

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286047

研究課題名(和文)炭化ケイ素中の高輝度単一発光中心のフォトン・スピン制御

研究課題名(英文)Control of Photons and Spins of High-Brightness Single Photon Center in Silicon Carbide

研究代表者

大島 武(OHSHIMA, Takeshi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員

研究者番号：50354949

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭化ケイ素(SiC)中の単一光子源(SPS)となる発光中心の探索、及びSPSであるシリコン(Si)空孔(V_{Si})の導入に関する研究を推進した。構造未同定ではあるがSiC表面に高輝度なSPSが形成できること、更に、550C以上の酸素処理を行うとSPSの発光が安定することを明らかにした。また、pnダイオードや金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタ中にSPSが形成できることを確認した。
加えて、MeV級の加速エネルギーを用いた陽子線描画(PBW)を用いることで、照射後にアニール等の処理をしなくても任意の位置にV_{Si}を形成できること、及びV_{Si}の生成収率が照射量の10%程度であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Exploration of single photon sources (SPSs) in silicon carbide (SiC) and creation of silicon vacancy (V_{Si}) which acts as SPS in SiC were investigated. High-brightness SPSs were found near the surface of SiC, and luminescence from the SPSs was stabilized by oxygen treatment above 550C, although the structure of the SPSs has not yet identified. Furthermore, it was found that the SPSs can be created in SiC devices such as pn diodes and metal-oxide-semiconductor field effect transistors (MOSFETs).
In addition, V_{Si} can be created at certain locations of SiC by proton beam writing (PBW) with accelerating energies of MeV range without any post-irradiation process such as annealing. Also, the creation yield of V_{Si} was estimated to be 10 % of irradiated proton fluences.

研究分野：半導体工学

キーワード：結晶工学 格子欠陥 半導体物性 光物性 放射線

1. 研究開始当初の背景

固体中で単一光子源 (SPS) として振る舞う発光中心のスピンの発光を制御することで、量子コンピュータや、量子情報通信、量子センシングへと応用する研究が世界的に活発となっている。固体を用いた室温動作の SPS ではダイヤモンド中の負に帯電した窒素-空孔ペア (NV^-) が有名であるが [1]、本研究では、母材として炭化ケイ素 (SiC) を選び、SiC 中の SPS に関する研究を行った。これは、SiC が超低損失パワーデバイスへの応用が期待されることから 15cm 直径と基板の大口径化が図られ、且つ、デバイス作製プロセス技術も着実に進歩し市販のダイオードやトランジスタも入手可能となっているといった利点があることに着目し、量子デバイスを開発するうえで有利と考えたからである。

2. 研究の目的

SiC 中の SPS に関しては、シリコン空孔 (V_{Si}) [2]、複空孔 ($V_{Si}V_C$) [3]、そして我々が報告した炭素アンチサイト炭素空孔ペア ($C_{Si}V_C$) [4] が知られていたが、あまり詳細に調べられていないのが現状であった。そこで、本研究では、可能性の探求という意味で新規 SPS の探索を目的のひとつとした。一方で、SiC 中の V_{Si} はスピン 3/2 であり室温においてもスピン制御の可能性があることが示唆されていたことから、 V_{Si} に着目し、放射線照射を用いた、特に、量子デバイス作製では重要となる任意位置への V_{Si} 形成技術の開発を目的に、陽子線描画 (proton beam writing: PBW) を用いた V_{Si} 形成に関する研究を進めた。

3. 研究の方法

試料には六方晶 (4H) SiC を用いた。新規 SPS の探索に関しては、酸素処理 ($\sim 1100^\circ\text{C}$) による SPS 形成では高品質絶縁基板 (HPSI) を、デバイス中の SPS 評価では化学気相法 (CVD) により SiC 基板上に成長したエピタキシャル膜を用いた。デバイス作製は、高温リン (P) 及びアルミニウム (Al) イオン注入及び $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$ での熱処理を行うことで伝導制御を行った。表面酸化膜は乾燥酸素又は水蒸気酸化を用いて形成し、一部は NO による窒化処理を行った。一方、PBW を用いた V_{Si} 形成に関する研究では HPSI 4H-SiC を用い、1.7MeV 陽子線マイクロビームを用い室温にて照射を行った。アニーリングといった照射後の処理は行っていない。

光学特性の評価は自作の共焦点レーザー蛍光顕微鏡 (CFM) を用い、室温でのフォトルミネッセンス (PL) スペクトル、及び強度相関関数測定によるアンチバンチング特性観察を行った。

4. 研究成果

図 1 に (a) 未処理 (購入後) (b) 800°C 酸素処理 (5 分間、乾燥酸素) 及び (c) HF による表面酸化相除去後の HPSI 4H-SiC Si 面の

CFM マッピング像を示す (励起光 532nm 、 $100 \mu\text{W}$)。図より 800°C 酸素処理により SiC 表面付近に高強度の発光点が観測されるが、HF 処理による表面酸化層除去により発光が消失することが分かる。図には示さないが発光点の強度相関関数測定を行ったところアンチバンチング特性が観測され、これら発光点が SPS であることが判明した [5]。

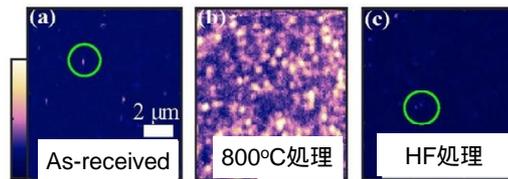


図 1 HPSI 4H-SiC の CFM 像 (a) 未処理、(b) 800°C 乾燥酸素処理後、(c) HF 処理

酸化処理による SPS 形成に関して詳しく調べるために酸素処理温度と発光強度の関係を調べた結果を図 2 に示す。 550°C 以上の熱処理により発光強度が増加することが判明した。また、 550°C より低温での酸素処理では SPS の発光がプリンキングするが、 550°C 以上の酸素処理によりプリンキングのない安定な発光が得られることも見出した。現時点では、この SPS の構造同定には至っていないが、酸素が SPS 形成に何らかの役割を果たしていると考えられる。構造同定については引き続き行っていく予定である。

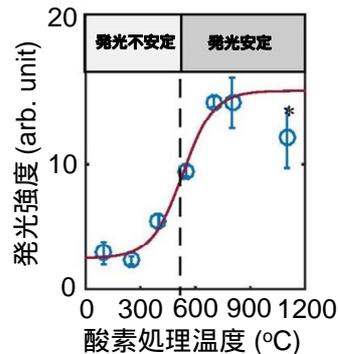


図 2 HPSI 4H-SiC からの $100 \mu\text{m}^2$ 範囲の PL 強度 (室温) と乾燥酸素処理温度の関係

次にデバイス中に形成される SPS について述べる。図 3 に pn ダイオードの写真及び pn ダイオードの電極横の n 型エピタキシャル膜の CFM マッピングを示す。なお、n 型エピタキシャル膜表面は 1100°C 水蒸気酸化により形成したフィールド酸化膜で覆われている。CFM マッピングの赤丸で囲まれた箇所に高輝度の発光点が観察された。この発光点の強度相関関数測定を行ったところアンチバンチング特性を示し、SPS であることが判明した (図 4) [6]。更に、PL スペクトルから HPSI 4H-SiC で観察された表面 SPS と同様な SPS であると結論できた。

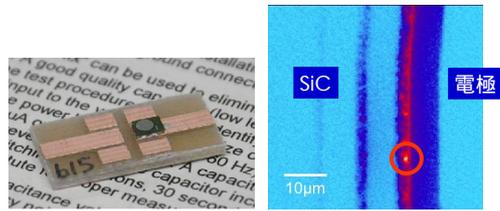


図3 pn ダイオードの写真及びダイオード中 n 型エピタキシャル膜のCFM マッピング像

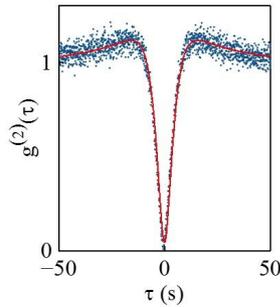


図4 pn ダイオード中に観察された高輝度発光点の強度相関関数測定結果

更に、4H-SiC 金属-酸化膜-半導体 電界効果トランジスタ (MOSFET) 中の SPS に関して調べたところ、チャンネル領域に同条件で観察したダイヤモンド NV の 2~3 倍の高輝度の室温 SPS が発生することを発見した(図5)。(a)に見られるように、SPS が見られるのは C 面水蒸気酸化を行った MOS 界面だけで、同じ C 面であっても乾燥酸化の場合(b)のように SPS は見られなかった。また、Si 面乾燥酸化、Si 面乾燥酸化 + 窒化処理の界面においても SPS は観測されなかった。CFM の深さ方向イメージによると、SPS は常に MOS 界面付近に発生しており、界面欠陥の 1 種であることが示唆される。しかし C 面水蒸気界面における SPS 密度は $0.1 \times 10^8 / \text{cm}^2$ であり、同界面で観察される電気的な界面準位密度 $> 10^{12} / \text{cm}^2$ と比較すると極めて低いため、高輝度 SPS となるのは非常にまれなタイプの界面欠陥であることが推測される。

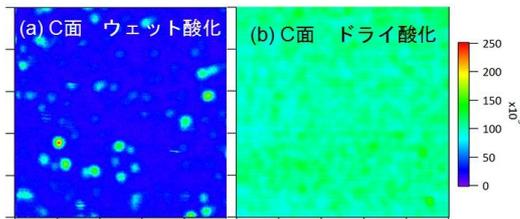


図5 4H-SiC MOSFET のチャンネル領域の CFM マッピング像

図6に SiC MOSFET チャンネルの発光点あるいは発光領域での PL スペクトルを測定した結果を示す。580nm 付近のピークは SiC 基板のラマン線で、全ての試料に共通している。C 面ウェット界面で見られる SPS の PL スペクトルは他の界面で見られる PL スペクトルと

は異なることが分かる。また、PL スペクトルからこの SPS は、過去に報告されている HPSI 4H-SiC で観測された SPS とは異なると帰結できる。

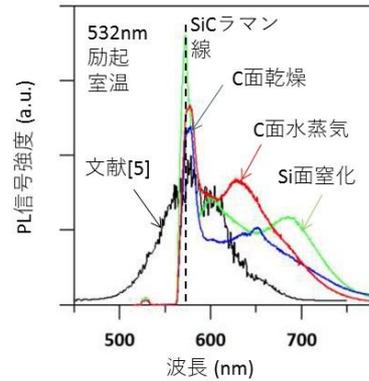


図6 4H-SiC MOSFET 中からの PL スペクトル。比較のため参考文献[5]の PL スペクトルも示した。

更に本研究では PBW による V_{Si} 形成についても調べた[7,8]。図7に PBW を行した HPSI 4H-SiC の CFM マッピング像を示す。目印のために行った線状の照射位置からの発光に加え、 3×3 の 9 点の照射位置から発光が観察されることが分かる。この点の PL スペクトルの測定を行ったところ 900nm 付近にピークを持つ V_{Si} のスペクトルであることが確認できた(図8)。

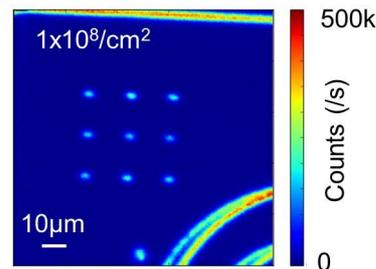


図7 PBW を行した HPSI 4H-SiC の CFM マッピング像。

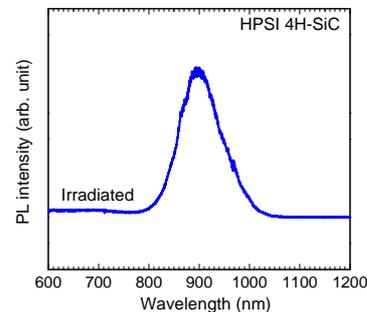


図8 HPSI 4H-SiC の PBW 部分 PL スペクトル

図9に PBW 部分の深さ方向の CFM マッピングを示す。深さ方向は CFM の焦点深度を変化させることで取得した。図より照射によって深さ方向に V_{Si} が形成されていることが見て

取れる。PL 強度と深さ方向の関係を調べたところ、強度分布がモンテカルロシミュレーションで求められる V_{Si} の分布と良い一致を示すことが判明した (図 10)。以上の結果から PBW により SiC の任意の位置に熱処理等の後処理なしに V_{Si} を形成できることが明らかとなった。

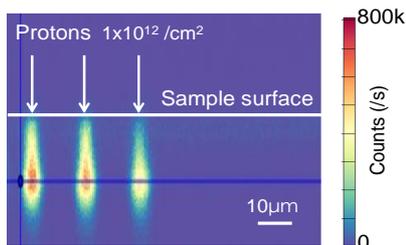


図 9 PBW を行った HPSI 4H-SiC の深さ方向の CFM マッピング

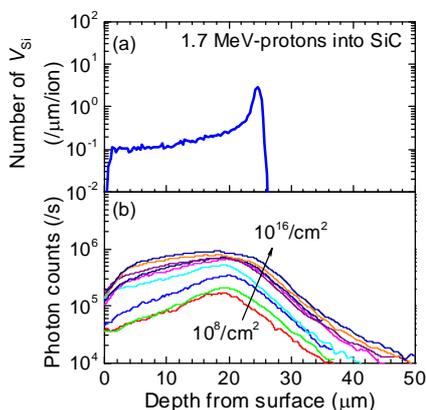


図 10 (a)モンテカルロ計算 SRIM によって求めた 1.7MeV 陽子線によって導入される V_{Si} の深さ報告分布、(b) PBW を行った HPSI 4H-SiC からのフォトン数の試料深さ方向依存性。照射量は $10^8 \sim 10^{16}/\text{cm}^2$

参考文献

- [1] F. Jelezko, J. Wrachtrup, Phys. Stat. Sol. **13** (2006) 3207.
- [2] M. Widmann *et al.*, Nature Mater. **14** (2015) 164.
- [3] D. Christle *et al.*, Nature Mater. **14** (2015) 160.
- [4] S. Castelletto *et al.*, Nature Mater. **13** (2014) 151.
- [5] 5. 主な発表論文 [雑誌論文]
- [6] 5. 主な発表論文 [雑誌論文]
- [7] 5. 主な発表論文 [雑誌論文]
- [8] 5. 主な発表論文 [雑誌論文]

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

T. Ohshima, T. Honda, S. Onoda, T. Makino, M. Haruyama, T. Kamiya, T. Satoh, Y. Hijikata, W. Kada, O. Hanaizumi, A. Lohrmann, J. R. Klein, B. C. Johnson, J. C. McCallum, S. Castelletto, B. C. Gibson, H. Kraus, V. Dyakonov, G. V. Astakhov, Creation and

Functionalization of Defects in SiC by Proton Beam Writing, Mater. Sci. Forum **897** (2017) pp.233-237.
Doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.897.233 (査読有)

M. Radulaski, M. Widmann, M. Niethammer, J. L. Zhang, S.-Y. Lee, T. Rendler, K. G. Lagoudakis, N. T. Son, E. Janzeen, T. Ohshima, J. Wrachtrup, J. Vuckovic, Scalable Quantum Photonics with Single Color Centers in Silicon Carbide, Nano Letters **17** (2017) pp.1782-1786.
DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b05102 (査読有)

H. Kraus, D. Simin, C. Kasper, Y. Suda, S. Kawabata, W. Kada, T. Honda, Y. Hijikata, T. Ohshima, V. Dyakonov, G. V. Astakhov, Three-Dimensional Proton Beam Writing of Optically Active Coherent Vacancy Spins in Silicon Carbide, Nano Letters, **17** (2017) pp. 2865-2870.
DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b05395 (査読有)

D. Simin, H. Kraus, A. Sperlich, T. Ohshima, G. V. Astakhov, V. Dyakonov, Locking of Electron Spin Coherence above 20 ms in Natural Silicon Carbide, Phys. Rev. B **95** (2017) pp.161201(R)-1-5.
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.161201 (査読有)

M. Niethammer, M. Widmann, S.-Y. Lee, P. Stenberg, O. Kordina, T. Ohshima, N. T. Son, E. Janzen, J. Wrachtrup, Vector Magnetometry Using Silicon Vacancies in 4H-SiC Under Ambient Conditions, Phys. Rev. Appl. **6** (2016) 034001-1-8.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.6.034001 (査読有)

A. Lohrmann, S. Castelletto, J. R. Klein, T. Ohshima, M. Bosi, M. Negri, D. W. M. Lau, B. C. Gibson, S. Praver, J. C. McCallum and B. C. Johnson, Activation and Control of Visible Single Defects in 4H-, 6H-, and 3C-SiC by Oxidation, Appl. Phys. Lett. **108** (2016) pp. 021107-1-4.
Doi: 10.1063/1.4939906 (査読有)

K. Murakami, S. Tanai, T. Okuda, J. Suda, T. Kimoto, T. Umeda, ESR study on hydrogen passivation of intrinsic defects in p-type and semi-insulating 4H-SiC, Mater. Sci. Forum **858** (2016) pp.318-321.

DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.85
8.318 (査読有)

A. Lohrmann, N. Iwamoto, Z. Bodrog, S. Castelletto, T. Ohshima, T. J. Karle, A. Gali, S. Praver, J. C. McCallum and B. C. Johnson, Single-Photon Emitting Diode in Silicon Carbide, Nature Communications **6** (2015) pp.7783-1-7.
DOI:10.1038/ncomms8783 (査読有)

[学会発表](計 22 件)

常見大貴, 本多智也, 牧野高紘, 小野田忍, 佐藤真一郎, 土方泰斗, 大島武, SiC pin ダイオード中の発光中心の観察, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日~17 日(パシフィコ横浜, 神奈川県・横浜市)

阿部裕太, 岡本光央, 小野田忍, 大島武, 春山盛善, 加田渉, 花泉修, 小杉亮治, 原田信介, 梅田享英, 4H-SiC MOSFET チャネルの単一光子源の偏光角度依存性, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日~17 日(パシフィコ横浜, 神奈川県・横浜市)

T. Ohshima, T. Honda, S. Onoda, T. Makino, Y. Hijikata, A. Lohrmann, J. R. Klein, B. C. Johnson, J. C. McCallum, S. Castelletto, B. C. Gibson, H. Kraus, V. Dyakonov, G. Astakhov, Creation of Single Photon Sources in Wide Bandgap Semiconductors by Ion Irradiation, 第 26 回 日本 MRS 年次大会, 2016 年 12 月 19 日~22 日(横浜市開港記念会館 他, 神奈川県・横浜市)

大島武, 次世代高機能デバイスを目指し原子のスピンと光を操る, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 14 日~16 日(タワーホール船堀, 東京都・江戸川区)

阿部裕太, 岡本光央, 小杉亮治, 原田信介, 波多野睦子, 岩崎孝之, 小野田忍, 春山盛善, 加田渉, 花泉修, 大島武, 梅田享英, 4H-SiC MOSFET における単一発光欠陥の酸化膜界面依存性の共焦点顕微鏡評価, 応用物理学会先進パワー半導体分科会第 3 回講演会, 2016 年 11 月 8 日~9 日(つくば国際会議場, 茨城県つくば市)

本多智也, K. Hannes, 加田渉, 小野田忍, 春山盛善, 佐藤隆博, 江夏昌志, 神谷富裕, 川端駿介, 三浦健太, 花泉修, 土方泰斗, 大島武, プロトンビームライティングによる SiC 中へのシリコン空孔の形成, 応用物理学会先進パワー半導体分科会第 3 回講演会, 2016 年 11 月 8 日~9 日(つくば国際会議場, 茨城県・つくば市)

T. Ohshima, T. Honda, S. Onoda, T. Makino, Y. Hijikata, A. Lohrmann, J. R. Klein, B. C. Johnson, J. C. McCallum, S. Castelletto, B. C. Gibson, H. Kraus, V. Dyakonov, G. Astakhov, Creation of Single Photon Emitters in Silicon Carbide using Particle Beam Irradiation, 20th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2016), 2016 年 10 月 30 日~11 月 4 日 2016, (Wellington, New Zealand)

T. Ohshima, T. Honda, S. Onoda, T. Makino, Y. Hijikata, A. Lohrmann, J. R. Klein, B. C. Johnson, J. C. McCallum, S. Castelletto, B. C. Gibson, H. Kraus, V. Dyakonov, G. Astakhov, Creation and Functionalization of Defects in SiC by Irradiation and Thermal Treatment, 11th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM2016), 2016 年 9 月 25 日~29 日, (Halkidiki, Greece)

I. G. Ivanov, N. T. Son, T. Ohshima, E. Janzen, Excitation Properties of the Divacancy in 4H and 3C SiC, 11th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM2016), 2016 年 9 月 25 日~29 日, (Halkidiki, Greece)

D. Simin, H. Kraus, A. Sperlich, M. Trupke, T. Ohshima, G. V. Astakhov, V. Dyakonov, Coherence Properties of the Silicon Vacancy in SiC: from Ensemble to Single Defects, 11th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM2016), 2016 年 9 月 25 日~29 日, (Halkidiki, Greece)

M. Niethammer, M. Widmann, S.-Y. Lee, P. Neumann, P. Stenberg, H. Pedersen, O. Kordina, T. Ohshima, N. T. Son, E. Janzen, J. Wrachtrup, Vector Magnetic Field Sensing using Defect Spins in 4H-SiC, 11th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM2016), 2016 年 9 月 25 日~29 日, (Halkidiki, Greece)

M. Widmann, M. Niethammer, S.-Y. Lee, I. Booker, T. Ohshima, A. Gali, N. T. Son, E. Janzen, J. Wrachtrup, Charge State Switching of Single Silicon Vacancies in SiC, 11th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM2016), 2016 年 9 月 25 日~29 日, (Halkidiki, Greece)

阿部裕太, 梅田享英, 岡本光央, 小杉亮治, 原田信介, 波多野睦子, 岩崎孝之, 小野田忍, 大島武, 春山盛善, 加田涉, 花泉修, 4H-SiC MOSFET における単一発光欠陥の界面酸化プロセス依存性の共焦点顕微鏡評価, 2016年 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13日~16日(朱鷺メッセ, 新潟県・新潟市)

本多智也, 小野田忍, 土方泰斗, 大島武, 3C-SiC 中の表面に形成される単一発光源の発光特性と表面処理の関係, 2016年 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13日~16日(朱鷺メッセ, 新潟県・新潟市)

梅田享英, 阿部裕太, Y.-W. Zhu, 岡本光央, 小杉亮治, 原田信介, 春山盛善, 牧野高紘, 小野田忍, 大島武, 4H-SiC MOSFET 中の単一表面欠陥の共焦点顕微鏡観察, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月19日(東京工業大学, 東京都・目黒区)

A. Lohrmann, S. Castelletto, J. Klein, M. Bosi, M. Negri, D. W. M. Lau, B. C. Gibson, S. Praver, J. C. McCallum, T. Ohshima, and B. C. Johnson, Visible Range Photoluminescence from Single Photon Sources in 3C, 4H and 6H Silicon Carbide, International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2016, 2016年2月7日~11日, (Canberra, Australia)

大島武, A. Lohrmann, B. C. Johnson, S. Castelletto, 小野田忍, 牧野高紘, 武山昭憲, J. Klein, M. Bosi, M. Negri, D. W. M. Lau, B. C. Gibson, S. Praver, J. C. McCallum, 高温熱処理したSiC中に存在する単一光子源, 応用物理学会先進パワー半導体分科会講演会第2回講演会, 2015年11月10日, (大阪国際交流センター, 大阪府・大阪市)

K. Murakami, S. Tanai, T. Okuda, J. Suda, T. Kimoto, T. Umeda, ESR study on Hydrogen Passivation of Intrinsic Defects in P-type and Semi-insulating 4H-SiC, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2015, 2015年10月4日~9日, (Sicily, Italy)

A. Lohrmann, N. Iwamoto, Z. Bodrog, S. Castelletto, T. Ohshima, T. J. Karle, A. Gali, S. Praver, J. C. McCallum, B. C. Johnson, Single-Photon Emitting Diode in 4H- and 6H-SiC, International

Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2015, 2015年10月4日~9日, (Sicily, Italy)

S. Castelletto, A. Lohrmann, A.F.M. Almutairi, D.W.M. Lau, M. Negri, M. Bosi, B. C. Johnson, B.C. Gibson, J. C. McCallum, A. Gali, T. Ohshima, Engineering Single Defects in Silicon Carbide Bulk, Nanostructures and Devices, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2015, 2015年10月4日~9日, (Sicily, Italy)

① B. C. Johnson, A. Lohrmann, H. Bowers, J. C. McCallum, T. Ohshima, Optically Active Defects in Silicon Carbide, Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices (COMMAD 2014), 2014年12月14日~17日, (Perth, Australia)

② 大島武, 小野田忍, 牧野高紘, 岩本直也, B. C. Johnson, A. Lohrmann, T. Karle, J. C. McCallum, S. Castelletto, 梅田享英, 佐藤嘉洋, 朱煜偉, V. Ivády, A. Gali, 春山盛善, 加田涉, 花泉修, SiC中の単一発光源となる欠陥の探索, 2014年 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月17日~20日(北海道大学, 北海道・札幌市)

[その他]
ホームページ等
http://www.taka.qst.go.jp/eimr_div/RadEffects/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大島武 (OHSHIMA, Takeshi)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所・先端機能材料研究部・上席研究員(定常)
研究者番号: 50354949

(2) 研究分担者

梅田享英 (UMEDA, Takehide)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号: 10361354

(3) 連携研究者

小野田忍 (ONODA, Shinobu)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所・先端機能材料研究部・主幹研究員(定常)
研究者番号: 30414569