

同一ナノ領域でのルミネッセンス測定を可能とするトンネル電子・ 近接場光励起一体型プローブ顕微鏡の開発

New Microscope Combines Optical and Electrical Excitation into a Single Scanning Tunneling Microscope Unit for Simultaneous Characterization of Near-field Luminescence from Individual Nanostructures

尾身 博雄^a, Ilya Sychugov^{a, c}, 小林 慶裕^{a, d}, 村下 達^{b, e}

Hiroo Omi, Ilya Sychugov, Yoshihiro Kobayashi and Toru Murashita

^aNTT物性科学基礎研究所, ^bNTTフォトニクス研究所

^c現所属:(独)物質・材料機構, ^d現所属:大阪大学, ^e現所属:(株)NTTエレクトロニクス

要旨 物質の表面および表面から数ナノメートル程度のナノ領域でルミネッセンスの特性を評価することを目指し、同一のナノ領域に対してトンネル電子励起および近接場光励起によるフォトルミネッセンスを近接場で測定することを可能とする新しいタイプの走査型プローブ顕微鏡、すなわち、トンネル電子・近接場光励起一体型プローブ顕微鏡を開発したので紹介する。本装置の性能はGaAs基板上GaAs/AlAs多層構造のヘキ開面を観察することにより評価した。本装置の開発実現のポイントは、半導体表面の微弱な近接場光を検出するため、トンネル電子と光励起を同時に可能とする高い集光効率のイルミネーション・コレクションプローブをシミュレーションにより設計し、ナノメートルの精度で作製することに成功したことにある。

キーワード: 走査トンネル顕微鏡, ルミネッセンス, ナノスケールイメージング, 近接場光

1. はじめに

原子サイズからナノメートルサイズにかけての微小領域（ナノ領域）では電子閉じ込め効果が顕著になることで、分子構造やナノメートル構造における原子サイズレベルのわずかな差異から電子や正孔の大きなエネルギーシフトが生じ、電子正孔対の再結合発光（ルミネッセンス）のスペクトルのシフトや強度の増減などへ反映してそのエネルギーシフトが顕著に観察される。そのため、カーボンナノチューブや化合物半導体などを初めとする物質の表面および表面から数ナノメートル程度のナノ領域でルミネッセンスの特性を評価することがメソスコピックな物性研究に重要である。

ルミネッセンス評価では電子正孔対の生成方法により電子励起と光励起に大別される。電子と光では電荷や運動量、伝播特性、電荷の有無など基本的物性が異なるため、電子励起ルミネッセンスと光励起ルミネッセンスとで得られる情報が異なるので相補的な測定評価が有用である。例えばトンネル電子の場合、エネルギーに広がりを持つが、注入エネルギーを物質のほとんどのエネルギー準位が存在する0～数十eV

の広い範囲で連続的に変化させることができる。またバイアス電圧の極性を反転させることにより電子の打ち込みと引き抜き（正孔の打ち込みと等価）の両方ができる。一方で、光の場合はエネルギー（波長）の可動範囲は約1.5 eVと狭いが高いエネルギー純度（単色性）を持つ。そこで、材料の個々のナノ構造をナノサイズレベルの三次元空間分解能で電子と光で複合的に測定できる顕微鏡が求められる。

光励起としては、レンズ等で集光した伝播光で励起するフォトルミネッセンス（Photoluminescence: PL）が、電子励起としては収束した高エネルギーの電子線で励起するカソードルミネッセンス（Cathodoluminescence: CL）がポピュラーであるが、3次元で物質のナノサイズ領域に励起領域を限定することは困難である。なぜなら、CLで広く行われてきた高エネルギー電子線（電子顕微鏡）はエネルギーが高いため材料中で広く散乱して分解能を上げることが難しいので密集状態で存在する個々のナノ構造を個別に評価することが難しいからである。また、レンズ等で集光する伝播光の場合も材料内で広く伝播するので内部まで高い空間分解能でPL測定することが困難であった。そこで、物質表面近傍のナノサイズの極微小領域に励起エネルギーを局在化させる方法として、光の場合は波長より小さなサイズの微小開口や物質表面に局在する近接場光を使う走査型近接場光顕微鏡（Scanning Nearfield Optical Microscopy: SNOM）¹⁾が、また電子の場合は

^a〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮3-1
TEL: 046-240-3414; FAX: 0146-240-4718
E-mail: homi@will.br1.ntt.co.jp
2009年7月13日受付

低エネルギーのトンネル電子を使う走査型トンネル電子発光顕微鏡 (Scanning Tunneling-electron Luminescence Microscopy: STLM)^{2,3)} が開発されている。一方, SNOM については, 開口型プローブを STM 動作させることにより SNOM の分解能をさらに向上させようとする試みもなされている^{4,5)}。

半導体物性評価を例に取れば, STLM では注入されたトンネル電子が再結合発光するルミネッセンスを測定することに拠り, 半導体内の 8 nm 程度の短い電子拡散長を直接測定できる。ルミネッセンス励起手段としての電子(トンネル電子)と光(近接場光)の特徴と差異を表 1 にまとめる。

2. ナノサイズの同一領域における電子・光励起ルミネッセンス複合評価

このように電子励起と光励起では得られる物性情報が異なるので, 相補的な情報を得るために, 物質上の着目する同一のナノサイズ領域で電子励起ルミネッセンスと光励起ルミネッセンスの両方を評価することが非常に重要となる。しかし, 従来, これらのルミネッセンス顕微鏡はそれぞれ別個の装置となっていて, 両方を同時に使用できる顕微鏡がなかった。別個の装置では, 試料上の注目する同一のナノサイズ領域で両者を測定することは実際上きわめて困難である。

そこで, 同一のナノ領域を確実にトンネル電子励起と近接場光励起の両方でルミネッセンス測定を行える新しいプローブ顕微鏡の開発を進めた。このプローブ顕微鏡を実現する上のキーポイントは励起用のトンネル電子と近接場光をそれぞれ同一点に正確に注入することと, そこからの微弱なルミネッセンスを高効率に集光して検出すること, さらにこれらを光学調整なしで行えることである。また, 半導体等ではこの測定を極低温や超高真空の環境下で安定に行うことが必要であり, その実用的な対策も考慮しなければならない。

ところで, 近接場光の測定方法には種々あるが, 半導体のような表面プラズモンが発生し難く不透明な試料では開口形の近接場光プローブが適する。開口型 SNOM では, 開口周辺の金属シールドからのギャップ制御用のトンネル電流を利用してトンネル電流発光を発生させることも可能であるが, その場合は発光が開口からずれるため集光効率が下がるので集光効率が低いうえに, 近接場光の照射範囲とトンネル電流の注入領域が必ずしも一致しないので正確な測定には適さない。

表 1 ルミネッセンス励起法としての電子と光の特徴と差異

励起法	電子 (トンネル電子)	光 (近接場光)
電荷	あり	なし
運動量	あり	なし
エネルギー単色性	低い	高い
エネルギー走査範囲	広い	狭い
高バンドギャップ領域	障壁	透過
低バンドギャップ領域	透過	障壁

このため, 同一のナノ領域からの電子励起と光励起のルミネッセンスを効率的に集光できる新たなプローブ顕微鏡が必要である。そこで今回, われわれはこの顕微鏡を実現するために, トンネル電子励起によるルミネッセンスを検出できる導電集光 (CT) プローブの先端に近接場光を照射・集光する金属開口を設けた新しい構造の CT プローブを試作し (図 1), 半導体表面近傍の同一のナノ領域に対してトンネル電子励起と近接場光励起のルミネッセンスを複合的に評価した。

3. 集光プローブ形状のシミュレーション

プローブ先端の開口サイズと集光効率との関係を, 波動方程式を二次元有限要素法 (2D-FEM) で解いてシミュレートした^{6,7)}。トンネル電子ルミネッセンス用プローブの先端は図 2 のような筆状の形状をしているので, 図 3 (a) に示すように 2 段テーパで形状を近似した。SNOM 集光特性については, 励起光波長を Nd:YAG-SHG レーザの 532 nm, 発光波長を GaAs からの波長 $\lambda = 800$ nm とした。

シミュレーション結果として, 開口径 $a = 100$ nm について, 先端角 $\Theta_1 = 37^\circ$ と 45° における付根の広がり角 Θ_2 と励起光の透過率 T との関係を図 3 (b) に示す。 20° 以下の小さい Θ_2 に対しては, Θ_2 のわずかな差で干渉の影響により光透過率が大幅に変動するので, 透過率が極大化するように Θ_2 を精密に設定する必要がある。

一方, プローブ部先端の金属コートを外した長さ, すなわ

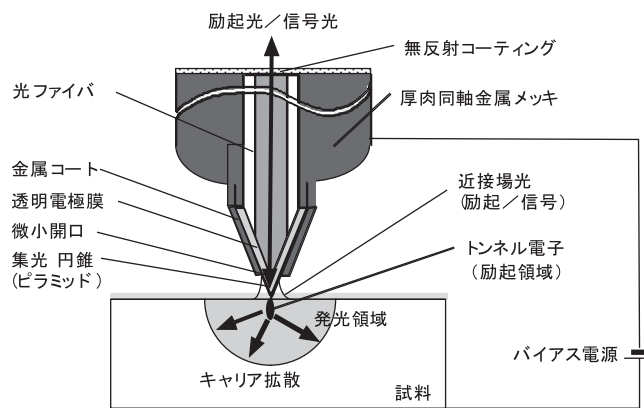


図 1 トンネル電子・近接場光励起一体型 CT プローブ

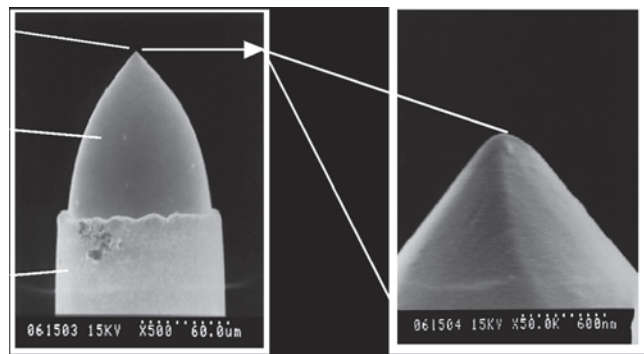


図 2 CT プローブの全景

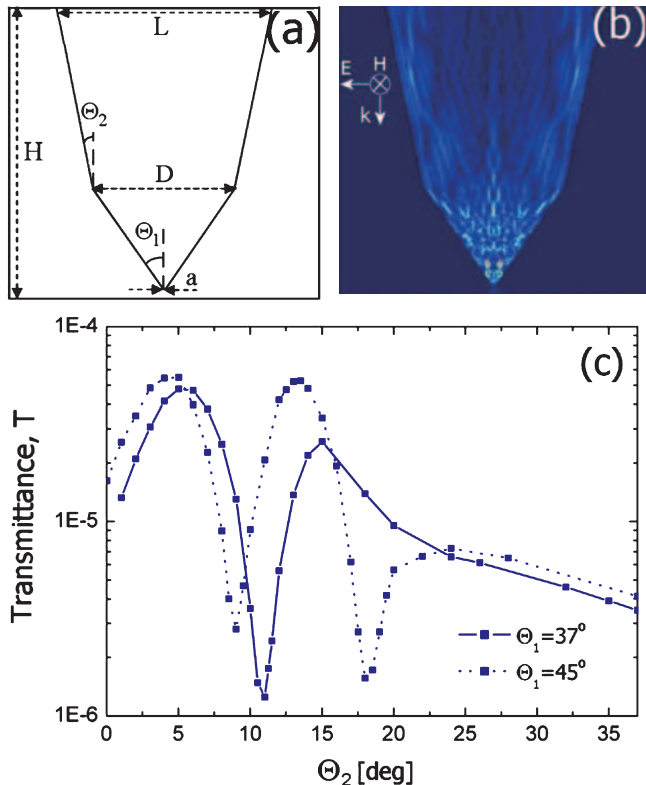


図3 2重テーパ型SNOMチップの透過率のシミュレーション。(a) チップの形, (b) 面内ポインティングベクトルの強度分布, (c) 開口径 $a = 100 \text{ nm}$ に対する透過率のコーン角 (θ_1 , θ_2) 依存性の計算結果 ($D = 5.5 \mu\text{m}$ の場合)。

ちピラミッドの高さ h , と集光された信号光の強度との関係を図4(c)に示す。ここで、開口径は $2 \cdot \tan h$ に相当する。光の波長より小さい開口径に対しては、基本的に集光効率は実効的に開口径の関数として制限される。

4. トンネル電子・近接場光励起一体型プローブ顕微鏡^{8,9)}

4.1 透明導電 (CT) プローブ

本顕微鏡のキーコンポーネントである新規開発した近接場光・トンネル電子励起一体型CTプローブの先端部のSEM写真を図5示す。プローブを作製するには、まず先端を曲率数十nm以下まで化学エッチングで先鋭化したシリカファイバの表面に酸化インジウムスズ (ITO) の透明導電薄膜を70nm厚程度スパッタする。このITO膜の上に、マグネトロンスパッタリングによって白金パラジウム (PtPd) 膜を400~500nm厚に蒸着する。図5(a)の内側の濃い色の写真部分がITO膜を表し、外側の薄い色の写真部分がPtPd層を表す。この二層に蒸着した先端部分をFIB (Focused Ion Beam) ミリング装置 (SII, XVision 200TB) を用いて図中の赤線で示すようにPtPdとITOを一緒に斜めにカットした。これにより、光の波長より小さい微小開口がPtPdで形成されるとともに、開口の中央部にピラミッド状のITOの突起が形成される (図5(b))。このピラミッドの頂点からトンネル電子が放出されるので、常に微小開口の中央でトンネル

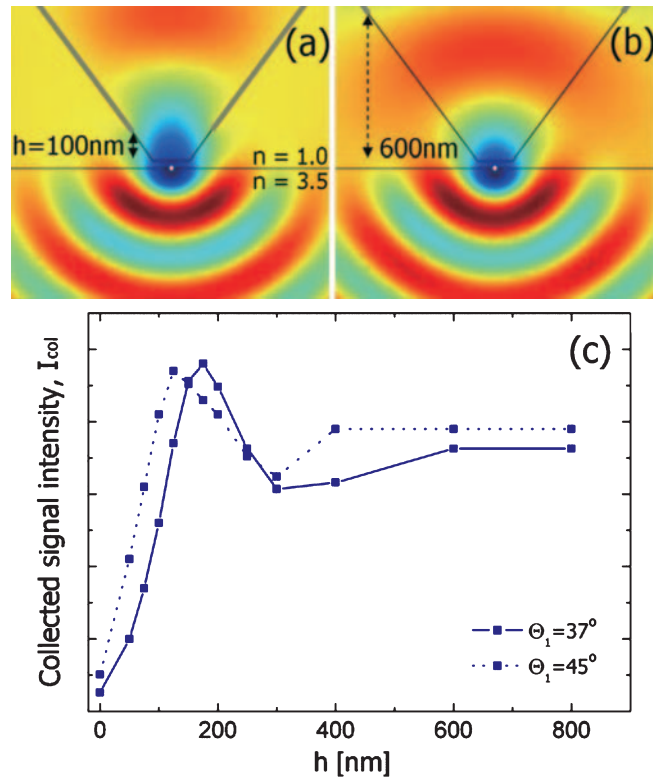


図4 トンネル電子・近接場光励起一体型CTプローブにおける集光効率のシミュレーション (開口径 $a = 100 \text{ nm}$ の場合)。(a, b) 波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$ のTE偏光した信号光の電場強度のz成分。ここで、図4(a, b)に描かれているように、 h はピラミッドの高さである。(c) 集光効率の h 依存性。

電流を安定に注入できることになる。そのため、光学系の調整が不要であり、プローブ先端の同一点で試料への励起用のトンネル電子と近接場光の注入、さらに発生したルミネッセンスの近接場集光が高い効率で可能になる。

4.2 顕微鏡の全体構成

この近接場光・トンネル電子励起一体型CTプローブを搭載した顕微鏡の光学系の全体構成を図6に示す。

このプローブ顕微鏡では、極低温までの広い試料温度範囲と清浄な試料表面状態を確保するために 10^{-10} Torr 以下の超真空チャンバ内に、液体ヘリウム温度まで冷却可能な試料ステージとCTプローブを設置してある。CTプローブは脱着容易なプローブホルダにマウントされ、STMのバイアス電源につながっている。また、プローブ後端は光伝送用ファイバに無調整で接続する。そのため、CTプローブは超高真空チャンバ内で容易に交換できる。光ファイバは真空隔壁窓を通して大気中の光合分波器に繋がっている。この光合分波器はコリメータとバンドパスフィルタ等を組み合わせて励起光とルミネッセンスを分離する機能を持ち、光励起用レーザー (Nd:YAG) と信号光検出系とにファイバを介してそれぞれ繋がっている。

励起用レーザー光 (波長 532 nm) は光合分波器を通りファイバを経てCTプローブに送られ微小開口から近接場光に変換されて試料を照射する。一方、CTプローブで集光された

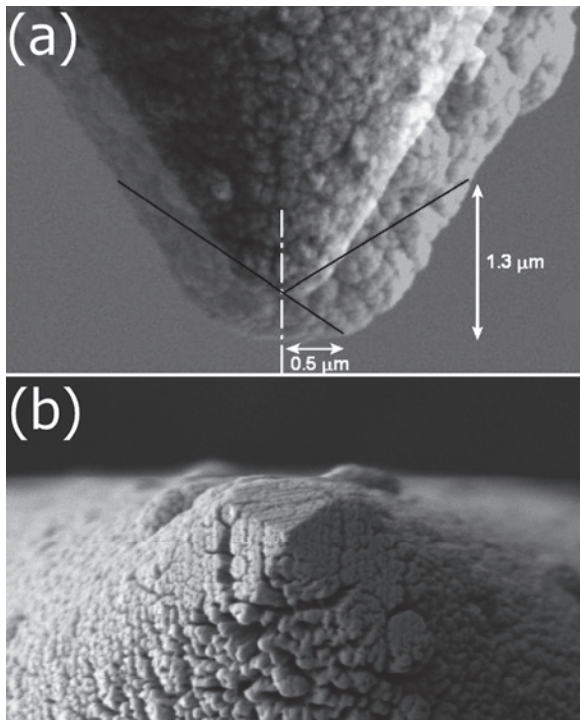


図5 作製した一体型プローブのSEM写真。(a) 金属薄膜をSTML探針全体に蒸着した。金属膜蒸着前後のSEM像を開口の設計のために挿入してある。(b) FIB探針先端にピラミッド形を形成するために用いた。光測定には波長以下のアパーチャが必要である限り、先鋭な先端形状は良好なSTM動作のために必要である。

ルミネッセンスはファイバを経て光合分波器で励起光がカットされて分光器へ送られる。分光器にはCCDとPMTがそれぞれ接続されていて、フォトンカウント法などにより測定される。スペクトル測定の場合は冷却されたCCDで測定範囲の波長帯で一括検出され、画像測定の場合は応答速度の速いフォトマルで検出される。

このように、光励起ルミネッセンスを測定する場合、励起光と信号光が同一の光伝送用ファイバを通っている。しかし、CTプローブは集光効率が高く、弱い励起でも十分強い信号光が得られるため、光合分波器で高いSNで信号光を励起光から分離し検出できる。

トンネル電子励起ルミネッセンスを測定する場合は、光励起用レーザー光をオフし、トンネル電子のバイアスエネルギーを発光閾値より高くすることにより、検出する。一方、近接場光励起ルミネッセンスを測定する場合は、STM動作のトンネル電子の注入エネルギーを試料の発光閾値エネルギーより下げた後、励起用レーザー光をパルス照射する。画素ごとにこれを交互に繰り返すことにより空間位置が一致した近接場光励起光とトンネル電子励起光の画像を同時に得ることができる。トンネル電流は閾値電圧よりもバイアスを下げて発光をとめてもSTMギャップ制御は安定して持続する。STM電流を変化させても試料表面と開口との距離はほとんど変化しないので、安定な光照射/集光が可能である。また、トンネル電子励起と近接場光励起を同時に行って、相互作用を調

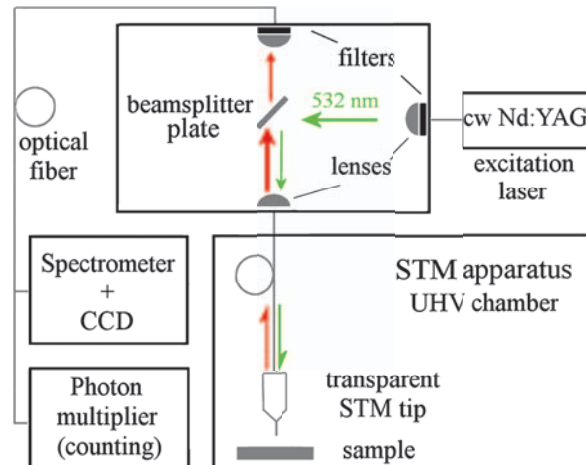


図6 トンネル電子励起と近接場光励起を一体化したプローブ顕微鏡の全体構成図。光励起機能を加えたSTML装置の概略構造。励起光はビームスプリタを経て光ファイバを通りUHVチャンバ内の探針へ導かれる。波長より小さいアパーチャ探針で集光された信号は同じ経路を伝播してCCDの付いた分光器や顕微測定用の光センサへ向かう。

べることも可能である。CTプローブから励起光源や光検出器に到るファイバ光伝送系は光学軸調整が不要な構造になっているので、常に無調整でナノ領域の電子・光励起のルミネッセンスを高効率で集光できる。

5. 実験結果

実験結果の一例を図7に示す。本プローブ顕微鏡を用いてTLとSNOM(PL)の同時発光測定を行った。試料はp型GaAs/AlAs多重量子井戸(MQW)のヘキ開面で、井戸の幅は幅50, 20, 10, 5 nmである。試料は 3×10^{-10} Torr以下の超高真空内で80 Kに冷却されている。

図7左上はFIBミリングの前後のプローブ先端部のSEM写真を重ねたものである。開口部すなわちITOピラミッド下部の直径は約150 nmφである。

図7中央下は従来のCTプローブで得たMQW断面のSTM像である。この領域を新しい一体型CTプローブでも同様に安定して5 nm幅の井戸も含めMQW断面のSTM像が明瞭に得られる(図7中央上)。

TL測定はGaAsのバンドギャップより高いトンネル電圧1.5 V、トンネル電流0.2 nAで行った。SNOM測定では、TL測定時と同じ場所でトンネル電圧をGaAsバンドギャップより下げてギャップ制御のみの状態とし、TLを止めてから、波長532 nm、出力2 mWのレーザー光を微小開口から照射した。いずれの信号光も開口を通して集光する。この間もプローブのSTM制御は安定に継続する。図8はその際に獲られた発光スペクトルを示す。赤線はTL、黒線はPLである。これらのスペクトルは本プローブ顕微鏡により、ナノメートルスケールの同一領域でTLとPLを測定できることを示している。

また、幅50, 20, 10 nmのMQW断面がSNOMとSTM像で明瞭に得られた。

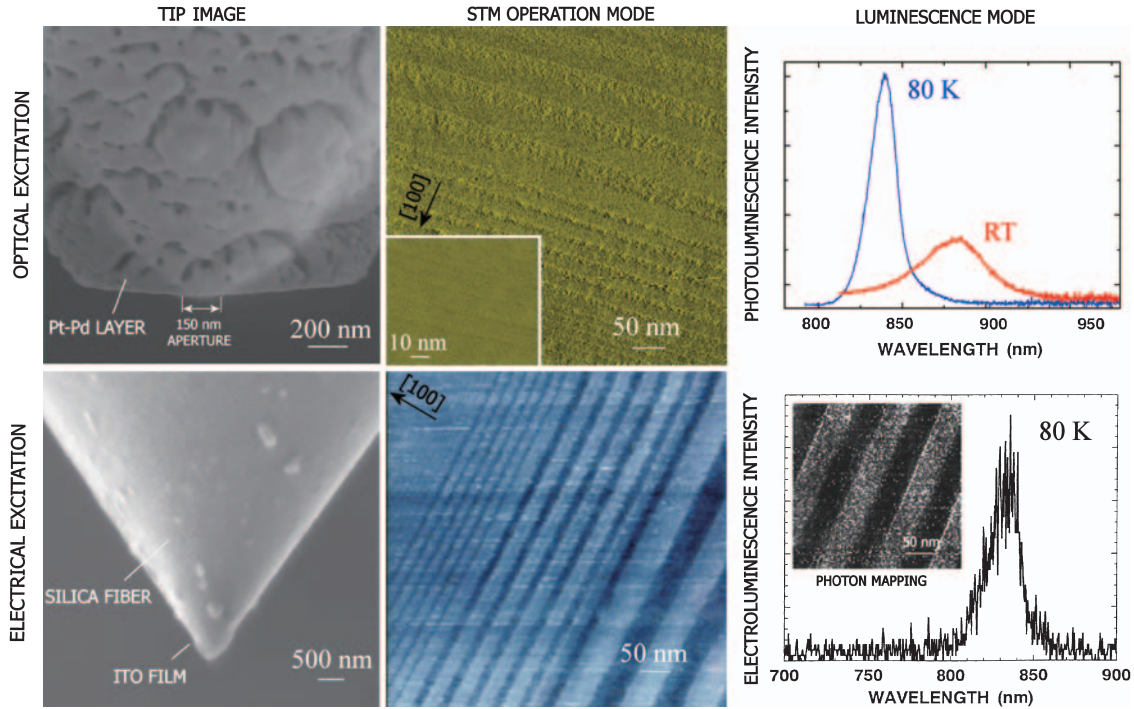


図7 実験結果 光励起(上)と電子励起(下)による顕微鏡動作の結果. STMモード(中央)とルミネッセンスモード(右)を示す. 挿入されたFIBプロセスの前後のSEM像は全光動作(左上)用のサブ波長のアパーチャを示す. 光と電子測定のもので得られたSTM像の中に厚さ50, 20, 10 nmのGaAs/AlAs多層構造がはっきりと識別できる(中央); 5 nm多層構造も光プローブSTM像(中央上の挿入図)内に見ることができる. 80 Kと室温におけるGaAsの光励起で得られた発光スペクトル(中央上), と80 Kにおける電子励起で得られた発光スペクトル(中央下). を示す. 50 nm厚GaAs/AlAs多層構造の電子励起ルミネッセンス像(右下挿入図)の空間分解能は10 nm以下である⁹⁾. 励起領域が小さいので, 電子励起発光スペクトルのSN比は悪い.

6. まとめ

ナノ領域における光学および電気的物性, 光と電子の相互作用などを複合的に明らかにするために, 同一のナノ領域で近接場光励起とトンネル電子励起のルミネッセンスを測定できる新しい一体型CTプローブを用いた走査型プローブ顕

微鏡を開発した. プローブ先端に波長以下の微小開口とその開口中央に正確にITOのピラミッド形成したCTプローブを作製した. これによりトンネル電子励起ルミネッセンスと近接場光励起ルミネッセンスを常に光学調整不要で高効率で検出することが可能になった.

このプローブを用いて, 同一ナノ領域からルミネッセンススペクトルを検出できることを確認した. 今後はこのプローブを用いてナノ構造の物性分布のマッピング等に展開してゆく.

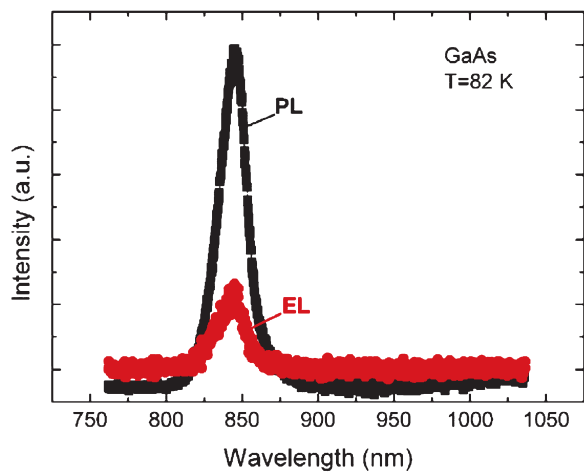


図8 同一領域での電子励起と近接場光励起のスペクトル. トンネル電子・近接場光励起一体型CTプローブによる近接場光励起は波長532 nm, 出力5.3 mW, トンネル電子励起は電圧1.5 V, 電流0.2 nAで行った.

文 献

- Ohtsu, M. and Kobayashi, K.: *Optical Near Field*, Springer, Berlin, (2004)
- Murashita, T.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15, 32-37 (1997)
- Murashita, T. and Tateno, K.: *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3995-3997 (2001)
- Nakajima, K., Jacobsen, V., Yamasaki, Y., Noh, J., Fujita, D. and Hara, M.: *Japan. J. Appl. Phys.*, 41, 4956-4960 (2002)
- Woolley, R.A.J., Hayton, J.A., Cavill, S., Jin, M., Beton, P.H. and Moriarty, P.: *Meas. Sci. Technol.*, 19, 045301-045307 (2008)
- Sychugov, I., Omi, H., Murashita, T. and Kobayashi, Y.: *Appl. Surf. Sci.*, 254, 7861-7863 (2008)
- Grosjes, T., Vial, A. and Barchiesi, D.: *Opt. Express*, 13, 8483-8497 (2005)
- Sychugov, I., Omi, H., Murashita, T. and Kobayashi, Y.: *Nanotechnology*, 20, 145706-145709 (2009)
- Sychugov, I., Omi, H., Murashita, T. and Kobayashi, Y.: MRS Fall Meeting, Boston (2008)