

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19028

研究課題名（和文）半導体単結晶中の貫通転位と点欠陥とを透視する絶対定量評価装置の開発

研究課題名（英文）Realization of a method to visualize the distribution of threading dislocations and point defects in semiconductor crystals

研究代表者

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：30534250

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：積分球と試料を近接させた全方位フォトルミネセンス（ODPL）測定系（試料が積分球外に存在する配置）を基に、高倍率対物レンズとレーザ導入光学系、並びに集光光学系を組み合わせ、評価装置の構築した。実際にGa<sub>N</sub>結晶を他光子吸収（MPA）過程によって励起し、発光が十分に分光検出できるレベルにあることも確認した。

MPA過程により励起されたGa<sub>N</sub>結晶の発光スペクトルや発光寿命が、励起光の集光深さを変化させることにより極めて大きく変動することが明らかとなった。その原因を調べた結果、自己吸収効果および表面再結合の双方が、本測定装置において得られるデータの解釈を行う上で、極めて重要であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年成長技術の発展が著しいGa<sub>N</sub>自立結晶の、さらなる高品質化に寄与するものと考えられる。特に、貫通転位密度が非常に低いGa<sub>N</sub>基板を用いてもなお、デバイス性能のばらつきなどが多数報告されている。本手法を用いて点欠陥濃度の分布が明らかとなれば、このような歩留まりの問題に対して有効なアプローチを講じることができると期待できる。また、無機・有機を問わず、他の直接遷移型半導体における光物性評価においても有用な分光技術になるものと期待する。

研究成果の概要（英文）：An optical measurement system based on an integrating sphere was built up to perform the omnidirectional photoluminescence (ODPL) spectroscopy under the multiple-photon absorption (MPA) condition. The detection sensitivity of the system was verified to be enough high by the quantification of quantum efficiency of radiation in a Ga<sub>N</sub> crystal. Photoluminescence (PL) spectra and PL decay lifetime were realized to be drastically changed when the excitation depth was varied. Such the sensitive variation of PL spectra and lifetimes arises from the self-absorption and surface recombination processes of the crystal.

研究分野：半導体光物性

キーワード：窒化ガリウム 全方位フォトルミネセンス 多光子顕微鏡

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

省エネルギー・持続可能な社会を実現するために、高効率な太陽電池や照明用素子の実用化、さらには電気自動車や鉄道向けのパワー半導体の高性能化・高信頼化が必須である。こうした高性能・高信頼素子の開発に向け、窒化物半導体やペロブスカイト半導体は極めて魅力的な材料である。一般的に、太陽電池や半導体発光素子の効率低下、トランジスタのオン抵抗や各種半導体素子におけるリーク電流の増大は、半導体単結晶の完全性を乱す結晶欠陥に起因する。昨今の結晶成長技術の向上の恩恵を受け、このような結晶欠陥の密度は減少傾向にあるが、わずかに残る結晶欠陥が素子の特性を大きく劣化させている例は多い。例えば最近申請者らは、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下という比較的低い濃度の点欠陥（原子空孔のような 0 次元欠陥。以下 PD と略す）が窒化ガリウム (GaN) 自立結晶の光物性を強く支配していることを示した[1]。これに対し申請者らは、積分球を用いた発光量子効率 (QE) の絶対定量による結晶性評価技術を提案した[2, 3]。

### 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ本研究では、発光 QE 測定法および発光寿命測定法と多光子吸収 (MPA) 顕微鏡による 3 次元発光イメージング技術とを融合し、貫通転位（結晶を貫き、原子配列の周期を乱す 1 次元欠陥。以下 TD と略す）や PD の空間分布を定量評価できる欠陥評価装置を開発する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 欠陥評価装置の開発

本研究にて構築する装置は、標準的な顕微分光光学系に基礎を置く。結晶の励起には近赤外光 (GaN の場合は波長 700 nm) による TPA 過程を用い、結晶内にて発生した発光 (フォトルミネセンス: PL) を光電子増倍管 (PMT) もしくは積分球分光検出器にて検出する。TD の分布図は、既に構築しつつある MPA 欠陥評価装置を用い、PMT にて得た 3 次元発光像を基に構築する (例を図 1 に示す)。MPA 過程は非線形現象であるため高い空間分解能が期待でき、事前検証の結果、系の最小  $xy$  空間分解能は約 300 nm (励起光の波長以下)、またその逆数の二乗値から、評価可能な TD 密度は最大で約  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  を見込んでいる。

一方、本測定系の視野範囲は最大で一辺約 1 mm であり、評価可能な TD 密度の最小値はその逆数の二乗値、すなわち約  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  であることから、観測可能な TD 密度に対する広いダイナミックレンジ ( $10^4 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) が実現できる。これは、サファイア基板上的 GaN 薄膜上に作製される低コスト白色 LED や横型トランジスタのようなヘテロ構造 (TD 密度はおよそ  $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) と、ハライド気相成長法によって作製される GaN 基板のような高品質 GaN 単結晶 (TD 密度は  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  以下) とを、同一の実験条件下で評価できることを意味する。本装置では、結晶のバンドギャップエネルギー  $E_g$  よりエネルギーの小さな光を励起光に用いる。そのため、MPA が発生する微小集光点を除き結晶は励起光に対し透明である。したがって、結晶内部の任意の空間点を選択的に励起できるので、発光の 3 次元イメージングによる欠陥の透視が可能になる。

#### (2) 解析手法の確立

本装置は、試料の発光を積分球分光検出器で受光する、絶対法による発光測定である。このため、本装置は発光の明暗による二値的な TD の単純透視ではなく、絶対発光量 (もしくは QE) や発光寿命の 3 次元イメージングができる。発光 QE は一般的に、光励起された少数キャリアが結晶欠陥にて形成する深い準位に捕獲され、非輻射的に消滅する過程にて減少する。このため、このような欠陥はバンド端 (NBE) 発光に寄与しない非輻射再結合中心 (NRC) と呼べる。既に述べた通り TD は NRC であるが、原子空孔のような PD も同様に NRC になり得る。しかし、PD は原子サイズの欠陥であるため容易には可視化できない。ところで既に申請者は、積分球に基づく絶対発光 (PL) 測定や発光寿命測定から、QE および発光寿命と PD 濃度の相関関係を明らかにしつつある。したがってこの知見を用いれば、発光明暗の二値情報ではなくその階調に物理的意味を見出し、TD と PD の双方を分離して評価できる可能性がある。このために、適切な

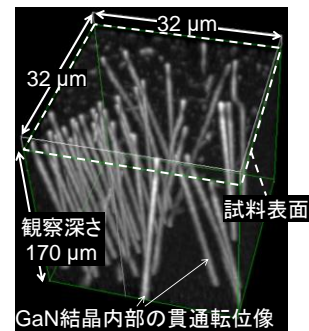


図 1 MPA 顕微鏡による貫通転位 (TD) の透視例。TD 部では発光が弱くなるため、発光の明暗を二値化処理することで TD 位置の判定が可能。白色部が TD に対応。

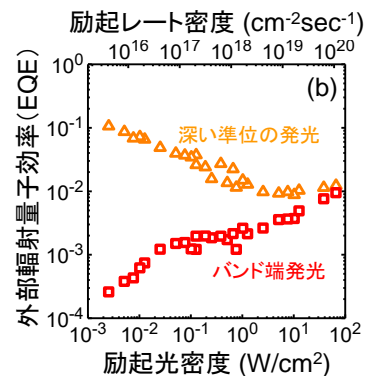
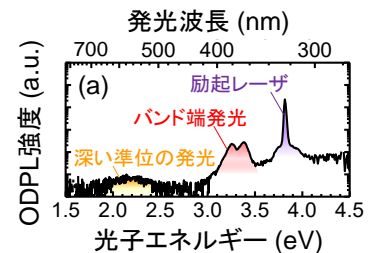


図 2 自立結晶 GaN の (a) 全方位発光 (ODPL) スペクトル、(b) 外部量子効率 (EQE)。

実験条件の探索や、励起キャリアの輻射/非輻射再結合・結晶における自己吸収・空間的拡散等を考慮した発光像の数理モデル解析法を見出す。積分球を用いて観測した GaN 単結晶の全方位 PL (ODPL) スペクトルと、そこから得られる外部量子効率 (EQE) の励起強度依存性を図 1 に示す (一光子励起)。

図 2(a) のように NBE 発光および深い準位の発光のスペクトルがそれぞれ観測できるので、励起光スペクトルと比較することで EQE が得られる。文献[2]で提案した通り、NBE 発光の EQE は内部量子効率に変換可能であり、NRC (すなわち TD や PD) の少数キャリアに対する捕獲断面積や密度 (もしくは濃度) を定量できる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 欠陥評価装置の構築

積分球と試料を近接させた ODPL 測定系 (試料が積分球外に存在する  $\phi$  配置) をベースに、高倍率対物レンズとレーザ導入光学系、並びに集光光学系を組み合わせ、評価装置の構築に成功した。実際に試料を MPA 過程によって励起し、発光が十分に分光検出できるレベルであることも確認できた。今後は、MPA 顕微鏡とのよりフレキシブルな連携ができるように、バラック的に構築された状態の現行機を、よりコンパクトかつ高性能化する予定である。

##### (2) 解析手法の確立

本研究にて提案した実験装置が実際に立ち上がり、MPA 過程により励起された GaN 結晶の発光スペクトルが得られるようになったが、励起光の集光深さを変化させることにより、発光スペクトルおよび発光寿命が極めて大きく変動することが明らかとなった。この原因を追究すべく、MPA 過程により励起された GaN 結晶の発光スペクトル測定および寿命測定を、励起深さを変化させて行った。

発光スペクトル測定の結果、表面近傍を励起した場合は一光子励起に近いスペクトル形状が得られる一方、試料内部を励起した場合は主にスペクトルの高エネルギー側が消失する振る舞いが見られた。このような現象を解析した結果、吸収係数の裾が存在することにより、励起深さに応じて、結晶の自己吸収によるスペクトル形状の大幅な変化が生じていることが分かった。

一方、発光寿命測定においては、試料表面近くを励起した場合と試料内部を励起した場合のそれぞれにおいて、発光寿命に著しい差異が認められた。特に、試料表面付近を励起した場合は発光寿命が極めて短くなることが、複数の結晶において共通に観測されたことから、励起深さに応じて、表面再結合過程の影響を考慮する必要があることが分かった。

以上の通り、自己吸収効果および表面再結合の双方が、本測定装置において得られるデータの解釈を行う上で、極めて重要であることが明らかとなった。今後は、これら効果を取り入れた数理モデルを構築し、GaN 結晶中の発光ダイナミクスを解析する予定である。

以上の成果は、近年成長技術の発展が著しい GaN 自立結晶のさらなる高品質化に寄与するだけでなく、他の直接遷移型半導体における光物性評価においても有用な分光技術になるものと期待する。

#### <引用文献>

- ① K. Kojima, Y. Tsukada, E. Furukawa, M. Saito, Y. Mikawa, S. Kubo, H. Ikeda, K. Fujito, A. Uedono, and S. F. Chichibu, "Low resistivity m-plane freestanding GaN substrate with very low point-defect concentrations grown by hydride vapor phase epitaxy on a GaN seed crystal synthesized by the ammonothermal method", *Appl. Phys. Express* **8**, 095501 (2015).
- ② K. Kojima, T. Ohtomo, K. Ikemura, Y. Yamazaki, M. Saito, H. Ikeda, K. Fujito, and S. F. Chichibu, "Determination of absolute value of quantum efficiency of radiation in high quality GaN single crystals using an integrating sphere", *J. Appl. Phys.* **120**, 015704 (2016).
- ③ K. Kojima, H. Ikeda, K. Fujito, and S. F. Chichibu, "Demonstration of omnidirectional photoluminescence (ODPL) spectroscopy for precise determination of internal quantum efficiency of radiation in GaN single crystals", *Appl. Phys. Lett.* **111**, 032111 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 谷川智之, 小島一信, 粕谷拓生, 秩父重英, 田中敦之, 本田善央, 天野浩, 上向井正裕, 片山竜二
2. 発表標題 多光子励起による窒化ガリウム結晶の時間分解フォトルミネセンス分光 ( 1 )
3. 学会等名 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島一信, 谷川智之, 粕谷拓生, 上向井正裕, 片山竜二, 田中敦之, 本田善央, 天野浩, 秩父重英
2. 発表標題 多光子励起による窒化ガリウム結晶の時間分解フォトルミネセンス分光 ( 2 )
3. 学会等名 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島一信, 堀切文正, 成田好伸, 吉田丈洋, 藤倉序章, 秩父重英
2. 発表標題 GaN結晶の輻射量子効率に対して炭素不純物および非輻射再結合中心が及ぼす影響
3. 学会等名 2020年 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 K. Kojima
2. 発表標題 Optical characterization and gain calculation of AlGaN quantum wells
3. 学会等名 1st International Workshop on AlGaN based UV-Laser diodes (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kojima, F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, and S. F. Chichibu
2. 発表標題 Dependences of external quantum efficiency of radiation and photoluminescence lifetime on the carbon concentration in GaN on GaN structures
3. 学会等名 13th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kojima and S. F. Chichibu
2. 発表標題 Quantum efficiency of radiation in wide bandgap semiconductors
3. 学会等名 19th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (PLMCN19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Kojima and S. F. Chichibu
2. 発表標題 Relationship between internal quantum efficiency of radiation and photoluminescence lifetime in a ZnO single crystal
3. 学会等名 The 10th International Workshop on ZnO and Other Oxide Semiconductors (IWZnO2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Tanikawa, T. Fujita, K. Kojima, S. F. Chichibu, and T. Matsuoka
2. 発表標題 Influence of Self Absorption in Two-Photon-Excitation Photoluminescence of GaN
3. 学会等名 The 19th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-19) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷川智之, 小島一信, 秩父重英, 松岡隆志
2. 発表標題 GaNの二光子励起フォトルミネッセンス測定における自己吸収の影響
3. 学会等名 2018年 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018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
研究 分 担 者	谷川 智之  (Tanikawa Tomoyuki)  (90633537)	大阪大学・工学研究科・准教授    (14401)	