



Title	Nuclear Magnetic Resonance Studies on H and F in Amor-phous Silicon and Related Materials
Author(s)	上田, 庄一
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37518
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	うえ　　だ　　しょう　　いち
学位の種類	工　　学　　博　　士
学位記番号	第　　9 5 1 7　　号
学位授与の日付	平成 3 年 2 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	Nuclear Magnetic Resonance Studies on H and F in Amorphous Silicon and Related Materials (アモルファスシリコンと関連物質の水素とフッ素の核磁気共鳴)
論文審査委員	(主査) 教 授 朝山 邦輔
	(副査) 教 授 望月 和子　　教 授 西田 良男

論 文 内 容 の 要 旨

アモルファスシリコン, アモルファスシリコンカーボン, 微結晶シリコン薄膜について NMR の実験をし, 水素やフッ素の入り方と役割を明らかにした。

a-Si : (F, H) 薄膜の水素の NMR 信号は幅の広い信号と狭い信号の重ね合わせからなっているのに対して, フッ素の NMR 信号は幅の広い信号からなっている。このことからほとんどのフッ素原子は接近して集まっていると考えられる。600°C までのアニールではフッ素の総量は変わらない。450°C のアニールで幅の狭い信号が現れ, フッ素の入り方が変わったことを示唆している。アニールによって, 幅の広い信号の水素が幅の狭い信号の水素より早く減少する。アニールによる ESR センター密度の変化を, NMR 信号の変化と関連させて論じる。

測定温度を上げて行くと, グロー放電で製膜した a-Si : (F, H) では F の NMR スペクトル, スパッターで製膜した a-Si : H では H の NMR スペクトルに motional narrowing 効果が現れる。特に motional narrowing 効果は 600°C でアニールした a-Si (F, H) 膜で顕著である。4.2° K での線幅の広いガウス型の信号は, 室温でローレンツ型信号に変わる。この結果から, これらの膜では F や H が動き易い SiF_4 , $(\text{SiF}_2)_n$ あるいは $(\text{SiH}_2)_n$ の形になっていることが分かった。

NMR, ESR, 光伝導度の測定の結果を比較することによって, Si に結合して分散して入った水素原子が未結合手の密度 N_s を減らす役割をしていることが分かった。a-Si : H の NMR スペクトルの膜作製時の基板温度 (T_s) 依存性より T_s 増加による N_s の減少は直接の熱緩和に起因するものではなく, H の入り方が変わることに起因するものであることが分かった。

グロー放電で作製した a-Si_{1-x}C_x : H 薄膜で, NMR と IR の結果から水素の入り方を考察し, 両

者の比較からC-HのIR吸収の振動子強度を決めた。

種々の方法で作製した微結晶シリコン薄膜でNMR, IR, ラマン散乱, X線回折の測定をし, 水素の入り方と構造を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

アモルファスシリコンは太陽電池など応用上きわめて重要な物質である。半導体としてP, n制御を行うためにはHやFを添加して未結合手を消去することが必要である。

本研究ではアモルファスシリコン(a-Si), アモルファスシリコンカーバイド(a-SiC), 微結晶シリコン薄膜について添加したHやFのNMRを行い, その熱処理や製作条件による変化を調べ, H, FとSiとの結合状態や役割を明らかにしたものである。

Hに関しては幅の広いNMR信号と狭いものが存在し, 狭い方は分散して入ったH, 広い方は集まって入ったものであるが, ESR, 光伝導度測定結果を比較することにより, 分散して入ったH原子が未結合手の密度を減らす役割をしている事をみた。又, この密度の基板温度による変化は, 製作時のHの入り方できまる事がわかった。Fの方は主として幅の広い信号からなり, 大部分集まって入っていることがわかった。熱処理により, FのNMR信号は変化し, 結合状態が変わることをみた。

a-SiC(H)についてはNMRと赤外吸収の強度を既知のSi-Hの振動強度を用いて解析し, C-Hの振動子強度を求めた。これより赤外吸収の測定のみからC-Hボンドの数を知ることが出来るようになった。更に, 微結晶シリコン薄膜で赤外吸収, ラマン散乱, X線回折の測定を行い, 水素の入り方を明らかにした。

以上, 本研究は応用上きわめて重要なa-Si(H, F), a-SiC(H)におけるH, FのSiとの結合の性質について重要な知見を得たもので, 工学博士の学位論文として価値あるものと認められる。