

令和 5 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

海底・地下での長距離量子センシングに 関する研究

令和 6 年 5 月

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構が実施した令和5年度「海底・地下での長距離量子センシングに関する研究」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

長距離の量子センシング実現の可否に関わる本質的な課題であるにも関わらず、これまで検討がなされていない「光の減衰」及び「高周波の減衰」に焦点絞り、以下に示す研究を実施することで課題の解決を目指し、長距離の量子センシングに道を拓くことを目指す。

[光減衰への対応]

- ・近赤外領域を有するSiC中の N_cV_{Si} の波長1300nmでの光検出磁気共鳴の確認によるスピン制御の達成
- ・キャビティを活用した高効率集光と発光増強、及び1400nm付近の波長を700nmとする波長変換技術による V_{Si} からの900nmでの発光観察

[高周波減衰への対応]

- ・レベルアンチクロッシングを応用した10mT付近での900nmの V_{Si} 発光の急峻な変化による磁場計測といった高周波の長距離伝送を必要としないオール光での量子センシング技術

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

【光減衰への対応】

(1) スピン欠陥の発光長波長化

スピン欠陥を用いた量子センシングは、スピン状態（スピン副準位： M_s ）により発光強度が異なること、スピン状態を変化させる共鳴エネルギーが温度や磁場依存性を有することを利用しており、その検出には光検出磁気共鳴（ODMR）を用いる。つまり、スピン欠陥に励起光を入射し、そこにマイクロ波などの高周波を印加しスピン状態を操作、最後にスピン欠陥からの発光の強度を読み取ることでスピン状態を把握し、磁場や温度の情報へと変換する。即ち、光の出力でスピン情報を読み出すことから、長距離でのセンシングを実現するためには、光の減衰の観点からスピン欠陥の有する発光を長波長化する必要がある。現在、主流のダイヤモンドNVは、室温においてもスピン操作が可能であり、初期化や読出しが高確度で行えるなどスピン欠陥として非常に優れている一方で、発光波長が700nm付近（赤色）であり、長距離伝送には必ずしも適さない。従って、光ファイバの伝送損失を抑制できる、より長波長の発光を有するスピン欠陥が必要となり、母材そのものも含めスピン欠陥を検討する必要がある。

(2) 光制御による高輝度化

光制御によるスピン欠陥からの発光の高輝度化を実現するには、スピン欠陥からの発光の効率的な収集や、光増幅などの技術を開発する必要がある。更に、より長距離化技術を実現するために、センサ直近で高調波生成などの波長変換技術の検討も必要とされる。

【高周波減衰への対応】

(3) オール光技術

従来の量子センシングでは、マイクロ波の印加が必要とされるが、長距離という観点からみると、減衰やそれを避けるために大出力化が必要といった消費エネルギーの問題が発生する。この問題を解決するためには、センサ付近で高周波を発生させる新規技術や、磁場によるエネルギー準位の一致で生じるレベルアンチクロッシング状態を活用するといった高周波の送信を必要としない技術の開発を行う必要がある。

3. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

本研究では、母材となる材料をワイドバンドギャップ半導体のひとつであるSiCとし、1300 nm付近の近赤外領域で発光するスピン欠陥である負に帯電した N_cV_{Si} に着目し、そのスピン操作を実証する。加えて、900nm付近の近赤外領域で発光を示す負に帯電した V_{Si} を活用することで、下

記(2)高輝度化及び(3)オール光技術といった要素課題の実証を目指す。

【光減衰への対応】

(1-1) 高品質SiC結晶成長（担当：一般財団法人電力中央研究所）（要素課題(1)に対応）

SiCエピタキシャル膜の高品質化技術の開発を行う。化学気相成長（CVD）法により窒素不純物ドーピング密度や成長条件を変化させて成膜したSiCエピタキシャル膜に対して、深い準位過渡分光(DLTS)やフォトルミネッセンス(PL)スペクトル測定、時間分解PL測定、二次イオン質量分析(SIMS)等により、膜中に含まれる各種欠陥や不純物の密度を評価する。さらに、SiCエピタキシャル成長時に同位体ガスを適用することで核スピンの低減化を試みる。また、格子間炭素原子の拡散処理や高温熱処理を加えたエピタキシャル膜に対しての欠陥評価を実施する。これらの結果得られる欠陥に関する情報と量子科学技術研究開発機構が測定するスピン発光強度やスピンコヒーレンス時間 (T_2) を比較することで、これまでに明らかにされていないスピン欠陥発光強度や T_2 と欠陥密度の関係を解明し、スピン発光強度の増大や、 T_2 の延伸のためのエピタキシャル膜の成膜条件に関する知見を得る。

上記によりスピン欠陥 (V_{Si} や $N_C V_{Si}$) 形成に適したSiCエピタキシャル膜の成膜条件を定め、スピン欠陥形成用のSiCエピタキシャル膜を量子科学技術研究開発機構に提供する。

(1-2) スピン欠陥開発（担当：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構）（要素課題(1)に対応）

長波長の発光を示すスピン欠陥の開発に向け、SiC中の V_{Si} 及び $N_C V_{Si}$ の形成技術の開発及び物性評価を行う。量子ビームのエネルギー及び照射線量を選択することで必要な量、面積、深さ分布を持った V_{Si} をSiC中に形成する。また、照射後の熱処理効果についても検証する。

$N_C V_{Si}$ に関しては、N添加SiC基板に量子ビーム照射を行う、または低不純物濃度SiC基板にN注入を行い、その後、1000℃程度までの熱処理を行うことで形成する。本研究では、(1-3)で後述する理論研究と密に連携を図ることで、より高いコントラスト（スピン共鳴時の発光の明暗度合い差）を有するODMR計測が可能な測定条件を見出すことで、最終目標である $N_C V_{Si}$ のスピン制御技術の確立を成功に導く。高コントラストのODMRシグナルを得るため、スピンの揃った電子を外部から注入するスピン注入に挑戦する。

(1-3) エネルギー準位の理論的研究（担当：株式会社Quemix）（要素課題(1)に対応）

本研究では、第一原理計算を用いて、理論解析を行うことでSiC中の V_{Si} 及び $N_C V_{Si}$ の基底・励起状態エネルギー準位の計算を行う。更には、これまで報告されているダイヤモンドNVにおける実験との比較を行うことで $M_S=0$ 及び $M_S=\pm 1$ それぞれからの状態遷移確率計算の手法を開発し、開発した手法をSiCの V_{Si} 及び $N_C V_{Si}$ へ適用することで状態遷移確率の解明を図ることに挑戦する。計算手法の開発としては、実験値パラメータを必要としない密度汎関数理論に則り実施する。スピン状態を計算するため、相対論まで考慮した第一原理計算を行い、高精度な基底・励起状態の電子状態計算を実現する。さらには、第一原理計算の結果からモデルを構築し、非平衡緩和シミュレーションを実行することにより、 T_2 緩和時間に対する微視的な物理解明を試みる。

(2) 光制御による高輝度化（担当：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構）（要素課題(2)に対応）

本研究では、まずは、高感度化の為、数十マイクロメートル径という比較的広い範囲のスピン欠陥の均一励起やスピン操作する技術を開発する。

光増幅ではキャビティ構造を試みる。電子線照射量やアニール等のプロセス条件の高度な制御により、SiCの光学特性の最適化を行う。さらに、SiC中 V_{Si} の励起光を長距離センシングに適した長波長にする技術として、1400 nm 付近の近赤外光を光ファイバで送信し、SiCと非線形素子を組み合わせ、直接高調波（700 nm付近）生成を行うことで V_{Si} を励起することに挑戦する。光増幅の達成には、表面平坦度の制御が鍵を握ることから、キャビティ構造の設計、SiC及び光学材料の加工精度の要求仕様について明確化し、達成に向け丹念に高精度化を進める。

【高周波減衰への対応】

(3) オール光技術(担当:国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構)(要素課題(3)に対応)

本研究では、まずは、センサ付近で局所的に高周波を発生させる光電流誘起高周波発生を試みる。これは、強度変調したレーザーを利用して交流の光誘起電流を発生させ、それにより高周波をSiC試料直近で形成するというものである。

加えて、完全に高周波を用いないセンシングの長距離での実装へ向け、ゼーマン分裂によりスピンのエネルギー準位が交差する状態「レベルアンチクロッシング」を利用し、オール光磁場センシングを実証する。レベルアンチクロッシングでは、発光強度が磁場の値に依存して急激に変化することから、発光強度のみで磁場を計測する。

(4) プロジェクトの総合的推進(担当:国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構)

各要素課題に関する研究の進捗を管理し、円滑に研究開発活動を進める。

そのために、参加機関が互いに進捗や課題を情報共有できるように、定期的な会議及び必要に応じて個別打合せを実施する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

スピン発光強度のドーピング密度依存性の評価とスピン注入デバイスの試作に用いるSiCエピタキシャル膜作製を実施した。高品質SiC結晶成長については、炭素(C)原料に ^{12}C 濃縮ガスを適用することで、 ^{12}C 濃度が99.96%の核スピンゆらぎを低減したSiCエピタキシャル膜を作製することに成功した。また、SiCエピタキシャル膜のドーピング密度と深い準位である炭素空孔($Z_{1/2}$)密度の電子線照射量依存性を明らかにした。

スピン欠陥開発に関してはSiC中の V_{Si} 及び NcV_{Si} の2つに着目し研究を進めた。母材のSiCのドーピング濃度と V_{Si} 形成の関係から、適切な電子線照射量が存在することを見出した。加えて、 ^{12}C 濃縮SiCにより核スピンを排除することで、ODMRシグナルがシャープになり磁気感度が向上することを見出し、 V_{Si} による超高感度磁場計測に向けてはSiC中の核スピン排除が重要であることも明らかになった。一方、 NcV_{Si} においては、Nイオン注入や電子線の照射量や熱処理温度を適切に選択することで NcV_{Si} を形成できること、更にODMR測定に成功することで、 NcV_{Si} が量子センサとして応用可能であることを実証した。

V_{Si} や NcV_{Si} の量子センサとしての振る舞いを理論的に理解するために、量子センサとしての物性値を第一原理計算から求める計算手法の構築とその適用を行った。得られた結果から、 V_{Si} は半整数角運動量を有する量子スピン欠陥であり、既知の量子センサとは定性的に異なる振る舞いをすることを理論的に提案した。一方で、 NcV_{Si} は整数角運動量を有する量子スピン欠陥であり、ダイヤモンドNVの量子センサと定性的に同じ振る舞いをすることを理論的に確認した。

光制御によるスピン欠陥からの発光の高輝度化では、光キャビティによる蛍光の増加及び1550nmのレーザー光を非線形光学結晶により二次高調波発生させて775nmの光に変換し、その光によるSiC中の V_{Si} のODMRに成功した。

以上より、「高品質SiC結晶成長」、「スピン欠陥開発」、「エネルギー準位の理論的研究」及び「光制御による高輝度化」は、計画通りの成果を得ており、「光減衰への対応」は目標を達成した。

オール光技術では、強度変調したレーザーをGaAs基板上に形成した楕型電極に照射することで局所的に高周波を発生させる光電流誘起高周波発生を用いて V_{Si} のODMR測定に成功した。加えて、完全に高周波を用いない「レベルアンチクロッシング」を利用した V_{Si} による磁場センシングを実証した。以上より、オール光技術は計画通りの成果を得ており、「高周波減衰への対応」は目標を達成した。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

【光減衰への対応】

(1-1) 高品質SiC結晶成長(担当:一般財団法人電力中央研究所)

SiC中シリコン空孔(V_{Si})及び窒素一空孔(NcV_{Si})を用いた量子センシングの基盤技術の開発に向けて、スピン発光強度評価用のn型・p型SiCエピ膜ならびにスピン注入デバイス試作用の多

層膜の作製、 ^{12}C 濃縮メタンガス (CH_4) を用いた同位体制御SiCエピ膜の作製、および電子線照射を行ったエピ膜について容量－電圧特性 (CV) 測定と深い準位過渡分光 (DLTS) 測定を行い、以下の成果を得た。

エピ成長時に原料ガスに添加する窒素ガス (N_2) の流量を制御することで、ドーピング密度が異なる直径4インチn型SiCエピ膜を作製した。作製したn型SiCエピ膜中の窒素 (N) 密度をSIMS (二次イオン質量分析法) 測定により求めたところ、膜厚 $5\mu\text{m}$ でN密度が $2.6\times 10^{15} - 7.3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、膜厚 $30\mu\text{m}$ でN密度が $1.7\times 10^{16} - 1.1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ のSiCエピ膜が得られたことを確認した (表1) また、エピ成長時に添加するトリメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) と塩化水素 (HCl) の流量を制御することで、アルミニウム (Al) 密度が $5.7\times 10^{15} - 1.9\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ のp型SiCエピ膜を作製した (表2)。スピン発光強度のドーピング密度依存性評価用として、これらのn型、p型SiCエピ膜をQSTに提供した。

表1 作製したn型SiCエピタキシャル膜の評価結果
膜厚はFTIR、ドーピング密度 ($N_d - N_a$) はCV、N密度はSIMSにより測定を実施
(* は測定範囲外、- は測定なし)

No.	膜厚 (μm)	$N_d - N_a (\text{cm}^{-3})$	N 密度 (cm^{-3})
1	5.45	*	7.3×10^{18}
2	5.80	8.8×10^{17}	9.7×10^{17}
3	5.46	*	8.5×10^{17}
4	5.32	1.5×10^{17}	1.7×10^{17}
5	5.53	1.3×10^{17}	1.4×10^{17}
6	5.88	7.2×10^{16}	—
7	6.00	1.9×10^{16}	1.3×10^{16}
8	6.04	2.3×10^{15}	2.6×10^{15}
9	34.93	*	1.1×10^{18}
10	35.20	1.3×10^{17}	1.4×10^{17}
11	34.79	1.2×10^{16}	1.7×10^{16}

表2 作製したp型SiCエピタキシャル膜の評価結果
膜厚はFTIR、ドーピング密度 ($N_a - N_d$) はCV、Al密度はSIMSにより測定を実施
(* は測定範囲外、- は測定なし)

No.	膜厚 (μm)	$N_a - N_d (\text{cm}^{-3})$	Al 密度 (cm^{-3})
1	6.03	*	1.9×10^{19}
2	8.36	*	1.1×10^{19}
3	5.19	*	4.8×10^{18}
4	5.29	*	2.5×10^{18}
5	5.69	4.8×10^{17}	—
6	6.21	1.2×10^{17}	1.7×10^{17}
7	6.32	2.0×10^{16}	2.3×10^{16}
8	6.42	5.5×10^{15}	5.7×10^{15}

4インチSiC基板上に膜厚が5 μm 程度のAlドーピングp型ブロック層と膜厚が5 μm 程度のNドーピングn型表面層を積層させた多層膜を作製した(図1)。n型表面層のN密度は4水準とした。N、Al密度の深さ方向分布をSIMS測定により調べた結果、基板上に、それぞれ膜厚が5 μm 程度のAlドーピング層とNドーピング層が形成されていることが確認された(図2)。多層膜の表面層のN密度(深さ1.5 μm までの平均値)は、それぞれ 3.6×10^{18} 、 8.5×10^{17} 、 7.2×10^{16} 、 $8.3\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ と求まった(図3)。スピン注入デバイス作製用として、これらの多層膜をQSTに提供した。

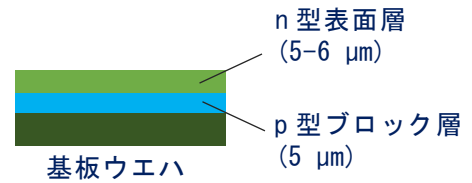


図1 スピン注入デバイス用の積層膜の模式図

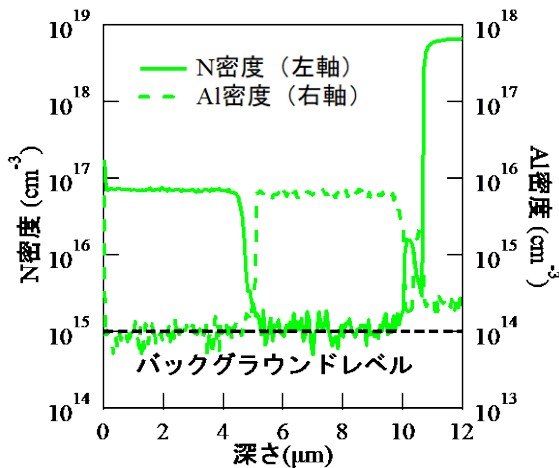


図2 スピン注入デバイス用に作製したn型表面層/p型ブロック層積層膜(表面層のN密度: $7.2\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$)におけるN密度とAl密度の深さ方向分布(SIMS測定結果)

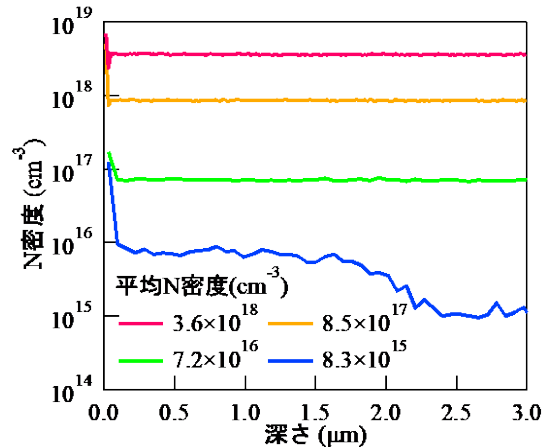


図3 作製した4種の積層膜のn型表面層に対するN密度の深さ方向分布(SIMS測定結果)

ダイヤモンド量子センサにおいては、結晶を構成するCの ^{12}C 同位体比を高めることで、スピン欠陥のスピンコヒーレンス時間(T_2)を延伸できることが報告されている。現在、 ^{12}C 同位体濃縮されたメタンガス(CH_4)が、C原料ガスとして利用可能となっている。そこで、SiCエピ成長に同位体濃縮ガスを適用することの事前検討として、これまでC原料に用いていたプロパン(C_3H_8)を CH_4 (同位体濃縮なし)に変更して成膜を行った。この時、導入するSi原料とC原料の比率(C/Si比)が1前後となるようにガス流量を調整した。 CH_4 を用いて成膜したn型SiCエピ膜に対してDLTS測定を行った結果、n型SiC中に存在する代表的な点欠陥である炭素空孔($Z_{1/2}$ センター)の密度が $8.1\times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ であることが求められた。この $Z_{1/2}$ センター密度は、従来の C_3H_8 を用いた場合と同等であり、 CH_4 を用いた場合においても良質なエピ膜が得られることを確認した。次にC原料ガスを ^{12}C 同位体99.99%濃縮 CH_4 に変更して、SiCエピタキシャル成長を行った。SIMS測定により、 ^{12}C 濃縮ガスを用いたSiCエピ膜のC同位体比を測定したところ、深さ3 μm までの領域で全炭素中の ^{12}C 比が99.96%(深さ方向平均値)と自然存在比98.89%よりも有意に高く、かつ深さ方向に対して ^{12}C 比が均一な ^{12}C 濃縮SiCエピ膜が得られたことを確認した(図4)。さらに、SiCエピ成長時に原料ガスに添加する N_2 の流量を制御することで、それぞれドー

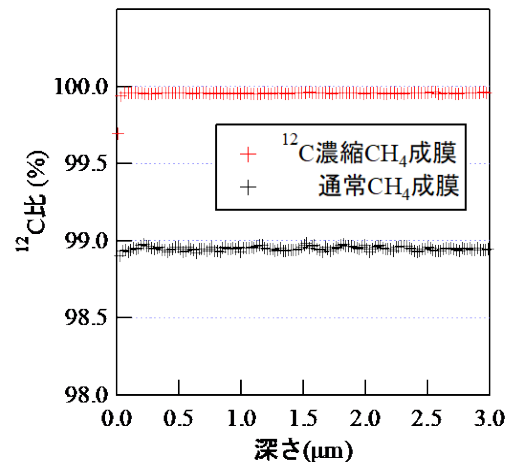


図4 ^{12}C 同位体濃縮 CH_4 ならびに通常(自然同位体比)の CH_4 を用いて成膜したn型SiCエピ膜における ^{12}C 同位体の深さ方向分布

ピング密度 (N_d-N_a) が 2.2×10^{17} 、 2.4×10^{15} 、 $4.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の ^{12}C 濃縮 SiC エピ膜を作製した (図 5)。直径 4 インチ SiC 基板に対するエピ膜の膜厚の変動係数は 2% 以下で、従来の C_3H_8 を用いた膜と同等の面内均一性が得られていることを確認した。これらの ^{12}C 濃縮 SiC エピ膜を QST に提供した。

高エネルギー線照射による欠陥生成に伴う実効的なドーピング密度の変化量を把握するため、QST において加速エネルギー 2 MeV で電子線照射を行った SiC エピ膜に対して、電子線照射前と照射後でのドーピング密度を CV 測定、 $Z_{1/2}$ センター密度を DLTS 測定により調べた。電子線照射前の平均ドーピング密度 (N_d-N_a) がそれぞれ 8.8×10^{17} 、 1.5×10^{17} 、 7.2×10^{16} 、 1.9×10^{16} 、 $2.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であったサンプルにおいて、電子線照射フルエンスが増すにつれてドーピング密度が低下することが確認された (図 6(a))。また、電子線照射量が増えるに従って $Z_{1/2}$ センター密度が増大することが確認された (図 6(b))。図 6(b) の傾きがほぼ 1 であることから、照射量に比例した量の $Z_{1/2}$ センターが生成され、生成された $Z_{1/2}$ センターが電子をトラップすることによって電子線照射後のドーピング密度が減少したと考えられる。

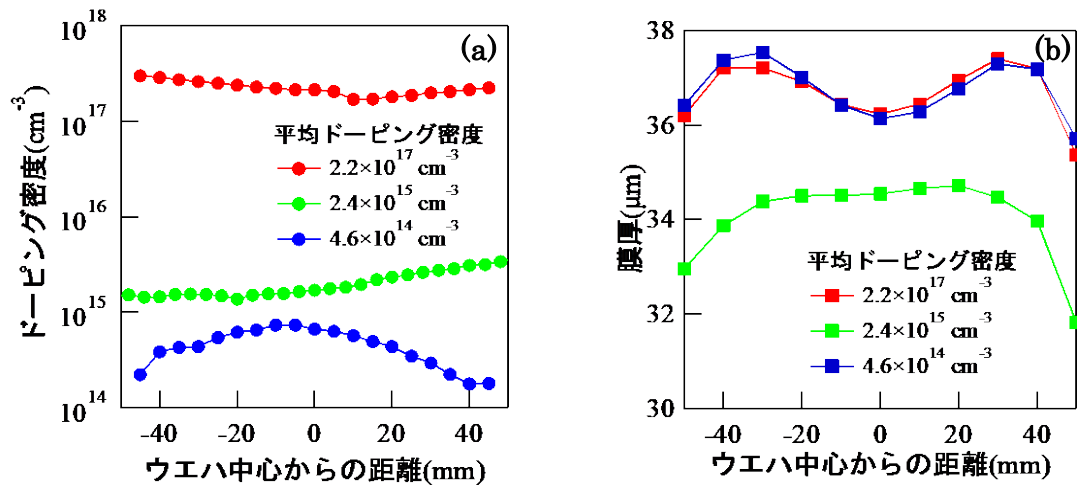


図 5 ^{12}C 同位体濃縮 CH_4 を用いて成膜した n 型 SiC エピ膜における (a) ドーピング密度 (N_d-N_a) (b) 膜厚のウエハ面内分布

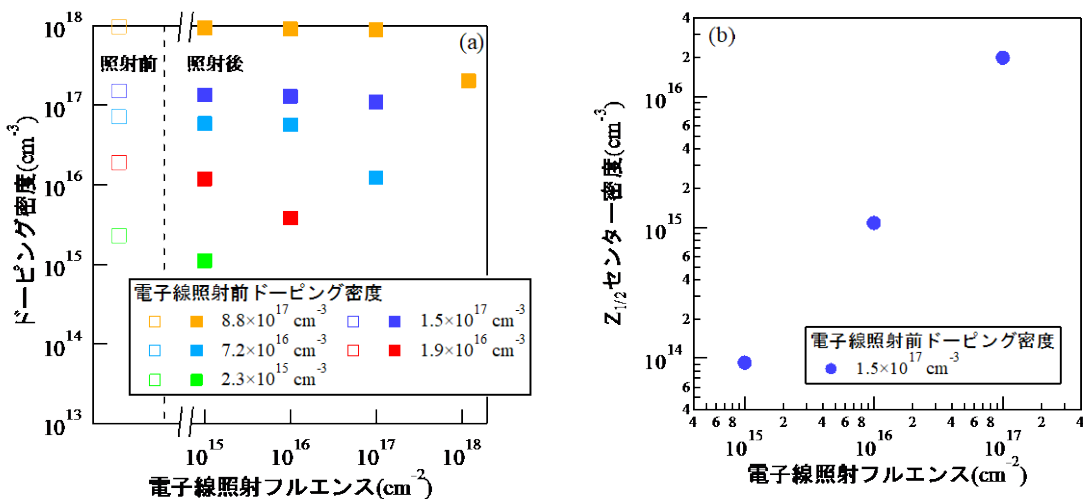


図 6 n 型 SiC エピ膜における (a) ドーピング密度 (N_d-N_a) と (b) $Z_{1/2}$ センター密度の電子線照射フルエンス依存性

(1-2) スピン欠陥開発 (担当: 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構)

発光波長が長距離伝送に適した近赤外領域である SiC 中の V_{Si} 及び $\text{N}_\text{C}V_{\text{Si}}$ の形成を電子ビームやイオンビームといった量子ビームを用いて行った。 V_{Si} に関しては、4H-SiC に 2MeV 電子線を照射することで形成した。図 7 に 2MeV 電子線を $4.7 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 照射することで 4H-SiC に形成した V_{Si} の室

温でPLスペクトルを示す。励起には波長770nmのレーザーを用いた。900nm付近に V_{Si}^- に起因するPLピークが観測でき、電子線照射により V_{Si}^- が形成されたことが分かる。電子線照射により形成した V_{Si}^- には、様々な荷電状態が混在する可能性があるが、センシングとして応用可能な V_{Si}^- の荷電状態は1価の負に帯電したシリコン空孔(V_{Si}^-)のみである。さらに、 V_{Si}^- の形成量はフェルミ準位の関係により、不純物ドーピング濃度（キャリア濃度）が影響することが予想されることから、本研究では電子線照射により形成したシリコン空孔の荷電状態とドーピング濃度との関係をPL測定により評価した。ドーピング濃度が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ から約 10^{19} cm^{-3} までのn型4H-SiC基板に対し、2 MeV電子線を室温で照射し V_{Si}^- を形成した（照射量： $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ）。共焦点顕微鏡（励起レーザー：785 nm、ロングパスフィルタ：808 nm）を用いて、 V_{Si}^- からの発光をInGaAsフォトダイオードで取得した。図8に電子線照射量に対するPL強度の変化を示す。いずれのドーピング濃度でも電子線照射量の増加とともにPL強度は増加するが、同じ電子線照射量で比較した場合、ドーピング濃度が高い試料では発光強度が極端に低かった（図8中、赤矢印参照）。しかし、ある照射線量から急激に発光強度は増加し、低ドーピング濃度試料と同等の発光強度となった。そして、電子線照射量が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ に到達すると、ドーピング濃度に対する発光強度の変化はみられなくなった。これは、ドーピング濃度の高い試料では、電子線照射によって形成された V_{Si}^- の荷電状態は-2価もしくは-3価が支配的であるため発光を示さないが、電子線照射量の増加により深い準位が形成されることで電子濃度が低下すると（キャリア枯渇効果）、 V_{Si}^- の支配的な荷電状態が-1価へと変

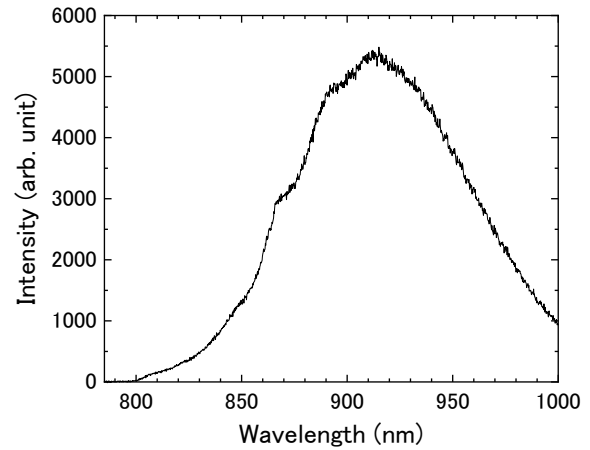


図7 2MeV-電子線 ($4.3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$) 照射した 4H-SiC の室温 PL スペクトル。励起光波長 770 nm

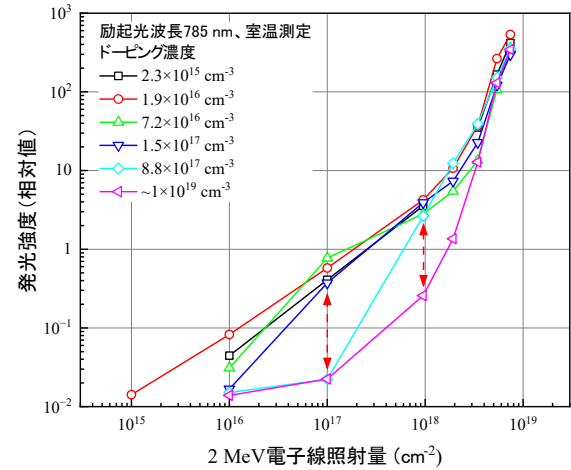


図8 2MeV 電子線照射量と V_{Si}^- 発光強度変化

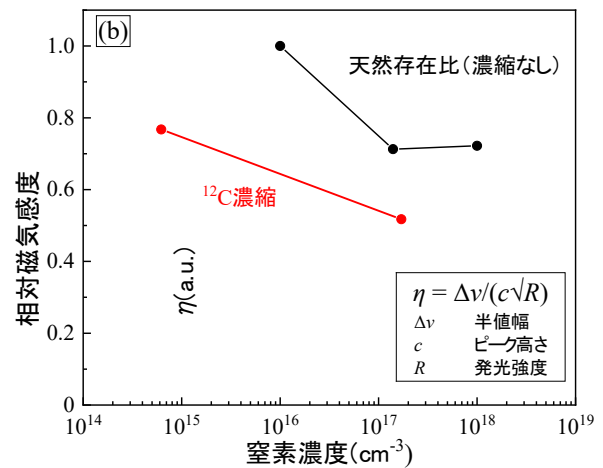
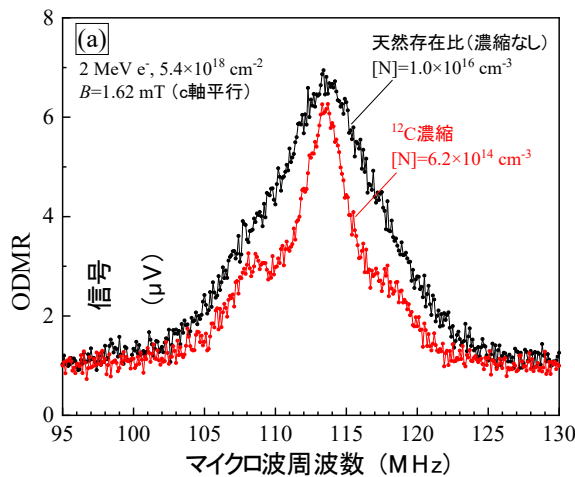


図9 ^{12}C 濃縮による V_{Si}^- -ODMR 特性の変化。黒：天然存在比 SiC、赤： ^{12}C 濃縮 (99.96%) SiC。
(a) $B=1.62\text{mT}$ (c 軸平行) 印加時の ODMR スペクトル、(b) 相対磁気感度の窒素濃度依存性

化し、発光を示すためであると考えられる。以上のことから、センシング応用に向けた V_{Si} 形成にあたっては、ドーピング濃度に対して適切な電子線照射量を選択する必要があること、高濃度形成（高線量照射）では初期ドーピング濃度の影響は小さいことが明らかになった。本研究では、この知見を活かし V_{Si} 形成した試料を研究に使用した。

V_{Si} などのスピン欠陥は母材中の核スピンのデコヒーレンス源（磁気感度低下の原因）となる。そこで電中研が成長した ^{12}C 濃縮（核スピンをもつ ^{13}C を低減）SiC内に形成した V_{Si}^- の磁気センシング感度について調べた。 ^{12}C を99.96%濃縮したSiCと通常の（天然存在比の）SiCに対し、2 MeV電子線を $5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 照射して V_{Si}^- を形成し、室温でのODMR特性を比較した。励起光波長は785 nmとし、900 nmロングパスフィルタを用いて V_{Si}^- の発光のみをフォトダイオードが検出できるようにし、印加高周波のAM変調によるロックイン検出によりODMRシグナルを取得した。典型的な室温ODMRスペクトルを図9(a)に示す。天然存在比のSiCではODMR信号ピークがブロードであるのに対し、 ^{12}C 濃縮したSiCの場合は明らかに線幅が狭くなっており、中央から約 $\pm 5 \text{ MHz}$ の位置に ^{29}Si の核スピンに起因する超微細相互作用分裂が観測された。ショットノイズ制限磁気感度は、ODMRスペクトルの線幅 $\Delta \nu$ 、ピーク高さ c 、発光強度 R の3つに依存することから、相対磁気感度 $\eta = \Delta \nu c / \sqrt{R}$ を定義し算出したところ、 ^{12}C 濃縮によって相対磁気感度が低下（つまり感度が向上）することがわかった（図9(b)）。また、図9(b)の横軸は窒素濃度であるが、窒素濃度が高くなるほど相対磁気感度が低下していることから、磁気感度の向上には、核スピンの低減のみならず、窒素濃度の影響を解明する必要があるといえる。

次に $N_C V_{Si}$ に関して述べる。図10に半絶縁性（HPSI）4H-SiC基板に0.8 MeVの窒素（N）イオンを室温で注入し、その後、窒素雰囲気中で1000°C、30分間の熱処理をした試料の室温におけるPL測定結果を示す。励起には波長1064nmのレーザーを用いた。1300 nm付近に $N_C V_{Si}$ 起因のPLピークが観察された。PL強度に関しては、N照射量が 3×10^{11} から $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ と増加するに従い、PLピーク強度が大きくなっていることが分かる。このことから、注入N濃度の増加と共に、 $N_C V_{Si}$ 形成量が増加していると帰結できる。

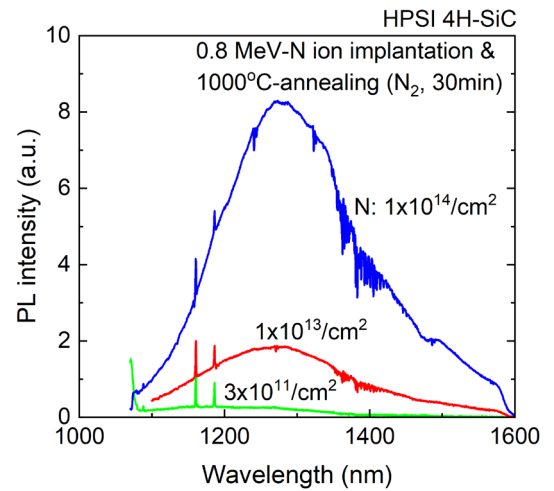


図 10 0.8 MeV-N 注入した HPSI 4H-SiC の室温 PL スペクトル。N 注入量は図中に示した。励起光波長 532 nm

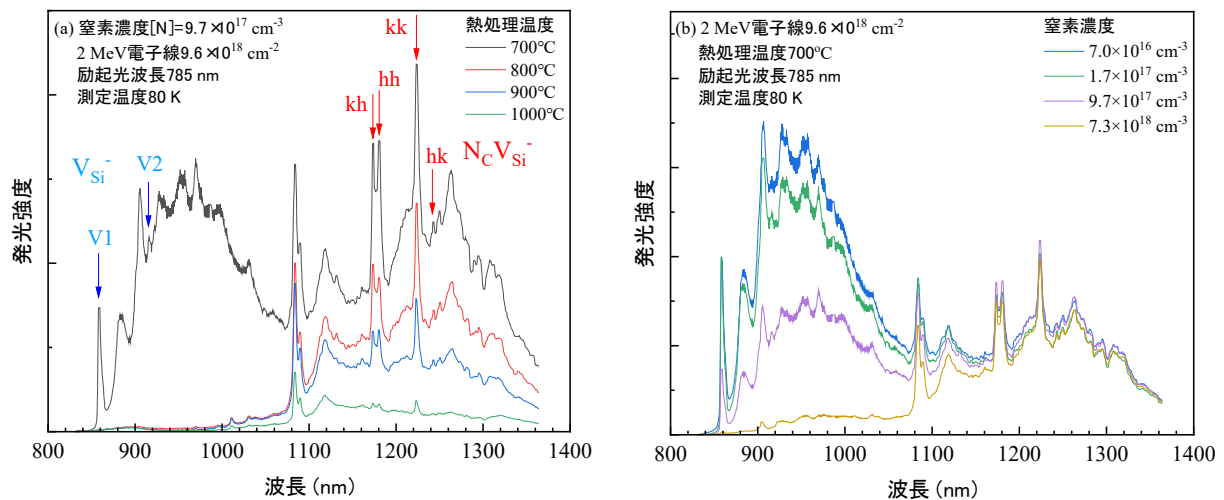


図 11 電子線照射後に熱処理を行った n 型 4H-SiC の低温近赤外 PL スペクトル。(a) 熱処理温度による変化、(b) 初期窒素濃度による変化

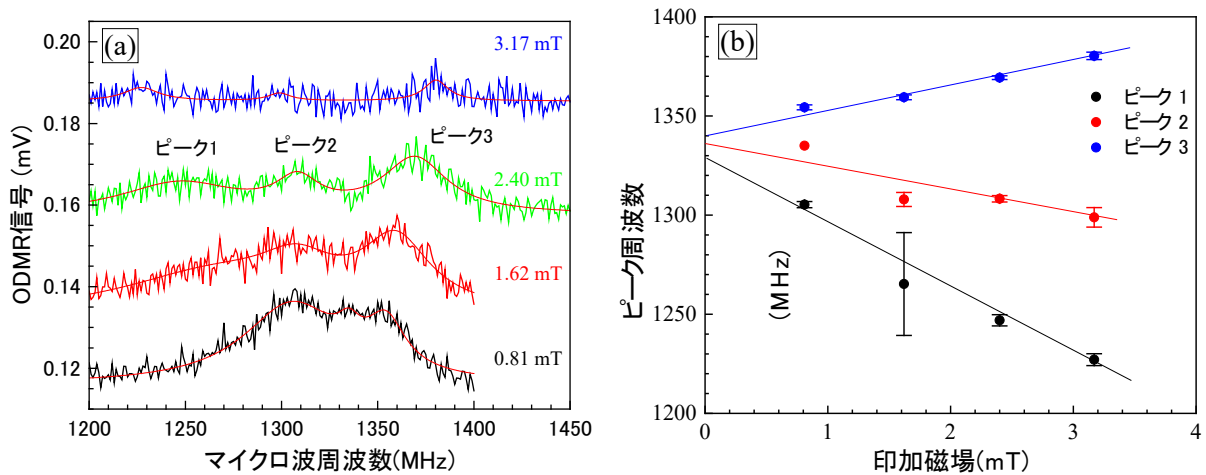


図 12 (a) $N_cV_{Si}^-$ を形成した高純度半絶縁 SiC の室温 ODMR スペクトル。磁場は c 軸垂直方向に 0.81～3.17 mT 印加。(b) 観測された 3 つのピーク周波数の磁場に対する変化。実線は補助線

更に本研究では、 N_cV_{Si} の形成に対する初期窒素濃度、電子線照射量、熱処理温度の影響を網羅的に調査し、効率的な高濃度 N_cV_{Si} センター形成方法について検討した。初期窒素濃度 $[N] = 7.0 \times 10^{16} \sim 7.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の n 型 4H-SiC に対し、2 MeV 電子線を最大 $9.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ まで照射し、窒素雰囲気下で 700～1100℃ の熱処理を行った。形成した $N_{Si}V_C$ からの PL スペクトルおよび PL 強度を、レーザー走査型共焦点顕微鏡を用いて測定した。熱処理温度による PL スペクトルの変化を図 11(a) に示す ($[N] = 9.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、励起光：785 nm、測定温度：80 K)。700℃ 熱処理後は、 V_{Si} 起因の PL スペクトルに加え、 N_cV_{Si} 起因の PL スペクトルが観測された。また、N 及び V の格子位置毎に異なる N_cV_{Si} 起因のゼロフォノン線 (ZPL) が 4 本確認できた (図中赤矢印で表示)。800℃ 以上の熱処理では V_{Si} 起因の PL はほとんど得られず、温度上昇と共に N_cV_{Si} 起因の PL 強度は低下した。初期窒素濃度に対する N_cV_{Si} 起因の PL 強度変化を図 11(b) に示す (熱処理温度：700℃、励起光：785 nm、測定温度：80 K)。初期窒素濃度に対する N_cV_{Si} 起因の PL 強度に大きな変化はなく、この条件下では、 N_cV_{Si} 形成に対する初期窒素濃度の影響は小さいことがわかった。一方、 V_{Si} 起因の PL 強度は初期窒素濃度が低いほど高くなる傾向があり、これは先に述べた通り、形成された V_{Si} の荷電状態がドーピング濃度 (フェルミ準位) に依存して変化するためであると考えられる。以上から、電子線照射後に 700℃ で熱処理することで、もっとも高濃度の N_cV_{Si} 形成が得られることが明らかとなった。

$N_cV_{Si}^-$ のスピン状態制御を用いた量子センシングを実証するため、 $N_cV_{Si}^-$ の室温 ODMR 測定を行った。測定に用いた試料は、HPSI 基板に 2 MeV-N イオン注入し、1000℃・60 分間熱処理を行うことで $N_cV_{Si}^-$ を形成した。励起光波長は 1060 nm とし、1200 nm ロングパスフィルタを用いて $N_cV_{Si}^-$ 起因の発光のみをフォトダイオードで検出できるようにし、印加マイクロ波の AM 変調によるロックイン検出により ODMR シグナルを取得した。図 12(a) に 80K で測定した結果を示す。ややブロードなスペクトルであるが、3 つのピークが観測され、印加磁場の増加と共にピーク周波数が変化していく様子が観察された。3 つのピークをローレンツ関数でフィッティングし、印加磁場でまとめたものが図 12(b) であり、印加磁場の増加とともにピークの分裂幅が線形的に広がっていくことが見出された。過去の報告との比較から、hh サイトの

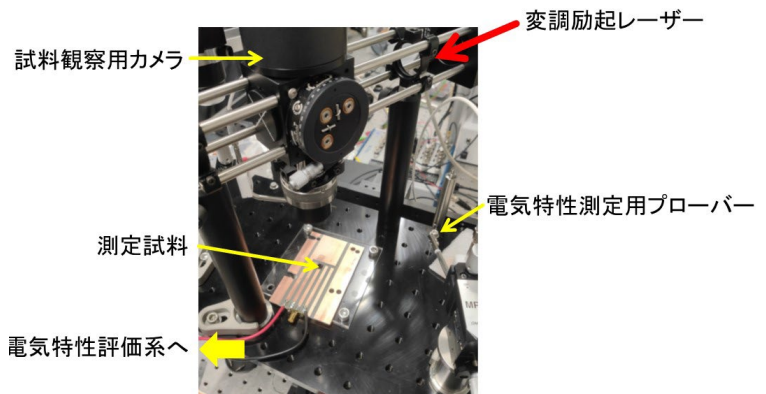


図 13 電気特性評価装置を組み込んだ蛍光顕微鏡

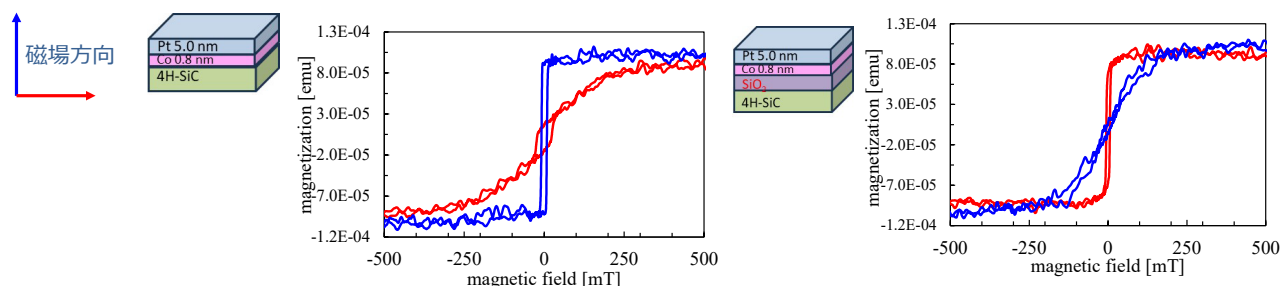


図 14 4H-SiC 上 Co/Pt 電極（左）及び SiO₂/4H-SiC 上に Co/Pt 電極（右）を形成した試料の室温磁化曲線

NcV_{Si}⁻に起因するピークが観察されたと推定された。但し、本研究では、印加マイクロ波強度を高く設定したために ODMR スペクトルのブロードニングが生じており、ピーク周波数の正確な同定が困難であった。今後、形成する NcV_{Si}⁻密度をさらに改善し、測定系の低ノイズ化を講じれば、NcV_{Si}⁻の ODMR を高 SN 比で検出できると考える。

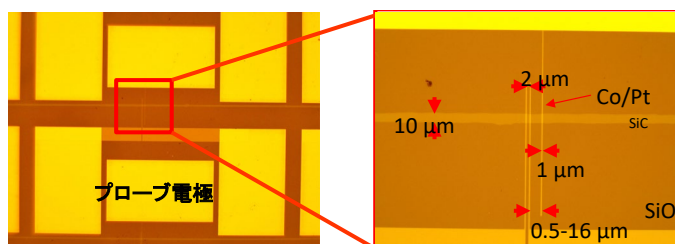


図 15 4H-SiC によるスピン注入実験用デバイス (Pt/Co/n-SiC 構造)

スピン注入に関しては、電気特性評価装置を組み込んだ蛍光顕微鏡測定系の構築と金属電極付き試料の作製・計測の両面を実施した。図13に構築を進めた蛍光顕微鏡の写真を示す。測定系は、スピン注入に加えて、「(3) オール光技術」の研究開発で進める光電流誘起高周波の評価にも対応できるように設計している。従って、従来の蛍光顕微鏡に加えて電気特性評価用の電極付の試料ホルダーやプロービングシステムを組み込んだ構成となっている。励起または光電流を誘起するための変調レーザーは右上（図中の赤色矢印）から導入される。入射レーザー光は試料の直上でミラーにより垂直下向きに曲げられ、試料に対して上から入射される。試料ホルダーには金属電極が取り付けられており、電気特性の評価装置へとつながっている。加えて、試料の上面から直接電気特性を測定できるようにプローバーが取り付けられている。試料の上方には、試料表面の観察、あるいはプローバーの位置を確認するためのカメラが設置されている。

一方、スピン注入実験に関しては、まずは磁化方向の制御を目的に、SiC上にCo/Pt電極を形成した。図14に試料構造の模式図と室温測定で得られた磁化曲線を示す。左側は4H-SiC上に直接Co/Ptを積層した試料、右側はSiC上に酸化膜（SiO₂）を形成し、その上にCo/Ptを積層した試料の結果である。図よりSiC上に直接電極形成した試料は面直、SiO₂を挟むものは水平に磁化することが確認された。V_{Si}へは垂直磁化したスピンの注入を狙うことから、SiC上のCo/Pt電極は有望であるといえる。そこで、電子線リソグラフィとスパッタリング法を用いて図15に示すようなCo/Pt電極を有するスピン注入用試料及びSiCをキャリア濃度の異なる基板上に作製した。今後、スピン注入実験を継続していきたい。

(1-3) エネルギー準位の理論的研究（担当：株式会社Quemix）

量子センサを特徴付ける物理パラメータを第一原理的に計算・予言するべく、計算手法の構築を行なった。ここで構築された計算手法の妥当性を評価するべく、まずは既によく知られているダイヤモンド窒素-空孔に対して適用を行い、その記述能力の確認を実施した。特に、量子センシングにおいて重要な、ゼロフォノンライン（発光波長）、ゼロ磁場分裂、暗状態（通常、観測している発光過程ではなく、それよりも低エネルギーの発光を伴いながら緩和してくる過程に関わる電子状態のこと）に注目し、それらに対する第一原理計算手法の構築を行なった。

まず全ての物理量の計算においては、密度汎関数理論（DFT）において半導体のバンドギャップを正しく計算することのできる HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) 汎関数を用い、最新の高精度計算を行うことにより定量性を高めた。その結果、ゼロフォノンライン（発光波長）に対して、実験値 2.18eV のところを計算値 1.96eV と再現し、ゼロ磁場分裂に対して実験値 2.88GHz

のところを計算値 3.15GHz と、定量性よく再現することを確認した。一方で、暗状態に関しては DFT、さらには励起状態を記述することのできる TDDFT（時間依存密度汎関数理論）では本質的に記述することが難しいことがわかった。その難しい理由が、DFT や TDDFT において波動関数の記述に用いられる平均場近似に由来することを確認した。そこで、DFT を超えて暗状態に対しても高精度な電子状態計算が可能となるように、励起状態に対する計算手法の構築を進めた。具体的には次の通りである。通常、暗状態現象は、フェルミエネルギー近傍（フェルミエネルギーからの励起が低エネルギーで済むことから、『低エネルギー領域』と呼ばれる）の電子状態のみに大きく依存している。一方で、フェルミエネルギーから数 eV オーダーの高エネルギー成分は『高エネルギー領域』と呼ばれている。DFT は、数 eV オーダーの高エネルギー領域を大掴みするには高精度な計算手法であり、十分な精度を有している一方で、1eV 以下のオーダーの低エネルギー領域に対しては時として、精度が十分でないことがある。また、暗状態現象そのものでは低エネルギー領域が重要な役割を果たす物理であるため、DFT ではその記述が難しいといった課題があった。そこで、まずは DFT 計算を行い、その後、DFT の得意なエネルギー領域と不得意なエネルギー領域に分け、DFT の得意な領域の自由度は繰り込みというテクニックを用いて消去し、DFT が不得意な領域のみを抽出した。この手法はダウンフォールディング法と呼ばれる手法であり、これまで多くの強相関物質に対して適用され、実績のある手法である。今回は、その手法を励起状態計算へと初めて展開を行った。さらに、その自由度が大幅に削減された低エネルギー領域の模型に対して、厳密対角化という正確に多体相互作用を扱う手法を適用した。模式図が図 16 である。具体的には、ダイヤモンド NV の場合は、gap 中に出現した欠陥準位（低エネルギー領域）と、荷電子帯と伝導帯を含んだ高エネルギー領域を設定する。その上で、高エネルギー領域の自由度を制限付き乱雑位相近似（RPA）の範囲内で消去し、高エネルギー領域の影響を繰り込んだ低エネルギー領域の問題へと問題サイズを小さくする。その上で、厳密対角化を実行するものである。

ダイヤモンド NV に対して、暗状態計算を実施した。得られた計算結果は、図 17 のようになった。基底状態は、スピン S=1 状態の 3A_2 状態である。一方で、励起状態の 3E 状態、さらにはスピン S=0 状態（暗状態）の 1E 状態と 1A_1 状態も励起状態である。これらの電子状態のスピン配置とその各成分の係数を示したのが図 17（右）である。特に、S=0 状態においては、様々な状態の重ね合わせ状態が励起状態であることを示しており、これらを DFT の枠内で高精度に記述することは極めて難しい課題である。また、得られた我々の結果と先行研究との比較を行ったものが表 3 である。表が示す通り、我々の計算結果は過去の先行研究をよく再現していることが確認され、確かに計算手法を構築することに成功した。また、シングレットトリプレット間エネルギー差が、実験値 1.19 eV であるのに対し、我々の計算値 0.78 eV であることがわかり、定量的にもシングレット状態（暗状態）を記述できていることを確認した。本手法を以下では、SiC 中の V_{Si} や NV へと適用を行った結果を紹介する。

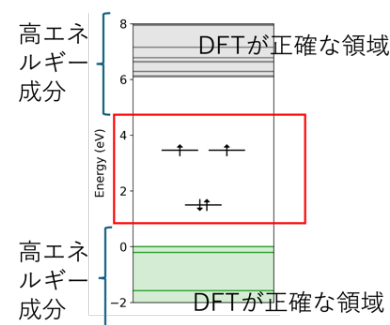


図 16 DFT の計算結果から、DFT の得意な高エネルギー領域と DFT の不得意な低エネルギー領域に切り分ける様子

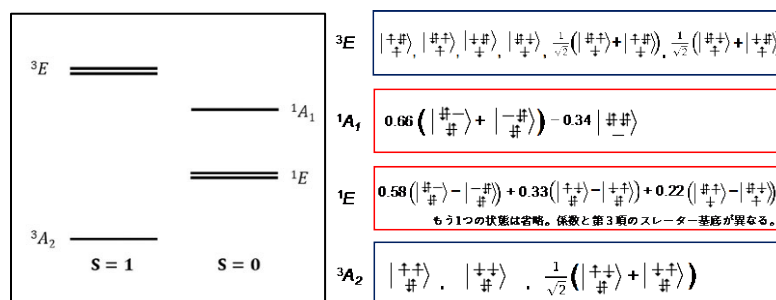


図 17 ダイヤモンド NV センタに対する電子準位の計算結果（左）とその対応する波動関数の電子配置とその weight（右）

表 3 ダイヤモンド NV に対する電子準位の計算結果（右）と過去の先行研究（[1] Ma *et al.*, npj Quantum Information 6, 85 (2022).（右）との比較

E (eV)	HSE	理論値 [1]
3E	1.96	2.00
1A_1	1.74	1.76
1E	0.78	0.56
3A_2	0.00	0.00

V_{Si} の量子センサとしての特性値を計算した。まずは、 V_{Si} に対して、荷電状態安定性の議論を行った。点欠陥 V_{Si} が単一光子光源として振る舞うかどうかはその荷電状態と密接に関しており、点欠陥 V_{Si} の（フェルミ準位位置に対する）荷電状態安定性を理解することは単一光子光源を理解する第一ステップだからである。計算結果を図18に示す。フェルミエネルギー広範にわたって単一光子光源として振る舞う-1価の状態 (V_{Si}^-) が安定であることがわかった。

V_{Si}^- の基底状態は、計算から $S=3/2$ が安定な状態であることが確認された。図

19に V_{Si}^- の計算されたエネルギー準位を示す。4H-SiC結晶にはkサイト（立方晶対称性）とhサイト（六方晶対称性）の2つの非等価なサイトがあり、それぞれに対する電子状態を示している。次に、励起状態を考える。また、励起状態としては、価電子帯からspin-down のa軌道への励起である。励起状態として価電子帯から電子が1つ V_{Si}^- へと叩き上げられるため、励起状態としては V_{Si}^{2-} （負に帯電）と（広がった）価電子帯正孔との間にクーロン引力が生成される。そのため、クーロン力が基底状態に戻ってくる原動力となっていることが予想される。また、ゼロ磁場分裂に関して計算を行ったところ、hサイトでは 27.1 MHz、kサイトでは 43.9 MHzであると見積もられた。実験値としては、20-40MHzに信号が見られており、計算値との一致も確かに確認された。これら V_{Si}^- でのゼロ磁場分裂がダイヤモンドNVでの 3 GHzと比べると一桁小さいエネルギースケールであることがわかる。 V_{Si}^- でゼロ磁場分裂が小さくなる理由を調べたところ、それは V_{Si}^- 近傍の立方晶対称性に由来することがわかった。ゼロ磁場分裂は立方晶対称性環境下においては、厳密に0であることが群論の考察から導くことができた。4H-SiC構造は、立方晶構造ではないが、立方晶構造の3C-SiCとよく似た構造を持ち、少なくとも最近接構造の局所構造を見ると変わりはない。そのため、 V_{Si}^- のゼロ磁場分裂が極めて小さなものとなっていたことがわかる。一方で、ダイヤモンドNVにおいては、空孔サイトの隣に窒素が存在し、その窒素の存在が局所的な立方晶対称性を大きく変調させ、ゼロ磁場分裂を桁違いに大きくさせていたものと考えられる。次に、

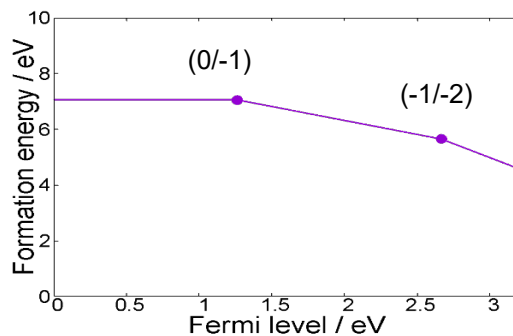


図 18 フェルミ準位に対する V_{Si} 点欠陥の荷電状態安定性

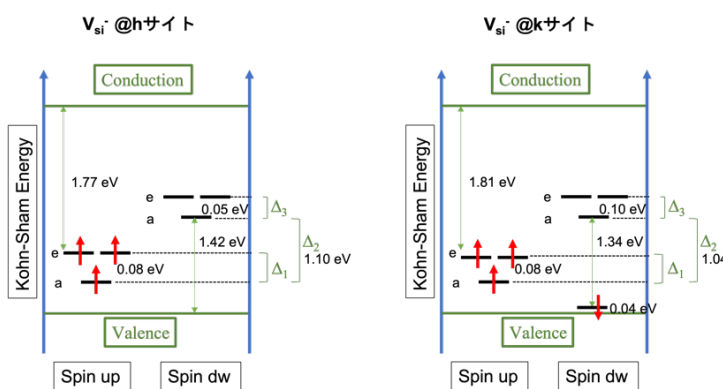


図 19 4H-SiC 結晶中の V_{Si}^- の電子状態（PBE 汎関数）。h サイト、k サイト共に gap 中にダングリングボンド由来の局在電子準位が発生している様子がわかる。

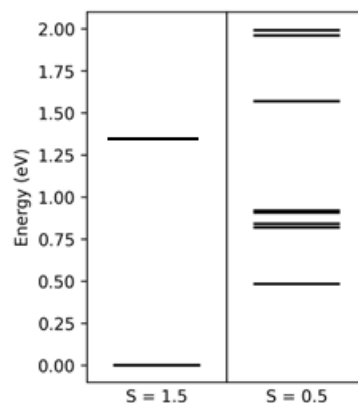


図 20 V_{Si}^- の基底状態と励起状態（暗状態を含む）の電子状態図

V_{Si}^- @k サイトに対する暗状態について計算を行った。その結果を図20に示す。基底状態が $S=3/2$ 状態に対し、暗状態は $S=1/2$ 状態であること、 $S=3/2$ の基底状態と $S=1/2$ の基底状態のエネルギー差は 0.5 eVであること、及び $S=1/2$ 状態において暗状態が複数個ある可能性がわかった。これはこれまでのダイヤモンドNVとは定性的にも異なる性格であり、今後、新しい量子センシングが可能になる可能性を示す計算結果である。今後、実験での詳細な暗状態の検証が必要となる。

次に、SiC中の $N_cV_{Si}^-$ に対する量子センサとしての特性値を計算した。図21には、4H-SiC結晶中の $N_cV_{Si}^-$ のkk サイト、hhサイトの電子状態の計算結果を示す。計算からダイヤモンドNVと同様に、スピン状態としては $S=1$ が安定な状態であることが確認された。励起状態としては、spin-down のa軌道からe起動への励起である。ゼロフォノンラインとしては、実験値1.1014eV (kkサイト)、1.051eV (hhサイト) のところ、我々の計算では

0.937eV (kkサイト)、0.957eV (hhサイト) となり定量的にも実験を再現した。ゼロ磁場分裂に関して計算を行ったところ、実験では1.282GHz (kkサイト) 1.331GHz (hhサイト) のところを、我々の計算値では1.282GHz (kkサイト)、1.331GHz (hhサイト) と見積もられ、実験を再現した。次に、 $N_cV_{Si}^-$ @kkサイトに対する暗状態について計算を行った。その結果を図22に示す。基底状態が $S=1$ 状態に対し、暗状態は $S=0$ 状態であること、 $S=1$ の基底状態と $S=0$ の基底状態のエネルギー差は 0.5 eVであることがわかった。励起状態や暗状態はこれまでのダイヤモンドNVと極めてよく似た性格であり、その定性的な振る舞いはダイヤモンドNVと酷似しているものと考えられ、量子センサとしての活用を考えた際も、定性的にはダイヤモンドNVと同様のデバイスになると考えられる。この類似は局在スピンの整数起動角運動量を有していることに由来するものと考えられる。

なお、量子科学技術研究開発機構において、理論予測を評価する基礎特性評価用の低温測定系が構築済みで、吸収測定 (図23) が実施できる体制が整ったことから、今後は理論と実験の両輪から真のエネルギー準位の理解を進めていく。

(2) 光制御による高輝度化 (担当：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構)

キャビティを用いた光増幅や非線形素子を用いた高調波生成の達成に向け、材料・部品の選定を行うとともに、 V_{Si} の基本的な光学特性が計測可能な顕微鏡系を設計・構築することで研究を進めた。図24に V_{Si} 測定用の構築した蛍光顕微鏡の幅3 μ mの金十字マークを用いたレーザースポットの評価結果を示す。対物レンズの開口数0.95から計算されるスポット直径は、レーザ波長532 nm (緑色) に対しては直径638 nm、レーザ波長780 nm (赤色) では直径1001 nmであり、観察された金十字マークの幅およびマーク中の暗点サイズから、ほぼ回折限界の分解能が

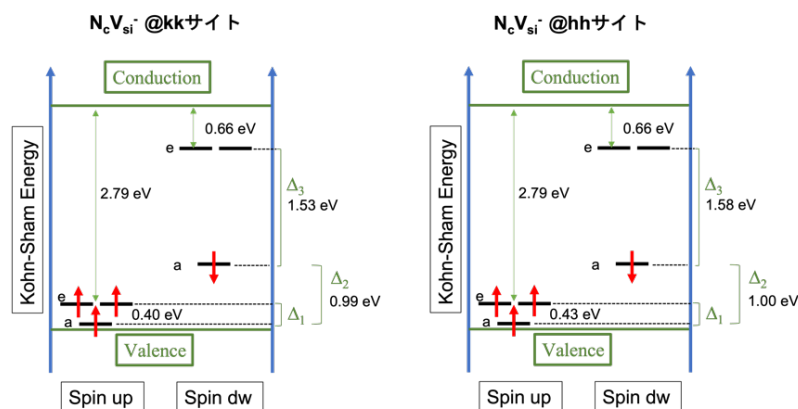


図 21 4H-SiC 結晶中の $N_cV_{Si}^-$ の電子状態 (HSE 汎関数)。Kk サイト、hh サイト共に gap 中にダングリングボンド由来の局在電子準位が発生している様子がわかる

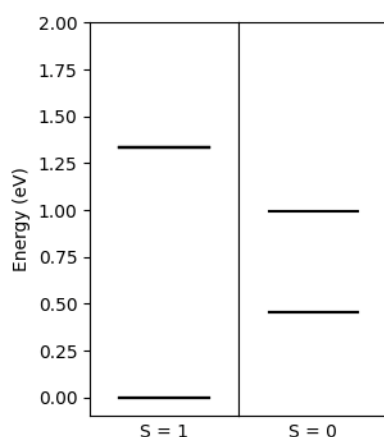


図 22 NV の基底と励起状態 (暗状態を含む) の電子状態図

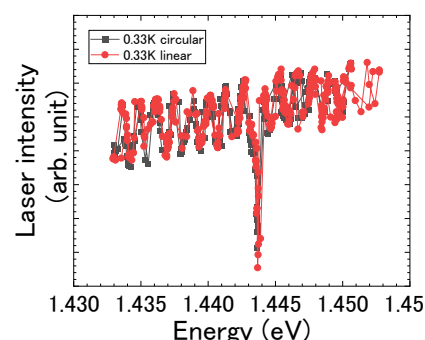


図 23 V_{Si} の低温 (0.33K) 吸収スペクトル。1.4437eV に吸収ピーク。バックグラウンドの振動は基板の反射による干渉効果

得られていることがわかる。室温PL測定の結果については図7に示したが、900nm付近にピークを持つ V_{Si} 特有のPLスペクトルが得られており、電子線照射により、即ち、照射後の熱処理といった後工程がなくても V_{Si} が形成できることを確認している。

光共振器増幅に関しては、キャビティを用いた光増幅に関しての方式を選定し、光共振器の実装を行い、SiCの蛍光が非共鳴の状態に比べて共鳴状態で増幅させることに成功した。光共振器を安定動作させるためには、入射光の波長と光共振器の共鳴する共振器長の差に比例したエラー信号を取得し、その出力をもとにフィードバック制御する必要がある。本研究では、エラー信号を出力する方法として、Pound-Drever-Hall法とHansch-Couillaud法を比較検討し、次のような理由から、Hansch-Couillaud法を採用することにした。Pound-Drever-Hall法は、エラー信号を出力する方法として一般的な手法である。Pound-Drever-Hall法では、入射光に位相変調器を用いて、位相変調を加えることで生成した位相変調サイドバンドを非共鳴成分として用いる。この非共鳴成分と光共振器に共鳴するキャリアの光のビートを取ることでエラー信号を取得する。しかし、この方法は位相変調器や高速で応答する光検出器、高速オペアンプなどが必要となってしまう必要のパーツが増えてしまう。Hansch-Couillaud法は、直交する偏光成分が cavity に対して異なる共鳴周波数を持つことを利用してエラー信号を作製し、安定化を行う方法である。Pound-Drever-Hall法が必要である位相変調器や高速で応答する光検出器、高速オペアンプが、Hansch-Couillaud法では不要であるというメリットがある。したがって、パーツ数が少なく、様々なフィネスで使用可能なエラー信号を出力する方法であるHansch-Couillaud法

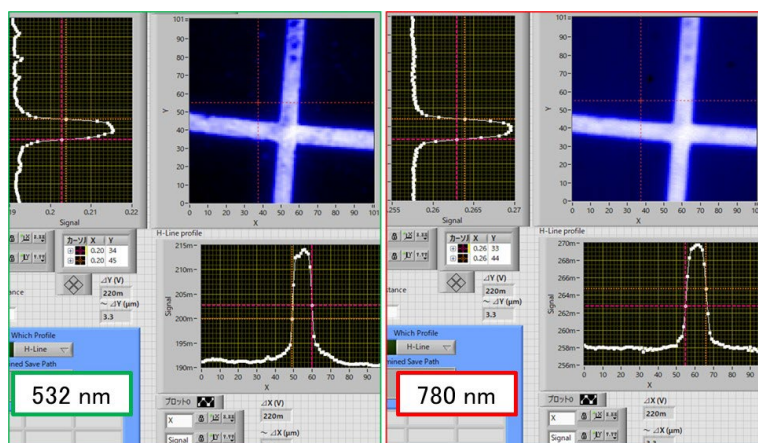


図 24 2 レーザスポットの評価結果。左が励起光波長 532 nm、右側が励起光波長 780 nm の結果

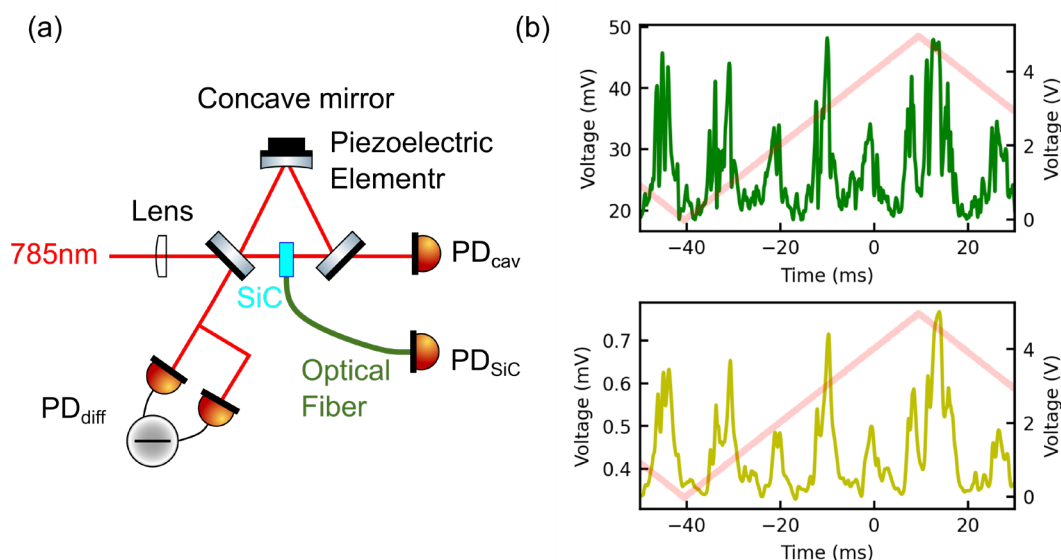


図 25 (a) Hansch-Couillaud 法を用いた共振器システム。(b) 光学系共振器内の piezo の位置を周期的に振動させて共振器の共鳴付近の様子を確認した。緑線：SiC からの蛍光信号。黄色線：光共振器からの透過光をフォトダイオードで検出した信号。赤線：光共振器中の piezo に印可する電圧信号

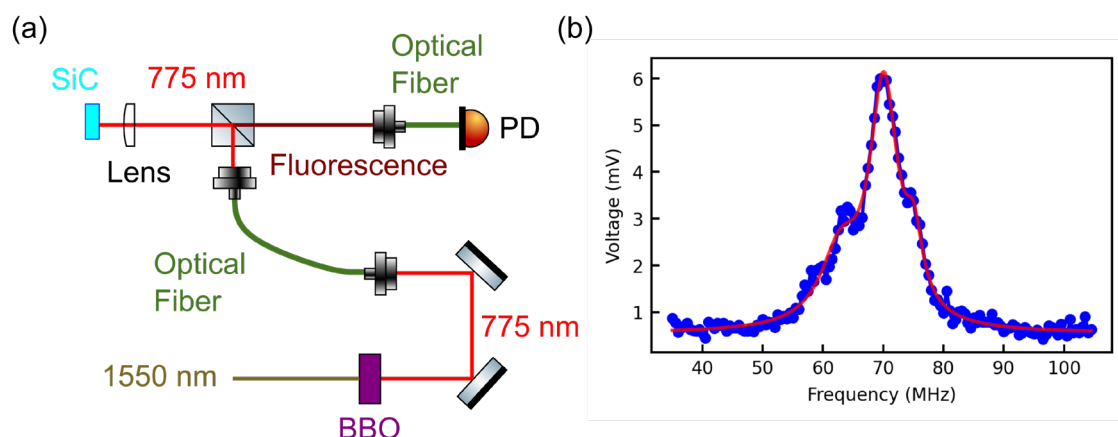


図 26 (a) BBO 結晶を用いた二次高調波 ODMR の光学系 (b) BBO 結晶を用いた二次高調波によるシリコン空孔の ODMR スペクトル。青点：実験データ。赤線：検出した信号に対するローレンツ曲線によるフィッティング線

を採用することにした。本研究では、共振器長20 cmの3枚のミラーで構成される共振器を構築し（図25(a)）、Hansch-Couillaud法でのエラー信号が得られることを確認した。さらに、光共振器中に電子線照射したSiC基板を入れ、その端面から光ファイバで V_{Si} の蛍光をアバランシェフォトダイオード(PD_{SiC})で検出し、フォトダイオード(PD_{CAV})で光共振器の透過光を検出し比較した（図25(b)）。共振器の非共鳴に対して、共鳴時には、透過光およびSiC中のシリコン空孔の蛍光が同時に増強していることを確認した。共鳴スペクトルがきれいなローレンツ関数にならなかったのは半導体レーザーがマルチモードになってしまっているためと考えられる。

非線形素子を用いた高調波生成に関しては、1550nmのレーザー光をBBO結晶により二次高調波発生させて、775nmの光に変換し、その光によるSiC中のシリコン空孔のODMRに成功した。1550nmのレーザー光は光ファイバ伝送に適した通信波長帯であり、光ファイバ伝送を用いた長距離センシングに必要な要素である。今回のシステムでは、二次高調波発生を行う必要があるため、1550nmのパルスファイバーレーザーを使用した。このファイバーレーザーから出射した1550nmのレーザー光をBBO結晶に照射することで、775nmの光を発生させた（図26(a)）。本システムでは自由空間で二次高調波発生を行ったが、非線形素子を工夫することで光ファイバに組み込むことが可能である。775nmの光は対物レンズまで光ファイバによりさらに伝送し、SiC中のシリコン空孔を光励起し、シリコン空孔の蛍光はトランスインピーダンス・アンプ内蔵のフォトダイオードで検出し、ロックインアンプを用いて信号増幅した。ロックイン検出を行うための変調はラジオ波を100Hzで振幅変調した。そして、光励起と同時にラジオ波を印加することで、シリコン空孔のODMRシグナルを得た（図26(b)）。ODMRシグナルの中央の共鳴のFWHMは6MHzである。中心の共鳴の左右の小さなピークは ^{29}Si の超微細相互作用分裂である。なお、SiCサンプルは、高純度半絶縁性4H-SiC 電子線は2 MeV, $6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ で、熱処理は行っていないものを使用した。このように光ファイバから出射した1550nmのレーザーを、非線形結晶による二次高調波発生で V_{Si} を励起できる775nmの光に変換し、その光をさらに光ファイバ伝送し、SiC中の V_{Si} を光励起し、ODMR計測に成功した。1550nmのレーザーを使用していることから、長距離に光伝送することが可能で、SiCの直前で二次高調波発生させて、ODMRによるセンシングを行うことが可能である。

【高周波減衰への対応】

(3) オール光技術（担当：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構）

オール光技術では、センサ付近で局所的に高周波を発生させる光電流誘起高周波発生による V_{Si} スピン制御と、完全に高周波を用いない「レベルアンチクロッシング」を利用した磁場センシングに関する研究を推進した。

光電流誘起高周波発生では、まずはGaAsなどの基板上に形成する電極の設計及び形成プロセスを検討した。図27(a)に光電変換用の楕形電極の設計図を示す。全体幅1.5 mmの中に0.8 μm 幅の電極が1.2 μm 間隔で並んだ形状となっている。設計した光電変換用楕型電極を半絶縁ガリウ

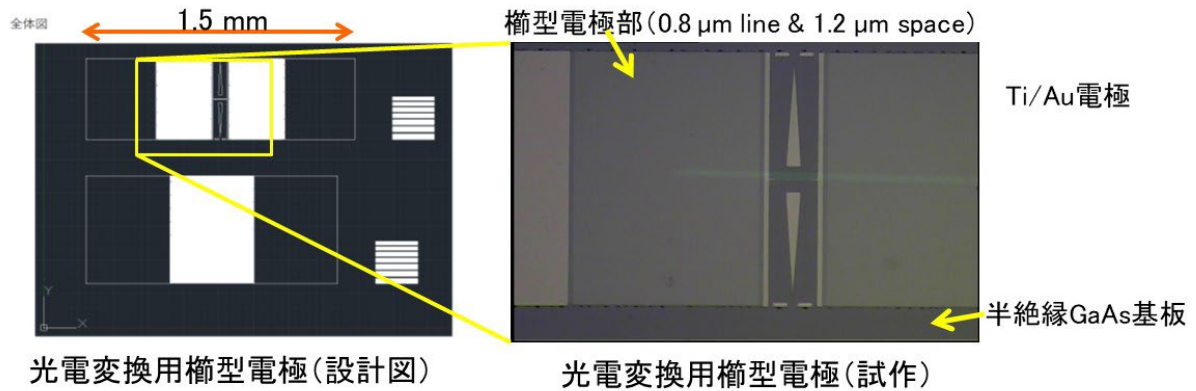


図 27 (a) 光電流誘起高周波発生のための楕型電極の設計図及び(b) GaAs 基板上に作製した光電変換用楕型電極の電子顕微鏡写真

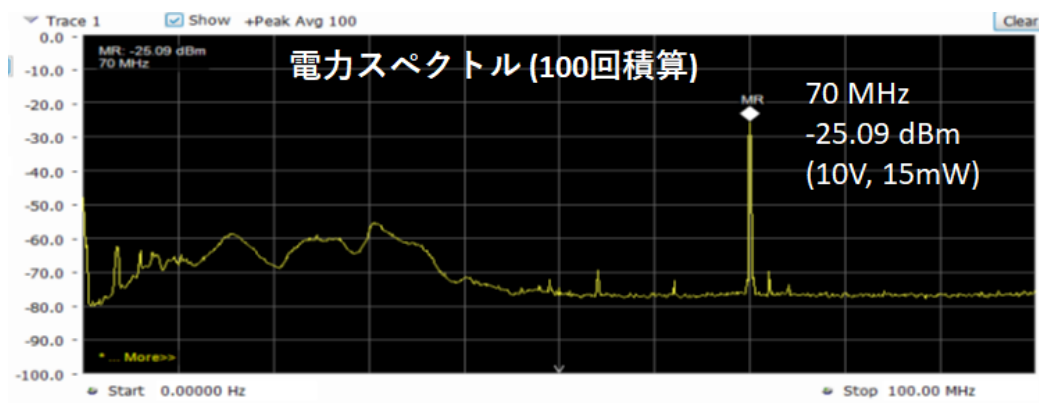


図 28 GaAs 基板上の楕型電極に 70MHz で強度変調した波長 785nm レーザーを照射した際の光励起電流信号のパワースペクトル

ムヒ素 (GaAs) 基板上に試作した。図27(b)に試作した楕型電極の電子顕微鏡写真を示す。図27(b)は図27(a)の黄色四角で囲まれた領域の部分である。楕型電極は金属としてチタン (Ti) /金 (Au) を用い、電子線描画技術により作製した。写真より設計通りの形状 (0.8 μm 幅電極が1.2 μm 間隔で配列) が形成できていることが確認できる。この試料を用いて、波長785nmのレーザーの光強度変調による高周波電流発生を検出を行った。変調周波数は4H-SiC中の V_{Si} スピン欠陥のODMR周波数に相当する70MHzで行い、楕型電極に10VのDCバイアス電圧を印加しながら、バイアステーによって分離した高周波電流信号の強度をスペクトラムアナライザで測定した。得られた電力スペクトル信号を図28に示す。15mWのレーザー強度に対して-25dBmの高周波信号が得られた。通常、ODMR測定には約10dBmのマイクロ波を用いているため、光電流誘起高周波を35dBアンプすればODMRが可能になると帰結できる。一方、アンプを用いない直接励起については、電流路の細線化により局所的な磁場強度が現状の10倍程度増強可能であることをふまえると、Q値が100程度の共振回路が必要となる。現在の楕型電極の容量から試算すると、外付けのワンターンコイルと0.1 Ω 程度の回路抵抗でQ $\sim$ 50になることから、レーザー強度の増強や電極設計の最適化により光電流誘起高周波による直接励起も十分に実現性を有するともいえる。

本研究では、アンプを用いた光電流誘起高周波による V_{Si} のODMRを試みた。図29に測定系の写真及び構成図を示す。図中のGaAsデバイスにより生成された光電流誘起高周波をアンプを通してSiCへ導入する構成となっている。波長785nmのレーザーは V_{Si} の励起とGaAsデバイスでの高周波発生の方方に使用している。図30に図29によるレーザー変調光電流誘起高周波を用いたODMRと従来法 (通常の高周波印加装置を使用) のODMRを示す。シグナルジェネレータ (従来法は高周波印加装置) の値を固定 (60 $\sim$ 80 MHz、5MHz毎に測定) し、磁場印加用のコイルの電流を掃引することでODMRシグナルを得た。図から分かるように、レーザー変調光電流誘起高周波法と従来法で同様なシグナルが得られており、本提案手法で V_{Si} のスピン操作、即ち、磁場計測が可能であることが実証された。

次に、完全高周波レス技術に向けた4H-SiCの V_{Si} を用いたレベルアンチクロッシングについて述べる。2MeVの電子線を $4.3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 照射した4H-SiCを用い、波長780nmのレーザー光を照射して V_{Si} を励起し、785nm以上の発光を光強度として取得した。

まず、レベルアンチクロッシングが生じる磁場の大きさを確認するため、 V_{Si} の基底状態の電子スピン3/2のODMRを測定した。磁場はSiCのc軸方向に自作コイルで印加し、磁気共鳴用のラジオ波は自作のコプレーナー伝送路によりc軸垂直に照射した。なお、ラジオ波の100%の振幅変調を700Hzで行うことで、ロックイン検出により発光強度の変化を取得した。

ODMRはスピン3/2のサブ準位間 $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ の全ての遷移で観測でき、共鳴時にスピンミキシングが起こることで発光強度が増加する。図31に実験結果として得られたODMRの磁場依存性を発光強度のカラーマップとして示す。横軸は磁場、縦軸はラジオ周波数である。マップから各遷移に対する共鳴周波数の磁場依存性がわかる。共鳴周波数はサブ準位間のエネルギー差に対応することから、共鳴周波数がゼロになるところでサブ準位のエネルギーが一致することになる。つまり、この磁場（および近傍）において、サブ準位間の強い相互作用でレベルアンチクロッシングが生じる。以上からレベルアンチクロッシングは、おおよそ磁場値 $\sim 1.2\text{mT}$ 、 $\sim 2.4\text{mT}$ で生じることが確認できた。更に、レベルアンチクロッシングによるサブ準位間のスピンミキシングにより、発光強度が変化するかを確かめるため、コイルで印加している磁場に700Hz、振幅 $30\mu\text{T}$ の磁場変調を加え、発光強度のロックイン検出を行った。実験結果を図32に示す。横軸である磁場に対して変調しているため、ロックイン検出される信号は概ね発光強度の磁場微分とみなすことができる。したがって、縦軸のゼロ点を横切る変化は発光強度の磁場に対する傾きが反転することを意味し、ゼロ点となる磁場の値で発光強度はピークを持つことになる。この磁

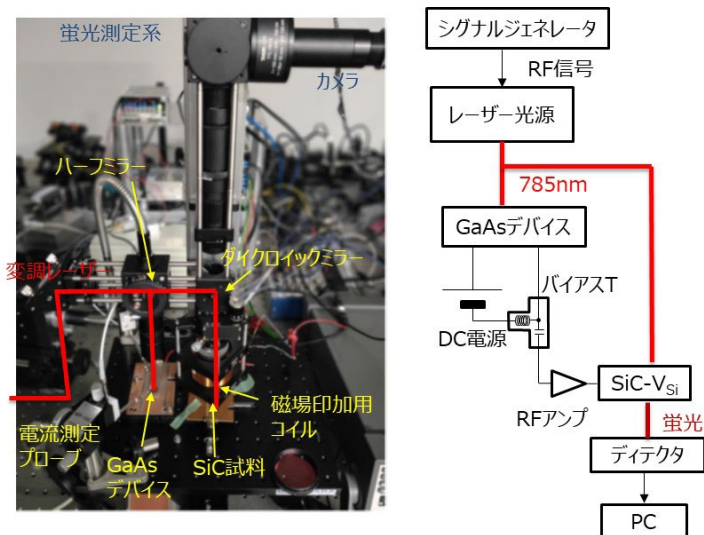


図 29 光電流誘起高周波発生 ODMR 測定装置の(右)写真及び(左)構造図

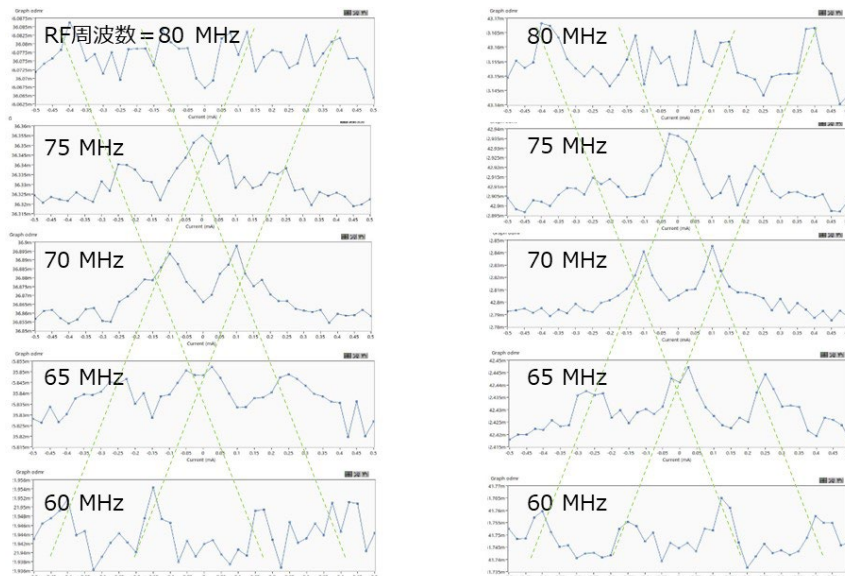


図 30 光電流誘起高周波発生による ODMR (右) 及び従来法による ODMR (左)

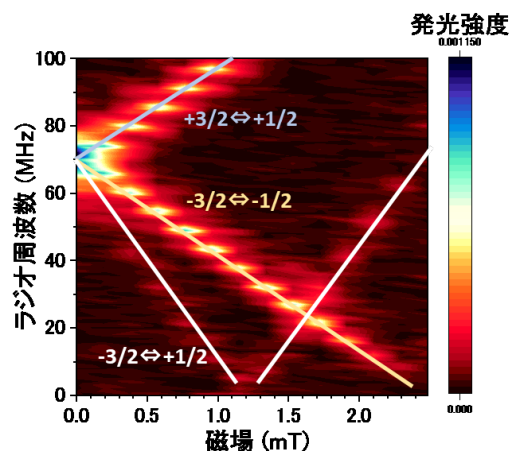


図 31 4H-SiC の V_{Si} に対する光検出磁気共鳴 (ODMR) の磁場依存性のカラーマップ。実線は各遷移に対する共鳴周波数の磁場依存性を見やすくするためのガイドである。

場の値は1.2mT、2.4mTとなっており、先に確認したレベルアンチクロッシングが生じる磁場値と一致する。以上から、ここで得られた磁場による発光強度変化はレベルアンチクロッシングによるものと確認できた。一方、ここで得られた結果は高周波の長距離伝送は必要ないものの、磁場変調を施しているため、電気制御を完全に排除した光のみのセンシングにはなっていない。そこで、磁場変調を行わずに、磁場による発光強度変化が観察可能かを検証した。実験結果を図33に示す。レベルアンチクロッシングとなる1.2 mT、2.4 mTをピークにもつ発光強度の変化が観察された。つまり、電気制御を完全に排除して完全に光のみでも磁場を検出することが可能であることが示された。しかしながら、発光強度の変化は最大でも0.3%程度であり、平均操作によってクリアな信号となっている。本測定では、励起レーザー光の強度安定度を高めた状態、即ち、図33のデータ取得時の励起レーザー光強度のゆらぎは0.001%である。今後、発光強度の長距離伝送によるゆらぎの抑制手法や遠隔からのレーザー変調を用いた微小信号検出手法といった技術開発がなされれば、検出部に全く電気制御を必要としない長距離遠隔磁場センサへの道が拓かれると考える。

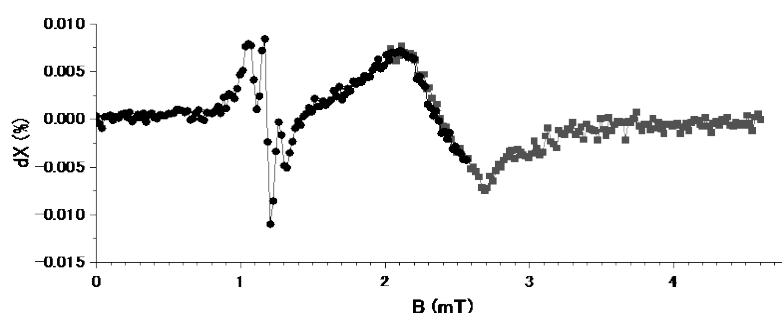


図 32 磁場変調ロックイン検出による 4H-SiC の V_{Si} の発光強度の磁場依存性。磁場領域は二つに分けてデータを取得している。

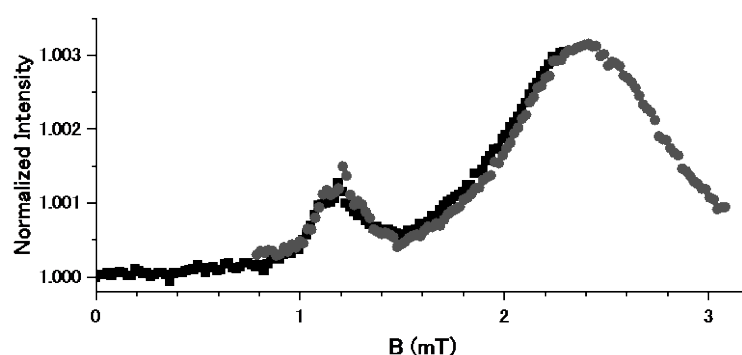


図 33 4H-SiC の V_{Si} の発光強度の磁場依存性。発光強度は磁場を 30 回掃引したものを平均。また磁場領域は二つに分けてデータ取得

(4) プロジェクトの総合的推進（担当：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構）

各要素課題に関する研究の進捗の管理及び円滑に研究開発活動を進めるため、参加機関でのオンラインを中心とした打合せや電子メールでのやり取りを実施した。また、対面でのキックオフ会議を量子科学技術研究開発機構（高崎）にて、進捗会議を電力中央研究所（横須賀）で実施した。併せて、ユーザーとなりうる海洋研究開発機構等との意見交換を実施した。

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本研究では、SiCの中でも4Hと呼ばれる六方晶構造を有する結晶を主に用いたが、SiCには複数の結晶多形があることが知られている。このうち6H（4Hと同じく六方晶であるが、結晶の繰返し周期が異なる）においても研究を行った。これは、結晶構造により、オール光技術で示したレベルアンチクロッシングが観測される磁場強度が異なるため、より小さい磁場強度でレベルアンチクロッシングが発生すれば、測定系に導入する初期磁場（磁石）の軽減といったシステムの簡素化につながるためである。図34にODMRの結果を示す。測定は、測定系に設置のコイルの電流を制御することで外部磁場を変化させ、 V_{Si} からのPL強度を室温で計測した。6H-SiCは結晶の繰返しから V_{Si} に関して V_2 と V_3 という2つのODMRピークが観察される。図から分かるように、 V_3 のレベルアンチクロッシングは1.5 mT（15mA）付近という、4H-SiCより低磁場側で発生することが見出された。このことから、6H-SiCはレベルアンチクロッシングによる磁気センシング

では有効な結晶多形であると結論できる。

オール光技術に関しては、レベルアンチクロッシングに加えて横磁場印加によるPL強度変化についても検討を行った。これは、SiC結晶のc軸と直交する磁場（c面に平行）によりスピンの状態が混成し、発光強度が変化することを利用するものであり、高周波の印加は不要で磁場計測が可能となる。SiCのc軸に対し磁場を印加した状態でPL強度（室温）を計測した結果、磁場の増加とともにPL強度が増加し、1.75mT程度で一定値に飽和することが観測された（図35）。このことは、1.75mT程度までの横磁場であれば、PL強度のみでセンシングできることを意味する。ダイヤモンドNVにおいても横磁場によるPL強度変化は報告されており、4mTまでで0.5%程度のPL強度変化が観測されている。今回、 V_{Si} で得られた値は1mTで0.7%程度のPL強度変化であることから、 V_{Si} はダイヤモンドNVに比べて5～7倍の感度向上が見込まれるといえる。

本研究では、光学定盤上に構築した光学測定系を用いて各種実験を行ったが、応用を考えると小型化は重要な開発要素となる。そこで、レベルアンチクロッシングによる磁場計測が可能な小型センサヘッドの試作を行った。図36にセンサヘッドの模式図及び写真を示す。センサには2MeV電子線を $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 照射することで V_{Si} を形成したHPSI 4H-SiC基板を用いた。励起光及び V_{Si} からのPLはマルチモード光ファイバによりレーザーから及び検出器（フォトダイオード）へと導入される。ヘッド内にはレンズを配置することで励起光がSiCへ照射されるように設計されている。SiCを透過したレーザー光を反射させSiCへ戻すことで効率的に V_{Si} を励起するように先端にはミラーが設置されている。図37に測定結果を示す。電磁石を利用し $\pm 2.5\text{mT}$ の磁場を繰返し掃引している。図から、磁場の周期的な変動に合わせて V_{Si} からのPL強度が周期的に変動していることが見て取れ、小型センサヘッドが動作していることが分かる。今回は簡易型の試作ということで、磁気感度などについては評価していないが、今後、システムの設計、ヘッドの構造の改良などすることで、より高感度なセンサヘッドの開発が可能となると考える。

^{12}C 同位体濃縮されたC原料ガスとして商用利用可能なものはメタンガス（ CH_4 ）のみであり、

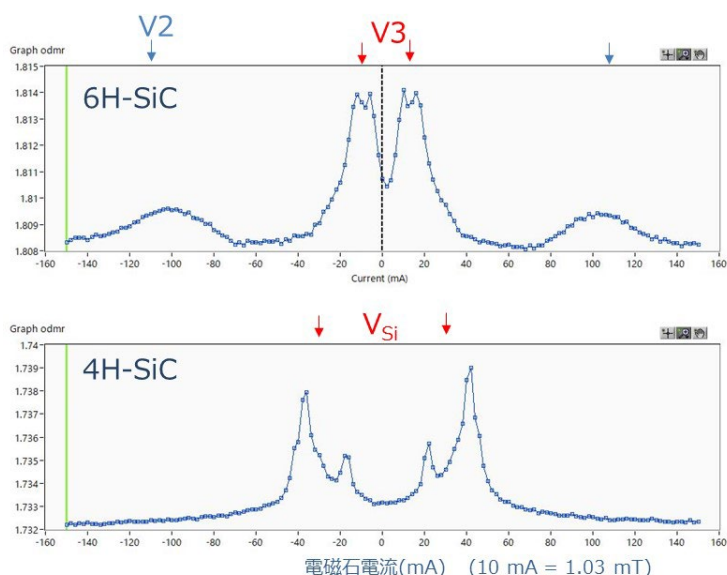


図 34 6H-SiC（上）及び 4H-SiC（下）の V_{Si} の PL 強度と磁場の関係。コイルに印加する電流により磁場を発生（10mA = 1.03 mT）

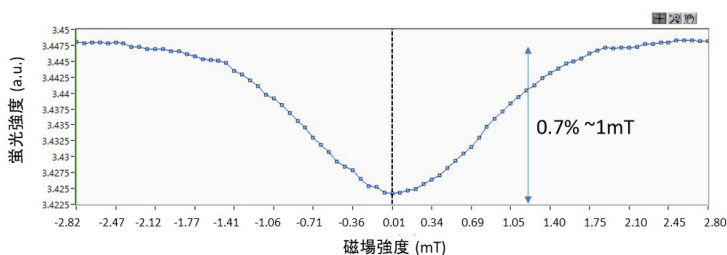


図 35 4H-SiC の V_{Si} の PL 強度と横磁場の関係。コイルに印加する電流により磁場を発生

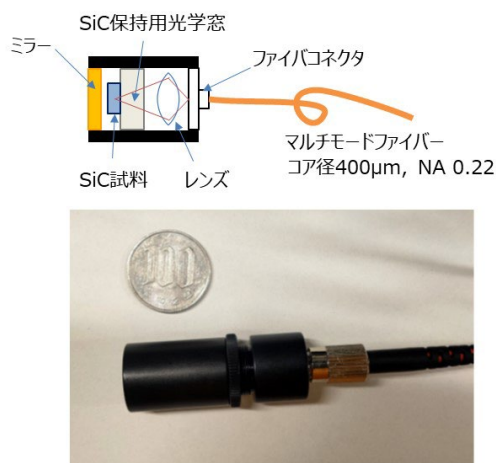


図 36 小型センサヘッドの模式図（上）及び写真（下）

図から、磁場の周期的な変動に合わせて V_{Si} からのPL強度が周期的に変動していることが見て取れ、小型センサヘッドが動作していることが分かる。今回は簡易型の試作ということで、磁気感度などについては評価していないが、今後、システムの設計、ヘッドの構造の改良などすることで、より高感度なセンサヘッドの開発が可能となると考える。

これまで原料に用いていたプロパンガス (C_3H_8) が使えない状況は当初予見していなかった。結果として、 CH_4 原料ガスを用いて C_3H_8 を用いた場合と同等の良質な単結晶薄膜作製技術を確立することができた。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

固体量子センサは、高感度とワイドダイナミックレンジを両立する優れた特徴を有し、 $500^{\circ}C$ といった高温環境でも動作可能であり、その応用先は様々考えられる。ダイヤモンド中のNVを中心に社会実装に向けた研究開発が活発に行われているが、SiCはパワーエレクトロニクスで培った技術により大口径基板の入手が可能といった母材の優位性、 V_{Si} や $N_C V_{Si}$ は近赤外領域の発光という長距離化なのでの優位性があり、今後、屋外、極限環境でのセンシング、地中や海中（海底）での長距離センシングが進むと考える。今回の ^{12}C 濃縮SiCによる高感度化は、量子材料としてのSiC開発に重要な知見を与える。また、オール光技術は長距離センシングにとって非常に重要な技術であり、今回の成果から直ぐに実用化とはならないが、長距離センシング実現の可能性を示す先導的な成果となる。今後、高感度化や高速測定化といった技術開発が実用化に向けた鍵となると考える。理論解析で得られた知見は、より高確度なスピン操作や、その結果得られる高感度を実現する測定プロトコルの開発に貢献するのは勿論、SiC以外の材料におけるスピン欠陥（量子センサとして活用できる欠陥）探索にも展開できると考える。

今回の研究では、長距離量子センシングのボトルネックとなる「光減衰への対応」及び「高周波減衰への対応」について基盤技術の開発を行ったが、量子センシングの屋外利用を考えると「環境ノイズ」に対する対策についての技術開発も重要となる。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

成果の発信には積極的に務め、査読付き専門誌の論文、国際会議、国内学会などで公表した。研究成果は国内外で高く評価され、量子技術に関する国際会議であるQuantum 2023（2023年9月・イタリア・トリノ）や、材料と応用に関する国際会議であるIUMRS-International Conference on Advanced Materials & 11th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT) 2023（2023年6月・シンガポール）のなどの国際会議や第83回応用物理学会秋季学術講演会（2022年9月・仙台）など国内外の学会で10件の招待講演を行った。加えて、nano tech 2023（国際ナノテクノロジー総合展・技術会議）の特別シンポジウム「ナノテクで加速する量子未来社会」での講演などアウトリーチ活動に努めた。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

プロジェクトを円滑に推進するため、参加機関全体での研究の進捗確認及び研究展開の議論のための打合せを実施した。本プロジェクトは実験的研究と理論的研究の両方があることから、全体会議での各参画機関からの研究成果の詳細説明やその質疑応答などを通して、互いの研究に関して理解が深まったと感じる。

将来の海域での応用を見据えて、国立研究開発法人海洋研究開発機構の研究者との意見交換を行った。これにより、ユーザー目線での技術開発要素などについて理解することができた。

5. 2 経費の効率的執行

プロジェクト推進にあたっては、研究開発に必要な物品を精査し適切な予算執行に努めた。



図 37 小型センサヘッドを用いた磁場計測結果。
ヘッド側から電磁石により $\pm 2.5mT$ の磁場を印加している。

V_{Si} 形成には量子科学技術研究開発機構が保有する電線加速器施設やイオン照射施設、SiCエピタキシャル成長には電力中央研究所が保有するCVD装置といった既存装置・施設を最大限に活用することで効率的に研究を推進した。オンライン会議なども適切に取入れることで、プロジェクトの参加者のコミュニケーションの確保・促進と経費抑制のバランスを図った。

6. まとめ、今後の予定

本研究では、地中・海底といった観測者から距離の離れた位置の磁場計測に量子センシングを適用するために不可欠となる「光減衰への対応」、「高周波減衰への対応」といった基盤技術の開発を実験及び理論の両面から行った。光減衰への対応では、SiC中の V_{Si} 及び $N_C V_{Si}$ といった量子センサとして振舞う欠陥に着目し、母材のSiCの高品質化及び900nm付近で発光を示す V_{Si} や1300nm付近で発光を示す $N_C V_{Si}$ の形成技術といった材料開発から、 V_{Si} や $N_C V_{Si}$ のスピン操作技術、更にはキャビティや波長変換といった光学技術の開発を進めた。高周波減衰対応では、強度変調したレーザーを活用した光電流誘起高周波発生によるスピン操作、完全に高周波を使用しない「レベルアンチクロッシング」を利用した磁場センシングを実証した。

今後は、核スピン排除によるSiCの量子材料としての更なる高品質化、理論研究から得られた知見を基に新たな測定プロトコルの開発、波長変換などの光学技術を活用した長距離光輸送系の開発、高周波レスシステムの開発などを継続的に進めるとともに、今回の提案では実施できなかった環境ノイズ耐性技術の開発などを行うことで、長距離量子センシングの社会実装の促進を図りたい。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	1件
学会発表	17件
展示・講演	1件
雑誌・図書	1件
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発 明 の 名 称	発明者	出 願 登 録 区 分	出願番号（出願日）	出願区分	出願国	登録番号（登録日）
スピン欠陥を用いた無電源磁場検出センサヘッド	針井一哉 大島武	出願	特 願 2023-143175 (2023/09/04)	国内	日本	

(3) その他特記事項

該当なし