

機関番号：13701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560294

研究課題名（和文） シリコン系薄膜の光吸収スペクトル評価による局在準位起源の解明に関する研究

研究課題名（英文） A study on the origin of localized states in Si thin films by photothermal bending spectroscopy

研究代表者

吉田 憲充 (YOSHIDA NORIMITSU)

岐阜大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70293545

研究成果の概要（和文）：アモルファスシリコンの製膜条件と微結晶シリコンの製膜条件との境界領域で作製したシリコン薄膜における光吸収スペクトルを光熱ベンディング分光法により測定し、光子エネルギー1.4 eVを中心とする1.1 eVから1.6 eVで観測された新しい光吸収について、その起源を調べるための研究を行った。光照射により光吸収が減少するなどの実験結果より、シリコン薄膜中に存在する極微小(4 nm以下)のシリコン結晶粒が光吸収の起源と考えられる。

研究成果の概要（英文）：The origin of an optical absorption observed at 1.4 eV by photothermal bending spectroscopy in Si thin films prepared near the transition region of deposition conditions from amorphous Si to crystalline phase has been studied. From experimental results that the absorption decreases by light illumination, it is concluded that the origin of the absorption could be Si crystallites with a grain size under 4 nm.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料 物性実験

1. 研究開始当初の背景

SiH₄を原料ガスとしてプラズマ CVD 法で作製される水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)薄膜は、液晶駆動用の薄膜トランジスタや薄膜太陽電池に実用化されているものの、光劣化(光照射による a-Si:H における電気伝導度の低下)に伴うデバイス性能の低下が問題となっている。一方、製膜条件の一例として原料ガスを H₂により多量に希釈した場合は水素化微結晶シリコン(μc-Si:H)が作製可能であり、光劣化がほとんどないシリコン

系薄膜材料として注目されてきた。しかしながら結晶粒界でのキャリア再結合に関して有効な制御法が見いだされておらず、単一の光デバイスへの応用上、解決すべき課題を多く抱えているように思われる。

このような状況の中 1997 年、a-Si:H と μc-Si:H を製膜する条件の境界領域で作製された a-Si:H 薄膜 (以下 proto-crystalline Si)は (1) 従来の a-Si:H(1.6~1.8eV)と比較してバンドギャップエネルギーが大きい(~1.9eV)、(2) 光劣化がほとんどないなどの特性が得られ、

基礎的観点およびデバイス応用へ向けての多くの研究がなされてきた。しかしながら、proto-crystalline Si の光吸収スペクトルならびにその光照射効果に関する研究は意外に少ない。

同じ頃、当研究室において光熱ベンディング分光法(Photothermal Bending Spectroscopy: PBS)と名付けた光吸収スペクトル評価法が開発された。この方法は光熱偏向分光法(PDS)などの光熱変換分光法の一つであり、加えて PDS のように試料周辺にて媒体を必要としないため、真空中での光吸収スペクトル測定が可能である。このため、光吸収スペクトルの温度変化も測定可能である。近年、この手法に改良を加えた共振型光熱ベンディング分光法(共振型 PBS)が開発され、測定感度の向上に成功した。

この背景のもと、当研究室にてホットワイヤーCVD法で作製した proto-crystalline Si の光吸収スペクトルを共振型 PBS で初めて測定したところ、以下の結果を得た。(1) proto-crystalline Si の光吸収係数 α は光子エネルギー 1.4eV 付近で約 10^2cm^{-1} であり、従来の a-Si:H における値($\sim 10^4\text{cm}^{-1}$)より大きく $\mu\text{c-Si:H}$ での値($\sim 10^3\text{cm}^{-1}$)より小さい。(2) proto-crystalline Si の光吸収係数は光照射により減少し、従来の a-Si:H と同程度の光吸収スペクトルとなる。また、この変化は熱アニールに関して不可逆的である。(3) (2)の光吸収スペクトルの変化は光照射時に生じる熱によるものではなく光の効果と思われる。

申請時、共振型 PBS により測定した proto-crystalline Si の光吸収スペクトルについて、(1) proto-crystalline Si には従来の a-Si:H に存在しなかった局在準位が生じており、これが光子エネルギー 1.4eV 付近での光吸収の原因となっている。(2)その局在準位は光照射による表面からの試料の酸化によりバンドギャップ内から除去され、結果として従来と同程度の光吸収スペクトルとなる、と推測しているものの推測の域を出ていない。本研究で、共振型 PBS による proto-crystalline Si の光吸収スペクトル測定をとおして局在準位の位置および起源を明らかにすることは、不均一系物質の基礎的物性の知見を得るために、また応用上の観点からも重要であると思われる。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて、本研究の目的は(1) $\sim 1.4\text{eV}$ 付近の光吸収(以下、局在準位吸収)を生じさせている準位は、どこに存在するのか、(2) proto-crystalline Si にのみで観測された $\sim 1.4\text{eV}$ 付近の光吸収の起源は何か、について明らかにすることである。このことより、proto-crystalline Si において共振型 PBS で観測された $\sim 1.4\text{eV}$ 付近の光吸収が、

proto-crystalline Si 固有の現象であるのか、従来の a-Si:H および $\mu\text{c-Si:H}$ の付随する現象の延長線上に位置付け可能な現象であるのかを明らかにできればと考えている。本研究は、a-Si:H と $\mu\text{c-Si:H}$ を製膜する条件の境界領域で作製される proto-crystalline Si という材料を対象にして、共振型光熱ベンディング分光法という独自の手法を適用することにより光吸収スペクトルを評価することに特色がある。申請時までには得られた結果の原因を突き止めることにより、非晶質もしくは不均一系物質における微視的構造と光吸収スペクトルを代表とする巨視的物性との関連が明らかになる一助となる可能性があると考えている。

3. 研究の方法

proto-crystalline Si の光吸収スペクトルは共振型光熱ベンディング分光法(共振型 PBS)により評価した。測定系の模式図を図1に示す。光吸収スペクトル測定のための励起光源としてタングステンハロゲンランプおよびセラミックスヒーターを用いた。これらからの光を分光器により分光し、試料に照射する。proto-crystalline Si 試料は縦 20mm 、横 1mm および厚さ 0.05mm のサファイヤ基板上に堆積した。このような試料構造により、励起光照射に伴う光励起キャリアの非輻射再結合により試料が熱膨張し、試料全体に曲げが生じる。この曲げは試料の光吸収量に比例するため、分光測定により光吸収スペクトルを得ることができる。なお、試料の曲げは光てこ法により検出した。また、曲げの量は小さいため、ロックイン検出を行った。

局在準位吸収の発現が、申請当時に見いだしたホットワイヤーCVD法で作製した proto-crystalline Si 薄膜でのみ観測されるもの

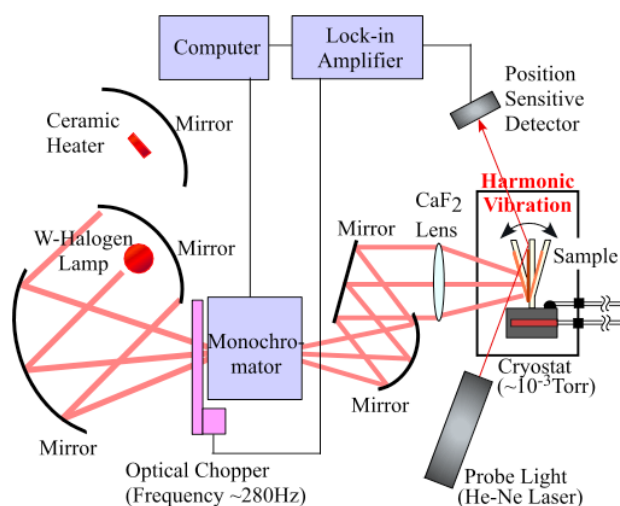


図1 共振型光熱ベンディング分光法の光学系模式図。

か、あるいは他の作製法で製膜した proto-crystalline Si 薄膜にも観測されるものかを押さえておくことは、現象の普遍性を調べる上で重要な点であると考えられる。この観点から、Si 系薄膜の製膜法として産業界で主流を成しているプラズマ CVD 法にて作製した proto-crystalline Si でも局在準位吸収が観測されるかどうかについて調べた。

さらに局在準位吸収の起源を探るための一方策として、proto-crystalline Si 薄膜における光吸収スペクトルの表面酸化の影響についても調べた。すなわち、光吸収スペクトルの光照射による変化に関し大気暴露の有無による違いを調べた。

4. 研究成果

はじめに、局在準位吸収の発現に関する製膜法との関係について述べる。ホットワイヤー CVD 法だけでなく VHF プラズマ CVD 法により作製した proto-crystalline Si でも、光熱ベンディング分光法で測定した光吸収スペクトルにおいて光子エネルギー 1.1~1.6 eV の領域に局在準位吸収を観測した。図 2 に光吸収スペクトルのデータ例を示す。このことにより、proto-crystalline Si における局在準位吸収は製膜法に依存しない特性であることが分かった。また、光照射(100mW/cm², A.M.-1.5)による局在準位吸収の減少に関するデータ例を図 3 に示す。光照射による局在準位吸収の減少についても、ホットワイヤー

CVD 法だけでなく VHF プラズマ CVD 法により作製した proto-crystalline Si において観測された。

次に、光照射による光吸収スペクトルの変化に関する大気暴露の有無による影響について述べる。ホットワイヤー CVD 法により作製した proto-crystalline Si では、 $\sim 10^{-3}$ torr の真空中での光照射(100mW/cm², A.M.-1.5)により局在準位吸収の光吸収係数 α が $5 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ から $3 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ までの減少にとどまり、その後の大気中での光照射により α が $3 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ から $2 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ までさらに減少することを見出した。また、大気中での光照射後における局在準位吸収の光吸収係数と、暗中之での大気暴露のみ行った試料の局在準位吸収の光吸収係数は同程度 ($2 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$) であることが分かった。一方、VHF プラズマ CVD 法により製膜した試料の光吸収スペクトルでは、光吸収係数 α が $1 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ から $5 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$ に増加し、Hot-Wire CVD 法により製膜した試料の大気中の光照射効果とは逆の現象が生じることを見いだした。

これらの結果より、proto-crystalline Si における局在準位吸収の起源として、製膜中もしくは製膜後の膜中に取り込まれた酸素または水蒸気に関連する不純物が考えられることを示した。すなわち、この不純物が proto-crystalline Si のバンドギャップ内に不純物準位を形成し、これが光吸収のセンターとなる可能性を示唆した。しかしながら、製膜

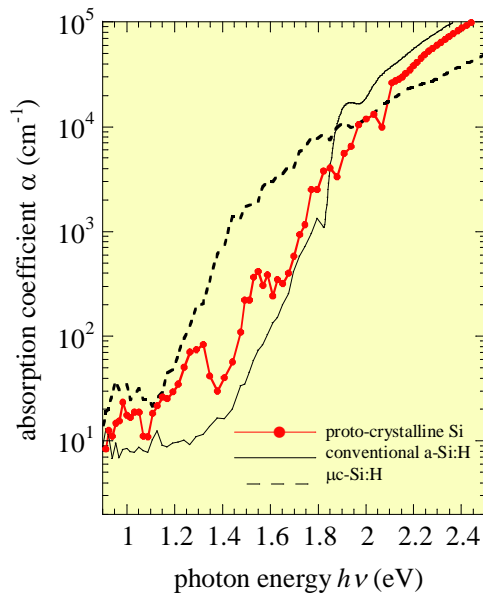


図 2 共振型 PBS により測定した proto-crystalline Si の光吸収スペクトル (赤色のデータ)。比較のため、従来の a-Si:H(黒色の実線)および μ -Si:H(黒色の点線)におけるデータを併せて示す。

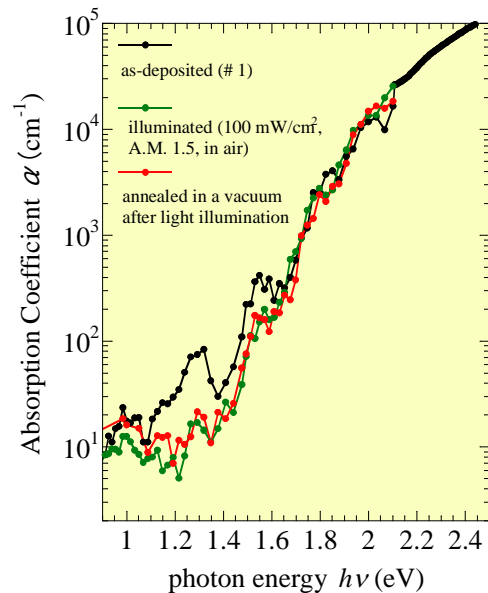


図 3 共振型 PBS により測定した proto-crystalline Si における光吸収スペクトルの光照射効果(緑色のデータ)。光照射後に熱アニールした試料の光吸収スペクトル(赤色のデータ)を併せて示す。

法の異なる proto-crystalline Si で大気中での光照射効果の結果が正反対である原因については、現在のところ不明である。

一方、局在準位吸収の起源ならびに局在準位の光照射による変化の原因を探るため、シリコン薄膜中におけるシリコン結晶粒径の下限值について、熱力学的な知見に関する情報収集を行った。その結果、シリコン薄膜中におけるシリコン結晶粒径の下限値は 3 nm から 4 nm であることを見いだした。

以上の結果より、proto-crystalline Si における局在準位吸収の起源として、シリコン薄膜中に存在する極小(3 nm から 4 nm 程度)のシリコン結晶粒が、ひとつの候補として挙げられる。さらに、この局在準位吸収が光照射により変化するメカニズムとして、上記のシリコン微小結晶粒は熱力学的に不安定であるため、光照射や膜の酸化などの外部刺激によりアモルファス構造中に取り込まれ、結晶として安定的に存在できなくなったためと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Norimitsu Yoshida, Sho Terazawa, Atsuteru Takeuchi, Nobutaka Yoneyama, Tomo-o Morino, Zhao Jun, Hironori Natsuhara and Shuichi Nonomura, Preparations of P- and N-doped hydrogenated microcrystalline cubic silicon carbide films by VHF plasma enhanced chemical vapor deposition method for Si thin film solar cells, Physica Status Solidi (c), 査読：有, Vol.7, No.3-4 (2010) pp.790-792.
2. Norimitsu Yoshida, Yasuko Shimizu, Takashi Honda, Toshiaki Yokoi and Shuichi Nonomura, A study of absorption coefficient spectra in a-Si:H films near the transition from amorphous to crystalline phase measured by resonant photothermal bending spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids, 査読：有, Vol.354 (2008) pp.2164-2166.

[学会発表] (計 1 件)

1. Norimitsu Yoshida, Sho Terazawa, Atsuteru Takeuchi, Nobutaka Yoneyama, Tomo-o Morino, Zhao Jun, Hironori Natsuhara and Shuichi Nonomura, Preparations of P- and N-doped hydrogenated microcrystalline cubic silicon carbide films by VHF plasma enhanced

chemical vapor deposition method for Si thin film solar cells, 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, 24 August, 2009, Utrecht, the Netherlands.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 憲充 (YOSHIDA NORIMITSU)
岐阜大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70293545

(2) 研究分担者

野々村 修一 (NONOMURA SHUICHI)
岐阜大学・工学研究科・教授
研究者番号：80164721

夏原 大宗 (NATSUHARA HIRONORI)
岐阜大学・工学部・助教
研究者番号：30444334

(3) 連携研究者

()

研究者番号：