

論文審査の結果の要旨

氏名 齊藤 晶

本論文は8章と附録からなり、第1章は、序論、第2章は、試料の製作方法、第3章は、実験方法、第4章は微粒子の評価、第5章は、選択励起発光スペクトル、第6章は、ステップ構造、第7章は、ピーク構造、第8章は、まとめ、そして付録は、ポーラスシリコンにおける選択励起分光について述べられている。

これまでの研究 サイズが数十 Å から数百 Å 程度にわたる半導体微粒子は基礎と応用の両方の観点から興味を持たれ、特にミクロとマクロの中間領域の物性に対する基礎的な興味から直接ギャップ半導体微粒子を中心に精力的に研究が行われている。それに比べて間接ギャップ半導体微粒子研究が遅れていたが、シリコンにおいては、ポーラスシリコンの可視発光が報告されてから研究が急速に進展した。この発光機構として、微粒子における量子サイズ効果による内部要因モデルや、水素化アモルファスシリコン、表面の Si/O/H 系化合物等の外部要因モデルなど様々なモデルが提案されたが、発光モデルの議論をするのに十分な情報を通常のスเปクトルから得るのは困難であった。

この発光帯に共鳴するエネルギーの光でポーラスシリコンを選択励起すると、発光スペクトルの励起エネルギー近傍にフォノン構造が観測され、バルクと同じ間接ギャップ半導体の性質が残っていることが示された。これは、間接端での量子閉じ込め効果によってエネルギーギャップが増大し可視発光に至ったという「量子サイズ効果による発光」を支持する証拠の一つである。このような選択励起発光スペクトル法やホールバーニングは不均一幅に埋もれた個々の微粒子の性質を調べるのに有力な手法である。

一方、Ge 微粒子系は報告例が少なく、特に選択励起に関するものは皆無であった。本研究ではゾルーゲル法によってガラス中にゲルマニウム微粒子を作製し、主に選択励起発光スペクトル法によりその光学的性質を調べた。

選択励起発光スペクトル： 次に発光スペクトルの励起エネルギー依存性を調べた。2.0 ~ 2.7 eV のエネルギーの光で励起したときのゲルマニウム微粒子の選択励起発光スペクトルには、励起エネルギーとともに平行移動する構造を持っていることが分かった。スペクトルには、(1)励起エネルギー付近でのステップ構造と(2)大きなストークスシフトを伴うピークが存在した。

発光モデル： 実験結果を解釈するために発光モデルを考察した。半導体微粒子の様にエネルギーギャップの分布を伴う系における発光スペクトルは、エネルギーギャップの分布、各微粒子の吸収スペクトル、発光スペクトルの畳み込み積分となる。したがって、選択励起発光スペクトルから直接個々の微粒子の発光や吸収に関する情報を取り出すのは非常に困難である。そこで、(1)発光過程モデルと(2)吸収過程モデルという単純化した二つの発光モデルを導入し検討した。この2つのモデルに基づいて分布関数の検討を試みたところ、発光過程モデルでは矛盾が生じたが、吸収過程モデルは分布関数を再構成することができた。

ステップ構造： 励起エネルギーから低エネルギーになるに従い発光強度は大きくなり 23meV 程度シフトしたエネルギーから新たなステップ構造が形成されている。ステップの立ち上がりエネルギーの値とバルク Ge の吸収スペクトルにおけるフォノン構造との比較および点群に起因する対称性から、このステップ構造は L 点の LA フォノン (バルクでは 27meV)によるフォノン構造に相当し、これはゲルマニウム微粒子においても間接ギャップ半導体としての性質がまだ残っていることを示している。

結論： Ge 微粒子の選択励起発光スペクトルの形状は、各微粒子の吸収スペクトルの持つ構造を反映するものとして理解することができた。また、励起エネルギー近傍に現れたフォノン構造により、Ge 微粒子は間接半導体としての性質を保持していることが分かった。さらに、発光寿命および励起エネルギーの極く近傍の発光スペクトル形状から、三重項励起子が形成されないことが示唆された。

本研究は Si 微粒子の可視発光機構に関連して、Ge 微粒子の研究によりその糸口をつかもうとしたものである。Ge 微粒子自身が複雑で、その実験結果の完全に整合した最終的結論は得られなかったが、研究例の極めて少ないこの Ge 微粒子の研究を、選択励起法を用いて進めたことは十分に意義があると認められる。

なお、本論分は末元徹との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び解析・考察を行なったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できると認める。