

# 高分解能近接場光学顕微鏡による単一半導体量子構造イメージング/分光の新展開

松田 一成<sup>\*,\*\*\*</sup>・齋木 敏治<sup>\*,\*\*</sup>

## Recent Progress of Single Semiconductor Quantum-Constituent Imaging and Spectroscopy by High-Resolution Near-Field Scanning Optical Microscope

Kazunari MATSUDA<sup>\*,\*\*\*</sup> and Toshiharu SAIKI<sup>\*,\*\*</sup>

Recent progress of low temperature near-field imaging and spectroscopy of a single semiconductor quantum-constituent was described. We have successfully achieved a spatial resolution of 30 nm in photoluminescence imaging of InAs quantum dots due to both improvement of the probe preparation and optimization of the sample structure. The spectroscopic and microscopic characterization with a spatial resolution of 30 nm reveals the peculiar exciton recombination process in GaNAs/GaAs quantum well originating from the formation of random alloy and clustering of N composition and is also able to map out the center of mass wavefunction of exciton and biexciton states confined in GaAs island. This tool has a potential ability to transcend the framework of conventional single quantum-constituent spectroscopy.

**Key words:** near-field scanning optical microscope, quantum dot, exciton, wavefunction

金属膜に波長寸法よりも小さい穴（開口）をあけそこに光を照射すると、その近傍には近接場光とよばれる強く局在した光電磁場が生じる。近接場光の大きな特徴は、その空間的な広がり（照射する波長）とは関係なく開口のサイズのみで決まるということである。この近接場光を照明光源として利用したものが開口型の近接場光学顕微鏡であり、これにより回折限界に縛られない高い空間分解能での局所分光やイメージングが可能となる。

近年、半導体微細構造の作製技術の進展はめざましく、低欠陥で高品質なナノメートルスケールの量子構造が作製されるようになってきた<sup>1)</sup>。近接場光学顕微鏡は、それらの物性を評価するためのツールとして期待されている。事実、1994年に極低温でのGaAs量子井戸中のアイランド観察<sup>2)</sup>がなされて以来、量子構造の近接場イメージング/分光が世界中の研究グループにより精力的に行われている。しかし、その最大の特徴である高空間分解能という点では、

図1に示すように主要な研究グループの測定でも100~200 nm ( $\lambda/4 \sim \lambda/6$ )の分解能にとどまっております<sup>2-10)</sup>、当初の期待ほど進展はしていない。この状況では、近接場光を使わない顕微測定(1  $\mu\text{m}$ 程度の分解能)<sup>11)</sup>などと比べても、得られる情報に質的な違いは見いだせない。そこで、近接場光学顕微鏡の特徴を生かすには何よりもまず「100 nmの空間分解能の壁」を破ることが必要であり、スペクトルの情報と同時に高い精度での実空間の情報（量子構造の形状や量子状態など）を得ることによって、はじめて既存の単一量子構造分光を超えた新しい展開が期待される。

本稿では、まず「100 nmの分解能の壁」を超えるために必要なプローブ作製技術を紹介し、実際の量子構造の局所分光/イメージングでどの程度の分解能が達成できるかについて述べる。さらに、高分解能な局所分光/イメージングによって、新しい光デバイス材料GaNAsの評価とGaAsアイランド中の励起子波動関数イメージングの結果について

\* (財)神奈川科学技術アカデミー光科学重点研究室 (〒213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1) \*\*\*E-mail: matsuda@net.ksp.or.jp

\*\* 慶応大学理工学部電子工学科 (〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

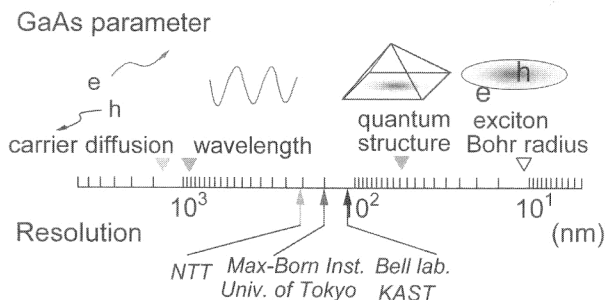


図1 GaAsのパラメーターと主要な研究グループ（ベル研究所<sup>2)</sup>，東京大学<sup>3)</sup>，NTT<sup>4)</sup>，マックス-ボルン研究所<sup>5)</sup>，神奈川科学技術アカデミー（KAST）<sup>6,7)</sup>での近接場光学顕微鏡の測定空間分解能との関係。

て紹介する。

### 1. 高空間分解能近接場光学顕微鏡

開口型の近接場光学顕微鏡では、これから述べるプローブのテーパ構造や微小開口の質やサイズによって、その性能（空間分解能や測定感度）が決定される。これまで100 nm以下の高分解能測定が困難であった理由には、ある程度高い伝達効率をもつ数十 nm サイズの微小開口をもつプローブを再現性よく作製することが難しかったこと、またプローブ以外にも半導体量子構造に特有な試料の構造上の問題などがあげられる。ここでは、これらの問題を1つずつクリアしながら、空間分解能30 nmの測定を実現した例について紹介する。

#### 1.1 二段テーパ構造ファイバースプローブ

開口型近接場光学顕微鏡のプローブ作製は、1) 光ファイバーの先鋭化、2) 遮光のための金属コーティング、3) 微小開口の形成、の3つのプロセスで行われる。最初のプロセスである光ファイバーの先鋭化には、CO<sub>2</sub> レーザーを用いてファイバーを局所的に熱して引っ張り尖らせる方法、化学エッチングによってファイバーを先鋭化する方法<sup>12)</sup>などがある。ここでは前者に比べ再現性が高く、テーパ形状を自由にコントロールできるなどの利点がある後者の化学エッチングをベースにした方法について説明する。まず、高濃度のGeO<sub>2</sub>がドープされた光ファイバーを緩衝フッ酸溶液につける。その際、コアとクラッド部分のフッ酸に対する溶解度の違いを利用してファイバー先端を先鋭化する。そのプロセスで2種類の濃度の緩衝フッ酸溶液につけることで、二段型のテーパ形状を作製する(図2(a)点線)。プローブのテーパ形状は、近接場光学顕微鏡の測定感度、つまり測定時間・精度に大きく影響するが、それは以下の理由による。開口型の近接場プローブでは、励起(信号)光は金属クラッド導波路を伝播するが、カットオフ

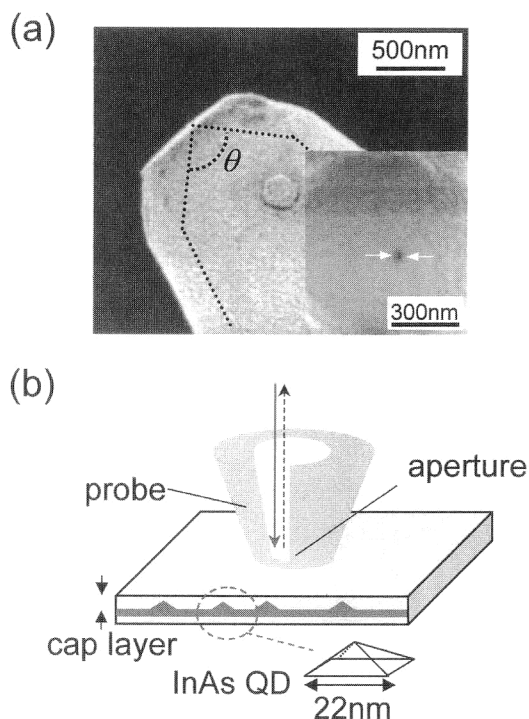


図2 (a) 押し付け法による開口作製後の二段テーパ型プローブの電子顕微鏡写真。挿入図は微小開口部分の電子顕微鏡写真。(b) 近接場発光イメージの測定配置の模式図。

径(〜1 μm)より細い領域を通る際に大きなエネルギー損失を生じる。そのため光の伝達(検出)効率を向上させるには、プローブの先端角(θ)を大きくとることによって、光損失を生じる領域の長さを短くする必要がある。このような設計指針に基づいて図2のプローブではθの値が90°となっており、光損失の生じる領域の長さがかなり短くなっている。実際に、先に述べた局所的に熱して引っ張り先鋭化したプローブ(θ=30°)に比べ、化学エッチングをベースにしたこのプローブ(θ=90°)では光の伝達(検出)効率が約2桁向上することが確認されている。

次に、プローブ全体にAuを蒸着した後、フィードバックをかけながらプローブを基板や試料自身に押し付けることにより微小開口を作製する。このような押し付け法によって作製されたプローブと微小開口(開口径:30 nm)の電子顕微鏡(SEM)写真を図2(a)とその挿入図に示す。この方法で作製したプローブでは、1) プローブ先端が平ら、2) 基板(試料)表面とプローブ先端面が常に平行、などの特徴がある。これらは、開口が観測対象に限りなく接近することを可能にし、高い空間分解能を実現するために必要な要素である。さらにこの方法では、再現性よく微小開口を作製でき、なおかつ開口の形状はほぼ円形になる。このSEM写真は、極低温で数十回イメージングを行った後の状態であり、このプローブが機械的に強固で安定した測定

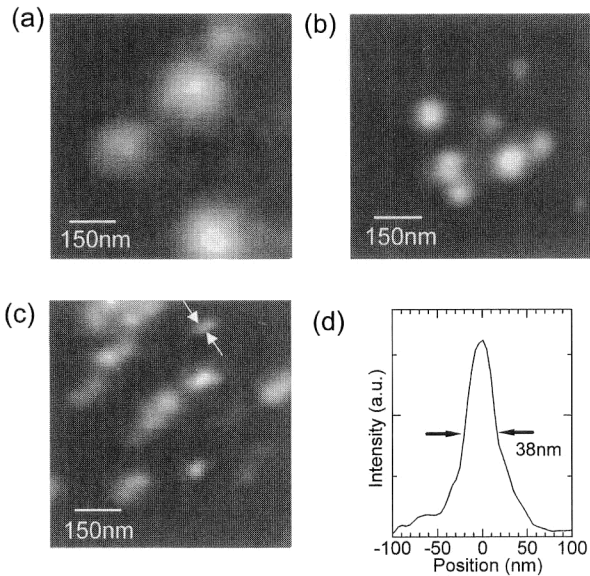


図3 (a)~(c) 異なる開口径 ((a) 135 nm, (b) 75 nm, (c) 30 nm) で測定された InAs 量子ドットの 8 K での発光イメージ。(d) 矢印で示したスポットの断面強度プロファイル。

が行えることを示している。

## 1.2 発光イメージングによる空間分解能評価

はじめに述べたように、開口型の近接場光学顕微鏡の場合、空間分解能は原理的には開口サイズと同程度になる。しかし、現実には（特に量子構造の場合）さまざまな要因から空間分解能が開口サイズだけでは決まらないことが多い。ここでは、作製したプローブで、どの程度の分解能を達成できるかを量子ドットの発光イメージングから評価した。量子ドットは、自己形成法により作製された GaAs 基板上の InAs（大きさ 22 nm、高さ 3 nm）である。図 2(b) の模式図で示すように、通常、量子構造では活性層 (InAs 量子ドット) の上に厚さ 50~100 nm のバリアー層、保護層（ここでは両者を合わせてキャップ層と総称する）をかぶせる。量子構造では、このキャップ層が開口と発光源の間に付加的なギャップを作り出し、100 nm 以下の高分解能測定を阻む原因となっている。そのため、到達空間分解能と光学特性との兼ね合いから、ここではキャップ層の厚さを 20 nm とした。

測定には励起光源として He-Ne レーザー (633 nm) を使用し、開口を通して試料を励起する。生成されたキャリアは、バリアー層での拡散や緩和のプロセスを経て、量子ドットの閉じ込め準位に捉えられ再結合発光する。その発光は、再び開口によってピックアップされ検出光学系に送られる。なお、量子ドットからの発光と同時に生じるバックグラウンド (GaAs 基板などからの発光など) は、バンドパスフィルター ( $\lambda=930$  nm,  $\Delta\lambda=50$  nm) を通すことによって除去し、選択的に量子ドットからの発光のみを

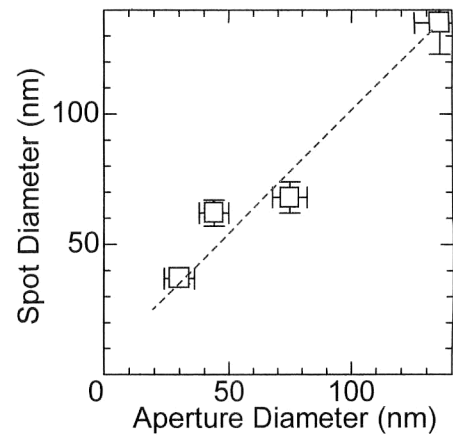


図4 スポット径 (空間分解能) の開口径依存性。

検出しイメージングする。さらに、スペクトル測定を行う場合には、発光信号は焦点距離 32 cm の分光器で分光し検出する。

図 3 の (a)~(c) は、開口径 135 nm, 75 nm, 30 nm のプローブで測定された InAs 量子ドットの低温 (8 K) 発光イメージである。明るいスポットはそれぞれ単一の量子ドットに対応する。図 3 の (a) から (c) へと開口径に応じてスポットサイズが小さくなってゆく様子が見てとれるが、これは同時に空間分解能が向上していることを示している。その分解能を評価するために、図 3(d) に (図 3(c) の矢印のスポット) 強度断面プロファイルを示す。半値全幅で定義されるスポット径はおよそ 38 nm であり、量子ドットのサイズ 22 nm を考慮すると、約 30 nm ( $\lambda/30$ ) の高い分解能が達成されていることになる。上記の方法で評価した発光のスポット径を、横軸に開口径をとって整理すると図 4 のようになる。この結果から、厚さ 20 nm のキャップ層があっても、開口径 30 nm まではスポット径 (空間分解能) が開口径とほぼ同程度になることがわかった。

## 2. GaNAs 量子井戸構造の高空間分解発光イメージングによる評価

近接場光学顕微鏡は、試料に導電性や特殊な前処理が必要ないなど試料側に課せられる条件がゆるく、しかも高い分解能で光学特性の情報が得られるため、光デバイス材料の評価には最適である。近年、情報通信技術の進展によって、既存の通信用半導体レーザー (GaInAsP/InP) よりもすぐれた発振特性を実現できる材料系が模索されている。その特異なバンド構造から有力な候補として期待されている Ga(In)NAs では、N (不純物) 原子が Ga(In), As の (ホスト) 原子と比べ原子半径などが大きく異なり、巨大なバンドギャップ・ボーイングパラメーターを有するなど、他

の半導体混晶ではみられない特徴を示す。特に、1%以下の濃度の N 原子が宿主結晶中にどのような形態で混入しているかなどは、キャリア（励起子）再結合過程などとも密接に関係し重要な問題である。

評価に用いた試料は、有機金属気相成長法によって作製された GaNAs/GaAs (N=0.85%) の単一量子井戸構造（井戸厚 5 nm）である。まず、極低温で測定されたマクロ発光スペクトルを図 5(a)（点線）に示す。そのスペクトルは、不均一広がりによる幅の広い形状（半値幅：約 20 meV）をしていることがわかる。一方、近接場発光スペクトル（図 5(a)（実線））には微細なスペクトル構造が観測された。これは、N 濃度の不均一によって生じたポテンシャルエネルギーゆらぎを励起子が感じ、エネルギーの低い場所に局在して再結合発光していることを示している<sup>9,10</sup>。その微細なスペクトルは、半値全幅 1 meV 以下の鋭いピークと 4 meV 程度の幅をもつブロードなピークの 2 種類に分類されることがわかった。これは、励起子の局在の程度が異なる 2 つの発光起源が存在することを意味する。

まず、鋭い発光線幅をもつピークに着目する。図 5(a) の挿入図は、鋭い発光ピークについてエネルギースケールを拡大して表示したものである。これから見積もられる線幅は、分光器のスペクトル分解能で制限されており 220  $\mu\text{eV}$  以下である。この値は、理想的な量子井戸構造で期待される値 (280  $\mu\text{eV}$ ) よりも狭く、電子が三次元方向からの強い閉じ込めを受け状態密度が離散化していることを示唆する。つまり、量子井戸内に N 濃度が周辺よりも高い部分が一クラスター状になって生じ、それがあたかも量子ドットのように振る舞っていることを示している。それは、図 5(b) に示した鋭い発光ピークで検出した高分解能発光イメージで、図 3 にみられたような明るいスポットとなっていることから裏づけられる。そのスポットの大きさは約 35 nm であり、N クラスタ（量子ドット）サイズは 20~30 nm であると見積もられる。

一方、図 5(c) に示したブロードなピークの発光イメージは、比較的広い範囲 (80~100 nm) に広がっている。このことは、発光の起源が比較的弱く局在した励起子によるものであることを直接的に示している。このような弱く局在した励起子の存在は、この領域では結晶中で N が As サイトをランダムに置換し、通常の半導体混晶にみられるような振る舞いをしていることを示唆している。この場合、ブロードな発光の線幅はその領域での N 濃度のゆらぎの度合いを反映していることになる。このように、GaNAs では相分離 (N のクラスター化やランダムな混晶化) が起こり、かつそれらによって強く局在した励起子(量子ドット)

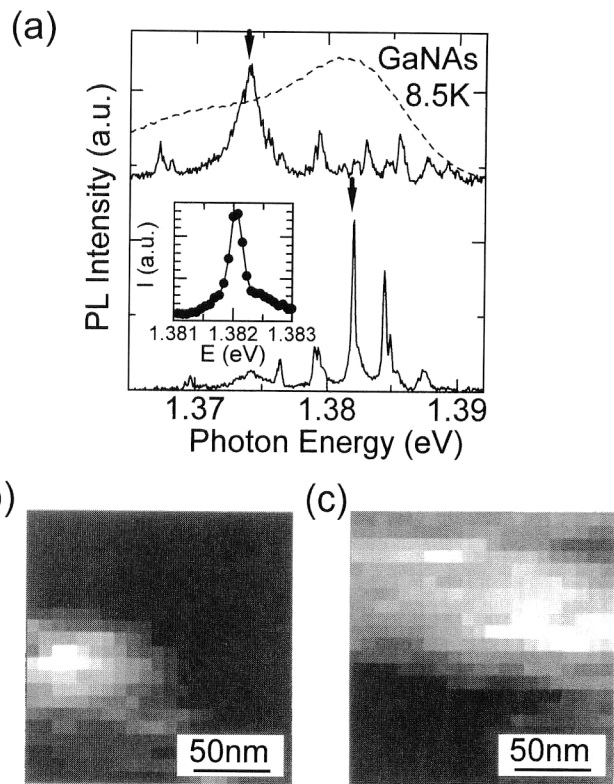


図 5 (a) GaNAs/GaAs 量子井戸におけるマクロ (点線) と近接場発光スペクトル (実線)。特徴的な 2 種類の近接場発光スペクトル (ブロードおよびシャープなピーク)。挿入図はシャープな発光ピークを拡大して表示。(b)、(c) シャープなピーク (1.382 eV) とブロードなピーク (1.374 eV) での高分解能発光イメージ。

と弱く局在した励起子が存在することが、高精度な近接場イメージ/分光によって明らかとなった。

### 3. GaAs/AlGaAs アイランド中の励起子波動関数イメージング

これまで紹介してきたように、空間分解能が 30 nm まで向上してくると、半導体中の量子状態をも実空間上でマッピングできる可能性がある。そのような量子状態マッピングの実現のためには、50~100 nm の大きさの量子構造を準備する必要がある。ここでは、薄い量子井戸中にできた厚さが 1 ML (ML: 単分子層) だけ異なるアイランド (横方向の大きさ 50~100 nm) に励起子が閉じ込められた「擬似的な量子ドット」を測定ターゲットとした<sup>2,13</sup>。

試料は、分子線エピタキシー法で作製した GaAs/Al-GaAs 単一量子井戸で、GaAs 層が成長する際にアイランド形成を促進するため 2 分間の成長中断を行っている<sup>13</sup>。また、厚さ 5 nm の量子井戸層は AlAs, Al<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>As バリヤー層に挟まれており、量子井戸層上のキャップ層の厚さは 20 nm である。

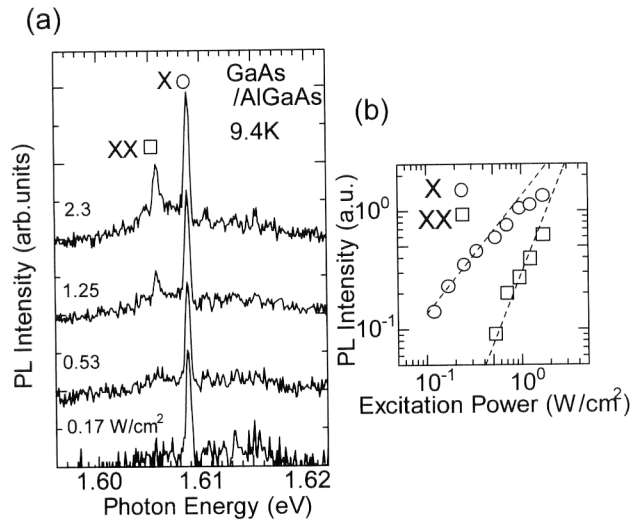


図6 (a) 単一GaAsアイランドのさまざまな励起強度での近接場発光スペクトル。(b) 発光スペクトルのピーク(X, XX)強度の励起パワー依存性。

まず、単一のアイランド(量子ドット)の発光スペクトルの励起強度依存性を図6(a)に示す。1 W/cm<sup>2</sup>以下の弱励起の条件では、1.6088 eVに単一の発光ピーク(X)のみが観測されている。このピーク(X)は、図6(b)に示すように発光強度が励起パワーに対して線形に増大しており、励起子の再結合によるものであることを示している。さらに励起強度を上げ2 W/cm<sup>2</sup>程度になると、Xの発光ピークの低エネルギー側(1.6057 eV)に励起パワーに対してほぼ2乗で強度が増大する(図6(b))ピーク(XX)が観測される。そのエネルギー位置や強度依存性から、XXのピークは、2個の励起子が束縛している励起子分子からのものであることがわかる<sup>14)</sup>。

次に、励起子発光(X)の空間分布の一例を図7(a)に示す。観測された発光イメージのサイズはおよそ70~120 nmであり、アイランドごとにその大きさや形状が異なっていること、また、いずれも[110]結晶軸方向に伸びた異方的な形状をしていることがわかった。このような異方的なイメージは、STM測定で確認されている[110]軸方向に伸びたアイランド<sup>13)</sup>に励起子が閉じ込められていることを反映している。ここで、アイランドのサイズ(~100 nm)に比べ測定空間分解能(30 nm)が高いことから、アイランド中に閉じ込められた励起子の重心運動の波動関数が、発光イメージによって実空間上で画像化されていると結論できる。

さらに、励起子分子(XX)での発光イメージを励起子発光(X)でのそれと比較したものが図7(b)である。励起子分子でもやはり[110]方向に伸びた形をしていること、その大きさは励起子での発光イメージに比べ一回り小さくな

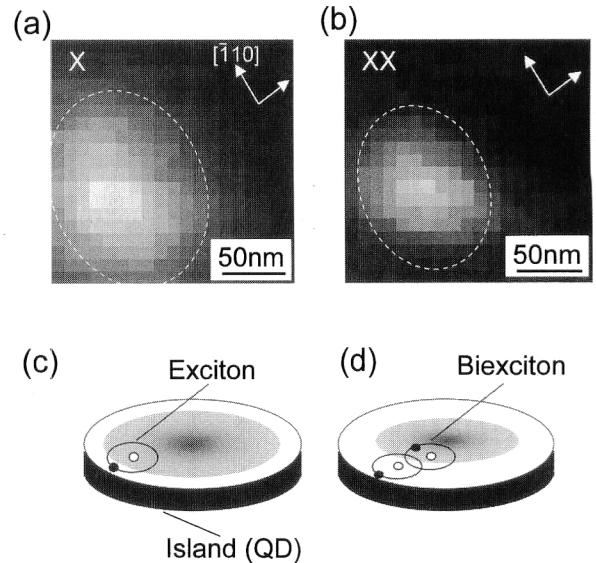


図7 (a), (b) 励起子(X)と励起子分子(XX)の高分解能発光イメージ。イメージの大きさは、190×190 nm。(c), (d) 励起子と励起子分子がアイランドに閉じ込められている様子を模式的に示したもの。

っていることなどがわかる。このような励起子分子と励起子での発光の空間分布の明確な違いには、以下のような理由が考えられる。励起子は有効ボーア半径 $a_B$ 程度の広がりをもっているため、図7(c)の模式図に示すように(ここでは半径 $L$ のディスク状のアイランドを考える)、アイランドに閉じ込められた励起子の重心運動は、半径 $L$ ではなくおよそ $L - a_B$ の領域(図7(c)のアイランドの中の色をつけた領域)に閉じ込められることになる。これに対して、図7(d)に示すように励起子が2個束縛した励起子分子では、励起子に比べ相対運動の波動関数がより広がっており、その重心運動はアイランド中のより狭い領域に強く閉じ込められる。つまり、近接場発光イメージは、励起子(励起子分子)重心運動波動関数の広がりの違いを反映した結果であると考えられる。

近接場光学顕微鏡による半導体量子構造の局所分光/イメージングにおける空間分解能30 nmの実現と、その高い分解能を生かした測定事例について紹介した。現在少しずつではあるが、さらに微小な開口サイズ(10 nm程度)のプロブが作製できるようになってきており、試料構造のさらなる最適化(たとえば、光学特性とのバランスを考えたながらキャップ層をさらに薄くするなど)を図ることによって、最終的には10 nm程度までは空間分解能を向上させることができると期待される。一方、本稿で紹介したアイランド(量子ドット)の励起子波動関数の実空間イメージングの例は、これまでの単一量子構造分光の枠組みを超え、

近接場光学顕微鏡の高い空間分解能を生かすことによって始めて成功したといえる。今後、波動関数を単に観測するだけにとどまらず、コヒーレントな電子励起と組み合わせることで波動関数の空間操作・制御などへとさらなる発展が期待される。

本研究で使用したInAs量子ドット試料は、NEC西研一、斉藤英彰両氏からの提供である。また、GaNaNsの評価については住友電工高橋光男氏、GaAsアイランドの励起子波動関数観察については筑波大学野村晋太郎助教授、理研青柳克信主任研究員との共同研究である。これらの方々に深く感謝したい。また、本研究の一部は、科学技術振興調整費「アクティブ・ナノ計測基板技術の確立」の援助を受けて行われた。

## 文 献

- 1) 荒川泰彦：“ナノオプトエレクトロニクスの展望”，光学，**29** (2000) 472-481.
- 2) H. F. Hess, E. Betzig, T. D. Harris, L. N. Pfeiffer and K. W. West: “Near-field spectroscopy of the quantum constituents of luminescent system,” *Science*, **264** (1994) 1740-1745.
- 3) Y. Toda, S. Shinomori, K. Suzuki and Y. Arakawa: “Near-field magneto-optical spectroscopy of single self-assembled InAs quantum dots,” *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 517-519.
- 4) A. Chavez-Pirson, J. Temmyo, H. Kamada, H. Gotoh and H. Ando: “Near-field optical spectroscopy and imaging of single InGaAs/AlGaAs quantum dots,” *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 3494-3496.
- 5) A. Richter, G. Behme, M. Süptitz, Ch. Lienau, T. Elsaesser, R. Nötzel, M. Ramsteiner and K. H. Ploog: “Real-space transfer and trapping of carriers into single GaAs quantum wires studied by near-field optical spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 2145-2148.
- 6) K. Matsuda, T. Saiki, H. Saito and K. Nishi: “Room-temperature photoluminescence spectroscopy of self-assembled  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  single quantum dots by using highly sensitive near-field scanning optical microscope,” *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 73-76.
- 7) K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Tsuchiya, H. Saito and K. Nishi: “Homogeneous linewidth broadening in a In-GaAs/GaAs single quantum dot at room temperature investigated using a highly sensitive near-field scanning optical microscope,” *Phys. Rev. B*, **63** (2001) article no. 121304 (R).
- 8) 齋木敏治, 松田一成：“近接場光学顕微鏡による単一粒子分光”，日本物理学会誌，**54** (1999) 802-809.
- 9) K. Matsuda, T. Saiki, M. Takahashi, A. Moto and S. Takagishi: “Near-field photoluminescence study of GaNaNs alloy epilayer at room and cryogenic temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1508-1510.
- 10) A. M. Mintairov, T. H. Kosel, J. L. Merz, P. A. Blagnov, A. S. Vlasov, V. M. Ustinov and R. E. Cook: “Near-field magnetophotoluminescence spectroscopy of composition fluctuations in InGaAsN,” *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) article no. 277401.
- 11) 鎌田英彦：“半導体量子ドットの線形，非線形分光”，光学，**30** (2001) 98-104.
- 12) T. Saiki and K. Matsuda: “Near-field optical fiber probe optimized for illumination-collection hybrid mode operation,” *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 2773-2775.
- 13) D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer and D. Park: “Fine structure splitting in the optical spectra of single GaAs quantum dots,” *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 3005-3008.
- 14) Q. Wu, R. D. Grober, D. Gammon and D. S. Katzer: “Excitons, biexcitons, and electron-hole plasma in a narrow 2.8-nm GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  quantum well,” *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 13022-13027.

(2002年6月3日受理)