

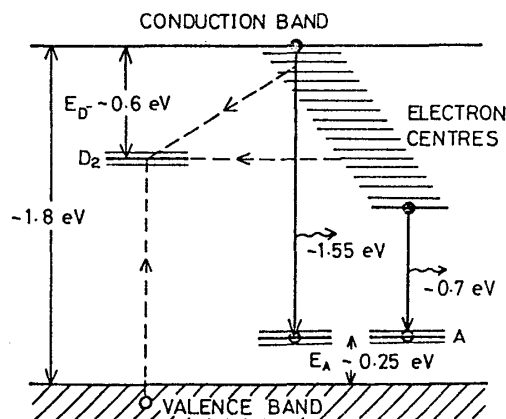
§1 はじめに

非晶質半導体の中でも、カルコゲナイドガラスはルミネッセンストーフスシフトが観測され、再結合中心の電子格子緩和が比較的大きいことが知られている。本論文で取り上げた水素化アモルファスシリコン ($a\text{-Si:H}$) の場合、ルミネッセンストーフスシフトが大きいことが知られており、それはギャップ中の局在準位に電子と正孔が捕獲されることによるシフトであると考えられている¹⁾。即ち電子格子緩和は小さいと推論されている。本論文では、再結合中心での電子格子緩和に関連して得られた光放射 ESR の実験結果と、再結合過程 (第2節) 及び光誘起欠陥の生成 (第3節) について述べる。

§2 再結合過程

低温における電子と正孔間の再結合過程については、²⁾ 時間分解ルミネッセンスの実験から詳しく調べられた。

その結果では、ルミネッセンスエネルギーは主として捕獲電子準位と捕獲正孔準位のエネルギー差によって決まり、ルミネッセンスの減衰時間は電子と正孔の捕獲断面積の重なりによって決まる。即ち距離の関数になる。更に詳しい情報は、最近の光放射 ESR の実験から得られた³⁻⁵⁾ ルミネッセンスの主要部分は伝導帯の近縁

図1 $a\text{-Si:H}$ における再結合過程の模式図

縁及びギャップ近縁に捕獲された電子と捕獲正孔中心 (A 中心) との輻射再結合によって決まる。図1にそのような捕獲電子及び捕獲正孔の準位が示されている。伝導帯の近縁には不規則性 (アモルファス構造または H, F 原子の存在による) による帯端のポテンシャル揺動によって生じた局所的な部分がある。ギャップ近縁は欠陥によるものと見られる。捕獲正孔中心は光放射 ESR で観測される A 中心から成る。これ以外の捕獲正孔準位も存在すると見られるが、A 中心の捕獲断面積は他より大きいと考えられる。

$a\text{-Si:H}$ において、ダンピングバンド中心は非輻射再結合中心として働く。これはその中心の準位は、光放射 ESR のダンピングバンド中心 (D_2) による共鳴緩和の A 中心による共鳴緩和のスペクトル依存性、ルミネッセンススペクトル、光放射ギャップエネルギー等から評価された^{4,5)}。図2に $a\text{-Si:H}$ (基板温度 300°C , プローセド処理で作製) において観測されたルミネッセンススペクトル及び光放射 ESR 信号 (D_2 と A), $(\Delta I/I)_{\text{ESR}}$ (ESR に与えるルミネッセンス強度の相対的変化) のスペクトル依存性が示されている。(この図には、ルミネッセンスの減衰効果は示されていない。これについては、§3を参照) ダンピングバンド中心の光放射 ESR 信号, $(\Delta I/I)_{\text{ESR}} (< 0)$, のスペクトル依存性、低エネルギー域で見られるピークは、捕獲電子準位からダンピングバンド中心への電子のトンネル移動による非輻射再結合によって決まる (図1参照)。これに対応して高エネルギー域で観測される $(\Delta I/I)_{\text{ESR}}$ は、図3に示されている配位座標モデルで説明される。この図は実験より誘導されたものである。この図で示されているように、捕獲電子は E_a の障壁を越えてダンピングバンド

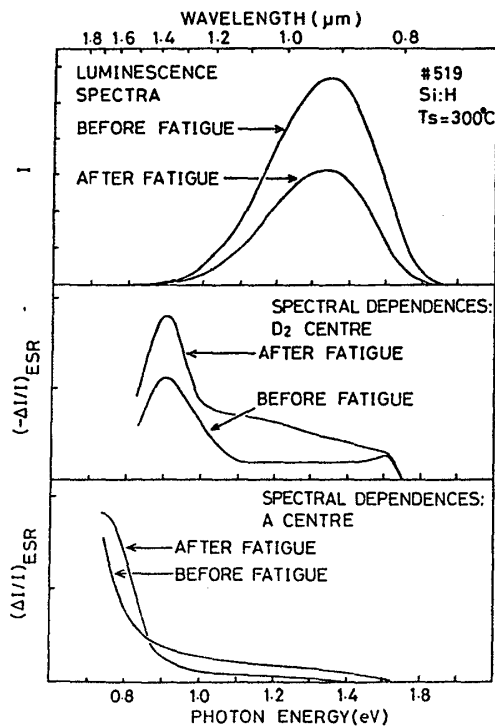


図2 a-Si:Hに2.17μmのレーザー光を照射した後のESRスペクトル特性, 2K.

中心に於いては、電子捕獲と再結合の速度が異なるためである。

§3 光起電効果の生成

a-Si:Hに2.17μmのレーザー光を照射すると、PPS光照射による電子注入の減少が見られる⁷⁾。その原因として光照射によって非放射中心と(2)のジャンパーポンド中心の生成が考えられる^{7,8)}。最近の直接的証拠は光吸収ESRの実験から得られた。図4に光照射(アルゴンレーザー514.5nmの光360mW, 30分間照射。全光子数 $2.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 2K)の前と後並べに半導体の試料のフェルミレベルを定めた光吸収ESRスペクトル(電子注入エネルギー1.16eV)が示されている。光吸収ESRスペクトルは、電子注入量の増大と1)と対応するA型吸収帯と、その減少と1)と対応するD₂(ジャンパーポンド中心)の吸収帯から成っている。電子注入後、A型吸収帯は減少し、D₂の吸収帯は増大する。この結果は、光照射によってジャンパーポンド中心が生成されたことを示している⁷⁾。半導体のフェルミレベルを一新した後、図4の通りになる。このため、2.17μmのレーザー光を照射した非放射中心は、正孔と非放射的に再結合する。

中心(非放射中心)にて正孔と非放射的に再結合する。この非放射再結合率、 P_{NR} は、電子と正孔の相互作用の強さを表すEngelmann-Jontena式⁶⁾を用いて、次式で表わされる。

$$P_{NR} = W_0 (\hbar\omega/kT^*)^{1/2} \exp(-2R/R_0) \exp(-E_a/kT^*) \quad (1)$$

W_0 , ω , R , R_0 , E_a はそれぞれ振動数因子($\sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$)、平均のジャンパーポンド中心間の距離、捕獲電子の半径、図3で定義された活性化エネルギーを表わす。 T^* は $kT^* = (1/2)\hbar\omega \coth(\hbar\omega/2kT)$ で定義される。低温では $kT^* = (1/2)\hbar\omega$ となる。低い捕獲電子準位に於いては E_a は小さく、高い準位に於いては大きいと仮定される。このため、電子注入エネルギーの大きい部分の非放射再結合率は大きくなる。この関係は、式(1)を用いて詳しく解析可能なものである²⁾。

このようにジャンパーポンド中心の生成による非放射再結合の増加は、電子捕獲と再結合の速度が異なるためである。

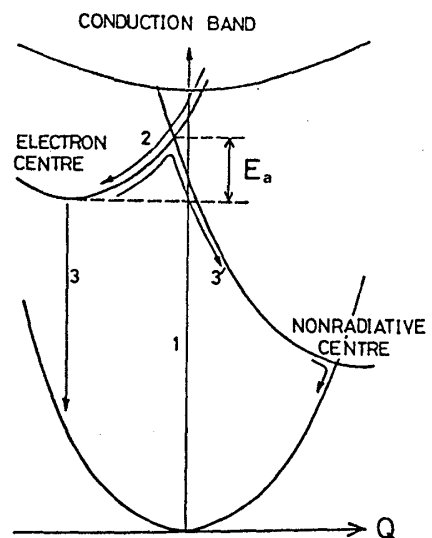


図3 再結合過程のエネルギー準位モデル図。

- 1: 光起電
- 2: 熱平衡化, 捕獲過程
- 3: 放射再結合
- 3': 非放射再結合(ジャンパーポンド中心の非放射中心による)

E_a : 捕獲電子の非放射再結合の活性化エネルギー。

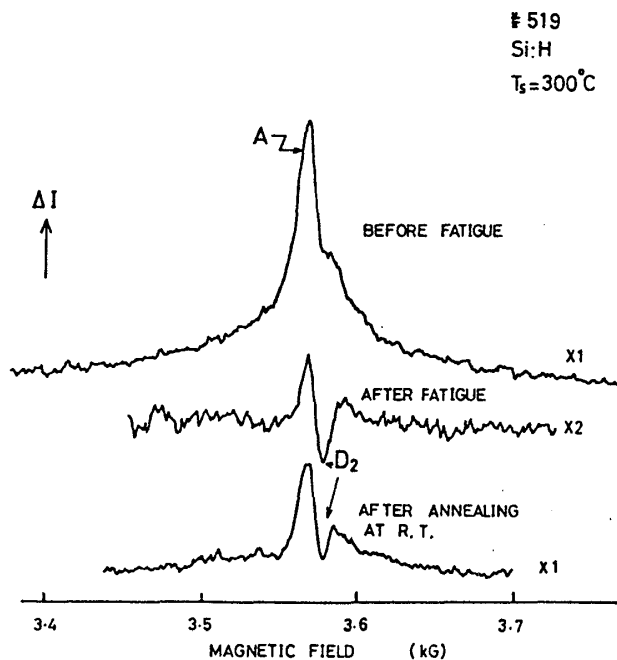


図4. a-Si:H の光照射 ESR スペクトル。

1.6 eV のエネルギーで 1 分間照射した a-Si:H の ESR 信号は、照射中に 10 G 程度のシフトを伴って変化する。照射終了後、室温で 1 時間静置すると、信号は元の位置に戻る。

照射中に発生した ESR 信号は、照射終了後、室温で 1 時間静置すると、信号は元の位置に戻る。これは、照射中に発生した ESR 信号は、照射終了後、室温で 1 時間静置すると、信号は元の位置に戻る。これは、照射中に発生した ESR 信号は、照射終了後、室温で 1 時間静置すると、信号は元の位置に戻る。

文 献

- 1) 森田和夫, 平野孝: 固体物理 15 (1980) 429.
- 2) I. Hirabayashi, K. Morigaki and S. Nitta: J. Phys. Soc. Japan 50 (1981) 2961.
- 3) K. Morigaki: J. Phys. Soc. Japan 50 (1981) 2279.
- 4) K. Morigaki, Y. Sano and I. Hirabayashi: Solid State Commun. 39 (1981) 947.
- 5) K. Morigaki, Y. Sano and I. Hirabayashi: J. Phys. Soc. Japan 51 (1982) 147.
- 6) R. Englman and J. Tontner: Mol. Phys. 18 (1970) 145.
- 7) K. Morigaki, I. Hirabayashi, M. Nakayama, S. Nitta and K. Shimakawa: Solid State Commun. 33 (1980) 851.
- 8) I. Hirabayashi, K. Morigaki and S. Nitta: Japan. J. Appl. Phys. 19 (1980) L357.
- 9) L. C. Kimanling: Solid State Electronics 21 (1978) 1391.