

EPMAにおけるカソードルミネッセンス法の活用

山室 賢輝*¹, 小田 智士*², 連川 貞弘*²

*¹熊本大学 工学部 技術部 生産構造技術系, *²熊本大学 大学院 自然科学研究科 マテリアル工学専攻

1. 導入された EPMA の紹介

本学工学部附属工学研究機器センターでは、SEM や XRD といった学部共通の分析機器を集中的に管理し、その運営を技術部 機器分析・化学 WG において行っている。昨年度末、その装置群に新たに EPMA が加わった。以前にも同センターには EPMA が設置されていたが、導入時期が昭和 47 年と大変古く、数年前に廃棄し、導入待ちの状態であった。そこで新たに導入を申請していたところ、幸いにも H22 年度の補正予算で導入することができた。今回導入された EPMA は島津製作所製 EPMA-1720H (図 1) で、WDS を 5ch-10 個の分光結晶を備えており、更にカソードルミネッセンス (Cathode Luminescence, 以下 CL) 装置をオプションで加えた。今回は EPMA における CL の活用方法と、SEM ではなく、EPMA に CL 装置を付属させるメリットについて考察する。



図 1 島津製作所製 EPMA-1720H

2. カソードルミネッセンス法の原理

加速電圧により高速に加速された電子を試料に照射すると、試料中の電子が励起されることにより、非弾性散乱を起こす。この非弾性散乱により二次電子やオージェ電子など種々の電磁波が励起されると同時に、荷電子帯やバンドギャップ内の不純物準位や欠陥準位等に存在している電子が励起され、電子-正孔対が生成される (図 2 (a))。図 2 (a) 中における波長 ν_1 は電子線の波長である。ここで生成された電子-正孔対は、結晶内部に内部電界が存在せず試料中をドリフトして大きく移動することができないため、結晶粒で再結合を起こし電子は再び基底状態へと遷移する (図 2 (b))。この基底状態に遷移する際に、バンドギャップに応じた波長の光 (図 2 (b) 中における ν_2 の波長) を放出する。この発光現象には材料固有の内在的な遷移によるものと、不純物や欠陥などの外因性のものである。前者がバンド間遷移であり、自由励起子発光と呼ばれる。一方で後者は束縛励起子発光と呼ばれる。この束縛励起子発光のスペクトルの形状や波長、発光強度により、発光中心となる不純物や欠陥の種類、電子状態の違いを観察することが可能である。

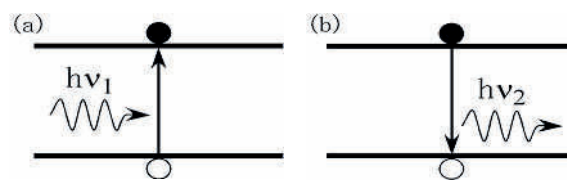


図 2 カソードルミネッセンスの生成機構

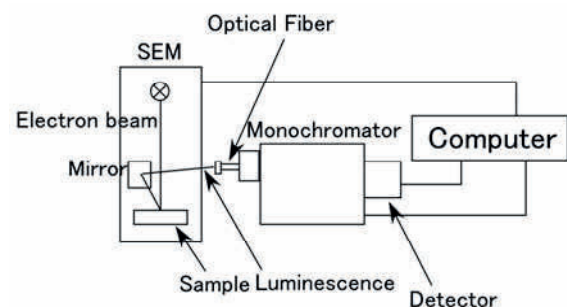


図 3 カソードルミネッセンス装置の概略

CL 像の空間分解能は、電子線を照射した際に励起されるキャリアの拡散長や加速電圧などの要因に依存する。またフォトルミネッセンスとは異なり、電子線を用いて電子を励起させるため、広い波長のスペクトルを取得することが可能であり、高い空間分解能を得ることができる。更に分光器を通して発光を検出し、単色光で結像することが可能であり、特定の波長の発光のみを観察することも可能である。図 3 に CL 装置の概略を示す。SEM 中に集光ミラーを配置し、直接

または光ファイバーを経てモノクロメーターへ接続，検出器で受けた信号をコンピューターで処理することにより，試料の発光スペクトルや発光強度像を測定できる．半導体分野においては，2次電子像と対応させることで半導体中の欠陥の分布観察や，LED等の発光素子の発光特性や不良解析に用いられることが多い．

3. 実験方法

今回分析を行った試料は，太陽電池材料のCdTeである．多結晶太陽電池材料では，結晶粒界の性格や転位等の欠陥が変換効率に大きな影響を及ぼすことが知られている．本実験では特に結晶粒界に着目し観察を行った．まずはSEM-EBSDにより粒界性格を分析・決定した．更にその性格の違いによりEPMA-1720HによりCL像を観察した．観察条件は，加速電圧15kV，照射電流100nAで行った．

4. 実験結果

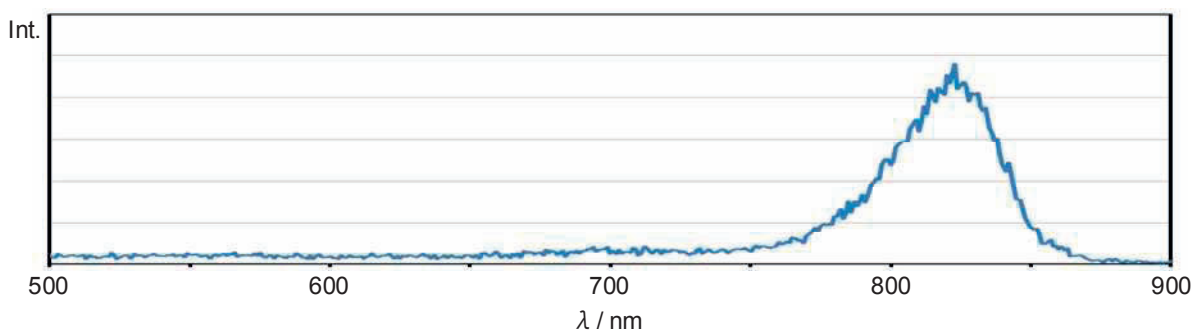


図3 CdTe 結晶粒内から得られた発光スペクトル

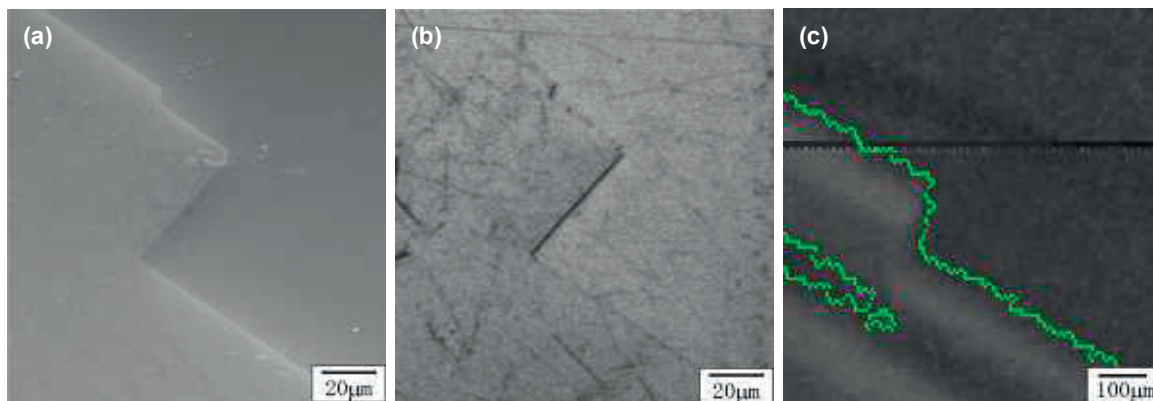


図4 同一視野におけるCdTeの(a) SEM像と(b) CL像($\lambda=825\text{nm}$)および(c) EBSD像

まずはCLにより結晶粒内における発光スペクトル(図3)を取得したところ，波長825nmで最大強度を示した．そこでCLの分光器を825nmに設定し像を観察した．観察した同一視野のSEM像とCL像およびEBSD像を図4に示す．EBSDの結果，図中の粒界(界面)は全て $\Sigma 3$ であったが，CL像に着目すると右下がりのラインは黒くなっているのに対し，右上がりのラインは粒内とほぼ同じような輝度を示した．これは同じ $\Sigma 3$ 粒界であっても粒界面方位の違いによりコントラストが生じたものと考えられるが，今後より詳細な調査を実施する予定である．

5. 考察

今回の実験条件をみるとわかるように，一般的なSEMに比べ，かなり大きな電流(100nA, $1.0 \times 10^{-7}\text{A}$)を照射している．その理由としては，LED等の発光素子と比較し発光強度が小さいため，大電流を要したと考えられる．しかしながらEPMAにおいては分析時の標準的な照射電流値であり，今回の実験においては非常に好都合であった．また今回は実施していないが，多結晶太陽電池は粒径がミリメートルオーダーであることを考えると，ステージスキャンによる広範囲面分析によるCL像取得も有効であると思われる．但し，ピクセルサイズや積算時間等の分析条件については，今後の重要な検討課題である．