近接場波動関数マッピングの原理と 半導体量子ドット分光への応用

齋 木 敏 治

慶應義塾大学理工学部電子工学科 ☎ 223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

(2009 年 8 月 7 日受理)

Near-field Optical Wavefunction Mapping and Its Application to Single Quantum Dot Spectroscopy

Toshiharu SAIKI

Department of Electronics and Electrical Engineering, Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522

(Received August 7, 2009)

Currently, near-field scanning optical microscopy offers a spatial resolution down to 10–30 nm. High resolution imaging spectroscopy enables us to visualize the exciton wavefunctions confined in semiconductor quantum structures. In this article, the principle of near-field optical wavefunction mapping is described. Then as an application, we performed mapping out of exciton and biexciton wavefunctions in single GaAs quantum dots. Significant displacement of the center of emission profiles was found, in contrast to the usual difference in the emission profiles of an exciton and a biexciton. By conducting a numerical calculation, such a displacement could be reproduced by introducing a shallow potential dip, which causes a significant difference in the penetration of the wavefunctions into the barrier. Precise mapping of exciton and biexciton wavefunctions of quantum-confined structures will provide a good probe for weakly localized states due to local strain and disorder.

KEYWORDS : near-field scanning optical microscopy, wavefunction mapping, quantum dot, exciton

1. は じ め に

バルクの半導体の中を伝導電子は自由に動き回ることができ、その運動エネルギーも自由な値をとることができる。しかし電子がナノスケールの箱に閉じ込められると、波としての性質が前面にあらわれ、様相が大きく変わる。電子は箱の壁で反射を繰り返すが、干渉の結果として定在波を形成するような波長をもつ電子だけが存在を許される。つまり、波長が限定されることに伴い、電子のとり得るエネルギーは完全に飛び飛びとなり、あたかも原子のような性質を示す¹⁾。このようなナノスケールの箱は通常量子ドットと呼ばれ、ナノ加工技術や結晶成長技術を駆使して作製される。エネルギーが離散的と

なることから私たちが受ける恩恵は非常に大きく、フォノンとの相互作用が抑制されることにより光学スペクトルは鋭くなり、光とコヒーレントに相互作用できる時間が延命化する。さらに、量子ドットでは電子と正孔が狭い空間に閉じ込められるため、それらの相互作用が増強される点も重要である。これらの特徴を活かすことにより、量子ドットはナノ発光体、半導体レーザの増幅媒質として実用化され、さらに量子情報通信、量子情報処理デバイスとしての応用も期待されている。

実際に作製された量子ドットの性能を評価する上で、個々のドットに対する発光スペクトル測定が最も頻繁に利用される。発光スペクトルの波長から量子ドットの大きさを推定でき、またスペクトル幅はドットの品質を強く反映する。素性が良く理解されている量子ドットの評価法としては、これで満足いく場合も多い。しかし実際

Fig. 1. Single quantum dot spectroscopy using a far-field optical microscope (a) and a near-field optical microscope.

には、ドットの形状はすべて一様ではなく、ドット内部で特異的なポテンシャル構造が形成されていたり、あるいは局所的な電界が摂動として存在する場合もある。このような状況を発光スペクトルだけから判断することは難しく、その理解のためには波動関数の実空間情報が必要となる。ただし、量子ドットのサイズは大きくともせいぜい 100 nm 程度であり、通常の顕微鏡下での空間分解能では波動関数の情報を取得することは原理的に不可能である (Fig. 1 (a))。一方、光ファイバを先鋭化したプローブを利用する近接場光学顕微鏡 (Near-field scanning optical microscope; NSOM)²⁾ は、その空間分解能が 10-30 nm に達しており、量子ドット内部での局所的な光学応答をプローブ位置の関数としてマッピングすることが可能である (Fig. 1 (b))。本稿では、ナノスケールの光源を用いた量子構造中の電子波動関数マッピングの原理を説明し、具体的な測定例として GaAs 量子ドットにおける弱局在ポテンシャルの可視化についてご紹介したい。

2. 近接場波動関数マッピングの原理

波動関数マッピングの原理の説明に先立ち、非局所応答という概念について理解しておいていただきたい³⁾。半導体における通常の状態では、ある位置に誘起される分極 P の大きさは、その場所における電場 E によってのみ決定される。すなわち、

$$P(\mathbf{r}, \omega) = \chi(\mathbf{r}; \omega) E(\mathbf{r}) \quad (1)$$

という局所応答であると考えて差し支えない。しかし量子ドットのように系全体に波動関数 (コヒーレントな分極) がひとつながりできれいに広がっている場合、ある位置での局所的な光の照射は量子ドット全体に分極を誘起する。言い換えれば、ある位置に誘起される分極は、

Fig. 2. Nonlocal optical response in a quantum dot (QD) with a nano-scale light source. (a) Confinement of the center-of-mass motion of exciton in the QD. The center-of-mass wavefunctions of the lowest and the second lowest quantum states are illustrated. The arrows indicate instantaneous magnitude and direction of the polarization. Excitation of the QD using a single nano-scale light source (b) and using two sources located at the symmetrical positions with respect to the center of QD. The wavefunctions illustrated with a solid line correspond to the allowed transition, whereas that with a dotted line to the forbidden transition.

それ以外の場所の電場の影響も受けることになり、

$$P(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) E(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2)$$

という応答の非局所性があらわれる。

この非局所応答という概念は数式だけではややわかりにくいので、ここでは Fig. 2 を通して、その具体的なイメージをつかんでいただきたいと思います。簡単のために、例えば分子性結晶のように、電子励起は分子内で起こるが、隣り合う分子の双極子間相互作用を通じて、励起が結晶全体に広がっている系を考える。分子内励起 (励起子) は結晶を自由に動き回るが、ナノスケールの結晶 (量子ドット) の場合は、その運動が制限され、飛び飛びのエネルギー準位をとることとなる。Fig. 2 (a) には励起子の重心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 (ある瞬間の分極の大きさ、方向も一緒に書き込んである)。今、Fig. 2 (b) のように、量子ドットのサイズよりも小さなナノ光源 (近接場プローブ) を図の A の位置に置き、各準位に共鳴する波長の光をドットの一部のみに照射する。照射は局所的であるが、励起はドット全体に広がり、光が当たっていないところにも分極が発生することになる。続いて Fig. 2 (c) のように、もう一つ同じ光源 (光の位相も A と揃っているとすると) を B の位置にも置くとしよう。すると、

最低準位, 第一励起準位ではまったく異なる光学遷移が起こる。最低準位の場合は, A の位置での励起と B の位置での励起が強め合って, 分極の大きさが2倍になる。それに対し, 第一励起準位の場合は, A と B の位置で波動関数の符号が逆転している (分極が反対方向を向いている) ため, 分極は消滅する。つまり, A の光源で励起された分極振動は, B の位置では光源の電場の振動と逆位相になっているため打ち消し合ってしまう。なお, ナノ光源を一行に密に並べた場合も, 対称性を考えると同様の結果が導かれる。これは空間的に一様な光照射と等価になり, いわゆる光学遷移の選択則が得られる。つまり通常の光では, 最低準位への遷移は許容であるが, 第一励起準位への遷移は禁制である。以上の簡単な考察から推測されるように, ある位置での分極は, その場所での電場だけでは決まらず, 波動関数が広がっている領域の他の場所の電場にも依存する。これが非局所応答とよばれる概念である。

ではここから, ナノ光源を用いた波動関数マッピングの原理について説明したい。Fig. 3 (a), (b) は量子ドットに閉じ込められた励起子の重心運動の波動関数を最低準位, 第一励起準位について描いたものであり, 基本的には Fig. 2 と同様のものと考えていただきたい。Fig. 3 (c), (d) には古典的なモデルとの対比として, バネでつながれた連成振り子の基準モードを示す。振り子どうしをつなぐバネが双極子間相互作用の役割を果たしており, 励起 (振り子の振動) が系全体に広がっているという状況を作り出している。量子力学に従うと, 着目している準位への光遷移が許される (その基準モードが励

振される) 可否かは, 個々の分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 (Fig. 3 (a), (b) の矢印を電場分布に応じて重み付けをした後, ベクトルの的に足し算する) ことによって知ることができる。すなわち,

$$\alpha(\mathbf{R}) = \left| \int \Psi(\mathbf{r}) E(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (3)$$

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 ($\alpha(\mathbf{R})$ は例えば光吸収強度に比例する)。ここで $\Psi(\mathbf{r})$ は励起子の波動関数, $E(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ は $\mathbf{R}$ を原点とした光源の電場分布である。

通常の遠隔場による光励起の場合, 量子ドットは波長よりもずっと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。この状況は古典モデルでは, 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 (3) 式中の $E(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ は $\Psi(\mathbf{r})$ よりも遙かに広く分布し, 量子ドット内では一定値とみなすことができる。結果, $\alpha(\mathbf{R})$ は波動関数のみの積分値 $|\int \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}|^2$ を反映することとなる ($\mathbf{R}$ に対する依存性も消えてしまう)。例えば Fig. 3 (a) の場合, 積分はある有限の値をとるが, Fig. 3 (b) の場合にはゼロとなってしまう。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で反対符号であるため, 全体を積分するとキャンセルするということである。古典モデルで説明すると, すべての振り子を同時に同位相で振動させても, Fig. 3 (d) のような反対称のモードは決して励振できないことに対応する。これらは先ほどの光学遷移の選択則と同じことを意味する。

一方, ここでナノスケールの光源を利用すると状況は大きく変わる。簡単のため, ナノ光源を空間的なデルタ関数と考え, (3) の積分の中で $E(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \propto \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ であることから, $\alpha(\mathbf{R}) \propto |\Psi(\mathbf{R})|^2$ 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, ナノ光源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。また遠隔場による一様な光照射とは異なり, 波動関数全体の形態とは無関係に, ナノ光源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。すなわち光学遷移の選択則が大きく破られ, Fig. 3 (a), (b) のいずれの遷移も許される (唯一遷移が禁じられるのは (b) においてプローブがドットのちょうど中央に配置するときである)。古典モデルで説明すると, ナノ光源による励起は, 一つの振り子をつかまえてそれを揺らすことに相等し, 全対称モード, 反対称モードいずれでも, それぞれの固有振動数で揺すりさえすれば励振が

Fig. 3. Optical wavefunction mapping with a nano-scale light source. (a) and (b) The center-of-mass wavefunctions of the lowest and the second lowest states, respectively. (c) and (d) A classical coupled pendulum model to intuitively explain the principle of optical wavefunction mapping.

可能である。また、ナノ光源の走査による波動関数マッピングは、一つの振起子を揺らすことによりモード全体がどの程度大きく励振されるかを、端の振起子から順に確認することに対応する。

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、励起子分子の波動関数マッピングに関する結果を紹介する。測定試料は、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。Fig. 4 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 (このように厚さが一様となっている広い領域を一般にアイランドと呼ぶ) に着目すると、そこでは厚さ方向の量子閉じ込めが周囲よりも若干弱く、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して振る舞う⁴⁾。しかも MBE による結晶成長技術の向上により、大きなアイランドを作製することが可能となり、100 nm 程度のサイズが実現している。

半導体量子ドットを量子情報デバイスに応用するにあたり、光との相互作用の大きさは演算時間などを決定する非常に重要な性能パラメータである。サイズの大きな量子ドットは並進運動の広がり に 比例した振動子強度をもつため光との強い相互作用を得る上で有利である。上記の GaAs 量子ドットは、100 nm を越える大きさを持つため、材料自身の光学特性と合わせて、大きな振動子強度を提供する。しかし量子ドット内のわずかな領域に界面の揺らぎや界面の組成揺らぎが存在すると、励起子は量子ドット内のさらに狭い領域で弱い局在を起こし、本来の大きな振動子強度を得ることができない。一方こ

Fig. 4. A schematic of a quantum dot naturally formed in a quantum well due to a fluctuation of well thickness.

のような弱局在状態は、テラヘルツ光までを含む長波長の電磁波の検出や、ごく少数の不純物、ドーパントのモニターとして積極的に利用することも期待できる。しかし、このような弱局在状態を単一量子ドットに対するエネルギー分光だけで解明することは容易ではない。ここでは、近接場光学顕微鏡を用いた波動関数マッピングにより、弱局在状態の可視化とポテンシャル構造の推定をおこなうことを主たる目的とする⁵⁾。

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 程度 of アイランド構造を対象として、低温 (ヘリウム環境) にて動作する 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^{6,7)}。またプローブの形状は光透過効率が最大となるように最適化されている⁸⁻¹⁰⁾。半導体レーザを励起光源とし、プローブ開口を通して試料に照射することにより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。このフォトルミネッセンス (PL) 発光をプローブ開口を通して集光し、スペクトル計測をおこなう。10-30 nm のステップで 2 次的にプローブを走査し、各点でフォトルミネッセンス (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。

Fig. 5 はある点で測定した単一量子ドットからの発光スペクトルである。弱励起領域では単一の PL ピークが見られるが、励起強度の増大にともない、二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、および二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), 励起子分子 (BX) からの発光であることを確認している。励起子分子とは、二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)、二つのうちの一つの励起子が消滅する際の発光を励起子分子発

Fig. 5. A photoluminescence spectrum from a single quantum dot.

光と呼ぶ。したがって、XとBX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二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。

ここで励起子、励起子分子の発光に着目し、それらに対して波動関数マッピングをおこなう意義について簡単に補足しておきたい。励起子と励起子分子は本実験のような大きな量子ドットに対しては、その有効質量の差が並進運動の波動関数の広がり大きな違いをもたらす。具体的には、励起子分子は二つの励起子の複合体なので、その有効質量は励起子の2倍であり、Fig. 6に示すように質量が重い分だけ、バリア層への波動関数の染み出しが小さい。しかもその差は閉じ込めポテンシャルが浅いほど顕著となる (Fig. 6 (b))。したがって本研究の

Fig. 6. (a) Illustration of a difference in the penetration depth of exciton and biexciton wavefunctions due to the difference in their mass. (b) The difference is more significant for a shallow confinement potential.

Fig. 7. Mapping of exciton ((a) and (c)) and biexciton ((b) and (d)) emission profiles for two different quantum dots. Anisotropic shrinkage of the biexciton emission profile was observed in (d).

ように弱局在をもたらすポテンシャル構造を可視化するにあたって、励起子、励起子分子の波動関数の広がりをプローブする手法は非常に有効である。

Fig. 7 (a)-(d) は異なる二つの量子ドットにおける励起子発光、励起子分子発光の空間プロファイルであり、励起子分子発光の方が若干強く局在していることが確認できる。まさに有効質量の違いが波動関数の広がり違いにあらわれ、それが可視化されていることがわかる。一般に単純なポテンシャル構造をもつ量子ドットの場合、Fig. 7 (a), (b) のように励起子分子の波動関数は励起子のそれに対して等方的に強い局在を示し、実際多くの量子ドットに対してその事実を確認している¹¹⁾。しかし Fig. 7 (c), (d) の結果では、励起子分子の波動関数が励起子に対して非等方的な局在を示している。

この一見奇妙な結果を FDTD 法を用いた波動関数の数値計算により再現することを試みた。結果を Fig. 8 に示す。アイランド構造の形状そのものをいかに変化させても励起子と励起子分子の波動関数の間には実験結果ほどの違いは生じず、Fig. 8 (a)-(c) のように等方的な収縮しか再現されない。しかし、量子ドット内に新たにごく浅いポテンシャル (深さ 0.3 meV) を導入すると、Fig. 8 (d)-(f) のように励起子と励起子分子の有効質量の違いを反映して、波動関数の非等方的な収縮が再現できた (深いポテンシャルを導入すると、Fig. 8 (g)-(i)

Fig. 8. (a) A two-dimensional confinement potential model for FDTD calculation of the exciton wavefunction. (b) and (c) Calculated wavefunctions for an exciton and a biexciton, respectively. (d)-(f) Same as those in (a)-(c) except for the addition of a 0.3 meV potential dip. (g)-(i) Same as those in (a)-(c) except for the addition of a 1.0 meV potential dip.

Fig. 9. An effective potential $V(x)$ for the exciton center of mass in a quantum well with rough fluctuation whose characteristic scale is smaller than the exciton radius. The exciton averages over the underlying disorder with its relative wavefunction.

のように励起子，励起子分子ともにそのポテンシャルに強く局在するので，やはり等方的な収縮となる）。以上より，今回得られた実験結果は量子ドット内に形成されたごく浅いポテンシャルによるものと考えるのが妥当である。0.3 meV という深さは一層分の量子井戸厚さの違いによるエネルギー差よりも遥かに小さい。しかし，量子ドット内に励起子サイズよりも小さな空間スケールで界面揺らぎがある場合，励起子はそれを平均値として感じ，実効的なポテンシャル深さは任意の大きさをとることができる（Fig. 9）。今回観察した励起子もこのような局所的な界面揺らぎによって発生したごく浅いポテンシャルに緩く閉じ込められていると考えられる。

4. お わ り に

本稿では，近接場光学顕微鏡の優れた空間分解能を活用した波動関数マッピングという新しい測定手法について解説した。ナノスケール光源の出現によってはじめて実現する光と電子系の相互作用を基本原理としており，今後は量子状態の制御，あるいはエネルギー移動やその散逸の制御などへの応用や新しいデバイス創成へと展開

が期待される。また波動関数マッピング技術そのものは，その解釈の確立を目指した基礎研究を継続すると同時に，より複雑なポテンシャル系への適用が課題となるであろう。

本研究で使用した GaAs 量子ドット試料は野村晋太郎准教授（筑波大学）より提供いただいた。またここでご紹介した実験結果は杉本義明君，津守伸宏君（慶應義塾大学）ら研究室の学生による成果である。これらの方々にお礼申し上げたい。

文 献

- 1) Y. Masumoto and T. Takagahara eds : "Semiconductor Quantum Dots" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002).
- 2) 齋木敏治，戸田泰則：“ナノスケールの光物性”（オーム社，2004）.
- 3) 張紀久夫：“ナノ構造物質の光学応答”（シュプリンガー・フェアラーク，2004）.
- 4) D. Gammon, E.S. Snow, B.V. Shanabrook, D.S. Katzer and D. Park : Phys. Rev. Lett. **76**, 3005 (1996).
- 5) Y. Sugimoto, T. Saiki and S. Nomura : Appl. Phys. Lett. **93**, 083116 (2008).
- 6) K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara and Y. Aoyagi : Appl. Phys. Lett. **81**, 2291 (2002).
- 7) N. Hosaka and T. Saiki : J. Microscopy **202**, 362 (2001).
- 8) T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu, N. Saito and J. Kusano : Appl. Phys. Lett. **68**, 2612 (1996).
- 9) H. Nakamura, T. Sato, H. Kambe, K. Sawada and T. Saiki : J. Microscopy **202**, 50 (2001).
- 10) T. Saiki and K. Matsuda : Appl. Phys. Lett. **74**, 2773 (1999).
- 11) K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair and T. Takagahara : Phys. Rev. Lett. **91**, 177401 (2003).