

多光子励起フォトルミネッセンスを用いた GaN 結晶中の転位の非破壊・三次元観察

谷川 智之*

1. はじめに

窒化物半導体は、ワイドギャップ半導体と呼ばれ、高効率青色発光ダイオード、青紫半導体レーザー、高電子移動度トランジスタは既に実用化されている。特に青色発光ダイオードと黄色蛍光体を組み合わせた白色発光ダイオードは、第四世代の光といわれ、白熱電球や蛍光灯を大きく上回る発光効率を有しており、照明用 LED として広く普及している。近年では、水銀ランプを代替する AlGaIn 系高効率紫外発光素子や、高耐圧かつ低オン抵抗を有する縦型 GaN パワーデバイスの開発が盛んに行われている。

窒化物半導体は、自然界に存在しない材料である。そのため、サファイアや SiC などの異種材料基板の上にヘテロエピタキシャル成長させる必要がある⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。異種材料基板とエピタキシャル膜との間には大きな格子不整合が存在し、エピタキシャル膜の表面が荒れやすく、結晶欠陥密度も非常に高い。1986年に赤崎と天野らによって開発された低温バッファ層技術⁽¹⁾により、初期に形成される結晶粒の密度を高くでき、格子不整合系エピタキシャル成長においても高品質膜が得られるようになった。しかし、格子不整合に起因した貫通転位がエピタキシャル膜に発生し、その密度は $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度である。半導体レーザーや縦型 GaN パワーデバイスでは、転位がデバイスの性能や寿命に影響を及ぼす。このような場合は、ハライド気相成長(HVPE)法などによって作製された GaN 自立基板⁽⁵⁾の上にホモエピタキシャル成長によって作製される。HVPE 法で作製された GaN 自立基板に存在する貫通転位の密度は 10^6 cm^{-2} 程度である。さらなる転位密度の低減に向けて、HVPE 法だけでなくアモソサ

ーマル法⁽⁶⁾や Na フラックス法⁽⁷⁾を用いた GaN バルク結晶の開発が行われている。

このように、窒化物半導体からなる新しいデバイスの開発には、結晶成長技術の向上と結晶の低転位密度化が重要である。転位密度を効率よく減らすためには、貫通転位の伝播特性を正確に把握することが重要である。GaN における転位の観察方法は、透過型電子顕微鏡(TEM)⁽⁸⁾、エッチピット法⁽⁹⁾、カソードルミネッセンス(CL)⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などが用いられる。TEM 観察では、転位のバーガースベクトルの方向や大きさを正確に識別することができる。しかし、観察のためには試料を薄片化させる必要があり、観察領域も制限される。エッチピット法は、アルカリエッチングで形成されたピットの大きさを転位の種類によって分類することができ、結晶表面に到達した転位の位置や種類を調べることができる。これらの方法は破壊的手法である。CL は、エピタキシャル膜の表面近傍に存在する転位の分布を非破壊で観察することができる。GaN 結晶中に注入された電子により生成された電子正孔対は、拡散過程を経て発光再結合する。GaN 結晶中の転位は非輻射再結合中心として働くため、転位近傍の CL 発光強度は弱くなる。その結果、CL 像において転位の周囲に暗点が観察される。CL を用いて観察可能な深さは、観察中の加速電圧に依存するが、基本的には表面付近の転位の分布のみを示すことができる。深部の結晶欠陥を非破壊で観察する手法として X 線トポグラフィ測定がしばしば用いられるが、電子顕微鏡を用いた方法と比べ空間分解能が低い。高分解能解析を行うためには、放射光を利用したトポグラフィ測定が行われるが、観察可能な転位密度は 10^4 cm^{-2} 程度である。最近では、ラマン散乱マッピングを用いて刃状転位と混合転位の位置を特定した結果が報告されている⁽¹²⁾。

* 東北大学金属材料研究所；講師(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

Multiphoton-Excitation Photoluminescence as a Tool for Defect Characterization of GaN Crystal; Tomoyuki Tanikawa*(*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: multiphoton-excitation photoluminescence (MPPL), GaN, dislocation, three-dimensional imaging, halide vapor phase epitaxy, nondestructive characterization

2019年1月15日受理[doi:10.2320/materia.58.144]

GaN 結晶の内部に存在する転位を非破壊で観察する新しい手法として、多光子励起過程を利用してフォトルミネッセンス発光を得る多光子励起フォトルミネッセンス法⁽¹³⁾を著者は提案している。GaN に関する著者による報告の前に、多光子励起フォトルミネッセンスを用いた SiC 結晶の転位観察について、2014年に田沼らにより報告されている⁽¹⁴⁾。さらに遡ると、多光子励起顕微鏡は、1990年代より生体組織の深部観察として開発されてきた技術である⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。本稿では、多光子励起顕微鏡の特徴と半導体材料の観察における課題を述べ、HVPE 法で作製した GaN 結晶の内部観察を行った例を紹介する。

2. 多光子励起顕微鏡の特徴

蛍光分子に励起光を照射するとき、複数の励起光子が同時に吸収される(多光子励起)と、元の光子の整数倍のエネルギーを受けて励起状態となる。この励起状態から基底状態に遷移する際にエネルギーが蛍光として放出される。多光子吸収は非線形光学過程の減少である。この現象を利用するためには、フェムト秒パルスレーザーなどを励起光源として用いて、非常に短い時間幅に高強度の光を集中させる。さらに、レーザーをレンズで集光させることで、非常に狭い空間に複数の光子を集め、多光子励起を発生させることができる。また、フェムト秒パルスレーザーを用いて蛍光分子を極端時間励起することで、熱による組織破壊を回避することができ、低侵襲環境で長時間観察することができる。他の組織で散乱や吸収が起こらないように、「生体の窓」と呼ばれる生体透過性の高い 650~900 nm 程度の波長域で励起や蛍光を行う。二光子励起を発生させるために、生体の窓のうち長波長の近赤外光が励起波長として用いられる。目的の組織を観察するためには、組織由来の自家発光を利用するか、二光子吸収断面積の大きな蛍光色素を用いる。

3. 多光子励起顕微鏡を用いた半導体の観察

多光子励起顕微鏡を用いた半導体の観察では、生体の観察とは異なる観点で光学設計を行う必要がある。生体の観察では、蛍光色素による組織の染色が可能のため、励起波長と蛍光波長を人工的に制御することができる。一方、半導体は染色できないため、半導体自身の吸収特性や発光特性を利用して観察を行う。半導体における光物性は、材料の様々な物性によって変化する。そのため、観察対象の光物性をよく理解した上で光学設計を行う必要がある。GaN は室温におけるバンドギャップエネルギーが 3.4 eV の直接遷移型半導体であり、波長で 365 nm より短波長の光を吸収し、長波長の光を透過する。二光子励起を発生させるためには、バンドギャップエネルギーを基準として半分より短波長の光を用いる。すなわち、365 nm から 730 nm 程度の光を用いると二光子励起が発生する。730 nm から 1095 nm 程度の光を用いると、三光子励起過程を経て電子正孔対が励起される。多光子励起過程により発生した電子正孔対は、拡散長だけ拡散したのち、再結合して熱平衡状態に戻る。電子と正孔が再結合する際に光が放出される。多光子励起過程を介して放出された光を多光子励起フォトルミネッセンスと呼ぶ。結晶中に欠陥が存在するとき、欠陥の性質によって再結合過程が変化する。GaN の場合、転位は非輻射再結合中心として働く。電子や正孔が転位に捕獲されると、光を放出せずに自身のエネルギーを失う。半導体から放出されるバンド間発光の光強度をマッピング測定すると、転位の位置を中心としてから拡散長に相当する範囲において光強度が相対的に低下し、転位が暗点や暗線として観測される。SiC の場合、転位に起因する局在準位に電子や正孔が捕獲されるが、捕獲準位から再結合する際に近赤外で強い発光が観測される。そのため、検出する波長域によって転位の見え方が異なる。バンド端発光の光強度をマッピング測定すると、転位は暗点や暗線として観測され、局在準位からの近赤外発光をマッピング測定すると、転位は明点や明線として観測される⁽¹⁸⁾。

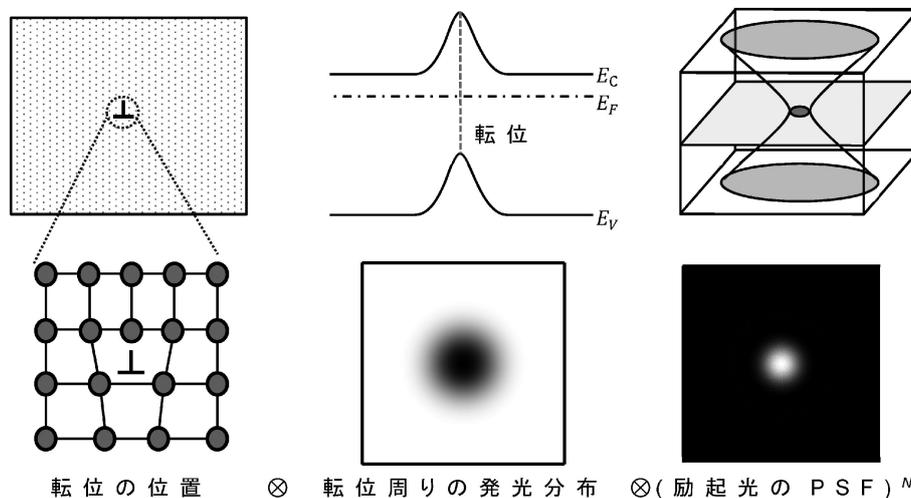


図1 多光子励起フォトルミネッセンスを用いた転位のイメージングの概念図。⊗は畳み込み演算を示す。

多光子励起フォトルミネッセンスを用いた転位のイメージングの概念図を図1に示す。転位は原子位置のずれによる線状欠陥である。原子位置のずれはサブナノメートルスケールでの現象であり、光学的手法では観察できない。しかし、転位が非輻射再結合中心として働くとき、転位の周囲で生成されたキャリアは転位に向かって拡散し、捕獲される。その結果、拡散長に相当する範囲において転位周りの発光分布が低下する。キャリアの拡散長は、原子位置の変位と比べると非常にスケールが大きく、光学的手法でも観察できる。また、多光子励起現象は複数の光子が励起に関するプロセスであり、励起確率は光子密度のべき乗に比例する。この効果は、空間分解能にも影響を与える。光には波の性質があり、焦点における励起光は回折現象によって制限された空間的広がりを有する。この空間的広がりによって光学的手法による空間分解能が決定される。励起光の空間的広がりには点広がり関数 (PSF) によって記述される。N光子励起過程を利用した観察手法の空間分解能は、PSFのN乗で記述される光の空間的広がりによって律速される。PSFの性質は、多光子励起フォトルミネッセンスに限らず光学的手法を用いたイメージングにおいて重要な要素である。多光子励起フォトルミネッセンス測定により得られる転位近傍の観察像は、図1に示すように、転位の位置座標を中心として、発光分布とPSFのべき乗の畳み込み演算で記述できる。

多光子励起の起こる確率は、励起光強度のべき乗に比例する。そのため、キャリアの拡散現象を無視すると、フォトルミネッセンス強度の空間分布は励起光強度の空間分布のべき乗によって決まる。集光されたレーザー光の輝度分布を $I_{\text{exc}}(v, u)$ とすると、焦点面内および光軸上の輝度分布は次式のように記述される⁽¹⁹⁾。

$$\text{焦点面内: } I_{\text{exc}}(v, 0) = I_0 \left(\frac{J_1(v)}{v} \right)^2 \quad (1)$$

$$\text{光軸上: } I_{\text{exc}}(0, u) = I_0 \left(\frac{\sin u/4}{u/4} \right)^2 \quad (2)$$

I_0 は幾何学的焦点 $u=v=0$ での輝度、 J_1 は1次のベッセル関数である。また、焦点を中心として焦点面方向を r 、光軸方向を z とし、対物レンズの開口数を NA 、試料の屈折率を n とすると、 $v=2\pi/\lambda_{\text{ex}} \cdot NA \cdot r$ 、 $u=2\pi/\lambda_{\text{ex}} \cdot (n - \sqrt{n^2 - (NA)^2}) \cdot z$ となる。N光子励起フォトルミネッセンスの光強度分布は $I_{\text{exc}}(v, u)$ のN乗に比例する。励起光と二光子および三光子励起フォトルミネッセンスの光強度分布を図2に示す。多光子励起フォトルミネッセンスの空間分解能を光強度分布の半値全幅によって定義すると、表1の関係となる。励起光と比較して二光子および三光子励起フォトルミネッセンスは半値全幅が狭くなり、空間分解能が高くなる。ただし、半値全幅は波長や屈折率に依存する。例として、 $NA=0.80$ 、 $n=2.3$ として求めた焦点面内および光軸上の光強度の半値全幅を図3に示す。GaNのバンドギャップエネルギーに相当する波長は365 nm程度であることから、365 nmとその2倍の730 nmを境に励起に関する光子数が変化する。図3(a)から、二光子励起および三光子励起フォトルミネッセンスの焦

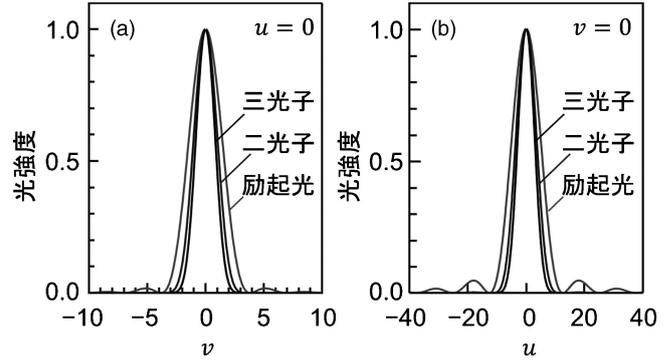


図2 焦点近傍の励起光と二光子および三光子励起フォトルミネッセンスの光強度分布。(a)焦点面 (b)光軸上。

表1 励起光と二光子および三光子励起フォトルミネッセンスの焦点面内および光軸方向の光強度分布の半値全幅。

励起光子数	焦点面内の半値全幅	光軸上の半値全幅
励起光	$0.51 \frac{\lambda_{\text{exc}}}{NA}$	$0.88 \frac{\lambda_{\text{exc}}}{n - \sqrt{n^2 - (NA)^2}}$
二光子	$0.37 \frac{\lambda_{\text{exc}}}{NA}$	$0.63 \frac{\lambda_{\text{exc}}}{n - \sqrt{n^2 - (NA)^2}}$
三光子	$0.30 \frac{\lambda_{\text{exc}}}{NA}$	$0.52 \frac{\lambda_{\text{exc}}}{n - \sqrt{n^2 - (NA)^2}}$

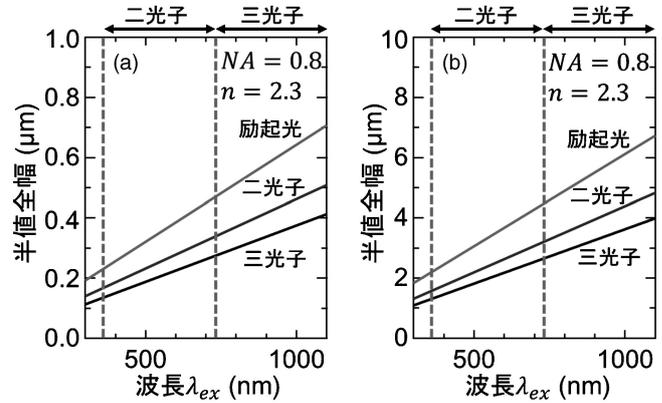


図3 光強度分布の波長依存性。(a)焦点面 (b)光軸上。

点面内における半値全幅はおよそ $0.2 \mu\text{m}$ から $0.4 \mu\text{m}$ 程度であることがわかる。一方、図3(b)より、光軸上の光強度分布の半値全幅は $2 \mu\text{m}$ から $4 \mu\text{m}$ 程度と広がる。これは、GaNの屈折率が2以上と大きいことによる。GaNに限らず半導体材料の屈折率は2より大きく、焦点面内と比べ光軸方向の空間分解能が劣ってしまう。

深さ方向の分析の際には、測定環境と試料の屈折率差によって焦点位置のずれやレーザー焦点の劣化が生じる⁽²⁰⁾。対物レンズもしくはステージの深さ方向への移動距離 (NEP)

は、試料中でレーザーの焦点が動いた距離 (AFP) と異なる。屈折率 n_1 の媒質から屈折率 n_2 の媒質に光を照射したとき、 NA が小さいと仮定すると $NEP = n_2/n_1 \cdot NEP$ の関係となる。また、屈折率差が存在すると、媒質間でレーザー光線が屈折する。その結果、球面収差によりレーザー焦点が劣化する。焦点の劣化は、図1における励起光のPSFの劣化を意味する。特に光軸方向においてPSFは劣化する⁽²¹⁾。実際に、GaN結晶内に観察された暗線の直径の深さ依存性を調べると、観察深さの増大に伴い深さ方向の暗線の直径は大きくなる⁽¹³⁾。

また、集光点の光強度が低下することにより多光子励起フォトルミネッセンス強度も低下する。これらの影響を回避するためには、水浸や油浸の対物レンズを用い、測定環境と試料との屈折率差を減らす必要がある。しかし、屈折率が2を超える溶媒は存在せず、半導体の観察において屈折率差の影響は避けられない課題である。

4. GaNの多光子励起フォトルミネッセンス測定

観察用試料として、HVPE法を用いて作製したアンドープn型c面GaN基板を用いた。貫通転位密度は 10^6 cm^{-2} 程度である。多光子励起フォトルミネッセンス測定にはニコン社製多光子顕微鏡(A1MP+)を使用した。光学系の模式図を図4に示す。励起光源としてチタンサファイア超短パルスレーザーを用いた。パルス幅は100 fs、繰り返し周波数は80 MHzである。波長は700 nmとした。レーザー光は、音響光学素子を通して平均パワーを1 mW~14 mWの間で調整した。レーザー光は、2対のガルバノミラーで構成されるガルバノスキャナにより面内方向に走査されながら対物レンズで試料に集光照射される。用いた対物レンズの倍率は50倍で、 NA は0.80である。焦点において二光子励起過程を経て放出されたルミネッセンス光は、対物レンズで収集される。ルミネッセンス光は対物レンズ上部のダイクロイックミラーで反射され、光電子増倍管で検出される。GaNから放出されるルミネッセンス光のうち、バンド端近傍発光(NBE)とイエロールミネッセンス(YL)を独立に検出するために、光電子増倍管の前にダイクロイックミラーとバンドパスフィルター

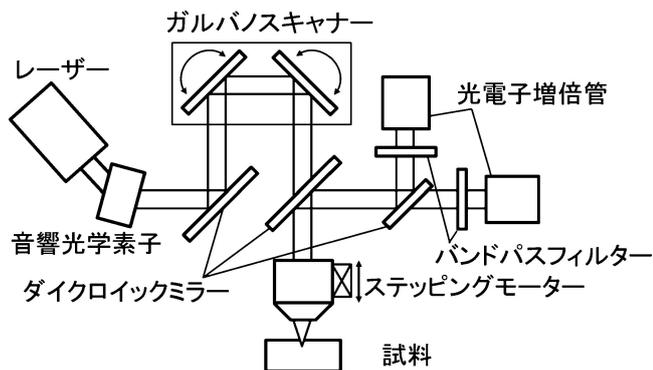


図4 多光子励起フォトルミネッセンス測定系の模式図。

ターを通して検出波長を分けている。焦点の光軸方向の位置は対物レンズの位置をステッピングモーターで制御することにより走査される。ガルバノスキャナとステッピングモーターを用いて焦点位置を三次元走査しながら発光強度をマッピングすることにより、NBEとYLの三次元像を構築した。測定は大気雰囲気において室温で行った。

GaNは直接遷移型半導体であり、光学吸収端における吸収係数は 10^5 cm^{-1} 程度と非常に大きい。さらに、バンドギャップエネルギーより低エネルギーの吸収係数は原子配列の乱れにもとづく指数関数的な裾を引いている⁽²²⁾。これらの影響により、深い焦点位置から放出されたルミネッセンス光のうち380 nmより短波長の光はGaN自身に再吸収されてしまう⁽¹³⁾。よって、多光子励起フォトルミネッセンスにより深い焦点位置からのNBE発光を測定するためには、380 nmから400 nm程度に存在する発光の裾成分を検出する必要がある。

c面GaN基板表面近傍の焦点面内のNBE像およびYL像を図5(a)および5(b)に示す。特にNBE像において、多くの暗点のはっきりと観察されている。暗点は、これまでに議論した通り、転位の非輻射再結合の性質による。暗点を中心とした発光強度分布を図5(b)に示す。暗点の直径は $0.8 \mu\text{m}$ 程度で、表1で示す焦点面内の半値全幅 ($0.32 \mu\text{m}$) より広い。つまり、暗点の直径はキャリアの拡散長に律速され、十分な空間分解能が得られていると考えることができる。少数キャリアの拡散によって発光強度が律速されるとみなすと、転位から r 離れた位置の発光強度は次式のように与えられる。

$$I_{\text{MPPL}}(r) = I_0 - I_D \exp(-r/L_{\text{eff}}) \quad (3)$$

I_0 は転位から十分離れた位置における発光強度、 I_D は転位中心の発光強度、 L_{eff} は実効的な拡散長である。式(3)を用いて発光強度分布をフィッティングした結果を図5(c)に実線で示す。測定結果とよく一致しており、 L_{eff} は $0.42 \mu\text{m}$ であった。他の測定手法においてもn型GaNにおける少数キャリアの拡散長は $0.2\text{--}2 \mu\text{m}$ 程度の値が報告されている⁽²³⁾。

各々の転位を独立して観察するためには、転位が暗点の直径以上に離れている必要がある。観察可能な転位密度を見積もるために、暗点の直径を $1 \mu\text{m}$ と仮定すると、 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下の転位密度を有するGaN結晶の転位は多光子励起フォトルミネッセンスで観察できるといえる。ドナー濃度が高いn型GaN結晶では、少数キャリアの拡散長が短くなり、暗点の直径も小さくなる。拡散長が $0.3 \mu\text{m}$ 以下になると、空間分解能はレーザー光の広がりによって律速される。その場合、暗点の直径は表1より $0.32 \mu\text{m}$ と見積もられ、観察可能な最大の転位密度は $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 程度となる。

焦点深さを変化させることによって、各焦点深さにおける面内発光像を得ることができ、図6(a)のように二次元像を積層することで三次元像を構築することができる。図6(b)は、最小輝度を投影表示した三次元像である。各々の二次元像で観察された暗点は、三次元像において図6(b)に示すように暗線として観察される。これは、線状の結晶欠陥である暗線の性質を示しており、転位の三次元構造が明瞭に観察さ

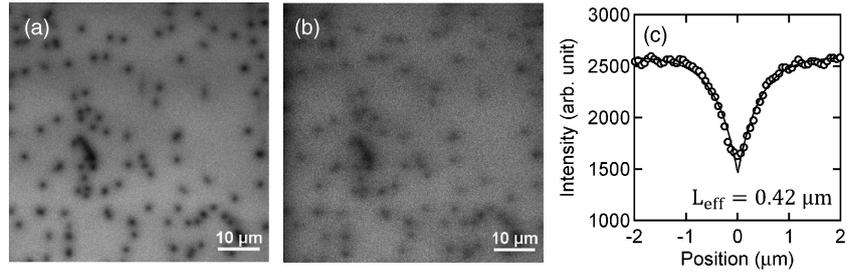


図5 c面 GaN 基板表面の多光子励起 PL 像と暗点近傍の強度分布. (a) NBE 像 (b) YL 像 (c) 暗点近傍の NBE 発光分布.

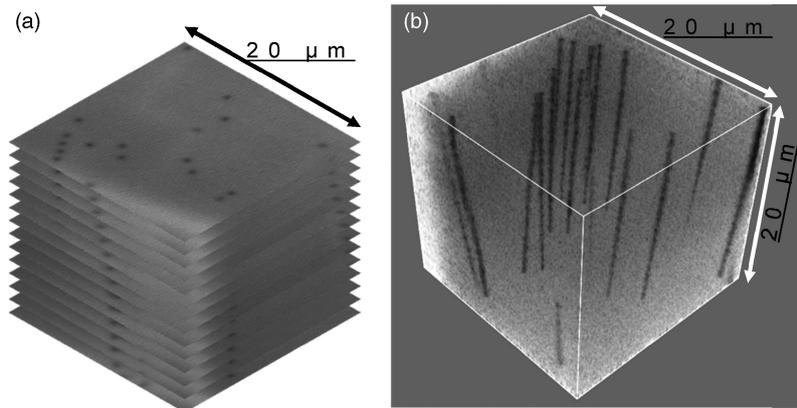


図6 多光子励起フォトルミネッセンス測定における三次元像の構築. (a) 二次元像の積層 (b) 三次元像 (最小輝度表示).

れている.

空間分解能の焦点深さ依存性を評価するために、暗線の直径の焦点深さ依存性を評価した。結果を図7に示す。レーザー光の照射方向と平行に伝搬する暗線から焦点面内方向の直径を測定し、レーザー光の照射方向と垂直に伝搬する暗線から光軸方向の直径を測定した。面内方向の直径は $0.6\ \mu\text{m}$ から $1\ \mu\text{m}$ 程度で、焦点深さ $50\ \mu\text{m}$ まで一定値をとり、 $50\ \mu\text{m}$ より深い領域では徐々に増加している。光軸方向の暗線の直径は $3\ \mu\text{m}$ から $6\ \mu\text{m}$ 程度で、面内方向より広がっていた。これらの傾向を考察するために、図7に点線で示すように一次関数で測定結果をフィッティングした。なお、縦軸との切片は表1で求められる半値全幅の値とした。つまり、これは球面収差による PSF の変化を示す。面内方向では、深さ $50\ \mu\text{m}$ までの領域では点線より上にプロットが存在し、一定値を撮っている。これは、暗線の直径が拡散長に律速されていることを示している。より深い領域では、球面収差の影響で見かけの直径が増加している。光軸方向は、測定結果にばらつきが大きいものの、焦点深さの増加に伴い直径が増加した。

多光子励起フォトルミネッセンス測定により、GaN 結晶中の成長姿態や転位の多様な三次元構造を観察できる。GaN のエピタキシャル成長では、貫通転位密度を低減させるために様々な試みがなされている。貫通転位密度は膜厚の増加とともに低減する⁽²⁴⁾。多光子励起フォトルミネッセン

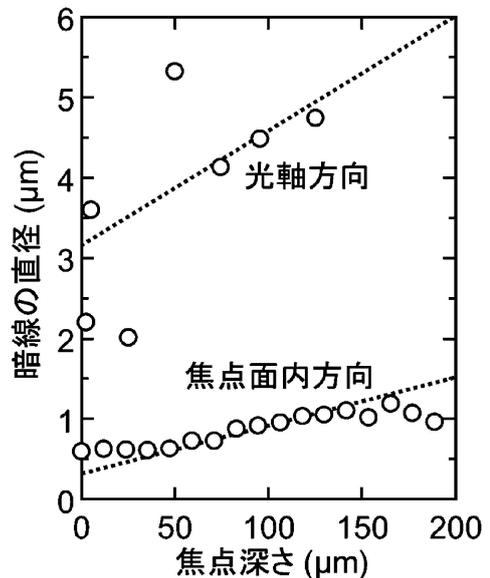


図7 暗線の直径の焦点深さ依存性⁽¹³⁾.

スでは、各々の焦点位置における暗点密度から貫通転位密度の成長膜厚を観察することができる。サファイア基板上に HVPE 法を用いて $320\ \mu\text{m}$ の GaN 厚膜を成長させ、多光子励起フォトルミネッセンスにより焦点位置を変えながら GaN 膜中の暗点密度を計測し、暗点密度と成長膜厚との関

