

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360141

研究課題名(和文) 相変化マスクを用いた近赤外半導体ナノイメージング分光法と量子状態制御法の開発

研究課題名(英文) Near-infrared nano-spectroscopy and emission energy control of semiconductor quantum dots using a phase-change mask method

研究代表者

斎木 敏治 (Saiki, Toshiharu)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：70261196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：光通信デバイス・材料の高分解能顕微分光法として、相変化マスクを用いたナノイメージング分光法の提案と実証を行った。相変化材料(GeSbTe)が有するアモルファス相・結晶相間の高い光学コントラストと近赤外域での高い透過率を最大限に活用し、100～200nmの空間分解能と波長1500nm近傍での定損失な信号集光を実現した。また、GeSbTeのアモルファス化は大きな体積変化をとめない、量子ドットへの応力印加源としても利用できることを実証した。応力印加位置や印加量の適切な制御により、量子ドットのエネルギー準位を精密に調整可能であることを示し、シミュレーションとも良く一致していることを確認した。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a method to achieve near-field imaging spectroscopy of single semiconductor quantum dots with high sensitivity by using an optical mask layer of a phase-change material. An amorphous aperture allows imaging spectroscopy with high spatial resolution and high collection efficiency. We present numerical simulation and experimental result that show the effectiveness of this technique. Inspired by this optical mask effect, a new approach which can precisely control the emission energy of semiconductor quantum dots has been proposed. This method uses the volume expansion of a phase-change material upon amorphization, which allows reversible emission energy tuning of quantum dots. We calculated the stress and energy shift distribution using finite element method. Simulation result is accompanied by two experimental studies; two-dimensional PL intensity mapping and an analysis on the relationship between PL intensity ratio and energy shift were performed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：量子ドット 相変化材料 近接場光学 応力光学

1. 研究開始当初の背景

光通信波長帯用デバイスの開発、評価を目的として、近赤外領域における高分解能イメージング・分光技術が強く必要とされている。とりわけ、量子暗号通信用光源に代表される量子デバイスの研究においては、単一量子ドット分光が必須である。単一ドットを切り出す手法として、一般に金属マスクやメサ構造形成が頻繁に用いられているが、試料へのダメージや適用できる試料に対する制限、近接する量子ドットや環境との相互作用の議論が難しいなどの欠点を有する。一方、試料への加工を施さない手法として、近接場光学顕微鏡 (Near-field Scanning Optical Microscope: NSOM) によるイメージング分光が用いられている。実際われわれは 30 nm の空間分解能を有する NSOM を開発し、GaAs 量子ドットの波動関数マッピングを実現してきた。しかし NSOM 開口プローブの励起・集光効率は長波長に向かうに従って急激に低減する。特に光通信波長帯 (波長 1.5 μm 近傍) では、金属の性質がより理想金属のそれに近づくため、励起・集光効率の減衰が著しく、高分解能とリーズナブルな測定時間の両立が難しく、新しい原理に基づくナノイメージング分光法が強く求められている。

また、フォトニック結晶中の量子ドットや隣接して相互作用する量子ドットなど、そのエネルギー準位を制御性良くチューニングする技術が待ち望まれている場面は数多い。従来、量子ドット中のエネルギー準位の制御法として、電場、磁場、応力などの外場印加法が用いられてきた。中でもプローブ顕微鏡を用いた応力印加は有効な手段であるが、実用面での安定性、ロバスト性に大きな問題を抱えており、新たな手法が必要とされている。

2. 研究の目的

光通信デバイス・材料の高分解能顕微分光法として、相変化マスク (試料上へ成膜) を用いたナノイメージング分光法を提案する。相変化材料 (GeSbTe) が有するアモルファス相・結晶相間の高い光学コントラストと近赤外域での高い透過率を最大限に活用し、100nm 以下の空間分解能と波長 1.5 μm 近傍での低損失な信号集光を目指す。半導体量子ドットを主たる観察対象とし、アモルファス開口の形成と消去を、試料を走査しながら繰り返すことにより、ナノイメージングも実現する。

また、GeSbTe のアモルファス化は大きな体積変化をとめない、量子ドットへの応力印加源としても利用できる。応力印加位置や印加量を適切に制御し、量子ドットのエネルギー準位を精密、かつ任意に調整する手法を開発する。

3. 研究の方法

アモルファス開口近傍の電場分布・温度分布のシミュレーションをおこない、マスク構

造や照射エネルギーに関する最適値を見積もる。並行して、共同研究者の協力を仰ぎ、量子ドット試料の作製と相変化マスク (GeSbTe) の成膜を実施する。フェムト秒、ナノ秒レーザーを使用したアモルファス開口の形成、消去のデモンストレーションを行い、開口サイズやコントラストを評価する。低温にて量子ドットのフォトルミネッセンス分光測定を行い、観測されるピーク数より、空間分解能を評価する。

応力印加の実験については、量子ドットに対する応力印加位置、印加量をパラメータとして、エネルギー準位 (発光波長) 変化のマッピングを実施する。応力分布のシミュレーションと対比しながら、データの解析・解釈を行う。

具体的な方法は以下の通りである。

(1) アモルファス開口近傍の電場分布のシミュレーション

FDTD 法を用い、アモルファス開口の光透過率、コントラストを、照明光 (励起光) の波長や開口サイズ、GeSbTe マスク厚の関数として基本的な情報を収集する。

(2) アモルファス開口近傍の温度分布のシミュレーション

アモルファス開口形成のためのフェムト秒・ピコ秒パルス照射、ならびに開口消去のためのナノ秒パルス照射によって試料温度がどの程度上昇するかを見積もり、試料にダメージを与えないことを確認する。

(3) 量子ドット試料の作製

共同研究を行っている Ecole Centrale de Lyon の M. Gendry 教授の協力を得て、1.0 ~ 1.6 μm 帯で発光する InAs/InP 量子ドットを測定用試料として準備する。InP のダブルキャップ法を用い、一原子層で高さの制御された量子ドットを MBE 法で作製する。

(4) 相変化マスクの作製

相変化マスクとして、これまでに研究対象としてきた $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ の薄膜から実験を開始する。スパッタリング法によって上記量子ドット試料上に薄膜を成膜する。厚さは 20 ~ 50nm からスタートし、シミュレーション結果や実験結果をみながら、最適値を見出す。膜組成についても継続的に検討・探索を行う。GeTe 薄膜を使用し、 $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ の結果と対比する。

アモルファス化による体積膨張にともなう応力印加を利用する場合は、応力が膜上方へ逃げないように、マスク上を保護膜で覆う。

(5) アモルファス開口の形成

フェムト秒パルス、あるいはピコ秒パルスを高開口数対物レンズで集光し、アモルファス開口を作製する。所望の大きさの開口を得るためのパルスフルエンスに関するデータ

ベースを構築する。

開口径を 100nm 程度まで縮小化するために、ドーナツスポットによる結晶化を併用する。

(6)アモルファス開口の消去

ピコ秒パルス、あるいはナノ秒パルスを使用して、アモルファス開口を結晶状態へと戻す（開口の消去）。温度シミュレーションの結果も参考にしながら、最適フルエンス、パルス幅を検討する。

(7)低温測定による性能評価

相変化マスクで覆った量子ドット試料に対して液体ヘリウム温度でフォトルミネッセンス（PL）分光測定を実施する。高密度量子ドットを試料とし、開口を通して測定した PL スペクトルのピーク数から開口サイズ（空間分解能）を評価する。さらにマスク通過時の励起・集光効率を見積もる。

(8)アモルファス領域近傍の応力分布のシミュレーション

有限要素法により、アモルファス領域近傍の応力分布を計算し、さらにその結果より、PL ピークのシフトの方向、大きさを予測する。

(9)印加応力を見積もり

フェムト秒パルス、ピコ秒パルスを用いたアモルファス化にともなう局所応力印加により、PL スペクトルがシフトすることを確認する。そのシフト量から応力を見積もり、GeSbTe の物性値から予測される応力と比較する。

ピコ秒パルス、ナノ秒パルスを用いた結晶化により、PL スペクトルが完全に復元することを確認する。

(10)応力印加によるスペクトル制御

フェムト秒パルスのフルエンス、照射パルス数の関数としてスペクトルシフト量と発光強度変化を系統的に測定し、データベースを構築する。

フェムト秒パルス照射位置の関数として、上記のスペクトル変化をマッピングする。

4. 研究成果

(1)相変化マスクの励起・集光過程の計算機シミュレーション

FDTD 法を用いて、相変化マスクの集光過程をシミュレーションした結果を図 1 に示す。図 1 (a)は計算モデルであり、InAs 量子ドット試料（ドットは表面から 100nm の位置に埋まっている）上に厚さ 50nm の $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ 薄膜が成膜されている状況を想定した。 $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ は全体が結晶相で、中心部にのみ直径 300nm のアモルファス領域（開口）が設けられている。上方から波長 633nm の光を照射し、量子ドットの近傍での光強度分布を図示したのが図 1 (b)である。励起光はドット近傍で 200nm 程度の局在スポットを形成して

おり、かつコントラストも十分高いことが確認された。

一方、相変化マスクによる集光過程をシミュレーションした結果が図 2 である。量子ドットからの発光波長を 1.5 μm と想定している。この波長帯において、結晶相、アモルファス相ともに吸収係数が小さいことを反映し、上方での集光効率が高いことが確認された。

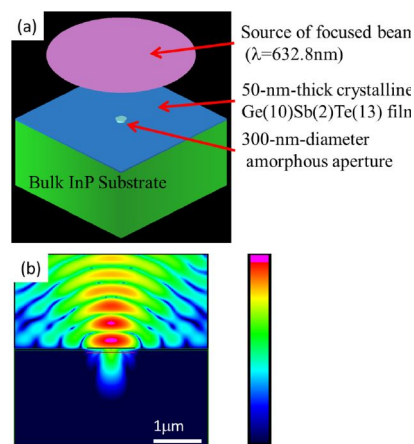


図 1 相変化マスク励起過程のシミュレーション。(a)計算モデル。(b)上方から光を照射した際の開口、量子ドット近傍における光強度分布。

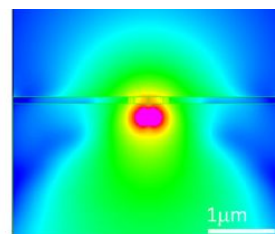


図 2 相変化マスク集光過程のシミュレーション。量子ドットからの発光を想定した開口近傍の電場強度分布。

(2)低温フォトルミネッセンス測定による相変化マスク効果の実証

(1)のモデル同様、InAs 試料上に厚さ 50nm の $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ を成膜したものを測定対象とした。アニーリングにより全体を結晶化した後、開口数 0.8 の対物レンズを用いてチタンサファイアフェムト秒パルスレーザを照射し、局所的にアモルファス化を行った。クライオスタットにて試料を冷却し、開口数 0.65 の対物レンズを使用して、顕微 PL 分光を行った。励起光はシミュレーション同様、波長 633nm の He-Ne レーザを用いた。アモルファス化領域の再結晶化にあたっては、波長 662nm のレーザダイオードを使用した。

測定結果を図 3 (a)に示す。赤色のスペクトルは相変化マスクを施していない領域で、通常の顕微分光を行った結果である。非常に多くのピークが見られており、観察領域内に多数の量子ドットが存在していることがわかる。一方、黒色のスペクトルはアモルファ

ス開口を通して測定を行った結果であり、観察対象としている量子ドット数が大幅に制限されていることが確認できた。量子ドットの密度から見積もると、約 300nm の開口が形成されていると推測される（レーザ顕微鏡観察によってもこれを確認している）。

図 3 (b) はアモルファス開口消去のデモンストレーションである。黒色のスペクトルは図 3 (a) 同様、開口を通して測定した結果であり、赤色は、アニーリングによりアモルファス領域を結晶化した後に同一箇所でも得られたスペクトルである。結晶化によって開口が消去され（閉じられ）、励起光が十分に遮光されていることが確認された。

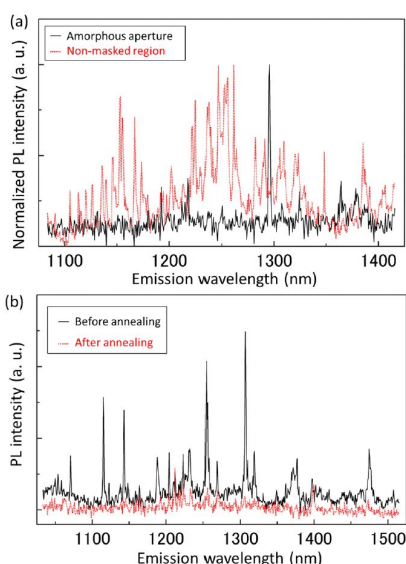


図 3 相変化マスクを使用した量子ドット顕微分光。(a)アモルファス開口による高分解能化の実証。(b)アモルファス開口消去の実証。

(3) 相変化マスクを用いた局所応力印加による発光波長制御

GeSbTe のアモルファス化ともなう体積膨張を利用した、量子ドットへの局所応力印加による発光波長制御の結果を示す。測定試料は(2)で使用したものと同様であり、応力が量子ドット側へ効果的に印加できるように、GeSbTe 上に SiO₂ を 50nm 成膜した。本測定では、アモルファス化にあたってピコ秒 Q スイッチレーザ（波長 532nm）を使用した。

図 4 はある着目した量子ドットの発光スペクトルが GeSbTe のアモルファス化、結晶化とともに、どのように変化したかを追跡した結果である。下方からスタートし、A 点まで、まず段階的にアモルファス化をおこなったところ、発光ピークは徐々に低エネルギー側へレッドシフトした。続いて、B 点まで段階的に結晶化をおこなったところ、今度はブルーシフトが確認された。再度アモルファス化と結晶化を繰り返したところ、同様の振る舞いが確認された。このシフト方向の傾向は、同一試料に対して別途 NSOM プローブを用い

て測定した結果と一致した。エネルギーシフトの最大値としては 2meV 程度の値が得られた。以上の結果は、段階的なアモルファス化、結晶化を行うことにより、2meV の範囲の任意の位置へピークを自由にチューニングできることを意味している。

また、理論的に予想されるシフト量から逆算して、応力の大きさとして 20~40MPa が印加されていると推測した。

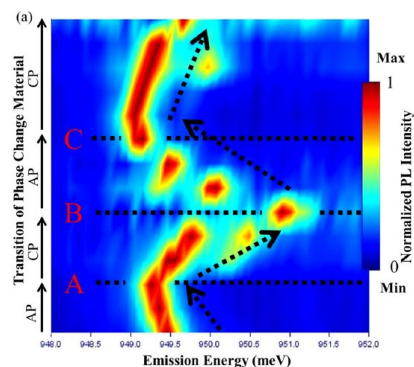


図 4 相変化マスクのアモルファス化、結晶化ともなう量子ドット発光波長のシフト。

(4) 応力印加による発光波長制御の高度化

(3)の測定を多数の量子ドットに対して行ったところ、アモルファス化ともなうレッドシフトを示すドットとブルーシフトを示すドットが混在していることがわかった。その理由を明らかにするため、局所的なアモルファス化ともなう応力分布を有限要素法により計算した。その結果を図 5 (a) に示す。さらにこの結果をもとに、量子ドットの発光波長（バンドギャップ）がどのように変化するかを計算した結果が図 5 (b) である。発光波長のシフト方向は、量子ドットに印加される一軸性応力と静水圧応力の大小関係で決まるため、アモルファス領域の直下とエッジ近傍ではシフト方向が逆になることが明らかとなった。

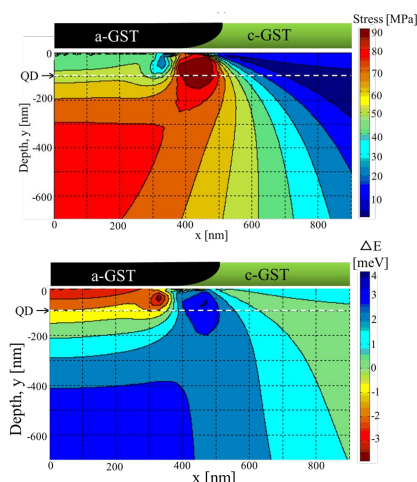


図 5 アモルファス領域近傍における応力分布（上段）ならびに発光波長シフト量の分布（下段）。

この計算結果を確認するために、以下の実験を行った。局所的なアモルファス化を行い、その後量子ドットからの発光強度（全ドットからの発光の積分値）をマッピングした結果が図6(a)である。明るい箇所が光学の開口として機能しているアモルファス化領域である。続いて、アモルファス化領域の境界部(A)、中央部(B)、周辺部(C)に存在するドットがそれぞれ、アモルファス化にもなってどのようにピークシフトを起こしたかを確認した結果が図6(b)-(d)である。境界部ではブルーシフト、中央部ではレッドシフトが見られ、周辺部では変化は確認されなかった。また、多数の単一量子ドットに対して発光強度とピークシフト量の相関を調査した結果が図7である。中央部ではアモルファス化量に比例して（アモルファス化にもなって開口部が透明化するので、検出発光強度は増大する）、レッドシフトが生じていることが明らかとなった。

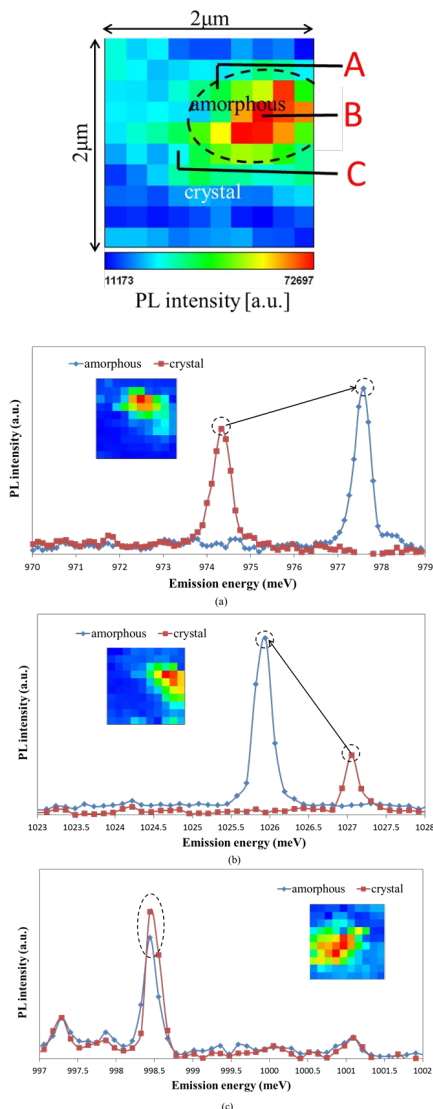


図6 アモルファス化領域に対する量子ドットの相対位置と発光波長シフトの方向の相関。

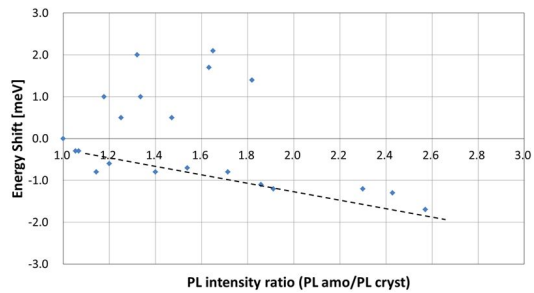


図7 アモルファス化にもなう発光強度変化と発光波長シフト量の相関。

(5) アモルファス化領域の縮小化への試み

アモルファス化は光強度がしきい値を越えた領域でのみ生じるため、回折限界スポット以下の開口を形成することが可能である。さらなる縮小化の方法として、アジマス偏光ビームの集光によって形成されるドーナツ形状スポットを利用した再結晶化を提案した。ピコ秒パルスレーザーによってアモルファス化し、同一箇所にもフルエンスを抑えたアジマス偏光ピコ秒パルス照射した。最初に形成されたアモルファス開口の周辺部のみを結晶化することにより、100~200nmの開口を得ることができた（用いた対物レンズの開口数は0.65）。

また、相変化マスクの材料としてGeTeを用いたところ、アモルファス化、結晶化のしきい値が明瞭になり、全体的に測定が容易となった。また、相変化にもなう体積変化も大きいので、発光波長のシフト量の増大が確認された。

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5件)

- [1] Nurrul Syafawati Binti Humam, Y. Sato, M. Takahashi, S. Kanazawa, N. Tsumori, P. Regreny, M. Gendry, and T. Saiki, “Redshifted and blueshifted photoluminescence emission of InAs/InP quantum dots upon amorphization of phase change material”, *Opt. Expr.* **22**, 14830-14839 (2014) DOI:10.1364/OE.22.014830 (査読有) .
- [2] N. Tsumori, M. Takahashi, Nurrul Syafawati Humam, P. Regreny, M. Gendry, and T. Saiki, “Near-infrared nano-spectroscopy and emission energy control of semiconductor quantum dots using a phase-change material”, *J. Phys.: Conf. Series* **471**, 012007/1-8 (2013) DOI: 10.1088/1742-6596/471/1/012007(査読有) .
- [3] M. Takahashi, Nurrul Syafawati Humam, N. Tsumori, T. Saiki, P. Regreny, and M. Gendry, “Local control of emission energy of semiconductor quantum dots using volume

expansion of a phase-change material”, Appl. Phys. Lett. **102**, 093120/1-3 (2013) DOI: 10.1063/1.4795291 (査読有) .

- [4] N. Tsumori, M. Takahashi, R. Kubota, T. Saiki, P. Regreny, and M. Gendry, “Near-Infrared Nano-Imaging Spectroscopy of Semiconductor Quantum Dots Using a Phase Change Mask Layer”, Appl. Phys. Lett. **100**, 063111/1-3 (2012) DOI: 10.1063/1.3683537 (査読有) .
- [5] N. Tsumori, M. Takahashi, T. Saiki, and Y. Sakuma, “Experimental study of near-field light collection efficiency of aperture fiber probe at near-infrared wavelengths”, Applied Optics **50**, 5710-5713 (2011) DOI: 10.1364/AO.50.005710 (査読有) .

〔学会発表〕(計 14 件)

- [1] Y. Sato and T. Saiki, “Improvement of Spatial Resolution of Nano Spectroscopy Imaging using Phase-Change Mask”, 25th Symposium on Phase Change Oriented Science (PCOS 2013), November 28, 2013, Sendai, Japan.
- [2] Nurrul Syafawati Binti Humam and T. Saiki, “Redshifted and Blueshifted Photoluminescence Spectra of InAs/InP Quantum Dots upon Amorphization of Phase Change Material”, 25th Symposium on Phase Change Oriented Science (PCOS 2013), November 28, 2013, Sendai, Japan.
- [3] N. Tsumori and T. Saiki, “Spectroscopy and Emission Energy Control of Individual InAs Quantum Dots Using a Phase Change Optical Mask”, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR 2013), June 25, 2013, Jeju, Korea.
- [4] T. Saiki, “Visualization of local perturbation in GaAs quantum dot systems by near-field optical wavefunction mapping”, 18th Microscopy of Semiconducting Materials Meeting (MSMXVIII), April 10, 2013, Oxford, England.
- [5] M. Takahashi and T. Saiki, “Spatially inhomogeneous stress impression on semiconductor quantum dots using volume expansion of phase change material”, The 22th Symposium on Phase Change Optical Information Storage, November 29, 2012, Atami, Japan.
- [6] T. Saiki, “Active nanophotonics with chalcogenide phase-change materials”, The 2nd Sweden-Japan Workshop on Nanophotonics and Related Technologies, June 18, 2012, Kista, Sweden.
- [7] N. Tsumori and T. Saiki, “Near-Infrared Nano-Imaging Spectroscopy of Semiconductor Quantum Dots using a Phase Change Mask Layer”, Conference on Lasers and Electro-Optics 2011, May 3, 2011, Baltimore, USA.

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.saiki.elec.keio.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

齋木 敏治 (SAIKI, Toshiharu)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号 : 70261196