

「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、量子的伝導機能の制御、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原料の高純度化を更に追求し、再蒸留や200°C程度までの昇温による原料以外の成分の除去などを行った。また、装置全体の機密性の再チェック、基板の保持法をMBEで通常用いられるIn貼り付けでなく、高純度グラファイトホルダーへの落とし込みによる空気等の吸着を避けるなどの工夫により、EXAFS法によってEr-O(C)結合が見られずEr-Pが6配位の構造として得られていることを確認した。また、ErPを井戸層とするGaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAs共鳴トンネルダイオードを作製し、室温で負性微分抵抗を観測することに成功した。さらに、InGaAs/InP多重量子井戸の断面構造を走査トンネル顕微鏡により観測し、有機金属気相エピタキシャル成長の成長中断時間を30s程度にすることによって界面の急峻性が改善することを原子スケールで初めて明らかにした。

金属ナノ粒子の研究では、0.9-2nmの範囲で粒径の異なる金クラスターの合成を行い、サイズ選別された金クラスター（原子数：28、48、142）を高濃度で作製することに成功した。また、金クラスターを高分子材料へ分散する方法について検討した。さらに、原子数28の金クラスターの非線形感受率を評価し、直径15nmの金ナノ粒子の値と同程度であることを明らかにした。

プリズム状の銀ナノ粒子を作製してその非線形光学特性を評価し、表面プラズモン共鳴における四重極子モードの局所電場因子が双極子モードの0.7倍であることを明らかにした。

一方、半導体ヘテロ構造における電子状態と電気伝導の理論的研究により、ヘテロ接合に存在する共鳴的界面電子状態と電気伝導との関連を明らかにした。また、スピン軌道相互作用もスピン依存伝導に影響を与えることが明らかになった。

## 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における基板ホルダーの改良

基板がface-downの配置であるため、MBE法で通常用いられるInによる基板貼り付けを行っていたが、その作業が実験室の空気中で行われ、しかも200°C程度の高温に基板表面がさらされる。基板を落とし込みできる高純度グラファイトホルダーを考案・作製し、高純窒素雰囲気ロードロック内で短時間に装填できる方式へ変更することにより、酸素の取り込みが大幅に減少した。

#### 2) 希土類原料からの酸素（あるいはOH基）のさらなる低減

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)<sub>3</sub>の複数回精製による高純度化を行った。成長したErP層における酸素濃度（1桁）およびEr-O結合（EXAFSの検知限界以下）が大幅に低減した。また、原料を全量昇華させるプロセスを行い、Er(MeCp)<sub>3</sub>のみが昇華する温度範囲を見だし、他成分を大きく削減した原料を用意した。両者とも6配位Er-P結合が主となる岩塩型ErP層を形成できた。

#### 3) InP/ErP/InPヘテロ構造の成長

ErP層をInPで完全被覆できる(001)面を用いてヘテロ構造を作製した。Er原料の高純度化によりInP/ErP/InP構造においてEr-Oが検知されないErP層を形成することが出来た。ErPと格子不整合度がより小さいGa<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P（GaAs基板に格子整合）上に成長したErPにおいてもエネルギーギャップ0 eVとなり、かつ、Er-Pが6配位であるErPを形成できた。更に、GaAs（001）基板上にGaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAs共鳴トンネルダイオードを作製し、室温で負性微分抵抗を観測することに成功した。

#### 4) ErP/InPヘテロ構造の電気的特性

井戸層に半金属を用いた二重障壁トンネルダイオードでは、強い閉じ込め効果と低い抵抗値のために駆動電圧を低くすること、およびデバイスのキャパシタンスを低くすることが可能である。GaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAs二重障壁共鳴トンネルダイオードを作製し、量子トンネル特性を調べた。ErP層の厚さが3、5モノレイヤー（ML）の場合、バイアス電圧が+0.4、+0.9Vにおいて負性微分抵抗が観測された。共鳴トンネルピークを与える電圧のErP層厚さ依存性とバンド構造に基づいて、共鳴トンネリングに関与する量子準位を考察したところ、価電子帯の正孔準位が関与することが示唆された。正バイアス電圧でのみ負性微分抵抗が観測されるなど、共鳴トンネルダイオード特性としては不十分な点があるが、半金属を井戸層とした室温における共鳴トンネル特性としては2つ目の報告例となる。

### 2. 2 InGaAs/InP多重量子井戸の断面構造

超高真空中で劈開して得た量子井戸の断面構造を走査トンネル顕微鏡（STM）で観察し、界面の急峻性と有機金属気相エピタキシャル（MOVPE）成長の成長中断時間との関係を調べた。断面STM像から界面のステップ状の揺らぎとInP層中に分布するAs原子を分離して同定することが可能になり、InP層中のAs組成が、界面からの距離に対して指数関数的に減

少することがわかった。さらに、成長中断時間を30sにすると、InGaAs上のInP界面における粗さ振幅が、1.1nmから0.45nmに大きく減少することがわかった。MOVPE 成長における30s程度の成長中断により界面の急峻性が改善することが原子スケールで初めて明らかになった。

## 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

昨年度までに蓄積した分別沈殿技術を用いて、2nm以下の単分散金クラスターを作製した。金ナノ粒子のトルエン溶液に貧溶媒である、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、サイズの大きなクラスターから順次分離した。この操作を繰り返すことにより、吸収スペクトルと非線形感受率の評価が可能な濃度の試料を精製することができた。142原子のクラスターでは、金属ナノ粒子に特有なプラズモン吸収が見られるのに対して、28および48原子のクラスターでは、プラズモン吸収は確認されず、量子化された離散準位間の遷移に基づく微細構造が観測された。

金属ナノ粒子/絶縁体複合材料の作製に向けて、金ナノ粒子の透明高分子材料へ分散する方法を検討した。ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート (PMMA) の3種類のポリマーを用いて分散試験をおこなったところ、PMMAを用いた場合に、比較的平滑性の良い分散膜が得られることが分かった。

### 2) 金属クラスターの非線形光学特性

サイズ選別された金クラスターのフェムト秒領域における3次非線形光学特性を評価した。原子数28のクラスターでは、量子化された離散準位間の光学遷移による吸収ピーク構造に対応して3次非線形感受率 $\text{Im}\chi^{(3)}$ の分散曲線は変化し、量子化準位に共鳴した非線形光学特性を観測することに成功した。 $\text{Im}\chi^{(3)}$ の最大値は $4 \times 10^{-14}$ esuであり、この値は同一測定条件における直径15nmの金ナノ粒子の値と同程度であることがわかった。この結果は、表面プラズモンの局所電場による増大効果と同程度の増大効果が量子サイズ効果によって得られることを示唆する。

### 3) 異方的形状の金属ナノ粒子の非線形光学特性

ポリビニルピロリドンを用いた湿式合成法によりプリズム状の銀ナノ粒子を作製し、その非線形光学特性を調べた。表面プラズモンの双極子モードと四重極子モードによる吸収ピークにおける吸収係数を求めた。また、フェムト秒のポンプ・プローブ分光を用いて3次非線形感受率とその分散を測定した(図1)。吸収係数と非線形感受率の値から、表面プラズモンの四重極子モードによる局所電場因子が、双極子モードのその0.7倍であることを初めて明らかにした。局所電場の増大効果は、近接場光学顕微鏡のプローブチップやバイオセンサーにおいても重要な役割を演じることから、異方的形状のナノ粒子における局所電場因子は重要な知見となる。

## 2. 4 ヘテロ構造の理論的研究

### 1) 半導体/半金属界面の電子状態と電気伝導

現実的モデルを用いて、半導体(GaAs)/半金属(プニクタイトGdAs)接合の界面電子状

態と電気伝導を計算した。エネルギーギャップ内に界面共鳴状態が現れることが電子状態の計算から明らかになった。久保公式を用いたコンダクタンスの計算の結果、界面乱れのない場合には、この界面共鳴状態は電気伝導に寄与しないことが示された。界面乱れが存在する場合には、界面共鳴状態が電気伝導に寄与することが簡単なモデル計算により示唆された。

## 2) 2次元電子ガスのスピン軌道相互作用と電気伝導

スピン軌道相互作用は、磁性半導体における強磁性出現機構、半導体ヘテロ接合における電気伝導などに大きな影響を与える。そこで、まず最も単純な系である2次元電子ガスを取り上げ、拡散伝導領域の電気伝導に対してスピン軌道相互作用がどのような影響を与えるかを調べた。ボルン近似による解析により、電気伝導度がスピン軌道相互作用の2乗に比例して増加することが明らかになった。また、電圧を加えている非平衡状態において電流方向に垂直に磁化（スピン蓄積）が生じることも確認された。

## 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) 論文発表

- T. Yamauchi, Y. Ohyama, M. Tabuchi, A. Nakamura: "Metal Adsorption Effect on Tunneling Spectra in Scanning Tunneling Spectroscopy of InAs Quantum Dots on GaAs(001)", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42 pp.4495-4498(2003)
- Y. Hamanaka, A. Nakamura, N. Hayashi, S. Omi: "Dispersion curves of complex third-order optical susceptibilities around the surface plasmon resonance in Ag nanocrystal-glass composites", J. Opt. Soc. Am. B 20(6), pp.1227-1232(2003)
- A. Koizumi, Y. Fujiwara, K. Inoue, A. Urakami, T. Yoshikane and Y. Takeda: "Room-temperature 1.54 $\mu$ m light emission from Er, O-codoped GaAs/GaInP LEDs grown by low-pressure organometallic vapor phase epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., 42(4B), pp. 2223-2225(2003)
- T. Akane, S. Jinno, Y. Yang, T. Hirata, T. Kuno, Y. Isogai, N. Watanabe, Y. Fujiwara, A. Nakamura and Y. Takeda: "AFM observation of OMVPE-grown ErP on InP substrates using a new organometal Er(EtCp)<sub>3</sub>", Applied Surface Science, 216, pp. 537-541(2003)
- J. Inoue, G. E. W. Bauer, and L. W. Molenkamp: "Diffusive transport and spin accumulation in Rashba two-dimensional electron gas", Phys. Rev. B 67, pp.033104 -7(2003)
- Y. Tai, J. Murakami, K. Saito, M. Ikeyama, K. Tajiri, M. Watanabe, S. Tanemura, and T. Mizota: "Plasma Desorption Mass Spectroscopy of Thiol-passivated Gold Nanoparticles", Euro. Phys. J. D24, pp.261-263(2003).
- I. Pastoriza-Santos, Y. Hamanaka, K. Fukuta, A. Nakamura, L. M. Liz-Marzan: "Anisotropic silver nanoparticles : synthesis and optical properties", Low-Dimensional Systems: Theory, Preparation, and Some Applications, 65-75(2003)
- T. Kuno, T. Akane, S. Jinno, T. Hirata, Y. Yang, Y. Isogai, N. Watanabe, Y. Fujiwara, A. Nakamura, Y. Takeda: "AFM observation of OMVPE grown ErP on InP (001), (111)A and (111)B substrates", Materials Science in Semiconductor Processing, 6(5-6), pp.461-464(2003)
- H. Ofuchi, T. Akane, S. Jinno, T. Kuno, T. Hirata, M. Tabuchi, Y. Fujiwara, Y. Takeda, A. Nakamura: "Fluorescence EXAFS analysis of ErP grown on InP by organometallic vapor phase epitaxy using a new organometal Er(EtCp)<sub>3</sub>", Materials Science in Semiconductor Processing, 6(5-6), pp.469-472(2003)
- H. Ofuchi, T. Akane, S. Jinno, T. Kuno, T. Hirata, M. Tabuchi, Y. Fujiwara, Y. Takeda, A. Nakamura: "SEM observation of InP/ErP/InP double

heterostructures grown on InP(001), InP(111)*A*, and InP(111)*B*”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6(5-6), pp.473-476(2003)

- J. Inoue, S. Mitani, H. Itoh, K. Takanashi: “Numerical study of magnetoresistance for currents perpendicular to planes in spring ferromagnets”, *Phys. Rev. B* 68, 094418(1-5) (2003)
- K. Tajiri and Y. Tai: “Gold Cluster Supported Aerogels”, *Proc. 20th International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, pp.561-564(2003).
- A. Watanabe, H. Itoh, J. Inoue: “Magnetoresistance in ferromagnet/semimetal/ferromagnet junctions”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, pp.540-546 (2004)
- A. Koizumi, Y. Fujiwara, K. Inoue, T. Yoshikane, A. Urakami and Y. Takeda: “Growth sequence dependence of GaAs-on-GaInP interface characteristics in GaAs/GaInP/GaAs structures grown by low-pressure organometallic vapor phase epitaxy”, *Applied Surface Science*, Vol. 216, pp.560-563(2003).
- Y. Fujiwara, Y. Nonogaki, R. Oga, A. Koizumi and Y. Takeda: “Reactor structure dependence of interface abruptness in GaInAs/InP and GaInP/GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy”, *Applied Surface Science*, Vol. 216, pp.564-568(2003).
- M. Tabuchi, H. Kyozu, M. Takemi and Y. Takeda: “Composition dependence of InP/Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>/InP interface structures analyzed by X-ray CTR scattering measurements”, *Applied Surface Science*, Vol. 216, pp.526-531(2003).
- A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane and Y. Takeda: “Room-temperature electroluminescence properties of Er,0-codoped GaAs injection-type light-emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy”, *Applied Physics Letters*, Vol. 83, pp.4521-4523(2003).
- Y. Takeda: “Effects of Process on GaInP/GaAs/GaInP Heterointerface Structures and Device Characteristics Revealed by X-ray CTR Scattering Measurements”, *Transactions of the Materials Society of Japan*, Vol, 28, pp.11-14(2003).
- A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane and Y. Takeda: “Room-temperature 1.5 $\mu$ m electroluminescence from GaInP/ Er,0-codoper GaAs/GaInP double heterostructure injection-type light-emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy”, *Materials science & Engineering B105*, pp.57-60(2003).
- A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane and Y. Takeda: “Effects of active layer thickness on Er excitation cross section

in GaInP/GaAs:Er,<sub>0</sub>/GaInP double heterostructure light-emitting diodes”,  
Physica B 340-342, pp. 310-314(2003).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（研究期間累積件数：2件）