

平成30年6月19日現在

機関番号：82502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17507

研究課題名(和文)窒化ガリウム中ランタノイドによる高性能な単一光子源・量子ビットの実現

研究課題名(英文)Single Photon Source and Qubits Based on Lanthanide Doped GaN

研究代表者

佐藤 真一郎(Sato, Shin-ichiro)

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・主任研究員(定常)

研究者番号：40446414

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：窒化ガリウム(GaN)半導体中のプラセオジウム(Pr)原子は、光子を1個ずつ制御して生成できる発光源となり、量子情報通信などの基盤技術としての応用が期待できます。本研究では、フォトリソグラフィ技術とイオン注入技術、高温熱処理技術を組み合わせることにより、GaN中の $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}\times 50\text{nm}$ という微小領域へのPrの高濃度注入を実現しました。また、その微小領域におけるPrの発光分布を、共焦点顕微鏡を用いて、室温で高いコントラストで観測することに成功しました。更なる微細化と、注入したPrの高活性化、測定系の高感度化を行うことにより、単一Prからの単一光子発生を室温で観測・制御できる見通しを得ました。

研究成果の概要(英文)：Praseodymium (Pr) doped GaN has the potential to be "single photon source" which is used for basic technology of quantum telecommunication. In this study, high concentration Pr doping into a microscopic region ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}\times 50\text{nm}$) on GaN was realized by using photolithography, ion implantation, and high temperature annealing techniques. Also, photoluminescence from Pr ions in the microscopic region was successfully observed with high-contrast by a high precision confocal microscopy at room temperature. We conclude that by further improving nano-patterning technique, activation of Pr ions, and sensitivity of the confocal microscope, the single photon emission from single Pr ions could be observed and controlled at room temperature.

研究分野：半導体物理工学

キーワード：窒化ガリウム ランタノイド 単一光子源

1. 研究開始当初の背景

孤立した系の電子は、光子を1個ずつ制御して生成することのできる単一光子源となり、さらに単一電子スピンを操作することができれば、量子情報の最小単位である量子ビットとなる。単一光子源は生細胞イメージング用のバイオマーカーや量子情報通信としての応用があり、量子ビットは、古典コンピュータでは実現し得ない規模の並列計算を可能にする量子コンピュータの構成要素となる。固体中の量子ビットとしては、たとえば、ダイヤモンド中の窒素・空孔複合点欠陥(NV センター)¹、量子ドット、希土類酸化物結晶(Y_2SiO_5 など)中のランタノイド(Pr, Eu, Er など)^{2,3,4}が候補として挙げられており、単一光子発生の観測や単一電子スピンの操作といった挑戦的な研究が世界中で精力的に進められている。

固体中の孤立したランタノイドでは、4f 殻で電子の発光遷移(4f-4f 遷移)が起こる。4f 殻は最外電子殻によって遮蔽されて孤立した系のように振舞うため、長い緩和時間で狭い線幅の発光となる。そうした特長は単一光子源や量子ビットとして最適であるが、母材料中の結晶欠陥や不純物などが悪影響をもたらすため、適切な母材料の選定、そしてその結晶性のクオリティが単一光子源や量子ビットとしての性能の鍵を握っている。母材料としてよく用いられる酸化物結晶はランタノイドを固溶させやすいというメリットはあるが、結晶欠陥や不純物の低減は困難である。一方、超高純度の結晶成長技術が確立している Si や GaAs 半導体にランタノイドを添加すると、固溶限界が小さく、結晶の歪みによってクエンチング(発光の消失)が起こってしまう⁵。それらに対し、窒化ガリウム(GaN)半導体では、結晶構造を維持しながらランタノイドを高濃度に取り込むことができ、“室温”で強い発光を示すことから、ランタノイド中の GaN は様々な波長の単一光子源になりうると思われる。

2. 研究の目的

従って、本研究の目的は、GaN にドーブしたランタノイドによって、室温で動作する単一光子源・量子ビットを実現することである。ランタノイドのドーピングにはイオン注入法を用いるが、ランタノイドの活性化および結晶性の回復のために高温熱処理を行う必要があるため、最適なランタノイドドーブ GaN の作製条件(イオン注入条件、高温熱処理温度等)を見出し、単一ランタノイドの発光を観測するとともに、ランタノイド 4f 殻電子の spin 状態を光検出磁気共鳴(ODMR)によって観測・操作する。

3. 研究の方法

本研究では、ランタノイド元素としてプラセオジウム(Pr)を選択した。GaN 基板もしくはサファイア基板上に成長した半絶縁性 GaN

エピタキシャル層(厚さ 3~15 μm)に対し、Pr をイオン注入したのち、赤外線加熱炉を用いた高速高温熱処理を行い、試料を作製した。イオン注入条件(エネルギー、注入量、注入温度)や熱処理温度の条件を最適化し、Pr³⁺ 活性化率の最大化を行った。また、フォトリソグラフィ技術を用いて、Pr 注入領域の微細パターンを形成し、微小領域への高濃度注入を行った。

得られた試料は、共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CFM)を用いて発光の強度や空間分布を調べた。また、CFM に接続された分光器を用いて、Pr³⁺に起因する発光スペクトルを測定した。さらに、高周波磁場(ラジオ波・マイクロ波)を試料に印加し、磁気共鳴に起因する発光強度の変化を CFM 上で調べた(ODMR)。CFM および ODMR はすべて室温で行った。

4. 研究成果

(1) GaN 中 Pr の活性化に対するキャプアニールと高温イオン注入の影響

GaN にイオン注入した Pr を活性化させて発光中心にするためには、高温熱処理によって結晶欠陥を消滅させ、Pr³⁺を Ga サイトに取り込ませる必要がある。GaN の照射欠陥の完全消滅のためには、1400°C 以上での高温熱処理が必要であるといわれているが⁶、大気圧中では 800°C 以上で窒素脱離による結晶性劣化が生じるため、高温熱処理には特殊な技術が必要となる。本研究では、マグネトロンスパッタ法による GaN 表面への Si₃N₄ 被覆を行い、1300°C までの高温熱処理を結晶性の劣化なしに行うことに成功した(キャプアニール)。図 1 は GaN にイオン注入した Pr³⁺の典型的なフォトルミネッセンス(PL)スペクトルである。励起光は 266 nm であるが、532 nm の励起光の場合も同様の発光スペクトルを示した。650 nm 付近に現れる複数のピークは、4f 殻の $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 遷移に起因するものであり、結晶場の影響により複数に分裂する⁷。スペクトルの形状やピーク強度比は、イオン注入条件(注入量やエネルギー)や熱処理温度に依存しなかった。

次に、熱処理温度に対する 648~655 nm の

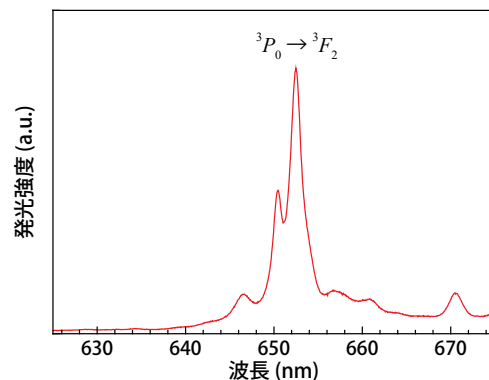


図 1. GaN にドーブした Pr³⁺の典型的なフォトルミネッセンススペクトル

範囲の PL 強度の積分値の変化を調べたところ、励起光の波長によらず、熱処理温度が高ければ高くなるほど発光強度が増加するという結果を得た。現時点での最高熱処理温度は 1300°C であり、これは Si₃N₄ 被覆によって GaN の結晶性を維持したまま熱処理できる最高温度であるが、更なる高温熱処理技術を確立することにより、発光強度が増加する、すなわち、Pr³⁺の活性化率が向上することが示唆された。

さらに、イオン注入時の温度を高温にすることで、照射欠陥の形成を抑制する「高温イオン注入」についても検討した。高温イオン注入の効果は、例えば炭化ケイ素(SiC)半導体についてはよく知られているが、GaN に対する効果は明らかにされていない。これまで、500°C 程度の高温イオン注入については報告があるが⁸、それ以上の温度については不明であり、上記のキャップアニールと組み合わせることでさらなる Pr³⁺活性化率向上が得られる可能性がある。本研究では、Si₃N₄ 被覆をした GaN エピ膜に対し、室温から 1200°C までの範囲でイオン注入し、その後、窒素雰囲気中で 1200°C、1 分間の熱処理を行い、PL 強度の変化を調べた。イオン注入のエネルギーは 350 keV、注入量は 1×10¹³ cm⁻² とした。

結果を図 2 に示す。室温照射直後は Pr³⁺起因の発光は観測できないが、注入温度が 500°C 以上になると発光が観測できるようになり、温度の上昇とともに指数関数的に発光強度は増大した(図 2: 黒四角)。その後、1200°C の高温熱処理を実施すると、注入温度に関わらず発光強度が増加したが、高温で注入した場合ほど低くなるという結果を得た(赤丸)。その後、フッ酸処理によって Si₃N₄ 被覆を除去して発光強度を調べたが、除去前と優位な差はなかった(緑三角)。

本結果は次のように説明できる。GaN の Primary な照射欠陥(点欠陥など)は、500°C 以上で消滅し得るため、500°C 以上の高温イオン注入によって結晶性の顕著な回復が起こる。そのため、500°C 以上では注入直後でも Pr³⁺起因の発光が観測されるようになる。しかし、欠陥の消滅と同時に、複合欠陥や欠

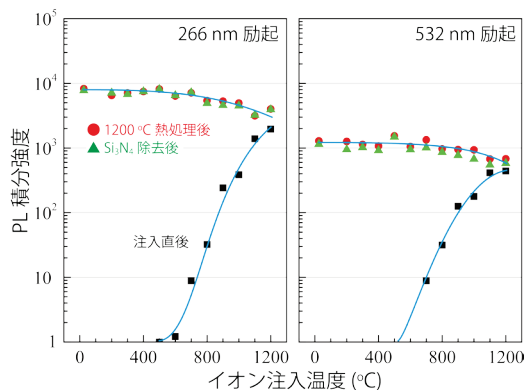


図 2. イオン注入温度に対する Pr³⁺発光強度の変化。左: 266 nm 励起、右: 532 nm 励起。

陥クラスターといった巨大な欠陥の形成が促進されてしまう上、これらを消滅させるためには 1200°C では不十分であるため、後の高温値処理による Pr³⁺の活性化に悪影響を及ぼし、発光強度がかえって低下する。従って、高温イオン注入による効果を得るためには、誘発する欠陥クラスターなどを消滅させるのに十分な温度で熱処理を行う必要があることがわかった。

(2) GaN への Pr³⁺微細パターン形成と観測

GaN にドーブした Pr³⁺の発光遷移寿命を、時間分解フォトルミネッセンス測定により調べたところ、室温で 14.2 μs という結果を得た。この寿命は、よく知られている単一光子発生欠陥であるダイヤモンド NV センターの 11.6 ns⁹ と比べて約 3 桁長い。つまり、単位時間あたりの光子発生数は約 1000 分の 1 となるため、単一 Pr³⁺からの単一光子発生の直接的な観測は、現在保有している CFM では感度等の観点から困難であると判断した。そこで、微小領域へ注入した Pr の発光観測を行い、最小観測可能アンサンブル数の検討を行うとともに、単一光子発生観測に向けた見通しを得ることを目指した。

図 3 に示すように、GaN エピ表面に 10 μm ピッチの格子状に配列した 1 μm×1 μm ドットのマスクパターンを形成し、その上から Pr イオンを室温で注入した。注入エネルギーは 150 keV、注入量は 1×10¹⁴ cm⁻² とした。その後、レジスト膜を除去し、Si₃N₄ 被覆を行い、窒素雰囲気下で 1200°C、1 分間の高温熱処理を行い、Pr³⁺の活性化させた。そして、フッ酸処理によって Si₃N₄ 被覆を除去した。なお、フォトリソグラフィに関しては、本文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業の支援を受けて、(独)産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設において実施した。

作製した試料を、図 4 に示した CFM を用いて観察した。励起光の波長は 532 nm、出力は 1 mW であり、光子検出器(APD)の手前に 650 ± 6.5 nm のバンドパスフィルターを設置し、Pr³⁺のみからの発光を検出するように設定した。CFM 観察はすべて室温で行った。その結果の一例が図 5 である。図に示されているとおり、極めて良好なコントラストで格子状 1 μm×1 μm ドットの高強度発光の観測に成功した。右上の図は、1 μm×1 μm ドットの高分解能スキャンの結果であり、このドットからの PL スペクトルが右下に示されている。PL スペクトルの結果からも、格子状ドットが確

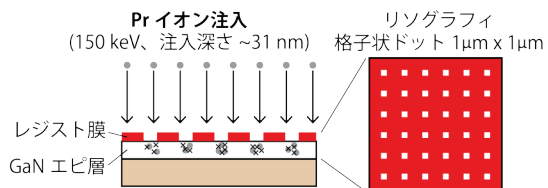


図 3. リソグラフィ技術による Pr 注入の微細パターン形成。

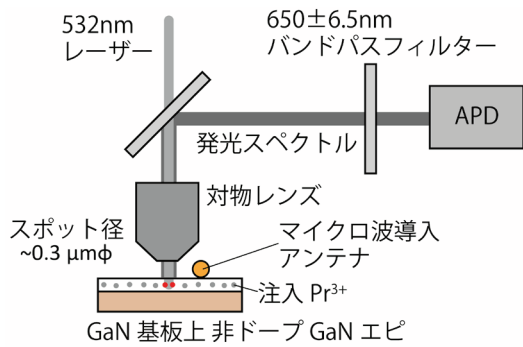


図 4. 共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (CFM) と光検出磁気共鳴 (ODMR) のセットアップ図。

かに Pr^{3+} による発光に基づき得られていることが確かめられた。また、現在の測定系における観測可能最小アンサンプル数は、注入した Pr^{3+} の活性化率を 1% と仮定すると、発光強度と励起レーザースポット径などから 1000 個程度であると見積もられた。単一 Pr^{3+} からの単一光子発生観測のためには、検出器の高感度化に加えて、更なる残留欠陥の低減による高 S/N 化や、直接励起波長を用いた高効率励起が必要であることが分かった。

加えて、注入した Pr は高温熱処理後も優位に拡散せず、深さ約 50 nm、 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ という局所領域に高濃度 (10^{19}cm^{-3} 以上) に導入できることが明らかとなった。微小領域への高濃度注入およびその発光観測は、次項に示す ODMR と組み合わせることにより、局所的な磁場や温度のセンシング (量子センシング) が可能であることを示唆しており、ランタノイドドーパ GaN の更なる応用が期待できる結果であるといえる。

(3) GaN 中 Pr^{3+} の光検出磁気共鳴 (ODMR)

GaN 中 Pr^{3+} の発光における基底状態もしくは励起状態のサブレベル間の磁気共鳴に起因する発光強度の変化、すなわち ODMR 測定を行った。図 4 に示すように、CFM におけるレーザースポットの近傍に金属ワイヤを配線し、ワイヤから放出される高周波磁場 (ラジオ波・マイクロ波) の Pr^{3+} による共鳴吸収

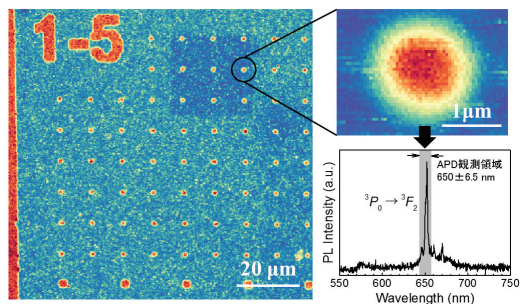


図 5. GaN にパターン注入した Pr^{3+} の CFM 像。右上は $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ドットの高分解能スキャンの結果であり、右下のグラフはそのドットから得られた PL スペクトル。

を、発光強度の変化として観測する。励起光は波長 532 nm、出力 1 mW であり、測定は室温で行った。

ODMR 測定結果を図 6 に示す。実線は外部直流磁場がない状態でのスペクトルであり、255 MHz、265 MHz、310 MHz に共鳴ディップが発生した。破線は試料背面から永久磁石を近づけた場合のスペクトルであり、直流磁場がない場合とは明らかに異なるスペクトルが得られた。

固体にドーパされた Pr の ODMR に関しては過去の研究報告はほとんどなく、最近、酸化物材料にドーパされた Pr の ODMR に関する報告がなされたのみである¹⁰。従って、直流磁場依存性など、詳しい特性は明らかになっていない。今回得られた結果 (図 6) はあくまで初期的なものであり、発光コントラストの起源やメカニズムについて、理論と実験の双方から詳しく明らかにする必要がある。

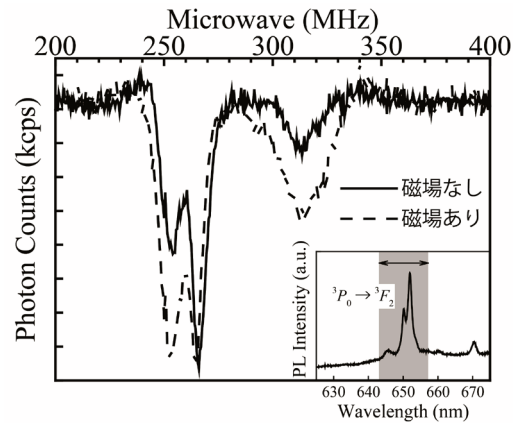


図 6. GaN にドーパした Pr^{3+} の ODMR 測定結果。右下グラフは Pr^{3+} の室温 PL スペクトルであり、灰色部が観測した波長範囲。

<引用文献>

1. M. V. Gurudev Dutt, *et al.*, *Science* **316**, 1312-1316 (2007).
2. S. Bertaina, *et al.*, *Nat Nanotechnol* **2**, 39-42 (2007).
3. P. Siyushev, *et al.*, *Nat Commun* **5**, 3895 (2014).
4. T. Utikal, *et al.*, *Nat Commun* **5**, 3627 (2014).
5. A. Wakahara, *Optical Materials* **28**, 731-737 (2006).
6. B. N. Feigelson, *et al.*, *Journal of Crystal Growth* **350**, 21-26 (2012).
7. R. Birkhahn, *et al.*, *Applied Physics Letters* **74**, 2161-2163 (1999).
8. K. Lorenz *et al.*, *Optical Materials* **28**, 750-758 (2006).
9. C. Kurtsiefer *et al.*, *Physical Review Letters* **85**, 290-293 (2000).
10. K. Xia, *et al.*, arXiv:1706.08736v2 (2017).

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ① 佐藤 真一郎、出来 真斗、中村 徹、大島 武、窒化ガリウム半導体に高温イオン注入したプラセオジウム(Pr)の発光観測、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年
- ② Shin-ichiro Sato, Hiroshi Okada, Manato Deki, Akihiro Wakahara, Takeshi Ohshima, Optimization of Praseodymium-Implanted GaN for Single-Photon Emission, 29th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS), 2017
- ③ 佐藤 真一郎、岡田 浩、出来 真斗、若原 昭浩、大島 武、窒化ガリウム中の単一希土類元素からの発光観測を目指したイオン注入法および熱処理条件の検討、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 真一郎 (SATO, Shin-ichiro)

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・主任研究員 (定常)

研究者番号：4 0 4 4 6 4 1 4

(4) 研究協力者

若原 昭浩 (WAKAHARA, Akihiro)

岡田 浩 (OKADA, Hiroshi)

出来 真斗 (DEKI, Manato)

中村 徹 (NAKAMURA, Tohru)