

GaAs 量子ドットに閉じ込められた励起子波動関数の近接場光学マッピング

齋 木 敏 治

Near-Field Optical Mapping of Exciton Wave Functions in a GaAs Single Quantum Dot

Toshiharu SAIKI

We describe near-field photoluminescence (PL) imaging spectroscopy of GaAs quantum dots with a spatial resolution of 30 nm to map out the center-of-mass wave function of an exciton. The spatial profile of the exciton emission, which reflects the shape of a monolayer-high island, differs from that of biexciton emission, due to different distributions of the polarization field for the exciton and biexciton recombinations. Furthermore, imaging of specific features of excited-state wave functions is also demonstrated. The novel technique can be extensively applied to wave function engineering in the design and the fabrication of quantum device.

Key words: near-field scanning optical microscope (NSOM), photoluminescence, wave function, GaAs, quantum dot, exciton, biexciton

ナノスケールの物体・構造の近傍で繰り広げられる光学現象を主題とする近接場光学，ナノオプティクスの研究分野が非常に活発である¹⁾。おもな興味の対象は回折限界を超えた光の局在化とその応用開拓にある。例えば，ナノスケールの局在光を光源とし，高い空間分解能を達成する近接場光学顕微鏡（near-field scanning optical microscope; NSOM）は，分野創成期からの代表的な研究テーマである。あるいは，小さな光スポットを加熱源として利用する高密度光記録やナノ光加工への期待も大きい。最近では光の局在化と増強の両立を目指すプラズモニクスが注目を集めており²⁾，これもまた顕微鏡としてだけでなく，新しいセンシングデバイスの開発，既存デバイスの高性能化などを志向した研究が進んでいる。

近接場光学技術の役割は，顕微鏡の高分解能化やデバイスの小型化をもたらすことだけではない。むしろそれによる高感度化，高速化，省エネルギー化などの派生的な効果に意義がある場合も多い。たゞいづれにしても，これまでの技術と同一スケール上での性能向上が目的である。ここで紹介する波動関数マッピングに関する研究は，このよう

な流れとは若干趣を異にする。図1に描いたように，NSOMの高分解能化にともない，電子波動関数の広がりや光源のサイズの大小関係が逆転し，その結果，光と電子の相互作用に本質的な変化をもたらしたことがポイントである。後に詳述するが，これは，単なる可視化技術という領域を超え，従来の光学技術では辿り着くことのできない量子状態への遷移を可能にし，新しいナノ光デバイスや光化学プロセスへの道を拓くものである。

本稿ではまず，このような研究を実現する基盤となったNSOM，特に高性能プローブの開発について述べる。続いて，局在光を使った波動関数マッピングの原理を説明し，最後にGaAs量子ドットを観察対象として実際に測定をおこなった結果を紹介したい。

1. NSOM プローブの開発

先端の鋭い探針（プローブ）を観察対象に十分接近させ，ナノ領域での光と物質の相互作用の結果を遠方への伝搬光を通して検出するというのがNSOMの基本的な発想である。相互作用の及ぶ距離が物体・構造のサイズ程度な

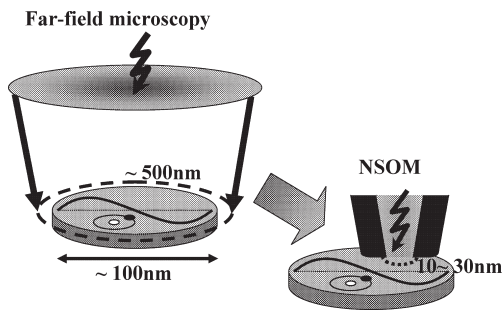


図1 高空間分解能 NSOM による波動関数マッピングの概念図。

ので、光の回折限界を超えた空間分解能による光学観察を可能とする。プローブ形態で大きく分類すると、NSOM には散乱型と開口型の2つが存在する。散乱型 NSOM は鋭く尖らせたプローブ（多くの場合金属探針）先端に光を照射し、先端のサイズ程度に局在した光を光源として利用するものである³⁾。一方、開口型 NSOM は、図2に示すように局在光の発生源として金属開口を用いる。金属スクリーンに波長よりも小さな開口を用意し、上方から光を照射する。スクリーンの反対側では、一部の光が開口から漏れ出たり（伝搬光）、染み出したりし（エバネセント光）、それらが渾然一体となって開口径程度の光スポットを形成する。本研究では、筆者らがこれまで開発を重ねてきたこの開口型 NSOM を用いている。いずれの方式でも、プローブを試料上で走査し、二次元画像の取得や興味のある位置での分光測定などをおこなう。

NSOM の性能、とりわけ重要な空間分解能と光入出力効率、プローブの設計と作製法に大きく依存する。図3は、この10年来開発をおこなってきた NSOM プローブの形状である。今回のような半ば不可能と思われた測定の実現は、このプローブに負うところが少なくない。光を開口まで送り込む効率、開口から信号を拾い上げる効率を向上させるため、先細りのテーパ構造の形状を工夫している。基本的なアイデアは、プローブを光導波路とみなし、そのカットオフ径以下、すなわち光にとって窮屈な領域を適度に短くしている点にある⁴⁾。必要に応じて計算機シミュレーションも取り入れながら、構造の最適化をおこなっている⁵⁾。設計したテーパ構造の作製にあたっては、フッ酸を用いた化学エッチング技術を利用する。この方法はプローブ形状の制御性、作製の再現性などをメリットとする。遮光のための金属膜を蒸着した後、プローブ先端を試料そのものに押し当てることにより、開口を作製する⁶⁾。開口面が平坦かつ、試料面と平行であるため、開口と観察対象を十分に接近させることができる。本手法の開発によ

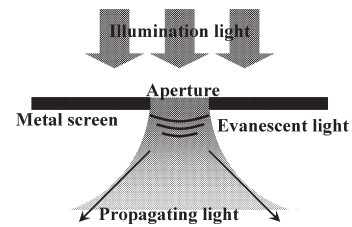


図2 金属スクリーンに設けた微小開口によるナノスケール光スポットの発生原理。

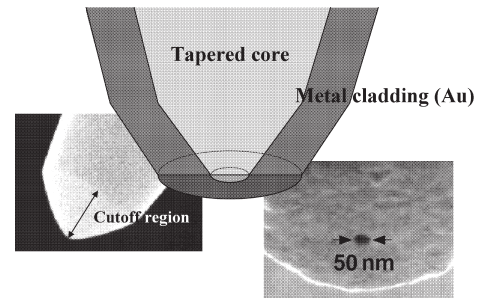


図3 NSOM 光ファイバプローブの概形。左右の電子顕微鏡写真はそれぞれ、テーパ化した光ファイバーの先端と金属開口部。

り、空間分解能、集光効率の両方が従来よりも大きく向上した。

プローブの基本性能は、単一蛍光分子や単一量子ドットなどの理想的な点発光源のイメージングによって比較的容易におこなうことができる。空間分解能に関しては、蛍光分子を観察することにより、10 nm 前後の値を確認している⁷⁾。ただし、本研究でも扱う半導体量子ドットの場合、優れた光学特性を得るために数10 nmの厚さの保護層でドットが覆われており、その結果、空間分解能は30 nm 前後に限定されてしまう⁸⁾。信号集光効率については、基本的に開口径とトレードオフの関係にあるが、上で述べたようにテーパ構造の工夫により、リーズナブルな効率を実現している⁹⁾。

2. 光で電子の波動関数を見る

波動関数の可視化について述べる前に、研究の舞台である量子ドットの魅力について触れておきたい。電子をそのド・ブロイ波長程度の領域に閉じ込めると、電子が本来もつ波としての性質が顕著にあらわれる。半導体量子ドットは、電子を三次元すべての方向に閉じ込めるナノスケール構造である。量子化によるエネルギー準位が完全に飛び飛びとなることから、しばしば「人工原子」とも呼ばれる。準位が離散的であることによって格子振動による電子の散乱が抑制され（散乱後の終状態が非常に少ないため）、電

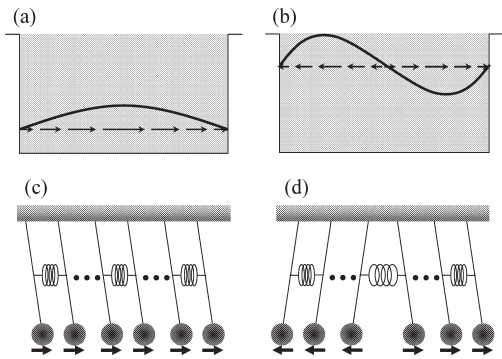


図4 ナノ光源による波動関数マッピングの説明図。(a), (b) はそれぞれ量子ドット内を並進運動する励起子の最低準位と第一励起準位の波動関数。矢印はある瞬間の分極の方向を示している。(c), (d) は連成振子による古典的な対応モデル。

子(分極)は光によって覚えこまれた波動関数の位相情報を長時間にわたって記憶することができる。つまり光とコヒーレントに相互作用する時間を十分に確保することができ、将来の量子コンピューターに代表される量子デバイスとしての活躍が期待されている。このような応用を見据えた場合、光を使って量子ドット中の波動関数をいかに直接的に理解し、自由に操ることができるかが重要な鍵となってくる。そこで筆者らはNSOMによって、まずは電子の波動関数を光によって目に見えるようにすることを試みた。

量子ドットと呼ぶことができる半導体ナノ構造の大きさには上限がある。閉じ込め領域があまりに広すぎると、量子化エネルギー(離散的な準位の間隔)が測定温度での熱エネルギーよりも小さくなり、1つの量子状態(波動関数)を観察することができなくなる(散乱後の終状態がすぐ近傍に存在するようになり、散乱が徐々に抑制されなくなる)。また、大きくなるほど、その全体にわたって絵に描いたようにきれいなドットを成長すること自体難しくなる。いずれにしても量子ドットの大きさは通常、数~数10 nmであり、これは光の波長と比べてずっと小さい。したがって、これまでの光学顕微鏡技術ではドット内的一部分だけを光で照らすことはできない。では、顕微鏡の分解能がドットのサイズ以下まで向上すれば波動関数はみえるようになるのだろうか。以下で丁寧に考えてみたい¹⁰⁾。

図4(a), (b)は量子ドットに閉じ込められた励起子の並進運動の波動関数を最低準位、第一励起準位について描いている。簡単のためにボーア半径の小さい極限の励起子(フレンケル励起子)を想定する。個々の原子の分極が双極子間相互作用を介してドット全体にわたって広がっており、分極方向(図中の矢印)が中央で反転する図4(b)の

状態のほうが高いエネルギーをもつ。図4(c), (d)には古典的な対比として、連成振子の基準モードを示す。振り子どうしをつなぐばねが双極子間相互作用の役割を果たしている。ある着目する準位への光遷移が生じるか否かは、個々の原子に起因する光遷移の行列要素を量子ドット全体にわたって積分する(図4(a), (b)の矢印をベクトル的に足し算する)ことによって知ることができる。すなわち、

$$\alpha(\mathbf{R}) = \left| \int \Psi(\mathbf{r}) \eta(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (1)$$

を計算することにより光学応答の大きさを見積もることになる。ここで $\Psi(\mathbf{r})$ は励起子の波動関数、 $\eta(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ は \mathbf{R} を原点とした電場分布の空間プロファイルである。

通常の光励起では、量子ドットは小さいためにその全体が空間的に一様な光(同位相の光)によって照射される(古典モデルでは、すべての振り子を同時に手で持ち、一斉に同位相で振動させることに対応する)。つまり式(1)中の $\eta(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ は $\Psi(\mathbf{r})$ よりもはるかに広く分布し、量子ドット内では一定値とみなすことができる。結果、 $\alpha(\mathbf{R})$ は波動関数自体の積分値 $\left| \int \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$ を反映したものとなる。例えば図4(a)の場合、積分はある有限の値をとるが、図4(b)の場合にはゼロとなってしまふ。照射する光はドット全体にわたって同位相であるが、波動関数が右半分と左半分が逆位相であるため、全体を積分するとキャンセルがおこるということである。つまり、すべての振り子を同位相で振動させても、図4(d)のような反対称のモードは決して励振できないことと符号する。これらがいわゆる光学遷移の選択則とよばれるものである。

一方、ナノスケールの光源を利用すると状況は一変する。ナノ光源を空間的なデルタ関数と考えると、先の積分の中で $\eta(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \propto \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ であることから、 $\alpha(\mathbf{R}) \propto \left| \Psi(\mathbf{R}) \right|^2$ という結果が導かれる。つまり、局所的に光を照射することにより、その場所での波動関数の振幅に応じた光学応答を得る。すると、光源(NSOMプローブ)をドット上で走査することにより、光学応答の空間分布を通して波動関数をマッピングすることが可能となる。また一様な光照射の場合とは異なり、波動関数全体の形態とは無関係に、プローブの位置での波動関数の値だけで光学応答の大きさが決まる。つまり光学遷移の選択則が大きく破られ¹¹⁾、図4(a), (b)のいずれの遷移も可能となる。古典モデルとの対応でいうと、局在光による励起は、1つの振り子をつかまえてそれを振ることに相等し、全対称、反対称にかかわらず励振が可能である。この選択則の変更は、これまでの光では到達することのできなかった量子状態へ

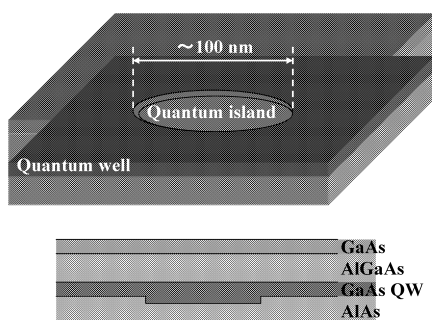


図5 量子井戸の一原子層厚さゆらぎに起因する量子アイランド構造。下図は断面のようすを層構成とあわせて示している。

の遷移を可能にし、新しい光化学プロセスなどへの応用が期待される。また、プローブを利用した輻射場との相互作用の制御は、ナノ光デバイス創成への重要なヒントとなる。

3. GaAs 量子ドットの波動関数マッピング

ここでは、GaAs 量子井戸内で自然形成的に作られる比較的大きな量子ドット（アイランド）を観察対象とし、そこに閉じ込められた励起子、励起子分子、あるいはその励起状態の波動関数をマッピングした結果を紹介する¹²⁾。観察対象は、分子線エピタキシー（MBE）にて作製した AlAs/GaAs/AlGaAs 量子井戸を基本構造とする。図5に示すように、量子井戸の界面には1~2原子層分の厚さゆらぎが存在する。ここで、1層分だけ井戸層が厚い領域（このように厚さの様な広い領域をアイランドと呼ぶ）に着目すると、そこでは量子閉じ込めが若干弱く、周囲よりもエネルギー的に安定になる。つまり、アイランド部分は厚さ方向だけでなく、面内方向にも緩い閉じ込め構造となり、擬似的な量子ドットとみなすことができる。しかも MBE 技術の向上により、このアイランドを大きく成長させることが可能となり、100 nm 程度のサイズが実現している。このような大きなアイランドは、そのサイズに比例して光との相互作用も増強する（励起子が並進運動できる領域が広がり、光学遷移のモーメントが増大する）ため、デバイスへの応用上も非常に重要な系である。

本測定では、厚さ 5 nm の GaAs 量子井戸中に形成された大きさ 100 nm 前後のアイランド構造を対象として、低温動作 NSOM によって発光イメージング分光をおこなった。測定温度は 8~10 K である。開口径 20~30 nm のプローブを使用し、空間分解能は 30 nm であることを確認している⁸⁾。先に述べた通り、光学特性の確保を目的として量子井戸が保護層（ここでは厚さ 20 nm）で覆われてい

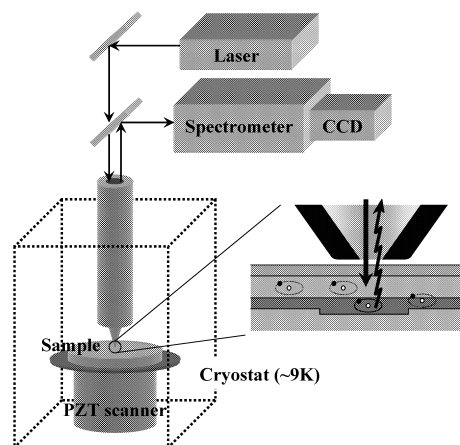


図6 低温 NSOM による PL 発光イメージング分光の測定概略図。

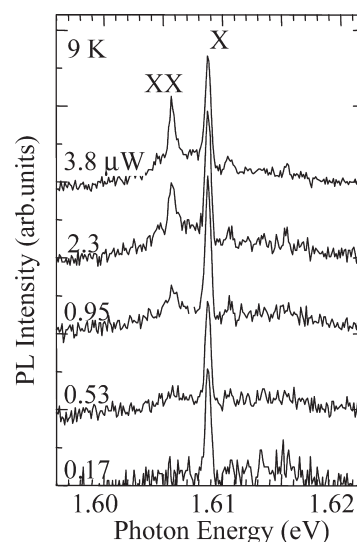


図7 単一量子アイランドからの PL 発光スペクトルの励起強度に対する依存性。

るため、分解能としてはこの値がほぼ限界である。測定方法・配置の概略を図6に示す。半導体レーザーを励起光源とし、量子井戸内に励起子を生成する。励起子は井戸内を拡散した後、最終的にアイランドに緩和し、再結合する。このフォトルミネセンス（PL）発光をプローブで集光し、分光をおこなう。10~30 nm のステップで二次元的にプローブを走査し、各点で PL スペクトルを測定する。およそ 1000 枚の PL スペクトルを蓄積した後、発光ピークごとにその空間分布を画像化する。

図7はある1つのアイランドからの PL 発光を、励起光強度を変化させながら測定した NSOM 発光スペクトルである。弱励起領域では単一の PL ピークがみられるが、励起強度の増大にともない、2つ目のピークが低エネルギー側に出現する。励起強度に対するピーク強度の変化、およ

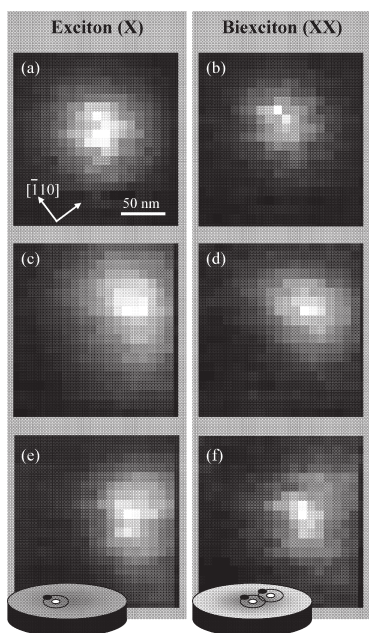


図 8 異なる3つの量子アイランドにおける励起子 (X), 励起子分子 (XX) 発光の空間プロファイル. (a) と (b), (c) と (d), (e) と (f) がそれぞれ同一アイランドから得られたプロファイルである.

び2つのピークのエネルギー差より, それぞれがアイランドに閉じ込められた励起子 (X, $E=1.6088$ eV), 励起子分子 (XX, $E=1.6057$ eV) からの発光であることを確認している. 励起子分子とは, 2つの励起子による束縛状態であり (水素原子と水素分子の関係に類似), X と XX のピークのエネルギー差はその束縛エネルギーに対応する. 励起子分子はアイランド内に同時に2つの励起子が存在するときに形成され, その確率は励起強度に対して2乗で増大する. 続いて, さまざまな量子アイランドにおいて X, XX のそれぞれのピーク信号に対して二次元的な空間発光分布を画像化した結果が図8である. 本実験の空間分解能 (30 nm) よりもイメージサイズが大きいこと, イメージの形状が特定の結晶軸方向を向いた楕円形になっている (この事実は STM によってすでに報告されている) ことから, アイランド形状を反映した PL 発光プロファイルを観察していることがわかる.

またいずれのドットにおいても, 明らかに XX のほうが X よりもイメージサイズが小さい. この結果を定量的に解釈するため, 理想的な円形の GaAs 量子ディスクを仮定し, 励起子状態 (X) と基底状態間, ならびに励起子分子状態 (XX) と励起子状態 (X) 間の遷移についての分極場を計算した. 基本的に前者は閉じ込めを受けた励起子の包絡関数, 一方後者は励起子分子と励起子のそれぞれの包絡関数の重なり積分を反映することになる. ここでは

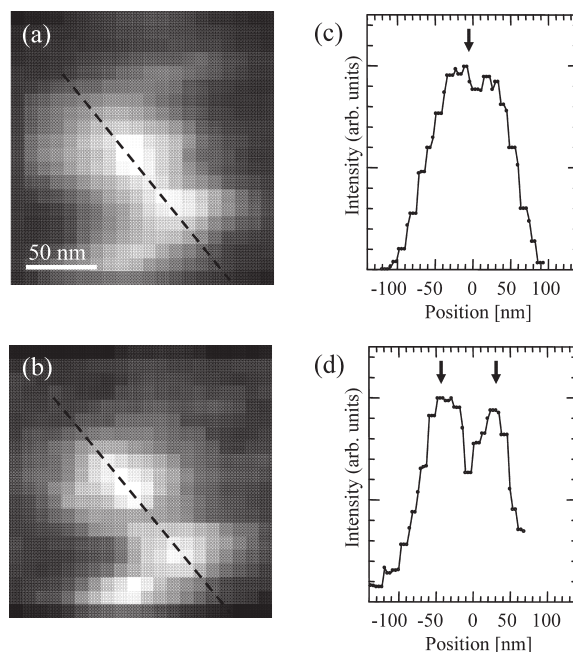


図 9 (a), (b) やや複雑な形状の量子アイランドにおける励起子とその励起状態からの PL 発光の空間プロファイル. (c), (d) 画像の点線に沿った PL 信号強度の断面プロファイル.

計算結果は省略するが, 実験結果と定量的によい一致を示していることが確認された¹²⁾. 以上の結果を総合して, 今回筆者らは, 量子アイランドに閉じ込められた励起子重心運動の波動関数の可視化に成功したと結論付けた.

図9 (a), (b) はそれぞれ, あるアイランドの励起子とその励起状態に関する同様のイメージングの結果である¹³⁾. ここで観測されているアイランドは, 上で示したような単純な楕円形状をしているものではなく, 複雑な形をしていることが画像からわかる. 以前なされた STM 測定の結果によれば, アイランドの形状は必ずしも楕円形状に近いものだけでなく, 複雑な形状も確認されており, ここで得られた発光イメージ形状も妥当なものである. 注目すべきは, 図9 (c) に示すように, 基底状態の発光断面プロファイルは1つのピークしかもたない単純な構造であるのに対し, 図9 (d) の励起状態のプロファイルには, はっきりと2つのピークが観測されていることである. つまり, アイランドに閉じ込められた励起子の励起状態が節をもった波動関数であることを, 発光イメージングを通して観測することができている. 今後は波動関数の位相までを含めたマッピングをおこない, よりクリアな結果を得たいと考えている.

以上のように, 近接場光学プローブというナノスケールの光源の開発によって, これまでの光と電子の相互作用の

スキームを超えた、新しい量子状態の観測・制御方法をわれわれは手にすることができた。これはまた、光を使ってものをみるという最も基本的な行為について興味深く本質的な問題を提起している。ここで試みた波動関数のマッピングはそのほんの入り口にすぎず、今後、このような実験や考察から新しいアイデアが生まれ、量子デバイスや分子デバイス創成に生かされていくことを期待したい。

今回の光学論文賞の対象となった研究成果は、多くの方々のご協力のもとで得られたものである。NSOMプローブの開発にあたっては、東京大学・大津元一教授、神奈川県科学技術アカデミー (KAST)・物部秀二氏による成果をもとに開発を進めた。実験にあたっては、KAST (現京都大学)・松田一成氏を中心に、KAST・穂坂紀子氏、酒井優氏にご尽力いただいた。また、筑波大学・野村晋太郎助教授、理化学研究所・三原勝氏、東京工業大学・青柳克信教授には試料についてサポートいただき、京都工芸繊維大学・高河原俊秀教授には理論計算をお願いした。これらの方々に改めてお礼申し上げたい。

文 献

- 1) 大津元一, 河田 聡, 堀 裕和 (編): ナノ光工学ハンドブック (朝倉書店, 2002).
- 2) 特集「局在プラズモン共鳴」, 光学, **33** (2004) 152-182.
- 3) 河田 聡, 井上康志: “近接場と非線形のナノフォトニクス”, 応用物理, **71** (2002) 653-663.
- 4) T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu, N. Saito and J. Kusano:

- “Tailoring a high-transmission fiber probe for photon scanning tunneling microscope,” Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 2612-2614.
- 5) H. Nakamura, T. Sato, H. Kambe, K. Sawada and T. Saiki: “Design and optimization of tapered structure of near-field fiber probe based on finite-difference time-domain simulation,” J. Microsc., **202** (2001) 50-52.
 - 6) T. Saiki and K. Matsuda: “Near-field optical fiber probe optimized for illumination-collection hybrid mode operation,” Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 2773-2775.
 - 7) N. Hosaka and T. Saiki: “Near-field fluorescence imaging of single molecules with a resolution in the range of 10 nm,” J. Microsc., **202** (2001) 362-364.
 - 8) K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara and Y. Aoyagi: “Near-field photoluminescence imaging of single semiconductor quantum constituents with a spatial resolution of 30 nm,” Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 2291-2293.
 - 9) T. Saiki and Y. Narita: “Nano-imaging spectroscopy: Recent advances in near-field scanning optical microscopy,” JSAP Int., **5** (2002) 22-29.
 - 10) 齋木敏治, 戸田泰則: ナノスケールの光物性 (オーム社, 2004) pp. 183-194.
 - 11) K. Cho, Y. Ohfuti and K. Arima: “Theory of resonant SNOM,” Surf. Sci., **363** (1996) 378-384.
 - 12) K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair and T. Takagahara: “Near-field optical mapping of exciton wave function in a GaAs quantum dot,” Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 177401.
 - 13) T. Saiki, K. Matsuda, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair and T. Takagahara: “Nano-optical probing of exciton wave-functions confined in a GaAs quantum dot,” J. Electron Microsc., **53** (2004) 193-201.

(2005年5月30日受理)