

平成30年 5月28日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14222

研究課題名(和文) 深紫外線波長で巨大な励起子効果を発揮する窒化ボロン半導体の発光ダイナミクス

研究課題名(英文) Luminescence dynamics of BN exhibiting large excitonic effects in the deep ultraviolet wavelength region

研究代表者

秩父 重英 (Chichibu, Shigefusa)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80266907

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：グローバルな水不足問題解決や各種励起光源の小型化のため、安価な固体深紫外線光源の実現が望まれている。本研究では、禁制帯幅波長が深紫外線域にあり、巨大な励起子効果が期待できる六方晶窒化ボロン(h-BN)微結晶・エピタキシャル膜の輻射・非輻射再結合ダイナミクスを明らかにするため、日本に唯一の時間空間同時分解蛍光計測装置を高機能化し、発光寿命や空間分布計測を行った。その結果、h-BNは間接遷移型半導体であるがよく光ること、その原因が巨大な励起子効果(強いフレリヒ相互作用)により、フォノン散乱を介して運動量保存則を満たせるからであることを明らかにした。また、欠陥による影響も明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To cope with the water shortage problem and to downsize a variety of photo-excitation sources, there has been a strong demand to realize low-cost solid-state deep-ultraviolet (DUV) light emitters. Since hexagonal boron nitride (h-BN) exhibits DUV lights at approximately 215-240 nm and is predicted to show strong excitonic effects in its optical spectra, h-BN is one of the promising semiconductors of DUV and UV light emitters. In this research project, radiative and nonradiative recombination dynamics of excitons of h-BN microcrystals (MCs) and epilayers in the DUV wavelength region were investigated by using our unique spatio-time-resolved cathodoluminescence (STRCL) equipment. The h-BN samples exhibited distinct DUV luminescence peaks although the spectral features indicated an indirect bandgap nature of h-BN. The result indicates a strong interaction between the indirect excitons and phonons due to the excitonic effect.

研究分野：工学

キーワード：半導体物性 励起子 光電子銃 窒化ボロン

1. 研究開始当初の背景

グローバルな課題である、安全な飲料水不足の解決策として、深紫外線(DUV)光源を用いた高速大量殺菌消毒が注目されている。その実現には、高効率で深紫外線を発し、かつ劣化しない物質が必須であり、高AlNモル分率AlGaN量子井戸発光ダイオード(LED)の開発が進められている。しかしながら、LED実現にはn型層とp型層の形成が必須であり、アクセプタの活性化エネルギーが大きいワイドバンドギャップ半導体ではp型層の形成が極めて困難であることから、コストパフォーマンスで勝れば電子線励起固体光源という選択肢もある。

族窒化物半導体InGaN混晶を用いた青色LEDが2014年ノーベル物理学賞の受賞対象となった事は記憶に新しいが、族窒化物半導体には、AlNやBN等、DUV波長領域に禁制帯幅を持つ材料があり、Beyond Nobel Prize級の発光受光デバイスを実現できる可能性がある。報告者らは、安価に大量生産ができそうな六方晶層状窒化ボロン(h-BN)微結晶の評価を行う過程で、測定温度の変化に対してバンド端発光強度があまり変化せず、励起子の特長が表れているのではないかと考えていた。

h-BN発光素子の実現には、励起子の振動子強度を反映する輻射再結合寿命や、その空間分布に対して非輻射性の欠陥が与える影響等を明らかにしなければならぬが、研究例は殆ど無かった。この原因には、高品質結晶と、ワイドバンドギャップ半導体の励起手段が極めて限られていたことが挙げられる。輻射寿命や非輻射寿命の空間分布を定量化する手法として報告者らは、走査型電子顕微鏡(SEM)にフェムト秒光電子銃を搭載した、時間・空間同時分解カソードルミネッセンス(STRCL)装置を構築し、GaNやAlNの評価を行ってきた。報告者らのSTRCL装置は、波長200nm台での局所・時間分解発光計測を世界で初めて実現したものである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、STRCL装置に用いる光電子銃の強度を高くして高輝度パルス電子線を発生し、静大原和彦教授グループから提供されるh-BN微結晶・エピタキシャル薄膜の発光特性の計測を通じて励起子の輻射・非輻射再結合寿命の温度依存性および空間不均一性を定量化し、結晶成長の最適化を支援する。もって高効率固体深紫外線光源の基盤とする。

3. 研究の方法

東北大はまず、h-BN微結晶及びエピタキシャル薄膜の、微細領域におけるピコ秒台の励起子発光過程の観測のため、表面を原子層レベルで平坦化させたAuをSEM鏡筒の上部に置換配置した光電子銃内に設置してバイアスし、紫外線に対し透明なガラスを通して

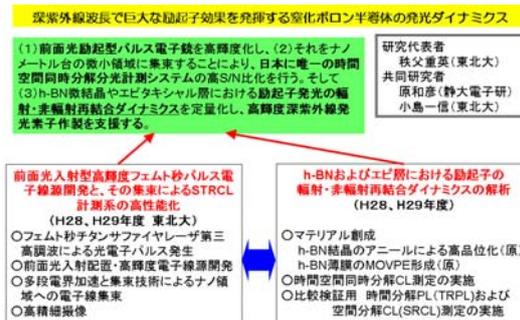


図1 本研究の推進体制

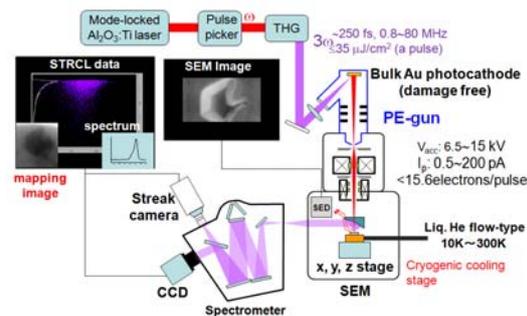


図2 前面入射型光電子銃を搭載したSTRCL装置

フェムト秒Al₂O₃:Tiレーザの第3高調波を前面側から照射し、高輝度フェムト秒パルス電子線を発生させた。それを多段電界加速機能と集束機能にてSEM鏡筒の電子線源位置に導入し、最後にSEMのレンズを用いて試料上のナノメートル台の微小領域に集束する事によりSTRCL計測系を構築した。そして、静大で作製された、h-BN微結晶やエピタキシャル薄膜の計測を行い、BNの発光機構すなわち励起子発光寿命や空間的不均一性、局在機構を明らかにした。研究体制を図1に示す。また、STRCL装置のポンチ絵を図2に示す。

4. 研究成果

(1)高性能化光電子銃とSTRCL装置

3.に記した手法にて、BN微結晶やエピタキシャル薄膜のようなワイドバンドギャップ半導体のSTRCL計測における空間分解能を改善できた。測定条件にもよるが、CL計測を考え、10kV以下の加速電圧にてSTRCL計測を行うこととした。

(2)h-BN粉末の熱処理による微結晶化及び化学気相堆積法によるh-BNエピタキシャル薄膜の形成

市販の低純度h-BN粉末(>99%)を、900で2時間、酸素雰囲気中で熱処理を行ったh-BN微結晶のSEM像とx線回折(XRD)パターンを図3に示す。微結晶は直径5~10μm、厚さ0.5~2μmのプレート状物質であり、XRDパターンにはh-BNの回折のみ観測された。これらの微結晶は、フーリエ変換型赤外線(FTIR)吸収スペクトル測定、波長分散型x線組成成分(EPMA)、x線光電子分光(XPS)により不純物や結合状態評価を行った。

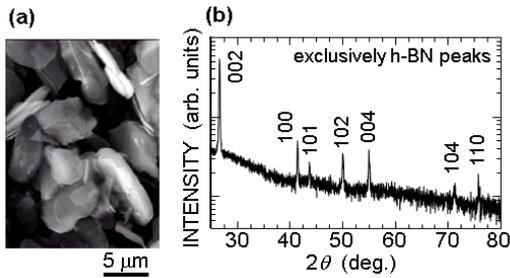


図3 h-BN 微結晶の SEM 写真と x 線回折パターン

一方、サファイア c 面上への h-BN 薄膜の化学気相堆積 (CVD) 法によるエピタキシャル成長は、 $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-N}_2$ 系ガスをを用い、温度 1300 ~ 1400°C、圧力 5 kPa で 2 時間堆積させたものである。薄膜は c 面配向しているが、サブマイクロメートル程度のグレイン状結晶であった。

(3) h-BN 微結晶の発光ダイナミクス

h-BN 微結晶の広域 CL スペクトルとそのバンド端 (NBE) 詳細を図 4(a)、(b) に示す。12K の CL スペクトルには、約 5.93 eV の裾状の肩、5.86 eV 及び 5.76 eV の各々にダブルレットピーク、5.5eV-band と記す発光帯、そして 4.0eV-band と記す発光帯が観測された。詳細には、高エネルギーダブルレットピークは 5.89 eV 及び 5.86 eV の発光、低エネルギーダブルレットピークは 5.79 eV 及び 5.76 eV の発光からなる。5.93 eV の発光と計 4 つのダブルレット発光ピークエネルギーは、それぞれ、間接遷移自由励起子 (iX) の ZA(T), TA(T), LA(T), TO(T), LO(T) フォノンレプリカと同定される。ここで、括弧内の T はブリルアンゾーンの T 点を意味しており、各々のフォノンエネルギーは、光るための運動量保存則を満たす MK ベクトルを K 上に平行移動した中央である T 点での値となっている。これらの発光は、図 4(b) に示すように $X_{\text{ZA}(T)}$, $X_{\text{TA}(T)}$, $X_{\text{LA}(T)}$, $X_{\text{TO}(T)}$, $X_{\text{LO}(T)}$ と略す。このように、h-BN の禁制帯は間接遷移型であるにも関わらず、室温でも発光する。この結果は、間接遷移型半導体としては興味深い現象である。図 4(c) に、各々の発光帯の強度のアレニウスプロットを示すが、NBE 発光は温度上昇させてもあまり熱消光しない。

これら h-BN 微結晶の NBE 発光の絶対発光量子効率を測定しておらず、微結晶かつ間接遷移のため光取り出し効率は高いと考えられるものの、間接遷移型禁制帯の h-BN が、かように発光しやすく消光しにくい事には特別な物理があると考えられる。ひとつの説明は、iX とフォノンの強い相互作用である。実際、励起子の束縛エネルギーが大きく (130 meV) 有効ボーア半径 (a_b) も 0.3 nm と極めて小さくフレリヒ相互作用が強いいため、特に LO(T) 及び TO(T) と、そして LA(T) 及び TA(T) フォノンとも相互作用は強いと計算される。もう一つの解釈は、 a_b が小さく有効質量も大

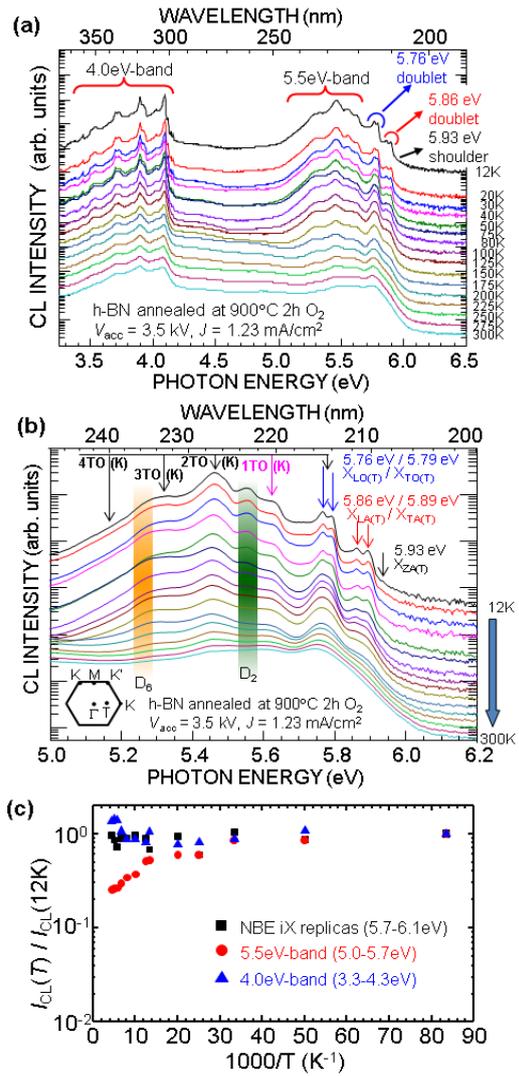


図4 h-BN 微結晶の (a) 広域 CL スペクトル、(b) そのバンド端詳細、(c) 積分発光強度の温度依存性

きい h-BN の励起子は、あまり長距離移動できないため非輻射再結合中心 (NRC) に捕まりにくいという事である。簡単な試算では、極低温であれば NRC 濃度 (N_{NRC}) が 10^{20} cm^{-3} 近くまで発光強度が変わらないと見積もられ、2 次元結晶の特徴が表れている可能性がある。

一方、図 4(c) に示すように、今回用いた試料は低純度の微結晶であるにも関わらず NBE 発光が熱消光しにくかった原因の一つとして、高温酸化によって h-BN 表面に、 B_xO_y 系の封止ガラス剤のような物質が形成されているのではないかと考え、FTIR 測定や XPS 測定を行った。その結果、 B_2O_3 にほぼ近い結合状態が h-BN 表面に観測された。この物質が表面再結合を抑制する効果を持っていると考えられる。

7K における、 $X_{\text{ZA}(T)}$, $X_{\text{LA}(T)/\text{TA}(T)}$, $X_{\text{LO}(T)/\text{TO}(T)}$ の広域 TRPL 信号を図 5 の下 3 つのトレースに示す。信号は 2 成分指数関数を用いてフィットすることが可能であり、減衰寿命の第 1 成分 τ_1 はいずれも 34 ps 程度であった。この値は、iX リザーバーの非輻射再結合寿命 (τ_{NR})

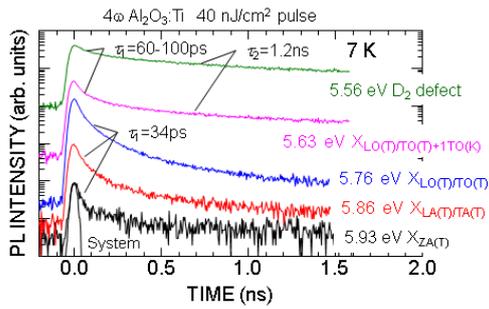


図5 h-BN 微結晶のスペクトル分離 TRPL 信号

を表していると考えられる。34ps という値は、高品質単結晶を用いて測定された報告値である 60 ps や 130 ps よりは短い、異なる研究者の報告した 600 ~ 750 ps という値よりは単結晶のそれに非常に近い。従って、我々の計測は正しく行えており、絶対値についても結晶品質を考慮すれば妥当な値である。

間接遷移励起子発光群に続き、5.5 eV 発光帯について起源の検討を行った。結果は図 4(b) に示したが、大別して 3 つの起源がある。それらは、iX の L0(T), T0(T) フォノンレプリカダブレット [$X_{L0(T)/T0(T)}$] が、さらに K 点において T0(K) フォノン散乱を 1 回ないしは多数回受けたフォノンレプリカ群 [$X_{L0(T)/T0(T)+nT0(K)}$] 及び欠陥に起因するとされる発光 D_2 及び D_6 である。これらの発光は、他者の報告例にもアサイメントは違えど観測される事があり、h-BN に特有な特異構造起因の発光といえる。iX のフォノンレプリカ群と異なり 5.5eV 帯のみ熱消光を示す事から、5.5eV 帯は、状態密度を持つ欠陥構造等に局在した励起子の発光であろうと考えられる。 D_2 の熱消光は、他の $X_{L0(T)/T0(T)+nT0(K)}$ や D_6 に比べて低温から始まり、熱消光の度合いは $D_2 > 2T0(K) > D_6 > 1T0(K)$ であった。従って、 D_6 欠陥より D_2 欠陥の局在ポテンシャルが浅いものと考えられる。

図 4(c) に示すように、4.0eV 帯は約 100 K 以上の温度で逆熱消光を示し、5.5eV 帯と同期して逆の温度依存性を示したことになる。従って、5.5eV 帯の起源である特異構造は、NRC や 4.0 eV 帯の起源に取り囲まれていると考えられる。4.0 eV 帯の起源については、酸素や炭素不純物、窒素空孔 (V_N) 欠陥等の報告があるが、我々は N サイトの炭素 (C_N) または B 空孔と酸素の複合体 ($V_B O_N$) が起源ではないかと考えている。

5.63 eV の $X_{L0(T)/T0(T)+1T0(K)}$ 発光、および 5.56 eV の D_2 発光の 7 K における TRPL 信号を図 5 に示す (上から 2 本のトレース)。それらの減衰曲線は 2 成分指数関数によりフィットでき、 τ_1 および τ_2 は各々約 60 ~ 100 ps と 1.2 ns 程度であった。後者の寿命については既報にも見られた ns 台の値であったが、短い寿命 τ_1 についてはこれが初めての観測報告である。 τ_1 の値は iX のフォノンレプリカ群のそれに近く、励起子リザーバーの τ_{NR} を反映していると考えられる。長い寿命 τ_2 も観測されていることから、該当する特異構造は、低温では局

在励起子を NRC に捕まりにくくさせる障壁として働いているように見える。温度上昇に従い励起子の局在は解け、NRC に辿り着くようになってしまうと考えられる。発光寿命の温度依存性は図 4(c) の CL 強度の温度依存性とも対応しており、その温度範囲では 5.5eV 帯のダイナミクスを τ_{NR} が支配しているとみてよい。

図 6(a) に SEM 像を示す h-BN 微結晶の STRCL 計測結果を図 6(b)-6(l) に示す。同図 (b) と (c) に、20K におけるパנקロ CL 強度像と広域の時間積分 CL スペクトルを示す。(b) 図の明部に相当する 4, 7, 3, 2 番のゾーンは基本的に N_{NRC} の低い領域であり、iX のフォノンレプリカないしは 5.5eV 帯が明るい。各々、 $X_{L0(T)/T0(T)}$ と $X_{LA(T)/TA(T)}$ の単色 CL 像 [同図 (f) および (g)] ないしは $X_{L0(T)/T0(T)+2T0(K)}$ および D_2 の単色 CL 像 [同図 (d) および (e)] から明らかである。この結果は、iX レプリカと 5.5eV 帯の単色 CL 像が逆相関するという既知の見解と矛盾しない。従って、励起された iX は瞬時に 5.5eV 帯の起源に捕獲されるか、あるいは局所的に禁制帯幅が低い特異構造が 5.5eV 帯の起源であると考えられる。

図 4(c) に示した熱消光比と同様に、iX と 5.5eV 帯の発光寿命は、図 6(h)-5(l) に示すように異なる温度依存性を示した。すなわち、 $X_{LA(T)/TA(T)}$ と $X_{L0(T)/T0(T)}$ の発光寿命は温度変化が少なく約 30 ~ 40 ps であった。この結果は、寿命も消光比もほぼ温度依存性が無い、すなわち輻射再結合寿命 τ_r も τ_{NR} もほぼ温度依存性が無い事を示している。iX の真性 τ_r は、間接

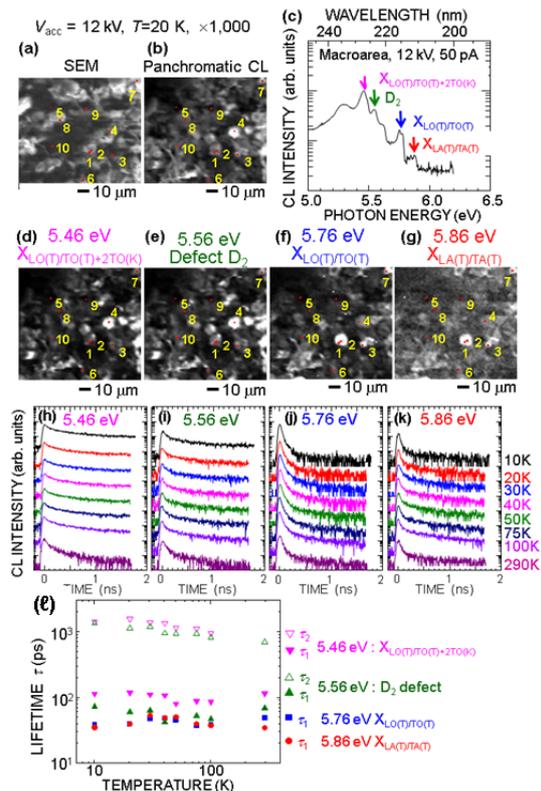


図6 h-BN 微結晶の STRCL 測定結果

遷移型なのでもっと長いと考えられるため、MK と等価なベクトルを持つフォノン散乱が、観測にかかる見かけ上の τ_R を短くしていると考えている。図 6(ℓ)に示すように、 $X_{LO(T)/TO(T)+2TO(K)}$ と D_2 の遅い寿命 τ_2 のみが温度上昇に従って減少しており、 τ_1 には温度依存性が殆ど無い。 τ_2 の減少が熱消光と同期していることから、 τ_2 が特異構造に局在した励起子の τ_{NR} を決めていると考えられる(励起子のいくらかは、4.0 eV 帯に緩和している)。

(4)h-BN エピタキシャル薄膜の発光ダイナミクス

CVD 製膜した c 面配向 h-BN エピタキシャル薄膜の発光スペクトルは基本的に微結晶と同様であったが、欠陥による深い準位による発光ピークよりも、NBE 発光、特に iX のフォノンレプリカの発光が室温においても一番強く観測された。この結果は、CVD 薄膜の純度が高く、結晶品質においても、高温成長の効果が表れていると考えられる。

以上のように、STRCL を用いて DUV 発光素子材料である h-BN 微結晶、エピタキシャル薄膜の発光ダイナミクスを明らかにできたといえる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](1件)

S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, H. Kominami, and K. Hara, "Nearly temperature-independent ultraviolet light emission intensity of indirect excitons in hexagonal BN microcrystals", 査読有, Journal of Applied Physics 123 (6), pp. 065104 1-8 (2018). DOI:10.1063/1.5021788.

[学会発表](計 11 件)

(招待講演 5、一般講演 6)

S. F. Chichibu, N. Umehara, K. Shima, K. Kojima, and K. Hara, "Luminescence spectra of hexagonal BN thin films grown by chemical vapor deposition on a c-plane sapphire substrate", 招待講演, The 3rd International Conference on Physics of 2D Crystals (ICP2C3), No.We1130 (2018).

秩父重英, 梅原直己, 小島一信, 原和彦, サファイア基板に気相成長させた六方晶 BN 薄膜の発光スペクトル, 2018 年春季応用物理学会, 17p-E202-17 (2018).

原和彦, 梅原直己, 小島一信, 秩父重英, 六方晶 BN の薄膜成長とその深紫外発光評価, 招待講演, 多元系化合物・太陽電池研究会企画シンポジウム, 2018 年春季応用物理学会, 17p-C102-1 (2018).

S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, H. Kominami, and K. Hara, "Spatio-time-resolved cathodoluminescence of h-BN

microcrystals", 招待講演, The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Photonics West 2018, Gallium Nitride Materials and Devices XIII (OE107), No.10532-18 (2018).

原和彦, 梅原直己, 秩父重英, 小島一信, 光野徹也, 小南裕子, サファイア基板上に成長した六方晶窒化ホウ素薄膜の深紫外カソードルミネッセンス, 招待講演, 日本結晶成長学会第 46 回結晶成長国内会議(JCCG-46), 27p-B05 (2017).

N. Umehara, T. Kouno, H. Kominami, K. Kojima, S. F. Chichibu, and K. Hara, "Cathodoluminescence characterization of the hexagonal boron nitride thin films grown on c-plane sapphire substrates", International Workshop on UV Materials and Devices (IWUMD) 2017, No.Th-P31 (2017).

S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, H. Kominami, and K. Hara, "Spatio-time-resolved cathodoluminescence studies of hexagonal BN microcrystals", International Workshop on UV Materials and Devices (IWUMD) 2017, No.Th-P23 (2017).

秩父重英, 石川陽一, 小南裕子, 原和彦, 六方晶 BN 微結晶の発光ダイナミクス評価(4), 2017 年秋季応用物理学会, 8a-A301-4 (2017).

秩父重英, 石川陽一, 小南裕子, 原和彦, 六方晶 BN 微結晶の発光ダイナミクス評価(3), 2017 年秋季応用物理学会, 8a-A301-3 (2017).

S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, Y. Kominami, and K. Hara, "Spatio-Time-Resolved Cathodoluminescence studies of h-BN microcrystals", The 12th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-12), No.A.1.24 (2017).

S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, Y. Kominami, and K. Hara, "Spatio-time-resolved cathodoluminescence studies on hexagonal BN microcrystals", 招待講演, The 2nd International Conference on Physics of 2D Crystals (ICP2C2), No.2-16h45 (2017).

[その他]

ホームページ

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/chichibu/paperlist.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

秩父 重英 (CHICHIBU, Shigefusa)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 8 0 2 6 6 9 0 7

(2)研究分担者

小島 一信 (KOJIMA, Kazunobu)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：3 0 5 3 4 2 5 0

原 和彦 (HARA, Kazuhiko)
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号：8 0 2 0 2 2 6 6