リンドーブ水素化非晶質 Si の欠陥凍結現象

大坂之雄・那須弘行・赤松哉志・林 享

(広島大学工学部, 724 東広島市西条町下見)

Defect Frozen Phenomena in Phosphorus-Doped Hydrogenated Amorphous Silicon

Yukio OSAKA, Hiroyuki NASU, Chikashi AKAMATSU and Ryo HAYASHI

(Faculty of Engineering, Hiroshima University, Shitami, Saijyo-cho, Higashi-hiroshima-shi 724)

Defect frozen phenomenon in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) was investigated with studying temperature dependence of dc conductivity and excess heat capacity in samples which were cooled at various cooling rates from a thermal equilibrium state kept at 250°C for 1 h. Differential scanning calorimetry (DSC) studies of P-doped a-Si:H show the behavior governed by relaxation of defect frozen state which is characterized by the equilibrium temperature T_E . The T_E detected by DSC agrees with the one determined by the temperature dependence of dc conductivity. The temperature dependence of excess heat capacity is successfully interpreted by a simulation based on the model of defect specific heat which is caused by the relaxation process of defect frozen states. The temperature dependence of dc conductivity above T_E is characterized by the activation energy E_a . The experimental relation between T_E and E_a in P-doped and compensated a-Si:H was discussed semi-quantitatively on the basis of a model for frozen defect states. It is suggested that a large amount of D^0 (neutral dangling bond state) in the compensated sample plays an important role in the relaxation phenomena of defect frozen states.

[Received October 20, 1988; Accepted May 16, 1989]

Key-words: Hydrogenated amorphous silicon, Phosphorus-doped silicon, Defect frozen phenomena, Specific heat, Relaxation phenomena

1. 緒 言

水素化非晶質 Si は、高効率・低価格太陽電池材料として注目されている。一方ではテトラヘドラル系非晶質半導体の典型的物質として、その物性の解明は非晶質半導体の物理及び化学の基礎を与えるものである。非晶質 Si は普通のガラスのように熔融急冷法では得られない。しかし、最近、ガラスにみられるガラス転移現象と類似の欠陥凍結現象が水素化非晶質 Si で見いだされた。本論文は、この現象を欠陥による比熱の緩和現象により整理することを主眼にしている。電気伝導度の緩和現象については、比熱の現象と対応させて論ずるが、この論文で扱う欠陥とは、ガラスの理想的ネットワーク状態の乱れとして生ずる準安定状態を意味している。本研究におけるリンドーブ水素化非晶質 Si では具体的に P_i^+ (正に荷電した四配位リン)、 D^- (負に荷電したダングリングボンド) 及び伝導帯の裾状態に関係する束縛状態を欠陥として問題にする。

リン原子をドーブした水素化非晶質 Si は n 型半導体である。この物質の電気伝導度は、400 K 付近に kink をもつことは古くより知られていた¹⁾。この現象が Street ら²⁾によりある種のガラスの転移現象 (欠陥凍結による緩和現象) に関係あることが示された。この現象

を著者らの試料で説明する。著者らの試料は高速堆積法³⁾によるリンドーブ水素化非晶質 Si (a-Si:H) 膜で、リンの含有量は約 4 重量%である。この試料を 250°C の温度で 1 時間保持し、この温度で熱平衡状態にさせた後、種々の冷却速度で室温まで冷却した。その後、十分ゆっくりした昇温速度 (2°C/min) で温度を上げ、電気伝導度を測定した。図 1 にこの昇温過程での電気伝導度の温度特性を示す⁴⁾。この図で rested として示した温度変化は、膜堆積後、2 か月間室温に放置した試料のものである。図より分かるように T_E (熱平衡温度) 以下では電気伝導度は冷却速度に依存するが、 T_E 以上ではそれによらない。また、 T_E での電気伝導度の kink は、冷却速度が速いほど顕著になる。この現象は、250°C より室温に冷却された試料は冷却速度に依存する凍結状態となり、昇温過程での温度特性は、この凍結状態の電気伝導度の温度変化を測定していることを意味している。これを定量的に述べれば次のようになる。一般に非晶質半導体の電気伝導度 σ の温度変化は次式で表される。また、それは活性化エネルギー E_a で特徴づけられる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

$$E_a \equiv E_c - E_F \quad (2)$$

ここで、 σ_0 は伝導帯の状態密度と移動度で定まる特性

Fig. 1. Temperature dependence of dc conductivity of P-doped a-Si:H films, after annealing at 250°C for 1 h, quenched from 250°C to liquid nitrogen temperature (open circles), slowly cooled from 250°C to room temperature (solid triangles) and left at room temperature for 2 months after deposition (solid circles).

量で、 E_c と E_F は伝導帯の底のエネルギーとフェルミエネルギー、 T は絶対温度である。 $T > T_E$ では E_a は温度によらず一定値であり、これを E_a^0 で表すことにする。 $T < T_E$ の凍結状態では、 $E_a = E_a^0 - \Delta E_F(T)$ ($\Delta E_F(T) > 0$) となるとする。 $\Delta E_F(T)$ は冷却速度に依存し、実験的には T_E より十分下の温度で一定値となると考えられる。この値を ΔE_F とすると、室温に凍結された状態は $T > T_E$ の熱平衡状態に比較して ΔE_F だけフェルミエネルギーが増大した状態になっていることになり、この ΔE_F は冷却速度が大きいくほど大きくなる。つまり、 ΔE_F の増大分は急冷による熱平衡状態での欠陥密度が凍結した結果と解釈されている²⁾。

著者らは、この凍結現象に関係した欠陥による比熱を、DSC (示差走査熱量計) を用いて測定し、上記の電気伝導度と同様な結果を得た⁵⁾。この現象は、欠陥凍結現象の特徴をよく表し、簡単な模型で直感的に理解可能である。更に、この特徴が電気伝導度の緩和現象にどのように関係するのかを考察し、リンドープとそれを補償した試料について、 T_E と E_a の関係を実験的に求めた。そして、これらの関係を凍結欠陥の一つの模型に基づいて半定量的に説明することを試みた。この説明により、補償された試料での中性ダングリングボンドの存在が本質的であることが示された。

2. 理 論

ある物理現象を支配する欠陥の密度を N_d とする。理

想的な結合の手が満足されている Si の網目から欠陥が生成するときの生成エネルギーを U_B とすると、次式を得る。

$$N_d = N_0 \exp(-U_B/k_B T) \quad (3)$$

ここで N_0 は Si 原子密度である。この欠陥が熱平衡に達するのに要する緩和時間 τ は簡単のため次式で与えられるとする。

$$\tau(T) = \exp(E_B/k_B T)/\nu \quad (4)$$

ここで ν は振動因子、 E_B は熱平衡過程を支配する活性化エネルギーである。概念的に、Si の理想的ネットワーク状態と欠陥状態の配位座標表示を描けば、図 2 のようになる。この簡単な模型を用いて、欠陥熱平衡温度 T_E と急冷による欠陥凍結温度 T^* の表式を考える。以下の議論は、Bar-Yam らによる議論⁶⁾を整理し直して述べたものである。

ある物理量を τ_0 時間内で測定すると考えると、この測定で熱平衡の値が得られるための条件は、 $\tau_0 \gg \tau$ である。それ以上の温度で熱平衡の値が得られる温度を T_E とすると $\tau_0 = A\tau(T_E)$ となる。 A は $A \sim 10$ の数因子である。これより

$$\nu^* = A/\tau_0 \equiv 1/\tau(T_E) \quad (5)$$

とおくと、次式を得る。

$$k_B T_E = E_B / \ln(\nu/\nu^*) \quad (6)$$

次に熱平衡状態より $dT/dt = \gamma$ (t : 時間) の温度冷却速度 γ で冷却したときの凍結温度を考える。 $|d\tau/dt| \gg 1$ では、緩和過程は温度変化に追従できない。そこで、 $|d\tau/dt| = A \sim 10$ において凍結温度 T^* を定義すると次式を得る。

$$k_B T^* = E_B / \ln(A(\nu/\gamma)k_B T^*/E_B) \quad (7)$$

この T^* の表式は、ガラス転移温度 T_g の冷却速度依存を論じた表式⁷⁾と類似のものである。

これらを基礎に、欠陥による比熱の凍結現象を考察する。欠陥の発生率 X を N_d/N_0 で定義する。欠陥生成を

Fig. 2. Configuration-coordinated schematic for the creation of defect states.

生じる組み合わせを考えると、欠陥によるエントロピー S は次式となる。

$$S = -k_B N_0 X \ln X \quad (8)$$

熱平衡では X は (3) 式より $X_{eq}(T) = \exp(-U_B/k_B T)$ で与えられ、比熱 C_v は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} C_{veq} &= T(\partial S / \partial T) \\ &= -k_B N_0 (\ln X_{eq}(T) + 1) (\partial X_{eq}(T) / \partial T) \\ &= k_B N_0 (U_B / k_B T)^2 \exp(-U_B / k_B T) \end{aligned} \quad (9)$$

凍結状態からの昇温過程での比熱 $C_v(T)$ が準平衡的であると (9) 式は次式となる。

$$C_v(T) = -k_B N_0 T (\ln X(T) + 1) (\partial X(t) / \partial t) (\partial t / \partial T) \quad (10)$$

時間 t での $X(t)$ は次式の緩和方程式に従う。

$$(dX(T)/dt) = -(X(T) - X_{eq}(T)) / \tau(T) \quad (11)$$

ここで $\tau(T)$ は (4) 式の緩和時間である。上式を基に次のような過程での比熱 $C_v(T)$ を求める。

十分高い初期温度 T_i から速い冷却速度で低温の T_f

に冷却するとする。この T_f での凍結状態からゆっくりした速度で昇温し、この過程での $C_v(T)$ の時間変化を見る。まず (11) 式に冷却速度を与えて冷却区間の $X(T)$ を求め、次に昇温過程の $X(T)$ を求めた後、(10) 式により比熱を計算した。得られた計算結果の例を図 3 (a) に示す。まず欠陥発生率は冷却区間の凍結温度 T^* で凍結する。そして最終温度 T_f では、その温度での平衡状態の欠陥密度より非常に大きい密度の欠陥が保持されている。次に昇温過程に移ると温度 T_g より欠陥密度は熱平衡状態に緩和し始め、 $T > T_E$ で欠陥は熱平衡に到達する。つまり、比熱は T_g の温度以上の緩和により一時的に低下し、 T_E 以上では熱平衡の欠陥密度で定まる比熱が生じることがわかる。この簡単な模型の中でこの現象を支配する最も重要な因子は、活性化エネルギー E_B である。また、図 3 は、この E_B の変化による緩和現象の変化を示す。図より分かるように E_B を大きくすると凍結現象が顕著に現れる。具体的には、比熱の低下が生じ始める温度 T_g 、及び比熱が熱平衡値となる温度 T_E が E_B の増大とともに高温側にずれる。後述するように、図 3 (b) の欠陥比熱の変化で図中①の計算結果に示したような比熱のバックグランドからの発熱部分 ΔC が DSC により実験的に求まる量である。

ただし、ここで U_B は欠陥密度 X 、すなわち欠陥比熱の大きさを定める量であり、緩和現象に直接関係しない。

3. 実験

3.1 欠陥比熱の DSC

試料の P-doped a-Si:H 膜は、メッシュ³⁾及び基板インピーダンスチューニング法³⁾を用いて、基板温度 300°~400°C、ガスのモル比 (PH_3/SiH_4) 1.6×10^{-2} , 5×10^{-3} , 1.6×10^{-3} の作製条件で堆積させ作製した。DSC の測定には多量の試料を必要とし、上述の高速堆積法が有効である。DSC 測定のために膜をアルミニウム基板に堆積させた後、希釈した塩酸によりはがして粉末状の試料を得た。そして試料を真空中に引いたガラス管内に閉じ込め、250°C で一時間アニールした後異なる速度で冷却した。その後の昇温過程の比熱を Rigaku DSC 8230 B により窒素雰囲気中で測定した。昇温速度は 2°C/min で行った。

試料のバルクの比熱のため、欠陥比熱の大きさを直接測定することは不可能なので、適当なバックグランドをひきその差から欠陥比熱の発熱部分 ΔC を求めた。このバックグランドを引く場合には、試料に微量付着する水による吸熱を注意深く考慮する必要がある。試料を十分ゆっくりした速度で冷却した場合には、欠陥比熱の発熱部分 ΔC は生じないので、同一試料で繰り返し注意深く測定を行って欠陥比熱の発熱部分 ΔC を求めた。前論文⁴⁾の結果と T_g 及び T_E の値が異なるのはバックグ

Fig. 3. The simulation on (a) defect generation rate X , and (b) specific heat C in heating process (warming rate = 0.05 K/s) for the samples quenched (cooling rate = 20 K/s) with different activation energy E_B (1 : 1.15 eV, 2 : 1.05 eV, 3 : 0.95 eV). The parameter's $U_B = 0.2 \text{ eV}$ and $v = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ are used. The broken line corresponds to defect generation rate in equilibrium. Exothermic heat capacity C is defined for the case of (b) 1 and R is a gas constant.

Fig. 4. Exothermic heat capacity C observed for quenched (10 K/s) sample of (a) $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 1.6 \times 10^{-2}$ and (b) $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 5 \times 10^{-3}$.

ランドの差引を注意深く行った結果である⁵⁾。

図4に冷却速度が約 10°C/s で、ドーピング比の異なる試料の欠陥比熱の実験結果を示す。図に示した比熱の終点温度 T_E^* は電気伝導度の測定で決定される T_E とほぼ一致している。前節の理論計算(図3)では欠陥比熱の始まる T_g は、 T_E の大きい試料ほど高温側にずれるはずであるが、図4の実験ではそうっていない。これは実験の精度の問題もあるが、むしろ理論では、欠陥が単一の E_b を持つとした単純な模型を用いて考えているためと考えられる。実際、 E_b は分布を持ち、また緩和時間 τ は Street ら⁸⁾により求められているが単純な(4)式の形をとらない。すなわち T_g の実験と理論の差は、理論が単純すぎるためといえるであろう。また冷却速度が 0.05°C/s 以下の場合には欠陥比熱の発熱部分 ΔC は測定できない。しかし、それ以上の冷却速度では、冷却速度が小さいほど ΔC が減少することが確認された。一方、ドーピング比が $\sim 10^{-3}$ の試料では ΔC が小さく精度よく求めることが不可能であったが、これは、欠陥密度が少なくなったためで、(3)式より欠陥生成エネルギー U_b がドーピング比の減少により増大するためであろうと思われる。

3.2 電気伝導度の T_E

電気伝導度に生じる T_E を、リンのドーピング比の異なる試料及び補償された試料について求めた。補償された試料はグロー放電ガスを SiH_4 , PH_3 及び B_2H_6 の混合ガスを用いることで作製できる。

$T > T_E$ では、電気伝導度 σ は(1)式と同様に活性化エネルギー $E_a = E_c - E_F$ を持つとする。この E_a と T_E の関係を図5に示す。この図でリンドーピングの場合には、ドーピング比 $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ の範囲で、 PH_3/SiH_4 が減少するとともに E_a が増加している。補償された試料では $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 1 \times 10^{-2}$ と一定のとき、 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 0 \sim 1 \times 10^{-2}$ の範囲で、 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$ が増加す

Fig. 5. The dependence of equilibrium temperature T_E on the activation energy E_a for P-doped and compensated samples, where block points and dotted lines denote the experimental results and theoretical results shown in the text, respectively.

るとともに E_a が増加する。リンの単一ドーピングの場合は、 E_a の増大とともに T_E は単調に増加するが、補償された試料での E_a と T_E の関係は、このリンの単一ドーピングの場合とは大きく異なっており、 E_a の増加とともに T_E は、むしろ減少する傾向がみられる。この点の詳しい議論は次節で行う。

4. 考 察

まず電気伝導度の緩和過程について考える。1章で述べたように $T < T_E$ では欠陥凍結により E_F が $\Delta E_F(T)$ だけ E_c 側にずれる。この $\Delta E_F(T)$ は図1の rested の実験結果(●印)を熱平衡に達しているものとして、計算することにより求めることができる。図6には、これより算出した $d\Delta E_F(T)/dT$ を示しているが、この数値の冷却速度依存性は欠陥比熱のそれとよく類似している。

以上のデータの解析を基に、欠陥比熱のデータと電気伝導度のそれを考え合わせて緩和過程に寄与する欠陥の特性を考えてみる。

まず、欠陥比熱の発熱部分 ΔC が $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 \leq 10^{-3}$ で見いだされなくなったことから、2章の最後に述べたように、 U_b がドーピング比の減少とともに増大することがわかる。

次に、電気伝導度や比熱の緩和現象に関係している凍結される欠陥とは何かということを考える。a-Si:H 中の欠陥は主として ESR の実験で研究されている。このようにして見いだされた欠陥の模型については、詳しく

Fig. 6. (a) Temperature dependence of $dE_F(T)/dT$ and (b) the simulation results of specific heat C for various cooling rates.

は文献(9)の森垣の解説を参照してもらいたい。現在のリンドーブされた a-Si:H に関する欠陥としてはリン原子に関係する超微細構造を ESR 線に持つ欠陥と、 g 因子が 2.0043 である欠陥が問題となっている。Stutzmann¹⁰⁾ は、この両方の ESR 密度が凍結されることを見いだした。一方、大串ら¹¹⁾ は超微細構造を持つリン原子に関する欠陥は凍結されないことを報告した。もっと正確に言うならば、エネルギー準位が E_c の下 0.25 eV 以下にある欠陥は急冷により凍結されないということである。彼らの結論を正しいとすると、凍結欠陥は g 因子が 2.0043 の欠陥と思われる。この欠陥のモデルとして裾状態の電子¹²⁾、 D^- への電子トラップ^{13), 15)}、裾状態の下に局在した電子¹⁴⁾などが考えられている。この欠陥生成にリン原子は関与しているが、欠陥自身はリン原子に関係していないという点で、これらのモデルは一致している。特に Wang¹⁶⁾ らは、裾状態の電子の凍結を主張している。しかし、Street¹⁷⁾ が反論しているように、このモデルでは transient photoconductivity より定まる有効移動度が、平衡温度 T_E の異なる試料で変化するはずであるにもかかわらず、彼らの実験はこのような事実を示していない。すると D^- への電子トラップと裾状態の下に局在した電子を持つ欠陥のいずれかが凍結欠陥として考えられる。また、リンのドーピング量が等しい試料において、 T_E が水素濃度に依存する実験事実⁴⁾からは、この凍結欠陥が弱い Si ボンドを持つと予想される。なぜなら、弱い Si ボンドは水素の拡散で消失し、その結果、欠陥も消失するからである。この点からして、リンドーブの試料において凍結欠陥の一つのモデルとしては、伝導帯側の裾状態の電子を考えることができる。この電子は、Si の不安定な反結合軌道に存在するものである。格子緩和で安定化されて、比較的深い準位の欠陥が形成され则认为られる。つまり、格子緩和により

Si 間の距離が増大し、弱い Si ボンドが形成されるとともに、反結合軌道が安定化されていると考えられる。この Si 間の距離が増大した弱い Si 間のボンドは水素拡散により他の欠陥に変化しこのような欠陥も消失すると思われる。

さて、以上の議論を基に E_F 以下の電子が裾状態に熱励起され、その後、弱い Si ボンドサイトにトラップされ、そして格子緩和で深い欠陥になったとする。この状態を概念的に図 7 で示す。この欠陥が伝導帯ヘイオン化するために必要な活性化エネルギー E_0 は次式で与えられる。

$$E_0 = E_i + E_b \quad (12)$$

また欠陥の生成エネルギー U_0 は次式で与えられる。

$$U_0 = E_a - E_b \quad (13)$$

なお、このモデルは欠陥が弱い Si ボンドから生ずるとしたが、例えば ($D^- - D^+$) 対 (ここで、 D^+ は正に荷

Fig. 7. Configuration-coordinated schematic for a bottom state the conduction band and frozen defect state.

電されたダングリングボンド) への電子トラップとして、も定性的な結果は同じである。

さて、リンドーブされた試料での T_E と E_a の関係を考察する。以下の議論は半定量的な考察であることを注意されたい。欠陥電子の熱平衡への緩和過程は伝導帯へのイオン化と E_F 近くの空いた状態へのトラップで生じると考える。伝導帯中の電子の走行時間は極めて短いので、この過程(二つの素過程の直列過程)での熱平衡過程への緩和時間 $\tau_p(T)$ は次式で与えられる。

$$\tau_p(T) = \nu_0^{-1} \exp(E_0/h\nu_0^*) + \nu_i^{-1} \exp(E_a/k_B T) \quad (14)$$

ここで、 ν_0 は熱イオン化における振動因子である (h はプランク定数である)。トラップ過程における振動因子 ν_i は次式で与えられる¹⁸⁾。

$$\nu_i = \sigma_0 N_D \bar{v} \quad (15)$$

ここで σ_0 はトラップの有効断面積、 $\bar{v}$ は電子の熱速度また N_D は E_F 近くの空いたトラップ密度である。断面積の E_a 依存性は、格子振動との強結合の形¹⁹⁾を仮定した。 ν_0^* はトラップの非輻射遷移に寄与する格子振動の振動数である。(5), (14), (15) 式を基本にリンドーブの場合の T_E の E_a 依存性を実際に計算する。パラメータの具体的な数値は以下のように仮定した。まず、(5) 式において $A=10$ 、 $\tau_0=0.1$ s、(15) 式において $\sigma_0=10^{-14}$ cm²、 $N_D=10^{14}$ cm⁻³、 $\bar{v}=3 \times 17^7$ cm/s とした。また、 $\nu_0^* \sim 10^{13}$ /s と仮定した。計算方法としては、まず(14) 式より $\tau_p(T_E)$ を求める。そして、それを(5) 式から与えられる $A/\tau_0=1/\tau_p(T_E)$ に代入することによって T_E の E_a 依存性が計算できる。その結果、 $E_0 \sim 0.15$ eV のとき、実験結果とのよい一致が得られた。図5中に破線でこの計算結果を示す。 T_E が E_a とともに増大するのは、 E_F 近くに局在するトラップ準位へのトラップ過程が、 E_a が大きくなると律速過程となるためである。ここで $N_D=10^{14}$ cm⁻³ としたが、これは $N_D \sim k_B T_E N(E_F)$ から定まる状態密度 $N(E_F)$ が約 10^{16} cm⁻³ eV⁻¹ であることに対応している。この値は、リンドーブ試料で通常用いられている D^- 準位と裾状態間の最小の状態密度の値²⁰⁾とはほぼ一致している。

次に、補償された試料とリンの単ドーブされた試料との熱平衡での電子状態の差を考えてみよう。PH₃ と B₂H₆ の混合ガスの放電により作製される補償された試料では、膜生成時に PH₃ より P_4^{+} と D^- が、B₂H₆ より B_4^{-} (負に荷電した4配位のボロン) と D^+ が生じる。その後、次のような反応で補償された試料の欠陥分布が定まる。

ここで、 D^0 は D^- の電子が D^+ にトラップされることにより生成される。その結果、 D^- は初期の D^- より減少

し (D^-)' となり、 E_F はリンドーブの場合より E_V (価電子帯の頂上のエネルギー) 側にずれて E_a が大きくなる。補償された試料では、この D^0 の存在が緩和過程に深く関与していると考えられる。それは、凍結欠陥からの熱緩和が D^0 の存在により容易に起こるためである。(16) 式から B_4^{-} の密度 $n(B_4^{-})$ は、 D^0 の密度 $n(D^0)$ と等しい。Street によると²¹⁾、次式が成立する。

$$n(B_4^{-}) \propto (N_B)^{1/2} \quad (17)$$

ここで N_B はガスモル比 B₂H₆/2 SiH₄ を ppm 単位で表した量とする。 $N_B \sim 10^4$ で、 $n(B_4^{-}) \sim 10^{18}$ cm⁻³ の実験値²²⁾を代入すると $n(D^0)$ は次式で表される。

$$n(D^0) = 10^{16} (N_B)^{1/2} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (18)$$

またボロン原子により膜中のフェルミエネルギー E_F は価電子帯側にずれる。実験的には次の関係が成立することが知られている。

$$E_a = (0.3 + a \ln(N_B + 1)) \quad (\text{eV}) \quad (19)$$

ここで、著者らの試料では、 $N_B=0$ (PH₃/SiH₄=10⁻²) において $E_a=0.3$ eV となり(図5) この値を採用する。これより、実験的には $a \sim 0.05$ eV が求められる。(18), (19) 式より次式が得られる。

$$n(D^0) = 10^{16} [\exp\{(E_a - 0.3)/0.05\} - 1]^{-1/2} \quad (20)$$

さて、 D^0 の存在のため、伝導帯から E_F 近くの準位へトラップされる時定数 $1/\tau_t^*$ は、(15) 式を用いて次式のようになる。

$$1/\tau_t^* = \sigma_0 N_D \bar{v} \exp(-E_a/h\nu_0^*) [1 + n(D^0)/N_D] \quad (21)$$

この式は、 E_F 近くに D^0 の準位が生じたことを(15) 式で考慮して得られる。

また、凍結欠陥は直接、 D^0 に非輻射過程でトラップすると考える。この一つの D^0 への遷移確率 τ_t^* は次式で表されるとする。

$$1/\tau_t^* = \bar{\nu}_0 \exp[-(E_a - 3E^*)^2/4E^*k_B T] \quad (22)$$

Fig. 8. Schematic model for electron transition between a frozen defect state and D^0 states near the Fermi energy, where k is the force constant.

この式における活性化エネルギーの関係は図8に示してある。ここで E^* は、凍結欠陥に相対的な D^0 状態の歪エネルギーを示す。また活性化エネルギー E_0 は近似的に $(E_a - 3E^*)^2/4E^*$ と与えられる。また (22) 式では簡単のため図8中の E_0 は E_a に対して無視できるとしている。

さて、凍結欠陥のまわりの距離 r_0 内にある D^0 へのトラップ過程での時定数 $1/\tau_c^*$ は、 D^0 状態が均一に分布するとして次式で与えられる。

$$1/\tau_c^* = n(D^0)r_0^3/\tau_0^* \quad (23)$$

凍結欠陥の緩和時間 τ_c は (14), (21), (23) 式を用いて次式のように表される。

$$\begin{aligned} 1/\nu_0\tau_c(T) = & [\exp(E_0/k_B T) + (\nu_0/\nu_i) \\ & \times \exp(E_a/h\nu_0)/\{1 + n(D^0)/N_0\}^{-1} + \{n(D^0)r_0^3\} \\ & \times (\bar{\nu}_0/\nu_0) \exp\{-(E_a - 3E^*)^2/4E^*k_B T\}] \quad (24) \end{aligned}$$

この式では、リンドープの試料の T_E と E_a の関係を考察したときに仮定したように、(14) 式において $\nu_0^* \simeq \nu_0$ と仮定している。以上のことを基本にして補償された試料における T_E の E_a 依存性を実際に計算を行った。ここでパラメーターの具体的な数値は、 $r_0 = 30 \text{ \AA}$, $\nu_0 = 10^{13}/\text{s}$, $E^* = 0.82 \text{ eV}$ を採用している。図5中に破線で計算結果を示す。この計算結果は、実験値と類似の傾向を示していることが分かる。これより、補償された試料での T_E と E_a の関係は、 E_a の増大とともに D^0 の密度は大きくなり、凍結欠陥から D^0 への直接的なトラップ過程が律速となることで説明することができる。

5. 結 論

Street ら²⁾により発見された a-Si:H 膜の電気伝導度の緩和現象は欠陥凍結現象で支配されることを欠陥比熱の DSC 測定により示唆した。本論文の欠陥比熱の理論と実験、及び補償された試料の T_E と E_a の関係は、この現象が Street ら²⁾の主張する水素原子によるガラス転移現象は本質ではないことを示している。更に、リンドープ及び補償された試料での T_E と E_a の関係が、欠陥凍結の一つの模型を用いることにより半定量的に説明する

ことができた。

文 献

- 1) W. Beyer and H. Overhof, "Semiconductor and Semimetals: Hydrogenated Amorphous Silicon, Pt. c, Electronic and Transport Properties", Edited by R.K. Willardson and A.C. Beer, Academic Orlando (1984) pp.257-67.
- 2) R.A. Street, J. Kakalios, C.C. Tsai and T.M. Hayes, *Phys. Rev.*, **B 35**, 1316-33 (1987).
- 3) T. Hamasaki, M. Ueda, A. Chayahara, M. Hirose and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 600-03 (1984).
- 4) S. Matsuo, H. Nasu, C. Akamatsu, R. Hayashi, T. Imura and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 132-33 (1988).
- 5) H. Nasu, C. Akamatsu, R. Hayashi and Y. Osaka, to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.* (1989).
- 6) Y. Bar-Yam, J.D. Joannopoulos and D. Adler, "Optical Effects in Amorphous Semiconductor", Edited by B.L. Stafford and E. Sabisky, AIP New York (1987) pp.185-92.
- 7) R.J. Kovac, *Adv. Polym. Sci.*, **3**, 394-403 (1963).
- 8) T. Hamasaki, M. Ueda, A. Chayahara, M. Hirose and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 1049-51 (1984).
- 9) K. Morigaki, 応用物理, **57**, 851-61 (1988).
- 10) M. Stutzmann, *Phys. Rev.*, **B 35**, 9735-43 (1987).
- 11) B. Banerjee, T. Furui, H. Okushi and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1829-31 (1988).
- 12) H. Dersch, J. Stuke and J. Beichler, *Phys. Status. Solidi.*, (6), **105**, 265-70 (1981).
- 13) K. Morigaki, M. Yamaguchi, I. Hirabayashi and R. Hayashi, "Disordered Semiconductor", Edited by M.A. Kastner, G.A. Thomas and S.R. Ovsinsky, Plenum Press, New York, (1984) pp.415-25.
- 14) Y. Wu and M. Stesmans, *Phys. Rev.*, unpublished.
- 15) S. Yamasaki, S. Kuroda, T. Isoyama, H. Okushi and K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **77/78**, 727-31 (1985).
- 16) X. Wang, Y. Bar-Yam, D. Adler and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev.*, **B 38**, 1601-04 (1988).
- 17) R.A. Street, *Phys. Rev.*, **B32**, 3910-20 (1985).
- 18) A.G. Milnes, "Deep Impurities in Semiconductors", Wiley-Interscience, New York (1973) p.92.
- 19) A.M. Stoneham, *Phil. Mag.*, **36**, 983-97 (1977).
- 20) R.A. Street, M. Hock and W.B. Jackson, *Phys. Rev.*, **B 27**, 4209-19 (1985).
- 21) R.A. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1187-89 (1982).
- 22) R.A. Street, D.K. Biegelsen and J.C. Knight, *Phys. Rev.*, **B 24**, 969-84 (1981).