

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13821

研究課題名(和文) 蛍光体アシストカソードルミネッセンス走査型電子顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Development of phosphor-assisted cathodoluminescence scanning electron microscopy

研究代表者

芦田 昌明 (ASHIDA, Masaaki)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60240818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：電気伝導特性をナノメートル程度からミリメートルの広い空間スケールで可視化することができる顕微鏡手法を開発した。走査電子顕微鏡を用いたカソードルミネッセンス測定を行う際、蛍光体を試料表面に塗布し、電子線照射時の蛍光体の電子状態と試料表面との相互作用による発光変化を利用して、試料表面の物性の違いを画像化する原理に基づくものである。その原理検証や空間分解能の評価を行った。さらにその成果に基づいて、金属-絶縁体転移を示す酸化物ナノ構造に本手法を適用して、相転移過程に見られる金属/絶縁体ドメインの共存状態を観測することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：A novel method, which we call "phosphor-assisted cathodoluminescence scanning electron microscopy", was developed to observe the distribution of the electrical conductivity of materials with multi-scale resolution from tens of nanometers to millimeters. Here we utilized the interaction between the phosphor and the surface of the material to be measured, which affects the cathodoluminescence spectra from the phosphor. The mechanism and the spatial resolution of this method were examined using well-defined micro-size specimen and some dyes. Finally, we applied this method to observe the domain structures of strongly correlated oxides in their metal-insulator transition.

研究分野：光物性物理学

キーワード：カソードルミネッセンス 走査電子顕微鏡 相転移 エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

走査型電子顕微鏡(SEM)においては、二次電子の計測によって、簡便に数 nm から mm の数桁に亘るスケールで連続的に形状観察が可能であり、電子線照射によって生じる発光であるカソードルミネッセンス(CL)測定を併用すれば、電子状態の評価も可能となる。この特長を利用し、青色 LED で有名な InGaN の不均一なキャリア分布や ZnO ナノ構造の評価が行われている。しかし、発光しない材料に関しては CL 法の適用は不可能であった。

申請者グループは研究開発当初、発光しない機能性酸化物ナノ構造において、表面に蛍光分子であるローダミン 6G を数 nm 塗布することにより、直下の Mn 酸化物に現れる金属相ドメインと絶縁体相ドメインを数十 nm スケールで可視化できることを見出した。この機構を解明し、条件を最適化することによって、様々な物質において蛍光体を塗布するだけで電気伝導特性を nm から mm のマルチスケールで可視化できる、新奇な顕微鏡法【蛍光体アシストカソードルミネッセンス走査型電子顕微鏡】が実現できると着想するに至った。

2. 研究の目的

相分離状態等の可視化を目指した新奇な顕微鏡手法を開発する。従来の CL 測定は蛍光体以外に適用できないため、対象物質や可視化できる物性に大きな制約があった。その適用範囲を拡大するため、図 1 のように蛍光体を試料表面に塗布し、電子線照射の際の蛍光体の電子状態と試料表面との相互作用による発光変化を利用して、試料表面の物性の違いを画像化することを考案した。本研究では電気伝導特性を可視化する方法に的を絞り、金属-絶縁体転移を示す酸化物ナノ構造に本手法を適用して、10nm~100 μ m のマルチスケールで電子物性評価が可能な新奇顕微鏡法を提示することを目指す。そのため、こ

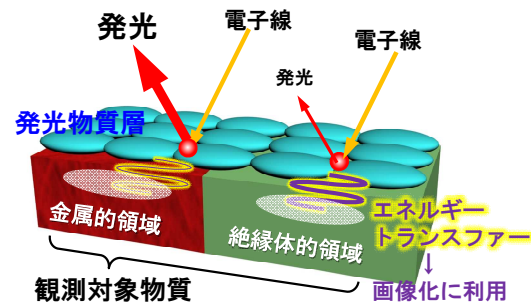


図 1 蛍光体アシストカソードルミネッセンス走査型電子顕微鏡における画像化の概念図

観察対象物質とその上に塗布した発光層の界面でのエネルギー移動を反映した発光強度の変化を観察する。

の画像化のメカニズムを明らかにする。その結果を物性選別の感度・分解能の向上に活かし、さらに他の物性への適用可能性も検討する。

3. 研究の方法

(1) ナノインプリントリソグラフィーにより、物性とサイズが 20nm~10 μ m の広い範囲で正確に決められた標準試料(金/絶縁性酸化物基板)を作製し、蛍光体アシストカソードルミネッセンス測定の実験条件の最適化と空間分解能評価を行う。

(2) 蛍光体と標準試料との相互作用を解明するため、表面に塗布する蛍光分子層の厚さと発光スペクトルや強度の関係を明らかにする。

(3) 上記の結果に基づき、ナノスケールで 2 つの電子相が混合した材料(金属-絶縁体相分離系の遷移金属酸化物薄膜)に本手法を適用してその有効性を示す。さらに、蛍光体の色素をローダミン 6G から他のものに変え、試料との相互作用の確認と本手法のさらなる高感度化、高分解能化に取り組む。そして、電気伝導以外の物性の可視化への展開を図る。

4. 研究成果

(1) 手始めに、評価用試料として絶縁体基板 MgO 上にフォトリソグラフィにより金をパターンニングし、発光体としてローダミン 6G を真空蒸着法により膜厚を制御して堆積させた。SEM-CL 装置を用い、CL マッピング測定を行った。MgO と金の境界部分での CL 強度分布像を図 2(a)に示す。図 2(b)の CL スペクトルからわかるように、650 nm 以上の波長領域において、金属である金の上の色素層に比べ絶縁体 MgO 上の色素層から 2 倍以上の強い CL 発光が観察された。これは、金属と発光体の界面ではエネルギー移動効率が高いという、よく知られたフォトルミネッセンスの結果と一致しており、エネルギー移動を利用することで非発光体でも電子物性分布の可視化ができることを示している。

また、対象とする空間スケールは、数十 μm の大きさに至る一方、空間分解能はサブミクロンを下回ることがわかった。

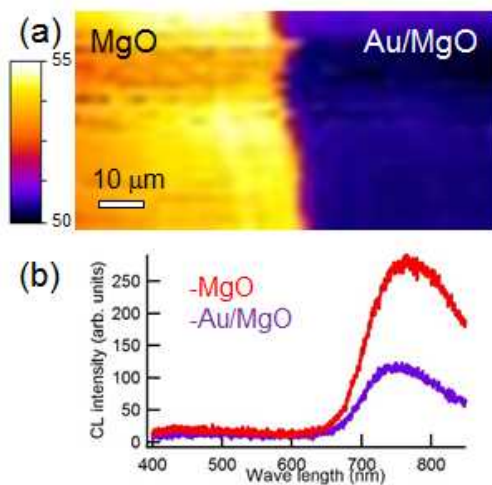


図 2 (a)MgO および Au/MgO 上に塗布した 50 nm 厚さのローダミン 6G からの CL 強度マッピング (b)MgO 上(赤)、Au/MgO 上(青)での CL スペクトル

(2) 次に、量子常誘電体としても知られる絶縁体 SrTiO₃ 基板上にフォトリソグラフィにより金をパターンニングし、発光体として蛍光色素ローダミン 6G を真空蒸着法により膜厚を制御して堆積させ、SEM-CL 装置を用いて、CL マッピング測定を行った。その結果

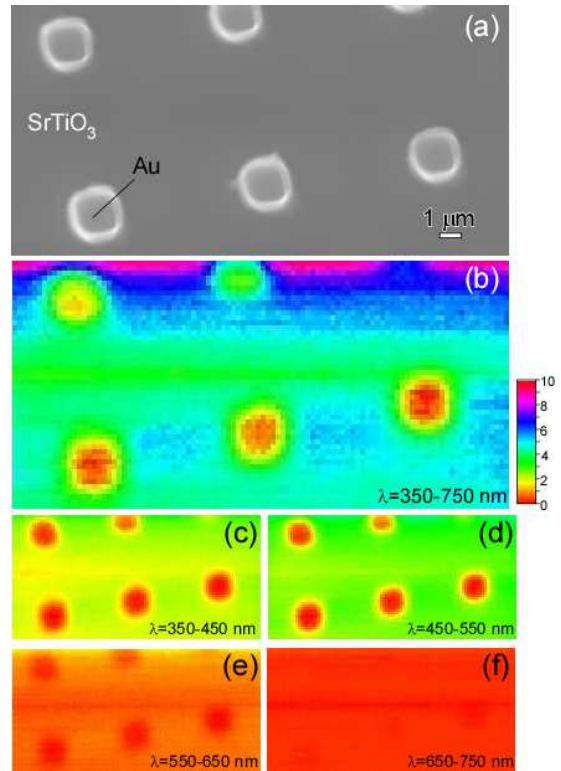


図 3 (a) SrTiO₃ 上に作製した Au パターン構造 (SEM 像) と (b) CL 強度マッピング像 ($\lambda=350\text{-}750\text{ nm}$ の強度積分) (c)-(f)各波長領域での CL 強度マッピング像

を図 3 に示す。空間分解能は SEM に肉薄し、十 nm オーダーであることがわかった。また、全発光強度に着目すると、前項と同様、金属である金の上の色素層に比べ、絶縁体 SrTiO₃ 上の色素層からの発光は 2 倍以上強い。CL の分光マッピングを行ったところ、(c)-(f)に示す通り、波長に依存して CL 強度分布像のコントラストが大きく変化する様子が見られた。この現象は、金属/発光体の界面ではエネルギー移動効率が高いというフォトルミネッセンスでの結果、および物質の光学定数によって決まる波長に依存した移動効率の計算結果とも一致している。この計算によって、色素層の膜厚依存性も再現できた。こうしたことから、色素層からのエネルギー移動を利用することで CL 像によって伝導特性を可視化する原理の確認も行うことができたものと考えられる。

(3) 発展研究として、本手法を強相関金属酸化物である VO₂ の金属-絶縁体転移における局所構造観察へと適応した。VO₂ では金属-絶縁体転移の過程において数十 nm-数μm スケールの金属/絶縁体のドメイン構造が共存する相分離現象を示すことが知られている。ドメイン構造は伝導特性分布を反映しており、ミクロな物性分布が明らかになれば、ナノデバイス展開の重要な指針となる。TiO₂ 基板上に作製したエピタキシャル VO₂ 薄膜にローダミン 6G を塗布し、金属-絶縁体転移における発光特性を調べた。図 4 に温度変化に伴う CL スペクトルの振る舞いを示す。

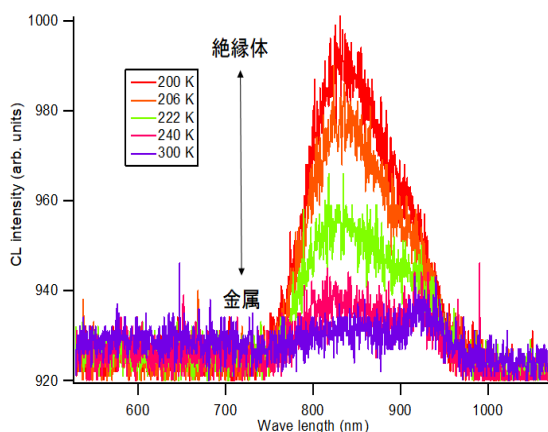


図 4 VO₂ に塗布した 50 nm-ローダミン 6G からの CL スペクトルの温度依存性 温度変化に伴い、金属-絶縁体転移を反映した劇的な変化を示している。

TiO₂ 基板上の色素の CL スペクトルが温度に依存しないのに対し、VO₂ 上の色素からの発光は低温の絶縁体状態における 850 nm 付近のピークが高温の金属状態ではほとんどなくなり、金属化によりエネルギー移動が生じて発光が抑制されていることがわかる。CL スペクトルの変化は、蛍光体であるローダミン 6G と VO₂ 内の金属相と絶縁体相ではエネルギー移動効率が異なることを反映、すなわち絶縁体/金属の存在比率を示している。現在、SEM-CL マッピング測定を行い、金属/絶縁体ドメイン観察に取り組んでいるところである。

(4) このように、新奇顕微手法の原理確認、適用拡大に成功した。プローブとしての色素に関しては、数種類で試行したが、今のところローダミン 6G が最も効率の高い材料となっている。本手法は汎用的かつ広い空間スケールで伝導物性分布を評価することが可能となるものであり、今後のナノスケール材料開発、ナノ物性物理の解明へと貢献できるものと期待している。

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 9 件)

① T. Inaba, T. Kojima, G. Yamashita, E. Matsubara, B. Mitchell, R. Miyagawa, O. Eryu, J. Tatebayashi, M. Ashida, Y. Fujiwara, Quantitative study of energy-transfer mechanism in Eu, O-codoped GaN by time-resolved photoluminescence spectroscopy, *Journal of Applied Physics* **123**, 161419(1-6), 2018. 査読有, DOI: 10.1063/1.5011283

② Y. Minowa, Y. Toyota, M. Ashida, In situ tuning of whispering gallery modes of levitated silica microspheres, *Journal of the Optical Society of America B*, **34**, C20-C24, 2017. 査読有, DOI : 10.1364/JOSAB.34.000C20

③ Y. Minowa, Y. Oguni, M. Ashida, Inner structure of ZnO microspheres fabricated via laser ablation in superfluid helium, *Optics Express*, **25**, 10449-10455, 2017. 査読有, DOI: 10.1364/OE.25.010449

④ S. Fukushima, T. Furukawa, H. Niioka, M. Ichimiya, T. Sannomiya, N. Tanaka, D. Onoshima, H. Yukawa, Y. Baba, M. Ashida, J. Miyake, T. Araki and M. Hashimoto, Correlative near-infrared light and cathodoluminescence microscopy using Y₂O₃:Ln, Yb (Ln = Tm, Er) nanophosphors for multiscale, multicolour bioimaging, *Scientific Reports* **6**, 25950, 2016. 査読有, DOI: 10.1038/srep25950

⑤ T. Adachi, Y. Nakamatsu, T. Kobayashi, S. Miyasaka, S. Tajima, M. Ichimiya, M. Ashida, H. Sagayama, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, Effects of c/a Anisotropy and Local Crystal Structure on Superconductivity in AFe₂(As_{1-x}P_x)₂ (A =

Ba_{1-y}Sr_y, Sr_{1-y}Ca_y and Eu), Journal of the Physical Society of Japan, **85**, 063705(1-4), 2016. 査 読 有 , DOI: 10.7566/JPSJ.85.063705

[学会発表] (計 9 件)

① M. Ashida, Y. Minowa, M. Kumakura, Y. Moriwaki, Optical and magnetic sorting of nanoparticles in cryogenic conditions, SPIE Photonics West, 2018

② M. Ashida, Y. Minowa, M. Kumakura, Y. Moriwaki, Optical fabrication and trapping of microspheres in cryogenic conditions, Optics & Photonics Japan (OPJ), 2017

③ 建本 晃宏, 小國 友也, 蓑輪 陽介, 芦田 昌明, 半導体マイクロ微小球の内部構造と光学特性の評価, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017

④ 服部 梓、Nguyen T. V. Anh、永井 正也、芦田 昌明、田中 秀和、THz 時間分解分光による強相関マンガン酸化物ナノ電子相の伝導特性評価, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017

⑤ M. Ashida, Optical fabrication and trapping of superconducting nanoparticles in superfluid helium, SPIE Nanoscience + Engineering, 2017

⑥ M. Ashida, Y. Minowa, M. Kumakura, Y. Takahashi, F. Matsushima, Y. Moriwaki, Fabrication of Superconducting Micro Particles by Laser Ablation in Superfluid Helium, CLEO, 2017

⑦ Y. Minowa, Y. Oguni, M. Ashida, Fabrication of semiconductor microspheres with laser ablation in superfluid helium, The 4th Optical Manipulation Conference (OMC), 2017

⑧ 服部 梓、一宮 正義、芦田 昌明、田中 秀和、界面エネルギー移動を利用したナノ領域電子物性の新奇光プローブ法, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017

⑨ A. N. Hattori, T. V. A. Ngyuen, M. Nagai, M. Ichimiya, M. Ashida, H. Tanaka, Investigation of nanodomain properties in the phase-separated manganite by probing electron dynamics, Low-Energy Electrodynamics in Solids (LEES), 2016

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芦田 昌明 (ASHIDA, Masaaki)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号 : 60240818

(2) 研究分担者

田中 秀和 (TANAKA, Hidekazu)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号 : 80294130

(3) 連携研究者

服部 梓 (HATTORI, Azusa)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号 : 80464238

一宮 正義 (ICHIMIYA, Masayoshi)
滋賀県立大学・工学部・准教授
研究者番号 : 00397621