

多光子顕微鏡による半導体材料内部欠陥の3次元観察

川田 善正

静岡大学 工学部機械工学科 (〒432-8561 静岡県浜松市城北3-5-1)

Two-Photon Microscopy for the Observation of Internal Defects in Semiconductor Crystals in Three-Dimensions

Yoshimasa KAWATA

Department of Mechanical Engineering, Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561

(Received November 12, 2002)

We present a method of three-dimensional observation of internal defects in semiconductor crystals for blue lasers by use of two-photon process. We excite photoluminescence by using two-photon process. Since semiconductor materials have intrinsically high absorption in the short-wavelength region, the excitation light of photoluminescence is largely absorbed by the crystals. It is difficult to observe defects in deep regions. Two-photon excitation can overcome this limitation because near-infrared light is absorbed at only the focused point. The excitation light can penetrate into the deep regions of the crystal. We succeeded in observing defects in a ZnSe crystal 200 μm below the crystal surface.

Key Words: Two-photon excitation, Laser scanning microscopy, Confocal microscopy, Semiconductor material, Wide-gap semiconductor material

1. はじめに

—非線形レーザー顕微鏡—

レーザー顕微鏡は、走査技術、光検出技術、レーザー光源などの進展に伴って、新しい展開を見せており、高機能化が進んでいる。特に、レーザー光源の発展は著しく、短パルスレーザー、高出力レーザー、波長可変レーザーなどを実用的にレーザー顕微鏡の光源として、用いることができるようになってきている。光源に尖頭出力の高いパルスレーザーを用いれば、容易に非線形過程を発生させることができ、従来の顕微鏡では観察困難であった試料の特性を明らかにすることができる¹⁻⁵⁾。

本稿では、2光子励起過程を用いて、半導体結晶深部のフォトルミネッセンスを観察する手法を紹介する⁶⁾。フォトルミネッセンスの励起に2光子過程を用いると、励起光としてバンドギャップよりも低エネルギーのフォトンを用いることが可能になる。したがって、半導体材料の吸収はほとんどなくなり、結晶内の深部まで励起光が届く。2光子励起過程は光強度の大きなフォーカススポット近傍でのみ発生するため、フォーカススポットを3次元的に走査すれば、結晶内部の欠陥の3次元構造を観察することが可能になる。

2. ブルーレーザー用半導体材料

セレン化亜鉛(ZnSe)、窒化ガリウム(GaN)などは、大きなエネルギーギャップをもつ半導体材料として、青紫色半導体レーザーの媒質として期待されており、既にGaN材料は、青紫色半導体レーザーや発光ダイオードとして実用化されている⁷⁾。高出力、長寿命などの半導体デバイスを作成するためには、格子欠陥の少ない良質の結晶を作製することが必要である。また量子井戸構造を有する半導体材料においても、その内部構造を3次元的に観察することが必要である。

半導体材料の格子欠陥を検出するために、半導体材料からのフォトルミネッセンスを観察する手法が広く用いられている。フォトルミネッセンスは、材料のバンド構造によってその発光波長が決まるため、格子欠陥によるバンド構造の歪みを観察することが可能になる。

一般的に半導体材料は、短波長領域に大きな吸収をもつ。半導体のバンドギャップより大きなエネルギーをもつフォトンすべてを吸収するからである。半導体材料のバンドギャップ構造をフォトルミネッセンスによって調べるためには、バンドギャップより大きなエネルギーをもつフォトンで半導体材料を励起する必要がある。このため、必然的に半導体材料は、励起光に対して大きな吸収を示す。したがって、半導体材料の表面近傍のフォト

ルミネッセンスを励起することはできるが、結晶深部のフォトルミネッセンスを励起することはできない。励起光は結晶内部を伝播する間に吸収されてしまい、結晶深部に光が届かないからである。

3. 2光子励起過程

フォトルミネッセンスの励起に2光子過程を用いると、結晶深部まで励起光を伝搬させることが可能である。Fig. 1に2光子過程による電子の励起を示す。通常の1光子過程では、基底状態の電子は、励起エネルギーに対応する波長 λ_1 の光子を一つ吸収して、励起状態に励起される。この励起電子が緩和する際に蛍光などのフォトルミネッセンスを発生する。Fig. 2(b)に示した2光子過程では、波長 λ_2 ($\lambda_2 = 2\lambda_1$)の光子を2つ同時に吸収して、基底状態の電子が励起される。この際、 λ_2 の光子1つで励起されるところには、エネルギー準位が存在しない。

2光子励起過程の発生効率率は、光強度分布の2乗に比例する。そのため、光強度の大きなレーザー光の集光点近傍でのみ発生する。したがって、結晶の深部にレーザー光を集光した場合も、集光点以外ではほとんど2光子過程が生じないため、吸収が無く、結晶深部まで光を伝搬させることができる。

2光子過程を利用すれば、試料の3次元構造を観察することが可能になる。2光子過程は集光点近傍でのみ発生するので、集光点を3次的に走査すれば、試料の3次元構造を観察することが可能である。

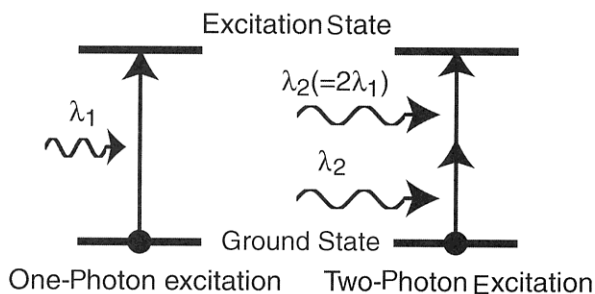


Fig. 1 Two-photon process of the excitation of electron.

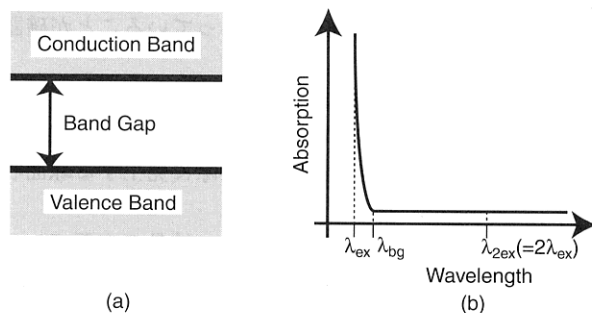


Fig. 2 (a) Band structure and (b) absorption spectrum of typical semiconductor materials.

3.1 半導体材料における2光子励起過程

Fig. 2 (a) (b)に典型的な半導体材料のバンド構造、吸収スペクトルをそれぞれ示す。半導体のバンド構造は、価電子帯、禁止帯、伝導帯から成り、価電子帯と伝導帯のエネルギー幅がバンドギャップと呼ばれる。価電子帯の電子が光を吸収し、伝導帯へ励起される。伝導帯へ励起された電子は、拡散やドリフトによって移動した後、価電子帯へ再結合し、その際にフォトルミネッセンスを発生する。発生するフォトルミネッセンスは、バンドギャップの幅に比例してその周波数が変わるため、フォトルミネッセンスを計測することによって、半導体材料のバンド構造を知ることができる。

Fig. 2(b)に示すように、バンドギャップのエネルギーに対応する光の波長を λ_{bg} とすると、伝導帯から価電子帯に遷移する際に発生するフォトルミネッセンスを励起するには、励起波長 λ_{ex} は、

$$\lambda_{ex} < \lambda_{bg} \quad (1)$$

を満たす必要がある。したがって、励起光はバンドギャップを越えるエネルギーをもつので、半導体材料は必然的に大きな吸収をもつこととなる。半導体材料が励起光に対して大きな吸収をもつので、結晶内部に光を集光しても励起光は、結晶深部まで届かない。したがって、フォトルミネッセンスによる格子欠陥の観察法は、結晶表面近傍の格子欠陥しか観察することができない。

フォトルミネッセンスの励起に多光子過程を利用すると、結晶深部の格子欠陥を3次的に観察することが可能である。例えば、2光子過程を用いてフォトルミネッセンスを励起する場合は、フォトルミネッセンスの励起に用いる光の波

$$\lambda_{2ex} (= 2\lambda_{ex}) > \lambda_{bg} \quad (2)$$

となるように選ぶことが容易であり、バンドギャップに対する光の波長よりも長波長の光を励起光として利用することができる。この場合は、バンドギャップに対応する光の波長よりも長波長の光であるので、材料による光の吸収量は小さく、結晶の深部まで光が伝搬し、フォトルミネッセンスを励起する。フォトルミネッセンスは光強度の大きなフォーカススポット近傍のみで発生するため、フォーカススポットを3次的に走査すれば、結晶深部の格子欠陥の3次元構造を観察することが可能となる。

3.2 2光子励起によるフォトルミネッセンス顕微鏡

Fig. 3にフォトルミネッセンスの励起に用いた光学系を示す。光源にはチタンサファイアレーザーを用いた。光の波長は790 nm、パルス幅は80 fsである。光源からの光は、ビームエキスパンダーを用いビームを拡げ、対物レンズで半導体材料の内部に集光した。対物レンズには開口数(NA)0.65のものを用いた。結晶から発生したフォトルミネッセンスは、同じ対物レンズを用いて、光電子増倍管を用いて検出した。格子欠陥の3次元画像は、半導体材料を3次元ステージ上に配置し、材料を走査することによって取得した。

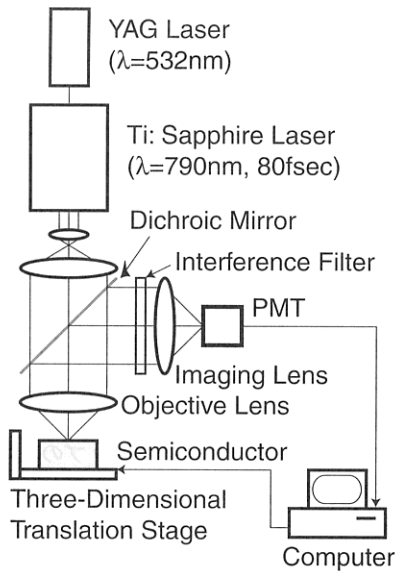


Fig. 3 Optical setup for two-photon excitation of photoluminescence in a semiconductor crystal.

試料として、ZnSe多結晶を用いた。ZnSe結晶は、青色半導体レーザーの材料として期待されている材料である。ZnSeは紫外域から青色の光でフォトルミネッセンスを励起することができ、青色のフォトルミネッセンスを発生する。使用したZnSe材料の大きさは、5 mm × 5 mm × 3 mmである。

Fig. 4に結晶表面の(a)フォトルミネッセンスと(b)反射像を観察した結果を示す。結晶表面は研磨してある材料を用いたため、(b)に示す反射像は、傷などが多少観察されるが、面内ではほぼ一様であることがわかる。一方、Fig. 4(a)に示したフォトルミネッセンス像では、結晶の格子欠陥が明確に観察できていることがわかる。フォトルミネッセンス像の暗い領域は、結晶内部の不純物や空洞による結晶の不均一性によるものである。Fig. 4の観察範囲は64 μm × 64 μmである。サブミクロンの分解能で画像が観察できていることが確認できる。レーザーの出力は約200 mWであった。

Fig. 5にZnSe結晶の3次元構造を観察した結果を示す。表面からの深さ15 μm から30 μmまで1 μm間隔で観察した結果である。画像の観察範囲は、Fig. 3と同様に64 μm × 64

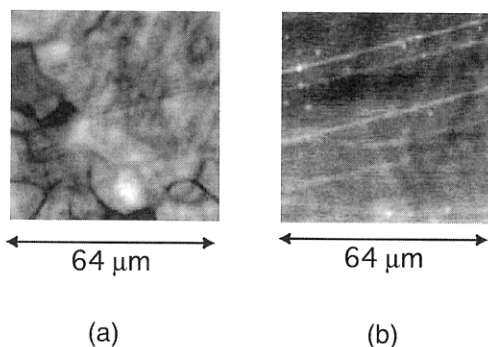


Fig. 4 Observation of a ZnSe crystal: (a) two-photon excited photoluminescence, (b) reflection image of the surface.

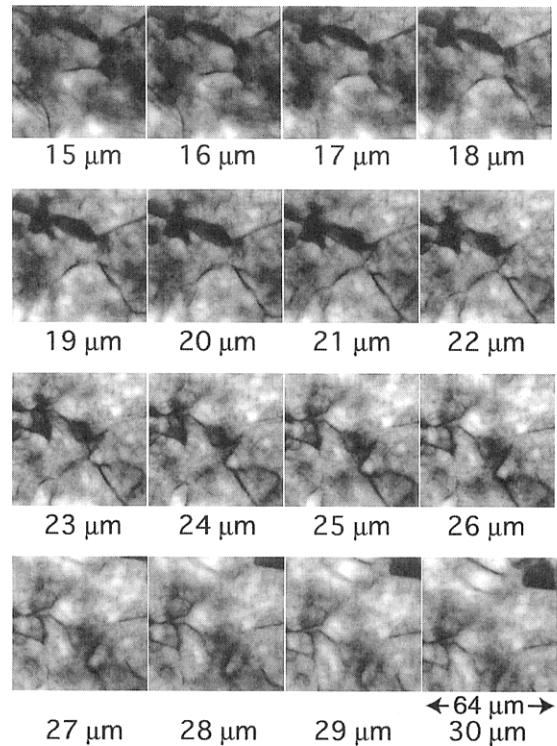


Fig. 5 Observations of three-dimensional defect structures in ZnSe crystal. Sequential observations from 15 μm to 30 μm depth are shown in 1 μm intervals.

μmである。

深さが15 μmの画像では、画像上方に楕円形の欠陥が観察され、その欠陥が深くなるにつれて成長しており、深さ20 μmぐらいの位置から次第に小さくなっていくことが観察できる。深さ27 μm付近から上右隅に新しい格子欠陥が観察でき、深さが深くなるにつれて成長していくことがわかる。

Fig. 5の結果は、フォトルミネッセンスの励起に2光子励起過程を利用することによって、結晶深部の格子欠陥を観察することが可能であることを示している。また、2光子励起によってフォトルミネッセンスの発生する領域を3次元的に制限できることから、結晶内部の格子欠陥の3次元構造を観察可能であることがわかる。

Fig. 6に表面から50 μmの位置から300 μmの深さまで50 μm間隔で観察した結果を示す。結晶の内部格子欠陥の構造は、深さ200 μm程度まで観察することが可能であるが、それ以上の深さでは、画像のコントラストが低下し、画像がぼけたものとなっていることが確認できる。

深い位置での観察像がぼけたものになってしまう理由としては、大きく次の3つの原因があるものと考えられる。

①結晶内部にレーザー光を集光した際に発生する球面収差

結晶内部にレーザー光を集光すると、結晶の表面でレーザー光が屈折するため、球面収差が発生し、結晶内で形成されるフォーカススポットの強度が著しく減少する。ZnSeの屈折率は2.4であるので、表面から20λ, 50λ, 100λ, 200λの深さのところ集光すると、集光スポット

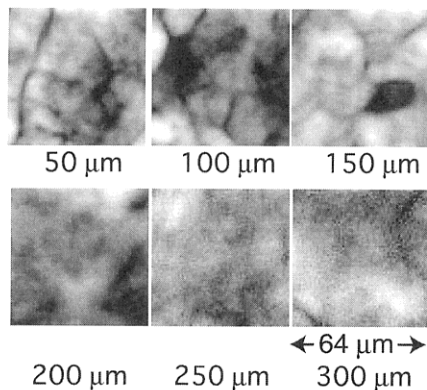


Fig. 6 Sequential observations from 50 to 300 μm depth in intervals of 50 μm . It is possible to observe defect structures at a depth of at least 200 μm .

のピーク強度は、無収差の場合に比べてそれぞれ、0.93, 0.64, 0.31, 0.15倍に減少する^{6,8,9)}。2光子励起過程は、光強度の2乗に比例して発生するので、ピーク強度が減少すると、その発生効率は大きく減少し、観察画像のコントラストが低下する。

②フォトルミネッセンスの再吸収

発生したフォトルミネッセンスは、結晶のバンドギャップに相当するエネルギーをもつため、結晶内で自己吸収される確率が存在する。試料の深い位置で発生したフォトルミネッセンスは観察されるまでに、結晶内を伝搬するため、結晶内で再吸収される確率がより高くなる。このため、検出される光強度が小さくなり、画像のコントラストが低下する。

③深い位置における励起光の減少

深い位置に到達するまでに励起光が散乱されたり、多少吸収されたりするため、結晶深部に届く光強度が減少し、2光子励起の確率が小さくなるためである。

4. まとめ

2光子励起過程を用いて、半導体材料の内部格子欠陥の

3次元構造を観察する手法を紹介した。半導体材料の観察に2光子過程を用いると、結晶深部におけるフォトルミネッセンスを励起できることを示した。深さ200 μm 程度の格子欠陥まで観察可能であることを示した。

ここで紹介した方法は、2倍高調波顕微鏡¹⁰⁾、3倍高調波顕微鏡、コヒーレント反ストークスラマン(CARS)顕微鏡^{11,12)}などと組み合わせると、より半導体材料の構造をより詳細に調べることが可能である。2倍・3倍高調波顕微鏡によって、結晶の対象性を調べることができ、CARS顕微鏡によって格子欠陥の格子振動について調べることができる。

半導体材料の屈折率は一般に大きいものが多いため、深い部分のフォトルミネッセンスを励起するためには、球面収差の補正方法について検討する必要がある。球面収差の大きさは、観察する場所表面からの距離によって異なるため、アクティブな補正機能が必要である。これには、液晶フィルターを用いた球面収差の補正方法¹³⁾が有望であると考えられる。

参考文献

- 1) W. Denk, J. H. Strickler, and W. W. Webb: *Science* **248** (1990) 73.
- 2) O. Nakamura and T. Okada: *Optik* **100** (1992) 167.
- 3) Y. Kawata, H. Ishitobi, and S. Kawata: *Opt. Lett.* **23** (1998) 756.
- 4) Y. Kawata, C. Xu, and W. Denk: *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 1294.
- 5) C.-K. Sun, S.-W. Chu, and S.-P. Tai: *Technical Digest of Focus on Microscopy 2000*, Shirahama, Japan, 2000, p.9.
- 6) Y. Kawata, S. Kunieda, and T. Kaneko: *Opt. Lett.* **27** (2002) 297.
- 7) S. Nakamura: *Science* **281** (1998) 956.
- 8) Y. Kawata, K. Fujita, O. Nakamura, and S. Kawata: *Opt. Lett.* **21** (1996) 1415.
- 9) 川田, 田中, 河田: レーザ顕微鏡研究会第12回講演会論文集(1993) p.46.
- 10) F.-J. Kao, M.-K. Huang, Y.-S. Wang, S.-L. Huang, M.-K. Lee, and C.-K. Sun: *Opt. Lett.* **24** (1999) 1407.
- 11) A. Zumbusch, G. R. Holtom, and X. S. Xie: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 4142.
- 12) 橋本 守: *分光研究* **40** (2000) 51.
- 13) M. A. A. Neil, M. J. Booth, and T. Wilson: *Opt. Lett.* **25** (2000) 1083.

レーザーワード

2光子励起(two-photon excitation)

物質が二つの光子(フォトン)を同時に吸収して励起状態になる非線形光学現象。通常の1光子過程では、一つの電子が一つの光子を吸収して、励起され、熱緩和、発光、化学反応などが発生するが、2光子過程では一つの電子が二つのフォトンと同時に吸収することによって、励起される。電子の励起準位が同じ場合、2光子過程の励起光の波長は、1光子過程の倍の波長となる。2光子励起過

程を効率よく発生させるには、尖頭出力の大きな短パルス光源が必要である。2光子励起過程を利用すると、3次元観察、3次元加工が実現できるため、光学顕微鏡、光加工、バイオテクノロジーなどへの応用が展開されており、ナノフォトニクス分野で今後の展開が期待されている。(川田 善正)