

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310104

研究課題名(和文)化学合成した量子ドットを用いる量子光学固体素子の製造技術の研究

研究課題名(英文) Study on manufacturing technology of solid quantum optics device with colloidal quantum dots

研究代表者

向井 剛輝 (Mukai, Kohki)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10361867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：化学合成量子ドット(QD)を用いた光量子情報回路を作製するための基盤技術を構築することを目的として、広い範囲の要素技術を検討した。光通信波長帯で発光するPbS QDをマイクロキャビティに担持させ、マイクロマシン動作によって光子放出をON/OFFできる光量子素子の試作を行った。また、SPMリソグラフィを用いてシリコン基板上にナノホールを形成し、1個のQDをトラップすることに成功した。更に、QDの3次元構造対称性、発光波長、発光効率、均一性の制御に着目し、合成手段や合成条件の検討、及びシリカコーティングなどを行なった。また、レーザーを用いてQD混入シリカガラス中に光導波路を形成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this research is to build the basic technology for the fabrication of new quantum information circuits using colloidal quantum dot (QD). We have studied wide range of technologies from device fabrication to QD synthesis. We fabricated photon emitter capable of on/off control of photon emission by micromachining action in combination with PbS QDs emitting at optical telecommunication wavelength. We succeeded to form a nano-sized hole on a silicon substrate and to locate QD inside. By focusing on three-dimensional structural symmetry, emission wavelength selectivity, high quantum efficiency, and uniformity control, we investigated synthetic methods, synthetic conditions, and silica coating of QD. Using ultra-short pulsed laser, we also succeeded in drawing optical waveguide in QD-mixed glass body.

研究分野：半導体工学

キーワード：量子ドット 量子情報 マイクロキャビティ シリコン・フォトニクス

1. 研究開始当初の背景

次世代の高セキュリティ情報伝送・高速情報処理を実現する為に、量子情報技術の研究が進んでいる。これを固体素子において実現する有力な方法として、半導体リソグラフィを用いた光素子の実績を挙げている。量子ドット(QD)から発した光子の光ファイバ長距離伝送による量子通信実験や (K. Takemoto et al., Appl. Phys. Express Vol.3, pp.092802, 2010)、フォトニック結晶を用いた高Q値の光キャビティ内にQDを配置する単一光子発生器 (W.C. Stumpf et al., Phys. Rev. B Vol.82, pp.075119, 2010) などが、その代表例である。

これらで従来用いられているQDは、いわゆるStranski-Krastanow型(SK型)自己形成QDである。このタイプのQDは基板の面方位に依存した成長時の原料拡散長の違いなどを理由として、面内対称性が損なわれる (Y.-W. Mo et al., Phys. Rev. Lett. Vol.65, pp.1020, 1990)。また、一般に扁平な形状をしており、基板に垂直な方向の対称性が著しく劣る。光子を用いた量子情報技術では量子もつれあい状態の光子対の発生が非常に重要なキー・テクノロジーとなるが、QD中の励起子分子からこれを実現する為には量子ドットの高い構造対称性が必要であるため (C. Santori et al., Phys. Rev. Lett. Vol.86, pp.1502, 2001)、SK型QDを用いた実現には困難がある。

一方、化学合成によって製造されるQDは、主にバイオ用の蛍光マーカー(標識)として使われている。このQDは基板に拘束されない結晶成長をすることから、3次元的に対称な構造を持つものが多い。また発光波長も可視から赤外に至る広い範囲をカバーしている。高い発光効率を有し、高均一で、サイズのコントロールも容易である。安価に大量生産でき、ポリマー等のマトリックスに担持させることで所謂プラスチック・エレクトロニクスへの応用が可能などの特徴がある。合成条件次第で1.3~1.5 μm の光通信波長帯での発光をするため、今後の光エレクトロニクスの発展に寄与することが期待される新材料であるが (M. De Vittorio et al., Opto-Electron. Rev. Vol.18, pp.1, 2010)、量子情報技術へ適用する研究はあまり進んでいない。

2. 研究の目的

化学合成によって製造するQDを用いて光量子情報回路を作製するための、基盤技術を構築することを目的とする。最近研究進展が著しい、化学合成によって作製されるQDは、特に高い3次元的構造対称性が量子もつれあい光子対の発生に好適であると思われる。本研究で我々は、化学合成によるQDを用いて、プレーナー型単一光子発生素子や量子ゲート素子などの、光量子回路を構成する部品の作製技術を構築する。そして、化学合成

QDと可動式マイクロ・キャビティとを組み合わせた光子発生素子を試作し、光子の放出確率を電圧印加によって制御することを目指す。

3. 研究の方法

具体的な研究項目は、

- (1) 化学合成QDを含むポリマー製及びシリコン製マイクロキャビティ素子の試作
 - (2) 走査型プローブ顕微鏡(SPM)リソグラフィを用いたQDの位置制御
 - (3) 量子情報素子に適したQDの化学合成技術の検討
- である。

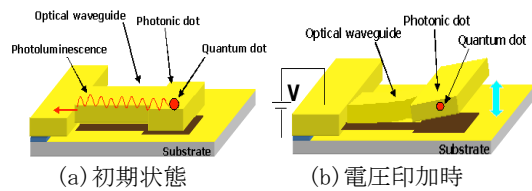


Fig. 1 試作したPD構造とその動作

本研究では、Fig. 1に示すような我々独自のフォトニックドット(PD)をマイクロキャビティとして採用した。QDで発生する光子を、金コーティングされた外壁と基板表面とで構成される微小共振器の内部に閉じ込める。エアブリッジ構造を持っており、電圧印加でヘッド部分を動かして、物理的にキャビティサイズを変えることで共振波長を操作し、ヘッド部にあらかじめ接続された光導波路からの光子出力をON/OFFできる。研究項目(1)では、化学合成QDとポリマーと、シリコン製PDを組み合わせ、電圧印加で共振波長特性を操作できることを確認した。(2)では、SPMリソグラフィを用いてシリコン基板表面を加工し、QD1個を位置制御して配置するためのナノ・ホール・トラップを実現した。(3)では、QDの3次元的な構造対称性、発光波長制御性、高発光効率、均一性制御などに着目し、合成する手段や合成条件の検討、及びシリカ・コーティングによって、光学特性の改良を行なった。

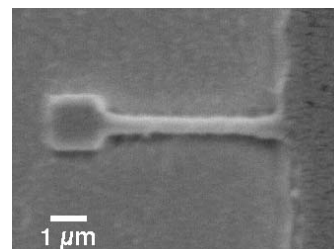


Fig. 2 ポリマー製PDのSEM写真

4. 研究成果

4-1 化学合成QDを含むポリマー製及びシリコン製マイクロキャビティ素子の試作

まず、ポリマー製マイクロキャビティの設計・試作を完了した。光通信波長1.3 μm で発光する化学合成PbS QDが、micro cavity

内部に設置されている (Fig. 2)。詳細は省略するが、試作素子の光反射特性を測定し、電圧を印加することで共振波長を操作できることを確認した。

次いで、ポリマー/シリコン積層型マイクロキャビティの設計・試作を完了した。この構造は Fig. 3 に示すように、まずシリコン基板上に研究項目 (2) で扱う技術を用いて QD を位置制御して配置し、その上に光学ポリマーをコーティングし形状加工した上で、金属ミラーを形成し作製する。

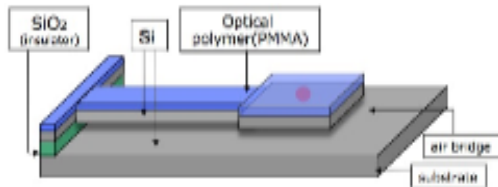


Fig. 3 積層型 PD 構造の概念図

Fig. 4 は波長 $1.3\mu\text{m}$ に構造最適化した素子における、光モードのシミュレーション結果である。この範囲で消光比 23dB が得られることが確認された。

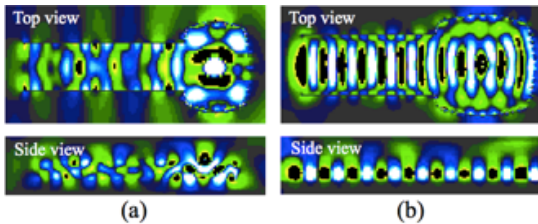


Fig. 4 エアブリッジ高さ h を変えた場合のキャビティ中の波長 $1.3\mu\text{m}$ の光モードの様子。 (a) $h = 0.1\mu\text{m}$, (b) $h = 0.9\mu\text{m}$ 。

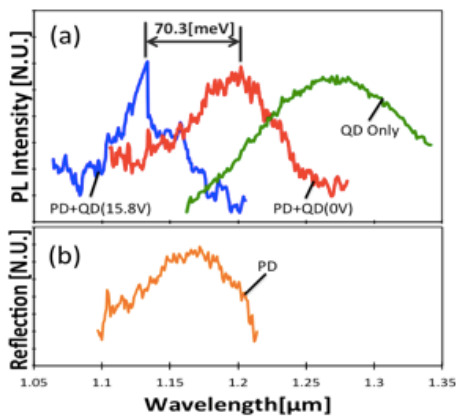


Fig. 5 (a) 電圧印可の有無による発光スペクトルの変化。比較のために QD のみのスペクトルも示した。 (b) 反射スペクトル。

Fig. 5 に試作素子の光学評価結果を示した。反射スペクトルにより、cavity の共振波長が $1.17\mu\text{m}$ 付近にあることが分かる。設計値とのずれは、サイズ誤差が主な原因である。一方、印可電圧 0V の場合の発光スペクトルのピークは、約 $1.2\mu\text{m}$ にある。この試作では位置制御した単一 QD を用いる代わりに多数個の

QD を分散させた PMMA を用いており、その QD 単独での発光スペクトルは $1.27\mu\text{m}$ 付近をピークとして短波長領域に広がっている。PD の発光ピークは、共振器特性と QD の発光特性との重ね合わせの結果である。

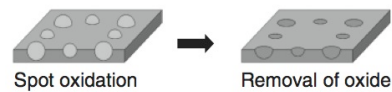
電圧印加によって、PD の発光スペクトルピークを動かすことに成功した。Fig. 5(a) に示したように、15.8V の電圧印加によって、発光ピーク波長が 70.3meV ほど blue shift した。 $1.2\mu\text{m}$ における消光比は 4.8 dB であったが、実構造に基づいたシミュレーションでの消光比は 6.5dB であり、ほぼ計算通りである。

以上の結果から、単一 QD を使い、QD の発光波長と cavity の共振波長を一致させておけば、この PD で光子放出の ON/OFF を制御できることが実証できた。

4-2 SPM リソグラフィを用いた QD の位置制御

まず、SPM 陽極酸化パターンをポジ型として用いる方法とネガ型として用いる方法の 2 種類を比較検討した (Fig. 6)。詳細は省略するが、極細のカーボン・ナノ・チューブ探針を用いた場合でも、ポジ型法では酸化スポットサイズの限界から、QD のトラップに適した直径と深さのナノホールを実現するのは困難であることが分かった。

A. Positive masking method



B. Negative masking method

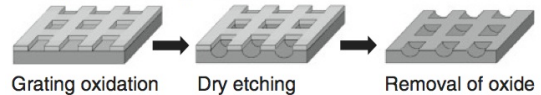


Fig. 6 SPM 陽極酸化方式：(a) ポジ型, (b) ネガ型

ネガ型法を用いて、QD 1 個程度のサイズを持つナノホールを作製することに成功した。SPM 酸化膜の端はナノオーダーで傾斜しており、ドライエッチング中にパターンの拡大が生じる。そこで我々は、孔のないパターンを SPM で描画し、ドライエッチング後に孔が出現する方法を開発した (アパーチャーレス・マスク・プロセス: Fig. 7)。酸化ラインの断面形状制御や、ドライエッチングにおける選択比の向上を実現し、直径 10nm、深さ 5nm の開口を実現した。

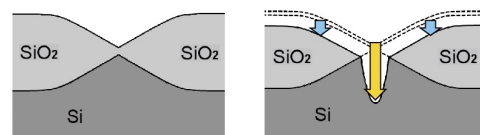


Fig. 7 アパーチャーレスマスクプロセス

作製したナノホールを用いて、QD をトラップする技術を検討した。その結果、作製したナノホールに直径 5nm の PbS QD を 1 個、トラップすることに成功した (Fig. 8)。



Fig. 8 QDトラップ前後の孔の断面SPM像と概念図

4-3 量子情報素子に適した QD の化学合成技術の検討

まず、情報通信用波長帯で発光が可能な化学合成 PbS QD に関し、合成温度、合成時間、原材料比の、QD 構造対称性や粒径均一性との関連性を調査した。

波長を制御しつつ構造対称性を高める為には、合成開始時の核生成と、その後の成長過程とを制御する必要がある。核生成時の臨界核半径は

$$r = \frac{2\gamma v}{RT \ln \sigma} \dots (1)$$

で与えられる。ここで γ は界面エネルギー、 v は結晶層のモル体積、 R は気体定数、 T は絶対温度、 σ は過飽和度である。この式より、臨界核半径は過飽和度の対数に反比例することが分かる。過飽和度は温度に依存し、原料の濃度によっても制御できる。

異なる条件で合成された、ほぼ同じ粒径の PbS QD の TEM 観察写真を Fig. 9 に示す。inset は QD 1 個の拡大図である。(a) と (b) の比較から、70°C で合成を行ったほうがやや球形に近く、対称性が良好であることが分かる。これは低温の方が、ゆっくりと結晶の表面エネルギーを下げるように結晶成長が進んだからだと考えられる。しかし、結晶成長速度が遅いはずの低濃度比・低温で合成した (c) よりも、高濃度比・高温で合成した (b) のほうが QD が球形に近く、構造対称性は良好である。これは結晶成長時に十分な原料が供給されている方が等方的な結晶が得られやすいことを示している。

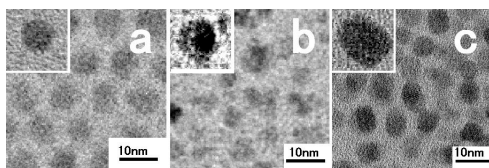


Fig. 9 PbS QD の TEM 像。(a) 70°C, 15min. (b) 80°C, 5min. (c) 50°C, 5min. PbCl₂:S:OLA 比は (a) (b) 0.24:0.024:1, (c) 0.04:0.02:1.

これらの結果から、高濃度の原料比で高温で小さな核を短期間に形成し、低温で長時間かけて結晶成長を行なうことで、構造対称性・粒径分布が良好な、QD が合成できることが分かった。

また、QD の保護による光学特性の安定化、更には新しい素子化形態の可能性を探るため、QD をシリカガラスに担持させる方法の検討を進めた。

構造対称性に優れた化学合成 QD は有望な量子もつれあい光子対発生源であるが、プリンキングと呼ばれる明滅現象が実用化を妨

げている。プリンキングの原因の一つは QD 表面準位へのキャリアトラップと考えられている。そこで、ガラスコーティングで表面性状を変化させた。QD を水溶液中で合成しシリカガラス中に混入する方法、及び PbS QD を有機溶媒中で合成し逆ミセル法にて 1 個ずつガラスコーティングする方法 (Fig. 10) を検討した結果、共にプリンキング現象が抑制され、発光寿命が増加すること、逆ミセル法によるコーティングの方が光学特性の改善に比較的有效であることを見出した。

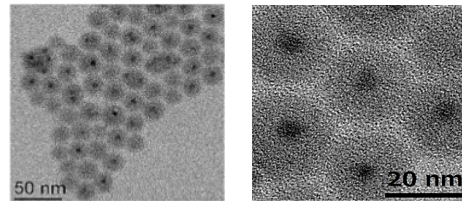


Fig. 10 シリカコート PbS QDs の TEM 像

また、QD 混入ガラス内部に、超短パルスレーザーを用いて光回路を形成することに成功した。QD 混入ガラスの作製においては、QD 発光を阻害する酸触媒は使用できないことを見出した。ガラス原料混合溶液の攪拌時間 30 分、乾燥温度 50°C の条件によって、波長 1.3 μ m に強い発光ピークを持つ乾燥ゲル体を作製することができた。その後のゲル体の熱処理温度を 200°C とすることで、長期間安定に発光する QD 分散ガラスが作製できた (Fig. 11)。FDTD 法による光導波路の設計を行い、更にフェムト秒レーザーによってガラス内に光導波路を描画するための最適条件を確認し、QD 混入ガラス中に光導波路を有する構成を持つ、新規な単一光子源を提案した。

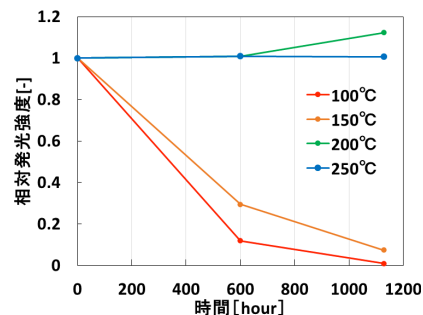


Fig. 11 各種熱処理温度における相対発光強度の経時変化

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

1. [K. Mukai, S. Nakashima et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol.54 \(2015\) p.04DJ02.](#)
DOI : 10.7567/JJAP.54.04DJ02.
2. [K. Mukai, S. Nakashima et al., Semicond. Sci. Technol. Vol.30 \(2015\) p.044006.](#)
DOI : 10.1088/0268-1242/30/4/044006.
3. [K. Mukai, S. Nakashima et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol.53 \(2014\) p.06JF08.](#)
DOI : 10.7567/JJAP.53.06JF08.
4. [K. Mukai, J. Nanosci. Nanotechnol. Vol.14](#)

- (2014) p.2148-2156.
DOI : 10.1166/jnn.2014.8608.
5. K. Mukai, S. Nakashima et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol.52 (2013) 06GG04.
DOI : 10.7567/JJAP.52.06GG04.
 6. K. Mukai, S. Nakashima et al., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. vol.38 (2013) p.409-413. DOI : 10.14723/tmrsj.38.409
 7. K. Mukai, S. Nakashima et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol. 26 (2013) p.473-478.
DOI : 10.2494/photopolymer.26.473
 8. S. Nakashima, K. Mukai et al., J. Cryst. Growth Vol.378 (2013) p.537-541.
DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.132.
 9. S. Nakashima, K. Mukai et al., J. Cryst. Growth Vol.378 (2013) p.542-545.
DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2012.11.024.
 10. S. Nakashima, K. Mukai et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol.26 (2013) p.441-445.
DOI : 10.2494/photopolymer.26.441
 11. K. Mukai, J. Nanoelectron. Optoe. vol. 7, (2012) p.245-254.
DOI : 10.1166/jno.2012.1310.
- 他 4 件

[学会発表] (計 31 件)

1. K. Mukai, Int. Conf. Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, July 27 - August 1, 2014, Leeds, UK.
2. K. Mukai, 4th Int. Conf. Nanotek and Expo. December 1-3, 2014, San Francisco, USA.
3. K. Mukai, S. Nakashima et al., Third Euro. Sympo. Photopolymer Science September 9-12, 2014, Vienna, Austria.
4. A. Hirota, S. Nakashima, K. Mukai, Int. Conf. Solid State Devices and Materials, September 8-11, 2014, Tsukuba, Japan.
5. T. Tanaka, S. Nakashima, K. Mukai, Int. Conf. Photo-Excited Processes and Applications, Sept. 29 - Oct. 3, 2014, Shimane, Japan.
6. T. Tanaka, S. Nakashima, K. Mukai, Int. Sympo. Advanced Functional Materials August 7-9, 2014, Yokohama, Japan.
7. K. Mukai, Int. Conf. Nanotek and Expo December 2-4, 2013, Las Vegas, USA.
8. T. Sakai, A. Hirota, S. Nakashima, K. Mukai, Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf., November 5-8, 2013, Hokkaido, Japan.
9. Y. Shimizu, I. Morimoto, S. Nakashima, K. Mukai, Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf. November 5-8, 2013, Hokkaido, Japan.
10. J. Tanaka, H. Mutaguchi, R. Munekata, S. Nakashima, K. Mukai, Int. Conf. Photopolymer Science and Technology

- June 25-28, 2013, Chiba, Japan.
11. K. Mukai, Int. Conf. Emerging Advanced Nanomaterials, October 22-25, 2012, Brisbane, Australia.
 12. K. Kikushima, T. Tanaka, S. Nakashima, K. Mukai, 25th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf., October 30-November 2, 2012, Kobe, Japan.
 13. K. Kikushima, S. Nakashima, K. Mukai, The 17th Int. Conf. Molecular Beam Epitaxy, September 23 -28, 2012, Nara, Japan.
 14. S. Nakashima, C. Junjiang, A. Hoshino, and K. Mukai, The 17th Int. Conf. Molecular Beam Epitaxy, September 23 -28, 2012, Nara, Japan.
 15. T. Sakai, R. Shigehisa, S. Nakashima, K. Mukai, The 4th Int. Sympo. Advanced Functional Materials, August 24 - 26, 2012, Miura, Japan.
- 他 1 6 件

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称 : 発光素子及びこれを用いる量子デバイス

発明者 : 向井剛輝

権利者 : 横浜国立大学

種類番号 : 特願 2013-159690

出願年月日 : 2013. 7. 31.

国内外の別 : 国内

名称 : 光制御素子及びこれを用いる量子デバイス

発明者 : 向井剛輝

権利者 : 横浜国立大学

種類番号 : 特願 2013-166708

出願年月日 : 2013. 8. 9.

国内外の別 : 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称 : 光制御素子

発明者 : 向井剛輝

権利者 : 横浜国立大学

種類番号 : 特許第 4982838 号

出願年月日 : H16. 7. 23

取得年月日 : H24. 5. 11

国内外の別 : 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.kmlab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者 : 向井剛輝 (MUKAI KOHKI)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号 : 10361867

(2) 研究分担者 : 中嶋聖介 (NAKASHIMA SEISUKE)

横浜国立大学・工学研究院・研究教員

研究者番号 : 40462709