

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	非晶質Si(x)C(1-x):Hの光物性とその応用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	宗片比呂夫
Author(English)	Hiro MUNEKATA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1565号, 授与年月日:1984年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第1565号, Conferred date:1984/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

非晶質  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の光物性とその応用  
に関する研究

昭和 59 年 1 月

指導教官 柊 元 宏 教授

東京工業大学 総合理工学研究科  
物理情報工学専攻 博士課程

宗 片 比 呂 夫

# 目次

	ページ
第1章 序論	1
1-1 本研究の背景	2
1-2 本研究の目的と意義	5
1-3 本研究の方針	7
1-4 本論文の構成	9
第2章 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ の作製	12
2-1 作製法の選択	13
2-1-1 アモルファス半導体の作製法	
2-1-2 気相凍結法による四配位結合型アモルファス半導体の作製	
2-2 グロー放電分解法	17
2-2-1 作製条件と成膜機構	
2-2-2 原料ガスの選択	
2-3 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 作製装置	27
2-3-1 原料ガス供給系	
2-3-2 反応室	
2-3-3 排気系	
2-4 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ の作製	34
2-4-1 試料の作製条件	
2-4-2 作製手順	
2-4-3 試料	
2-5 第2章のまとめ	38
第3章 評価I (モロロジー, 組成, 水素結合状態)	39
3-1 膜のモロロジー	40

3-2	EPMAによるSi, C組成決定	42
3-2-1	EPMA適用の問題点	
3-2-2	分析条件	
3-2-3	分析結果	
3-2-4	C元素 $K_{\alpha_2}$ 特性X線のChemical Shift	
3-3	赤外吸収スペクトルによる結合水素の同定	49
3-3-1	予想される吸収帯	
3-3-2	測定用試料と装置	
3-3-3	赤外吸収スペクトル I ( $x \sim 0.2$ )	
3-3-4	赤外吸収スペクトル II (組成依存性)	
3-3-5	赤外吸収スペクトル III (基板温度依存性)	
3-3-6	Hの働き	
3-4	成膜機構	57
3-5	水素濃度を制御した新しい作製法	59
3-6	第3章のまとめ	60
第4章	評価II (光物性, 低抵抗化)	62
4-1	アモルファス半導体のバンドモデルと光物性	63
4-1-1	光吸収過程	
4-1-2	発光過程	
4-2	$a-Si_xC_{1-x}:H$ の光吸収スペクトル	75
4-2-1	Si, C 組成依存性	
4-2-2	作製基板温度依存性	
4-3	$a-Si_xC_{1-x}:H$ のフォトルミネッセンス	81
4-3-1	Si, C 組成依存性	
4-3-2	発光強度の組成依存性, 温度依存性	
4-3-3	励起光依存性	



4-3-4	励起スペクトル	
4-3-5	ピコ秒分光測定	
4-3-6	作製基板温度依存性	
4-4	発光機構	97
4-5	発光材料としての $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$	99
4-6	n型電導性の制御	100
4-6-1	P原子によるドーピング	
4-6-2	N原子によるドーピング	
4-7	応用上の問題点と可能性	108
4-8	第4章のまとめ	109
4-8-1	光吸収に関するまとめ	
4-8-2	フォトルミネッセンスに関するまとめ	
4-8-3	n型電導性の制御に関するまとめ	
第5章	$\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜発光素子	113
5-1	これまでのアモルファス半導体発光素子	114
5-2	$\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 発光素子作製の目的と方針	115
5-3	交流駆動薄膜エレクトロルミネッセンス素子	116
5-4	素子の作製法	119
5-5	素子の評価	121
5-5-1	電流および発光波形	
5-5-2	エレクトロルミネッセンススペクトル	
5-5-3	電圧～輝度特性	
5-5-4	発光効率	
5-5-5	発光機構	
5-6	$\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜ac-EL素子の問題点と対策	128
5-7	第5章のまとめ	130

第6章	$a\text{-Si:H}$ 量子井戸構造	132
6-1	$a\text{-Si:H}$ 量子井戸研究の背景, 目的, および意義	133
6-2	$a\text{-Si:H}$ 量子井戸構造の作製	136
6-2-1	作製上の留意点	
6-2-2	作製装置	
6-2-3	作製手順Ⅰ (連続堆積方式)	
6-2-4	作製手順Ⅱ (段階堆積方式)	
6-2-5	界面の急峻性	
6-2-6	作製法の手とめ	
6-3	$a\text{-Si:H}$ 量子井戸の光物性	145
6-3-1	測定に用いた試料	
6-3-2	測定法	
6-3-3	光吸収スペクトル	
6-3-4	フォトルミネッセンススペクトル	
6-3-5	実験結果の手とめ	
6-4	量子サイズ効果の検討 (計算と実験の比較)	153
6-4-1	吸収スペクトルの基本形式	
6-4-2	量子井戸中の状態密度関数	
6-4-3	$a\text{-Si:H}$ 量子井戸中の吸収スペクトル計算	
6-4-4	計算値と実験値の比較	
6-4-5	量子サイズ効果の検討の手とめ	
6-5	その他の興味深い現象	164
6-5-1	$a\text{-Si:H}$ 井戸層における量子サイズ効果の下限	
6-5-2	フォトルミネッセンス強度の増大	
6-6	アモルファス多層膜素子の可能性	169
6-7	第6章の手とめ	171

## 第7章 総括

174

### 7-1 本論文のまとめ

7-1-1 試料の作製およびその膜質に関する結論

7-1-2 光物性に関する結論

7-1-3 n型電導性の制御に関する結論

7-1-4  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜 ac-EL 素子に関する結論

7-1-5  $\alpha$ -Si:H 量子井戸の作製と光物性に関する結論

7-1-6 全体のまとめ (構造と物性)

### 7-2 今後のワイドギャップアモルファス半導体研究に関する展望

185

## 謝辞

187

本研究に関する発表論文

188

本研究に関する学会発表

190

本研究に関する研究会発表

191

参考文献

192

# 第1章 序論

本章では、まず本研究開始時点の1979年における四配位結合型アモルファス半導体に関する研究状況が、新しい現象の出現と新しい応用をもとめて転換期を迎えていたことを述べた。ついで、この背景を踏まえて、①  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ による新発光材料の開発、および②  $\alpha\text{-Si:H}$ 量子井戸構造における量子サイズ効果の検証、を本研究の目的として設定し、それらがワイドギャップアモルファス半導体に関する基礎・応用研究として、またアモルファス半導体の非局在準位に関する研究として意義深いものであることを述べた。最後に、これらの目的を追求するための具体的方針を明示し、その方針に沿ってすすめた本研究の結果をまとめたものである本論文の構成について解説した。

## 1-1 本研究の背景

半導体エレクトロニクスの発展は、単結晶Ge, Siの有する構造敏感な電気的性質の制御の成功にその源を發しており、研究対象を他の化合物結晶半導体へと拡張、それによってもたらされた半導体の新機能の発見とそのデバイス化を繰り返しつつ、今日の隆盛期を迎えている。

すなわち、Ge, Siによる各種トランジスタの発明およびSiO<sub>2</sub>を用いる表面処理技術の開発まで(1948年~1960年代)を半導体エレクトロニクスの歴史の第1期とすれば、MOSトランジスタ、Si集積回路、およびSiC, GaAs, GaPなどの化合物半導体の物性研究とそれらを利用した高温動作トランジスタ、高周波用トランジスタ、発光ダイオード、半導体レーザーなどの応用・開発研究の期間(1950年代半ば~1970年代半ば)が第2期、さらに化合物半導体混晶の利用、それらのヘテロ接合、極微構造(超格子、量子井戸構造)の物性研究および超LSI、量子井戸レーザー、高移動度デバイスなどの応用研究の期間(1970年代~)が、現在進行中の第3期であるといえよう。

一方、Ge, Si結晶半導体の出現後10年余を経て開始されたカルコゲナイドガラス、非晶質Ge, Siなどの非晶質(アモルファス)半導体の電気的・光学的性質に関する基礎研究は、カルコゲナイドガラス半導体を利用した高速スイッチメモリ現象の発見<sup>1)</sup>(1968年)、および水素化したアモルファスシリコン(a-Si:H)におけるp, n電導性の制御の成功<sup>2)</sup>(1975年)を契機として急速に盛んとなった。その後、この分野における研究は、カルコゲナイドガラスを用いる電気的スイッチ素子・メモリ素子への関心を経て、アモルファスSiを用いる大面積薄膜太陽電池<sup>3)</sup>の開発研究へと展開してきた。

特に、結晶に比べて薄膜化が容易な点に着目したアモルファスSi薄膜太陽電池に関しては、太陽エネルギーの有効利用というニーズ指向を背景に精力的な研究がなされてきたため、いまや実用化を見極める段階にさしかかっている。

同時に、 $\alpha$ -Si:Hの応用に傾きがちであった四配位結合型アモルファス半導体に関するこれまでの研究状況は、新しい現象の出現と新しい応用を求めて、転換期を迎えようとしている。

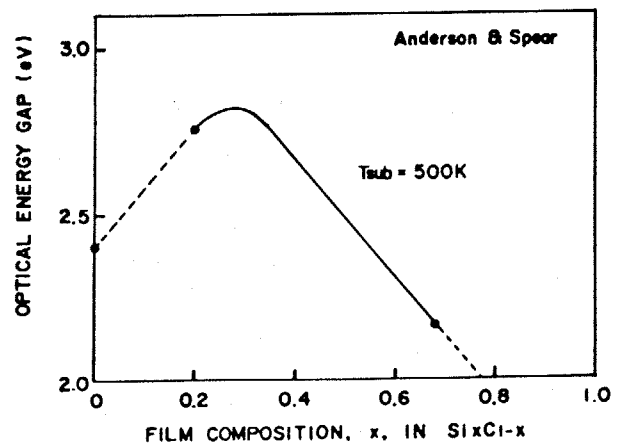
すなわち、本研究開始時点の1979年における四配位結合型アモルファス半導体に関する研究の状況は、ちょうどSiトランジスタが実現しつつあった結晶半導体エレクトロニクスの歴史の第1期末期に似たものであって、 $\alpha$ -Si:Hから他の新しいアモルファス半導体へと研究対象を広げる時期にさしかかっていたといえる。

本研究でとりあげるワイドギャップ非晶質 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>系の研究は、1960年代に単結晶SiCのような優れた耐熱性、耐薬品性を持つ薄膜を低温(室温)において作製することをめざして、 $x=0.5$ 近傍の組成について開始されたのが最初である<sup>4)~7)</sup>。しかしながら、得られた研究結果は初期の期待を裏切るものであったようで、研究が一時中断されていた。ところが、1970年代半ばにおいて、欠陥濃度の低い $\alpha$ -Si:Hが出現したこと<sup>2)</sup>に刺激されて、水素化非晶質Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>( $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H)の作製が再び試みられるようになった<sup>9)~12)</sup>。その研究の生じた動機は、1960年代のものと同異なり、 $\alpha$ -Si:Hと同じように四配位結合を有するアモルファス半導体の一つとして、その基礎物性を調べることにあった。

これらの研究の詳細については第2章以下の各論で述べることにして、ここでは本研究を開始する出発点となった重要な結果について述べる。

右図はAndersonとSpear<sup>9)</sup>によって示された $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:HのSi組成 $x$ に対する光吸収端の変化の様子である。

Si組成 $x$ の減少にともなって、吸収端が高エネルギー側にシフトしている点を考慮すると、この図



光吸収端のSi組成依存性

は、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ がワイドギャップアモルファス半導体材料としての可能性を持つことを示唆している。

ところで、現在の四配位結合型アモルファス半導体の研究状況が、結晶半導体での第1期末期に相当し、本研究がちょうど第2期に位置づけられるとするならば、第2期における物性研究の展開いかんによっては、今後第3期が訪れる可能性があると期待される。

すなわち、第3期を迎えている結晶半導体の分野では、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体、とくにGaAs/GaAlAs系およびInAs/GaSb系を用いて作製した極微構造素子の物性が近年盛んに研究されてきている。これらの研究は、単なる基礎科学的な興味にとどまらず、多層量子井戸型レーザーあるいは高移動度デバイス（例えばHEMT）などの新デバイスの開発に直結しているが、基板結晶と格子整合する材料の組み合わせのみが許されるという点が大きな制約となっていることは否めない。一方、アモルファス半導体においては、基板との格子整合という問題は全く取り除かれ、材料選択の余地が大幅に広がっている。ところが、本研究開始時点において、多層積層化を生かした研究例は一部の積層型太陽電池<sup>13)</sup>を除いて、ほとんど存在していない。まして、アモルファス半導体における量子サイズ効果に関する研究例は皆無に等しいのが現状であった。

アモルファス半導体における量子サイズ効果に関する研究は、結晶半導体の例をみてもわかるように、基礎的にも応用的にもきわめて興味深く、アモルファス半導体の研究領域を大きく切り開く可能性のある分野であると考えられるが、本研究開始時点の1979年においては全く着手されていない。

## 1-2 本研究の目的と意義

本研究では、前述した研究の背景にもとづき、以下の2つを研究目的とした。

- (i)  $a\text{-Si:H}$  につづく四配位結合型アモルファス半導体の一つとして、非晶質  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  (以下  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ ) をとりえ、この系の光物性、とりわけ発光現象に関する研究を通して、ワイドギャップ半導体の役割の一つである可視発光材料としての応用の可能性を追求する。
- (ii) アモルファス半導体研究の今後の展開の一つの道となることが予想される多層積層膜の物性研究、具体的には  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}/a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ダブルヘテロ構造における  $a\text{-Si:H}$  超薄膜層の光物性を調べ、 $a\text{-Si:H}$  非局在準位に対する量子サイズ効果を検討する。

本研究では、ニースが先行していた  $a\text{-Si:H}$  の研究方向とは逆に、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の基礎物性を調べ、そこから引き出される特徴を生かしたデバイスを作製することによって、この系の応用素子としての可能性を切り開くことを試みる。

本研究の背景において述べたように、この系は  $a\text{-Si:H}$  の後に登場した新しいアモルファス半導体であり、その物性は  $a\text{-Si:H}$  以上に未解明の部分が多い。したがって、この系の物性研究は、 $a\text{-Si:H}$  に対する補足的な知見を与えるばかりか、四配位結合型ワイドギャップアモルファス半導体の一般的な物性解明への手がかりを与えるものと期待される。

また、この系が  $a\text{-Si:H}$  の延長線上にあって、 $a\text{-Si:H}$  に続く  $p\text{-}n$  電導性の



制御が可能なアモルファス半導体となりうる可能性を考慮すると、この系の応用範囲は $\alpha$ -Si:Hと同様広範囲に及ぶと思われる。

一方、もう一つの目標である $\alpha$ -Si:H量子井戸層の作製とその光物性の解明は、 $\alpha$ -Si:Hの非局在準位の性質を解明する一つの重要な実験的手法になり得る可能性と同時に、これらの構造自体に由来する新現象、新機能が期待され応用的にもきわめて意義深いと考えられる。

### 1-3 本研究の方針

前述した研究の目的に沿って、以下の項目を本研究の具体的な研究方針とした。

- (i) Si, C 組成を制御して欠陥濃度の少ない良質な  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜の作製を行なう。
- (ii)  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の光物性、特に発光過程の解明に努め、同時に作製条件・試料の構造・光物性の関連性について検討を加える。
- (iii) 不純物添加によるこの系の低抵抗化を試みる。
- (iv) 発光に関する知見にもとづいて、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  を発光層とする発光素子を試作し、発光材料としての可能性を検討する。
- (v) 急峻な界面を持つ  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H} / a\text{-Si}:\text{H} / a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  ダブルヘテロ構造を作製する。
- (vi)  $a\text{-Si}:\text{H}$  層の膜厚を変化させた場合の光物性を調べ、 $a\text{-Si}:\text{H}$  に対する量子サイズ効果を検討する。
- (vii) アモルファス積層膜の応用について考察する。

第1に、良質な  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  を作製することである。本研究において、“良質”の持つ意味は、バンドギャップが連続的に制御可能で、欠陥濃度が低くしたことで発光効率が高いことである。本研究では、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の作製法として、 $a\text{-Si}:\text{H}$  と同様グロー放電分解法を採用した。試料作製にあたって、様々な作製条件のもとでの作製を行ない、得られた試料を2つの観点から評価して作製条件の最適化を行なうことから始めた。

- (i) 得られた試料が薄膜として良質なものであるか。
- (ii) 得られた試料が可視波長領域で実際に発光するか。

上記の項目において、(i)からは  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の構造に関する知見が得られ、また (ii) からはこの系の光吸収特性、発光特性、およびそれらから推定される

バンド端のすそ準位の分布状態，発光機構などに関する知見が得られる。

これらを総合して，作製条件・試料の構造・光物性，三者の関連性をできるだけ簡潔なカタチで把握するように努めた。

これらの評価結果により，作製条件の最適化を行ない，続いてN原子，P原子添加による試料の低抵抗化を試みて，この系の半導体としての物性を調べた。

次に，基礎研究の結果をもとにして，発光素子を試作し，その発光効率，発光スペクトル，駆動特性などを測定して発光素子についての評価をおこなうこととした。

前節において明らかにしたように，本研究では $\alpha$ -Si:H量子井戸の作製も行う。作製に先立って，できるだけ急峻な接合界面が得られるように作製法を工夫し，また作製装置もこの目的のために改良することとした。次に，実際に試料を作製し，多層膜の作製技術そのものの評価を，オーシエ電子分光法あるいはフォトルミネッセンス法により検討することとした。この評価を通して試料作製に関する問題点をできるだけ除外した後， $\alpha$ -Si:H量子井戸を作製し，光吸収・発光を観測して，非局在準位に対する量子サグ効果を検証することとした。また，これと平行して， $\alpha$ -Si:H量子井戸中の非局在準位の状態密度関数を仮定して光吸収スペクトルを計算し，これと実験結果を比較することによってアモルファス半導体量子井戸の吸収スペクトルの特徴を把握することとした。

最後に，本研究の背景において述べたアモルファス半導体積層膜の応用に関する一つのケースとして，発光効率向上をめざしたアモルファス多層膜発光素子について考察することとした。

## 1-4 本論文の構成

本章に続く，第2章では， $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の作製法および作製装置について述べる。まず，グロー放電分解法をプラズマ化学の立場から考察し，試料の作製に必要な知識を整理する。次に，実際の作製装置，作製手順，および作製条件について詳細に述べる。最後に，カラー写真により，実際に得られた試料の紹介を行なう。

第3章では，薄膜としての  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  評価結果について述べる。まず，① 膜のエロジージョー，② 膜の組成，③ 水素の結合状態（膜中の未結合ホウの存在の有無）および膜の微視的構造，について調べた結果を述べる。次に①，②，③を統合して， $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜の堆積機構に関して考察する。最後に，本研究と平行して行なわれた  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  膜に関する研究結果にもとづいて考察した新しい作製法について簡単に述べる。

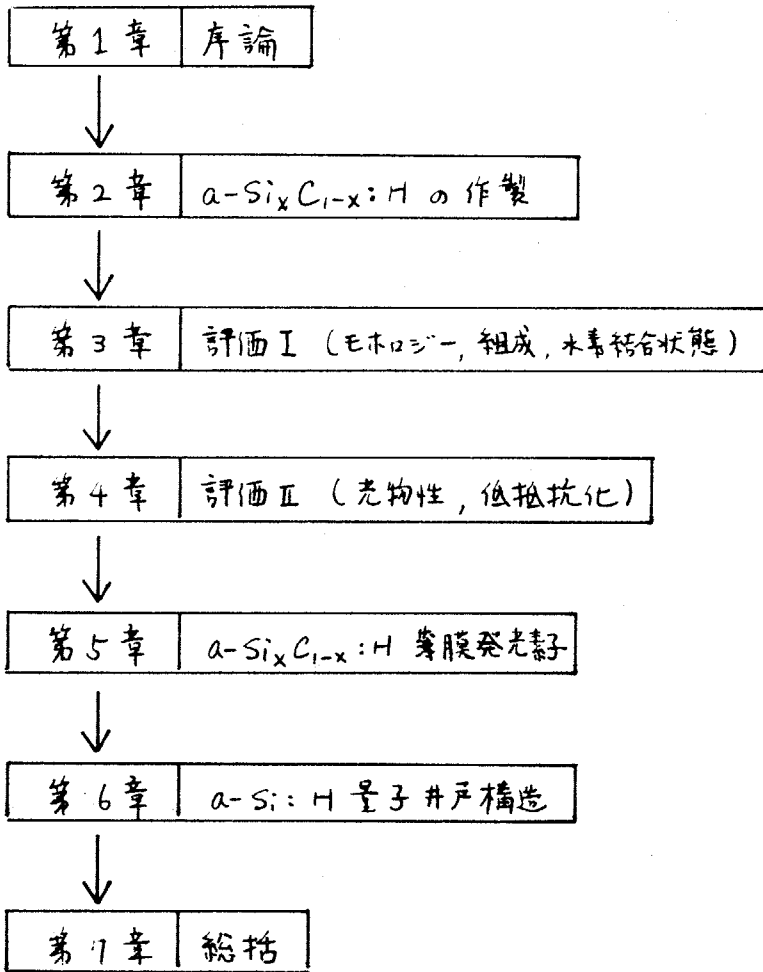
第4章では， $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の光物性および半導体物性（不純物添加効果）について述べる。まず，アモルファス半導体の一般的な光吸収過程および発光過程について説明し， $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の光物性解明に有用な知識を整理する。次に，この系の① 光吸収スペクトル，② フォトルミネセンススペクトル，③ フォトルミネセンス励起スペクトル，④ ピコ秒分光，などの実験結果，およびそれらをもとにして得られるこの系のバンド端構造，発光機構に関する知見，発光材料としての評価結果について述べる。ついで，不純物添加に関する研究結果，可変わち，PおよびN原子のこの系へのドーピングによるn型電導性の制御を行なった結果について述べ，最後にこの系を応用した発光素子の可能性と問題点について考察する。

第5章では、試作した  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜発光素子について述べる。まず、第4章で得られた発光材料としての評価結果にもとづくこの章の応用分野、および過去のアモルファス半導体発光素子について説明する。次に、この素子を発光層とする交流駆動の二重絶縁構造型薄膜発光素子 (ac-EL素子) の作製法および素子の諸特性 (発光効率, 発光スペクトル, 発光波形, 電圧-輝度特性) について述べる。最後に、この素子の抱える問題点とその対策について考察する。

第6章では、 $a\text{-Si}:\text{H}$ 量子井戸構造の作製とその光物性について述べる。まず、本研究開始後のアモルファス多層積層膜研究の経緯を述べる。次に、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H} / a\text{-Si}:\text{H} / a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 多層構造の作製法を、ついで中間層である  $a\text{-Si}:\text{H}$ 層膜厚を変化させた場合の光吸収スペクトルおよびフォトルミネッセンススペクトル測定結果を述べる。それにひきつづき、 $a\text{-Si}:\text{H}$ 量子井戸の光吸収スペクトル計算を行ない、実験結果との比較から  $a\text{-Si}:\text{H}$ の非局在準位に対する量子サイズ効果について議論する。本章ではさらに、量子サイズ効果以外の他の効果に関連した興味深い実験結果、および発光効率の向上をめざしたアモルファス多層膜発光素子に関する考察、についても述べる。

第7章では、本研究を総括する。すなわち、本研究で得られた結果を簡潔にまとめ、また、本研究の範囲内で明らかとなった  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の微視的構造とそこから導かれる幾つかの性質との関連について述べる。最後に、今後のワイドギャップアモルファス半導体研究に関する展望を述べて、本論文のまとめとする。

以上を図式化して、次ページに示す。



[ 本論文の構成 ]

## 第2章 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の作製

本章では、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の作製法および作製装置について述べた。まず、一般的なアモルファス薄膜作製法を概観して  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の作製にグロー放電分解法が適していることを説明し、ついでグロー放電分解法をプラズマ化学の立場から考察して試料作製に必要な知識を整理した。それについて、実際の作製装置、作製手順、および作製条件について詳細に述べた。最後に、カー等直により実際に得られた試料の紹介を行なった。

## 2-1 作製法の選択

### 2-1-1 アモルファス半導体の作製法

アモルファス半導体の作製法は、出発原料物質によって三通りに分けることができる。

第1が、結晶を原料とする方法である。これは、結晶の規則性を何らかの力で破壊する方法である。しかし、この方法は結晶半導体にイオンインプランテーションを行なった場合に配列が乱れ、アモルファス状態になる現象との関連において主に研究されており、アモルファス半導体を得る手段としては一般的なものではない。

第2が、液相を原料とする方法である。これは作製するアモルファス半導体と同じ組成の融液を、結晶化速度よりも速く冷却する方法で、一般に融液凍結法 (melt-quenched method) と呼ばれる。この方法では、融液はガラス転移点を経てガラス状態の固体に転移するため、得られるバルク状半導体はガラス半導体と呼ばれ、ガラス共通の熱力学的性質 (熱膨張係数, 比熱容量が温度に対して不連続な二次転移点を持つ) を備えている。

第3の方法は、気相を出発原料とする気相凍結法である。これは、結晶化を防ぐために比較的低温に保った基板上に気体粒子を凝着させる方法で、ガラス転移点を持たない系のアモルファス状態が実現可能な点、および薄膜状固体が得られる点で、融液凍結法と相補的な関係にあるといえる。

二配位結合をとり、構造の自由度が大まくて柔軟性に富むカルゴナイド系がガラス半導体が融液・気相の両凍結法により作製可能であるのに対して、正四面構造から成り構造の柔軟性に乏しい四配位結合型アモルファス半導体が気相凍結法でのみ作製可能であることが、両作製法の違いを示す好例であるといえる。

本研究でとりあげるアモルファス  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  では Si, C がともに IVb 族元素であって四配位結合をとることを考慮すると、この系の作製に最適なのは気相凍結法であると考えられる。



## 2-1-2 気相凍結法による四配位結合型アモルファス半導体の作製

ところで、気相凍結法を作製技術上の違いによって分類すると、下表のようになる。

作製法	エネルギー源	特徴
真空蒸着法	熱エネルギー	蒸着源(固体)を熱によりガス化する。ガス分子の並進・回転・振動準位は等しく励起され、熱平衡状態にある。
スパッタリング法	プラズマ中のイオンの運動エネルギー	イオンが蒸着源(固体)をスパッタすることにより、ガス化する。気体はプラズマを通過して基板に到達する。
グロー放電分解法	プラズマ中の電子の運動エネルギー	高エネルギー電子の非弾性衝突により、原料ガス分子の電子準位を励起し、分解を促進する。
光分解法 <sup>(14)</sup>	光エネルギー	光エネルギーにより、原料ガス分子の電子準位を励起し、分解を促進する。
HOMOCVD法 <sup>(15), (16)</sup>	熱エネルギー	熱エネルギーにより、原料ガス分子を分解し、低温基板に分解物を析出させる。

[表1. 気相法の種類とその特徴]

これらの作製法は、(i) 気相に反応性の高い粒子(原子・クラスター・分子イオン・分子ラジカル)が存在すること、および(ii) 真空技術を多用すること、の二点で共通している。アモルファス相を得る目的で比較的低温に保たれた基板上に薄膜を堆積させるには、反応性の高い粒子が必要であり、その粒子を効率よく基板に輸送するには、平均自由行程をできるだけ長くとる必要があることが、その理由である。

ところで、表1に示した様々な作製法によって四配位結合型アモルファス半導体薄膜を作製することが可能であるが、得られる試料は全て似たような性質を持つわけではなくて、大きく二つの型に分けられる。

以下に、アモルファスSi作製の歴史を例にとり、この二つの型を明らかにしておく。

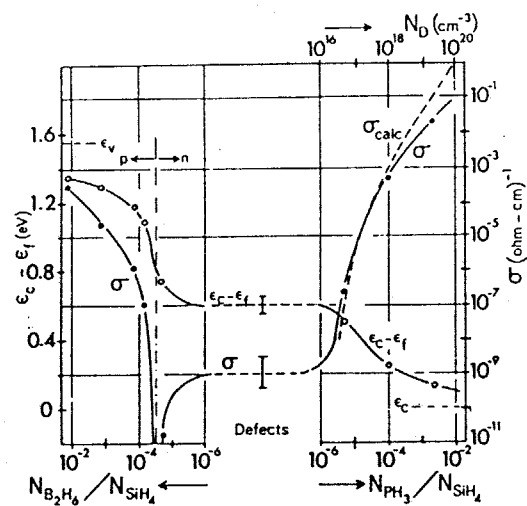
アモルファスSi研究の初期(1970年以前)における試料作製は、もっぱら真空蒸着法、あるいはスパッタリング法<sup>17)</sup>により行われていた。しかし、これらの試料では乱れた構造を緩和するために生じる未結合手(dangling bonds)に帰因した欠陥濃度が高かったために( $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )、光照射あるいは不純物添加による電導度の変化に乏しかった。しかも、これらの作製法では作製条件を制御して欠陥濃度を減少させることが困難であった。

次に、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )ガスのグロー放電分解法によるアモルファスSiの作製が試みられた<sup>2)</sup>。この方法により得られた試料は欠陥濃度が低く( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )、p-n電導型制御が可能である(図1)など、半導体としての性質がそれまでのアモルファスSiよりも格段に優れていたのである。

すなわち、四配位結合型アモルファス半導体の二つの型とは、(i)欠陥濃度が非常に高いものと、(ii)欠陥濃度が低いもの、である。

ところで、グロー放電分解法で作製した試料の欠陥濃度が低い原因は、この試料がSi原子のみから構成される単体ではなくて水素を含む化合物となっている点にある。すなわち、膜中にSi-H結合が形成されることにより、未結合手の濃度が減少するのである。言い換えれば、H原子は未結合手に対するダングリングボンドターミネーターとして働くのである。

以上の事実から、アモルファス $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 系(以下 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ と記す)の作製においても何らかのダングリングボンドターミネーターが必要であろうことが容易に推測できる。 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ 系においても、(i)小さな共有結合半径、(ii)交相



$\alpha\text{-Si:H}$ , Pおよび $\alpha\text{-Si:H,B}$ の電導度<sup>2)</sup> (図1)

中での適度な反応性, (iii)  $\alpha$ -Si:Hにおける豊富な研究データの蓄積, などの点から, H原子をダングリングボンドターミネーターとして選び, グロー放電分解法によりこの系を作製するのが最適であると思われる。

したがって, 本研究では  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hの作製をグロー放電分解法により行なうこととした。

次節では, グロー放電分解法による薄膜形成機構を概観し, 作製条件の各因子が膜形成に及ぼす影響を整理しておく。

## 2-2 グロー放電分解法

### 2-2-1 作製条件と成膜機構

グロー放電分解法は、別名プラズマCVD法とも呼ばれるとおり、プラズマ化学を利用した薄膜成長法である。

成長は大きく三段階に分けられる。

まず、低温プラズマ中での原料ガス分子の分解反応による活性種の生成がおこり（第1段階）、つづいて、基板あるいは壁面への輸送がおこる（第2段階）、最後に、基板に吸着した活性種の表面反応および副生成分子種の気相への脱離を経て（第3段階）、膜が形成される。

膜形成の各段階をさらに詳細に説明すると、以下のようになる。

#### 〔1〕活性種の生成（第1段階）

気相中の活性種は、グロー放電空間内の高エネルギー電子（ $\sim 10\text{eV}$ ）が原料ガス分子と非弾性衝突して、これを励起することによって生成される。

ところで、グロー放電空間中での典型的な電子濃度  $n_e$ 、電子温度  $T_e$ 、およびガス温度  $T_g$  は表2に示すとおりである。ここで電子平均温度  $T_e$  は一般に次式で与えられる<sup>18)</sup>。

$$T_e = \frac{C}{\sqrt{K}} \cdot \frac{E}{P} \quad (1) \quad \left( \begin{array}{l} C: \text{定数}, E: \text{電界}, P: \text{雰囲気圧力} \\ K: \text{エネルギー損失係数} (=f(E/P)) \end{array} \right)$$

プラズマの発生法による電子濃度  $n_e$ 、電子温度  $T_e$ 、  
ガス温度  $T_g$ 。

プラズマ発生法	$n_e$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$T_e$ [K]	$T_g$ [K]
直流グロー	$10^9 \sim 10^{12}$	$\sim 10^4$	$\sim 7 \times 10^2$
高周波グロー	$10^8 \sim 10^{10}$	$\sim 10^4$	$\sim 7 \times 10^2$
マイクロ波グロー	$10^{11}$	$\sim 10^4$	$\sim 10^3$

[表2]

このまより、電子温度  $T_e$  が、ガス温度  $T_g$  に比べて著しく高く、プラズマとしては非平衡状態にあることが理解される。

ところで、プラズマ内の電子は、キャリアーガス分子の電離により生成するので

あるから、系内のイオン（主にカチオン）濃度は電子濃度にほぼ等しい。

一方、中性分子の濃度を考えてみると、理想気体の状態方程式  $PV = nRT_g$  より、

$$\begin{aligned} n/V &= P/RT_g \quad (P=1 \text{ Torr}) \\ &= (1/760) / (82.054 \times 700) = 2.3 \times 10^8 \text{ mole/cc} \end{aligned}$$

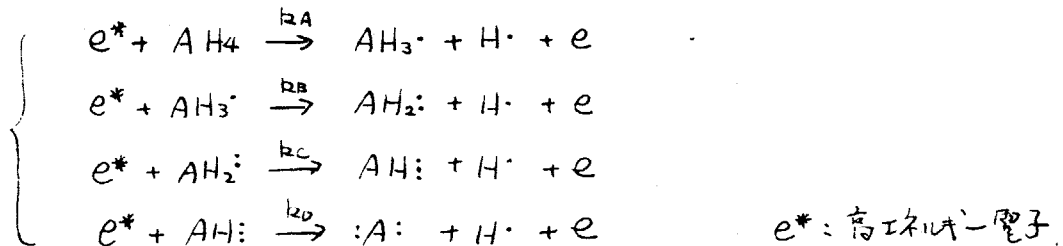
すなわち、 $N/V = 1.4 \times 10^{16} \text{ molecules/cc}$  となる。

したがって、プラズマ中ではイオンおよび電子などの荷電粒子に比べて、中性粒子が圧倒的に多いことがわかる。このことは、プラズマ中の活性種がイオン分子ではなくて、むしろ中性な励起分子  $A^*$  あるいはラジカル分子  $A\cdot$  であることを示唆するものであり、事実、プラズマ合成化学の分野において、プラズマ化学反応経路にラジカル生成系過程が含まれていることを示す実験例が多数報告されている<sup>19)</sup>。

グロー放電分解法による  $\alpha$ -Si:H 膜形成においても、活性種の大部分は中性ラジカルであると考えられており、実際、 $e + \text{Si:H}_4 \rightarrow e + \text{Si} + \text{Si:H}_2\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$  なるラジカル生成プロセスの存在することが、プラズマの発光スペクトル<sup>20)</sup>、質量スペクトル分析<sup>21)</sup>により確認されている。また、これらラジカルの存在比が  $\alpha$ -Si:H 膜の構造 すなわち物性に重大な影響を及ぼすことが知られている。

ところで、ラジカルの種類および存在比を決定するのは、(i) 電子温度および電子濃度、あるいは (ii) 原料ガス分子の構造、である。

まず最初に (i) について考えてみる。ここで次の反応式を仮定しておく。



電子温度の変化は、エネルギー分布関数の変形を伴うため、非弾性衝突における電子と原料ガス分子のエネルギー交換項に影響を及ぼす。すなわち、電子温度は、上述の反応プロセスの分解速度定数  $k_A \sim k_D$  を支配するものと考え

られる。一方、これらの分解プロセスは、下の式ほど多くの高エネルギー電子の衝突を必要とする“電子に対する高次反応”過程であるため、活性種  $AH_n$  の存在比は電子濃度による影響を受けやすい。したがって、電子温度は原料ガスの全体的な分解率を、電子濃度は発生する各種ラジカルの存在比を、それぞれ支配しているとみなすことができる。

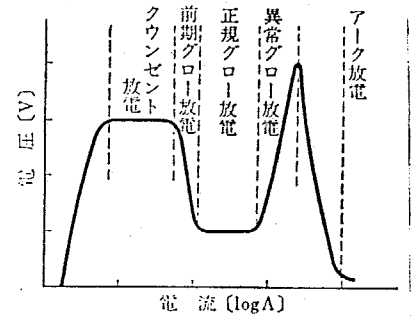
さて、電子温度  $T_e$  は (1) 式 (p.17) より明らかのように、プラズマ中の電場  $E$  および雰囲気圧  $P$  に依存する。ここで、実際に発生するグロー放電がたいいの場合、電流飽和特性を持つ異常グロー放電であることを考慮すると、投入する放電パワーは電場  $E$  の増加に直接結びつかず、むしろ電子濃度の増加に寄与するものと思われる。したがって電子温度つまり電子のエネルギー分布関数は、圧  $P$  に最も強く影響されると考えてよい。

以上の検討をまとめると、(i) 放電パワーは各種ラジカルの存在比を支配し、(ii) 圧  $P$  は原料ガスの分解率を支配する、という結論が得られる。

原料ガス分子に関しては、プラズマによる分解の難易は熱による分解の難易と関連させて検討することができる点だけを指摘するにとどめ、次節で詳しく述べることにする。

## (2) 活性種の輸送 (第2段階)

膜形成にあずかる活性種は、前述したように中性ラジカルであることから、基板への輸送は、拡散および対流によっておこなわれることになる。ここで、雰囲気ガス  $1\text{ Torr}$  のもとでの平行自由行程がせいぜい  $0.1\text{ mm}$  であることを考慮すると、拡散による輸送速度はかなり小さいとみなせる。したがって、実際の活性種の輸送は、真空引きによる強制対流に支配されていると考えるのが妥当である。仮に、反応室容積を  $5000\text{ cc}$  として、ここに  $10\text{ sccm}$  供給す



(図2) 低圧放電の電流-電圧特性

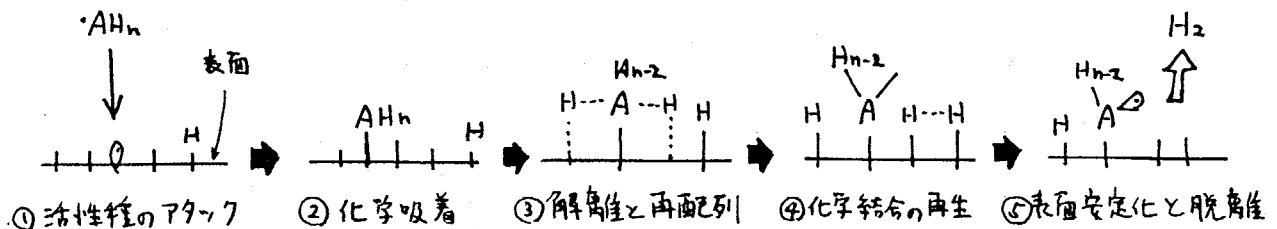
る場合、原料ガスの滞留時間は1 Torr下で40秒程度となり、拡散の83分と比べてかなり遅いものであることがわかる。

活性種の輸送においてむしろ重要なのは壁の影響を除くことである。活性種が基板到達前に壁面に凝着すれば実質的な供給量は減少する。それだけでなく、基板の上流側に凝着したこれらの析出物質は、試料中のポンプの原因ともなりかねないのである。

〔3〕 基板での表面反応 (第三段階)

表面においては、活性種の吸着・(活性種の再配列による)表面反応、そして副生成分子種の気相への脱離、などの各過程が存在する。これらの過程のうち、どこが律速段階となっているかを判断するのは素過程が明らかでない現状においては極めて難しい。したがって、一連の過程をエネルギー移動の点から検討してみる。

これら一連の過程は、ラジカルの保有する内部エネルギーの移動をともないつつ進行する。このエネルギーは、表面反応過程(化学吸着→原子再配列→新たな結合の形成→副生成物の脱離、図3)の促進に使われるか、あるいはアモルファスネットワーク熱浴に吸収されるかのいずれかである。ここで、熱浴の保持している熱エネルギーがラジカルの持つエネルギーに比較して小さければ小さい程、熱浴に流れ込むエネルギーの割合は高くなる。逆に熱浴すなわち基板温度が高ければ高い程、表面反応過程は促進されることになる。



(図3) 表面反応の素過程

ところで、 $\alpha$ -Si:H 薄膜の場合、基板温度  $T_{sub}$  を高くする程、水素含有量は減少する。つまり、H 原子の脱離反応が  $T_{sub}$  上昇とともに促進されるのである。(もちろん他の反応、例えば再配列にもなる Si 骨格も  $T_{sub}$  により変化するものと思われが、ここでは詳細に論じない。)

四配位結合型アモルファス半導体では、ダングリングボンドターミネーターである水素が不可欠であることを考えると、作製基板温度は、水素含有量を制御する重要な作製因子の一つであることがわかる。

水素の脱離反応を左右する他の因子は、雰囲気圧力  $P$  である。すなわち、平均自由行程が短い場合、脱着分子は再び表面に吸着されるので、脱離反応が抑制されることが考えられる。

その他に考えなければならない表面過程に、スパッタリング効果がある。

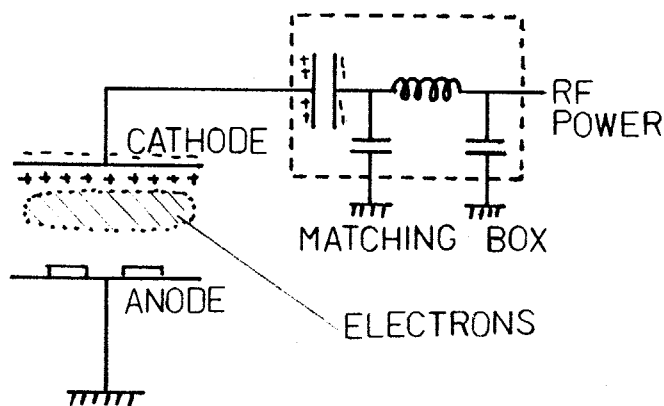
スパッタリング効果は、大きな運動エネルギーを持ったイオン種によっておこる。グロー放電では、自由電子の供給源であるキャリアガスのカチオンがこれに相当する。したがって、スパッタリングによる薄膜の損傷を軽減する第一の方法は、分子量の小さいキャリアガスを使用してカチオンの獲得する運動エネルギーを小さく抑えることである。実際、この方法が有効であることが  $\alpha$ -Si:H の表面観察により確かめられている<sup>22)</sup>。

第二の方法は、グロー放電を直流によらず、高周波交流電圧により発生させることである。質量の大きいイオンは高周波に追随することができず、したがって、高周波電界から得る運動エネルギーは小さい。ところで、イオンの移動度が電子のそれに比べて小さいことに関連して、容量結合型グロー放電の自己バイアス効果を利用するスパッタリング効果抑制法も考えられる。

容量結合型グロー放電の場合、高周波電源(アース側ではない側)につなかれた電極は、アース電位に保たれた対向電極に対して、負の電位に自己バイアスされてカソード電極となる(図3)。(なぜなら、カソードとなるはずの電極は、電源あるいはマッチングボックス内のコンデンサーと直結しているために、



カチオン空間電荷層の counter charge をこのコンデンサーに蓄えることができるからである。) したがって、基板をアノード電極側に設置すれば、カチオンによるスパッタリング効果を軽減することが可能であると思われる。



(図4) 自己加熱効果

以上が、薄膜形成機構と作製条件との関係である。この関係を作製条件の因子別に整理して下表に示す。

	活性種の生成	活性種の輸送	表面反応
放電パワー	ラジカルの { 種類 存在比		
圧力	電子温度の制御 ↓ 原料の分解速度定数	拡散による輸送	脱離反応
原料ガス	2-2-2 参照		
基板温度			表面反応速度の制御
流速		強制対流による輸送 (効率的)	
キャリアガス	放電のしきい電場		スパッタリング効果
反応室形状		{ 壁面クエンチング 壁面からの汚染	
放電型式	周波数依存性	プラズマの集中化	スパッタリング効果

[表3. 作製条件の膜形成に対する影響]

## 2-2-2 原料ガスの選択

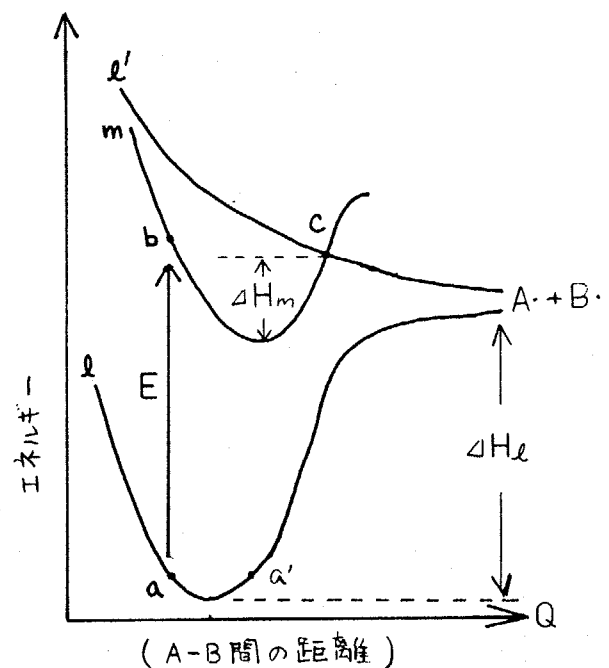
原料ガス選択には二通りの考え方がある。すなわち、(i) CおよびS原料ガスをそれぞれ用意し、それらを混合して原料ガスとする方法と、(ii) SとCを含む化合物(一種類)を原料ガスとする方法、である。具体的には、(i) "炭化水素系ガス+シラン系ガス"、また(ii)では有機ケイ素化合物が原料ガスとして考えられる。いづれの方法でも、できるだけ反応性が高く分解の容易な分子である方が穏やかな作製条件(応用上重要な問題である)を設定できるので都合が良い。また、二種類のカスを組み合わせる方法では、それらが同程度の分解速度を有する方が作製条件を設定する上で都合が良い。

では次に、グロー放電による分子の分解過程について考えることにする。

簡単のため2原子分子ABを考える。この分子の基底状態および励起状態 $m$ の断熱ポテンシャル曲線 $l, m$ 、および $l$ に対する反結合状態の断熱ポテンシャル曲線 $l'$ を、図5に示す。ここで $l, m$ それぞれの解離結合エネルギーは、 $\Delta H_l, \Delta H_m$ であらわれ、 $\Delta H_l > \Delta H_m$ である。

今、基底状態にある分子が、ある温度において振動していて、 $l$ 上を $a$ から $a'$ の間で運動していると考える。この時分子ABは分解しない。しかし、ABがグロー放電中において高エネルギー電子と非弾性衝突をおこしてエネルギー $E$ を受け取って状態 $m$ に励起されると、 $a \rightarrow b$ への遷移がおこり $\Delta H_m$ よりも大きい振動エネルギーを獲得する。この結果、 $(AB)^*$ は $c$ を経て $A \cdot$ と $B \cdot$ に解離するようになる。

したがって、プラズマを使用することによって低温で分子を解離することが可能となる。



(図5) 分子ABの配位座標モデル

ここで重要なことは、分子の獲得するエネルギー  $E$  は、 $E > \Delta H_e$  という関係を満足しなければならない点である。このことは、結合解離エネルギー  $\Delta H_e$  が小さい程、励起エネルギーは少量で済む、すなわちプラズマ分解しやすいことを意味する。ところで、熱分解における反応速度定数の活性化エネルギーが結合解離エネルギー  $\Delta H_e$  にほぼ等しい(表5参照)ことを考慮すると、プラズマ分解の難易は、ある程度(定性的には)熱分解の難易によって推測することが可能であることがわかる。

熱分解の難易は、気相分解反応の速度定数  $k = A \exp(-\Delta E/RT)$  により表現される。(ここで  $A$ : 頻度因子,  $R$ : ガス定数,  $\Delta E$ : 活性化エネルギー,  $T$ : 温度) つまり、温度  $T$  において  $k$  が大きい程、分解速度は速い。気相熱分解では、ほとんどの分子で  $A = 14 \sim 17 \text{ sec}^{-1}$ <sup>23)</sup> とほぼ一定値であるから、 $k$  は活性化エネルギー  $E \approx$  結合解離エネルギー  $\Delta H_e$  の大きさに支配されている。ここで、 $\Delta E \approx \Delta H_e$  となる理由は、熱分解過程において分子が特別な原子配列を形成する必要がないことと、解離後のラジカルがやはり特別な原子配列を形成して安定化する必要がないためである。

以下の各表に、様々な結合手の結合エネルギーおよび炭化水素, 有機ケイ素化合物, 有機金属化合物の気相熱分解反応の活性化エネルギー  $\Delta E$  と結合解離エネルギー  $\Delta H_e$  をまとめて示しておく。

(1) 単結合<sup>\*)</sup> (標準状態の気相)

結合	結合エネルギー kJ mol <sup>-1</sup>	結合	結合エネルギー kJ mol <sup>-1</sup>	結合	結合エネルギー kJ mol <sup>-1</sup>	結合	結合エネルギー kJ mol <sup>-1</sup>
H-H	436.0	F-F	153.1	H-Cl	431.8	N-Cl	199.6
Li-Li	110.9	Cl-Cl	242.7	H-Br	366.1	P-Cl	331.0
Na-Na	75.3	Br-Br	192.9	H-I	298.7	P-Br	273.6
K-K	55.2	I-I	151.0	C-Si	290.0	P-I	215.1
Rb-Rb	51.9	Li-H	244.8	C-N	291.6	As-F	465.7
Cs-Cs	44.8	Na-H	201.7	C-O	351.5	As-Cl	288.3
C-C	347.7	K-H	182.4	C-S	259.4	As-Br	236.4
Si-Si	176.6	Rb-H	167.4	C-F	441.0	As-I	174.1
Ge-Ge	157.3	Ca-H	175.3	C-Cl	328.4	O-F	184.9
Se-Se	143.1	C-H	413.4	C-Br	275.7	O-Cl	202.9
N-N	160.7	Si-H	294.6	C-I	240.2	S-Cl	249.8
P-P	214.6	N-H	390.8	Si-O	369.0	S-Br	212.1
As-As	134.3	P-H	319.7	Si-S	226.8	Cl-F	253.6
Sb-Sb	126.4	As-H	245.2	Si-F	541.0	Br-Cl	218.8
Bi-Bi	105	O-H	462.8	Si-Cl	358.6	I-Cl	210.5
O-O	138.9	S-H	130.1	Si-Br	289.1	I-Br	177.8
S-S	213.0	Se-H	276.6	Si-I	213.0		
Se-Se	184.1	Te-H	240.6	Ge-Cl	407.9		
Te-Te	138	H-F	563.2	N-F	269.9		

[表4. 結合エネルギー<sup>23)</sup>]

$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ kcal} = 4.18 \text{ kJ} \\ 1 \text{ eV/mole} = 23 \text{ kcal/mole} \end{array} \right.$

分子	$\Delta E$	$\log(A/s^{-1})$	$\Delta H_{298}^{\circ}$
	kcal mol <sup>-1</sup>		kcal mol <sup>-1</sup>
脂肪族飽和炭化水素			
CH <sub>3</sub> -H	104	15.3	104
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	89.5	16.75	88.2
CH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>(1)</sup>	82.6	16.2	
CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85.9	17.6	84.9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81.8	17.27	81.6
CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	80.8	16.0	
CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	80.4	16.7	80.4
有機金属化合物			
CH <sub>3</sub> -HgCH <sub>3</sub>	58.0	15.0	57.7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -HgC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46.5	15.5	46.5
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -HgC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	47.1	15.5	47.1
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -HgC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	47.8	15.8	47.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68	16.0	68
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -HgCl	71	15.6	74
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -HgBr	68.8	15.6	70
CH <sub>3</sub> -CdCH <sub>3</sub>	54.4	15.0	(54.4)
CH <sub>3</sub> -ZnCH <sub>3</sub> <sup>(13)</sup>	(47.2)	(11.25)	
CH <sub>3</sub> -Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>(14)</sup>	28.2	10.18	

〔表5. 熱分解における活性化エネルギー〕<sup>23)</sup>

結合	$\Delta H_{298}^{\circ}$ (KJ/mole)
C-H	339
HC-H	444
H <sub>2</sub> C-H	444
H <sub>3</sub> C-H	435
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	410
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	163
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H	410
H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-H	395
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -H	423
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-H	381
H <sub>2</sub> C-SiH <sub>3</sub>	360
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SiH <sub>3</sub>	372
H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-SiH <sub>3</sub>	331
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-SiH <sub>3</sub>	272
H <sub>2</sub> C-SiCl <sub>3</sub>	389
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SiCl <sub>3</sub>	397
H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-SiCl <sub>3</sub>	335
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-SiCl <sub>3</sub>	318
H <sub>2</sub> C-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	234.7
H <sub>2</sub> C-Zn	151
H <sub>3</sub> C-ZnCH <sub>3</sub>	197

〔表6. 様々な結合の結合解離エネルギー〕<sup>23)</sup>

これらの表より次のようなことがわかる。

- (i) 有機金属化合物は熱分解しやすい。
- (ii) シラン化合物も熱分解しやすい。
- (iii) 炭化水素化合物は分解されにくい。分解される場合には、C-C開裂が最初におこり、ついでC-Hが解離する。
- (iv) 有機ケイ素化合物も比較的分解しやすい。ただし、分解はC-S結合の開裂から始まる可能性が大きい。

したがって、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  作製のための原料ガスとしては、「炭化水素化合物 + シラン化合物」混合ガスは、両者の分解速度に大きな差がある組み合わせであり、一方有機ケイ素化合物は比較的分解の容易な原料ガスであると思われる。ところで、有機ケイ素化合物のみを原料とする場合には、得られる試料のSi, C組成を連続的に変化させることは難しい。しかし、幸いなことに、Si-CとSi-Hの結合エネルギーがほぼ等しいことを考慮すると、「有機ケイ素化合物 + シラン化合物」混合ガスを原料に選べば、作製条件を固定してガスの混合比を変えるだけで、広い組成範囲にあたって  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  を作製することができると考えられる。

以上の検討にもとづいて、本研究では原料ガスとして初めて有機ケイ素化合物を用いた。

具体的にはテトラメチルシラン (tetramethylsilane, TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) を選び、TMS とモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) 混合ガス系を出発原料ガスとすることにした。表7にTMSおよび $\text{SiH}_4$ の主な物性定数をまとめて示す。

テトラメチルシラン (TMS)		モノシラン	
化学式	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	化学式	$\text{SiH}_4$
分子量	88.23	分子量	32.12
融点	$-99.0^\circ\text{C}$	融点	$-185^\circ\text{C}$
沸点	$26.54^\circ\text{C}$	沸点	$-112^\circ\text{C}$
比重	0.6495 ( $10^\circ\text{C}$ )	比重	1.44 g/l (vap.)

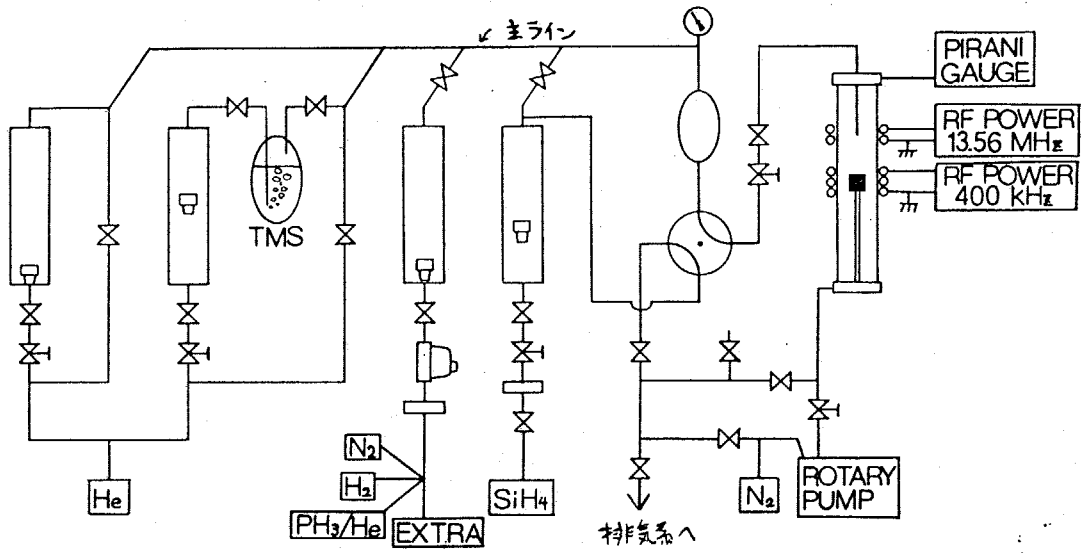
[表7. テトラメチルシランとモノシランの物性定数<sup>24)</sup>]

テトラメチルシランを選んだ理由は以下のとおりである。

- (i) TMSのSi, C組成比は,  $\text{Si}:\text{C}=1:4$ と炭素含有率が高い。したがってバンドギャップの大きい試料を作製するのに都合が良い。
- (ii) TMSのみを原料とする場合, 作製条件の最適化が比較的容易である。
- (iii) TMSはNMRスペクトルの校正用標準試薬として広く用いられているので, 比較的純度の高いものが入手しやすい。
- (iv) 室温では化学的に安定であるため(引火性のみ), 取り扱いが容易である。
- (v) 従来の炭化水素系ガスを原料とする場合<sup>2)</sup>とは堆積機構が異なることが予想されるので, 欠陥濃度のより低い, 良質なアモルファス膜をあるいは作製できる可能性がある。

### 2-3 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 作製装置

自作した  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  作製装置の概略図を図6に示す。作製装置は、高周波グロー放電発生用のコイルを備えている点を除けば、一般的なCVD装置と同じである。すなわち、作製装置は (i) 原料ガス供給系, (ii) 反応室, (iii) 排気系, より成り立っている。



(図6)  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  作製装置概略図

#### 2-3-1 原料ガス供給系

図6を用いて、原料ガスの供給ラインについて説明する。

テトラメチルシラン(以下TMS)を充填したバブラーに、Heガスを導入して、TMSを気化し、適当量を主ラインに輸送する。このガスのTMS濃度は、次式で与えられる。

$$[TMS] = (\text{バブラー温度 } T \text{ での TMS 蒸気圧 } P_{\text{mmHg}}) / (\text{バブラー下流の全圧}) \\ = P_{\text{(mmHg)}} / 760_{\text{(mmHg)}}$$

TMSの蒸気圧は、バブラー温度  $T$  を電子冷却装置で制御することによって調節した。TMSの蒸気圧を図7に示しておく。

この比較的高濃度のTMS原料は主ラインにおいて、Heガスにより望みの濃度に希釈された後、反応室に輸送される。

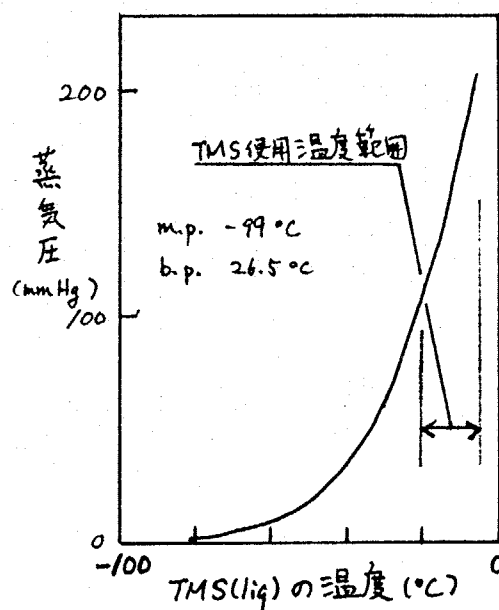
一方、他の原料ガスであるモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガスは、あらかじめ He ガスで希釈されてポンペに充填してあり、TMS ラインとは別のラインを通過して主ラインに流れ込んだ後、TMS との混合ガスとなる。ところで、 $\alpha\text{-Si}_i\text{H} / \alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  積層構造を作製する場合を考慮して、 $\text{SiH}_4 / \text{He}$  ガスは他のラインと全く独立したラインにより反応室に供給できるようにしている。

他にドーパントガス ( $\text{PH}_3 / \text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ) 供給用のラインが主ラインにつながっている。このラインにのみ質量流量制御装置を取り付け、ドーパントガスの供給量をこの装置により制御することとした。

使用した原料ガスおよび液体の濃度・純度および入手先は、下表のとおりである。

原料名称	純度・濃度	用途	入手先
ヘリウム	99.9999%	キャリアガス	日本酸素
テトラメチルシラン	NMR grade	主原料	Merck
モノシラン / ヘリウム	4.9784%	主原料	日本酸素
ホスフィン / ヘリウム	0.952%	n型ドーパント	〃
窒素	99.9999%	n型ドーパント	〃

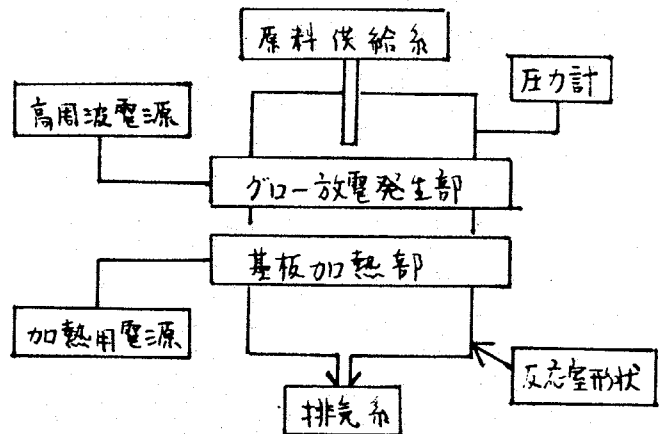
〔表8. 原料の純度と用途など〕



(図7) TMS 蒸気圧曲線

## 2-3-2 反応室

反応室は、右図(図8)に示すような各部分から構成されている。具体的には、次のようになっている。



(図8) 反応室の構成

(i) 反応室形状：縦型透明石英管

(ii) 圧力計：ピラニ真空計

(Pirani Gauge)

測定範囲 0.003 ~ 20 Torr

(iii) 高周波(13.56 MHz)発生電源：自励式発振部を持ち、最大出力 2kW

ただし、この電源には装置回路上の問題があり、放電パワーの測定が困難であった。したがって、放電パワーに関する最適条件は数値化できなかった。試料の放電パワー依存性は定性的な傾向を把握するにとどまった。

(iv) グロー放電発生型式：縦型石英管にコイルを巻きつけた誘導結合方式。

(v) 基板加熱：高周波加熱(400 kHz)およびヒーターによる抵抗加熱の二方法を採用した。

本研究では、試料を作製していく過程で漸次反応室の改良を行なった。

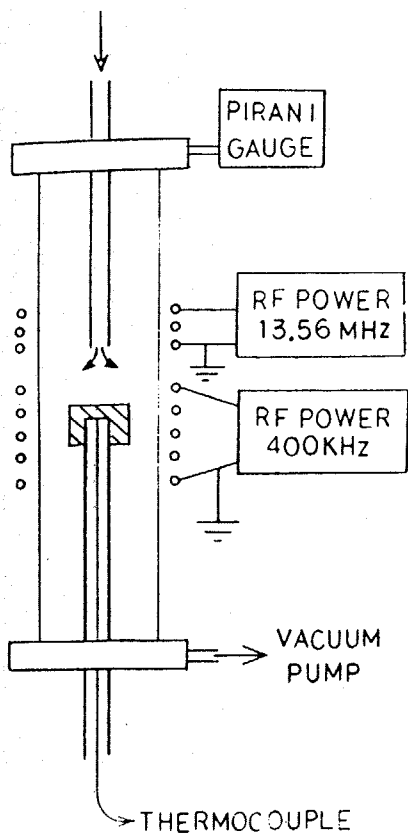
以下にその詳細を説明する。

最初の反応室(第1号)の概略図(図9)および写真(写真1)を次ページに示す。

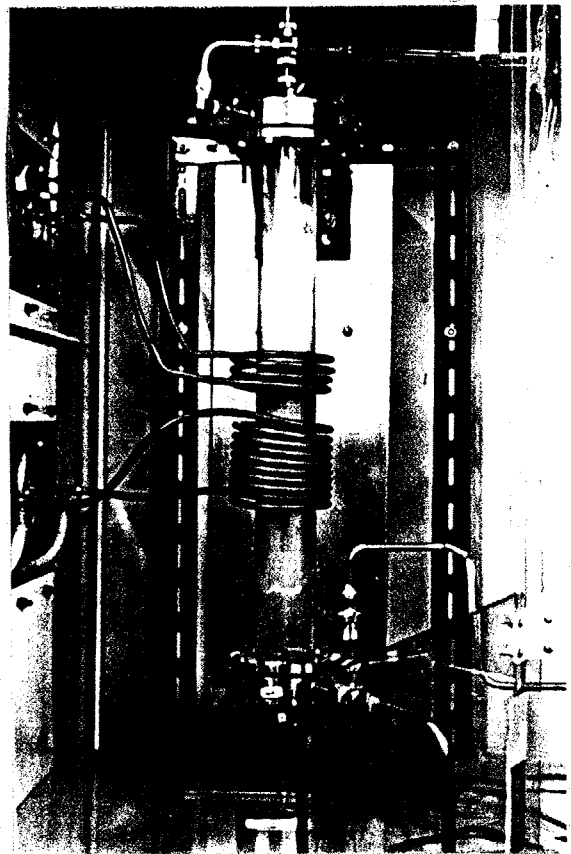
この反応室は単結晶SiCエピタキシャル成長用のプラズマCVD装置からの転用である。

内径50mm中の透明石英管(高250cm)に2つの高周波コイルが巻きつけられ





(図9) 第1号反応室の概略図



(写真1) 第1号反応室の全景

ており、上流側がグロー放電発生用、下流側がガラスイットセアツの高周波加熱用である。原料ガスを反応室最上部より供給すると、原料ガスは基板に到達する前に分解して管壁に付着してしまつて、基板への原料供給効率が低下する。そこで、原料供給パイプ(石英製)を反応室中に導入し、この点の改善を行つた。

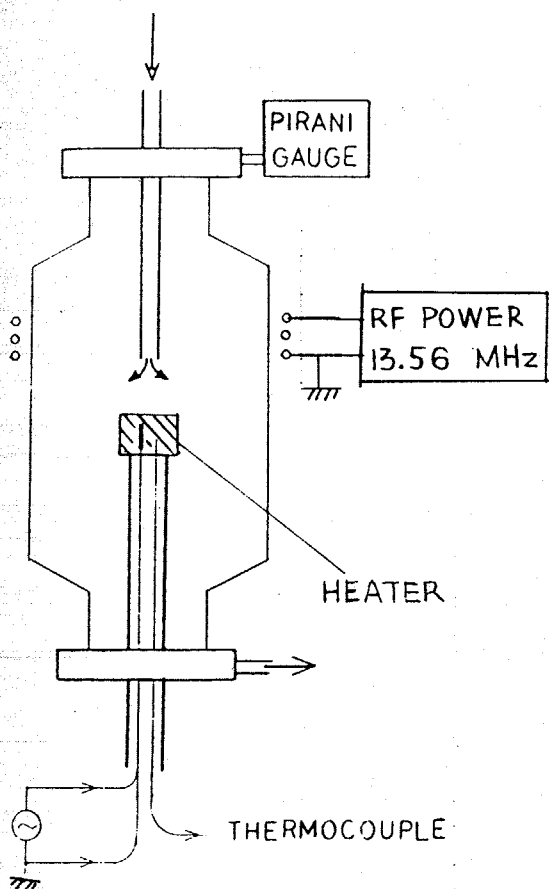
膜質と光物性に関する基礎データは、この反応室を用いて作製した試料より得られた。

また、発光素子の発光層も、この反応室を用いて作製した。

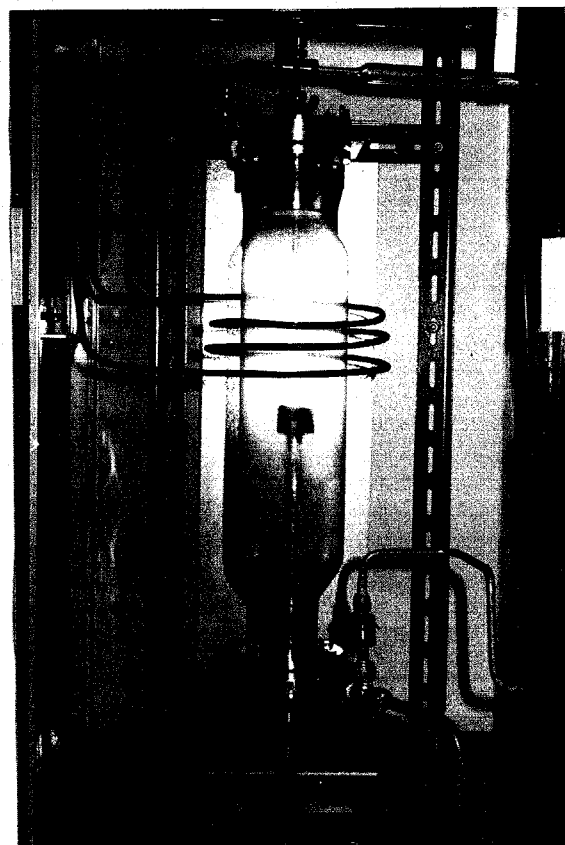
ところで、この反応室で得られた試料では、膜厚が均一でなかつたりピンホールが存在してゐたりするという問題点があつた。これは、壁面が基板に接近していることに原因があると思われる。そこで、この点を考慮して反応室

の改造を行ない、第2号反応室を設計した。

第2号反応室の概略図および写真を下に示す。

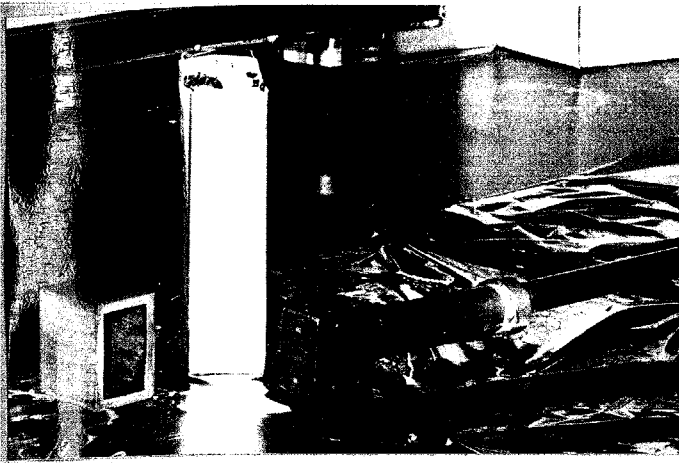


(図10) 第2号反応室の概略図

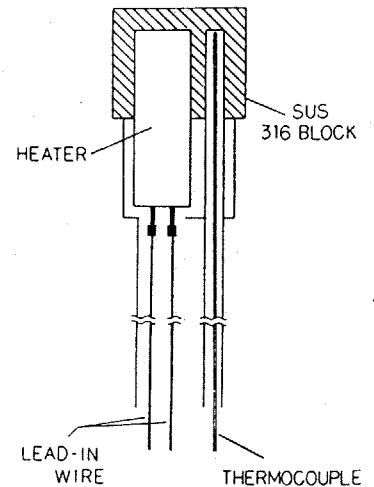
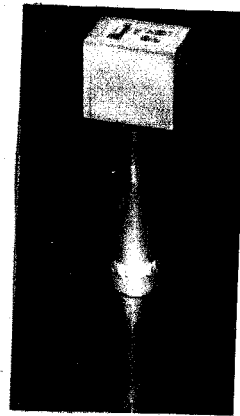


(写真2) 第2号反応室の全景

第2号反応室では、第1号反応室よりも反応管を3倍に長くし、直径を150mmとした。これにより均一な膜厚を有し、かつ、ポンホールの極めて少ない試料を得ることが可能となった。しかしながら、この改造はグロー放電が基板加熱用の高周波により発生するという事態を生み出した。このことは、膜成長の開始と終了を厳格に制御できないことを意味するので、膜厚制御の面で問題となる。そこで、基板加熱方式の変更を検討し、高周波誘導加熱からヒータ内蔵サセプタによる抵抗加熱に切り換えて、この問題点を解決した。写真3および図11にサセプタの外観と内部構造をそれぞれ示す。



(写真3) ヒータ内蔵サセポタの分解写真



(図11) ヒータ内蔵サセポタ

写真3で明らかのように、このサセポタはステンレス製ヒータブロックにグラファイト製サセポタをかぶせて使用する。サセポタ内部とグラファイト表面ではかなりの温度差が生じることが予想されるので、内部と表面の温度を大気圧下で実測し、これをもとにした検量線を作製して基板温度 $T_{sub}$ の制御をおこなった。

$\alpha$ -Si:H量子井戸構造は、この第2号反応室により作製した。

### 2-3-3 排気系

試料作製前後および作製中の真空排気は、ロータリーポンプ(排気量 $150\text{ l/min}$ )によりおこなった。本装置では、反応室とロータリーポンプをつなぐパイプの直径が $3/8$ インチと比較的細いため、この部分が排気抵抗となってしまい、真空排気に相当時間をかけなければならなかった。この排気管パイプをもっと太くして排気抵抗を小さくするか、あるいは油拡散ポンプを導入して排気量を増やすことによって、迅速な試料作製を行なえるようにすることが望ましいと思われる。

ロータリーポンプより排出される排気ガスは、自作の熱分解処理炉( $700^\circ\text{C}$ )

により完全に分解される。この処理装置は、排出ガスを酸化して無害化するタイプと異なり、爆発する危険性がほとんどないので、研究室規模で使用するのに適していると思われる。

## 2-4 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hの作製

### 2-4-1 試料の作製条件

以下に、本研究で行なった試料作製における代表的な作製条件をまとめておく。

放電パワー 1w ~ 20w (誘導結合)

反応室圧力 0.8 Torr

基板温度 25 ~ 600 °C

原料ガス濃度

- 1) TMS 5 mole %
- 2) SiH<sub>4</sub> 5 mole %
- 3) N<sub>2</sub> 0 ~ 70 mole %
- 4) PH<sub>3</sub> 0 ~ 0.01 mole %

キャリアガス He

総流量 3 ~ 15 cc/min

基板

- 1) 硬質無蛍光ガラス (Tempax) 板
- 2) 溶融石英板
- 3) 合成石英 (SUPRAZIL) 板
- 4) Al 板
- 5) 高抵抗 (1000 Ω-cm 以上) Siウェーハ
- 6) 透明電極コートのかラス板

ところで、基板の洗浄は、次のような手順でおこなった。

i) ガラス基板 (Tempax, 溶融石英, 合成石英)

① 基板を適当な大きさに切り分けた後、界面活性剤入りの洗浄液に長時間 (1時間 ~ 数日: 汚れの程度による) 浸して大きな汚れを除去する。

② 水洗後、王水に30分程度浸して再洗浄する。

③ 水洗後, エタノールに軽く浸して水分を取り除き, 空気中に取り出してすばやく  $N_2$  ガスをふきつけて乾燥させる。

(ii) Al 板および透明電極コートガラス基板

① 希塩酸 (1~5 mole%) により, 表面を軽くエッチングする。

② 水洗後, エタノールに軽く浸した後, 空気中に取り出してすばやく  $N_2$  ガスをふきつけて乾燥させる。

(iii) 単結晶 Si 基板

① 濃フッ酸 (20~50 wt%) に 5~10 分程度浸し, 表面の  $SiO_2$  をエッチングする。

② 水洗後, エタノールに軽く浸した後, 空気中に取り出してすばやく  $N_2$  ガスをふきつけ乾燥させる。

これらの処理を行なった後, 基板の端にカバーを取り付けて成長後ここに段差ができるようにした。この段差を利用して, タリステップにより膜厚測定を行なった。カバー取り付け後, 再び  $N_2$  ガスを基板表面にふきつけて, 表面のゴミを念入りにふき飛ばした。その後基板をただちに反応室に仕込むようにした。

### 2-4-2 作製手順

$a-Si_xC_{1-x}:H$  作製は次の手順に沿って行なった。(薄膜  $E_L$  素子および多層膜試料の作製については, それぞれ第 5, 第 6 章で詳しく述べることにする。)

- (i) サセクタを下降させた後, 下部フランジを取りはずし, 基板をサセクタ上に設置する。設置後はフランジを閉じてサセクタを所定の位置まで引き上げる。
- (ii) 原料供給ラインおよび反応室を真空排気する。
- (iii) ラインおよび反応室を He ガスにより置換し, 再び真空排気する。
- (iv) (ii), (iii) を数回繰り返して到達真空度が  $5 \times 10^{-3}$  Torr 以下になったら, He

ガスを流して所定の反応室圧力および流量となるようにバルブ類を調節する。

- (v) (iv)と同時にサセポタ加熱を開始する。
- (vi) サセポタが所定の温度に達したら、圧力および流量が一定となっていることを確認して、次にHeガスの流量を減らして替りに原料ガスを流し始める。
- (vii) (vi)操作後、15分経過した時点で圧力・流量・基板温度が一定であることを確認して、グロー放電発生用コイルに電力を供給して成長を開始する。

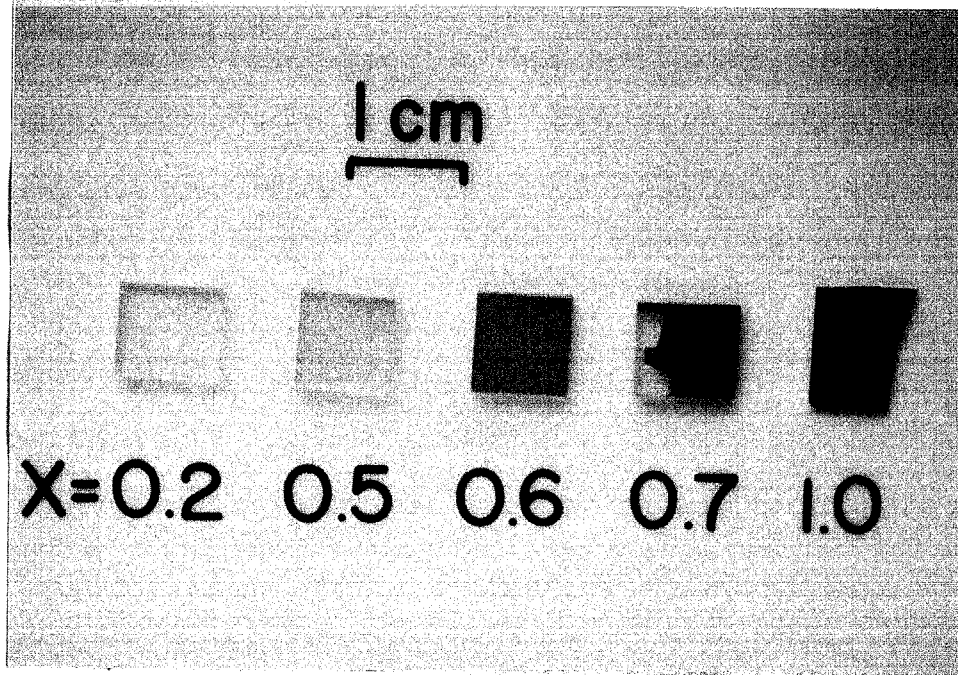
また、試料作成後は次の手順で試料を取り出した。

- (i) 所定の成長時間が経過した後、グロー放電をとめる。同時に、原料ガスとHeガス供給をやめる。
- (ii) 基板温度を一定に保ちつつ、供給ラインおよび反応室を排気する。
- (iii) 反応室内の真空度が $1 \times 10^{-2}$  Torrに達したら、サセポタ加熱をやめ、次にHeガスを適当量流しながら、サセポタ温度が下降するのを待つ。
- (iv) サセポタ温度が $50^\circ\text{C}$ 以下になったところで真空引きをやめて供給系および反応室をHeで完全に置換する。
- (v) 常圧においてHeガスを適当量流しながらサセポタが室温に下がるのを待つ。
- (vi) 室温に下がったら、Heガスを流しながらサセポタを下降させて下部フロンジを開き、試料を取り出す。
- (vii) 試料を取り出した後は、次の基板を仕止して反応室を閉じ、反応室が $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{O}_2$ で汚染されるのをできるだけ防止する。

2-4-3 試料

このような手順で作製した試料のカラー写真を下に示す。

この写真は、本装置により様々なバンドギャップを持つ試料が作製できることを示している。





## 2-5 第2章のまとめ

1. 四配位結合型アモルファス半導体の作製には、水素などのダンダリングボンドターミネーターを容易に導入することが可能な、グロー放電分解法が適していることを説明し、本研究の $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ もこの作製法を採用することを述べた。
2. 作製装置の設計および作製条件の最適化を行なうために必要な知識を得るために、グロー放電分解法をプラズマ化学の立場から考察して、作製条件の各因子が反応過程に及ぼす影響を整理した。
3. グロー放電分解過程と熱分解過程とを比較して、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 作製に適した原料ガスについて考察した。本研究では、有機ケイ素化合物が比較的分解しやすいことに着目して、テトラメチルシランとモノシランの混合ガス系を原料ガスとした。
4. 作製装置(特に反応室)および作製条件・作製手順について詳細に記述した。本研究では、2つの型の反応室を用いて試料作製を行なった点を明記した。すなわち、第1号反応室により作製した試料で、この系の基礎物性を調べ、より良質な膜質を持つ試料の作製可能な第2号反応室により $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 量子井戸構造を作製した。
5. 本装置により、様々なバンドギャップを持つ $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の作製できることを、実際の試料作製によって確認した。

## 第3章 評価I

(モロロジー, 組成, 水素結合状態)

本章では, 薄膜としての  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の評価結果について述べた。まず, ①膜のモロロジー, ②膜の組成, ③水素の結合状態(膜中の未結合水素の有無)および膜の微視的構造, について調べた結果を述べた。次に①, ②, ③を総合して,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜の堆積機構について考察した。最後に, 本研究と平行してすすめられた  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ ,  $\text{Cl}$  に関する研究結果にもとづいて考案した新しい作製法を簡単に紹介した。

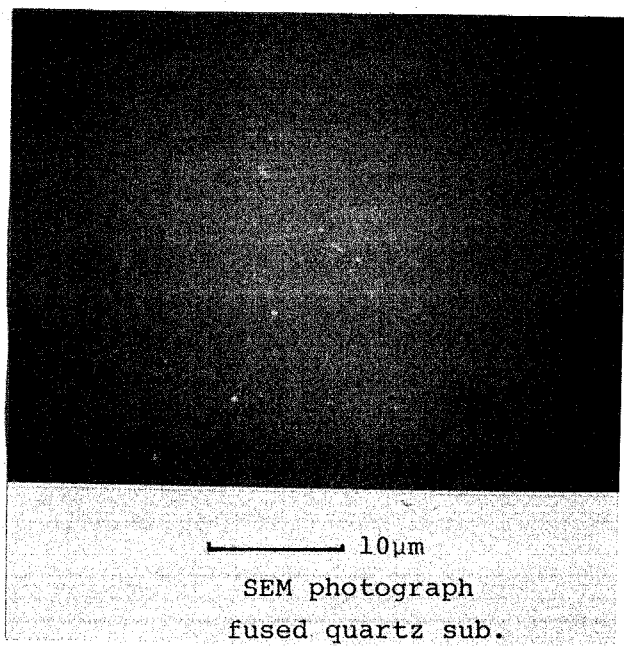
### 3-1 膜のモロロジー

得られた試料は、第2章 p.37 に示したように、平滑な表面を持ち、どのような種類の基板に対しても良く付着している。

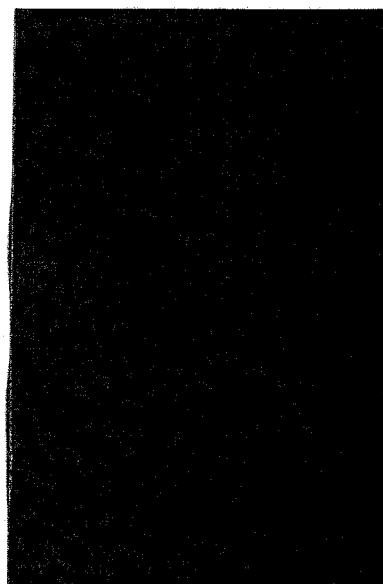
付着性は作製条件に左右される。すなわち、作製基板温度が高い程、また、放電パワーが大きい程、膜は基板に強く付着する傾向が認められた。

表面の平滑性は、基板温度よりも放電パワーによる影響が強い。その一例を写真5に示す。放電パワーが小さい場合、写真5(a) (SEM像) に示すように表面は平滑で特徴的構造は認められないが、放電パワーが大きい場合には写真5(b) (微分干渉顕微鏡像) に示すように、スプーンカト状の凹凸がしばしば認められた。

一方、様々な条件で作製した試料の電子線回折像は明確なパターンを示さないので、得られた試料がアモルファス状態になっていることがわかる。したがって、試料表面の凹凸は、試料の微結晶化によるものではなくて、雰囲気ガス(He)によるスパッタリング効果によるものであると考えられる。



(a) 放電パワー-小



(b) 放電パワー-大 (>40w)

(写真5) 試料の表面

膜の耐薬品性は、炭素含有率が高くなるに従って良くなる。すなわち、 $\alpha$ -Si:Hでは結晶と同様アルカリ性水溶液およびHF+HNO<sub>3</sub>混液によりエッチングされるのに対して、C含有率が高くなるに従いこの傾向がみられなくなる。また、C含有率が高い場合、(膜中にH原子が含まれていることを考慮すると)有機高分子の持つ属性が現われる結果として何らかの有機溶媒に可溶となることが予想されるが、そのような現象は認められなかった。

以上、 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H膜モロロジーの作製条件依存性をまとめて下表に示す。

膜の構造	<ul style="list-style-type: none"> <li>・作製基板温度(600°C以下), 放電パワー(40W以下)による顕著な違いは認められず, 膜は全てアモルファス状態である。</li> </ul>
付着性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・基板温度が高いほど強い。</li> <li>・基板温度が低い場合(室温)では, Si含有率が高いものほど強い。</li> <li>・放電パワーが大きいほど強い。</li> </ul>
平滑性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・基板温度による顕著な差は認められない。</li> <li>・放電パワーが極端に大きいと表面が荒れる。</li> </ul>
耐薬品性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・炭素含有率が高いほど良い。</li> </ul>
経時変化	<ul style="list-style-type: none"> <li>・基板温度が低い場合, 光学的・電気的性質がしばしば変化することがあった。</li> <li>(特にSi/C比が1/1付近の試料)</li> </ul>

[表9. 膜の性質]

### 3-2 EPMAによるSi, C組成決定

#### 3-2-1 EPMA適用の問題点

EPMA (Electron Probe Microanalysis)<sup>25)</sup>とは、高エネルギー電子線(通常10 keV以上)を試料に照射した際に発生する特性X線を検出して試料中の構成元素を知る定性および半定量分析手段である。電子線は電子光学系を用いて精度良く絞ることが可能であり、また試料中深く浸入することがないため、EPMAは微小領域(最小 $1\mu\text{m}^2$ )の分析にその威力を発揮する。したがって薄膜の組成分析に比較的適した分析手段であると考えられる。

通常、EPMAにより定量分析を行なう場合、組成既知の標準試料の特性X線カウント数に対して未知試料の特性X線カウント数を比較して未知試料の組成を算出する。すなわち、未知試料中のA元素の重量濃度を $C_A$ とすると、

$$C_A = f^A \frac{I^A_{\text{unknown}}}{I^A_{\text{standard}}} \quad \dots (1)$$

)

$f^A$ : 補正係数

$I^A_{\text{unknown}}$ : 未知試料でのA元素特性X線

$I^A_{\text{standard}}$ : 単体AのA元素特性X線カウント数

であらわされる。ここで、Naよりも原子番号の大きい元素を分析する場合、補正係数を $f^A \sim 1$ として構わないが、これよりも原子番号の小さい軽元素を含む試料の定量分析を行なう場合には $f^A$ を見積る必要がある。したがって、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ のように軽元素が含まれている場合、定性分析はともかくとして、定量分析には幾つかの問題点が存在する。

その問題点とは、① 軽元素であるほど電子線吸収係数が小さくなるため、電子線は薄膜をつま抜けて基板を励起してしまい、正確な定量分析が困難となること、② 軽元素の発生する特性X線は数 $10\text{\AA}$ と比較的長波長であるため、試料内部で発生したX線が試料内で再吸収されてしまうこと、③ 現在においても軽元素の定量分析に必要なデータ(例えば、X線発生率の電子エネルギー依存性)に対する信頼性が充分ではない、などである。

上述の問題点のうち、①については試料膜厚を厚く( $5\mu\text{m}$ 以上)すれば解決で

きるが、②、③については実験値に対する補正が必要である。

EPM Aにおいては通常用いられている補正法にZAF法がある。

この方法は、電子線励起による特性X線発生の各素過程に対して補正係数を導入する補正方法である。

特性X線発生過程を分解して、その損失を考えると次のようになる。

- (i) 入射電子が固体内でエネルギーを失わずに後方散乱電子として固体外に脱出する場合。この電子損失の割合は原子番号Zの関数として与えられるのでZ効果と呼ばれる。
- (ii) 試料内部で発生した特性X線が、表面に達する間に試料中で吸収される場合。この過程による発生X線損失の割合は、各元素固有の特性X線波長、X線吸収係数および試料の組成に依存し、A (Absorption) 効果と呼ばれる。
- (iii) 特性X線吸収後の緩和過程として、二次特性X線を発生する場合があります、これはF (Fluorescence) 効果と呼ばれる。なお、この現象は、特定の元素の組み合わせの場合に限って著しい効果をもたらす。

以上(i)~(iii)の各過程に対して補正係数を導入するのが、ZAF法である。

すなわち、前ページ(1)式中の $f_A$ は、

$$f_A = G_Z \cdot G_A \cdot G_F \quad \text{と書き改められる。}$$

a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>1-x</sub>: H系の場合、Z効果とF効果はほとんど無視できるのに対し、炭素の特性X線( $K\alpha = 44.59 \text{ \AA}$ )はSi原子に非常によく吸収されるためにA効果の寄与がきわめて大きい。すなわち、Cの発生する特性X線の多くは試料内部で吸収されるために、C濃度が見かけ上小さくなるのである。したがって $f = G_A$ において、 $G_A$ の見積りはこの系の定量分析に不可欠なものである。

本研究では $G_A$ の見積りにPhilibertの補正式<sup>20)</sup>を用いた。(この補正法の詳しい説明は本論文の目的ではないので、参考文献のみを挙げるのにとどめた)

実際の計算法としては、 $G_A$ がSi, C濃度の関数であることに注意して、(1)式に逐次近似法を適用してSiおよびC重量濃度を算出した。

以上から明らかなるように、EPMAによる $a-Si_xC_{1-x}$ 系の定量分析にはC濃度の決定に補正係数を用いなければならないので、この方法が決定的な分析法であるとはいえない。そこで、EPMAの他にESCA<sup>(註1)</sup>(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)によるクロスチェックを行なった。

ESCA(別名XPS)の分析領域が、表面層数10Å程度であり、バルク部分と組成が異なっている可能性を捨てきれないことを考慮すると、正確な組成決定には固体マスペクトル分析を行なうのが最適であると思われる。

【註1】日立中央研究所の片山さんに依頼して分析を行なっていただいた。

### 3-2-2 分析条件

分析条件を下の表10にまとめて示す。

使用機種	EMX-2A(島津製作所)
ビーム条件	加速電圧: 10 keV, 試料電流: 30 nA スポット直径: 数10 $\mu$ m
標準試料	Si ( $K\alpha_{12}$ : 7.125 $\text{\AA}$ ) n-type単結晶Siウエ-ハ C ( $K\alpha_{12}$ : 44.59 $\text{\AA}$ ) Pyrolytic Carbon 東洋炭素
測定試料	膜厚 2~15 $\mu$ m, 基板 Al板

〔表10. 分析条件〕

スポット径を大きくしたのは、電流密度を小さくして試料加熱を防ぐためである。試料が加熱されると、試料室内の残留oil分がそこで熱分解されて炭素が析出してしまふ。

基板にAl板を選んだのは、第1に試料のcharge upを防ぐためであり、第2にAl特性X線( $K\alpha_{12}$ : 8.337 $\text{\AA}$ )をモニターすることにより基板励起の有無を確かめるのに都合が良かったためである。

### 3-2-3 分析結果

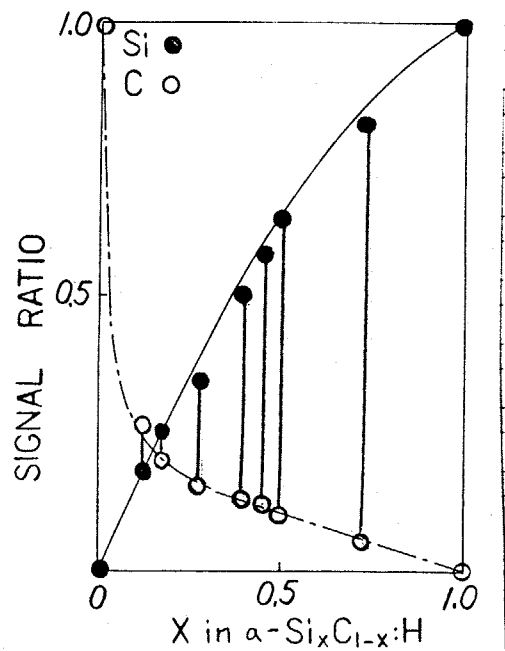
図12に, (1)式 (p.42) を用いて計算した Si, C 各組成に対する予想カウント比を示す。まず(1)式を,  $\frac{I^{unknown}}{I^{standard}} = \frac{CA}{fA} \dots (1)$  と変形しておく。

次に,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の Si 組成  $X$  を設定し, Si, C それぞれの重量濃度  $C_{Si}, C_C$  をもとめたのち, Philibert 補正式を用いて補正係数  $f_{Si} = f(C_{Si}, C_C)$  および  $f_C = f(C_{Si}, C_C)$  をそれぞれ計算し, 最後に  $C_{Si}/f_{Si}$  および  $C_C/f_C$  をもとめた。

図中, 実線が Si で, 一点鎖線が C のカウント比を表わす。

本研究では, この曲線を検量線として  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の Si, C 組成を決定した。すなわち, 1つの未知試料から得られる Si, C カウントの標準試料の Si, C カウントでそれぞれ割った Si, C カウント比のペアをこの曲線にもっとも良く載るようにフィットさせて, 未知試料の組成を決定した。

図中に示した ●—○ ペアは, この方法にもとづいてプロットした実際の測定結果である。これらの試料のうち, TMSのみを原料ガスとして作製した試料において, ESCA によるクロスチェックを行なった。ESCA による分析では, EPMA に比べて Si 組成が大きめに検出される傾向があるが, 両者はほぼ一致した。したがって, EPMA 検量線法は, 試料の大きな組成をもとめる手段として, 適していると思われる。



(図12) EPMAを付与した Si 組成  $X$  の検量線



こうして得られたEPMA分析結果をもとに原料ガス中のSi組成に対するアモルファス膜中のSi組成 $X$ をまとめると図13のようになる。

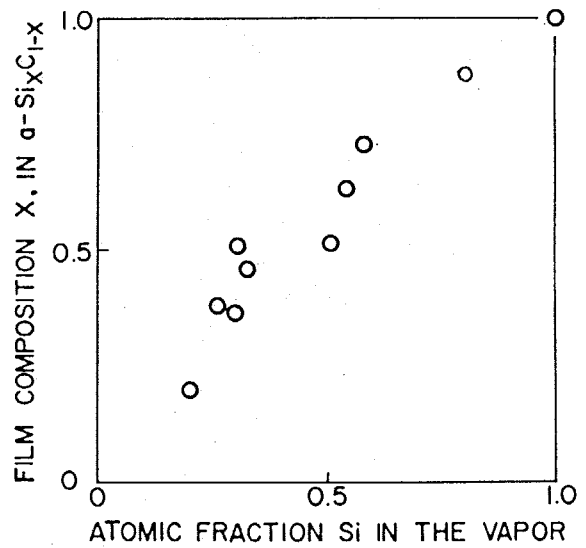
プロットの左下端および右上端は、それぞれTMSおよび $\text{SiH}_4$ のみを原料ガスとして作製した試料の組成をあらわす。

TMSと $\text{SiH}_4$ 混合ガス系により、 $X=0.2$ から $X=1.0$ までの広い組成範囲にわたる試料が、連続的に作製できる

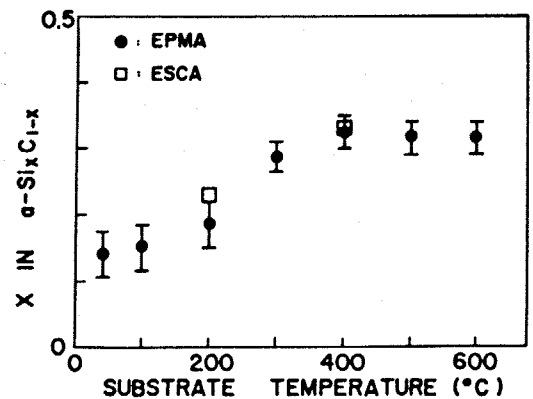
ことがわかる。また、気相の組成と薄膜の組成との間に著しい違いがないことから、TMSと $\text{SiH}_4$ とでは分解速度に著しい差がないことが示唆される。すなわち、このデータは第2章での原料ガス選択に関する検討結果を裏づけるものであると思われる。

ところで、 $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜の組成は作製条件に依存する可能性がある。そこでTMSのみを原料とする場合の、作製基板温度に対する膜の組成を調べてみた。その結果を図14に示す。基板温度 $200^\circ\text{C}$ で作製した場合のSi組成 $X$ は $0.2$ でそれより低い温度で作製すると $X$ が減少する結果(含有率が高くなる)。逆に $200^\circ\text{C}$ より高い温度で作製すると、Si組成 $X$ がしおいに大きくなり、 $400^\circ\text{C}$ 以上では $X=0.3$ となる。

TMSのSi:C比が $1:4$ であることから、この分子が分解してアモルファス膜を形成す



(図13) 気相組成 vs. 薄膜組成



(図14) 薄膜組成の作製基板温度依存性

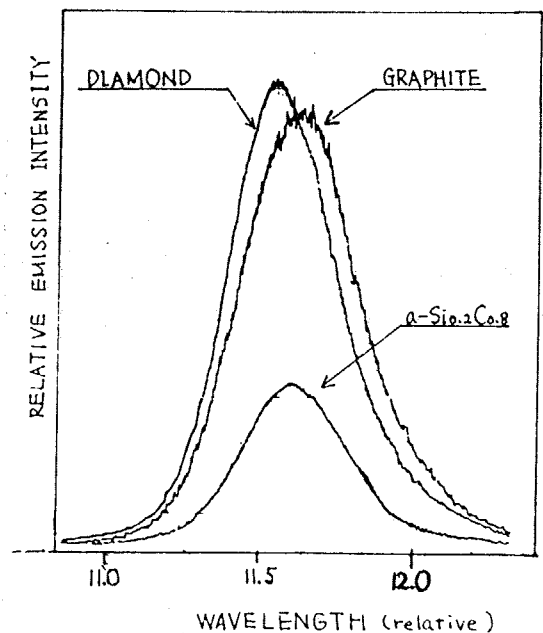
ると、 $x=0.2$  ( $\text{Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}$ ) の組成を持つ試料が得られるはずである。図14を見る限りでは、TMS はほぼ完全に分解して膜を形成しているものと考えられるが、基板温度  $300^\circ\text{C}$  以上では、表面反応が促進されてC原子が炭化水素などの有機物となって気相中に脱離していることが暗示される。このような場合、組成変化以外に、膜の微視的構造が変化している可能性もあるが、本研究ではこの点を追求せず、ほとんどの試料を  $200^\circ\text{C}$  以下で作製した。

### 3-2-4 C元素 $K\alpha_2$ 特性X線の Chemical Shift

軽元素(周期律表の第2列)ではL殻の電子が結合価電子となるため、 $L \rightarrow K$  殻への電子遷移に伴って発生する特性X線( $K\alpha$ 線)の波長は原子の結合状態を反映して、chemical shiftを示す。したがって、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  においてCの発生する特性X線波長を調べることにより、Cの結合状態を推定することが可能である。

本研究では、標準試料として、 $sp^2$ 混成軌道を形成して結合しているグラファイトと $sp^3$ 混成軌道を形成して結合しているダイヤモンドを選び、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  のC  $K\alpha$ 線がどちらの波長に近いかを検討した。図15に、その特性X線スペクトルを示す。 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  では、どの組成範囲でもC  $K\alpha$ 線ピーク位置はダイヤモンドのピーク位置に極めて近いが、スペクトルは対称型ではなくて長波長側に少し広がっている。(ちなみに、単結晶SiCの場合、C  $K\alpha$ スペクトルはダイヤモンドのそれとほぼ一致する。)

したがって、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の大多数のC原子は、四配位(すなわち  $sp^3$  混成軌道)結合しているものと思われる。



(図15) 幾つかの物質のC  $K\alpha$  特性X線スペクトル

反応性スパッタリング法で作製した  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系の場合、C組成が40atm%を超えると結合状態が  $sp^3$  から  $sp^2$  の三配位になることが議論されているが<sup>8) 27) 28)</sup>、そのような試料のC K $\alpha$ 線を調べることは興味深いものと思われる。

### 3-3 赤外吸収スペクトルによる結合水素の同定

$\text{SiH}_4$  ガスのグロー放電分解法により得られる  $\alpha\text{-Si:H}$  膜の欠陥濃度(スポン濃度)が, 他の作製法に比べて著しく低い理由は, 膜中に多数の  $\text{Si-H}$  結合が形成されていて未結合手 (dangling bonds) が少ないためである。そこで, 本研究で作製した  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  についても, 膜中に水素が導入されているかを調べ, 未結合手の有無を間接的に確かめることとした。

ところで,  $\alpha\text{-Si:H}$  においては,  $\text{Si-H}_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) 各原子団の光学活性振動モードによる赤外光吸収を観測するのが最も簡便であることが知られている。<sup>29)</sup>

本研究でもこの方法を踏襲して,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の赤外吸収スペクトルの測定を行ない, 水素の結合状態を調べることにした。

#### 3-3-1 予想される赤外吸収帯

この系は  $\text{Si}$  と  $\text{C}$  の混晶系であるから, 水素は  $\text{Si}$  および  $\text{C}$  に結合していることが予想される。したがって,  $\text{Si-H}_n$  および  $\text{C-H}_n$  原子団にもとづく吸収帯をおもに同定することとした。以下にそれぞれの原子団の赤外活性な各振動モードとその吸収波数とをまとめておく。

Assignments for the principal ir and Raman features in  $\alpha\text{-Si:H}$  as a function of the local structural groups,  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $(\text{SiH}_2)_n$ , and  $\text{SiH}_3$ .

Group	Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
$\text{SiH}$	2000	Stretch
	630	Bend
$\text{SiH}_2$	2090	Stretch
	880	Bend-scissors
	630	Rock
$(\text{SiH}_2)_n$	2090-2100	Stretch
	890	Bend-scissors
	845	Wag
	630	Rock
$\text{SiH}_3$	2140	Stretch
	907	Degenerate deformation
	862	Symmetric deformation
	630	Rock

(表 11.  $\text{Si-H}_n$  各吸収帯モードとその波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>29)</sup>)

group	frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
CH	2890	stretch
	1330~1360	bend
CH <sub>2</sub>	2925	stretch (a)
	2850	stretch (s)
	~1450	bend - scissors
	1350~1200	Rock
CH <sub>3</sub>	2960	stretch (a)
	2870	stretch (s)
	~1450	degenerate deformation
	~1380	symmetric deformation
	1135	Rock

[表12. CH<sub>n</sub> 吸収帯 モードとその波数<sup>30)</sup>]

group	frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
Si-CH <sub>3</sub>	1410	bend (a)
	1250	bend (s)
Si-C	~800	stretch

\* 表中 (a) は anti-symmetric を,  
(s) は symmetric をそれぞれ  
あらわす。

[表13. Si, C 両原子の関与した吸  
収モードとその波数<sup>30)</sup>]

### 3-3-2 測定用試料と装置

基板としては高抵抗 Si ウェハ ( $\sim 1000 \Omega\text{-cm}$ ) を使用し、その上に厚さ  
2~5  $\mu\text{m}$  のアモルファス層を堆積させ、測定用試料とした。

測定装置には、市販の測定装置 Grating IR Spectrometer-215 (日立製作所)  
を使用した。

測定波数範囲は、 $650 \text{ cm}^{-1}$  ( $15.4 \mu\text{m}$ )  $\sim$   $4000 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 \mu\text{m}$ ) である。

### 3-3-3 赤外吸収スペクトル I ( $\times \sim 0.2$ )

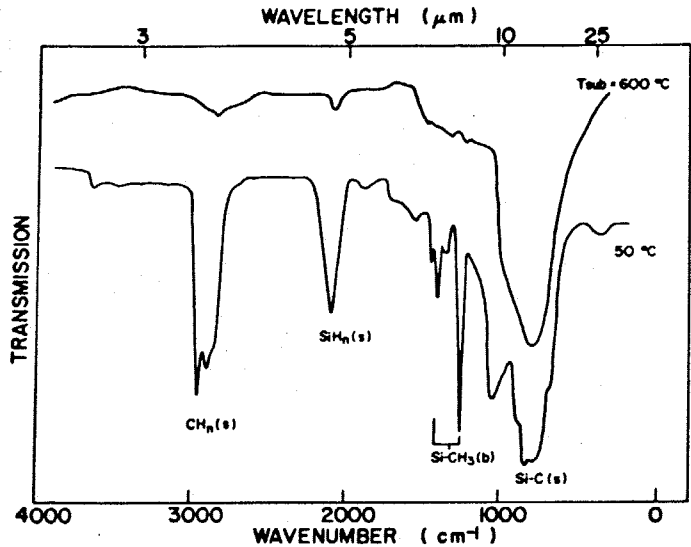
図16にテトラメチルシランガスのみを原料として作製試料の代表的な赤外吸  
収スペクトルを示す。3-3-1節において列挙した各振動モードにもとづい  
て、主な吸収帯を同定すると次のようになる。

- ① CH<sub>n</sub> ( $n=1, 2, 3$ ) 伸縮振動による吸収帯 ( $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ): この吸  
収帯は幾つかのピークを持つ構造となっており、明らかに CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>

各吸収帯の重なったものである。これを正確に同定するには赤外吸収スペクトル以外の他の測定法を併用する必要があるが、これらの吸収帯のうち最短波側の  $2960\text{ cm}^{-1}$  の吸収は  $\text{CH}_3$  によるものである可能性が強い。

②  $\text{Si-H}_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) 伸縮振動による吸収帯 ( $2000\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ )

: この吸収帯は  $\alpha\text{-Si-H}$  では  $2000\text{ cm}^{-1}$  にピークを持つ ( $\text{Si-H}$ )。  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  ( $x\sim 0.2$ ) において吸収帯がソフトしている原因として2つの事が考えられる。第1は、 $\text{Si-H}$  原子団の  $\text{Si}$  原子に結合している  $\text{C}$  原子による chemical shift である。第2は、この吸収帯が  $\text{Si-H}$  だけでなく  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  による吸収の重ね合わせから成り立っている可能性である。詳しくは、後節 3-3-4 および 3-3-5 で述べる。



(図16) TMSのみを原料とする  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{H}$  の赤外吸収スペクトル

③  $\text{Si-CH}_3$  変角振動による鋭い吸収帯 ( $1410\text{ cm}^{-1}$  と  $1250\text{ cm}^{-1}$ ): 他の混合原料ガス ( $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ <sup>1)</sup>,  $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ <sup>3)</sup>) により作製された試料に比べてこの吸収帯は強いようである。すなわち、出発原料ガスであるテトラメチルシランが完全に分解して  $\text{Si}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  原子に解離する過程以外に、 $\text{Si-CH}_3$  遊離基が膜中に取り込まれる過程が存在することを示唆している。

④  $\text{Si-C}$  伸縮振動によるブロードな吸収帯 ( $800\text{ cm}^{-1}$ )

⑤  $\text{Si-O-Si}$  伸縮振動によるブロードな吸収帯 ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ): 空気による表面酸化層が存在しているものと思われる。AES<sup>注)</sup> (Auger Electron Spectroscopy) による分析では、 $\text{O}$  濃度は  $1\text{ at}\%$  以下であった。

その他に、 $1450\text{ cm}^{-1}$  以下の“指紋領域”において、

【注】東京総合研究所の伊藤さんに依頼してAES分析をおこなっていた。

⑥  $\text{CH}_n$  変角振動による微小吸収帯 ( $1350 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ )

⑦  $\text{SiH}_n$  変角振動による吸収帯 ( $650 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ )

などが観測された。

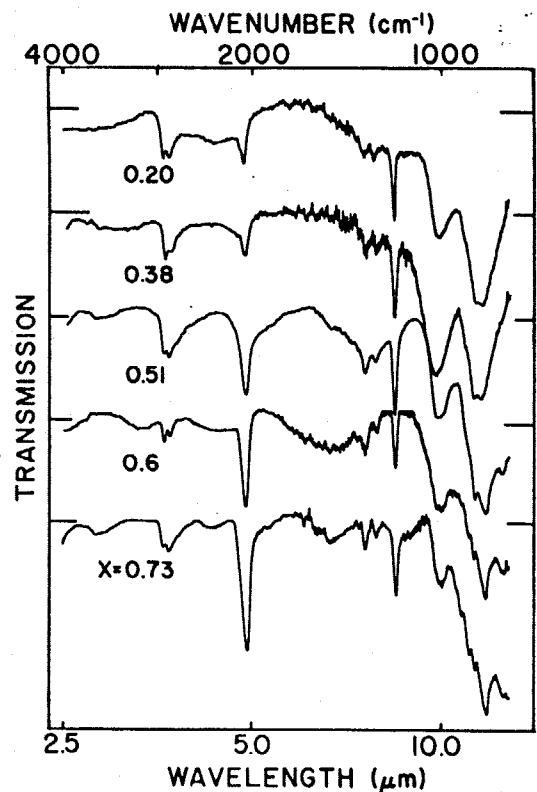
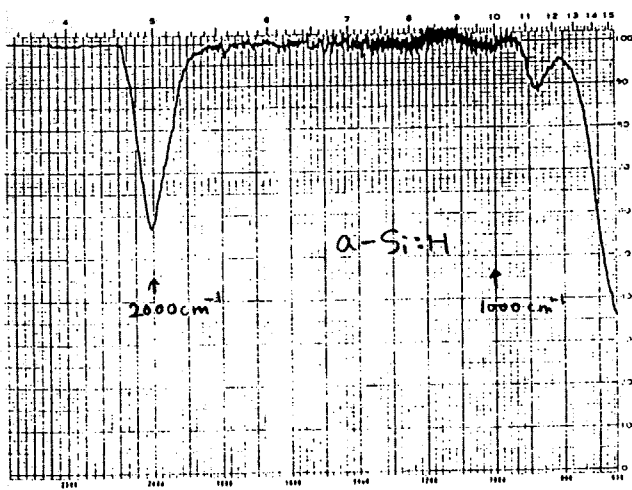
これらの吸収帯の存在より、TMSのみを原料として作製した  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$  は、 $\alpha\text{-Si:H}$  と同様、じゅうぶん水素化が為されており、<sup>[注]</sup> 水素が  $\text{C}$  および  $\text{C}$  と結合していることがわかる。

次に、基板温度  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$  に固定して (他の作製条件も変えずに)、原料ガスを TMS +  $\text{SiH}_4$  混合ガスにして作製した試料の赤外吸収スペクトルを調べ、吸収スペクトルに対する Si, C 組成依存性を検討してみる。

### 3-3-4 赤外吸収スペクトル II (組成依存性)

[作製条件]

- $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$
- Total Flow = 15 sccm
- $P = 0.8 \text{ Torr}$
- $W = 2.5 \text{ W}$
- 第1号反応室を使用



(図17)  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の赤外吸収スペクトル

[注] ESR スペクトルから見積られたスピンの濃度は、 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下であった (金沢大学の清水先生先生の研究室で測定していた)。)

図17に、典型的な作製条件において作製した、組成の異なる幾つかの試料の赤外吸収スペクトルを示す。

3-3-3節において同定した各吸収帯が、それぞれの組成の試料で観測されるが、各吸収帯の強度比は組成とともに変化しているのがわかる。

例えば、 $\text{C-H}_n$ 伸縮振動吸収帯 ( $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ ) と  $\text{Si-H}_n$ 伸縮振動吸収帯 ( $2000\sim 2100\text{cm}^{-1}$ ) とを比較すると、C組成の増加 (Xの減少) にもなって  $\alpha(\text{C-H}_n) / \alpha(\text{Si-H}_n)$  の比は大きくなる (ここで  $\alpha$  は吸収係数である)。すなわち、ネットワーク中のC原子数の増加を反映して  $\text{C-H}_n$  吸収帯は強くなり、 $\text{Si-H}_n$  吸収帯は弱くなる。この  $\text{C-H}_n$  吸収帯で特徴的なことは、C原子数の増加にもなって C-H 基の吸収強度 ( $2890\text{cm}^{-1}$ ) が強くなるのではなくて、 $\text{CH}_2$  あるいは  $\text{CH}_3$  ( $2925, 2960\text{cm}^{-1}$ ) 基の吸収が強くなることである。これは、 $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  が末端の多い三次元ネットワークとなっていることを暗示するものである。

組成の変化は、強度比ばかりでなく、吸収帯の位置にも影響を及ぼす。

例えば、 $\text{Si-H}_n$ 伸縮振動吸収帯は、Si組成の増加にもなって  $2090\text{cm}^{-1}$  から  $2070\text{cm}^{-1}$  へと、 $\text{a-Si}:\text{H}$  中の  $\text{Si-H}$ 伸縮振動吸収帯の  $2000\text{cm}^{-1}$  に接近していく。  $\text{X}_{4-n}-\text{Si}-\text{H}_n$  結合団の  $\text{Si-H}_n$  結合の強さは、 $\text{X-Si}$  結合に強く影響されることを考慮すると (すなわち  $\text{Si-H}_n$  結合の吸収帯 *chemical shift*<sup>29)</sup>、図18)、この場合も  $\text{Si-H}_n$  結合の周囲の環境が Si と C 組成により変化しているものと思われる。

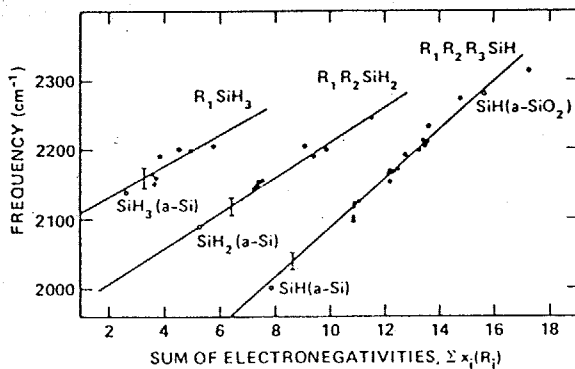


FIG. 8. Frequency of Si-H stretching vibrations as function of the electronegativity of the atoms or groups bonded to the Si atom. The solid points are for substituted silane molecules. The line represents a linear fit to these points. The error bar indicates the standard deviation. The open circles are the frequencies of Si-H vibrations in the a-Si:H alloys and in  $\text{SiO}_2$ .

$$\nu(\text{Si-H}_n) = a_n \sum \chi_i(R_i) + m_n$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{波数 } \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \chi_i: \text{電気陰性度} \\ a_n, m_n: \text{実験的に決まる定数} \end{array} \right.$

(図18)  $\text{Si-H}_n$  結合の伸縮振動吸収帯に対する *chemical shift*<sup>29)</sup>



すなわち,  $\alpha$ -Si:H では  $\text{Si} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{Si}-\text{Si} \leftrightarrow \text{H} \\ \diagup \\ \text{Si} \end{array}$  の原子団中での Si-H 振動であつても (2000  $\text{cm}^{-1}$ )

のが, C 組成の増加とともに,  $\text{Si} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C}-\text{Si} \leftrightarrow \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$ ,  $\text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C}-\text{Si} \leftrightarrow \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$  の原子団中 (2105  $\text{cm}^{-1}$ )  
 での Si-H 振動へと移行していくために, この吸収帯は *chemical shift* を示すのであると思われる。

その他の吸収帯の Si, C 組成依存性を簡単にまとめておく。

- Si-CH<sub>3</sub> 変角振動 (1410 と 1250  $\text{cm}^{-1}$ ) : Si 組成の増加とともに単調に減少する。この構造が TMS 分子から供給されている可能性が高い。
- Si-C 伸縮振動 (780 ~ 800  $\text{cm}^{-1}$ ) : Si 組成の増加とともに低波数側にシフトする。
- Si-O-Si 伸縮振動 (~1000  $\text{cm}^{-1}$ ) : Si 組成の増加とともに減少する。

ところで, 第 2 章で述べたように,  $\alpha$ -Si:H の場合, 膜中の水素濃度およびその結合状態は作製条件, 特に放電パワーおよび基板温度に依存することが知られている。

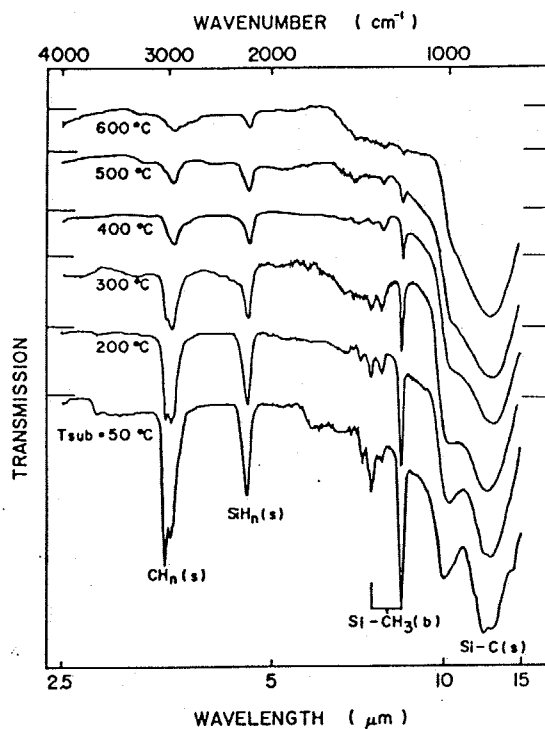
本研究においても, この点を考慮して基板温度と膜中の水素濃度および結合状態との関連を調べてみた。

3-3-5 赤外吸収スペクトルⅢ (基板温度依存性)

図19に、テトラメチルシランのみを原料ガスとして、様々な基板温度(50℃から600℃まで)で作製した試料の赤外吸収スペクトルを示す。

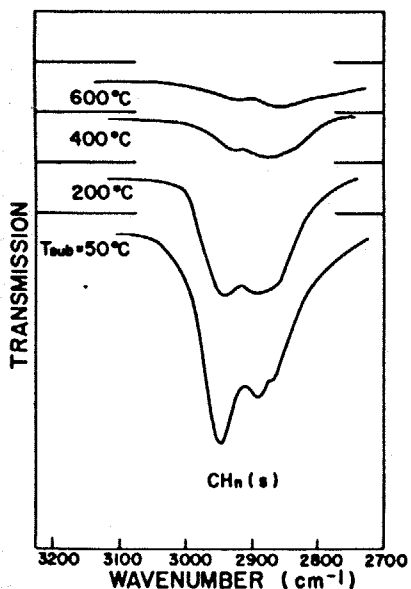
作製基板温度の上昇に伴って、 $\text{SiH}_n$ ,  $\text{CH}_n$ ,  $\text{Si-CH}_3$  などH原子の結合を含む原子団の各吸収帯モードの吸収が弱くなるのがわかる。一方、 $\text{Si-C}$ 伸縮振動は変化しない。

すなわち、作製基板温度の上昇に従って、膜中の水素量は減少するのである。これは、表面反応の一つであるH脱離反応が基板温度上昇とともに促進されたことを意味するものであり、 $\alpha\text{-Si:H}$ と同様の傾向であるといえる。



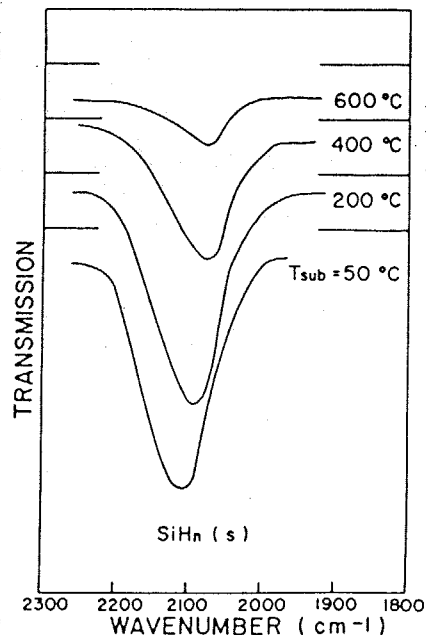
(図19) 作製基板温度依存性。  
( $X=0.2\sim 0.3$ )

図19の $\text{CH}_n$ ,  $\text{SiH}_n$ 伸縮振動吸収帯を拡大して図20, 21に示しておく。



(図20)  
 $\text{CH}_n(\text{st})$   
吸収帯

(図21)  
 $\text{SiH}_n(\text{st})$   
吸収帯



### 3-3-6 Hの働き

$\alpha$ -Si:Hでは、結合水素の大部分がSi-Hという形態で膜中に存在するのに対して、 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:HではCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>が多く存在することが赤外吸収スペクトルにより確認された。

一方、それぞれの含有水素量は、 $\alpha$ -Si:Hで10~15 atn% (Si-H吸収帯より見積った値)であり、 $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>C<sub>0.8</sub>:Hで20~30 atn% (水素噴出実験データより得られた値)と $\alpha$ -Si:Hの2倍程度である。

これら2つの事実から、 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hにおいては、水素はネットワーク中にC-Hの形態で均一に分布しているわけではなくて、CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>などの形態で局所的に分布する傾向が強いものと思われる。すなわち、この系では、膜中に導入される水素は、① Si-H, C-Hとなって、*dangling bonds*を解消する働きをする他に、② CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>などのネットワークの末端となって、アモルファスネットワークの三次元的成長を抑制する働きも持ちあわせているものと考えられる。

いまのところこの考えは、この系の微視構造が完全に解明されていないので決定的なものであるとはいえない。

プロトン共鳴NMR分光法を用いて、H原子が膜中に均一に分布するかなんかを検証することが、この系の微視的構造を解明する有力な実験方法になるものと思われる。<sup>53)</sup>

ところで、この系にCH<sub>n</sub> (n=2, 3)が多く存在する原因は、膜の堆積機構と密接に関係していると思われる。そこで、次節において、TMSを原料とする場合の堆積機構について考察してみることにする。

### 3-4 成膜機構に関する考察

$a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の成膜に関して明らかになったことは、

- (i) 同濃度 (5 mole %) , 同条件下 ( $W_{\text{glow discharge}} = 2.5\text{W}$  ,  $P = 0.8\text{Torr}$  ,  $F_{\text{total}} = 15\text{cc/min}$  ,  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ ) における  $\text{TMS} \rightarrow a\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$  および  $\text{SiH}_4 \rightarrow a\text{-Si:H}$  それぞれの成膜速度は前者で  $30\text{\AA}/\text{min}$  , 後者で  $100\text{\AA}/\text{min}$  と前者が後者のほぼ  $1/3$  である。  $\text{CH}_4$  (x%) の分解速度が  $\text{SiH}_4$  に比べて極めて遅い<sup>21)</sup> のに対して、 $\text{TMS}$  の分解速度は速いといえる、
- (ii) C組成の増加とともに、膜中に  $\text{CH}_2$  ,  $\text{CH}_3$  基が多く存在するようになる、すなわち、水素が均一に分布するよりも局部的に分布する傾向がある、
- (iii) 基板温度の上昇にともなって、H濃度が減少する。同時に、膜のC組成が減少し、成膜速度も減少する傾向が認められる、 ことである。
- (i) , (ii) は気相中での原料ガス分子の分解過程と関係し、一方 (iii) は表面反応と関係があると思われる。

(i) については、 $\text{Si-C}$  ,  $\text{C-H}$  および  $\text{Si-H}$  の結合解離エネルギーを比較することで説明できる。

第2章, p.24,25の表4.6より、それぞれの解離エネルギーは、

$$\text{Si-H} \quad 3.05\text{ eV}$$

$$\text{Si-C} \quad 3.00\text{ eV}$$

$$\text{C-H} \quad 4.28\text{ eV}$$

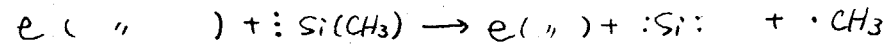
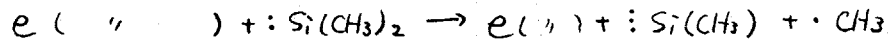
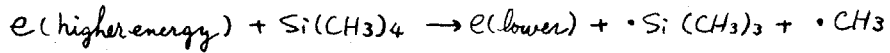
であることがわかる。

$\text{Si-C}$  の結合解離エネルギーが  $\text{C-H}$  よりも小さい値であることから、 $\text{TMS}$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) では  $\text{Si-C}$  の開裂によって分解反応が開始され、しかも  $\text{Si-H}$  と  $\text{Si-C}$  の結合解離エネルギーがほぼ等しいことから、 $\text{TMS}$  と  $\text{SiH}_4$  とでは分解速度に大きな差が生じないものと思われる。

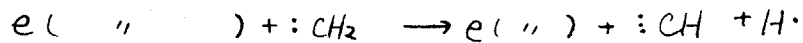
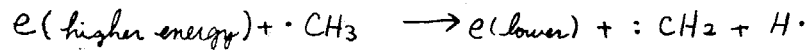
(ii) については、 $\text{TMS}$  の分解過程が段階的なものであることを考えれば説明

することが可能であると思われる。

すなわち、TMSの分解反応は



および、



などの各段階を経て進行していく。(ここで、各ラジカル同士の衝突による化学反応は無視した。)

ところで、 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$  混合ガス系を原料とする場合、 $\text{CH}_4$ の濃度を相当濃くしなければ膜中に炭素を導入することができないことから考えて、上述の各反応のうち、 $\text{CH}_3$ ラジカルの分解速度は遅いことが推測される。このことは、膜の表面に吸着する活性種のうち、 $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) ラジカルおよび $\cdot\text{CH}_3$ ラジカルの多いことを意味する。この結果、得られた膜では $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ 基の濃度がC組成の増大とともに高くなるものと思われる。

(iii)については、表面からの水素脱離プロセスを考えれば説明できる。

第2章 p. 20で述べたように、この反応は基板温度上昇に伴って促進される。ただし、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 系では $2\text{H}(\text{surface}) \rightarrow \text{H}_2(\text{gas})$ 脱離反応の他に、有機物( $\text{CH}_4$ など)生成の伴うH脱離過程が存在する可能性が強い。

水素が局所的に分布する傾向は、①タンゲリングボンドターミネータとして働く水素が少なくなる、②三次元ネットワーク形成が困難になる、などの可能性をともなうため、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  を作製する場合必ずしも望ましい傾向であるかどうか疑問が持たれるところである。そこで、逆に基板温度によらず水素濃度を制御して末端構造 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  など) を解消する作製法について考察してみた。

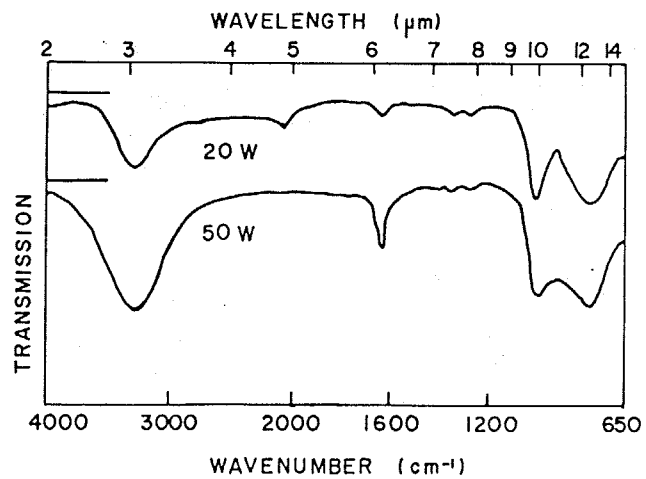
その作製法を、次節で簡単に述べる。

### 3-5 水素濃度を制御した新しい作製法

本研究と平行して進められたハロゲン化有機ケイ素化合物 ( $\text{HSiCl}_2(\text{CH}_3)$ ) のグロー放電分解法による  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  作製に関する研究の結果を引用すると、H濃度が少ないにもかかわらず(図22)、タンゲリングボンドが少ない(吸収スペクトルおよびフォトルミネッセンスから判断する限り)試料が得られている。

これは、膜表面に吸着したClとHが結合してHCl分子となって気相中に脱離して、表面の過剰水素を除去しつつ膜形成が進行するためであると考えられる。

これと同じ効果を発揮させる目的で、TMS +  $\text{SiH}_4$  混合ガス系に少量のハロゲンガス ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) を添加して作製を行えば、基板温度によらず膜中の水素濃度の制御が可能であると思われる。



(図22)  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}, \text{Cl}$  の IR 吸収スペクトル

### 3-6 第3章のまとめ

1. テトラメチルシラン(TMS)とモノシラン( $\text{SiH}_4$ ) 混合ガスを原料ガスとするグロー放電分解法により  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{H}$  から  $\alpha\text{-Si:H}$  まで広い組成範囲にあたる  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  を作製した。
2. 得られた膜は、いずれの組成においてもアモルファス状態であり表面は平滑であった。また、どのような基板に対しても付着性が良い。
3. 赤外吸収スペクトル測定を行ない、いずれの組成の膜も  $\alpha\text{-Si:H}$  と同様に水素化が充分なされていることを確かめた。  $x=0.2$  の試料のESR測定より、未結合予濃度が  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  以下であることがわかった。
4. 表面の平滑性、膜の付着性、組成および水素の濃度などは、作製条件により変化する。  
すなわち、
  - ① グロー放電パワーが極端に大きいと表面が荒れる。
  - ② 基板温度が高く、放電パワーが大きいはど強く付着する。
  - ③ 基板温度が高くなるに従ってSi組成が少し増加する。
  - ④ 基板温度が高くなるに従って水素がとり込まれにくくなる。
5. C組成の増加にともなって、 $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  などの終端基が増加する。すなわち、水素が局所的に分布する傾向がある。
6. 成膜機構について考察した結果、
  - ① TMSが分解してできるラジカル種のうち、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) および  $\text{CH}_3$  の占める割合が多いこと、
  - ② 表面からの水素脱離過程には  $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2(\text{gas})$  の他に、表面のCとHとが結合して炭化水素となり、気相中に脱離する過程のあること、

を指摘した。

7. 水素濃度を、基板温度によらず制御して終端構造を解消する作製法について考察した。すなわち、 $TMS + SiH_4$  混合ガス系に少量のハロゲンガスを添加して、表面の過剰水素を除去する作製法について考察した。



## 第4章 評価Ⅱ

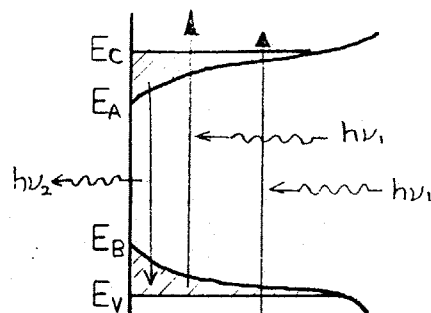
### (光物性, 低抵抗化)

本章では,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の光物性および半導体物性(不純物添加効果)について述べた。まず, アモルファス半導体の一般的な光吸収過程および発光過程について説明し,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の光物性解明に有用な知識を整理した。次に, この系の①光吸収スペクトル, ②フォトルミネッセンススペクトル, ③フォトルミネッセンス励起スペクトル, ④ピコ秒分光, などの実験結果, およびそれらをもとにして得られるこの系のバンド端構造, 発光機構に関する知見, 発光材料としての評価結果について述べた。ついで不純物添加効果に関する研究結果, すなわち, PおよびN原子のこの系へのドーピングによるn型電導性の制御を行なった結果について述べ, 最後にこの系を応用した発光素子の可能性と問題点について考察した。

#### 4-1 アモルファス半導体のバンドモデルと光物性

結晶半導体の基礎物性の理解に、その物質のバンド構造が適用されるのと同様、アモルファス半導体の光学的・電気的性質の理解にもバンドモデルが適用される。しかし、アモルファス半導体の場合にバンド構造を決定している基本的因子は、1つの原子の周りの配位すなわち化学結合論に従った短距離規則性である。この規則性の乱れ(この結果として長距離規則性が失われる)のため、アモルファス半導体においては、そのバンド端が結晶半導体のように鋭く立ち上がりすそを引くことになる(図23)。

すそ部分(図23の斜線部)での波動関数は局在化しており、しかも深い準位ほど局在化の度合いが強い。この結果、バンド中には局在・非局在準位を区別する移動度端  $E_c$  および  $E_v$  が存在することになる。したがって、アモルファス半導体では、電気的に決まるバンドギャップとして  $E_c - E_v$  により定義される移動度ギャップ  $E_m$  (mobility gap) と、光学的に決まるバンドギャップとして  $E_A - E_B$  により定義される光学ギャップ  $E_o$  (optical gap) が存在する。ここで、 $E_m$  と  $E_o$  との間には  $E_m > E_o$  なる関係が存在する。



(図23) アモルファス半導体のバンドモデル図。上向き矢印は  $h\nu_1$  の光吸収過程を、下向き矢印は  $h\nu_2$  の発光過程をそれぞれあらわしている。

ギャップ内準位が存在しない場合には、バンド間遷移に伴う光吸収過程にはバンド端すそ局在準位～非局在準位間および非局在準位～非局在準位間の2つの遷移過程が存在するため、光吸収スペクトルはこれらの寄与から成り立っている。逆に発光過程では、通常非局在準位間の遷移に伴ったバンド端発光は観測されず、バンド端のすそ準位が関与した発光が観測される。

実際のアモルファス半導体では、バンド端のすそ準位とは別に、バンドギャップ中に様々な欠陥準位が分布している。これら欠陥準位は、アモルファス構造で生

じも歪みを緩和する過程において形成される。これらの性質は現在のところ完全に明らかになっていないが、 $\alpha$ -Siにおいては各種欠陥のうちのダンブリングボンド中心の性質が比較的詳しく検討されている。ダンブリングボンドの形成する欠陥準位が存在する場合、バンド間遷移の他にこの欠陥の関与した光学遷移が加わるため、光吸収端( $E_a - E_b$ )よりも低エネルギー側の吸収係数が増大する。また、この欠陥は非発光過程における非輻射中心として働くことが知られている。

以下に  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H の光物性、つまり光吸収と光励起発光に関して調べた結果を述べるが、その前にアモルファス半導体の光吸収過程と発光過程について、現在明らかとなっている事柄について整理しておく。

#### 4-1-1 光吸収過程

結晶およびアモルファス半導体では、バンド間遷移に伴って光吸収スペクトルが観測される。このスペクトルの低エネルギー側のしきい値近傍を一般に光吸収端と呼ぶ。

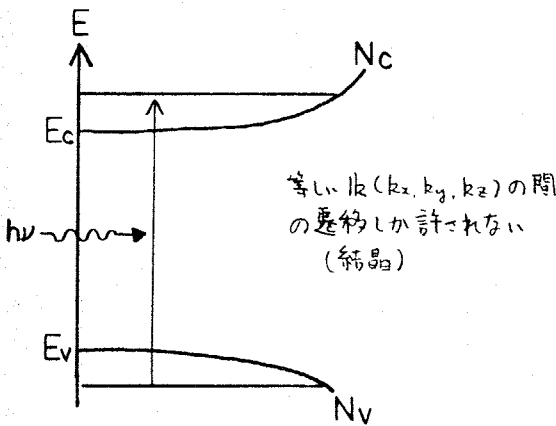
結晶半導体の場合には、バンド間遷移において電子の波数ベクトル $k$ の選択則が存在する。すなわち、遷移前後で波数ベクトル $k$ は保存される(図24a)。この $k$ 選択則によって、光吸収端での光学遷移は直接遷移型とフォノンの吸収・放出を伴う間接遷移型とに分かれる。このため、光吸収端近傍の吸収スペクトルは、直接遷移型と間接遷移型でそれぞれ異なったものとなる。また、光励起により生じた電子・正孔間の相互作用による励起子吸収も吸収スペクトル(特に低温)で観測される。

一方、アモルファス半導体では、長距離秩序性が存在しないために、厳密な意味において $k$ 空間によって定義されるバンド構造は成立しない。それゆえ、光吸収過程では $k$ 選択則は緩和される。この結果、エネルギー的に加だけ

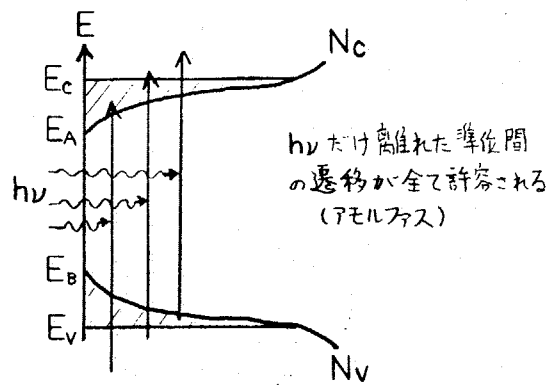
離れた遷移が全て許容されることになり(図24b), アモルファス半導体の吸収係数 $\alpha(h\nu)$ は次式で表現することができ, また, 結晶半導体に比べて非常に大きいものとなる。

$$\alpha(h\nu) = \int_{E_A - h\nu}^{E_B} R \cdot N_V(E) \cdot N_C(E + h\nu) dE \quad (1)$$

( R : バンド間遷移確率  
 $N_V(E)$  : 価電子帯状態密度  
 $N_C(E)$  : 伝導帯状態密度 )



(a) 結晶半導体



(b) アモルファス半導体

(図24) 結晶・アモルファス半導体の光吸収過程模式図

(1)式は, Davis-Mottの誘導<sup>註1および2, 33)</sup>に沿って次式のように書き改められる。  

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi}{nc} \sigma(h\nu) = \frac{4\pi}{nc} \cdot \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \int \frac{N_V(E) N_C(E + h\nu)}{h\nu} dE \quad (2)$$

ここで,  $n$ は屈折率,  $c$ は光速,  $a$ は平均原子間距離,  $m$ は電子の質量である。(  $m$ は短距離秩序のみを考慮した分子モデルでは自由電子の静止質量となる。)

次に, 価電子帯および伝導帯それぞれの状態密度  $N_V(E)$  および  $N_C(E)$  を,

$$(3) - \begin{cases} N_V(E) = N_V(E_V) \{ (E_B - E) / \Delta E_V \}^5 \\ N_C(E) = N_C(E_C) \{ (E - E_A) / \Delta E_C \}^5 \end{cases} \quad \text{とおくと} \quad \text{註2), (2)}$$

( $\Delta E_V, \Delta E_C$ はそれぞれのバンド端のすそ準位のひろがり)

式は次のようになる。

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{4\pi}{\hbar C} \cdot \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \cdot 2 \cdot \frac{N_v(E_v) N_c(E_c)}{(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^S} \int \frac{[(E_B - E)(E + \hbar\omega - E_A)]^S}{\hbar\omega} dE \quad (4)$$

ここで積分範囲は、 $E_A - \hbar\omega$  から  $E_B$  であり、被積分関数が下限、上限でそれぞれ 0 になることを考慮すると、

$$\int [(E_B - E)(E + \hbar\omega - E_A)]^S dE = G \cdot (\hbar\omega - E_0)^{2S+1}$$

$$\text{ただし, } \begin{cases} G = \int_0^1 [x(1-x)]^S dx = \frac{\{P(S+1)\}^2}{P(2S+2)} \\ E_0 = E_A - E_B \quad (\text{光学ギャップ}) \end{cases}$$

次に、放物線型（三次元自由電子気体の状態密度分布関数）の状態密度を仮定して  $S = 1/2$  とおくと、(4)式は、

【注1】 振動数  $\omega$  の交流電場に対する交流伝導度  $\sigma(\omega)$  は、

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 V}{m^2} \int \frac{N_v(E) N_c(E + \hbar\omega) |D|^2}{\hbar\omega} dE \quad \text{で与えられる。}$$

ここで、 $V$  は試料体積、 $D$  は遷移に関する行列要素である。

平均自由行程が短距離秩序性の成り立つ領域の大きさ（直径）にほぼ等しい場合 ( $|k| \cdot l \sim 1$ ) には、 $D = \pi(a/V)^{1/2}$  となる。

したがって上式は、

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \int \frac{N_v(E) \cdot N_c(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE$$

ここで、 $\alpha(\omega) = (4\pi/\hbar C) \cdot \sigma(\omega)$  であることを考慮して、これに上式を代入すると、前ページの(2)式が得られる。

【注2】  $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$  はバンド端での局在準位のひろがりであり  $\Delta E_c = E_c - E_A$  および  $\Delta E_v = E_B - E_v$  で与えられる。この場合、バンド端の状態密度の曲率は、キャリアの有効質量（もともとアモルファス半導体でこの概念を導入するのは難しいが）ではなくて  $(1/\Delta E_v)^S$  および  $(1/\Delta E_c)^S$  で決まることになる。

$$\alpha(h\omega) = \frac{4\pi}{n_c} \frac{\sigma_0}{(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}} \frac{(h\omega - E_0)^2}{h\omega} \quad \text{--- (5)} \quad \text{となる。}$$

ただし  $\sigma_0$  は,  $\sigma_0 = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \{N_v(E_v) \cdot N_c(E_c)\}$  の型で与えられる量で,

最小金属伝導度と呼ばれるものである。

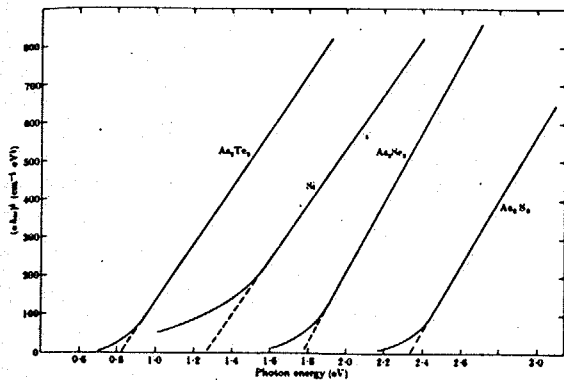
(5)式をさらに実用的なかたちに書き改めると, 次のようになる。

$$\alpha(h\nu) = B \cdot \frac{(h\nu - E_0)^2}{h\nu}$$

$$\text{これを変形して, } \begin{cases} \sqrt{\alpha h\nu} = B' (h\nu - E_0) & \text{--- (6)} \\ B' = \sqrt{\frac{4\pi\sigma_0}{n_c(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}}} & \text{--- (7)} \end{cases}$$

したがって, 実験で得られた吸収スペクトルを(6)式によってプロットすることができれば, 光学ギャップ  $E_0$  および傾き  $B'$  を決定することができる。傾き  $B'$  を吟味してみると,  $B' \propto \sqrt{a/n(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}}$  であることから,  $B'$  は平均原子距離  $a$ , 屈折率  $n$  およびバンド端の局在準位のひろがり  $\Delta E_v, \Delta E_c$  などにより変化することがわかる。ところで, バンド間遷移の吸収スペクトル形状に  $\Delta E_v, \Delta E_c$  が関与するのは p.66【注2】で触れたように光吸収過程に局在準位~非局在準位間の光学遷移が存在するためである。したがって, この  $B'$  値はゆるやかな波長依存性を持つものと思われる。なぜならば, 高エネルギー側の吸収となるに従って, 非局在準位間の遷移過程が大部分を占めるようになり,  $\Delta E_v, \Delta E_c$  の寄与が小さくなるからである。

さて, こうして得られた(6)式を幾つかのアモルファス半導体の吸収スペクトルに適用した例を図25に示す<sup>39) 37)</sup>。



	$E_0$ (eV)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{eV}^{-1/2}$ )
$\alpha$ -Si	1.26	720
$\alpha$ -Si:H	1.82	680
$\text{As}_2\text{S}_3$	2.32	630
$\text{As}_2\text{Se}_3$	1.76	910
$\text{As}_2\text{Te}_3$	0.83	685

(図25) 各種アモルファス半導体の  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロット [表14. アモルファス半導体の  $E_0$  と  $B'$  の値]

カルコゲナイトガラス半導体 ( $\text{As}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) および四面配位結合型アモルファス半導体 ( $\alpha$ -Si,  $\alpha$ -Si:H) の吸収係数が (6) 式によりみごとに再現されていることがわかる。また, このプロットから得られる傾き  $B'$  は, 前ページ (7) 式により計算された値 ( $n=4$ ,  $\Delta E_v = \Delta E_c = 0.2 \text{ eV}$ ,  $b_0 = 200 \text{ cm}^{-1}$ ) である  $300 (\text{eV}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2})$  と大きく違うことはなく, (6), (7) 式がアモルファス半導体の光吸収スペクトルを解析する場合の有効な手段であることが理解できる。

したがって, 本研究においても, この (6), (7) 式にもとづいて  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>G<sub>x</sub>:H 系の光吸収スペクトル解析を行ない, バンド端近傍について検討を行なうことにする。

#### 4-1-2 発光過程

半導体においては, 電子準位励起後の緩和過程に輻射過程と非輻射過程の二つの過程が競合して存在するため, 発光が観測される場合とそうでない場合とがある。結晶半導体の場合, 一般に欠陥によって形成されるバンドギャップ中の局在準位濃度が高いほど発光しなくなる。このことをアモルファス半導体にあてはめるならば, アモルファス半導体はほとんど発光しないことになる。ところが実際には, 様々なアモルファス半導体において発光が観測されており, その発光の量子効率<sup>(註)</sup>は驚くほど高い場合もある。このことは, アモルファス半導体

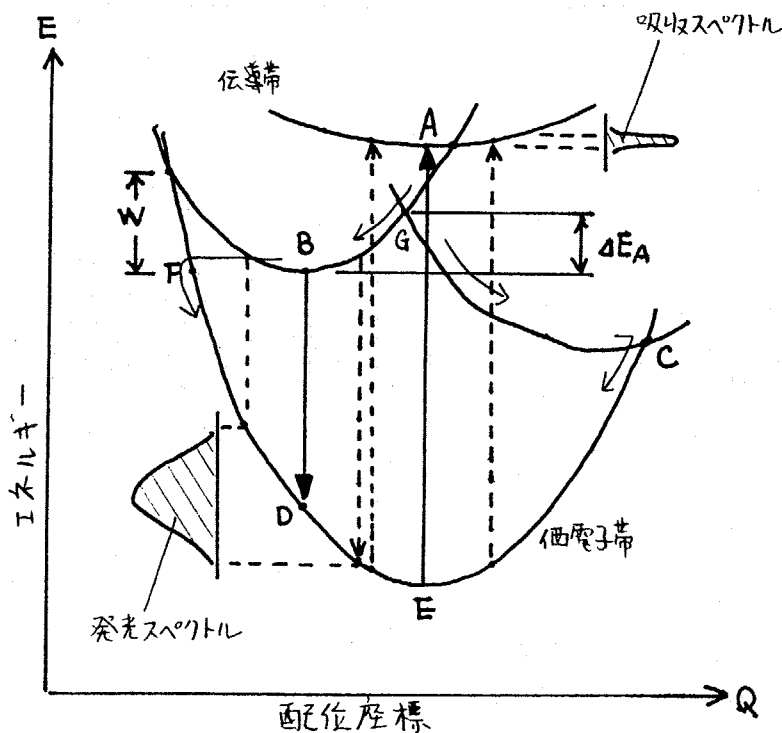
【註】例えば 77K における  $\alpha$ -Si:H のフォトルミネッセンスの発光効率は 100% に近い場合もあると知られている。<sup>(註)</sup>

のバンドギャップ(移動度ギャップ)中の局在準位が非輻射中心として働くだけでなく、輻射過程におけるキャリアの捕獲中心あるいは再結合中心として働いていることを意味している。

以下に、アモルファス半導体においてどのような局在準位が非輻射あるいは輻射過程に関与しているのかを発光(非発光)機構にもとづいて整理しておく。

### (1) 発光中心(局在中心)内の遷移

固体中の不純物あるいは欠陥の関与した発光では、発光エネルギーが励起エネルギーよりも低エネルギー側にずれる現象が観測される(ストークスシフト)。この現象は電子-フォノンの相互作用によるもので、配位座標モデル(図26)に基づいて説明することができる。ここで配位座標 $Q$ としては、結晶の場合には格子振動の基準座標を考えるが、アモルファス半導体の場合には発光中心を形成している原子団の相対座標を考える。



(図26) 輻射・非輻射過程に対する配位座標モデル



バンド間遷移で生成された電子はAを経て捕獲中心Bに捕まった後、輻射(B→D)および非輻射(B→F→EおよびB→G→C→E)再結合する。トンネルを伴わない一般的な非輻射過程では、Bにいる捕獲電子は活性化エネルギーEAの障壁を超えることによって非輻射再結合が可能となるため、系の温度上昇にともなって発光強度は弱くなっていく。また、トンネル過程を伴う非輻射再結合過程でも、温度上昇にともなってキャリアが高エネルギー域にまで分布するようになりバリエーションの幅が狭くなるので同様の依存性を示す。

このモデルでは、光吸収、発光スペクトルはそれぞれガウス型の形状を有し、発光スペクトルのピークエネルギーは吸収スペクトルのピークエネルギーよりも2Wだけ低エネルギー側にシフトする(図26参照)<sup>36)</sup>。

また、発光スペクトルの半値幅は図26の極小点B、E間の差すなわち歪みの大きさに比例し、高温領域では温度とともに $\sqrt{T}$ に比例して大きくなることが知られている<sup>36)</sup>。

ところで、この配位座標モデルはカルコゲナイドガラス半導体の大きなストークスシフト(0.5~1.2eV)を伴う発光(図27)を説明するのに用いられている。

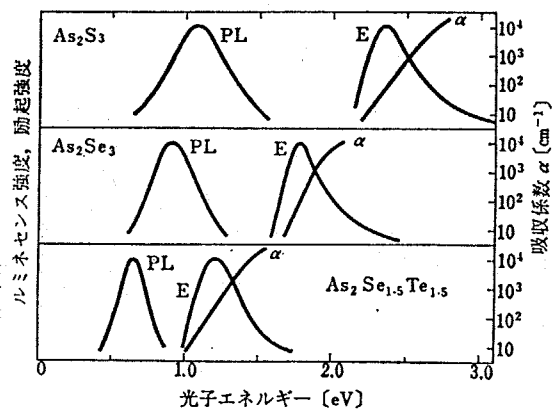
これらのアモルファス系においては、局在中心として①原子価交替対<sup>37)38)</sup>あるいは②近接原子価交替対<sup>36)</sup>などが考えられている。

また同じ配位座標モデルを用いて、カルコゲナイド系およびα-Si:Hの緩和時間の違い(~10nsec)成分の発光に対して、

③局在励起子発光、④束縛励起子発光(自縄自縛励起子発光)<sup>39)</sup>モデルあるいは

励起子のかわりに⑤電子-正孔の双子対を導入したモデル<sup>40)</sup>などが提唱されている。

ところで、アモルファス系で励起子が存在するか否かについては議論の分かれ



(図27) カルコゲナイドガラスのホトルミネッセンス(PL), その励起スペクトル(E)および吸収スペクトル(α)

るところである。これは、アモルファス半導体のポテンシャルのゆらぎのために自由励起子が安定に存在するのは困難であることが予想されるためであるが、その一方で、欠陥に束縛された励起子は欠陥のポテンシャルによって安定化することも考えられている。

## [2] 局在電子～局在正孔間の発光 (トンネルによる再結合)

この発光機構は、結晶半導体における D-A ペア (donor-acceptor pair) 発光に対応するものである。すなわち、生成された過剰キャリアは、バンド端のすそ準位あるいはギャップ中の欠陥準位にそれぞれ捕獲された後、トンネル効果により輻射再結合する(図28)。

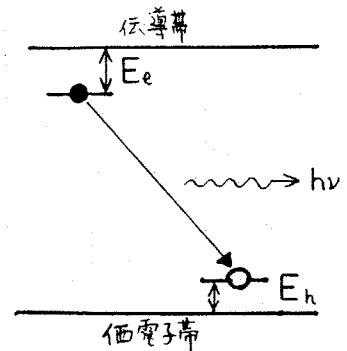
この発光過程においては、キャリア捕獲前後における捕獲中心の電荷が変化するので、再結合により放出されるエネルギーの一部は捕獲前後におけるクーロンエネルギーから供給される。したがって、発光によって放出される光エネルギー  $h\nu$  は、

$$h\nu = \{E_g - (E_e + E_h)\} \pm \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon R} \quad (1)^{注)}$$

であらわされる。<sup>36)</sup> ここで  $R$  は捕獲された電子と正孔間の距離をあらわす。

アモルファス半導体の場合、捕獲中心はランダムに分布していると考えられるので、低温においても結晶の場合と異なり D-A ペアの線スペクトルは観測されず、発光帯がブロードになる。

ところで、このような電子・正孔対の発光確率  $P$  は、一般的に次式で与えられる。すなわち、



(図28) 捕獲中心の関与した発光のモデル図

【注】 (1)式で (+) 符号は、捕獲前の捕獲準位がそれぞれ正および負に帯電している場合で、(-) 符号は捕獲前の捕獲準位がともに中性の場合に相当する。

$$(2) \quad P = P_0 \exp\left(-\frac{2R}{R_e}\right)$$

で与えられる。<sup>36)</sup> (ただし,  $R_e \gg R_h$ )  
 $\left\{ \begin{array}{l} R_e: \text{捕獲後の電子半径} \\ R_h: \text{の正孔半径} \end{array} \right.$

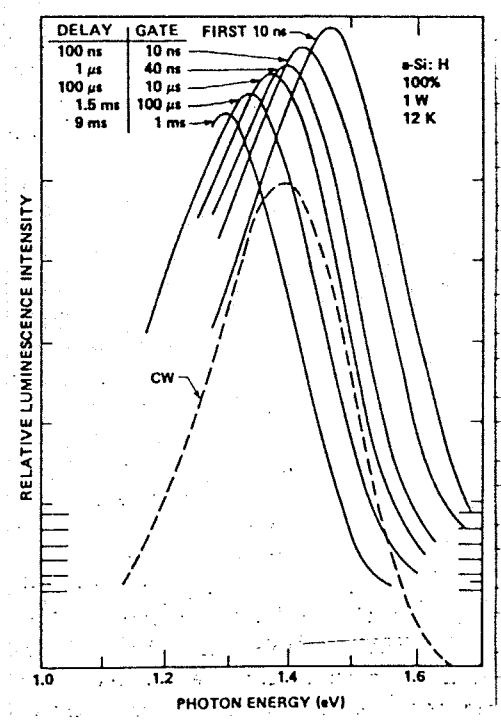
(2)式から明らかのように,  $R$  (捕獲電子と捕獲正孔間の距離) が小さいほど, 発光確率は高く, したがって発光減衰時間は速くなる。

(1), (2) 式を組み合わせると, 発光エネルギーによって発光減衰時間が異なることがわかる。すなわち, 発光の時間分解スペクトルを観測した場合, サンプリング時間とともに, 発光スペクトルが変化することになる。もしも, (1) 式のクーロン項が (+) であれば, 発光スペクトルは時間経過とともに低エネルギー側にシフトすることになり, 結晶半導体の D-A ペア発光スペクトルの挙動を再現したことになる。

ところがアモルファス半導体の場合, キャリパーの捕獲準位がバンド端すそからギャップ内にかけて広く分布しているため, クーロン項以外の効果を考慮する必要が出てくる。すなわち, 捕獲準位のうち移動度端近傍に存在する浅い準位は捕獲電子半径  $R_e$  が大きいので, 同じ距離  $R$  だけ離れた深い準位間の再結合過程に比べて発光確率が大きく, 発光減衰時間も速くなる。

このことを (1), (2) 式にあてはめると, 発光エネルギー  $\epsilon$  が大きいほど発光減衰時間が速くなることを意味する。したがって, アモルファス半導体の発光の時間分解スペクトルにおいて, クーロニック効果と捕獲準位の分布による効果とを区別するのは簡単ではない。

一例として,  $\alpha\text{-Si:H}$  の時間分解スペクトルを図29に示す<sup>41)</sup>。  $\alpha\text{-Si:H}$  の発光は, アモルファス半導体中, 最も長い発光寿命を持つ系の一つとして知られている。



(図29)  $\alpha\text{-Si:H}$  の時間分解スペクトル<sup>41)</sup>

$\alpha\text{-Si:H}$  の電子・正孔捕獲準位が、バンド端すその中性な局在準位であると考えれば、(1)式のクーロン項の符号は(-)となるので、時間経過とともに発光スペクトルは高エネルギー側にシフトするはずである。しかし、実際にはこの発光スペクトルは時間経過とともに低エネルギー側にシフトする(図29)。したがって、 $\alpha\text{-Si:H}$  の発光スペクトルのこの挙動は捕獲準位の分布によるものであると現在のところ考えられている。

以上(1), (2)がアモルファス半導体において現在考えられているおもな発光過程である。

次に非発光過程について簡単に整理しておく。

### (3) 非輻射再結合過程

非輻射再結合には二つの過程が存在すると考えられている。

一つは電子あるいは正孔が直接フォノンを多量に放出して再結合する過程で、これはカルコゲナイドカラス半導体の非発光過程を説明するのに適用されている(p.69 図26の  $B \rightarrow F \rightarrow E$ )。

他の一つは、非発光中心を通じて電子と正孔が再結合する過程で(p.69 図26の  $B \rightarrow G \rightarrow C \rightarrow E$ )、これは  $\alpha\text{-Si:H}$  中のダングリングボンド(および  $\text{Si-H}^{(42)}$ )に対して適用されている。この場合、電子と正孔とは、その非発光中心の振動数に相当するフォノンを多量放出しながら再結合する。

これら(1), (2)および(3)にもとづいて、現在考えられている  $\alpha\text{-Si:H}$  の発光の性質を簡単にまとめておくと次のようになる。

- (i) 電子~フォノン相互作用を伴う遅い発光過程が存在する。発光中心としては自縄自縛励起子(self trapped exciton)あるいは電子・正孔の双子対(geminate pair)が考えられている。
- (ii) 捕獲電子~捕獲正孔間のトンネルによる遅い発光過程も存在する。捕

遷移中心としては、バンド端すその局在準位が考えられている。

- (iii) 非発光中心は、ダングリングボンドである。ただし、Si-H 非発光中心も検討されている。

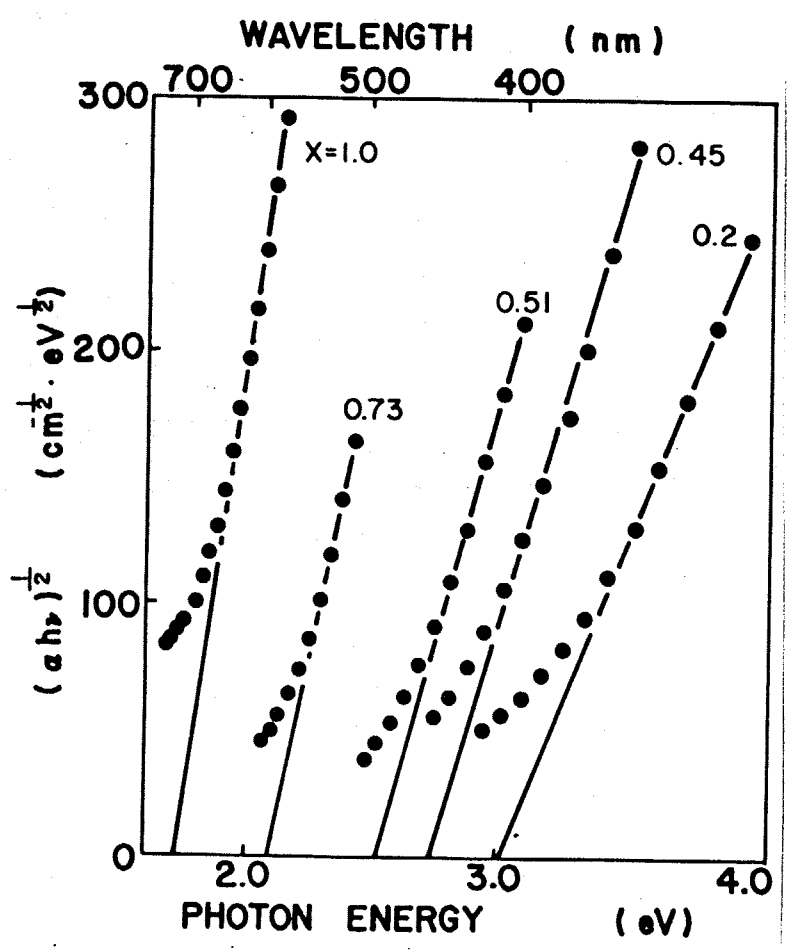
さて、次節以降、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の発物性(光吸収およびフォトルミネッセンス)について述べる。発光に関しては、上記した(i), (ii), (iii)にもとづく $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  の発光の性質がC原子(あるいは $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ 基)の導入にともなってどう変化していくものなのか、興味深いところである。

### 4-2 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ の光吸収スペクトル

#### 4-2-1 $\text{Si, C}$ 組成依存性

典型的な作製条件において作製した  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ) の透過率測定より得られた吸収スペクトルの  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  プロットを図30に示す。図中、右端の直線がテトラメチルシランのみを原料ガスとする試料 ( $x=0.2$ ) のプロットで、左端の直線がモノシランのみを原料ガスとする試料 ( $x=1.0, \alpha\text{-Si:H}$ ) のプロットである。その間にはさまれた直線がテトラメチルシラン(以下,TMS)とモノシラン(以下  $\text{SiH}_4$ ) 混合ガス系を原料ガスとして作製した時に得られる、組成の異なる幾つかの試料のプロットである。いずれの組成においても、吸収スペクトルはこのプロットにのっていることがわかる。

[試料の作製条件]  
 放電パワー: 2.5~5w  
 圧力: 0.8 Torr  
 総流量: 15 cc/min  
 基板温度: 200°C



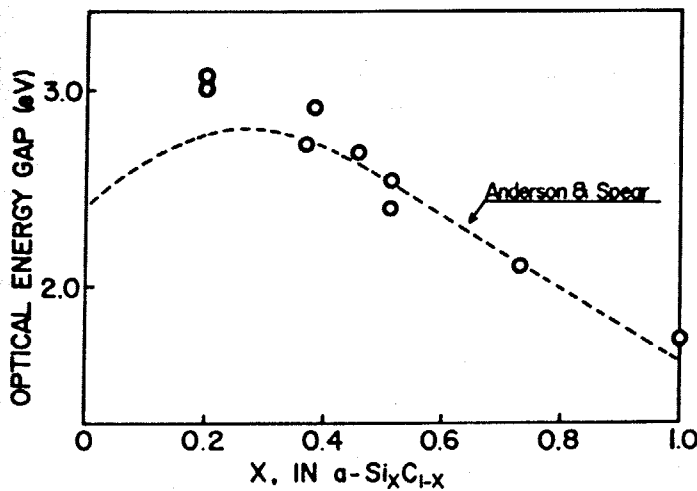
(図30)  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の吸収スペクトルの  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  プロット

この系が, Si組成Xの減少にともなって,  
 (i) 光学ギャップ  $E_0$  は大きくなる,  
 (ii) 傾き  $B'$  はしだいに小さくなる, などの光学的特徴を持つことが図30よりわかる。

(i)は, SiとCの混晶効果により説明できる。すなわち, Si-Si, Si-C, C-C 結合数の割合によってバンドギャップが変化していると考えられる。ここで, a-Si:Hとa-Si<sub>0.2</sub>Co.8:Hとは結合水素量に大幅な変化が認められない(第三章 p. 56)ことから, 水素によるバンドギャップの増大は考慮しなくてもよいものと思われる。

ところで, 図30で得られる光学ギャップ  $E_0$  をSi組成Xに対してプロットしなおすと図31のようになる。光学ギャップがSi組成Xの減少とともに単調に増大する様子がよくわかる。ここで図中の破線は, {SiH<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> (エチレン)}混合ガスを原料ガスとしてほぼ同じ基板温度において作製された試料の光学ギャップ曲線である。Xの小さい領域で光学ギャップが減少するのは, a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hが a-Si:Hと graphiteとの混晶系に移行するためであると考えられている。<sup>8)</sup>

この考えを得られたデータに対して適用するならば, 本研究で作製した試料では炭素組成の高い領域においても, 炭素原子はC=C ( $sp^2$ 混成)結合ではなくて



Si組成X	$E_0$ (eV)	$B'$ (eV <sup>1/2</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
1.0	1.8	700~800
0.5	2.55	500~600
0.2	3.0	250~300

〔表15. Si組成Xに対する光学ギャップ  $E_0$  と直上から  $B'$ 〕

(図31) Si組成Xに対する光学ギャップ

$sp^3$  混成軌道にもとづく四配位結合をとっているものと思われ、Cの結合状態に  
関してEPMAより得られる結果と一致する(第3章 p.47)。

では次に、 $h\nu$  vs  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  プロットの傾き  $B'$  の組成依存性について検討してみる。  
p.67, 式(7)で示したように  $B' \propto \sqrt{a/n \cdot (\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}}$  であるから、各因子  $a$ ,  
 $n$ , および  $(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}$  に分けて、 $B'$  の変化の原因を考察する。

まず屈折率  $n$  について考えてみる。

$B'$  と  $n$  は逆比例の関係にある。  $a-Si_x C_{1-x} : H$  では  $x$  の減少にともなって  
バンドギャップが大きくなるので  $n$  は減少する。すなわち、 $x$  の減少にともなって  
 $B'$  は大きくなるはずであり、これは明らかに事実と矛盾する。

次に平均原子間距離について考えてみる。

Si および C の共有結合半径は、それぞれ  $1.17 \text{ \AA}$  および  $0.7 \text{ \AA}$  である。<sup>(3)</sup> (Hは  
 $0.3 \text{ \AA}$  以下) ここで大まかな計算を行なってみると、 $a-Si : H$ ,  $a-C : H$  およ  
び  $a-Si_{0.2} C_{0.8} : H$  の平均原子間距離は (H原子の寄与を無視して) それぞれ、

$$[a-Si : H] \quad a_1 = 1.17 \times 2 = 2.34 \text{ \AA}$$

$$[a-C : H] \quad a_2 = 0.77 \times 2 = 1.54 \text{ \AA}$$

$$[a-Si_{0.2} C_{0.8} : H] \quad a_3 = 0.2a_1 + 0.8a_2 = 1.70 \text{ \AA} \quad \text{となる。}$$

ここで屈折率  $n$  の変化も考慮に入れると、

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{a(x=0)}{n(x=1.0)}} : \sqrt{\frac{a(x=0.2)}{n(x=0.2)}} &= \sqrt{\frac{2.34}{3.5}} : \sqrt{\frac{1.7}{1.5}} = 0.82 : 1.06 \\ &= 1 : 1.3 \quad \text{となる。} \end{aligned}$$

実際の  $a-Si : H$  と  $a-Si_{0.2} C_{0.8} : H$  との  $B'$  の比は、

$$B'(x=1.0) : B'(x=0.2) = 1 : 0.5 \quad \text{と逆傾向であるから、Si組成} x$$

の減少にともなう  $B'$  の減少傾向は屈折率  $n$  および平均原子間距離  $a$  の変化だけで  
説明するのは難かしく、バンド端のすそ準位の広がり  $\Delta E_v$ ,  $\Delta E_c$  による可能性が  
強いものと思われる。

では最後に、 $\Delta E_v$  および  $\Delta E_c$  の組成依存性について考察してみる。

バンド端のすそ準位は、アモルファスネットワークの各結合手間の①結合距離の



分布, ② 結合角の分布, ③ 第2, 第3 近接原子まで考慮した場合の正常位置(結晶における原子配置のこと)からのズレ—例えば2面角分布<sup>49)</sup>—などの様々なゆらぎが原因となって, 発生する。また, その広がりの下きさは, これらのゆらぎの程度が大きいほど, あるいはゆらぎの程度が同じでもそれに伴って発生する弾性エネルギーが大きいほど, 増大する。

$\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 系のゆらぎの程度が $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ に比べて大きいかどうかは, この系の微視的構造を詳しく調べなければならぬので本研究の範囲では推測することができないが, 後者(弾性エネルギー)についてはSiとCの結合手の性質を比較することによって推測が可能である。

四配位結合の結合角が変化するには,  $s, p$ 以外の他の原子軌道( $d, f$ )を利用した混成軌道が形成される必要がある<sup>45)</sup>。

Siの場合,  $3s, 3p$ 軌道とエネルギー的に近い関係にある $3d$ 軌道を利用することになる。一方, Cの場合には $2s, 2p$ 軌道とエネルギー的にかなり離れた $3d$ (あるいは $3f$ )軌道を利用することになるため, この軌道混成によって生じるエネルギー昇位はSiの場合に比べてかなり大きいものと考えられる。したがってC原子の関与した結合手に対するゆらぎは, Si原子の関与した結合手に比べて大きな弾性エネルギーを生み出すものと思われる。

したがって, この考察結果を利用すれば,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 系ではC原子の増加にともなってバンド端のすその広がりが大きくなることが説明できるものと思われる。

以上, 光吸収スペクトルのSi, C組成依存性をまとめると次のようになる。

- (i)  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ ではSi組成 $x$ の減少にともなって, 光ギャップが大きくなる。これはSiとCによる混晶効果が働くためで, H濃度の増加による効果は小さいものと思われる。
- (ii)  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ ではSi組成 $x$ の減少にともなって, 吸収端近傍の立ち上がりが鈍くなる。これは,  $x$ の減少とともにバンド端のすその広がりが大きくなること为主要な原因であると考えられる。

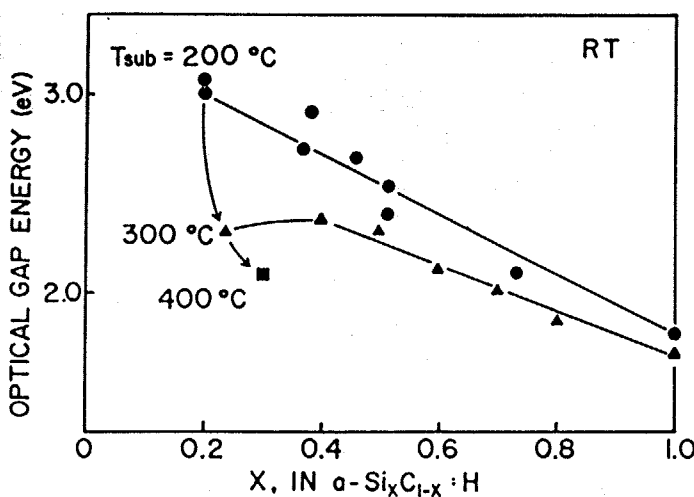
#### 4-2-2 作製基板温度依存性

作製基板温度  $T_{sub}$  は、アモルファス膜中の結合水素濃度を支配する重要な作製因子であることは前にも述べた。  $T_{sub}$  上昇にともなって水素脱離反応が促進されるために、結合水素濃度は減少していく。ここでは、  $T_{sub}$  を変化させて作製した  $a-Si_xC_{1-x}H$  の吸収スペクトルを調べて  $H$  濃度がこの系の吸収特性に及ぼす影響について検討した。

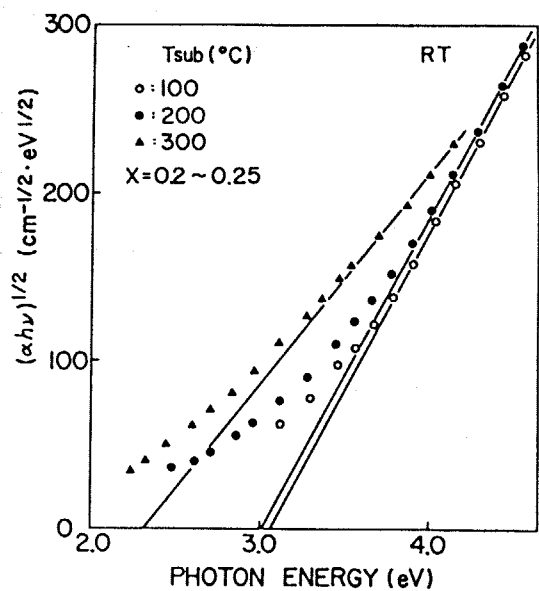
各組成において  $T_{sub}$  上昇にともなって、光吸収端は低エネルギー側にシフトする(図32)。

$0.4 \leq X \leq 1.0$  においては、シフト量は比較的小さく、また吸収スペクトルの  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロットを調べると、傾き  $B'$  は変化せず光学ギャップのみが小さくなる。

一方、  $0.2 \leq X \leq 0.4$  においては、低エネルギー側へのシフト量は大きく、  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロットは傾き  $B'$  の変化をともなったものとなる(図33)。このような挙動は、バンドギャップ中の欠陥準位濃度の増加により説明できる。すなわち、  $T_{sub}$  上昇とともに膜中のダングリングボンドが多くなったため、欠陥準位



(図32) 光学ギャップの  $T_{sub}$ , Si組成  $X$  依存性



(図33) 吸収スペクトルの  $T_{sub}$  依存性

～非局在準位間の光学遷移による低エネルギー側の吸収係数が増大したものと考えられる。

以上の結果をまとめると、

- (i) Si組成  $x$  の大きい領域では、水素濃度の減少は直接欠陥濃度の増加に結びつきにくく、したがって欠陥準位の関与した低エネルギー側の吸収係数の増加は観測されない。この組成領域では、むしろ水素の混晶効果によるバンドギャップ変化の方が観測しやすい。<sup>注)</sup>
- (ii) Si組成  $x$  の小さい領域 ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) では、水素濃度の減少は欠陥濃度の増加に結びつきやすく、欠陥準位の関与した低エネルギー側の吸収係数が増加する。したがって、この場合に実験からとまる光吸収端は光学ギャップと同義であるとは厳密にはいえない。

ところで、 $0.2 \leq x \leq 0.4$  の試料において、作製基板温度の上昇にともなって欠陥(非発光中心)濃度が増大する確かな証拠については、次節において述べるので、ここでは省く。

【注】 ただし  $T_{sub} \geq 350^\circ\text{C}$  では、欠陥準位の関与した吸収が観測されはじめる。

### 4-3 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ のフォトルミネッセンス

前節において、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系の光吸収スペクトルについて述べ、この系ではSi組成Xの減少とともに光学ギャップが大きくなることを明らかにし、また、バンド端すその局在準位の分布も広がっている可能性を指摘した。

バンド端のすそ準位・ギャップ内準位が、発光過程における電子・正孔捕獲準位、発光中心および非発光中心として働くことを考慮すると、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  のバンド構造（バンドすそ・ギャップ内準位の分布）の変化は、この系の発光の性質を $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ とは異なったものにする事が予想される。

そこで、この節では $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の発光について調べた結果を整理し、 $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ の発光との相異点を検討した。

調べた事柄は、①発光スペクトル・強度のSi, C依存性、

②発光スペクトル・強度の温度依存性、                    などである。

また、Si組成の小さい組成領域の発光機構を検討するために、

③発光の励起光依存性（および励起スペクトル）、

④発光減衰時間（ピコ秒分発）、                    などについて調べた。

さらに、非輻射中心と作製条件との関係を探ることを目的として、

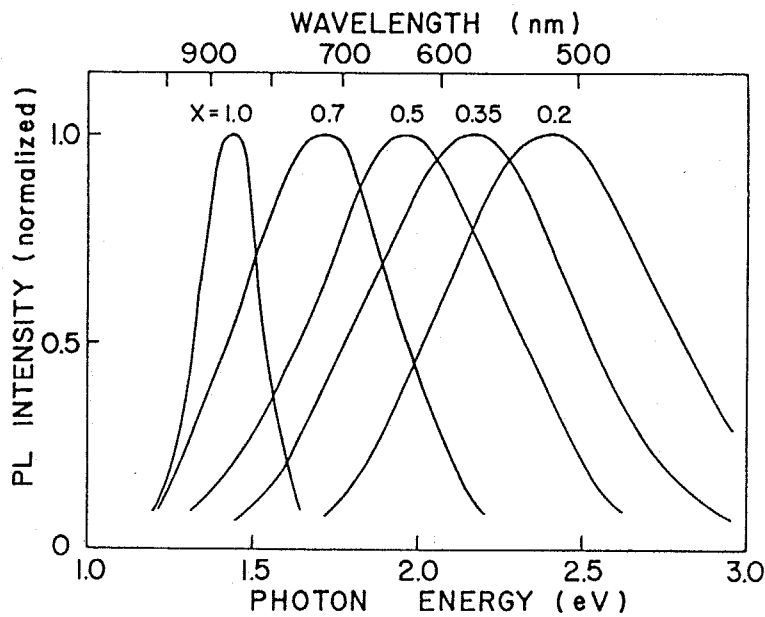
⑤発光強度と結合水素濃度                    について調べた。

そして、これら①~⑤を総合して、この系の発光材料としての評価を行った。

#### 4-3-1 $\text{Si, C}$ 組成依存性

図34に代表的な条件により作製した一連の試料の77Kでのフォトルミネッセンス（以下PL）スペクトルを示す。

図中、最も左側(X=1.0)が $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 、最も右側(X=0.2)がテトラメチルシランのみ



〔試料の作製条件〕

放電パワー : 2.5~5.0 W

圧力 : 0.8 Torr

総流量 : 15 cc/min

基板温度 : 200 °C

(図34)  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  のフォトルミネッセンススペクトル

を原料として作製した  $a\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}:\text{H}$  の発光スペクトルである。両者の間のスペクトルが  $\text{TMS} + \text{SiH}_4$  混合ガス系により作製した試料のものである。これらのうち、Si組成  $x$  の小さい組成領域での発光は本研究において初めて観測されたものである。

Si組成  $x$  の減少とともに光学ギャップが大きくなることを反映して、発光スペクトルは高エネルギー側にシフトし、発光が可視波長領域に移行する。また、 $x$  の減少とともに発光スペクトルの半値幅も広くなる結果、発光はしだいに白色化していく。例えば、 $x=0.2$  においては、発光波長は  $700\text{nm}$  から  $400\text{nm}$  まで全可視領域にわたっており、肉眼では青白色に見える。

ところで、バンドギャップと発光ピークとの関係をさらに詳しく調べてみると、図35に示す結果が得られる。

図35より、 $x$  の減少に伴ってストークスシフトが徐々に大きくなっていることがわかる。

$x$  の減少とともに半値幅も広くなることを考慮すると、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系で

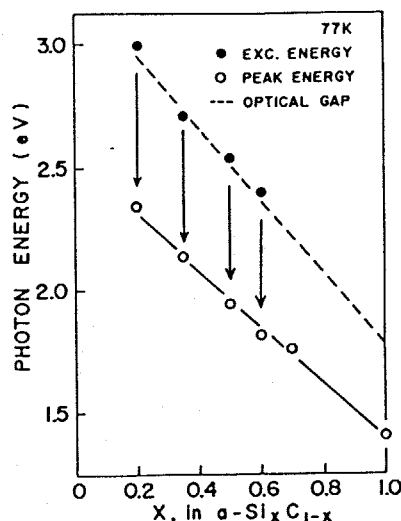
は、C組成の増加とともに電子-フォノン相互作用が強くなっている可能性が考えられる。

そこで発光スペクトルの温度依存性を調べてこの点について検討してみた。

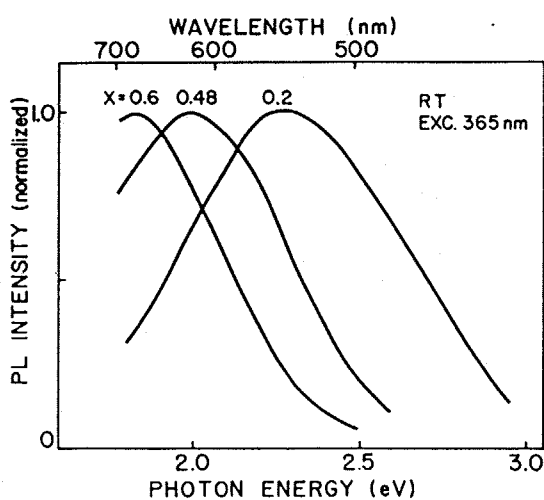
図36に測定温度を上昇させて室温において得られた発光スペクトルを、図37に4.2K, 77K, RTにおいて測定した $X=0.2$ の試料の発光スペクトルをそれぞれ示す。

一般に、配位座標モデルによって半値幅の温度依存性を考えると、半値幅は $\sqrt{T}$ に比例して増加することが知られている(p.70参照)<sup>36)</sup>。ところが、図34と図36を比べるとわかるように、スペクトルの半値幅はほとんど変化しない。観測しえる変化としては、77Kに比べて室温では発光ピークエネルギーが高エネルギー側にわずかにシフトしていることである。

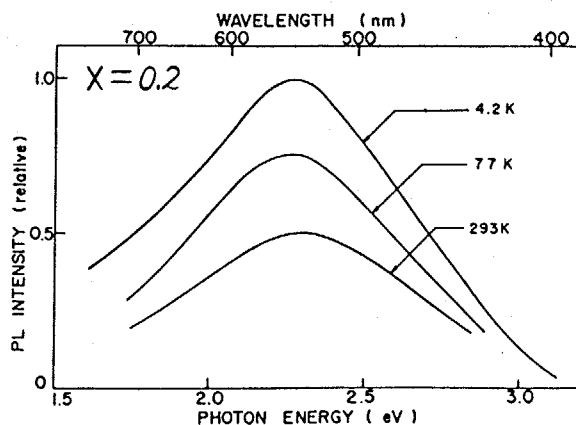
とくに、 $X=0.2$ では4.2Kから室温までの広い測定温度にわたって、半値幅、発光ピークともにほとんど変化しない。



(図35) バンドギャップと発光ピーク



(図36) 室温での発光スペクトル



(図37) 発光スペクトルの測定温度依存性

したがって、この著しく広い発光スペクトルは、C組成の増加にともなって電子-フォノン相互作用が著しく強くなったことによるものであると考えるよりも、他の原因による可能性が強い。その原因として最も有力なのは、広く分布した発光準位の存在である。

さて、 $\alpha\text{-Si:H}$ ではバンド端のすそ準位が、発光過程の電子・正孔捕獲中心として働くことは前に述べた。また、光吸収スペクトルの立ち上がりの鋭さ(傾き $B'$ )より、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ ではC組成の増加とともに、バンド端すそ準位の分布が広くなることを指摘した。

そこで、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 系においても $\alpha\text{-Si:H}$ と同様に、バンド端のすそ準位が発光過程における電子・正孔捕獲中心となっていると仮定して、吸収スペクトルの $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ プロットの傾き $B'$ 値と発光スペクトルの半値幅 $\Delta E$ の組成による変化の様子を比べてみた。その結果を、表16にまとめて示す。

Si組成X	傾き $B'$ ( $\text{eV}^{\frac{1}{2}}\text{-cm}^{-\frac{1}{2}}$ )	$(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}$ (relative) <sup>(註)</sup>	$\Delta E_{PL}$ (eV) (mK)
1.0	700 ~ 750	0.2	0.21
0.5	500 ~ 600	0.31	0.68
0.2	250 ~ 300	1.25	0.80

[表16.  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ のバンドすそ準位ひろがり と 発光の半値幅の比較]

【註】 この表で、 $(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}$ 、すなわち価電子帯、伝導帯それぞれのバンド端すそ準位のひろがり $\Delta E_v, \Delta E_c$ の相乗平均は、 $B' \propto 1/\sqrt{(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}}$ に着目して求めた。すなわち、 $B' = K/\sqrt{(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}}$  ( $K$ は任意定数)と置き、 $X=1.0$ の $(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}} = \Delta E_{PL}$ となるように $K$ の値を決め、

$$(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}} = \frac{K^2}{B'^2} = \frac{1.125 \times 10^5}{B'^2} \quad \text{より各Si組成Xに対する}$$

る $(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}$ を決定した。したがって、この $(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}$ は、その相対値を比較することに意味がある。

この表16より、バンド端のすそ準位分布の大きさと発光の半値幅の間には強い相関関係のあることが示唆される。すなわち、バンド端のすそに広く分布した電子・正孔捕獲準位が発光帯として働いているために、発光スペクトルが著しく広い半値幅を有する可能性が大きいものと考えられる。

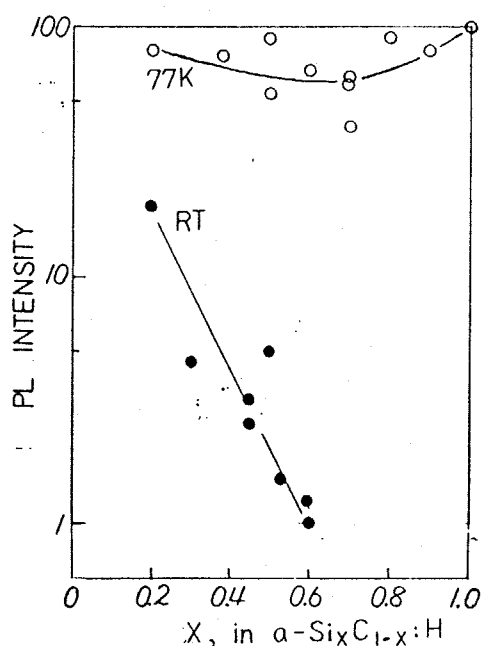
#### 4-3-2 発光強度の測定温度・組成依存性

測定温度(77Kおよび室温)をパラメータとした発光強度の組成依存性を図38に示す。

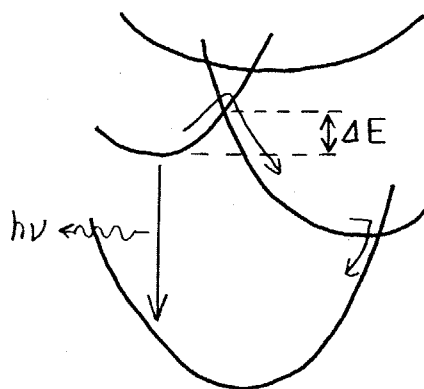
77Kでの発光強度は、 $x=0.5$ 近傍において少し低下する傾向が観測される以外は、全組成域にわたって顕著な組成依存性が認められない。ところが、測定温度が上昇すると、この傾向は成り立たなくなる。なぜなら、 $\text{Si}$ 組成の大きい領域では温度の上昇に伴って発光強度の減少が著しいからである。したがって、室温での発光強度は顕著な組成依存性を持つようになり、 $x$ の小さい試料ほど発光強度が強くなる。

このことは、捕獲された電子・正孔が、 $\text{Si}$ 組成の減少とともに非輻射再結合過程に再配分される確率が減少することを意味する。

すなわち、輻射再結合過程と非輻射再結合過程との間の活性化エネルギー $\Delta E$ を仮定した場合、 $\text{Si}$ 組成 $x$ の減少とともに $\Delta E$ が増大するものと思われる。つまり、キャリアの準位は移動度バンド端からみて、しきりに深い準位として振舞うようになると思われる。



(図38) 発光強度の組成および測定温度依存性





以上述べてきたことに基づいて、この系のフォトルミネッセンスの組成依存性、温度依存性をまとめると、次表のようになる。

成分組成 X	X=1.0		X=0.2
光学ギャップ	1.8 eV	→	3.0 eV
発光ピーク	1.4 eV	→	2.5 eV
半値幅	0.21 eV	→	0.8 eV
発光強度 (RT)	X	→	bright (数%)
(77K)	bright	←	bright (10%)

[表17.  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  のフォトルミネッセンスの性質]

$\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系では、Si 組成 X の減少に伴って、 $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  の有する発光の性質が徐々に失われ、エネルギー的に広く分布した局在準位の関与した発光の性質が顕著になっていくものと考えられる。

ところで、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  のうち、炭素組成の最も大きい  $X=0.2$  においては室温での白色フォトルミネッセンスの外部量子効率は何%である。

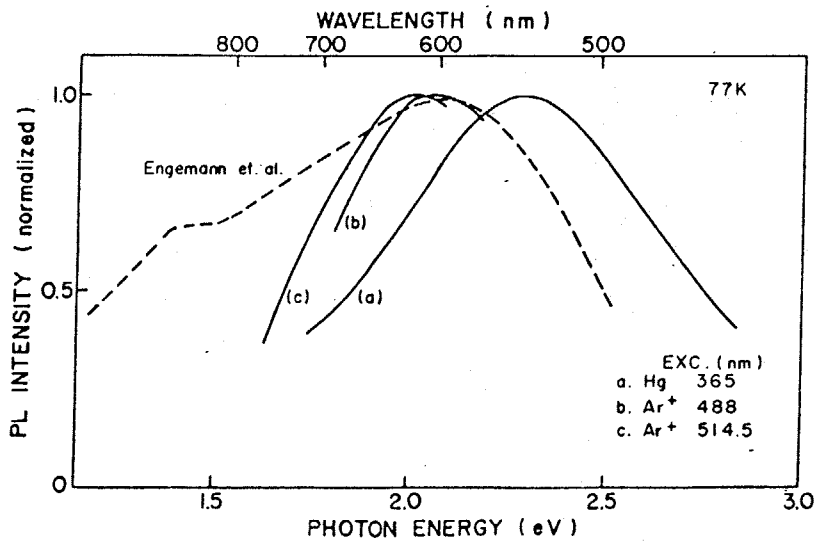
この発光の弱い温度依存性をあわせて考慮すると、ワイドギャップ  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  が可視発光材料として有望であると考えられる。

#### 4-3-3 発光の励起光依存性

$\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の発光において特徴的な性質の一つに、発光スペクトルの励起光依存性がある。すなわち、励起光エネルギーを変化させると、それに伴って発光スペクトルのピーク位置や形状が変化する。

この現象は、カルコゲナイド系ガラス半導体および  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  などではあまり顕著ではなく、バンド端に広く分布したすそ準位を持つ  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  において明らかとなったアモルファス半導体の発光の特徴の一つであると思われる。

発光スペクトルの励起光依存性の典型例を図39に示す。



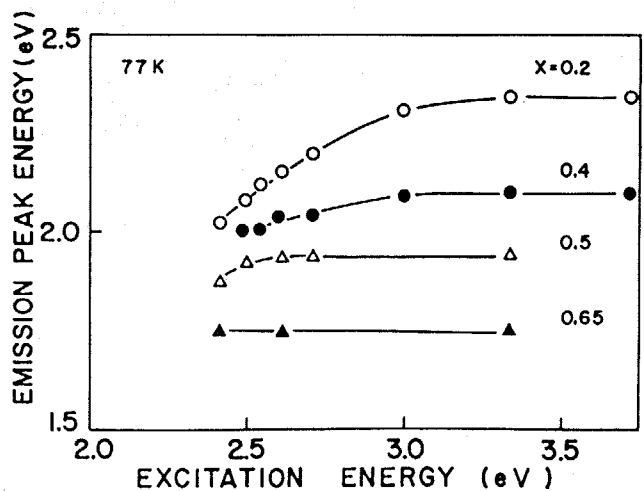
(図39) 励起光を変化させて測定した  $a\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{H}$  のフォトルミネッセンス

光学ギャップ  $E_0$  ( $x=0.2$ では  $3.0\text{eV}$ ) よりも大きい光エネルギー ( $\text{Hg } 365\text{nm} \approx 3.4\text{eV}$ ) で試料を励起した場合, 前述したように白色フォトルミネッセンスが観測される。

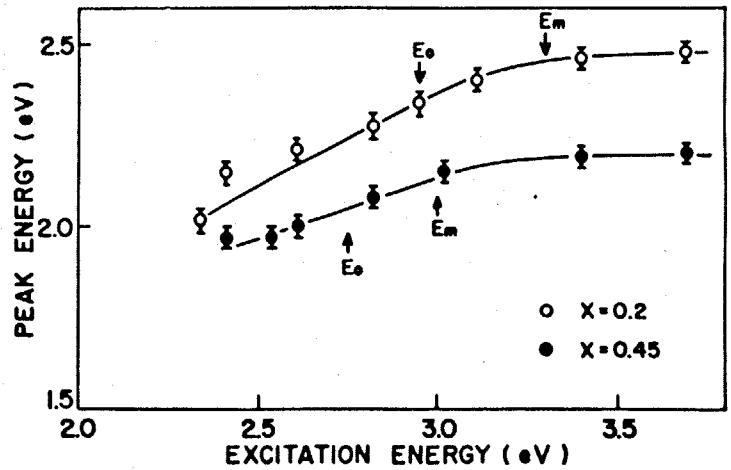
一方,  $E_0$  よりも小さい光エネルギー ( $\text{Ar}^+ 488\text{nm} = 2.54\text{eV}$ ,  $514.5\text{nm} = 2.41\text{eV}$ ) で励起した場合, 発光スペクトルは低エネルギー側に大きくシフトする。(ただし, この場合, ストークスシフトの大きさは前者に比べて小さい。)

発光ピークの励起光依存性をさらに詳しく調べた結果を図40および図41に示す。

励起光には,  $\text{N}_2^+$ パルスレーザー ( $377\text{nm} = 3.68\text{eV}$ ), 高圧水銀燈 ( $365\text{nm} = 3.40\text{eV}$ ),  $\text{Ar}^+$ レーザー ( $457.9\text{nm} = 2.71\text{eV}$ ,  $488\text{nm} = 2.54\text{eV}$ ,  $514.5\text{nm} = 2.41\text{eV}$ ) および高圧Xe水燈 (分光器により単色化した光) を用いた。

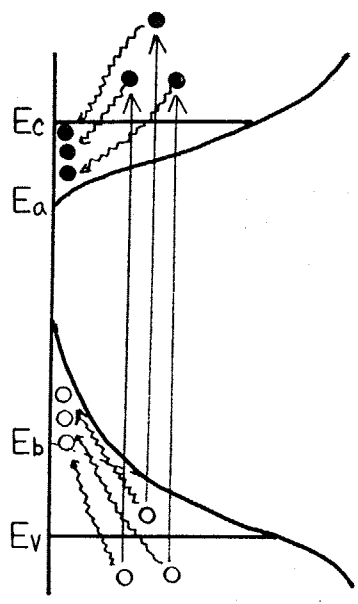


(図40) 発光ピークの励起光エネルギー依存性

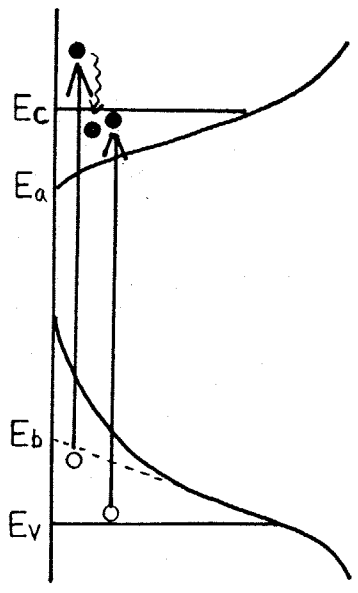


(図41) 発光ピークの励起光依存性 (室温)

これらの図(図40, 41)より, 光学ギャップ $E_0$ よりも大きいある励起光エネルギー $E_m$ 以上で試料を励起した場合, 発光ピーク(ならびにスペクトル形状)は変化せず, 一方, 励起光エネルギーが $E_m$ よりも小さいと, 励起光エネルギーの減少とともに発光ピークも低エネルギー側にシフトしているのがわかる。すなわち,  $E_m$ 以上のエネルギーで励起した場合, 生成した過剰電子および正孔は, 結晶半導体と同様に非局在準位中をフォノンを放出しながら緩和し, バンド端のすき準位につねに同じ割合で熱平衡分布するため, 発光スペクトルが変化しないものと考えられる(図42a)。



(図42) (a) 非局在準位間の励起



(b) 局在準位間の励起

一方、 $E_m$ 以下の光エネルギーを試料に照射した場合には、バンド端すそ準位を直接励起する過程をとる。したがってバンド端すそ準位中の捕獲キャリアは励起光エネルギーが小さいほど低エネルギー側に分布することになり(図42b)、発光スペクトルは低エネルギー側にシフトすると同時にストークスシフトも小さくなると思われる。

したがって、励起光エネルギー  $E_m$  は移動度ギャップに相当するものと考えられる。

この手法によってもとめた移動度ギャップ  $E_m$  と光吸収スペクトルよりもとめた光学ギャップとを比較すると、下表のようになる。

Si組成X	$E_0$ (eV)	$E_m$ (eV)	$E_m - E_0$ (eV)	$(\Delta E_v \cdot \Delta E_c)^{\frac{1}{2}}$ (relative)
0.2	3.0	3.4	0.4	1.25 ( $\Rightarrow$ 0.4)
0.4	2.75	3.0	0.25	0.45 ( $\Rightarrow$ 0.14)

[表18. 光学ギャップと移動度ギャップ]

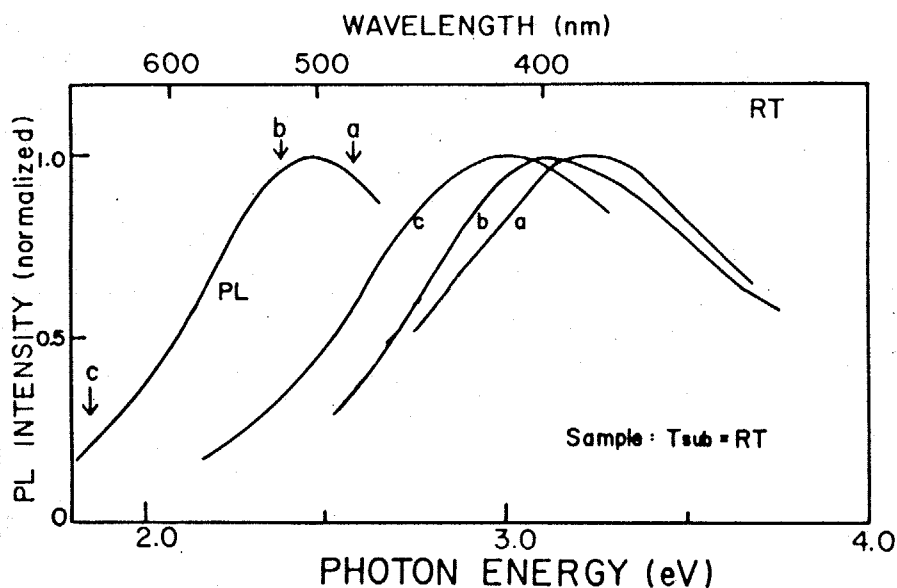
移動度ギャップ  $E_m$  と光学ギャップ  $E_0$  の差から求まるバンド端すそ準位の広がり ( $E_m - E_0$ ) と、光吸収スペクトルの立ち上がりから求まるすそ準位の広がり ( $\Delta E_v \cdot \Delta E_c$ )<sup>1/2</sup> とを比較すると、Si組成Xの減少とともにすそ準位の分布が広がるという点で、両者は定性的に一致する。

#### 4-3-4 励起スペクトル

ここでは(3)とは逆に、ある発光エネルギーに対する励起スペクトルを調べ、バンド端のすそ準位についてさらに検討した。

図43に、 $x=0.2$ の試料の室温での発光スペクトルおよびその発光の励起スペクトルを示す(縦軸はスペクトルピークを規格化してある)。

発光の励起帯は2.5~4.0 eVの広いエネルギー範囲にわたって分布している。この試料の光学ギャップが2.8 eVであることを考慮すると、これよりエネルギー



(図43)  $a\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{H}$  の発光およびその励起スペクトル

の小さいバンド端すそ準位を直接励起しても発光するのがわかる。また、発光帯と励起帯とが重なり合っていることもこの図から読みとることができるが、これはバンド端のすそ準位が発光と励起の両方の過程に関与していることを意味している。

ところで、発光のモニター光を c, b, a と高エネルギー側に伝えていくと、それに伴ってそれぞれの励起帯も高エネルギー側にシフトしていく。これは、バンド端近傍に多数の励起帯が連続的に存在していることを意味する。また、各励起スペクトルが高エネルギー側において減衰しているのは、このエネルギー領域での光吸収係数が大きくて励起領域が表面層に近づく表面輻射再結合過程の寄与が大きくなるためであると思われる。

4-3-3, 4-3-4 において述べたことを簡単にまとめると次のようになる。

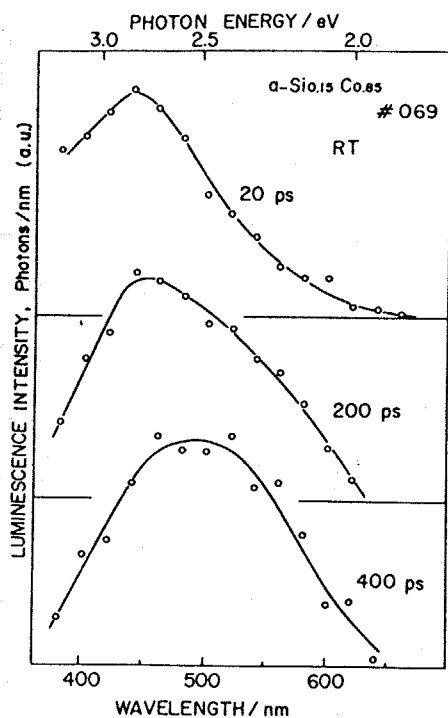
- (i)  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  の発光スペクトルは励起光エネルギーに依存して変化する。ただし、ある大きさ  $E_m$  以上の光エネルギーで励起した場合にはスペクトルは変化しない。  $E_m$  は移動度キャップに相当した値である可能性が

強い。

- (ii) バンド端のすそ準位を直接励起した場合にも試料は発光するため、励起帯は光学ギャップを中心に広く分布している。

#### 4-3-5 ピコ秒分光測定

本研究室においてパルス幅10nsの $N_2^+$ レーザー( $\lambda=337\text{nm}$ )を用いたこの系の発光減衰時間測定を試みたが、減衰時間は非常に遅く(測定系の応答速度20nsec以下)、測定は不可能であった。そこで、NHK基礎研究所の中沢さんおよび東大物性研究所・塩谷研究室助手の舛本さんに協力していただき、この系(特にTMSのみで作製した $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$ )のピコ秒分光測定を行なっていただいた。以下に、その測定によって得られた結果について述べる。



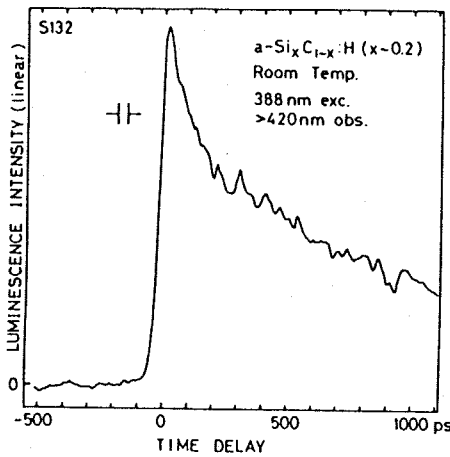
Time-resolved luminescence spectra of  $\alpha\text{-Si}_{0.15}\text{Co}_{0.85}$  (No. 069) at room temperature. Delay-times of the spectra are 20, 200 and 400 psec after the excitation from the top to the bottom, respectively.

図44に、室温におけるピコ秒分光測定から得られた時間分解スペクトルを示す<sup>46)</sup>。励起光は355nm(YAG第3次高調波)で、パルス幅は28psecである。

励起直後(20psec)では、発光ピーク位置はこの試料の光学ギャップ2.8eVに近い。時間が経過するに従って、発光スペクトルは低エネルギー側に移動し、励起後約400psecで定常下で(時間積分して)得られる発光スペクトルと変わらなくなり、この系の発光緩和時間が、サブナノ秒領域の遅い時間領域に属することがわかる。

(図44)  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$ の時間分解スペクトル<sup>46)</sup>

次に、この系の発光減衰特性曲線を図45に示す。<sup>47)</sup>



(図45) 発光減衰特性曲線

発光減衰特性曲線は、励起強度 (0.135~2.7 MW/cm<sup>2</sup>) に依存しない。すなわち、強励起下における特別な効果 (fill-up効果や多体効果) はこの強度範囲内では無視できるものと思われる。

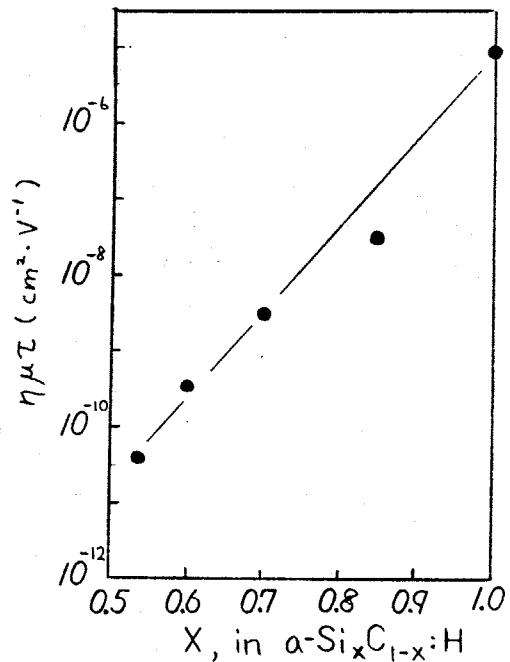
減衰曲線は完全な指数関数型ではないので寿命τを簡単に決定することはできないが、図45より求めた半

減期は約300psecである。この値と、この系のフォトルミネッセンス量子効率 (1~10%) より見積られる室温での輻射再結合確率 (radiative transition probability) は  $\sim 5 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$  であり、a-Si:Hの輻射再結合確率  $10^3 \sim 10^5 \text{ sec}^{-1}$ <sup>48)</sup> に比べて非常に大きい。

この理由としては、光励起により生成されたキャリアが励起地点からほとんど拡散せずに、その場で直ちに再結合することが考えられる (束縛励起子あるいは双子対モデル)。

この考えを間接的に支持する実験結果が a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hの光電導度より求めた  $\eta\mu\tau$  値より得られている (図46)。ここで、 $\eta$  はキャリア生成の量子効率、 $\mu$  は移動度、 $\tau$  はキャリアの寿命である。

Si組成xの減少にともなって、 $\eta\mu\tau$  値は減少していく。ここでは $\eta, \mu, \tau$ それぞれを分離していないので、どの因子が大きく寄与しているのかは明らかではない。しか



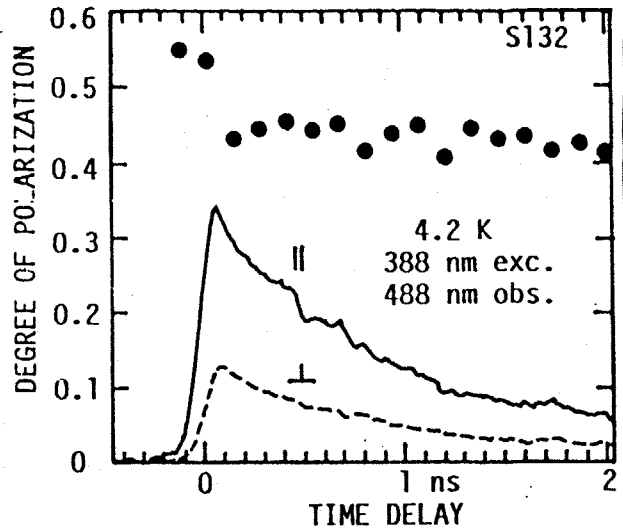
(図46) a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hの $\eta\mu\tau$ 値

しながら、組成 $x$ の減少とともに生成したキャリアが拡散しにくいならば、 $\eta_{\mu}$ 値が減少することはまちがいない。

ところで、生成キャリアがほとんど拡散せずに励起子あるいは双子対となって捕獲される有力な証拠として、直線偏光励起による発光の偏光記憶度相関についての測定結果が挙げられる<sup>49)</sup>。

発光の4.2Kでの直線偏光記憶度 (Degree of linear polarization, D.P.) は40%を超え、双子対(あるいは束縛励起子)の再結合による発光の可能性が高いものと思われる。

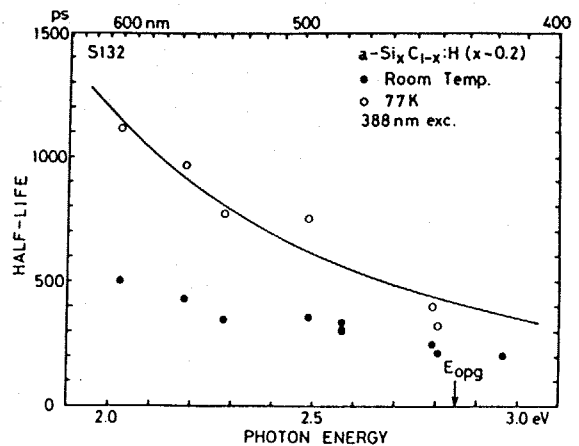
図47に、発光のD.P.の時間変化の様子を示す。D.P.は4.2Kでは励起直後は約45%で、その後の減少は2nsまでわずかである。このことは、低温においては励起直後の高エネルギー緩和過程がD.P.の減少を支配していることを意味している。



Temporal change of D.P. (●) and luminescence intensities (I, L). (図47)

最後に、測定温度をパラメータとする発光減衰半減期の発光エネルギー依存性を図48に示す。

発光エネルギーが小さい程、発光減衰時間が遅くなる。これは、深い準位ほど捕獲キャリア半径が小さく、したがって再結合確率が減少することを意味していると思われる。



(図48) 半減期の発光エネルギー依存性

4-3-5において述べたことを簡単にまとめると次のようになる。

- (1)  $a-Si_xC_{1-x}:H$  ( $x \sim 0.2$ )の発光減衰時間は速く(半減期 300~400psec),



また発光効率( $\sim 10\%$ )をも考慮すると、この系の発光効率 $\alpha$ -Si:Hに比べて高い。

- (ii) 直線偏光記憶度が高いことから、双対あるいは束縛励起子の再結合による発光である可能性が強い。

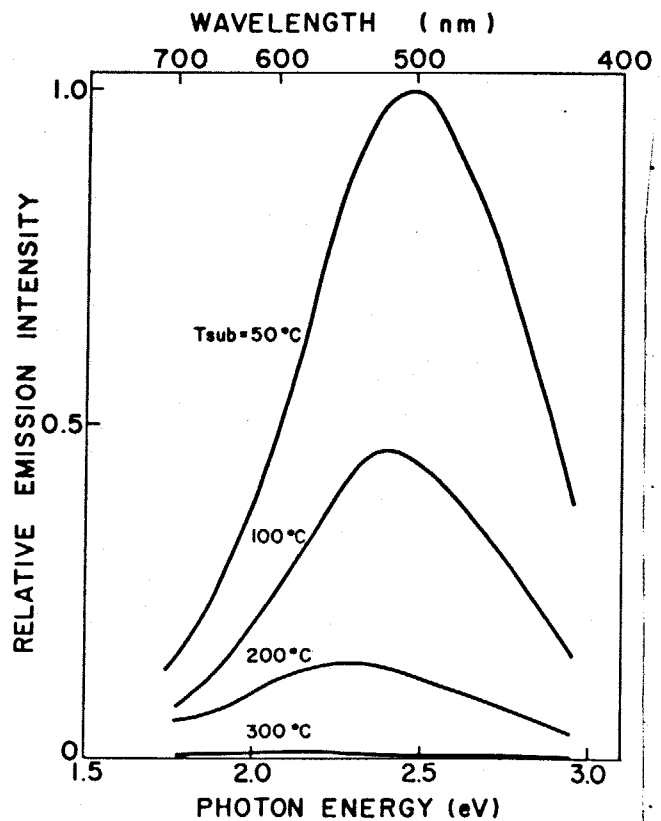
### (6) 作製基板温度 $T_{sub}$ 依存性 (水素濃度依存性)

前節の光吸収過程において、 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H では作製基板温度にともなってバンドギャップ中の欠陥準位が増加するため、光吸収端よりも低エネルギー側の吸収係数が増大することを述べた。ここでは、フォトルミネッセンスの  $T_{sub}$  依存性を調べ、 $T_{sub}$  上昇とともに欠陥(非発光中心)が増加すること確かめることに重点を置いて述べる。

図49に、 $x=0.2$ における発光スペクトルの  $T_{sub}$  依存性を示す。なお縦軸は相対発光強度である。

この図から2つの事柄がわかる。

- ①  $T_{sub}$  が低いほど、発光スペクトルは高エネルギー側にシフトする。
- ②  $T_{sub}$  が低いほど、発光強度が強い ( $T_{sub}=50^\circ\text{C}$  において、発光効率<sup>【注】</sup>は約10%)。



(図49) 発光スペクトルに対する作製基板温度依存性

【注】 発光効率既知の蛍光体( $\text{ZnS:Cu, Al}$ )を標準として用い、発光強度の比較を行なった。

まず①について検討する。

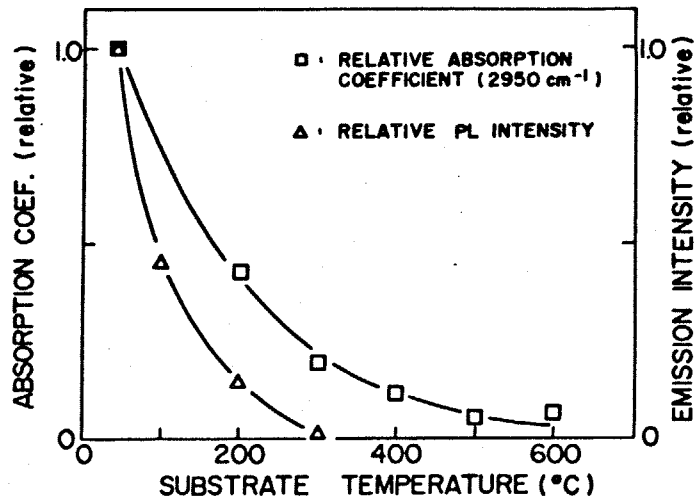
$T_{sub}$ が低いほど光学ギャップが大きくなること(CおよびHの濃度が増加するので)を反映して、発光スペクトルは高エネルギー側にシフトしたものと考えられる。ただし、 $T_{sub}=300^{\circ}\text{C}$ の試料の発光に関しては、さらに検討が必要である。なぜなら、 $T_{sub}=200^{\circ}\text{C}$ から $T_{sub}=300^{\circ}\text{C}$ にかけて光学ギャップは0.4~0.7eV程度狭くなるのに対して発光スペクトルは0.15eVしか低エネルギー側にシフトせず、しかも光学ギャップよりもかなり高エネルギーであっても発光が観測されるからである。この原因は、光学ギャップの見積りにある。すなわち、 $T_{sub}\geq 300^{\circ}\text{C}$ の光吸収スペクトルでは、欠陥単位の間与した光学遷移過程の増大を反映して、低エネルギー側の吸収が増大する。したがって、このスペクトルで決めた光学ギャップは単なる光吸収端という意味しか持たず、実際の光学ギャップとは異なるのである。

次に②( $T_{sub}$ と発光強度)について検討する。

図50に、 $T_{sub}$ に対する発光強度および結合水素量(相対値)の変化の様子を示す。

水素量の減少とともに、発光強度が低下していることがわかる。このことは、水素量の減少とともに非発光中心濃度が増大したことを意味する。

$\alpha\text{-Si:H}$ から類推すると、非発光中心はダングリンクバンドである可能性が強いものと考えられる。



(図50) 発光強度と結合水素量の $T_{sub}$ 依存性

以上、①、②および光吸収スペクトルの結果をあわせて考えると、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ (特にC組成の大きい試料)の光物性に与える $T_{sub}$ の影響は次のようにまとめることができる。

- (i)  $T_{\text{sub}}$ の上昇とともに結合水素濃度は減少する。その結果、バンドギャップ内の欠陥準位が増加し、低エネルギー側の光吸収係数が増大する。
- (ii) 欠陥準位の増加とともに、発光強度は減少する。すなわち、生成された欠陥は非発光中心として働いている可能性が強い。
- (iii) 結合水素濃度の減少とともに欠陥が増加することから、欠陥はラングリンゲポイントである可能性が強い。

ところで、 $\alpha\text{-Si:H}$ および $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$ （本研究における $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ の両端の組成）の発光強度に対する $T_{\text{sub}}$ 依存性には顕著な違いがみられる。

$\alpha\text{-Si:H}$ の場合、発光強度が最も強い試料を作製できる $T_{\text{sub}}$ の範囲は、 $250^\circ\text{C}$ から $350^\circ\text{C}$ である。基板温度が $200^\circ\text{C}$ 未満では、試料が充分水素化されるにもかかわらず、 $T_{\text{sub}}$ の低下とともに発光強度は急激に減少する。

これに対して、 $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$ の場合には $T_{\text{sub}}$ が低ければ低いほど（室温以下は不明）発光強度は強くなる。

すなわち、 $\alpha\text{-Si:H}$ と $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$ とでは、発光強度の基板温度依存性が全く逆であり、光物性に対する結合水素の果たす役割が両者間で異なっている可能性が強いものと思われる。

#### 4-4 発光機構

以上 (i) ~ (6) で述べた実験結果にもとづいて、発光機構について考察すると、発光機構は次のようなものであると推定される。

- (i) 光励起により生成された过剩電子、正孔はほとんど拡散できず、励起地点で電子、正孔の双子対 (geminate pair) あるいは束縛励起子を形成してただちに熱平衡緩和されてバンド端のすそ準位捕獲される。
  - (ii) 捕獲後の双子対 (あるいは励起子) は、電子と正孔がきわめて接近しているため容易に輻射再結合する。よって、この過程の遷移確率は  $\sim 5 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$  と  $\alpha\text{-Si:H}$  に比べて非常に大きい。このために、発光減衰時間はきわめて速く、サブナノ時間領域にある。
  - (iii) 双子対 (あるいは励起子) の捕獲準位は、バンド端に広く分布したすそ準位であるため、発光スペクトル半値幅は非常に広いものとなる。また、すそ準位の捕獲キャリア半径は、エネルギー的に深い準位ほど小さい。
  - (iv) 非輻射過程における非発光中心は、 $\alpha\text{-Si:H}$  と同様ダングリングボンドである可能性が強い。ただし (iii) との関連から、非輻射過程にふりわけられる (活性化型にせよ、トンネル型にせよ) 確率は比較的小さく、それゆえ発光強度は測定温度に強く依存しない。
- (v) (i) ~ (iv) を眺めると、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の発光機構は、カルコゲナイド系がラス半導体の発光機構に似ていることがわかる。したがって、電子-フォノンの強い相互作用を考慮する必要があると思われるが、(iii)、(iv) で述べたようにキャリア捕獲準位が相当広く分布していること、および温度依存性が弱いこと、などのために、 $\alpha\text{-Si:H}$  に比べてどの程度強

い相互作用を有するかは判然としない。

$\alpha$ -Si:Hでは空間的に比較的離れたバンド端可及準位に捕獲された電子・正孔間のトンネル効果による輻射再結合が発光において支配的であるのに対して、 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H (x~0.2) では、バンド端可及準位に捕獲された双対あるいは束縛励起子の輻射再結合が発光において支配的であると考えられる。

#### 4-5 発光材料としての $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H

以上全ての実験結果を総合して、この系の発光材料としての評価を行った。

発光材料としての $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hの特徴は、

- (i) x=0.2 (TMSのみから作製した場合)の組成の材料では、室温において明るい(効率~10%)白色発光を有す。温度依存性も小さい、
- (ii) Si組成xを変化させれば、可視波長領域において発光色を制御できる、
- (iii) 低温において、Siあるいはガラス基板上に付着性の良い薄膜を作製でき、かつ600°C 5時間熱処理しても発光に関しては劣化がみられない、

などである。

したがって、このアモルファス発光材料は、結晶半導体発光材料とは異なる分野に応用することか可能な新発光材料となりうると思われる。

ただし、この材料に問題点がないわけではない。それは主として、電気的性質に関連した問題である。

発光機構の検討から、この系ではキャリアが走行しにくいことが示唆された。これはすなわち、この系に外部からキャリアを注入することが可能か否か、あるいはキャリアを効率的に輸送できるのかといった疑問を提起するものである。

また、光吸収スペクトル、フォトルミネッセンススペクトルから、バンド端のすそ準位が広く分布している可能性が大きいことも明らかとなった。このことは、この系に対して、不純物添加による電導度制御が $\alpha\text{-Si:H}$ のように可能か否かという疑問を提起するものである。すなわち、これらの疑問は $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 系の半導体としての電気的性質を検討する必要があることを指摘するものである。

そこで次節では、この目的に沿った $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 系のn型電導度制御についての実験結果を述べることにする。

#### 4-6 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ の n 型電導性の制御

この節では、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の半導体としての電気的性質の評価を目的とした P および N 原子添加による n 型電導度制御の結果について述べる。この電導度制御は、ただ単にこの系の半導体的性質を調べるだけにとどまらず、応用上の観点から眺めれば、カリヤ-注入型発光素子の一つである LED (Light Emitting Diode) 作製への第一歩となるものである。

また、発光素子にとどまらず、ワイドギャップアモルファス半導体としての種々の応用の可能性を探る意味でも重要ステップとなるものと思われる。実際、アモルファスシリコン太陽電池の窓材料に目的で、 $\alpha\text{-Si}\text{:H}$  よりわずかにバンドギャップの大きい  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $E_g = 1.8 \sim 2.0 \text{ eV}$ ) に対して B 原子による p 型電導度制御が研究されている<sup>31)</sup>。

##### 4-6-1 P 原子によるドーピング

第 2 章で述べたように、本研究において作製した  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  はグロー放電分解法によるものである。したがって P 原子のドーピングも、気相中から P 原子を添加することにした。P 原子供給用のドーパントガスとしては、 $\alpha\text{-Si}\text{:H}$ , P において一般的に使用されているホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) ガスを用いた。具体的には、He 希釈 1%  $\text{PH}_3$  ガスボンベを用意し、これを質量流量制御器により流量制御を行ないつつ、原料ガス組成比にして  $\text{P}/(\text{Si}+\text{C})$  の比が最大 0.01 (1%) となる範囲内で P 原子ドーピングを行なった。具体的な作製条件は表 19 に示すとおりである。

GD  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H:P}$

starting materials	1) TMS (9.6-24 mol%)/He 2) $\text{SiH}_4$ (5 mol%)/He 3) $\text{PH}_3$ (1 mol%)/He
total flow rate	15 cc/min
chamber pressure	0.8-8.0 Torr
substrate temp.	200-250 °C

〔表 19.  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H:P}$  の作製条件〕

この条件のもとで  $\alpha\text{-Si:H}$  への P 原子ドーピングを行なったところ、暗電導度は  $10^{-11} (\Omega\text{-cm})^{-1}$  から  $10^{-4} (\Omega\text{-cm})^{-1}$  まで7桁の上昇が認められ、本作製装置により P 原子ドーピングが問題なく行なえることを確認した。

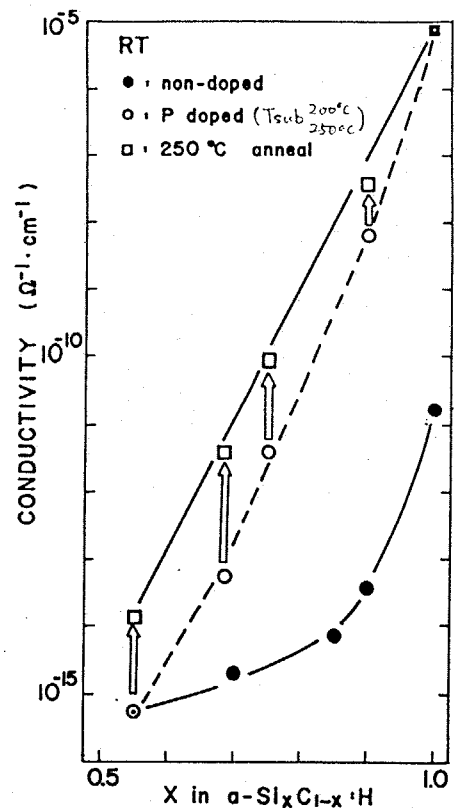
### (1) 電導度の変化

図51に P 原子ドーピング試料の電導度変化の様子を示す。(●がノンドーピング試料, ○, □が P ドーピング試料の電導度である。) 原料ガス中の  $\text{PH}_3$  分子添加の割合は,  $N$  を分子数とすると,  $N_{\text{PH}_3} / (N_{\text{TMS}} + N_{\text{SiH}_4}) = 10^{-2}$  である。

$\text{Si}$  組成  $X$  が減少してバンドギャップが大きくなるに従って、電導度はしだいに変化しなくなる。例えば  $X=1.0$  では6桁上昇していた電導度が,  $X=0.8$  では4.5桁,  $X=0.6$  では約1桁そして  $X=0.55$  ではノンドーピング試料の電導度と一致してしまう。つまり,  $\text{Si}$  組成  $X$  の減少とともに, ドーピング効率はいよいよ低下してしまう。

このドーピング効率の低下は, 以下の3項目のうち原因があると思われる。それは,

- (i) TMS あるいはその分解産物と  $\text{PH}_3$  との反応によって  $\text{PH}_3(\text{gas}) \rightarrow \text{P}(\text{solid})$  の分解反応が抑制された結果, 固有中の P 原子濃度が  $\text{Si}$  組成  $X$  の減少とともに低下した,
- (ii) アモルファスネットワーク構造の局所的な自在性のために, P 原子は四配位



(図51) P 原子ドーピングによる電導度変化の様子  
(□は○をアニールした場合)



で結合せずに、三あるいは五配位で結合してドナー準位を形成しない、

- (iii) 移動度バンド内の状態密度(バンドすそ準位およびバンド内欠陥準位)がSi組成xの減少とともに増加したため、ドナーから供給される電子がこれらの準位に補獲されてしまいフェルミ準位が大きく変化しない、

などである。

これらのうち、(i)については試料の微量分析を行なっていないので、ここでは保留しておく。そこで、最初に(ii)について簡単に考察してみる。

まずP原子が五配位をとる可能性であるが、この場合P原子は $sp^3d$ 混成軌道を形成する必要がある。このような結合はV族(N原子以外の)のハロゲン化合物においてのみ確認されており、しかもあまり安定ではないことが知られている<sup>50)</sup>。したがって分子の結合形態を保存しやあるいはアモルファスネットワーク中において、この五配位結合が形成される可能性は小さいと考えられる。

一方、Pを含む分子(例えばPの有機化合物)ではP原子は $sp^3$ 混成軌道を形成して三配位で結合することが知られている<sup>50)</sup>。したがって、アモルファスネットワーク中のC原子あるいはH原子の増加とともにP原子にはこれらの原子が配位する機会が多くなるので、Si組成xの減少とともにPはドナーとして働かなくなる可能性がある。

次に(iii)について簡単に考察してみる。

P原子が四配位で結合した場合のドナー電子の解離エネルギーを、水素原子モデルにより試算してみると次のようになる。

$$E_0 = -13.6 \left( \frac{m_e^*}{m_0} \right) \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \quad [\text{eV}]$$

$$= -13.6 \left( \frac{m^*}{m_0} \right) \left( \frac{\epsilon_0}{10\epsilon_0} \right)^2 = -0.136 \quad [\text{eV}] \quad (x=0.5)$$

この計算では、 $m_e^*$ はとりあえず(短距離秩序のみ有効であると仮定して) $m_0$ に等しい

といて、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の  $x=0.5$  とし、 $\epsilon \sim 10\epsilon_0$  とおいた。

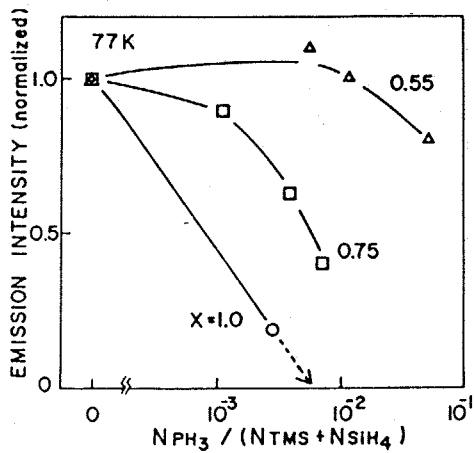
この値は、伝導帯の移動度端からの深さに相当する。したがって、移動度アップ内の準位数がドーピング量よりも少なければ、P原子はドナーとして働きうると考えられる。しかし、この値を実際の  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系に適用すれば、ドナー準位はバンド端のすそ準位と重なって存在することになると思われる。

また、他の原料ガスを用いたグロー放電分解法により得られた  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  では、試料の水素濃度が高いにもかかわらず、スピン濃度が高い ( $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) という報告があり<sup>51)</sup>、ギャップ内準位も  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  に比べて多数存在するものと思われる。

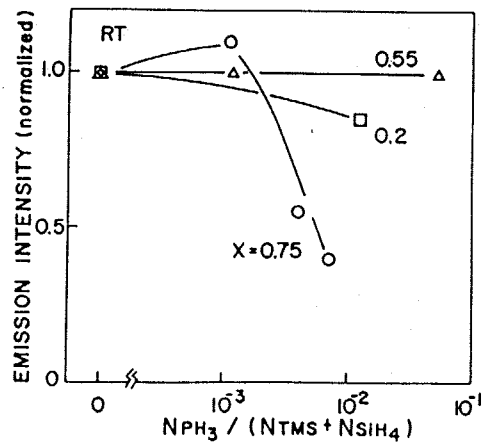
したがって、これらすそ準位、欠陥準位の状態密度が大きければ、ドナー電子はこれらの準位を埋めるのに使われるので、互ルミレベルは伝導帯に何かであまりシフトしない可能性がある。

[2] フォトルミネッセンスの変化

図52に、77Kでの発光強度のPドーピング量依存性を示す。  $x=1.0$  するわけ  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  では 添加  $\text{PH}_3$  量の増加にともなって、発光強度が急激に低下する。これは、Pドナー準位が、非輻射過程にたつた電子の補獲準位として働くことを暗示している。一方、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  では、 $x$ の減少にともなって、こう



(図52)



(図52, 図53) 発光強度のPドーピング量依存性 (図53)

した発光強度の低下傾向がみられなくなる。

図53に、さらにSi組成の小さい試料について室温における発光強度に対するドーピング量依存性を示す。X=0.75では、発光強度の低下が認められるが、X≤0.55では、こうした傾向が認められない。

もしも、P原子によりドナー準位が形成されるならば、その位置はバンド端のすそ準位と重なり合うであろうから、バンド端のすそ準位を発光帯とするこの系の発光は、スペクトル形状、強度とも何らかの影響を受けるはずである。ところが実際には、Si組成Xが小さくなると、P原子はフォトルミネッセンスに対して全く影響を及ぼさなくなる。このことと、電導度制御において得られた結果とを考え合わせると、P原子はネットワーク中で三配位結合をとって不活性化されている可能性が強いものと思われる。

### [3] まとめ

Pドーパ試料の挙動を簡単にまとめると、表20のようになる。

		X=0.2	X=1
(電導度変化)	$\sigma_P / \sigma_{non}$	~1	~10 <sup>7</sup>
(発光エネルギー)	$E_{opt}$	unchanged	
(発光エネルギー)	$E_{PL}$	unchanged	
(発光強度変化)	$I_P / I_{non}$	~1	~0

[表20. Pドーパ試料の挙動]  $\left( \frac{N_{PH_3}}{N_{TMS^+} + N_{SiH_4}} \right) = 10^{-3} \sim 10^{-2}$

Si組成Xの減少にともなって、P原子は不活性化になっていくと考えざるを得ない。

今後、① P原子の团相への取り込まれ率、② Pの配位数(三配位か四配位か)、を実験的に検証する必要があると思われる。

①については、ハイドロゲン試料の微量分析(団体マスペクトル、XPS、AES、EPMAなどの物理分析)を行なう必要がある。その上で、②について、化学結合状態の検討(UPS、XPS、AES)あるいは光吸収端近傍の低吸収領域の

検討を行なえば、P原子の配位数に関してある程度はきりした結論が得られるものと思われる。

もしもP原子が四配位で結合するのであれば、あとはキヤブ内の欠陥準位を減少させればよいことになるので、水を均一に取り込むような作製法を検討すればよい。この際、第三章で述べた新しい作製法が有効であるかもしれない。

一方、P原子が三配位で結合するのであれば、他のドーパントを検討する必要がある。この場合、N, As, Sbなどが検討の対象になると考えられる。

#### 4-6-2 N原子によるドーピング

P原子ドーピングにおいて $\text{PH}_3$ ガスを用いたのと同様、N原子ドーピングの場合も、気相中からのN原子添加を試みた。N原子供給用のガスとしては高純度(99.9999%)  $\text{N}_2$ ガスを使用した。 $\text{N}_2$ ガス添加量は0 vol%から70 vol%まで質量流量制御器を用いて制御した。他の作製条件は、 $\text{PH}_3$ ガス添加の場合と同じである。

ところで、N原子がネットワークに組み込まれた場合に予想される効果としては、

- (i) 結晶SiCと同様、Nが四配位で結合してドナーになる、
- (ii) Nが三配位で結合して新たなダングリングボンドターミネータとなる、
- (iii) 多量のNが三配位で結合したために、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ と $\alpha\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}:\text{H}$ の混合した新しいアモルファス混晶系に移行する、

などが考えられる。

以下に結晶SiCの組成に近い $\alpha\text{-Si}_{0.6}\text{C}_{0.4}:\text{H}$ の試料に対するN原子添加効果について述べる。

$\text{N}_2$ ガスはグロー放電分解法では、分解率が低い( $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 混合ガスで $\alpha\text{-Si}:\text{H}, \text{N}$ を作製したがバンドキップは大きく変化しなかった)ものと考えられるので、 $\text{N}_2$ ガスを70 vol%と多量に添加しても、膜に取り込まれるN量はごく少量であると思われる。

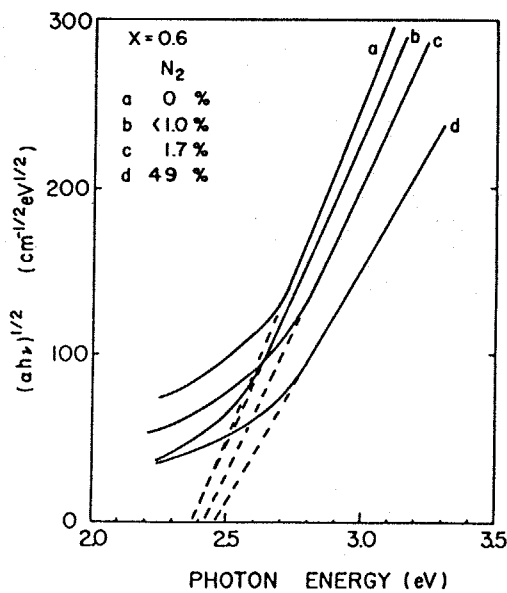
(1) 光吸収スペクトル

図54に、N<sub>2</sub>-ドーピング試料の光吸収スペクトルの  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロットを示す。

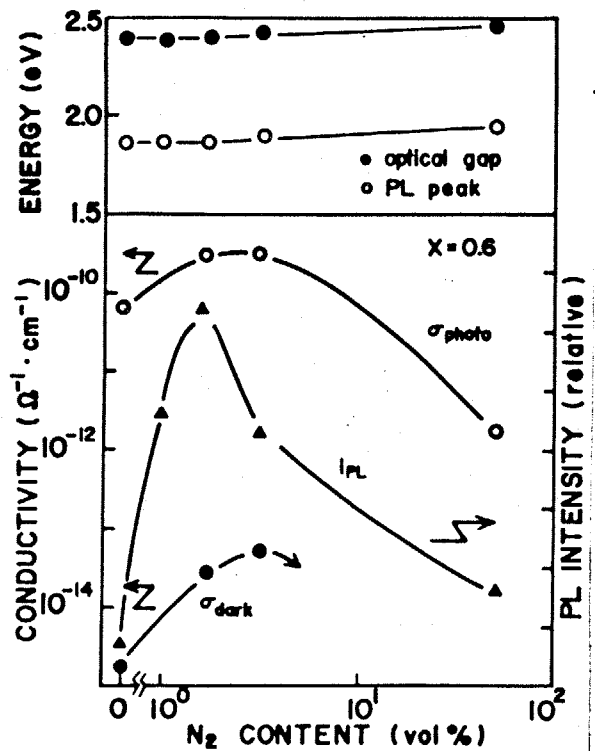
N<sub>2</sub>ガス添加量の増大とともに、光学ギャップは大きくなり、同時に、傾きB'は減少する傾向にある。すなわち、N<sub>2</sub>ガスを多量に添加すると、試料は a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H と a-Si<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>:H との混合した新しいアモルファス混晶系に移行するものと思われる。

(2) 暗電導度, 光電導度, 発光強度の変化

図55に、添加N<sub>2</sub>ガス量に対する光学ギャップ, 発光ピーク, 発光強度, 光電導度および暗電導度の変化の様子を示す。



(図54) N<sub>2</sub>ガス添加に対する吸収スペクトルの変化



(図55) N<sub>2</sub>ガス添加に対する試料の性質の変化の様子 (測定時室温)

$N_2$ ガス添加量が数%までの範囲内では光学キャップ、発光ピークはともに変化しない。しかしながら、暗電導度は約2桁上昇し、また光電導度・発光強度はともに約1桁ずつ増大する。すなわち、この程度の添加量の範囲内では、N原子はドナーおよびダングリングボンドターミネータとして働いている可能性が大きい。

$N_2$ ガスの添加量をさらに増加させた場合、光学キャップはしだいに広がり、同時に発光スペクトルも高エネルギー側にシフトする。すなわち、試料は新しいアモルファス混晶系に移行していくと考えられる。また、新しい混晶系に移行した場合、暗電導度、光電導度および発光強度はしだいに減少する。

### (3) まとめ

結晶SiCでは、N原子は非常に浅いドナー準位を形成することが知られている<sup>2)</sup>。しかしながら、 $a-Si_xC_{1-x}H$ 系にN原子をドーピングした場合、N原子は、(i) N量が少いと、四配位で結合したN原子はドナーに、三配位で結合したN原子はダングリングボンドターミネータになるという2つの働きを果たし、(ii) N量が多いと、試料はSi, C, N, Hから構成される新しいアモルファス混晶系に移行する、という合計3つの働きを持っているものと思われる。

ところで、本研究では分解率の低い $N_2$ ガス<sup>注)</sup>を使用したために、気相中にかなり $N_2$ ガスを導入しなければならなかった。このことがあるいは、気相中の分解プロセスあるいは表面スパッタ効果をHe雰囲気と異なるものにして、それが膜質に影響を及ぼしているとも考えられる。

したがって、今後N原子のドーピングを行なう場合には、

分解率の良い $NH_3$  (アモニア) ガスを使用するのが望ましいと思われる。

【注】 排ガス中にHCNが含まれていたため、 $N_2$ 分子が $CH_3$ ラジカルと反応していることは確実にあるが、それは直接N原子の生成に結びつかない。

#### 4-7 応用上の問題点と可能性

この系の発光材料としての問題点は、Si組成 $x$ が減少して室温での発光確率が高くなるにつれて、この系の電導性の制御が困難となることにある。

これは、C組成の大きい $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  ( $x > 0.2$ ) によって構成される青白色LED (Light Emitting Diode) など、p-n接合を利用したキャリア注入型の発光素子の作製が簡単に行えないことを意味する。逆に、Si組成の大きい $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ を用いれば、p-n接合を形成することは可能であると考えられるが、室温での強い発光をこの素子から期待することは難しい。

以上の点から、この系の発光素子への応用の第一歩としては、Si組成 $x$ の小さい $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ を発光層とするキャリア衝突励起型の発光素子が考えられる。

## 4-8 第4章のまとめ

### 4-8-1 光吸収に関するまとめ

1.  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の光学ギャップは Si と C の混晶効果のために炭素組成の大きい試料ほど大きくなることを確かめた。

具体的には,  $\text{SiH}_4$  のみを原料ガスとする場合で  $a\text{-Si}:\text{H}$  の  $1.8\text{eV}$ , テトラメチルシランのみを原料ガスとする場合で  $a\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}:\text{H}$  の  $3.0\text{eV}$  であり, 両者の混合ガス系を原料ガスとする場合には, その中間の値を連続的にとることを確認した。

2. 光吸収端の立ち上がりは, C 組成の増加にともなって鈍くなることを見出した。

Davis-Mott の式にもとづいて検討した結果, C 組成の増大にともなってバンド端すその局在準位が広く分布するようになると考えた。

3. 作製基板温度を高くするに従って, 光学ギャップは低エネルギー側にシフトする。このシフトの大きさは, Si 組成  $x$  の小さい試料ほど大きい。この現象を H 含有率と結びつけて考えた結果, 次のように整理できることを見出した。

全組成領域で, 基板温度の上昇にともなって水素含有率は減少するが,

- ① Si 組成  $x$  の大きい領域では, 水素量の減少は直接ダングリンゲボンドの生成に結びつかず, 結合水素による二次的な混晶効果のために光学ギャップが小さくなるだけである。
- ② Si 組成  $x$  の小さい領域では, 水素量の減少はそのままダングリンゲボンドの増加に直結するため, 低エネルギー側の吸収係数が増大



して光学ギャップがみかけ上大幅に小さくなる。

#### 4-8-2 フォトルミネッセンスに関するまとめ

1.  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の発光は、吸収スペクトルの変化に対応して変化する。  
すなわち、① Si組成を減少させていくと、発光スペクトルが高エネルギー側にシフトする。  
② Si組成を減少させていくとバンド端の電子準位の分布が広くなるのを反映して、スペクトル半値幅が大きくなる。  
③ ①②の結果、TMSのみを原料とする  $E_0 = 3.0\text{eV}$  の試料では、ピーク波長  $480\text{nm}$  の青白色の発光が観測される。(この系としては最短波長の発光である。)

2. この系の発光の性質をまとめると次のようになる。

Si組成 X	X=1.0		X=0.2
光学ギャップ (eV)	1.8		3.0
発光ピーク (eV)	1.4		2.5
半値幅 (eV)	0.2		0.8
発光強度 (RT)	発光せず		bright (~数%)
(MK)	bright		bright
発光減衰時間	~1 msec		~300 psec

すなわち、Si組成 X の減少にともなって、 $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  の発光の性質が次第に失われ、 $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}:\text{H}$  に代表されるこの系独自の発光の特徴が顕著になる。

3. ピコ秒分光法による発光の過渡特性から、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  ( $x \sim 0.2$ ) の発光機構について検討した。

その結果,  $\alpha\text{-Si:H}$ では空間的にはなれた局在準位間のトンネリングによる輻射再結合過程が支配的であるのに対して,  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$ では生成した電子・正孔がほとんど拡散せずに双子対あるいは励起子としてバンドすその局在準位に捕獲され、輻射再結合する過程が支配的であると考へた。また, 水素量と発光強度の関係から, ダングリングボンドが非発光中心であると考へた。

4. ①室温における発光効率が低いこと(数%~10%), および②発光の温度依存性が小さいこと, からSi組成の小さい $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ が発光材料として有望であると評価した。
- さらに, ③作製基板温度が低いこと, ③基板に対する選択性が緩和されること, なども考へ合わせると, この系がアモルファス発光材料として, 結晶半導体とは異なる応用が可能であると思われる。

#### 4-8-3 n型電導性の制御

- 原料ガスに $\text{PH}_3$ (ホスフィン)および $\text{N}_2$ ガスを添加することによって, この系のワイドギャップ領域( $E_g > 2.0\text{eV}$ )におけるn型電導度制御を初めて試みた。この系では, C組成の増加にともなう低抵抗化が困難になるという結論を得た。
- ①P, N原子が三配位で結合する, ②移動度ギャップ内に状態密度が大きい, ことに原因があると考へた。
- C組成が比較的大きい場合( $\alpha\text{-Si}_{0.6}\text{C}_{0.4}$ ),  $\text{N}_2$ ガス添加により作製した試料がノンドーパ試料に比べて良質であることがわかった。すなわち, ①Pドーパ試料よりも暗電導度が大きい, ②ノンドーパ試料よ

りも発光強度が強い, ③ ノンドーパ試料よりも光電導の $\eta_{\mu\tau}$ 値が大まい,  
などの実験結果を得た。

## 第5章 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜発光素子

本章では、試作した  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  薄膜発光素子について述べた。まず前章で得られた発光材料としての評価結果にもとづいたこの系の応用分野、および過去のアモルファス半導体発光素子について説明した。次に、この系を発光層とする交流駆動型の二重絶縁構造型薄膜発光素子(ac-EL素子)の作製法および素子の諸特性(発光波形, 発光スペクトル, 電圧輝度特性, 発光効率)について述べた。最後に、この素子の抱える問題点を整理し、その解決策を考察した。

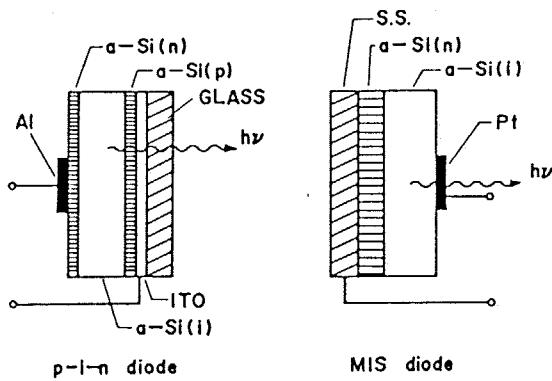
5-1 これまでのアモルファス半導体発光素子

薄膜太陽電池, 撮像管あるいは電子写真用感光体へのアモルファスSiの適用をめざした応用研究が非常に活発に行なわれている現状にあつて, アモルファス半導体材料を用いた発光素子に関する基礎的・応用的研究はごくわずかである<sup>54)~58)</sup>。しかも, それらの研究報告は全て a-Si:H あるいは a-Si:H, F を発光層としたものであった。

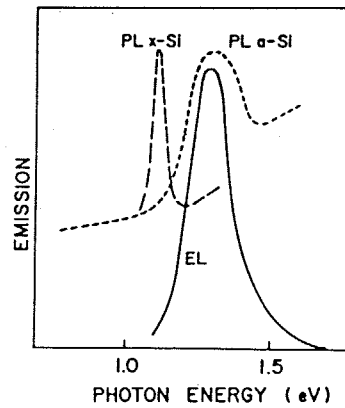
a-Si:H を発光層とする素子(図56)では, 図57に示すような赤外光の発光が観測された。このエレクトロルミネッセンス(EL)は, この系のフォトルミネッセンス(PL)の性質を反映して, 室温での発光は通常困難であることが知られている。(ただし, 最近, a-Si:H p-i-n 構造において室温でのELが観測されている<sup>58)</sup>)

したがつて, a-Si:H は優れたアモルファス受光材料である反面, 発光材料としては不適当な系であるといえる。

ところで, ワイドギャップアモルファス半導体としては, 本研究以外にカルコゲナイド系が半導体が挙げられるが, それらを応用した可視発光素子の研究は現在のところほとんど行なわれていないようである。換言すれば, アモルファス発光素子の研究は受光(a-Si:H)およびメモリ(カルコゲナイド)素子関連の研究に比べて立ち遅れていると思われる。



(図56) a-Si:H 発光素子の構造<sup>54)</sup>



(図57) a-Si:H の PL および EL<sup>54)</sup>

## 5-2 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 発光素子作製の目的と方針

前章において明らかとなった  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の特徴をまとめると、次のようになる。

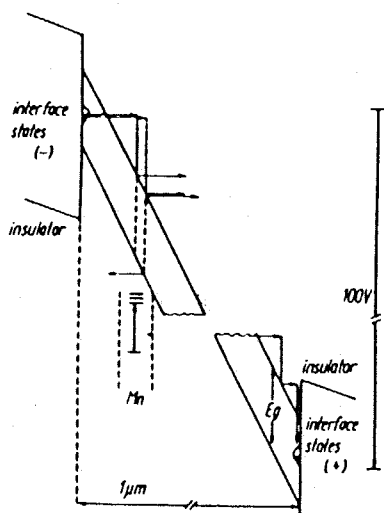
- (i) テトラメチルシラン(TMS)のグロー放電分解法により作製した  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$  は、光学ギャップ 3.0 eV を有し、室温において白色のフォトルミネッセンスを示す。
- (ii) TMS と  $\text{Si:H}_4$  混合ガスのグロー放電分解法により、光学ギャップの異なる  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ) を作製することが可能で、可視波長域において発光色を制御することが可能である。
- (iii) 低温 ( $50^\circ\text{C}$ ) において、Si あるいはガラス基板上に付着性の良い薄膜を作製することが可能である。しかも、 $600^\circ\text{C}$  (5hr) 熱処理後でも、フォトルミネッセンス発光強度は低下しない。

これらの特徴をいっしょに生かすことができれば、結晶半導体発光材料とは異なる用途を、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  に期待できる。

一例として、大面積フラットパネルディスプレイ用発光層へのこの系の適用が考えられる。この目的には、Si IC あるいは  $\alpha\text{-Si}$  TFT と一体化した積層型発光素子が最適であると思われる。そこで、本研究では、目的達成への第1段階として、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  を発光層とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子を試作することとした。

すなわち、具体的には、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x=0.2\sim 0.4$ ) 発光層を  $\text{Y}_2\text{O}_3$  透明絶縁体ではみ込んだ二重絶縁構造型の交流駆動薄膜エレクトロルミネッセンス素子 (ac-EL 素子) の試作を行なった。

## 5-3 交流駆動薄膜エレクトロルミネッセンス素子



Hot electron processes in MISIM structures  
under a field of  $10^6$  V cm $^{-1}$ ,  $E_g \approx 4$  eV assumed

(図58) ac-EL素子のモデル図<sup>59)</sup>

二重絶縁構造型 ac-EL素子は、電極 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 電極 (MISIM) といった対称型の構造を有する素子である。ここで、絶縁層としては、一般に①発光層よりも誘電率が大きく、②絶縁破壊しき値が高く、③発光波長領域においてできるだけ透過率の高い、物質を選択するのが望ましい。

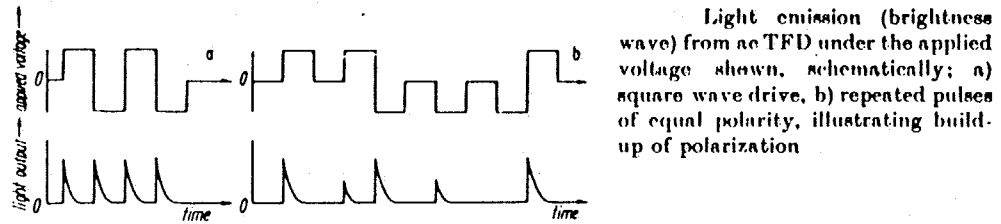
以下に図58を使って、ac-EL素子の駆動原理を説明する。

この素子に電圧を印加して、発光層の電界強度が  $10^6$  V/cm 近くに達すると、絶縁層 / 発光層 界面あるいは発光層のキャップ内準位に捕獲されていたキャリア (図58では電子) は伝導帯にトンネルしてフリーキャリアとなる。このキャリアはその後高電界により加速され、ホットキャリアとなって発光層中を走行する。このホットキャリアはやがて発光中心に衝突して、その運動エネルギーを発光中心に与える。

励起された発光中心は、緩和過程において光を放出し、それがエレクトロルミネッセンスとして観測される。

一方、衝突後のキャリアは、電界により再び加速され、発光中心を励起しながら、対極側の絶縁層 / 発光層 界面に再捕獲される。ここで印加電圧の向きを逆にすると、再捕獲されたキャリアは再び伝導帯に移り、ホットキャリアとなって発光中心の衝突励起を繰り返しながら、対極に向かって走行する。

したがって、交流電圧を素子に印加すれば、発光は持続する。また、電界の向きを変えた直後がホットキャリアの数が最も多いので、発光強度はこの時が最も強い(図59)。



(図59) 方形波を印加した場合の発光波形概略図<sup>59)</sup>

このように、ホットキャリアの運動エネルギーを利用して発光中心を励起する方式はキャリア衝突励起型発光素子と呼ばれる。また、こうした発光素子では、発光層に希土類元素などの発光中心を添加するのが一般的である(例えば、 $ZnS:Mn^{59)}$ )。

この素子の長所は、キャリアを外部から注入する必要がない点である。したがって、キャリアの注入が困難な絶縁体であっても発光層として活用できる。

その反面、素子の内部に凍結されているキャリアを高電界により解放する過程が必要となるため、駆動電圧が高くなければならないという短所をあわせ持つのである。

このことは、素子を精密に作製しなければならないことを意味する。なぜなら、微小な凹凸、ゴミの混入などが電界集中を誘起するため、素子が絶縁破壊される確率が高くなるからである。

以上述べた事柄をまとめると次のようになる。

- (i) ac-EL素子は、発光層内のホットキャリアを利用するキャリア衝突励起型の発光デバイスである。
- (ii) 外部からキャリアを注入する必要がないため、発光層が高抵抗でも構わない。



- (iii) しかしながら、駆動電圧が高くなる短所がある。しかも交流電圧を印加しなければならぬ。
- (iv) 素子の絶縁破壊を防止して安定な動作を行なうためには、素子の作製工程を精密化する必要がある。

#### 5-4 素子の作製方法

二重絶縁構造型 ac-EL 素子の絶縁層には、この素子で一般に用いられる  $Y_2O_3$  薄膜を用いた。 $Y_2O_3$  は可視領域において透明で、その比誘電率  $\epsilon$  は  $\epsilon=12$  である。

一方、発光層にはバンドギャップが大きく室温において白色発光 (フォトルミネッセンス) を示す Si 組成  $x$  の小さい  $a-Si_xC_{1-x}:H$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) を用いた。

作製手順は以下のとおりである。

(i) 透明電極 ( $In_2O_3:Sn$  Indium tin oxide, ITO) をコートしたガラス基板 ( $<100^\circ C$ ) 上に、電子ビーム蒸着法により厚さ  $3000 \text{ \AA}$  の  $Y_2O_3$  層を堆積させる。下表の蒸着条件により、絶縁性の優れた透明な  $Y_2O_3$  層が得られた。

蒸着源として使用した  $Y_2O_3$  ペレット<sup>註)</sup>の純度は 99.99% である。また、使用した電子ビーム蒸着装置は ULVAC EBV-6CH (日本真空(株)) である。

ELECTRON-BEAM EVAPORATED  $Y_2O_3$

beam voltage	7 KV
beam current	40-50 mA
pressure	$5-8 \times 10^{-6}$ Torr
substrate temp.	>R.T.
deposition rate	50-83 A/min
depositing time	1-2 hr

[表21.  $Y_2O_3$  絶縁層の堆積条件]

(ii)  $Y_2O_3$  蒸着後、基板を空気中に取り出し、ついでその基板を  $a-Si_xC_{1-x}:H$  作製装置に移して、グロー放電分解法により厚さ  $2000 \text{ \AA}$  の  $a-Si_xC_{1-x}:H$

【註】  $Y_2O_3$  ペレットは、市販の純度 4N の  $Y_2O_3$  粉末 (漆川理化学(株)) を錠劑整型機により  $40 \sim 50 \text{ Kg/cm}^2$  の圧力で押し固めて作製した。ペレットの焼成は特に行なわなかった。

( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) を堆積させた。下表にこの発光層の堆積条件を示す。

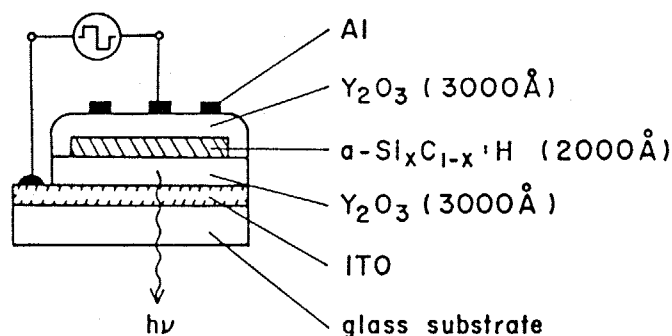
GD  $\alpha$ - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$

starting material	TMS (23 mol%) / He
total flow rate	10 cc/min
pressure	0.8 Torr
substrate temp.	40-200 °C
deposition rate	30-200 Å/min
Si composition x	0.15-0.2
optical gap	3.0-3.1 eV

〔表22.  $\alpha$ - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  の堆積条件〕

- (iii) 発光層作製後、再び電子ビーム蒸着器に試料を移し、(i)と同じ条件において厚さ3000Åの $\text{Y}_2\text{O}_3$ 膜(第2絶縁層)を発光層の上に堆積させた。この際、低温(50°C)において作製した $\alpha$ - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ の上に $\text{Y}_2\text{O}_3$ 層を堆積させると、この試料にのみ多数の深いクラックが入ってしまった。そこで低温作製を断念し、 $\alpha$ - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ 発光層作製時の基板温度を100°C あるいは200°Cの2点に絞り、この温度で作製した発光層の上に $\text{Y}_2\text{O}_3$ 膜を堆積させることにした。
- (iv) 最後に、第2 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 絶縁層の上に、直径3mmのAl電極を通常の真空蒸着法により堆積させた。

このようにして作製した素子の概略図を図60に示す。



(図60) 素子の概略図

## 5-5 素子の評価

作製した素子に交流電圧(周波数1KHzの方形波およびsin波)を印加して、実際の駆動を試みた結果、素子の安定性は発光層の組成によって大きく異なることを経験的に見出した。すなわち、テトラメチルシラン(TMS)のみを原料として作製した $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$ 層を発光層とする場合には、比較的明るく青白色のエレクトロルミネッセンスが観測されるが、それは極めて不安定で短時間(数10秒~数分間)のうちに劣化して黒色化してしまうか、あるいはショートして電圧がかからなくなってしまい、測定データを取得するには到らなかった。

ところが、TMSに $\text{SiH}_4$ を添加して作製した $x=0.3, 0.4$ の組成の $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ を発光層とする場合には、 $x=0.2$ と傾向が全く異なり、暗いが安定して長時間持続するエレクトロルミネッセンスを観測することが可能であった。

この現象が、この系の本質的な性質にもとづくものなのか、あるいは単なる作製技術上の問題なのか本研究では深く追求できなかった。

以下に、

(i) 矩形波交流電圧に対する、電流および発光波形、

(ii) エレクトロルミネッセンススペクトル、

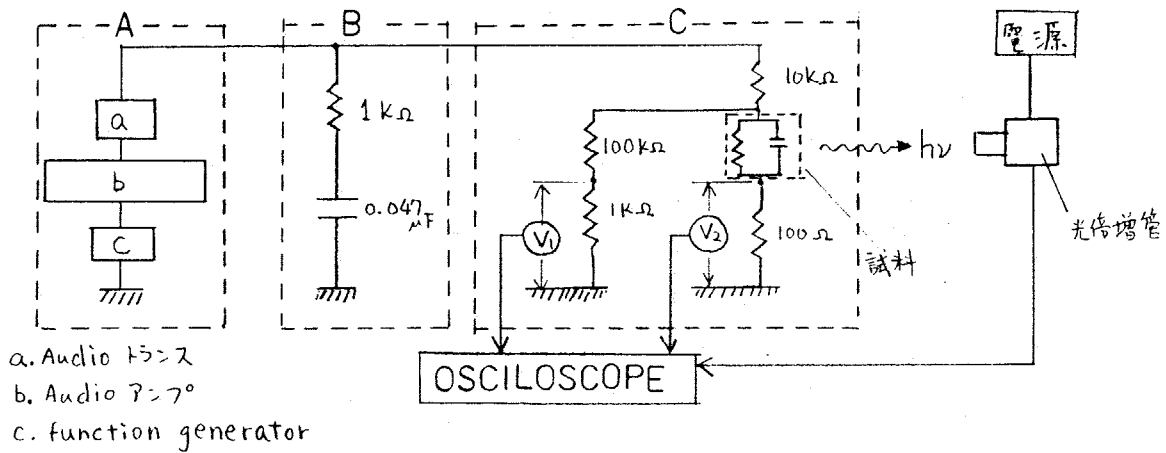
(iii) 電圧~発光強度特性、

(iv) 発光(エネルギー変換)効率、 についてのデータを示すが、それら

は、安定に動作する発光素子すなわち $x=0.3, 0.4$ を発光層とする素子から、室温において得られたものである。

### 5-5-1 電流および発光波形

図61に、EL素子の動作特性を測定したシステムを示す。



(図61) EL素子の駆動・動作特性測定システム

図中、セクションAは交流電圧発生系(駆動系)である。ファンクション・ジェネレーターで発生させた交流波形はオーディオアンプ(Aurex SB-177C, 出力100w)により増幅し、それをさらにオーディオ用トランスにより昇圧して駆動用電圧を発生させるようにした。この組み合わせにより、最大振幅1kVまでの交流電圧を発生させることが可能であった。また、電圧の調節はオーディオアンプのボリュームつまみにより行なった。

セクションBは、AとCとの間に入るフィルター系である。インピーダンス不整合により生じる矩形波の ringing 波(高周波 $\sim 1\text{MHz}$ )をこの回路によりとりのぞき、矩形波の形を整える働きをする。

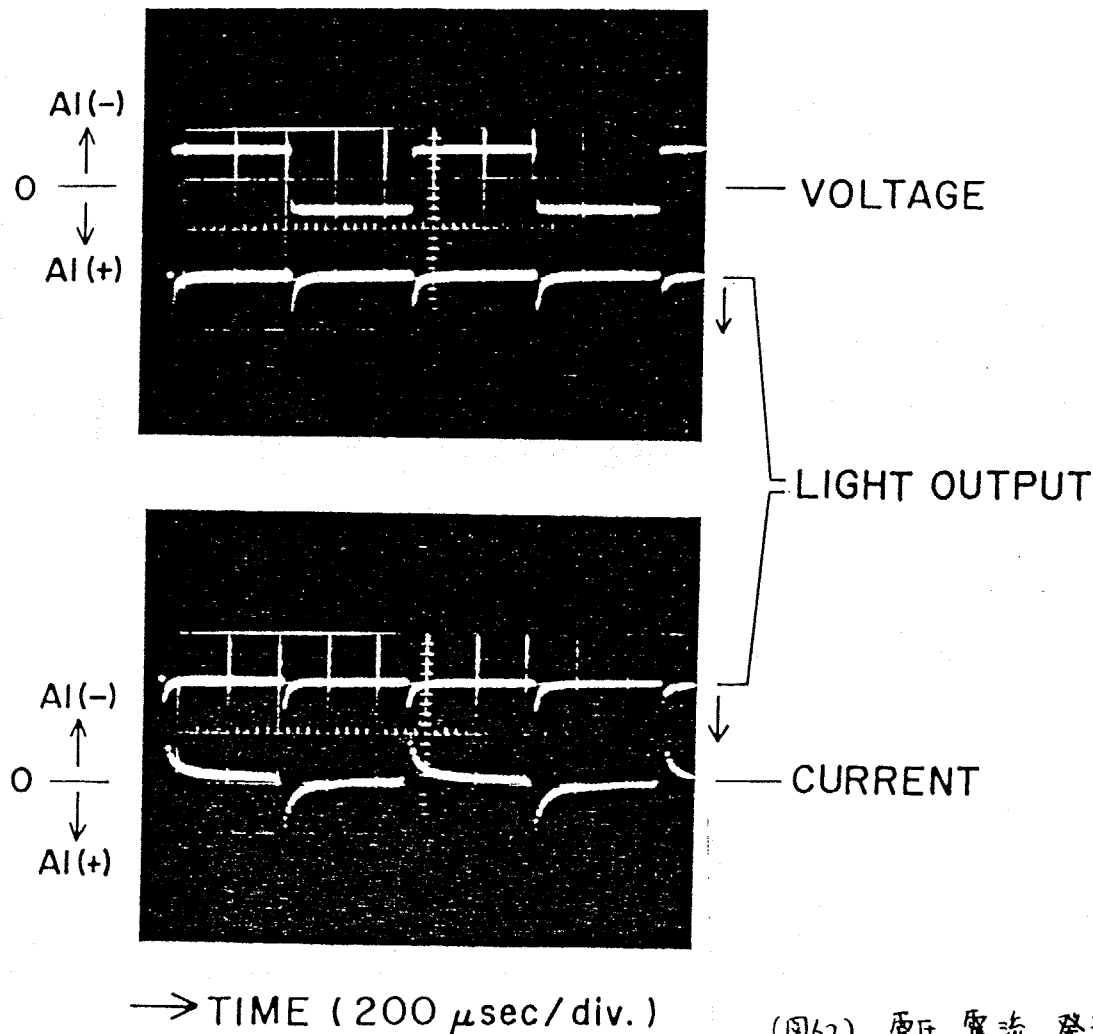
セクションCでは素子の印加電圧波形および電流波形を測定する。すなわち、 $V_1$ をモニターすることによって試料に印加される電圧の大きさおよび波形を知ることができる(印加電圧 $= 100 \times V_1$ )。また、 $V_2$ をモニターすることによって、素子に流れる電流の大きさおよび波形を知ることができる。さらに、発光波形については、素子の近くに設置した光倍増管によりモニターすることとした。(ただし、発光スペクトルを測定する場合には、素子と光倍増管の間に分光器

を設置する。)

素子に周波数1kHzの矩形波を印加すると、電圧が低くて素子が発光しない間は、素子への充・放電電流( $\tau \sim 5 \mu\text{sec}$ )のみが観測される。

ところが、印加電圧が100V (=振幅)を超えて、素子が発光しはじめると、充・放電電流よりも長い時間成分( $\tau \sim 170 \mu\text{sec}$ )を持つ試料電流が観測されるようになる。この時の矩形波電圧に対する、電流および発光波形を図62に示す。

電流、発光ともに、矩形波の電圧の極性が変化する瞬間に最も顕著に観測される。これは、この素子の発光が、典型的なキャリア衝突励起型のエレクト



(図62) 電圧, 電流, 発光波形

トロールミネッセンスであることを示すものである。

しかしながら、発光減衰時間は $ZnS:Mn$ の場合 $(\sim 1\text{msec})$ <sup>5)</sup>に比べて非常に遅く、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の遅いフォトルミネッセンス減衰時間(第4章参照)を反映した測定結果となっている。

### 5-5-2 エレクトロルミネッセンススペクトル

素子からの発光色は、肉眼では白色に見える。

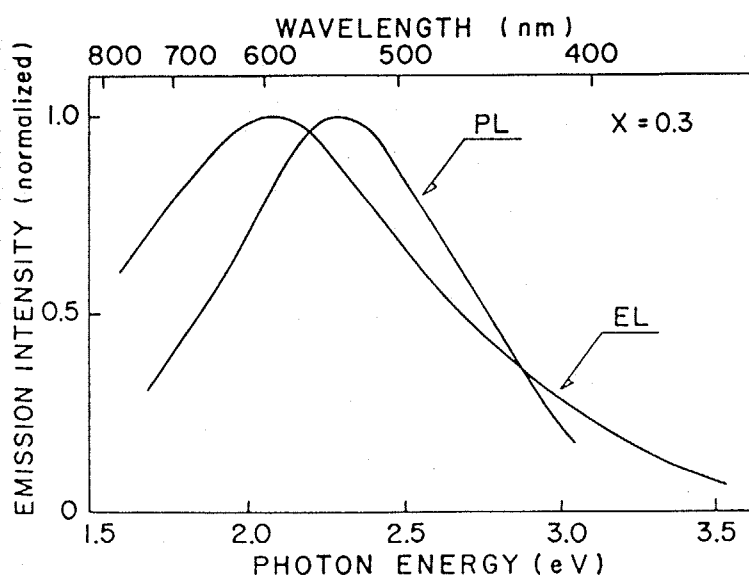
図63に、室温において測定したエレクトロルミネッセンススペクトル(ELスペクトル)とフォトルミネッセンススペクトル(PLスペクトル,  $Hg\ 365\text{nm}$ )とを合わせて示す。

この図より2つのことがわかる。

第1は、ELスペクトルのピークがPLスペクトルのピークよりも低エネルギー側に位置することである。

第2は、ELスペクトルがPLスペクトルに比べてブロードとなっている点である。

ところで、第4章において $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ の発光スペクトルが励起光依存性を有することを述べた。すなわち、光学ギャップよりも大きな光エネルギーで



(図63) 発光層のフォトルミネッセンスとエレクトロルミネッセンス

試料を励起した場合には、PLスペクトルは変化しないが、逆に光学キャップよりも小さい光エネルギーでバンド端のすそ準位を直接励起すると、発光スペクトルは低エネルギー側にシフトする。

ELスペクトルとPLスペクトルの違いも、これと似た現象であると考えられる。

発光層中のホットキャリアは、ある運動エネルギー分布を持っており、それらはバンド端のすそ準位を直接励起しながら走行しているものと考えられ、その結果、ELスペクトルはPLスペクトルよりも低エネルギー側にピークを持ち、しかもブロードになっていると思われる。

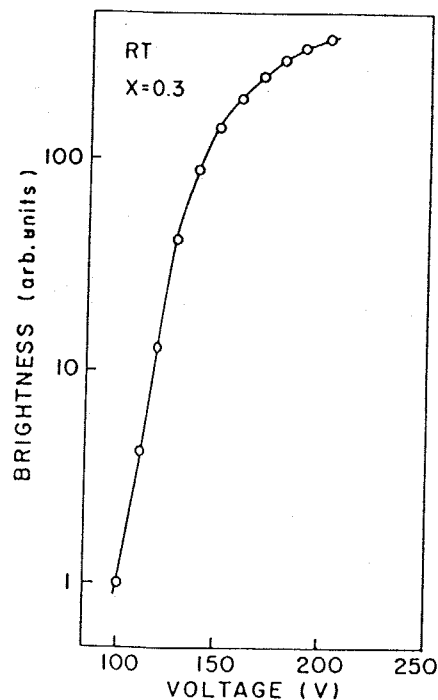
### 5-5-3 電圧～発光強度特性

図64に、素子を1kHzの矩形波で駆動させた場合の電圧(=振幅)～発光強度特性曲線を示す。

発光は印加電圧が約100Vを越えるあたりから観測されはじめる。発光強度は、180V近傍において飽和傾向を示しはじめるまでは、印加電圧の増大とともに急激に上昇する。

急激な立ち上がり、および高電界領域における飽和傾向は、ともに、ZnS:Mn薄膜aC-EL素子<sup>50)</sup>とまわめてよく似た特性であるといえる。

ところで、容量測定からもとめた $Y_2O_3$ および $a-Si_{0.3}Co_{0.7}H$ の比誘電率はそれぞれ11および3である。これらの値と図60で示した各層の膜厚の値を用いて、しきい電圧(100V)における発光層中の電界強度をもとめると、その値は



(図64) 素子の電圧～発光強度特性



$3 \times 10^6$  V/cmであった。この値は、同じ二重絶縁構造中のZnS:Mn発光層のしきい電界強度 ( $1 \sim 2.5 \times 10^6$ ) よりも幾分大きいものであるといえる。この電界強度値は、①ホットキャリア生成率およびその平均運動エネルギー、②発光中心へのエネルギー転換効率、などで決まるものと思われるが、本研究で作製した素子の発光層がアモルファス系であること、および発光中心が遷移金属ではなくてバンド端の可及準位であることなどを考慮すると、①、②のどちらの因子も、この素子の比較的高いしきい電界強度に影響しているものと思われる。

#### 5-5-4 発光効率(エネルギー変換効率)

図64における発光の飽和領域における発光強度はきわめて低く、 $1 \sim 1$  fLの範囲に入るものと推定される。この点を具体的に確かめる意味で、この素子のエネルギー変換効率をもとめ、ZnS:Mn薄膜ac-EL素子と比較してみた。

エネルギー変換率は次式で与えられる。

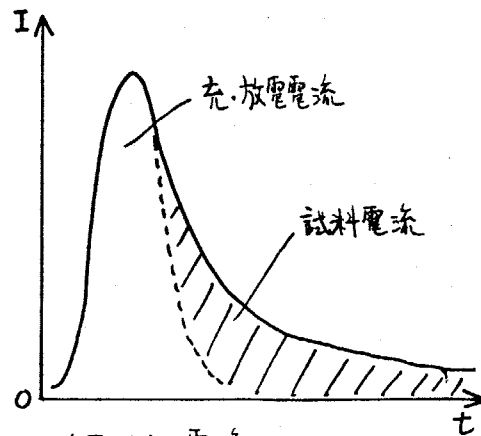
$$\text{エネルギー変換効率 (w/w)} = \frac{\text{発光パワー } P_2(\text{w})}{\text{素子の正味の消費電力 } P_1(\text{w})}$$

素子の消費電力は、電流波形を解析することによってもとめた。すなわち、全体の電流波形から、充・放電電流を差し引き、素子中(発光層中)を流れる正味の励起電流波形を分離し(図65, 斜線部分)、これを積分した後、印加電圧を掛け合わせて、 $P_1$ をもとめた。このことを式を用いて表わせば、

$$P_1 \text{ は、 } P_1 = \frac{|V|}{2} \times \int I(t) dt \times N$$

で与えられることになる。

( $|V|$ : 矩形波の振幅(ここでは  $|V| = 180$  V),  $N$ : 1秒間当たりの電流パルス回数(1 KHzの場合には  $N = 2000$  )。)



(図65) 電流波形

一方、発光パワー  $P_2$  は、発光スペクトル測定系の光増倍管の出力電圧と発光パワーの検量線を作製した後、発光スペクトルの縦軸(出力電圧)をパワーに換算し全体を積分することによって求めた。ここで、光増倍管の出力電圧～発光パワー検量線は、パワー既知(NDフィルターをかけたパワーを  $10^{-3} \mu\text{W}$  のオーダーまで低下させてある)の  $\text{Ar}^+$  レーザー(488nm)を完全拡散反射板( $\text{MgO}$ を蒸着した Al 板)上に絞り込み、それを発光スペクトル測定系により測光して、作製した。

このようにしても求めた  $P_1$ ,  $P_2$  より、この素子のエネルギー変換効率は  $10^6 \sim 10^5$  (W/W) と見積られた。

この値は、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$  ac-EL 発光素子の  $2 \times 10^4$  (W/W)<sup>60)</sup> より、はるかに小さいが、Mn をドーピングした  $\text{ZnS}$  ac-EL ではエネルギー変換効率がこの値よりも約 2桁低い<sup>61)</sup>ことを考慮すると、発光中心を特に添加している  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  としては妥当な値であると思われる。

### 5-5-5 発光機構

以上得られた結果を総合すると、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  ( $x=0.3, 0.4$ ) を発光層とする ac-EL 素子の発光機構は、この赤のバンド端すその局在準位を発光中心とするキャリア-衝突励起型である可能性が高い。

## 5-6 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜 ac-EL 発光素子の問題点と対策

$\text{ZnS}:\text{Mn}$  薄膜 ac-EL 素子が、作製技術の改良とともにその性能を向上させてきたことを例にとれば、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜 ac-EL 素子も、今後その性能の向上が期待でき、Si IC あるいは  $a\text{-Si}$  TFT と一体化した積層型の大面積発光デバイスに成長する可能性を秘めていると思われる。ところで、この発光素子の性能向上をめざす場合、次のような問題点を克服する必要があると思われる。

- (i) 動作の安定した、長寿命の素子を作製すること。(特に最も明るく発光する  $a\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}:\text{H}$  を発光層とする場合)
- (ii) 発光効率の向上

(i)については、各層中あるいは接合界面へのゴミの混入、表面の凹凸、クラックの発生などによる電界集中の結果ひき起こされると考えられるので、作製工程を工夫することによって克服できるものと思われる。

- すなわち、① 膜の付着力を増強するように作製条件を最適化すること、  
 ②  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  作製装置を改造して、基板上に副生成物の微粉末が付着しないようにすること、(例えば、反応室を広くして管壁を遠ざけたり、基板を下向きにマウントするなど)  
 ③ 各層を一つの反応室で連続的に作製すること、  
 ④ 絶縁耐圧の良い他の絶縁層を選択すること、  
 などが具体的対策として挙げられる。

- また(ii)については、① 発光層中のホットキャリアを増加させること、  
 ②  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の発光の内部量子効率の向上、  
 ③ 発光中心の積極的導入、  
 などが具体的対策として考えられる。

このうち①では、あらかじめキャリアを適量発光層中に導入しておくか、あるいはキャリア衝突イオン化率を向上させることが考えられる。

②では、欠陥(タンゲリングポイント)濃度の少ない発光層を作製することが必要である。

③では、発光層中に遷移金属を添加することが考えられる。

ともかくこれら①~③は、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-y}:\text{H}$ の作製法、光電物性に関する基礎的研究と密接に結びついているものと考えられる。

発光層がアモルファス半導体であって、キャリアの移動度が小さく、ホットキャリア生成率の向上があるいは容易ではないことを考慮すると、今後、②、③に関する研究(②については地道な研究努力が必要かもしれない)が $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-y}:\text{H}$ 発光素子開発にとって重要になると思われる。

## 5-7 第5章のまとめ

- (i) SiIC あるいは  $\alpha$ -SiTFT と一体化させた大面積発光デバイスへの第1歩として、 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) を発光層とする二重絶縁構造型の交流駆動エレクトロルミネッセンス素子の試作を行った。
- (ii) 素子は、ガラス基板 / ITO 透明電極 / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁層 /  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 発光層 / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁層 / Al 電極 から構成されている。
- (iii) 素子に矩形電圧を印加して駆動させた結果、青白色の弱い発光を室温において観測することができた。電美的刺激によるこの発光は初めてである。エレクトロルミネッセンス (EL) は以下のような特徴を持つ。
- ① EL スペクトルは PL スペクトルより、さらにブロードであった。
  - ② EL スペクトルのピーク位置は、PL スペクトルよりも低エネルギー側であった。
  - ③ EL と PL の励起方法の違いにより、①、②の説明を行った。
  - ④ 室温での発光効率は低い (エネルギー変換効率にして  $10^{-6} \sim 10^{-5} (\text{w/w})$ )。
- (iv) 矩形電圧印加時の素子の動作特性を調べ、それが典型的な ac-EL 素子の動作特性とほぼ同じであることを見い出した。すなわち、
- ① 電圧の極性が変化する瞬間に電流が流れ、同時に発光が観測される、ただし、発光減衰時間はこの素子の遅いフォトルミネッセンス減衰時間を反映して、ZnS:Mn 系 ac-EL 素子のそれよりも遅い。
  - ② 発光強度は、印加電圧に対して飽和する傾向がある。
- (v) 素子の動作安定化および発光強度増大について考察した。すなわち、
- ① 動作の安定化 (および長寿命化) には、作製装置の大型化、各層連続堆積化によるゴミ・ポンホールの除去が、

② 発光強度の向上については、発光層中のホットキャリア生成率の向上、あるいは発光中心(遷移金属)の積極的な導入などが、有効であると思われる。

このうち、ホットキャリア生成率の向上に関しては、アモルファス層積層構造発光素子によるこの点の実現の可能性を第6章において述べる。

また、発光中心の導入は、 $ZnS:Mn$ 系でみられるMn濃度消光効果<sup>59)</sup>の解消がアモルファス発光層においてあるいは期待できるかもしれない、興味深い試みであると思われる。

## 第6章 $\alpha$ -Si:H量子井戸構造

本論では、 $\alpha$ -Si:H量子井戸構造の作製とその光物性について述べる。まず、 $\alpha$ -Si:H量子井戸研究の背景、目的、意義を述べる。次に、 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H/ $\alpha$ -Si:H/ $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hダブルヘテロ構造の作製法を、ついで中間層である $\alpha$ -Si:H層膜厚を変化させた場合の光吸収スペクトル・フォトルミネッセンススペクトルの挙動を述べる。それにひきつづき、 $\alpha$ -Si:H量子井戸の光吸収スペクトル計算を行ない、実験結果との比較から、 $\alpha$ -Si:Hの非局在準位に対する量子サイズ効果について議論する。本章ではさらに、量子サイズ以外の他の効果に関連した実験結果、および発光効率の向上をめざしたアモルファス多層膜発光素子に関する考察、についても述べる。

### 6-1 a-Si:H 量子井戸研究の背景, 目的および意義

近年, III-V 族化合物半導体, とりわけ, 格子不整合がほとんどない GaAs/GaAlAs 系において, 量子井戸構造および超格子構造の光電物性の基礎および応用研究が盛んである。これらの構造においては, 量子準位の形成, 次元電子カスの生成, 長周期にともなうミニゾーンの出現など, 基礎的に興味深い現象が観測あるいは予測されており, 理論と実験が一体となって研究がすすめられている。<sup>62)~66)</sup> また, これらの現象を利用した新しい半導体素子, 例えば, 量子井戸レーザー, 高移動度トランジスタ (HEMT) などの開発も精力的にすすめられている。

一方, アモルファス半導体においては, ヘテロ接合形成・多層積層化において格子整合を考慮する必要がないので, これらを自由に設計し, 作製することが可能であるが, この方面での基礎的, 応用的研究はこれまでほとんど行なわれることがなかった。

しかし, ごく最近になって, アモルファス多層膜の作製の容易さを積極的に生かした研究が試みられるようになってきた (表 23)。

積層型アモルファス太陽電池では,<sup>67)</sup> バンドギャップの異なるアモルファス半導体を積

材料系	目的・用途
a-SiC / a-Si / a-SiGe <sup>67)</sup> (a-SiN)	積層型太陽電池 (分光感度波長領域の拡大)
a-Se / Cd(Se) 多層構造 <sup>68)</sup>	暗抵抗が大きく, 優れた長波長感度を有する光受容体 (電子写真用)
As <sub>40</sub> Se <sub>60</sub> / Ge <sub>25</sub> Se <sub>75</sub> 超格子 <sup>69)</sup> 構造	アモルファス系における長距離力の検証

〔表 23. アモルファス多層積層膜に関する研究例〕



層させて分光感度波長領域を拡大することによって、従来に比べ効率的な太陽光吸収を行なうことを試みている。

Se/Cd(Se)多層構造型光受容体<sup>(68)</sup>では、優れた長波長感度を有するSeの暗時高抵抗化をめざしている。すなわち、この系では、膜厚方向に多数のポテンシャル障壁を形成することにより、暗時におけるキャリアの実効的な移動度を低下させ、暗抵抗を大きくすることを試みている。

また、基礎的に興味深い実験としては、As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>/Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>超格子構造の光物性について調べた例が挙げられる<sup>(69)</sup>。これは、アモルファス系における長距離力の存在を検証する目的で、この系の赤外吸収スペクトルおよび可視光吸収スペクトルを調べたもので、Ge-Se<sub>4</sub>振動による赤外吸収帯が、層の周期に依存して変化することが明らかとなっている(図66)。また、周期が短くなるにつれて、光吸収端が高エネルギー側にシフトするという結果も得られており(図66)、アモルファス系における量子効果の存在を暗示している。

ところで、アモルファス系での量子サイズ効果は、過去において、a-Si:Hのバンド端のすき準位の説明に適用された例がある<sup>(70)</sup>。この場合、バンド端に存在するポテンシャル井戸の成因として、a-Si:Hネットワーク中の水素の分布の不均一性が考えられている。

こうした背景を眺めると、結晶半導体においては量子サイズ効果が盛んに研究されているにもかかわらず、アモルファス半導体の非局在準位に対する量子サイズ効果に関する研究は、過去においてほとんど行なわれていないことがわかる。そこで本研究では、アモルファス物質中最も半導体的性質の顕著なa-Si:H

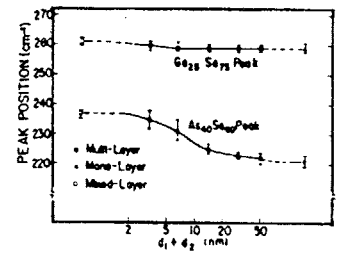
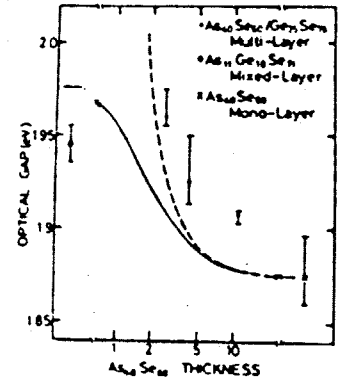


図4. 赤外吸収ピーク(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>及びGe-Se<sub>4</sub>の振動に対応)の移動。



(図66) As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GeSe<sub>3</sub>の光学的性質<sup>(69)</sup>

を井戸層とするアモルファス量子井戸構造を作製し、 $\alpha$ -Si:H非局在準位に対する量子サイズ効果の光学的検証を試みた。

いままで、その性質が全く不明であった $\alpha$ -Si:H非局在準位の性質解明への一つの実験的手法として興味深く、意義深いものであると思われる。

ところで、この井戸構造作製において、 $\alpha$ -Si:Hに対するバリアー層には、本論文でこれまで述べてきた $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hのうち最もバンドギャップの広い $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>C<sub>0.8</sub>:Hを用いた。

このことを $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hの応用という観点でとらえると、この系がワイドギャップアモルファス半導体であるということに着目した適用例であるといえる。

以下に、 $\alpha$ -Si:H量子井戸構造の作製手順、 $\alpha$ -Si:H量子井戸の光物性(可視光吸収およびフォトルミネッセンス)、および量子サイズ効果の検討(実験と計算の比較)結果について述べる。さらに、アモルファス多層膜構造の応用の一例として、発光効率の向上を目的とした多層膜ELデバイスについての考察も述べることにする。

## 6-2 $\alpha$ -Si:H 量子井戸構造の作製

### 6-2-1 試料作製上の留意点

本研究では、量子サイズ効果を調べることを目的としているので、井戸層をいかに理想的に作製するかが、作製上のポイントである。

具体的には、① 均一な膜厚

② 堆積速度の制御性 (各層厚みの制御)

③ 急峻な接合

などが重要である。

①については、反応室内の原料ガス濃度・電子濃度の均一性が問題となる。これらは、反応室内のガスの流れおよびグロー放電パワー密度の均一性と関連が深い。そこで本研究では第二章 p. 31 で述べたような反応室の改良を行なった。

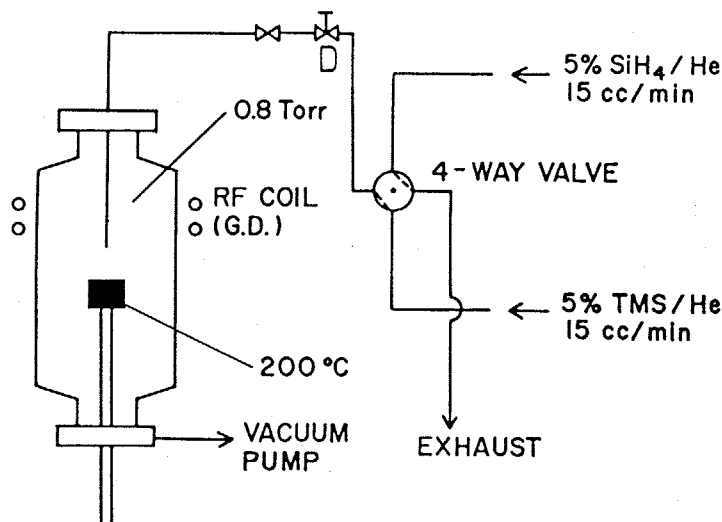
②については、作製条件の時間的変動を抑えて、これを一定となるようにすることが重要である。本作製装置はほとんどが手動制御であり、この点で多少問題があるが、信頼性の高い微量流量調整バルブなどを使用することによって、また、成長中は原料ガス供給系および反応室への投入放電パワーを常時監視することによって、この点に注意を払った。また、全ての作製条件が安定した後、グロー放電を発生させるようにした。

③については、テトラメチルシラン ( $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>:H バリヤ層作製用ガス) とモノシラン ( $\alpha$ -Si:H 井戸層作製用ガス) が反応室内に同時に存在しないようにすること、および薄膜堆積後の相互拡散を防止することがポイントである。そこで、2つの作製手順を考案し、これらにおいて多層膜を作製して界面の急峻性を実験的に調べ、量子井戸作製に適した作製手順の検討を行なった。

以下に、①~③の留意点に沿って改良した作製装置(第二章で述べた第2号反応室)および2つの作製手順について述べる。

## b-2-2 作製装置

図67に  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}:\text{H}$  /  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  多層膜試料作製用装置の概略を示す。



(図67) 多層積層膜 試料作製用グロー放電分解装置

バリア層である  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}:\text{H}$  はテトラメチルシラン (TMS), 井戸層である  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  はモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) によりそれぞれ作製した。

TMSと  $\text{SiH}_4$  ガス供給用ラインは分離されており, 図の四方バルブの切り換えによって反応室へ導入するガスを瞬間的に切り換えるようにした。バルブ切り換えから, 反応室のガスがほぼ置換するまでに要する時間は約1分であった。図のベローズリークバルブDにより原料ガス供給流量および反応室圧力を調節した。反応室内では, 原料ガスは基板上方約5cm上流側から流出する。反応管直径を50mm中から150mm中へと太いものに変更し, 基板上での堆積速度を均一にすると同時に管壁からの落下物を防ぐようにした。グロー放電は高周波誘導結合方式 (13.56 MHz) により発生させた。

基板加熱は, 多層膜作製の初期段階では, それまでの方式を踏襲してガラス管に内蔵された高周波誘導加熱方式 (400 kHz) を採用していたが, 反応室を太くしたのにもかかわらず, 加熱用高周波も放電してしまうことがたびたび観測された。これでは, 成長速度を制御することが困難であると判断して, ヒーター内蔵ガラス管による基板加熱方式に切り換えた。このヒーター内蔵ガラス管に

については第2章 p.32 に詳しく記したのでここでは省く。

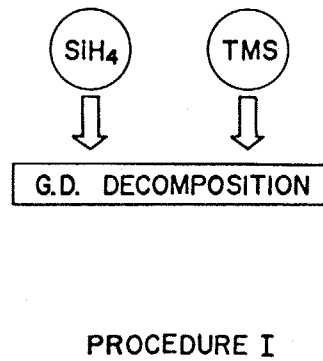
種々の作製条件は図67中に併記した。

この条件下における成長速度は、①  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{0.8}\text{:H}$  で  $13\text{\AA}/\text{min}$ 、②  $\alpha\text{-Si:H}$  で  $35\text{\AA}/\text{min}$  である。

次に2つの作製手順について述べる。それぞれの手順により得られた試料のAES (Auger Electron Spectroscopy) の膜厚方向プロファイルおよびフォトルミネッセンスの結果にもとづいて作製手順の評価を行なった。

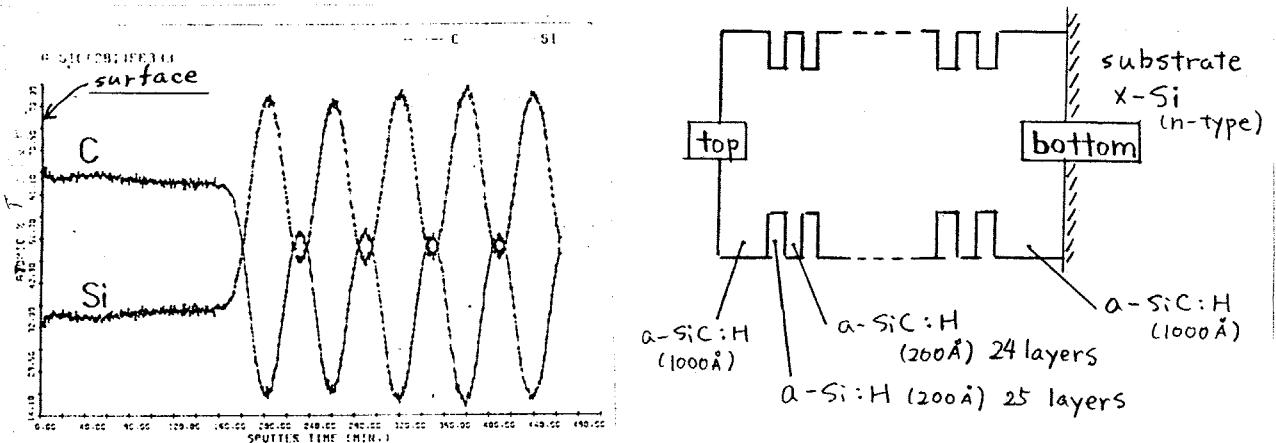
### 6-2-3 作製手順I (連続堆積方式)

まず、作製手順が最も簡単な連続堆積方式により、多量子井戸構造試料を作製した。この方式では、グロー放電を維持したまま、四方バルブを切り換えて、反応室に導入する原料ガスを周期的に切り換える。各層の厚さは既知の成長速度に成長時間(切り換えのインターバル)を掛け合わせたもので代表させた。



(図68) 連続堆積方式フローチャート

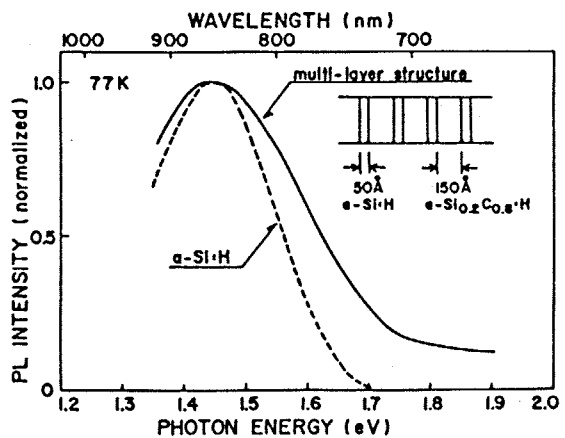
図69にこの作製方式により得られた試料の粗い AES 膜厚方向プロファイルを示す。



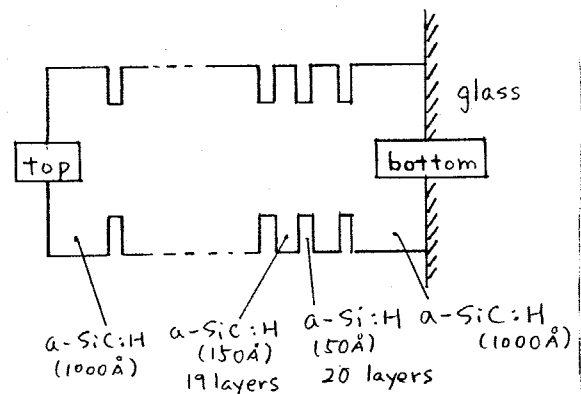
(図69) AES 膜厚方向プロファイル (試料の構造)

[註] 東芝総合研究所の伊東さんに依頼して、AES分析を行なっていただいた。

この膜厚方向プロフィールより、各層がきおめて制御性良く、周期的に堆積していることがわかる。ただし、このプロフィールは  $O_2$  スパッタリング速度の界面に及ぼす影響を考慮したものではないので、この図からただちに界面の急峻性がどの程度であるのか読みとることは困難である。そこで、フォトルミネッセンススペクトル形状から界面の急峻性を調べてみた。その結果を図70に示す。



(図70) 連続堆積方式で作製した多層膜試料の  $a-Si:H$  層発光スペクトル



試料の構造

図中、実線が井戸層より得られたスペクトルである。比較のために、バルク  $a-Si:H$  において得られるスペクトルを破線で描いてある。連続堆積方式で得られる試料の発光スペクトルがブロードになっていることがわかる。これは、 $a-Si:H/a-SiC:H$  界面が急峻ではないために、組成遷移領域からの発光が観測されていることを意味する。

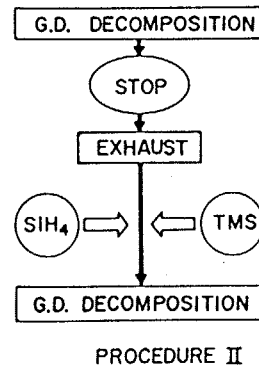
したがって、連続堆積方式では、

- (i) バルブ切り換えのみの簡単な操作で、各層を周期的に堆積させることが可能であるが、
- (ii) 界面の急峻性に問題がある、ということがわかる。

すなわち、この作製方式では理想的な量子井戸を作製するには不向きであることになる。界面の急峻性が失われる主な原因は、反応室内の原料ガスが瞬間的に変化し得ない事情によるものと考えられるので、その点を考慮して作製手順を改良した。

6-2-4 作製手順Ⅱ (段階増幅方式)

この作製手順のフローチャートが右図である。この方式では、グロー放電の発生・中止によって成長を制御する。また、一層成長ごとに反応室および供給ラインのHeガスによるフラッシングを行なう。したがって具体的な作製手順は次のようになる。



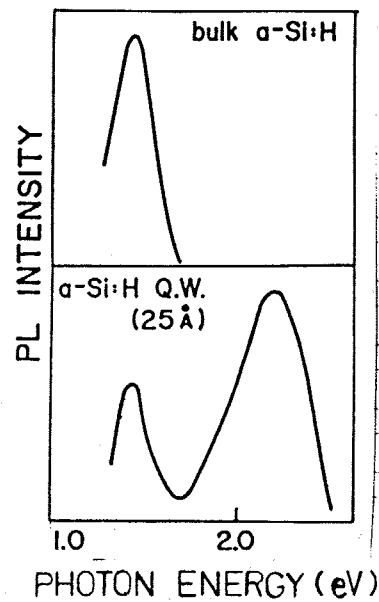
PROCEDURE II  
(図71) 段階成長方式のフローチャート

- (i) TMS (又は  $\text{SiH}_4$ ) ガスを反応室に導入し、供給量安定後、グロー放電分解を開始する。
- (ii) 所定の成長時間が経過したら、グロー放電をやめ、ただちに供給ライン・反応室を真空引きする。
- (iii) 所定の真空度 ( $10^{-2}$  Torr 以下) に達したら、反応室・供給ラインをHeガスで置換し、再度真空引きする。
- (iv) (iii)の操作を最低5回行なった後、 $\text{SiH}_4$  (又はTMS) ガスを反応室に導入する。
- (v) (i)に戻って成長を行なう。

ここで、(ii), (iii) 操作の際、基板の温度を  $100^\circ\text{C}$  まで下げて各層間の  $\text{Si}$ ,  $\text{C}$  原子の相互拡散を防止することとした。

これら一連の操作により得られた試料の  $\alpha\text{-Si:H}$  発光スペクトル (膜厚  $25\text{\AA}$ ) を調べると、ブロードニングは認められず、界面の急峻性が大幅に向上していることが利明した (図72)。

このことは、 $\alpha\text{-Si:H}$  量子井戸の作製には、段階成長方式が連続成長方式に比べて数段勝っていることを意味する。したがって本研究では  $\alpha\text{-Si:H}$  量子井戸作製にあたって、この方式

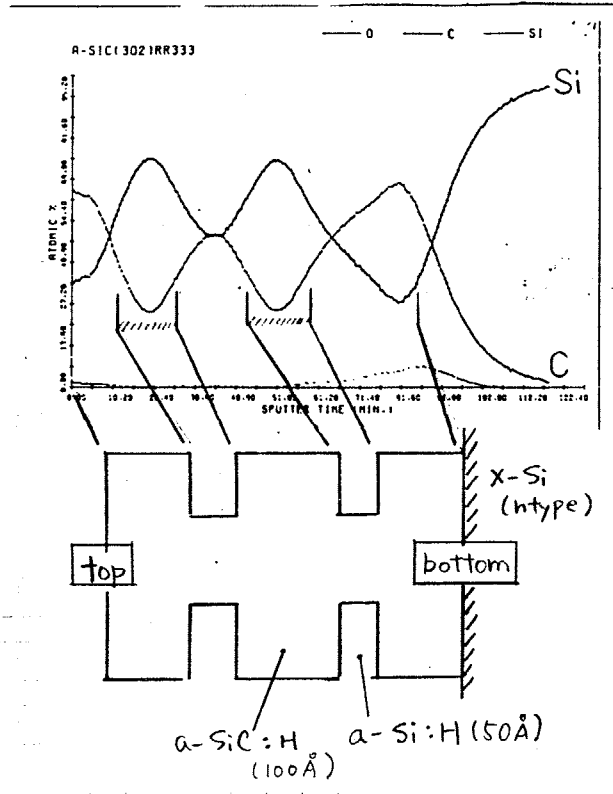


(図72)  $\alpha\text{-Si:H}$  井戸層の発光スペクトル

を採用することにした。

しかしながらこの方式では、単量子井戸構造を作製する場合とはおかくとして、多量子井戸構造を作製する場合に次のような問題点が存在する。それは、①各層ごとに作製条件を設定しなおす必要があるために微妙な条件の違いにより各井戸層の膜厚が変動する可能性があること、②試料作製に尠大な時間が必要となること、などである。(特に①が重要であると思われる。)

そこで、多量子井戸構造試料において各層が再現性良く堆積されているかをAES膜厚方向プロファイルから評価し、問題点①を検討してみた。その結果を図73に示す。



(AES膜厚方向プロファイル)

(試料の構造)

(図73) AES膜厚方向プロファイル

この図で重要なことは、2つの量子井戸に相当するSiプロファイル曲線の間隔がほとんど等しいことである。このことは、注意深く作製を行えば、各層の厚みを再現性良く制御することが可能であることを意味する。a-Si:HにおけるCプロファイル曲線が0%に達していないのは、明らかにスパッタリングによる影響(mixing効果およびくさび状エッチングによる膜厚方向の重積効果)で



ある。なぜなら、この試料の  $a\text{-Si:H}$  井戸層からの発光スペクトルは、バルク  $a\text{-Si:H}$  のスペクトルと一致するからである。 (もしも、このプロファイルとおりであれば、井戸層の組成は  $a\text{-Si}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{:H}$  となり、発光ピークは  $1.7\text{eV}$  付近にシフトするはずであるが、その徴候は全く認められなかった。)

ところで、各層の膜厚は、次式により決定することとした。

$$\begin{cases} (a\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H} \text{ バリヤ層}) & 13 [\text{\AA}/\text{min}] \times \text{グロー放電時間} [\text{min}] \\ (a\text{-Si:H} \text{ 井戸層}) & 35 [\text{\AA}/\text{min}] \times \text{グロー放電時間} [\text{min}] \end{cases}$$

それぞれの単層超薄膜の光吸収測定より逆算した膜厚と、この計算値とを比較した結果、この式が少なくとも層厚約  $25\text{\AA}$  まで有効であることを確認した。

以上で作製手順についての検討を終える。

この検討を通して、 $a\text{-Si:H}$  量子井戸構造の作製には段階成長方式が優れていると思われる。

次に、注意深い AES 膜厚方向プロファイル分析結果を述べ、この分析手段により得られる界面の急峻性の限界について検討する。

### 6-2-5 界面の急峻性

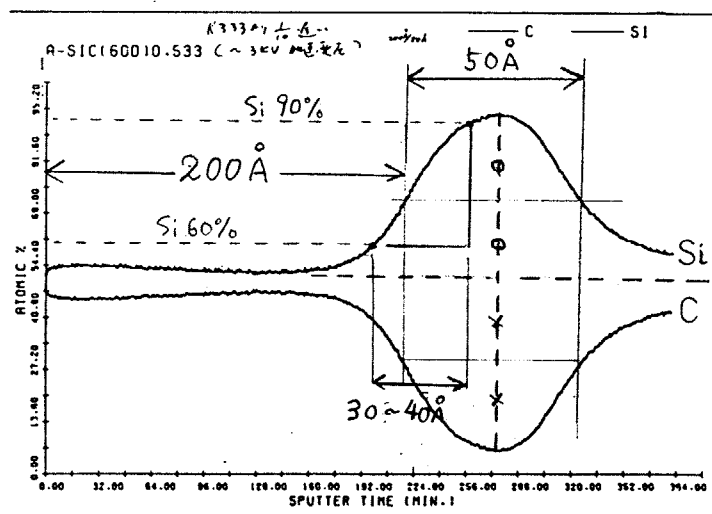
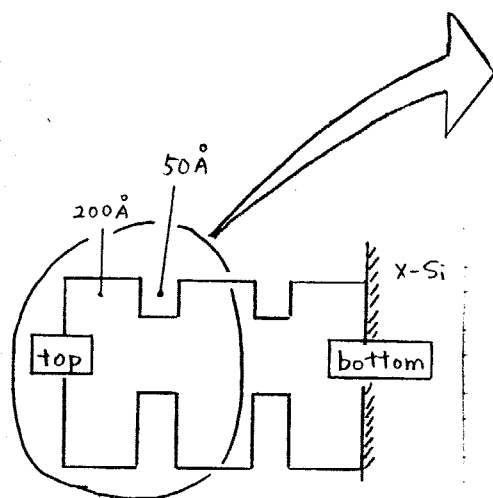
オーガニク電子分光 (AES) では、しほり込んだイオンビーム (ここでは  $\text{O}_2$ ) を試料に照射することによって試料をスパッタリングし、その部分の分析を行なうことにより深さ方向の分析が可能となる。しかしながら、スパッタリングによるピット形状 (完全な円柱の穴なのかあるいはほくさび型の穴なのか)、および原子の mixing 効果などのために、得られたシグナルが必ずしもその深さでの組成になっているとは限らない。すなわち、スパッタリングの条件によって深さ方向分析のプロファイルが変化することが予想され、分析結果の信頼性を大きく損なうことになる。したがって、こうした分析を行なう際には、スパッタリン

ゲ条件の最適化を行なう必要がある。

この点を考慮して、 $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}:\text{H}$  /  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  の分析においてスパッタリング速度を変化させた実験を行ない、膜厚方向に対するプロファイルを検討してみた。その結果、スパッタリング速度を遅くするほど、 $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  層中のC組成が低下することがわかった。これは、スパッタリング速度が遅いほど、信頼性の高い分析結果が得られることを意味している。

図74に、AES分析によって得られたプロファイルのうち、最も信頼性の高いと思われる分析結果を示す。試料は、 $50\text{\AA}$  の $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  井戸層を2ヶ含む構造となっている。バリアー層の厚みは $200\text{\AA}$  である。

(図74) スパッタリング速度を最も遅くした場合に得られるAES膜厚方向プロファイル曲線

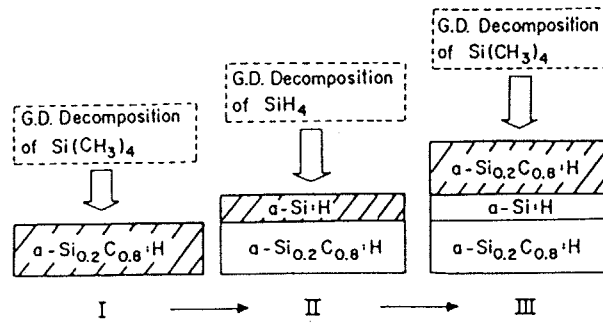


(Si 60% ~ Si 90% を組成遷移領域とみなす)

$\alpha\text{-Si}:\text{H}$  層のC組成は約5 at% にまで減少する。ここで図に示すような解析を行なってみると、界面での組成遷移領域は約 $30\text{\AA}$  と見積られる。この試料の $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  層の発光スペクトルがバルク $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  のスペクトルと一致すること、およびオービット電子の飛び出し深さ (escape depth) が約 $30\text{\AA}$  であることを考慮すると、実際の界面での組成遷移領域はこの数値以下であると思われる。

### 6-2-6 作製法の手続き

- (i) 界面の急峻性を考慮して、各層を別々に堆積させる段階堆積方式により  $\alpha$ -Si:H 量子井戸構造を作製した (図75)。



(図75)  $\alpha$ -Si:H 量子井戸構造の作製手順

- (ii) 各層の膜厚は次式により決定することとした。

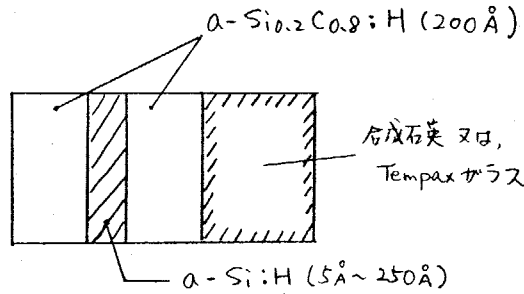
$$\begin{cases} \alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{H} \text{ バリヤ-層厚} = 13 \text{ (Å/min)} \times \text{グロー-放電時間 (min)} \\ \alpha\text{-Si:H} \text{ 井戸層厚} = 35 \text{ (Å/min)} \times \text{グロー-放電時間 (min)} \end{cases}$$

- (iii) 試料の  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{H} / \alpha\text{-Si:H}$  界面の急峻性は非常に良く、AES 分析によりもとめた組成遷移領域は  $30 \text{ Å}$  以下である。  $\alpha\text{-Si:H}$  井戸層の発光スペクトルおよびオービ電子の *escape depth* をとも考慮すると、実際の組成遷移領域はこの値より小さいものと考えられる。

### 6-3 a-Si:H 量子井戸の光物性

#### 6-3-1 測定に用いた試料

測定には, 1つの井戸層を含む試料をおよびに用いた(図76)。



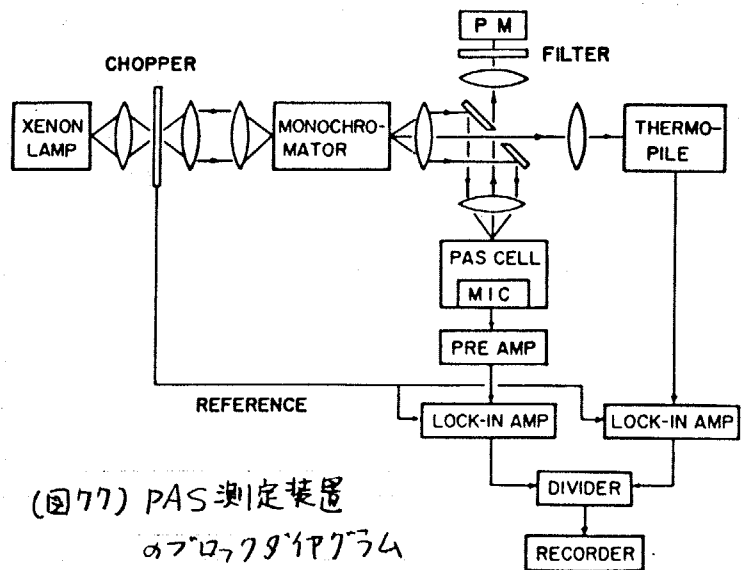
(図76) 試料の構造

井戸層の厚みが25Å以下の場合, 光吸収量が少なくて実験誤差が大きくなる可能性があるため, 量子井戸2ヶ(10Åと25Å)および5ヶ(5Å)の試料によるクロスチェックを行なった。

#### 6-3-2 測定法

##### (1) 光吸収スペクトル

光吸収スペクトルは, 通常の光透過法およびマイクロフォン光音響分光法(PAS法)により, 室温において測定した。試料の光吸収量は微小(吸光度にして $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ )であるため, PAS法による測定が絶大な感度を発揮する。<sup>[註1]</sup> 図77にPAS装置のブロックダイヤグラムを示す。



ところで, バリヤー層による光吸収を除外するために, 量子井戸試料のバリヤー層と等

【註1】 この装置は, 本研究室の博士課程を修了した大場氏により作製された。

しい400Åの厚みを持つ $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$ を作製し、その光吸収スペクトルを単独で測定して、量子井戸試料の光吸収スペクトルから差し引くようにした。すなわち、 $\alpha\text{-Si:H}$ 井戸層の光吸収係数は次式で与えられることになる。

$$\alpha\text{-Si:H 井戸層の光吸収係数 } \alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$= \frac{(\text{試料の吸光度}) - (\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H 400Åの吸光度})}{\alpha\text{-Si:H 井戸層の厚み (cm)}$$

## (2) フォトルミネッセンススペクトル

フォトルミネッセンススペクトルは77K(液体窒素中)において測定した。励起光源は、Ar<sup>+</sup>レーザーの488nm発振線である。励起強度は30mW~500mWまで変化させて測定を行なったが、この範囲内では発光スペクトル形状に変化は認められなかった。

---

【注2】 PAS測定に際しては、100%吸収における光音響信号の出力値をあらかじめ検出しておく必要がある。本研究では $\alpha\text{-Si:H}$ (バルク)および $\alpha\text{-Si}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$  black type 試料(バルク)もこの目的のために使用した。 $\alpha\text{-Si:H}$ ,  $\alpha\text{-Si}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$  black type 両者からの100%吸収時の信号はほとんど一致したことから、PAS信号出力の絶対光吸収量への換算は信頼性の高いものであると思われる。

### 6-3-3 光吸収スペクトル

(1)  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロット

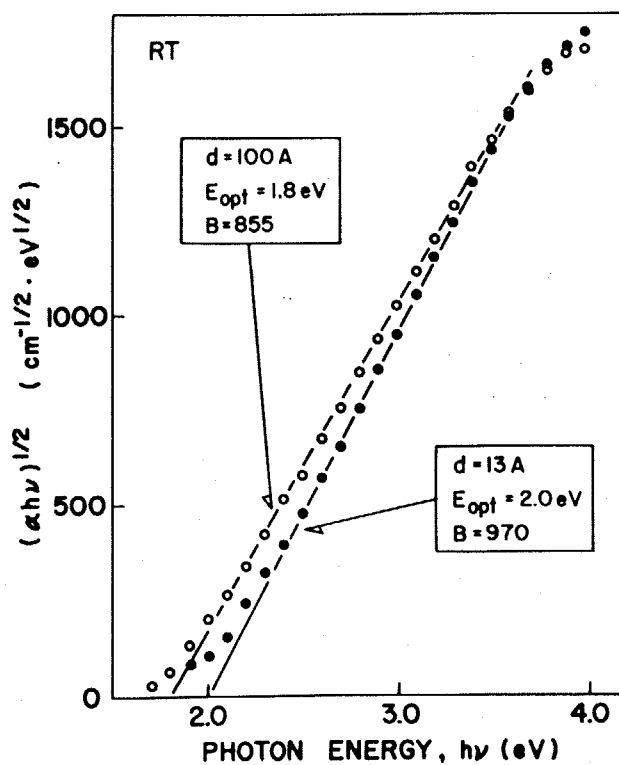
図78に、 $\alpha$ -Si:H 井戸の幅  $d$  が異なる2つの試料より得られた吸収スペクトルの  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロットを示す。

$d=100\text{\AA}$  の場合に得られるプロットは、バルク  $\alpha$ -Si:H 試料のプロットとほぼ一致する。

一方、 $d=13\text{\AA}$  の場合には、バルク  $\alpha$ -Si:H の試料とは異なり光学ギャップ  $E_{opt}$  は  $2.0\text{eV}$  と、バルク  $\alpha$ -Si:H の  $E_{opt}=1.8\text{eV}$  に比べて大きな値となる。また、プロットの傾き  $B$  もバルク  $\alpha$ -Si:H の場合に比べて大きな値となる。このことは、 $d=13\text{\AA}$  の井戸層中の  $\alpha$ -Si:H の状態密度分布(バンド端すそ準位あるいは非局在準位)が量子サイズ効果により変化したことを暗示している。

もしも、バンド端のすそ準位の状態密度が変化したのであれば、この準位の関与した発光スペクトル形状は変化するはずであるが、後述するようにこの発光帯は変化しない。したがって、 $d=13\text{\AA}$  の  $\alpha$ -Si:H 井戸の吸収スペクトルが変化したのは、非局在準位に対する量子サイズ効果によるものであると考えられる。

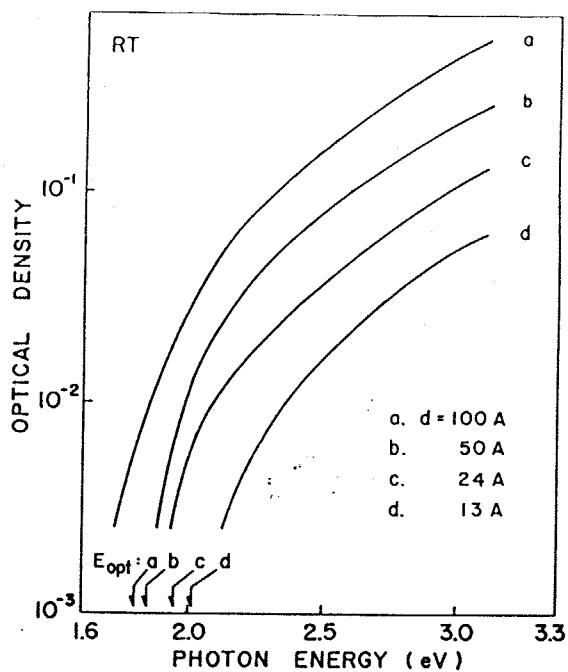
ところで、この現象が非局在準位に対する量子サイズ効果によるものとするれば、吸収スペクトルは井戸幅におて変化可能なものと予想される。すなわち、結晶半導体の量子井戸と同様、井戸幅の減少とともにバンドギャップが広がることを予想される。



(図78) 2つの試料の  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロット

## [2] 吸収スペクトルの $\alpha$ -Si:H 井戸幅依存性

図79(a), (b)に,  $\alpha$ -Si:H 井戸の幅(膜厚)を変化させた場合の吸収スペクトルを示す。図79(a)では縦軸に吸光度(optical density,  $\alpha d$ )をとっており, 一方(b)では吸光度を井戸幅で割った吸収係数 $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ )に換算してある。



(a) 縦軸: 吸光度

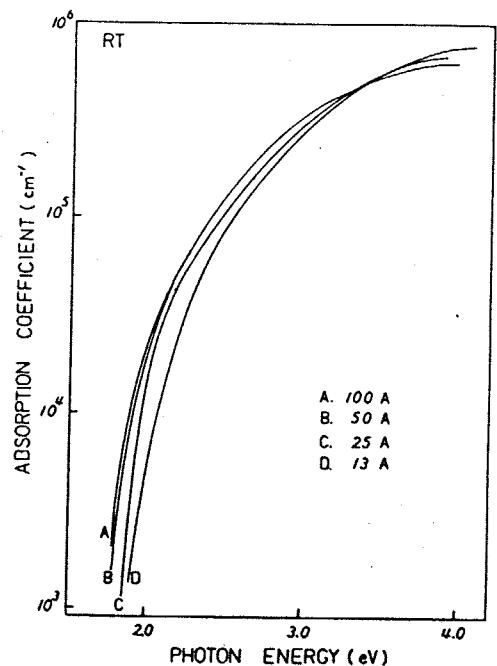
(b) 縦軸: 吸収係数 ( $\text{cm}^{-1}$ )(図79) 井戸幅を変化させた場合の $\alpha$ -Si:H層吸収スペクトル

図79(a)では,  $\alpha$ -Si:H 井戸の幅 $d$ が減少するにつれて吸光度が減少するため,  $d$ の減少とともにスペクトルは下方に移行していく。ここで,  $d=100\text{\AA}$ では, 前述したように, 吸収スペクトル形状はバルク $\alpha$ -Si:Hのそれと極めてよく一致する。ところが $d=50, 24, 13\text{\AA}$ と減少するに従って, 吸収スペクトル形状はバルク $\alpha$ -Si:Hのスペクトルと一致しなくなる。すなわち, 井戸の幅が減少するにつれて, 光吸収端近傍の吸光度が減少するのである。

この様子は, 図79(b)においてさらにはっきりと確かめられる。すなわち, 井戸幅 $d$ が $50\text{\AA}$ 以下では,  $d$ の減少とともに光吸収端が高エネルギー側にシフト

するため、 $h\nu$  vs  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  プロットより決定した光学ギャップ  $E_{opt}$  および傾きは大きく異なるのである。  $\alpha$  の減少にともなう光学ギャップの増大は、結晶半導体における量子サイズ効果において得られる実験結果と一致している。

ところで、 $\alpha$ -Si:H における量子サイズ効果の発現には、結晶半導体の場合に比べて、より幅の狭い量子井戸を必要とする傾向があるものと思われる。例えば、GaAs / GaAlAs 系の場合、明瞭な量子サイズ効果は井戸の幅が数百オングストロームから観測可能<sup>63)</sup> であるのに対して、 $\alpha$ -Si:H /  $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Ge<sub>0.8</sub>H 系では井戸の幅が 50Å 以下でないと量子サイズ効果が観測されない。

この違いは、結晶系と比較して、アモルファス系では、キャリアの実効質量が重いこと、あるいは非局在準位を形成している波動関数の広がりがいまいきことによると思われる。

#### 6-3-4 フォトルミネッセンススペクトル

結晶系 GaAs / GaAlAs の場合、量子準位の関与した発光スペクトルが観測されることが知られている。<sup>63)</sup> こうした発光が観測されるのは、バンド間遷移にともなう発光確率がバルク GaAs においてもともと高く、発光スペクトルがバンド構造の変化を鋭敏に反映するためである。

一方、バルク  $\alpha$ -Si:H の発光では、バンド間遷移に相当する発光 (near band edge emission) は一般に観測されず、バンド端すその局在準位あるいはバンド内準位に捕獲されたキャリアの輻射再結合による発光のみが観測される。<sup>41), 80)</sup>

したがって、 $\alpha$ -Si:H 量子井戸構造の試料において、非局在準位内に形成される量子準位の関与した新たな発光帯が観測される可能性はあまり期待できない。さらに、アモルファス半導体に固有なバンド端すその準位は局在的な性格を帯びているため、非局在準位に比べて量子サイズ効果による影響を受けにくいことが予想される。したがって、 $\alpha$ -Si:H の発光スペクトルが、光学



ギャップの変化に呼応して容易に高エネルギーにシフトする可能性は少ないと思われる。

逆に、もしも量子井戸構造試料の  $\alpha$ -Si:H 層からの発光スペクトルが井戸の幅によって変化するのであれば、それは次のような原因によるものと考えられる。

- (i) バリヤ層から井戸層へ（あるいは逆）の C（あるいは Si）原子混入による効果
- (ii) 局在性の比較的ゆるい浅い捕獲準位に対する量子サイズ効果

このうち、(i)の場合には  $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.1</sub>:H /  $\alpha$ -Si:H 界面の組成遷移領域からの発光が観測されるであろうから、得られる発光スペクトルは井戸の幅が狭いほどブロードになるものと予想される。

また、(ii)については、結晶系における量子井戸内のドナーあるいはアクセプター準位の振舞いに関する問題に置き換えて考えることができると思われる。

この場合、ドナー電子、アクセプター正孔の束縛エネルギーは井戸の幅が狭くなるにつれて増加する傾向のあることが見い出されている。<sup>(7)(8)</sup> このことは、バンドギャップが仮に  $\Delta E$  だけ大きくなって、ドナー準位とアクセプター準位間のエネルギー差が  $\Delta E$  ほど増加しないことを意味している。

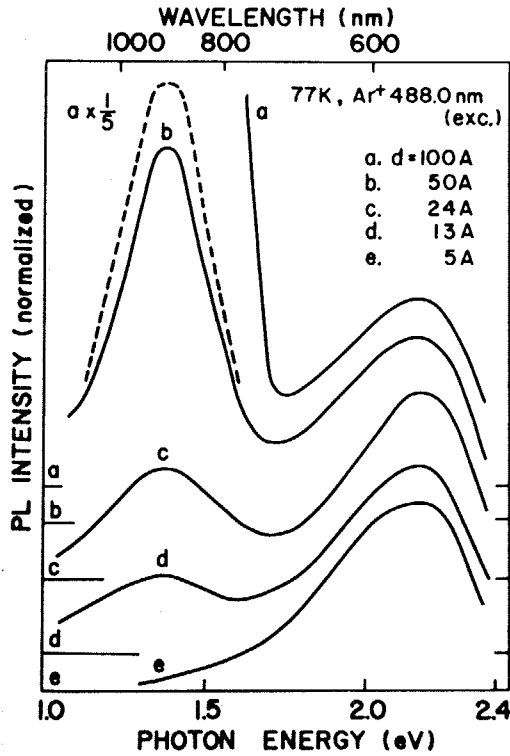
したがって、上記した (ii) によるスペクトル形状変化は、(i) に比べてごく小さいものと思われる。

以上述べたことを、フォトルミネッセンススペクトル観測の留意点として整理すると次のようになる。

- (i) バルク  $\alpha$ -Si:H に見られない新しい発光帯が光学ギャップ付近に存在するかどうかを確認すること。
- (ii)  $\alpha$ -Si:H 層からの、捕捉準位の関与した発光スペクトル形状に変化が認められるかどうかを確認すること。少なくとも、光学ギャップのシフトと同程度の変化は観測されないものと思われる。

では次に、実際に得られたフォトルミネッセンススペクトルについて検討してみる。

図80に、 $\alpha$ -Si:H 井戸層の幅を変えた幾つかの試料のフォトルミネッセンススペクトルを示す。



(図80)  $\alpha$ -Si:H 井戸の幅が異なる幾つかの試料のフォトルミネッセンススペクトル

最も上方の発光スペクトルが、井戸幅  $d = 100\text{Å}$  の場合で、下方に移るにしたがって井戸の幅が狭くなる。

それぞれのスペクトルは2つの発光帯より成り立っている。すなわち、高エネルギー側がバリア層からの可視領域発光スペクトルで、低エネルギー側が  $\alpha$ -Si:H 井戸層からの赤外領域発光スペクトルである。

$\alpha$ -Si:H 光学ギャップ近傍 (1.8~2.0 eV) には新しい発光スペクトルが観測されなかった。

井戸の幅が狭くなるにつれて、 $\alpha$ -Si:H 井戸層からの発光の発光強度は低下するが、発光スペクトル形状 (発光ピーク位置, 半値幅) はまったく変化せず、バルク  $\alpha$ -Si:H の発光スペクトル形状と一致する。この結果は、前述したように、 $\alpha$ -Si:H の発光が局在準位の関与したものであり、量子サイズ効果の影響を受けにくい、という考察と一致するものである。この結果はまた、バリア

一層 ( $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$ ) / 井戸層 ( $\alpha\text{-Si:H}$ ) 界面における組成遷移領域からの発光が無視でき、かつ  $\alpha\text{-Si:H}$  井戸層への C 原子の混入もおこなっていることを意味する。

### 6-3-5 実験結果のまとめ

- (i)  $\alpha\text{-Si:H}$  井戸の幅が  $50\text{\AA}$  以下になると、井戸幅の減少とともに  $\alpha\text{-Si:H}$  層の光学ギャップが大きくなる。
- (ii) 局在準位の関与した  $\alpha\text{-Si:H}$  本来の発光帯は井戸の幅を減少させても変化しない。
- (iii) また、発光スペクトルが変化しないことから、 $\alpha\text{-Si:H}$  井戸層への C 原子拡散による影響は無視できるほど小さい。
- (iv) したがって、光吸収端のシフトは  $\alpha\text{-Si:H}$  非局在準位に対する量子サイズ効果によるものと考えられる。
- (v) ただし、量子準位の関与した新しい発光帯は観測できなかった。これは、本来バルク  $\alpha\text{-Si:H}$  においてバンド間遷移に相当する発光確率が極めて小さいためである。

次節では、量子井戸中の状態密度分布関数をもとにした  $\alpha\text{-Si:H}$  量子井戸の吸収スペクトル計算を行い、実験結果と比較、検討した結果について述べる。

## 6-4 量子サイズ効果の検討 (計算と実験の比較)

### 6-4-1 光吸収スペクトルの基礎式

結晶半導体におけるバンド間遷移と異なり，アモルファス半導体におけるバンド間遷移に伴う光吸収では，電子の波数ベクトル $k$ に対する選択則は緩和される。その結果，光吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ は次式で記述される（詳しくは，第4章・4-1節を参照のこと）。

$$\begin{aligned}\alpha(\hbar\omega) &= \frac{8\pi^4 e^2 \hbar^3 a}{ncm^2} \int \frac{N_v(E) \cdot N_c(E+\hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \\ &= c \int \frac{N_v(E) \cdot N_c(E+\hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad \text{--- (1)}\end{aligned}$$

通常のアモルファス半導体では， $N_v(E)$  および  $N_c(E)$  を記述するのに放物線型の状態密度関数（三次元自由電子ガスの状態密度関数）を適用すればよいことが知られている。

ところが，ここでは，量子井戸中の状態密度を  $N_v(E)$  あるいは  $N_c(E)$ ，またはその両者に適用する必要がある。

そこで次に，この量子井戸中の電子あるいは正孔の状態密度関数について考えてみる。

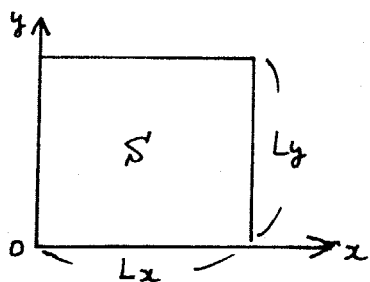
### 6-4-2 量子井戸中の状態密度関数

井戸の幅が電子のド・ブロイ (de Broglie) 波長と同程度になると，この幅に沿った方向 $z$ の電子の運動は制限を受け始める。ただしこの時，膜の面方向 $x, y$ では何の束縛も受けていない。この結果， $z$ 方向に対してはある決まった量子準位 $n_z$ しかとれないが， $x, y$ 方向では電子は自由粒子すなわち二次元自由電子ガスとして振舞う。したがって，井戸中には各 $n_z$ それぞれに対する二次元自由電子ガスが存在することになる。例えば， $n_z=1$ に対する二次元電子ガス， $n_z=2$ に対する二次元電子ガス，等々が独立に存在することになる。

このことは、量子井戸に閉じ込められた電子の状態密度関数が、2次元電子ガスの状態密度関数  $D_2(E)$  を各  $n_z$  について重ね合わせたものとしてあらわされることを意味している。したがって、①  $D_2(E)$  の関数型、および② 量子準位  $n_z$  のエネルギーレベル  $E_z$  がわかれば、量子井戸に閉じ込められた電子のとり状態密度関数をもとめることが可能となる。なお、上記した事柄は正孔に対しても同様に成り立つ。

そこでまず2次元電子ガスの状態密度関数  $D_2(E)$  について考えてみる。

(1) 2次元電子ガス状態密度関数  $D_2(E)$  <sup>73)</sup>



左図のような長方形の内部で電子が運動しているものとする。(軸面に垂直な方向に粒子は閉じ込められていることになる。)

波数ベクトル  $k$  で記述される電子のエネルギー  $E_k$  は、(2) —  $E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$ , (3)  $\left\{ \begin{array}{l} k_x = 2n_x\pi/L_x \\ k_y = 2n_y\pi/L_y \end{array} \right.$

で与えられる。

この時、 $k$ 空間中で各  $k(k_x, k_y)$  点の占める面積  $S'$  は、(4) —  $S' = \frac{4\pi^2}{L_x L_y} = \frac{4\pi^2}{S}$  である。

ここで、1つの  $k$  点によって、電子の1つの状態が決定されることを考慮すれば、エネルギー  $E_k$  以下の全状態数  $N$  は、

$$N = 2 \cdot \frac{\pi k^2}{(4\pi^2/S)} = \frac{k^2}{2\pi} S \quad \text{--- (5)} \quad \text{であらわされる。}$$

(この(5)式の定数2はスピン状態数を考慮した結果導入される。)

次に(4)式を(5)式に代入して、全状態数とエネルギーの関係をもとめると、

$$N = \frac{m}{\pi \hbar^2} S E_k \quad \text{--- (6)} \quad \text{が得られる。}$$

したがってエネルギー状態密度  $D_2'(E)$  は、(6)式を微分して、

$$D_2'(E) = \frac{dN}{dE_0} = \frac{m}{\pi \hbar^2} \cdot S$$

これを単位面積あたりに換算して、

$$D_2(E) = \frac{D_2'(E)}{S} = \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad \text{--- (7)}$$

(7)式がもよめる二次元電子ガスのエネルギー状態密度である。この式は、エネルギー依存性を持たないことがわかる。

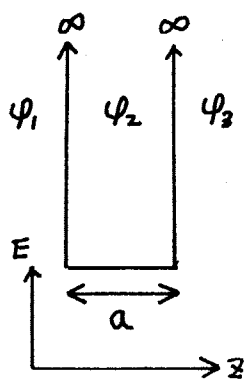
ちなみに、3次元電子ガスのエネルギー状態密度関数は、次式で与えられる。

$$D_3(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad \text{--- (8)}$$

では次に、井戸中の量子準位  $n_z$  とエネルギーレベル  $E_z$  について考えることにする。

## (2) 井戸中の量子準位 $n_z$ とエネルギーレベル $E_z$

まずポテンシャル障壁無限大の量子井戸の場合を考えてみる。この系の

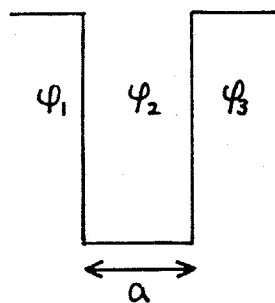


Schrödinger 方程式を解くと、

$$\begin{cases} \psi_1 = \psi_3 = 0 \\ \psi_2 = A \sin \frac{n_z \pi z}{a} \\ E_{n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_z^2}{2ma} \quad \text{--- (9)} \end{cases} \text{ が得られる。}$$

すなわち、ポテンシャル障壁無限大の場合には、量子準位  $n_z$  のエネルギーレベルは(9)式で与えられる。

次にポテンシャル障壁が有限な場合の量子井戸について考えてみる(左図)。



この場合、トンネル効果のために、井戸の外側においても粒子存在確率  $\psi_1 \psi_1^*$  ( $\psi_3 \psi_3^*$ ) は0ではない。すなわち、波動関数は井戸の外側に浸み出

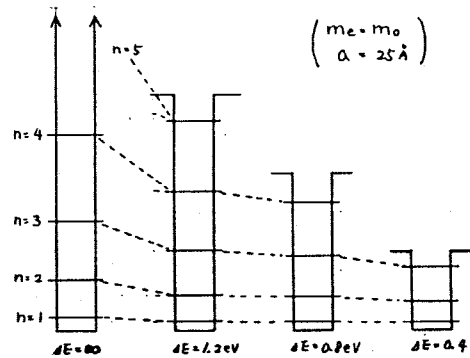
し、 $\psi_1, \psi_3$  は0ではなく井戸から遠ざかるに従って減少する指数関数のかたちをとる。すなわち、この系の Schrödinger 方程式は解くと

$$(11) \begin{cases} \psi_1 = A \exp(k_1 z) \\ \psi_3 = B \exp(-k_3 z) \\ \psi_2 = C (\sin k_2 z + \cos k_2 z) \\ E_2 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \end{cases} \quad (10)$$

(\*) 境界面において、 $\psi_1$  と  $\psi_2$  および  $\psi_2$  と  $\psi_3$  は連続でなければならぬ。  
境界条件

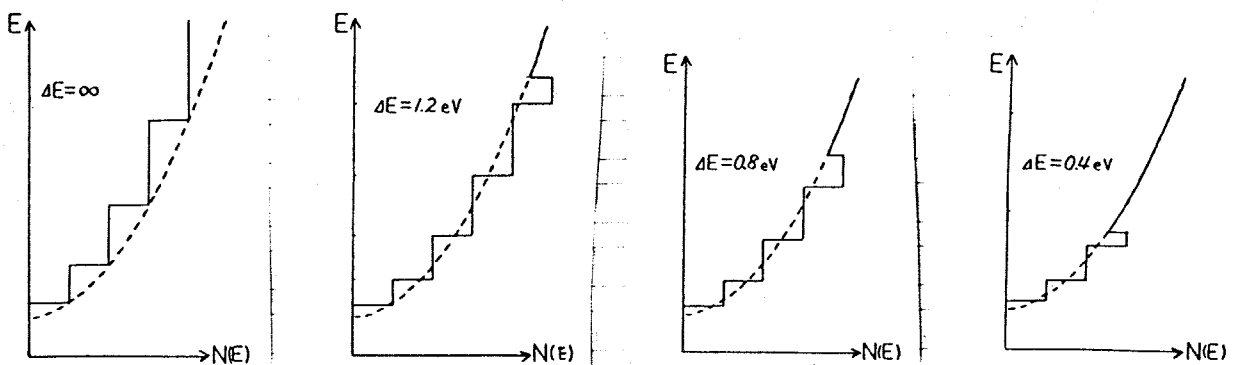
となり、境界条件(\*)を満足するように  $k_1, k_2$  および  $k_3$  を決定すれば量子準位のエネルギーレベル  $E(10)$  式より求められることが可能となる。ところがこれは解析的に解くことができない。そこで本研究では(11)式をニュートン法により数値的にもとめることとした。

得られた結果の一部を図81に示す。



(図81) ポテンシャル障壁高さを変化した場合の量子準位エネルギーレベル変化の様子

したがって、(11), (12) で得られた結果を組み合わせれば、量子井戸中の状態密度関数として図82に示すようなステップ状の状態密度関数が得られる。



(図82) 量子井戸の中の2次元電子ガス状態密度 (実線)

図82でわかるように、量子井戸中の状態密度関数  $D_2(E)$  はポテンシャル障壁の高さにかかわらず、ステップ状となる。

したがって、価電子帯（あるいは伝導帯）に量子井戸が形成された場合、価電子帯状態密度関数  $N_V(E)$ （伝導帯なら  $N_C(E)$ ）は、

$$N_V(E) = \begin{cases} \frac{m}{\pi h^2} & (E_1 > E > E_2) \quad (n_z=1) \\ \frac{m}{\pi h^2} + \frac{m}{\pi h^2} & (E_2 > E > E_3) \quad (n_z=1 \text{ と } n_z=2 \text{ の和}) \\ \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots \end{cases}$$

と記述されることになる。

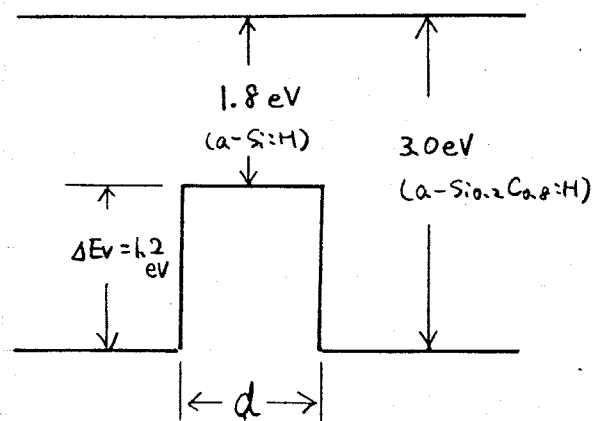
では次に、 $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}:\text{H} / \alpha\text{-Si}:\text{H} / \alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}:\text{H}$  量子井戸構造の非局在準位に対して、上述したモデルをあてはめて光吸収スペクトルの計算を行なうことにする。

### 6-4-3 $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 量子井戸の光吸収スペクトル計算

まず、 $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  のどちらのバンドに井戸が形成されるかを知る必要がある。本研究では、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系の価電子帯構造を調べる目的で行なわれたUPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) のデータ<sup>24)</sup>を参考にした。

UPSデータによると、 $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}:\text{H}$  価電子帯上端は、 $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  価電子帯上端より約1eV深いものと考えられる。

したがって、 $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}:\text{H} / \alpha\text{-Si}:\text{H}$  接合によって、ポテンシャル障壁は図83に示すように価電子帯に存在し、量子井戸は $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  価電子帯に形成されるものと考えられる。ここでは、計算を簡単に



(図83) 試料のバンドプロフィール



するため、伝導帯に存在するかもしれない浅い井戸は無視して、価電子帯に高さ1.2 eVのポテンシャル障壁を仮定した。

次に、この量子井戸中に形成される量子準位を、井戸幅  $d$  (Å) をパラメータとして6-4-2 [2] で述べた方法により計算して決定する。得られた結果を表24にまとめて示す。

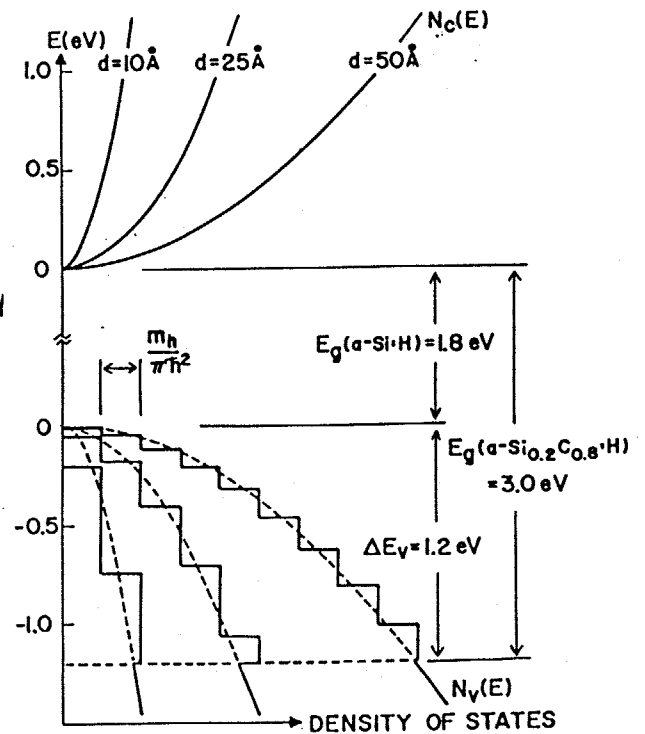
[表24. 価電子帯に形成される量子準位]

井戸の幅 $d$ (Å)	井戸の底からのエネルギーレベル (eV)				
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$
50	0.013	0.052	0.118	0.209	0.326
25	0.046	0.183	0.408	0.713	1.070
13	0.201	0.755	—	—	—
5	0.480	—	—	—	—

この計算において、 $\alpha$ -Si:H のホール有効質量  $m_h^*$  のもともらしい値として、自由電子の静止質量  $m_0$  をとりあえず用いた。

これらの値と、6-4-2 節において得られた2次元電子がスの状態密度関数についての知見にもとづいて、

$\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H /  $\alpha$ -Si:H /  $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H の  $\alpha$ -Si:H 井戸層の伝導帯および価電子帯非局在準位の状態密度分布を図84に示す。



(図84)  $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H /  $\alpha$ -Si:H /  $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H の  $\alpha$ -Si:H 井戸層の伝導帯および価電子帯非局在準位の状態密度分布 ( $d$  は  $\alpha$ -Si:H 層膜厚)

ここで、伝導帯非局在準位のエネルギー状態密度関数  $N_C(E)$  は、三次元自由電子ガスの状態密度関数を適用して次式で与えられる。

$$N_C(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2me^*}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (12)$$

( $me^* = m_0$  自由電子静止質量)

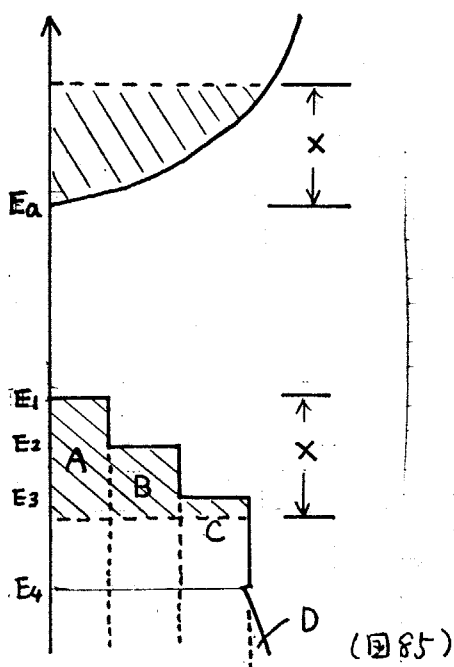
一方、価電子帯非局在準位のエネルギー状態密度関数  $N_V(E)$  は、6-4-2 節で得られた結果にもとづいて次式で与えられる。

$$N_V(E) \begin{cases} = \frac{m_h^*}{\pi\hbar^2} & (E_1 > E > E_2) \\ = \frac{m_h^*}{\pi\hbar^2} + \frac{m_h^*}{\pi\hbar^2} & (E_2 > E > E_3) \\ = i \times \frac{m_h^*}{\pi\hbar^2} & (E_i > E > E_{i+1}) \quad (i \text{ は自然数}) \end{cases} \quad (13)$$

ここで、 $E_i$  は前ページ表 24 で得られている値を用いる。

したがって、6-4-1 節の基本式 (1) に (12)、(13) 式を代入すれば、a-Si:H 量子井戸の光吸収係数  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) を与える式が得られる。

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{C}{\hbar\omega} \int \left( \frac{m_h^*}{\pi\hbar^2} \right) \left( \frac{1}{2\pi^2} \right) \left( \frac{2me^*}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \quad (14)$$



ただし、この式の定数はバルク a-Si:H の実際の吸収スペクトルと計算より得られるスペクトルのマッチングにより決定される。

さて、実際の積分は図85に示すように、価電子帯を各2次元電子ガス状態密度関数 A, B, C ... および3次元電子ガス状態密度関数 D に分けて行った。

例えば  $\hbar\omega$  の吸収係数  $\alpha(\hbar\omega)$  は、

$$\alpha_1 = \int_{E_B - \hbar\omega}^{E_1} \sqrt{E} dE = \frac{2}{3} (E_1 - E_B + \hbar\omega)^{\frac{3}{2}}$$

$$\alpha_2 = \int_{E_B - \hbar\omega}^{E_2} \sqrt{E} dE$$

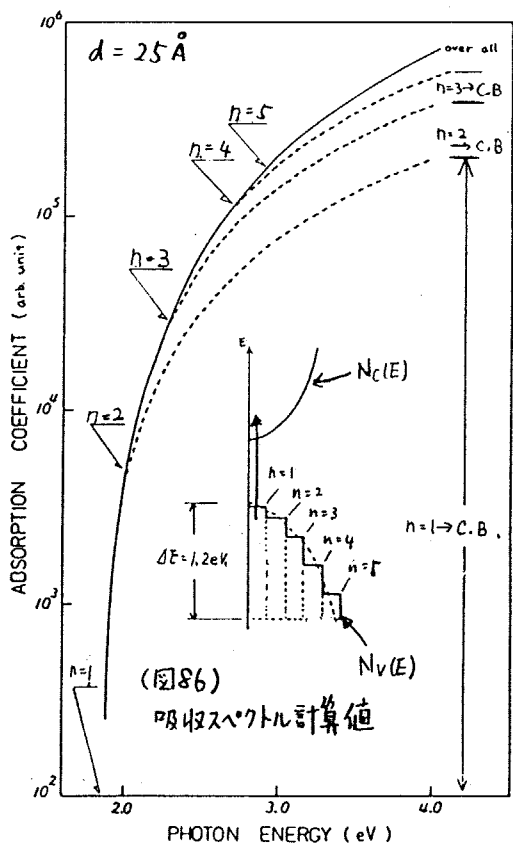
$$\alpha_3 = \int_{E_g - \hbar\omega}^{E_3} \sqrt{E} dE$$

にそれぞれ分けて計算し、

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{C'}{\hbar\omega} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \quad \text{より, } \alpha(\hbar\omega) \text{ をもとめることとした。}$$

(ただし  $L$ ,  $C' = C \cdot \frac{m_n^*}{2\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}}$  である。また、吸収する光エネルギー  $\hbar\omega$  が大きい場合には図85 D領域からの遷移による吸収係数増加分  $\alpha_4$  も加算される。)

このようにして求めた  $\alpha$ -Si:H量子井戸の吸収スペクトルの一例を図86に示す。

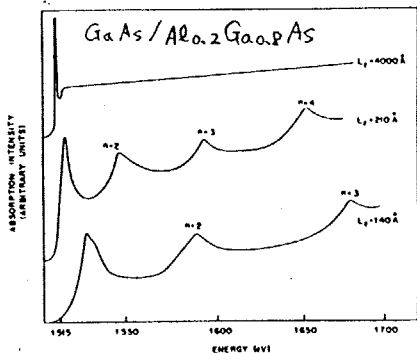


(図86) 吸収スペクトル計算値

この図から、アモルファス半導体量子井戸における吸収スペクトルの幾つかの特徴を見い出すことができる。

第一は、光ギャップ(1.8 eV)近傍の吸収係数が小さくなる結果、光吸収端が高エネルギー側にシフトすることである。

第二は、結晶半導体量子井戸ではステップ型の状態密度関数を反映した吸収スペクトルが得られるのに対して(図87), アモルファス半導体量子井戸では吸収スペクトルにコブ状の構造があらわれないことである。これは、アモルファス半導体の光吸収過程において仮保存則が緩和されるという事情によるものである(式14を参照のこと)。



(図87)

第三は、バルクと量子井戸それぞれの吸収係数が、高エネルギー(光ギャップから1.5 eV程度)域では一致することである。これも仮保存則が緩和されていることに原因がある。つまり、

アモルファス半導体では  $\hbar\omega$  の遷移が許

されるエネルギー帯幅 $\Delta$  (p.159図85 参照)の中の状態密度の総和が吸収係数の大きさを支配する。したがって、光エネルギーが大きいとこのエネルギー帯幅 $\Delta$ が広くなるので、状態密度の総和がバルクの3次元自由電子ガスの状態密度総和に近づく。その結果、上述したように、高エネルギー領域の $\alpha$ -Si:H量子井戸の吸収係数はバルク $\alpha$ -Si:Hの吸収係数に近い値となるのである。

以上、計算によりもとめた吸収スペクトルの特徴をまとめると次のようになる。

- (i) バルクの場合に比べて光吸収端が高エネルギー側にシフトする。
- (ii) 結晶と異なり、スペクトルにはコブ状の構造があらわれない。
- (iii) 高エネルギー領域では、バルク $\alpha$ -Si:Hの吸収係数の値にほぼ等しい。

これらの特徴は、実験で得られた結果と定性的にまじめよく一致しているといえる。

では次に、計算により得られた吸収スペクトルと実験により得られたスペクトルとを実際に重ね合わせて比較した結果について述べる。

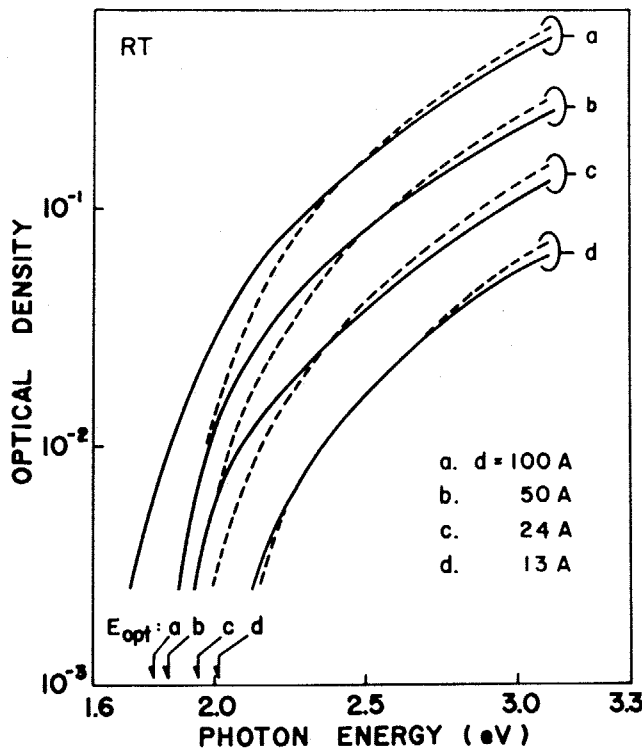
#### 6-4-4 計算と実験の比較

計算によりもとめた吸収スペクトル ( $\alpha$ に井戸幅 $d$ を掛けて吸光度に換算したある、破線)と、実験で得られた吸収スペクトル (実線)とを重ね合わせて図88に示す。

図88よりわかるように、上述した定性的傾向はもちろんであるが、特に2.2 eV以上のエネルギー領域において両スペクトルは比較的よく一致する。

2.2 eV以下の領域において、不一致が顕著になる理由としては次のような原因が考えられる。

- (i) バンド端のすそ準位 ~ 非局在準位間の光学遷移を考慮していないこと。
- (ii)  $\alpha$ -Si:Hの非局在準位の状態密度分布を、理想的な自由電子(2次元も3次元も)モデルにより近似していること。



(図88) 実験(実線)および計算(破線)より得られた $\alpha$ -Si:H 井戸層の吸収スペクトル

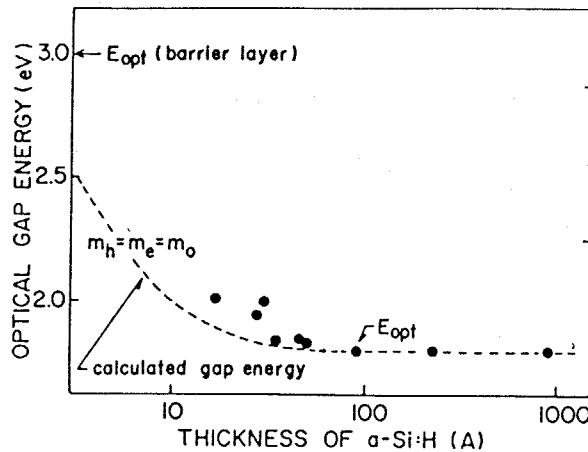
(iii) 実際の  $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H /  $\alpha$ -Si:H /  $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H のバンドプロフィールを理想的な量子井戸のバンドプロフィールとして扱っていること。

これら (i), (ii), (iii) のうち、どの効果が大きく影響するのかを言明することは本研究では困難である。しかし (i) については、種々の実験によりもとめられている移動度ギャップ内の局在準位(汚準位およびギャップ内準位)の状態密度分布を計算式中に組み込むことにより、影響の大きさを推測することが可能であると思われる。

最後にまとめとして、井戸の幅に対する光学ギャップの変化の様子を図89に示す。

図89において、破線は計算によって得られた吸収スペクトルの  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロットからもとめた光学ギャップを、黒丸は実験より得られた吸収スペクトルの  $h\nu$  vs.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロットから決定した光学ギャップをあらわす。

量子サイズ効果が50Å以下の $\alpha$ -Si:H井戸層において観測可能となる点で、両者は定性的に一致する。



(図89)  $\alpha$ -Si:H 井戸幅に対する光学ギャップの変化の様子

#### 6-4-5 量子サイズ効果の検討 のまとめ

- (i) 吸収スペクトルの計算を行ない、アモルファス半導体の量子井戸の光学的性質に関して予想される特徴を導き出した。すなわち、
- ① 井戸の幅が狭くなるにつれて、光吸収端が高エネルギー側にシフトする。
  - ② 結晶半導体と異なり、吸収スペクトルにはコブ状の構造があらわれない。これは保存則の緩和に原因がある。
  - ③ 短波長側の吸収係数はバルクの値とほとんど一致する。
- (ii) 予想される特徴と実験結果は定性的に一致した。
- (iii) 計算および実験により得られる吸収スペクトルを重ね合わせて、半定量的検討も行なった。両スペクトルは比較的良好に一致した。
- (iv) 従って、 $\alpha$ -Si:H 井戸層の光学ギャップの増大は、 $\alpha$ -Si:H 価電子帯非局在準位に対する量子サイズ効果によるものと考えられる。

## 6-5 その他の興味深い現象

前節において、 $\alpha$ -Si:H 井戸層の量子サイズ効果について検討し、井戸層の光学ギャップの増大が  $\alpha$ -Si:H 層の膜厚  $50\text{\AA} \sim 10\text{\AA}$  の範囲で認められることを述べた。

この節では、 $10\text{\AA}$  未満および  $100\text{\AA}$  を超える井戸中の  $\alpha$ -Si:H 層において観測される現象について述べる。

$10\text{\AA}$  未満の膜厚領域では、量子サイズ効果の限界について、また、 $100\text{\AA}$  を超える膜厚領域では、キャリア閉じ込めによるフォトルミネッセンス強度の増大について、述べる。

### 6-5-1 $\alpha$ -Si:H 井戸層に対する量子サイズ効果の下限

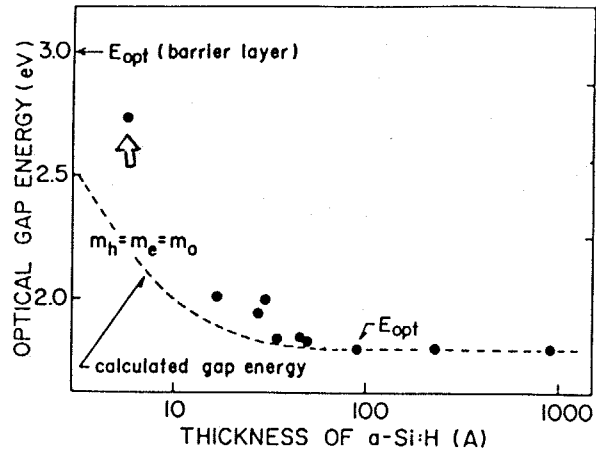
$\alpha$ -Si:H 井戸層の膜厚が  $13\text{\AA}$  の場合、量子サイズ効果は非局在準位に対して働き、バンド端のすそ準位に対してはその効果が及ばなかった。また、界面の急峻性に関連した新現象も特には観測されなかった。

そこで、この節では、井戸の幅を  $13\text{\AA}$  よりもさらに狭くした試料の光物性を調べた結果を述べる。井戸幅を狭くすることによって、バンド端のすそ準位に対する量子サイズ効果があるいは観測されることも考慮して測定を行なった。

測定用の試料として、膜厚  $5\text{\AA}$  の  $\alpha$ -Si:H 量子井戸を 2ヶあるいは 5ヶ含む試料を作製した。バリアー層 ( $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H) 1層の膜厚は他の試料と同様に  $200\text{\AA}$  とした。

室温における光吸収スペクトルは光音響分光測定法 (PAS法) によりもとめた。

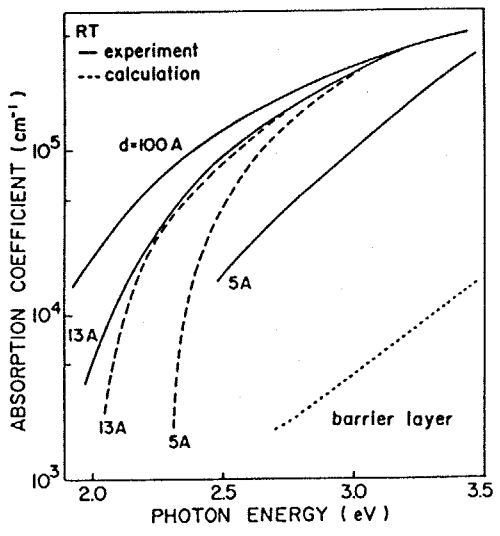
フォトルミネッセンススペクトルは、77K において測定した。励起光は Ar<sup>+</sup> レーザ -  $488\text{nm}$  ( $10^7 - 100 \sim 500\text{mW}$ ) である。



(図90) a-Si:H 井戸の幅に対する光学ギャップの変化の様子

井戸の幅  $d$  を  $100 \text{ \AA}$  から  $30 \text{ \AA}$  までしだいに狭くしていくと、 $h\nu$  vs  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  プロットより決定される光学ギャップが  $1.8 \text{ eV}$  から  $2.0 \text{ eV}$  へとしだいに大きくなるのに対して、 $d=5 \text{ \AA}$  の場合には光学ギャップが  $2.6 \text{ eV}$  と高エネルギー側に大きくシフトする (図90矢印)。

また、図91に示すように、この試料の吸収スペクトルも、他の、これよりも井戸幅の広い試料の吸収スペクトルと大きく異なる。すなわち、 $d=100 \text{ \AA}$  から  $13 \text{ \AA}$  へと狭くするにつれて光吸収端が高エネルギー側にしだいにシフトするのに対して、 $d=5 \text{ \AA}$  の場合には光吸収端ばかりでなく、スペクトル全体が高エネルギー側にシフトするのである。しかも、スペクトル形状も変化して、 $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$  バリヤー層の吸収スペクトルに似て、吸収端の立ち上



(図91) 井戸幅  $5 \text{ \AA}$  の場合の吸収スペクトル  
 実線は実験値を、破線は計算値をあらわす。(点線はバリヤー層の吸収スペクトルをあらわす)



がりが鈍くなる。

計算結果(図91破線)との比較においても、 $d \geq 13 \text{ \AA}$ においては実験結果と計算結果が比較的一致するのに対して、 $d = 5 \text{ \AA}$ の場合には両スペクトルはほとんど一致しない。

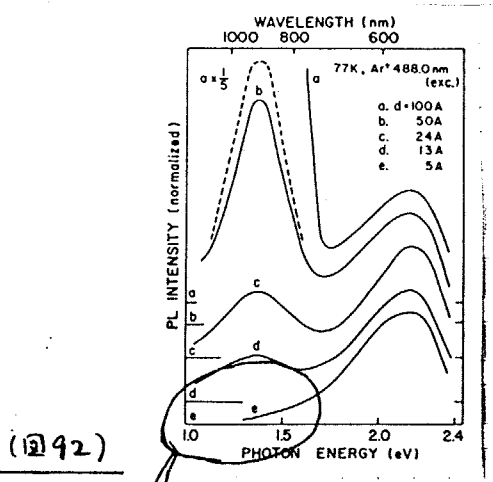
これらの事実は、 $5 \text{ \AA}$ の $\alpha\text{-Si:H}$ がもはや量子井戸ではなくなってしまったことを示唆している。すなわち、膜厚 $5 \text{ \AA}$ では界面の急峻性の限界を突破してこの層が $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ ( $x$ の平均値としては $0.4$ 程度)に近い性質を帯びていると思われる。

また、この $d = 5 \text{ \AA}$ の試料のフォトルミネッセンスを観測すると図92に示すように、赤外光領域( $\sim 1.4 \text{ eV}$ )での $\alpha\text{-Si:H}$ 層からの発光帯がほとんど消失していることがわかる。

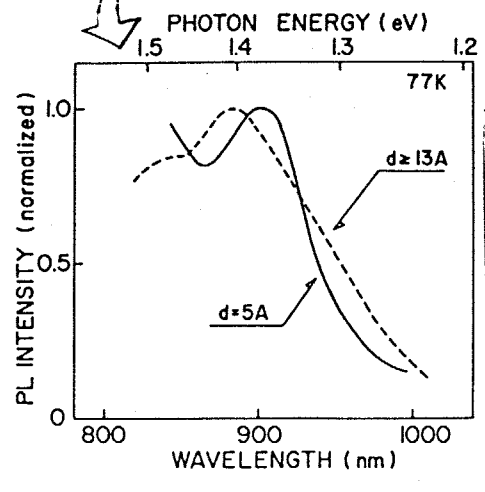
したがって、バンド端を準位に対する量子サイズ効果の有無の検証は、本研究において作製した試料では極めて困難であると言わざるを得ない。

例えば、赤外光領域でのフォトルミネッセンスを詳しく調べた場合でも図93に認められるようなわずかな変化が、どのような原因によるものなのかを判断するのは極めて難しい。

以上述べてきたことより、 $\alpha\text{-Si:H}$ 井戸層での量子サイズ効果の下限は $5 \sim 10 \text{ \AA}$ の範囲に存在するものと思われる。



(図92)



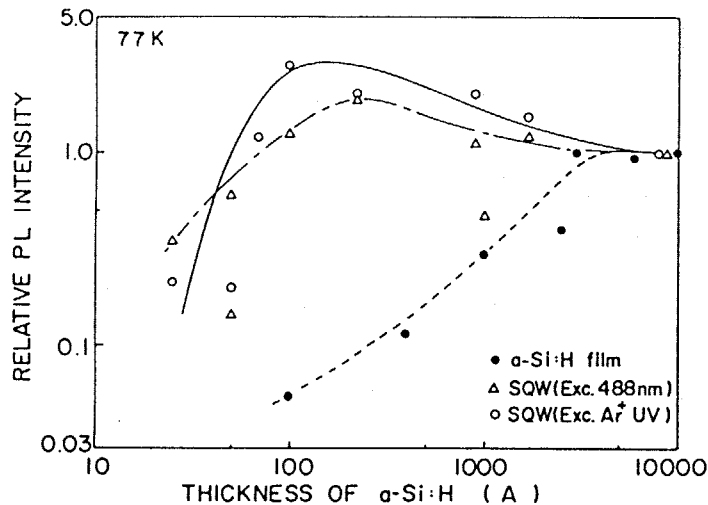
(図93) 赤外領域の発光の拡大図(生干-9)

(850~860 nm にみられる構造はニコン分光器の分光特性によるものである。)

### 6-5-2 フォトルミネッセンス強度の増大

$\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H} / \alpha\text{-Si:H} / \alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$  構造において,  $\alpha\text{-Si:H}$  層の膜厚が  $100 \text{ \AA}$  以上の場合, この層からのフォトルミネッセンス強度の増大が観測された。

図94に  $\alpha\text{-Si:H}$  層の膜厚に対する発光強度の変化の様子を示す。発光強度は  $\alpha\text{-Si:H}$  層の光吸収率を考慮して補正してある。



(図94)  $\alpha\text{-Si:H}$  膜厚に対する発光強度の変化の様子

$d \geq 100 \text{ \AA}$  において, 発光強度の増大が観測されることから, 量子サイズ効果がこの現象の原因ではないと考えられる。考えられる原因としては, 次のような事柄が挙げられる。

- (i)  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$  によるキャップ効果。すなわち,  $\alpha\text{-Si:H}$  表面非輻射再結合に關与する準位の消滅。
- (ii)  $\alpha\text{-Si:H}$  層内のキャリア閉じ込め効果。すなわち, 界面近傍で生成された  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$  中のキャリアの  $\alpha\text{-Si:H}$  膜厚内への流れ込み。
- (iii)  $\alpha\text{-Si:H}$  と  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$  の屈折率の違いによる光閉じ込め効果。

実際にはこれら全部が発光強度の増大に寄与しているものと思われるが, 興味深いことはキャリア閉じ込め効果の寄与が大きいことを図94が暗示していることである。すなわち,  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$  のバンドギャップよりも低エネルギーで励起した場合に比べて, このバンドギャップ ( $E_0 = 3.0 \text{ eV}$ ) 以上の光エネルギーで励

起した場合の方が、 $\alpha$ -Si:H層からの発光強度が強くなる。この場合、ワイドギャップ層の拡散距離が長いほど、発光強度が強くなると思われるが、 $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:Hのキャリア拡散距離については、これが相当短いものであること(第4章, 4-3-1(5)参照)以外、本研究では不明である。

$d \leq 100 \text{ \AA}$ において発光強度が減少する原因に関しては、現時点では推測するのみである。

$\alpha$ -Si:H層の膜厚の減少とともに、この層の体積に対する $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H/ $\alpha$ -Si:H接合部の面積の割合が増大することを考慮すると、界面の関与した現象である可能性が強い。さらに $d \leq 100 \text{ \AA}$ では $\alpha$ -Si:H層に対する量子サイズ効果が働くことを考慮すると、次のような一つのモデルが考えられる。

$\alpha$ -Si:H量子井戸では、 $\alpha$ -Si:Hの非局在準位を形成する波動関数はトンネル効果のためにバリアー層側に浸み出している。したがって、生成した電子、正孔は $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:Hに存在するギャップ内欠陥準位に捕獲されて非輻射再結合する可能性が考えられる。この考察が正しければ、発光強度はワイドギャップ層の欠陥濃度が低いほど強くなると思われる。

以上述べた発光強度に関する考察が正しいとすれば、この現象をバリアー層、すなわちワイドギャップアモルファス半導体の評価(拡散距離、欠陥濃度)に結びつけることが期待される。

6-6 アモルファス多層膜の応用

第6章の冒頭で述べたように、アモルファス半導体多層膜に関する基礎的・応用的研究は、今後ますます盛んになると思われる。

そこで、この節ではアモルファス半導体多層構造の発光素子への応用について簡単に考察することとした。

まず最初に、応用を考える上での指針となるように、結晶半導体多層構造の電子デバイスへの応用例を整理しておく。表25に代表的な応用例をまとめて示す。

利用する物理現象	結晶半導体多層構造	アモルファス半導体多層構造
量子準位	多量子井戸レーザー <sup>64)</sup>	?
二次元電導	高移動度トランジスタ <sup>65)</sup>	?
なだれ効果	超格子なだれ増幅型 フォトダイオード <sup>75)</sup>	超格子なだれ増幅型 交流駆動EL素子

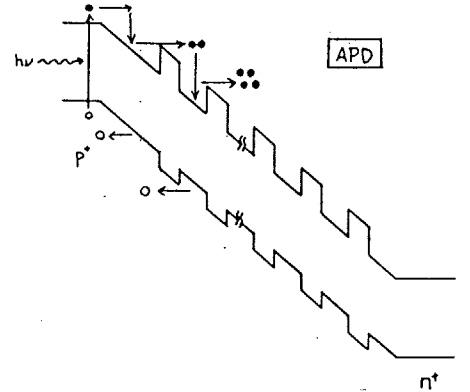
[表25. 半導体多層構造の応用例]

これらのうち、アモルファス半導体発光素子に関連するのは、まず第1に多量子井戸レーザーである。本研究においても、当初 a-Si:H 量子井戸構造作製の目的にこの点が含まれていたが、残念ながら量子準位の関与した発光帯は現在のところ観測されていない。これは a-Si:H 本来の発光がバンド間遷移に伴うものではないことに原因があるものと思われる。したがって、量子サイズ効果による発光帯の制御を目的とする研究には、バンド間(あるいはバンド端近傍)遷移による発光過程を有するアモルファス半導体を適用する必要があると思われるが、そのようなアモルファス半導体は現在まで出現していない。(ただし、強励起下においては、a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, a-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> および a-Si:H においてバンド間遷移にともなうフォトルミネッセンスが観測されている<sup>71)~79)</sup>)

ところが、他に、アモルファス半導体発光素子に対して応用の可能性が考えら

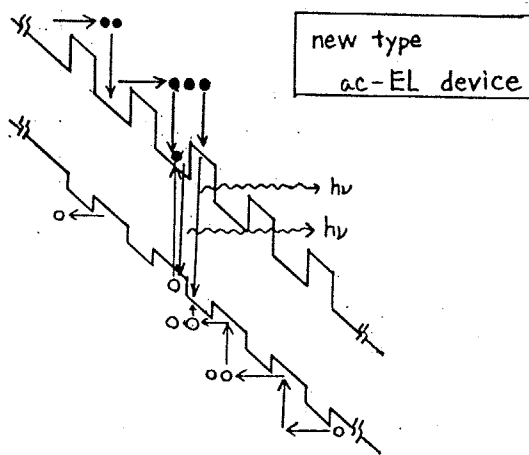
れるものが1つある。それは、超格子構造を利用したキャリアのなだれ現象である。この現象を利用した素子として、超格子構造アバランチフォトダイオード (Multi-layered Avalanche Photodiode, ML-APD) がある<sup>25) 26)</sup> (図96)。

ML-APDでは価電子帯および伝導帯に存在する異なる高さを有するポテンシャル段差を利用して、正孔および電子のイオン化率制御を行なう。それによって、素子のSN比を高めると同時に、光OFF時の応答速度を速くすることを実現しているのである。



(図96) ML-APD

ポテンシャル段差を利用したキャリアイオン化率の制御は、本研究で取り挙げた衝突励起型エレクトロルミネッセンス素子の性能向上に応用できるものと思われる。すなわち、 $\alpha\text{-Si:H} / \alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  超格子構造を発光層とすることによって、ホットキャリアの増幅率が增大すれば、発光効率の向上あるいは駆動電圧の低電圧化が期待できるものと思われる(図97)。このことは、第5章冒頭で述べたように、Si IC あるいは  $\alpha\text{-Si TFT}$  と一体化した発光デバイスへの実現に



(図97) 多層積層構造EL素子

さらに一歩近づくことを意味する。ともかく、実際にこのML-EL素子を作製し、その動作特性を検討することが必要であると思われる。

## 6-7 第6章のまとめ

1. テトラメチルシランガスとモノシランガスとを用いて,  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H}$  と  $\alpha\text{-Si:H}$  とを交互に堆積させ, 急峻な界面を有する  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{:H} / \alpha\text{-Si:H}$  構造を有する試料を作製した。
2. 中間層である  $\alpha\text{-Si:H}$  層の膜厚  $d$  を  $5\text{\AA}$  から  $250\text{\AA}$  まで変化させて, この層の光吸収および発光(フォトルミネッセンス)の膜厚依存性を調べた結果,  $10 \leq d \leq 50\text{\AA}$  では  $d$  の減少にともなう  $\alpha\text{-Si:H}$  層の光学ギャップが,  $1.8\text{eV}$  から  $2.0\text{eV}$  へと徐々に大きくなることを見出した。
3. 局在準位の関与した  $\alpha\text{-Si:H}$  の発光スペクトルが全く変化しないことから, この光学ギャップの増大は  $\alpha\text{-Si:H}$  の非局在準位に対する量子サイズ効果による現象であると考えた。そこで,  $\alpha\text{-Si:H}$  価電子帯にポテンシャル井戸を仮定した簡単なモデルにもとづいて吸収スペクトル計算を行ない, 実験結果と計算結果の比較を行なった。
4. 計算より得られる吸収スペクトルは, 実験より得られる吸収スペクトルの特徴(①  $d$  の減少とともに大きくなる光学ギャップ, ② コブ状の構造を持たないこと, ③ 高エネルギー側でバルクの吸収係数に一致すること)を全て備えており, また両スペクトルは比較的良好に重なり合うことがわかった。
5. したがって,  $\alpha\text{-Si:H}$  層の膜厚の減少にともなう光学ギャップの増大は,  $\alpha\text{-Si:H}$  の価電子帯非局在準位に対する量子サイズ効果による可能性が強い。ただし, この効果が観測され始める井戸の幅は結晶半導体よりも狭い。これは,  $\alpha\text{-Si:H}$  の非局在準位中のキャリアの実効質量が重いか, あるいは波動関数の広がり方が結晶系に比べて小さいためであると考え

られる。

6. ただし、量子準位の関与した新しい発光帯は観測されなかった。これは本来のバルク  $\alpha\text{-Si:H}$  において非局在準位が直接関与するような発光過程の遷移確率が低いためであると思われる。
7.  $\alpha\text{-Si:H}$  層の膜厚が  $5\text{\AA}$  の場合、吸収スペクトルは高エネルギー側に大きくシフトし、計算結果とも大きく食い違うことを見出した。この膜厚では、界面の影響が大きく、したがって  $\alpha\text{-Si:H}$  量子井戸がくずれただけのものとなっていると考えた。
8.  $\alpha\text{-Si:H}$  層の膜厚  $d$  が比較的厚い場合 ( $d \geq 100\text{\AA}$ )、この層の光吸収スペクトル、発光スペクトルはともに変化しないが、発光強度が増大することを見出した。バリア層からのキャリアの流れ込み効果が大きく寄与しているものと考えた。
9.  $\alpha\text{-Si:H} / \alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  多層構造型交流駆動エレクトロルミネッセンス素子について考察し、第5章で述べた  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  発光素子の発光効率向上および低電圧駆動が実現できる可能性を指摘した。

## 第7章 総括

この章では、本研究を総括した。すなわち、本研究で得られた結果を簡潔にまとめ、また、本研究の範囲内で明らかとなった  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の微視的構造とそこから導かれる幾つかの性質との関連を図式化して示した。最後に、今後のワイドギャップアモルファス半導体研究に関する展望を述べて、本論のまとめとした。



## 7-1 本論文のまとめ

### 7-1-1 試料の作製およびその膜質に関する結論

- (i) テトラメチルシラン (TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) とモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) との混合ガス系を原料とするグロー放電分解法により, 広い組成範囲にわたる  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ) を作製した。さらに, 試料作製を通して, 有機ケイ素化合物を原料とする場合の優位点および作製装置に要求される性能を追求した。
- (ii) 得られた  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  は薄膜として良質のものであった。すなわち,
- ① 反射電子線回折実験により, 得られた薄膜がアモルファス状態となっていることを確認した。
  - ② 走査電子線顕微鏡および微分干渉光学顕微鏡観察により, いずれの組成の膜も表面が平滑であることを確認した。
  - ③ どのような基板に堆積させても, 付着性の良い膜が得られた。  
(ただし, 付着性はグロー放電パワー, 作製基板温度により変化する。)
- (iii)  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の赤外吸収スペクトルを測定し, 全ての組成範囲にあたって試料が充分水素化されていることを確認した。さらに, 各吸収帯の同定を行なった結果, C組成の増加とともに  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  などの終端基が増加することを見い出し,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の構造が  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  の Si 原子を単純に C 原子に置換した構造とはなっていないことを指摘した。
- また,  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  と同様, 作製基板温度の上昇に伴って結合水素濃度が減少することを確認した。

(iv) 終端基  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  の増加は,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  と  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  との膜形成機構の違いに原因があるとみなし, 得られたデータをもとに, 膜形成機構について考察した。すなわち,

① 結合解離エネルギーが  $\text{C-H} > \text{Si-C} > \text{Si-H}$  の順に小さくなる(ただし,  $\text{Si-C}$  と  $\text{Si-H}$  はほぼ等しい)ことに着目し, グロー放電パワーが小さい場合,  $\text{SiH}_4$  と  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  とでは後者の方が分解が不完全であって  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) および  $\text{CH}_3$  などの大きなラジカルが多数存在し, それらが膜表面に飛来して膜を形成するため終端基が増加すると考えた。

② 表面反応には,  $2\text{H}(\text{surface}) \rightarrow \text{H}_2(\text{gas})$  という脱離過程の他に,  $\text{C}(\text{surface}) + \text{H}(\text{surface}) \rightarrow \text{organic compounds}(\text{gas})$  という脱離過程が存在すると考えた。

(v) 終端基解消の一方法として, 原料中にハロゲン分子を添加する作製法について考察した。それは,

① 有機ハロゲン化ケイ素化合物 ( $\text{HSiCl}_2(\text{CH}_3)$ ) と  $\text{H}_2$  を原料として得られる試料では結合水素濃度が従来の試料に比べて低いことに着目した作製法で,

②  $\text{TMS} + \text{SiH}_4$  混合ガス系にハロゲン分子を添加することにより, 膜表面の過剰水素原子をハロゲンラジカルと反応させて, これを除去し, 終端基の濃度を減少させることをめざしたものである。

## 7-1-2 光物性に関する結論

### 〔1〕光吸収

- (i) 本研究で作製した  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  系の光学ギャップは、Si 組成  $x$  の減少にともなって単調に増大することを見出した。すなわち、
- ①  $\text{Si:H}_4$  のみを原料とする場合で、 $a\text{-Si:H}$  の  $1.8\text{eV}$ 、
  - ②  $\text{TMS}$  のみを原料とする場合で、 $a\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$  の  $3.0\text{eV}$  (従来より大きい光学ギャップである)、
  - ③  $\text{Si:H}_4 + \text{TMS}$  を原料とすれば、その中間の値をとる光学ギャップとなることを確かめた。
- (ii) 吸収端の立ち上がりは、Si 組成  $x$  の減少にともなって鈍くなった。Davis-Mott の式にもとづいて検討した結果、バンド端のすそ準位の分布が広がっていることに原因があると結論した。
- (iii) バンド端のすそ準位分布が広がる原因について考察し、C 原子の結合角 (結合距離、結合角) の歪みと弾性エネルギーによるバンドギャップのゆらぎとの関連から、この現象を説明した。
- (iv) 基板温度  $T_{\text{sub}}$  を変えて作製した試料を用いて、光吸収特性の水素濃度依存性を調べた。その結果、H 濃度の減少にともなって光吸収端は低エネルギー側にシフトし、また、Si 組成  $x$  の小さい試料ほどシフト量が大きいことを見出した。
- このことは、 $T_{\text{sub}}$  と欠陥生成過程との間に、次のような傾向があることを暗示している。
- ① Si 組成  $x$  が大きい場合、取り込まれる水素量が少なくなっても

未結合手が解消するようにネットワークが形成される傾向がある。(ただし  $T_{sub} \leq 350^\circ\text{C}$ .)

- ②ところが、Si組成Xが小さい場合には、こうした補償効果が発揮されにくく、水素濃度の減少はそのまま欠陥(未結合手)濃度の増大に結びつく傾向がある。

## (2) 発光 (フォトルミネッセンス)

- (i)  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ) のフォトルミネッセンスを観測し、発光のSi, C組成依存性について検討した。その結果、Si組成Xの減少とともに  $a\text{-Si}:\text{H}$  の持つ発光の性質が失われ、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系独自の性質が顕著になることを見い出した。

この系の発光の特徴は以下のとおりである。

- ① Si組成Xの減少とともに光量子収率が小さくなることを反映して、発光は短波長側にシフトした。
- ② この結果、 $x \leq 0.7$  の試料では可視波長領域で発光するようになった。
- ③ TMSのみから作製した  $x=0.2$  ( $E_0=3.0\text{eV}$ ) の試料では、青白色の発光が観測された。これは、本研究で明らかとなった準定で、この系としては最短波長の発光である。
- ④ 発光の測定温度依存性について調べ、Xが小さくなるほど発光スペクトル・強度ともに温度依存性が弱くなることを見い出した。
- ⑤ この結果、 $x=0.2$  における青白色の発光は、室温においても比較的明るく、作製条件を選べば ( $T_{sub}=50^\circ\text{C}$ ) 発光効率が数% ( $\sim 10\%$ ) に達する試料が得られることを見い出した。

(iii) 発光スペクトルの励起光依存性、励起スペクトル、および発光減衰時間(ピコ秒分光)などの測定結果(下表)をもとにして、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  (主に $x\sim 0.2$ )の発光機構を、 $\alpha\text{-Si:H}$ のそれと比較して検討した。その結果、次のような結論を得た。

- ①  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 、 $\alpha\text{-Si:H}$ ともに、バンド端のすそ準位が輻射再結合におけるキャリア捕獲中心として働く。発光スペクトルの半値幅がSi組成 $x$ の減少とともに大きくなるのは、すそ準位の分布が広がることによる。また、広いすそ準位の分布のために発光スペクトルは励起光依存性を持つようになる。
- ②  $\alpha\text{-Si:H}$ とは異なり、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x\sim 0.2$ )では、生成した電子、正孔はほとんど拡散せずに電子-正孔対(励起子あるいは双対)としてすそ準位に捕獲されて、輻射再結合する。

測定事項	測定結果
発光スペクトル半値幅	$x$ の減少とともに広がる。温度依存性ほとんどなし。
発光スペクトルの励起光依存性	バンドギャップ以上の励起光ではスペクトル変化せず。 バンドギャップ以下の励起光では低エネルギー側にシフト。
励起スペクトル	バンドギャップ以下にも広い励起帯を持つ。 重なり合った励起帯の存在。
発光減衰時間	速い発光減衰時間 ( $x\sim 0.2$ で $\tau\sim 300\text{psec}$ )
直線偏光記憶度	高い直線偏光記憶度 ( $x\sim 0.2$ で40%)

[発光機構の検討に際して考慮した実験結果]

(iii) 結合水素濃度と発光強度の関係を調べ、非輻射再結合過程について簡単に検討した。水素濃度の減少にともない、発光強度が低下することから、ネットワーク中の未結合水素が非発光中心として働くものと結論した。

(iv) 以上 (i)~(iii) において得られた結論にもとづいて,  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の発光材料としての可能性(長所)と問題点を明らかにした。

- ①長所
- Si組成  $x$  の小さい試料は, 室温において明るいフォトルミネッセンスを示し, しかも温度依存性が小さい
  - 組成を変化させることで, 発光色の制御が可能である
  - 低温(50°C)において, あらゆる基板に付着性の良い薄膜が形成できる。しかも600°Cまで膜は劣化しない。
- ②問題点
- Si組成  $x$  の大きい試料では室温における発光強度が低下すること。
  - 明るく発光する試料ほど, キャリパーが拡散しにくい傾向が認められること。これは, この系の電気的性質が半導体よりは絶縁体に近づくことを暗示している。

### 7-1-3 n型電導性の制御に関する結論

- (i) TMS + SiH<sub>4</sub> 原料ガスに PH<sub>3</sub> あるいは N<sub>2</sub> ガスを添加することにより、この系のワイドギャップ領域 (> 2.0 eV) における n 型電導制御を初めて試みた。
- (ii) Si 組成 X の減少にともなって、P 原子ドーピングによる n 型低抵抗化が困難となる傾向が認められた。原因はついで考察し、① P が三配位で結合する、② ギャップ内準位によるフェルミレベルのピンニング効果が存在する、という二つの可能性を指摘したが、実験的証拠を呈示するには至らなかった。
- (iii) Si と C の組成比が結晶 SiC に比較的近い X=0.6 の試料において N 原子のドーピングを行なった。N 原子が実際に取り込まれているかは明らかでないが、ノンドープ試料に比べて良質の試料であることが判明した。すなわち、
- ① P 原子添加試料よりも電導度が高かった。
  - ② ノンドープ試料よりも発光強度が強かった。
  - ③ ノンドープ試料よりも光電導度の η<sub>μτ</sub> 値が大きかった。

7-1-4  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜 ac-EL 素子に関する結論

- (i) Si IC あるいは  $a\text{-Si}$  TFT と一体化させた発光デバイスへの第 1 段階として、 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) を発光層とする二重絶縁構造型 (絶縁層は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  薄膜) の交流駆動エレクトロルミネッセンス (EL) 素子を試作した。
- (ii) 素子に矩形電圧を印加して駆動させた結果、室温で青白色の発光を観測することができた。電氣的刺激によるこの素子の発光は初めてである。エレクトロルミネッセンスは以下のような特徴を持つ。
- ① EL スペクトルは PL スペクトル よりさらにブロードであり、そのピーク位置は PL スペクトル よりも低エネルギー側にある。EL と PL の励起方法の違いによりこのことを説明した。
  - ② 発光効率が低い。(エネルギー変換効率にして  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  (w/w))
- (iii) 素子の動作特性を調べ、それが典型的な ac-EL 素子の動作特性と同じであることを見い出した。この素子の動作特性は、
- ① 電圧の極性が変化する時に電流が流れ、同時に発光が観測される、
  - ② 発光強度は印加電圧に対して飽和する傾向がある、などであった。
- (iv) 素子の動作安定化および発光強度増大について検討した。すなわち、
- ① 安定化 (および長寿命化) については、作製法の改良によるゴミ・ピンホール の除去が、
  - ② 発光強度の向上については、発光層中のホットキャリア生成率の向上、あるいは発光中心 (遷移金属) の積極的な導入などが、有効であると思われる。



### 7-1-5 $a\text{-Si:H}$ 量子井戸構造の作製と光物性に関する結論

- (i) TMS および  $\text{SiH}_4$  ガスをを用いて,  $a\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{H}$  および  $a\text{-Si:H}$  を交互に堆積させ,  $a\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{H} / a\text{-Si:H} / a\text{-Si}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{H}$  構造を有する試料を作製し,  $a\text{-Si:H}$  層を膜厚を  $5\text{\AA} \sim 1\mu\text{m}$  まで変化させた場合の光物性 (光吸収 および発光) を調べた。
- (ii)  $a\text{-Si:H}$  層の膜厚  $d$  が  $10 \sim 50\text{\AA}$  の範囲において,  $d$  の減少とともに  $a\text{-Si:H}$  層の光吸収端が高エネルギー側にシフトして光学ギャップが大きくなることを見出した。この層のフォトルミネッセンス測定, および量子井戸における吸収スペクトル計算にもとづき, この現象を検討した結果, 光吸収端のシフトは,  $a\text{-Si:H}$  層の非局在準位に対する量子サイズ効果によってもたらされたものであると結論した。得られた実験結果は以下のとおりであった。
- ①  $a\text{-Si:H}$  層の膜厚  $d \geq 50\text{\AA}$  では, 光学ギャップ  $E_0$  は  $1.8\text{eV}$  (バルク  $a\text{-Si:H}$  に等しい) であるが,  $d$  の減少とともに  $E_0$  は大きくなり,  $d = 13\text{\AA}$  では  $E_0 = 2.0\text{eV}$  に達した。
  - ② 局在準位が関与した  $a\text{-Si:H}$  の赤外光領域での発光スペクトルは, 量子サイズ効果の影響を受けないため変化しなかった。このことは同時に,  $a\text{-Si:H}$  層中への C 原子拡散による光学的性質の変化を考慮する必要があることを示していると考えた。
  - ③  $a\text{-Si:H}$  価電子帯の非局在準位に対して, 深さ  $1.2\text{eV}$  のポテンシャル井戸を仮定し, 二次元自由電子ガスの状態密度関数を適用して吸収スペクトルを計算した。計算で得られた吸収スペクトルは, 実際のスペクトルの有する特徴を全て備えおり, 又定量的にも実験的に得られたスペクトルと比較的一致した。
  - ④ 量子準位の関与した新たな発光帯は観測されなかった。

$\alpha$ -Si:Hではバンド間遷移による発光確率が本来おわめて低いことに原因があると考えた。

(iii) 量子サイズ効果が観測され始める井戸の幅は結晶半導体に比べて狭い。これは、 $\alpha$ -Si:Hの非局在準位中のキャリアの実効質量が重いか、あるいは波動関数の広がりか結晶系に比べて小さいためであると考察した。

(iv)  $\alpha$ -Si:H層の膜厚 $d$ が $10\text{\AA}$ 未満では、計算より予想される吸収スペクトルと大きく異なる吸収スペクトルが測定された。

$d < 10\text{\AA}$ では、井戸の幅が界面の組成遷移領域の幅より狭くなるため井戸がくずれてこの層が $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:Hに近い光学的性質を帯びると考えた。

得られた実験結果は、以下のとおりであった。

①  $d = 5\text{\AA}$ の場合、吸収スペクトル全体が大きく高エネルギー側にシフトし、しかも吸収端の立ち上がりが鈍くなった。

② この吸収スペクトルは、計算から得られた吸収スペクトルとほとんど一致しなかった。

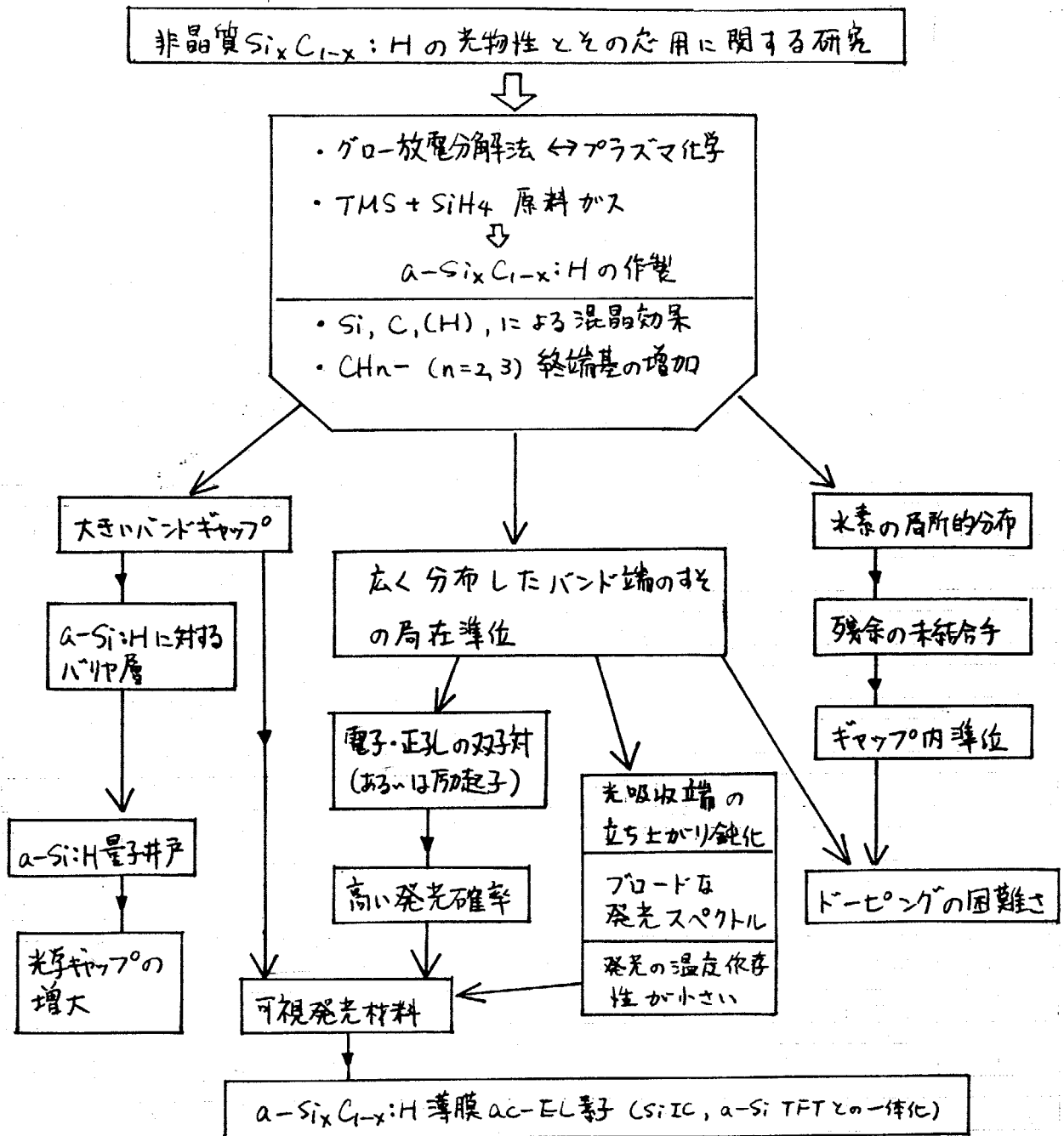
(v)  $\alpha$ -Si:H層の膜厚が $100\text{\AA}$ 以上の場合、 $\alpha$ -Si:Hの発光強度がバルクに比べて強くなることを見いだした。励起光波長を変化させて発光強度を調べた結果、この現象がバリア層( $\alpha$ -Si<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>:H)からのキャリアの流れ込みおよび光閉じ込め効果によるものであると考察した。

(vi)  $\alpha$ -Si:H /  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H多層構造型の交流駆動エレクトロルミネッセンス素子について考察し、 $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>薄膜ac-EL素子の発光効率向

上および低電圧駆動が実現できる可能性を指摘した。

7-1-6 全体のおとめ (構造と物性)

本研究で得られた結論を図式化しておとめておく。



## 7-2 今後のワイドギャップアモルファス半導体研究に関する展望

本研究開始後における,  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}:\text{H}$ ,  $a\text{-Si}_x\text{O}_{1-x}:\text{H}$ , および  $a\text{-Si}_x\text{H}_{1-x}$  などのワイドギャップアモルファス半導体のあいつぐ登場は, アモルファス半導体に関する研究が第1期から第2期へと移行しつつある確かな徴候と受けとれる。

これらのワイドギャップアモルファス半導体は, アモルファス薄膜が化学量論的制約を無視して作製できる点を有効に利用しているが, その代償として, これらの系では構造敏感な電気的性質が失われる傾向にあることも否めない。したがって, 今後のアモルファス半導体研究の第2期を展開していくうえで, ワイドギャップアモルファス半導体にとって重要なのは,

(i) それぞれの材料の特徴を十分にひき出すことのできる応用分野を自ら開拓し,

(ii) 構造敏感な電気的性質を阻害している原因を解明する, 研究努力であると思われる。

本研究でとりあげた  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  を例にとれば, (i) に関しては, この系が今後発光材料として有望なものとなり得る可能性を本研究により示し得たと思われるが, (ii) に関しては, 今後のこの系の研究に持ちこたれることになる。

$a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  は主構成元素がともにⅣb族に属し, ワイドギャップアモルファス半導体の中で唯一, 完全な四配位結合型ネットワークを組むことが可能な系であることを考えると, この系は原理的には p-n 電導性の制御が可能であると期待される。

本研究では,  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系を  $a\text{-Si}:\text{H}$  の延長線上にあるアモルファス系として扱った。しかし, この系に多数存在する終端基 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) ゆえに, この系は適度に水素化された  $a\text{-Si}:\text{H}$  の固い三次元ネットワークと構造を異にしている可能性がある。固い三次元構造ゆえに  $a\text{-Si}:\text{H}$  に対してバンドモデルが有効であり, かつ, この系が結晶半導体と同様の電気的性質を有することを考慮する

と、今後、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  の終端基を解消してその構造を $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  に近づける作製法（例えば、グロー放電分解法では、作製基板温度によらない水素量の制御法）の確立と、その半導体物性を調べることで、この系での電導性の制御を成功させるための一つの道であると思われる。

逆に、終端基が多いという事実が、この系のバンド端すその局在準位の形成に関与しており、電子・正孔双対の輻射再結合過程に重要な役割を果たすのであれば、終端基を積極的に生かした研究をすすめていく道も考えられる。

例えば、 $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  系を三次元架橋した高分子としてとらえ、この系の発光の性質を分子論的立場から解き明かしつつ、耐熱性に優れた高分子発光体の開発をめざすといった研究方針が、これに相当する。

いずれにせよ、今後のワイドギャップアモルファス半導体研究は、第2期アモルファス半導体研究の柱の一つとなりうるほど、興行をが得いと思われる。

## 謝辞

本論文を終えるにあたって、日々の議論を通して、とかく迷いがちであった筆者の思考過程に光明をもたらして下さりました、終元 宏 教授のあたたかい御指導に心から感謝いたします。

また、本論文を作成するにあたって、論文予備審査の段階におきまして実に有益な御教示を頂きました、伊賀 健一 助教授、小門 宏 教授、清水 勇 助教授、古川 静二郎 教授 に深く感謝いたします。

本研究の一部(ピコ秒分光)は、NHK基礎研の中沢 睿一郎 さん、東大物性研・塩谷研究室の舛本 泰幸 助手におてすめられました。ここに記して、それぞれの研究成果に感謝いたします。

また、本研究をすすめるにあたって、協力をおいただいた日立中研の片山 良史 さん、東芝総研の伊東 宏 さん、をはじめとする皆様方に感謝いたします。

また、本研究の協同研究者でありました村里 茂隆 さん、塩崎 篤志 君、広江 昭彦 君 それぞれの奮闘に感謝いたします。

最後に、日頃の討論や測定などに協力して頂きました、終元研究室の水田 正志 助手、岩本 隆 研究生をはじめとする皆様にお礼申し上げます。

ほんとうに、ありがとうございました。

本研究に関する発表論文

- 1) H. Munekata, S. Murasato and H. Kukimoto, "White photoluminescence of amorphous silicon-carbon alloy prepared by glow-discharge decomposition of tetramethylsilane", Appl. Phys. Lett. 37, 536 (1980).  
/ (Erratum) Appl. Phys. Lett. 38, 188 (1981).
- 2) H. Munekata, A. Shiozaki and H. Kukimoto, "Composition-dependent Stokes shift of photoluminescence in amorphous  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ", J. Lumines. 24/25, 43 (1981).
- 3) H. Munekata and H. Kukimoto, "Electroluminescence in hydrogenated amorphous silicon-carbon alloy", Appl. Phys. Lett. 42, 432 (1983).
- 4) H. Munekata and H. Kukimoto, "Optical properties of  $\alpha\text{-Si:H}$  ultrathin layers", Jpn. J. Appl. Phys. 22, L544 (1983).
- 5) H. Munekata, M. Mizuta and H. Kukimoto, "Optical properties of  $\alpha\text{-Si:H}$  /  $\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$  quantum well structures", J. Non-Cryst. Solids 59/60, 1167 (1983).
- 6) E. Nakazawa, H. Munekata and H. Kukimoto, "Picosecond time-resolved luminescence of hydrogenated amorphous silicon-carbon", Solid State Commun. 45, 925 (1983).

- 7) Y. Masumoto, S. Shionoya, H. Munekata and H. Kukimoto,  
"Radiative and non-radiative recombination processes of  
photogenerated carriers in  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x \sim 0.2$ )",  
J. Phys. Soc. Jpn. 52, 3985 (1983).



本研究に関する学会発表

国内学会 — 応用物理学会 —

- 1) 宗片・梶元, テトラキルシランを原料とするGDアモルファスSiC薄膜の作製, 1980年春, 2aT4.
- 2) 宗片・梶元, GDアモルファスSiC薄膜の白色フォトルミネッセンス, 1980年春, 2aT5.
- 3) 宗片・梶元, GDアモルファスSiC薄膜の白色フォトルミネッセンス(II) — 水素量と発光効率 —, 1980年秋, 17pY11.
- 4) 宗片・塩崎・梶元, アモルファス $Si_xC_{1-x}$ 薄膜の多色フォトルミネッセンス, 1981年春, 30aT9.
- 5) 宗片・大場・梶元, アモルファス $Si_{0.2}Co_{0.8}$ の光音響分光測定, 1981年春, 1pQ6.
- 6) 宗片・梶元,  $a-Si_xC_{1-x}:H$ の光電導, 1981年秋, 8pH6.
- 7) 宗片・梶元,  $N_2$ ガス添加GD法による $a-Si_xC_{1-x}:H$ の性質, 1981年秋, 8pH7.
- 8) 宗片・梶元, アモルファス $Si_xC_{1-x}:H$ の電導率測定, 1982年春, 3aZ8.
- 9) 宗片・広江・梶元, 可視発光 $a-Si_xC_{1-x}:H$ へのPドープの効果, 1982年秋, 28aV8.
- 10) 宗片・広江・梶元,  $a-Si_xC_{1-x}:H$ の熱処理効果, 1982年秋, 28aV9.
- 11) 宗片・広江・梶元, アモルファス $Si:H$ /アモルファス $Si_{0.2}Co_{0.8}:H$ 多層量子井戸構造, 1983年春, 6pB17.
- 12) 宗片・梶元,  $a-Si:H/a-SiC:H$ 量子井戸構造(II), 1983年秋, 26aK10.
- 13) 広江・宗片・梶元, シクロルキルシランを原料とするGD $a-Si_xC_{1-x}$ , 1983年秋, 26aK11.

— 物理学会 —

- 14) 中沢・宗片・梶元, 非晶質 $Si_xC_{1-x}:H$ の発光のピコ秒分光, 1981年春, 30aM13.
- 15) 中沢・宗片・梶元,  $a-Si_xC_{1-x}:H$ の発光のピコ秒分光(II), 1982年秋, 3pG11.
- 16) 舩本・塩谷・宗片・梶元,  $a-Si_xC_{1-x}:H$  ( $x \sim 0.2$ )に於ける光励起キャリアのピコ秒ホトコンダクタンス, 1982年秋, 3pG12.
- 17) 国友, 舩本, 塩谷, 宗片, 梶元,  $a-Si_xC_{1-x}:H$  ( $x \sim 0.2$ )の発光記憶度に関する, 1983年秋, 13qE8.

— 電気学会 —

- 18) 梶元, アモルファスSi大面積電子デバイスの諸問題 — 発光デバイス, 1981年, (S.6).

国際学会

- 1) H. MuneKata, A. Shiozaki and H. Kukimoto, "Composition-dependent Stokes shift of photoluminescence in amorphous  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ", 1981 Intern. Conf. on Luminescence, Berlin, 1981.
- 2) H. MuneKata, M. Mizuta and H. Kukimoto, "Optical properties of  $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-Si}_{0.2}\text{C}_{0.8}\text{:H}$  quantum well structures", 10th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Tokyo, 1983.
- 3) Y. Masumoto, H. Kunitomo, S. Shionoya, H. MuneKata and H. Kukimoto, "Picosecond relaxation processes of photo-generated carriers in  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x \sim 0.2$ )", 10th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Tokyo, 1983.

本研究に関する研究会発表

- 1) 宗片・裕元, アモルファス  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $x=0.2$ ) の作製とフォトルミネッセンス, 特定研究「アモルファス材料・物性」昭和55年度第1回研究会, 1980年.
- 2) 宗片・裕元, アモルファス  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $x \sim 0.2$ ) の評価, 電気学会電子材料研究会, 1981年.
- 3) 宗片・裕元, アモルファス  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の光音響分光測定, 特定研究「アモルファス材料・物性」昭和56年度第2回研究会, 1981年.
- 4) 宗片・裕元, アモルファス  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  のフォトルミネッセンス, 第186回学究体同学会, 1981年.
- 5) 宗片・裕元, 新発光材料アモルファス  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ , 応用電子物性分科会研究報告 No. 392, 1982年.
- 6) 宗片・広江・裕元, アモルファス  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  の Pt-H<sub>2</sub> および熱処理効果, 特定研究「アモルファス材料・物性」昭和57年度第5回研究会, 1982年.

参考文献

- 1) S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Lett. 21, 1450 (1968).
- 2) W. E. Spear and P. G. LeComber: Solid State Commun. 17, 1193 (1975).
- 3) D. E. Carlson and C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. 28, 671 (1976).
- 4) J. I. Pankove and J. E. Berkeyheiser, Jr.: RCA Technical Notes, No.523 (1962).
- 5) C. J. Mogab and W. D. Kingery: J. Appl. Phys. 39, 3640 (1968).
- 6) T. E. Hartman, J. C. Blair and C. A. Mead: Thin Solid Films 2, 79 (1968).
- 7) R. C. Chittick: J. Non-Cryst. Solids 3, 255 (1970).
- 8) D. A. Anderson and W. E. Spear: Phil. Mag. 35, 1 (1977).
- 9) T. Shimada, Y. Katayama and K. F. Komatsubara: J. Appl. Phys. 50, 5530 (1979).
- 10) D. Engemann, R. Fischer and J. Knecht: Appl. Phys. Lett. 32, 567 (1978).
- 11) H. Wieder, M. Cardona and C. R. Guarnieri: Phys. Status Solidi B92, 99 (1979).
- 12) W. Y. Lee: J. Appl. Phys. 51, 3365 (1980).
- 13) Y. Hamakawa, H. Okamoto and Y. Nitta: Appl. Phys. Lett. 35, 187 (1979).
- 14) W. E. Johnson and L. A. Schlie: Appl. Phys. Lett. 40, 798 (1982).
- 15) B. S. Meyerson, B. A. Scott and D. J. Wolford: J. Appl. Phys. 54, 1461 (1983).
- 16) D. J. Wolford, J. A. Reimer and B. A. Scott: Appl. Phys. Lett. 42, 369 (1983).
- 17) R. C. Chittick, J. H. Alexander and H. F. Sterling: J. Electrochem. Soc. 116, 77 (1969).
- 18) A. T. Bell: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" ed. by J. R. Hollahan and A. T. Bell (John Wiley & Sons, Inc., 1974) Chap. 1, p.11.
- 19) H. Suhr: *ibid.* Chap. 2, p.69.
- 20) T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. 20, Suppl. 1, 281 (1980).

- 21) I. Haller: Appl. Phys. Lett. 37, 282 (1980).
- 22) J. C. Knights, R. A. Lujan, M. P. Rosenblum, R. A. Street, D. K. Biegleson and J. A. Reimer: Appl. Phys. Lett. 38, 331 (1981).
- 23) 「化学便覧, 基礎編Ⅱ, 日本化学会編(改訂2版)」(丸善, 1975), p. 975. — p. 1017.
- 24) 「化学便覧, 基礎編Ⅰ, 日本化学会編(改訂2版)」(丸善, 1975), p. 122 & p. 237.
- 25) 内山郁, 渡辺融, 紀本静雄: 「X線マイクロアナライザー」(日刊工業新聞, 1979), p. 127.
- 26) J. Philibert: "X-ray Optics and X-ray Microanalysis" (Academic Press, New York, 1963) p. 379.
- 27) Y. Katayama, T. Shimada, K. Usami and S. Ishioka: Jpn. J. Appl. Phys. 19, 115 (1980).
- 28) Y. Katayama, K. Usami and T. Shimada: Phil. Mag. B43, 283 (1981).
- 29) G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights: Phys. Rev. B19, 2064 (1979).
- 30) 「化学便覧, 基礎編Ⅱ, 日本化学会編(改訂2版)」(丸善, 1975), p. 1312 — p. 1323.
- 31) Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa: J. Appl. Phys. 53, 5273 (1982).
- 32) N. F. Mott: Phil. Mag. 22, 7 (1970).
- 33) E. A. Davis and N. F. Mott: Phil. Mag. 22, 903 (1970).
- 34) N. F. Mott and E. A. Davis: "Electronic Processes in Noncrystalline Materials (2nd ed.)" (Clarendon Press, Oxford, 1979) p. 290.
- 35) C. C. Tsai and H. Fritzsche: Sol. Energy Mater. 1, 29 (1979).
- 36) 森垣和夫: 「アモルファス半導体の基礎」(オーム社, 1982), p. 100.
- 37) M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche: Phys. Rev. Lett. 37, 1504 (1976).
- 38) M. Kastner and H. Fritzsche: Phil. Mag. B37, 199 (1978).
- 39) R. A. Street: Phil. Mag. B37, 35 (1978).
- 40) J. Noolandi, K. M. Hong and R. A. Street: Solid State Commun. 34, 45 (1980).
- 41) C. Tsang and R. A. Street: Phys. Rev. B19, 3027 (1979).
- 42) N. F. Mott: Phil. Mag. 36, 413 (1977).
- 43) J. D. Lee 著, 浜口博訳: 「基礎無機化学」(東京化学同人, 1975), p. 44.
- 44) 米沢富美子: 「アモルファス半導体の基礎」(オーム社, 1982), p. 49.

- 45) J. C. Phillips: "Bonds and Bands in Semiconductors"  
(Academic Press, New York and London, 1973) p.61.
- 46) E. Nakazawa, H. Munekata and H. Kukimoto: Solid State Commun.  
45, 925 (1983).
- 47) Y. Masumoto, S. Shionoya, H. Munekata and H. Kukimoto:  
J. Phys. Soc. Jpn. 52, 3985 (1983).
- 48) S. Kurita, W. Czaja and S. Kinmond: Solid State Commun. 32,  
879 (1979).
- 49) Y. Masumoto, H. Kunitomo, S. Shionoya, H. Munekata and  
H. Kukimoto: Proc. 10th Intern. Conf. Amorphous and Liquid  
Semiconductors (Tokyo, Japan, 1983) Abstract p.4.
- 50) J. D. Lee 著, 坂口博 訳: 「基礎無機化学」(東京化学同人, 1975), p.115.
- 51) A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda and T. Shimizu: J. Appl.  
Phys. 53, 7299 (1982).
- 52) Y. M. Tairov and Y. A. Vodakov: "Electroluminescence" ed. by  
J. I. Pankove (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York,  
1977) Chap. 2, p.49.
- 53) K. Nakazawa, S. Ueda, M. Kumeda, A. Morimoto and T. Shimizu:  
Jpn. J. Appl. Phys. 21, L176 (1982).
- 54) J. I. Pankove and D. E. Carlson: Appl. Phys. Lett. 29, 620  
(1976).
- 55) R. A. Street, C. Tsang and J. Knights: Proc. 14th Intern.  
Conf. Phys. Semiconductors, 1978, p.139.
- 56) T. S. Nashashibi, I. G. Austin, T. M. Searle, R. A. Gibson,  
P. G. LeComber and W. E. Spear: J. Phys. Proc. 9th Intern.  
Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, C4-467 (1981).
- 57) M. Konagai, N. Nishihata, K. Komori and K. Takahashi: Proc.  
IEEE 15th Photovoltaic Specialists Conference, Florida, 1981,  
p.906.
- 58) K. S. Lim, M. Konagai and K. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys.  
21, L473 (1982).
- 59) R. Mach and G. O. Müller: Phys. Status Solidi A69, 11 (1982).
- 60) S. Tanaka, H. Kobayashi, H. Sasakura and Y. Hamakawa: J.  
Appl. Phys. 47, 5391 (1976).
- 61) W. E. Howard, O. Sahni and P. M. Alt: J. Appl. Phys. 53,  
639 (1982).

- 62) R. Dingle, W. Wiegmann and C. H. Henry: Phys. Rev. Lett. 33, 827 (1974).
- 63) R. Dingle: "Festkorper Probleme XV (Advanced in Solid State Physics)" ed. by H. J. Queisser (Pergamon, New York, 1975) p.21.
- 64) N. Holonyak, Jr., R. M. Kolbas, R. D. Depuis and P. D. Dapkus: IEEE J. Quantum Electron. QE16, 170 (1980).
- 65) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu: Jpn. J. Appl. Phys. 19, L225 (1980).
- 66) J. P. van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann and W. A. Noldland, Jr.: Appl. Phys. Lett. 26, 463 (1975).
- 67) 吉田守, 柿沼弘明, 西川哲, 渡辺宜, 二瓶公志: 第44回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (1983), p. 369.
- 68) 山口美則, 清水勇: 電子写真学会第51回研究討論会予稿集 (1983), p. 39.
- 69) 萩野俊郎, 武田秋津, 水島宜彦: 第43回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (1982), p. 342.
- 70) M. H. Brodsky: Solid State Commun. 36, 55 (1980).
- 71) G. Bastard: Phys. Rev. B24, 4714 (1981).
- 72) R. C. Miller, A. C. Gossard, W. T. Tsang and O. Munteanu: Phys. Rev. B25, 3871 (1982).
- 73) C. Kittel著, 宇野他訳: 「固体物理学入門(上), 第5版」(丸善, 1978), p. 148.
- 74) Y. Katayama (Central Research Lab., Hitachi Ltd.): private communication.
- 75) F. Capasso, W. T. Tsang, A. L. Hutchinson and G. F. Williams: Appl. Phys. Lett. 40, 38 (1982).
- 76) H. Shichijo, R. M. Kolbas and N. Holonyak, Jr.: Solid State Commun. 27, 1029 (1978).
- 77) J. Shah and M. A. Bocsh: Solid State Commun. 31, 769 (1979).
- 78) J. Shah and P. M. Bridenbaugh: Solid State Commun. 34, 101 (1980).
- 79) J. Shah, F. B. Alexander, Jr. and B. G. Bagley: Solid State Commun. 36, 195 (1980).
- 80) I. G. Austin, T. S. Nashashibi, T. M. Searle, P. G. LeComber and W. E. Spear: J. Non-Cryst. Solids 32, 373 (1979).
- 81) R. S. Sussman and R. Ogden, Phil. Mag. B44, 137 (1981).

- 82) R. Carius, R. Fischer, E. Holzenkamper and J. Stuke: J. Appl. Phys. 52, 4241 (1981).
- 83) H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. 20, L811 (1981).