

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

極限光ナノプローブによる半導体ナノ構造の波動関数イメージング・操作課題名を記入。

### 2 研究者氏名:

松田一成

### 3 研究のねらい:

今日、ナノマテリアルの光学的性質・機能性を調べたいという要求に対して、高い空間分解能をもつ近接場光学顕微鏡の実現と、その特徴を生かした新しい光学計測手法の開発が求められている。これまで近接場光学顕微鏡は、光波長の数分の一程度の空間分解能で半導体ナノ構造の研究に利用され、ある一定の成果を挙げてきた。しかしながら、それらから得られる結果や情報は、回折光学系を用いた顕微分光の単なる延長であり、本当の意味での光ナノプローブとしての利点を生かしきれていないこと、またその低い空間分解能がゆえに測定対象が限られているのが現状である。そこで本研究では、近接場光学顕微鏡の心臓部分であるファイバークロウの形状を最適化し、また局所電場増強などを積極的に利用することで、近接場光学顕微鏡の分解能を極限まで高めた“極限光ナノプローブ”を実現することを試みた。

一方、量子ドットに代表される半導体ナノ構造において、閉じ込められた電子、正孔(励起子)の波動関数の様子は、光学遷移エネルギーや遷移確率(振動子強度)といった物性に大きく影響する。また、半導体ナノ構造をベースにした量子情報処理や量子演算などの量子光デバイスでは、光で励起子の量子状態を制御し機能させるため、固有状態の波動関数の形状や拡がりを理解することが求められている。このように半導体ナノ構造において、励起子の波動関数を理解することは基礎物性という観点のみならず、光、電子デバイスの設計、創成において最も基本的かつ重要であるにもかかわらず、これまで十分な光ナノプローブがないがために波動関数そのものを実験的に測定することは困難であった。そこで本研究では、極限光ナノプローブで初めて可能となる、半導体ナノ構造の励起子波動関数を実空間上で直接可視化(イメージング)するという新たな手法を開発するとともに、ナノスケールの光であることによって露になる新しい光と電子系との相互作用を介し、物性を制御・操作することを目指した。

### 4 研究成果:

#### 1. 近接場光学顕微鏡イメージングの高分解能化

##### 1-1. 開口型近接場光学顕微鏡のファイバークロウ最適化のための計算機シミュレーション

開口型の近接場光学顕微鏡では、空間分解能を決める主要因はプローブ先端の開口径であり、言い換えれば極めて小さい開口径をもつプローブを利用すれば、原理的にいくらかでも高い空間分解能が出せることになる。しかし従来から、プローブにおける遮光金属膜からの光の染み出し(例えば、金では 30-50 nm(可視光領域))が分解能を律則し、空間分解能 30nm 以下の領域に到達するのは困難ではないか、という議論があった。これらを踏まえシミュレーションで到達可能な空間分解能を予測し、分解能を高めるために最適な条件を導き出した。

ここではプローブ先端での電場強度分布を、マックスウェル方程式を有限差分時間領域(Finite Difference Time-Domain (FDTD))法で解き、近接場光のスポットサイズ(空間分解)をシミュレーションした。まず図 1(a)に、時間軸上で積分した電場光強度の分布を z 軸方向にスライスした結果を示す。これを見ると、入射光電場(E)と平行な配置で観測した場合には、プローブ開口の金属エッジ両端部分において強い光電場が生じ空間的に強く局在していることがわかる。一方、入射光電場と垂直な場合では開口直下の中心付近に強い電場強度をもっていることがわかる。さらに平面(xy)方向とともに、z 軸方向についても電場分布が狭い空間領域に局在しており、xy 方向には 9nm、z 方向も同程度のサイズの非常に小さな近接場光が発生していることがわかった。

次に、入射光の波長を変えながら開口近傍での近接場光強度の振る舞いを、遮光金属膜として Au の場合について調べたものを図 1(b)に示す。その結果、670nm 近傍において偏光に強く依

存し、かつ共鳴的に電場光強度が増大していることがわかる。また金属膜としてAgではAuよりもさらに顕著に410nm近傍で共鳴的に電場強度が増大し、その共鳴波長では非共鳴の場合に比べ、増強度はおよそ $10^2$ – $10^4$ 倍にも及んでいることがわかった。

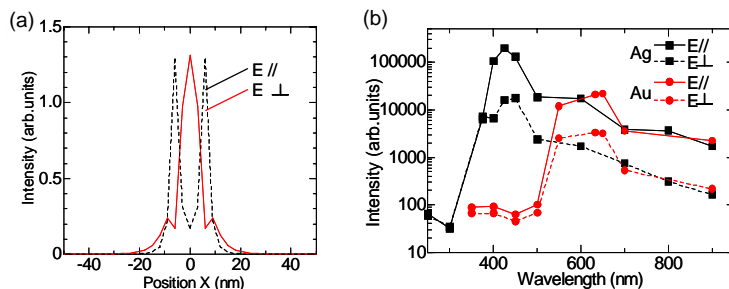


図1 (a)開口近傍の電場光強度分布。(b)電場強度の入射波長依存。

このように入射波長に依存して

著しい共鳴増大を示すことや、偏光に強く依存することから、開口近傍で局在プラズモン励起による局所電場の増大が起こっていることが明らかとなった。

この結果は、開口型の近接場光学顕微鏡において金属膜からの光の染み出し(侵入長程度)が分解能を律則するという予測に対し、局在プラズモンによる電場増強を利用することで、この制限を越えスポットサイズが9 nmの近接場光が発生できることを示している。つまり、開口型近接場光学顕微鏡において最大の問題点である明るさが、入射波長やプローブ形状を最適化することで劇的に向上できる可能性があることを示している。

### 1-2. 近接場光学顕微鏡イメージングの高分解能化

次に、実際にどの程度の高分解能化が可能であることを確かめるために、蛍光分子を標識としてイメージング測定を行った。ファイバープローブの先端角度、テーパー形状、遮光金属膜(Au)はシミュレーションモデルと同じに設定し、また上記の結果から得られた電場増強が期待できる632.8nmで励起が可能で、かつ高い蛍光量子効率をもつCy5.5を用いた。図2(a)に示すように広いエリアでは複数の蛍光スポットが観測され、各スポットは単一のCy5.5の蛍光に対応する。この状況において、蛍光分子の大きさは分解能に比べ極めて小さく、理想的な点光源としてみなしてよい。そのため、イメージから得られたスポットサイズの大きさが近接場光学顕微鏡の空間分解能に対応する。図2(b)とその挿入図に示すように断面強度プロファイルから得られた半値全幅で定義されるスポットサイズは、およそ20 nmであり空間分解能として20 nmが達成されていることがわかる。これは、この波長域での光の染み出しに比べ小さい値であり、分解能が光の染み出し深さで律則されているわけでないという、有限差分時間領域法によるシミュレーションの結果を裏付けている。

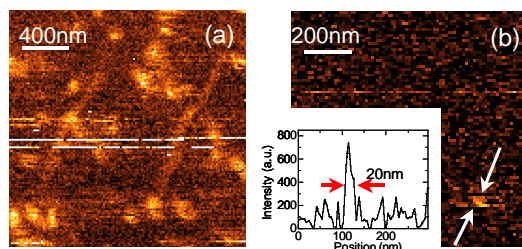


図2 (a), (b)Cy5.5の室温での蛍光イメージ。挿入図は矢印の場所での断面強度プロファイルを示している。

## 2. 半導体量子ドットに閉じ込められた励起子の波動関数マッピング

### 1-1. 励起子波動関数の実空間イメージング

半導体ナノ構造において、その電子状態を明らかにすることは基礎物性という観点のみならず、光、電子デバイスの設計、創成において最も基本的かつ重要な事項である。これまでの多くの研究は、エネルギー・時間領域の分光テクニックを利用し、系の固有状態のエネルギーや時間的コヒーレンスを調べ、理論モデルと比較することで行われてきた。しかしながら、理論計算で扱いにくいポテンシャルが複雑な現実の系や複数のナノ構造が結合した系などでは、固有状態の波動関数の形状や拡がりそのものを理解することが必要であり、言い換えればこれまで実験的には実現していない波動関数を実空間で観察する技術が必要である。そこで本研究では、薄い量子井戸中にできた厚さが1ML(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量子ドットを測定ターゲットとし、波動関数の実空間イメージングを試みた。

まず、単一の GaAs 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 3(a)に示す。1 W/cm<sup>2</sup> 以下の弱励起条件では、1.6088 eVに単一発光ピーク(X)のみが観測されている。このピーク(X)は、図 3(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、励起子の再結合発光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 3(b))ピーク(XX)が観測される。このピークは、励起子発光とのエネルギー差(結合エネルギー)が 3.1meV 程度であることや励起強度の依存性から、励起子分子からのものであることがわかる。また、励起子発光の高エネルギー側に見られるピーク(X\*)は励起子励起状態からの発光である。

次に、図 4(a)-(c)に異なる発光エネルギーでモニターし得られた励起子発光(X)イメージを示す。エネルギーを変えると空間的に異なる場所に存在する量子ドットが発光している様子がわかる。さらに、空間スケールを拡大し得られた励起子発光(X)と励起子分子発光(XX)の空間分布を図 5(a), (b)に示す。特に、励起子発光イメージは[-110]結晶軸方向に伸びた形状をしていることがわかる。これは、STM 測定で確認されている[-110]軸方向に量子ドットが伸びた異方的な形をしていることを反映している。つまり、その中に閉じ込められている励起子が感じるポテンシャルが異方的であり、その様子が光学的なイメージで直接見えていることに対応する。さらに、得られた発光イメージのサイズはおよそ 100 nm 程度であり、ここで測定に用いている近接場光学顕微鏡の空間分解能 30 nm より大きくイメージされていることである。これらのことは、励起子発光イメージとして捉えられているものは、量子ドットに閉じ込められた励起子重心運動の波動関数のマッピングに対応することを表している。

### 1-2. 励起子分子の波動関数イメージング

次に着目すべきは、励起子と励起子分子の発光イメージ(図 6(b), 6(a))では空間分布が異なり、励起子分子のイメージのサイズは、励起子のそれと比べ一回り小さくなっていることである。ここで詳しく励起子、励起子分子発光イメージの物理的な起源を理論計算の結果と合わせ議論する。理論では光学遷移に伴って生じる量子ドット周辺の光近接場を計算し、発光強度はプローブ開口によって検出される分極場の二乗に比例するとして扱っている。計算された分極場は励起子発光では、直接励起子の重心運動の包絡関数に対応する。その一方で、励起子分子では励起子分子始状態から励起子終状態への遷移行列から導かれ、励起子分子を形成する二つの励起子間の空間的な相関に対応していることがわかった。実際に、実験に合わせたパラメータで励起子と励起子分子の分極場の二乗を計算すると、実験結果と同様励起子分子の発光プロファイルが励起子のそれよりも空間的に局在している様子

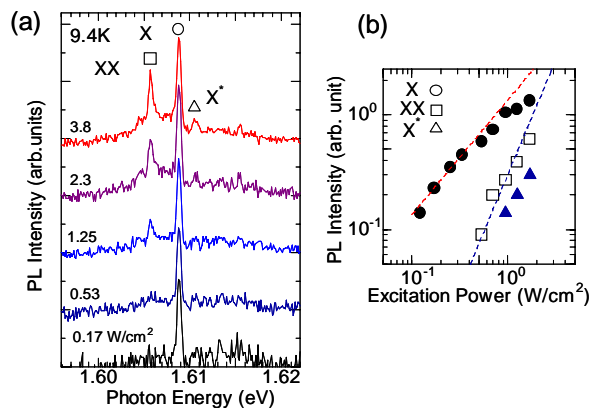


図 3 (a)単一 GaAs アイランドの様々な励起強度での発光スペクトル。(b)発光スペクトルピーク(X,XX,X\*)強度の励起パワー依存性。

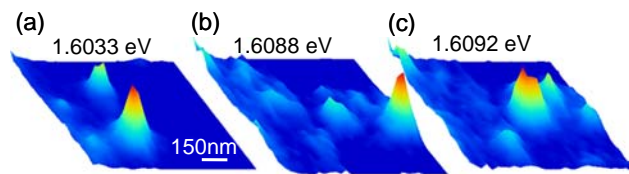


図 4 (a),(b),(c)単一 GaAs アイランドの様々なエネルギーでモニターされた励起子発光イメージ。

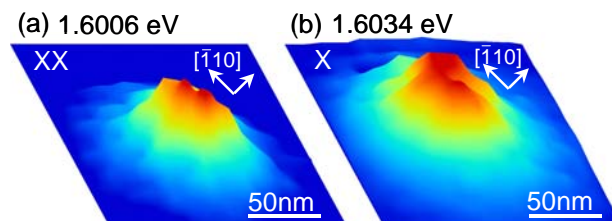


図 5 励起子発光(X)と励起子分子(XX)発光イメージ。イメージの大きさは、190×190 nm。

が再現できることがわかった。また、励起子発光の拡がり規格化された励起子分子発光の拡がりの値は、0.76 と見積もられ、実験結果から得られた励起子分子/励起子発光サイズ比 0.72 程度とよく一致していることがわかった。以上の理論計算による支持及び、得られた実験事実(1.近接場光学顕微鏡の分解能よりも大きな発光イメージ、2.量子ドット形状を反映した光学イメージが得られていること)から、近接場光学顕微鏡による観察によって励起子の重心運動の波動関数が実空間上でマッピングされた結論することができた。

### 1-3. 励起子励起状態の波動関数マッピング

図 6(a),(b)はそれぞれ、励起子(X)と励起子励起状態(X\*)の高分解能発光イメージを示している。ここで、観測されている量子ドットは単純な楕円形状をしていいるのではなく、複雑な形をしていいることがイメージからわかる。ここで注目すべきは、図 6(c)に示すように励起子発光プロファイルには 1 つのピークしかないにもかかわらず、図 6(d)の励起子励起状態のプロファイルには 2 つのピークが観測されていることである。これは励起子励起状態では、節のある  $p$  軌道的な対称性を持つ波動関数であることを実験的に示している。なお、対称性の高い理想的な系においては中心対称なリング状になるべきであるが、量子ドット形状の対称性が落ちていいるためこのような波動関数形状をしていいると考えられる。

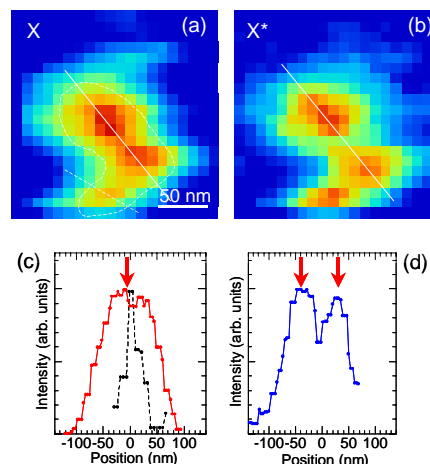


図 6 (a),(b)励起子(X)と励起子励起状態(X\*)の発光イメージ。(c), (d)実線での断面強度プロファイルを示す。

一方で、このような波動関数形状をもつ励起子励起状態から基底状態への光学遷移は、通常伝播光では双極子禁制でありその振動子強度は極めて小さいはずである。しかしながらナノスケール光では、双極子禁制な光学遷移であっても、プローブが包絡関数の節以外の場所では光学遷移が起こり、観測することが可能である。つまり、禁制な遷移であっても、ナノスケール光源を利用すれば一部許容となりその固有状態に光学的にアクセスすることが実験的に可能であることを示している。これはまた、ナノスケールの光であることによって初めて露になる光と電子系との相互作用を介して起こる現象であり、光スポットのサイズを変えるだけで遷移の振動子強度などの系の物性を制御・操作しうる、という新しいルートを提示していることになる。

## 5 自己評価:

### 1. 近接場光学顕微鏡イメージングの高分解能化

#### 1. 開口型近接場光学顕微鏡のファイバープローブ最適化のための計算機シミュレーション

研究を開始するにあたり、開口型の近接場光学顕微鏡では、プローブにおける遮光金属膜からの光の染み出しが分解能を律則し、空間分解能 30 nm 以下の領域に到達するのは困難ではないか、という議論があった。これらを踏まえシミュレーションで、金属膜の局在プラズモン共鳴に入射波長を合わせることによって、10 nm 以下のサイズの近接場光が形成できること(10 nm 以下の空間分解能)、局所電場増強によって非共鳴に比べ最大で  $10^2$ - $10^4$  倍の強度の増大が可能であることが明らかとなった。この結果は、入射波長に制約が課せられるデメリットはあるものの、開口型の近接場光学顕微鏡を使っているすべてのユーザーが問題として感じている顕微鏡としての“明るさ”について、分解能を犠牲とすることなく大幅に改善しうることを意味し、重要な指針であると考えていいる。

#### 1-2. 近接場光学顕微鏡イメージングの高分解能化

既に述べたようにシミュレーションでは、10 nm を切る分解能に到達可能であることがわかったが、現時点で実験的に示すことができた空間分解能は 20 nm 程度であり、当初の目標であった数 nm レベルまで到達できなかったのはやはり不十分であったと考えていいる。さきがけ期間内での、

所属機関の移動、研究体制の再立ち上げの影響が、この研究項目で十分な成果を上げることができなかった一つの理由であると考えられる。一方で、技術的な理由として、分解能を評価するための標識として用いた蛍光分子がイメージング測定を行う際の光励起によって蛍光消光し、安定した状態でかつ同一条件で繰り返し測定することができないことが挙げられる。これを回避するためには、より蛍光(発光)消光しにくいと考えられる半導体量子ドットや金属クラスターなどを利用することが考えられる。また、電場の増強を利用するには極めて鋭い開口エッジをつくりだす必要があるが、今の遮光金属膜作製法であるイオンスパッターでは 20 nm 程度のグレインからなる凹凸が存在し、鋭い開口エッジを作り出す妨げとなっている。そのため、Cr バッファ層を積んでから Au を蒸着するなどして、数 nm 以下のより平坦性の高い金属遮光膜をもつプローブを作製することが一つの解決策であろう。

## 2. 半導体量子ドットに閉じ込められた励起子の波動関数マッピング

### 1-1. 励起子の波動関数マッピング

これまでの近接場光学顕微鏡を利用した半導体ナノ構造の研究では、その低い空間分解能がゆえに主として周波数・時間軸領域で得られる分光情報をもとに系の固有状態のエネルギーや時間的コヒーレンスを調べ、理論モデルと比較することで行われてきた。これに対して、近接場光学顕微鏡の分解能を高めることで実現した“光ナノプローブ”によって、最も直感的に理解しやすい空間情報と分光スペクトルを組み合わせた“ナノイメージング分光”という新たな手法を開発・発展させ、既存の(分解能が低い)近接場分光とは質的に違う情報をもたらすことができたと考えている。本プロジェクトの研究課題として設定したように、この光ナノプローブの特徴を生かし、量子ドットに閉じ込められた励起子重心運動の波動関数を実空間でのイメージングすることに世界に先駆けて成功したことは一つ大きな成果・進展であると考えている。むろん、系が単純かつ対称性が高い場合には容易に波動関数が計算できるが、対称性が低くポテンシャルが複雑な現実の系(例えば研究成果 1-3 の量子ドットなど)のように理論計算で扱いにくい系では、やはり実験的に波動関数の形状や拡がりがわかるという意義は大きいであろう。一方で、この手法をさらに展開するには、よりサイズの小さい半導体ナノ構造(例えば、自己形成量子ドット)などで行う必要があり、技術的にはさらに高い空間分解能が必要であり、今後の課題とすべきであると考えている。

### 1-2. 励起子励起状態の波動関数マッピング

さらにこの技術を発展させる形で行った励起子励起状態の波動関数イメージでは、波動関数が節を持った  $p$  軌道的な対称性を持っていることを実験的に示すことができ、これは手法のアドバンテージを十分示すことができた。一方で、このような波動関数形状をもつ光学遷移は、通常伝播光では双極子禁制でありその振動子強度は極めて小さいはずである。にもかかわらず予想外に観測することができたのは、ナノスケールの光(光ナノプローブ)を利用すれば一部遷移が許容となり、その固有状態に光学的にアクセスすることが実験的に可能であることを意味している。これは、ナノの光であることによって初めて露になった新しい光と電子系との相互作用を介して起こる現象であり、光スポットのサイズを変えるだけで遷移の振動子強度など系の物性を制御・操作するという新しいルートを提示していることになる。

## 3. 半導体ナノ構造におけるナノイメージング分光

スペースの関係上詳しくは記載をしなかったが、ナノイメージング分光をいくつかの半導体ナノ構造の物性を解明するために適用した。特に、次世代の半導体レーザーの材料である、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  では N の不均一に起因する N クラスターの存在と N がランダムに分布する相分離が起こること(原著論文成果 3.)、また電場誘起の量子ドット構造において局所状態密度マッピングが可能であること(原著論文成果 1.)などが、ナノイメージング分光を通して明らかとなり、この手法の有用性を示すことができたと考えている。

## 4. その他

ナノと物性領域では様々な分野の研究者が参加しており、異分野の研究者との領域会議などを通じての交流・議論は大変有意義なものであった。特に、領域会議を通じてカーボンナノチューブ

について興味をもち、これがナノチューブの研究を始めるきっかけとなり一部成果(原著論文成果2)あげることができたことは私自身非常によい経験となった。

#### 6 研究総括の見解:

波長によって分解能が制限される光学顕微鏡を超えた近接場顕微鏡の格段の性能向上と新しい応用を研究の目的としている。従来公表されていた分解能100nmを大幅に上回る30nmの分解能を実現することが出来た。

主要な研究成果として次の3点を挙げる事が出来る。第1に先端を尖らせたファイバークローブを覆う遮光金属膜の表皮効果を理論的に解析し、局在プラズモン共鳴の利用によって100倍以上の増強が可能であることを示すとともに、プローブの最適化を図って最小分解能20nmを達成したこと、第2に半導体量子ドットに閉じ込められた励起子波動関数のマッピングを行い、孤立した励起子と励起子分子の空間分布の違いを見出したこと;第3に局在光電磁場による禁制則緩和を利用して励起子の励起準位を測定したこと、である。また、これらの成果を発展させて、生体物質への適用を視野に入れたナノイメージ分光システムを開発中である。

研究の成果は8篇の国際学術誌への原著論文、5篇の解説論文、9件の招待講演などで公表され、また、光科学技術研究振興財団から研究表彰を受けている。全体として当初の予想を超える成果が得られたと判断する。

#### 7 主な論文等:

原著論文:(原著論文8件、解説・総説6件)

1. K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, and Y. Aoyagi, "Local density of states mapping of a field-induced quantum dot by near-field photoluminescence microscopy" *Applied Physics Letters* **87**, (2005), 043112-1-043112-3.
2. K. Matsuda, Y. Kanemitsu, K. Irie, T. Saiki, T. Someya, Y. Miyauchi and S. Maruyama, "Photoluminescence intermittency in an individual single-walled carbon nanotube at room temperature" *Applied Physics Letters* **86**, (2005) 123116-1-123116-3.
3. K. Matsuda, T. Saiki, T. Yamada, and T. Ishizuka, "Direct optical observation of compositional fluctuation in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> by near-field photoluminescence spectroscopy and microscopy with high spatial resolution" *Applied Physics Letters* **85**, (2004) 3077-3079.
4. K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair, and T. Takagahara, "Near-field optical mapping of exciton wave functions in a GaAs quantum dot" *Physical Review Letters* **91**, (2003) 177401-1-177401-4.
5. K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Saito, and K. Nishi, "Carrier-carrier interaction in single InGaAs quantum dots at room temperature investigated by near-field scanning optical microscope" *Applied Physics Letters* **83**, (2003) 2250-2252.

特許:(1件)

1. 発明者:松田一成、斎木敏治、穂坂紀子  
発明の名称:近接場光学顕微鏡  
出願人:JST, 神奈川科学技術アカデミー  
出願番号(出願日):特願2004-20432(2004年1月28日)  
公開番号(公開日):特開2005-214745(2005年8月11日)

受賞:(1件)

1. 松田一成 光科学技術研究振興財団 研究表彰 "Near-field optical mapping of exciton wave function in a GaAs quantum dot" 2004年3月

招待講演:(国際会議5件、国内会議4件)

1. K. Matsuda, "Nano-imaging spectroscopy of semiconductor quantum structures", 4th

MEXT(Ministry of Education,Culture, Sports, Science and Technology)–NSF(National Science Foundation) Joint Symposium “Nano–photonics”, 25–27 October 2004, Tokyo.

2. K. Matsuda, “Real–space mapping of exciton wave function in a GaAs quantum dot by near–field imaging spectroscopy”, 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON 2004), 6–9 July 2004, Cracow, Poland.
3. K. Matsuda, “Near–field optical mapping of exciton and biexciton wavefunctions confined in a semiconductor quantum dot”, Conference on Lasers and Electro–Optics/International Quantum Electronics Conference (QLEO/IQEC 2004), 18–21 May 2004, San Francisco, California, USA.
4. K. Matsuda, “ Advanced nano–scale optical spectroscopy of semiconductor quantum structures“, 1st International Symposium “Synchrotron Radiation Nanomaterials Science and Technology”, 15–17 March 2004, Tokyo, Japan.
5. K. Matsuda, “Near–field optical probing of exciton wavefunctions in a semiconductor quantum dot” 1st International Symposium of Active–nano Characterization and Technique (ANCT 2003) 11–14 November, 2003, Tsukuba, Japan.