

ダイヤモンドの単一 NV センタの光電流検出に成功

～室温でナノ空間分解能を持つ量子センサへの応用に期待～

配布日時：2019年3月22日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

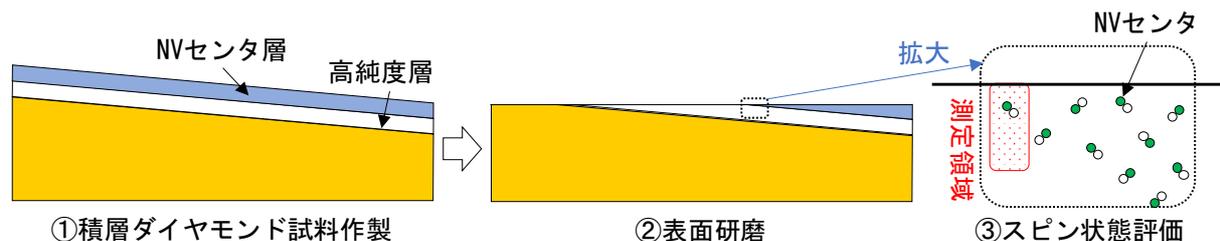
国立大学法人 筑波大学

概要

1. NIMS と筑波大学は、独・ウルム大学などと共同で、ダイヤモンド結晶中の電子スピンの状態を、光電流検出という電気的な手法で読み出すことに成功しました。従来の手法に比べて単一のスピン状態を室温で容易に検出でき、ナノ空間分解能をもつ磁気センサなど量子センシング*1デバイスへの応用が期待されます。

2. 物質内部や生体内部の電場、磁場、温度の情報を高感度に検知できる「量子センサ」の開発が活発に行われています。中でも、ダイヤモンド結晶中に極微量含まれる窒素 (N) と隣接する空孔 (V) が組み合わさった欠陥 (NV センタ) は、電子スピンをナノスケールに閉じ込めることができ、また量子状態の持続時間が長いため、高感度とナノ空間分解能とを併せもつ量子センサへの応用が期待されています。これまで NV センタのスピン状態読み出しには、レーザー光を照射することで NV センタから放出される蛍光を検出する手法が用いられてきましたが、数十個に1個しか光子を捕集できないことがセンサ感度のさらなる向上を制限していました。

3. 今回、研究チームは、高コントラスト化が可能な光電流検出を単一 NV センタ*2で初めて成功しました。ここで光電流検出とは、NV センタにレーザー光を照射することで発生する電流を検出する方法です。本研究成果では特に、単一 NV センタの光電流マッピング検出を実証しました。この実証に適したダイヤモンド試料は、以下に記すユニークな手法で作製しました。まずダイヤモンド基板にダイヤモンドの高純度層と窒素を極微量に含む NV センタ層を傾斜状に積層堆積し、その層断面が表面に現れるように表面精密研磨を行いました。得られたダイヤモンド試料表面の特定の場所において、単一 NV センタがダイヤモンド表面近傍にのみ分布し、下層は 10 μ m 以上にわたって NV センタが存在しない高純度層が存在する領域が形成されました。この領域を用いることで光電流検出による単一 NV センタのマッピングに成功しました。この成果は、量子センシングへの応用にも有力であることを示すものです。



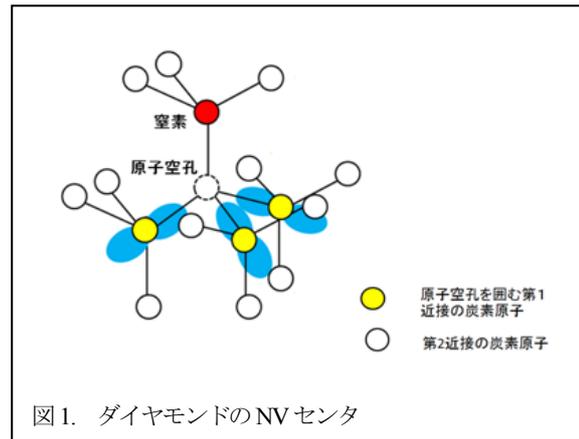
4. 今回開発した手法は、ダイヤモンド表面に小さな電極を用いるだけで NV センタのスピン状態を検出できるため、量子センシング、量子情報処理のデバイスの小型化の鍵となると期待されます。

5. 本研究成果は、物質・材料研究機構 寺地徳之主席研究員、筑波大学 磯谷順一名誉教授らと、ウルム大学 (ドイツ)、IMEC (Interuniversity Microelectronics Centre, ベルギー)、ハッセルト大学 (ベルギー)、ウィーン大学 (オーストリア) などのグループとの共同研究によるものです。本研究は、JSPS 科研費 (15H03980, 26220903, 16H06326)、JST-CREST (JPMJCR1773) の一環として行われました。

6. 本研究成果は、Science 誌の 2019 年 2 月 15 日発行号 (Vol. 363, Issue 6428) にて掲載されました。

研究の背景

ダイヤモンド中のNVセンタ(図1)は、1997年に単一分子に相当する単一欠陥の検出、単一欠陥のESRスペクトルの観測が報告されて以来、固体中に存在し、また室温・常圧動作可能なスピン量子ビットとして注目されてきました。期待される応用分野は、量子コンピューティングや量子センシング、量子通信と幅広い分野に及びます。NVセンタは負電荷に帯電することで、スピン量子数1を持つ量子ビットとなります。NVセンタは緑色レーザー励起で強い蛍光を示すために単一NVセンタを検出することができます。例えば共焦点顕微鏡を用いた場合、単一NVセンタから1秒間に15万個という多くの光子を検出できます。NVセンタのスピン状態の読み出しには、これまでレーザー励起による蛍光検出が用いられてきました。蛍光強度がスピン状態を反映しているため、蛍光強度を精度良く検出することがスピン状態の正確な評価に不可欠です。ダイヤモンドは屈折率が高いために、光子捕集率(放出された光子のうち検出器に捕集される割合)が~3%と低いことが高精度スピン状態検出の足かせとなっていました。スピン状態を高精度に検出する方法として光電流検出が提案され、これまでに複数個のNVセンタに対するスピン状態の光電流検出の報告がありましたが、単一NVセンタでの成功は報告されていませんでした。



研究内容と成果

単一NVセンタを用いることでナノ空間分解能を活かした量子センシングには、ダイヤモンド表面から深さが10nm以下と浅い位置にあるNVセンタが必要です。

ダイヤモンド基板にCVD^{*3}法を用いてダイヤモンドの高純度層と窒素を極微量に含むダイヤモンド層を傾斜状に積層堆積し、その層断面が表面に現れるように表面精密研磨を行いました。得られたダイヤモンド試料表面の特定の場所において、単一NVセンタがダイヤモンド表面近傍にのみ分布し、下層は10 μ m以上にわたってNVセンタが存在しない高純度膜が存在する領域が形成されました。この領域を用いることで光電流検出による単一NVセンタのマッピングに成功しました。

以下に、単一NVセンタを用いて今回実証した内容を記します。

(1) 電子スピン状態の光電流検出

CVD単結晶ダイヤモンド(窒素濃度<0.15ppb)中に存在する単一NVセンタを対象にして、光電流検出を実証しました。この単一NVセンタはCVD成長時に偶発的に形成されたもので、ダイヤモンド表面から約16 μ mの深さに形成されたものを対象としました。ダイヤモンド表面に楕円型電極を作製し、電極間に緑色レーザーを照射しました。レーザー照射領域に存在する単一NVセンタは励起され、光電流が発生しました。この光電流量から、電子スピン状態を検出しました。

NVセンタには負電荷を1つ持つ状態(NV⁻)に加えて、電荷がない(中性)状態(NV⁰)が存在します。また電子のエネルギー状態(基底状態と励起状態)はNVセンタの電荷により変化します。レーザー励起中は二つの電荷を行き来し、電子のエネルギー状態も共存します。ダイヤモンドのバンドギャップ(5.47eV)は大きいので、NVセンタのエネルギー状態は電荷にかかわらずバンドギャップ中に位置します。

緑色レーザー(励起波長532nm, 2.33eV)はNV⁻(蛍光波長637nm, 1.95eV)、NV⁰(蛍光波長575nm, 2.16eV)とも電子励起しますが、電子を1つ持つNV⁻の基底状態は伝導帯から2.6eVとエネルギー的に深いので、緑色レーザーの1光子過程ではイオン化(NV⁻→NV⁰+e⁻)されません(図2①)。励起状態に励起した後、励起状態から伝導帯に励起するという2光子過程によるNV⁻→NV⁰へのイオン化により伝導帯に電子が発生し(図2②)、光電流が流れます。

NV⁰では、エネルギーギャップ中に存在する基底状態、励起状態が共に価電子帯側にシフトします(図2③)。このため、電子を励起状態²A₁に励起したあと、空いた基底状態²Eに価電子帯から電子を送り込みやすくなります(図2④)。この2光子過程によりNV⁻に復帰するとともに、価電子帯に正孔が発生します(図2⑤)。ダイヤモンド表面に形成した電極に電圧を印加すると、一連の過程で伝導帯に励起された電

子および価電子帯に励起された正孔を集めて光電流として検出できます。緑色レーザーというひとつの波長のみを用いながら、 NV^- (図2①、②) $\rightarrow NV^0$ (図2③、④) $\rightarrow NV^-$ (図2⑤) と負電荷と中性の間を高速に行き来し、単位時間当たりのキャリアを多数集めることができるため、高い信号コントラストで単一 NV センタを光電流検出することができます。

これまで単一 NV センタの光電流検出が試みられてきましたが、実証されませんでした。本研究チームはダイヤモンド結晶中に分布する不純物窒素 (N_s^0 、ドナー状態は 1.7 eV) が単一 NV センタの光電流検出を阻んでいると考えました。レーザー照射下では NV センタに起因する光電流以外に、窒素のイオン化 ($N_s^0 \rightarrow N_s^+ + e$) に伴う光電流が流れ、これがバックグラウンド電流となります。このバックグラウンド電流を低減するために、化学気相成長 (CVD) 法で得られる高純度ダイヤモンド単結晶を用いました。この高純度ダイヤモンドは窒素濃度が 0.1ppb 以下と極めて少ないですが、結晶内部あるいは結晶表面のごく僅かな領域に極微量数の NV センタを含んでいるのが特徴です。ターゲットとする NV センタ以外の窒素が極めて少ないないために、バックグラウンド電流を低減することができました。

このようなダイヤモンド試料を用いて単一 NV センタの評価を行ったところ、光電流はレーザーパワーを増大しても飽和せず、レーザーパワー 8mW でキャリアの捕集率は毎秒 1.1×10^7 個に達しました。一方で、一般に用いられる共焦点顕微鏡による蛍光検出により同じ NV センタを評価したところ、光子計数率はレーザーパワー 2mW 以上で蛍光強度に飽和が観測されました。その蛍光強度は毎秒 3.8×10^4 個でした。検出できる光子の数よりも 2桁以上多くのキャリアを検出できたことから、光電流検出法が高感度であることが示されました。

(2) 電子スピン共鳴 (ESR) *4 スペクトルの光電流検出

CVD 単結晶中の単一 NV センタを対象に、ESR スペクトルの光電流検出に成功しました。 NV センタは外部磁場が印加されていない状態では、スピン状態 $M_S = +1$ と -1 はほぼ同じ状態に位置し、 $M_S = 0$ はこれらより下に位置します。このエネルギー差 (2.9GHz、 $M_S = 0 \rightarrow +1$ あるいは $0 \rightarrow -1$) に対応するエネルギーを外部から付与するとスピンの共鳴吸収を起し、これらの状態間を遷移します。これを ESR 遷移といいます。

NV センタ (NV^- , $S=1$) では、スピン状態 M_S が $+1$ あるいは -1 の状態を持つ場合 (図2⑥)、 NV センタの電子が伝導帯に励起 (図2⑦、緑色矢印) される場合のほか、励起状態から基底状態に緩和する際に寿命の長い中間状態を経る枝分かれの経路 (図2⑦、橙色矢印) があります。後者の経路を経る場合、中間状態から基底状態に緩和 (図2⑧) されるまで、レーザー照射による蛍光が観測されません。そのため、この枝分かれ経路を経ない $M_S = 0$ に比べて $M_S = \pm 1$ は蛍光強度と光電流の両方が小さくなります。 NV センタは、レーザー照射によりそのスピン状態 M_S を 0 状態に初期化できる特徴を持ちます。 NV センタにマイクロ波を照射することで ESR 遷移を起こさせ (図2⑥)、スピン状態を $M_S = 0$ から $M_S = \pm 1$ へと変化させると、蛍光強度が低下します。このように ESR 遷移を蛍光強度の変化として検出する方法が光検出磁気共鳴 (ODMR) *5です。マイクロ波照射による ESR 遷移は、光電流の低下をももたらします。これを利用して ESR 遷移を検出するのが光電流検出磁気共鳴 (PDMR) です。いずれもマイクロ波の周波数が共鳴周波数に一致した場合に信号が検出されます。今回の単一 NV センタ測定では、ODMR と同程度の信号コントラ

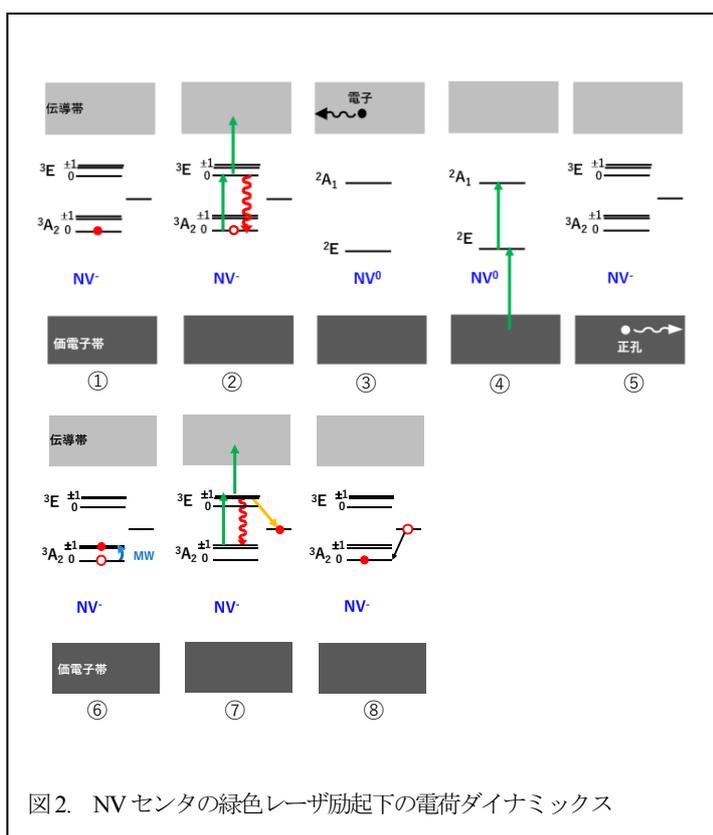


図2. NV センタの緑色レーザー励起下の電荷ダイナミクス

ストでPDMR 評価をすることに成功しました。

(3) レーザ走査光電流検出イメージングによる単一 NV センタのマッピング

ダイヤモンド表面においた試料の核スピンや電子スピンをナノ空間分解能で検出する量子センシングでは、表面から 10nm 以下の浅い位置に形成された単一 NV センタを用いる必要があります。本研究成果では、ユニークな作製法を用いることでこのような浅い単一 NV センタを持つダイヤモンド試料を準備し、光電流マッピング検出に成功するとともに、この手法が検出感度の向上に適していることを実証しました。

ダイヤモンド基板上に CVD 法を用いてダイヤモンドの高純度層と窒素を極微量に含む NV センタ層を傾斜状に積層堆積し、その層断面が表面に現れるように表面精密研磨を行いました。得られたダイヤモンド試料表面の特定の場所において、NV センタがダイヤモンド表面から 2~3nm の深さのみに分布し、更にその濃度が単一 NV センタとして検出できる程度にごく微量（炭素原子に対するその割合が 10^{-10} 以下）となるように形成されました。NV センタが存在する表面極薄領域の下層は 10 μ m 以上にわたって NV センタが存在しない高純度膜であるためバックグラウンド電流が低減され、光電流検出による単一 NV センタのマッピングの成功につながりました。

光電流検出のマッピングの信号コントラストは 98%で、蛍光検出の 62%よりも高い値が得られました。今回の測定においては、窒素不純物に配慮した試料を用いましたが、それでもダイヤモンド薄膜中や下地基板に含まれる窒素に起因したバックグラウンド電流がありました。今回はレーザ出力を 2-4 mW に留めることでバックグラウンド電流を抑えました。試料をより最適化することで、更なる高信号コントラストマッピングが可能であると期待されます。

今後の展開

本研究成果は単一 NV センタを用いた量子センシングデバイスの高感度化につながる技術です。またデバイスサイズについて考えると、従来の蛍光検出を用いるスピン状態読み出しでは光学系（共焦点顕微鏡）を用いるため小型化に制限があるのに対して、光電流検出はダイヤモンド表面に薄い電極を作製するだけで良いため、小型化に適しています。本研究成果ではスピン状態の制御にレーザ光と光学系を用いましたが、将来スピン状態制御についても光学系を用いない手法が提案されれば、本光電検出法と組み合わせることで、量子センシングや量子情報処理のデバイスの小型化の鍵となると期待されます。

掲載論文

題目：Photoelectrical imaging and coherent spin-state readout of single nitrogen-vacancy centers in diamond

著者：Petr Siyushev, Milos Nesladek, Emilie Bourgeois, Michal Gulka, Jaroslav Hruby, Takashi Yamamoto, Michael

Trupke, Tokuyuki Teraji, Junichi Isoya, Fedor Jelezko

雑誌：Science

掲載日時：2019年2月15日

用語解説

(1) 量子センシング

量子力学の世界には重ね合わせ状態やエンタングルメント状態という、我々の直感では理解するのが困難な現象があります。量子センシングはこれらの現象を利用してセンシングする方法であり、古典的な方法を凌ぐ感度・精度・選択性を得ることができます。

(2) 単一 NV センタ

センサのサイズが原子・分子レベルと極微小な場合、その空間分解能はナノメートルに達します。NV センタは 1 個でもスピン状態を検出できるため、単一 NV センタはナノスケール磁気センサへの応用が期待されています。蛍光検出の場合には、レーザ光を照射することで NV センタの電子スピンを基底状態から励起状態へ遷移させ、その後蛍光を放出して基底状態に戻るというサイクルが高速に繰り返されます。そのため単一 NV センタの蛍光強度が強く、単一電子スピン状態の検出が可能となります。光電流検出では、レーザ光照射による NV センタの電荷が負から中性へイオン化（電子を放出）し、続いてレーザ光によって

中性から負電荷へ復帰（ホールを放出）するサイクルが高速に繰り返されます。そのため単一 NV センタの光電流量が大きく、単一電子スピン状態の検出が可能となります。どちらの場合でもレーザー光を対物レンズで集光して照射するため、照射スポット内に NV センターが 1 個しか存在しないという特殊な試料が必要です。一般的な実験セットアップを用いる場合、単一 NV センタとして振舞う NV センタの数は、炭素原子 1 千億個に対して 1 個以下（0.01ppb 以下）という極微量の濃度に対応します。NV センタを極微量に含むダイヤモンドの作製には、高度な技術が求められています。

(3) 化学気相合成法 (CVD: Chemical Vapor Deposition)

薄膜材料を成長する手法のひとつで、反応容器内に薄膜の構成元素を含む原料ガスを供給し、基板ウェハー上で原料ガスを分解・化学反応させることで基板上に薄膜を堆積させる方法です。高純度ダイヤモンド薄膜の作製に、この手法が用いられています。

(4) 電子スピン共鳴 (ESR: Electron Spin Resonance)

電子はスピンという小さな磁石のような特性を持ちます。そして電子スピンに対して外部から磁場が印加されると電子スピンは量子化されたエネルギー状態をとるようになり、そのエネルギー差はスピンの持つ磁気モーメントと磁場強度によって変化します。このエネルギー差に相当するマイクロ波を外部から照射すると電子スピンはマイクロ波を吸収し、量子化されたエネルギー間を遷移します。これを電子スピン共鳴と呼びます。ダイヤモンドでは不対電子をもつ不純物や欠陥に対して、その構造決定や濃度の定量に有効な分析手段になります。NV センタを磁場センサとして用いる場合、照射するマイクロ波の周波数を掃引し、電子スピン共鳴が観測される周波数を調べることで測定したい磁場の強度を評価します。

(5) ODMR (optically detected magnetic resonance: 光検出磁気共鳴)

電子スピンが ESR 遷移している状態を、電子スピンから放出される蛍光強度で検出する方法です。この方法は、ESR 遷移を起こす 2 つの電子スピン状態間で蛍光強度が異なる場合など電子スピンの特別な性質を持つ場合に使うことができます。高感度に信号検出できることが特徴です。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 電気・電子機能分野 ワイドギャップ半導体グループ 主席研究員 寺地徳之 (てらじ とくゆき)

URL: <http://www.nims.go.jp/diamond/teraji/>

国立大学法人 筑波大学名誉教授 磯谷 順一 (いそや じゅんいち)

URL: <https://www.tsukuba.ac.jp/>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立大学法人 筑波大学 広報室

〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

TEL: 029-853-2039, FAX: 029-853-2014

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp