

■テクニカルノート■

## 多目的分析装置の立ち上げ

中田穰治<sup>1,4</sup> 斎藤保直<sup>1</sup> 川崎克則<sup>2</sup> 服部俊幸<sup>3</sup>

### Development of Multi-purpose Spectroscopy System

Jyoji Nakata<sup>1,4</sup>, Yasunao Saito<sup>1</sup>, Katsunori Kawasaki<sup>2</sup> and Toshiyuki Hattori<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Information Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken, 259-1293, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering

<sup>3</sup> Research Laboratory of Nuclear Reactor, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo-to, 152-8550, Japan

<sup>4</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: jyojin@info.kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** Photo-Luminescence (PL) and Cathode-Luminescence (CL) apparatus were designed and created for measurements of fluorescent light from many kinds of semiconductors and other various high-functional materials. A 375-nm wavelength ultra-violet laser beam focused in ~5 μm diameter at a target surface is used for stimulating target materials in PL measurement. A well-collimated electron beam of several micro amperes at maximum energy of 30-keV is used for stimulating target materials in CL measurement. Luminescences between 200 nm-950 nm wavelengths are introduced into a single crystal Ge detector via the light-fiber. One photon produces one electron via the photoelectric effect in Ge crystal. Thus, according to the number of incident photons, the same number of electrons is produced and emitted from Ge crystal and introduced into a photo-multiplier, which amplifies these electron numbers by about one million. These amplified electrons are introduced into a high-sensitivity current meter. Thus, luminescence intensity is proportional to current intensity. Even one photon can be detected by this analysis system. We successfully observed luminescence from fluorescent oil painted on the Si substrate and luminescence from the GaAs semiconductor substrate.

**Keywords:** photo-luminescence, cathode-luminescence, RHEED, Q-Mass

### 序論

情報科学科中田研究室においては、高速反射電子線回折法(RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction)、電子ビーム励起蛍光分析(カソードルミネッセンス法、CL法)、光励起蛍光分析法(フォトルミネッセンス法、PL法)、質量分析法(Q-Mass)などが可能な多目的分析装置を自作している。これら測定方法<sup>1-5)</sup>は、ダイヤモンドを始めとする各種半導体や、カーボンナノチューブ等の高機能材料の分析に不可欠な装置である。

2005年度はRHEED測定について完全ではないが一応の目処が付いたので、2006年度はPL法、CL法を中心に、各種半導体材料の定性的物性評価ができるようにするのを目標とした。その為に装置全体の構成を設計し、光軸調整を含む立ち上げを行った。さらに、実際に各種半導体材料を測定・評

価することを試みた。最後に、これら各種装置の使い方を、分かりやすいマニュアルとしてまとめた。

### 材料と方法

#### フォトルミネッセンス法(PL法)

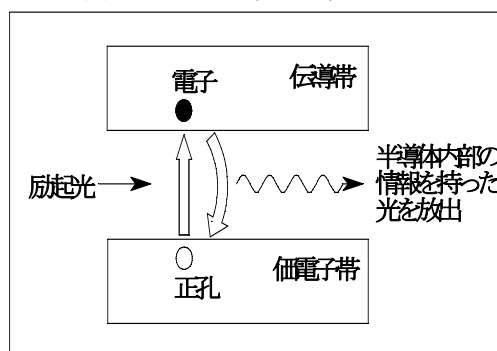


図1. エネルギーバンド図と電子の励起.

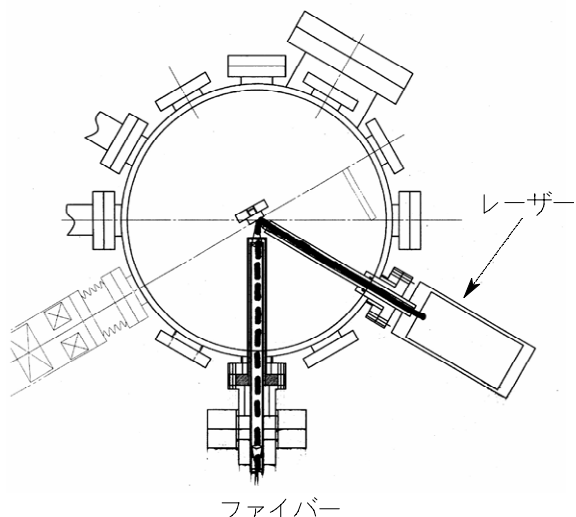


図 2. PL 装置、CL 装置の上から見た図.

伝導帯と価電子帯の間にある、電子のエネルギー状態として存在し得ない領域が禁止帯である。禁止帯よりも高いエネルギーを持つ光を半導体等の試料に当てると、価電子帯に正孔、伝導帯に電子が生成される。この時、熱平衡状態よりも過剰な数の正孔、電子対があり、それらが平衡状態に戻ろうと再結合する時、光を放出する。これを、蛍光（ルミネッセンス）という。ここで出た光を後に説明する分光器に入れ、観測されたスペクトルから物質を評価する。

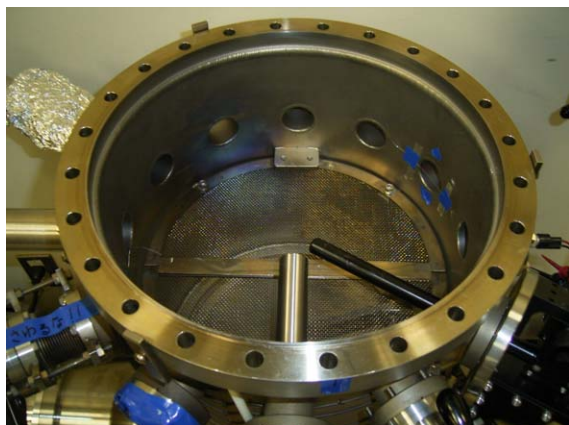


図 3. 実際のチャンパー写真。右の黒い筒から PL 励起用のレーザービームが、左からは CL 励起用の電子ビームが射出される。中央の筒は蛍光の集光系である。CL 測定時にはチャンパーを真空に引く。

### カソードルミネッセンス法 (CL 法)

ルミネッセンスを観測する際に、レーザー光の代わりに電子銃の電子ビームを用いるのが、CL 法である。高速電子が試料に入射すると電子は半導体内の結晶ポテンシャルによって弾性散乱されると同時に試料中の電子を励起することによって非弾性散乱を受ける。

電子の軌道変化は主に弾性散乱によって引き起こされ、エネルギーの損失は非弾性散乱によって起こ

る。この非弾性散乱によって二次電子や各種の電磁波が放出されるが、エネルギーの一部は価電子帯やアクセプター順位にある電子をドナー順位や伝導帯に励起するのに使われ、電子正孔対が生成される。生成した電子や正孔は結晶中を拡散して、局所順位に捕獲されるとそこで再結合して蛍光を発生する。

### 分光器の仕組み

分光器は、分散素子（プリズムやグレーティング等）を利用し、光の波長を分離して測定することができる装置のことである。

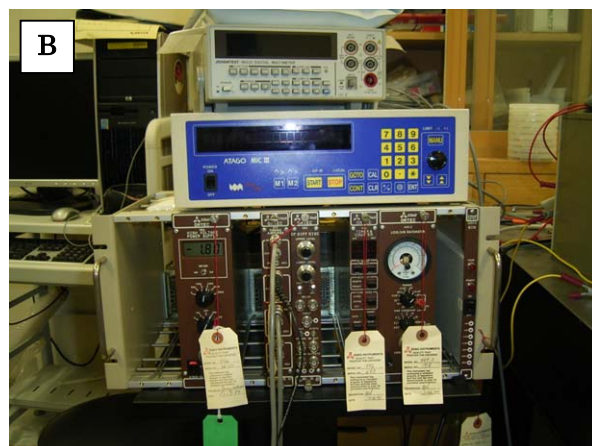
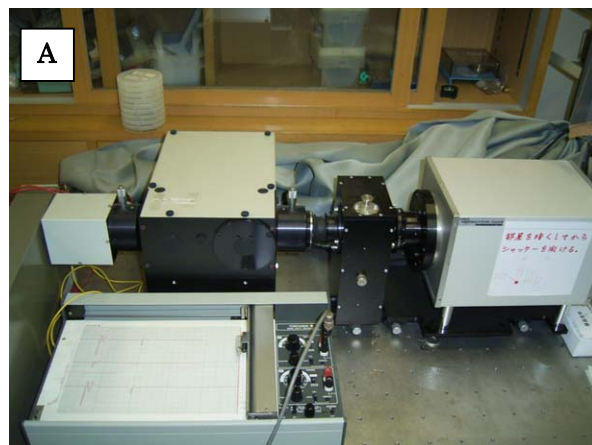


図 4. A. 左が分光器、右が光電子増倍管、手前に X-Y レコーダーが配置されている。B. 分光器の制御系。青いコントローラでグレーティングを回転させ、波長分散された光をスリットに導く。下のモジュールは光電子増倍管等にパワーを供給するためのもの。

### 分光器の概要

図 5 に分光器と光電子増倍管の概要図を示す。

スリットから入射した光は、コリメーティングミラー(C)で平行光線となりグレーティング(G)に導かれる。グレーティング(G)で回折された光は、フォーカシングミラー(F)によって、スリットを中心に分散方向にスペクトルを結像する。スペクトルの中でスリット上に集光した波長の光のみが出射される。出

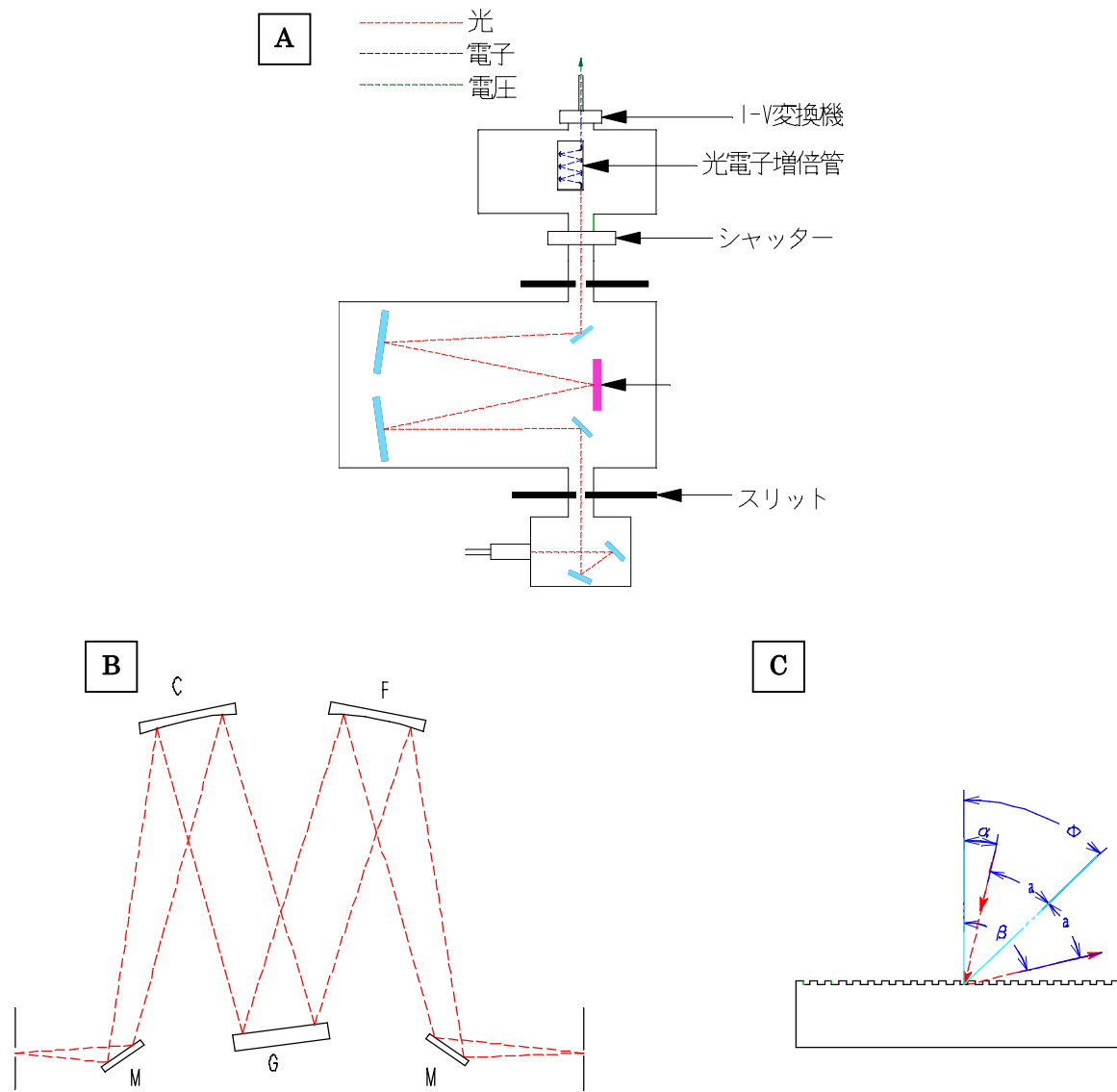


図 5. 分光器の概要. A. 分光器と光電子増倍管の校正尾示す概要. B. Czerny-Turner マウント. C. グレーティング.

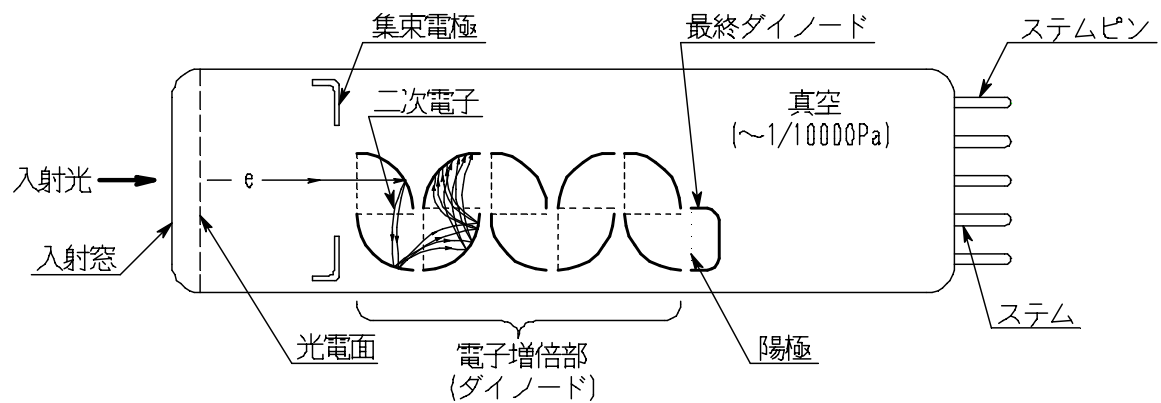


図 6. 光電子増倍管の構造.

射する光は、グレーティング(G)を回転することによって、光の回折方向が変わるため波長を変えることができる。

**光電子増倍管の仕組み**

分光器を通ってきた光は、まず左側から入射する。入射窓はガラスで出来ていて、光は簡単に通過できる。その後、「光電面」と呼ばれる金属面に光が当たる。光電面に光が入ってくると、「光電効果」と呼ばれる現象によって、金属内部の電子が飛び出す。1個の光子に対して1個の光電子が飛び出す。飛び出した電子は、強い電場によって加速されて、一段目の「ダイノード」に衝突する。ダイノードに衝突した電子は、加速で得たエネルギーを使ってダイノード内の電子を次々と飛び出させる。この飛び出した電子を2次電子といい、電子の数が増幅される。2次電子はまた電場によって加速され、次の段のダイノードに衝突し、新たな2次電子群を発生させる。これを次々と繰り返し、初め1個だった電子は最終段のダイノードに達するとき100万個程度にまで増える。ここまで到達した電子は、電流として外部に読み出される。

**結果と討論**

バンドギャップから蛍光の波長を求める式

$$\lambda = h \frac{c}{eV} \quad (\text{Einstein の光量子の仮説}) \dots (1)$$

この式を使って励起して出てくる蛍光の波長を求める。

**PL 法**

**Si のバンド間遷移に伴う蛍光に関する討論**

Si は(1)式から 1128 nm でルミネッセンスを見ることができる。図9より測定したピークは3つあり、

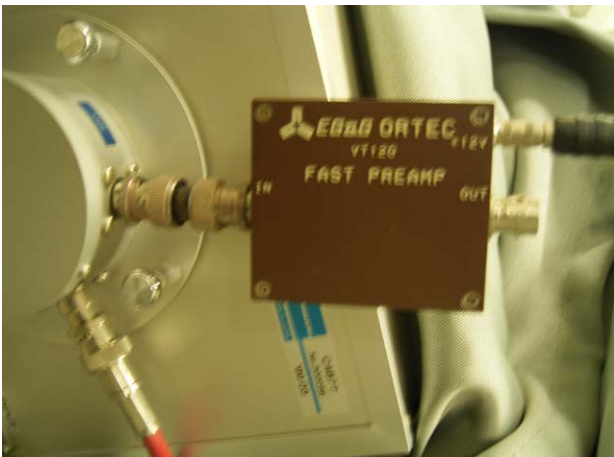


図 7. 光電子増倍管の出口に付く増幅器。増幅器の直接出力は微分波形となる。



図 8. 真中の細長い計器が高感度電流計である。電流積分計としての機能も備えている。

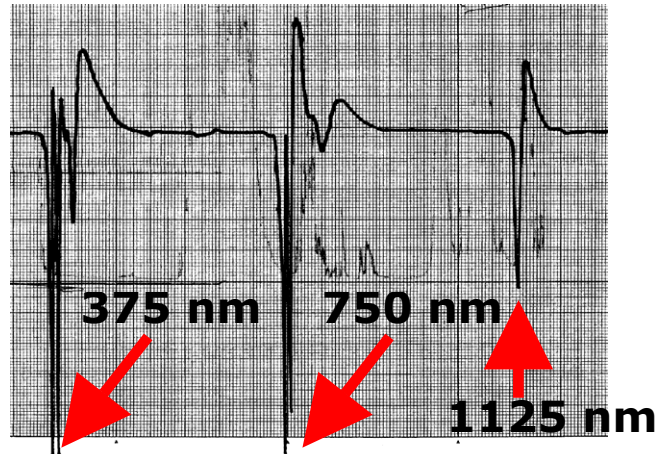


図 9. 励起光の微分波形スペクトル。

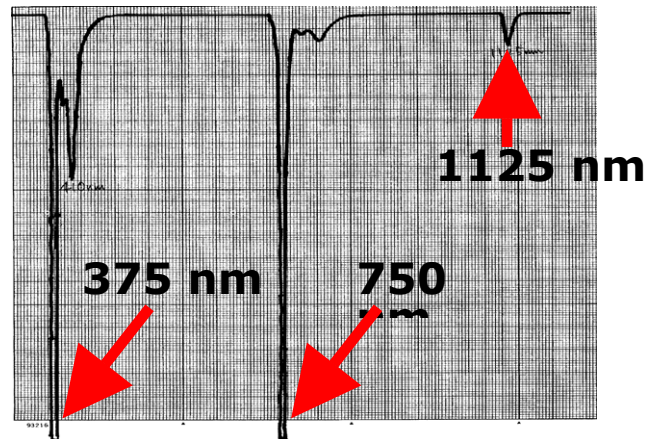


図 10. 励起光の積分波形スペクトル。

それぞれのピークの波長は、左から 375 nm、750 nm、1125 nm となった。

当初、光電子増倍管の電流出力は I-V 変換器兼増幅器 (図 7) で電圧変換されていたため、微分波形で出ていた (図 9)。スペクトルのピークの傾きを観測しているで I-V 変換器をはずして直接高感度電流計につなぎ、積分波形に直した (図 10)。

レーザーの波長である 375 nm の波長は見る事ができるはずだが、なぜ 750 nm, 1125 nm でもピークが観測されるのか、当初は分らなかった。その後、グレーティングにある凹凸でブラッグの回折条件で光が強め合い、その光がちょうど 750 nm, 1125 nm の位置に出たもので実際は 375 nm の光を見ていることが分かった。分光器の中では光が入ってきた時のグレーティングの角度から波長を選別するので、750 nm や 1125 nm の光が出てきたように見える。Si のバンドギャップから計算される蛍光の波長はまさにこの励起光の 3 倍波長 (1125 nm) に相当する回折干渉光と一致する為、Si 自身から出てくる蛍光を観測できなかつた。また、元々グレーティングの能力として 950 nm までの光しか検出できない為、たとえ 3 倍波長がなかったとしても観測不可能なはずである。

### 蛍光塗料を塗った Si に関する討論

Si でも GaAs でもレーザーの波長あるいは、その 2 倍、3 倍波長と伝導帯一価電子帯間の遷移による蛍光の波長とが重なってしまい、蛍光のスペクトルを確認できなかつたが、Si ウエハに蛍光塗料を塗りそこからの蛍光を観測することにした。

蛍光塗料を塗ったことで出る光の波長は不明であったが、図 11 に示すように励起光に加えて新たに 520 nm の位置にピークが観測された。また、次節に説明する CL 法でも光塗料を塗って実験したが、その時に出ている波長と同じであるため、520 nm の光は蛍光塗料から出ていると断言できる。

### CL 法

#### 蛍光塗料を塗った Si に関する討論

波長 520 nm と 1040 nm の位置で、スペクトルを観測することができた (図 12)。今回用いた蛍光塗料の発する光の色は緑色であり、緑色の色彩光は波長

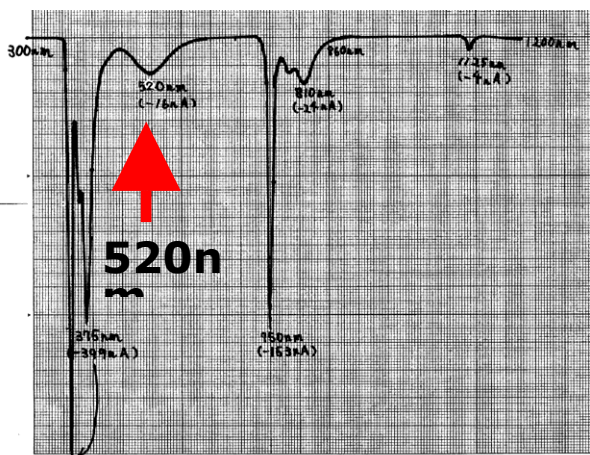


図 11. 蛍光塗料を塗った Si からのスペクトル

500~570 nm の領域にある為、観測された波長 520 nm の波長は、蛍光塗料の光であると考えられる。測定されたもう一つの波長 1040 nm の光は、波長 520 nm の光の 2 倍干渉波であると考えられる。

### GaAs のバンド間遷移に伴う蛍光に関する討論

PL 法では、GaAs を励起して出てくる蛍光とレーザー光の 2 倍干渉光がとても近い波長になるため、重なってうまく測定できなかつた。そこで、CL 法で観測した。それにより、全ての励起光成分を消すことができる。測定結果 (図 13) より、波長 867 nm の光が出ていることが分つた。(1) 式より、GaAs のバンド間遷移に伴う蛍光の波長は 867 nm であることは確認している為、このスペクトルは GaAs の蛍光で間違いないと考えられる。

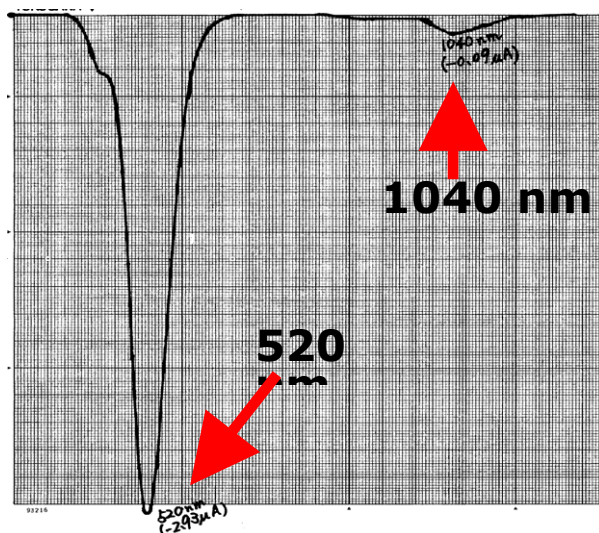


図 12. 蛍光塗料を塗った Si からのスペクトル

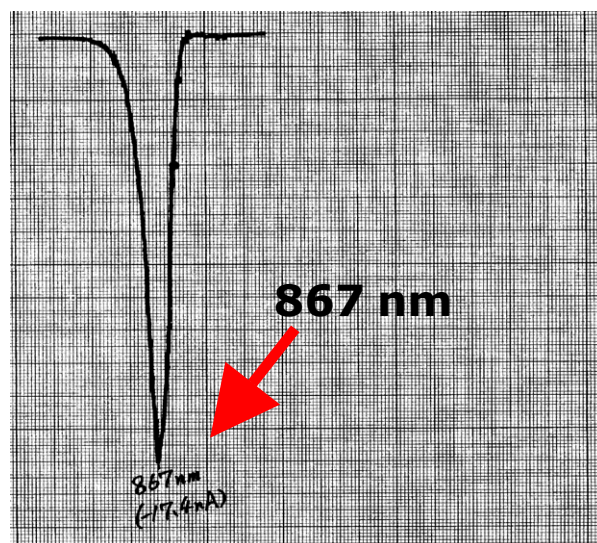


図 13. GaAs のバンド間遷移スペクトル

## 今後の課題

### PL法

光軸調整やレーザーの波長のことなどは理解でき、レーザー以外の波長も出すことができたが、実際に試料を分析することができなかつた為、レーザーの波長から離れたところに出るバンドギャップの試料で実験することが今後の課題である。

さらに分光器に入射する前の段階で、フィルターを通過させれば、励起光源の波長を遮断することが出来、同時に2倍波長や3倍波長も遮断できることになる。今後、ノイズを抑える有効な手段として検討していく。

### CL法

今回、Ib、IIaダイヤモンド基板のバンド間遷移に伴う蛍光に関する測定も行ったが、観測することができなかつた。これは、ダイヤモンドが絶縁体に近い為、表面に電子が溜まりチャージアップしてしまう為と考え、アースで電子を逃がしたがやはり観測できなかつた。今後は、電子銃の動きの安定性を上げ再現性を持たせることと、ダイヤモンド基板の測定で、チャージアップを防ぐより良い方法を考え、測定することが課題である。

しかし、さらに調べるとダイヤモンドのような間接遷移型励起子発光（電子-正孔対消滅によるバンド間遷移に伴う発光）の場合、極めて結晶性の良いダイヤモンド結晶からしかスペクトルが観測できないことが分つた。結晶性の良いIIa基板であったと

しても室温での励起子発光は観測できず、液体窒素温度（-270℃）でやっと観測できる程度であるらしい。従って、Ib基板では室温はもとより、液体窒素温度でも励起子発光は観測できないのが当然であるということであった。むしろ励起子発光を観測できるということが、結晶性の良好さを示すバロメーターになっているということである。

経済産業省 産業技術総合研究所においてはCVD法で形成した良質なダイヤモンド薄膜から室温での励起子発光を観測できたと発表している。今後基板ではなく、CVD膜を形成してそこからの発光を観測することが目標になる。

## 謝辞

今回のPL、CL装置立ち上げに関しては、NTTフォトリクス研究所の村下達 主任研究員に大変にお世話になった。氏には各種機器の扱い方等について懇切丁寧な説明をして頂き、また、電話等でもいろいろとご教示頂いた。ここに厚くお礼を申し上げる。

## 文献

- 1) 日本表面学会 (1997) 第23回表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用 テキスト, 東京.
- 2) 三宅静雄編 (1991) 実験物理学講座 21, 電子回折・電子分光. 共立出版株式会社, 東京.
- 3) 日本表面科学会編 (1983) 表面分析辞典. 共立出版株式会社, 東京.
- 4) 山科俊郎, 福田伸 (1991) 表面分析の基礎と応用. 東京大学出版会, 東京.