

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18206002

研究課題名(和文) ナノ空間発光ダイナミクス計測の基盤技術開発

研究課題名(英文) Development of key technologies for the measurement of luminescence dynamics in the nano-space

研究代表者

川上 養一 (KAWAKAMI YOICHI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30214604

研究成果の概要：

近接場光学顕微鏡 (SNOM) による InGaN/GaN 量子井戸 (QW) の詳細なルミネッセンスマッピングを行い、青色発光 QW における発光中心への励起子の局在 (localization) や非発光中心への捕獲抑制 (anti-localization) 効果が観測するとともに、緑色発光 QW における非発光再結合中心の生成と励起子の拡散・捕獲ダイナミクスを測定した。つぎに、新たに見出された半極性面 QW において、高い内部量子効率の緑色発光を初めて詳細に明らかにした。また、本手法を生きた細胞の振動計測に適用し、細胞状態の薬剤反応に関して新しい知見を得た。さらに、偏光異方性マッピングや高屈折率光学材料におけるプラズモン効果など、次世代の SNOM 応用に繋がる成果を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	15,900,000	4,770,000	20,670,000
2007 年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2008 年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
総計	37,300,000	11,190,000	48,490,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎／応用物性・結晶工学

キーワード：近接場分光・フォトルミネッセンス・発光ダイナミクス・先進フォトセンシング・窒化物半導体・量子ナノ構造・局在発光制御・バイオセンシング

## 1. 研究開始当初の背景

近接場光学顕微鏡 (SNOM) を用いたフォトルミネッセンス (PL) 分光では、光励起は微小開口ファイバにより行い、測定は通常のレンズを用いた遠視野から行うという、イルミネーション法 (I-mode) と、光励起も測定も微小開口ファイバにより行うイルミネーションコレクション法 (IC-mode) があるが、I-mode と IC-mode による SNOM-PL 像は、異なる情報を有している。そこで、これらを同時に測定できる、マルチモード SNOM-PL 装置を開発し、青色発光 InGaN 単一量子井戸構造の量子井戸面内における、拡散、局在、発光

および非発光過程の分布についてマッピングすることに成功した。

ただし、より高い空間分解能、低温でのマッピング技術、原子間力顕微鏡による貫通転位の同定と SNOM-PL との相関、および多次元データの解析などに関しては、発展途上であり、これら技術の進歩と連動して In リッチ InGaN ナノ構造、各種フォトニック材料・構造および生体細胞の詳細な測定・評価を行い、光物性に関する統一的な理解を深めることが求められていた。

また、偏光マッピングやマルチプローブのための高屈折率ファイバ探索など、次世代

SNOM 分光の発展尾のための基盤技術の開発も重要な課題として位置づけられていた。

## 2. 研究の目的

本研究は、微細加工された材料やデバイスそして生体細胞などの各部位へ近接場領域で光アクセス可能なマルチプローブヘッドを開発し、生成された励起子やキャリアの再結合によって生じるフォトルミネッセンス、発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) の微細構造からのエレクトロルミネッセンス (EL) マッピング、さらには、近接場領域における細胞からの微小光信号の解析など、光ダイナミクスを測定するための基盤技術を開拓することを目的としている。

すなわち、時間、空間、波長、発光強度からなる 5 次元データを、並列測定し高速で解析する技術を開発することによって、キャリアの拡散、局在、輻射および非輻射再結合過程をナノ空間において可視化する手法を実現し、窒化物半導体ナノ構造制御による超高効率白色 LED の実現など、新材料・デバイスを研究・開発する上で、非常に有用なツールを作り上げることを目指す。

さらに、半導体ナノ構造のトラップ準位のトンネリング・ブリンキング現象や生体細胞のシグナル伝達など、離れた場所で相互作用・協調して生じる現象を抽出するためのモデル化とアルゴリズムの開発を行い、新原理の探索と発見に資する解析手法を目指した研究を推進する。

## 3. 研究の方法

(1) 近接場光学顕微鏡 (SNOM) による PL マッピングを、低温にて測定可能とするための低温近接場ヘッドを開発し、青、緑および赤色発光 InGa/GaN 量子井戸 (QW) 構造を温度可変 (4K~300K) の条件で I-mode と IC-mode のマルチモード SNOM-PL 測定を行い、輻射、非輻射再結合中心への捕獲ダイナミクスについて統一的な知見を得る。とくに、長波長発光試料に形成される非輻射再結合中心を同定し、成長条件や構造によってどの程度低減できるかどうかについて、成長グループとの緊密な連携を行い、ポジティブなフィードバックを加える。

(2) 微細加工基板上への有機金属気相成長 (MOCVD) 再成長技術により極性、半極性および無極性マイクロファセットを形成することで、各面方位上に成長した InGa/GaN QW からの多波長発光を得ることができる。そこで、このような 3 次元微細構造への SNOM ファイバプローブのアクセス技術を確認し、マイクロファセット上の波長、効率マッピングを精査する。このことによって、次世代蛍光体フリー白色光源実現のための基礎データが蓄積できるものと期待している。

(3) 細胞膜の生体活動に伴う周期的・非周期的な振動現象を近接場において定点観察するとともに、マルチファイバーを用いて各細胞を多点観察し、協調現象や信号伝達などの機構を解明する。

(4) 将来のマルチプローブ技術の発展を目指して、偏光方向マッピング手法の確立、高屈折率材料やプラズモン共鳴応用の検討などを進める。

## 4. 研究成果

(1) SNOM を用いて青色発光 InGa/GaN QW のフォトルミネッセンスの詳細なマッピングを行った。発光強度が強い領域では、発光ピークエネルギーが低エネルギー側にある傾向が強く、局在中心からの発光を示している。一方、発光強度が弱く、非発光再結合中心が多いと予想される領域では、発光は高エネルギー側に位置しているが、これらの境界領域では二つの発光ピークに分離していることが見出された。これらのことから、非発光再結合中心の周りで組成変調が生じてそれがポテンシャル障壁として働き、非発光再結合中心への捕獲が抑制されていること、そしてそれが高効率発光の有効な機構となっていることが明らかにされた。一方、緑色発光 InGa/GaN QW では、このような anti-localization 効果は見られず、非常に大きなピエゾ分極と励起子局在のために、輻射再結合寿命が約 100ns と長い。このため拡散長は、場所によっては数 100nm 以上と大きく、非発光再結合中心への捕獲断面積を増強させている。In リッチ InGaN 成長による新たな非輻射再結合中心の導入 (ミスフィット転位や点欠陥の生成) も観測されており、解決すべき問題は多いものと考えられる。

(2) 通常の極性 (0001) (C 面) 上への InGa/GaN QW では、ピエゾ電界によって電子と正孔がお互いに井戸の垂直方向で引き離されるために、波動関数の重なり積分が小さくなり発光遷移確率を低下させる。とくに In リッチな緑から赤色発光層においては、素子の効率を大きく左右する要因となっている。これに対して、半極性面や無極性面では、ピエゾ電界を大幅に低減できるため、近年盛んに研究されている。われわれは、上記手法によって作製した半極性 (11-22) 面マイクロファセット上の InGa/GaN QW から、強いフォトルミネッセンス (PL) を観察した。そこで、SNOM を用いて、このマイクロファセット QW の詳細な光学特性を PL マッピングによって評価した。その結果、従来の (0001) 面 QW と比較して、発光効率が可視全域において (11-22) 面 QW の方が優れていることを実証した。さらに、内部量子効率の最高値を与える波長が、(0001) 面 QW の 460 nm から (11-22)

面 QW では 520 nm に長波長化しており、この波長域での室温内部量子効率、50% に達していることを明らかにした。

(3) 体細胞は、心臓の鼓動に代表されるような周期的な振動や、擬周期的あるいは非周期的な振動などダイナミックな運動をしているが、これは細胞膜を通じた分子移動や情報伝達とも関連しているものと考えられている。従来このような微弱な振動を光学顕微鏡で観測することは困難であったが、近接場測定技術の開発によって縦方向で約 0.1 nm の空間分解能を達成し、生きた細胞のダイナミクスを測定することに成功した。その結果、微小振動のフーリエ解析によって、薬剤投与によるネクロシスおよびアポトーシス現象の解明などに有用な知見が得られた。

(4) ファイバプローブに入射させた円偏光を近接場励起光とし、直線偏光子を回転させて試料からの変調発光信号をロックイン測定することで、偏光異方性のナノマッピングに成功した。この手法は、光スピントロニクスでも有用な評価ツールとなるであろう。さらに、高屈折率透明セラミックス材料を用いた表面プラズモンセンサーを試作した。この技術は、将来の近接場バイオセンシングにも適用可能であると考え、現在検討を進めている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

(1) M. Ueda, M. Funato, K. Kojima, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Polarization switching phenomena in semipolar  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  quantum well active layers”, *Phys. Rev. B*, **78**, pp. 233303/1-4 (2008). 査読有

(2) M. Funato, K. Hayashi, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Emission Color Tunable Light-emitting Diodes Composed of  $\text{InGaN}$  Multifacet Quantum Wells”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, pp. 021126/1-3 (2008). 査読有

(3) M. Funato and Y. Kawakami, “Excitonic Properties of Polar, Semipolar, and Nonpolar  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  Strained Quantum Wells with Potential Fluctuations”, *J. Appl. Phys.* **103**, pp. 093501/1-7 (2008). 査読有

(4) M. Funato, T. Kondou, K. Hayashi, S. Nishiura, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai. “Monolithic Polychromatic Light-Emitting Diodes Based on  $\text{InGaN}$  Microfacet Quantum Wells toward

Taylor-Made Solid-State Lighting”, *Appl. Phys. Exp.* **1**, pp. 011106/1-3 (2008). 査読有

(5) A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami, “Nanoscopic recombination processes in  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  quantum wells emitting violet, blue, and green spectra”, *Phys. Rev. B*, **78**, pp. 125317/1 - 7 (2008). 査読有

(6) R. Micheletto, D. Yamada, M. Allegrini, and Y. Kawakami, “A polarization-modulation method for the near-field mapping of laterally grown  $\text{InGaN}$  samples”, *Optics Express*, **16**, pp. 6889-6895 (2008). 査読有

(7) R. Micheletto, K. Hamamoto, T. Fujii and Y. Kawakami, “Tenfold improved sensitivity using high refractive-index substrates for surface plasmon sensing”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, pp. 174104/1-3 (2008). 査読有

(8) R. Micheletto, K. Hamamoto, and Y. Kawakami, “Optical nanometer-scale sensing of mechanical vibrations with a planar glass at critical angle”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, pp. 244108/1-3 (2007). 査読有

(9) Y. Kawakami, K. Nishizuka, D. Yamada, A. Kaneta, M. Funato, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Efficient green emission from (11-22)  $\text{InGaN}/\text{GaN}$  quantum wells on  $\text{GaN}$  microfacets probed by scanning near field optical microscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, pp. 261912/1-3 (2007). 査読有

(10) U. T. Schwarz, H. Braun, K. Kojima, Y. Kawakami, S. Nagahama, and T. Mukai, “Interplay of built-in potential and piezoelectric field on carrier recombination in green light emitting  $\text{InGaN}$  quantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, pp. 123503/1-3 (2007). 査読有

(11) R. Piga, R. Micheletto, and Y. Kawakami, “Acoustical nanometre scale vibrations of live cells detected by a near-field optical setup”, *Optics Express*, **15**, pp. 5589-5594 (2007). 査読有

(12) K. Kojima, M. Funato, Y. Kawakami, H. Braun, U. T. Schwarz, S. Nagahama, and T. Mukai, “Comparison between optical gain spectra of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  laser diodes emitting at 404 nm and 470 nm”, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **204**, pp. 2108-2111 (2007). 査読有

(13) R. Micheletto, M. Allegrini, and Y.

Kawakami, “Artefacts in polarization modulation scanning near-field optical microscopes”, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **9**, pp. 431-434 (2007). 査読有

(14) K. Kojima, U. T. Schwarz, M. Funato, Y. Kawakami, S. Nagahama, and T. Mukai, “Optical gain spectra for near UV to aquamarine (Al, In) GaN laser diodes”, *Optics Express*, **15**, pp. 7730-7736 (2007). 査読有

(15) Y. Kawakami, S. Suzuki, A. Kaneta, M. Funato, A. Kikuchi, and K. Kishino, “Origin of high oscillator strength in green-emitting InGaN/GaN nanocolumns”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, pp. 163124/1-3 (2006). 査読有

(16) J. W. Park and Y. Kawakami, “Photoluminescence property of InGaN single quantum well with embedded AlGaIn  $\delta$ -layer”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, pp. 202107/1-3 (2006). 査読有

(17) K. Kojima, M. Funato, Y. Kawakami, S. Nagahama, T. Mukai, H. Braun and U. T. Schwarz, “Gain suppression phenomena observed in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  quantum well laser diodes emitting at 470 nm”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, pp. 241127/1-3 (2006). 査読有

(18) K. Kojima, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Suppression mechanism of optical gain formation in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  quantum well structures due to localized carriers”, *Solid State Communications* **140**, pp. 182-184 (2006). 査読有

(19) A. Kaneta, M. Funato, Y. Narukawa, T. Mukai and Y. Kawakami, “Direct correlation between nonradiative recombination centers and threading dislocations in InGaN quantum wells by near-field photoluminescence spectroscopy”, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **3**, pp. 1897-1901 (2006). 査読有

(20) J. W. Park, A. Kaneta, M. Funato and Y. Kawakami, “Carrier Transport and optical properties of InGaN SQW with embedded AlGaIn  $\delta$ -layer”, *IEEE J. Quantum Electron.* **42**, pp. 1023-1030 (2006). 査読有

(21) R. Micheletto, Y. Kawakami, C. Manfredotti, Y. Garino, and M. Allegrini, “Dichroism of diamond grains by a polarization modulated near field optical setup”, *Appl. Phys. Lett.* **89**,

pp. 121125/1-3 (2006). 査読有

(22) K. Omae, T. Flissikowski, P. Misra, O. Brandt, H. T. Grahn, K. Kojima and Y. Kawakami, “Dynamic polarization rotation in pump-and-probe transients of anisotropically strained M-plane GaN films on  $\text{LiAlO}_2$ ”, *Phys. Stat. Sol. (C)*, **3**, No. 6, pp. 1862-1865 (2006). 査読有

[学会発表] (計 14 件)

(1) Y. Kawakami, A. Kaneta, M. Ueda, and M. Funato, “Characterization and Control of Recombination Dynamics in Low-dimensional InGaN-based Semiconductors”, 24 Mar 2009, DPG Spring Meeting, Dresden, Germany (Invited).

(2) M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa and T. Mukai, “Multi-color light-emitting diodes based on GaN micro-structures”, SPIE Photonic West, 29 Jan 2009, San Jose, California, USA (Invited).

(3) Y. Kawakami and M. Funato, “Monolithic Polychromatic InGaN Light-Emitting Diodes Based on Micro-facet Structures”, The 3rd Intern. Conf. on Display and Solid State Lighting, 21 Jan 2009, Seoul, Korea (Invited).

(4) M. Ueda, M. Funato, Y. Narukawa, T. Mukai and Y. Kawakami, “Polarization anisotropy in semipolar InGaN/GaN quantum well active layers”, Intern. workshop on Nitride Semiconductors, 9 Oct 2008, Montreux, Switzerland (Invited).

(5) Y. Kawakami, A. Kaneta, M. Funato, Y. Narukawa and T. Mukai, “Characterization and Control of Recombination Dynamics in Low-dimensional InGaN-based Semiconductors”, The 3rd Intern. Conf. Smart Materials Structures Systems, 9 Jun 2008, Acireale, Sicily, Italy (Invited).

(6) Y. Kawakami, M. Ueda, M. Funato, Y. Narukawa and T. Mukai, “Light emitting devices based on semipolar-oriented InGaN/GaN quantum wells”, The 14th Intern. Display Workshops, 7 Dec 2007, Sapporo, Japan (invited).

(7) A. Kaneta, M. Funato, Y. Narukawa, T. Mukai and Y. Kawakami, “Relationship between Threading Dislocation and Nonradiative Recombination Centers in Green Emitting InGaN-Based Quantum Wells Studied by Scanning Near-Field Optical Microscope”, 7th Intern. Conf. on Nitride Semiconductors, 20 Sep 2007, Las Vegas,

Nevada, USA.

(8) Y. Kawakami, A. Kaneta, K. Nishizuka, M. Ueda, K. Kojima, M. Funato, Y. Narukawa, and T. Mukai, "Local Spectroscopic Investigations on Semipolar InGa<sub>N</sub>-Based Nanostructures and Their Application to LEDs", 7th Intern. Conf. on Nitride Semiconductors, 19 Sep 2007, Las Vegas, Nevada, USA (Invited).

(9) R. Micheretto, S. Suzuki and Y. Kawakami, "Photoluminescence blinking of InGa<sub>N</sub> single quantum well: a study on time correlation", 2007 American Physical Society March Meeting, 6 Mar 2007, Denver, Colorado, USA.

(10) Y. Kawakami, A. Kaneta, K. Nishizuka, M. Funato, Y. Narukawa and T. Mukai, "Local microscopy investigations of low dimensional nitrides", 7th Intern. Conf. of the PLMCN series in Havana, 16 Apr 2007 Cuba (Invited).

(11) A. Kaneta, M. Funato, Y. Narukawa, T. Mukai and Y. Kawakami, "Multi-mode SNOM-PL mapping in the vicinity of nonradiative recombination center of InGa<sub>N</sub> single quantum wells", Intern. Workshop on Nitride Semiconductor, 24 Oct 2006, Kyoto, Japan.

(12) Y. Kawakami, "Characterization and control of recombination dynamics in (In,Ga)<sub>N</sub>-based nanostructures", Summer school on wide-bandgap Semiconductor Quantum Structures, 30 Aug 2006 Monte Verita (Ascona), Switzerland (Invited Lecture).

(13) R. Micheletto, D. Yamada, Y. Kawakami, M. Allegrini, "The study of InGa<sub>N</sub> SQW materials with polarization modulation SNOM", Conf. on Lasers and Electro-Optics Quantum Electronics and Laser Science Conference, 23 May 2006, Long Beach, California, USA.

(14) A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, "Local recombination processes in InGa<sub>N</sub> studied by temporally and spatially resolved photoluminescence spectroscopy", 8th Expert Evaluation & Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies, EXATEC' 06, 15 May 2006, Cadiz, Spain (Invited).

[図書] (計 3 件)

(1) Y. Kawakami, A. Kaneta, and M. Funato,

"Assessment and control of recombination dynamics in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N-based quantum wells", Materials Sci. Forum **590**, Advances in Light Emitting Materials ed. by B. Monemar, pp. 249-274 (2008).

(2) M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa and T. Mukai (分担執筆), "Semipolar InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> quantum wells for highly functional light emitters", Nitrides with Nonpolar Surfaces: Growth, Properties, and Devices edited by Tanya Paskova, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 385-411 (2008)

(3) 川上養一 (分担執筆), "発光と受光の物理と応用", 培風館, 2-3 章, pp. 22-35 (2007).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: InGa<sub>N</sub> 量子井戸レーザーの作成方法  
発明者: 小島一信, 川上養一, 船戸 充, 長濱慎一, 柁井真吾  
権利者: 京都大学, 日垂化学工業(株)  
種類: 特許願  
番号: 070908  
出願年月日: 2007 年 9 月 14 日  
国内外の別: 国内

[その他]

<http://www.optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川上養一 (KAWAKAMI YOICHI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 30214604

(2) 研究分担者

船戸 充 (FUNATO MITSURU)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 70240827

(3) 連携研究者

ミケレット・ルジェロ (MICHELETTO RUGGERO)  
横浜市立大学・大学院国際総合科学研究科・准教授  
研究者番号: 50397600