# 名古屋大学 大学院工学研究科 教授

# 中村 新男

# 「ナノサイズ構造制御 金属・半金属材料の超高速光機能」

研究期間:平成11年11月1日~平成17年3月31日

## 目次

1.	研	究実	施の	)概要	Б <u></u>	•••	•	•	•	• •	•	•	• •	••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	1
2.	研	究構	想·	• •	•		•	•	• •	•••	•	•	• •		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	6
3. 3.	研 1	究成 チ	果 ー ム	、全体	ちの	<b></b>	•	•	•		•	•	• •		•	•	•	•		•	•	•		•	•	•		9
3.	2	希	土類	Į- 1	7族≧	半金	[属	/半	導	体∽	ヘテ	- 17	構	造	の	創	製											
3	•	2.	1	希士	二類」	亰料	$\mathcal{O}$	選	択と	言	純	度亻	Ł	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	12
3		2.	2	成長	ē装i	置の	改	良	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	16
3		2.	3	原子	ニレイ	ベル	$\mathcal{O}_{i}$	成:	長制	削御	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	18
3		2.	4	ヘラ	テロオ	構造	の	評	価	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	24
3		2.	5	半金	≳属/	/半ュ	尊々	\$~	、テ	口柞	冓凒	ŧの	創	製	研	究(	の~	イン	/ )	ペノ	7	ŀ	•	•	•	•	•	33

3.3 半金属/半導体ヘテロ構造の光磁気機能制御

3.	3.	1	走査プローブ顕微鏡/トンネル分光による半導体量子ドットの評価・	35
3.	3.	2	走査トンネル顕微鏡による量子井戸界面構造の評価 ・・・・	38
3.	3.	3	InP上に選択成長したInGaAs量子井戸構造の評価・・・・・	41
3.	3.	4	半金属量子井戸二重障壁共鳴トンネルダイオード ・・・・	42
3.	3.	5	マイクロマグネット/量子井戸ハイブリッド構造の試み・・・	44
3.	3.	6	半金属/半導体ヘテロ構造の光磁気機能制御研究のインパクト・・	45

3. 4 ヘテロ接合系の理論

3.	4.	1	半金属/強磁性金属接合系の量子伝導 ・・・・・・・・・4
3.	4.	2	GaAs/GdAs接合系の電子状態とコンダクタンス ・・・・・50
3.	4.	3	ヘテロ接合系における電子散乱の効果 ・・・・・・・・ 5
3.	4.	4	希薄強磁性半導体の電子状態と磁性 ・・・・・・・・・ 58
3.	4.	5	スピン軌道相互作用と伝導 ・・・・・・・・・・・・・ 60
3.	4.	6	ヘテロ接合系の理論研究のインパクト ・・・・・・・・ 65

3.5 量子ナノ金属粒子材料の創製

3.	5.	1	金ナノクラスターの作製・サイズ分離	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	66
3.	5.	2	ナノクラスターのサイズ評価法の確立	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	71

3.	5.	3	ナノコンポジット材料の作製 ・・・・・・	•	•	•	•	•	•	76
3.	5.	4	量子ナノ金属粒子材料の創製研究のインパクト	•	•	•	•	•	•	84

3.	6	金属ナノ	粒子/絶縁体複合材料の超高速非線形光制御	
----	---	------	----------------------	--

3.	6.	1	金ナノクラスターの量子サイズ効果と光学非線形性 ・・・・ 85
3.	6.	2	高密度ナノ粒子材料の非線形性増大化 ・・・・・・・・ 86
3.	6.	3	形状制御された金属ナノ粒子の光学非線形性 ・・・・・・ 88
3.	6.	4	3次光学非線形性の超高速時間応答 ・・・・・・・・・ 90
3.	6.	5	3次光学非線形性の周波数応答 ・・・・・・・・・・ 95
3.	6.	6	超高速非線形光制御研究のインパクト ・・・・・・・・ 96

4. 研究実施体制

(1)	体制·	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	98
(2)	メンバ	š —	表	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	99

### 5. 研究期間中の主な活動

(1)	ワークショップ・シ	ン	ポ	ジ	ウ	ム	、等	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		102
(2)	招聘した研究者等・	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	102

## 6. 主な研究成果物、発表等

(1)発表論文・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	03
(2)口頭発表	
①招待、口頭講演・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	09
②ポスター発表・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	21
(3)特許出願・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	24
(4)新聞報道等 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	24
(5) その他特記事項 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	24
7. 結び・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	25

1. 研究実施の概要

1.1 基本構想と研究の目的

従来のデバイスの動作時間を越えるフェムト秒領域における超高速の機能発現 とその制御を行うためには、時間の短いパルスをつくることのできる光を機能制御 のトリガーあるいはツールとする必要があることは広く知られている。また、光に 対する機能発現のためには、「デバイス要素」をナノスケールにして量子効果を利 用し、フォトンによる共鳴効果を十分に鋭くすることも重要である。量子サイズ効 果を利用したバンドエンジニアリングの研究は半導体/半導体へテロ構造では盛ん に行われているが、半金属/半導体のヘテロ構造を対象とした研究は、少数の例を 除いて系統的に行われていないのが現状である。

一方、金属における量子効果の研究は超薄膜、ナノ制御表面などを対象にして行われているが、金属ナノ粒子と絶縁体のヘテロ構造あるいは複合材料においては、 量子効果を示す成果は報告されていない。金、銀、銅のナノ結晶とガラスとの複合 材料が高い非線形光学特性を示すことから、これらの材料は盛んに研究されている。 しかし、非線形感受率が増大する起源は電磁気学的な局所電場効果であり、量子力 学的なサイズ効果は現れていない。直径が2nm以下のナノ粒子ではバンドが量子化 されることが予想され、量子化準位間の遷移に伴って非線形性が共鳴増大すること が期待される。

本プロジェクトでは、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、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を目標として進められた。

1.2 成果の概要

(1) 希土類-V族半金属/半導体ヘテロ構造の創製

1) 希土類原料の開発・高純度化と成長装置の整備

本研究の開始当初に入手可能な希土類元素 Er の有機原料は、Er (MeCp)<sub>3</sub>と Er (DPM)<sub>3</sub> であった。Er (DPM)<sub>3</sub> は比較的蒸気圧が高いが、酸素をその構成元素に持つ。Er (MeCp)<sub>3</sub> は蒸気圧が低く安定な供給量を保ちにくい。そこで、より高い蒸気圧が期待される(使 用温度 100℃で液体状態)Er (i-PrCp)<sub>3</sub> と Er (EtCp)<sub>3</sub> 探し出し、トリケミカル研究所と 共同でその合成に成功した。同手法により InP に格子整合する PrP 用 Pr (EtCp)<sub>3</sub> の合成 にも成功した。また、全量昇華法により InP に格子整合する NdP 用 Nd (MeCp)<sub>3</sub> と GaAs に格子整合する DyP 用 Dy (MeCp)<sub>3</sub>の高純度化も可能になった。さらに、Er (EtCp)<sub>3</sub> の酸 素含有量を大幅に減少させるため、高気密精製装置の開発を行い、Er (EtCp)<sub>3</sub> の複数回 精製による高純度化にも成功し、成長層中の酸素含有量を 1/10 以下に減らした。一方、 超高真空対応型の有機金属エピタキシャル (MOVPE) 装置を設計・製作し、ガスフロー の安定化、高純度グラファイトホルダーの使用などの工夫を重ねて、酸素と炭素の混入 を大幅に低減した装置を完成させた。 2) 原子レベルの成長制御

希土類原料の精製と装置の改良により Er-P 結合が主となる岩塩型 ErP 層を安定に形成することが可能になり、サブ ML(原子層)から数 ML の薄膜の成長を制御することに成功した。ErP との間の格子不整合の小さい Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P 上に ErP を成長させることにより、InP に比べてより平坦な ErP を十数 ML まで形成できることを示した。さらに、分子線エピタキシャル成長(MBE)において、わずか 1ML の GaAs の挿入により A1As 上のErAs 層が平坦化することを見いだし、サブ ML から 100ML の平坦な ErAs の成長層が得られるようになった。さらに、ErAs 上に Mn (1ML)を挿入することで全層平坦化に成功し、これに基づいて作製した共鳴トンネルダイオードでは正負バイアスに対して対称な室温負性微分抵抗が観測された。

InP/ErP/InP 多層構造の作製において InP 基板の(001) 面と(111)B 面を選ぶことにより、平坦性のよい InP/ErP/InP 多層構造が得られたが、(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を見出した。多層構造 GaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAsの成長に成功し、これに基づいて共鳴トンネルダイオードを作製して室温での負性微分抵抗を観測した。

3) ヘテロ構造の評価

サブMLから30ML(10nm)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するX線CTR散乱法、InPやGaInPなどの重い元素を含む基板上 に成長したサブML以上の希土類元素(Er, Pr, Nd, Dy)を定量測定する蛍光X線収 量法、1ML以上の希土類-V族化合物における構造測定及び結合原子を特定する蛍 光X線収量XAFS法を確立した。また、ラザフォード後方散乱法と蛍光X線収量法と を組合わせることによりInPやGaInP上のサブML以上の希土類元素(Er, Nd)の定量 測定を可能にした。

(2) 半金属/半導体ヘテロ構造の光磁気機能制御

1) 走査プローブ顕微鏡/分光によるナノ構造の評価

自己組織化により半導体表面上に成長する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ナノスケールで評価・解析することが重要 である。走査トンネル顕微鏡/走査トンネル分光(STM/STS)を用いて、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 量子ドットの形状、サイズとギャップエネルギーの関係を明らかにする研究を実施 した。量子サイズ効果によりドット高さの減少に対してギャップエネルギーは増加 するが、格子整合系(x~0.46)に比べてドット内部のIn組成が増加することがわ かった。さらに、InAs量子ドットの場合には、ドット内部にGaが取り込まれてInGaAs が形成されていることが明らかになった。さらに、ケルビン力顕微鏡による半導体 量子ドットの局所表面ポテンシャル(仕事関数)の評価法に関する研究を行った。 個々のドットの表面ポテンシャルを測定し、ドット高さの減少に対して表面ポテン シャルが増加することを明らかにした。これらの研究により電子状態と量子ドット 構造との相関を評価・解析する方法が確立された。 超高真空中で劈開して得たInGaAs/InP量子井戸の断面構造をSTMで観察し、界面 の急峻性とMOVPE成長の成長中断時間との関係を明らかにした。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、MOVPE 成長において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。タイプII多重量子井戸の バンドアライメントでは、最も低い伝導帯と最も高い価電子帯はそれぞれ異なる半 導体に属する。STMのバイアス電圧の極性を反転させることによってこのバンドオ フセットの変化をSTM像の明暗の反転として観測することに初めて成功した。また、 InPピラミッド上に成長したInGaAs量子井戸構造を対象にして、マスク基板上に量 子井戸を選択的にエピタキシャル成長させる技術と評価の研究を進めた。

2) 半金属量子井戸をもつ二重障壁共鳴トンネルダイオード

半金属/半導体ヘテロ構造のデバイス応用の一つとして GaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAs二重障壁共鳴トンネルダイオードを作製し、共鳴トン ネル特性を検討した。ErP層の厚さに依存して、0.4~0.9Vの範囲のバイアス電圧 において負性微分抵抗が観測された。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。この結果 は、強い閉じ込め効果と低い抵抗値のために低駆動電圧および低キャパシタンスの 共鳴トンネルデバイスへの展望を拓く成果である。

(3) ヘテロ接合系の理論

半金属はデバイス材料としてそれほど注目されてこなかった物質であるが、希土 類-V族化合物の半金属は半導体との格子整合が良く、良質な半導体/半金属接合 の作製が可能である。本研究では、半導体/半金属接合を取り上げてその伝導特性 を理論的に調べ、デバイスの開発指針を提供することを目標として研究を進めた。 1) ヘテロ接合系における量子伝導の制御と機能

半金属/強磁性半導体接合系における磁気伝導特性に関する研究では、半金属の 特徴的電子状態を反映して、金属と半金属のフェルミ面の整合・不整合が磁気抵抗 効果に大きな効果をもたらすことを明らかにした。半導体/半金属接合系として半 金属GdAsと半導体GaAsを取り上げて、電子状態とコンダクタンスの計算を行った。 界面状態が形成されるエネルギー領域やその空間的広がり、および界面状態を介し て生じるコンダクタンスの特性を明らかにした。さらに、接合系を構成する物質の バルクの電子状態のみでは予測できない効果が現われることがわかった。2次元グ ラファイト構造を対象にしてコンダクタンスに及ぼす界面乱れの影響について調 べた。乱れが存在する場合には、散乱により異なる波数の状態に遷移することが可 能になるので、コンダクタンスが増加することが示された。

希薄強磁性半導体の電子状態の計算を行い、強磁性発現機構を明らかにしてキュ

リー温度のMn組成依存性を理論的に示した。また、2次元電子ガスの伝導特性、磁性に及ぼすスピン軌道相互作用の役割を明らかにする研究を進めた。バリスティック伝導領域では定数となるスピンホール伝導度が散乱のために消失することを解析的に示した。

2) 数値シミュレーションコードの開発

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の 開発は、ナノメーターサイズのデバイス設計に対して必要不可欠である。電子状態 の計算には第一原理計算が非常に有用ではあるが、電気伝導特性を精度よく計算す るためには種々の問題が存在する。本研究では電子状態の計算に強結合模型を用い、 久保公式と組み合わせて現実的な数値シミュレーションプログラムを開発した。大 メモリ計算機や並列計算機を用いて技術的問題を解決し、デバイス設計に利用し得 る大規模計算を可能にすることが今後の課題である。

(4) 量子ナノ金属粒子材料の作製

1) クラスター分析法の開発

粒子サイズの評価法として透過電子顕微鏡(TEM)と質量分析法が一般に用いられる。 TEMによるサイズ評価では、統計的なばらつき、観察場所によるサイズの偏り、微小粒 子のコントラスト不足から、試料全体のサイズを精確に評価することが困難であった。 本研究ではプラズマ脱離やマトリックス支援レーザー脱離などのいわゆるソフトイオ ン化法を利用する質量分析法を導入して、金属クラスターサイズの信頼性の高い評価 手法を開発した。

2) 金属クラスターの合成とそのマトリックス担時

金属クラスター/絶縁体複合材料において量子サイズ効果が期待される2nm以下の単 分散金属クラスターを液相で作製する技術の確立を目標として研究を進めた。量産可 能な合成法として液相における金属イオンの還元法、および分別沈殿などのサイズ選 別法を用いて、サイズ単分散の金クラスター(28、48、71,142量体)を作製すること に成功した。さらに、非線形光学材料を作製するために必要な無機マトリックス中へ の金属クラスターの高密度担持手法の開発を目指す研究を進めた。マトリックスとし て、金属クラスターを内部に担持できる透明多孔質セラミックス材料を用いた。多孔 質材料のメソ細孔に捕捉することにより、クラスター本来の性質を損なわずに複合体 を作製することができる。クラスターをマトリックスに分散する方法として、液相に おける吸着やコロイド添加法を利用した作製法を開発することに成功した。

(5) 金属ナノ粒子/絶縁体複合材料の超高速非線形光制御

1) 金ナノクラスターの量子サイズ効果と光学非線形性

金属ナノ粒子/絶縁体の複合材料において局所電場効果による非線形性の増大化 はサイズの減少とともに減少するが、直径が2nm以下の領域では量子サイズ効果に より非線形性が増強されることが期待される。チオール分子で表面修飾した金クラ スターの原子数が28個(直径1.0nm)の吸収スペクトルに量子化準位間の遷移に基 づく吸収ピークが現れ、表面プラズモン吸収は観測されない。このクラスターの非 線形感受率は量子化準位に共鳴して増大し、性能指数Imχ<sup>(3)</sup>/αの値として7.2× 10<sup>-15</sup>esu・cmという値が得られた。この値は直径が15nmの金ナノ粒子の値(7.5× 10<sup>-15</sup>esu・cm)と同程度である。この結果は、量子化準位とフォトンとの共鳴によ って表面プラズモン共鳴における局所電場効果による増大と同程度の増強を得る ことが可能であることを示し、本プロジェクトの当初の目標が達成された。

2) 密度および形状の制御されたナノ粒子材料の光学非線形性

金ナノ粒子をSiO<sub>2</sub>でキャップすることにより均一で、かつ高密度に含む複合材料 を作製し、ナノ粒子間の相互作用により局所電場が希薄な場合に比べて増強される ことを示した。ナノ粒子の体積占有率が0.34の場合、Imχ<sup>(3)</sup>は2.6×10<sup>-9</sup>esuとなり希 薄な場合に比べて約7倍の増強があることが明らかになった。また、球形の金属ナ ノ粒子では、双極子モードの表面プラズモン共鳴が支配的であるが、異方的な形状 を持つナノ粒子では、四重極子モードなど高次の表面プラズモン共鳴が現れる。三 角柱状の銀ナノ粒子では、四重極子モードの局所電場因子が双極子モードのそれの 約0.7倍であることを明らかにした。四重極子モードの局所電場は三角柱の先端に 局在するので、局所的に光電場が強い"ホットスポット"が発生することになり、 近接場光学顕微鏡、ラマン散乱の信号増大化などへの応用も期待できる。

3) 3次光学非線形性の超高速時間応答と周波数応答

ナノ粒子直径とマトリックスの体積弾性率の異なる金ナノ粒子複合材料を作製 し、金属ナノ粒子複合材料の非線形応答時間を決める機構の解明と超高速化の指針 を得るための研究を進めた。直径が4nm以下では、ナノ粒子のブリージング振動に よるマトリックスへの直接的なエネルギー緩和機構により、応答時間が高速化する ことを初めて見いだした。ブリージング振動の周波数は直径の逆数に比例すること、 およびマトリックスへのエネルギー移動は体積弾性率に依存することから、サイズ が小さく、体積弾性率の大きいマトリックスを選択することによって応答時間が高 速化することが明らかになった。また、光励起された電子の緩和の初期過程として 電子間衝突と、その後に続く熱平衡化の緩和過程を明らかにした。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n<sub>2</sub>の 値とその応答時間を評価する研究を進めた。Reχ<sup>(3)</sup>=+1.1×10<sup>-11</sup>esu、n<sub>2</sub>=+2.4× 10<sup>-10</sup>esuという値および1.9-3.5psの応答時間が求められた。また、Rex<sup>(3)</sup>とImx<sup>(3)</sup> の周波数分散は複合材料の誘電率の実部と虚部がポンプ光によって変化すること によることを明らかにした。Imy<sup>(3)</sup>は表面プラズモン共鳴エネルギーよりも低いエ ネルギーで極小値をとり、Rex<sup>(3)</sup>の値は表面プラズモン共鳴で0とならない。この ような振る舞いは半導体の励起子に共鳴した感受率の振る舞いとは異なり、複合系 でのみ現れる特徴的な振る舞いである。

2. 研究構想

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、以下の2つの主要なサブ研究テーマを設けて研究を進めた。1) 「半金属/半導体ヘテロ構造の超高速光磁気機能制御の研究」では、4f電子に基づく磁性を有する希土類-V族化合物と半導体のヘテロ構造を作製・評価し、ナノ 構造制御によってバンドギャップとキャリヤ密度の制御を行い、共鳴トンネルダイ オード特性、光誘起磁気機能、磁気光学機能などの発現を目指す研究が行われた。 2)「量子ナノ金属粒子-絶縁体複合材料の超高速非線形光-光制御の研究」では、 量子サイズ効果を示すサイズ領域の金属粒子・クラスターをガラスなどの絶縁体に 担持した複合材料を作製し、量子化準位とフォトンの共鳴による非線形光学特性の 増大化とその制御を目指す研究が行われた。

(1) 半金属/半導体ヘテロ構造の超高速光磁気機能制御の研究

1) 原子層制御ヘテロエピタキシャル技術の確立

MOVPE法およびMBE法を用いて、格子不整合度の異なる種々の希土類-V族化合物と III-V族半導体のヘテロ構造作製法を確立する研究を名古屋大学の竹田グループが 進めた。成長条件を策定する基礎データを得るために、蛍光EXAFS法およびX線CTR 散乱法を用いてヘテロ構造を原子レベルで評価する研究も行われた。MOVPE法によ るErP成長は本研究グループ以外では行われていなかったので、有機希土類原料の 精製と新しい原料の開発を研究計画に追加した。ErPをMOVPE成長させる実験を進め る過程において、希土類原料に混入している酸素と炭素がErP成長を妨げて、Erの 酸化物あるいは炭化物を形成することが判明したので、トリケミカル研究所と共同 で希土類原料を高純度化する研究を行った。さらに、Pとの化合物成長が容易に起 こるためには蒸気圧の高い有機原料が必要であることがわかり、新しい原料の合成 を行った。InPおよびGaAsに格子整合する希土類化合物の種類を広げるために、Pr、 Nd、Dy原料の合成に関する研究も行われた。これらの当初計画に追加した研究課題 の目標はほぼ達成されて、InP やGaInP基板上にErP、NdPを安定に成長させること が可能になった。

原子レベルにおけるヘテロ構造の評価技術に関する研究では、X線CTR法、蛍光X 線収量法、蛍光X線収量XAFS法などをより精密化して、サブMLレベルから希土類元 素を定量分析することを可能にした。これらの評価技術を適用することによって初 めて原子層で制御された希土類化合物のMOVPE成長が可能になった。

2) 半金属/半導体ヘテロ構造の光磁気機能制御

Ⅲ-V族半導体基板上に希土類-V族化合物の量子ドットを成長させた場合、高さ、 直径の異なるドットが分布して成長する。また、ヘテロ界面の急峻性や組成分布が ヘテロ構造の物性とデバイス特性を決める。走査トンネル顕微鏡(STM)/走査トン ネル分光(STS)、磁気力顕微鏡(MFM)などを用いて、バンドギャップ、電気的・ 磁気的特性、およびナノ構造自身が持つ機能を検出し、機能発現の機構を解明する ことが重要である。そこで、第1に各種のナノプローブ分光によるヘテロ構造の局 所的物性評価の手法に関する研究が名古屋大学中村グループによって進められた。 ナノスケールの分解能で構造と電子状態を同時に評価する方法は、原理的な研究と してはこれまでいくつかのグループで行われてきた。本プロジェクトでは半導体量 子ドットなどを対象にして系統的、かつ定量的に評価解析する手法の確立を目指し た研究を行い、その目標を達成することができた。

第2に、半金属/半導体ヘテロ構造の光制御磁気機能の発現を目指した研究が名 古屋大学の竹田グループと中村グループの共同で行われた。半導体/半金属/半導体 ヘテロ構造において、上下2層の半導体層に挟まれた半金属層の厚さを量子サイズ 効果が現れる程度に薄くし、磁気機能、トンネルダイオード特性などの光制御を目 指す研究を進めた。ErPおよびErAsを量子井戸とする二重障壁共鳴トンネルダイオ ードを竹田グループが作製し、室温において負性微分抵抗を観測することに成功し た。しかし、半金属層の磁気抵抗効果とその光キャリヤ注入による制御に関する実 験を進めるのに必要なヘテロ構造を作製することができず、4 f 電子に起因する磁 性制御のアイデアを検証するには至らなかった。

第3にヘテロ接合におけるトンネル特性など量子伝導の制御と機能に関する理 論的研究が名古屋大学の井上グループによって進められた。半導体同士のヘテロ接 合や強磁性金属/半導体接合の研究は盛んに行われているが、半金属/半導体接合 関する理論研究は本プロジェクトのオリジナルな研究である。半金属/半導体接合 系における伝導特性の理論的解明と接合系の数値シミュレーションプログラムの 開発を目標とした。半金属/半導体接合系の伝導特性、半導体界面に形成される界 面状態に着目した研究およびシミュレーションコードの開発は計画当初の目標を 達成している。また、強磁性金属/半金属/強磁性金属接合の研究から半金属と金属 のフェルミ面の整合・不整合が磁気抵抗効果に重要な効果を与えることが明らかに された。本プロジェクト開始後、希薄磁性半導体の強磁性発現が実験的により見い だされた。井上グループはこの希薄磁性体半導体と半金属の接合系に注目してその 発現機構の理論的解明を本プロジェクトの計画に追加した。この研究を新たに展開 して磁性や伝導に寄与するスピン軌道相互作用の効果を明らかにした。

(2)「量子ナノ金属粒子-絶縁体複合材料の超高速非線形光-光制御の研究」1)金属ナノ粒子-絶縁体複合材料の作製

産業技術総合研究所の村上グループは、湿式の化学的手法用いて、1~2nmのサイ ズ選別された金属ナノ粒子を作製する方法を確立する研究とナノ粒子を担持する マトリックス材料の成長法の開発と材料化技術を検討する研究を進めた。この研究 を進める過程において透過電子顕微鏡によるサイズ評価では2nm以下の領域のサイ ズを精度よく評価できないことがわかり、質量分析法を用いた評価技術の開発を新 たな研究項目として追加した。この研究によりプラズマ脱離質量分析法を開発し、 マトリックス支援レーザー脱離法と併せることによって2nm以下の金属クラスターの評価が可能になった。

一方、量子サイズ効果が現れないサイズ領域の研究として、レーザーアブレーション法、スパッタリング法、溶融法などを用いてSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に担持した3nm 程度の金、銀、銅ナノ粒子を作製することを目標とした。種々のマトリックス材料 に埋め込まれた複合材料の作製により超高速応答特性を実現するマトリックス材 料の研究が可能になった。また、湿式の化学的方法によって特殊な構造の金属ナノ 粒子を合成する技術をもつオーストラリア、スペインの化学グループとの共同研究 を実現させて、高密度のナノ粒子複合材料および異方的形状のナノ粒子における光 学非線形性増大効果に関する研究を進めた。これらの共同研究により金属ナノ粒子 の系統的な研究を展開することができた。

2) 超高速非線形光学特性の評価

名古屋大学の中村グループによって金属ナノ粒子複合材料の3次光学非線形感 受率評価の研究が進められた。この研究項目では、第1に金属ナノ粒子-絶縁体複 合材料の量子サイズ効果を光学スペクトルで評価するとともに、非線形感受率の周 波数分散とその共鳴増大効果を明らかにすること目標とした。第2に、Kerr型光ス イッチ特性の評価を行い、金属電子が関与した光学非線形性に特有の時間応答、周 波数分散を明らかにすることを目指した。直径が1nmである28原子の金クラスター から約3nmにわたるクラスターの合成とサイズ選別に成功し、量子サイズ効果によ る非線形感受率の増大効果を初めて明らかにした。量子化準位とフォトンの共鳴に よって非線形光学特性の増大化をはかるという本プロジェクトの目標を達成する ことができた。第2の研究項目では、金属ナノ粒子/絶縁体複合系に特有なエネル ギー散逸機構を解明して非線形性応答時間を高速化するマトリックス材料の設計 指針を得ることができた。非線形屈折率の値とその応答時間の評価、および半導体 系では見られない複合系に特有の周波数応答特性の評価も行われ、当初目標が達成 された。新規に追加した研究項目においても、ナノ粒子間相互作用による非線形性 の増大効果、異方的形状による光電場の局所的増大などを見いだすことができた。 3. 研究成果

#### 3.1 チーム全体の成果

本プロジェクトでは、半金属/半導体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評価、 ナノ粒子の合成と評価が、それぞれグループ間の連携によって行われた。

希土類-V族半金属/半導体ヘテロ構造の創製の研究では、プロジェクトの計画に 予定されていなかったMOVPE用の希土類原料の合成・高純度化の研究を当初計画に 追加して行った。より高い蒸気圧が期待されるEr、Pr、Nd、Dy元素の有機原料をト リケミカル研究所と共同で開発し、希土類化合物のMOVPE成長に使用する新しい原 料の合成法に関する特許申請を行うことができた。さらに、これらの原料を高純度 化するための精製装置を考案し、MOVPE成長中の酸素含有量を従来の原料に比べて1 /10以下に減らすことに成功した。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波及 効果も大きい。

原子レベル成長制御の研究では、希土類原料の精製と装置の改良により、Er-P 結合が主となる岩塩型ErP層を安定に成長させることができた。これにより、サブM Lから数MLの極薄膜の成長制御と十数MLの平坦な膜成長が可能になった。さらに、M BE成長において1MLのGaAsの挿入により、A1As上のErAs層を平坦に成長させること に成功した。これによりサブMLから100MLにわたって平坦なErAs層を得ることが可 能になった。この方法により作製した二重障壁共鳴トンネルダイオードでは、室温 で正負バイアス電圧に対して対称な負性微分抵抗が観測された。

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するX線CTR散乱法を確立した。この成果は英文書の1章と してまとめられるとともに、多くの招待講演・依頼論文としても公表された。また、 サブML以上の希土類元素を定量解析する蛍光X線収量法および1ML以上の希土類-V族化合物における構造と結合原子を特定する蛍光X線収量XAFS法を確立した。こ れらの成果はインパクトファクターの高いApplied Physics Lettersに掲載された。 放射光X線を利用したこれらの評価解析技術において竹田グループは世界をリー ドしている。

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、主に竹田 グループが作製した各種のナノ構造に走査プローブ顕微鏡を適用して構造と電子 状態を同時に評価する方法を中村グループは確立した。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STMによる直接観 察から示すことができた。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、表面ポテンシャルのドットサイ ズ依存性を明らかにした。これらの結果はApplied Physics Lettersに掲載されと ともに、ケルビン力顕微鏡の論文はナノサイエンス・テクノロジーに関する速報性 の高い論文をインターネット版として掲載しているJournal of Nanoscale Scienc e and Technologyにも掲載された。

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、この断面STM法をタイプII半導体量子井戸構造に適用することにより、タイプ IIバンドアライメントをSTM像として観測することに成功した。このような断面ST M法はヘテロ構造の劈開断面における最表面構造を直接観察する方法であるので拡 張性が高く、量子ドットの断面構造観察などへ研究が展開している。

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では、成長 グループによる半金属量子井戸の2次元成長技術の改善や界面の平坦化によって 室温において負性微分抵抗を観測することができた。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はこれまでに報告されており、その結果を凌駕す る特性を得ることはできなかったが、ErP量子井戸トンネルダイオードにおける負 性微分抵抗の観測は本研究が最初である。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ErP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/強磁性金属接合はこれまで理論的に論じられたことがな く、金属と半金属のフェルミ面の整合・不整合が磁気抵抗効果に大きな効果をもた らすことが初めて明らかになった。現実的な電子状態を取り入れた計算プログラム を開発し、半金属/半導体接合系の伝導特性に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を示した。半金属との格子整合性の高い強磁性半導体の ヘテロ接合が応用上も有効であることに着目して、希薄磁性半導体の強磁性発現機 構を明らかにする研究を進めた。発現機構と強磁性転移温度の理論予測の結果は、 インパクトファクターの高いPhysical Review Lettersに掲載され、引用回数は50 件にのぼる。2次元電子系におけるスピンホール伝導に関する研究は国際的に有力 な研究グループが熱い議論を展開しているテーマであり、バリスティック伝導領域 ではスピンホール伝導が消滅するという井上グループの結果は世界中から注目さ れている。2003年に発表した論文は既に20件以上引用され、インパクトの高い研究 である。

金属ナノ粒子-絶縁体複合材料作製の研究では、村上グループと中村グループの 連携により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。液相における金属イオン還元法および分別沈殿法 などのサイズ選別法を用いることによって、構成原子数が28個から約800個にわた るナノ粒子の合成が可能になった。この方法は量産可能な合成法であるので、金属 クラスターの触媒応用への発展も期待できる。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ができた。 この金クラスター担時複合材料は、触媒材料としても従来の最高性能とほぼ同等の 高い活性を示すことがわかり、非線形光学材料以外の分野への波及効果が期待され る。

金ナノクラスターの量子サイズ効果と光学非線形性の研究では、クラスター化に よって量子サイズ効果が発現し、それによる3次光学非線形性の増大化を示すこと に成功した。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。この成果は最終年度に得られたために論文発表はまだ行われてい ないが、学会の口頭発表では金属ナノ粒子の量子効果として注目された。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。 この成果はApplied Physics Lettersに掲載された。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 モードの非線形感受率から局所電場による増大因子を評価した。光電場を増強する 局所電場因子を評価した研究は本研究が初めてであり、インパクトファクターの高 いJournal of Physical Chemistry BのLetter欄に掲載された。四重極子モードの 局所電場は三角柱の先端に局在するので、局所的に光電場が強い"ホットスポット" が発生することになり、近接場光学顕微鏡、ラマン散乱の信号増大化などへの応用 展開も今後期待できる。

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 ックス材料の選択により超高速応答が得られることを示し、材料設計の指針を得た。 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ックスヘエ 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。この成果はP hysical Review Bに掲載され、新しいモデルとして注目されている。光励起された 電子の緩和初期過程の研究では、電子間衝突が約200fsで起こり、その後800fsで熱 平衡化していく緩和過程を明らかにした。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、世界的にも注目される成果を得た。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。こ れらの成果はApplied Physics Lettersなどに掲載され、論文の引用回数は30回を 越えている。一方、3次光学非線形性の周波数応答の研究から、Reg<sup>(3)</sup>とImg<sup>(3)</sup>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ることを示した。 3.2 希土類-V族半金属/半導体ヘテロ構造の創製 (名古屋大学 竹田美和)

#### 3.2.1 希土類原料の選択と高純度化

本研究の開始当初、入手可能な希土類元素 Er (エルビウム)の有機原料は、Er (MeCp)<sub>3</sub> (トリス・メチルシクペンタジエニール・エルビウム:表1左欄)と Er (DPM)<sub>3</sub>(トリス・ ディピバロイルメタナート・エルビウム:表1右欄)であった。Er (DPM)<sub>3</sub>は比較的蒸気 圧が高いが酸素をその構成元素に持つため、成長層に酸素を含む可能性がある。実際、 GaAs に Er (DPM)<sub>3</sub>を用いて Er を均一添加すると、図1のように Er よりも0の含有量の 方が多い。

Er(MeCp)<sub>3</sub> Er(DPM)<sub>3</sub> tris(methylcyclopentadienyl) tris(dipivaloylmethanato) erbium erbium 化学式 Er(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Er(C11H19O2)3 分子量 404.6 720.1 168 - 171°C 融点 133°C  $\wedge$  $\wedge$ 飽和蒸気圧 Х 10<sup>-4</sup> Torr @150°C  $\triangle$ 0.1 Torr @160°C 0 化学的安定性  $\bigcirc$ 熱分解性 Ο Ο Ο 0 気相反応 3 x 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 2 x 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> Ο 均一添加 Ο  $\times$ ErP 成長  $\bigcirc$ 

表1 Er (MeCp)<sub>3</sub>とEr (DPM)<sub>3</sub>の特性比較。Er (DPM)<sub>3</sub>は比較的蒸気圧が高い が酸素をその構成元素も持つため成長層に酸素を取り込む可能性が高い。

 $Er (MeCp)_{3}$ は蒸気圧が低く、ある程度の成長 速度を安定に確保できる供給量を保ちにくい。 そこで、表2にまとめたように、より高い蒸気 圧(使用温度100℃で)が期待される $Er (EtCp)_{3}$ と $Er (i-PrCp)_{3}$ を探し出した。側鎖がMe基から Et 基、i-Pr 基へと変わる毎に融点は下がるで あろうことは予想され、融点がそれぞれ、63℃ と57℃であることまでは分かっており、少なく とも100℃において液体状態で使えることは朗 報であった。そこで、従来より有機 Er 原料を 合成しているトリケミカル





で 0. 1Torr、 Er (i-PrCp)<sub>3</sub>の蒸気圧は Er (EtCp)<sub>3</sub>とほぼ同程度であることも明らかとなった。同手法により InP に格子整合する PrP 用 Pr (EtCp)<sub>3</sub>の合成にも後ほど成功した。

図2に  $Er(MeCp)_3$ 、 $Er(EtCp)_3$ 及び  $Er(i-PrCp)_3$ はの構造式を示してお く。側鎖が Me 基、Et 基、i-Pr 基と変 わるだけである。Er は直接結合せず、 3つの Cp 基に囲まれた錯体である。 検索過程で、 $Er(EtCp)_3$ は特許申請が なされていないことが分かり、本研究 でその申請を行った。また、本研究で は  $Er(EtCp)_3$ を Er の主要原料として 用いることとした。

さて、原料メーカーとの共同開発で 液体状態の原料が使えることとなっ たが、この段階では、残念ながら Er 添加した InP 中に大量の酸素と炭素 が取り込まれていることが分かった。 図3の右図にその SIMS 分析結果を示 す。試料は左図の様な層構造で、Er 原料の供給を ON-OFF し、かつ、原料 バブリングの水素流量を 50sccm、 125sccm、225sccmと変化させてある。 Er に対して、酸素と炭素の含有量が 目立って多いのが問題である。また、 ON-OFF は明瞭に現れているものの、 Er 量がバブリングの水素流量に比例 していないことと初期の立ち上がり が遅いことが目に付く。Er 量の信頼

InP cap	Er(EtCp)3供給量
InP:Er	225 sccm
InP	
InP:Er	125 seem
InP	
InP:Er	50 sccm
InP	
InP sub.	

各層の膜厚:約160nm 3VIP00826の試料構造 表2 合成前に分かっていた  $Er(EtCp)_{3}$  と  $Er(i-PrCp)_{3}$ の性質。はっきりしていたの は、融点が<sup>3</sup>100℃よりは十分低いこと位で あった。

	l tris(e di	Er(EtCp)3 ethylcyclopenta- enyl) erbium	tris(is	Er(i-PrCp)3 opropylcyclopenta- lienyl) erbium
化学式	Er	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	E	r(i-C3H7C5H4)3
分子量		446.6		488.8
融点	0	63°C	0	57°C
飽和蒸気圧	0	Er(i-PrCp) <sub>3</sub> 程度	0	0.4Torr @160°C
化学的安定性	0		0	
熱分解性	0	Er(MeCp) <sub>3</sub> 程度	0	Er(MeCp)3 程度
気相反応	0		0	
均一添加	0	2 x 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>	0	3 x 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
ErP 成長	0		?	



図2 Er(MeCp)<sub>3</sub>、Er(EtCp)<sub>3</sub>及びEr(i-PrCp)<sub>3</sub>の構造式。



図3 Er (EtCp)<sub>3</sub>を用いて Er を添加した InP。流量を変調してある。Er 以外に 0 と C が大量に存在する。また、添加量が急峻に変化せず、添加 Er 量も流量と共に増加しているものの比例していない。赤:酸素、青:炭素:緑:エルビウム。

性の問題は、原料そのものの性質と反応装置とガス供給系の構造的問題が考えられるの で後述(3.2.2節)するとして、ここでは酸素の問題に絞ってその解決について述べた い。

成長層中への酸素の混入には、装置上の原因と原料上の原因が考えられる。Er 原料 の 0N-0FF に連動して酸素(及び炭素)が取り込まれ、0FF 時にはバックグラウンド・ レベルにまで下がることからまずは原料の問題と考え、トリケミカル研究所と共同で問 題解決に当たった。合成現場の見学と出発原料の検討などから、下記の3点が挙がった。

- 1. 合成装置がガラス製でその接続がゴム管であり、かつ針金で封じてあること。
- 2. 合成後の有機原料の不純物(特に酸素あるいは OH 基の含有量)が測定されていないこと。

3.Erの出発原料がErCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oで結晶水のOまたはOHが残留する可能性があること。 その対策として、1については MOCVD 装置の知識を取り入れた高気密の精製装置を設 計・製作して用いる、2については乾燥窒素等によるパージ雰囲気下でFTIR 測定を行 う、3については無水のErF<sub>3</sub>を出発原料に用いる、を試みることとした。結果は、1に ついては作製した精製装置でOH 基を減少させられた(図4)。2についても図4のレベ ルでバックグラウンドに近い測定が出来た。3についてはErF<sub>3</sub>を出発原料とすると Er(EtCp)<sub>3</sub>の合成が出来なかった。そのため、ErCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを十分乾燥することで対応す ることとした。



図4 Er(EtCp)。測定結果。0H 基に由来すると考えられている矢印の位置のピークが新精 製装置による精製で明瞭に減少している。

この原料を用いて図3と同様な添加実験を行い図5の結果を得た。酸素がバックグラウンドより若干高いものの、精製前に比べて1桁近く下がっている。しかし、炭素

は依然として多い。この点の解決は、 3.2.2 節の「成長装置の改良」で述べ る。蛍光 EXAFS 法(3.2.3 節で述べる) で InP 中の Er 原子周辺構造を見ても最 近接には6 配位した P 原子しか見出せ ず、岩塩構造を形成している(図6)。

この精製方法でかなり高品質の有機 Er 原料が得られることとなった。また、同手法により InP に格子整合する PrP 用 Pr(EtCp)。の合成にも成功した。

他方、高純度化学研究所にも精製を 依頼した。同研究所では、DTA 測定と 残量を測りながら全量を飛ばし、 Er(EtCp)<sub>3</sub>のみが飛ぶ温度領域を見出 すことにより精製した(図7)。この方 法でも酸素の低減効果があり、

Er (MeCp)<sub>3</sub>を始め、InP に格子整合する NdP 用 Nd (MeCp)<sub>3</sub>と GaAs に格子整合す る DyP 用 Dy (MeCp)<sub>3</sub>の高純度化にも成 功した。



図 7 DTAと残量の温度依存性。ここでは Nd(MeCp)<sub>3</sub>のデータを示す。両矢印の領域で 回収。



図5 1回精製後の Er(EtCp)<sub>3</sub>を用いて添 加実験をした InP 中の Er、0、C、の SIMS 分析。0の著しい低減が明らかである。



図6 1 回精製後の  $Er(EtCp)_{3}$  と全量昇華 法の  $Er(MeCp)_{3}$ を用いて添加実験をした InP 中 Er 周辺の動径分布。#1#2 は成長温 度 540℃において、#3#4 は成長温度 600℃ において  $Er(EtCp)_{3}$ と  $Er(MeCp)_{3}$ を用いて 成長。蛍光 EXAFS 法で測定(3.2.3 節で説 明)。Er の最近接には P しかなく岩塩構造 を形成している。

本研究では、原料の精製まで遡るという当初予期しない状況が生じた。ここまでのレベ ルの原料を入手可能にするために3年近くの日時と様々なアイデアと装置作製の費用を 要した。他に真似のできないモノを作りためには、他に真似のできない原料を作ることが できる技術が必要であることを痛感し、我が国の基礎技術のあり方に強い示唆を覚えた。

3.2.2 成長装置の改良

InP/ErP/InP 多層構造の成長シークエンスは図8に示すように、一般の MOCVD 成長に 比べて単純である。TBP(Pの有機原料)を流しながら、In 原料である TMIn と Er 原料 を切り替えて供給するだけである。しかし、Er 原料が100℃程度の加熱を要することと 酸化されやすいことが装置に関して多くの工夫を要した。



シークエンス。

図9は、製作当初の成長装置である。 左上が原料ボックス内、右上が原料ボッ クスから成長部まで空中配管された希土 類原料ラインである。赤く見えるのは配 管加熱用のヒータである。やはり長い配 管を均一に加熱することは無理があり、 予期せぬ所に凝縮するなど、安定な供給 が困難であった。そこで、図10のよう に2系統ある希土類原料ボックスを反応 部に隣接して置き、配管を最短にして安 定供給を図った。



図10 反応部の手前側近に希土類原 料ボックスを置き、配管を最短にした。

また、Ⅲ族原料と共有していたラン-ベントバルブを独立させるなど、各所に改良を 加え、ガスフローの安定化を図った。

一方、Erの有機原料が重い(分子量が他の有機原料に比べて大きい)ことや、基板

付近でどのような副生成物が出来るか分からず、これらが基板側に落下・混入すること を防ぐため、基板の配置をフェイス・ダウン(基板表面が下向き)の反応部とした。図 11にその模式図を示す。加えて超高真空対応とする必要もあり、図12のように基板 ホルダーはMBEのものと酷似した形状となった。



図11 フェイス・ダウン型の反応部。重い Er 原料は上側に供給。Ⅲ族原料とV族原料のフロ ーで押しつけるような配置となっている。また、 基板付近の副生成物は下に落下することを想定 してある。

基板ホルダー部で初期故障があった。図 12のように余りにもMBE(超高真空で 使用)に似ていたためか、金属棒や熱遮蔽 板などに部分的にタンタルを用いていた。 これが突然バラバラになり、タンタルの水 素脆化であることが分かったが、すべてモ リブデン製とすることで対応できた。高温 で水素雰囲気で用いかつ超高真空にも対応 する装置に関して、装置メーカにとっても、 貴重な経験であった。更に、フェイス・ダ ウン配置のMBEで通常用いられるモリブ デン製基板サセプターに In で基板を貼り付 ける方法(図13左図)を採っていたが、 これは In を溶かすため空気中で 200℃程度 の温度にする必要がある。MBEでは、この 時付着する水分や二酸化酸素、基板表面の酸 化物などを超高真空中で空焼きすることで除 去する技術が確立されているが、水素雰囲気 ではこれらの付着物が十分取れないこと、また、



図12 基板ホルダー部は MBEのものと殆ど同じ。





In貼り付け

落とし込み型 グラファイト製



図13 基板サセプター部は MBE のもの と殆ど同じで、最初は基板を In で貼り付 けていた。しかし最終的にはグラファイト 製のサセプターで基板を落とし込む方式 として加熱不要で素早いセットができる ようにした。



図14 精製原料を用い、かつグラファイト製の落とし 込み式基板サセプターに基板をセットすることでここ まで酸素と炭素の濃度が減った。図5と比較。

MOCVD 成長時の各種の活性種が 基板表面やサセプターの付着物、 更に In をも活性化して成長雰囲 気に混入し、成長層に取り込まれ ることが系統的な SIMS 分析から 明らかとなった。

これらを避けるため、MOCVD でよく用いられる高純度グラフ ァイトでサセプターを作り、In 貼り付けのような昇温が不要で、 不活性ガス(高純度窒素ガス)雰 囲気中で素早く基板を装着でき る落とし込み方式を考案した(図 13右図)。この効果は抜群で、図 14に示すように、酸素と炭素

の成長層への取り込みが共に劇的に減少した。図5と比較されたい。

これで、成長装置としての性能は整った。しかし、ここまで来た時点で、(除害塔 製造メーカーにおいて)使用済み除害塔の爆発事故が起こり(2004年3月)、こ の除害塔を用いていた我々の装置は、3ヶ月間完全停止した(4、5,6月)。除害 塔の不活性化処理によりメーカーが引き取るためと、別の除害塔に置き換えるために 要した時間であった。

この時点でMBEでの GaAs/ErAs 系の成長実験に緊急避難することを決意した。

- 3.2.3 原子レベルの成長制御
- A 希土類一V族の成長



前節でも述べたが、装置の改良 と原料高純度化を経て、多くの Er 原料の内、ErP 層成長は、本研究 で試みた範囲では Er (MeCp)<sub>3</sub>、 Er (EtCp)<sub>3</sub>、Er (i-PrCp)<sub>3</sub>に限られ ることが明らかとなった。本研究 では、Er (EtCp)<sub>3</sub> に集中し、一部 Er (MeCp)<sub>3</sub>も平行して使うことと した。

図15に示すように格子定数の 大小から、ErPはInPとは-4.5%、 GaAs(=Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P)とは-0.8%、GaP

- 18 -

とは+2.8%の格子不整合を持つ。これによる歪みが ErP の物性にどのような効果をもた らすかも興味ある点である。図16にそれぞれの基板の(001)面上に成長した ErP の表 面モフォロジー(AFM による)を示す。GaP 上はまだ一回しか成長していないが、格子 不整合度の最も小さい Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P 上で最も平坦な層が得られている。図17はその三 次元表示である。



図16 左から InP、Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P、GaP 基板の(001)面上に(それぞれ InP、GaAs、GaP の無添加層を介して)成長した ErP の表面モフォロジー(AFM による)。結晶の方位および縦軸のスケールは右に示す通り。格子不整合度の最も小さいGa<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P上で最も平坦な層が得られている(RMS=0.17nm)。GaP 上にはまだ一回しか成長していない。



図 I 7 Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P 上で EFP の表面モ フォロジーの三次元表示。AFM による。

また、図6でも述べた様に蛍光 EXAFS 法により、岩塩構造 ErP の形成が確認 できる。図16のいずれも ErP が形成 されていることは同法により確認され ている。しかし、InP や Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P の キャップ層で ErP を覆うことが必要で、 それが無い場合は明らかに ErP の表面 が酸化されていた。

#### B 多層構造

B-1 MOCVDによる成長

InPの(001)面は[011]方向と[0-11]方向に異方性があり、そのため(001)面上への ErP の成長は方向が揃うと予想される。しかし、岩塩構造の ErP では、(001)面で[011]方向 と[0-11]方向は等価である。そのため ErP 上の InP 成長時に、双晶ができる可能性があ る。そこで、入手可能な面方位(001)、(111)A、(111)Bの InP 基板を用いて InP/ErP/InP 多層構造で InP キャップ層の成長形態を調べた。図18がその結果である。一般に高温 側では、被覆率が上がらず、低温側で時間をかけて成長する必要があった。しかし、 (111)A 面上では、図19に示すように、60°回転の双晶が入ることが分かり、成長を 続けてもファセット間の溝を埋めるのは困難であった。

この 60°回転の双晶がどこで発生するかを確かめるため、基板、InP 成長層、ErP 層

と堆積しながら(-111)、(1-11)、(11-1)面のX線回折パターンを測定した。その結果、 驚きであったが、図20のように InP そのものが 60°回転して成長していることが分 かり、この時点で(111)A面は使用せず、基本的に(001)面で進めることとした。



図18 左から InP(001)、(111)B、(111)A上の InP/ErP/InP 多層構造における最表面 InP キャップ層の成長形態の SEM 像。(001)と(111)B では完全に被覆できる。(111)A は出来ない。



3.2.3 節における単層膜の平坦性と本節でのキ ャップ層の被覆率を考え併わせて、ErPを挟む多 層構造として、GaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAsを成 長し、その評価のため共鳴トンネルダイオードを 作製して動作させることとした。図21にその構 造の模式図を示す。これにより、室温で負性微分 抵抗を観測することに成功した。この構造の作製 と負性微分抵抗を観測は世界で初めてである。詳 細は、3.3.4節に記載してある。

B-2 MBEによる成長

MOCVD 装置の全面停止時に、幸運にも MBE 成長装置を持っていた。他のテーマを 早急に取りまとめ、ErAs を含む多層成長 を行うため、原料として Ga、A1、In、As、 Er、Si を用意し、共鳴トンネルダイオー ドまで作製できる体制を調えた。図22に 示すように、希土類元素と砒素の化合物 RE-As は RE-P と同様岩塩構造で、III-V族 化合物半導体と格子定数も近い。共鳴トン ネルダイオードの作製は既になされてい るものの、半金属の量子サイズ







図22 RE-Asと RE-P 化合物(いずれも岩塩構 造)の格子定数。GaAsと ErAsの格子不整合は +1.6%である。



効果や光磁気特性については我々の提案以外になされていないの、単に緊急避難的な研 究ではなく、それ自身十分価値のある研究課題である。

図23 GaAs 上 ErAs の成長温度依存性。最上段が RHEED 像、中段が AFM による表面モフォロジー と RMS 値。最下段が AFM の断面プロファイルである。

まず、成長の基本として、GaAs 基板上の ErAs 表面モフォロジーの成長温度依存性を 調べた。図23に示す通り、明瞭な温度依存性があり、これより 350℃から 400℃が適 当であることが分かった。

GaAs 上の ErAs は比較的成長が容易であるが、ErAs 上の GaAs 成長は、格子不整合度 は小さいにも関わらず、転位が多くかつ表面も荒れ RHEED パターンがスポット状となる ことは既に知られている。これが Mn 1 層の挿入により見事に平坦な GaAs 層となること は東大の田中雅明氏によって示されている。再現実験を行ったが、図24に示すように、 見事な改善を示した。



図24 GaAs 上に直接 ErAs を成長すると左のように RHEED はスポット状となる。 Mn を 1ML 分挿入するだけで見事にストリークとなる。

さて、ここまでは再現実験である。我々は本実験で高品質の多層構造を作製したい。 特に最初の目標として、GaAs/A1As/ErAs/A1As/GaAsの共鳴トンネルダイオードを作製 して動作させることにより、MOCVD 法による GaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAs との比較検討 することが分かりやすいと考えられる。しかし、A1As 上の ErAs は平坦な成長をし難い ことが分かった。



図25 各組成の AlGaAs 上における ErAs の 5ML と 30ML 成長時の RHEED パターン。Al 組成が 高いとスポットの乱れが極めてが激しくなる。

格子定数だけを比較すると、ErAs は 5.743 Å、GaAs は 5.653 Å、AlAs は 5.743 Åであ るため、いずれも不整合度は小さいものの、AlAs の方が有利である。図25をよく観 察すると、GaAs 上では問題なく平坦な ErAs が得られることを考えると、AlAs の上に 1ML の GaAs を入れることで解決が図られるのではと考えた。結果は図26の示す通り で、ここでも僅か1層の GaAs が見事に平坦化をもたらした。本研究での発見である。 しかし、いずれの場合もストリークとストリークの間に微細なスポットがあることに気 がつく。図25でも明らかなように、5ML では見えなかったスポットが 30ML では明瞭 に見える。



図26 AlAs に 1ML の GaAs を入れると ErAs が見事に GaAs 上と同程度の平坦性を示す。

これは、明らかに ErAs 中に微細な部分が傾斜しているためである。図27のよう に、ErAs の膜厚とともに明瞭になることから、成長の途中から形成され始めた異相が 拡大していると考えられる。共鳴トンネルダイオードで電流を流すことを考えると、こ の異相が短絡電流のパスとなる可能性がある。



図27 異相スポットはErAsの膜厚とともに明瞭となる。

しかし、この異相スポットはアニールにより消し去ることができた。図28に示す通 りである。MBE 装置内で As 照射下でのアニールである。これによって ErAs の表面モフ ォロジー変化はなかった。したがって、表面に時折見られる突起部分がスポットの原因 でもないことが分かった。



図28 ErAsのアニール温度と異相スポットの変化。成長温度 350℃から始まり徐々に昇温後 再び 350℃に戻る。550℃で異相スポットは消失している。

以上の知見を組み合わせると、図29のような多層構造を成長することにより、全層 が平坦な共鳴トンネルダイオードとなる筈である。

比較のために、井戸層を GaAs とする共鳴トンネルダイオード(このときは1ML の GaAs 層やMn層は挿入しない)も作製し、電流-電圧特性を測定した。図30にその 結果を示す。微分コンダクタンスで表してあるが、ここで強調したいのは、印加電圧の 正負に対してほぼ対称な特性を示しており、多層構造が予想通り、いずれも平坦で品質 的にも対称なものが出来ていると考えられる。



3.2.4 ヘテロ構造の評価

A 原子レベルの評価法の確立

希土類元素の供給量が少ないため、ErP で mmレベルの層厚を得ることは困難で、 また、実際の応用上その厚さは必要ない。しかし、成長層の評価としては、厚い程容易 である。我々は、本研究の開始以前から、不純物レベルの希薄元素、あるいは1ML レ ベルの超薄膜の評価法の開発を進めていた。具体的には、物質中の特定元素を中心とし て結合距離・結合種・配位数が分かる蛍光EXAFS法とヘテロ構造の層厚・結晶構造・ 界面構造・組成が分かるX線CTR散乱法である。加えて、蛍光収量法とRBS法によ る希土類元素の存在密度の測定法である。

これらの極微量の Er あるいは ErP を原子レベルで評価(主として、量と構造)で きることは、僅かの添加あるいは成長の段階で、量と構造が成長条件に素早くかつ頻繁 にフィードバックでき、極めて重要な位置を占めた。既に、原料の高純度化において一 部を述べた。

ここでは、これらの原理を含めて本研究での成果を述べる。

A-1 蛍光EXAFS法

EXAFSはExtended X-ray Absorption Fine Structureの頭文字で、X線

の吸収特性において吸収端(図31 は GaAs における Ga K-吸収端、 10.37keV)から高エネルギー側に現 れる微細構造を指す(図の楕円で囲 んだ部分)。数百keVから千keVのエ ネルギー範囲に渡って現れること からExtendedがつけられ、日本語で は広域X線吸収微細構造と訳され る。これはX線が励起した光電子の 波が隣接する原子によって返され、 その間の干渉効果によるものであ る。

吸収端では光電子波のエネルギー はゼロである。ここから上側のエ



図 3 1 GaAs における Ga K-吸収端付近の X 線吸収 スペクトル。楕円で囲んだ部分が EXAFS。

ネルギーを波数k(距離の逆数の次元)に変換して、更にフーリエ変換すると実 空間の動径分布が得られる。これが図6で示した動径分布である。それぞれのピ ークが(図6ではErに)隣接する原子との干渉効果で現れたものである。

図32は放射光を用いたEXAFS測定系のブロック図である。Photon FactoryのビームラインBL-12Cのブロック図であるが、このビームラインは極微



図32 Photon Factory BL-12CのEXAFS測定系ブロック図。

 ■・希薄元素測定用に建築され たものである。X線ミラーによ る集光と蛍光X線収量用の19
素子のSSDが備えられている。
図33が測定部とSSDである。
Erに関しては、InPを母体とする と密度で10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>程度、超 薄膜層としては1MLでの測定
と構造解析が可能である。得ら れる情報は、物質中の特定元素
を中心とした結合距離・結合種・ 配位数・デバイワーラー因子で ある。



図33 Photon Factory BL-12C の測定ハッチ 内。試料部と19素子 SSD。放射光X線は壁の向 こう側から入射する.

本装置は、後で述べる蛍光X線収量法による埋もれた構造中の極微量希土類元素の原子密度の測定にも用いた。

A-2 X線CTR散乱法

X線CTR散乱法のCTRはCrystal Truncation Rodの頭文字で、結晶が表面 で終端していることにより必然的に広がる回折ピークの裾を指している。図34 にその原理を模式的に示した。上と下の違いはInGaAs層が挟まれているかいない



図34 X線CTR散乱法でヘテロ構造が解析できる事を示す模式図。InP だけからの回折強 度を何桁にもわたって測定すると裾の広い広がりが見える。格子整合した InGaAs 層を埋め込 むとこの裾の部分が大きく変調されることが明瞭である。従って、この変調信号には、ヘテ ロ層の情報が大量に含まれている筈である。

かだけである。ヘテロ層の存在が、裾の部分の信号の様子を全く変えている。従 って、この変調された信号を適切に解析すると、ヘテロ層の情報が大量に得られ る筈である。

図35に得られる情報の主な物を示した。ここでは、ヘテロ構造における表面荒



図35 中央の図は青色の層とピンクの層が格子整合しているため、中央のピーク に対して対称である。振動はピンク層と青のキャップ層との干渉である。右上は 表面が荒れている場合、右下は界面が荒れている場合、左上はピンク層の格子定 数が青層より大きい場合、左下はピンク層がより厚い場合。

さ、界面荒さ、格子歪み、ヘテロ層の厚さがCTR散乱信号にどのように現れる かを示してある。X線CTR散乱法は元々結晶表面の粗さを原子レベルで測定す るために用いられていたが、我々がヘテロ層の原子レベル構造解析に使えること を示したものである。

測定方法は至って簡単で、通常 X線回折で用いられる θ-2 θ 法で もよい。我々はここでも放射光X 線を用いて図36のようなωスキ ャンでイメージング・プレート上 (もしくは二次元CCD)に信号 を取り込んでいる。X線回折ピー ク強度に比べて数桁弱い散乱X線 を出来るだけ短時間で信号として 得るには、それなりの強度のX線 が必要である。また、回折ピーク



図36 単色化された入射X線は試料表面で散乱される。ここではω軸を回転させている。散乱X線はイメ ージング・プレート上に記録される。

や熱散漫散乱などの余分なX線を後で除 去するために二次元検出器を用いる必要 がある(図37)。CTR散乱部分だけを 取り出すことで、定量的に原子レベルの 構造解析が可能となるのである。この信 号の三次元表示は応用物理学会誌200 2年5月号の表紙を飾った。本文には解 説記事「ヘテロエピタキシャル成長とへ テロ構造-でき上がった構造をナノスケ ールで見る-」がある(図38)。

図39は、InP/ErP/InP 構造のX線C TR散乱スペクトルである。黒点の集合 は測定結果であるが、その全体を説明で きるのはErPが岩塩構造を持つ場合のみ であった。Erが In サイトを置換した場 合、Erが格子間位置Tdサイト(Pが最近 接)にある場合、Tdサイト(Inが最近接) にある場合は、いずれもスペクトルの左 側が全く会わない。この解析によって、 ErPが岩塩構造を形成していることを最 初に知った。しかも、図40に示すよう に、全Er量でも0.171ML相当分でしかな い極薄膜である。半値幅と全Er量はRB S法でも確認されている。

後になって、先に述べた蛍光EXAF S法によっても岩塩構造であることが確 認された。



図37 イメージングプレートに記録された X線CTR散乱信号。点線状に見える細い線 がCTRである。中心の白い部分は回折ピー クでその周辺は熱散漫散乱である。信号の幅 から容易にそれを見分けることが出来る。



図38 X線CTR散乱信号の三次元表示。上 がヘテロ層を含む、下は InP のみ。図34の 右図と見比べて欲しい。応用物理学会誌20 02年5月号の表紙。



図39



- 28 -

A-3 蛍光X線収量法とRBS法

成長速度が遅く、また、貴重な希土類原料を用いており、成長の状態を素早く知る上で、極微量(不純物レベルの添加とMLレベルの超薄膜)の希土類元素の定量化は極めて重要であった。ここでは、頻繁に用いた蛍光X線収量法とRBS(Rutherford Backscattering)法について述べる。

蛍光X線収量法による定量化実験は、蛍光EXAFS法測定と同じシステムで行った。 注意点は、蛍光強度を稼ぐため低角(ここでは仰角5°とした)入射すること、下地基 板の In や Ga、As から必然的に発生するX線のバックグラウンドを抑えるもしくは適切 な線引きを行うこと、更に入射X線及び特性X線の母体による自己吸収を適切に補正す ることである。散乱X線の低減については従来より経験を積んでおり、検出器と試料と 入射X線の最適配置がある。

図41は入射X線、試料、検出器(SSD) の配置を示す。入射角は仰角5°としてある。 従来の実験より、入射X線の弾性散乱と母体 の重原子から来る共鳴ラマン散乱などの不要 なX線は、SSDを入射X線の方向と試料表 面の法線のいずれとも直交する角度に配置す る時、最も抑えらえる。

図42に示すように、埋もれた層からの 蛍光X線強度を正しく見積もるには、母体 通過時の、入射X線のエネルギーEに対す る減衰と蛍光X線のエネルギーE<sub>f</sub>に対す る減衰をそれぞれ考慮する必要がある。底 角で入射するため、X線が母体を通過する 距離は意外と長い(1 $\mu$ mの厚さに対して 660 $\mu$ m程度となる)。

実際の測定結果を示す。図43は図42 と類似であるが、具体的な材料名と元素名 が入っている。また、入射X線のエネルギ ーは9.133keVとした。図44が蛍光X線 の測定結果である。ErLaが求める蛍光X 線であるが、幅広いバックグラウンドと共 に、弾性散乱X線や他の更に微量な元素か らの蛍光X線が検出されている。赤線のよ うなバックグラウンドの除去が必要であ る。本システムでの測定では、図45のよ うな InPキャップ層厚さに対する補正曲線 を求めることが出来た。後で述べるRB



図41 入射X線、試料、検出器(SSD) の配置。入射角は仰角5°。SSDは入射 X線の方向と試料表面の法線のいずれと も直交する角度がよい。



図42 埋もれた層からの蛍光X線強度 測定。入射X線のエネルギーE に対する 減衰と蛍光X線のエネルギーE<sub>f</sub>に対する 減衰をそれぞれ考慮する必要がある。

InP 100nm	ErD
InP(001)	ErP

図43 MOCVD で作製した InP/ErP/InP 構造。



S測定結果との摺り合わせが重要であるが、図46の様に、蛍光X線収量法とR BS法とで、±0.5MLの範囲でほぼ一致した。この事から、ErPの極薄膜成長やEr 添加の段階で、有機Er原料の供給量とInPへの取り込まれ量の関係を素早く把握 できた。



図45 InP キャップ層厚さに対 する Er L α 強度の補正曲線。入射 X線の仰角5°、取り出し角15°。



図46 蛍光X線収量法とRBS法で求めた InP/ErP/InP中のErP層厚(Er密度から換算) の関係。±0.5MLの範囲でほぼ一致している。

図47はErが均一に添加された場合である。ErP層成長には直接関係のない構造であるが、原料供給量の把握や再現性、更には図1、3、5で示したような不要な不純物混入の定量実験(これはSIMSによる)などで必要な構造である。

図48は図44と同様な測定である が縦軸を対数で示してある。InPを母 体とする場合、ErLaが現れるエネル ギー(ここではチャンネル数)付近の バックグラウンドは比較的低い。しか し、GaやAsを母体構成元素に持つ場合





図48 Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>Pエピ層中のErに よるErLa蛍光X線ピーク付近のス ペクトル。InP母体の場合に比べて、 バックグラウンドが高い。



図49 Er 原料シリンダーに送り込んだ 水素流量と $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ エピ層中のErL α強度(Er濃度)との関係。直線に乗っ ている。

は、共鳴ラマン散乱によるX線がこの付近に現れ、Erの定量化の下限を押し上げている。 蛍光EXAFS測定までおこなう場合は、InPのErに比べて1桁程度測定下限が高い(約10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>)。 図49にこの測定法で求めた原料シリンダーの水素流量とGa<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>Pエピ層中のErLα強度(Er濃度)との関係を示す。

RBS法は、母体構成元素より相対的に重い原子の密度を測定する上でよく用いられる方法である。入射されたHe原子は重い原子でより効果的に跳ね返され、高エネルギー側にピークが現れるからである。図50にその様子がよく現れている。図51にこれより求めたInP上のErP成長した際のEr面密度と成長滋時間の関係である。このような1MLレベルの定量化が可能で、蛍光X線収量法を併せてしばしば用いた。





度と成長時間の関係。

B ヘテロエピタキシャル成長プロセス――考察―

InP上にErPを成長する際に、数ML分のErPが成長している筈(上記のRBS 法等で分かる)でも関わらずAFMで表面を観察すると、InPが全体に被覆され ず、ErPが平坦な島状に成長することが分かった。図52にその例を示す。



図52 InP上ErPのAFM観察(500nm×500nm)。平均厚さは0.5MLから3.5MLまで増加しているにも関わらず、島の高さと密度は殆ど変わらず、島の面積が広がっている。下図は、ラインプロファイルである。

0.5MLから3.5MLまで島の高さは殆ど変化せず、島の面積が増大している。また、 表面モフォロジーをフーリエ解析すると、島の配列に[1-10]と[110]方向に130nm 程度の周期性があることが分かる。



ただし、この現象は成長速度が極端に遅い(1ML/min程度)場合で、供給速度を 上げると全体を被覆する(島の密度が上がる)方向へと移行する。島の密度(核 形成の位置)が何で決まるか今のところ明らかでない。 3.2.5 半金属/半導体ヘテロ構造の創製研究のインパクト

モノ作り立国の我が国には重要な国策と考える。

本研究の開始当初入手可能な希土類元素 Er(エルビウム)の有機原料は、Er(MeCp)<sub>3</sub> と Er(DPM)<sub>3</sub>であった。Er(DPM)<sub>3</sub>は比較的蒸気圧が高いが酸素をその構成元素に持つこと、 Er(MeCp)<sub>3</sub>は蒸気圧が低く安定な供給量を保ちにくいことなど ErPの成長には不十分で あった。そこで、より高い蒸気圧が期待される(使用温度 100℃で液体状態の) Er(i-PrCp)<sub>3</sub> と Er(EtCp)<sub>3</sub> を探し出し、トリケミカル研究所と共同でその合成に成功 した。Er(EtCp)<sub>3</sub> は新しい有機原料であり希土類全般にわたって特許申請を行うこと が出来た。同手法により InP に格子整合する PrP 用 Pr(EtCp)<sub>3</sub> の合成にも成功した。 また、全量昇華法により InP に格子整合する NdP 用 Nd(MeCp)<sub>3</sub> と GaAs に格子整合す る DyP 用 Dy(MeCp)<sub>3</sub>の高純度化にも成功した。更に、Er(EtCp)<sub>3</sub>の酸素含有量を大幅 に減少させるため、高気密精製装置を名大とトリケミカル研究所とで開発し、 Er(EtCp)<sub>3</sub>の複数回精製による高純度化に成功し、成長層中の酸素含有量を 1/10 以下 に減らした。これにより、他国でも例をみない希土類有機原料の高純度化法を確立し た。希土類有機原料は次世代、次々世代の超 LSI の high-k 用材料でもあり、その波 及効果は大きい。現実に、トリケミカル研究所に米国インテル社の資本が入り、原料 から抑えに掛かっている様子が伺われる。モノ作りの上流の企業を大事にすることは

新しい材料には新しい原料とともに、新しい成長技術を確立することも重要であった。超高真空対応型の有機金属エピタキシャル装置を設計・製作した。この成長装置は水素と有機金属原料で満たされる場合と超高真空レベルに真空引きされる場合があり、両者に安定に対応するためには、装置の使用材料の選択が重要である。超高真空で通常用いられるタンタルを全て排除した装置設計が必要であった。更に、均一な高温を保つ必要がある2系統の希土類供給配管を最短にし、IIII 族原料と共有していたラン-ベントバルブを独立させることにより、ガスフローを安定化することが出来、これにより ErP 層の成長速度の増大と再現性を確保した。MBEと類似のモリブデンブロック製の基板ホルダーは有機金属ガス雰囲気中では酸素や炭素の汚染源となることが明らかとなり、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・作製して置き換えることにより、成長層中の酸素と同時に炭素含有量を大幅に減少させることが出来た。これらの開発(原料、装置とも)は論文にはなりにくいが、我が国のモノ作りの基盤そのものを強化する know-how を多く蓄積することが出来た。

原子レベルの成長制御が本研究では量子サイズ効果を発揮させる点で元々重要で あった。希土類原料の精製と装置の改良により Er-P 結合が主となる岩塩型 ErP 層を 安定に形成することが出来た。これによりサブ ML から数 ML の薄膜の成長を制御するこ とが出来た。また、ErP との間の格子不整合の小さい Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P 上に ErP を成長するこ とにより、InP に比べてより平坦な ErP を十数 ML まで形成できることを示した。

更に、MBE成長法によりわずか 1ML の GaAs の挿入により A1As 上の ErAs 層の平坦 化に成功した。これにより、サブ ML から 100ML の平坦な ErAs の成長層が得られるよ うになった。加えて、アニールにより異相の完全除去に成功した。これらは極最近の
結果であり、早々に取りまとめ投稿予定である。

InP/ErP/InP 多層構造の作製に当たり、InP 基板の(001)面と(111)B 面を選ぶことに より、平坦性のよい InP/ErP/InP 多層構造が得られたが、(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を見出した。これらの成果は IF=1.284 の Applied Surface Science(2003)に纏めて報告した。多層構造 GaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAs の 成長に成功し、これに基づいて共鳴トンネルダイオードを作製して室温での負性微分抵 抗を観測した。MBE成長法で AIAs 上に GaAs (1ML)、ErAs 上に Mn (1ML)を挿入するこ とで全層平坦化に成功し、これに基づいて共鳴トンネルダイオードを作製して室温での 正負バイアスで対称な負性微分抵抗を観測した。これらの成果はいずれも極最近得られ られたものであり、早々に取りまとめ投稿予定である。

量子サイズ効果を発揮させる必要があることと、成長の極初期から層構造や結晶品質 を把握する必要から、極薄膜状態でのヘテロ構造の評価が重要な役割を果たした。本グ ループでは従来より放射光を用いた不純物レベルの構造評価やヘテロ層構造の評価 を行ってきた。サブ ML から 30ML (10nm) 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するX線CTR散乱法を確立した。その成果は英文成書 の1章となるとともに多くの招待講演・依頼論文となった。InP や GaInP などの重い元 素を含む基板上のサブ ML 以上の希土類元素(Er, Pr, Nd, Dy)の定量測定法を蛍光X線収 量法により確立し Journal of Synchrotron Radiation などに掲載予定である。1 ML 以上の 希土類-V族化合物における構造測定及び結合原子の特定法を蛍光X線収量 XAFS 法によ り確立し、不純物レベルの評価法として、IF=4.049の Applied Physics Letters(2002~2003) や IF=2.171の Journal of Applied Physics(2004)にそれぞれ数編が掲載され、国際会議へ の招待講演や、多くの紹介論文の執筆を依頼された。このレベルの評価法は独壇場であり、 依頼測定も多い。

本研究を通じて、新原料の合成から新装置の製作、新物質の成長までを一貫し て行い、極めて微量あるいは薄膜の構造評価手法を用いることにより、それぞれ の段階での確固とした評価・分析を踏まえつつ、知識・技術・物性を積み上げて いった。その間の成果は論文には成りにくいものが多かったが、我が国のモノ作 りの基盤そのものを強化するknow-howを多く蓄積することが出来た。 3.3 半金属/半導体ヘテロ構造の光磁気機能制御 (名古屋大学 中村新男)

3.3.1 走査プローブ顕微鏡/トンネル分光による半導体量子ドットの評価

本研究プロジェクトでは、新しい材料の組み合わせで構成される半金属と半導体のナ ノ構造における量子サイズ効果によって電子状態と磁気的特性を制御することを目標 としているので、ナノスケールで種々の物性を評価・解析することが重要である。その ためにナノスケールのサイズ・形状と電子状態を直接的に関係づけながら評価・解析す るナノプローブ評価法に関する研究を進めた。

3.3.1A 走査トンネル顕微鏡/分光

走査トンネル顕微鏡とそれを用いたトンネル分光によりナノスケールの局所的な電 子状態を測定することが可能である。しかし、不純物がドープされていない半導体表面 では走査トンネル顕微鏡の探針によってバンド曲がりが誘起され、トンネル分光により 正確なギャップエネルギーを測定できない場合がある。そこで、このような探針誘起の バンド曲がりを抑制する2つの方法を考案し、より正確にギャップエネルギーを測定す ることに成功した。

図1(a)はGaAs(001)面上のInAs量子ドットのSTM像を示す。STM像中の明るいスポット は量子ドット、暗い領域はInAs濡れ層に対応する。四角で囲まれた領域で測定した電流 -電圧特性とその微分コンダクタンススペクトルを図1(b)と(c)に示し、実線は波長7 80nmのレーザー光照射、波線はレーザー光を照射しない場合の結果である。微分コンダ クタンススペクトルのゼロとなるバイアス電圧の領域が量子ドットのギャップエネル ギーに相当する。レーザー光を照射しない場合には2.1 eVとなり濡れ層のギャップエネ ルギーとしては不適当な値になるが、レーザー光照射によって1.4eVという正しい値が 得られた。これはレーザー光照射によってバンド曲がりが抑えられて電流-電圧特性か ら正しいギャップエネルギーが測定されることを意味する。



図1 GaAs(001)面上 InAs 量子ドット の STM 像(a)、電流-電圧特性(b)、微分 コンダクタンススペクトル(c). 実線はレ ーザー光照射、波線はレーザー光を照査 しない場合における結果を示す. 図2 GaAs(001)面上 InAs 量子ドット の STM 像(a)、電流-電圧特性(b)、微分 コンダクタンススペクトル(c). 実線は銀 原子吸着表面、波線は清浄表面の結果を 示す. 一方、半導体表面に銀原子を吸着させることによってもバンド曲がりは抑制される。 図2(b)と(c)の実線は銀原子を吸着させた表面、波線はレーザー光を照射していない清 浄表面(銀原子が吸着していない)の電流-電圧特性と微分コンダクタンススペクトル である。銀原子吸着表面で測定した微分コンダクタンススペクトルからは1.4eVという 正しいギャップエネルギーが得られた。これは吸着原子による表面状態が表面フェルミ エネルギーをピン止めすることによる。以上の研究から光照射または銀原子の吸着した 表面を準備することにより、走査トンネル顕微鏡/分光を用いてより正確なギャップエ ネルギーを測定する方法が確立した。

レーザー光照射の方法を用いて半導体量子ドットのギャップエネルギーとドットサ イズの相関を明らかにする研究を行った。図3はGaAs(001)面上のIn<sub>x</sub>GaAs<sub>1-x</sub>(x=0.46) 量子ドットのSTM像と高さ、直径のヒストグラムを示す。高さは1.3nmから7.1nm、直径 は8.5nmから37nmの範囲に分布している。このようにサイズが広く分布しているのでフ オトルミネセンスなどマクロなプローブでドットのエネルギーを評価するならば、平均 的な値しか得ることができない。しかし、STMで構造を観察しながら同時に電流一電圧 特性を測定する方法により、個々の量子ドットのギャップエネルギーを決めることがで きる。図4はドット高さとギャップエネルギーの関係を示す。ドット高さの減少により ギャップエネルギーが増加する。

図4の挿入図に示されるポテンシャルに対応する一次元井戸型ポテンシャルモデル を用いてドットのギャップエネルギーを求めたところ、成長時に設定したIn組成がx = 0.46である量子ドットに対する量子サイズ効果では実験結果が説明できないことがわ かった。即ち、量子ドットの成長においてInがドット内に取り込まれてIn組成が0.7か らほぼ1まで増加していることが明らかになった。

同様の研究をInAs量子ドットに対して行ったところ、InAsとして成長させた場合にお



図 3 GaAs(001)面上 InGaAs 量子ドッ トの STM 像(a)と高さ、直径のヒストグ ラム(b).



図 4 ギャップエネルギーのドット高さ 依存性、77K で測定されたフォトルミネ センススペクトル、高さのヒストグラム. 曲線は計算結果.挿入図は一次元井戸型 ポテンシャルを示す.

いてはドットの成長時にGaが取り込 まれて合金化することがわかった。図 5は"InAs"量子ドットのギャップエ ネルギーと高さの関係を示す。In組成 xをパラメーターとして合金化と量子 サイズ効果を取り入れたエネルギー計 算結果との比較から、"InAs"量子ド ットは x ~0.6のIn<sub>x</sub>GaAs<sub>1-x</sub>量子ドット であることがわかった。このような組 成ずれ(合金化)によるギャップエネ ルギーの変化は個々のドットのサイズ とエネルギーを直接的に関係させた研 究から初めて明らかになった。

PL Intensity (arb. units) 1.5 1.0 Energy (eV) dot 0.5 đ 20 Number 0 4 6 0 8 2 Dot Height (nm)

3.3.1B ケルビン力顕微鏡

量子ドットの表面エネルギー(仕事 関数)は、ドットからのキャリヤの注

図5 GaAs(001)面上"InAs"量子ドットのギ ャップエネルギーと高さの関係、77Kで測定さ れたフォトルミネセンススペクトル、高さのヒ ストグラム.曲線は計算結果を示す.

入と抜き取りを決めるパラメーターであり、デバイスの重要なパラメーターの一つであ る。このような仕事関数を個々のドットに対して評価する方法が確立されていなかった ので、ケルビン力顕微鏡をこの評価に適用する研究を進めた。ケルビン力顕微鏡とは原 子間力顕微鏡のカンチレバーとして導電性カンチレバーを用いて、仕事関数の差である constant potential difference (CPD)を測定する顕微鏡である。図6はGaAs(001)面 上の"InAs"量子ドットのトポフラフィー像(AFM像)とCPD像である。量子ドットはト ポグラフィー像では明るいスポットとして観測される。CPD像では、これに対応して暗 いスポットとして量子ドットが観測観測される。これは量子ドットのCPDが濡れ層に比 べて低いことを示している。図7にCPDのドット高さ依存性を示す。濡れ層のCPDを0に とって示しているので、ドットの仕事関数は濡れ層のそれに比べて大きく、高さの増大



図 6 GaAs(001)面上"InAs"量子ドットの AFM 像(a)と constant potential difference (CPD) 像(b)



図7 CPD (仕事関数) のドッ ト高さ依存性.曲線は一次元井 戸型ポテンシャルモデルの計算 結果.

に対して増加する。仕事関数はドット内のキャリヤ密度によって決まり、そのキャリヤ 密度がドットのエネルギー準位によって決まるというモデルから計算されたCPDのサイ ズ依存性(図7の実線)が実験をよく再現することがわかった。このモデル計算におい ても"InAs"ドットはx~0.6のIn組成で合金化していることを仮定した。この結果か らも"InAs"ドットの合金化が確認されるとともに、量子ドットの仕事関数が量子サイ ズ効果により決められていることがわかり、量子ドットデバイスの重要なパラメーター の一つが明らかになった。

3.3.2 走査トンネル顕微鏡による量子井戸界面構造の評価

ヘテロ界面の急峻性、組成分布などを原子スケールで評価・解析し、ヘテロ構造作製 の成長条件を最適化することは、新奇ヘテロ構造の創製を進めるために重要である。ヘ テロ界面の断面構造を"非破壊的"に評価することができる走査トンネル顕微鏡技術の 確立に関する研究を竹田グループと共同で進めた。

3.3.2A InGaAs/InP多重量子井戸

MOVPE法で成長したIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/InP多重量子井戸(x=0.53)を超高真空中で劈開して 量子井戸の断面をSTMで観察した。図8に示されるように、走査範囲を変えてSTM像を測 定し、複数枚のSTM像をつなぎ合わせることにより300nmにわたって量子井戸断面を解析 することができる。それぞれのSTM像は原子スケールの分解能があるので、界面の揺ら ぎと原子の分布を原子スケールで判別することが可能である。図9(a)はInGaAs上のIn P界面近傍の拡大STM像である。明るいスポットはAs原子に対応し、丸で囲まれたAの領 域ではInGaAs上のInP界面上にAs原子が凝集して存在する。一方、Bの領域の周囲はIn P層であるので、この明るいスポットはPを置換したAs原子を示している。図9(b)はAs 原子の組成分布を界面に垂直方向の距離に対してプロットした結果である。As組成分布 は指数関数的に減衰し、この振る舞いはX線CTRによる解析結果と一致する。X線CTR



図 8 InGaAs/InP 多重粒子井戸構造の断面 STM 像.



図 9 InGaAs 上 InP 界面の断面 STM 像(a) と成長方向における As 成分のプロファイ ル(b). 円で囲った明るいスポットは InP 中 の As 原子を示す.

よって組成分布が得られる特徴がある。また、 この組成分布において界面近傍のAs原子の凝 集領域とInP層中のAs原子置換の領域に分け られることが明らかになった。

上記の断面STM観察法を界面の急峻性と成 長条件の関係を調べる研究へ発展させた。MOV PE成長シーケンスにおいてInGaAs層とInP層 の成長を切り替える時にH<sub>2</sub>のみを流す成長中 断の時間を変えて、界面の急峻化を図った。 図10(a)、(b)と(c)、(d)は成長中断時間が0.5 sと30sのSTM像と界面を抽出した図である。成 長中断によって界面の急峻性が改善されてい ることがわかる。この急峻性を定量的に評価 するために揺らぎのパワースペクトルを求め た結果が図10(c)である。ローレンツ関数によ ってこの振る舞いをフィットすることができ、 揺らぎ振幅と相関長を求めた。図11に示され



図 10 成長中断時間の異なる InGaAs/InP多重量子井戸のSTM像、界 面プロファイル、パワースペクトル.



図 11 揺らぎ振幅Δと相関長Λの成長 中断時間依存性.

るように、30sの成長中断によって揺らぎ振幅は1.1nmから0.5nmに減少し、相関長は2 2nmから27nmへ増加することがわかった。このように約30sのMOVPEプロセスにおける成 長中断の導入が界面の急峻性改善に重要であることが明らかになった。 3.3.2B ZnSe/BeTeタイプⅡ多重量子井戸

化合物半導体表面のSTM観察では、バイアス電 圧が負の場合には価電子帯をつくる陰イオンに 伴った構造が観測され、正バイアスの場合には 伝導帯をつくる陽イオンに伴った構造が観測さ れる。InGaAs/InPのようなタイプIの量子井戸 構造では、図8に示されるように負バイアスのS (b) TM像において量子井戸層が明るい帯として観測 されるが、正バイアスにおいても同様のSTM像と なる。これは井戸層と障壁層のバンドアライメ ントを反映している。しかし、タイプII量子井 戸構造では、図12に示されるように最も低い伝 (c) 導帯と最も高い価電子帯は半導体層毎に交替す るので、バイアス電圧の極性によって明暗の異 なるSTM像が観測されることが予想される。

ZnSe/BeTeでは、伝導帯のバンドオフセッ トが2.3eV、価電子帯のそれが0.9eVであるの で、タイプⅡのバンドアライメントをもつ量 子井戸が形成される。分子線エピタキシャル 法で作製したZnSe層厚が5.67nm、BeTe層厚が 2.81nmの多重量子井戸構造の断面STM像を図 13に示す。負バイアス電圧で測定した場合、 BeTe層が明るい帯として観測されるのに対 して、正バイアス電圧では、ZnSe層が明るい 帯として観測される。バイアス電圧の極性の 反転に対するこのような明暗の反転は、図12 から次のように理解される。図12(b)に示さ れるように負バイアスの場合、STM探針のフ ェルミ準位は価電子帯端Evi、Evoよりも低いエ ネルギーにあるので、価電子帯の電子が探針 ヘトンネルすることによって電流が流れる。 この電流は探針のフェルミ準位より高いエ ネルギーにおける状態密度に比例するので、 価電子帯端E<sub>n</sub>が高いBeTe層においてより高 い電流が流れようとするので、STM像では明 るい帯として観測されることになる。正バイ



図 12 ZnSe/BeTe タイプⅡ多重量子 井戸のバンドアライメント(a)、価電 子帯端近傍の状態密度(b)、伝導帯端 近傍の状態密度(c).



図 13 ZnSe/BeTe ヘテロ界面 の断面 STM. (a)バイアス電 圧:-4.5V、(b)バイアス電圧: +4.0.

アスの場合には図12(c)に示されるように、探針のフェルミ準位が伝導帯端E<sub>c1</sub>、E<sub>c2</sub> より高いエネルギーにあるので、ZnSe層が明るい帯として観測される。このような バイアス電圧の極性反転による明暗の反転は、量子井戸断面で見たバンドアライメ ントの2次元マップに相当し、本研究で初めて観測された結果である。

3.3.3 InP上に選択成長したInGaAs量子井戸構造の評価

マスク基板上に量子構造を選択的にエピタキシャル成長させる技術はデバイス 応用の観点から重要である。ここではMOVPE法によってInPピラミッド上にInGaAs 超薄膜量子井戸を選択成長させる技術とその量子井戸構造の評価法に関する研究 を竹田グループと共同で進めた。 SiO<sub>2</sub>マスクのあるInP(001)基板上にMOVPE法に よって成長させたInP/InGaAs/InP構造の走査電子顕微鏡像(SEM)を図14に示す。 底辺が約1µmのピラミッド状のInP/InGaAs/InP構造が2.5µm間隔で成長している。 図14(b)に示されるように [-110] 方向に劈開したピラミッドの断面のSEM像から、 ピラミッドの側面が(111)面であることがわかる。各側面にはInGaAsの単一量子井 戸が成長しているはずであるが、SEM像からはそれは確認できない。そこで、SEM とカソードルミネセンス像(CL)を同時に測定することにより、量子井戸の厚さ揺 らぎと(111)面における選択エピタキシャル成長の機構について調べた。

SEM像に見られるピラミッド構造はA、Bの2種類の構造に分類されるが、図14 (c)に示されるA型のピラミッドのカソードルミネセンススペクトルとSEM像・CL 像を図15に示す。カソードルミネセンススペクトルに見られる1.42eVの鋭い発光帯 はInP基板の発光であるが、1.17eVと1.32eVにピークを持つ幅の広い発光帯は In GaAs単一量子井戸からの発光である。図15(b)の1.13eVで測定したSEM/CL像では、 左側の(111)A面からの発光が強く観測されるが、(111)B面からの発光は非常に弱い。 また、1.32eVで測定した場合にも(111)B面からの発光は弱いが、右側の(111)A面か



図 14 SiO2 マスク InP 基板上に成長した InP/InGaAs/InP 構造の走査電子顕微鏡像.

らの発光が強く観測される。これらの発光 帯が1MLを単位とする厚さを持つ量子井戸 のからの発光の重ね合わせであると仮定し て遷移エネルギーを計算してスペクトルフ ィッティングした結果が破線のスペクトル である。これらの結果から、(111)A面には 厚さが局所的に異なるInGaAs単一量子井戸 が成長するのに対して、(111)B面にはInGaA s層がほとんど成長しないことがわかった。 これは(111)A面と(111)B面では成長速度が 異なることに起因し、ファセット間の原子 移動が選択エピタキシャル成長で重要であ ることが明らかになった。

# 3.3.4 半金属量子井戸二重障壁共鳴トン ネルダイオード

井戸層に半金属を用いた二重障壁共鳴 トンネルダイオードでは、強い量子サイ ズ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。E rP/GaInP/GaAs、およびErAs/AlAs/GaAsダ イオード構造を作製し、共鳴トンネル特 性に関する研究を竹田グループと共同で 進めた。



図 15 A 型ピラミッドのカソードルミネ センススペクトル(a)、2次電子像とカソ ードルミネセンス像(b). 矢印はカソード ルミネセンス像を測定したエネルギーを 示す.破線の曲線はスペクトルフィッティ ングに用いた厚さの異なる井戸からのル ミネセンススペクトルである.

n-GaAs	1000nm
undoped-GaAs	10nm
Ga <sub>0.52</sub> In <sub>0.48</sub> P barri	er 2nm
ErP quantum well	0.76nm
Ga <sub>0.52</sub> In <sub>0.48</sub> P barri	er 2nm
undoped-GaAs	10nm
n-GaAs buffer	200nm
n-GaAs(001) substrate	

図 16 GaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAs 二重障壁共鳴トンネルダイオードの構 造.



図 17 室温における微分コンダクタン ス特性と電流-電圧特性(挿入図).



図 18 負性微分抵抗を与えるピーク電 圧の ErP 井戸厚依存性.

図 19 負性微分抵抗を与えるピーク電 圧の[001]方向波数依存性.

図16にGaAs/GaInP/ErP/GaInP/GaAs二重障壁共鳴トンネルダイオードの構造を示す。 エミッターとなる200nmのn-GaAs層上にundoped GaAsバッファー層を20nm成長させ 1.5nmのGaInP障壁層を成長させた後、厚さが0.78nmのErP量子井戸を成長させた。E rP量子井戸上部の障壁層、クラッド層を同様に成長させ、1000nmのキャップ層を上 部電極とした。

図17の挿入図は室温で測定された電流-電圧特性を示し、+1V付近に電流ピーク が観測された。この電流-電圧特性から求めた微分コンダクタンス特性には負性微 分抵抗を示す振る舞いが観測され、ピークを与える電圧は+0.8Vと+1.2Vである。 ピーク・バレー比は小さく、共鳴トンネルダイオード特性としては不十分ではある が、半金属量子井戸の共鳴トンネルダイオードとしてはこれまでに報告例があるE rAs量子井戸のダイオードに次いでこの結果は2例目になる。ErP層の厚さが0.76n mの場合、我々のこれまでの研究によれば量子サイズ効果によってバンドギャップ が開いてErPは半導体的になっていると考えられる。半金属物質のこのような強い 閉じこめによる量子準位を利用した共鳴トンネル特性の観測はこの研究が最初で ある。

ErP層の厚さの異なる2種類の共鳴トンネルダ イオードにおいて測定された負性微分抵抗ピー クを与える電圧と井戸層厚との関係を図18に示 す。井戸層厚の増加によってピーク電圧は増加す る。量子井戸の最低準位に閉じこめられた電子の 波数kと井戸層厚との関係から求めた波数とピ ーク電圧の関係を図19に示す。波数の増加に伴 ってピーク電圧が減少することから、共鳴準位を 与えるエネルギーバンドとして以下の3つの場 合を考察した。ErP量子井戸は(001)面に平行で あるので、図20に示されるような[001]方向(Γ -X)のバンド構造を考えればよいことから、1) 伝導帯、2)重い正孔バンド、3)軽い正孔バンド



図 20 [001]方向における ErP の バンド構造. k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub> は閉じこめら れた電子の波数を示す.

を検討した。電子、重い正孔、軽い正孔の有効質量は、それぞれ、1.71m。、0.47m。、0. 14m。であり、最も有効質量が小さい軽い正孔バンドの量子サイズ効果が支配的であるこ とがこれまでの我々の研究から知られている。従って、共鳴トンネリングは軽い正孔バ ンドからなる量子準位を介して起こると考えてよいことがわかった。

3.3.5 マイクロマグネット/量子井戸ハイブリッド構造の試み

光磁気デバイスでは外部から印加した磁場によって磁性を制御する方法が一般 的に考えられるが、デバイス構造を微細化するためにはミクロンスケールの磁石を 埋め込んだハイブリッド構造が重要となる。マイクロマグネットと半導体量子井戸 のハイブリッド構造の有用性を検討する研究をポーランドのKossut教授のグルー プと共同で進めた。

マイクロマグネットの発生する磁場を検出するために巨大ゼーマン効果を示す 希薄磁性半導体Cd<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>Te/CdMgTeの量子井戸をGaAs基板上にMBE成長させた試料 を用いた。約30nmのCdMgTeキャップ層上に2×6、4×6、6×6µm<sup>2</sup>の開口をもつマス クパターンを電子線リソグラフィーとリフトオフ技術により作製し、厚さが約150 nmのFeを蒸着してマイクロマグネットと希薄磁性体量子井戸のハイブリッド構造 を作製した。3Tの磁場中で磁化させた後にカソードルミネセンスを測定した。図2 1は6×6µm<sup>2</sup>のマイクロマグネットのSEM像とマイクロマグネットの近傍で測定さ れたカソードルミネセンススペクトルを示す。ラスタースキャンで測定されたスペ クトルが0磁場におけるスペクトルに相当する。Aの領域で測定したスペクトルが 約4meVのレッドシフトを示し、これはマイクロマグネットのつくる磁場によるゼー マンシフトに起因する。4meVのゼーマンシフトを与える磁場は0.7Tと見積もられた。 A以外の領域ではゼーマンシフトが小さいことから、このマグネットの磁場は一様



図 21 鉄マイクロマグネット /Cd0.94Mn0.06Te/CdMgTe 量子井戸のカ ソードルミネセンススペクトルと鉄マグ ネットの SEM 像 (挿入図).



 図 22 鉄マイクロマグネットの単一ド メインがつくる fringe field の空間分布.
 理論計算.

ではなくマイクロドメイン構造が存在することが示唆される。単一ドメインの場合 には、量子井戸の垂直方向には図22に示されるようなfringe fieldが発生すること が理論計算から示された。本研究では単一ドメイン構造のマイクロマグネットを作 製することができなかったが、数ミクロンのマイクロマグネットによって0.7T程度 の磁場を発生させることが可能であることが示された。

3.3.6 半金属/半導体ヘテロ構造の光磁気機能制御研究のインパクト

ナノプローブ顕微鏡/分光によるヘテロ構造の局所的物性評価の研究では、各種 の走査プローブ顕微鏡をナノ構造に適用して構造と電子状態を同時に評価・解析す る方法論を確立することができた。STMとトンネル分光によるInGaAs量子ドットの 研究は、IF=4.049のApplied Physics Letters(2000,2001)に2編掲載され、ギャッ プエネルギーを量子ドットのサイズと直接的に対応させて評価した研究として注 目された。この研究では、InGaAs量子ドットが成長時において基板のGaAsの原子を 取り込むことなどにより混晶組成が設計値とは異なる値に変化することを指摘し た。量子ドットの組成ずれ・合金化は、STMによって格子間隔を直接観測すること による研究から指摘されていたが、ギャップエネルギーをモニターすることによっ てそれを解析する研究は本研究が初めてであり、電子状態の視点からも量子ドット の組成ずれ・合金化を解明する手法を与えた。今後は、より多くの半導体ナノ構造 に適応して、構造と電子状態の同時評価法として広がることが期待される。

ケルビン力顕微鏡によるInGaAs量子ドットの表面ポテンシャル評価の研究では、 量子ドットの仕事関数を構造と対応させて評価・解析することに初めて成功し、そ の成果はApplied Physics Letters(2004)に掲載された。この論文は、ナノサイエ ンス・テクノロジーに関する速報性が高い優れた論文をインターネット版として掲 載しているJournal of Nanoscale Science and Technologyにも掲載された。導電 性カンチレバーを用いた原子間力顕微鏡であるケルビン力顕微鏡による表面ポテ ンシャル・仕事関数の研究はバルク半導体表面などで行われてきたが、ナノスケー ルの局所構造として仕事関数を評価する方法として注目された。

STMによる量子井戸界面構造評価の研究では、InGaAs/InP多重量子井戸の断面構 造とMOVPE成長における成長中断時間との関係を明らかにすることができた。量子 井戸断面をSTMで評価・解析する研究はこれまでに多くなされているが、成長中断 時間による界面の急峻化を解明した研究として評価され、Applied Physics Lette rs(2004)に掲載された。断面STM法では透過電子顕微鏡(TEM)による断面観察法と は異なり試料の薄片化などの処理が必要ないので、劈開面の最表面構造を簡便に観 察できる利点がある。本研究がApplied Physics Lettersに掲載された後、量子ド ットを断面TEM法で観察している国内のグループから共同研究の依頼があり、量子 ドット断面を評価する研究を進めている。また、断面STM法をタイプII ZnSe/BeTe量子 井戸構造に適用することによって、タイプII バンドアライメントをSTM像として観測す ることに成功した。この成果はApplied Physics Letters(2005)に掲載された。 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では、共鳴 トンネリングによる負性微分抵抗を観測することができた。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はこれまでに報告されており、その結果を 凌駕する特性を得ることはできなかった。しかし、ErP量子井戸トンネルダイオー ドにおける負性微分抵抗の観測は本研究が初めてである。ErPでは量子サイズ効果 によってバンド構造が半導体的になるので、このような大きなサイズ効果に基づく 量子準位を介した共鳴トンネル特性として注目される。今後、障壁層界面の平坦性 などを改良した二重障壁共鳴トンネルダイオードを作製して、peak to valley比が 大きく、低電圧で駆動する共鳴トンネルダイオードを実現する研究を進める予定で ある。この研究成果は本プロジェクトの終了間際に得られたので、学術誌には掲載 されていない。

マイクロマグネット/量子井戸ハイブリッド構造を作製し、その磁場分布を評価 する研究を行った。その理由は、本プロジェクトで目指した光磁気デバイスの構造 を微細化するためにはミクロンスケールの磁石を埋め込んだハイブリッド構造が 重要であると考えたからである。この研究では、約6µmのFeマグネットが量子井戸 に対してつくる磁場を評価し、マイクロマグネットの有用性を示すことができた。 その成果は、新規性が評価されてApplied Physics Letters(2001)に掲載された。 異なる物質が接合する界面は、バルク結晶には無い対称性を有する。これが半導体超格子 や金属磁性多層膜など様々なナノスケール接合系が新しい物性・機能を生み出した所以であ る。最近では、希薄強磁性半導体の発見により、電子の持つ電荷とスピンの自由度を同時に 利用しようとするスピンエレクトロニクスの分野が半導体分野においても急速に発展して いる。半導体と強磁性体との接合を用いた新デバイス開発も注目されている研究課題のひと つである。しかしながら、強磁性金属/半導体接合では、それらの物質の電気抵抗の大きな違 いから、予想されたほどの機能抽出がなされてはいない。むしろ、強磁性半導体と常磁性半 導体との接合や、他の新規な物質と半導体との接合系が研究対象として探索されている。

これまでそれほど注目されてこなかった物質に半金属がある。半金属は半導体との格子 整合が比較的良く、良質な半導体/半金属接合の作製が可能である。さらに混晶を作製する ことで、格子整合を制御することも可能である。半金属/強磁性半導体接合では、磁気抵抗 効果も期待できる。本研究では、半導体/半金属接合を取り上げ、その伝導特性を理論的に 調べる。このような接合系を用いたデバイスの開発指針を提供することが本研究の目標の 一つである。

研究を遂行するにあたって、いくつかの着目するべき点がある。まず、半導体界面にお いて特異な電子状態(界面状態)が現れることである。界面状態の効果を理論に取り入れ るためには、現実的電子状態を考慮する必要がある。波動関数の対称性が界面状態の要因 だからである。また、接合系では電子散乱の原因となる界面乱れ等が避けられない。これ らの要因が伝導特性及ぼす効果を明らかにすることが具体的な研究課題である。また、半 金属/強磁性半導体接合の特性を調べるためには、強磁性半導体の電子状態と強磁性発現機 構との関係を明確にする必要がある。更にp型半導体では、スピン軌道相互作用が様々な 物性に重要となるが、スピン軌道相互作用が伝導特性に及ぼす影響については研究が十分 進んでいるとはいい難い。本プロジェクトでは、電子状態に基づいて、希薄強磁性半導体 の磁性出現機構を明らかにする。同時に、2次元電子ガスの伝導特性に対するスピン軌道 相互作用の効果を明らかにする。

現実的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の開発は、ナ ノメーターサイズのデバイスデザインに対して必要不可欠のものである。電子状態の計算 には第一原理計算が非常に有用ではあるが、電気伝導特性を精度よく計算するには依然と して困難が伴う。そこで本プロジェクトでは電子状態の計算に強結合模型を用い、久保公 式と組み合わせて、現実的な数値シミュレーションプログラムを開発する。これがもう一 つの目標である。

3.4.1 半金属/強磁性金属接合系の量子伝導

接合系には、接合面に垂直な方向に並進対称性がない。このため、接合面に垂直方向の 波数ベクトル*k*<sub>1</sub>は保存されず、平行方向の波数ベクトル*k*<sub>p</sub>のみが保存される。接合系は、 異なるフェルミ面を持つ異なる物質からなる。したがって電子散乱のない接合系では、電 子は $k_p$ を保存したまま異なるフェルミ面上を運動せねばならない。これは、異なる2つのフェルミ面の $k_p$ 成分の整合・不整合が接合系の伝導特性に対して重要な因子となることを意味する。

一般に金属は大きなフェルミ面を持つが、 半金属のフェルミ面は小さい。したがって金 属/半金属接合においては、フェルミ面の整 合・不整合の度合いが金属の種類に大きく依 存する可能性がある。さらに金属が強磁性体 の場合には、そのフェルミ面はスピン依存性 を持つ。これが強磁性金属/半金属/強磁性金 属接合における磁気抵抗効果の原因となる。 半金属の層厚がナノメーターサイズとなると、 量子サイズ効果による電子状態の変化が期待 される。この場合には層厚による磁気抵抗効 果の制御も可能となる。これらの観点から、 本節では強磁性金属/半金属/強磁性金属接合 の磁気抵抗効果を、簡単化した模型を用いて 計算し、その特徴を調べる。

強磁性金属/半金属/強磁性金属接合を次の ように簡単化する。結晶構造は単純立方格子 とし、強磁性金属には単一軌道の、半金属に は2軌道の強結合模型を採用する。半金属の 電子状態にはΓ点にホールポケットがあり、R 点にエレクトロンポケットが存在する。半金 属の電子状態を特徴づけるため、次のパラメ  $- \beta - \Delta E = (\Gamma 点 価 電 子 帯 上 端) - (R 点 伝)$ 導帯下端)を導入する。 外部磁場を印加する ことにより、強磁性金属リード線の磁化を反 平行(AP)状態から、平行(P)状態へと 変化させると、コンダクタンスが増加する。 平行、反平行磁化配列でのコンダクタンス、 Γ<sub>p</sub>とΓ<sub>AP</sub>、を用いて磁気抵抗比を  $MR = (\Gamma_{P} - \Gamma_{AP}) / \Gamma_{P}$ と定義する。以下では半 金属層をスペーサーと呼ぶことにする。なお、 コンダクタンスの計算には久保公式を用いる。





図 1 Δ*E* の関数としてプロットした磁気抵抗比 の計算値. L は半金属層 (スペーサー)の原子 層数.



図 2 (a)リード線側界面での部分状態密度と,(b) それを用いて計算した磁気抵抗比

たものである。ΔE < 0 の領域はスペーサーが絶縁体となり、電気伝導はトンネル伝導となる。逆にΔE > 0 の領域は金属(半金属)領域である。磁気抵抗比がΔE 近傍で極大を示し

ている。スペーサー層が厚くなると極大はシャープになる。また薄い場合には、極大はブ ロードであり、ピーク位置がΔE>0の領域にシフトする。これは量子閉じ込め効果により、 バンド幅が縮み、エネルギーギャップが開きやすいためである。スペーサーが金属領域に ある場合には、磁気抵抗比の振動も見られる。

 $\Delta E < 0$ の領域ではトンネル伝導であるため、 $k_p = (0,0)$ の成分がもっとも伝導に寄与する。接合系のリード線側の界面における部分状態密度(PDOS)の $k_p = (0,0)$ 成分を計算した結果が、図 2(a)である。トンネル領域において $\Delta E$ がゼロに近づくにつれ、 $\downarrow$ スピンバンドと↑スピンバンドの状態密度の違いが大きくなる。このため $\Delta E = 0$ 近傍で磁気抵抗比が極大となる。コンダクタンスが左右のリード線の PDOSの $k_p = (0,0)$ 成分の積で近似できるとして、*MR*を見積もった結果が図 2(b)である。この計算結果は図 1 の結果をよく再現する。

 $\Delta E > 0$ の金属領域では、 $\Delta E$ の変化に伴って生じるフェルミ波長の変化のため、*MR* が 振動的に変化する。金属領域では、 $k_p = (0,0)$ 近傍の波数ベクトルのみならずフェルミ面上 のすべての状態が伝導に関与する。さらに、電子散乱が存在しない場合には、リード線と スペーサー層に共通な $k_p$ 成分が伝導に寄与する。リード線が強磁性体の場合には、 $k_p$ 成分 の共通部分が磁化配列に依存するため、磁気抵抗効果が生じる。半金属のフェルミ面は小 さいため、(電子数の変化等により)リード線の電子状態が変化すると接合系のフェルミ面 の $k_p$ 成分の整合・不整合が大きく変化する。これは磁気抵抗効果を大きく変化させること になる。そこで、1つのパラメーター $E_b = (強磁性層 \downarrow スピンバンドのトップ) - (フェ$ ルミエネルギー)を導入して、この効果を調べる。

*E*<sup>*b*</sup>の関数としてコンダクタンスと MR を計算した結果を図 3 に示す。*E*<sup>*b*</sup>が大きくなる につれ、平行磁化配列時の↓スピンバンドのコンダクタンスが指数関数的に小さくなる。 このため磁気抵抗比が最大値 1.0 近い値となる。この結果は、半金属とリード線↓スピン バンドのフェルミ面の形状から理解される。





図3*E*<sub>b</sub>の関数としてプロットした磁気抵抗比 とコンダクタンス.

図4フェルミ面のk<sub>□</sub>成分の形状. (a)半金属, (b), (c), (d) リード線

 $E_b$ が小さい場合には、リード線のフェルミ面の $k_p$ 成分は図 4(b)の形である。 $E_b$ が大き くなるにつれ(↓スピンバンドが高エネルギー側にシフトするにつれ)、フェルミ面の $k_p$ 成 分は図 4(c), (d)のように変化する。半金属スペーサーのフェルミ面は図 4(a)の形状である。 したがって、 $E_b$ が大きな場合には、リード線とスペーサーとでフェルミ面の $k_p$ 成分に共 通部分がないことになる。すなわちフェルミ面が不整合となっているわけである。このた め、 $\Gamma_{\downarrow\downarrow} \sim 0$ となる。

以上の結果をまとめると次のようになる。

- 金属のフェルミ面と半金属のフェルミ面との整合・不整合が重要となる。特に、整合・ 不整合が強磁性リード線のスピンに依存する場合には、大きな磁気抵抗効果が生じる。
- 半金属において伝導に寄与するフェルミ面は小さいため、リード線の電子状態の変化、 または半金属そのものの電子状態の変化により、フェルミ面の整合・不整合がスピンに 依存して変化する。このため、強磁性金属/半金属/強磁性金属接合を用いた磁気抵抗効 果の制御が可能となる。
- 3.4.2 GaAs/GdAs 接合系の電子状態とコンダクタンス

金属/半金属接合や半導体/半金属接合から機能を引き出しデバイスとして応用するため には、現実的電子状態を取り入れ、量子力学的手法に基づいて接合系の電子状態と伝導特 性を調べる必要がある。半導体界面・表面においては界面・表面に特徴的な電子状態が出 現することが知られている。界面・表面近傍での反射波と入射波の位相干渉効果によって 生じるショックレー状態や、タム状態として知られる界面・表面ポテンシャルによる束縛 状態がその例である。特に前者においては波動関数の位相を正しく取り入れる必要がある。 このためにも現実的電子状態を取り入れる必要がある。これらの界面・表面状態は半導体 エネルギーギャップ近傍に形成される。本来これらの状態は減衰波であり、リード線内に 存在する場合には電気伝導に寄与しない。しかしながらこれらの状態がスペーサー内に形 成される場合には、電気伝導に寄与する可能性がある。界面に特有な電子状態が出現する 場合には、電子の伝導を論じる際に、リード線の電子状態とスペーサーの電子状態に加え て界面電子状態を考慮する必要がある。

このような考察をもとに、本章では半導体として zinc-blend 型 GaAs、半金属として NaCl 型 GdAs を取り上げ、それらの接合系の電子状態と伝導特性を調べる。半導体をリード線 とする場合には、キャリアドープされた GaAs を想定する。また界面においては一般にショットキー障壁が形成されると考えられるが、ここではそれを無視することにする。また、 格子欠損や結晶歪などの乱れは存在しないと仮定する。

GdAs の格子定数は 5.86 Å、GaAs の格子定数は 5.65 Å である。格子不整合は約 4%で ある。本研究ではこの格子定数の差は無視し、(001)面での接合を取り扱う。イオン価数を 考慮すると、GdAs の Gd と GaAs の As とが界面において結合する場合と、GdAs の As と GaAs の Ga とが界面において結合する場合とが可能となる。以下では、前者を Gd-As 結合、 後者を Ga-As 結合と呼ぶ。電子状態の記述には現実的強結合模型を採用する。GaAs に対 しては、*s*, *p* 軌道、GaAs に対しては *s*, *p*, *d* 軌道を取り入れる。バンドパラメーターは、第 一原理計算によって得られたフェルミ準位近傍のエネルギー分散関係を良く再現するよう に決定する。コンダクタンスの計算には久保公式を用いる。接合系では界面垂直方向に並 進対称性が存在しないため、この方向には実空間表示を、界面に平行方向には波数空間表 示を採用する。

まず、表面・界面の電子状態の計算結果を示す。

図 5 に半無限系 GaAs の表面近傍の局所状態密度(DOS)の計算結果を示す。バルクの 状態密度と比較すると、Ga 表面、As 表面ともにバンドギャップ近傍、E=0.55Ry と E=0.70Ry 近傍に表面状態が出現していることがわかる。この表面状態は、*sp*<sup>3</sup>ボンドが表面において 切断されるために生じており、ダングリングボンドによって生じる状態と同じ起源である。 また、表面状態は表面から4層程度でほとんど消失することがみてとれる。他方 GdAs で は表面状態は形成されない。

図 6 は半無限の GaAs 上に5 原子層の GdAs を積層させた場合の各層の局所 DOS の計算結果である。GdAs 表面には表面状態は形成されないが、GaAs 界面に形成された界面状態が GdAs 層内に3 層程度しみ込んでいることがわかる。E=0.58Ry の DOS のピークは単調に減衰しているわけではない。表面から4 層目でいったん消失したように見えるが、3 層目で再び明確なピークを形成している。これは表面での反射波との干渉の結果と思われる。

図 7 は半無限の GdAs 上の4層ないしは5層の GaAs を積層させた場合の各層の局所 DOS の計算結果である。積層数が4層の場合(左図)は、界面はAs-Ga 結合であり、表面 はAs 終端である。5層の場合(右図)は、界面はやはりAs-Ga 結合であるが、表面はGa 終端となっている。E=0.58Ryの幅の狭いピークと E=0.75Ryの幅の広いピークが界面状態 である。これらの界面状態は数層で減衰している。表面状態は必ずしも界面状態と同じエ ネルギー領域で形成されるわけではないことがわかる。As 終端での表面状態は、E=0.5Ry



図5半無限 GaAs 表面近傍の局所状態密度. (a) Ga 終端, (b) As 終端.

の幅の広いピークと *E*=0.7Ry の幅の狭いピー クを形成する。他方 Ga 終端では、*E*=0.55Ry と *E*=75Ry で共に幅の広いピークを形成して いる。表面状態の減衰のしかたが単調ではな いことが、左図の *E*=0.7Ry でのピークの様子 に表れている。

以上の結果をまとめると次のようになる。

- 半導体表面・界面では表面状態、界面状態 が各々2つ形成されるが、半金属では表 面・界面状態とも形成されない。
- 半導体の表面状態と界面状態が形成されるエネルギーは必ずしも一致してはいない。とくに表面状態はバンドギャップ端に形成されているが、界面状態の1つはギャップ内にもう1つは伝導体下端近傍に形成される。
- 表面状態、界面状態とも表面・界面から3
   -4層程度まで内側に広がる。
- 半導体界面に形成された界面状態は半金 属内にも2、3原子層程度までしみ込む。



図 6 半無限の GaAs 上に5 原子層の GdAs を積 層させた場合の各層の局所状態密度.内挿図は, 積層の様子であり,オレンジ色はAs,空色はGd, 青色はGa 格子点を示す.

界面と表面とが近接している場合には、界面状態、表面状態ともそれぞれ量子干渉効果が現われ、減衰のようすは単調とはならない。



図7 半無限の GdAs 上に4 層(左), 5 層(右)の GaAs を積層させた場合の各層の局所状態.

- 52 -

次に<u>コンダクタンス</u>の計算結果を示す。

ここで取り上げる接合系は GdAs/GaAs/GdAs と GaAs/GdAs/GaAs の2つである。

GdAs/GaAs/GdAs において、スペーサーである GaAs のエネルギーギャップ内にフェルミ準位 が位置する場合には、ポテンシャル障壁がエネ ルギーギャップの半分に相当するトンネル接合 となる。この場合にはスペーサー層が厚くなる とコンダクタンスは指数関数的に小さくなるこ とが予想される。GaAs がキャリアドープされ ている場合には金属的な伝導が可能となる。半 導体界面には界面状態が形成されるわけである から、フェルミ準位の位置が界面状態の位置と 一致している場合には、界面状態がコンダクタ ンスに影響を及ぼす可能性がある。フェルミ準 位-界面状態の位置関係の効果を調べるため、 GaAs のバンドを意図的にシフトさせコンダク タンスを計算することにする。GaAs/GdAs/GaAs 接合の場合には、半導体である GaAs がリード 線となるので、それがキャリアドープされてい る必要がある。本節ではn-GaAsを取り上げ、 フェルミ準位を伝導帯下端近傍に固定し、コン ダクタンスの GdAs スペーサーの層厚依存性を 計算する。

これらの接合系界面での結合には、Gd-As 結 合とAs-Ga 接合とが可能である。接合には2つ の界面が存在するため、結合形態の組み合わせ が3種類存在する。これらの組み合わせがコン ダクタンスにどのように影響するかについても 着目する。

# 0.12 0.08 0.08 0.04

図 8 GdAs/GaAs/GdAs 接合のコンダクタンスの GaAs 層数依存性.



図 9 GdAs/GaAs/GdAs 接合のコンダクタンスの GaAs 層数依存性. 横軸は GaAs バンドのシフト 量である. 両界面とも, Gd-As 結合の場合であ る.

# GdAs/GaAs/GdAs 接合

図8と図9に GdAs/GaAs/GdAs 接合のコンダクタンスの計算結果を示す。横軸は GaAs のバンドのシフト量である。図8は両界面ともAs-Ga 結合、図9は両界面とも Gd-As 結合 の場合である。これらの場合にはスペーサー層数は奇数となる。GaAs のバンドギャップ の大きさがおよそ1.5Ry であるので、バンドシフト量が±0.7Ry 以内では、スペーサー層 の厚い接合系ではどの場合ものコンダクタンスがほとんどゼロとなる。これは電気伝導が、 トンネル伝導となっていることを示している。スペーサー層が薄い場合には、コンダクタ ンスは大きな値を示す。またピーク構造を示す場合もある。その様子は界面での結合形態 に大きく依存することがわかる。これらの有限のコンダクタンスは層厚の増加とともに急 激に減衰する。スペーサー層が薄い場合 には、GaAs内に形成された界面状態が 他方の界面まで広がるため半導体バンド ギャップが実質的に消失しているとみな すこともできる。このように界面状態が コンダクタンスに大きな影響を与えてい ることが推測される。

コンダクタンスと界面状態との関係を 調べると、必ずしも界面状態の存在する ところでコンダクタンスが大きくなって

いるとは限らない。こ のようなコンダクタン スと界面 DOS の非対 応を理解するためには、 状態密度そのものだけ ではなく、フェルミ準 位での状態密度を波数  $k_{\rm p}$ 成分に分解したも のを調べる必要がある。 これを以後  $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ 



図 10 フェルミ準位での状態密度を波数 k<sub>p</sub> 成分 に分解した結果. (a)バルク n-GaAs と(b)バルク GdAs.



図 11 波数 $k_p$ 成分に分解したフェルミ準位での状態密度.界面が As-Ga 結合となっている GdAs/GaAs (5 層)/GdAs 接合に対し, GaAs バンドのシフト量を仮定して計算されたもの.

と記す。図 10 はバルク n-GaAs とバルク GdAs の $D(k_{\rm P}, E_{\rm F})$ である。前者では、 $\Gamma$ 点近傍に高い状態密度が存在する。後者では半金属の特徴を反映して、 $\Gamma$ 点とX点近傍に高い状態密度を持つ。

界面が As-Ga 結合となっている GdAs/GaAs (5 層)/GdAs 接合に対して計算された、界面 Ga 格子点の $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ が図 11 である。GaAs のバンドシフト量がそれぞれ、-0.085Ry, -0.065Ry および-0.040Ry に対する結果である。これらの結果をバルク GdAs の $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ と比較しよう。バンドシフト量が-0.045Ry の場合の界面 $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ は下点近傍で大きな値を持つが、これは円筒状となっており、バルク $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ とは整合しない。したがってコンダクタンスは大きくならない。バンドシフト量が-0.065Ry となると、円筒状の界面 $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ は縮まり、バルク $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ との整合性が上がる。さらにバンドシフト量が増加すると、下点近傍の界面 $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ の値が小さくなり、整合性が下がる。このようにしてコンダクタンスのピーク構造が作られることになる。

次に界面が Gd-As 結合となっている GdAs/GaAs (5 層)/GdAs 接合を考えよう。図 12 に界面 As 格子点の界面  $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ の結果 を示した。  $\Gamma$ 点近傍と、X 点近傍に状態があるが、後者は GaAs 層内部に対応する状態が存在しないためコンダクタンスに寄与で きない。すなわち、界面状態のすべての状態がコンダクタンスに 寄与できるわけではなく、コンダクタンスのピークは界面 DOS ほど鋭くはならない。



図 12 界面 As 格子点 の界面  $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ の計 算結果

以上の結果をまとめるとつぎのようになる。

- 半導体スペーサー層が薄い場合には、2つの界面状態が重なりあい、フェルミ準位がバンドギャップ内に存在するとしても、コンダクタンスが大きくなり得る。
- 2つの界面状態を介する金属的な伝導は、半導体スペーサー層が 10~20 層程度まで実現 し得る。
- 界面状態を介する伝導が実現するためには、リード線のフェルミ面と、界面状態の局所 的フェルミ面の整合・不整合が重要である。この点は現実的電子状態を取り入れた計算 により初めて議論できる事柄である。

## GaAs/GdAs/GaAs 接合

ここでは、*p*-GaAs/GdAs/*p*-GaAs 接合を取り 上げる。この場合にも界面における結合形態 により3種類の接合が可能となる。フェルミ 準位を一定とし、各々の接合におけるコンダ クタンスをスペーサー層数の関数としてプロ ットした結果を図13に示す。図13(a)は接合 界面 GaAs 側の局所 DOS であり、図13(b)が コンダクタンスの結果である。共に緑色のグ ラフが2つの界面ともGd-As 結合となってい る場合、青色のグラフが2つの界面とも As-Ga 結合となっている場合である。赤色の グラフは一方の界面がGd-As 結合、他方の界 面が As-Ga 結合となっている場合である。 Gd-As 結合では半導体側が As 終端、As-Ga 結合では半導体側はGa 終端となっている。

図 13 の結果をみると、コンダクタンスとフ ェルミ準位での界面 DOS とは必ずしも対応 しないことがわかる。とくに界面 DOS が有



図 13 *p*-GaAs/GdAs/*p*-GaAs 接合に対して,フェ ルミ準位を一定とし,各々の接合における(a)状 態密度と (b)コンダクタンスをスペーサー層数 の関数としてプロットした結果

限の値を持つ As-Ga 結合の場合では、コンダクタンスはほとんどゼロとなっている。これ らの結果は、前節と同様にして、 $D(k_{\rm P}, E_{\rm F})$ を調べることで理解できる。この場合において も、バルクのフェルミ面と界面 $D(k_{\rm P}, E_{\rm F})$ との整合・不整合がコンダクタンスに大きな影響 を与えることを示すことができる。

3.4.3 ヘテロ接合系における電子散乱の効果

実際の物質には界面乱れや結晶歪などなんらかの乱れが存在し、これが電子散乱の原因となる。電子散乱が存在する場合には、接合面に垂直方向(伝導方向)のみならず、平行方向の並進対称性も失われる。このため*k*pが保存される必要はない。バリスティック伝導の場合には、フェルミ面の*k*p成分の整合・不整合がコンダクタンスに大きな影響を及ぼすことを明らかにしてきた。電子散乱が存在する場合には、フェルミ面が多少不整合でも伝

導が可能となる。実際の計算によりこの点を明らかにするのが本節の目的である。伝導電子の波数ベクトルが保存されないため、数値計算には実空間表示を用いる必要がある。すなわち、有限サイズのクラスターに乱れを導入し、これに乱れのないリード線を取り付けた系に対し数値シミュレーションを実行する。

計算時間と計算容量を妥当なものに設定し、同時に現実的な電子状態を考慮するために は、適切な模型を採用する必要がある。特に界面状態が形成される模型を取り扱わねばな らない。このため2次元グラファイト構造を取り上げる。この構造は炭素の *sp*<sup>2</sup>軌道から なるσ軌道とこれに直交するπ軌道から構成される。このような系にポテンシャルの空間 変化を導入し、接合系の模型と

する。さらにポテンシャル乱れ や、軌道間混成乱れを導入する ことにより、コンダクタンスに 及ぼす電子散乱の効果を調べる。

図 14(a), (b)は各々、乱れのな い無限系の状態密度 (DOS)およ び半無限系表面(正確には端の 原子列であるが、便宜上表面と 呼ぶ)の DOS の計算結果であ る。無限系では $\sigma$ バンドにはエ ネルギーギャップが形成され、

これを覆うようにπバンドが形成され ている。表面 DOS には、無限系 DOS にはないピーク構造が出現している。 これがこの系の表面状態である。表面 状態はσバンドのエネルギーギャップ 内に形成されている。

前節において取り上げた接合系に対応させるため、図 15(a)挿入図に示したようにリード線が p型半導体、スペーサーがバンドギャップのある半導体となるようにスペーサー内の σバンドをシフトさせる。バンドシフト量は3.38eVまたは8.38eVである。さらにバンドギャップを実現させるために、スペーサー内の πバンドは無視してある。この場合、スペーサー内に表面状態と同様の界面状態が形成される。

散乱の無い場合のコンダクタンスを



図 14 (a)乱れのない無限系の状態密度と(b)半無限系表面の状態密度



図 15 p型半導体/半導体/ p型半導体のコンダクタ ンスをエネルギー(フェルミ準位)の関数としてプ ロットした結果.バンドシフトが(a)3.38eV, (b)8.38eV の場合.挿入図はバンドの模式図

エネルギー (フェルミ準位 $E_{\rm F}$ )の関数とし て計算した結果を図 15 に示す。図(a)およ び図(b)は各々バンドシフトが 3.38eV と 8.38eV に対する計算結果である。  $E_{\rm F} \sim -10$ eVの場合、バンドシフトによらず フェルミ準位はリード線の価電子帯に位置 している。それにも関わらず、バンドシフ が 3.38eV の場合にはコンダクタンスは非 常に小さく、8.38eV の場合にはコンダクタ ンスは大きい。

この違いはリード線内のフェルミ面の  $k_p$ 成分と界面でのフェルミ面の $k_p$ 成分と の不整合の結果として生じている。状態密 度の $k_p$ 成分( $D(k_p, E_F)$ )を波数( $k_p = k_x$ ) の関数としてプロットした結果を図 16 に



図 16 状態密度のk<sub>p</sub>成分(D(k<sub>p</sub>, E<sub>p</sub>))を波数 (k<sub>p</sub> = k<sub>x</sub>)の関数としてプロットした結果.
(a) リード線の状態,バンドシフト 3.38eV,
(b) リード線の状態,バンドシフト 8.38eV,
(c) 界面の状態,バンドシフト 3.38eV,
(d) 界面の状態,バンドシフト 8.38eV.

示す。図(a)と(b)が各々バンドシフト3.38eVと8.38eVの場合のリード線の $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ である。 図(c)と(d)が対応する界面の $D(k_{\rm p}, E_{\rm F})$ である。バンドシフトが3.38eVの場合には、リード 線と界面において $k_{\rm p}$ を共有する状態がないことがわかる。一方、バンドシフトが8.38eV の場合には共有する状態が存在する。これがコンダクタンスの大きな違いの理由である。 バンドシフトが8.38eVの場合のように、大きなコンダクタンスは半導体のバンドギャップ 内に形成された界面状態を介して電流が流れると解釈される。

さて、電子散乱が存在する場合には、層に平行な波数ベクトルは保存する必要がない。 したがって、図 15(a), (c)のように共通の波数ベクトルがフェルミ面(線)上になくても、伝 導が可能となる。散乱によりリード線のある波数状態から界面での異なる波数状態に遷移 できるからである。このような場合にはコンダクタンスは乱れにより増大する。この様子 を図 17 に示した。横軸は散乱ポテンシャルの強さである。乱れの強さが大きくなるとコン ダクタンスが増加していることがわかる。

乱れによるコンダクタンスの増加が、通常の電気伝導の概念とは逆である。通常の考え

方ではコンダクタンスは乱れの増加ととも に減少するはずである。この傾向はコンダ クタンスの大きなエネルギー領域で生じる。 他方、バリスティック伝導においてコンダ クタンスが微小となっている領域では、電 子散乱によりコンダクタンスが逆に増大す る結果となる。

得られた結果は以下のようにまとめられ る。

• スペーサー内に界面状態が形成される



図 17 コンダクタンスと乱れのポテンシャルとの関係

場合、界面状態を介した伝導が可能となる。乱れが存在しない場合には、界面状態のフ ェルミ面とリード線のフェルミ面とが整合する場合にはコンダクタンスが有限となる。 不整合の場合には非常に小さくなる。

 乱れが存在する場合には、散乱により異なる波数状態に遷移できるため、フェルミ面が 不整合の場合でもコンダクタンスが有限となる。この場合には、コンダクタンスは乱れ の増加とともに増大する。ただし、すでにフェルミ面の整合性が良く、乱れが存在しな い場合においても金属的伝導を示す場合には、乱れによりコンダクタンスは減少する。

以上の結果は、界面状態がスペーサーである半導体のバンドギャップ内に形成される場合であった。リード線内でπバンドがフェルミ面を構成し、同時にσバンド内に界面状態が形成される場合には多少状況が異なる。界面状態は減衰波であるため、金属状態である πバンドと混成しないかぎり電気伝導を担わない。格子歪などを導入するとバンド間混成が生じ、電気伝導が生じる。この場合バンド混成の増大とともにコンダクタンスも増大することを示すことができる。

### 3.4.4 希薄強磁性半導体の電子状態と磁性

これまで考察してきた半金属を用いる接合系に機能を付加するには、半金属/強磁性金属 接合を取り上げるのが1つの方向である。しかしながら、半金属と半導体の格子整合が良 いことを考えると、通常の強磁性金属のかわりに強磁性半導体を用いることが考えられる。

これまでに強磁性を示す磁性半導体がいくつか見出されている。代表的な強磁性半導体 は(Ga-Mn)Asである。この物質のキュリー温度はまだ室温以下であるものの、このような 強磁性半導体と半金属ないしは半導体との接合系は将来のデバイスとして期待できる。理 論的なデバイス設計の為には現実的電子状態を取り入れた、量子論に基づく計算が必要と なる。しかしながら、このような強磁性半導体における強磁性発現機構は十分に解明され たとは言い難い。これに関してはすでに幾つか機構が提案されているが、本節では我々の 提案している機構について述べる。

### 希薄強磁性半導体の電子状態

GaAs に Mn をドープすると、Mn は 2 価のイオンとなって Ga サイトを置換する。した がって、Mn は 3d<sup>5</sup>の電子配位となる。半導体中では、Mn はその周りの As 原子の p 軌道 と混成し、3 つのエネルギー準位に分裂する。1 つは、p 軌道と混成しない、非結合軌道 と呼ばれる e 軌道であり、2 重縮退している。残りの3 つの軌道( $t_2$ 軌道)は p 軌道と良 く混成し、結合軌道と反結合軌道を形成する。

このような電子状態を実際に計算するため、GaAs(実際には Ge を計算対象として用いている)に対しては *sp*<sup>3</sup>軌道を、Mn に対しては5つの*d*軌道を含む強結合模型を用いて不純物 Mn とその周りの As イオンの局所状態密度を計算した。得られた状態密度の結果を図 18 に示す。図(a)が↑スピン、図(b)が↓スピン電子状態である。AとCで示したピークが各々 $t_2$ 軌道の結合軌道と反結合軌道である。ピークBが *e* 軌道の非結合軌道である。これらの軌道は原子内クーロン相互作用によりスピン分極している。ピークDは最隣接 As

の局所状態密度にのみ現われるいわゆるダングリングボンドによって生じる状態密度である。接合系に形成される界面・表面状態と同じ機構により生じる。半導体のバンドギャップ近傍に磁性イオンである Mn の局所状態密度がピーク構造を形成している点が特徴である。

以上得られた特徴的な準位(ピークA、 B、C)と母体の半導体の状態密度を重 ねて模式的に示した結果が図19である。 ↑スピン状態のA、B準位は電子により 完全に占有されている。↓スピン状態の 準位Aは価電子帯の上端近傍に位置して いる。(Ga-Mn)As では Mn ドープに伴い ホールもドープされると考えられている。 したがって、フェルミ準位は↓スピン状 態の準位Aの近傍に位置する。もし、準 位Aが電子により占有されている場合に は Mn イオンの磁気モーメントは3µ<sub>n</sub>程 度となる。逆に占有されていない場合に は、5µ<sub>B</sub>程度となる。これに伴い交換分 裂も大きくなり、↑スピン状態の準位C がフェルミ準位以下にシフトする。どち らになるかは、パラメーターとしたクー ロン相互作用定数の値に依存する。

このような電子状態は、角度分解光電子分光がフ エルミ準位近傍に不純物に起因すると思われるエネ ルギー分散のない状態を観測していることとも矛盾 しない。また、光伝導度の測定でも、不純物に起因 すると思われるピークが低エネルギー状態に表れて いることは、上述した不純物電子状態に起因すると 解釈することができる。



図 18 Ge 中の磁性 Mn 不純物の局所状態密度. (a) 上向きスピン状態, (b)下向きスピン状態



図 19 電子状態の模式図.赤,緑, 破線が不純物準位を表す.

### 強磁性発現機構

(Ga-Mn)As の強磁性発現機構のもっとも素朴な考え方は、RKKY 相互作用を適用するものである。フェルミ準位が価電子帯上端に位置しているため、フェルミ波長が不純物 Mnスピン間の距離より長くなり、強磁性的相互作用が平均として残る、と考えるわけである。しかしながら、この考え方はいくつかの問題点がある。(Ga-Mn)As では、局在スピンと伝導電子間相互作用 J が leV 程度である。したがって、RKKY 相互作用を導出する際の仮定、 $E_{\rm F} >> J$  が満たされない。また RKKY 相互作用では、実験で観測されているような高キュリー温度は実現されないのが通常である。

そこで我々は、フェルミ準位が価電子バンド上端近傍に位置し、同時に不純物状態がそ

の近傍に形成されることを考慮して次のような考え方を提唱した。↓スピン状態の結合軌 道が価電子帯上端に位置していることは、このエネルギー近傍の電子状態が大きく変化し ていることを意味する。この電子状態の変化により RKKY 的長距離相互作用が増強される という考え方である。これにより、RKKY 模型を用いて解析された *s-d* 相互作用の大きな 値が説明されることになる。Mn イオン間の相互作用は、2つの Mn イオンの存在による 電子状態の変化を通して共鳴的に生じる結果、大きな強磁性的結合が現れる。この理由で この機構を2重共鳴機構と呼んでいる。この考え方の長所は、金属的性質を示さない低濃 度領域の強磁性が説明できる点である。

このような考え方に基づき、図 19 の価電子帯近傍のみを切り出した模型を用いて、キュ リー温度の組成依存性を計算した。その結果を図 20 に示す。パラメーターの値には多少任

意性があるが、実験結果と矛盾しない結果が得 られる。この計算では、不純物の空間的分布は パーコレーション理論で取り入れ、さらに再隣 接格子点上の不純物スピン間の反強磁性的相互 作用を仮定している。

以上、希薄強磁性半導体における強磁性発現 機構を、不純物の電子状態の計算に基づいて検 討した。半導体価電子帯上端近傍に不純物準位 が形成され、同時にフェルミ準位がそのエネル ギー位置に存在していることが、長距離強磁性 相互作用の出現にとって重要な役割を果たして いることが示された。



図 20 キュリー温度の組成依存性の計算値(黒 印,異なる2つのパラメーター値が用いられて いる.)と実験値(赤丸,と青三角)

### 3.4.5 スピン軌道相互作用と伝導

半導体における価電子帯上部ではスピン軌道相互作用のためバンド分裂が生じている。 ここまでの研究報告においては、このスピン軌道相互作用を無視してきた。フェルミ準位 が価電子帯上端近傍に位置する p 型半導体では、伝導特性に及ぼすスピン軌道相互作用の

効果を取り入れる必要がある。しかしながら、一般的取り扱いは複雑であるので、まず単純な2次元電子ガス(2DEG)におけるスピン軌道相互作用を取り扱うことにする。

2DEG では薄膜に垂直方向に非一様な電荷分布が存在し、 このため内部電界が生じる。内部電界の空間変化のため 相対論効果としてスピン軌道相互作用が生じる。このよ うなスピン軌道相互作用は Rashba スピン相互作用と呼 ばれる。この系の固有状態は図 21 に示したようにスピン 分裂する。このスピン分裂の様子は外部磁場によるゼー マン分裂の様子とは異なる。



図 21 Rashba 型スピン軌道相互 作用を有する 2 次元電子ガスの 固有状態

このような特異な電子状態を有する系の伝導特性、特に電子散乱の効果は自明ではない。 散乱の効果が δ 関数的な不純物ポテンシャルの為に生じる場合には、通常いわゆるバーテ ックス補正は電気伝導に寄与しないことが知られている。しかしながらスピン軌道相互作 用が存在する場合には、単純ではない。以下、Rashba 型のスピン軌道相互作用が存在する 2 次元電子ガスに対し、電気伝導度、電流によるスピン蓄積、スピンホール効果の定式化 を行い、その特徴を論じる。

2次元電子ガスにおける拡散伝導領域での電気伝導度

不純物ポテンシャルとして等方的なδ関数的ポテンシャルを導入する。電気伝導度は久 保公式を用いて計算する。ボルン近似の範囲内で、電流保存則を満たすようにバーテック ス補正を求めると電気伝導度は、

# $\sigma_{xx} = \sigma_D + e^2 D \tau \lambda^2$

と求まる。ここで σ<sub>D</sub> はドルーデの電気伝導度であり、D および τ は各々2DEG におけるフ エルミ準位での状態密度と緩和時間である。電気伝導度がスピン軌道相互作用λの2 乗に 比例して増加することがわかる。多重散乱を正確に取り入れている数値シミュレーション でも同様の結果が得られている。

### スピン蓄積

Rashba型スピン軌道相互作用の存在する2DEGに対して、 ソース・ドレイン電流の存在する非平衡状態において、スピ ン蓄積が存在することが古くからロシアのグループにより調 べられている。このスピン蓄積は、試料全体に一様に生じる 面内磁化である。この結果はグリーン関数表示の久保公式を 用いた計算により、我々によって次のように与えられること が確かめられている。

$$\langle s_{y} \rangle = 2\tau eED\lambda$$

ここで、Eはソース・ドレイン電場である。

スピン蓄積の機構は次のように説明される。平衡状態では、

フェルミ円上のスピンは全体として打ち消しあっている。電場が印加され、フェルミ円が 図 22 のようにシフトすると y 方向を向くスピンの数が多くなる。このため非平衡状態で面 内磁化が生じるわけである。

スピンホール効果

強磁性体に一様電場 E を印加して電流を流し、同時に電流と垂直方向に磁場 B を加える と、 $E \times B$  で決まる方向に電位差が生じ、電流が誘起される。その抵抗はホール抵抗と呼 ばれ、正常ホール効果と異常ホール効果からなる。正常ホール効果は、外部電場と外部磁 場の外積で決まる方向に、電子がローレンツ力によりドリフト運動するために生じる。異 常ホール効果の原因は結晶内のスピン軌道相互作用と不純物散乱にあるとされている。散 乱機構として Skew Scattering (SS)、Side Jump (SJ) が提案されている。SS の散乱機構で は、上向き (↑) スピン、下向き (↓) スピン電子の散乱確率が異なり、その結果各々の 電子が逆方向に散乱される。SJ では、散乱時に電子の軌跡がシフトする。このシフトがス



# **Electric field** 図 22 外部電場を印加した場合 のフェルミ面のシフトのよう す.

ピン方向に依存するため、ホール電流が生じると理解されている。

強磁性体では磁化が存在するため、それぞれ逆方向に散乱される↑スピン電子と↓スピン電子の個数が異なる。したがって全体として電荷の移動が生じ、ホール効果として観測される。常磁性体では、↑スピンと↓スピンの電子数が同数であるため、電荷に関するホール電流は消失するが、↑スピンと↓スピン電子はやはり逆方向にドリフトする。これがスピンホール効果(SHE)である。この考え方ではスピン軌道相互作用と不純物等による散乱とがスピンホール効果の起源となっている。この意味でこの SHE は extrinsic SHE と呼ばれることになる。

最近 2 次元電子ガス(2 DEG)のバリスティック伝導領域において、Rashba 項と呼ばれるスピン軌道相互作用により、スピンホール伝導度が  $\sigma_{xy} = e/8\pi$  という一定値になることが指摘されている。このような SHE は不純物散乱によらないものであり、intrinsic SHE と呼ばれる。SHE は↑スピン電子と↓スピン電子が、それぞれ逆方向に同じ量だけ運動するものであり、 $\sigma_z$ スピンのホール電流となっている。

Rashba 型スピン軌道相互作用を含む 2DEG における intrinsic SHE は次のように理解され ている。外部電場が印加されない平衡状態では、伝導電子のスピン*S*の向きは、その電子 の波数ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  に垂直となっている(かつ面内である)。また、内部電界のため 有効磁場が、波数ベクトルに垂直な方向、かつスピンベクトルと平行方向に加わっている。 ここで外部電場を印加すると、電子が運動量を受け取り、波数ベクトルの方向が変化する。 このため*S* と有効磁場とが平行とならず、スピンはトルクをうけ*S* は*z* 方向に傾くことに なる。  $k_y > 0$ における傾きの符号と、 $k_y < 0$ における傾きの符号は逆となっており、この 結果 $\sigma_z$  スピンが y 方向に各々逆方向に運動することになる。

### 電子散乱の効果

ホール伝導を計算する場合には、スピン軌道相互作用と不純物ポテンシャルを摂動とし て取り扱うのが通常である。これが上述した extrinsic SHE を与える。これに対して、Rashba 項のような単純なスピン軌道相互作用に対しては、これを固有関数に取り入れ、不純物ポ テンシャルのみを摂動としてホール伝導度が計算できる。我々はこのような計算を実行し、 電気伝導度に対するバーテックス補正により、スピンホール伝導度が恒等的にゼロとなる ことを示した。このバーテックス補正項は電流保存を満たすように課せられている条件で もあり、理論計算上重要ではあるが、必ずしも今までの理論計算に取り入れられていると は限らない。この結果は他の幾つかのグループにより確認されている。

Intrinsic SHE が散乱の効果により消失するという結果は、スピン軌道相互作用の型に依存することが報告されている。スピン軌道相互作用は一般に電子の波数に依存する。 Rashba 項ではの k の1次に比例し、その結果電流演算子に対するスピン軌道相互作用の 寄与は定数となる。スピン軌道 SO 相互作用が k の2次以上となる場合には、伝導度に対 するバーテックス補正そのものがゼロとなり、intrinsic SHE は有限値を持つことが指摘さ れている。このように伝導特性に対するスピン軌道相互作用の効果は特徴的なものである。 今後、さらに理論的研究を進める必要がある。

↑スピン電子と↓スピン電子が逆方向に移動するため、一方の端では↑スピン電子が貯

まり、他方の端では↓電子が貯まる。その結果スピン蓄積が生じるが、その磁化の向きは、 試料の両側端で逆向きになる。試料両側端におけるスピン蓄積を Faraday 効果や、LED を 用いて測定する試みが最近なされている。

Rashba型スピン軌道相互作用を含む2次元電子ガスの拡散伝導の特性を、久保公式を用いてボルン近似の範囲内で計算した。電流保存則を満たすように、電子散乱の効果を自己 無撞着に取り入れた点が特徴である。得られた結果は以下のとおりである。

- 電場方向の電流に対する電気伝導度が、通常のドルーデ項とスピン軌道相互作用の2乗
   に比例する項からなることが示された。
- 電場によって一様な面内磁化が誘起されることが線形応答の理論の枠組みで確認された。
- 散乱の無い場合には、定数として得られていたスピンホール伝導度が、散乱の効果を取り入れることにより消失することが示された。

3.4.6 ヘテロ接合系の理論研究のインパクト

本研究では、半金属を用いた接合系の電子状態、電気伝導と機能に関する研究に加えて、 希薄強磁性半導体の電子状態と機能、およびスピン軌道相互作用が伝導現象に及ぼす効果 について理論的に調べてきた。これらの研究の成果とインパクトは以下のとおりである。

強磁性金属/半金属/強磁性金属接合における磁気抵抗効果を調べた研究においては、半 金属の特徴的電子状態を反映して、金属と半金属のフェルミ面の整合・不整合が磁気抵抗 効果に大きな効果をもたらすことを明らかにした。半金属を用いた強磁性接合はこれまで、 世界的にみても実験的・理論的に検討された例はなく、半金属接合の意義を理論的に論じ た発表論文(A. Watanabe et al. JJAP 43, 540 (2004))は、スピンエレクトロニクスの分野におい て大きな貢献をしたと判断している。この研究成果は、ICM2003(Rome)における口頭発表 論文に選ばれている。また、日本金属学会 2004 年秋季大会のシンポジウム講演(招待講演) においてもその成果を報告した。

半金属を用いた接合を実現させ、その機能を抽出するためには、現実的電子状態を取り 入れた計算が不可欠となる。とくに格子整合性が良い半導体との接合がすでに作製され伝 導特性の測定がなされており、詳しい理論解析が要求されている。半金属 GdAs と半導体 GaAs からなる接合系における研究は、その電子状態、特にバンドギャップ近傍に形成さ れる界面状態が電子状態と接合系コンダクタンスに及ぼす効果を徹底的に調べたものであ る。そこでは界面状態の形成されるエネルギー領域、その広がり等を明らかにしている。 本研究の最も特徴的な点は、電気伝導が界面状態を介して担われる場合のコンダクタンス の特性を明らかにした点である。接合系を構成する物質のバルクの電子状態のみでは予測 できない効果が現われ得ることを明確に示している。これらの研究成果は、平成 15、16 年度に得られたものであり、これまで部分的に報告したのみである(J.Inoue et al. J. Phys. Condens. Matter 16, S5563(2004)、および Conference on Nanospintronics for Device Application 招待講演)。このような研究報告は世界的にも見当たらず、早急な論文発表を予定している。 接合系の伝導特性を実験と比較すること、ないしは理論予測するためには、現実的電子 状態のみならず、電子散乱の効果を計算に取り入れる必要がある。単結晶接合においても、 格子不整合による結晶転移や歪などが散乱の原因となるからである。この両者を取り入れ た量子論的計算、シミュレーションを精度良く(電流保存則を満たすように)実行できる グループは世界的に他に見当たらない。本プロジェクトにおいては、半導体を用いた接合 系に対するプログラムコードの完成を目指した。現時点で2次元グラファイト構造(sp<sup>3</sup> 電 子状態を持つ点では半導体と同じである)に対する計算が終了し、予測とおりの結果が得ら れている。なお、BCC構造を有する接合系のプログラムコードは完成しており、MgO を 絶縁層とする強磁性トンネル接合の磁気抵抗効果が計算されている。これについては鈴木 チームの成果を参照されたい。

このような計算が単純ではない理由は、乱れが存在するため、運動量空間ではなく実空 間での計算を行わねばならない点にある。その際、グリーン関数の逆行列を何度も計算し なければならないが、その行列のサイズが計算機のメモリサイズにより制限される。行列 サイズは接合系断面積内の原子数×軌道数の2乗で決まる。現時点でWSを用いて計算可 能な断面積は、20×20原子数程度である。しかしながら、基本コードが完成されているの で、今後は大メモリ計算機や並列計算機の使用など技術的問題を解決することで、デバイ ス設計に利用できる大規模計算を可能としたい。

半金属を用いる接合系に機能を付加するには、半金属/強磁性金属接合を取り上げるのが 有効な方法である。しかしながら、半金属と半導体の格子整合が良いことを考えると、通 常の強磁性金属のかわりに強磁性半導体を用いることが考えられる。強磁性半導体を接合 系に用いるには、強磁性を発現させている磁性不純物の電子状態と磁性発現機構を明らか にしておく必要がある。この問題に一つの解答を与えた点は、本プロジェクトの重要な研 究成果である。この研究成果は PRL(J. Inoue et al., PRL85, 4610(2000))に掲載され、これまで 50 件近く引用されている。また、International Workshop on Ferromagnet-Semiconductor Nanostructure (Regensburg, 2001)と Dynamic Properties of Solids XXXIX (Trieste, 2003)の招待 講演で研究成果が報告されている。なお、強磁性半導体との接合系のコンダクタンスの計 算における重要な問題として、伝導電子と局在スピンとの相互作用の取り扱い方がある。 この点については、すでにモデル計算が本プロジェクトによりなされている(J. Inoue et al., PRB 65, 104433(2002))。 その結果、スピン反転散乱の寄与はそれほど大きくないことが明 らかにされている。

フェルミ準位が価電子帯上端近傍に位置する p 型半導体では、磁性や伝導特性に及ぼす スピン軌道相互作用の効果を取り入れる必要がある。その手始めとして、2次元電子ガス の伝導特性に及ぼすスピン軌道相互作用の効果を取り扱った。ごく最近、永久スピンホー ル効果など、スピン軌道相互作用に起因する特異な伝導現象が理論的に予測され、その実 験的検証が進められている。スピン軌道相互作用に起因するスピンホール効果やスピン蓄 積は、電場を印加するのみでスピンの自由度を引き出すことができる。この意味でスピン エレクトロニクスの分野において注目されている現象である。本プロジェクトにおいては、 拡散伝導領域にある2次元電子ガスの電気伝導度、スピン蓄積、スピンホール効果の定式 化を、線形応答理論を用いて行った。研究成果は PRB(J. Inoue et al., PRB67, 033104(2003), J. Inoue et al., PRB70, 140406R(2004))に掲載されている。PRB67(2003)に掲載された論文はすで に20回以上引用されそのインパクトの高さを物語っている。PRB70(2004)に掲載された論 文は、バリスティック伝導領域では定数として与えられたスピンホール伝導度が電子散乱 により消失してしまうことを示したものである。この結果は論文公表以前からメールによ り世界中の議論のまととなり、Cond/mat などのプレプリント誌において、その正否を論じ る発表が10件近くなされている。現在では、我々の得た結果は他の研究者にも確認され、 その正しさが認められるに至っている。このように、2次元電子ガスにおける伝導現象の 研究成果は、スピンエレクトロニクス分野において世界から注目されるものとなっており、 平成17年度に韓国、香港で招待講演を行う予定となっている。 3.5.1 金ナノクラスターの作製・サイズ分離

Brustらによって提案された、水-油相界面での金イオン還元法において、反応条件 (温度、反応時間)を制御することにより、粒径1.5nm以下に分布を持つ金ナノ粒子を 調製した。本方法では、あらかじめテトラオクチルアンモニウムイオンとの対イオン 形成で有機層に抽出した塩化金酸イオンを、チオールの存在下でゼロ価まで還元し、 金原子が凝集する過程で生じるナノクラスターの表面をチオールで保護することによ り安定化する。抽出および、還元・凝集に関する化学式を式(3.5.1)および(3.5.2) に示す。また、図1には、作製した金ナノクラスターの典型的なTEM写真を示す。粒径

 $AuCl4^{-}(aq.) + N(C_8H_{17})_4^{+}(tol.)$ 

# $\longrightarrow$ N(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>AuCl<sub>4</sub><sup>-(tol.)</sup> ···(3.5.1)

m AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>(tol.) + nRSH(tol.)+3me<sup>-</sup>

 $\rightarrow$  4mCl<sup>-</sup>(aq.) + [Au<sub>m</sub>(RSH)<sub>n</sub>](tol.)  $\rightarrow$  (3.5.2)

3~5nm程度の粒子が主として生成していることがわかる。

本研究では、電子準位の離散化が期待できる、粒径約2nm以下のクラスターが必要で あるので、合成に用いるチオールの種類、および還元時の温度を変化させることで、 そのような微小クラスターを作製することを試みた。還元剤には水素化ホウ素ナトリ ウムを用いた。図2に還元温度40℃で、鎖長の異なるアルカンチオールを用いて作製し た、チオール保護金クラスターのMALDI-TOF Massスペクトルを示す。上からオクタデ カンチオール (DDT、炭素数18)、ドデカンチオール (DDT、炭素数12)、ヘキサンチ オール (HT、炭素数6)を用いた場合である。HTを用いた場合には、粒子径が大きく



図1 チオール保護金クラスターの TEM 写真の例

2(60kDa) ~2.5(≈110kDa) nmにかけてテールが見られるが、炭素数12以上では粒径2nm 以下の微小なクラスターが大部分を占めることが分かる。この原因としては、鎖長が 長くなると保護の程度が増すこと、また、アルキル鎖どうしの立体障害が大きくなり、 より曲率の大きい(粒径の小さい)粒子が生成しやすくなることが考えられる。

図3には、ドデカンチオールを用いて、還元時の温度を変化させた場合に生成する、 金クラスターのレーザー脱離質量スペクトルを示す。温度の降下ともに、分布が低質 量側にシフトしていることが分かる。このことは、主として金の核生成と成長過程に 起因すると考えられる。0℃においては12k付近に極大が表れている。この質量数は、 粒径約1.1nmで、金原子数としては50個程度である。さらに小さなクラスターを得る場 合には、より低温にすることが必要である。

以上の予備的結果をふまえ、以後、ドデカンチオール(DDT)を用いて、低温で還元 することにより、微小サイズの金クラスターを作製した。図1の結果からわかるように、 オクタデカンチオール(ODT)を用いても、DDTと同程度の粒径のクラスターが得られ ると推察できるが、溶媒として用いるトルエンへの溶解度の点でDDTのほうが適してい る。なお、0℃以下の低温においては、還元剤の溶媒として、エタノールを用いた。



図2 異なる鎖長のアルキルチオールを用い て作製した金クラスターの質量スペクトル

図3 還元温度を変化させた場合に生成す る金クラスターの質量スペクトル

上述のように作製条件を変化させることにより、平均粒径の異なるクラスターを作製 することができたが、図2および3からも分かるように、クラスターの質量分布には構 造が見られる。すなわち、いくつかの安定サイズのクラスターの混合物になっている 可能性が高い。そこで、分別沈殿法を用いることにより、クラスターの精製をおこな った。初めに適当な濃度の金クラスタートルエン溶液(典型的には5g/L)を調製し、 体積比でトルエン溶媒の0.1に相当するアセトニトリルを加え、撹拌するとわずかに沈 殿が生じる。この沈殿を遠心分離し、さらに溶液分にアセトニトリルを加えて沈殿を 得る。この操作を順次繰り返すことにより、クラスターを精製した。精製過程で分別 した沈殿物の質量スペクトルの例を、図4に示す。最上段のスペクトルが分別前の試料



図4 分別沈殿によるクラスター精製の例

のマススペクトルである。5.5, 9.5, 14および22kDaにピークがあることがわかる。こ の溶液にアセトニトリルを順次加えた場合に生じる沈殿物のマススペクトルがその下 に示してある。図より明らかなように、粒子間相互作用の大きい、粒径の大きなクラ スターから順に析出してくる。トルエンとアセトニトリルの比が10:12および10:24の 場合の沈殿物では、9.5kおよび5.5Kのピークに相当するクラスターが純度よく分離さ れていることがわかる。さらに生成物の純度を高める場合には、これらの沈殿をトル エンに再溶解し、上述の操作を繰り返す。図5には、そのような方法で精製した粒子の 光吸収スペクトルの例を示す。図4に示した試料とは異なるが、一度目の分別沈殿で、 大ざっぱに分別したものを、さらに分別精製した場合の例である。分別が進むにつれ て、吸収スペクトルに構造が現れくることが分かる。最も下段に示されているスペク トルに対応するクラスターは、28個程度の金原子からなることが質量分析より分かっ た。このあたりの原子数になると、バルク状態での金属的な性質とは大きく異なり、 電子準位が離散化していることがうかがえる。

本研究では、最終的に原子数28,42,71,142個の金クラスターを選別することが出 来た。いくつかの試料のレーザー脱離質量スペクトルを図6に示す。図4のものと比べ ると、サイズ単分散性が極めて高いことが分かるが、質量ピークは一定の幅を持って いる。このことに関しては、生成物が構成原子数の異なる何種類かのクラスターの混 合物である、あるいは、親イオンのフラグメンテーションによって質量ピークが広が っている可能性が考えられる。チオール保護金クラスターのレーザー脱離イオン化に おいては、アルキル基のC-S結合が解裂し、AuxSyに帰属される質量ピークが観測され ることが知られている。C-S結合は一般的に、2.8eV程度の結合エネルギーを持つこと が知られている。これに対し、金の原子一個あたり凝集エネルギーはバルクで3.8eV、 ダイマーで2.3eVであり、C-S結合のエネルギーと近い。光エネルギーによる、効率の 高いC-S結合解裂については、メカニズムはよく分かっていないが、結合エネルギーの 比較だけからは、金の脱離も充分起こりうる、と考えられる。

図7には、図6の質量スペクトルに対応する試料の光吸収スペクトルを示した。142 個程度の原子数からなるクラスターの吸収スペクトルには、金超微粒子のスペクトル



図5 分別沈殿過程で生じた沈殿物の光吸収スペクトル

に一般的に見られる、表面プラズモンによる、幅広い吸収帯がわずかに見られる。こ れに対し、構成原子数が48個程度になると、表面プラズモンの吸収帯が消失する。さ らにサイズが小さくなり、28原子程度になると、電子準位の離散化に起因して、吸収 スペクトルに構造が現れた。このことから、金クラスターの構成原子数が100個程度以 下になると、金属的な電子状態から、分子的なものへ移行することがわかった。


図6 サイズ選別した金クラスターのマススペクトル



図7 サイズ選別した金クラスター溶液の光吸収スペクトル

3.5.2 ナノクラスターのサイズ評価法の確立

ナノクラスターのサイズ分布を正しく評価するためには、非破壊かつ、統計的な誤 差を無視できる程度のサンプリングが可能な方法が望まれる。ナノサイズの金属超微 粒子の場合、TEM観察像中の粒子径を数百〜千程度サンプリングする方法が一般的であ るが、像中の個々の粒子形状が一定でないこと、電子ビームの照射により粒子が融合 してしまう可能性があること、また、サンプリング数が限られるなど問題点は多い。

我々は、TEMに対する相補的なサイズ分布の評価手段として、プラズマ脱離(PD)およ びレーザー脱離(LD)-質量分析手法の導入を試みた。前者に関しては、産業技術総合研 究所中部センターのタンデム型イオン加速器付設のビームラインに、分析システムを 構築した。また、後者に関しては、ブルカー・ダルトニクス社製Autoflexを用いた。

3.5.2.1 PD-MS システムの構築と分析例

MeV領域のエネルギーの重イオンを試料に照射すると、試料表面の構成原子、分子、 高分子、クラスター等が放出される。これらを質量分析することにより、試料の成分 分析をおこなうことが出来る(Plasma Desorption Mass Spectrometry, PDMS)。KeV 領域のエネルギーのイオンを用いる通常のSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 過程では、入射イオンと標的原子との衝突に由来して二次イオンが生成されるが、PD 過程では電子による減速(Electronic Stopping Power)に由来して二次イオンが生成す る(図8)。このため、二次イオンとして放出される粒子が比較的破壊されず、本来の 大きさを保ったまま分析をおこなえるという特徴がある。装置は産業技術総合研究所 中部センターに既存のビームラインにPDMS測定系を設計、製作した。



図8 高エネルギーイオンの阻止能



図 9 PD-MS 装置のブロック図

ビームラインに弾性散乱真空槽を設置し、45度方向に設置された弾性散乱ビームポー トを経てPDMS真空槽を設置した。その中に、Start Channel plate Detector (CPD)、 Solid State Detector (SSD)、TOF管、Stop CPD を設置した(図9)。弾性散乱ビーム を用いることで、ビーム電流を適切な値にまで減らし、弾性散乱ターゲットの種類や 厚さを変えることで、ビームのエネルギーを、加速器の条件を変えることなく、変化 させることができる。金箔のターゲットにより弾性散乱された6価のシリコンイオンビ ーム(エネルギー:11.2MeV)はPDMSの一次イオンビームとして、最初に金を蒸着した ポリビニルフォルマール(FORMVAR)膜を通過し、電子を発生させる。この電子はStart CPDで 検出され、スタート信号を発生する。続いて一次イオンビームは+/-10kVに昇圧 された試料膜(金を蒸着したMylerフィルム上に試料を塗布)を貫通し、SSDで検出さ れる。一次ビームが貫通する際に試料表面から放出された二次イオンは、加速電場

(+/-10kV)により一定の運動エネルギーを与えられ、TOF管の一定距離を飛行し、Stop CPDでStop 信号が作られる。SSDのTiming信号とStart CPDのTiming信号のコインシデ ンスをとることにより高い時間分解能で、Start信号を得ることができる。更に、試料 に照射粒子ビームが入射した際に、複数個の二次イオンが放出されるので、それら全 ての飛行時間を測定することが必要なため、Multistop Time-to-Digital Converter (TDC)をTOF測定に用いた。C60を用いた分析試験では、質量数720において、質量分解 能1000が得られた。図10および11には、タンデム型イオン加速器とPDMS分析チェンバ ーの実体写真を示す。

本装置を用いて得られた、チオール保護金クラスターの質量スペクトルを図12に



図 10 1.7MV タンデム型イオン加速器



図 11 PDMS 分析チェンバー内部の写真

示す。クラスターは還元温度273、および313K、また、還元時間1および180分で作製した。スペクトル(a)(還元温度273K,還元時間1分)には、ピークあるいはショルダーが23kDa,43kDaおよび76kDaに現れた。このうち23kDaのショルダーは、過去に報告のある、レーザー脱離質量分析で見られたものと一致する。これに対しスペクトル(b)(還元温度273K,還元時間180分)では、明瞭なピークは観測されず、28kDaおよび55kDaにショルダーが観測された。28kDaのショルダーは、やはり過去のレーザー脱離質量分析の結果と一致する。還元温度が313Kに上昇すると(スペクトル(c))、質量分布の範囲が高質量側に大きくシフトした。このことは作製温度の上昇により、金核の成長が促

進されたことにより説明される。質量スペクトルに現れたピークやショルダーなどの 微細構造は、TEM写真中の限られた粒子数についての計測では観測することが大変難し い。質量分析は、作製条件の変化の生成物に対する影響などを議論する上で大変有用 な情報を与えることが分かる。



図 12 チオール保護金クラスターの PDMS スペクトル (還元温度,時間)=(273K,1min)(a), (273K,180min)(b), (313K,180min)(c)

3.5.2.2 チオール保護金クラスターのレーザー脱離(LD)-質量分析

PD-MSはいわゆるソフトなイオン化質量分析法としての利点を持つが、イオン化効率 が高くないため、測定にかなりの時間を要する。そこで、より簡便な方法である、レ ーザー脱離質量分析法(ブルカーダルトニクス社製Autoflex)を導入した。既にいく つかの結果について3.5.1項で記述したので、本項では、この分析法を用いて得られた 知見のうち、熱処理による粒径増大のメカニズムについて記述する。

既に報告されているように、3nm以上の領域においては四級アンモニウム塩とチオー ルの混合マトリックス中での熱処理により、サイズ単分散性の高い金ナノクラスター を得ることができる。

図13には、テトラオクチルアンモニウムブロミドとドデカンチオールの混合マトリッ クス中、アルゴン雰囲気下で熱処理した、ドデカンチオール保護金クラスターのTEM を示した。熱処理前は、クラスターのコアの粒径2.2nm程度である。130℃で1時間熱処



図13 各熱処理段階での生成物のTEM像

理した粒子のTEM像では、明らかに粒径の増大が確認できる。130℃、3時間の加熱では、 さらに粒径が増大し、サイズの分散が狭くなっているのが分かる。しかしながら、熱 処理前より粒径の小さなクラスターも見られている。140℃で2時間熱処理した試料で は、さらに平均粒径が増大し、微小なクラスターは確認できない。図14には、熱処理 した試料のLD-MASSスペクトルを示した。やはり、熱処理とともに平均粒径が増大する 様子がうかがえる。130℃、1時間と3時間の条件で熱処理した試料のスペクトルに注目 すると、点線で示したあたりのサイズを境に、粒径の大きいものはより大きく、小さ いものはより小さくなっていくように見える。このことは、粒子の成長がオストワル ド熟成的に起こっていることを示唆する。図15に粒子の自由エネルギーのサイズ変化





図15 粒子の自由エネルギーの模式図

を模式的に示す。原子の過飽和状態から粒子が精製するとき、粒子の自由エネルギー は、表面積が増すことによる不安定化項(構成粒子数の2/3乗に比例)と過飽和が緩和 されることによる安定化項(構成粒子数に比例)の和で表される。このため、自由エ ネルギーは、ある粒子径(臨界径)で極大となる。臨界径より小さいクラスターは崩 壊したほうがエネルギー的に有利であり、逆に大きなクラスターは成長する方が有利 である。オストワルド熟成では、臨界径以下の大きさの粒子が崩壊し、生成した原子 が臨界径以上の粒子上に析出することで、粒子の成長が起こる。このような現象は、 これまでも顕微鏡観測より支持されてきたが、顕微鏡観察では検体数が非常に限られ る。今回の結果は、実際に統計的に有意な数の粒子について、そのような成長過程が 起こっていることを示すと言う意味で重要であろう。

3.5.3 ナノコンポジット材料の作製

量子サイズ効果を有する金属ナノクラスターを固体素子として利用するためには、 マトリックスに分散させる必要がある。我々は透明な多孔質材料セラミックスへのナ ノクラスターの担持を試みた。マトリックスとしては、一般的な透光性セラミックス である、シリカを選んだ。金クラスター溶液へのシリカゲルの浸漬により、シリカの 細孔へのクラスターの導入、担持を目指した。担体となるシリカゲルは、オルト珪酸 メチルの加水分解(式3.5.3)および縮合(式3.5.4aおよびb)により、3次元ポリマ

Si(OMe)<sub>4</sub> + xH<sub>2</sub>O  

$$\longrightarrow$$
 Si(OH)<sub>2</sub>(OMe)<sub>4-x</sub> + xMeOH  $\cdots$  (3.5.3)

 $\equiv$ Si-OH + HO-Si $\equiv$   $\longrightarrow$   $\equiv$ Si-O-Si $\equiv$  + H<sub>2</sub>O  $\cdots$  (3.5.4a)

 $\equiv$ Si-OH + MeO-Si $\equiv$   $\longrightarrow$   $\equiv$ Si-O-Si $\equiv$  + MeOH  $\cdots$  (3.5.4b)

ーを形成する。原料試薬のモル比、溶液のpHを調製することで、内部に形成される細 孔径分布をある程度コントロールすることができる。得られたバルク体(湿潤ゲル: 細孔に溶媒が満ちている状態)の写真と細孔径分布を図16の(a)(b)にそれぞれ示す。 平均細孔径は20nm程度であることがわかる。保護分子としてドデカンチオールを用い た場合、アルキル基の伸縮状態にもよるが、表面保護層の厚さは1.3nm程度と推察され る、従って、2nmの金コアを持つクラスター全体の直径は5.6nm程度と見積もられる。 すなわち、今回作製したゲルの細孔径に比べると、1/3程度であるので、細孔内への進 入は十分可能であると考えられる。

図17にバルクのウエットゲルをチオール保護金クラスターのトルエン溶液(3mgのド デカンチオール保護金クラスターを50m1のトルエンに溶解させた)に浸漬したときの 経時変化を示す。浸漬前にウエットゲルの溶媒はトルエンに置換してある。ゲルの直 径と厚さはそれぞれ40および10mmである。浸漬直後の写真(a)においては、溶液の中央 に透明なゲルが存在している様子が確認できる。5時間後の写真では、ナノクラスター



図 16 シリカウエットゲルの写真(a) と細孔径分布(b)



図 17 金ナノクラスターのシリカゲルへの吸着 ゲル浸漬直後(a),5時間後(b),57時間後(c)



図18 金クラスターを担持したキセロゲル(a), エアロゲル(b)

がゲルの内部に浸透し、ゲルと溶液の色がほぼ同じ程度になっている。さらに、57時 間後の写真では、驚くべきことに金クラスターはゲルにすべて吸収され、溶液のほう が透明になった。金クラスターがどの程度強固に、シリカ構造に固着しているのかを 簡便に調べるため、超音波洗浄機を用いてトルエン中でゲルを破砕した。その結果、 ゲル自体が粉々に破壊するような条件においても、金クラスターが流出しないことが わかった。図18は金クラスターを吸着したシリカゲルを大気中(a)および超臨界二酸化 炭素中(b)で乾燥させたもの写真である。大気中で乾燥させると、ゲルの体積は1/4 程度に収縮した、キセロゲルを生じた。これに対し、超臨界二酸化炭素を用いた乾燥 では、原理的に気液界面が生じないため収縮が起こらない。このため生成するエアロ ゲルは、溶液中のウエットゲルの状態同様、大きなメソ細孔を有している。エアロゲ ル体の断面を見ると、金クラスターはゲルの内部に均一に分布しているのではなく、 周辺部ほど濃度が高くなっていることが分かる。

吸着の原因を探るため、種々の溶媒中および金属核の粒径を変化させた場合の粒子 の吸着速度を観察した。溶液用の光学吸収セルの中に円柱型のゲルを入れ、溶液の光 吸収強度(500nm)をモニターした。結果を図19に示す。

吸光度の減少が速いものほど、粒子の吸着が速い。図19(a)は溶媒の極性を変化させた 場合の変化である。トルエン(誘電率:2.24)溶媒の場合、20時間程度で吸光度は



図 19 金クラスターの吸着による溶液の吸光度変化 (a)溶媒極性の影響,トルエン(○),トルエン:THF=9:1(×), 7:3(+),5:5(△),トルエン:エタノール=5:5(●),THF(◇),(b)金の 粒径の影響,平均粒径=1.5nm(+),3nm(○),溶媒はトルエン

ほぼゼロに達した。しかしながら、体積比で10%のテトラヒドロフラン(THF、誘電率 8.20)を添加すると、吸着速度は7~8分の1に低下した。さらにTHFの割合を増やしてゆ くと、吸着速度はさらに低下した。同様の効果はエタノール(誘電率:25.0)を加え ることでも現れた。このことより、金クラスターとシリカゲルの間に何らかの電気的 な相互作用が働いていることが示唆される。また、わずか10%のTHFの添加で、吸着速 度が大幅に減少することから、添加の効果は単に媒体の誘電率を変化させるというよ りは、極性分子が吸着サイトをブロックすることにあるように思われる。図19(b)は粒 径の異なる金コアを持つクラスターを用いた場合の吸着速度の比較である。より拡散 の遅い、大きな粒径を持つ粒子の方が吸着が速いことから、大きな粒子ほど表面との 相互作用が大きいこと推察される。また、金の粒径が変化したことで、吸着速度が大 きく変化しているので、金コアの部分が表面との相互作用に大きく寄与しているとも 推察できる。

シリカ表面の状態を調べる目的で、ゲルを粉末状にし、赤外吸収スペクトルを測定 した。結果を図20に示す。今回のゲル作製の条件では、反応式(3.5.3)および(3.5.4) により反応が進行するため、水酸基の場合とメトキシ基である場合が想定される。そ こで、表面残基を同定するために、ヘキサメチルジジラザン(HMD)により表面の撥水処 理を施したものとそうでないものについて、赤外吸収スペクトルを比較した。HMDによ



図 20 上段: ヘキサメチルジシラザン(HMD)の構造と、それによる撥水処理化反応 下段: HMD 処理の有無によるシリカゲルの赤外吸収スペクトルの比較

る処理では、表面がトリメチルシリルエステルで修飾されるため、OH基が消失する。 処理の有無を比較することにより、表面状態に関する情報が得られるはずである。実 線のHMD処理前のスペクトルを見ると、OH基は確認できるものの、CH基の伸縮振動は確 認できない。これに対し、HMD処理を施したゲルの赤外スペクトルでは、CH伸縮振動が 明瞭に見られている。また、HMD処理に伴い、Si-O-Siの伸縮振動に対して、OH振動強 度が相対的に減少している。処理後においてもOH伸縮振動が見られるのは、ゲルの二 次粒子の内部に取り込まれているOH基が残るためであると考えられる。この結果より、 定性的ではあるが、今回作製したシリカゲルの表面は、OH基が大部分を占めていると 推察できる。

以上の結果より金ナノクラスターのシリカ骨格への吸着については、シリカ表面に 存在する水酸基の双極子が金コアを分極させることによる引力相互作用が重要であろ うと考えられる。図19(b)にあるように、金の粒径大きなもののほうが、吸着速度が大 きいのは、分極率が大きくなるためであると考えられる。



図 21 極性の異なる溶媒中で金クラスターを吸着させたゲルの断面写真、 トルエン(a),トルエン:THF=1:1(b),THF(c)

00
-

図 22 金クラスターで表面修飾したシリカゲルビーズと無修飾のビーズによる三角配列

図18(b)に見られるように、トルエン中でバルクゲルに吸着した金クラスターは周辺 部に偏在している。この分散状態は、溶媒の極性を変えるだけで制御できることが見 いだされた。図21は、トルエン、トルエン:THF=1:1,THFの溶媒中で少量の金クラスタ ーを吸着させた、シリカウエットゲルの断面の写真である。(a)のトルエン中では、ゲ ルの表層のみに金クラスターが存在していることが分かる。これに対し(c)のTHF中で はほぼ均一にクラスターが分散していることが分かる。(b)の混合溶媒中においては、 周辺部から内部にかけて、濃度の勾配が生じていることが見て取れる。このように、 クラスターと表面との相互作用の程度を調節することによって、バルクゲル内部での 分散状態を変えられることが分かった。図22は同様の手法を利用してシリカゲルビー ズを金クラスターで表面修飾した例である。白く見えるのが無修飾、茶色に見えるの が修飾したビーズである。このように修飾したビーズを用いることで、フォトニック バンドを変調させるなど、様々な応用が考えられるかもしれない。

以上に記述したような、吸着法を利用してサイズ選別した金クラスターを担持した ゲル体の光吸収スペクトルを溶液中のものと比較した結果を図23に示す。平均粒径 2.5nmで、標準偏差0.26nmのよくサイズ選別されたクラスターを用いた。トルエン溶液 中では、表面プラズモンの共鳴吸収が515nm付近を頂点として現れている。これに対し て、シリカゲル中では、吸収帯が30nm程度長波長側にシフトしてる。媒体中では、ク ラスターと媒体の誘電関数の値が異なるため、クラスターは入射した電場ではなく、 それぞれの誘電関数に依存した、局所電場を感じる。この効果で、媒体の屈折率に応 じて、プラズモンの共鳴吸収のシフトが起こることが知られている。



図 23 サイズ単分散 Au クラスター(2.5nm)の光吸収スペクトル トルエン溶液とシリカゲル中

図24には、種々のサイズの金クラスターを担持したシリカゲルの吸収スペクトルを 示す。平均粒径の増大に伴って、プラズモンの共鳴吸収の増大が見られている。興味 深いことに、共鳴位置のシフトがサイズに応じて単調には変化していないように見え



図 24 種々のサイズのクラスターを担持したシリカゲルの光吸収スペクトル



グルタチオン (還元型)



図 25 28 原子程度の金クラスターを担持した複合ゲル体

る。プラズモン吸収がバンド内およびバンド間の電子遷移とオーバーラップしている ので、今後、詳細な検討が必要である。

以上に記述した作製方法は、クラスターとマトリックスをあらかじめ別々に作製し、 吸着により担持をおこなうため、バルク体内部でクラスターの分布が不均一になりが ちであること、作製に時間が掛かる、等の欠点があり、とくに、収量の低い微小クラ スターの担持にはあまり適していない。そこで、水溶性の微小クラスターを作製し、 ゲルの作製過程で添加する方法を模索した。保護剤にはグルタチオンを用いた。生成 した粒子はアルコールに対する溶解性があまり高くないので、添加量には制限がある が、図25に示すような、担持体を作製することができた。金クラスターは原子数30個 程度である。光学的な評価は今後の課題として残った。

3.5.4 量子ナノ金属粒子材料創製研究のインパクト

現状のナノテクノロジー技術を見た場合、数nmレベの加工技術、および粒子作製技術が大きな課題となっている。この延長線上で考えれば、やがて数(十)年後には、 原子数レベルでの制御技術が必要になろうことは想像に難くない。3.5.2項に記述した ような質量分析手法は原子数レベルでの材料評価には必要不可欠なツールになる可能 性が高い。本研究は、それに先駆けて、ナノ粒子への質量分析の応用を目指したと言 う点で意義深いものであろう。PDMSシステムの構築とそれを用いた、金ナノ粒子の分 析に関しては、Euro. Phys. J D に発表した。

3.5.3項のナノコンポジット材料の作製手法は、やはり将来、原子数レベルで制御し たクラスター材料をいかにして、その性質を失うことなく固体材料に担持するか、と 言う問題に対するひとつの指針を示すものになりうると考えられる。本研究で開発し た方法は、複雑な化学的処理を用いることなしに、ナノクラスターと多孔質ゲルとを 複合化するもので、応用の幅も広い。金クラスターの多孔質シリカへの担持法に関し ては、Adv. Mater. 等の論文誌で発表した。本方法を利用して、担持金触媒を作製し たところ、従来の最高性能のものに匹敵するような、高い活性を持つ触媒材料が得ら れた(この内容については、Appl. Catal. A-Gen等において発表した)。クラスター に特有な、電子レベルの離散化を利用した、新規な光触媒の創製への展開も考えられ る。

(名古屋大学 中村新男)

3.6.1 金ナノクラスターの量子サイズ効果と光学非線形性

金属ナノ粒子の直径が2nm以上では、表面プラズモンによる非線形性の増大効果 が現れる。しかし、この増大効果はサイズの減少とともに減少することが、これま でのわれわれの研究から知られている。一方、応答時間はサイズの減少に従って高 速化することから、より小さいサイズにおいて非線形感受率を増強することが必要 となっている。そこで、量子サイズ効果が現れるクラスター領域のナノ粒子を作製 してその光学応答を調べた。

図1は28(1.0nm)、48(1.2nm)、142個(1.7nm)の金原子からなるクラスターの吸 収スペクトルとその2次微分スペクトルである。金クラスターはドデカンチオール で表面修飾され、特定原子数のクラスターは分別沈殿法により得られた。142原子 の場合、2.4eV近傍に表面プラズモンピークと弱い吸収ピークの存在が2次微分ス ペクトルからわかる。48および28原子の場合、表面プラズモンピークは観測されず、 多数のピーク構造が現れる。これらの吸収ピークはサイズ量子化されたことによっ て生じた*sp*バンド内の離散準位間の遷移(<2eV)と5*d*から*sp*バンドの離散準位へ の遷移(2-3eV)に起因する。この結果から金クラスターは48原子、即ち1.2nm以 下になると量子サイズ効果を発現することが明らかになった。







図 1 28、48、142 原子からなる金クラス ターの吸収スペクトルとその2次微分スペ クトル.矢印は表面プラズモンピークと量 子化準位間の遷移を表す.

図 2 28 原子の金クラスターの吸収スペク トルと非線形感受率の性能指数の分散. チオール分子で修飾された金クラスターの 模式図.

サイズの異なる金クラスターの非線形感受率とその分散をポンプ・プローブ分光に より評価した。図2は28原子の金クラスターの吸収スペクトルとImχ<sup>(3)</sup>/αの分散曲 線を示す。非線形感受率の性能指数であるImχ<sup>(3)</sup>/αは吸収ピークに対応して変化し、 量子化準位に共鳴して感受率が増大することがわかった。しかし、この共鳴増大効 果は吸収ピークで最大になるのではなく、吸収スペクトルの微分形に相当する振る 舞いを示唆している。Imχ<sup>(3)</sup>/αの最大値は7.2×10<sup>-15</sup>esu・cmであり、この性能指数 で比べるならば同一測定条件における直径15nmの金ナノ粒子の値(は7.5×10<sup>-15</sup>es u・cm)と同程度であることを見出した。この結果は、量子サイズ効果によって表 面プラズモン共鳴による増大と同程度の非線形性の増強を得ることが可能である ことを示し、本プロジェクトの当初の目標が達成された。

表面プラズモン共鳴による増大効果から量子サイズ効果による増大効果へのク ロスオーバーを調べることは、ナノ粒子のサイズ制御に基づく材料設計において重 要である。そこで、48原子よりも大きく、表面プラズモン共鳴の現れるサイズであ る2~3nmの金ナノ粒子を作製し、非線形感受率のサイズ依存性を詳細に検討した。 図3はImχ<sup>(3)</sup>/αの金原子数依存性である。28原子から原子数を増加させると性能指 数は減少するが、100~200原子で最小となり原子数の増加ともに増加することがわ

かった。本プロジェクトを始める以前に我々 が行った研究から、表面プラズモン共鳴によ る増大効果はサイズの減少とともに減少す ることが、銀および銅のナノ粒子では知られ ている。表面プラズモン共鳴が現れるサイズ 領域における金ナノ粒子の結果は、この結果 に一致し、局所電場の増大効果はサイズの減 少によって減少することが普遍的に成り立つ ことがわかる。しかし、サイズをさらに小さ くして量子サイズ効果を強く発現させること により局所電場の増大効果と同程度の非線形 性を発現できることが明らかになった。



図3 性能指数 Imχ<sup>(3)</sup>/αの金原子数依存性. ●印は量子サイズ効果が現れるクラスター を示す.

3.6.2 高密度ナノ粒子材料の非線形性増大化

高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 形感受率が増大することが期待される。そこで、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、SiO<sub>2</sub>キャップ層で覆われた金ナノ粒子を作製し た。これらの試料作製はメルボルン大学のMulvaney教授、ヴィーゴ大学Liz-Marza n教授のグループとの共同研究により行われた。Auナノ粒子の直径を15nmとし、Si O<sub>2</sub>キャップ層の厚さを1.5から12nmまで変えた試料を作製した。球形を仮定した場 合、Auナノ粒子の体積占有率 p は0.027から0.66に対応する。図4の挿入図に典型 的な透過電子顕微鏡像を示す。ナノ粒子の単分散であり、SiO<sub>2</sub>キャップ層にAuナノ 粒子が一様に覆われている様子がわかる。

図4は、Si0<sub>2</sub>キャップAuナノ粒子の吸収ス ペクトルを示す。*p*=0.027の場合、表面プラ ズモンバンドが2.36eVに観測される。体積占 有率を増加させると、表面プラズモンバンド はレッドシフトとブロードニングを示す。*p*= 0.66では、表面プラズモン共鳴は1.75eVまで シフトし、スペクトルの幅は低密度の場合に 比べて約4倍に広がる。このような振る舞いは、 高密度領域ではナノ粒子間の相互作用がある ことを示唆する。



フェムト秒ポンプ・プローブ分光により3 次非線形感受率を測定した。ポンプ光の光子 エネルギーは3.12eV、パルス幅は約100fs、パ

図 4 SiO<sub>2</sub>キャップ Au ナノ粒子 の吸収スペクトルと透過電子顕微鏡 像. 矢印は非線形感受率を測定した エネルギーを示す.

ルスエネルギー密度は110-460µJ/cm<sup>2</sup>である。ナノ粒子密度の濃度が低い場合には、 Maxwell-Garnett理論により金属ナノ粒子複合系の非線形感受率が解析される。ポ ンプ光とプローブ光の波長が異なるので、ここで測定される非線形感受率χ<sup>(3)</sup>は次 式で書かれる。

$$\chi^{(3)}(\omega_{probe}) = p \left| f_i(\omega_{pump}) \right|^2 \left| f_i(\omega_{probe}) \right|^2 \chi_m^{(3)}(\omega_{probe})$$
(1)

ここで、
$$\chi_{m}^{(3)}$$
はバルクの非線形感受率、 $f_{1}$ は次式で書かれる局所電場因子である。
$$f_{i}(\omega) = \frac{3\epsilon_{d}(\omega)}{\epsilon_{m}(\omega) + 2\epsilon_{d}(\omega)}$$
(2)

表面プラズモン共鳴において局所電場因子が増大することによって非線形感受率 も増大する。

図5は、ポンプ・プローブ分光によって求められた非線形感受率の虚部の体積占 有率依存性を示す。体積占有率の増加によって

Im $\chi$ <sup>(3)</sup>は増加し、p=0.34で極大を示した後減少 する。p<0.1ではpに比例して増加する。こ れは(1)式から予測される依存性に一致する ことから、体積占有率が低い場合にはIm $\chi$ <sup>(3)</sup>はM axwell-Garnett理論に従って増大することが わかる。このときの増大効果は約6倍である。 しかし、p>0.1では比例よりも大きな依存性 を示す。図中の直線は $p=10^{-4}$ におけるIm $\chi$ <sup>(3)</sup> の値を外挿した値を示し、この直線と実験値と の差は、Maxwell-Garnett理論による増大効果 以外の効果によってIm $\chi$ <sup>(3)</sup>が増大することを示 している。p=0.34におけるIm $\chi$ <sup>(3)</sup>の値は、2.6



図 5 SiO<sub>2</sub>キャップ Au ナノ粒子の Im $\chi^{(3)}$ の体積占有率依存性. 直線は  $p = 10^{-4}$  における Im $\chi^{(3)}$ の値を外挿した値 を示す.

(±1.3)×10<sup>-9</sup>esuであり、バルクの非線形 感受率に比べて約40倍に増大している。こ の増大効果はナノ粒子間の相互作用による と考えられ、その増大因子は約7である。

一方、p > 0.39で観測される $Im\chi^{(3)}$ の値の 減少は、粒子間距離の減少によって表面プ ラズモンによる増大効果が抑えられること によると考えられる。p=0.66におけるナノ 粒子間距離は0.288nmであり、fcc構造のAu の格子定数と同程度である。従って、金属 中の電子がSi0<sub>2</sub>中に浸入することによって、 絶縁体であるSi0<sub>2</sub>実効的な誘電率が変化し、 局所電場の増大が抑えられるために $Im\chi^{(3)}$ が減少すると思われる。

3.6.3 形状制御された金属ナノ粒子の光
 学非線形性



学非線形性 球形の金属ナノ粒子では、双極子モード

図 5 銀ナノプリズムの走査型電子 顕微鏡像(a)、(b)と辺の長さのヒスト グラム.

の表面プラズモン共鳴が支配的であるが、 異方的な形状を持つナノ粒子では、四重極子モードなど高次の表面プラズモン共鳴 が現れる。ここでは、ヴィーゴ大学Liz-Marzan教授のグループと協力して四重極子

モードによる局所電場の増大効果を明らかにする研究を進めた。

硝酸銀の還元反応により生じる銀原子の凝集を利用して銀ナノ粒子を合成した。 溶媒と還元剤として働くN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中に硝酸銀とポリビニル ピロリドン (PVP)を混合することによってナノ粒子が成長し、PVPの濃度により形 状が決まる。図5(a)、(b)は銀ナノ粒子の走査型電子顕微鏡像(SEM)である。SEM 像には、三角柱、多角柱、ロッド形状のナノ粒子が観測されるが、統計的に最も多 い形状は三角柱と角が落ちた三角柱である。ここで三角柱をナノプリズムと呼ぶこ とにする。図5(c)はナノプリズムの辺の長さのヒストグラムである。辺の長さは4 0~90nmの範囲に分布し、ガウス分布を仮定すると平均値は67nm、標準偏差は11nm である。また、原子間力顕微鏡観察から求めたプリズムの厚さは35nmである。

図6はSEM像を測定した試料の吸収スペクトルを示す。3つの吸収帯A、B、D が観測され、吸収帯Aは面内の双極子モード共鳴、Bは面内の四重極子モード共鳴、 Dは厚さ方向の双極子モード共鳴によることがJinらの理論計算との比較からわか った。厚さ方向の四重極子モード共鳴はCのエネルギー近傍に存在するが、明確な ピークとしては観測されなかった。 Maxwell-Garnett理論によれば、双極子 モード共鳴および四重極子共鳴における 吸収係数 $\alpha_D$ 、 $\alpha_Q$ は局所電場因子を使って次 式で与えられる。

$$\alpha_i = p \frac{\omega_i}{nc} \left| f_i \right|^2 \tilde{\mathcal{E}_m}$$
(3)

ここで、i=DまたはQ、cは光速、nは屈折 率、 $f_D$ ( $f_Q$ )は、双極子モード共鳴(四 重極子モード共鳴)における局所電場因 子である。銀ナノ粒子の場合、バンド間 遷移エネルギーは4.3eVであり、表面プラ ズモン共鳴エネルギーとは十分に離れて いるので、 $\varepsilon''_m$ とnはほぼ一定と考えてよい。 従って、双極子モードと四重極子モード の共鳴における吸収係数の比は次式で与 えられる。

$$\frac{\alpha_{\varrho}}{\alpha_{D}} = \frac{\omega_{\varrho}}{\omega_{D}} \frac{\left|f_{\varrho}\right|^{2}}{\left|f_{D}\right|^{2}} \tag{4}$$

この関係式に実験値 $\alpha_q/\alpha_p=0.57$ を代入すると、局所電場因子の比 $f_q/f_b$ として0.67という値が得られた。即ち、四重極子モードによる局所電場因子は、双極子モードのそれの0.67倍である。

次に、フェムト秒ポンプ・プローブ分 光を用いて非線形吸収スペクトルと非線 形感受率を求めた。図7に双極子モード 共鳴近傍における吸収スペクトルと差分 吸収スペクトルを示す。ポンプ光の光子 エネルギーは3.12eVであり、面内の四重 極子モード共鳴に対応する。非線形吸収Δ



図6 銀ナノプリズムの吸収スペクト ル.AとBは面内の双極子と四重極子 モード、CとDは厚さ方向の双極子 と四重極子モードを示す.



図7 銀ナノプリズムの双極子モード近傍 における吸収スペクトルと差分吸収スペ クトル.

αは面内双極子モード共鳴の高エネルギー側で減少、低エネルギー側で増加を示す。 この振る舞いは、この吸収帯のレッドシフトを意味する。吸収の変化は約5psでポ ンプ光照射前の状態にほぼ回復する。

図8は、3.12eVのポンプ光に対するIm $\chi^{(3)}$ の分散と吸収スペクトルを示す。分散 曲線は面内双極子モード共鳴近傍の2.65eVにおいて極小を示し、その感受率の値は  $-(1.6\pm0.2)\times10^{-14}$ esuである。吸収スペクトルとの比較から、面内双極子モードピ ーク( $\omega_p=2.50eV$ )と四重極子モードピーク( $\omega_q=3.12eV$ )におけるIm $\chi^{(3)}$ の値は、-5.7×10<sup>-15</sup>esuと-3.0×10<sup>-15</sup>esuである。ここで、双極子共鳴と四重極子共鳴におけ る非線形感受率Im $\chi^{(3)}$ <sub>p</sub>とIm $\chi^{(3)}$ <sub>o</sub>は次式で書かれる。

$$\chi_{Q}^{(3)} = p f_{Q}^{2} |f_{Q}|^{2} \chi_{m}^{(3)}$$
(5)  
$$\chi_{D}^{(3)} = p f_{D}^{2} |f_{D}|^{2} \chi_{m}^{(3)}$$
(6)

共鳴近傍では、非線形感受率の実 部の値は非常に小さく、虚部が支 配的ある。また、ポンプ光が四重 極子モードに共鳴しているので、 非線形感受率の比Im $\chi^{(3)}_0/Im\chi^{(3)}_D$ は 局所電場因子と次式の関係がある。

 $\operatorname{Im} \chi_{Q}^{(3)} / \operatorname{Im} \chi_{D}^{(3)} \approx f_{Q}^{2} / f_{D}^{2}$  (7) 上式に実験値(0.53)を代入して得 た値は $f_{Q} / f_{D}^{=}$ 0.73であり、この値は 吸収係数の比から求めた値(0.67)



図 8 銀ナノプリズムの Imx<sup>(3)</sup>の分散と吸収 スペクトル.ω<sub>D</sub>とω<sub>Q</sub>は双極子、四重極子モ ードの共鳴周波数を示す.矢印はポンプ光の エネルギーである.

に一致する。従って、非線形感受率からも四重極子モード共鳴における局所電場因 子は双極子モードのそれの約0.7倍であることがわかった。

差分吸収スペクトルの時間変化から非線形応答の時間挙動を調べた。図9は、双極子モード(a)と四重極子モード(b)における差分吸収の時間変化である。双極子モ

ードにおける減衰定数は2.1±0.4ps、四 重極子モードのそれは1.7±0.2psとな り、ほぼ一致することがわかった。金属 ナノ粒子の非線形応答時間は、ポンプ光 で励起されたホットエレクトロンの冷 却過程によって決められているので、表 面プラズモンのモードには依存しない ことが予想される。この結果は、四重極 子モードにおいても同様の緩和過程が 応答時間を支配していることを示して いる。



図 9 銀ナノプリズムの双極子モード(a) と四重極子モード(b)の時間応答.

3.6.4 3次光学非線形性の超高速時間応答

3.6.4A ブリージング振動による非線形応答の高速化

金属ナノ粒子/絶縁体複合材料の非線形性の応答時間は、光パルスで励起された ホットエレクトロンの緩和時間によって決められていることが従来の研究から知 られている。このような応答時間をより高速にするためにはマトリックスも含めた 複合系としての緩和機構を解明することが重要である。応答時間とマトリックス材 料および金属ナノ粒子サイズとの関係を調べる研究を進めた。マトリックスとして 熱伝導率・体積弾性率のなるSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>を選び、直径が3.0から17.5nmであ る金ナノ粒子の非線形光学応答時間の評価を行った。 図10は、直径が3.9nmのAu/SiO<sub>2</sub>複合材 料の吸収スペクトルと差分吸収スペクト ルである。表面プラズモン吸収帯のピー ク近傍で吸収減少、吸収帯の両裾で吸収 増加が観測され、このスペクトルの振る 舞いは表面プラズモン吸収帯のブロード ニングを示している。これはポンプ光に よってAuの金属電子がポンプ光により "ホット"になったことを示唆する。

図11(a)はAu/Si0<sub>2</sub>とAu/Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>複合材料の 非線形応答の時間変化を示す。Au/Si0<sub>2</sub>複 合材料の場合、直径が17.5nmから3.9nm に減少すると応答時間は約5psから2psへ と速くなる。また、Au/Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>複合材料では 直径が4.2nmでもマトリックスがSi0<sub>2</sub>の 場合に比べて応答時間は速い。図12はAu /Si0<sub>2</sub>とAu/Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>複合材料の非線形応答時 間の直径依存性である。マトリックスの 材料に依らず直径の減少に従って応答時 間は速くなるが、Au/Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>複合材料の方が より高速の時間応答を示す。

金属ナノ粒子の応答時間を決めるホッ トエレクトロンの冷却モデルである2温 度モデルに従って計算した応答時間を図 11(b)に示す。直径を20nmから4nmへ変化 させても、応答時間はほとんど変化しな いことがわかる。このモデルでは、金属 の電子系が光励起によってホットになる が、電子-格子相互作用によって電子系 と格子系は熱平衡になり、それに引き続 いてナノ粒子から熱伝導によってマトリ ックスにエネルギーの移動が起こると考 えている。しかし、図11(b)に示されるよ



図 10 Au/SiO<sub>2</sub> 複合材料の吸収スペ クトルと差分吸収スペクトル(直径: 3.9nm).



図 11 (a): Au/SiO<sub>2</sub> と Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料 の非線形応答の時間変化. 直径に依存して 減衰が速くなる.(b): 2 温度モデルによ って計算した電子温度の時間変化. 直径に よる依存性は非常に弱い.

うにこのモデルでは応答時間の直径依存性は説明できない。そこで、ナノ粒子がブリ ージング振動をし、その周波数が直径の逆数に比例することに注目して、このブリー ジング振動による緩和経路を取り入れたモデルを提案した。図13に示されるように光 励起されたホットエレクトロンは電子-格子相互作用により1/ τ<sub>2-T</sub>の緩和レートで 格子系に緩和し、熱伝導によりマトリックスへ緩和する経路とブ リージング振動により直接マトリックス へ緩和する経路(1/τ<sub>b</sub>)で緩和する。こ の緩和レートはナノ粒子とマトリックス の界面状態とマトリックスの体積弾性率 に依存する係数Aの逆数に比例する。この Aの値をフィッティングパラメーターと して応答時間の直径依存性を解析した結 果が図12の実線である。Aを適当な値にと ると実験結果をよく再現することができ、 挿入図に示されるように体積弾性率が大 きいマトリックスほどこのAの値は大き い。即ち、体積弾性率が大きいほど、緩 和レートが大きく応答時間が速くなるこ



図 12 Au/SiO<sub>2</sub>とAu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料 の非線形応答時間の直径依存性.曲線 は新しいモデルによる計算結果を示 す.挿入図はパラメータAの体積弾性 率B依存性である.

とがわかった。このように、サイズの小さいナノ粒子、および体積弾性率の高いマ トリックスを選択すると、非線形時間応答が高速化することを初めて明らかにした。 さらに、この新しいモデルに基づいて応答時間を計算し、超高速化の予測を行っ た。図14の破線で示されるようにバルクフォノンと電子の相互作用による緩和レー トは直径に依らず一定であるが、ブリージング振動による緩和レートは直径の逆数 に比例して増加し、約4nmで上記の緩和レートとほぼ等しくなる。この直径よりも 小さいサイズのナノ粒子の緩和レートは急激に増大し、約1nmでは500fs程度まで高 速化することが明らかになった。



図 13 ホットエレクトロンの緩和経路.ナノ粒子 のフォノンと電子の相互作用および熱伝導による 経路とブリージング振動によって直接マトリック スへエネルギーが散逸する経路がある。

3.6.4B 緩和初期過程と超高速非線形応答

図14 緩和レートの直径依存性.ブリー ジング振動による緩和は直径に依存する が、2温度モデルのよる緩和は直径に依 存しない.

# 上記の研究は100~150fsのパルスレーザー光を用いた研究であるが、より超高速の時間応答と光励起直後の電子緩和ダイナミクスを調べるために25fsのパルスレ ーザー光を用いた研究をエコールポリテクニクのFlytzanis教授のグループと

共同で進めた。

直径26nmの銀ナノ粒子/ガラス複合 材料で観測された透過率変化の時間応 答を図15に示す。図15(a)に見られるよ うに200fs以下の時間領域における時 間変化は、透過率変化を検出するプロ ーブ光の光子エネルギーに依存して異 なる振る舞いを示す。一方、ピコ秒領 域ではΔT/Tの符号は光子エネルギーに よって異なるが、ほぼ同様の減衰挙動 である。このような振る舞いは表面プ ラズモン共鳴による吸収帯の形状が25 fsのポンプ光によって変化しているこ とを示している。スペクトル変化を幅 の広がりとピークエネルギーシフトと して解析し、それぞれの時間変化を求 めた結果が図16である。ブロードニン グΔγは200fs以内に急激に減少し、その 後約800fsの時定数で減少する。この初 期の緩和過程は電子間の衝突によって 電子系が熱平衡に進行する時間に相当 する。吸収ピークシフト $\Delta\Omega_{\mathbb{R}}$ は800fsの 時定数で減少し、これは電子-格子相 互作用による電子系と格子系の熱平衡 化の時間に相当する。先に述べたAuナ ノ粒子複合材料で見られた緩和時間に 比べて、この実験で観測された緩和時 間は速い。このホットエレクトロンの 緩和冷却モデルでは、緩和時間が光パ ルスの強度に依存することになり、強 度が弱いほど応答時間が速くなるとい うことをこの実験結果は示している。 フォトニクスデバイスの応用としてこ のような非線形光学応答を見るならば、



図 15 銀ナノ粒子/ガラス複合材料におけ る透過率変化の時間応答.(a)0~200fs、 (b)0~3ps. 一点鎖線はレーザーパルス波形 を示す.



図 16 表面プラズモン吸収のブロードニン グΔγとレッドシフトΔΩRの時間変化.

制御光の強度が弱いほど非線形信号の応答時間が速くなることを意味している。こ れは金属ナノ粒子複合材料がもつデバイス応用として有利な特徴である。

3.6.4C 銀ナノ粒子/ガラス複合材料の超高速非線形屈折率

金属ナノ粒子/絶縁体複合材料を光スイッチなどに応用する場合、非線形屈折率



図 17 銀ナノ粒子/ガラス複合材料の吸 収スペクトルと差分吸収スペクトル.矢 印はポンプ光のエネルギーを示す.



図 18 銀ナノ粒子/ガラス複合材料にお ける吸収スペクトルのブロードニング ΔWとピークシフトΔPの時間変化.

の値とその応答時間が重要なパラメーターとなる。銀ナノ粒子/ガラス複合材料を 用いて複合材料としての非線形な屈折率と誘電率を評価解析する研究を進めた。 図17は直径 6 nmの銀ナノ粒子の吸収および差分吸収スペクトルである。表面プラズ モンの共鳴励起に対してこの吸収帯のピーク近傍で吸収の減少と低エネルギー側 で吸収の増加を示している。このような振る舞いはスペクトルの広がりとレッドシ フトに起因するので、スペクトル挙動をフィッティング解析することによりブロー ドニングΔWとシフトΔPの成分を求めた。図18は、0.7~2.4mJ/cm<sup>2</sup>のポンプ光強度対 して生じたスペクトルのブロードニングとシフトの時間変化を示す。0.7mJから2. 4mJにポンプ光強度を増加させると、レッドシフトは14から52meVまで増加する。金 ナノ粒子ではブルーシフトからレッドシフトへと変化するので、この振る舞いは銀 ナノ粒子に特徴的である。減衰挙動は2成分であり、速い成分の時定数はポンプ光 強度を弱くすると3.3psから2.0psへ減少する。

表面プラズモン共鳴ピークは、金属とマトリックスの誘電率が次の式を満たす光 周波数ωで起こる。

 $[\varepsilon'_{m}(\omega)+2\varepsilon_{d}(\omega)]^{2}+[\varepsilon''_{m}(\omega)]^{2}=minimum$  (8) ここで、 $\varepsilon'_{m}(\omega) と \varepsilon''_{m}(\omega)$ は金属の誘電率の実部と虚部、 $\varepsilon_{d}(\omega)$ はガラスの誘電率である。表面プラズモン共鳴ピークのシフトは $\varepsilon'_{m}(\omega)$ の変化分 $\Delta \varepsilon'_{m}(\omega)$ に対応するので、 レッドシフトの値から $\Delta \varepsilon'_{m}(\omega)$ の値を求めることができる。各ポンプ光強度に対す る $\Delta \varepsilon'_{m}(\omega)$ の時間変化を図19に示す。ポンプ光強度が2.4mJ/cm<sup>2</sup>の場合、  $\Delta \varepsilon'_{m}(\omega)=+0.44$ となり、誘電率としては-6.29から-5.85への変化に相当する。 $\Delta \varepsilon'_{m}(\omega)$ の時間変化から時定数を求めると、ポンプ光強度が2.4mJ/cm<sup>2</sup>の場合3.5ps、0.7mJ/ cm<sup>2</sup>の場合1.9psになることがわかった。誘電率の変化分から複合材料とし



ての3次非線形感受率の実部Re $\chi^{(3)}$ と非線形屈折率n<sub>2</sub>の値を見積もることができる。 Re $\chi^{(3)}$ =+1.1×10<sup>-11</sup>esu、 $n_2$ =+2.4×10<sup>-10</sup>esuという値が求まった。非線形屈折率n<sub>2</sub> の応答時間は1.9-3.5psである。

3.6.5 3次光学非線形性の周波数応答

非線形感受率の周波数分散は、非線形性の機構解明とデバイス設計の両者に対して 重要な知見である。フェムト秒レーザーパルスを用いたzスキャン法により銀ナノ粒 子/ガラス複合材料の非線形感受率の周波数分散を測定し、金属ナノ粒子複合材料に

特徴的な周波数応答を明らかにする研究 を進めた。金や銅ナノ粒子の場合、バンド 間遷移が表面プラズモン共鳴エネルギー 近傍に存在するので、表面プラズモンによ る共鳴とバンド間遷移の両者が非線形性 の増大効果に寄与する。それに対して銀ナ ノ粒子の場合には、バンド間遷移エネルギ ー(3.9eV)が表面プラズモン共鳴から約1 eV離れているので、この共鳴における局所 電場の増大によって発現する非線形性の 周波数応答を詳細に知ることができる。

図20は3次非線形感受率の絶対値の光 子エネルギー依存性を示す。図中の●印 は縮退4光波混合法によって測定した $\chi^{(3)}$ の絶対値を示し、表面プラズモン吸収ピ ークで極大となる周波数応答が観測され る。最大値は2.8×10<sup>-10</sup>esuである。 zス キャン法により $\chi^{(3)}$ の実部と虚部をそ れぞれ測定して絶対値を見積もった結果



図 21 Imχ<sup>(3)</sup>の分散と Reχ<sup>(3)</sup>の分散.曲線 は計算結果を示す.挿入図は差分吸収スペ クトルである.

が□印であり、縮退4光波混合法で求め た結果と一致する。図21は $Im\chi^{(3)}$ と $Re\chi^{(3)}$ の光子エネルギー依存性である。図中の 破線は表面プラズモン共鳴エネルギーを 示す。 $Im\chi^{(3)}$ は表面プラズモン吸収帯のほ ぼ全領域で測定されるのに対して、 $Re\chi^{(3)}$ は一部でしか測定されなかった。これは、  $Re\chi^{(3)}$ の値が $Im\chi^{(3)}$ に比べて小さいことに よる。このような感受率の振る舞いをMaxw ell-Garnettモデルに基づいて解析した。複



図 22 半導体系(二準位系)における Imy<sup>(3)</sup>と Rey<sup>(3)</sup>の分散の模式図.

合系の誘電率は金属ナノ粒子とマトリックスの誘電率で表され、非線形性は金属ナノ粒子の誘電率変化によって発生するとした。誘電率の実部の変化分Δε'<sub>m</sub>(ω)と虚部の変化 分Δε''<sub>m</sub>(ω)をフィッティングパラメーターとして実験結果を最もよく再現する周波数分 散を求めた結果が図21の実線である。図21に示されるようにImχ<sup>(3)</sup>は表面プラズモン共 鳴エネルギーよりも低いエネルギーで極小値をとる。また、Reχ<sup>(3)</sup>の値は表面プラズモ ン共鳴で0とならない。このような振る舞いは半導体の励起子に共鳴した感受率の振る 舞いとは異なる。図22に示されるように二準位系における感受率の周波数分散では、共 鳴エネルギーでImχ<sup>(3)</sup>が極大を示し、Reχ<sup>(3)</sup>の値は0となる。Reχ<sup>(3)</sup>の符号が負である極 小値は吸収ピークの低エネルギー側に位置するので、吸収による損失が相対的に小さく なる周波数で大きな非線形屈折率を利用することができる。

#### 3.6.6 超高速非線形光制御研究のインパクト

金ナノクラスターの量子サイズ効果と光学非線形性の研究では、クラスター化に よって量子サイズ効果が発現し、それによる3次光学非線形性の増大化を示すこと に成功した。量子化準位とフォトンとの共鳴による非線形光学特性の増大化とその 制御を行うという本プロジェクトの目標を達成することができた。金ナノクラスタ ーの量子サイズ効果はカリフォルニア工科大学などにより既に報告されていたが、 非線形感受率の分散とそのナノ粒子サイズ依存性を評価し、量子化準位に共鳴して 非線形性が増大することを明らかにした研究は本研究が初めてである。特に、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は、金属ナノ粒子の非線形性において新しい発現 機構を見いだしたことになる。大きな非線形感受率が1nmのナノ粒子サイズにおい て得られることは、応答時間の高速化にとっても重要である。この成果の論文発表 を準備中でありまだ公表されていないが、学会では口頭発表を行い、金属ナノ粒子 の量子効果として注目された。

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。この成果はApplied Physics Letters(2004)に掲載された。金属ナノ 粒子を高密度に含むナノ粒子薄膜はスパッタリング法などにより作製されていた が、本研究では金ナノ粒子の周囲にSiO<sub>2</sub>キャップをつけ、その厚さを変えることに よりナノ粒子サイズを一定に保ちながら高密度化することができた。ナノ粒子が凝 集することがないので理想的な高密度系を実現することができたと言える。

形状制御された金属ナノ粒子の研究では、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非線形感受率を測定し、局所電場による増大因子を 評価した。銀ナノプリズムにおいて表面プラズモンの高次モードが現れることはこ れまでの研究で知られていたが、光電場を増強する局所電場因子を評価した研究は 本研究が初めてであり、IF=3.679のJournal of Physical Chemistry BのLetter欄 (2004)に掲載された。異方的形状にすることにより表面プラズモン共鳴エネルギー が低エネルギー領域に移動するので、非線形応答のチューニング領域を広げること が可能になる。また、四重極子モードの局所電場は三角柱の先端に局在するので、 局所的に光電場が強い"ホットスポット"が発生することになり、近接場光学顕微 鏡、ラマン散乱の信号増大化などへの応用展開も期待できる。

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 ックス材料の選択により超高速応答が得られることを示し、材料設計の指針を得た。 従来の研究では金属ナノ粒子複合材料の応答時間を決めるメカニズムは、電子-格 子相互作用によるホットエレクトロンの冷却とそれに続く熱伝導として理解され ていた。しかし、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 トリッ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。この成果はIF=2.962のPhysical Review B(2001)に掲載され、10回に迫る引用 回数は新しいモデルとして注目されていることを示している。

100fs以下の時間領域における時間応答とそれを決めている緩和機構の研究が銀 ナノ粒子を対象にして行われた。光励起された電子の緩和の初期過程として電子間 衝突が約200fsで起こり、その後800fsで熱平衡化していく緩和過程を明らかにした。 この成果はIF=2.070のChemical Physics(2000)に掲載され、この論文の引用回数は 34回に達している。

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n<sub>2</sub>の値とその応答時間を評価する研究を行い、世界的にも注目される成果を得 た。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。この成果はApplied Physics Letters(1999)に掲 載され、論文の引用回数は30回を越えている。

3次光学非線形性の周波数応答の研究では、Rex<sup>(3)</sup>とImx<sup>(3)</sup>の周波数分散は複合材料の誘電率の実部と虚部がポンプ光によって変化することによることを明らかにし、半導体系で見られる周波数分散とは大きく異なることを示した。この成果はアメリカ光学会の雑誌であるJournal of Optical Society of America B(2003) (IF = 2.120) とJournal of Luminescence(2000) (IF=1.314) に掲載され、論文はこれまでに10回以上引用されている。

#### 4. 研究の実施体制

### (1) 体制



金属ナノ粒子作製と構造評価および 材料化技術を担当

# (2) メンバー表

# <u>中村グループ(中村新男)</u>

氏名	所 属	役 職	担当する研究項目	参加時期	備考
中村新男	名大大学院工学 研究科	教授	総括	H11.11~H17.3	
守友 浩	名大大学院工学	助教授	半金属/半導体へテロ構 造の磁気伝道特性	H11.11~H17.3	
市田正夫	研究科 名大理工総研	助手	半金属/半導体へ行口構	H11.11~H13.3	転出 (甲南大)
濱中 泰	名大大学院工学	助手	這の元磁気機能 金属ナノ粒子の非線	H11.11~H15.3	転出 (タエキ)
山内武志	研究科 名大大学院工学 研究科	<b>CREST</b> 研究員	形光学特性 量子ドットの高次機能 制御	H11.11~H17.3	名大非常勤 研究員(~
山川市朗	名大大学院工学 研究科	助手	量子ドットの高次機能 制御	H12.4~H17.3	H12.3) H16.5~助手
大山泰明	名大大学院工学 研究科	前期課程	量子ドットの高次機能 制御	H12.4~H14.3	
日合大輔	名大大学院工学 研究科	前期課程	半金属/半導体ヘテロ構 造の伝導特性	H13.4~H15.3	
吉井健晴	名大大学院工学 研究科	前期課程	量子ドットの高次機能 制御	H13.4~H15.3	
塩沢 学	名大大学院工学	前期課程	量子ドットの高次機能	H14.4~H15.3	
島田里美	名大大学院工学	前期課程	半金属/半導体へテロ構	H14.4~H16.3	
岡田紀行	研究科 名大大学院工学	前期課程	這の伝導特性 金属ナノ粒子の非線	H14.4~H16.3	
井上智博	研究科 名大大学院工学 研究科	前期課程	形光字特性 量子ドットの高次機能 制御	H15.4~H17.3	
人見伸也	名大大学院工学 研究科	前期課程	半金属/半導体へテロ構 造の伝導特性	H15.4~H17.3	
冨川貴子	名大大学院工学 研究科	前期課程	金属ナノ粒子の非線 形光学特性	H15.4~H17.3	
赤沼泰彦	名大大学院工学 研究科	前期課程	量子ドットの高次機能 制御	H15.4~H17.3	
深川鋼司	名大大学院工学 研究科	前期課程	金属ナノ粒子の非線形光学特性	H16.4~H17.3	
坂田賢治	名大大学院工学 研究科	前期課程	半金属/半導体へテロ構造の伝導特性	H16.4~H17.3	

# 竹田グループ(竹田美和)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
竹田美和	名大大学院工学 研究科	教授	半金属/半導体へテロ 構造の作製と評価	H11.11~H17.3	

藤原康文	名大大学院工学	助教授	半金属/半導体ヘテロ	H11.11~H15.3	転出
	研究科		構造の成長機構と原		(大阪大)
			料評価		
田渕雅夫	名大大学院工学	助教授	半金属/半道体へテロ	H11.11~H12.3	
	研究科	-	構造の原子レベル評	H134 $\sim$ H173	
			備	1113.4 1117.5	
小出辰彦	名大大学院工学	前期課程		H124~H133	
	研究科		造の作製	1112.1 1110.5	
磯貝佳孝	名大大学院工学	前期課程	新成長装置の立ち上	H12.4~H13.3	
	研究科		げと半金属/半導体へ		
			テロ構造の作製		
大渕博宣	名大大学院工学	助手	希十類半金属の原	H13.4~H17.3	
	研究科		インベル評価		
渡邊直樹	名大大学院工学	前期課程	半金属/半道体へテロ	H134~H153	
	研究科		構造の作製		
興津引道	名大大学院工学	前期課程	半金属/半道体へテロ	H134~H153	
) (I+JALE	研究科		構造の原子レベル評	1110.1	
			価		
神野直吾	名大大学院丁学	前期課程	半金属/半道体へテロ	H134~H153	
	研究科		構造の成長	1115.1 1115.5	
茜 俊光	名大大学院工学	CREST	半金属/半導体へテロ	H13.10~H15.8	退職
	研究科	研究員	構造の作製		
小川和男	名大大学院工学	前期課程	希十類半金属の原	H144~H163	
3711623	研究科		子レベル評価		
久野尚志	名大大学院工学	前期課程	半金属/半導体へテロ	H14.4~H16.3	
	研究科		構造の面方位依存		
			性		
平田智也	名大大学院工学	前期課程	半金属/半導体多層	H14.4~H16.3	
	研究科		構造の作製		
森 敬洋	名大大学院工学	前期課程	半金属/半導体へテロ	H14.7~H17.3	
	研究科		構造のMBE成長と評		
			価		
小泉 淳	名大VBL	ポスドク	半金属/半導体へテロ	H15.10~H17.3	
		研究員	構造の作製		
宇治原徹	名大大学院工学	助教授	半金属/半導体へテロ	H16.3~H17.3	
	研究科		構造の成長機構と原		
			料評価		
鷹羽一輝	名大大学院工学	前期課程	希土類半金属薄膜	H16.4~H17.3	
	研究科		の原子レベル評価		
久留真一	名大大学院工学	前期課程	希土類半金属薄膜	H16.4~H17.3	
	研究科		の原子レベル評価		
井上優樹	名大大学院工学	前期課程	半金属/半導体へテロ	H16.4~H17.3	
	研究科		構造のMBE成長と評		
			価		
大西宏幸	名大大学院工学	前期課程	半金属/半導体へテロ	H16.4~H17.3	
	研究科		構造の作製		

井上グループ(井上順一郎)

氏 名	所 属	役 職	担当する研究項目	参加時期	備考
井上順一郎	名大大学院工学	教授	理論解析	H11.11~H17.3	
西村伸之	研究科 名大大学院工学	前期課程	理論解析 H12.4~H14.3		
伊藤博介	研究科 名大大学院工学	助手	理論解析	H13.4~H17.3	
渡辺章雄	研究科 名大大学院工学	前期課程	理論解析	H13.4~H15.3	
近藤 拓	研究科 名大大学院工学	前期課程	理論解析	H15.4~H17.3	
本多周太	研究科 名大大学院工学 研究科	前期課程	理論解析	H15.4~H17.3	

## 村上グループ(村上純一)

氏名	所 属	役 職	担当する研究項目	参加時期	備考
村上純一	産業技術総合研 究所 筑波セン ター	総括研究員	金属ナノ粒子の作製	H11.11~H17.3	
三木 健	/ 産業技術総合研 究所 中部セン ター	主任研究員	金属ナノ粒子の作製 と評価	H11.11~H14.3	
溝田武志	産業技術総合研 究所 中部セン ター	主任研究員	金属ナノ粒子の作製 と質量分析	H12.4~H13.3	
多井 豊	産業技術総合研 究所 中部セン ター	主任研究員	金属ナノ粒子の作製 と評価	H13.4~H17.3	

(3) JSTが雇用し派遣する研究員等

氏名	現 職	派遣先	担当する研究項目	参加時期	備考
山内武志	CREST研究員	名大大学院 工学研究科	量子ドットの高次機 能制御	H12.4~H17.3	研究員
茜 俊光	CREST研究員	名大大学院 工学研究科	半金属/半導体ヘテ ロ構造の作製	H13.10~H15.8	研究員
星野洋子	研究補助員	名大大学院 工学研究科		H12.4~H 17.3	研究チーム事 務員

# 5. 研究期間中の主な活動

# (1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人 数	概要
平成12年 3月14日	「半導体/金属/絶縁体 複合量子構造の作 製と評価 (II)	名古屋大学先端 技術共同研究セン ター研修室(1F)	30名	
平成13年 1月31日	半導体/金属/絶縁体 複合量子構造の作 製と高次量子機能デ バイスへの応用	名古屋大学ゲリーンサロン東山	30名	半導体と他の材料との組み合わせによ るヘテロ構造の示す特徴的な物性、機 能について最新の成果をもとに議論す ることにより、本プロジェクトが対象とす る半金属/半導体ヘテロ構造の理解を 深めるともに、新しいアイデアを得る機 会とする。特に、最近進展している半導 体特性と磁性を結びつけたスピンエレ クトロニクスの成果と本研究の関係を理 解する。
平成13年 12月7日 -8日	光子機能制御研究 のフロンティア	名古屋大学ベン チャービジネスラホ ラトリー	80名	「電子・光子等の機能制御」の光制御に 関係した研究を進めている4チーム(中 野、中村、覧具、野田チーム)が最新の 成果を発表し、討論を通して共通の理 解と研究の発展を図る。
平成14年 6月29日		名古屋大学工学 研究科	4名	趣旨:中間評価のための成果内容討論 内容:各グループの成果を報告
平成15年 11月25日 -27日	International Workshop on Nano-Scale Magnetoelectron icsI	名古屋大学 環境学研究科 ホール	100名	ナノスケールの半導体、磁性体及びこれらの接合系の伝導特性の研究成果 発表により、スピンエレクトロニクスの研究の発展を図る。

(2) 招聘した研究者等

なし

- 6. 主な研究成果物、発表等
- (1) 論文発表 (和文 13件、英文 81件)
  - Y. Fujiwara, T. Ito, H. Ofuchi, T. Kawamoto, M. Tabuchi, Y. Takeda: "High thermal-stability of Errelated 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, Y. Takeda: "Thermal stability of atom configurations around Er atoms doped in InP by OMVPE", Japanese Journal of Applied Physics 38, Suppl. 38-1, pp. 542-544 (1999).
  - H. Ofuchi, T. Kubo, M. Tabuchi, K. Takahei, Y. Takeda: "Fluorescence EXAFS study on low dimensional structures around Er atoms in GaAs:Er, O", Proceedings of 3rd International Conference on Low Dimensional Structures and Devices, Antalya, Turkey, p.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 75, pp.1712-1714 (1999).
  - S. Tamil Selvan, M. Nogami, A. Nakamura, Y. Hamanaka:"A facile sol-gel method for the encapsulation of gold nanoclusters in silica gels and their optical properties", Journal of Non-Crystalline Solids 255, pp. 254-258 (1999).
  - H. Ofuchi, T. Kubo, M. Tabuchi, K. Takahei, Y. Takeda: "Local structures around Er atoms in GaAs:Er,O studied by fluorescence EXAFS and photoluminescence", Microelectronic Engineering 51-52, pp. 715-721 (2000).
  - 7) N. Del Fatti, F. Vallee, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, A. Nakamura: "Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles", Chemical Physics 251, pp.215-226 (2000).
  - Y. Fujiwara, T. Kawamoto, M. Ichida, S. Fuchi, Y. Nonogaki, A. Nakamura, Y. Takeda: "Errelated luminescence from self-assembled InAs quantum dots doped with Er by organometallic vapor phase epitaxy", Journal of Luminescence 87-89, pp. 326-329 (2000).
  - Y. Hamanaka, N. Hayashi, A. Nakamura, S. Omi:" Dispersion of third-order nonlinear optical susceptibility of silver nanocrystal-glass composites", Journal of Luminescence 87-89, 859-861, (2000).
  - Y. Fujiwara, T. Koide, Y. Takeda: "Luminescence properties of Er,O-codoped GaP grown by organometallic vapor phase epitaxy", Proceedings of E-MRS Spring 2000 Meeting, Symposium K: Rare Earth Doped Semiconductors III, Strasbourg, France, #0294, pp.K-XII.1, May 30-June 2 (2000). (Invited)
  - T. Koide, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "OMVPE growth and properties of Dy-doped III-V semiconductors", Proceedings of International Conference on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semicoductors, Sendai, Japan, September 13-15, p. I5(2000).
  - 12) A. Koizumi, H. Moriya, N. Watanabe, Y. Nonogaki, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "Luminescence properties of Er,O-codoped InGaAs/GaAs MQW structures grown by organometallic vapor phase epitaxy", Proceedings of 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, O33, September 17-22, pp.1389-1390 (2000).
  - 13) T. Yamauchi, Y. Matsuba, Y. Ohyama, M. Tabuchi, A. Nakamura: "Scanning tunneling

microscopy /spectroscopy study of band gap in InAs and InGaAs single quantum dots", Proceedings of International Conference on Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, September 17-22 (2000).

- 14) Y. Fujiwara, H. Ofuchi, M. Tabuchi, 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, M. Tabuchi: "Monolayer scale analysis of heterostructures ad interfaces by X-ray CTR scattering and interference", InP and Related Compounds, Chapter 10, Ed., M.O. Manasreh (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000).
- 16) Y. Hamanaka, J. Kuwabata, A. Nakamura, I. Tanahashi, 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).
- T. Yamauchi, Y. Matsuba, L. Bolotov, M. Taguchi, A. Nakamura: "Correlation between the gap energy and size of single InAs quantum dots on GaAs (001) studied by scanning tunneling spectroscopy", Applied Physics Letters 77, pp. 4368-4370 (2000).
- 18) J. Inoue, S. Nonoyama, H. Itoh: "Double resonance mechanism of ferromagnetism and magnetotransport in (Ga-Mn) As", Physical Review Letters 85, pp.4610-4613 (2000).
- Y. Hamanaka, J. Kuwabata, A. Nakamura, I. Tanahashi, S. Omi: "Ultrafast electron relaxation via breathing vibration of gold nanocrystals embedded in a dielectric medium", Physical Review B 63, p.104302 (2001).
- T. Yamauchi, Y. Matsuba, Y. Ohyama, M. Tabuchi, A. Nakamura: "Quantum size effects of InAsand InGaAs-single quantum dots studied by scanning tunneling microscopy/spectroscopy", Japanese Journal of Applied Physics 40, pp.2069-2072 (2001).
- J. Inoue, S. Nonoyama, H. Itoh: "Ferromagnetism and spin-dependent transport in magnetic semiconductors", Physica E 10(1-3), pp.170-174 (2001).
- 22) S. Nonoyama, J. Inoue: "Spin-dependent transport in a double barriers sturcutrue with a ferromagnetic mterial emitter", Physica E 10(1-3), pp.283-287 (2001).
- Y. Fujiwara, T. Koide, Y. Takeda: "Luminescence properties of Er,O-codoped GaP grown by organometallic vapor phase epitaxy", Materials Science and Engineering B 18, pp.153-156 (2001).
- 24) Y. Morinaga, T. Edahiro, N. Fujimura, T. Ito, T. Koide, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "Magnetic properties of Er or Er,O-doped GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy", Physica E 10(1-3), pp.391-394 (2001).
- 25) J. Yoshikawa, C. Urakawa, H. Ohta, T. Koide, T. Kawamoto, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "ESR study of GaAs: Er codoped with oxygen grown by organometallic vapor phase epitaxy", Physica E 10(1-3), pp.395-398 (2001).
- 26) H. Ohta, C. Urakawa, Y. Nakashima, J. Yoshikawa, T. Koide, T. Kawamoto, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "Codoping effects of O<sub>2</sub> into Er-doped InP epitaxial layer grown by OMVPE", Physica E 10(1-3), pp.399-402 (2001).
- 27) T. Koide, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "OMVPE growth and properties of Dy-doped III-V semiconductors", Physica E 10(1-3), pp.406-410 (2001).
- 28) T. Yamauchi, Y. Ohyama, Y. Matsuba, M. Taguchi, A. Nakamura: "Observation of quantum size and alloying effects of single In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum dots on GaAs (001) by scanning tunneling spectroscopy", Applied Physics Letters 79, pp. 2465-2467 (2001).

- 29) Y. Fujiwara, T. Koide, Y. Takeda: "Luminescence properties of Er, O-codoped GaP grown by organometallic vapor phase epitaxy", Materials Science and Engineering B 81, pp. 153-156 (2001).
- Y. Fujiwara, T. Koide, S. Jinno, Y. Isogai, Y. Takeda: "Luminescence properties of Dy-doped GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy", Physica B 308-310, pp. 796-799 (2001).
- A. Koizumi, N. Watanabe, T. Koide, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "Luminescence properties of Er, Ocodoped GaAs/GaInP double heterostructures grown by organometallic vapor phase epitaxy", Physica B 308-310, pp. 891-894 (2001).
- 32) J. Kossut, I. Yamakawa, A. Nakamura, G. Cywiski, K. Fronc, M. Czeczott, J. Wrobel, F. Kyrychenko, T. Wojtowicz, S. Takeyama: "Cathodoluminescence study of diluted magnetic semiconductor quantum well/micromagnet hybrid structures", Applied Physics Letters 79, pp. 21789-1791 (2001).
- A. Brataas, M. Hirano, J. Inoue, Yu. V. Nazarov, G. E. W. Bauer: "Spin accumulation in a quantum cluster resolved in tunnel junctions", Japanese Journal of Applied Physics 40 pp. 2329-2335 (2001).
- 34) Y. Tai, M. Watanabe, K. Kaneko, S. Tanemura, T. Miki, J. Murakami, K. Tajiri: "Preparation of gold cluster / silica nanocomposite aerogel via spontaneous wet-gel formation", Advanced Materials 13, pp. 1611-1614 (2001).
- 35) 渡邉政夫, 多井豊, 田尻耕治, 三木健, 金子賢治, 種村栄, "液相法によるAuクラスター作 製及びシリカエアロゲルへの担持"、 超微粒子とクラスター懇談会第5回研究会論文集、 pp. 59-62 (2001).
- 36) 山川市朗、塩沢 学、涌井義一、田名瀬勝也、濱中 泰、中村新男、大賀 涼、藤原康文、竹 田美和: "InGaAs/InP多重量子井戸の構造と光励起キャリヤダイナミクス", Technical Report of IEICE, ED2001-229, SDM2001-232, pp. 35-40(2002).
- J. Inoue, N. Nishimura, H. Itoh, "Influence on tunnel magnetoresistance of spin configurations localized within insulators", Physical Review B65 p. 104433-1~6(2002)
- M. Watanabe, S. Tanemura, Y. Tai, K. Tajiri, "Formation of Au cluster/silica nanocomposite gels", Transaction Material Research Society of Japan 27, pp.155-158 (2002).
- 39) I. Yamakawa, R. Oga, Y. Nonogaki, Y. Fujiwara, Y. Takeda, A. Nakamura: "Cathodoluminescence study of selective epitaxial growth of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As (x∼0.53) thin quantum wells on InP pyramid structures on a masked substrate", Journal of Crystal Growth 241, pp. 85-92 (2002).
- 40) S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Kobayashi, L. M. Liz-Marzan, Y. Hamanaka:"Sol-gel derived gold nanoclusters in silica glass possessing large optical nonlinearities", Journal of Physical Chemistry B 106(39), pp. 10157-10162 (2002).
- 41) H. Itoh, N. Nishimura, J. Inoue: "A theory of tunnel magneoresistance through a magnetic grain boundary", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 240, pp. 121-123(2002).
- 42) A. Nakamura, K. Tanase, I. Yamakawa, T. Yamauchi, Y. Hamanaka, R.Oga, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "Femtosecond laser spectroscopy of In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP multiple quantum wells: interfacial roughness and photoexcited carrier relaxation", Journal of Luminescence 100, pp. 259-267(2002).
- J. Inoue, N. Nishimura, H. Itoh: "Influence on tunnel magnetoresistance of spin configurations localized within insulators", Physical Review B 65, pp. 104433-1 – 6(2002).
- 44) A. Koizumi, H. Moriya, N. Watanabe, Y. Nonogaki, Y. Fujiwara, Y. Takeda: "Luminescence properties of Er,O-codoped InGaAs/GaAs multi-quantum-well structures grown by organometallic vapor phase epitaxy", Applied Physics Letters 80(9), pp. 1559-1561 (2002).
- 45) J. Yoshikawa, S. Okubo, H. Ohta, T. Koide, T. Kawamoto, Y. Fujiwara, 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, Amsterdum), pp. 302-305(2002).
- 46) M. Tabuchi, M. Araki, Y. Takeda: "Thermal stability of GaAs/InAs/GaAs heterostructures studied by X-ray crystal truncation rod scattering measurements", Japanese Journal of Applied Physics 41, pp. 1090-1093 (2002).
- 47) I. Yamanaka, T. Yamauchi, R. Oga, Y. Fujiwara, Y. Takeda, A. Nakamura: "Interfacial roughness of InGaAs/InP multiple quantum well structures grown by MOVPE: A cross-sectional scanning tunneling microscopy study", Proceedings of the 26<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors Ed. A. R. Long & J. H. Davies, Institute of Physics Conference Series Number 171, Institute of Physics Publishing, H17 (2002)
- 48) 田渕雅夫、大渕博宣、竹田美和: "XAFS 測定の半導体への応用"、表面科学、第23巻、pp. 367-373(2002).
- 49) 田渕雅夫、興津弘道、竹田美和、G. Pickrel, K. Y. Cheng: "MBE法により作製した InP/InGaAs/InP 構造のX線 CTR散乱測定"、X線回折研究のあゆみ、pp.13-17 (2002).
- 50) I. Yamakawa, Y. Yamauchi, R. Oga, Y. Fujiwara, Y. Takeda, A. Nakamura: "Cross-sectional scanning tunneling microscopy study of interfacial roughenss in an InGaAs/InP multiple quantum well structure grown by metalorganic vapor phase epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics 42, pp. 1548-1551(2003).
- 51) J. Inoue: "Effective exchange interaction and Curie temperature in magnetic semiconductors", Physical Review B 67, pp. 125302-5 (2003).
- 52) 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)", Japanese Journal of Applied Physics 42, pp.4495-4498 (2003).
- 53) Y. Hamanaka, A. Nakamura, N. Hayashi, S. Omi: "Dispersion curves of complex third-order optical susceptilities around the surface plasmon resonance in Ag nanocrystal-glass composites", Journal of Optical Society of America B 20(6), pp.1227-1232 (2003).
- 54) A. Koizumi, Y. Fujiwara, K. Inoue, A. Urakami, T. Yoshikane, Y. Takeda: "Room-temperature 1.54µm light emission from Er,O-codoped GaAs/GaInP LEDs grown by low-pressure organometallic vapor phase epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics 42(4B), pp. 2223-2225(2003).
- 55) T. Akane, S. Jinno, Y. Yang, T. Hirata, T. Kuno, Y. Isogai, N. Watanabe, Y. Fujiwara, A. Nakamura, 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).
- 56) J. Inoue, G. E. W. Bauer, L. W. Molenkamp: "Diffusive transport and spin accumulation in Rashba two-dimensional electron gas", Physical Review B 67, pp.033104 -7(2003).
- 57) Y. Tai, J. Murakami, K. Saito, M. Ikeyama, K. Tajiri, M. Watanabe, S. Tanemura, T. Mizota: "Plasma desorption mass spectroscopy of thiol-passivated gold nanoparticles", The European Physical Journal D24, pp.261-263 (2003).
- 58) 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, pp. 65-75(2003).

- 59) 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).
- 60) 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).
- 61) 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).
- 62) J. Inoue, S. Mitani, H. Itoh, K. Takanashi: "Numerical study of magnetoresistance for currents perpendicular to planes in spring ferromagnets", Physical Review B 68, pp. 094418(1–5) (2003).
- 63) K. Tajiri, Y. Tai: "Gold cluster supported aerogels", Proceedings of 20th International Japan-Korea Seminor on Ceramics, pp.561-564 (2003).
- 64) A. Koizumi, Y. Fujiwara, K. Inoue, T. Yoshikane, A. Urakami, 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 216, pp.560-563 (2003).
- 65) Y. Fujiwara, Y. Nonogaki, R. Oga, A. Koizumi, Y. Takeda: "Reactor structure dependence of interface abruptness in GaInAs/InP and GaInP/GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy", Applied Surface Science 216, pp.564-568 (2003).
- 66) M. Tabuchi, H. Kyouzu, M. Takemi, Y. Takeda: "Composition dependence of InP/Ga xInī<sub>1x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1y</sub>/InP interface structures analyzed by X-ray CTR scattering measurements", Applied Surface Science 216, pp.526-531 (2003).
- 67) A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane, Y. Takeda: "Room-tamperature electroluminescence properties of Er, O-codoped GaAs injection-type light-emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy", Applied Physics Letters 83, pp.4521-4523 (2003).
- 68) 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 28, pp.11-14 (2003).
- 69) A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane, Y. Takeda: "Room-tamperature 1.5µm electroluminescence from GaInP/Er, O-codoper GaAs/GaInP double heterostructure injection-type light-emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy", Materials science & Engineering B105, pp.57-60 (2003).
- 70) A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane, Y. Takeda: "Effects of active layer thickness on Er excitation cross section in GaInP/GaAs:Er, O/GaInP double heterostructure lightemitting diodes", Physica B 340-342, pp.309-314(2003).
- 71) K. Ogawa, H. Ofuchi, H. Maki, T. Sonoyama, D. Inoue, M. Tabuchi, Y. Takeda: "Local structures around Er atoms doped in GaAs by low-temperature molecular beam epitaxy", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol.6, pp. 425-427 (2003).
- 72) T. Hirata, T. Akane, S. Jinno, T. Kuno, Y. Yang, 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. Vol. 6, pp. 473-476 (2003).

- 73) 竹田美和:"不純物XAFS-特定原子の周辺構造を見る--"、応用物理学会結晶工学分科会 第8回結晶工学セミナーテキスト、pp. 29-35, October (2003).
- 74) 竹田美和: "EXAFS法による原子配列の解明と発光デバイスへの応用"、表面、 Vol. 41, No. 7, pp.7-15 (2003).
- 75) 久留真一、山田寛之、小泉淳、大賀涼、田渕雅夫、竹田美和:"III-V族化合物半導体量子井戸 構造における III族組成分布の膜厚および成長温度依存性のX線 CTR散乱法による解析"、 信学技報、ED2004-20, pp. 27-32(2003).
- 76) A. Koizumi, Y. Fujiwara, K. Inoue, A. Urakami, T. Yoshikane, Y. Takeda: "Room-temperature 1.54µm light emission from Er, O-codoped GaAs/GaInP LEDs grown by low-pressure organometallic vapor phase epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics 42(4B), pp.2223-2225 (2003).
- 77) A. Watanabe, H. Itoh, J. Inoue: "Magnetoresistance in ferromagnet/semimetal/ferromagnet junctions", Jpnapese Journal of Applied Physics 43, pp.540-546 (2004).
- 78) 藤原康文、小泉淳、竹田美和: "希土類添加 III-V族半導体による電流注入型発光デバイス"、 応用物理、第73巻、第2号 (2004).
- 79) 小泉淳、大西宏幸、大渕博宣、鷹羽一輝、田渕雅夫、久野尚志、平田智也、山内武志、島田里 美、人見伸也、山川市朗、中村新男、竹田美和:"減圧 OMVPE法によるErP/GaInP/GaAsへテ ロ構造の作製と評価"、信学技報、ED2004-16, pp. 5-10(2004).
- 80) 森 敬洋、井上大那、井上優樹、田渕雅夫、竹田美和: "MBE法による低温成長 AlGaAsへの Er添加と発光特性評価"、信学技報、ED2004-17, pp. 11-16(2004).
- 81) 竹田美和、田渕雅夫、大賀涼、山川市朗、中村新男:"X線 CTR散乱法と断面STMによる テロ界面形成過程の考察-OMVPE法による InP/InGaAs/InPの形成-"、信学技報、 CPM2004-40, pp. 53-57(2004).
- 82) 竹田美和、藤原康文、田渕雅夫、大渕博宣、"希土類元素発光中心の形成と光デバイスへの 展開ー結晶成長による原子配列の制御とデバイス作製ー"、まてりあ、第43巻、第4号、pp. 312-317 (2004). (invited)
- 83) T. Yamauchi, M. Tabuchi, A. Nakamura: "Size dependence of the work function in InAs quantum dots on GaAs(001) as studied by Kelvin force probe microscopy", Applied Physics Letters 84(19), pp. 3834-3836 (2004).
- 84) I. Yamakawa, R. Oga, Y. Fujiwara, Y. Takeda, A. Nakamura: "Atomic-scale observation of interfacial roughness and As-P exchange in InGaAs/InP multiple quantum wells", Applied Phyiscs Letters 84(22), pp. 4436-4438 (2004).
- Y. Hamanaka, K. Fukuta, A. Nakamura, L. M. Lix-Marzan, P. Mulvaney: "Ultrafast nonlinear optical response in silica-capped gold nanoparticle films", Journal of Luminescence 108, pp. 365-369 (2004).
- 86) Y. Hamanaka, K. Fukuta, A. Nakamura, L. M. Lix-Marzan, P. Mulvaney: "Enhancement of thirdorder nonlinear optical susceptibilities in silica-capped Au nanoparticle films with very high concentrations", Applied Physics Letters 84(24), pp. 4938-4940 (2004).
- 87) N. Okada, Y. Hamanaka, A. Nakamura, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan: "Linear and nonlinear optical response of silver nanoprisms: Local electric fields of dipole and quadrupole

plasmon resonances", The Journal of Physical Chemistry B 108(26), pp. 8751-8755 (2004).

- 88) Y. Tai, J. Murakami, K. Tajiri, F. Ohashi, M. Date, S. Tsubota: "Oxidation of carbon monoxide on Au nanoparticles in Titania and Titania-coated silica aerogels", Applied Catalysis A: General 268, pp. 183-187 (2004).
- 89) A. Watanabe, H. Itoh, J. Inoue: "Theory of magnetoresistance in ferromagnetic junctions with a semimetal", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272-276, pp. 1720-1721 (2004).
- 90) J. Inoue, G. E. W. Bauer, L. W. Molenkamp: "Suppression of the persistent spin hall current by defect scattering", Physical Review B 70, pp. 41303 (R)-1, 4(2004).
- J. Inoue, H. Itoh, S. Honda, K. Yamamoto, T. Ohsawa: "Computation of electrical conductance in nano-scale junctions with device applications", Journal of Physics: Condensed Matter 16(48), pp. S5563-S5570(2004).
- 92) 中村新男、濱中泰、岡田紀行、福田和宏、多井豊、村上純一, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney:" 形状、サイズが制御された金属ナノ粒子の光学非線形性"、信学技報 OME2004-111, pp. 1-6(2005).
- 93) Y. Tai, Y. Ochi, F. Ohashi, J. Murakami, K. Tajiri, M. Date, S. Tsubota: "Oxidation activity of Au nanoparticles on aerogel supports", The European Physical Journal D for publication.
- 94) I. Yamakawa, Y. Akanuma, R. Akimoto, A. Nakamura: "Scanning-tunneling-microscopy observation of heterojunctions with a type-II band alignment in ZnSe/BeTe multiple quantum wells", Applied Physics Letters 86, 2005.

## その他の著作物

- 1) 多井豊:「多孔質シリカと金ナノ粒子で複合材料、エアロゲル化にも成功。超高速光スイッチ や高効率触媒など多彩な応用」、日経先端技術24、3(2002).
- 多井豊:「金ナノ粒子と湿潤ゲルの自発複合化:光エレクトロニクス、触媒などへの応用へ」、 AIST Today 2、12(2003).
- 3) 竹田美和:「不純物XAFS-特定原子の周辺構造を見る-」、応用物理学会結晶工学分科会第8 回結晶工学セミナーテキスト、pp.29-35(2003.10).
- 4) 竹田美和:「EXAFS法による原子配列の解明と発光デバイスへの応用」、表面、Vol. 41, No.7 pp.7-15 (2003).
- 5) 藤原康文、小泉淳、竹田美和:「希土類添加III-V族半導体による電流注入型発光デバイス」応 用物理、第73巻、第2号(2004).
- 6) 井上順一郎:「スピンエレクトロニクスの基礎と最前線」、シーエムシー出版、pp.93-102(2004).
- 7) 竹田美和、藤原康文、田渕雅夫、大渕博宣:「希土類元素発光中心の形成と光デバイスへの 展開ー結晶成長による原子配置の制御とデバイス作製ー」まてりあ、第43巻4号、pp.312-317(2004).

## (2)口頭発表

招待、口頭講演
 (国内学会 135件、国際学会 27件)
 (国内学会)

1) 小出辰彦、川本武司、藤原康文、竹田美和(名大工):「OMVPE法によるIII-V族化合物半導体 へのEr,O共添加(II)」、第60回応用物理学会学術講演会、3p-ZF-16、甲南大学、神戸市東灘 区、9月1日-4日(1999).

- 2) 畑順也、濱中泰、中村新男、棚橋一郎、近江成明(名大工):「Auナノ結晶のサイズとマトリック スに依存した非線形光学応答」、1999年日本物理学会秋の分科会、講演概要集、第54巻第2 号、pp. 683、岩手大学、盛岡、9月24日-27日(1999).
- 3) 畑順也、濱中 泰、中村新男、棚橋一郎、近江成明(名大工):「Auナノ結晶のサイズとマトリック スに依存した非線形光学応答II」、2000年日本物理学会春の分科会、講演概要集、第55巻第2 号、pp. 647、関西大学、吹田、3月22日-25日(2000).
- 4) 小泉 淳、守屋博光、渡邉直樹、野々垣陽一、藤原康文、竹田美和(名大工):「減圧OMVPE 法によるIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs MQW構造中へのErO共添加と発光特性」、第61回応用物理学学術 講演会、5p-W-10、北海道工業大学、札幌市、9月3日-7日(2000).
- 5) 小出辰彦、磯貝佳孝、藤原康文、竹田美和(名大工):「OMVPE法によるIII-V族半導体への Dy添加と光学的特性」、第61回応用物理学学術講演会、4p-W-11、北海道工業大学、札幌市、 9月3日-7日(2000).
- 6) 野々山信二(山形大)、井上順一郎(名大工):「磁性半導体におけるスピン依存共鳴トンネル 効果」、日本物理学会、新潟大学、新潟市、9月22日-25日(2000).
- 7) 井上順一郎(名大工)、野々山信二(山形大)、伊藤博介(名大工):「(Ga-Mn)Asの強磁性と電気伝導」、日本物理学会、新潟大学、新潟市、9月22日-25日(2000).
- 8) 吉川順子、浦川知佳、大久保晋、太田仁(神戸大理)、小出辰彦、川本武司、藤原康文、竹田 美和(名大工):「ESRによる酸素共添加GaAs:Erの電子状態の解析II」、2000年日本物理学会秋 の分科会、24 pC-8、新潟大学、新潟市、9月22日-25日(2000).
- 9) 溝田武志、中尾節男、丹羽博昭、斉藤和雄、三木健(名工研):「MeV重イオン衝撃による二次 イオン質量分析法を用いたクラスターの質量分析」、筑波大学加速器センター25周年記念シ ンポジウムータンデム加速器による粒子線科学ー、筑波大学、つくば市、12月13日(2000).
- 10) 山内武志(CREST)、大山泰明、松葉康、田渕雅夫(名大工)、中村新男(名大理工総研):「走 査トンネル顕微鏡で見たGaAs(001)面上InAs、InGaAs量子ドットの量子サイズ効果と合金 化」、シリコン材料・デバイス研究会、北海道大学、札幌市、2月28日-3月1日(2001).
- 11) 山内武志(CREST)、大山泰明、日合大輔、小出辰彦、磯貝佳孝、藤原康文、竹田美和(名大 工)、中村新男(名大理工総研):「InP(001)面におけるErPの成長と表面構造」、日本物理学 会第56回年次大会、中央大学、八王子市、3月27日-30日(2001).
- 12) 濱中 泰、福田和宏、中村新男(名大理工総研)、三木 健、溝田武志、村上純一(名工研): 「表面修飾した金クラスターの電子緩和ダイナミクス」、2001年日本物理学会第56回年次大会、 中央大学、八王子市、3月27日-30日(2001).
- 13) 吉川順子、浦川知佳、大久保晋、太田仁(神戸大理)、小出辰彦、川本武司、藤原康文、竹田 美和(名大工):「ESRによる酸素共添加GaAs:Erの電子状態の解析III」、日本物理学会第56回 年会、28aTB-5、中央大学、八王子市、3月27日-30日 (2001).
- 14) S. V. Gastev, P. G. Eliseev, Y. Fujiwara, A. Koizumi, Y. Takeda (Nagoya University): "Pumping power dependence of Er-2O center emission at 1538nm from GaAs:Er,O"、第48回応用物理学関 係連合講演会、明治大学、東京都、3月28-31日(2001).
- 15) 吉川順子、大久保晋、太田仁、磯貝佳孝、小出辰彦、神野真吾、藤原康文、竹田美和(名大工):「ESRによるGaAs:Dyの電子状態の解析」、日本物理学会秋の分科会、徳島大学、徳島市、 9月17日-20日(2001).
- 16) 山内武志(CREST)、中村新男(名大理工総研):「走査トンネル顕微鏡でみた単一InGaAs量子 ドットの量子サイズ効果と合金化」、名古屋大学VBLシンポジウム、名古屋大学、名古屋市、

10月15日-16日(2001).

- 17) 竹田美和、田渕雅夫(名大工):「半導体ヘテロ界面の急峻性−V族原子よりⅢ族原子が急峻 性を妨げる−」、名古屋大学VBLシンポジウム、名古屋大学、名古屋市、10月15日-16日 (2001).
- 18) 濱中 泰、桑畑順也(名大工)、棚橋一郎(大阪工大)、近江成明(HOYA)、中村新男(名大理 工総研):「金ナノ結晶・絶縁体複合系の超高速非線形光学応答:ブリージングモードの役割」、 CREST「電子・光子等の機能制御」合同シンポジウム、名古屋大学、名古屋市、12月7日-8日 (2001).
- 19) 山内武志(CREST)、大山泰明、田渕雅夫(名大工)、中村新男(名大理工総研):「走査トンネル顕微鏡で観た単一InGaAs量子ドットの量子サイズ効果と合金化」、CREST「電子・光子等の機能制御」合同シンポジウム、名古屋大学、名古屋市、12月7日-8日(2001).
- 20) 田渕雅夫、興津弘道、竹田美和(名大工):「X線CTR散乱法による界面急峻性の解明--界面形 成機構と制御」、CREST「電子・光子等の機能制御」合同シンポジウム、名古屋大学、名古屋市、 12月7日-8日(2001).
- 21) 藤原康文、磯貝佳孝、渡邊直樹、竹田美和(名大工):「Er原料とErP成長特性」、CREST「電子・光子等の機能制御」合同シンポジウム、名古屋大学、名古屋市、12月7日-8日(2001).
- 22) 井上順一郎、伊藤博介、渡辺章雄(名大工):「希土類磁性半導体の電子状態と光スペクトル」、 CREST「電子・光子等の機能制御」合同シンポジウム、名古屋大学、名古屋市、12月7日-8日 (2001).
- 23) 多井 豊、三木 健、村上純一(産総研):「表面修飾された金ナノクラスターの作製とキャラクタ リゼーション」、CREST「電子・光子等の機能制御」合同シンポジウム、名古屋大学、名古屋市、 12月7日-8日(2001).
- 24) 多井 豊、田尻耕治(産総研)、渡邉政夫、種村 栄(名工大):「金クラスター/シリカナノ複合体 ゲルの生成」、第13回日本MRS学術シンポジウム、かながわサイエンスパーク、川崎市、12月 20日-21日(2001).
- 25) 山川市朗、塩沢 学、涌井義一、田名瀬勝也、濱中 泰、中村新男、大賀 涼、藤原康文、竹 田美和(名大工):「InGaAs/InP多重量子井戸の構造と光励起キャリヤダイナミクス」、シリコン材 料・デバイス研究会、北海道大学、札幌市、1月28日-1月30日(2002).
- 26) 多井 豊(産総研):「金クラスター/シリカナノ複合体ゲルの形成」、分子研研究会「ナノ粒子・ク ラスター研究の現状と将来への提言」、分子科学研究所、岡崎市、2月13日-14日(2002). (invited)
- 27) 濱中 泰、中村新男(名大理工総研):「金属ナノ結晶-絶縁体複合系の光学非線形性と時間応 答」、分子研研究会「ナノ粒子・クラスター研究の現状と将来への提言」、分子科学研究所、岡 崎市、2月13日-14日(2002). (invited)
- 28) 多井 豊(産総研):「金ナノクラスターによるゲルナノコンポジット材料」、第5回AIST・「産官学」 交流フォーラム ナノテクノロジー&新材料、産総研臨海副都心センター、東京、3月14日 (2002).
- 29) 濱中 泰、福田和宏、中村新男(名大工)、L. Liz-Marzan(ヴィーゴ大)、P. Mulvaney(メルボル ン大):「SiO2微粒子中に埋め込まれた金ナノ結晶の非線形光学応答」、年日本物理学会第57 回年次大会、立命館大学、草津市、3月24日-27日(2002).
- 30) 山川市朗、塩沢 学(名大工)、山内武志(CREST)涌井義一、大賀 涼、藤原康文、竹田美和 (名大工)、中村新男(名大理工総研):「InGaAs/InP多重量子井戸構造における界面揺らぎの

断面STM観察」、日本物理学会第57回年次大会、立命館大学、草津市、3月24日-27日 (2002).

- 31) 井上順一郎(名大工):「スピン蓄積による磁性量子ドットの磁化反転機構」、日本物理学会第 57回年次大会、立命館大学、草津市、3月24日-27日(2002).
- 32) 西村信之、伊藤博介、井上順一郎(名大工):「磁性粒界を介したトンネル磁気抵抗効果」、日本物理学会第57回年次大会、立命館大学、草津市、3月24日-27日(2002).
- 33) 山川市朗、塩沢 学(名大工)、山内武志(CREST)涌井義一、大賀 涼、藤原康文、竹田美和 (名大工)、中村新男(名大理工総研):「MOVPE法によるInGaAs/InP多重量子井戸構造の断 面STM観察」、第49回応用物理学関係連合講演会、東海大学、平塚市、3月27日-30日(2002).
- 34) 井上堅太郎、小泉 淳、藤原康文、竹田美和(名大工):「Er,O共添加GaInP/GaAs/GaInP DH 構造の作製と光学的特性」、第49回応用物理学関係連合講演会、東海大学、平塚市、3月27-30日(2002).
- 35) 小泉 淳、井上堅太郎、藤原康文、吉兼豪勇、竹田美和(名大工):「OMVPE法により作製した Er,O共添加GaAs/GaInP DH LEDの発光特性」、第49回応用物理学関係連合講演会、東海大 学、平塚市、3月27-30日(2002).
- 36) 小泉淳、藤原康文、井上堅太郎、吉兼豪勇、竹田美和(名大工):「減圧OMVPE法により作製 したEr,O共添加GaAs/GaInPの電流注入発光特性」、電子情報通信学会 電子部品・材料/電 子デバイス/シリコン材料・デバイス合同研究会、名古屋大学、名古屋市千種区、5月23日 (2002).
- 37) 中村新男、浜中 泰(名大工):「金属ナ/粒子・絶縁体複合系の光学非線形性とその超高速時間応答」、第5回超高速エレクトロニクス研究会、東京都、6月4日(2002). (invited)
- 38) 渡邉政夫(名工大)、多井豊、田尻耕治、三木健(産総研)、金子賢治(九大)、種村栄(名 工大):「液相法によるAuクラスター作製及びシリカエアロゲルへの担持」、超微粒子とクラ スター懇談会第5回研究会、名古屋大学、名古屋市 6月7日-8日(2001).
- 39) 神野真吾(名大工)、茜俊光(CREST)、平田智也、久野尚志、羊億、磯貝佳孝、渡邊直樹、藤 原康文、中村新男、竹田美和(名大工):「フェイスダウンOMVPE法により作製したInP上のErP 成長形態の基板面方位依存性」、第32回結晶成長国内会議、若里ホール、長野市、8月1日-3 日(2002).
- 40) 浦上晃、小泉淳、井上堅太郎、吉兼豪勇、藤原康文、竹田美和(名大工):「OMVPE法による Er,O共添加GaAs/GaInP DH構造発光ダイオードの作製とその発光特性」、第32回結晶成長国 内会議、若里ホール、長野市、8月1日-3日(2002).
- 41) 吉兼豪勇、井上堅太郎、小泉淳、浦上晃、藤原康文、竹田美和(名大工):「有機金属気相エピ タキシャル法により作製したGaAs基板上GaInP組成のドーピング濃度依存性」、第32回結晶 成長国内会議、若里ホール、長野市、8月1日-3日(2002).
- 42) 大渕博宣(名大工)、茜俊光(CREST)、神野真吾、羊億、久野尚志、平田智也、田渕雅夫、藤 原康文、竹田美和、中村新男(名大工):「InP上に成長したErP極薄膜の蛍光EXAFS法による 評価」、第5回XAFS討論会、広島大学、東広島市、8月2日(2002).
- 43) 小山良平、平加憲作、国本崇、大久保晋、太田仁、小泉淳、藤原康文、竹田美和(名大工): 「ESRによるZnドープGaAs:Er,Oの電子状態の解析II」、日本物理学会2002年秋季大会、日本 物理学会、中部大学、春日井市、9月6日9-月9日(2002).
- 44) 平加憲作、小山良平、国本崇、大久保晋、太田仁、小泉淳、藤原康文、竹田美和(名大工): 「ESRによるオフセット基板上に成長させたGaAs:Er,Oの電子状態の解析」、日本物理学会、中

部大学、春日井市、9月6日-9月9日(2002).

- 45) 井上順一郎(名大工):「強磁性半導体における有効相互作用とキュリー温度」、日本物理学会、 中部大学、春日井市、9月6日-9月9日(2002).
- 46) 井上順一郎(名大工):「界面電子状態とスピン依存伝導理論」、日本物理学会、中部大学、春日井市、9月6日-9月9日(2002). (invited)
- 47) 井上順一郎(名大工), G. E. W. Bauer (デルフト大)、L. W. Molenkamp (ヴルツブルグ大):
  「Rashba スピン軌道相互作用を含む2次元電子ガスにおける核酸伝導とスピン蓄積」、日本物理学会、中部大学、春日井市、9月6日-9月9日(2002).
- 48) 渡辺章雄、伊藤博介、井上順一郎(名大工):「半金属を用いた接合系の磁気抵抗効果」、日本 物理学会、中部大学、春日井市、9月6日-9月9日(2002).
- 49) 山内武志(CREST), 大山泰明, 田渕雅夫, 中村新男(名大工):「GaAs上InAs量子ドットの走査 トンネル分光における金属吸着効果」、日本物理学会、中部大学、春日井市、9月6日-9月9日 (2002).
- 50) 福田和宏, 濱中 泰, 中村新男(名大工), L.M.Liz-Marzan(ヴィーゴ大学), P.Mulvaney(メルボ ルン大学):「SiO<sub>2</sub>微粒子中に埋め込まれた金ナノ結晶の非線形光学応答II」、日本物理学会、 中部大学、春日井市、9月6日-9月9日(2002).
- 51) 濱中 泰, 福田和宏, 中村新男(名大工), I.P.Santos, L.M.Liz-Marzan(ヴィーゴ大学):「三角形 板状銀ナノ結晶の非線形光学応答」、日本物理学会、中部大学、春日井市、9月6日-9月9日 (2002).
- 52) 多井豊、斎藤和雄、村上純一、池山雅美、渡邉政夫(産総研)、種村栄(名工大)、溝田武志 (つくばナノテクノロジー):「質量分析を用いた金ナノ粒子形成過程の研究」、第55回コロイド および界面化学討論会、仙台市、9月12日-14日(2002).
- 53) 井上堅太郎、小泉淳、浦上晃、吉兼豪勇、藤原康文、竹田美和(名大工):「GaInP上に成長したEr,O共添加GaAsのEr発光特性」、第63回応用物理学会学術講演会、新潟大学、新潟市、9月24日-27日(2002).
- 54) 竹田美和, 大渕博宣:「XAFSによるデフェクトの評価」, 第63回応用物理学会学術講演会, シ ンポジウム「半導体のポイントデフェクトとノンストイキオメトリの最近の話題」, 24a-YK-4, 新潟 大学, 新潟市, 9月24-27日 (2002).
- 55) 小泉淳、藤原康文、井上堅太郎、浦上晃、吉兼豪勇、竹田美和(名大工):「Er,O共添加GaAs LEDからの室温1.54 m発光の電流密度依存性",第63回応用物理学会学術講演会、新潟大 学、新潟市、9月24日-27日(2002).
- 56) 渡邉政夫、多井豊、田尻耕治(産総研)、金子賢治(九大)、種村栄(名工大):「液相法による Auクラスター作製およびシリカエアロゲルへの担持」、第63回応用物理学会学術講演会、新 潟市、9月24-27日(2002).
- 57) 井上順一郎、伊藤博介、西村信之(名大工):「粒界と巨大トンネル磁気抵抗」、日本応用磁気 学会、農工大、小金井、9月18日(2002). (invited)
- 58) 茜俊光(CREST)、神野真吾、羊億、平田智也、久野尚志、磯貝佳孝、渡邊直樹、藤原康文、中 村新男、竹田美和(名大工):「Er(EtCp)3を用いたInP(001)上OMVPE成長ErPのAFM観察」、第 63回応用物理学会学術講演会、新潟大学、新潟市、9月25日(2002).
- 59) 斎藤和雄、多井豊、村上純一、池山雅美(産総研)、溝田武志(つくばナノテクノロジー):「高エ ネルギー重イオン衝撃により放出された二次イオンの質量分布測定-PDMS法によるクラス ター関連材料の分析-」、薄膜表面物理分科会特別研究会「イオンビームによる表面・界面解

析」、名古屋市、10月1日(2002).

- 60) 多井豊、田尻耕治、渡邉政夫(産総研):「金属ナノクラスターの多孔質ゲルへの担持」、北陸 技術交流テクノフェア2002、福井市、10月24日-25日(2002).
- 61) 井上順一郎(名大工):「磁性半導体とスピン依存伝導の理論」、学振第162委員会研究会第3 2回研究会、長岡、10月25日-26日(2002). (invited)
- 62) 斎藤和雄, 多井豊, 村上純一, 池山雅美, 溝田武志:「高エネルギー重イオン衝撃により放出 された二次イオンの質量分布測定-PDMS法によるクラスター関連材料の分析-」, 薄膜表面 物理分科会特別研究会「イオンビームによる表面・界面解析」, 名古屋市, 11月1日(2002).
- 63) 多井豊(産総研):「金属クラスター分散材料の作製と機能評価」、金研研究会"ナノスケールの クラスターと構造体:理論、実験、シミュレーション"、仙台市、11月18日-19日(2002).
- 64) 小泉淳、藤原康文、中村新男、竹田美和(名大工):「新しい希土類原料の合成と波長超安定発 光デバイスの開発」,全国VBLフォーラム2002,広島国際会議場、広島市、12月19日-20日 (2002).
- 65) K. Hiraka, R. Koyama, T. Kunimoto, S. Okubo, H. Ohta, A. Koizumi, Y. Fujiwara, Y. Takeda (Nagoya University): "ESR study of GaAs:Er, O with Zn-codoping grown by organometallic vapor phase epitaxy", 第8回「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会、仙台国際センター、仙台市 青葉区、12月19日-20日(2002).
- 66) J. Inoue (Nagoya University), G. E. W. Bauer (Delft University), L. W. Molenkamp (Wurzburg University): "Diffusive transport and spin accumulation in a Rashba split two-dimensional electron gas", 第8回「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会, 仙台国際センター, 仙台市青葉区, 12 月19日-20日 (2002).
- 67) 大渕博宣(名大工)、茜俊光(CREST)、神野真吾、羊億、久野尚志、平田智也、田渕雅夫、藤 原康文、竹田美和、中村新男(名大工):「InP上ErP極薄膜の蛍光EXAFS法による評価」、第1 6回日本放射光学会年会・合同シンポジウム、イーグレひめじ、姫路市、1月11日 (2003).
- 68) 竹田美和(名大工):「EXAFSによる原子配列の解明とEr添加GaAs/GaInP発光デバイスへの 応用」,大阪電気通信大学学術フロンティア推進センター・シンポジウム,3月4日(2003).
- 69) 小泉淳、藤原康文、浦上晃、井上堅太郎、吉兼豪勇、竹田美和(名大工):「室温電流注入におけるGaAs中Er-2Oセンターの励起断面積」、第50回応用物理学関係連合講演会、神奈川大学、 横浜市、3月27日(2003).
- 70) 久野尚志(名大工)、茜俊光(CREST)、神野真吾、平田智也、大渕博宣、田渕雅夫、藤原康文、 中村新男、竹田美和(名大工):「InP(001),(111)A,(111)B基板上のInP/ErP/InPダブルヘテロ構 造の成長」、第50回応用物理学関係連合講演会、神奈川大学、横浜市、3月28日(2003).
- 71) 大渕博宣(名大工)、茜俊光(CREST)、神野真吾、久野尚志、平田智也、田渕雅夫、藤原康文、 中村新男、竹田美和(名大工):「ErP超薄膜のInP基板面方位・成長温度依存性-蛍光EXAFS 法による評価-」、第50回応用物理学関係連合講演会、神奈川大学、横浜市、3月28日(2003).
- 72) 山内武志(CREST),田渕雅夫,中村新男(名大工):「GaAs上InAs量子ドットの局所ポテンシャルのケルビン力顕微鏡による評価」、第50回応用物理学関係連合講演会、神奈川県、3月28日 (2003).
- 73) 渡邉政夫,多井豊,田尻耕治,種村栄 (産総研):「チオールに保護された金クラスターとシリカ表面の相互作用」,第50回応用物理学会学術講演会,神奈川大学 横浜キャンパス,3月27日-30日(2003).
- 74) 井上順一郎, 伊藤博介 (名大工):「交換スプリング強磁性多層膜におけるCPP磁気抵抗効

果」,日本物理学会第58回年次大会,東北大学川内キャンパス,3月28日-31日(2003).

- 75) 岡田紀行, 濱中 泰, 守友 浩, 田中裕行, 川合知二, 中村新男(名大工): 「La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>の 光誘起電荷・スピン秩序変化のダイナミクス: 温度依存性」, 日本物理学会第58回年次大会, 東北大学 川内キャンパス, 3月28日-31日(2003).
- 76) 山内武志(CREST),田渕雅夫,中村新男(名大工):「ケルビン力顕微鏡によるGaAs上InAs量 子ドットの局所ポテンシャル観測」、日本物理学会、仙台市、東北大学 川内キャンパス,3月28 日-31日(2003).
- 77) 岡田紀行、濱中 泰、福田和宏、中村新男(名大工)、多井 豊、村上純一(産総研):「量子サイズ効果を示す金クラスターの超高速非線形光学応答」、日本物理学会、仙台市、東北大学 川内キャンパス,3月31日(2003).
- 78) 平加憲作、国本崇、大久保晋、太田仁、小泉淳、藤原康文、竹田美和(名大工):「X-band ESR によるGaAs:Er,Oの発光中心の解明」、日本物理学会第58回年次大会、東北学院大学、仙台市、3月31日 (2003).
- 79) 平田智也, 茜俊光, 神野真吾, 久野尚志, 藤原康文, 中村新男, 竹田美和(名大院工): 「InP(001), (111)A, (111)B基板上へのErP/InPおよびInP/ErP/InPヘテロ構造の作製と その表面 観察」, 電子情報通信学会 電子デバイス研究会, ED2003-41, 豊橋技術科学大学, 豊橋市, 5 月15日-16日(2003).
- 80) 井上大那, 槇英信, 森敬洋, 小川和男, 小泉淳, 吉兼豪勇, 田渕雅夫, 藤原康文, 竹田美和 (名大院工):「低温分子線エピタキシャル法によるEr添加GaAs/AlGaAs DH構造の作製と発光 ダイオードに関する研究」, 電子情報通信学会 電子デバイス研究会, ED 2003-40, 豊橋技術 科学大学, 愛知県豊橋市, 5月16日-17日(2003).
- 81)藤原康文,藤村紀文,太田仁,田渕雅夫,町田英明,竹田美和(名大院工):「希土類元素添加 半導体の新展開:秩序制御による新しいスピン物性の発現」,文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「半導体ナノスピントロニクス」平成15年度研究会,東京大学弥生講堂,東京都 文京区,6月10日-11日 (2003).
- 82) K. Hiraka, T. Kunimoto, S. Okubo, H. Ohta, A. Koizumi, Y. Fujiwara, Y. Takeda (Nagoya University):"ESR study of GaAs:Er,O with different O<sub>2</sub> concentration grown by organometallic vapor phase epitaxy", 第9回「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会, PB9, 東京大学弥生講堂, 東京都文京区, 6月11日-12日(2003).
- 83) 多井豊(産総研):「ナノ粒子担持材料の創製とその機能」,第43回新技術動向セミナー,名古屋,6月23日(2003).
- 84) 山川市朗, 涌井義一, 鷲見高雄, 大賀涼, 藤原康文, 竹田美和, 中村新男(名大院工):「成長 中断MOVPE法により作製したInP/InGaAs界面の断面STM観察」, 第64回応用物理学会学術 連合講演会, 福岡大学 七隈キャンパス, 8月30日-9月2日(2003).
- 85) 井上大那, 森敬洋, 小川和男, 田渕雅夫, 竹田美和(名大院工):「MBE法による低温成長 AlGaAs:Erの光学的特性」, 第64会応用物理学会学術講演会, 31p-ZE-9, 福岡大学七隈キャ ンパス, 福岡市, 8月30日-9月2日(2003).
- 86) 寺尾岳見, 横田壮司, 藤村紀文, 藤原康文, 吉兼豪勇, 小泉淳, 竹田美和(名大院工):「Er doped GaAsの磁気及び磁気輸送特性に及ぼすキャリアドーピングの効果」, 第64回応用物理 学学会学術講演会, 31p-ZL-3, 福岡大学七隈キャンパス, 福岡市, 8月31日-9月2日(2003).
- 87) 吉兼豪勇,小泉淳,藤原康文,竹田美和(名大院工):「GaInP/GaAs:Er,O/GaInPダブルヘテロ構造LEDのEL特性-Er,O共添加GaAsにおけるキャリア拡散長-」,第64回応用物理学学会学

術講演会, 31p-ZE-10, 福岡大学七隈キャンパス, 福岡市, 8月31日-9月2日(2003).

- 88) 久留真一,小川和男,小泉淳,浦上晃,吉兼豪勇,田渕雅夫,藤原康文,竹田美和(名大院工):「GaAs/GaInP/GaAs界面構造の成長温度依存性とそのX線CTR散乱法による解析」,第64回応用物理学会学術講演会 福岡大学2a-K-7,8月30日-9月2日(2003).
- 89) 岡田紀行、浜中泰、冨川貴子、中村新男(名大院工)、多井豊、村上純一(産総研):「量子サイズ効果を示す金クラスターの超高速非線形光学応答II」,日本物理学会秋季大会,岡山大学津島キャンパス,9月20日-23日(2003).
- 90) 岡田紀行,浜中 泰,中村新男(名大院工), I. Pastriza-Santos, L. M. Liz-Marzan: 「銀ナノプリズ ムの超高速非線形光学応答」,日本物理学会秋季大会,岡山大学津島キャンパス,9月20日-23日(2003).
- 91) 大渕博宣, 吉兼豪勇, 小泉淳, 森敬洋, 井上大那, 久野尚志, 平田智也(名大院工), 茜 俊光 (CREST-JST), 田渕雅夫, 藤原康文, 竹田美和, 中村新男(名大院工):「異なる成長法により作 製したErAs極薄膜の蛍光EXAFS法による評価」, 第6回XAFS討論会, 25p-08, 千葉大学, 千 葉県千葉市, 9月25日-27日(2003).
- 92) 竹田美和:「放射光による半導体中の原子配列の解明-結晶成長と物性とデバイスへの展開 -」、放射光国際シンポジウム、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、11月22日(2003). (invited)
- 93) 久留真一、山田寛之、小川和男、大賀涼、李祐植、吉田義浩、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和 (名大院工):「InP/GaInAs/InP量子井戸構造の膜厚依存性とそのX線CTR散乱法による解析」第 17回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、10P115、つくば国際会議場,1月8-10 日(2004).
- 94) 大渕博宣、吉兼豪勇、小泉淳、森敬洋、井上大那、久野尚志、平田智也(名大院工)、茜俊光 (CREST-JST)、田渕雅夫、竹田美和、中村新男(名大院工):「MBE法およびOMVPE法により 作製したErAs極薄膜の蛍光EXAFS法による局所構造評価」、第17回日本放射光学会年会・放 射光科学合同シンポジウム、9P66、1月9日(2004).
- 95) 井上順一郎(名大院工):「2次元電子ガスのスピン軌道相互作用と伝導」,半導体ナノスピントロ ニクス研究会,国際高等研究所相楽郡木津町1月28日(2004).
- 96) 多井豊、越智康博、村上純一(産総研):「種々の条件下で作製したチオール保護金ナノ粒子の質量分析」、日本化学会第84春季年会、関西学院大学、西宮、3月26日-3月29日 (2004).
- 97) 山川市朗(名大VBL), 赤沼泰彦, 加藤菜摘, 繁永伸明, 中村新男(名大院工), 秋本良一(産総研):「STMで観たZnSe/BeTeタイプII多重量子井戸の界面構造と発光」、日本物理学会第59回 年次大会、九州大学 箱崎キャンパス、3月27日-3月30日(2004).
- 98) 岡田紀行,浜中 泰,冨川貴子,中村新男(名大院工),多井 豊,村上純一(産総研):「量子サ イズ効果を示す金クラスターの超高速非線形光学応答III」、日本物理学会第59回年次大会、 九州大学 箱崎キャンパス、3月27日-3月30日(2004).
- 99) 小泉 淳, 大西宏幸, 大渕博宣, 鷹羽一輝, 田渕雅夫, 久野尚志, 平田智也(名大院工), 山川 市朗(名大 VBL), 中村新男, 竹田美和(名大院工):「減EOMVPE法によるErP/GaInP/GaAs ヘテロ構造の成長とAFM及びEXAFS測定」、第51回応用物理学関係連合講演会、東京工科 大学, 八王子市, 3月28日-31日 (2004).
- 100) 山内武志,島田里美,人見伸也(名大院工),山川市朗(名大 VBL),小泉 淳,大西宏幸,竹田 美和,中村新男(名大院工):「ErP/GaInP/GaAs共鳴トンネルダイオード構造の室温負性微分 抵抗」、第51回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学,八王子市,3月28日-31日 (2004).

- 101) 西脇達也、小川和男、鷹羽一輝、大渕博宣、田渕雅夫、竹田美和 (名大院工):「GaN中にイオン注入されたEu原子周辺局所構造の蛍光EXAFS法による評価」,第51回応用物理学関係連合講演会 東京工科大学30p-P19-13, 八王子市,3月28日-31日 (2004).
- 102) 小川和男、鷹羽一輝、井上大那、森敬洋、井上優樹、大渕博宣、田渕雅夫、竹田美和(名大院 工):「MBE法により作製したAlGaAs中Er周辺局所構造と発光特性」,第51回応用物理学関係 連合講演会 東京工科大学 30p-P19-14, 八王子市,3月28日-31日 (2004).
- 103) 久留真一,山田寛之,大賀凉,小泉淳,田渕雅夫,竹田美和 (名大院工):「化合物半導体量 子井戸構造におけるIII族原子組成分布の制御とそのCTR散乱法による解析」第51回応用物 理学関係連合講演会、8p-YG-11,東京工科大学,八王子市,3月28日-31日 (2004).
- 104)藤原康文,平加憲作,吉田誠,太田仁,吉兼豪勇,小泉淳,竹田美和,寺尾岳見,藤村紀文 (名大院工):「Er-doped GaAs の磁気及び磁気輸送特性に及ぼすキャリアドーピングの効果 (II)」第51回応用物理学関係連合講演会,30p-ZK-10,東京工科大学,八王子市,3月28日-31 日 (2004).
- 105) 井上順一郎(名大院工):「スピンホール電流に対する不純物散乱の効果」,日本物理学会,九州大学,福岡 3月29日(2004).
- 106) 小泉淳(名大VBL)、大西宏幸、大渕博宣、鷹羽一輝(名大院工)、田渕雅夫(名大VBL)、久 野尚志、平田智也(名大院工)、山内武志(CREST),島田里美、人見伸也、山川市朗、中村 新男、竹田美和(名大院工):「減EOMVPE法によるErP/GaInP/GaAsへテロ構造の作製と評 価」、電子情報通信学会研究会、電子デバイス/電子部品・材料/シリコン材料・デバイス研究会、 5月13日(2004).
- 107) S.B. Mohamed, K. Takaba, H. Ofuchi, M. Tabuchi, Y. Takeda, M. Yoshimoto (Nagoya University): "Relationship between optical band gap energy and local structures on InN thin films analyzed by EXAFS," 第7回XAFS討論会、京都大学、京都、31A13,7月29-31日(2004).
- 108) 岡田紀行、濱中泰、中村新男、I. Pastoriza-SantosL, M. Liz-Marzan(ヴィーゴ大学):「銀ナノプリ ズムの非線形光学応答における表面プラズモン」,第65回応用物理学会学術講演会 東北学 院大学 泉キャンパス(仙台市泉区),8月31日-9月4日(2004).
- 109) 山川市朗, 赤沼 泰彦, 秋本良一, 中村新男(名大院工):「ZnSe/BeTeタイプII多重量子井戸の 断面STM観察」,第65回応用物理学会学術講演会 東北学院大学 泉キャンパス(仙台市泉区), 8月31日-9月4日(2004).
- 110) 井上智博,山内武志,山川市朗,小泉 淳,大西宏幸,竹田美和,中村新男(名大院工): 「ErP/GaxIn1-xPヘテロ構造における格子不整合と表面構造」,第65回応用物理学会学術講演 会 東北学院大学 泉キャンパス,8月31日-9月4日(2004).
- 111) 大渕博宣、高野史好、秋永広幸、竹田美和(名大院工):「蛍光EXAFS法による立方晶 GaN:Mn薄膜の局所構造評価と磁気特性」、第65回応物理学会学術講演会 東北学院大学泉 キャンパス, 1a-ZD-12, 9月1日-9月4日(2004).
- 112) 井上智博、山内武志、山川市朗、小泉淳、大西宏幸、竹田美和、中村新男(名大院工): 「ErP/GaInPへテロ構造における格子不整合と表面構造」、第65回応用物理学会学術講演会 東北学院大学 泉キャンパス、1p-M-9、9月1日-9月4日(2004).
- 113) 李祐植、大賀涼、内田夏苗、吉田義浩、宇治原徹、竹田美和(名大院工):「液滴ヘテロエピタ キシー法によるGaInP上InP量子ドットの形成と光学的特性の評価」,第65回応用物理学会学 術講演会 東北学院大学 泉キャンパス、2p-ZK-13, 9月1日-9月4日(2004).
- 114) 鷹羽一輝、S.A.B.Mohamed、大渕博宣、田渕雅夫、竹田美和、吉本昌広(名大院工):「InNバ

ンドキャップ変化とIn原子周辺局所構造の関係の蛍光EXAFS法による評価」,第65回応用物 理学会学術講演会 東北学院大学泉キャンパス、3a-W-4, 9月1日-9月4日(2004).

- 115) 人見伸也,山内武志,山川市朗,小泉 淳,大西宏幸,竹田美和,中村新男(名大院工):「半金 属量子井戸ErP/GaInP/GaAs共鳴トンネルダイオードの負性微分抵抗」,日本物理学会2004年 秋季大会 青森大学,9月12日-9月15日(2004).
- 116) 濱中 泰,中村新男,岡田紀之,富川貴子,深川鋼司(名大院工),多井 豊,村上純一(産総研): 「金クラスターの量子サイズ効果による光学非線形性の増大」,日本物理学会2004年秋季大会 青森大学,9月12日-9月15日(2004).
- 117) 伊藤博介、山本幸司、井上順一郎 (名大院工):「Rashba相互作用が働く二次元系における電気伝導の数値シミュレーション」,日本物理学会2004年秋季大会 青森大学,9月13日(2004).
- 118) 高野史好、秋永広幸、大渕博宣、李 政祐、滝田宏樹 (名大院工):「SiCベース室温強磁性半 導体の探索」,第28回応用磁気学会学術講演会、24pE-8、沖縄コンベンションセンター,9月 21日-9月24日(2004).
- 119) 多井豊、越智康博、村上純一(産総研):「チオール保護金ナノ粒子のMALDI-TOF質量分析」、 分子構造総合討論会、広島大学、広島、9月27日(2004).
- 120) 鷹羽一輝、S.A.B.Mohamed、大渕博宣、田渕雅夫、竹田美和、吉本昌広(名大院工):「InLm端 とK端におけるInN EXAFS測定の比較」、第18回日本放射光学会年会・放射光科学合同シン ポジウム 9P097、サンメッセ鳥栖、1月7日-9日(2005).
- 121) 西脇達也、大渕博宣、鷹羽一輝、小川和男、田渕雅夫、竹田美和、中西康夫、若原昭浩、吉田明、大島武、伊藤久義(名大院工):「Al 1-x GaxN 中にイオン注入されたEu原子周辺局所構造の蛍光EXAFS法による評価」、第18回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 9P103 サンメッセ鳥栖、1月7日-9日(2005).
- 122) 大渕博宣、吉兼豪勇、小泉淳、森敬洋、井上大那、久野尚志、平田智也、茜俊光、山川市朗、 竹田美和、中村新男(名大院工):「蛍光EXAFS測定における測定試料中の極微量元素の定 量化」、第18回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、1月9日(2005).
- 123) 中村新男(名大院工):「形状、サイズが制御された金属ナノ粒子の光学非線形性」、有機エレクトロニクス研究会 愛知工業大学総合技術研究所、1月21日(2005). (invited)
- 124) 井上順一郎(名大院工):「スピンホール効果とスピン蓄積」、特定領域研究「半導体ナノスピントロニクス」平成16年度報告会、1月28日(2005).
- 125) 井上順一郎、青山将(名大院工)、G.E.W. Bauer(デルフト工科大学):「スピンホール電流に 対する不純物散乱の効果II」,日本物理学会2005年春期大会 東京理科大学,3月26日(2005).
- 126) 本多周太、近藤拓、伊藤博介、井上順一郎(名大院工):「半金属/半導体接合における電子 状態とコンダクタンス」,日本物理学会2005年春期大会東京理科大学,3月24日(2005).
- 127) 深川鋼司、冨川貴子(名大院工)、濱中泰(名工大)、中村新男(名大院工)、A. Snchez-Iglesias, J. Prez-Juste, L. M. Liz-Marzan(ビーゴ大):「金ナノロッド配向膜の非線形光学応答」、日本物理 学会春期大会 東京理科大学,3月24日-27日(2005).
- 128) 濱中泰(名工大)、深川鋼司、冨川貴子、岡田紀行、中村新男(名大院工)、多井豊、村上純一 (産総研):「金クラスターの量子サイズ効果による光学非線形性の増大II」、日本物理学会春期 大会 東京理科大学,3月24日-27日(2005).
- 129) 多井豊、越智康博、田尻耕治、長野志保、伊達正和、坪田年(産総研):「ゲル担体上の微小 Auナノ粒子におけるCO酸化活性の粒径効果」、日本化学会 第85春季年会 横浜、3月26日 (2005).

- 130) 山川市朗、赤沼泰彦(名大院工)、李 生、秋本良一(産総研)、中村新男(名大院工):「断面 STMで観たZnSe/BeTeタイプII多重量子井戸の界面形状と組成分布」、第52回応用物理学関 係連合講演会 埼玉大学、3月29日-4月1日(2005).
- 131) 赤沼泰彦、山川市朗、大賀涼、竹田美和、中村新男(名大院工):「断面STMで観たInP-on-InGaAs 界面の形状と組成分布」、第52回応用物理学関係連合講演会 埼玉大学、3月29日-4 月1日(2005).
- 132) 中村新男(名大院工)、濱中泰(名工大):「ナノ粒子分散系の非線形光学:半導体 vs.金属」、第 52回応用物理学関係連合講演会 埼玉大学、3月29日-4月1日(2005).
- 133) 武森祐貴、小泉淳、大西宏幸、山口岳宏、宇治原徹、竹田美和(名工大):「OMVPE成長した Er添加GaInPの光学特性に与える成長温度の影響」、第52回応用物理学関係連合講演会 31P-T-9、埼玉大学、3月29日-4月1日(2005).
- 134) 中村一彦、竹本庄一、寺井慶和、鈴木雅人、小泉淳、竹田美和、斗内政吉、藤原康文(名工大):「ErO共添加GaAsにおける光励起キャリアの緩和プロセス」、第52回応用物理学関係連合講演会 31P-T-10、埼玉大学、3月29日-4月1日(2005).
- 135)市田秀樹、徳野剛大、小泉淳、竹田美和、兼松泰男、藤原康文(名工大):「ErO共添加GaAs におけるEr光励起断面積の評価」、第52回応用物理学関係連合講演会 31P-T-11、埼玉大学、3月29日-4月1日(2005).

(国際学会)

- J. Inoue (Nagoya University), S. Nonoyama (Yamagata University), H. Itoh (Nagoya University): "Ferromagnetism and spin-dependent transport in magnetic semiconductors", The International Conference on the Physics and application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Sendai, September 13-15, (2000).
- 2) S. Nonoyama (Yamagata University), J. Inoue (Nagoya University): "Spin-dependent resonant tunneling in magnetic semiconductors", The International Conference on the Physics and application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Sendai September 13-15, (2000).
- 3) H. Itoh, N. Nishimura, J. Inoue (Nagoya University): "A theory of tunnel magnetoresistance through a magnetic grain boundary", MML'01, Aachen, Germany, June 24-29 (2001).
- J. Inoue (Nagoya University): "Electronic state and ferromagnetism of diluted magnetic semiconductors", International Workshop on Ferromagnet-Semiconductor Nanostructures, Regensburg, Germany, July 23-27 (2001). (invited)
- P.G. Eliseev, S.V. Gastev, A. Koizumi, Y. Fujiwara, Y. Takeda (Nagoya University): "1.54µm spontaneous and stimulated emission of Er-2O centers in GaAs: Eexperiments and modeling", International. SPIE Symposium "Photonics West," San Jose, USA, #4645-07, January 23-24 (2002).
- I. Yamakawa, T. Yamauchi, R. Oga, Y. Fujiwara, Y. Takeda, A. Nakamura (Nagoya University): "Interfacial roughness of InGaAs/InP multiple quantum well structures grown by MOVPE: A crosssectional scaning tunneling microscopy study", 26th International Conference on Physics of Semiconductors, Edinburgh, July 29-August 2 (2002).
- 7) A. Koizumi, K. Inoue, Y. Fujiwara, T. Yoshikane, A. Urakami, Y. Takeda: "Room-temperature 1.54µm light emission from Er,O-codoped GaAs/GaInP LEDs grown by low-pressure organometallic vapor phase epitaxy", 2002 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2002), Nagoya, Japan, September 17-19 (2002).

- 8) T. Akane, S. Jinno, Y. Yang, T. Hirata, T. Kuno, Y. Isogai, N. Watanabe, Y. Fujiwara, A. Nakamura, Y. Takeda (Nagoya University): "AFM observation of OMVPE-grown ErP on InP substrates using a new organometal Er(EtCp)<sub>3</sub>", 4th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-VI), Karuizawa, Japan, October 21-25 (2002).
- Y. Fujiwara, A. Koizumi, K. Inoue, A. Urakami, T. Yoshikane, Y. Takeda (Nagoya University): "Extremely large Er excitation cross section in Er,O-codoped GaAs light emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy", 2002 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, December 2-6 (2002).
- 10) A. Nakamura, Y. Hamanaka (Nagoya University), L. M. Liz-Marz, Paul Mulvaney: "Ultrafast optical nonrinearities of metal nanoparticle composites", The 1st International Conference : Material Solutions for Phtonics, March 17–19,物質・材料研究機構、つくば市 (2003). (invited)
- 11) T. Kuno, T. Akane, S. Jinno, T. Hirata, Y. Yang, Y. Isogai, N. Watanabe, Y. Fujiwara, A. Nakamura, Y. Takeda (Nagoya University): "AFM observation of OMVPE grown ErP on InP (001), (111) A and (111) B substrates", 1st International Symposium on Point Defect and Nonstoichiometry (ISPN2003), Sendai, Japan, March 20-22 (2003).
- Y. Takeda (Nagoya University): "X-ray excited spectroscopy of defects and impurities in compound semiconductors", 1st International Symposium on Point Defect and Nonstoichiometry (ISPN2003), Sendai, Japan, March 20-22 (2003). (invited):
- 13) H. Ofuchi, T. Akane, S. Jinno, Y. Yang, N. Kuno, T. Hirata, M. Tabuchi, Y. Fujiwara, Y. Takeda (Nagoya University): "Fluorescence EXAFS analysis for ErP grown on by organometallic vapor phase epitaxy using a new organometal Er(EtCp)<sub>3</sub>", 1st International Symposium on Point Defect and Nonstoichiometry (ISPN2003), Sendai, Japan, March 20-22 (2003).
- 14) T. Hirata, T. Akane, S. Jinno, T. Kuno, Y. Yang, Y. Fujiwara, A. Nakamura, Y. Takeda (Nagoya University): "SEM observation of overgrown InP on ErP/InP (001), InP (111) A, and InP (111)B", 1st International Symposium on Point Defect and Nonstoichiometry (ISPN2003), Sendai, Japan, March 20-22 (2003).
- 15) M. Tabuchi, S. Hisadome, D. Katou, T. Yoshikane, A. Urakami, K. Inoue, A. Koizumi, Y. Fujiwara, Y. Takeda (Nagoya University):"Interface structures of OMVPE-grown GaAs/InGaP/GaAs studied by X-ray CTRscattering measurements", 15th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM2003), Santa Barbara, USA, May 12-16(2003).
- 16) Y. Fujiwara, A. Koizumi, Y. Takeda (Nagoya University):"Room temperature 1.5µm electroluminescence from GaInP/Er,O-codoped GaAs/GaInP double heterostructure injection-type light emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy", 2003 European Materials Research Society Spring Meeting, J-III.5, Strasbourg, France, June 10-13(2003). (Invited)
- 17) J. Inoue, H. Itoh (Nagoya University): "Theory of CPP-magnetoresistance in spring ferromagnets", ICM2003, Rome, July 27– August 1,(2003).
- A. Watanabe, H. Itoh, J. Inoue (Nagoya University): "Theory of magnetoresistance in ferromagnetic junctions with a semimetal", ICM2003, Rome, July 27-August 1(2003).
- 19) A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane, Y. Takeda (Nagoya University):"Effects of GaAs: Er, O active layer thickness on luminescence properties of GaInP/Er, O-codoped GaAs/GaInP injection-type double heterostructure light-emitting diodes", 22nd International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-22), Aarhus, Denmark, C1, July 28-

August 1(2003).

- J. Inoue (Nagoya University): "Electronic states, magnetic and transport properties of magnetic semiconductors", DyProSo XXIX, Dynamical properties of solids, Triest, Italy, Sep.22-25 (2003). (invited)
- A. Nakamura (Nagoya University), T. Yamauchi (CREST), T. Tabuchi (Nagoya University): "Scanning probe miscroscopy observations of electronic states and work functions in InAs quantum dots", 2004 RCIQE International Seminar on "Quantum Nanoelectronics for Meme-Media-Based Information Technologies (II), 第3回北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センター国際セミナー (2004). (invited)
- 22) J. Inoue, H. Itoh (Nagoya University): "Computation of electricala conductance in nano-scale junctions for device applications", International Conference on Nanospintronics Design and Realization (ICNDR2004), Kyoto May 24- 28 (2004). (invited)
- 23) J. Inoue (Nagoya University): "Computational modeling and simulation in nanoscale control of magnetoelectronics for device applications", 3rd International Conference "Computational Modeling and Simulation of Materials", Catania, Sicily, Italy May 30-June2, (2004).
- 24) M. Tabuchi, S. Hisadome, H. Yamada, R. Oga, Y. Takeda(Nagoya University) : "How thin can we make square profiles in InP/GaInAs/InP wells by organometallic vapor phase epitaxy? -X-ray CTR scattering measurements-," 2004 Inter. Conf. Indium Phosphide and Related Materials, WB3-2, Kagoshima, Japan, May 30-June 4(2004).
- 25) M. Tabuchi, S. Hisadome, H. Yamada, R. Oga, Y. Takeda(Nagoya University) : "Control of group-III atoms distribution in thin quantum wells nalyzed by X-ray CTR scattering measurement," 2004 Inter. Conf. Indium Phosphide and Related Materials, WP-9, Kagoshima, Japan, May 30-June 4(2004).
- 26) M. Yoshida, K. Hiraka, H. Ohta, Y. Fujiwara, A. Koizumi, Y. Takeda (Nagoya University): "ESR study of local structure of Er centers in GaAs:Er,O," 10th workshop on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, PB15, Suzukake Hall in Suzukakedai campus of Tokyo Institute of Technology, Yokohama, June 10-11(2004).
- 27) Y. Takeda, I. Yamakawa, R. Oga, A. Nakamura (Nagoya University): "Dynamic change of growth front of InGaAs/InP observed by X-ray crystal truncation rod scattering and crosssectional STM," VIII European Conference on Surface Crystallography and Dynamics, Segovia, Spain, July 18-21(2004).

② ポスター発表 (国内学会 19件、国際学会 13件)(国内学会)

- 1) 磯貝佳孝、小出辰彦、神野真吾、藤原康文、竹田美和(名大工):「OMVPE法により作製した Dy,Er共添加GaAs発光特性」、第62回応用物理学会学術講演会、愛知工業大学、豊田市、9 月11日-14日(2001).
- Y. Tai (AIST), M. Watanabe (NIT), K. Kaneko (Kyushu University), S. Tanemura (NIT), T. Miki, K. Tajiri (AIST):"Preparation of gold cluster/ silica nanocomposite aerogel via spontaneous composite wet-gel formation" Nagoya RCMS Symposium -Nanomaterials and Technology-, Nagoya University, Nagoya, October18 (2001).
- 3) 渡邉政夫(産総研)、種村栄(名工大)、多井豊、田尻耕治(産総研):「チオールに保護された

金クラスターとシリカ表面との相互作用」、超微粒子とクラスター懇談会第6回研究会、つくば市、 5月15-17日(2002).

- 4) A. Koizumi, K. Inoue, Y. Fujiwara, T. Yoshikane, Y. Takeda (Nagoya University):"1.54µm light emission from Er, O-codoped GaAs/GaInP LEDs grown by low-pressure organometallic vapor phase epitaxy", 21st Electronic Materials Symposium, ホテル富士見ハイツ、伊豆長岡、6月19 日-21日 (2002).
- 5) 多井豊、斎藤和雄、村上純一、池山雅美、渡邉政夫(産総研)、種村栄(名工大)、溝田武志 (つくばナノテクノロジー):「液相法で調製した金ナノ粒子のプラズマ脱離法による質量分析」、 第55回コロイドおよび界面化学討論会、仙台市、9月12-14日(2002).
- 6) T. Akane, S. Jinno, Y. Yang, T. Hirata, T. Kuno, Y. Fujiwara, A. Nakamura, Y. Takeda (Nagoya University): "Crystal orientation dependence of surface morphology of ErP and InP", Third CREST symposium on function evolution of materials and devices based on electron/photon related phenomena, コクヨホール、東京都港区、10月25日 (2002).
- 7) Y. Takeda, T. Akane, S. Jinno, N. Shimoyama, Y. Fujiwara, A. Nakamura (Nagoya University): "Synthesis of new organometallic source for Er and purity of ErP", Third CREST symposium on function evolution of materials and devices based on electron/photon related phenomena, コクヨ ホール、東京都港区、10月25日(2002).
- 8) A. Watanabe, H. Itoh, J. Inoue (Nagoya University): "Magnetoresistance in ferromagnet/semimetal/ferromagnet junctions", 第8回「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会, 仙台国際センター、仙台市青葉区、12月19日-20日(2002).
- 9) G. Tatara, H. Kohno, J. Inoue (Nagoya University): "Aiming at quantum control of spin- and charge transport in nanoscale semiconductor-ferromagnet structures", 第8回「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会, 仙台国際センター, 仙台市青葉区, 12月19日-20日 (2002).
- 10) 多井豊、渡邉政夫、村上純一、大橋文彦、田尻耕治、伊達正和、奥村光隆(産総研):「金クラ スター/エアロゲル複合体の作製とその酸化活性」、第14回日本MRS学術シンポジウム、東京 都、12月20日-21日(2002).
- 11) 多井豊, 渡邉政夫, 村上純一, 大橋文彦、田尻耕治, 伊達正和, 奥村光隆(産総研):「金ナノ 粒子担持ゲルの酸化触媒活性」, 分子研研究会「クラスター・ジャイアントクラスター, ナノ粒子 の分子科学」, 岡崎, 2月18日(2003).
- 12) 多井豊, 渡邉政夫, 村上純一, 寺岡啓, 田尻耕治(産総研):「金ナノ粒子とシリカとの複合体形成とその応用」, ナノ学会創立大会, 神戸,5月30日(2003).
- 13) 多井豊、村上純一(産総研):「金クラスター触媒-環境浄化触媒技術」、AIST「産官学」交流 フォーラム第8回、産総研中部センター、名古屋、1月22日(2004).
- 14) 本多周太, 近藤拓, 伊藤博介, 井上順一郎(名大院工):「半導体接合における界面電子状態と 電気伝導」, NAREGIナノサイエンス実証研究第2回公開シンポジウム, 岡崎国立共同研究 機構, 岡崎コンファレンスセンター, 2月24日(2004).
- 15) 本多周太, 近藤拓, 伊藤博介, 井上順一郎(名大院工):「半導体/半金属接合における電子状態で電気伝導」, 日本物理学会第59回年次大会、九州大学 箱崎キャンパス、3月27日-3月30日(2004).
- 16) 中村一彦、鈴木正人、小泉淳、斗内政吉、藤原康文、竹田美和(名大院工):「Er,O共添加GaAs における光励起キャリアダイナミクス」,第51回応用物理学関係連合講演会 東京工科大学 30p-P19-15, 八王子市,3月28日-31日 (2004).

- 17) 鈴木正人,中村一彦,小泉淳,竹田美和,藤原康文,斗内政吉 (名大院工):「Er,O共添加 GaAsからのテラヘルツ電磁波放射」第51回応用物理学関係連合講演会,30p-P19-16,東京工 科大学,八王子市,3月28日-31日 (2004).
- 18) 越智康博、多井豊、村上純一、田尻耕治、伊達正和、坪田年(産総研):「エアロゲル担持金触 媒の酸化活性」、ナノ学会第2回大会、学士会館、東京、5月11日(2004).
- 19) K. Nakamura, M. Suzuki, A. Koizumi, Y. Takeda, M. Tonouchi, Y. Fujiwara (Nagoya University): "Pump and probe reflectance study on photoexcited carrier dynamics in Er,O-codoped GaAs," 第 23回電子材料シンポジウム, H14, ホテルサンバレー富士見, 伊豆長岡町, 7月7日-9日(2004).

(国際学会)

- Y. Hamanaka, J. Kuwabata, A. Nakamura (Nagoya University), I. Tanahashi (Matsushita Electric Co. Ltd.), S. Omi (Hoya): "Electron energy relaxation dependent on size and matrix in gold nanocrystal-dielectric composites", International Conference of Ultrafast Phenomena, Charleston, USA, July 9-13 (2000).
- Y. Fujiwara, T. Koide, S. Jinno, Y. Isogai, Y. Takeda (Nagoya University): "Luminescence properties of Dy-doped GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy", 21st International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-21), PA122, Giessen, Germany, July 16-20 (2001).
- A. Koizumi, N. Watanabe, K. Inoue, Y. Fujiwara, Y. Takeda (Nagoya University): "Luminescence properties of Er, O-codoped GaAs/GaInP double heterostructures grown by organometallic vapor phase epitaxy", 21st International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-21), PA123, Giessen, Germany, July 16-20 (2001).
- Y. Tai, J. Murakami, K. Saito, M. Ikeyama, K. Tajiri, M. Watanabe, S. Tanemura, T. Mizota: "Plasma desorption mass spectroscopy of thiol-passivated gold nanoparticles", 11th International Symposium Small Particles and Inorg. Clusters (ISSPIC 11), Strasburg, France, September 9-13 (2002).
- 5) Y. Hamanaka, K. Fukuta, A. Nakamura (Nagoya University), L. M. Liz-Marzan(Vigo University), P. Mulvaney(Melbourne University): "Ultrafast nonlinear optical response in silica-capped gold nanoparticle films", International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, Christchurch, New Zealand, August 3-8(2003).
- 6) J. Inoue (Nagoya University), G. E. W. Bauer (Delft University), L. W. Molenkmap (Wurzburg University): "Diffusive transport and spin accumulation in a Rashba split 2DEG", The second international conference on semiconductor spintronics and quantum information technology, Brugge, Belgium, August 4-6(2003).
- 7) K. Tajiri, Y. Tai (AIST): "Gold cluster supported aerogels", 20th International Japan-Korea Seminor on Ceramics, Matsue, Japan, November 20-22(2003).
- Y. Tai, K. Tajiri, J. Murakami, M. Date, S. Tsubota, M. Haruta (AIST): "Preparation and Oxidation Activity of Gold Cluster/Aerogel Nanocomposites", 2003 MRS Fall Meeting, Boston, USA, December1-5 (2003).
- M. Yoshida, K. Hiraka, H. Ohta, A. Koizumi, Y. Fujiwara, Y. Takeda (Nagoya University): "ESR study of Zn codoping effect on the luminescence efficiency of the Er-2O center in GaAs:Er, O," 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, P5.076, Flagstaff, Arizona, July

26-30(2004).

- M. Suzuki, M. Tonouchi, A. Koizumi, Y. Takeda, K. Nakamura, Y. Fujiwara (Nagoya University): "Terahertz radiation from Er, O-codoped GaAs surface," 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, P5.211, Flagstaff, Arizona, July 26-30(2004).
- Y. Fujiwara, K. Nakamura, A. Koizumi, Y. Takeda, M. Suzuki, M. Tonouchi (Nagoya University): "Pump and probe reflection study on photoexcited carrier dynamics in Er,O-codoped GaAs," 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, P5.222, Flagstaff, Arizona, July 26-30(2004).
- 12) Y. Tai, Y. Ochi, J. Murakami (AIST), "Bimodal size distribution of thiol-capped Au nanoparticles investigated by MALDI-TOF mass spectrometry", XII International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Nanjin, China, September 6 (2004).
- 13) Y. Tai, Y. Ochi, K. Tajiri, J. Murakami, M. Date, S. Tsubota, "Size-dependent oxidation activity of the Au nanoparticles on aerogel supports", XII International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Nanjin, China, September 6 (2004).
- (3) 特許出願(国内 2 件、海外 0 件)
  - ① 国内
    - 発明者:中村新男、濱中泰、桑畑順也
      発明の名称:「高速応答の非拡散型熱散逸装置及びその非拡散型熱散逸方法」
      出願人:科学技術振興機構
      出願番号:特願2000-202192(2000.7.4)、特開2002-23207(2002.1.23)
    - 2) 発明者:中村 新男、竹田 美和、藤原 康文、茜 俊光、町田 英明、下山 紀男、 野津 定央、大平 達也
       発明の名称:「電子移動可能体形成材料、電子移動可能体形成方法、及び電子移動 可能体」

出願人:科学技術振興機構、株式会社トリケミカル研究所 出願番号:特願2002-156564(2002.5.30)、特開2003-342285(2003.12.3)

(4) 新聞報道など

なし

(5) その他特記事項

Japan Nanonet Bulletin 第68号: 2004年 7月21日、ナノテク最前線 (中村新男)

本プロジェクトでは、半金属と金属における量子サイズ効果に着目して、半金属/半導体へテロ構造と金属/絶縁体複合材料の光磁気機能、磁気伝導機能、光非線形機能に関する研究を進めた。MOVPE成長によって希土類-V族化合物とIII-V族半導体へテロ構造を 作製する研究は、この研究グループ以外ではこれまで行われていなかったので、研究を進めるにあたって様々な困難に直面した。希土類有機原料に含まれる酸素の問題解決に多く の時間を費やしたが、新しい原料の開発と高純度化により希土類-V族化合物を安定に成 長させることが可能になった。磁気伝導特性を評価するヘテロ構造の作製に至らなかった のは残念であるが、本プロジェクトにおいて蓄積した経験と技術を引き続き発展させて当 初計画のアイデアを実現させたいと考えている。ヘテロ接合系の理論研究では、これまで 理論的にもあまり注目されていなかった半金属の接合が特異な物性を発現することが示さ れたので、理論分野においても研究が発展することが期待される。

一方、金属クラスター合成の研究では、種々のサイズをもつクラスターの合成とサイズ 選別に成功し、量子サイズ効果による非線形性の発現を検証することができた。また、外 国において特徴的な合成技術をもつグループとの共同研究を進めることができた意義は大 きい。国際的な連携によって特徴と独創性のある研究を進めることができた。

本プロジェクトは、成長と評価のグループが強く連携して研究を実施する点に特徴が あった。共同研究を通して多くの新しいものが生まれたことに意義あると考えている。今 後も、ものづくりと物性・機能発現を車の両輪として研究を発展させていきたい。

戦略的創造研究推進事業はチームを組んで実質的な共同研究を進めるのに十分な研究資金を提供する事業であり、新しい研究の創造に多大な貢献をしている。本プロジェクトを 進めるにあたってご指導、ご支援いただいた関係各位に心から感謝する次第である。



グループ代表者(左から、竹田、中村、井上、村上) (2005年3月18日 JST東京展示館にて)







竹田グループ (平成16年度)





有機金属エピタキシャル装置と超高真空走査プローブ顕微鏡



井上グループ (平成16年度)



村上グループ