

「電子・光子等の機能制御」
平成11年度採択研究代表

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

本研究では、ナノサイズのヘテロ構造における金属と半金属の量子サイズ効果に着目し、磁性を示す半金属/半導体ヘテロ構造の光磁気機能、磁気伝導機能の制御、および量子ナノ金属粒子と絶縁体の複合材料における量子化準位とフォトンの共鳴による非線形光学特性の制御を目指している。

平成12年度には、第1に、半金属/半導体ヘテロ構造を効率的かつ高い再現性で作製してその評価を行う装置を整備し、試料作成を開始した。有機金属エピタキシャル装置(MOVPE)と走査プローブ顕微鏡を超高真空トンネルで接続して、成長面やヘテロ構造の「その場観察」が可能な複合装置を整備した。成長装置が分子線エピタキシャル装置である複合装置は数多く存在するが、本装置はMOVPE装置を用いたユニークな複合装置である。また、希土類化合物のMOVPE成長を行うために必要な希土類原料を原料メーカーと共同開発し、従来の有機金属材料に比べ、融点が低く、かつ蒸気圧の高いEr原料の合成に成功した。この原料を用いることによって、従来の原料に比べて約100倍の成長速度でErP層が成長することが期待される。これらの研究と平行して、現有成長装置を用いてErP層の成長様式と表面形態の研究を行い、成長過程とそれを決める条件を調べた。InP上のErP表面構造は、ErP成長初期から粗さが増加することから、Stranskii-Krastanov成長様式とは異なる様式で成長することがわかった。

第2に、金属ナノ粒子の作製と非線形光学特性に関する研究が行われ、湿式法による金コロイド作製に成功した。平均サイズが約2nmの線形および非線形光学特性の評価を行い、約1psの応答時間はブリージングモードによる緩和過程によって決められていることがわかった。ナノ粒子のサイズをさらに小さくすることとその選別が、量子サイズ効果を観測するための今後の課題である。

一方、磁性原子を含む半導体の理論的研究を行い、希薄強磁性半導体系における長距離強磁性秩序発現の機構を明らかにした。また、希薄強磁性半導体ヘテロ構造の共鳴トンネルダイオード特性を説明する理論モデルを構築することができた。

2. 研究実施内容

3. 1 ErP/InP及びErP/GaInPヘテロ構造の作製とその構造・電子状態の研究

半金属/半導体ヘテロ構造の効率的かつ再現性のある作製を行うためには、成長装置と希土類原料の開発が必要である。平成12年度は、本研究グループで考案した新しい構造を持つ有機金属エピタキシャル成長装置の完成と操作の開始、走査プローブ顕微鏡(SPM)との接続、新希土類原料の開発と添加条件の設定を目標として研究を実施した。

1) SPMと接続した有機金属エピタキシャル装置の整備

有機金属エピタキシャル装置とSPM(低温ステージ付き走査トンネル顕微鏡:STM、原子間力顕微鏡:AFM、磁気力顕微鏡:MFM機能を有する)が超高真空トンネルで接続され、本研究の主要実験装置が完成した。大気圧あるいは減圧下で成長する有機金属エピタキシャル装置と超高真空で測定を行うSPMの接続例は極めて少ない。真空差はもとより、成長用の基板ステージと測定用ステージの共用と搬送が技術的に困難な点であったが、超高真空の成長装置である分子線エピタキシャル装置と有機金属エピタキシャル装置の両者を熟知している我々とメーカーとの共同開発がこれを可能にした。バッファ層であるInPの成長および基板ステージの搬送に成功している。

2) 新しいEr原料の開発

現在、Er原料として入手可能なEr(MeCp)₃、Er(DPM)₃は、いずれも二元化合物ErPを成長するには蒸気圧が低く、原料シリンダーと配管の高温保持(100℃以上)が必要であるという欠点があった。また、Er(DPM)₃ではErPの成長が認められないことが昨年度の実験で確かめられている。本年度は、原料メーカーと共同研究を行い、より高い蒸気圧が期待されるEr(i-PrCp)₃と(EtCp)₃Erの合成を試み、それらの原料作製に成功した。Er(i-PrCp)₃の融点が57℃、(EtCp)₃Erのそれは62-63℃であり、Er(MeCp)₃の133℃に比べ半減した。それに応じて蒸気圧が、Er(i-PrCp)₃では0.4Torr(160Pa)(EtCp)₃Erでは10⁻²Torr(140-150Pa)となり、2桁以上高い圧力が得られた。これは、従来の原料に比べて成長速度が100倍となることを意味するので、この原料を用いることにより効率的なヘテロ成長が期待される。また、同じ合成法により、これまで困難と考えられていたCe(i-PrCp)₃の合成にも成功した。このことはDy、Eu、Sm等の他の希土類元素に対しても合成が可能であることを示し、新しいヘテロ構造DyP/GaInPの成長が期待される。これらの原料は新しい希土類元素原料として広く用いられる可能性があり、本プロジェクト以外の分野における応用への展開も期待される。

3) ErP/InP、ErP/GaInPヘテロ構造の成長

現有の成長装置により、Erの供給時間を変えて作製したErP/InPヘテロ構造の表面構造を原子間力顕微鏡で観察し、ErP層厚と表面構造の関係を調べた。ErP成長初期から表面粗さは増加し、Stranskii-Krastanov成長様式とは異なる様式で成長することがわかった。

InPに比べより格子不整合の小さいGaInP上にErPを成長させた場合、格子不整合が減少することにより、表面粗さが改善された。InP/ErP/InPヘテロ構造では、InPキャップ層が一様には成長せずに、サブ μm の直方体構造になることがわかった。格子整合の取れたGaInPをバッファ層を用いること、InPキャップ層の成長には異種元素のテンプレートを用いることなどが、良質のヘテロ構造を作製するための今後の課題である。

4) InP層へのDyの添加

DyP/GaInPの形成に先立ち、InP中へのDy添加と発光測定を測定した。Erに比べてDyはやや添加効率が低いことが分かった。また、Dy固有の発光スペクトルが全て観測され、素性の良い添加が成されていることが分かった。蒸気圧の高い新原料を用いてDyP層成長の試みる予定である。

3.2 金属ナノ粒子の作製と非線形光学特性の研究

1) 金クラスターの作製とその構造評価

湿式法による金コロイド作製に成功し、平均サイズが約2nmの線形および非線形光学特性の評価を行った。サイズ選別が行われていないので、量子サイズ効果は観測されなかった。非線形光学応答の時間特性の評価を行い、約1psの応答時間はブリージングモードによる緩和過程によって決められていることがわかった。2nm以下の金ナノ粒子の作製とそのサイズ選別が今後の課題である。

2) 金属ナノ粒子/絶縁体複合材料の非線形光学特性

3次の非線形感受率の増大化とその時間応答を決めるメカニズムとして、従来から知られていたバルクの格子振動とホットエレクトロンの相互作用の他に、ナノ粒子特有のブリージングモードの寄与があることを明らかにして、論文としての公表と特許出願を行った。

3.3 磁性原子を含む半導体の理論的研究

半導体中の遷移金属不純物およびその最隣接半導体原子の電子状態の計算プログラムを作成し、(Ga-Mn)As系に適用した。電子状態の計算結果から、希薄強磁性半導体系における長距離強磁性秩序発現の機構を明らかにした。さらに、単純化されたモデルの計算により、希薄強磁性半導体を用いた共鳴トンネルダイオードの測定結果を説明することができた。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

Y. Fujiwara, T. Kawamoto, M. Ichida, S. Fuchi, Y. Nonogaki, A. Nakamura and Y. Takeda : "Er-related luminescence from self-assembled InAs quantum dots doped with Er by organometallic vapor phase epitaxy", Journal of Luminescence, Vols. 87-89, pp. 326-329(2000)

Y. Fujiwara, T. Koide and Y. Takeda (Invited): "Luminescence properties of Er,O-codoped GaP grown by organometallic vapor phase epitaxy", E-MRS Spring 2000 Meeting, Symposium K : Rare Earth Doped Semiconductors III, Strasbourg, France, #0294, May 30-June 2(2000)

T. Koide, Y. Fujiwara and Y. Takeda : "OMVPE growth and properties of Dy-doped III-V semiconductors", International Conference on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Sendai, Japan, September 13-15(2000)

A. Koizumi, H. Moriya, N. Watanabe, Y. Nonogaki, Y. Fujiwara and Y. Takeda : "Luminescence properties of Er,O-codoped InGaAs/GaAs MQW structures grown by organometallic vapor phase epitaxy", 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, O33, September 17-22(2000)

T. Yamauchi, Y. Matsuba, Y. Ohyama, M. Tabuchi, and A. Nakamura : "Scanning tunneling microscopy/spectroscopy study of band gap in InAs and InGaAs single quantum dots", International Conference on Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, September 17-22(2000)

Y. Fujiwara, H. Ofuchi, M. Tabuchi and Y. Takeda : "Growth condition dependences of optical properties of Er in InP and local structures", InP and Related Compounds, Chapter 7, Ed., M.O. Manasreh(Gordon and Breach, Amsterdam, 2000)

Y. Takeda and M. Tabuchi : "Monolayer scale analysis of heterostructures and interfaces by X-ray CTR scattering and interference", InP and Related Compounds, Chapter 10, Ed., M.O. Manasreh(Gordon and Breach, Amsterdam, 2000)

Y. Hamanaka, J. Kuwabata, A. Nakamura, I. Tanahashi and S. Omi : "Electron energy relaxation dependent on size and matrix in gold nanocrystal-dielectric composites" Proceedings of International Conference on Ultrafast Phenomena pp. 401-403(2000)

Y. Hamanaka, J. Kuwabata, A. Nakamura, I. Tanahashi and S. Omi : "Ultrafast electron relaxation via breathing vibration of gold nanocrystals embedded in a

dielectric medium", Physical Review B, Vol. 63, pp. 104302 (2001)

T. Yamauchi, Y. Matsuba, L. Bolotov, M. Taguchi and A. Nakamura : "A correlation between a gap energy and a size of single InAs quantum dots on GaAs(001) studied by scanning tunneling spectroscopy", Applied Physics letters Vol. 77, pp. 4368-4370 (2000)

J. Inoue, S. Nonoyama and H. Itoh : "Double resonance mechanism of ferromagnetism and magneto-transport in (Ga-Mn)As", Physical Review Letters, Vol. 85, pp. 4610-4613 (2000)

T. Yamauchi, Y. Matsuba, Y. Ohyama, M. Taguchi and A. Nakamura : "Quantum size effects of InAs- and InGaAs-single quantum dots studied by scanning tunneling microscopy/spectroscopy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, pp. 2069-2072 (2001)

Y. Fujiwara, T. Koide and Y. Takeda : "Luminescence properties of Er, O-codoped GaP grown by organometallic vapor phase epitaxy", Materials Science and Engineering B, Vol. 18, pp. 153-156 (2001)