

近接場走査型顕微鏡による不安定点滅現象（窒化物半導体）の観測

コース	基盤科学コース
学籍番号	050111
氏名	及川 虎太郎
指導教員	ルジェロ・ミケレット

Recent advances in studies for InGaN/GaN have led to high-brightness green and blue light emitting diodes (LED). InGaN/GaN are currently used for many applications, for example, full color display, white (RGB) lighting or illumination and the creation of shorter wavelength devices for optical data storage. We observed an optical instability blinking phenomena in the photoluminescence of InGaN single quantum well. We investigate this by a nanometer-resolution scanning near-field optical microscope (SNOM) and studied the time/intensity profile of this phenomena in local area by SNOM for analysis of the blinking behavior.

近年、青色発光ダイオード (Blue Light Emitting Diode) の高輝度化に伴い発光ダイオード実用化の可能性は大きく広がった。しかし、その材料である InGaN/GaN の物性については未だ明らかではない。それは一般的に構造欠陥の多くが発光プロセスに対して障害になると考えられているのにも関わらず、多量の構造欠陥を含む InGaN/GaN 系発光ダイオードは高輝度を実現出来ている点からである。また、この構造欠陥と関係性が考えられている InGaN/GaN 系発光ダイオードの発光表面における不安定点滅現象 (Blinking Phenomena) もその物理的解釈が明らかでない。今回、測定装置として SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope) を使用し、その光学特性を測定した。SNOM は、材料表面の近接場光を検出することにより、回折限界を超えて局所領域での光学測定が可能である。本研究では、この不安定点滅現象について SNOM 装置で調べることにより InGaN/GaN の物性について解釈を深めることを目的とする。InGaN/GaN 系発光ダイオードに観測される不安定点滅現象の特徴として次のことが分かっている。その点滅の強度変化は大きく、明滅現象と考えられる変化が観測されている。また、その時間的周期は平均して 1 秒間に数回程度であるものが多いが、詳しくは複雑な現象であると考えられている。(図 1)

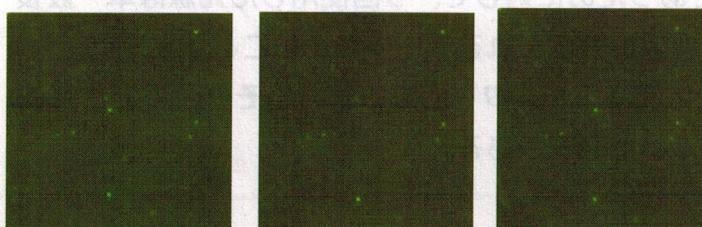


図 1 不安定点滅現象 (CCD カメラによって 10 秒ごとに撮影) 画像中央部の発光ドットが時間的に明滅している

本研究に使用した SNOM 装置の特徴として、ペンシル型のプローブを使用したこと、レーザー (325 nm ; UV 光) による特定波長の選択励起などがある。観察条件は室温。この SNOM を利用し、局所領域における InGaN/GaN 系発光ダイオードの光学特性を測定した。（図 2）これらは SNOM によって得られる 3 種類の信号をイメージ化した図である。Tp (Topology) 、Sf (Shear Force) 像は試料表面の形状を示している。Sf 像から試料表面に大きな凹凸はなく、かなりフラットな状態であることがわかる。また、SNOM 像から発光の不均一性を確認することが出来る。これにより、局所領域においても InGaN 層の発光は不均一であることがわかった。

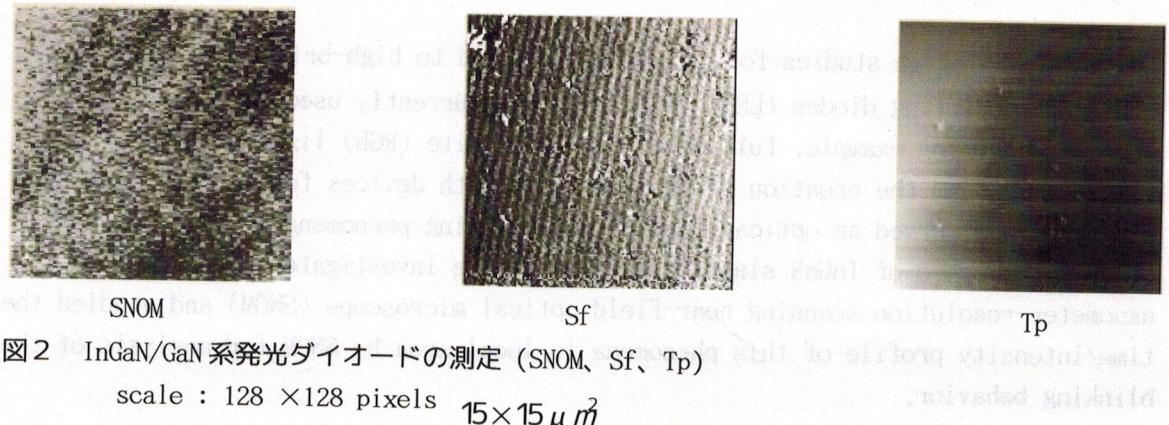


図2 InGaN/GaN 系発光ダイオードの測定 (SNOM、Sf、Tp)
scale : 128×128 pixels $15 \times 15 \mu m^2$

さらに、局所領域において時間的に発光強度を測定し、その周期性を調べるため Matlab を使い高速フーリエ解析した結果（図3）、不安定点滅現象と考えられる 5 Hz 付近に特徴的なピークを得ることができた。

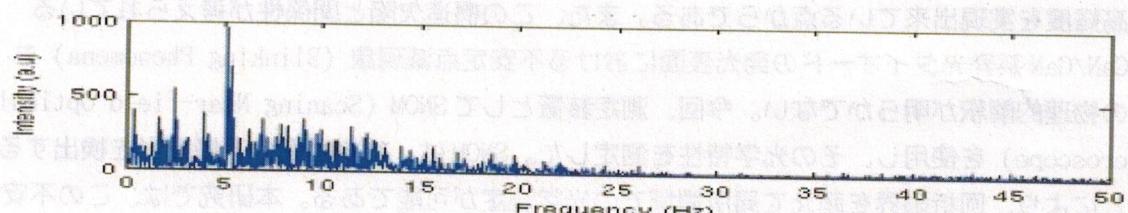


図3 局所領域における発光シグナルの FFT 解析

光ファイバープローブの型別特性を把握することで InGaN 系発光ダイオードの発光表面の SNOM 像を得ることに成功した。今まで不安定現象が観測されていた励起光源は複数の波長をもつ強い UV 光であったのに対して、今回使用した光源は単一波長である。この条件下で不安定点滅現象と考えられるデータを得ることが出来た。今後、SNOM により不安定点滅現象に関するデータを収集、解析しその原因とされる構造欠陥との関係性を明らかにしていく必要がある。

卒業論文

語訳 章と表

近接場走査型顕微鏡による不安定点滅現象（窒化物半導体）の観測

東洋英和女学院不^スト^リー^ト

MONS^スト^リー^ト

里思のMONS^スト^リー^ト

光電^スト^リー^ト

宝瓶の光電^スト^リー^ト

本職半導体^スト^リー^ト研究室^スト^リー^ト 葉と葉

里思の想定^スト^リー^ト 実不^スト^リー^ト 葉と葉

朝日新報^スト^リー^ト

立憲^スト^リー^ト

黒波^スト^リー^ト そ^トー^ト

横浜市立大学 国際総合科学部 国際総合科学科 基盤科学コース

ルジェロ・ミケレット研究室

及川 虎太郎

目次

第1章 緒言

1-1 青色発光ダイオード

1-2 不安定点滅現象

1-3 SNOM

第2章 SNOMの原理

2-1 近接場光

2-2 近接場光の測定

第3章 窒化物系化合物半導体 InGaN/GaN

第4章 不安定点滅現象の物理

4-1 構造欠陥

4-2 深い準位

4-3 シュタルク効果

第5章 SNOM装置

第6章 SNOMによる InGaN/GaN 系半導体の測定

6-1 サンプル

6-2 測定結果

6-3 光ファイバープローブによる違い

第7章 SNOM 信号のフーリエ解析

7-1 発光シグナルの検出

7-2 発光シグナルのフーリエ解析

7-3 ブランクデータ

第8章 結語

参考文献

第1章 緒言

1-1 青色発光ダイオード

近年、青色発光ダイオード (Blue Light Emitting Diode) の高輝度化に伴い発光ダイオード実用化の可能性は大きく広がった。発光ダイオードにおいて光の3原色 (RGB) が揃つことにより、フルカラーディスプレイ、一般照明としての市販化が考えられる。このように青色発光ダイオードの開発成功は半導体発光デバイス研究に大きな結果をもたらした。しかし、その材料である InGaN/GaN の物性については未だ明らかではない。その大きな原因として結晶構造の欠陥が考えられる。それは一般的に構造欠陥の多くが発光プロセスに対して障害になると考えられているにも関わらず、多量の構造欠陥を含む InGaN/GaN 系発光ダイオードは高輝度を実現出来ている点からである。また、この構造欠陥と関係性が考えられている InGaN/GaN 系発光ダイオードの発光表面における不安定点滅現象 (Blinking Phenomena) もその物理的解釈が明らかでない。本研究では、この不安定点滅現象について調べることにより InGaN/GaN の物性について解釈を深めることを目的とする。

1-2 不安定点滅現象

InGaN/GaN 系発光ダイオードに観測される不安定点滅現象の特徴として次のことが分かっている。その点滅の強度変化は大きく、明滅現象と考えられる変化が観測されている。また、その時間的周期は平均して 1 秒間に数回程度であるものが多いが、詳しくは複雑な現象であると考えられている。この点滅現象にはその強度に関して大きく分けて 2 つの種類が観測されている。一つには、強度のレベルが二値化されていて時間によりその二つのレベルが切り替わる二値化された点滅現象である (図 1-1)。それに対して、そのレベルが複数存在し、様々な強度レベルをとりながら点滅する、ノイズライクな点滅現象が観測されている。

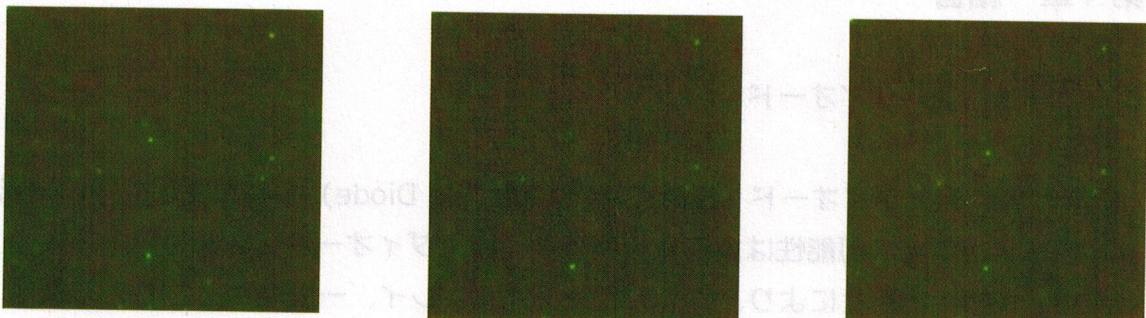


図 1-1 不安定点滅現象 (CCD カメラによって 10 秒ごとに撮影)

1-3 SNOM

現在、材料表面の局所領域における光学的特性の解析は高機能光学デバイスの開発において重要である。従来の光学顕微鏡の性能では回折限界の理論から局所領域における光学信号を観測、分析することは不可能であった。しかし、近接場走査型光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope ; SNOM) は、材料表面の近接場光を検出することにより、回折限界を超えて局所領域での光学特性を観測することが可能である。これにより、近接場走査型光学顕微鏡を活用した様々な分野の研究が期待されている。(図 1-2)



図 1-2 研究に使用した SNOM 装置

2-1 近接場光

近接場光の発生として、入射光の波長に比べ、かなり小さい直径 a の球に光を照射する場合を考える。（図2-1）入射光の多くは透過、反射、散乱など球表面から独立した空間に伝搬していくが、同時に球表面に沿った空間を伝搬しない光が発生する。それが近接場光である。近接場光は球表面に沿って伝搬する平面波であり、そのエネルギーは球表面から遠ざかるに従い \exp 的に減少する。そして、球表面からおよそ球の直径と同じ a はなれている位置でエネルギー値はほぼ0になる。つまり、近接場光は、球の直径程度の厚みを持つ光の膜のようなものである。

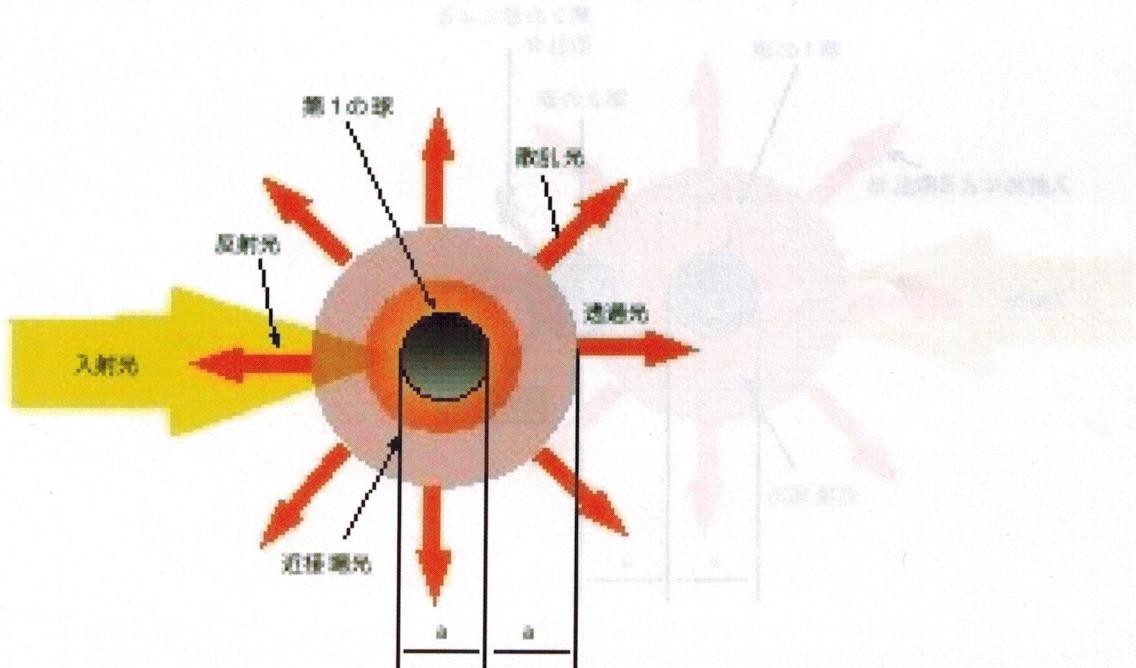


図2-1 近接場光の発生

近接場光は表面付近に発生し、表面から遠ざかる方向には伝搬しないので、測定するためには近接場光の存在する領域に近接場光を散乱させる第2の球を用意する必要がある。この第2の球を測定する第1の球表面にそって走査することによって、近接場光を測定することが可能である。この原理を利用し、近接場光により回折限界を超えて局所領域において光学的特性を観察する顕微鏡が、近接場走査型光学顕微鏡（SNOM）である。第2の球、つまりプローブとして実際に用いられているのが先鋭化された光ファイバーである。（図2-2）

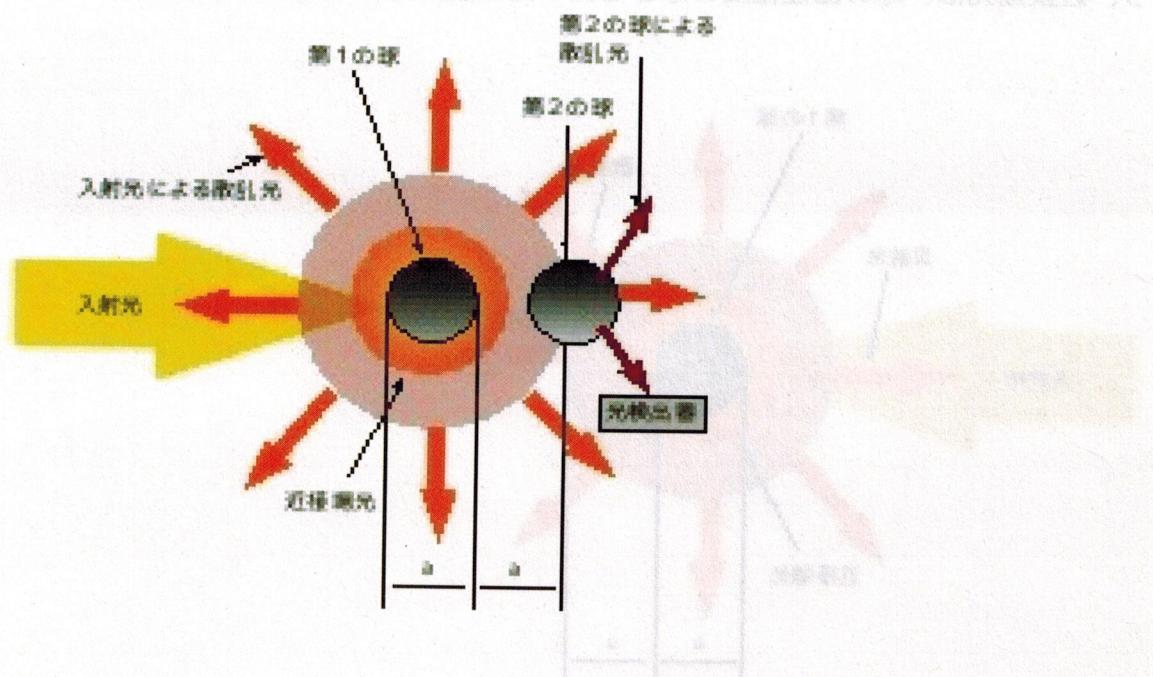


図2-2 近接場光の検出

第3章 壱化物系化合物半導体 InGaN/GaN

InGaN/GaN は広いバンドギャップをもつ半導体材料として知られている。高輝度化を実現した InGaN/GaN 系発光ダイオードは GaN/InGaN/GaN の 3 層構造である。

(図3-1) このエネルギー構造を考えると GaN 層に対して InGaN 層は金属である In をドープしているのでエネルギーギャップ (禁制帯) が小さくなる。(GaN の禁制帯は約 3.4eV である) これにより、井戸のような凹みのある構造になり、これが単一量子井戸構造 (Single Quantum Well: SQW) である。(図3-2) 次に、このような構造に対して励起光を照射する。そして、励起された電子はエネルギー準位の低い InGaN 層に集中し、ホールと再結合することにより発光を行う。

(図3-3) このように電子、ホールが局在化することによって再結合の可能性が高まり従来より高輝度化が実現している。

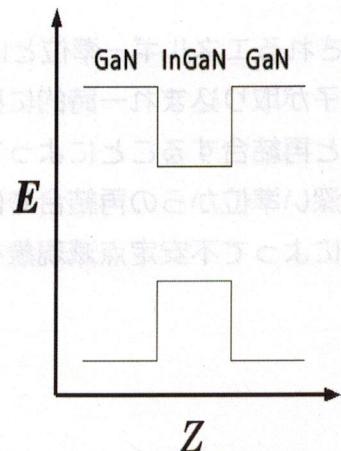
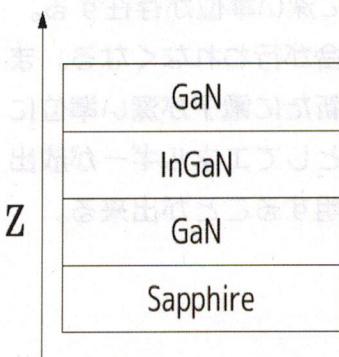


図3-1 InGaN LED 構造

図3-2 InGaN LED エネルギー構造

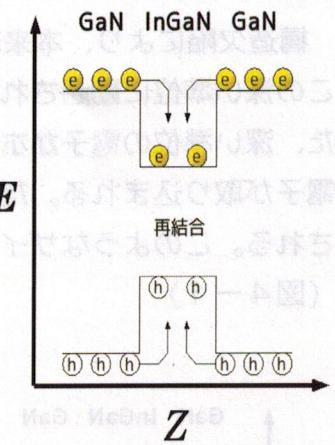


図3-3 SQW 発光プロセス

4-1 構造欠陥

現在、InGaN系発光ダイオードの不安定点滅現象に関して、その全てが明らかでないことは前述の通りである。しかし、その物理的モデルとして構造欠陥との関係が指摘されている。この章では、構造欠陥と不安定点滅現象の関連性について代表的なモデルを示す。InGaN系発光ダイオードは、エピタキシャル単結晶成長に適した格子定数の合う基盤が存在しない。このことから、比較的安価で高温に耐えることの出来るサファイアが基盤として使われている。このため従来の発光ダイオード材料より多くの構造欠陥が含まれてしまう。そして、一般にこの構造欠陥を原因とする2つの効果が知られている。

4-2 深い準位

構造欠陥により、本来想定されるエネルギー準位とは別に深い準位が存在する。この深い準位に励起された電子が取り込まれ一時的に再結合が行われなくなる。また、深い準位の電子がホールと再結合することによって、新たに電子が深い準位に電子が取り込まれる。ただし深い準位からの再結合では熱としてエネルギーが放出される。このようなサイクルによって不安定点滅現象を説明することが出来る。

(図4-1)

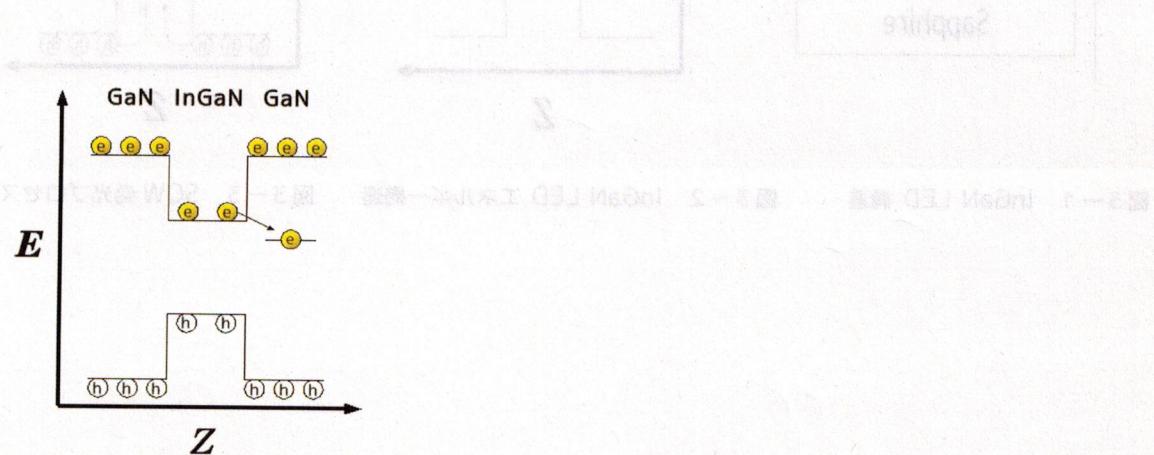


図4-1 深い準位（ディープトラップ効果）

4-3 シュタルク効果

また、深い準位に電子が存在することで、内部電界が発生する。これにより、エネルギー構造に歪みを与え、波動関数の重なりが変化する。これをシュタルク効果と言う。このシュタルク効果で波動関数の重なりが変化することが発光プロセスの障害となる。また、深い準位による効果と同様なサイクルによって、不安定点滅現象を説明することが出来る。（図4-2）

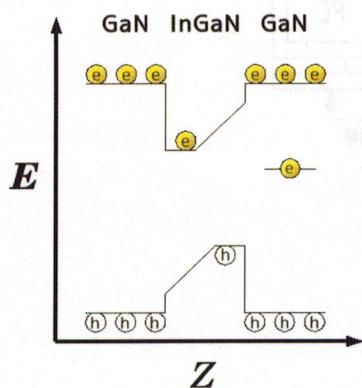


図4-2 シュタルク効果

第5章 SNOM装置

本研究において（図5-1）に示すSNOM装置を使用した。特徴として、ペンシリ型のプローブを使用したこと、レーザー（325 nm ; UV光）による特定波長の選択励起などがある。観察条件は室温。

使用したプローブはメンスカス・エッティングによるオリジナルプローブであり、ふつ酸緩衝溶液を用いて作製した。

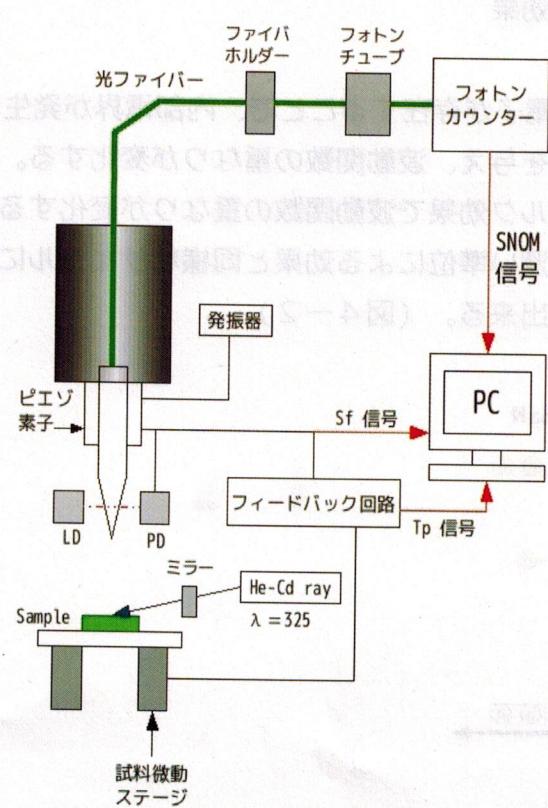


図 5-1 SNOM 装置

SNOM 設定パラメーター

フィードバック回路 Responce : 0.57 I : 9.4 D : 5.1 Gain : 0

SF Lock-in Amp Sens : 1V Time : 10ms Piez Mod : 3.65Hz Piez Ampl : 13.5V

Photon Counter Gate : 32ms Filters : nothing

第6章 SNOMによるInGaN/GaN系半導体の測定

6-1 サンプル

本研究で使用したサンプルを示す。(図6-1)サンプルの発光波長は540 nmである。

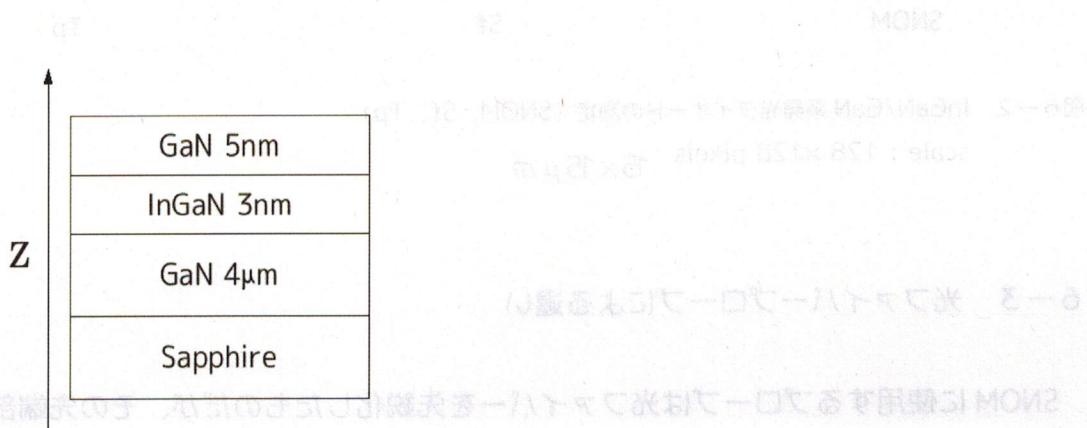


図6-1 実験サンプル(InGaN/GaN系発光ダイオード)の構造

6-2 測定結果

本研究では、SNOMを利用し、局所領域におけるInGaN/GaN系発光ダイオードの光学特性を測定した。(図6-2)

これらはSNOMによって得られる3種類の信号をイメージ化した図である。Sf(Shear Force)像は試料表面の形状を示している。Sf像から試料表面に大きな凹凸はなく、かなりフラットな状態であることがわかる。また、SNOM像から発光の不均一性を確認することが出来る。これにより、局所領域においてもInGaN層の発光は不均一であることがわかった。

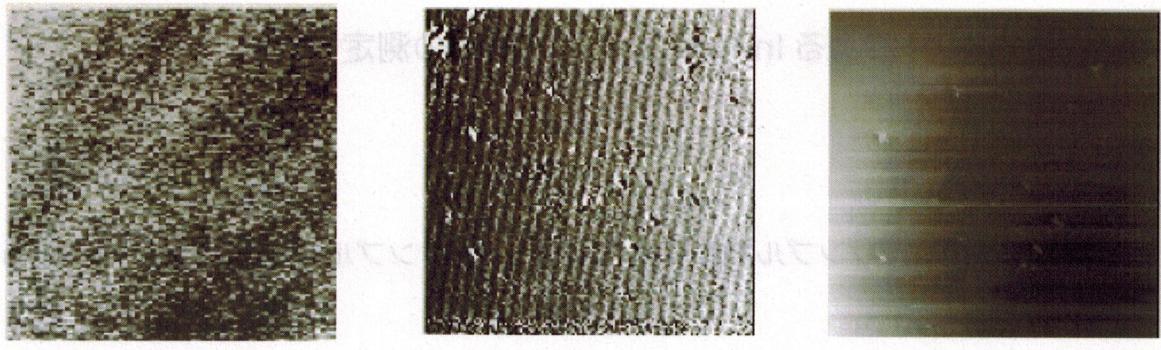


図6-2 InGaN/GaN系発光ダイオードの測定 (SNOM、Sf、Tp)

scale : 128×128 pixels $15 \times 15 \mu m^2$

6-3 光ファイバープローブによる違い

SNOMに使用するプローブは光ファイバーを先鋭化したものだが、その先端部の形によって数種類に分類される。その種類によって性質は異なり、用途によって使い分けることが望ましい。代表的なプローブの例としてペンシル型、小クラッド径型がある。（図6-3）また、一般的な試料において解像度は非常に重要なファクターである。解像度が高く、汎用性があるプローブが小クラッド径型である。しかし、プローブ一般において、解像度の高さと光感度は反比例の関係にあることが知られている。このことから、今回の研究サンプルにおいて小クラッド径型のプローブでは感度が足りずSNOM像を得ることが出来なかつたと考えられる。つまり、本研究では、解像度の点では小クラッド径型に劣るペンシル型の使用が、感度の点から考えて必要である。

(a)ペンシル型 (b)小クラッド径型



図6-3 光ファイバープローブの違い

第7章 SNOM 信号のフーリエ解析

7-1 発光シグナルの検出

(図6-2) の SNOM 像に対し、1ドット ($0.12 \times 0.12 \mu m^2$: PointA,B,C) を適当に選ぶ。 (図7-1)

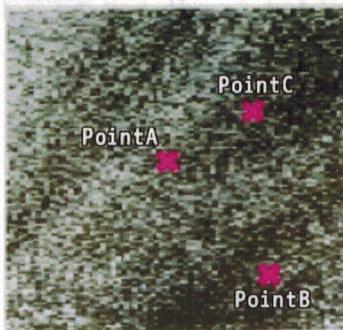
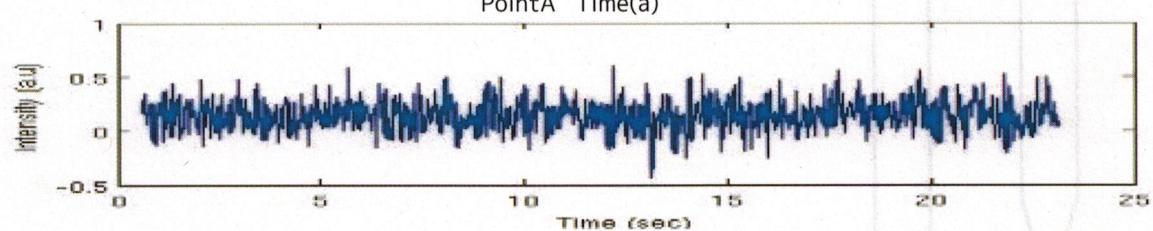


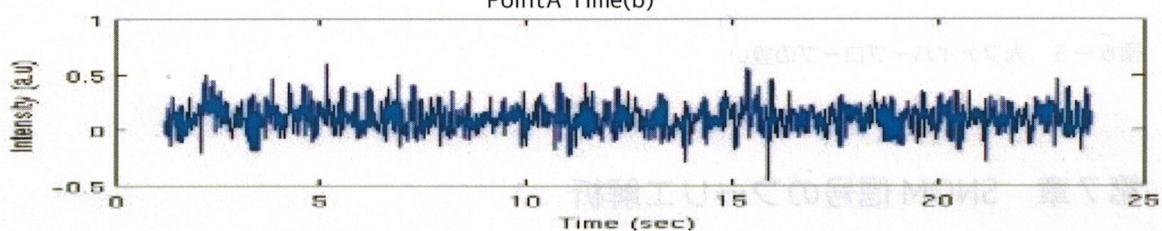
図7-1 選択ポイント (PointA,B,C)

オシロスコープにより時間的な発光強度 (シグナル) について測定した。
(PointA,B,C に対して適当な20秒間を2回ずつ測定した。) (図7-2)

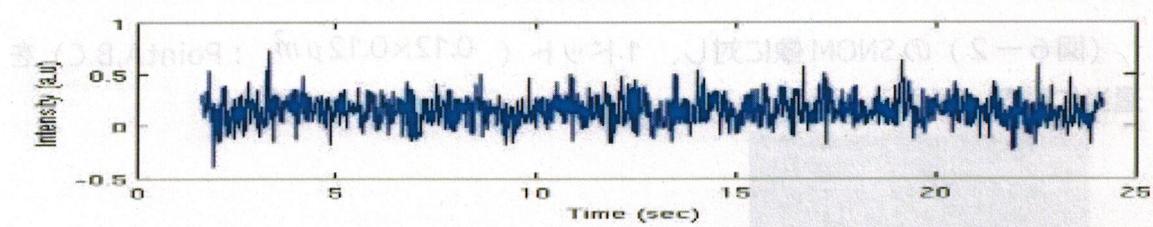
PointA Time(a)



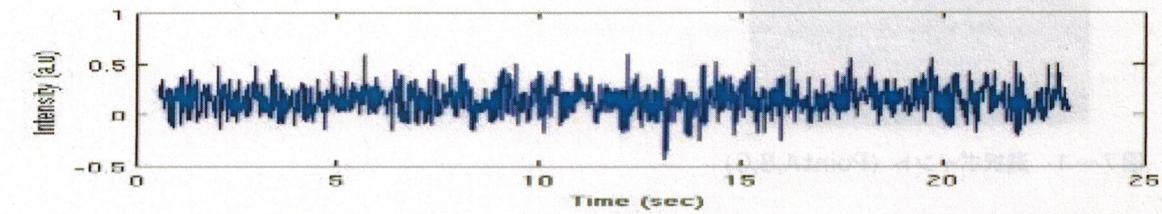
PointA Time(b)



PointB Time(a)



PointB Time(b)



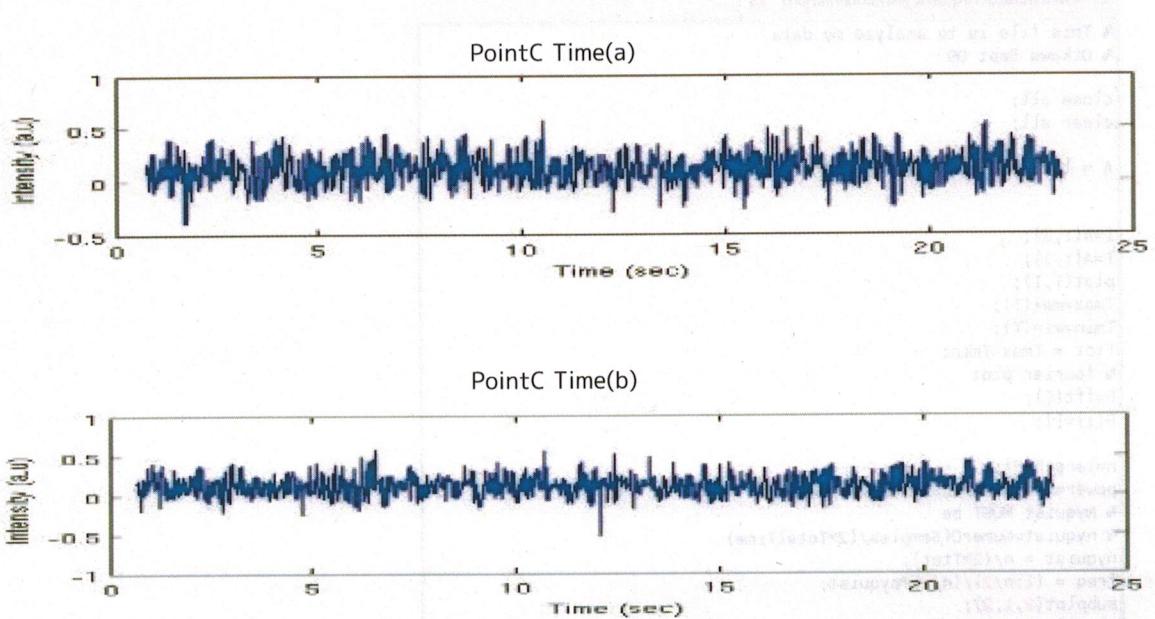


図7-2 発光表面局所領域による強度、時間のシグナル

7-2 発光シグナルのフーリエ解析

得られた6つのデータ（図7-2）に対して周期性を調べるためにMatlabを使いフーリエ解析を行なった。（図7-4）

MatlabでFFTを行なった際のプログラムを(図7-3)に示す。

以下は、Matlabで実行されたFFT関数の例です。

```

% データ読み込み
load signal.mat; % 信号データを読み込む
f = 100; % サンプリング周波数 (Hz)
N = 1000; % データ点数
t = (0:N-1)/f; % 時間軸 (sec)
x = sin(2*pi*f*t); % 信号生成
% FFT実行
X = fft(x);
% 周期性検出
P = abs(X);
F = f * (0:N-1);
% 周期表示
T = N/f;
for i = 1:N
    if P(i) >= P_max
        P_max = P(i);
        F_max = F(i);
    end
end
T_max = T/F_max;

```

```

AnalizeDataFrequencyAndIntensity.m

% This file is to analyze my data
% Oikawa Sept 09

close all;
clear all;

A = load('TEK0000+.csv');

I=A(:,2);
T=A(:,1);
plot(T,I);

Tmax=max(T);
Tmin=min(T);
Ttot = Tmax-Tmin;
% fourier plot
F=fft(I);
F(1)=[];
n=length(F);
power=abs(F(1:floor(n/2))).^2;
% Nyquist MUST be
% nyquist=NumerOfSamples/(2*TotalTime)
nyquist = n/(2*Ttot);
freq = (1:n/2)/(n/2)*nyquist;
subplot(2,1,2);
plot(freq,power);

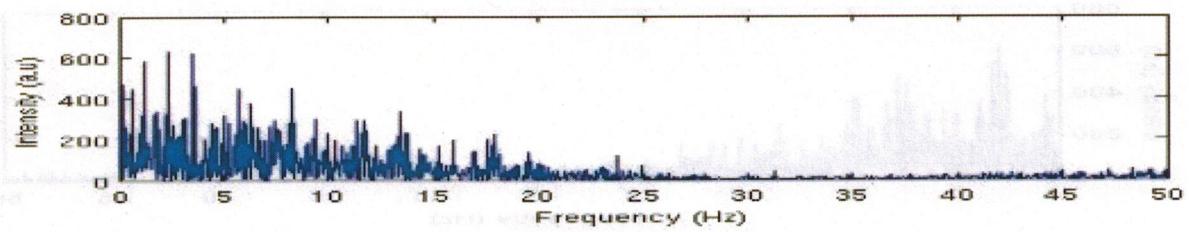
xlabel('Frequency (Hz)');
ylabel('Intensity (a.u)');
title('FFT');
subplot(2,1,1);
plot(T,I);
xlabel('Time (sec)');
ylabel('Intensity (a.u)');
title('signal');

```

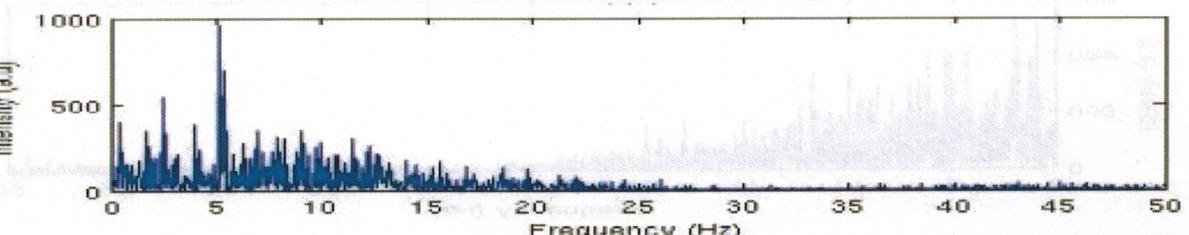
図7-3 FFT プログラム

解析の結果、全体的に低い周波数に特徴が確認出来る。これは、どのポイント、時間に関しても、比較的ゆっくりとした（1秒間に数回程度）強度変化の周期が存在することを示している。また、Point A Time(b)において、5 Hz に特徴的なピークが観測された。これは、不安定点滅現象を CCD カメラで観察した結果と一致する。しかし、Point A Time(a)においては同じようなイメージを得られなかった。

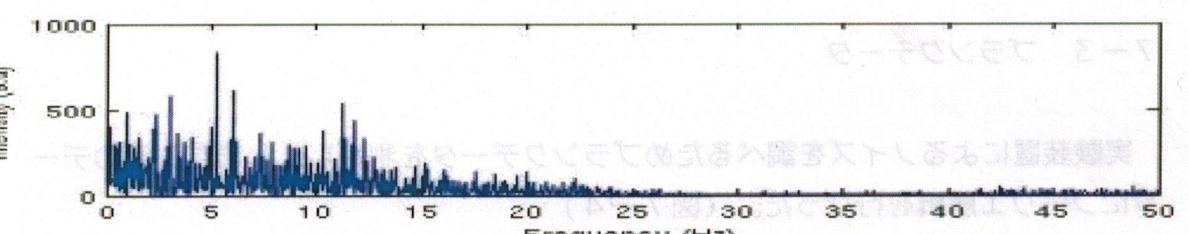
PointA Time(a)



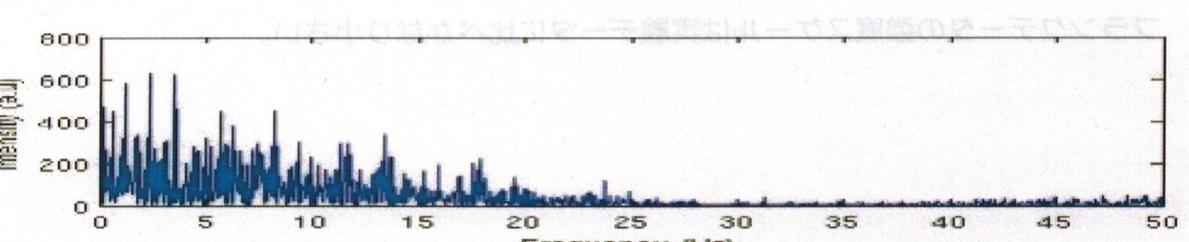
PointA Time(b)



PointB Time(a)



PointB Time(b)



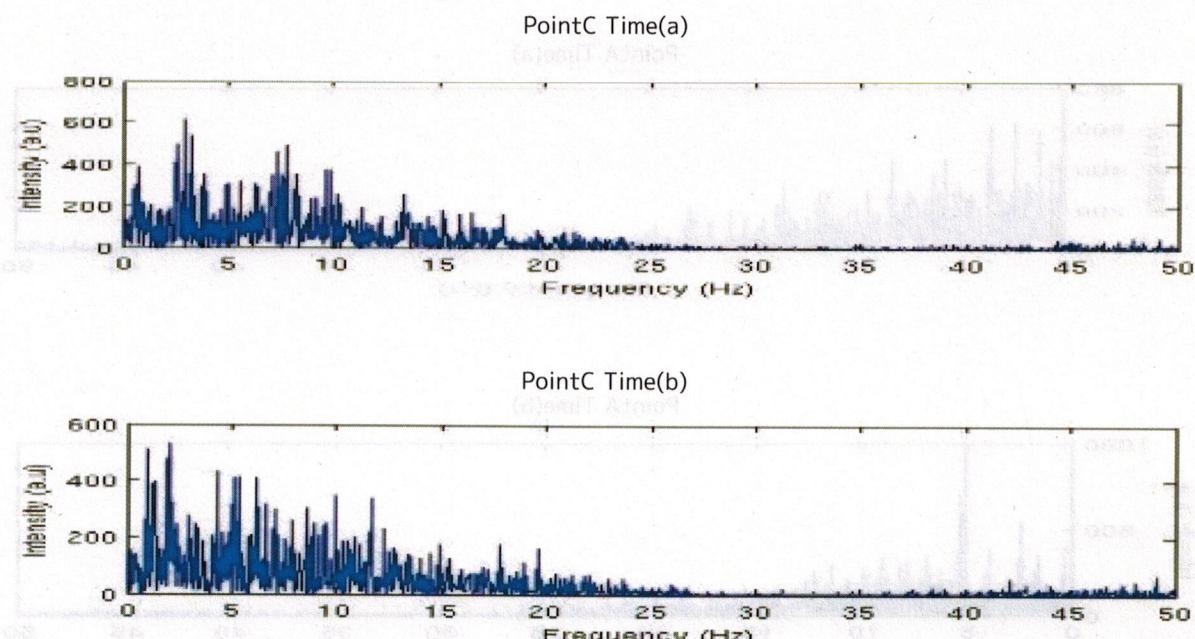


図7-4 シグナルデータのフーリエ解析

7-3 ブランクデータ

実験装置によるノイズを調べるためにブランクデータを測定した。また、そのデータにフーリエ解析を行なった。（図7-4）

ブランクデータには、高周波数側に特徴的なピークを観測した。これは、今回使用したSNOM装置（フォトンカウンター）の積分時間（32 ms）と一致する。また、ブランクデータの強度スケールは実験データに比べかなり小さい。

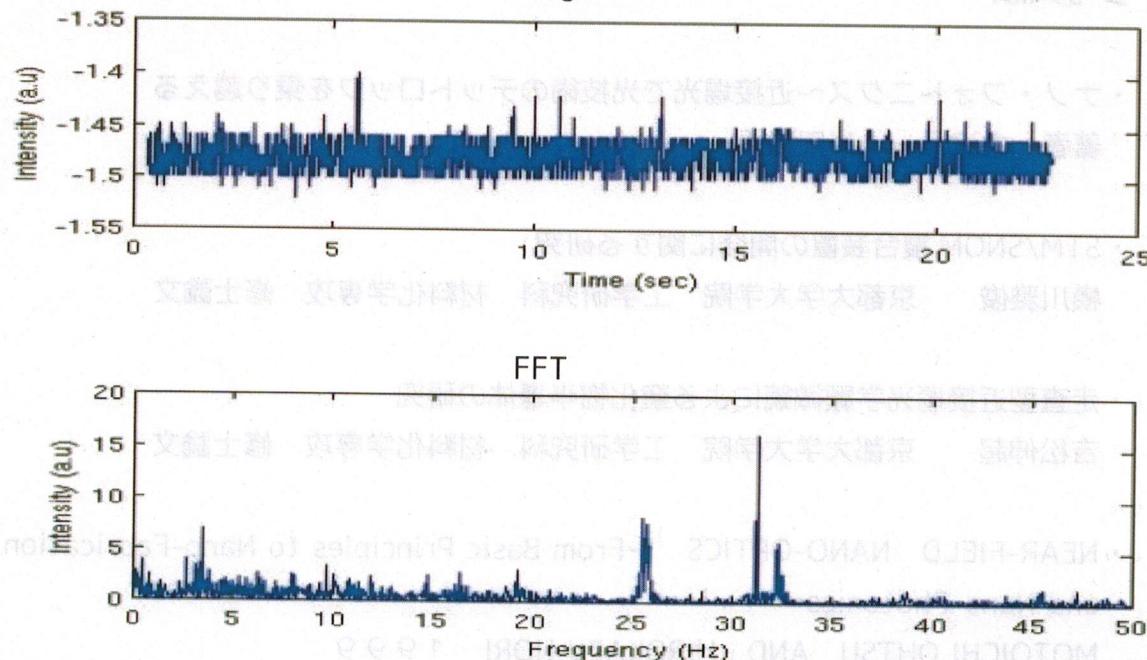


図7-4 ブランクデータ（シグナル、フーリエ解析）

第8章 結語

本研究では、光ファイバープローブの型別特性を把握することで InGaN 系発光ダイオードの発光表面の SNOM 像を得ることに成功した。また、局所領域において時間的に発光強度を測定することにより、不安定点滅現象と考えられるデータを得ることができた。He-Cd レーザーを使用した直接単一波長励起により、理想的な InGaN 系発光ダイオードの発光プロセスを想定している。今まで不安定現象が観測されていた励起光源は複数の波長をもつ強い UV 光であったのに対して、今回使用した光源は単一波長である。この条件下で不安定点滅現象と考えられるデータを得ることが出来た。今後、SNOM により不安定点滅現象に関するデータを収集、解析しその原因とされる構造欠陥との関係性を明らかにしていく必要がある。

参考文献

- ・ナノ・フォトニクス～近接場光で光技術のデットロックを乗り越える
著者 大津元一 米田出版
- ・STM/SNOM 複合装置の開発に関する研究
横川雅俊 京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻 修士論文
- ・走査型近接場光学顕微鏡による窒化物半導体の研究
吉松伸起 京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻 修士論文
- ・NEAR-FIELD NANO-OPTICS ~From Basic Principles to Nano-Fabrication and Nano-Photonics~
MOTOICHI OHTSU AND HIROKAZU HORI 1999
Kluwer Academic/Plenum Publishers
- ・Observation of optical instabilities in the photoluminescence of InGaN single quantum well
Ruggero Micheletto, Masayoshi Abiko, Akio Kaneta, Yoichi Kawakami, Yukio Narukawa and Takashi Mukai
APPLIED PHYSICS LETTERS 88,061118(2006)
- ・Near-field evidence of local polarized emission centers in InGaN/GaN materials
Ruggero Micheletto, Maria Allegrini and Yoichi Kawakami
APPLIED PHYSICS LETTERS 95,1(2009)