

第 10 節 メタマテリアルと量子ドットを用いた単一光子源の開発

横浜国立大学 向井 剛輝

はじめに

量子通信・量子コンピューティングなどの量子情報処理技術を担う汎用量子ビットとして、超伝導、イオントラップ、量子ドット、ダイヤモンド窒素-空孔センター（NV センター）など様々な研究が行われているが、既存技術との親和性や実用上の利便性から固体デバイス化可能な構造の重要性は論を待たない。固体デバイス化可能な構造の中で最も開発が進んでいるのが超伝導量子ビットであるが、デバイスの動作温度は数十ミリケルビンと極低温であるため、実装のために大規模の装置が必要となり、普及に向けては課題が残る。ナノ結晶である量子ドットや NV センターは、単一光子に量子情報を載せて情報制御を行うものであり、光子コヒーレンスの安定性や、光ファイバーを通した遠隔伝達容易性、極低温不要などの性質から、この分野における量子ビットとしての期待は高い。単一光子の量子状態は偏光、位相、スピンなどで制御する。量子情報処理に用いる場合、単一光子 1 個を必要なタイミングで必要な方向に向けて簡便かつ確実に生成できる性能が必要となる。量子ドットや NV センターの発光は電子-正孔ペアの振動子強度で決まる速度で生じ、光放出は全方位に向けて等確率で起きる。実用化のためには、これらの光子源の発光特性を、要求を満たすように改善する必要がある。そのためこれまで、これら光子源をフォトニック結晶やメタマテリアルなどの共振器と組み合わせる研究が進められている^{1,2)}。しかし、フォトニック結晶やメタマテリアルは製造に超高精度の電子ビームリソグラフィ技術を要する上、大面積の繰り返し構造であるため複雑な量子回路の形成には向かない。また、必ずしも共振器の理想的な位置に光子源を設置できないという技術上の困難がある。

以上の研究背景において、我々は、光子発生源であるナノ結晶と単一メタマテリアル共振器を人工的な操作によって極めて高精度に位置制御して組み合わせ、ナノオーダーサイズの革新的な極小単一光子放出器を実現することを提案している（図 1）。メタマテリアルの単一要素が、光子発生源を囲む光共振器として機能する。単一メタマテリアル共振器とナノ結晶光子源を最適に近接させ、量子光学における所謂弱結合状態を作る。共振器中のプラズモンの共鳴周波数と光子源の発光周波数を一致させると、パーセル効果による高速な光子放出、発光効率の増大、プレーナー回路実現に必要な面内指向性を持つ光放射、量子演算に必要な偏光方向の制御、などが実現できる。この新しい構成を持つ極小な光量子デバイスはこれまでは無かったコンパクトな固体光量子回路の設計を可能とするものであり、光マイクロマシン、フォトニック結晶光導波路、シリコンフォトニクスなど他の既存技術との親和性も高いことから、同分野の新たな基盤技術になり得ると考えている。

我々の提案する単一光子放出器は、単一メタマテリアル共振器の最も共振に適した位置（通常は中央）に光子源となる量子ドットや NV センターのナノ結晶を配置する。これまで我々は、光源としてコロイド型半導体量子ドットを用い、この構造を実現するための基礎研究を行ってきた。半導体量子ドットは、電流注入によって単一光子発生を実現できる可能性があるほぼ唯一の光子源である。

我々が提案している単一光子放出器では、コロイド型量子ドットを発光源として用いているが、その理由を説明する。これまで、半導体量子ドットを用いる量子情報技術の研究が多くの実績を挙げてきた。従来用いられている量子ドットは、エピタキシャル成長型の量子ドットである。しかしながら、このタイプの量子ドットは扁平な形状のために基板に垂直な方向の対称性が著しく劣り、また基板面方位に依存する結晶成長速度差によって面内対称性も損なわれている^{3,4)}。光子を用いた量子情報技術の発展の為には量子もつれあい状態の光子対の発生がキー・テクノロジー

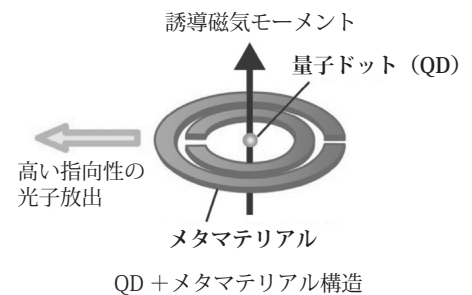


図 1 単一メタマテリアル要素とナノ結晶 1 個とを組み合わせ、我々が提案している単一光子放出デバイス

であるが、これを実現する為には量子ドットの高い3次元構造対称性が必要である。一方、我々が用いている、化学合成によって作製するコロイド型量子ドットは、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たせることができる⁵⁾。安価に大量生産でき、合成条件次第で1.3～1.5 μmの光通信波長帯で発光する。図2は、各種材料系を用いた場合のコロイド型量子ドットがカバーするバンドギャップの範囲を示したものである⁶⁾。材料それぞれに示されているバーの範囲は、量子ドットのサイズによって調整可能なエネルギー範囲である。ここに示されているように、紫外から赤外までの広範囲にわたる光源として、コロイド型量子ドットを使用することが可能である。安価に大量製造できるコロイド型量子ドットは、化学的にも安定なものが多く、バイオマーカーとしての用途や、セキュリティインク、発光ダイオード(LED)などのアプリケーションも既に開発済みであり、十分な実用性能を持っていることが実証されている。またコロイド型量子ドットは、ポリマー等のマトリックスに担持させることでプラスチック・エレクトロニクスへの応用も可能である。これらの特徴によってコロイド型量子ドットは、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と言える。量子情報技術へ適用する際の最大の難点は、コロイド型量子ドットに特有の発光明滅(ブリンキング)現象であり、これが単一光子発生タイミングの随意性を損なうことが懸念されているが、この問題は本デバイスのような光共振器構造によるキャリア再結合の促進によって解消できると考えられる。

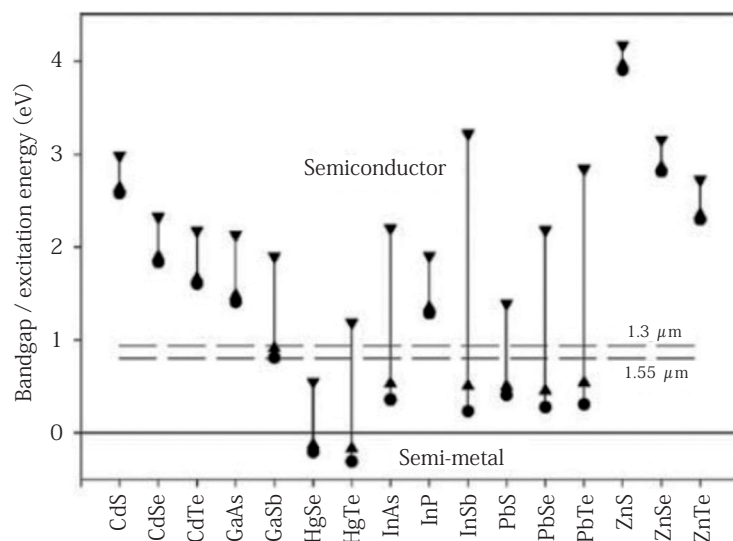


図2 各種材料系におけるコロイド型量子ドットのバンドギャップエネルギー

本稿では、我々のこれまで行ってきた、メタマテリアルとコロイド型量子ドットを用いた単一光子源の開発について、その研究の一端を紹介する。まず、使用するPbS量子ドットの化学合成方法、およびこの量子ドットをシリカでコーティングする技術を紹介する。シリカコーティングすることで、バンドギャップエネルギーを変化させずに見かけ上のサイズを拡大して、量子ドットの取り扱いを容易にすることができる。次に、量子ドットの位置をナノオーダーの精度で制御する技術を紹介する。量子ドットで量子回路するための最も重要な技術の一つが、その位置を制御することである。ここでは、操作型電子顕微鏡(SPM)リソグラフィを用いてシリコン基板の上にナノホールを形成し、そこに量子ドットをトラップする。さまざまなサイズの配置されたナノホールに量子ドットをトラップすることにより、量子ドットの位置を見かけのサイズに応じて任意に配置できる。以上の要素技術を紹介したのち、実際の単一光子デバイスについて紹介する。まず、メタマテリアルと量子ドットを組み合わせた単一光子源の基本構造を述べ、デバイスの動作シミュレーション結果を示し、メタマテリアルによって量子ドットからの光が指向性よく放出される様子を確認する。次に、デバイスの試作について述べる。電子ビームリソグラフィを使う方法と、SPMリソグラフィを用いる方法の、2通りの製造方法がある。最後に、試作したデバイスの光学特性評価の結果を紹介する。マイクロ・フォトルミネッセンス測定の結果、量子ドット発光とメタマテリアルの誘導電流との共鳴を示唆する発光特性が得られている。

1. コロイド型 PbS 量子ドットの化学合成とシリカコーティング

コロイド状 PbS 量子ドットは、ホットインジェクション法によって作製される。これは、LaMer ダイアグラムに基づいた、急速な核生成とその後の核成長の制御を基本としている⁷⁾。急速な核生成を成長段階とは別に行うことにより、粒子サイズとサイズ分布を高度に制御できるのが、ホットインジェクション法の利点である。均一な核生成を、有機金属試薬を高温溶媒へ急速に投入することによって実現する。反応溶液には量子ドットの凝集を防ぐ配位子が含まれており、トリオクチルホスフィン、トリオクチルホスフィンオキシド、オレイン酸、オレイルアミンなどがよく用いられる。核生成後、溶液全体で均一な拡散と成長が起きる。大きな量子ドットが小さな量子ドットよりもゆっくり成長するが、成長が進むにつれてオストワルド・ライプニングによって小さな量子ドットが溶解して均一性が向上する。平均サイズが増加したのち、飽和点に達して反応が完了する。我々は、110～180℃のさまざまな合成温度でサイズを制御しつつ PbS 量子ドットを合成した⁸⁾。具体的な合成手順は例えば以下の通りとなる。まず、0.2232 g の PbO、2 ml のオクタデセン、および 7.9 ml のオレイン酸を攪拌しながら混合する。得られた溶液を 150℃で 1 時間加熱したのち、所定の温度に加熱する。この溶液を、別に窒素雰囲気下で調製した 6 ml のオクタデセンと 126.6 μ l のビス(トリメチルシリル)スルフィド((TMS)₂S)の混合溶液に注射器で注入し、1 分間攪拌したのち、溶液を急冷する。合成された量子ドットをエタノールとトルエンで遠心分離を用いて数回洗浄したのち、最終的にトルエンに分散する。

得られた量子ドットの形状を、透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察した例を図3に示す。さまざまな合成温度での量子ドットの様子が比較してある。量子ドットの形状は、成長条件に依存して球状や切頂八面体または立方体と、多くのバリエーションを持つ。ここで観察されている量子ドットは切頂八面体形状であり、量子ドット表面に現れているファセットの面方位は、(111) および (100) である。ファセットは、隣接した個々の量子ドットの面方位を同一方向に揃えている⁹⁾。

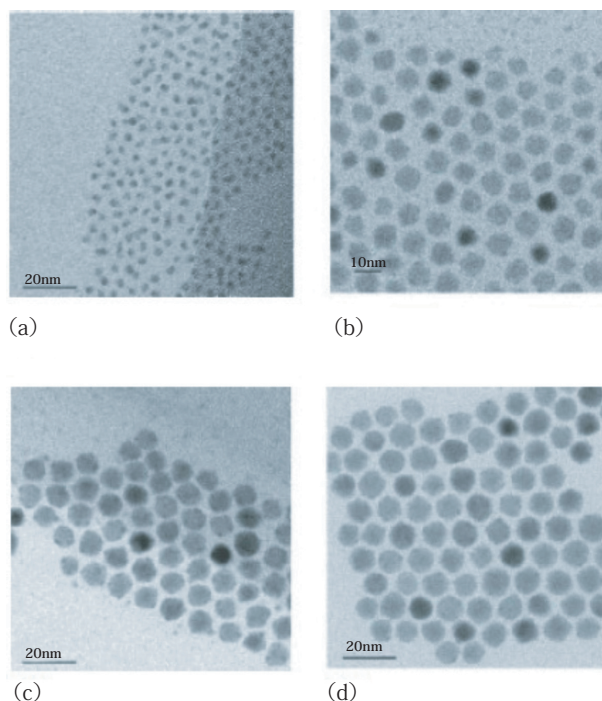


図3 PbS さまざまな合成温度での量子ドットのTEM像：(a) 110, (b) 150, (c) 160, and (d) 170℃

PbS 量子ドットへのシリカコーティングは、逆ミセル法で行われる。界面活性剤は疎水基と親水基で構成されているが、界面活性剤の疎水基が内側となって油滴を囲んで水中に分散している状態がミセルであり、界面活性剤の親水基が内側となって水滴を囲んで油中に分散している状態が逆ミセルである。有機溶媒中に水溶液を含む逆ミセルを作

製し、その中で化学反応を行って微粒子を作る方法を逆ミセル法と呼ぶ。我々はシリカでコーティングした量子ドットを作製するために、シクロヘキサン、界面活性剤、およびアンモニア水を混合して逆ミセル溶液を調製した。量子ドット溶液にテトラエトキシシラン (TEOS) を添加すると、TEOS によって表面の配位子 (たとえばオレイルアミン) が置き換わられて量子ドット表面がシラン化されるが、この反応を逆ミセル溶液中で起こすと逆ミセル中に量子ドットが取り込まれ、その表面にシリカシェルが形成される。このシリカコート量子ドットはアセトン/エタノールで洗浄され、最終的にイオン交換水中に保持される。シリカシェルの成長は逆ミセルのサイズによって制限を受けるため、その調整が重要である。逆ミセルのサイズは溶液を構成する各種溶液の混合比によって決まる。図 4 は、溶液の組成と逆ミセルのおおよそのサイズとの関係を示している¹⁰⁾。逆ミセルのサイズは、光散乱特性とシリカシェルサイズの限界から推定される。シリカコートされた量子ドットの例を図 5 に示す。図 5(a) のシリカコート量子ドットは直径 20 nm 程度の大きさであり、シリカシェル 1 個の中に、量子ドットが 1 個ずつ入っている様子が確認できる¹¹⁾。

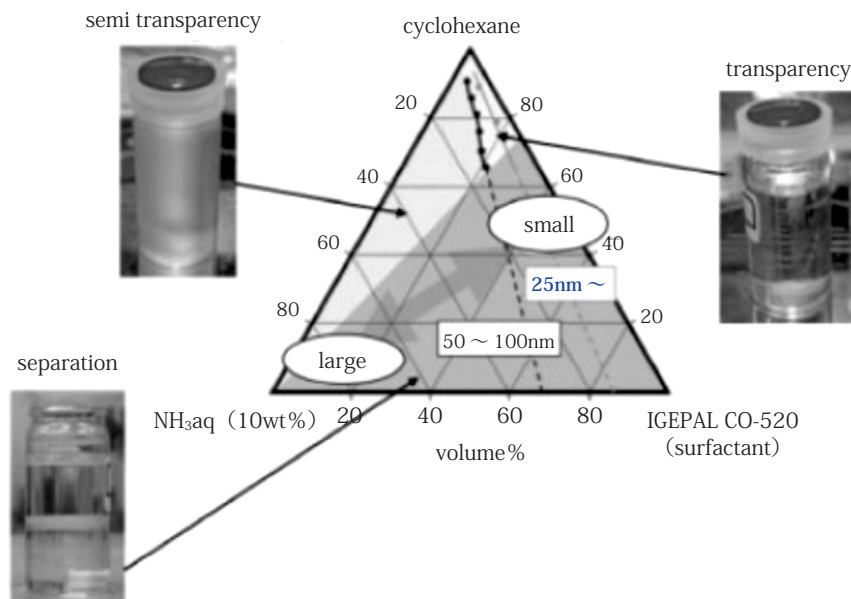


図 4 逆ミセル溶液の組成と逆ミセルサイズとの関係

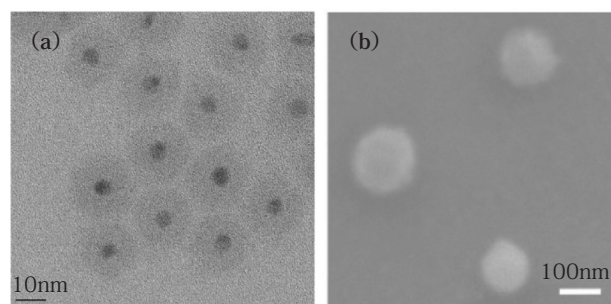


図 5 サイズの異なるシリカコート量子ドットの (a) TEM 像, 及び (b) SEM 像

シリカコート量子ドットのサイズへのシェル形成条件の影響を調査した。添加する TEOS の量を単純に増やすことにより、シリカでコーティングされた量子ドットの直径が 40 nm から 70 nm に増加した。添加する TEOS の総量と図 4 の三角関係から推定したミセル液滴の大きさの両方が同じ条件で合成しても、シリカシェルの直径は必ずしも同じではないことに注意しておく必要がある。これは、実際にはシェル形成に寄与しないシリカが沈殿しており、ミセル液滴あたりの TEOS の量が、このシェル形成に寄与しないシリカの量に依存するためである。シリカシェルのサイズがミセル液滴のサイズを超えると、シェル形状はいびつになる。コーティングに寄与していない沈降シリカを除

去しながら、少量の TEOS を数回添加したところ、シリカシェルの直径を 4 nm 刻みで 30 ~ 50nm の範囲に制御できた。また、界面活性剤の量が少なすぎると、シリカシェルが互いに連結することがわかった。成長中のシェルサイズの増加に応じてミセルが膨張し、その結果、ミセル表面の界面活性剤の密度が減少すると思われるが、その際にシェルの合体が発生した可能性がある。これらのことに注意し、比較的大量の TEOS を 2 回添加して得られたのが、図 5 (b) に示す最大直径 140 nm の球状シリカシェルである。これは、私たちの知る限りでは、PbS 量子ドットにおける最大のシリカシェルである。このように我々は、逆ミセル水滴の調製条件と TEOS の添加条件を調査することにより、シリカコート量子ドットの直径を 20 ~ 140 nm の範囲で制御できている。

2. 操作型プローブ顕微鏡 (SPM) リソグラフィを用いた量子ドットの位置制御

操作型プローブ顕微鏡 (SPM) は、究極の微細加工ツールとして期待されてきた。その代表的な実践例が SPM リソグラフィである。特に、基板と SPM プローブの間に電圧を印加して局所的に電流を流し、電気化学的に酸化反応を起こしてナノ加工する方法は、最も研究が進んでいる分野の一つである。大気中には水蒸気が存在するため、プローブ先端をシリコン基板に近づけた場合、両者の間には吸着水による水のカラムが形成されている。ここに基板側をプラス (+) にして電圧を印加すると、陽極酸化反応が起こって、酸化膜が形成される。プローブを動かしながらこの電気化学反応を行うことで、シリコン基板上に酸化シリコン線による描画を行うことができる。酸化線の深さや幅は、プローブに印加する電圧や電流、あるいはプローブの操引速度によって制御できる。リソグラフィを安定して行うためには、大気の湿度を調整することも重要である。

我々は導電性プローブを用いたシリコン基板の局所酸化実験を行い、SPM によって引かれた酸化線が、ナノホール形成に利用可能であることを見出した。SPM リソグラフィには、酸化線をポジティブマスクとして使用する方法と、ネガティブマスクとして使用する方法の 2 通りがある¹²⁾。酸化線をポジティブマスクとして使用する場合には、酸化パターンをエッチングで除去してナノホールを形成する。酸化線をネガティブマスクとして使用する場合には、酸化パターンをエッチングマスクとして利用してナノホールを形成する。我々の検討では、酸化線をポジティブマスクとして使用する方法では、酸化パターンのサイズを小さくすることに限界があり、量子ドットサイズのナノホールは達成できなかった。酸化線をネガティブマスクとして使用することで、反応性イオンによるドライエッチング (RIE) を利用して、量子ドットサイズのナノホールを実現することができた。そして、そのナノホールに、量子ドットを 1 個だけトラップすることに世界で初めて成功した。

図 6 には、量子ドットサイズのナノホールを製造するプロセスが模式的に示されている。図 6 (a) の手順に従い、まず、SPM 酸化によりシリコン基板上にエッチングマスクが作製される。次にエッチングマスク以外の部分が反応性イオンエッチング (RIE) によって削られる。最終的に、エッチングマスクは酸化シリコンを溶かすフッ酸 (HF) によって除去される。我々は RIE では SF₆ ガスを使用した。シリコンとその酸化物のエッチング選択性が、ナノホールの高アスペクト比を実現するために重要な役割を果たす。エッチングマスクは実際には図 6 (a) とは異なり、表面にシリコンが露出していない状態で作製される。SPM 局所酸化では、酸化物マスクのエッジがナノメートルオーダーで傾斜している。これを利用し、図 6 (b) に示す酸化膜厚パターンエッチングを実施した¹³⁾。この方法では、まず、酸化膜厚がナノホールを形成したい部分では極めて薄い状態になるように、マスク膜厚によってパターンを描画する。これにドライエッチングをかけると、エッチング中にまず酸化膜厚が薄いところからシリコンが露出する。シリコンは酸化シリコンに比べて大幅にエッチング速度が大きいので、開口部の拡大に比べて速やかに深さ方向にエッチングが進む。その結果、高アスペクト比のナノホールが形成されることとなる。開口部の膨張を抑えてディープエッチングを実現するためには、エッチング速度の材料選択性を向上させる (高い選択比) とともに、幾何学的な理由からできるだけ大きなマスク端の傾斜角度を実現したい。そのため我々は RIE における、ガス流量、プロセス圧力、および RF 出力のエッチング選択性への影響と、マスク端傾斜角の SPM 酸化条件依存性を調べた。

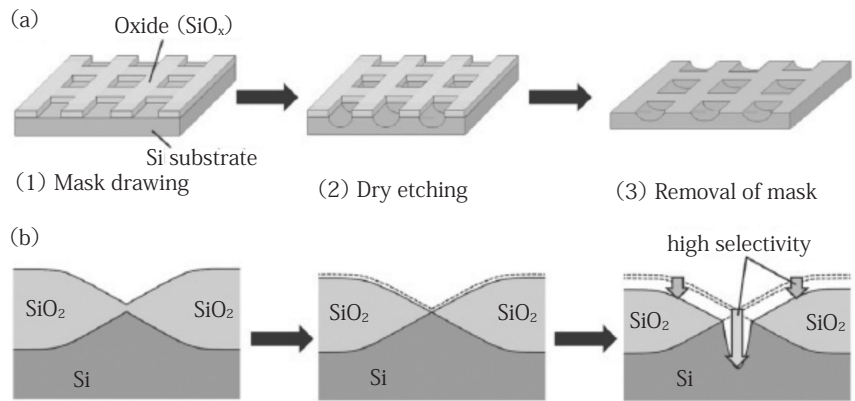


図6 量子ドットサイズのナノホールを製造するプロセスの模式図

作製したナノホールに、量子ドット1個をトラップする実験を行った¹⁴⁾。実験には、直径が約6 nmのPbS量子ドットを使用した。SPMリソグラフィで処理された基板に少量の量子ドット溶液を滴下し、溶液を乾燥させた後に余分な量子ドットを拭き取った。図7は、量子ドットのトラッピング前後に得られたナノホールの、面内2方向のSPM断面像を示している。トラップ前はナノホール断面が両方向に三角形であり、トラップ後は穴の上部がナノホールに突出することなくほぼ平らに閉じていることがわかる。ナノホールの上部の輪郭の変化は、ナノホールが2つの量子ドットを格納したのではなく、1つの量子ドットのみを格納したことを示唆した。

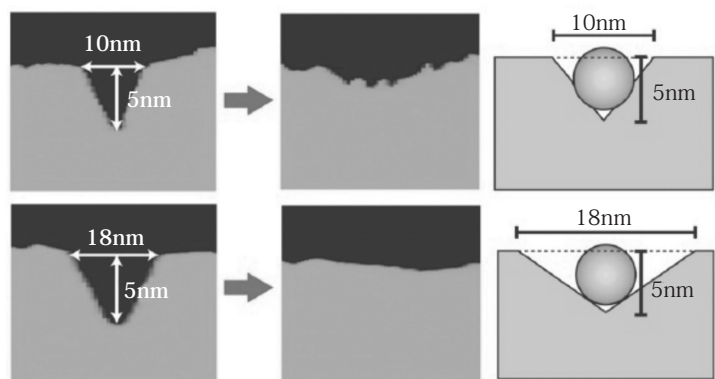


図7 PbS量子ドットのトラッピング前後におけるナノホールの面内2方向のSPM断面像

以上のようにナノホールで1個の量子ドットをトラップすることは可能であるが、より汎用性のある技術として、シリカコート量子ドットを比較的大きなナノホールでトラップする技術も検討している。量子ドットの見かけ上のサイズを大きくすることで、量子ドットの位置制御はずっと簡単になる。我々は、量子ドットを量子エネルギーの違いによって配置するために、シリカコート厚さの異なる複数の量子ドットとそれに適合したサイズのナノホールの組み合わせを用いる位置制御技術を提案している。大きなシリカコート量子ドットから順番にナノホールにトラップすれば、大きなものが間違っても小さな穴にトラップされることはない。この順序を守れば、サイズに合ったナノホールだけにシリカコート量子ドットがトラップされる。我々はこのアイデアを試すべく、まず、2種類のサイズのナノホールを形成したテンプレートを作製して、そこに直径140 nmのシリカコート量子ドットをトラップする実験を行った。トラップの手順を図8に示す。まず、シリカコート量子ドットを含む溶液をテンプレートに滴下し、乾燥する。乾燥後に工業用綿棒で表面を拭いたところ、ナノホールにトラップされた量子ドットはほとんど無かった。そこで、表面を拭く前に綿棒で垂直方向に軽く抑えたところ、量子ドットをナノホールに押し込むことができたことがわかった。図9には、シリカコート量子ドットのトラッピング前後のナノホールの様子を示した。トラッピング前後のSPM像と、その断面形状の変化から推定したナノホール内の量子ドットの状態を図9(c)、図9(f)に示した。深さ120 nm

のナノホールには 1 個のシリカコート量子ドットがトラップされており、一方、深さ 180 nm のナノホールには 10 ~ 15 個の量子ドットがトラップされたことを確認した。

以上のように我々はこれまでに、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作製する技術によって、量子ドット 1 個ずつの位置を制御することができることを明らかにした。

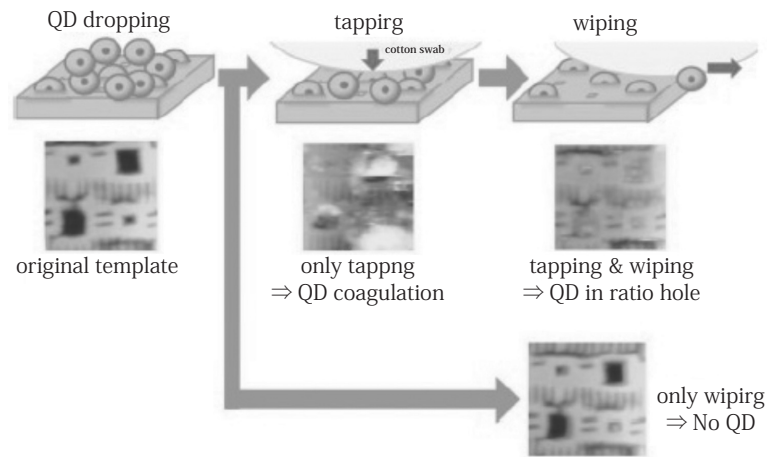


図 8 量子ドットをナノホールでトラップする実験の手順

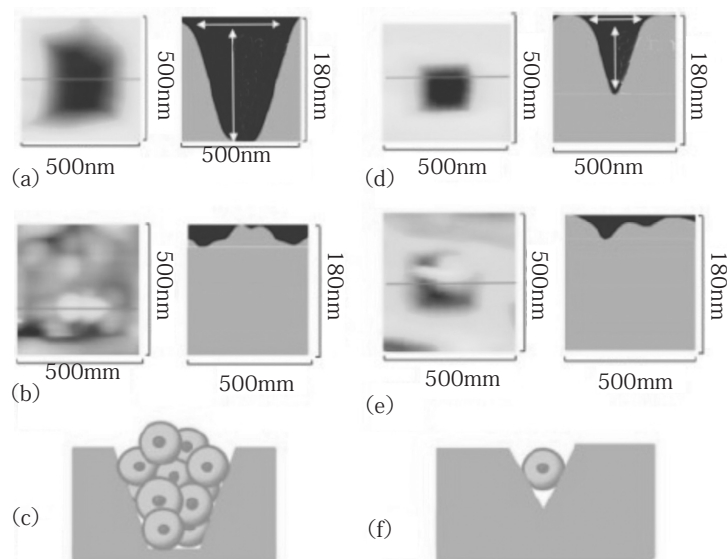


図 9 シリカコート量子ドットのトラッピング前後のナノホールの様子

3. 2 種類の単一光子放出デバイスとそれらの動作シミュレーション

ここまでで紹介した各種要素技術を駆使して作製した、量子ドット 1 個とメタ材料要素 1 つを組み合わせた単一光子放出デバイスを紹介する。我々がこれまで検討してきたデバイス構造は、大きく 2 つに分けることができる¹⁵⁾。一つ目は、まず電子ビームリソグラフィでメタ材料要素を作製したのち、その中央にシリカコートした量子ドットを配置するものである。二つ目は、まず SPM リソグラフィでナノホールを形成した後、その周囲に SPM リソグラフィでメタ材料要素を作製し、量子ドットを配置するものである。

図 10 は、電子ビームリソグラフィとシリカコート量子ドットを利用して作製される、単一光子放出デバイスの模式図である。中央の量子ドットから放出される電磁波が、その周囲のスプリットリング型メタ材料要素内の電子の振動と共鳴することで、局在表面プラズモンが生成される。この共鳴現象は電磁波の放出を促進するため（パー

セル効果), キャリア再結合プロセスが非放射再結合やオージェプロセスなどの他の競合プロセスに比べて優位になり, その結果, 量子効率の向上と点滅現象 (ブリンキング) の抑制が期待されることは, 本稿の冒頭に述べた通りである。どのようなプラズモン共鳴が生じるかによって増強される光放射モードが決定され, その結果, 光放出の指向性の方向や偏光方向が限定される。

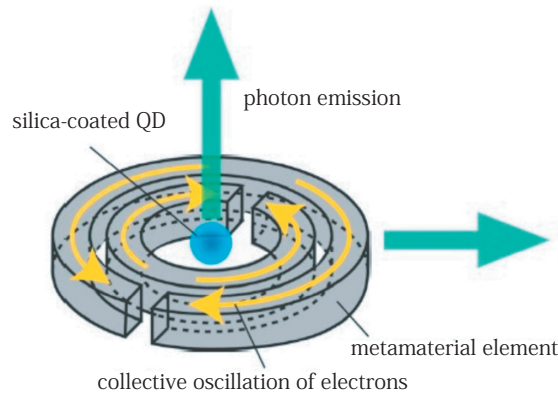


図 10 電子ビームリソグラフィとシリカコート量子ドットを利用して作製される単一光子放出デバイスの模式図

有限差分時間領域法 (FDTD 法) を用いた光学シミュレーションにより, 最適なデバイス構造と, 動作特性が明らかになった。計算モデルでは, シリコン基板, Au 製メタ材料, $1.3 \mu\text{m}$ の量子ドットの発光波長を設定した。図 11 (a) は, 設計したメタ材料要素の平面レイアウト図である。シリカコーティングされた量子ドットが中央に設置されるように中央部分にある円形の空隙は広く, その一方で 2 つのリング間スペースギャップは量子ドットが引っ掛かりにくいように狭く, 設計されている。構造最適化後の設計値は, 外径 D が 680 nm , 外輪の線幅 w_o が 90 nm , 内輪の線幅 w_i が 150 nm , 2 つのリング間のスペースギャップ g が 45 nm , 中央の穴の直径 d が 110 nm , 2 つのリングのスリット幅 s が 40 nm , パターンの厚さが 100 nm であった。この構造による光学モードをシミュレーションした断面図が図 11 (b) に示されている。この図でメタ材料は XZ 平面上に配置され, リングの分割は X 軸に平行な方向にあり, デバイスに垂直な方向が Y 軸である。シミュレーションでは座標原点がデバイスの中心におかれ, 点光源がここに設置された。この図に示すように, 光放出の方向が垂直な Y 方向に制限されている。期待した通り, 生成される電磁波の方向がメタ材料の局在表面プラズモン共鳴によって制限できることが示された。

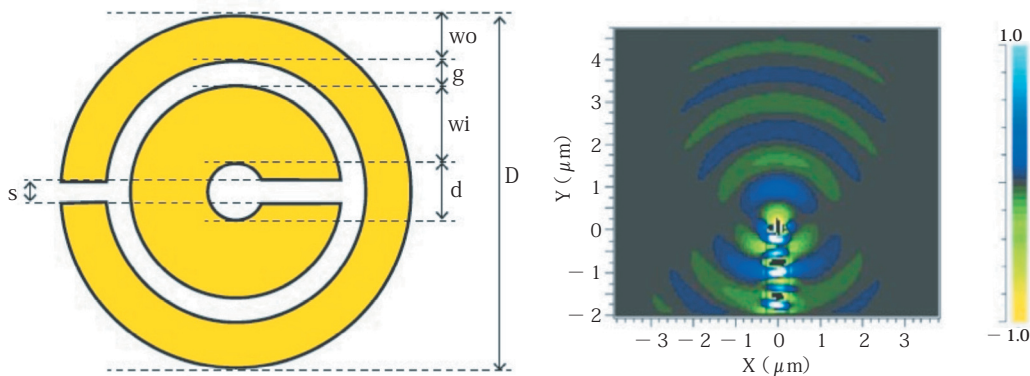


図 11 (a) 設計したメタ材料要素の平面レイアウト図, 及び (b) この構造による光学モード動作のシミュレーション断面図

メタ材料の Q 値はできるだけ大きくする必要がある。これは, 一つのリングのスリット数を二つに増やすことで実現できる (図 12)。しかし, スリットは事実上パターンを隙間を広げることになることに注意する必要がある。

量子ドットが誤ってトラップされることを防止するためには、2つのリングにおけるスリットの位置が重ならないよう、スリットの位置をリング間でずらした設計が望ましい。詳細は省略するが¹⁶⁾、最適化されたこれらのデバイスは、指向性を維持しつつ発光強度がTEモード、TMモードともに三倍程度強くなることがわかった。図12 (b)はこのデバイス構造を電子線リソグラフィを使って作製した例である。

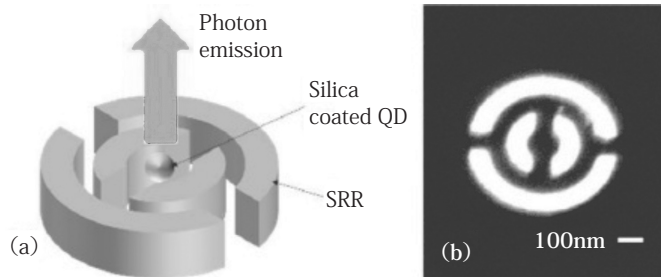


図12 各リングのスリット数が二つの構成の (a) デバイスの模式図と、(b) 試作デバイスのSEM像

次に、SPMリソグラフィで作製するデバイスについて紹介する。図13は、このタイプの単一光子生成デバイスの概念図である。SPMリソグラフィでの描画に適した四分割正方形リングタイプのメタマテリアル要素が、1300nm共振用として設計された。この場合の量子ドットは、シリカコーティングをしてもしなくても良く、メタマテリアル要素の中心に配置されたナノホールによって位置を制御される。

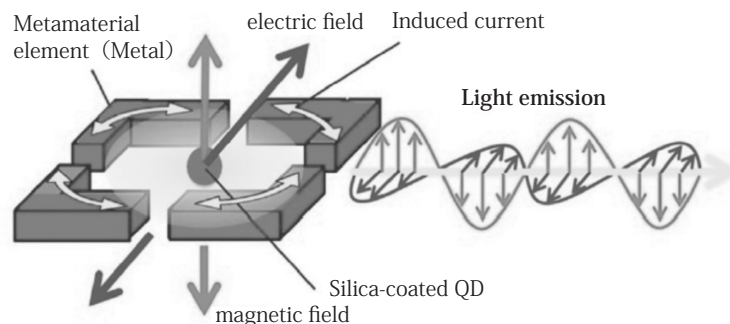


図13 SPMリソグラフィで作製する単一光子放出デバイスの概念図

FDTD法を使用して計算した、光学モード動作のシミュレーション結果を図14に示す。さまざまな素子構造における光学モードが示されている。図の右側がデバイスの上方向に対応している。図14 (a)は、空間放射光の指向性が良好な設計値モデルの計算結果である。構造パラメータは、外辺1270 nm、金属線幅410 nm、スリット間隔250 nm、内辺450 nmである。メタマテリアルの材料としては、厚さ2 nmのニッケル金属を仮定している。この図では、デバイスはZ軸に平行な $(X, Y, Z) = (0, 0.1, 0.6)$ の位置に設置され、単一の量子ドットが中央に設定されている。図14 (b)は、空間発光の指向性が悪い場合を示している。構造パラメータは、外辺1200 nm、金属線幅150 nm、スリット間隔400 nm、内辺900 nmである。メタマテリアルと量子ドットの位置は図14 (a)と同じである。図14 (c)は、メタマテリアルの設計値が図14 (a)と同じであるが、量子ドットの位置が $(X, Y, Z) = (0.75, 0.1, 0.6)$ と大幅にずれた場合の結果を示している。図14 (d)は、メタマテリアルの設計値が図14 (b)と同じで、量子ドット位置が図14 (c)と同じ場合の結果を示している。ここに示されている通り、強い共振が得られにくい薄いメタマテリアルデバイスの場合でも、理想的な位置に量子ドットを設置することで良好な共振が得られることが確認された。

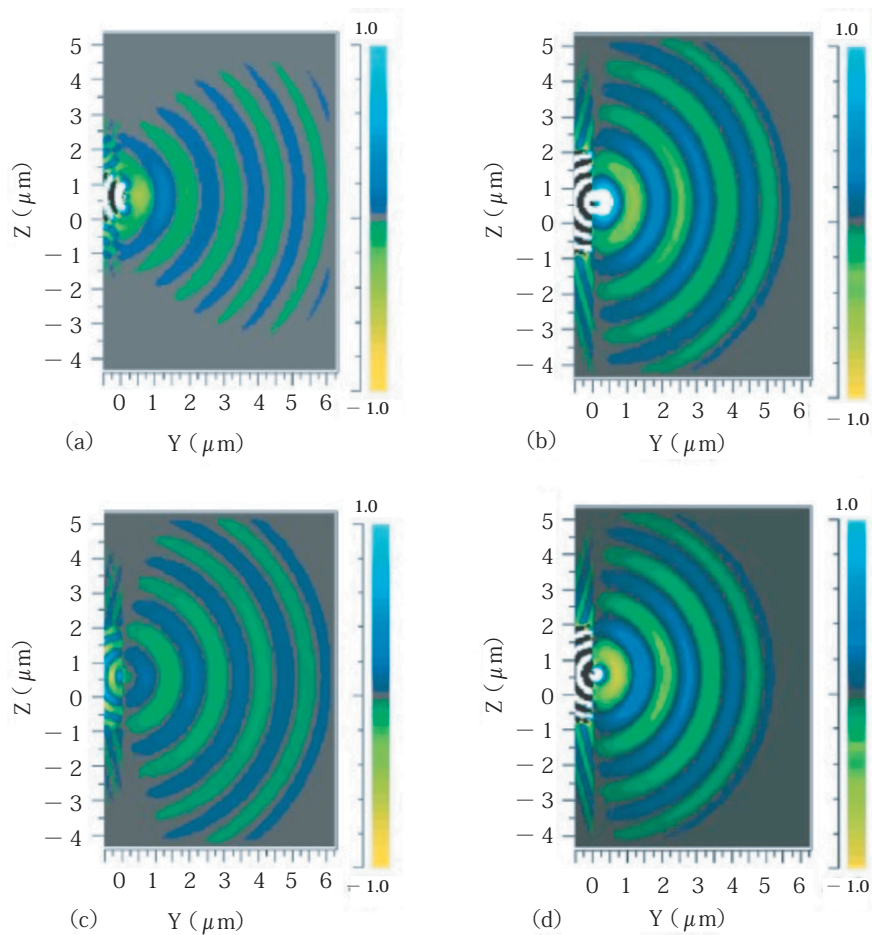


図 14 SPM リソグラフィで作製するデバイスの光学モード動作のシミュレーション断面図

4. 光子放出デバイスの試作

電子ビームリソグラフィとシリカコート量子ドットを利用して作製する単一光子放出デバイスの、試作結果を図 15 に示す¹⁷⁾。この図には、量子ドットトラッピング前後のメタマテリアル要素の SEM 画像が示されている。まず、電子ビーム描画とリフトオフを用いて、Au 製メタマテリアルパターンが作製された。パターンの厚さは 100 nm である。この状態のメタマテリアル要素 1 個を拡大した SEM 写真が図 15 (b) となる。次に、メタマテリアルパターンの上にシリカコート PbS 量子ドット溶液を滴下し、乾燥した。直後の試料表面を SEM 観察したところ、量子ドットがメタマテリアルパターン全体をカバーしていることが確認された。その試料表面の量子ドットを、イオン交換水を含ませた工業用綿棒で軽く拭き取ってから観察した結果が、図 15 (a)、及びその一部を拡大した図 15 (c) である。ここに示されているように、量子ドットはほとんど除去されていた。また場所によって、図 15 (c) に示されているように、メタマテリアル要素の中心に単一のシリカコーティングされた量子ドットがうまくトラップされていた。

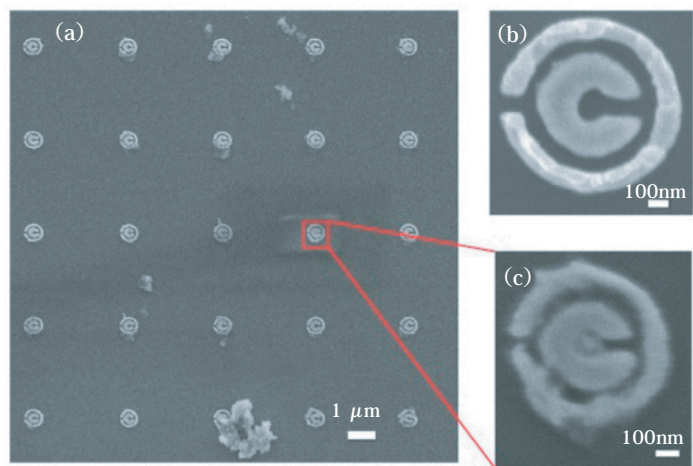


図 15 電子ビームリソグラフィとシリカコート量子ドットを利用して試作したデバイスの SEM 像

SPM リソグラフィで作製したデバイスの SPM 像を図 16 に示す。中央の凸部は、シリカコート量子ドットがナノホールにトラップされた領域である。この部分がかかなり周囲から突き出ているように見えるが、実際の高さは最大で約 50 nm であり、これはシリカでコーティングされた量子ドットのサイズ程度でしかない。この部分が周りより高くなるのは、ナノホール製造工程におけるエッチングに起因している。ナノホールを形成するためのエッチングの際、ナノホール部分だけではなく、その酸化パターンの外側でもシリコンが露出していたためである。これは、原理的には広範囲を SPM 酸化しておくことで防げるが、後に示すように事実上問題にならないので、現状はこの形にしてある。ナノホールの周囲に 4 分割正方形リングメタ材料要素が形成されている。量子ドットがシリカシェルの中心にあると仮定すると、メタ材料要素と量子ドットの高さ方向のズレは 30 nm 以内である。このズレは波長に比べてかなり小さく、念のため光学シミュレーションを行ったところ、光学的な共振強度に大きな影響はないことが確認された。このプロトタイプデバイスでは、光学的な評価を簡単にするため、複数の量子ドットがナノホールに含まれた構造になっている。そのため、量子ドットの位置とメタ材料要素の中心は必ずしも一致していない。理想的には量子ドットとメタ材料要素は同軸配置である。将来的には、1つの量子ドットのみがトラップされるほど小さいナノホールを用いることで、量子ドットとメタ材料要素の位置をほぼ理想的に制御することができるであろう。

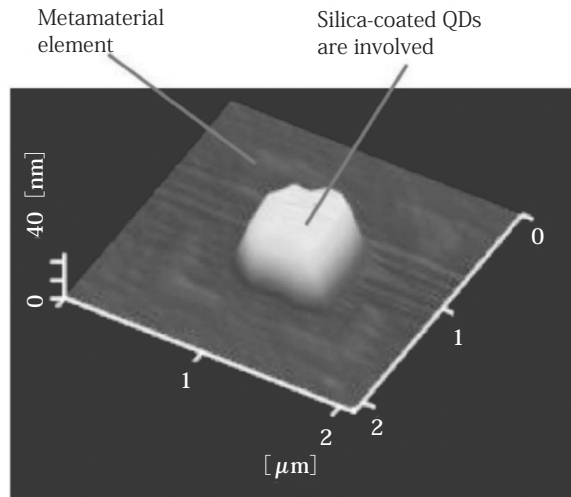


図 16 SPM リソグラフィとシリカコート量子ドットを利用して試作したデバイスの SPM 像

SPM リソグラフィを使用してこのデバイスを作製したプロセス手順を、図 17 に示す。まず、自然酸化層と有機汚染物質を除去したシリコン基板上に、SPM を使用した陽極酸化によってナノホールのマスクパターンを形成した。陽極酸化に使用したカンチレバーは SI-DF3-R (日立ハイテックサイエンス) である。パターン描画条件は、走査速度 $0.75 \mu\text{ms}^{-1}$ で、印加電圧 9.9 V であった。次に、10% イソプロピルアルコールを含む 20% KOH 水溶液を用いたウェットエッチングで、ナノホールを形成した。複数のシリカコート量子ドットを格納するサイズであるため、図 6 (b) で示した酸化膜厚パターンエッチングは、今回は必要なかった。次に、ナノホールのための SPM 酸化マスクをバッファードフッ酸 (BHF110U, ダイキン工業) で除去した。次にメタ材料が、SPM 酸化パターンへの選択的無電解めっきで形成された。めっきを選択的に行うために、まず基板をピラニア溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$) で洗浄した後、その表面を 1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (HMDS) の自己組織化単分子膜 (SAM) で被覆した。この被覆は、基板と HMDS を蓋付きのペトリ皿に入れ、HMDS を 105°C で完全に蒸発させた後に基板を取り出し、イオン交換水で 5 分間洗浄することで行った。次に、SPM による陽極酸化でメタ材料パターンを描画した。パターン描画条件は、スキャン速度 $0.5 \mu\text{ms}^{-1}$ 、印加電圧 9.9V であった。この際、基板表面を被覆している SAM が酸化パターン部分では除去され、その表面が親水化されるため、そこに選択的なめっきが可能となる。まず、親水化された酸化パターンが選択的に触媒化され、ニッケルによって無電解めっきされた。最後に、シリカでコーティングされた量子ドットがナノホールにトラップされた。

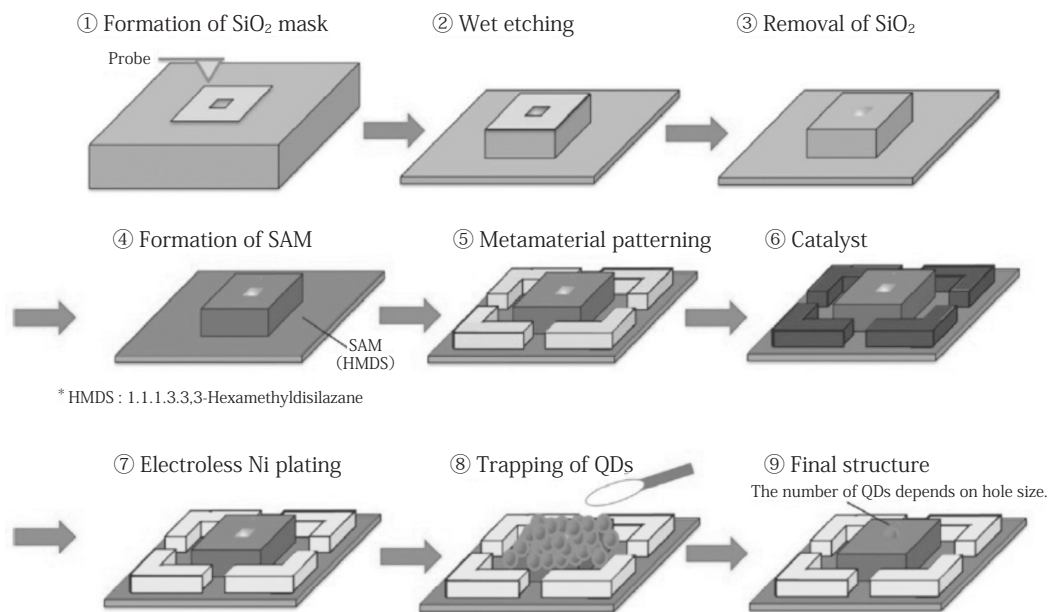


図 17 SPM リソグラフィを使用してデバイスを作製するプロセス手順

以上のプロセス工程において重要な技術である、選択的無電解めっき技術について紹介する。図 18 (a) に示すように、HMDS-SAM 部分は疎水性であり、酸化シリコンは親水性であるため、酸化物パターンを選択的に触媒化し、めっきできる。選択的無電解めっきを成功させるには、ピラニア溶液による洗浄条件と SAM 形成条件が最も重要である。ピラニア洗浄によってシリコン基板を OH 基で終端することで、HMDS との良好な反応を実現できる。ピラニア洗浄が不十分な場合、シリコン基板全体が OH 基で十分終端されておらず、基板全体に SAM を形成することができない。SAM 処理後の基板の熱処理も効果的である。熱処理により、基板表面に残った HMDS を除去し、HMDS-SAM を均一な単分子膜にできる。これによって、酸化パターン部分以外の疎水性が向上し、その結果、めっき選択性が向上する。試験用に 4 本の SPM 酸化線を描き、選択的無電解めっきを実施した例を図 18 (b) に示す。ここでは、ピラニア洗浄が 130℃で 30 分間行われ、SAM 形成は 105℃で 30 分間行われた。めっき実施後に、酸化線上に粒状のニッケルめっき層が形成されていることがわかる。断面によって酸化線部分の高さ変化を評価したところ、粒子が観察された部分だけではなく酸化線の全ての領域にめっきが形成されていたことが確認されている。

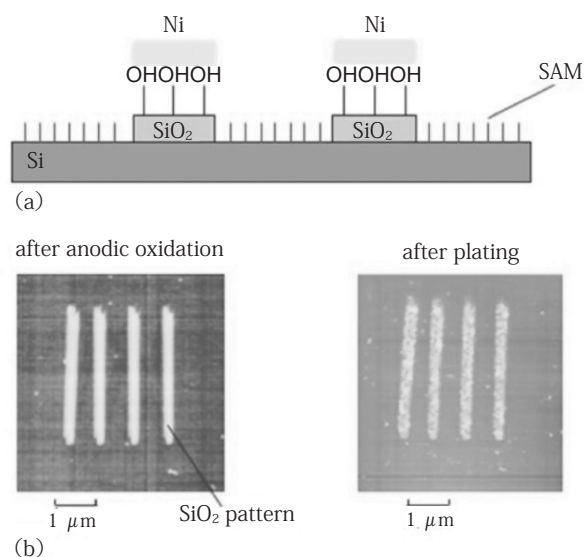


図 18 選択的無電解めっき技術の (a) 模式図、及び (b) 実施例 (SPM 像)

5. 試作した光子放出デバイスの光学特性評価

SPM リソグラフィを利用して試作したデバイスの、発光スペクトルの温度依存性を評価した¹⁸⁾。励起光源として 670 nm の短パルスレーザーダイオード (PiLas Pi670F, フォトテクニカ) を使用し、分光器と (HR640, Jobin Yvon) とマルチチャンネル光検出器 (Symphony II IGA, Horiba Ltd) を組み合わせて、フォトルミネッセンス・スペクトルの検出を行った。クライオスタット (Microstat He, Oxford Instruments) 中に設置された試料からのフォトルミネッセンスが、液体窒素温度から室温までの温度範囲で、赤外線用対物レンズ (M Plan Apo NIR 50X, ミットヨ株式会社) を介して集光され、評価された。すなわち、デバイス上方への光放射を、マイクロ・フォトルミネッセンス測定したことになる。

測定されたマイクロ・フォトルミネッセンス・スペクトルの温度変化を図 19 に示した。各温度で複数の鋭い発光ピークが観察されており、この様子はマクロなフォトルミネッセンスのものとは完全に異なる。これらの鋭いピークは、個々の量子ドットから発生したと考えられる。大まかな見積もりによると、デバイス中の量子ドットの数 は 20 から 40 個である。図 19 のピーク位置の温度変化には、2 つの傾向がある。温度低下に伴ってブルーシフトするものと、温度に依存せず 1210 nm 付近で安定しているものである。メタマテリアルの共鳴波長は温度によって変化しないことから、温度に依存しないピークは、メタマテリアルと量子ドット発光の共鳴によって引き起こされたものと推定される。その一方で、温度に依存するピークは、非共鳴の量子ドットからの発光であると推定される。量子ドットの発光波長は温度に依存することを考え合わせると、温度に依存しない発光ピークは、各温度で異なる量子ドット由来していると考えられる。これは、ピーク波長が異なる温度でわずかに変動していること、その変動幅が予想されるメタマテリアルの共鳴帯域幅内であるという事実と、よく一致している。

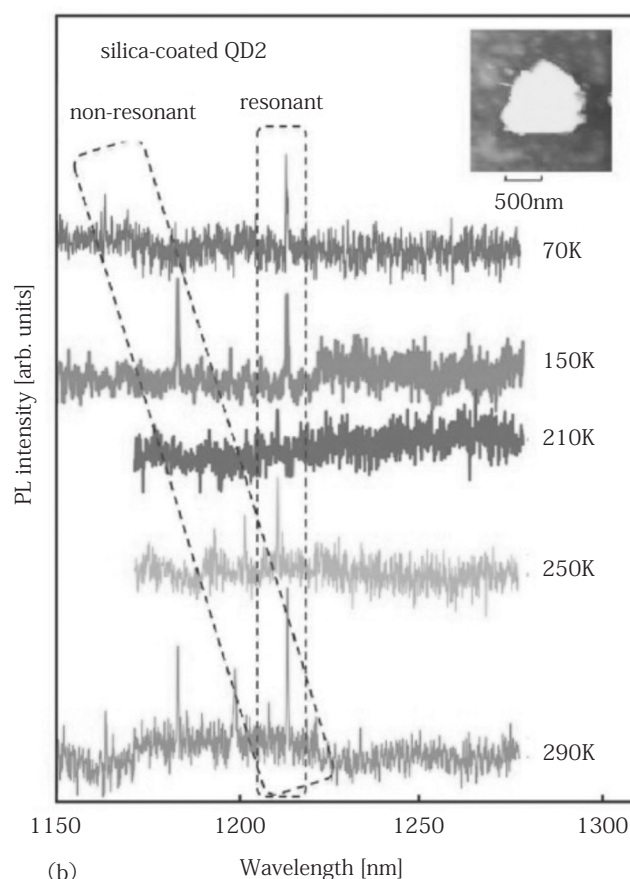


図 19 SPM リソグラフィを利用して試作したデバイスのマイクロ・フォトルミネッセンス・スペクトルの温度変化

図 19 に現れているピーク波長を温度の関数としてプロットした結果を、図 20 に示す。比較のために、マクロなフォトルミネッセンス測定における多数の量子ドット (QD ensemble) からの発光ピークの測定結果も示した。試作デバイスの共鳴ピークと思われるピーク波長の温度変化は、マクロ測定でのピーク波長の温度変化よりも明らかに小さい。一方、非共鳴ピークのシフトは、マクロ測定でのピークシフトとほぼ同一であり、この発光ピークが実はほぼ同一サイズの一団の量子ドットから発生していた可能性を示唆している。非共鳴の量子ドットは、綿棒で拭き取った際にナノホール以外の領域に残っていたものだと考えられる。マイクロ・フォトルミネッセンス測定では、励起レーザーのスポットサイズは数ミクロンに絞られていたが、これは、単一メタマテリアル要素の数倍に相当する。またキャリアの拡散も、より広い領域からの光放射の原因になり得るであろう。

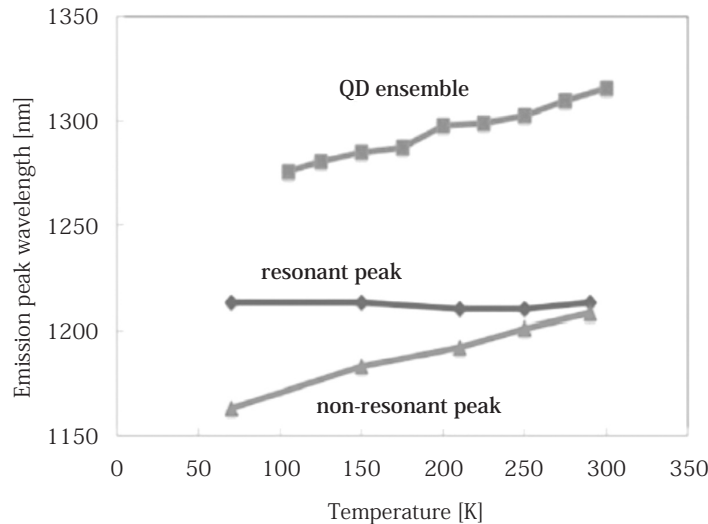


図 20 フォトルミネッセンス・スペクトルにおける発光ピーク波長の温度依存性

多くの量子ドットが含まれているこの試作デバイスによって、量子ドットの光放出とメタマテリアルが共振する様子を示すスペクトルを確認することができた。今後、量子ドットが 1 つしかないデバイスによって同様の実験を行った場合には、共鳴が可能な特定の温度だけで光子放出ピークが観察されるであろう。これは逆に、デバイスの光子放出の有無を温度によって切り替えることができることを意味している。最近、パーセル効果による発光寿命の短縮現象が確認されたが、本稿では触れない。

おわりに

単一光子発生器として、コロイド型量子ドット一個とメタマテリアル要素一個からなるデバイス構造を提案し、電子ビームリソグラフィ、あるいは SPM リソグラフィを用いて試作した。本稿ではまず、試作に必要な各要素技術について紹介した。デバイスの試作においては、電子ビームリソグラフィを用いた場合、単一のシリカコート量子ドットが単一のメタマテリアル要素の中心に捕捉された理想的なデバイス構造が実現できた。SPM リソグラフィを用いた場合には、複数の量子ドットが単一のメタマテリアル要素の中央に位置したデバイスを作製できた。マイクロ・フォトルミネッセンス測定によってその光学特性を評価した結果、温度を変えても発光波長がほとんど変化しない発光ピークが観察された。この結果は、デバイスからの発光がメタマテリアル要素の局在表面プラズモン共鳴に支配されていたと考えることで説明できる。すなわち、メタマテリアル要素によって垂直方向に増強された量子ドット発光が観察されたことが示唆された。このコンパクトなデバイス構造は、様々な光子発生システムと容易に集積化が可能である。コロイド型量子ドットを用いたオプトエレクトロニクスデバイスは、量子情報デバイスの他にも応用技術が精力的に研究されており、未来を拓く技術として期待が高い。今後の研究の進展が楽しみである。

文 献

- 1) A. Tandaechanurat, S. Ishida, K. Aoki, D. Guimard, M. Nomura, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* vol. 94, pp. 171115, (2009)
- 2) K. Tanaka, E. Plum, J. Y. Ou, T. Uchino, and N. I. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* vol. 105, pp. 227403 (2010)
- 3) K. Mukai, K. Watanabe and K. Nakashima, *J. Nanosci. Nanotechnol.* vol. 9, pp. 108-114 (2009)
- 4) K. Mukai, K. Kikushima, T. Tanaka, and S. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, pp. 06GG04 (2013)
- 5) S. Nakashima, K. Kikushima, and K. Mukai, *J. Cryst. Growth*, vol. 378, pp. 537-541 (2013)
- 6) K. Mukai, *J. Nanosci. Nanotechnol.* vol. 13, pp. 2148-2156 (2014)
- 7) V. K. LaMer, and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* vol. 72, pp. 4847-4854 (1950)
- 8) K. Mukai, S. Fujimoto, and F. Suetsugu, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 57, pp. 04FS02 (2018)
- 9) K. Mukai, S. Fujimoto, F. Suetsugu, *Appl. Phys. Express* vol. 11, pp. 085601 (2018)
- 10) K. Mukai, I. Okumura, Y. Nishizaki, Shuzo. Yamashita, and K. Niwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 57, pp. 04FH01 (2018)
- 11) K. MUKAI1, K. Ikeda, and R. Hatta, accepted for publication in *Jpn. J. Appl. Phys.* :
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac3d19>
- 12) K. Mukai, T. Sakai, A. Hirota, and S. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 53, pp. 06JF08 (2014)
- 13) K. Mukai, A. Hirota, Y. Shimizu, and S. Nakashima, *Semicond. Sci. Technol.* vol. 30, pp. 044006 (2015)
- 14) K. Mukai, A. Hirota, S. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 54, pp. 04DJ02 (2015)
- 15) 向井剛輝, “コロイド型量子ドットを用いた光子発生器”, *光アイアンス* vol. 30, pp. 16-19 (2019)
- 16) 青山大介, 杉本卓也, 杉崎俊太, 向井剛輝, “スプリットリング型共振器を用いた単一量子ドットの発光制御技術の検討”, 2020 春季応用物理学会予稿集 13p-B409-3
- 17) K. Mukai, S. Watanabe, I. Okumura, and T. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 58, pp. SBBI06 (2019)
- 18) K. Mukai, T. Sugimoto, S. Sugisaki, K. Ikeda, and S. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 59, pp. SGGH06 (2020)