

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月17日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14079

研究課題名(和文)ダイヤモンド表面近傍のNV中心と外部核スピン集団との量子コヒーレント結合

研究課題名(英文)Quantum coherent coupling between NV centers in diamond and nuclear spins

研究代表者

石川 豊史 (Ishikawa, Toyofumi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：00717746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：量子センシングによる原子スケールでの核スピン検出の実装において、ダイヤモンド中の窒素-空孔発光中心(NV中心)が強い関心を集めている。例えば、生体高分子のNMR構造解析などの応用に向けて、磁場検出感度を格段に向上するなどである。当研究課題は、NV中心と外部核スピン集団の量子コヒーレント結合を用いて核スピン検出の高速化、高効率化を目指した研究課題である。その成果として、NV中心に対して、その対称軸に平行に、核スピンとNV中心の共鳴周波数差と一致する周波数のマイクロ波を印加することで、マイクロ波振幅によって結合のオン・オフが可能な量子コヒーレント結合を提案するに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子センシングによる原子スケールでの核スピン検出は創薬分野だけでなく、プレジジョンメディシンや微量の病原体の早期発見の診断技術としても注目を集めている。しかし、その実用に向けては核スピン検出の高速化が、原理、デバイス、データ処理の様々な面から必要である。本研究課題は測定原理の視点から微小領域の核スピン検出の高速化を試みたものであり、その成果は核スピン検出の高効率化のための基礎となり得る。

研究成果の概要(英文)：Qubit-based sensors, called quantum sensors, have attracted considerable attention for their ultra-high sensitivity beyond conventional magnetic sensors. In particular, the spin state of a nitrogen-vacancy (NV) center in diamond has high spatial resolution in addition to high sensitivity. Therefore, it can detect a small amount of nuclear spins in a nanometer scale, realizing early diagnosis and precision medicine based on nano NMR. Here, we research improvement of the sensitivity of NV quantum sensors with quantum coherent coupling to nuclear spins. We propose parametric quantum coupling between NV centers and nuclear spins, which can control the coupling through microwave amplitude applied to NV centers. This coupling can be realized by the microwave, the direction of which is parallel to the NV symmetry axis and its frequency is matched to the difference between NV and nuclear-spin frequencies.

研究分野：量子情報処理

キーワード：量子センシング ダイヤモンド 量子情報処理 固体物性

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴 (NMR) の研究は、現在、医療・創薬・認知症予防への応用を視野に入れた原子スケールの構造解析 (nano NMR) の実現に向けて研究が進められている。その実現において注目されている手法の1つが、微弱な外部磁場に対する量子状態の位相変化を計測する方法 (量子センシング) である。量子情報処理の分野から派生した研究分野であり、近年の炭化ケイ素 (SiC) やダイヤモンドの品質向上に伴い、それらの固体材料中の発光中心が持つ電子スピンの、量子状態の位相への応答を利用した磁気計測が可能になってきた。特にダイヤモンドは、母体結晶の同位体制御技術の進展により、結晶中の核スピン(^{13}C ($I = 1/2$))からの電子スピンへの影響を抑制した、核スピンフリーな母体結晶環境を用意することができるため、量子センシングを原理とした核スピン検出の実現に適した材料として期待されている。その中でも、ダイヤモンド中の窒素-空孔中心 (NV 中心) が持つ電子スピンは、(1) 室温での量子状態制御、(2) 長い量子コヒーレンス時間 (量子状態の位相情報を損失するまでの時間)、(3) ナノスケールの空間分解能、という 3 つの特長から、理論上では数ナノメートル離れた単一核スピン検出が可能な領域まで到達している。しかし、通常、測定対象としてダイヤモンドの外部に配置した原子核スピン (外部核スピン) と NV 中心との相互作用は、NV 中心の位相緩和レートに比べて弱いので、従来のダイヤモンド量子センシングでは、外部核スピン量子状態の位相は NV 中心の量子状態には反映されない。そのため、核スピン分極の統計分散 (スピンノイズ) を、NV 中心の量子状態の統計平均から計測するのが主流となっている。この方法で単一プロトン核スピンを検出する場合、 10^5 回程度測定しないと SN 比が 1 に届かず、複数の原子種からなる測定対象のナノスケールでの構造解析には莫大な測定時間が要求される。

2. 研究の目的

核スピンからの磁場は NV 中心から離れるほど弱くなるため、NV 中心と測定対象となる核スピンとの距離を近づけることで、核スピンとの磁氣的相互作用を強くし、NV 中心による磁場検出の感度を向上させている。研究代表者は、この方針で単一核スピン検出を目指した研究を行っており [T. Ishikawa et al., *Nano Lett.* **12**, 2083 (2012)], ダイヤモンド表面近傍 (< 5 nm) に、コヒーレンス時間の長い高品質な NV 中心を作製することで、従来の NMR より 10 桁以上少ない濃度のプロトン核スピン検出に成功している [K. Ohashi, T. Ishikawa, et al., *Nano Lett.* **13**, 4733 (2013)]. こうした研究成果をもとに、研究代表者は、外部核スピンと NV 中心との距離を近づけて磁氣的相互作用を向上させることで、外部核スピンと NV 中心との間の量子状態をコヒーレントに制御できるほどに強い相互作用 (量子コヒーレント結合) を実現する着想に至った。これは、外部核スピンと NV 中心の 2 つの量子状態間の量子操作が可能であることを意味している。この量子操作を用いて、外部核スピンと NV 中心とのエンタングル状態を生成することで、NV 中心の量子状態から外部核スピン状態を測定 (射影測定) できるため、NV 中心の量子状態の統計平均を要求する従来の手法よりも遥かに測定時間が短くなる。さらに、この結合を用いて外部核スピンの量子状態を NV 中心に転写できるため、NV 中心ではなく核スピンのコヒーレンス時間に制限された量子センシングを実装できる。プロトンの場合、コヒーレンス時間は 1 - 10 s なので、従来の NV 量子センシングより格段に優れた周波数分解能 (~ 1 Hz) が期待される。このような量子コヒーレント結合による量子操作は、量子情報分野、特にイオントラップや超伝導量子ビットの分野ではすでにモジュール化されている手法である。しかし、量子センシング分野での実施例は数少なく、特に外部核スピンに対しての研究報告は成されていない。そこで本研究では、表面最近傍に高品質な NV 中心を作製する技術を用いて、外部核スピンと NV 中心の量子コヒーレント結合を実現し、その結合を利用した量子操作による超高感度核スピン検出の実現可能性を検証する。

3. 研究の方法

ダイヤモンド同位体制御技術とマイクロ波プラズマ化学気相成長法を用いて、核スピンフリーかつ高品質・低損傷なダイヤモンド薄膜の表面近くに NV 中心を作製する。この手法で作製された NV 中心は、コヒーレンス時間が長く、ダイヤモンドの外部に配置した核スピンとの相互作用が強いという特徴を持つ。この表面近傍の NV 中心に対して光検出磁気共鳴 (ODMR) 測定を行い、外部核スピン集団との量子コヒーレント結合に由来するスペクトル分裂 (反交差スペクトル) を観測することで、量子コヒーレント結合を実証する。この実証にあたり、(1) マイクロ波によって誘起された量子コヒーレント結合、(2) 固体核スピン集団との量子コヒーレント結合という研究課題に取り組んだ。

(1) マイクロ波による量子コヒーレント結合に関する研究

この研究課題に着手した結果、マイクロ波印加による NV 中心と核スピンとのパラメトリックなコヒーレント結合を用いた量子操作および核スピンの初期化を提案するに至った。

核スピンの高速な量子操作については NV 中心と核スピンとの超微細相互作用を介した手法が報告されており、両者の離調を小さくすることで核スピン量子操作の高速化を実現している [M. Chen, et al., *PRB* **92**, 020101(R) (2015)]. 一方、初期化については、基底状態もしくは励起状態の核スピンと NV 中心との反交差を利用した光励起による初期化が報告されている [M. Steiner, et al., *PRB* **81**, 035205 (2010).]. しかし、このような核スピンの量子操作の高速化なら

びに初期化は、反交差が起こる磁場の近傍でしか実現されず、量子操作の一環として利用するには、結合の ON-OFF がより容易な相互作用が要求される。この問題を解決するために、研究代表者は NV 中心の量子化軸に平行なマイクロ波を印加することで、その振幅によって ON-OFF が可能なコヒーレント相互作用を利用する着想を得た。加えて、このパラメトリックなコヒーレント結合は1つのマイクロ波で誘起されるので、当初の研究計画で検討していた2つマイクロ波によって誘起される量子コヒーレント結合よりも強い相互作用が期待される。研究期間においては、このパラメトリック結合を利用した、NV 中心と核スピンとの SWAP ゲートと、核スピンの初期化についてシミュレーションを行った。そのシミュレーション結果に基づいて、パラメトリック結合を実現するためのマイクロ波回路に関する研究を進めた。

(2) 固体核スピン集団との量子コヒーレント結合に関する研究

当初の計画では外部核スピン試料としてシリコンを蒸着し、²⁹Si 核スピン集団と NV 中心との量子コヒーレント結合を目指した。しかし、より磁気回転比の大きい核スピンでないこと、現状の NV 中心集団の濃度ならびにコヒーレンス時間では量子コヒーレント結合の実証は困難であることがわかったため、研究期間の2年目からは NMR 研究分野においてのプロトン標準試料である NaBH₄ 微粒子に着目して研究を進めた。まずは、微粒子を NV 中心集団付近に捕捉機能を付与したダイヤモンドデバイスを作製し、NV 中心集団のコヒーレンス時間などを評価した。

4. 研究成果

(1) マイクロ波による量子コヒーレント結合

シミュレーションでは、NV 中心と NV 中心を構成する窒素 ¹⁵N ($I = 1/2$) を仮定してパラメータを設定した。ハミルトニアンには NV 中心と核スピンとの超微細相互作用に、量子化軸に平行なマイクロ波と NV 中心との相互作用の項を加えている。演算子ベースのフロケ定理を利用して2次の平均ハミルトニアンを導出すると、パラメトリック結合 $J \propto g\Omega/\Delta$ (g : 超微細相互作用の強さ, Ω : マイクロ波振幅, Δ : NV 中心と核スピンの共鳴周波数の差) で記述される、マイクロ波振幅に依存したパラメトリック結合が生じることがわかった。なお、マイクロ波の周波数は離調 Δ と合わせている。図1は印加磁場 0.15 T, $\Omega/2\pi=50$ MHz, $T_2^*=10 \mu\text{s}$ とした場合の NV 中心と核スピンとの量子コヒーレント相互作用を利用した SWAP ゲートのシミュレーション結果を示している。このときのパラメトリック結合の強さは 40 kHz 程度であり、相互作用を大きくするには離調 Δ を小さくする、もしくはマイクロ波ドライブパワーを強くすることがわかった。

図2はパラメトリック相互作用を用いた核スピン状態の初期化に関するシミュレーションである。パラメトリック結合の強さによって初期化に必要な時間が変化することを示している。核スピンの初期化という点からみて、より強いパラメトリック結合が初期化には有利であり、パラメトリック結合の実現にはマイクロ波を強く印加するためのマイクロ波回路が必要であることがわかった。また、図3は照射時間をマイクロ波の 100 μs とした場合のマイクロ波ドライブの印加方向と NV 中心の対称軸 <111> 方向とのずれの影響を示したシミュレーション結果である。核スピンをより初期化するためには NV 中心の対称軸とマイクロ波の印加方向が平行である必要があり、強いマイクロ波ドライブを印加する場合には NV 中心の対称軸に正確に合わせる必要があることが一連のシミュレーションによって示唆された。

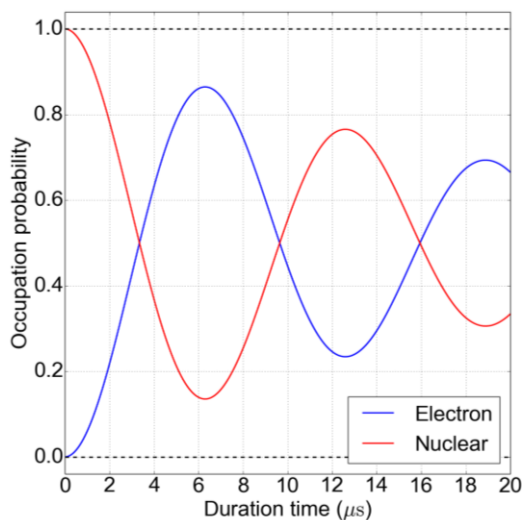


図1: マイクロ波誘起されたパラメトリック結合による SWAP ゲート。

相互作用を大きくするには離調 Δ を小さくする、もしくはマイクロ波ドライブパワーを強くすることがわかった。

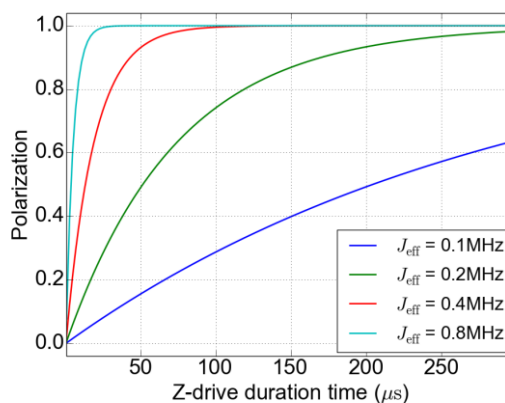


図2: マイクロ波誘起されたパラメトリック結合による初期化。

以上のシミュレーションの結果から、マイクロ波誘起によるパラメトリック結合を実現するためには、マイクロ波の印加方向を正確に制御し、できる限り強いマイクロ波ドライブを印加できることが望ましい。後者については印加するマイクロ波パワーを大きくする、もしくは共振器を作製することで対応することが可能だが、前者のマイクロ波印加方向を正確に制御する技術については、NV 中心を利用した量子情報処理分野では着目されていなかった。通常、NV 中心を用いた研究で利用するマイクロ波印加用のアンテナはループアンテナやプリント基板上に描画したスプリットリング共振器を利用していることが多く、ダイヤモンド基板面に垂直な方向にマイクロ波が印加される。しかし、当研究で使用しているダイヤモンド基板は(100)面であり、面方向と NV 中心の対称軸は一致していないために、従来のマイクロ波回路に加えて、マイクロ波印加の方向制御を正確に行う機能を追加する必要がある。この点に着目し、研究代表者は現在、結合ストリップラインの偶モード、奇モードを利用した印加方向制御に挑戦している。

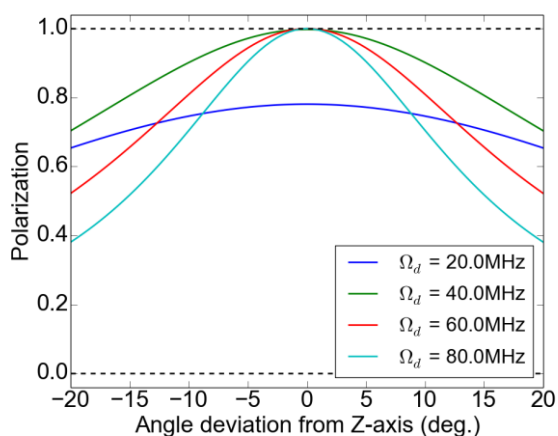


図 3：マイクロ波印加方向の NV 中心対称軸からのずれとパラメトリック結合を用いた初期化との関係。

(2) 固体核スピン集団との量子コヒーレント結合に関する研究

図 4 は NaBH_4 微粒子を NV 中心集団近傍に捕捉するためのダイヤモンドデバイスである。研究代表者の研究成果を用いて [H. Watanabe, T. Ishikawa, et al., IEEE Trans. Nanotechnol. **15**, 614 (2016)], ダイヤモンド表面に直径 $\sim\mu\text{m}$ のマイクロウェルアレイを作製した。その後、マイクロ波プラズマ CVD 法を用いて、窒素ガスを導入しながら同位体制御 ^{12}C ダイヤモンド薄膜を成膜することで、図 4 の発光マッピング像で示すように、ウェルの円筒壁面に NV 中心集団を作製することに成功した。このとき NV 中心の濃度は $7 \times 10^{14}/\text{cm}^3$, $T_2 = 46.2 \mu\text{s}$ であった。この NV 中心集団に関して CPMG シーケンスで複数の π パルスを照射すると $\sim 1 \text{ms}$ のコヒーレンス時間に到達した。またこの試料を用いた数 nT の交流磁場信号の測定に成功しており、次のステップとしてこの試料を用いた外部核スピン集団の観測を試みているところである。

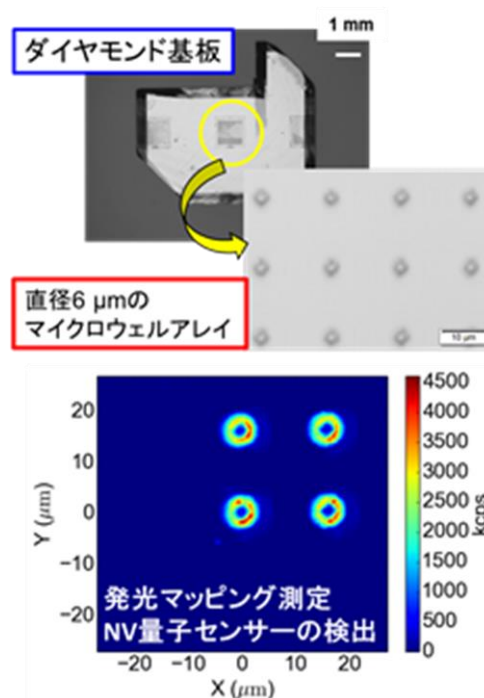


図 4：マイクロウェルアレイとウェルの円筒壁面に作製した NV 中心集団の発光マッピング像。

本研究課題は外部核スピン集団と NV 中心集団との量子コヒーレント結合に関する基礎研究に関わるものである。研究期間内では、外部核スピン集団との量子コヒーレント結合の実測には至らなかったが、その原因を解明するうえで、より優れたコヒーレント結合に関する知見やマイクロ波回路の方向制御の重要性を発見した。加えて、ダイヤモンドデバイス作製技術においても大きな進展があり、外部核スピン集団だけでなく、生体細胞や固体微粒子といった量子センシングの基礎学術を進展させる重要な成果を得た。今回の研究課題を基盤にし、量子センシング測定の高効率化の研究を引き続き進めていく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. **Toyofumi Ishikawa**, Akio Yoshizawa, Yasunori Mawatari, Hideyuki Watanabe, and Satoshi Kashiwaya, "Influence of Dynamical Decoupling Sequences with Finite-Width Pulses on Quantum Sensing for AC Magnetometry," *Physical Review Applied*, 査読有, Vol.10, 2018, 054059.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.054059>.

2. **Toyofumi Ishikawa**, Akio Yoshizawa, Yasunori Mawatari, Hideyuki Watanabe, and Satoshi Kashiwaya, "Detection of the phase shift of an alternating-current magnetic field by quantum sensing with multiple-pulse decoupling sequences," arXiv:1808.03784, 査読無, 2018.

<https://arxiv.org/abs/1808.03784>

〔学会発表〕(計8件)

- ① **石川 豊史(産総研)**, 吉澤 明男 (産総研), 柏谷聡 (名古屋大), 馬渡 康徳 (産総研), 渡邊 幸志 (産総研), 「ダイヤモンド NV 量子センサーを用いた交流磁場位相測定」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2019 年 3 月。
- ② **石川 豊史(産総研)**, 吉澤 明男 (産総研), 柏谷聡 (名古屋大), 馬渡 康徳 (産総研), 渡邊 幸志 (産総研), 「NV 中心集団を用いた核スピン検出における信号雑音比」, 第 32 回ダイヤモンドシンポジウム, 電気通信大学, 2018 年 11 月。
- ③ 吉澤 明男 (産総研), **石川 豊史(産総研)**, 柏谷聡 (名古屋大), 馬渡 康徳 (産総研), 渡邊 幸志 (産総研), 「ダイヤモンド窒素空孔中心単一光子源に対する液浸用オイル自家蛍光の影響」, 第 32 回ダイヤモンドシンポジウム, 電気通信大学, 2018 年 11 月。
- ④ **石川 豊史(産総研)**, 吉澤 明男 (産総研), 柏谷聡 (名古屋大), 馬渡 康徳 (産総研), 渡邊 幸志 (産総研), 「ダイヤモンド NV 中心を用いた交流磁場測定における有限パルス幅の影響」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月。
- ⑤ 吉澤 明男 (産総研), **石川 豊史(産総研)**, 柏谷聡 (名古屋大), 馬渡 康徳 (産総研), 渡邊 幸志 (産総研), 「ダイヤモンド単一 NV 中心強度相関測定時のシリコン APD 光子検出器発光」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月。
- ⑥ **石川 豊史(産総研)**, 吉澤 明男 (産総研), 柏谷聡 (名古屋大), 馬渡 康徳 (産総研), 渡邊 幸志 (産総研), 「NV 量子センシングによるデスクトップ型 NMR 装置を用いたプロトン核スピン検出」, 第 31 回ダイヤモンドシンポジウム, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2017 年 11 月。
- ⑦ **石川 豊史(産総研)**, 吉澤 明男 (産総研), 柏谷聡 (名古屋大), 馬渡 康徳 (産総研), 渡邊 幸志 (産総研), 「ダイヤモンド NV 量子センシングによるデスクトップ型 NMR 装置」, 理研-産総研第 3 回量子技術イノベーションコアワークショップ, 秋葉原 UDX シアター, 2017 年 11 月。
- ⑧ **石川 豊史(産総研)**, 吉澤 明男 (産総研), 柏谷聡 (名古屋大), 馬渡 康徳 (産総研), 渡邊 幸志 (産総研), 「窒素-空孔中心と核スピンとのマイクロ波によるパラメトリック結合」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: センサ装置

発明者: 渡邊幸志 (産総研), 柏谷聡 (産総研), 吉澤明男 (産総研), 馬渡康徳 (産総研), 石川豊史 (産総研), 櫻井竜也 (昭和オプトロニクス), 伊藤公平 (慶應大学)

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所ほか

種類: 特許

番号: 特許願 2018-22459

出願年: 2018 年

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者：なし
(2)研究協力者：なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。