

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21226001

研究課題名(和文) 近接場マルチプローブ分光の基盤技術開発

研究課題名(英文) Development of Key Technologies for the Multi-probe Spectroscopy based on Near-field Optics

研究代表者

川上 養一 (KAWAKAMI, Yoichi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30214604

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 126,900,000円、(間接経費) 38,070,000円

研究成果の概要(和文)：本研究プロジェクトによって、近接場マルチプローブ分光技術、すなわち、光ファイバー先端に設けた微小開口から試料の微小領域を光励起し、数100 nm程度離れた場所からの光信号を別の微小開口プローブを用いて分光する技術の開発に成功した。これによって、半導体ナノ構造など光材料におけるキャリア・エキシトン・プラズモンなどの素励起の時間的・空間的な再結合ダイナミクスを可視化でき、光物性評価のための新しいツールが開発された。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in the development of key technologies of the multi-probe spectroscopy based on near-field optics, where local area of a sample was photo-excited through an optical fiber probe having a small aperture, and the optical signal from a space a few hundreds nm apart was detected through another fiber probe. This spectroscopy enables us to visualize the recombination dynamics of elementary excitations such as carriers, excitons and plasmons in photonic materials like semiconductor nano-structures, and leads to a new tool for fundamental optical characterization.

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：近接場光学 マルチプローブ分光 半導体ナノ構造 発光機構解明 新規顕微分光応用

### 1. 研究開始当初の背景

キャリア・エキシトン・プラズモンなどの素励起の時間的・空間的ダイナミクスは、光デバイスの発光再結合や各種フォトニック構造の機能発現などの機構解明のために極めて重要な情報である。しかしながら、これまで開発されたカソードルミネッセンスや近接場光学顕微鏡 (SNOM) などの顕微分光技術では、如何にして微細な領域を光励起するかには焦点がおかれていた。したがって、素励起の拡散による空間分解能の低下は不可避であり、それらを詳細に評価するための計測技術は確立していなかった。

### 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・キャリアの再結合やプラズモンと励起子のエネルギー移動によって生じるルミネッセンスなどの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技術を開発し、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実現を目指す。さらに、半導体ナノ構造とトラップ準位のトンネリ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。

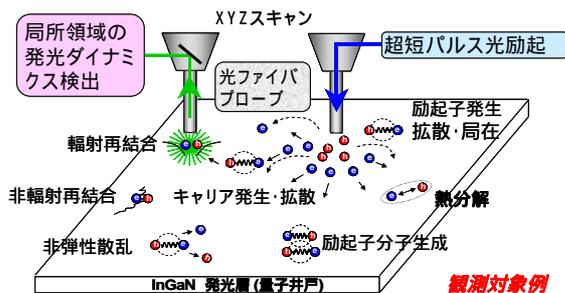


図1: 近接場マルチプローブ分光の概念図

### 3. 研究の方法

近接場光学顕微鏡 (Scanning near-field optical microscopy: SNOM) を用いたレーザ分光法において、マルチプローブ分光技術の開発に取り組んだ。具体的には、

- (1) 10 nm の空間分解能とピコ秒レベルの時間分解能を両立させて、輻射再結合過程によって生じる発光スペクトルと非輻射再結合過程によって生じる熱スペクトルを同時に検出することを目指す。このことにより、InGaN 量子井戸中の自然形成ナノ構造による局在中心の空間広がりやエネルギー深さに関する情報や転位や欠陥

による非輻射再結合中心の分布や捕獲断面面積の情報など再結合中心の詳細な同定技術を開発できるものと期待される。

- (2) 光ファイバー先端などからなる一個の微小開口から試料の微小領域を光励起し、100 nm ~ 1 μm 程度離れた場所からの発光を別の複数の微小開口プローブを用いて時間分解で検出するマルチプローブ技術の開発に取り組む。このことにより、キャリアや励起子の拡散、局在化、輻射、非輻射再結合過程に関するダイナミクスを詳細に評価解析することが可能となる。
- (3) 開発されたマルチファイバー技術を、(a) ワイドギャップ半導体低次元構造の分光のみならず、(b) プラズモニクス素子やフォトニック結晶などの光集積デバイスにおける動作モニタリング、(c) 神経細胞における機能発現やシグナル伝達を測定することにも展開し、応用の裾野を広げていく。

### 4. 研究成果

これまでの研究成果について、「近接場マルチプローブ装置の開発」、「発光ダイナミクス評価」、「プラズモン伝搬の可視化」の主要3項目に分けて報告する。

#### (1) デュアルプローブ近接場光学顕微鏡装置の開発

光材料中のキャリア・励起子・プラズモンなどの素励起状態の時間空間ダイナミクスを可視化するために、一方のファイバープローブ (I プローブ) で光励起を行い、もう一方のファイバー (C プローブ) で光測定を行うデュアルプローブ近接場光学顕微鏡 (Dual probe SNOM: DSNOM) の開発を行った。この際、重要となるのが両プローブの先鋭角 ( ) と傾き角 (  $\theta = 2$  ) の最適化である。そこで、図2に示すようなプローブ構造 (I プローブの励起波長: 405nm) と測定試料 (InGaN 単一量子井戸で発光波長: 520nm) において、有限差分時間領域 (Finite difference time domain: FDTD) 計算による評価を行った。

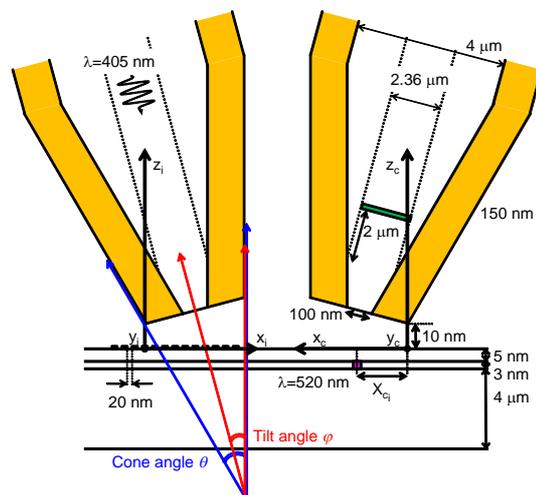


図2: FDTD 解析に用いたデュアルプローブと測定試料の構造

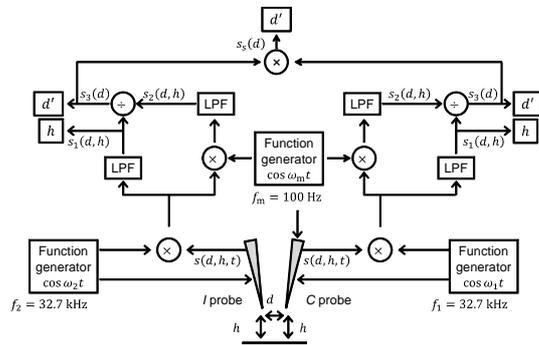


図 3: ファイバー間の距離とファイバー試料間の距離を独立して制御するためのブロック線図

その結果、両プローブの開口径を 100nm とし、 $\approx 40^\circ$  としたとき、励起・受光ともに 150nm 程度の空間分解能が得られること、先鋭角をそれより小さくすると、空間分解能の若干の向上は得られるものの励起・受光効率が急激に減少することが明らかとなり、最適な先鋭角として  $\approx 40^\circ$  と設定できた。つぎに、この先鋭角を再現性良く作製するために、ファイバーへの緩衝フッ酸によるエッチング中に溶液を昇温することで液面を制御することにより実現した。

SNOM 測定において最も重要な技術は、ファイバー間の距離 ( $d$ ) と各ファイバーと試料の間の距離 ( $h$ ) を独立して制御することにある。そのため、両ファイバーに取り付けたチューニングフォークの共振周波数 (32.7kHz) とは別に、C プローブに周波数 (100Hz) で変調振動を加え、両プローブに発生したシア・フォースを検出する手法 (Dual band modulation: DBM) を考案・実証した。図 3 に制御のためのブロック線図を示している。このような発想は従来ないものであり、特許出願 (特願 2011-519892、PCT 国際出願) するに至っている。

DSNOM 装置の構成やファイバー構造・近接技術については、特許出願後に Review of Scientific Instrumentation **83**, 083709 (2012) に詳細を報告するとともに、日本分光株式会社に技術移転し、図 4 に示すように製品化(NFS-500)が実現した。

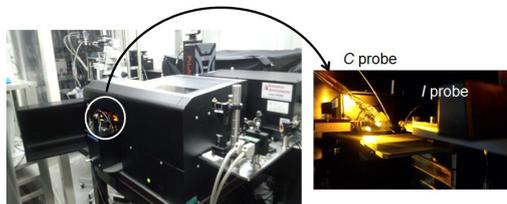


図 4: DSNOM 装置の試作製品化 1 号機

## (2) InGaN ナノ構造における発光再結合ダイナミクスの可視化

InGaN ナノ構造では、ポテンシャルの揺らぎによるキャリア (励起子) の局在化が、発光機構を決定する要因となる。最初に、シングルプローブを用いる I モードと C モードの

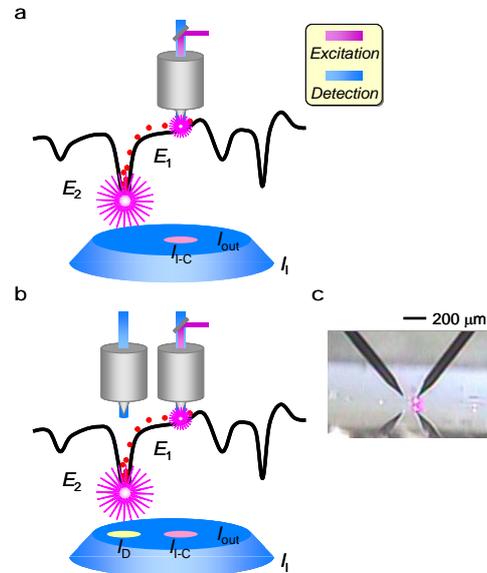


図 5: (a) シングルプローブ測定、(b)デュアルプローブ測定、(c)デュアルファイバーのアクセス写真

測定について説明する。図 5 に示すように、I モードでは、プローブ先端の開口を通して試料を局所的に光励起し、発光をマクロスコピックに集光する。開口外へ拡散したキャリアの発光も検出されるため、拡散に関する情報も含まれる。I モードで検出する発光 ( $I_1$ ) は、I-C モードで検出する発光 ( $I_{1-C}$ ) と開口外へ拡散したキャリアの全発光 ( $I_{out}$ ) の和、 $I_1 = I_{1-C} + I_{out}$  と表せ、I モードと I-C モードの発光像を比較することで、開口外へのキャリア拡散の有無について知ることができる。しかしながら、キャリアの拡散方向や拡散距離については平均化された情報しか得られない。そこで、2 本のプローブを用いた DSNOM 法がその能力を発揮する。この方法では、C プローブの開口直下の発光 ( $I_0$ ) が検出できるため、 $I_{out}$  を各局所領域の発光の総和、 $I_{out} = \sum I_0$  と表すことができる。したがって、プローブを通して局所的に励起されたキャリアが、周囲のポテンシャル分布の影響を受けて拡散していく過程を可視化することができる。図 6 に DSNOM 測定装置を示す。

図 7(a)に緑色発光 InGaN 量子井戸の I-C

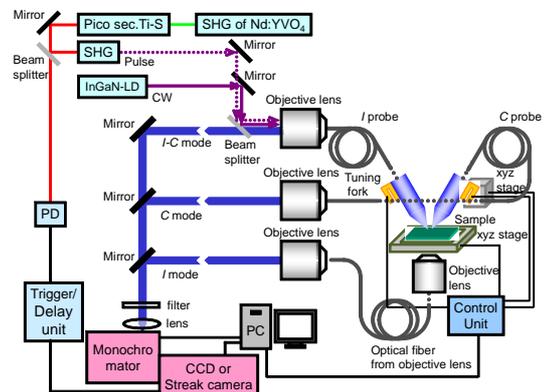


図 6: DSNOM による発光マッピング測定装置

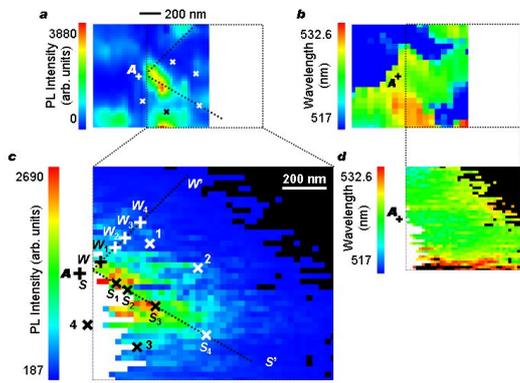


図 7: 緑色発光 InGaN 量子井戸の 1-C モードでの (a) 発光強度像、(b) 1-C モード発光ピーク波長像。DSNOM で測定した (c) 発光強度像と (d) 発光ピーク波長像

モードにおける発光強度像、(b) に 1-C モードにおける発光ピーク波長像を示す。図 7(c) と (d) には、図 7(a) と (b) の中の黒点線で囲んだ領域を DSNOM で測定した発光強度像と発光ピーク波長像をそれぞれ示す。ここ DSNOM の励起プローブの位置 A は、1-C モードで発光強度が強い領域と弱い領域の境界部に設定した。DSNOM 発光強度像から、発光強度が強い領域は励起場所から数百 nm 広がっており、その領域は、1-C モードでの強発光領域に対応していた。一方で、DSNOM 発光波長分布はほぼ均一であり、大きな波長分布を持つ 1-C モードとは対照的であった。これは、DSNOM では拡散後のキャリアの発光を検出するためであると考えられる。

詳細な発光スペクトル解析によって、ポテンシャル揺らぎとキャリア拡散の様子をモデル化 (図 8) することに成功した。図中の網掛けの領域はポテンシャルの高い領域、白色の領域は低い領域に対応しており、両者の境界は、1-C モードでダブルピークの発光スペクトルを観測した相分離領域であり、キャリア拡散を妨げるポテンシャルバリアとして働いている。このように、キャリアの拡散方向や拡散長は、輻射および非輻射再結合中心の分布だけでなく、局所的にポテンシャルの低い領域や高い領域によって大きく影響を受けており、発光の内部量子効率や効率 Droop 効果と関係していることを明らかにし

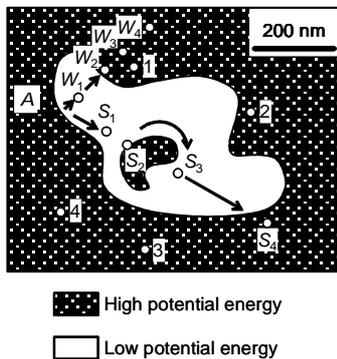


図 8: ポテンシャル揺らぎとキャリア (励起子) 拡散の模式図

た。これら成果は、*Appl. Phys. Exp.* **3**, 102102 (2010) に報告され、大きな注目を集めている。**(3) Ag 導波構造における表面プラズモンポラリトン伝搬の可視化**

表面プラズモン (Surface Plasmon: SP) は、金属と誘電体の界面に存在する自由電子のプラズマ振動のことを指す。SP は電磁波と結合して、表面プラズモンポラリトン (SP polariton: SPP) と呼ばれる電磁波モードを界面に形成する。SPP の最大の特徴は、波数ベクトルが常に自由空間中の光のそれよりも大きいことである。そのために、SPP を利用することで、導波路を従来の光の回折限界を超えて小さくできるとして注目を集めている。そこで本研究では、Ag 薄膜および Ag 細線 (幅 3.4  $\mu\text{m}$ ) における SPP 伝搬を DSNOM によって可視化した。

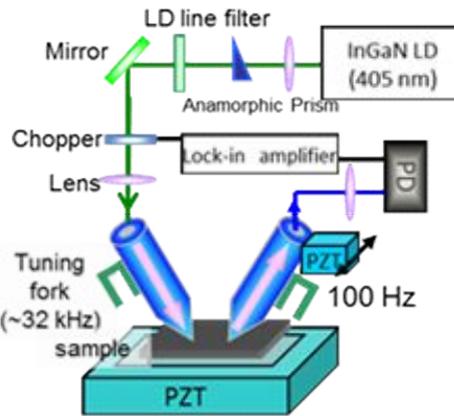


図 9: DSNOM による SPP 伝搬の測定装置

図 9 に測定系の装置図を示す。SPP 励起は、波長 405nm の InGaN レーザダイオードによって行った。Ag 薄膜の SPP 伝搬の FDTD シミュレーションと DSNOM 測定結果を図 10 (a)、(b) に、Ag 細線のシミュレーションと測定結果を図 10 (c)、(d) に示す。薄膜の場合には SPP が同心円状に広がって伝搬しているのに対し、細線の場合には、干渉縞が形成されており、伝搬距離が長くなっていることが分かった。これは、細線端で SPP が反射し、もとの波と干渉したためだと考えられ、SPP の波としてのコヒーレンスが顕在化している例として興味深く、*Appl. Surf. Sci.* **258**, 7372 (2012) に報告した。

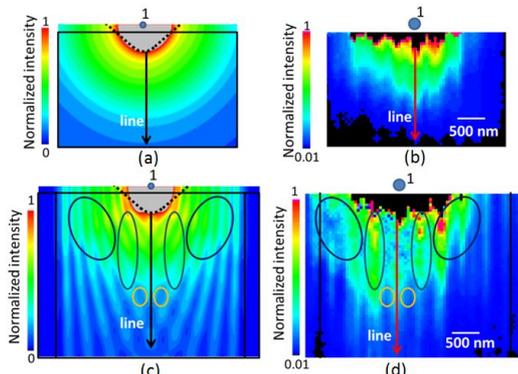


図 10: Ag 薄膜の SPP 伝搬の (a) FDTD シミュレーションと (b) DSNOM 測定結果。

## 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46件)抜粋. 全て査読有.

R. Ishii, M. Funato and Y. Kawakami, Huge electron-hole exchange interaction in aluminum nitride, *Physical Review B*, 87, 161204(R)/1-5 (2013). DOI:10.1103/PhysRevB.87.161204

M. Funato, Y. S. Kim, T. Hira, A. Kaneta, Y. Kawakami, T. Miyoshi and S. Nagahama, Remarkably suppressed luminescence inhomogeneity in a (0001) InGa<sub>x</sub>N green laser structure, *Applied Physics Express*, 6, 111002/1-4 (2013). DOI:10.7567/APEX.6.111002

R. Bardoux, M. Funato, A. Kaneta, Y. Kawakami, A. Kikuchi and K. Kishino, Two-photon absorption induced anti-stokes emission in single InGa<sub>x</sub>N/GaN quantum-dot-like objects, *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 7, pp.344-347 (2013). DOI:10.1002/pssr.201307067

X. Xu, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto and K. Tamada, Grain size dependence of surface plasmon enhanced photoluminescence, *Optics Express*, 21, pp.3145-3151 (2013). <http://www.opticsinfobase.org/oe/search2.cfm?result=J&journalList=4&fullrecord=Grain+size+dependence+of+surface+plasmon+enhanced+photoluminescence&basicsearch=Go>

R. Fujimoto, A. Kaneta, K. Okamoto, M. Funato and Y. Kawakami, Interference of the surface plasmon polaritons with an Ag waveguide probed by dual-probe scanning near-field optical microscopy, *Applied Surface Science*, 258, 7372-7376 (2012). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.04.034

A. Kaneta, R. Fujimoto, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato and Y. Kawakami, Instrumentation for dual-probe scanning near-field optical microscopy, *Review of scientific instruments*, 83, 083709/1-11 (2012). DOI:10.1063/1.4737883

A. Kaneta, Y. S. Kim, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Enya, T. Kyono, M. Ueno and T. Nakamura, Nanoscopic photoluminescence properties of a green-emitting InGa<sub>x</sub>N single quantum well on a {20-21} GaN substrate probed by scanning near-field optical microscopy, *Applied Physics Express*, 5, 102104/1-3 (2012). DOI:10.1143/APEX.5.102104

M. Funato, T. Kotani, T. Kondou and Y. Kawakami, Semipolar {n-n01} InGa<sub>x</sub>N/GaN ridge quantum wells (n=1-3) fabricated by a regrowth technique, *Applied Physics Letters*, 100, pp.162107/1-4 (2012). DOI:10.1063/1.4704779

J. Danhof, U. T. Schwarz, A. Kaneta and Y. Kawakami, Time-of-flight measurements of charge carrier diffusion in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN

quantum wells, *Physical Review B*, 84, 035324/1-5 (2011).

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.035324

Y. Kawakami, A. Kanai, A. Kaneta, M. Funato, A. Kikuchi and K. Kishino, Micromirror arrays to assess luminescent nano-objects, *Review of Scientific Instruments*, 82, 053905/1-5 (2011). DOI: 10.1063/1.3589855

R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato and Y. Kawakami, All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: definite breakdown of the quasicubic approximation, *Physical Review B*, 81, 155202/1-11 (2010). DOI:10.1103/PhysRevB.81.155202

T. Oto, R. G. Banal, K. Kataoka, M. Funato and Y. Kawakami, 100 mW deep ultraviolet emission from aluminum nitride based quantum wells pumped by an electron beam, *Nature Photonics*, 4, 767-771 (2010). DOI:10.1038/nphoton.2010.220

A. Kaneta, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato and Y. Kawakami, Visualization of the local carrier dynamics in an InGa<sub>x</sub>N quantum well using dual-probe scanning near-field optical microscopy, *Applied Physics Express*, 3, 102102/1-3 (2010). DOI:10.1143/APEX.3.102102

Y. Kawakami, A. Kaneta, L. Su, Y. Zhu, K. Okamoto, M. Funato, A. Kikuchi and K. Kishino, Optical properties of InGa<sub>x</sub>N/GaN nanopillars fabricated by postgrowth chemically assisted ion beam etching, *Journal of Applied Physics*, 107, 023522/1-7 (2010). DOI:10.1063/1.3280032

R. Bardoux, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, A. Kikuchi and K. Kishino, Positive binding energy of a biexciton confined in a localization center formed in a single In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN quantum disk, *Physical Review B*, 79, 155307/1-6 (2009). DOI:10.1103/PhysRevB.79.155307

K. Okamoto and Y. Kawakami, High-Efficiency InGa<sub>x</sub>N/GaN Light Emitters Based on Nanophotonics and Plasmonics, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 15, 1199-1209 (2009). DOI:10.1109/JSTQE.2009.2021530

R. Micheletto, M. Allegrini and Y. Kawakami, Near-field evidence of local polarized emission centers in InGa<sub>x</sub>N/GaN materials, *Applied Physics Letters*, 95, 211904/1-3 (2009). DOI:10.1063/1.3265732

〔学会発表〕(計178件内、招待講演39件)抜粋.

Y. Kawakami, M. Funato and A. Kaneta, Visualization of recombination dynamics in nitride-based semiconductors, 10th Intern. Conf. on Nitride Semiconductors, Washington DC, USA, 2013.8.27 (Invited).

M. Funato and Y. Kawakami, Semipolar faceting for InGaN-based polychromatic LEDs, CLEO:2013, San Jose, USA, 2013.6.13 (Invited).

M. Funato, High quality AlGaN-based quantum wells for deep-ultraviolet emitters, 16th Intern. Conf. on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, Busan, Korea, 2012.5.22 (Invited).

Y. Kawakami, SNOM characterization on inhomogeneity and defects in III-N alloy semiconductors, Intern. Workshop on SMART Energy Harvesting and Saving with III-Nitride Semiconductors, Chiba, Japan, 2012.5.10 (Invited).

Y. Kawakami, Recombination dynamics in InGaN-based nanostructures by scanning near-field optical microscopy, DYCE-ASIA Workshop, Tokyo, Japan, 2012.4.23 (Invited).

Y. Kawakami, Visualization of the local carrier dynamics in InGaN SQW using dual probe scanning near field optical microscope, The Intern. Symp. on Advanced Nanomaterials and Nanosystems Joint with 4th Intern. Photonics and OptoElectronics Meetings, Wuhan, China, 2011.11.2 (Invited).

A. Kaneta, M. Funato and Y. Kawakami, Local carrier dynamics in InGaN quantum wells studied by scanning near-field optical microscopy, 2011 SPIE Optics+Photonics, California, USA, 2011.8.25 (Invited).

A. Kaneta, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato and Y. Kawakami, Visualization of the local carrier dynamics in InGaN SQW using dual probe scanning near field optical microscope, Intern. workshop on Nitride Semiconductors, Tampa, Florida, USA, 2010.9.21 (Invited).

K. Okamoto and Y. Kawakami, Applications of plasmonics toward high-efficiency LEDs and solar cells, The Intern. Symp. on Advanced Nanomaterials and Nanosystems 2010, Kyoto, Japan, 2010.5.21 (Invited).

Y. Kawakami, A. Hashiya, A. Kaneta and M. Funato, Mapping of efficiency droop in InGaN quantum wells studied by scanning near-field optical microscopy, The 8th Intern. Symp. on Semiconductor Light Emitting Devices, Beijing, China, 2010.5.17 (Invited).

Y. Kawakami, M. Ueda, A. Kaneta and M. Funato, Semipolar (11-22)-oriented InGaN/GaN LEDs and their optical properties, The 2nd International Conference on White LEDs and Solid State Lighting, Taipei, Taiwan, 2009.12.16 (Invited).

M. Funato and Y. Kawakami, Polarization anisotropy in semipolar/polar nitride semiconductor quantum wells, 8th International Conference on Nitride Semiconductors, Jeju, Korea, 2009.10.23 (Invited).

Y. Kawakami, Recombination dynamics in semi-polar {11-22} InGaN/GaN quantum wells, 6th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors, Galindia Mazurski Eden, Poland, 2009.8.25 (Invited).

Y. Kawakami, A. Kaneta, M. Ueda and M. Funato, Characterization and control of recombination process in nitride semiconductors, E-MRS Spring meeting 2009, Strasbourg, France, 2009.6.11 (Invited).

〔図書〕(計4件)抜粋.

川上養一(分担執筆), フォトニックナノ構造の最近の進展, 第9章, シーエムシー出版, 167-184 (2011).

〔産業財産権〕

出願状況(計4件)抜粋.

名称: 走査型プローブ顕微鏡及びそのプローブ近接検出方法

発明者: 西村活人, 川上養一, 船戸 充, 金田昭男, 橋本恒明

権利者: 京都大学 以下同上

種類: 国際特許

番号: PCT/JP2010/060494

出願年月日: 2010.6.21

国内外の別: 外国

取得状況(計2件)抜粋.

名称: 走査型プローブ顕微鏡及びそのプローブ近接検出方法

発明者: 西村活人, 川上養一, 船戸 充, 金田昭男, 橋本恒明

権利者: 京都大学 以下同上

種類: 特許

番号: 米国 US8479308B2

取得年月日: 2013.7.2

国内外の別: 外国

〔その他〕

ホームページ等

<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

岡本晃一 (OKAMOTO, Koichi)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号: 50467453