

「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

(名古屋大学大学院工学研究科 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

本プロジェクトでは、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、新しいデバイスの基礎となる材料創製の研究を行っている。本研究の目的は、希土類元素化合物の半金属と化合物半導体とのヘテロ構造の作製とその光磁気機能、磁気伝導機能の制御、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である。

半金属/半導体ヘテロ構造の研究では、有機金属エピタキシャル成長の安定・再現性と有機金属原料の精製およびInP/ErP/InPヘテロ構造の成長に関する研究に取り組んだ。InPキャップ層は、(001)面と(111)B面では完全被覆可能であること、(111)A面では双晶が形成されるため完全被覆が困難であるが、ErP層中の酸素混入を抑えられることがわかった。また、ErP/InPヘテロ構造のショットキー障壁高さの知見が得られた。さらに、InAs/GaAs量子ドットを対象にして半導体量子ドットの構造と表面ポテンシャルとの関係をケルビン力顕微鏡観察により調べ、走査トンネル分光とともにナノ構造と電子状態との相関を解明する手法の確立にも進展があった。

金属ナノ粒子の研究では、クラスター領域の金ナノ粒子の作製、非線形感受率の周波数分散、非線形光学特性に対するナノ粒子間相互作用の効果に関する研究を行った。直径が2 nm以下の金ナノ粒子の合成と選別に成功した。また、銀ナノ粒子/ガラス複合材料の3次非線形感受率の周波数分散を測定して、複合系では半導体系とは全く異なる分散関係になることを明らかにし、フォトニクスデバイス設計として重要な知見を得た。SiO₂キャップ層で覆われた金ナノ粒子の高密度薄膜を作製し、ナノ粒子間相互作用によって複合薄膜の非線形感受率が増大することを示した。

一方、ヘテロ構造の理論的研究を行い、半金属を用いた強磁性接合系の磁気抵抗効果を数値計算により調べた。半金属と半導体のクロスオーバーにおいて磁気抵抗比が最大になることがわかった。また、(Ga-Mn)As強磁性半導体の有効的相互作用とキュリー温度の計算を行い、キュリー温度の濃度依存性の実験結果をよく再現する計算結果を得た。

2. 研究実施内容

2.1 ErP/InPおよびErP/GaInPヘテロ構造の作製とその構造・電子状態の研究

1) 有機金属気相エピタキシャル成長装置の改良

加熱を要する希土類原料供給配管が長くかつ空中配管であることがEr原料供給の再現性と安定性を損なう原因であると考え、配管とラン-ベントバルブ部の改良を行った。反応部に隣接したガスキャビネットを用意し、2系統の希土類供給配管を最短にしたところ、Erの供給量の大幅な向上と安定性が実現された。

2) 酸素混入源の追求と高気密Er精製装置の開発

様々な条件で成長したErPとEr添加したInPとGaAsの酸素含有量をSIMS測定により詳細に調べた。酸素量はErとほぼ同程度存在すること、酸素量はErの供給量に追従すること、炭素が酸素と同程度存在することなどから、Er原料の徹底した精製が必要であることを確認した。原料メーカーと協力して高気密精製装置の開発を行い、有機金属原料Er(MeCp)₃の精製・高純度化を進めている。

3) InP/ErP/InPヘテロ構造の成長

種々の面方位基板に成長した試料の表面形態観察から、(111)A面や(111)B面がより平坦なErPを得る上で有利であることをこれまでに明らかにしてきた。更に、成長したErPをInPで平坦に覆うための面方位を探索し、(001)面と(111)B面では完全被覆可能であること、(111)A面では双晶が形成されるため完全被覆が困難であることがわかった。EXAFS測定によりEr-O結合数が(111)A面上で最も少ないことがわかったため、(111)A面上での完全被覆条件を見出すことが必要である。さらに、完全被覆が可能な(001)面と(111)B面でも酸素含有量を大幅に抑制できる成長条件(原料の精製)を見出すことが今後の課題である。

4) ErP/InPヘテロ構造の電気的特性

ショットキー障壁高さは、ヘテロ構造のデバイス応用にとって重要なパラメータの一つであるが、ErP/InPのショットキー障壁の報告はこれまでにない。ErP/InP(111)Aヘテロ構造の電流-電圧特性を測定し、ショットキー障壁高さを評価した。均一のErP層が成長していないので電流-電圧特性は複雑な振る舞いを示したが、モデル解析により半金属ErPとInP界面のショットキー障壁高さ(0.4eV)を初めて決定することができた。

2.2 InAs/GaAs量子ドットの構造と電子状態評価

自己組織化によりGaAs(001)面上に成長したInAs量子ドットにはサイズと形状の分布があるので、個々のドットの電子状態を種々のナノプローブ顕微鏡で調べることが重要である。ケルビン力顕微鏡による量子ドットの局所表面ポテンシャル評価法を確立した。ドット高さの減少に対して局所ポテンシャルは増加することがわかった。表面ポテンシャルはバンド端エネルギーを反映することから、InAsドットの量子サイズ効果とGa原子を成長中に取り込む合金化が明らかになった。この結果は、走査トンネル顕微鏡/トンネル分光によって観測された局所状態密度に基づく結論を支持する。

2.3 金属ナノ粒子の作製と非線形光学特性の研究

1) 金クラスターとその複合材料の作製

広いサイズ分布を持つ金ナノ粒子試料から2nm以下の単分散金ナノ粒子を得るために、分別沈殿法によるサイズ分離を試みた。金ナノ粒子のトルエン溶液において、貧溶媒であるエタノールあるいはアセトニトリルを少量ずつ加えることにより、サイズの大きなものから順次、沈殿することがわかった。図1の吸収スペクトルに示されるように、電子状態の離散性を反映した構造が観測されることから、直径が1.0から1.5nmの金ナノ粒子が精製されていることが示唆された。

金属ナノ粒子と絶縁体との複合材料作製のために、金ナノ粒子とシリカとの液相における吸着メカニズムの検討を行った。種々の溶媒中での吸着速度の観測、シリカの表面分析などから、金ナノ粒子表面のチオール層の双極子とシリカ表面の静電的な相互作用が重要であることがわかった。また、シリカ中での金ナノ粒子の分散状態は、用いる溶媒により変化することがわかった。

2) 銀ナノ粒子／絶縁体複合材料の非線形感受率の周波数応答特性

3次非線形感受率の実部、虚部の周波数応答特性（周波数分散）は、フォトニクスデバイス設計上重要なパラメータである。直径7nmの銀ナノ粒子をガラス中に埋め込んだ複合材料における3次非線形感受率の周波数分散を調べた。zスキャン法を用いることにより、非線形感受率の実部と虚部の分散曲線を個別に得ることができた。図2に示すように、感受率の虚部は表面プラズモン共鳴波長で負のピーク値をとり、その値は -1.5×10^{-10} esuであった。実部の値はプラズモン共鳴波長の前後で符号が逆転した。短波長側では正の値 ($+4.4 \times 10^{-11}$ esu) であり、長波長側では負の値 (-4×10^{-11} esu) であった。ホットエレクトロン生成による銀ナノ粒子の誘電関数の変化を考慮して、3次感受率の分散曲線を計算により求めたところ、実験結果を再現することができた。複合系の非線形感受率の分散曲線は半導体中の励起子に起因する分散曲線（図2の挿入図）とは異なり、表面プラズモン共鳴に特有の形状であることが初めて明らかになった。

3) 金属ナノ粒子／絶縁体複合材料の非線形光学特性

金属ナノ粒子を高密度に含む複合材料では、ナノ粒子間の相互作用により非線形感受率が增大することが期待される。金ナノ粒子をマトリックス中に高密度、かつ均一に担持するために、SiO₂キャップ層で覆われた金ナノ粒子を作製し、その非線形感受率を測定した。複合系の非線形感受率は、表面プラズモン共鳴による局所電場効果によって増大し、低密度の場合Maxwell-Garnett理論に従う。ナノ粒子の体積占有率 p が 10^{-4} の場合、非線形感受率はバルク値に換算して約3倍に増大するのに対し、 p が0.4の場合約21倍にまで増大することがわかった。これは、ナノ粒子間の相互作用が局所電場効果を増強することを意味している。しかし、体積占有率がさらに増加すると感受率は減少することから、ナノ粒子間の電子トンネル効果がこの増大効果を抑制することが示唆された。

2.4 ヘテロ構造の理論的研究

1) 半金属を用いた強磁性接合系の磁気抵抗効果

半金属の電子構造がどのように磁気抵抗に影響するかに着目して、強磁性体/半金属/強磁性体接合の伝導特性と磁気抵抗効果についてモデル解析を行った。半金属が半導体にクロスオーバーする状態で磁気抵抗比が極大を示すことが数値計算により明らかになった。これは、半金属/半導体ヘテロ構造における量子サイズ効果が磁気抵抗効果の制御として有効であることを示す重要な結果である。また、強磁性体界面における一次元的状態密度が磁気抵抗効果を支配していることが示された。磁気抵抗効果を増大させる要因として、強磁性体と半金属のフェルミ面の整合性がスピン状態によって異なることが重要であることがわかった。

2) 強磁性半導体の有効的相互作用とキュリー温度

(Ga-Mn) Asはキュリー温度 (T_c) が110Kにもなる強磁性半導体として知られているが、強磁性発現機構の解明は十分になされていない。これまでに、我々のグループは半導体中に遷移金属不純物をドーピングすると半導体のエネルギーギャップ近傍に特異な不純物電子状態が出現することを見出し、これを介する不純物磁気モーメント間の相互作用が強磁性発現機構として重要であることを提案した。この研究を発展させるために、単純化されたモデルを用いて磁性不純物の磁気モーメント間に働く有効相互作用の表式を書き下し、パーコレーション法により T_c の濃度依存性を計算した。 T_c の濃度依存性は実験結果を良く再現し、磁性半導体のエネルギーギャップ近傍に現れる特異な電子状態が、強磁性発現に重要であるという我々の提案を強く支持する結果が得られた。

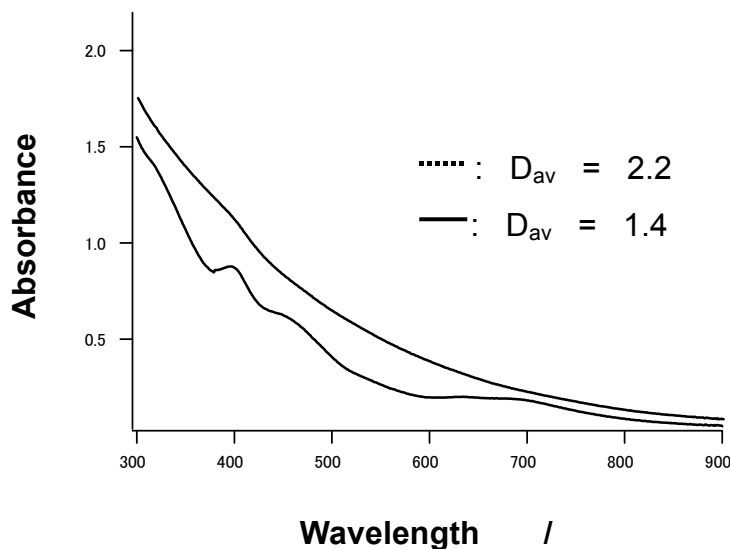


図1 金クラスターの吸収スペクトル

分別沈殿法によりクラスターサイズが分離される様子を示す。

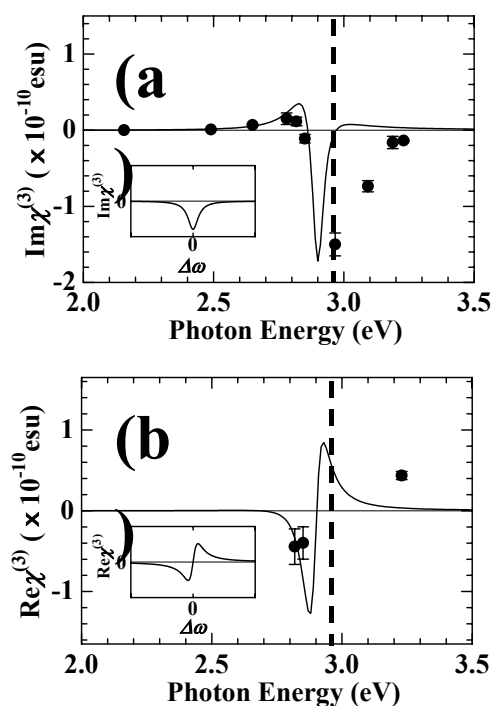


図2 銀ナノ粒子/ガラス複合材料の3次非線形感受率の周波数分散特性
破線は表面プラズモンの共鳴エネルギーを示す。
挿入図は半導体の励起子共鳴近傍における周波数分散である。

3. 研究実施体制

(1) 中村グループ

① 研究分担グループ長 中村新男 (名古屋大学大学院工学研究科・教授)

② 総括

半金属/半導体ヘテロ構造の作製と評価

半金属/半導体ヘテロ構造の磁気伝導特性、光磁気機能

走査プローブ顕微鏡による半導体ヘテロ構造の形態と電子状態の評価

金属ナノ粒子の非線形光学特性

量子ドットの高次機能制御

(2) 竹田グループ

① 研究分担グループ長 竹田美和 (名古屋大学大学院工学研究科・教授)

② 半金属/半導体ヘテロ構造の作製と評価

半金属/半導体ヘテロ構造の作製

新成長装置と半金属/半導体ヘテロ構造の作製

新原料の開発と精製法の確立

(3) 井上グループ

① 研究分担グループ長 井上順一郎 (名古屋大学大学院工学研究科・教授)

② 理論解析

(4) 村上グループ

① 研究分担グループ長 村上純一 (産業技術総合研究所・総轄研究員)

② 金属ナノ粒子の作製

金属ナノ粒子の作製と評価

金属ナノ粒子の作製と質量分析評価

4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文 (原著論文) 発表

- I. Yamakawa, R. Oga, Y. Nonogaki, Y. Fujiwara, Y. Takeda and A. Nakaamura: "Cathodoluminescence study of selective epitaxial growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \sim 0.53$) thin quantum wells on InP pyramid structures on a masked substrate", J. Crystal Growth, 241, 85-92 (2002).
- A. Nakamura, K. Tanase, I. Yamakawa, T. Yamauchi, Y. Hamanaka, R. Oga, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "Femtosecond laser spectroscopy of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ multiple quantum wells: interfacial roughness and photoexcited carrier relaxation", Journal of Luminescence, 100, 259-267 (2002).
- J. Inoue, N. Nishimura and H. Itoh: "Influence on tunnel magnetoresistance of spin configurations localized within insulators", Phys. Rev. B 65, 104433-1-6 (2002)
- H. Itoh, N. Nishimura and J. Inoue: "A theory of tunnel magnetoresistance through a magnetic grain boundary", J. Magn. Mater. 240, 121-123 (2002)
- A. Koizumi, H. Moriya, N. Watanabe, Y. Nonogaki, Y. Fujiwara and Y. Takeda: "Luminescence properties of Er, O-codoped $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ multi-quantum-well structures grown by organometallic vapor phase epitaxy", Applied Physics Letters 80(9), 1559-1561 (2002).
- J. Yoshikawa, S. Okubo, H. Ohta, T. Koide, T. Kawamoto, Y. Fujiwara and Y. Takeda: "ESR study of heavily doped GaAs : Er grown by organometallic vapor phase epitaxy", EPR in the 21st Century: Basics and Applications to Material, Life and Earth Sciences, edited by A. Kawamori, J. Yamauchi and H. Ohta (Elsevier, Amsterdam), 302-305 (2002).
- I. Yamakawa, Y. Yamauchi, R. Oga, Y. Fujiwara, Y. Takeda, A. Nakamura: "Cross-sectional scanning tunneling microscopy study of interfacial roughness in an InGaAs/InP multiple quantum well structure grown by metalorganic vapor phase epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, 42, 1548-1551 (2003).
- J. Inoue: "Effective exchange interaction and Curie temperature in magnetic

semiconductors", Phys. Rev. B 67, 125302 - 5 (2003)

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：1 件（研究期間累積件数：2 件）