

「電子・光子等の機能制御」
平成11年度採択研究代表者

中村 新男

(名古屋大学理工科学総合研究センター 教授)

「ナノサイズ構造制御金属・半金属材料の超高速光機能」

1. 研究実施の概要

1) ErP/InPヘテロ構造の作製とその構造・電子状態の研究

現有の成長装置を用いて、異なるEr原料による添加効率及び発光スペクトルを通じたEr周辺構造の解明に関する研究を行った。その結果、最適成長温度が決定され、共添加不純物により基本的な吸収帯が消失する現象が観測された。比較的Er供給効率の高いEr(DPM)₃では、ErPが成長しないことが見いだされた。

2) 金属ナノ粒子/絶縁体複合材料の非線形光学特性の研究

3次の非線形感受率の増大化とその時間応答のメカニズムを調べるために、種々のマトリックスに埋め込んだ金ナノ結晶を作製し、フェムト秒領域の非線形応答時間のマトリックスおよびナノ結晶サイズ依存性を測定した。応答時間はマトリックスの熱伝導度が高く、サイズが小さいほど短くなることがわかった。この結果から、ナノ結晶特有の表面モードの励起とそのダンピングがホットエレクトロンの緩和に関与していることが初めて明らかになった。

3) 金クラスターの作製とその構造に関する研究

量子効果の発現するサイズのクラスターを作製するために、溶液中の合成法を用いて金クラスターを合成した。高分解能透過電子顕微鏡(TEM)観察により、粒径が1-2ナノメートルの金クラスター群と3-5ナノメートルの金クラスター群が生成していることが確認された。サイズ選別を行うことにより、2 nm以下のクラスターを取り出せることがわかった。

2. 研究実施内容

2 - 1) ErP/InPヘテロ構造の作製とその構造・電子状態の研究

Erをベースとする半金属の成長においては、原料の選択と成長条件が現在のところ最も重要である。我々は、ErP/InP及びInP/ErP/InP層構造の成長に有機金属気相成長法を用いているが、現在の成長装置では、Er原料の供給量に制限があり、かつ、InPとErPの急峻な切り替えが困難である。これらの点は、平成12年度購入予定の装置で、Er原料の配管を他の原料とは全く独立させる、Er原料をノズルにより基板極く近くに供給する、基板を下向きに配置して残留ガスの影響を軽減す

る、などの工夫を凝らしてあり、解決される筈である。今年度は、しかし、いずれの装置においても課題となる原料の供給量と成長層中への取り込まれ効率、及び、取り込まれたErの原子周辺構造を、発光を通じて明らかにした。また、Erを取り込んだ母体の違いによる発光過程の差違を光励起発光測定により明らかにした。

1) Er原料と添加効率

Er原料として現在入手可能なものは、Er(MeCp)₃、Er(DPM)₃、Er(i-PrCp)₃である。Er(MeCp)₃については、当初より用いており、少量の添加には適しているが、ErP/InP及びInP/ErP/InP層構造の成長には供給量が少な過ぎる。Er(DPM)₃については、Er(MeCp)₃よりも供給料が増やせるものの、構成元素として持っている酸素の影響が層状成長に対して不明である。酸素を含まず、蒸気圧が最も高い原料はEr(i-PrCp)₃であるが、これについては現在合成を依頼中である。

主としてEr(DPM)₃を原料に用いて、成長条件とEr元素の取り込まれ方、半導体中のErの発光過程について調べた。Er(DPM)₃の供給は、それが入れられている高気密バルブを持つ容器に超高純度水素を通すことで行うが、GaAs中のEr濃度のSIMS測定により、水素流の制御により線形に変化させることが示された。Er(DPM)₃の原料容器温度400℃におけるEr濃度とEr(MeCp)₃の原料容器温度100℃

におけるEr濃度とが同程度であり、Er(DPM)₃の供給効率(及び取り込まれ効率)の高いことが分かる。しかし、Er(DPM)₃を用いた場合は、OがErと同程度取り込まれ、このO原子は必ずしもErと結合する訳ではないことが発光スペクトルの解析から明らかとなった。しかしながら、GaAsへのEr(DPM)₃添加時に酸素分子を供給することで、Er(MeCp)₃と酸素分子の同時供給と全く同じ規則的な発光スペクトルが得られることが示された。従って、Er(MeCp)₃を用いることでより効率的なErの供給と取り込みが行われることが示された。

2) 最適成長温度

成長温度とEr発光強度との相関を詳細に検討した。530℃から610℃までの範囲において強い成長温度依存性が観測され、540℃において最も高強度の発光が得られた。低温で高強度の発光が得られる理由として、Er周辺構造の温度変化によることを既に明らかにしているが、530℃以下での低温では、母体のGaAsの結晶性との競合となる。Erの直接励起による発光効率での比較件等が今後の課題である。

3) バルクと量子井戸

添加母体をGaAsからGa_{0.8}In_{0.2}Asを量子井戸とする超薄膜層とし、この量子井戸の発光波長0.98 μmとErの吸収帯を一致させ、2つの過程によるEr励起を試みたが、ErとOの共添加GaAsでは明瞭な0.98 μmの吸収帯が現れず、効果的な励起方法とはならなかった。Erの周辺構造により吸収帯の消失が見られたが、その機構は今後の重要研究課題である。また、GaAsのEr-2OとGa_{0.8}In_{0.2}As量子井

戸中のEr-20とでは僅かながら発光波長が異なることが光励起スペクトルの解析から明らかになった。

4) ErP層の成長

Erの半導体中への添加に引き続き、Er(DPM)₃を用いたInP上のErP層成長を試みたが、全く予想しないことに、Er(DPM)₃とTBP (P原料)ではErPの成長が行われず、この実験は失敗であった。このことにより、ErP層成長のEr原料としては、Er(MeCp)₃かEr(i-PrCp)₃に限られるという明瞭な指針が得られた。その原因である化学的反応過程については、専門家の考察を待つ必要がある。

2 - 2) 金属ナノ粒子 / 絶縁体複合材料の非線形光学特性の研究

直径が数nmから数10nmの大きさの金属粒子を透明な絶縁対中に分散させた金属ナノ結晶 / 絶縁体複合系は、3次の非線形感受率が大きく、その応答時間が1ps以下と非常に速いので、非線形光学材料として注目されている。このような非線形光学応答は光励起によりナノ結晶中に生成したホットエレクトロンの冷却過程を反映していると考えられてきたが、最近の研究により応答時間がナノ結晶サイズやマトリックスに依存することがわかってきた。このような振る舞いは従来のホットエレクトロンの冷却モデルでは説明できないと思われ、系統的な研究と新しいモデルが必要になっている。

マトリックスとしてSiO₂ガラス (熱伝導度 $k = 1.38\text{J/smK}$)、TiO₂多結晶 ($k = 8.4\text{J/smK}$)、Al₂O₃ ($k = 36\text{J/smK}$)を用い、金ナノ結晶の直径を3.0~17.5nmの範囲で系統的に変えた試料を対象にした。100fsの時間分解能を持つフェムト秒ポンプ・プローブ分光を用いて吸収スペクトルの非線形光学応答を測定した。SiO₂ガラスをマトリックスに用いた場合、ナノ結晶の直径が17.5nmから3.9nmになると、応答時間は5.0psから2.3psへと減少する。他のマトリックスの場合も同様の振る舞いが見られた。直径が同じ場合、SiO₂ガラスでは応答時間が2.3psであるのに対して、TiO₂多結晶では1.4psと短くなる。励起強度を1.6mJ/cm²から0.2mJ/cm²にすると、応答時間は2.8psから1.8psになる。即ち、応答時間は、1) 金ナノ結晶の直径が小さい、2) マトリックスに用いた物質の熱伝導度が高い、3) 励起強度が低いほど短くなることがわかった。

従来のホットエレクトロン冷却モデル(2-温度モデル)を拡張して、電子系と格子系との熱平衡化による冷却とナノ結晶からマトリックスへの熱核酸による冷却を同時に考慮したモデルを考察した。このモデルに基づいて電子温度の時間変化を数値計算したところ、励起強度依存性は再現するが、サイズ依存性とマトリックス依存性は現れず、このモデルでは実験結果を説明できないことがわかった。

マトリックス中でナノ結晶全体が振動するブリージングモードがレーザー光によって励起されることが、銀ナノ結晶 / ガラス複合系で観測されている。金ナノ

結晶においても、同様のブリージング振動が観測されたので、ブリージング振動のダンピングによるエネルギー損失過程を加えたモデルに基づいて計算を行ったところ、実験結果と一致する結果が得られた。以上の研究から、レーザー光によって励起されたナノ結晶特有のブリージング振動のダンピングが、ホットエレクトロンの緩和に重要な役割を演じていることが明らかになった。

3 - 3) 金クラスターの作製とその構造に関する研究

溶液中の合成法を用いて、表面修飾された金クラスターの合成を試みた。塩化金酸の水溶液と臭化テトラ-n-オクチルアンモニウム?トルエン溶液を混合し、水層の塩化金イオンをトルエン層に抽出した。トルエン層にドデカチオールおよび、ホウ酸水素ナトリウム水溶液を加えて塩化金イオンを溶液還元した後、再結晶化による精製を行うことにより金クラスターを得た。金クラスターの高分解能透過電子顕微鏡(TEM)観察により、直径が1-2nmのクラスター群と3-5nmのクラスター群が生成していることが確認された。サイズ選別を行うことにより、2 nm以下のクラスターを取り出せることがわかった。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

Y. Fujiwara, T. Ito, H. Ofuchi, T. Kawamoto, M. Tabuchi and Y. Takeda : "High thermal-stability of Er-related luminescence and atom configurations around Er atoms doped in InP by OMVPE growth" Institute of Physics Conference Series, No. 162, pp. 173-176 (1999).

H. Ofuchi, T. Ito, T. Kawamoto, M. Tabuchi, Y. Fujiwara and Y. Takeda: "Thermal stability of atom configurations around Er atoms doped in InP by OMVPE" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, Suppl. 38-1, pp. 542-544 (1999).

H. Ofuchi, T. Kubo, M. Tabuchi, K. Takahei and Y. Takeda : "Local structures around Er atoms in GaAs:Er,O studied by fluorescence EXAFS and photoluminescence" Microelectronic Engineering, Vols. 51-52, pp.715-721 (2000) .

H. Ofuchi, T. Kubo, M. Tabuchi, K. Takahei and Y. Takeda: "Fluorescence EXAFS study on low dimensional structures around Er atoms in GaAs:Er,O" 3rd International Conference on Low Dimensional Structures and Devices, Antalya, Turkey, 182, September 15-17 (1999).

Y. Hamanaka, A. Nakamura, S. Omi, N. Del Fatti, F. Vallee, C. Flytzanis: "Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass" Applied Physics letters, Vol.75, pp.1712-1714 (1999)

N. Del Fatti, F. Vallee, C. Flytzanis, Y. Hamanaka and A. Nakamura: Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles" Chemical Physics, Vol. 251, pp.215-226 (2000).