



## 第71回 応用物理学会春季学術講演会 注目講演プレスリリース

2024年 3月 18日

窒化物半導体中プラセオジムの4f殻内遷移発光に寄与する電子準位

Electron energy levels contributing to the 4f – 4f luminescence transition of praseodymium ions in nitride semiconductors

### 量子デバイスにも応用される窒化物半導体 プラセオジムの4f殻内遷移発光に寄与する電子準位を同定

QST<sup>1</sup>, 京大院工<sup>2</sup>, 三重大院工<sup>3</sup>,

○佐藤 真一郎<sup>1</sup>, 正直 花奈子<sup>2,3</sup>, 三宅 秀人<sup>3</sup>

E-mail: sato.shinichiro2@qst.go.jp

#### 【発表概要】

- ・ 1999年以降更新されることのなかったGaN:Pr発光遷移準位の再提案および再評価
- ・ 窒化物半導体を用いた量子ビットや単一光子源の開発に向けた新たな研究基盤を提示

量子科学技術研究開発機構（QST）の佐藤真一郎氏らによる研究グループは、量子コンピュータや量子通信の開発において不可欠な単一光子源、量子ビットへの応用を目指し、ランタノイド（Ln）を添加した窒化物半導体の発光特性に注目し、研究を進めてきた。その中で、窒化ガリウム（GaN）や窒化アルミニウム（AlN）にプラセオジウム（Pr<sup>3+</sup>）をイオン注入し、その発光特性を詳細に調査した結果、Pr<sup>3+</sup>の4f殻内遷移発光に寄与する電子準位について新たな知見が得られたという。研究グループがこれらの電子準位を詳細に調べたところ、プラセオジウムをイオン注入した窒化ガリウム（GaN:Pr）の主要な発光ピークが以前に同定された遷移（<sup>3</sup>P<sub>0</sub> – <sup>3</sup>F<sub>2</sub> 遷移）ではなく、異なる遷移（<sup>3</sup>P<sub>0</sub> – <sup>3</sup>H<sub>6</sub>）に起因する可能性を示した。この発見は、1999年以降更新されることのなかったGaN:Pr発光遷移準位の再提案および再評価をするものであり、量子技術の進展に向けた新たな基盤を提供し、将来のデバイス開発における材料設計の指針となることが期待される。

【詳細】

## 量子デバイス応用にランタノイドを研究

量子コンピュータは、非常に高効率で高速な情報処理能力を持ち得る技術であり、今世紀における最大の発明になるであろうことが期待されている。現在も米グーグルや米IBM、国内では日立製作所などが開発を進めている。

2020年には、中国科学技術大学の研究グループが「光量子コンピュータ」（光子を量子ビットとして扱う量子コンピュータ）の分野で量子超越性を達成したことが報じられた。学术界で大きな注目を集めたが、量子コンピュータ実現までにはまだまだ遠い道のりだ。一般的な量子コンピュータが実用的な問題を解決するために必要とする量子ビット（量子コンピューティングにおける情報の最小単位。1と0の重ね合わせ状態をとることができる）の数は約100万量子ビットとされている。しかしながら、これほどの量子ビットを物理的に配置、集積化し、室温で動作する半導体技術の開発には、課題が山積している。その核心にあるのが、量子ビットと単一光子源（一度にひとつの、波長の決まった光子を発生させる技術）に用いることができる半導体材料の開発だ。

量子科学技術研究開発機構（QST）の佐藤真一郎氏は、ランタノイド（Ln）をドーパント（不純物として意図的に導入すること）した、窒化ガリウム（GaN）のイオンの特性に注目してきた。

「ランタノイドイオンの優れた発光特性は、単一光子源や量子ビットとして扱えることが過去の研究で実証されています。私たちは単一ランタノイドを制御する窒化ガリウム（GaN）量子デバイスを研究してきました」と佐藤氏は話す。

ランタノイドは4f殻内遷移発光（電子が原子の内部の4f軌道間で遷移することによって発生する光の放出のこと）をし、非常に特性が良いとされる。波長が非常に揃っており、安定しており、量子ビットや単一光子源への応用が提案されている。しかし、ランタノイドを取り込める母材料の候補が非常に少なく、さらに扱いづらい絶縁体材料であることから研究開発が進んでこなかったという。

「私たちはパワーデバイス応用などが進み、非常に品質がよい単結晶が入手できるようになった窒化物半導体（GaN）を使うことを提案してきました。窒化物半導体はランタノイドとの相性が良く、高度な電子デバイス・フォトニックデバイスが作成できます。さらに、ナノメートルスケールの微細な領域を、対象の状態を変化させずに温度などを計測できる『量子センサー』へと応用できることも私たちは提案しております」（佐藤）

## 25年という時間に埋没していた誤りが明るみに

量子ビットや単一光子源を開発していく上で重要になるのが、電子準位（原子や分子が定常状態でとるエネルギーの値）の正確な同定である。量子ビットや単一光子源の性能を最適化し、高精度な量子情報処理を可能にするためには、特定のエネルギー準位間での正確な電子遷移を制御する必要があるからだ。

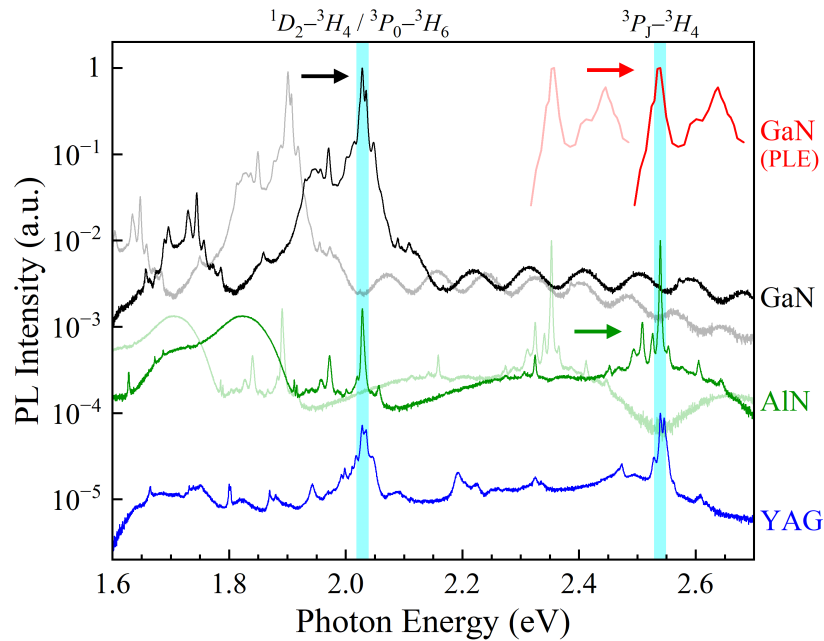
佐藤氏らが、イオン注入したプラセオジウム（Pr）の発光特性について調べていたところ、過去に同定された発光に寄与する電子準位が誤っている可能性が高いことに気づいたという。ランタノイドイオン（LnCl<sub>3</sub>）における、4f殻内の発光（吸収）遷移（発光遷移は、電子が原子や分子内の高いエネルギー準位から低いエネルギー準位へ移動する際に発生する現象。吸収遷移はその逆）は、1960年代に詳細に解析され「Diekeダイアグラム」として、世界中の研究者の間で長らく引用されている。Diekeダイアグラムは、さまざまな物質の発光・吸収遷移の同定におけるベースとなるものだ。そしてDiekeダイアグラムに基づき、プラセオジウムをイオン注入した窒化ガリウム（GaN:Pr）の主要な発光ピークは、 ${}^3P_0 - {}^3F_2$  遷移だと同定されたのは、1999年のことである。

（※）

佐藤氏らは、プラセオジウム（Pr）をイオン注入した窒化ガリウム（GaN:Pr）、窒化アルミニウム（AlN:Pr）、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（YAG:Pr）のフォトルミネッセンス励起（PLE）スペクトルを詳細に分析した。フォトルミネッセンス励起（PLE）スペクトルでは、必ず基底準位（ ${}^3H_4$ ）から励起するため、他の準位とのエネルギー差を同定しやすいという。すると、GaN:PrのPLEスペクトルは、他の母材料よりも低エネルギー側（長波長側）に偏りがあることがわかり、母材料によって異なることが示されたという。

「PLEスペクトルから母材料の種類によって、エネルギースペクトルが変わっているということがわかりました。この点から、少なくとも、Diekeダイアグラムで示されたエネルギーの大きさだけで  ${}^3P_0 - {}^3F_2$  遷移の発光だと同定するのは現実に即していない可能性が高いと考えました」と佐藤氏は話す。

続いて室温フォトルミネッセンス（PL）スペクトル（図）を見ていくと、励起光波長266 nm（4.66 eV）において、Pr<sup>3+</sup>の4f殻内遷移発光ピークが多数観測され、これは4f5dバンドへの励起またはバンド間励起キャリアの再結合エネルギーによるものであることが分かった。また、不純物や欠陥による発光を除外するため、未注入試料のスペクトルを差し引き、GaN:PrおよびAlN:PrのスペクトルをYAG:Prに一致するように高エネルギー側へシフトさせると、3つのPLスペクトルは類似したピークを持つことが分かったという。このことから、3つの発光に寄与する準位は母材料に依存していないことが示唆された。



図：Prを注入したGaN、AlN、YAGの室温PLスペクトル

GaN:PrとAlN:Prのスペクトルは、発光ピークがYAG:Prと一致するように高エネルギー側にシフトした。AlN:PrとYAG:Prについては、明瞭化のためにオフセットを適用。

さらに、GaN:PrのPLEスペクトルで見られるピークが基底準位 ( $^3H_4$ ) から $3P$ 準位への励起であることを踏まえ、Diekeダイアグラムから推定される準位間エネルギー差を考慮した結果、GaN:Prにおける最も支配的な1.9eV付近の発光ピークは、以前に同定された $^3P_0 - ^3F_2$ 遷移ではなく、 $^1D_2 - ^3H_4$ もしくは $^3P_0 - ^3H_6$ 遷移に起因するはずであり、さらに、電気双極子遷移が許容となる $^3P_0 - ^3H_6$ 遷移がもっとも可能性として高い、と再提案できることが明らかになったという。

「こうしたことが今になって分かったのは、プラセオジウムが比較的研究されてこなかったことが原因だと考えられます。似たような波長では、ユーロピウムの研究が先行しています。今回の電子準位の同定は量子技術開発において有意義だと感じます。具体的には、量子ビットにプラセオジウムを応用する際に重要になると考えています」 (佐藤)

これらの結果は、 $Pr^{3+}$ の4f殻内遷移発光に寄与する電子準位の理解を深めるとともに、窒化物半導体を用いた量子ビットや単一光子源の開発に向けた新たな道を開くものだと考えられる。応用物理学会の注目講演では、さらに詳細な解析結果について紹介される予定だ。

※参考 1960年代にDiekeダイアグラムが作製され、ランタノイドイオンの4f殻内電子準位の詳細が明らかになった。ただし、これは $LnCl_3$ のような化合物内でのランタノイドについて扱っており、窒化物半導体中のランタノイドについてはこの時点では全く不明であった (そもそも窒化物半導体自体がまだ存在しない)。1990年代後半より、窒化物半導体 (窒化ガリウム) に不純物として意図的にランタノイドを導入すると、良い発光特性を有することがわかり、窒化物中ランタノイドの研究が進展し始める。1999年にGaN:Prの発光遷移準位の同定がなされる。以降、GaN:Prの発光特性

については複数のグループで研究が進められていくが、他のランタノイド（ユーロピウム〈Eu〉など）と比較すると研究が活発化しなかったことなどが一因となり、発光遷移準位の再検討はなされていなかった。