

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21136

研究課題名（和文）超高感度量子計測用グラフェン/ダイヤモンドヘテロ接合形成

研究課題名（英文）Graphene/diamond heterojunction formation for high sensitive quantum measurement

研究代表者

山田 貴壽（YAMADA, TAKATOSHI）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長

研究者番号：30306500

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンド表面の負に帯電したNV中心(NV-)の安定化のため、高電子濃度グラフェン/ダイヤモンド構造の形成を提案した。湿式転写法とKOH水溶液を用いたカリウム添加により、K添加グラフェンをダイヤモンド上へ形成した。ラマンスペクトルでグラフェン/ダイヤモンド構造が得られたことを確認した。共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡観察ではグラフェン/ダイヤモンド構造で安定した発光スポットが確認され、PLスペクトルから発光がNV-中心と確認された。一方、ダイヤモンドのみの場合、発光がプリンキングしており、安定したNV-中心は観察されなかった。グラフェン/ダイヤモンド構造によるNV-中心安定化が実証された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によってグラフェン/ダイヤモンド構造によるNV-の安定化を実証することができた。ダイヤモンドNV中心を用いた高感度量子計測ではNV-が表面に近いほど感度が劇的に向上することから、本研究成果は超高感度磁気センサなど新たな量子デバイスを可能にする鍵となる発見である。今後、生体分子やニューロン構造解析、脳や心臓の動的計測など新たな応用に重要な要素技術であり、ダイヤモンド磁気センサによる新学術領域開拓の意義がある。さらに、量子情報通信を通じたポスト5G対応やAI効率化による新薬開発、スマートグリッドによるエネルギー効率化などSDGsに資する応用の要素となる技術であり、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：In order to obtain stable negatively-charged NV center (NV-) at diamond surface, high-electron density graphene/diamond structure was proposed. The high-electron density graphene was fabricated by doping potassium to graphene by KOH wet process, and the graphene was transferred to diamond substrate with NV centers. Raman spectroscopy confirmed successful formation of the graphene/diamond structure. On graphene/diamond structure, stable emission from NV- center was confirmed both by confocal laser scanning microscopy and photoluminescence spectra. In contrast, NV centers on diamond without graphene were blinking, and no stable emission was observed. The results demonstrated that the graphene/diamond structure was effective to obtain stable NV- centers on the diamond.

研究分野：表面界面物性

キーワード：グラフェン ダイヤモンド 量子計測

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド中の負に帯電した窒素空孔中心(NV<sup>-</sup>)は、スピンのコヒーレンス時間が室温においても長いこと、量子情報デバイスや磁気センサへの応用が期待されている。リン添加によるn型化でバルク内では世界最長のNV<sup>-</sup>のコヒーレンス時間が実現されている。しかし、検出対象物の核スピンの磁界の大きさが距離の3乗に反比例して小さくなるために、生体分子やニューロン構造解析などの高感度量子計測には、バルクのみではなくダイヤモンド表面近傍での安定なNV<sup>-</sup>形成が課題であった。

### 2. 研究の目的

ダイヤモンド表面の上向きのバンド湾曲に起因し、表面のフェルミレベルがNV<sup>0</sup>からNV<sup>-</sup>への遷移準位よりも低い位置に存在するため、表面近傍でのNV<sup>-</sup>の安定な存在が難しい。この問題を解決すべく、ダイヤモンド表面への窒素や酸素の終端による、表面のフェルミ準位制御などが報告されているが、本来の特性を得るには至っていない。

外部から電子を供給することで、上向きのバンド湾曲低減により内部障壁の低下が実現できると考えた。ダイヤモンド上への金属薄膜形成の場合は、ダイヤモンドへ電子供給は可能であるが、数nmの膜厚のため、生体分子やニューロン等の対象物との距離が遠くなり、内部障壁が低減しても高感度化は実現できない。

そこで、本研究では原子層で高電子濃度のグラフェンに着目した。n型ダイヤモンド表面の上向きの内部障壁をグラフェン/ダイヤモンドヘテロ構造により低減することで、コヒーレンス時間が長く、表面近傍で安定なNV<sup>-</sup>実現を目的とした。

### 3. 研究の方法

リン添加n型ダイヤモンドに窒素をイオン注入することで、NV<sup>-</sup>センターを形成後、水酸化カリウム水溶液処理を施したCVDグラフェンをダイヤモンド表面に転写して、グラフェン/ダイヤモンド構造を作製した。本研究では、同一ダイヤモンド表面上でグラフェン被覆効果を評価するために、ダイヤモンド表面の半分ほどの面積にグラフェンを形成した。それぞれの工程の具体的な作製工程は以下の通りである。

高温高圧単結晶Ib型ダイヤモンド(2x2 mm<sup>2</sup>)を基板とし、リン添加n型ダイヤモンドをマイクロ波プラズマCVD法で合成した。マイクロ波出力3.6 kW、気相圧力150 Torr、水素に対するメタン濃度0.4%、メタンに対するリン濃度200 ppmの条件のもと6時間成長させた。重さの増加分から見積もった膜厚は17 μm、リン濃度は $2 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>程度である。

単層グラフェンは、熱CVD法により合成された。メタン/水素/アルゴンの流量を10/20/30 sccmとし、気相圧力100 Paで、1000°C、30分間成長させた。基板には、圧延銅箔(10x10 mm<sup>2</sup>)を用いた。

イオン注入条件は、加速エネルギー8 keV、注入温度600°Cである。注入フルエンスは $5 \times 10^8$  cm<sup>-2</sup>とした。加速エネルギーから、NV<sup>-</sup>センターの形成深さはおよそ6 nmと計算された。イオン注入後、Ar雰囲気中にて1000°Cで2時間の熱処理を行い、表面近傍にNV<sup>-</sup>センターを形成した。

グラフェン/ダイヤモンド構造形成は、PMMAを保持材として湿式転写法で作成された。カリウム添加は、PMMA/単層グラフェンをKOH水溶液に浸し、純水でリンスすることで実施した。NV<sup>-</sup>形成リン添加ダイヤモンド表面上の一部をマスクし、カリウム添加グラフェンを転写後に、アセトンに浸すことでPMMAを除去した。

本実験は、ラマン分光法及び共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡測定的位置合わせのために、金属蒸着を用いてダイヤモンド表面上に座標番号を形成した。

ラマン分光法によりグラフェン/ダイヤモンド構造を評価した。測定条件は、レーザー波長532nm、スポット径1μm、室温、大気中である。

NV<sup>-</sup>センターの測定は共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡を用いて行った。測定条件はレーザー波長532 nm、スポット系500 nm、室温、大気中である。レーザーを走査することで蛍光強度の分布測定を行った後、分光器及びCCDを用いて蛍光スペクトルを取得した。蛍光スペクトル測定の際、露光時間は5分とした。

グラフェン中へのカリウム添加の確認は、カリウム添加グラフェン/石英構造を用いて、X線光電子分光(XPS)法により評価した。Al K 単色化X線源(1486.6 eV)を用い、測定条件はX線源15 kV/15 mA、測定時真空度 $3 \times 10^{-9}$  Torr、半球型アナライザ(エネルギー分解能0.1eV)にて測定を行なった。測定範囲は700 x 300 μmである。

#### 4. 研究成果

グラフェン/ダイヤモンド構造の典型的なラマンスペクトルを図1に示す。1333と1580  $\text{cm}^{-1}$ にダイヤモンドおよびグラフェンに起因するGバンドピークが観測された。ダイヤモンド上へのグラフェン形成に成功した。

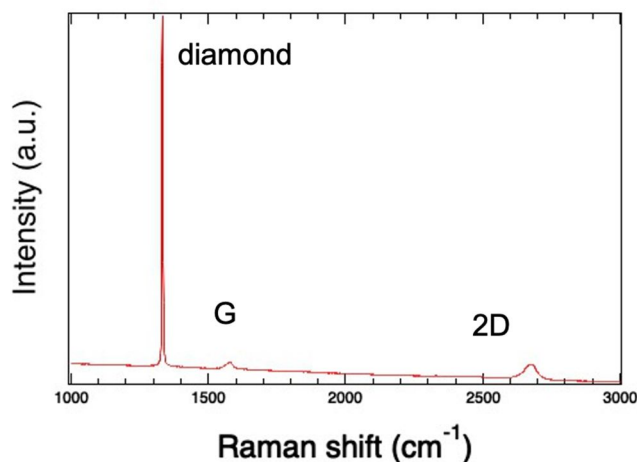


図1 グラフェン/ダイヤモンド構造の典型的なラマンスペクトル

図2に、Gバンドピークの強度マップを示す。Gバンドが図の左半分に観測され、一部に転写によるクラックが観察されるが、ダイヤモンド表面にグラフェンが転写されたことが確認された。図2内に、共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡測定領域を示した。

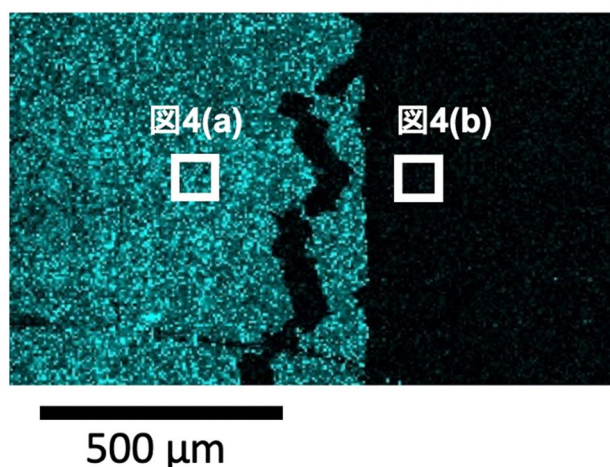


図2 グラフェン/ダイヤモンド構造のGバンドピーク強度マップ

同一条件でs石英基板表面に転写したカリウム添加グラフェンのXPSスペクトルを図3に示す。C1s束縛エネルギーおよびK2p1/2およびK2p3/2が観測され、グラフェンにカリウムが添加されたことが確認された。

図4(a)及び(b)に、グラフェン/ダイヤモンド構造及びダイヤモンドのみの共焦点蛍光顕微鏡を用いたNVセンターの観察像を示す。グラフェン/ダイヤモンド構造では安定した発光スポットが確認された。発光強度が数10~100 kcps程度の発光スポットは、フォトルミネッセンス(PL)スペクトル(図5)からNVセンターであることが確認され、その数は7個であった(図中白丸)。一方、ダイヤモンド(グラフェンなし)では発光がプリンキングしており、安定したNVセンターは観察されなかった。以上よりグラフェンによって表面近傍のNVセンターの電荷状態を負に安定化させることに成功したと考えられる。

今後は、NVセンターの安定化機構の解明を予定している。

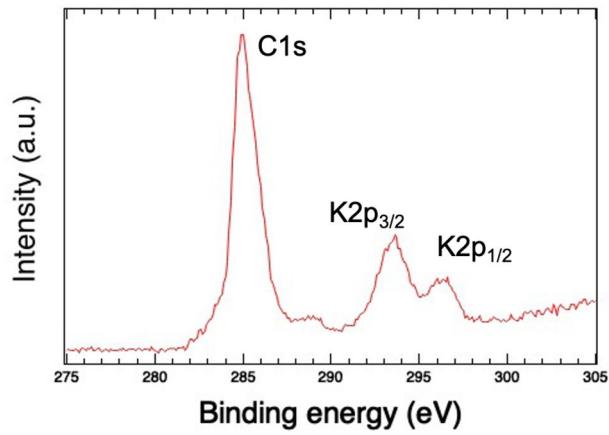


図3 カリウム添加グラフェンのXPS スペクトル

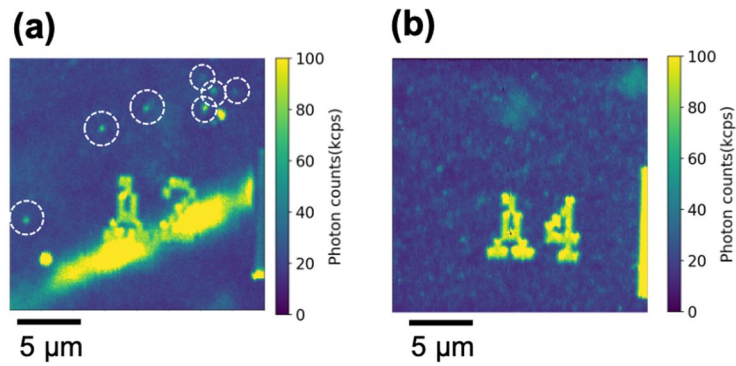


図4 (a)グラフェン/ダイヤモンド構造及び(b)ダイヤモンドのみの共焦点蛍光顕微鏡を用いたNVセンターの観察像

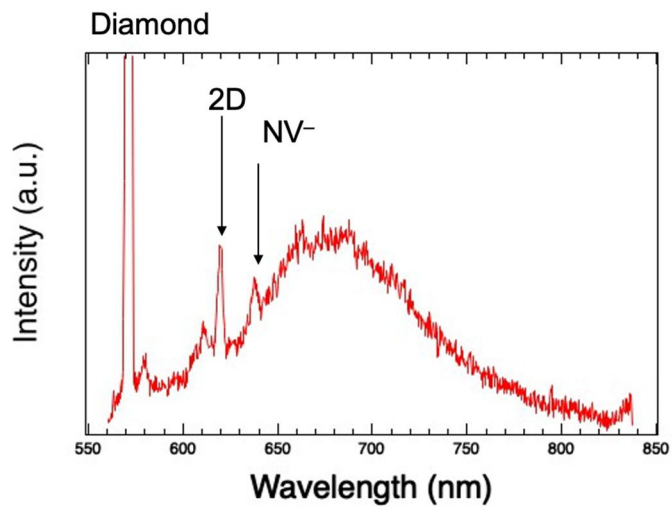


図5 ダイヤモンド NV センターのフォトルミネッセンススペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masuzawa Tomoaki, Okigawa Yuki, Ogawa Shuichi, Takakuwa Yuji, Hatakeyama Kazuto, Yamada Takatoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Synthesis and characterization of potassium-doped multilayer graphene prepared by wet process using potassium hydroxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Express	6. 最初と最後の頁 030004 ~ 030004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2632-959X/ac1454	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 Okigawa Yuki, Masuzawa Tomoaki, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Yamada Takatoshi	4. 巻 562
2. 論文標題 Temperature dependence of carrier mobility in chemical vapor deposited graphene on high-pressure, high-temperature hexagonal boron nitride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 150146 ~ 150146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2021.150146	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 Miyake Taku, Nakagawa Hisaya, Masuzawa Tomoaki, Yamada Takatoshi, Nakano Takayuki, Takagi Katsuyuki, Aoki Toru, Mimura Hidenori	4. 巻 219
2. 論文標題 Diamond Radiation Detector with Built In Boron Doped Neutron Converter Layer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 2270006 ~ 2270006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssa.202270006	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yuki Okigawa, Tomoaki Masuzawa, Hideaki Nakajima, Toshiya Okazaki, Takatoshi Yamada
2. 発表標題 EBAC characterization for potassium-doped CVD multilayer graphene
3. 学会等名 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbon（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoaki Masuzawa , Yuki Okigawa , Taku Miyake , Hisaya Nakagawa , Toru Aoki , Hidenori Mimura , Takatoshi Yamada
2. 発表標題 Doping Bromine to Graphene by a Wet Process
3. 学会等名 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbon ( 国際学会 )
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田貴壽
2. 発表標題 グラフェン系材料の合成と高機能化技術開発
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会 サステナブル高機能材料研究会 第2回公開研究会 ( 招待講演 )
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春山盛善, 沖川侑揮, 加藤宙光, 牧野俊晴, 山田貴壽
2. 発表標題 グラフェン・オン・ダイヤモンドを用いた表面近傍のNVセンターの電荷状態 安定化
3. 学会等名 第35回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増澤智昭, 沖川侑揮, 三宅拓, 中川央也, 青木徹, 三村秀典, 山田貴壽
2. 発表標題 臭素添加によるグラフェン導電性制御
3. 学会等名 第35回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖川侑揮, 中島秀朗, 岡崎俊也, 山田貴壽
2. 発表標題 カリウム添加多層グラフェンにおけるEBAC評価
3. 学会等名 第35回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三宅 拓、中川 央也、増澤 智昭、中野 貴之、青木 徹、三村 秀典
2. 発表標題 多結晶ダイヤモンド薄膜を用いた放射線測定
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究 分担者	増澤 智昭  (Masuzawa Tomoaki)  (40570289)	静岡大学・電子工学研究所・講師   (13801)	

	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
研究 協力者	加藤 宇光  (Kato Hiromitsu)		
研究 協力者	春山 盛善  (Haruyama Moriyoshi)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	沖川 侑揮  (Okigawa Yuki)		

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