

# 極限時空間フォトニクスラボ

## ( Femtosecond Optoelectronic Materials Lab. )

### 研究項目及び研究期間

フェムト秒光電子材料基礎技術の研究(平成7年度～16年度)

極微小領域フォトニクス新機能の研究(平成9年度～14年度)

### 1. フェムト秒光電子材料基礎技術の研究

#### 1. 当該研究の背景

光信号の分配・制御は、光通信・光情報処理システムの重要な要素機能である。情報ネットワーク社会の構築が急速に進んでいる今日、処理すべき情報量の止むことなき拡大に対応するために、性能指標の量的向上と併せて、質的な変革も不可欠である。例えば、現状の波長多重通信で特定波長の抜き出し・付加に用いられているデバイスは、古色蒼然としたガラスの熱効果による動作原理に基づくものである。これを、応答速度やスイッチング特性に優れた新しい原理に基づくものに置き換えれば、波長多重方式が抱える困難を、時間多重方式でブレークスルーすることも可能である。光電子融合効果に基づいた新デバイス原理の構築に向けた取り組みが為される必要がそこにある。

#### 2. 成果

本研究は、超高速光制御デバイス技術の基礎を確立するため、メゾスコピック構造を有する光電子材料におけるフェムト秒領域での光と電子の基礎物性の探求・解明と基礎的評価技術の開発を行うことを目的としている。メゾスコピック材料として希釈磁性半導体量子井戸構造を取り上げ、電子スピンの基づく新規な超高速光学応答現象を探索するとともに、材料を時間・空間・波長領域から精密に評価する技術の開発を行い、メゾスコピック材料の有する光学応答の本質を評価してきた。本研究のこれまでの成果は、次の3つにまとめられる。A) II-VI族磁性半導体CdTe/CdMnTeの量子井戸構造において、マンガンイオンと電子雲の重なりを通して、スピン緩和時間を43psから5psの間で自在に制御することに成功した。また、外部磁場中のスピンの歳差運動をピコ・フェムト秒時間スケールで制御する新しい方法を提案し、これを実証した。さらに、

外部磁場中の励起子による過渡利得が生じることを発見し、これに基づいた超高速利得スイッチング素子を提案した。B) フェムト秒電気光学素子にとって重要なテラヘルツ領域の光学特性を、過渡回折格子法により評価する方法を提案した。チャープパルスによる分極波の伝播制御法を提案し、これを実証した。C) 走査型近接場光学顕微鏡(Scanning Near-Field Optical Microscope: SNOM)の高機能化を進めて、フェムト秒光スイッチング材料の局所的応答を精密に評価するために必要な諸性能(空間分解能100nm、時間分解能100fs、偏光消光比1:50、低温動作4.2K)を達成した。さらに技術研究組合フェムト秒テクノロジー研究機構ならびに富士ゼロックス(株)と共同して、フェムト秒光スイッチング材料の動特性を顕微評価した。以下でそれぞれについて述べる。

A) 本研究では超高速光応答の期待できるメゾスコピック材料としてII-VI族半導体量子井戸構造を取り上げた。II-VI族半導体は多元化合物化により禁制帯エネルギーを広く選択できるのみならず、磁性イオンを容易にドーブできる特徴を持ち、電子・正孔と磁性イオンの相互作用に基づく新規な光学現象が期待できる。さらに量子井戸構造を採用することにより相互作用を強めて超高速化が可能となる。本研究では磁性イオンとしてマンガンを用いた希釈磁性半導体CdTe/CdMnTe多重量子井戸構造を作製し、スピンの関与した超高速応答現象について探求した<sup>1-6)</sup>。

この量子構造を用いて、円偏光励起で生成した方向の揃ったスピンを持つ電子(スピン偏極電子)による信号光の透過率変化(カー効果による偏光面の回転)を用いる新しい光スイッチング原理を提案した。電子スピンの緩和を制御することで最短5psのスイッチング速度を得た(図1<sup>3)</sup>)。本量子井戸構造では、障壁層にドーブされたマンガンイオンのスピンと井戸層内に

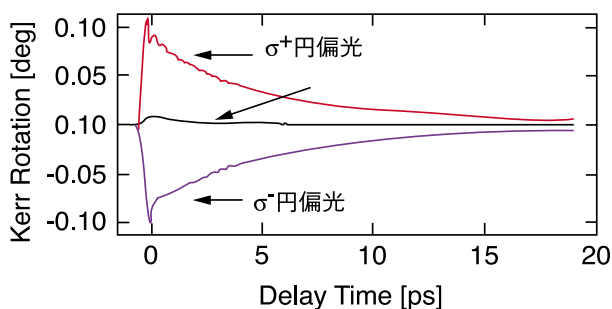


図1 円偏光励起による信号光のカー回転とその回復

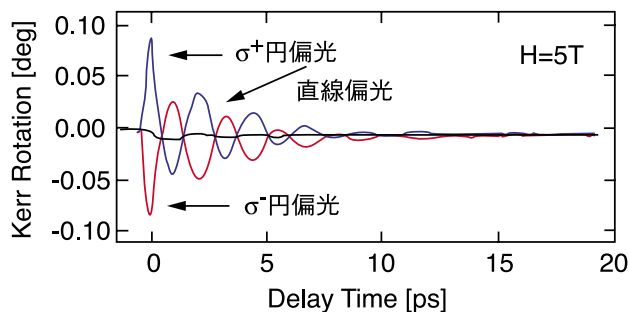


図3 外部磁場中における電子スピン歳差運動に基づいたカー回転信号の振動構造

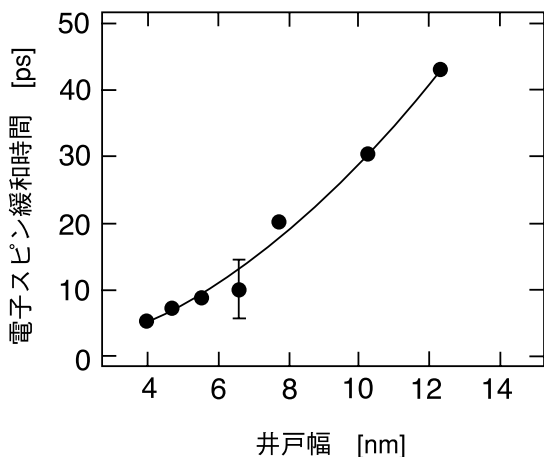


図2 電子スピン緩和時間の井戸幅依存性

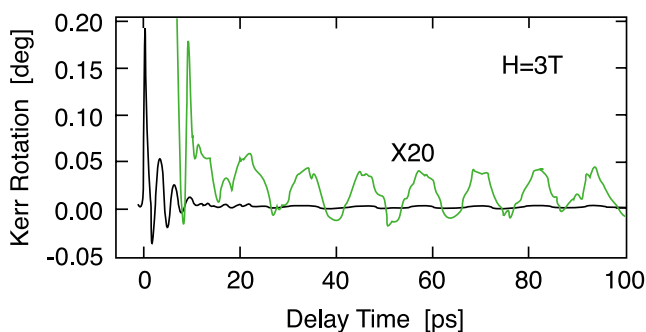


図4 外部磁場中におけるマンガンスピン歳差運動に基づいたカー回転信号の振動構造

円偏光励起されたスピン偏極電子とが強く相互作用することにより超高速スピン緩和が起きる。本研究では、井戸層厚を12.5nmから4nmまで薄くしてマンガンイオンと電子雲との重なりを大きくすることで4.3psから5psまでスイッチング速度の高速化が実現できることを示した(図2)。また、この結果は井戸層からバリア層への電子雲の浸み出し量から理論的に推定される緩和速度と対応していることが示され、理論からスピン緩和速度を速めるための最適な構造を予測することが可能であることを示唆した<sup>5)</sup>。

本量子井戸構造において、外部磁場中でスピン偏極電子を励起すると電子スピンの外部磁場に対して歳差運動を起こすことが確かめられた。無磁場では上記のスピン緩和による減衰のみが得られるが、外部磁場中では電子の集団的な歳差運動により振動磁場が生じ、これがカー効果を通して信号光に周期的な透過率変化を与える。外部磁場が5テスラの場合には、周期2psの振動構造がスピン緩和時間10psの間で観測された(図3)。また、励起光の円偏光方向を変えることで信号が逆転することが示された。さらに、磁場強度に依存して

歳差運動の回転周期を変えられることが確認された<sup>6)</sup>。

さらに、外部磁場中では電子の歳差運動が消滅した後でも、12ps周期(外部磁場3テスラの場合)の振動構造が100ps以上の時間継続することが観測された(図4)。この振動は、マンガンイオンのスピンの外部磁場中で集団的に歳差運動しており、その回転磁場によるカー効果に起因している。光励起前にマンガンイオンのスピンは外部磁場方向に整列しているが、光励起されたスピン偏極電子・正孔と相互作用することによってスピンの偏向させられる。外部磁場と角度を成したマンガンイオンのスピンは外部磁場の周りを歳差運動する。本研究は、マンガンイオンを光励起によって集団的に、かつピコ秒領域の超短時間で制御していることを初めて実証したものである。また、2パルス光励起によりマンガンイオンのスピンを超高速にマクロ制御することに成功した(図5)。すなわち、第1パルス光によりマンガンイオンのスピンの偏向角を与えた後、歳差運動によってスピン方向が1回転して戻った時刻に第2パルス光を与えることで偏向角をさらに増加させることが可能であり、また逆に電子スピンの方向を変えて励起することで初期の偏向を打ち消すことも可能である<sup>7-10)</sup>。これは、一定周期のパルス列による光励

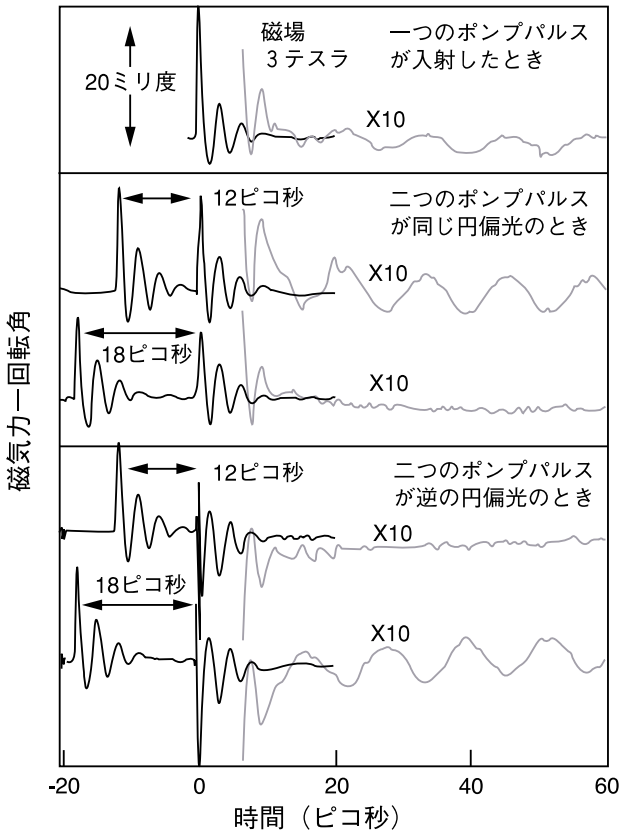


図5 2パルス励起によるマンガンスピンのマクロ制御

起でマンガンイオンのスピンを大きく偏向できることを示している。

本量子井戸構造では、外部磁場中で励起子線は巨大ゼーマン分裂を示す。この励起子線をフェムト秒光パルスで共鳴励起すると、励起直後に低エネルギー側の励起子線に過渡的な利得が現れることを見出した。この利得は外部磁場があるときのみ大きく観測されるため、巨大ゼーマン分裂が利得発生に本質的に関わっていることが示された。磁場7テスラでは、励起後0.33psにおいて小信号利得  $3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  が得られた(図6)。また、利得の持続時間は1ps以下であることが分かり、新しい超高速利得スイッチング素子としての可能性が示された<sup>11)</sup>。同様の利得発生の現象は、GaAs系の量子井戸においても観測されているが、本研究で用いた希釈磁性半導体量子井戸構造では特に大きな利得が容易に得られることが分かり、応用上有利であることを示した。

B)位相の揃った周波数帯域が極めて広いことを活かして、フーリエ領域でのスペクトル加工・再合成を行うことで、フェムト秒光パルスの時間・位相プロファイ

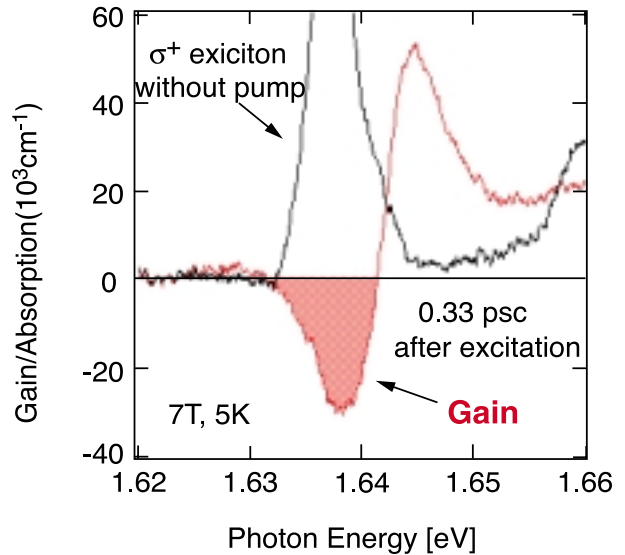


図6 巨大ゼーマン分裂励起子線の共鳴励起による過渡利得の発生

ルを加工する新しい応用技術が生まれている。このパルス整形技術の進歩をきっかけにして、加工されたパルスのみが為しえる操作に強い関心が寄せられている<sup>12)</sup>。本研究では、チャープパルス光を用いた過渡回折格子型の光励起により、誘電体結晶中に生じたフォノン-ポラリトン波束の伝播を制御した<sup>13-15)</sup>。信号パルスと単色化パルスを電気光学結晶中で交差させると、両パルス間の干渉縞にそって分極波(ポラリトン)を発生させることが出来、その時間プロファイルは、信号パルスの振幅・位相情報を反映したものになる。分極波はテラヘルツの領域でフォノンと結合した状態(フォノン-ポラリトン)として伝播する。典型例として信号パルスにチャープパルスを用いて実験を行った。2つのビームの交差している領域でつくられる分極波は、干渉縞の周期方向に沿って、右に進行する波束と左に進行する波束に分かれて伝播していく。理論的検討の結果、信号パルスがチャープしている場合、2つの波束の発生時刻にずれが生じること、2つの波束は互いに符号の異なるチャープを持つことなどが判った。実験においては、3番目の光パルスを波束の発生位置から離して照射し、波束が伝播する様子を3番目のパルスの回折強度の時間変化として求めた(図7)。図中の点線はフェムト秒パルス励起の場合であり、これに対して実線のチャープ光励起の場合には(a)では0.46ps早いパルスの到着を示し、(b)では0.30ps遅い到着を示した。これはフォノン-ポラリトン分散から予想される群速度の違いから説明することが可能で、理論的予

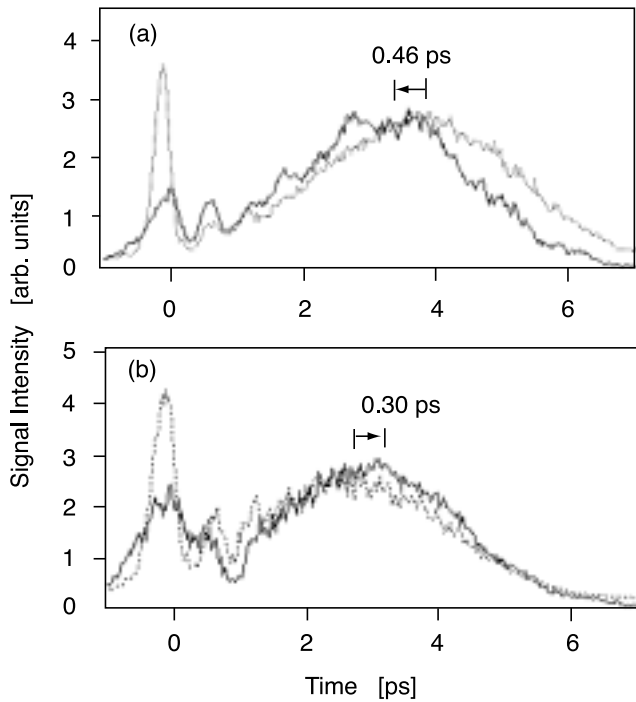


図7 ポラリトンの励起位置から(a) +0.2mm, (b) -0.2mm 離れた位置に第3パルスを照射した場合の回折光強度の時間変化

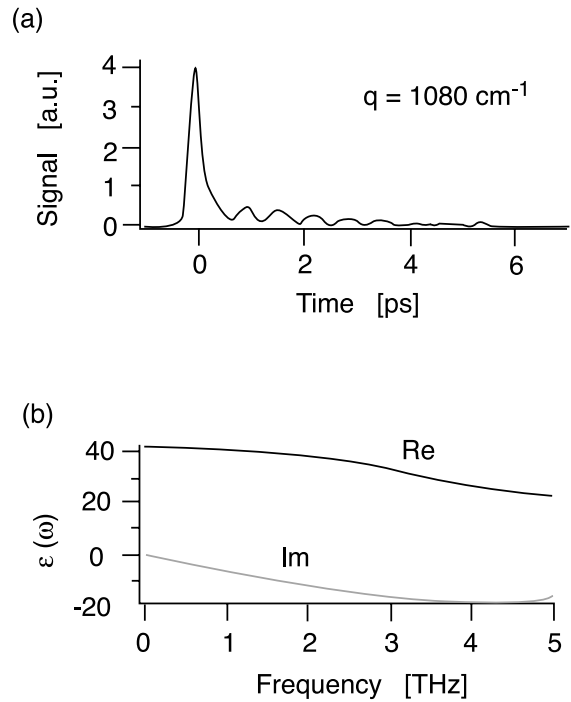


図8 LiTaO<sub>3</sub>に対する過渡回折格子信号(a)と、そのフーリエ変換を元にして得られた誘電率の分散関係(b)

測が正しいことを実証することができた。分極波にチャープを持たせるこの方法は、光パラメトリック発生・発振器といった差周波混合で発生する赤外線やテラヘルツ輻射が結晶内を伝播する際に受ける材料分散を補償する手段として有効であると考えられる。

上記と同様の過渡回折格子法を用いた新しい誘電率決定法を考案し、3種類の波数を用いる測定のみで誘電分散曲線を決定できることを示した<sup>16)</sup>。過渡回折格子法は、2つの光パルスを試料中で交差させ、試料の励起状態密度分布に空間的周期構造(格子)を持たせ、そこに時間遅延を与えた光パルスを送り込み、格子によって回折される光強度の変化から格子の経時変化を知る方法である。この手法の特徴は格子の空間周期を指定できる点にあり、電気(非線形)光学結晶中の分極波(フォノン)の周波数と格子周期の関係(分散関係)が得られる。電気光学サンプリング等の光エレクトロニクス、パラメトリック波長変換技術にとって、誘電関数を始めとするテラヘルツ領域の光学特性は、各結晶の性能指標といえる重要な特性であるが、先の分散関係からこれらの特性を求めることは極めて見通しの悪い作業であった。本研究は、観測される過渡応答から直接、分散関係を経由することなく、テラヘ

ルツ領域の光学特性に至る道筋を確立するものである。問題の定式化を経て、過渡応答を決めているのが、誘電関数、電気光学係数、そしてラマン感受率の3つであることを明らかにした。実験はLiTaO<sub>3</sub>について行い、近赤外フェムト秒パルス光を用いて時間応答を求めた(図8)。さらに3種類の回折格子波数に対する時間応答のフーリエ変換を基にして0~5THzの誘電関数を得ることが出来た。この解析結果は遠赤外光を用いた測定結果と一致した。本研究において特に、過渡応答から誘電関数を求める手順については、高価な赤外線検出器をそなえた従来型の分光光度計を使わない、新規測定法として特許を取得した<sup>17)</sup>。将来の新規結晶探索作業の効率化に寄与するものと期待できる。

C) 注目するメソスコピック構造を空間的にも評価するために、走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)の改良を行い、パルス光を使った測定や極低温での測定に必要な基本性能を確立した。SNOMは、走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡等と同様、試料表面をプローブで掃引して画像を構成する走査型顕微鏡の1つである。回折限界を超える空間分解能を活かして、超高密度光メモリーの書き込み・読み出しデバイスのプロトタイ

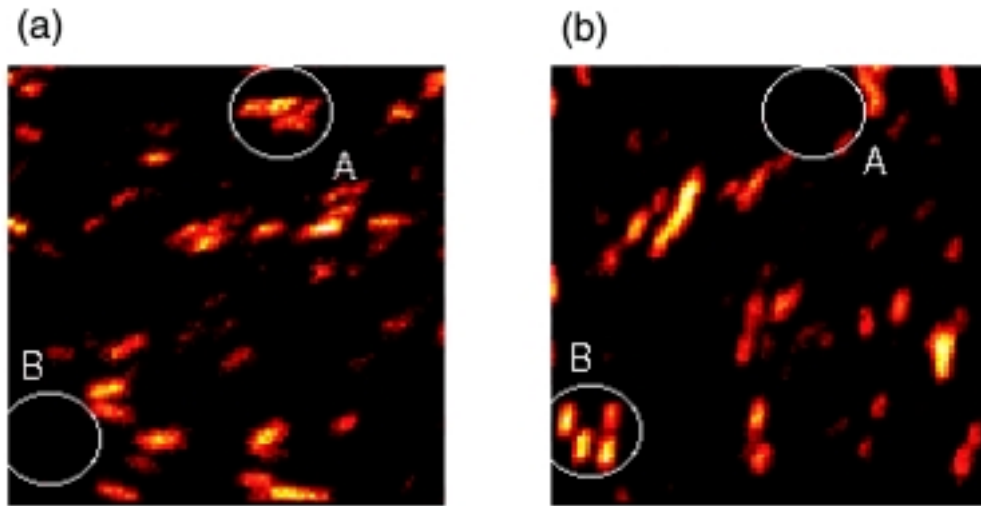


図9 偏光SNOMで観察したスクエアリリウム色素J会合体繊維の発光像  
(a)励起光は水平偏光, (b)垂直偏光

ブとしても近年注目を集めている。常温動作する超高速光スイッチとして有望視されている分子薄膜系材料については、その非線形応答の発現に深く関わる単位構造が、ナノメートルからサブミクロン程度のサイズのものとして推定できる場合が多く、近接場光学顕微鏡を用いて評価を行い、メゾスコピックな構造形成とバルク試料が示す光学応答の関連を把握して、薄膜作製プロセスの改善策と材料探査の指針を得ることが出来ると期待される。

プローブチップの中での偏光特性を解析し、補償光学系の挿入により高い偏光分光特性(消光比100:1以上)を得た。この特性はスクエアリリウム色素薄膜のドメイン構造を調べるために十分であることが確かめられた(図9)。図は偏光方向を変えて色素を励起したものであり、円Aでは水平方向に並んだ色素が水平方向の偏光を持つ光によってのみ励起されて蛍光を発していることが分かる。これより、この色素繊維内では色素が整列していることが確かめられた<sup>18,19)</sup>。さらに、光ファイバー干渉計を用いる新方式のSNOMを開発して低温動作(4K)を行うことに成功した<sup>20)</sup>。このSNOMを用いることで、メゾスコピック系の量子状態を熱揺らぎに擾乱されることなく評価することが可能となった。近接場光学顕微鏡で得られる画像の解釈は、現在も活発に議論・研究が続いている中心的トピックの1つである。例えば、画像上の何らかの特徴が、近接場効果に由来するものか否かを明らかにするには、理論に基づくシミュレーションを行えることが望ましい。

このため、有限差分時間領域法を用いて3次元の電磁界計算を行うプログラムを開発し、ファイバープローブのテーパ形状がスルーットやパルス透過特性に有意の影響を与えることを見出した<sup>21)</sup>。

さらに、フェムト秒動作SNOMを目指してフェムト秒パルス光をファイバー分散の補償光学系を用いて導入し、プローブチップ端の極微小開口からフェムト秒パルス光(90fs)が放射されていることを確認し、さらにポンプ-プローブ分光系にこのSNOMを導入した<sup>22)</sup>。フェムト秒光パルスを用いて動的特性を測定する場合、近接場プローブが光パルスの時間波形に与える影響は、装置固有の応答として把握する必要がある。微小開口型の近接場プローブの出力はしばしばnWあるいはそれ以下と微弱であり、第2高調波発生やカー効果といった非線形光学効果を利用する従来の方法で、時間プロファイルを決めることは困難であった。そこで、線形干渉効果のみを用いる相互相関測定からパルス波形を推測する方法を、干渉計の機械的不安定を打ち消す工夫を含めて、開発した。この方法により、pWレベルの微弱光について時間波形を評価することが可能となった。測定結果についての理論的考察から、微小開口そのものに由来する分散効果が極めて弱いことを初めて指摘した。実験では、チタンサファイアレーザーからのフェムト秒光パルスを回折格子対に通し、プローブチップファイバーにより生じる群速度分散と等量で逆方向の分散を与え、プローブ開口上で最短パルスとなるように調整した。開口より放出され

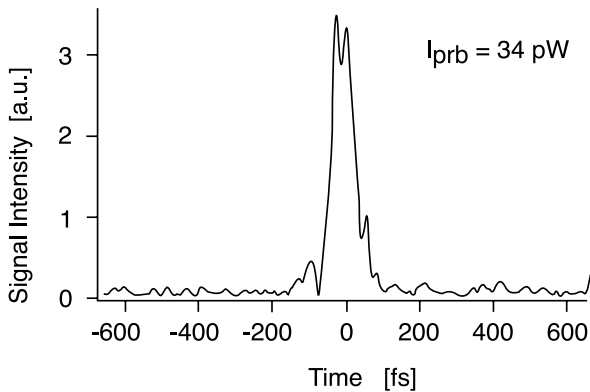


図10 開口径100nmのプロブチップから放出されたフェムト秒パルスの波形

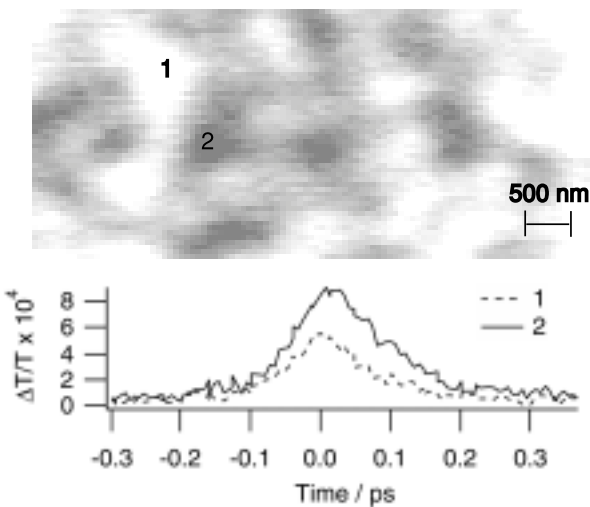


図11 スクエアリリウム色素スピコート膜単一ドメインの誘導透過ドメインの明暗は双極子配向を反映した透過率の違い。

たパルスは干渉計により元のフェムト秒パルスとの干渉が測定され、その結果、パルス幅90fsのパルス光が微小開口から放射されていることが確認された(図10)。さらに、分子性薄膜等の単一ドメインにおける(透過率)光スイッチ効果を光近接場プローブで観測するためのフェムト秒時間分解測定システムを構築した。時間、空間分解能はそれぞれ、100fs, 200nm, 透過率変化 $\Delta T/T$ の検出限界 $5.0 \times 10^{-5}$ を達成した。この信号雑音比は、最近スイスETHの研究グループが報告している測定システムのそれに匹敵する。技術研究組合フェムト秒テクノロジー研究組合と富士ゼロックス(株)によって、超高速光スイッチング材料として開発された分子薄膜のSNOM評価を行い、単一ドメインの光スイッチ動作を観測することに成功した(図11)。

### 3. 波及効果

磁性半導体量子井戸構造や、技術研究組合フェムト秒テクノロジー研究機構ならびに富士ゼロックス(株)と共同で研究を進めている光スイッチング材料が示す、優れた非線形光学応答は、光通信・光情報処理システムにおいて、今後、必要になると見られる時間多重方式にとって重要な要素機能である。これに対応して、近接場光学顕微鏡を含む微視的評価手段の整備も、機能性材料の品質管理を行う上で重要になる。また、開発したテラヘルツ域誘電特性決定方法については特許を取得しており、波長変換用非線形光学結晶の探索・評価作業の効率化に寄与するものと期待される。

### 4. 今後の展開

超高速光制御デバイス技術の基礎を確立するため、メソスコピック構造を有する光電子材料におけるフェムト秒領域での光と電子の基礎物性の探求・解明と基礎的評価技術の開発を行うことにより、状態制御エレクトロニクス構築と材料合成の新手法の開発を目指す。具体的には、近年の永久磁石はテスラ級の磁束密度を有するほど高性能になっているため、低温環境を準備可能ならば、スピンの主役となる素子が登場する可能性があることを考慮して、磁性半導体量子井戸においてスピンの関与した新規な超高速光学応答を探索し、その原理を解明し、可能ならば実用化への提言を行う。また、メソスコピック材料の時間・空間的精密評価のためのフェムト秒SNOMの機能拡大をはかる。特に、通信波長帯に測定領域を拡大し、発光材料・素子、非線形材料・素子、導波路などの精密評価を行う。単なる、バルク材料だけでなく、素子形成された試料の精密評価にも有効な装置に発展させる予定である。

#### 当該研究担当者等

##### 1) ラボ構成員(総数8名)

職員(7名) 秋本良一、安藤功兒、河島 整、佐々木史雄、時崎高志\*、小林俊介(材料科学部)、原市 駿(電子デバイス部)

職員以外(1名) 谷俊朗(材料科学部併任)

##### 2) その他の研究協力者

古木 真(富士ゼロックス(株))、辰浦 智(技術研究組合フェムト秒テクノロジー研究機構)

\*ラボリーダー 執筆者

## II. 極微小領域フォトニクス新機能の研究

### 1. 社会的背景

顕微鏡には、ものを見る道具としてだけでなく、加工の道具としても研究開発が進められてきた経緯がある。前者において画像分解能を向上させる工夫は、後者において、直ちに加工対象の微細化や加工精度の向上といった恩恵をもたらすからである。今後、ネットワークを流れる情報量の増大に対応すべく、情報処理/ストレージデバイスの空間集積度を更に上げるために、ナノメートル寸法を扱うことの出来る、新しい加工・実装・検査技術の基盤を整備する必要がある。近接場光学顕微鏡を含む走査型プローブ顕微鏡とその応用技術は、その要求に応えるものである。

### 2. 成果

半導体や分子性結晶のナノ構造などのメゾスコピック系では、近接場相互作用が物性を支配すると考えられ、そのような相互作用に基づいた新機能の発現が期待される。本研究では、特に局在光子と極微小構造との間の近接場相互作用に注目し、そのダイナミクスを解明することにより、光と電子が融合した新機能の創製と制御に関する技術基盤の確立を目指す。本研究は、その重点を「顕微分光技術」と「微細加工への応用」の2つに置いている。発光素子や光スイッチ素子としての実用化が見込まれる分子系材料においては、しばしばナノメートルからサブミクロン程度の寸法を持った何らかの単位構造が、特徴的な光学応答に深く関与していると推測されることがある。このよう

な材料を対象として、従来の巨視的な特性評価から一歩踏み込んで、単位構造を精査する手法が必要となることは論をまたない。先に挙げた「顕微分光技術」では、メゾスコピック構造を持った材料の顕微分光的評価と、それを行うための顕微ツールの開発を行っている<sup>23)</sup>。具体的なテーマは、A)屈折率分布レンズによる分光イメージング、B)極低温走査型近接場光学顕微鏡(Low Temperature Scanning Near-field Optical Microscope: LT-SNOM)の開発である。近年、走査プローブ型顕微鏡を用いたナノスケールの微細加工技術への応用を目指した研究が盛んに進められている。先にあげた重点の後者は、SNOMによる微細加工へのアプローチである。具体的なテーマは、C)陽極酸化法による微小導波路構造作製技術の研究である。以下で、それぞれのテーマについて述べる。

A) テリレン分子を結晶性シュポルスキー媒質にドーブした系で、個々の分子からの発光スペクトル信号を識別して観測することに成功した(図12)。これを端緒として、屈折率分布レンズ(セルフフォーカスレンズ)を用いた走査型ないし2次元画像計測を行える顕微分光系を開発し、単一分子、色素単一会合体の発光イメージングに成功した(図13)<sup>24,25)</sup>。

B) ナノメートルオーダーのメゾスコピック構造について、更に高い空間分解能をもったイメージングを行うために、走査型近接場光学顕微鏡を開発した。図14は、イソシアニン系色素会合体の近接場蛍光イメージである<sup>26)</sup>。幅300nmの繊維の微細構造が確認できる。さ

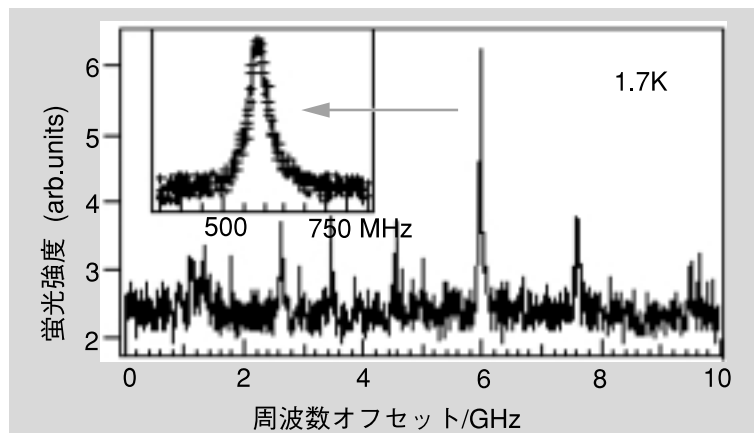


図12 蛍光励起スペクトル  
一つひとつのスパイクが単一テリレン分子からの信号である。

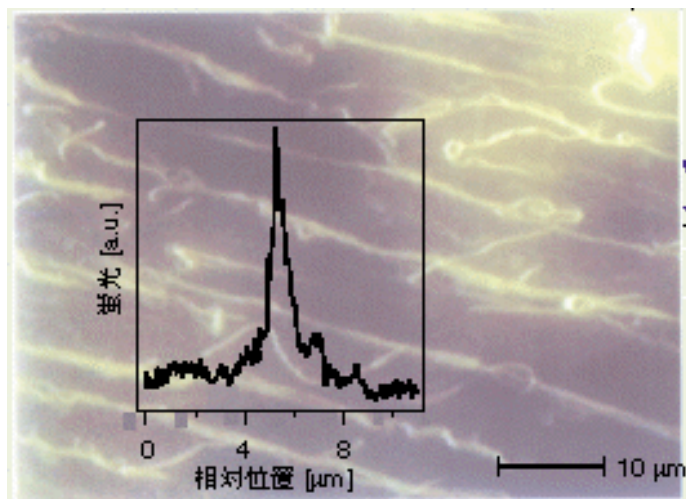


図13 屈折率分布レンズによる，イソシアニン系会合体の励起子発光イメージング。

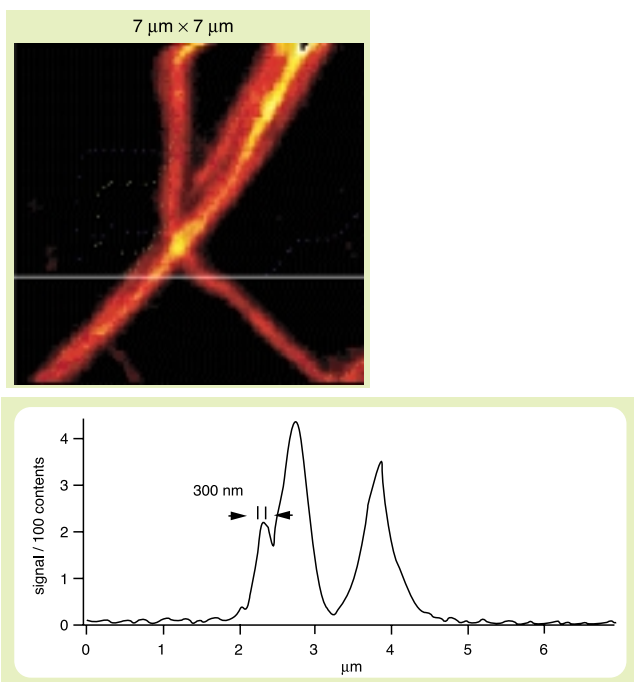


図14 イソシアニン系色素会合体微細繊維のSNOM蛍光イメージ(上)、画像横線部に沿った断面図(下)。

らに、発光の偏光方向が、会合体繊維に沿う方向と一致していることなどが分かった。これは常温での測定によるものであるが、励起子の伝播距離は熱的な擾乱によって50nm以下に抑えられていると推測された。そこで、熱的擾乱のない環境下で材料評価を行うため、極低温走査型近接場顕微鏡(LT-SNOM)を開発した<sup>20)</sup>。LT-SNOMは、半導体中の光キャリアーや励起子の可視化、量子井戸の井戸幅ゆらぎの評価、量子ドットの分光計測などを目的として、1994年頃から欧米諸国で

も開発が進められてきた。しかし、低温環境を得るためにクライオスタットが必要であり、次のような問題点が生じる。(1)クライオスタット試料室が小さいため、SNOMを小型にする必要がある。(2)真空ポンプなど振動ノイズの多い環境となる。(3)光学窓を通すために光のアクセスが悪い。本研究で開発されたSNOMでは、全ての光アクセスに光ファイバーを用いているために光学窓が不要であり、AFM制御系とヘッドの間を光ファイバーにより接続することで安定動作を達成した。また、小型化されたヘッドは堅牢となり、振動ノイズの影響も非常に小さく押さえられている。図15は開発したSNOMの概略図である。SNOMヘッドのサイズは直径5cm、長さ5cmであり、その中にプローブチップ、ピエゾスキャナー、プローブと試料間の原子間力(シアーフォース)を測定するための光ファイバーが納められている。試料は多モードファイバーの端面に載せられており、ファイバーごとピエゾスキャナーにて移動させられる。透過光、発光は多モードファイバーにより直接分光系へ導かれるため、外来光による迷光の影響を受けない<sup>20)</sup>。図16はこの装置を用いて温度77Kで測定した真空蒸着シリコンフタロシアニン(SiPc)色素薄膜の測定結果である<sup>27)</sup>。SiPcはフタロシアニン類の中でも固相で特に蛍光効率の高い材料として知られている。また、低温において、短波長側の発光バンドのみが発光効率を増大させるなど、発光素子として興味深い振る舞いを示す<sup>28)</sup>。この研究では、そのような挙動の起源を探るため真空蒸着膜の微小ドメインを極低温SNOMにより観察している。

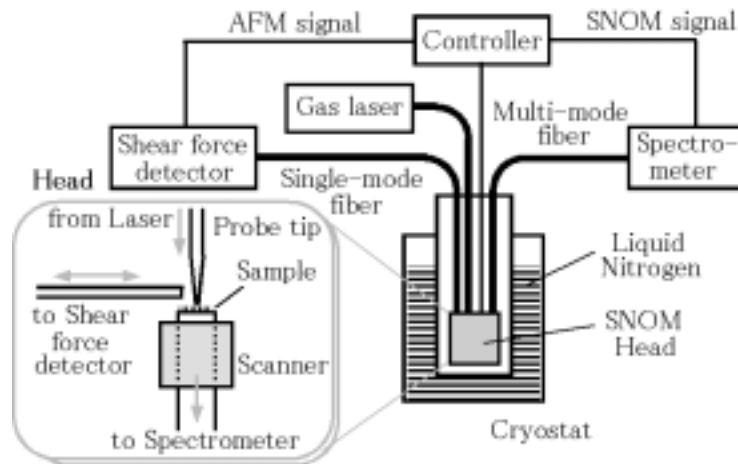


図15 極低温SNOMの概略図

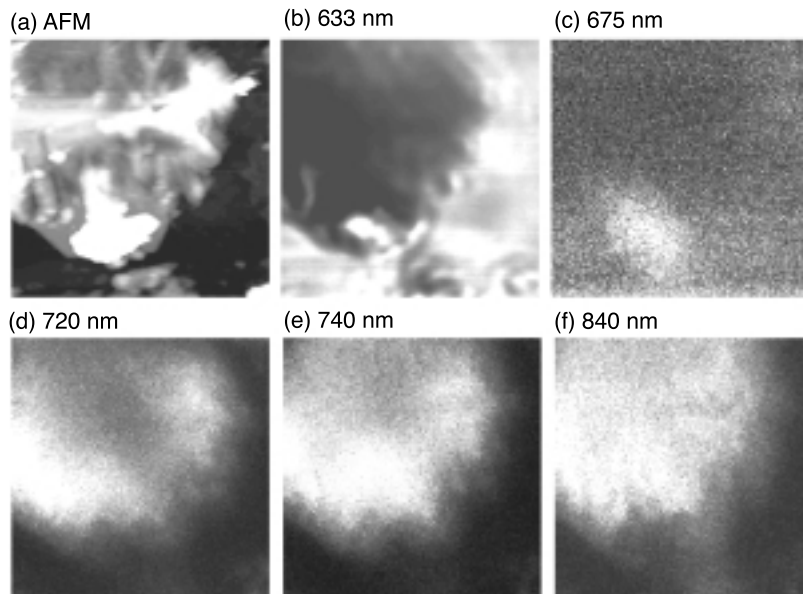


図16 シリコンフタロシアニン真空蒸着膜の77Kにおける(a)AFM像, (b)透過像, (c)-(f)各波長における蛍光像。

真空蒸着された極薄膜(厚さ~20nm)では, AFM像(a)に示すような直径1~2mmの島状構造の中に, さらに細かな構造が確認できる。(b)は励起光(HeNeレーザー)に対する透過像であり, 薄膜構造に対応した吸収が観測される。(c)は色素分子単体の発光波長における蛍光像であり, 固相であっても部分的に分子単体が存在することを示している。(d)(e)(f)は固相に特有な発光帯における蛍光像である。薄膜が均一で発光スペクトル形状が膜内の位置に依存しないならば3つの発光像は同じパターンを示すはずであるが, 実験結果は異なっている。即ち, 発光スペクトルは位置に依存している。薄膜中に, より小さなドメインが存在し, そ

のドメインごとに輻射無輻射プロセスを含めたエネルギー緩和過程に差があり, これが発光スペクトルの場所依存性を与えていると考えられる。装置開発において, ここから更にSNOMヘッドの小型化を進め, 空間的制約の厳しい強磁場下での測定が可能になった。新型ヘッドは, 試料やプローブを含むユニット全体の回転機構を備えており, 磁場方位依存性を精密に評価することが出来る(図17)<sup>29)</sup>。

C)SNOMプローブチップを電極とした, 陽極酸化加工技術と加工プロセスの「その場観察」技術を開発している。陽極酸化法は, 吸着水の電気分解を介して金属を

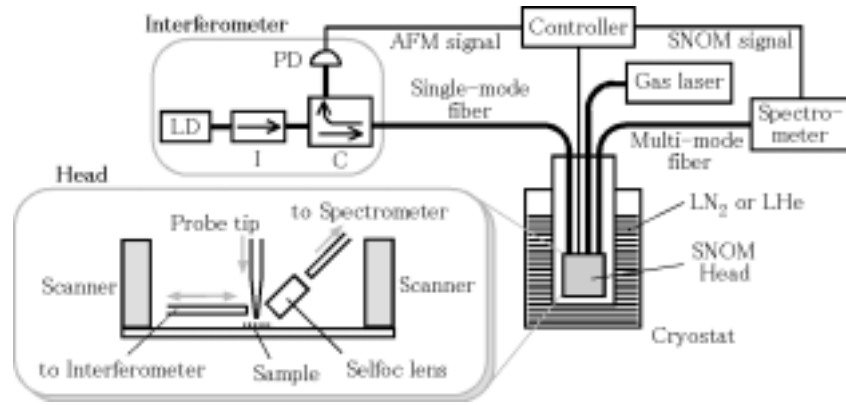
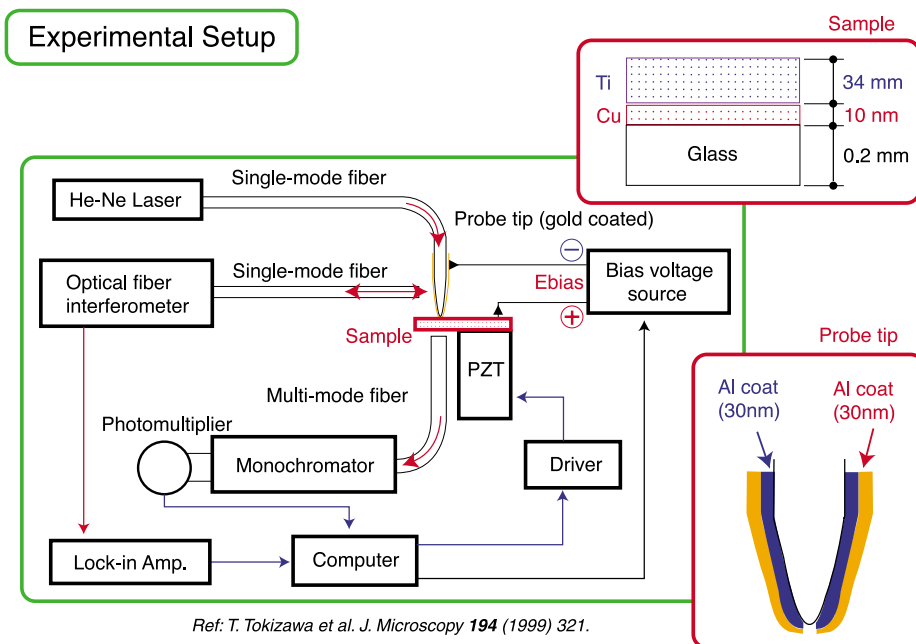


図17 強磁場下測定用LT-SNOMの概略



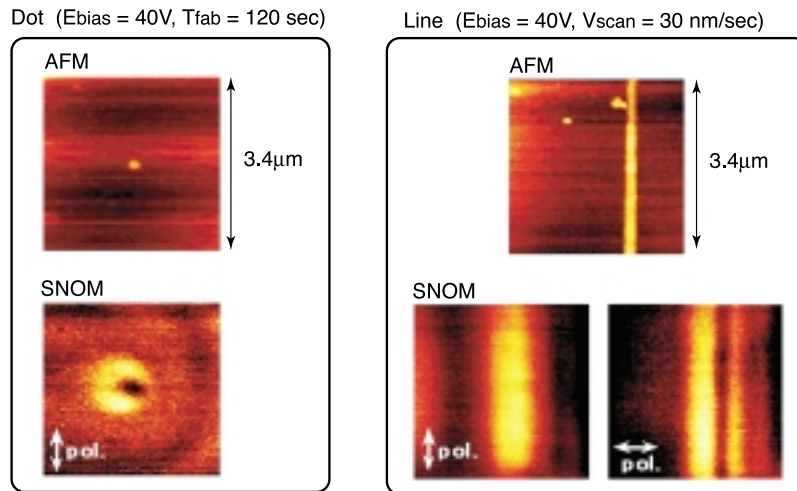
Ref: T. Tokizawa et al. J. Microscopy 194 (1999) 321.

図18 SNOMプローブを用いた陽極酸化加工装置の概略

酸化させる加工法である。この手法は、これまで原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy:AFM) を用いて行われ、酸化膜パターンを絶縁層とした単一電子素子など電子デバイスを作製する研究が進められてきた。TiO<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>などの酸化物は光学的に透明であることから、光学素子としての応用が期待できる。本研究は、導電性を有するSNOMプローブチップを用いて金属薄膜に陽極酸化加工を行い、作製した酸化膜パターンの構造と近接場光学特性について、同じプローブチップで調べた(図18)<sup>30)</sup>。図19に作製した構造の一例を示す。高さ30nm、幅400nm、長さ5mmのストリップ形状と、高さ40nm、直径430nmのドット構造である。加工電

圧と透明酸化膜厚の間に比例関係があることが分かった。これは、印加電圧によって膜厚を精密に制御できることを意味している。ドットについては、透過光が中心部で弱く周辺部で強い、リング状の近接場透過イメージを得た。モデルを立て電磁界の数値計算を行った結果、放射源として働く双極子の位相が相対する周縁部で打ち消しあうことに由来していることを明らかにした。また、SNOMによる加工とは別に、微小構造作製の試みとして、光学的透明性に優れたポリイミド薄膜を膜厚の制御性よく真空蒸着する技術を開発した<sup>31)</sup>。この技術を用いて、実用的な発光素子材料であるキノリン系色素をドーブしたポリイミド薄膜を、

AFM and SNOM images of Oxidized Structures



Transmitted light intensity is increased by the oxidation !

図19 Ti基板上にSPM加工した酸化膜パターンの表面凹凸形状(上段)とSNOM透過像

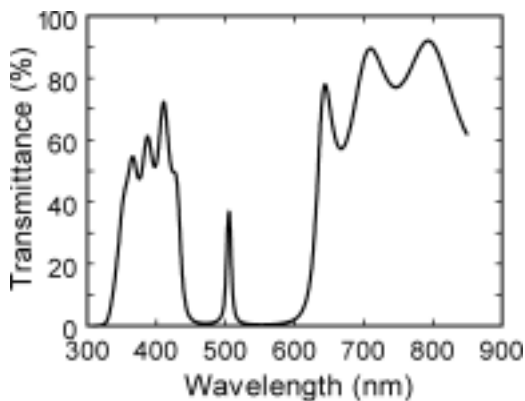


図20 色素ドーブしたポリイミド膜を挟み込んだ微小共振器構造の透過スペクトル

2枚の誘電体多層膜鏡の間に蒸着し、微小共振器構造に特徴的な光学特性を確認した(図20)。

### 3. 波及効果

近接場光学一般が貢献する応用分野は、次世代高密度メモリーの記録方式、シリコンウエハー欠陥部位の検出、局在した光が及ぼす力を利用した原子・分子操作、細胞操作を含む生体分子マニピュレーションなど、情報処理から医療の現場にまで及んでいる。本研究の成果は、光の波長よりも小さい寸法の導波路やナノホールアレイといった、微小光学素子を作製する技術基盤として、今後重要性を増すと考えられる。

### 4. 今後の展開

極微小導波路中の局在光と能動素子であるメゾスコピック材料との光・電子相互作用を最大限に引き出した光スイッチング素子を実現するとともに、マイクロクラスの微小な空間に幾つかの光スイッチング素子を適切に配置・接続した「極微小光回路」の実現を目指す。この「極微小光回路」の別の特徴として、(a)微細化による伝搬距離の短縮化に伴う高速性、(b)微小コアへの光閉じ込めと能動素子との高効率結合による低パワー動作、(c)メゾスコピック材料の量子性に起因する光の量子性の顕在化、などが挙げられる。これらの特徴は単に現在の光通信・情報処理の高度化に寄与するだけでなく、近年盛んに研究されている量子通信や量子コンピューティングなど次世代の情報技術への寄与が考えられる。

#### 当該研究担当者等

ラボ構成員(総数5名)

職員(3名) 河島 整、榊原陽一、時崎高志\*(材料科学部)

職員以外(2名) 谷 俊朗(材料科学部併任)、小貫哲平(実習生、東京理科大学)

\*ラボリーダー  
執筆者

## 参考文献

- 1) R. Akimoto, K. Ando, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani: "Femtosecond Carrier Spin Dynamics in CdTe/Cd<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>Te Quantum Wells", *Ultrafast Phenomena X* (Springer, Berlin), 412 (1996)
- 2) R. Akimoto, K. Ando, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani: "Femtosecond Carrier Spin Dynamics in CdTe/Cd<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>Te Quantum Wells", QELS'96(Quantum Electronics and Laser Science, Technical Digest Series), Vol.10, 162 (1996)
- 3) R. Akimoto, K. Ando, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani: "Carrier spin dynamics in CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te quantum wells", *Phys. Rev. B* **56**, 9726 (1997)
- 4) 秋本良一, 安藤功兒, 佐々木史雄: "希釈磁性半導体量子井戸におけるキャリアースピンの高速緩和", 電総研ニュース, 565号(1997)
- 5) R. Akimoto, K. Ando, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani: "Ultrafast spin dynamics in diluted magnetic semiconductor quantum wells", *J. Crystal Growth* **184/185**, 931 (1998)
- 6) R. Akimoto, K. Ando, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani: "Coherent spin transient of exciton in CdTe/Cd<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>Te quantum wells", *J. Luminescence* **72-74**, 309 (1997)
- 7) R. Akimoto, K. Ando, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani: "Larmor precession of Mn<sup>2+</sup> moments initiated by the exchange field of photoinjected carriers in CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te quantum wells", *Phys. Rev.* **B57**, 7208 (1998)
- 8) R. Akimoto, K. Ando, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani: "Optical control of Larmor precession of Mn<sup>2+</sup> moments in CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te quantum wells", *J. Appl. Phys.* **84**, 6318 (1998)
- 9) R. Akimoto, K. Ando, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani: "Optical Control of Precession of Mn<sup>2+</sup> moment in CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te Quantum Wells", *Ultrafast Phenomena XI* (Springer, Berlin), 218 (1998)
- 10) 秋本良一: "光で見るスピンのみそすり運動", *パリティ*, Vol.13, No.08, 1998-08, 42(1998)
- 11) R. Akimoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, K. Ando, S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut: "Ultrafast gain switching in magnetic semiconductors quantum wells", 6th International Workshop on Femtosecond Technology FST'99, TA-16, July 15, 1999
- 12) H. Kawashima, M.M. Wefers, K.A. Nelson: "Femtosecond Pulse Shaping, Multiple-Pulse Spectroscopy, and Optical Control", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 627 (1995)
- 13) H. Kawashima, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani: "Transient Grating with Asymmetric Arms for Electro-optic Generation of THz Radiation", *Ultrafast Phenomena X* (Springer, Berlin), 66 (1996)
- 14) H. Kawashima, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani: "Excitation of Phonon-Polaritons with Asymmetric Transient Grating", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6764 (1997)
- 15) 河島整: "パルス誘導ラマン効果の基礎", *表面科学* vol.19, No.2, 16 (1998)
- 16) H. Kawashima, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani: "Alternative Interpretation of Impulse Response of Phonon-Polaritons", *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5578 (1998)
- 17) 特許第3000139号: "フェムト秒超短可視光パルスによるテラヘルツ域誘電分散決定方法", 平成11年11月12日
- 18) 古木真, 河島整, 谷俊朗, 夫龍淳, 草深香次, 内田登喜子: "メソスコピック分子集合体への応用", 第59回応用物理学学会学術講演会, シンポジウム"有機バイオ分野への近接場光学顕微鏡応用と今後の展望"16p-YM-5, 広大, 1998.09.16.
- 19) M. Furuki, O. Wada, L.S. Pu, Y. Sato, H. Kawashima, T. Tani: "Fabrication and Femtosecond Optical Response of Langmuir-Blodgett Films with Two-dimensional J-Aggregates", *J. Phys. Chem. B* **103**, 7607 (1999)
- 20) T. Tokizaki, K. Sugiyama, T. Onuki, T. Tani: "Optical-fibre scanning near-field optical microscope for cryogenic operation", *J. Microscopy* **194**, 321 (1999)
- 21) T. Tokizaki, K. Sugiyama, T. Onuki, T. Tani: "Temporal and spatial analysis of electric field in probe tip of femtosecond scanning near-field optical microscope", 6th International Workshop on Femtosecond Technology FST'99, TC-33, July 15, 1999
- 22) H. Kawashima, M. Furuki, T. Tani: "Interferometric measurement of femtosecond optical pulses emitted from a fibre probe", *J. Microscopy* **194**, 516 (1999)
- 23) 時崎高志: "有機薄膜の新しい評価法—高機能近接場光学顕微鏡の開発", 平成12年度電気学会全国大会, シンポジウム S8 "有機薄膜の構造制御と機能および評価法の新展開"2-S8-3-1, 東工大, 2000.3.21
- 24) M. Vacha, Y. Liu, J. Itoh, M. Komuro, T. Tani, H. Nakatsuka: "Implementation of a SELFOC lens for the light collection

- element for single molecule spectroscopy at cryogenic temperature", *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 254 (1997)
- 25) M. Vacha and T.Tani : "Single-Molecule Spectroscopy of Benzodiphenanthrobisanthene in a Shpolskii Matrix", *J. Phys. Chem. A* **101**, 5027 (1997)
- 26) 河島整, 古木真, 草深香次, 内田登喜子, 谷俊朗 : "近接場光学顕微鏡による色素会合体の観察", 第58回応用物理学会学術講演会 5p-L-3 秋田, 1997.10.05
- 27) T. Tokizaki, K. Sugiyama, T. Onuki, Y. Sakakibara, T.Tani : "Near-field observation of luminescence of silicon phthalocyanine dye aggregates at low temperature", *Journal of Luminescence* **87-89**, 957 (2000)
- 28) Y. Sakakibara, M.Vacha, T.Tani : "Solid Phthalocyanine with High Fluorescence Efficiency", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **314**, 71 (1998)
- 29) 時崎高志, 小貫哲平, 渡辺裕一, 谷俊朗 : "低温強磁場観測を目指した近接場光学顕微鏡の開発", 日本物理学会 2000年春の分科会 25aN-20 関西大学 2000.3.25
- 30) T. Onuki, Y. Watanabe, T. Tokizaki, T. Tani : "Anodic oxidation and optical observation of metal thin film using scanning near-field optical microscope", *Near-field Optics*, in press (2000)
- 31) Y. Sakakibara, T. Tani : "Fabrication of a microcavity structure with a polyimide thin film prepared by vacuum deposition polymerization", *J. Vac. Sci. Tech. B* **17**, 1361(1999)