

# 微粒子化によるラマンスペクトルの変化

材料技術部 ナノ材料チーム

藤井 寿  
上元 好仁  
吉岡 謙  
奥田 徹也

ラマン分光により微粒子を測定する際には、通常バルク試料とは異なるスペクトルが現れることがあり解析に注意を要する。本研究では、シリコン微粒子と単結晶シリコンとのラマンスペクトルの違いについて、励起光による試料の温度上昇の影響などを中心に調べた。

キーワード：ラマン分光，微粒子，半値幅

## 1 はじめに

励起光源としてレーザー光を用いたラマン分光法では、レーザーの照射範囲を $1\mu\text{m}$ 程度に絞られるため、微小な異物などの分析が可能である。しかし、測定対象が微細になると、通常バルク材料とは異なるスペクトルが現れることがある。本研究では、シリコン微粒子を測定対象として、微細化に伴うラマンスペクトルの変化について調べた。

## 2 実験

ラマン分光測定装置はRENISHAW製 System-2000で、励起光としてHe-Neレーザー（波長 $633\text{nm}$ ，出力 $25\text{mW}$ ）を用いた。試料にはシリコン微粒子および単結晶シリコンウェハを用いた。シリコン微粒子は真空冶金製超微粒子作製装置を用いて、ガス中蒸発法により作製したもので、粒径は数十 $\text{nm}$ である（写真1）。

## 3 結果

図1は、シリコン微粒子および単結晶シリコンのラマンスペクトルである。図1(b)の単結晶シリコンでは $520\text{cm}^{-1}$ に鋭いピークを示すが、図1(a)のシリコン微粒子ではピーク位置が低波数側にシフトしピークの半値幅も広がっている。通常、半値幅の広がりには結晶性の低下と結びつけられ、例えばアモルファスシリコンでは図1(c)のように低波数側にブロードな裾を示す。しかし、図1(a)のシリコン微粒子のスペクトルではほぼ対称にブロード化しており、アモルファス化したとは考えにくい。そこで、図1(a)のようなスペクトル変化が、粒子の結晶状態変化によるものなのか、それとも他の要因によるものなのかを調べるために、レーザー光強度に対する依存性を調べた。

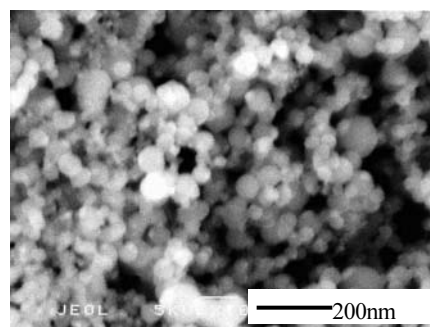


写真1 シリコン微粒子のSEM像

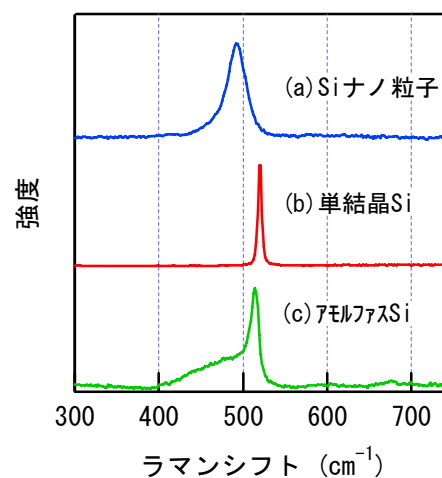


図1 シリコン微粒子、単結晶シリコンおよびアモルファスシリコンのラマンスペクトル

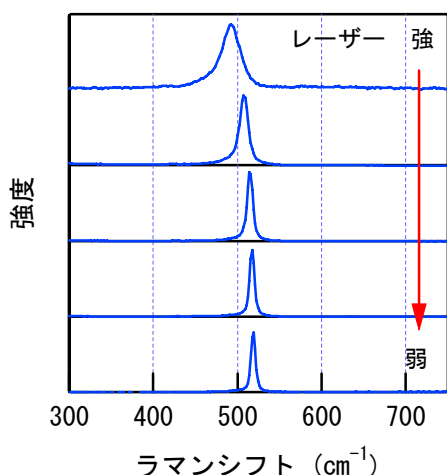


図2 レーザー強度を変化させて測定したシリコン微粒子のラマンスペクトル

図2は減光フィルターを使ってレーザー強度を変化(100%, 50%, 25%, 10%, 1%)させて測定したラマンスペクトルであるが、レーザー強度を弱めていくとピーク位置が高波数側にシフトし半値幅が狭まっていることが分かる。このようなレーザー強度依存性は単結晶シリコンでは見られないものである。図2でレーザー強度が弱い場合には単結晶シリコンに近いスペクトルを示していることから、図1(a)のようなピーク位置のシフトおよび半値幅の広がり、レーザー照射によるシリコン微粒子の温度上昇が原因ではないかと考えられる。

そこで、測定時のレーザー照射による、シリコン微粒子の温度変化について調べるために、反ストークス線の測定を行った。ラマンスペクトルにおけるストークス線強度( $I_s$ )と反ストークス線強度( $I_a$ )の比は次式のように試料温度 $T$ と関係している。

$$I_a/I_s = \exp(-h\Omega/2\pi kT)$$

ここで $\Omega$ は測定する波数、 $h$ はプランク定数、 $k$ はボルツマン定数である。つまり、試料温度が上がると反ストークス線の強度が増すことになる。このような関係を利用すれば、反ストークス線/ストークス線の強度比を調べることで、試料の局所的な温度変化に関する情報が得られる。図3は2種類のレーザー強度(100%および10%)を用いて、反ストークス線/ストークス線の強度比を試料温度を変え

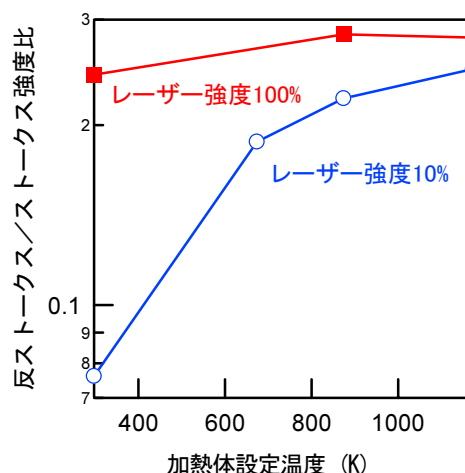


図3 2種類のレーザー強度で励起したときの反ストークス/ストークス強度比の温度依存性

て調べた結果である(ただし試料温度を測るのは困難なので温度は加熱体の設定温度である)。試料を加熱していない状態(300 K)ではレーザー強度により反ストークス線/ストークス線の強度比が大きく異なっているが、試料温度が高くなると両者の差は小さくなっている。これは、試料を加熱していない状態(300 K)ではレーザー強度の違いにより、試料温度に大きな差があるが、試料を加熱していくと両者の温度差が小さくなることを示している。つまり、レーザー強度100%で測定した場合には、シリコン微粒子の温度は大きく上昇しているといえる。このようなレーザー照射による試料の温度上昇は、微粒子化により熱伝導性が低下したために顕著になったものと思われる。

以上のように、微粒子試料では、熱伝導性が低いために、ラマン測定時のレーザー照射による試料加熱の影響が大きく、試料の結晶性を半値幅の値をもとに評価する場合などに注意が必要となる。

## 4 まとめ

シリコン微粒子および単結晶シリコンウエハのラマン分光測定を行い、試料の微細化によるラマンスペクトルの変化について調べた。その結果、試料が微粒子になると熱伝導性が低下するために、測定時のレーザー照射による試料温度上昇の影響が大きくなり、ピーク位置の低波数側へのシフトと半値幅の増大が観測されることが分かった。