

# 水素化アモルファスシリコンにおける 光誘起構造変化

森垣和夫  
物質・材料研究機構 新倉ちさと  
山口大学工学部 荻原千聡  
武田候政

## §1 はじめに

以前、パルスレーザー光を水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)膜に照射することによってダングリングボンド欠陥が生成されるが、光照射後、徐々にその密度は減衰し一定の値に達し、その値が光照射前の膜中のダングリングボンド密度よりも少なくなることを報告した<sup>1-3)</sup>。その起因として、膜中に自由水素が発生し、それがダングリングボンドをターミネートして欠陥の減少につながる、すなわち光誘起構造変化が起こっていることを述べた。その後、ダングリングボンド密度のさらなる時間的推移を測定して、その一定値はほぼ変わらないことを観測した<sup>4)</sup>、すなわち光誘起構造変化はほぼ安定していると考えられる。ここでは、光誘起構造変化を赤外吸収の観測を通しての研究<sup>5,6)</sup>について紹介して、その構造変化をさらに詳細に検討したい。§2で光誘起欠陥生成モデルを紹介し、§3でパルスレーザー光照射によるダングリングボンド欠陥生成の測定結果と考察を述べ、§4で赤外吸収測定による光誘起構造変化について紹介したい。

## §2 光誘起欠陥生成モデル

本節では、筆者ら<sup>7-9)</sup>による光誘起欠陥生成モデルを紹介しよう。Si-Hボンドに最近接したSi-Siボンドは弱い結合となり、光照射によって生成された電子が正孔とそのボンドで非輻射再結

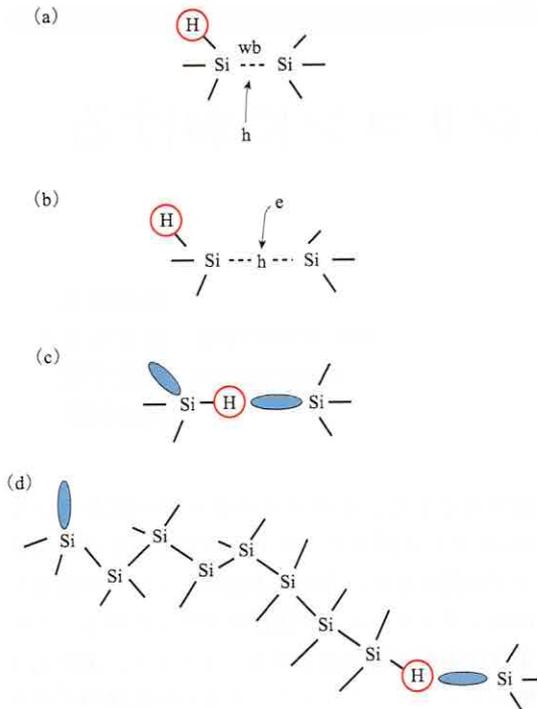
合することで、そのエネルギーの一部を用いてSi-Hボンドがスイッチして水素が弱いSi-Siボンドに挿入され、さらに水素のトンネル移動またはホッピングによって隣接のサイトに移る。このような過程が繰り返されることにより、離れた2個のダングリングボンド、すなわち正規のダングリングボンドと水素が近接に存在するボンド(水素に関係したダングリングボンドといわれる)が生成される(第1図)。

このような正規のダングリングボンド、水素に関係したダングリングボンドの光照射下での生成については速度方程式法を用いて計算される<sup>6)</sup>。

## §3 パルスレーザー光による 欠陥生成の実験

本研究で用いられたa-Si:H膜は、SiH<sub>4</sub>ガス(容積比10%)とH<sub>2</sub>ガス(90%)の混合ガスのプラズマCVD(Chemical Vapour Deposition)で基板温度120°Cで溶融石英基板の上に成長させたものである。

光照射のためのパルスレーザー光は、YAG光パラメトリック振動レーザーシステムを用いて得られ、パルス幅10 ns、繰り返し周波数11 Hz、パルス密度100 mJ/cm<sup>2</sup>で、光の波長(エネルギー)は500 nm(2.48 eV)または800 nm(1.55 eV)、フォトン生成率2.48 eVに対しては、 $3.8 \times 10^{30}$  フォトン/cm<sup>2</sup>sまたは $2.0 \times 10^{27}$  フォトン/cm<sup>2</sup>s、1.55 eVに対しては $2.0 \times 10^{27}$  フォトン/cm<sup>2</sup>sである。光照



第1図

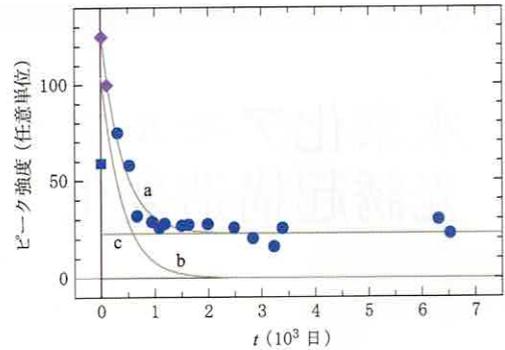
離れた2つのダングリングボンド(正規のダングリングボンドと水素に関係したダングリングボンド)が光照射で生成される過程。

- 正孔(h)がSi-Hボンドに隣接した弱いSi-Siボンド(wb)に自己束縛される。
- 電子(e)と自己束縛正孔との間で非輻射再結合が起こる。
- その結果、Si-Hボンドが弱いSi-Siボンドの方にスイッチを起こし、後にダングリングボンド(db)が形成される。
- ホッピングまたはトンネル移動による水素の移動と(a)-(c)の繰返しで、2個の離れたダングリングボンドが形成される。

射は10 Kで行われた<sup>1)</sup>。

上記の試料によるESRスペクトルのpeak強度(ピーク強度と略す)の時間変化を示した図が第2図である。 $t=8$ 日と $t=107$ 日のピーク強度の値は、他の点(15y15の試料)と同じ条件で作製された試料を2つにカットしたもので15y15-1, 15y15-2で測定されたものである。以前の報告<sup>1)</sup>では、 $t=2.4 \times 10^3$ 日までであったのを、今回 $t=6.3 \times 10^3$ 日と $t=6.5 \times 10^3$ 日での測定がなされた<sup>4)</sup>。図での $t=0$ でシンボル正方形の値は光照射前のものである。

以前の報告<sup>1)</sup>で、光照射前のESRスペクトル



第2図

強力パルスレーザー照射後のESRピーク強度の減衰。光照射直後の2点(ダイヤモンド)は、試料15y15-1( $t=8$ 日)、試料15y15-2( $t=107$ 日)に対して測定された(本文参照)。 $t=0$ の正方形は光照射前の測定点、丸は試料15y15での測定点。曲線a, bおよび直線cは、それぞれ式(1)の左辺、右辺の第2項と第1項である。詳しくは本文参照[文献4)より]。

を以下の $g$ 値と $\sigma$ 値(spin packetをガウス型としたときの標準偏差である)でよく合わせられることを述べた(第3図)。

$$g_{//}=2.0058, \quad g_{\perp}=2.0061,$$

$$\sigma_{//}=1.6 \text{ G}, \quad \sigma_{\perp}=5.5 \text{ G}.$$

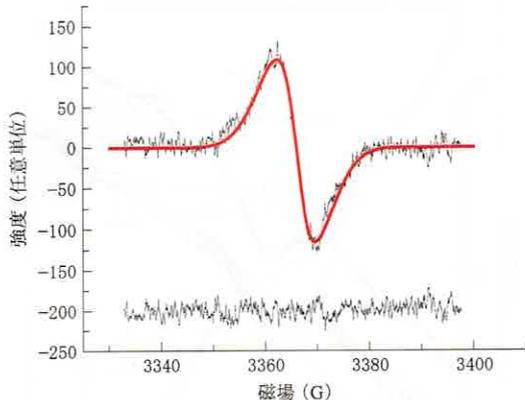
今回の $t=6.3 \times 10^3$ 日(紫色)と以前に観測された[306日(黒色)]ESRスペクトルを上記の $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $\sigma_{//}$ ,  $\sigma_{\perp}$ をもつ計算曲線で合わせた図が第4図である。観測されたESRスペクトルでの雑音を考えるとほぼ一致しているとみられる。

ここで、第2図からわかる光誘起構造変化に関連した結果を述べよう<sup>4)</sup>。この図の曲線a, bは、ピーク強度 $I$ の時間変化を示したもので、次式で与えられる。

$$I = I_A + I_1 \exp(-t/t_1), \quad (1)$$

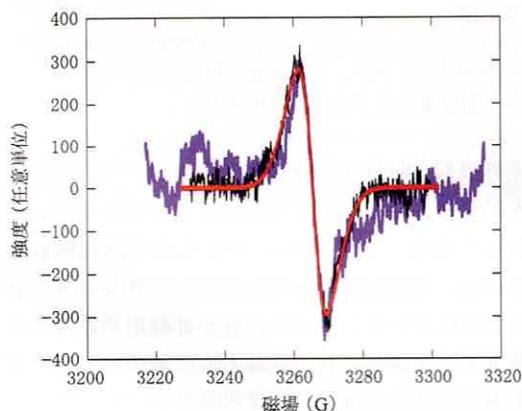
$$I_A = I(\infty). \quad (2)$$

曲線aは式(1)の第1項 $I_A$ (線cで示されている)と第2項(曲線b)を足したもので、 $I_A$ は式(2)に示されるように、 $t=\infty$ の $I$ 値である。図の曲線では、 $I_A=23$ ,  $I_1=104$ ,  $t_1=393$ 日である。式(2)で $t=\infty$ の値は $I=23$ となり、光照射前の値 $I=59$ よりも小さくなっている。すなわち光照射後 $t=\infty$ のダングリングボンド密度は、光照射前のダングリングボンド密度よりも小さくなっている。ダングリングボンド密度の61%がアニールされてい



第3図

試料15y15に対する光照射後室温に306日保持された後のESRスペクトル(上部). computer-fittingによるスペクトル(上部の図での曲線)と観測スペクトルとの差(下部)[文献1)より].



第4図

光照射後  $t = 6.3 \times 10^3$  日(紫色)と  $t = 306$  日[以前の観測(黒色)]で観測されたESRスペクトルと計算曲線(赤色). 詳細は本文参照[文献4)より].

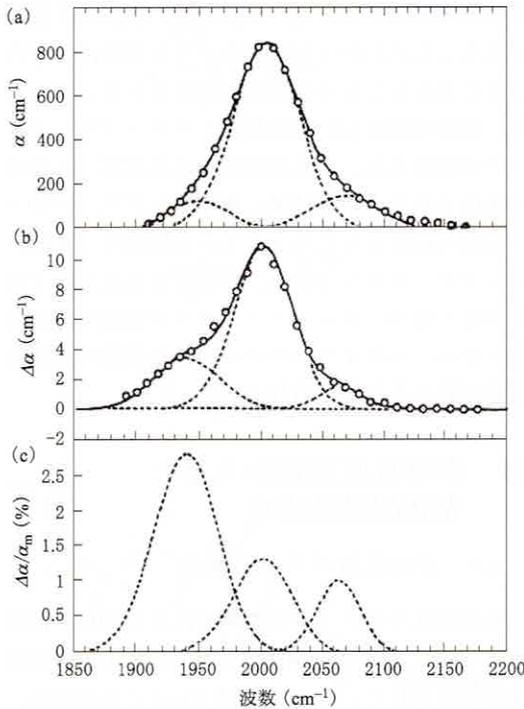
ることになる. これは強力なパルス光照射で生成された準安定自由水素原子が膜内(パルスレーザー光の透過長は  $0.1 \mu\text{m}$  である)に生成されて, それ既存のダングリングボンドに結合してダングリングボンドを消滅させていることを示している. このようなパルスレーザー光照射によってアモルファス構造に光誘起構造変化が起こっていることになる. 式(1)での  $I$  の時間的变化で,  $t = 230$  日までの詳細な測定がなされ<sup>3)</sup>, それによると  $I$  の減衰特定時間は48日で, 上記の393日より短いことがわかった. この結果から, ESR 信

号強度の減衰には, 速い減衰と遅い減衰の2種類があることがわかった. このような現象はつぎのように考えることで定性的に説明される. すなわち, 減衰初期においては数多くのダングリングボンドが生成され, また準安定自由水素原子も数多く生成される. その結果, 速いダングリングボンド密度の減衰をもたらす. しかし時間とともに, ダングリングボンド数も, 準安定自由水素原子数も少なくなり, ダングリングボンド密度の減衰は遅くなる. このようにアモルファス構造の光誘起緩和が起こると考えられる.

## §4 赤外吸収測定から見た光誘起構造変化

### 4.1 赤外吸収バンドの観測

赤外吸収スペクトルの光照射による変化を観測することによって a-Si:H における光誘起構造変化が考察されている<sup>5,10)</sup>. 第5図(a)に光照射前, (b)に光照射による変化分, (c)にその変化分の相対値が示されている.  $2000 \text{ cm}^{-1}$  のピークは Si-H ボンドの伸縮振動とされている. 他の  $1935 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2068 \text{ cm}^{-1}$  のピークについては, 推論がなされている. Si-H ボンドに2種類あると考えられる. すなわち, 隣接した弱い Si-Si ボンドとさらに Si 間の距離が伸びた弱い Si-Si ボンドの2種類があると考えられる.  $1935 \text{ cm}^{-1}$  の伸縮振動は, 後者の方と考えられる. この場合も, もし Si-H ボンドが角を突き合せたような対をつくる場合, その2つの Si-H ボンドの相互作用によって2つのモードに分裂し, 1つの振動モードは  $2000 \text{ cm}^{-1}$  より低く, 他の振動モードはより高くなる. 低い方が  $1935 \text{ cm}^{-1}$ , 高い方が  $2068 \text{ cm}^{-1}$  に対応していると考えられる. もし,  $1935 \text{ cm}^{-1}$  が低いモードとすると  $2000 \text{ cm}^{-1}$  のモードとの差が  $65 \text{ cm}^{-1}$  となり, この差を  $2000 \text{ cm}^{-1}$  にプラスすると  $2065 \text{ cm}^{-1}$  となり,  $2068 \text{ cm}^{-1}$  に近い. このような2つの Si-H ボンドが近接に存在することは, 光誘起アニール現象で考察されたボイドの周辺での Si-H ボンドに対応している<sup>11)</sup>. 第5図(c)に示されている光照射による相対的な変化分についての詳細な考察は, 今後の課題である.

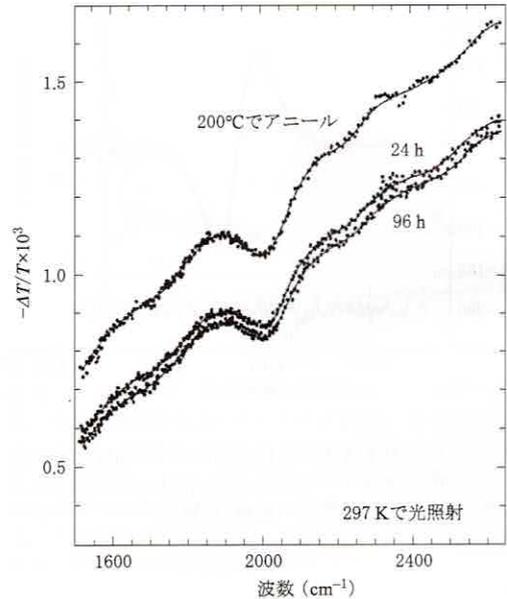


第5図 a-Si:Hの赤外吸収スペクトル。(a) 照射前、(b) 照射後の変化分、(c) 変化分の相対値 [文献5]より]。

しかしながら、このモデルは次節で述べる光変調赤外吸収スペクトルの照射効果の結果と矛盾している。

#### 4.2 光変調赤外吸収スペクトルの観測

バンドギャップまたはそれより大きいフォトンエネルギーの光を照射しながら a-Si:H 膜の赤外吸収スペクトルを測定する方法は、簡単に光変調測定といわれている<sup>6)</sup>。赤外光の波長を変化させて光変調スペクトルを測定する。Oheda は、Kr<sup>+</sup> レーザーの 1.92 eV 線を a-Si:H 膜 (結晶シリコン上に 300°C でプラズマ CVD の方法で作製した膜厚 6.3 μm の試料) に 30 Hz で変調して照射 (2 mW cm<sup>-2</sup>) した光変調スペクトル、200°C でのアニール膜、常温での照射膜 (24 h, 96 h) の光変調スペクトルを観測した (第6図)。照射前 (アニール膜) の光変調スペクトルの全体は光吸収を示しており、これは、バンドギャップ光により生成された電子、正孔が裾状態に捕捉され、それらによる光吸収 (光誘起吸収) で、2000 cm<sup>-1</sup> での dip は



第6図 200°Cでのアニール後、室温での照射24 h, 96 h後の光変調スペクトル。それぞれの曲線は見やすくするために付け加えてある [文献6]より]。

赤外吸収 (Si-H ボンドの伸縮振動モード) に赤外光が消費されるために光誘起吸収が減少しているからである。照射24 h, 96 h での光誘起吸収の減少は、照射によって生成されたダングリングボンドにおいて、電子と正孔が非輻射再結合して減少し、光誘起吸収が全体として減少するからである。

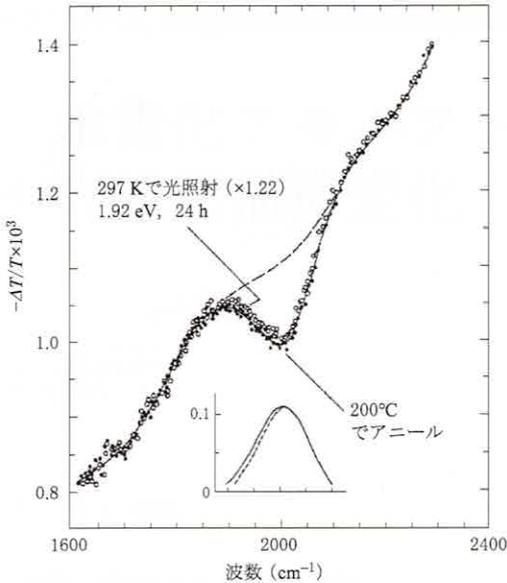
ここで赤外吸収スペクトルへの照射効果をみるために、Oheda は照射後 (24 h) の光変調スペクトルの大きさに 1.22 倍して 200°C でアニールした a-Si:H 膜の光変調スペクトルに重ねた。その結果、赤外吸収スペクトルにおいては、第7図の挿入図に示されているように、赤外吸収スペクトルのピークの高エネルギー側では照射前後で変わらないが、低エネルギー側では照射後、吸収が減少している。先に述べたように、この低エネルギー側の部分が 1995 cm<sup>-1</sup> を中心にしたバンドで、その起源が隣接する弱い結合の Si-Si ボンドがさらに伸びたものであるとすると、容易に照射によって結合が切断されると考えることによって説明されるであろう。すなわち、2000 cm<sup>-1</sup> の伸縮振動モードに伴う隣接する Si-Si ボンド

## §5 おわりに

強力なパルスレーザー光照射による a-Si:H の光誘起構造変化を、ダングリングボンド欠陥の生成と準安定自由水素原子の生成の観点から考察した。また、赤外吸収スペクトルの光照射効果からの光誘起構造変化についても考察した。このような準安定自由水素原子のアモルファス構造内での移動についてのモデル計算も行われている。単純立方格子で形成するシリコン原子に水素原子がシリコン原子間の中間点をいかに移動するかをモンテカルロ法による計算<sup>12,13)</sup>、アモルファス構造内での水素原子周辺状況を experimentally constrained molecular relaxation approach (ECMR) によって水素含有量 7% と 22% について調べた研究<sup>14)</sup> がなされていることを付け加えたい。また、このような準安定自由水素原子による ESR 信号を検出することも、今後の課題であろう。

### [参考文献]

- 1) K. Morigaki, H. Hikita, and C. Ogihara: *Phil. Mag. Lett.* **96** (2016) 183.
- 2) 森垣和夫, 疋田春水, 萩原千聡: *固体物理* **51** (2016) 485.
- 3) C. Ogihara, A. Nakayama, K. Yamaguchi, and K. Morigaki: *J. Phys. Conf. Series* **619** (2015) 012016.
- 4) K. Morigaki, C. Niihara, C. Ogihara, and K. Takeda: *Proc. Sch. Sci. TOKAI UNIV.* **59** (2024) 1.
- 5) Y. Zhao, D. Zhang, G. Kong, G. Pan, and X. Liao: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 558.
- 6) H. Oheda: *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** (1998) 120.
- 7) K. Morigaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2128.
- 8) K. Morigaki and H. Hikita: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 085201.
- 9) K. Morigaki, H. Hikita, and C. Ogihara: *Light-Induced Defects in Semiconductors* (Pan Stanford Pub. Co., Singapore, 2014).
- 10) 森垣和夫: *固体物理* **33** (1998) 157.
- 11) K. Takeda, H. Hikita, Y. Kimura, H. Yokomichi, and K. Morigaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 6309.
- 12) K. Morigaki and H. Hikita: *Phys. Status Solidi C* **8** (2011) 2564.
- 13) 森垣和夫, 疋田春水: *固体物理* **51** (2016) 19.
- 14) R. Timilsina and P. Biswas: *Phys. Status Solidi A* **207** (2010) 609.



第7図

アニール後(黒丸)ならびに光照射後(丸)の光変調スペクトル。黒丸を結ぶ線は、アニール後の光変調スペクトルを表わす。24 h 光照射後のスペクトルは、1.22倍されたスペクトルを示している。挿入図は光変調スペクトルと光誘起スペクトル(破線)の差のスペクトル、すなわち赤外吸収に伴う photobleaching スペクトル(アニール後は曲線、光照射後は破線)を表わす[文献6)より]。

は、上記のボンドより伸びの少ない弱い Si-Si ボンドになっていると考えられるであろう。先に考察したボイドに近接した2つの Si-H ボンドが相互作用で2つの伸縮振動モードに分かれるというモデルで説明困難になる。

このように光変調赤外吸収スペクトルの光照射効果を説明するためには、 $1995\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収バンドをよく伸びた Si-Si ボンドにつながる Si-H ボンドの伸縮振動モードによると同定した方がよいことがわかる。ただ、 $2068\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収バンドの同定はできない。