

令和 3 年 10 月 19 日現在

機関番号： 82502

研究種目： 国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間： 2018～2019

課題番号： 17KK0137

研究課題名（和文）希土類ドーパ窒化ガリウム半導体による革新的量子センシング 高感度局所磁場計測

研究課題名（英文）Innovative quantum sensing based on rare earth 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・主幹研究員（定常）

研究者番号： 40446414

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 6,800,000円

渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：窒化ガリウム(GaN)にイオン注入した希土類元素（Pr・Nd）の発光を利用した量子センサーを実証することが本研究の目的である。まず、共鳴励起条件を明らかにし、効率的にPr・Ndを励起・発光させることに成功した。更に効率的な発光を目指すため、GaN表面にナノピラー構造（高さ500 nm）を形成し、ナノピラー中Prの発光特性を調べた。その結果、直径200 nmの円柱ナノピラーにおいて20倍を超える発光強度の増強が得られた。また、希土類を使った周辺外部温度の計測が可能であることを実証した。計測系の高感度化により、原理的には1個の希土類元素で量子センシングが実現できると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子センサーは、原子1個の大きさで温度や磁場、電場といった外部環境を計測する「世界最小のセンサー」であり、生命科学研究やデバイス異常診断技術のブレークスルーをもたらすものとして期待されている。しかし、量子センシングを実現できる系（材料）は限られていることが課題のひとつであった。今回の成果は、新たな系（窒化ガリウム中の希土類元素）での量子センシングを実現したものであり、量子センシングの可能性を広げるとともに、近年開発が進められている窒化ガリウム半導体パワーデバイスの診断技術にも利用できる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to demonstrate quantum sensing using rare-earth ions (Nd and Pr ions) implanted into gallium nitride. First, the resonant excitation condition was clarified to excite Nd/Pr ions efficiently. To further enhance their photon emission, nanopillar structures (500 nm height) were formed on GaN surface and the photon emission from Pr ions implanted into the nanopillars was investigated. As a result, more than twentyfold enhancement was achieved when the pillar diameter was 200 nm. Also, measurement of local temperatures using RE ions was demonstrated and it was concluded that quantum sensing using single RE ion is feasible by improving the measurement system.

研究分野： 量子科学

キーワード： 窒化ガリウム半導体 希土類元素 フォトルミネッセンス 量子センシング

1. 研究開始当初の背景

結晶欠陥などに存在する電子スピンをプローブとし、外部環境（磁場・電場・温度）との相互作用による電子スピンの状態変化を光検出磁気共鳴(ODMR)などにより観測し、外部環境の情報を得る量子センシングが注目されている。センサーとなるのが結晶欠陥（点欠陥）ひとつひとつであるため、そのスケールは物理的に世界最小であり、超高感度（サブ pT・Hz^{-1/2} の磁場感度）や超高位置分解能（ナノスケール）が実現できる。局所磁場・電場・温度の高感度計測という観点から、生命科学・医学分野において特に注目されているが、材料科学研究においては結晶歪の検出などにも応用できる。また、単一の欠陥の電子スピンを量子ビットとして操作できる（量子操作）ことや単一の光子を任意のタイミングで発生させられることから、量子コンピュータや原理的に盗聴不可能な量子情報通信（量子暗号・量子鍵配送）への応用が期待されている。量子センシングを実現する系は、単一の電子スピンを（室温で）操作できるという物理学的面白さだけでなく、そうした新たな社会基盤を担う「量子技術」として高い注目を浴びている。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまで、希土類元素をドーブした窒化ガリウム半導体(GaN)による、近赤外光を利用した室温での量子センシング(局所磁場・温度の高感度計測)の可能性を提案してきた。近赤外光は生体内での透過性が非常に高いため、生体深部のバイオイメージングや局所MRIといった生物学・医学上のイノベーションが期待でき、電子デバイス化することで、脳磁・心磁計測のための高感度磁気センサーや、量子鍵配送や量子情報通信に不可欠な単一光子発生源などへの応用も広がる。現在、量子センシングに関する研究の主流であるダイヤモンドNVセンターは、発光波長が可視領域（赤）であり生体内透過性に限界がある上、電子デバイス化が困難という課題があるが、希土類ドーブ GaN はそれらをクリアし「近赤外光・室温・高感度」という革新的量子センシングを実現できる。本研究では、まず、フォトリソグラフィや電子線ビーム描画を用いてイオン注入した希土類(Nd, Er, Pr)のドットパターン（10nm~1μm）を形成し、共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CFM)によって観測する。続いて、希土類の ODMR 測定を行い、磁場（ゼーマン分裂）や温度による共鳴条件の変化とその感度、空間分解能を定量的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究は、代表者の所属する組織(QST)と共同研究先である RMIT 大学（豪メルボルン）の2拠点にて実施した。図1に研究計画を示す。

試料の作製は主に国内(QST)にて実施した。GaN 基板上半絶縁性 GaN エピ膜に、電子線ビーム(EB)描画を用いて、希土類(Nd, Pr)を 10nm~1μm の格子状ドットに注入する。その後、SiN キャップアニールにより最高 1,250 の熱処理によって希土類活性化・残留欠陥除去を行い、酸処理によって SiN を除去して、試料の完成となる。なお、GaN エピ膜の作製には名古屋大学・出来真斗氏、SiN 膜形成には法政大学・中村徹氏・西村智朗氏の協力を得た。また、EB 描画を含む本研究の一部は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業（課題番号：JPMXP09F-18-AT-0061、JPMXP09F-19-AT-0040）の支援を受けて、（国研）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。

作製した試料の希土類注入パターンは、RMIT 大学 Brant Gibosn 教授のグループが開発した世界唯一の多機能 CFM・ODMR システムを用いて評価した。波長可変の励起レーザーにより希土類の直接励起条件を見出すとともに、発光スペクトルを確認し、希土類の観測に最適な CFM 条件を見出し、観測可能な最小サイズ・最小アンサンブル数を調べた。そして、注入した希土類イオンの ODMR 測定に挑戦した。また、新たな量子センシングについて検討するため、微小領域に注入した希土類イオンの PL スペクトルの温度変化を調べた。

具体的な研究日程は以下の通りであった。

- (1) 【2018年4月~2019年1月：国内(QST)】
Pr および Nd をパターン注入した試料を作製。

- (2) 【2019年1月~3月：豪メルボルン（RMIT 大学）】

(1)で作製した試料の CFM 測定を行い、直接励起条件の同定、観測可能な最小ドットサイズ・最小アンサンブル数を明らかにした。

- (3) 【2019年4月~6月：国内(QST)】

(2)での結果を踏まえて、作製条件を変更した試

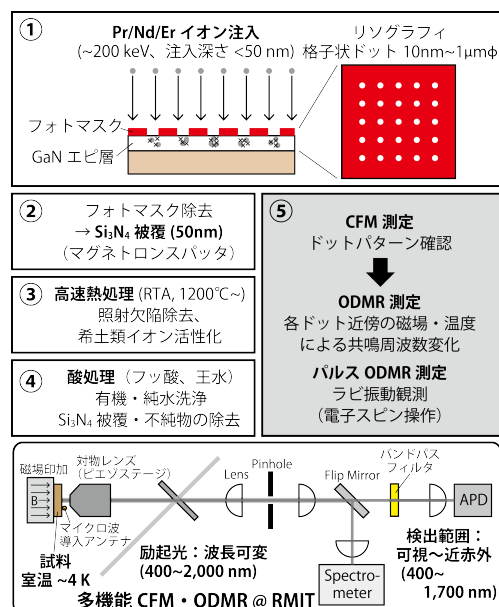


図1. 実験計画図。□を国内で、■を外国機関（RMIT 大学）で実施した。

料を作製。また、Pr 注入した GaN エピ表面にさまざまなサイズのナノピラー構造（円柱ピラー 100 nm ~ 2 μ m、四角錐ピラー 100 nm ~ 2 μ m 四方、高さは 500 nm）を形成し、ナノ構造による発光強度の増加を試みた。

(4) 【2019 年 6 月 ~ 11 月：豪メルボルン（RMIT 大学）】

(3)の試料の CFM 測定を行い、観測可能な最小アンサンプル数をさらに検討するとともに、ナノピラー構造形成の効果調べた。また、ODMR 計測、PL スペクトル変化を調べ、量子センシングの検討を行った。

4. 研究成果

(1) 希土類ドープ GaN の直接励起（共鳴励起）条件の同定

まず、顕微フォトルミネッセンス(PL)測定装置を用いて、GaN にイオン注入した希土類 (Pr および Nd) の典型的な PL スペクトルを得た。Nd ドープ GaN の PL スペクトルを図 2 に示す (Pr ドープ GaN については図 6 参照)。900 ~ 1100 nm 付近に多数のピークが観測され、これらは 4f 殻内の $^4F_{3/2}$ $^4I_{9/2}$ $^4I_{11/2}$ の遷移に起因する発光であると同定された。

次に、Pr および Nd の共鳴励起条件を詳細に明らかにするため、波長可変 CFM を用いて、1 μ m x 1 μ m の微小領域に注入された希土類 (Pr および Nd) からの発光強度の励起光波長による変化を調べた (PLE スペクトル)。Pr ドープ GaN の室温での PLE スペクトルを図 3 に示す。400 ~ 800nm の範囲で PLE スペクトルを取得し、その結果、506 nm と 525 nm に共鳴ピークが存在することがわかった。そして、525 nm 励起光を使用した場合、信号・バックグラウンド比が 532nm 光励起（非共鳴励起）と比較して 12 倍に向上することがわかった。同様に、Nd に対しても共鳴励起条件を明らかにした。また、Nd に関しては、フォトルミネッセンス (PL) スペクトルの励起光波長依存性を調べ、励起光波長が PL スペクトルに大きく影響することを明らかにした。これは、Nd の発光サイトが複数種存在しており、励起光波長によって発光プロセスが異なっているためであると考えられる。さらに時間分解 PL 測定により Pr および Nd の発光遷移寿命がそれぞれ 14 μ s、48 μ s であることがわかった。

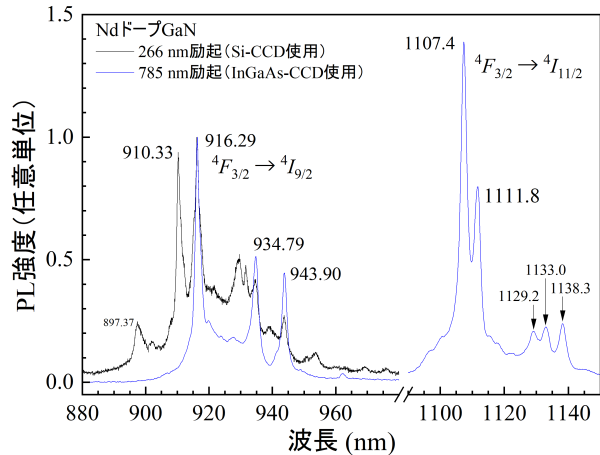


図 2. GaN にイオン注入した Nd の室温での典型的な PL スペクトル。

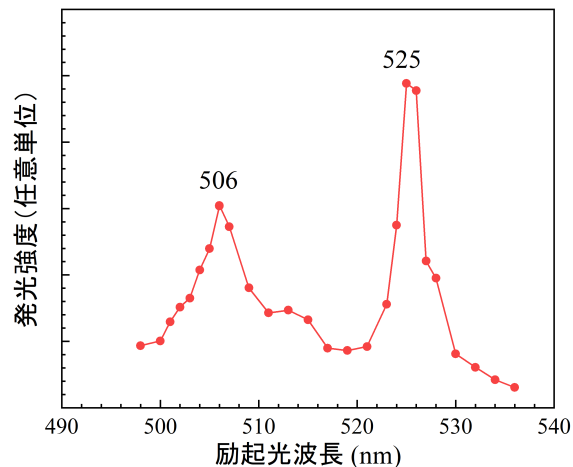


図 3. Pr ドープ GaN の室温での PLE スペクトル。

(2) 希土類ドープ GaN の観測可能最小サイズ・アンサンプル数

量子センシングの特長の 1 つは原子スケールでのセンシングが可能である（すなわち、原子 1 個がセンサーとなる）ことであるが、それを実現するためには、小アンサンプル数の Nd からの発光を観測する必要がある。そこで、微小領域に Nd および Pr をイオン注入し、その共鳴励起条件での発光特性を、CFM を用いて調べた。

微小領域に Nd をイオン注入したサンプルの CFM 像を図 4 に示す。このサンプルでは、EB 描画でイオン注入マスクを作製し、100 keV Nd を 1×10^{14} cm^{-2} 注入した。図 4 は 200 nm x 200 nm の注入領域が 5 μ m 間隔で並んでおり、注入パターンを完全に再現した。また、発光点の PL スペクトルから、こ

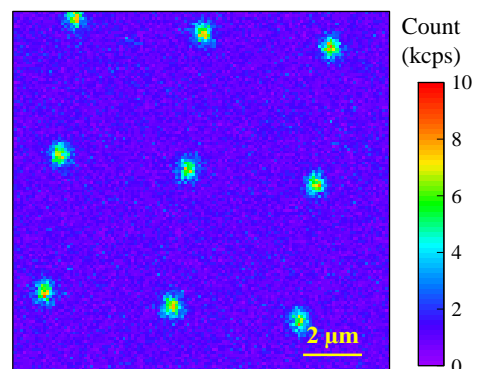


図 4. 100 keV Nd を GaN 上の微小領域に注入した試料の CFM 像。注入領域は 200 nm x 200 nm、注入量は 1×10^{14} cm^{-2} 。注入間距離は 5 μ m。

の発光が真に Nd であることを確認した。本研究での観測可能な最小サイズは $8 \times 10^4 \text{ nm}^3$ 、最小 Nd 数は 4×10^3 個であった。ただし、実際に発光に寄与している（発光中心として活性化している）Nd 数はこれよりも少ないと考えられる。バックグラウンド発光の低減や、イオン注入欠陥の除去などによりさらに少ない小アンサンプル数の発光観測が可能であるが、単一 Nd からの単一光子発生観測には、フォトニック結晶やナノ構造の導入など、別のアプローチが必要になると思われる。

(3) Pr ドープ GaN ナノピラー構造による発光強度の増強

そこで、更なる発光強度の増強のため、ナノ構造の形成による発光強度の増強に挑戦した。Pr をイオン注入し、高温熱処理によって照射欠陥を除去した GaN エピ膜上に、電子ビーム描画、金属蒸着、ドライエッチング技術を用いて、円柱状あるいは四角錐状のナノピラー構造を形成し、ナノピラー中 Pr の発光スペクトルや励起光強度依存性を調べた。ナノピラーの長さは 500nm、円柱の直径および四角錐の一边を 100nm~2um とさまざまなサイズに変化させた。その結果、サイズに依存して発光強度の変化が生じ、200 nm 円柱ナノピラーにおいて最大 20 倍を超える発光強度の増強が得られた。

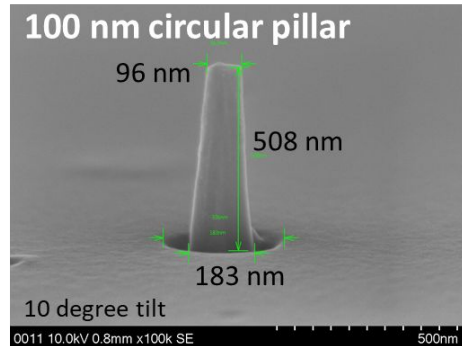


図 5. 100 nm 円柱ナノピラーの SEM 像。長さは約 500 nm。

(4) 希土類ドープ GaN の量子センシング

Pr・Nd ドープ GaN に対し、共鳴励起条件下において、様々な周波数の RF 信号を印加し、光検出磁気共鳴(ODMR)測定とその磁場・温度に伴う変化を調べたが、室温付近では明確な信号が得られなかった。しかし、Pr の PL スペクトルが温度によって変化することを発見し、PL スペクトル変化によるナノスケール温度計測、すなわち量子センシングが可能であることを見出した。図 6 に微小領域に注入した Pr の PL スペクトルの変化を示す。Pr の発光では 650.3 nm と 651.9 nm にピークが生じるが、このピークの相対強度比が温度と強い相関を有しており、一方で、ピーク波長は変化しないことがわかった。

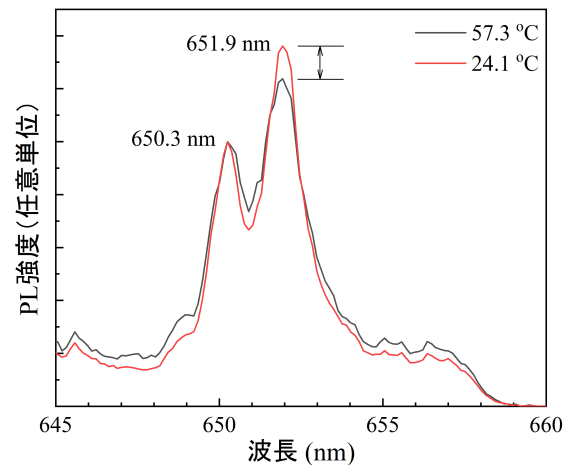


図 6. Pr ドープ GaN の PL スペクトルと温度変化。

今回計測した最小サイズは 100 nm × 100 nm、最小 Pr 数は 10^4 個であったが、計測系の高感度化により、原理的には 1 個の Pr の発光スペクトルを観測することで原子スケール温度計測が実現できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Stefania Castelletto, Abdul Salam Al Atem, Faraz Ahmed Inam, Hans Jürgen von Bardeleben, Sophie Hameau, Ahmed Fahad Almutairi, Gérard Guillot, Shin-ichiro Sato, Alberto Boretti, and Jean Marie Bluet | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Deterministic placement of ultra-bright near-infrared color centers in arrays of silicon carbide micropillars | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Beilstein Journal of Nanotechnology | 6. 最初と最後の頁 2383-2395 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjnano.10.229 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 佐藤 真一郎 |
| 2. 発表標題 ワイドギャップ半導体の単一光子発生欠陥を利用した量子センシング |
| 3. 学会等名 第10回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shin-ichiro Sato, Manato Deki, Tomoaki Nishimura, Brant C. Gibson, Andrew D. Greentree, Takeshi Ohshima |
| 2. 発表標題 Luminescence Properties of Implanted Nd Ions into Submicron Regions of GaN Semiconductor |
| 3. 学会等名 29th Annual Meeting of MRS-J (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Shin-ichiro Sato, Manato Deki, Shuo Li, Andrew D. Greentree, Brant C. Gibson, Tomoaki Nishimura, Takeshi Ohshima |
| 2. 発表標題 Photon Emission Enhancement of Praseodymium Ions Implanted with GaN Nanopillars |
| 3. 学会等名 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐藤 真一郎、出来 真斗、Shuo Li、渡邊 浩崇、新田 州吾、本田 善央、西村 智朗、Brant C. Gibson、Andrew D. Greentree、天野 浩、大島 武 |
| 2. 発表標題 窒化ガリウムナノピラー中プラセオジウム(Pr)の室温での発光強度増幅 |
| 3. 学会等名 2020年 第67回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------------------|--|---------------------------|----|
| 主たる渡航先の主たる海外共同研究者 | ギブソン ブラント (Gibson Brant) | R M I T 大学・CNBP・Professor | |
| 主たる渡航先の主たる海外共同研究者 | グリーンツリー アンドリュー (Greentree Andrew) | R M I T 大学・CNBP・Professor | |

6. 研究組織（つづき）

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------------------|--|--|----|
| 主たる渡航先の主たる海外共同研究者 | カステレット ステファニーヤ (Castelletto Stefania) | RMIT大学・School of Engineering・Associate Professor | |

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-----------|--|---|----|
| その他の研究協力者 | 出来 真斗 (Deki Manato) (80757386) | 名古屋大学・ベンチャービジネスラボラトリー・准教授 | |
| その他の研究協力者 | 西村 智朗 (Nishimura Tomoaki) (80388149) | 法政大学・イオンビーム工学研究所・教授 (32675) | |
| その他の研究協力者 | ジョンソン ブレット (Johnson Brett) | メルボルン大学・School of Physics・University of Melbourne | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | |
|---------|---------|---------|--|
| オーストラリア | RMIT大学 | メルボルン大学 | |