

# TEM-CL 分光法による電子材料中のナノ構造の電子状態評価

## Atomistic Properties of Semiconductor Nanostructures Revealed by CL Spectroscopy in TEM

大 野 裕  
Yutaka Ohno

東北大学金属材料研究所

**要 旨** 透過電子顕微鏡 (TEM) を用いたカソードルミネッセンス (CL) 分光法は、エネルギー準位やキャリア再結合速度などの電子的なデータと同時に原子配列、組成、モフォロジーがその場評価できるため、電子材料に内包されたナノ構造の電子物性について深く議論を進めることができる強力な手法である。CL の原理と適用について概略し、TEM-CL 分光法でナノ構造の電子物性がどこまで理解できるのか解析例を紹介する。

キーワード：TEM-CL 分光法、半導体ナノ構造、双晶超格子、転位

### 1. はじめに

半導体に代表される電子材料の性質（電子物性）を決定づけているのは、言うまでもなく電子である。伝導性などの電気的特性や発光などの光学的特性、および磁気的特性は、すべて材料中の電子の状態によって理解できる。電子のエネルギー準位や状態密度、キャリア寿命などで記述される電子状態は材料の構造や組成、モフォロジーに依存するため、電子物性の制御ひいては機能性材料の設計・製作には、それらの相関を理解することが不可欠である。

カソードルミネッセンス (CL) とは、電子線の照射により材料から光が放射される発光現象である。放射される光 (CL 光) の強さ、エネルギー (または波長)、伝播方向、偏光性や寿命などの光学的パラメーターは、材料の電子状態に依存する。そのため、細く絞った電子線を材料に照射して得られた CL 光を解析 (CL 分光) すると、照射された微小な領域の電子状態を知ることができる。したがって、電子顕微鏡を用いた CL 分光法は、材料の構造的特性と電子状態を一対一に対応付けることができる強力な手法となる。

1969 年に開発された走査型電子顕微鏡 (SEM) による CL 分光法<sup>1)</sup> は、測定装置が比較的容易に SEM に組み込めることもあり、現在では汎用に近い電子状態の解析装置として広く普及している。試料の表面上あるいは表面直下のナノ構造に対して、CL 分光法による電子状態のデータと SEM による表面モフォロジーおよび組成がその場評価され、付随する

電子物性が議論されている。一方、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた CL 分光法も 1978 年に開発されたが<sup>2)</sup>、技術的な困難もあり、ごく最近まで一部の研究者にしか利用されてこなかった。CL 分光法による電子状態のデータと同時に TEM による原子配列、組成、モフォロジーがその場評価できるため、この手法は、特に試料内部に内包されたナノ構造の電子物性について、結論的な議論を進めることができる。本講座では、CL の原理と適用について簡単に触れたのち<sup>3)</sup>、いくつかの電子材料中のナノ構造の解析例を紹介し、TEM を用いた CL 分光法でナノ構造の電子状態がどこまで理解できるかを示したい。

### 2. CL 分光法の原理と適用

#### 2.1 CL 分光法で何を調べる？

試料や測定条件に依存するが、バルク結晶における CL 分光法の空間分解能はせいぜい数 100 nm 程度である。CL 光は、照射電子のエネルギーによって高エネルギー状態に励起された材料中の電子が緩和する過程で放射される。照射領域をナノメートルオーダーまで小さくしても、励起電子が拡散できる場合には、CL 光が放射される領域が広がってしまうためである。一方、格子欠陥や量子構造のように、格子の並進対称性が破れて電子の一部またはすべてが空間的に局在した領域では、励起電子の拡散の影響も制限される。CL 分光法は、一般に、そのような“ナノ構造”の電子状態、特に電子準位、の評価に用いられる。

通常、CL 分光法で評価するのはエネルギーが  $10^0$  eV オーダーの近紫外光、可視光および近赤外光である。光の放射を伴う励起電子の緩和過程は色々あるが、上記の光を放射しうる材料は、同じエネルギーオーダーのバンドギャップを持つ、

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1  
TEL: 022-215-2043; FAX: 022-215-2041  
E-mail: yutakaohno@imr.tohoku.ac.jp  
2015 年 8 月 10 日受付

広い意味での半導体にほぼ限定される。そのような材料に内包されたナノ構造に起因する局在電子準位のうち、電子物性に最も大きな影響を与えるのはバンドギャップ中に存在する準位である。デバイス動作環境において、この準位でのキャリア再結合がある場合、電子材料の電子物性は多かれ少なかれ変化する。CL分光法では、この再結合の過程および機構を解析することができる。最近の代表的な研究対象を以下に示す。

- 局在電子準位がキャリアの再結合中心として働く場合、材料の伝導性を悪化させる。たとえば、転位や粒界、不純物集合体などの格子欠陥の一部は、この効果により実効的なキャリア密度を減少させて太陽電池や発光素子の動作効率を悪化させる。
- 逆に、転位や粒界は不純物や点欠陥と相互作用して1次元や2次元のエネルギーバンドを形成し、それら自身あるいはそれらの準位の影響によるエネルギーギャップのゆがみにより、伝導性を示す場合がある。これらはリーク電流の増加の原因となり、やはり太陽電池や発光素子の動作効率を悪化させる。
- 一方、格子欠陥に付随する局在電子準位でのキャリア再結合を積極的に利用する応用も多い。たとえば、窒化物半導体を利用した現在の白色光源では、バンド間遷移による発光に加えて、ある種の格子欠陥に付随する局在電子準位でのキャリア再結合により生じる発光が利用されている。
- 有益な局在電子準位を意図的に導入するため、任意の原子配列・組成を持つナノ構造を人工的に成長させる、あるいは自己形成させる研究も多い。それらは量子井戸や量子ワイヤー、量子ドットとして利用され、高効率の発光素子や光センサーなどに応用されている。

## 2.2 CL分光法で何が分かる？

キャリア再結合により励起電子のエネルギーを光として放出する場合（発光性再結合）と熱として放出する場合（非発光性再結合）により、得ることができる情報が異なる。

### 2.2.1 発光性再結合

伝導帯から価電子帯への電子遷移による発光（バンド間発光）に加えて、局在電子準位がドナー準位かアクセプタ準位かにより、ドナー準位から価電子帯（DV発光）、伝導帯からアクセプタ準位（CA発光）、およびドナー準位からアクセプタ準位（DAP発光）への電子遷移による発光が生じる<sup>4)</sup>。また低温では、自由励起子（伝導帯中の電子と価電子帯中のホールがクーロン力で結合した状態）および局在電子準位に束縛された励起子が形成され、励起子発光が生じる<sup>4)</sup>。

発光過程を類推する最も容易な手段は、試料に照射する電子線のフラックス $f$ を変えながら（励起電子の単位時間当たりの生成数を変えながら）、発光強度 $I_{CL}$ を測定することである。一般に、 $I_{CL}$ は $f$ の $a$ 乗に比例し（ $I_{CL} \propto f^a$ ）、励起子発光では $1 < a < 2.0$ <sup>5)</sup>、バンド間発光、DV発光、CA発光およびDAP発光では $a < 1.0$ となる<sup>6)</sup>。また、放射される光のエネルギーを測定すると、DAP発光のみ $f$ の増加と共に高エネ

ルギー側にシフトし<sup>7)</sup>、他の発光は顕著な $f$ 依存性がない。発光過程が分かれば、発光強度より局在電子準位の濃度について評価・解析できる。

低温において、バンド間発光により放射される光のエネルギーはバンドギャップエネルギー $E_g$ にほぼ等しい。また、DV発光およびCA発光により放射される光のエネルギーは準位間のエネルギー差 $\Delta E$ にほぼ等しい。一方で、DAP発光の場合、放射される光のエネルギーは $\Delta E + \delta$ （ $\delta$ は正值）となる<sup>4)</sup>。自由励起子の場合、放射される光のエネルギーは $E_g - E_b$ （ $E_b$ は励起子束縛エネルギー、励起子準位が形成されるのは、熱エネルギーがこのエネルギーより十分小さい低温域のみ）となる<sup>4)</sup>。同様に、ドナー準位およびアクセプタ準位に束縛された励起子による発光の場合、放射される光のエネルギーは $\Delta E - E_b$ となる<sup>4)</sup>。

温度 $T$ を低温から高温に変化させながら発光強度 $I_{CL}$ を測定することで、局在電子準位の深さを見積もることができる。DV発光およびCA発光に関する局在電子準位の深さ $E_L$ は $E_g - \Delta E$ である。温度 $T$ の上昇と共に、この準位に存在する電子あるいはホールは熱的に伝導帯あるいは価電子帯に励起される。発光に寄与する電子あるいはホールが減少するため、それに伴い $I_{CL}$ が減少する。 $I_{CL}$ はボルツマン統計を考慮した温度の関数として $I_{CL} \propto 1/[1 + B \exp(-E_L/kT)]$ （ $B$ は定数、 $k$ はボルツマン定数）とあらわせる<sup>8)</sup>。同様に、熱エネルギーによる励起子の崩壊を考えると、 $E_L$ を $E_b$ に置き換えた式が励起子発光強度の温度依存性となる。一方、DAP発光は局在電子準位が2つ関与する。それぞれの準位からの熱励起の効果を考えると、2段階の強度減少となる<sup>11)</sup>。なお、いずれの発光の場合も、熱励起の影響で、温度の上昇と共に放射される光のエネルギーは高エネルギー側にシフトする。このエネルギーの温度依存性の解析からも、対応する局在電子準位の深さが解析できる<sup>9)</sup>。

放射される光の偏光特性を調べれば、発光に関与する電子分布の空間的な対称性が分かる。量子井戸<sup>10)</sup>や粒界<sup>11)</sup>のように電子の存在確率が2次的に制限されている場合、あるいは2軸性の応力<sup>12)</sup>がかかって結晶が歪み電子の存在確率が2次的な異方性を持つ場合、電子状態の非対称性を反映して、2次元面と平行あるいは垂直に偏光した光が放射される。同様に、量子ワイヤー<sup>13)</sup>や転位<sup>14)</sup>、あるいは1軸性応力<sup>12)</sup>がかかっている結晶などの場合、電子の存在確率が1次的な異方性を持つため、1次元軸に平行あるいは垂直に偏光した光が放射される。逆に、CL光の偏光特性を調べると、発光の起源であるナノ構造の対称性が類推できる。偏光CL分光法は微小領域の高精度なひずみの解析に適用されているが<sup>12)</sup>、その精度はTEMでも評価が困難な $10^{-4}$ のオーダーである<sup>15)</sup>。

放物面鏡と位置敏感型検知器をもちいれれば、放射される光の伝播方向とエネルギー（波数ベクトル）を評価できる<sup>16)</sup>。周期配列したナノ構造からのSmith-Purcell放射のように、光の放射方向に異方性がある材料の解析が可能である。

近年、ピコ秒オーダーの時間分解 CL 分光法が開発され、励起電子の寿命<sup>17)</sup>や拡散挙動<sup>18)</sup>がリアルタイムで評価できるようになりつつある。

## 2.2.2 非発光性再結合

ナノ構造自身が光を放出しなくても、周囲の材料が発光する場合、電子状態に関連するいくつかの光学的パラメーターを得ることができる。

ナノ構造に近いところで形成された励起電子の一部は、熱的に移動してナノ構造で再結合する。そのため、励起強度が同じでも、ナノ構造に近いほど発光強度が弱くなる。ナノ構造からの距離を変化させながら発光強度を測定し、キャリアの再結合を考慮した拡散方程式を用いて強度プロファイルを解析することで<sup>19)</sup>、再結合の度合いをあらわすキャリア寿命(あるいは拡散長、キャリア再結合速度)が評価できる。たとえば、GaN 中で個別の転位ごとにその近傍におけるキャリア寿命が見積もられている<sup>20)</sup>。

局在電子準位を介した非発光性再結合で生じた熱エネルギーは、ナノ構造近傍に局在する。この“熱”を利用してナノ構造が構造的に変化し、それに伴い周辺の原子構造も変化する場合、その変化を CL 分光法で検知することで、局在電子準位の深さが評価できる。たとえば、ZnO<sup>21)</sup>や ZnSe<sup>15)</sup>中の転位に付随する局在準位の深さが見積もられている。3.2 でその解析例を紹介する。

## 2.3 CL 分光法に TEM を用いるメリットとデメリット

TEM-CL 分光法の最大のメリットは、ナノメーター空間における原子配列、組成、モフォロジーと電子状態のデータが同時に評価できる点である。たとえば、試料内部の微小領域に不均一に分布するナノ構造の個々の電子状態や、構造相転移や欠陥運動に伴う電子状態の変化は、他の手法ではその場評価が困難である。

光(主に可視光)を評価する CL 分光法の特徴は、数 meV 以下の高いエネルギー分解能である。場合によっては、電子顕微鏡で評価できないほどの僅かな構造や組成の違いによる電子状態の違いでも評価できる。たとえば、前章で述べた分解能が  $10^{-4}$  オーダーのひずみ評価は、この高いエネルギー分解能のなせる業である。電子顕微鏡を用いた分光測定法には、電子そのもののエネルギーを評価する電子エネルギー損失分光(EELS)法<sup>22)</sup>や X 線放射分光法(XES)<sup>23)</sup>があるが、それらの分解能は、今のところ、せいぜい 20 meV である<sup>註2)</sup>。

TEM-CL 分光装置は市販されている大部分の TEM 用その場観察装置と干渉しない。すなわち、各種ホルダー(低温・高温、電気・電気化学測定、応力印加、ガス導入など)を用いて、EELS、XES、エネルギー・波長分散 X 線分光(EDX・WDX)、電子線ホログラフィーなどが同時に測定できる。また、局在近接場光を用いてナノメーターサイズの TEM 観察領域を TEM 観察と同時に光励起・分光することもできる<sup>24,25)</sup>。

一方、TEM-CL 分光法による CL 光の強度は SEM-CL 分光法に比べてかなり小さいため、分光測定にはそれなりの時間と労力が必要であり、SEM-CL 分光法ほど汎用性は高くない。

試料から放射された光は、通常、試料近傍に設置した楕円面あるいは放物面を持つミラーで集光され顕微鏡外の分光装置へ導かれる。大型のミラーが設置でき 100% 近くの放射光が集光できる SEM に対して、ミラーを設置するスペースの小さい TEM での集光効率はいずれも 10% 程度であるためである。また、TEM 用試料は薄膜であり大部分の照射電子は弾性的に(エネルギーを失わず)試料を透過するため、励起電子の生成数が SEM 用試料に比べて少ないことも理由である。そのため、TEM-CL 分光法による研究は、発光効率の極めて高い高品質の化合物半導体や窒化物半導体など特定の電子材料への適用に限定されてきた。発光効率の低い間接遷移型半導体のナノ構造に関しては、シリコンナノワイヤー<sup>26,27)</sup>やポーラスシリコン<sup>28)</sup>などに適用されたが、ナノメーター領域での個別評価はまだ困難である。

## 3. TEM-CL 分光法による解析例

### 3.1 AlGaAs 薄膜に自己形成された双晶超格子

エピタキシャル成長した半導体薄膜中には、成長前の基板の表面構造を制御することにより、基板と薄膜との界面を起点として組成の周期構造や双晶、積層欠陥などの再構成構造が自己形成されることがある。その一部は、量子閉じこめ効果など有益な物性を示す。我々は、ある種の AlGaAs 基板上に成長させた間接遷移型 AlGaAs 薄膜中に多重双晶が自己形成され、その一部が双晶超格子として働くことを見いだした。

多重双晶(図 1a)は、適度に荒れた Ga 過剰 AlGaAs(001) 表面にエピタキシャル成長した AlGaAs 膜中に形成され、平坦な、あるいは As 過剰な(001) 表面上に成長した膜中には形成されない<sup>29)</sup>。形成されるのは  $\Sigma 3$  型の  $\{111\}B$  双晶面を持つ多重双晶のみで、双晶面は薄膜と基板の界面近傍から成長表面に向かい伝搬する。高分解能 TEM 観察により、GaAs(001) 基板上の ZnSe エピタキシャル膜などに存在する V 字型積層欠陥と類似な、一組の  $\{111\}B$  双晶面が基板と薄膜の界面近傍で接合した構造が観測される。双晶面上に格子欠陥は観察されず、不純物の偏析や組成揺らぎもない<sup>30)</sup>。V 字型積層欠陥の場合と類似な機構<sup>31)</sup>により、何らかの界面構造を起点に多重双晶が形成・安定化すると考えられる。

多重双晶の存在する  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  薄膜からは、発光効率が低い間接遷移型にもかかわらず、光子エネルギーが 1.7 eV から 2.1 eV の領域で強い CL 光が放射される<sup>11)</sup>。全ての CL 光の強度マッピング(パンクロマティック CL 強度分布)より、双晶面の密度が高い領域より CL 光が放射され、その強度は直接遷移型  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$  からの CL 光の強度より 1 桁近く強いことが分かる(図 1b と 1c)。また、図 1d および 1e の配置で直線偏光板を用いて電場の特定方向の振動成分のみを測定すると、図 1e 中の丸く囲ったほぼ等間隔に双晶面が並んだ領域から CL 光が放射され、その強度は偏光板の回転角  $\phi$  が  $0^\circ$  で最大(図 1f)、角度の増加と共に減少して  $90^\circ$  でほぼゼロとなる(図 1g)。これより、CL 光は電場の振動方向  $E$  が双晶面と平行であることが分かる<sup>11)</sup>。これは、双晶面近

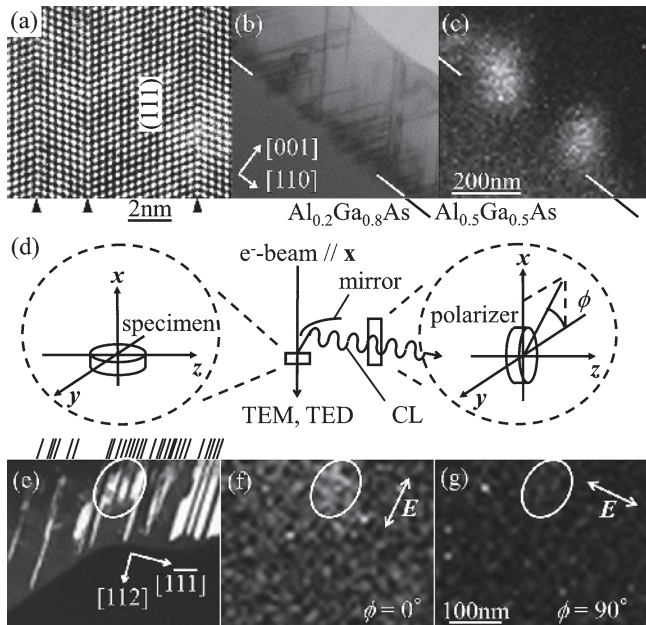


図1 CL強度の空間分布解析<sup>11)</sup>. (a) 多重双晶面の高分解能TEM像. (b) 多重双晶の明視野像と(c) 対応するCL強度分布. (d) 偏光CL分光の測定配置. (e) 基板とエピタキシャルで無い結晶粒のみ励起する反射条件で撮影した、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 多重双晶の暗視野像. 図外の直線は双晶面の位置を示す.  $[112]$ および $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向が、それぞれ、 $y$ 軸および $z$ 軸とほぼ平行. 図eに対応する、 $\phi$ が(f)  $0^\circ$ および(g)  $90^\circ$ でのCL強度分布. 図中の矢印は電場の振動方向. Copyright (2007) The Japan Society of Applied Physics.

傍に局在した電子準位が存在し電子または正孔が2次元的に局在する、と解釈される. さらにTEMを用いたCL光エネルギー分析により、双晶面同士に短距離相関があり5枚程度の双晶面がほぼ等間隔で並んだ領域から単色性(スペクトル幅が7 meV以下)のCL光が放射され(図2), その光子エネルギーは面間隔が狭いほど高いことが分かる<sup>30)</sup>. また, CL強度の温度依存性より双晶に起因する局在準位の深さを調べると(図3aと3b), CL光の光子エネルギーとの和がバンドギャップエネルギーに等しいことから, CL光は局在電子状態からAlGaAsのバンドへの電子遷移により放射されることが分かる(図3c)<sup>30)</sup>. これらの結果は, 理論的に予測されていた<sup>32)</sup>, AlGaAs中の $\Sigma 3\{111\}$ 粒界がナノスケールで等間隔に配列した双晶超格子の電子状態ですべて矛盾なく説明される.

双晶超格子は組成や結晶格子を変えることなく作成できるため, 一般の量子薄膜を用いた発光素子で劣化の起源となる, ひずみや拡散の影響が小さい, 極めて単色性が良い強い光が得られる, 高効率・高安定性の光源としての応用が期待できる. 残念ながら, 薄膜中での双晶形成メカニズムが解明されていないため, 現状では双晶の周期配列は制御できない. しかし, InPなど類似の化合物半導体では双晶が周期配列したナノワイヤーの成長が実現しており<sup>33)</sup>, その応用で制御が実現するかもしれない.

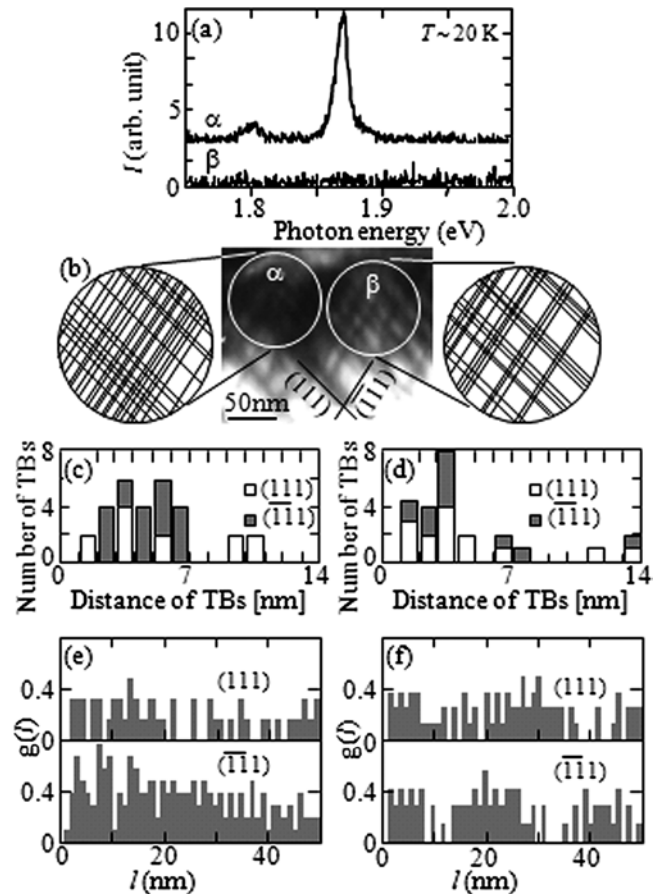


図2 双晶面間隔の相関関数とCL発光の関係<sup>30)</sup>. (a) 図bの明視野像における領域 $\alpha$ および $\beta$ から得られたCLスペクトル. 図bの挿入図はそれぞれの領域における双晶面の分布. (c)  $\alpha$ および(d)  $\beta$ における多重双晶面の面間隔の分布. (e)  $\alpha$ および(f)  $\beta$ における面間隔の相関関数. 面間隔分布は類似だが, CL光が放射される $\alpha$ 領域のみ相関関数に等間隔のピークが見える(類似の間隔で並んだ双晶面がある). Copyright (2007) Oxford University Press.

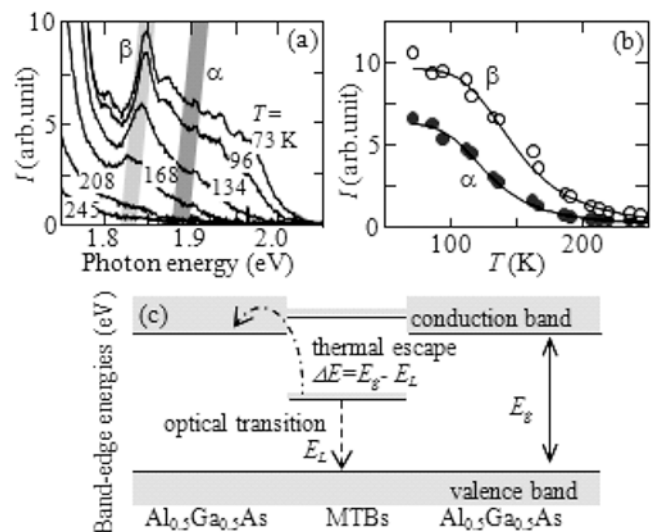


図3 (a) CLスペクトルおよび(b) CL光 $\alpha$ と $\beta$ の発光強度の温度依存性. (c) 多重双晶に起因する局在電子準位のモデル<sup>30)</sup>. Copyright (2007) Oxford University Press.

### 3.2 非発光中心として働く半導体転位の局在電子準位とその機能

発光素子中の転位の一部は動作環境（キャリアと光が混在する状態）で運動・増殖し、動作時間と共に動作効率を悪化させる。その起源のひとつとして、ZnSe 中のある種の転位が ZnSe 自身の放出する光により運動しうることを見出した。

GaAs(001) 基板上にヘテロエピタキシャル成長した ZnSe 薄膜にはショックレー型およびステアロッド型部分転位で縁取られた積層欠陥がヘテロ界面を起点として導入される。この薄膜に約 20K の温度で 2.4 eV のレーザー光を照射すると、照射中のみ、部分転位の一部が界面に沿って移動し、積層欠陥の面積が増加する（図 4）<sup>15)</sup>。この面積増加に伴い、積層欠陥周辺のバンド間遷移による CL 光の偏光度、すなわち  $DLP = (\text{最大強度} - \text{最小強度}) / (\text{最大強度} + \text{最小強度})$  が変化する（図 5）<sup>15)</sup>。これは、面積の増加に伴い積層欠陥近傍の弾性ひずみが緩和し、応力分布が異方的に変化するためである。また、ひずみの変化に伴いバンドギャップが変化し、CL 光の光子エネルギーも変化する。この変化量は数 meV 以下であり、対応するひずみの変化は  $10^{-4}$  オーダーである。

面積が増加するのは、成長表面が平坦でない薄膜中の、界

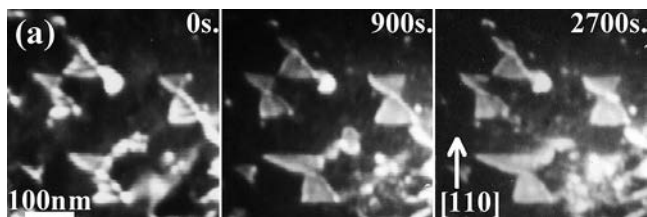


図 4 光照射による {111}B 積層欠陥の面積増加の暗視野 TEM その場観察<sup>15)</sup>。積層欠陥および付随する部分転位が励起される反射条件で撮影。Copyright (2005) AIP Publishing LLC.

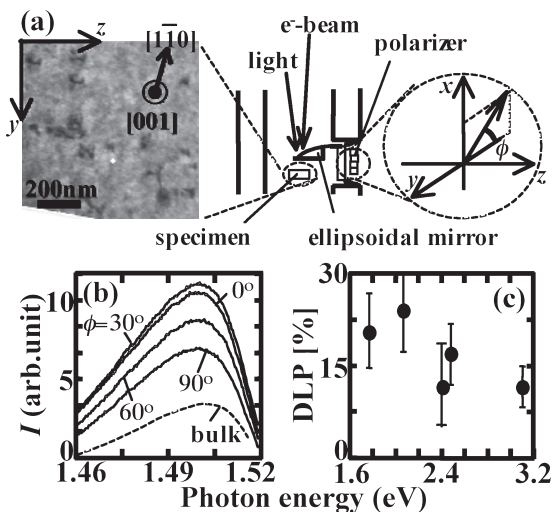


図 5 光照射に伴う CL 発光の偏光度の変化<sup>15)</sup>。(a) 偏光 CL 分光の測定配置。(b) 偏光板の回転角  $\phi$  に依存する CL スペクトル。(c) DLP の照射光エネルギー依存性。未照射では  $DLP \sim 20\%$  で、光子エネルギーが約 2.4 eV より高いと減少する。Copyright (2005) AIP Publishing LLC.

面上で V 字型に接合した 1 組の {111}B 面上の積層欠陥のうち、接合部の長さが約 10 nm 以下の積層欠陥である<sup>15)</sup>。高分解能 TEM 法と第一原理計算法により、V 字型構造が導入されると GaAs と ZnSe の格子ミスフィットによる薄膜内応力が緩和されること、そしてヘテロ界面上において Ga および As 原子は成長前の GaAs(001)-(4×2) 再構成表面構造 ([110] 方向に As 原子列が並んだ構造) と同じ配列で、界面上の As 原子列に沿って伸びた接合部を持つ V 字型構造が形成されるとエネルギー的に安定であること、が分かる<sup>31)</sup>。これより、積層欠陥エネルギーと弾性エネルギー、転位および接合部の電子的なエネルギーでバランスされた、薄膜の全エネルギーを低下させるように積層欠陥の面積が増加すると説明される。

面積増加のモデルとして、光照射下における SiC 中の部分転位の運動<sup>34)</sup> と類似な、電子励起効果による部分転位の運動<sup>35)</sup> が考えられる。すなわち、光照射により部分転位に付随する局在電子準位を介した電子遷移が生じ、その遷移エネルギーを利用して部分転位が運動する。照射光のエネルギーはバンドギャップエネルギー（約 2.8 eV）より低く、そしてバンド間遷移をふくむ種々の電子遷移を同時に生じる電子照射下では面積増加が観測されない。これより、局在電子準位はバンド端から 2.4 eV 近傍に存在し、光照射により共鳴的に電子遷移が起こると説明される。ZnSe は点欠陥および不純物に付随する局在電子準位を介した電子遷移によりエネルギーが 2 eV 近傍の光を放出するが、上記の転位はこの光をちょうど吸収する。

### 4. おわりに

CL の原理と適用について概略し、TEM-CL 分光法でナノ構造の電子物性がどこまで理解できるのか解析例を紹介した。この手法は、エネルギー準位やキャリア再結合速度などの電子的なデータと同時に原子配列、組成、モフォロジーがその場評価できるため、電子材料に内包されたナノ構造の電子物性について深く議論を進めることができる強力な手法である。TEM-CL 分光装置も市販されるようになり、以前に比べれば導入もかなり容易になってきた。関連する研究者に多少なりとも興味を持っていただければ幸いである。

### 謝 辞

紹介した研究の一部は竹田精治博士（大阪大学産業科学研究所）、正田薫博士（UBE 科学分析センター）、山本直紀博士（東京工業大学大学院合理工学研究科）および米永一郎博士（東北大学金属材料研究所）との共同研究である。

### 注

注 1) 一方の準位が深い場合が多く、2 段階の減少は観測されにくい。

注 2) これらの手法は TEM 観察用の電子と材料中の電子の直接的な相互作用を見ているため、空間分解能はナノメートルオーダー（照射領域のサイズ程度）である。高い空間分解能が要求される電子状態解析が可能であり、CL 分光法とは相補的である。

文 献

- 1) Williams, P.M. and Yoffe, A.D.: *Nature*, 221, 952 (1969)
- 2) Petroff, P.M., Lang, D.V., Logan, R.A. and Strudel, J.L.: *Scanning Electron Microsc.*, 1, 325 (1978)
- 3) Ohno, Y. and Takeda, S.: in Dehm, G., Howe, J.M. and Zweck, J. (Eds.), *In-situ Electron Microscopy*, WILEY-VCH, 303 (2012)
- 4) Yu, P.Y. and Cardona, M. (Eds.): *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, New York, 345 (2001)
- 5) Schmidt, T., Lischka, K. and Zulehner, W.: *Phys. Rev. B*, 45, 8989 (1992)
- 6) Feng, Z.C., Mascarenhas, A. and Choyke, W.J.: *J. Lumin.*, 35, 329 (1986)
- 7) Reshchikov, M.A., Shahedipour, F., Korotkov, R.Y., Wessels, B.W. and Ulmer, M.P.: *J. Appl. Phys.*, 87, 3351 (2000)
- 8) Holtz, P.O., Monemar, B. and Lozykowski, H.J.: *Phys. Rev. B*, 32, 986 (1985)
- 9) Ohno, Y., Tokumoto, Y., Yonenaga, I., Fujii, K. and Yao, T.: *J. Appl. Phys.*, 111, 113514 (2012)
- 10) Ohno, Y.: *Phys. Rev. B*, 72, 121307(R) (2005)
- 11) Ohno, Y., Yamamoto, N., Shoda, S. and Takeda, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, L830 (2007)
- 12) Tang, Y., Rich, D.H., Lingunis, E.H. and Haegel, N.M.: *J. Appl. Phys.*, 76, 3032 (1994)
- 13) Yamamoto, N., Bhunia, S. and Watanabe, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, 88, 153106 (2006)
- 14) Mitsui, T. and Yamamoto, N.: *J. Appl. Phys.*, 81, 7492 (1997)
- 15) Ohno, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, 87, 181909 (2005)
- 16) Yamamoto, N., de Abajo, F.J.G. and Myroshnychenko, V.: *Phys. Rev. B*, 91, 125144 (2015)
- 17) Merano, M., Sonderegger, S., Crottini, A., Collin, S., Renucci, P., Pelucchi, E., Malko, A., Baier, M.H., Kapon, E., Deveaud, B. and Ganiere, J.D.: *Nature*, 438, 479 (2005)
- 18) Sonderegger, S., Feltin, E., Merano, M., Crottini, A., Carlin, J.F., Sachot, R., Deveaud, B., Grandjean, N. and Ganiere, J.D.: *Appl. Phys. Lett.*, 89, 232109 (2006)
- 19) Donolato, C.: *Phys. Stat. Sol. A*, 66, 445 (1981)
- 20) Ino, N. and Yamamoto, N.: *Appl. Phys. Lett.*, 93, 232103 (2008)
- 21) Ohno, Y., Taishi, T. and Yonenaga, I.: *Phys. Stat. Sol. A*, 206, 1904 (2009)
- 22) Kikkawa, J., Takeda, S., Sato, Y. and Terauchi, M.: *Phys. Rev. B*, 75, 245317 (2007)
- 23) Terauchi, M., Koike, M., Fukushima, K. and Kimura, A.: *J. Electron Microsc.*, 59, 251 (2010)
- 24) Kizuka, T. and Oyama, M.: *J. Nanosci. Nanotech.*, 11, 3278 (2011)
- 25) Ohno, Y.: *Appl. Phys. Express*, 5, 125204 (2012)
- 26) Ozaki, N., Ohno, Y. and Takeda, S.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 588, 99 (2000)
- 27) Dovrat, M., Arad, N., Zhang, X.H., Lee, S.T. and Sa'ar, A.: *Phys. Rev. B*, 75, 205343 (2007)
- 28) Itoh, M., Yamamoto, N., Takemoto, K. and Nittono, O.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, 4182 (1996)
- 29) Ohno, Y., Shoda, K., Taishi, T., Yonenaga, I., Takeda, S.: *Appl. Surf. Sci.*, 254, 7633 (2008)
- 30) Ohno, Y.: *J. Electron Microsc.*, 59, S141 (2010)
- 31) Ohno, Y., Adachi, N. and Takeda, S.: *Appl. Phys. Lett.*, 83, 54 (2003)
- 32) Ikonc, Z., Srivastava, G.P. and Inkson, J.C.: *Phys. Rev. B*, 48, 17181 (1993)
- 33) Algra, R.E., Verheijen, M.A., Borgström, M.T., Feiner, L.-F., Immink, G., van Enckevort, W.J.P., Vlieg, E. and Bakkers, E.P.A.M.: *Nature*, 456, 369 (2008)
- 34) Galeckas, A., Linnros, J. and Pirouz, P.: *Appl. Phys. Lett.*, 81, 883 (2002)
- 35) Maeda, K., Suzuki, K., Yamashita, Y. and Mera, Y.: *J. Phys. Condens. Matter*, 12, 10079 (2000)