

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656206

 研究課題名（和文）高輝度フェムト秒集束電子線発生によるワイドギャップ半導体の
 時空間同時分解計測開発

 研究課題名（英文）Development of a spatio-time-resolved cathodoluminescence
 spectroscopy technique applicable for wide bandgap semiconductors
 through the generation and focusing of high-brightness femtosecond
 pulsed photoelectron beams

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

研究成果の概要（和文）：

半導体微細構造においてナノメートル領域で起きる発光過程の動的観測を行うには、サブマイクロメートル台の空間分解能とピコ秒台の時間分解能を同時に実現するスペクトロスコピーが必要となる。本研究では、禁制帯幅が広い材料にもキャリアを励起可能であるが発生が困難であったフェムト秒～ピコ秒パルス電子線の高強度発生に成功して上記要求を満たす時間・空間同時分解カソードルミネッセンス (STRCL) 計測装置を構築・確立し、GaN、AlN、高 AlN モル分率 AlGaIn 混晶の局所発光ダイナミクス計測を行ってカチオン空孔密度と非輻射再結合寿命、不純物総量と低温の輻射再結合寿命に強い相関があることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

To probe local carrier dynamics in wide bandgap semiconductors such as AlN and high AlN mole fraction AlGaIn alloys, the use of spatio-time-resolved cathodoluminescence (STRCL) technique offering high spatial and temporal resolutions is preferred, because electron beams can be focused and implanted into sub-micrometer to nanometer regions of interest. In this study, we succeeded in developing a novel front-excitation type high-brightness pulsed photoelectron (PE)-gun driven by femtosecond laser pulses, and the STRCL measurement system equipped with this PE-gun was used to measure the local emission dynamics in GaN, AlN, and high AlN mole fraction AlGaIn alloys.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

 キーワード：電気・電子材料、高輝度フェムト秒収束電子線、ワイドバンドギャップ半導体、
 時間空間同時分解計測、結晶評価

1. 研究開始当初の背景

固体結晶における転位や積層欠陥等のマクロ欠陥や点欠陥は、ナノメートル台の微細領域で発生し、キャリアや光の散乱中心や非輻射再結合中心として働くため、低次元構造やナノ構造、バルクの特性までも左右する。一方、発光性能を決める輻射寿命は構造体の次

元・サイズにより変化する。すなわち、ナノ領域における輻射寿命と非輻射寿命を定量化することは、材料本質の評価にもデバイス高性能化にも必須である。

時間・空間同時分解計測法として、フェムト秒チタンサファイヤレーザを励起光に用い、発光を近接場光として観測する走査型近

接場光顕微鏡 (SNOM) 法が国内外で用いられているが、光励起を行う以上、励起可能な禁制帯幅は光源波長に制限され、また空間分解能はプローブ径に依存するため、励起領域は最小でも数十 nm 程度である。また、測定領域は吸収長内 (表面付近) であるという制限もある。

本研究では、SNOM による計測が容易ではない、禁制帯幅の広い半導体の局所発光ダイナミクスを計測する手段を構築すべく、時間空間同時分解カソードルミネッセンス (STRCL) 装置の開発と高性能化を行い GaN、AlN、高 AlN モル分率 AlGaIn 混晶の局所発光ダイナミクス計測を行った。

2. 研究の目的

- (1) 禁制帯幅が広い材料にもキャリアを励起できるものの、発生が非常に困難な、高輝度フェムト秒〜ピコ秒パルス電子線を発生させる。
- (2) 上記パルス電子線をナノメートル台の微小領域に集束して STRCL 計測手法を構築・確立する。
- (3) 当該 STRCL 装置を用い、AlN や AlGaIn 量子井戸などの計測を行って転位等の構造欠陥が非輻射寿命に与える影響や、ナノ構造サイズが輻射寿命に与える影響を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 本研究開始前は、励起レーザ照射箇所を上部から直視できる背面入射型の光電子銃 (PE-gun) を用いていた。これと比較して光電子放出の効率も絶対強度も高いと期待できる前面入射配置を用い、バルク Au (厚めの薄膜) を光励起する PE-gun を開発した。具体的には Au 厚膜を真空槽内に設置し、紫外線に対し透明なガラスを通してフェムト秒 Al₂O₃:Ti レーザの第 3 高調波を前面から照射して高輝度電子線パルスを生じさせた。
- (2) 多段電界加速機能と一次集束機能を持つ電子銃カラムの光電子発生部に (1) で開発したパーツを搭載し、それ全体を SEM 鏡筒の電子線源部に搭載する事により、SEM 像を観察しながら指定する微小領域にパルス電子線を集束させるようにした。
- (3) 従前の背面入射型と比較を行うため、まず光電子量の定量計測を行い、次に GaN の欠陥回りの SEM 像や STRCL 計測を行った。計測システム全体の高性能化を確認後、バンドギャップが広くフェムト秒レーザの高調波を用いる SNOM では励起能がやや不足する AlN や AlN モル分率の高い AlGaIn 混晶の発光ダイナミクス計測を行い、カチオン空孔密度と非輻射再結合寿命、不純物総量と低温の輻射再結合寿命の関係性を調

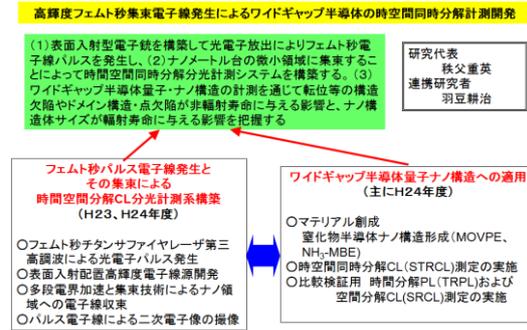


図 1 本研究の推進体制

べた。助成期間の研究体制を図 1 に示す。

4. 研究成果

(1) 前面入射型 PE-gun による光電子発生

平成 23 年度に行った、背面入射型 PE-gun を用いた実験と理論解析を通じ、PE-gun を SEM 装置に装着して STRCL 装置とする場合、集束電子パルスの試料位置での時間幅広がりやを短く抑えるためには、初段の電子ビーム直径を細くしすぎない必要があることが明らかとなった。また、SEM 像の解像度向上には、電子線源の点光源化と平行し、2 次電子捕集系を改造して捕集効率を上げる事が重要である事がわかった。

上記の結果を鑑み、計画初期に考えていた電界放出型電子銃を用いるタイプではなく、寿命も長くとれて効率も高い、Au の比較的厚い膜を前面から光励起して光電子放出させる前面入射型フェムト秒 PE-gun 開発に集中した。装置の概念図を図 2 に示す。

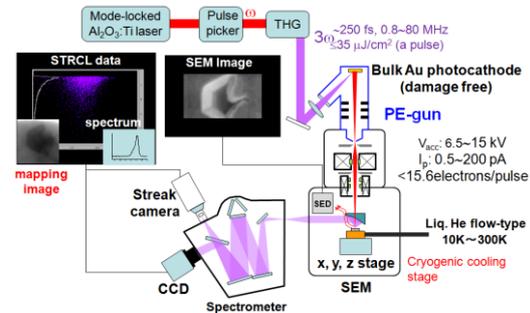


図 2 前面入射型 PE-gun を搭載した STRCL 装置

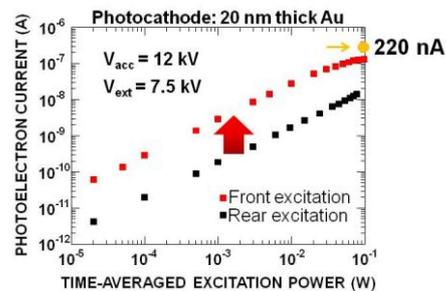


図 3 前面入射型と背面入射型 PE-gun の性能比較。縦軸はファラデーカップで計測した光電子電流、横軸は Au フォトカソードを励起するレーザ出力。

その結果、図3に示すように、電子線集束を行わない状態で1ケタ以上高い数の光電子を取り出せるようになった。背面入射を表面入射にすると約1ケタ光電子発生効率が向上するという報告が最近スイスのグループからなされたが、その結果と矛盾しない。

(2) 前面入射型 PE-gun を搭載した STRCL 計測系の性能

図2に示す装置を用いて観測した、表面付近に穴状の欠陥が観測される GaN 試料の SEM 像を図4に示す。比較のため、背面入射型 PE-gun を搭載した STRCL 装置で観察した SEM 像も示す(2次電子検出器の改良後に双方のデータを取得している)。明らかに PE-gun を前面入射型にした場合に解像度が高くなっており、この結果は、捨てる事のできる電子が多い(すなわちアパーチャサイズの小さい)方が解像度が高い事を示している。また、電子数が多くなったもう一つの効果として低加速電圧での SEM 撮像が可能になった事も挙げられ、併せて高空間分解能が実現できた。

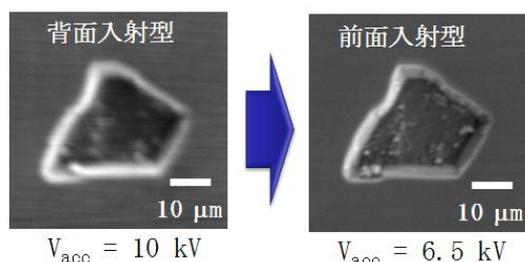


図4 背面および前面入射型 PE-gun 使用による SEM 像の比較

(3) 高輝度前面入射型 PE-gun を搭載した STRCL 計測系による GaN の計測例

図2に示した STRCL 装置を用い、図4に SEM 像を示した GaN の表面欠陥ドメイン近傍の計測を行った結果の一例を図5に示す。図5(a)は表面 SEM 像、図5(b)はバンド端(NBE)発光の強度マッピングイメージ(白色が明るい)、図5(c)は図5(a)の位置1-6における局所 CL スペクトル、図5(d)は位置1-6における NBE 発光の時間分解 CL 信号を示す。SEM 像には顕著に見えない、表面よりやや深い場所にあるクラック構造や、数は少ないが残存する貫通転位に起因する暗線、暗点が図5(b)に顕著に可視化されている。また、スペクトル形状には場所的不均一性は無いものの、室温の発光寿命(非発光再結合中心の密度に依存する)に大きな差があることが図5(c)、5(d)から理解できる。

局所計測で得られる NBE 発光強度の温度依存性を計測し、その室温における等価的内部量子効率と、室温における発光寿命の関係をプロットしたのが図6である。図中の Sample

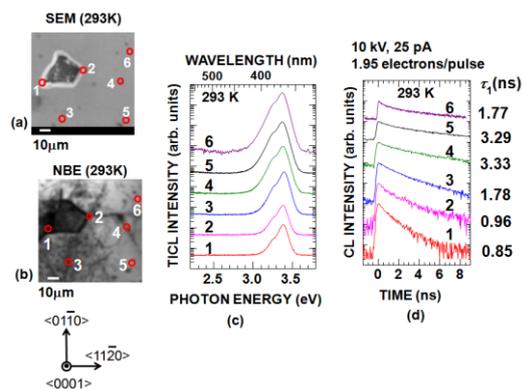


図5 GaN の表面欠陥ドメイン近傍の (a) 表面 SEM 像、(b) バンド端(NBE)発光の強度マッピングイメージ(白色が明るい)、(c) 位置1-6における局所 CL スペクトル、(d) 位置1-6における NBE 発光の時間分解 CL 信号

1, 2 のデータは、異なる2つの GaN 試料から得られた値であり、比較のために載せた欠陥密度の高い GaN テンプレート(サファイヤ基板上の GaN エピ層)の値よりも寿命が長く、効率も高い。

図6の線形関係は、NBE 発光強度が室温では非輻射再結合寿命により制限されていることを示しており、半導体の発光過程として非常に妥当である。すなわち、STRCLにおいて打ちこみ電子数がパルス当たり1から2個であれば弱励起条件が成立しているといえる。また、弱励起条件下において室温の輻射寿命がおおよそ10~40ns程度であると読みとれ、この値も、過去の報告値の中に収まっている。特筆すべき事は、局所計測を行う事により、図6中央付近にプロットされている、広域計測での GaN の室温(非輻射)発光寿命および等価的内部量子効率の最高値よりも高い値が得られたことである。すなわち、貫通転位を避けられただけでなく、非輻射再結合中心の正体である Ga 空孔複合体密度の低い部分

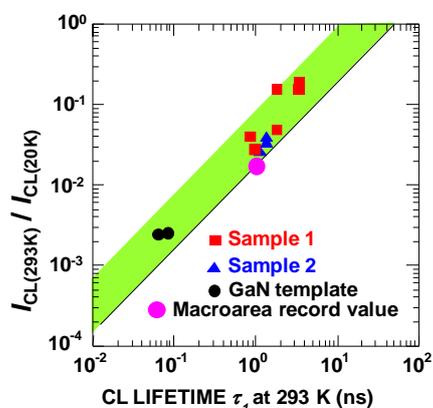


図6 GaN の局所計測で得られた室温におけるバンド端発光の等価内部量子効率と CL 発光寿命の関係。

の計測が可能になった事を示す結果である。

(4) 高輝度前面入射型 PE-gun を搭載した STRCL 計測系による AlN、高 AlN モル分率 AlGaN の計測例

図 5(b) に示した GaN の場合と同様に、貫通転位網が存在する領域とほぼ貫通転位が無い領域での NBE 発光強度のコントラストが AlN 及び高 AlN モル分率 AlGaN の場合にも得ることができた。例として図 7 に、表面よりやや深いところにクラック状欠陥があると考えられる AlN エピタキシャル薄膜の単色 CL 強度像を SEM 像と共に示す。SEM 像には何も観測されない領域に、クラック状欠陥構造に起因する、CL 強度像のコントラスト反転が見られる。この原因は歪の不均一性ないしは光取り出し効率の向上と考えられ、今後検討が必要である。一方、酸素と Al 空孔の複合欠陥に起因すると考えられる 3.42eV の強度像では、マーカー以外の強度コントラストは低く、全体的に光っている事が可視化された。

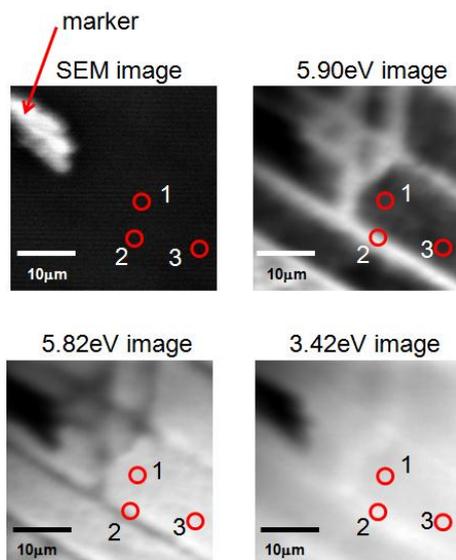


図 7 前面入射型 PE-gun を使用した STRCL 装置による、欠陥構造のある AlN の低温 6.5K における単色 CL マッピング像。

以上のように、SNOM では容易には計測できない波長範囲での STRCL 計測も実現できており、本研究の目標を達成したといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

① S. F. Chichibu, H. Miyake, Y. Ishikawa, M. Tashiro, T. Ohtomo, K. Furusawa, K. Hazu, K. Hiramatsu, and A. Uedono, Impacts of

Si-doping and resultant cation vacancy formation on the luminescence dynamics for the near-band-edge emission of $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ films grown on AlN templates by metalorganic vapor phase epitaxy, 査読有, Journal of Applied Physics, Vo. 113, (2013), 印刷中

② S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, M. Tashiro, K. Hazu, K. Furusawa, H. Namita, S. Nagao, K. Fujito, and A. Uedono, Spatio-time-resolved cathodoluminescence studies on freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy, 査読有, Electrochemical Society Transactions, Vol. 50, No.42, 1-8 (2013).

③ S. F. Chichibu, T. Onuma, K. Hazu, and A. Uedono, Time-resolved luminescence studies on AlN and high AlN mole fraction AlGaN alloys, 査読有, Physica Status Solidi (c), Vol. 10, No. 3, 501-506 (2013), DOI 10.1002/pssc.201200676

④ Y. Ishikawa, M. Tashiro, K. Hazu, K. Furusawa, H. Namita, S. Nagao, K. Fujito, and S. F. Chichibu, Local lifetime and luminescence efficiency for the near band edge emission of freestanding GaN substrates determined using spatio time resolved cathodoluminescence, 査読有, Applied Physics Letters, Vol. 101, No. 21, 212106, 1-4, (2012), DOI 10.1063/1.4767357

⑤ T. Onuma, Y. Kagamitani, K. Hazu, T. Ishiguro, T. Fukuda, and S. F. Chichibu, Femtosecond-laser-driven photoelectron-gun for time-resolved cathodoluminescence measurement of GaN, 査読有, Review of Scientific Instruments, Vol. 83, No. 4, 043905, 1-7 (2012), DOI 10.1063/1.3701368

⑥ S. F. Chichibu, M. Kagaya, P. Corfdir, J. D. Ganiere, B. Deveaud-Pledran, N. Grandjean, S. Kubo, and K. Fujito, Advantages and remaining issues of state-of-the-art *m*-plane freestanding GaN substrates grown by halide vapor phase epitaxy for *m*-plane InGaN epitaxial growth, 査読有, Semiconductor Science and Technology, Vol. 27, 024008, 1-7 (2012), DOI 10.1088/0268-1242/27/2/024008

⑦ S. F. Chichibu, K. Hazu, T. Onuma, and A. Uedono, Collateral evidence for an excellent radiative performance of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy films of high AlN mole fractions, 査読有, Applied Physics Letters, Vol. 99, No. 5, 051902, 1-3 (2011), DOI 10.1063/1.3615681

〔学会発表〕(計21件)

(招待講演6、一般講演15)

- ① 石川陽一, 古澤健太郎, 田代公則, 羽豆耕治, 長尾哲, 池田宏隆, 藤戸健史, 秩父重英, 高輝度表面入射型パルス電子銃を搭載した時間空間分解カソードルミネッセンス装置によるHVPE成長Ga_{0.4}N基板の評価, 2013年春季応用物理学会(30p-G21-3), 2013年3月30日, 神奈川工業大学, 神奈川県
- ② S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Ishikawa, M. Tashiro, H. Miyake, K. Hiramatsu, and A. Uedono, Impacts of point defects on the photoluminescence lifetime of Si-doped Al_{0.6}Ga_{0.4}N epilayers grown on an AlN template, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), Sapporo, Japan, Oct.17 (2012), Session PR6 (Defects), No. PR6-2 (oral).
- ③ S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, K. Hazu, M. Tashiro, K. Furusawa, H. Namita, S. Nagao, K. Fujito, and A. Uedono, Spatio-time-resolved cathodoluminescence studies on freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy, 招待講演, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2012), Session J3: Materials for Solid State Lighting, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, Oct. 8 (2012), No. J3-3956.
- ④ 古澤健太郎, 石川陽一, 田代公則, 羽豆耕治, 秩父重英, 表面入射型パルス光電子銃を搭載した時間空間分解カソードルミネッセンス装置によるワイドバンドギャップ半導体の評価, 2012年秋季応用物理学会(12p-H10-21), 2012年9月12日, 愛媛大学, 愛媛県
- ⑤ S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, M. Tashiro, K. Hazu, K. Furusawa, S. Nagao, K. Fujito, and A. Uedono, Spatio-time-resolved cathodoluminescence study using a femtosecond focused electron beam on freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy, The 39th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2012), Santa Barbara, CA, USA, Aug.29 (2012), No. We-2B.2 (oral).
- ⑥ S. F. Chichibu and A. Uedono, Time resolved luminescence studies on AlN and high AlN mole fraction AlGa_n alloys, 招待講演, The Fourth International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-4), St. Petersburg, Russia, Jul. 18 (2012), No. Th-1i.
- ⑦ 秩父重英, 上殿明良, III-V族窒化物半導体の欠陥評価最前線, 応用物理学会シリコ

ンテクノロジー分科会 第148回研究会集, 招待講演, 2012年6月14日(木), グランキューブ大阪(大阪国際会議場), 大阪府

- ⑧ S. F. Chichibu, K. Hazu, P. Corfdir, J.-D. Ganiere, B. Deveaud-Pledran, N. Grandjean, S. Kubo, H. Namita, S. Nagao, K. Fujito, K. Shimoyama, and A. Uedono, Advantages and issues of *m*-plane freestanding GaN substrates grown by halide vapor phase epitaxy for InGa_n and AlGa_n epitaxial growth, 招待講演, German Physical Society (DPG) Spring Meeting, Technical University of Berlin, Berlin, Germany, Mar.26 (2012), No. HL83.3.
- ⑨ S. F. Chichibu, T. Onuma, K. Hazu, T. Sota, and A. Uedono, Time-resolved photoluminescence and time-resolved cathodoluminescence studies on AlN and high AlN mole fraction AlGa_n alloys, 招待講演, European Materials Research Society, 2011 Spring Meeting, Session F, Nice, France, May. 10 (2011), No. F-53.

〔図書〕(計1件)

- (1) 秩父重英, 羽豆耕治, 「ワイドバンドギャップ半導体の新機能出現と時間空間分解分光計測」, マテリアルインテグレーション(特集: 地域と世界に貢献する東北大学多元物質科学研究所), 第24巻, 4,5月号, pp. 273-276 (2011).

〔その他〕

- (1) 国立大学法人東北大学産学連携推進本部「産学連携ものがたり」(2012年4月) p. 26-27にSTRCL概念図等を掲載
- (2) フェムト秒パルス電子線を用いたAlN・AlGa_nの時間分解分光評価結果に関して2012年7月にSt. Petersburgで開催された第4回窒化物半導体結晶成長国際会議(ISGN-4)の招待講演で紹介した内容を表す図表が、会議のProceedingsであるPhysica Status Solidi (c) **10** (2013)の表紙に選定された。
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssc.201390004/abstract>
- (3) ホームページ等
<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labochichibu/Ronbun.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: 80266907
- (2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者

羽豆 耕治 (HAZU KOUJI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30367057