



Raman scattering characterization of small semiconductor particles

岡田, 正

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

1989-04-28

(Date of Publication)

2009-03-06

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1300

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001300>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍）	岡 田 正（岡 山 県）
学 位 の 種 類	学 術 博 士
学 位 記 番 号	学博ろ第19号
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位授与の日付	平成元年4月28日
学 位 論 文 題 目	Raman Scattering Characterization of Small Semiconductor Particles (半導体微粒子のラマン散乱による評価)
審 査 委 員	主査 教授 山 本 恵 一 教授 金 持 徹 教授 本 河 光 博 教授 松 本 治 彌

論 文 内 容 の 要 旨

我々は、日常生活から宇宙空間に至るまで、種々の微粒子に囲まれて生活しており、微粒子は、広い分野から興味を持たれている。しかし、物質のサイズが小さくなると、従来の概念が当てはまらない新しい性質が現われる上に、実験的な取り扱いも困難になる。微粒子に関する研究で、最も成功した分野の一つは、金属微粒子の光吸収と散乱であろう。この結果は極性半導体微粒子にも適用され、表面ポラリトンの概念を使って理論的・実験的な成功を収めている。しかし、半導体として最も広く使われているシリコンとゲルマニウムのような無極性半導体微粒子に関しては、表面ポラリトンの概念は適用できず、今までほとんど研究されていなかった。

一方、アモルファス半導体の分野では、水素化アモルファスシリコンにおける価電子制御の成功以来、太陽電池や薄膜トランジスタのような実用素子への応用が進み、大きな成果を挙げている。アモルファス半導体の実用上の成功にもかかわらず、微結晶モデルと連続ランダムネットワークモデルという二つの構造モデルが提示され論争中で、基本構造の理解ができていない。

このような状況の下に、本論文では、半導体微粒子とアモルファス半導体との両分野にまたがって、共通の視点の下に研究を進めた。無極性半導体微粒子の格子振動特性とアモルファス半導体の構造とを理解するため、おもにラマン散乱を使った一連の実験的研究の成果をまとめた。

第1章の序論に続いて、第2章では自由境界を持つと仮定できるシリコン微粒子についての知見をまとめた。シリコン微粒子は、ガス中蒸発法で作られた。実験方法の概要を述べた後、電子顕微鏡写真による粒子サイズ分布の解析結果と、電子線回折結果を報告した。ガス圧に依存して70 Å～220 Åの平均粒子サイズのシリコン微粒子が得られており、さらに粒子サイズ分布が対数正規分布に従うことを、シリコン微粒子について初めて明らかにした。また、電子線回折像から、シリ

コン微粒子がバルク結晶と同じ結晶構造を持っていることも示した。

続いて、シリコン微粒子初のラマン散乱測定結果を述べた。アモルファスライクでブロードなスペクトルから、結晶の鋭いピークを含むスペクトルまでの、連続したサイズ変化を初めて測定した。さらに、これらのスペクトルを正規分布をした幾つかの要素に分解し、スペクトル構造を求めた。このスペクトル要素の中に、サイズの減少とともに相対強度の増加する「表面モード」のあることを明らかにした。

以上の結果から、シリコン微粒子はバルク結晶シリコンと同じ結晶構造を持つと結論できるが、これを確認するために熱アニールとレーザ照射実験を行なった。熱アニールしたシリコン微粒子のラマン散乱スペクトル変化には、表面酸化のために生じたSi-O結合の小さな振動成分のみが見られ、シリコン微粒子の安定性を示していた。一方、レーザ照射では、急激な温度上昇のため微粒子同士の融合が起こり、ラマン散乱スペクトルは結晶ピークを持つものになった。変化後のスペクトルのピーク波数と半値幅の関係が、バルク結晶シリコンの理論計算結果と一致することから、シリコン微粒子が結晶構造を持つことを確認した。

第3章では、真空蒸着法とグロー放電堆積法とで作成したシリコン薄膜の構造変化を、薄膜中の微結晶の観点から、ラマン散乱によって評価した。

まず、真空蒸着シリコン薄膜に関しては、熱アニールによる構造変化をラマン散乱スペクトルの測定によって解析した。特に、ラマン散乱スペクトル変化を、第2章と同様に正規分布の要素に分解して、結晶ピークを示すほどサイズの大きい微結晶部分からのスペクトル成分と、ブロードなスペクトルにしかない結晶サイズの小さい部分からの成分とを求め、薄膜内部の構造変化を「結晶性体積部分」として定量的に表わした。これを、一定温度における単一活性化エネルギーのアブラミの式に適用することにより、2つの活性化エネルギーを持つ構造変化を得た。初期の構造変化が、0.35 eV（これは、Si粘性流の活性化エネルギーに等しい）の小さな活性化エネルギーで、400℃という低温から生じていることを、初めて明らかにした。

一方、グロー放電堆積シリコン薄膜に関しては、ラマン散乱スペクトルのピーク波数と半値幅および結晶性体積部分を使って、作製条件の影響を評価した。堆積薄膜の構造について、高周波電力と直流バイアスとの関連を議論し、ラマン散乱の評価が有効であることを明らかにした。また、ピーク波数と半値幅の関係に関して、簡単なモデルによる理論計算と比較し、実験結果との定性的な一致は得られるものの、定量的には合わないことを示し、今後の理論研究の必要性を述べた。

第4章では、前の2つの章の結果を基に、シリコン微粒子に対するラマン散乱の、偏光解消度解析を行なった。シリコン微粒子の偏光解消度は、微粒子が結晶構造を持つことから予想され値より、かなり小さかった。このことは、我々の扱っているシリコン微粒子が、もはや従来のバルクに対する理論の枠を外れていることを示していた。また、一般にアモルファスと呼ばれるブロードなスペクトルを示す真空蒸着薄膜の偏光解消度は、同様にブロードなスペクトルとなるシリコン微粒子の値とほぼ一致し、さらに波数依存性を示さなかった。このことは、アモルファスシリコンに対する連続ランダムネットワークモデルでは説明できず、微結晶モデルの妥当性を支持し

ていた。

これまではシリコン微粒子についての結果であったが、第5章ではゲルマニウム微粒子を扱った。薄膜中と自由境界を持つゲルマニウム微粒子について、熱アニールによる構造変化を、シリコン微粒子に対するのと同じ方法で解析した。得られた結晶性体積部分をアブラミの式に代入すると、薄膜中と自由境界とにかかわらずほぼ同じの2つの活性化エネルギーを持つ構造変化を得た。これは、シリコンで得られた結果とよく一致した。

次に、シリコンとゲルマニウムに共通な、このような2段階の構造変化を、微結晶モデルの立場から考察した。初期の小さな活性化エネルギーを持つ変化は、微結晶表面原子のわずかな秩序化によるものと推論した。また、大きな活性化エネルギーを持った後半の急激な変化については、電子顕微鏡写真で粒子サイズの急激な増加がみられることから、表面溶融融合が生じていると結論できた。

第6章は本論文の結論である。シリコンとゲルマニウムの微粒子を、自由境界を持つ場合と薄膜中の場合について、統一した観点で扱った。結晶構造を持った自由境界シリコン微粒子のラマン散乱を初めて測定し、結晶構造を持っていてもブロードでいわゆるアモルファスライクなスペクトルになることを明らかにした。また、薄膜中の微粒子が2段階の構造変化をすることを初めて示した。かなり低い温度からの構造変化や、融点より低温での微結晶サイズの増加が、連続ランダムネットワークモデルでなく微結晶モデルで説明できることを述べた。

しかし、本論文で述べた実験結果は、現在行なわれている理論的取り扱いでは説明できない。今後、結晶構造を持つにもかかわらず、粒子サイズが小さいと、なぜブロードなスペクトルになるのかについて、理論的な検討が残されている。また、アモルファス半導体の構造モデルと、自由境界微粒子との関連についても、必ずしもすべてが明らかになっているわけではないので、今後の検討が望まれる。

論文審査の結果の要旨

近年、あらゆる物質においてバルクから微結晶への研究の推移がある。これは微結晶のサイズが小さくなるにつれ、表面の効果が顕著になること、量子サイズ効果が現れること等々、従来のバルクでは見られない新しい性質が現れ、実験的、理論的扱いが困難になるからである。

又、アモルファス物質の分野では、その構造が連続ランダム・ネットワーク・モデル（以下CRNモデル）によるのか微結晶モデルによるのかの結論が下されていない。

よって、本論文では特にSiとGeを中心にした半導体微粒子とアモルファス半導体との両方の分野にわたって、格子振動の立場から研究を進めたものである。

本論文は6章からなり、第1章は序論で研究の背景と未解決の問題点を整理し、研究の目的および取り扱う問題点を示している。第6章は結論である。

第2章では自由境界を持つと仮定できるSi微粒子についての知見をまとめた。

微粒子は、ガス中蒸発法で作られた。注入ガス圧に依存して70 Å～220 Åの平均粒子サイズのSi微粒子が得られており、さらに粒子サイズ分布が対数正規分布に従うことを、Si微粒子について初めて明らかにした。また、電子線回折像から、Si微粒子がバルク結晶と同じ結晶構造を持っていることも示した。

続いて、Si微粒子では初めてのラマン散乱測定結果を述べている。サイズ変化によってアモルファスライクなブロードなスペクトルから、結晶性の鋭いピークを含むスペクトルまでの、連続した信号を初めて測定した。

また、熱アニールやレーザー照射では、急激な温度上昇のため微粒子同士の融合が起こり、ラマン散乱スペクトルは結晶ピークを持つものになることを見出し、変化後のスペクトルのピーク波数と半値幅の関係が、バルク結晶Siの理論計算結果と一致することから、Si微粒子がバルク構造と同じであることを確認した。

第3章では、真空蒸着法とグロー放電堆積法とで作製したSi薄膜の構造変化を、ラマン散乱によって評価した。

真空蒸着Si薄膜に関しては、熱アニールによる構造変化を、結晶ピークを示すほどサイズの大きい微結晶部分からのスペクトル成分と、ブロードなスペクトルとなる結晶サイズの小さい部分からの成分とに分解し、薄膜内部の構造変化を「結晶性体積部分」として定量的に表した。これを、一定温度における単一活性化エネルギーのアブラミの式に適用することにより、2つの活性化エネルギーを持つ構造変化を得た。初期の構造変化が、0.35 eV（これは、Si粘性流の活性化エネルギーに等しい）の小さな活性化エネルギーで、400℃という低温から生じていることを、初めて明らかにした。

また、グロー放電堆積Si薄膜に関して、ラマン散乱スペクトルのピーク波数と半値幅および結晶性体積部分を使って、作製条件の影響を評価した。

第4章では、Si微粒子に対するラマン散乱の、偏光解消度解析を記述している。Si微粒子の偏光解消度は、微粒子が結晶構造を持つことから予想される値よりかなり小さく、Si微粒子が、もはや従来のバルクに対する理論の枠を外れていることを示していた。また、一般にアモルファスと呼ばれるブロードなスペクトルを示す真空蒸着薄膜の偏光解消度は、同様にブロードなスペクトルとなるSi微粒子の値とほぼ一致した。このことは、アモルファスSiに対するCRNモデルでは説明できず、微結晶モデルの妥当性を支持している。

第5章ではGe微粒子を扱った。得られた結晶性体積部分をアブラミの式に代入すると、薄膜中と自由境界とにかかわらずほぼ同じの2つの活性化エネルギーを持つ構造変化を得た。これは、Siで得られた結果ともよく一致した。

初期の小さな活性化エネルギーを持つ変化は、微結晶表面原子のわずかな秩序化によるものと推論し、大きな活性化エネルギーを持つ変化については電子顕微鏡写真で粒子サイズの急激な増加がみられることから、表面溶融融合が生じていると結論した。

以上のように、SiやGeの微粒子を自由境界を持つ場合と薄膜を形成する場合とについて研究し、

ラマン散乱の信号が、粒子サイズ100 Å以下になるとブロードな信号となり、いわゆるアモルファスライクな信号となることを明らかにした。

また、薄膜中の微粒子が2段階の活性化エネルギーを持つことを明らかにした。この2つの活性化エネルギーの接点はSiやGeの融点を示しこの温度がバルクのそれより非常に低く、アインシュタイン・モデルで示される理論との良い一致を示すことをも実験的に明らかにした。

さらに、これらの結果からアモルファスはCRNモデルよりも、微結晶モデルで十分説明できることを報告している。

このように本論文はSiやGeの微結晶の格子振動を明らかにすると共に、アモルファスの構造に関する新しい知見を得ており、世界に先駆けて半導体微結晶についての重要な知見を得たものとして価値ある業績であると認める。

よって学位申請者岡田 正氏は学術博士を得る資格があると認める。

