

ナノ材料の研究における光学測定と電子顕微鏡法の統合

Integrating Optical Techniques and Electron Microscopy for Nanomaterials Study

Min Gao, Chengyao Li, Wenliang Li and Lian-Mao Peng

Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices and Department of Electronics, Peking University

要旨 本稿では一次元ナノ構造一つ一つの総合的分析のために光学測定技術とその場電子顕微鏡法を結合した当初の努力内容を概観する。二つの素直なアプローチ法を適用した。一つ目は一つのサンプルを幾つかの必要な装置で共有して同じ一個のナノ構造を特定して異なる分析技法で測定を行うもの。二つ目は光ファイバプローブとナノプローブ技術を走査電子顕微鏡 (SEM) の中で結合し、総合分析システムを組み立てるものである。上記二つの方法を一次元 ZnO ナノ構造における緑光の発光の原因と導波特性を調べることに応用した。この総合分析システムによって光学エレクトロニクスデバイスのためのナノ構造のその場組み立てと分析をも可能にする。これらの例を使って、光学測定技術とその場電子顕微鏡法の組み合わせが光学エレクトロニクスナノ材料及びナノデバイス研究にとって強力なものとなることを示す。

キーワード：マイクロフォトルミネッセンス, その場電子顕微鏡, 一次元ナノ構造, ZnO, 光学エレクトロニクスナノデバイス

1. 緒言

過去十年間、主としてその大きな表面/体積比と電子、光子の閉じ込めによってユニークな物理的性質を有するナノ材料への関心が高まってきている。様々なナノ材料の中でも一次元半導体ナノ構造はその電子、光子の効率的な輸送能力のために将来の電氣的、光エレクトロニクスナノデバイスに対する有望な構成要素と考えられている¹⁾。小型化された様々な光エレクトロニクス素子、例えば発光ダイオード、ナノレーザー、検出器、光学導波管は個別の一次元ナノ構造に基づいて製造に成功した例である^{2~5)}。上記のナノ光エレクトロニクスにおける最近の発展は半導体ナノ構造をナノスケールで取り扱ったり加工したりするだけでなく、ナノ構造一つ一つを高い分解能と感度で光学的、電氣的、構造的に分析することを要求する。さらに光エレクトロニクスデバイスの電氣的、光学的性質は互いに密接に関係しあっているので、しばしばこれらを同時に測定することを要求される。もしさらに as-grown 試料がかなり不均一であることを考えると、ナノ構造に対する異なった見方、例えば微細構造、組成、電氣的・光学的性質などを一個所のナノ構造で同時に測定することはしばしば「構造—物性」直接相関の解明にとって本質的である。

透過電子顕微鏡 (TEM) と走査電子顕微鏡 (SEM) はナ

ノ構造の微細構造及び組成分析に広く用いられている。最近の装置の進展によってその場観察でナノ操作と電気測定を組み合わせることも行われている。この潮流は TEM 内部に走査プローブ試料ステージを持ち込むことおよび SEM 内部のナノプローブ技術によって代表される^{6,7)}。他方で、半導体の性質の最も重要な分析ツールの一つとしての電子顕微鏡と蛍光分光法の統合は数十年前にまで遡る⁸⁾。最近の典型的な SEM ベースの CL アタッチメントには試料の直上に楕円鏡を備えている。電子線は楕円ミラーの頂点にある小さな孔を通して試料を励起し、発光はミラーによって集光され検出器へと導かれる⁹⁾。このタイプの光学アタッチメントの欠点は大きなミラーが他の検出器やナノプローブ付属装置の邪魔になることで、ナノデバイスやナノ材料の電氣的、光学的性質を同時に測定することを妨げることである。

我々は、一次元光エレクトロニクスナノ構造の開発によって増大したやりがいにも触発され、同じ一つのナノ構造の総合的な分析を達成させるために光学測定技術とその場電子顕微鏡法を結合する二つの方策を採用してきた。その最初のアプローチは、様々な分析技術を使って共用試料において同じナノ構造を特定し分析するものである。第二のアプローチは構造解析、電氣的・光学的分析機能を結びつける統合システムを組み立てることである。本稿では、ZnO ナノ構造の深い準位からの発光と導波特性に重点を置いた我々の初期の努力と過去数年の結果をまとめ、光学測定技術と電子顕微鏡法の組み合わせがナノ材料とナノデバイスの研究に有用であることを示す。

Beijing 100871, People's Republic of China
TEL: 86-10-62762722; FAX: 86-10-62757555
E-mail: mingao@pku.edu.cn
2009年11月30日受付

2. 実験

ここで示した電子顕微鏡による実験は主に Kleindiek 社ナノプローブマニピュレータ 4 台と EDAX エネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) を備えた FEI 社製 XL30 SFEG SEM を用いて行ったものである。その場 I-V 測定には Keithley 社 4200 半導体分析システムを用いた。微小径のナノワイヤ上でのその場電気測定のための信頼性の高い電極端子をつくるためにジュール加熱、電子ビーム露光、電子ビーム誘起非晶質炭素蒸着などのいくつかの技術を応用し、ナノ構造と尖鋭な金属チップとの接触不安定性をできるだけ小さくした。

この研究で用いたマイクロ PL システムはオリンパス社製光学顕微鏡、325 nm 連続波 He-Cd レーザー及び Acton 社製 SP2358 分光器から構成されている。試料は長焦点 UV 対物レンズを通して 1 ミクロン以下に絞られたレーザービームで励起される。このような光学系は個々のナノワイヤ全体だけでなくその長軸に沿った異なる部分からのマイクロ PL 測定を可能とする。

本研究で使用した ZnO ナノワイヤは 1200°C で ZnO 粉末 (純度 99.99%) を熱蒸発させることで合成した¹⁰⁾。ZnO ナノロッドは金触媒による化学蒸着法を用い 910°C でサファイヤ基板上に成長させた¹¹⁾。また Bi₂S₃ ナノワイヤは水熱法を用いて合成した¹²⁾。

3. 結果と考察

光学測定技術とその場電顕観察を結合させる二つの直接的なアプローチを採用した：最初のアプローチ法では異なる分析装置 (SEM, TEM 及びマイクロ PL) に対して共用試料を使用し、同一のナノ構造個々を特定してさまざまな技法で測定できるようにした。二番目のアプローチでは間隔の小さいファイバー光学とナノプローブ技術をその場 SEM に組み込み、統合システムとして個々のナノ構造を総合的に分析するように組み立てた。

3.1 異なる分析技術のための共用試料

いくつかの形の共用試料がこの目的のために使われる。例えば電子透過する絶縁性 Si₃N₄ 膜上にまばらに分散させたナノ構造などである。我々の研究では、尖鋭な金属チップに保持した個別のナノ構造 (図 1(a)) がよく使われ、SEM、マ

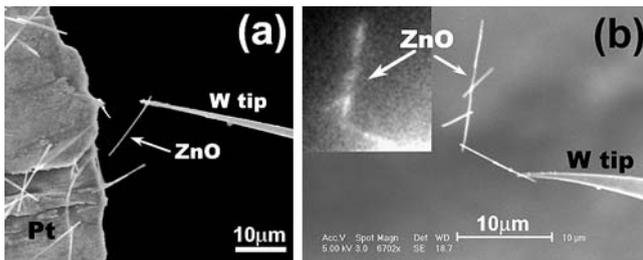


図 1 (a) ナノプローブ操作によって尖鋭なタングステンチップにつけられた宙づりナノワイヤの SEM 像。 (b) 同じ方位の同一 ZnO ナノワイヤを連続して示す SEM 像及び発光像 (挿入図)。

イクロ PL システムや時には TEM を使ってこれを容易に位置決めできる。図 1 (b) は、同じ一続きの ZnO ナノワイヤの位置を SEM 及びマイクロ PL 光学システムを使って示したものである。このような共用「チップ上ナノ構造」配置は SEM 内での局所炭素蒸着を使って作製でき、その作製手順は文献¹³⁾にある。

図 2 に ZnO ナノワイヤのその場燃焼過程についての総合評価例を示す。二つのタングステンチップ間に支持した約 20 μm の長さの ZnO ナノワイヤに約 3 μA の電流を流した (図 2a)。加熱を続けるとナノワイヤ中心部付近で最後には「燃え尽き」が起こる。O/Zn 比の変化と電気伝導度は EDS と電気輸送測定によってモニターされた (図 2 (c) 及び (d))。加熱前後で同じ場所からとった EDS スペクトルは熱処理過程において著しい酸素の損失 (燃え尽きポイントに近い場所

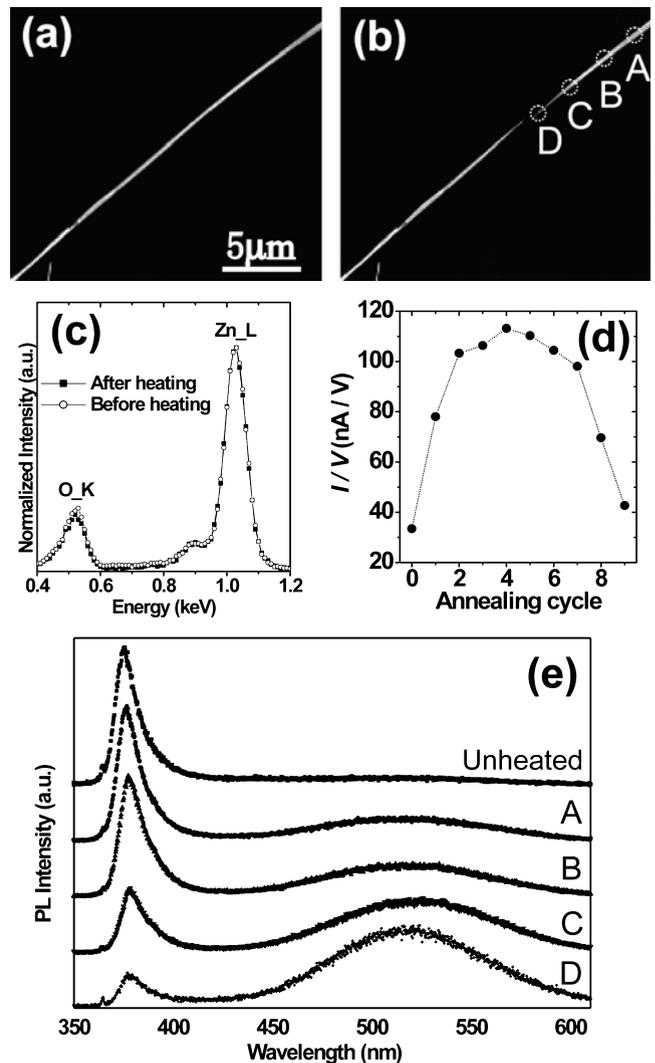


図 2 (a) 通電加熱によるその場「燃え尽き」の前、及び (b) 後における宙づり ZnO ナノワイヤの SEM 像。 (c) その場加熱前後の「燃え尽き」点に近い場所からの EDS スペクトル。 (d) 加熱回数の関数としての 7 V 電気伝導度。 (e) 未加熱のナノワイヤと「燃え尽き」後の (図 2b に印をつけた) 幾つかの異なる場所からのマイクロ PL スペクトル。

で5%以上)を示している。一方、電気伝導度(図2(d))は一旦増加し、そしてナノワイヤの外形変化が認められる前でさえも減少していく。これは恐らく真空でのその場加熱過程におけるキャリア濃度の増加とキャリア移動度の減少に対応していると思われる。「燃え尽きた」ナノワイヤの上部をマイクロPL測定のためにSEMから取り出した。図2(e)は未加熱のナノワイヤと燃え尽きた後のナノワイヤに沿ったいくつかの場所からとったマイクロPLスペクトルを比較したもので、緑色の発光が急激に増加し、温度上昇と共に紫外領域の発光が著しく低エネルギー側にシフトしていることが見られる。PL、電子輸送、及びEDS測定間の相関によって紫外発光の赤方偏移、緑色発光およびキャリア濃度が酸素欠損と密接に関係していることを示しており、このことは固有複合欠陥または酸素位置を占める水素、あるいはその双方が安定で有効な浅いドナーとして寄与していることを支持している^{14,15)}。

さらに加えて、一つ一つ宙吊りにしたナノ構造を使うことで基板やしばしば行われている溶媒中での超音波分散プロセスなどによる複雑な影響をうまく避けることができる¹³⁾。また「チップ上ナノ構造」配置によって他の方法では不可能な独特の光学測定が可能となる。例えば同じ一つの宙吊りナノロッドにおいてその長軸に平行及び垂直な方向のマイクロPL測定に成功している。実際、平行配置からの発光は垂直配置からに比べ二倍の強度をもち、導波効率異方性を定量的に示すことができた¹⁶⁾。

3.2 アプローチB: SEMを基にした総合分析システム

図3(a)にSEMに統合した総合分析システムの配置を模式的に示す。四つのうち一つないし二つのナノマニピュレータに光ファイバプローブを取り付け、残りのマニピュレータにはナノメートルサイズのタングステンチップをつけたままである。ファイバプローブの另一端は分光のための分光器または光学励起のためのレーザーと結合される。ナノマニピュレータはファイバプローブの三次元的かつナノメートル精度での移動を可能とするので、ファイバプローブは通常、高効率の光検出または光励起のために興味ある領域から数ミクロン離れた位置に置くことができる。他の殆どの検出器を遮蔽する楕円ミラー集光器とは異なり、ファイバプローブ部品を使った省空間設計によってファイバプローブと他のSEM付属装置(例えばナノプローブとEDSなど)を同時に動かすことができるようになる。上記の光ファイバ付属部品と既に確立したその場SEM技術とを組み合わせることによって様々な分析機能、例えば高空間分解能温度依存CL測定などが一つのナノ構造において行うことができるようになる。

上記の統合システムは単純な光エレクトロニクス機能を持ったナノ構造のその場組み立てと分析を可能とする。図3(b)に宙吊りのBi₂S₃ナノワイヤ1本によるその場光検出器の組み立て・分析例を示す。選んだナノワイヤは最初はその場ナノ操作法で二つのタングステンチップ(電極)間に

置かれる。He-Neレーザー(633nm)に結合したファイバプローブを5Vの定電圧をかけたナノワイヤ上に照射するために用いる。レーザー出力は減光フィルターによって調整される。図3(b)はファイバプローブの出口端で測定したレーザー出力を0から90μWまで変えることで、光照射によって作られた余剰キャリアの密度差によって23nAから113nAまでの間で電流変化を生じさせ得ることを示している。また、我々は個々のZnOナノロッドにおけるその場トンネル誘起発光も実証した¹⁷⁾。このような高い柔軟性と効率を有するその場測定技術は光エレクトロニクスナノデバイス研究、特にプロトタイプデバイスを作ったりデバイス目的に適したナノ構造を選択したりする際に重要な役割を果たす。

さらにまた光ファイバ検出の角度分解能によってナノ構造の異方性のある発光を特に有効に調べることができる。図4には光ファイバプローブに対して異なる方位を持った一本のZnOナノロッドの角度分解CLスペクトルを示す。試料台を回転することでナノロッド軸とファイバ軸の基板への投影とがなす角度が変えられる(図4(a)と4(b))。図4(c)には、なす角度がそれぞれ0°, 90°, 180°方位に対するナノロッドの端近傍の同じ場所に電子を絞って得たCLスペクトルを示す。赤方偏移したNBE放射のピークは180°

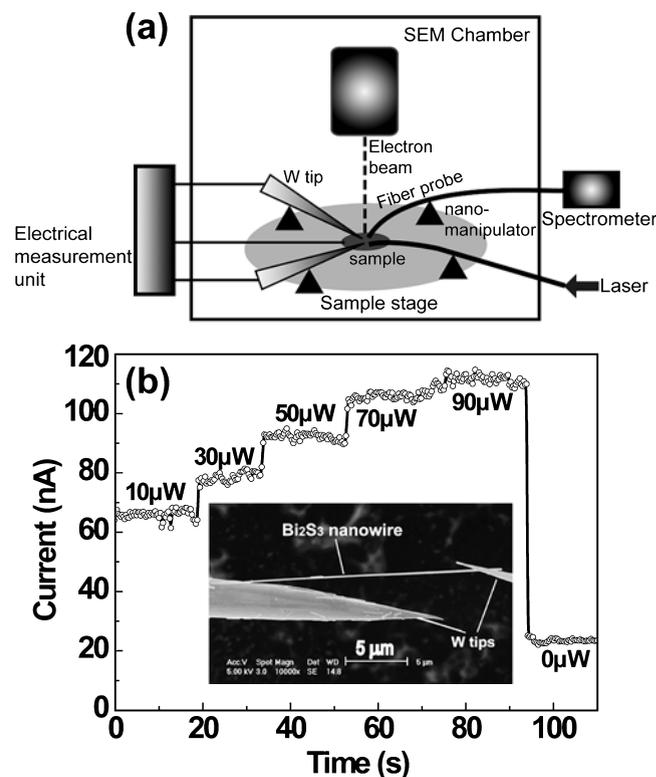


図3 (a) ナノマニピュレータで制御される光ファイバと尖鋭な金属探針を備えた統合SEMシステムの模式配置図。(b) 一つの宙吊りBi₂S₃ナノワイヤの633nmレーザー照射に対する典型的な電気応答。対応するファイバプローブの出口端でのレーザー強度に印をつけている。挿入図は二つの尖鋭なタングステンチップ電極の間に保持された一つのBi₂S₃ナノワイヤのSEM像を示す。

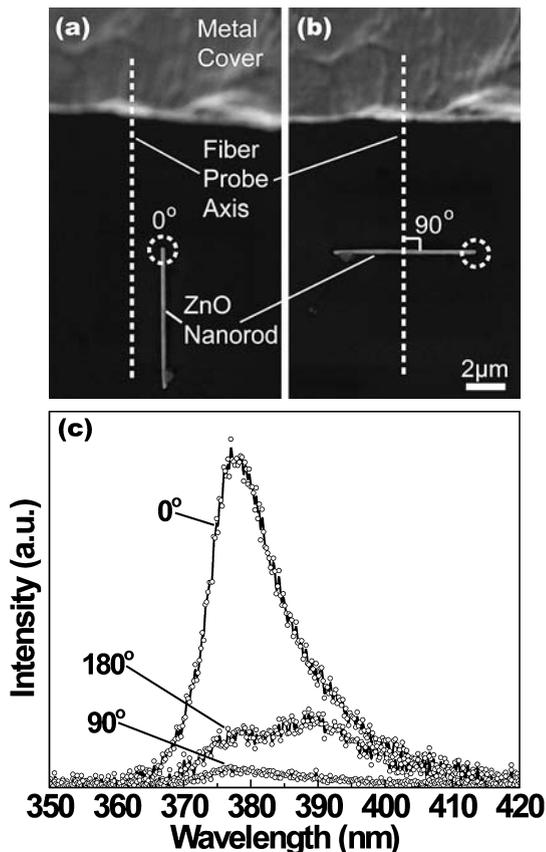


図4 一本の ZnO ナノロッドの角度分解 CL 測定例。(a)と(b)はファイバースコープの投影に対してそれぞれ 0° 及び 90° をなす同じ ZnO ナノロッドの SEM 像を示す。(c) それぞれ 0°, 90°, 180° の方位をもつ ZnO ナノロッドの一端の ((a) 及び (b) に波線円で印をつけた) 同じ場所からの CL スペクトル。

で観察されるが、CL 強度は 90° で最小 (0° の約 1/17) となる。これらの結果は ZnO ナノロッドの導波特性と良く一致する。発した光は主にナノロッド軸 (c 軸) に沿って伝播し、ナノロッドの両端のファセットから出て行く。ナノロッドにおける伝播距離の増加は、例えば 180° の場合、強度の減少、自己吸収による NBE 発光の赤方偏移および励起子-フォノン相互作用をもたらす。

4. 結 論

我々は一次元ナノ構造の微細構造、組成、電氣的及び光学的性質の総合的な分析を可能とする二つのアプローチを紹介した。最初のアプローチは共用試料において同じ一つのナノ構造を特定し、様々な技法を用いて分析するものである。二

番目のアプローチは光ファイバーとその場 SEM 観察技術を結びつけて統合システムを組み立てることである。ここでは光学測定技術とその場電顕技術の組み合わせがナノ材料やナノデバイスの研究に強力なツールとなることを示した。

謝 辞

この研究は一部中国科学技術省 (助成金番号 2006CB932491 及び 2006AA03Z359)、国家科学基金 (No. 50702002)、ROCS、SEM のための SRF の援助を受けた。

文 献

- 1) Li, Y., Qian, F., Xiang, J. and Lieber, C.M.: *Materials Today*, 9, 18–27 (2006)
- 2) Zimmerler, M.A., Stichtenoth, D., Ronning, C., Yi, W., Narayanamurti, V., Voss, T. and Capasso, F.: *Nano Lett.*, 8, 1695–1699 (2008)
- 3) Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. and Yang, P.: *Science*, 292, 1897–1899 (2001)
- 4) Kind, H., Yan, H., Messer, B., Law, M. and Yang, P.: *Adv. Mater.*, 14, 158–160 (2002)
- 5) Law, M., Sirbully, D.J., Johnson, J.C., Goldberger, J., Saykally, R.J. and Yang, P.: *Science*, 305, 1269–1273 (2004)
- 6) Wang, M.S., Wang, J.Y., Chen, Q. and Peng, L.-M.: *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1825–1831 (2005)
- 7) Peng, L.-M., Chen, Q., Liang, X.L., Gao, S., Wang, J.Y., Kleindiek, S. and Tai, S.W.: *MICRON*, 35, 495–502 (2004)
- 8) Yacobi, B.G. and Holt, D.B.: *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Springer-Verlag, New York, 116 (1990)
- 9) Brillson, L.J.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19, 1762–1768 (2001)
- 10) Wang, J., Zhou, M.J., Hark, S.K., Li, Q., Tang, D., Chu, M.W. and Chen, C.H.: *Appl. Phys. Lett.*, 89, 221917 (2006)
- 11) Zhang, X.X., Liu, D.F., Zhang, L.H., Li, W.L., Gao, M., Ma, W.J., Ren, Y., Zeng, Q.S., Niu, Z.Q., Zhou, W.Y. and Xie, S.S.: *J. Mater. Chem.*, 19, 962–969 (2009)
- 12) Yu, Y., Jin, C.H., Wang, R.H., Chen, Q. and Peng, L.M.: *J. Phys. Chem. B*, 109, 18772–18776 (2005)
- 13) Gao, M., Li, W.L., Liu, Y., Li, Q., Chen, Q. and Peng, L.-M.: *Appl. Phys. Lett.*, 92, 113112 (2008)
- 14) Look, D.C., Farlow, G.C., Limpijumngong, S., Zhang, S.B. and Nordlund, K.: *Phys. Rev. Lett.*, 95, 225502 (2005)
- 15) Janotti, A. and Van de Walle, C.G.: *Applied Phys. Lett.*, 87, 122102 (2005)
- 16) Li, W.L., Gao, M., Cheng, R., Zhang, X.X., Xie, S.S. and Peng, L.-M.: *Appl. Phys. Lett.*, 93, 023117 (2008)
- 17) Li, C.Y., Gao, M., Ding, C., Zhang, X.X., Zhang, L.H., Chen, Q. and Peng, L.-M.: *Nanotechnology*, 20, 175703 (2009)
- 18) Sirbully, D.J., Law, M., Yan, H. and Yang, P.: *J. Phys. Chem. B*, 109, 15190–15213 (2005)