

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「ナノサイズ構造制御金属・半金属材料の超高速光機能」
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）  
研究代表者 中村 新男（名古屋大学 大学院工学研究科 教授）  
主たる共同研究者  
竹田 美和（名古屋大学 大学院工学研究科 教授）  
井上 順一郎（名古屋大学 大学院工学研究科 教授）  
村上 純一（産業技術総合研究所 つくばセンター 総括研究員）

### 3. 研究内容及び成果

本研究は、半金属と金属の量子サイズ効果に着目し、半金属/半導体ヘテロ構造の作製とその光磁気機能、量子伝導機能の制御、および金属ナノ粒子と絶縁体の複合材料における非線形光学特性の制御を目標として進められた。この目標達成のためにヘテロ構造の作製と物性評価およびナノ粒子の合成と物性評価において、それぞれのグループが強く連携して研究を進めた。

希土類-V族半金属/半導体ヘテロ構造の創製に関する研究では、有機金属気相エピタキシャル成長(MOVPE)に用いる希土類原料の合成・高純度化の研究を行い、より高い蒸気圧が期待されるEr、Pr、Nd、Dy元素の有機原料を原料メーカーと共同で開発した。希土類有機原料は次々世代の超LSIのhigh-k用材料にも使用されることから、これらの原料開発は半導体プロセス分野への貢献も期待される。原子レベル成長制御の研究では、MOVPE法および分子線エピタキシャル成長により岩塩型ErP、ErAs層を安定に成長させることが可能になり、サブML(原子層)から数MLの極薄膜の成長制御と数10MLの平坦な膜成長に成功した。

ヘテロ構造の精密評価の研究では、極薄膜構造を評価する種々の手法に関する研究を進めた。サブMLから30ML程度までのヘテロ層の組成、厚さ、界面構造、結晶構造を原子レベルで解析・定量化するX線CTR散乱法、蛍光X線収量法、蛍光X線収量XAFS法を確立した。ナノプローブ顕微鏡/分光によるヘテロ構造の局所的評価の研究では、サイズ分布の大きい自己組織化量子ドットのサイズ・形状とギャップエネルギーとの相関を走査トンネル顕微鏡(STM)による直接観察から明らかにした。さらに、単一量子ドットの表面ポテンシャル(仕事関数)をケルビン力顕微鏡で評価することが可能になり、そのドットサイズ依存性を明らかにした。STMによる量子井戸界面構造評価の研究では、多重量子井戸構造の断面構造を原子スケールで評価・解析することが可能になった。特に成長グループと連携することによって成長中断時間など成長条件と界面構造との関係が明らかになった。また、タイプII半導体量子井戸構造において、タイプIIのバンドアライメントをSTM像の2次元マップとして観測することに成功した。

半金属/半導体ヘテロ構造の研究では、ErP、ErAsを量子井戸とする二重障壁共鳴トンネルダイオードの研究を進めた。半金属量子井戸の2次元成長技術の改善や界面の平坦化によって室温において正負バイアスに対して対称な負性微分抵抗を観測することに成功した。強い量子サイズ効果によってバンド構造が半導体的になる半金属では、低電圧で駆動し、かつバイアス電圧に対して複数の負性微分抵抗特性を示す共鳴トンネルダイオードの実現が期待される。ヘテロ接合系の理論研究では、接合における量子伝導特性、磁気抵抗効果の解明および現実的な電子状態を取り入れた電気伝導度の量子論的計算プログラムコード開発を行った。半金属/強磁性金属接合系や半金属/半導体接合系はこれまで理論的に論じられたことがなく、磁気抵抗効果や伝導特性においてバルクの電子状態からは予測できない新しい効果が現れることが初めて明らかになった。また、希薄磁性半導体の強磁性発現機構を明らかにすることにも成功した。

金属ナノ粒子-絶縁体複合材料作製の研究では、量子サイズ効果が出現する金ナノクラスターの合成・選別とその3次光学非線形性の増大化に成功した。表面プラズモン共鳴における局所電場効果による増大化と同程度の大きさの増大化が量子サイズ効果によって得られたことから、本プロジェクトの目標の一つが達成された。さらに、金クラスターと多孔質ゲルとを複合化することによってクラスターの構造と性質を失わずに固体化することに成功した。この金クラスター担持複合材料は、

触媒材料としても従来の最高性能とほぼ同等の高い特性を示すことから、非線形光学材料以外の分野への波及効果が期待される。

高密度ナノ粒子材料の非線形性増大化に関する研究では、ナノ粒子密度を高密度にすることにより発現するナノ粒子間相互作用が非線形性を増大させることを初めて示した。また、形状制御された金属ナノ粒子の研究を行い、三角柱状の銀ナノプリズムにおける双極子モードと四重極子モードの局所電場による増大因子を評価した。金ナノロッドでは長軸と短軸方向の非線形感受率が強い異方性を示すことが明らかになった。異方的形状の金属ナノ粒子では局所的に光電場の強い“ホットスポット”が発生するので、非線形光学材料のみならず近接場光学顕微鏡、ラマン散乱の信号増大化への応用展開も期待される。

3次光学非線形性の超高速時間応答の研究では、金属ナノ粒子のサイズとマトリクス材料の選択により超高速応答が得られることを明らかにした。ブリージング振動というナノ粒子特有の振動モードにより直接マトリクスへエネルギー移動する過程があることを本研究により初めて見いだした。さらに、金属ナノ粒子複合材料を光スイッチなどに応用する場合に重要となる非線形屈折率の値とその応答時間を評価する研究を行い、金属ナノ粒子の誘電率が光により変化することによって複合系の屈折率が変化することを初めて明らかにした。また、3次光学非線形性の周波数応答の研究から、非線形感受率の実部、虚部の周波数分散は半導体系で見られる周波数分散とは大きく異なり、ナノ粒子複合材料としての特徴を有することが明らかになった。

#### 4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況  
論文発表は英文81件、和文13件、そのうち招待されたものが夫々1件ずつ、口頭発表(ポスター発表含む)は国際会議40件、国内会議154件、そのうち招待されたものが夫々7件、8件など国際的評価の高い学会誌や国際会議に多くの優れた研究成果が発表されており、下記はその中でも特筆すべきもので、いずれも世界で初めて報告された独創的な成果である。

特許出願は国内2件であるが研究が極めて基礎的でAuナノ粒子による非線形感受率の増大以外は直ちに応用に結びつくものではないので止むを得ない。

半金属/半導体ヘテロ成長技術に関しては原料の開発と高純度化、並びに成長技術の確立、

成長装置の改良、多層構造の実現、ヘテロ構造の評価。

量子ドットの高次機能制御についてはナノスケール物性評価法の確立とこれを用いた評価。

ヘテロ構造の光磁気機能制御については二重障壁共鳴トンネルダイオードの作製とその機能評価、Feマイクロマグネット/量子井戸ハイブリッド構造の実現。

ヘテロ接合系の理論についてはヘテロ接合系の電子状態と輸送現象の解明。

Auナノ粒子のサイズ縮小に伴う量子サイズ効果による非線形感受率の増大と応答時間の高速化の達成。

#### 4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

半金属/半導体ヘテロ構造については、希土類原料の開発・精製という点で大きな成果があったが、成長、評価については当初目標を完全に達成するには至っていない。ErP磁気特性に関しては着手するに至らなかったが今後に期待したい。また低抵抗の半金属で共鳴トンネル特性を得ている。もう一つの柱である金属ナノ粒子については、新規な手法でサイズ分離やコンポジットを作ること成功した点は評価できる。また、外部研究機関との共同研究により、量子サイズ効果、高速応答などいくつかの新しい発見をした。走査トンネル顕微鏡などを駆使したナノスケールの評価により半導体量子ドットの形状・サイズとギャップエネルギーの相関、半導体量子ドットの仕事関数の測定、InGaAs / InPヘテロ界面の最表面観察法の確立、タイプII量子井戸のバンドアライメントの2次元マッピングの成功などの科学的、技術的インパクトの大きい成果を得ている。

#### 4 - 3. その他の特記事項

ErP/半導体ヘテロ構造という非常に興味深い材料に着目したが、期間内には期待したようなインパクトのある結果を出すことができなかった。新規材料ではこのようなことはあり得ることなのでやむを得ないと思う。金属ナノ粒子については材料開発、評価に関し優れた成果が出ている。ナノ構造の物性・構造評価についてはいくつかの興味深い発見をしており、積極的に評価したい。