

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 半導体をはかる

January 1991 ■ No.2

時間分解フォトルミネッセンス法による
半導体デバイスの評価

Evaluation of Semiconductor Device by
Photoluminescence Spectroscopy

横山一成
Issei YOKOYAMA

(Pages 27-36)

株式会社 堀場製作所

時間分解フォトルミネッセンス法による 半導体デバイスの評価

Evaluation of Semiconductor Device by Photoluminescence Spectroscopy

横山 一成

Issei Yokoyama

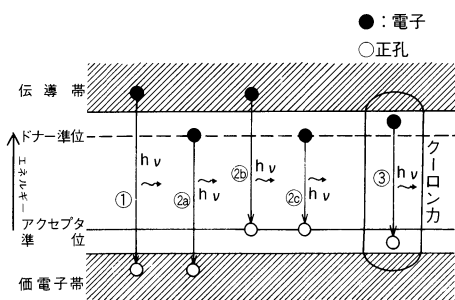
要 旨

時間分解フォトルミネッセンス法は、定常フォトルミネッセンス法では得られない情報を与えてくれる。とくに、半導体の結晶性評価や半導体物性の研究に有用である。当社ではこのほど、繰り返し周波数 1 kHz の窒素-色素レーザー (NDL-100) を装備した時間分解フォトルミネッセンス・蛍光分光光度計 (NAES-700) を開発・製品化した。本稿では、NAES-700の主要な構成要素である NDL-100を開発した動機や、多段の時間電圧変換器 (マルチTAC) による時間相関光子計数法の原理について述べた。さらに、本装置の半導体分野での応用例として、AlGaAs/GaAs 多重量子井戸の PL 寿命と結晶成長温度の関係、GaAs/AlAs 短期周期超格子の発光機構の解明などを紹介した。

Abstract

The time-resolved photoluminescence spectroscopy provides information not available through the steady photoluminescence spectroscopy. This is particularly useful in research into the evaluation of crystal quality and other properties of semiconductors.

Horiba has recently developed and has begun to market the Model NAES-700, a time-resolved photoluminescence and fluorescence spectrometer that incorporates our Model NDL-100 nitrogen pumped dye laser, the repetition frequency of which is as high as 1kHz. This paper focuses on (1) the background behind the development of the NDL-100 laser, which is the key component in the new NAES-700 spectrometer, and (2) the principle of the time-correlated photon counting method using a multi-stage time-to-amplitude converter, or Multi-TAC. Also discussed here are examples of application of the NAES-700 spectrometer in the semiconductor physics, specifically the study of (1) the relation between the PL lifetime and the crystal growth temperature of the AlGaAs/GaAs multiple quantum wells, and (2) the radiation mechanism of the GaAs/AlAs short-period superlattice.



- ① 帯間再結合輻射
- ② 不純物準位再結合輻射
- ③ 励起子再結合輻射

図1 半導体フォトルミネッセンスの諸過程
The processes of semiconductor photoluminescence

1. はじめに

半導体サンプルに光を照射したときに生成される電子と正孔が、再結合して消滅するときに放出される光を半導体フォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) という (図1)。照射光が定常光の場合は、観測されるPLも定常光となり、このような定常PLのスペクトルを測定する手法を定常PL法という。一方、照射光がパルス光の場合は、観測されるPLは、時間とともに減衰する。このような、PLの過渡現象を観測する手法を時間分解PL法という。

定常PL法は、非接触・非破壊の高感度な不純物測定手法として広く普及しているが、時間分解PL法は、市販装置が少なく、また、その意義も一般にあまり理解されていない。定常PL法は、半導体中の不純物の同定や定量、ウェハ内に残留している応力の評価などが主な用途であるのに対して、時間分解PL法は、化合物半導体の結晶性の評価や、半導体物性の研究が主な用途である。

2. 時間分解 PL 測定 of 測定原理

PL寿命 (PLの減衰時定数) は、ナノ秒 (10億分の1秒) のオーダーをもつ。これを計測する技術として、光カーゲート法^{1),2)}、アップコンバージョン法^{3),4)}、ストリークカメラ法^{5),6)}、時間相関単一光子計数法^{7),8)}などがある⁹⁾。これらのうち、ストリークカメラ法と時間相関単一光子計数法が、とくによく用いられる方法である。ストリークカメラ法は、ピコ秒 (1兆分の1秒) レーザと組み合わせることにより、ピコ秒～ナノ秒領域のPL寿命測定に適している。一方、時間相関光子計数法は、サブナノ秒 (100ピコ秒程度)～マイクロ秒領域のPL寿命測定に適している。時間相関単一光子計数法は、時間分解能ではストリークカメラ法に一步譲るものの、感度や測定精度、PL強度のダイナミックレンジが広い点で優れた方法である。このように、ストリークカメラ法と時間相関光子計数法は、相補的な測定原理と言える。当社では、時間相関単一光子計数法を改良した『マルチTACによる時間相関光子計数法』を開発し、時間分解フォトルミネッセンス・蛍光分光光度計 (NAES-700) に適用している。

3. 時間分解 PL 測定に用いられる光源

時間分解PL測定においては、光源として何を選ぶかが重要な問題である。この目的のためには、以下の条件を満たすパルス光源が必要となる。

- ・紫外～可視領域にチューナブルな発振波長を持つこと。
(さまざまなサンプル、多様な実験に対応するため)
- ・光パルスの時間幅が短いこと。
(高時間分解能測定のため)
- ・光パルスのエネルギーが大きいこと。
(高感度測定のため)
- ・光パルスの繰り返し周波数が適度に高いこと。
(測定時間の短縮化のため)

表1にさまざまなパルスレーザの仕様をまとめる。

	波 長	パルス半値幅	パルス エネルギー	繰り返し周波数
半導体レーザ	670nmなど	~100ps	~10pJ	Single~ 10MHz
モードロック アルゴンレーザ	488.0nmまたは 514.5nm	~100ps	~20nJ	~80MHz
同キャビティダン プ-色素レーザ	550~950nm	~10ps	~30nJ	Single~ 4MHz
窒素レーザ (従来製品)	337.1nm	~500ps	~50 μJ	Single~ 50Hz
窒素-色素レー ザ(従来製品)	360~710nm	~400ps	~5 μJ	Single~ 50Hz
窒素レーザ (堀場製作所)	337.1nm	~700ps	~10 μJ	5~1000Hz
窒素-色素レーザ (堀場製作所)	360~750nm	~400ps	~200nJ	5~1000Hz

(注：各値は典型例であり、メーカー、型式により多少もしくは大きく異なる場合がある)

表1 時間分解PL測定に用いられる光源の性能比較
Comparison of performance of light sources
used for time-resolved PL spectroscopy

半導体レーザは、短いパルス半値幅の高い繰り返し周波数での発振が可能で、安価かつ小型で操作性が良いという特長をもっている。しかし、現在市販されているものはパルスエネルギーが小さく、赤外・赤色領域で波長が可変できないものがほとんどである。また、非線形光学素子を用いた青色発振のものも市販されているが、そのパルスエネルギーはさらに小さい。このため、半導体レーザを用いた測定例は少なくはないが^{10)・11)}、用途は限られている。

一方、アルゴンイオンレーザなどの連続発振を行うCWレーザをモードロックしてパルス発振させたレーザや、それとシンクロナス励起させた色素レーザは、パルス半値幅が短く、高時間分解能PL測定に最適な光源である^{12)・13)}。しかし、このタイプのレーザは、繰り返し周波数が約80MHzと高すぎるため、数ns以上のPL寿命測定には、キャビティダンブなどの方法で周波数を落とす必要がある。さらに、紫外領域の発振を得るためには、色素レーザの2次高調波を取るなどの手法が必要である¹⁴⁾。高価、大型で、操作が難しい上、室温が厳しく管理された部屋が必要となるなど、使用する上でさまざまな制約がある。

これに対し、窒素-色素レーザは、手軽に紫外・可視領域の高輝度・短パルス幅の光パルスを提供してくれるが、既存のものは繰り返し周波数が数10Hzと遅く、蛍光寿命の測定に非常に時間がかかるという欠点があった。そこで当社では、窒素-色素レーザの唯一の大きな欠点である低い繰り返し周波数を改善するために、1kHzで安定に発振する窒素-色素レーザ(NDL-100)を開発した¹⁵⁾。

4. NAES-700の概要

当社では、1990年に時間分解フォトルミネッセンス・蛍光分光光度計(NAES-700)を開発・製品化した(図2)。本装置は、有機化学、生化学、半導体物理など、あらゆる分野のサンプルに対応するため、水素ランプを光源とするNAES-700Fタイプと、窒素-色素レーザを光源とするNAES-700Lタイプを用意している。一般的な蛍光測定の場合は、紫外部まで発光スペクトルが広がっている水素ランプの方が有利であり、一方、極微弱蛍光や半導体PL測定の場合は光源強度の強い窒素-色素レーザの方が、より適している。

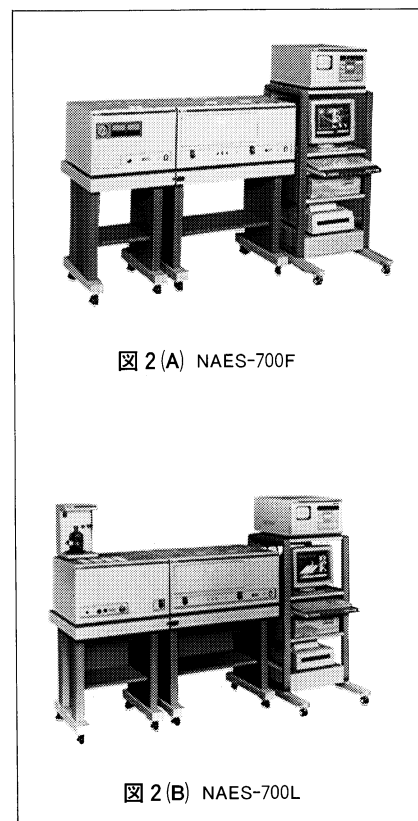
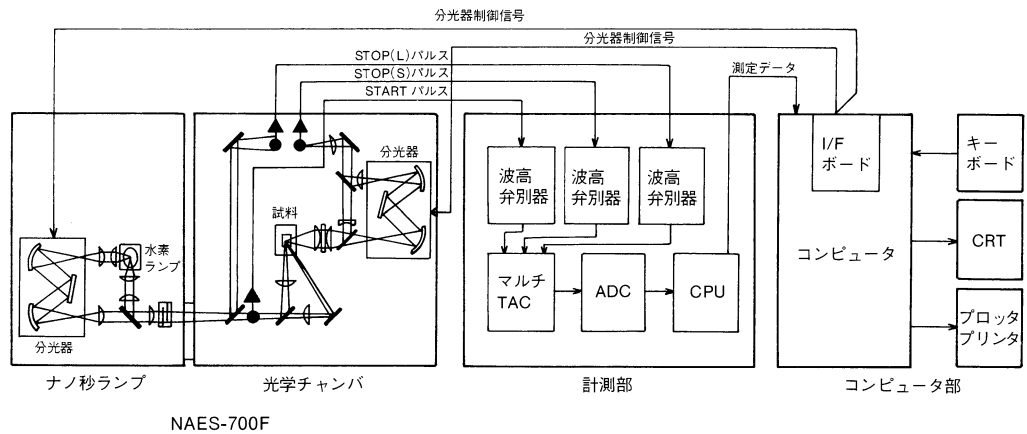
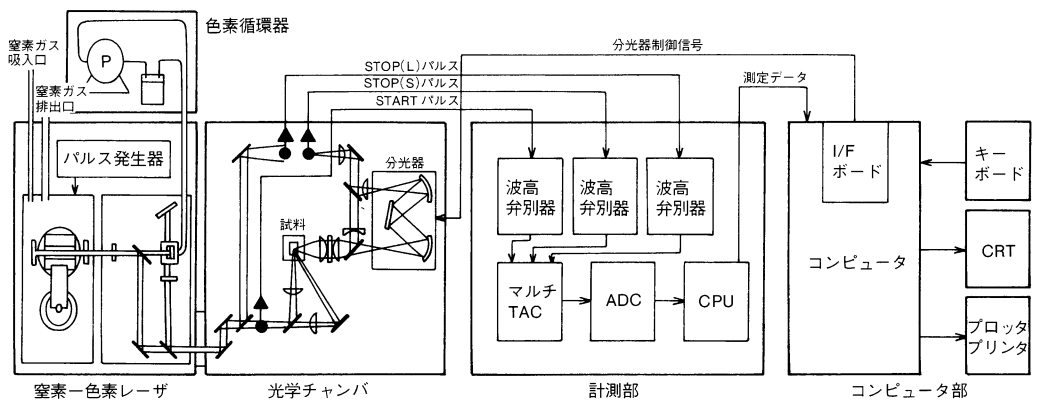


図2 NAES-700の外観
External view of the NAES-700



NAES-700F



NAES-700L

図3 NAES-700のブロック図
Block diagram for the NAES-700

図3にNAES-700のブロック図を示す。NAES-700は、32ビットのパーソナルコンピュータと大容量メモリを採用したことにより、発光（蛍光またはPL）寿命解析や、時間分解発光スペクトル解析の高速処理が可能である。表2にNAES-700の主な仕様を示す。

		NAES-700F	NAES-700L
測定原理		マルチ TAC による時間相関光子計数法 (TAC: 時間電圧変換器)	
発光寿命算出範囲		600ps~10 μ s	200ps~10 μ s
観測波長範囲		200~900nm	
光源	種類	高圧水素封入ランプ	窒素-色素レーザー (窒素レーザー部): (色素レーザー部)
	発振波長	200~700nm	337.1nm 360~750nm
	パルス半値幅	~1.5ns	~700ps ~400ps
	繰り返し周波数	数 kHz	5~1000Hz 5~1000Hz
	パルスエネルギー	~60pJ	~10 μ J ~200nJ
	ピーク出力	~40mW	~10mW ~200 μ W

表2 NAES-700 主な仕様
Main specifications of model NAES-700

5. マルチ TAC による時間相関光子計数法

NAES-700では、マルチ TAC による時間相関光子計数法を測定原理としているが、この原理を図 4 に示す。パルス光源が閃光を始めた瞬間を、START用の光電子増倍管 (Photomultiplier : PMT) で検知する。パルス光源によって励起されたサンプルから発生する発光 (蛍光または PL) は、STOP (S)用の PMT によって検知されるが、このとき PMT 出力が離散的な光電子パルス (STOP (S)パルス) になるように発光を減衰させる。このとき、START パルスと STOP (S)パルスの時間間隔を、時間電圧変換器 (Time-to-Amplitude Converter : TAC) と呼ばれる回路で計測する。そして、発光によるパルスを、横軸が時間、縦軸が光電子パルス計数値であるヒストグラム上に、各発光時間に対応させて計数していく。このような操作を100万回程度繰り返すことによって得られるヒストグラムが、サンプルからの発光の過渡波形である。一方、光源からの励起光パルスをビームスプリッタで分離したものを減光し、STOP (L)用の PMT によって離散的な光電子パルス (STOP (L)パルス) として出力させる。そして、START パルスと STOP (L)パルスの時間間隔を別の TAC 回路で計測し、得られるヒストグラムが光源過渡波形である。

NAES-700では、発光および光源の過渡波形測定用として、それぞれ6回路および2回路のマルチ TAC が搭載されているため、一つの励起光パルスあたり複数個の光電子パルスを計測でき、さらに、発光および光源の過渡波形の同時測定も可能である。このマルチ TAC は当社の大きな特長の一つである。

このようにして得られた発光および光源の過渡波形をもとに演算処理を行うことにより、発光寿命が算出できる。

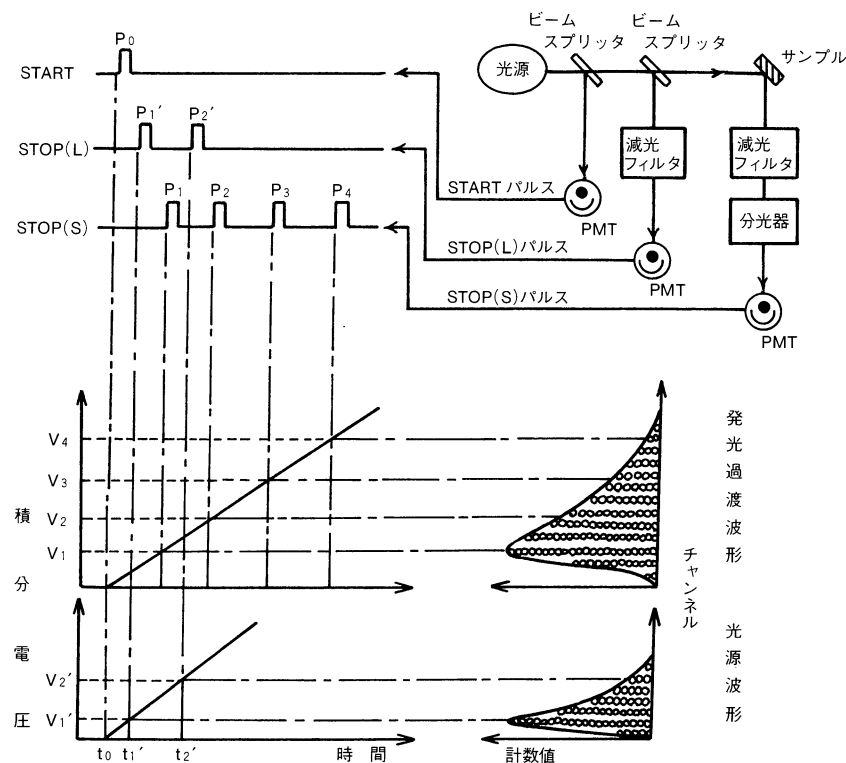


図 4 マルチ TAC による時間相関光子計数法
Time correlated photon counting method using a Multi-TAC

6. 時間分解 PL 法による結晶性の評価

半導体サンプルにおいて観測される PL 寿命 τ は、一般に次式で表せる。

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 τ_r は輻射再結合寿命、 τ_{nr} は非輻射再結合寿命である。

半導体レーザは、**図 5 (A)** のようなダブルヘテロ構造を基本構成要素とする場合が多い。図示するように、PL 源である活性層の両側をクラッド層ではさんだ構造をしている。クラッド層は、活性層に比べてバンドギャップエネルギーが大きく、屈折率が低い材料が用いられるため、活性層で発生した電子、正孔、光 (PL) のいずれをも閉じ込める効果をもち、レーザ発振を助けている。ダブルヘテロ構造の半導体では、非輻射再結合の項 $1/\tau_{nr}$ は、バルク領域 (界面の影響を受けない活性層の中央領域) での寄与と界面での寄与とに分離でき、次式で表せる^{16)~20), 22)}。

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}^b + (S_1 + S_2)/d \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 τ_{nr}^b はバルク領域での非輻射再結合寿命、 S_1 と S_2 は 2 つの界面での再結合速度、 d は活性層の厚さである。(2) 式より次のことがわかる。

バルク領域に不純物などによる非輻射中心が多いときは、 τ_{nr}^b が小さくなり、観測される PL 寿命 τ は小さくなる。一方、界面状態が悪くて、界面での非輻射再結合中心が多いときは、 S_1 と S_2 が大きくなり、この場合も τ は小さくなる (**図 5 (B)**)。バルクや界面における非輻射再結合中心は、半導体レーザ発振を妨げる要因の一つであり、観測される PL 寿命の長短が、半導体レーザ材料の結晶性の良否を判断する重要なパラメータとなる。したがって、結晶のエピタキシー成長が完了した時点で PL 寿命を測定することにより、半導体レーザ材料としての優劣を予測することが可能となる。また、(2) 式より、観測される PL は、輻射再結合、バルク領域での非輻射再結合、界面での非輻射再結合、の 3 つの寄与の和であることがわかる。これらの 3 つの寄与を分離することは、結晶の状態を知る上で、非常に意義深いことである。このために、さまざまな活性層の厚みのサンプルを用意したり^{18)~20)} (**図 5 (C)**)、励起光強度を変化させたりして PL 寿命測定を行うなどの方法が用いられている²⁰⁾。

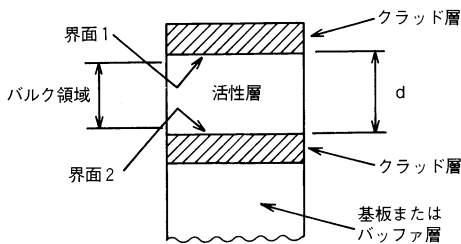


図 5 (A) 結晶構造
Crystal structure

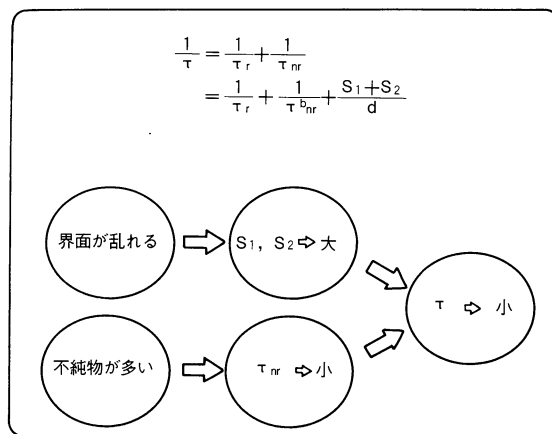


図 5 (B) 結晶性と PL 寿命の関係
Relationship between crystal quality and PL lifetime

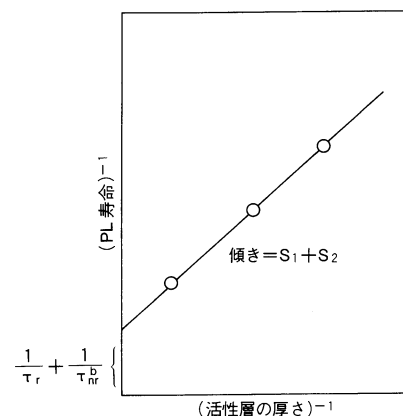


図 5 (C) 再結合速度の取得例
Example of acquiring recombination velocity

図 5 ダブルヘテロ構造半導体の結晶性と PL 寿命の関係^{16)~20), 22)}
Relationship between crystal quality and lifetime in double-hetero structure semiconductors

次に、多重量子井戸構造の半導体について、PL 寿命の結晶成長温度依存性を調べた例を示す。多重量子井戸構造の半導体は、半導体レーザーや光・電子集積回路への応用が期待されている。さまざまな結晶成長温度（600～760℃）で成長させた AlGaAs/GaAs 多重量子井戸に対して、室温での時間分解 PL 測定を行った。各試料の PL 過渡特性、および PL 寿命と結晶成長温度の関係を求めた結果を、それぞれ図 6 (A), (B) に示す^{21), 22)}。この例では、結晶成長温度が600～730℃の範囲では、結晶成長温度の増加とともに、PL 寿命が増加することがわかった。この原因は、結晶成長中の原子または分子の拡散に関連していると考察された^{21), 22)}。このように、時間分解 PL 法は、最適な結晶成長条件を求める際にも有用な手段である。結晶成長温度715℃の試料について、時間分解 3 次元 PL スペクトル測定を行った結果を、図 6 (C) に示す²²⁾。

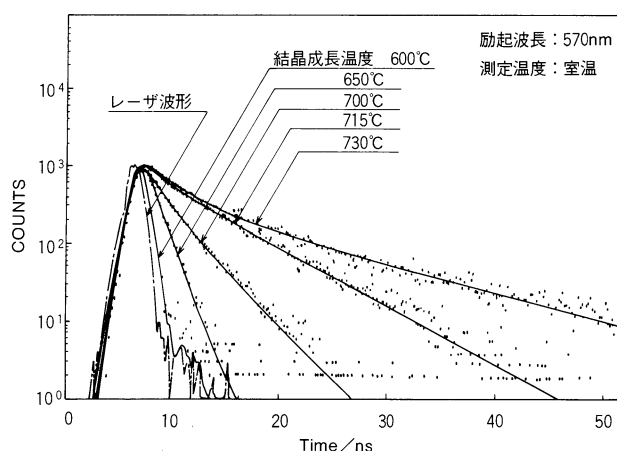


図 6 (A) PL 過渡特性²¹⁾
PL transient characteristics

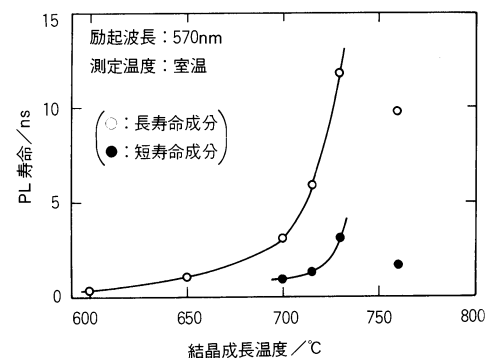
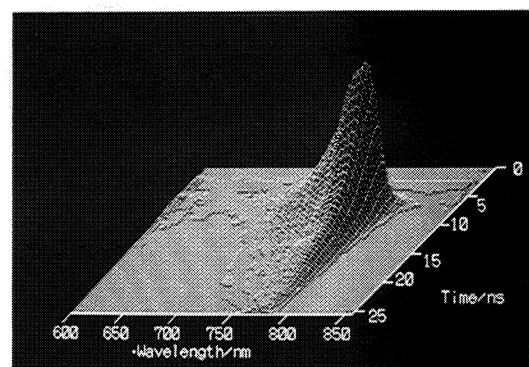


図 6 (B) PL 寿命の結晶成長温度依存性²¹⁾
Dependence of PL lifetime on crystal growth temperature

図 6 AlGaAs/GaAs 多重量子井戸の PL 寿命と結晶成長温度
PL lifetime of the AlGaAs/GaAs multiple quantum wells and crystal growth temperature



結晶成長温度：715℃，励起波長：590nm，測定温度：室温

図 6 (C) 時間分解 PL スペクトル²²⁾
Time-resolved three-dimensional PL spectrum

7. 時間分解 PL 法による発光機構の解明

時間分解 PL 法は、発光機構の解明などの半導体物性研究にも多くの情報を与えてくれ、数多くの研究で利用されている。たとえば、高濃度 Si ドープ GaAs からのディープ発光を解明した例²³⁾や、GaAs 中の遷移金属（バナジウム、クロムなど）に関連した発光機構を解明した例²⁴⁾などがある。

時間分解 PL 法が発光機構の解明に役立つ最もわかりやすい例は、着目している発光が直接遷移に基づくものか、間接遷移に基づくものかの判別である。すなわち、一般に直接遷移に基づく発光は PL 寿命が短く、間接遷移に基づく発光は PL 寿命が長くなる。ここでは、間接遷移型 GaAs/AlAs 短周期超格子を試料として、時間分解 PL 測定を行った結果について述べる。

半導体超格子では、ヘテロ接合のポテンシャル構造に起因する量子力学的効果によって、電子および正孔の離散的なエネルギー準位（サブバンド）が形成される。

GaAs/AlAs 超格子のポテンシャル構造は、**図 7 (A)**に示したように、GaAs 層が Γ 点の電子・正孔に対する量子井戸層であるが、X点の電子に関しては、AlAs 層 (Γ 点の障壁層)が量子井戸層となる。GaAs 層厚が12原子層以下 (1 原子層 $\approx 0.283\text{nm}$) の GaAs/AlAs 短周期超格子の場合、AlAs 層の X 電子準位が、伝導帯の最低エネルギー状態となり、間接遷移型電子構造が形成される^{26)~27)}。

図 7 (B)のような構造の GaAs/AlAs 短周期超格子について、77K において時間分解 3 次元 PL スペクトル測定を行った結果を**図 7 (C)**に示す。このスペクトルでは、695,710,760nm の波長でピークを有する 3 種類の発光バンドが観測される。**図 7 (D)**は、それぞれの波長で PL 過渡特性を測定した結果である。

本試料の電子構造の計算結果は^{26)~27)}、695nm の発光が Γ 電子 (GaAs) - Γ 正孔 (GaAs) 直接遷移、710nm の発光が X 電子 (AlAs) - Γ 正孔 (GaAs) 間接遷移に由来することを示唆している。PL 寿命に着目すると、695nm 発光の寿命は最も短いものであり、これまでよく知られている Γ - Γ 再結合寿命に相当している。一方、710nm 発光の寿命は、695nm 発光の寿命よりも長く、間接遷移の特徴が現れている。したがって、PL 寿命の測定結果は上記の計算結果を支持しており、本試料の電子構造が、PL 寿命の観点から明らかになった。なお、760nm 発光に関しては、励起光強度が強くなるにしたがって、飽和する傾向を示すことが別の実験で確認されたので、不純物に由来するものである。

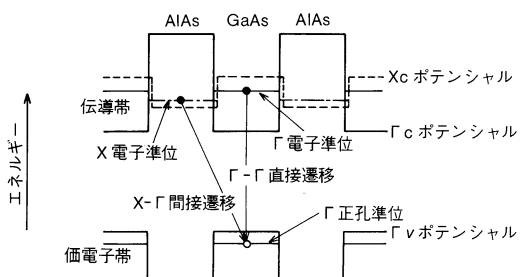


図 7 (A) エネルギー準位^{26), 27)}
Energy level

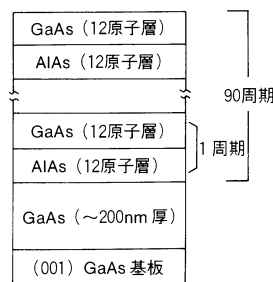


図 7 (B) 結晶構造^{26), 27)}
Crystal structure

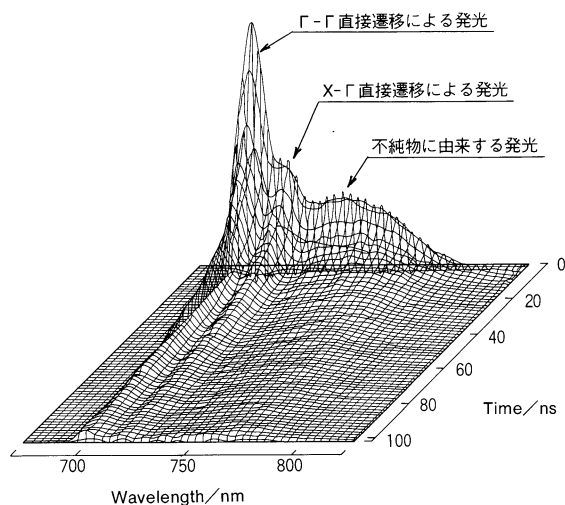


図 7 (C) 時間分解 3 次元 PL スペクトル
Time-resolved three-dimensional PL spectrum

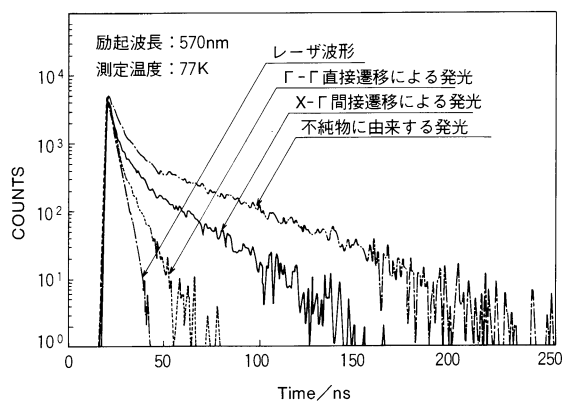


図 7 (D) PL 過渡特性
PL transient characteristics

図 7 GaAs/AlAs 短周期超格子の発光機構
Radiation mechanism of GaAs/AlAs short-period superlattice

8. まとめ

以上述べたように、時間分解 PL 法は、半導体の結晶性評価や物性研究に有用である。にもかかわらず、残念ながら定常 PL 法ほど普及していない状況にある。それは、これまで満足できる専用の測定装置がほとんどなく、研究者自身がアSEMBルした装置で測定や解析をしなければならなかったことにも一因があったと思われる。今後は、さまざまな応用例が構築され、時間分解 PL 法の用途が拡大されていくであろう。当社の NAES-700 がこのために貢献できることを願っている。

謝 辞

本稿の執筆にあたり、数々の御指導を頂き、かつ、貴重なサンプルを提供して頂いた日立製作所中央研究所の松枝秀明博士と大阪市立大学工学部の中山正昭博士に深謝致します。

参考文献

- 1) M. A. Duguay and J. W. Hansen : Appl. Phys. Lett. **15** (6), 192 (1969) .
- 2) E. P. Ippen and C. V. Shank : Appl. Phys. Lett. **26** (3), 92 (1975) .
- 3) M. A. Duguay and J. W. Hansen : Appl. Phys. Lett. **13** (5), 178 (1968) .
- 4) G. S. Beddard, T. Doust, and G. Porter : Chem. Phys. **61**, 17 (1981) .
- 5) G. R. Fleming, J. M. Morris, and G. W. Robinson : Aust. J. Chem. **30**, 2337 (1977) .
- 6) R. J. Seymour and R. R. Alfano : Appl. Phys. Lett. **37** (2), 231 (1980) .
- 7) D. V. O'Connor and D. Phillips : “ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法” (学会出版センター) (1988) .
- 8) 木下一彦, 御橋廣真 : “蛍光測定” (学会出版センター) (1983) .
- 9) S. Charbonneau : Opt. Eng. **28** (10), 1101 (1989) .
- 10) H. Yokoyama, H. Iwata, K. Onabe, and T. Suzuki : Rev. Sci. Instrum. **59** (4), 663 (1988) .
- 11) M. Engel, D. Gruetzmacher, R. K. Bauer, D. Bimberg, H. Juergensen : 4th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Paper No. 172 (1988) .
- 12) J. E. Fouquet, A. E. Siegman, R. D. Burnham, and T. L. Poli : Appl. Phys. Lett. **46** (4), 374 (1985) .
- 13) A. Olsson, D. J. Erskine, Z. Y. Xu, A. Schremer, and C. L. Tang : Appl. Phys. Lett. **41** (7), 659 (1982) .
- 14) 和田芳樹, 江良皓, 南不二雄, 安田隆, 柁元宏 : 応用物理学会春期講演会予稿集 30a-E-1, 978 (1988) .
- 15) 粉川雅至, 横山一成, 樽井克泰, 脇山芳博, 青山剛士, 松田耕一郎, 原清明 : 応用物理学会春期講演会予稿集 29a-ZN-8, 776 (1988) .
- 16) R. J. Nelson and R. G. Sobers : Appl. Phys. Lett. **32** (11), 761 (1978) .
- 17) R. J. Nelson and R. G. Sobers : Appl. Phys. **49** (12), 6103 (1978) .
- 18) Gert Wim'tHooft, Chris van Oporp, and Adrianus T. Vink : Acta Electronica **25** (3), 193 (1983) .
- 19) 岩田普, 横山弘之, 尾鍋研太郎 : 応用物理学会春期講演会予稿集 28a-ZB-4, 929 (1988) .
- 20) B. Sermage, F. Alexandre, J. Beerens, and P. Tronc : Superlattices Microstruct. **6** (4), 373 (1989) .
- 21) H. Matsueda and K. Hara : Appl. Phys. Lett. **55** (4), 362 (1989) .
- 22) 松枝秀明, 中塚慎一, 原清明, 横山一成 : 応用物理学会秋期講演会予稿集 6p-C-4, 1001 (1988) .

- 23) 片浜久, 尺田幸男, 岡野善道, 土屋博: 電気学会電子材料研究会資料 **EFM-89** (19), 1 (1989).
- 24) 藤原康文, 西野種夫, 浜川圭弘: 応用物理, **54** (11), 1202 (1985).
- 25) 南不二雄: 固体物理, **24** (6), 482 (1989).
- 26) M. Nakayama, I. Tanaka, I. Kimura, and H. Nishimura: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1), 41 (1990).
- 27) 中山正昭: 日本物理学会第45回年会, “半導体人工構造における最近の物理” シンポジウム Ip-TB-5 (1990).



横山 一成

開発1部 主任
1955年11月24日生
京都大学工学研究科
原子核工学専攻

