

理工学研究科：鳥GD

K

0007507379 R

503

静岡大学附属図書館

静岡大学 博士論文

多光子励起過程を利用した  
ワイドギャップ半導体材料の  
3次元観察とフォトルミネッセンス強度の制御



平成18年12月  
大学院理工学研究科  
システム科学専攻  
鳥澤 允

# 目次

<b>第1章</b>	<b>はじめに</b>	<b>3</b>
1.1	研究の背景	3
1.2	研究の目的	3
1.3	本論文の概要	4
<b>第2章</b>	<b>2光子励起</b>	<b>6</b>
2.1	2光子励起とは	6
2.2	2光子励起の遷移確率	8
2.3	励起光源にパルスレーザーを用いる理由	11
2.4	2光子励起過程を半導体結晶観察に用いる利点	14
<b>第3章</b>	<b>2光子励起フォトルミネッセンス法の分解能</b>	<b>16</b>
3.1	Lommel 関数による回折積分の表示	16
3.2	焦平面上のフォトルミネッセンス強度分布	22
3.2.1	1光子励起によるフォトルミネッセンス強度分布 (焦平面上)	22
3.2.2	2光子励起によるフォトルミネッセンス強度分布 (焦平面上)	23
3.3	光軸上のフォトルミネッセンス強度分布	25
3.3.1	1光子励起によるフォトルミネッセンス強度分布 (光軸上)	26
3.3.2	2光子励起によるフォトルミネッセンス強度分布 (光軸上)	26
3.4	焦平面上におけるビームスポットのエネルギー	29
3.5	屈折率が異なる媒質中に集光したときの焦点の位置	30
<b>第4章</b>	<b>2光子励起フォトルミネッセンス法による半導体結晶観察</b>	<b>32</b>
4.1	半導体結晶の品質評価	32
4.1.1	結晶の光学的性質	32
4.1.2	半導体結晶の不完全性と評価	33
4.1.3	ウエハの性質	34

---

4.1.4	半導体評価方法	35
4.2	実験光学系	36
4.3	InGaN 結晶の観察	38
4.3.1	1 光子および 2 光子吸収の選択則の差異	38
4.3.2	InGaN について	38
4.3.3	InGaN の 1 光子 2 光子励起同位置観察	38
4.4	ZnSe 結晶の観察	42
4.4.1	ZnSe について	42
4.4.2	ZnSe 多結晶の観察結果	42
4.4.3	ZnSe 単結晶の観察結果	44
4.4.4	ZnSe 結晶の観察に対する考察	44
4.4.5	ZnSe 多結晶のフォトルミネッセンス分光観察結果	48
4.4.6	ZnSe 多結晶のフォトルミネッセンススペクトル	48
<b>第 5 章</b>	<b>2 光子励起によるフォトルミネッセンス強度の制御</b>	<b>51</b>
5.1	フォトルミネッセンス強度と露光時間の関係	51
5.2	ビームスポットの断面図	53
5.3	多層パターンの作製	54
5.4	2 光子励起によるフォトルミネッセンス増強効果	62
5.5	フォトルミネッセンス強度変化後のスペクトル	65
<b>第 6 章</b>	<b>総括</b>	<b>70</b>
	<b>謝辞</b>	<b>75</b>
	<b>本研究に関する学術発表</b>	<b>76</b>
	<b>付録 A ZnSe の物性</b>	<b>77</b>
	<b>付録 B ダイクロイックミラー</b>	<b>81</b>

# 第1章 はじめに

## 1.1 研究の背景

現在、半導体は発光ダイオード、レーザーダイオード、集積回路、太陽電池など様々な用途に広く用いられている。中でも GaN, ZnSe 等に代表されるワイドギャップ半導体材料は、青紫色半導体レーザーの材料として応用が期待されており、すでに GaN 材料等を用いた発光ダイオード、レーザーダイオードは実用化されている。結晶の構造欠陥はデバイスの特性に大きな影響を及ぼす。特に、1枚の半導体ウエハ中に製作される多数の集積回路や個別デバイスの特性に、構造欠陥が関連していることは明らかである。そこで半導体材料の品質向上の段階では、結晶の構造欠陥をできるだけ減らすことが必要であり、そのために結晶の評価が不可欠である。

結晶を評価する方法の1つとして、フォトルミネッセンス法がある。半導体結晶にバンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ光を照射すると、電子正孔対が形成され、電子と正孔が再結合する際にフォトルミネッセンスが発生する。この再結合は欠陥や不純物の準位に影響されるので、フォトルミネッセンスを測定すると半導体結晶中に存在する格子欠陥や不純物を知ることができる。従来の方法では、観察可能な範囲は結晶の表面付近のみに限られてしまい、結晶内部の欠陥を観察することは困難であった。この理由は、バンドギャップより大きなエネルギーを持つ励起光に対し半導体結晶は大きな吸収を持つので、励起光は表面付近でほとんど吸収されてしまい内部まで届かないためである。

## 1.2 研究の目的

本研究では、ワイドギャップ半導体材料の内部を観察するために、フォトルミネッセンス法に2光子励起過程を利用する有効性を示す。さらに、励起光の強度と照射時間を調整することで、結晶内部のフォトルミネッセンス強度分布を制御できることを示す。



### 1.3 本論文の概要

本論文は、全部で6章から構成される。次に各章の概要を示す。

第1章では、すでに述べたとおり、本研究の背景と目的を示す。

第2章では、2光子励起について述べる。本研究では、半導体結晶内部のフォトルミネッセンスを測定するために、2光子励起過程を利用する。2光子励起では半導体結晶に対して吸収の小さい長波長の光を用いることができる。2光子励起は光強度が十分高い部分でのみ反応が起こるため、焦点付近でのみ反応が起こる。このため、励起光は結晶の表面付近で吸収されず内部まで届き、内部観察が可能となる。そして、焦点を3次的に走査することにより、内部欠陥の3次元観察が可能となる。

第3章では、2光子励起フォトルミネッセンス法の分解能について述べる。フォトルミネッセンス法の分解能は、フォトルミネッセンスの発生領域の大きさによって決まる。フォトルミネッセンスは、1光子励起の場合は励起光強度に比例し、2光子励起の場合は励起光強度の2乗に比例する。簡便のため、励起光が100%フォトルミネッセンスになると仮定すると、1光子励起の場合のフォトルミネッセンス強度分布は励起光強度分布と等しくなり、2光子励起の場合のフォトルミネッセンス強度分布は励起光強度分布の2乗と等しくなる。そこでまず、平面波をレンズで集光したときにできる焦点近傍の強度分布を示す。次に、1光子励起、2光子励起それぞれの場合のフォトルミネッセンス強度分布を比較した結果を示す。

第4章では、2光子励起フォトルミネッセンス法でワイドギャップ半導体材料の内部を3次元観察した結果を示す。まず、InGaN結晶を、1光子励起、2光子励起それぞれで観察し、フォトルミネッセンス強度分布が同じであることを示す。次に、ZnSe結晶内部を3次元観察できたことを述べる。多結晶の観察では結晶粒や結晶粒界を3次的に観察できた。単結晶の観察では結晶の均一性を確認できた。

第5章では、2光子励起によってフォトルミネッセンス強度を制御できることを示す。励起光強度を高くすると、励起光の露光時間の増加と共に半導体結晶内部のフォトルミネッセンス強度が低下することを見出した。露光前と露光後のフォトルミネッセンス強度の比は、励起光強度の2乗に比例することが実験から分かった。これは、フォトルミネッセンス強度が低下するという現象が2光子励起に起因していることを示唆している。この現象を用いたデモンストレーションとして、ZnSe単結晶内部にフォトルミネッセンス強度の高低でパターンを多層に作製した。次に、クエンチングされていない点とクエンチングされた点のフォトルミネッセンススペクトルを測定し比較した結果を示す。また、励起光強度を適切な値にすると、露光時間の増加と共にフォトルミネッセンス強度が上昇する現象に

ついて報告する。適切な励起光強度で試料内部を走査し、光軸方向の断面を撮ると、焦平面内だけでなく、光軸方向にもこのフォトルミネッセンスの上昇する領域が制限されていることが分かった。

第6章では、本論文を総括する。

## 第2章 2光子励起

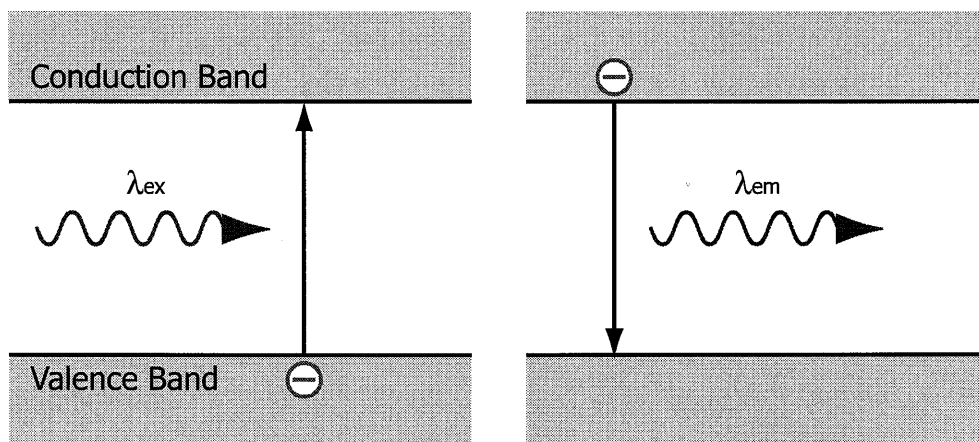
### 2.1 2光子励起とは

1931年, Maria Göppert-Mayerは, 1つの原子または1つの分子が2つの光子を同時に吸収できることを予想した [1]. それから30年後の1961年, KaiserとGarretは,  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 結晶を用いて初めて2光子励起の実験に成功した [2]. 2光子励起を利用したアプリケーションとして, 1990年にWinfried Denkらは, 2光子励起蛍光顕微鏡を発表した [3]. Denkらは光源にパルス幅が100fsのDyeレーザー(色素レーザー)を用いた. 近年では, 超短パルスレーザーの普及とともに2光子励起に関する研究が盛んに行われている. 特に, 2光子励起顕微鏡は生物試料の観察を行う医学の分野などで盛んに使われている. ニワトリの細胞 [4] やネズミの筋組織 [5] などの観察結果などが報告されている. 2光子励起蛍光顕微鏡以外の応用例として, 紫外線硬化樹脂を用いた3次元構造物の作製や, 3次元光記録などが多数報告されている.

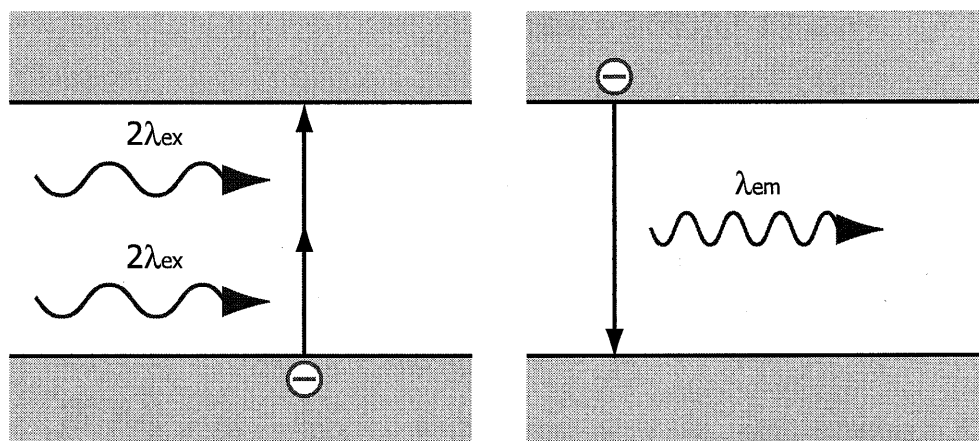
半導体結晶に光を照射し電子が励起されるイメージを, 1光子励起と2光子励起に分けて図2.1に示す. 1光子励起では, 1つの電子は1つの光子を吸収して, 価電子帯から伝導帯へ励起される. そして, 電子が再び伝導帯へ戻るとき, バンドギャップに相当するエネルギーを持つフォトルミネッセンスが発生する. 2光子励起では, 1つの電子は2つの光子を吸収して, 価電子帯から伝導帯へ励起される. そのため, 光子1つあたりのエネルギーは1光子励起の場合の半分となり, 波長は2倍長くなる. つまり, 2光子励起とは, 2個の光子を非常に短い時間の間に吸収させて電子を励起させることである. また, 光子を2つ同時に吸収する過程を2光子吸収という. 光子を3つ同時に吸収すれば3光子吸収, 4つなら4光子吸収と言い, 同時に2光子以上吸収することをまとめて多光子吸収という. 一般に, 励起用の2つの光子は, 同じ波長でなくても良い. ポンププローブ法などでは, 異なる波長の光をポンプ光とプローブ光に用いて, 2光子吸収を起こしている例がある. しかしながら, 光源の調整や装置の大きさ価格などから, 1つのパルスレーザーを光源として用いる場合が多い.

$\lambda_{ex}$  : Wavelength of Excitation Light

$\lambda_{em}$  : Wavelength of Photoluminescence



(a) One-photon Excitation



(b) Two-photon Excitation

図 2.1: 1光子励起と2光子励起のイメージ

## 2.2 2光子励起の遷移確率

電磁波の入射による物質中の電子状態の2光子遷移を摂動論を用いて説明する。Ψを電子状態の波動関数とする。このとき、Ψに対する Schrödinger Equation は次の式で表される。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + H')\Psi \quad (2.1)$$

ここで、 $H_0$ ,  $H'$  はそれぞれ、無摂動系のハミルトニアン、摂動系のハミルトニアンである。無摂動系の定常状態における Schrödinger Equation を、次の式で表す。

$$H_0 u_n = \epsilon_n u_n \quad (2.2)$$

ここで、 $\epsilon_n$ ,  $u_n$  はそれぞれ、無摂動系の固有値、固有関数である。このとき、時間に依存した無摂動系のハミルトニアン  $H_0$  に対する波動関数は次のように表される。

$$\phi = u_n = \exp(-i\epsilon_n t/\hbar) \quad (2.3)$$

この無摂動系の波動関数を用いて摂動系の波動関数 Ψ を次の式のように表す。

$$\Psi = \sum a_n(t) u_n \exp(-i\epsilon_n t/\hbar) \quad (2.4)$$

さらに、 $a_n(t)$  をべき級数展開すると、次の式になる。

$$a_n(t) = a_n^{(0)}(t) + \lambda a_n^{(1)}(t) + \lambda^2 a_n^{(2)}(t) + \dots \quad (2.5)$$

$a_n^{(1)}$ ,  $a_n^{(2)}$  はそれぞれ1次、および2次の摂動の項を表している。式(2.4), (2.5)を式(2.1)に代入し、

$$H'_{kn} = \int u_k^* H' u_n dv \quad (2.6)$$

$$\omega_{kn} = (\epsilon_k - \epsilon_n)/\hbar \quad (2.7)$$

とおくと、以下を得る.

$$\partial a_k^{(0)}(t)/\partial t = 0 \quad (2.8)$$

$$\partial a_k^{(l+1)}(t)/\partial t = \frac{1}{i\hbar} \sum H'_{kn}(t) a_n^{(l)}(t) \exp(i\omega_{kn}t) \quad (2.9)$$

$t=0$  で系が  $H_0$  の固有状態  $u_n$  のひとつ  $u_0$  を占めていたとすると,

$$a_k^{(0)}(t=0) = \delta_{k0} \quad (2.10)$$

と表すことができる. ここで,  $\delta$  はクロネッカーのデルタである. 式 (2.9) において  $l=0$  を代入することにより, 次の式を得る.

$$a_k^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{k0}(t') \exp(i\omega_{k0}t') dt' \quad (2.11)$$

時刻  $t$  に系が準位  $k$  に存在する確率は次の式で表される.

$$|a_k^{(1)}(t)|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{k0}(t') \exp(i\omega_{k0}t') dt' \right|^2 \quad (2.12)$$

遷移確率に直すと, 次の式を得る.

$$|a_k^{(1)}(t)|^2/t = \frac{1}{t} \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{k0}(t') \exp(i\omega_{k0}t') dt' \right|^2 \quad (2.13)$$

これが, 摂動法で表した 1 光子吸収の遷移確率である. 状態  $u_0$  から状態  $u_k$  への遷移は 2 光子吸収でも可能であり, このとき 2 次の摂動を計算し, 2 光子吸収の遷移確率を求める.  $0, k$  以外の  $m$  (仮想的な中間準位) について,

$$H'_{m0} \neq 0, \quad H'_{km} \neq 0 \quad (2.14)$$

が成り立つとする. このとき式 (2.11) と同様に,

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{m0}(t'') \exp(i\omega_{m0}t'') dt'' \quad (2.15)$$

と表すことができる. 式 (2.9) に  $l = 1$  を代入し,

$$\partial a_k^{(2)}(t)/\partial t = \frac{1}{i\hbar} \sum_n H'_{kn}(t) a_n^{(1)}(t) \exp(i\omega_{kn}t) \quad (2.16)$$

を得る. 式 (2.16) に式 (2.15) を代入する.

$$a_k^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_m \int_0^t H'_{km}(t') \exp(i\omega_{km}t') dt' \int_0^{t'} H'_{m0}(t'') \exp(i\omega_{m0}t'') dt'' \quad (2.17)$$

結局, 2次摂動による状態 0 から状態  $k$  への遷移確率は,

$$|a_k^{(2)}(t)|^2/t = \frac{1}{t} \left| \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_m \int_0^t H'_{km}(t') \exp(i\omega_{km}t') dt' \int_0^{t'} H'_{m0}(t'') \exp(i\omega_{m0}t'') dt'' \right|^2 \quad (2.18)$$

となる. ここで, 励起レーザー光の振幅, 蛍光分子の電気双極子モーメントを, それぞれ,  $\mathbf{F}$ ,  $-\mathbf{er}$  としたとき, それぞれの  $x$  方向成分は  $F \sin(\omega t)$ ,  $-ex$  と書くことができる. このとき, 電磁波の入射による摂動のハミルトニアンは,

$$H' = exF \sin(\omega t) \quad (2.19)$$

と表される. 2光子吸収の遷移確率を表す式 (2.18) に式 (2.19) を代入する.

$$|a_k^{(2)}(t)|^2/t = \frac{(eF)^4}{\hbar^4 t} \left| x_{km} \int_0^t \sin(\omega t') \exp(i\omega_{km}t') dt' x_{m0} \int_0^{t'} \sin(\omega t'') \exp(i\omega_{m0}t'') dt'' \right|^2 \quad (2.20)$$

ここで

$$x_{km} = \int u_k^* x u_m dv \quad (2.21)$$

とおいた. このように, 光子の入射が電子状態に及ぼす摂動のハミルトニアンは, 摂動電場の振幅に比例し, 中間の仮想状態を経由する2次の摂動(2光子吸収過程)の遷移確率は, 光振幅の4乗(光強度の2乗)に比例する. そのとき放出される蛍光の強度は吸収(遷移確率)に比例するので, 検出される蛍光の強度も励起光強度の2乗に比例する. 同様に, 3光子吸収では励起光強度の3乗に比例して蛍光が発生する. この2乗特性などのべき乗特性が, 多光子励起顕微鏡あるいは多光子吸収ファブリケーションの光学分光学における最大のメリットを生み出している.

## 2.3 励起光源にパルスレーザーを用いる理由

多光子吸収により蛍光を発生させる技術を生物顕微鏡へ応用することは難しいと思われていた。その理由は、多光子吸収を起こすには高強度の励起光を用いなければならず、この高強度の励起光は、一般に光や熱に弱い生物試料を生きた状態で観察するには適していないからである。しかし、フェムト秒レーザーが開発されたことにより、生物試料を損傷させることなく、多光子吸収による蛍光を観察できるようになった。これまでに開発されたほとんどの2光子励起顕微鏡の光源はパルス幅がピコ秒からフェムト秒のパルスレーザーである。

一般に、生物試料を染色するのに用いられる蛍光色素の吸収特性は、吸収断面積で表されることが多い。いくつかの蛍光色素の吸収断面積を表 2.3 に示す。

表 2.3 蛍光色素の1光子吸収断面積  $\sigma_1$ , 2光子吸収断面積  $\sigma_2$ , 3光子吸収断面積  $\sigma_3$  [6]

	$\sigma_1$ (at $\lambda$ nm) $10^{-16}$ cm <sup>2</sup>	$\eta^*\sigma_2$ (at 700 nm) $10^{-50}$ cm <sup>4</sup> s/photon	$\eta^*\sigma_3$ (at 1.0 $\mu$ m) $10^{-83}$ cm <sup>6</sup> (s/photon) <sup>2</sup>
DAPI	1.3 (345 nm)	0.16	0.25
dansyl	0.17 (336 nm)	1	0.3
fura-2 with Ca <sup>2+</sup>	1.2 (335 nm)	12	30
fura-2 free	1.0 (340 nm)	11	20
indo-1 with Ca <sup>2+</sup>	1.3 (340 nm)	1.5	6
indo-1 free	1.3 (345 nm)	3.5	2

1光子吸収の吸収断面積  $\sigma_1$  と遷移確率  $W_1$  の関係は次の式で表される。

$$\sigma_1 = W_1 \cdot \hbar\omega/P \quad (2.22)$$

ここで、 $\hbar$  はディラック定数、 $\omega$  は励起光の周波数、 $P$  は励起光のパワーである。 $\hbar\omega/P$  は、単位時間単位面積あたりの光子数の逆数となる。2光子吸収の吸収断面積  $\sigma_2$ , 3光子吸収の吸収断面積  $\sigma_3$  は次の式で表される。

$$\sigma_2 = W_2 \cdot (\hbar\omega/P)^2 \quad (2.23)$$



$$\sigma_3 = W_3 \cdot (\hbar\omega/P)^3 \quad (2.24)$$

$\sigma_1$  の単位は  $[\text{m}^2]$ ,  $\sigma_2$  の単位は  $[\text{m}^4\text{s}/\text{photon}]$ ,  $\sigma_3$  の単位は  $[\text{m}^6(\text{s}/\text{photon})^2]$  となる。1 光子吸収過程における 1 分子あたり単位時間あたりの蛍光色素の吸収量は、次の式で表される。

$$\phi_1 = [P/(h\nu \cdot S)] \cdot \sigma_1 \quad (2.25)$$

ここで、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  は励起光の振動数、 $S$  は励起面積である。2 光子吸収および 3 光子吸収における吸収量は、それぞれ次の式で表される。

$$\phi_2 = [P/(h\nu \cdot S)]^2 \cdot \sigma_2 \quad (2.26)$$

$$\phi_3 = [P/(h\nu \cdot S)]^3 \cdot \sigma_3 \quad (2.27)$$

ただし、ここでは励起光を連続発振光としている。例えば、表 2.3 の蛍光色素 DAPI に、パワー  $P=1\text{mW}$ 、波長  $\lambda=345\text{ nm}$  の励起光を、励起面積  $S=1\mu\text{m}^2$  で照射した場合、1 光子吸収過程、2 光子吸収過程の吸収量はそれぞれ次のようになる。

$$\phi_1 = 1.7 \times 10^7 \quad (2.28)$$

$$\phi_2 = 1.9 \times 10^{-8} \quad (2.29)$$

このように、励起光に連続光を用いた場合、吸収量は桁も値が異なる。そのため、2 光子吸収を発生させるためには、高密度の光子（ピークパワーの高いレーザー光）を物質中の分子に照射しなければならない。現在では、生物試料を損傷することなく 2 光子吸収を発生させるために、高いピークパワーを得られ熱の影響を抑えられるパルスレーザーが、励起光源として多く用いられている。連続波レーザー (CW レーザー : Continuous Wave Laser) では加工用の高出力レーザーで数 100W 程度の出力が限界なのに対し、パルスレーザーなら数 TW のピークパワーを得ることができる。

パルスレーザーの場合、その平均出力  $P_{\text{ave}}$  は、パルス幅  $\tau$ 、繰り返し周波数  $f$ 、ピークパワー  $P_{\text{peak}}$  を用いて、次の式で表される。

$$P_{\text{ave}} = P_{\text{peak}} \cdot \tau \cdot f \quad (2.30)$$

平均出力  $P_{\text{ave}}$  のパルスレーザーを励起光として用いた場合、2光子吸収による吸収量  $\sigma_2$  は、次の式で表される。

$$\begin{aligned} \phi_2 &= [P_{\text{ave}}/(h\nu S \tau f)]^2 \cdot \sigma_2 \cdot \tau f \\ &= [P_{\text{ave}}/(h\nu S)]^2 \cdot \sigma_2 / \tau f \end{aligned} \quad (2.31)$$

つまり、平均出力が同じなら、CWレーザーよりもパルスレーザーを用いた方が、吸収量は  $1/(\tau f)$  だけ大きくなる。例えば、パルス幅  $\tau=100\text{fs}$ 、繰り返し周波数  $f=80\text{MHz}$  の Mode-Locked  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  レーザーでは、 $1/(\tau f)=1.25 \times 10^5$  である。さらに、再生増幅器を用いた場合では、 $\tau=100\text{fs}$ 、 $f=1\text{kHz}$  が可能なので、 $1/(\tau f)=10^{10}$  となる。言い方を変えれば、ピークパワーが同じなら、パルスレーザーの方が試料に与える熱量を低く抑えることができる。効率よく蛍光を発生させ、熱による試料への損傷を避けるため、パルスレーザーが励起光源として用いられる。

## 2.4 2光子励起過程を半導体結晶観察に用いる利点

一般的な半導体結晶の吸収波長を図 2.2 に示す。バンドギャップに相当するエネルギーを持つ光の波長を  $\lambda_{bg}$ 、1光子励起における励起光の波長を  $\lambda_{ex}$ 、2光子励起における励起光の波長を  $\lambda_{2ex}$  とする。電子を励起するためには、バンドギャップより大きなエネルギーを電子に与えなければならない。そのために、1光子励起では、バンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ光、つまり  $\lambda_{bg}$  よりも短い波長の光を励起光に用いなければならない。しかし、このような  $\lambda_{bg}$  よりも短い波長の光に対しては図 2.2 から分かるように、半導体結晶の吸収は非常に強く、励起光は表面付近で全て吸収されてしまい内部まで届かない。このため、1光子励起では内部観察ができない。

2光子励起では1つの電子を励起するために2つの光子が吸収される。このため、光子1つあたりのエネルギーは1光子励起の場合と比べ半分になり、バンドギャップよりも小さいエネルギーの光、つまり  $\lambda_{bg}$  よりも長い波長の光を励起光に用いることができる。このような  $\lambda_{bg}$  よりも長い波長の光に対しては、半導体結晶の吸収は弱いため、励起光は表面付近で全て吸収されることなく内部まで届く。2光子励起は強度が非常に高い部分で起こるので、焦点付近でのみ反応が起こり内部観察が可能となる。そして、焦点を2次的に走査することにより、欠陥の3次元観察が可能となる。

1光子励起と2光子励起の吸収領域の違いを図 2.3 に示す。

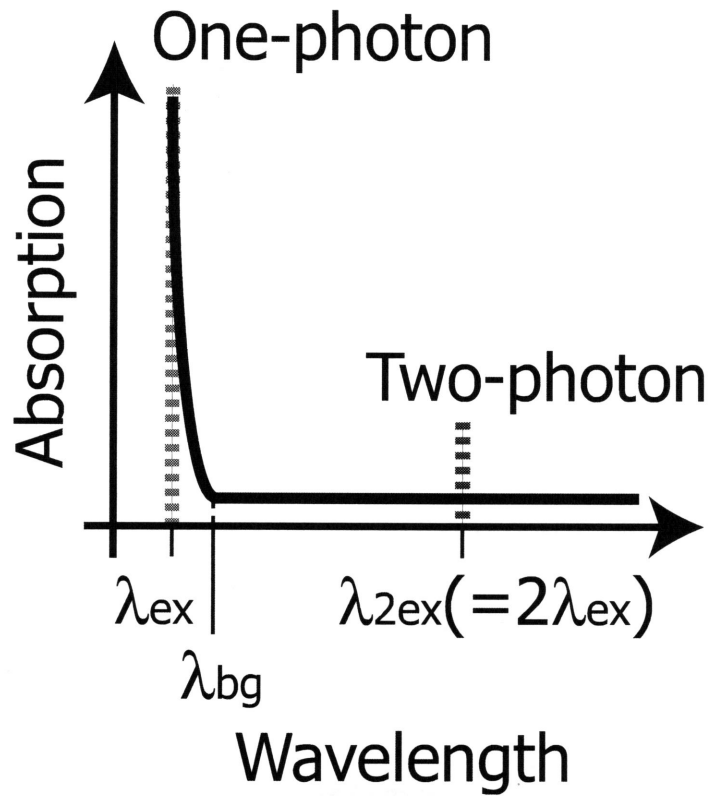


図 2.2: 一般的な半導体結晶の吸収波長

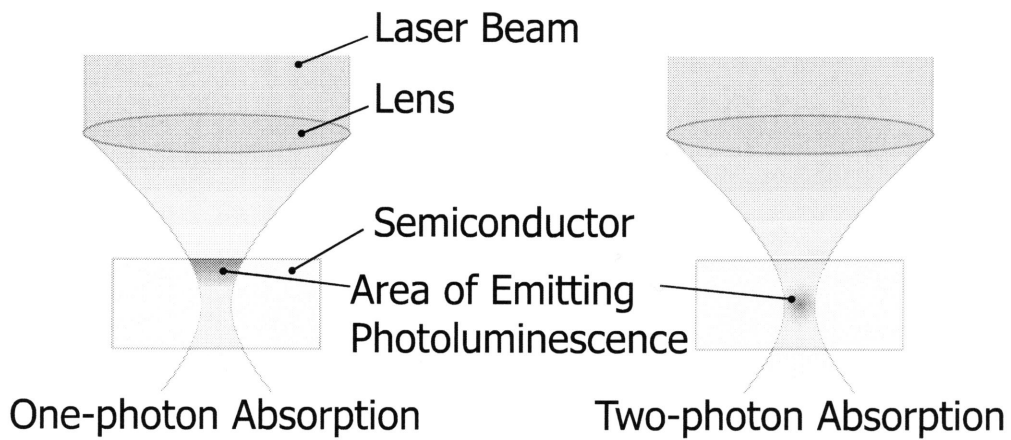


図 2.3: 1光子励起と2光子励起の吸収領域の違い

## 第3章 2光子励起フォトルミネッセンス法の分解能

本研究では、半導体結晶内部を観察する方法として、2光子励起過程を利用したフォトルミネッセンス法を用いている。フォトルミネッセンス法の分解能は、フォトルミネッセンスの発生領域の大きさで決まる。フォトルミネッセンス強度は、1光子励起の場合は励起光強度に比例し、2光子励起の場合は励起光強度の2乗に比例する。そのため、1光子励起より2光子励起を用いた方がフォトルミネッセンスの発生領域は小さくなる。本章では、1光子励起と2光子励起の場合に分けて、フォトルミネッセンス強度分布を比較し、この2光子励起フォトルミネッセンス法の分解能について述べる。ただし、簡便のためここでは発光効率を100%としてフォトルミネッセンス強度分布を示す。

### 3.1 Lommel関数による回折積分の表示

波長 $\lambda_0$ の単色球面波が半径 $a$ ( $\gg \lambda_0$ )の円形開口を出て、光軸 $z$ 上の点 $O$ に収束する場合、焦点近傍における光強度 $I$ は等価な2つの式で与えられる。ただし、開口上における波面の曲率半径 $f$ は開口の半径 $a$ より十分に大きいと仮定する(図3.1)。

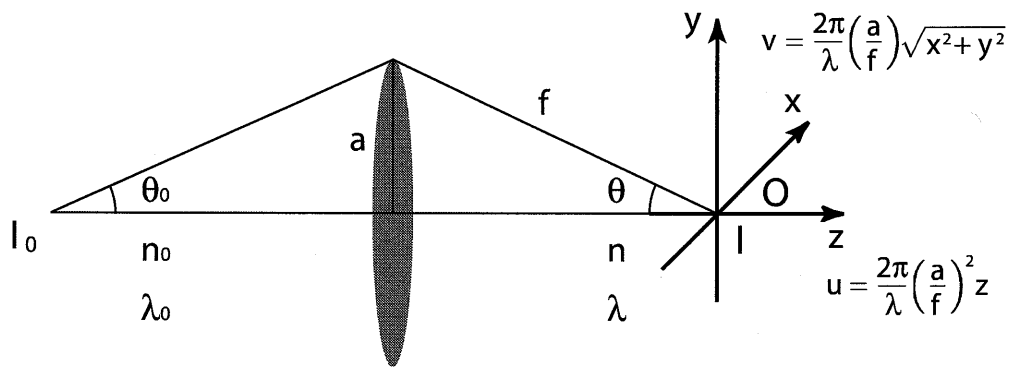


図 3.1: 円形開口と各パラメーターの関係,  $I$ : 強度,  $n$ : 屈折率,  $\lambda$ : 波長,  $f$ : 波面の曲率半径,  $a$ : 円形開口の半径 (円形開口前のパラメーターには添字 0 を付けてある.)

$$I(u, v) = \left(\frac{2}{u}\right)^2 [U_1^2(u, v) + U_2^2(u, v)] I_0 \quad (3.1)$$

$$I(u, v) = \left(\frac{2}{u}\right)^2 \left[ 1 + V_0^2(u, v) + V_1^2(u, v) - 2V_0(u, v) \cos\left\{\frac{1}{2}\left(u + \frac{v^2}{u}\right)\right\} - 2V_1(u, v) \sin\left\{\frac{1}{2}\left(u + \frac{v^2}{u}\right)\right\} \right] I_0 \quad (3.2)$$

ここで、 $I_0$  は、幾何学的焦点  $u = v = 0$  における強度である。無次元の変数  $u, v$  は次のように定義される。

$$u \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right)^2 z \quad (3.3)$$

$$v \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right) r = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right) \sqrt{x^2 + y^2} \quad (3.4)$$

$U_n(u, v), V_n(u, v)$  は、Lommel によって導入された Lommel 関数 (Lommel function) で、 $n$  次の Bessel 関数を  $J_n(v)$  とすると、

$$\begin{aligned} U_n(u, v) &= \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \left(\frac{u}{v}\right)^{n+2s} J_{n+2s}(v) \\ V_n(u, v) &= \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \left(\frac{v}{u}\right)^{n+2s} J_{n+2s}(v) \end{aligned} \quad (3.5)$$

と定義される。

式 (3.5) より、 $U_1(-u, v) = U_1(u, v)$ ,  $U_2(-u, v) = U_2(u, v)$ ,  $V_0(-u, v) = V_0(u, v)$ ,  $V_1(-u, v) = V_1(u, v)$  であるため、 $u$  を  $-u$  で置き換えても  $I(u, v)$  は変化しない。つまり、焦点近傍での強度分布は、焦平面に関して対称である。同様に、 $v$  を  $-v$  で置き換えても  $I(u, v)$  は変化しないので、強度分布は軸  $v = 0$  に対しても対称である。

フォトルミネッセンス強度は、1 光子励起の場合は励起光強度に比例し、2 光子励起の場合は励起光強度の 2 乗に比例する。そのため、発光効率を 100% とすると、1 光子励起の場合のフォトルミネッセンス強度分布は式 (3.1) と等しく、2 光子励起の場合のフォトルミネッセン

強度分布は式 (3.1) の 2 乗と等しくなる。  $I_0 = 1$  とし、式 (3.1) を Mathematica (Wolfram Research 社) で 3 次元プロットした図を図 3.2 に示す。これは 1 光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布を表している。図 3.2 の等高線図を図 3.3 に示す。ただし、最も内側の線が最大値の  $1/2$  となるように表示してある。同様に、式 (3.1) の 2 乗を 3 次元プロットした図を図 3.4 に示す。これは 2 光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布を表している。図 3.4 の等高線図を図 3.5 に示す。図 3.5 の最も内側の線は最大値の  $1/2$  となるように表示してある。



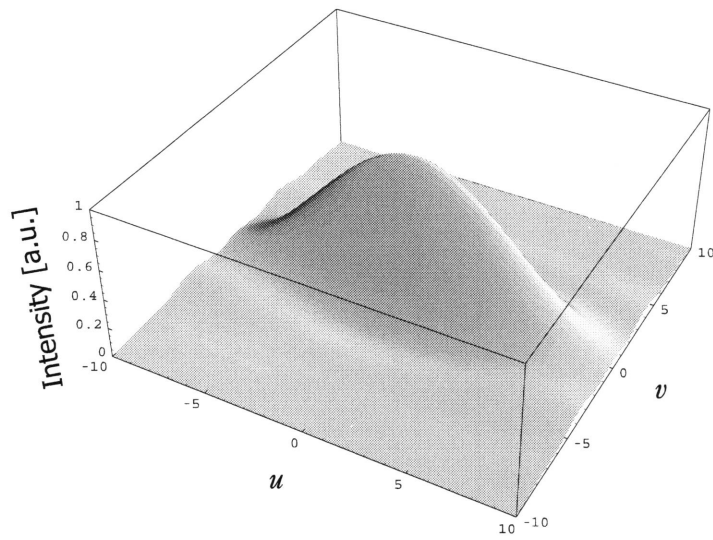


図 3.2: 1 光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布

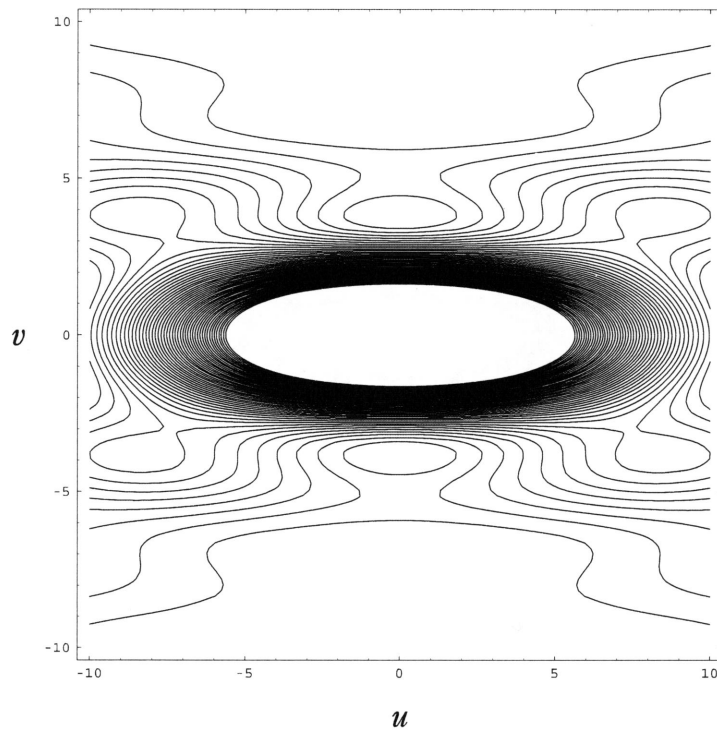


図 3.3: 1 光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布の等高線図 (最も内側の線が最大値の 1/2 となるように表示してある. )

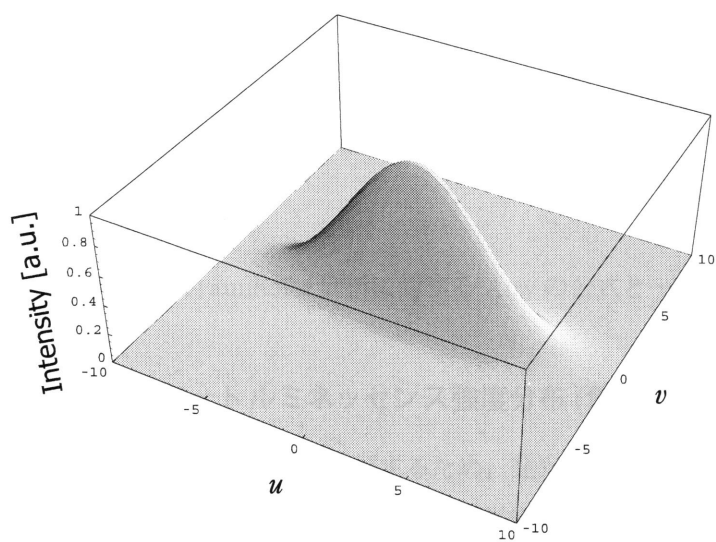


図 3.4: 2 光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布

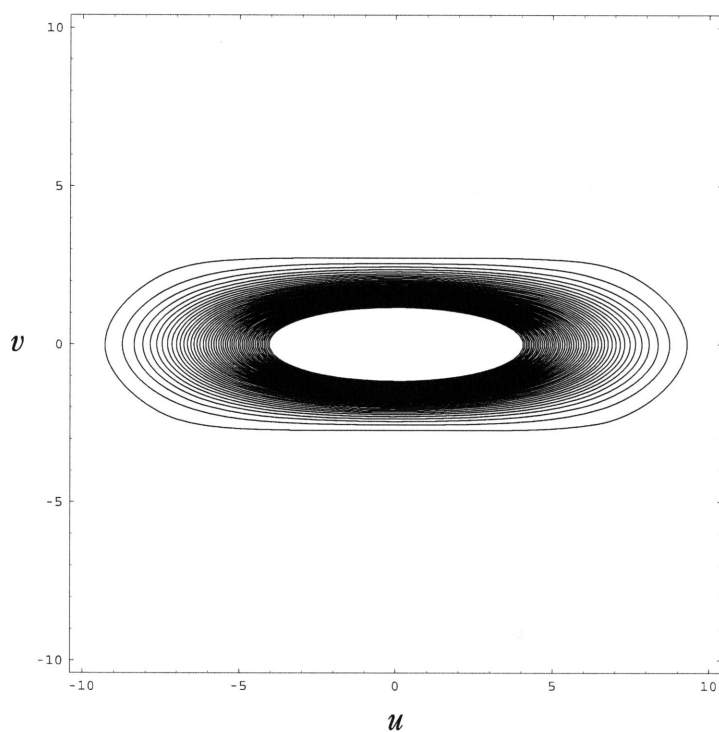


図 3.5: 2 光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布の等高線図 (最も内側の線が最大値の 1/2 となるように表示してある。)

### 3.2 焦平面上のフォトルミネッセンス強度分布

幾何学的な焦平面上の点では、 $u = 0$ であるため、式 (3.1) は、

$$I(0, v) = \left\{ \frac{2J_1(v)}{v} \right\}^2 I_0 \quad (3.6)$$

となる。これは、円形開口の Fraunhofer 回折に対する Airy の公式と一致する。

#### 3.2.1 1光子励起によるフォトルミネッセンス強度分布 (焦平面上)

1光子励起の起こる確率は励起光強度に比例するため、発光効率を100%とすると、1光子励起で発生するフォトルミネッセンスの強度は、励起光強度と等しくなる。よって、1光子励起で発生するフォトルミネッセンスの焦平面上の強度分布  $I_1(0, v)$  は、式 (3.6) と等しくなる。

$$I_1(0, v) = \left\{ \frac{2J_1(v)}{v} \right\}^2 I_0 \quad (3.7)$$

$I_0 = 1$  とし、式 (3.7) をプロットした図を図 3.6 に示す。

次に、焦平面上においてフォトルミネッセンス強度が50%となる直径  $d_1$  を求める。 $\{2J_1(v)/v\}^2 = 0.5$  を解くと  $v \approx 1.61$  となるので、式 (3.4) より、

$$d_1 = 0.52 \frac{\lambda_0}{\text{NA}} \quad (3.8)$$

となる。ここで、NA はレンズの開口数で

$$\text{NA} = \frac{a}{f} \quad (3.9)$$

である。ちなみに、第一零点は  $v = 3.83$  なので、上と同様に式 (3.4) より、

$$d = 1.22 \frac{\lambda_0}{\text{NA}} \quad (3.10)$$

となる。これはエアリーディスクの直径である。

## 3.2.2 2光子励起によるフォトルミネッセンス強度分布 (焦平面上)

2光子励起の起こる確率は励起光強度の2乗に比例するため、発光効率を100%とすると、2光子励起で発生するフォトルミネッセンスの強度は、励起光強度の2乗と等しくなる。よって、2光子励起で発生するフォトルミネッセンスの焦平面上の強度分布  $I_2(0, v)$  は、式 (3.6) の2乗と等しくなる。

$$I_2(0, v) = \left\{ \frac{2J_1(v)}{v} \right\}^4 I_0^2 \quad (3.11)$$

$I_0 = 1$  とし、式 (3.11) をプロットした図を図 3.7 に示す。

次に、焦平面上においてフォトルミネッセンス強度が50%となる直径  $d_2$  を求める。 $\{2J_1(v)/v\}^4 = 0.5$  を解くと  $v \approx 1.16$  となるので、式 (3.4) より、

$$d_2 = 0.37 \frac{\lambda_0}{\text{NA}} \quad (3.12)$$

となる。式 (3.8) および式 (3.12) より、2光子励起の場合、焦平面上においてフォトルミネッセンスの発生する領域は1光子励起の場合の約71%である。

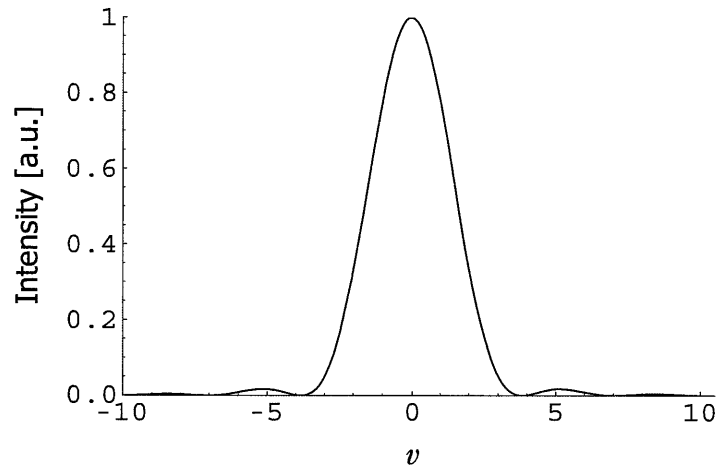


図 3.6: 1光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布 (焦平面上)

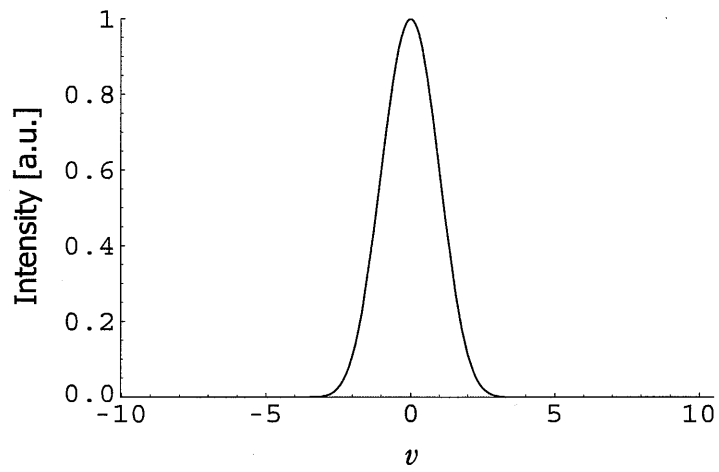


図 3.7: 2光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布 (焦平面上)

### 3.3 光軸上のフォトルミネッセンス強度分布

光軸上の点では,  $v = 0$  であるため, 式 (3.1) は,

$$I(u, 0) = \left\{ \frac{\sin(u/4)}{u/4} \right\}^2 I_0 \quad (3.13)$$

となる.

像中心から強度が約 20% 減少する位置までを許容範囲とするのが一般的であり, この範囲を焦点深度という. このとき,

$$\left\{ \frac{\sin(u/4)}{u/4} \right\}^2 = 0.8 \quad (3.14)$$

より,  $u \approx 3.2$  となる. よって, 式 (3.3) より, 像中心から強度が約 20% 減少する位置は中心から

$$\begin{aligned} z &= \pm \frac{1}{2} \lambda \left( \frac{f}{a} \right)^2 \\ &= \frac{n \lambda_0}{2 \text{NA}^2} \end{aligned} \quad (3.15)$$

だけ離れた位置である. 以上から, 焦点深度  $\Delta z$  は,

$$\begin{aligned} \Delta z &= 2z \\ &= \frac{n \lambda_0}{\text{NA}^2} \end{aligned} \quad (3.16)$$

となる.

ちなみに, 強度の第一零点は,

$$u/4 = \pm \pi \quad (3.17)$$

となるので, 式 (3.3) および式 (3.17) より,

$$\begin{aligned} z &= \pm 2 \lambda \left( \frac{f}{a} \right)^2 \\ &= \pm \frac{2n^2 \lambda}{\text{NA}^2} \\ &= \pm \frac{2n \lambda_0}{\text{NA}^2} \end{aligned} \quad (3.18)$$

となる.

## 3.3.1 1光子励起によるフォトルミネッセンス強度分布 (光軸上)

1光子励起の起こる確率は励起光強度に比例するため、発光効率を100%とすると、1光子励起で発生するフォトルミネッセンスの強度は、励起光強度と等しくなる。よって、1光子励起で発生するフォトルミネッセンスの光軸上の強度分布  $I_1(u, 0)$  は、式 (3.13) と等しくなる。

$$I_1(u, 0) = \left\{ \frac{\sin(u/4)}{u/4} \right\}^2 I_0 \quad (3.19)$$

$I_0 = 1$  とし、式 (3.19) をプロットした図を図 3.8 に示す。

次に、像中心から強度が50%減少する範囲  $\Delta z_1$  を求める。 $\{\sin(u/4)/(u/4)\}^2 = 0.5$  を解くと、 $u \approx 5.56$  となるので、式 (3.3) より、

$$z_1 \approx \pm 0.885\lambda \left( \frac{f}{a} \right)^2 \quad (3.20)$$

となる。よって、光軸  $z$  方向で像中心から強度が50%減少する範囲  $\Delta z_1$  は、

$$\Delta z_1 = 1.77 \frac{n\lambda_0}{\text{NA}^2} \quad (3.21)$$

となる。

## 3.3.2 2光子励起によるフォトルミネッセンス強度分布 (光軸上)

2光子励起の起こる確率は励起光強度の2乗に比例するため、発光効率を100%とすると、2光子励起で発生するフォトルミネッセンスの強度は、励起光強度の2乗と等しくなる。よって、2光子励起で発生するフォトルミネッセンスの光軸上の強度分布  $I_2(u, 0)$  は、式 (3.13) の2乗と等しくなる。

$$I_2(u, 0) = \left\{ \frac{\sin(u/4)}{u/4} \right\}^4 I_0^2 \quad (3.22)$$

$I_0 = 1$  とし、式 (3.22) をプロットした図を図 3.9 に示す。

次に、像中心から強度が50%減少する範囲  $\Delta z_2$  を求める。 $\{\sin(u/4)/(u/4)\}^4 = 0.5$  を解くと、 $u \approx 4.00$  となるので、式 (3.3) より、

$$z_2 \approx \pm 0.637\lambda \left(\frac{f}{a}\right)^2 \quad (3.23)$$

となる。よって、光軸  $z$  方向で像中心から強度が 50%減少する範囲  $\Delta z_2$  は、

$$\Delta z_2 = 1.27 \frac{n\lambda_0}{\text{NA}^2} \quad (3.24)$$

となる。式 (3.21) および式 (3.24) より、2光子励起の場合、光軸上においてフォトルミネッセンスの発生する領域は 1光子励起の場合の約 72%である。



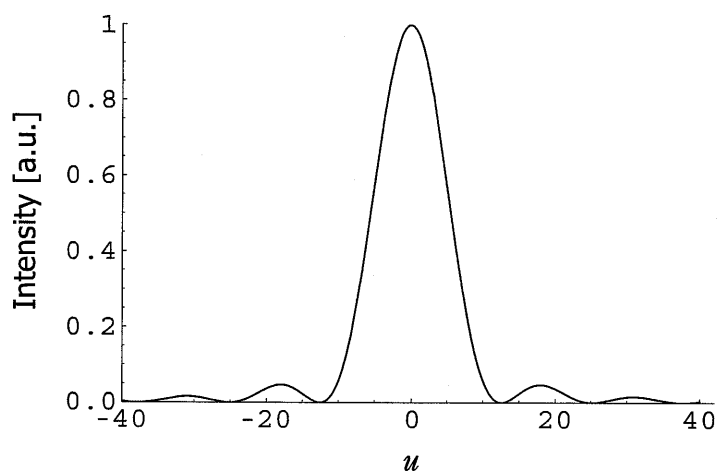


図 3.8: 1光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布 (光軸上)

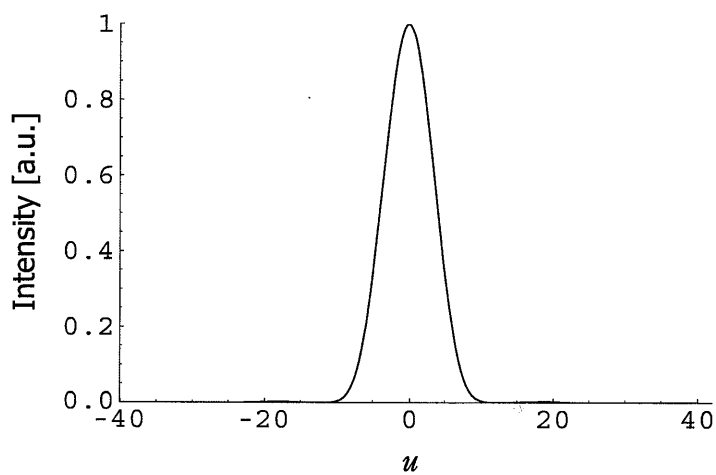


図 3.9: 2光子励起による焦点近傍のフォトルミネッセンス強度分布 (光軸上)

### 3.4 焦平面上におけるビームスポットのエネルギー

円形開口による Fraunhofer 回折像で、ある半径内に含まれるエネルギーと全エネルギーとの比  $L(v)$  は次の式で与えられる。

$$L(v) = 1 - J_0(v)^2 - J_1(v)^2 \quad (3.25)$$

式 (3.25) をプロットした図を図 3.10 に示す。

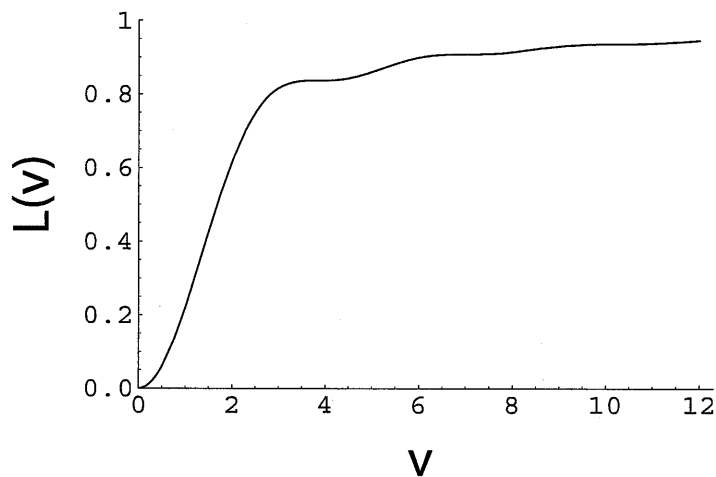


図 3.10: ある半径内に含まれるエネルギーと全エネルギーとの比  $L(v)$

暗い縞では、 $J_1(v) = 0$  である。よって、暗い縞の外側にあるエネルギーと全エネルギーとの比  $M(v)$  は、

$$M(v) = J_0(v)^2 \quad (3.26)$$

となる。全エネルギーに対する暗環の内側のエネルギーを表 3.4 に示す。

表 3.4 全エネルギーに対する暗環の内側のエネルギー

	$J_1(v) = 0$ を満たす $v$	$(J_0(v))^2$	暗環の内側のエネルギー
第1暗環	3.83	0.162	84%
第2暗環	7.02	0.090	91%
第3暗環	10.2	0.062	94%

### 3.5 屈折率が異なる媒質中に集光したときの焦点の位置

空気中から半導体などの屈折率の高い物質にレンズなどで光を収束すると、空気中で集光したときにできるスポットよりも光源から遠くにスポットができる。ここでは、幾何光学から、屈折率の高い媒質中のスポットが空気中で集光したときにできるスポットよりもどれくらい光源から遠くにずれるかを示す。

屈折率  $n_1$  の媒質 1 の中で集光する場合 (a) と、屈折率  $n_1$  の媒質 1 から屈折率  $n_2 (> n_1)$  の媒質 2 に集光する場合 (b) を考える (図 3.11)。

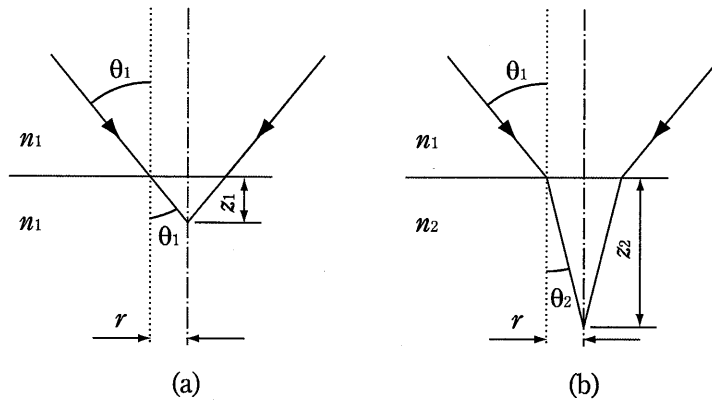


図 3.11: 屈折率が異なる媒質中に集光したときの焦点の位置

場合 (a) では、仮想的に媒質 1 から媒質 1 に光が入射すると考えると、入射角と屈折角は等しく、これを  $\theta_1$  とする。場合 (b) では、入射角を  $\theta_1$ 、屈折角を  $\theta_2$  とする。境界からスポットまでの距離を  $z$  とする。入射光と境界の交点から、スポットから境界に引いた垂線までの距離を  $r$  とする。場合 (a) では、

$$\frac{r}{z_1} = \tan\theta_1 \quad (3.27)$$

であり、場合 (b) では、

$$\frac{r}{z_2} = \tan\theta_2 \quad (3.28)$$

である。

また、スネルの法則より、

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 \quad (3.29)$$

なので、式 (3.27)-(3.29) より、

$$\begin{aligned} z_2 &= z_1 \sqrt{\frac{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}{n_1^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}} \\ &= z_1 \sqrt{\frac{n_2^2 - \text{NA}^2}{n_1^2 - \text{NA}^2}} \end{aligned} \quad (3.30)$$

を得る。

例えば、 $\text{NA}=0.75$  の対物レンズを用いて、空気中から屈折率 2.4 の ZnSe 結晶に集光した場合、式 (3.30) は、

$$z_2 = 3.45z_1 \quad (3.31)$$

となる。つまり、結晶表面から  $1.00\mu\text{m}$  内部に集光スポットを作ったつもりでも、実際は  $3.45\mu\text{m}$  内部に集光スポットができていることになる。

## 第4章 2光子励起フォトルミネッセンス法による半導体結晶観察

### 4.1 半導体結晶の品質評価

現在、半導体はダイオード、集積回路、半導体レーザー、太陽電池など様々な用途に広く応用されている。結晶の構造欠陥がデバイスの特性に及ぼす影響については、必ずしも十分明らかにされていないが、1枚の半導体ウエハ中に製作される多数の集積回路や個別デバイスにおいて、特性の均一性や再現性と関連していることは明らかである。そこで半導体材料の品質向上の段階では、結晶の構造欠陥をできるだけ減らすことが必要であり、そのためには結晶の品質評価が不可欠である。転位は構造欠陥の代表としてウエハ購入の際のチェック項目に挙げられており、エピタキシャル層の品質を示す1つの指標になっている。

#### 4.1.1 結晶の光学的性質

レーザーダイオードや発光ダイオードをはじめとする光デバイスに使用される半導体材料にとって、その結晶の光学的性質を評価することは材料の品質向上の段階においてきわめて重要となる。また、光デバイスには使用しない半導体でも、結晶内部に含まれる不純物や点欠陥を明らかにする上で、光学的性質を評価することは非常に役立つ。光学的性質の中で最も基本的な物理量は禁制帯幅である。禁制帯幅はレーザーダイオードや発光ダイオードから放出される光の波長を基本的に決める。半導体の光学的性質としては光の反射率あるいは透過率も基本的な物理量であるが、材料の品質向上という目的でこれら进行评估する必要性は高くない。

半導体材料の品質向上という点からは、少数キャリア寿命や深い不純物準位などが評価すべき重要な量である。これらの量は半導体を光デバイスに用いたときの発光効率や暗電流、さらに動的な特性に大きな影響を及ぼすことがある。半導体結晶中に含まれる不純物の種類やエネルギー準位を評価する目的で、フォトルミネッセンスのスペクトル観測がよく行われる。また、最近では結晶中のひずみを評価する目的にもフォトルミネッセンス法が用いられる。

## 4.1.2 半導体結晶の不完全性と評価

半導体の電気的特性には、その結晶の不完全性が大きく反映されているのが普通である。半導体結晶の不完全性の中で代表的な物を表 4.1.2 に挙げる。結晶の不完全性として、不純物原子、構造欠陥、表面界面、および組成のゆらぎが挙げられる。

表 4.1.2 半導体結晶の不完全性

点欠陥	外因性 (不純物原子)	置換型不純物
		格子間不純物
	内因性 (構成原子による固有欠陥)	空孔, 複空孔, クラスタ
		格子間原子
線欠陥 (転位)		逆置換原子
		らせん転位
		60° 転位
		刃状転位
		転位ループ
面欠陥		小傾斜角粒界
		積層欠陥
その他		双晶面
		表面界面
		ひずみ, クラックなど
		組成のずれとゆらぎ

半導体結晶の電気的な性質はその構造に対して敏感である。構造に対して敏感であるとは、結晶の性質が母体を構成する圧倒的多数の原子ではなく、桁違いに少ない量の構造の乱れによって決まることを意味する。不純物も構造の乱れの1つである。半導体材料の有用性は、添加する不純物の種類と密度によって、その電気的性質が大きく変化するところにある。これは、不純物制御あるいは価電子制御と呼ばれており、半導体において最も重要な概念である。不純物制御がされていない半導体が使われているのは、サーミスタなどほんのわずかな物に限られている。大部分の半導体デバイスは、不純物制御された領域が複数個接合してはじめて、その機能が現れる。例えば、バイポーラトランジスタは、エミッタ、ベース、コレクタの3つの領域からなり、その特性は各領域のキャリア密度によって決まる。このように、半導体デバイスの動作にとって本質的なキャリアプロファイル (深さ

方向だけではなく2次元的なパターンも含む)を設計通りに得るためには、不純物原子の挙動を知っておく必要がある。不純物評価の第一の目的はここにある。

さらに不純物評価の目的として、技術的制約から汚染という形で半導体結晶中に混入する不純物の種類、量、そしてその汚染経路をつき止めることが挙げられる。制御の枠からはみ出した汚染不純物は、設計通りのキャリアプロファイルの実現の妨げになるばかりか、半導体デバイスの信頼性にも大きな影響を与えることになる。

結晶の不完全性という言葉は、狭い意味では、構造欠陥あるいは格子欠陥を指すときに使われる。格子欠陥は、結晶の構成原子の周期的配列が乱れた物で、その空間的な広がり方によって点欠陥、線欠陥、面欠陥に分類される。格子欠陥は、結晶中のポテンシャルの周期性を乱すことになり、その結果、禁制帯の中に局在した電子状態(エネルギー準位)を作る。この局在したエネルギー準位は、ドナーやアクセプタとして働き半導体結晶の電気的性質に大きな影響を与えることになる。こうした意味で、格子欠陥はトラップ中心や再結合中心などの深いエネルギー準位として、デバイス特性に種々の影響を与える。

格子欠陥が半導体結晶の性質に与える影響は、電気的性質に限らない。結晶の割れやすさなどの機械的性質は、転位などの構造欠陥の存在に左右される。また、不純物原子の異常な拡散は、格子欠陥の存在と密接に関わっている。半導体レーザなどの劣化現象においては、通電時における転位と点欠陥との相互作用とそれにとまなう転位の運動が主要な役割を果たしている。このように、格子欠陥の評価の目的は、その種類と電気的性質、そしてその動的な挙動を明らかにすることにある。

### 4.1.3 ウエハの性質

材料開発という観点から行うウエハの評価は、主としてエピタキシャルウエハについて行われる。大規模集積回路用のSiウエハは直径5-6インチにもなり、さらに大型化が進んでいる。エピタキシャルウエハの表面には構造欠陥があってはならないから、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で観察する必要がある。エピタキシャルウエハの重要な性質はエピタキシャル層の厚さ、電気的・光学的特性の均一性である。均一性は高ければ高い方が良いが、集積回路用ウエハの場合には数パーセント以内の不均一さでなければならない。材料加工プロセスの改善を行うという点で、バルク結晶から加工されたウエハの評価は重要である。ウエハの加工段階では切断や研磨により、ウエハの表面に凹凸が生じたり、汚染あるいはひずみが残ったり、面方位がずれる場合がある。

#### 4.1.4 半導体評価方法

半導体にとって電気的特性や光学的特性などはデバイス製作において重要である。これら特性はアクセプタやドナーなどの不純物の種類、濃度、また製造過程に生じる構造欠陥などによって決まる。電気的特性には抵抗率、キャリア密度などがあり、ホール効果の測定や整流法などの方法で測定が行われている。光学的特性には蛍光強度や蛍光スペクトルなどがある。これらは蛍光を解析すれば評価できる。

また、結晶の欠陥は完全な結晶部分と異なる蛍光を生じるのでその評価は重要である。転位、積層欠陥、析出物などの結晶欠陥を評価するには X 線回折顕微法、電子顕微鏡 (SEM, TEM) などが用いられる。それぞれ X 線と電子線が結晶欠陥で回折されるのを利用して結晶欠陥を検出している。X 線回折顕微法では厚さ数  $100\mu\text{m}$  の試料を解析できる。分解能は数  $\mu\text{m}$  程度である。電子顕微鏡 (TEM) では厚さ  $1\mu\text{m}$  以下の試料を解析できる。分解能は  $0.1\text{nm}$  程度ある。 [7]



## 4.2 実験光学系

実験に用いた光学系を図 4.1 に示す。励起光源に波長 800nm, パルス幅 100fs の Mode-Locked  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  レーザー (Spectra Physics: MaiTai) を用いた。励起光をビームエキスパンダー (BE) で広げ, NA0.75, 倍率 40 倍の対物レンズで試料に集光した。試料より発生したフォトルミネッセンスをダイクロックミラー (DM) で励起光と分け, フィルターを通して光電子増倍管 (PMT) で測定した。ダイクロックミラーは波長 440nm から 490nm の光は反射して波長 800nm の光は透過するものを使用した (図 B.1)。励起光のスポットは, 光軸方向は, 試料を固定してあるコンピュータ制御ステージを光軸方向に動かすことによって制御し, 焦平面上は, ガルバノミラーを振ることによって制御した。励起光強度は ND フィルターで調節した。また, スペクトルを測定するときはモノクロメーターを用いるが, それ以外の時はモノクロメーターは光学系から外して実験を行った。コンピュータ制御ステージ, ガルバノミラー, PMT, シャッター, モノクロメーターは LabVIEW でプログラムを書いてコンピュータで制御した。

ガルバノミラーの振れ角は, コンピュータで制御する前に, あらかじめ制御電圧を設定して決めておく。図 4.2 に, (a) 異なる制御電圧でスケールを観察した結果と, (b) 制御電圧と観察可能範囲 (画像一辺の長さ) の関係を示す。1 ラインあたり 256 点測定し, これを 256 ライン繰り返すので, 画像は 256 点  $\times$  256 点になる。光軸に垂直な面内における測定点 2 点間の距離は, 図 4.2(b) より, 画像一辺の長さ / 測定点数で求める。光軸方向における測定点 2 点間の距離は, コンピュータ制御ステージのコントローラーに表示される値を読む。光軸に垂直な面内と光軸方向における測定点 2 点間の距離は, 3 次元表示するとき縦横高さの比率が正しくなるように補正值として用いる。

さまざまな励起光強度でフォトルミネッセンス強度分布を撮っていると, 光電子増倍管の測定レンジが合わなくなることがある。制御電圧を変えることにより測定レンジが変わるので, 制御電圧を変える前と後の関係を知っておかなければならない。光電子増倍管制御電圧と信号強度の関係 (図 4.3) を測定し, これをもとに後の実験を行う。

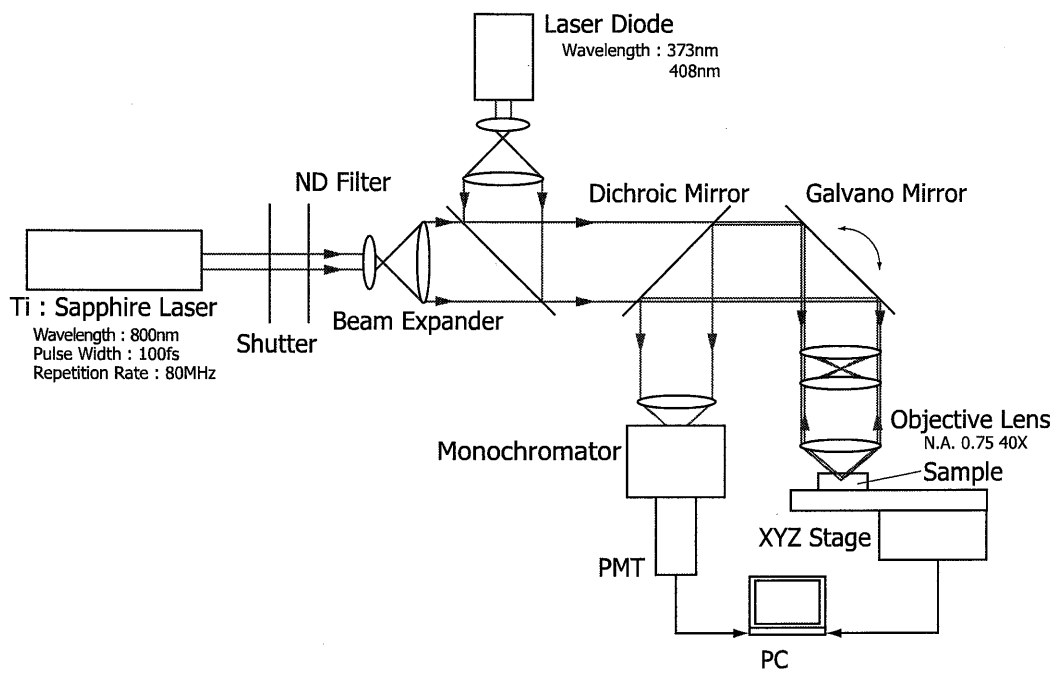


図 4.1: 実験光学系

## 4.3 InGaN 結晶の観察

### 4.3.1 1光子および2光子吸収の選択則の差異

一般に1光子吸収の吸収スペクトルは、2光子吸収のスペクトルを単に波長軸を半分にしても一致しない。これは選択則の違いによる。

双極子近似における1光子遷移の選択則は、スピン軌道相互作用を考えなければ、 $\Delta l = \pm 1$ である。ここで、 $\Delta l$ は軌道量子数である。2光子遷移を二つの1光子遷移の合成と考えれば、その選択則は $\Delta l = 0, \pm 2$ となる。これは、第1の遷移も、第2の遷移も異なるパリティ間でのみ起きるので、結局2光子吸収は同一のパリティ間でのみ起きることになる。このように選択則は1光子と2光子の場合にちょうど逆になっていることが分かる。例えば、2光子吸収では、1光子吸収で許される $s \rightarrow p(\Delta l = 1)$ 遷移は禁止されるが、 $s \rightarrow s(\Delta l = 0)$ 遷移および $s \rightarrow d(\Delta l = 2)$ 遷移は許容される。結晶中の局在電子の場合を例にとると、KCl:Ag<sup>+</sup>の場合、Agイオンの電子遷移は自由イオンでは $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$ で、1光子では禁止されるが2光子では許容されることになる。

### 4.3.2 InGaN について

InGaN 結晶のフォトルミネッセンス強度分布を、1光子励起と2光子励起でそれぞれ測定し比較した。InGaN 結晶は静岡大学角谷正友先生に提供していただいた物である。試料の特性を下に示す。

サファイア基板状に成長膜厚 3 $\mu$ m

結晶成長時間 3h

004 面

c 軸成長 5.267Å

In 組成率 0.1431

002 面

### 4.3.3 InGaN の 1光子 2光子励起同位置観察

1光子励起用の光源には波長 373nm の LD を用いた。2光子励起用の光源には波長 800nm, パルス幅 100fs の Mode-Locked Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> レーザーを用いた。両方とも同じ光軸となる

ように光学系を調整した。それぞれの励起光で InGaN 結晶の表面を観察した結果を図 4.4 に示す。図から分かるように同じ位置を観察できている。図右上にある黒く四角い領域は、パルスレーザーの強度を  $8.70\text{MW}/\text{cm}^2$  と高くしてフォトルミネッセンスをクエンチングした領域である。両方の画像から、直径  $1\text{-}2\mu\text{m}$  程度の粒状の結晶が直径  $7\text{-}8\mu\text{m}$  程度のクラスターを成していることが分かる。また、2光子励起で観察した方がコントラストよく観察できている。

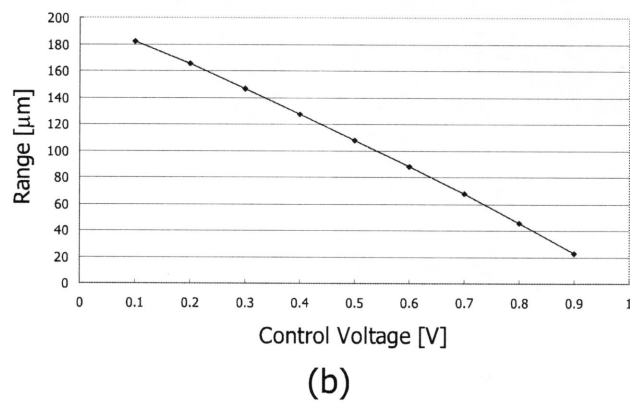
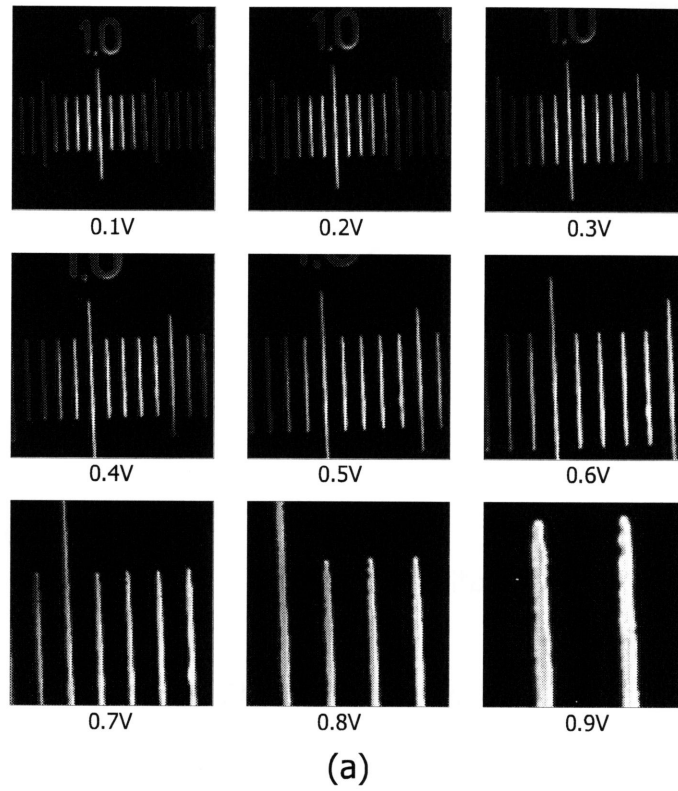


図 4.2: ガルバノミラー制御電圧とスケールの観察, (a) 異なる制御電圧におけるスケールの観察結果, (b) 制御電圧と画像一辺の長さの関係

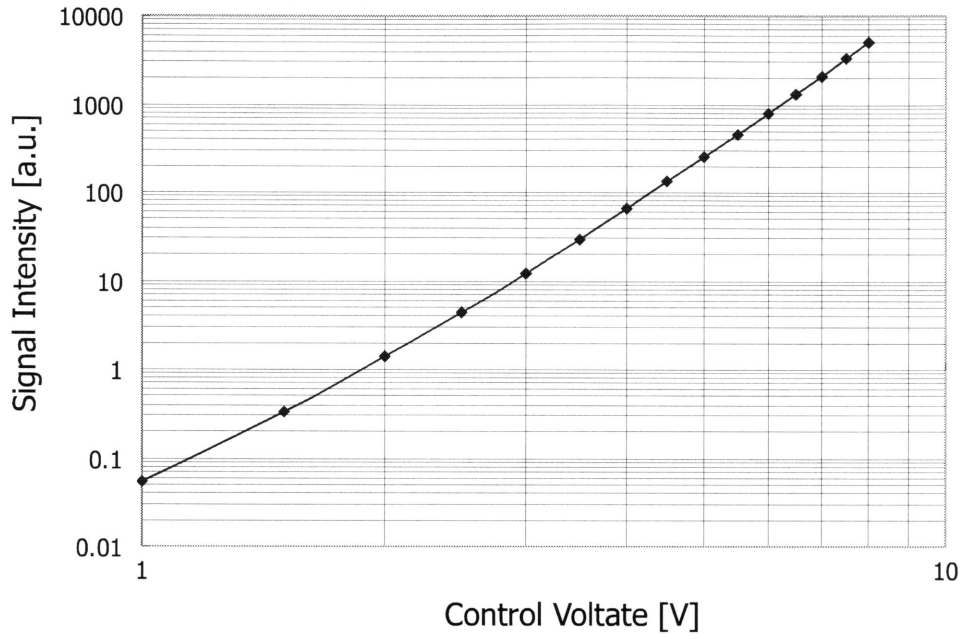


図 4.3: 光電子増倍管制御電圧と信号強度の関係

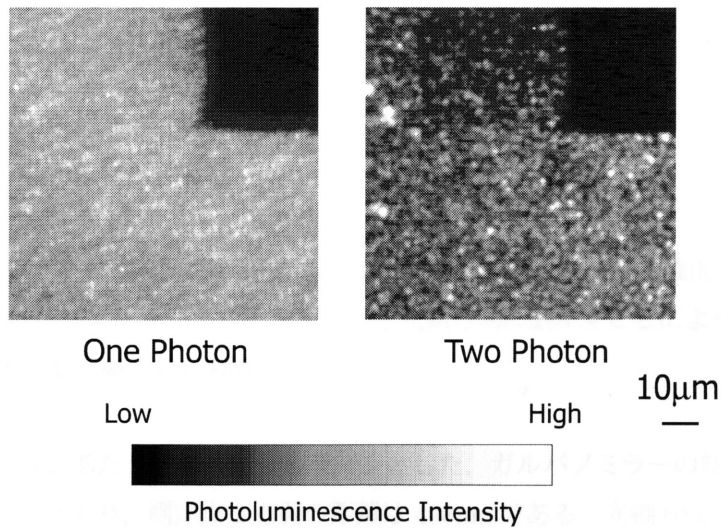


図 4.4: InGaN の観察結果

## 4.4 ZnSe 結晶の観察

2光子励起顕微鏡を用いて ZnSe 結晶のフォトルミネッセンス強度分布を測定した。2光子励起の特徴を生かしフォトルミネッセンス強度の光軸方向の変化や、結晶中の深い位置での測定を行う。

### 4.4.1 ZnSe について

現在 ZnSe は CO<sub>2</sub> レーザー、全反射吸収プリズム (ATR プリズム : Attenuated Total Reflection Prism) などに用いられていて、青色 LED への使用が検討されている。付録に、ZnSe の物性を示す。ZnSe は II-VI 族半導体で結晶構造は閃亜鉛鉱型もしくはウルツ鉱型をしている。バンドギャップは室温で 2.67eV である。このバンドギャップエネルギーに相当する光の波長は、式 (4.1) より 465.0nm である。

$$E \cdot \lambda = 1243.12 \quad (4.1)$$

ここで、 $E$  はエネルギー [eV]、 $\lambda$  は波長 [nm] である。

今回は試料に多結晶と単結晶を用意しそれぞれを観察した。使用した結晶のサイズは両方とも 5mm×5mm×3mm である。

### 4.4.2 ZnSe 多結晶の観察結果

図 4.5 に ZnSe 多結晶の内部を 3 次元的に観察した結果を示す。これらの画像は、以下の手順を繰り返すことにより得た。

1. ガルバノミラーで光軸に垂直な面を走査し、フォトルミネッセンス強度を測定する。
2. 試料を固定したコンピュータ制御ステージを光軸方向に動かすことによって、試料に対して相対的に焦点を光軸方向に移動させる。

測定点は 1 ラインあたり 256 点を 256 ラインとした。ガルバノミラーの制御電圧は 0.4V としたので、図 4.2 より、測定点 2 点間の距離は 498nm である。光軸方向には 320 層、各層の間隔は 500nm で測定した。図 4.5 に示してある結果は、試料表面から 42.0 $\mu$ m の位置を観察し、試料内部に向かって 2.5 $\mu$ m 間隔で観察した結果である。フォトルミネッセンス強度が高い部分は白く、低い部分は黒く、その中間は青色で表示してある。

図 4.5 を見ると、全体的に不規則な網状の黒い線がある。これは結晶と結晶の境界、結晶粒界である。この結晶粒界を境にフォトルミネッセンス強度の高い部分と低い部分にくっきりと分かれている箇所が見られる。例えば、試料表面から  $42.0\mu\text{m}$  の観察結果の画像右下あたりに注目すると、結晶粒界を境に左上の結晶粒はフォトルミネッセンス強度が高く、右下の結晶粒はフォトルミネッセンス強度が低いことが分かる。これは結晶粒によって光学的特性が異なることを示している。結晶粒界のような面欠陥は、半導体デバイスの特性に大きく影響するので、材料作製時に発見されなければならない。また、図 4.5 を見ると 1 つの結晶粒の中でも、フォトルミネッセンス強度が不均一であることが分かる。このような光学特性の不均一さもウエハ検査時に検出し評価しなければならない項目である。さらに、本手法は、2 光子励起を利用しているので光軸方向に分解能があり、半導体結晶内部の欠陥を 3 次元的に観察できている。観察した結果を 3 次元表示した結果を図 4.6 に示す。実験で得られたデータは各層ごとのデータだが、Noesys 1.3 および Noesys T3D で処理し 3 次元表示している。図 4.6 ではフォトルミネッセンス強度最大値の 44% 以上の部分を表示してある。内部の結晶粒の形が 3 次元的に把握できることが分かる。図 4.5 および図 4.6 の観察結果から、本手法は、半導体材料の品質検査に対し有用であると言える。



#### 4.4.3 ZnSe 単結晶の観察結果

図 4.7 に ZnSe 単結晶の 3 次元内部観察の結果を示す。試料表面から  $10\mu\text{m}$  の位置から、内部に向かって  $10\mu\text{m}$  間隔で観察した。単結晶は多結晶と違い、結晶内部が一様な構造になっているため、多結晶の観察時に見られた結晶粒界は観察できなかった。しかし、所々フォトルミネッセンス強度の不均一な部分があり、このような部分は表面に行くほど多いことが分かる。表面付近は切断や研磨の過程で、汚染されたりひずみが残っている場合があり、この実験に用いた試料も、このような欠陥が表面付近に残っていたと考えられる。この結果から、本手法は単結晶材料における光学特性の均一性を検査できると言える。

#### 4.4.4 ZnSe 結晶の観察に対する考察

2 光子励起フォトルミネッセンス法で得たフォトルミネッセンス強度分布より、内部構造にはフォトルミネッセンス強度の違いがあることが分かった。結晶粒界ではフォトルミネッセンスが弱くなっている。その他に格子欠陥や不純物濃度の違いなどによるフォトルミネッセンス強度の違いもあると考える。

2 光子励起フォトルミネッセンス法は光軸方向に分解能があるので、結晶のさらに深い内部構造も観察できた。

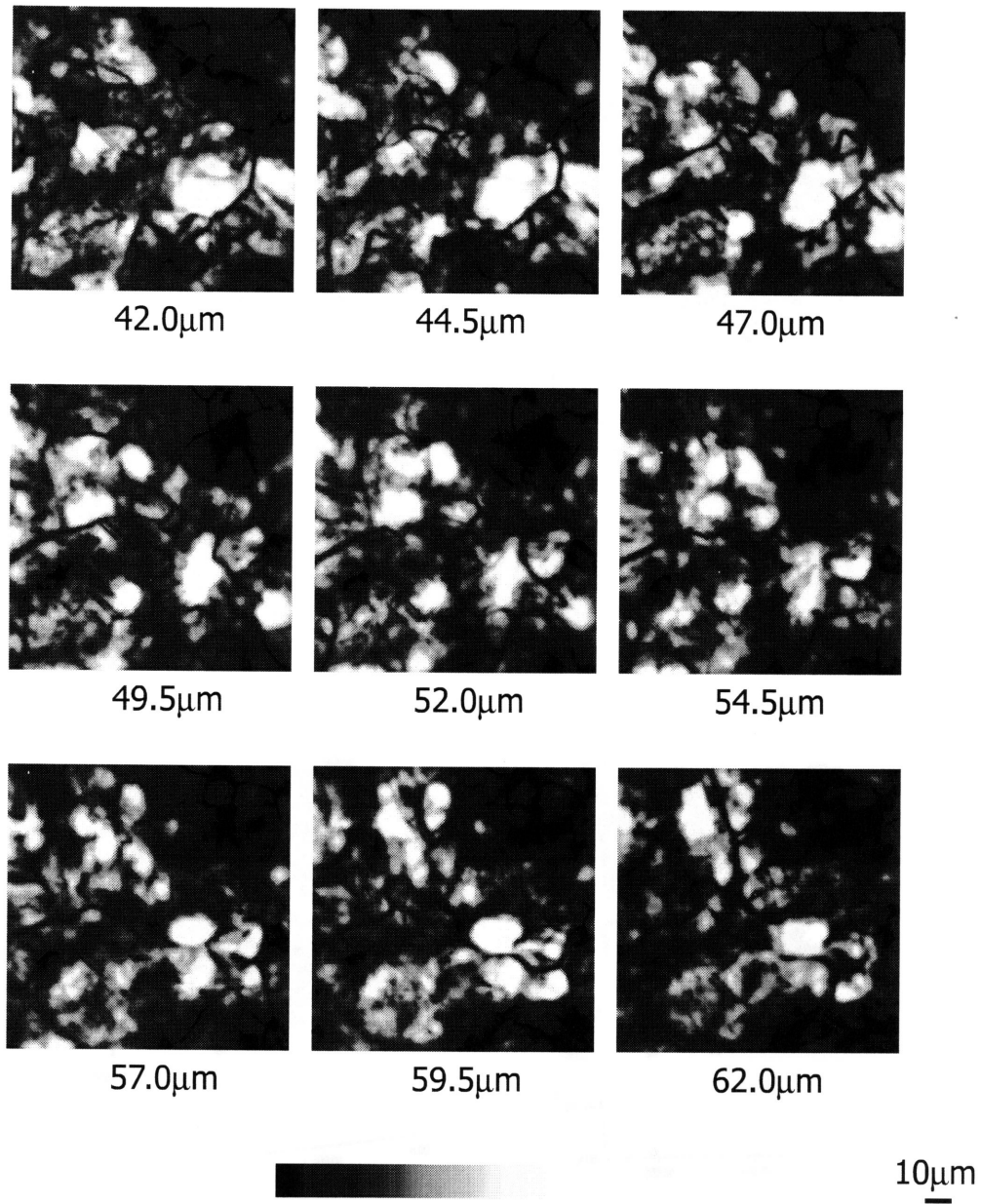


図 4.5: ZnSe 多結晶の内部観察結果

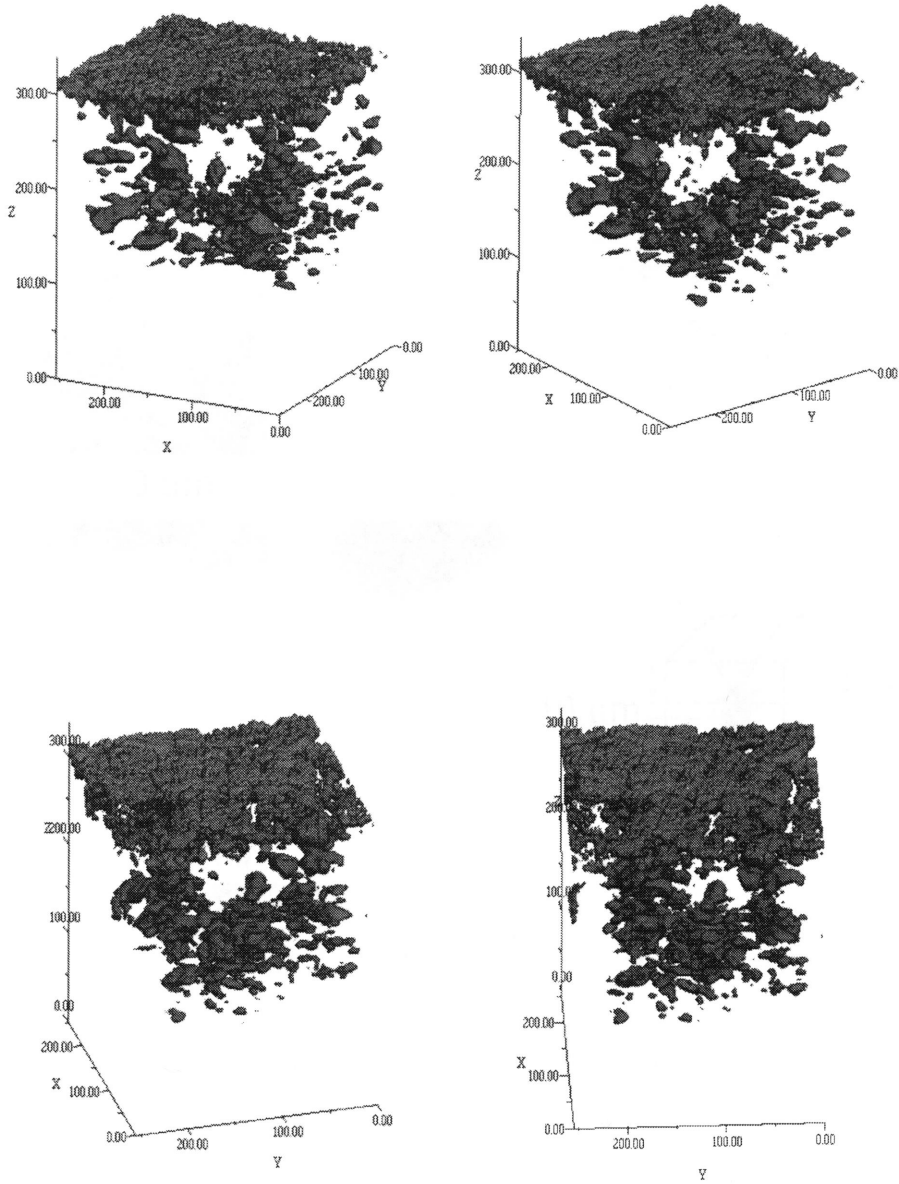


図 4.6: ZnSe 多結晶内部の結晶粒 3次元表示

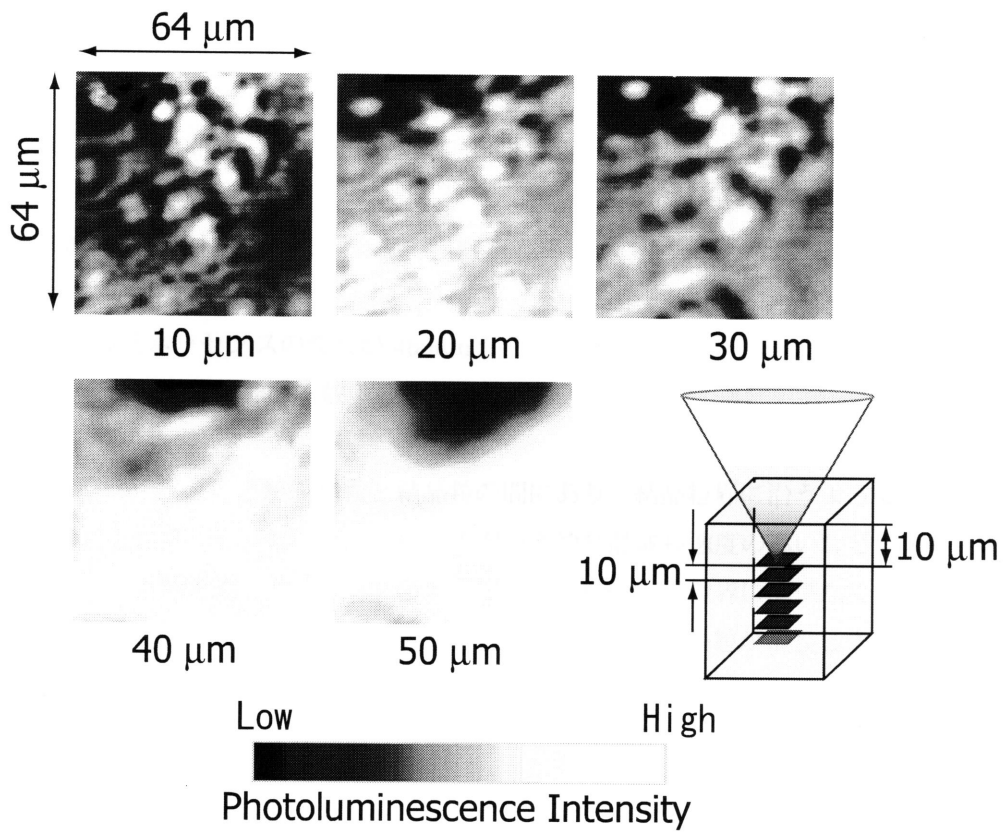


図 4.7: ZnSe 単結晶の内部観察結果

#### 4.4.5 ZnSe 多結晶のフォトルミネッセンス分光観察結果

ZnSe 多結晶からのフォトルミネッセンスを分光し、フォトルミネッセンス強度分布を撮った結果を図 4.8 に示す。この実験は以下の手順 1, 2 を繰り返し行った。

1. モノクロメーターの設定を測定する波長に合わせる。
2. フォトルミネッセンス強度分布を撮る。

この観察結果も 4.4.2 ZnSe 多結晶の観察結果に示した結果と同様に、フォトルミネッセンス強度の高い部分は白く、低い部分は黒く、その中間部分は青く表示してある。この観察結果を見ると、次の 2 つの欠陥が存在することが分かる。

1. どの波長のフォトルミネッセンスでも観察できる、右中央にある比較的大きな黒い円形状の欠陥
2. フォトルミネッセンスの波長が 460nm から 465nm くらいまでのときのみ観察できる、左から右上に向かって伸びる数本の黒い直線状の欠陥

1 の欠陥は、ほとんどが結晶粒と結晶粒の間にあり、結晶粒界に沿うように広がっている。このことから、1 の欠陥は、材料の不均一性や結晶成長速度の違いなどにより、結晶作製時にできた物と考えられる。2 の欠陥は、結晶粒や結晶粒界に関係なく、観察範囲の端から端まで存在している。このことから、2 の欠陥は、結晶粒が成長しきった後にできた物と考えられる。試料表面付近でこれらの線状の欠陥が観察できることから、結晶を切断、研磨した際に加わった圧力によりできた物と推定できる。

#### 4.4.6 ZnSe 多結晶のフォトルミネッセンススペクトル

モノクロメーターを用い、ZnSe 多結晶から発生するフォトルミネッセンスのスペクトルを測定した。その結果を図 4.9 に示す。

測定点にかかわらずスペクトルのピークはおよそ 467nm にある。このピークは ZnSe のバンドギャップに相当する。

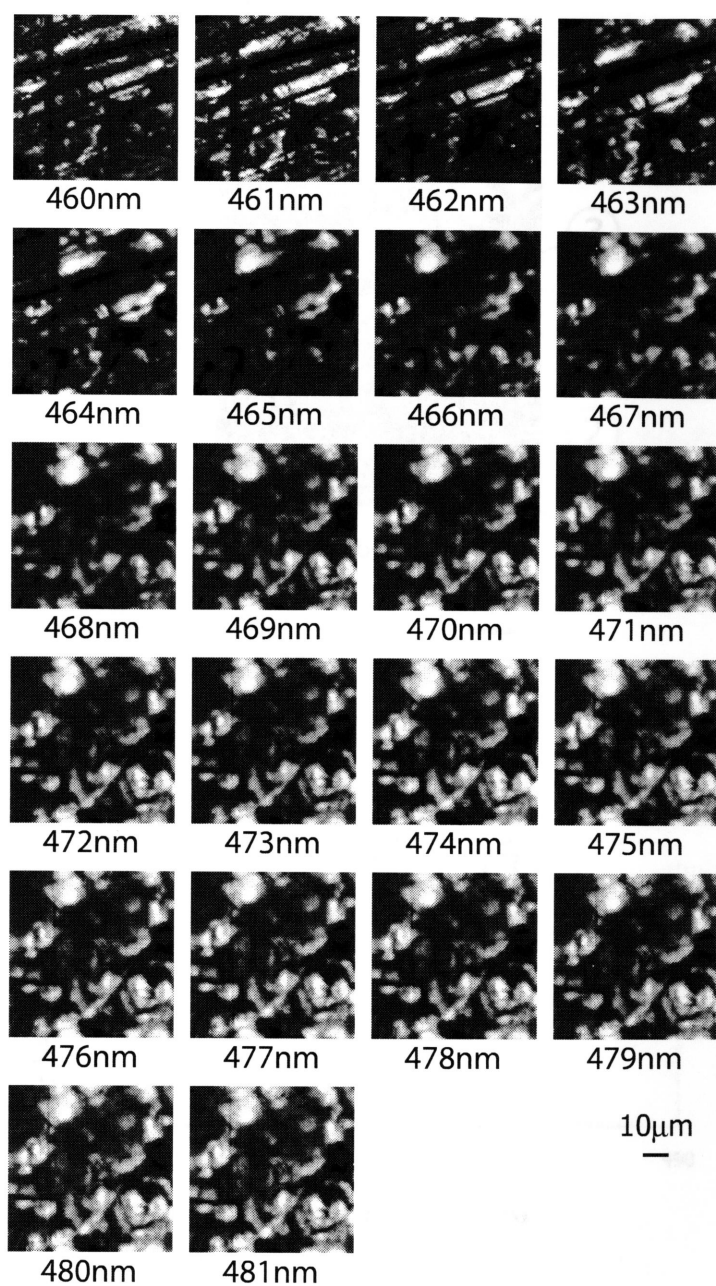


図 4.8: 分光したフォトルミネッセンス強度分布

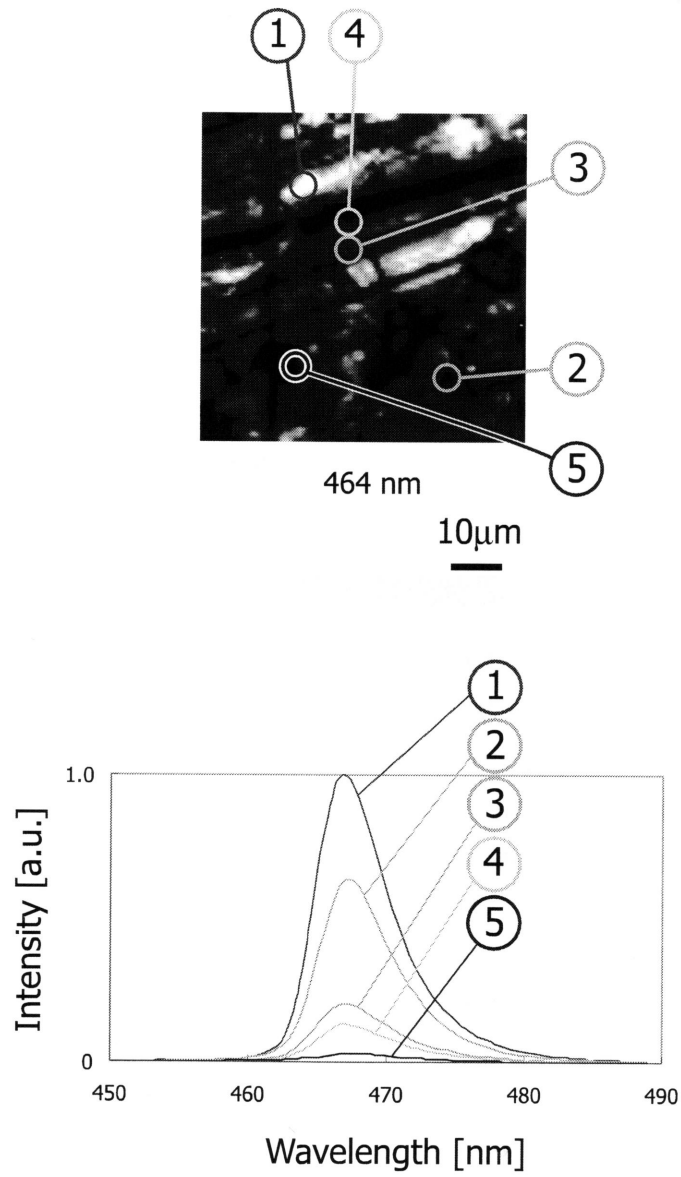


図 4.9: ZnSe 多結晶におけるフォトルミネッセンスのスペクトル

## 第5章 2光子励起によるフォトルミネッセンス強度の制御

本章では、2光子励起過程を用いて、ワイドギャップ半導体結晶内部のフォトルミネッセンス強度を制御したことを報告する。まず、励起光強度が高いと、露光時間の増加と共にフォトルミネッセンス強度が減少することを示し、この現象が2光子吸収過程によるものであることを示す。そして、この現象を用いてパターンを作製し、観察した結果を示す。また、励起光強度を適切な値にすると、露光時間の増加と共にフォトルミネッセンス強度が増加する現象を見出したので報告する。

### 5.1 フォトルミネッセンス強度と露光時間の関係

フォトルミネッセンス強度分布の測定において、S/N比 (Signal to Noise Ratio) を上げるために、励起光強度を強くしなければならないことがあった。このとき、フォトルミネッセンス強度を測定すると、励起光の露光時間と共に減少していくことが分かった。図 5.1 に露光しながら、フォトルミネッセンス強度を測定した結果を示す。励起光強度を 0.70, 1.74, 5.22, 8.70 MW/cm<sup>2</sup> と変えて、それぞれのときにおけるフォトルミネッセンス強度の時間変化を調べた。あらかじめ光学系に入る前と対物レンズから出た後で励起光強度を測定し、光学系でどれくらい励起光強度が落ちるかを知っておく。本実験で用いた光学系では、対物レンズから出る励起光強度は光学系に入る前の 27.5% だった。集光スポットにおける励起光強度は、対物レンズから出た励起光の 84% がエアリーディスクの内側に均等に分布しているとして求めた (3.4 参照)。



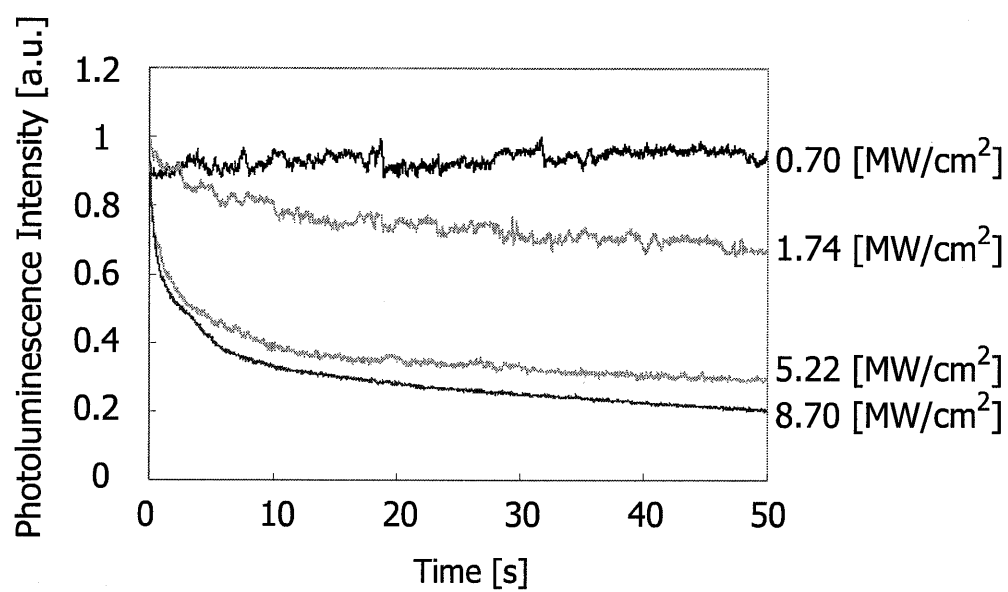


図 5.1: フォトルミネッセンス強度と露光時間の関係

励起光強度が  $0.70\text{MW}/\text{cm}^2$  以外は、露光直後から 10s ほどで急激にフォトルミネッセンス強度が落ちた。この落ち方は、励起光強度が高いほど急である。そして、その後は緩やかにフォトルミネッセンス強度が落ちていく。一方で、励起光強度が  $0.70\text{MW}/\text{cm}^2$  以下だと、露光時間に関わらず、フォトルミネッセンス強度は一定である。フォトルミネッセンス強度が減少し始める励起光強度を詳しく調べるために、さらに細かく励起光強度を変えて露光し、フォトルミネッセンス強度を測定した。一度露光すると、試料においてその点のフォトルミネッセンス強度は低くなったままなので、毎回異なる場所に露光した。試料には ZnSe 単結晶を用いているが、フォトルミネッセンス強度は一様ではなく数%程度ばらつきがあるので、露光前と露光後のフォトルミネッセンス強度の比を取った。露光前と露光後のフォトルミネッセンス強度の比を縦軸に、励起光強度を横軸にとったグラフを図 5.2 に示す。両軸とも対数軸をとっている。励起光強度が高いと、これらのデータは傾き-2の直線上に乗ることが分かった。これは、2光子励起の起こる確率は励起光強度の2乗に比例する、という2乗特性を表しているので、この現象が2光子励起過程によることだと分かる。

## 5.2 ビームスポットの断面図

ZnSe 単結晶の内部にビームスポットが完全に入るように試料を設置し、励起光強度  $9.3\text{MW}/\text{cm}^2$  で、露光時間を 200 から 1000ms まで 200ms ずつ長くして露光した。図 5.3 に露光後に撮影した光軸に沿った断面を示す。光軸方向には試料を固定したステージを移動させ、焦平面内はガルバノミラーを振ることにより、スポットを走査した。光軸方向は 20 点、焦平面内は 210 点で測定し、画像のサイズは光軸方向  $34.5\mu\text{m}$ 、焦平面内  $28.4\mu\text{m}$  である。露光時間が長くなるにつれ、クエンチングされた領域が広がっている。式 (3.12), (3.24) より、 $\text{NA}=0.75$ ,  $n=2.4$ ,  $\lambda_0=800\text{nm}$  として、クエンチングされる領域の半値全幅を焦平面内、光軸方向それぞれ求めると、 $d_2=394\text{nm}$ ,  $\Delta z_2=4.33\mu\text{m}$  となる。1000ms 露光したときの結果に注目すると、クエンチングされた領域は計算値のおよそ 2 倍になっている。露光時間の増加と共に、クエンチングされた領域が広がっていることから、この現象は 2 光子励起による熱が原因と推測している。

熱が原因と考えられる実験結果を図 5.4 に示す。この実験は以下の手順を繰り返し行った。

1. 50s 間露光し、その間フォトルミネッセンス強度を測定し続ける。
2. 3min 間露光を中断し、フォトルミネッセンス強度の測定も中断する。

実験結果を見ると、50s 間露光している間はフォトルミネッセンス強度は減少し続けている。しかし、3min 間の中断の後、再び露光を開始すると、フォトルミネッセンス強度は露光を中断する直前の値よりも高くなっている。これは、露光中はサーマルクエンチング現象で熱によりフォトルミネッセンス強度が抑制されていたことを示している。

### 5.3 多層パターンの作製

2光子励起過程を利用して半導体結晶内部にクエンチング領域を作製できることが分かったので、デモンストレーションとしてドットパターンを作製した。その観察結果を図 5.5 に示す。焦平面内は  $2\mu\text{m}$  間隔でドットを作製できていることが分かる。

2光子励起過程を利用しているため、蛍光観察時は光軸方向にも分解能を持つ。これは、クエンチング領域作製時にも言える。光軸方向に 10 層パターンを作製し、観察した結果を図 5.6 に示す。また、その断面を図 5.7 に示す。パターンは  $32\text{点} \times 32\text{点}$  で作製した。各層の間隔は  $10\mu\text{m}$ 、焦平面内のドット間隔は  $1\mu\text{m}$  間隔、励起光強度は  $1.74\text{MW}/\text{cm}^2$  で、ドット 1 点につき 500ms 間露光した。パターンを作製するときは、ガルバノミラーを固定し、光軸方向、焦平面内ともステージを移動させて、ビームスポットの位置を制御した。観察するときは従来通り、ガルバノミラーを振ることにより焦平面内のビームスポットの位置を制御した (図 5.8)。

図 5.7 を見ると、クロストークなくドットを作製し観察できていることが分かる。2光子励起過程により、光軸方向にもクエンチング領域が制限されているため、このように 2次元加工が可能となる。1層目と 10層目はコントラストが低いですが、これはそれぞれ理由が異なる。1層目は、試料表面から  $125.0\mu\text{m}$  内部に作製したため、収差の影響が大きく、形状が崩れているスポットでこの層にドットを作製してしまったことになる。また、 $125.0\mu\text{m}$  内部だと試料に吸収されるフォトルミネッセンスが多くなり、スポットから表面に出てくるまでに強度が低下してしまう。このため、試料内部の層、特に 1層目のコントラストは他の層よりも悪くなる。

10層目のコントラストが悪い理由は、試料表面付近は切断や研磨により、汚染されひずみが残っているため、結晶の状態が悪いためである。

露光時間を変えることにより、クエンチングの程度を変えることが出来るので、図 5.9 に示すように、フォトルミネッセンス強度の高低で白黒写真のような絵を描くことが出来る。各層の間隔は  $10\mu\text{m}$  間隔、露光時間は  $1/8$ ,  $1/32$ ,  $0\text{s}$  の 3種類で 6層の絵を描いた。このパターンも、クロストークなく作製、観察できている。

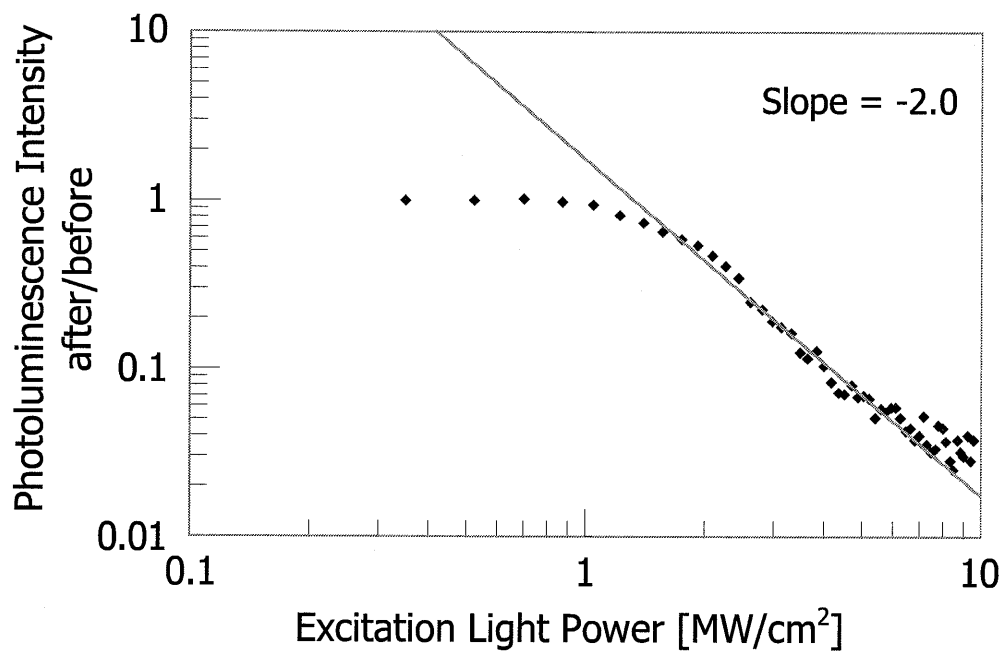


図 5.2: クエンチング現象の2乗特性

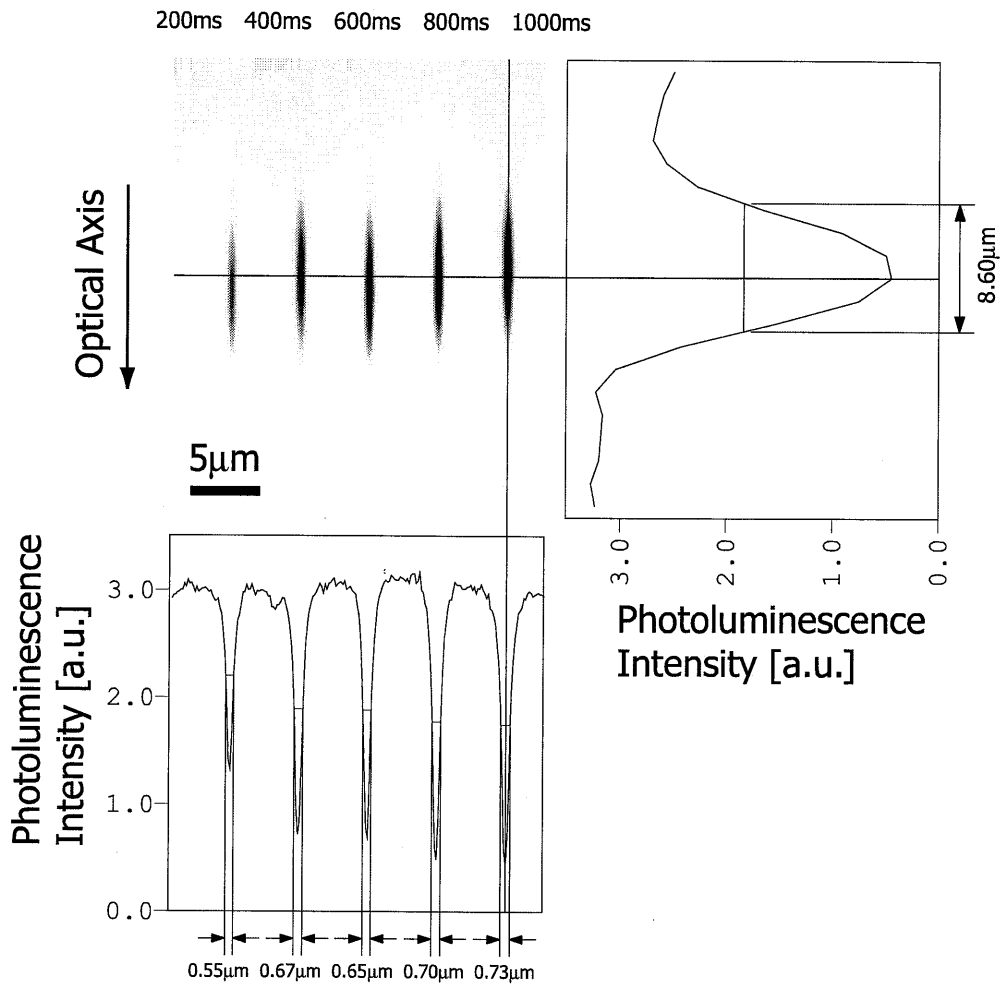


図 5.3: ビームスポットの断面図

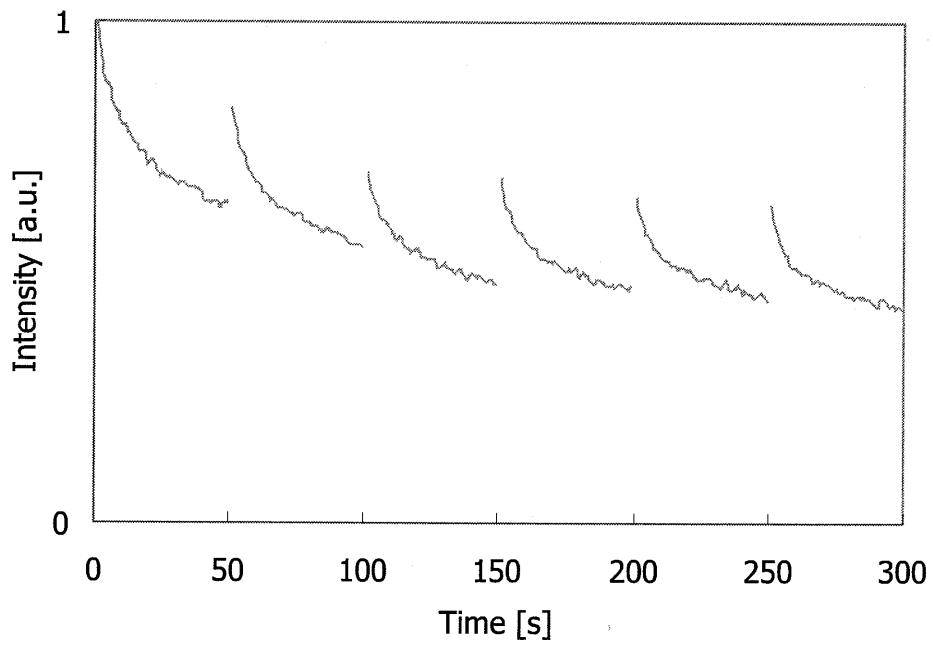


図 5.4: サーマルクエンチング現象

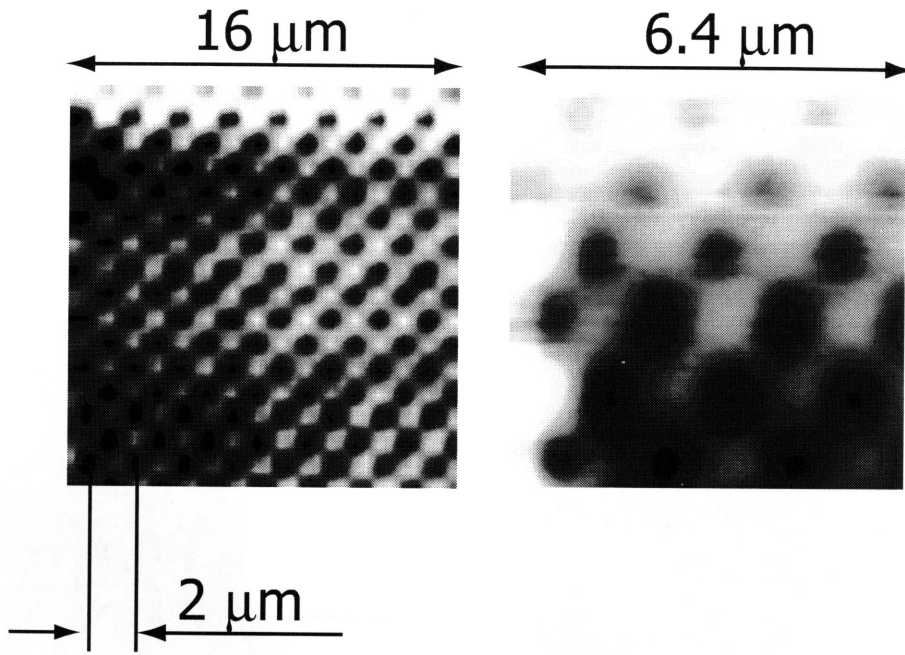


図 5.5: ドットパターン

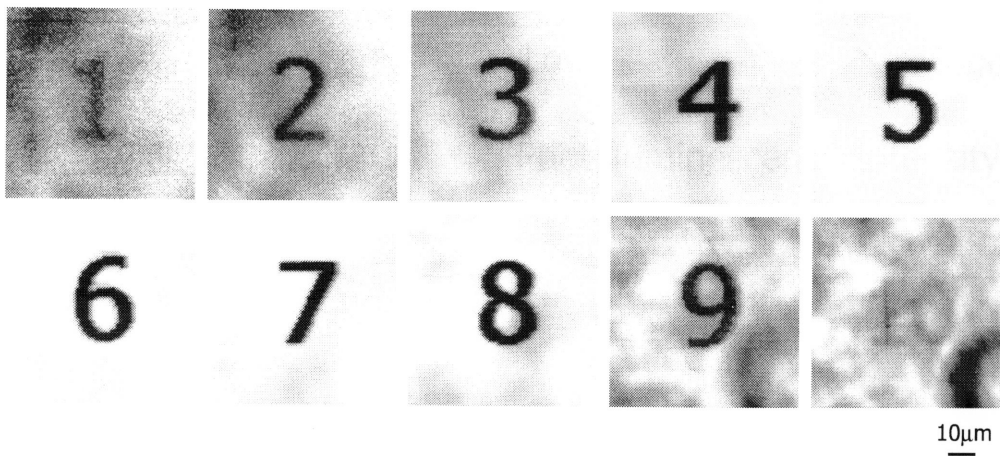


図 5.6: 多層パターン

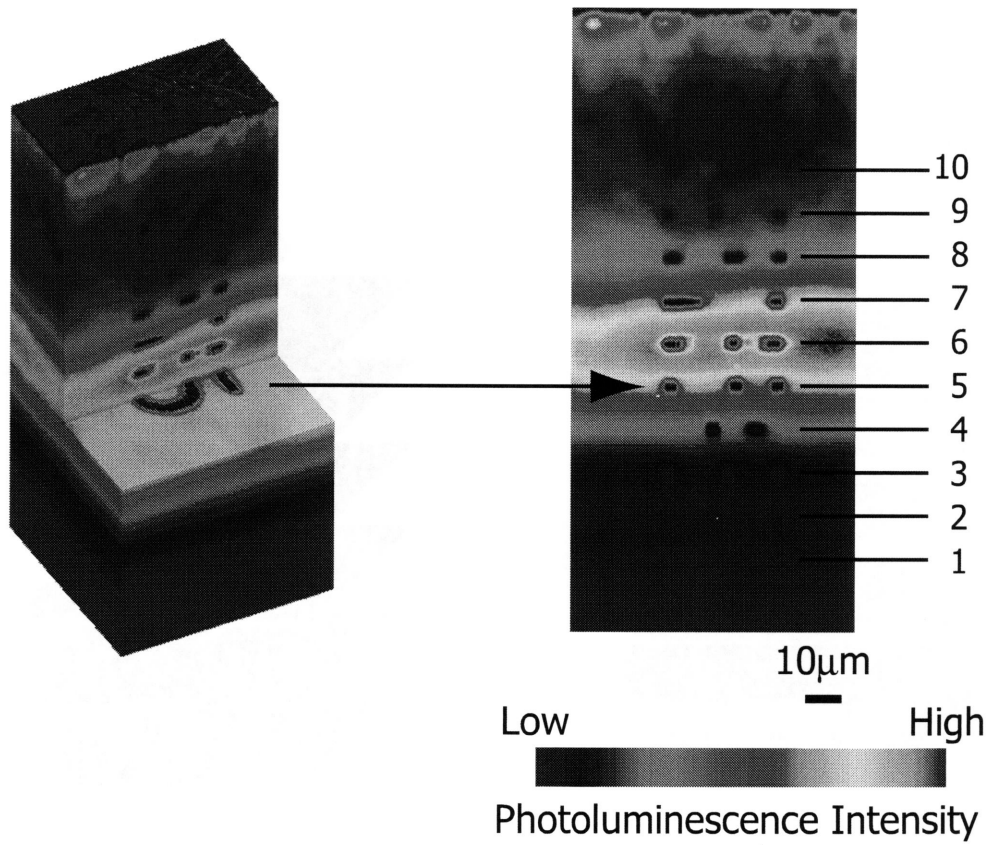


図 5.7: 多層パターンの断面図



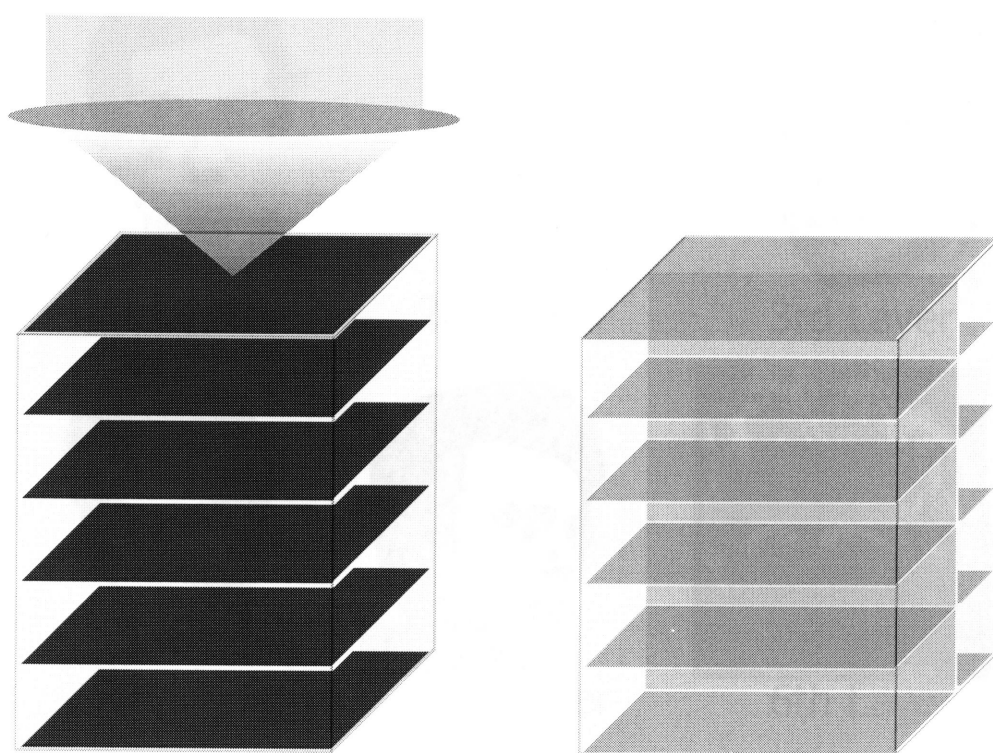


図 5.8: 多層記録と断面観察の概略図

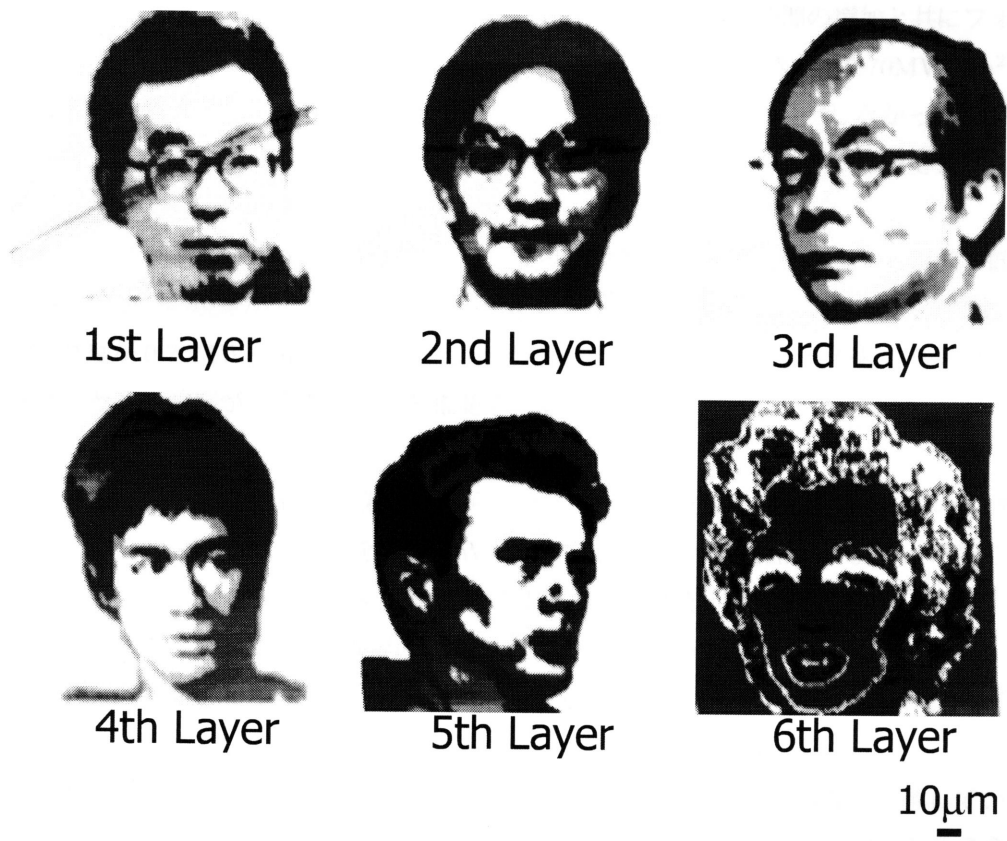


図 5.9: 濃淡を利用したクエンチングパターン

## 5.4 2光子励起によるフォトルミネッセンス増強効果

ここでは、励起光強度を適切な強度にすると、フォトルミネッセンス強度が増加することを報告する。

試料表面から  $35\mu\text{m}$  内部に集光し、励起光強度をそれぞれ  $0.35$ ,  $0.70$ ,  $1.04$ ,  $1.39$ ,  $1.74\text{MW}/\text{cm}^2$  に変え、フォトルミネッセンス強度の時間変化を測定した。その結果を図 5.10 に示す。励起光強度が  $1.74\text{MW}/\text{cm}^2$  以上だと、前の章で示したとおり、露光時間の増加と共にフォトルミネッセンス強度は減少した。励起光強度が  $1.39\text{MW}/\text{cm}^2$  のときと、 $0.70\text{MW}/\text{cm}^2$  以下のときは、露光時間にかかわらず、フォトルミネッセンス強度は変化しなかった。そして、励起光強度が  $1.04\text{MW}/\text{cm}^2$  のとき、露光時間の増加と共にフォトルミネッセンス強度は増加した。

励起光強度が  $1.39\text{MW}/\text{cm}^2$  のときは、フォトルミネッセンス強度が上昇する現象と低下する現象の2つの現象が同時に起こっていたためフォトルミネッセンス強度は一定であり、励起光強度が  $0.70\text{MW}/\text{cm}^2$  以下のときは励起光強度が弱すぎて何も変化が起これずフォトルミネッセンス強度が一定であったと推測できる。

励起光強度  $1.04\text{MW}/\text{cm}^2$  で試料表面から  $35\text{MW}/\text{cm}^2$  の位置に集光し、正方形の領域を走査した。その後、励起光強度を  $0.50\text{MW}/\text{cm}^2$  に落とし、試料表面から  $3.5\mu\text{m}$  間隔で観察した結果を図 5.11 に示す。試料表面付近では走査した領域は観察されないが、内部に行くに従って走査した領域が見え始め、集光した面では正方形の走査した領域内でフォトルミネッセンス強度がはっきりと上昇していることが分かる。さらに内部に行くに従ってこの正方形の領域はまた見えなくなっている。

図 5.11 の光軸方向の断面を図 5.12 に示す。フォトルミネッセンス強度が上昇している領域が、光軸方向、焦平面内共にそれぞれ制限されていることが分かる。フォトルミネッセンス強度が上昇する現象も、クエンチング現象と同じく2光子励起によるもので、焦点付近でのみ反応が起こっているからである。

図 5.13 に励起光強度とフォトルミネッセンス強度変化の関係をまとめた。

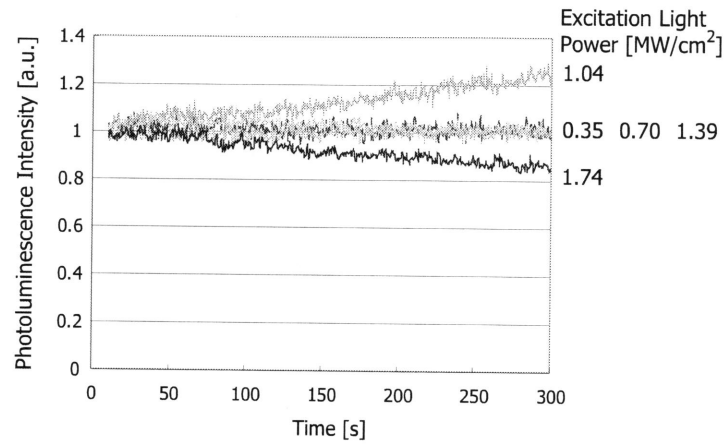


図 5.10: フォトルミネッセンス強度の時間変化

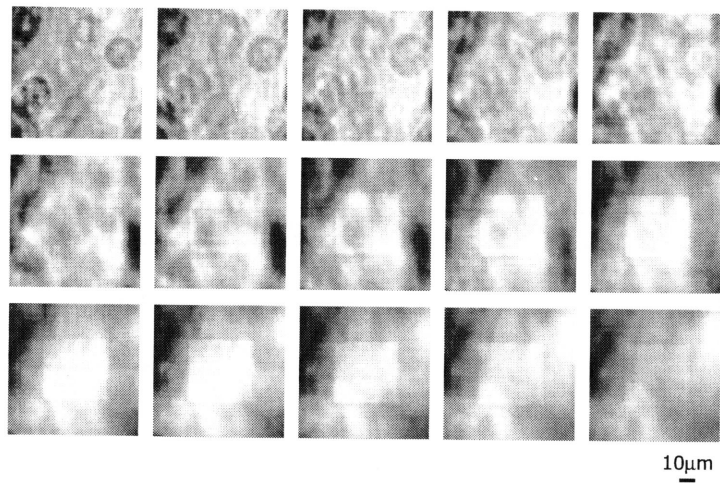


図 5.11: フォトルミネッセンス強度増加後の観察 (焦平面)

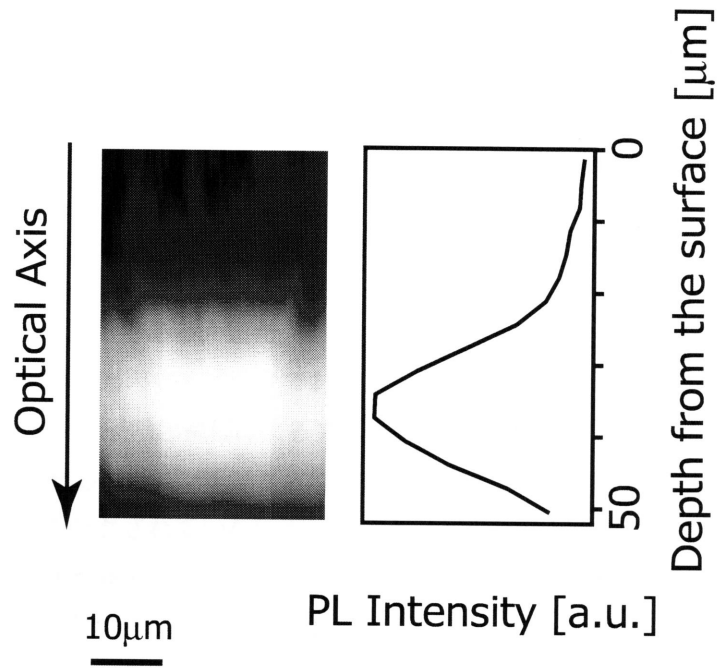


図 5.12: フォトルミネッセンス強度増加後の観察 (光軸方向の断面)

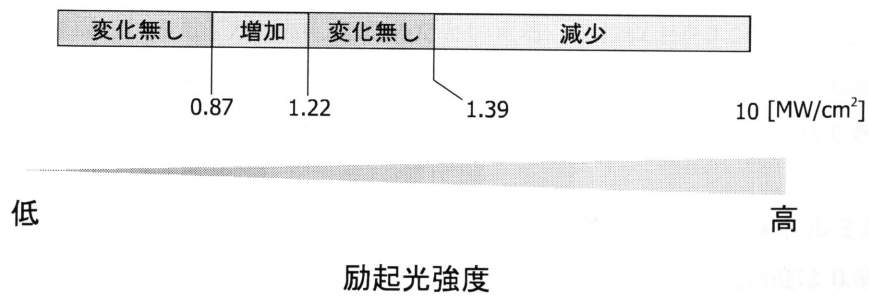


図 5.13: 励起光強度とフォトルミネッセンス強度変化の関係

## 5.5 フォトルミネッセンス強度変化後のスペクトル

InGaN 結晶に強度  $8.70\text{MW}/\text{cm}^2$  の励起光を照射し、ガルバノミラーで四角い領域を走査してフォトルミネッセンスをクエンチングした領域を作製した。その後、クエンチングした領域としていない領域でフォトルミネッセンスのスペクトルを測定した。励起過程の違いにより、スペクトルの違いが現れるか見るために、励起光源は 1 光子励起用に波長  $373\text{nm}$  の LD, 2 光子励起用に波長  $800\text{nm}$  のフェムト秒パルスレーザーを用いた。それぞれの励起過程によるフォトルミネッセンススペクトルを測定した結果を図 5.14, 5.15 に示す。

図 5.14, 5.15 共に、波長  $481\text{nm}$  にピークを観察できる。これは InGaN 結晶のバンドギャップに相当する波長である。また、このピークよりも長波長側になだらかなピークがある。これは、欠陥に起因するピークである。

まず、図 5.14 の 1 光子励起過程によるスペクトルに注目する。クエンチングされている領域のスペクトルを①、クエンチングされている領域とされていない領域の境界のスペクトルを②、クエンチングされていない領域のスペクトルを③とする。①や②では、長波長側のピークはそれほど減少していないが、バンドギャップに相当する  $481\text{nm}$  のピークが大きく減少していることが分かる。また、②に注目すると、 $481\text{nm}$  のピークは③の 60%程度の強度なのに、 $580\text{nm}$  付近の強度は③を上回っている。これは欠陥が増加することにより、その欠陥の準位に捕捉される電子が増加したためだと言える。

次に、図 5.15 の 2 光子励起過程によるスペクトルに注目する。クエンチングされている領域のスペクトルから、クエンチングされていない領域のスペクトルに向かってそれぞれ①から⑥とする。このスペクトルも波長  $481\text{nm}$  のピークがある。クエンチングされている領域に向かうに従い、このピークは急速に減少している。また、長波長側になだらかなピークがある。このピークでは、③が最も高い。この理由もまた、欠陥が増加し、その欠陥の準位に捕捉される電子が増加したためだといえる。これ以上クエンチングされた領域では、長波長側のピークも減少している。1 光子励起過程とは異なり、2 光子励起過程では、クエンチングされた領域のスペクトル①および②では  $481\text{nm}$  のピークを観察できない。

図 5.16, 5.17 に、1 光子励起過程および 2 光子励起過程におけるフォトルミネッセンス強度の励起光強度依存性を示す。1 光子励起過程においては励起光強度は  $0.39, 0.56, 0.71\text{MW}/\text{cm}^2$  で、2 光子励起過程においては励起光強度は  $6.67, 11.3, 15.8\text{MW}/\text{cm}^2$  でスペクトルを測定した。励起光強度が減少すると、長波長側にある欠陥に起因するピークよりバンドギャップに相当する  $481\text{nm}$  のピークの方が大きく減少していることが分かった。これは、欠陥の準位はバンドギャップよりも低いいため励起されやすく、励起光強度が低くて

も電子がある程度励起されているためである。一方で、バンドギャップを超えて電子を励起するためには大きなエネルギーの光が必要なため、励起光強度が低くなるとすぐに、バンドギャップを超えて励起される電子の数が減ってしまうためである。

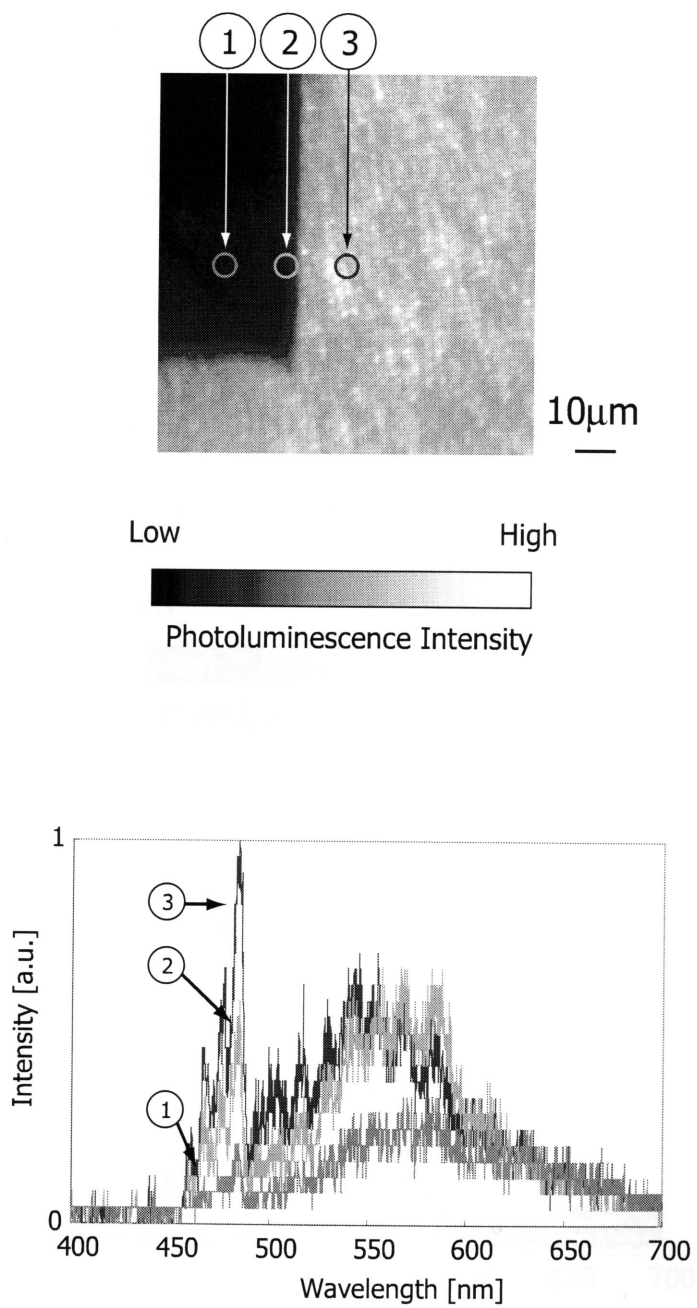


図 5.14: InGaN におけるフォトルミネッセンスのスペクトル (1 光子励起)



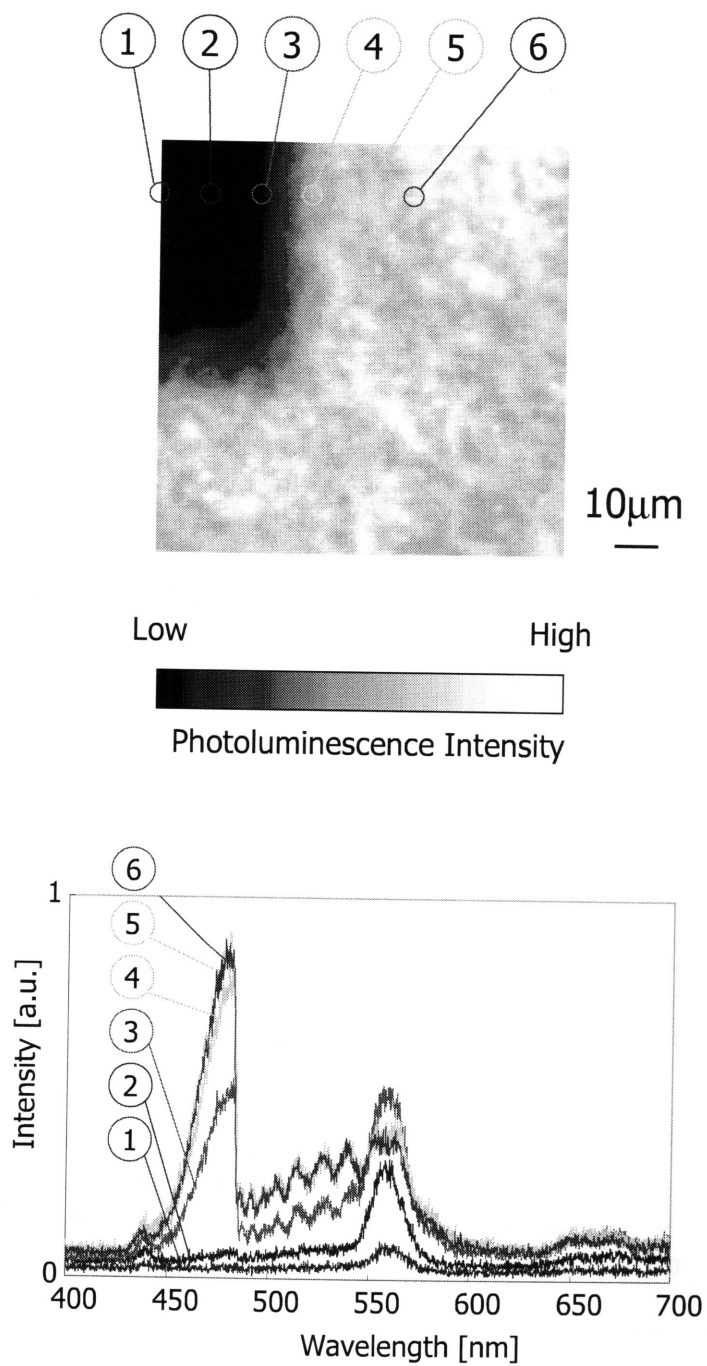


図 5.15: InGaN におけるフォトルミネッセンスのスペクトル (2 光子励起)

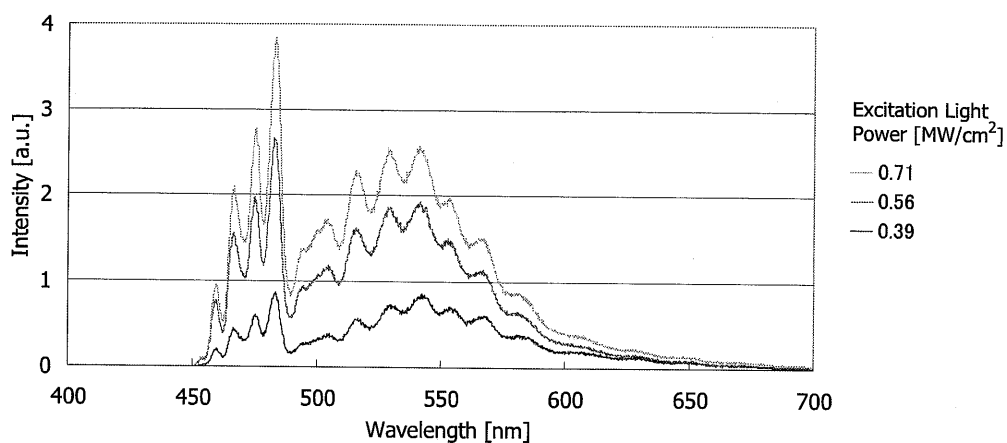


図 5.16: InGaN におけるフォトルミネッセンス強度の励起光強度依存性 (1 光子励起)

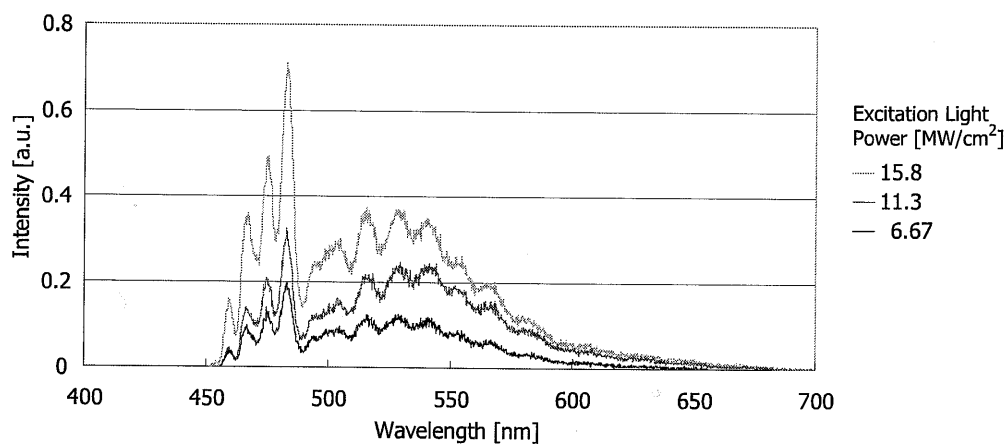


図 5.17: InGaN におけるフォトルミネッセンス強度の励起光強度依存性 (2 光子励起)

## 第6章 総括

ZnSe多結晶の観察では、結晶内部の結晶粒や結晶粒界を3次元的に観察することができた。また、単結晶の観察では、フォトルミネッセンス強度分布が均一であり、結晶の均一性を確認できた。1光子励起、2光子励起それぞれでInGaN結晶のフォトルミネッセンスを測定した。

励起光強度を高くすると、半導体結晶内部のフォトルミネッセンス強度が露光時間の増加と共に低下することを見出した。露光前と露光後のフォトルミネッセンス強度の比は、励起光強度の2乗に比例することが実験から分かった。これは、フォトルミネッセンス強度が低下するという現象が2光子励起に起因していることを示唆している。励起光強度を一定とし、露光時間を200から1000msまで5段階に変え露光した結果、露光時間が長くなるにつれ、クエンチング領域も広くなることが分かった。ビームスポットの2倍の大きさにクエンチング領域が広がっている結果もあり、熱の伝搬によって、クエンチング領域が広がったと推測できる。また、高強度のチタンサファイアレーザーを照射すると、InGaN結晶のフォトルミネッセンスもクエンチングされることが分かった。クエンチングされていない点とクエンチングされた点のスペクトルを測定し比較すると、クエンチングされた点のスペクトルは、欠陥に起因する長波長側のピークの低下は小さく、バンドギャップに相当する短波長側のピークの低下が大きかった。クエンチングが緩やかな点のスペクトルでは、長波長側のピークはクエンチングされていない点よりも高かった。これは、高強度の励起光を照射することにより、高品質の結晶が欠陥の多い結晶に変わってしまったことを示唆する。この現象を用いたデモンストレーションとして、ZnSe単結晶内部にフォトルミネッセンス強度の高低でパターンを作製した。露光時間を0, 1/8, 1/32sと3段階に調節することで、白黒写真のようなパターンを試料内部に6層作製した。また、試料表面から125 $\mu\text{m}$ 内部を1層とし、そこから試料表面に向かって10 $\mu\text{m}$ 間隔でパターンを作製した。パターン作成後、観察した結果、クロストークなくパターンを作製できていることが分かった。また、励起光強度を適切な値にすると、露光時間の増加と共にフォトルミネッセンス強度が上昇することが分かった。この励起光強度で試料内部を走査し、光軸方向の断面をとると、焦平面内だけでなく、光軸方向にもこのフォトルミネッセンスの上昇する領域が制限されていることが分かった。

## 参考文献

- [1] M. Göppert Mayer. über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Appl. Phys.*, Vol. 9, pp. 273–295, 1931.
- [2] W. Kaiser and C. G. B. Garrett. Two-photon excitation in  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 7, pp. 229–231, 1961.
- [3] Winfried Denk, James H. Strickler, and Watt W. Webb. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, Vol. 248, No. 6, pp. 73–76, April 1990.
- [4] Yichi Guo, Q. Z. Wang, N. Zhadin, Feng Liu, S. Demos, D. Calistru, A. Tirkšliunas, A. Katz, Y. Budansky, P. P. Ho, and R. R. Alfano. Two-photon excitation of fluorescence from chicken tissue. *Appl. Opt.*, Vol. 36, No. 4, pp. 968–970, February 1997.
- [5] Steven P. Schilders and Min Gu. Three-dimensional autofluorescence spectroscopy of rat skeletal muscle tissue under two-photon excitation. *Appl. Opt.*, Vol. 38, No. 4, pp. 720–723, February 1999.
- [6] Chris Xu, R. M. Williams, W. R. Zipfel, and W. W. Webb. Multiphoton excitation cross-sections of molecular fluorophores. *Bioimaging*, Vol. 4, No. 3, pp. 198–207, 1996.
- [7] 家田正之, 高橋清, 成田賢二, 柳原光太郎. 電気電子材料ハンドブック. 1987.
- [8] Chris Xu and Watt W. Webb. Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 13, No. 3, pp. 481–491, March 1996.
- [9] 中村収, 河田聡. 多光子顕微鏡の原理とインストゥルメンテーション, 1999.

- 
- [10] 三澤弘明. 多光子吸収によるガラス光メモリー. *O plus E*, Vol. 20, No. 9, pp. 1028–1032, 1998.
- [11] Jianrong Qiu, Kiyotaka Miura, and Kazuyuki Hirao. Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium through a multi-photon absorption process. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, No. 4, pp. 2263–2266, April 1998.
- [12] Daniel Day and Min Gu. Effects of refractive-index mismatch on three-dimensional optical data-storage density in a two-photon bleaching polymer. *Appl. Opt.*, Vol. 37, No. 26, pp. 6299–6304, September 1998.
- [13] Yoshimasa Kawata, Hisahiko Ueki, Yoshimi Hashimoto, and Satoshi Kawata. Three-dimensional optical memory with a photorefractive crystal. *Appl. Opt.*, Vol. 34, No. 20, pp. 4105–4109, July 1995.
- [14] 河田聡. 二光子吸収による光加工技術. *O plus E*, Vol. 20, No. 9, pp. 1044–1048, 1998.
- [15] 石川正彦. 多層構造を有する有機記録媒体を用いた光メモリーに関する研究. Master's thesis, 静岡大学理工学研究科, 1999.
- [16] M. Ishikawa, Y. Kawata, C. Egami, O. Sugiura, N. Okamoto, M. Tsuchimori, and O. Watanabe. Reflection-type confocal readout for multilayered optical memory. *Opt. Lett.*, Vol. 23, No. 22, pp. 1781–1783, November 1998.
- [17] Masaaki Tsuchimori, Osamu Watanabe, Shin ichi Ogata, and Akane Okada. Stable second-order optical nonlinearity of urethane-urea copolymers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 35, April 1996.
- [18] O. Watanabe, M. Tsuchimori, and A. Okada. *J. Mater. Chem.*, Vol. 6, No. 9, p. 1487, 1996.
- [19] Zhongping Chen, D. L. Kaplan, K. Yang, J. Kumar, K. A. Marx, and S. K. Tripathy. Two-photon-induced fluorescence from the phycoerythrin protein. *Appl. Opt.*, Vol. 36, No. 7, pp. 1655–1659, March 1997.
- [20] George Witzgall, Rutger Vrijen, Eli Yablonovitch, Vinh Doan, and Benjamin J. Schwartz. Single-shot two-photon exposure of commercial photoresist for the production of three-dimensional structures. *Opt. Lett.*, Vol. 23, No. 22, pp. 1745–1747, November 1998.

- 
- [21] 工藤惠栄. 分光学的性質を主とした基礎物性図表. 共立出版, 1972.
- [22] 柳田孝司. 量子光学. 朝倉書店, 1981.
- [23] 鶴田匡夫. 応用光学 I. 培風館, 1990.
- [24] Max Born(著), Emil Wolf(著), 草川 徹 (翻訳). 光学の原理 II. 東海大学出版会, 2006.
- [25] Alphan Sennaroglu, Attila Askar, and Fatihcan M. Atay. Quantitative study of laser beam propagation in a thermally loaded absorber. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997.
- [26] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B*, Vol. 53, No. 4, pp. 1749–1761, January 1996.
- [27] D. A. Oulianov, I. V. Tomov, A. S. Dvornikov, and P. M. Rentzepis. Observations on the measurement of two-photon absorption cross-section. *Opt. Commun.*, Vol. 191, pp. 235–243, May 2001.
- [28] Babak Imangholi, Michael P. Hasselbeck, and Mansoor Sheik-Bahae. Absorption spectra of wide-gap semiconductors in their transparency region. *Opt. Commun.*, Vol. 227, pp. 337–341, September 2003.
- [29] R. Baltramiej unas. Nonlinear spectroscopy of deep levels in wide-gap ii-vi semiconductors. *J. Crystal Growth*, Vol. 101, pp. 699–704, 1990.
- [30] Joon Myong Song, Takanori Inoue, Hirofumi Kawazumi, and Teiichiro Ogawa. Determination of two photon absorption cross section of fluorescein using a mode locked titanium sapphire laser. *Analytical Sciences*, Vol. 15, pp. 601–603, June 1999.
- [31] Andreas Schönle and Stefan W. Hell. Heating by absorption in the focus of an objective lens. *Opt. Lett.*, 1998.
- [32] C. B. Schaffer, J. F. Garcia, and E. Mazur. Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser. *Appl. Phys. A*, Vol. 76, pp. 351–354, July 2003.
- [33] I. Ozerov, M. Arab, V. I. Safarov, W. Marine, S. Giorgio, M. Sentis, and L. Nanai. Enhancement of exciton emission from zno nanocrystalline films by pulsed laser annealing. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 226, pp. 242–248, 2004.

- 
- [34] Mihai Oane and Dan Apostol. Mathematical modeling of two-photon thermal fields in laser-solid interaction. *Opt. Laser. Tech*, Vol. 36, pp. 219–222, August 2004.
- [35] Giuseppe Chirico, Fabio Cannone, Giancarlo Baldini, and Alberto Diaspro. Two-photon thermal bleaching of single fluorescent molecules. *Biophys. J.*, Vol. 84, pp. 588–598, January 2003.

## 謝辞

本研究は、静岡大学工学部機械工学科計測情報講座川田研究室において、川田善正教授の指導のもとに行われました。本論文を作成するに際して、最後まで熱意あるご指導を下さった川田善正先生に心から感謝いたします。また、本論文を審査して下さいました金子透教授、佐々木彰教授、江上力助教授に深くお礼を申し上げます。第4章で使用したInGaN結晶は、静岡大学工学部電気電子工学科の角谷正友先生に作製していただきました。深く感謝いたします。最後に、本研究をするにあたり、惜しみないご協力、ご援助を下さった中野雅晴氏、松山剛氏ならびに川田研究室で共に研究を行った太田章博氏と川田研究室の後輩達に深く感謝いたします。



# 本研究に関する学術発表

## 本研究に関する学術発表

1. 鳥澤允, 川田善正, “2光子励起顕微鏡による ZnSe 結晶内部の欠陥の作製” 第 50 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 2003.3.29
2. 鳥澤允, 川田善正, “2光子励起顕微鏡による ZnSe 結晶内部の欠陥の作製” レーザー顕微鏡学会, 理化学研究所 和光本所, 2003.7.2
3. 鳥澤允, 川田善正, “2光子励起顕微鏡によるワイドギャップ半導体材料の内部欠陥の3次元解析” 平成 16 年度 社団法人日本分光学会 春季講演会, 東京大学山上会館, 2004.5.19
4. M. Torizawa and Y. Kawata, “Photoinduced fabrication of defects in ZnSe crystal by two-photon excitation” 12th International Conference on Solid Films and Surfaces, Hamamatsu, Japan, 2004.6.25
5. 鳥澤允, 川田善正, 角谷正友, “1光子, 2光子励起顕微鏡によるワイドギャップ半導体結晶の欠陥観察” 第 66 回応用物理学学会学術講演会, 徳島大学, 2005.9.10
6. M. Torizawa and Y. Kawata, “One- and Two-photon Excitation of Photoluminescence in Wide-gap Semiconductors” 平成 16 年度 社団法人日本分光学会 春季講演会, 東京工業大学, 2005.5.11
7. 鳥澤允, 川田善正, “2光子励起課程による ZnSe 結晶のフォトルミネッセンス増強効果” 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学, 2006.3.22
8. M. Torizawa and Y. Kawata, “Two-Photon Microscopy for Wide-Gap Semiconductors” 16th International Microscopy Congress, Sapporo, Hokkaido, 2006.9.7
9. M. Torizawa and Y. Kawata, “Two-photon-induced quenching of photoluminescence in wide-gap semiconductor crystals” Appl. Phys. Lett. 88, 221105, 2006.5.31

## 付録A ZnSeの物性

### 1. 結晶系

等軸 (cubic) 晶系, せん亜鉛鉱 (zinc-clende) 型構造  $a = 5.6676\text{\AA}$

六方 (hexagonal) 晶系ウルツ鉱 (wurzite) 型のもは  $a = 3.98\text{\AA}$ ,  $c = 6.53\text{\AA}$

### 2. 生成

(a) 単結晶は気相成長法によって作られる. また水平 Stockbarger 炉に, 内面を炭素で被覆して ZnSe を入れた石英ボートを Ar ガスとともに石英管中に封じ, この石英管全体を徐々に水平方向に移動しても良い. 融点での Ar ガスは約 120 気圧になる.

(b) 粉末をプレスしたものを Irtran-4 という.

(c) 腐食液には次のようなものがある.

conc. NaOH 溶液 (温めて使用)

### 3. 熱的・電氣的・機械的性質

密度 ( $\text{g} \cdot / \text{cm}^3$ )	5.27
融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	約 1700
熱伝導率 [ $\text{cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{deg})$ ]	0.045(300K)
硬度 (Knoop 数)	250(Irtran-4)

### 4. 透過および反射

図 A.1 に ZnSe の透過度および反射率曲線を示す.

### 5. 光物性

計算により求めた, せん亜鉛鉱 (zinc-blende) 型に対するバンド構造を図 A.2 に示す. 直接遷移によるエネルギーギャップを表 5 に示す.

せん亜鉛鉱型結晶の透過測定から求めたエネルギーギャップ  $E_g(\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c})$  は,

$$E_g = 2.6 \text{ eV}$$

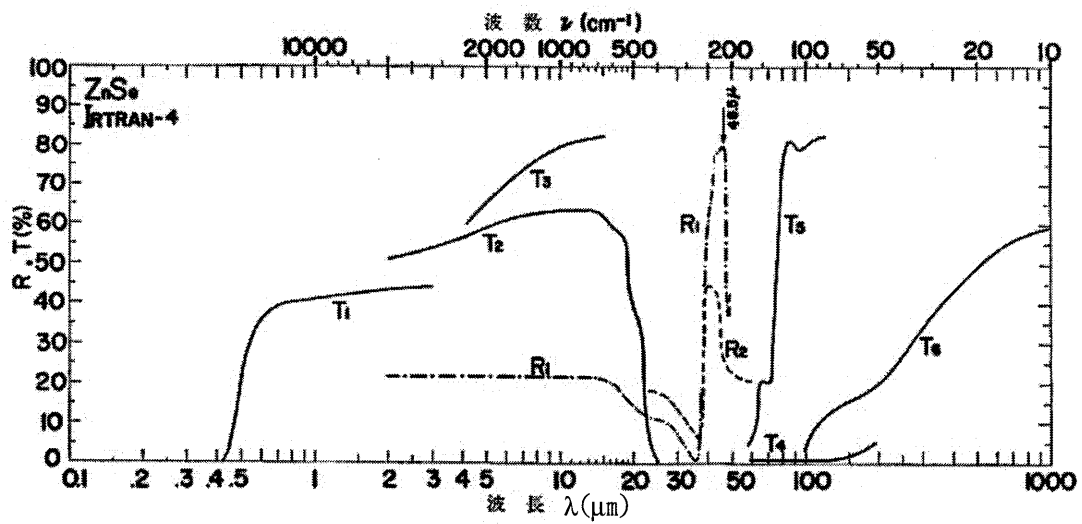


図 47.1 ZnSe の透過度  $T_i (i=1, 2, \dots, 6)$  および反射率  $R_i (i=1, 2)$   
 $T_1(2\text{mm})^{\text{p}}$ ,  $T_2(2\text{mm})^{\text{p}}$ ,  $T_3(2\text{mm})^{\text{p}}$ ,  $T_4(2\text{mm}, 300^\circ\text{K})^{\text{p}}$ ,  
 $T_5(2\text{mm}, \text{液体 H}_2 \text{ 温度})^{\text{p}}$ ,  $T_6(\text{Irtran-4}, 1\text{mm})^{\text{p}}$ ,  
 $R_1(\text{結晶}, \text{入射角 } 30^\circ)^{\text{p}}$ ,  $R_2(\text{Irtran-4}, \text{垂直入射})^{\text{p}}$

図 A.1: ZnSe の透過度および反射率

温度係数  $-8 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$

圧力係数  $0.6 \times 10^{-6} \text{ eV/atm}$

誘電率は,

$$\epsilon_\infty = 5.9, \epsilon_0 = 8.66$$

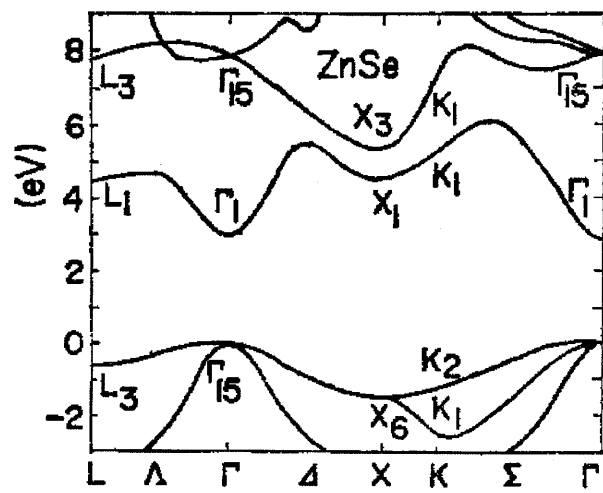


図 A.2: せん垂鉛鉱型 ZnSe のバンド構造 (図中の記号は慣用による)

表 5 ZnSe のバンドギャップ (77K)

記号	遷移	バンドギャップ [eV]
$E_0$	$\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}$	2.80
$E_0'$	$\Gamma_{15v} - \Gamma_{15c}$	7.6
	$\Delta_0$	0.43
$E_1$	$\Delta_3 - \Delta_1$	4.85
	$\Delta_1$	0.35
$E_1'$	$L_{3v} - L_{3c}$	9.1
$E_2$	$X_{5v} - X_{1c}$	6.4

$\Delta_0, \Delta_1$ , spin-orbit splitting;  $v$ , valence band;  $c$ , conduction band.

## 付録B ダイクロイックミラー

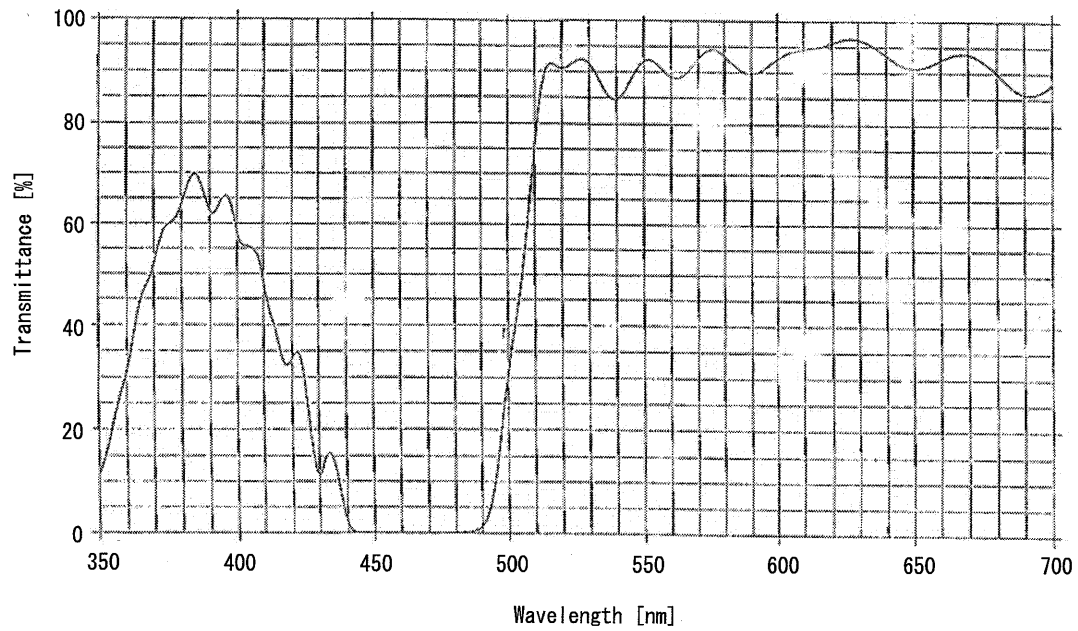


図 B.1: The character of dichroic mirror