.8 eVの発光も約1.30 eVの発光も微結晶Si粒内から生じているのではなく、 a-Si:H 相からのみ生じていることを明らかにしている。また、これら発光中心の空間的分布モデルを提案するとともに、これら発光に関する再結合バンドモデルも併せて提案している。

第9章では、本研究より得られた結果をまとめ結論を述べている。また、謝辞では本研究を遂行するに当り、御指導ならびに御協力を賜った方々に対して感謝の意を表している。

目 次

第1章 序論	1
1-1 水素化アモルファスSiの基礎物性	
1-2 水素化アモルファスSiデバイスの現状と問題点	
1-3 本研究の意義	
1-4 本論文の構成	
参考文献	
第2章 トランジェントグレーティング法の原理とそのシステム	15
2-1 緒言	
2-2 トランジェントグレーティング法の特徴	
2-3 トランジェントグレーティング法の原理	
2-4 実験装置と測定手順	
参考文献	
第3章 a-Si:Hの光照射効果	31
3-1 緒言	
3-2 試料と実験条件	
3-3 実験結果	
3-3-1 バルク照射によるキャリアの拡散係数と寿命の変化	
3-3-2 表面照射によるキャリアの拡散係数と寿命の変化	
3-3-3 表面照射による光電流の変化	
3-4 実験結果の考察	
3-4-1 光照射効果はバルク効果か表面効果か	
3-4-2 光伝導度の減少の起源	
3-5 結言	
参考文献	

第4章 a-Si:Hにおける超高速電子過程・・・・・・・・・・・・・・43

4-1 緒言

4-2 試料と実験条件

4-3 実験結果

4-3-1 ナノ秒時間領域でのキャリアダイナミクス

4-3-2 ピコ秒時間領域でのキャリアダイナミクス

4-4 多重捕獲モデルによる実験結果の解析

4-5 結言

参考文献

第5章 a-Si:H界面でのキャリア再結合とこれを横切るキャリア輸送
・・・・・・・・・・・・58

5-1 緒言

5-2 試料と実験条件

5-3 実験結果と考察

5-3-1 a-Si:H/基板 構造

5-3-2 a-SiC:H/a-Si:H/基板 構造

5-3-3 a-SiC:H/a-Si:H界面近傍での
炭素原子の挙動

5-4 結言

参考文献

第6章 微結晶Siのキャリアダイナミクス・・・・・・・・・・・・・・70

6-1 緒言

6-2 試料と実験条件

6-2-1 微結晶Siの結晶化率と微結晶粒径による分類

6-3 実験結果

6-3-1 光励起キャリアの拡散係数と寿命の結晶化率依存性

6-3-2 暗伝導度の結晶化率依存性

6-3-3 光励起キャリアの拡散係数と寿命の微結晶粒径依存性

6-3-4 暗伝導度の微結晶粒径依存性

6-4 実験結果の考察

6-4-1 光励起キャリアに関する微結晶粒界面再結合モデル

6-4-2 キャリヤ輸送に関するパーコレーションモデル

6-5 結言

参考文献

第7章 微結晶Siの光照射効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・93

7-1 緒言

7-2 試料と実験条件

7-3 実験結果と考察

7-3-1 実験結果

7-3-2 光照射によるキャリアの拡散係数と寿命の結晶化率依存性

7-4 結言

参考文献

第8章 微結晶Siのフォトルミネッセンス・・・・・・・・・・・・104

8-1 緒言

8-2 試料と実験装置

8-3 実験結果

8-3-1 フォトルミネッセンススペクトルの微結晶粒径依存性

8-3-2 フォトルミネッセンススペクトルの結晶化率依存性

8-3-3 時間分解フォトルミネッセンススペクトル

8-3-4 時間分解フォトルミネッセンススペクトルの温度依存性

8-4 キャリヤの再結合モデル

8-4-1 空間的再結合モデル

8-4-2 エネルギー的再結合モデル

8-5 結言

参考文献

第9章 総括	129
謝辞	131
関係研究論文目録	132
その他の論文目録	134
付記： 表面再結合速度を考慮したトランジェントグレーティング法の解析	135

第1章 序論

1-1 水素化アモルファスSiの基礎物性

現在の目覚ましいエレクトロニクス時代を支える流れは、大きく二つに分けられ、それぞれ半導体材料の開発に基づいている。その一つはSi、GaAsを中心とした結晶半導体であり、他の一つは水素化アモルファスSi（以下a-Si:Hと略記する）を代表とするアモルファス半導体である。結晶半導体の流れは、デバイスのより高速度化・高集積化を目指しつつ、二次元でのICからLSI、VLSIへと移行し、さらに三次元ICへと向かいつつある。その一方では、これらの流れとは結晶構造的立場から一見逆方向と思えるアモルファス半導体の流れがある。アモルファス半導体では結晶半導体で得られない 1) 大面積化、2) 加工性、3) 機械的強度、4) 耐腐食性 などの特性を生かしつつ、今日様々な分野でのデバイスが開発されつつある。なかでも、a-Si:Hは半導体デバイス作成に重要なp-n制御（価電子制御）が1975年に可能¹⁾と成るや否や、翌年には最初のa-Si:H太陽電池が発表される²⁾までに至り、その基礎物性からデバイス開発の活発さにおいて目を見張るものがある。a-Si:HはSi、GaAs結晶半導体と同様に、将来のエレクトロニクス時代の担い手としての役割は大きい。

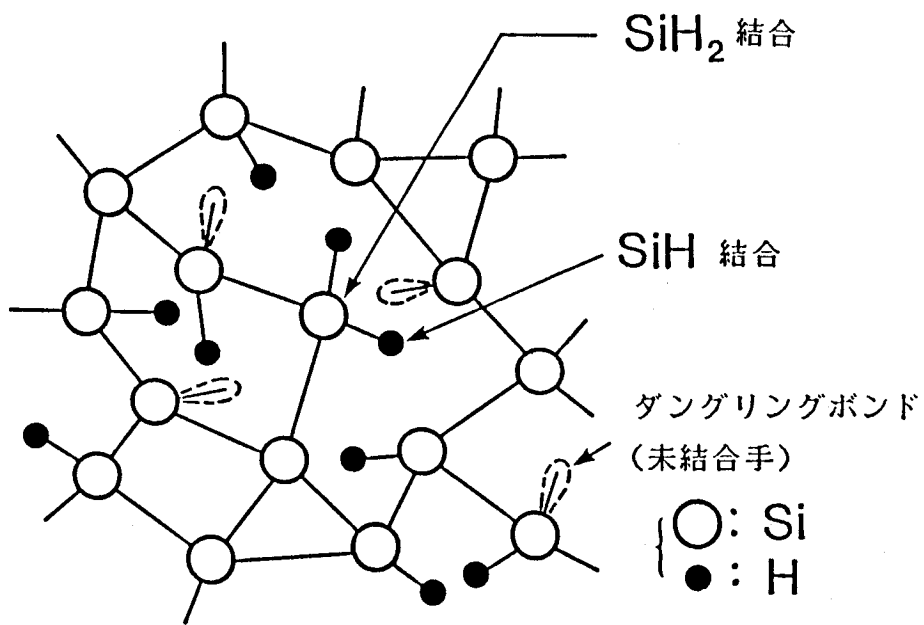
本節では、a-Si:Hの持つ物理的特徴を単結晶Siと比較しながら概観することにより、単結晶Siに見られない前述したa-Si:Hの特徴の由来を述べる。

周期律表のIV族に位置するSi原子のネットワークは、熱力学的平衡状態で育成された場合では、共有結合によるダイヤモンド（正四面体）結晶構造を持つ。一方、熱平衡状態が破られた場合には、ネットワークは結晶構造をとることができずに、Si原子がランダムに配置されたアモルファス構造を形成する。この結果、アモルファスSiでは短距離秩序（隣接Si原子同士の空間的配置に関する秩序）は単結晶Siと同様に保たれているが、10原子距離以上離れた長距離秩序は保たれていない。Si原子の固有配位数はsp³混成軌道による4配位であり、構造に自由度が少ないことから長距離秩序を壊しつつ、三次元的なランダムネッ

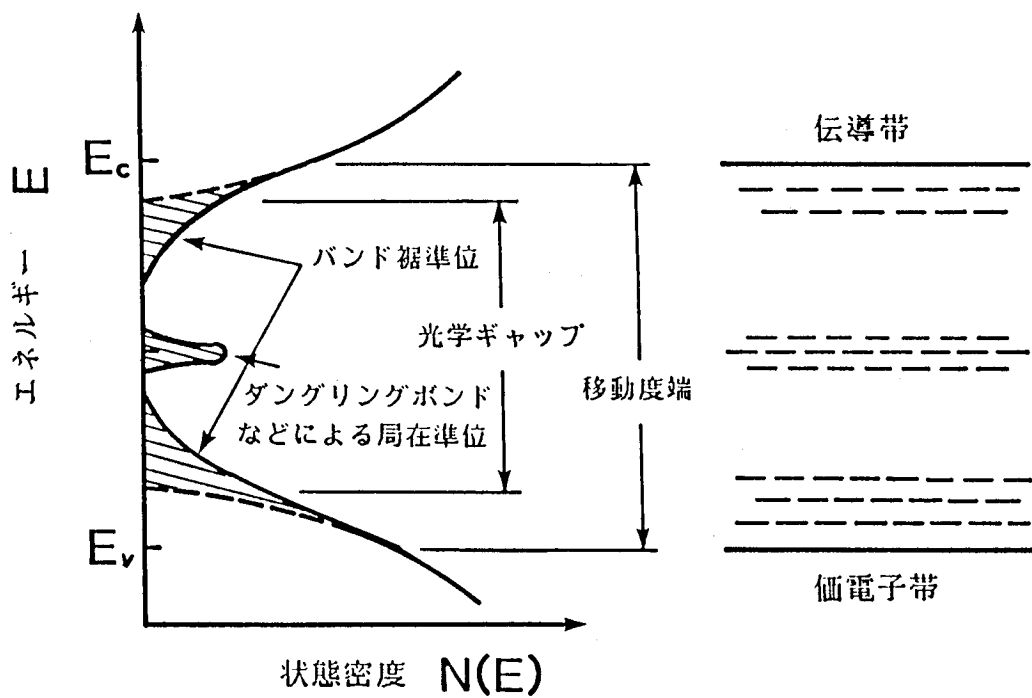
トワークを構成するためには、ネットワーク中に歪が生ずる。この歪はSi-Si結合を切断して、より安定状態（熱力学的には準安定状態）に落ち着くことにより緩和される。その結果、ネットワーク中に約 10^{20} cm^{-3} の密度のダングリングボンド（未結合手）が生ずる。この様に多量のダングリングボンドによる欠陥を含んだアモルファスSiは、バンドギャップ中に連続的に局在準位を持つため、デバイス作成に不可欠の価電子制御は不可能であると考えられていた。^{3, 4)}しかし、1975年にSpearら¹⁾がSiH₄とH₂の混合ガスのグロー放電分解により作成したa-Si:Hで、初めて価電子制御に成功しa-Si:Hのデバイス応用への新しい可能性を見出した。ここで価電子制御の成功の鍵は、アモルファスSiネットワーク中にH原子を組み込むことである。1配位で結合するH原子の働きは、ネットワーク中に存在する多量のダングリングボンドを終端し、かつHの混入で構造の柔軟性が増すことによりネットワーク中の歪を緩和する働きも相まって、ダングリングボンド数を減少し局在準位密度を減少させることである。この結果、BやPの不純物ドーピングによるアクセプター準位やドナー準位を確保することができ、価電子制御が可能になる。

a-Si:Hの構造モデルとバンドモデルを図1-1(a)、(b)にそれぞれ示す。SiのダングリングボンドはHにより終端され、Si-H結合や一部分では(Si-H₂)_n鎖状結合を形成する。Si-H結合はバンドギャップ中の局在準位を減少させることに寄与するが、(Si-H₂)_n結合は逆に局在準位を増加させる。a-Si:Hの含有水素濃度の増加とともに電子スピン共鳴(ESR)から測定されるスピン密度(Siダングリングボンド密度に対応する)は減少し、⁵⁾かつ光学ギャップは増加する。⁶⁾ここで、光学吸収係数(α)の大きい $10^3 < \alpha < 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 領域において経験的に $\sqrt{\alpha h\nu} \propto h\nu - E_{00}$ の関係が成り立つが、この E_{00} を光学ギャップと呼ぶ。a-Si:Hのように、Si原子の空間的不規則性を反映してエネルギーバンド端にバンド裾準位が形成されている場合には、結晶半導体の様にバンドギャップの定義が困難であるため、経験的に求められる光学ギャップが一応のバンドギャップの目安となる。a-Si:Hの光学ギャップは作成法や作成条件などに依存するが、およそ $E_{00} = 1.5 \sim 1.8 \text{ eV}$ である。

以上のように、a-Si:HにおけるH原子の役割は、1)ダングリングボン



(a)



(b)

図1-1 (a) a-Si:Hの構造モデル
 (b) a-Si:Hのバンドモデル

ドを終端することによる欠陥パッシバータとしての働き、2) 構造緩和剤としての働き、3) 光学ギャップを増加させる働きがある。水素化されていない a-Si:H では、ダングリングボンド数が約 10^{20} cm^{-3} であることは前述したが、これらのダングリングボンドを全て終端するには約 0.1 原子%の水素量で十分であるが、実際には 10~20 原子%の水素量が必要である。このことは a-Si:H 中に含まれる水素は必ずしも有効にダングリングボンドを終端していないことが核磁気共鳴 (NMR) の測定から明らかにされている。⁵⁾ また、図 1-1 (b) 中に示す移動度端とは、電子状態が空間的に広がった状態から局在した状態へと変化する境界エネルギーを示す。

a-Si:H の電気的特性を理解するには、エネルギーギャップ中に存在する局在準位の分布と密度に関する情報が必要である。局在準位分布は光音響分光法、⁷⁾ 深い準位過渡分光法 (DLTS)、⁸⁾ 等温容量過渡分光法 (ICTS)、⁹⁾ 変調光電流¹⁰⁾ の測定から、また局在準位密度は電界効果法、¹¹⁾ 容量電圧 (C-V) 法¹²⁾ から主に評価されている。a-Si:H の暗伝導度 (σ_d) は、一般に

$$\sigma_d = \sigma_o \exp(-W/kT) + \sigma_h \exp(-a/T^{1/4})$$

と表される。ここで、 σ_o 、 σ_h 、 a は係数、 W は活性化エネルギー、 T は絶対温度である。右辺第一項はバンド的な熱活性化型の伝導、右辺第二項は高密度のダングリングボンドが存在するときの局在準位間の広範囲ホッピング (Variable Range Hopping) による伝導¹³⁾ である。水素化されていない a-Si では第二項の広範囲ホッピング伝導が支配的であるが、a-Si:H では第一項の活性化型伝導が支配的となる。この時、a-Si:H の活性化エネルギーは約 $E_a = 0.7 \sim 0.8 \text{ eV}$ である。また、光伝導度 σ_o は μ 、 τ をキャリアの移動度と寿命、 η を電子・正孔対の生成率としたとき、 $\sigma_o = \mu \tau \eta$ として表され、水素化されていない a-Si では σ_o は観測されないが、a-Si:H では局在準位密度の減少により σ_o が観測される。a-Si:H の σ_o は、可視光領域において $\sigma_o = 10^{-3} \sim 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ である。

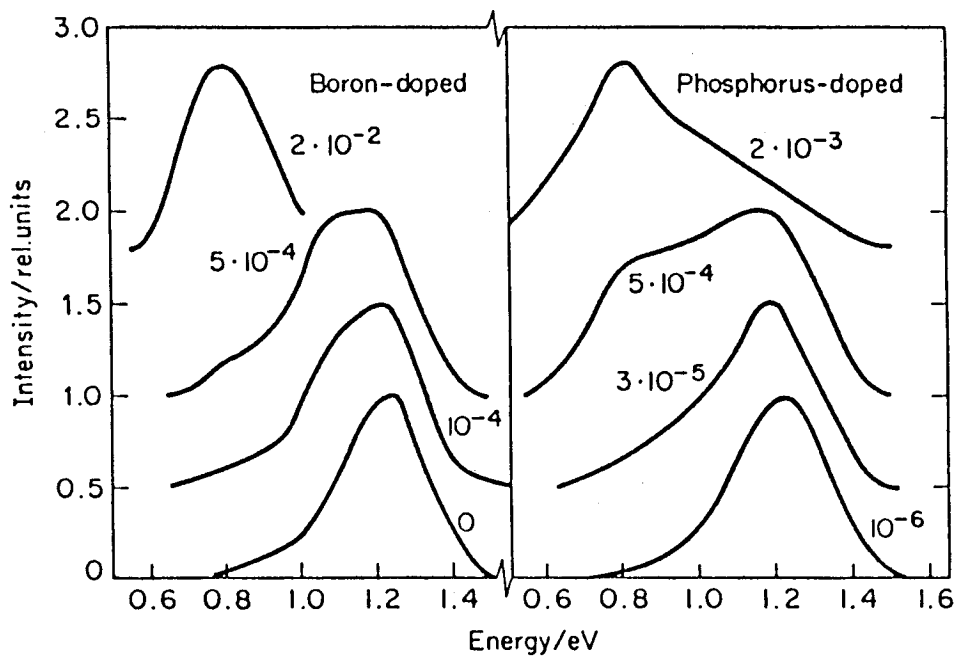
a-Si:H と単結晶 Si の電気的特性と光学的特性の比較を以下に述べる。表 1-1 に a-Si:H と単結晶 Si の典型的な諸物性値をまとめて示す。¹⁴⁾ a-Si:H では構造の不規則性から結晶半導体で定義されるバンド構造は厳密には成り立たない。そのため、本来単結晶 Si では間接遷移型のバンド構造であ

表 1-1 a-Si:Hと単結晶Siの諸物性定数¹⁴⁾

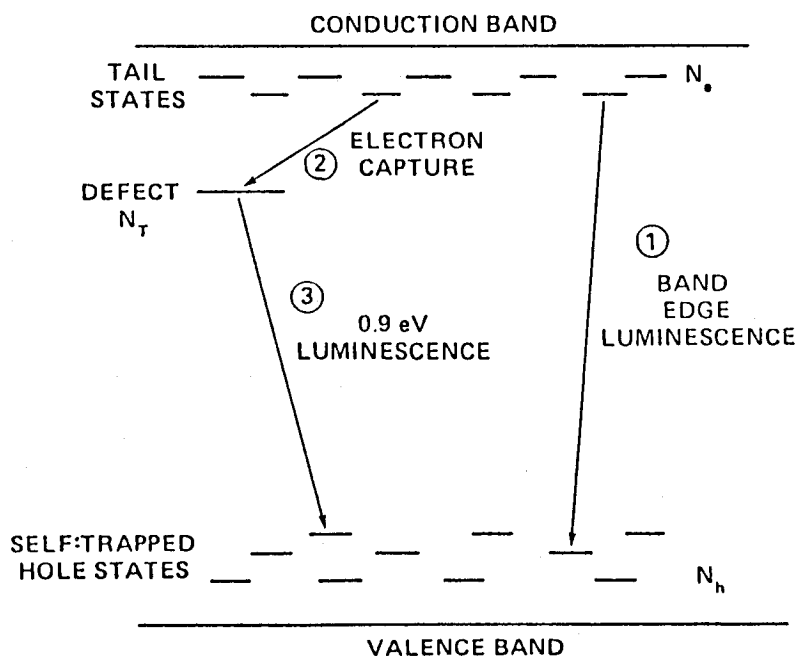
物性定数 (300K)	a-Si:H	単結晶Si
局在準位密度 N_s ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$)	$10^{16} \sim 10^{17}$	$\sim 10^{12}$
電子移動度 μ_e (cm^2/Vs)	$0.8 \sim 10^{-2}$	1500
正孔移動度 μ_h (cm^2/Vs)	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	500
正孔拡散長 L_h (μm)	$0.2 \sim 1$	200
キャリア寿命 τ (s)	10^{-5}	2.5×10^{-3}
暗伝導度 σ_d (Ωcm) ⁻¹	$10^{-8} \sim 10^{-11}$	4×10^{-6}
光伝導度 σ_o (Ωcm) ⁻¹ (AM-1, 100mW/cm ²)	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	~ 1
光学ギャップ E_{og} (eV)	$1.5 \sim 1.8$	1.1
光学吸収係数 α (cm^{-1}) ($h\nu = 2\text{eV}$)	$1.5 \sim 3 \times 10^4$	5×10^3
結合水素量 C_H (atm%)	18	-

るが、 $a-Si:H$ では k 選択則が緩和され直接遷移型のバンド構造をとる。このことから、単結晶 Si のエネルギーギャップ $1.1 eV$ は $a-Si:H$ の光学ギャップ約 $1.8 eV$ へと広がる。このエネルギーギャップの広がりには構造緩和剤としての水素の役割も大きい。その結果、可視光領域例えば $2 eV$ での光学吸収係数(α)を $a-Si:H$ と単結晶 Si と比較してみると、 $a-Si:H$ では $\alpha = 1.5 \sim 3 \times 10^4 cm^{-1}$ であるが単結晶 Si の場合には $\alpha = 5 \times 10^3 cm^{-1}$ であり、 $a-Si:H$ の方が単結晶 Si よりも約1桁以上も大きい。このことは、太陽電池等の可視光の受光デバイスには非常に有利な特性である。また、光吸収スペクトルを観測すると $\alpha < 10^3 cm^{-1}$ 領域では、単結晶 Si では吸収端から低エネルギー側に裾を引いた電子・フォノン相互作用に基づくアーバック(Urbach)裾が見られるが、 $a-Si:H$ ではアーバック裾よりさらに低エネルギー側に先に述べたバンド裾準位が見られる。 $a-Si:H$ ではこのバンド裾準位のために吸収端が鋭く落ちておらず、キャリア伝導は多重捕獲過程による分散型伝導を示す。^{15, 16)}さらに、バンド裾準位の存在は、キャリア輸送にとっての大きな障害となる。例えば、電子移動度(μ_e)は単結晶 Si の場合 $\mu_e = 1500 cm^2/Vs$ であるが、 $a-Si:H$ では $\mu_e = 0.8 \sim 10^{-2} cm^2/Vs$ と約4桁以下に低下する。最近の $a-Si:H$ の電子移動度測定では、 $\mu_e > 100 cm^2/Vs$ が報告されており、¹⁷⁾その値にかなりの相違が見られるものの、一般に $a-Si:H$ の電子移動度は単結晶 Si のそれと比較して小さく、高速応答デバイス材料としては有利な条件ではない。また、報告されている $a-Si:H$ の大きく異なる移動度の原因は、一般的にキャリア移動度の測定の際にはTime-of-Flight法が利用されているが、その測定法、解析法、また得られたデータも含めて、確立した解釈が成されておらず現在も議論が流動的であることによる。

単結晶 Si は間接遷移型であるため、発光効率は低くそのフォトルミネッセンス(PL)は観測され難い。また、水素化されていないアモルファス Si では局在準位密度が高く、欠陥に基づく局在準位はエネルギーギャップ中央に位置し、キャリアの非輻射再結合中心として働くためPLの観測は難しい。しかし、 $a-Si:H$ では先に述べたH原子の混入効果により、非輻射再結合中心として働くダングリングボンド数が激減するため、PLは容易に観測される。図1-2(a)(b)に $a-Si:H$ に見られる典型的なPLスペクトルとその再結合バンドモ



(a)



(b)

図1-2 a-Si:HのPLスペクトル(a)と再結合バンドモデル(b)¹⁸⁾

デルをそれぞれ示す。¹⁸⁾ 図1-2(a)には不純物としてのBとPのドーピングレベルによるPLスペクトルの変化を示す。ドーピングしていないa-Si:Hは1.2~1.3 eVにピークを持つが、ドーピングすると0.8~0.9 eVの発光が支配的となる。ドーピングレベルとともに、全体としてのPL強度は減少する。B、Pによらず0.8~0.9 eVのPL強度はほぼ同じ温度依存性を示すことから、発光は不純物によるものではなく、図1-2(b)のモデルに示されているように、B、Pのドーピングによって生じるダングリングボンド等の欠陥¹⁹⁾に起因した再結合遷移によるものである。1.2~1.3 eVのピークは同図(b)中に示されるバンド裾準位間の発光である。

1-2 水素化アモルファスSiデバイスの現状と問題点

a-Si:Hを中心としたテトラヘドラル系アモルファス半導体のデバイス応用例としては、大きく分けて1) 受光デバイス、2) 発光デバイス、3) 機能デバイスに分類される。受光デバイスとしては、太陽電池、電子写真用感光体、光センサ、密着型イメージセンサ、撮像素子等がある。なかでもa-Si:H太陽電池は、a-Si:Hでの価電子制御の成功¹⁾をブレークスルーとしてアモルファス材料デバイス応用の主流となり現在に至っている。発光デバイスとしては、a-SiC:Hによる可視領域でのLED²⁰⁾などが挙げられる。また、機能デバイスとしては、薄膜トランジスタ、CCD、メモリ、歪・熱起電力センサなどがある。これら受光デバイス応用に際し克服すべき大きな問題は、光照射による電氣的・光電的特性劣化と界面での電氣的特性劣化である。また、機能デバイス応用の面でもやはり界面の電氣的特性劣化と、アモルファス材料では本質的に応答速度の遅いことが問題とされている。

現在、太陽電池としてはGaAs、Siの単結晶によるものと、a-Si:Hによるものが実用化されている。この中で、GaAs太陽電池が最も変換効率が高いが、材料自身が高価であるため人工衛星の電源等の非常に特殊な用途にのみ使用が制限されている。単結晶Siとa-Si:H太陽電池の比較においては、安価、大面積化等においてa-Si:H材料が優れているが、変換効率、長期安定性においては単結晶Siの方が優れている。このため、a-Si:H太陽電池

の開発における現在の最重要課題は、その高効率化と長期的安定性を得るための特性低下を防ぐことである。特に、 $a-Si:H$ 太陽電池では光照射を受けることによる電気的特性劣化²¹⁾が生じ、デバイス特性の信頼性に関わるため深刻な問題となっている。しかしながら、光照射による電気的特性劣化（光照射効果）は $a-Si:H$ 膜表面だけで起こっているのか、それともバルクで生じているのか、さらに光伝導度の減少として観測される光照射効果は、光伝導度の因子であるキャリアの移動度または寿命のどちらが減少することによるのかと言う基本的問題も明らかにされていない。従って、光電変換デバイスの長期安定性と信頼性を高めるためには、まず第一に、光照射の $a-Si:H$ のキャリアダイナミクスに及ぼす影響を解明する必要がある。

表面・界面（基板、ヘテロ接合も含めて）での特性劣化の問題は、アモルファス半導体分野での問題に留まらず、結晶半導体分野においてもやはり大きな問題となっている。しかし、界面特性評価技術は未だ確立されていないのが現状であり、この界面特性評価法の早急な開発が要望されている。このためには従来の電極を必要とする電気的測定法は、基本的に不相当であるため、何等かの光学的手段による測定法が要求されている。

デバイスの応答速度の問題は、アモルファス半導体におけるキャリアの移動度が、結晶半導体のそれよりも $1/100 \sim 1/1000$ 程度と極端に小さいことに起因している。この対策としては、 $a-Si:H$ 系半導体では微結晶 Si ²²⁾（以下 $\mu c-Si$ と略記する）や $a-Si:H/a-SiC:H$ 、²³⁾ $a-Si:H/a-SiN:H$ ²⁴⁾などを超薄膜で堆積させた超格子構造を形成することにより、キャリアの移動度を増加させる²⁵⁾試みがなされており、高移動度を持った $a-Si:H$ 系新材料の開発が期待されている。とくに、 $a-Si:H$ の作成条件をわずかに変化させるだけで容易に作成できる $\mu c-Si$ は、 $a-Si:H$ と微結晶 Si 粒から構成されているため、その電気的特性は $a-Si:H$ と結晶 Si の中間的性質を示すと期待されている新材料である。その構造上、 $\mu c-Si$ の電気的特性は結晶化率と微結晶粒径に強く依存していることが、暗伝導度、²⁶⁾ホール移動度²⁷⁾等の実験結果から報告されている。しかしながら、光電変換デバイス材料に重要な物理量である光伝導度に関しては、その結晶化率および微結晶粒径依存性は全く報告されていない。この原因は、 $\mu c-Si$ の結晶化が進むにつれ

暗伝導度は急激に増加し、通常の光伝導度の測定では光電流が暗電流にマスクされてしまい、光伝導度の結晶化率依存性を系統的に調べることができないためである。 $\mu c-Si$ 中の光励起キャリアのダイナミクスを知ることは、光電変換デバイス応用に際しての最適デバイス材料設計の重要な基礎データとなる。そのためには、光伝導度の因子であるキャリアの移動度と寿命の結晶化率依存性および微結晶粒径依存性を系統的に測定することにより、光励起キャリアのダイナミクスを明らかにする必要がある。

1-3 本研究の意義

前節1-2では、 $a-Si:H$ と $a-Si:H$ 合金である $\mu c-Si$ のデバイス応用に際しての、解決すべきいくつかの重要な問題点を述べた。それらを簡単にまとめると、 $a-Si:H$ での光照射効果は、1) バルク効果か表面効果か、2) 光伝導度の減少はキャリアの移動度かそれとも寿命の減少によるのか、3) キャリヤダイナミクスは光照射によりどのように変化するか、4) ヘテロ接合界面での電気的特性の直接評価法としての何等かの光学的手法の要請である。 $\mu c-Si$ では、キャリアダイナミクスを解明するための、5) キャリヤ移動度の結晶化率と微結晶粒径依存性、6) キャリヤ寿命の結晶化率と微結晶粒径依存性の系統的測定である。これらの問題を解決する手段として、本研究では主に結晶半導体中でのキャリアダイナミクスを調べる測定法として利用されているトランジエントグレーティング法²⁸⁻³¹⁾を用いている。パルスレーザーを利用する本測定法の特徴の詳細は第2章の2-2で述べられているが、本測定法によればキャリアの両極性拡散係数と寿命を同時にかつ独立に測定することができ、またレーザー光の波長を変えて選択的に表面にのみ光励起キャリアを生成すれば、バルクと表面でのキャリアの両極性拡散係数と寿命をそれぞれ分離して測定することができるという特徴を備えている。さらに、ピコ秒パルスを用いればキャリアの超高速緩和現象の測定も可能となる。本研究は、トランジエントグレーティング法による測定を中心として、暗伝導度・光伝導度の電気的測定、フォトルミネッセンスによる光学的測定結果から、 $a-Si:H$ での光照射効果の基本的問題と $\mu c-Si$ 中のキャリアダイナミクスを解明している。 $a-Si:H$ での光照射効果の

解明は光電変換デバイスの信頼性、長期安定性を維持するための基礎データを与える。また、 $\mu c-Si$ のキャリアダイナミクスの解明はデバイス材料の最適設計と、 $\mu c-Si$ を用いた新しいデバイス開発の基礎となる。さらに、本研究で用いたトランジエントグレーティング法が、界面の電気的特性の新しい評価法として有効であるかどうかの可能性を追求している。

1-4 本論文の構成

本論文は、第2章 トランジエントグレーティング法の原理とそのシステム、第3章 $a-Si:H$ の光照射効果、第4章 $a-Si:H$ における超高速電子過程、第5章 $a-Si:H$ 界面でのキャリアの再結合とこれを横切るキャリア輸送、第6章 微結晶 Si のキャリアダイナミクス、第7章 微結晶 Si の光照射効果、第8章 微結晶 Si のフォトルミネッセンス、第9章 総括より構成されている。

第2章では、本研究で主に実験に使用したトランジエントグレーティング法と、従来より広く行われている電気伝導度の測定法とを比較し、その特徴を述べる。また、トランジエントグレーティング法の原理、実験装置および実験方法について述べるとともに、この測定法が従来困難とされてきた $a-Si:H$ 中のキャリアの両極性拡散係数や寿命の直接的測定に有効である理由を明らかにする。

第3章では、 $a-Si:H$ における光照射前後での光励起キャリアの両極性拡散係数と寿命の変化をそれぞれ同時・分離測定することにより、光照射による光伝導度の減少は、主にキャリア寿命の減少に起因していることを述べる。また、光照射効果は $a-Si:H$ 膜の表面だけでなく、バルクでも生じていることを述べる。

第4章では、 $a-Si:H$ 中のキャリアダイナミクスが光照射によりどのように変化するかをピコ秒からナノ秒時間領域に亘って調べ、光照射によって新たにピコ秒時間でのキャリアの緩和現象が現れることを述べる。また、この緩和過程を説明するための多重捕獲モデルを提案している。

第5章では、 $a-SiC:H/a-Si:H$ ヘテロ接合を中心とした、 $a-Si:H$ と各種界面でのキャリアの両極性拡散係数と寿命の直接測定を試み、その結果を述べる。また、トランジエントグレーティングがヘテロ界面での直接的

な電気的特性評価法として有効であることを述べる。

第6章では、 $\mu\text{c-Si}$ 中のキャリアの両極性拡散係数と寿命に関する結晶化率および微結晶粒径依存性を系統的に測定し、光励起キャリアの微結晶粒界面再結合モデルとキャリア輸送に関するパーコレーションモデルを提案している。

第7章では、光照射を種々の結晶化率を持った $\mu\text{c-Si}$ に施し、第6章で提案した二つのモデルでその結果を説明することによりそれらモデルの妥当性を述べる。

第8章では、フォトルミネッセンススペクトルの結晶化率および微結晶粒径依存性を測定し、さらに時間分解フォトルミネッセンスを測定することにより、 $\mu\text{c-Si}$ 中での光励起キャリアの再結合エネルギーバンドモデルとその発光中心の空間的分布モデルを提案している。

第9章では、第2章から第8章までの研究結果をまとめ、本論文の結論を述べる。

参考文献

- 1) W.E.Spear and P.G.LeComber: Solid State Commun., 17(1975)1193.
- 2) D.E.Carlson and C.R.Wronski: Appl. Phys. Lett., 28(1976)671.
- 3) A.I.Gubanov: Sov. Phys. Solid State 3(1962)1694.
- 4) N.F.Mott: Philos. Mag., 19(1969)835.
- 5) T.Shimizu: J. Non-Cryst. Solid, 59/60(1983)117.
- 6) 広瀬全孝: 日経エレクトロニクス、12.20(1982)163.
- 7) S.Yamasaki, H.Okushi, A.Matsuda, H.Oheda, N.Hata, and K.Tanaka:
Jpn. J. Appl. Phys., 20(1981)L665.
- 8) D.V.Lang, J.D.Cohen, and J.P.Harbison: Phys.Rev., B25(1982)5285.
- 9) H.Okushi, Y.Tokumar, S.Yamasaki, H.Oheda, and K.Tanaka:
Jpn. J. Appl. Phys., 20(1981)L549.
- 10) H.Oheda: J. Appl. Phys., 52(1981)6693.
- 11) W.E.Spear and P.G.LeComber: J. Non-Cryst. Solids, 8/10(1972)727.
- 12) M.Hirose, T.Suzuki, G.H.Dohler: Appl. Phys. Lett., 34(1979)234.
- 13) N.F.Mott and E.A.Davis: Electronic processes in non-crystalline materials, (Clarendon Press, Oxford), 1979, chap.2.
- 14) 桑野幸徳、津田信哉: 固体物理、20(1985)64.
- 15) G.Pfister and H.Scher: Adv. Phys., 27(1978)747.
- 16) H.Scher and E.W.Montroll: Phys Rev, B12(1975)2445.
- 17) M.Silver, N.C.Giles, E.Snow, M.P.Shaw, V.Cannella, and D.Adler:
Appl. Phys. Lett., 41(1982)935.
- 18) R.A.Street: Adv. Phys. 30(1981)593.
- 19) R.A.Street: Phys. Rev. Lett., 49(1982)1187.
- 20) D.Kruangam, T.Endo, M.Deguchi, W.Guang-pu, H.Okamoto,
and Y.Hamakawa: Optoelectronics device and technologies, 1(1986)67.
- 21) D.L.Staebler and C.R.Wronski: Appl. Phys. Lett., 31(1977)292.
- 22) S.Veprek and V.Marecek: Solid State Electronics, 11(1968)683.
- 23) H.Munekata and H.Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys., 22(1983)L544.

- 24) B.Abeles and J.Tiedje: Phys. Rev. Lett., 51(1983)2003.
- 25) H.Ugur and H.Fritzsche: Solid State Commun., 52(1984)649.
- 26) Y.Uchida, T.Ichimura, M.Ueno, and M.Ohsawa:
J. de Phys. (Suppl.), C4(1981)265.
- 27) W.E.Spear, G.Willeke, P.G.LeComber, and A.G.Fitzgerald:
J. de Phys. (Suppl.), C4(1981)257.
- 28) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: Phys. Rev., B25(1982)1453.
- 29) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: "Picosecond Phenomena III",
ed. K.B.Eisenthal, (Springer-Verlag, Berlin, 1982) p.349.
- 30) 青柳克信、瀬川勇三郎: 固体物理, 18(1983)221.
- 31) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: IEEE J. Quantum Electron.,
QE-22(1986)1320.

第2章 トランジェントグレーティング法の原理とそのシステム

2-1 緒言

固体中で局所的に作られた励起状態は、その物質固有の時定数でエネルギー的に基底状態へ緩和すると同時に、エネルギー移動や拡散によって空間的に広がって行く。励起状態の寿命の測定は、固体では発光機構の、また化学においては化学反応機構の解明に重要である。さらに、励起状態の空間的な拡散や移動の測定は、その散乱機構やエネルギー移動機構を知る上での重要な情報をもたらす。従来の光学的または電氣的測定では、これら励起状態のエネルギー緩和や空間的拡散・散乱機構を同時にかつ独立に測定することは困難である。

本研究において主に利用されているトランジェントグレーティング法は、試料中に過渡的な励起状態のグレーティングを二つの励起レーザー光の干渉で作成し、それにより回折される参照光の強度の時間変化を測定することにより、励起状態のダイナミクスを調べる方法である。この方法により従来の測定法では不可能とされる界面での励起状態、励起中性粒子、空間的に局在する励起状態と、種々の励起状態の高速エネルギー緩和、空間的拡散の同時測定が可能となる。

今まで、トランジェントグレーティング法の特徴を生かしたいくつかの実験例として、結晶半導体においては Si 、^{1, 2)} Ge 、³⁻⁷⁾ ZnO 、⁸⁾ ZnSe 、⁹⁾ CdS 、^{9, 10)} CdSe 、^{2, 9, 11, 12)} CdTe 、¹³⁾ InP 、¹⁴⁾ GaAs 、¹⁴⁾ CuCl ¹⁵⁾における自由キャリアの寿命、^{5, 8, 10)}自由キャリアの両極性拡散係数、^{1, 2, 6, 7, 9)}自由キャリア濃度^{1, 6, 11)}、表面再結合速度、¹⁴⁾熱拡散係数¹⁶⁾等の評価がなされており、また非荷電粒子である励起子・励起子分子のエネルギー緩和と散乱機構¹⁵⁾についても報告されている。また、最近カルコゲン系アモルファス半導体にもトランジェントグレーティング法が適用され、 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ に見られる光黒化現象は二極値エネルギーモデルで説明されている。¹⁷⁾一方、測定対象物質が固体でなく、液体においてもトランジェントグレーティング法が採用され、ローダミン6G色素での一重項状態のエネルギー緩和時間を測定した報告もある。¹⁸⁾以上のように、トランジェントグレーティング法は固体、液体を問わず、励起状態のダイナミクスを調べる上で非常に有効な手段である。¹⁹⁻²⁸⁾

本研究では、 $a-Si:H$ および $\mu c-Si$ にトランジェントグレーティング法を適応し、それらのキャリアの寿命と両極性拡散係数を測定することにより、そのダイナミクスを明らかにしている。2-2においてトランジェントグレーティング法の特徴を列挙するとともに、 $a-Si:H$ 系物質のキャリアのダイナミクスを調べる上で従来主に使用されている光伝導度、フォトルミネッセンス測定法とを比較し、本測定法の優位点および問題点を述べる。

2-2 トランジェントグレーティング法の特徴

本測定法の特徴を下記に箇条書きで示すとともに、それぞれの特徴を生かすことにより得られる情報をまとめて示す。

◇非接触、非破壊測定

励起光、参照光ともにレーザー光であるので、非接触、非破壊測定が可能である。

◇無印加電界測定

電氣的に中性な粒子、例えば励起子や励起子分子に対しての励起状態の拡散係数と緩和時間を測定できることから、それらの散乱機構、エネルギー緩和機構の測定が可能である。

◇零位法

原理的に本測定法は、屈折率の相対変化を測定する零位法であるため高感度である。

◇励起状態の寿命と両極性拡散係数の同時かつ独立測定

励起状態のエネルギー緩和機構、空間的な拡散機構が測定可能である。

◇ピコ秒時間領域での高速な応答性

ピコ秒、サブピコ秒のパルスレーザーを励起源とすれば、励起状態のピコ秒、サブピコ秒時間領域での超高速エネルギー緩和過程と空間的拡散過程も測定可能である。

◇種々の励起波長での測定

励起源のレーザー光の波長を変えることにより、物質の光学吸収係数を変

化させれば表面、界面、バルクでのそれぞれの励起状態の寿命と両極性拡散係数を直接測定することができる。

◇ミクロな領域の測定

励起レーザー光を適当に絞ることにより、ミクロな領域での励起状態の寿命と拡散係数が測定可能になる。従って、平面的に特性が変化している物質においても、マッピング測定することにより二次元的な特性評価が可能である。

フォトルミネッセンスの実験からキャリアの寿命を求める場合には、発光強度の減衰時定数から見積るが、非輻射再結合過程によるキャリアの寿命は直接測定することはできない。トランジェントグレーティング法の実験結果から見積られるキャリアの寿命は、キャリアの再結合により消滅する過程がグレーティングの消失に対応しているため、輻射再結合と非輻射再結合の複合過程として与えられるので実効的な寿命が測定される。通常用いられている光伝導度の測定では、光伝導度の因子であるキャリアの移動度と寿命を分離測定することは不可能であるが、トランジェントグレーティング法では可能である。

キャリアの移動度の測定は印加電界下における Time-of-Flight (TOF) 法により求めるのが一般的である。TOF法では、一方の電極近傍に発生した光励起キャリアシートを印加電界により対向電極まで走らせなければならない。従って、バイアス用の印加電界によりキャリアが注入されるのを防ぐブロッキング電極を構成する必要がある。このことは本質的に電極接合界面でのバンドの曲りが生ずることを避けられない。また、光励起キャリアにより空間電荷が生ずる。これらは印加電界の一様性を損なうため測定されるドリフト移動度に不明瞭さを生ずる。さらに、過渡光電流が対向電極で観測されるためには、キャリアの移動度を μ 、寿命を τ 、印加電界強度を E 、試料の厚みを d とすれば $\mu \tau E \gg d$ の条件が満足されなければならない。試料の厚みに測定条件が制限される。トランジェントグレーティング法では印加電界を必要としないため、電極形成に際して $a-Si:H$ / 電極界面での電極材料の拡散などによって生ずる電子状態の乱れの影響は本質的に無い、また測定条件に関して試料の厚みの制限は無い。

一方、これらの長所に対してトランジェントグレーティング法は、つぎのよう

ないいくつかの短所も有している。無印加電界下での測定のため励起キャリアである電子と正孔の拡散係数を分離測定することができず、測定される拡散係数は両極性拡散係数（以下本測定法により求められる両極性拡散係数を、たんに拡散係数と略記する）となる。試料表面がラフの場合では、レーザー光が散乱されるため測定が困難である。また、励起源としてピコ秒レーザー等を使用した場合には、そのシステム全体が複雑になり、また大規模になるため測定装置の調整が面倒である。

2-3 トランジェントグレーティング法の原理

図2-1にトランジェントグレーティング法の原理図を示す。同図(a)に示すように、試料に波長(λ_L)を持った二つの励起レーザーパルス（このパルス幅は、観測しようとしている時間的な現象と比較して十分に短い）を夾角(θ)で試料表面に入射させると、これらコヒーレントな二光束は干渉し試料中には

$$\Lambda = \lambda_L / \{2 \sin(\theta/2)\} \quad (2-1)$$

で与えられる周期(Λ)を持った定在波がたつ。この定在波の光強度に対応して光励起キャリアが生成され、自由キャリアの密度変化による複素誘電率の周期的変化を誘起する。この周期的な複素誘電率の変化の詳細は複雑なので、ここでは複素誘電率の実数部である屈折率が、光励起キャリアの密度により変調されるとして議論を進める。従って、屈折率の周期的構造がトランジェントグレーティング（過渡回折格子）となる。このトランジェントグレーティングはキャリア固有の寿命と拡散により消滅して行くが、この時間的、空間的消滅過程をこのトランジェントグレーティングにより回折される参照光の回折光強度の時間変化として捕らえることができる。また、励起光の入射夾角 θ を変え、種々のグレーティング周期 Λ でのキャリアの消滅過程を調べると、寿命は Λ に無関係であるため、拡散および寿命による消滅過程を分離して測定することができる。

励起パルス幅は観測するキャリアの消滅過程の時間変化よりも十分に短く、キャリアは試料の厚み方向（図2-1(a)のz方向）へ一様に分布し、また試料

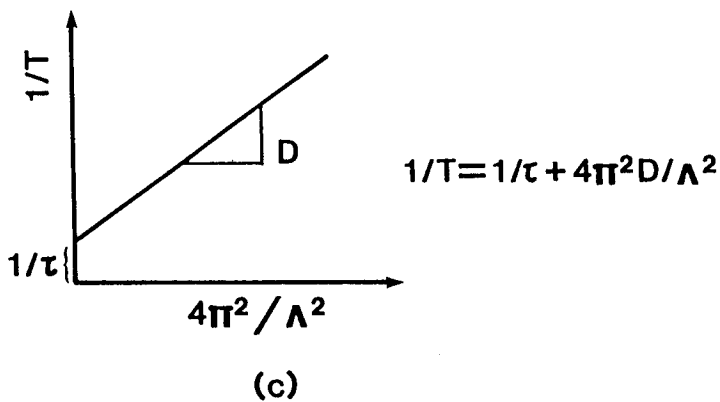
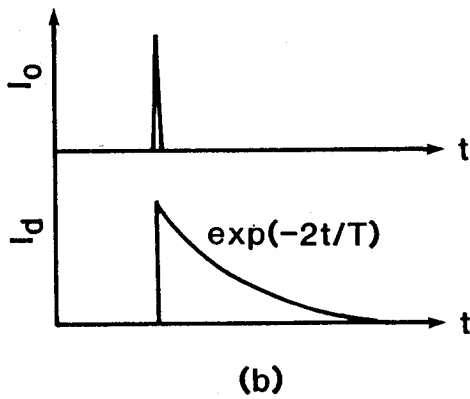
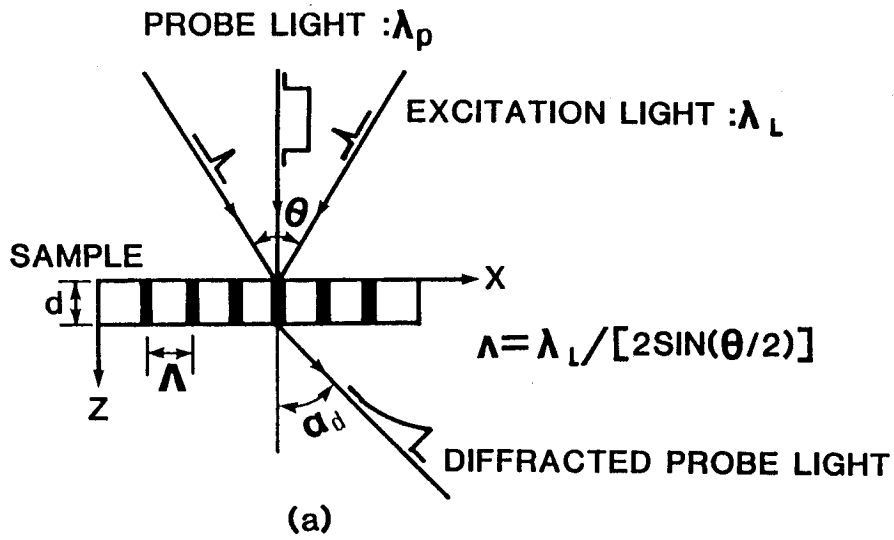


図 2-1 トランジェントグレーティング法の原理図

(a) 励起光パルスと参照光および回折光の関係

(b) 励起光パルスと一次回折光強度の時間応答特性

(c) $1/T = 1/\tau + 4\pi^2 D / \Lambda^2$ の関係

の面方向（同図の x 方向）にのみ拡散する一次元モデルを簡単のために考えると、次の拡散方程式が成り立つ。

$$dN(x, t)/dt + N(x, t)/\tau - D d^2N(x, t)/dx^2 = 0 \quad (2-2)$$

N : 光励起されたキャリア数

D : キャリヤの拡散係数

τ : キャリヤの寿命

(2-2) 式の左辺の第二項は再結合により消滅して行く項であり、第三項は拡散による項である。(2-2) 式を解くための初期条件は、 $t = 0$ ですべてのキャリアが励起されるので

$$N(x, 0) = N_0 \{1 + V \cos(2\pi x/\Lambda)\} \quad (2-3)$$

として与えられる。ここで N_0 は定数、 V ($0 \leq V \leq 1$) は変調率である。(2-3) 式の右辺の第一項は定常項で第二項は密度変調の項である。従って、回折光強度の時間変化に寄与する項は第二項の密度変調項のみであるから、(2-2) 式を(2-3) 式の初期条件の基で解くと、回折光強度の時間変化に寄与する項は

$$N(x, t) = N_0 V \cos(2\pi x/\Lambda) \exp(-t/T) \quad (2-4)$$

$$1/T = 1/\tau + 4\pi^2 D/\Lambda^2 \quad (2-5)$$

で与えられる。ここで T は τ と D と Λ に関係したキャリアの再結合と拡散によるキャリア密度の減衰時定数である。(2-5) 式での T 、 τ 、 D 、 Λ の関係がトランジェントグレーティング法における基本式である。

光励起により生成される電子・正孔プラズマを、古典的な Drude モデルで考え、誘電体媒質中の自由キャリアガスとして考えることができる。このときキ

キャリアの密度変調により生ずる屈折率変化 (Δn) は次式で与えられる。¹⁾

$$\Delta n = -N(x, t) e^2 / (2 n m^* \omega^2 \epsilon_0) \quad (2-6)$$

e : 電子の電荷

n : 試料の屈折率

m^* : 電子・正孔の有効質量

ω : 光の角周波数

ϵ_0 : 真空の誘電率

また、キャリアの周期的密度変調による Δn の最大と最小の差 $\langle \Delta n \rangle$ は、(2-4) と (2-6) 式より

$$\begin{aligned} \langle \Delta n(t) \rangle &= \Delta n(t, 0) - \Delta n(t, \Lambda/2) \\ &= \{-N_0 V e^2 / (n m^* \omega^2 \epsilon_0)\} \exp(-t/T) \end{aligned} \quad (2-7)$$

と求められる。

いま、参照光の入射光強度を I_0 、一回折光強度を I_d 、回折効率を $\eta(t)$ とすれば、一回折光強度の時間変化は一次のベッセル関数を使って次のように表される。

$$I_d(t) = I_0 \eta(t) = I_0 J_1^2 \{\phi(t)\} \quad (2-8)$$

$$\phi(t) = \pi d \langle \Delta n(t) \rangle / \lambda_0$$

ただし、 d は試料の厚み、 λ_0 は参照光の波長である。ここで、 $t=0$ のときの $\langle \Delta n(t) \rangle$ と $\phi(t)$ を、実際の実験条件から見積れば

$$\langle \Delta n(0) \rangle \approx -10^{-5}$$

$$\phi(0) \approx -10^{-5}$$

と計算される。ただし、 $d = 1 \mu\text{m}$

$$N_0 = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$V = 1$$

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\lambda_0 = 647 \text{ nm}$$

$$n = 3.4$$

$$\omega = 1.2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} (\lambda_L = 532 \text{ nm})$$

$$m^* = m_0 = 9.2 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

の値を用いた。

従って、 $\phi(t)$ は実験的には十分小さいので、第一次ベッセル関数の級数展開の第一項までで近似すれば、 $J_1\{\phi(t)\} \approx \phi(t)/2$ であるので (2-8) 式から

$$\begin{aligned} I_d(t) &= I_0 J_1^2\{\phi(t)\} \\ &\approx I_0 \{\phi(t)/2\}^2 \\ &= I_0 \{[-\pi d \langle \Delta n(t) \rangle / (2\lambda_0) \\ &\quad \cdot \exp(-t/T)]\}^2 \end{aligned} \quad (2-9)$$

従って、

$$I_d(t) \propto \exp(-2t/T) \quad (2-10)$$

の関係が得られる。この結果は、図 2-1 (b) に示すように励起レーザーパルスとともに回折光強度は最大になり、その後時間とともに単一指数関数的に減少する。(2-10) 式に示されているように、実験的に一次回折光強度の減衰時定数 T を種々のグレーティング周期 Λ について測定すれば、 T 、 r 、 D 、 Λ は (2-5) 式で関係付けられているので図 2-1 (c) のように $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットすると、その結果は直線になる。従って、その直線の傾きと $1/T$ 軸の切片はそれぞれキャリアの拡散係数と寿命を示す。

以上より、トランジェントグレーティング法では種々のグレーティング周期 Λ をパラメータとして一次回折光強度の減衰時定数 T を実験的に測定することにより、容易に $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットからキャリアの寿命 τ と拡散係数 D を独立にかつ同時に測定することが可能である。

2-4 実験装置と測定手順

図2-2に本研究において主に使用するナノ秒トランジェントグレーティング法の測定ブロック図を示す。励起光源はQスイッチYAGレーザーの基本波($\lambda_L = 1.06\mu\text{m}$)、第二高調波(532nm)、第三高調波(355nm)を測定目的により使い分けている。この場合、励起光のパルス幅(半値全幅)は約6nsである。励起光を透過率50%のハーフミラーで二光束に分割して、それぞれ絞り込みレンズを通し試料表面上で1.5~2mm ϕ のビーム径となるように絞り込み、二光束を一致させる。このとき、試料表面での励起光強度は、約5~10MW/cm²である。一つのレーザー光から分離した二光束は完全に位相が一致しており、コヒーレント性を反映して、試料中のスポット径1.5~2mm ϕ 内に干渉縞を形成し、これによる光励起キャリアの密度変調によるトランジェントグレーティングを形成する。このグレーティング形成と同期させて、Krレーザー($\lambda_0 = 647\text{nm}$)の連続光をシャッター(S)でパルス化(パルス幅約10ms)した参照光パルスをグレーティングに入射させる。参照光はグレーティングで回折され、その一次回折光は図2-1(a)に示されているように

$$\alpha_d = \sin^{-1}(\lambda_0/\Lambda) \quad (2-11)$$

で与えられる回折角(α_d)の位置に見られる。S/N比を上げて測定するために、ピンホールを回折角の位置にセットしピンホールを通して回折光を測定する。その回折光を25cmの分光器(MM)、光電子増倍管(PM)を通し、その強度の時間変化を400MHzのトランジェントディジタイザー(TD)で観測する。TDのトリガーには励起光パルスの一部をバイプラナー光電管(PD)で受けとりトリガー信号として使用する。TDにより観測された波形は計算機(COM)に取

り込まれると同時に X-Yプロッターにより \log プロットされる。この \log プロットの傾きから、回折光強度の減衰時定数を求める。以上の測定を励起光の夾角を変えることにより、グレーティング周期を変化させてそれぞれの場合の回折光強度の減衰時定数を求める。図2-3に実際に測定された回折光強度の時間変化の一例を示す。図の場合、グレーティング周期が $\Lambda = 3.9 \sim 10.7 \mu\text{m}$ と変化しているが、いずれのグレーティング周期においても回折光強度は単一指関数関数で減少し、また Λ の増加とともに減衰時定数は大きくなる。それぞれの Λ における減衰時定数は回折光強度が \log プロットしてあるので、その直線の傾きから決定することができる。このようにして、いくつかのグレーティング周期に対して求められる回折光強度の減衰時定数を測定する。その結果を図2-1(c)に示した $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ でプロットすれば、その直線の傾きと $1/T$ 軸の切片からそれぞれキャリアの拡散係数と寿命を簡単に求めることができる。

通常、a-Si:Hの測定にはグレーティング周期 $\Lambda = 3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲で変化させているが、このとき観測される回折光強度の減衰時定数は $T = 2 \mu\text{s} \sim 200 \text{ns}$ の範囲に見られる。精度良くキャリアの寿命を求めるには、グレーティング周期をより大きくとる必要がある。本トランジェントグレーティング法では、拡散係数の測定精度はかなり良く、グレーティング周期 $\Lambda = 3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の測定からでも、誤差は5%以内に抑えることができる。図2-2に示した Qスイッチ YAGレーザーを励起光源とした場合には、測定システム全体の時間分解能は約 20ns である。従って、より早いキャリアの動的挙動を観測する場合は、次に述べる、ピコ秒パルスレーザーを励起光源とした、いわゆるピコ秒トランジェントグレーティング^{15, 19, 20, 21, 28)} のシステムが必要である。

図2-4に、ピコ秒トランジェントグレーティングシステムの測定系のブロック図を示す。励起光パルスにはモード同期 YAGレーザーからのパルス列を単一パルス抽出装置 (SPS) により抽出した単一パルスを増幅器 (AMP) で増幅した後、第二高調波発生装置 (SHG) により取り出した第二高調波パルスを用いている。参照光には基本波パルスを使用している。いずれのパルス幅も約 30ps である。ピコ秒システムでは前述したナノ秒システムのように、励起パルスの単一ショットによる回折光強度の時間変化を測定することができないので、参照光パルスを光学的遅延路 (OD) で遅らせることにより時間変化を測定する。

従って、S/N良く測定するためには、励起レーザーと参照用レーザー光のショットごとの強度変化をなるべく小さく抑えなければならない。以後の測定は基本的に前述したナノ秒システムと同じである。

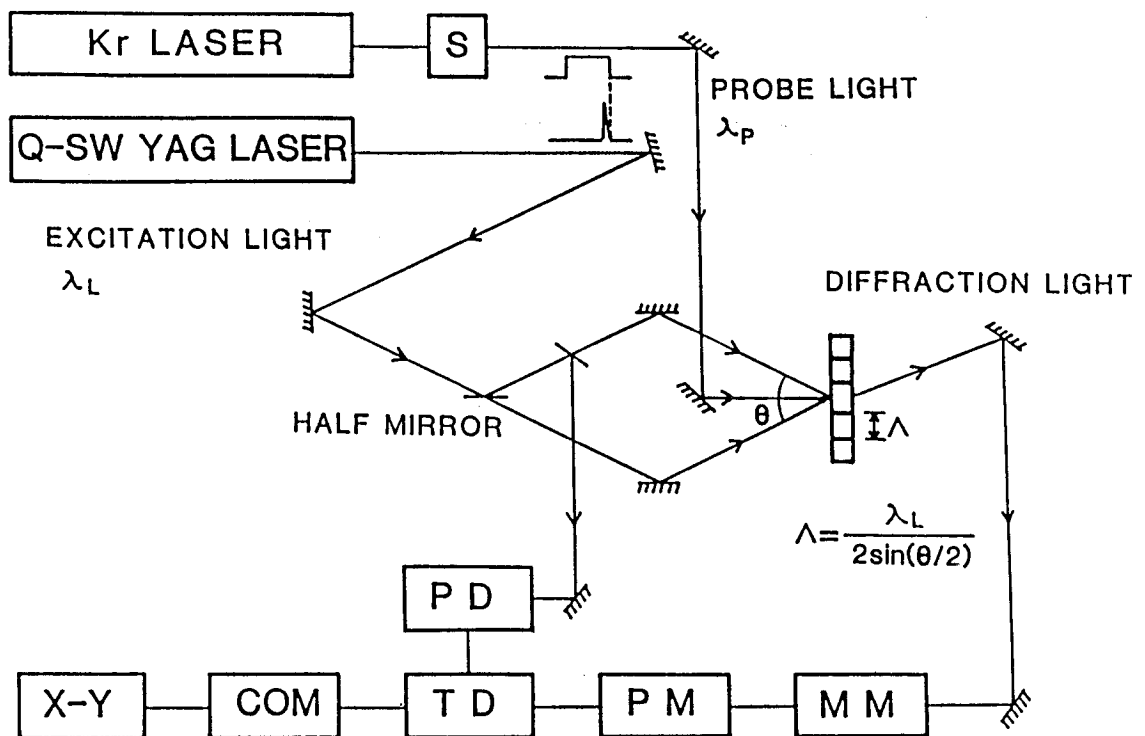


図2-2 ナノ秒トランジェントグレーティング法の測定ブロック図

励起光：QスイッチYAGレーザー

参照光：Krレーザー

S：シャッター

PD：トリガーパルス発生用バイブラナー光電管

MM：分光器

PM：光電子増倍管

TD：トランジェントディジタイザー

COM：計算機

X-Y：プロッター

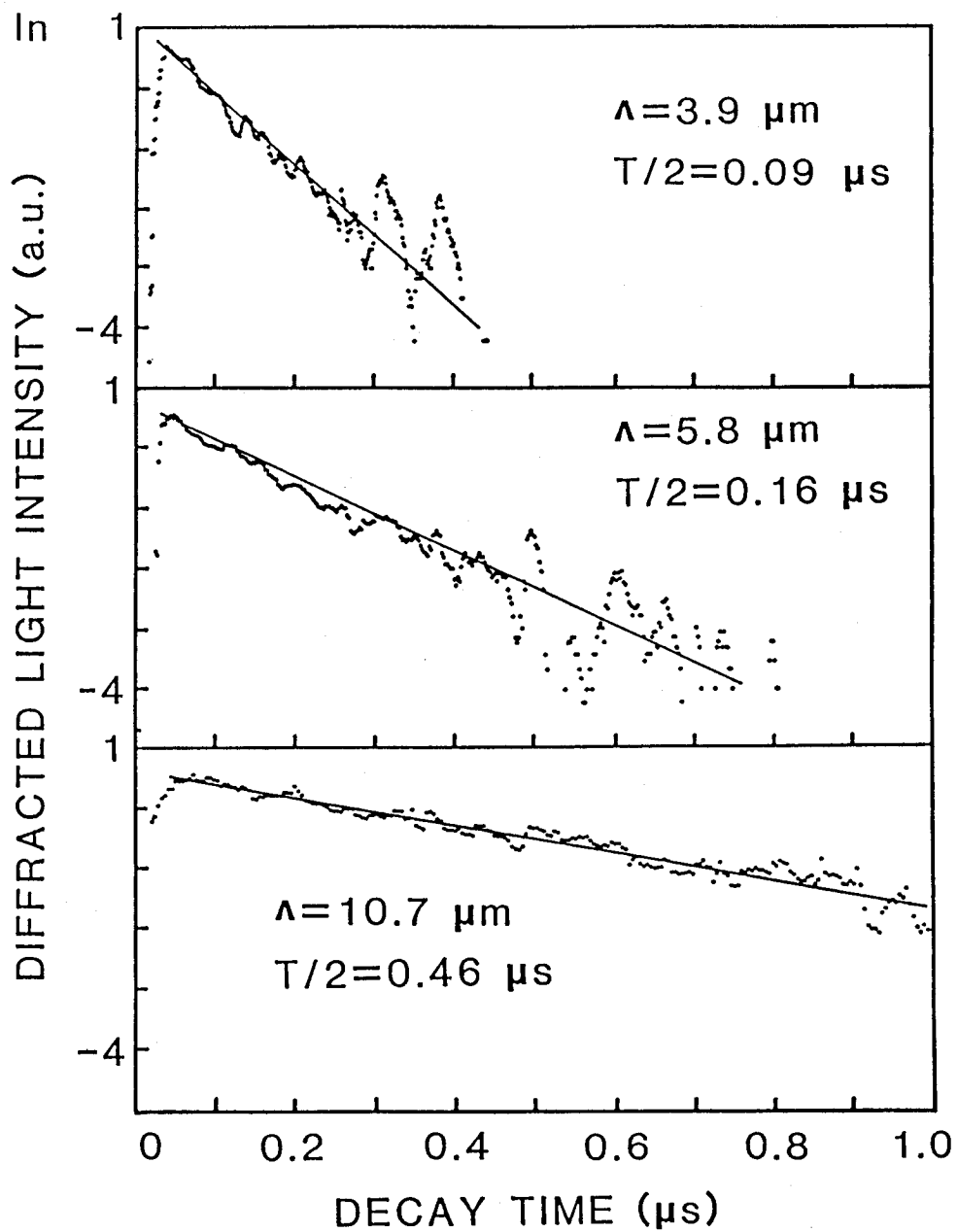


図2-3 グレーティング周期 Λ を変えたときの一次回折光強度の時間変化

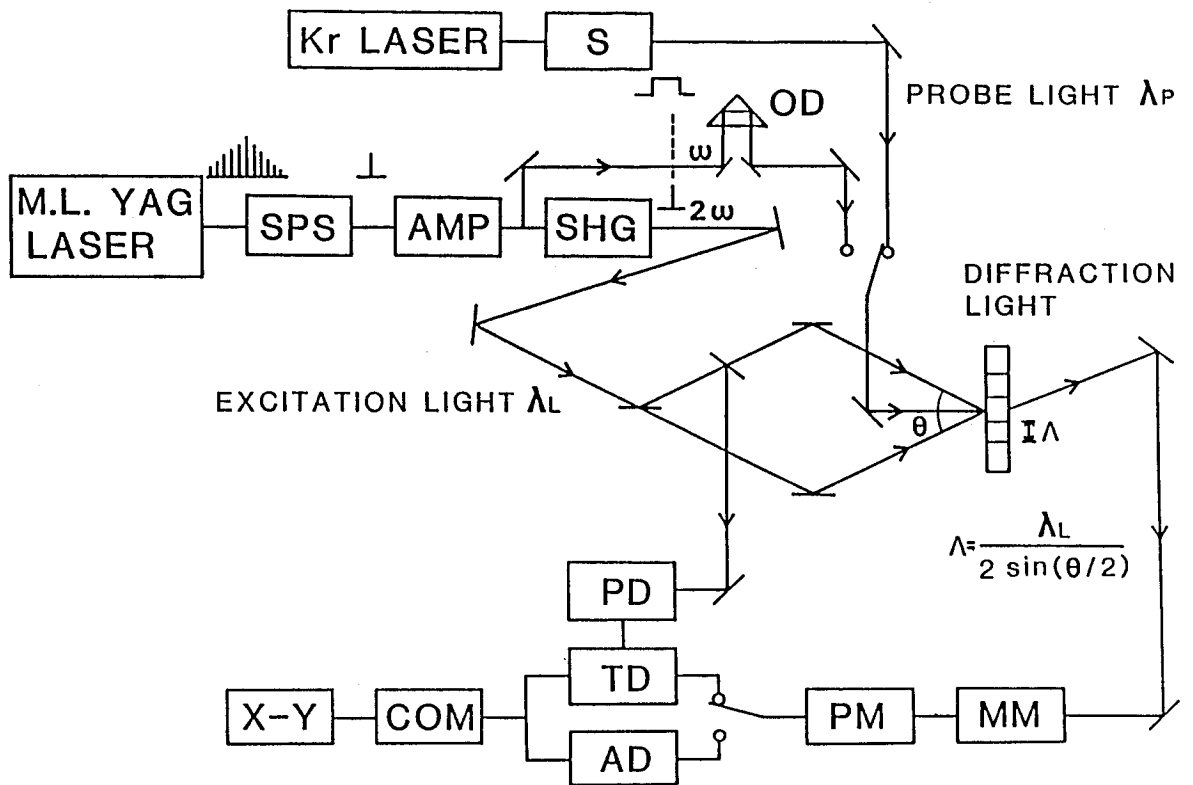


図2-4 ピコ秒トランジェントグレーティング法の測定ブロック図

励起光：モード同期YAGレーザーの第二高調波

参照光：モード同期YAGレーザーの基本波

SPS：単一パルス抽出装置

AMP：増幅器

SHG：第二高調波発生器

OD：光学的遅延路

PD：トリガーパルス発生用バイプレーナ光電管

MM：分光器

AD：A-D変換器

PM：光電子増倍管

COM：計算機

X-Y：プロッター

参考文献

- 1) J.P.Woerdman: Philips Res. Rep. Suppl., 7(1971).
- 2) K.Jarasiunas and J.Vaitkus: Phys. Stat. Sol., (a)44(1977)793.
- 3) T.A.Wiggins and A.Salik: Appl. Phys. Lett., 25(1974)438.
- 4) Yu.Vaitkus, E.Gaubas, and K.Yarashyunas: Sov. Phys. Solid State, 20(1978)1824.
- 5) J.R.Lindle, S.C.Moss, and A.L.Smirl: Phys. Rev., B20(1979)2401.
- 6) S.C.Moss, J.R.Lindle, H.J.Mackey, and A.L.Smirl: Appl. Phys. Lett., 39(1981)227.
- 7) A.L.Smirl, S.C.Moss, and J.R.Lindle: Phys. Rev., B25(1982)2645.
- 8) D.R.Dean and R.J.Collins: J. Appl. Phys., 44(1973)5455.
- 9) K.Jarasiunas and H.J.Gerritsen: Appl. Phys. Lett., 33(1978)190.
- 10) H.J.Eichler, C.H.Hartig, and J.Knof: Phys. Stat. Sol., (a)45(1978)433.
- 11) K.Jarasiunas and J.Vaitkus: Phys. Stat. Sol., (a)23(1974)K19.
- 12) R.Baltrameyunas, Yu.Vaitkus, and K.Yarashyunas: Sov. Phys. Semicond., 10(1976)572.
- 13) V.Kremenitskii, S.Odoulov, and M.Soskin: Phys. Stat. Sol., (a)51(1979)K63.
- 14) C.A.Hoffman, K.Jarasiunas, and H.J.Gerritsen: Appl. Phys. Lett., 33(1978)536.
- 15) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: Phys. Rev., B25(1982)1453.
- 16) H.Eichler, G.Salje, and H.Stahl: J. Appl. Phys., 44(1973)5383.
- 17) Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, T.Suhara, H.Nishihara, and H.Gamo: Phys. Stat. Sol. (a)67(1981)669.
- 18) D.W.Phillion, D.J.Kuizenga, and A.E.Siegman: Appl. Phys. Lett., 27(1975)85.
- 19) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: "Picosecond Phenomena III" ed. K.B.Eisenthal, (Springer-Verlag, Berlin, 1982) p.349.

- 20) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: Appl. Phys. Lett., 42(1983)79.
- 21) Y.Aoyagi, S.Komuro, Y.Segawa, S.Namba, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: Physica B+C, 117&118 B+C(1983)894.
- 22) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: Appl. Phys. Lett., 42(1983)807.
- 23) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: J. Non-Cryst. Solids, 59/60(1983)501.
- 24) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: Appl. Phys. Lett., 43(1983)963.
- 25) 青柳克信、瀬川勇三郎: 固体物理, 18(1983)221.
- 26) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, A.Matsuda, and K.Tanaka: J. Appl. Phys., 56(1984)1658.
- 27) Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Komuro, and S.Namba: Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, ed. J.D.Chadi and W.A.Harrison (Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo, 1984) p.881.
- 28) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: IEEE J. Quantum Electron., QE-22(1986)1320.

第3章 a-Si:Hの光照射効果

3-1 緒言

1977年、StaeblerとWronski¹⁾がグロー放電分解法で作成したa-Si:Hにおいて、光照射と熱処理による暗伝導度と光伝導度の可逆的な変化（一般にStaebler-Wronski効果とよばれる、本論文では以下光照射効果と略記する）を報告して以来、多くのグループによって、この効果に関連した論文が報告されている。この光照射効果とは、波長0.6~0.9 μm 、光強度約200 mW/cm^2 の光を不純物ノンドープのa-Si:Hに照射すると、4時間後には暗伝導度が約4桁、光伝導度が約1桁減少する。さらに、光照射後150°C以上で熱処理を行うと、光照射前の暗伝導度および光伝導度の値に回復する可逆的特性変化である。この様な可逆的特性変化は、結晶半導体では見られずa-Si:H特有の現象であり、アモルファス物質を研究する上でその物理的メカニズムを調べることは興味深い。

今までの光照射効果に関する研究では、C-V法²⁾およびDLTS³⁾から、あるグループは光照射効果はバルク効果によるとしている。しかし、反対に表面でのバンドベンディングを変化させる方法⁴⁾や、ショットキー障壁ダイオードの暗電流の測定⁵⁾から、他のグループは表面効果として、光照射効果を説明している。

しかし、今まで報告されている実験では、光照射効果の原因を決定するのに直接的な方法ではなく、またこの効果はバルク効果か表面効果かという基本的な問題も解決されていないのが、現状である。さらに光伝導度の実験からは、キャリアの移動度と寿命の積に比例した光伝導度を測定してしまうため、その減少は移動度の減少によるのか、または寿命の減少によるのかを区別出来ないという問題も残されている。この効果によるキャリアのダイナミクスを理解することは、a-Si:H太陽電池等のデバイス特性の安定性の向上に直接つながるばかりでなくa-Si:H膜質改良への基礎的データを与える。

本章では、トランジェントグレーティング法により光励起キャリアの拡散係数と寿命を同時にかつ独立に測定することにより、光照射による光伝導度の減少は、光伝導度の因子である移動度の減少よりも、主に寿命の減少によることを明らか

にしている。また、 $a-Si:H$ に対して光学吸収係数の小さい励起レーザー光の波長を使い、 $a-Si:H$ 膜バルクでのキャリアの拡散係数と寿命をそれぞれ測定することにより、光照射効果は表面効果ではなく、バルク効果であることを明らかにしている。

3-2 試料と実験条件

試料は、モノシラン SiH_4 (90%)と水素 H_2 (10%)の混合ガス中でrfグロー放電により、コーニング7059ガラス基板上に堆積させた。基板温度は240℃、膜厚は0.6 μm である。光照射をする前に、試料は約 10^{-4} Torrを保ったクライオスタット中で熱処理(150℃、30分間)を行った。その後、真空を保ったままクライオスタット中でトランジェントグレーティング法による実験を行った。光照射には、2種類の光源を使用した。1つはタングステンハロゲン灯であり、もう1つは高圧水銀灯である。タングステンハロゲン灯からの光を、波長0.6~0.9 μm のバンドパスフィルターと赤外線カット用の純水フィルターを通し試料に照射した。この波長0.6~0.9 μm の光は、光学吸収係数が小さく、試料の厚み方向に対して一様に吸収されるので、いわゆる”バルク照射”の状態である。この”バルク照射”は80 mW/cm²の光強度で10時間行った。これらの照射条件(波長、全照射エネルギー)は、Staeblerら¹⁾による実験条件と同一に設定した。一方、高圧水銀灯からの光は、純水フィルターのみを通過して試料に照射した。高圧水銀灯の強い揮線は紫外域にあるため、試料に照射された光は、ほとんど試料表面近傍で吸収される。この場合は”表面照射”の状態である。”表面照射”は300 mW/cm²の光強度で150分間行った。

トランジェントグレーティング法による測定には、励起光としてQスイッチYAGレーザーの基本波(波長: 1.064 μm 、パルス幅: 6 ns、強度: 約10 MW/cm²)、またはその第三高調波(355 nm、6 ns、2 MW/cm²)を使用した。図3-1に試料の光学吸収係数(α)をパラメータとして、試料の深さ方向に対する光強度の変化を示す。

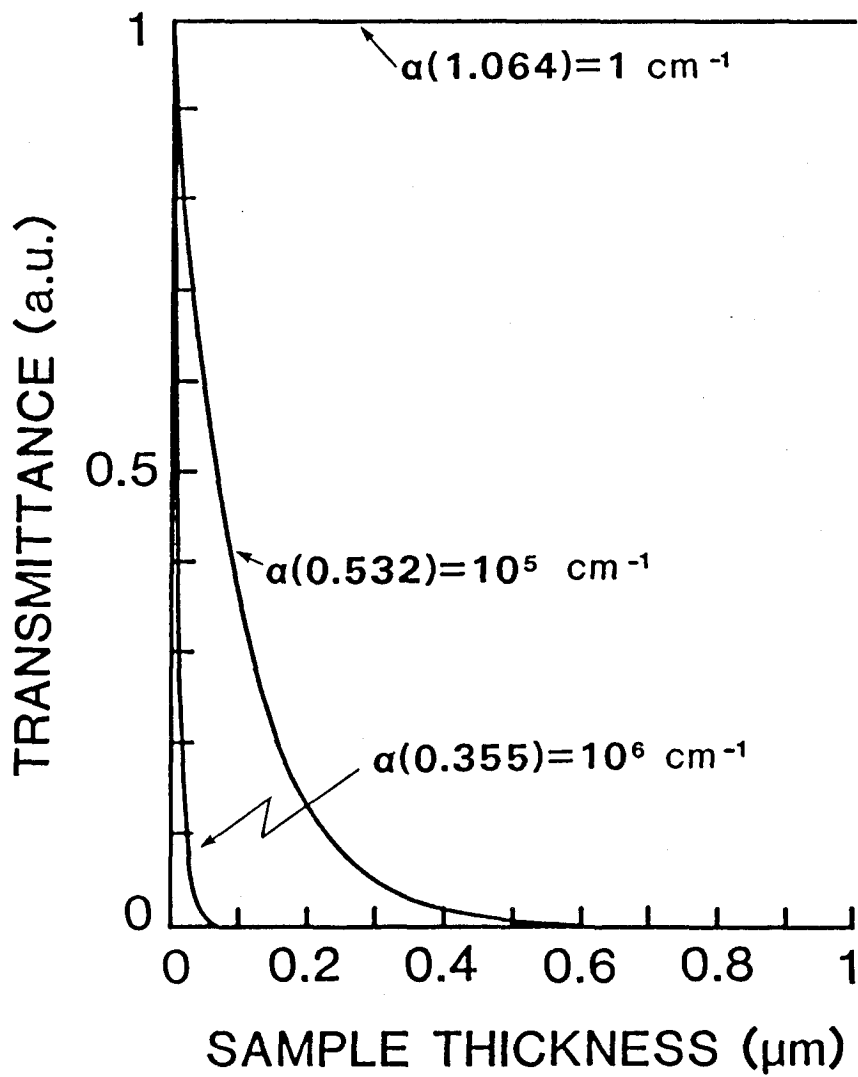


図3-1 各種波長1.06 μm、532 nm、355 nmでの光学吸収係数 α から計算される励起レーザー光の試料への透過特性

図3-1から明らかな通り、光学吸収係数(α)から見積もられる励起光の侵入長($1/\alpha$)は、基本波の場合には1 cm、また第三高調波の場合には10 nmである。従って、それぞれの励起光を使い、バルクおよび表面でのキャリアの拡散係数と寿命を選択的に求めることができる。波長: 1.06 μm の基本波を励起光源とした場合は、1.17 eVの励起エネルギーであり光子1個のエネルギーでは、キャリアを直接バンド励起することができないが、本実験では、2光子励起⁶⁾によりキャリアを生成している。2光子励起状態では1光子励起と比較して回折光強度は減少するが、回折光強度の時間変化は変わらないのでデータの解析は全く1光子励起の場合と同じである。参照光はKrレーザー光(647 nm, 10 ms, 12 W/cm²)を使用した。これらの条件では、励起光と参照光自身により光照射効果が生じない範囲のレーザー光強度である。

3-3 実験結果

3-3-1 バルク照射によるキャリアの拡散係数と寿命の変化

図3-2に”バルク照射”前後での、それぞれの拡散係数(D)と寿命(τ)を1.064 μm 励起により測定した結果を示す。”バルク照射”以前では、 $D = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、寿命は、 $\tau = 20 \mu\text{s}$ であるが、”バルク照射”後では、 $D = 8.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、寿命は、 $\tau = 2 \mu\text{s}$ におおの減少している。この減少の割合は、拡散係数は約20%であるが、寿命は一桁減少している。

3-3-2 表面照射によるキャリアの拡散係数と寿命の変化

図3-3に”表面照射”前後での、それぞれの拡散係数(D)と寿命(τ)を1.064 μm 励起により測定した結果を示す。”バルク照射”の場合と異なり、”表面照射”前後においては、それらはほとんど変化を示さず、拡散係数は $D = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、寿命は、 $\tau = 6.7 \mu\text{s}$ と求められる。

1.064 μm EXCITATION

○: AFTER ANNEALING 150°C, 30 min.

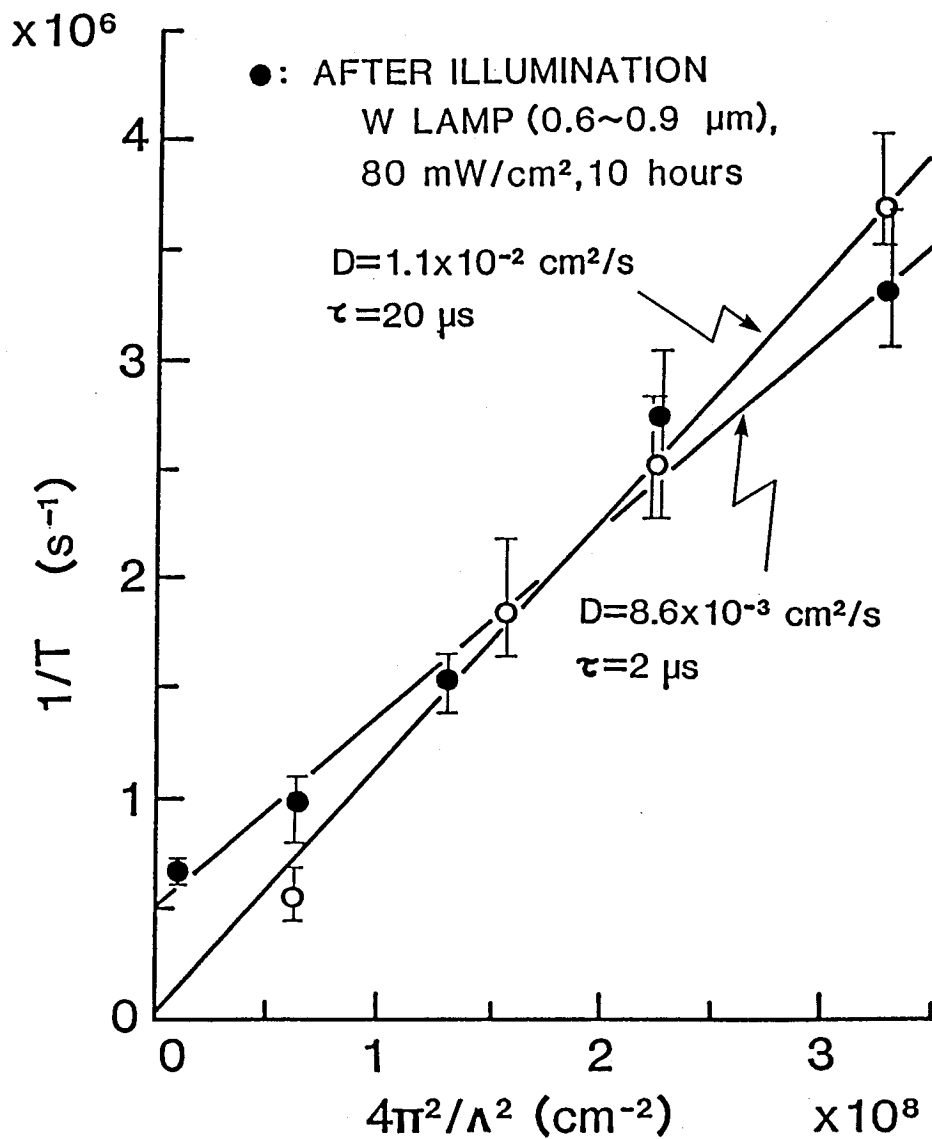


図3-2 "バルク照射"前(○)、後(●)で測定された
a-Si:Hバルクの $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット

1.064 μm EXCITATION

○: AFTER ANNEALING 150°C, 30min.

$\times 10^6$

●: AFTER ILLUMINATION

Hg LAMP 300mW/cm², 150 min.

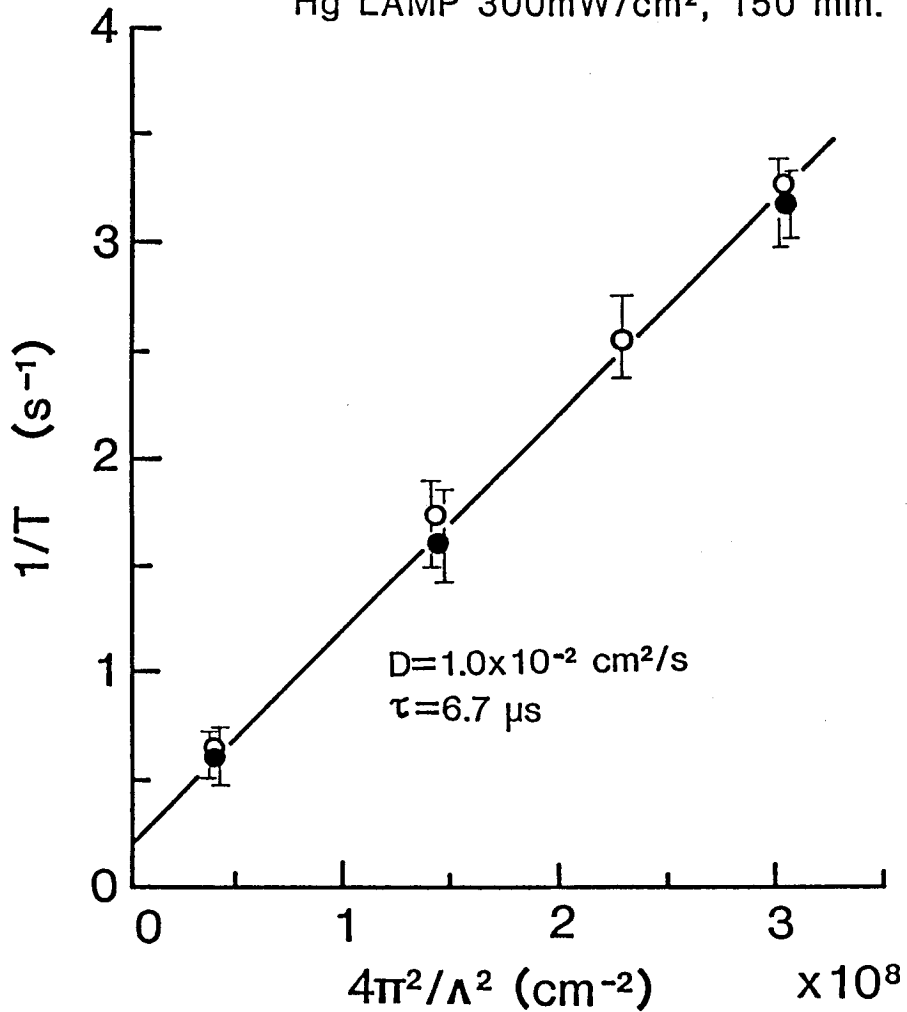


図3-3 "表面照射"前(○)、後(●)で測定された
 a-Si:Hバルクの $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット

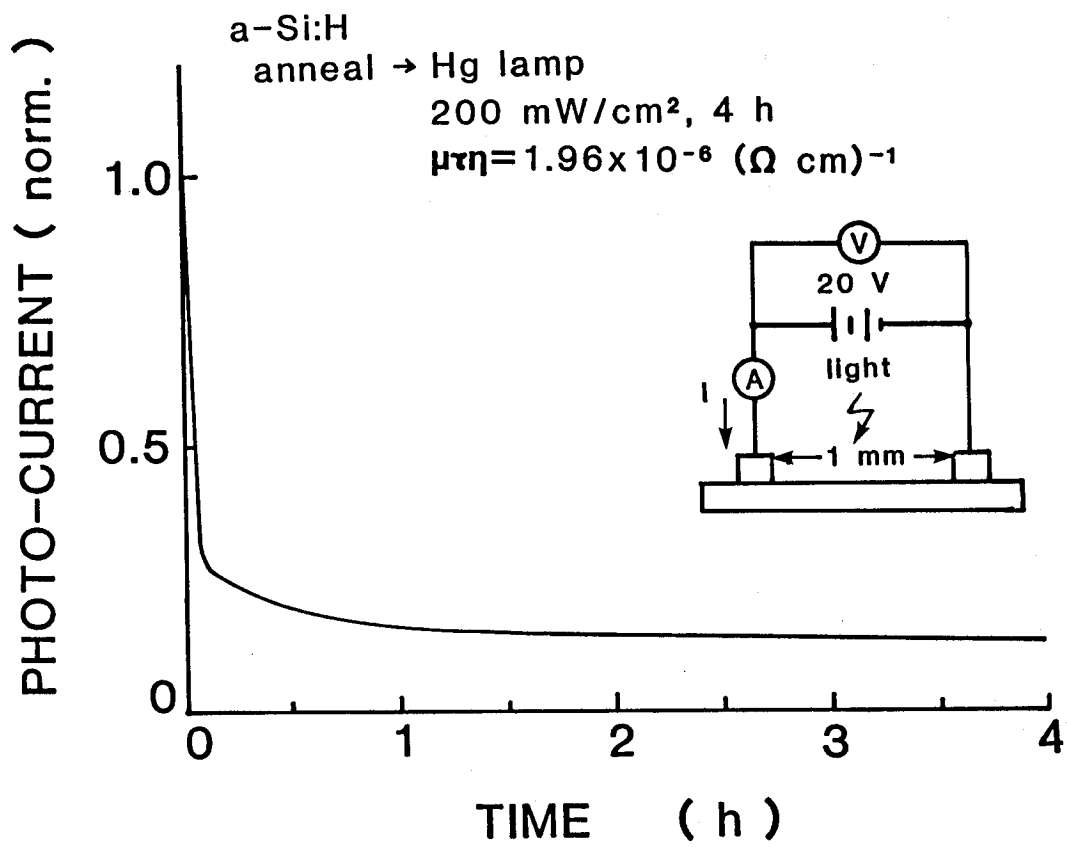


図3-4 ”表面照射”による光電流の時間変化

3-3-3 表面照射による光電流の変化

図3-4に高圧水銀灯照射による光電流の変化を示す。測定に当たり、電極材はA1を用い、ギャップ間隔は1mmとし、コープレーナ型の構造を用いた。光強度は約200mW/cm²と一定にした。光電流は光照射後急激に減少し、約2時間以後ではあまり減少せずほぼ飽和値に達する。4時間後では、光照射前に比べ約1桁まで減少する。この結果は、図3-2に示したトランジェントグレーティング法により求めたバルク照射によるキャリアの寿命の減少と良い一致を示している。

3-4 実験結果の考察

3-4-1 光照射効果はバルク効果か表面効果か

図3-2に示されているように、バルク照射後、波長1.06μmの励起光を用いa-Si:H膜全体でのキャリアの拡散係数と寿命を測定した結果、明らかに拡散係数と寿命はそれぞれ減少している。図3-4で表面照射により光電流が減少していることから、明らかに表面近傍では光照射効果が生じているものの、波長1.06μmの励起光のトランジェントグレーティング法による測定では、図3-3に見られるように表面照射前後でも全く拡散係数と寿命に変化が見られない。これらの結果は、波長1.06μmの励起光のトランジェントグレーティング法による測定はa-Si:H膜表面よりもバルクの特性を感度良く測定できることを意味している。また図3-2から、光照射効果はバルクで生じており、バルク効果であると言える。

ここで、トランジェントグレーティング法により求められたキャリアの拡散係数(D)と寿命(τ)の妥当性を確認するために、他の測定法により報告されている値と比較し表3-1に示す。この時用いたトランジェントグレーティング法によるa-Si:Hのデータは、a-Si:Hバルクの本来の特性を示す熱処理後("バルク照射"前)の値を採用している。従って、図3-2からτ=20μsと、D=1.1×10⁻²cm²/sより移動度μ=0.4cm²/Vsと計算

される。表3-1で移動度に関して、トランジェントグレーティング法では両極性 (Ambipolar) 移動度が測定されるが、他の測定法による結果と比較すると正孔よりも、むしろ電子の移動度に非常に近い値が測定されている。

表3-1 各種測定法より求められるキャリアの移動度 (μ)、寿命 (τ)、 $\mu\tau$ 積の比較

measurement	carrier	mobility(μ) cm ² /Vs	lifetime(τ) s	$\mu\tau$ product cm ² /V	ref.
time-of-flight	electron	0.8			7
"	electron hole	5x10 ⁻² 6x10 ⁻⁴	10 ⁻⁶ 2.5x10 ⁻⁷	5x10 ⁻⁸ 1.5x10 ⁻¹⁰	8
transient photocurrent	hole	8x10 ⁻⁴	>10 ⁻³	10 ⁻⁶	9
transient photoconductivity	electron hole	0.5 3x10 ⁻³	6.4x10 ⁻⁸ 3x10 ⁻⁷	3.2x10 ⁻⁸ 8.8x10 ⁻¹⁰	10
transient photovoltage	electron hole	1 10 ⁻³	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁸	11
delayed field	hole			2.4x10 ⁻⁷	12
delayed and interrupted field	electron hole	1	6x10 ⁻⁷ 2x10 ⁻²	6x10 ⁻⁷	13
collection efficiency	electron hole			10 ⁻⁷ 2x10 ⁻⁷	14
"	electron			10 ⁻⁹	15
"	hole			3.5x10 ⁻⁸	16
xerographic discharge	hole			6x10 ⁻⁸	17
surface photovoltage	hole			1.5x10 ⁻⁷	18
junction recovery	hole			10 ⁻⁸	19
transient grating	ambipolar	0.4	2x10 ⁻⁵	8x10 ⁻⁶	20

3-4-2 光伝導度の減少の起源

図3-2から、光照射効果において光伝導度の減少に寄与しているのは、移動度（拡散係数）ではなくて、主に寿命の減少によると結論される。この結果は、表面起電力法によるキャリアの拡散長の減少²¹⁾を説明でき、また光照射によっても電子のHall移動度がほとんど変化しない²²⁾こととも矛盾しない。

キャリアの寿命はフェルミ準位近傍の深い局在準位に強く依存しており、光照射による急激な寿命の減少は、今まで報告されている光伝導度、^{1, 2)}ルミネッセンスの疲労、²³⁾電子スピン共鳴^{24, 25)}の実験によりダングリングボンドによる深い準位密度が”バルク照射”により増加することと一致している。また、光照射により電子の捕獲断面積が増加することによりキャリアの寿命が減少し、従って光伝導度が減少するとするOkushiら²⁶⁾のICTS法の実験結果とも矛盾しない。

光照射効果には、a-Si:H中に含まれる微量の炭素、酸素等の不純物が関与している²⁷⁾とも、また関与していない²⁸⁾とも報告されている。現段階では不純物がどのように光照射効果に影響を及ぼすかは明かではない。また、光照射効果のメカニズムについては、いくつかのモデル^{29, 30)}が提出されているが、未だ、明かではない。この光照射効果のメカニズムを解明することは、現在a-Si:Hにおける一つの重要な研究課題として残されている。

3-5 結言

トランジェントグレーティング法により、光照射前後におけるa-Si:Hバルクでのキャリアの拡散係数と寿命をそれぞれ独立・分離測定することに成功した。光照射により、キャリアの拡散係数も寿命もバルクにおいて減少していることから、光照射効果はバルク効果であることを明らかにした。また、光照射により光伝導度が約一桁減少するのはキャリアの拡散係数よりも、主に寿命の減少によることも明らかにした。

参考文献

- 1) D.L.Staebler and C.R.Wronski: Appl. Phys. Lett., 31(1977)292.
- 2) D.Jousse, R.Basset, and S.Delionibus:
Appl. Phys. Lett., 37(1980)208.
- 3) J.D.Cohen, D.V.Lang, J.P.Harbison, and A.M.Sergent:
J. de Phys. (Suppl.), C4(1981)371.
- 4) I.Solomon, T.Dietl, and D.Kaplan, J. de Phys., 39(1978)1241.
- 5) M.Hack and A.Madan: Appl. Phys. Lett., 41(1982)272.
- 6) H.J.Eichler, Ch.Harting, and J.Knof: Phys. Stat. Sol. 45(1978)433.
- 7) T.Tiedge, B.Abeles, D.L.Morel, T.D.Moustakas, and C.R.Wonski:
Appl. Phys. Lett., 36(1980)695.
- 8) A.R.Moore: Appl. Phys. Lett., 31(1977)762.
- 9) W.E.Spear, R.A.Gibson, D.Yang, P.G.LeComber, G.Muller, and
S.Kalbitzer: J. de Phys. (Suppl.), C4(1981)1143.
- 10) R.A.Street: Appl. Phys. Lett., 41(1982)1060.
- 11) H.Steemers, W.E.Spear, and P.G.LeComber: Philos. Mag., B47(1983)83.
- 12) J.Mort, I.Chen, A.Troup, and M.Morgan:
Phys. Rev. Lett., 45(1980)1348.
- 13) W.E.Spear and H.L.Steemers: J. Non-Cryst. Solids, 66(1984)163.
- 14) H.Okamoto, H.Kida, S.Nonomura, K.Fukumoto, and Y.Hamakawa:
J. Appl. Phys., 54(1983)3236.
- 15) V.Dalal and F.Alvarez: J. de Phys. (Suppl.), C4(1981)491.
- 16) B.Abeles, C.R.Wronski, Y.Goldstein, and G.D.Cody:
Solid State Commun., 41(1982)251.
- 17) S.Oda, Y.Saito, I.Shimizu, and E.Inoue: Philos. Mag., B43(1981)1079.
- 18) A.R.Moore: J. Appl. Phys., 54(1983)222.
- 19) R.Konenkemp, A.M.Hermann, and A.Madan:
Appl. Phys. Lett., 46(1985)405.

- 20) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: Appl. Phys. Lett., 42(1983)807.
- 21) J.Dresner, D.J.Szostak, and B.Goldstein: Appl. Phys. Lett., 38(1981)998.
- 22) J.Dresner: Appl. Phys. Lett., 37(1980)742.
- 23) K.Morigaki, I.Hirabayashi, M.Nakayama, S.Nitta, and K.Shimakawa: Solid State Commun., 33(1980)851.
- 24) I.Hirabayashi, K.Morigaki, and S.Nitta: Jpn. J. Appl. Phys., 19(1980)L357.
- 25) H.Dersch, I.Stuke, and I.Beichler: Appl. Phys. Lett., 38(1981)456.
- 26) H.Okushi, M.Miyagawa, Y.Tokumar, S.Yamasaki, H.Oheda, and K.Tanaka: Appl. Phys. Lett., 42(1983)895.
- 27) C.C.Tsai, M.Stutzmann, and W.B.Jackson: Proceedings of Optical Effects in Amorphous Semiconductors, ed. P.C.Taylor and S.G.Bishop, (American Institute of Physics, AIP No.120, New York, 1984), p.242.
- 28) N.Nakamura, S.Tsuda, T.Takahama, M.Nishikuni, K.Watanabe, M.Ohnishi, and, Y.Kuwano: Proceedings of Optical Effects in Amorphous Semiconductors, ed. P.C.Taylor and S.G.Bishop, (American Institute of Physics, AIP No.120, New York, 1984), p.303.
- 29) M.Stutzmann, W.B.Jackson, and C.C.Tsai: Appl. Phys. Lett., 45(1984)1075.
- 30) N.Ishii, M.Kumeda, and T.Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 42(1985)L244.

第4章 a-Si:Hにおける超高速電子過程

4-1 緒言

光励起キャリアのピコ秒からナノ秒時間領域でのダイナミクスを調べる手段としてはフォトルミネッセンス、¹⁻⁸⁾ 過渡誘導吸収、^{9, 10)} 過渡光電流¹¹⁾ の時間分解測定法が有効である。これらの測定から励起状態にあるキャリアの熱緩和過程、捕獲過程、再結合過程を知ることができる。Ackleyら⁹⁾ は、過渡吸収法を用い $a\text{-As}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ で見られるピコ秒時間領域の吸収率変化を、キャリアのジェミニート再結合によると報告している。Austinら¹²⁾ はESRスピン密度が約 10^{19} cm^{-3} の a-Si:H を用い、約 40 ps の応答時間を持った a-Si:H の高速光検出器を作成している。この様に a-Si:H はもとより他のアモルファス物質においても、超高速時間領域でのキャリアの緩和過程を調べることは物理的興味だけでなく、高速デバイス作成への新しい可能性も見いだすことができると考えられる。

第3章では、a-Si:Hに見られる光照射効果についてナノ秒トランジェントグレーティング法によりそのキャリアのダイナミクスを調べた。しかし、その結果はナノ秒よりも遅い時間領域に議論の対象が限定されており、それよりも早い時間領域において光照射効果がキャリアのダイナミクスに与える影響については言及されていない。光照射効果に関するピコ秒時間領域でのキャリアのダイナミクスは、今まで全く調べられていない。キャリアのダイナミクスに及ぼす光照射効果の本質を理解するためには、ピコ秒時間領域におけるキャリアのダイナミクスを調べる必要がある。

本章では、キャリアの超高速緩和過程を調べることを目的として、励起レーザー光源としてピコ秒パルスを用いた、いわゆるピコ秒トランジェントグレーティング法¹³⁻¹⁷⁾ によりピコ秒からナノ秒時間領域での光照射された a-Si:H キャリアの拡散係数と移動度を同時かつ独立に測定している。その結果、光照射された a-Si:H において、新たに可逆的特性をもった約 100 ps の緩和過程と、それに付随している約 3 μs の緩和過程が存在することを見い出している。それらの緩和過程をキャリアの多重捕獲モデルで説明することにより、光照射前

後での a-Si:H キャリヤのピコ秒時間領域でのダイナミクスを明らかにしている。

4-2 試料と実験条件

試料は、モノシラン SiH₄ (90%) と水素 H₂ (10%) の混合ガスから、rf グロー放電により、コーニング 7059 ガラス基板上に作成した不純物ノンドープの a-Si:H である。基板温度は 240°C、膜厚は 0.58 μm である。光照射をする前に、試料は 10⁻⁴ Torr を保ったクライオスタット中で熱処理 (150°C、30 分間) を行った。光照射用光源は 500W の高圧水銀灯を用い、赤外線を除くために長さ 9cm の純水フィルターを通した。300mW/cm² の強度で、10⁻⁴ Torr を保ったまま 150 分間クライオスタット中で光照射を行った。ピコ秒ランジェントグレーティング法の測定ブロック図は図 2-4 に示されている。

4-3 実験結果

4-3-1 ナノ秒時間領域でのキャリヤダイナミクス

図 4-1 に熱処理後 (光照射前) に観測される回折光強度の時間変化を、種々のグレーティング周期 (Λ) をパラメータとして示す。Λ の増加につれて回折光強度の減衰時定数は大きくなる。光照射後においても同様に、Λ に関する回折光強度の減衰時定数を測定し、それらの結果をまとめて $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットし図 4-2 に示す。

図 4-2 の $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットから、光照射前では、 $D = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\tau = 50 \mu\text{s}$ 、また光照射後では、 $D = 5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\tau = 3.3 \mu\text{s}$ とおのおの求められる。光照射によって、拡散係数は、約 1/2 に減少し、寿命は一桁以上も減少している。この結果は、第 3 章で述べた”バルク照射”による結果と一致している。つまり寿命の減少は、ミッドギャップちかくの局在準位密度が増加し、キャリヤの再結合中心数が増加することに

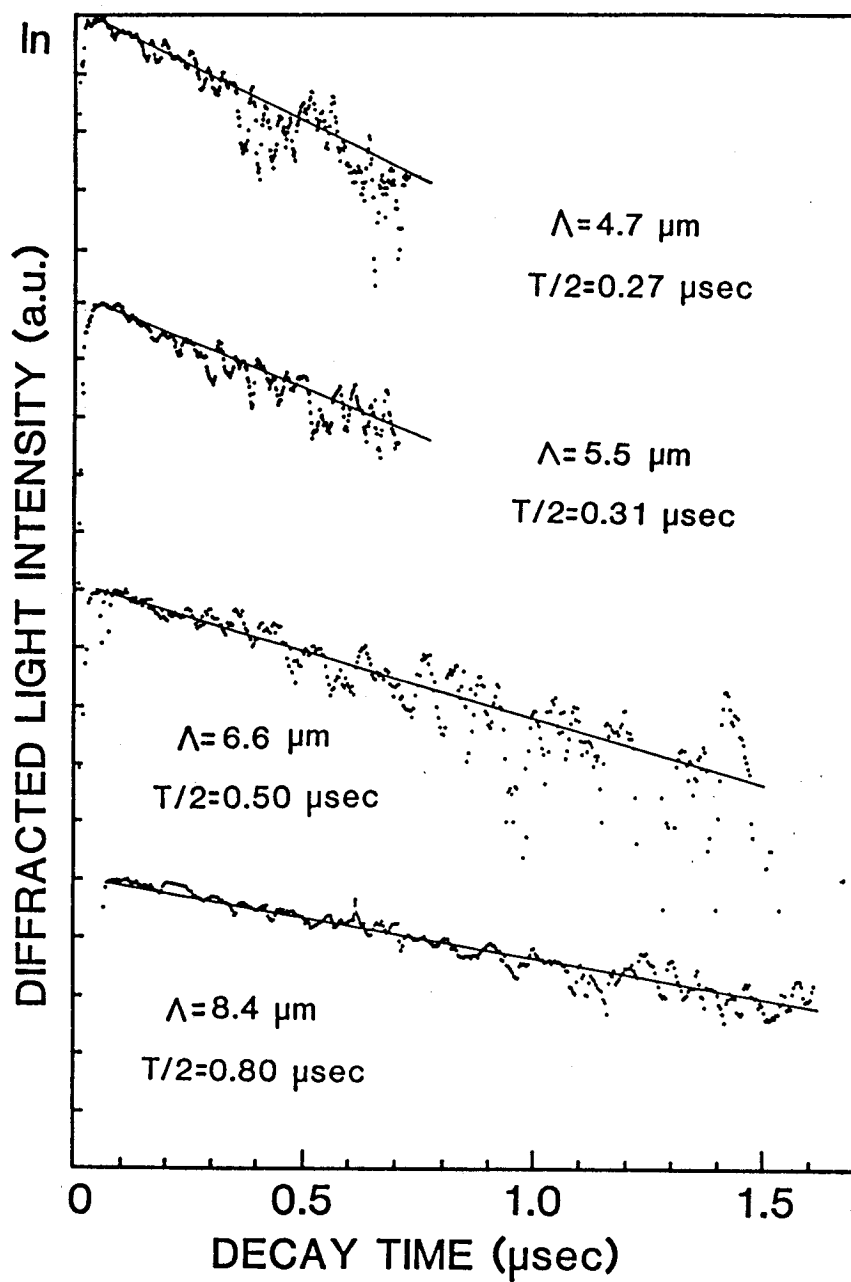


図4-1 ナノ秒時間領域で観測される光照射前の回折光強度の時間変化

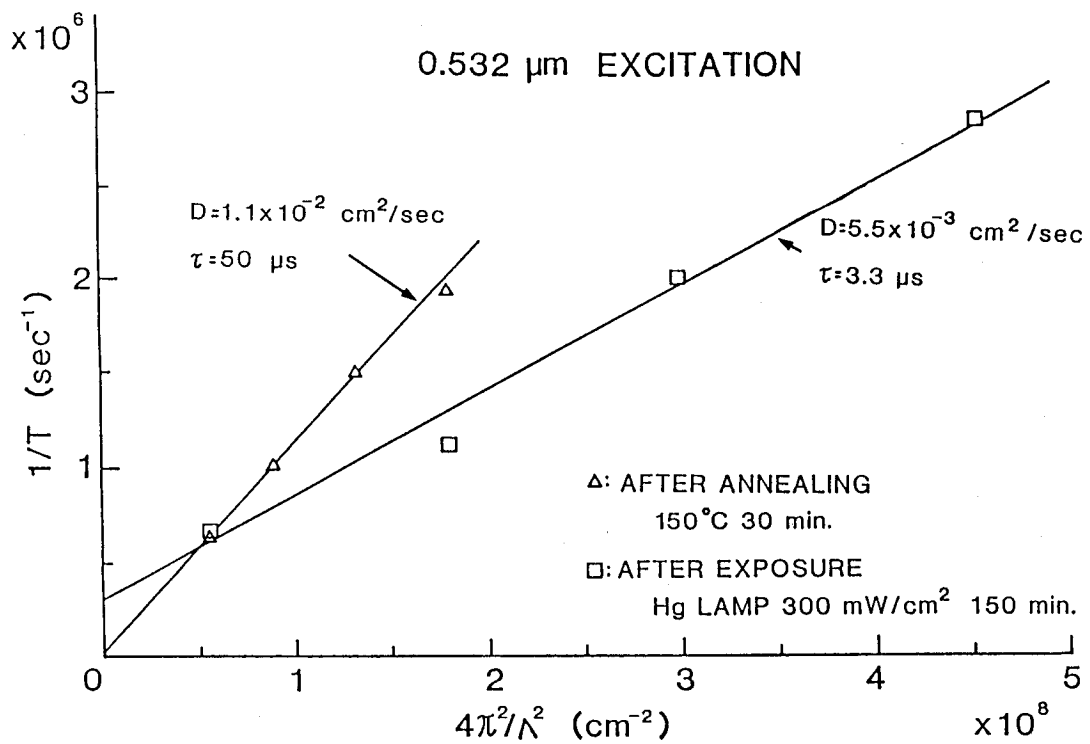


図4-2 光照射前 (Δ) と光照射後 (\square) での $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット
 光照射条件は $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 、150分、 $300 \text{ mW}/\text{cm}^2$

より寿命が減少すると考えられる。また、拡散係数の減少は、浅い局在準位密度が光照射により増加し、その結果バンド内に励起されたキャリアはバンド端近傍に位置している浅い捕獲準位に捕獲され、さらに捕獲されたキャリアがその捕獲準位から熱エネルギーによってバンド内に再励起されることによって伝導に寄与する、キャリアの捕獲・放出過程が増加するためと考えられる。

4-3-2 ピコ秒時間領域でのキャリアダイナミクス

光照射によって、図4-3に示されているピコ秒時間領域での速い減衰成分が、新たに観測された。そして、この速い成分は少なくとも2 ns以上の減衰時定数をもつ遅い成分を伴っている。150℃で熱処理を行っただけの試料では、速い成分は観測されず、単に遅い成分のみが観測される。また、この速い成分は光照射によって現れ、熱処理により消失する可逆的变化を示す。速い成分に付随している遅い成分は、図4-1に示されるナノ秒時間領域で観測された成分と同一のものであると考えられる。図4-3に示すピコ秒時間領域では、回折光強度の時間変化を測定するために光学的遅延路により時間分解して測定しなければならないが、その時、各ショットごとの励起レーザーと参照用レーザーの光強度が変動するため、測定される回折光強度のS/N比はあまり良くない。S/N比の向上のためには、データの積算が必要であると思われる。しかし、本研究ではピコ秒時間領域でのキャリアダイナミクスの大略を調べるのが主眼であるので、図4-3のデータに関して積算測定は行っていない。図4-3に見られる速い成分の減衰時定数の測定は、参照用レーザーのパルス幅を約30 psのガウス分布と仮定し、測定データをデコンボリューションすることにより求められている。その結果として、速い成分の減衰時定数は約100 psと求められる。この速い減衰成分に関して測定した $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットが、図4-4に示されている。図4-4に示されているように、速い減衰成分は種々のグレーティングピッチに対しても全く同じ約100 psの減衰時定数を示していることから、キャリアの緩和時間を約100 psと求めることができる。

以上の結果をまとめ、光照射により大きく変化するピコ秒およびナノ秒時間領域で観測される回折光強度の時間応答を図4-5に示す。

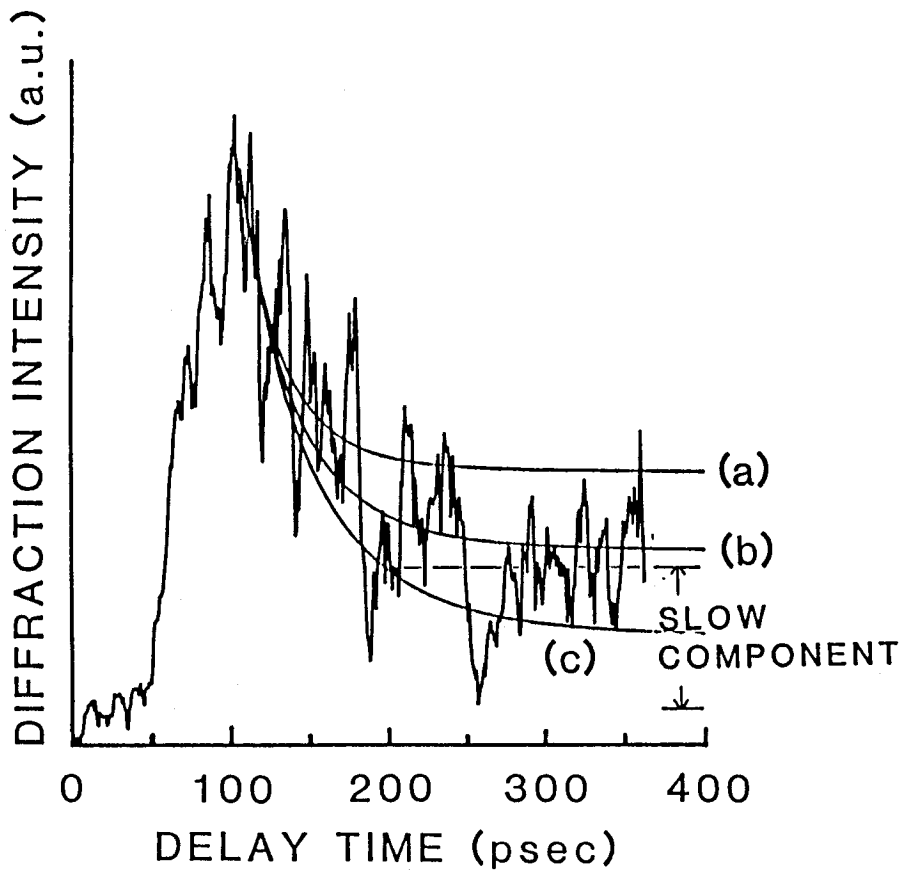


図4-3 光照射（150分、 $300\text{mW}/\text{cm}^2$ ）後のグレーティング周期
 $\Lambda = 4.2\ \mu\text{m}$ における一回折光強度の時間変化
 実線は（4-1）式で次の条件でのフィッティング曲線
 (a) $P = 2.0 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$
 (b) $P = 1.2 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$
 (c) $P = 0.6 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$
 ただし、 $\tau_1 = 100\ \text{ps}$ と $\tau_2 = 3.3\ \mu\text{s}$

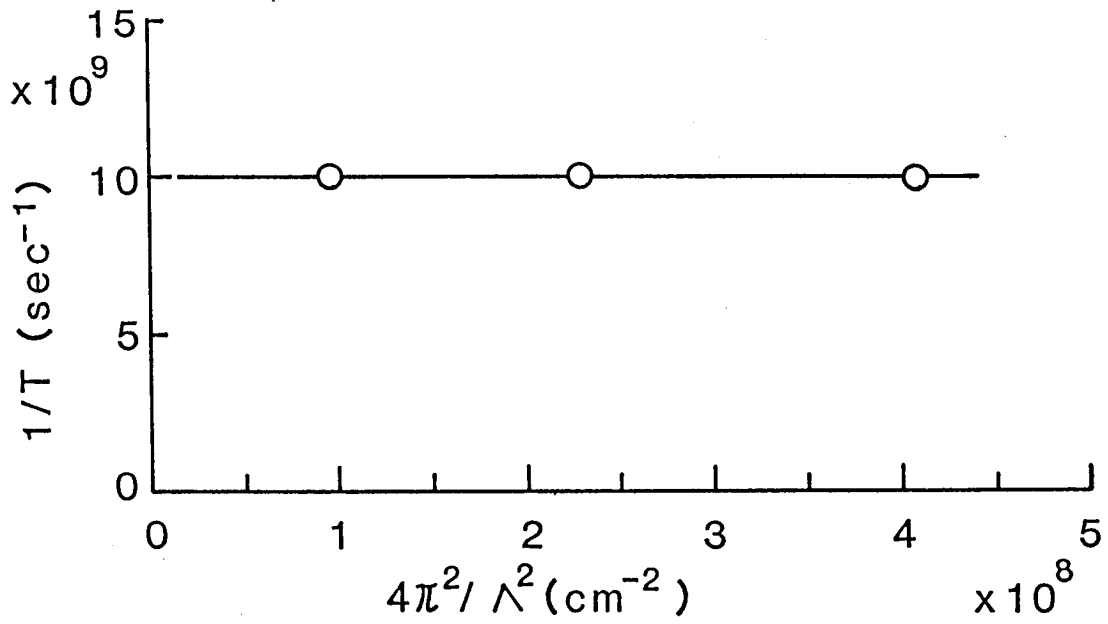


図4-4 図4-3の約100 p sの減衰時定数を持った早い成分に対しての $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット

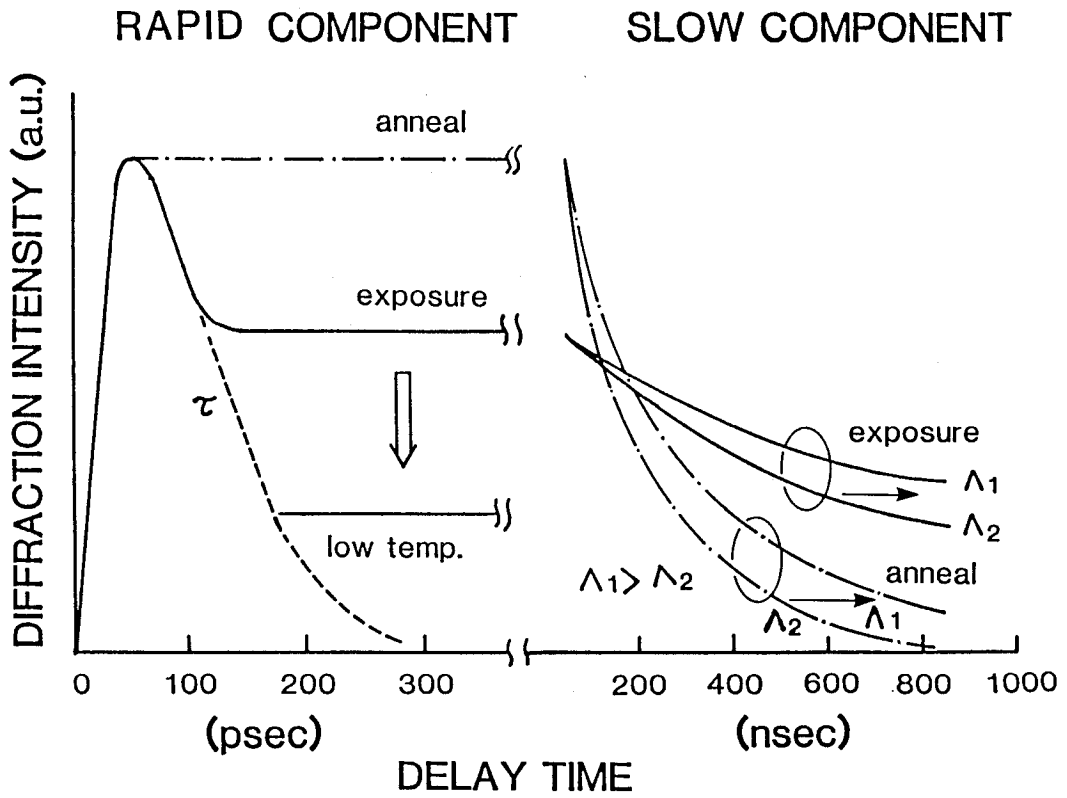


図4-5 ピコ秒およびナノ秒時間領域での光照射前後での一次回折光強度の時間変化のまとめ

4-4 多重捕獲モデルによる実験結果の解析

約100 psの緩和時間を有する緩和過程としては、オージェ再結合、ジェミニネート再結合、局在準位への緩和等が考えられる。もし、観測された緩和過程がオージェ再結合過程ならば、参照光の回折光強度は励起光強度の3乗に比例しなければならない。¹⁸⁾ジェミニネート再結合であるならば、緩和時間は励起光の波長に依存する。⁹⁾また、局在準位への緩和というモデルでは、回折光強度は試料温度に強く依存する。以上のことを考慮し、速い成分と遅い成分に関して、試料温度と励起光強度を変化させた実験を行った。その結果、約100 Kでは遅い成分の回折光強度は室温でのそれよりも急激に弱くなるが、速い成分の減衰時定数は温度にも、かつ励起光強度の変化にも依存せずほぼ一定であった。また、励起光の波長変化に関する影響は、現在の実験装置の都合上調べることはできない。しかし、これらの実験結果から、速い成分と遅い成分について図4-6に示す浅い局在準位と深い局在準位を考慮した簡単な多重捕獲モデルによって、定性的ではあるが説明することができる。このとき、ピコ秒時間領域では、キャリアの拡散は図4-4に示されているように観測されず、また深い準位からの再励起確率は浅い準位からのそれと比較して無視できる程小さいので、このモデルでは拡散項と深い準位からの再励起項は考慮されていない。これらの条件のもとで、次のような励起キャリアのレート方程式が成り立つ。

$$dn_0/dt = -n_0/\tau_1 - n_0/\tau_2 + Pn_1 \quad (4-1)$$

$$dn_1/dt = n_1/\tau_1 - Pn_1$$

ここで、 n_0 と n_1 ：伝導帯中の移動度端と浅い局在準位のキャリア密度

P ：浅い局在準位から移動度端への再励起確率

τ_1 と τ_2 ：移動度端から浅い準位および深い準位への緩和時間

を示す。

P は温度に依存し、 τ_1 と τ_2 はそれぞれの局在準位密度に依存している。図4-4と図4-2からそれぞれ実験的に求められる $\tau_1 = 100$ psと $\tau_2 = 3.3$

μs を (4-1) 式に代入し、種々の P に対して計算した結果が、図 4-3 の実線 (a)、(b)、(c) で示されている。これら理論曲線のうち、 $P = 1.2 \times 10^{10} s^{-1}$ のとき、遅い成分を伴った速い成分の実験結果と良い一致を示している。

また、再励起確率 (P) は次のように表される。

$$P = \nu_{ph} \exp(-W/kT) \quad (4-2)$$

ここで、 ν_{ph} 、 W 、 k 、 T はそれぞれフォノンの試行周波数、浅い局在準位の活性化エネルギー、ボルツマン定数、絶対温度である。 W を見積るために、(4-2) 式に図 4-3 の実験データのフィッティング曲線から求められる P と ν_{ph} 、 k 、 T として次の値を代入すれば、

$$P = 1.2 \times 10^{10} s^{-1}$$

$$\nu_{ph} = 10^{13} s^{-1} \quad (19)$$

$$k = 8.62 \times 10^{-5} eV/K$$

$$T = 300 K$$

$W = 0.17 eV$ と求められる。ここで求められた $W = 0.17 eV$ は、Moor²⁰⁾によりドリフト移動度の実験から報告されている電子の活性化エネルギー $\Delta E = 0.19 eV$ とほぼ一致している。従って、光照射によりピコ時間領域のキャリアの緩和過程が現れることは、伝導帯の下約 $0.2 eV$ での状態密度が増加すると考えられる。さらに、この高速緩和過程は光照射後熱処理を行うことにより消失することから、浅い準位の状態密度が光照射により可逆的に増加・減少を繰り返すと考えられる。

図 4-6 の多重捕獲モデルでは、図 4-3 の速い減衰時定数と遅い減衰時定数は、おのおの移動度端から浅いまたは深い局在準位への緩和時間によって主に影響される。また、遅い成分は速い局在準位での再励起確率によっても影響を受ける。また、このモデルでは遅い成分の温度依存性は、(4-2) 式で表される再励起確率 P を変化することによって、定性的に説明することができる。さらに、

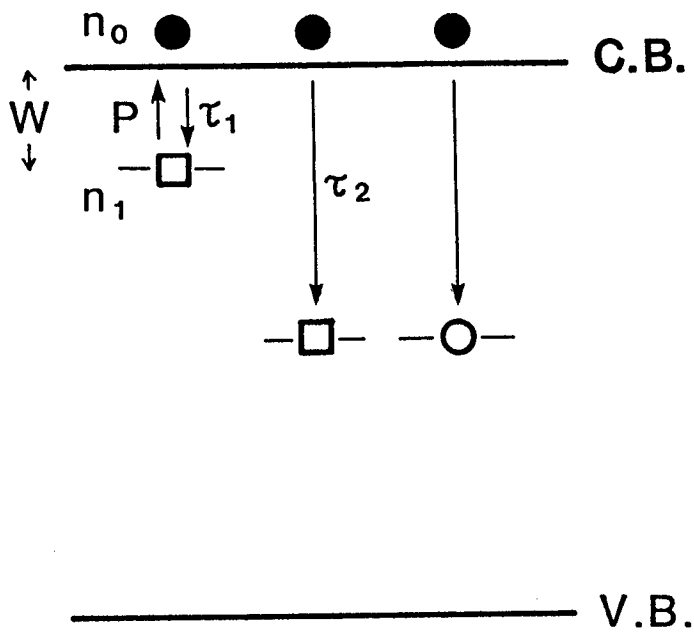


図 4 - 6 浅い捕獲準位と深い捕獲準位を考慮したバンドモデル図

n_0 : 移動度端 (C. B.) でのキャリア密度

n_1 : 浅い準位でのキャリア密度

P : 浅い準位からの再励起確率

W : 浅い準位の活性化エネルギー

τ_1 : C. B. から浅い準位への緩和時間

τ_2 : C. B. から深い準位への緩和時間

\square : 捕獲中心

\circ : 再結合中心

光照射前の状態、つまり速い成分は観測されずに遅い成分のみが観測される状態をも、浅い局在準位密度が小さいとし、緩和時間 τ_1 の大きな値を代入することによって実験結果を説明することができる。

Austonら¹²⁾がCVD法により作成したa-Si:Hで、緩和時間約40 psと $\mu\tau = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V}$ を報告している。本研究で求められた結果を、彼らのデータと比較してみる。D = $5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ と $\tau = 100 \text{ ps}$ から $\mu\tau$ を計算すると、 $\mu\tau = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V}$ と求められ、Austonら¹²⁾の結果と非常に良く一致している。しかし、彼らの観測した速い緩和過程と、ここで観測されたものとは異質のものと思われる。つまり、本実験で観測した速い成分は、光照射によって現れ150℃の熱処理、または一週間程度光照射後そのまま放置しておくで消失する可逆的特性を示すからである。

また、本実験値として得られたD = $5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ と $\tau = 100 \text{ ps}$ から見積られるキャリアの拡散長Lを $L^2 = D\tau$ として全体の捕獲中心数を求めると約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となる。この値は高速検出器に適当な高密度の欠陥を含んだa-Si:HのESR値約 10^{19} cm^{-3} とほぼ等しい。このことから、裾準位または浅い局在準位を積極的に利用したキャリア輸送が高速光検出器作成の鍵と思われる。

4-5 結言

ピコ秒トランジェントグレーティング法により、光照射されたa-Si:Hにおいて、可逆的特性をもった移動度端から浅い局在準位への約100 psの緩和過程と、それに付随している約3 μs の緩和過程を観測した。そして、このキャリアのダイナミクスを定性的であるが、光照射後増加する浅い局在準位と深い局在準位を考慮した多重捕獲モデルによって説明することができた。

ここで、第3章のナノ秒トランジェントグレーティング法と本第4章のピコ秒トランジェントグレーティング法により得られたキャリアダイナミクスに及ぼす光照射の効果を以下にまとめる。

- (1) 光照射効果はa-Si:H膜のバルクで生じている。

(2) 光照射により光伝導度が約一桁減少するのは、主にキャリアの寿命が減少することによる。このとき、拡散係数は10~20%程度しか減少していない。

(3) 光照射により約100 psのキャリアの緩和過程が新たに観測される。

(4) 以上の現象は全て光照射と熱処理に対して可逆的变化を示す。

これらのことから、光照射によってキャリアの寿命が減少するのは、バンドギャップ中央に位置する再結合中心がダングリングボンド数とともにその数が増加するのか、またはキャリアの再結合断面積が増加することによると思われる。また、同時に伝導帯側の移動度端の下約0.2 eVでの状態密度が光照射により増加し、ピコ時間領域のキャリアの緩和過程が現れる。

以上のように、a-Si:Hへの光照射はバンド裾からミッドギャップにわたってその状態密度を大きく変化させることにより、キャリアの寿命を減少させるとともに拡散係数をも減少させる。浅い準位の状態密度の増加はピコ秒時間領域のキャリアの緩和に寄与する。

参考文献

- 1) C.Tsang and R.A.Street: *Philos. Mag.* B37(1978)601.
- 2) I.G.Austin, T.S.Nashashibi, T.M.Searle, P.G.LeComber, and W.E.Spear:
J. Non-Cryst. Solids, 32(1979)373.
- 3) S.Kurita, W.Czaja, and S.Kinmond: *Solid State Commun.*, 32(1979)879.
- 4) I.Hirabayashi, K.Morigaki, S.Nitta:
J. Phys. Soc. Jpn., 50(1981)2961.
- 5) R.W.Collins and W.Paul: *Phys. Rev.*, B25(1982)2611.
- 6) B.A.Wilson and T.P.Kerwin: *Phys. Rev.* B25(1982)5276.
- 7) Y.Masumoto, H.Kunitomo, S.Shionoya, H.Munekata, and H.Kukumoto:
J. Non-Cryst. Solids, 59&60(1983)345.
- 8) H.Oheda, S.Yamasaki, A.Matsuda, and K.Tanaka:
J. Non-Cryst. Solids, 59&60(1983)373.
- 9) D.E.Ackley, J.Tauc, and W.Paul: *Phys. Rev. Lett.*, 43(1979)715.
- 10) Z.Vardeny, J.Stait, D.Pfost, and J.Tauc:
Phy. Rev. Lett., 48(1982)1132.
- 11) A.M.Johnson, D.H.Auston, P.R.Smith, J.C.Bean, J.P.Harbison,
and A.C.Adams: *Phys. Rev.*, B23(1981)6812.
- 12) D.H.Auston, P.Lavallard, N.Sol, and D.Kaplan:
Appl. Phys. Lett., 36(1980)66.
- 13) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: *Phys. Rev.* B25(1982)1453.
- 14) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: "Picosecond Phenomena III",
ed. K.B.Eisenthal, (Springer-Verlag, Berlin, 1982) p.349.
- 15) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto,
and Y.Hamakawa: *Appl. Phys. Lett.*, 42(1983)79.
- 16) Y.Aoyagi, S.Komuro, Y.Segawa, S.Namba, H.Okamoto, and Y.Hamakawa:
Physica B+C, 117&118 B+C(1983)894.
- 17) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: *IEEE Quantum Electron.*,
QE-22(1986)1320.

- 18) K.G.Svantesson and N.G.Nilson: Solid State Electron, 21(1978)1603.
- 19) M.H.Brodsky: "Amorphous Semiconductors", (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979), p.125.
- 20) A.R.Moore: Appl. Phys. Lett., 31(1977)762.

第5章 a-Si:H界面でのキャリア再結合とこれを横切るキャリア輸送

5-1 緒言

a-Si:Hのデバイスへの応用として太陽電池、薄膜トランジスタ、光電変換素子等が挙げられる。これらのデバイスの特性は、アモルファス膜が約1 μ mと薄いことからバルクはもとより膜の界面での電気的特性（光伝導度と暗伝導度）に強く依存する。これまでに、a-Si:H膜の表面や界面効果について電気伝導度、¹⁻⁴⁾ルミネッセンス、⁵⁾光吸収スペクトル、⁶⁾核反応、⁷⁾a-Si:H FETの光電流⁸⁾と光伝導度、⁹⁾ラザフォード後方散乱法、¹⁰⁾オージェ電子¹¹⁾および光電子分光法、^{11, 12)}a-Si:H太陽電池の光起電力測定¹³⁾による実験結果が報告されている。Astら³⁾の実験によれば、a-Si:Hの膜厚に対する抵抗率と活性化エネルギーを測定した時、膜厚が約100 nm付近で急激に抵抗率と活性化エネルギーがともに減少する。a-Si:H表面近傍での暗伝導度は、表面のモルフォロジーや吸着分子などによる表面状態にも依存する。また、核反応による水素原子濃度の深さ分布測定結果⁷⁾では、a-Si:H膜の表面から約50 nm以内では水素原子濃度が、バルクのそれより減少していることが報告されている。このことから、表面近傍での水素原子濃度と表面近傍での暗伝導度の低下とは、水素原子のダングリングボンド・ターミネータとしての働きを考慮すれば、何等かの関連性があると思われるが、現段階では、まだ明らかにされていない。

Jacksonら⁶⁾の光吸収スペクトルの実験から、バルク欠陥密度 $\sim 10^{15}$ cm^{-3} のa-Si:Hにおいて、その表面および界面での欠陥面密度は $\sim 10^{12}$ cm^{-2} と報告されている。a-Si:H表面および界面での多くの欠陥が、キャリアの再結合中心として働くとすれば、Okamotoら¹³⁾により説明されているa-Si:H太陽電池のp-i-n界面でのキャリアの移動度・寿命の積の減少を理解することができる。

しかし、今まで報告されている測定法では、直接キャリアの移動度および寿命を表面および界面とバルクで分離して測定することができない。表面および界面とバルクの直接的な特性評価技術は、a-Si:Hを含めたアモルファス半導体

に留まらず、結晶半導体においてもその評価技術の確立が強く要望されているのが現状である。

本章では、トランジェントグレーティング法の特徴を生かして、 $a-Si:H$ 膜の自由表面はもとより、各種界面 ($a-Si:H$ /基板、 $a-SiC:H/a-Si:H$) でのキャリアの寿命と拡散係数を直接測定している。その結果、キャリアの寿命と拡散係数はそれぞれバルク、 $a-Si:H$ 自由表面、 $a-Si:H$ /基板界面、 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面の順に減少していることを明らかにしている。さらに、特性低下の著しい $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面を調べるため、オージェ電子分光法と X 線光電子分光法により、炭素原子の深さ分布を $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面近傍において測定した。その結果、 $a-SiC:H$ 膜中の炭素原子が $a-Si:H$ 膜中に拡散していることを観測し、このことが界面特性低下の原因の一つであると考察している。

5-2 試料と実験条件

各種界面での特性を調べるために、rf グロー放電分解法により 2 種類の構造を持った次の試料を作成した。ただし、基板は、コーニング 7059 ガラスを用いている。 $a-SiC:H$ と $a-Si:H$ の膜厚はそれぞれ 10 nm、600 nm である。

No. 1 : $a-Si:H$ (600 nm) / 基板 構造

No. 2 : $a-SiC:H$ (10 nm) / $a-Si:H$ (600 nm)

/ 基板 構造

これらの試料、No. 1 から $a-Si:H$ 表面 (自由界面)、基板界面、バルク、また No. 2 から $a-SiC:H/a-Si:H$ ヘテロ接合界面、基板界面、バルクでのそれぞれのキャリアの寿命と拡散係数をトランジェントグレーティング法で測定し、キャリアの動的挙動を調べた。初めに、試料は暗所、真空中で 150℃、30 分間の熱処理を行った。バルクでのキャリアの寿命と拡散係数の測定には、励起光として、Q スイッチ YAG レーザーの基本波 (波長 1.06 μm)

を、さらに表面または界面でのそれらの測定には、同YAGレーザーの第二高調波（532 nm）または第三高調波（355 nm）を用いた。この励起波長を変えることは、第3章の図3-1に示すごとく励起光の試料への侵入長（ $1/\alpha$ ）を変化させることに対応している。これらの励起波長での侵入長は次のように見積られる。

励起光の波長	侵入長（ $1/\alpha$ ）
1.06 μm	1 cm
532 nm	100 nm
355 nm	10 nm

従って、光励起キャリアを選択的にバルクまたは表面（界面も含めて）で生成することができ、それぞれでのキャリアの寿命と拡散係数を独立、分離測定することが可能になる。^{14, 15)}

5-3 実験結果と考察

5-3-1 a-Si:H/基板 構造

試料No. 1（a-Si:H/基板 構造）において測定された、表面、基板界面、バルクに関しての $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットを図5-1に示す。これらの測定に際し、表面の測定の場合には、図5-1の挿入図のA方向から、また基板界面の測定にはB方向から355 nmの励起光を入射させている。またバルクの測定にはA方向から波長1.06 μm の励起光を入射させた。それぞれ測定された $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットが図5-1にまとめて示されている。さらにこれらのプロットから求められたバルクと、各界面でのキャリアの寿命（ τ ）と拡散係数（ D ）が同じく図中に示されている。

$$\text{a-Si:Hバルク: } D = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}, \tau = 20 \mu\text{s}$$

$$\text{a-Si:H表面: } D = 8.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}, \tau = 5 \mu\text{s}$$

$$\text{a-Si:H/基板界面: } D = 4.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}, \tau = 2 \mu\text{s}$$

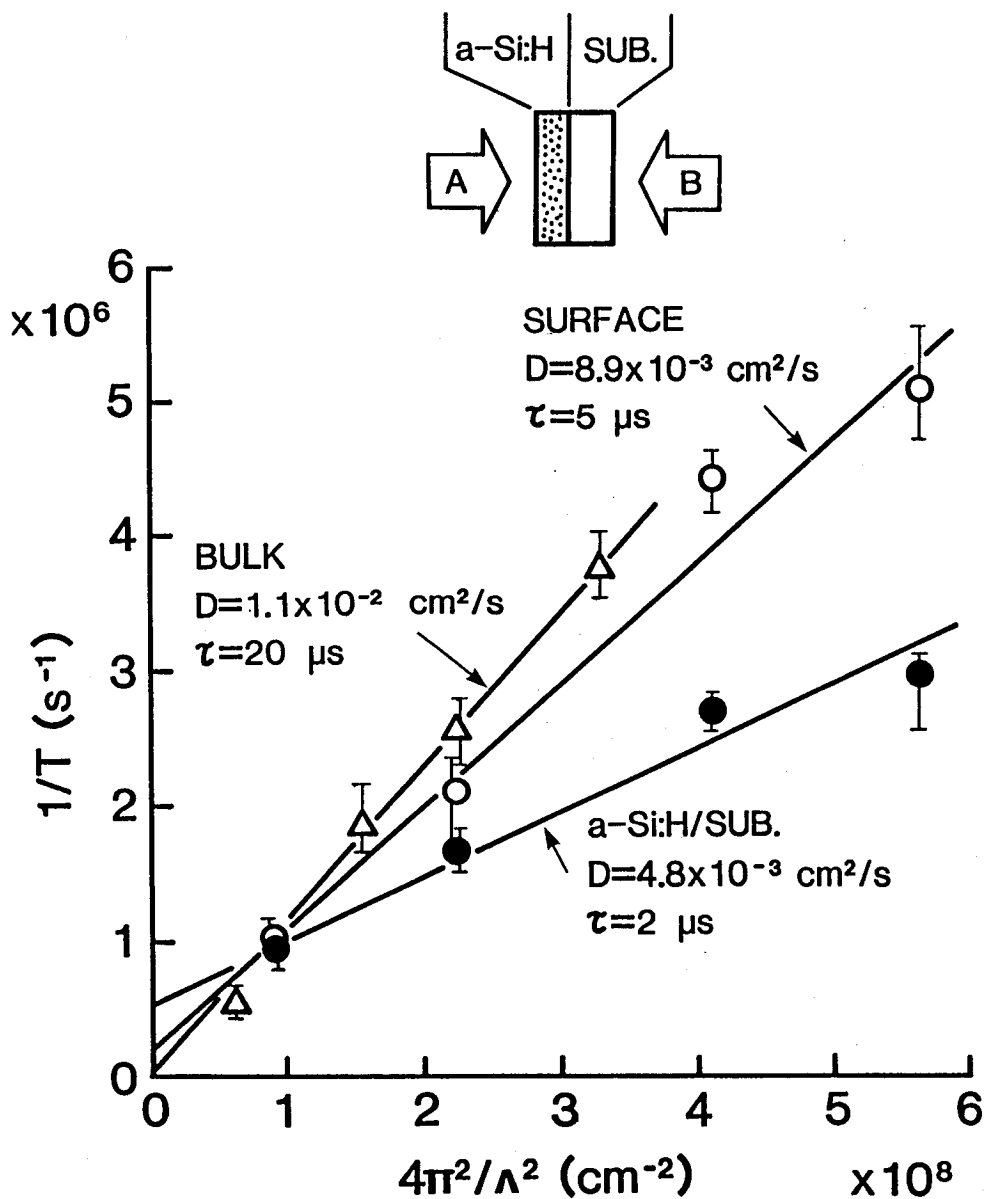


図5-1 a-Si:H/基板 構造での $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット

(Δ): a-Si:H バルク

(\circ): a-Si:H 表面

(\bullet): a-Si:H/基板界面

バルク測定には励起光の波長は $1.06 \mu\text{m}$ 、a-Si:H 表面と a-Si:H/基板界面測定には 355 nm を、また基板はコーニング 7059 ガラスを使用している。

拡散係数も寿命もバルク、表面、 $a-Si:H$ /基板界面の順に減少している。 $a-Si:H$ /基板界面での拡散係数と寿命は、バルクでのそれらに比較して、それぞれ約 $1/2$ 、 $1/3$ と低い値であり、明らかに界面ではバルクと異なる特性の低下が認められた。

5-3-2 $a-SiC:H/a-Si:H$ /基板 構造

試料No. 2 ($a-SiC:H/a-Si:H$ /基板 構造)についても、試料No. 1の各界面の測定法と同様にして、 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面、 $a-Si:H$ /基板界面およびバルクでのキャリアの拡散係数と寿命をそれぞれ測定した。ただし、 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面と $a-Si:H$ /基板界面の測定の際、 $a-SiC:H$ の光学ギャップが約 $2.0 eV$ であるため、 $a-SiC:H$ 膜を透過し、かつ $a-Si:H$ 膜で吸収されるという要請から、励起光の波長は $532 nm$ を用いている。これらに関しての、 $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットは図5-2に示され、それらの解析からキャリアの拡散係数(D)と寿命(τ)は次のように求められる。

$$a-Si:H \text{バルク:} \quad D = 6.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \tau = 20 \mu\text{s}$$

$$a-Si:H/\text{基板界面:} \quad D = 6.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \tau = 10 \mu\text{s}$$

$$a-SiC:H$$

$$/a-Si:H \text{界面:} \quad D = 6.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \tau = 1.6 \mu\text{s}$$

拡散係数はほとんど変化しないが、特性の違いは寿命の変化に現れている。これらのキャリアの寿命は、バルク、 $a-Si:H$ /基板界面、 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面の順に減少している。 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面での寿命はバルクのそれと比較して $1/3$ 以下であり特性低下が著しい。

図5-1と図5-2の結果から、光電変換デバイスへの応用に際して重要な物理量であるキャリアの移動度と寿命の積は、次の順に減少することが分かる。

バルク > 表面 > $a-Si:H$ /基板界面 > $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面

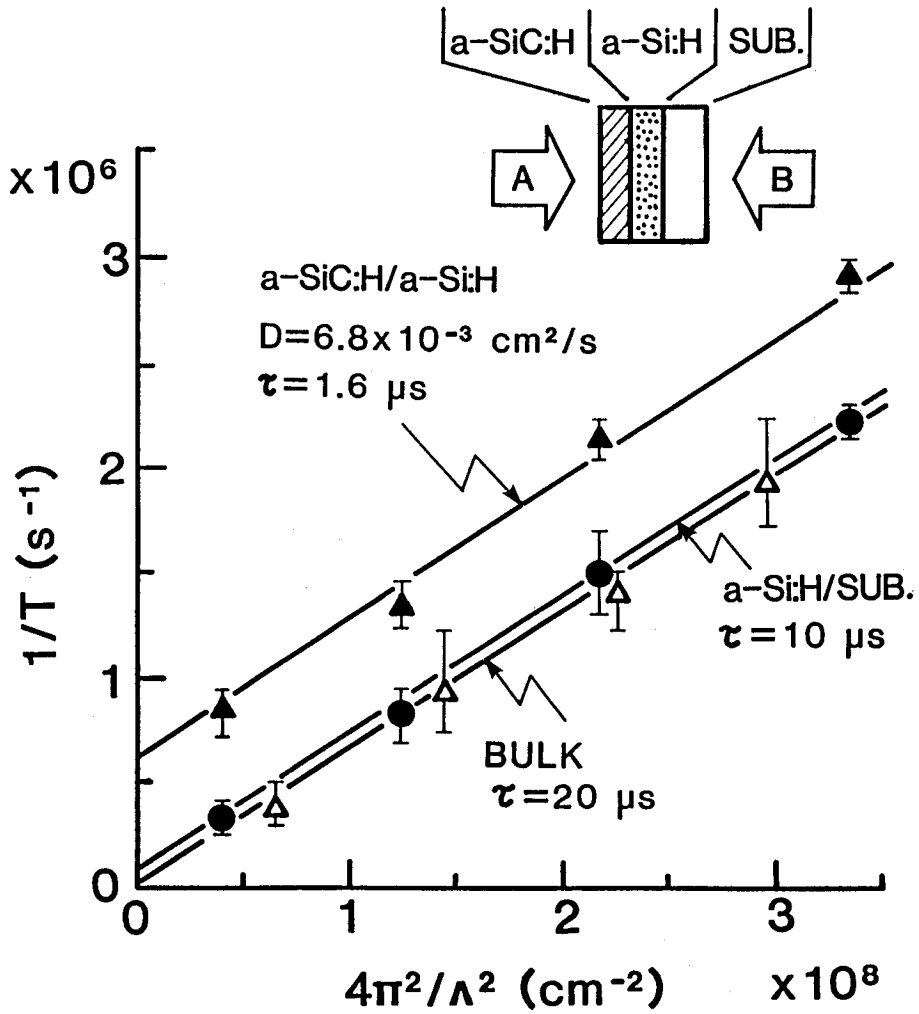


図5-2 a-SiC:H/a-Si:H/基板 構造での $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット

(▲) : a-SiC:H/a-Si:H 界面

(●) : a-Si:H/基板界面

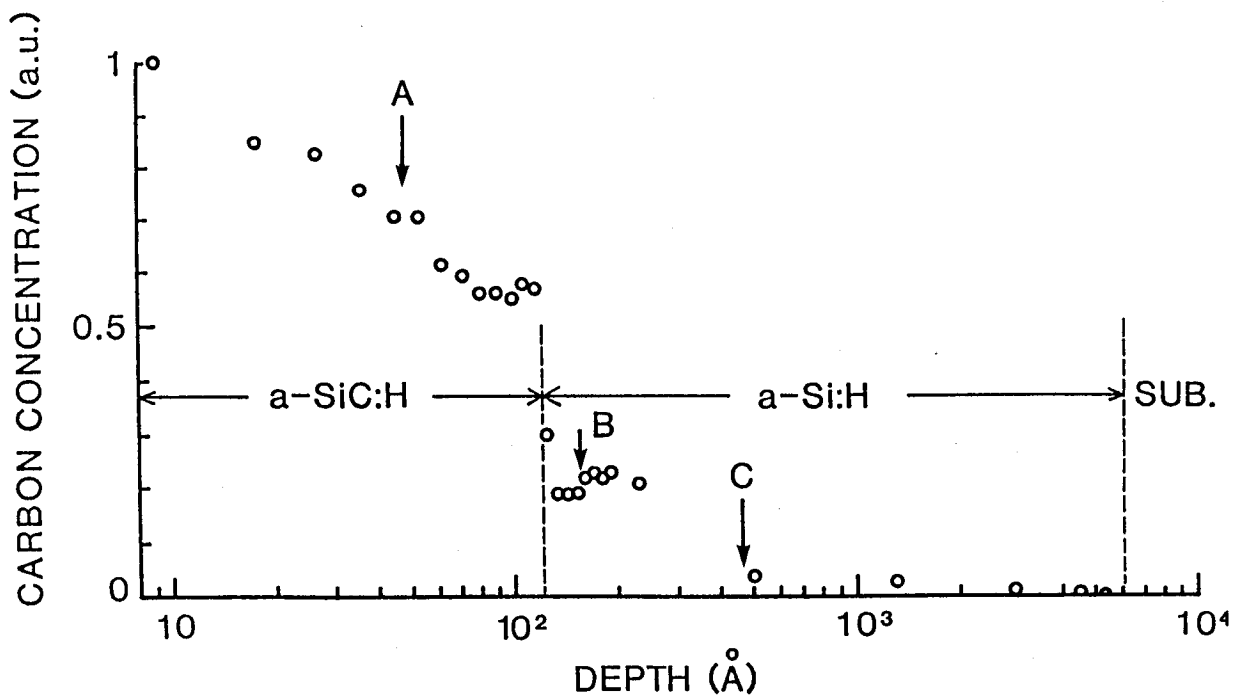
(△) : a-Si:H バルク

バルク測定には励起光の波長は $1.06 \mu\text{m}$ 、a-SiC:H/a-Si:H 界面と a-Si:H/基板界面測定には 532 nm を、また基板はコーニング7059ガラスを使用している。

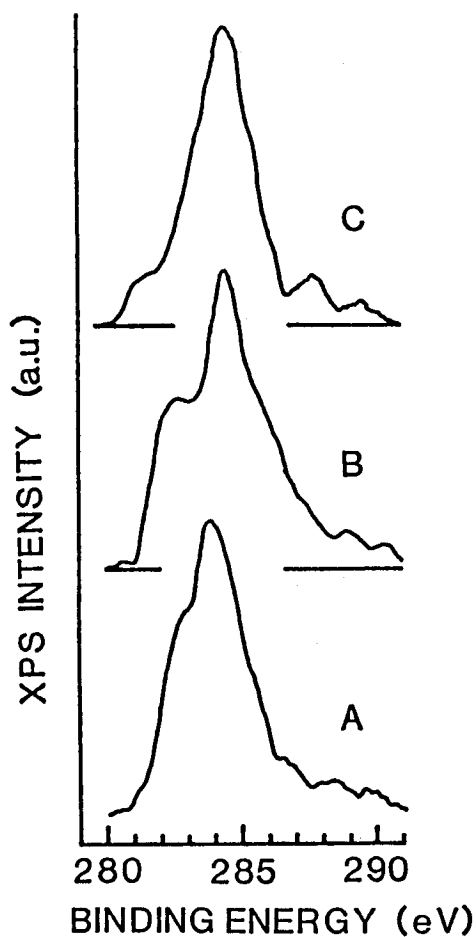
いままで、実用の太陽電池に光学ギャップの大きな $a-SiC:H$ 膜を窓材とすることにより、変換効率の増加が達成されている。¹⁶⁾しかし、図5-2で明らか通り $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面では、急激にキャリアの移動度と寿命の積が減少していることは非常に興味深い。

5-3-3 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面近傍での炭素原子の挙動

$a-SiC:H/a-Si:H$ /基板構造でのトランジエントグレーティング法によるキャリアの動的な測定結果は、図5-2のように $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面では、急激にキャリアの移動度と寿命の積（光伝導度に比例している）が減少していることを示している。この原因を追求するために試料No. 2（ $a-SiC:H/a-Si:H$ /基板構造）について、オージェ電子分光法（AES）とX線光電子分光法（XPS）により炭素原子濃度の深さ分布とその化学的結合状態を調べた。図5-3にAESにより求めた炭素原子の深さ分布を示す。炭素原子濃度は $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面で一度急激に減少するが、なお $a-Si:H$ 膜中へ500Å以上にわたってその一部は存在している。 $a-Si:H$ 界面近傍に存在するこの過剰な炭素原子は、 $a-Si:H$ 膜のバルクでの濃度に較べ一桁以上多い。またこの過剰な炭素原子は $a-SiC:H$ 膜中で炭素原子の濃度が深さ方向に対して徐々に減少していることから、 $a-SiC:H$ 膜中の炭素原子が $a-Si:H$ 膜中へ拡散したものと考えられる。また $a-SiC:H$ 膜中、 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面近傍、 $a-Si:H$ 膜中にそれぞれ存在する炭素原子の化学的結合状態をXPSにより測定した。図5-3中で示されている異なった深さ（A、B、C点）での C_{1s} 準位のXPSスペクトルが図5-4にそれぞれ対応させて示されている。A、B、Cのスペクトルはそれぞれ $a-SiC:H$ 膜中、 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面、 $a-Si:H$ 膜中での炭素原子の化学的結合状態を表している。スペクトルA、B、Cともに結合エネルギーが約284.5 eVでピークを持つ。それより低エネルギー側の約282.5 eVではA、Bにピークは見られるがスペクトルCでは観測されない。Katayamaら¹⁷⁾によれば高エネルギー側のピークは結合していない炭素原子によるものであり、低エネルギー側のピークは結合した炭素原子によるもので



↑ 図5-3 AESにより測定された a-SiC:H/a-Si:H/基板 構造における炭素原子濃度の深さ分布



← 図5-4 図5-3中の矢印で示された A、B、C点でのXPS測定から求められたC_{1s}のXPSスペクトル。結合エネルギーはO_{1s}のXPSスペクトルのピークエネルギー位置を531.4 eVとして校正されている。

ある。従って、 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面近傍では、 $a-SiC:H$ 膜中の炭素原子が拡散により $a-Si:H$ 膜中に混入し、その一部が何らかの化合物（たぶん $Si-C$ ）を形成していると思われる。しかし、 $a-Si:H$ 膜中ではこの化合物は存在せず、たんに未結合の状態で Si ネットワーク中に存在している。一般に、 Si 原子と原子半径や結合配置の異なる炭素原子が Si ネットワーク中に混入した場合、局所的な歪が生じ、その結果ダングリングボンド数が生成される。¹⁸⁾このダングリングボンドによる局在準位は、一般にエネルギーギャップ中の深い準位に存在し、キャリアの再結合中心または深い捕獲準位として働き、キャリアの寿命を減少させる。これらの議論から、 $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面での光伝導度を減少させている原因の一つは、 $a-SiC:H$ 膜中の炭素原子が $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面を通り $a-Si:H$ 膜中へ拡散することによると考えられる。

5-4 結言

$a-Si:H$ 膜のバルク、表面、 $a-Si:H$ /基板界面および $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面でのキャリアの拡散係数と寿命をそれぞれヘテロ構造のまま直接測定することに成功した。その結果、キャリアの移動度と寿命に比例している光伝導度は次の順に減少していることを明らかにした。

バルク > 表面 > $a-Si:H$ /基板界面 > $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面

これらの結果は、従来の暗伝導度等による $a-Si:H$ 膜の表面とバルクの測定結果と矛盾しない。

とくに $a-SiC:H/a-Si:H$ ヘテロ接合界面では、バルクに比較して寿命が一桁以上も減少しており特性の低下が著しい。この原因の一つとして、 $a-SiC:H$ 膜中の炭素原子が $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面を通り $a-Si:H$ 膜中へ拡散し、 Si ネットワークを歪ませることにより生ずるダングリングボンドが、キャリアの再結合中心として働いていると考えられる。

本章では、トランジエントグレーティング法の特徴を生かし、 $a-Si:H$ 膜

の表面、ガラス基板との界面、ヘテロ接合界面でのキャリアの拡散係数と寿命を直接測定することに成功した。本測定法は、アモルファス半導体はもとより、結晶半導体での界面特性評価技術として非常に有効であると言える。

参考文献

- 1) M.Tanielian, H.Fritzsche, C.C.Tsai, and E.Symbalisky:
Appl. Phys. Lett., 33(1978)353.
- 2) I.Solomon, T.Dietl, and D.Kaplan: J. de Phys., 39(1978)1241.
- 3) D.G.Ast and M.H.Brodsky: J. Non-Cryst. Solids, 35&36(1980)611.
- 4) H.Fritzsche: Solar Cells, 2(1980)289.
- 5) R.A.Street and J.C.Knights: Philos. Mag., B43(1981)1091.
- 6) W.B.Jackson, D.A.Biegelsen, R.J.Nemanich, and J.C.Knights:
Appl. Phys. Lett., 42(1983)105.
- 7) F.J.Demond, G.Muller, H.Damjantschitsch, H.Mannspenger, S.Kalbitzer,
P.G.LeComber, and W.E.Spear: J. de Phys.(Suppl.), C4(1981)779.
- 8) W.B.Jackson, R.A.Street, and M.J.Thompson:
J. Non-Cryst. Solids, 59/60(1983)497.
- 9) P.G.LeComber, W.E.Spear, R.A.Gibson, H.Mannspenger, and F.Djamdji:
J. Non-Cryst. Solids, 59/60(1983)505.
- 10) T.Hara, S.Enomoto, H.Yamamoto, and T.Tsukada:
J. Non-Cryst. Solids, 59/60(1983)521.
- 11) N.Fukuda, Y.Fukushima, T.Imura, and A.Hiraki:
J. Non-Cryst. Solids, 59/60(1983)525.
- 12) F.Evangelisti, P.Fiorini, C.Giovannella, F.Patella, P.Perfetti,
C.Quaresima, and M.Capozi: Appl. Phys. Lett., 44(1984)764.
- 13) H.Okamoto, H.Kida, S.Nonomura, K.Fukumoto, and Y.Hamakawa:
J. Appl. Phys., 54(1983)3236.
- 14) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto,
and Y.Hamakawa: Appl. Phys. Lett., 42(1983)807.
- 15) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto,
and Y.Hamakawa: J. Non-Cryst. Solids, 59/60(1983)501.
- 16) Y.Tawada, K.Tsuge, M.Kubo, H.Okamoto, and Y.Hamakawa:
J. Appl. Phys., 53(1982)5273.

17) Y.Katayama, K.Usami, and T.Shimada: Philos. Mag., B43(1981)283.

18) A.Morimoto, S.Oozora, M.Kumeda, and T.Shimizu:

Solid State Commun., 47(1983)773.

第6章 微結晶Siのキャリアダイナミクス

6-1 緒言

本節ではa-Si:H系の新材料の一つである微結晶Si ($\mu\text{c-Si}$) について、今まで報告されているその作成法、光学的特性、電気的特性を初めに概観し、次に微結晶Si中のキャリアのダイナミクスを調べる意義を述べる。

$\mu\text{c-Si}$ とは、a-Si:Hに直径が数10~数100Åの結晶Si粒が混入した物質である。 $\mu\text{c-Si}$ 作成の最初の報告は、1968年Veprekら¹⁾により水素プラズマ輸送法により成されている。以来、水素プラズマ輸送法¹⁻³⁾はもとより、グロー放電分解法、⁴⁻⁷⁾反応性スパッタリング法^{8,9)}によっても $\mu\text{c-Si}$ は作成可能である。また、最近では光CVD法^{10,11)}によっても $\mu\text{c-Si}$ は作られている。一般に、グロー放電分解法ではa-Si:Hの作成条件よりも、高い投入電力で、また水素の希釈率を上げることによって容易に $\mu\text{c-Si}$ を作成することができる。Veprekら¹²⁾によれば、微結晶粒の核の形成は、プラズマ-固体表面で化学平衡状態が作られることによると説明している。しかし、 $\mu\text{c-Si}$ の成長機構の詳細は未だ明らかでなくプラズマ診断法^{6,13)}等により研究が進められている。 $\mu\text{c-Si}$ は約200°Cの基板温度で作成できることは、低温プロセスにおける結晶化機構の研究対象の一つとしても物理的に非常に興味ある物質である。

$\mu\text{c-Si}$ が多結晶Siと構造上大きく異なる点は、微結晶Si粒同士の間はa-Si:Hで満たされた混相状態を有していることである。この混相状態にあることは多くのX線回折、^{1,4-6,14)}電子線回折、^{7,15,16)}ラマン散乱、^{12,17)}赤外吸収、^{8,18,19)}エレクトロリフレクタンス^{17,20)}の実験からも確認されている。 $\mu\text{c-Si}$ の構造上、その光学的特性および電気的特性はa-Si:Hと多結晶Siとの中間的特性を示すことは容易に推測される。実際、バンド間遷移領域での光吸収特性を調べると、 $\mu\text{c-Si}$ はa-Si:Hと結晶Siとの中間的な特性を示し、可視領域では $\mu\text{c-Si}$ の結晶化が進むにつれて、光吸収係数は減少する。⁷⁾また、電気的特性については、暗伝導度が $\mu\text{c-Si}$ の結晶化が進むにつれてa-Si:Hの暗伝導度よりも3~4桁増加し、¹⁹⁻²¹⁾価電子制御に必要

な不純物としてのBやPのドーピング効率も増加する。^{5, 21)} また、ホール移動度 (μ_H) と $\mu c-Si$ 中の微結晶粒径の関係を調べたとき、 μ_H は微結晶粒径とともに増加する。¹⁵⁾ Spearら¹⁵⁾ の報告によれば、結晶化率が85~95%で微結晶粒径が約60Åのとき $\mu_H = 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度である。

以上のように、 $\mu c-Si$ は $a-Si:H$ よりも暗伝導度が大きく、また移動度も大きいなどの利点から、 $a-Si:H$ 太陽電池の n^+ 層材料として実際に利用され、その高効率化が達成されている。^{22, 23)}

$\mu c-Si$ の暗伝導度は、結晶化率と微結晶粒径に強く依存している^{7, 13, 15, 16, 24)} が、その光伝導度の結晶化率と微結晶粒径の関係については全く報告されていない。この原因は、結晶化率が増加すると暗伝導度が急激に増加し、暗伝導度が約 $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ 以上では、光伝導度は暗伝導度にマスクされてしまうため、従来の測定法では結晶化率に対する光伝導度の変化を測定することができないからである。また、光励起キャリアの再結合機構についても全く報告されていないのが現状である。 $\mu c-Si$ 中のキャリアのダイナミクスを知ることは、 $\mu c-Si$ を利用した $a-Si:H$ 太陽電池の効率をさらに高めるだけでなく、新デバイス開発とその材料設計の基礎データとなる。このためには、 $\mu c-Si$ の結晶化率と微結晶粒径とをそれぞれ独立に、かつ系統的に変化させてその特性を把握することが必要不可欠である。

本章では、トランジェントグレーティング法²⁵⁻²⁹⁾ により光励起キャリアの拡散係数と寿命の結晶化率および微結晶粒径依存性を系統的に測定している。また、暗伝導度の結晶化率と微結晶粒径依存性も測定している。これらの結果から、 $\mu c-Si$ における光励起キャリアの微結晶粒界面再結合モデルを導き出すと共に、キャリア輸送に関するパーコレーションモデルを提出している。

6-2 試料と実験条件

全ての $\mu c-Si$ は、モノシラン SiH_4 と水素 H_2 の混合ガスを容量結合型三極電極方式のグロー放電分解法³⁰⁾ により作成した、不純物ノンドープ膜である。この成膜方式ではバイアス電圧を変化させることにより、容易に結晶粒径を制御できることが特徴である。³⁰⁾

トランジェントグレーティング法により、光励起キャリアの拡散係数と寿命を結晶化率 (X_c) と微結晶粒径 (δ) をそれぞれ独立に変化させた十数種類の $\mu c-Si$ 試料について測定した。このとき、励起光には、QスイッチYAGレーザーの基本波 (波長: $1.06 \mu m$) を用いた。 $\mu c-Si$ に対する励起光の光吸収係数は、その結晶化率に依存するが、本研究に使われた試料では $\alpha = 1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ であり、試料の厚み約 $1 \mu m$ を考慮すれば十分にその深さ方向に亘って一様に光励起キャリアを生成することができる。これは、第5章で述べた表面での特性低下の影響を避け、本来の $\mu c-Si$ 膜のバルクの特性を調べるのに必要である。同様に、光照射による劣化効果を避けるために、試料は 10^{-4} Torr を保ったクライオスタット中で熱処理 (150°C 、30分間) を行った。その後、真空を保ったままクライオスタット中に保持したまま、トランジェントグレーティング法による実験を行った。また、暗伝導度の測定も行った。電極材はAlを用い、コープレーナー型のギャップ配置で、ギャップ間隔は 1 mm とした。本実験で用いた種々の $\mu c-Si$ の結晶化率、微結晶粒径、暗伝導度、光学ギャップと比較のための $a-Si:H$ の暗伝導度と光学ギャップを図6-1に示す。

Sample No.	Volume fraction X_c	Grain size δ (Å)	Dark conductivity σ_d (Ωcm) ⁻¹	Optical gap E_{og} (eV)
172	0.18	360	1.4×10^{-8}	1.55
173	0.04	330	4×10^{-9}	1.55
177	0.02	350	2×10^{-9}	1.55
194	0.40	290	1.5×10^{-3}	1.56
195	0.05	356	9×10^{-10}	1.58
202	0.17	280	7.5×10^{-6}	1.52
206	0.49	159	3×10^{-3}	1.55
207	0.54	193	1.4×10^{-2}	1.55
211	0.65	300	8×10^{-3}	1.55
212	0.70	340	7.2×10^{-3}	1.53
230	0.55	250	9.5×10^{-3}	1.52
238	0.55	120	1×10^{-3}	1.51
282	0.22	250	7.5×10^{-5}	1.61
289	0.55	313	1×10^{-3}	1.60
249 Amorphous			1.5×10^{-9}	1.65

図6-1 各種試料の結晶化率 (X_c)、微結晶粒径 (δ)、暗伝導度 (σ_d)、光学ギャップ (E_{og})

6-2-1 微結晶Siの結晶化率と微結晶粒径による分類

$\mu c-Si$ の暗伝導度と光伝導度は、結晶化率はもとより微結晶粒径にも強く依存することは、 $\mu c-Si$ が $a-Si:H$ 相と結晶Si相から構成されていることを考えても容易に推察できる。従って、 $\mu c-Si$ 中のキャリアのダイナミクスを知るためには結晶化率および微結晶粒径依存性をそれぞれ独立に測定することが必要である。このために図6-1に示した種々の $\mu c-Si$ を、図6-2に示す様に結晶化率と微結晶粒径によりグループIとグループIIに分類した。ここで、結晶化率はX線回折曲線における回折強度と、 $a-Si:H$ を $800^{\circ}C$ で熱処理して作成した多結晶SiのX線回折強度の比として求めた。また、微結晶粒径は同じくX線回折ピークの半値全幅からScherrerの式を使い算出した。グループIは微結晶粒径 $\delta \sim 300 \text{ \AA}$ と一定条件で、結晶化率 $X_c = 0.02 \sim 0.70$ と変化している。従って、グループIからは光励起キャリアの拡散係数と寿命の結晶化率依存性が求められる。同様に、グループIIからは、 $X_c \sim 0.55$ の一定条件下での拡散係数と寿命の結晶化率依存性が求められる。

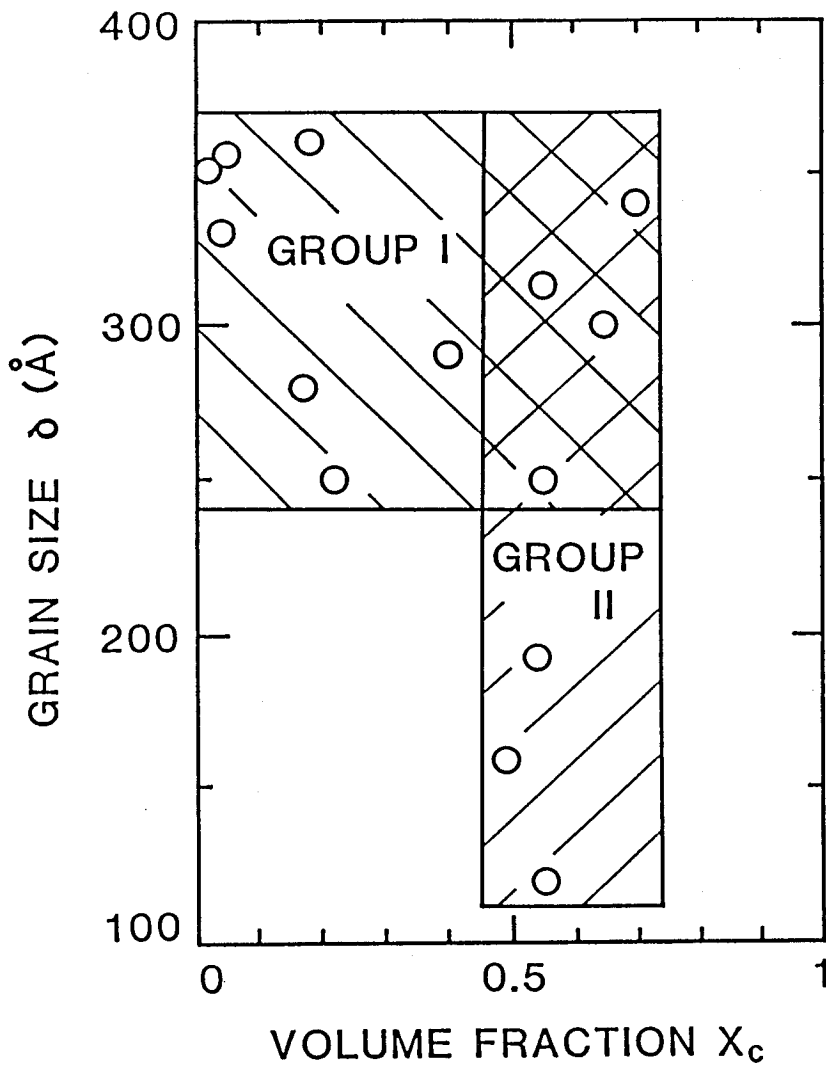


図6-2 X_c と δ による試料の分類

グループ I およびグループ II から D と τ の X_c 依存性と D と τ の δ 依存性が測定される。

6-3 実験結果

6-3-1 光励起キャリアの拡散係数と寿命の結晶化率依存性

図6-3の(a)、(b)、(c)に $\delta \sim 300 \text{ \AA}$ と一定とし結晶化率(X_c)を変化させたときの典型的な3種の $\mu c-Si$ に対する $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットを示す。また、参考試料として(d)に $a-Si:H$ についてもプロットされている。 X_c が0.17から0.65と増加するにつれて、それぞれの $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットの傾きは大きくなり、同時に $1/T$ 軸の切片も大きくなる。3種類の $\mu c-Si$ のどれと比較しても $a-Si:H$ では、その直線の傾きは小さく、また $1/T$ 軸の切片も小さい。これらの試料に対して、次のように拡散係数(D)と寿命(τ)が計算される。

$\mu c-Si$

(a) $X_c = 0.65$: $D = 2.03 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 3.6 \mu\text{s}$

(b) $X_c = 0.40$: $D = 1.48 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 8 \mu\text{s}$

(c) $X_c = 0.17$: $D = 1.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 14 \mu\text{s}$

$a-Si:H$

(d): $D = 0.95 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 30 \mu\text{s}$

$\mu c-Si$ と $a-Si:H$ を比較した場合、明らかにどの X_c に対しても D は $a-Si:H$ より大きい、 τ は小さいことが分かる。

図6-4ではグループIの全ての試料に対して求められた D と τ が、 X_c の関数としてプロットされている。 X_c が0.04から0.70と増加するとき、 D は $X_c \leq 0.2$ の領域ではほとんど $D = 1.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ と一定であるが、 $X_c \geq 0.2$ では X_c の増加に対し直線的に増加し、 $X_c = 0.70$ において $D = 2.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる。一方、 τ の X_c に対する変化は、 X_c の増加とともに単調減少を示す。図中に示した D と τ に関する実線は、6-4-2のパーコレーションモデルと6-4-1の微結晶粒界面再結合モデルにおいて議論されている。図6-5に、図6-4の結果から計算されるキャリアの両極性移動度(μ)

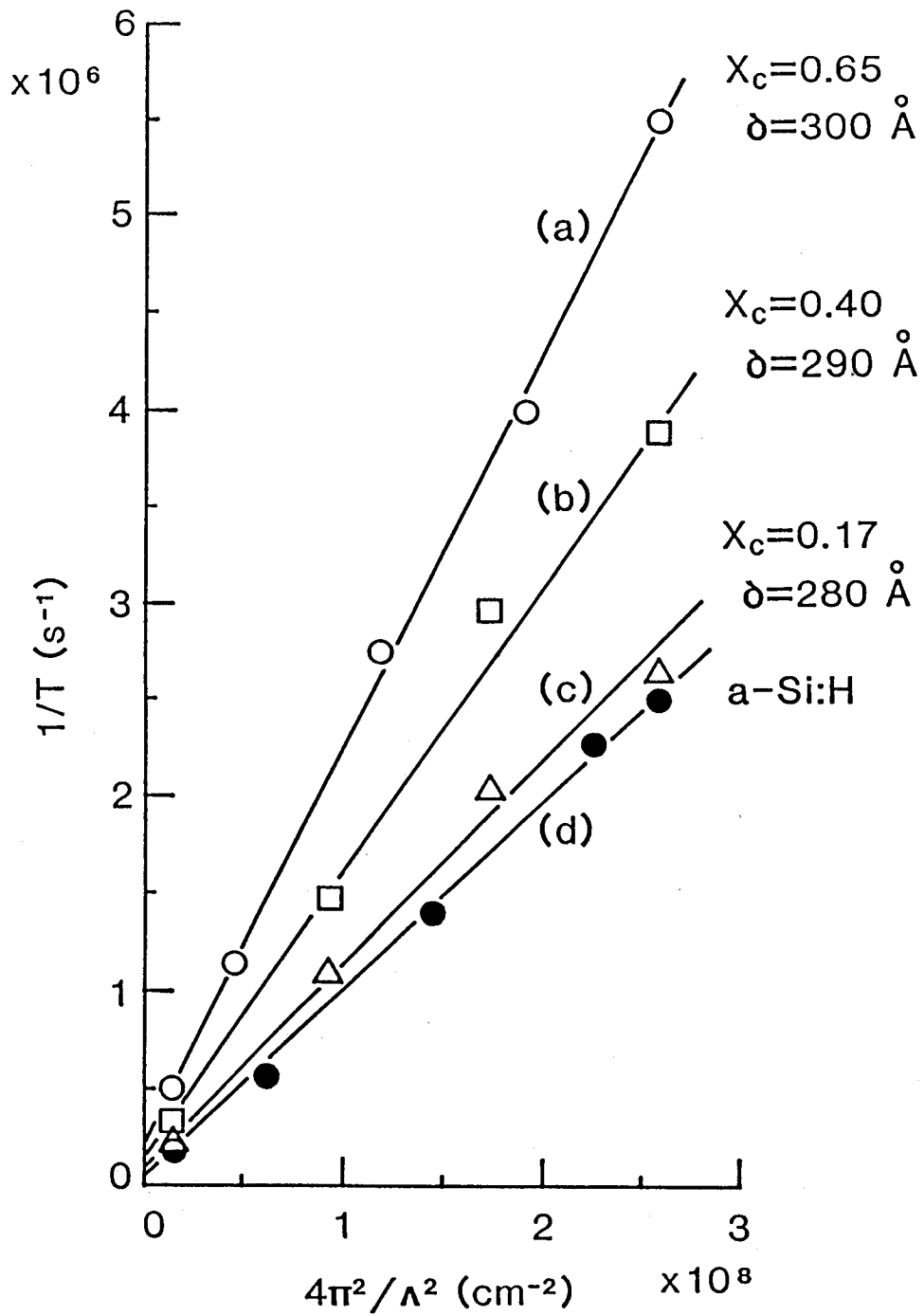


図6-3 $\delta \sim 300 \text{ \AA}$ と一定で $X_c = 0.17, 0.40, 0.65$ の
 $\mu c\text{-Si}$ と比較用の $a\text{-Si:H}$ の $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット

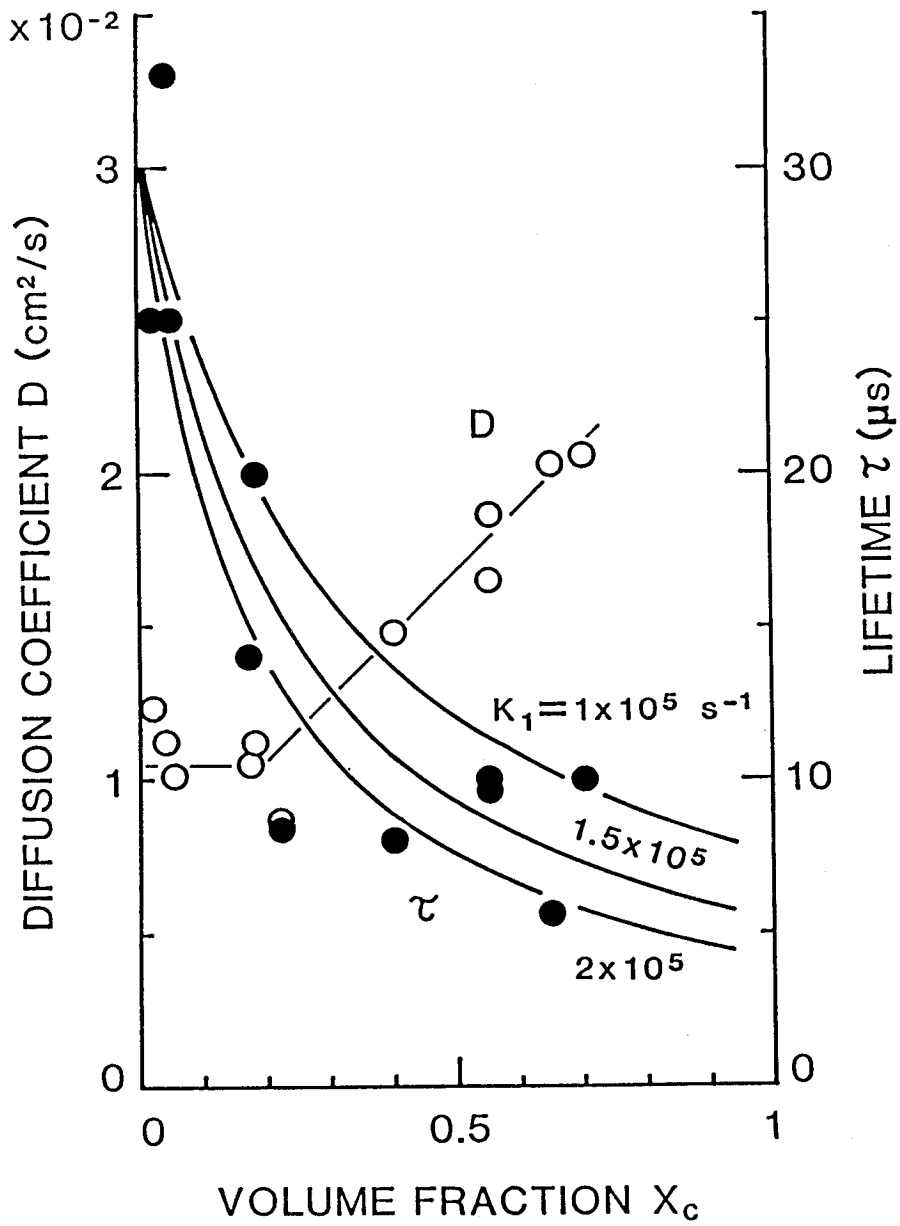


図6-4 グループIの試料から求められるDと τ の X_c 依存性
 τ に関する実線は(6-3)式で $\tau_0 = 30 \mu\text{s}$ とし
 K_1 をパラメータとして計算されている。

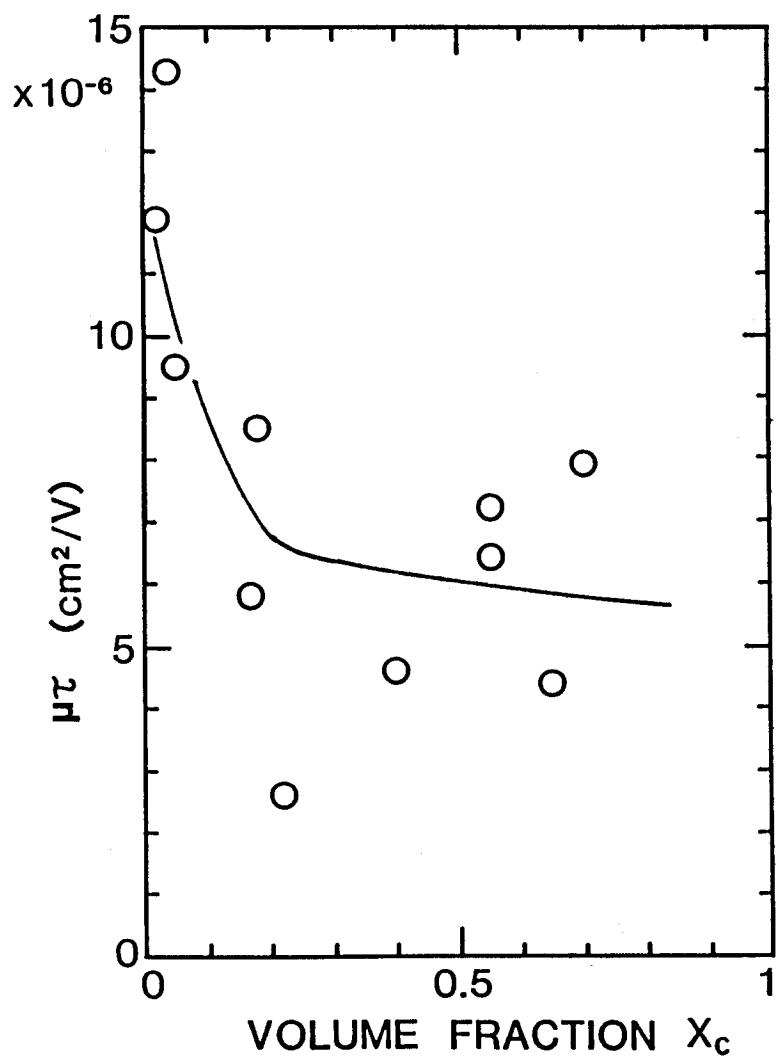


図6-5 図6-4の結果から計算される $\mu\tau$ 積の X_c 依存性
 実線は図6-4のDと τ ($K_1 = 1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)
 の曲線から求められる。

と寿命 (τ) の積 ($\mu\tau$ 積) が、 X_c の関数としてプロットされている。 $\mu\tau$ 積は、 X_c の増加に対して、 $X_c \leq 0.2$ で急激に減少している。

6-3-2 暗伝導度の結晶化率依存性

グループ I の試料について測定された暗伝導度 (σ_d) が結晶化率 (X_c) の関数として図 6-6 に示されている。 X_c の増加にともない、 σ_d は 7 桁程度増加する。 $X_c \leq 0.2$ では $\sigma_d = 10^{-9} \sim 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ であるが、 $X_c = 0.2$ 前後で σ_d は図中の実線のように 10^{-8} から $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ へと約 4 桁にわたって急激に増加する。しかし、 $0.4 \leq X_c \leq 0.7$ では $\sigma_d = 10^{-3} \sim 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ とほぼその変化は見られず一定となり飽和している。

6-3-3 光励起キャリアの拡散係数と寿命の微結晶粒径依存性

図 6-7 にグループ II の試料に関して求められた D と τ の微結晶粒径 (δ) 依存性が示されている。 $X_c \sim 0.55$ の一定条件下では $\delta = 120 \sim 340 \text{ \AA}$ と変化しても、 D は図中の実線のように $D = 1.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ とほぼ一定で、図 6-4 に見られるような X_c の増加に対して 2 倍程度の増加は見られない。また、 τ についても同様に、 $\delta = 120 \sim 340 \text{ \AA}$ の変化に対しても、ほとんど $\tau = 10 \mu\text{s}$ と一定値を示す。 τ についての実線は、6-4-1 の微結晶粒界面再結合モデルで議論されている。図 6-8 に、図 6-7 の D と τ から計算される $\mu\tau$ 積が、 δ の関数としてプロットされている。 $X_c \sim 0.55$ と一定の場合には、 δ が変化しても $\mu\tau$ 積は約 $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$ とほぼ一定である。

6-3-4 暗伝導度の微結晶粒径依存性

図 6-9 にグループ II の試料に関する σ_d の δ 依存性が示されている。 $X_c \sim 0.55$ と一定の場合には、 $\delta = 120 \sim 340 \text{ \AA}$ と変化しても $\sigma_d = 8 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ とほぼ一定値を示し、図 6-5 に見られるような X_c の増加に対して約 7 桁の σ_d の増加は観測されない。

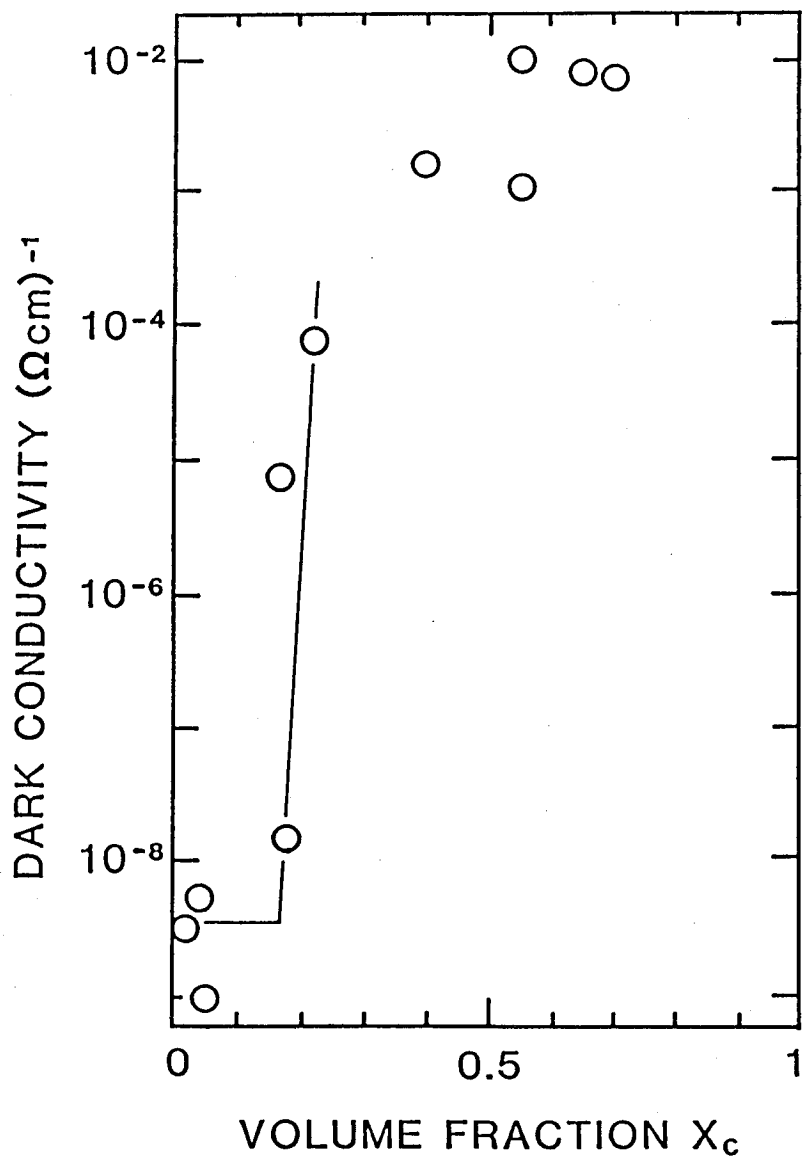


図6-6 グループIの試料から求められる σ_d の X_c 依存性

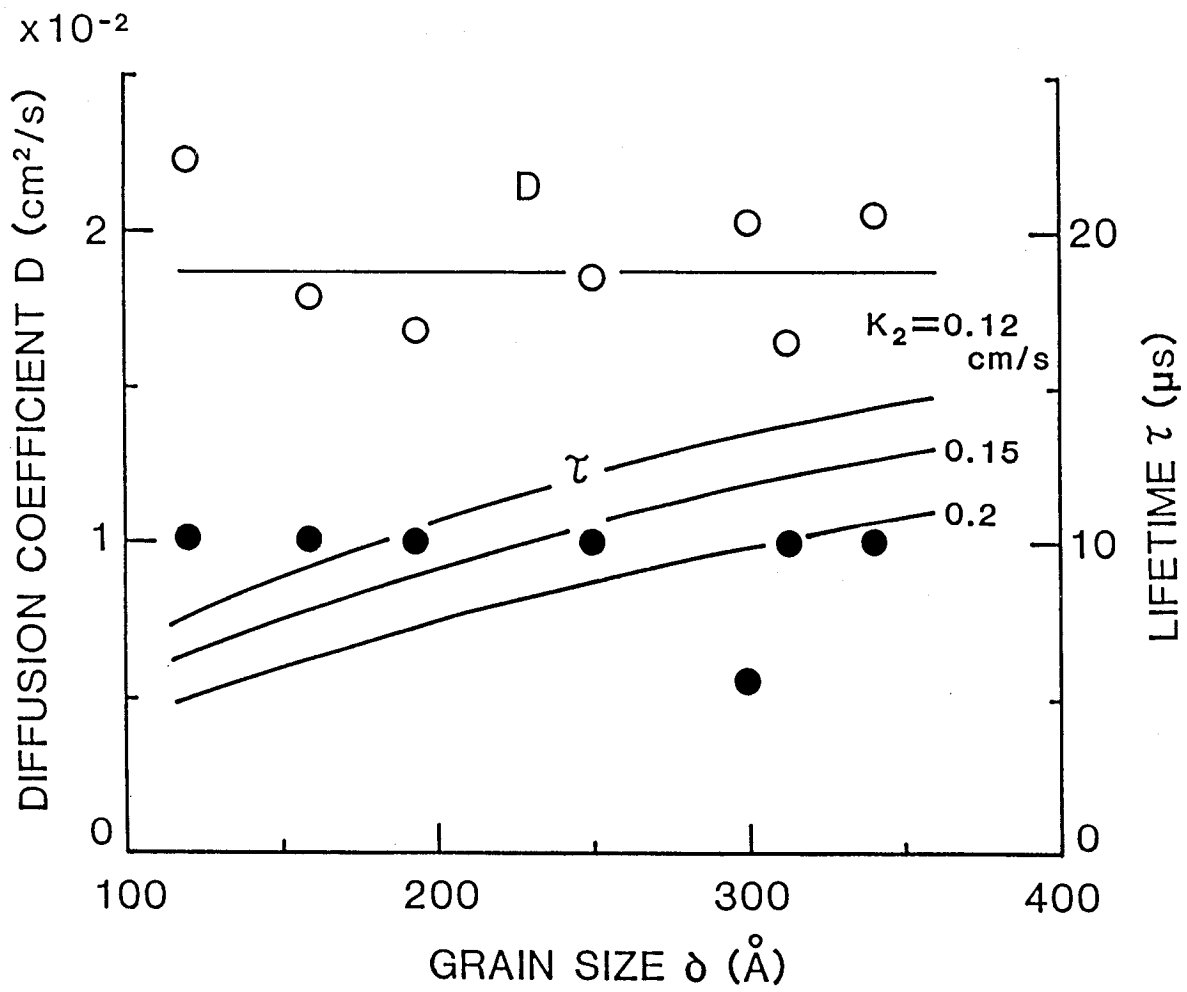


図6-7 グループIIの試料から求められる D と τ の δ 依存性
 τ に関する実線は、(6-5)式で $\tau_0 = 30 \mu\text{s}$
とし K_2 をパラメータとして計算されている。

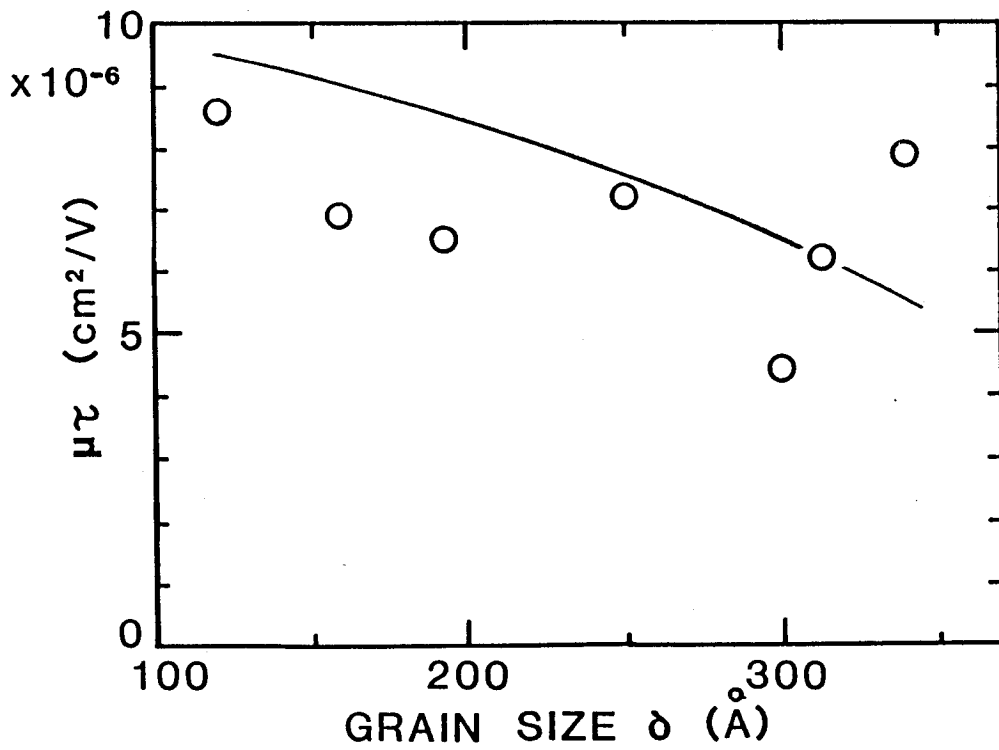


図6-8 図6-7の結果から計算される $\mu\tau$ 積の δ 依存性
 実線は図6-7のDと τ ($K_2=0.15\text{ cm/s}$)
 の曲線から求められる。

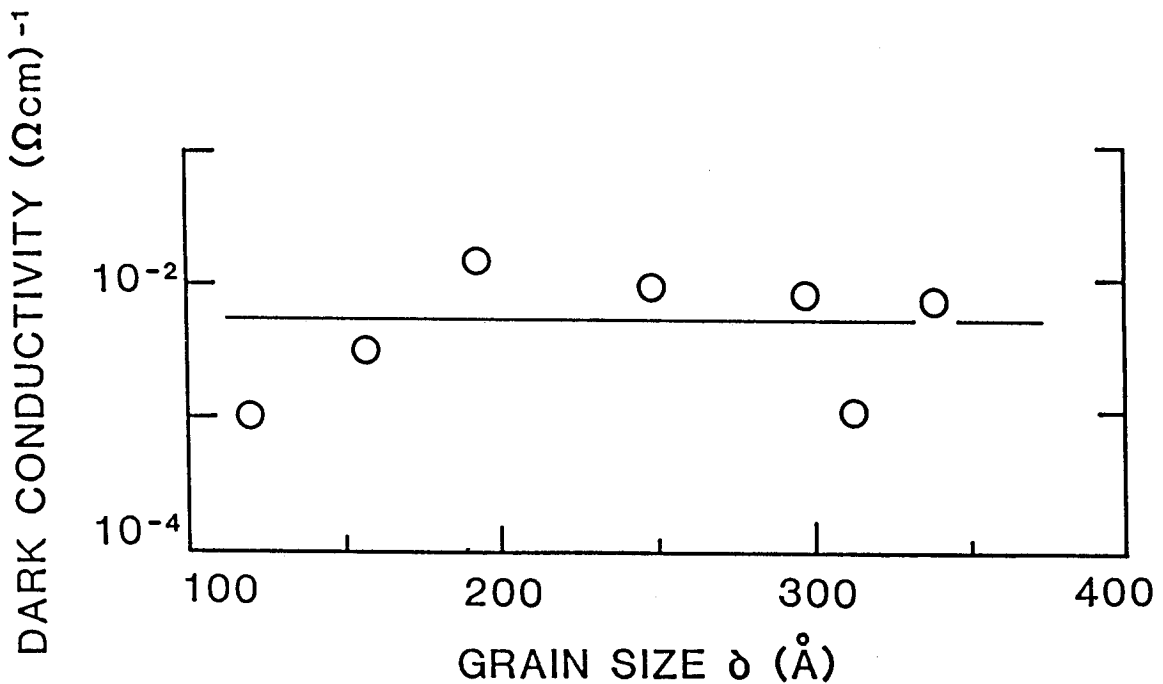


図6-9 グループIIの試料から求められる σ_d の δ 依存性

6-4 実験結果の考察

6-4-1 光励起キャリアに関する微結晶粒界面再結合モデル

微結晶 S_i ($\mu c-S_i$) のキャリアのダイナミクスを理解するために、 $\mu c-S_i$ 中の微結晶粒を取り囲む結晶粒界面領域を、一般の多結晶半導体中に存在する界面領域に対応して考えることができる。^{31, 32)} これら界面領域では、バンドの変曲やポテンシャル壁が存在し、それらはキャリアの再結合中心や散乱中心として働くために、キャリアが界面領域を通過するときその寿命と移動度が減少することが推察できる。従って、以下に $\mu c-S_i$ 中の微結晶粒界面でのキャリアの再結合モデルを考え議論を進める。このモデルでは $\mu c-S_i$ の構造を考慮して、 $a-S_i:H$ 、結晶 S_i 、界面領域の図6-10に示す三相構造としている。界面領域ではキャリアの再結合中心数が多く存在することを仮定する。結晶 S_i 相におけるキャリアの再結合確率は $a-S_i:H$ 相 ($1/\tau_a$) および界面領域 ($1/\tau_b$) のそれらに比較して小さいので、実験的に求められる実効的なキャリアの寿命 (τ) は次式で与えられる。

$$1/\tau = 1/\tau_a + 1/\tau_b \quad (6-1)$$

グループ I の微結晶粒径 $\delta = 300 \text{ \AA}$ と一定な条件では、結晶化率 X_c の増加は $\delta = 300 \text{ \AA}$ を持った微結晶 S_i 粒の数の増加を意味している。また、以下の解析を簡単にするために、界面領域に存在するダングリングボンド等による再結合中心の数は微結晶 S_i 粒の表面積の和 (S_b) に比例するとすれば、 δ が一定の時の τ_b は X_c に対し次の (6-2) 式の関係を持つ。

$$\tau_b \propto 1/S_b \propto X_c \quad (6-2)$$

(6-1)、(6-2) 式から、 τ の X_c 依存性は (6-3) 式で与えられる。

$$1/\tau = 1/\tau_a + K_1 X_c \quad (\delta: \text{一定}) \quad (6-3)$$

amorphous region

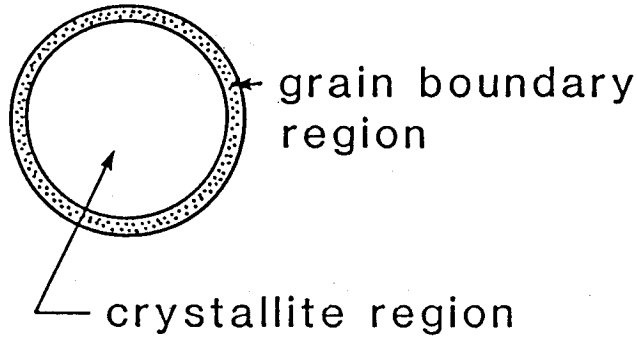


図6-10 a-Si:H相、結晶Si相、微結晶粒界面領域を考慮した
三相モデル
微結晶粒界面領域は結晶Si相を殻の様にとり囲んでいる。

ここで、 K_1 は比例定数である。a-Si:Hの励起キャリアの寿命として、実験的に求められた $\tau_a = 30 \mu s$ を(6-3)式に代入して種々の K_1 について計算した τ の結果が図6-4の実線で示されている。 $K_1 = 1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ のとき実験結果と良い一致を示す。

一方、グループIIに関して図6-7の X_0 が一定で δ を変化させたときの τ の変化についても、同様に次式が導出される。

$$\tau_b \propto 1/S_b \propto \delta \quad (6-4)$$

ここで、(6-4)式では τ_b は δ に比例していることに注目する。また、(6-1)と(6-4)式から、 K_2 を比例定数としたとき(6-5)式が導かれる。

$$1/\tau = 1/\tau_a + K_2/\delta \quad (X_0: \text{一定}) \quad (6-5)$$

K_2 のいくつかの値に対して計算された τ の δ による変化が図6-7の実線で示されている。これら図6-4と図6-7から明らかな通り、キャリアの微結晶粒界面再結合モデルに基づいた計算結果は、実験結果をうまく説明することができる。

次に、実験データへのフィッティングから得られた比例定数 K_1 、 K_2 値の妥当性を以下に検討する。 τ_b は次の(6-6)式で与えられる。

$$\tau_b = \delta / (6 v N_t d_t \sigma X_c) \quad (6-6)$$

ここで、 v 、 N_t 、 d 、 σ はそれぞれ熱速度、微結晶粒界面領域にあるトラップ密度、界面領域の厚み、キャリアの捕獲断面積である。従って、 K_1 および K_2 は(6-7)、(6-8)式で与えられる。

$$K_1 = 1 / \tau_b = 6 v N_t d_t \sigma X_c / \delta \quad (6-7)$$

$$K_2 = \tau_b / \delta = 6 v N_t d_t \sigma X_c \quad (6-8)$$

これらの式に、

$$v = 10^7 \text{ cm/s}$$

$$N_t = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$d_t = 5 \text{ \AA}^{33)}$$

$$\sigma = 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad 34)$$

$$\delta = 300 \text{ \AA}$$

$$X_c = 0.55$$

を代入すると、

$$K_1 = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$K_2 = 0.33$$

が求められる。このとき、 N_t 値の選定は LeComber ら³⁵⁾ により示されている微結晶粒界面での捕獲面密度約 10^{11} cm^{-2} と $d_t = 5 \text{ \AA}$ から計算されている。これら K_1 および K_2 の値は、それぞれ図 6-4、図 6-7 の実験データにフィッティングさせた値とよく一致している。

以上の通り、フィッティングパラメータ K_1 および K_2 値の妥当性を検証した。この妥当性が証明されたことは、本章で提出されている $\mu\text{c-Si}$ の微結晶粒界面再結合モデルの妥当性をも立証している。

本章で提出されている $\mu\text{c-Si}$ 中のキャリアの微結晶粒界面再結合モデルは、赤外吸収による構造的な研究^{18, 19, 36)} やフォトルミネッセンスの研究¹⁸⁾ からも支持されている。構造的な研究から、^{18, 19, 36)} 微結晶粒界面領域では Si 原子は主に Si-H_2 や $(\text{Si-H}_2)_n$ の状態で結合しており、 a-Si:H 相内での Si-H 結合状態とは異なっている。また、フォトルミネッセンスの実験結果¹⁸⁾ から、結晶化率 (X_c) の増加につれ Si-H_2 結合が増えたとき発光効率が減少することを報告している。これらの実験結果は、 $\mu\text{c-Si}$ の微結晶粒径 (δ) または X_c の増加を通しての結晶化が微結晶粒界面での再結合中心数を増加させていることを示唆している。

6-4-2 キャリヤ輸送に関するパーコレーションモデル

図 6-4 から分かるように、 D は結晶化率 $X_c \leq 0.2$ では $D = 1.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ とほぼ一定であるが、 $X_c \geq 0.2$ では単調増加し、明らかに臨界結晶化率が 0.2 付近にあることが分かる。この臨界結晶化率は図 6-6 の暗伝導度 (σ_d) の X_c 依存性にも現れている。しかし、 X_c を一定としたときには、図 6-7、図 6-9 に見られるように δ を変えても D と σ_d はほとんど変化しない。これらの実験結果は古典的なパーコレーションモデル³⁷⁾ により説明することができる。 $\mu\text{c-Si}$ のように高伝導度を持った結晶 Si 相と低伝導度を持った a-Si:H 相からなる混合物質において、その伝導度の変化を議論するのにパーコレーション理論は非常に有効である。この理論に従えば、伝導度に変曲点が現れる臨界結晶化率は 0.15 と報告されている。³⁷⁾ この理論値は図 6-4、図 6-6 から求められる実験値 0.2 と比較的よく一致している。この臨界結晶化率 (X_c)

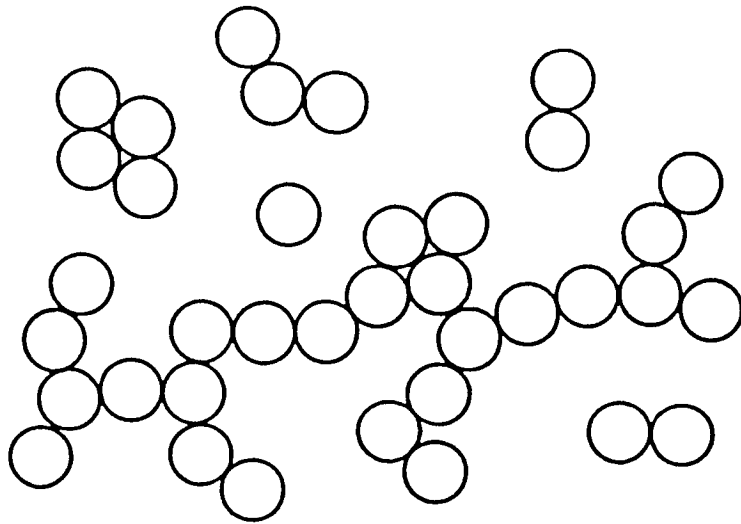


図6-11 二次元で表したキャリア輸送に関するパーコレーションパス
 ○は微結晶粒を表す。微結晶粒によるパーコレーションパス
 は $X_c \geq 0.2$ の場合に形成される。

$X_c = 0.2$) を越えた場合、図6-11に示すように微結晶粒同士が連なりパーコレーションによる選択的な高伝導パスが形成されるために、キャリアはこの高伝導性のパスを流れ、低伝導性の $a-Si:H$ 相を流れなくなる。また、 $X_c \geq 0.2$ 領域での結晶化率(X_c)の増加は高伝導パスのチャンネル数の増加に寄与するため、図6-6に示すように σ_d は X_c に強く依存するが、図6-9に示すように $X_c = 0.55$ とすでにパーコレーションパスが形成されている場合には、微結晶粒径(δ)を増加させても、 X_c が一定ならば σ_d はほとんど δ に依存しない。

以上のように、図6-4から図6-9までの D と σ_d に関する実験結果は、パーコレーションモデルによって説明できる。

本研究に用いた $\mu c-Si$ は不純物ノンドープ膜であるが、不純物として約1 atm%のPをドープした $\mu c-Si$ においても σ_d が $X_c = 0.18$ で急激に増加しており、Tsuら¹⁶⁾はこの X_c に関する σ_d の変化を、パーコレーションモデルで

説明している。T s uら¹⁶⁾の測定結果に見られる0.18の臨界結晶化率は本研究で求められる0.2と非常に良く一致していることから、 $\mu c-Si$ 中のキャリア輸送に関するパーコレーションモデルは妥当であると言える。

結晶化がかなり進んだ $X_c=0.70$ の $\mu c-Si$ においても、その拡散係数は $D=2.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、期待される多結晶Siの拡散係数ほどには大きくなる。このことは微結晶粒界面でのキャリアのポテンシャル壁での散乱やキャリア捕獲過程により、拡散係数は律速されていることによると思われる。

光電変換デバイス応用に重要な物理量である $\mu\tau$ 積と結晶化率との関係(図6-5)を調べたとき、結晶化率が増加すると図6-4で示される様に、キャリアの拡散係数は増加するが、逆に寿命が急激に減少するため、結果的には $\mu\tau$ 積は結晶化率とともに減少する傾向を示す。従って、 $\mu c-Si$ の光電変換デバイスへの有効利用のためには、 $\mu\tau$ 積を向上させること、つまり $\mu\tau$ 積を律速している主な因子の微結晶粒界面でのキャリア再結合を抑制することにより、キャリアの長寿命化を実現する必要があると思われる。そのためには、微結晶粒核の形成・育成過程の解明、および含有水素量、とくに微結晶粒界面では $(Si-H)_n$ の形で取り込まれている水素量と、キャリア寿命の関係を調べる必要があると思われる。ただし、 $\mu c-Si$ 膜中の $(Si-H)_n$ 結合に寄与している水素量の空間的分布を測定することは、通常含有水素量測定に使われている赤外吸収分光法では困難であるため、何等かの新しい測定法が必要であると思われる。

6-5 結言

$\mu c-Si$ のキャリアのダイナミクスが光励起キャリアの拡散係数と寿命に関する結晶化率および微結晶粒径依存性を調べることにより明らかにされ、また次の2つのモデルが提出されている。

(1) キャリアの寿命は結晶化率の増加とともに減少するが、この結果は微結晶粒界面でのキャリアの再結合モデルで説明できる。

(2) 暗伝導度および拡散係数の結晶化依存性の結果から、キャリアの輸送過程はパーコレーションモデルにより説明できる。

参考文献

- 1) S.Veprek and V.Marecek: Solid State Electronics, 11(1968)683.
- 2) H.Richter and L.Ley: J. Appl. Phys., 52(1981)7281.
- 3) F.A.Sarott, Z.Iqbal, S.Veprek: Solid State Commun., 42(1982)465.
- 4) S.Usui and M.Kikuchi: J. Non-Cryst. Solids, 34(1979)1.
- 5) A.Matsuda, S.Yamasaki, K.Nakagawa, H.Okushi, K.Tanaka, S.Iizima, M.Matsumura, and H.Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., 19(1980)L305.
- 6) T.Hamasaki, H.Kurata, M.Hirose, and Y.Osaka:
Appl. Phys. Lett., 37(1980)1084.
- 7) Y.Uchida, T.Ichimura, M.Ueno, and M.Ohsawa:
J. de Phys. (Suppl.) C4(1981)265.
- 8) T.Imura, K.Mogi, A.Hiraki, S.Nakashima, and A.Mitsuishi:
Solid State Commun., 40(1981)161.
- 9) J.Shirafuji, H.Matsui, A.Narukawa, and Y.Inuishi:
Solid State Commun., 45(1983)577.
- 10) T.Saitoh, T.Shimada, M.Migitake, and Y.Tarui:
J. Non-Cryst. Solids, 59&60(1983)715.
- 11) S.Nishida, H.Tasaki, M.Konagai, and K.Takahashi:
J. Appl. Phys., 58(1985)1427.
- 12) Z.Iqbal and S.Veprek: J. Phys. C; Solid State Phys., 15(1982)377.
- 13) A.Matsuda: J. Non-Cryst. Solids, 59&60(1983)767.
- 14) A.Matsuda, M.Matsumura, S.Yamasaki, H.Yamamoto, T.Imura, H.Okushi, S.Iizima, and K.Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., 20(1981)L183.
- 15) W.E.Spear, G.Willeke, P.G.LeComber, and A.G.Fitzgerald:
J. de Phys. (Suppl.), C4(1981)257.
- 16) R.Tsu, J.G.Hernandez, S.S.Chao, S.C.Lee, and K.Tanaka:
Appl. Phys. Lett., 40(1982)534.
- 17) R.Tsu, S.S.Chao, M.Izu, S.R.Ovshinsky, G.J.Jan, and F.H.Pollak:
J. de Phys. (Suppl.), C4(1981)269.

- 18) N.Hata, S.Yamasaki, H.Oheda, A.Matsuda, H.Okushi, and K.Tanaka:
Jpn. J. Appl. Phys., 20(1981)L793.
- 19) H.Richter and L.Ley: J. Appl. Phys., 52(1981)7281.
- 20) S.Nonomura, H.Okamoto, T.Nishino, and Y.Hamakawa:
J. de Phys. (Suppl.), C4(1981)761.
- 21) D.E.Carlson and R.W.Smith: J. Elect. Materials., 11(1982)749.
- 22) Y.Uchida, T.Ichimura, M.Ueno, and H.Haruki:
Jpn. J. Appl. Phys., 21(1982)L586.
- 23) Y.Hamakawa, K.Fujimoto, K.Okuda, Y.Kashima, S.Nonomura,
and H.Okamoto: Appl. Phys. Lett., 43(1983)644.
- 24) V.Augelli, R.Murri, N.Alba, and T.Ligonzo:
J. Non-Cryst. Solids, 59&60(1983)481.
- 25) Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, T.Suhara, H.Nishihara, and H.Gamo:
Phys. Stat. Sol., (a)67(1981)669.
- 26) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: Phys. Rev., B25(1982)1453.
- 27) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto,
and Y.Hamakawa: Appl. Phys. Lett., 42(1983)807.
- 28) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto,
and Y.Hamakawa: Appl. Phys. Lett., 43(1983)963.
- 29) Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: IEEE J. Quantum Electron.,
QE-22(1986)1320.
- 30) A.Matsuda, K.Kumagai, and K.Tanaka:
Jpn. J. Appl. Phys., 22(1983)L34.
- 31) G.Baccarani, B.Ricco, and G.Spadini: J. Appl. Phys., 49(1978)5565.
- 32) J.W.Orton and M.J.Powell: Rep. Prog. Phys., 43(1980)1263.
- 33) S.M.Sze: Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed.,
(John Wiley & Sons, New York, 1981), p.850.
- 34) H.Okushi, M.Miyagawa, Y.Tokumaru, S.Yamasaki, H.Oheda, and K.Tanaka:
Appl. Phys. Lett., 42(1983)895.
- 35) P.G.LeComber, G.Willeke, and W.E.Spear:

J. Non-Cryst. Solids, 59&60(1983)795.

36) A.Matsuda, T.Yoshida, S.Yamasaki, and K.Tanaka:

Jpn. J. Appl. Phys., 20(1981)L439.

37) H.Scher and R.Zallen: J. Chem. Phys., 53(1970)3759.

第7章 微結晶Siの光照射効果

7-1 緒言

微結晶Si ($\mu\text{c-Si}$) は、現在 a-Si:H 太陽電池の n^+ 層に利用され、^{1, 2)} その高効率化も実現されている a-Si:H 系の新材料の一つである。この $\mu\text{c-Si}$ は a-Si:H 相と結晶Si相とにより構成されているため、その光電変換デバイス応用に関して問題となるのは、その構造上第3章で議論された a-Si:H 相での光照射による特性劣化³⁾ であると考えられる。しかし、いままで $\mu\text{c-Si}$ の光照射効果についての報告は皆無であり、 $\mu\text{c-Si}$ において光照射効果が存在するの否かさえも報告されていない。この原因は、結晶化率と微結晶粒径に強く依存する $\mu\text{c-Si}$ 自身のキャリアのダイナミクスが理解されていないことに起因する。a-Si:H の光照射効果と同様に $\mu\text{c-Si}$ の光照射効果を明らかにすることは、そのデバイスの安定性と信頼性向上への基礎的データを与える。

本章では、 $\mu\text{c-Si}$ においても a-Si:H と同様に光照射効果が存在することを示す。また、その実験結果を第6章において初めて明らかにされた $\mu\text{c-Si}$ のキャリアのダイナミクスに関する二つのモデル、1) 結晶粒界面再結合モデル、2) パーコレーションモデルをもとにして、 $\mu\text{c-Si}$ の光照射効果を明らかにするとともに、これらのモデルの妥当性を光照射効果の実験結果から傍証している。また、光照射後のキャリアの移動度と寿命の積は a-Si:H よりも $\mu\text{c-Si}$ の方がともに大きく、光照射に対してより安定な物質であることも明らかにしている。

7-2 試料と実験条件

使用した $\mu\text{c-Si}$ は全て不純物ノンドープ膜である。微結晶粒径 (δ) は全ての試料で $\delta \sim 300 \text{ \AA}$ と一定にし、 X_c が 0.04、0.17、0.40、0.65 の4種類の試料である。 δ と X_c は X線回折とラマン散乱の実験結果からそれぞれ見積った。これらの $\mu\text{c-Si}$ は、モノシラン SiH_4 と水素 H_2 の混合ガス

を容量結合型三極電極方式のグロー放電分解法⁴⁾により作成し、それぞれの膜厚は約1 μm である。光照射はa-Si:H相にのみ光照射効果が誘起される条件(波長: 0.6~0.9 μm 、光強度: 200 mW/cm^2 、照射時間: 4時間)であり、光照射前の熱処理は150°Cで30分間行った。これらは第3章のa-Si:Hにおける光照射効果を調べるために用いた条件とほぼ等しい。光照射前後においてトランジェントグレーティング法により、キャリアの寿命(τ)と拡散係数(D)を測定した。 $\mu\text{c-Si}$ のバルクでの特性を測定するために、励起光の波長はQスイッチYAGレーザーの基本波長1.06 μm を用いた。また、比較のためにa-Si:Hについても同様に測定した。

7-3 実験結果と考察

7-3-1 実験結果

図7-1に $X_c=0.17$ の場合に、光照射前後で測定された $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロットを示す。これらのプロットから光照射前後でのDと τ は、それぞれ次のように求められる。

$\mu\text{c-Si}$ ($X_c=0.17$) について

光照射前	→	光照射後
$D = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$		$D = 0.81 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$
$\tau = 14 \mu\text{s}$		$\tau = 7 \mu\text{s}$

明らかに $\mu\text{c-Si}$ ($X_c=0.17$) においても、a-Si:Hで観測されたように光照射によってキャリアの拡散係数と寿命は減少している。また、 $X_c=0.04$ の $\mu\text{c-Si}$ についても同様に光照射により拡散係数と寿命が減少することを観測した。これら $X_c=0.04$ 、 0.17 の二つの試料では、光照射後さらに熱処理を行うとDと τ はそれぞれ光照射前の値に回復し、a-Si:Hの場合と同様に可逆的特性変化を示した。図7-2に $X_c=0.40$ の $\mu\text{c-Si}$ に関する測定結果を示す。

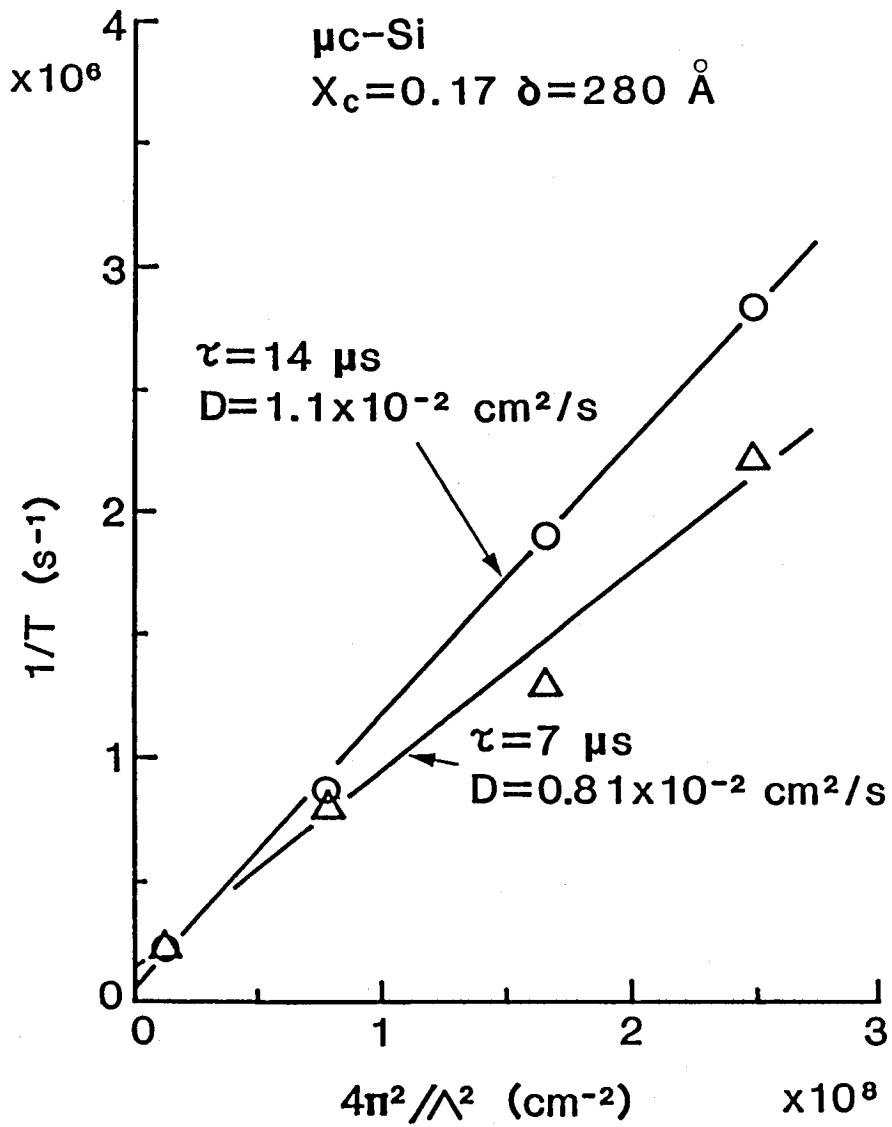


図7-1 $X_c = 0.17$ の $\mu c\text{-Si}$ の光照射前 (O)、
 後 (Δ) で求められた $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット

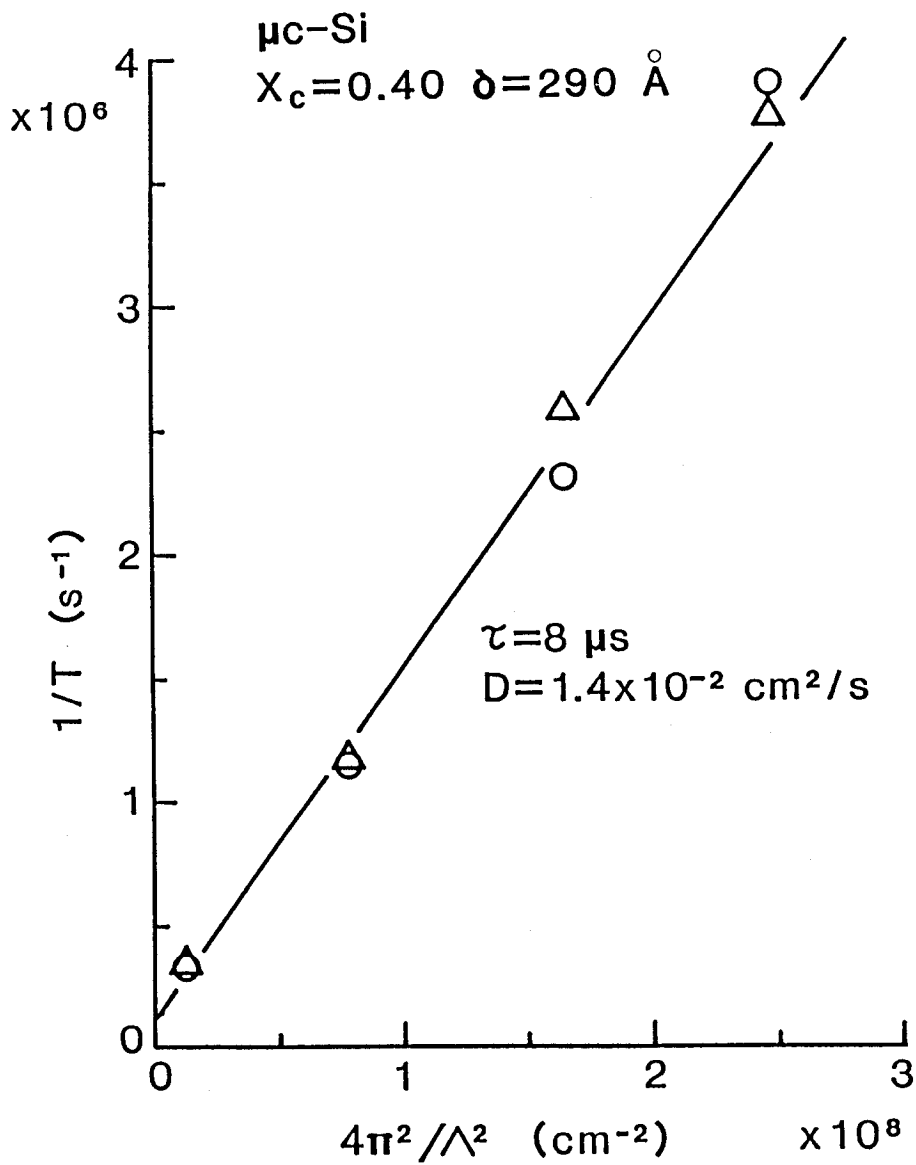


図7-2 $X_c = 0.40$ の $\mu\text{c-Si}$ の光照射前 (O)、
 後 (Δ) で求められた $4\pi^2/\Lambda^2$ 対 $1/T$ プロット

$\mu c - Si$ ($X_0 = 0.40$) について

照射前	照射後
$D = 1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D = 1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$
$\tau = 8 \mu\text{s}$	$\tau = 8 \mu\text{s}$

この場合は、照射を行っても D と τ に全く変化は現れない。さらに、 $X_0 = 0.65$ の $\mu c - Si$ においても、 $X_0 = 0.40$ と同様に照射に対して D と τ は全く変化しない。以上の結果から $\mu c - Si$ では照射効果が生ずるか否かは、強く X_0 に依存していることが分かる。比較のために $a - Si : H$ に対して、全く同じ照射条件で測定した結果、次のように D と τ は変化し、その傾向は第3章で得られた結果と等しい。

$a - Si : H$ について

照射前	照射後
$D = 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$
$\tau = 25 \mu\text{s}$	$\tau = 2 \mu\text{s}$

7-3-2 照射によるキャリアの拡散係数と寿命の結晶化率依存性

測定されたいくつかの $\mu c - Si$ について、照射前後での X_0 対 D および X_0 対 τ をプロットし、それぞれ図7-3、図7-4に示す。図7-3で照射前では、 D は $X_0 \leq 0.2$ の領域で X_0 の増加に対し減少し、 $X_0 \geq 0.2$ では逆に増加している。また照射により D は $X_0 \leq 0.2$ で図中の矢印で示す様に減少するが、 $X_0 \geq 0.2$ では X_0 の値に拘らず D の減少は見られない。つまり、 D に関しては $X_0 \leq 0.2$ では照射効果は現れるが、 $X_0 \geq 0.2$ ではそれは現れない。図7-4の X_0 に対する τ の変化は、照射前では X_0 の増加に対して単調に減少するが、照射後では図中に点線で示した $\tau = 6 \sim 8 \mu\text{s}$ の一定値へと減少する。

$\mu c - Si$ において照射のない場合のキャリアの再結合および輸送過程については、すでに第6章で議論した通りである。本章では、第6章で提出した微結晶粒界面再結合モデルとパーコレーションモデルにより照射された $\mu c - Si$

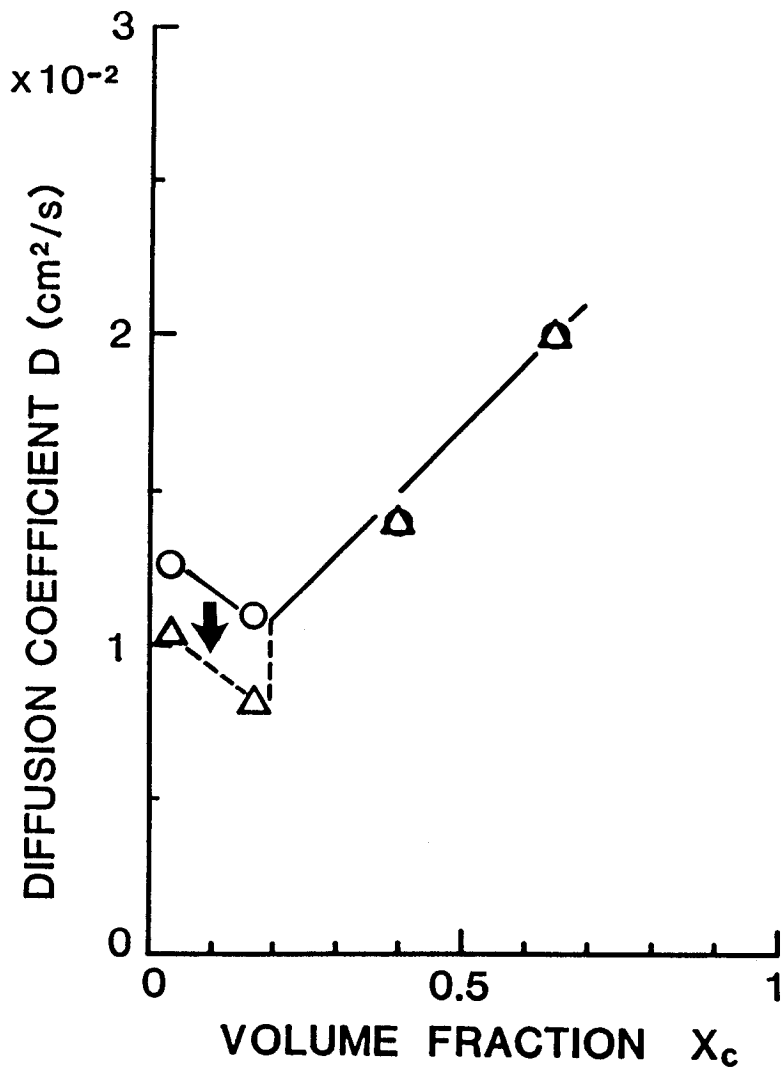


図7-3 X_c に対しての光照射前 (O)、後 (Δ) での D の変化
 高伝導度を持ったパーコレーションパスは $X_c \geq 0.2$ で
 形成されている。

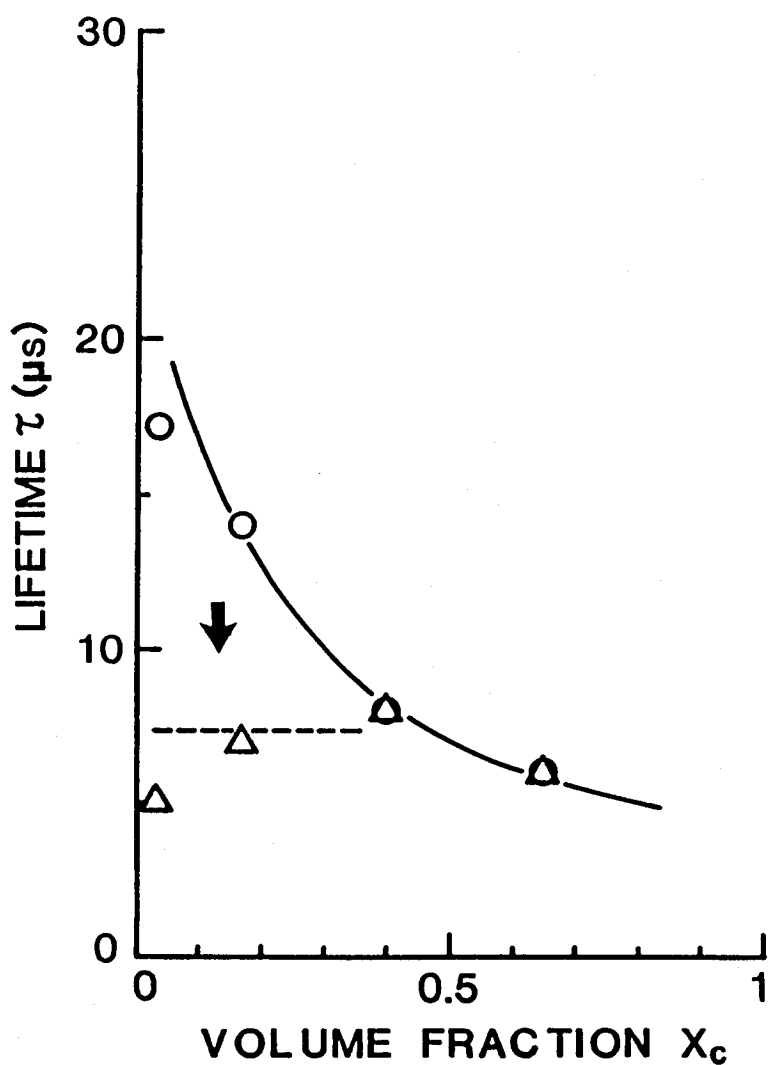


図7-4 X_c に対しての光照射前 (O)、後 (Δ) での D の変化
 実線はキャリアの微結晶粒界面再結合モデルにもとづく
 (6-3) 式で $\tau_0 = 25 \mu s$ 、 $K_1 = 2 \times 10^5 s^{-1}$
 とした時の計算結果を示す。

のキャリアのダイナミクスを以下に説明する。

微結晶粒界面再結合モデルによれば、一定の微結晶粒径を持った $\mu c - Si$ において、結晶化率 (X_c) が増加することは多量の非輻射再結合中心を含む微結晶粒界面領域の面積が増加することになり、その界面領域でのキャリアの再結合確率が $a - Si : H$ 相のそれより高くなるため、 X_c の増加につれ微結晶粒界面での寿命 τ_b と $a - Si : H$ 相での寿命 τ_a のパラレル過程として観測される実効的な寿命 τ は減少する。この微結晶粒界面再結合モデルに従って計算された曲線が図 7-4 の実線であり、光照射前の X_c 対 τ の関係をうまく説明できることは、第 6 章の 6-4-1 で述べた通りである。

一方、光照射前の $\mu c - Si$ 中のキャリア輸送に関しては、第 6 章の 6-4-2 で述べたパーコレーションモデルが適用できる。つまり、臨界結晶化率 ($X_{c0} = 0.2$) を越えた X_c に対しては微結晶粒同士が連なり、キャリアの伝導パスを形成する。従って、 $X_c \leq X_{c0} = 0.2$ の場合にはパーコレーションパスが生じていないので、キャリアは $a - Si : H$ 相と微結晶粒内をともに横切って伝導するが、 $X_c \geq X_{c0} = 0.2$ の場合には $a - Si : H$ 相よりも高い伝導度を持った微結晶粒によるパーコレーションパスのみを通るため、キャリアの拡散係数 (D) は X_c の増加、つまりパーコレーションパスのチャンネル数の増加の結果として図 7-3 に見られるように増加する。また、図 7-3 の $X_c \leq 0.2$ の領域において、 D は X_c の増加とともに僅かに減少するが、これは微結晶粒の数が増加するため、その界面でのポテンシャル壁でのキャリアの散乱確率が上がり、拡散係数が減少すると思われる。

次に、光照射により D と τ が、 X_c の変化に対してどのように変化するかを検討する。図 7-3 において、光照射により D が減少するか否かは、前述のパーコレーションパスの生ずる臨界結晶化率を境にして、二つの領域に分けられる。つまり、 X_c が臨界結晶化率より小さければ、光照射による D の減少は見られるが、臨界結晶化率以上では D は全く変化しない。このことはパーコレーションパスが生じていない X_c の領域では、キャリアは $a - Si : H$ 相を必ず横切らねばならないことに起因している。光照射された場合には、 $a - Si : H$ 相では浅い捕獲中心および再結合中心が生成されることにより D と τ が減少することは、既に第 3 章で述べた通りである。従って、光照射された $a - Si : H$ 相をキャリアが通ると

き、浅い捕獲準位を介したキャリア捕獲とそこからの放出過程や、 $a-Si:H$ 相と結晶相のエネルギーギャップ差によるポテンシャル壁でのキャリアの散乱過程により、拡散係数の減少が生ずる。一方、パーコレーションパスが生じている場合には、光照射効果の生じている $a-Si:H$ 相をキャリアは通らず、光照射効果の生じていない結晶相のみを通るため、拡散係数の光照射による減少は観測されない。

以上のように、 $\mu c-Si$ の光照射による拡散係数の変化を6-4-2で提出したパーコレーションモデルで説明できたことは、 $\mu c-Si$ におけるこのモデルの妥当性を示している。

図7-4において、測定された τ は光照射により $a-Si:H$ 相に誘起される再結合中心数と反比例の関係にある。照射光強度は一定なので、 $a-Si:H$ 相内に誘起される単位体積当りの再結合中心数は X_0 に依存しない。このため図7-4中に点線で示したように、光照射後の τ は一定値(τ_0)になると思われる。 X_0 が増加すると微結晶粒界面再結合の寄与により、光照射前の τ が τ_0 よりも小さくなる。この場合には、光照射効果よりもむしろ結晶粒界面再結合により、実効的な τ は律速されるため、光照射効果による τ の減少は観測されないと思われる。以上の議論より図7-3の光照射による τ の変化は、6-4-1の微結晶粒界面再結合モデルを支持していると言える。

最後に、光照射後の $\mu\tau$ 積を $a-Si:H$ と $\mu c-Si$ について比較すると、 X_0 が0.04、0.17、0.40、0.65のいずれにおいても $a-Si:H$ より $\mu c-Si$ の方が大きいことから、光照射に対してより安定な物質であることが分かった。

7-4 結言

$\mu c-Si$ においても $a-Si:H$ と同様に光照射効果が存在することを明らかにした。この光照射によるキャリアの寿命と拡散係数の変化は、第6章で提出した微結晶粒界面再結合モデルおよびパーコレーションモデルで十分に説明できることを示した。このことは、キャリアに対する微結晶粒界面再結合モデル、およびキャリア輸送に関する微結晶粒同士によるパーコレーションモデルの妥当性

を、強く支持している。

また、光照射後のキャリアの移動度と寿命の積は a-Si:H よりも μc -Siの方がともに大きく、光照射に対してより安定な物質であることも明らかにしている。

参考文献

- 1) Y.Uchida, T.Ichimura, M.Ueno, and H.Haruki:
Jpn. J. Appl. Phys., 21(1982)L586.
- 2) Y.Hamakawa, K.Fujimoto, K.Okuda, Y.Kashima, S.Nonomura,
and H.Okamoto: Appl. Phys. Lett., 43(1983)644.
- 3) D.L.Staebler and C.R.Wronski: Appl. Phys. Lett., 31(1977)292.
- 4) A.Matsuda, K.Kumagai, and K.Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., 22(1983)L34.

第8章 微結晶Siのフォトルミネッセンス

8-1 緒言

微結晶Si ($\mu\text{c-Si}$) は、第6章の序論6-1で述べたように構造的には a-Si:H中に直径数10~数100Åの微結晶Si粒が埋もれた状態の物質であり、a-Si:H相と結晶Si相の混相物質である。このような混相物質におけるキャリアの振舞いは、a-Si:H単相の場合やa-Si:H相を含まない、つまり多結晶Siの場合とも当然異なることが容易に予想される。物理的見地からも、また $\mu\text{c-Si}$ を用いた太陽電池、^{1,2)}さらに将来新しいデバイスへの応用を考えても、 $\mu\text{c-Si}$ 中のキャリアのダイナミクスを調べることは有意義である。フォトルミネッセンス法はキャリアの再結合過程を調べる上で有効な手段の一つであり、本章ではフォトルミネッセンス法により測定した結果を述べている。

a-Si:Hのみの場合では主な発光帯は1.3~1.5 eVに見られ、不純物をドーブした試料のように多数の欠陥を含む場合には、さらに0.8~0.9 eVにも発光帯が観測される。^{3,4)}この0.8~0.9 eVの低エネルギーの発光は欠陥に関与した遷移であることが知られている。⁴⁾一方、 $\mu\text{c-Si}$ では典型的な発光帯として~0.9 eVと~1.30 eVにピークを持つスペクトルが観測される。^{5,6)}これらの発光は混相物質である $\mu\text{c-Si}$ 中のa-Si:H相、結晶Si相、またはそれらの界面である微結晶粒界面領域から生じているのかについては、詳細な報告は少なく、それらの再結合遷移過程は未だ明らかにされていない。

最近、Bhatら⁵⁾は $\mu\text{c-Si}$ に見られる0.9 eVの発光帯のバンド幅がエネルギー的に近いa-Si:Hの欠陥に関与した発光帯のバンド幅よりも非常に狭いこと、さらにそれらの発光効率の温度依存性が異なることから、 $\mu\text{c-Si}$ に見られる~0.9 eVの発光はa-Si:H相からではなく、微結晶粒内から生じていると示唆している。また、彼らは $\mu\text{c-Si}$ の~1.30 eVの発光はa-Si:H相から生じているとも示唆しており、この~1.30 eVの発光に関してはDepinnaら⁶⁾の結論と一致している。

$\mu c-Si$ の $0.9 eV$ と $1.30 eV$ の発光の寿命を比較した場合、 $0.9 eV$ の方が $1.30 eV$ よりも約10倍以上短いことがBhatら⁷⁾により報告されている。

本章では、結晶化率と微結晶粒径を種々に変化させることにより、 $\mu c-Si$ の定常光励起フォトルミネッセンス(CWPL)スペクトルの結晶化率、微結晶粒径依存性を詳細にかつ系統的に測定している。これらの結果から $\mu c-Si$ に見られる低エネルギーの発光は、微結晶粒内や微結晶粒界面領域から生じているのではなく、 $a-Si:H$ 相からのみ生じていることを明らかにしている。また、高エネルギー側の発光も、やはり $a-Si:H$ 相から生じていることも明らかにしている。これらCWPLの実験結果と、それぞれの発光帯に関する時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)の実験結果から $\mu c-Si$ におけるキャリアの再結合バンドモデルを提出している。

既に第6章で、トランジェントグレーディング法により $\mu c-Si$ 中のキャリアの輻射再結合と非輻射再結合とを含めて、そのダイナミクスに関する議論を進めてきた。⁸⁾また、本章においてはCWPLとTRPLの測定から、キャリアの空間的な発光中心の分布とエネルギー的な輻射再結合過程を調べ、その再結合バンドモデルを提出するまでに至っている。さらに、本章では、第6章で提出されたキャリアの微結晶粒界面再結合モデルと本章でのフォトルミネッセンス(PL)の結果とを関連付けて議論することにより、微結晶粒界面再結合モデルの妥当性をも傍証している。

8-2 試料と実験装置

PLを測定するに当たり、その干渉効果を避けるために基板(コーニング7059ガラス)の表面を#80のカーボランダムでラフにした後、1分間の弗酸処理を行い、その上に $\mu c-Si$ をクロスフィールドプラズマ法⁹⁾により堆積させた。微結晶粒径(δ)と結晶化率(X_c)は試料作成時のrf供給電力と直流バイアス電圧で制御し、それらの評価はX線とラマン散乱の実験結果から見積った。 $X_c=0.70$ と一定で $\delta=80\sim 250 \text{ \AA}$ 、また $\delta=100 \text{ \AA}$ と一定で $X_c=0.10\sim 0.80$ と種々の $\mu c-Si$ について測定した。

図8-1(a)、(b)にそれぞれCWPLの測定系と、パルス光励起のTRPL測定系を示す。CWPL測定では、励起光としてKrレーザー光(波長: 647nm、光強度: 約 $2\text{W}/\text{cm}^2$)を用いた。試料からの発光は25cmの回折格子分光器を通り、波長 $1\mu\text{m}$ オーダーで高感度のGeまたはPbSで検出した後、ロックイン増幅器で信号を増幅し、A-D変換した後コンピューターにデータを取り込んだ。基本的に測定は1.8Kの液体He温度で行ったが、PLの温度変化を調べる場合には、約100Kまで上昇させて測定を行った。パルス励起の場合、励起用光源にQスイッチYAGレーザーの第二高調波(波長: 532nm、パルス幅: 6ns、光強度: 約 $500\text{KW}/\text{cm}^2$)を用いた。励起光パルスの繰り返しは10Hzで行った。Ge検出器で発光を検出し、ボックスカー積分器で信号処理を行った。このとき、ボックスカー積分器のゲート幅は100nsと一定にした。励起光の一部をpinダイオードで受け、ボックスカー積分器へのトリガーパルスとし、このトリガーパルスとゲートパルスの時間差を変化させてPLの時間分解スペクトルを測定した。

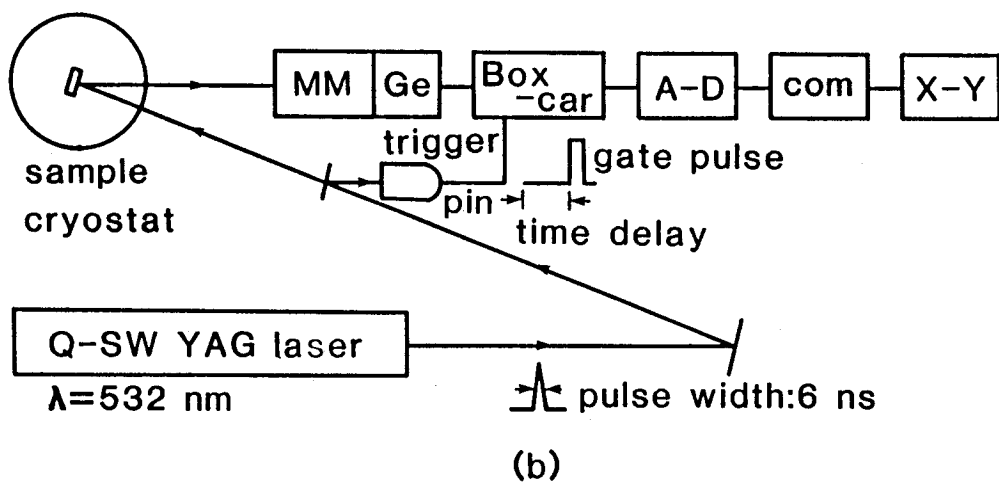
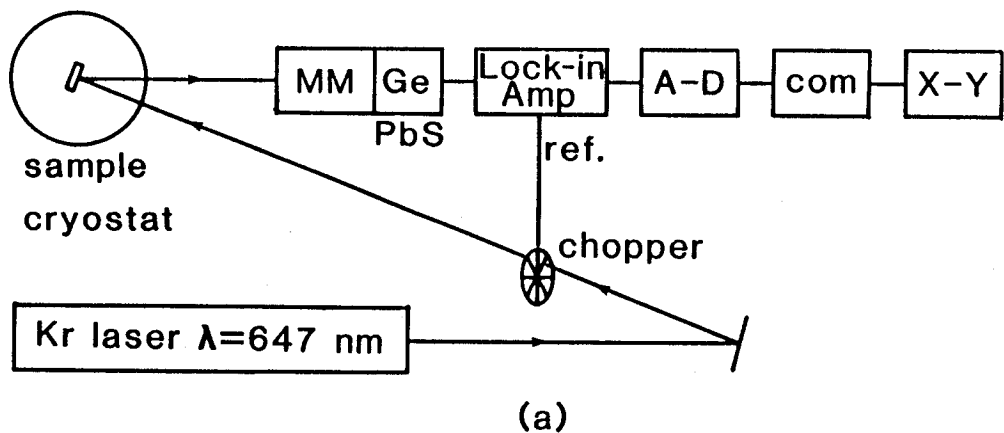


図8-1 CWPL (a)、TRPL (b) の測定ブロック図

(a) 励起光源：Krレーザー

検出器：Ge、またはPbS

(b) 励起光源：QスイッチYAGレーザーの第二高調波

検出器：Ge

8-3 実験結果

8-3-1 フォトルミネッセンススペクトルの微結晶粒径依存性

図8-2に結晶化率 $X_c = 0.70$ と一定で微結晶粒径 $\delta = 107 \sim 245 \text{ \AA}$ と変化したときの、 $\mu c - Si$ の典型的なCWPLスペクトルを示す。これらのスペクトルは、主に三つの発光バンド（以下図中に示すように低エネルギー側から順に、 $PL_a \sim 0.76 \text{ eV}$ 、 $PL_b \sim 1.0 \text{ eV}$ 、 $PL_c \sim 1.2 \text{ eV}$ と略記する）から成ることが図から分かる。 $\mu c - Si$ の発光効率は $a - Si : H$ のそれと比較して一桁から二桁程度小さく、 δ や X_c が増加すると、その発光効率は減少する。ここでは、主に図8-2に見られる低エネルギー側の PL_a と高エネルギー側の PL_c について議論を進める。 PL_b については8-3-4の時間分解PLの温度依存性の結果から議論されている。図8-2から δ が変化してもほとんど PL_a と PL_c のピークエネルギー位置は変わらないが、 PL_a と PL_c の最大発光強度（それぞれ I_a 、 I_c と以下略記する）は強く δ に依存していることが分かる。 $X_c = 0.70$ と一定のとき、 I_a 、 I_c の δ 依存性を調べ、その結果を図8-3に示す。図8-3から分かるように δ の増加とともに I_a は増加するが、逆に I_c は減少する傾向を示す。

8-3-2 フォトルミネッセンススペクトルの結晶化率依存性

微結晶粒径 $\delta = 100 \text{ \AA}$ と一定で結晶化率（ X_c ）を変化させた場合に測定された I_a 、 I_c の X_c 依存性が図8-4に示されている。 X_c の増加とともに I_a は増加し、逆に I_c は減少する。この傾向は図8-3に見られる一定の X_c に対し、 δ を増加させた場合と同じ傾向を示している。つまり、 δ または X_c の増加は、 I_a を増加させ、逆に I_c を減少させる。

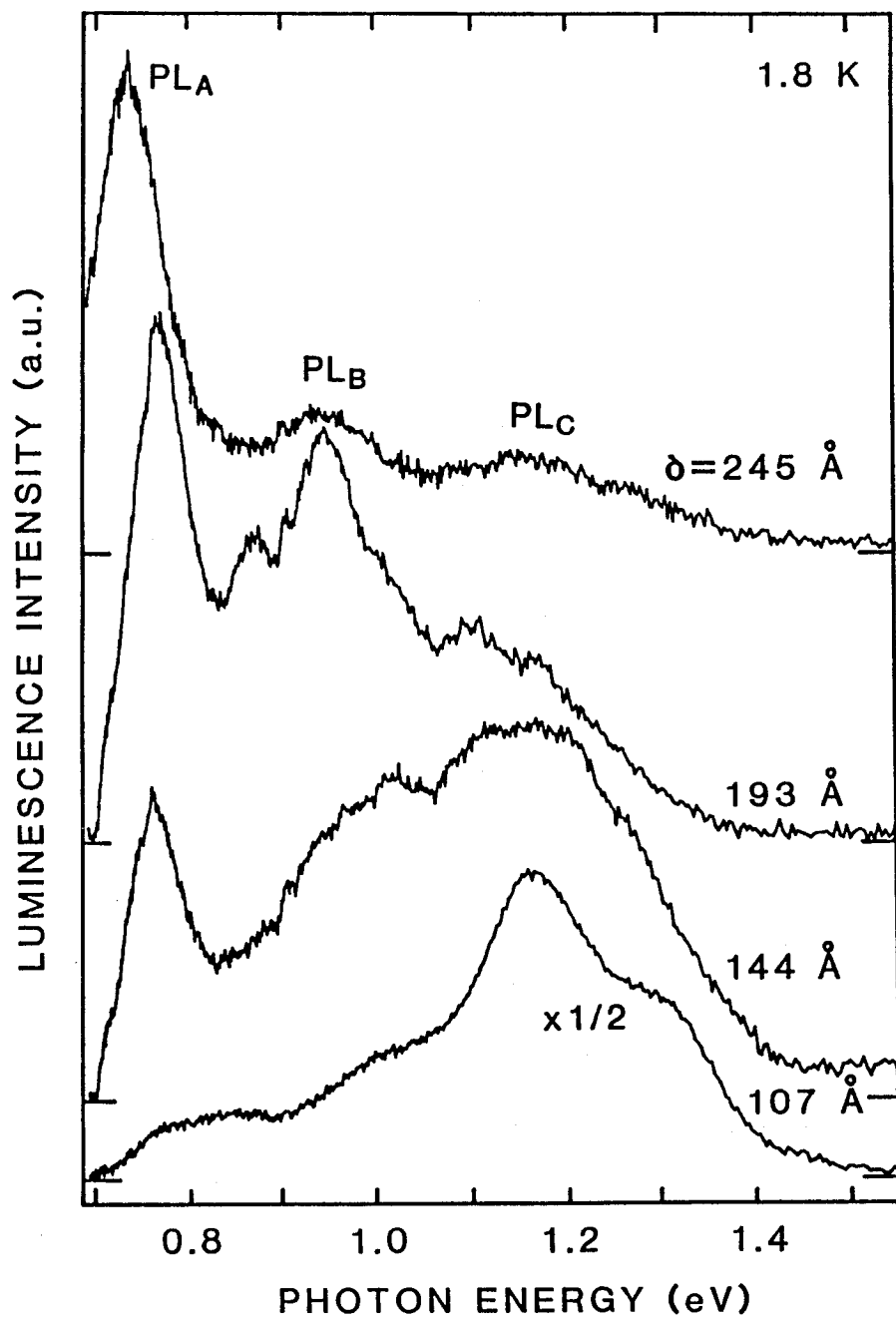


図8-2 微結晶粒径 (δ) に対する典型的なCWPLスペクトルの変化

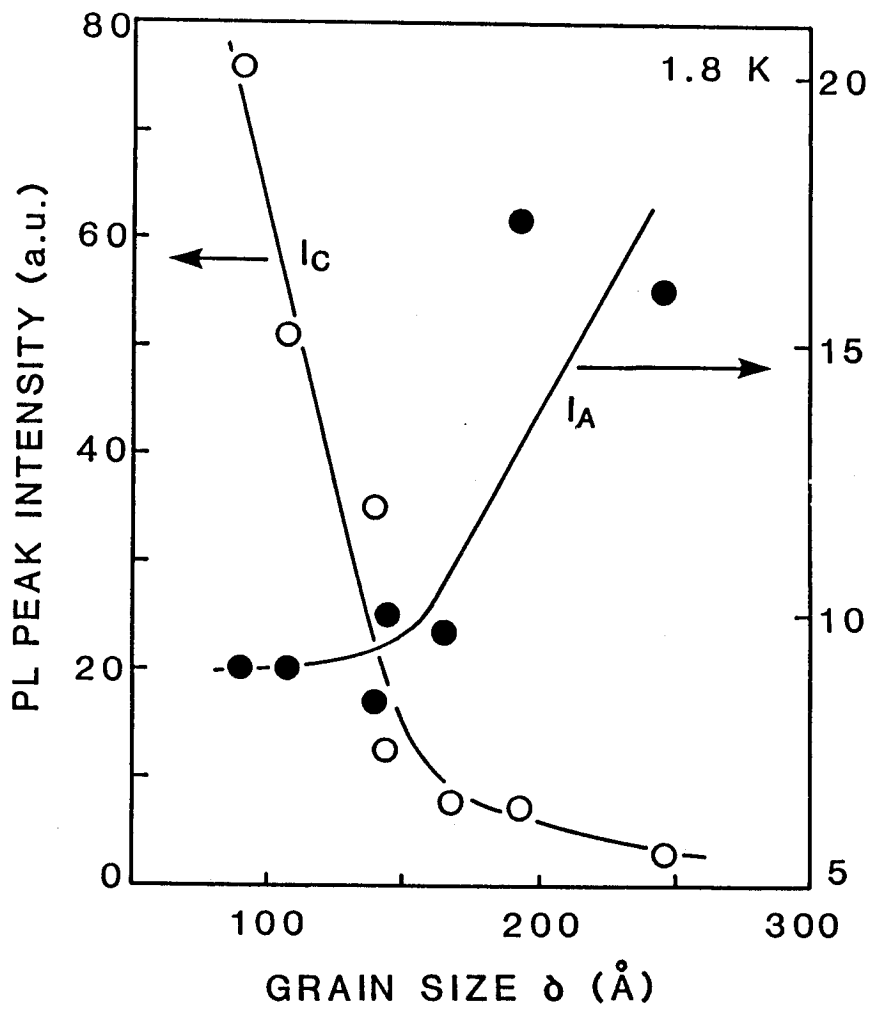


図8-3 PL_A と PL_C の最大発光強度をそれぞれ I_A 、 I_C としたときのそれらの δ 依存性 ($X_c = 0.70$ と一定)

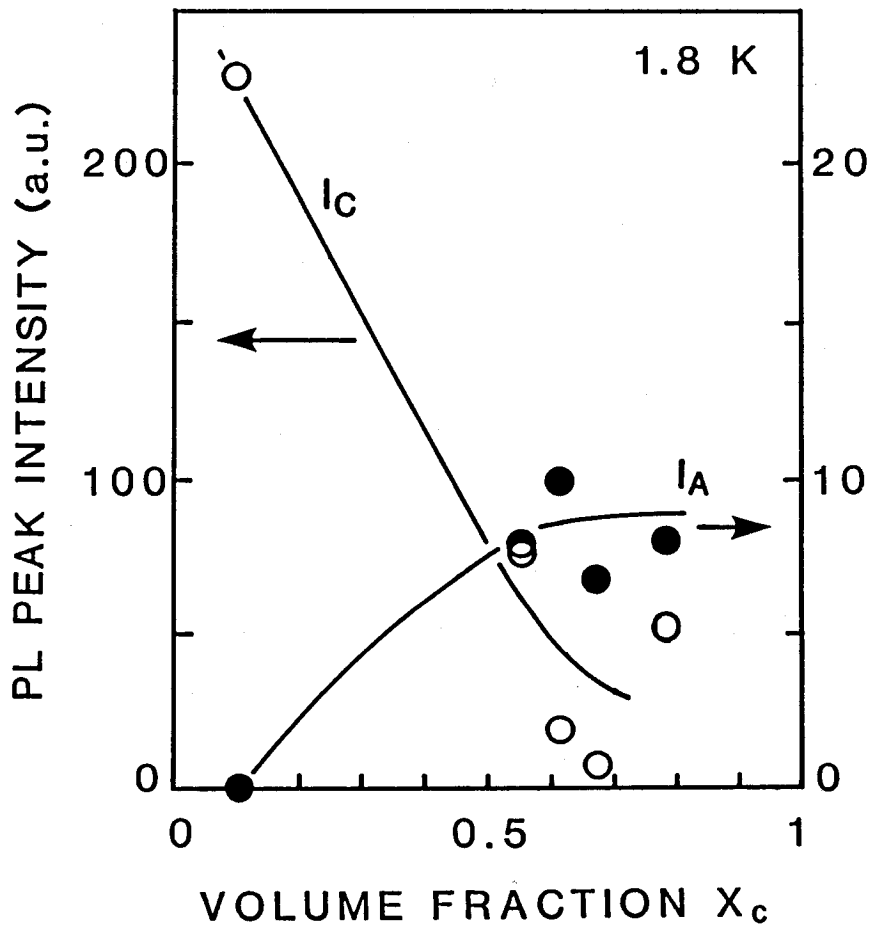


図8-4 I_A 、 I_c の X_c 依存性 ($\delta = 100 \text{ \AA}$ と一定)

8-3-3 時間分解フォトルミネッセンススペクトル

図8-5の上図に $X_0 = 0.68$ 、 $\delta = 122 \text{ \AA}$ の試料から得られたKrレーザー一励起CWPLスペクトルを示す。 PL_A 、 PL_B 、 PL_C の発光強度は図8-3、図8-4に示されているように δ と X_0 に強く依存しているため、それぞれの発光に関するTRPLスペクトルを測定するのに都合の良いように、それらの発光強度がほぼ等しい試料を選択した。図8-5(a)のそれぞれの発光ピークの時間応答特性調べるため、図の矢印のエネルギー位置で測定した結果を図8-5の下図に示す。それぞれの発光強度は弱く、S/N比を上げるために約2000回の信号が積算されている。 PL_A と PL_B の立ち下がりに見られるリングングは、Ge検出器の前置増幅器によるもので信号ではない。 PL_A と PL_B の時間応答はほとんど測定系の検出限界($\sim 200 \text{ ns}$)内で変化しているが、 PL_C は PL_A 、 PL_B よりも十分に長い約 $2 \sim 4 \mu\text{s}$ の減衰時定数を有しており、明らかに PL_C と PL_A 、 PL_B の発光のオリジンは異なっている。これら発光のオリジンを知るために、ボックスカー積分器のゲート信号を遅らせ、その遅れ時間をパラメータとして測定したTRPLスペクトルを図8-6に示す。図中の遅れ時間(t_d)は相対値を示し PL_A 強度が最大になる時間を $t_d = 0 \text{ ns}$ としている。このとき、 PL_B は $t_d = 60 \text{ ns}$ 、 PL_C は $t_d = 130 \text{ ns}$ でそれぞれ最大発光強度を示し、明らかに時間差が生じていることが分かる。発光の立ち上がりに関しては、 $t_d = -90 \text{ ns}$ で PL_A と PL_B はすでに立ち上がっているが、 PL_C は全く立ち上がっていない。また、立ち下がりに関しては、 $t_d = 1.63 \mu\text{s}$ において逆に PL_A と PL_B はすでに消失し、 PL_C のみしか観測されない。また、この PL_C のピークエネルギー位置は時間遅れとともに低エネルギー側へシフトし、 $t_d = 0 \text{ ns}$ から $1.63 \mu\text{s}$ では約 0.1 eV のピークエネルギー位置のシフトが観測されが、 PL_A 、 PL_B についてはほとんど観測されない。

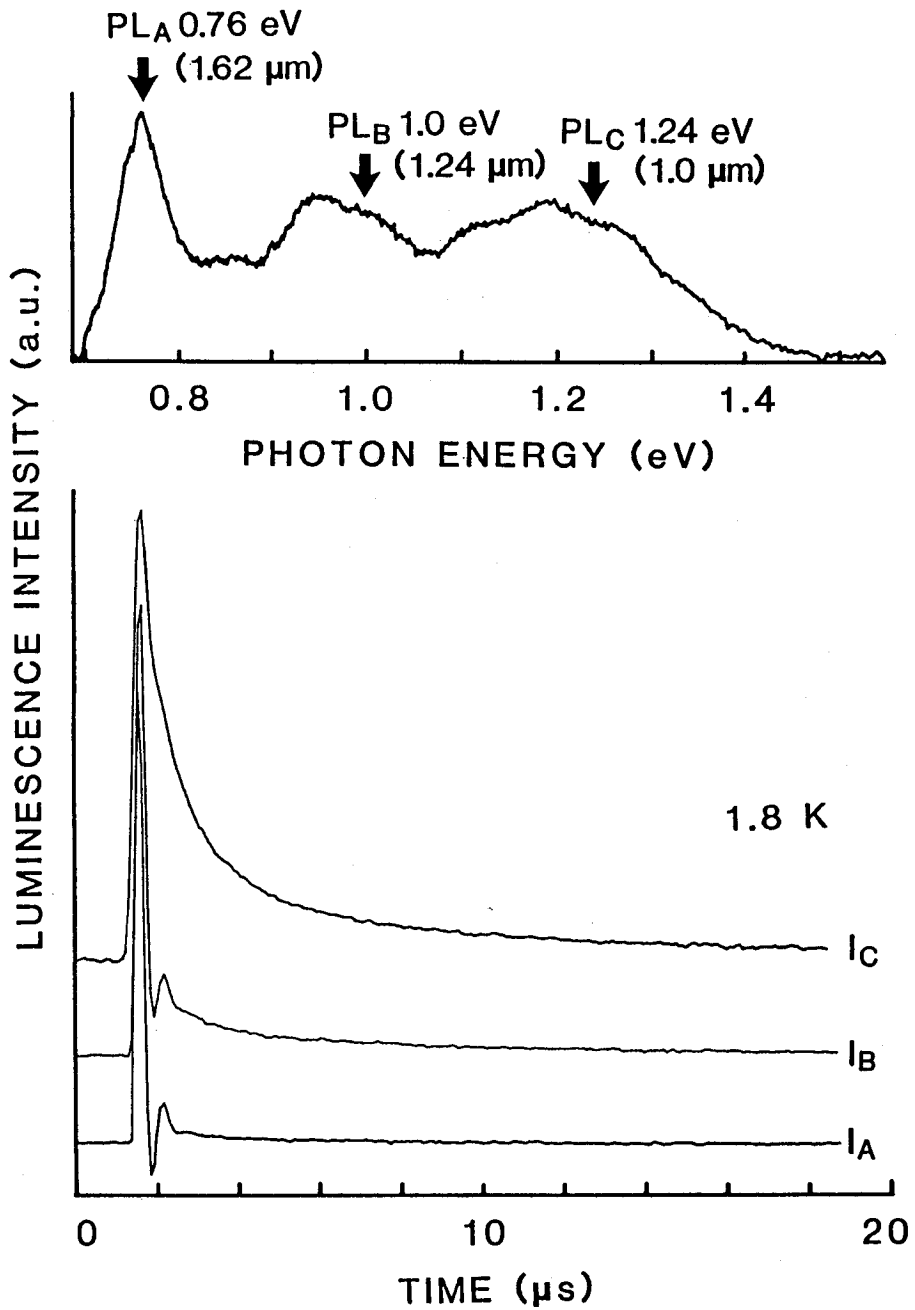


図8-5 上図： $\mu\text{c-Si}$ ($X_c=0.68$, $\delta=122\text{\AA}$) の CWPLスペクトル
 下図：上図の矢印で示したA、B、Cのエネルギー位置における発光の時間応答

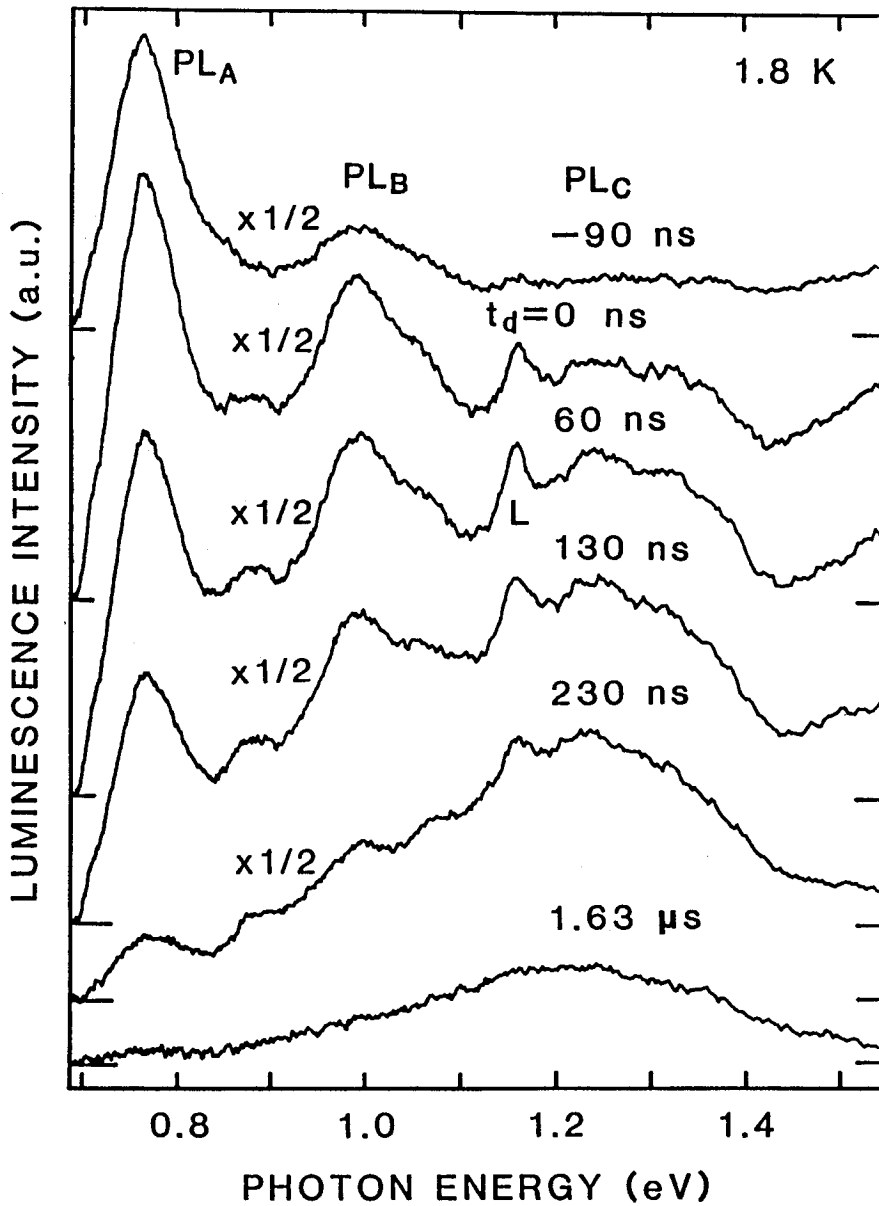


図8-6 励起後の種々の遅れ時間 (t_d) に対するTRPLスペクトル PL_B と PL_C の最大発光強度は PL_A よりもそれぞれ60 ns、130 ns遅れている。1.17 eVに観測される”L”は励起レーザー光の散乱によるものである。

8-3-4 時間分解フォトルミネッセンススペクトルの温度依存性

試料温度を1.8から95 Kまで変化させ、種々の遅れ時間 (t_d) について時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) スペクトルを測定した。図8-7に15 Kで測定されたTRPLスペクトルを示す。PL_A、PL_B、PL_Cのそれぞれの最大発光強度の遅れ時間に対する変化は、1.8 Kの場合と変わらず、それぞれ $t_d = 0$ 、60、130 ns で最大発光強度を示す。 $t_d = 1.57 \mu s$ では、PL_AとPL_Bはすでに消失し、PL_Cのみが観測される。さらにこのPL_Cのピークエネルギー位置は時間遅れとともに低エネルギー側へシフトし、 $t_d = 0$ ns から $1.57 \mu s$ では約0.05 eVのピークエネルギー位置のシフトが観測される。

図8-8に95 KでのTRPLスペクトルを示す。PL_A、PL_B、PL_Cの発光強度は図8-9に示すごとく、温度の上昇とともに減少し、またその減衰時間も速くなる。一般に、PLは輻射再結合と非輻射再結合との競合過程であるため、温度の増加とともに非輻射再結合確率が増加しその結果として、PL強度は減少し、かつその減衰時間は速くなる。種々の温度においてTRPLスペクトルを測定した結果、70 K以下の温度ではPLの主ピークがPL_Aであるが、70 K以上ではPL_Bが主ピークになる。このことは、PL_A、PL_B、PL_Cはそれぞれ全く別々な非輻射再結合過程をともなっており、PL_BはPL_AやPL_Cに比べPL強度の熱クエンチングが弱いことを意味している。

図8-10にPL_A、PL_B、PL_Cに対するピークエネルギー位置の温度依存性を示す。1.8から95 Kの温度上昇に対して、PL_Aのピークエネルギー位置は全くシフトしないが、PL_B、PL_Cのそれは約0.03 eVだけ低エネルギー側へシフトする。この場合の温度係数は、図8-10に示したデータから約 $3 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ と求められる。

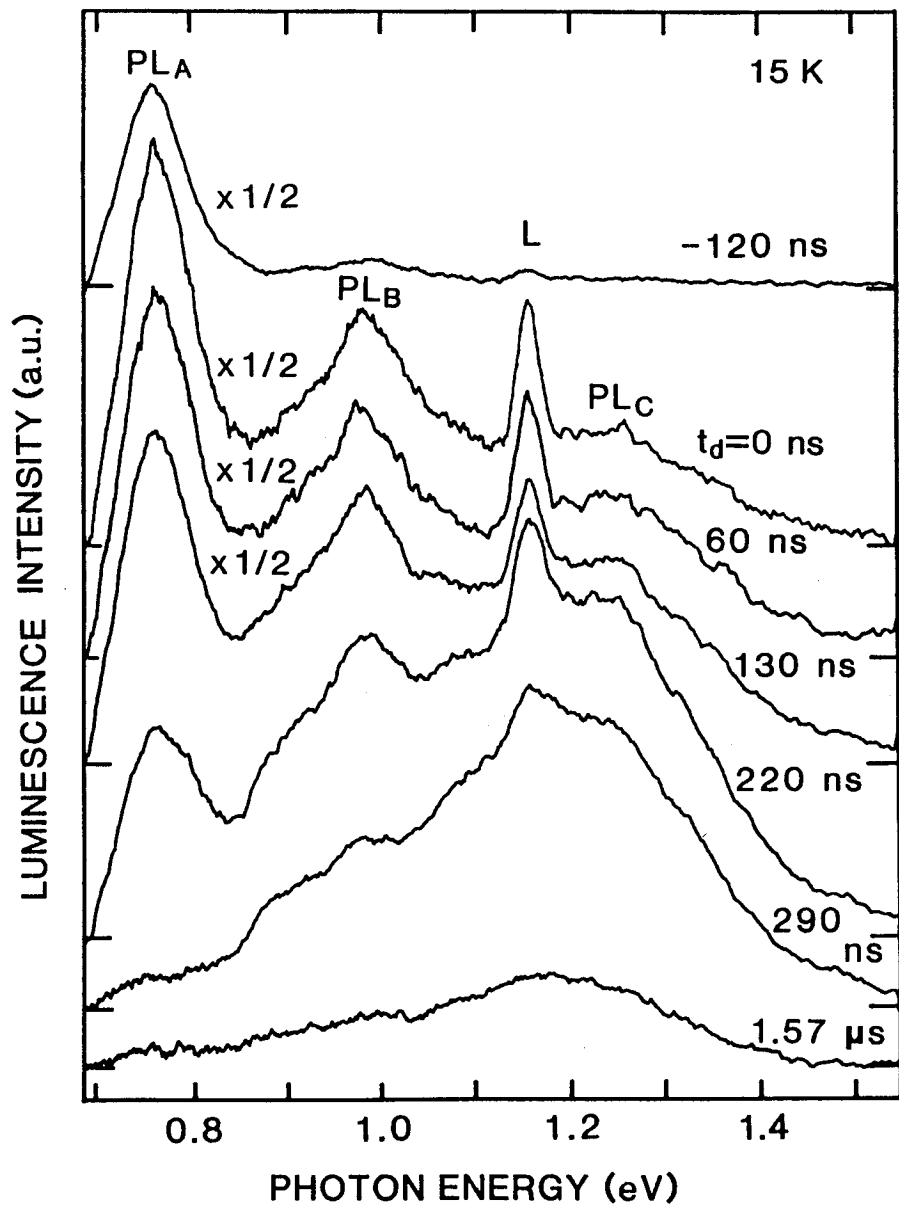


図8-7 15 Kにおける時間分解PLスペクトル

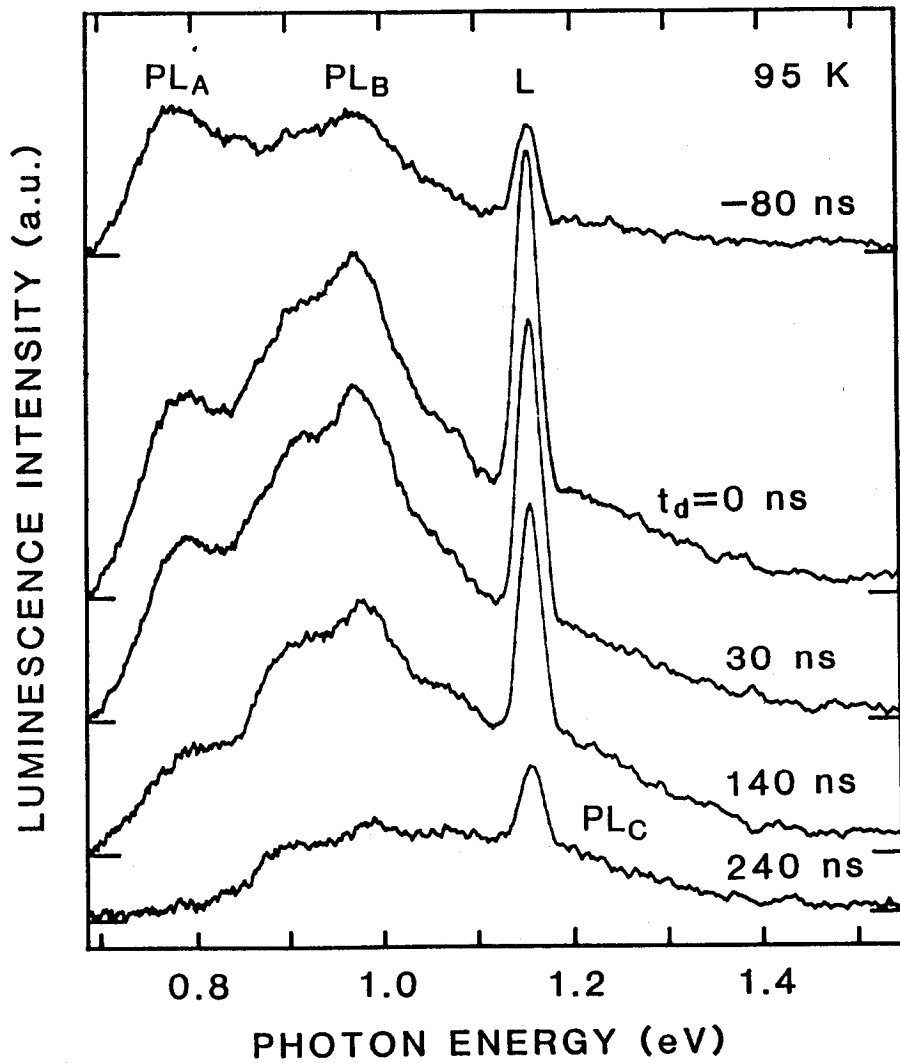


図8-8 95 Kにおける時間分解PLスペクトル

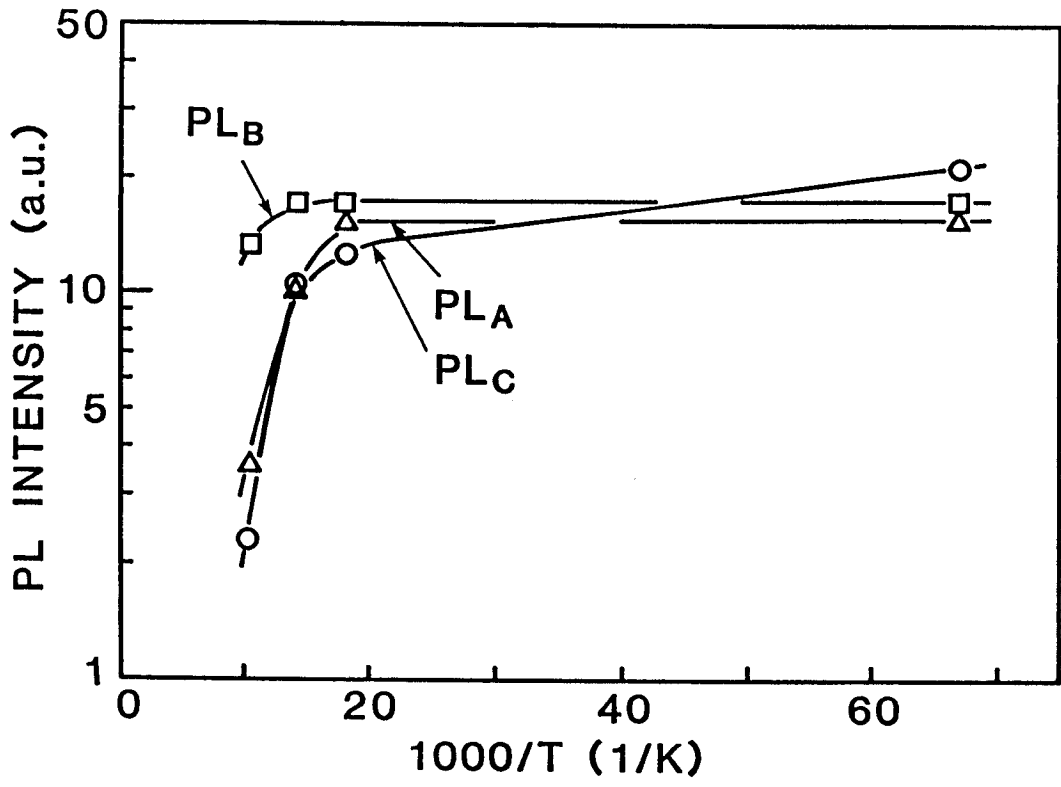


図8-9 PL_A 、 PL_B 、 PL_C の発光強度の温度依存性

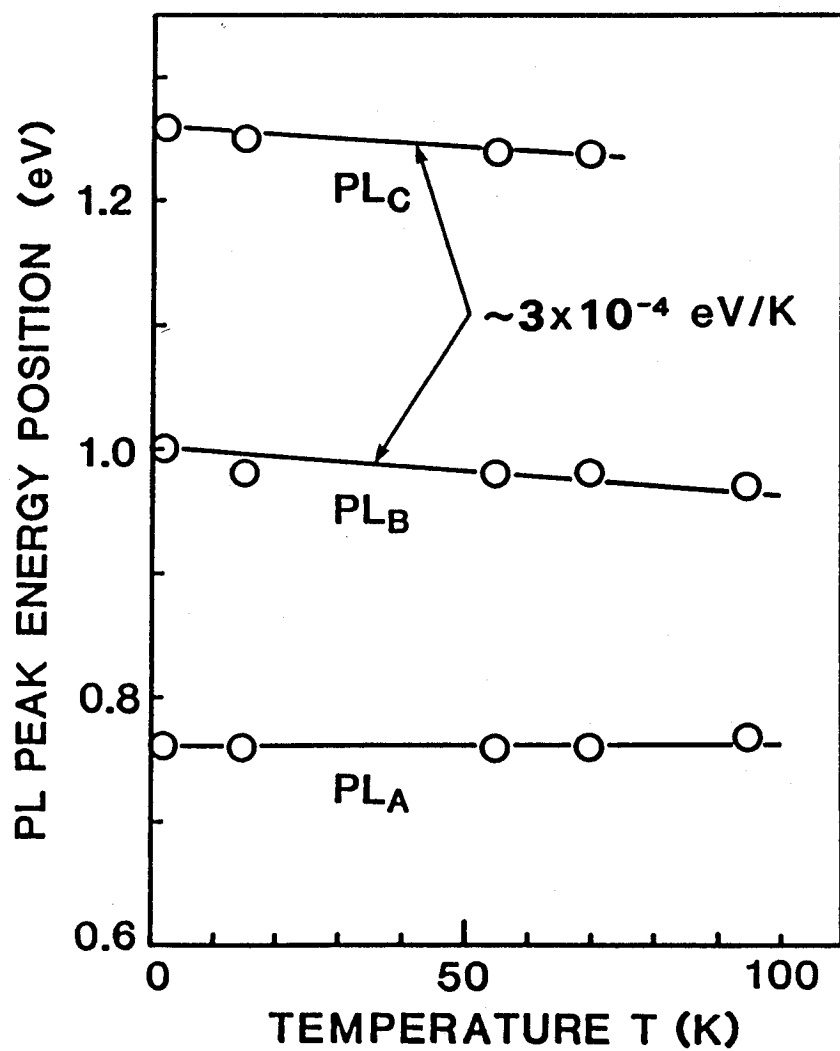


図8-10 PL_A、PL_B、PL_Cのピークエネルギー位置の温度依存性

8-4 キャリヤの再結合モデル

8-4-1 空間的再結合モデル

定常光励起フォトルミネッセンス (CWPL) スペクトルの実験結果から、 PL_a は $\mu c-Si$ 中の、 $a-Si:H$ 相、結晶 Si 相またはそれらの界面である微結晶粒界面のいずれから生じているのかを以下に考察する。ただし、これら三相モデルで $\mu c-Si$ を考えたとき、微結晶粒径 (δ) および結晶化率 (X_c) をそれぞれ独立に変化させることにより、 $\mu c-Si$ の電子状態は変わらないことを仮定する。

PL_a 、 PL_c のそれぞれの最大発光強度 I_a と I_c は近似的にそれぞれの発光中心の含まれる体積、つまり $a-Si:H$ 相、または結晶 Si 相の体積に比例するとし、また微結晶粒界面に発光中心が存在する場合には単純に微結晶粒の表面積 (S_b) に比例すると仮定する。以上の仮定に基づいて、これら三相のどれかに PL_a の発光中心が存在する場合は、 I_a はつぎの X_c と δ 依存性をともに満たすことが必要十分条件となる。

1) PL_a が結晶 Si 相から生ずる場合

1-i) X_c が一定ならば、発光中心の含まれている体積が一定なので、 I_a は δ に依存せず一定になる。

1-ii) δ が一定ならば、 X_c の増加にともない発光中心数が増えるので、 I_a は増加する。

2) PL_a が $a-Si:H$ 相から生ずる場合

2-i) X_c が一定ならば、 $a-Si:H$ 相の体積率 $X_a = 1 - X_c$ も一定なので、 I_a は δ に依存せず一定になる。

2-ii) δ が一定ならば、 X_c の増加に対して X_a は減少し X_a 中に含まれる発光中心数も減少するので、 I_a は減少する。

3) PL_a が微結晶粒界面から生ずる場合

3-i) X_c が一定ならば、 δ を増加したとき S_b は減少するので I_a は減少する。

3-ii) δ が一定ならば、 X_c を増加したとき S_b は増加するので I_a は増加する。

以上の期待される I_a の δ および X_c 依存性を図8-3、図8-4の実験結果と比較する。

初めに PL_a が微結晶粒界面から生じているかを議論する。もし、 PL_a が微結晶粒界面から生じていれば、 I_a は発光中心数に比例するので X_c が一定のときには、 δ の増加とともに S_b は減少する。従って、 δ の増加とともに I_a は減少しなければならない。しかし、これは明らかに図8-3の I_a の δ 依存性を説明できない。同様の議論で図8-4の I_a の X_c 依存性は説明できる。しかし、 PL_a が微結晶粒界面から生じていると断定するには、図8-3と図8-4に示される I_a の δ 依存性と X_c 依存性をともに満足することが必要である。つまり図8-4と3-ii)は一致するが図8-3と3-i)は矛盾する。従って、少なくとも PL_a は微結晶粒界面からは生じていないと言える。

次に、 PL_a が $c-Si$ 相から生じているとすれば図8-4と1-i)は一致するが、図8-3と1-i)は矛盾する。また PL_a が $a-Si:H$ 相から生じているとすれば図8-3と2-i)および図8-4と2-ii)はともに矛盾する。つまりこれら単純な I_a の X_c および δ 依存性からだけでは、図8-3と図8-4の実験結果をうまく説明することができない。このことは、単純な X_c および δ 依存性だけでなく $a-Si:H$ 相への結晶 Si 相の混入による何等かの二次的効果に I_a が依存することを示唆している。本章では、この二次的効果を、以下の考察から $a-Si:H$ 相への結晶 Si 相の混入によるストレス効果として議論を進めている。

Veprekら、¹⁰⁾Matsudaら¹¹⁾は $\mu c-Si$ 中の結晶 Si 相内の Si 原子間の格子定数は単結晶 Si のそれよりも数%伸張しており、その格子伸張は δ の増加とともに減少することを報告している。つまり $\mu c-Si$ 中の結晶 Si 相の結晶構造は δ の増加とともに理想的には欠陥の無い単結晶 Si に近づくことを意味している。彼らの報告に従えば、 PL_a が結晶 Si 相から生じていると

仮定したとき、 δ の増加は結晶Si相内の欠陥数を減少させることになり、その欠陥に参与した PL_a の発光強度は δ の増加とともに減少することが期待される。しかし、この考えもやはり図8-3に見られる様に、 I_a は δ の増加とともに減少せず増加している実験結果を説明することができない。従って、ここではVeprek¹⁰⁾らの考えを拡張したモデルとして、a-Si:H相へ結晶Si相が混入することにより生ずる二次的なストレス効果はa-Si:H相内に生ずると考えた。このモデルでは X_c または δ の増加にともなう $\mu c-Si$ 中の内部ストレスの増加を減少させるために、a-Si:H相内のSi-Si結合またはSi-H結合が切断され、その結果としてa-Si:H相内にのみダングリングボンドが生成され欠陥準位が形成される。この考えに従えば、 δ または X_c の増加はa-Si:H相中の欠陥準位密度の増加に寄与しており、その欠陥準位を介しての PL_a の発光強度は増加することになるので、図8-3、図8-4の実験結果を矛盾無く説明できる。

一方、 PL_c に関しての図8-3と図8-4の I_c の δ および X_c 依存性も、前述した I_a の場合のように単純な δ および X_c 依存性だけからでは PL_c が微結晶粒界面かa-Si:H相または結晶Si相のどの相から生じているかを断定することはできない。しかし、 PL_c のピークエネルギー位置が ~ 1.24 eVであり単結晶Siのエネルギーギャップ ~ 1.1 eVよりも大きいこと、さらに単結晶Siの発光遷移過程は間接遷移型でありその発光確率は十分に小さいことを考えれば、 PL_c は $\mu c-Si$ 中の結晶Si相からは生じていないことは明かである。従って、 PL_c は微結晶粒界面かまたはa-Si:H相のどちらかから生じていると考えられる。しかし、 PL_c のスペクトルがブロードであり、かつそのピークエネルギー位置がa-Si:Hのそれとほぼ等しいこと、また X_c が約0.1よりも小さいa-Si:Hに近い $\mu c-Si$ では PL_c しか観測されないことを考慮すれば、Bhat⁵⁾やDepinna⁶⁾が指摘している様に、 PL_c はa-Si:H相の裾準位間の発光遷移によると思われる。図8-3と図8-4の X_c および δ の増加にともなう I_c の減少についての十分な理解は、本CWPLの実験結果からだけでは説明できず、TRPLの実験結果も考慮することにより説明され、8-4-2で述べられている。第6章で提出された微結晶粒界面でのキャリアの再結合モデルと、PLの X_c および δ 依存性を考慮すれば、 PL_a および PL_c に関して微結晶粒

界面では非輻射的に再結合し、かつ α -Si:H相のみにおいて輻射再結合すると結論される。これらの結果をまとめて PL_A および PL_C 発光中心の分布に関する空間的再結合モデルを図8-11に示す。

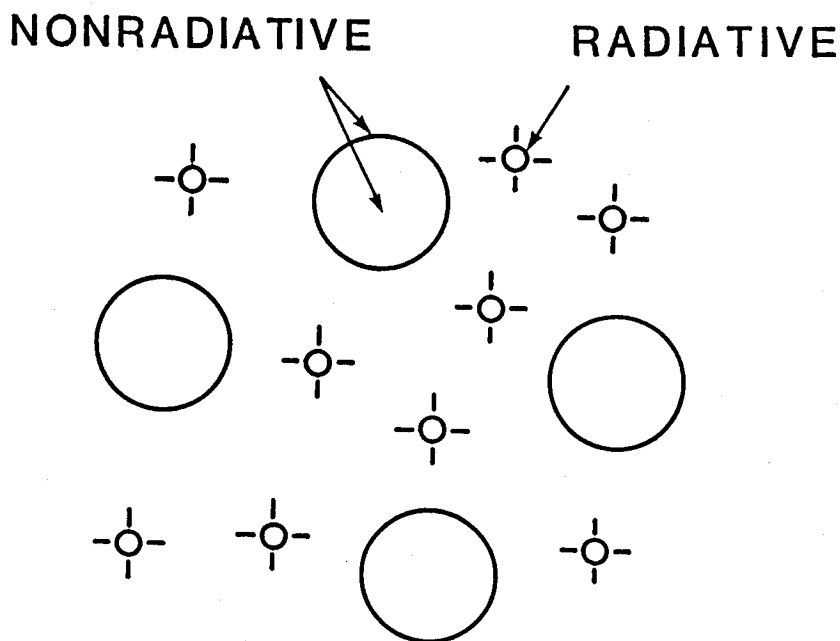


図8-11 μc -Si中の輻射再結合および非輻射再結合中心の空間的分布
 ○は α -Si:H相に埋もれた微結晶粒を示す。 PL_A 、 PL_B 、 PL_C は α -Si:H相から発光し、微結晶粒内および微結晶粒界面領域からは発光しない。

8-4-2 エネルギー的再結合モデル

定常光励起フォトルミネッセンス (CWPL) スペクトルの結晶化率 (X_c) および微結晶粒径 (δ) 依存性の実験結果から、8-4-1において PL_a と PL_c はともに $\mu c-Si$ 中の $a-Si:H$ 相から生じていることを明らかにし、その空間的再結合モデルを提出した。ここではさらに CWPL と時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) の実験結果を踏まえて、これら発光のエネルギー遷移過程について検討する。

PL_c については、前述したように $a-Si:H$ 相内でのバンド裾準位の電子と正孔との再結合によるものであり、 PL_a は同じく $a-Si:H$ 相内での欠陥に関与した発光である。従って、 $\mu c-Si$ 中のキャリアの再結合モデルを $a-Si:H$ 単相における欠陥に関与した PL とバンド裾準位を介しての PL として考えることができる。 $a-Si:H$ 単相において、Street⁴⁾ のモデルでは欠陥に関与した発光 ($\mu c-Si$ の場合には PL_a に相当する) はバンド端から裾準位を緩和した後、さらに欠陥準位に捕獲された電子と、自己束縛準位 (価電子帯の上約 $0.2 eV$) にある正孔との輻射再結合によると主張している。しかし、図 8-6 の TRPL スペクトルの測定結果から、 PL_c の最大発光強度を与える遅れ時間 (t_d) は PL_a のそれより約 $130 ns$ の時間遅れを生じている。このことは、Street⁴⁾ のモデルに従うと、裾準位から欠陥準位へのカスケード過程を介しての PL_a の t_d は PL_c のそれより時間遅れが生ずることとなり、本実験結果と明らかに矛盾する。従って、彼の主張するカスケード過程は存在せず、 PL_a と PL_c は競合過程であると考えられる。この PL_a と PL_c に関する競合再結合モデルを図 8-12 に示す。このモデルでは伝導帯に励起された電子は非輻射的にバンド端から直接欠陥準位に捕獲され、次に正孔と輻射再結合することにより PL_a が生ずる。一方、その競合過程として電子は裾準位を通り緩和した後、正孔と再結合し PL_c を生ずる。また CWPL の測定結果に見られる図 8-3、図 8-4 の δ および X_c の増加に対して PL_c が減少する傾向は、裾準位を介しての再結合よりも欠陥準位における電子の捕獲断面積が増加することにより、 PL_a の発光遷移確率が増加することと、 PL_a と PL_c が競合過程であるため PL_a が増加することにより、 PL_c は減少するとして説明される。

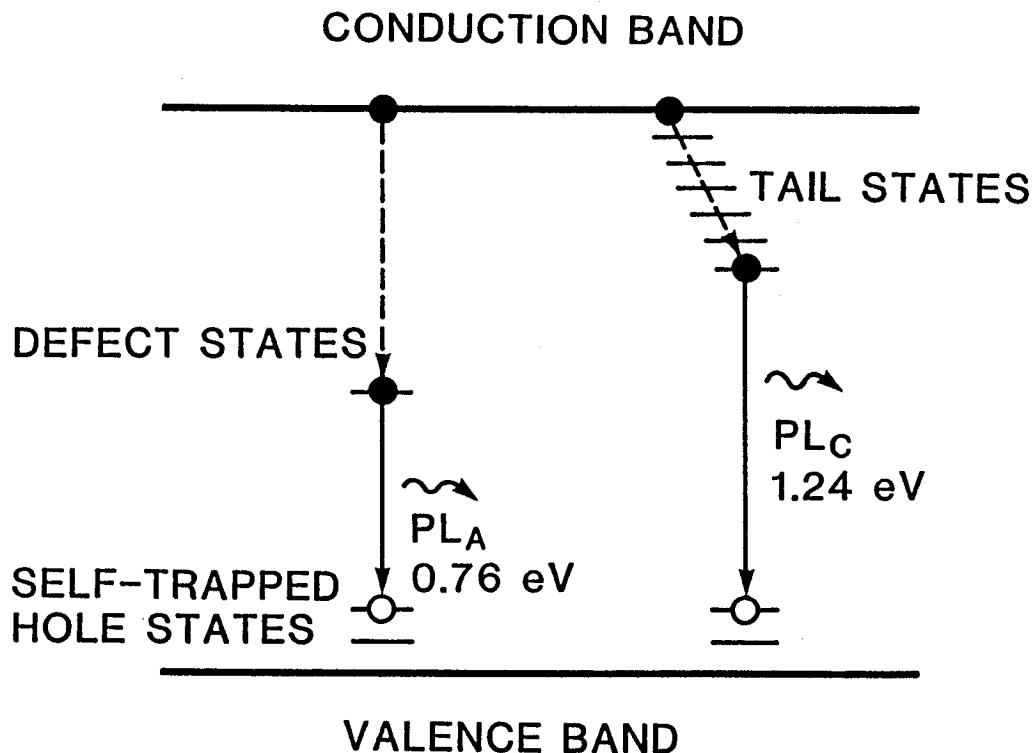


図8-12 PL_A と PL_C の発光に関するエネルギー再結合モデル図
 PL_A は欠陥準位に関与した発光であり、 PL_C はバンド端発光である。 PL_A の立ち上がり時間は検出器の応答時間 ($\sim 200 \text{ ns}$) よりも早い。

図8-12の再結合モデルにより、図8-10の PL_A 、 PL_B 、 PL_C に対するピークエネルギー位置の温度依存性を説明することができる。1.8から95Kの温度上昇に対して、 PL_A のピークエネルギー位置は全くシフトしないが、 PL_B 、 PL_C のそれは約0.03 eVだけ低エネルギー側へシフトする。このようにPLのピークエネルギー位置がシフトすることは、 $a-Si:H$ においてすでに報告されている通り、励起された電子がより深い準位へ緩和しながら発光しているとして解釈される。¹²⁾ 図8-10から求められる PL_C のピークエネルギー位置の温度係数は約 $3 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ であるが、 $a-Si:H$ で報告されて

いるバンドギャップのそれは測定温度範囲によって異なるが、100 K以下では約 $8 \times 10^{-4} \text{ eV/K}^{12)}$ であり、ほぼ等しい温度係数を示している。このように定性的ではあるが PL_c のピークエネルギー位置の温度依存性から PL_c はバンド裾準位間の発光として理解することができる。しかし、これら詳細な温度依存性の違いは、裾準位の状態密度の違いに起因しており、本研究では明らかではない。一方、 PL_a のピークエネルギー位置のシフトは全く観測されないが、これはバンドギャップ中央に欠陥準位が位置しているため、欠陥準位を介した PL_a の温度依存性は、バンドの裾準位を介した PL_c ほどには強い温度依存性を示さないことによるとと思われる。

最後に、 PL_B の発光のオリジンについて考察する。 PL_B について得られたデータは次のようにまとめられる。

- 1) PL_B は70 K以上では $\mu c-Si$ の発光の主ピークである。
- 2) TRPLスペクトルの測定から、 PL_B の立ち上がり立ち下りはほとんど PL_a のそれと同じ変化を示す。
- 3) PL_B のピークエネルギー位置は、 PL_c と同じ温度依存性を示し、温度上昇とともに低エネルギー側へシフトする。
- 4) 試料作成後数ヶ月では、 PL_B は消失し PL_a と PL_c のみしか観測されない。これらの PL_B に関する実験結果は、その発光のオリジンは、そのピークエネルギー位置と早い立ち上がり、立ち下り時間から考えバンド裾準位と欠陥準位に関係した遷移であると思われる。さらに PL_B は試料作成後数ヶ月で観測されなくなるほど、室温において熱的に不安定な発光遷移過程である。この PL_B の室温クエンチングは裾準位の状態密度を変化させる構造的不規則性に由来する。¹³⁾従って、 PL_B は伝導帯裾準位中の比較的高エネルギー領域にある浅い準位の電子と、バンドギャップ中央の欠陥準位に捕らえられた正孔との再結合によると考えられる。

8-5 結言

PL_a と PL_c のCWPLの δ および X_0 依存性から、 PL_a と PL_c はともに $\mu c-Si$ 中の $a-Si:H$ 相からのみ生じており、微結晶粒界面および結晶 Si 相からは生じていないことが明らかになった。これら微結晶粒界面と結晶 Si 相で

は、キャリアは非輻射的に再結合する。既に第6章で、トランジェントグレーディング法により $\mu c - Si$ 中のキャリアの輻射再結合と非輻射再結合とを含めたダイナミクスに関する議論の結果として、キャリアの微結晶粒界面再結合モデルを提出した。つまり、トランジェントグレーディング法による測定結果は、キャリアの寿命は微結晶粒界面で律速されていることを示しているが、さらに本章の PL の測定結果を考慮すれば、微結晶粒界面では非輻射的にキャリアが再結合していると結論される。従って、この微結晶粒界面再結合モデルと、本章での PL の測定結果に全く矛盾は見られないことは、 $\mu c - Si$ のキャリアの微結晶粒界面再結合モデルの妥当性を傍証していると言える。

CWPL と TRPL スペクトルの測定結果とを考慮すれば、 PL_a と PL_c は共に $a - Si : H$ 相から生ずる競合過程であり、 $a - Si : H$ の欠陥に関与した PL で報告されている裾準位から欠陥準位へのカスケード過程は、 $\mu c - Si$ においては存在しないことが明らかになった。また、TRPL スペクトルの温度依存性の測定結果から約 1.0 eV に発光のピークを持つ PL_B は、裾準位中の浅い準位と欠陥準位に関係した発光遷移であると考えられる。

これらの結果をまとめると、 $\mu c - Si$ 中のキャリアの空間的再結合モデルとエネルギー的再結合モデルが本章において提出されている。

参考文献

- 1) Y.Uchida, T.Ichimura, M.Ueno, and H.Haruki:
Jpn. J. Appl. Phys., 21(1982)L586.
- 2) Y.Hamakawa, K.Fujimoto, K.Okuda, Y.Kashima, S.Nonomura,
and H.Okamoto: Appl. Phys. Lett., 43(1983)644.
- 3) R.A.Street: Adv. Phys., 30(1981)593.
- 4) R.A.Street: Phys. Rev., B21(1980)5775.
- 5) P.K.Bhat, G.Diprose, T.M.Searle, I.G.Austin, P.G.LeComber,
and W.E.Spear: Physica, 117&118B(1983)917.
- 6) S.P.Depinna, K.Homewood, B.C.Cavenett, I.G.Austin, T.M.Searle,
G.Willeke, and S.Kinmond: Philos. Mag., B47(1983)L57.
- 7) P.K.Bhat, I.G.Austin, and T.M.Searle:
J. Non-Cryst. Solids, 59&60(1983)381.
- 8) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, A.Matsuda,
and K.Tanaka: J. Appl. Phys., 56(1984)1658.
- 9) H.Okamoto, T.Yamaguchi, Y.Nitta, and Y.Hamakawa:
J. Non-Cryst. Solids, 35&36(1980)201.
- 10) S.Veprek, Z.Iqbal, H.R.Oswald, F.A.Sarott, J.J.Wagner, and A.P.Webb:
Solid State Commun. 39(1981)509.
- 11) A.Matsuda, K.Kumagai, and K.Tanaka: Jpn. J. Appl Phys., 22(1983)L34.
- 12) C.Tsang and R.A.Street: Phys. Rev. B19(1979)3027.
- 13) F.Yonezawa and M.H.Cohen: Fundamental Physics of Amorphous
Semiconductors, ed. F.Yonezawa (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York 1980), p.119.

第9章 総括

本研究では、 $a-Si:H$ および $\mu c-Si$ 中のキャリアのダイナミクスを調べる手段として、ピコ秒およびナノ秒パルスレーザー光を利用したトランジェントグレーティング法を用いた。また、時間分解フォトルミネッセンス測定を含めた、発光測定もあわせて行った。これらの測定結果より $a-Si:H$ および $\mu c-Si$ 中でのキャリアのダイナミクスが以下に述べるごとく明らかになった。

第3章では、 $a-Si:H$ での光照射効果によるキャリアの拡散係数と寿命の変化をナノ秒時間領域で測定した。その結果光照射により光伝導度が減少するのは、主にキャリアの寿命が減少することを明らかにした。また、この光照射効果は $a-Si:H$ 膜全体で生じており、バルク効果であることが結論された。

第4章では、 $a-Si:H$ で生ずる光照射効果がピコ秒時間領域でのキャリアのダイナミクスにどのように影響するかを、ピコ秒トランジェントグレーティング法により調べた。その結果、光照射することにより新たに約100 psの緩和時間を持った緩和過程が生ずることを見いだした。この超高速緩和過程は熱処理を行うことにより消失する可逆的特性を有していることも確認した。これらピコ秒からナノ秒時間領域にわたっての光照射によるキャリアのダイナミクスを多重捕獲モデルにより説明することができた。

第5章では、 $a-Si:H$ 膜の表面、バルク、基板との界面、さらにヘテロ接合界面である $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面でのキャリアの拡散係数と寿命をそれぞれ分離して測定することを試み、光電変換デバイス応用に重要な物理量であるキャリアの移動度と寿命の積 ($\mu\tau$ 積) の直接測定に成功した。その結果、次の順に $\mu\tau$ 積は各種界面で減少していることを明らかにした。

バルク > 表面 > $a-Si:H$ /基板界面 > $a-SiC:H/a-Si:H$ 界面

第6章では、 $\mu c-Si$ 中のキャリアの拡散係数と寿命に関する結晶化率および微結晶粒径依存性を系統的に測定した。その結果として、キャリアの微結晶粒界面再結合モデルとキャリア輸送に関するパーコレーションモデルを提出した。

第7章では、 $\mu c-Si$ の光照射効果について調べた。 $\mu c-Si$ においても結晶化率が約20%未満の場合には、 $a-Si:H$ と同様に光照射によりキャリアの拡散係数と寿命が減少することを見いだした。これらの結果は、第6章で提

出したキャリアの微結晶粒界面再結合モデルとパーコレーションモデルで説明できることを示すことにより、前述の二つのモデルの妥当性を傍証した。

第8章では、種々の $\mu c-Si$ について結晶化率および微結晶粒径に関するフォトルミネッセンスと時間分解フォトルミネッセンスを測定した。これらの結果から、 $\mu c-Si$ 中のキャリアの再結合エネルギーバンドモデルと発光中心の空間的分布モデルを提出した。

最後に、本研究で主に用いたトランジェントグレーティング法の測定結果から $a-Si:H$ と $\mu c-Si$ における数々の有意義な結論を導き出すことができた。とくに、第5章に記した界面特性の評価ではヘテロ接合構造のままで、その界面の特性が直接測定できることから、アモルファス半導体や結晶半導体における従来の測定法にはないヘテロ接合界面特性評価技術としてトランジェントグレーティング法は有望であると思われる。また、本測定法はアモルファス材料の物性測定に留まらず、結晶半導体や他の化学・生物分野への応用も可能である。

謝辞

本研究は、理化学研究所レーザー科学研究グループ（難波 進主任研究員）の研究の一環として行われたものであります。実際の研究遂行において、直接御指導して頂きました理化学研究所レーザー分子加工グループ 青柳克信副主任研究員、同 瀬川勇三郎研究員の両氏に心から感謝の意を表します。

本論文をまとめるに当たり、御指導と御助言を賜りました大阪大学基礎工学部 難波 進教授、浜川圭弘教授、山本錠彦教授、小林哲郎助教授の諸先生方に深く感謝の意を表すとともに、厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するに当たり、御指導ならびに御助言を頂きました東洋大学工学部電気工学科 故増山昭夫教授、森川滝太郎教授、村山洋一教授をはじめとして、電気工学科の諸先生方に厚く御礼申し上げます。

大阪大学基礎工学部 浜川研究室の岡本博明氏、同大学院生の方々には試料を提供して頂くとともに、実験結果に関し対し十分な議論をして頂き心から感謝致します。また、電子技術総合研究所アモルファス材料研究室 田中一宜、松田彰久の両氏には、貴重な試料を提供して頂き心から感謝致します。

関係研究論文目録

- 1) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: "Picosecond carrier dynamics in optically illuminated glow discharge hydrogenated amorphous silicon",
Appl. Phys. Lett., 42(1983)79.
- 2) Y.Aoyagi, S.Komuro, Y.Segawa, S.Namba, H.Okamoto, and Y.Hamakawa:
"Carrier dynamics in optically illuminated a-Si:H",
Physica B+C, 117&118 B+C(1983)894.
- 3) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: "Study of optically induced degradation of conductivity in hydrogenated amorphous silicon by transient grating method",
Appl. Phys. Lett., 42(1983)807.
- 4) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: "Surface and interface effects in a-Si:H observed by transient grating spectroscopy",
J. Non-Cryst. Solids, 59/60(1983)501.
- 5) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: "Carrier dynamics at surface and interface in hydrogenated amorphous silicon by the transient grating method",
Appl. Phys. Lett., 43(1983)963.
- 6) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: "Diffusion of carbon atoms in hydrogenated amorphous silicon carbide into hydrogenated amorphous silicon through the interface", J. Appl. Phys., 55(1984)3866.

- 7) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, A.Matsuda, and K.Tanaka: "The dynamics of photoexcited carriers in microcrystalline Si", J. Appl. Phys., 56(1984)1658.
- 8) Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Komuro, and S.Namba: "Carrier dynamics in microcrystalline silicon examined by transient grating method", Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, ed. J.D.Chadi and W.A.Harrison (Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo 1984) p881.
- 9) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, D.Kruangam, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: "Steady-state and time-resolved photoluminescence in microcrystalline silicon", J. Appl. Phys., 58(1985)943.
- 10) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, S.Namba, A.Masuyama, D.Kruangam, H.Okamoto, and Y.Hamakawa: "Characteristics of the time-resolved photoluminescence in microcrystalline Si", Jpn. J. Appl. Phys., 25(1986)648.
- 11) S.Komuro, Y.Aoyagi, Y.Segawa, and S.Namba: "Optical illumination effect on electrical properties in microcrystalline Si", in preparation.

その他の論文

- 1) Y.Segawa, Y.Aoyagi, S.Komuro, S.Namba, S.Inoue, and M.Nakayama:
"Determination of additional boundary conditions in CuCl",
Physica B+C, 117&118 B+C(1983)309.
- 2) Y.Segawa, Y.Aoyagi, S.Komuro, and S.Namba: "Picosecond induced
absorption in CuCl: a new approach to the determination of additional
boundary conditions",
Phys. Rev. Lett., 50(1983)436.
- 3) S.Nakabayashi, S.Komuro, Y.Aoyagi, and A.Kira: "Application of
transient grating method to electron transfer dynamics at
semiconductor/liquid interface",
in preparation.

付記： 表面再結合速度 (S) を考慮したトランジェントグレーティング法の解析

$$\frac{dN(x, z, t)}{dt} = D \nabla^2 N - \frac{N}{\tau} \quad (1)$$

境界条件

$$\frac{dN(x, z, t)}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{S}{D} N(x, 0, t) \text{、と } N(x, \infty, t) = 0 \quad (2)$$

初期条件

$$N(x, z, 0) = N_0 \left\{ 1 + V \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda} \right) \right\} \cdot \exp(-\alpha z) \quad (3)$$

(1) 式を (2), (3) の境界条件と初期条件の基で解くと

$$N(x, z, t) = \left\{ 1 + V \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda} \right) \cdot \exp \left(-\frac{4\pi^2 D t}{\Lambda^2} \right) \right\} \cdot \Phi(z, t) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Phi(z, t) = & N_0 \cdot \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \cdot \exp \left(-\frac{z^2}{4Dt} \right) \\ & \cdot \left\{ \frac{1}{2} \left[W \left(\alpha \sqrt{Dt} - \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{D\alpha + S}{D\alpha - S} \cdot W \left(\alpha \sqrt{Dt} + \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \right. \\ & \left. - \frac{S}{D\alpha - S} \cdot W \left(\frac{S}{D} \sqrt{Dt} + \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W(\xi) &= \exp(\xi^2) \cdot \operatorname{erfc}(\xi) \\ &= \exp(\xi^2) \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^\xi \exp(y^2) dy \right\} \end{aligned}$$

光学長変化 $\Delta n d$ は

$$\Delta n d = -\frac{e^2}{2n_0 m^* \omega^2 \epsilon_0} \int_0^\infty [N(\Lambda, z, t) - N(\frac{\Lambda}{2}, z, t)] dz \quad (5)$$

ここで

$$N(\Lambda, z, t) = \left\{ 1 + V \cdot \exp \left(-\frac{4\pi^2 D t}{\Lambda^2} \right) \right\} \cdot \Phi(z, t)$$

$$N(\frac{\Lambda}{2}, z, t) = \left\{ 1 - V \cdot \exp \left(-\frac{4\pi^2 D t}{\Lambda^2} \right) \right\} \cdot \Phi(z, t)$$

$$\therefore \Delta n d = -\frac{V}{n_0 m^* \omega^2 \epsilon_0} \cdot \exp \left(-\frac{4\pi^2 D t}{\Lambda^2} \right) \int_0^\infty \Phi(z, t) dz \quad (6)$$

参照光の一次回折効率 $\eta(t)$ は

$$\eta(t) = J_1^2 \{ \Phi(t) \} = J_1^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda_p} \right) \approx \left(\frac{\pi \Delta n d}{2 \lambda_p} \right)^2 \quad (7)$$

(6)、(7) 式から

$$\eta(t) \propto \psi^2 \quad (8)$$

$$\psi = \exp \left(- \frac{4 \pi^2 D t}{\Lambda^2} \right) \int_0^\infty \Phi(z, t) dz$$

従って、以下に $\int_0^\infty \Phi(z, t) dz$ を求める

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \Phi(z, t) dz &= N_0 \int_0^\infty \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \cdot \exp \left(- \frac{z^2}{4 D t} \right) \\ &\quad \cdot \left\{ \frac{1}{2} \left[W \left(\alpha \sqrt{D t} - \frac{z}{2 \sqrt{D t}} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{D \alpha + S}{D \alpha - S} \cdot W \left(\alpha \sqrt{D t} + \frac{z}{2 \sqrt{D t}} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{S}{D \alpha - S} \cdot W \left(\frac{S}{D} \sqrt{D t} + \frac{z}{2 \sqrt{D t}} \right) \right\} dz \end{aligned}$$

〔右辺第一項〕

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \exp \left(- \frac{z^2}{4 D t} \right) \cdot W \left(\alpha \sqrt{D t} - \frac{z}{2 \sqrt{D t}} \right) dz \\ &= \int_0^\infty \exp \left(- \frac{z^2}{4 D t} \right) \cdot \exp \left(\alpha \sqrt{D t} - \frac{z}{2 \sqrt{D t}} \right)^2 \\ &\quad \cdot \int_{\alpha \sqrt{D t} - z/(2 \sqrt{D t})}^\infty \exp(-y^2) dy dz \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2 \alpha} + \frac{1}{\alpha} \exp(\alpha^2 D t) \int_{\alpha \sqrt{D t}}^\infty \exp(-y^2) dy \end{aligned} \quad (9)$$

〔右辺第二項〕

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \exp \left(- \frac{z^2}{4 D t} \right) \cdot W \left(\alpha \sqrt{D t} + \frac{z}{2 \sqrt{D t}} \right) dz \\ &= \int_0^\infty \exp \left(- \frac{z^2}{4 D t} \right) \cdot \exp(\alpha z) \\ &\quad \cdot \int_{\alpha \sqrt{D t} + z/(2 \sqrt{D t})}^\infty \exp(-y^2) dy dz \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2 \alpha} - \frac{1}{\alpha} \exp(\alpha^2 D t) \int_{\alpha \sqrt{D t}}^\infty \exp(-y^2) dy \end{aligned} \quad (10)$$

〔右辺第三項〕

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \cdot W\left(S\sqrt{t/D} + \frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) dz \\
 &= \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \cdot \exp\left(S\sqrt{t/D} + \frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right)^2 \\
 & \cdot \int_{S\sqrt{t/D} + z/(2\sqrt{Dt})}^{\infty} \exp(-y^2) dy dz \\
 &= \frac{D\sqrt{\pi}}{2S} - \frac{D}{S} \exp\left(\frac{S^2 t}{D}\right) \int_{S\sqrt{t/D}}^{\infty} \exp(-y^2) dy \quad (11)
 \end{aligned}$$

(9), (10), (11) 式より ψ は

$$\begin{aligned}
 \psi &= \exp\left(-\frac{4\pi^2 Dt}{\Lambda^2}\right) \int_0^{\infty} \phi(z, t) dz \\
 &= \frac{\exp(-t/T)}{\alpha - (S/D)} \left\{ \exp\left(\frac{S^2 t}{D}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(S\sqrt{t/D}\right) \right. \\
 & \left. - \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{S}{D} \exp(\alpha^2 Dt) \cdot \operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{Dt}) \right\} \quad (12)
 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\tau} + \frac{4\pi^2 D}{\Lambda^2}$$

また $W(\xi) = \exp(\xi^2) \cdot \operatorname{erfc}(\xi)$ を用いて (12) 式を書き換えれば

$$\begin{aligned}
 \psi &= \frac{\exp(-t/T)}{\alpha - (S/D)} \left\{ \frac{D}{D\alpha - S} \cdot W\left(S\sqrt{t/D}\right) \right. \\
 & \left. - \frac{S}{\alpha(D\alpha - S)} \cdot W(\alpha\sqrt{Dt}) \right\} \quad (13)
 \end{aligned}$$

(12), または (13) 式において

1) S を考慮しない場合には、 $S=0$ とおいて

$$\psi = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \quad \therefore \eta(t) \propto \psi^2 \propto \exp\left(-\frac{2t}{T}\right)$$

となり、本文 (2-10) 式と等しい。

2) $t=0$ のとき

$$\psi = \frac{1}{D\alpha - S} \left\{ \frac{D\sqrt{\pi}}{2} - \frac{S\sqrt{\pi}}{2\alpha} \right\} = \text{一定} \quad \therefore \eta(0) = \text{一定}$$

3) $t=\infty$ のとき

$$\psi = 0 \quad \therefore \eta(\infty) = 0$$