

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420877

研究課題名(和文)ダイヤモンドで可視化する高エネルギーイオン飛跡の超高空間分解能像

研究課題名(英文) Super high resolution imaging of high energy ion track on diamond

研究代表者

小野田 忍 (Onoda, Shinobu)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員(定常)

研究者番号：30414569

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドを蛍光飛跡検出器(FNTD)として利用できるか検証した。測定原理は次の通りである。ダイヤモンドに重イオンを照射すると原子空孔が形成される。熱処理すると原子空孔が窒素不純物と結合し、窒素・空孔(NVセンター)となる。NVセンターはたった1つでも検出可能なため、高感度に飛跡を検出することが可能となる。実験結果から、数十～数百ppbの窒素不純物を持つダイヤモンドを高温(1200℃)かつ短時間(10分)で熱処理すると、最も効率よく飛跡検出ができると結論づけた。誘導放出制御(STED)を用いて回折限界を超える分解能で飛跡を観察することに成功し、超高空間分解能を有するFNTDを実現できた。

研究成果の概要(英文)：We examined whether diamond can be used as fluorescence nuclear track detector (FNTD). The measurement principle is as follows. When diamond is irradiated with heavy ions, vacancies are created. After high temperature annealing, vacancies combine with nitrogen impurities, and nitrogen-vacancies (NV) centers are created. Since just one NV center can be detected, the high-resolution image of the ion track is observed. From the experimental results, it was found that the most suitable conditions for observing the ion track is following; the nitrogen impurities should be ranging from several tens to several hundreds ppb, and the annealing temperature and time are needed to be high (1200 degree centigrade) and short (10 minutes). Successful observation of tracks with resolution exceeding the diffraction limit using Stimulated emission depletion (STED) microscopy. We concluded that the diamond can be utilized for super high sensitive FNTD.

研究分野：材料工学、放射線工学

キーワード：NVセンター イオン飛跡検出器 ダイヤモンド

1. 研究開始当初の背景

(1) イオン飛跡検出器

宇宙放射線の計測、中性子線量計、環境アルファ線モニタ等に応用されているプラスチック飛跡検出器(Plastic Nuclear Track Detector: PNTD)には、35年以上にわたってCR-39というプラスチック材料が利用されてきた。PNTDの欠点である高温の化学処理が不要な蛍光飛跡検出器(Fluorescent Nuclear Track Detector: FNTD)として、2003年に米国ランダウア社が、微量の炭素とマグネシウムを添加したアルミナを提案した。これらのPNTDやFNTDに共通する点は、電離の空間分布を反映したイオン飛跡を検出していることである。これに対して、我々は、電離の空間分布ではなく、空孔欠陥の空間分布を反映する飛跡検出器として、ダイヤモンドがアルミナを凌ぐ優れたFNTDになり得ることを提案した。

(2) NV センター

NV センターは、炭素を置換した窒素と隣接する空孔との複合欠陥であり、室温動作の量子コンピュータの有力候補として、世界的に最も研究が盛んな量子ビットの一つである。NV センターは、驚くべきことに、たった1個であっても検出できる特徴がある。それゆえ、高感度計測が可能である。しかし、NV センター自身の大きさは数Åであるが、レーザーを使って観察するため、観察時の空間分解能は回折限界で制限される。基底状態空乏化(Ground State Depletion: GSD)法等の超解像技術を利用すると、数十nmの空間分解能を実現できることが知られている。本研究では、GSD 法等の超解像技術を利用し、イオン飛跡中のNV センターを一つ一つ分解して、カスケード損傷さえ可視化できるFNTDを目指した。

2. 研究の目的

新規の蛍光飛跡検出器(FNTD)を開発するために、主としてNV センターを研究対象として、以下を明らかにすることを目的に研究を行った。

(1) イオン飛跡検出

ダイヤモンド中のNV センターを利用してイオン飛跡が検出できることを示す。

(2) NV センターの形成条件最適化

ダイヤモンド中の窒素不純物とイオン照射により形成される原子空孔を結合し、NV センターから成るイオン飛跡を形成する。そのため、試料の窒素濃度は検出感度を決定する最重要ファクターの一つである。本研究では、窒素濃度依存性を調べ、最適な窒素濃度を明らかにする。

ダイヤモンド中の空孔欠陥は約650°Cで拡散しはじめる。温度が高くなるに従い拡散距離は長くなる。拡散し過ぎれば、カスケード損傷による空孔欠陥の広がりを精確に視覚化することはできない。拡散を抑え、効率よく窒素と結合してNV センターに変換できる熱処理条件を、温度と時間の観点から調べる。

(3) NV センター以外の欠陥探索

ダイヤモンド中にはNV センターの他に、数百にも上る発光センターが存在する。既存装置で測定が可能な蛍光スペクトル分析等を活用して、NV センターよりもFNTDとして優れた特性の欠陥を探索する。

(4) 超高空間分解能観察

基底状態空乏化(GSD)法等の超解像技術を利用して、数十nmの空間分解能でイオン飛跡が可視化できることを実証する。

3. 研究の方法

(1) 試料

試料は高温高压(HPHT)法及びマイクロ波プラズマ化学気相成長(CVD)法によって合成した単結晶ダイヤモンドを用いた。重イオン飛跡に沿ったNV センターの形成効率率は、ダイヤモンド中に含まれる不純物窒素濃度に依存することが予想される。そこで不純物窒素濃度の異なるダイヤモンドを準備し、イオン飛跡検出結果を比較することで、不純物窒素濃度が飛跡検出に与える影響を調べた。

(2) イオン照射・熱処理

重イオン照射は国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所の所有するAVFサイクロトロン加速器を用いて行った。ダイヤモンドにOs イオンを490 MeVでおよそ $0.5 \sim 4 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 照射した。イオン照射方向はサンプル表面に対して垂直方向と水平方向の2種類とした。モンテカルロコードSRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)より、一つのOs イオン(490 MeV)の飛跡に沿って、およそ35000個の原子空孔がダイヤモンド中に導入されると計算される(はじき出し閾値:37.5 eV)。イオン照射後、高温の熱処理を施すことで原子空孔を拡散させ、NV センターを形成する。熱処理条件は800~1200°Cとした。

(3) イオン飛跡観察

NV センターの観察は自作した共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CFM)を用いて行った。共焦点系を用いることで、光の回折限界に迫る高い空間分解能の蛍光分布像を得ることが可能である。励起光源には波長532 nm、出力300 mWの連続発振レーザーを使用した。励起光を偏波保存シングルモードファイバーに通すことで、迷光をカットし、偏光のそろった理想的なガウシアンビームを形成する。レーザー光はダイクロイックミラーによって反射し、対物レンズ(NA=0.95)を通してダイヤモンドに照射する。ピエゾステージを用いて対物レンズを3軸方向に走査することで、面方向(XY)、深さ方向(XZ)それぞれの蛍光分布像を取得可能である。使用したピエゾステージは3軸方向にそれぞれ最大100 μm、最小1 nmで走査可能である。NV センターからの微弱蛍光はダイクロイックミラーを透過した後、レンズを通して直径25 μmのピンホールに集光することで迷光をカットする。ダイクロイ

ックミラーを透過する光にはサンプル表面で反射する励起光も含まれるため、532 nm の励起光を除去するためのロングパスフィルター (647 nm) を用いた。蛍光の検出はアバランシェフォトダイオードを用いて行った。この CFM を用いることで、レーザー強度 1 mW で、単一の NV センターを 1×10^5 /s 程度の蛍光強度の輝点として検出することが可能である。

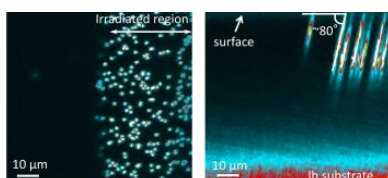
4. 研究成果

(1) イオン飛跡検出

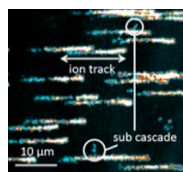
Os イオンを試料(窒素濃度:6ppb)に対してほぼ垂直(約 80°)に照射し、真空中、 1000°C 、2 時間の熱処理を施した後の CFM 像を下図に示す。同図(a)は XY 像であり、この結果から Os イオン照射部からのみスポット状の蛍光が確認されたことが分かる(同図(a)右側)。スペクトルを測定すると NV センター固有のゼロフォノンライン (638 nm)とフォノンサイドバンド ($630 \sim 800 \text{ nm}$) が検出された。同図(b)に XZ 像を示す。サンプル表面から約 80° の傾きで線状の蛍光が確認できた。その長さは約 $20 \mu\text{m}$ であり、SRIM を用いて計算した飛程が $18.2 \mu\text{m}$ であることや、XZ 方向の分解能が約 $1.8 \mu\text{m}$ であることから、イオン飛跡検出に成功したといえる。

さらなる高解像度観察を目指して、Os イオンを試料に対してほぼ水平(約 $5 \sim 10^\circ$)に照射する実験を行った。この実験により、XZ 像(分解能:約 $1.8 \mu\text{m}$)でなく、XY 像(分解能: 200 nm)で飛跡を観察することが可能となる。同図(c)に水平照射した試料(窒素濃度:6ppb)の XY 像を示す。飛程末端部分に近くなるほど NV センターの数が多くなっており、ブラッグピークを反映していることが分かる。加えて、通常のイオン飛跡検出器では検出することが難しいサブカスケードも観測された。以上のことから、NV センターを用いた FNTD によって高解像度の観察が可能となった。

本節のまとめ・意義: 単一飛跡を検出できる FNTD の母材としては、国内外において、アルミナのみが知られている。既存の検出器よりも高精細に飛跡を可視化すること成功した本研究は、FNTD のラインナップに新たな選択肢を加えたことになり、FNTD 研究をさらに進展させる位置づけを担ったといえる。



(a)XY scan(垂直照射) (b) XZ scan(垂直照射)



(c) XY scan(水平照射)

試料	成長条件	Os-イオン-490 MeV
Sample1	平均窒素濃度:3.8 ppb (measured by EPR)	
Sample2	$\text{N}_2/\text{CH}_4 = 600 \text{ ppb}$	
Sample3	$\text{N}_2/\text{CH}_4 = 100 \text{ ppb}$	
Sample4	$\text{N}_2/\text{CH}_4 = 60 \text{ ppb}$	No track
Sample5	平均窒素濃度:0.8 ppb (measured by EPR)	No track

(2) NV センターの形成条件最適化

①窒素不純物濃度依存性

上図に示すように、試料の成長条件を様々に変えることで、窒素濃度の異なる試料を準備した。HPHT 合成した Sample1 の窒素濃度は電子スピン共鳴法 (EPR) にて測定し、 3.8 ppb であることが分かった。Sample5 はエレメントシックス社から購入した CVD ダイヤモンドであり、EPR で窒素濃度を求めた。Sample2、3、4 は連携研究者の寺地博士が合成した CVD ダイヤモンドである。合成中のガスに含まれる窒素濃度を意図的に変えることで様々な窒素濃度の試料を準備した。Sample1 から 5 にかけて、窒素濃度が低くなっていく。予想の通り、窒素濃度が低いとイオン飛跡を検出できず、およそ 1 ppb が検出下限であることが分かった。さらなる高濃度窒素試料で実験した結果、濃度が高くなるに従い検出感度が高くなり、 10 ppb を超えると飽和し、 650 ppb で最も飛跡が明瞭に観察された。窒素不純物濃度が高すぎると未照射であっても NV センターが存在してノイズ源となるため、検出感度が飽和する数十〜数百 ppb が最適であると結論付けた。

②熱処理時間依存性

2 分から 400 分までの範囲で熱処理時間を変え、イオン飛跡を観察した(下図参照)。熱処理時間以外の条件は真空中にて 1000°C で一定とした。熱処理時間が進むに従い、飛跡の長さが単調増加し、120 分後に飽和することが分かった。一方、NV センターの数は単調増加し続けることが明らかとなった。飛跡の長さが変わらないにもかかわらず NV センターの数が増加する理由は、400 分という長時間熱処理を経て原子空孔が残存していることを示唆している。

熱処理時間	CFMイメージ Photon counts(cnts/s)	飛程	飛跡を構成する NVセンターの数
2 min		$11.7 \mu\text{m}$	8.8個
5 min		$12.8 \mu\text{m}$	12.5個
8 min		$13.9 \mu\text{m}$	28.5個
30 min		$15.0 \mu\text{m}$	49.8個
120 min		$15.9 \mu\text{m}$	72.8個
400 min		$16.0 \mu\text{m}$	170個

③熱処理温度依存性

800°C 、 1000°C 、 1200°C と熱処理温度を変えた時の飛跡の長さを比較した。その結果、温度が高くなるにしたがって飛跡が長くなることが分かった。 800°C の場合、10 時間の熱処理を施しても、計算値の 63%しか飛跡を可視化できなかった。 1000°C の場合、10 時間の熱処理で 95%を可視

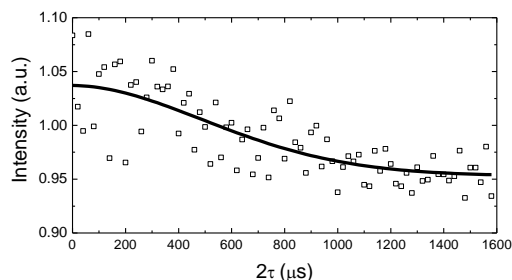
化できた。1200°Cの場合、40 分の熱処理で 95% を可視化することができた。

本節のまとめ:ダイヤモンドを FNTD として使用するためには、検出感度を最大化するための・最適化が必要である。窒素濃度や熱処理温度・時間の依存性を調べた本研究は、ダイヤモンドを FNTD として使用するための基礎となるデータを示した点に価値がある。今後は、検出感度が最も高く、高精細にイオン飛跡を可視化できる条件を模索する必要がある。

想定外の成果・意義:本研究では、イオン飛跡検出器開発の観点から、その検出感度を向上させたり、高精細に観測したりする研究に主眼を置いていた。一方、「背景」で触れたように、NV センターは室温動作可能な固体中の量子ビットとして広く知られている。量子ビットの性能を左右するのは、NV センターの持つ「電子スピン」のコヒーレンス特性である。特に、横緩和時間(コヒーレンス時間: T_2) が長ければ長いほど量子ビットとしての性能が優れているといえる。ところが、イオン照射によって NV センターを形成すると、照射に伴う残留欠陥の影響を受けて、コヒーレンス時間が短くなる問題が発生する。残留欠陥の除去には熱処理が有効である。本研究では、様々な熱処理条件下での NV センターから成るイオン飛跡を計測した。それぞれの熱処理条件下においてコヒーレンス時間を評価した結果、コヒーレンス時間が最も長くなる熱処理条件を見出した。

1000°C・2 時間の熱処理した後、NV センターのコヒーレンス時間をスピネコー法にて評価した(下図)。□印は測定点であり、実線はフィッティング曲線である。 T_2 は曲線の時定数に相当するものであり、本実験では約 0.5ms という長い T_2 が得られた。一方、1200°C・10 分間の熱処理の場合、1ms を超える T_2 が得られた。イオン飛跡可視化の観点では、両熱処理条件は同等であったが、電子スピンのコヒーレンス特性の観点からは、大きな違いがあることが分かった。1200°C・10 分間の場合、コヒーレンス特性を悪化させる残留欠陥が少ないことを意味する。

本研究を通して得られたコヒーレンス時間の熱処理条件依存性は、NV センターを量子ビットとして利用する際にも有効である。近年、NV センターは量子ビットとしてだけでなく、アトミックスケールの高感度量子センサとしても期待されている。本研究は、量子コンピューティング・量子センサ応用を考えた時に、NV センター形成技術の基幹として位置付けられる。



(3) NV センター以外の欠陥探索

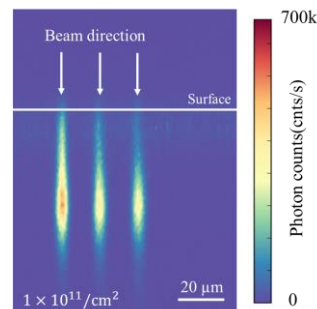
NV センターから成るイオン飛跡を検出するためには、熱処理を経て原子空孔と不純物窒素を結合させる必要がある。原子空孔の拡散が伴うことから、厳密に言うと、イオン飛跡をそのまま検出しているとは言えない。そのため、イオン照射に伴い形成される原子空孔をそのまま検出する試みを行った。

ダイヤモンド中に存在する電荷中性の原子空孔は GR1 と呼ばれている。GR1 は 740 nm 付近に蛍光波長を持っている。我々の開発した CFM では 647~900 nm の波長範囲に感度があるため、イオン照射直後の GR1 を検出できる可能性がある。しかし、適切な励起波長でないことと、GR1 からの発光が NV センターより微弱であるため、GR1 から成るイオン飛跡を検出することができなかった。

本節のまとめ:ダイヤモンド中に形成される原子空孔(GR1)を検出することができなかった。

想定外の成果・意義:ダイヤモンドではなく炭化ケイ素(SiC)に対してイオンビームを照射した結果、原子空孔を検出することに成功した。下図は、半絶縁性 4H-SiC 基板に集束型プロトンビームを照射した後の CFM 像である。プロトンのエネルギーは 1.7 MeV、ビーム径 1 μm とした。

発光欠陥の起源を調べるため、フォトルミネッセンススペクトル測定を行った。840~960 nm の範囲にシリコン空孔(V_{Si})に起因するとされる発光ピークが観測された。照射後に熱処理を行わなくても V_{Si} を観察できることが判明し、熱処理などによって原子空孔が拡散すること無しに、イオン飛跡の分布を直接観察できることが分かった。従来では透過電子顕微鏡(TEM)でしか観察できないような現象を簡便に観察できる点は画期的である。特に、数十 μm もある飛跡の TEM 像を測定することは極めて困難であるが、本手法を用いれば飛跡の全貌を知ることができる。

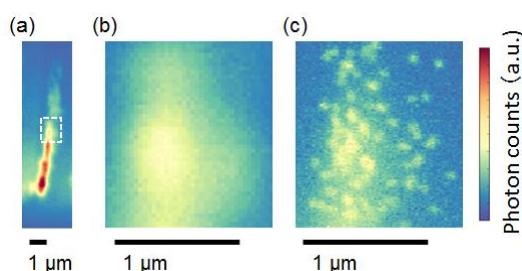


(4) 超高空間分解能観察

基底状態空乏化(GSD)法等の超解像技術を利用すれば、数十 nm の空間分解能でイオン飛跡を可視化できると考えられる。我々の共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CFM)に GSD を組み込むことに挑戦したが、技術上の困難さを克服するに至らなかった。しかし、超解像技術を我々の装置で実現することが研究目的ではなく、超解像技術を駆使してイオン飛跡を高空間分解能で観察することが本研究の目的である。従って、GSD よりも高度な超解像技術である誘導

放出抑制顕微鏡 (STED) を開発したドイツ Max Plank Institute の S. Hell 教授らに依頼し、STED 像を取得した。下図 (a) は、イオン飛跡全体の CFM 像である。同図 (b)(c) は、通常の CFM 像と STED 型 CFM 像である。観察範囲は同図 (a) に破線で示している。本実験では、およそ 50nm の空間分解能を持つ STED にて、イオン飛跡を可視化することに成功した。

本節のまとめ・意義: イオン飛跡を構成する NV センターは、光の回折限界に迫る計測が可能な CFM でさえ個々を区別することができない。しかし、STED 型 CFM を使えば、50 nm 程度 (理想的には数 nm) の空間分解能でイオン飛跡を可視化することが本研究を通じて示された。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 春山盛善、小野田忍、加田渉、寺地徳之、磯谷順一、大島武、花泉修、ダイヤモンドを母材とした蛍光飛跡検出器開発、放射線、査読無、42、2017、91-96
<https://annex.jsap.or.jp/radiation/index.html>
- ② S. Onoda, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Ohshima, New application of NV centers in CVD diamonds as a fluorescent nuclear track detector, Physica Status Solidi A, 査読有, 212, 2015, 2641-2644
DOI:10.1002/pssa.201532219

[学会発表] (計 25 件)

- ① 小野田忍、イオン注入による原子空孔の形成と NV センターへの変換効率、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日-3 月 17 日、パシフィコ横浜 (神奈川県、横浜市)
- ② S. Onoda, Diffusion of vacancies created by high energy heavy ion strike into diamond, Hasselt Diamond Workshop 2017 (SBDD XXII), 2017 年 3 月 14 日-3 月 17 日、Hasselt (Belgium)
- ③ 小野田忍、ダイヤモンド中における単一電子スピンの光検出磁気共鳴測定、先端放射線化学シンポジウム、2017 年 2 月 28 日、大阪大学 (大阪府、豊中市)
- ④ 小野田忍、ミリ秒を超えるコヒーレンス時間を実現するための熱処理条件の最適化、第 30 回 ダイヤモンドシンポジウム、2016 年 11 月 16 日-11 月 18 日、東京大学 (東京都、

目黒区)

- ⑤ 小野田忍、イオン飛跡に沿って形成される NV センターのスピン特性、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日-9 月 16 日、朱鷺メッセ (新潟県、新潟市)
- ⑥ 小野田忍、量子ビームを活用したダイヤモンド中のカラーセンター形成技術の現状、物理学会大 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日-3 月 22 日、東北学院大学 (宮城県、仙台市)
- ⑦ 小野田忍、keV からサブ GeV のイオン注入を用いて形成した NV センターの特性評価、第 29 回ダイヤモンドシンポジウム、2015 年 11 月 17 日-11 月 19 日、東京理科大学 (東京都、葛飾区)
- ⑧ S. Onoda, NV center utilized as a tool for radiation sensors, Diamond Quantum Sensing Workshop, 2015 年 8 月 5 日-8 月 7 日、かがわ国際会議場 (香川県、高松市)
- ⑨ S. Onoda, Optically Detected Particle Track in High Purity Diamond, Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices (COMMAD), 2014 年 12 月 14 日-12 月 17 日、Perth (Australia)
- ⑩ 小野田忍、イオンビームや電子線を活用した NV センターの形成技術、第 57 回自動制御連合講演会、2014 年 11 月 10 日-11 月 12 日、伊香保ホテル天坊 (群馬県、渋川市)
- ⑪ S. Onoda, Visualization of Ion Track Using Nitrogen Vacancy Color Centers in Diamond, International Union of Materials Research Societies, 2014 年 8 月 24 日-8 月 30 日、福岡大学 (福岡県、福岡市)
- ⑫ 小野田忍、イオン打ち込みによる NV センター制御、ダイヤモンドフォーラム平成 26 年度第 1 回研究会、2014 年 6 月 25 日、東京工業大学 (東京都、目黒区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野田 忍 (ONODA, Shinobu)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員
研究者番号: 30414569

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

寺地 徳之 (TERAJI, Tokuyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主任研究員
研究者番号: 50332747

(4) 研究協力者

春山 盛善 (HARUYAMA, Moriyoshi)

立見 和雅 (TATSUMI, Kazumasa)