

# 水素化非晶質シリコンの熱平衡化現象

三重大学工学部 那須 弘行

## Thermal equilibrium phenomenon of hydrogenated amorphous silicon

Hiroyuki Nasu

Faculty of Engineering, Mie University

### 1. はじめに

1975年にSpearとLecomber<sup>1)</sup>がSiH<sub>4</sub>を用いたグロー放電法により、非晶質シリコンに置換型ドーピングが可能なことを示して以来、非晶質シリコンは非晶質特有の連続的に組成を変化させ物理定数の大幅な変化が可能なことや、粒界がない為、均質で大面積化、大型化ができる等の利点から、高効率、低価格太陽電池材料や液晶駆動用FET素子材料として実用的に注目されている、この非晶質シリコンは原料に含まれている水素を通常10 at %ほど含み、従って水素化非晶質シリコンと呼ばれている。この含有される水素がタングリングボンドの数を大幅に減少させ、水素化非晶質シリコン(以下a-Si:H)の優れた特性をもたらしているといえる。

### 2. SW現象

さて、a-Si:Hは以上のように大変有望な材料であるが、外部作用によってその特性が変化することが明らかになった。その一つは光誘起欠陥生成現象(SW現象)である。これは、1977年にStaeblerとWronskiが発見したもので、ノンド

ープ又はドーブされたa-Si:H膜に光を照射し続けると、その暗伝導度及び光伝導度が減少し、それが暗室中150°C程度でアニールすると照射前の状態に戻るといふ現象で、光で誘起された光電流特性の可逆的な変化といふことができる<sup>2)</sup>。この現象については準安定な欠陥(ガラスの理想的ネットワーク状態の乱れ、例えば負に帯電したダングリングボンド(D<sup>-</sup>)や正に帯電した4配位リン(P<sup>+</sup>)等)の発生がその主な原因であるとする説が有力になってきている。Stutzmannら<sup>3)</sup>や森垣ら<sup>4)</sup>は、この準安定欠陥は、Hの隣にある弱いSi-Si結合が光励起で作られた伝導帯と価電子帯の裾状態の局在電子と正孔の非輻射再結合の際に放出されるフォノンによって切れてダングリングボンドが生成されることによって起こると説明している。一方、Derschら<sup>5)</sup>は、弱いSi-Si結合が切れるだけでなく、内部のvoidに存在するSi-H結合のクラスターから水素原子が切れ、その後、遷移するためであると説明している。この機構の解明は、残念ながら未だ解析が進んでいる状態なので、決定的要因は決まっていないが、原因が何にしる、この光劣化現象は更に広汎な応用を目指

す上で克服されなければならない問題である。

### 3. 熱平衡化現象

さて、特性変化のもう一つは熱平衡化現象である。a-Si:H 膜の物理的特性が作製方法や作製条件等に依存して変化することは以前から知られていたが、Street ら<sup>9)</sup>はこの現象を整理し、a-Si:H に熱平衡化現象のあることを明らかにした。a-Si:H が a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> や a-Se 等の同じ非晶質半導体でありながら従来“ガラス”と呼ばれなかったのは、ガラスと呼ぶのに不可欠な性質つまり、ガラス転移温度をもたない<sup>7)</sup>とされていたからである。彼らは電気伝導度の温度依存性から熱平衡化現象を発見したのであるが、この現象がガラス転移であると確認されれば、応用面ばかりでなく a-Si:H が“ガラス”と認知されるという重要な基礎科学的側面を持っている。さて、彼らの発見した電気伝導度の温度依存性に見られる熱平衡化現象を我々の実験結果をもとに Fig. 1 に示す<sup>9)</sup>。我々は高速堆積法（成長速度約 50 Å/s）を用いた

プラズマ CVD 法で磷ドーブ a-Si:H 膜を作成した。膜中の磷の含有量は約 4 wt % である。成膜後、250°C で a-Si:H 膜を窒素中 1 時間保持してから、10°C/s 及び 0.01°C/s で室温まで冷却した。その後、2°C/s で昇温しながら電気伝導度の温度依存性を示したものがこの図である。図中 REST-ED と示した膜は、膜堆積後、2 か月室温に放置したものである。図より明らかなように、Street ら<sup>9)</sup>により名付けられた熱平衡化温度 ( $T_E$ ) 以下では、電気伝導度の温度依存性は、冷却速度や膜堆積後の時間に依存するが、 $T_E$  でその値は全てほぼ同じ値となり、 $T_E$  以上では、同じ温度依存性を示す。特に 10°C/s で冷却した膜では、 $T_E$  付近で見かけ上活性化エネルギーが非常に小さい値になっている。又、温度を  $T_E$  以上からゆっくり降下させても 10°C/s 又は 2°C/s で冷却した膜とも、REST-ED と同じ温度依存性を示す。このような非可逆的な温度依存性と同組成のサンプルでゆっくり昇温すると同じ  $T_E$  が得られることは、この熱平衡化が構造緩和に伴っていると考えられる。それではこの熱平衡化現象はガラス転移といえるのだろうか？

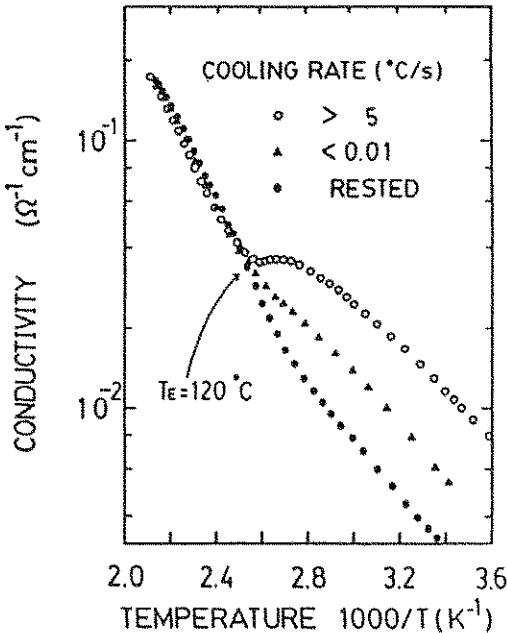


Fig. 1 磷ドーブ a-Si:H の直流電気伝導度の温度依存性  
 ○ : 250°C 焼成後急冷, ▲ : 250°C 焼成後徐冷,  
 ● : 室温に 2 ヶ月放置

### 4. 熱平衡化現象はガラス転移現象なのか？

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) とは、熱膨張係数や比熱容量等が突然変化する温度といえることができる<sup>7)</sup>。又、構造的には、原子の並進運動によって構造の安定化が起きる温度と考えられその時の粘度は約  $10^{13}$  ポアズであることが知られている<sup>7)</sup>。さて我々の試料は薄膜であることからこの熱平衡化現象がガラス転移現象であるか否か調べる方法は、当然限定される。可能な手法として我々は、比熱容量をとりあげ、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、磷ドーブ a-Si:H 膜の比熱容量の温度変化を調べてみることにした。試料には電気伝導度の温度依存性を測定した膜と同じ高速堆積法で得た膜を用いた。DSC 測定には、多量の試料を必要とする為、成膜操作を繰り返し、膜をそのたび毎に基板からとって粉末状の試料を得た。その後、真空引きしたガラス管内に閉じ込め、250°C で 1 時間熱処理した後、室温まで異なる速度で冷却した。その後 2°C/min のゆっくりした速度で昇温し DSC

測定を行った。比熱容量の変化はかなり小さくその為測定感度を最高にし、又一つの試料に対して数回～20回程度実験を繰り返してデータの再現性を確認した。結果を Fig. 2 に示す。この実験ではリファレンス側に Fig. 1 で RESTED と示した熱平衡に達した試料を用いた。Fig. 2 に示した二つの試料では 52～56℃ から 115～140℃ の範囲で吸熱反応が見られた。この二つの試料は共に 250℃ から 10℃/s で冷却したものである。図中 a で示したものは基板温度 275℃ で成膜したものであり、電気伝導度の温度依存性から求めた  $T_E$  は 120℃ であった。一方 b に示したものはそれぞれ 230℃, 140℃ であった。今、吸熱反応が終了する温度を仮に  $T_E^*$  とすると a の  $T_E^*$  は 115℃、又、B の  $T_E^*$  は 140℃ であり、 $T_E$  とよく類似した値である<sup>9)</sup>。又、多数回の測定により再現性が認められることから、この吸熱反応は、外部からの水分等の汚染でなく、電気伝導度の温度依存性からとらえられた熱平衡化現象を世界で初めて熱的にとらえた実験であるといえる。尚、この実験はアンドープの a-Si:H 及びホウ素ドープ a-Si:H に対しても行ったが再現性のある吸熱ピークは得られなかった。これは、電気伝導度の温度依存性でも燐ドープ a-Si:H が最も顕著な変化を示すことから、これらには、吸熱反応はないというよりは、測定限界以下の吸熱反応を伴っているのではないかと考えられる。

Street ら<sup>9)</sup> は、 $T_E$  は a-Si:H 中の水素のガラス転移温度であると提案している。彼らは、水素

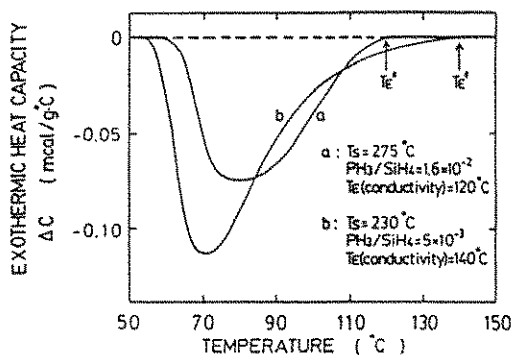


Fig. 2 燐ドープ a-Si:H 急冷試料の発熱比熱実験結果

の拡散定数とストークスの法則より  $T_E$  での水素の粘度が  $10^{13}$  ポアズであることを示した。さて、この考えは、正当なものであろうか。我々は、この熱平衡化現象を熱的にとらえることに成功したことを基にして、準安定な欠陥の緩和過程からこの過剰比熱現象の説明を試みた。詳しくは文献に示してあるので<sup>10,11)</sup>、ここでは簡単に要点だけをまとめる。まず理想的な結合の手が満足されている Si の網目から生成エネルギー  $U_B$  で欠陥が生成するとすると、この欠陥の平衡濃度  $N_d$  は  $N_0$  を Si の原子密度として、

$$N_d = N_0 \exp\left(\frac{-U_B}{k_B T}\right) \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $k_B$  はボルツマン定数である。又、この欠陥が熱平衡に達する緩和時間  $\tau(T)$  を次のように考える。

$$\tau(T) = \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) / \nu \quad (2)$$

ここで  $\nu$  は格子振動、 $E_B$  は活性化エネルギーであり、 $U_B$  と  $E_B$  の関係をエネルギー的に考えると Fig. 3 のようになる。つまりエネルギー的に基底状態より  $U_B$  高い欠陥状態は、基底状態に緩和するには  $E_B$  の活性化エネルギーが必要である。次に欠陥の発生率  $X$  を  $N_d/N_0$  と定義すれば欠陥によるエントロピー  $S$  は

$$S \approx -k_B N_0 X \ln X \quad (3)$$

となる。次に(1)式より平衡時の  $X_{eq}(T)$  が  $X_{eq}(T) = \exp\left(\frac{-U_B}{k_B T}\right)$  となることを利用して比熱を求め

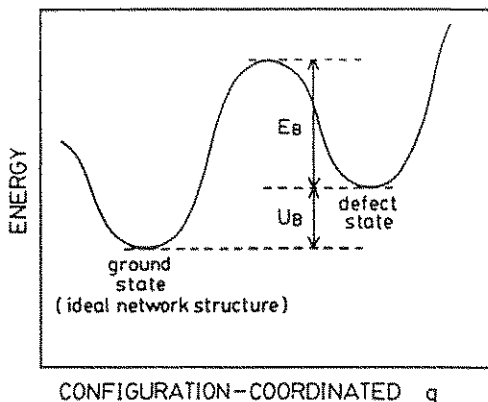


Fig. 3 欠陥構造生成のエネルギー状態模式図

る。平衡比熱  $C_{eq}$  は熱力学の関係式より

$$C_{eq} = T(\partial S / \partial T) \quad (4)$$

である。(3)式より

$$C_{eq} = -k_B N_0 T (\ln X_{eq}(T) + 1) (\partial X_{eq}(T) / \partial T) \quad (5)$$

が得られる。ここで緩和を考慮に入れると時間  $t$  に対して

$$(\partial X(T) / \partial t)_T = -(X(T) - X_{eq}(T)) / \tau(T) \quad (6)$$

ここで試料が欠陥のある準安定状態で凍結されそれがゆっくりと昇温された場合を考えると、

$$C(T) = -k_B T_0 T (\ln X(T) + 1) (\partial X(t) / \partial t) (\partial t / \partial T) \quad (7)$$

となる。ここで、従来のデータから<sup>12)</sup> リーズナブルな値  $U_B = 0.2 \text{ eV}$ ,  $\nu = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  をとり、 $E_B$  を①  $0.95 \text{ eV}$  ②  $1.05 \text{ eV}$  ③  $1.15 \text{ eV}$  ととして  $X$  と  $C$  を計算した値を Fig. 4 に示す。活性化エネルギーを変化させたのは、 $U_B$  や  $\nu$  に比較して  $X$  及び  $C$  が  $E_B$  により、より顕著に変化したからである。尚、 $C$  は試料の絶対的な熱容量ではなく、発熱比熱を示している。(b)に示した計算結果は発熱比熱が負になる領域が存在することを示しており、Fig.

2 に示した  $\Delta C$  は図中矢印で示したバックグラウンドとの差に相当する。このことから、このモデルで、燐ドーブ a-Si:H の熱平衡化過程を説明しうることがわかった。さらに活性化エネルギーの増加は  $T_g$  を上昇させる。つまり、準安定状態から基底状態へのエネルギー障壁の大きいものほど  $T_g$  が上昇することがわかる。

さて、このモデルで説明がつくということとは、Street ら<sup>6)</sup> の説明とは矛盾するのでしょうか。ガラス研究者であればガラスの DSC 又は DTA 観察では、ガラス転移よりやや高温で結晶化が起こることは、常識であろう。そこで、この燐ドーブ a-Si:H 試料を Fig. 2 に示した吸熱反応以上の温度以上に加熱した。その結果  $300^\circ\text{C}$  付近以上で水素放出に伴う吸熱ピークがみられたが、結晶化温度は  $500^\circ\text{C}$  以上で、通常の  $T_g$  とこの結晶化温度の近接的關係は見られなかった。この事実と、Street らの説明や我々の説明は、この熱平衡現象が、熔融法で得られるガラス転移現象のようなネットワークフォーマーを含めた全体の構造緩和現象とは異なることを示していると思われる。Street らの説明は我々のものとは大分異なるが燐ドーブ a-Si:H のネットワークには大きな構造変化は起こらないという点で一致しているし、DSC のデータもその説明を満足しているように思われる。それでは何が熱平衡化現象の主役であるのだろうか。この点においても Street らと我々の見解は一致しており、それはおそらく水素である。我々は欠陥の緩和によって、この熱平衡化現象を説明したが、a-Si:H の主要な欠陥の消滅過程は水素の拡散運動で定まるといふ説もあり<sup>13,14)</sup> ともかく欠陥は水素と深く関係しているのである。そこで私の考えでは、この熱平衡化現象は、a-Si 骨格の構造緩和ではなくむしろ水素の拡散による緩和現象と考えることができる。仮に、非晶質体の一部の構成成分が並進運動をはじめ構造緩和を起こすことをガラス転移現象と呼べるなら吸熱反応を伴うこの熱平衡化現象はまぎれもなく、一種のガラス転移現象といえると思われる。とすれば、少なくとも燐ドーブ a-Si:H は“ガラス”又はそれと極めて近い存在といえるのではないだろうか。

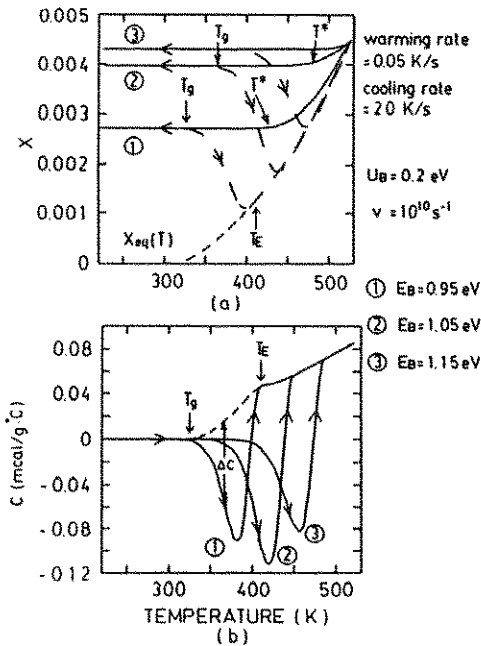


Fig. 4 欠陥濃度  $X$  (a) と発熱比熱  $C$  (b) の計算機による温度依存性のシミュレーション結果

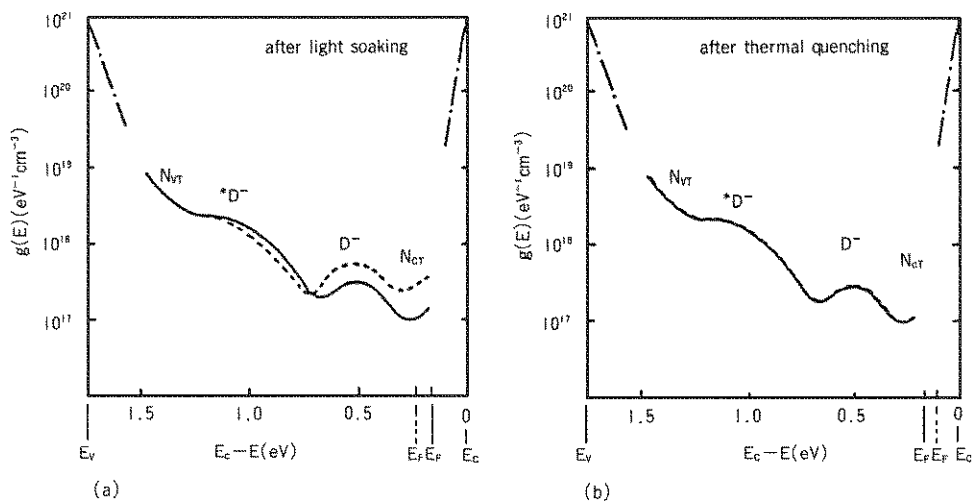


Fig. 5 ICTSによるSW効果と熱平衡化現象におけるギャップ内状態密度の比較

## 5. 熱平衡化現象とSW現象

さて、ここでa-Si:H研究者にとって、重要な関心事は、以上述べた熱平衡化現象とSW現象が、同種の現象か否かという点であろう、共に応用上は障害になる現象であるから、同種の現象なら一度に解決できる可能性がある。例えば熱平衡化現象における $T_E$ は120~150°C付近に存在し、これはSW現象における150°Cのアニールによる回復とよく一致している。この事実は二つの現象に相関があるという感を抱かせる。さてこの問題に関してはBanerjeeらが興味深い実験を行っている<sup>15)</sup>。彼らはギャップ内の状態密度を測定するのに有用なIsothermal Capacitance Transient Spectroscopy (ICTS)を用いて照射後と急冷後のギャップ内状態密度を比較している。Fig. 5にその結果を示す。図からもわかるようにSW現象においては、 $D^-$  (孤立した負のダングリングボンド) から $*D^-$  ( $P^+-D^-$ 対になった負の荷重ダングリングボンド) への相互交換が起こっている。一方、急冷後では少なくとも伝導帯の底から0.28~1.25 eVの範囲で何も変化していないようである。彼らはその後の研究で、冷却速度による容量の変化を指摘している。ともかくも、以上の事実から熱平衡化現象とSW現象とは、かなり異なったものであると考えることができる。そして

$T_E$ と $T_{SW}$ の一致はおそらく、共に水素の拡散が影響しているのが原因であろう。従って発生機構は異なるにしろ、緩和機構は類似しているといえる。

## 6. おわりに

以上、a-Si:Hの熱平衡化現象を隣ドープ試料を中心に述べた。既に、太陽電池や、TFTとして、実用化されている材料の緩和現象が十分に解明できていないということは、ガラス、非晶質研究者の一人である著者にとって少なからず驚きであった。それで早速熱的性質を調べてみたのであるが、現在、“ガラス”ではなく非晶質であるとされている材料にこのような研究がどの程度行われているのかは、かなり疑問があると思う。非晶質は本質的に準安定状態であるのだから、緩和過程は何かの形で必ず存在しうらと思うからである。一見地味に見えるこのような構造緩和の研究は、非晶質の特性のバラツキをなるべく抑える為にも、今後進められていくべきであろう。又、それと同時に新しい“ガラス”の仲間が今後増えていくかもしれない。

## 参考文献

- 1) M. E. Spear and P. G. LeComber, Solid State Commun., **17**(1975)1193.
- 2) D. L. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**(1977)292.
- 3) M. Stutzmann, W. B. Jackson and C. C. Tsai and T. M. Mayes, Phys. Rev. **B35**(1987)1316.
- 4) R. Morigaki, I. Hirabayashi and M. Nakayama, Solid State Comm. **33**(1980)851.
- 5) H. Dersch, J. Stuke and J. Beichler, Appl. Phys. Lett. **38**(1981)456.
- 6) R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai and T. M. Hayes, Phys. Rev. **B35**(1987)1316.
- 7) 作花濟夫, ガラス非晶質の科学, 内田老鶴圃, 1983, p. 13, p 46
- 8) S. Matsuo, H. Nasu, C. Akamatsu, R. Hayashi, T. Imura and Y. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)132
- 9) H. Nasu, C. Akamatsu, R. Hayashi and Y. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989)557.
- 10) 大坂之雄, 那須弘行, 赤松哉志, 林亨, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**(1989)699.
- 11) 大坂之雄, 固体物理, **25**(1990)39.
- 12) 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), 185.
- 13) J. Kakalios, R. A. Street and W. B. Jackson, Phys. Rev. Lett., **59**(1987)1037.
- 14) J. Shinar, R. Shinar, S. Mitra and J. -y. Kim, Phys. Rev. Lett., **62**(1989)2001.
- 15) R. Banerjee, T. Furui, H. Okusi and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett., **53**(1988)1829.

## 〔筆者紹介〕



那須 弘行 (なす ひろゆき)  
昭和53年 京都大学工学部卒業  
昭和58年 京都大学大学院博士課程修了  
昭和58~61年 米国カリフォルニア大学ロサンゼルス校 (UCLA) 博士研究員  
昭和61~平成元年 広島大学工学部助手  
平成元年~現在 三重大学工学部助教授

## 〔連絡先〕

〒514 津市上浜町1515  
三重大学工学部分子素材工学科  
TEL 0592-32-1211 (内3842)

## Abstract

For a-Si:H, especially for P-doped a-Si:H, electrical properties are largely dependent on preparation conditions, in particular on cooling rate, and recently thermal annealing effect has been reported. In this report reviews the thermal annealing effect of P-doped a-Si:H compared to SW effect.