近接場光学顕微鏡による半導体量子構造のイメージング分光

斎木 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)

Near-Field Optical Imaging Spectroscopy of Semiconductor Quantum Structures

Toshiharu SAIKI

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

(Received November 17, 2005)

We describe photoluminescence imaging spectroscopy based on a near-field scanning optical microscope (NSOM). By refining the design and fabrication method of a NSOM probe, the spatial resolution has been remarkably improved as high as 30 nm. The resolution allows us to map out the wavefunction of an exciton confined in a large quantum dot. In this article we study a variety of quantum confinement structures: interface fluctuation GaAs quantum dots (QDs) with a typical size of 100 nm, electrostatic field induced GaAs QDs of 500 nm, and nitrogen clustering induced quantum confinement structures in GaNAs ranging from smaller than 30 nm (the spatial resolution) to several hundreds nm. In the case of the interface QDs, the quantum energy spacing exceeds the thermal energy and therefore the wavefunctions of individual exciton states are successfully visualized. In the other cases, since the interlevel energy spacings are rather small, we discuss our results in terms of local densities of states.

Key Words: Near-field scanning optical microscope (NSOM), Photoluminescence, Wavefunction, Quantum dot, Exciton

1. はじめに

半導体量子ナノ構造を個別に解析する、あるいは半導体結晶の不均一性を仔細に観察する上で適切な空間分解能を有する分光手法が必須である¹⁾。高開口数レンズを用いた顕微分光の場合、ほぼ波長程度の分解能が得られる。低温測定でもセットアップは簡便であり、分解能に不満がなければ手軽に実験ができる。しかし、密集した量子構造を観察したり、短距離スケールでの結晶不均一性を解明したりする際には、より高い分解能が必要となる。1980年代より研究が始まった近接場光学顕微鏡(Near-field Scanning Optical Microscope; NSOM)は着実に性能を伸ばし、高空間分解能に対するこれらの需要に応えている。特に最近の分解能向上は著しく、10~30 nmの分解能で分光計測が可能となるに至っている。

分解能向上にともない、量子構造の内部を覗き込む、すなわち電子の波の広がりやを直接可視化することができるようになってきた。量子力学ではじめに勉強する井戸型ポテンシャルの波動関数が光で見えるようになることは、純粋に興味がかかるが、半導体材料評価の上でその意義は大きい。例えば半導体混晶のポテンシャルゆらぎは自然形成的な量子ドットとみなすことができるが、

その空間的な大きさ・形状の推定のためには電子のひろがりを直接マッピングすることが必要である。精密なエネルギー分光、偏光分光や時間分解分光と組み合わせることにより、得られる情報は計り知れない。また、ひとつながりの電子の波の一部を光で照射するということは、光と電子の相互作用についての長波長近似(波長に比べて電子のひろがりはずっと狭いと近似する)が適用できない状況を生み出す。その結果、遷移選択則の破綻によって本来は到達できないはずの量子状態へアクセスが可能となる。新しい量子デバイスや光化学プロセスの創成に向けて大きなヒントとなる。

本稿では、30 nmの空間分解能を有する近接場分光イメージング技術を駆使し、GaAs量子ドット(アイランド)に閉じ込められた励起子の波動関数マッピング、GaNAs混晶におけるキャリアの局在・非局在状態の解明、静電閉じ込め量子ドットの局所状態密度イメージングに取り組んだ結果をご紹介します。

2. 近接場イメージング分光法

本研究ではいわゆる開口型NSOMを使用している。Fig. 1に示すように、先鋭化した光ファイバに遮光用金属膜

Fig. 1 Schematic of an aperture probe tip and the light field emanating from the aperture.

(アルミニウムや金)を施し、先端に波長よりもずっと小さな開口を設けたものをプローブとして使用する。ファイバに導入され、先端まで到達したレーザー光は開口から染み出し、エバネッセント光として振る舞う。なお、一部の光は伝搬光として開口から漏れ出す。これらエバネッセント光と伝搬光が一体となって、開口直下には近接場光と呼ばれる開口サイズ程度の光スポットを形成する。

プローブの作製にあたってはフッ酸による光ファイバの化学エッチング法を利用し²⁾、金属遮光膜として金をテーパ構造全体にスパッタリングコートする。最後にプローブ先端を試料自身あるいはサファイア基板などに押し付けることにより開口を作製する³⁾。開口径は小さい場合で30 nm以下のものを作製可能である。単一蛍光分子イメージングや単一量子ドットイメージングを通して、実際に30 nmの空間分解能が確認されている^{4,5)}。

実際のNSOM測定における光の照射方法や信号の集光方法は、プローブ、試料の形態や信号の種類によってさまざまである。これは他の走査型プローブ顕微鏡と比較して際だった特徴であり、NSOMが多様な試料に対応可能であることの現れでもある。Fig. 2に装置構成の一例を示す。ここでは、開口を通してレーザー光を試料に照射し、試料からのフォトルミネッセンス(PL)をふたたび開口によって集光する。PL信号は分光器に導かれ、CCDカメラによってそのスペクトルを計測する。スキャナを使って試料を二次元的に走査し、プローブの位置の関数としてスペクトルデータを蓄積する。すべてのデータを取得後、発光エネルギーごとに発光分布を二次元画像化する。高分解能を得るためには、プローブ先端と試料表面との距離は開口半径以下、多くの場合10 nm以下に保つ必要がある。距離制御の方法としては、プローブ先端と試料表面との間に働く力学的な相互作用を水晶振動子で検知し、フィードバック信号として利用する場合が多い。なお本稿で紹介する測定はすべてヘリウム温度の低温環境でおこなっている。

Fig. 2 Experimental setup for near-field optical imaging spectroscopy.

3. GaAs量子アイランドに閉じ込められた励起子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、ならびに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⁶⁾。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。Fig. 3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⁵⁾。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)で覆われているため、分解能としてはこの値がほぼ限界である。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PL発光をプローブで集光し、分光をおこなう。

Fig. 3 Schematic of an interface fluctuation quantum dot.

10~30 nmのステップで2次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。

Fig. 4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ピークが見られるが、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2次的な空間発光分布を画像化した結果がFig. 5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の方が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

Fig. 4 Evolution of photoluminescence spectra from single quantum dot with excitation density.

Fig. 5 Two-dimensional mapping of PL intensity of excitons and biexcitons confined in a quantum dot. (a) and (b), (c) and (d), (e) and (f) are obtained from the same quantum dots, respectively.

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。ここでは計算結果は省略するが、実験結果と定量的に良い一致を示していることが確認された⁶⁾。以上の結果を総合して、今回われわれは、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。

Fig. 6(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⁷⁾。ここで観測されているアイランドは、上で示したよ

Fig. 6 Two-dimensional mapping of PL intensity from (a) the exciton ground state and (b) the first-excited state. (c), (d) Cross-sectional profiles of emission intensity plotted along the dashed lines in (a) and (b), respectively.

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。注目すべきは、Fig. 6 (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、Fig. 6 (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持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。

4. GaNAsにおける励起子の局在・非局在状態の解明

光デバイスの基本材料であるIII-V族半導体のGaAsに対してわずかに窒素Nを添加(<1%)すると、そのバンドギャップは添加量に応じて急激に減少する(巨大バンドギャップボウイング)ことがよく知られている。具体的には、N組成の0.5%の変化に対して、バンドギャップは100 meVも変化することがわかっている。この特性により、GaAsN, GaInAsNなどは光通信帯で利用可能なデバイス材料として非常に大きな期待を担っている。ここで、光デバイスへの応用上最も重要な点は、バンドギャップ近傍における光学特性であり、それは母体のGaAsに対して窒素原子がどのような形態で混入しているか(クラスター化・混晶化)、そしてその結果として電子(励起子)状態がどのように広がっているかによって大きく左右される。しかも、クラスター状態と混晶状態のいずれが支配的となるかは、導入したNの濃度に依存する。しかしながら現在までのところ、窒素原子の状態(とそれに起因する電子の局在・非局在状態)と光学特性との直接的な関係は明確にされておらず、結晶成長への決定的な情報のフィードバックはなされていない。ここでは、高空間分解能による発光スペクトル測定と発光分布イメージング測定の双方から押さえ込むことにより、窒素原子の存在形態に関して重要な結論を得た⁸⁾。

観察対象はMOCVD法によって成長したGaAsN/GaAs(N濃度~0.85%)量子井戸である。空間分解能はやはり30 nm程度であり、測定はヘリウム温度でおこなった。Fig. 7 (a)のようにマクロ領域にて測定したPLスペクトルが非常に大きな不均一広がりを示すのに対し、Fig. 7 (b), (c)に示すNSOMによる局所的なPLスペクトルは微細なピーク構造をもつ。注意深く見ると、これらのピークはその幅が4 meV程度の幅をもつ比較的に広いスペクトル(Fig. 7 (b))と0.2 meV以下の鋭いスペクトル(Fig. 7 (c))に分類されることがわかる。

上記の2種類のタイプのピークについてそれぞれ空間発光分布をマッピングした結果がFig. 8 (a), (b)である(2つのイメージは同一の観察領域)。鋭いピークは20~30 nmの狭い領域からの発光であり、幅の広いピークは100 nm程度あるいはそれ以上の領域からの発光であることが明らかとなった。これらの結果より、量子井戸において窒素原子がクラスター化した領域と混晶化した領域が混在し、前者では量子ドットの励起子を強く閉じ込め、準

Fig. 7 (a) Far-field and (b), (c) near-field PL spectra of a single GaNAs quantum well.

Fig. 8 (a), (b) Two-dimensional mapping of PL intensity with respect to the emission lines indicated by the arrows in Fig. 7 (b) and (c). (a) and (b) are obtained in the same scanning area.

位の離散化と発光の狭窄化を引き起こしているのに対して、後者では励起子が弱く局在し、そのゆらぎに応じた幅の広い発光が観測されたと推定できる。

5. 静電閉じ込め量子ドットにおける局所状態密度の観測

半導体ヘテロ構造や量子井戸などの2次元のポテンシャルに閉じ込められた電子ガスは2次元電子ガス(2 Dimensional Electron Gas; 2DEG)と呼ばれ、主に電子デバイスへの応用を視野に入れた研究が盛んになされている。2DEGを形成した試料表面にメッシュ状の電極を配置し、ゲートバイアスを印加すると、横方向にも静電的に電子を閉じ込めることができ、0次元系(量子ドット)を実現する。ゲートバイアス電圧の調節により、閉じ込めの強さを自由に制御できるという点が最大の特徴である。ここでは、NSOM発光分光を通して、バイアス印加によって電子密度が空間的に変調され、横方向に閉じ込めポテンシャルが形成されていることを確認した⁹⁾。

Fig. 9 Schematic of an electrostatic field induced GaAs quantum dot.

本研究で使用した試料の構造をFig. 9に示す。試料は、分子線エピタキシー法によって作製されたBe δ -ドープのGaAs/AlGaAs単一ヘテロ構造である。ヘテロ界面は、表面から7.5 nmのGaAsキャップ層、30 nmのn型AlGaAs層、40 nmのノンドープAlGaAs層の下に形成されている。ヘテロ界面の25 nm下にはBeが δ -ドープされており、これは正孔を局在化させることにより電子の密度分布を直接観測することを目的としている(実空間上で強く局在したホールは波数空間では広く分布するため、さまざまな波数をもつ電子と光学的に遷移可能であり、発光スペクトルが電子系の状態密度を反映することがわかっている)。試料表面には、メッシュ状に周期500 nm、幅約100 nmのTi/Auショットキーゲート構造が設けられている。外部からのバイアス電圧(V_B)は、背面電極とメッシュの間に印加されている。開口径100-150 nmのプロープを用い、9 Kの低温で測定をおこなった。

Fig. 10(a)に原子間力顕微鏡を用いて測定された試料の表面形状像を示す。一辺が500 nmの表面ゲート構造が確

Fig. 10 Topographic image of a mash gate. (b)-(d) Two-dimensional mapping of PL intensity for various bias voltages. (a)-(d) are obtained in the same scanning area.

認できる。これに対してバイアス電圧を変化させながら測定した発光イメージをFig. 10 (b)-(d)に示す(点線は表面ゲートの位置を表している)。この一連の発光イメージで、バイアス電圧の印加に応じて、2次元的な発光イメージから0次元的な発光イメージへと変化していく様子が確かに捉えられている。十分負バイアスを印加($V_B = -1.6$ V)した時には、正方形のゲートの中心にドット状の発光イメージが観測されている。これは、バイアス電圧の印加によりゲート周辺の電子密度が下がり、ゲートから空間的に離れた場所にもみ電子密度が分布している様子を示している。

次に、十分負のバイアス電圧が印加された0次元状態で、異なる発光エネルギーで検出された発光イメージをFig. 11 (a)-(c)に示す。低エネルギー(a)から高エネルギー側(c)に向かって、発光の空間分布が広がっていく様子がわかる。ここで、発光イメージの断面強度プロファイルからその広がりを半値全幅で定義し、発光エネルギーの関数としてプロットしたものをFig. 11 (d)に示す。なお、同じ図に低バイアスでのデータもプロットしてある。ここから判ることは、低バイアスの状態では電子系が2次元的であることから期待されるように、発光の空間分布にはエネルギー依存性が全くなく、バイアス電圧印加で電子系が0次元的になるに従い、その広がりがエネルギーに強く依存するようになることである。これは、静電的な電子の閉じ込めが調和振動子ポテンシャルとしてよく記述され、ポテンシャルの底の低エネルギーの電子ほど空間的に狭い空間領域に閉じ込められていることを実験的に観測できたことを意味する。

Fig. 11 (a)-(c) Two-dimensional mapping of PL intensity with a bias voltage of -1.6 V for various detection photon energies. (d) Plots of PL distribution as a function of detection photon energy for various bias voltages.

6. おわりに

以上のように、実空間におけるナノ分解能イメージング分光技術は、従来のスペクトル領域の測定によって得られた物理的解釈を確証する、あるいは時にそれを覆すほどの有用性と説得力をもつ。もっと言えば、イメージングを通してはじめて物理描像が得られる場合もある。「じっくりと観察する」ことはあらゆる科学の原点である。近接場光学顕微鏡という道具の開発が一段落したことは決してこの分野の研究のネタが尽きたということではなく、やっと入り口に辿り着いたと考えるべきである。ナノスケールにおける光と物質の相互作用の本質が見えてくるのもこれからである。今後の研究の展開に期待したい。

謝 辞

ここで紹介した研究成果は多くの方々のご協力によって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、住友電工・石塚 貴司氏、高岸 成典氏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。

参考文献

- 1) 斎木 敏治, 戸田 泰則:「ナノスケールの光物性」オーム社(2004).
- 2) T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu, N. Saito, and J. Kusano: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 2612.
- 3) T. Saiki and K. Matsuda: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2773.
- 4) N. Hosaka and T. Saiki: J. Microscopy **202** (2001) 362.
- 5) K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, and Y. Aoyagi: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2291.
- 6) K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair, and T. Takagahar: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 177401.
- 7) T. Saiki, K. Matsuda, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair, and T. Takagahara: J. Electron Microscopy **53** (2004) 193.
- 8) K. Matsuda, T. Saiki, T. Yamada, and T. Ishizuka: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3077.
- 9) K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, and Y. Aoyagi: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 43112.

レーザーワード

半導体量子ドット(quantum dot)

電子をナノスケールの半導体の箱に閉じ込めると、電子がもつ波としての性質が干渉という現象を通して顕著にあらわれる。箱の壁で反射を繰り返す波が干渉し、定在波のみが生き残る結果、電子のエネルギーは(原子のように)飛び飛びの値しかとることができなくなる。多くの場合、バンドギャップのより大きな半導体で包むことによってエネルギーの障壁を作り、電子を閉じ込める。材料や大きさ、形を適切に選択、制御することにより、エネルギー準位構造を自由に設計できることから、人工的

な原子とも呼ばれる。量子閉じ込めの結果、電子の状態密度はバルクの場合と大きく異なったものとなり、応用上有利な性質がもたらされる。理想的にはすべての電子のエネルギーを同一に揃えることができるので、半導体レーザーの利得媒質として利用した場合、発振しきい値を大幅に低減することができる。その他、量子暗号用光源、量子コンピュータの構成素子などへの利用方法が考案されている。(斎木 敏治)

表面増強ラマン散乱

(SERS: surface enhanced Raman scattering)

原子レベルから数10 nmの粗さを有する金属表面に吸着した化学種のラマン散乱が表面形状に依存して 10^5 - 10^6 程度増強する現象。約30年間に発見されたもので、きわめて微弱なラマン散乱信号の高感度化に利用されている。増強メカニズムとしては、金属ナノ構造に局在する表面プラズモンの光励起により形成される表面電場や、特異

的な吸着サイトでの化学的増強効果が寄与していることが明らかになっている。近年、走査プローブ顕微鏡や高感度光検出器の発達により、最適構造を有する金属ナノ粒子のみを扱うことにより増強度を 10^{10} 以上に上げ、単一分子からのラマン散乱測定も可能になってきた。

(二又 政之)