

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：92704

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360148

研究課題名（和文）二硼化マグネシウムナノ細線を用いた単一光子検出器の開発

研究課題名（英文）Development of single-photon detector using MgB₂ nanowire

研究代表者

柴田 浩行 (SHIBATA HIROYUKI)

日本電信電話株式会社 電信 NTT 物性科学基礎研究所・量子光物性研究部・主任研究員

研究者番号：60393732

研究成果の概要（和文）：二硼化マグネシウム(MgB₂)を用いた超伝導ナノ細線単一光子検出器(SSPD)を初めて開発した。幅135nm、厚さ10nmのメアンダ細線からなるMgB₂-SSPDを作製し、波長405-1560nmの単一光子検出が可能であることを確認した。無機材質を用いたリフトオフ法、ラピッドアニールによる膜質改良法、in-situのAlNパッシベーションによる表面酸化防止等の要素技術を確認した。

研究成果の概要（英文）：We have developed superconducting single-photon detector (SSPD) using MgB₂ nanowire. The SSPD was made of 10-nm-thick and 135-nm-wide meander pattern of MgB₂, and can detect single-photon between 405 to 1560 nm wavelengths. New nano-fabrication process of MgB₂ based on lift-off of inorganic mask has been developed. Rapid annealing process has been also developed for improving MgB₂ film qualities. We have also developed in-situ AlN passivation process to protect MgB₂ surface from oxidation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：光デバイス・光回路

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、2001年に日本で発見されたMgB₂超伝導体を利用して、最新の光デバイスを開発することを目的として進められた。MgB₂は高いT_c(39K)を有するだけでなく、二元化合物、大臨界電流、長いコヒーレンス長、短い磁場侵入長など多くの利点を持ち、次世代の超伝導材料として期待されている。しかし、Al, Nb, NbN等と比較すると、薄膜の品質

が低く、微細加工法が未成熟であるため、既存の超伝導デバイスを置き換えるには至っていない。

一方、量子暗号通信、半導体・分子からの弱い発光など様々な分野で、高性能な赤外線単一光子検出器が必要とされている。当時、幅100nm、厚さ4nm程度のNbNナノ細線を用いた超伝導単一光子検出器(SSPD)が従来の半導体検出器より低ノイズ、高速応答可能な

ため注目されていた。但し、NbN は $T_c=16K$ と低いために動作温度が $3K$ 以下となり、冷却負荷が大きい点が最大の難点である。動作温度向上のため、 T_c の高い超伝導材料を利用した SSPD 作製が期待されていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、 MgB_2 を用いた SSPD の実現を目標とする。第一に、 MgB_2 ナノ細線が単一光子を検出可能であることを実験的に確認する。このために必要な要素技術として、高品質膜の作製法、および、ダメージの少ない微細加工法を確立する。次に検出器としての性能を向上させるために必要な条件、ナノ細線のサイズ、膜質等について検討する。これらの研究により、高性能な MgB_2 -SSPD の開発を目指す。これらの研究は、 MgB_2 エレクトロニクスの基盤技術を確立するためにも重要である。

3. 研究の方法

以下の手順で研究を進めた。

- (1) MgB_2 の微細加工で通常用いられる Ar イオンミリング法は、極薄ナノ細線に対するダメージが大きいために、幅 $300nm$ 、厚さ $10nm$ が限界である。そこで、ダメージの無いリフトオフ法による単一ナノ細線作製を検討した。
- (2) 作製した MgB_2 単一ナノ細線を用いて、単一光子検出動作を確認した。ナノ細線のサイズと検出波長の関係性を評価することにより、高性能な MgB_2 -SSPD を得るための条件を検討した。
- (3) 吸湿やナノ加工プロセスによる MgB_2 極薄ナノ細線の劣化、および、表面酸化を防止するため、 Au 、 SiO_2 、 AlN 等の保護膜を検討した。
- (4) MgB_2 は膜厚の減少と共に、急速に膜質が劣化 (T_c 、 J_c が減少) する。極薄膜の膜質を向上させるために、ラピッドアニール法を検討した。
- (5) 受光面積を拡大するために、メアンダ型のナノ細線を作製した。
- (6) 作製したメアンダ型ナノ細線の単一光子検出特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 単一ナノ細線作製

一般的なリフトオフ法では有機レジストでナノパターンを作製し、その上に薄膜を蒸着後、レジストをリフトオフすることによってナノパターンを得る。しかし、 MgB_2 薄膜の場合、基板を $300^\circ C$ 以上に加熱する必要があるため、通常の有機レジストは熱により変形・焼失してしまう。そこで、耐熱性がある無機材質 (アモルファス Si およびアモルファス C) を用いたリフトオフ法を開発し、幅

$100nm$ の MgB_2 単一ナノ細線を作製した。本手法の概略を図 1 に、得られたナノ細線の SEM 像および AFM 像を図 2 に示す。均一な細線が得られたことが判る。リフトオフで作製したため、微細化による超伝導特性の劣化は殆ど見られなかった。

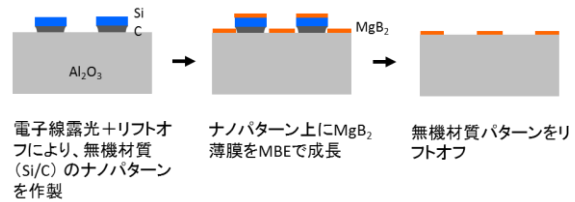


図 1 無機材質を用いた MgB_2 リフトオフ法

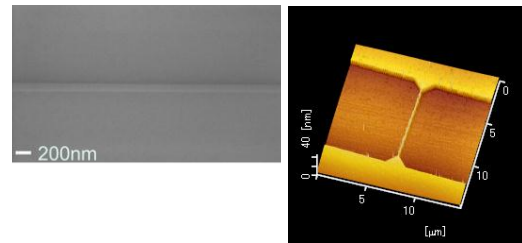


図 2 $100nm$ 幅 MgB_2 細線の SEM 像及び AFM 像

(2) 単一ナノ細線の光評価

図 3 の測定系を用いて、作製したナノ細線の単一光子検出を確認した。CW レーザー光を約 $-100dBm$ まで減衰後、光ファイバを通してクライオ内で冷却されている MgB_2 ナノ細線に照射する。ナノ細線はバイアスティーを通してバイアス電流が加えられており、出力パルスはバイアスティーから RF アンプで増幅された後光子カウンタで計測される。微弱レーザー光はコヒーレント光であるため光子数は Poisson 分布をしており、平均光子数 (= 光強度) とカウント数 (フォトン数) の関係から、単一光子検出か否かを判別可能である。バイアス電流を変化させた際の、平均フォトン数とカウント数を、各波長について測定した結果を図 4 に示す。波長 $405nm$ または $633nm$ の光を照射した場合、バイアス電流に依らず、カウント数は平均フォトン数に比例 ($n=1$) しており、単一光子検出していることが判る。一方、波長 $1560nm$ では、高バイアス電流では $n=1$ の単一光子検出域だが、低バイアス電流では $n=2$ となり 2 光子検出域にあることが判明した。図 4 より同じ強度の光を照射した場合、バイアス電流の増加と共にカウント数、従って内部量子効率が増大している。この結果より、現在の幅 $100nm$ 、厚

さ 10nm の細線は単一光子検出可能であるが内部量子効率が低く、より検出効率を上げるためには細線サイズをさらに小さくする必要があることが判った。

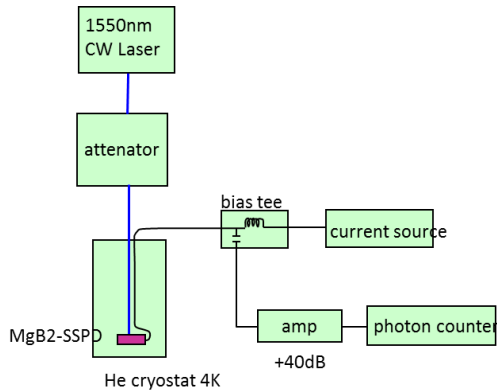


図 3 単一光子検出測定系概略図

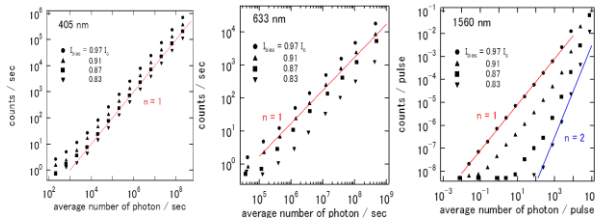


図 4 カウント数と平均光子数の関係

(3) 保護膜作製

MgB₂ の保護膜として、最も実績がある Au を第一に検討した。Au は光が透過しないため、プロセスの最後に Ar ミリングまたは wet etching で Au をリムーブする必要がある。しかし、MgB₂ 膜厚が 10nm と極薄なため、Au リムーブ時に MgB₂ 膜にダメージが入ることが判明し、本手法は適さないことが判った。

次に SiO₂ 保護膜を検討した。SiO₂ は赤外域でも透明な絶縁体であるため、リムーブする必要がないという利点がある。MgB₂ 成膜後に、ECR スパッタ装置を用いて SiO₂ を約 20nm 製膜し、保護膜として有効であることを確認した。

一方、MgB₂ 薄膜の断面 TEM 像、EDS 元素分析によると、図 5 下図に示すように MgB₂ 表面に大きな酸素ピークが存在しており、表面が 5nm 程度酸化されていることが判明した。SiO₂ 保護膜は MgB₂ 膜を大気に曝した後に製膜しているため表面酸化を防止することは出来ない。表面酸化を防止するために、MgB₂ 成膜後に in-situ で保護膜を作製可能となるように、MgB₂-MBE 装置の改良を行った。具体的にはロードロック室に 1 インチ径のスパッタ銃を設置して、成膜可能とした。in-situ 保

護膜には、窒化物の AlN を Al の反応性スパッタにより作製することとした。SiO₂ を用いなかった理由は、SiO₂ は酸化物のため、SiO₂ 成膜時に MgB₂ 膜が酸化される可能性があるためである。図 6 に、AlN 薄膜を in-situ パッシベーションした MgB₂ 薄膜の断面 TEM 像、EDS 元素分析結果を示す。MgB₂/AlN 界面には酸素ピークが無く、表面酸化が抑制されたことが確認できた。また、後述するように AlN は非常に硬く、保護膜としても有効であることが判明した。

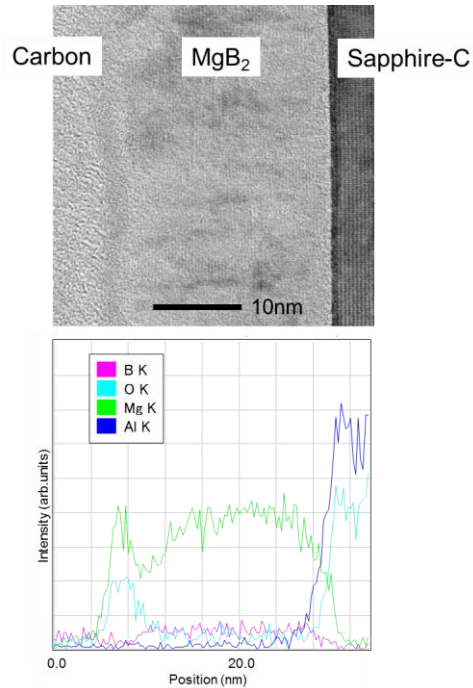


図 5 サファイア基板上 MgB₂ 薄膜 (20nm 厚) の断面 TEM 像および EDS 元素分析

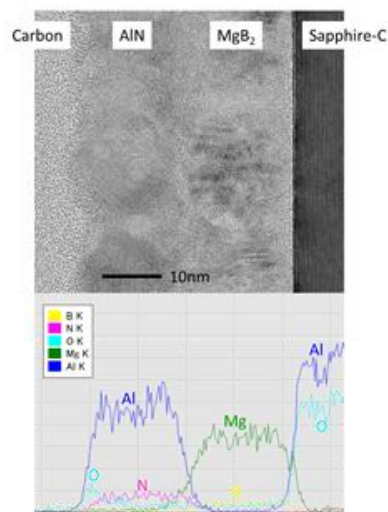


図 6 AlN 保護膜付 MgB₂ 薄膜の断面 TEM 像と EDS 元素分析

(4) ラピッドアニール

MgB₂はTc=39Kの超伝導体であるが、MBE法で作製した薄膜は、膜厚の減少と共に急速にTcが低下することが知られている。SSPD作製には5-10nm厚の極薄膜が必須なため、極薄膜の高品質化が必須である。膜質が低い理由は、MBE成膜における成膜温度が300℃と低く、結晶化が進んでいない点が挙げられる。そこで、成膜後に高温でアニールする手法による膜質改良を試みた。但し、Mg-Bの2元相図によると、MgB₂は大気中で加熱すると分解してMgが蒸発する。そこで、Mgの蒸発速度が低いことを利用し、急速に昇温・加温を加えることによって、Mgの蒸発を抑制しつつ膜質を改良することを試みた。条件を検討した結果、昇温・降温速度500℃/min、500℃1分間保持、Ar雰囲気下におけるラピッドアニールが最適であることが判った。図7に示すように、ラピッドアニールによってTcは2-6K、Jcは最大8倍上昇する。

MgB₂薄膜の代表的な作製法としてはMBE法以外にHPCVD法が知られている。HPCVD法では極薄膜においてもTc>30Kの膜が得られるが、現状では凸凹の大きな不均質膜となるため、平坦で均一な膜が必須なデバイス作製には不相当である。一方、我々のMBE膜は、図8に示すようにアニール後においても十分に平坦であることが判った。

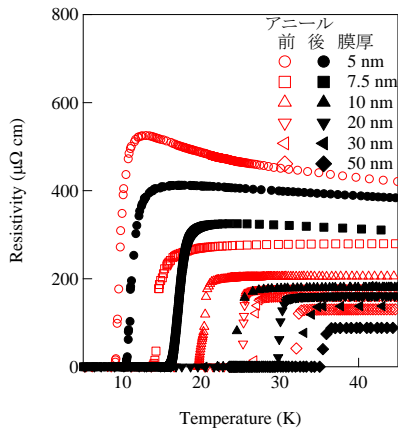


図7 ラピッドアニール前後の抵抗率

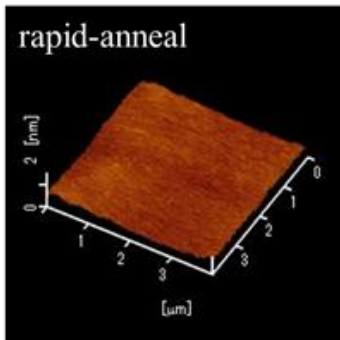


図8 ラピッドアニール後 MgB₂膜のAFM像

(5) メアンダ型ナノ細線作製

単一ナノ細線は幅100nmと、光ファイバから出射した光スポットサイズ(直径約9μm)より大幅に小さいため、検出効率を上げるためには細線をメアンダ状にして光スポットサイズより大きくする必要がある。まず、(1)で開発した無機材質を用いたリフトオフ法によるメアンダ作製を試みた。しかし、図9に示すように、メアンダのような複雑なパターンの場合、リフトオフ出来ない部分が残ることが判った。これは、有機レジストの場合のようにレジストを融解させてリフトオフするのではなく、超音波洗浄により無機材質を物理的に引き剥がしているためである。そこで、従来のArイオンミリングによるメアンダ作製を検討した。以前の結果によると、ミリング法で超薄膜(10nm厚)を加工した場合、加工によるダメージのために幅300nmまでしか良好な細線が得られていない。そこで、保護膜を成長後にミリングする手法を検討した。(3)で表面酸化防止のためにin-situ製膜したAlNが、ミリング加工に対する保護膜としても非常に有効であることが判った。得られたメアンダ細線のAFM像を図10、IV特性を図11に示す。本手法により、最小で厚さ10nm、幅135nm、10μm×10μm角のメアンダ細線まで、超伝導特性の劣化なしに作製することが可能となった。

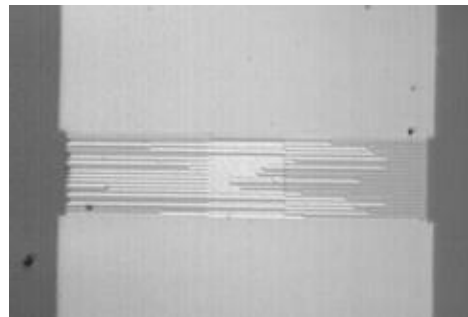


図9 無機材質リフトオフ法によるリフトオフ後のMgB₂メアンダ細線

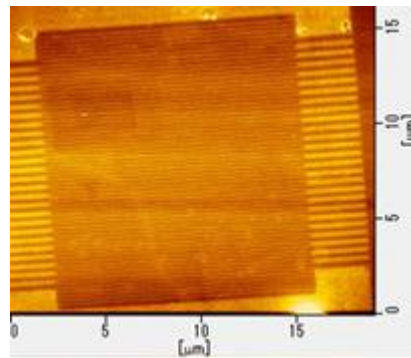


図10 ミリング法によって作製されたAlN保護膜付MgB₂メアンダ細線のSEM像

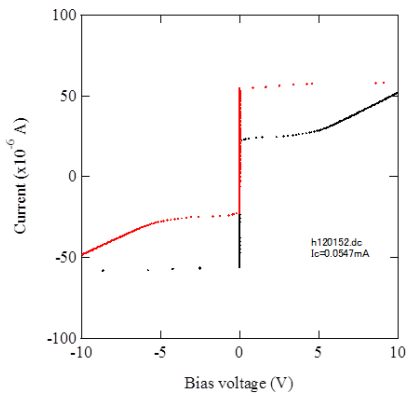


図 1.1 MgB₂メアンダ細線の IV 特性

(6)メアンダ細線の光評価

作製したメアンダ細線について、(2)の単一ナノ細線の場合と同様に、光応答特性を評価した。図 1.2 に結果をまとめる。波長 405nm では、検出効率は高バイアス側ではほぼ飽和している。一方、波長 1310nm、1550nm では、検出効率が低く、バイアス電流の低下と共に検出効率はさらに指数関数的に低下する。405nm において、検出効率が 0.1%程度と低い理由は、1550nm 用のファイバ・レンズ等を使用したためと考えられ、検出効率の飽和は、内部量子効率がほぼ 100%であることを表している。一方、長波長域における指数関数的減少は、光子のエネルギーが小さいため、吸収はホットスポットモデルにより生じているのではなく、vortex-antivortex 乖離等によって生じていることを示唆している。この波長域において検出効率を向上させるには細線サイズをさらに縮小する必要がある。

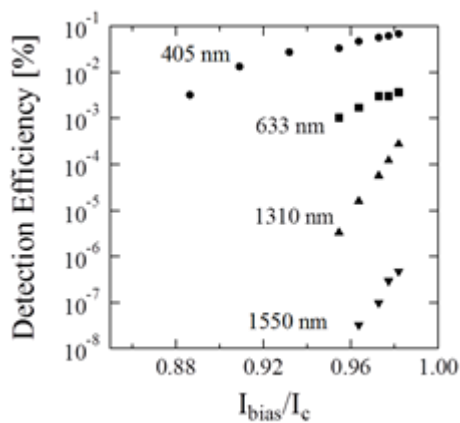


図 1.2 MgB₂メアンダ細線における検出効率のバイアス電流依存性

(7)今後の展望

本研究により、MgB₂を用いた SSPD が初めて開発された。波長 405nm では内部量子効率が高く、NbN-SSPD より高性能な検出器となっていると考えられ、現在検証している。一方、長波長側では内部量子効率が低いが、今後、NbN と同じ幅 80nm、厚さ 4nm まで微細化を進めることが出来れば、高性能化が可能である。更なる微細化および極薄膜の膜質向上が重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- [1] H. Shibata, T. Akazaki, Y. Tokura, "Fabrication of MgB₂ Nanowire Single-Photon Detector with Meander Structure", Appl. Phys. Express, 6, 023101, (2013) (査読有) .
- [2] H. Shibata, T. Akazaki, Y. Tokura, "Ultrathin MgB₂ films fabricated by molecular beam epitaxy and rapid annealing", Supercond. Sci. Technol. 26, 035005 (2013) (査読有) .
- [3] H. Shibata, "Optical Characterization of Superconducting Strip Photon Detector Using MgB₂", Progress in Superconductivity 14, 96 (2012) (査読有) .
- [4] S. Bevilacqua, S. Cherednichenko, V. Drakinskiy, J. Stake, H. Shibata, Y. Tokura, "Low Noise MgB₂ terahertz hot-electron bolometer mixers", Appl. Phys. Lett. 100, 033504 (2012) (査読有) .
- [5] H. Shibata, "Superconducting Single-photon Detectors", NTT Technical Review 9, No. 9, 1-5 (2011) (査読有) .
- [6] 柴田浩行「超伝導単一光子検出器」NTT 技術ジャーナル Vol. 23 No. 6, 58 (2011) (査読有) .
- [7] H. Shibata, H. Takesue, T. Honjo, T. Akazaki, Y. Tokura, "Single-photon detection using magnesium diboride superconducting nanowires", Appl. Phys. Lett. 97, 212504 (2010) (査読有) .
- [8] H. Shibata, T. Akazaki, Y. Tokura, "Nano-fabrication processes for magnesium diboride", Physica C470, S1005 (2010) (査読有) .
- [9] S. Bevilacqua, S. Cherednichenko, V. Drakinskiy, H. Shibata, Y. Tokura, J. Stake, "Study of Bandwidth of MgB₂ Phonon-cooled Hot-electron bolometer mixers", IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, in press (査読有) .

[学会発表] (計 9 件)

[1] H. Shibata, “Fabrication of Superconducting Strip Photon Detector using MgB_2 ”, International Workshop on Superconducting Sensors and Detectors (IWSSD2012), 12-15, Dec. 2012, Daejeon, Korea(invited).

[2] H. Shibata, T. Akazaki, Y. Tokura, “Fabrication of MgB_2 nanowire single-photon detector with meander structure”, Applied Superconductivity Conference (ASC2012), 4EC-03, 7-12, Oct. 2012, Portland Oregon, USA.

[3] 柴田浩行、赤崎達志、都倉康弘、「 MgB_2 超伝導ナノ細線単一光子検出器の作製」、応用物理学会 2012 秋季講演会、13p-PA4-8.

[4] S. Bevilacqua, S. Cherednichenko, V. Drakinskiy, J. Stake, H. Shibata, Y. Tokura, “ MgB_2 Hot Electron Bolometers for THz radio astronomy”, 23rd International Symposium on Space Terahertz Technology (ISSTT 2012), 2-4 April 2012, Tokyo, Japan.

[5] H. Shibata, H. Takesue, T. Honjo, T. Akazaki, Y. Tokura, “Optical characterization of MgB_2 nanowire with various dimensions”, 24th International Symposium on Superconductivity (ISS2011), FDP-53, 24-26, Oct. 2011, Tokyo, Japan.

[6] S. Bevilacqua, S. Cherednichenko, V. Drakinskiy, H. Shibata, A. Hammar, J. Stake, “Investigation of MgB_2 HEB mixer gain bandwidth”, 36th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2011), M4B.3, 2-7 Oct. 2011, Houston, USA.

[7] 柴田浩行、武居弘樹、本庄利守、赤崎達志、都倉康弘、「二硼化マグネシウムナノ細線を用いた単一光子検出器開発」、応用物理学会 2011 秋季講演会 1a-ZM-7.

[8] H. Shibata, H. Takesue, T. Honjo, T. Akazaki, Y. Tokura, “Single photon detection and fabrication of MgB_2 nanowire by the liftoff process”, Applied Superconductivity Conference (ASC2010), 5EA-04, 1-6, Aug. 2010, Washington D. C., USA.

[9] 柴田浩行、武居弘樹、本庄利守、赤崎達志、都倉康弘、「 MgB_2 ナノ細線による単一光子検出」、応用物理学会 2010 年秋季講演会 16a-T-4.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：二ホウ化マグネシウム薄膜の製造方法

発明者：柴田浩行、赤崎達志、都倉康弘

権利者：日本電信電話株式会社

種類：特許

番号：特願 2012-168301

出願年月日：2012 年 7 月 30 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.brl.ntt.co.jp/people/shibata/index-J.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴田 浩行 (SHIBATA HIROYUKI)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子光物性研究部・主任研究員

研究者番号：6 0 3 9 3 7 3 2

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

武居 弘樹 (TAKESUE HIROKI)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子光物性研究部・主任研究員

研究者番号：6 0 3 9 3 7 9 0

本庄 利守 (HONJO TOSHIMORI)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子光物性研究部・主任研究員

研究者番号：6 0 3 9 3 7 9 1