探針集光型トンネル電子発光顕微鏡による
電子と光を用いたナノメータ領域評価技術

キーワード

STM, トンネル電子, ルミネッセンス, 量子構造, 衝撃イオン化

村 下 達

NTT フォトニクス研究所

1. はじめに

電子の波長と同程度のナノメータサイズの物質系では、電子閉じ込め効果（量子効果）によりマクロサイズの系とは異なった電子・光学特性が現われる。¹⁻⁵⁾ 半導体の分野では、結晶成長技術や微細加工技術の進展によって原子層精度で人工的なナノメータ構造の形成が可能となり、量子効果による新機能や高速動作・低消費電力などの期待からナノメータサイズの素子構造（量子構造）の研究が活発に進められている。量子構造の性能向上には、半導体表面だけでなく内部に埋設された構造の電子・光学特性もシングルナノメータレベル(<10nm)の高い空間分解能で実空間評価することが重要となる。そして実用性を考慮すれば、微小領域に多数の量子構造が高密度に集積されている状態でもその中の個々の量子構造で電子・光学特性を識別評価できることが望ましい。

キャリアの閉じ込めエネルギーは量子構造の寸法に敏感であり、キャリアの再結合発光の強度やスペクトルを測定することにより、原子層レベルの構造寸法の差異をはじめとして歪みや格子欠陥など多様な特性を調べることができる。そのため、量子構造の特性評価にはキャリア再結合発光を測定するルミネッセンス法が有効である。微小領域を評価するルミネッセンス法（ルミネッセンス顕微鏡）には、励起に光を用いるフォトルミネッセンス（PL）^{3,4)} と、電子顕微鏡等の電子線（カソード電子）で励起するカソードルミネッセンス（CL）⁵⁾ が良く用いられている。励起領域のサイズは、PL では回折限界により伝播光の波長の半分程度（サブミクロンレベル）に制限され、CL では電子ビームの径がナノメートルレベルと細いがkeV オーダの高エネルギー入射電子の散乱によりサブミクロンレベルからミクロンレベルに広がる。そのうえキャリア拡散によって発光領域がさらに拡大するため、レンズや凹面鏡で集光するPLやCLでは測定の空間分解能をサブミクロンレベルより小さくすることは困難である。このように、PLやCLではナノメータサイズの微小領域に集積された個々の量子構造を識別・測定することは難しい。

近年、物質表面近傍に局在した近接場光の利用（走査型近接場光学顕微鏡：SNOM）により回折限界を破る空

間分解能の光学測定が可能となり、精力的に研究が進められている。⁶⁾

我々は、シングルナノメータレベルの空間分解能で量子構造の電子・光学特性を多機能的に評価できるルミネッセンス顕微鏡として、ナノメータ領域を高効率に励起する手段にトンネル電子（正孔）を用い、近接場光を含む局所的な集光を同じ探針先端で行う「探針集光型トンネル電子発光顕微鏡」を開発した。⁷⁻⁹⁾ 本文では、本顕微鏡の特徴と、半導体量子構造評価への適用結果について述べる。

2. 探針集光型トンネル電子ルミネッセンス顕微鏡

導電性の探針と試料を電子波長程度まで接近させると、電子の近接効果（トンネル効果）によって電子が透過する。^{10,11)} トンネル電子は、①ビーム径がÅレベルと細く通常使用する数 eV 程度の低いエネルギーでは平均自由行程が数十 nm 以下と短いため、三次元的にナノメータサイズの微小な生成領域を形成できる、②ナノメータ領域に大きなパワーを低損失で注入できる、という利点がある。さらに、③大多数の試料のエネルギー準位が含まれる0～数 eV の広範囲にわたり連続的かつ容易に励起エネルギーの掃引や同調ができる、④探針-試料間バイアス電圧の極性を逆転させて電子の打ち込みと引き抜き（正孔の打ち込み）がいずれも可能である、など励起手段としての優れた特徴もある。

直接遷移型半導体では、トンネル電子は試料中の多数

図1 導電集光探針を用いた探針集光型トンネル電子発光顕微鏡

図2 導電集光探針

キャリアとの直接発光再結合や生成した電子-正孔(e-h)対の発光再結合により、トンネル電子ルミネッセンス(TL)と呼ばれる発光を生じる。¹²⁻¹⁵⁾ 半導体の TL では、図1に示すようにキャリア拡散により発光領域が拡大するので、キャリア拡散の影響を抑えるために集光方法を工夫する必要がある。我々は、高い空間分解能と高い集光効率を得るため、従来のレンズ集光の代わりに、最も強い放射方向でありかつ光源から数ナノメートル以内の極めて近い距離に配置した探針先端でトンネル電子の注入と集光を同時に行う探針集光方式を考案し、これを実現する導電集光(CT)探針を開発した(図2)。⁷⁾

半導体の特性評価では、発光スペクトルのピーク波長や半値幅への熱揺らぎの影響を抑えて精密な測定を行うため、CT 探針を実装した極低温の TL 顕微鏡を構成した。⁸⁾ CT 探針、試料、およびそれらの駆動機構はすべて密閉した液体ヘリウムクライオスタット内にあり、安定な極低温(～10K)測定と迷光を遮断した高感度光測定を実現している。これらは、表面汚染を防止するために、超高真空(10^{-11} Torr 台)に保持されている。発光スペクトルは CCD カメラで一括測定する。発光強度は光子計数法で測定してデジタル処理し、さらにトンネル電流で規格化して、トンネル電流の変動等による TL 強度の変動を抑えている。⁹⁾

なお、CT 探針は STM 探針として原子像測定が可能な性能を有している。

3. 直接遷移型半導体における TL 発光機構

トンネル電子ルミネッセンスの発光機構を明らかにするために、TL 強度の探針バイアス依存性を測定した。¹⁶⁾ 測定中、トンネル電流は一定に保持した。測定温度は 77K である。試料は、高濃度 ($p \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) Zn²⁺-p の p-GaAs 基板で表面ピン止め効果が生じないように真空劈開したものである。この高濃度ではフェルミレベルが GaAs の荷電子帯の上端に位置するので、ここから測った

図3 p-GaAsにおけるTL強度の入射電子エネルギー依存性

トンネル電子の注入エネルギー E は探針バイアス電圧 V_b により $E=eV_b$ とみなせる。以下では、バイアス電圧をトンネル電子の入射エネルギーに換算して述べる。

図2は、TL 強度のバイアス電圧依存性を入射エネルギーに換算して-1 から-7eV の間で測定した結果である。TL 強度は入射エネルギーに対して単調に比例せず、階段状の依存性を示す。入射エネルギーが閾値 1.5eV で発光が開始し、それ以下では発光しない。発光閾値を超えて 2.3eV までの範囲では発光強度は入射エネルギーに対して、ほぼ二次関数的に増加する。2.3～5eV ではバイアス電圧が上昇しても、TL 強度はほぼ一定で高原状(plateau)となる。約 5eV を超えると増加に転じ、6eV 付近で増加は緩やかになる。

測定した TL スペクトルは 835nm に発光ピークを持ち、入射エネルギーを変えてもスペクトルは変化しない。このピーク波長は p-GaAs のバンド・アクセプタ間の再結合発光に対応している。このことは、トンネル電子は高いエネルギーで注入されても伝導帯の底まで非発光で緩和し、その後バンド・アクセプタ間で再結合発光することを示唆している。

これらの結果は p-GaAs における TL 発光プロセスを反映しており、次のように理解できる。

発光閾値 1.5eV は GaAs のバンドギャップに相当する。トンネル電子の入射エネルギーがバンドギャップより低いと、トンネル電子は伝導帯に入ることができず、再結合発光できない。バンドギャップを超えるとトンネル電子は伝導帯へ透過可能となり、伝導帯に入った電子は再結合発光する。したがって、TL 強度は電子の数、すなわちトンネル電流に比例し、エネルギーには依存しないのでバイアス電圧を変えても一定となる。ただし、p-GaAs 表面近傍の下向きのバンド曲がりにより入射電子の一部が表面側に流れて発光に寄与しない。バイアス電圧がさらに上昇してバンドの曲がりが増加するに従って、この損失が減り二次関数的に発光強度が増す。これが、1.5～2.3eV 領域の変化である。2.3eV 以上ではバンドがフラットになり、この損失がなくなる。

さらに高いエネルギーで注入されたトンネル電子（ホットエレクトロン）は、速やかに余剰エネルギーを放出して伝導帯の底まで緩和する。このエネルギー緩和には主にフォノン散乱（フォノンの放出）と衝撃イオン化（e-h 対の生成）の二通りの過程がある。トンネル電子のエネルギーが e-h 対の生成エネルギーより大きくなると、価電子帯の電子が高エネルギー電子によって衝撃イオン化（impact ionization）されて伝導帯へ励起され、e-h 対が新たに生成される。衝撃イオン化による発光強度の増強は生成される電子-正孔対の生成数に比例すると考えて良い。発光強度は 1 個の入射電子が緩和するまでの間に生成する e-h 対の数、すなわち量子効率(quantum yield) に比例するので、TL 強度測定は量子効率を直接測定していることに他ならない。最近のフルバンドモンテカルロ (FB-MC) シミュレーションによれば、量子効率は入射エネルギーに対して非常に強い非線形性を有し連続的に生じる現象であり、バンドギャップエネルギー付近では非常に小さく、エネルギーが増加するにしたがって急激に増大する。^{17,18)} 5eV 付近に現れる変曲点は単に量子効率の増大による TL 強度の増加が観測可能な程度になった点を意味する。この値は従来の衝撃イオン化エネルギー (impact ionization energy) と呼ばれる閾値である。¹⁹⁾ 入射電子のエネルギーが高まるに従い、生成される二次電子のエネルギーも増加し、衝撃イオン化がカスケードに発生してゆくことになる。イオン化がカスケードになる高エネルギー領域では TL 強度のエネルギー依存性はステップ状の変化からほぼ比例関係に移行してゆくと考えられる。

ここでは p-GaAs に電子を打ち込む場合について述べたが、n 型半導体では探針を試料に対して正電位にして試料から電子を引き抜く（すなわち、探針から試料へ正孔を打ち込む）条件で発光することを確認している。また、p や n 型半導体と電子や正孔の打ち込みの組み合わせることにより多様な測定が可能である。

このように TL 発光のトンネル電子エネルギー依存性を広範囲に測定することにより、バンドギャップやエネルギー緩和過程など直接遷移型半導体の種々の基本特性を直接測定することができる。

4. GaAs/AlAs 多重量子井戸評価への適用例

半導体量子構造で二次元 TL 画像測定を行った。^{8,20)} 試料は p 型 GaAs 基板上に有機金属気相成長(MOCVD)法で成長した井戸層と障壁層の厚みがそれぞれ 50nm の p 型 GaAs/AlAs 多重量子井戸(MQW)を真空劈開した断面である。この MQW の断面構造は、励起ビームに対して実質的に半無限の深さの井戸層と障壁層が横方向に 50 nm ごとに交互に配列した密集構造になっているので、従来の

ルミネッセンス顕微鏡では個々の層を分離評価することが難しく、TL 顕微鏡の性能を明確に示すことができる。図 4 は MQW 断面の TL 像である。TL 像では個々の GaAs 層 (50nm) と AlAs 層 (50nm) がそれぞれ帯状の明領域と暗領域として明瞭に観測できる。このように、TL 顕微鏡を使えば、ナノメートルサイズの微小領域に密集した状態であっても個々の量子構造を識別してルミネッセンス測定できる。

図 5 は、GaAs/AlAs 界面と直行する方向の TL 検出強度の一次元空間分布であり、図 4 中の長方形で示した領域で長手方向に TL 強度を平均化して得た。GaAs、AlAs はそれぞれ発光性、非発光性であるが、AlAs 層に探針が位置しても TL が検出される。この光は AlAs 層から GaAs 層へ拡散したキャリアの再結合発光によるものと考えられる。この TL 検出強度分布は GaAs/AlAs 層の両界面からの探針の距離に対して、分布定数を 8nm とした指数関数と良い精度で一致する。この値は層の幅よりも小さい

図4 GaAs/AlAs 多重量子井戸断面のTL像

図5 GaAs/AlAs 多重量子井戸断面における TL 強度の一次元分布

ので TL 顕微鏡自体の特性と考この光は GaAs 層へ拡散したキャリアの再結合発光によるものと考えられる。空間分解能を二つの対象を分離できる距離と定義すれば、TL 顕微鏡の空間分解能は 8nm より小さい。

5. まとめ

ナノメータ領域の電子・光学特性を実空間で多機能評価する手段として、極低温探針集光型 TL 顕微鏡の特徴を述べた。TL 強度のバイアス電圧依存性を広いエネルギー範囲にわたって連続的に測定することにより、バンドギャップや表面ポテンシャルの曲がり、衝撃イオン化の量子効率など、材料を特徴づける種々の物性値が直接測定できることを示した。また、量子構造の密集状態である GaAs/AlAs 多重量子井戸の断面を本顕微鏡で測定し、シングルナノメータレベルの空間分解能で個々の層を明瞭に発光像として分離・識別できる性能を示した。本文では、静特性の測定例について述べたが、光電子素子などの微小領域を直接電流駆動しながら TL 測定することにより動特性の測定にも適用できると考える。また、ナノメータサイズの物質や構造には、半導体量子構造以外にも有機色素や生体構成分子、フラーレンなど特異な電子・光学特性を持つ興味深いものが豊富にあり、TL 顕微鏡はこれらの個々の評価に広く適用可能である。さらに、特性評価だけでなく、ナノ光素子や超高密度光メモリ、原子操作や加工など多くの新規技術への応用も考えられる。ナノメータ領域での電子と光の相互作用で生じる TL のメカニズムには未解明な点も多い。TL を評価手段としてあるいは純粋な研究対象として、多くの方々に興味を持って頂けることを期待する。

謝辞 本研究の一部(図3)は佐々木進(NTT フォトニクス研究所)との共同研究として行った。また、電子の衝撃イオン化に関する有益な議論を頂いた佐野伸行講師(筑波大学)、TL 強度のバイアス電圧依存性の測定に協力して頂いた高真祐氏(大阪大学大学院:当時)、多重量子井戸試料を作製して頂いた館野巧太氏(NTT フォトニクス研究所)に感謝致します。

(平成 11 年 8 月 10 日受付)

参考文献

- 1) H. Ehrenreich and D. Turnbull, "Solid State Physics," (Academic Press, NY, 1991).

- 2) 日本物理学界編,"半導体超格子の物理と応用", (培風館, 1984).
- 3) 江崎玲於奈、榊裕之, "超格子ヘテロ構造デバイス", (工業調査会, 1988).
- 4) J. I. Pankove, "Optical processes in semiconductors", (Dover, New York, 1971).
- 5) B. G. Yacobi and D. B. Holt: "Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids" (Plenum Press, New York, 1990).
- 6) M. Ohtsu, "Near-Field Nano/Atom Optics and Technology," (Springer, New York, 1998).
- 7) T. Murashita, J. Vac. Sci. Technol. B15, 32 (1997).
- 8) T. Murashita, J. Electron Microsc. 46, 199 (1997).
- 9) T. Murashita, J. Vac. Sci. Technol. B17, 22 (1999).
- 10) E. Burnstein and S. Lundqvist, "Tunneling Phenomena in Solids", (Plenum, New York, 1969).
- 11) D. A. Bonnell: "Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy" (VCH, New York, 1993).
- 12) D. L. Abraham, A. Veider, Ch. Schonenberger, H. P. Meier, D. J. Arent, and S. F. Alvarado, Appl. Phys. Lett. 56, 1564 (1990).
- 13) R. Berndt, R. R. Schlittler, and L. K. Gimzewski, J. Vac. Sci. Technol. B9, 573 (1991).
- 14) L. Samelson, J. Lindahl, L. Montelius and M.-E. Pistol, Physica Scripta, 42, 149 (1992).
- 15) S. Ushioda, Y. Uehara, and M. Kuwahara, Appl. Surf. Sci. 60/61, 448 (1992).
- 16) S. Sasaki and T. Murashita, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L4 (1999).
- 17) M. V. Fichetti, N. Sano, S. E. Laux, and K. Natori, SISPAD-96, (1996), p. 46.
- 18) H. K. Jung, K. Taniguchi and C. Hamaguchi, J. Appl. Phys. 79, 2473 (1995).
- 19) C. A. Klein, J. Appl. Phys. 39, 2029 (1968).
- 20) T. Murashita: submitted to J. Appl. Phys.

村下 達

(非会員) 1954 年 9 月 10 日生。79 年東北大学大学院電子工学科修了。同年、日本電信電話公社(現 NTT)入社。現在、トンネル電子発光および導電集光探針とその応用の研究に従事。