

令和 5 年 4 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02656

研究課題名（和文）時空間制御された光パルスによる欠陥エンジニアリング

研究課題名（英文）Defect engineering by spatiotemporally controlled light pulse

研究代表者

下間 靖彦（Shimotsuma, Yasuhiko）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40378807

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：時間波形整形した超短パルスレーザーの照射によって、ダイヤモンド結晶中の不純物窒素と隣接する空孔により構成されるNV中心の形成技術を開発した。照射レーザー条件の最適化により、量子センサ应用到必要とされる10の15乗/cm<sup>3</sup>以上のNV中心濃度を達成し、スピンコヒーレンス時間についても、レーザー照射前後ではほぼ同じ値（約2マイクロ秒）を達成した。さらにNV中心形成とグラファイト化のダイナミックス観測のための光学系を構築し、NV中心形成やグラファイト化に至る以前のレーザー照射中の透過率の揺らぎが確率的に起こる現象を左右している可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンドNV中心量子センサは、その電子スピン三重項状態を利用することで、従来技術では達成が困難な超微弱な信号を検出できることから、幅広い分野への応用が期待されている。しかし、その超高感度がゆえに、現在の作製プロセスでは、結晶構造の歪みや損傷等による影響により、スピン状態の読み出しプロトコルの最適化が不可欠であった。本研究では、レーザー照射のみによる簡便な手法で室温動作が可能なダイヤモンドNV中心を高濃度に形成可能であること、スピンコヒーレンス時間の劣化がないことを実証した。本研究成果は、ダイヤモンドNV中心の量子センサプラットフォームとしての社会実装の基盤技術であると確信している。

研究成果の概要（英文）：We have developed the technique to fabricate ensemble NV centers in diamond by the spatially and temporally shaped ultrashort laser pulses irradiation. By optimizing the irradiation laser conditions, we have achieved an NV center concentration of 10 to 15th/cm<sup>3</sup> or higher, which is required for quantum sensor applications. Furthermore, we have also confirmed that the spin coherence time is almost the same (about 2 microseconds) before and after the laser irradiation. To understand the dynamics of NV center formation and graphitization in a diamond, we constructed an optical system to observe the dynamics of NV center formation based on the second harmonic generation (SHG) by symmetry breaking to point group C3v. In addition, we have also found the possibility that fluctuations in transmittance during laser irradiation, especially before NV center formation and graphitization, affect such stochastic phenomena.

研究分野：無機化学

キーワード：レーザー 結晶 欠陥 量子 スピン

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド結晶内の不純物窒素と、それに隣接する空孔により形成される NV 中心は、室温で光学的に観測及び操作が可能であるため、室温動作の単一光子源としての量子暗号通信分野への応用や、室温で長い電子スピンコヒーレンス時間 (~2 ms) を持つため、超高感度磁気センサとしての応用が期待されている。NV 中心を形成する技術として、(1) ダイヤモンド結晶の合成中に形成する方法 (窒素ドーピング CVD) と (2) ダイヤモンド結晶にイオンビーム (窒素イオン注入) や電子線の照射によって、意図的に形成する方法のいずれかが用いられる。最近、NV 中心の形成技術として、ロシア科学アカデミーやオックスフォード大学のグループは、フェムト秒レーザーをダイヤモンドの表面または内部に集光照射し、空孔欠陥 (GR1 中心) を形成後、熱処理により不純物窒素と結合させることによって、NV 中心が形成されることを報告した。さらに最近、熱処理を高繰り返し周波数のレーザー照射によって行う方法も提案されている。これまでに申請者は、局所的なグラファイト化による 3 次元導電構造形成や構造変化に伴う応力分布による光導波路形成を報告してきた。さらに最近、ダイヤモンド内部のグラファイト化の挙動は、照射レーザーのパルス幅や時間波形の影響を受けることを明らかにし、NV 中心形成やグラファイト化において、パルス幅とパルスエネルギーが重要なパラメータであることを示した。

### 2. 研究の目的

これまでにダイヤモンド薄膜を pn 接合した構造やイオンビームにより電極および NV 中心を形成した構造によって、その原理が確認されているように、ダイヤモンド結晶内の NV 中心を量子センサデバイスとして応用するためには、NV 中心を電界発光させることが重要課題である。このため、ダイヤモンド結晶内部に NV 中心と導電構造の両方を作り込む必要がある。フェムト秒レーザーを光源として利用することによって、NV 中心形成、導電構造形成の両方を達成できるものの、レーザー照射による各種構造欠陥形成や相変化に関する詳細なダイナミクスやメカニズムは未だ明らかになっていない。また、現在のところ、グラファイト化を起こすことなく NV 中心を形成させるためには、熱処理による後工程が必要不可欠である。このような超短パルスレーザーの光と結晶との相互作用、特に欠陥構造形成と相変化に関する基礎学理の構築が、本研究課題の核心をなす学術的「問い」として存在している。本研究では、こうした学術的「問い」に答えるため、以下の 3 項目を目的とする。

- (1) ダイヤモンド結晶内部の NV 中心形成において、フェムト秒レーザー光のパルス幅やパルスエネルギーが NV 中心の形成過程にどのように関わっているのかを明らかにする。
- (2) ダイヤモンド結晶内部のグラファイト化において、フェムト秒レーザー光のパルス幅やパルスエネルギーがどのように関わっているのかを電子状態の観点から解明する。
- (3) 1、2 で得られた知見に基づき、量子センシングデバイス実現のため、ダイヤモンド結晶内に NV 中心と導電構造の両方を空間的に位置制御して一括形成する手法を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究では、量子センサとして応用可能なダイヤモンド NV 中心の作製手法を開発するため、(1) NV 中心形成および相変化 (グラファイト化) の機構解明、(2) 量子センシングデバイスの試作を実施した。

### 4. 研究成果

#### (1) NV 中心形成および相変化 (グラファイト化) の機構解明

NV 中心形成の効率化および形成機構の解明を目的として、①フェムト秒パルスの間隔時間と NV 中心形成量との相関を調査した。②さらに、パルス幅および偏光方向が異なるレーザービームを同軸とし、空間光変調器 (SLM) の偏光応答性を利用して、一方のビームのみを空間変調させることによって、空間的にパルス幅が変調されたレーザービームを発生させることを試みた。①フェムト秒パルスの間隔時間と NV 中心の形成量の相関：1 ~ 2500 ps の間で光学遅延させたフェムト秒ダブルパルス列による NV 中心の形成量を評価したところ、シングルパルス列と比べて NV 中心由来の発光強度は約 1.3 倍大きくなった。遅延時間が 100 ps までは発光強度は徐々に増加し、250 ps でピークとなり、それより遅延時間が長くなると減少した (図 1)。この現象は、NV 中心の形成と消滅 (他の欠陥種に変化) によるものと考えられた。

②グラファイト化領域と NV 中心形成領域を、時空間制御したレーザー光の

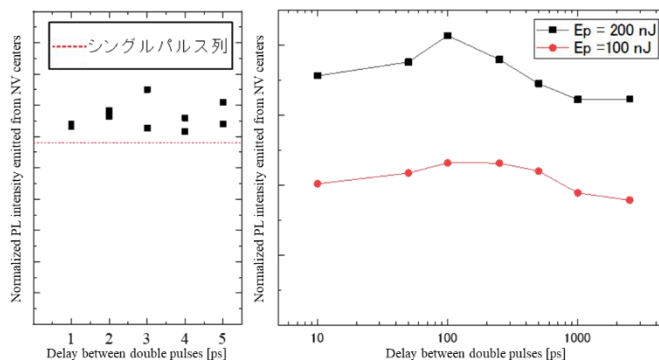


図 1. フェムト秒ダブルパルス照射による NV 中心形成効の向上

照射のみで一括形成することを目標として、SLMと分散補償光学素子（透過型回折格子）を組み合わせ構築した光学系（パルスシェーパー）を構築した。SLMが作用する偏光方向のビームに対して、透過型回折格子による回折光が生じるが、高次の回折光によって、SLMが作用しない偏光方向のビームとの空間的な位置制御が困難であることが判明した。加えて、③予めダイヤモンド内に存在する不純物窒素濃度による影響、④照射レーザーパルス数とNV中心形成量の相関を系統的に調査した。

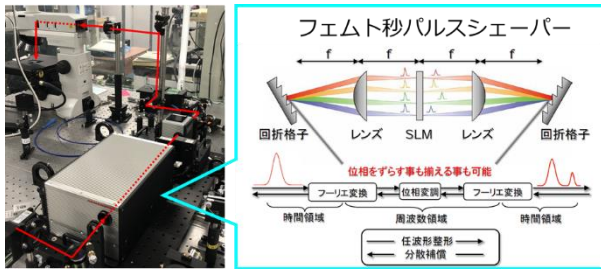


図2. 構築したフェムト秒パルスシェーパー

③照射レーザーのパルスエネルギーに対するNV中心に由来した発光（640～660 nm）の強度変化を図3示した。破線は各試料の未照射部のNV中心由来の発光強度である。なお×印は、グラファイト化もしくはNV中心由来の発光強度が検出下限以下であることを示す。各試料のレーザー照射後のNV中心濃度の最大値は、IIa型ダイヤモンドで $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、Ib型ダイヤモンドで $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。IIa型の方がIb型に比べて不純物窒素濃度が2桁程度低いにもかかわらず、NV濃度はIIa型が高くなった。この原因として、試料に既に存在するNV濃度がIIa型の方が高いことや合成法が異なることによる結晶性の違い等が考えられる。

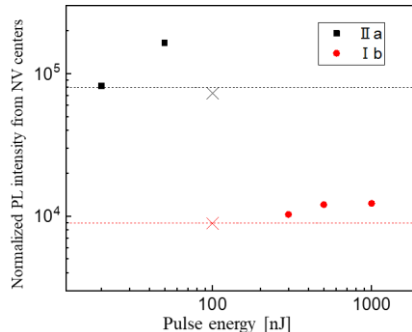


図3. 不純物窒素濃度が異なるダイヤモンドにおけるNV中心の形成効率変化

④照射パルス数の増加に伴いPL強度は線形に増加するが、 $10^8$ パルス以上で形成効率が低下した。この原因を調べるため、NV由来のPLマッピングを測定したところ、集光部の中心領域におけるNV濃度が低下していた（図4）。この原因を明らかにするため、403 nm励起によるPLスペクトルを測定した。空孔と格子間炭素による複合欠陥と推測されるTR12センター由来のPLピークが468 nmに見られ、集光部の中心に近づくほど、その強度が増加した。集光部の中心から周囲に不純物窒素が拡散した結果、集光部の中心領域では、NVが減少、TR12センターが増加したと考えた。一方で、レーザー照射によって、ダイヤモンド由来のラマンピークに顕著な変化はなかった。NVは光励起によって中性の $\text{NV}^0$ に変化するため、NVに対する $\text{NV}^0$ のPL強度比（ $= I_{\text{NV}^0}/I_{\text{NV}^-}$ ）を求めた（図5）。パルス数が少ない場合、低パルスエネルギーの方がNVの割合が高くなった。一方、パルス数を増加させると、パルスエネルギーによらず $I_{\text{NV}^0}/I_{\text{NV}^-}$ 比は一定となった。以上のことから、 $\text{NV}^0$ への変化を抑制し、電子スピン3重項状態をもつNVの割合を向上させるには低パルス数かつ低パルスエネルギーの条件が適していることが示唆された。

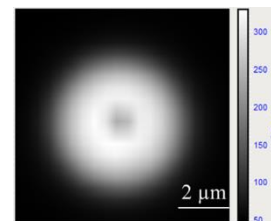


図4. NV由来のPLマッピング

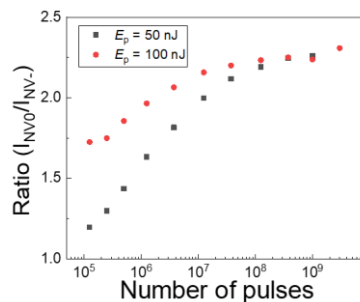


図5. 照射パルス数に対するNVとNV<sup>0</sup>の占有率変化

## (2) 量子センシングデバイスの試作

NV中心形成と局所グラファイト化による導電構造形成をレーザー照射のみで行うことを目指して、パルス繰り返し周波数が異なるフェムト秒レーザーによるNV中心の形成効率を評価した（図6）。繰り返し周波数10 kHzを境にNVセンター形成量が減少した。10 kHz以下（パルス間隔時間100 μs以上）では、空孔拡散のエネルギー効率が低下し窒素と結合する頻度が低下したためと考えられた。一方、100 kHz以上（パルス間隔時間10 μs以下）の場合、蛍光強度は僅かに減少した。これは、H3センター等の別の欠陥への変化によるものと考えた。今後、時間依存密度汎関数理論に基づいた第一原理計算等を併用して、研究をさらに深化する必要がある。次に、レーザー照射により形成したNV中心について、ハーンエコー測定を行い、未照射のダイヤモンドにおけるスピンコヒーレンス時間と比較した（表1）。レーザー照射前後でコヒーレンス時間に顕著な相違は見られず、レーザーによるダメージは予想よりも小さいことがわかり、量子センサ応用を実証できた。

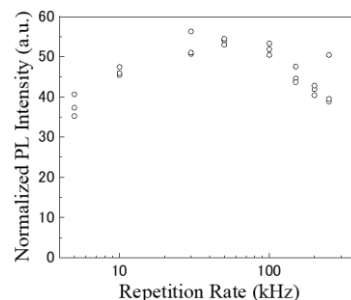


図6. 照射パルス繰り返し周波数に対するNV中心の形成効率変化

試料	$T_2$ (μs)
未照射①	$1.6 \pm 0.2$
未照射②	$1.5 \pm 0.4$
未照射③	$1.1 \pm 0.1$
$5 \times 10^5$ pulses	$1.8 \pm 0.2$
$5 \times 10^6$ pulses	$1.6 \pm 0.2$
$5 \times 10^8$ pulses	$2.4 \pm 0.2$

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kurita Torataro, Shimotsuma Yasuhiko, Fujiwara Masanori, Fujie Masahiro, Mizuochi Norikazu, Shimizu Masahiro, Miura Kiyotaka	4. 巻 118
2. 論文標題 Direct writing of high-density nitrogen-vacancy centers inside diamond by femtosecond laser irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 214001 ~ 214001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0049953	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Masahiro, Murota Teppei, Urata Shingo, Takato Yoichi, Hamada Yuya, Koike Akio, Shimotsuma Yasuhiko, Fujita Koji, Miura Kiyotaka	4. 巻 155
2. 論文標題 Structural origin of thermal shrinkage in soda-lime silicate glass below the glass transition temperature: A theoretical investigation by microsecond timescale molecular dynamics simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 044501 ~ 044501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0056464	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Masahiro, Fukuyo Tsubasa, Matsuoka Jun, Nakashima Kento, Sato Kenzo, Kiyosawa Tomohiro, Nishi Masayuki, Shimotsuma Yasuhiko, Miura Kiyotaka	4. 巻 154
2. 論文標題 Determination of thermodynamic and microscopic origins of the Soret effect in sodium silicate melts: Prediction of sign change of the Soret coefficient	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 074501 ~ 074501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0040513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SAIJO Yoshitaka, SUZUKI Yuichi, AKIYAMA Ryoji, MIURA Kiyotaka	4. 巻 129
2. 論文標題 Determination of sulfur in soda-lime silicate glass by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy following separation using an alumina column	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 54 ~ 59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saijo Yoshitaka, Suzuki Yuichi, Murata Makiko, Akiyama Ryoji, Shimizu Masahiro, Shimotsuma Yasuhiko, Miura Kiyotaka	4. 巻 571
2. 論文標題 Separation and determination of sulfide sulfur and sulfate sulfur in soda lime silicate glass	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 121072 ~ 121072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Shimotsuma, K. Tomura, T. Okuno, M. Shimizu, K. Miura	4. 巻 10
2. 論文標題 Femtosecond laser-induced self-assembly of Ce <sup>3+</sup> -doped YAG nanocrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10121142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Chojin, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura	4. 巻 128
2. 論文標題 Cooling-rate dependence of thermal conductivity in a sodium silicate glass: A molecular dynamics study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nakashima, M. Shimizu, J. Matsuoka, T. Fukuyo, H. Kato, M. Nishi, Y. Shimotsuma, K. Miura	4. 巻 103
2. 論文標題 Soret coefficient of a sodium germanate glass melt: Experiment, theory, and molecular dynamics simulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Ceram. Soc.	6. 最初と最後の頁 6208
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Nakamura, T. Mizuta, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, T. Otobe, M. Shimizu, K. Miura	4. 巻 18
2. 論文標題 Picosecond burst pulse machining with temporal energy modulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chin. Opt. Lett.	6. 最初と最後の頁 123801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3788/COL202018.123801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Wang, S. Wei, M. R. Cicconi, Y. Tsuji, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura, G. D. Peng, D. R. Neuville, B. Pommellec, M. Lancry	4. 巻 103
2. 論文標題 Femtosecond laser direct writing in SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> binary glasses and thermal stability of Type II permanent modifications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Ceram. Soc.	6. 最初と最後の頁 4286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Tokuhiko, M. Okano, S. Hachinohe, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura	4. 巻 10
2. 論文標題 Low temperature deformation mechanism of semiconductor single crystal and molding of Ge microlens array by direct electrical heating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Adv.	6. 最初と最後の頁 45214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0003218	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Y. Shimotsuma, R. Yanoshita, T. Kurita, K. Kinouchi, M. Shimizu, K. Miura
2. 発表標題 Efficient NV center formation inside diamond by femtosecond laser pulses
3. 学会等名 UltrafastLight 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下間靖彦, 栗田寅太郎, 矢野下瑠星, 木内康平, 藤原正規, 水落憲和, 植本光治, 矢花一浩, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 フェムト秒レーザー照射によるダイヤモンド内部へのNV中心形成
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栗田寅太郎, 矢野下瑠星, 木内康平, 下間靖彦, 藤原正規, 藤江昌弘, 水落憲和, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 フェムト秒レーザーによるダイヤモンド内部への高濃度NVセンター形成
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥野達也, 下間靖彦, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 無容器浮遊法により作製したAl203-Lu203ガラス内部のレーザー誘起結晶成長
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木内康平, 矢野下瑠星, 栗田寅太郎, 下間靖彦, 藤原正規, 水落憲和, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 フェムト秒レーザー照射によるダイヤモンド内のNV中心形成とその偏光による影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢野下瑠星, 栗田寅太郎, 下間靖彦, 藤原正規, 水落憲和, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 フェムト秒レーザーによるダイヤモンド内部の高効率NV センター形成
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42 回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遠山幸, 下間靖彦, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 赤外透過フッ化物単結晶内部の光誘起構造変化
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42 回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水田朋希, 下間靖彦, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 エネルギー変調したピコ秒パルス列によるSiC結晶内部加工
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 遠山幸, 下間靖彦, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 赤外透過フッ化物結晶内部への偏光依存ナノ周期構造形成
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41年次大会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 矢野下瑠星, 栗田寅太郎, 下間靖彦, 藤原正規, 水落憲和, 清水雅弘, 三浦清貴
2. 発表標題 フェムト秒パルスレーザーのパルス間の時間変化によるダイヤモンド内のNVセンター形成への寄与
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下間靖彦
2. 発表標題 透明固体内部へのナノ周期構造生成とその可能性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Y. Shimotsuma, K. Miura	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 356
3. 書名 High-Energy Chemistry and Processing in Liquids	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 短パルスレーザー照射による高濃度窒素 空孔欠陥中心形成とその濃度の制御方法	発明者 下間靖彦、栗田寅太郎、三浦清貴、水落憲和、藤原正規、清	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021- 70157	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------