

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310072
 研究課題名（和文） 透過電子顕微鏡内近接場分光法による半導体ナノ構造体の光学特性の評価
 研究課題名（英文） Optical properties of semiconductor nanostructures studied by Near-field optical spectroscopy in a TEM
 研究代表者
 大野 裕 (OHNO YUTAKA)
 東北大学・金属材料研究所・准教授
 研究者番号：80243129

研究成果の概要（和文）：

透過電子顕微鏡内における顕微鏡観察位置に接触させた金属探針へのレーザー光の照射により、顕微鏡観察下で観察領域に局在近接場光を形成する装置を開発しました。この装置を応用し、酸化亜鉛中の転位（1次元ナノ構造体の一種）の電子状態をその場評価しました。光照射による転位のすべり運動の解析から、らせん転位の局在準位が深さ約2.5 eVと分かりました。本手法が、個々のナノ構造体の原子構造と電子状態の直接同時評価に適応できることが示されました。

研究成果の概要（英文）：

We have developed an apparatus for making a localized evanescent field spot on a specimen equipped in a transmission electron microscope. We have applied the apparatus for evaluating an optical response of dislocations in ZnO crystals, and revealed that screw dislocations in ZnO have a localized energy level of about 2.5 eV in depth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 / ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料評価

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジー実用化にむけ、カーボンナノチューブ、ナノワイヤ、ナノ触媒、有機・生体分子などの機能性ナノ構造体の自発的・人工的形成を制御することが求められています。ナノ構造体は環境の変化に伴い構造や構成が変化して、またその変化がしばしば

物理的特性に影響します。そのため任意機能を持つナノ構造体を設計・形成するためには1)機能の起源、2)機能の発現機構、および3)構造体の形成機構、の解明が必要です。それには、個々のナノ構造体の形状・構造・組成および形成過程の評価に加えそのナノ構造体の物理的特性を直接評価することが必須

です。しかしナノ構造体の原子構造と物理的特性を同時に評価するのは技術的に非常に難しく、ごく最近に先駆的なデータが著名雑誌に掲載され始めたばかりです（カーボンナノチューブの内部構造と光学特性の同時評価；Science **312**, 554 (2006)、Phys. Rev. Lett. **95**, 217401 (2005)など）。

ナノ構造体の光学的特性を直接評価する方法の一つに、局在近接場光を用いた近接場光学顕微鏡法（プローブ顕微鏡と局在近接場分光の複合法）があります。この手法により、原子分解能で表面構造を観察しながら光学応答を同時評価できます。例えば、孤立したカーボンナノチューブや半導体ナノワイヤ、生体高分子などからラマン散乱光やフォトルミネセンス光が得られています（Chem. Phys. Lett. **376**, 174 (2003)など）。現在、空間分解能が 30nm 以下で表面構造と近接場分光データの相関が解析・評価されています。

現在のところ、近接場光学顕微鏡法では、ナノ構造体の内部構造・組成と分光データとの相関を直接得ることができません。3次元構造との相関を得る要請は強く、2006年春の応用物理学会のシンポジウム「走査プローブ顕微鏡のロードマップ」においても、10年後までに表面から深さ数 nm までの領域を解析する、とのマイルストーンが示されています。これまで、本研究からは透過電子顕微鏡内で光励起（数 10nm の領域）および発光（フォトルミネセンス、カソードルミネセンス）分光測定できる装置を開発し [Rev. Sci. Instrum. **66**, 4866 (1995), J. Electron Microsc. **51**, 281 (2002)]、ナノ構造体の内部構造と光学的特性の同時評価を実践してきました。この手法によって、半導体内の面状ナノ構造体 [Phys. Rev. B **72**, 121307 (2005)] や半導体ナノワイヤ [J. Electron Microsc. **54**, i25 (2005)] の発光特性、半導体ナノ構造体の光誘起構造変化 [Appl. Phys. Lett. **87**, 181909 (2005)] および電子照射誘起構造変化 [Phys. Rev. B **59**, 2694 (1999), Phys. Rev. B **54**, 4642 (1996)] などを明らかにしました。しかし、そこで得られた光学的特性は多数のナノ構造体の平均情報であり、複雑な統計的手法をもちいて個々のナノ構造体の情報を評価する必要がありました。局在近接場分光法を透過電子顕微鏡内その場分光法に応用できれば直接的にナノ構造体の内部構造と光学的特性との相関が調べられる、との考えから当該研究構想に至りました。

2. 研究の目的

透過電子顕微鏡内部においてナノワイヤやカーボンナノチューブなどの半導体ナノ構造体に高輝度の局在近接場光を照射してラマン散乱・フォトルミネセンス分光測定し、個々のナノ構造体の内部構造と光学的特性

の相関を直接評価します。ナノ構造体の光学的特性は原子レベルのわずかな構造の違い、例えば微量の点欠陥や不純物の存在、に大きく影響されます。ナノ構造体を用いたオプトエレクトロニックデバイスのプリカーサーは既に関連されています [Phys. Rev. Lett. **96**, 143903 (2006), Nature **409**, 66 (2001), Science **292**, 1897 (2001) など]、実用化のためには個々のナノ構造体の化学的 3次元構造と光学的特性の相関を理解することが不可欠です。しかし、相関に関するデータは実験の難しさからまだ十分は得られておらず、新実験手法による質的に新奇なデータの取得が待ち望まれていました。

3. 研究の方法

ナノ構造体の内部構造と光学的特性とを同時に評価するために、透過電子顕微鏡内の試料位置（2つのポールピースの間の狭い（25nm）隙間）における顕微鏡観察領域に、ラマン・フォトルミネセンス分光測定のため高輝度の局在近接場光を顕微鏡観察と同時かつ独立に形成します。図 1 に概念図を示します。具体的には、

- (1) ポールピースの間に設置の回転放物面鏡で透過電子顕微鏡内に設置した試料上の数 μm 以下の領域に任意波長の励起光を集光します。（顕微分光法応用）
- (2) 透過電子顕微鏡観察位置からカソードルミネセンス光が放射されます。この光の放射位置と励起光集光位置とを長距離顕微鏡でその場観察しながら、放物面鏡の位置調整で発光位置に励起光集光位置を合致させます。（カソードルミネセンスの応用）
- (3) 金属微粒子が担持された探針を (2) の光集光位置に接触させて、微粒子の表面に局在近接場光を作ります。（散乱型近接場分光法の応用）
- (4) (3) を用いて、透過電子顕微鏡観察と独立かつ同時に局在近接場分光を行います。試料はナノワイヤなどです。

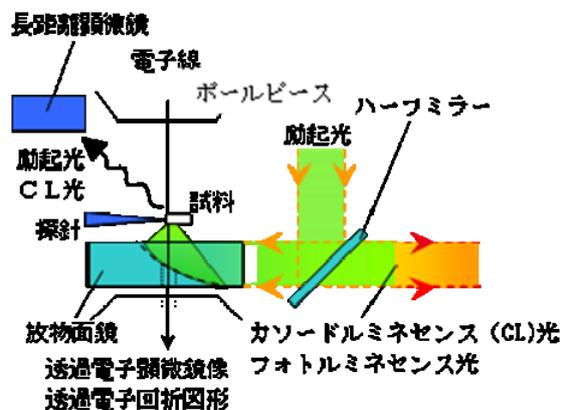


図 1 透過電子顕微鏡内近接場分光システム

4. 研究成果

(1) 透過電子顕微鏡内での局在近接場光形成装置の開発 [投稿準備中]

In-situ プロービングホルダ(購入備品・NanoFactor 社製)、透過電子顕微鏡用顕微光分光機構(現有備品・東北大学)、および超長作動ズームマイクロSCOPE(現有備品・東北大学)を利用して、電子顕微鏡内に設置された試料上の任意位置で、先鋭化させた(曲率半径数100nm以下)金属探針と試料とを数 nm オーダーの任意距離に固定して、その領域に顕微鏡外部からレーザー光照射できるようにしました。

レーザー光は、分光機構に設置された放物面鏡と光学窓により、強度をほとんど減少させず(装置の透過率約90%)、直径が約10 μ mの領域に集光されます。これにより、集光位置において、従来の透過電子顕微鏡内その場光分光装置[Rev. Sci. Instrum. **66**(1995)4866]に比べ10³倍高いレーザー光強度が実現されました。

透過電子顕微鏡観察(電子照射)下で、電子照射により観察領域からはカソードルミネセンス光が放射されます。放射位置とレーザー光の集光位置は、2つの輝点としてズームマイクロSCOPEで観察できます(図2(a))。集光位置は、放物面鏡の移動により精度1 μ m以下で調整ができます。集光位置を調整することで2つの輝点位置を一致させ、電子顕微鏡観察領域にレーザー光を集光できます(図2a)→(b))。

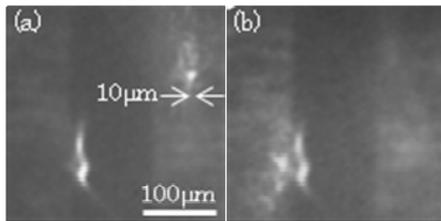


図2 透過電子顕微鏡内でのその場光照射実験例。(a) ズームマイクロSCOPEで見たレーザー光(右上の輝点)とカソードルミネセンス光(左下)。(b) 放物面鏡の位置調整で接近した2つの輝点。

先鋭化した金属探針に光を照射すると、探針の先端に局在した近接場光が形成されます。本研究では光源にアルゴンレーザー(波長488nm)、探針に銀コートタンダステンワイヤーを用いましたが、その場合は、近接場光の強度は励起光の数10倍と評価されました[Opt. Commun. **183**(2000)333]。結果、透過電子顕微鏡観察下で顕微鏡観察領域に高輝度の局在近接場光が形成されました(図3)。

従来のその場光分光装置では、試料からの信号光を楕円型鏡で集光して光ファイバを通して分光測定しており、集光効率は約10%でした。本研究ではレーザー光集光用の放物面鏡を用いて信号光を直接分光器へ導入するため、計算上、集光効率は2倍程度高くなりました。

上記の局在近接場光および信号光の集光機構を用いて、研究目的に示した様々な試料の分光測定を試みました。しかし研究期間内

では、有意な信号光が検知されませんでした。探針を用いた局在近接場分光法は、独立した手法としては既の実証されています。今後、探針の構造・形状および励起光エネルギーの最適化を進め、透過電子顕微鏡内でのその場測定の実現を目指します。

局所分光はまだ実現していませんが、開発した本機構を応用(透過電子顕微鏡観察中に観察領域に高輝度光を照射)し、以下に示す研究目的に関連する研究成果を得ました。

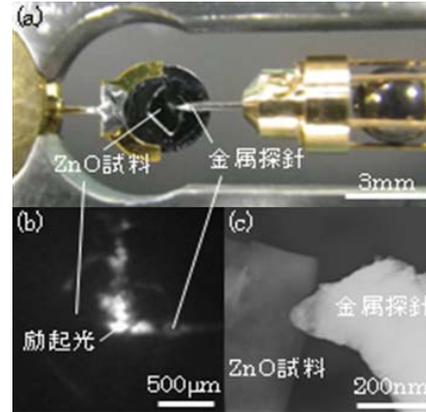


図3 透過電子顕微鏡内での近接場光照射実験例。(a) In-situ プロービングホルダの試料配置。顕微鏡内で光照射された金属探針および試料の。(b) マイクロSCOPE像と(c) 透過電子顕微鏡像。

(2) ZnO中の転位の電子状態 [3, 5, 7]

ワイドギャップ半導体としての応用が期待されているZnOにおける、光学的特性に対する転位の影響を調べました。転位は、試料をAr気流中で923Kから1123Kの温度領域で圧縮(圧縮軸はM面に平行でかつc軸から45度傾いた方向)して導入しました。

光照射下で透過電子顕微鏡により転位をその場観察しました。多量の混合転位(主に60°転位)、および少量のらせん、刃状転位が確認されました。光のエネルギーをバンドギャップエネルギー(約3.4eV)より十分低い値から段階的に増加させていくと、約2.5eVでらせん転位がすべり運動し、混合転位へと変化することを見出しました(図4)。すべり速度は照射強度の増加とともに増加し、照射強度一定の場合は低温(120K)から室温までほぼ一定でした。これは転位に関連した局在準位を介して光が吸収され、そのエネルギーによって転位が運動すると解釈されました。このモデルでは吸収される光のエネルギーは局在準位とバンド端とのエネルギー差に一致します。従って、らせん転位に関連する局在準位はバンド端から約2.5eV(あるいは3.4 - 2.5 = 0.9eV)に存在すると結論されました。刃状転位も類似なすべり運動を生じましたが、そのすべり速度は非常に小さく、準位の定量解析はまだできていません。

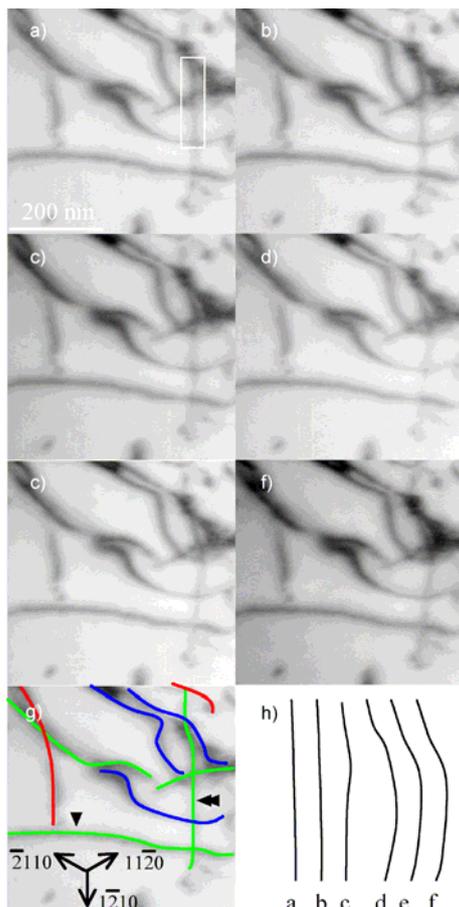


図 4 光照射によるらせん転位のすべり運動 (照射温度は 120K)。照射光のエネルギー；(a) 2.25, (b) 2.36, (c) 2.48, (d) 2.61, (e) 2.76, (f) 2.92 eV。(g) 転位の構造的特性；バーガースベクトルは $[1\bar{2}10]$ (緑線), $[1\bar{1}20]$ (青線), $[2\bar{1}10]$ (赤線)。(h) (a)の四角で囲った転位線の光照射による形状変化。

マクロなフォトルミネセンス測定 of 解析より、ZnO 中の転位は深さ 0.3 および 0.05 eV の局在準位を持ち、その準位の関与する電子遷移によりエネルギー 3.100 および 3.345 eV の光を照射することが分かりました [5, 7]。このうち、3.100 eV 光の発光強度は刃状転位およびらせん転位の光誘起すべり運動前後で変化しないことから、この準位は混合転位に関連すると結論されました (図 5)。また、亜鉛 (2.18 eV) と酸素 (2.43 eV) の空格子点に関連した光の発光強度がすべり運動の後に増加することが分かりました (図 5)。一般に、転位近傍に存在する点欠陥は転位との相互作用のため電子状態が孤立した空格子点と異なります。転位の移動に伴って相互作用を受けていた空格子点を取り残され、その結果孤立空格子点が増加した、と解釈されました。

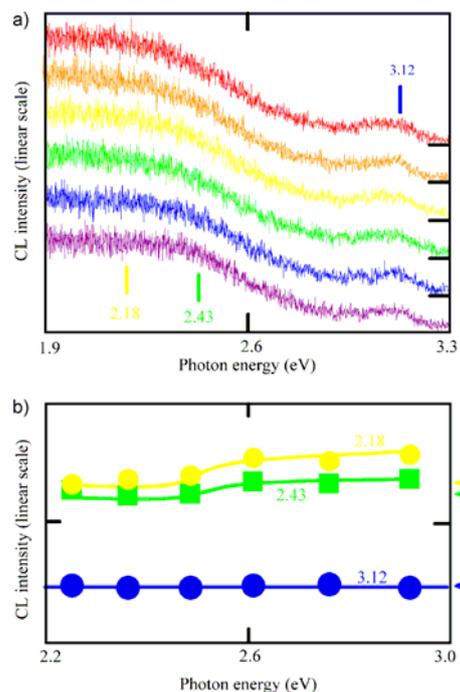


図 5 光照射によるカソードルミネセンス光強度の変化；照射光のエネルギー；下から 2.25, 2.36, 2.48, 2.61, 2.76, 2.92 eV。

本研究では、これまでは不可能であった、非発光準位として働く格子欠陥の局在準位エネルギーの直視的な評価を達成しました。装置改良を進めてより局所的な光照射・分光測定を達成し、様々なナノデバイスの光学的特性評価への応用が期待されます。

(3) 派生的研究 [1, 2, 4, 6, 8]

本研究では近接場光の形成に金属探針を使用します。透過電子顕微鏡用走査トンネル顕微鏡を利用して試料からのトンネル電流を検知し、探針の位置を制御します。通常は低い電圧 (数 V) を印加し電流測定しますが、1 次元ナノ構造体のシリコンナノチェーン (絶縁体) [4] および炭化シリコンナノワイヤ (半導体) [2] に高電圧を印加するとカーボンナノチューブ (金属) に変換するのを見出しました。高電圧の印加で生じたジュール熱によりナノ構造体表面に付着した炭素不純物を原料としてナノチューブが形成され、ナノ構造体自身は蒸発することで変換が生じると説明されました。連携研究者 (河野) の発見した本研究成果は、絶縁体から伝導体に至るまでナノ構造体の電気伝導特性を局所的に制御する新しい手法の可能性を提案します。

以前より研究している AlGaAs の多重双晶 (2 次元ナノ構造体) のカソードルミネセンス解析を進め、双晶の一部が超格子として働き、量子井戸と同様の機構で、単色性の良い強い発光を示すことを見出しました [1, 6, 8]。この成果は、組成・結晶構造を変えず光学的特性を制御する新しい手法を提案します。

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 8 件)

- 1) In-situ analysis of optoelectronic properties of twin boundaries in AlGaAs by polarized cathodeluminescence spectroscopy in a TEM
Y. Ohno, Journal of Electron Microscopy (2010) 1-6 掲載確定
(査読有り)
- 2) Transformation of a SiC nanowire into a carbon nanotube
H. Kohno, Y. Mori, S. Ichikawa, Y. Ohno, I. Yonenaga, S. Takeda, Nanoscale **1** (2009) 344-346
(査読有り)
- 3) In-situ analysis of optoelectronic properties of dislocations in ZnO by TEM observations
Y. Ohno, T. Taishi, I. Yonenaga, physica status solidi (a) **206** (2009) 1904-1911
(査読有り)
- 4) Converting an insulating silicon nanochain to a conducting carbon nanotube by electric breakdown
T. Nogami, Y. Ohno, S. Ichikawa, H. Kohno, Nanotechnology **20** (2009) 335602/1-5
(査読有り)
- 5) Optical properties of dislocations in wurtzite ZnO single-crystals introduced at elevated temperatures
Y. Ohno, H. Koizumi, T. Taishi, K. Fujii, H. Goto, T. Yao, and I. Yonenaga, Journal of Applied Physycs **104** (2008) 073515/1-6
(査読有り)
- 6) Formation of multiple nanoscale twin boundaries that emit intense monochromatic light in indirect-gap AlGaAs epilayers
Y. Ohno, K. Shoda, T. Taishi, I. Yonenaga, S. Takeda, Applied Surface Science **254** (2008) 7633-7637
(査読有り)
- 7) Light emission due to dislocations in wurtzite ZnO bulk single crystals freshly introduced by plastic deformation
Y. Ohno, H. Koizumi, T. Taishi, K. Fujii, H. Goto, T. Yao, I. Yonenaga, Applied Physics Letters **92** (2008) 01922/1-3
(査読有り)
- 8) Intense monochromatic light emission from multiple nanoscale twin boundaries in indirect-gap AlGaAs epilayers
Y. Ohno, N. Yamamoto, K. Shoda, S. Takeda, Japanese Journal of Applied Physycs: Express Letter **46** (2007) L830-L832
(査読有り)

[学会発表] (計 6 件)

- 1) *In-situ* analysis of optical properties of nanostructures in TEM
Y. Ohno, The 20th Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, 2009.10.01, Nagasaki, Japan (invited)
- 2) Optical properties of semiconductor nanostructures and defects studied by transmission electron microscopy
Y. Ohno, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2009.09.01, Osaka, Japan (invited)
- 3) Transformation of an insulating silicon nanochain into a conducting carbon nanotube by selective Joule heating
H. Kohno, T. Nogami, Y. Ohno, S. Ichikawa, S. Takeda, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2009.09.01, Osaka, Japan
- 4) *In-situ* analysis of opto-, electronic properties of defects in TEM observations
Y. Ohno, Extended defects in semiconductors, 2008, 2008.09.15, Poitiers, France (invited)
- 5) Dislocation-related energy levels in wurtzite ZnO
Y. Ohno, H. Koizumi, T. Taishi, K. Fujii, H. Goto, T. Yao, I. Yonenaga, The 4-th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 2008.05.24, Sendai, Japan (invited)
- 6) Optical properties of ZnO including fresh dislocations induced by plastic deformation
Y. Ohno, H. Koizumi, T. Taishi, I. Yonenaga, K. Fujii, H. Goto, T. Yao, Materials Research Society 2007 Fall Meeting, 2007.11.15, Boston, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 裕 (OHNO YUTAKA)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80243129

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

米永 一郎 (YONENAGA ICHIROU)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20134041

太子 敏則 (TAISHI TOSHINORI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：90397307

河野 日出夫 (KOHNO HIDEO)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00273574