

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K13791

研究課題名（和文）超短パルス時間分解光電子分光測定によるワイドギャップ半導体の表面再結合速度の同定

研究課題名（英文）Identification of Surface Carrier Recombination Rate in Wide-bandgap Semiconductors using Time-resolved Photoelectron Spectroscopy with Ultrafast Pulsed Laser

研究代表者

市川 修平（Shuhei, Ichikawa）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：50803673

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：半導体光・電子デバイス、近年キャリア輸送特性に関する研究が盛んに行われている。現行のキャリア再結合寿命の評価手法として、時間分解フォトルミネセンス法やマイクロ波光導電減衰法等が用いられているが、これらの評価手法による検出信号は試料深さ方向の影響を強く受けるため、表面再結合の影響を切り分けたキャリア寿命の測定は容易ではない。本研究では、表面に敏感な紫外光電子分光測定において、フェムト秒パルスレーザーをポンプ・プローブ光に用いることで時間分解二光子光電子分光測定系を構築し評価を行うことで、ワイドバンドギャップ半導体をはじめとする半導体表面での再結合寿命の直接的評価が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化ガリウム系半導体をはじめとするワイドギャップ半導体は、光・電子デバイス応用に向けて近年大きな注目を集めており研究が盛んに行われている。例えば近年では、次世代の超高精細ディスプレイとして実現が期待されている「マイクロLEDディスプレイ」など、微細な半導体素子を用いた新たなデバイスが数多く提案されている。一方で、これら微細な素子は、表面の露出面積が大きいため、半導体表面に形成される欠陥の影響を強く受けることが課題となっている。本研究では、半導体表面の欠陥がデバイスに与える影響を定量的に評価する手法として二光子光電子分光法という手法を提案し、次世代デバイスの設計指針を与える重要な成果を得た。

研究成果の概要（英文）：Research on carrier dynamics of widegap semiconductor surfaces has been actively conducted in recent years to realize next-generation ultrasmall-sized optical/electronic devices. Although time-resolved photoluminescence and microwave photoconductive decay are typically used as characterization methods for carrier recombination lifetime in semiconductors, the detected signals are strongly affected by bulk properties. Therefore, it is not easy to directly evaluate the surface recombination lifetime. In this contribution, we constructed a time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy (tr-2PPE) system, which is quite sensitive for surface conditions, using a femtosecond pulse laser for pump and probe light and directly evaluated surface recombination lifetime in semiconductors.

研究分野：半導体 光・電子物性評価

キーワード：表面再結合 二光子光電子分光 キャリア寿命

1. 研究開始当初の背景

ワイドギャップ半導体は、光・電子デバイス応用に向けて近年大きな注目を集めており、とくに最近では、窒化ガリウム(GaN)系半導体材料の研究が盛んに行われている。これら半導体デバイスの特性改善のためには、電気伝導に直接寄与する電子や正孔のキャリアダイナミクス(輸送特性や再結合過程)を評価することが極めて重要であり、様々な評価手法を用いた研究がなされている。

一般に、半導体中に生成されたキャリアの再結合過程には、バンド間遷移に伴う再結合、転位等の欠陥を介した再結合、さらには表面準位を介した再結合といった、様々な再結合経路が存在する。とくに近年では、上記半導体材料を利用したマイクロLEDや、量子細線や量子ドット構造などのナノ構造デバイスへの注目が高まっており、表面露出面積の大きさから、表面再結合によるキャリア再結合過程に関する知見が強く求められている。また、バルク状態で使用するデバイスを評価する際においても、表面再結合によるキャリア再結合過程と、試料内部でのキャリア寿命を明確に分離して評価を行う手法の開発が望まれる。

2. 研究の目的

現在、GaN や SiC のキャリア再結合寿命の評価手法として、時間分解フォトルミネセンス (TRPL) 法やマイクロ波光導電減衰 (μ -PCD) 法等が用いられているが、これらの手法では励起光の試料に対する侵入長(ほとんどの場合、数百ナノメートル以上)の影響により、得られる信号強度が試料深さ方向に積算された値となる。このため、検出されるキャリア再結合寿命は表面再結合過程に加えて、他の様々な再結合経路に伴う寿命情報を含んでおり、表面再結合に伴うキャリア寿命の正確な同定が困難になるという欠点が存在する。

現状では、これら半導体材料の表面再結合速度を見積もるために、膜厚など試料構造を変化させた試料に対してキャリア再結合寿命を評価・比較することで、表面再結合速度を推定する手法や[1, 2]、膜厚の厚い試料に対する寿命の測定結果と計算モデルと組み合わせることで表面再結合速度を見積もる試みがなされている[3]。しかしながら、いずれの場合においても、観測されるキャリア寿命は殆どバルクからの情報に支配されてしまうため、表面再結合速度の直接的な同定には至っていない。そこで、表面に敏感な測定を用いた表面再結合速度の同定が強く望まれる現状にある。本研究では、表面再結合寿命の新たな評価手法として、時間分解二光子光電子分光という手法を採用することで、表面再結合寿命の直接的な同定が可能であることを示すことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、従来手法に代わる表面敏感なキャリア寿命測定手法として紫外光電子分光(UPS)測定を採用した。UPS では真空準位のエネルギーを超えて試料表面から脱出してきた光電子を観測するため、励起光の侵入長に依らず、電子の脱出深さ(数 nm 程度)が検出信号の深さ方向成分を律速する[4]。このため、表面極近傍の情報のみを抽出できる測定であることが知られている。また、一般的なUPS測定は、価電子帯の電子を励起して得られる光電子スペクトルを解析することで、価電子帯の電子状態を明らかにするものであるが、本研究では二光子吸収過程を利用した二光子光電子分光(tr-2PPE)測定を行うことで、価電子帯から伝導帯に励起された電子の再結合・緩和過程を評価する。具体的には、第一の励起光として、ポンプ光を試料に照射し、一定の遅延時間を設けた後に、第二の励起光としてプローブ光を照射する。ポンプ光によって伝導帯に励起された電子は、遅延時間の間に電子-電子散乱や電子-格子散乱によりエネルギー緩和を生じる。さらに、伝導帯下端まで緩和された電子は、何らかのキャリア再結合経路を經由し

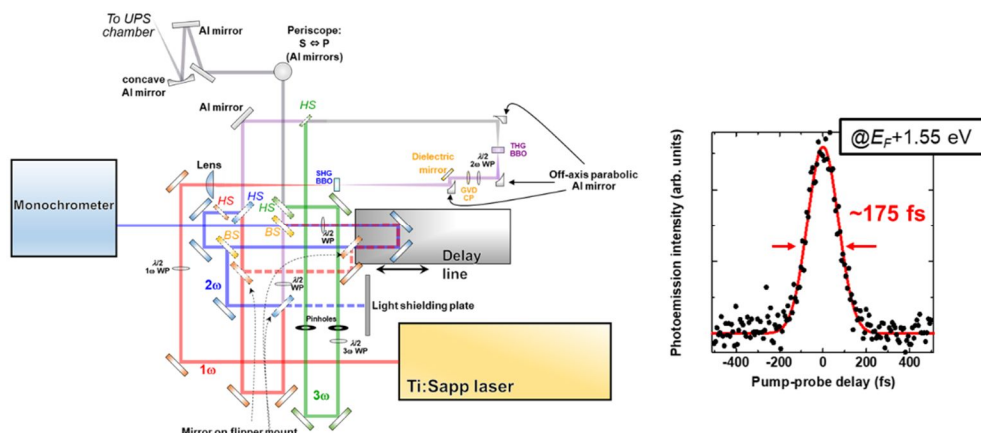


図 1: 構築した tr-2PPE 系と Au 薄膜を利用した時間分解能測定

て価電子帯の正孔と再結合する。遅延時間が十分短い場合には、励起された電子は正孔と再結合

する前に光電子として真空中に放出されることになる。つまり、遅延時間を変化させながら光電子スペクトル強度を取得することで、伝導帯の電子密度の遅延時間依存性が得られるため、キャリア再結合寿命の測定が可能となる。この際、試料最表面では表面準位が高密度で存在するため、表面再結合がキャリア寿命を支配することになる。本研究により、従来の評価手法では困難であった表面再結合速度の同定が可能であると考えた。

図1に構築した tr-2PPE 測定系を示す。励起光源としてモードロックチタンサファイアレーザー(パルス幅: ~100 fs, 繰り返し周波数: 80 MHz) を用い、基本波(波長 800 nm, 1.55 eV)、第二高調波(波長 400 nm, 3.10 eV)、第三高調波(波長 267 nm, 4.65 eV)をポンプ光およびプローブ光として選択可能な測定系を構築した。にそれぞれのパルス光を入射した。この際、ポンプ光とプローブ光の光路差を、図に示すような Mach-Zehnder 干渉計によって制御することで高い時間分解能を有する tr-2PPE 系を作製した。ポンプ光とプローブ光は同光軸・同偏光となるように制御し、真空チャンバー内の試料に照射した。光電子の検出には VG SCIENTA 社製 SCIENTA R3000 を用い、光電子分光測定は全て室温で行った。Au の非占有準位に励起された電子の緩和過程を測定することで得られたポンプ光とプローブ光の相互相関幅は~175 fs であり、測定系として十分に高い時間分解能が実現されていることを確認した。

4. 研究成果

(1) InGaN/GaN 量子井戸に対する tr-2PPE 測定

(001) サファイア基板上有機金属気相成長法により $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造を2種類作製した。X線回折測定の結果から、それぞれの試料の In 組成 x は 0.22 と 0.25 であり、井戸幅は 2.1 nm と 5.9 nm であった。いずれの試料も室温では非輻射再結合が支配的であり、井戸幅 5.9 nm の試料では室温下のフォトルミネッセンス測定でバンド端発光が殆ど得られないことを確認した。第二高調波(波長 400 nm, 51 nJ/cm²) を $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 井戸層のみを選択励起できるポンプ光として用い、第三高調波(波長 267 nm, 7.1 nJ/cm²) を光電子放出のためのプローブ光として真空チャンバー内の試料に照射した。また、キャップ層の GaN 試料表面には真空チャンバー内で Cs を少量蒸着することで電気二重層を形成し、実効的な電子親和力を低減した。

各試料に対して tr-2PPE 測定を行い、十分光路差が長いときに得られた光電子スペクトルの平均値からの差分をとることで二光子光電子スペクトルを取得した。井戸幅 2.2 nm の $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ QW の差分二光子光電子スペクトルの遅延時間依存性の例を図2に示す。図より、遅延時間の増加に伴い光電子強度が減少しており、励起電子が時間と共に緩和していることが分かる。図3に光電子強度の減衰曲線を示す。図中のプロットと実線はそれぞれ実験値およびフィッティング結果である。図より、いずれの試料においても励起電子の緩和はシングル exponential 型を呈しており、見積もられた緩和寿命は井戸幅 2.2 nm の QW で 120 ps、井戸幅 5.9 nm の QW で 40 ps であった。

一般に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QW の輻射再結合寿命は ns オーダー以上の値であることから[5]、見積もられた緩和寿命は非輻射再結合寿命の影響を支配的に受けたものであると考えられる。また井戸幅の広い $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QW では、量子井戸内にかかる内部電界の影響から輻射再結合寿命が長くなる[6]。しかし、本研究で用いた井戸幅 5.9 nm の試料の緩和寿命は井戸幅 2.2 nm の試料の緩和寿命に比べて3倍程度短かったことから、欠陥の増加に伴って非輻射遷移確率が増加したことが示唆された。これらの結果から、バンド端発光を伴わない非輻射遷移過程が支配的な試料であっても、tr-2PPE 測定により緩和寿命測定が可能であることが明らかになった。このことは、表面再結合を含む、ワイドバンドギャップ半導体中の SRH 型再結合の評価に tr-2PPE 測定が有用であることを示す結果である。

(2) 表面再結合寿命の計測手法の確立-GaAs 基板を用いて

実際に tr-2PPE 測定により表面再結合速度の同定が可能であることを示すために、表面再結合速度が極めて高速であることが知られる GaAs を材料に用いて、tr-2PPE 測定を行った。

un-doped (001) GaAs 基板を真空劈開することで、清浄な GaAs(110) 表面を得た後、0~2612

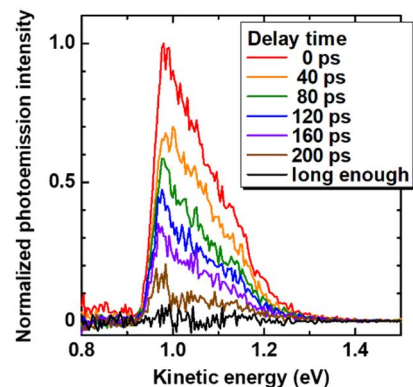


図2: $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ QW の室温 tr-2PPE スペクトル

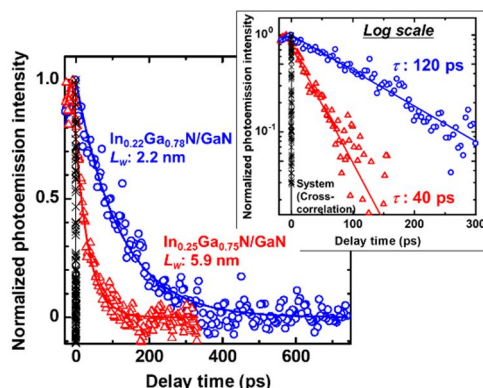


図3: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QW の tr-2PPE 減衰曲線

hr の大気暴露を施し (温度 20°C、湿度 40%)、測定用真空チャンバー内に導入して tr-2PPE 測定を行った。Ti:Sapp レーザの基本波(波長 800 nm、パルス幅: ~100 fs、繰り返し周波数: 80 MHz)をポンプ光として用いて GaAs(110)表面を励起し、試料上の同箇所に第三高調波(波長 267 nm)を光電子放出のためのプローブ光として照射した。このポンプ・プローブ測定には、基本波によって伝導帯下端($E \sim E_c$)付近に電子が励起され、第三高調波による再励起によって試料外に取り出される。

各試料に対して tr-2PPE 測定を行い、十分光路差が長いときに得られた光電子スペクトルからの差分をとることで二光子光電子信号を取得した。図 4 に、各試料における光電子強度の遅延時間依存性を示す。図より、遅延時間の増加に伴い光電子強度が減少しており、表面に励起された電子が時間と共に再結合によって消費される様子が観察されている。これら時間減衰曲線を単一指数関数フィットすることでキャリア再結合寿命を取得し、GaAs(110)表面のキャリア寿命の大気暴露時間依存性を評価した(図 5)。見積もられたキャリア寿命は 73~5100 ps であり、いずれもバンド間遷移によるキャリア再結合寿命と比較して極めて高速であることから、表面再結合による非輻射再結合寿命を観測したものであるといえる[7]。さらに、大気暴露時間の増加によって表面再結合寿命が著しく短寿命化したことから、GaAs(110)表面の自然酸化膜形成が非輻射再結合を促進することを見出した。

得られた表面再結合寿命を用いて 1次元拡散方程式を解くことで、表面再結合速度への換算を行った。図 6 に各大気暴露時間における表面でのキャリア寿命と、表面再結合速度の関係を示す。自然酸化とともに表面再結合速度は 1.8×10^5 cm/s から 1.9×10^7 cm/s にまで高速化することが明らかになった。また十分長時間大気暴露を施した GaAs(001)においては、表面再結合速度 4.1×10^7 cm/s が見積もられ、この値は、物性値から予測される GaAs の熱速度(4.5×10^7 cm/s)の値に漸近した極めて高速な表面再結合であることが明らかになった。

これらの結果は、自然酸化膜の形成と共に GaAs デバイスの特性が顕著に劣化することを定量的に評価したものであると同時に、tr-2PPE が極めて高速な表面再結合速度の同定も可能であることを示したものである。また上記で示した通り、本測定手法はワイドバンドギャップ半導体にも十分適用が可能であることから、次世代半導体材料における表面再結合速度の同定手法として tr-2PPE が強力なツールとなり得ることを示した結果である。

参考文献

- [1] H. Kitagawa *et al.*, *Appl. Phys. Express* **1**, 032004 (2008).
- [2] T. Oto *et al.*, *Appl. Phys. Express* **10**, 045001 (2017).
- [3] Y. Mori *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 335102 (2014).
- [4] M. P. Seah *et al.*, *Surf. and Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [5] C. Haller *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 111106 (2018).
- [6] F. Bernardini *et al.*, *Phys. Stat. Solidi B* **216**, 391 (1999).
- [7] K. Fukumoto *et al.*, *Appl. Phys. Express* **8**, 101201 (2015).

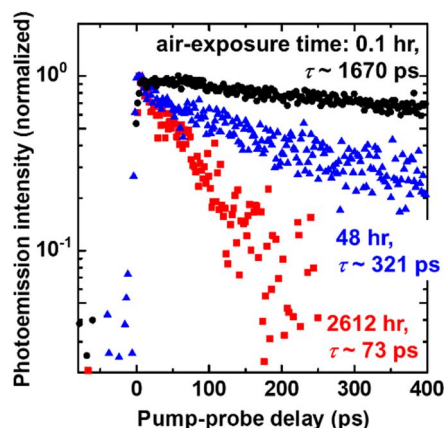


図 4: GaAs(110)に対する tr-2PPE 減衰曲線の大気暴露時間依存性

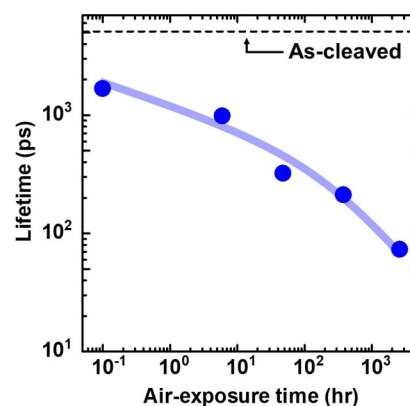


図 5: GaAs(110)表面でのキャリア寿命の大気暴露間依存性

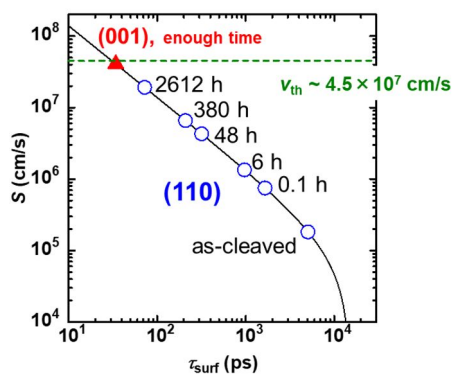


図 6: 表面再結合寿命から表面再結合速度への換算

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shuheichi Ichikawa, Yutaka Sasaki, Takenori Iwaya, Masato Murakami, Masaaki Ashida, Dolf Timmerman, Jun Tatebayashi, Yasufumi Fujiwara	4. 巻 15
2. 論文標題 Enhanced Red Emission of Eu,0-Codoped GaN Embedded in a Photonic Crystal Nanocavity with Hexagonal Air Holes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 34086
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.15.034086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 市川 修平、小島 一信
2. 発表標題 時間分解二光子光電子分光法を用いたGaAs(110)における表面再結合寿命の大気暴露時間依存性の評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市川 修平、保田 英洋
2. 発表標題 時間分解二光子光電子分光法を利用したGaAs(110)における表面再結合に伴う非輻射再結合寿命の評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市川 修平、藤原 康文、保田 英洋
2. 発表標題 時間分解二光子光電子分光法によるInGaN/GaN量子井戸のキャリア寿命評価
3. 学会等名 日本材料学会令和元年度第4回半導体エレクトロニクス部門委員会第1回講演会・見学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市川 修平、藤原 康文、保田 英洋
2. 発表標題 時間分解二光子光電子分光法を利用したInGaN/GaN量子井戸の励起電子緩和寿命の評価
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市川 修平、藤原 康文、保田 英洋
2. 発表標題 時間分解二光子光電子分光による InGaN/GaN量子井戸構造の非輻射再結合レートの評価
3. 学会等名 超顕微科学研究拠点事業 2019年度研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市川 修平、永野 司、保田 英洋
2. 発表標題 二光子光電子分光法を利用したGaAs中の励起電子緩和過程の評価
3. 学会等名 日本材料学会 半導体エレクトロニクス部門 平成30年度第1回講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------