

令和元年9月27日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14286

研究課題名(和文)ダイヤモンドNVセンターを利用したアトミックスケール中性子線量計測の試み

研究課題名(英文) Trial for neutron dosimetry from the atomic level by use of Diamond NV centers

研究代表者

金子 純一 (kaneko, junichi)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90333624

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高速中性子によってダイヤモンド中に生成された空孔と微量な窒素をアニールによってNVセンター化することでアトミックスケールの中性子線量計測の実現可能性を実験的に検証した。試料はCVD法により作製した。照射前と比較し、中性子又は電子線照射後の試料はNVセンターの強い増加を示した。共焦点顕微鏡の測定範囲を超える発光強度だったことから、NVセンターの空間密度を定量化することはできなかった。NVセンターは試料の成長面側に集中して形成されており、合成終了時に窒素の取り込みが多かったことが推定される。線量計測を行うためには窒素が試料全体に均一に取り込まれる必要があるため、合成条件の探索が必要。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では高速中性子によってダイヤモンド中に生成された空孔と微量な窒素をアニールによってNVセンター化することでアトミックスケールの中性子線量計測の実現可能性を実験的に検証した。試料はCVD法により作製した。照射前と比較し、中性子又は電子線照射後の試料はNVセンターの強い増加を示した。定量化までは至らなかったが、本方式によりアトミックスケールの中性子線量計の成立可能性が実験的に示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the feasibility of atomic scale neutron dosimetry by measuring NV center in diamond which is generated by fast neutron irradiation and trace nitrogen in crystals by annealing. The sample was prepared by adding a trace amount of nitrogen during synthesis using microwave plasma CVD method. The sample after neutron irradiation or electron beam irradiation showed a strong increase of NV center, and density could not be quantified. NV center was concentrated on the growth surface side. This may be showed that the incorporation of nitrogen was large at the completion of synthesis. In order to perform dosimetry, it is necessary for nitrogen to be incorporated uniformly throughout the sample, so optimization of nitrogen uptake during CVD synthesis is indispensable.

研究分野：放射線計測学

キーワード：中性子 線量計測 ダイヤモンド NVセンター 原子レベル計測

1. 研究の背景

ダイヤモンド中の NV センターは炭素を置換した窒素(Nitrogen)と隣接した格子位置にある空孔(Vacancy)が結合した複合欠陥の一つであり、たった一つの NV センターがあれば室温でも光学的に計測可能である。さらに、NV センターの持つ電子スピンを操作することができるため、室温動作の量子ビットとしても知られている。これらの特徴を利用することで、アトミックスケールの磁気センサ、バイオマーカー等への応用が期待されている。また筑波大学の磯谷らはダイヤモンド中の NV センターが量子通信・量子コンピューティングの基礎となる量子もつれ状態を室温で可能とする固体素子になることに着目し、各種要素技術開発を進めている。その一つに結晶性に優れ、不純物を低減しかつ ^{13}C を排除した単結晶ダイヤモンドの開発がある。物質・材料研究機構の寺地らはこれに答え、十分な性能を持つダイヤモンド単結晶の開発に成功した。

一方、北海道大学では放射線検出器への適用をめざし、電荷収集効率に優れたダイヤモンド単結晶の合成に長年取り組んできた。合成条件等の改善から試料のカソードルミネセンススペクトルは禁制帯幅を反映した自由励起子再結合発光とフォノンレプリカに起因するピーク以外、不純物や欠陥等によって発生する発光の全くない完璧なスペクトルが得られている。この結晶は厚さ $100\ \mu\text{m}$ 程度、電子・正孔とも電荷収集効率は 100% を達成しており、市販品を凌駕し、寺地らのダイヤモンドと ^{13}C の排除以外は同等以上の品質を持つ。

本研究では北海道大学が持つ、高いダイヤモンド合成技術をベースに、NV センターを使用したアトミックスケールの線量計応用の原理検証を行う。

2. 研究の目的

本研究ではダイヤモンドに高速中性子を照射した場合、弾性・非弾性散乱により空孔が生成されることに着目した。これらの空孔と結晶中に添加した微量な窒素とをアニールによって NV センター化し、それらの NV センターを一つ一つ計数する事でアトミックスケールの中性子線量計測の実現可能性を実験的に検証する。本測定法の測定下限は 1. 結晶中に元々存在する空孔と窒素の数、2. アニールによってそれらが NV センターとなる効率から決まる。本研究の範囲では、結晶合成を含めた現在の技術レベルで到達可能な測定下限と適用可能範囲を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

平成 27 年度は北海道大学で放射線検出器用途に使用している結晶がどの程度のバックグラウンド、すなわち結晶が含む窒素含有量とそれがどの程度の NV センターを形成するか

の確認を行った。この結晶の窒素不純物量は SIMS の測定下限(数百 ppb)以下であることを確認した。また、以前は合成チャンバの試料取り出し口付近から大気混入があり、結晶表面にステップバンチングが発生していた。その後、合成チャンバを金属シールに改造した結果、前述したように、ステップバンチングの無いほぼ完璧な CL スペクトルを示す結晶合成が可能となった。

H27 年度はこの結晶に対して熱アニール等の測定に必要な標準的処理工程を放射線未照射の状態で行い、NV センターの測定を行った。成長初期ならびに表面付近を除き NV センターがほとんど存在しないことを確認した。

H28 年度はその結果に従い、異なる窒素不純物含有量をもつダイヤモンド試料を準備した。これらの結晶に対して電子線、中性子線をそれぞれ照射し、照射前後での NV センターの密度を比較した。

4. 研究成果

4.1 評価試料の準備

H27 年度は北海道大学で標準的にしている放射線検出器用ダイヤモンド単結晶合成方法に従い結晶合成を行った。

試料は HP/HT IIa 型ダイヤモンド基板の(001)面上にマイクロ波プラズマ CVD 合成法により行った。合成条件はメタン濃度: 0.2% 、ガス圧力: 110Torr 、試料温度: 850 であった。合成後の結晶に対する熱アニール処理、NV センターの測定を行った。さらに、電子線照射を行った後、同じ処理・測定を行った。その結果、ほとんど差は見られなかった。電子線照射により欠陥の導入は確実に行われていることから、結晶中の窒素濃度が極めて低いことを確認した。ダイヤモンド中の窒素不純物に関する先行研究との比較から、ppb オーダーであると推定した。

表 1 評価試料の合成条件(一部)

試料名	A	B
メタン濃度	1%	1%
合成温度	850	850
膜厚	$47\ \mu\text{m}$	$64\ \mu\text{m}$
合成時間	48 時間	68 時間

H28 年度はこの結果に基づき、窒素不純物が確実に含まれている試料を幾つか準備した。表 1 は実験に使用した試料のうち、北大で大気リークのある状態で合成した試料の合成条件である。図 1 にそれら試料のレーザー顕微鏡写真を示す。各試料はリフトオフ法を用いて自立膜化した。含有する窒素は SIMS の測定下限以下であるが、表面に窒素不純物起因と考えられるステップバンチングが観測された。この他、窒素を故意にドーブして合成した試料も準備した。

各試料に対し非照射時の NV センター測定

を行った後中性子照射もしくは電子線照射を行い、NV センター測定を行った。測定は量子科学技術研究開発機構（以下、量研）の小野田（連携研究者）して行った。

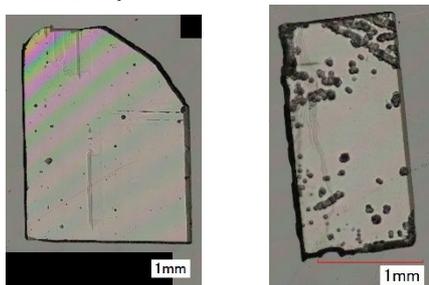


図 1 試料 A(左),B(右)成長面のレーザー顕微鏡写真

4.2 中性子照射試料に対する NV センター密度測定結果

中性子照射に先駆け、照射前試料に対する NV センター密度測定を行った。測定装置は共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡を使用し、試料の XY 軸方向と XZ 軸方向に対し、それぞれ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 、 $100 \times 20 \mu\text{m}^2$ の領域で測定を行った。図 2 に測定位置と測定結果を示す。 $100 \times 100 \times 1 \mu\text{m}^3$ の体積から、NV センターが 1 個観察された。このことからバックグラウンドとなる NV センター密度は、 10^8 個/ cm^3 以下とわかった。

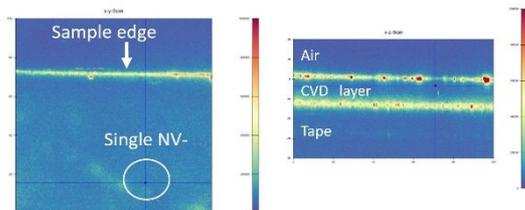


図 2 中性子照射前の試料の(左)XY 軸方向 ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$)、(右)XZ 軸方向 ($100 \times 20 \mu\text{m}^2$) に対する NV センター測定結果例

神戸大学が所有する加速器中性子源を使用し、中性子照射（ピークエネルギー：1MeV 程度、 1

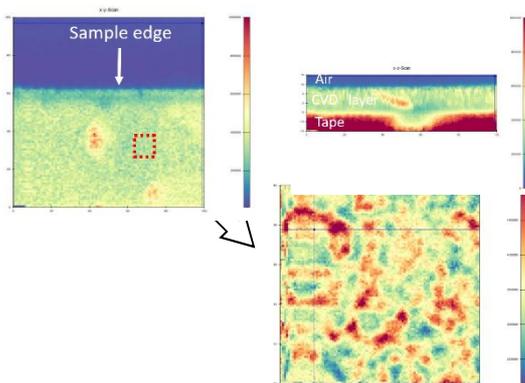


図 3 中性子照射後の試料の(上左)XY 軸方向 ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$)、(上右)XZ 軸方向 ($100 \times 20 \mu\text{m}^2$)、(下)赤枠の拡大図 ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) に対する NV センター測定結果例

$\times 10^{12}$ n/ cm^2)を行った。照射は KEK の田中が担当した。照射後、試料内に形成される空孔と単一窒素を結合させ、NV センターとするため、熱処理を行った。熱処理は $\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{Ar})=5\%$ ガスの雰囲気中で、温度 1050、約 1 時間行った。熱処理後、照射前とほぼ同位置の測定を行った。測定結果を図 3 に示す。照射前と比較して NV センターの大幅な増加が観察されたが、発光量が高すぎて個別の NV センターを数えることが困難であったため密度を定量的に決定する事は出来なかった。

図 3(右)を見てわかるように NV センターは試料の上半分に集中して分布している。現段階で結晶の上下いずれが基板結晶側が不明であるが、成長の前半もしくは後半のいずれかで窒素不純物の取り込みが多かったことがわかる。また図 3(左)を見ると、単一の NV センターよりも蛍光強度が高い領域が存在している箇所が多数あった。これは、NV センターが凝集している可能性と、NV センター以外の結晶欠陥が存在している可能性の何れかであると思われる。後者であれば、結晶表面の異常成長との相関を確認する必要がある。熱アニール処理による不純物の拡散の影響を受けるものの、窒素不純物の分布をある程度示しており、図 3 はダイヤモンド結晶合成に対するこれまでに無い重要な情報提供となる可能性がある。

一方、本来目的である中性子線量計への応用を考えた場合、試料内における窒素分布は均一である事が必要であり、今後、合成条件や基板処理などに関する系統的な調査が必要となる。

4.3 電子線照射試料に対する NV センター密度測定結果

電子線線量測定のため照射前の NV センター密度の測定を行った。図 4 に XY、XZ 軸方向の断層撮影を示す。 $100 \times 100 \times 1 \mu\text{m}^3$ の体積から、NV センターは全く観察されなかった。この結果から NV センター密度は 10^8 個/ cm^3 未満である。

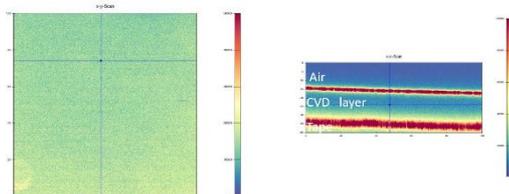


図 4 電子線照射前の試料の(左)XY 軸方向 ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$)、(右)XZ 軸方向 ($100 \times 20 \mu\text{m}^2$) に対する NV センター測定結果例

電子線照射（エネルギー：2MeV、フルーエンス： 1×10^{17} e/ cm^2)を行った後再度 NV センター測定を行った。電子線は試料を完全に貫通するエネルギーを持つ。照射後、中性子照射試料と同様の熱アニール処理を行った。NV センターの密度測定結果例を図 5 に示す。本試料に関しても結晶の上半分に NV センターが集

中して観測された。中性子照射試料同様に結晶の表面形態と NV センター密度の相関を精査する必要がある。

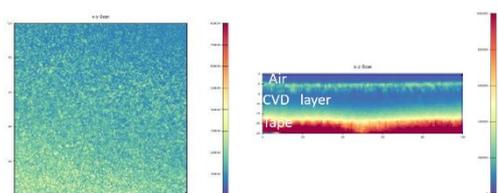


図 5 電子線照射後の試料の(左)XY 軸方向(100×100 μm)、(右)XZ 軸方向(100×20 μm)に対する NV センター測定結果例

4.4 まとめ

本研究ではダイヤモンド中にあらかじめ窒素不純物を添加し、中性子等の照射により空孔を導入、熱アニール処理により NV センターを形成し放射線の照射線量を原子レベルで測定することを目指し原理検証実験を行った。

準備した試料は非照射時の NV センター密度が 10^8 個/cm³ 以下であった。中性子照射後、NV センター密度が劇的に上がることを確認し、原理検証に成功した。しかし、今回行った実験条件では NV センター密度が高すぎ、個別の NV センターを分離することが出来なかった。以上の結果から低中性子フルーエンスに対しては共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡による NV センターの個数計測、それ以上は NV センターの発光強度計測によりかなり広いダイナミックレンジを得られる可能性が明らかとなった。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)
特許申請は将来的に行う予定。

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

特許申請を予定しているため、外部発表は一切行っていない。

6. 研究組織

(1)研究代表者

金子純一 (KANEKO, Junichi H.)

北海道大学・工学研究院・准教授
研究者番号：90333624

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

小野田忍 (ONODA, Shinobu)

量研・高崎

研究者番号：30414569

坪田雅功 (TUBOTA, Masakatsu)

北海道大学・工学研究院

研究者番号：50626124

田中真伸 (TANAKA, Manobu)

高エネルギー加速器研究機構

研究者番号：00222117

(4)研究協力者

嶋岡毅紘 (SHIMAOKA, Takehiro)

新名宏章 (SHINMYO, Akihiro)

平野慎太郎 (HIRANO, Shintaro)

水越司 (MIZUKOSHI, Tsukasa)