The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	水素化アモルファスSiのキャリヤ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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

水素化アモルファスＳｉの
キャリヤ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のキャリヤ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ー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応用されている。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におけるキャリヤダイナミクスを明らかにするために行われた。これらキャリヤ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ヤ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１００Åの結晶Ｓｉ粒が混入した、いわゆる微結晶Ｓｉ（以下μｃ－Ｓｉと略記する）のキャリヤ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中のキャリヤ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ヤ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ヤ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ヤ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界面でのキャリヤ再結合とこれを横切るキャリヤ輸送

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ヤ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、キャリヤ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のキャリヤダイナミクス

μｃ－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μｃ－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μｃ－Ｓｉ中のキャリヤの寿命は、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。またキャリヤの移動度は微結晶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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤの微結晶粒界面再結合モデルとキャリヤ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μｃ－Ｓｉにおいて同様に生ずるかについて述べている。μｃ－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μｃ－Ｓｉでは、光照射効果は生じないが、２０％以下の結晶化率のμｃ－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ヤの移動度は、ａ－Ｓｉ：Ｈよりもμｃ－Ｓｉの方が常に大きく、光照射によるキャリヤ寿命の減少率はａ－Ｓｉ：Ｈよりもμｃ－Ｓｉの方が小さいことから、μｃ－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

μｃ－Ｓｉでは典型的な発光帯として、約０．８ｅＶと約１．３０ｅＶにピークを持つスペクトルが観測される。今まで約０．８ｅＶ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０．８ｅＶの発光も約１．３０ｅＶ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ヤの拡散係数と寿命の変化

３－３－２　表面照射によるキャリヤ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ヤダイナミクス
４－３－２　ピコ秒時間領域でのキャリヤダイナミクス
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界面でのキャリヤ再結合とこれを横切るキャリヤ輸送
・・・・・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のキャリヤダイナミクス・・・・・・・・・・・・・・・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　光励起キャリヤ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　光励起キャリヤ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　光励起キャリヤ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ヤ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sp^3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SiH_4とH_2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い出した。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の不純物ドープ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（$Si\text{-}H_2$）$_n$ 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、（$Si\text{-}H_2$）$_n$ 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$10^3 < \alpha < 10^5$ cm^{-1} 領域において経験的に$\sqrt{\alpha h\nu} \propto h\nu - E_{og}$ の関係が成り立つが、このE_{og}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_{og}＝１．５～１．８ｅＶ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

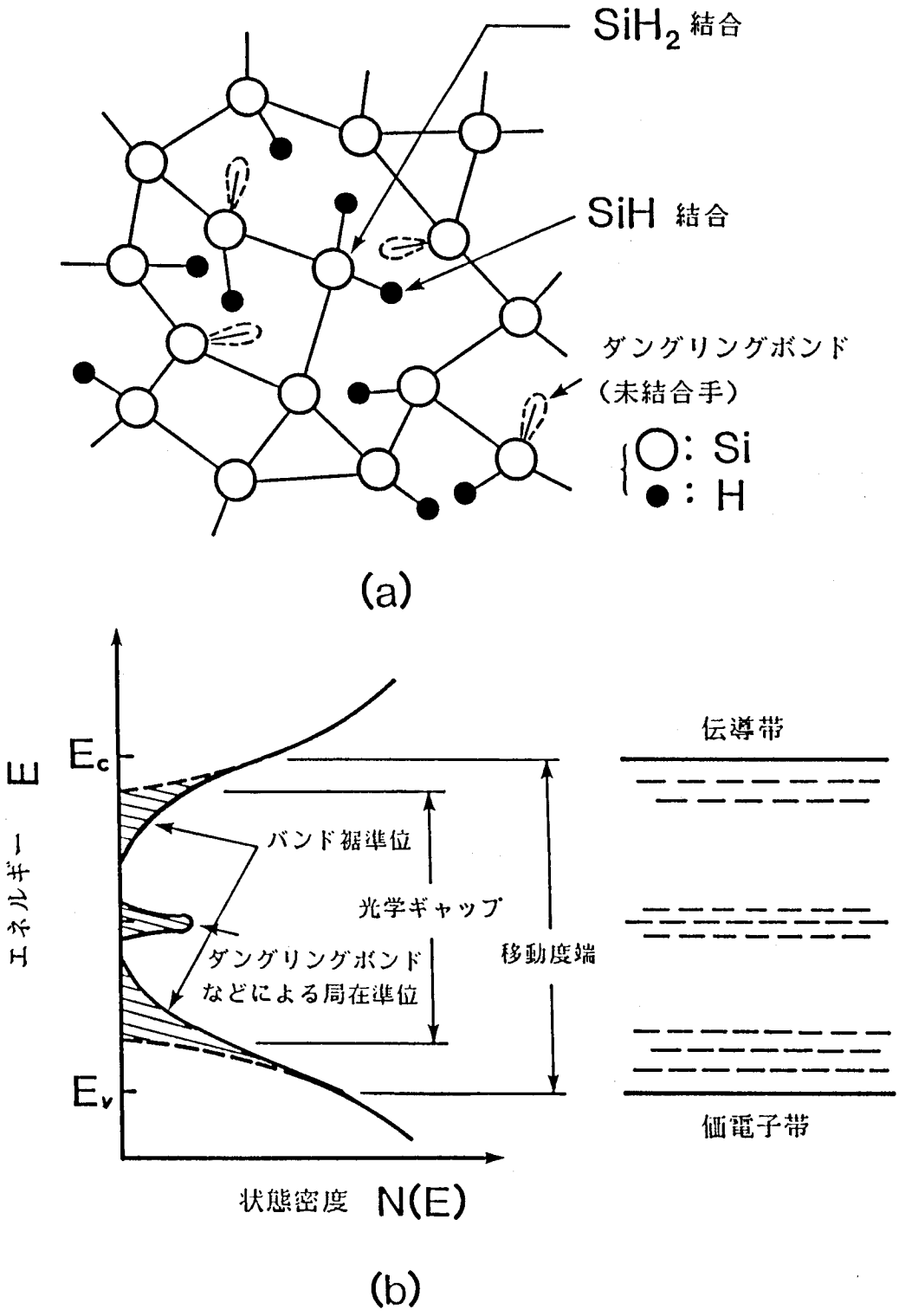


図１－１　（ａ）ａ－Ｓｉ：Ｈの構造モデル

（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ベータとしての働き、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

$$\sigma_d=\sigma_0 \exp(-W/kT)+\sigma_h \exp(-a/T^{1/4})$$

と表される。ここで、σ_0、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＝０．７～０．８ｅＶである。また、光伝導度σ_pはμ、τをキャリヤの移動度と寿命、ηを電子・正孔対の生成率としたとき、$\sigma_p=\mu\tau\eta$として表され、水素化されていないａ－Ｓｉではσ_p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_pが観測される。ａ－Ｓｉ：Ｈのσ_pは、可視光領域において$\sigma_p=10^{-3}$～10^{-4}（Ωｃｍ）$^{-1}$である。

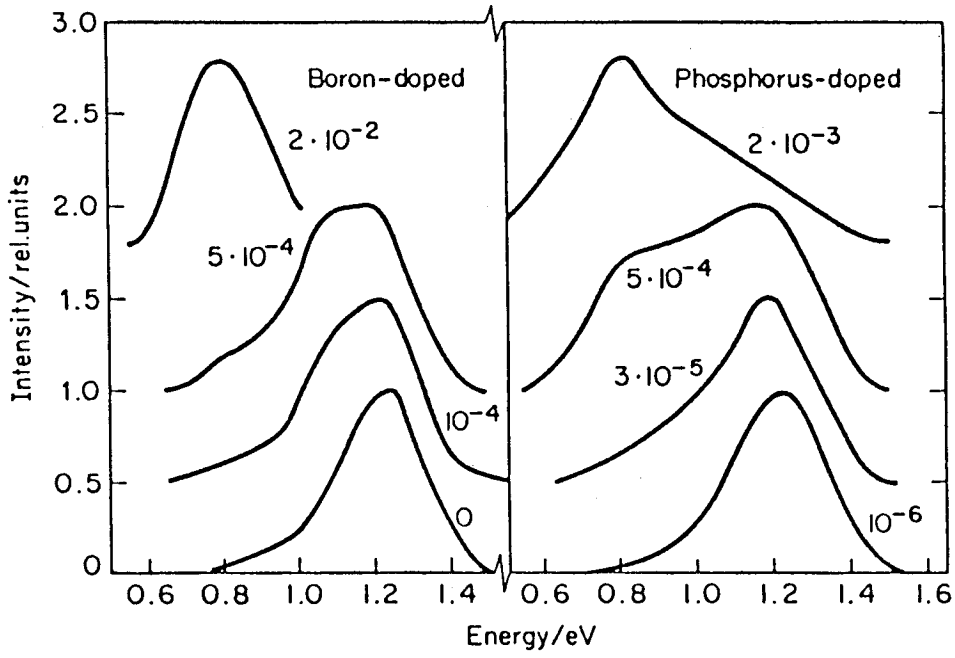
ａ－Ｓｉ：Ｈと単結晶Ｓｉの電気的特性と光学的特性の比較を以下に述べる。表１－１にａ－Ｓｉ：Ｈと単結晶Ｓｉの典型的な諸物性値をまとめて示す。[14]ａ－Ｓｉ：Ｈでは構造の不規則性から結晶半導体で定義されるバンド構造は厳密には成り立たない。そのため、本来単結晶Ｓｉでは間接遷移型のバンド構造であ

表１－１　ａ－Ｓｉ：Ｈと単結晶Ｓｉの諸物性定数[14)]

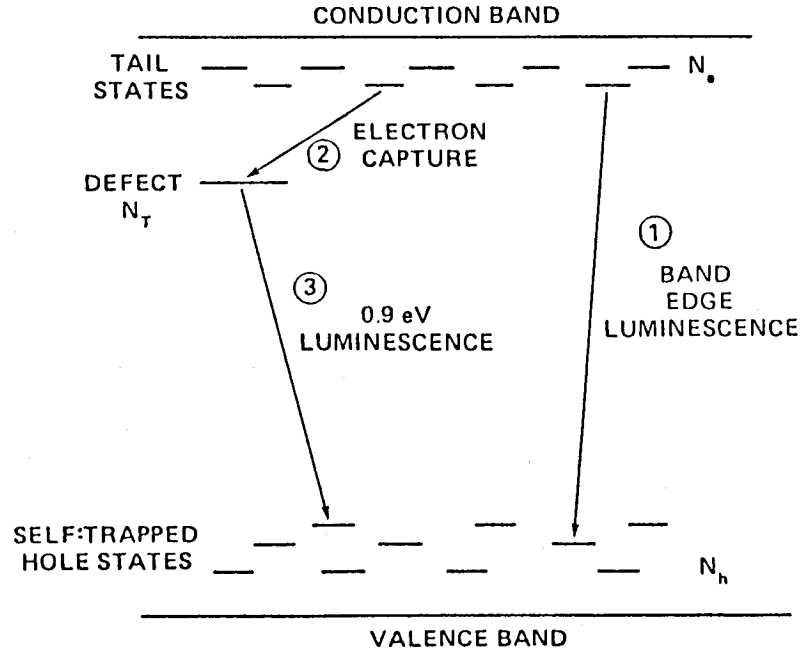
物性定数（３００Ｋ）	ａ－Ｓｉ：Ｈ	単結晶Ｓｉ
局在準位密度 N_s（$cm^{-3}\cdot eV^{-1}$）	$10^{16}\sim10^{17}$	$\sim10^{12}$
電子移動度　μ_e（cm^2/Vs）	$0.8\sim10^{-2}$	１５００
正孔移動度　μ_p（cm^2/Vs）	$10^{-2}\sim10^{-3}$	５００
正孔拡散長　L_p（μm）	$0.2\sim1$	２００
キャリヤ寿命　τ（s）	10^{-5}	2.5×10^{-3}
暗伝導度　σ_d（$\Omega cm)^{-1}$	$10^{-8}\sim10^{-11}$	4×10^{-6}
光伝導度　σ_p（$\Omega cm)^{-1}$（AM－１，１００mW／cm^2）	$10^{-3}\sim10^{-4}$	~1
光学ギャップ　E_{og}（eV）	$1.5\sim1.8$	１．１
光学吸収係数　α（cm^{-1}）（$h\nu=2eV$）	$1.5\sim3\times10^4$	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１．１ｅＶはａ－Ｓｉ：Ｈの光学ギャップ約１．８ｅＶ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２ｅＶでの光学吸収係数（α）をａ－Ｓｉ：Ｈと単結晶Ｓｉで比較してみると、ａ－Ｓｉ：Ｈではα＝１．５～３×１０^{4}ｃｍ$^{-1}$であるが単結晶Ｓｉの場合にはα＝５×１０^{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α＜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、キャリヤ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、キャリヤ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μ_e＝１５００ｃｍ^{2}／Ｖｓであるが、ａ－Ｓｉ：Ｈではμ_e＝０．８～１０$^{-2}$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、μ_e＞１００ｃｍ^{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、一般的にキャリヤ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、キャリヤ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。ドープしていないａ－Ｓｉ：Ｈは１．２～１．３ｅＶにピークを持つが、ドープすると０．８～０．９ｅＶ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０．８～０．９ｅＶ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。１．２～１．３ｅＶ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ＬＥＤ[20]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、光照射による電気的・光電的特性劣化と界面での電気的特性劣化である。また、機能デバイス応用の面でもやはり界面の電気的特性劣化と、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材料が優っているが、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ヤ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のキャリヤ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、基本的に不適当であるため、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ヤの移動度が、結晶半導体のそれよりも１／１００～１／１０００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μｃ－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、キャリヤ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μｃ－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、μｃ－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、μｃ－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。μｃ－Ｓｉ中の光励起キャリヤ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ヤ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、光励起キャリヤ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μｃ－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ヤ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。μｃ－Ｓｉでは、キャリヤ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ヤ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ェ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で述べられていが、本測定法によればキャリヤ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ヤを生成すれば、バルクと表面でのキャリヤ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言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ヤの超高速緩和現象の測定も可能となる。本研究は、トランジェ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μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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、μｃ－Ｓｉのキャリヤダイナミクスの解明はデバイス材料の最適設計と、μｃ－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ェ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 トランジェ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界面でのキャリヤの再結合とこれを横切るキャリヤ輸送、第６章 微結晶Ｓｉのキャリヤダイナミクス、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ェ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、この測定法が従来困難とされてきたａ－Ｓｉ：Ｈ中のキャリヤ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ヤ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、主にキャリヤ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中のキャリヤ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ヤ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ヤ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、トランジェ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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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、光励起キャリヤの微結晶粒界面再結合モデルとキャリヤ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μｃ－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、μｃ－Ｓｉ中での光励起キャリヤ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.Tokumaru, 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. Phy. 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気的測定では、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り、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ヤの寿命、[5,8,10]自由キャリヤの両極性拡散係数、[1,2,6,7,9]自由キャリヤ濃度[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、ａ－As_2S_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μｃ－Ｓｉにトランジェントグレーティング法を適応し、それらのキャリヤ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系物質のキャリヤ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

電気的に中性な粒子、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ヤ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ヤ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ヤの寿命は、キャリヤ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ヤ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。

キャリヤ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ヤ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ヤ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、光励起キャリヤ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、キャリヤの移動度をμ、寿命をτ、印加電界強度をＥ、試料の厚みをｄとすれば $\mu\tau E >> d$ の条件が満足されなければならなず、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ヤ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

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

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ヤが生成され、自由キャリヤ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、光励起キャリヤの密度により変調されると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ヤ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でのキャリヤ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ヤの消滅過程の時間変化よりも十分に短く、キャリヤは試料の厚み方向（図２－１（ａ）のｚ方向）へ一様に分布し、また試料

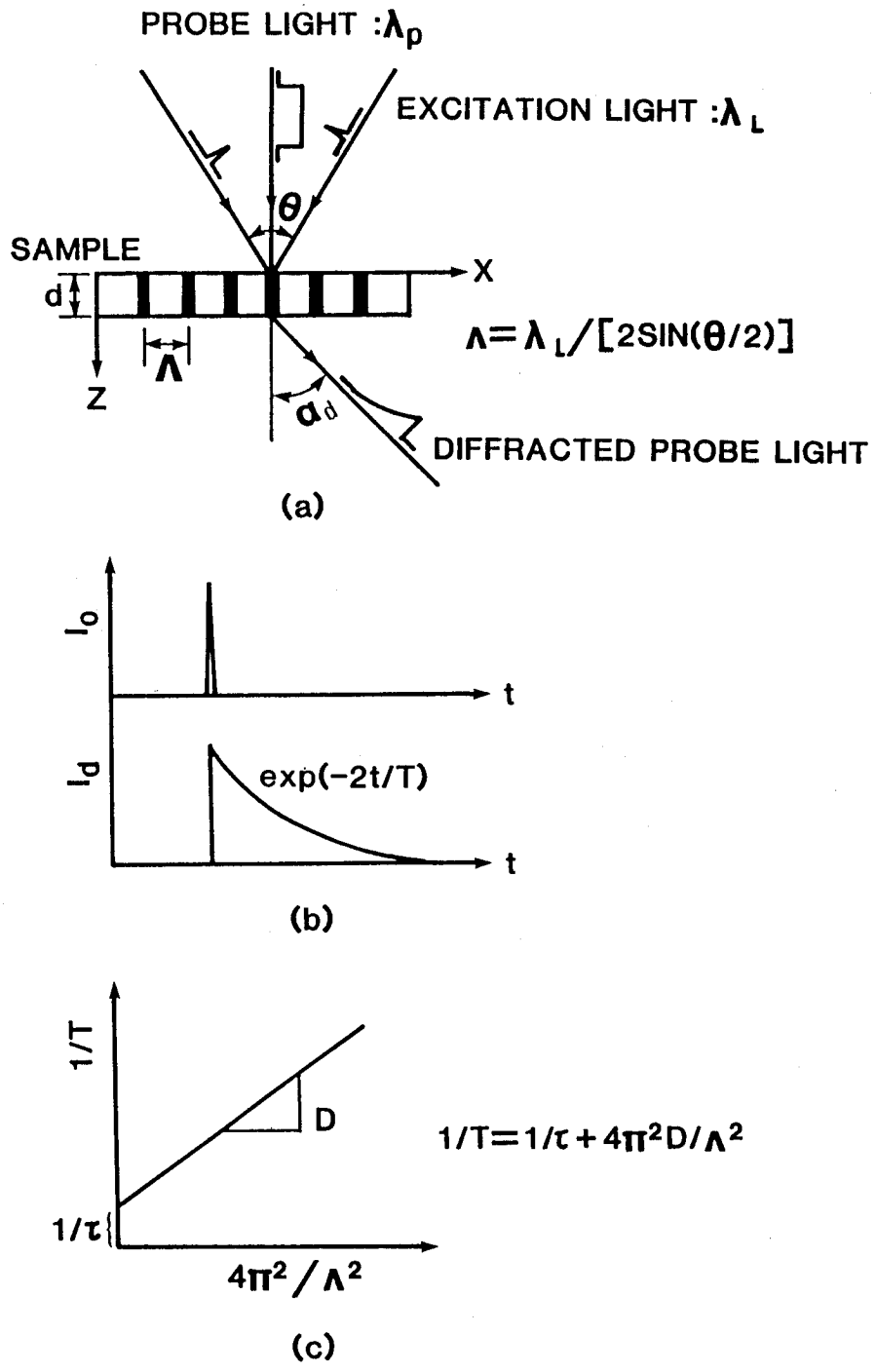


図２－１　トランジェントグレーティング法の原理図

（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。

$$dN(x,t)/dt+N(x,t)/\tau-Dd^2N(x,t)/dx^2=0 \qquad (2-2)$$

N：光励起されたキャリヤ数

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ですべてのキャリヤが励起されるので

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

として与えられる。ここでN_0は定数、Ｖ（$0\leqq V\leqq 1$）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

$$N(x,t)=N_0V\cos(2\pi x/\Lambda)\exp(-t/T) \qquad (2-4)$$

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

で与えられる。ここでＴはτとＤとΛに関係したキャリヤの再結合と拡散によるキャリヤ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ヤガスとして考えることができる。このときキ

ャリヤ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)]

$$\Delta n = -N(x, t)\, e^2 / (2 n m^* \omega^2 \varepsilon_0) \qquad (2-6)$$

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、キャリヤの周期的密度変調によるΔnの最大と最小の差〈 Δn〉は、（2－4）と（2－6）式より

$$\langle \Delta n(t) \rangle = \Delta n(t, 0) - \Delta n(t, \Lambda/2)$$
$$= \{-N_0 V e^2 / (n m^* \omega^2 \varepsilon_0)\} \exp(-t/T) \qquad (2-7)$$

と求められる。

いま、参照光の入射光強度をI_0、一次回折光強度をI_d、回折効率を$\eta(t)$とすれば、一次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。

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

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

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〈 $\Delta n(t)$〉と$\phi(t)$を、実際の実験条件から見積れば

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

と計算される。ただし、$d = 1\ \mu m$

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

$$V = 1$$

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

$$\lambda_p = 647\ nm$$

$$n = 3.4$$

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

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

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

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、$J_1\{\phi(t)\} \fallingdotseq \phi(t)/2$であるので（2－8）式から

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

従って、

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

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、τ、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ヤ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ヤの寿命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（λ_L＝1．06μm）、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1．5～2mmφ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／cm^2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1．5～2mmφ内に干渉縞を形成し、これによる光励起キャリヤ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（λ_p＝647nm）の連続光をシャッター（S）でパルス化（パルス幅約10 ms）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

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

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Λ＝３．９～１０．７μｍ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ヤ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Λ＝３～１０μｍ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＝２μｓ～２００ｎｓの範囲に見られる。精度良くキャリヤ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Λ＝３～１０μｍ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、より早いキャリヤ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。

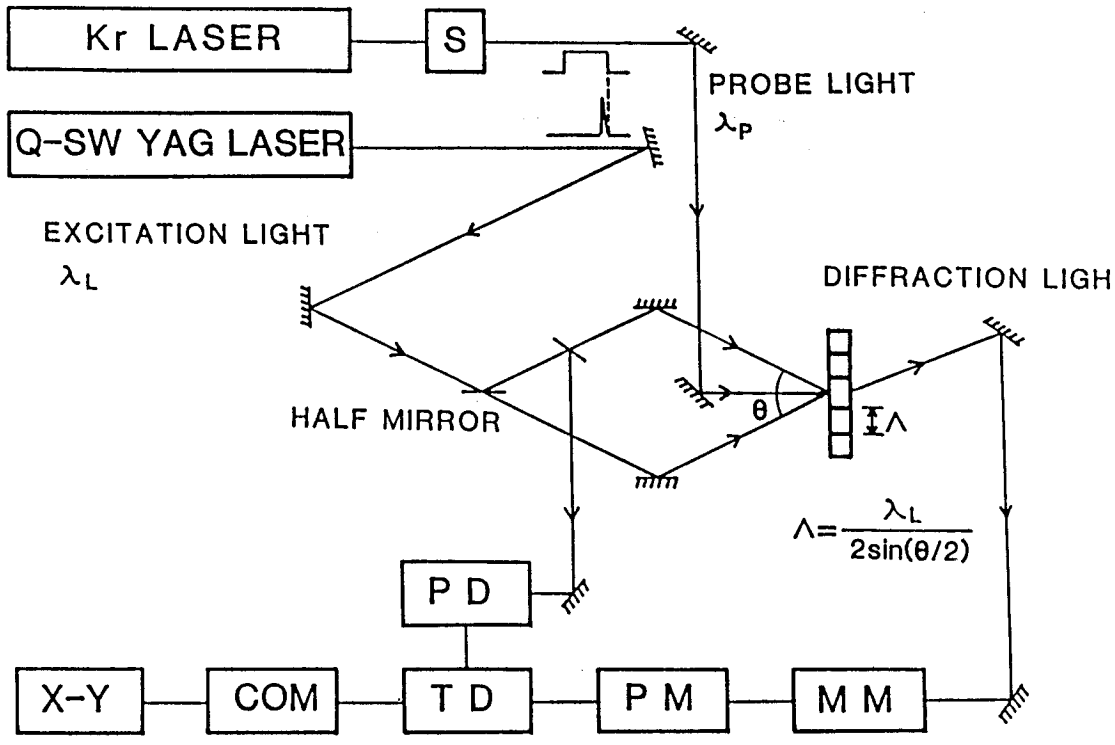


図２－２　ナノ秒トランジェントグレーティング法の測定ブロック図

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プラナー光電管

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

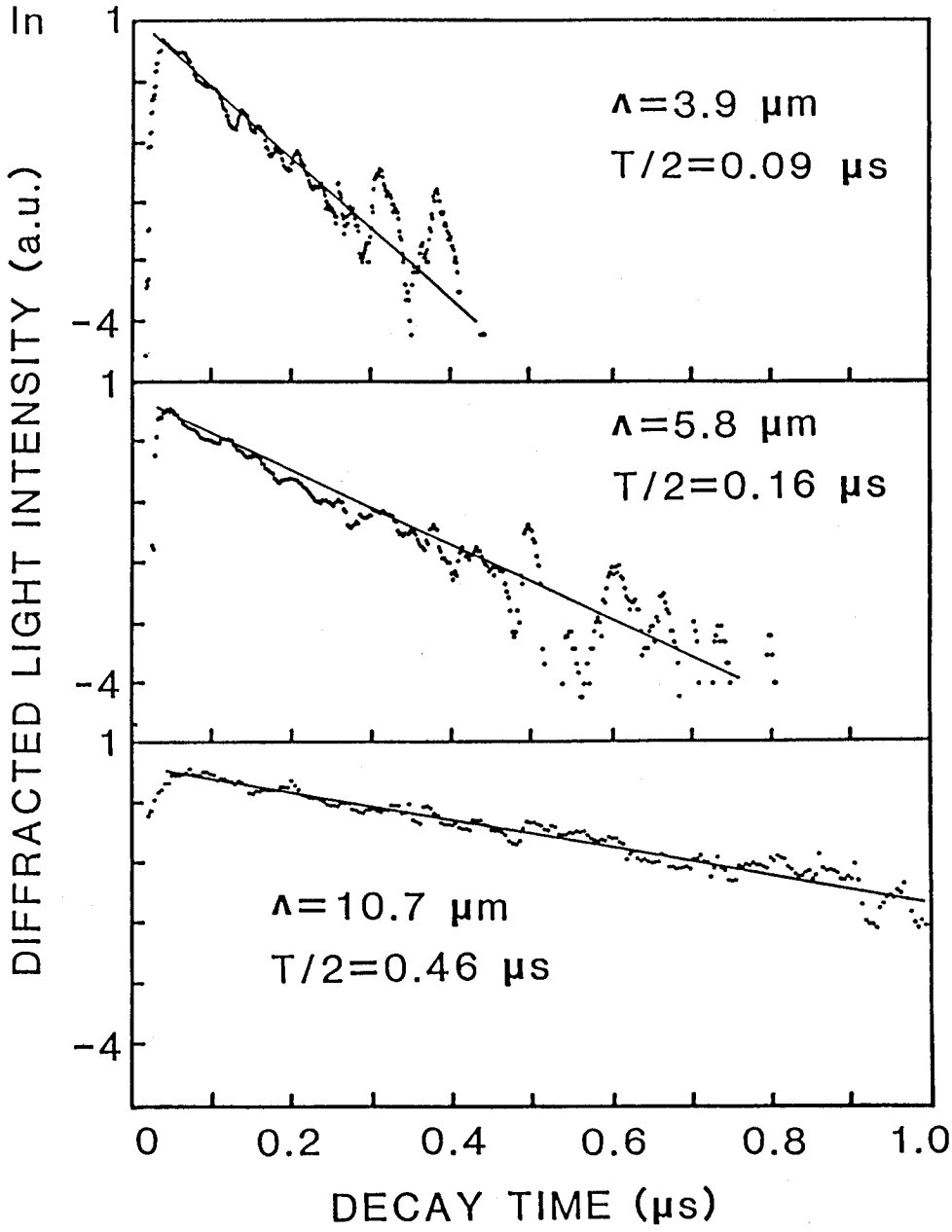


図２－３　グレーティング周期Λを変えたときの一次回折光強度の時間変化

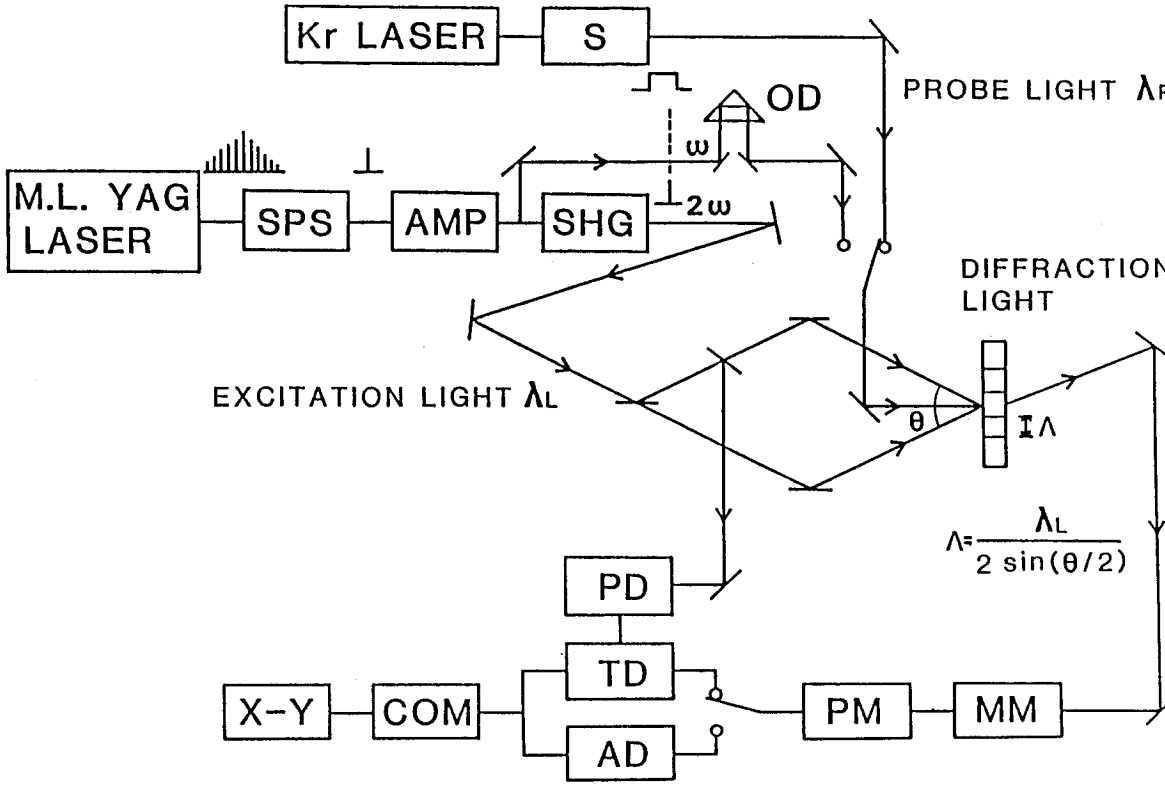


図２－４　ピコ秒トランジェントグレーティング法の測定ブロック図

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ラナー光電管

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Ｗｒｏｎｓｋｉ[1]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０．６～０．９μｍ、光強度約２００ｍＷ／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℃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ＤＬＴＳ[3]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、キャリヤ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ヤ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ヤ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ヤ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０．６μｍ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０．６～０．９μｍ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０．６～０．９μｍ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８０ｍＷ／ｃm^2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３００ｍＷ／ｃm^2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：１．０６４μｍ、パルス幅：６ｎｓ、強度：約１０ＭＷ／ｃm^2）、またはその第三高調波（３５５ｎｍ、６ｎｓ、２ＭＷ／ｃm^2）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。

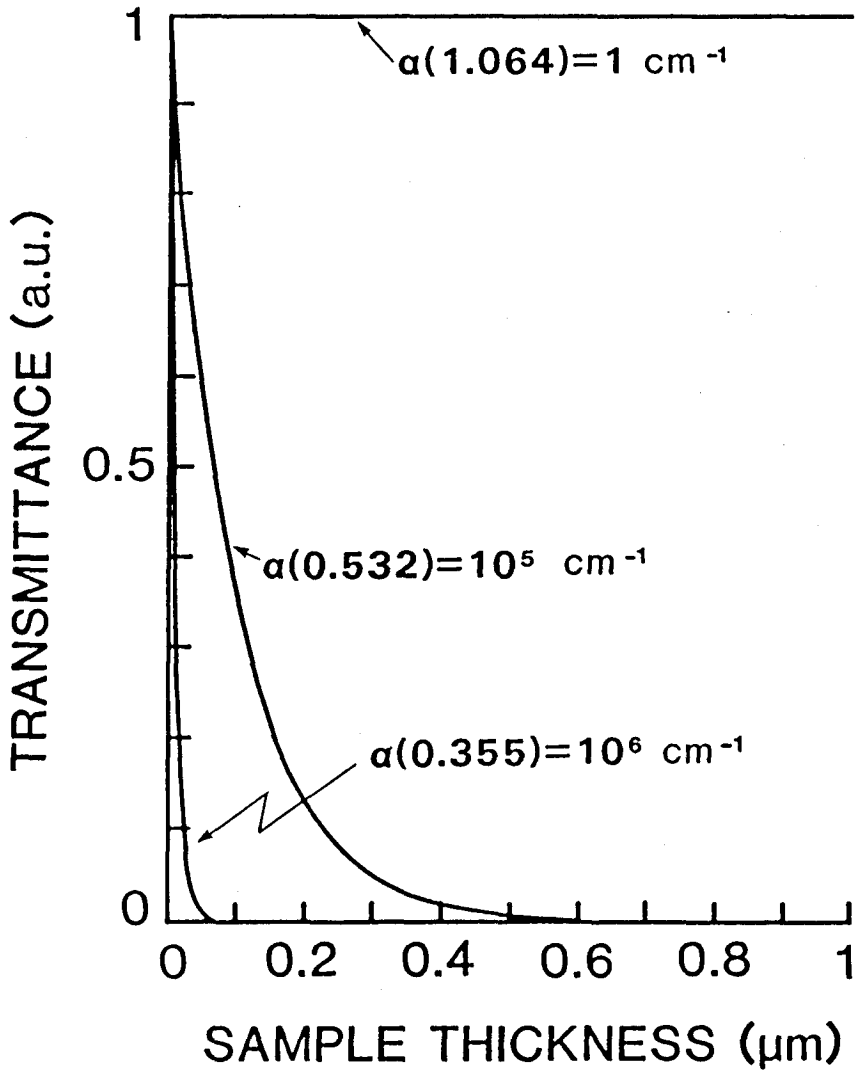


図３－１　各種波長１．０６μm、５３２nm、３５５nmでの光学吸収係数α
から計算される励起レーザー光の試料への透過特性

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／α）は、基本波の場合には１ｃｍ、また第三高調波の場合には１０ｎｍ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ヤの拡散係数と寿命を選択的に求めることができる。波長：１．０６μｍの基本波を励起光源とした場合は、１．１７ｅＶの励起エネルギーであり光子１個のエネルギーでは、キャリヤ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)]によりキャリヤを生成している。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（６４７ｎｍ，１０ｍｓ，１２Ｗ／ｃｍ^2）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ヤ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１．０６４μｍ励起により測定した結果を示す。”バルク照射”以前では、Ｄ＝１．１×１０$^{-2}$ｃｍ^2／ｓ、寿命は、τ＝２０μｓであるが、”バルク照射”後では、Ｄ＝８．６×１０$^{-3}$ｃｍ^2／ｓ、寿命は、τ＝２μｓにおのおの減少している。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ヤ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１．０６４μｍ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＝１．０×１０$^{-2}$ｃｍ^2／ｓ、寿命は、τ＝６．７μｓ と求められる。

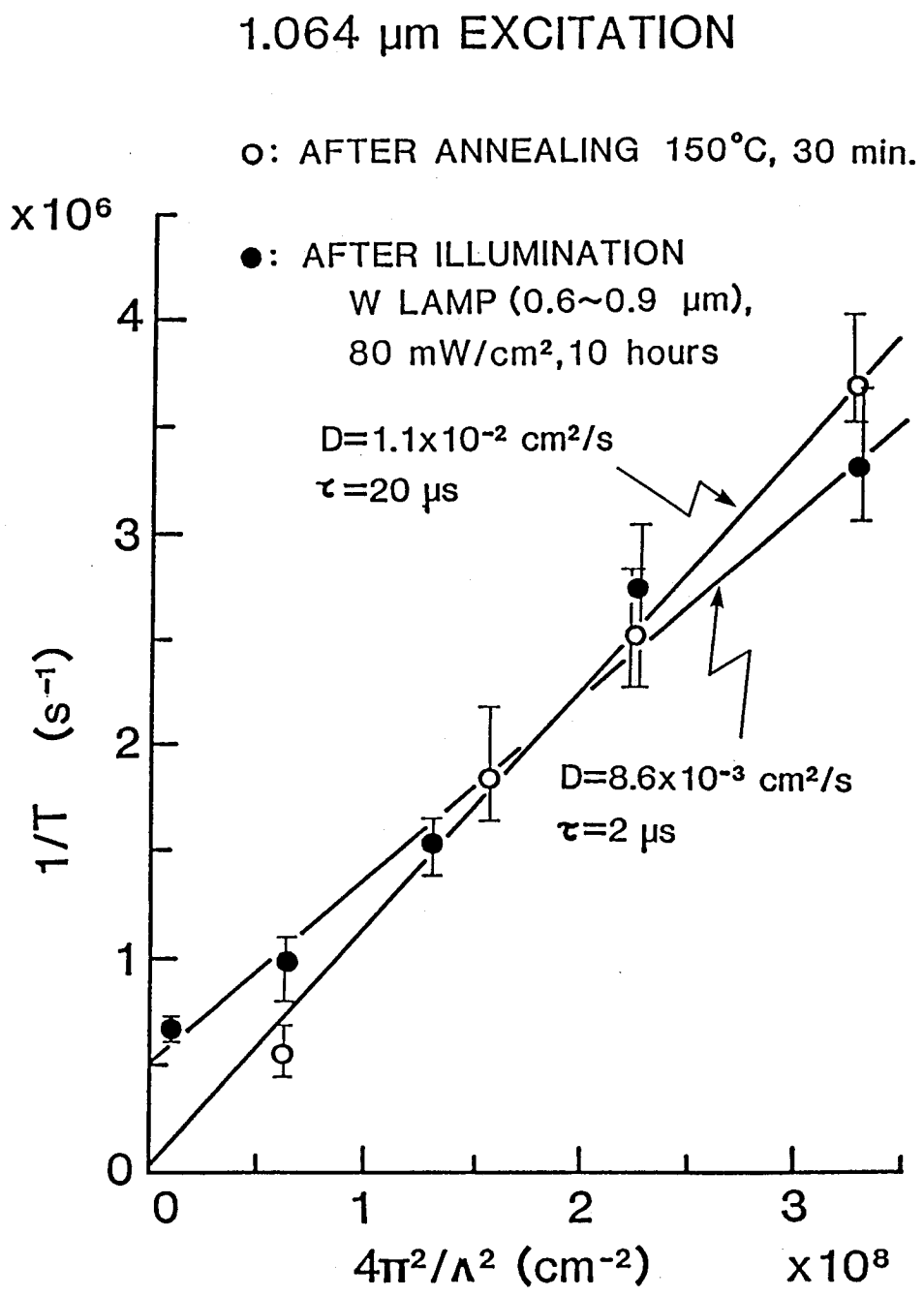


図３－２　”バルク照射”前（○）、後（●）で測定された
ａ－Ｓｉ：Ｈバルクの４π²／Λ²対１／Ｔプロット

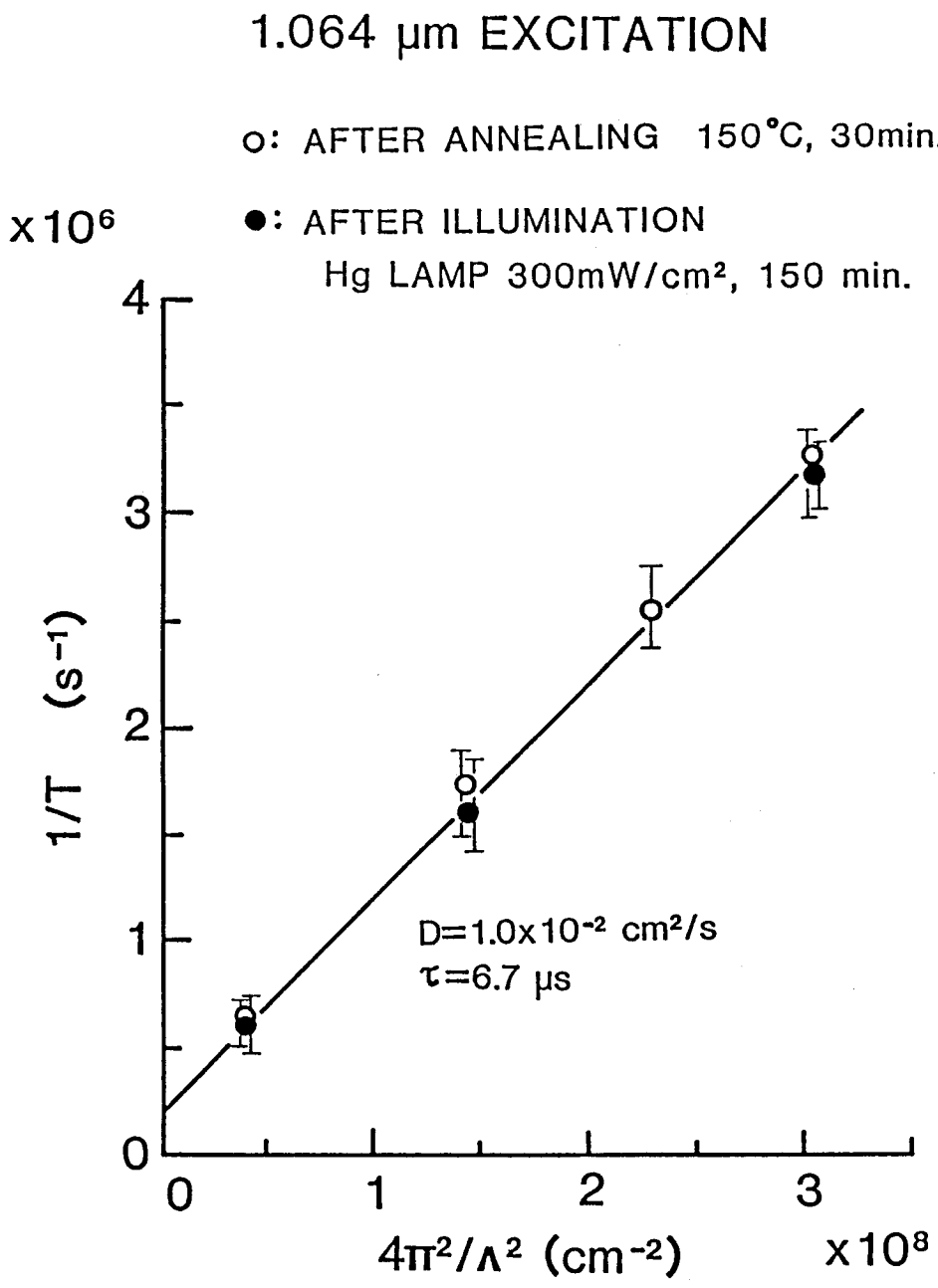


図３－３　”表面照射”前（○）、後（●）で測定された
a－Ｓｉ：Ｈバルクの４π²／Λ²対１／Ｔプロット

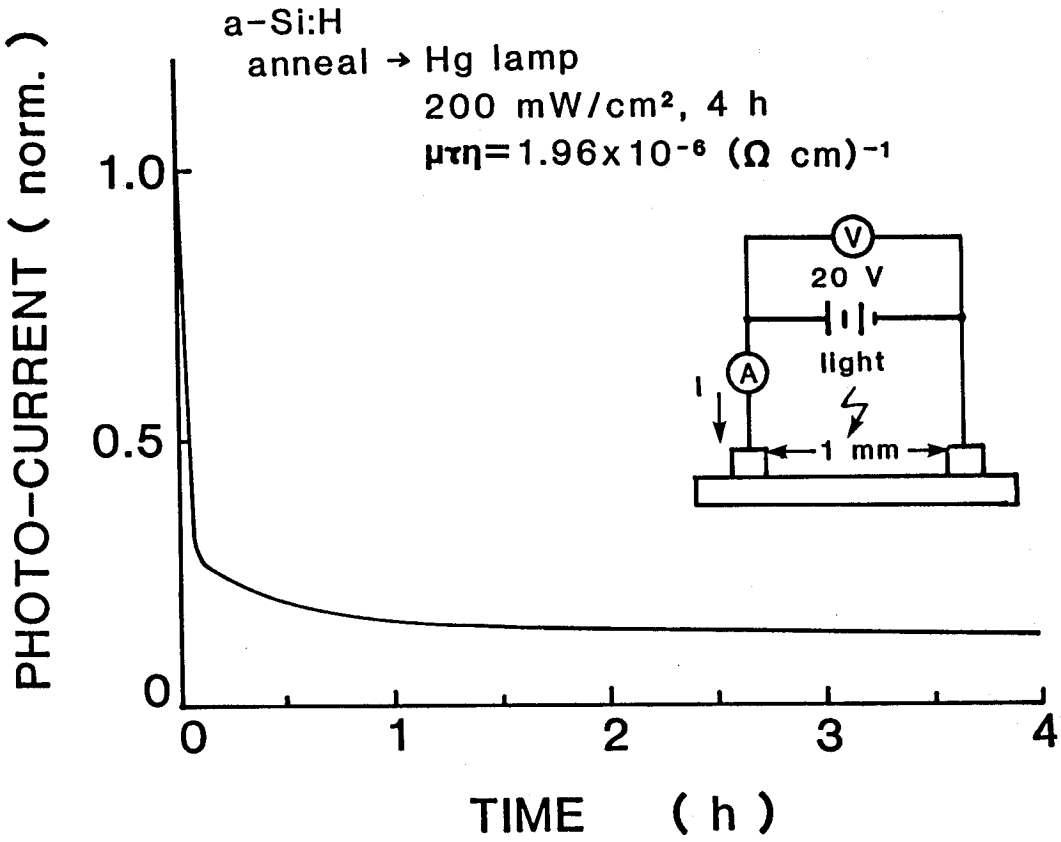


図３－４　”表面照射”による光電流の時間変化

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Ａｌ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／ｃｍ^{2}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、光照射前に較べ約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ヤ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膜全体でのキャリヤ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ヤの拡散係数（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$^{-2}$ｃｍ^2／ｓより移動度μ＝０．４ｃｍ^2／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ヤの移動度（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 photoconductinty	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 interruped 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ヤの拡散長の減少[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。

キャリヤ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ヤの寿命が減少し、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バルクでのキャリヤ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、キャリヤ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ヤの拡散係数よりも、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.Tokumaru, 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 Semoconductors, ed. P.C.Tayler 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 Amoruphous Semiconductors, ed. P.C.Tayler 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

光励起キャリヤ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ヤの熱緩和過程、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－$As_2S_{3-x}Se_x$で見られるピコ秒時間領域の吸収率変化を、キャリヤのジェミネート再結合によると報告している。Ａｕｓｔｏｎら[12]はＥＳＲスピン密度が約$10^{19}cm^{-3}$のａ－Ｓｉ：Ｈを用い、約４０ｐｓ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ヤ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ヤ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ヤ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ヤのダイナミクスは、今まで全く調べられていない。キャリヤ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ヤのダイナミクスを調べることが必要である。

本章では、キャリヤ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キャリヤ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１００ｐｓの緩和過程と、それに付随している約３μｓ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ヤ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SiH_4（９０％）と水素H_2（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℃、膜厚は０．５８μｍ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℃、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／cm^2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。ピコ秒ト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、$D=1.1\times10^{-2}\ cm^2/s$、$\tau=50\ \mu s$、また光照射後では、$D=5.5\times10^{-3}\ cm^2/s$、$\tau=3.3\ \mu s$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

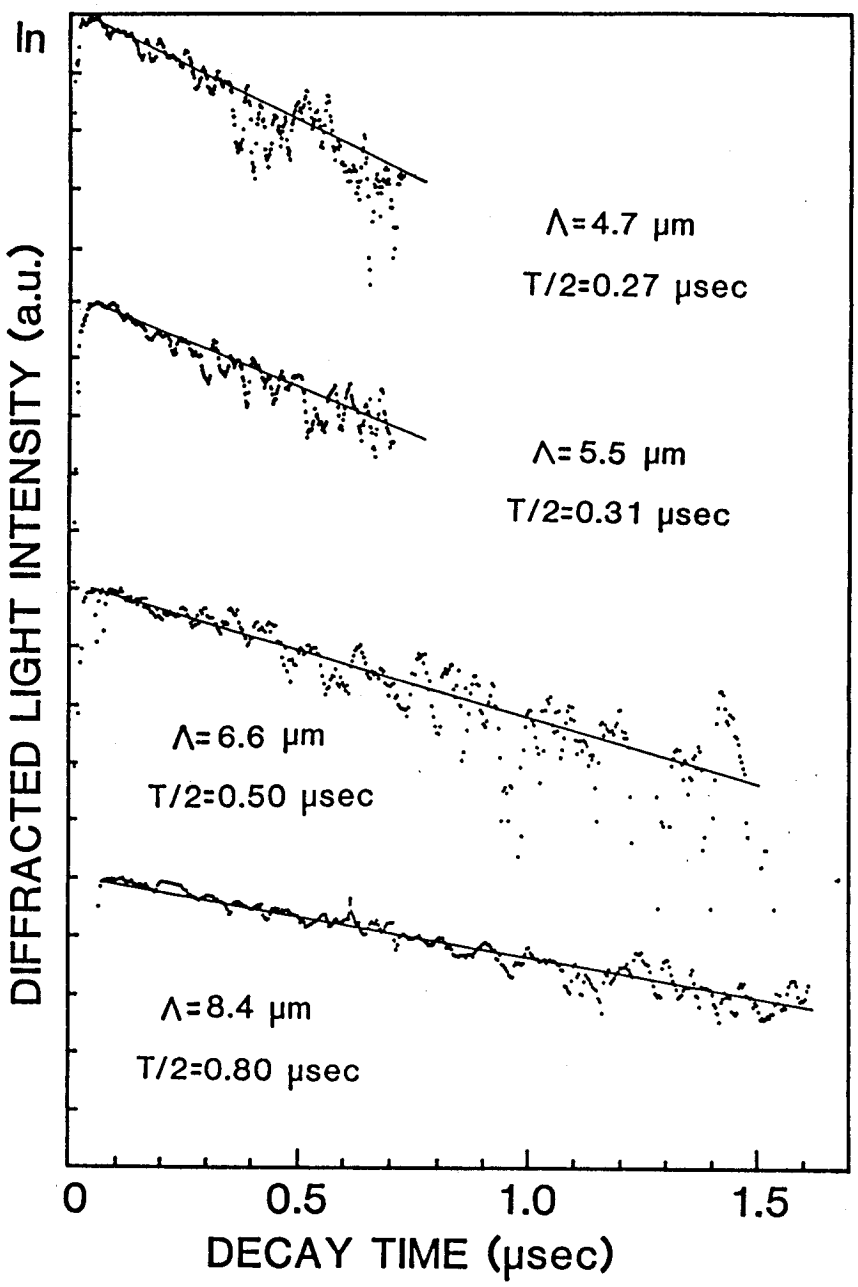


図４－１　ナノ秒時間領域で観測される光照射前の回折光強度の時間変化

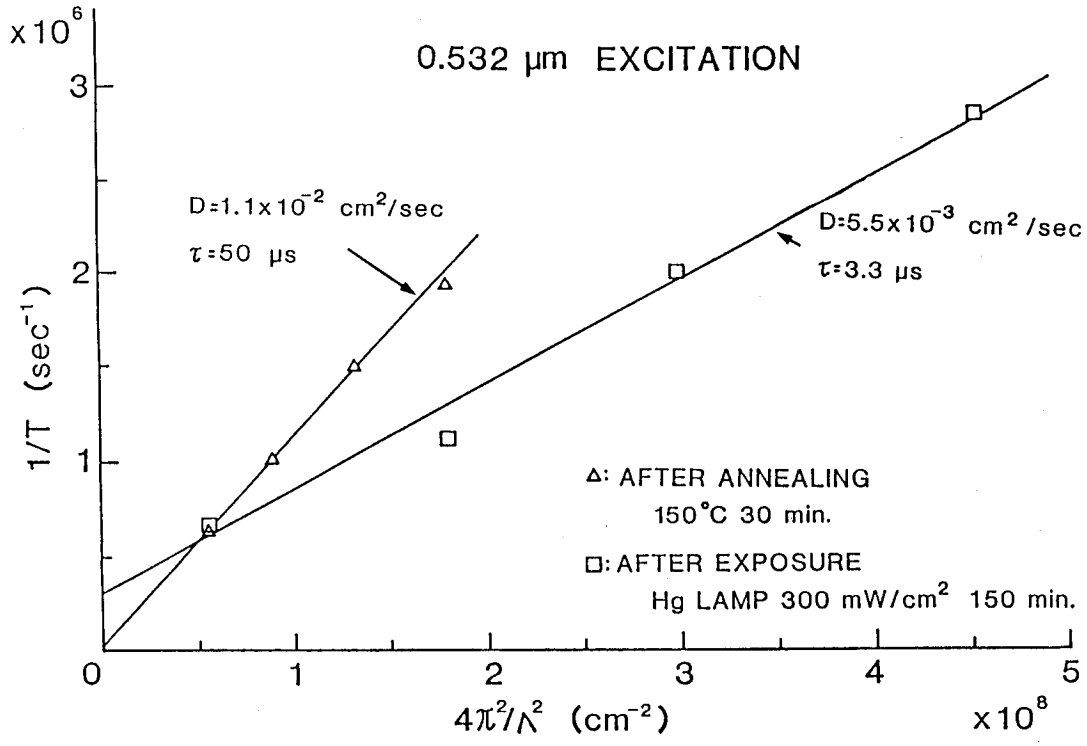


図４－２　光照射前（△）と光照射後（□）での４π²／Λ²対１／Ｔプロット
光照射条件は０．６～０．９μｍ、１５０分、３００ｍＷ／ｃｍ²

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ヤ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ヤ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、キャリヤの捕獲・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ヤダイナミクス

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２ｎｓ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変化を示す。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ヤダイナミクスの大略を調べることが主眼であるので、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をパルス幅約３０ｐｓのガウス分布と仮定し、測定データをデコンボリュージョンすることによりにより求めている。その結果として、速い成分の減衰時定数は約１００ｐｓ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１００ｐｓの減衰時定数を示していることから、キャリヤの緩和時間を約１００ｐｓ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。

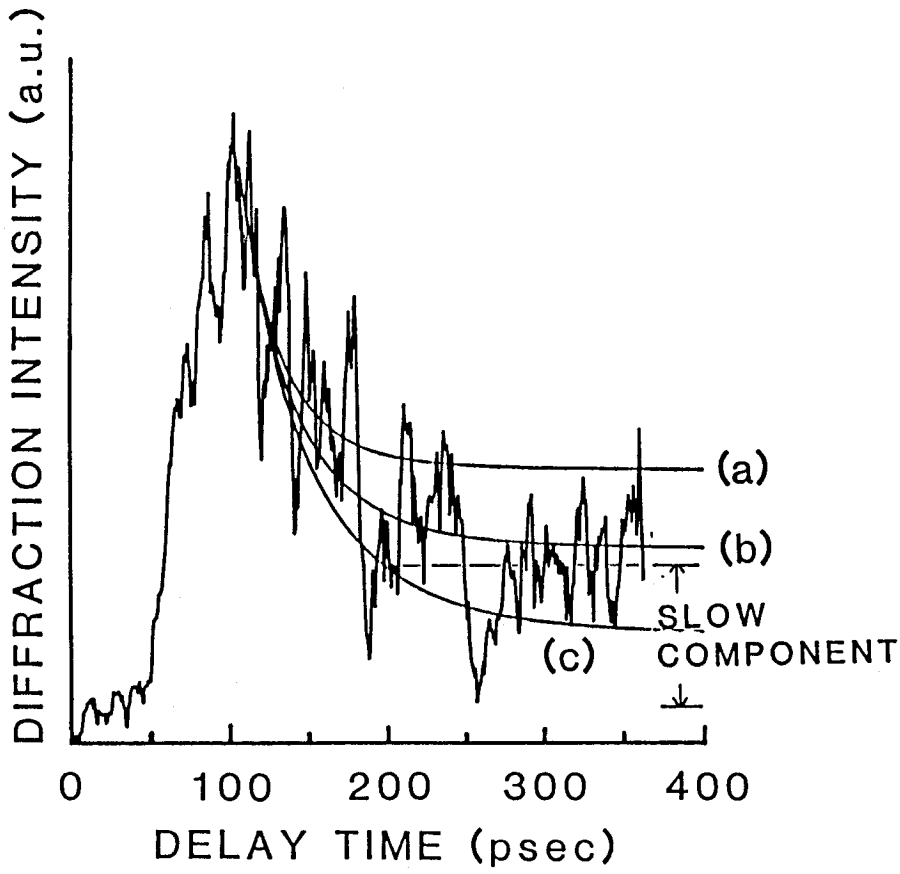


図４－３　光照射（１５０分、３００mW／cm^2）後のグレーティング周期Λ＝４．２μmにおける一次回折光強度の時間変化

実線は（４－１）式で次の条件でのフィッティング曲線

（a）P＝２．０×１０^{10}s^{-1}

（b）P＝１．２×１０^{10}s^{-1}

（c）P＝０．６×１０^{10}s^{-1}

ただし、τ_1＝１００psとτ_2＝３．３μs

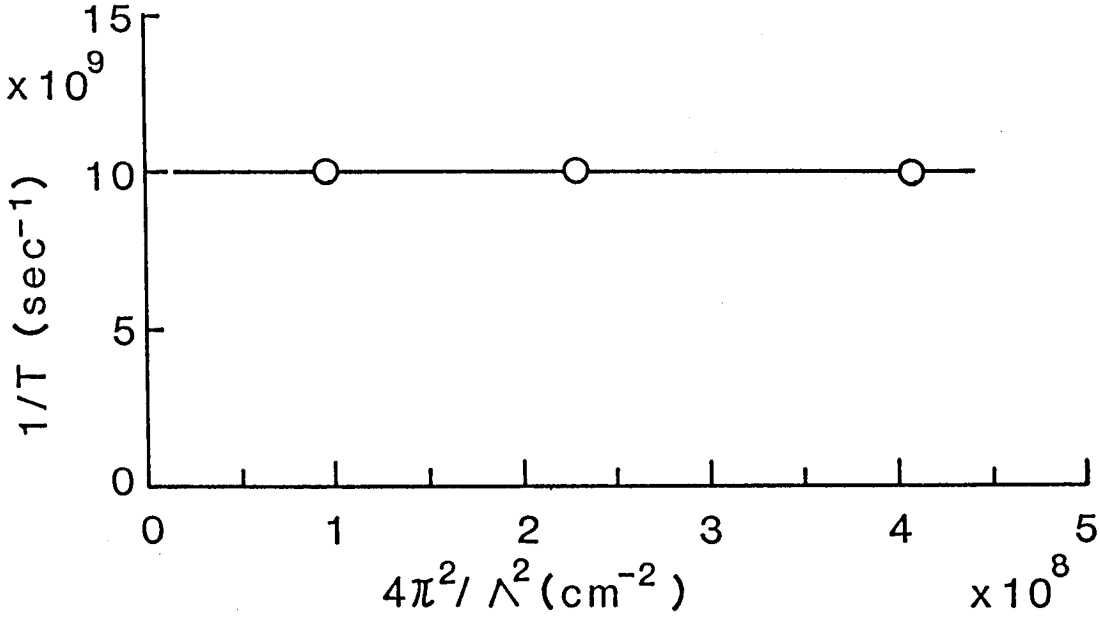


図４－４　図４－３の約１００ｐｓの減衰時定数を持った早い成分に対しての
４π^2／Λ^2対１／Ｔプロット

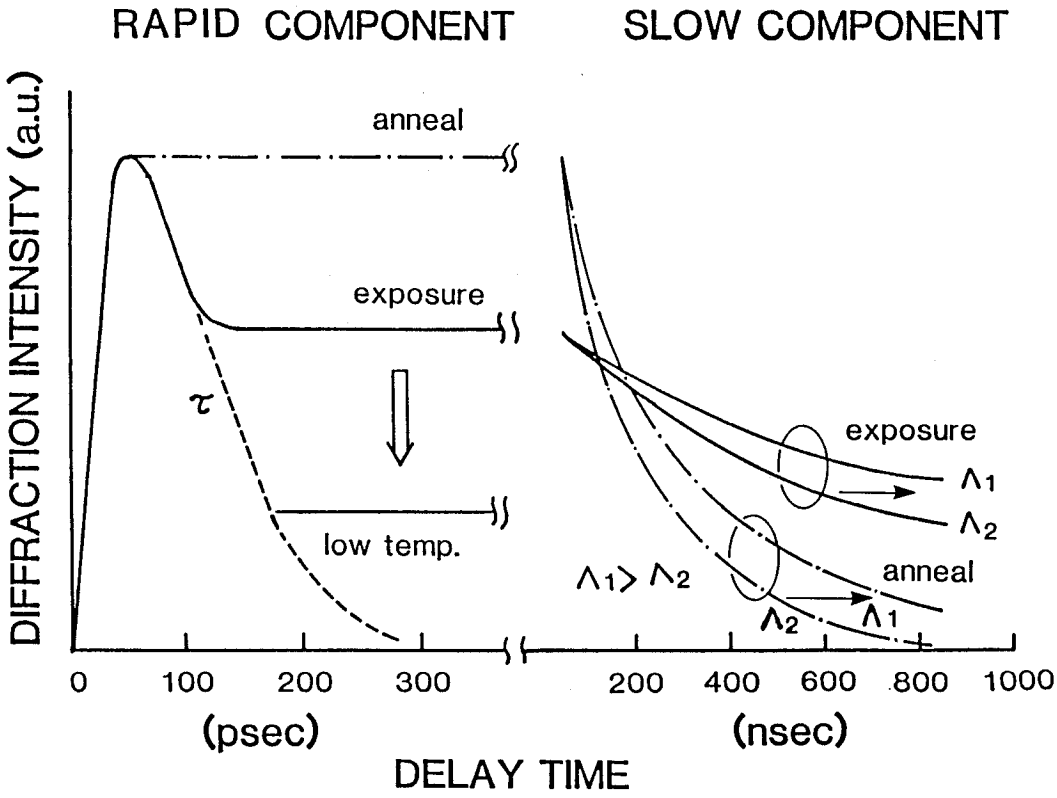


図４－５　ピコ秒およびナノ秒時間領域での光照射前後での一次回折光強度の時間変化のまとめ

４－４　多重捕獲モデルによる実験結果の解析

約１００ｐｓ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１００Ｋ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、キャリヤの拡散は図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ヤのレート方程式が成り立つ。

$$dn_0/dt = -n_0/\tau_1 - n_0/\tau_2 + Pn_1$$

$$dn_1/dt = n_1/\tau_1 - Pn_1 \qquad (4-1)$$

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ヤ密度

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τ_1＝１００ｐｓとτ_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＝１．２×１０^{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。

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

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、

$$P=1.2\times10^{10}\,s^{-1}$$
$$\nu_{ph}=10^{13}\,s^{-1}\ [19]$$
$$k=8.62\times10^{-5}\,eV/K$$
$$T=300\,K$$

Ｗ＝０．１７ｅＶと求められる。ここで求められたＷ＝０．１７ｅＶは、Ｍｏｏｒｅ[20]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ΔＥ＝０．１９ｅＶ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ヤの緩和過程が現れることは、伝導帯の下約０．２ｅＶ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、

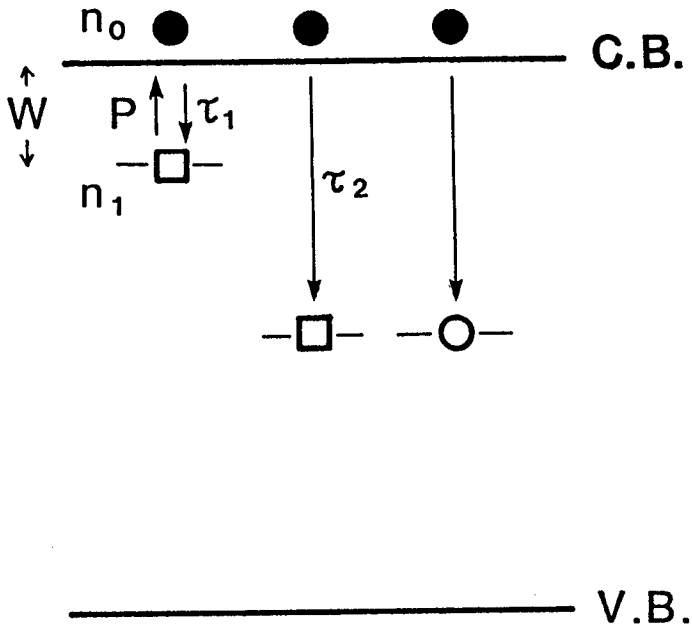


図４－６　浅い捕獲準位と深い捕獲準位を考慮したバンドモデル図

n_0：移動度端（Ｃ．Ｂ．）でのキャリヤ密度

n_1：浅い準位でのキャリヤ密度

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

□：捕獲中心

○：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４０ｐｓと$\mu\tau=3\times10^{-11}$ ｃｍ^2／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＝５．５×１０$^{-3}$ｃｍ^2／ｓとτ＝１００ｐｓから$\mu\tau$を計算すると、$\mu\tau=2\times10^{-11}$ ｃｍ^2／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と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＝５．５×１０$^{-3}$ｃｍ^2／ｓとτ＝１００ｐｓから見積られるキャリヤの拡散長ＬをＬ^2＝Ｄτとして全体の捕獲中心数を求めると約３×１０^{18}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ヤ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１００ｐｓの緩和過程と、それに付随している約３μｓの緩和過程を観測した。そして、このキャリヤ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ヤ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、主にキャリヤ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１００ｐｓのキャリヤ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変化を示す。

これらのことから、光照射によってキャリヤ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、またはキャリヤ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０．２ｅＶ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ヤ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、キャリヤ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ヤの緩和に寄与する。

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界面でのキャリヤ再結合とこれを横切るキャリヤ輸送

５－１　緒言

ａ－Ｓｉ：Ｈのデバイスへの応用として太陽電池、薄膜トランジスター、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１μｍ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：ＨＦＥＴ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１００ｎｍ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５０ｎｍ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～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～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、キャリヤ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界面でのキャリヤの移動度・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、直接キャリヤ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）でのキャリヤの寿命と拡散係数を直接測定している。その結果、キャリヤ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１０ｎｍ、６００ｎｍである。

Ｎｏ．１：　ａ－Ｓｉ：Ｈ（６００ｎｍ）／基板　構造
Ｎｏ．２：　ａ－ＳｉＣ：Ｈ（１０ｎｍ）／ａ－Ｓｉ：Ｈ（６００ｎｍ）／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ヤ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、キャリヤ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。バルクでのキャリヤ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１．０６μｍ）

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（５３２ｎｍ）または第三高調波（３５５ｎｍ）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／α）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／α）
１．０６μｍ	１ｃｍ
５３２ｎｍ	１００ｎｍ
３５５ｎｍ	１０ｎｍ

従って、光励起キャリヤ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ヤ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３５５ｎｍ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１．０６μｍ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、各界面でのキャリヤの寿命（τ）と拡散係数（Ｄ）が同じく図中に示されている。

ａ－Ｓｉ：Ｈバルク：　$D=1.1\times10^{-2}\,cm^2/s$、$\tau=20\,\mu s$

ａ－Ｓｉ：Ｈ表面：　$D=8.9\times10^{-3}\,cm^2/s$、$\tau=5\,\mu s$

ａ－Ｓｉ：Ｈ／基板界面：　$D=4.8\times10^{-3}\,cm^2/s$、$\tau=2\,\mu s$

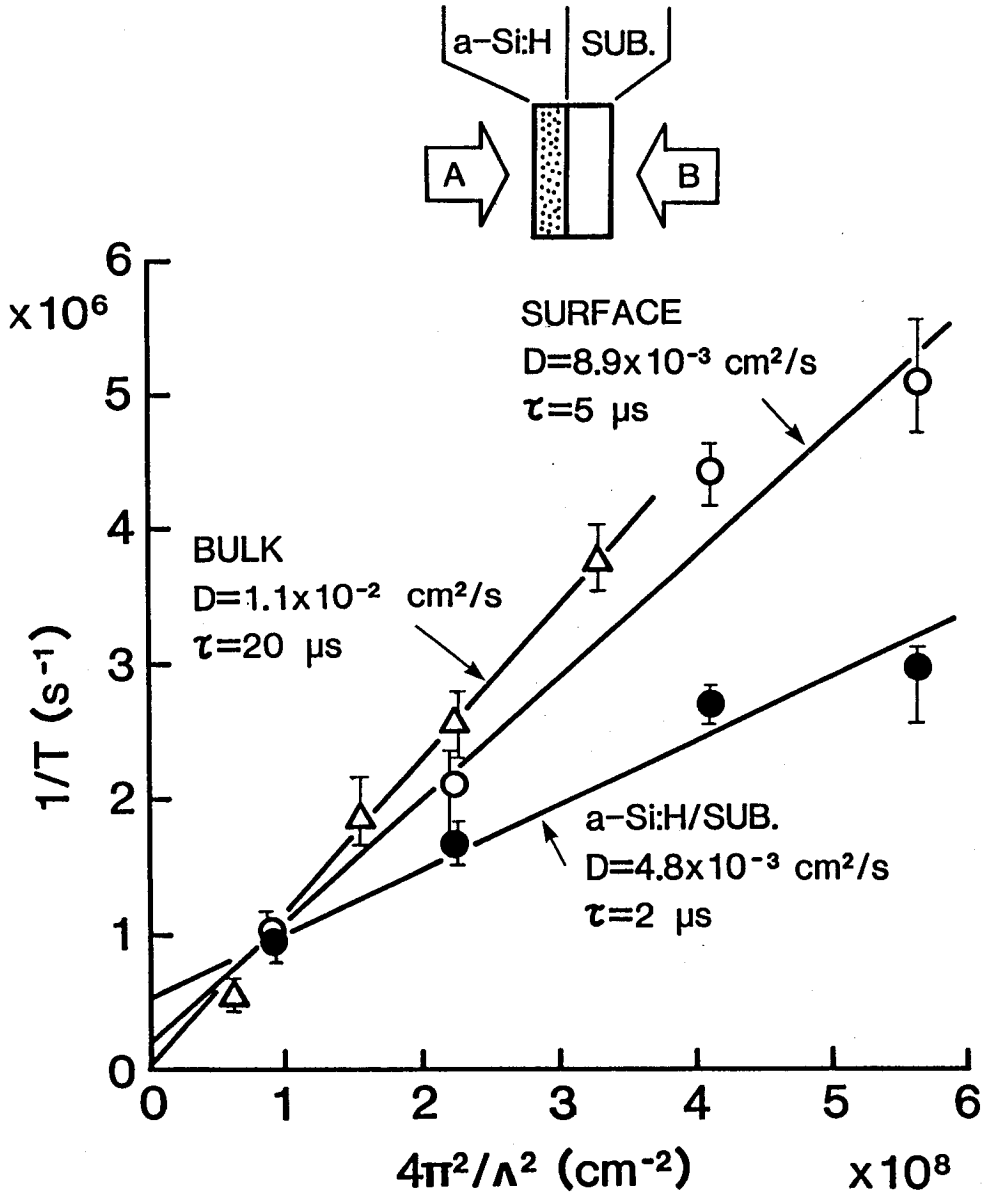


図５－１　ａ－Ｓｉ：Ｈ／基板　構造での４π²／Λ²対１／Ｔプロット

（△）：ａ－Ｓｉ：Ｈバルク

（○）：ａ－Ｓｉ：Ｈ表面

（●）：ａ－Ｓｉ：Ｈ／基板界面

バルク測定には励起光の波長は１．０６μｍ、ａ－Ｓｉ：Ｈ表面とａ－Ｓｉ：Ｈ／基板界面測定には３５５ｎｍ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桁と低い値であり、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ヤ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２．０ｅＶ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５３２ｎｍ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ヤの拡散係数（Ｄ）と寿命（τ）は次のように求められる。

ａ－Ｓｉ：Ｈバルク：　　$D=6.8\times10^{-3}\,cm^2/s$、$\tau=20\,\mu s$
ａ－Ｓｉ：Ｈ／基板界面：　$D=6.8\times10^{-3}\,cm^2/s$、$\tau=10\,\mu s$
ａ－ＳｉＣ：Ｈ
／ａ－Ｓｉ：Ｈ界面：　　$D=6.8\times10^{-3}\,cm^2/s$、$\tau=1.6\,\mu s$

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。これらのキャリヤの寿命は、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一桁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ヤ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

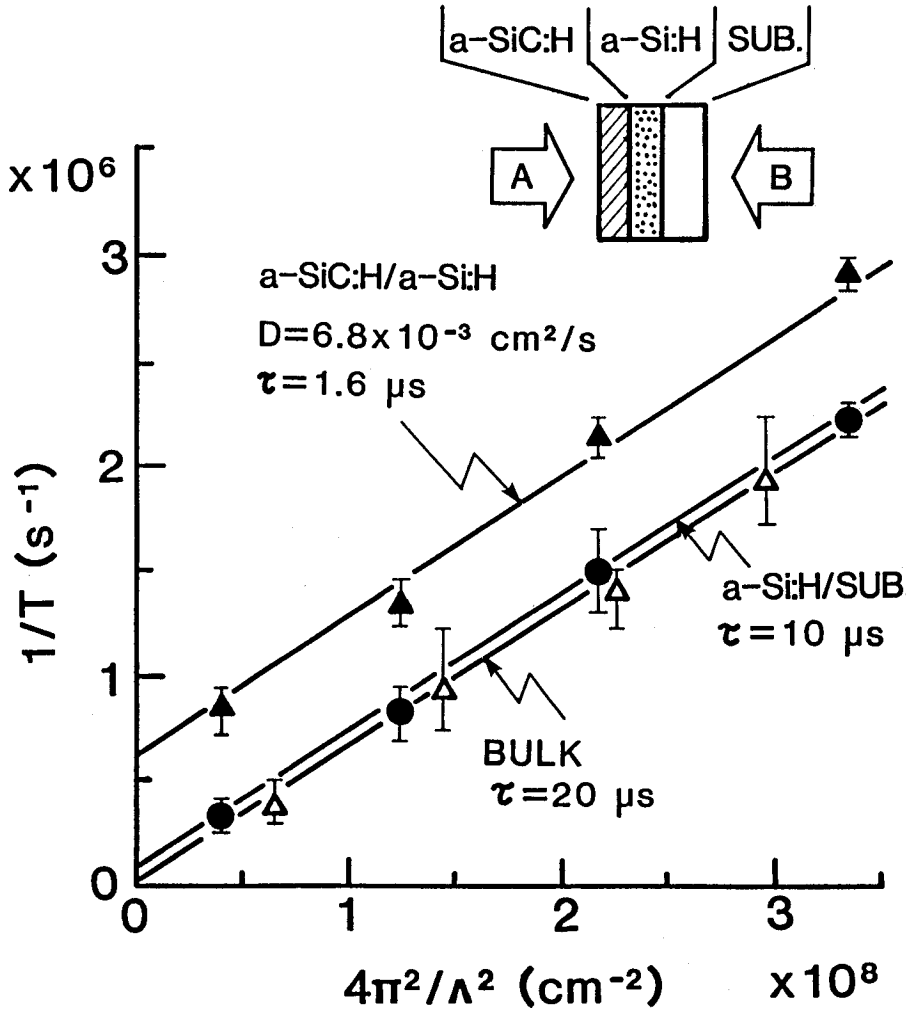
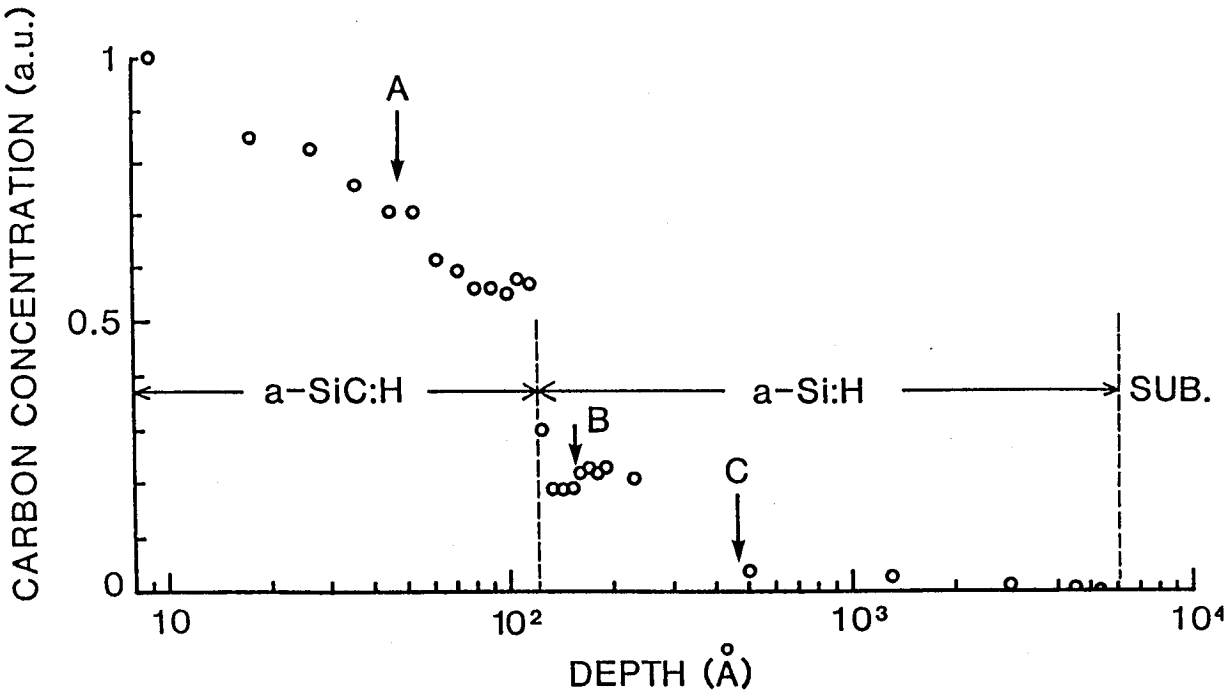


図５－２　ａ－ＳｉＣ：Ｈ／ａ－Ｓｉ：Ｈ／基板　構造での
４π²／Λ²対１／Ｔプロット
（▲）：ａ－ＳｉＣ：Ｈ／ａ－Ｓｉ：Ｈ界面
（●）：ａ－Ｓｉ：Ｈ／基板界面
（△）：ａ－Ｓｉ：Ｈバルク
バルク測定には励起光の波長は１．０６μｍ、ａ－ＳｉＣ：Ｈ／ａ－Ｓｉ：Ｈ界面とａ－Ｓｉ：Ｈ／基板界面測定には５３２ｎｍを、また基板はコーニング７０５９ガラスを使用している。

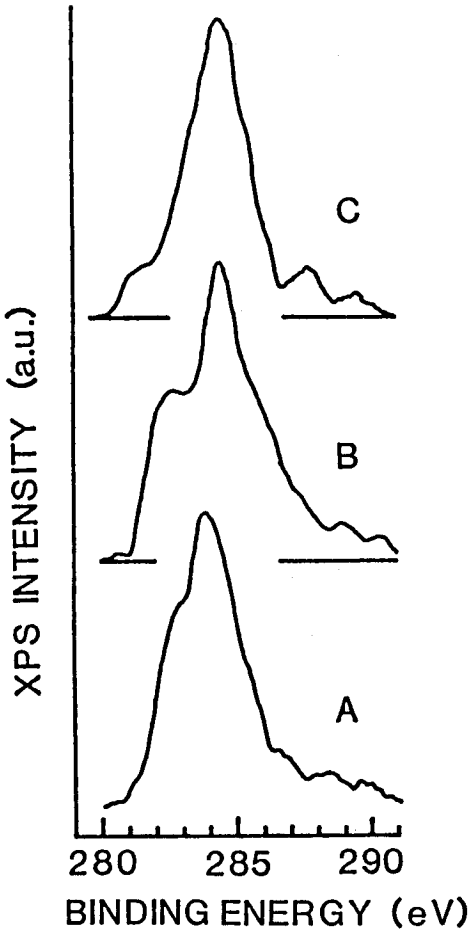
いままで、実用の太陽電池に光学ギャップの大きなａ－ＳｉＣ：Ｈ膜を窓材とすることにより、変換効率の増加が達成されている。[16]しかし、図５－２で明らかな通りａ－ＳｉＣ：Ｈ／ａ－Ｓｉ：Ｈ界面では、急激にキャリヤの移動度と寿命の積が減少していることは非常に興味深い。

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ェントグレーティング法によるキャリヤ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、急激にキャリヤ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５００Ａ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２８４．５ｅＶでピークを持つ。それより低エネルギー側の約２８２．５ｅＶ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５３１．４ｅＶ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、局部的な歪が生じ、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、キャリヤの再結合中心または深い捕獲準位として働き、キャリヤ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界面でのキャリヤ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、キャリヤ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、キャリヤの再結合中心として働いていると考えられる。

本章では、トランジェ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ヤ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.Symbalisty: 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. Lettt., 42(1983)105.

7) F.J.Demond, G.Muller, H.Damjantschitsch, H.Mannsperger, 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.Mannsperger, 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のキャリヤダイナミクス

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（μｃ－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中のキャリヤのダイナミクスを調べる意義を述べる。

μｃ－Ｓｉとは、ａ－Ｓｉ：Ｈに直径が数１０～数１００Ａの結晶Ｓｉ粒が混入した物質である。μｃ－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μｃ－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μｃ－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μｃ－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、μｃ－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。μｃ－Ｓｉは約２００℃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。

μｃ－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。μｃ－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、μｃ－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μｃ－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μｃ－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μｃ－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６０Ａのときμ_H＝０．５cm^2／Ｖｓ程度である。

以上のように、μｃ－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]

μｃ－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}（Ωｃｍ）$^{-1}$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、光励起キャリヤ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。μｃ－Ｓｉ中のキャリヤのダイナミクスを知ることは、μｃ－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、μｃ－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ヤ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、μｃ－Ｓｉにおける光励起キャリヤの微結晶粒界面再結合モデルを導き出すと共に、キャリヤ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μｃ－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、光励起キャリヤ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μｃ－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：１．０６μｍ）を用いた。μｃ－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α＝１～１０ｃｍ$^{-1}$であり、試料の厚み約１μｍ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ヤ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μｃ－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℃、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１ｍｍとした。 本実験で用いた種々のμｃ－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 $(\Omega cm)^{-1}$	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

μｃ－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、μｃ－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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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μｃ－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℃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δ～３００Ａと一定条件で、結晶化率X_c＝０．０２～０．７０と変化している。従って、グループＩからは光励起キャリヤ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～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。

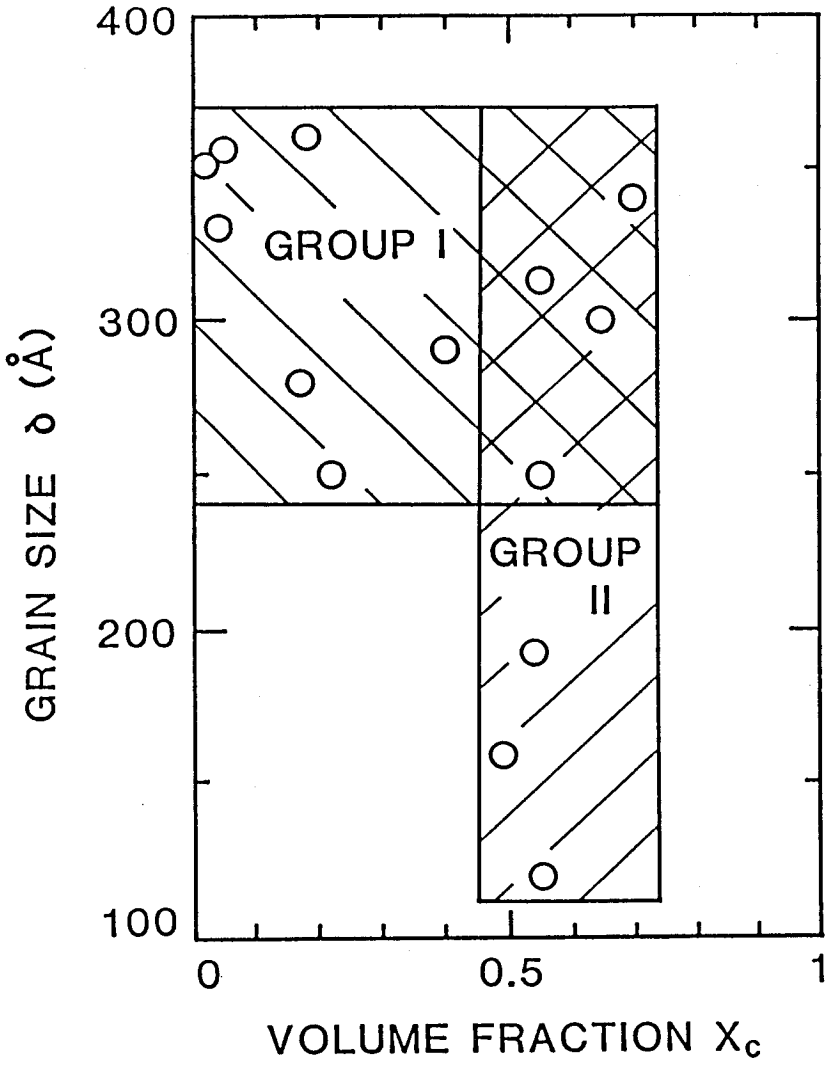


図6－2　X_cとδによる試料の分類

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　光励起キャリヤの拡散係数と寿命の結晶化率依存性

図6－3の（a）、（b）、（c）にδ～300A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μc－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μc－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。

μc－Si

（a）X_c＝0．65：　D＝2．03×10^{-2} cm^2／s、τ＝3．6μs

（b）X_c＝0．40：　D＝1．48×10^{-2} cm^2／s、τ＝8μs

（c）X_c＝0．17：　D＝1．05×10^{-2} cm^2／s、τ＝14μs

a－Si：H

（d）：　D＝0．95×10^{-2} cm^2／s、τ＝30μs

μc－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より大きいが、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≦0．2の領域ではほとんどD＝1．05×10^{-2} cm^2／sと一定であるが、X_c≧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＝2．05×10^{-2} cm^2／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ヤの両極性移動度（μ）

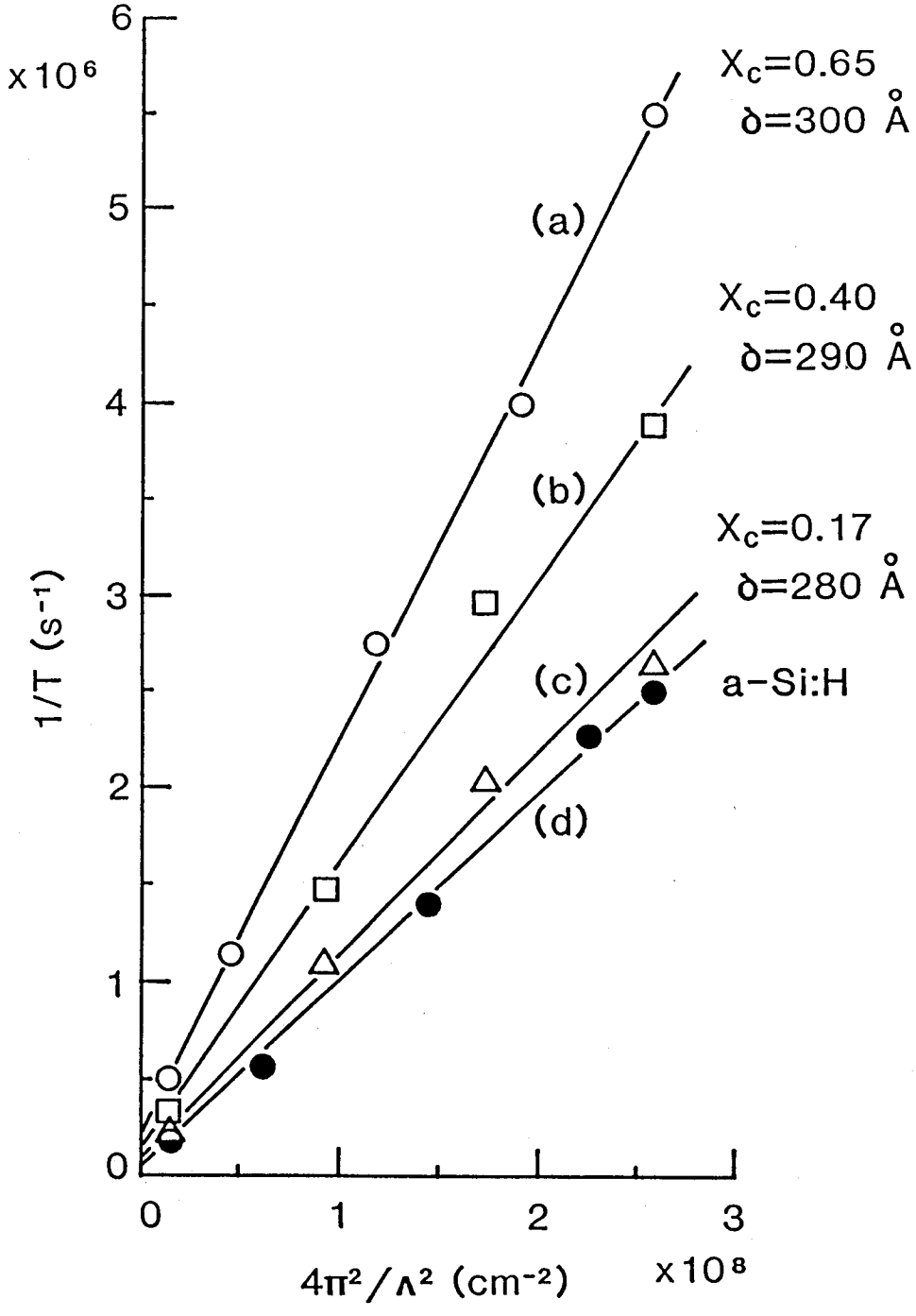


図６－３　δ～３００Ａと一定でX_c＝０．１７、０．４０、０．６５の
μｃ－Ｓｉと比較用のａ－Ｓｉ：Ｈの４π²／Λ²対１／Ｔプロット

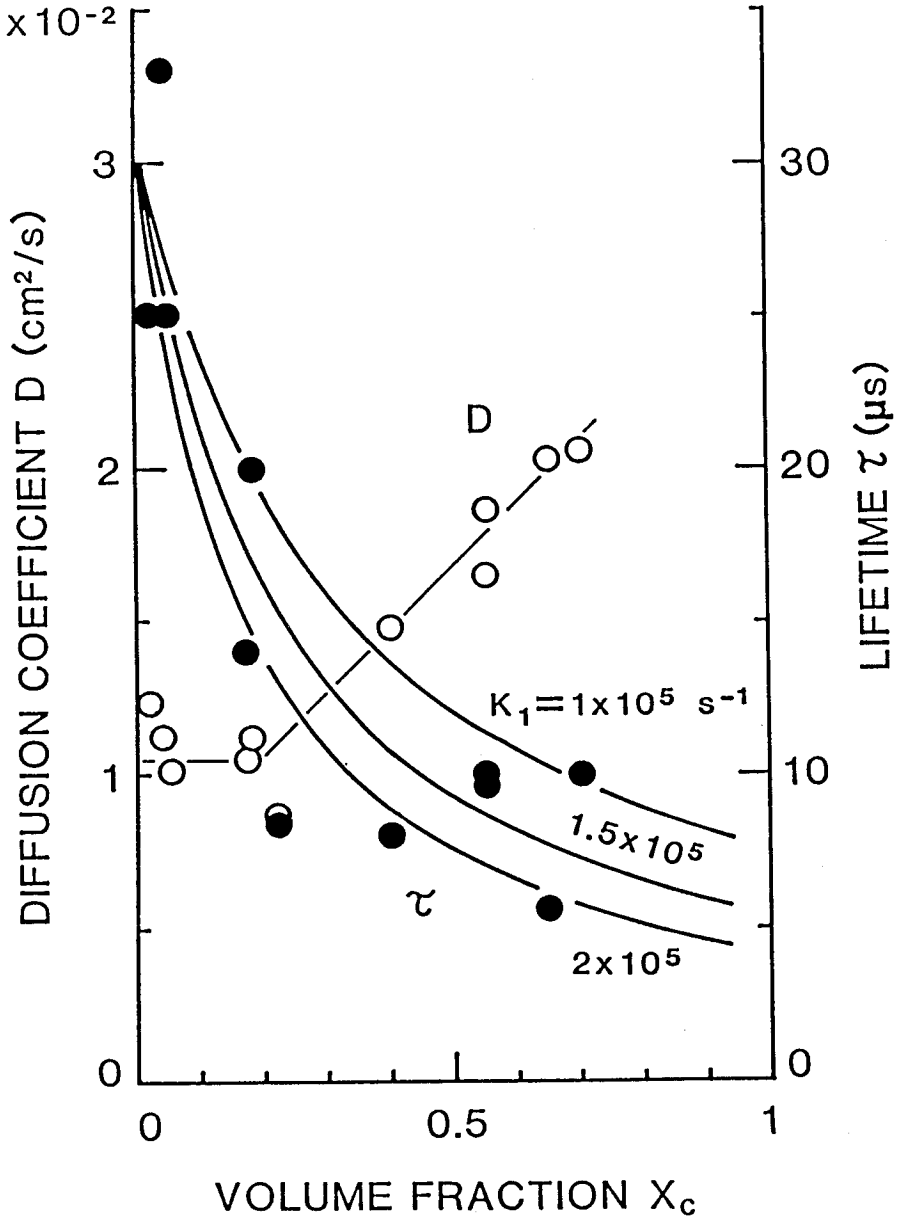


図６－４　グループＩの試料から求められるＤとτのX_c依存性
τに関する実線は（６－３）式でτ_a＝３０μｓとし
K_1をパラメータとして計算されている。

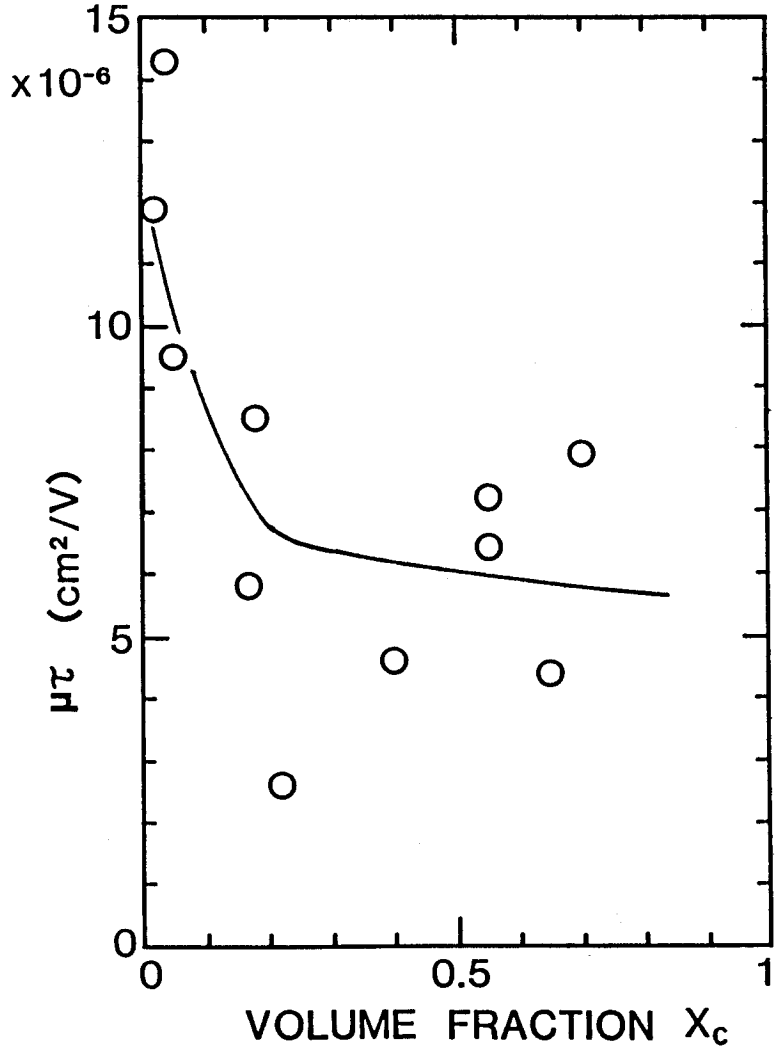


図６－５　図６－４の結果から計算される$\mu\tau$積のX_c依存性
実線は図６－４のＤとτ（$K_1=1.5\times10^5\,s^{-1}$）
の曲線から求められる。

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、$X_c \fallingdotseq 0.2$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。$X_c \leqq 0.2$では$\sigma_d = 10^{-9} \sim 10^{-8}$（Ωcm）$^{-1}$であるが、$X_c = 0.2$前後で$\sigma_d$は図中の実線のように$10^{-8}$から$10^{-4}$（Ωcm）$^{-1}$へと約4桁にわたって急激に増加する。しかし、$0.4 \leqq X_c \leqq 0.7$では$\sigma_d = 10^{-3} \sim 10^{-2}$（Ωcm）$^{-1}$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　光励起キャリヤ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$\delta = 120 \sim 340$Aと変化しても、Dは図中の実線のように$D = 1.9 \times 10^{-2}$ cm^2／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、$\delta = 120 \sim 340$Aの変化に対しても、ほとんど$\tau = 10\mu$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7×10^{-6} cm^2／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、$\delta = 120 \sim 340$Aと変化しても$\sigma_d = 8 \times 10^{-3}$（Ωcm）$^{-1}$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$\sigma_d$の増加は観測されない。

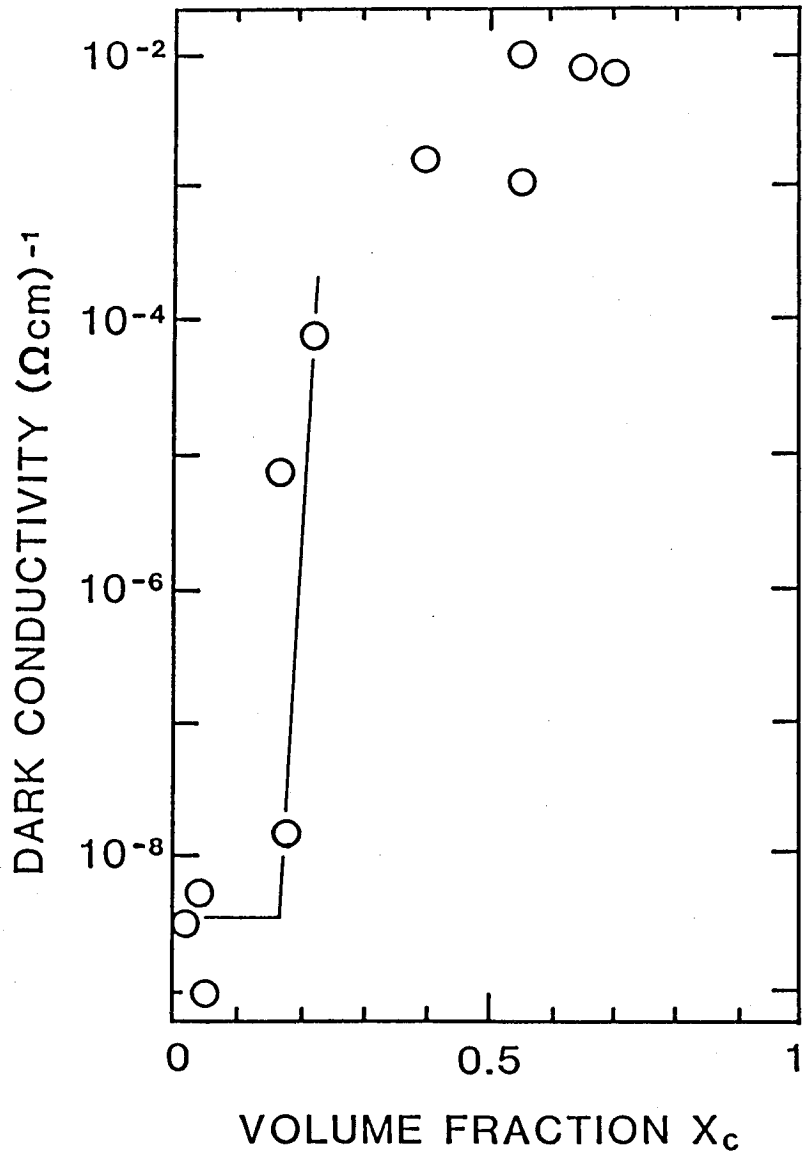


図6－6　グループＩの試料から求められるσ_dのX_c依存性

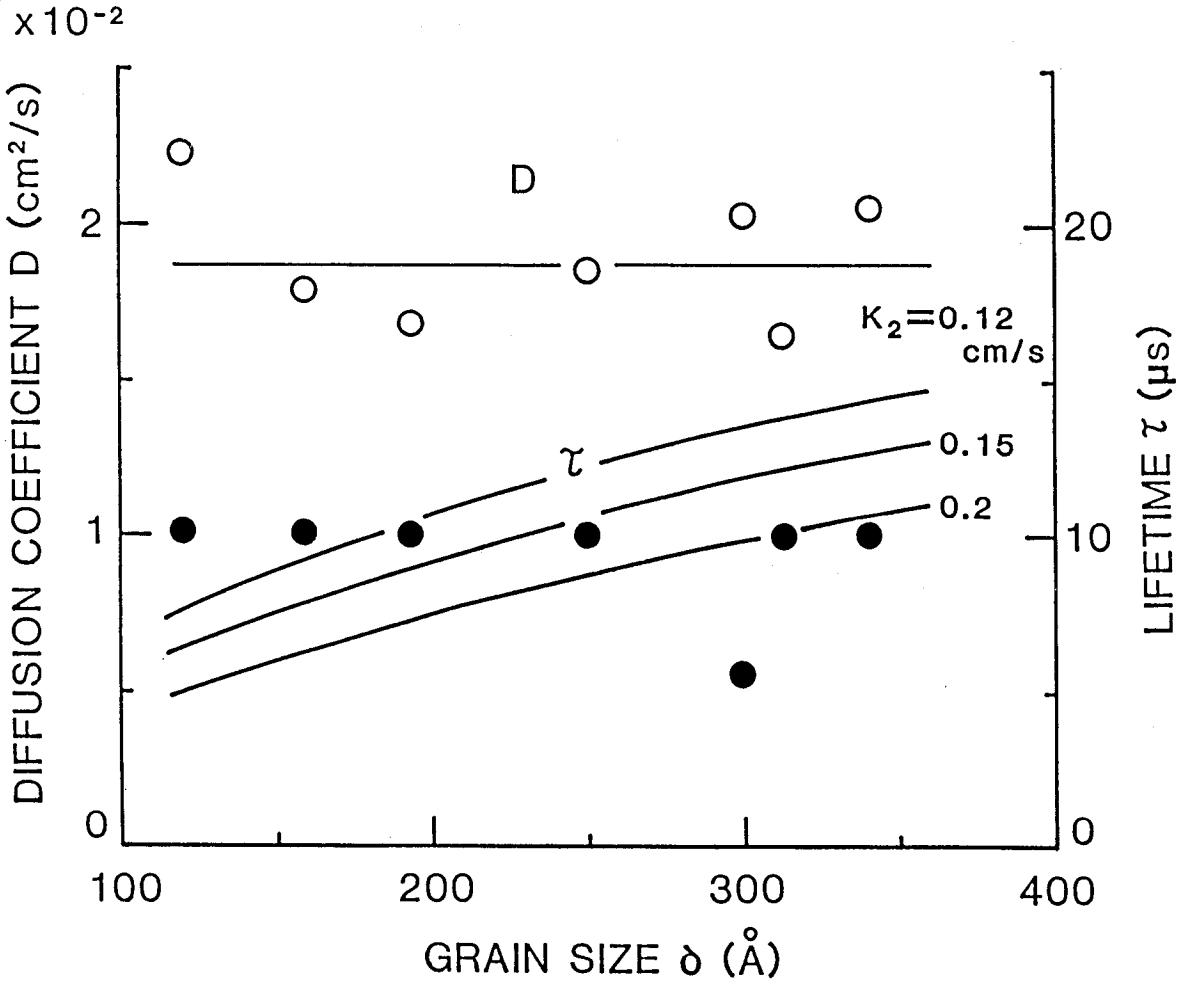


図６－７　グループⅡの試料から求められるＤとτのδ依存性
τに関する実線は、（６－５）式でτ_a＝３０μｓ
としK_2をパラメータとして計算されている。

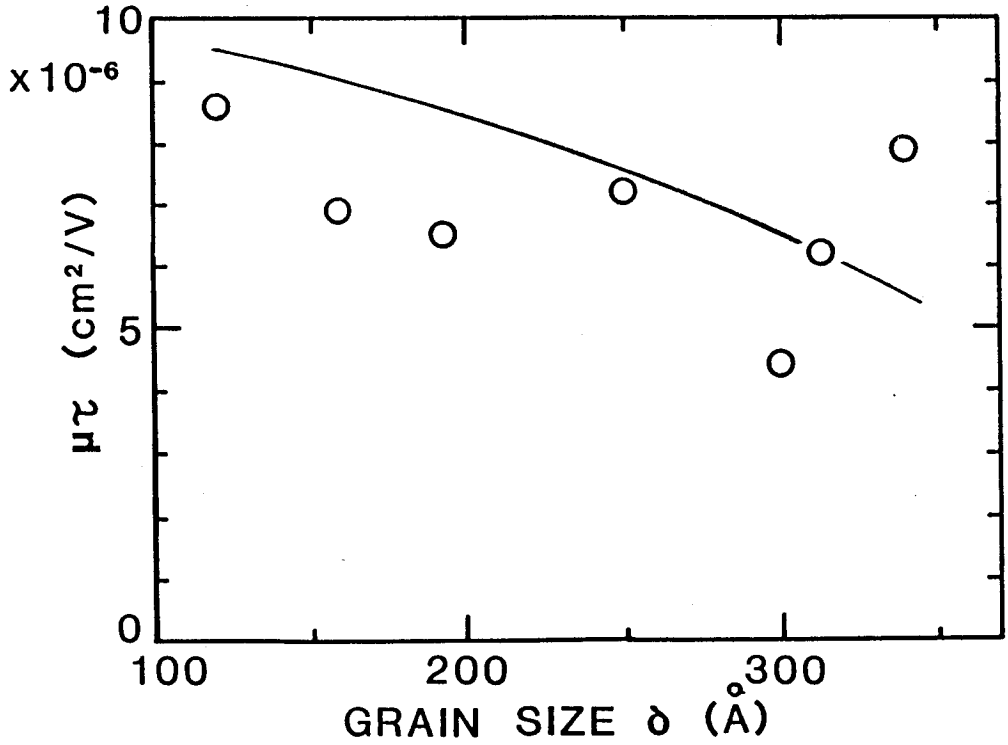


図6－8　図6－7の結果から計算される$\mu\tau$積のδ依存性
実線は図6－7のDとτ（K_2＝0．15cm／s）
の曲線から求められる。

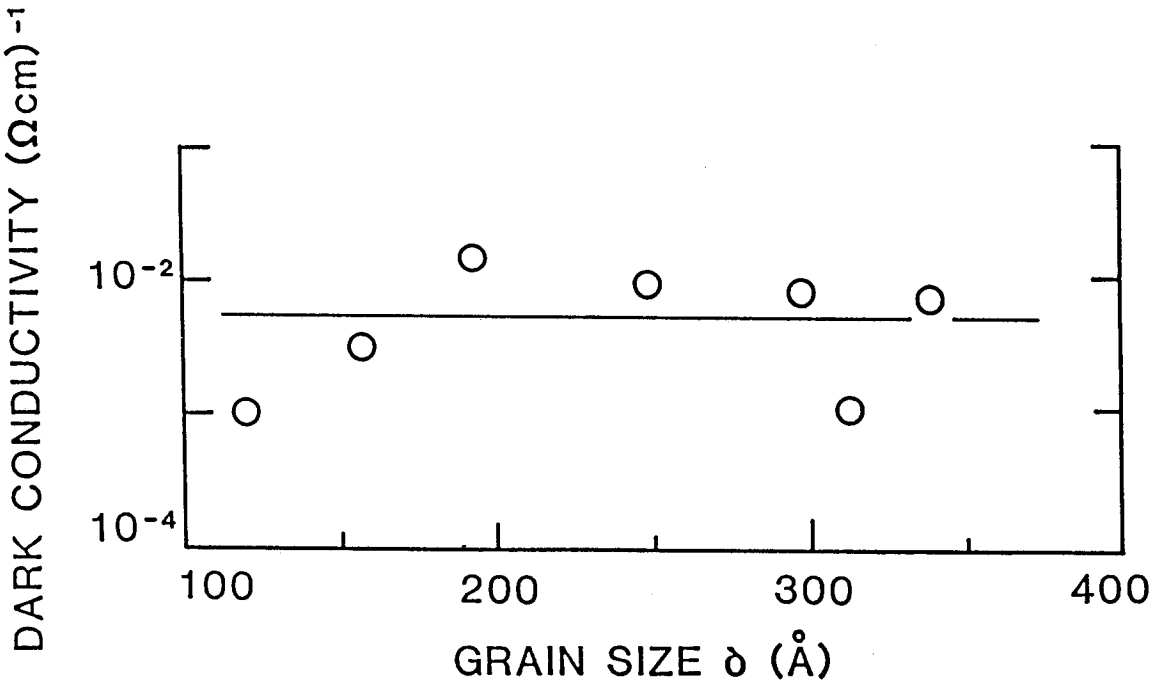


図6－9　グループⅡの試料から求められるσ_dのδ依存性

6－4　実験結果の考察

6－4－1　光励起キャリヤに関する微結晶粒界面再結合モデル

微結晶Ｓｉ（μｃ－Ｓｉ）のキャリヤのダイナミクスを理解するために、μｃ－Ｓｉ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、それらはキャリヤの再結合中心や散乱中心として働くために、キャリヤ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μｃ－Ｓｉ中の微結晶粒界面でのキャリヤの再結合モデルを考え議論を進める。このモデルではμｃ－Ｓｉの構造を考慮して、ａ－Ｓｉ：Ｈ、結晶Ｓｉ、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ヤの再結合中心数が多く存在することを仮定する。結晶Ｓｉ相におけるキャリヤの再結合確率はａ－Ｓｉ：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ヤの寿命（τ）は次式で与えられる。

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

グループＩの微結晶粒径δ＝３００Ａと一定な条件では、結晶化率X_cの増加はδ＝３００Ａを持った微結晶Ｓｉ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Ｓｉ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。

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

（６－１）、（６－２）式から、τのX_c依存性は（６－３）式で与えられる。

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

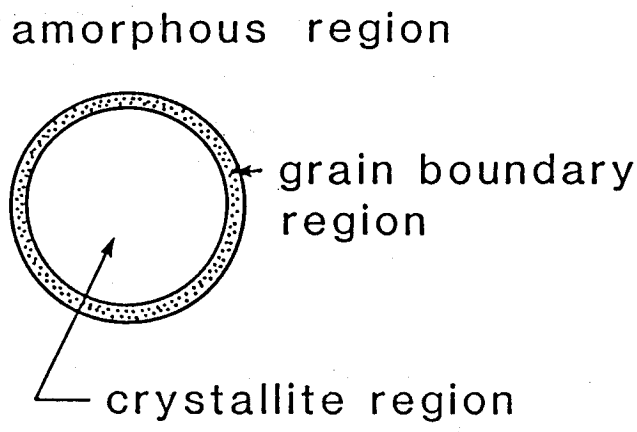


図６－１０　ａ－Ｓｉ：Ｈ相、結晶Ｓｉ相、微結晶粒界面領域を考慮した三相モデル
微結晶粒界面領域は結晶Ｓｉ相を殻の様にとり囲んでいる。

ここで、K_1は比例定数である。ａ－Ｓｉ：Ｈの励起キャリヤの寿命として、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。$K_1 = 1.5 \times 10^5\ s^{-1}$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_c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。

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

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。

$$1/\tau = 1/\tau_a + K_2/\delta \quad (X_c：一定) \qquad (6-5)$$

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、キャリヤの微結晶粒界面再結合モデルに基ずいた計算結果は、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。

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

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、キャリヤ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。

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

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

これらの式に、

$v = 10^7 \, cm/s$

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

$d_t = 5A$ [33]

$\sigma = 10^{-19} \, cm^2$ [34]

$\delta = 300A$

$X_c = 0.55$

を代入すると、

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

$K_2 = 0.33$

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＝５Ａ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μｃ－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μｃ－Ｓｉ中のキャリヤの微結晶粒界面再結合モデルは、赤外吸収による構造的研究[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。構造的研究から、[18、19、36]微結晶粒界面領域ではＳｉ原子は主に$Si\text{-}H_2$や$(Si\text{-}H_2)_n$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$Si\text{-}H_2$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、μｃ－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$X_c \leqq 0.2$では$D = 1.05 \times 10^{-2}$ cm^2/sとほぼ一定であるが、$X_c \geqq 0.2$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。μｃ－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（

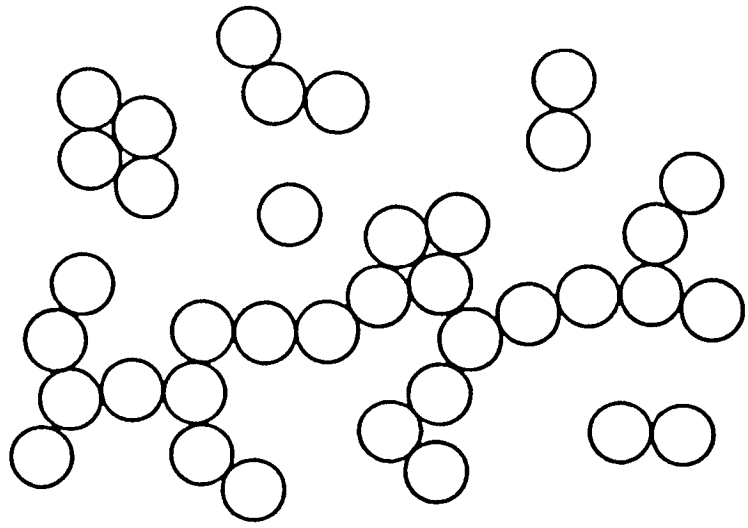


図６－１１　二次元で表したキャリヤ輸送に関するパーコレーションパス
○は微結晶粒を表す。微結晶粒によるパーコレーションパスは$X_c \geqq 0.2$の場合に形成される。

$X_{cc}=0.2$）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、キャリヤ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、$X_c \geqq 0.2$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に関しての実験結果は、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μｃ－Ｓｉは不純物ノンドープ膜であるが、不純物として約１atm%のＰをドープしたμｃ－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。Ｔｓｕ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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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μｃ－Ｓｉにおいても、その拡散係数は$D=2.05\times10^{-2}\ cm^2/s$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らない。このことは微結晶粒界面でのキャリヤのポテンシャル壁での散乱やキャリヤ捕獲過程により、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μτ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、キャリヤ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μτ積は結晶化率とともに減少する傾向を示す。従って、μｃ－Ｓｉの光電変換デバイスへの有効利用のためには、μτ積を向上させること、つまりμτ積を律速している主な因子の微結晶粒界面でのキャリヤ再結合を抑制することにより、キャリヤ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$(Si\text{-}H)_n$の形で取り込まれている水素量と、キャリヤ寿命の関係を調べる必要があると思われる。ただし、μｃ－Ｓｉ膜中の$(Si\text{-}H)_n$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

μｃ－Ｓｉのキャリヤのダイナミクスが光励起キャリヤ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）キャリヤ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ヤ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、キャリヤ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: Solod 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.Hernandz, 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（μｃ－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μｃ－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μｃ－Ｓｉの光照射効果に関しての報告は皆無であり、μｃ－Ｓｉにおいて光照射効果が存在するのか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μｃ－Ｓｉ自身のキャリヤ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μｃ－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、μｃ－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μｃ－Ｓｉのキャリヤ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、μｃ－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、光照射後のキャリヤ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。

７－２　試料と実験条件

使用したμｃ－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δ～３００Ａ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μｃ－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１μm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：０．６～０．９μm、光強度：２００mW／ｃm^2、照射時間：４時間）であり、光照射前の熱処理は１５０℃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、キャリヤの寿命（τ）と拡散係数（Ｄ）を測定した。μｃ－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１．０６μm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。

μｃ－Ｓｉ（X_c＝０．１７）について

光照射前		光照射後
Ｄ＝１．１×１０$^{-2}$ｃm^2／ｓ	→	Ｄ＝０．８１×１０$^{-2}$ｃm^2／ｓ
τ＝１４μｓ	→	τ＝７μｓ

明らかにμｃ－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ヤの拡散係数と寿命は減少している。また、X_c＝０．０４のμｃ－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μｃ－Ｓｉに関する測定結果を示す。

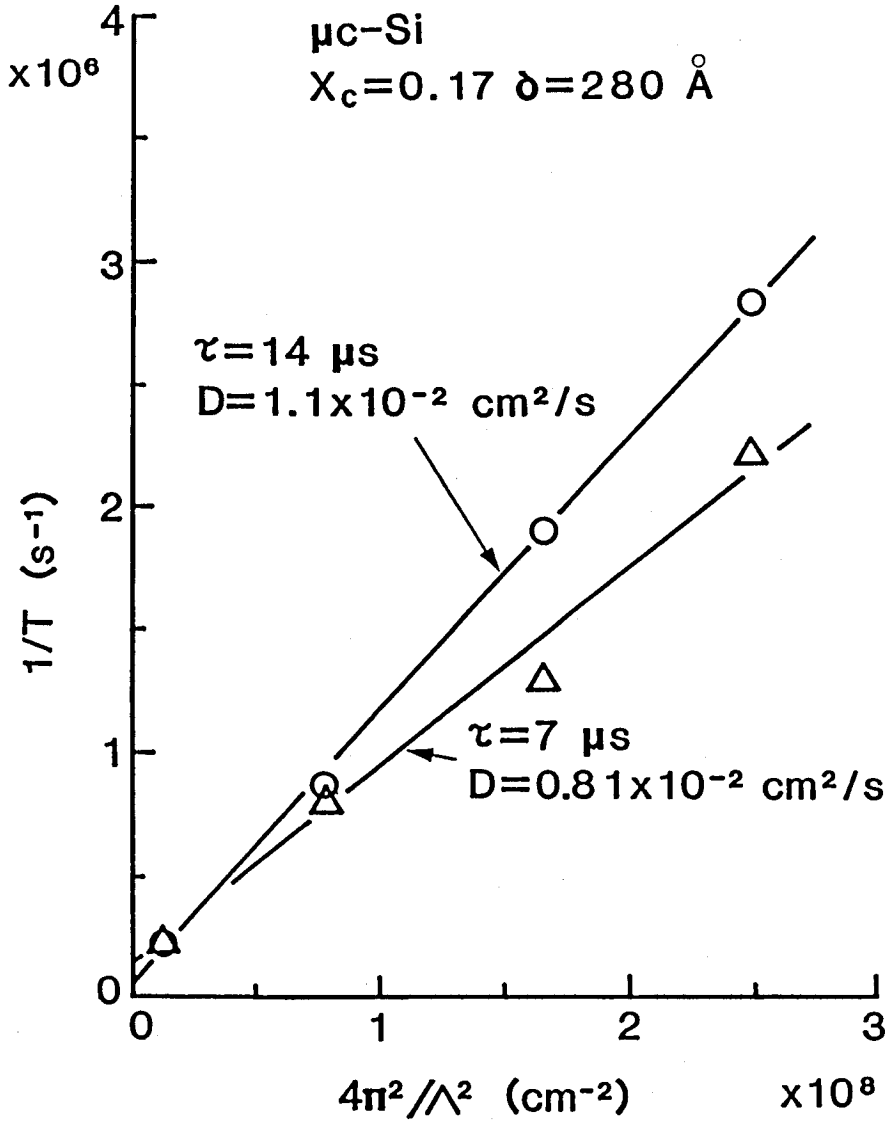


図7－1　X_c＝0．17のμc－Siの光照射前（○）、後（△）で求められた$4\pi^2/\Lambda^2$対1／Tプロット

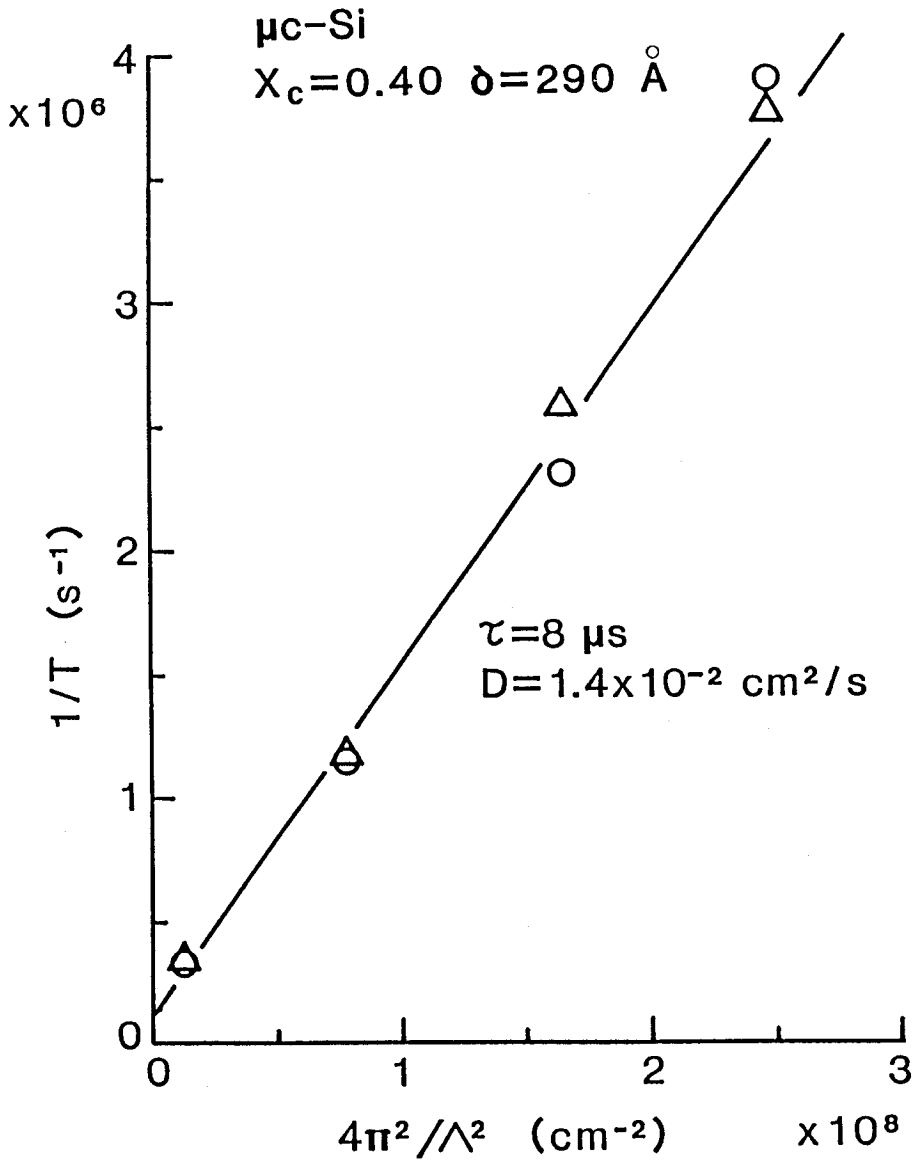


図7－2　X_c＝0．40のμc－Siの光照射前（○）、
後（△）で求められた4π²／Λ²対1／Tプロット

μc－Si（X_c＝0．40）について

光照射前		光照射後
D＝1．4×10^{-2} cm^2／s	→	D＝1．4×10^{-2} cm^2／s
τ＝8μs	→	τ＝8μs

この場合は、光照射を行ってもDとτに全く変化は現れない。さらに、X_c＝0．65のμc－Siにおいても、X_c＝0．40と同様に光照射に対してDとτは全く変化しない。以上の結果からμc－Siでは光照射効果が生ずるか否かは、強くX_c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、全く同じ光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

光照射前		光照射後
D＝1．3×10^{-2} cm^2／s	→	D＝1．1×10^{-2} cm^2／s
τ＝25μs	→	τ＝2μs

7－3－2　光照射によるキャリヤ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μc－Siについて、光照射前後でのX_c対DおよびX_c対τをプロットし、それぞれ図7－3、図7－4に示す。図7－3で光照射前では、DはX_c≦0．2の領域でX_cの増加に対し減少し、X_c≧0．2では逆に増加している。また光照射によりDはX_c≦0．2で図中の矢印で示す様に減少するが、X_c≧0．2ではX_c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_c≦0．2では光照射効果は現れるが、X_c≧0．2ではそれは現れない。図7－4のX_cに対するτの変化は、光照射前ではX_cの増加に対して単調に減少するが、光照射後では図中に点線で示したτ＝6～8μsの一定値へと減少する。

μc－Siにおいて光照射のない場合のキャリヤ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光照射されたμc－Si

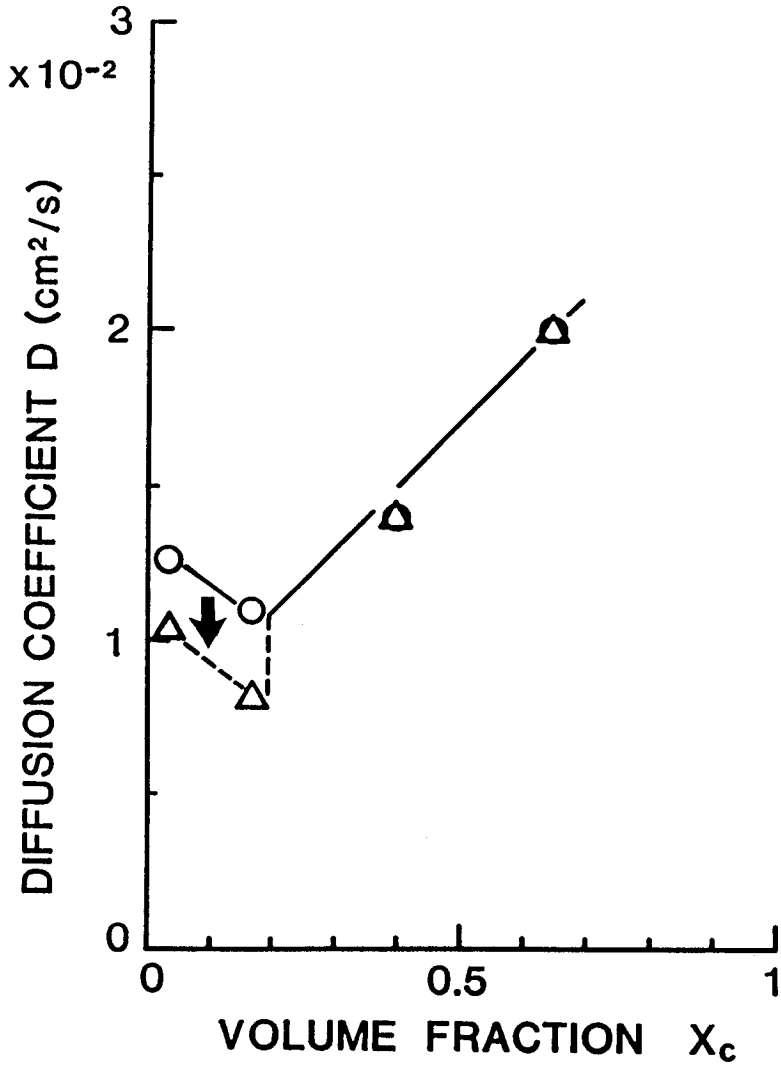


図７－３　X_cに対しての光照射前（○）、後（△）でのＤの変化
高伝導度を持ったパーコレーションパスは$X_c \geqq 0.2$で
形成されている。

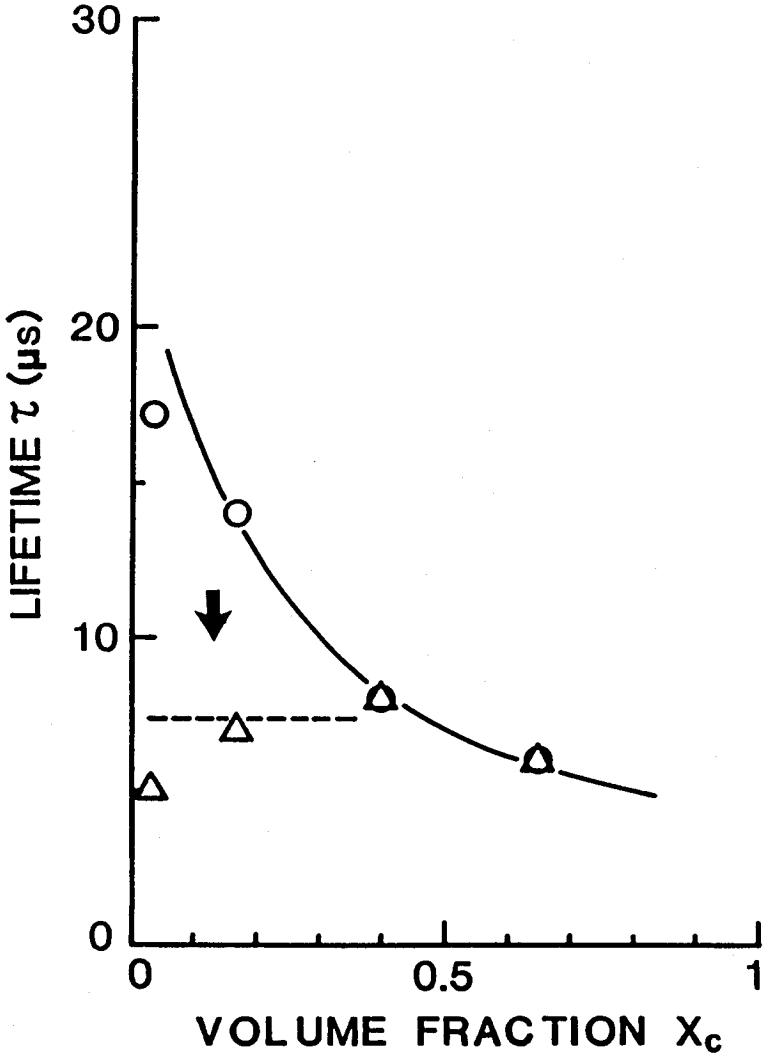


図7－4　X_cに対しての光照射前（○）、後（△）でのDの変化
実線はキャリヤの微結晶粒界面再結合モデルにもとづく
（6－3）式でτ_a＝25μs、K_1＝2×10^5 s^{-1}
とした時の計算結果を示す。

のキャリヤ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μc－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ヤの再結合確率が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μc－Si中のキャリヤ輸送に関しては、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_{cc}＝0．2）を越えたX_cに対しては微結晶粒同士が連なり、キャリヤの伝導パスを形成する。従って、$X_c \leqq X_{cc}$＝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、キャリヤはa－Si：H相と微結晶粒内をともに横切って伝導するが、$X_c \geqq X_{cc}$＝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、キャリヤの拡散係数（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 \leqq$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ヤ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、キャリヤは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相をキャリヤが通ると

き、浅い捕獲準位を介したキャリヤ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ヤの散乱過程により、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相をキャリヤは通らず、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、μｃ－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、μｃ－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_c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_c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μτ積をａ－Ｓｉ：Ｈとμｃ－Ｓｉについて比較すると、X_cが０．０４、０．１７、０．４０、０．６５のいずれにおいてもａ－Ｓｉ：Ｈよりμｃ－Ｓｉの方が大いことから、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

μｃ－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ヤ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、キャリヤに対する微結晶粒界面再結合モデル、およびキャリヤ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、光照射後のキャリヤ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（μｃ－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１００Ａ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。この様な混相物質におけるキャリヤの振舞いは、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μｃ－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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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ヤ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１．３～１．５ｅＶに見られ、不純物をドープした試料のように多数の欠陥を含む場合には、さらに０．８～０．９ｅＶにも発光帯が観測される。[3,4]この０．８～０．９ｅＶ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、μｃ－Ｓｉでは典型的な発光帯として～０．９ｅＶと～１．３０ｅＶ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μｃ－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μｃ－Ｓｉに見られる０．９ｅＶ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、μｃ－Ｓｉに見られる～０．９ｅＶ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μｃ－Ｓｉの～１．３０ｅＶ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～１．３０ｅＶの発光に関してはＤｅｐｉｎｎａら[6]の結論と一致している。

μｃ－Ｓｉの０．９ｅＶと１．３０ｅＶの発光の寿命を比較した場合、０．９ｅＶの方が１．３０ｅＶ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。

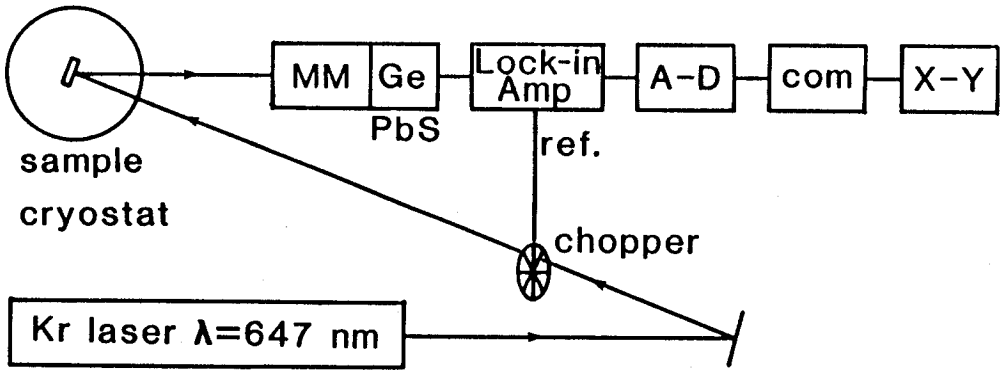
本章では、結晶化率と微結晶粒径を種々に変化させることにより、μｃ－Ｓｉの定常光励起フォトルミネッセンス（ＣＷＰＬ）スペクトルの結晶化率、微結晶粒径依存性を詳細にかつ系統的に測定している。これらの結果からμｃ－Ｓｉに見られる低エネルギーの発光は、微結晶粒内や微結晶粒界面領域から生じているのではなく、ａ－Ｓｉ：Ｈ相からのみ生じていることを明らかにしている。また、高エネルギー側の発光も、やはりａ－Ｓｉ：Ｈ相から生じていることも明らかにしている。これらＣＷＰＬの実験結果と、それぞれの発光帯に関する時間分解フォトルミネッセンス（ＴＲＰＬ）の実験結果からμｃ－Ｓｉにおけるキャリヤの再結合バンドモデルを提出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

既に第６章で、トランジェントグレーティング法によりμｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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、キャリヤ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ヤ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。

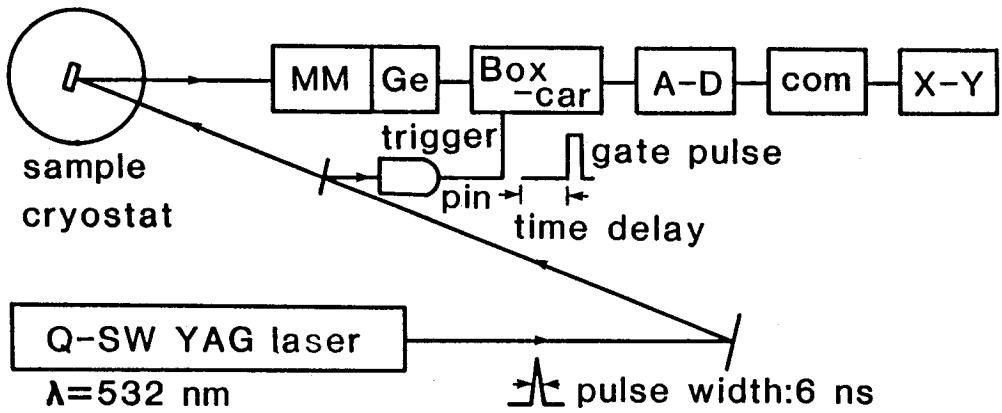
８－２　試料と実験装置

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μｃ－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δ＝８０～２５０Ａ、またδ＝１００Ａと一定でX_c＝０．１０～０．８０と種々のμｃ－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２Ｗ／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１μｍ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５００ＫＷ／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。



(a)



(b)

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δ＝１０７～２４５Ａと変化したときの、μｃ－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～０．７６ｅＶ、PL_B～１．０ｅＶ、PL_C～１．２ｅＶと略記する）から成ることが図から分かる。μｃ－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δ＝１００Ａ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。

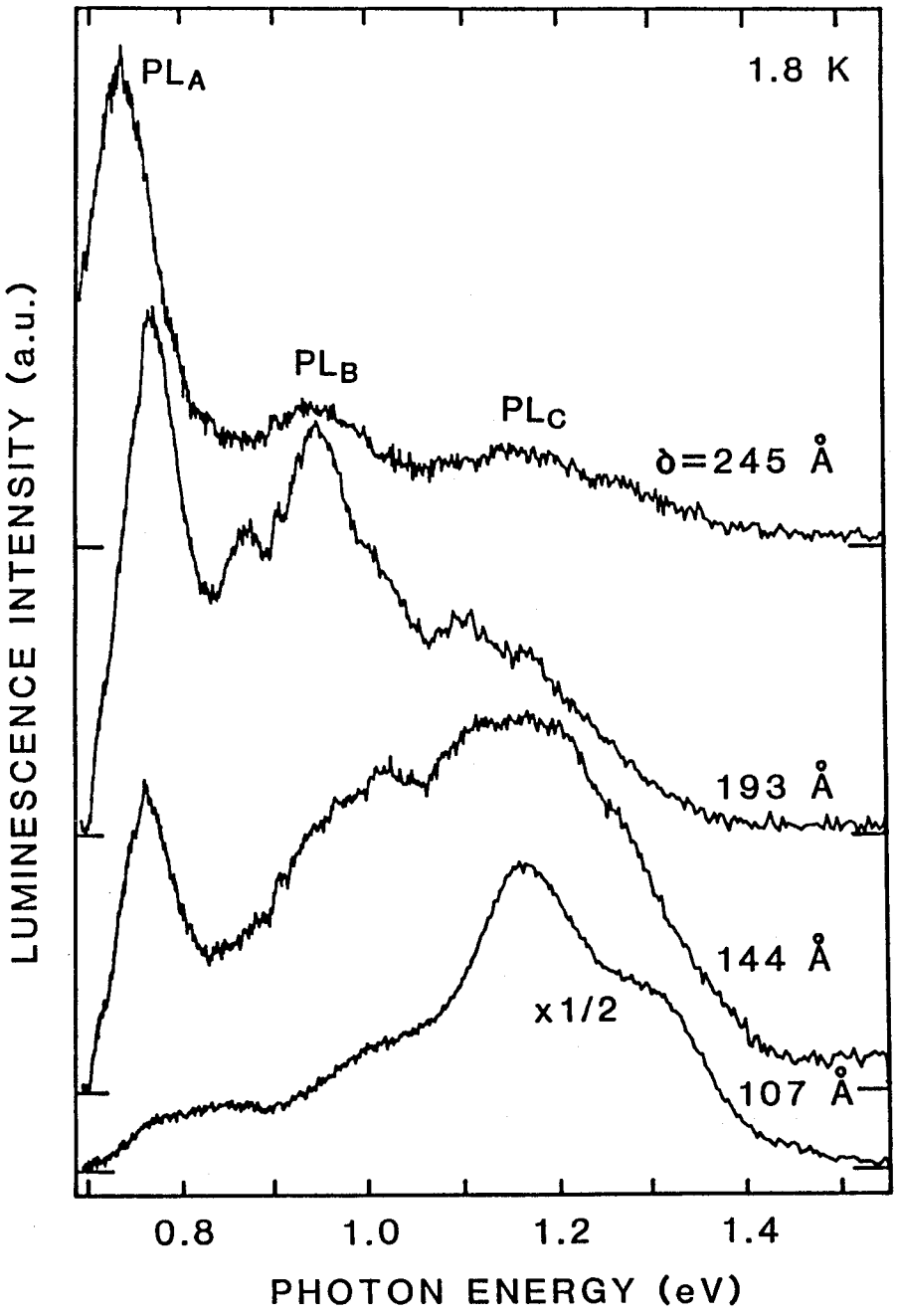


図８－２　微結晶粒径（δ）に対する典型的なＣＷＰＬスペクトルの変化

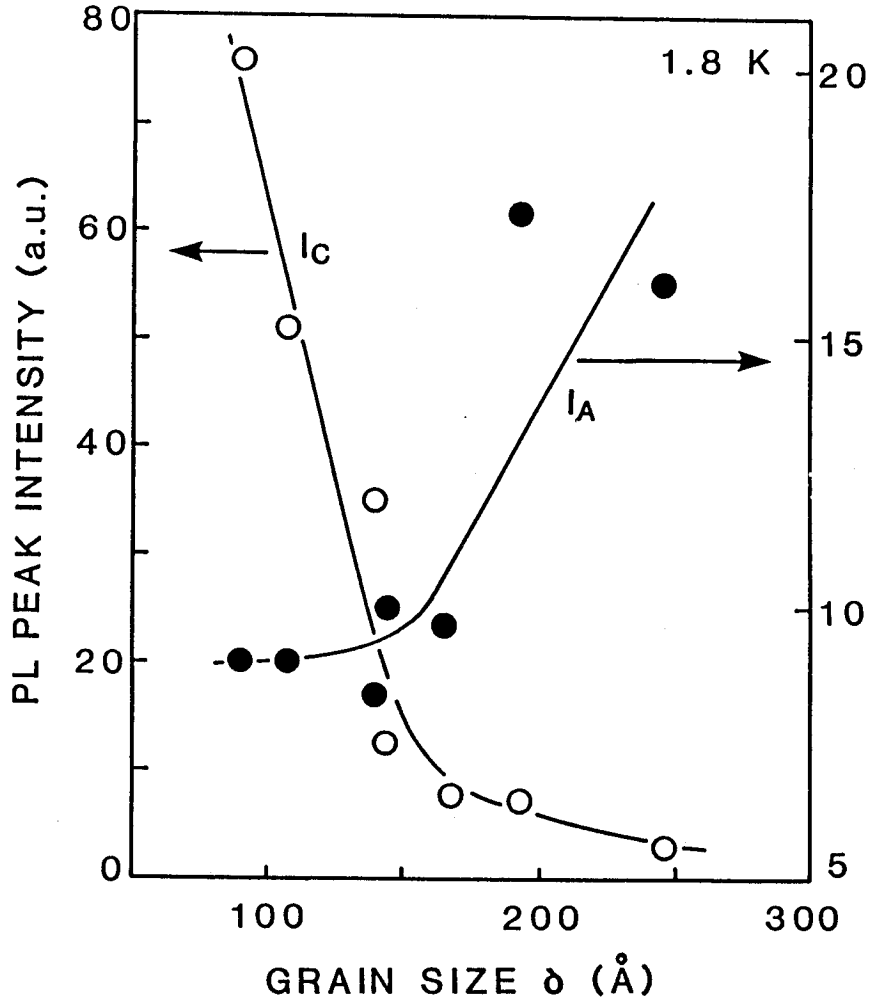


図８－３　ＰＬ$_A$とＰＬ$_C$の最大発光強度をそれぞれＩ$_A$、
Ｉ$_C$としたときのそれらのδ依存性（Ｘ$_c$＝０．７０と一定）

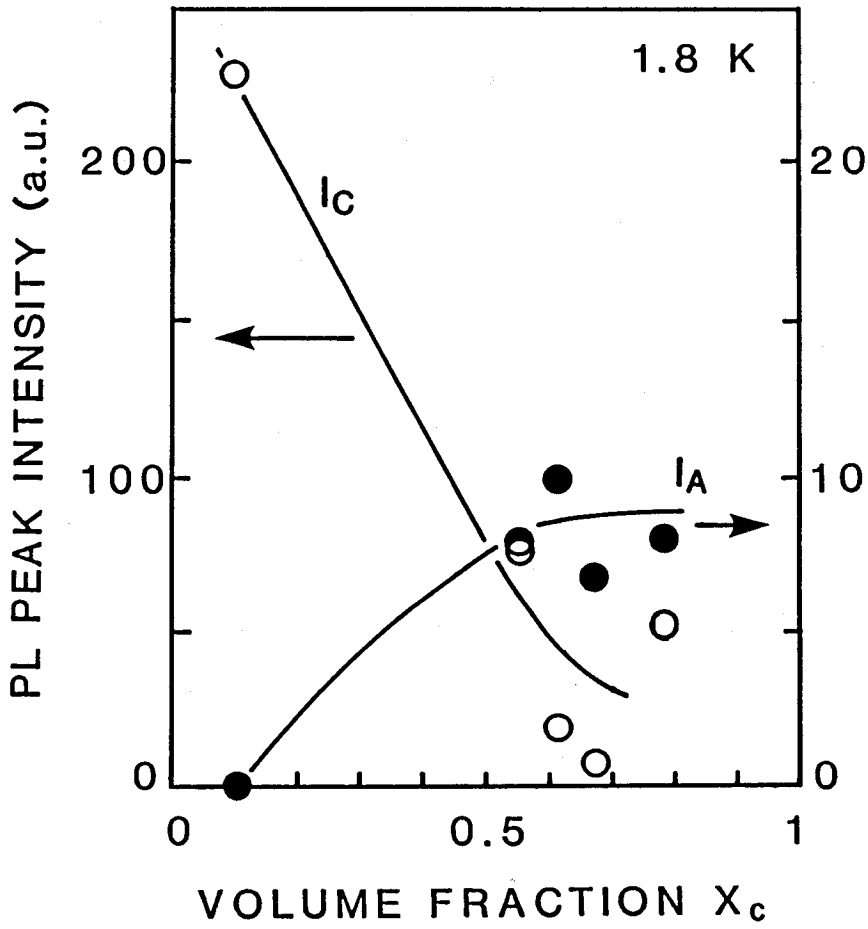


図８－４　I_A、I_CのX_c依存性（δ＝１００Ａと一定）

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_c＝０．６８、δ＝１２２Ａの試料から得られたＫｒレーザー励起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_cに強く依存しているので、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ギングは、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（～２００ｎｓ）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２～４μｓ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＝０ｎｓとしている。このとき、PL_Bはt_d＝６０ｎｓ、PL_Cはt_d＝１３０ｎｓ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＝－９０ｎｓ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＝１．６３μｓ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＝０ｎｓから１．６３μｓでは約０．１ｅＶ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。

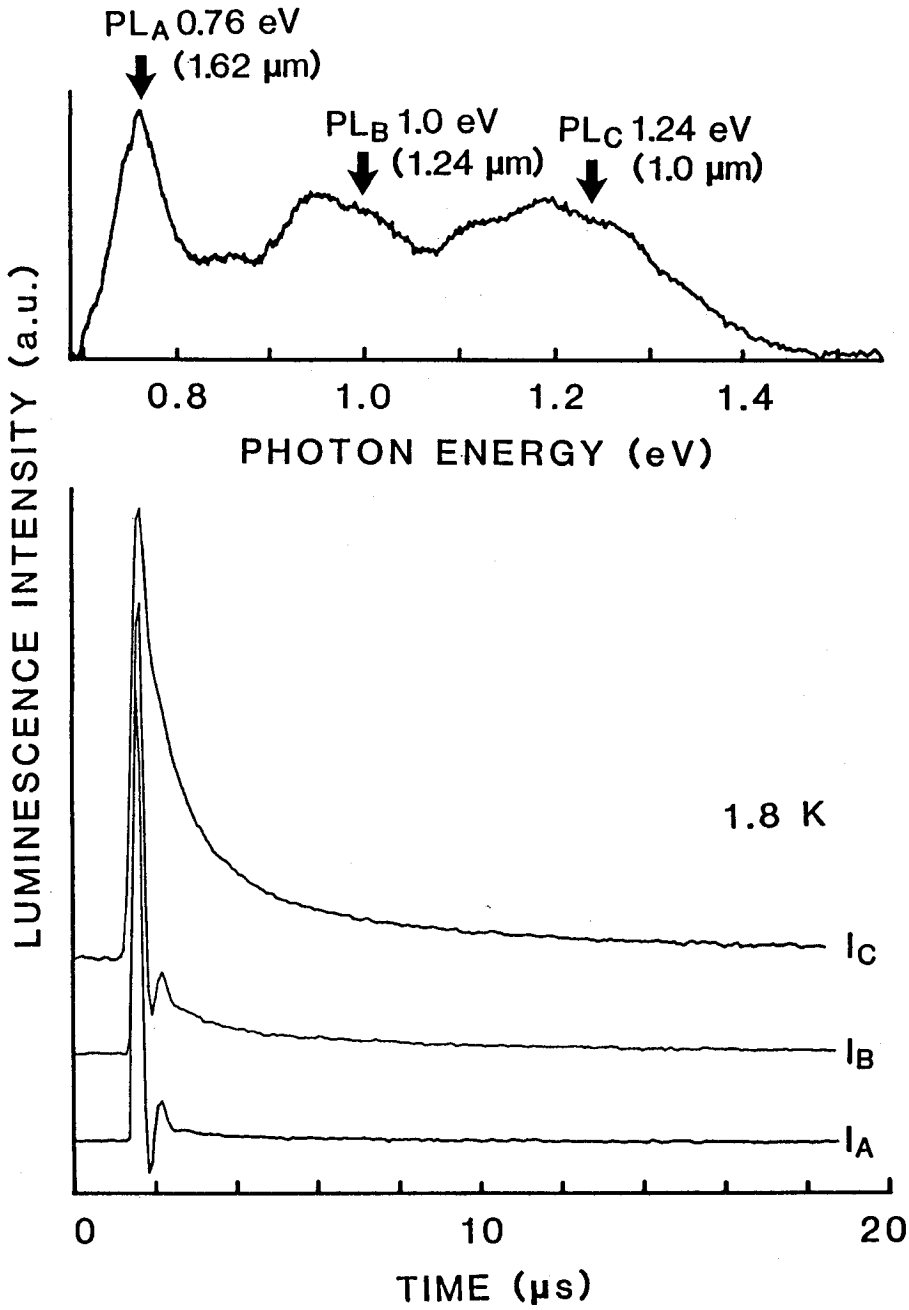


図8－5　上図：μc－Si（X_c＝0．68、δ＝122A）のCWPLスペクトル

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

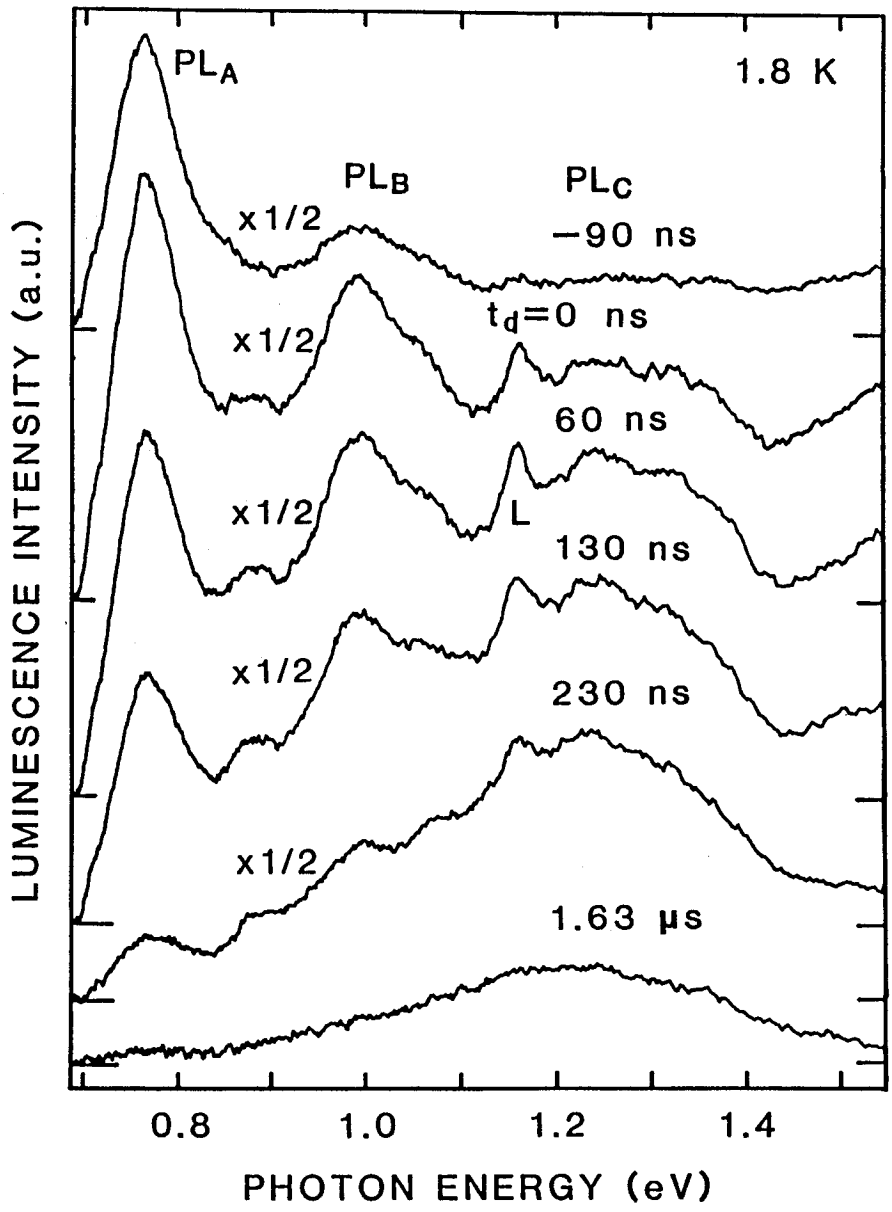


図８－６　励起後の種々の遅れ時間（t_d）に対するＴＲＰＬスペクトル
PL_BとPL_Cの最大発光強度はPL_Aよりもそれぞれ６０ｎｓ、
１３０ｎｓ遅れている。１．１７ｅＶに観測される”Ｌ”は
励起レーザー光の散乱によるものである。

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９５Ｋ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１５Ｋ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、１．８Ｋの場合と変わらず、それぞれt_d＝０、６０、１３０ｎｓで最大発光強度を示す。t_d＝１．５７μｓ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＝０ｎｓから１．５７μｓでは約０．０５ｅＶ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９５Ｋ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、７０Ｋ以下の温度ではＰＬの主ピークがPL_Aであるが、７０Ｋ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強度の熱クェ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０．０３ｅＶ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3×10^{-4}ｅＶ／Ｋと求められる。

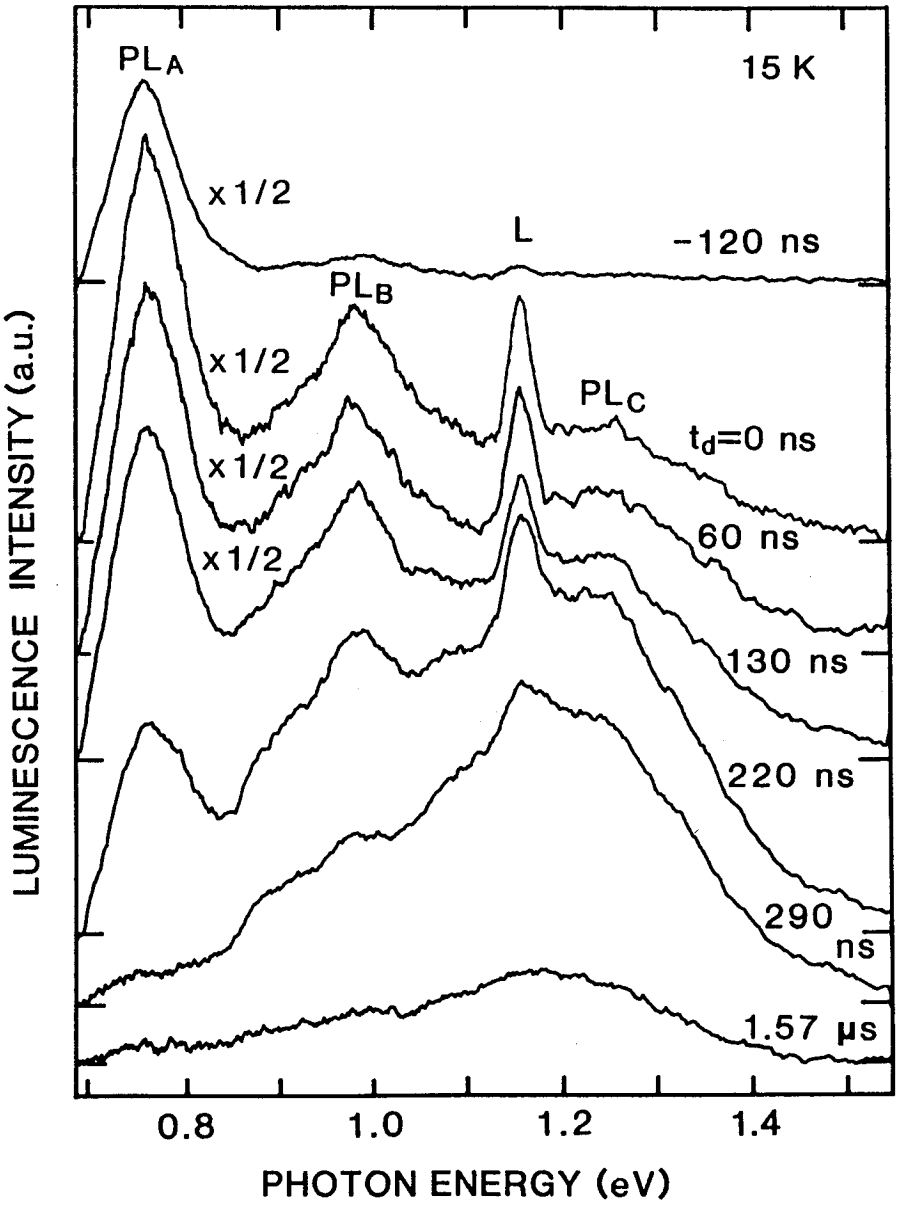


図８－７　１５Ｋにおける時間分解ＰＬスペクトル

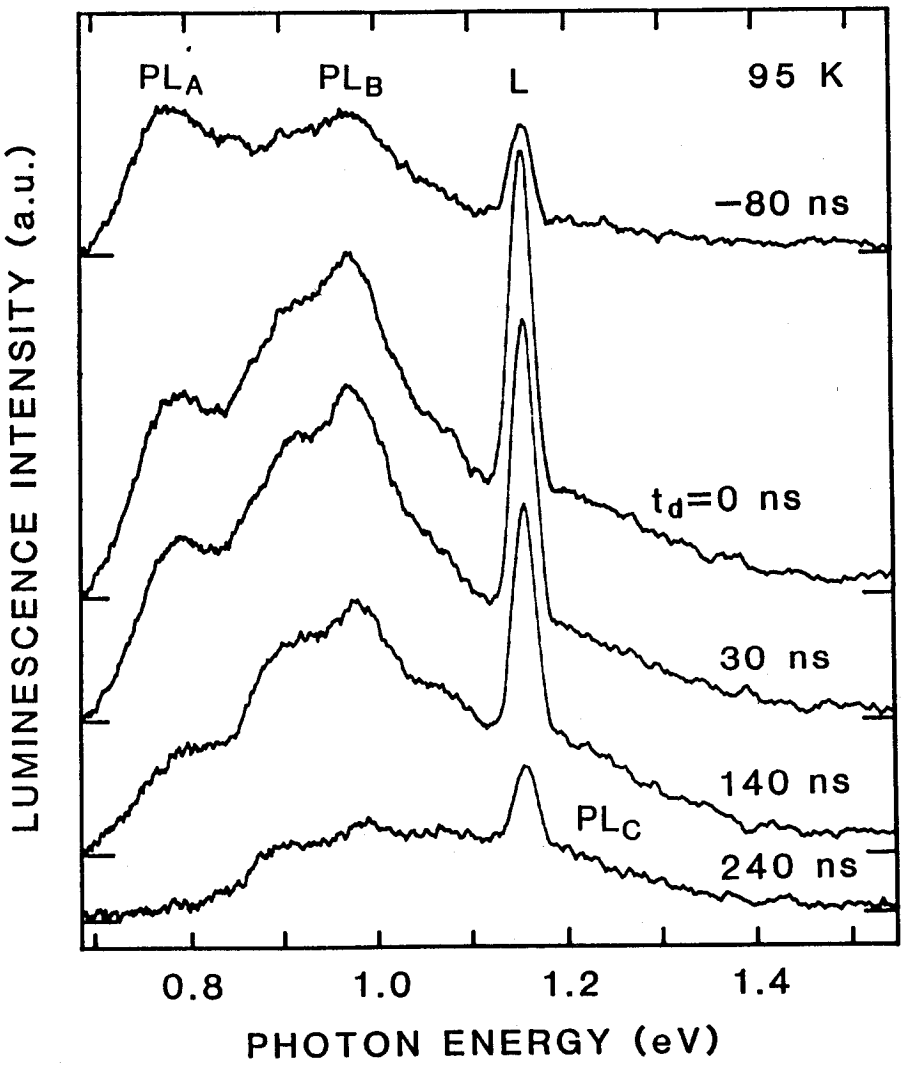


図８－８　９５Ｋにおける時間分解ＰＬスペクトル

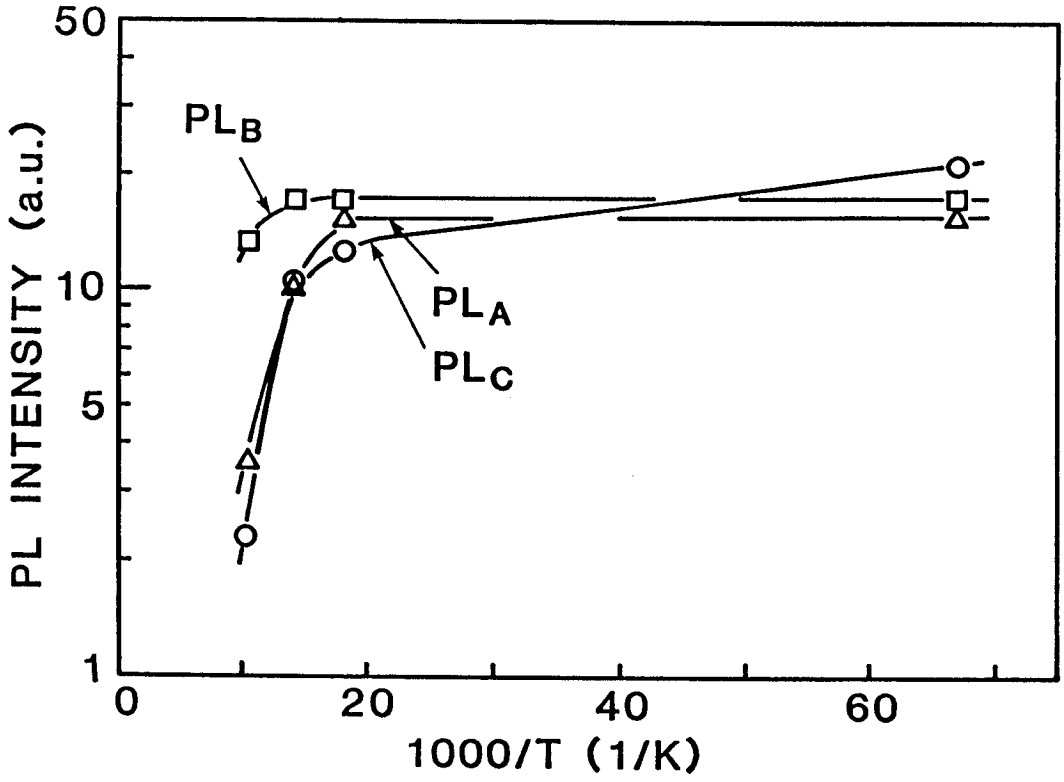


図８－９　ＰＬ$_A$、ＰＬ$_B$、ＰＬ$_C$の発光強度の温度依存性

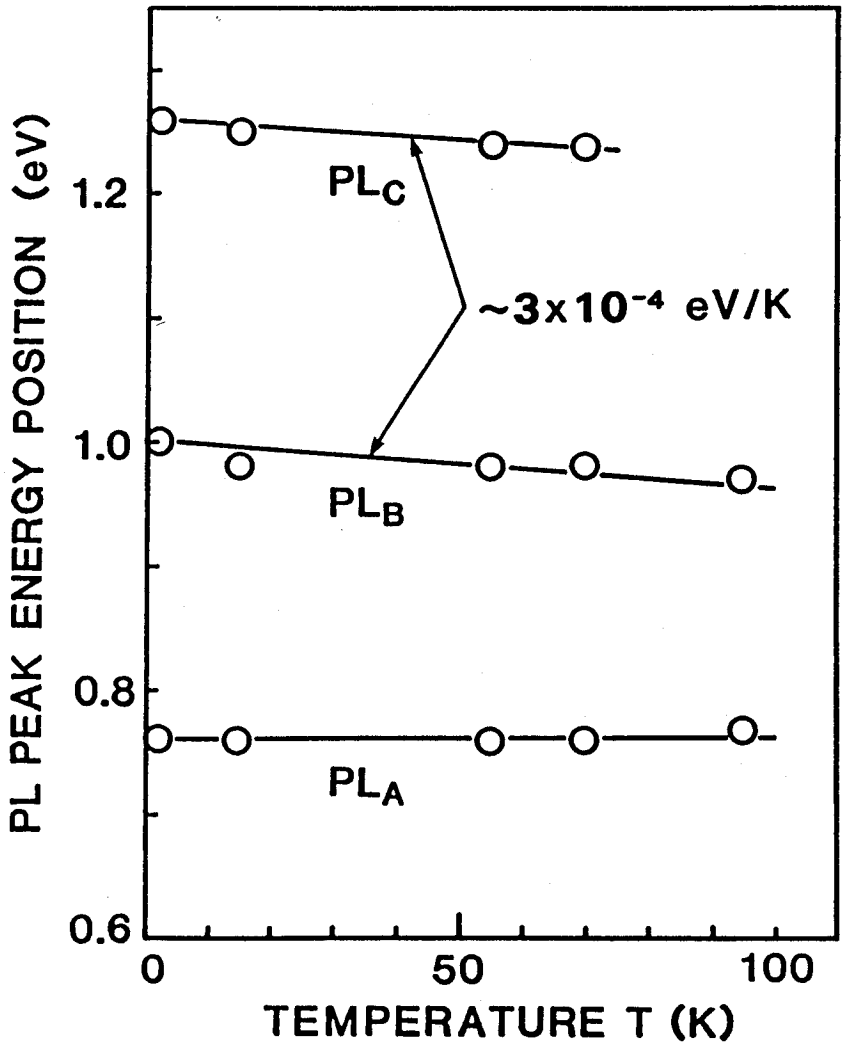


図８－１０　PL_A、PL_B、PL_Cのピークエネルギー位置の温度依存性

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μc－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μc－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、μc－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μc－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μc－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に近ず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、その欠陥に関与した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に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Ｖｅｐｒｅｋ[10]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μｃ－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～１．２４ｅＶであり単結晶Ｓｉのエネルギーギャップ～１．１ｅＶ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μｃ－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μｃ－ＳｉではＰＬ$_C$しか観測されないことを考慮すれば、Ｂｈａｔら[5]やＤｅｐｉｎｎａら[6]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ヤの再結合モデルと、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ａ－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。

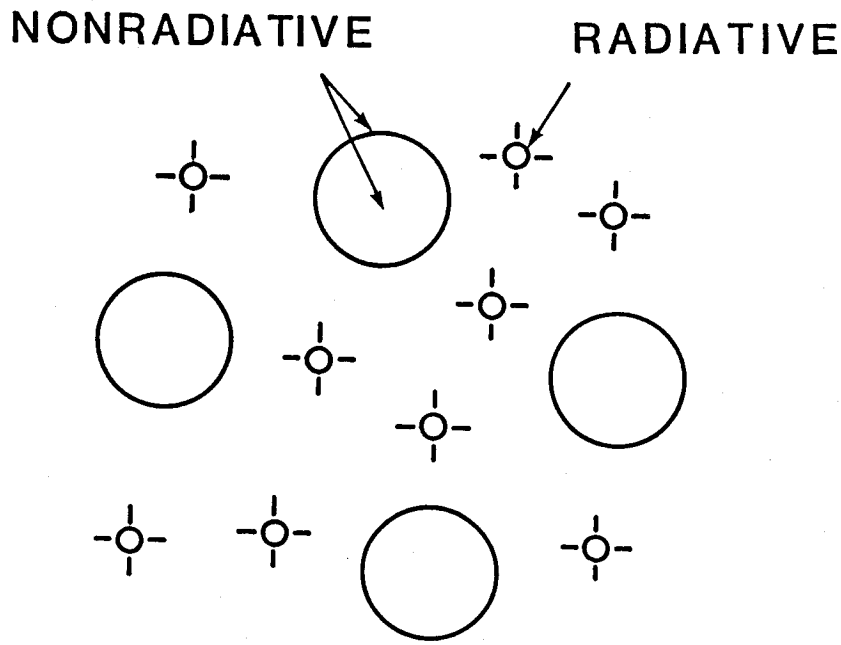


図８－１１　μｃ－Ｓｉ中の輻射再結合および非輻射再結合中心の空間的分布
○はａ－Ｓｉ：Ｈ相に埋もれた微結晶粒を示す。ＰＬ$_A$、ＰＬ$_B$、ＰＬ$_C$はａ－Ｓｉ：Ｈ相から発光し、微結晶粒内および微結晶粒界面領域からは発光しない。

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μｃ－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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤの再結合モデルを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、Ｓｔｒｅｅｔ[4)]のモデルでは欠陥に関与した発光（μｃ－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０．２ｅＶ）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１３０ｎｓの時間遅れを生じている。このことは、Ｓｔｒｅｅｔ[4)]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。

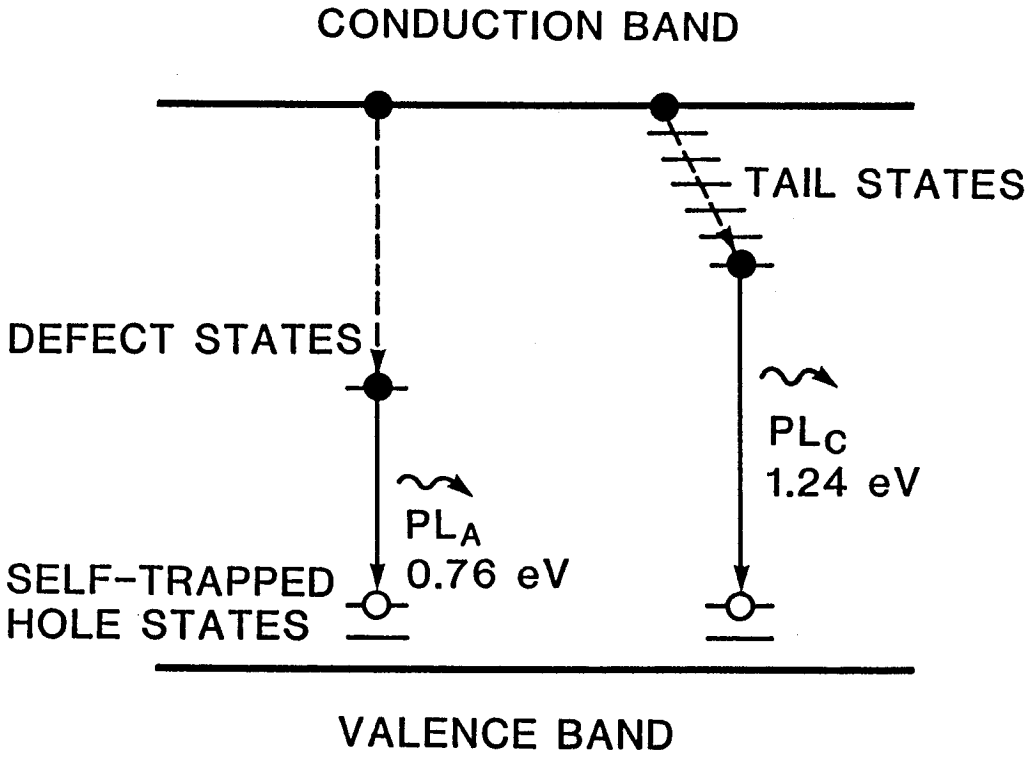


図８－１２　ＰＬ$_A$とＰＬ$_C$の発光に関してのエネルギー再結合モデル図
ＰＬ$_A$は欠陥準位に関与した発光であり、ＰＬ$_C$はバンド端発光である。ＰＬ$_A$の立ち上がり時間は検出器の応答時間（～２００ｎｓ）よりも早い。

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０．０３ｅＶ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3×10^{-4}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、１００Ｋ以下では約8×10^{-4}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７０Ｋ以上ではμｃ－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の立ち上がりと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の室温クェ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_c依存性から、PL_AとPL_Cはともにμｃ－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、キャリヤ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ティング法によりμｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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、キャリヤ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ティング法による測定結果は、キャリヤ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ヤ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、μｃ－Ｓｉのキャリヤ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、μｃ－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１．０ｅＶ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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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μｃ－Ｓｉ中でのキャリヤ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ヤ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、主にキャリヤ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ヤ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１００ｐｓ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ヤ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界面でのキャリヤ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ヤの移動度と寿命の積（μτ積）の直接測定に成功した。その結果、次の順にμτ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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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、キャリヤの微結晶粒界面再結合モデルとキャリヤ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、μｃ－Ｓｉの光照射効果について調べた。μｃ－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ヤ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

出したキャリヤ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μｃ－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、μｃ－Ｓｉ中のキャリヤ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μｃ－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 effct 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

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

境界条件

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

初期条件

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

（1）式を（2），（3）の境界条件と初期条件の基で解くと

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

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

$$W(\xi)=\exp(\xi^2)\cdot\mathrm{erfc}(\xi)=\exp(\xi^2)\{\frac{\sqrt{\pi}}{2}-\int_0^{\xi}\exp(y^2)dy\}$$

光学長変化Δndは

$$\Delta nd=-\frac{e^2}{2n_0m^*\omega^2\varepsilon_0}\int_0^{\infty}[N(\Lambda,z,t)-N(\frac{\Lambda}{2},z,t)]dz \qquad (5)$$

ここで

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

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

$$\therefore\Delta nd=-\frac{V}{n_0m^*\omega^2\varepsilon_0}\cdot\exp(-\frac{4\pi^2Dt}{\Lambda^2})\int_0^{\infty}\Phi(z,t)dz \qquad (6)$$

参照光の一次回折効率η（t）は

$$\eta(t)=J_1^2\{\Phi(t)\}=J_1^2\left(\frac{\pi\Delta nd}{\lambda_p}\right)\fallingdotseq\left(\frac{\pi\Delta nd}{2\lambda_p}\right)^2 \tag{7}$$

（6）、（7）式から

$$\eta(t)\propto\psi^2 \tag{8}$$

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

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

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

〔右辺第一項〕

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

〔右辺第二項〕

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

〔右辺第三項〕

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

(9)，(10)，(11)式よりψは

$$\psi=\exp\left(-\frac{4\pi^2Dt}{\Lambda^2}\right)\int_0^\infty \Phi(z,t)\,dz$$
$$=\frac{\exp(-t/T)}{\alpha-(S/D)}\left\{\exp\left(\frac{S^2t}{D}\right)\cdot \mathrm{erfc}\left(S\sqrt{t/D}\right)\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{S}{D}\exp(\alpha^2Dt)\cdot \mathrm{erfc}(\alpha\sqrt{Dt})\right\} \qquad (12)$$

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

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

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

(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

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

となり、本文(2－10)式と等しい。

2)　t＝0 のとき

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

3)　t＝∞ のとき

$$\phi=0 \qquad \therefore\ \eta(\infty)=0$$