

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760022

研究課題名（和文） 絶縁性ナノ構造の発光特性評価に適したカソードルミネッセンス顕微分光法の開発

研究課題名（英文） Development of cathodoluminescence nanospectroscopy for the insulating nanostructures

研究代表者

渡辺 健太郎（WATANABE KENTARO）

筑波大学・数理物質系・研究員

研究者番号：40582078

研究成果の概要（和文）：

酸化亜鉛や窒化ガリウムなどの電気絶縁性材料を電子顕微鏡で分析する際に、低速電子線は試料表面の帯電を抑制し、高空間分解能評価を実現しうる。本研究では、低速電子線に特化した走査電子顕微鏡カソードルミネッセンス装置を開発し、電気絶縁性材料の発光特性を導電膜被覆無しで高空間分解能評価した。また、本装置を応用して、単結晶酸化亜鉛ナノロッドの成長方向ドメインを可視化し、曲げ応力印加により酸化亜鉛バンドギャップの歪依存性を評価した。

研究成果の概要（英文）：

Use of low energy electron beam ( $\sim 1$  keV) in analytical electron microscopy significantly reduces the surface charge-up of semi-insulating wide bandgap materials and realizes high spatial resolution. We developed SEM-cathodoluminescence (CL) system for 1keV observation and realized CL nanospectroscopy of semi-insulating materials without metal-coating. We also visualized growth direction domains within ZnO nanorod single crystal and observed strain-induced bandgap shrinkage of ZnO.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：結晶評価、ワイドギャップ半導体、低速電子線、走査電子顕微鏡、カソードルミネッセンス

## 1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ構造を光電子デバイス等に應用するには、その光物性をナノ空間分解能で評価することが重要である。走査電子顕微鏡カソードルミネッセンス(SEM-CL)法は、SEMの電子線を半導体試料表面局所に照射してキャリアを励起し、バンド端でのキャリア再結合発光を集光・分光評価する手法である。一般にSEMの電子光学系は、10keV, 1nA程度の電子線を径10nm程度まで絞って照射でき

るが、試料内部への電子線侵入深さが $1\mu\text{m}$ 程度であり、ナノ空間分解能が実現できない。また、ワイドギャップ材料は半絶縁性であり、試料表面の帯電によりさらに空間分解能が劣化する。一方、1keV程度の低速電子線は、(1)電子線侵入深さが10nm程度である、(2)試料表面からの二次電子放出速度が大きく、表面への一次電子注入速度との平衡がとれて帯電を防止できる、ことから高空間分解能SEM-CL評価に有効である(図1)。しかし、一

般に低エネルギー域では電子光学系の電子線収束性が悪いため、電子線の収束性を向上させる必要がある

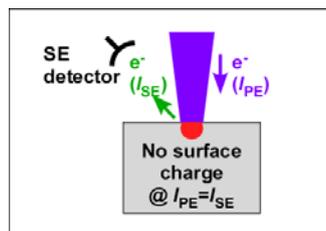


図1 低速電子線による無帯電SEM観察

## 2. 研究の目的

本研究では、電子線侵入深さおよび電子線径がいずれも 10nm 以下の低速電子線を実現し、酸化亜鉛などの絶縁性ナノ構造試料の発光特性を 10nm 程度の空間分解能で評価することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 絶縁材料の電子顕微鏡評価において、低速電子線の有用性を実証するため、 $\text{Eu}^{3+}$ 添加 SiAlON 微粒子を試料として、導電膜コートせずに CL 評価を行った。電子線電流量は 1nA とし、加速電圧を変えて二次電子像から帯電の程度を定性評価した。

(2) SEM の電子光学系は高加速電圧条件で高い収束性能を有するため、鏡筒下端の対物レンズを通り抜けた電子線が試料表面上で減速するように、電場（電子線減速場）を形成すれば、径の小さな低速電子線が得られる可能性がある。

① SEM-CL 装置の接地に対し、試料ステージに負電圧を印加して電子線の減速場を形成し、低速電子線 ( $\sim 1\text{keV}$ ) による二次電子像に減速場印加が与える影響を調べた。(図 2(a))

② 平坦な CL ミラー上面と SEM 鏡筒との間に穴開き平板型の減速場電極を設置すれば、より均一な減速場が形成され、放電が抑制される。減速場電極の位置を外部から制御しな

が最適化するため、既存のピエゾ駆動マイクロマニピュレーターを SEM-CL 装置に導入した。穴開き平板型の減速場電極を作製し、ピエゾ駆動マイクロマニピュレーターに搭載して、真空中で減速場印加実験を行った。(図 2(b))

(3) ピエゾ駆動マイクロマニピュレーターにタングステンナノプローブを取り付けることで、プローブによるサンプリング・応力印加・電気測定と CL 測定との融合が可能である (ナノプローブ CL 装置：図 3)。

本装置を用いて、絶縁性 ZnO ナノロッド試料に低速電子線を照射し、発光特性評価を行った。ZnO ナノロッドは溶液成長法により、ZnO(0001) 面上に塗布したフォトレジスト膜に電子線リソグラフィーにより穴を開けたもので、これを成長窓としてナノロッドがホモエピタキシャル成長する。ナノロッドは (0001) 先端面 (+c 面) と 6 つの  $\{1100\}$  側面 (m 面) から成る。(図 5(a, b))

① ナノプローブを用いて ZnO ナノロッドのサンプリングを行い、集束イオンビーム (FIB) 装置を用いて断面を作成した。断面作成前後で CL 評価を行った。(図 5(c, d, e))

② ナノプローブを圧子として ZnO ナノロッド先端に a 軸方向に応力を印加した。(図 6(a)) ナノロッドが曲がっていることから、内部に存在する無歪面を挟んで両側に c 軸方向の引張歪領域と圧縮歪領域が存在すると考えられる。(図 6(b)) そこで、曲がったナノロッドの内側から外側に向かって断続的に CL スペクトル測定を行い、バンドギャップの歪依存性を評価した。(図 6(c, d))

③ ZnO 基板裏面と基板電極をインジウムで接合させ、清浄なタングステンナノプローブ電極を ZnO ナノロッド頂面にコンタクトした。試料温度 300K および 10K で電気測定を行った。

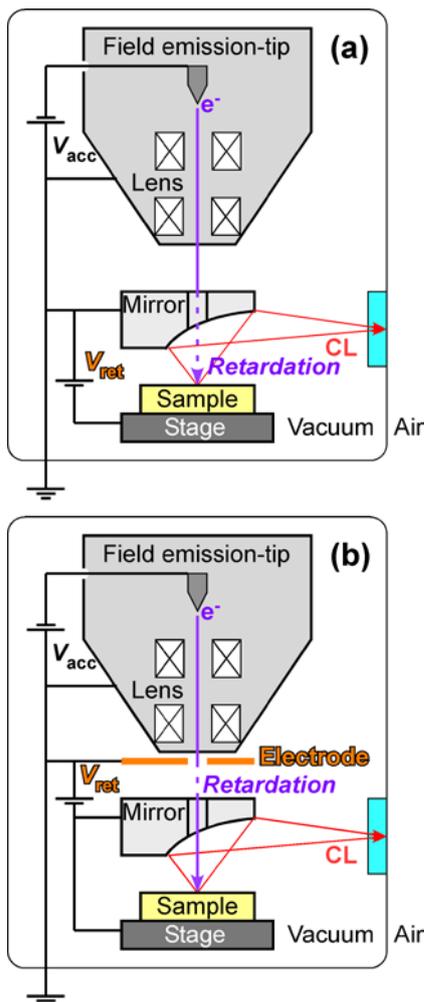


図2 減速場 SEM-CL 装置：(a) 方法① (b) 方法②

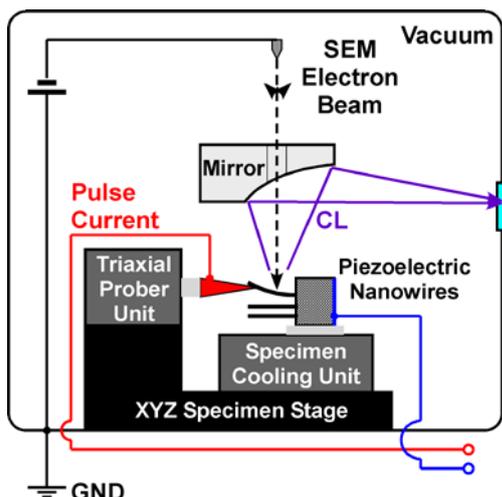


図3 ナノプローブ CL 装置

#### 4. 研究成果

(1) 絶縁性試料である  $\text{Eu}^{3+}$  添加  $\text{SiAlON}$  微粒子の二次電子像は、 $2.0\text{keV}$  以上では顕著な帯電が見られたが、 $1.0\text{keV}$  近傍で帯電を抑制できた。(図 4(a, b)) また、本試料を導電膜被覆せずに  $1\text{keV}$  の低速電子線を用いて CL 像評価した(図 4(c-e))。このことから、絶縁性試料の表面の帯電は、加速電圧に対して敏感であり、 $1\text{nA}$  の電子線に対し、 $0.1\text{keV}$  オーダーで加速電圧設定を行うことで、導電膜被覆せずに CL 評価可能であることが分かった。

#### (2) 装置開発

①  $0.5\text{keV}$ ,  $0.5\text{nA}$  の低速電子線(電子線侵入深さ $\sim 5\text{nm}$ )を用いて  $\text{ZnO}$  ナノロッド試料の二次電子像観察を行った。減速場印加前の電子線径は  $80\text{nm}$  程度で、 $0.1\text{kV}$  程度の減速電圧を減速場電極に印加しても、像のぼけはほとんど見られなかった。電子線の収束性を高めるため、加速電圧・減速電圧を大きくした。しかし、加速電圧  $2\text{kV}$  において、減速電圧  $1\text{kV}$  程度で CL 集光ミラー - 試料間で放電が起きてしまい、それ以上電圧を印加出来なかった。試料や楕円面ミラーのエッジ部分への電界集中によると考えられる。

② ①と同様の減速場実験を行ったが、加速電圧  $2\text{kV}$  において、減速電圧  $1\text{kV}$  程度で放電が起こった。電極板の平滑化等を行ったが、耐放電性は改善されず、 $1\text{kV}$  以上の減速場は本研究期間に形成困難と判断した。

#### (3) ナノプローブ CL 装置による $\text{ZnO}$ ナノロッドの評価

① 室温で  $\text{ZnO}$  ナノロッドのバンド端キャリア再結合発光( $\sim 3.28\text{eV}$ )は、 $+c$  面および  $m$  面から検出された。 $m$  面の発光は強度が大きく、かつ、 $+c$  面に比べて  $0.1\text{eV}$  程度レッドシフトしていた。先端面と側面の発光特性の違いが何に起因するかを調べるため、FIB による断面の CL 像を評価した。その結果、バンド端発光強度が大きく異なる二つの領域が存在

し、それらが  $m$  面成長領域と  $c$  面成長領域に対応することが分かった。これは、半導体の不純物・点欠陥濃度が成長面方位に依存し、発光特性に違いに現れることによる。本手法は、微結晶の成長方向とその履歴を観察する手法として有用である。

② 測定点が曲げの内側から外側に向かうにつれて、バンド端 CL 発光ピークエネルギーがレッドシフトした。ナノロッド中心軸（無歪面）からの距離と曲率半径との比から  $c$  軸歪を求め、ピークエネルギーとの相関を調べた。(図 6(c))相関は線形であり、歪が 1%増すとバンドギャップが 2.5meV 小さくなることが分かった。また、ナノロッドの最大  $c$  軸歪が 3%を超えたところでナノロッドが塑性変形し、CL ピークエネルギーのレッドシフトも観察されなくなった。この結果から、ナノロッドの弾性限界(3%)がバルク結晶(<1%)よりも大きく、また CL 法により歪を非接触評価できることを示している。

③ 電流 - 電圧測定の結果、タングステンプローブおよびインジウムがオーミック電極として機能していることが分かった。また、ZnO ナノロッドの電気抵抗率が求まり、室温で  $1(\Omega\text{cm})$ 、低温で  $20(\Omega\text{cm})$  であった。本手法を応用すれば、単一ナノ構造の移動度やキャリア濃度等の物性値が求まると考えられる。

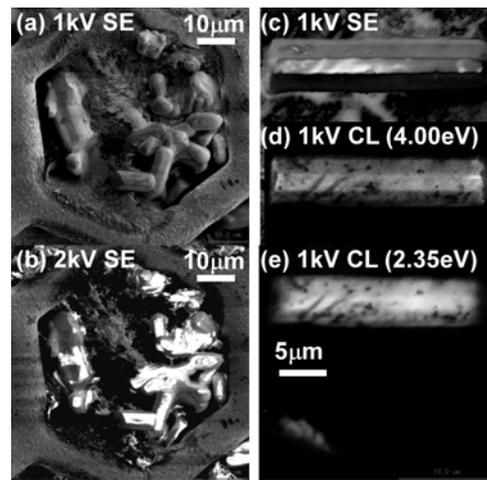


図 4  $\text{Eu}^{3+}$  添加 SiAlON 微粒子の二次電子(SE)像：加速電圧(a) 1kV (b) 2kV、SiAlON 微粒子の(c) SE 像(d) SiAlON バンド端発光像と(e)  $\text{Eu}^{3+}$  緑色発光像

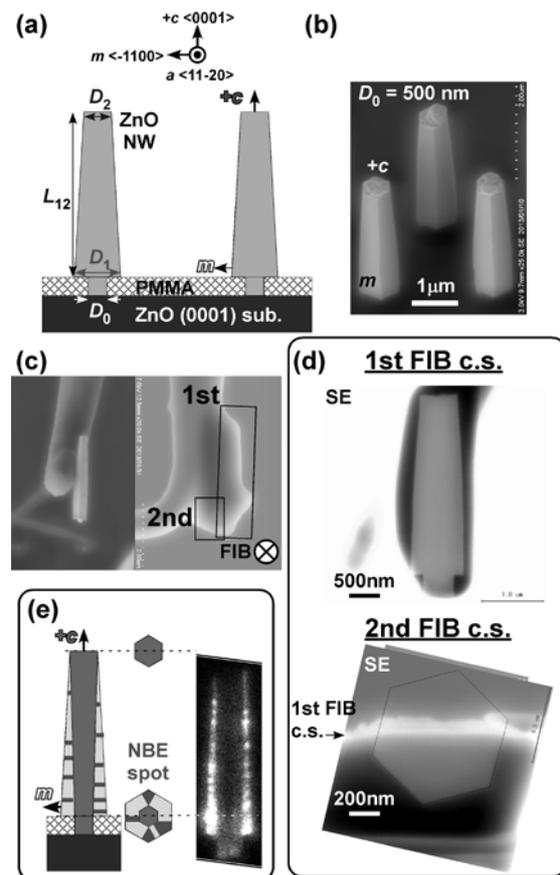


図 5 ZnO(0001) 基板の上にエピタキシャル成長した ZnO ナノロッドの (a) 図 (b) SE 像 (c) プローブサンプリングと FIB 断面作製 (d) 断面 (1<sup>st</sup>:  $c$  軸平行面, 2<sup>nd</sup>:  $c$  軸直交面) (e)  $c$

軸平行面のバンド端発光像と成長方向ドメイン図

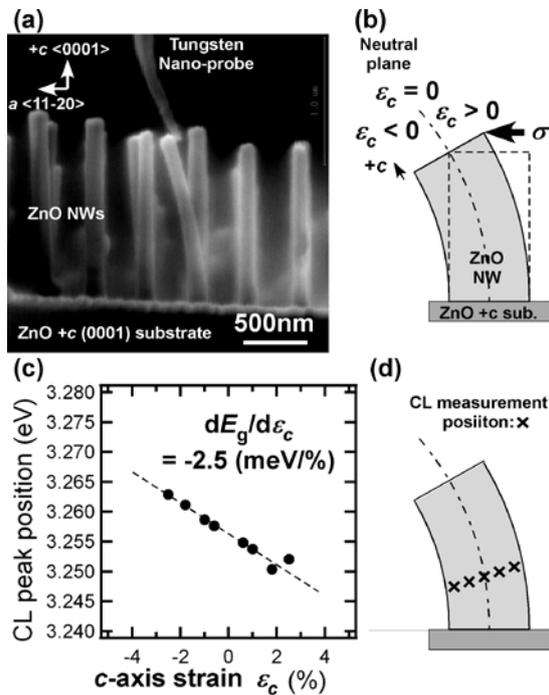


図 6 (a) ZnO ナノロッドへの曲げ応力印加 (b)  $c$  軸歪無歪面 ( $\epsilon_c=0$ ) を挟んだ内側 ( $\epsilon_c < 0$ : 引張歪) と外側 ( $\epsilon_c > 0$ : 圧縮歪) (c)  $c$  軸歪と CL 発光ピークエネルギーの関係 (d) (c) の CL 測定点の取り方

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

[1] Kentaro Watanabe, Yoshiaki Nakamura, and Masakazu Ichikawa,

“Conductive optical-fibre STM probe for local excitation and collection of cathodoluminescence at semiconductor surfaces”, 査読有, To be published in Optics Express.

[学会発表] (計 6 件)

[1] 渡辺 健太郎, フォルク ヤノシュ, 呉 承

俊, 長田 貴弘, 若山 裕, 関口 隆史

「CL法による ZnO ナノワイヤの成長機構の評価」

『日本顕微鏡学会 第 69 回学術講演会』、21-P56、ホテル阪急エキスポパーク、2013 年 5 月 21 日

[2] 渡辺 健太郎, フォルク ヤノシュ, 呉 承俊, 長田 貴弘, 若山 裕, 関口 隆史

「極低温ナノプローブ CL 法による ZnO ナノワイヤの光学・電気特性評価」

『2013 年春季<第 60 回>応用物理学会』、28p-PA6-5、神奈川工科大学、2013 年 3 月 27 日

[3] 渡辺 健太郎, フォルク ヤノシュ, 呉 承俊, 長田 貴弘, 若山 裕, 関口 隆史

「ナノプローブ・カソードルミネッセンス装置の開発と圧電性ナノ材料の応力印加その場評価への応用」

『2012 年秋季<第 73 回>応用物理学会』、12p-PB8-15、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月 12 日

[4] Kentaro Watanabe, János Volk, Róbert Erdéryi, and Takashi Sekiguchi,

“Development of nano-probe low-temperature cathodoluminescence system and its application to strained piezoelectric nano-rods”

Poster 11, ‘7<sup>th</sup> International Workshop on Nano-Scale Spectroscopy & Nanotechnology’, Zurich, Switzerland, (3/July/2012)

[5] Kentaro Watanabe, János Volk, and Takashi Sekiguchi

“Local luminescence properties of trigonally arrayed ZnO nanorods grown on ZnO substrates” ‘International NIMS-MFA-LIOS joint workshop on Metal Oxide / Polymer Nanocomposites and

Applications', Budapest, Hungary,  
(21/September/2011)

[6] 渡辺健太郎, Sébastien Cueff, Benjamin  
Dierre, Christophe Labbé, Filippo Fabbri,  
Xavier Portier, Richard Rizk, 関口隆史  
「Er ドープした Si 過剰 SiO<sub>2</sub> 膜のカソードル  
ミネッセンス評価」

『2011 年秋季<第 72 回>応用物理学会』、  
31p-N-10、山形大学小石川キャンパス、201  
1 年 8 月 31 日

[その他]

受賞

[1] Kentaro Watanabe, János Volk, Róbert  
Erdéryi, and Takashi Sekiguchi,  
"Development of nano-probe  
low-temperature cathodoluminescence  
system and its application to strained  
piezoelectric nano-rods"

Best Poster Award

Poster 11, '7<sup>th</sup> International Workshop on  
Nano-Scale Spectroscopy &  
Nanotechnology', Zurich, Switzerland,  
(3/July/2012)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 健太郎 (WATANABE KENTARO)

筑波大学・数理物質系・研究員

研究者番号：40582078