

プロトンによる三中心結合と光劣化現象

Discussion on Proton-Induced Three Center Bond and Photodegradation

産総研 再エネ R C ° 豊島 安健

RENRC AIST, °Yasutake Toyoshima

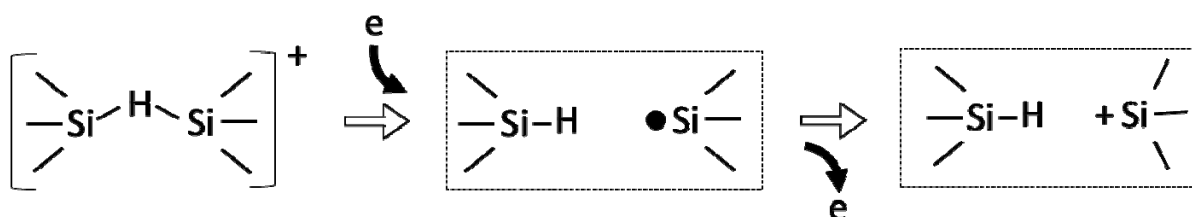
E-mail: y.toyoshima@aist.go.jp

PECVD における a-Si:H 薄膜の高温での成長速度増加の活性化エネルギーは、成長表面へのプロトン (H^+) の飛来により著しく低下する。表面の Si-Si 結合に H^+ が挿入されることにより正電荷を有する三中心二電子結合 (PCTCB) が形成され、それを出発点とする一連の表面反応機構により、活性化エネルギーの低下を説明した[1]。一方、成長速度が温度によらずほぼ一定である低温側でも、同様な H^+ の挿入反応が想定される。形成される PCTCB はそのまま薄膜中に取り込まれるものと考えられるので、この PCTCB が光劣化現象と関連する可能性について検討を行った。

電子の再結合により光劣化現象が発生することから、正電荷を持つ PCTCB が光励起や電流注入による伝導電子をトラップする状況を想定する。この三中心結合は正電荷を有する場合のみ結合性であり、電子が付加されて中性になると解離して Si-H と D^0 に分かれる (下図中央)。これにより Si-H が生成するので、赤外吸収で観測された光劣化に伴う Si-H 結合の増加[2]を説明することができる。なお PCTCB 状態の赤外吸収は、同じ構造を有する気相イオン分子 $Si_2H_7^+$ で 1941cm^{-1} と大きく低波数側にシフトして観測されていることから[3]、通常の Si-H 結合の吸収域から外れているものと推定される。

PCTCB を解離させた後、トラップされた電子は電気的中性を保つために放出され、Si-H 結合と D^+ を残すと推測される。PCTCB の周囲には、対になる負電荷 (おそらく D^-) があらかじめ存在していると想像されるからである。これら一連の過程においては、欠陥 (D^0) 生成が生じない点が光劣化現象の説明として不十分である。しかし Fritzsche の議論[4]によれば、光劣化による構造変化は、たとえば前述の Si-H 増加量は $3 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ であるのに対し、欠陥生成量は 10^{17}cm^{-3} 程度と、両者の間には量的に大きな差が認められるため、必ずしも一対一の相関は必要ないと考えられることができよう。周囲の構造変化も含めた更なる検討による解明が今後の課題となる。

[1] 豊島 応物 2018 春 19aD101-9. [2] Y. Zhao *et al.* Phys. Rev. Lett. **74** 558 (1995). [3] M. Savoca *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. **52** 1568 (2013). [4] H. Fritzsche Solid State Comm. **94** 953 (1995).



Fission of PCTCB (Positively Charged Three Center Bond) by trapping and subsequent release of electron.