

## (4) シリコン系アモルファス新材料の物性制御に関する研究

研究代表者 工学部 萩原千聡

### 研究目的

半導体内部に人工的なナノメートルサイズの構造をつくることにより物性を制御する技術は、アモルファスシリコン系半導体をデバイスに応用する際にも重要な役割が期待される。アモルファスシリコン/窒化シリコン系薄膜においてはCVD法による作製で多層膜構造は容易に作る事ができるほか、窒素の組成を膜の堆積方向に様々なパターンで変化させることもできる。

一方で、アモルファスシリコン系半導体には、光励起状態でおこる構造変化がある。太陽電池としての性能の光劣化などはその例であり、応用上の問題となる、光劣化の原因となっている光励起状態を、人工的なナノ構造を用いて制御することは、この問題を解決し、アモルファスシリコン系半導体を照射下でも安定なデバイス用材料として応用価値の高いものにする可能性を持っている。

光励起状態にある電子、正孔は、それらによるフォトルミネッセンスの測定により、調べることができる、本研究では、人工的なナノ構造を用いてどのような光励起状態ができるのかを、フォトルミネッセンスの寿命分布を詳しく調べることににより明らかにすることを目的とする。

### 研究成果

アモルファス窒化シリコン系薄膜試料について、フォトルミネッセンスの寿命の測定を行い、伝導帯、価電子帯の電子状態、電子、正孔再結合過程について調べた。フォトルミネッセンスの寿命は幅広い分布をもっているが、これを測定するために我々は、まずCWレーザーからの光を音響光学変調器を用いて変調したものを励起光として用い、励起光強度の変化に対して位相が $2\pi$ ずれたフォトルミネッセンス信号の成分をロックイン検出する周波数分解スペ

クトル法により、寿命分布を求めた。この方法は、特に幅広い寿命分布を求めるのに優れた方法である。この測定から1ms付近に寿命分布のピークをもつ3重項励起子による発光の存在が示された。しかし、この方法を用いた我々の測定では $10\mu\text{s}$ 以下の単寿命の発光の寿命分布を得ることができなかった。数ns程度の短い寿命をもつと考えられる1重項励起子の発光についても、その存在を調べることは重要である。

寿命が $10\mu\text{s}$ 以下の領域でも寿命分布を求めるために、ベンチャービジネスラボラトリで、可変波長パルスレーザーシステムの利用し、パルス励起によるルミネッセンスの減衰を測定した。バンド間光励起のために、YAGレーザーの3倍波で励起したOPOレーザーからの波長500nmまたは580nmのパルス光を用いた。観測されるフォトルミネッセンスを、その強度のピーク付近である波長970nmから高エネルギー側である波長670nmの範囲で分光器で分光し、パルス励起後 $0\sim 4\mu\text{s}$ までのルミネッセンスの減衰の測定を行った。検出器はS1型光電子増倍管を用いた。

ルミネッセンスの減衰をフーリエ変換することにより、近似的に寿命分布を求めることができる。この方法は前述の周波数分解スペクトル法と同様に、幅広い寿命分布を求める場合に適している。また、パルスレーザーのパルス幅、形状、検出器の応答時間によって生じるルミネッセンスの減衰の信号波形への影響は、フーリエ変換を求める際に補正することができる。人工的なナノ構造をもつ、アモルファスシリコン系バンド端変調構造膜について温度10Kにおける結果の一例を図1に示す。

図1で寿命 $10\sim 100\text{ns}$ 付近にみられる発光は局在電子、正孔間によると考えられる。また1重項励起子による発光寿命である数nsの発光も見られる。バンド端変調構造膜では、窒素の多く含まれる部分に

できる裾状態からの発光もあると考えられているが、低エネルギーへの緩和が起こるため、緩和後の裾状態よりも寿命が短いと考えられ、10ns 付近の寿命をもつ発光がこれによるものである可能性もある。

温度100K、150K での測定も行った。寿命分布は温度の上昇とともに、短寿命側にシフトする、この原因として、非輻射中心への移動が起こりやすくなること、裾状態に局在した電子がより低エネルギーの裾状態に緩和することなどが考えられている。

なお数 ns 領域以下の寿命分布は、特に現在の検出器では応答時間が長いため、補正を行っても求めるのが困難であり、高速に応答する検出器が必要である。また、深いギャップ状態の発光を調べるためには、より長波長 (1.7 $\mu\text{m}$  程度) の発光が検出できることが望まれる。これらの条件を満たす検出器の導入を検討中である。

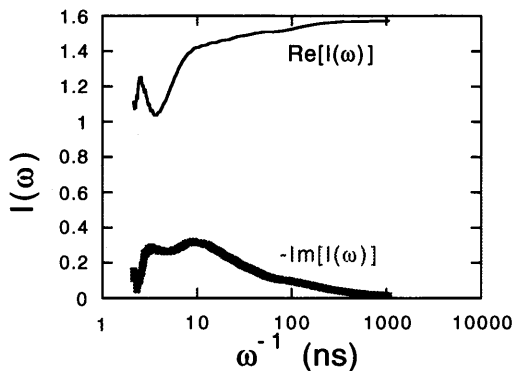


図1：周期長3.0nmのバンド端変調構造膜のルミネッセンスの減衰のフーリエ変換。 $-\text{Im}[I(\omega)]$ は $\tau=\omega^{-1}$ における寿命分布、 $\text{Re}[I(\omega)]$ はその積分を近似的に表す。

本研究では、アモルファスシリコン系物質からのフォトルミネッセンスについて周波数分解スペクトル法と、時間分解スペクトル法を併用して、数 ns から、数 ms までの幅広い寿命分布の測定が可能になった。今後アモルファスシリコンで様々な人工的な構造をつくることにより、電子、正孔の運動を制御し、励起子 (1重項、3重項) や、局在状態の電子、正孔の状態ならびに緩和、フォトルミネッセンスの現象を調べ、光照射による構造変化との関連を調べるのが興味深い。

## 産業技術への貢献

ほとんどの産業において、エネルギー源の確保は資源の確保とともに最も重要である。環境への悪影響が少なく、安全でかつ将来にわたって安定にエネルギーを供給する技術として、太陽光発電は最も期待されるものの1つであることはいうまでもない。太陽光発電のように大面積のものが必要な場合に、アモルファスシリコンは製造コストが安く済み、その普及において重要な役割を果たす可能性が大きい。

アモルファスシリコンは太陽電池への応用の際、光劣化などの問題点があるが、原因となっている光励起状態を人工的に制御し、耐久性の優れた新しい材料を開発する場合に本研究の成果が役立つことが期待される。

## 研究発表

- 1) 吉田寿、清見佳昭、竹村仁志、荻原千聡、森垣和夫：「a-Si:H系超格子膜およびバンド端変調構造膜の発光寿命の測定」；日本物理学会講演概要集、1997年秋の分科会、第2分冊、p.140、1997.10

## グループメンバー

| 氏名    | 所属        | 職(学年) |
|-------|-----------|-------|
| 荻原 千聡 | 工・共通講座    | 助教授   |
| 末岡 修  | 工・共通講座    | 教授    |
| 篠塚 雄三 | 工・共通講座    | 教授    |
| 吉田 寿  | 理工・機能材料工学 | M2    |
| 竹村 仁志 | 理工・機能材料工学 | M1    |

## 連絡先

TEL：0836-35-9973 FAX：0836-35-9492