

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25886009

研究課題名(和文)ダイヤモンド窒素中心の電気的磁気共鳴を利用した磁気センサーの実現

研究課題名(英文) Experimental demonstration of magnetometry using electrically detected magnetic resonance in nitrogen centers in diamond

研究代表者

森下 弘樹 (MORISHITA, HIROKI)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：20701600

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンド中の不純物を用いた磁気センサーの実現のために、次の3つ研究を行った。(1) 窒素中心の電気的磁気共鳴検出を目指し、装置構築を行った。その結果、窒素中心の検出は成功しなかったが、炭素空孔の検出に成功した。(2) 窒素中心の成長原理解明のために、窒素空孔中心の軸方向制御を行った。(111)ダイヤモンド基板上に成膜したダイヤモンド中の窒素空孔中心が[111]方向に揃っていることを発見し、その成長原理解明した。(3)ダイヤモンド中の不純物と伝導電子との相互作用を解明するために、スピン注入の研究を行った。ダイヤモンド上にニッケル・鉄合金を成膜し、逆スピンホール電圧の検出に成功した。

研究成果の概要(英文)：This study is to perform following three experiments for realization of magnetometry using defects in diamond. (1) We made an electrically detected magnetic resonance system for the realization of the magnetometry. We have not detected electron spins in nitrogen centers but carbon vacancies in diamond. (2) We demonstrated the control of orientations of nitrogen-vacancies in diamond to understand the crystal grown mechanism of diamond crystal doped with nitrogen. We have demonstrated more than 99 % of the NV centers have been aligned along the [111]-axis using a chemical-vapor deposited diamond thin film on a (111)diamond substrate. We also clarified the grown mechanism. (3) We demonstrated the spin-injection into diamond to understand the interaction between impurities in diamond and conduction electrons. We deposited a nickel-iron layer on a diamond substrate, and we have observed the inverse spin-Hall voltage in such a sample.

研究分野：ナノ構造物理

キーワード：ダイヤモンド半導体 電気的磁気共鳴検出 磁気センサー

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド常磁性中心のうち窒素空孔複合中心(NV 中心)は室温で単一のスピンを制御でき、これは固体では現状、NV 中心のみで可能である。この卓越した優位性を生かし、量子情報処理や単一光子源[Science 320, 326 (2008), Nat. Photo. 6, 299 (2012)],そして電界・磁場センサーとして広く研究されている[Nat. Phys. 7, 259 (2011), Science 339, 561 (2013)].特に、磁場センサーにおいては、生体中の核スピンの状態検出もされている[Nature 496, 486 (2013)].しかし、このNV 中心の研究では光検出によりスピンの状態を検出しているが、応用上重要な電氣的な検出が現状では不可能であるという欠点があった。そのため本研究では電氣的な検出が可能であるダイヤモンド中の窒素(P1 中心:置換配置型)に注目した。ダイヤモンド中の窒素は、結晶中に非常に取り込まれやすい不純物(常磁性中心)のため試料作成過程が単純で、これは将来の応用の観点からも重要である。さらに、スピンの状態を電氣的に検出するシステムは、微細加工が容易なためデバイス作製過程を単純化することができる。そこで本研究では、この窒素中心のスピンの状態を電氣的磁気共鳴検出(EDMR)を目指す。さらに、磁気共鳴の電氣的検出を利用した磁気センサーとしての応用が考えられ、その実演を計画している。

### 2. 研究の目的

本研究ではダイヤモンド中の窒素中心のスピンの状態の電氣的な検出に挑戦し、磁気共鳴現象を利用した磁気センサーの実現を目指す。本研究ではまず、電氣的磁気共鳴(EDMR)装置の構築を行う。その後、ダイヤモンド中の窒素不純物の EDMR 測定を行う。EDMR 法は磁気共鳴によって変化する基板中を流れる電荷の量を測定する方法である。EDMR 法を用いてダイヤモンド中の窒素中心のスピンの状態と電荷の相互作用を明らかにすることができ、スピンの状態を利用して電荷の流れを制御することができる。さらにこの EDMR 法は、電氣的な窒素中心の制御も可能になる。その応用として、ダイヤモンド窒素常磁性中心の磁気共鳴現象を利用した磁気センサーの実現を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電氣的磁気共鳴(EDMR)測定系の構築ならびの窒素不純物の EDMR 測定

本研究では、まず EDMR 測定系の構築を行った。EDMR 装置は、研究室の既存設備である Bruker 社の E500 X-band 電子常磁性共鳴装置を利用した。この E500 は、磁気共鳴を起こすために必要な電磁波照射システムと磁場を掃引しながら電気伝導の読み取るための内部

ロックイン装置を利用した。EDMR 信号は、電磁波をサンプルに照射し、磁場を掃引しながらサンプルの電気伝導の変化をロックイン検出することで得られる。この時のロックインの参照信号には、磁場変調に用いた周波数を利用した。また、サンプルに定電圧を印加し、サンプルと測定系のインピーダンス調整を行う回路を自作した。

次に、窒素ドーパされたダイヤモンド基板、リンドーパされたダイヤモンド薄膜を成長した窒素ドーパダイヤモンド基板、そして窒素イオン注入を行ったダイヤモンド基板を用意し、その EDMR 測定を行った。特に、リンドーパされたダイヤモンド薄膜を成長した窒素ドーパダイヤモンド基板は、過去に報告されているダイヤモンド中の窒素の EDMR 信号が観測されたサンプルと同様のサンプルである

[Phys. Stat. Sol. (a) 193, 434 (2002)].

#### (2) ダイヤモンド中の窒素空孔(NV)欠陥軸制御

次に、NV 中心の軸方向制御を行った。これは、今後窒素磁気センサーを実現するに当たって、2つの応用が期待される。1つ目は、この NV 中心の 1 軸方向制御によって、窒素中心の成長制御も今後期待される。2つ目は、この NV 中心の物性を調べておくことによって、窒素磁気センサーの結晶品質の劣化検査に用いることが出来る。そのため、この NV 中心の磁気方向制御が重要になる。ダイヤモンド中の NV 中心は、室温で単一の電子スピン・核スピンの検出を目指した磁気センサーの実現に向けて、広く研究が行われている。本研究は、NV 中心の集団を利用した磁気センサーの実現に向けた研究である。集団の NV 中心は、ダイヤモンド結晶中で、[111]、[1-1-1]、[-11-1]、[-1-11]方向にランダムに配向する。そのため、磁気センサーとしては、1/4 の NV 中心しか使えない。そこで、すべての NV 中心を 1 軸方向に向かわせることが、感度向上に繋がる。そして、その成長メカニズムを明らかにすることによって、窒素中心を含むダイヤモンド半導体の成長原理の解明に繋がることを期待される。そこで、本測定では、(111)基板に化学気相成長(CVD)成長中に作ったアンサンプル NV 中心を用意した。この基板の磁気共鳴スペクトルを解析することで、印加磁場との角度を測定することが出来る。NV 中心は、(111)方向を向くことが分かっているため、磁場を[111]方向に印加し、磁気共鳴によって[111]方向を向いている NV 中心とそれ以外の方向を向いている NV 中心を区別した。

#### (3) ダイヤモンド上 NiFe 合金中の逆スピンホール電圧測定

最後に、ダイヤモンド半導体中へスピン注入の研究を行った。ダイヤモンド半導体中にスピン注入の研究は、不純物との相互作用を明らかにすることに繋がる。そのため、電子

スピンとの影響を明らかにすることが出来る。

そもそもダイヤモンド半導体は、室温下で不純物スピンの、1 ミリ秒を超える位相緩和時間を持つため、半導体スピントロニクスに向けた有用な物質である。そのため、このスピントロニクスの実現のためには、ダイヤモンド中にスピン注入を実現する必要がある。このスピン注入(スピン流生成)が実現すると、逆スピンホール電圧が観測される。この逆スピンホール電圧は、スピン流が物質中に生成され、それがスピン軌道相互作用によって散乱された結果観測される起電力である。ダイヤモンドは、IV 族半導体の中で一番弱いスピン軌道相互作用を持つために、逆スピンホール電圧は小さいと予想される。そのため、この起電力を検出することは、ダイヤモンド半導体を用いたスピントロニクスデバイスの実現のための課題である。そこで本研究では、ダイヤモンド上に NiFe を成膜し、そのサンプルからの逆スピンホール電圧の検出を行った。

本測定では、一番ドーピングが高く、電導度が高いボロンがドーピングされた p 型ダイヤモンド基板を用意した。この基板に、チタン薄膜を蒸着し、熱処理によってオーミック電極を作成し、強磁性薄膜のニッケル・鉄 (NiFe) 合金を成膜した。これらの電極の電流電圧測定を行い、電極がオーミック性を持つことを確認した。次に、この NiFe 薄膜の強磁性共鳴測定を室温で行った。そして、この共鳴磁場下での起電力測定を室温で行った。測定には、電圧アンプで増幅した起電力を、ロックイン測定を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 電氣的磁気共鳴 (EDMR) 測定系の構築ならびの窒素不純物の EDMR 測定

本測定では、電氣的磁気共鳴 (EDMR) 装置を立ち上げ窒素不純物の EDMR 信号の検出を目指した。EDMR 信号は、不純物磁気共鳴によって変化する電気伝導度を測定する手法である。その EDMR 測定系の構築をまず行った。その構築した装置の概略図を図 1 に示す。本測定系は、Bruker 社の E500X-band 常磁性共鳴装置を改造して、磁気共鳴によって変化する電気伝導度の変化を測定できるように改造した。次に、この装置を用いてダイヤモンド半導体の EDMR 測定を行った。その結果を図 2 に示す。図中の黒線が通常の電子スピン共鳴信号で、赤線が EDMR 信号になる。この 2 つを比較することで、EDMR 法によって、電子スピン共鳴と同等の信号検出が可能になった。これは、本研究によって立ち上げた EDMR 測定系によって、ダイヤモンド中のダングリングボンドの EDMR 信号の検出に成功した。その結果をもって EDMR 測定系の構築に成功した。

次に、ダイヤモンド中の窒素不純物の EDMR 測定を行った。本測定では、窒素ドーパ

ヤモンド基板、リンドープ層が成膜された窒素ドーパダイヤモンド基板、そして窒素イオン注入膜 3 種類の EDMR 測定を行った。しかし、窒素不純物の EDMR 信号検出には至らなかった。その原因として、測定系のノイズレベルが測定に不十分であったことや、ダングリングボンドによる電気伝導度変化が大きすぎて、窒素による変化を観測することが出来なかったことが考えられる。

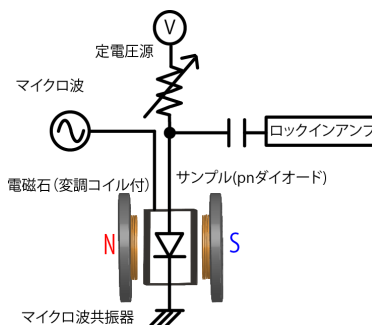


図 1 EDMR 測定系

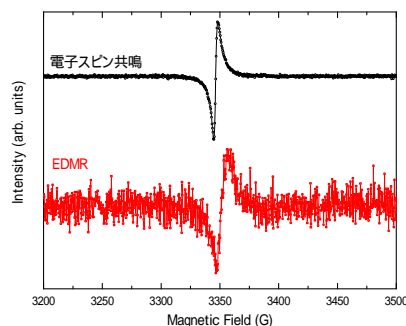


図 2 ダイヤモンド半導体の EDMR 信号

##### (2) ダイヤモンド中の窒素空孔 (NV) 欠陥軸制御

本測定では、NV 中心の軸方向制御を行った。NV 中心の電子スピン共鳴周波数は、印加磁場方向に依存するため、共鳴周波数を解析することによって印加磁場との角度が測定できる(図 3 参照)。本測定では、(111) 基板に化学気相成長 (CVD) 成長中に作ったアンサンプル NV 中心を測定した。その結果を図 4 に示す。図 4 の赤線が CVD 成長したアンサンプル NV 中心の磁気共鳴スペクトル。青線が参照アンサンプル NV 中心の磁気共鳴スペクトルである。この 2 つを比較した結果、CVD 成長中に作った NV 中心が 99% 以上 [111] 方向にそろっていることが分かる。

本成果は、不純物アンサンプル量子センサーの実現に向けた欠陥軸制御を実現した結果ある。1 軸制御によって、すべての不純物がセンサーなどの応用に使えるため、デバイスを実現するために必要不可欠な技術である。さらに NV 中心は、窒素との複合欠陥であるために、窒素不純物を利用したセンサー

の品質検査にも NV 中心が使えるために、本成果は、窒素不純物を利用した磁気センサーの実現に向けた研究としての意義がある。

なお、本研究と同時に2つのグループから独立に同様の成果が発表された[Appl. Phys. Lett. **104**, 113107 (2014). and Appl. Phys. Lett. **104**, 102407 (2014).].

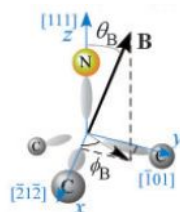


図3 NV 中心と印加磁場方向

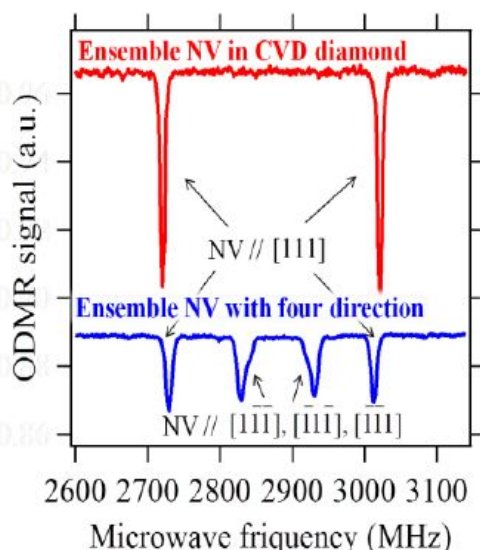


図4 アンサンブル NV 中心の磁気共鳴検出

### (3)ダイヤモンド上 NiFe 合金中の逆スピンホール電圧の観測結果

まず、作成したチタン電極がオーミック性を示すことを電流 電圧測定によって確認した。

次にニッケル・鉄(NiFe)薄膜の強磁性共鳴測定を行い、過去に行われている測定(例えば、Phys. Rev. B **89**, 235317 (2014).)と同等のスペクトルが観測されていることを確認した。

そして、ダイヤモンド上に成膜した NiFe 薄膜の強磁性共鳴下での起電力測定の結果、起電力の線形から、2 つ以上の起電力測定に成功した。これらの線形解析から、逆スピンホール電圧と同じ信号形状を持っていることが分かった。さらに、起電力の印加磁場角度依存性ならびに、p 型半導体中の逆スピンホール電圧の符号を比較した。その結果、本測定で得られた信号が、p 型半導体中の逆ス

ピンホール電圧と同符号であり、NiFe 中の逆スピンホール電圧と逆符号であった。つまり、NiFe/p 型ダイヤモンド中からの逆スピンホール電圧の観測に成功した。

本成果は、今後の EDMR を用いてスピン流と不純物間の相互作用を明らかにすることに繋がると期待される。その結果、ダイヤモンドスピントロニクス的发展へと繋がる研究となる。そのためこの成果は、窒素磁気センサーを実現した後、将来の半導体スピントロニクスの実現に向けた研究へと発展していくことが期待される。

また、これらの成果については、現在論文準備中である。

### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

T. Fukui, Y. Doi, T. Miyazaki, Y. Miyamoto, H. Kato, T. Matsumoto, T. Makino, S. Yamasaki, R. Morimoto, N. Tokuda, M. Hatano, Y. Sakagawa, H. Morishita, T. Tashima, S. Miwa, Y. Suzuki, and N. Mizuochi, "Perfect selective alignment of nitrogen vacancy centers in diamond," Applied Physics Express, **7**, 055201 (2014). Selected for Spotlight on June 2014. 査読有 DOI: 10.7567/APEX.7.055201

[学会発表](計 6 件)

H. Morishita, S. Kobayashi, H. Kato, S. Yamasaki, Y. Suzuki, and N. Mizuochi: "Electrical detection of ion-implantation-induced defects in diamond," A satellite workshop of Asian Conference on Quantum Information Science, Aug. 25-26 2015, Toyonaka, Japan.

T. Fukui, Y. Doi, T. Miyazaki, Y. Miyamoto, H. Kato, T. Matsumoto, T. Makino, S. Yamasaki, R. Morimoto, N. Tokuda, M. Hatano, Y. Sakagawa, H. Morishita, T. Tashima, S. Miwa, Y. Suzuki, and N. Mizuochi: "Perfect selective orientation of nitrogen vacancy centers in diamond," APS March Meeting 2015, Mar. 3 2015, San Antonio, Texas, USA.

N. Fukui, H. Morishita, S. Kobayashi, S. Miwa, N. Mizuochi, and Y. Suzuki: "Inverse spin-Hall effect in NiFe/p-type diamond," APS March Meeting 2015, Mar. 6 2015, San Antonio, Texas, USA.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

Hiroki Morishita's publication list

[http://scholar.google.co.uk/citations?u](http://scholar.google.co.uk/citations?user=-3j4iHEAAAAJ&hl=en)

[ser=-3j4iHEAAAAJ&hl=en](http://scholar.google.co.uk/citations?user=-3j4iHEAAAAJ&hl=en)

大阪大学基礎工学研究科 鈴木義茂・水落憲  
和研究室

[http://www.suzukiylab.mp.es.osaka-u.ac.](http://www.suzukiylab.mp.es.osaka-u.ac.jp/)

[jp/](http://www.suzukiylab.mp.es.osaka-u.ac.jp/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森下 弘樹 (MORISHITA HIROKI)

大阪大学大学院 基礎工学研究科

特任助教

研究者番号：20701600