

電子フロン共鳴法による
水素化アモルファスシリコン中の局在中心の研究

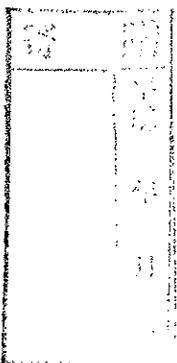
1999年3月

梅田 享英

電子スピン共鳴法による
水素化アモルファスシリコン中の局在中心の研究

1999年3月

梅田享英



99012342

目次

第1章 はじめに

- 1.1. 研究の背景 1
 - ~ 水素化アモルファスシリコン中の2種類の局在準位
- 1.2. 研究の目的、その内容 3
 - ~ 電子スピン共鳴法による局在中心の起源説明
- 参考文献 4

第2章 実験手法と試料

- 2.1. a-Si:H 試料 6
- 2.2. ESR
 - 2.2.1. ESR の基礎理論 8
 - §1 ESR の原理 8
 - §2 ^{29}Si 超微細分裂 8
 - §3 軌道角運動量の効果 (g シフト) 10
 - §4 スピンハミルトニアン 11
 - §5 粉末パターン 12
 - §6 スピン格子緩和 13
 - 2.2.2. cw-ESR 測定 14
 - 2.2.3. パルス ESR 測定 16
- 参考文献 21

第3章 ダングリングボンド欠陥の ESR

- 3.1. 何が問題か? 22
 - ~ ダングリングボンド欠陥に関するこれまでの研究結果
- 3.2. ESR スペクトルのシミュレーション
 - 3.2.1. 2つの実験パラメータ 25
 - 3.2.2. 粉末パターンのシミュレーション 25
- 3.3. 結果
 - 3.3.1. g 主値の決定 29
 - 3.3.2. ^{29}Si 超微細分裂の決定 31
- 3.4. 議論
 - 3.4.1. ESR パラメータ 34
 - ~ 本研究の結果 vs. 過去の結果

- 3.4.2. ダングリングボンド欠陥の局所構造 36

3.5. 第3章のまとめ

- 3.5.1. まとめ 39
- 3.5.2. 今後の課題 39

- 参考文献 40

第4章 バンド裾局在電子の ESR (LESR)

- 4.1. はじめに
 - 4.1.1. LESR に注目する理由 42
 - 4.1.2. LESR 信号の性質 44
- 4.2. 結果
 - 4.2.1. スピン格子緩和 47
 - 4.2.2. LESR スペクトルの ^{29}Si 超微細構造 49
 - 4.2.3. LESR スペクトルの実験的分離 50
 - 4.2.4. LESR 信号中心の電子状態 52
 - 4.2.5. 光強度依存性 55
- 4.3. 議論
 - 4.3.1. LESR 信号中心の起源 58
 - ~ Si-Si 弱結合モデル
 - 4.3.2. バンド裾電子の空間的広がり 60
 - 4.3.3. エネルギー位置 63
 - ~ 非指数関数的な伝導帯バンド裾
- 4.4. 第4章のまとめ
 - 4.4.1. まとめ 69
 - 4.4.2. 今後の課題 69
- 参考文献 70

第5章 本研究の成果 73

謝辞 75

付録 (シミュレーションプログラム) 76

発表論文リスト

第 1 章

はじめに

1.1. 研究の背景

～ 水素化アモルファスシリコン中の 2 種類の局在準位

本研究の対象である水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) は、pn 制御が成功した初めてのアモルファス半導体であり [1]、通常、プラズマ CVD (化学気相堆積) 法という低温プロセス (300°C 以下) で薄膜として作製される [2]。可視光域の吸収係数が結晶シリコン (c-Si) に比べて高いことと相まって、エネルギーコスト・資源コストの低い次世代太陽電池の材料として長期間にわたる精力的な研究が行われてきた [3]。また近年では、ガラス基板上に製膜できる利点を生かして液晶ディスプレイの薄膜トランジスタ材料としての応用が急成長した。応用上重要な材料であると同時に [4]、共有結合性アモルファス固体の典型として、また pn 制御が実現した希少なアモルファス半導体として、その物性には大きな学術的な興味がある。

a-Si:H の電気的・光学的特性は、他の半導体材料と同様に、エネルギーギャップ中の局在準位の影響を大きく受ける。局在準位は、一般に、エネルギー深さが浅ければ、キャリアのトラップ中心として、深ければキャリアの再結合中心として働く。総じて、局在準位が存在すると、電気的特性は悪化する。また、デバイスの劣化現象は局

在準位の生成と関連した場合が多い。

光学吸収、光電子分光、光電流測定、C-V 測定等の知見を総合すると、a-Si:H のギャップ状態密度分布は図 1-1 のようになっている [5]。図はアンドープ (undoped) のものであるが、ドーブした試料でも基本は変わらない。アモルファス半導体では結晶のようにシャープなバンド端がなく、かわりに移動度端が存在するとされている。移動度端を境に、空間的に大きく広がったブロッホ電子状態 (移動度=有限) から、空間的に局在した状態 (移動度ゼロ、ただしホッピング伝導を考えると移動度はゼロにならない) に移行すると考える。したがって、移動度ギャップ中の準位は全て局在準位である。そして、大きく分けて、a-Si:H には 2 種類の局在準位が存在する。

1 つは、ギャップのほぼ中央に分布する深い局在準位である。これは、不対電子欠陥に由来する準位であり、現在、ダングリングボンド (3 配位 Si) 欠陥の準位であると考えられている [6]。その密度は、水素を含まないアモルファスシリコン (a-Si) では $10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ にもなるのに対し、約 10 原子% の水素を含む a-Si:H では 10^{15} cm^{-3} 台まで減少する。欠陥密度の大幅な減少は、不純物

ドーピングによるフェルミ準位の移動を可能にした[7]。しかし、逆に、欠陥密度の低い良質の試料では、照射によって欠陥密度が 10^{17} cm^{-3} 台にまで増加してしまう現象が見ついている (Staebler-Wronski 効果[8])。新たに生成された光誘起欠陥は準安定で、 150°C 以上のアニールで完全に消滅する。この現象は太陽電池の光劣化をもたらすので、その機構が徹底的に調べられたが、光誘起欠陥の起源は今だに分かっていない[9]。1つの問題点は、ダングリングボンド欠陥の局所構造自体がきっちりと確定しない点である。まず、出発点を解決することがとりもなおさず必要であろう。

もう1つの局在準位は「バンド裾」と呼ばれる浅い局在準位である。先に述べた深い局在準位は欠陥に由来するもので、アモルファス構造ゆえの局在準位ではない。それに対し、バンド裾の局在状態はアモルファス構造が生み出した特有の電子状態であると考えられている。実際、バンド裾は、様々なアモルファス半導体に共通して観測される[10]。移動度端とバンド裾の存在は、電子の感じるポテンシャルの空間的不規則性が大きくなるにしたがってバンド端近傍の準位が局在準位へと転移し、バンドに局在準位の裾が形成されるとするアンダーソン局在の理論の予言と一致している[11]。したがって、バンド裾準位の起源は、ポテンシャルの空間的不規則性であると信じられている。しかし、電子の局在化を引き起こすポテンシャル構造が具体的に何に起因して

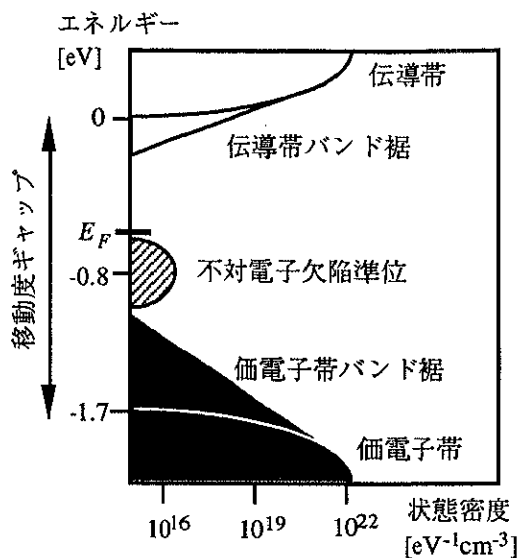


図 1-1 アンドープ a-Si:H のギャップ状態密度分布の概略図 (標準モデル[5])。明部は電子未占有準位、斜線部は不對電子準位、暗部は2電子占有準位を示す。ギャップ中央の不對電子欠陥準位はダングリングボンドの準位と考えられている[6]。一方、バンド裾の起源に関する実験的情報はほとんどない。

いるのかは、定性的な理論があるだけで[12]、推論の範囲を出ていない。a-Si:H のバンド裾準位の起源を明らかにすることは、アンダーソン局在といったアモルファス半導体電子物性の本質の一面を理解することにつながるだろう。また一方で、バンド裾準位は前述の準安定光誘起欠陥の起源の候補として挙げられており[9]、したがって、バンド裾準位の起源の解明は2つの意味で重要な課題となっている。

1.2. 研究の目的、その内容

～ 電子スピン共鳴法による局在中心の起源解明

前節のような背景を踏まえ、 α -Si:H 中の 2 つの局在中心 (局在準位の起源の実空間像) の微視的構造を捕え、その起源を明らかにすることが本研究の目的である。

しかし、密度にして 10^{19}cm^{-3} (全原子数の 0.1%) 以下の局在中心の構造をとらえることは、構造解析で最もポピュラーな X 線回折やその他の分光学では、感度上不可能に近い。結晶では、透過型電子顕微鏡が格子欠陥の発見に威力を発揮するが、格子像の見えないアモルファスではこの方法も使えない。

そこで、本研究は、電子スピン共鳴法 (electron spin resonance、略して ESR) に着目した。ESR は、不対電子を高感度 (10^{11} スピン程度) で選択的に検出する測定法である。そして最大の利点は、不対電子と核スピンの相互作用 (超微細相互作用) や不対電子間の相互作用 (微細相互作用) から、不対電子の波動関数分布を知ることができる点にある。このため、不対電子をもったごく微量の局在中心の微視的構造を決めることが可能である。前述した 2 つの局在中心はいずれも ESR によって検出できるので、ESR は本研究の目的に対して最良の実験的手法となる。

今の系では、大きな微細相互作用は観察されず、不対電子は互いに孤立していると考えられている。不対電子の波動関数分布を教えてくれるのは、シリコン原子核との超微細相互作用である。シリコンには、表 1-1 のように 3 つの同位体があり、そのうち ^{29}Si だけが核スピン 1/2 をもって

る。不対電子が ^{29}Si 上に分布すると、そこで ^{29}Si 超微細相互作用が発生する。その強さは不対電子の波動関数分布に依存しているので、超微細相互作用を測定することで波動関数分布が明らかになる。したがって本研究の内容は、(1)測定した ESR スペクトルから ^{29}Si 超微細相互作用を抽出し、(2)これを解析して局在中心の波動関数分布の情報を求め、そして(3)局在中心の起源を考える、という 3 つのプロセスから成っている。

ギャップ中央の深い局在準位は、アンドープ試料であれば、熱平衡状態で不対電子をもつので、ESR で容易に観測することができる (暗状態での測定なので、暗状態 ESR と呼ばれる)。すでに、アンドープ試料の暗状態 ESR スペクトルから ^{29}Si 超微細相互作用を抽出した解析結果が報告されている [6]。この実験から、欠陥準位の起源としてダングリングボンド (3 配位 Si) が提唱された。後に、第一原理計算によってもダングリングボンド起源が支持され、現在では、ダングリングボンド起源説が広く信じられるようになった。しかし、過去の実験 [6] における ^{29}Si 超微細相互作用の抽出方法には大きな問題点があった。

同位体	自然存在比 [%]	核スピン
^{28}Si	92.2	0
^{29}Si	4.7	1/2
^{30}Si	3.1	0

表 1-1 シリコンの同位体

ESR スペクトルが非常にブロードなため、 ^{29}Si 超微細相互作用の抽出にはかなりの任意性が含まれていたし、半ば恣意的にスペクトルを分解する等の方法が取られていた。したがって、ダングリングバンド欠陥の波動関数や局所構造は依然として確定したとは言えない状況にある。その後、新しい実験データも出ないため、そのままやむやみになってしまった感がある。本研究では、過去の解析の問題点を解決して ^{29}Si 超微細相互作用を正確に抽出するために、2つの実験パラメータ（マイクロ波周波数、 ^{29}Si 存在比）を導入した新しい測定と、より厳密な新しいスペクトル解析法を考えた。そうした新しい試みにより、ダングリングバンド欠陥の波動関数と局所構造をきっちり確定させる。以上の内容は第3章「ダングリングバンド欠陥の ESR」で詳述される。

一方、バンド裾の浅い局在準位は熱平衡状態で不対電子をもたないため、そのままでは ESR にかからない。そこで、試料に光を照射して、自由電子と自由正孔を発生させる。これらをバンド裾準位にトラップさせて、不対電子を生じさせる。十分な低温（150 K 以下）では、トラップされた不対電子は長い寿命をもつようになり、ESR で検出できるようになる。この手法を LESR (Light-induced ESR) と呼ぶ。このような局在不対電子の波動関数分布を決定できれば、実験的に、バンド裾の起源となるポテンシャル乱れの具体的構造を明らかにすることができるだろう。別の方法としては、不純物ドーピングによってフェルミ準位をバンド裾まで移動し、かつ低温にしてやると、暗状態でもバンド裾に局在した不対電子を見ることが出来る。どちらの方法でも同じ信号を見る

ことができるが、ドーブ試料においてはドーパントの影響等があるため ^{29}Si 超微細相互作用を観測することができない。それに対し、アンドーブ試料の LESR では見つかっている[13]。しかし、LESR では伝導帯バンド裾と価電子帯バンド裾の両方からの信号が重なるために、 ^{29}Si 超微細相互作用を 2つの信号に対して分離して抽出しなければならない。これが今まで ESR スペクトル解析を困難としてきた。本研究では、スピン格子緩和時間を利用した実験的信号分離により、その問題を克服することを考えた。その内容は第4章「バンド裾局在電子の ESR」で展開される。

参考文献

- [1] W. E. Spear and P. G. LeComber, *Solid State Commun.* **17** (1975) 1193.
- [2] 田中一宜：「アモルファスシリコン」第2章（作製法と成長プロセス）、オーム社（1993）。
- [3] 田中一宜：「アモルファスシリコン」第1章、オーム社（1993）。
- [4] a-Si:H の応用に関しては、例えば、丸山瑛一：「アモルファスシリコン」第6章（応用）、オーム社（1993）。
- [5] 岡本博明：「アモルファスシリコン」第4章（光・電気物性）、オーム社（1993）。
- [6] M. Stutzmann and D. K. Biegelsen, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 9834.
- [7] 田中一宜：「アモルファスシリコン」第3章（構造物性）、オーム社（1993）。
- [8] D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 292.
- [9] 田中一宜：「アモルファスシリコン」第5章（構造安定性と光誘起効果）、オーム社（1993）。
- [10] 森垣一夫：「アモルファス半導体の基礎」第5章（光学的性質と電気的性質）、オーム社（1982）。

田中一宜編著.

- [11] 米沢富美子：「アモルファス半導体の基礎」第3章（構造と電子状態）、オーム社（1982）、田中一宜編著；D. Weaire, “*Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*”, edited by F. Yonezawa (Springer-Verlag, Berlin, 1981) pp. 153-163.
- [12] F. Yonezawa and M. H. Cohen, “*Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*”, edited by F. Yonezawa (Springer-Verlag, Berlin, 1981) pp. 119-144.
- [13] S. Yamasaki, H. Okushi, A. Matsuda, K. Tanaka, and J. Isoya, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 756.

第2章

実験手法と試料

2.1. a-Si:H 試料

本研究で用いた a-Si:H 試料を表 2-1 にまとめた。全ての a-Si:H 試料は、図 2-1 に示すようなグロー放電プラズマ CVD 法によって作製された。この作製法は、現在、世界中で標準的となっているもので、基板温度 (T_s) 250°C 前後で良質 (欠陥密度が低く、電気的特性のよい) の a-Si:H 薄膜を作製することができる [1]。

本研究では、 ^{29}Si 超微細相互作用の解析をより精密に行うために、 ^{29}Si 存在比を 1.6、4.7 (自然存在比)、9.1 at.% に変えたアンドープ試料を用意した。これは、同位体比をあらかじめ変えた原料ガス (SiH_4) を使用することで実現した。

ESR 信号強度を稼ぐために試料質量をなるべく大きくしたいので、試料は粉末状とした。アルミホイル基板に製膜した後、基板を塩酸で溶かせば、粉末状 a-Si:H 試料が回収できる。これを高純度石英ガラス試料管 (直径 4 mm 以下) に詰めて ESR 測定を行った。

$T_s = 250$ °C で作製された試料はダングリングボンド欠陥密度が 10^{15} cm^{-3} 台と非常に少なく (表 2-1)、良質の試料であることがわかる。これらは大きな LESR 信号を示すので、LESR 測定に主に使用した。一方、これらの試料でダングリングボンド信号を解析するのは困難なので、 $T_s =$

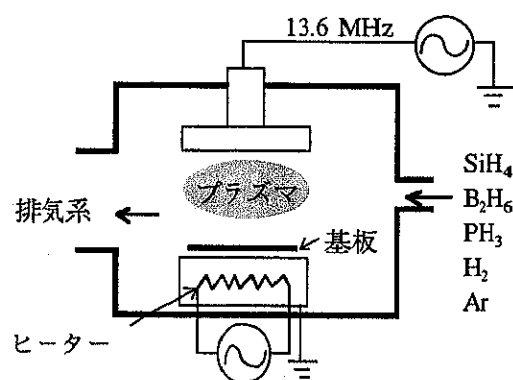


図 2-1 グロー放電プラズマ CVD 装置 (ダイオード型) の概略図

室温で作製した欠陥密度の大きい試料も用意した。また、バンド裾 ESR 信号を調べるために、P ドープ (n 型)、B ドープ (p 型) の a-Si:H 試料も用意した。ドーピングは、微量の PH_3 と B_2H_6 を原料ガスに混ぜて導入することで実現される。これは標準的な方法であり、ドーピングガス比とドーパント導入量の間には比例関係があることが確かめられている [2] (ただし、ドーパントとして働くのはその一部である)。表 2-1 の E_g からわかるように、アンドープ試料ではフェルミ準位はギャップ中央の少し上にあるのに対し、ドーピングした試料ではバンド裾の領域にまで移動している。したがって、これらのドーピング試料では、暗状態・低温でバンド裾 ESR 信号を見ることができる。なお、アンドープおよび B ドープ試料は、電子技術

総合研究所非平衡材料研究室の山崎聡氏が作製し、P ドープ試料は三井東圧化学(株)によって作製された。

水素量は $^1\text{H-NMR}$ (水素核磁気共鳴法、物質工学工業技術研究所の林繁信氏のご協力により) により定量した。試料の NMR 信号は全て、ローレンツ型狭線幅成分 (半値全幅 2 ~ 6 kHz) とガウス型広線幅成分 (半値全幅 16 ~ 28 kHz) の重ね合せでうまくフィッティングできた。狭線幅成分は孤立散在した水素からの信号で、広線幅成分は密集した水素からの信号である[3]。広線幅信号の線幅の広がり、密集した水素核間の磁気双極子相互作用に由来する。表 2-1 のかっこ内の値は、狭線幅成分強度から見積もった散在水素量である。全水素量は試料によって大きく変わるもの、散在水素量は 1 ~ 3 at.% でほとんど変化しない。水素がどのような形で入っているかは赤外吸

収の系統的な研究によって明らかにされている[3]。それによれば、散在水素は Si-H 結合の形で存在し、密集水素は、 $T_s=250$ °C の試料では同じく SiH 形態で、 $T_s=$ 室温の試料では SiH 形態に加えて SiH₂、SiH₃ 形態も混ざって入っている。本研究の試料に限らず、全ての a-Si:H は水素の多い領域、疎な領域の 2 相から成り立ち、散在水素の量は数 at.% に保たれる。

では、本研究が調べようとしている局在中心がどちらに存在しているかということ、水素の疎な領域にあることが知られている。もっと具体的には、局在中心の 0.4 nm 半径内には水素が存在しないことが、パルス ESR の Electron-spin-echo-envelope-modulation (ESEEM) の詳細な解析によって示されている[4]。したがって本研究は、局在中心から水素が十分に離れているという前提に立って解析をおこなう。

	$^{29}\text{Si}/[\text{Si}]$ [at.%]	T_s [°C]	N_{dark} [cm ⁻³]	水素量 [at.%]	E_a [eV]	ドーピング量 [%]
undoped	1.6	室温	9.4×10^{17}	30.3 (2.1)	0.75 ~ 0.8	
undoped	1.6	250	6×10^{15}	8.9 (2.2)	◇	
undoped	4.7	室温	3.6×10^{18}	11.8 (1.7)	◇	
undoped	4.7	250	1×10^{15}	8.4 (1.1)	◇	
undoped	9.1	室温	1.3×10^{18}	23.7 (2.8)	◇	
undoped	9.1	250	4×10^{15}	10.7 (3.3)	◇	
B ドープ	4.7	250	—	—	0.25 ~ 0.3	$[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4] = 0.89$
P ドープ	4.7	250	—	—	0.15 ~ 0.2	$[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4] = 1.0$

表 2-1 本研究で用いた a-Si:H 試料。 N_{dark} は暗状態でのダングリングボンド欠陥密度。水素量のかっこ内の値は散在水素量 (本文参照)。 E_a は暗電気伝導度の活性化エネルギーで、文献 2 から推定した値。

2.2 ESR

2.2.1 ESRの基礎理論

§ 1 ESRの原理

本研究で用いるのは、電子スピン共鳴法 (ESR) の中でも常磁性共鳴法、EPR (Electron paramagnetic resonance) と呼ばれるものである。その原理を図 2-2(a)に示す。不対電子 (電子スピン $S = 1/2$) に静磁場 B を加えると、磁気量子数の異なる $2S + 1 = 2$ 個の準位がゼーマン分裂を起こす。これらの準位間の (磁気双極子遷移による) 電磁波の共鳴吸収を観測・記録するのが ESR である。固体中の共有結合、および 2 電子占有準位は $S = 0$ (singlet) なので共鳴吸収は起きない。したがって、不対電子をもった局在準位だけを選択的に検出することができる。

ゼーマン分裂の大きさは $g\beta B$ で与えられ、磁場の強度 (磁束密度、単位テスラ [T]) B に比例する。ここで、 β は電子のボーア磁子、 g は g 値と呼ばれる無次元の比例定数で、自由電子では $g_e = 2.0023193\dots$ という値をもつ (よく知られている 2 からわずかにずれるのは量子電磁力学的補正による)。通常、 $g\beta B$ の大きさは 10^{-4} eV 程度で、この光子エネルギーはマイクロ波 (波長 1 cm のオーダー、周波数 GHz のオーダー) の領域にあたる。実際の ESR スペクトルの測定は、図 2-2(b) のように、マイクロ波の光子エネルギー $h\nu$ (周波数 ν) を固定しておいて、 B の方を掃引すると、共鳴磁場 B_r

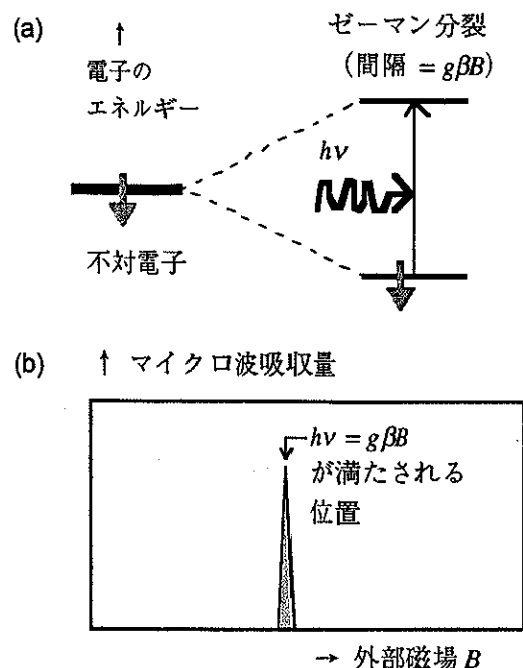


図 2-2 (a) 不対電子準位のゼーマン分裂。
(b) そのときの ESR スペクトル。電子スピンの矢印の上下は $M_s = 1/2, -1/2$ に対応。

$$B_r = h\nu/g\beta \quad (2-1)$$

のところ、試料によるマイクロ波の吸収が観測される。ESR 信号が出現する共鳴磁場は不対電子の g 値によって決まる。したがって、 g 値は不対電子を区別する 1 つの指標となり、後述するように不対電子の軌道波動関数の情報を含んでいる。

§ 2 ^{29}Si 超微細分裂

不対電子が ^{29}Si 原子上に分布している場合を考える。すると、不対電子は外部磁場 B に加え

て、 ^{29}Si 核磁気モーメントのつくる局所磁場 AM_I も感じるようになる (M_I は ^{29}Si 核磁気量子数: $M_I = \pm 1/2$)。その結果、 $\pm A/2$ の分だけ共鳴磁場がずれ、ESR 信号は等価な2本線となる。これを超微細分裂といい、分裂した共鳴線を合わせて超微細構造と呼ぶ。超微細分裂があるときの共鳴磁場は、

$$B_r = hv/g\beta \pm A/2, \quad (2-2)$$

となる。自然存在比の試料の場合、 ^{29}Si 上の不対電子の数は全体の4.7%になるので、超微細分裂ラインの強度は全体の2.35%になる(ただし、不対電子が複数個のSi原子にまたがって分布している場合は様子が異なる。詳しくは本節の後半を参照)。その様子を図2-3に示した。

分裂の大きさ A は、 ^{29}Si 原子上での不対電子の密度に比例し、さらに不対電子の軌道波動関数 $|\psi\rangle$ の形によっても大きく異なる。もっと具体的に言えば、 A は、核スピンの作る双極子磁場を $|\psi\rangle$ の分布で積分することで計算できる。したがって、 A の大きさを調べることで、核スピンの位置から見た $|\psi\rangle$ の形を逆に知ることができる。これがESRによる微視的構造解析の核心となる部分である。

ESR解析でよく行われるのは、 $|\psi\rangle$ をLCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 展開して、 A を計算するやり方である。今の系の場合、ギャップ周辺の準位はシリコンの $3s$ 、 $3p$ 軌道の混成でできている。したがって、LCAO展開としては、 $3s$ 、 $3p$ 軌道を取ればほとんど十分である。仮に、 $|\psi\rangle$ としてシリコンの $3p$ 軌道を当てはめると、

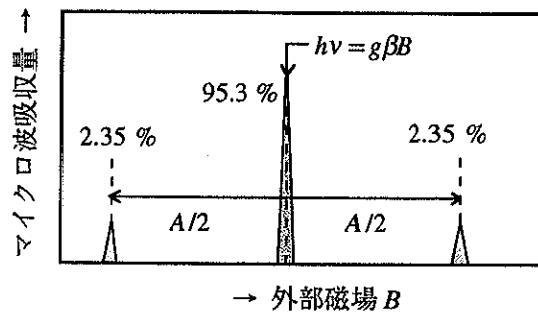
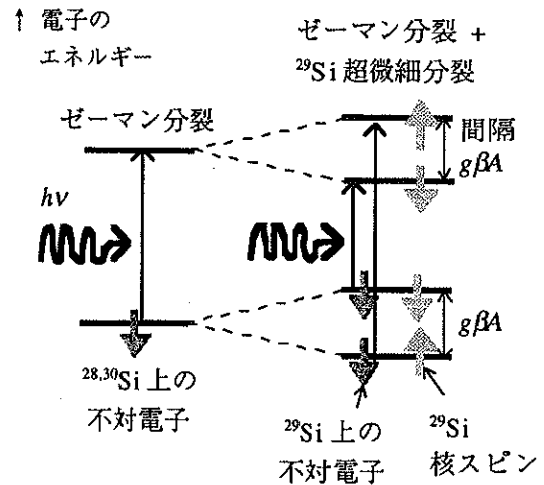


図2-3 ^{29}Si 核スピン上の不対電子は、外部磁場によるゼーマン分裂に加えて、核スピンのまわりの局所磁場によって超微細分裂を起こす(上)。その結果、ESRスペクトルに超微細構造が出現する(下)。核スピンの矢印の上下は $M_I = 1/2, -1/2$ に対応。

A は

$$A(\theta) = (\text{不対電子密度}) \times A_{3p} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2-3)$$

となる[5]。 A_{3p} は $3p$ 軌道の超微細分裂定数と呼ばれ、理論計算によって36 mTと求められている[6]。 θ は $3p$ 軌道の対称軸と磁場との間の角度であり、特定の θ の時に A が最大になるという非等方的な超微細分裂が起こる。一方、 $3s$ 軌道の場合を考えると、 s 軌道は球対称なので、双極子磁場の

積分平均は原点(核スピンの上)を除いてゼロになる。そして、原点では核スピンの対電子が「接触」するために、非常に強い相互作用が起こり、

$$A = (\text{対電子密度}) \times A_{3p} \quad (2-4)$$

という等方的な超微細分裂が生じる[5]。3s 軌道の超微細分裂定数は $A_{3s} = 149 \text{ mT}$ と[6]、3p 軌道に比べて極めて大きく、接触相互作用と区別して呼ぶこともある。3s、3p 軌道が混成していた場合、(2-3)・(2-4)式をまとめて、

$$A(\theta) = [A_{\parallel}^2 \cos^2\theta + A_{\perp}^2 \sin^2\theta]^{1/2}, \quad (2-5)$$

$$\begin{aligned} (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3 &= (3s \text{ 軌道密度}) \times A_{3s} \equiv A_{\text{iso}}, \\ (A_{\parallel} - A_{\perp})/3 &= (3p \text{ 軌道密度}) \times A_{3p} \equiv A_{\text{aniso}}, \end{aligned} \quad (2-6)$$

と簡単に書くことができる[5]。 A_{\parallel} と A_{\perp} はそれぞれ $\theta=0$ (平行)、 $\pi/2$ (垂直) の時の超微細分裂である。新たに定義した A_{iso} 、 A_{aniso} はそれぞれ等方的、非等方的超微細分裂と呼ばれ、対電子の3s、3p 軌道の割合に比例する。

対電子が N 個の Si 原子にまたがって分布している場合は、 N 個の ^{29}Si 超微細分裂 A^i ($i=1 \sim N$) を考えなくてはならない。そのときは、 $|\psi\rangle$ を i 個の Si 原子にわたって LCAO 展開する：

$$|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i (\sigma_i |3s\rangle + \pi_i |3p\rangle). \quad (2-7)$$

$$\sum_i \alpha_i^2 = 1, \quad \sigma_i^2 + \pi_i^2 = 1, \quad (2-8)$$

$|3s\rangle$ 、 $|3p\rangle$ はシリコンの3s 軌道、3p 軌道、 α_i 、 σ_i 、 π_i は LCAO の係数で、規格化条件(2-8)式を満足す

る。 α_i^2 は原子 i における対電子の局在度を表し、 σ_i^2 と π_i^2 は3s 軌道、3p 軌道成分の割合を与える。すると、(2-6)式は原子 i ごとに

$$\begin{aligned} A_{\text{iso}}^i &= \alpha_i^2 \sigma_i^2 \times A_{3s}, \\ A_{\text{aniso}}^i &= \alpha_i^2 \pi_i^2 \times A_{3p}, \end{aligned} \quad (2-9)$$

となる。しかし現実的には、小さな超微細分裂は信号の線幅に埋もれて観測することができず、最も大きな A^i だけが観測できるといった場合が多い。したがって、 $|\psi\rangle$ の情報がわかるのは対電子が「主に」分布している Si 原子サイトに限られる。それでも、対電子の起源を同定するにはたいてい十分である。

対電子が N 個の Si 原子に分布している時には、超微細構造の強度は図2-3のように簡単にはならず、考え直す必要がある。 ^{29}Si 存在比を p とすると、 N 個の Si 原子の中に ^{29}Si が1つも含まれない確率は $(1-p)^N$ で与えられる。したがって、超微細分裂が1回以上起きる確率は $1 - (1-p)^N$ と計算される。この確率が超微細構造の強度割合 $S_{\text{hf}} [\%]$ に等しいので、

$$S_{\text{hf}} = 1 - (1-p)^N, \quad (2-10)$$

となる。図2-3は、 $p=0.047$ 、 $N=1$ の場合に対応している。

§3 軌道角運動量の効果 (g シフト)

対電子の波動関数 $|\psi\rangle$ が、例えば3p 軌道で記述された場合、対電子は S の他に軌道角運動量 L を持つことになる。しかし、ESR では通常、

この L をまともにも考慮しなくてよい。それは、軌道状態に縮重がなければ $\langle \psi | L | \psi \rangle = 0$ となつて、 L によるゼーマン効果は現われないためである[5]。この現象を orbital quenching と言ひ、固体の ESR ではたいてい成立する。成立していなければ L によるゼーマン分裂があるので、自由電子スピンの g 値 2.0023... から大きくずれたところに ESR 信号が現われる。しかし、本研究の系では、2.00 からの g 値のシフト (g シフト) は 0.01 未満であり、 L の 1 次の寄与は考慮する必要がない。

しかし、 L の 2 次の寄与はゼロにならないので考慮する必要がある。スピン軌道相互作用 $\lambda S \cdot L$ があると、 L の 2 次の項の寄与としてゼロでない g シフト Δg が導かれる[5]。その結果、 g 値は $g = g_0 + \Delta g$ で与えられる。当然の事ながら、もともと $L=0$ の $3s$ 軌道は g シフトに寄与しない。寄与するのは、今の場合、 $3p$ 軌道のみである。このとき、 $3p$ 軌道の軸対称性を反映して、外部磁場が対称軸に平行な時と垂直な時で Δg が違ってくる。そして、 $3p$ 軌道の軸と磁場との間の角度を θ とすると、 g 値は、

$$g(\theta) = [g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta]^{1/2}, \quad (2-11)$$

と書くことができる[5]。 g_{\parallel} 、 g_{\perp} はそれぞれ $\theta = 0$ (平行)、 $\pi/2$ (垂直) の時の g 値である。

§ 4 スピンハミルトニアン

以上の各項目では、共鳴磁場 B_r から g 値や超微細分裂を求める式を説明してきた。具体的には、(2-1)、(2-2)、(2-5)、(2-11)式である。ここでは、

これらの式の物理的意味をもっとクリアにするために、ESR 理論の基礎であるスピンハミルトニアンとの関係について述べる。スピンハミルトニアンは、電子スピン演算子 S と核スピン演算子 I_i (i 番目の原子) で書かれたハミルトニアンであり、次のように書き表わせる (2 次摂動論の結果)[5]:

$$H = g_0 \beta B \cdot S + \beta B \cdot [\Delta g] \cdot S + \sum_i I_i [A_i] S + S \cdot [D] \cdot S + \sum_{i,j} H_n(I_i, I_j). \quad (2-12)$$

第 1 項は電子スピンのゼーマン相互作用、第 2 項はスピン軌道相互作用による g シフト ($[\Delta g]$ はスピン軌道相互作用テンソル)、第 3 項は超微細相互作用 ($[A_i]$ は微細相互作用テンソル)、第 4 項は微細相互作用 ($[D]$ は微細相互作用テンソル)、第 5 項は核スピン演算子にのみ依存する相互作用 (核スピンのゼーマン相互作用、核四重極相互作用等) である。この中で本研究が取り扱うのは第 1、2、3 項である。第 4 項は、不対電子が孤立している ($S=1/2$) のので無視できる。第 5 項の影響は、核スピンの $I \geq 1$ にならないと出ないため、これも無視できる。

普通は、第 1 項と第 2 項をまとめて g テンソル $[g]$ を定義する:

$$[g]_{pq} = g_0 \delta_{pq} + [\Delta g]_{pq}, \quad (p, q = x, y, z). \quad (2-13)$$

ここで $[\Delta g]$ は、具体的には次のようになる[5]:

$$[\Delta g]_{pq} = 2 \sum_{m \neq 0} \sum_i \frac{\langle \psi | L_p^{(i)} | m \rangle \langle m | \lambda_i(r_i) L_q^{(i)} | \psi \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_m}. \quad (2-14)$$

$lm)$ と ε_m は不対電子の励起準位の波動関数とエネルギー ($|\psi\rangle$ と ε_0 は基底準位に対応)、指数 i は不対電子が分布している原子サイト ($i=1\sim N$) を表し、 λ_i はスピン軌道結合定数、 r_i と $L_q^{(i)}$ は i 原子を原点とした不対電子の座標と軌道角運動量の q 成分である。複雑な式であるが、基本的には g テンソルは、 $|\psi\rangle$ の対称性を反映する働きをする。3p 軌道からなる不対電子であれば、 g テンソルは軸対称性を持ち、その対称軸は 3p 軌道の方向と一致する (3.4.2 節にその計算例が出てくる)。§3 節で定義した $g_{||}$ 、 g_{\perp} は、実は、対称軸と平行方向、垂直方向の g テンソルの主値となっている。

次に超微細相互作用を考えよう。微細相互作用テンソル $[A]$ は次のように書ける (簡単のために i を省いてある) [5]:

$$[A]_{pq} = 8\pi/3 \cdot g_c \beta g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \cdot \delta_{pq} + g\beta g_n \beta_n \langle \psi(r) | \frac{3pq - r^2 \delta_{pq}}{r^3} | \psi(r) \rangle. \quad (2-15)$$

g_n 、 β_n は ^{29}Si 核磁気モーメントの g 値、ボーア磁子であり、 r は核スピンから見た不対電子の位置である。第1項は接触相互作用、第2項は核スピンの磁気双極子相互作用で、今の場合、それぞれ $|\psi\rangle$ の 3s 軌道、3p 軌道成分から発生する。§2 節で定義した A_{3s} 、 A_{3p} は、3p 軌道の方向を z として、(2-15) 式の p 、 q を z とすれば計算できる [5]:

$$A_{3s} = -8\pi/3 \cdot h g_n \beta_n |\psi(0)|^2, \quad |\psi\rangle = |3s\rangle,$$

$$A_{3p} = -2/5 \cdot h g_n \beta_n \langle \psi(r) | 1/r^3 | \psi(r) \rangle, \quad |\psi\rangle = |3p\rangle.$$

(2-15) 式の第2項の角度部分の積分を計算する

と、(2-3) 式の $3\cos^2\theta - 1$ の因子が出てくる)。3s、3p 軌道だけを考えると、超微細相互作用テンソル $[A]$ も 3p 軌道の対称軸のまわりに軸対称性を持ち、§2 節で定義した $A_{||}$ 、 A_{\perp} が対称軸に平行方向、垂直方向の主値となっている。

§5 粉末パターン

今考えている系では、共鳴磁場 B_r は θ の関数である。 θ は、単結晶であれば、試料を磁場に対してどのように置いたかで一義的に決まる。そのときの B_r を測定すれば、 $g_{||}$ 、 g_{\perp} 、 $A_{||}$ 、 A_{\perp} が求められる。しかし、アモルファス固体では、結晶を粉末にした場合と同じように、あらゆる θ をもった同種の不対電子が等確率で存在する。 $\theta \sim \theta + d\theta$ の角度をもった不対電子の数は $\sin\theta d\theta$ に比例するので (図 2-4(a)、全ての θ (今の場合は (2-5)、(2-6) 式の対称性から $0 \sim \pi/2$ でよい) にわたってこの重みをかけて信号を足し合わせる必要がある。すると、粉末パターンという独特の線形が生まれる (図 2-4(b))。粉末パターンのために信号の線幅はどうしても広がってしまい、その結果、信号強度が大きく減少する。また、 $g_{||}$ 、 g_{\perp} 、 $A_{||}$ 、 A_{\perp} を決定するには粉末パターンのエッジを観測する必要がある。

現実的には、様々な原因によって、粉末パターンの他にも線幅の広がりが生じる。その結果、現実のスペクトルは粉末パターンをぼかしたような形になる。線幅の広がりについては第3章で詳しく取り扱う。

§6 スピン格子緩和

ここでは、共鳴磁場の解析には影響がないが、現実の測定を理解する上で重要なスピン格子緩和について述べる。

現実には測定するのは、1個の不对電子の共鳴ではなく、 10^{11} 個以上の独立した不对電子からなるスピン集団の共鳴である。この集団にマイクロ波が入射すると、ゼーマン分裂した下の準位にいるスピンは誘導吸収を、上の準位のスピンは誘導放出を始める（図2-5）。熱平衡状態ではもともとボルツマン因子 $\exp(g\beta B/k_B T)$ の分だけ下の準位にいるスピンの数が多くなっているため、トータルとしては吸収が観測される。下の準位と上の準位のスピンの数の差 $\Delta n = n_{-1/2} - n_{1/2}$ は、磁場をかけたことによる試料の磁化の大きさに比例する。つまり ESR は試料の磁化率を測定していることになる。ゼーマン分裂の間隔 $g\beta B$ は 10^{-4} eV 程度なので、下の準位と上の準位のスピンの数の差 Δn は室温 ($k_B T \sim 10^{-2}$ eV) で 0.01 程度、つまりたった 1% のスピンの数が信号として取り出される。ESR 信号強度は温度 T を低くするほど、磁場 B を大きくするほど大きくなる。

マイクロ波領域での光の自然放出は極めて遅いので、熱励起・熱放出といった非輻射遷移が顕著に誘導吸収・放出（輻射遷移）と競合する。マイクロ波が切られると、輻射遷移は直ちにストップして非輻射遷移だけが観測される。そして、スピン集団は励起状態 (Δn がボルツマン分布からずれた状態: $\Delta n \equiv n_1$) から熱平衡状態（ボルツマン分布: $\Delta n \equiv n_0$) へ戻る。これをスピン格子緩和と呼び、この時の Δn の時間変化は、

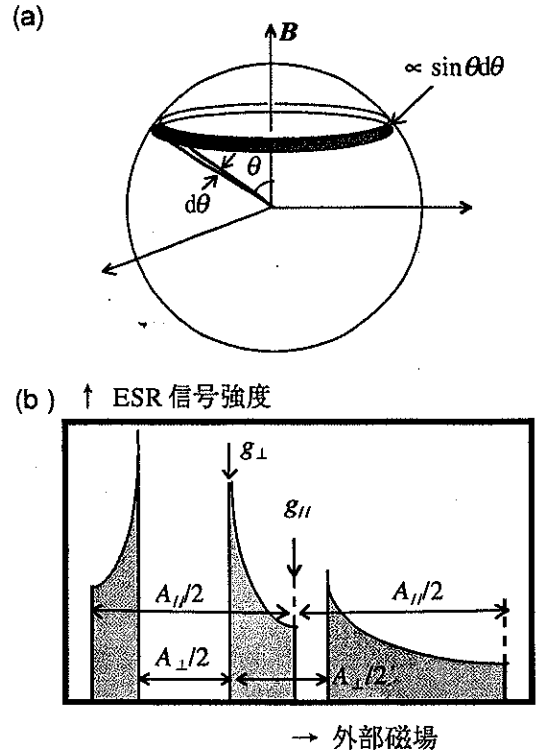


図2-4 (a) 軸対称粉末パターンの重み $\sin\theta d\theta$ 。円環（暗部）の方向に向いている p 軌道は磁気共鳴的に全て等価である。
 (b) 理想的粉末パターンの ESR スペクトル。ただし、 $g_{\parallel} < g_{\perp}$ 、 $A_{\parallel} < A_{\perp}$ のとき。粉末パターンの面積は不对電子の数に比例する。同じ面積でも、粉末パターンの幅が広がる程、信号強度が小さくなる。 $g_{\parallel} \neq g_{\perp}$ の時は、超微細分裂ラインが高磁場側と低磁場側で非対称になる。

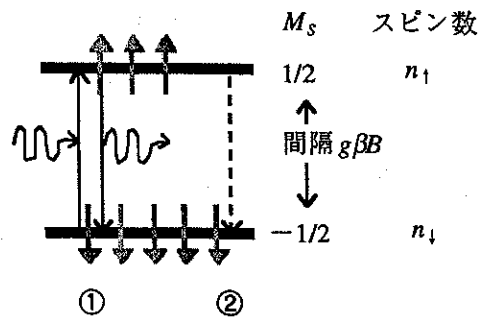


図2-5 ①誘導吸収・放出と、②スピン格子緩和。

$$d\Delta n/dt = (n_0 - \Delta n)/T_1,$$

$$\Delta n(t) - n_0 = (n_1 - n_0) \exp(-t/T_1), \quad (2-16)$$

というように指数関数的に緩和していく [7]。ここで、 T_1 をスピン格子緩和時間と呼ぶ。

磁場をかけた時に、スピン集団が熱平衡状態 (ボルツマン分布) に達して磁化するまでの時定数も T_1 で与えられる。したがって、 $1/T_1$ よりも速いスピードで磁場を掃引してもスピン集団の磁化が追従できないため、ESR 信号強度は小さくなってしまいます。そこで、通常は $1/T_1$ を超えないスピードで ESR 測定を行う。しかし、これを逆手にとれば、 T_1 の長い不対電子の ESR 信号を大幅に小さくするといった事が可能である。実際、本研究の第 4 章では T_1 の差をうまく利用することで、特定の不対電子の信号を取り出すということを行っている。

2.2.2 cw-ESR 測定

cw (連続波) -ESR 測定は、試料にマイクロ波を照射しながらその吸収を観測する、いわゆる普通の ESR 測定である。cw-ESR では S/N (信号雑音) 比向上のために、磁場に 1 ~ 100 kHz の変調をかけて同位相の応答を抽出するロックイン検出を行う。このとき、変調周波数は $1/T_1$ を超えない程度に設定する必要がある。測定スペクトルは吸収スペクトルを微分した形 (1 次微分形) となる。

現在一般的な cw-ESR 装置の回路構成を図 2-6 に示す。基本的には、試料を空洞共振器内に入れてそこにマイクロ波を入力し、共振器からの反射量を測定する。試料を透過してきたマイクロ波を測定する透過法よりも、共振器を使って吸収信号の大幅な増幅が行えるし、またブリッジ回路を使うことで微弱な反射を検出する事も容易である。試料によるマイクロ波の微弱な吸収は、共振器内でのマイクロ波の共振条件 (共鳴周波数、Q 値) を変化させ、鋭い共振からの微小のずれが反射量に大きく反映される。このうち、共鳴周波数の変化は自動周波数調整 (AFC) でキャンセルし、共振器の Q 値の変化による反射量変化をモニターする。反射量変化はマイクロ波の吸収量に比例している。マイクロ波の発振源はクライストロンもしくはガンダイオードであり、マイクロ波は導波管によって極めて少ない損失で伝送される。まず、リファレンス用に進行波の一部を分波した後、減衰器を通してパワーを調節し (0.001 ~ 200 mW)、サーキュレーターに送られる。サーキュレーターでは 1→2 および 2→3 の方向へしかマイクロ波は進行できないので、進行波は共振器に送られ、共振器からの反射波は検波器に送られる。反射波は、リファレンス波とバランスをとった後に検波ダイオードに送られ、反射量変化が信号として取り出される。最後に、磁場変調に合わせたロックイン増幅器に信号を入れて S/N 比を大幅に向上させる。通常使われるのは 9.5 GHz のマイクロ波であり (Xバンドと呼ばれる)、必要な磁場は約 350 mT である。磁石は水冷常伝導タイプが用いられる。

本研究では、BRUKER 社製 ESP300E スペク

トロメーターを用いて測定を行った。この装置は、マイクロ波ブリッジと共振器を交換することで、マイクロ波周波数を 3、6.5、9.4 ~ 9.8、34 GHz に変えることができる。周波数を変える測定の意義は第3章で説明する。

アンドープ試料の暗状態 ESR 測定は室温で行った。その時の測定条件は、

- マイクロ波パワー：0.9 mW (3 ~ 9.8 GHz) および 0.1 mW (34 GHz)、
- 磁場変調：周波数 100 kHz、変調幅 0.1 mT (3 GHz) から 0.7 mT (34 GHz)、
- サンプリング時間：約 400 msec/点、
- time constant フィルター：200 ~ 400 msec、

である。これらの測定条件は、飽和しない範囲で信号強度を最大にし、かつ、信号が過剰な変調やフィルターリングで歪まないように最適化されたものである。1つのスペクトルは 1024 点で構成され、数時間の積算によって S/N 比を上げた。よ

く知られているように、積算回数を TT とすれば S/N 比は $TT^{1/2}$ 倍になる。

一方、LESR およびドープ試料の測定は 50 K で行われた。試料の冷却には液体 He を使い、OXFORD 社製 continuous He flow 式クライオスタット ESR900 (Xバンド用) および CF935 (3、6.5、34 GHz 用) によって温度制御をおこなった。この冷却系は温度の安定性がよく (< 1 °K)、60 リットルの液体 He で 50 K を約 4 日間維持できる。試料温度の測定はクライオスタット付属の熱電対を利用した。低温の測定では、磁場変調に対して位相を 90° 遅らせてロックイン検出するという方法をとった。この時、a-Si:H 信号を強いマイクロ波 (3 GHz 時 3 ~ 6 mW、34 GHz 時 0.1 mW) で飽和させておく。そうすると、位相が 90° 遅れたところで a-Si:H 信号が最大となる。一方、ベースラインの乱れの原因となる不純物 (共振器内壁の微量の金属イオン等) の信号は一般に飽和しにく

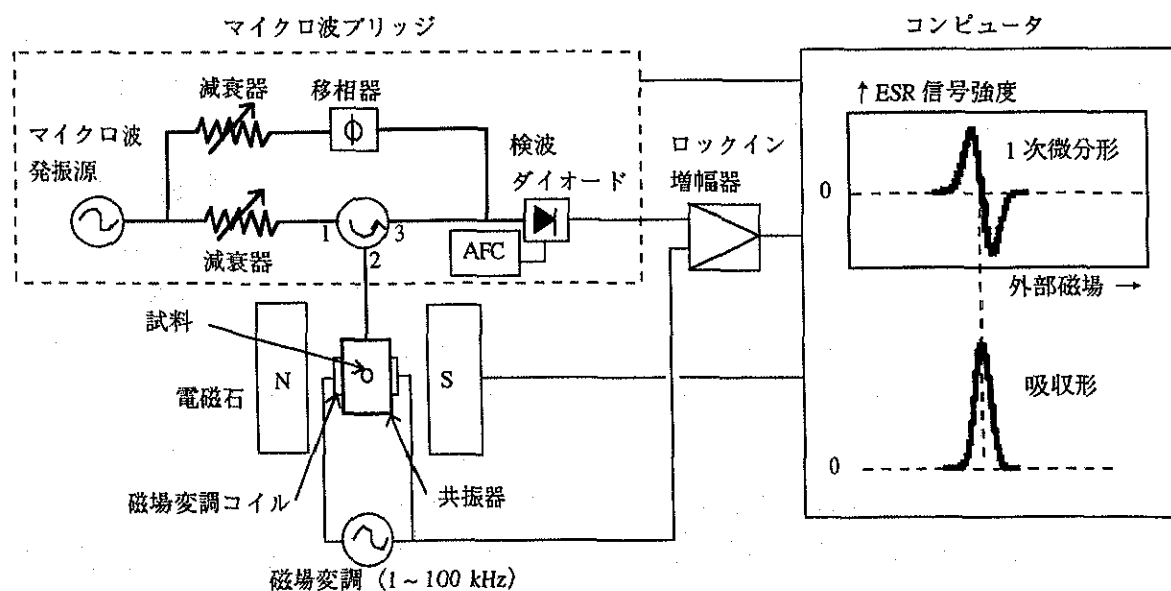


図 2-6 cw-ESR スペクトロメーターの標準的な構成。

く (T_1 が極めて短い)、位相 0° で信号が最大となる。 90° 位相検出により、不要な信号をある程度取り除くことができる。

スピンの校正は、スピン数既知の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 試料を使っておこなった。校正したい試料のスピン数は、(その試料の規格化吸収形信号面積) + ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の規格化吸収形信号面積) \times ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のスピン数)で求められる。共振器内でのマイクロ波磁場の強度には分布があり、普通は中心部にその強度が集中している(例えば、Xバンド標準共振器では直径4 mm、長さ5 mmの円筒空間)。スピン数の絶対値を校正する時は、その中心部から試料がはみ出さないように試料の位置とサイズに注意した。

LESR 測定における光照射の条件については次節でまとめて記述する。

2.2.3 パルス ESR 測定

本研究では cw-ESR の他に、パルス ESR という特殊な ESR 法も用いた。その目的は、強度の弱い ^{29}Si 超微細構造を正確に測定すること、および、高い時間分解能を生かして緩和時間の測定をしたり、 T_1 の差に注目した信号の分離を行う事である。

パルス ESR 測定では、2つ以上のマイクロ波パルスを試料に入力した後に試料から放出される「スピンエコー」を観測する。2パルス Hahn エコーと呼ばれる代表的なスピンエコーの形成メカニズムを図 2-7 で説明する[8,9]。図 2-7(a)の XYZ 座標系は、Z 軸の周りにマイクロ波周波数 ν

と同じ周波数で回転する回転座標系である。Z 軸方向に外部静磁場 B を試料に加えると、(1)のように磁化する。ここに Y 軸方向にマイクロ波磁場 B_1 を加えると、試料の磁気モーメント M が Y 軸のまわりに回転を始める。 M の回転角 θ_p は、

$$\theta_p = (2\pi/h)g\beta B_1 t_p \quad (2-17)$$

で与えられる[8]。 θ_p が 90° 、 180° なるように t_p 、 B_1 を設定したマイクロ波パルスのことを 90° パルス、 180° パルスと呼ぶ。

第1パルスとして 90° パルスを加えると(2)のように M は X 軸上にくる。 M はもともと図 2-7(b)のように固有の歳差運動周波数 ν_k をもつ複数の微小磁気モーメント (スピンケット) m_k の合成でできている。 ν_k の分布は個々の不対電子の g 値の違い、弱い超微細相互作用の存在などに由来し、ESR スペクトルそのものに他ならない。今の場合、マイクロ波周波数 ν を ν_k の不均一分布の中心に一致させているとする。 ν_k が ν に一致する中央のスピンケットは時間がたっても X 軸にとどまるが、他のスピンケットは $|\nu_k - \nu|$ の周波数で XY 面内を回転する。そのため(3)~(4)のように、時間がたつにつれて m_k はばらばらの方向を向くようになり、巨視的な M が急速に減衰していく。これを自由誘導減衰 (Free Induction Decay: FID) という。FID をフーリエ変換すれば図 2-7(b)の歳差運動周波数分布、すなわち ESR スペクトルが得られる (フーリエ変換 ESR)。しかし、強力なマイクロ波パルスの直後 100~150 nsec は、検出系を保護するためにしばらくは観測を始めることができない (dead time)。FID の減衰は

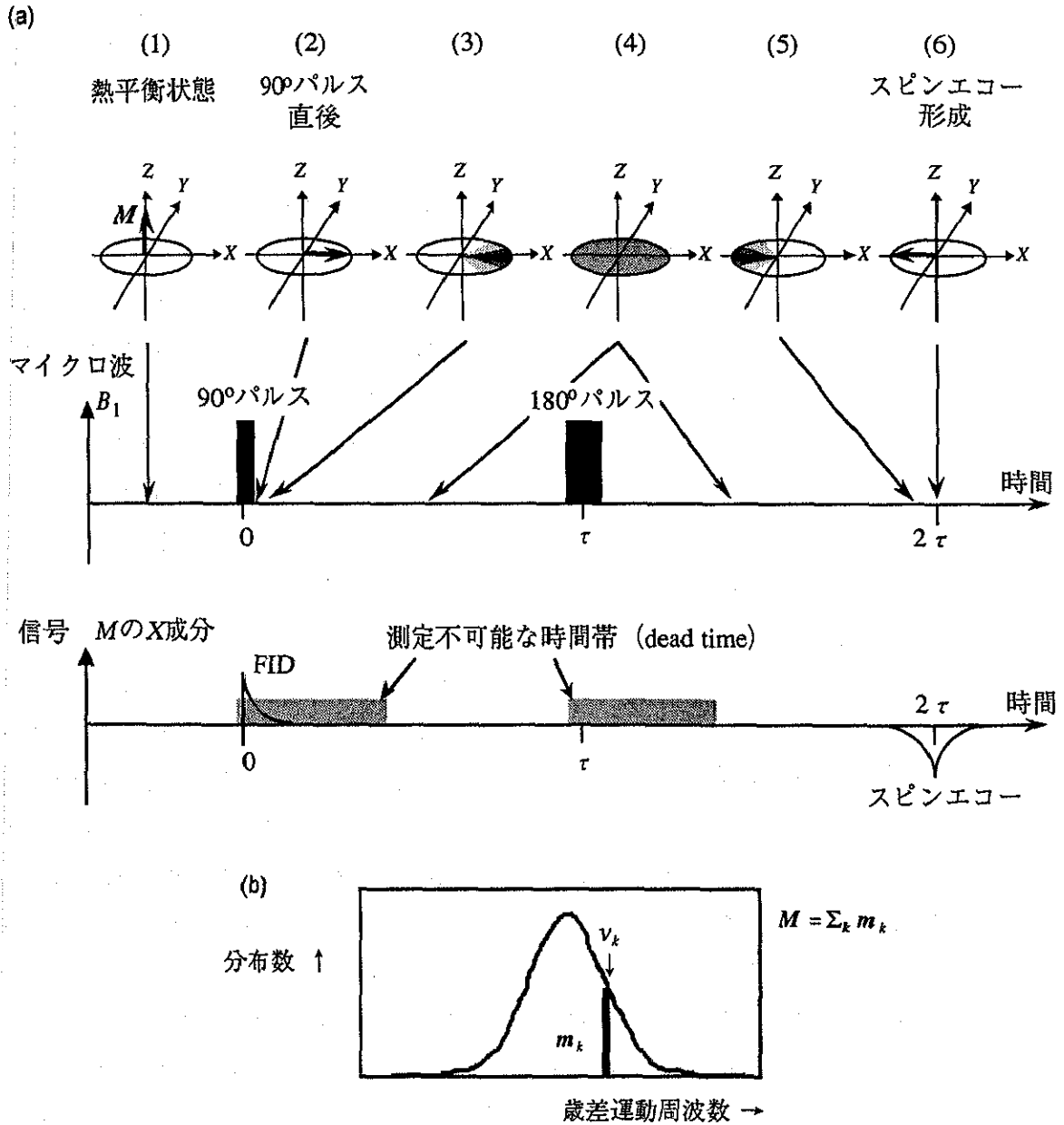


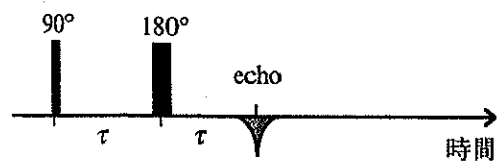
図2-7 (a) 2パルス Hahn エコー形成のしくみ。試料の巨視的磁気モーメント M の運動と、マイクロ波パルス B_1 (Y 軸方向)、試料の横磁化 (M の X 成分、これがパルス ESR の信号として取り出される) の関係を示した。図の XYZ 座標系は、 Z 軸 (外部静磁場の方向) のまわりにマイクロ波周波数 ν と同じ回転周波数で回転している。

(b) 巨視的な磁気モーメント M を構成するスピンパケット m_k の固有歳差運動周波数 ν_k の不均一分布。横軸を(2-1)式を使って ν_k から磁場に書き直せば、ESR スペクトルそのものになる。スピンパケットは歳差運動周波数が同じ (磁気的環境が同じ) な微小磁気モーメントとして定義される。

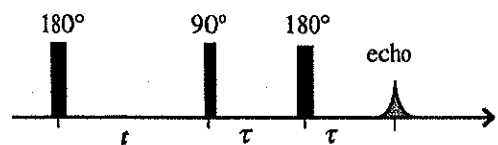
周波数分布 (ESR スペクトルの線幅) が大きいほど速く、約 0.7 mT の線幅をもつ a-Si:H では約 20 nsec で消失してしまうため、FID の観測は不可能である。そこで、90°パルスから任意の時間 τ だけ後に 180°パルスを加え、全ての m_k を Y 軸のまわりに 180°回転させる。個々の m_k の歳差運動周波数 ν_k に変化がないとすれば、180°パルスから τ だけ時間が経った後に全ての m_k が -X 軸に再び集結し、(6) のように巨視的な M が再び構成される。この M をスピンエコーと呼ぶ。 M の立ち上がり過程(5)は、FID 過程(2)を逆にしたものに等しい。90°パルスから 2τ 後に 1 つにそろった m_k は再び FID 過程でばらばらになるので、エコーの形状は FID を背中合わせにしたものになる。しかし、エコーが真の FID を再現するのは、図 2-7(b)の全ての m_k を回転させた (励起した) 場合のみである。実際は、マイクロ波パルスの励起帯域で与えられる周波数幅 (約 0.03 GHz、磁場領域では 0.3 ~ 0.4 mT 幅) しか励起することができないので、エコー形状は励起帯域を反映したものになる。エコー強度は最初の状態(1)における M の Z 成分に比例する。

本研究で用いたマイクロ波パルス系列を図 2-8 に示す。90°パルスと 180°パルスの間隔 τ は 240 ~ 300 nsec に設定した。 τ が短すぎると、リングング (共振器からの不要なマイクロ波反射) によって検出系がダメージを受ける恐れがある。3 種類のいずれかのスピンエコー (通常は 2 パルス Hahn エコー) 強度を外部磁場に対してプロットすれば、吸収形の ESR スペクトルが得られる。この方法をエコー検出 ESR 法と呼ぶ。エコー検出 ESR スペクトルは、1 次微分形 cw-ESR スペク

(a) 2パルス Hahn エコー



(b) 3パルス inversion recovery



(c) 3パルス stimulated エコー

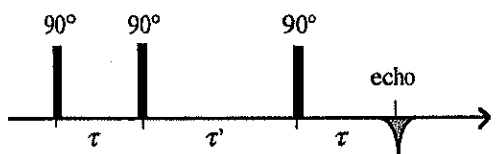


図 2-8 本研究で使用したパルス系列。エコー信号の向きはエコー M の向きに対応。90°パルス直後の M の向きと平行な時は上向き、反平行の時は下向きとした。

- (a) 最も基本的なエコーで、特にことわりがない場合は、全てこのエコーを利用している。
- (b) スピン格子緩和現象を調べることができる (4.2.1 節)。
- (c) 4.2.3 節で使用。

トルを積分したものと本質的に同じであるが、ベースラインが cw-ESR に比べてはるかにフラットで安定しているので、線幅が広く強度の弱い信号を観測するのに大きな威力を発揮する。この特徴は、マイクロ波パルスを完全に遮断した状態でエコー信号を検出するため雑音が極めて小さいこと、位相サイクリングによってベースラインの自

動補正が行われていることなどによる[8]。エコー検出法は、本研究が対象にしている²⁹Si超微細構造の観察に非常に適している。また、それぞれのスピンエコー強度を時間間隔 τ 、 t 、 τ' に対してプロットすると、スピン集団の位相緩和、スピン格子緩和などを時間領域で直接追跡したり、ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation) といった量子干渉効果を観察することができる[8,9]。スピン格子緩和現象の観察への応用は第4章にある。

パルス ESR 測定を記述する上でもう1つの重要なパラメータは、パルス系列の繰り返し時間 RT である。エコー強度は、最初の 90° パルスをかける直前の M の Z 成分に比例するから、スピンエコー形成直後 (M の Z 成分ゼロ) はエコー信号はゼロになる。再びエコー信号を観察するには、スピン格子緩和によって M の Z 成分が回復するのを待たなければならない。そこで通常、 RT は T_1 より少し長い程度に設定する。 T_1 の異なる複数の信号が混在する場合には、全部の信号が完全に回復するように RT をとらなければ、正しい相対強度が得られない。逆に、 RT をわざと短く設定することで、 T_1 の短い信号を優先的に検出するという事も可能である。このテクニックは第4章で実際に応用される。

本研究で使用したパルス ESR スペクトロメーターは、磯谷順一教授 (図書館情報大) と山崎聡氏 (電子技術総合研究所、現産業技術融合領域術研究所) によって自作されたものである。この装置の概略図を図 2-9 に示す[8]。ガン発振器から出力されたマイクロ波を PIN ダイオードスイッチを使ってパルス化し、高出力 TWTA (Traveling

Wave Tube Amplifier) で 50 W にまで増幅した後、所望の強度に調節して、空洞共振器 (矩型型 TE_{102} モード) 中の試料に照射する。8.2、9.4、11 GHz の3種類のガン発振器があり、スイッチの切り替えと共振器を取り替えることで、3つの周波数を選択できる。マイクロ波パルスの制御は、パルスプログラマーによって 5 nsec 単位で行われる。スピンエコーによる試料からの発振マイクロ波は GaAs FET で増幅した後に、ダブルバランストミキサーで位相検波する。さらに、広帯域増幅器で増幅し、ボックスカー積分器によってエコー信号強度を 50 nsec 幅で積分して、12 ビット A/D 変換器で最終的なデジタル信号とする。信号はシグナルアベレージャーで高速の積算 (積算回数 = PA) を行った後、パソコン上に取り込まれ、磁場領域、時間領域のスペクトルとして表示される。

測定を始める前には、エコー信号が最大となるようにマイクロ波パルスの強度と移相器の調整をまず行わなければならない。 90° パルス、 180° パルスのパルス幅はそれぞれ 17 nsec、34 nsec であり、(2-17)式から B_1 が約 0.52 mT と求められる。通常の測定は $B_1 \sim 0.52$ mT の条件で行われた。ただし、室温で製膜したスピン密度の高い試料では、2パルスエコーの減衰に instantaneous diffusion が観測されたため、 180° パルスの θ_p を 180° よりも小さくする必要があった[8]。そうしないと、信号強度の強い部分が正しい値よりも過小評価されてしまう。そこで、室温製膜試料については instantaneous diffusion の影響が現われないようにわざと θ_p を小さく (B_1 を小さくする) して測定をおこなった。実際のエコー検出 ESR 法では、外部磁場 1 点に対して、パルス系列を間隔 RT で PA

回連続で繰り返して信号を積算する。これを磁場を次々に移動して繰り返すことで ESR スペクトルを得る。磁場の間隔は、第3章のダングリングボンド信号については0.04 mTまたは0.1 mT、第4章の LESR 信号については中心部 (5 mT幅) で0.04 mT、その他の部分で0.04 ~ 0.15 mTに設定した。磁場1点あたりの積算回数 PA は1000 ~ 8000 に設定された。これに加えて、コンピュータ上でも積算を TT 回行った。したがって、最終的な積算回数は $PA \times TT$ である。1つのスペクトルの測定に要した合計時間は最大2日間 (第3章の図3-6のスペクトル) に及んだ。

パルス ESR 測定は、温度依存性を測定する場合を除いて、試料温度 $T = 30 \sim 50$ K で行われた。試料の冷却には cw-ESR と同じく液体 He+X バンド用クライオスタット ESR900 を利用した。低温にすればするほどエコー信号強度はボルツ

マン因子の分だけ大きくなるが、逆に、 T_1 が急激に長くなって積算回数が多くとれなくなる。積算によってスペクトルの S/N 比が最大となる最適温度が30 ~ 50 Kであった。

第4章で記述する LESR 測定では、励起光として Ar レーザー励起 cw Ti-Sapphire レーザー ($h\nu = 1.7$ eV、最大出力 200 mW) を使用した。レーザー光は光ファイバーによって共振器まで伝送され、共振器の穴から試料に照射された。光強度は試料表面において 30 mW/cm² になるように調整した。光強度依存性の実験には、もっと強力な半導体レーザーダイオード ($h\nu = 1.9$ eV、最大出力 2400 mW) を使い、吸収型 neutral density フィルターと組み合わせて $0.004 \sim 450$ mW/cm² の5桁にわたって光強度を変化させた。この時、試料管中に熱電対を入れ、励起光の吸収による試料の温度上昇を調べた。最大光強度 450 mW/cm² は、試

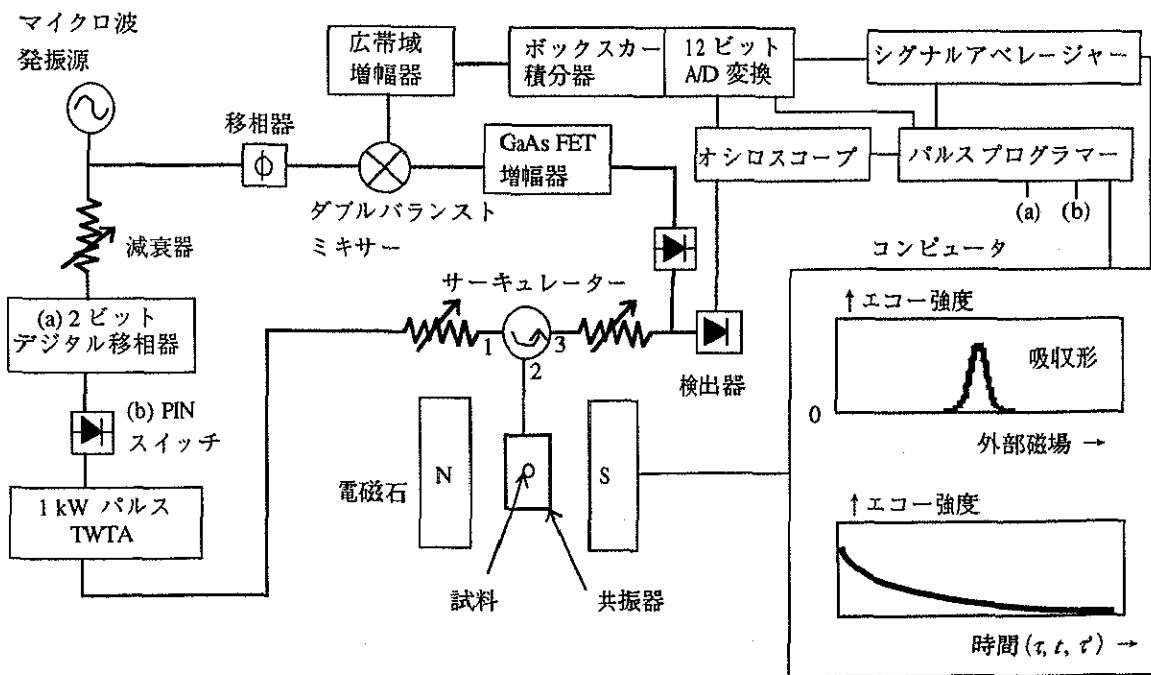


図2-9 パルス ESR スペクトロメーターの構成図。

料温度の上昇が無視できる上限にあたる。光強度を大きくするにしたがって、測定時間を短く設定した。これは、光劣化現象によってダングリングボンド欠陥が増加し、LESR測定に影響を与えるのを防ぐためである。LESRスペクトルの積算の際にはスペクトルの時間変化をチェックし、LESRスペクトルの形状が光照射中に変化していないことを確認した。

参考文献

- [1] 田中一宜：「アモルファスシリコン」第2章（作製法と成長プロセス）、オーム社（1993）。
- [2] S. Yamasaki, Researches of the Electoro-technical Laboratory, No. 883, (1987).
- [3] 田中一宜：「アモルファスシリコン」第3章（構造物性）、オーム社(1993)。
- [4] J. Isoya, S. Yamasaki, H. Okushi, A. Matsuda, and K. Tanaka, Phys. Rev. B 47 (1993) 7013.
- [5] 桑田敬治、伊藤公一：「電子スピン共鳴入門」第5章（ESRの基礎理論）、南江堂（1980）。
- [6] G. D. Watkins and J. W. Corbett, Phys. Rev. A 134 (1964) 1359.
- [7] 桑田敬治、伊藤公一：「電子スピン共鳴入門」第4章（電子スピン緩和と線形）、南江堂（1980）。
- [8] 磯谷順一、山崎聡：分光研究 43 (1994) 247.
- [9] 桑田敬治：化学総説 No. 49「新しい磁気共鳴と化学への応用」日本化学会編（1986）、pp.81-91.
- [1] 田中一宜：「アモルファスシリコン」第2章（作

第3章

ダングリングボンド欠陥の ESR

3.1. 何が問題か？

～ ダングリングボンド欠陥に関するこれまでの研究結果

ギャップ中央に分布する深い局在準位は不対電子をもった欠陥の準位であり、その起源としてこれまで2つのモデルが挙げられている。1つは Stutzmann と Biegelsen の主張したダングリングボンド (3 配位 Si) であり [1]、もう1つは Pantelides が主張した floating bond (5 配位 Si) である [2]。2つの説のどちらが正しいのかは多くの論文でかなり激しく議論されている [1-11]。その中で叩き台となった実験結果が ESR スペクトルの ^{29}Si 超微細構造の解析である。図 3-1 にアンドープ a-Si:H の典型的な暗状態 ESR スペクトルを示す。一見、 $g = 2.0055$ に1つの共鳴線 (中心ラインと呼ぶ) が見えるだけであるが、スペクトルを拡大すると、矢印のところに ^{29}Si 超微細構造の弱い信号が見える。しかし、粉末パターンや線幅の不均一広がりの影響でスペクトルの構造がぼけてしまっている上、 ^{29}Si 超微細構造と中心ラインが重なってしまっている。このスペクトルから超微細相互作用の情報を抽出するのはかなり困難な作業である。

^{29}Si 超微細相互作用の最初の解析は Biegelsen と Stutzmann によって報告された [3]。彼等は $p = 93 \text{ at. \%}$ のほぼ純粋な a- ^{29}Si :H を用意し、

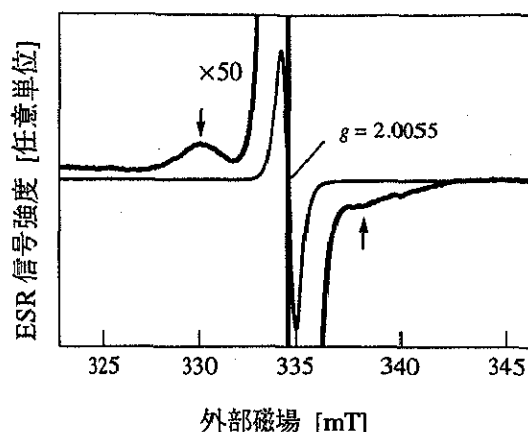


図 3-1 アンドープ a-Si:H の暗状態 ESR スペクトル ($p = 4.7 \text{ at. \%}$, $N_{\text{dark}} = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)。標準的な Xバンド (9.4 GHz) cw-ESR で、室温、2.5 時間の積算で測定された。矢印は ^{29}Si 超微細構造を示す。ベースラインに多少の歪みが見える。 $g = 2.0055$ の位置に信号が出現するので、この信号中心のことを 2.0055 中心と呼ぶ。

そのスペクトルが分裂幅約 7.5 mT のブロードな 2 本線からなることを見出した (図 3-2(a))。これは、等方的 ^{29}Si 超微細分裂 (A_{iso}) が最大となる Si サイトが 1 つだけあって、そこでの A_{iso} が約 7.5 mT であり、他の Si サイトの A_{iso} がこれよりもずっと小さいことを示している。しかし、 ^{29}Si の濃度が高いために、弱い ^{29}Si 超微細分裂が

無数に生じて信号のプロードニングが顕著に起こり、より細かな超微細分裂を抽出することは難しかった。続いて、StutzmannとBiegelsenは $p=4.7$ at.%の普通のa-Si:H試料を用いて、そのESRスペクトルの詳細なシミュレーションを行い、非等方的超微細分裂 A_{aniso} を初めて抽出した($A_{\text{aniso}} \sim 1.8$ mT) [10]。そして、不対電子の波動関数が1つのSiサイトに約50%分布(3s軌道5%、3p軌道45%)していると報告した。特に A_{aniso} の値は、それまで0.8 mT未満[5]と粗っぽく推定されていた値よりも2倍以上大きく、その結果、3p軌道成分が20%から45%になり、1つのSiサイトでの局在度も25%から50%に上がった。25%という弱い局在度はfloating bond説の根拠となっていたため、彼等はfloating bond起源を否定し、ダングリングボンドの方が適切であると結論した。また、Siダングリングボンドの典型例とされる P_b 中心(Si(111)/SiO₂界面に存在する3配位Si[12,13])といくつかの面で類似していたことも根拠の1つとなった。後に、ダングリングボンドとfloating bondの A_{iso} 、 A_{aniso} の第一原理理論計算結果がIshiiとShimizuによって報告され[11]、ダングリングボンドの方が実験値により近い計算値を与える結論している。

StutzmannとBiegelsenの解析以降、²⁹Si超微細構造の新しい解析結果は1例も報告されていない。以上の経過により、現在はダングリングボンド説が広く支持されている。しかし、彼等の²⁹Si超微細構造の解析、特に A_{aniso} の決定には大きな問題点が含まれていた。²⁹Si超微細構造は、図3-1にあるように、はるかに強度の強い中心ラインの裾と重なってしまっている。このままでは、²⁹Si

超微細構造の粉末パターンのシミュレーションができなかったため、彼等は中心ラインの裾を注意深く取り除く作業を行った。彼等の方法は、²⁹Si超微細構造と中心ラインの裾が重なっている領域で、次の3つの条件を満足させる裾を作り、スペクトルから引き算するというものである。3つの条件とは、(i)その領域で2次微分係数が構造をもたないこと、(ii)裾を引き算した時に、低磁場側と高磁場側の²⁹Si超微細分裂ラインがどちらも両端でゼロになり、(iii)等しい面積をもつこと、である。こうして、適当な裾を仮定して²⁹Si超微細構造を分離した後、粉末パターンのシミュレーションを行った(図3-2(b),(c))。しかし、この方法では裾の引き方によって結果が変わる可能性があり、裾の正当性も明らかではない。そういった疑問を排除する最良の方法は、人為的な裾を使わずに、スペクトル全体(中心ライン+²⁹Si超微細構造)を粉末パターンシミュレーションすることであろう。さらに、a-Si:HのESRスペクトルは粉末パターンのエッジがどこにあるのかわからない程にぼけてしまっているため、たった1つのESRスペクトルのシミュレーションでは、ESRパラメータ(g_{\parallel} 、 g_{\perp} 、 A_{\parallel} 、 A_{\perp} 等)が唯一に決まったのかどうかかわからない。実験条件を変えて測定した複数のスペクトルでシミュレーションの結果を確認すべきだと考える。StutzmannとBiegelsenはXバンドの1つのスペクトルをシミュレーションしただけである。

そこで、本研究では、過去のESR解析の2つの問題点を解決するため、新しい測定と組み合わせた新しい粉末パターンシミュレーション解析を行うことを考えた。新しいシミュレーション

解析は、(1) スペクトル全体をシミュレーションする、(2) 2つの実験パラメータ（マイクロ波周波数と ^{29}Si 存在比）を変えた時の ESR スペクトルの変化をシミュレーションで再現する、の2つの特徴をもっている。(1)によって、過去の解析で行

われた ^{29}Si 超微細構造の分離の恣意性を排除し、(2)によって、決まった ESR パラメータが妥当であるかを検証することができる。第3章では、このような新しい試みによる ESR パラメータの決定を詳しく書き述べる。そして、決定された ESR パラメータから、ダングリングボンドの正確な局所構造を明らかにする。

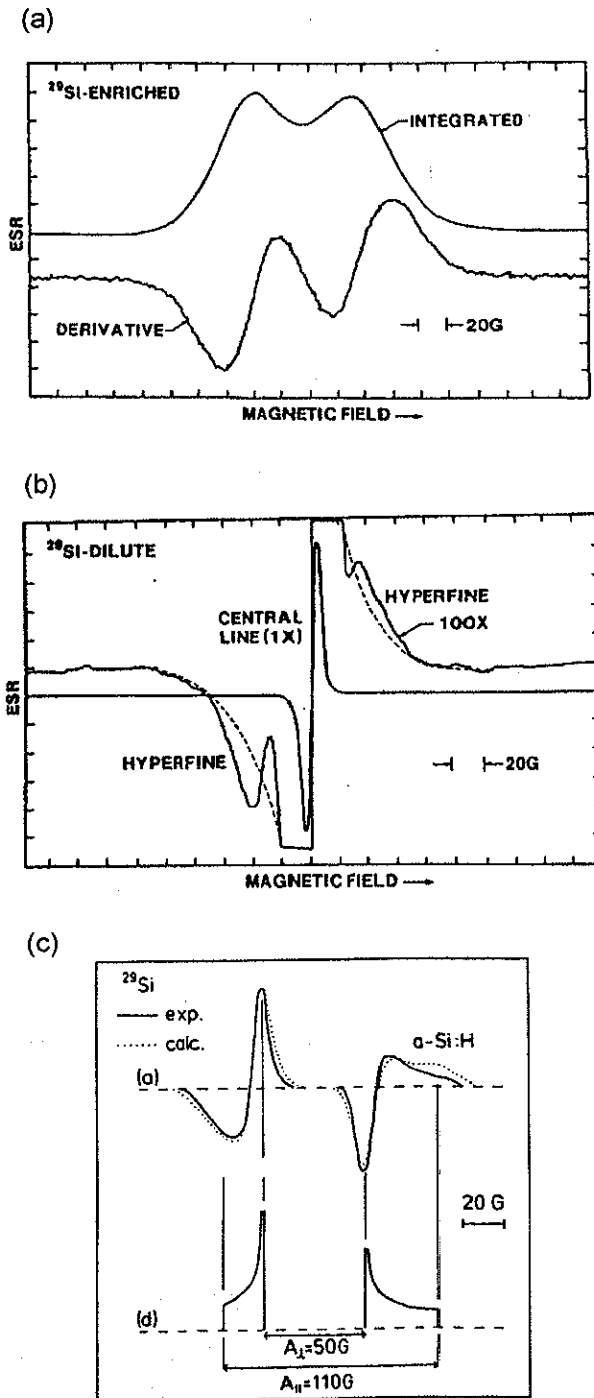


図3-2 Stutzmannと Biegelsen によるダングリングボンド ESR スペクトルの ^{29}Si 超微細相互作用の解析[3,10]。

(a) $p = 93 \text{ at.}\%$, $N_{\text{dark}} = 10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のアンドープ試料の X バンド ESR スペクトル[3]。2重線構造の分裂幅から $A_{\text{ho}} \sim 7.5 \text{ mT}$ が求められた。

(b) X バンド $g = 2.0055$ スペクトルの中心ラインの裾の仮定 (破線) [10]。試料は、アンドープ、 $p = 4.7 \text{ at.}\%$, $N_{\text{dark}} = 10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

(c) (b)の裾を使って分離した ^{29}Si 超微細構造の粉末パターンシミュレーション[10]。このシミュレーションから $A_{\text{anho}} = 1.5 \sim 2.0 \text{ mT}$ を見積もった。

3.2. ESR スペクトルのシミュレーション

3.2.1. 2つの実験パラメータ

本研究では、マイクロ波周波数 ν と ^{29}Si 存在比 p の2つの実験パラメータを導入して、 $g = 2.0055$ 信号のスペクトル (以下、2.0055 スペクトルと呼ぶ) を測定した。

過去に行われた a-Si:H の ESR のほとんどが Xバンド ($\nu = 9 \sim 10$ GHz) で行われている。それに対し、本研究では、 $\nu = 3, 6.5, 8.2, 9.8, 11, 34$ GHz の広い範囲にわたって測定を行う。 ν を変える最大の目的は、中心ラインの線幅を変えることである。中心ラインの共鳴磁場 B_r は(2-1)式のように g 値で決まり、 ν に比例して大きくなる。 g 値に不均一分布があったり、異方性 ($g_{\parallel} \neq g_{\perp}$) があると、 B_r が分布をもち、中心ラインの広がりとなる。この時、 B_r の分布幅は ν に比例しているため、 ν を小さくすれば中心ラインの線幅が狭くなる。一方、超微細分裂幅は(2-2)式を見てわかるように ν が変化しても一定である。したがって、 ν を変えることで、中心ラインと ^{29}Si 超微細構造の重なりを度合を実験的に小さくしたり、大きくしたりすることができる。

もう1つの実験パラメータ、 ^{29}Si 存在比 p は、 ^{29}Si 超微細分裂ラインの強度を変化させる。本研究では、1.6、4.7 (自然存在比)、9.1 at.% の試料を用意した。

このように ν と p を実験的に変えることで、中心ラインの裾とその上に乗っている ^{29}Si 超微細構造の関係を変えた ESR スペクトルを得ることができる。そうした変化をシミュレーションで

再現できれば、ESR パラメータが正しく決まっているかどうかを検証することができる。

3.2.2. 粉末パターンのシミュレーション

粉末パターンのエッジが見えない図 3-1 のような ESR スペクトルから ESR パラメータを決定するには、スペクトルの不均一広がりを考慮した粉末パターンのシミュレーションが必要である。

Stutzmann · Biegelsen[10]や P_b 中心の場合 [12,13]と同じように、ダングリングボンドの不對電子からなる次のようなスピン系を考える。

- (a) 電子スピン $S = 1/2$: 不對電子は孤立している。これは微細相互作用が観測されないことから実験的に確められている [14,15]。
- (b) 核スピン $I = 0$ (^{28}Si ・ ^{30}Si 上の不對電子)、もしくは $I = 1/2$ (^{29}Si 上の不對電子): 最も大きな超微細分裂は3配位 Si サイト1箇所で見られ、その他の超微細分裂幅は線幅程度だとする。これは $p = 93$ at.% の試料で2重線が観測されることから正当化される [3]。
- (c) スピン系は軸対称性をもち、その対称軸は不對電子の $3p$ 軌道の対称軸に一致: 軸対称性は結晶中の3配位 Si では成立するが、アモルファスネットワーク中の3配位 Si では若干のずれが生じることが考えられる。しかし、そのような小さなずれは、信号の不均一広がりを

に隠されてしまい分離するのは難しいので、簡単な軸対称系を取り扱う。

以上の条件でスピンハミルトニアンを作ってエネルギー準位を計算すると、共鳴磁場は2.2節の(2-1)、(2-2)、(2-5)、(2-8)式のように求められる[16]：

$$B_r(\theta) = hv/g(\theta)\beta, \quad (2-1)$$

$$B_r^\pm(\theta) = hv/g(\theta)\beta \pm A(\theta)/2, \quad (2-2)$$

$$g(\theta)^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta, \quad (2-11)$$

$$A^2(\theta)g(\theta)^2 = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2\theta. \quad (2-5)$$

ただし、 B_r 、 B_r^\pm はそれぞれ中心ライン、 ^{29}Si 超微細分裂ラインの共鳴磁場である。ここに書かれた(2-5)式は、2.2節の(2-5)式よりも正確に書き表した式である[16]。しかし今の場合、 g シフトが非常に小さいため、どちらを使ってもほとんど変わりはない。また、文献16には A の2次の超微細分裂(A^2 項)が記載されているが、 A^2 項を実際に計算してみても A 項のみの(2-2)式の結果とほとんど変わらなかった。信号強度 $P(\theta)$ は、

$$P(\theta) = g_{\perp}^2 [g_{\parallel}^2/g(\theta) \cos^2\theta + 1], \quad (3-1)$$

で与えられる(磁気双極子遷移行列を計算すれば出てくる)[17]。最終的に、粉末パターンスペクトル Y は外部磁場 B の関数として次式で書ける：

$$Y(B) = C \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta P(\theta) \times \left[(1-p)f(B-B_r(\theta), W(\theta)) + \frac{p}{2} f_{\text{hf}}(B-B_r^+(\theta), W_{\text{hf}}(\theta)) + \frac{p}{2} f_{\text{hf}}(B-B_r^-(\theta), W_{\text{hf}}(\theta)) \right]. \quad (3-2)$$

ここで、 C は規格化定数、 f および f_{hf} は中心ラインと ^{29}Si 超微細分裂ラインの広がり関数、 $W(\theta)$ 、 $W_{\text{hf}}(\theta)$ はその広がり関数の半値全幅である。広がり関数と半値全幅を適当に選んでやれば、エッジのぼやけた粉末パターンが再現できる。

以上の式は、基本的にStutzmannとBiegelsenの解析式[10]と同じである。しかし、彼等は、中心ラインと ^{29}Si 超微細分裂ラインを「問題の裾」を使って分離した後、別々に粉末パターンのシミュレーションを行った。すなわち、(3-2)式の第1項の中心ラインと、第2項・第3項の ^{29}Si 超微細分裂ラインの部分を別々に計算した。本研究では、(3-2)式的全項を1度に計算してスペクトル全体をシミュレーションし、かつ ν 、 p 依存性も再現する。これによって、過去の解析の問題点だった ^{29}Si 超微細構造の恣意的な分離をなくし、さらにESRパラメータ決定の信頼性を検証することができると考えられる。彼等のシミュレーションでは、完全にランダムな不均一広がりだけを考慮して、 f 、 f_{hf} を単純なガウス関数

$$G(x, W) \propto 1/W \cdot \exp\left[-(\sqrt{\ln 2}x/W)^2\right], \quad (3-3)$$

としていた。しかし、単純なガウス関数を考えたのでは、彼等と同じように ^{29}Si 超微細構造と中心ラインを同時にシミュレーションできないし、 ν 、 p 依存性も再現することができない。したがって、広がり関数についてもっと詳細に検討する必要がある。

a-Si:Hの場合、共鳴磁場の分布は次のような2つの原因で主に生じていると考えられる。

(i) 共鳴磁場を決定するESRパラメータ g_{\parallel} 、 g_{\perp} 、

A_{\parallel} , A_{\perp} の不均一分布： 不対電子ごとの環境のばらつきを反映している。

(ii)弱い超微細分裂： 3配位Siサイト以外のSiサイトでの小さな ^{29}Si 超微細分裂や遠くに存在する水素核(^1H)による超微細分裂。

これらを f , f_{nr} にうまく反映させる。

まず、(i)による不均一広がりを考える。パラメータの不均一分布は、まずはランダムと考えてよいから、ガウス型分布でよく近似できるだろう。 g を δg だけずらした時の共鳴磁場の変化 δB_r は(2-1)式から $\delta B_r \propto \delta g/g^2$ となるが、 g シフトが非常に小さいので $\delta B_r \propto \delta g$ と考えてよい。同様に A を δA だけずらした時の δB_r は(2-2)式から $\delta B_r \propto \delta A$ である。したがって、パラメータのガウス分布は、共鳴磁場のガウス分布として反映される。そこで、 g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} , A_{\perp} の不均一分布による共鳴磁場のガウス分布の半値全幅を $W_{g_{\parallel}}$, $W_{g_{\perp}}$, $W_{A_{\parallel}}$, $W_{A_{\perp}}$ と定義する。一般の $g(\theta)$, $A(\theta)$ の共鳴磁場のガウス分布半値全幅 $W_g(\theta)$, $W_A(\theta)$ が、 g , A 自身に比例して大きくなると仮定すると、

$$W_g(\theta)^2 = (W_{g_{\parallel}}^2 \cos^2\theta + W_{g_{\perp}}^2 \sin^2\theta), \quad (3-4)$$

$$W_A(\theta)^2 = (W_{A_{\parallel}}^2 \cos^2\theta + W_{A_{\perp}}^2 \sin^2\theta), \quad (3-5)$$

と書ける[10]。中心ラインの共鳴磁場の分布は g の不均一分布で決まっている(ただし、原因(ii)を除いた場合)。したがって、中心ラインの広がり関数 f の半値全幅 $W(\theta)$ は、

$$W(\theta) = W_g(\theta), \quad (3-6)$$

である。一方、 ^{29}Si 超微細分裂ラインの f_{nr} の半値

全幅 $W_{\text{nr}}(\theta)$ は、 g と A の両方の不均一分布が寄与するため、

$$W_{\text{nr}}(\theta)^2 = W(\theta)^2 + W_A(\theta)^2, \quad (3-7)$$

となる。このため、 W_{nr} は W よりもずっと大きい。結晶Siのダングリングボンドにあたる P_b 中心の場合、実際に、中心ラインの線幅($W(\theta)$ に相当)が(3-4)式のような依存性を持っていることが確認されている[18]。分布パラメータ $W_{g_{\parallel}}$, $W_{g_{\perp}}$ と $W_{A_{\parallel}}$, $W_{A_{\perp}}$ では ν 依存性が異なる。 g 値の分布幅 $W_{g_{\parallel}}$, $W_{g_{\perp}}$ は ν に比例して大きくなるが、超微細分裂の分布幅 $W_{A_{\parallel}}$, $W_{A_{\perp}}$ は ν に依存せず、一定である。ESRスペクトルの ν 依存性を再現するときには、この点を考慮する必要がある。

(ii)による線幅の広がりを考えると、超微細分裂幅が W よりも大きいか、小さいかという2つの場合に分けることができる。超微細分裂幅が W よりも大きい時は、 f , f_{nr} を1つのガウス関数で表すのは不適當である。そういった大きな超微細分裂となり得るのは、不対電子が3配位Si以外のSiサイトに広がった時に生じる等方的 ^{29}Si 超微細分裂である。不対電子の広がりは3配位Siサイトから離れば離れるほど急激に小さくなっていくのが普通なので、単純には、3配位Siの3つのバックボンドSiサイトにおいて2番目に大きな等方的超微細分裂が生じると考えられる[3,4]。第一原理理論計算によると、2番目に大きな等方的超微細相互作用が生じるサイトはバックボンドサイトのさらに1つ遠いサイトであることが示唆されているが、そのサイトの数はいずれにしても3つである[11]。3つのサイトでの等

方的超微細分裂幅の平均を $A_{\text{iso-back}}$ とおくと、この弱い超微細分裂によって1本の共鳴線は7本の線に分裂する(図3-3)。これを取り入れて、 f および f_{hf} を、図3-3のような強度分布を持った7つの広がり関数の和で表現する。

弱い超微細分裂が W よりも小さい場合には、図3-3のような分裂を特別に考慮する必要はなく、 ν に依存しない一定の成分が線幅 W に加わるとしてしまってもよい。しかし、多数の弱い超微細分裂の結果でできた共鳴磁場の分布はガウス分布とならないことがある。核スピンの密度が濃い時はガウス分布となるが、ある程度薄いところでは裾をカットしたローレンツ型の分布となることが知られている[19]。したがって一般には、両者の中間の分布を示すことが多い。このような分布は Voigt 関数でよく表すことができる。ガウス関数、ローレンツ関数の半値全幅を W_G, W_L として、Voigt 関数 $V(x, W_G, W_L)$ は次のように定義される：

$$V(x, W_G, W_L) \propto 1/W_L \times \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{\exp\left[-(\sqrt{\ln 2z}/W_G)^2\right]}{1 + \left[2(x - \sqrt{\ln 2z})/W_L\right]^2} \quad (3-8)$$

実際、a-Si:Hの2.0055スペクトルや P_b 中心のスペクトルが Voigt 関数でよく表現できることが指摘されている[9,18]。Voigt 関数の計算は、文献20の近似式 $V(x', y)$ を用いて行った。 y は線形を決めるパラメータで、 $y \rightarrow 0$ でガウス関数、 $y \rightarrow \infty$ でローレンツ関数になる。Voigt 関数の半値全幅を W_V とすると、(3-8)式の x と近似式の x' の間に

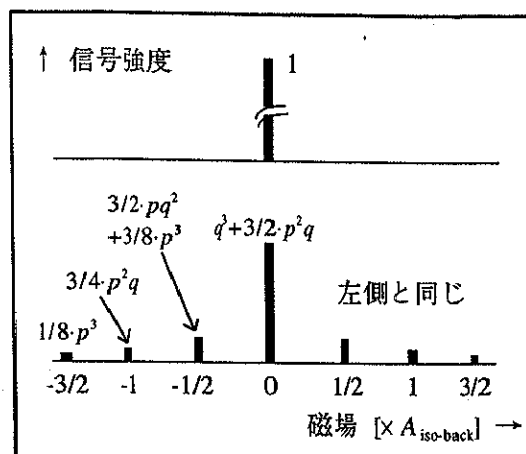


図3-3 バックボンドサイトの等方的 ^{29}Si 超微細分裂 $A_{\text{iso-back}}$ を取り入れた時の共鳴線の分裂。上が分裂前、下が分裂後の7本線。 $q=1-p$ 。

は、 $x' \approx x[y + (y^2 + 4\ln 2)^{1/2}]/2W_V$ の関係がある。

弱い超微細分裂も考慮すると、最終的に、広がり関数が次のように決まる。中心ラインの f は7つの Voigt 関数の和 $f(B-B_i(\theta), W(\theta), y, A_{\text{iso-back}})$ とすればよい。一方、 ^{29}Si 超微細分裂ラインの広がり幅は、超微細分裂幅の大きな不均一分布 W_A で支配されるので、Voigt 関数ではなくガウス関数を用いる。したがって、 f_{hf} には7つのガウス関数の和 $f_{\text{hf}}(B-B_i(\theta), W_{\text{hf}}(\theta), y, A_{\text{iso-back}})$ を用いる。

ESR パラメータの決定は、(3-2)式から計算した理論スペクトルで実験スペクトルをフィッティングすることで行われる。(3-2)式の θ の積分は 0.45° ステップの数値積分で処理した。フィッティングのアルゴリズムは Levenberg-Marquardt 法[21]をベースにした非線形最小二乗法である。実際の計算は、Macintosh コンピュータ上のアプリケーション Igor Pro を使って行った。計算時間は短いもので数十分、長いものでは2日間に及んだ。

3.3 結果

3.3.1. g 主値の決定

まず最初に g 主値の決定を行う。g 主値は中心ラインの格好を決めている。中心ラインの強度は ^{29}Si 超微細構造に比べてはるかに大きいので、シミュレーションは中心ラインだけを考えればよい (^{29}Si 超微細分裂を考える時は、中心ラインも考慮しなければならない)。図 3-1 で示した中心ラインのスペクトルは、高磁場側ピークの絶対値が低磁場側ピークよりもわずかに大きくなっている。この非対称性は粉末パターンの影響である。さらに、中心ラインの粉末パターンは、図 2-5 のように、 ^{29}Si 超微細分裂ラインの粉末パターンを低磁場側と高磁場側で非対称にする。実際、図 3-1 に見えている超微細構造は明らかに非対称になっている。g 値に異方性がなければ、このような事は起こらない。

g 値の決定を行うには、高いマイクロ波周波数の方が有利である。それは、 ν を大きくするほど、g 値の異なる共鳴線の重なりを減らすことができるからである[22]。例えば、0.001 の g 値の差がどれくらいの共鳴磁場の違いになって現れるかを(2-1)式を使って計算すると、X バンド (9.5 GHz) では 0.17 mT なのに対し、34 GHz では 0.6 mT もの違いになる。また、 ^{29}Si 存在比を 1.6 at.% に減らした試料を用いる事で、 ^{29}Si 超微細相互作用の影響を減らして純粋に g 値を解析することができる。

図 3-4 は、周波数を 3 ~ 34 GHz に変えて測

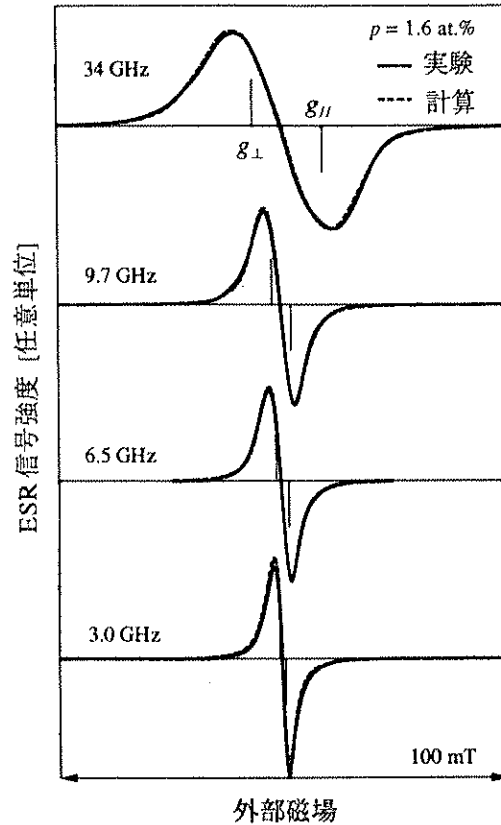


図 3-4 $p = 1.6 \text{ at.}\%$ 試料の 1 次微分形 cw-ESR スペクトル (実線)。 $N_{\text{dark}} = 9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、室温測定。破線はベストフィットした計算スペクトル。その時の g_{\parallel} 、 g_{\perp} も示した。

定した $p = 1.6 \text{ at.}\%$ 、 $N_{\text{dark}} = 9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のアンドープ試料の cw-ESR スペクトル (1 次微分形) である。このスペクトルを用いて g 値を決定する。その前に、周波数依存性の一般的傾向を押えておこう。

図 3-5(a)には、実験スペクトルのピーク-ピーク間隔 $\Delta B_{\text{pp}}(\nu)$ が示されている。 $\Delta B_{\text{pp}}(\nu)$ は ν の 1

次に比例して増加している。この増加分は、3.2.2 節で議論したように、 g 値の不均一分布と g 値の異方性からきている。一方、 $\nu = 0$ で残る成分 $\Delta B_{pp}(\nu = 0)$ は、 ν に依存しない広がり度で、主に弱い超微細分裂の寄与であると考えられる。用意した全ての試料の周波数依存性から $\Delta B_{pp}(\nu = 0)$ を見積もり、横軸を試料の ^{29}Si 存在比 p にとってプロットすると図 3-5(c) のようになった。この図から、 p が増えるにしたがって $\Delta B_{pp}(\nu = 0)$ が増える、つまり、 $\Delta B_{pp}(\nu = 0)$ に弱い ^{29}Si 超微細分裂が寄与していることがわかる。一方、水素量との相関は見い出せず、 $\Delta B_{pp}(\nu = 0)$ に対する水素核の寄与は 0.1 mT 以下と推測された。これは、水素が不対電子から 0.3 nm 以上 (0.3 nm の距離で水素核による双極子相互作用が 0.1 mT になる) 離れていることを示唆し、今までの実験結果と矛盾しない [3,23,24]。図 3-5(a) には、吸収スペクトル (実験スペクトルを積分したもの) の半値全幅 $\Delta B_{1/2}$ もプロットした。当然のように、 $\Delta B_{1/2}$ も ν の 1 次に比例して増加していく。しかし、その傾きが ΔB_{pp} とほぼ同じであるため、 ΔB_{pp} と $\Delta B_{1/2}$ の比 ($\Delta B_{1/2}/\Delta B_{pp}$) は ν が小さくなるにしたがって大きくなる。これは、中心ラインの線形がガウス型 ($\Delta B_{1/2}/\Delta B_{pp} = 1.18$) からローレンツ型 ($\Delta B_{1/2}/\Delta B_{pp} = 1.73$) に変化していることを意味している。 ν の小さいところでローレンツ型に近づくのは、弱い超微細分裂による広がりが支配的になるためである。 ν を大きくすると、 g 値の不均一ガウス分布が支配的となる。以上がスペクトルの ν 依存性の全体的な性質である。

次に、いよいよ、粉末パターンのシミュレーションを行う。図 3-4 のスペクトルは p を小さ

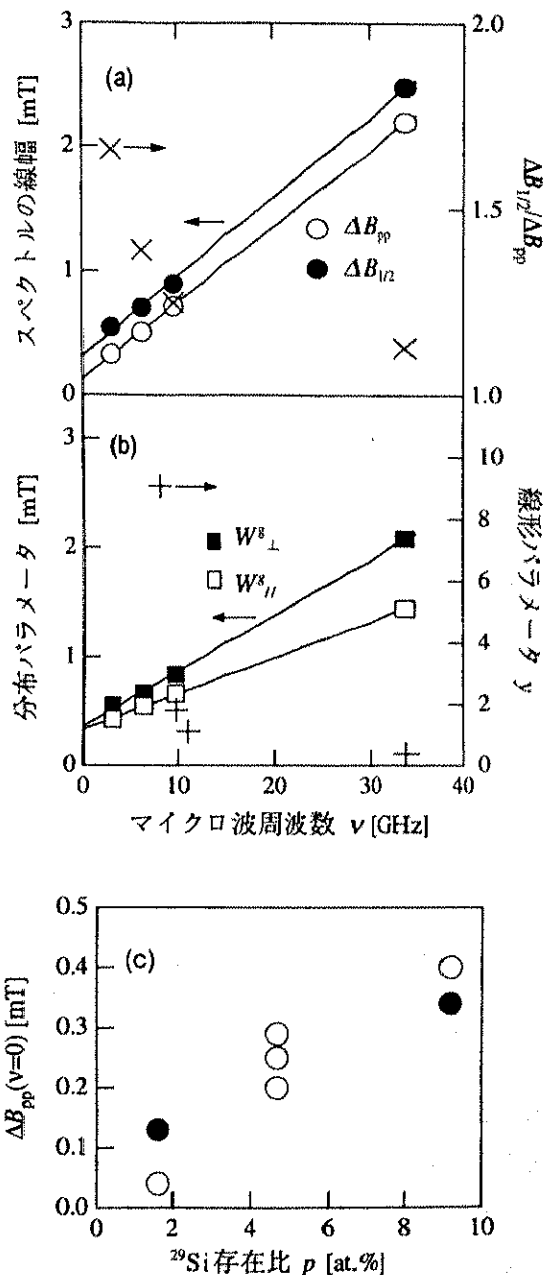


図 3-5 (a) 2.0055 スペクトルのマイクロ波周波数依存性 ($p = 1.6$ at.%, $N_{\text{dust}} = 9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料)。(b) フィッティングパラメータの ν 依存性。(c) 全試料の $\Delta B_{pp}(\nu=0)$ 。●は水素濃度の高い試料 (20~30 at.%)、○は低水素濃度 (10 at.%前後) の試料のもの。

くしているため、 ^{29}Si 超微細相互作用はほとんど無視できる。したがって、(3-2)式の第1項だけを計算すればよいし、図3-3のような超微細分裂も考慮しなくてよい。フィッティングパラメータは g_{\parallel} , g_{\perp} , W^s_{\parallel} , W^s_{\perp} , y , C であり、 g_{\parallel} と g_{\perp} は4つのスペクトルで共通とする。フィッティングは、4つの実験スペクトルと4つの計算スペクトルの差の二乗の合計 (χ^2) を最小にするように行われた。図3-4の破線がフィッティング結果であり、どの周波数でもほぼよい一致が得られた。図3-5(b)には、分布パラメータ W^s_{\parallel} , W^s_{\perp} の周波数依存性を示した。 ν の1次で増加しているのは予想通りであり、フィッティングがうまく行われたことを示している。 $\nu = 0$ の成分は弱い超微細分裂による広がり成分である。 $\nu = 0$ で $W^s_{\parallel} \sim W^s_{\perp}$ であることから、弱い超微細分裂の方向依存性が小さいことが示唆される。最終的に、 g 主値は、

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2.0039 \quad (2.0037 \sim 2.0042), \\ g_{\perp} &= 2.0065 \quad (2.0060 \sim 2.0067), \end{aligned} \quad (3-9)$$

と決定された。カッコ内は最適値 (χ^2 が最小値をとるときの値) からのずれを表し、 χ^2 が最小値から 50 % 大きくなる範囲に対応している。決定された g 主値の意味については、3.4 節で議論する。

3.3.2. ^{29}Si 超微細分裂の決定

^{29}Si 超微細分裂 A_{\parallel} , A_{\perp} の決定は、スペクトル全体 (中心ライン + ^{29}Si 超微細構造) のシミュレーションによって行う。シミュレーションに使

うスペクトルは、cw-ESR 法のかわりにエコー検出 ESR 法で測定する。それは、中心ラインから ^{29}Si 超微細構造にわたる全域において十分な S/N 比をもったスペクトルを得るためである。まず最初に、全試料の中で超微細構造が最もはっきりと観測できる $p = 9.1 \text{ at.}\%$, $N_{\text{dark}} = 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のアードープ試料を解析する。

図3-6には、8.2, 11 GHz の2つの周波数で測定した $p = 9.1 \text{ at.}\%$ 試料のエコー検出 ESR スペクトルが示されている。図のスペクトルは ^{29}Si 超微細分裂ラインの細かな構造を強調するために微分形に変換している。図から明らかなように、2つのスペクトルは中心ラインと ^{29}Si 超微細分裂ラインの重なり具合が異なっている。この2つのスペクトルを同時にフィッティングすることで、超微細相互作用パラメータの決定の唯一性を検証することができる。 g 主値は前節で決定された(3-9)式の値を使う。フィッティングパラメータは、 W^s_{\parallel} , W^s_{\perp} , y , A_{\parallel} , A_{\perp} , W^A_{\parallel} , W^A_{\perp} , $A_{\text{iso-back}}$, C であり、周波数に依存しないパラメータ A_{\parallel} , A_{\perp} , W^A_{\parallel} , W^A_{\perp} , $A_{\text{iso-back}}$ は2つのスペクトルで共通とする。図3-6の破線が最もよいフィッティング結果である。中心ラインから中心ラインの裾、そして ^{29}Si 超微細分裂ラインに至るまで、ほぼ完璧にフィッティングできた。その結果、 A_{\parallel} , A_{\perp} は、

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= 11.9 \quad (10.8 \sim 12.3) \quad \text{mT}, \\ A_{\perp} &= 5.1 \quad (4.9 \sim 5.6) \quad \text{mT}, \end{aligned} \quad (3-10)$$

と決定された。カッコ内は g 主値の時と同様にして求められたフィッティングの誤差である。 $A_{\text{iso-back}}$ は 1 ~ 2 mT, W^A_{\parallel} と W^A_{\perp} はそれぞれ約 2.6 mT、

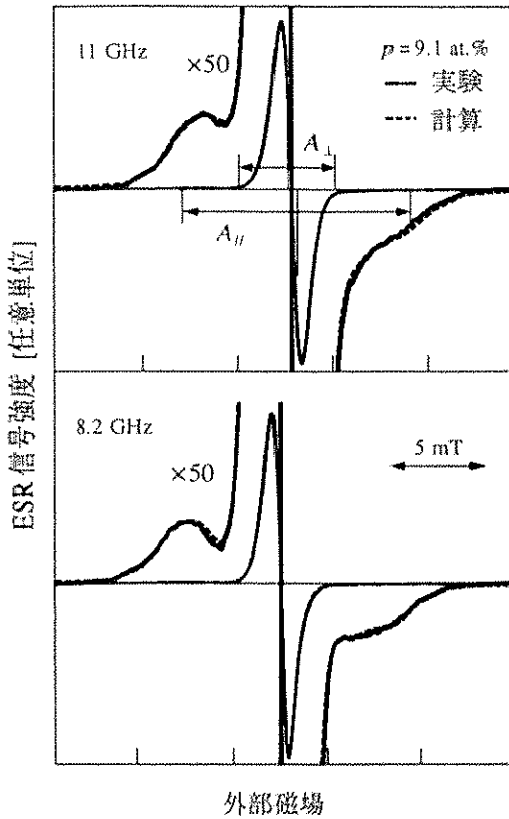


図 3-6 $p = 9.1$ at.% 試料のエコー検出 ESR スペクトル (実線)。 $N_{\text{dark}} = 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、2 パルス Hahn 法 ($RT = 1 \text{ msec}$)、50 K 測定。破線がベストフィットしたスペクトル。その時の A_{\parallel} 、 A_{\perp} も図に示した。

2.0 mT と求められた。

次に ν だけでなく p に対しても (3-10) 式を検証する。 p の異なる 2 つの試料 ($p = 4.7$ at.%, $N_{\text{dark}} = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、($p = 1.6$ at.%, $N_{\text{dark}} = 9.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) のエコー検出 ESR スペクトルを使って、同様のシミュレーションを行った (図 3-7)。エコー検出 ESR 法を使うと、cw 法では見えなかった $p = 1.6$ at.% 試料の ^{29}Si 超微細構造もはっきりと観測できる。フィッティングには、上で決定された g_{\parallel} 、 g_{\perp} 、 A_{\parallel} 、 A_{\perp} 、 $A_{\text{iso-back}}$ を使用した。得られ

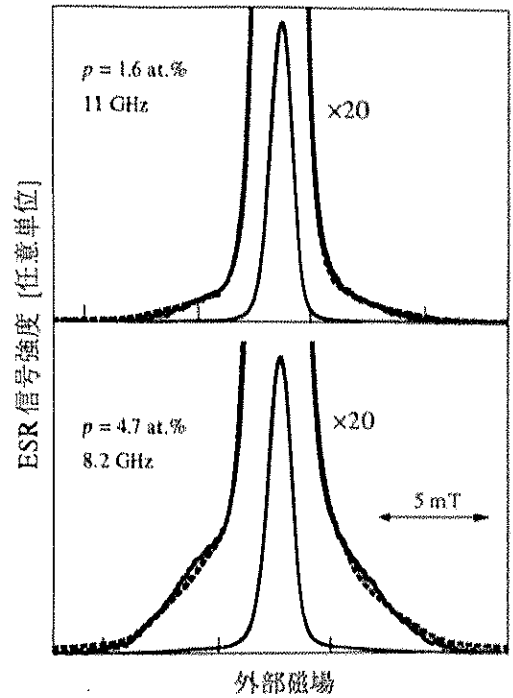


図 3-7 $p = 1.6, 4.7$ at.% 試料のエコー検出 ESR スペクトル (実線) とシミュレーション結果 (破線)。 $p = 1.6$ at.% 試料は $N_{\text{dark}} = 9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 4.7 at.% 試料は $N_{\text{dark}} = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。50 K 測定。

た結果が図 3-7 の破線である。十分にシミュレーションは成功したと言えるだろう。したがって、(3-10) 式の信頼性が確認された。

A_{\parallel} 、 A_{\perp} が求められたので、(2.6) 式を使って波動関数分布の情報と直結している A_{iso} 、 A_{aniso} を求めておこう：

$$\begin{aligned} A_{\text{iso}} &= 6.9 \sim 7.9 \text{ mT}, \\ A_{\text{aniso}} &= 1.8 \sim 2.5 \text{ mT}. \end{aligned} \quad (3-11)$$

この値については 3.4 節で詳細に議論する。また、 W_{\parallel}^A 、 W_{\perp}^A から A_{iso} 、 A_{aniso} の分布の半値全幅 W_{iso}^A 、 W_{aniso}^A を求めると、

$$\begin{aligned}W_{\text{iso}}^A &= 1/3 \cdot [(W_{\parallel}^A)^2 + 4(W_{\perp}^A)^2]^{1/2} \sim 1.6 \text{ mT}, \\W_{\text{aniso}}^A &= 1/3 \cdot [(W_{\parallel}^A)^2 + (W_{\perp}^A)^2]^{1/2} \sim 1.1 \text{ mT},\end{aligned}\quad (3-12)$$

となる。この値についても 3.4.2 節で議論する。

3.4. 議論

3.4.1. ESRパラメータ

～ 本研究の結果 vs. 過去の結果

前節でESRパラメータの決定が終了した。表3-1に、アンドープa-Si:Hの2.0055中心のESRパラメータに関する本研究の結果と、過去の主な研究結果（実験と理論）をまとめた。同時に、Si(111)/SiO₂界面のP₀中心のESRパラメータも記載した。

過去の結果、特にStutzmann、Biegelsenの結果[3,10]と比較すると、ほとんどの面で近い値が得られたことが分かる。特に、不対電子の波動関数分布の情報に直結する A_{iso} 、 A_{aniso} はほとんど一致したと言える。 A_{iso} 、 A_{aniso} の値と A_{iso} を与えるサイトの数 N は、第一原理理論計算[11]のダングリングボンドと非常によく一致を見せた。逆にfloating bondの計算結果[11]とは A_{aniso} と N について大きな矛盾が生じる。計算精度は A_{aniso} で特によく、 A_{iso} は誤差が大きいことを考慮すると、ダングリングボンドとの一致はほとんど完璧である。したがって、本研究は、2つの実験パラメータのより広い範囲にわたって、StutzmannとBiegelsenの結論（ダングリングボンド起源）を支持する結果となった。

表3-1の理論計算[11]が示しているように、ダングリングボンド中心は、最大の等方的²⁹Si超微細分裂を起こすSiサイトを1つだけもつ。floating bondはダングリングボンドよりも波動関数が広がっているため、2つ以上のサイトで最大

の等方的²⁹Si超微細分裂が起こる[11]。このことから、ダングリングボンドのスペクトルは次のような特徴をもつはずである。1つは²⁹Si存在比が100 at.%の試料では2重線構造になること、もう1つは $p < 100$ at.%の試料で、中心ラインと²⁹Si超微細構造の強度比が $1-p:p$ になることである。前者の2重線構造は $p=93$ at.%の試料で実際に観察された[3]。そして後者の特徴は、本研究で実行されたスペクトル全体のシミュレーションによって $p=1.6 \sim 9.1$ at.%の範囲で確認された。

本研究やStutzmann・Biegelsenの解析と全く異なった視点で、Hikita達は水素とカップリングしたダングリングボンドを考慮してXバンドESRスペクトルの中心ラインの粉末パターンシミュレーションを行った。その結果、中心ラインの裾が¹H超微細構造（等方的分裂幅 ~ 0.6 mT）で表現できると報告している[28]。もしもそういった¹H超微細構造が存在すれば、中心ラインの線幅が狭くなれば分離して見えてくるはずである。しかし、 $\nu \leq 1$ GHzのESR測定において、中心ラインの線幅が0.15 mT以下に減少しても依然として観測されなかった[3,23,24]。また、本研究が示したように、¹H超微細構造を考えなくても、2.0055スペクトル全体とその ν 、 p 依存性を非常によく再現できる。したがって、彼等のシミュレーションは偶然の一致で、そのような¹H超微細構造は存在しないと考えるのが妥当である。この事例は、非常にブロードな2.0055スペクトル1つだけではフィッティング結果が1通りとはならないこ

とを示している。そのため、本研究のように ν 、 p 依存性を調べてフィッティングの検証を行う事が大切なのである。

基本的な結果は Stutzmann・Biegelsen の解析結果と非常によく一致を見せたが、いくつかの相違点も見つかった。1つは g_{\perp} が約 0.0015 だけ小

さくなった事である ($g_{\perp} \sim 2.0065$)。0.0015 の g 値の差は、34 GHz のスペクトルでは 0.9 mT の共鳴磁場の差となって現れるので、検出することができた。この結果、 g_{\parallel} 、 g_{\perp} の両方とも、 P_b 中心の g_{\parallel} 、 g_{\perp} とはかなりの違いが生じる (表 3-1)。この理由については 3.4.2 節で議論する。

文献	g_{\parallel}	g_{\perp}	N	A_{iso} [mT]	A_{aniso} [mT]	N_{back} & サイト	$A_{iso-back}$ [mT]
2.0055 中心 (a-Si:H)							
(実験)							
本研究	2.0037 ~ 2.0042	2.0060 ~ 2.0067	(1)	6.9 ~ 7.9	1.8 ~ 2.5	(3)	1 ~ 2
[3,10] ^a	2.0038 ~ 2.0042	2.0076 ~ 2.0084	(1)	7.0 ~ 7.5	1.5 ~ 2.0	(3)	2 ~ 3
[14] ^b				6.9 ~ 7.3			2.4 ~ 2.8
(理論)							
[11] ^c			1	10.1	1.8 ~ 2.9	3 NNN	1.5
[11] ^d			2	6.0 ~ 8.9	0.3 ~ 0.5	2 NN	3.2 ~ 4.8
[26] ^e	2.0023	2.0037 ~ 2.0049					
P_b 中心 (Si(111)/SiO₂界面)							
(実験)							
[12,13] ^f	2.0011 ~ 2.0019	2.0080 ~ 2.0093	(1)	11	2.2		1.3
(理論)							
[27] ^g			1	15.2	2.1	3 NNN	1.0

表 3-1 2.0055 中心および P_b 中心の ESR パラメータ。 N は最大の等方的 ^{29}Si 超微細分裂 A_{iso} が発生するサイトの数、 N_{back} は 2 番目に大きい等方的超微細分裂 $A_{iso-back}$ が発生するサイト数で、 NN はバックボンドサイト、 NNN はバックボンドサイトからさらに 1 つ遠いサイトを表している。かっこ内の値はスペクトルシミュレーションで仮定した値。

^a cw-X バンド ESR の結果 (試料 $p = 0.93, 0.047, N_{dark} = 10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)。

^b 電子核二重共鳴法による観測値 (試料 $p = 0.047, N_{dark} = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)。

^c 構造最適化された a-Si₁₁₀ クラスタ中のダングリリングボンドの計算 (第一原理 LCAO 法)。

^d c と同じ方法で構造最適化された a-Si₈₁₋₈₆ クラスタ中の floating bond の計算。

^e 構造最適化された a-Si₁₀₋₂₂H₁₃₋₂₇ クラスタ中のダングリリングボンドの計算 (ab initio 分子軌道法)。

^f P_b 中心の場合、 g_{\parallel} 、 g_{\perp} 、 A_{\parallel} 、 A_{\perp} は観測値である。単位の変換に $1 \text{ mT} = 0.1068 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ を使用。

^g 構造最適化されていない Si₂₂H₂₁/Si₈O₁₄H₆ クラスタ中のダングリリングボンドの計算 (spin-polarized self-consistent multiple scattering X α 法)。スピン分極効果を含む。

もう1つの相違点は $A_{\text{iso-back}}$ が小さくなった事である ($A_{\text{iso-back}} = 1 \sim 2 \text{ mT}$)。ただし、本研究の $A_{\text{iso-back}}$ の値は、線幅の広がりからの解析から得たものでそれほど正確ではない。文献3での $A_{\text{iso-back}} = 2 \sim 3 \text{ mT}$ という値も、線幅の広がりから見積もられたものである(文献3では粉末パターンによる広がりやを考慮していないので、本研究よりも $A_{\text{iso-back}}$ が大きく見積もられる傾向にある)。また、電子核二重共鳴法 (ENDOR: Electron-nuclear-double-resonance) による $A_{\text{iso-back}}$ の測定値も、再現性の問題が指摘されており、完全に認知された値ではない。 $A_{\text{iso-back}}$ は小さな相互作用なので、実験的に正確な値を決定するのはそもそも困難である。しかし、いずれにしても、 $A_{\text{iso-back}}$ が最大の等方的 ^{29}Si 超微細分裂 $A_{\text{iso}} \sim 7.5 \text{ mT}$ に比べて数分の1にしかならないことは、本研究を含めた全ての解析で一致している。このことは、ダングリングボンド中心の理論計算[11]とよい一致を見せている。

3.4.2 ダングリングボンド欠陥の局所構造

この節では、ダングリングボンドの局所構造を議論し、ダングリングボンドの典型である P_b 中心との類似性、相違点を明らかにする。

(3-11)式の A_{iso} 、 A_{aniso} から 2.0055 中心の波動関数 ψ を求めることができる。2.2.1 節の超微細分裂の項で説明したように、LCAO展開(2-7)式を使う。今の場合、3配位 Si サイト ($i=1$ サイトとする)での $3s$ 軌道成分 $\alpha_1^2 \sigma_1^2$ 、 $3p$ 軌道成分 $\alpha_1^2 \pi_1^2$

と、バックボンドサイトもしくはもう1つ遠いサイト ($i=2$ サイトとする)での $3s$ 軌道成分 $\alpha_2^2 \sigma_2^2$ の値が A_{iso} 、 A_{aniso} 、 $A_{\text{iso-back}}$ から求められる。規格化条件(2-8)式から $\sigma_1^2 + \pi_1^2 = 1$ なので、 $\alpha_1^2 = A_{\text{iso}}/A_{3s} + A_{\text{aniso}}/A_{3p}$ 、 $\sigma_1^2 = A_{\text{iso}}/(A_{3s}\alpha_1^2)$ 、 $\pi_1^2 = A_{\text{aniso}}/(A_{3p}\alpha_1^2)$ となって、

$$\begin{aligned} \alpha_1^2 &= 47 \sim 67 \%, \\ \sigma_1^2 &= 6 \sim 9 \%, \\ \pi_1^2 &= 91 \sim 94 \%, \end{aligned} \quad (3-13)$$

が得られる。すなわち、不対電子は3配位 Si 上に 50~70%だけ局在した $3p$ 軌道として表される。残りの 30~50%の不対電子密度は3配位 Si 原子以外に分布していることになる。 $i=2$ サイトには $\alpha_2^2 \sigma_2^2 = A_{\text{iso-back}}/A_{3s} = 1.3\%$ の $3s$ 軌道成分がある。 $A_{\text{iso-back}}$ を示すサイトは3つあるから、 $1.3\% \times 3 \sim 4\%$ の $3s$ 軌道成分が、残りの 30~50%の中に含まれている。

P_b 中心の場合は、 $\alpha_1^2 = 80 \sim 84\%$ 、 $\sigma_1^2 = 11 \sim 12\%$ 、 $\pi_1^2 = 88 \sim 89\%$ である[12,13]。2.0055 中心も P_b 中心も3配位 Si 原子上での sp 混成比はほぼ $s:p = 1:9$ である。以下で説明するように sp 混成比は欠陥の局所構造に結び付いているので、 sp 混成比の類似は局所構造の類似を示している。しかし、局在度は2つの中心で大きく異なっていて2.0055 中心の方がずっと非局在化している。電子の局在度は3配位 Si 原子の局所構造だけでなく、もっと広い範囲での構造の影響を受けると考えられるので、現在の局所的情報だけから説明するのは難しい。

ダングリングボンドの $3p$ 軌道の向きと3つ

のバックボンドとの間の角度を ϕ とすると、 sp 混成比との間に $\cos\phi = -\sigma/\pi\sigma_1/\pi_1$ の関係がある (バックボンドを構成する混成軌道の波動関数とダングリグボンドの波動関数との直交性から求められる)。 σ^2/π^2 はバックボンドの sp 混成比で、今の場合約 $1/3$ (sp^3 混成軌道) と考えられる。この式から ϕ を見積もってみると約 100° となり、正常な sp^3 混成軌道の正四面体構造のときの 109.27° よりも小さくなっている。これは、ダングリグボンドの局所構造が、 sp^2 混成軌道ネットワーク上の π 電子のような平面構造 ($\phi = 90^\circ$) に近づいていることを示している。 P_b 中心も sp 混成比が同じなので、同様の平面的構造をとっているはずである。つまり、結晶でもアモルファスでも、Si ネットワーク中の 3 配位 Si は正四面体構造よりも平面的構造を取る傾向にあることがわかる。

不対電子ごとの局所構造の違いがどれだけあるのかは、 A_{iso} 、 A_{aniso} の不均一幅 W_{iso}^A 、 W_{aniso}^A で見ることができる。つまり、 W_{iso}^A 、 W_{aniso}^A が大きいほど、不対電子の局所構造にばらつきがあると考えてよい。a-Si:H の $W_{iso}^A \sim 1.6$ mT、 $W_{aniso}^A \sim 1.1$ mT に対して (3-12式)、 P_b 中心では $W_{iso}^A \sim 1.0$ mT、 $W_{aniso}^A \sim 0.7$ mT であり [12,18]、違いはせいぜい 2 倍未満である。 P_b 中心の存在する Si(111)/SiO₂ 界面は原子レベルの平坦性 (テラスの平均幅約 10 nm) をもつ高い秩序をもった 2 次元空間である [29]。それに対し、アモルファスの a-Si:H の方が構造乱れがけた違いに大きそうであるが、ダングリグボンドのごく近傍だけを見れば、大きく違わないということが言える。

以上は、 A_{iso} が $3s$ 軌道のみから発生すると

して解析を進めてきた。しかし、電子スピン間の交換相互作用 (ハミルトニアン $H_{ex} = -2J_{ij}S_i \cdot S_j$ [19]) を考えると、接触相互作用はスピン分極と呼ばれる現象からも発生する。例えば $J_{ij} > 0$ であれば、不対電子と平行なスピンをもった電子は不対電子の方に引き寄せられ (電子分布が重なった方がエネルギーが低くなるため)、反平行のスピン電子間では逆の現象が起きる。このようにして、不対電子と重なりをもった結合電子やコア電子が核スピン上にもっていた平等な電子スピン分布がくずれる現象をスピン分極といい、その結果、不対電子以外からも接触相互作用が発生する。スピン分極による接触相互作用は、不対電子自身の接触相互作用と同符号になるとは限らない。スピン分極によって、等方的超微細分裂幅は不対電子単独の時よりも増加したりも減少したりもする。スピン分極効果を取り入れた理論計算によれば、2.0055 中心の場合も [30]、 P_b 中心の場合も [27]、スピン分極は A_{iso} を増やす方向に働く。したがって、 A_{iso} の一部は $3s$ 軌道成分以外から生じているはずであり、上で見積もった α_1^2 はもっと小さい可能性がある (局在度 α_1^2 は大部分が $3p$ 軌道成分の寄与なので、スピン分極を考えてもほとんど変わらない)。その結果、スピン分極を考慮すると、ダングリグボンドの局所構造は上で議論したよりもさらに平面的になるだろう。実際、第一原理分子動力学計算 (Car-Parrinello 法) によって作られたアモルファス Si₆₄H₈ スーパーセル中には、完全に平面的構造をもったダングリグボンドが見い出されている [31]。

最後に、 g シフトの結果を (2-14) 式を基に議論しよう。(2-14) 式は一見複雑であるが、 $L^{(0)}_q|\psi\rangle$

を含んでいることに注目する。まず、ダングリングボンドの3p軌道の方向をz軸にとると、 $\Delta g_{//} = \Delta g_{zz}$ 、 $\Delta g_{\perp} = \Delta g_{xx} = \Delta g_{yy}$ である。 P_b 中心の波動関数(ψ)はほとんど1つのSi原子の3p軌道($3p_z$)から成っていて、かつ $L_z|3p_z\rangle = 0$ のため、直ちに $\Delta g_{//} = 0$ が導かれる。一方、 $L_{x,y}|3p_z\rangle \neq 0$ のため、 Δg_{\perp} は一般にはゼロにはならない。実際、この簡単な結論は実験値と非常によく一致していて、 P_b 中心のgシフトは $\Delta g_{//} = 0.000$ 、 $\Delta g_{\perp} = 0.007$ となっている[12,13]。(2-14)式をSiクラスター中のダングリングボンドについて第一原理理論計算で定量的に評価すると、 $\Delta g_{//} = 0$ 、 Δg_{\perp} のシフトは正という結果が得られ[25]、 P_b 中心のgシフトの実験値と定性的な一致が見られる。では、a-Si:Hではどうだろうか。a-Si:Hの2.0055中心では $\Delta g_{//} \sim 0.002$ 、

$\Delta g_{\perp} \sim 0.004$ である(3-9)式)。これは傾向としては、やはり P_b 中心と類似しており、ダングリングボンド描像と矛盾はしない。しかし、 $\Delta g_{//}$ はゼロからずれ、 Δg_{\perp} は P_b 中心よりもかなり小さくなっている。この原因としては不対電子の非局在化が挙げられる。2.0055中心は P_b 中心よりも非局在化しているため、3配位Siサイト以外($i \neq 1$)からの $L_i|3p_{x,y}\rangle \neq 0$ の寄与を考えなくてはならない。そのため、 $\Delta g_{//}$ にゼロからのずれが生じると考えることができる。さらに Δg_{\perp} についても、非局在化によって3配位Si上の $3p_z$ 成分が小さくなることにより、3配位Siサイトでの $L_{x,y}|3p_z\rangle \neq 0$ の寄与が小さくなって P_b 中心よりも Δg_{\perp} が小さくなると説明することができる。

3.5 第3章のまとめ

3.5.1 まとめ

この章では、アンドープ a-Si:H の 2.0055 中心の ESR スペクトルを様々な新しい試みによって解析し、ESR パラメータを決定した。

ESR パラメータの決定は過去に、Stutzmann と Biegelsen によって行われていたが、(i) ^{29}Si 超微細構造を半ば人為的に分離する、(ii) スペクトルシミュレーションが 1 つのスペクトルでしか行われていない、といった問題点があった。(i)の問題点を解決するため、スペクトル全体(中心ライン + ^{29}Si 超微細構造)を粉末パターンシミュレーションする新しい解析を考え、成功を収めた。(ii)の問題点に対しては、マイクロ波周波数(3~34 GHz)と ^{29}Si 存在比(1.6、4.7、9.1at.%)を変えた ESR スペクトル測定を行って、その変化をシミュレーションで再現し、ESR パラメータの決定を検証するという方法をとった。以上の方法により、実験パラメータの広い範囲にわたって信頼性における ESR パラメータを決定することができた。

g テンソルの主値は、 $g_{\parallel} = 2.0039$ 、 $g_{\perp} = 2.0065$ と決定され(3.3.1 節)、 ^{29}Si 超微細分裂は等方項 $A_{\text{iso}} = 6.9 \sim 7.9$ mT、非等方項 $A_{\text{aniso}} = 1.8 \sim 2.5$ mT と求められた(3.3.2 節)。これらのパラメータは、 g_{\perp} を除けば、Stutzmann・Biegelsen の解析結果[3,10]と非常によく一致を示した。したがって、本研究は、彼等の結論を支持し、2.0055 中心の起源は floating bond よりもダングリングボンド

の方が適切であると結論する。3 配位 Si サイトでの波動関数は $3s$ 軌道成分 3~6%、 $3p$ 軌道成分 44~61% と見積もられ、ほとんど p 軌道から成っていた。局在度は 44~67% であった。このダングリングボンドは、典型的な Si ダングリングボンドである P_b 中心 (Si(111)/ SiO_2 界面に存在) と sp 混成比が非常によく似ており、局所構造は sp^2 ネットワークの π 電子のように平面的構造をとっているものと考えられる。また、 g シフトにも類似性が見られた。これらの点も 2.0055 中心 = ダングリングボンドを裏付けている。ただし、3 配位 Si 上での局在度は P_b 中心の 80~84% よりも小さく、2.0055 中心はより非局在化している。これが g シフトに影響を及ぼしていることが 3.4.2 節で議論された。非局在化の原因は本研究で得られた局所情報だけではわからなかった。

3.5.2 今後の課題

2.0055 中心の 3 配位 Si 上での ^{29}Si 超微細分裂については、本研究で得られた A_{iso} 、 A_{aniso} の範囲で変わることはないと考えている。これより遠いサイトでの ^{29}Si 超微細分裂は線幅に埋もれてしまっているので、通常の ESR 法では正確な値を得ることが難しい。本研究のような線幅の解析からの $A_{\text{iso-back}}$ の見積もりが限界であろう。本研究の情報から 3 配位 Si 上での局所構造は決定することができたのだが、しかし、そのまわりの構造

はほとんどと言っていいほどわからなかった。ダングリングボンドがアモルファスネットワーク中のこういった環境に埋め込まれているのかを明らかにすることは、ダングリングボンド発生を制御するという最終的な目標につながる最重要事項である。したがって、今後の課題としては、3配位Siの最隣接、第2隣接、第3隣接、…のサイトのより細かな ^{29}Si 超微細分裂を高い信頼性で引き出して、不対電子の波動関数の広がり詳細に明らかにすることである。近年、高度なパルスENDOR法が市販機レベルで実用化され、線幅に埋もれた弱い ^{29}Si 超微細分裂を確実に測定する手法が確立されつつある。近い将来、調べ尽くされた感のあるダングリングボンド欠陥にも新たな展開が生まれることが期待される。

参考文献

- [1] M. Stutzmann and D. K. Biegelsen, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1682.
- [2] S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2979.
- [3] D. K. Biegelsen and M. Stutzmann, Phys. Rev. B 33 (1986) 3006.
- [4] H. Yokomichi, I. Hirabayashi and K. Morigaki, Solid State Commun. 61 (1987) 697; H. Yokomichi and K. Morigaki, J. Non-Cryst. Solids, 97-98 (1987) 67.
- [5] J. H. Stathis and S. T. Pantelides, Phys. Rev. B 37 (1988) 6579.
- [6] P. A. Fedders and A. E. Carlsson, Phys. Rev. B 37 (1988) 8506.
- [7] N. Ishii and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1800.
- [8] L. Martin-Moreno and J. A. Verges, Phys. Rev. B 39 (1989) 3445.
- [9] J. H. Stathis, Phys. Rev. B 40 (1989) 1232.
- [10] M. Stutzmann and D. K. Biegelsen, Phys. Rev. B 40 (1989) 9834; M. Stutzmann and D. K. Biegelsen, in *Amorphous Silicon and Related Materials*, edited by H. Fritzsche (World Scientific, Singapore, 1988), pp.557 - 594.
- [11] N. Ishii and T. Shimizu, Phys. Rev. B 42 (1990) 9697.
- [12] K. L. Brower, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 1111.
- [13] W. E. Carlos, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1450.
- [14] S. Yamasaki, M. Kaneiwa, S. Kuroda, H. Okushi, and K. Tanaka, Phys. Rev. B 35 (1987) 6471.
- [15] S. Yamasaki and J. Isoya, J. Non-cryst. Solids 164-166 (1993) 169.
- [16] L. D. Rollmann and S. I. Chan, "Electron spin resonance of metal complexes", edited by T. F. Yen (Plenum, New York, 1969), pp.175-200.
- [17] F. A. Cotton and E. Pedersen, Inorgan. Chem. 14 (1975) 382.
- [18] K. L. Brower, Phys. Rev. B 33 (1986) 4471.
- [19] 伊達宗行：「電子スピン共鳴」第3章（スピン間相互作用とスピン-格子相互作用）、培風館(1978).
- [20] J. Humlíček, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 27 (1982) 437.
- [21] J. J. Moré, "Lecture Notes in Mathematics" 630, edited by G. A. Watson (Springer-Verlag, Berlin, 1977).
- [22] H. Dersh, J. Stuke, and J. Beichter, Phys. Stat. Sol. (b) 105 (1981) 265.
- [23] S. Yamasaki, T. Umeda, J. H. Zhou, J. Isoya, and K. Tanaka, J. Non-cryst. Solids 227-230 (1998) 332.
- [24] M. S. Brandt, M. W. Bayerl, M. Stutzmann, C. F. O. Graeff, J. Non-cryst. Solids 227-230 (1998) 343.
- [25] M. Brodsky and R. S. Title, Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 581.
- [26] H. Katagiri, Solid State Commun. 95 (1995) 143.
- [27] M. Cook and C. T. White, Phys. Rev. B 38 (1988) 9674.
- [28] H. Hikita, K. Takeda, Y. Kimura, H. Yokomichi, and K. Morigaki, J. Non-cryst. Solids 164-166 (1993) 219; K. Morigaki, H. Hikita, M. Yamaguchi, Y.

- Fujita, J. *Non-cryst. Solids* 227-230 (1998) 338.
-] K. L. Brower and T. J. Headley, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 3610.
-] N. Ishii and T. Shimizu, *Solid State Commun.* 102 (1997) 647.
-] N. Orita, T. Sasaki, and H. Katayama-Yoshida, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 297 (1993) 171; *Sci. Rep. RITU A* 39 (1993) 33.

第4章

バンド裾局在電子の ESR (LESR)

4.1. はじめに

4.1.1 LESR に注目する理由

ギャップ中の移動度端近傍に連続的に分布する浅い局在準位はバンド裾準位と呼ばれ、アモルファス半導体に共通して存在する。a-Si:Hでは、光学吸収スペクトル[1]や、光電子放出スペクトル[2]、ドリフト移動度測定 of multiple trapping モデル[3]、変調光電流 (MPC: modulated photo current) スペクトル[4]等、複数の方法でバンド裾の存在がはっきりと確認されている。バンド裾の起源は、アモルファス構造に起因するポテンシャル不規則性と考えられているが、具体的なことは全く明らかになっていない。

バンド裾準位に電子・正孔をトラップさせると、そこに空間的に局在した不対電子が生じる。低温 (約 150 K 以下) では、この不対電子のスピン寿命が十分長くなり、ESR で観察できるようになる。例えば、アンドープ a-Si:H を低温で照射すると、 $g = 2.0055$ のダングリングボンドの信号 (図 4-1(a)) に加えて、 $g = 2.004$ と 2.01 の2つの新たな信号が出現する (図 4-1(b)) [5]。これを LESR (Light-induced ESR) と呼ぶ。他方、ドーピングによってフェルミ準位をバンド裾領域まで移動させると、暗状態でも、n 型の a-Si:H では $g =$

2.004 の信号 (図 4-1(c)) が、p 型の a-Si:H では $g = 2.01$ の信号 (図 4-1(d)) が観察される[6]。ドーピングやフォトルミネッセンス (PL)、光電気伝導度測定を総合した結果、 2.004 信号が伝導帯バンド裾に局在した電子 (バンド裾電子)、 2.01 信号が価電子帯バンド裾に局在した正孔 (バンド裾正孔) であると Street 達は結論した[7]。したがって、アンドープ a-Si:H の LESR、もしくはドーピング a-Si:H の $2.004 \cdot 2.01$ 信号を調べれば、バンド裾準位の起源を解明することができる。ただし、そのためには ESR スペクトルから ^{29}Si 超微細相互作用を抽出する必要がある。アンドープ LESR スペクトルの ^{29}Si 超微細構造は、Yamasaki 達のエコー検出 ESR 測定によって初めて確認された[8]。しかし、LESR スペクトルでは 2.004 信号と 2.01 信号が重なっているために、検出した ^{29}Si 超微細構造がどちらの信号からどのように生じているのか不明であった。彼等は、この ^{29}Si 超微細構造が両方の信号からほぼ同等に生じていると仮定して、超微細構造の面積割合 ((2-10)式) を見積もった。その結果、LESR 信号中心がダングリングボンドのように 1 個の Si 原子に局在している可能性を示唆した。しかし、超微細構造の重なりをどう評価するかでこの結果は大きく変わって

しまう。正確でもっと詳しい情報を引き出すには、何らかの方法で超微細構造を 2.004 信号の成分と 2.01 信号の成分に分ける必要がある。他方、ドーパ a-Si:H では 2.004 信号と 2.01 信号が独立に観測されるので、信号の分離が不要な分、有利なように思える。しかし、ドーパント自身が 100% の確率で核スピンを持っているため (表 4-1)、ドーパントの超微細構造の妨害を受けるという問題が生じる。例えば、P ドープ a-Si:H のスペクトルでは ^{31}P の超微細構造 (分裂幅約 27 mT) が 2.004 信号に大きく重なっているために (図 4-1(e)) [9,10]、2.004 信号の ^{29}Si 超微細構造を見い出すことができない。同じような事情が、 ^{75}As (自然存在比 100%、核スピン 3/2) をドーパした n 型 a-Si:H でも発生する [9]。他方、B ドープ a-Si:H では、2.01 信号の線幅が広いために、ドーパントであるボロンの超微細構造も、 ^{29}Si の超微細構造も両方とも観測されない。

したがって、本研究は、 ^{29}Si 超微細構造がはっきりと観測されるアンドープ a-Si:H の LESR に焦点を絞り、このスペクトルを実験的に分離することを目指して試行錯誤を繰り返した。その結果、スピン格子緩和時間 (T_1) の違いをうまく利用すればスペクトルの実験的分離ができることがわかった。 ^{29}Si 超微細構造が分離できれば、不対電子の波動関数の正確な情報を引き出すことができる。そして、LESR 信号中心の起源を決定することができるだろう。

LESR 信号中心の起源は、バンド裾の起源は何かという重要な課題につながっているだけでなく、もう 1 つの大きな問題とも関連している。それは、熱平衡状態のアンドープ a-Si:H に大量の

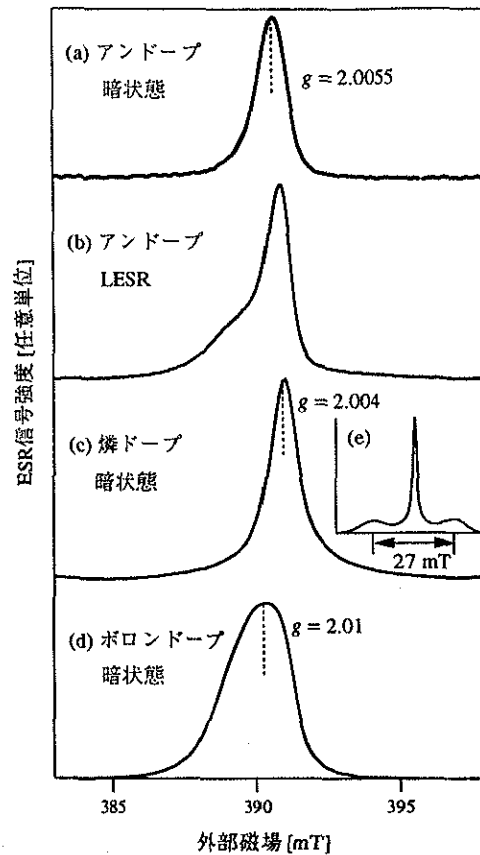


図 4-1 アンドープ・ドーパ a-Si:H の ESR スペクトル。エコー検出 ESR 法により 30 ~ 50 K で測定。2.004 信号がバンド裾電子、2.01 信号がバンド裾正孔の信号である。

	^{31}P	^{75}As	^{10}B	^{11}B
自然存在比 [%]	100	100	20	80
核スピン	1/2	3/2	3	3/2
等方的分裂 [mT]	368	340	24	72

表 4-1 ドーパントの核スピンと等方的超微細分裂定数 [11]。 $^{10,11}\text{B}$ の場合は A_{10} 、 ^{31}P については A_{31} 、 ^{75}As については A_{75} を表記した。

荷電ダングリングボンドが存在するか否か、という問題である。例えば、 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 、 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ といった VI 族元素を主成分とするカルコゲナイド (chalcogenide) 系アモルファス半導体でも LESR 信号が観測されている。しかし、これらの試料では $a\text{-Si:H}$ と違って暗状態では ESR 信号が見えない[12]。これは、ダングリングボンドの実効相関エネルギー (effective correlation energy) U_{eff} が負であるためとして説明された[12-14]。暗状態において ESR 信号が観測されないのは、全てのダングリングボンドが正と負に荷電して対を作り、 $S = 0$ となったためである。そして、LESR 信号中心の起源は、光生成した電子と正孔を捕獲した荷電ダングリングボンドと考えられた。一方、 $a\text{-Si:H}$ では、ダングリングボンドの信号が暗状態で観察されること、ドーピングに対してフェルミ準位の移動がスムーズに行われることなどから U_{eff} は正であるとされている[7,15,16]。それにもかかわらず、負の U_{eff} をもつ荷電ダングリングボンドが大量 ($> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) に共存している可能性が議論されている[8,17-19]。これらの荷電ダングリングボンドは光誘起欠陥の起源の候補として提案された。もしも大量に存在するのならば、カルコゲナイド系アモルファス半導体のように LESR 信号として観察される可能性が高い。光誘起欠陥生成機構の解明は $a\text{-Si:H}$ 物性研究の最大の課題の1つであり、LESR 信号中心の起源はその課題につながる重要性をもっている。

4.1.2. LESR 信号の性質

続く 4.2 節では、LESR 信号の性質として、スピン格子緩和、光強度依存性について詳しい測定を行った。ここでは、それ以外の性質についてわかっていることを述べる。

暗状態の 2.0055 信号と違い、LESR 信号は非平衡定常状態下での信号であることに注意する必要がある。LESR 信号が観測される第 1 の条件は、光照射によって図 4-2(a)のように電子と正孔の擬フェルミ準位 E_n 、 E_p がそれぞれバンド裾領域に十分に入ることである。ドーピングした $a\text{-Si:H}$ では、ドーピングによってフェルミ準位 E_F が伝導帯バンド裾 (図 4-2(b)) もしくは価電子帯バンド裾 (図 4-2(c)) に入っているため、それぞれ 2.004 信号と 2.01 信号が単独で観察される。擬フェルミ準位は光強度 (Φ) と温度 (T) の関数であり、温度が下がれば下がるほど、光強度が上がれば上がるほど、移動度端に向かって上昇する。その結果、LESR 信号強度も増加を示す。温度を下げると、LESR 信号強度は、ボルツマン因子の増加に加えて、指数関数的な増加を示す[8]。光強度を上げると、信号強度は Φ^2 に比例した緩やかな増加を示す[20]。

LESR やドーピング $a\text{-Si:H}$ のバンド裾信号が観測されるのは、約 150 K 以下の低温である。それ以上の温度で観測されない理由は主に 2 つ挙げられる。1 つは、温度が上昇すると、不対電子の数が減少することである。不対電子の数を N 、生成率を P 、寿命を τ とすると、定常状態では $dN/dt = P - N/\tau = 0$ より $N = P\tau$ となって、不対電子の数は寿命に比例する。温度の上昇は、バンド裾から

伝導帯・価電子帯への不対電子の熱励起を頻繁にし、不対電子の寿命を著しく短くする[21]。その結果、ESRの感度限界にひっかかってしまう。もう1つの理由は、熱励起された自由キャリアとの間の磁氣的相互作用によって、不対電子の電子スピンの寿命 (T_1) が短くなり、寿命広がりがかかることである。この様子は、スピン格子緩和時間の温度依存性と電気伝導度の測定から明らかにされている[21]。寿命 (不対電子自身の寿命 + T_1) の条件を満たすことが LESR 観測の第2の条件であり、バンド裾の不対電子が全て LESR で観測できるとは限らない。これは 4.3.2 節の議論と関係している。

a-Si:H だけでなく様々なアモルファス半導体の光学吸収スペクトルには、移動度ギャップエネルギーよりも低エネルギー側に Urbach 裾と呼ばれる指数関数裾 ($\propto \exp(E/E_0)$ 、裾の傾きを決定する特性エネルギー E_0 を Urbach エネルギーと呼ぶ) が存在する[1]。これは、少なくとも片側のバンド裾がギャップ中央に向かって指数関数的に減衰していることを示している。a-Si:H の場合、価電子帯のバンド裾がこのような指数関数裾となっていると考えられている[1,2]。伝導帯も指数関数裾になっているとする報告もあるが[3]、異論があり確定していない。この点は 4.3.3 節で詳しく議論される。いずれにしても、バンド裾の分布は価電子帯の方が伝導帯側よりも幅広く、ギャップ中の深いところまで分布している。両方のバンド裾を指数関数裾で表した場合、裾の傾きエネルギーは伝導帯側で $E_0 = 0.025$ eV、価電子帯側で $E_0 = 0.050$ eV と見積もられている[2,3]。 $E_0 < E_g$ のため、 E_{fp} は E_{fn} に比べてギャップ中央よりにあ

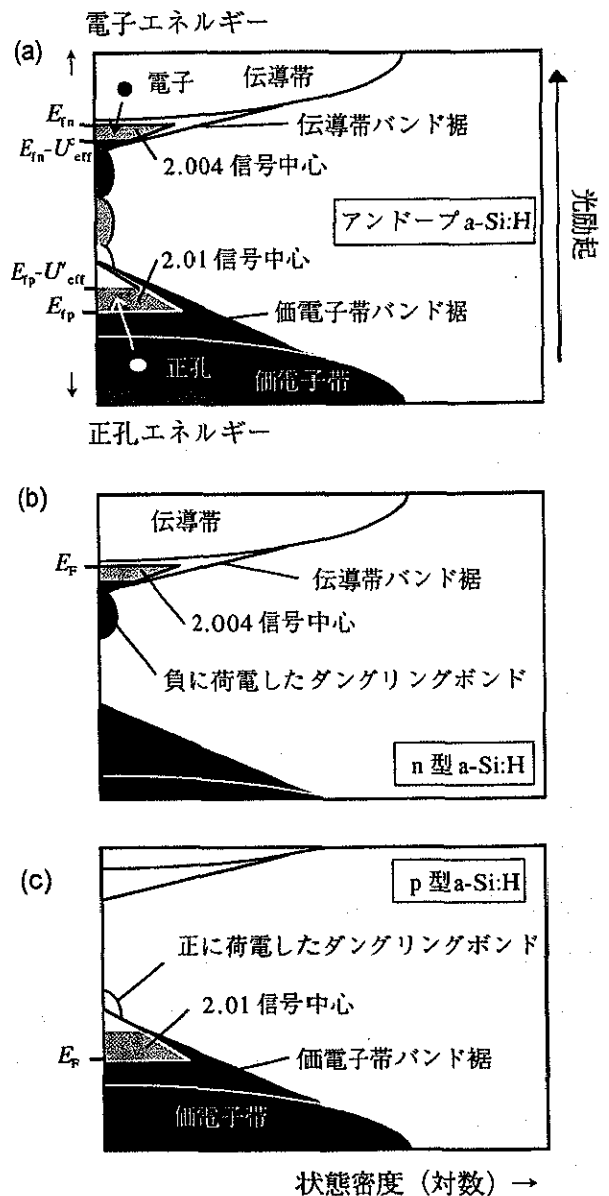


図 4-2 (a) 光照射下のアンドープ a-Si:H と、(b) 暗状態の n 型 a-Si:H、(c) 暗状態の p 型 a-Si:H のギャップ状態。 E_F はフェルミ準位。ただし、 $U_{gr} < 0$ のダングリングボンド準位とドープの作る準位は除いた。

る。したがって、2.01 信号中心の平均エネルギー位置は 2.004 信号中心よりも深い[6,22]。

伝導帯、価電子帯バンド裾準位の実効相関

エネルギー ($U_{\text{eff}}^e, U_{\text{eff}}^v$) を考慮すると、不対電子準位は、主に (電子エネルギーに対して) $E_{\text{fn}} - U_{\text{eff}}^e$ から E_{fn} の間、(正孔エネルギーに対して) E_{fp} から $E_{\text{fp}} - U_{\text{eff}}^v$ の間にだけ存在する。ダングリングボンドのように強く局在した波動関数では $0.2 \sim 0.3$ eV[15,23]と U_{eff} はかなり大きい (狭い空間に2つの電子を閉じ込めなければならないため)、波動関数がより広がったバンド裾の局在状態では U_{eff} の値は小さくなることが予想される。2.004・2.01 信号が観測されることから U_{eff}^e と U_{eff}^v はともに正である。2.004・2.01 信号のスピンの温度依存性[21]やドーピング依存性[9]から $U_{\text{eff}}^e, U_{\text{eff}}^v$ の値はそれぞれ $E_{\text{u}}^e, E_{\text{u}}^v$ の値と同じくらいであることが示されている。この結果、バンド裾の不対電子密度は $U_{\text{eff}}^e \cdot U_{\text{eff}}^v$ の影響をあまり受けない[9]。

LESR 信号が明瞭に観測されるのは、ダングリングボンド密度の低い試料 ($N_{\text{dark}} = 10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) に限られる。ダングリングボンドはキャリアの再結合中心として働くので、 N_{dark} が大きくな

るとバンド裾の不対電子の数が減少する。それと同時に、スペクトルは 2.0055 信号が優勢になるので、LESR 信号を観測するのが急速に難しくなる。光照射下では、ダングリングボンドから荷電ダングリングボンドへの変換と、逆に荷電ダングリングボンドから中性のダングリングボンドへの変換が拮抗する。したがって、2.0055 信号強度は光照射によって変化する可能性がある。このような議論は複数の論文で行われている[24-27]。中には暗状態の数倍の 2.0055 信号が含まれているとする報告もあるが[24]、LESR 信号に隠された 2.0055 信号の実験的見積りは容易ではなく、確定していない。しかし、LESR 信号中心密度が 10^{17} cm^{-3} 近くかそれ以上になると、LESR スペクトルがその強度によらずいつも一定になるのに対し、LESR 信号強度を小さくしていくと 2.0055 信号の影響が徐々に見え始める[26,27]。LESR 信号強度が大ききところでは、2.0055 信号の影響は小さいと考えてよい。

4.2. 結果

4.2.1. スピン格子緩和

スピン格子緩和の様子は、パルス ESR の 3 パルス inversion recovery (180° パルス $\rightarrow t$ $\rightarrow 90^\circ$ パルス $\rightarrow \tau \rightarrow 180^\circ$ パルス $\rightarrow \tau \rightarrow$ エコー、 $\tau = 240$ nsec、 t 掃引：図 2.8(b)参照) で直接測定することができる。 180° パルスで磁化ベクトル M を $-Z$ 軸に反転させ、時間 t だけスピン格子緩和回復させたところで、 M の大きさを 2 パルスエコーで観測するというものである。図 4-3(a) は、この方法で測定したアンドープ試料の照射下・30 K でのスピン格子緩和曲線である。外部磁場を 389.0 mT、391.8 mT にすることで、2.004 信号と 2.01 信号の緩和曲線を測定した (図 4-3(b)参照)。今の系の場合、 T_1 に分布があるため、スピン格子緩和曲線は伸張指数関数、

$$I(t)/I(0) = 1 - 2\exp[-(t/T_1)^\beta], \quad (4-1)$$

で表される [28]。 T_1 がスピン格子緩和時間で、 β は T_1 の分布幅を表す分散パラメータ ($0 \leq \beta \leq 1$) である。 $\beta = 1$ の時は T_1 に分布がない単純な指数関数的な緩和となり、 β が小さくなるにつれて T_1 の分布幅は大きくなる。30 K での T_1 、 β の値は表 4-2 にまとめられている。この測定の結果、2.004 信号の方が 2.01 信号よりも T_1 が 2~3 倍長いことが分かった。これは、伝導帯と価電子帯のバンド幅の電子状態の違いが反映されていると思われる。実際、後の 4.3.1 節では、2.004・2.01 信号中心の波動関数とこの T_1 の差の関連が定性的に説

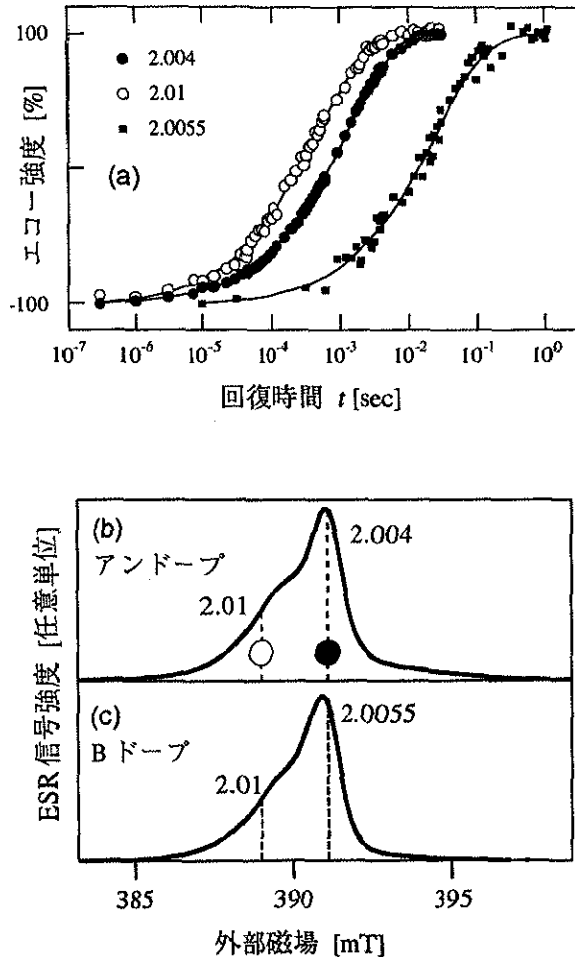


図 4-3 (a) LESR 2.004・2.01 信号、および暗状態 2.0055 信号のスピン格子緩和曲線 (30 K)。試料はアンドープ、 $p = 9.1$ at.%, $N_{\text{dark}} = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。
(b) アンドープ試料 ($p = 9.1$ at.%, 30 K)、および、(c) B ドープ試料 (50 K) の LESR スペクトル。破線の位置で緩和曲線を測定した。図中のシンボルは(a)と対応している。

明される。このような T_1 の差は、ドープした試料の 2.004 信号と 2.01 信号の間でも観測されてい

る[21]。また、a-Si:Hだけでなくa-Ge:Hでも、伝導帯バンド裾電子の方が価電子帯バンド裾正孔よりも T_1 が長くなっている[21]。ただし、cw-ESR信号の飽和現象を利用した間接的な情報であり、また、同一の試料で電子と正孔の信号を観測した訳ではないので、試料によるばらつきの影響も混在している。

他方で、暗状態の2.0055信号は2つのLESR信号よりもはるかに長い T_1 をもっていた(表4-2)。光照射下の非平衡状態では、ダングリングボンド \leftrightarrow 荷電ダングリングボンドの変換が起こり、これが2.0055信号の T_1 を短くする可能性がある[21]。また、共存しているLESR信号との間のクロス緩和(同じくらいのZeemanエネルギーを持っている2つのスピンの間でエネルギーをやり取りし、スピンのフリップフロップを起こす現象)によっても T_1 は短くなり得る[29]。そこで、Bドープa-Si:Hを使って、強い光照射下(100 mW/cm²)での2.0055信号(図4-3(c))の T_1 を測定した。この2.0055信号は、試料中にもともと存在していた正に荷電したダングリングボンド(図4.2(c)参照)が光生成した電子をトラップすることで生じたものである。光照射下においても2.0055信号の T_1 は、共存している2.01信号よりも6倍以上長かった。したがって、2.0055信号のスピングリ緩和は光照射下においてもLESR信号よりもずっと遅いということがわかった。これを利用すれば、パルス系列の繰り返し時間 RT をLESR信号の100%回復時間ぎりぎりに設定することで、LESRスペクトル中の2.0055信号成分を相対的に減少させることができる。

図4-4はLESR 2.004・2.01信号の T_1 と β の

試料と条件	g	B_r [mT]	T_1 [msec]	β
アンドープ (30 K)				
LESR	2.004	391.1	1.3	0.59
LESR	2.01	389.0	0.47	0.61
暗状態	2.0055	391.8	26	0.58
Bドープ (50 K)				
LESR	2.01	389.0	0.06	0.59
LESR	2.0055	391.1	0.38	0.69

表4-2 スピングリ緩和のパラメータ。 B_r は測定磁場。アンドープ試料は $p = 9.1$ at.%, $N_{\text{dark}} = 4 \times 10^{15}$ cm⁻³。

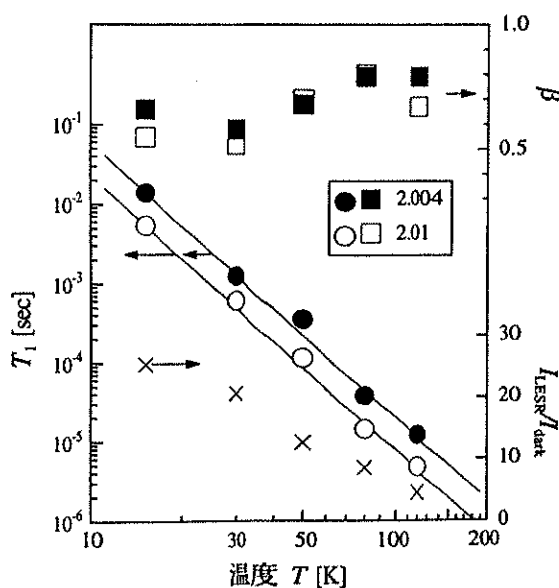


図4-4 LESR 2.004・2.01信号のスピングリ緩和パラメータ T_1 、 β の温度依存性。測定試料は、アンドープ、 $p = 4.7$ at.%, $N_{\text{dark}} = 1 \times 10^{15}$ cm⁻³。実線は $T^{-3.4}$ のラインを示している。

温度依存性を示している。この測定では RT を LESR 信号が回復するぎりぎりの時間に設定している。同じ RT を使って測定した LESR と暗状態 2.0055 スペクトルのピーク高さの比 ($I_{\text{LESR}}/I_{\text{dark}}$) を図中に示した。本測定の温度範囲 (≤ 120 K) において I_{LESR} は I_{dark} の 4 倍以上なので、図の T_1 の中には 2.0055 信号の寄与はほとんどないと考えられる。一般に、 T_1 は、温度 T に対して $T_1 \propto T^{-\alpha}$ という依存性を示す[29,30]。測定した温度範囲 (15~120 K) で、2.004 信号、2.01 信号の両方について $c \sim 3.4$ の同じようなべき乗則が観測された。これは、ドーブ試料で 30~100 K の範囲で観測された $c=2\sim3$ のべき乗則とは少しずれている[21]。しかも、3.4 という c の値は、簡単なスピン格子緩和過程 (直接過程 $c=1$ 、Raman 過程 $c=5\sim9$ ；デバイ温度よりも低温、 $c=2$ ；デバイ温度よりも高温) では説明できない[29,30]。

4.2.2. LESR スペクトルの ^{29}Si 超微細構造

図4-5はアンドーブ試料の LESR スペクトルの ^{29}Si 存在比依存性を示している。スペクトルは $RT = 10$ msec の 2 パルス Hahn エコー法 (90°パルス— τ —180°パルス— τ —エコー、 $\tau=240$ nsec；図 2-8(a)参照) で 30 K において測定された。同じ方法で測定された暗状態 2.0055 信号に比べて LESR スペクトル面積は 20 倍以上大きく、LESR スピン密度は 8×10^{16} から $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の間にあった。

^{29}Si 存在比が多くなるにつれて、 $g = 2.004$ ピークの高さが小さくなっている様子が分かる。

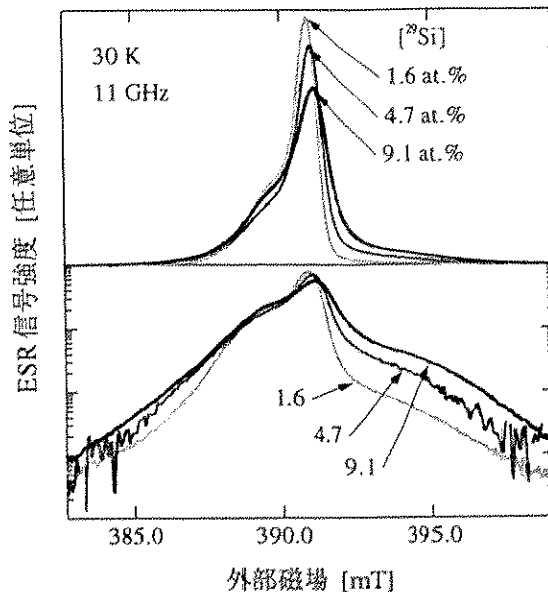


図 4-5 $p=9.1, 4.7, 1.6$ at. % アンドーブ試料の LESR スペクトル。信号面積で ESR 信号強度を規格化した。下図の縦軸は対数軸。

これは、弱い ^{29}Si 超微細分裂によって信号のブロードニングが起こった分、ピークの高さが減少したためである。もともと 2.004 信号の方が線幅が狭いため、顕著にブロードニングの効果が現れた。

図 4-5 の対数プロットを見ると、2.004 信号の高磁場側の裾 (≥ 392.5 mT) に、線幅の広い弱い信号が存在しているのがよくわかる。これが高磁場側の ^{29}Si 超微細分裂ラインである[8]。LESR スペクトル全体におけるこの信号の面積割合 s_{br} を ^{29}Si 存在比 p に対してプロットしたものが図 4-6(a)である。 s_{br} の値を見積もる時には、 $g = 2.004$ ピークから裾を外挿して高磁場側の ^{29}Si 超微細分裂ラインを分離する作業をおこなった。この時、裾は指数関数的に減衰すると仮定した。この分離の正しさは、ダングリングボンドのスペクトルで確認した (図 4-6(b)参照)。LESR スペクトルの

s_{hr} の値はダングリングボンドの場合と同じような傾きで増加を示している。 p に対する増加は、この信号が ^{29}Si 超微細分裂ラインであることを証明している。 ^{29}Si 超微細構造を最初に発見した論文では、 $p = 4.7 \text{ at.}\%$ の時に $s_{hr} = 2.4 \%$ となることが報告されている[8]。これがダングリングボンド信号の場合の値と同じであることから、LESR信号中心はダングリングボンドのように1個のシリコンに局在した中心ではないか、と推察された[8]。しかし、それは2.004信号と2.01信号の両方から超微細分裂が等しく発生していると仮定した場合の話である。現実には、2つの信号からどのように超微細分裂が発生しているのかわからないので、最終的な結論は信号の分離を実現しなければわからない。幸運なことに、前節の2つの信号の間の T_1 の違いをうまく利用すれば、信号の実験的分離が可能である。

4.2.3 LESR スペクトルの実験的分離

この節では、 T_1 の差をうまく利用したLESRスペクトルの実験的分離を実行する。LESRスペクトルの分離には、11 GHzで測定したエコー検出ESRスペクトルを用いた。これは通常の9.5 GHzのXバンドの測定よりも2つの信号の重なりが減少するためである。まず最初に ^{29}Si 超微細構造の強度が最も強い $p = 9.1 \text{ at.}\%$ の試料から解析する。

30 Kにおいて、2つの信号の強度をともに最大にするエコー測定のリターン時間 RT は約10

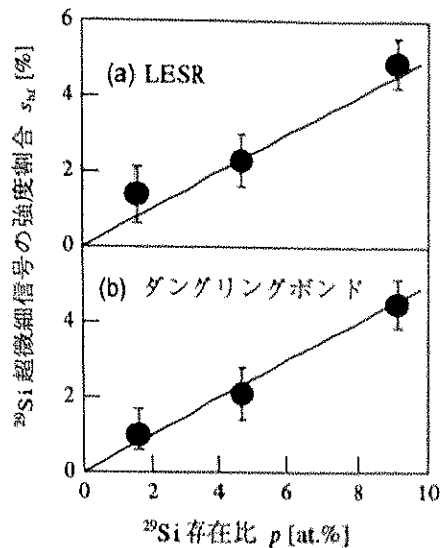


図 4-6 高磁場側 ^{29}Si 超微細分裂ラインの面積割合 s_{hr} 。(a) LESR の場合、(b) ダングリングボンドの場合。実線は $s_{hr} = p/2$ のラインを示している。ダングリングボンド信号の場合、第3章の結論 ((2-10)式で $N=1$) から、 s_{hr} の値はこのラインにのるはずである。実際、見積もられた s_{hr} は非常によい一致を示した。これから、高磁場側 ^{29}Si 超微細分裂ラインの分離が正しく行われていることが保証される。

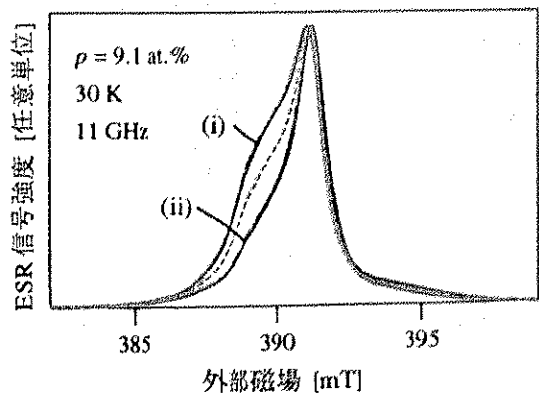


図 4-7 $p = 9.1 \text{ at.}\%$ 試料のエコー検出 ESR スペクトル。(i)は2パルス Hahn エコー ($RT = 0.5 \text{ msec}$)、(ii)は3パルス stimulated エコー ($RT = 10 \text{ msec}$ 、 $\tau = 1 \text{ msec}$)で測定したもの。破線は図 4.5 の標準的なスペクトル。

msecである(図4-3(a)参照)。したがって、 T_1 の短い2.01信号を優先的に取り出すには、2パルス Hahn エコー検出 ESR において $RT=0.5$ msec とすればよい。逆に T_1 の長い2.004信号を取り出すには、 RT を10 msecに戻して、3パルス stimulated エコー (90° パルス- τ - 90° パルス- τ' - 90° パルス- τ -エコー、 $\tau=240$ nsec、 $\tau'=1$ msec、 $RT=10$ msec: 図2-8(c)参照) でエコー検出 ESR スペクトルを測定すればよい。3パルス stimulated エコーは τ' に対して時定数 T_1 で減衰するため、 $\tau'=1$ msec とすれば、 T_1 の長い2.004信号がより多く取り出されることになる。 τ' を1 msec よりも長くすると、エコー信号強度の減衰が大きすぎてメリッ

トがなかった。以上の2つのエコー検出 ESR 法によって測定した $p=9.1$ at.%の試料のスペクトルが図4-7である。比較のために $g=2.004$ のピーク高さを合わせるように ESR 信号強度を規格化し、参考のために、図4-5にある通常のスpectrumも合わせて表示した。2.01信号の相対強度が予定通りに変わっていることがわかる。それに対し、高磁場側の ^{29}Si 超微細分裂ラインはほとんど変化していない。これは、この超微細構造が主に2.004信号からきていることを示しており、非常に重要な結果である。

どちらか片方の信号が消えるように、2つの spectrum を引き算し合うと、信号の実験的分離

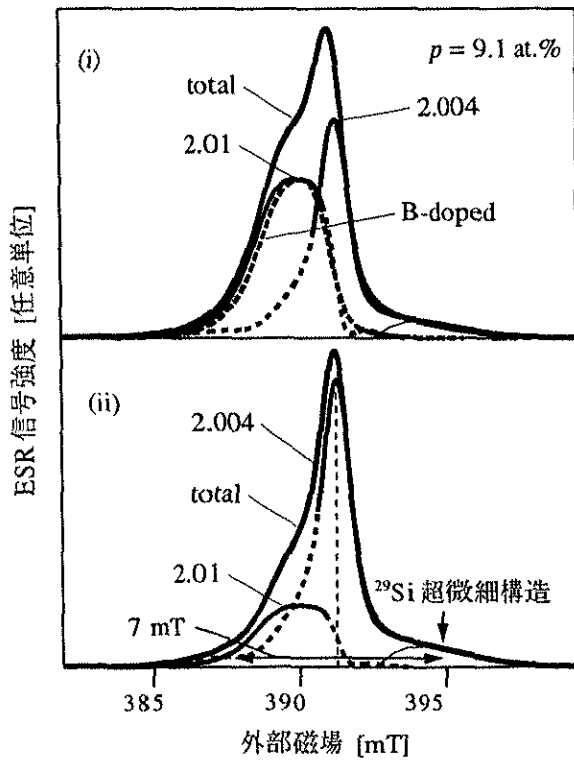


図4-8 $p=9.1$ at.%試料の LESR スペクトルの実験的分離。図4-7の2つの spectrum を使用。点線部は多少の任意性を含んでいる。破線は Bドープ2.01信号。

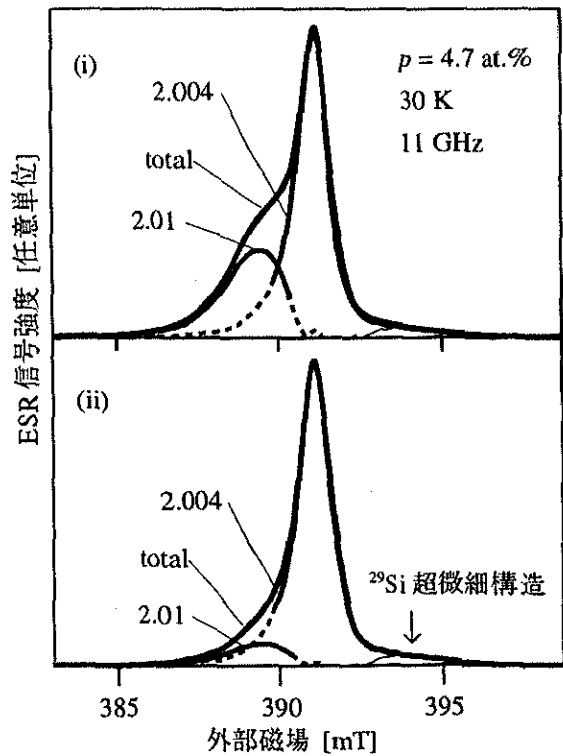


図4-9 $p=4.7$ at.%試料の LESR スペクトルの実験的分離。(i)の spectrum は2パルス Hahn エコー法、(ii)の spectrum は3パルス stimulated エコー法で得た。

ができる(図4-8)。2.004信号と2.01信号間のクロス緩和や T_1 の分布の影響等により、2つの信号が大きく重なっているスペクトルの中心部分はうまく分離ができなかった。しかし、高磁場側の超微細構造が2.004信号に帰属していることははっきりと確められた。分離された信号は $g = 2.004$ と2.01の位置にピークをもった。2つの信号の面積比は、正しい相対強度をもった図4-5のスペクトルに対して、[2.004信号面積]:[2.01信号面積]=1.3:1となった。同様の実験的分離を $p = 4.7$ at.%の試料でも行ったのが、図4-9である。この時も、高磁場側の超微細構造は2.004信号に帰属した。図4-5のスペクトルに対する2つの信号の面積比も[2.004面積]:[2.01面積]=1.3:1となった。 $p = 1.6$ at.%試料においては、 ^{29}Si 超微細構造の強度が小さいため、超微細構造を実験的に分離する作業ができなかった。

4.2.4. LESR 信号中心の電子状態

前節で ^{29}Si 超微細構造の実験的分離ができたので、その結果を基にLESR信号中心の波動関数の情報を求めていく。

まず第一に重要な情報は、分離された信号における ^{29}Si 超微細構造の面積割合 S_{hf} である。 S_{hf} は(2-10)式で見たように、不対電子が分布しているSi原子数 N と結び付いている。 $N = 1, 2$ の時の超微細分裂ラインの強度(面積)とその分布を図4-10(a), (b)に示した。一般に N が1よりも大きくなると、図4-10(b)の $p^2/2$ ラインのように、中心

ラインと重なる超微細分裂ラインがでてくる。しかし、 N が小さく、かつ $p \ll 1$ の時には、そのような超微細分裂ラインの強度は非常に小さく無視でき、高磁場側と低磁場側の超微細分裂ラインの面積割合の合計はほぼ S_{hf} に等しい。分離した2.004信号について S_{hf} の値を求めれば、 N の値を知ることができる。それには、前節で活用した高磁場側 ^{29}Si 超微細分裂ラインの面積割合の見積もりを、分離された2.004信号の高磁場側半分(≥ 391 mT)に対して適用する。すると図4-8および図4-9に示したように高磁場側 ^{29}Si 超微細分裂ラインが見積もられて、その面積割合が

$$\begin{aligned} S_{\text{hf}} &= 20 \pm 3\%, & p &= 0.091 \text{ の時,} \\ S_{\text{hf}} &= 9 \pm 3\%, & p &= 0.047 \text{ の時,} \end{aligned} \quad (4-2)$$

となり、(2-10)式から

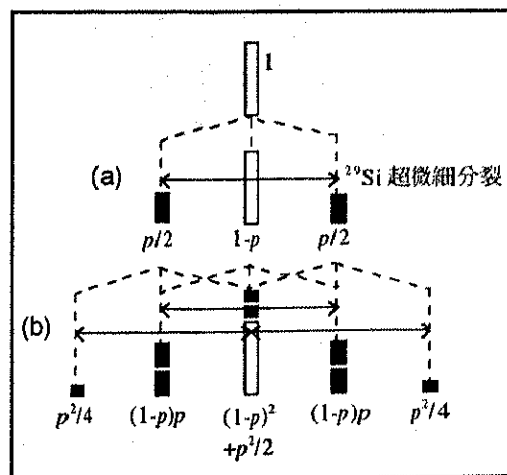


図4-10 ^{29}Si 超微細分裂ラインの分布(黒い線)。(a) $N=1$ 、(b) $N=2$ の時(2つの超微細分裂が等しい大きさをもつと仮定した)。黒い線の強度合計が $1 - (1-p)^N$ となる。

$$\begin{aligned} N &= 2.3 \pm 0.4, & p &= 0.091 \text{ の時,} \\ N &= 2.1 \pm 0.4, & p &= 0.047 \text{ の時,} \end{aligned} \quad (4-3)$$

という結果を得る。したがって、2.004 信号中心の波動関数は主に 2 個の Si 原子にまたがって分布しているという結論が得られる。得られた N の値は、誤差の範囲内だが、若干 2 より大きいように見える。1つの可能性としては、 S_{H} の見積りの際に、弱い超微細分裂（スペクトルに見えているメインの ^{29}Si 超微細分裂の次に大きい超微細分裂）の寄与を含めてしまったのかもしれない。しかし、現在のデータからははっきりとした事はわからない。以上の計算においては、波動関数が N 個の Si に均一に分布している (N 個の超微細分裂の大きさが全て等しい) と考えていたが、実際の波動関数分布は N 個の Si 原子でばらつきをもっているはずである。しかし、そのようなばらつきは超微細構造の線幅に寄与するだけで、上の結論には影響しない。

もう 1つの重要な情報は、等方的 ^{29}Si 超微細分裂の大きさである。分離した 2.004 信号に対しては、図 4-8 に示しているように、

$$A_{\text{iso}} \sim 7 \text{ mT}, \quad (4-4)$$

と求められる。これは、(3-11)式のダングリングボンド中心の A_{iso} と近い値である[33]。 A_{iso} は主に、2.004 信号中心の波動関数の $3s$ 軌道成分 ($\alpha_1^2 \sigma_1^2$) からきているので、(2-9)式から、

$$\alpha_1^2 \sigma_1^2 \sim \alpha_2^2 \sigma_2^2 \sim 5 \%, \quad (4-5)$$

と波動関数の情報が求められる。ここで、 $i=1, 2$ は N の中に数えられた 2 つの Si サイトを表している。ダングリングボンドの場合、第 3 章で示したように 3 配位 Si サイト $i=1$ で $\alpha_1^2 \sigma_1^2 \sim 5\%$ であり、うち $\alpha_1^2 \sim 50\%$ 、 $\sigma_1^2 \sim 10\%$ であった。そして sp 混成比は $\sigma_1^2/\pi_1^2 \sim 1/9$ である。ギャップ中央にエネルギー準位をもつダングリングボンド中心と比べると、バンド裾の信号中心の局在度はもっと小さいはずである。ゆえに、

$$\alpha_1^2, \alpha_2^2 < 50 \%, \quad (4-6)$$

と考えられる。この結果、(4-5)式を満たすためには、 σ_1^2, σ_2^2 の値が 10% よりも大きいと考えなければならない：

$$\sigma_1^2, \sigma_2^2 > 10 \%, \quad (4-7)$$

つまり、2.004 信号中心の 2 個の Si 原子上での sp 混成比はダングリングボンドの 3 配位 Si よりも大きいということがわかる。

一方、2.01 信号の方はどうだろうか。LESER スペクトルに見えていた高磁場側の ^{29}Si 超微細分裂ラインはほとんど 2.004 信号のものだったので、分離した 2.01 信号には ^{29}Si 超微細構造が確認されなかった。したがって、少なくとも、2.01 信号の等方的 ^{29}Si 超微細分裂は 2.004 信号よりも小さいことがわかる。図 4-8 に示したように、分離した 2.01 信号は、B ドープ試料の 2.01 信号と非常によく似ていた。B ドープ試料の 2.01 信号を見ると、同じように ^{29}Si 超微細分裂が見えないし、線形が非対称であった。2.01 信号の線形の非対称

性的原因として考えられるのは、線幅程度の²⁹Si超微細分裂の存在か、あるいは、g値の異方性(粉末パターン)である。

そこで、Bドーブ2.01信号を3・34 GHzのcw-ESRで測定してみた。もしも²⁹Si超微細構造の重なりによって非対称な線形が生じているのであれば、3 GHzの線幅の狭くなったスペクトルでは超微細構造が確認できるはずである。しかし、線幅が1.0 mTにまで減少したにもかかわらず、超微細構造らしきものは検出されなかった(図4-11(a))。したがって、2.01信号には、3 mT以上の等方的超微細分裂は存在せず、線形の非対称性はg値の異方性からきていることがわかった。その証拠に、線形の非対称性は34 GHzのスペクトルにおいてさらに顕著になった。これは粉末パターンの分布幅が広がったためである。第3章の中心ラインの粉末パターンシミュレーション法を使って、図4-11(a)のスペクトルをフィッティングし、g主値を見積もってみた。結果は、 $g_{||} > g_{\perp}$ でも $g_{\perp} > g_{||}$ でもフィッティング可能で、2.0056~2.0067と2.014~2.019の2つのg主値で周波数の違う3つのスペクトルが再現できた(図4-11(a)の破線)。これは2.01信号中心の軸対称性を仮定した場合の話であるが、そうでない時は図4-11(b)のようになっていると考えられる。いずれにしても、g主値の2つはだいたい2.006~2.007と2.014~2.019であって、もう1つのg主値がその間にある(図4-11(b)の点線の位置)。一番小さいg主値は、 $g=2.004$ にかなり近い。このため、いくら周波数を大きくしても、LESR2.004・2.01信号の分離は難しいことが予想される。実際、34 GHzにしてもLESRスペクトルの分離はほとんど

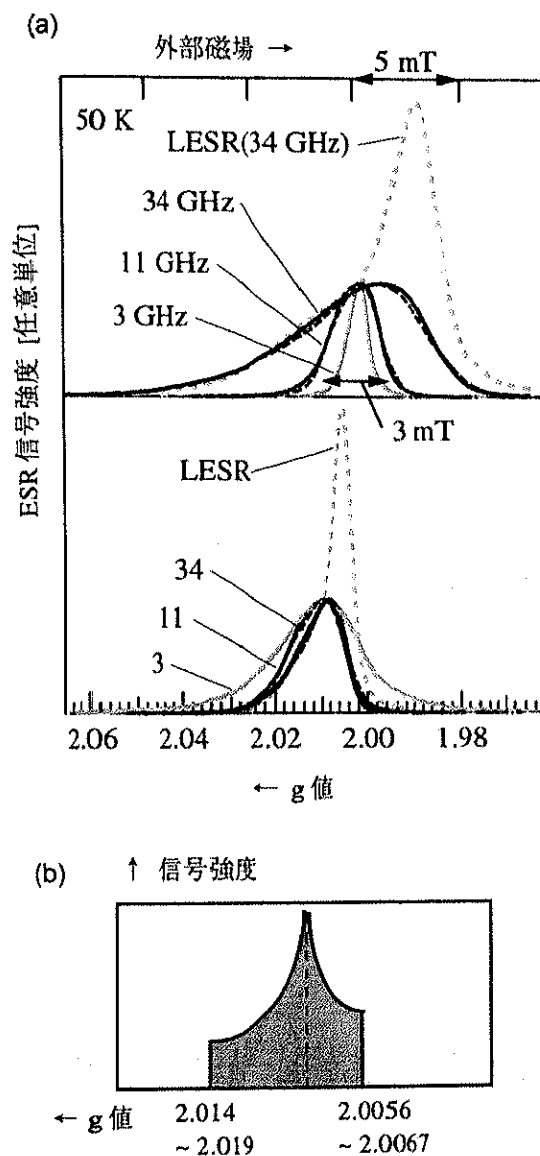


図4-11 (a) 3、11、34 GHzでのBドーブ2.01スペクトル(実線)。破線は粉末パターンシミュレーションの結果。信号強度をピーク高さで規格化して表示。点線はアンドープ試料($p = 9.1 \text{ at.}\%$)の34 GHz-LESRスペクトル。LESR信号強度は2.01信号強度がBドーブスペクトルと同じ程度になるように規格化した。上図は、横軸 = 外部磁場の普通のスペクトル、下図は(2-1)式を用いて外部磁場をg値に変換して表示したものである。(b) 2.01信号の粉末パターン。シミュレーション結果から予想したもの。

進まず、LESRの2.01信号の低磁場側半分はBドープ2.01信号とよく一致した(図4-11(a))。これは、LESRの2.01信号がBドープ2.01信号と同じようなg主値をもち、g値の異方性で線幅が決まっていることを示している。

2.01信号中心のエネルギー位置は、2.004信号中心よりもギャップ中の深い位置にある[6,22]。よって、2.01信号中心の方が強く局在しているはずであり、sp混成比が同じならば2.004信号中心よりも多くの3s軌道成分をもっているはずである。しかし、2.004信号中心よりも小さな等方的²⁹Si超微細分裂(<3 mT)を示すのだから、2.01信号中心の3s軌道成分は2.004信号中心よりも小さいと考えなければならない。3s軌道成分が小さく、局在度が高い分、2.01信号中心はかなり3p軌道が優勢になっているはずである。2.01信号中心についてわかったことをまとめると、

$$A_{iso} < 3 \text{ mT} \quad (4.8)$$

$$\sigma_1^2, \sigma_2^2 (2.01 \text{ 信号}) < \sigma_1^2, \sigma_2^2 (2.004 \text{ 信号}), \quad (4.9)$$

となる。

以上、2.004・2.01信号中心の波動関数の情報がわかり、そこには違いがあることがわかった。波動関数の情報は4.3.1節においてLESR信号中心の起源と結び付けて詳しく議論する。

4.2.5. 光強度依存性

²⁹Si超微細分裂の等方項は3s軌道成分 $\alpha_1^2\sigma_1^2$ に非常に敏感である。例えば、1%の3s軌道成分

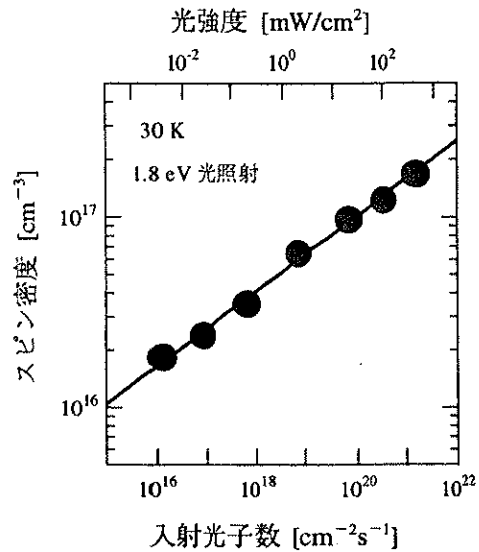


図4-12 スピン密度の光強度依存性。試料はアンドープ、 $p = 9.1 \text{ at.}\%$ 。実線は $\phi^{0.2}$ のライン。

の違いは1.5 mTの超微細分裂幅に対応し、実験的に十分感知できる。LESR信号中心の平均エネルギー位置は光強度(ϕ)の関数なので、等方的超微細分裂も ϕ の関数として変化することが予想される。そこで、温度30 Kにおいて、超微細分裂幅の光強度依存性を測定した。エネルギー位置は温度を変えることでもコントロールできるが、温度を変化させると、スピン格子緩和時間やバンド裾準位のキャリア捕獲断面積、バンド裾準位に対する占有関数等が同時に変化して事情が複雑になるため、得策ではない。

図4-12は、 $p = 9.1 \text{ at.}\%$ 試料のスピン密度の光強度依存性を示している。光強度は 0.004 mW/cm^2 から 450 mW/cm^2 まで5桁にわたって変化させた。測定は $RT = 150 \text{ msec}$ で行っており、全ての信号が最大に回復する条件で測定している。スピン密度はLESRスペクトルの面積に対応しており、2つのLESR信号中心と20055信号中

心のスピン密度を合わせたものになっている。スピン密度は、過去に報告があるように[20]、 $\Phi^{0.2}$ にしたがって増加している。5桁の光強度変化に対して、 $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ まで変化した。

4.2.3節で求めたLESRスペクトル中の2.004信号と2.01信号の比([2.004]:[2.01]=1.3:1)を用いると、2.004信号中心のスピン密度 $N_{2.004}$ を見積もることができる。結果は、 Φ が最小の時 $N_{2.004} = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 Φ が最大の時 $N_{2.004} = 1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となった。

一方、スペクトルの変化は図4-13(a)のようになった。参考のために2.0055スペクトルも表示した。図4-13(b)では、比較のために信号面積でESR信号強度を規格化した。光強度が最小の時のLESRスペクトルの信号強度は暗状態2.0055信号強度に近づいているから、その中には2.0055信号成分がずっと多く含まれているはずである[26,27]。実際、図4-13(b)を見ると、 $\Phi = 0.004 \text{ mW/cm}^2$ におけるLESRスペクトルは $\Phi = 450 \text{ mW/cm}^2$ の時と比べて $g=2.004$ のピーク高さが大きくなっているように見える。これは、2.0055信号成分が多く含まれているためである。この2.0055信号成分を考慮すると、 $\Phi=0.004 \text{ mW/cm}^2$ の時の $N_{2.004}=1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ はもっと小さくなり、 Φ が最小と最大の時の $N_{2.004}$ の差はさらに大きくなる。

しかし、等方的超微細分裂を考える限り、どのくらいの2.0055信号が含まれているかは問題にはならない。光強度を下げた時には、LESR信号中心のエネルギー位置が下がり、局在度が上がって、超微細相互作用が強くなるはずである。そ

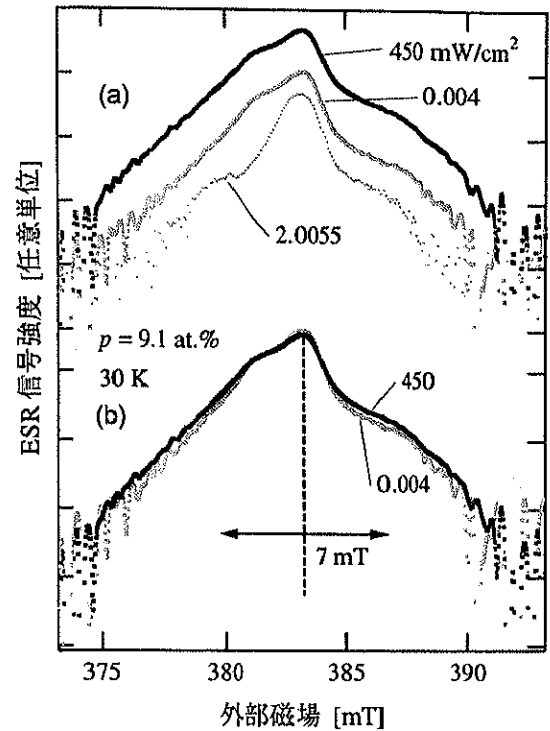


図4-13 LESRスペクトルの光強度依存性。(a)、(b)ともに縦軸は対数軸。(a)には暗状態の2.0055スペクトルも表示した。(b)では、比較のために、信号面積でスペクトルを規格化した。

の結果、LESRスペクトル中の2.004信号の超微細分裂幅が増加することが期待される。しかし、図のように2.0055スペクトルの超微細構造はLESRスペクトルの超微細構造よりも幅が狭く、LESRスペクトルの超微細分裂幅を増加させることはできない。したがって、光強度最小の時のスペクトルに2.0055信号成分がいくら入っていても結果には影響しない。この図からわかるように、2.004信号の等方的超微細分裂の変化ほとんど観測されなかった。したがって、 $\Phi=450 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow 0.004 \text{ mW/cm}^2$ の変化に対して、 ^{29}Si 超微細分裂幅の変化量 ΔA_{iso} は、

$$\Delta A_{\text{iso}} = \pm 0.2 \text{ mT}, \quad (4-10)$$

であると結論される。

この結果は、今問題にしているエネルギー範囲で、2.004 信号中心の局在度がほとんど変化しなかったことを示している。後の4.3.3節において、2.004 信号中心のエネルギー位置をモデル計算して、 ΔA_{iso} と局在度の変化と対応させて詳しく議論する。

4.3 議論

4.3.1. LESR 信号中心の起源

~ Si-Si 弱結合モデル

LESR 信号中心の起源としては今まで、2つのモデルが提案されている。1つは弱くなった Si-Si 結合 (Si-Si 弱結合) にトラップされた電子と正孔と考えるモデルである[34]。アモルファスネットワーク中には、結合距離が通常 (0.235 nm) よりも長くなった Si-Si 結合が存在することが十分可能である。そういった弱結合では、Si 原子軌道の重なりが小さくなって結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー分裂が小さくなり、ちょうどバンド裾の領域に準位を作るのではないかという事が漠然と想像されていた。バンド裾の領域にエネルギー準位を作るには、正常な Si-Si 結合を 60 %近く伸ばさなくてはならないことが拡張 Hückel 理論に基づいた計算から示唆されている[35]。Si-Si 弱結合モデルに立った場合、2.004 信号中心は Si-Si 弱結合の反結合性軌道に入った電子であり、その波動関数は Si-Si 弱結合を構成する 2つの Si 原子に広がると考えられる。これは、本研究の結果(4.3)式と一致する。

もう一方のモデルは、負の実効相関エネルギーをもった荷電ダングリングボンドに電子と正孔がトラップされたと考えるモデルである[8,17-19]。このモデルの場合、電子をトラップした正荷電ダングリングボンドが2.004 信号に、正孔をトラップした負荷電ダングリングボンドが 2.01 信号になる。しかし、いずれにしても波動関数は

中性ダングリングボンドと同じようなものになるはずで、第3章の結論のように1個の Si 原子に局在していなければならない。しかし、これは明らかに本研究の結果と矛盾する。

したがって、2.004 信号中心の起源は、電子をトラップした正荷電ダングリングボンドではなく、Si-Si 弱結合の反結合性軌道にトラップされた電子であることが本研究の結果から強く示唆される。

2.004 信号中心の場合の類推から、2.01 信号中心の起源は、正孔をトラップした Si-Si 弱結合の結合性軌道と考えるのが自然である。そうすると、2.01 信号中心の波動関数の 3s 軌道成分が 2.004 信号中心よりも小さいという実験結果が自然に説明される。結晶 Si でも a-Si:H でも、価電子帯の頂上付近は 3p 軌道 ($p\sigma$ 状態) の寄与で構成され、伝導帯の底付近は 3s、3p 軌道の混成軌道 ($sp\sigma^*$ 状態) の特徴をもっている[36,37]。バンド裾準位は、バンド端近傍の電子状態がポテンシャル乱れによって摂動を受けた結果なので、バンド端の特性を残していると考えてよい。したがって、価電子帯バンド裾正孔の波動関数は 3p 軌道成分が優勢を占めていて、2.004 信号中心よりも 3s 軌道成分が小さいと考えることができる。Si-Si 弱結合モデルによって、本研究の ^{29}Si 超微細構造の解析結果の2つの主要な情報 ((4.3)・(4.9)式) を同時に説明することができる。

以上の議論は、より定量的な第一原理計算によっても支持される。Takeda 達は、ポリシラン鎖

(Si_4H_8 、 Si_6H_{12}) 中の1つのSi-Si結合を27%伸ばしてSi-Si弱結合を作り、そこに電子と正孔がトラップされた時の電子状態を第一原理局所密度汎関数法により計算した[37]。それによると、正孔は弱結合の結合中心に局在する傾向があり、正孔の波動関数はほとんど3p軌道から成っていた。それに対し、電子は弱結合を構成する2つのSi原子にまたがって分布する傾向があり、その波動関数はより多くの3s軌道成分を含んでいた。この結果、局在正孔中心の等方的超微細分裂は局在電子中心の場合の約1/70にしかならないと報告している。Si-Si弱結合の2つのエネルギー準位の間隔は、ポリシラン鎖のバンドギャップ3.9 eVの65%と見積もられている。これをa-Si:Hにあてはめると $1.7 \text{ eV} \times 65\% = 1.1 \text{ eV}$ となり、価電子帯と伝導帯のバンド幅のエネルギー差1.0 ~ 1.7 eV[9]と近い値が得られる。また、最近になってIshiiとShimizuは、8~26個のSi原子からなるアモルファスクラスタ中50~75%結合長が伸びたSi-Si弱結合を入れて、そこに電子と正孔をトラップさせた時の ^{29}Si 超微細分裂がどのようになるかを密度汎関数法を使って計算した[38]。彼等は、電子をトラップした弱結合中心の等方的超微細分裂が6~11 mTになるのに対し、正孔をトラップした場合には0.1~0.2 mTにしかならないと報告している。この結果は本研究の実験結果に極めて近い。

波動関数の違いから、g値とスピン格子緩和時間の違いも定性的に説明することができる。3s軌道成分は軌道角運動量ゼロのためスピン軌道相互作用に寄与しない。2.004信号中心は2.01信号中心よりもより多くの3s軌道成分をもってい

るため、スピン軌道相互作用がその分小さくなって、gシフトが小さくなり、 T_1 も長くなると期待できる。このような予想は、全て実験事実と一致する。

Si-Si弱結合モデルと対照的に、荷電ダングリングボンド説は、2.004・2.01信号中心の等方的超微細分裂の違いを説明するのに困難が伴う。荷電ダングリングボンドにキャリアがトラップされれば、暗状態で観測されているような中性ダングリングボンドになる。その時はどちらが出发点でも、等方的超微細分裂は中性ダングリングボンドの7.5 mTに近くなると考えられる。実際、BドープLESRスペクトルに見える正荷電のダングリングボンドを見ると(図4-3(c))、アンドープ試料のダングリングボンド信号と似たような超微細構造が見える。

LESR信号が荷電ダングリングボンドからの信号でないとする、荷電ダングリングボンドは、光照射下では暗状態と同じような2.0055信号として観測されることが予想される。いくつかのLESR研究からは、LESRスペクトルに含まれる2.0055信号成分が暗状態よりも増えている兆候が報告されている[24-26]。そういったデータは、LESRスペクトルを $g=2.004$ 、 $g=2.01$ 、 $g=2.0055$ 成分の3つのガウス関数で分離する単純なフィッティングから得られている。しかし、本研究からわかるように、2.004信号と2.01信号は単純な単一ガウス関数では表すのは不適當である。2.004信号は大きな ^{29}Si 超微細構造を含んでいるし、2.01信号は非対称な線形を持っている。ガウス関数によるフィッティングで小さな2.0055信号成分のその強度変化を正確に見積もることは

非常に困難である。

第2章で最初に述べたように、LESR 信号中心のまわり 0.4 nm 以内には水素が存在しないことが明らかにされている[39]。この事実は Si-Si 弱結合モデルにとってみれば極めて自然なことである。水素と結合した Si 原子は位置の自由度が高いので、Si-Si 弱結合がその近傍にできるのを阻止すると考えられるからである。通常の a-Si:H には水素の他にも、O、C、N といった望まざる不純物元素が $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ といった高濃度で混入している[40]。これらの不純物がバンド裾の形成に関与している可能性はないだろうか。最近、Kamei 達によって O、C、N 濃度が 10^{16} cm^{-3} 以下に抑えられた高純度 a-Si:H が作成され、その光学吸収スペクトルが報告されている[41]。ここでは、普通の a-Si:H と変わらずに、バンド裾構造がはっきりと観測されている。また、核スピンをもちた酸素と炭素の同位体 ^{17}O ($I=5/2, 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) と ^{13}C ($I=1/2, 3 \sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) をわざと高濃度に含ませたアンドープ試料の LESR および 2.0055 スペクトル、ENDOR スペクトルが測定されている。もしも、ESR 信号中心と不純物が距離的に接近していれば核スピンの影響(超微細構造、ENDOR 信号)が現れるはずであるが、そういった影響は検出されていない[42]。これらの実験結果から、不純物が Si-Si 弱結合の形成に直接関与していることはないと考えられる。結局、Si-Si 弱結合は、アモルファスシリコンネットワーク中に存在する真性的な構造ではないかと考えられる。

4.3.2. バンド裾電子の空間的広がり

2.004 信号中心、すなわちバンド裾電子が「主に」2つの Si 原子に分布しているという結論が得られたが、では、具体的にはどのくらいの空間的広がりをもっているのだろうか。ギャップ状態の波動関数 $|\psi\rangle$ の広がりには有効ボーア半径 (a_0) という概念で議論されることが多い。局在状態の波動関数が中心からの距離 r に対して指数関数的に減衰すると考えて、その時の減衰距離を a_0 とし定義する。すなわち、次式から a_0 が計算される：

$$|\psi(r)| = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r/a_0). \quad (4-11)$$

今まで、Si-Si 弱結合の電子状態を理論的に計算して、反結合-結合軌道準位間のエネルギー差や、 ^{29}Si 超微細分裂の実測値を再現しようとする試みがいくつか行われてきた[35,37,38,43]。それらの理論計算を総合すると、Si-Si 弱結合の結合長は、通常の Si-Si 結合長 0.235 nm よりも 27 ~ 70 % 長い 0.3 ~ 0.4 nm くらいだと推定できる。したがって、2.004 信号中心が主に分布している2つの Si 原子における不対電子密度 ($\alpha_1^2 + \alpha_2^2$) は、 $r \leq 0.3 \sim 0.4 \text{ nm}$ で $|\psi(r)|^2$ を積分すれば近似的に計算できるだろう：

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 \sim \int_0^L 4\pi r^2 dr |\psi(r)|^2, \quad (4-12)$$
$$L = 0.3 \sim 0.4 \text{ nm}.$$

図4-14は、(4-12)式から計算した $\alpha_1^2 + \alpha_2^2$ を a_0 の関数としてプロットしたものである。当然、 a_0 が大きくなる（不対電子が非局在化する）につれて、 $\alpha_1^2 + \alpha_2^2$ は単調減少していく。この図から、 $a_0 \sim 0.5$ nm の時にすでに $\alpha_1^2 + \alpha_2^2$ の値が20%前後にしかならないことがわかる。ここまで非局在化してしまうと、もはや2つのSiに主に分布しているとは言えないだろう。したがって、2.004信号中心の波動関数の a_0 は0.5 nm未満であると推測される。

過去に、バンド裾電子の a_0 の値が、フォトルミネッセンス (PL) の2つの実験結果から推測されている[44,45]。伝導帯バンド裾電子と価電子帯バンド裾正孔の輻射再結合によるフォトルミネッセンス信号は、1.2~1.4 eV を中心に約0.3 eV の広がりをもったブロードなピークとして観測される[7,44,46]。1つの実験は、この信号の時間変化を追ったものである[44]。12 Kにおいて、パルス光で励起した後のPL信号の減衰を時間領域で観測していると、電子-正孔対生成密度が $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えたところで信号の減衰が速くなる。これは再結合モードが monomolecular モード（再結合確率が電子-正孔対密度に比例）から bimolecular モード（再結合確率が電子-正孔対密度の2乗に比例）に移行するためと考えられ、 $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ というしきい値からバンド裾電子の a_0 が1 nm前後と見積もられた。また、別の実験では ODMR (Optically detected magnetic resonance: マイクロ波の吸収強度の代わりに PL 強度をモニターし、発光中心の ESR スペクトルを測定する) を使って、バンド裾に局在した電子-正孔対 (エキシトン) のつくる3重項状態 ($S=1$)

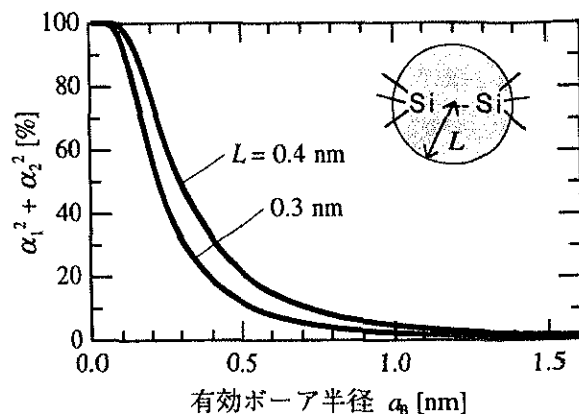


図4-14 Si-Si弱結合の2つのSi原子における不対電子密度の割合 ($\alpha_1^2 + \alpha_2^2$)。(4-12)式から計算した。詳しくは本文参照。

が調べられている[45]。2 Kの極低温と 100 mW/cm^2 光照射下で、エキシトン信号の線幅の解析から微細構造定数を推測して、電子の波動関数の広がりを約1 nmと推定している。

つまり、本研究のLESRではバンド裾電子の a_0 が0.5 nm未満と見積もられているのに対し、PLでは1 nm前後ともっと大きく見積もられていることになる。一体、この違いはどこからくるのだろうか。

1つには、LESRに比べてエネルギーの高い（空間的により広がった）バンド裾電子をPLで見ている可能性が挙げられる。PLは再結合した電子だけを選択的に観測することに注意してほしい。バンド裾準位を介する輻射再結合は、強く局在して空間的に固定された正孔と、ホッピングで動き回る電子との間で生じていると考えられている[44]。つまり、非局在化した電子ほど輻射再結合に有利であり、PLが観測しているのは伝導帯バンド裾の浅いエネルギー位置にいる特定の電子ではないかと考えられる。逆にLESRは再

結合する前の電子を総合して見ている。したがって、LESR 電子の平均エネルギー位置は PL 電子よりも伝導帯バンド裾の深い位置にあるはずである。また、4.1.2 節で言及したように、定常状態の LESR 強度は不対電子の寿命に比例するため、再結合に寄与するような寿命の短いバンド裾電子は、LESR への寄与が小さくなる。その結果、LESR は、伝導帯バンド裾の比較的深いエネルギー位置にいて、寿命が非常に長くなった電子を選択的に検出することになる。このような PL と LESR の観測メカニズムの違いが、バンド裾電子の空間的広がりを見積もりに差を与えたと考えることができる。表 4-3 には、PL と LESR のバンド裾電子の違いをまとめた。これらのデータからはいずれも、PL の方がエネルギーの高い電子を見ているという考えが支持される。

(1) 光照射を止めた後の信号の減衰の時定数が大きく違う； 本研究が対象にしている 50 K 以下では、PL 信号は 10^{-3} sec オーダーの時定数で減衰して見えなくなってしまうのに対し[44]、LESR 信号は 10^3 sec の時間が経過してもまだゆっくりとした減衰が観測される。LESR 信号の極めてゆっくりとした減衰は、LESR 信号中心がエネルギー的に深い位置にあるせいだと考えられる。PL 信号強度は微係数 dN/dt (N は輻射再結合する電子-正孔対の密度) に比例しているの、LESR が見る極めて長寿命の不対電子はほとんど見ることができない。

(2) g 値が大きく異なる； 極低温 (2 K)、強力なパルス光励起 (ピーク出力 ~ 220 kW/cm²) 直後の時間分解 ODMR では、非常に弱い信号であるがバンド裾電子と思われる信号が観測されて

いる[47]。その g 値は 1.99 付近と、微結晶シリコンで観測されている伝導電子の信号 ($g = 1.998$) に近く[48]、LESR のバンド裾電子の $g = 2.004$ から大きくずれている。つまり、ODMR で見えたバンド裾電子は伝導帯移動度端に非常に近いところにいるエネルギーの高い電子であることが示唆される。LESR 測定に近い普通の条件の ODMR では、 $g \sim 2.007$ のバンド裾正孔の信号が容易に観測される[46,47]。正孔の方についても、PL と LESR では g 値がかなり違うので、平均エネルギー位置がかなり違う可能性がある。 g 値がギャップ中央のダングリングボンド準位の $g = 2.0055$ に近いことから、PL で見るバンド裾正孔は価電子帯バンド裾のより深い位置にいることが推測される。

(3) スピン密度も大きく違う； 有効ボーア半径を見積もった PL 実験におけるバンド裾電子の密度は 10^{18} cm⁻³ 以上である[44]。一方、LESR では、

	LESR	PL · ODMR
a_0 [nm]	< 0.5	~ 1
減衰の時定数 ^a [sec]	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-3}$
g 値	2.004	~ 1.99
密度 [cm ⁻³]	$\leq 2 \times 10^{17}$	$\geq 10^{18}$
エネルギー位置	深い	浅い
起源	Si-Si 弱結合	Si-Si 弱結合?

表 4-3 LESR と PL でのバンド裾電子の比較。PL · ODMR のデータは文献 44-47 から。エネルギー位置については 4.3.3 節で詳しく議論する。
^a 光照射を止めた後の信号の減衰を 50 K 以下で比較した場合。

2.004 信号中心の密度はどう頑張っても 1 桁以下の 10^{17} cm^{-3} 前後にしかない。したがって、PL の方がバンド裾電子の平均エネルギーは当然高い（電子密度が大きいほど、擬フェルミ準位 E_{fn} が高いため）。

以上のように様々な観点から、PL の方がエネルギーの高い電子を見ている可能性が強くと唆される。では、エネルギー位置が具体的にどうなっているのかという点については次節で詳しく議論する。

PL で見るバンド裾電子の 1 nm の空間的広がりの中には、数 10 個の Si 原子が含まれる。このように電子が広がってしまうと、 ^{29}Si 超微細構造はもはや LESR で見るものと全く異なっているはずである。例えば、1 つの Si あたりの不対電子密度が非常に小さくなるので、LESR のような大きな ^{29}Si 超微細分裂は観測されない可能性が高い。Si-Si 弱結合距離が 0.3 ~ 0.4 nm よりも短くなって正常な結合長に近づけば、 $a_{\text{B}} \sim 1 \text{ nm}$ という弱い局在状態を作ることが可能であろう。正常な結合長に近い Si-Si 弱結合ほどたくさん存在しやすいことを考えれば、弱い局在状態の密度が高い ($\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ことも自然に説明できる。しかし、弱い局在状態に関しては実験データがないので、その他の構造乱れが関与している可能性も否定できない。たとえ、弱い局在状態の中心に Si-Si 弱結合があったとしても、LESR と違って多くの Si 原子にまたがった局在状態であるので、より多くの構造乱れの影響を受けて、局在の性質はかなり異なっていることが予想される。

4.3.2. エネルギー分布

~ 非指数関数的な伝導帯バンド裾

前節では、PL で見るバンド裾電子のエネルギー位置が LESR よりも高い事が議論された。ここでは、得られた実験結果からエネルギー位置を実際に計算し、それを確かめようと思う。また、エネルギー位置と電子の局在度についても議論する。

まず、PL でのバンド裾電子の位置を明らかにしておこう。cw-PL 測定において観測される 1.2 ~ 1.4 eV ピークを時間分解測定 (12 K、2.5 eV 光励起、1 W) すると、パルス光励起後の時間の経過 ($10^{-8} \sim 10^{-2} \text{ sec}$) とともにピークの位置が 1.46 eV から 1.31 eV まで低エネルギー側にシフトする現象が見い出されている[44]。伝導帯の中での電子の緩和はピコ秒オーダーで行われるのが普通なので、観測されたピークシフトは、電子がバンド裾内に入った後の過程を見ている。ピークシフトは 10^{-6} sec まで 0.08 eV の減少を続けた後、一旦停滞し、 10^{-4} sec 以降で再び減少を続けるようになる。これは、再結合のモードが 2 種類あることを明らかに示している。最初の 0.08 eV シフトは伝導帯バンド裾の深い準位へと電子が落ちていく過程を見ていると示唆されている[44]。残りのシフトは、光励起された電子が伝導帯バンド裾準位の可能な最低準位まで緩和した後に起きる再結合過程を見ているとされている。有効ボーア半径を見積もった PL 実験は、bimolecular 的な再結合が起きる条件にあるので、最初の 0.08 eV シフトの過程を見ているはずである。つまり、 $a_{\text{B}} \sim 1 \text{ nm}$ のバンド裾電子のエネルギー位置は、伝導帯

移動度端 ($E=0$) から -0.08 eV の間にあると推定できる。

一方、前節で議論したように、LESR の 2.004 信号中心のエネルギー位置はもっと深いと考えられる。2.004 信号中心の密度 $N_{2.004}$ は、 $g=2.004$ 電子に対する擬フェルミ準位 E_{fn} とバンド裾準位の 1 電子占有関数 $F(E, E_{fn})$ (エネルギー E のバンド裾準位が 1 個の電子で占有されている確率を表す)、そして伝導帯バンド裾の状態密度 $D(E)$ を使って、

$$N_{2.004}(E_{fn}) = \int_{-\infty}^0 dE D(E) F(E, E_{fn}), \quad (4-13)$$

と書ける。 $N_{2.004}$ はすでに 4.2.5 節の実験から値が実測されているので、 F と D を与えれば、(4-13) 式から E_{fn} が求められる。 E_{fn} がわかれば、2.004 信号中心の平均エネルギー E_{avg} は、

$$E_{avg}(E_{fn}) = \int_{-\infty}^0 dE D(E) F(E, E_{fn}) E / N_{2.004}(E_{fn}), \quad (4-14)$$

で計算できる。したがって、後は F と D を与えてやればよい。 F については、伝導帯バンド裾準位の実効相関エネルギー $U_{eff} \sim 0.03$ eV [9,22] を考慮すれば、図 4-15 のようになる [22]。

他方、状態密度 D の方は、実は、諸説があって唯一に決まっていない。基本的には time of flight 測定のデータから D を求めているが、その時にどういう解析式を使用するかで異なった伝導帯バンド裾が得られている。図 4-16 に今までに提案された 3 つの主なバンド裾モデルを表示した。1 つは Tiedje 達によって最初に提案された (i) 指数関数的なバンド裾 ($D \propto \exp(E/E_0)$)、バン

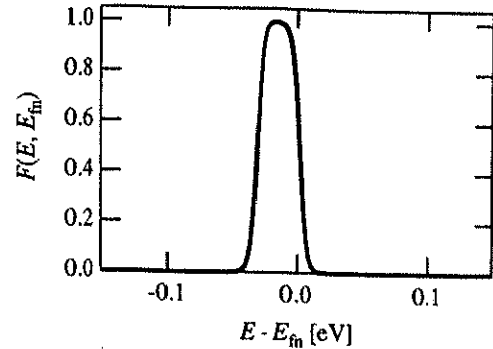


図 4-15 30 Kにおける伝導帯バンド裾準位の 1 電子占有関数 $F(E, E_{fn})$ 。 $U_{eff}=0.03$ eV。

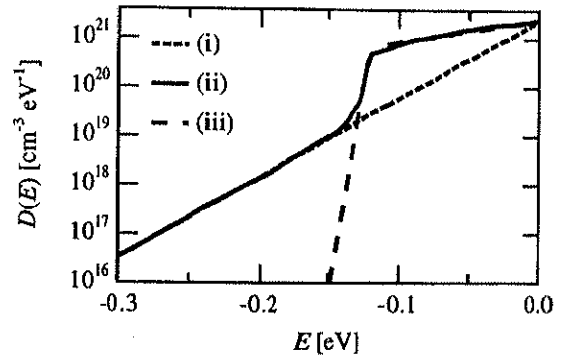


図 4-16 伝導帯バンド裾に対する 3 種類の状態密度モデル。いずれも time of flight 測定から導き出されたもの。
(i) Tiedje 達の指数関数データ ($D \propto \exp(E/E_0)$ 、 $E_0=0.025$ eV) [3]、
(ii) Spear と Cloud の非指数関数データ [49]、
(iii) Kemp と Silver の非指数関数データ [50]。

ド裾の傾きエネルギー E_0 は約 0.025 eV) である [3]。これは単純な形をしているため、理論モデル計算によく使われている。あとの 2 つは非指数関数的なバンド裾で、(ii) Spear と Cloud [49]、(iii) Kemp と Silver [50] によって 2 種類のものが提案されている。2 つの非指数関数データの要点は、 $-0.15 \sim -0.13$ eV 付近に指数関数よりも急峻な減衰がある

ことである。指数関数裾を仮定すると、温度降下とともに電子移動度が指数関数的に単調減少することが示される[49]。このような減少は200 K以上の温度では実際に観測されるのであるが、150 K以下の低温では移動度が一旦増加し、その後緩やかに減少するといった現象が見られる[49]。この増加を説明するためには、伝導帯バンド裾の状態密度に指数関数よりも急峻な傾きをもった部分があると仮定しなければならない[48,49]。電子移動度の温度変化を低温にまでわたって再現するように決めたのが(ii)と(iii)の裾である(ただし、定量的にはまだ完全に一致しない)。(ii)の裾は、急峻な減衰領域よりも下のエネルギー範囲で(i)の裾と同じ指数関数裾に戻る。

表4-4には、3種類のバンド裾*D*と、図4-15の*F*、そして4.3.5節の*N*_{2,004}の実測値を使って計算した*E*_{avg}の値をまとめた。光強度が最大(450 mW/cm²)の時と、最小の時(0.004 mW/cm²)の両極端な場合について計算した。計算値は-0.13

~-0.24 eVの範囲にあり、いずれにしてもPLの観測範囲(≥ -0.08 eV)よりは低い位置にあった。これで前節の議論が裏付けられたことになる。

しかし、光強度を450 mW/cm²から0.004 mW/cm²に下げた時の*E*_{avg}のシフト量Δ*E*_{avg}は、伝導帯バンド裾モデルによって異なった結果を示した。(i)と(ii)のバンド裾を使用した場合、Δ*E*_{avg}は-0.06 eVとなった。(i)と(ii)のバンド裾で違いがないのは、(i)と(ii)が指数関数裾となって一致するエネルギー領域(<-0.15 eV)に*E*_{avg}があるからである。もしも、LESRスペクトル中の2.0055信号成分の寄与を考えると、4.2.5節で述べたようにΦ=0.004 mW/cm²における*N*_{2,004}がもっと小さくなる。その結果、*N*_{2,004}の変化量ももっと大きくなり、*E*_{avg}のシフト量も大きくなる。他方、(iii)のバンド裾を採用した時は、ちょうど状態密度が急激に減衰する領域に*E*_{avg}があつて、約-0.13 eVで*E*_{avg}がピン止めされる結果となった。ゆえにΔ*E*_{avg}はほとんどゼロである。

Φ [mW/cm ²]	<i>N</i> _{2,004} [cm ⁻³]	(i)と(ii)のバンド裾		(iii)のバンド裾	
		<i>E</i> _{avg} [eV]	<i>r</i> ₁ [nm]	<i>E</i> _{avg} [eV]	<i>r</i> ₁ [nm]
450	1.0×10 ¹⁷	-0.18	0.6 ~ 0.9	-0.13	0.7 ~ 1.0
0.004	1.0×10 ¹⁶	-0.24	0.5 ~ 0.7	上と同じ	
		Δ <i>E</i> _{avg} [eV]	≥ -0.06	~0	
		Δ <i>a</i> ₀ / <i>a</i> ₀ [%]	-13 ~ -20	~0	
		Δ <i>A</i> _{iso} [mT]	≥ 1.4	~0	

表4-4 2.004信号中心の平均エネルギー*E*_{avg}の計算。図4-15の*F*および、図4-16の(i)、(ii)、(iii)の*D*を使って計算したもの。(i)と(ii)の*D*は同じ結果を与えた。*r*₁はLaxの理論[51]から計算したバンド裾電子の空間的広がり(~有効ボーア半径)。Δ*E*_{avg}、Δ*a*₀、Δ*A*_{iso}は光強度を450 mW/cm²から0.004 mW/cm²に変えた時の*E*_{avg}、*a*₀、*A*_{iso}の変化量。

E_{avg} が変化した場合、不対電子の局在度、すなわち有効ボーア半径に変化が出るはずである。マイナスの ΔE_{avg} に対する a_0 の変化量 (Δa_0) はマイナス (有効ボーア半径が減少して局在が強くなる) になるはずである。このような a_0 の変化は、2.004 信号の等方的 ^{29}Si 超微細分裂 A_{iso} を通して実験的に観測することができる。すでに 4.2.5 節で、 $\Phi = 450 \rightarrow 0.004 \text{ mW/cm}^2$ という光強度変化に対して A_{iso} がほとんど変化しなかったという実験結果を得ている。バンド裾モデル(iii)は $\Delta E_{avg} = 0$ なので、 a_0 そして A_{iso} も当然変化しない。したがって、4.3.5 節の実験結果と矛盾しない。一方、バンド裾(i)および(ii)の場合は、 E_{avg} がゼロでないので、本研究の実験結果と矛盾する可能性がある。そこで、 A_{iso} が上の光強度範囲でどれくらい変化するか ($\Phi = 450 \rightarrow 0.004 \text{ mW/cm}^2$ に対する変化量を ΔA_{iso} と定義する) を見積もってみることにした。

ΔA_{iso} を見積もるためには、有効ボーア半径がトラップ中心の束縛エネルギーに対してどのように変化するかを知る必要がある。Si-Si 弱結合のキャリア捕獲ポテンシャルはよくわかっていないので、3種類の近似的ポテンシャル構造を考えて、 a_0 のエネルギー依存性を計算した。まず1つめのポテンシャルは、電氣的に中性なトラップ中心がもつ分極型の引力ポテンシャルである。この場合の引力ポテンシャルは、捕獲される電子自身が中性トラップ中心に誘導した分極によるものである。このポテンシャルによるトラップ過程は、Lax によって詳細に研究されている[51]。それによると、捕獲ポテンシャル V は、トラップ中心からの距離 r に対して

$$V(r) = -\alpha \cdot r^{-4} \quad (4-15)$$

$$\alpha \approx 1/2 \cdot (m_0/m) (I_H/I)^2 \alpha_H e^2 / \kappa^2$$

と書き表せる。ここで、 m/m_0 は電子の有効質量比 (a-Si:Hの伝導電子に対しては0.2~0.6という値が報告されている[52,53])、 I_H および α_H は水素原子のイオン化エネルギー (=13.6 eV) と分極率であり、 I は中性トラップ中心のイオン化エネルギーで、今の場合 E_{avg} に相当する。 $\alpha_H e^2 / \kappa^2$ は結晶シリコンの比誘電率 $\kappa = 12$ を使えば $0.666 \times 10^{-33} \text{ eVcm}^4$ という値をもつ。このポテンシャルにトラップされた電子の広がり半径 (有効ボーア半径に相当) は $V(r) = I$ を満たす r_1 で評価される。表4-4には r_1 の計算値を載せた。 r_1 の値は0.5~1.0 nmの範囲にあり、現在対象となっている a_0 の範囲と一致した。ゆえに、現在の系に対して結構よい近似になっていると考えられる。 $\Delta E_{avg} = -0.06 \text{ eV}$ に対する不対電子の空間的広がりの変化率 $\Delta r_1/r_1$ は約-20%であった。他方、単純な井戸型ポテンシャルを捕獲ポテンシャルとした場合も考慮した。井戸型ポテンシャルは、3次元調和振動子型のポテンシャル ($V \propto -r^2$) で近似されることが多い。この場合、局在した波動関数の半径は束縛エネルギーの-1/2乗に比例するという結果が報告されている[54]。このような依存性は、クーロン引力ポテンシャル ($V \propto -r^{-1}$) を考えた場合にも成り立つ[9]。したがって、

$$a_0 \propto E_{avg}^{-1/2}, \quad V(r) \propto -r^2, -r^{-1}, \quad (4-16)$$

である。この関係式から $\Delta E_{avg} = -0.06 \text{ eV}$ に対し

て $\Delta a_0/a_0 = -13\%$ が得られる。

いろいろな捕獲ポテンシャルを考えてきたが、結局、 $\Delta a_0/a_0$ は -13% から -20% の間になると推測された。今のエネルギー範囲で Si-Si 弱結合の 2 つの Si サイトでの sp 混成比が変わらない (σ_1^2/π_1^2 , σ_2^2/π_2^2 が不変) と近似すると、 $\Delta A_{iso}/A_{iso} \sim \Delta \alpha_1^2/\alpha_1^2$ と書くことができる。 A_{iso} は約 7 mT なので ((4-4)式)、 $\Delta \alpha_1^2/\alpha_1^2$ が分かれば ΔA_{iso} が計算できる。 $\Delta \alpha_1^2/\alpha_1^2$ は $\Delta a_0/a_0$ の関数であり、図 4-14 から見積もることができる。例えば、 $a_0 = 0.3 \text{ nm}$ 、 $\Delta a_0/a_0 = -13\%$ の時、 $\alpha_1^2 + \alpha_2^2$ の値は $32 \sim 50\%$ から $40 \sim 60\%$ に上昇することが図から読みとれる。ここで、 $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 \propto \alpha_1^2$ という近似を追加すると、 $\Delta \alpha_1^2/\alpha_1^2$ が $20 \sim 25\%$ と求められる。したがって、 ΔA_{iso} は $7 \times 0.20 = 1.4 \text{ mT}$ 以上と計算される。同様に $a_0 = 0.5, 1 \text{ nm}$ 、 $\Delta a_0/a_0 = -13\%$ の時には、 ΔA_{iso} はそれぞれ 1.9 mT 、 2.1 mT となる。結局、 $\Delta E_{avg} = -0.06 \text{ eV}$ に対して ΔA_{iso} は最低でも 1.4 mT になるということが予想された。しかし、これは、明らかに実験事実 ($\Delta A_{iso} = \pm 0.2 \text{ mT}$) と矛盾する。つまり、バンド裾モデル(i)と(ii)の指数関数データは、本研究のエネルギー範囲ではあてはまらないということになる。

ここで、今までの議論を整理しておく、本研究の結果から言えることは、伝導帯バンド裾には指数関数よりも強い減衰を示す領域があり、その領域で 2.004 信号中心のエネルギー位置がピン止めされているということである。その急峻な減衰の位置は PL で観測される $a_0 \sim 1 \text{ nm}$ のバンド裾電子のエネルギー位置よりも深い位置(ギャップ中央より)になければならない。バンド裾のその他の部分は指数関数データであっても、(iii)のような

形をしていても、別の形でも構わない。Si-Si 弱結合モデルの観点からバンド裾の急峻な構造を考えると、Si-Si 弱結合にトラップされた電子の自己束縛化が可能性として挙げられる。電子の自己束縛が起きて、Si-Si 弱結合の結合長がある一定の長さに最適化されるとすると、電子を収容した後の反結合性軌道準位の分布は、空の時の分布よりも狭くなると予想される。そして、伝導帯バンド裾に急峻な構造を作ることができるだろう。Si-Si 弱結合におけるキャリアの自己束縛の可能性は第一原理理論計算でも示唆されている[43]。

アンドープ試料では、バンド裾に収容された電子の密度 n_t と正孔の密度 p_t は、電荷中性条件を満たさなければならない：

$$n + n_t + N_{D^-} = p + p_t + N_{D^+} \quad (4-16)$$

ここで n と p は自由電子と自由正孔の密度、 N_{D^-} と N_{D^+} は負と正に荷電したダングリングボンドの密度である。したがって、 n_t と p_t は独立ではない。本研究では、 2.004 スピン密度 : 2.01 スピン密度 = $1.3 : 1$ という結果を得た。それに対し、過去に報告されたギャップ準位の占有状態の計算では、 $N_{D^-} > N_{D^+}$ 、 $n > p$ 、 $n_t < p_t$ となる事が指摘されている[26]。しかし、この占有状態計算は、温度を 300 K として、かつ、バンド裾準位と伝導帯・価電子帯とのキャリアのやりとりしか考慮していない。本研究の対象としている $30 \sim 50 \text{ K}$ の低温に対して同じ計算をすると、トラップ中心(バンド裾準位、ダングリングボンド)からバンドへのキャリアの熱放出確率が極端に小さくなって計算が正常に行われなくなるし、そもそも低温では

バンド裾準位間のキャリアのやりとりが優勢になるため基本から考え直さなければならない。しかも、ESRで見えるキャリアは寿命(不対電子自身の寿命+スピンの寿命 T_1)の条件を満たしたものだけなので、 $n_t=2.004$ 信号中心密度、 $p_t=2.01$ 信号中心密度とは単純に結び付かない。例えば、300 Kにおいて $n_t < p_t$ と計算結果が出ても[26]、

現実としては300 Kでは2.004 信号も 2.01 信号もどちらもゼロである。ギャップ準位の占有状態の計算はdefect poolモデル[29,56,57]と合わせた形でよく行われているが、低温での占有状態の計算は室温での計算と異なること、LESRから得たバンド裾スピン密度の実験値が n_t 、 p_t と必ずしも一致しないことに、注意して議論を行う必要がある。

4.4. 第4章のまとめ

4.4.1 まとめ

第4章では、アンドープ a-Si:H の LESR 信号中心の起源を調べた。伝導帯側の信号 ($g = 2.004$) と価電子帯側の信号 ($g = 2.01$) が常に重なって LESR スペクトルに現れるために、 ^{29}Si 超微細構造の正確な解析が今までできなかった。本研究は、2.004 信号と 2.01 信号の間に T_1 の差があることを発見し、この T_1 の差とエコー検出 ESR 法をうまく利用することで信号の実験的分離に成功した。その結果、次のような新しい実験事実を得ることができた。

- (1) LESR スペクトルに見えていた高磁場側の ^{29}Si 超微細分裂ラインはほとんど 2.004 信号からきていた。
- (2) 分離された 2.004 信号の ^{29}Si 超微細構造の面積比から、2.004 信号中心の波動関数が主に 2 つの Si 原子に広がっていることがわかった。この結果、2.004 信号中心の起源は、正荷電のダングリングボンドにトラップされた電子ではなく、Si-Si 弱結合の反結合性軌道にトラップされた電子であると結論された。同様に、2.01 信号中心は Si-Si 弱結合の結合性軌道に入った正孔と考えられる。
- (3) 等方的 ^{29}Si 超微細分裂は、2.004 信号で約 7 mT、2.01 信号で 3 mT 未満であった。したがって、2.01 信号中心の波動関数の Si-Si 弱結合サイトにおける $3s$ 軌道成分は、2.004 信号中心よりもずっと小さい。これは Si-Si 弱結合モデルによって合理的

に説明された。また、 g 値の違いや T_1 の差も、波動関数の差によって定性的に説明することができる

- (4) 2.01 信号は大きな g 値の異方性をもっていて、これが線形の非対称性の原因となっている。
- (5) 2.004 信号の等方的 ^{29}Si 超微細分裂 7 mT は、光強度 0.004 mW/cm^2 から 450 mW/cm^2 の 5 桁の変化に対してほとんど変化しなかった。

また、以上の実験結果から、2.004 信号中心 (バンド裾電子) の空間的広がり、エネルギー分布、局在度のエネルギー依存性を議論した。

- (6) 2.004 信号中心の有効ボーア半径は 0.5 nm 未満と見積もられ、この値は PL 測定から推定されていた値 1 nm よりも小さかった。
- (7) 2.004 信号中心の平均エネルギー位置を計算したところ、PL に寄与するバンド裾電子よりもギャップ中の深い位置にあった。このエネルギー位置の違いが上記の有効ボーア半径の差につながったものと考えられる。
- (8) 実験結果(5)を解析した結果、2.004 信号中心のエネルギー位置は、指数関数よりも急峻な減衰を示すような伝導帯バンド裾の特定の領域にピン止めされていることが示唆された。

4.4.2 今後の課題

LESR 信号中心の解析から、バンド裾を作るポテンシャル乱れの起源の 1 つが Si-Si 弱結合で

あることを実験的に示すことができた。しかし、第3章のダングリングボンドの場合と同じように、Si-Si弱結合がアモルファスネットワーク中のどのような位置に埋め込まれているのかは、ほとんど明らかにできなかった。したがって、Si-Si弱結合サイトだけでなく、もっと遠いサイトの ^{29}Si 超微細分裂を抽出し、もっと広い範囲でSi-Si弱結合の微視的構造を決定していくことが今後必要だと考えられる。それが成功すれば、Si-Si弱結合の密度を製法によって制御するといったことが可能になるかもしれない。

光誘起欠陥生成機構として最初に提案されたのは、バンド裾のSi-Si弱結合がキャリア再結合の時に放出されるエネルギーによって切断され、2つのダングリングボンドができるというものであった[34]。このモデルは、光誘起欠陥が隣接していないという実験結果[31]を如何に説明するかという難点があるが、今だに有力なモデルの1つである。時間分解測定、極低温での測定、強力な光パルスと組み合わせた測定等によってLESRをもっと詳細に調べることで、Si-Si弱結合の切断過程を実験的に確めることができないだろうか。例えば、液相や気相ではあるが、反応過程におけるラジカルの生成・消滅を時間分解ESRで直接追跡する研究が、化学の分野ではすでに確立されている[58]。CIDEP (Chemically induced dynamic electron polarization) の解析から、反応機構の詳細を不対電子レベルで知ることができる[59]。a-Si:Hの光誘起欠陥生成現象は、固相における光化学反応過程をESRで追跡する格好の例になるかもしれない。

本研究で議論したように、ODMR (PL) は、

LESRでは見えないような不対電子を調べることができる。ODMR信号の ^{29}Si 超微細構造がどうなっているのか、LESRとどう違うのか、等の点に興味もたれる。また、EDMR (Electrically detected magnetic resonance: マイクロ波の吸収強度の代わりに試料の電気伝導度の変化をモニターしてESRスペクトルを観測する) では、電気伝導に関与するバンド裾準位を選択的に観測することが可能である。EDMRでは、2.004信号、2.01信号、そして2.0055信号が観測されている[60]。このようなEDMR信号がどのような ^{29}Si 超微細構造をもつのか、これも興味深い。

LESR信号は非平衡状態下での信号なので、不対電子のエネルギー分布が常に問題になる。本研究では、バンド裾状態密度モデルと組み合わせた占有状態計算からエネルギー位置を推定したが、実験的にエネルギー分布を求めることができれば、もっと決定的な議論ができるだろう。例えば、電気伝導測定と通常のESRを同時に行うなどで、エネルギー位置を確認しながらその時のESR信号を見るといったことが可能になると、新しい展開が開けてくるのではないだろうか。ESRは、不対電子の波動関数を決定することができるという非常にユニークな特徴をもっているので、何か別の測定と組み合わせることで、今までにない決定的な情報を得ることができる。

参考文献

- [1] S. Yamasaki, *Philos. Mag. B* **56** (1987) 79.
- [2] S. Aljishi, J. D. Cohen, S. Jin, and L. Ley, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2811.

- [3] T. Tiedje, J. M. Cebulka, D. L. Morel, and B. Abels, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1425; T. Tiedje, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 627; T. Tiedje, "Hydrogenated Amorphous Silicon, Part C", in "Semiconductors and Semimetals" Vol. 21, edited by J. I. Pankove (Academic Press, 1984), p. 207.
- [4] K. Hattori, H. Okamoto, Y. Hamakawa, J. Non-cryst. Solids, 198-200 (1996) 288.
- [5] J. C. Knights and D. K. Biegelsen, and I. Solomon, Solid State Commun. 22 (1977) 133.
- [6] H. Dersh, J. Stuke, and J. Bachelor, Phys. Status Solidi (b) 105 (1981) 265.
- [7] R. A. Street, D. K. Biegelsen and R. L. Weisfield, Phys. Rev. B 30 (1984) 5861.
- [8] S. Yamasaki, H. Okushi, A. Matsuda, K. Tanaka, and J. Isoya, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 756.
- [9] M. Stutzmann, D. K. Biegelsen, and R. A. Street, Phys. Rev. B 35 (1987) 5666.
- [10] S. Yamasaki, S. Kuroda, J. Isoya, and K. Tanaka, J. Non-cryst. Solids 97-98 (1987) 691.
- [11] 桑田敬治、伊藤公一共著：「電子スピン共鳴入門」第2章（固体のESR）、南江堂（1980）。
- [12] S. G. Bishop, U. Strom, and P. C. Taylor, Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1346; S. G. Bishop, U. Strom, and P. C. Taylor, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 543.
- [13] R. A. Street and N. F. Mott, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1293.
- [14] M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1504.
- [15] J. D. Cohen, J. P. Harbison, and K. W. Wecht, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 109.
- [16] H. Okamoto and Y. Hamakawa, Solid State Commun. 24 (1977) 1197.
- [17] D. Adler, Solar Cells 9 (1983) 133.
- [18] K. Morigaki, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2279.
- [19] N. Orita, T. Matsumura, H. Katayama-Yoshida, J. Non-cryst. Solids 198-200 (1996) 347.
- [20] J. H. Zhou, T. Okagawa, M. Kameda, and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L1135.
- [21] M. Stutzmann and D. K. Biegelsen, Phys. Rev. B 28 (1983) 6256.
- [22] H. Dersh, J. Stuke, and J. Beichler, Phys. Stat. Sol. (b) 107 (1981) 307.
- [23] H. Okushi, Philos. Mag. B 52 (1985) 33; H. Okushi, Y. Tokumaru, S. Yamasaki, H. Oheda, and K. Tanaka, Phys. Rev. B 25 (1982) 4314.
- [24] T. Shimizu, H. Kidoh, A. Morimoto, and M. Kameda, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 586.
- [25] H. M. Branz, Phys. Rev. B 41 (1991) 7887.
- [26] G. Schumm, W. B. Jackson, and R. A. Street, Phys. Rev. B 48 (1993) 14198.
- [27] T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya, A. Matsuda, and K. Tanaka, J. Non-Cryst Solids, 227-230 (1998) 353.
- [28] J. Isoya, S. Yamasaki, A. Matsuda, and K. Tanaka, Philos. Mag. B 69 (1994) 263.
- [29] M. K. Bowman and L. Kevan, "Time Domain Electron Spin Resonance", edited by L. Kevan and R. N. Schwartz (Wiley, New York, 1979), pp.67-106.
- [30] 伊達宗行：「電子スピン共鳴」第3章（スピン間相互作用とスピン-格子相互作用）、培風館（1978）。
- [31] S. Yamasaki and J. Isoya, J. Non-cryst. Solids 164-166 (1993) 169.
- [32] 磯谷順一、山崎聡：「パルス EPR：電子スピンエコーと応用」、分光研究 43 (1994) 247.
- [33] M. Stutzmann and D. K. Biegelsen, Phys. Rev. B 40 (1989) 9834; M. Stutzmann and D. K. Biegelsen, "Amorphous Silicon and Related Materials", edited by H. Fritzsche (World Scientific, Singapore, 1988), pp.557-594.
- [34] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai, Phys. Rev. B 32 (1985) 23.
- [35] N. Ishii, M. Kameda and T. Shimizu, Phys. Stat. Sol. B 116 (1983) 91.
- [36] W. B. Jackson, S. M. Kelso, C. C. Tsai, J. W. Allen, and S. -J. Oh, Phys. Rev. B 31 (1985) 5187.
- [37] K. Takeda, K. Shiraishi, M. Fujiki, M. Kondo, and K. Morigaki, Phys. Rev. B 50 (1994) 5171.
- [38] N. Ishii and T. Shimizu, Solid State Commun. 102 (1997) 647.
- [39] J. Isoya, S. Yamasaki, H. Okushi, A. Matsuda, and K. Tanaka, Phys. Rev. B 47 (1993) 7013.
- [40] 田中一宜：「アモルファスシリコン」第3章（構

- 造物性)、オーム社(1993).
- [41] T. Kamei, N. Hata, A. Matsuda, T. Uchiyama, S. Amano, K. Tsukamoto, Y. Yoshioka, and T. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2380.
- [42] S. Yamasaki, to be submitted to elsewhere; S. Yamasaki, T. Umeda, J. Isoya, A. Matsuda, K. Tanaka, *MRS symp. Proc.* **420** (1996) 587.
- [43] H. Katagiri, *Solid State Commun.* **95** (1995) 143.
- [44] C. Tsang and R. A. Street, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 3027.
- [45] M. Yoshida and K. Morigaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 3371.
- [46] F. Boulitrop, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 6192.
- [47] H. Takenaka, C. Ogihara, and K. Morigaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 3858.
- [48] J. H. Zhou, S. Yamasaki, J. Isoya, K. Ikuta, M. Kondo, A. Matsuda, K. Tanaka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **452** (1997) 821.
- [49] W. E. Spear and C. S. Cloude, *Philos. Mag. B* **58** (1988) 467.
- [50] M. Kemp and M. Silver, *Philos. Mag. B* **63** (1991) 437.
- [51] M. Lax, *Phys. Rev.* **119** (1960) 1502.
- [52] S. Miyazaki, Y. Ihara, and M. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 125.
- [53] K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 825.
- [54] R. A. Abram and S. F. Edwards, *J. Phys. C* **5** (1972) 1183.
- [55] F. Vaillant and D. Jousse, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 4088.
- [56] G. Schumm and G. H. Bauer, *Philos. Mag. B* **64** (1991) 515; G. Schumm and G. H. Bauer, *J. Non-cryst Solids* **137-138** (1991) 315.
- [57] S. C. Deane and M. J. Powell, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 1654.
- [58] 吉田宏、広田襄：「新しい磁気共鳴と化学への応用」*化学総説* No. 49, (1986), pp.93-103.
- [59] CIDEP の基礎と応用については、“*Chemically Induced Magnetic Polarization*”, edited by L. T. Muus, P. W. Atkins, K. A. McLauchlan, J. B. Pedersen, (D. Reidel, Dordrecht, 1977).
- [60] H. Dersh, L. Schweitzer, and J. Stuke, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4678.

第 5 章

本研究の成果

本研究は、水素化アモルファスシリコン (α -Si:H) 中の主要な 2 つの局在準位の起源を電子スピン共鳴法 (ESR) を使って明らかにしたものである。ESR を用いた理由は、全原子数に比べてきわめて少数しか存在しない局在中心 (局在準位の起源の実空間像) を選択的に観測できること、および電子状態に関する情報が最も微視的なレベルで得られること、の 2 点にある。本研究によって得られた局在中心の電子状態・微視的構造に関する情報は ESR でなければ得られないものであり、ESR の利点を最大限に生かした研究となっている。

まず 1 つめの局在準位は、エネルギーギャップ中央付近にある不対電子欠陥準位で、ESR では $g=2.0055$ の信号として観測することができる。過去の ESR 研究や理論計算によって、ダングリングボンド (3 配位 Si) の準位であると考えられてきたが、ESR パラメータ (^{29}Si 超微細分裂など) の実験的決定はきちんと行われていなかった。しかし、本研究の新しい解析手法によって、任意性を極力排した形で ESR パラメータが決定され、その結果、従来考えられてきた通り、ダングリングボンドが起源であることが確認された。また、本研究の正確な ESR パラメータから、ダングリングボンド中心の電子状態、微視的構造が正確に決定された。ダングリングボンド準位は光

誘起欠陥生成現象と関係した重要な準位であり、その微視的構造が正確に決定されたことは、物性研究、応用研究の両面において大きな成果であると考えられる。以上の内容は第 3 章に記述されている。

2 つめの局在準位は、アモルファス特有のバンド裾準位である。光照射下の ESR (LESR) によって、 $g=2.004$ 信号 (伝導帯バンド裾電子) と $g=2.01$ 信号 (価電子帯バンド裾正孔) として観察される。ところが、2 つの信号が常に重なって観測されるために信号の詳細な解析が今までほとんど行われておらず、構造的起源が明らかにされていなかった。そこで本研究では、2 つの信号のスピン格子緩和時間の差とエコー検出 ESR 法とを組み合わせることで、信号の実験的分離を試み、これに成功した。分離した信号の解析から、LESR 信号中心の起源は、キャリアをトラップした荷電ダングリングボンドではなく、キャリアをトラップした Si-Si 弱結合であることが示された。本研究が得た Si-Si 弱結合の電子状態や微視的構造の実験的な情報は、この分野における全く新しい情報である。今まで漠然としたイメージしかなかったバンド裾準位の理解を大きく前進させることができた点で物性研究上非常に大きな意義がある。Si-Si 弱結合の存在が実験的に示唆されたことは、光誘起欠陥生成機構の研究にも大きな

えるだろう。バンド裾準位はキャリアの決定する大きな要素でもあるので、本研究は、移動度の理論的限界を予想するといの上の重要な課題にも貢献できる。また、的広がりや、エネルギー分布、波動関数、エネルギー依存性、フォトルミネッセンスとのいても、これまでのどの研究よりも微視的に詳しく議論され、バンド裾に対する新し

い考え方が構築できたと考えている。以上の内容が第4章に展開されている。

以上、常に曖昧さがともなっていた a-Si:H 中の局在準位の研究において、詳細な ESR 実験と系統的な解析を通して、微視的な電子状態と構造起源を初めて明らかにしたことが本研究の成果である。

謝辞

本研究は、筑波大学連携大学院制度のもとで、通産省工業技術院融合領域産業技術研究所(融合研)アトムテクノロジーグループ、および同電子技術総合研究所(電総研)において行われたものです。融合研田中グループ(現山崎グループ)の皆様ならびに電総研非平衡材料研究室の皆様のご援助に厚く御礼申し上げます。

特に、連携大学院教授として本研究の機会を与えて下さり、また、本研究にとどまらず科学論一般において数々の意味深き御教示を与えて下さった田中一宜教授に心から感謝致します。

本研究の遂行にあたっては、山崎聡氏(融合研)、ならびに磯谷順一教授(図書館情報大学/融合研併任)の両氏に、丁寧な御指導と真摯な御討論を頂き、公私にわたって多大なお世話になりました。心から感謝致します。

片桐秀樹氏(融合研/電総研)、石井信彦助教授(福井工業大学)の両氏からは、理論面からの多数の貴重な御助言を頂きました。また、大串秀世氏(電総研)に、第4章の内容について多数の御意見を頂きました。ここに深く感謝致します。

NMR測定では、通産省工業技術院物質工学

工業技術研究所の林繁信氏に大変お世話になりました。また、三井東圧化学株式会社からは試料をご提供頂きました。深く御礼申し上げます。

日頃の研究生活において、有益な御助言、御協力を頂いた、融合研/オングストロームテクノロジーのJ. K. Lee氏、秋永広幸氏、生田一之氏、J. H. Zhou氏、M. Claus氏、A. Kolobov氏、安田哲治氏、鈴木義茂氏、そして電総研の松田彩久氏、近藤道雄氏、大枝秀俊氏に深く感謝致します。また、学生として同じ視点でともに励まし合った、宮西晋太郎氏(筑波大学)、竹下弘人氏(日本大学)、金成国氏(筑波大学)に感謝致します。ESR測定にあたっては内田研四郎氏、佐藤悦生氏(以上日本BRUKER)の両氏にお世話になりました。深く御礼申し上げます。

最後に、本論文の副査として御指導頂いた中尾憲司教授、川辺光夫教授、長谷川文夫教授(以上筑波大学)、荒井和雄氏(電総研)の4人の先生方に深く感謝の意を表します。また、本研究をご支援戴いた故・藤田光孝筑波大学助教授、岡崎誠筑波大学名誉教授の両氏に心から感謝致します。

付録

(シミュレーションプログラム)

第3章の粉末パターンシミュレーションで実際に使用したプログラムを載せる。本研究では Macintosh コンピューター上のアプリケーション IgorPro (WaveMetrics 社) を用いてフィッティングを行った。プログラムは Igor Pro のプログラミング形式に基づいている。計算式は、2次摂動まで考慮した計算式である。各変数の定義は 3.2.2 節を参照のこと。また、このプログラムを用いたフィッティングの方法については、Igor Pro User's Manual, Chapter 18 (Curve Fitting) を参照のこと。

●functions

desr(w,x) : 暗状態 ESR スペクトル $Y(B)$ 。w = フィッティングパラメータ wave、x = B。

Voigt(X,Y) : Voigt 関数 $V(x', y)$ 。x' = X、y = Y。

Voigt7(x,B,y,a1,p) : 7つの Voigt 関数の和 (図 3-3 参照)。x = B、B = W_v 、

y = y、a1 = $A_{iso-back}$ 、p = p。

Gauss(B,x) : ガウス関数 $G(x, W)$ 。B = W、x = x。

Gauss7(x,B,a1,p) : 7つのガウス関数の和。x = B、B = W_v 、a1 = $A_{iso-back}$ 、p = p。

●waves

w[] : フィッティングパラメータ wave

w[0] = $g_{||}$ 、w[1] = g_{\perp} 、w[2] = $W_{||}^g$ 、w[3] = W_{\perp}^g 、w[4] = C、w[5] = y、w[6] = $A_{||}$ 、w[7] = A_{\perp} 、w[8] = $W_{||}^A$ 、w[9] = W_{\perp}^A 、w[10] = $A_{iso-back}$

c[] : θ についての数値積分係数。c[0] ~ c[nt] まで。nt は θ の分割数で2の倍数。j = 0、

nt のときは c[j] = 1、それ以外は c[j] = 2 + mod(j,2)*2。

●variables

x : 外部磁場 B [mT]

※「」はリターン記号を表す。

```
Function/D desr(w,x)「
Wave/D w ;Variable/D x「
Variable/D nt=( $\theta$  の分割数), dx=(数値微分の
ステップ[mT]), f=(マイクロ波周波
数[GHz]), p=( $^{29}\text{Si}$  存在比[at.%]
/100)「
Variable/D
t=0, j=0, dt=pi/2/nt, z, I=0, Ihf=
0, I0=0, I2=0, Ihf0=0, Ihf2=0, c, s,
st, wt, k, A01, A02, g, Wg, Whf「
Variable/D ga0=(w[0]*w[6])^2,
ga90=(w[1]*w[7])^2,
gg0=w[0]^2, gg90=w[1]^2「
Variable/D wg0=w[2]^2, wg90=w[3]^2,
wa0=w[8]^2, wa90=w[9]^2「
Variable/D
yy=( w[5]+sqrt(w[5]^2+2.77258
8722) )/2, a1=w[10]/2「
do
st=sin(t) ;s=s^2 ;c=1-s「
g= gg0*c +gg90*s「
x-= 714.487986*f/sqrt(g)「
Wg= sqrt( wg0*c +wg90*s )「
k= ga0*gg0*c +ga90*gg90*s「
A01= sqrt(k)/g/2「
A02= ( ga90*(ga0*g +k) +(ga0-
ga90)^2*gg0*gg90*c*s/g )/z/g/
k/8「
Whf= sqrt( Wg^2 +wa0*c +wa90*s )「
Wg= yy/Wg「
wt=c[j]*st*gg90*(gg0/g+1)「
I0+= wt*Voigt7(x+dx,Wg,w[5],a1,p)「
I2+= wt*Voigt7(x-dx,Wg,w[5],a1,p)「
Ihf0+= wt*( Gauss7(x-
A01+A02+dx,Whf,a1,p)
+Gauss7(x+A01+A02+dx,Whf,a1,p)
) )「
Ihf2+= wt*( Gauss7(x-A01+A02-
dx,Whf,a1,p)
```

```

+Gauss7(x+A01+A02-
dx,Whf,a1,p) )-
j+= 1-
while ( j<= nt )-
I=-I0+I2 ;Ihf=-Ihf0+Ihf2-
return dt*w[4]*( (1-p)*I +p/2*Ihf )/2/dx-
End-

```

```

Function/D Voigt7(x,B,y,a1,p)-
Variable/D x,B,y,a1,p-
Variable/D pp,q,qq,I-
q=1-p ;pp=p*p ;qq=q*q-
I= (qq+1.5*pp)*q*Voigt(B*x,y)-
I+=(1.5*qq+0.375*pp)*p*( Voigt(B*(x-
a1),y)+Voigt(B*(x+a1),y) )-
I+=0.75*pp*q*( Voigt(B*(x-
a1*2),y)+Voigt(B*(x+a1*2),y)
)-
I+=0.125*pp*p*( Voigt(B*(x-
a1*3),y)+Voigt(B*(x+a1*3),y)
)-
return B*I-
End-

```

```

Function Voigt(X,Y)-
Variable X,Y-
Variable/C Z,U,T= cmplx(Y,-X)-
Variable S =abs(X)+Y-
if( S >= 15 ) | Region I-
Z= T*0.5641896/(0.5+T*T)-
else-
if( S >= 5.5 ) | Region II-
U= T*T-
Z=
T*(1.410474+U*0.5641896)/(0.7
5+U*(3+U))-
else-
if( Y >= (0.195*ABS(X)-0.176) ) |
Region III-
Z=
(16.4955+T*(20.20933+T*(11.96
482+T*(3.778987+T*0.5642236))
))-

```

```

Z /=
(16.4955+T*(38.82363+T*(39.27
121+T*(21.69274+T*(6.699398+T
)))))-
else | Region IV-
U= T*T-
Z= T*(36183.31-U*(3321.9905-
U*(1540.787-U*(219.0313-
U*(35.76683-U*(1.320522-
U*0.56419))))))-
Z /= (32066.6-U*(24322.84-
U*(9022.228-U*(2186.181-
U*(364.2191-U*(61.57037-
U*(1.841439-U))))))-
Z =
cmplx(exp(real(U))*cos(imag(U
)),0)-Z-
endif-
endif-
endif-
return real(Z)-
End-

```

```

Function/D Gauss7(x,B,a1,p)-
Variable/D x,B,a1,p-
Variable/D pp,q,qq,I-
q=1-p ;pp=p*p ;qq=q*q-
I= (qq+1.5*pp)*q*Gauss(B,x)-
I+=(1.5*qq+0.375*pp)*p*( Gauss(B,x-a1)
+Gauss(B,x+a1) )-
I+=0.75*pp*q*(Gauss(B,x-a1*2)
+Gauss(B,x+a1*2) )-
I+=0.125*pp*p*( Gauss(B,x-a1*2)
+Gauss(B,x+a1*2) )-
return I-
End-

```

```

Function/D Gauss(B,x)-
Variable/D B,x-
return 0.4697186393498257/B*exp(-
(x/B)^2*0.6931471805599453)-
End-

```


発表論文リスト (1994-1999)

本研究に関する発表論文・解説
(予定も含む)

T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya, A. Matsuda, and K. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) pp.4600-4603,
"Electronic structure of band-tail electrons in a-Si:H".

T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya, A. Matsuda, and K. Tanaka, J. Non-cryst. Solids, 227-230 (1998) pp.353-357,
"Energy position of light-induced ESR centers in undoped a-Si:H".

S. Yamasaki, T. Umeda, J. Isoya, J. H. Zhou, and K. Tanaka, J. Non-cryst. Solids, 227-230 (1998) pp.332-337,
"Microscopic nature of localized states in a-Si:H and their role in metastability".

T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya, and K. Tanaka, to be published in Phys. Rev. B (1999),
"Electron-spin-resonance center of dangling bonds in undoped a-Si:H".

T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya, and K. Tanaka, to be submitted to Phys. Rev.,
"Microscopic structures of light-induced ESR centers in undoped hydrogenated amorphous silicon".

梅田享英、山崎聡、磯谷順一、田中一宜：固体物理 33 (1998) pp.23-30

「アモルファスシリコン中の光励起下の局在電子」。

著者の関わるその他の発表論文

M. Fujita, T. Umeda, M. Yoshida, Phys. Rev. B 51

(1995) 13778,

"Polymorphism of carbon forms: Polyhedral morphology and electronic structures".

S. Yamasaki, J. K. Lee, T. Umeda, J. Isoya, K. Tanaka, J. Non-cryst. Solids 198-200 (1996) 330,
"Spatial distribution of phosphorous atoms surrounding spin centers of P-doped hydrogenated amorphous silicon elucidated pulsed ESR".

S. Yamasaki, T. Umeda, J. Isoya, A. Matsuda, K. Tanaka, MRS Symp. Proc. 420 (1996) 587,
"Pulsed ESR study of light-induced metastable defects in ¹⁷O and ¹³C incorporated a-Si:H".

S. Yamasaki, T. Umeda, J. Isoya, and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1137,
"In situ electron-spin-resonance measurements of film growth of hydrogenated amorphous silicon".

S. Yamasaki, T. Umeda, J. Isoya, and K. Tanaka, MRS Symp. Proc. 467 (1997) 507,
"Real-time ESR observation during film growth of a-Si:H".

J. H. Zhou, K. Ikuta, T. Yasuda, T. Umeda, S. Yamasaki, and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1534,
"Growth of amorphous-layer-free microcrystalline silicon on insulating glass substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition".

S. Yamasaki, T. Umeda, J. Isoya, and K. Tanaka, J. Non-cryst. Solids, 227-230 (1998) 83,
"Existence of subsurface region with high dangling bond density during a-Si:H film growth".

筑波大学附属図書館



1 00990 12342 7

本学関係