

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K13866

研究課題名（和文）ダイヤモンド表面にナノ量子センサーを自由に配置・測定する手法の開発

研究課題名（英文）Development of a method to generate and measure nano quantum sensors on diamond surfaces

研究代表者

林 寛 (Hayashi, Kan)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・助教

研究者番号：50826691

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題ではフェムト秒レーザーによる光波長分解能以下の加工とダイヤモンド再成長技術を用いた「表面NVセンターをナノスケール分解能で作製する技術開発」を目指した。その結果、フェムト秒レーザーを用いる事で深さ0.2 nm、幅400 nmの加工、ナノスケールのダイヤモンド粒子中にNVセンター生成の2つが可能となった。また、Niナノ粒子を用いる事で幅30 nmのライン加工が可能であり、本手法を上記手法に組み合わせる事でさらなる加工分解能を達成できる可能性も示唆した。また、気相化学成長法を用いる事でダイヤモンド(111)状にNVセンターの蛍光が非常に少ないダイヤモンド層を成膜する技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フェムト秒レーザーによる加工手法において、これまでダイヤモンド表面の100 nm領域のみを選択的に、1バイレイヤー深さで剥がす技術はこれまで存在せず、他の加工と比べても特に深さ方向においてはダイヤモンド(111)表面における最小単位での加工分解能を達成した。また、Niによる加工においては、これまで明らかとされていなかったナノスケールでのNiのダイヤモンドエッチング挙動を明らかにするとともに、ダイヤモンド表面においてはじめて1次元ピットの生成を可能とした。これらの成果は今後のダイヤモンド半導体や量子デバイスの発展に欠かせないナノ局所ドーピング手法の開発に繋がる重要な一歩となった。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to fabricate surface NV centers with nanoscale resolution using femtosecond laser and diamond lateral growth technique. As a result, the femtosecond laser can be used for processing with a depth of 0.2 nm and a width of 400 nm, and for the generation of NV centers in diamond nanoparticles. In addition, by using Ni nanoparticles, line etching with a width of 30 nm is possible. We have also developed a technique for diamond layers growth with very low NV center fluorescence on diamond (111) by using lateral growth technique.

研究分野：ワイドバンドギャップ半導体

キーワード：ダイヤモンド 窒素-空孔ペア 量子センサ レーザー加工 炭素固溶反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の量子科学技術の発展は目覚ましく、量子情報処理デバイスや生体内量子センサーなどの社会実装を目指し精力的に研究されている。このような研究の中で、ダイヤモンド中の窒素-空孔欠陥(NV センター) が注目されており、量子シミュレータやナノ NMR への応用研究が精力的に行われている。このようなデバイスの開発には、NV センターの電子スピンと測定対象の核スピン等との強い相互作用が必要となる。このため、NV センターの電子スピンと相互作用対象の距離を近づける必要があり、ダイヤモンド表面に NV センターがあることが望ましいが、ナノメートル単位での位置精度はまだ確立していない。このことから「いかにしてナノスケール領域の狙った位置に NV センターを作製するか？」が課題となる。本研究課題では上記課題の解決手法の確立を目指し、フェムト秒レーザーに着目した。フェムト秒レーザーを用いたダイヤモンド加工では、集光された箇所のみ加工されるため、結晶構造に余計なダメージを生むことはなく、狙った部分のみの結晶構造を制御する事が出来る。または多光子励起過程による波長分解能以下の加工も可能となる。本研究では、フェムト秒レーザーを用いてダイヤモンド表面局所部分を加工し、加工部分に新規ダイヤモンド層を再成長[1]させることにより表面 NV センターをナノスケール分解能で作製する技術開発を目指した。また、当初の目的では作製した表面 NV センターを最終的に走査型トンネル顕微鏡により測定する予定であったが、NV センターを作製するダイヤモンド基板の準備に課題が生じたため、そこまでは達成できなかった。本課題については項目 3 以降に説明する。

2. 研究の目的

上記技術開発のためには、ナノスケールでのダイヤモンド表面加工法の確立が必要である。そのため、「ダイヤモンド表面をナノスケールで加工する」技術開発を最初の目的として研究を行った。また、作成した加工部に気相化学成長法(CVD)によりダイヤモンド層を再成長する事が可能であるかを確認した。

3. 研究の方法

本研究の目的であるダイヤモンド加工法として、本研究当初は フェムト秒レーザーを用いた加工法を選んだ。また、上記手法で生成されたダイヤモンド加工部に対して、CVD 成長による再成長実験も行った。当初の研究手法として STM 探針などの金属先鋭構造にレーザーを照射する事により発生する近接場を用いた加工法を提案していた。研究を進めるにつれて、金属の中でも特に Ni が炭素を固溶しやすい事を知り、②ダイヤモンド加工に用いる先鋭構造材料として Ni を使用できるか検証を行った。上記ではダイヤモンド基板に対して加工と再成長を行う事でトップダウン的に NV センターを作りこむ手法であったが、ボトムアップ的に NV センターを配置する手法開発の一環として ナノダイヤモンドへの NV センター作製の研究を行った。ナノダイヤモンド中に NV センターを自由自在に作製する事が可能となれば、NV センターを作製したナノダイヤモンドを配置する事で「様々な素材に NV センターを並べる事が出来る」と考え、この手法に着手した。上記から NV センターの作製までの技術開発はおおむね達成された。しかし、作製した NV センターを測定するためには、その NV センターを判別する必要があり、そのためには NV センターの存在しないダイヤモンド基板を準備する必要がある。当初の予定では該当基板を購入する予定であったが、世界情勢の影響を受け購入が叶わなかった。そのため、気相化学成長法の条件を精査する事で、通常の成長法に比べ NV センターの存在しないダイヤモンド基板の作製も行った。次項目では主に、②、に関して説明する。なお、加工部などの表面形態測定には主に原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。

4. 研究成果

フェムト秒レーザーを用いたダイヤモンド表面加工

本実験を行うにあたって、集光系からダイヤモンド表面までの距離を精密に測定・制御する必要がある。そこで CW レーザーの反射光強度を共焦点顕微鏡で測定する自作のレーザー顕微鏡を、フェムト秒レーザーと同光軸に設置する事で加工時のダイヤモンドと対物レンズの相対距離を測定した。またダイヤモンド-対物レンズ距離はピエゾステージ(0.1 nm 分解能)を用いて制御した。上記レーザー顕微鏡を用いて試料面の傾きを測定し、ゴニオ stage で補正を行った。

作製した装置を用いて、ダイヤモンド表面を加工した。この時、ダイヤモンド試料として、表

面が原子レベルで平坦な試料をラテラル成長法を用いて準備した[1]。また、フェムト秒レーザー照射回数は本実験では全て1回とする。フェムト秒レーザーを照射後、加工部周辺に生成されたグラファイトなどを除去するために混酸(硫酸/硝酸(3:1))にて洗浄した。

フェムト秒レーザーを照射した結果を図1(a)に示す。レーザーエネルギーと照射位置を精密に制御する事で、ダイヤモンド表面に高さ为数オングストロームの凸構造が生成される事が分かった。凸構造が生成された事は、レーザー照射位置の結晶構造が局所的に崩れたことを表しており、凸構造の体積変化から密度を見積もると約 1.4 g/cm^3 となる事から sp^2 を多く含むアモルファスカーボンであることを示唆された。この事から、フェムト秒レーザー照射によりダイヤモンドを局所的に比較的低高度の物質に変換できたと考えられる。しかし、このままでは穴ではないため、[2]の手法でダイヤモンド層を再成長できない。そこで、弱いエッチングを行う事で凸構造部分が選択的に加工できると考え、水素プラズマ処理を行った。その結果、凸構造部が三角形のピット構造にエッチングされることが分かった(図1(b))。生成されたピットは幅: ~150 nm, 深さ: 約2 であり、驚くべきことにその深さはダイヤモンド(111)面におけるバイレイヤー高さに相当する。つまり、フェムト秒レーザーと水素プラズマ処理を組み合わせる事により、ダイヤモンド(111)面の数100 nm領域のみを1層ずつ剥がすことが可能となった。また、ピットの構造が三角形であるのはダイヤモンド結晶構造を反映した結果であることから、加工部周辺の結晶歪み等のダメージを最小限に抑える事が出来たと考えられる。最後に、このピットに対してCVD成長を行った所、綺麗に原子レベルで平坦な面に戻すことが出来た(図1(c))。この事から上記手法で作製したピットは再成長により埋め込むことが出来る事が明らかとなった。

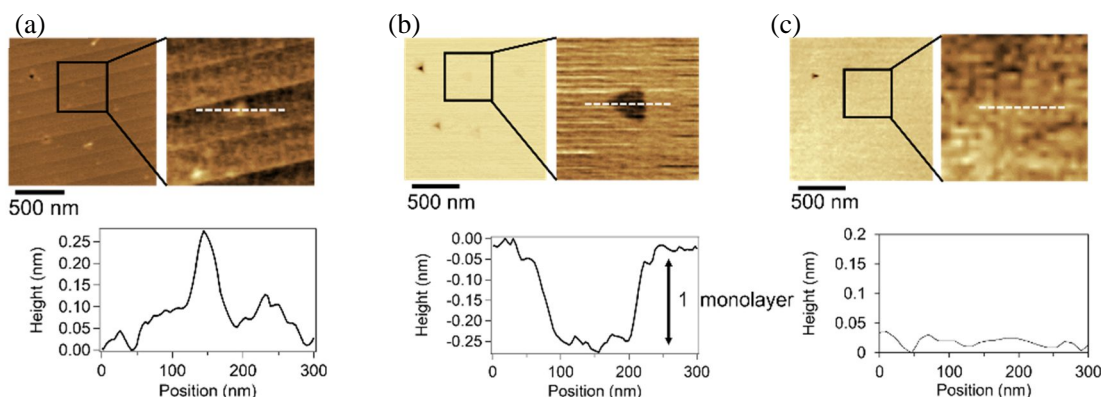


図1:(a)フェムト秒レーザー照射後、(b)水素プラズマ後、
(c)埋め込み成長後のダイヤモンド表面 AFM 像

上記の事から、本成果により、ダイヤモンド表面の幅 ~100 nm の範囲をバイレイヤー深さで選択的に加工し、再成長させる技術を確認した。本手法を NV センターの存在しない原子平坦ダイヤモンド基板に対して適応する事で、ダイヤモンド表面にのみ NV センターを約 100 nm 間隔で配列する技術開発が期待できる。

②Ni ナノ粒子を用いた原子平坦ダイヤモンド(111)面の1次元加工[3]

の手法では深さ1バイレイヤー(2)という微細な加工が可能であったが、加工幅が約 100 nm であった。対して NV センター同士のエンタングルメントを考えると、約 30 nm 間隔で NV センターを配列する必要があるため[3]、加工幅を更に改善することが望まれる。本研究では当初、手法 に金属構造を組み合わせる事による改善を提案していた。この時、金属として何を用いるかが重要となる。これに対して、近年 Ni の炭素固溶反応を用いた新たなダイヤモンド加工法が盛んに研究されており、この手法では Ni がダイヤモンドに接触している部分のみが加工されるため、フェムト秒レーザーと同様に加工部周辺の結晶ダメージを抑制できると考えられる。このような Ni ナノ構造を組み合わせる事で、さらなる加工分解能が望めると考えた。しかし、Ni のダイヤモンド加工時におけるナノスケールでの挙動は良く分かっておらず、また実際にナノスケールの加工が可能であるかも明らかではなかった。

そこで本研究では、原子平坦ダイヤモンド上にナノスケールの Ni particles を作製し、そのエッチング挙動の調査を行った。原子平坦ダイヤモンド上に Ni を(10, 3, 1 nm)蒸着した試料を準備し、それぞれの試料を H_2/Ar (4%)の雰囲気中で 800 5min アニールした。アニール後のダイヤモンド上 Ni の表面形状を図2に示す。

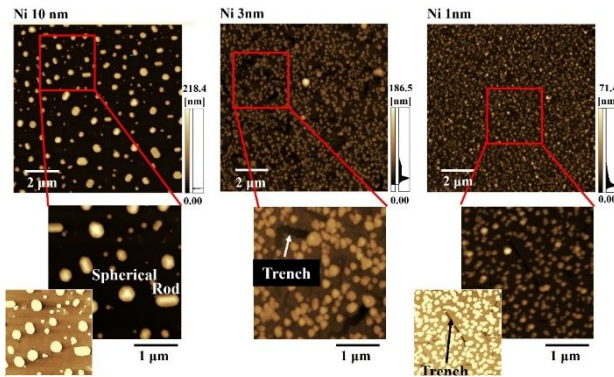


図 2: 原子平坦ダイヤモンド上 Ni 蒸着膜の
800 °C, 5 min アニール後の表面形態

Ni (3nm)では 30~100 nm の粒子又は六角形へ、また Ni (1 nm)では粒径 10~80 nm の粒子状に変化した。さらに、Ni (3, 1 nm)の結果では粒子形状とは別に直線状のトレンチ構造が見て取れる。このことから、すでに Ni の炭素固溶反応が生じている事が示唆される。

炭素固溶反応によるエッチング形状を比較するため、Ni を熱混酸洗浄した後に表面形態を AFM により測定した(図 3)。

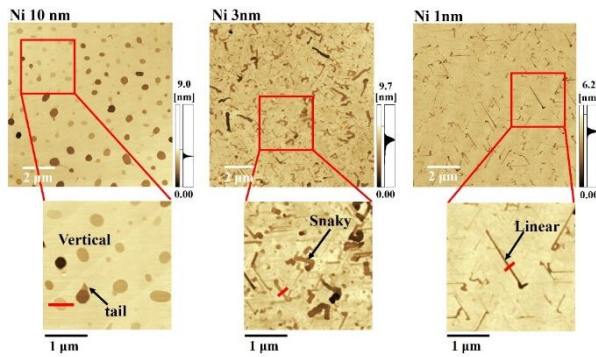


図 3:原子平坦ダイヤモンド上 Ni 蒸着膜の
800 °C, 5 min アニール後のエッチング形面図

Ni (10 nm)の結果では、Ni が凝集する事で高さ 150~220 nm の棒状(rod)のアイランドが生成された。アイランドの方向には異方性があり、またアイランド上面が三角形又は六角形(spherical)になっている物が多数見受けられる。この要因として、ダイヤモンド結晶と Ni 結晶の格子定数の差は約 1.4 %と殆どズレがないため、800 °C にアニールする事により Ni がダイヤモンド(111)上でエピタキシャルに配列したことが考えられる。このような結晶性が確認できた事から、ダイヤモンド-Ni 界面にグラファイトやアモルファスカーボン等が生成されなかった事が分かり、結晶学的に非常に綺麗な界面が生成されている事が分かる。また、

図 2 と図 3 の測定位置は、Ni (3 nm)の結果を除きはほぼ同じ位置を測定した(赤枠など)。Ni (10nm)の結果は、凝集した Ni ナノ粒子がダイヤモンド面垂直下方にエッチングしたことを示している(vertical)。また、幾つかのエッチング形状には尾のような形状(tail)が形成されおり、Ni が凝集する途中ですでに炭素固溶反応が生じている事が示唆される。一方、Ni (3 nm) および (1 nm)の結果は、線状のトレンチ(Linear)が形成されたことを示しており、これらの方向の数は 3 つに限られていた。さらに、Ni (3 nm)では蛇行したトレンチが観察された(snaky)。上記の事から 800 °C で 5 min アニールを行った場合、Ni の厚さが

薄くなるにつれて、エッチング形状は徐々に vertical、Snaky、Linear と変化する事が分かり、Ni 蒸着膜が(1 nm)以下ではほぼすべてのエッチング形状が Linear になることが分かった。また、Linear 形状のエッチングは 3 つの異なる方向に向いており、その角度はほぼ 60 °であった。これはダイヤモンド(111)結晶の 3 重対称性を反映していることを示しているこの事から上記で得られた Linear 形状のエッチングは $\langle\bar{1}2\bar{1}\rangle$ 、 $\langle 2\bar{1}\bar{1}\rangle$ 、 $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ 方向を向いた 1 次元ピットであると結論づけられる。

最後に、さらなる極小加工を狙い、Ni(1 nm)蒸着膜に対して 750 °C, 5 min のアニールを行った。その結果、幅 30 nm の 1 次元ピットが生成可能となった。このエッチング幅は 従来の手法で得られた幅よりも小さく、また NV センターのエンタングルメントに必要な感覚と同等である。このことから、例えばアニール時間や温度などをさらに精密に制御する事で、従来の手法を超えた分解能での加工が可能となる事が示唆された。この手法はフェムト秒レーザーなどの高価な装置を使用しないため、従来の手法よりも安価にダイヤモンドを精密加工できる点も大きな利点である。

NV センターの存在しないダイヤモンド(111)基板の作製

上記の通り、NV 中心は蛍光により計測を行うため、NV 中心を配置するための基板は一切光らない「蛍光フリーダイヤモンド」であることが必須である。また、本研究手法である再成長による NV センター配置を行うためにはダイヤモンド(111)基板上に蛍光フリーダイヤモンド層を生成する必要がある。この時、最も問題になるのは成膜時に生成される「望まれない NV センター」であるため、成膜時の窒素ガス混入に着目した。実験を進めるにあたり窒素ガス侵入経路として、

試料自体に含まれる窒素不純物と ダイヤモンド成膜室に残存する窒素ガスの 2 つが主に存在している事がわかった。この事から、 に対し本成長前に基板を窒素不純物の少ないダイヤモンドでコートすることで(二段階成長法)、 に対し成長圧力を増加させ残存窒素ガス比率を下げることで対策を行なった。本実験では 1b 型ダイヤモンド(111)基板(オフ角 4°)を使用し、マイクロ波プラズマ CVD 法によりダイヤモンド層を成膜した。表 1 に成長条件を示す。二段階成長の有用性を調査するために、1 段階目の成長時間を 8 時間の試料(試料)と、1 時間の試料(試料)を作製した。また成長圧力の効果を調べるために、45 kPa での成膜も行った(試料)。作製した試料の成膜層はラマン分光装置によって NV センター蛍光スペクトルを測定し、それぞれの比較を行った。

成長条件	試料	試料	試料
圧力[kPa]	30	30	45
成長時間(1 段階目)	8 h	1 h	1 h
成長時間(2 段階目)	8 h	12 h	12 h

表 1: それぞれの試料の成長条件

図 4 に試料 ~ の蛍光スペクトルを示す。波長 630~730nm の NV センターの存在を表す波形のピーク値が、試料 、 、 の順に減少することが分かった。このことから今回行った二段階成長法と成長圧力制御が成膜層の NV センター生成を軽減することが分かり、ダイヤモンド(111)基板上への蛍光フリーダイヤモンド層の作製に有効な手段であることが明らかとなった。本結果を踏まえて、

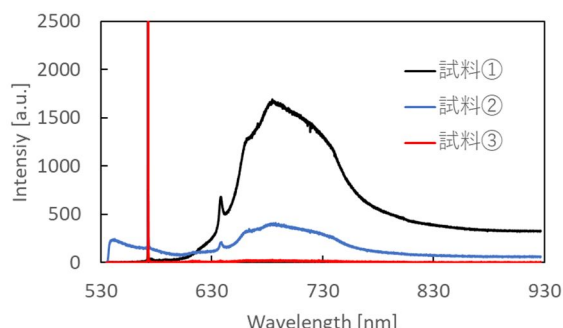


図 4: 試料 ~ の蛍光スペクトル

一般的に市販されている 1b 型ダイヤモンド(111)基板を用いる事でも蛍光フリーダイヤモンド基板が生成できる可能性が示唆された。今後は、本結果を踏まえて蛍光フリーな原子平坦ダイヤモンド表面を作製し、本成果で得られた加工手段を適応する事で NV センター配列を狙う。

< 引用文献 >

K. Kobayashiet. Al.,, Selectively buried growth of heavily B doped diamond layers with step-free surfaces in N doped diamond (111) by homoepitaxial lateral growth, Diam. Relat. Mater. 593 (2022) 153340.

② N. Tokuda et. al., Atomically flat diamond (111) surface formation by homoepitaxial lateral growth, Diam. Relat. Mater. 17, (2008) 1051-1054.

K. Hayashi, K. Kobayashi, M. Katayama, Y. Kaneko, K. Ichikawa, T. Yoshikawa, T. Matsumoto, T. Inokuma, S. Yamasaki, N. Tokuda, submitted.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 根本 雅也、林 寛、蘇 梓傑、藤原 正規、森岡 直也、金光 義彦、水落 憲和
2. 発表標題 フェムト秒レーザー照射によるナノダイヤモンド中の窒素-空孔中心の作製
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 NV中心作製方法およびダイヤモンド粒子の製造方法	発明者 水落憲和、藤原正規、 林寛、蘇梓傑、森岡 直也、金光義彦	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2024-031271	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 加工装置、加工方法	発明者 廣理英基、金光義彦、 林寛、水落憲和、森下 弘樹、西川哲理	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-82425	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------