

令和元年6月24日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2014～2018

課題番号：26220903

研究課題名(和文)ダイヤモンド表面キャリアによる電子スピン制御とその生体分子核スピン観測への応用

研究課題名(英文) Electron Spin Control of Diamond by Surface Carrier and its Application to Nuclear Spin Detection of Bio-Molecules

研究代表者

川原田 洋 (KAWARADA, Hiroshi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90161380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 149,300,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンド中の窒素と空孔なる中心(NV)が負に帯電した状態(NV-)を表面近傍でも安定となる表面処理技術や表面デバイス技術を構築した。特にラビ振動コントラストを利用したNV-の安定性評価法と窒素終端表面でのNV-の安定化方法を開発した。窒素終端表面のNH<sub>2</sub>基により生体分子を直接共有結合固定した際の浅いNV-の安定化を見出した。デカップリング法(XY-8法)によるコヒーレンス時間T<sub>2</sub>のさらなる上昇により、にてダイヤモンド表面の<sup>1</sup>Hおよび<sup>31</sup>Pの局所的な核磁気共鳴(NMR)観測を可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、10-20塩基(3-8nm)の短いDNAやRNAの挙動が注目され、メッセンジャーRNAとの結合によるRNA干渉を利用した医薬品やDNA/RNAによるアプタマセンサ等に利用されている。これらの短いDNAやRNAの2次構造変化、つまりコンフォメーション変化、例えばタンパク質とカップルする際の構造の動的変化は、分子生物学の重要テーマである。通常のNMRは集団的な生体分子の挙動で、個々分子の2次構造変化の測定手段はない。本研究の局所的なNMR観測の分解能がさらに向上すれば、分子生物学における貢献は大きい。

研究成果の概要(英文)： We have established surface functionalization and surface device technology that stabilizes the state near the surface in which the nitrogen-vacancy (NV) centers in diamond are negatively charged (NV-). In particular, we developed a method for evaluating the stability of NV- and the method for stabilizing NV- at the nitrogen (N)-terminated surface using Rabi oscillation contrast. We found that the stabilization of shallow NV- when the biomolecule was directly covalently immobilized by the NH<sub>2</sub> group on the N-terminated surface. The further increase of the coherence time T<sub>2</sub> by the decoupling method (XY-8 method) enables <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P local nuclear magnetic resonance measurement at the diamond surface.

研究分野：電気電子工学

キーワード：ダイヤモンド イオン注入 スピン共鳴 生体分子 NMR NVセンター MOSFET

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド中の窒素と空孔により形成される NV センターの電子スピンの他、他の電子スピンや核スピンの相互作用の応用として、量子コンピューター用量子ビット、局所 NMR 検出等の研究が世界的に非常に盛んである。この理由は、負に帯電した NV センター (NV<sup>-</sup>) の 2 個の電子スピンの三重項状態となり、磁場なしの室温でスピン偏極 ( $m_s = 0$  と  $\pm 1$ ) し、そのスピン共鳴が単一光子源である NV の強い赤色蛍光 (638nm) にて高感度検出できるからである。既にダイヤモンド中の <sup>13</sup>C や表面上の <sup>1</sup>H の NMR 観測がドイツ、米国から報告され、緊急性が高いテーマである。

### 2. 研究の目的

本研究は 5 年間に於いて、以下の項目を検討した。

1. 表面近傍でもバルク中と同様に長いコヒーレンス時間をもつ NV センター：不対電子スピンはコヒーレンス時間が短くなる主原因のため、取り除く必要がある。表面の不対電子を正の電子親和力を有するダイヤモンド表面の結合である酸素、窒素で終端し、消滅させる。表面近傍 5nm 以内で電子が表面に漏れ出ることなく NV を安定化させ、長いコヒーレンス時間を得る。
2. NV を常時 100% にするためのダイヤモンド表面層の形成：正の電子親和力 ( $\chi = +1.5 - 2.5$  eV) をもつダイヤモンド表面を、それより小さな正の電子親和力の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\chi = +1.5$  eV) や SiO<sub>2</sub> ( $\chi = +0.9$  eV) で被覆する。界面のフェルミ準位が真性フェルミ準位よりも高くなる n 型領域 (反転層) を形成し、NV の電子を安定化させる。ダイヤモンド上の絶縁層により 0.5eV 以上のバンドオフセットを形成できれば、NV センターが 100% NV<sup>-</sup> となる。
3. ダイヤモンド表面近傍での電子供給層の形成：NV センターのある表面から離れたところに電子供給層として高濃度ドナー層を形成する。
4. ダイヤモンド表面に固定した <sup>1</sup>H および <sup>31</sup>P を含む生体分子の NMR 信号の観測：ダイヤモンド表面の <sup>1</sup>H および <sup>31</sup>P、固定したアデノシン 3 リン酸 (ATP) または核酸 (DNA または RNA) の <sup>31</sup>P の核スピンの NMR 周波数を検出する。

### 3. 研究の方法

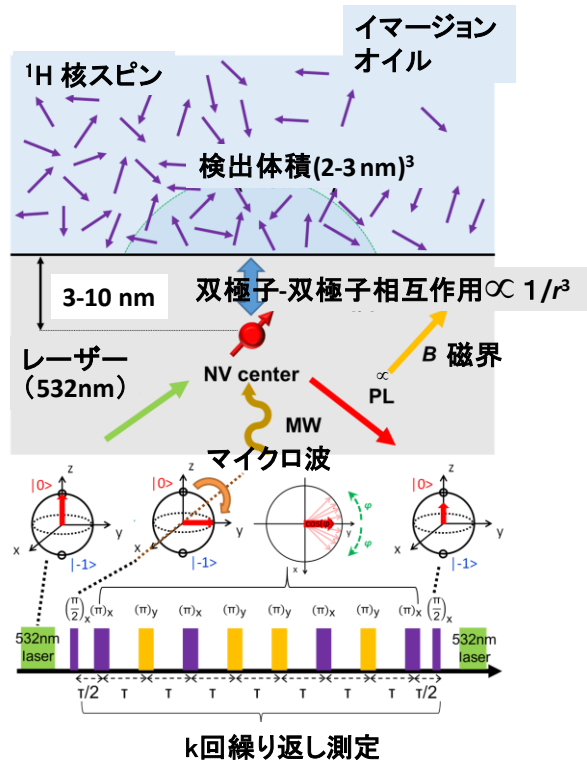


図1 浅いNVセンターを用いた<sup>1</sup>H-NMR検出の原理のイメージ。XY-8法のシーケンス。

NMR 観測ではダイナミカルデカップリングの一種である XY-8 法を利用した。XY-8 法による周波数選択のイメージを図 1 に示す。このデカップリングのシーケンスは NV センターへのノイズをキャンセルし、コヒーレンス時間  $T_2$  を延ばす役割を担うが、特定の周波数のノイズでは  $T_2$  が延びない。これを利用して NMR 観測を行う。核スピンが作る交流磁場の周波数  $f_L$  はラーモア周波数と呼ばれ、核種と静磁場の大きさで決まり  $f_L = \gamma_n B_0$  ( $\gamma_n$ : 核スピンの磁気回転比、 $B_0$ : 静磁場の大きさ) である。 $\pi$ パルス間隔  $\tau$  が  $f = 1/2\tau$  として  $f_L$  と一致する場合 (図 1)、 $f_L$  に対応する交流磁場は打ち消されず、 $T_2$  が低いままとなる。従って、 $f = 1/2\tau$  のときのみ、コヒーレンス減衰曲線で核スピンの  $f_L$  がディップとして観測 (図 7(a), (b)) される。パルス間隔  $\tau$  の間に NV 電子スピンの蓄積する位相  $\phi$  により電子スピンは  $\cos(\theta/2)|0\rangle + e^{i\phi}\sin(\theta/2)|1\rangle$  と表される。よって特定の周波数の交流磁場が、NV 電子スピンの位相を蓄積させ、読み出した際の発光強度の低下により (図 1 右のプロット)、ターゲットとする <sup>1</sup>H および <sup>31</sup>P 核スピンの量子センシングが可能となる。この位相変化を単一核スピンとして観測するのが基本原理である。NV<sup>-</sup>からの蛍光ならびにコヒーレンス時間、共鳴吸収の測定はレーザー走査型共焦点顕微鏡にて実施した。

### 4. 研究成果

4.1 浅いNVセンターが安定なダイヤモンド表面上でのDNA固定方法とバイオセンシング  
本研究では表面から深さ5nm以下に形成した浅いNVセンターをセンサーとして核酸 (DNA およびRNA) あるいはアデノシン3リン酸 (ATP) の<sup>31</sup>Pの核スピン検出を目指した (図2)。ラビ振動コントラストが高く、NV<sup>-</sup>の電荷状態が安定な酸素アニールした酸素終端表面のCOOH基あるいはラジカル照射窒素終端表面上のNH<sub>2</sub>基にて、共有結合でDNA固定が可能 (5. 主な発表論文等の論文20) で、それらはアプタマーとして活性でATPと結合 (論文20) する。DNAまたはRNAを構成する塩基、糖、リン酸基はリン酸-2-エステル結合で結合し、リン原子は、リン酸として0.34nm間隔でヌクレオチドを背骨のように繋ぎ (図2)、個々の核酸のコンフォメーション (まがり、ヘアピン構造等) の観測に適した原子である。<sup>31</sup>Pとして核スピンを有し、天然比率100%で感度も水素、フッ素の次に高い核種だが、<sup>31</sup>Pの感

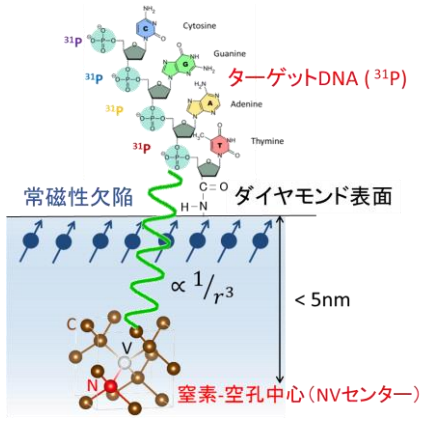


図2 ダイヤモンド上に共有結合的に固定されたDNA分子とその<sup>1</sup>Hや<sup>31</sup>P原子を観測するための浅いN-Vセンター。

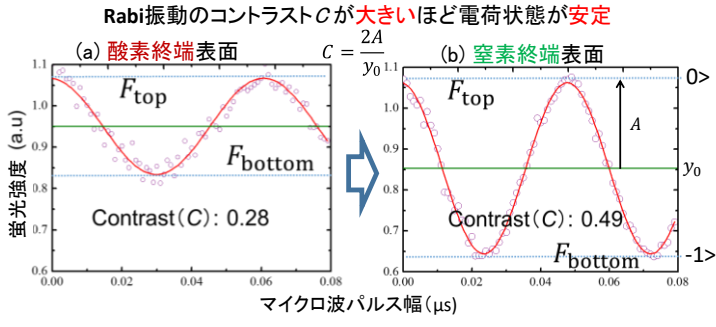


図3 各表面処理後のラビ振動とコントラストC。  
(a) 酸素終端表面C = 0.28。(b) 窒素終端表面C = 0.49。(論文15)

-1からの蛍光の平均値である。2成分のコントラストCでは、測定シーケンスの非照射時間帯でNV<sup>-</sup>が安定か、あるいはNV<sup>0</sup>へ遷移するかの繰り返しシーケンス (~10<sup>5</sup>回) 結果が反映される。

4.3 終端構造の最適化によるNV<sup>-</sup>の安定化とコヒーレンス時間増加 (論文18)

高純度ダイヤモンド基板に低加速1.2 keVイオン注入領域(深さ約2.5nm)においてラビ振動コントラストを考慮すると、酸素アニールがNV<sup>-</sup>の優れた安定性を示すことがわかった。高密度の酸素終端、特にC=O結合のπ反結合軌道(π\*軌道)が、表面バンドギャップ中央付近(~2.8 eV)にてフェルミ準

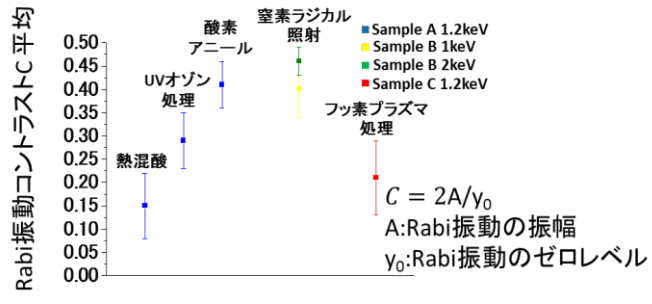


図4 各種表面処理後のラビ振動コントラスト。

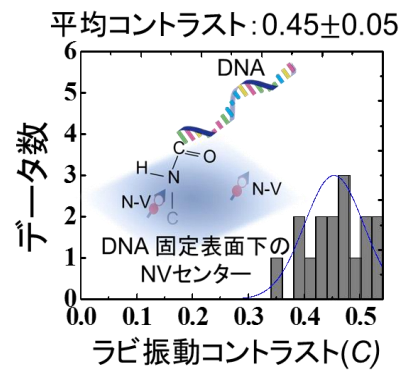


図5 DNA固定表面下のNV<sup>-</sup>のラビ振動コントラスト。

度は<sup>1</sup>Hの6%である。DNA固定後の表面で、もとの酸素終端表面(論文18)あるいは窒素終端表面(論文15)と同様な高いコントラストのラビ振動が観測された。表面近傍のNV<sup>-</sup>の電荷安定化が可能な終端構造にDNAが共有結合できることは、繰り返し測定を可能とし、生体分子動的挙動、再現性の確認等に極めて有利である。通常は、物理吸着で生体分子を付着するため測定中に移動し、同一核酸分子を再度測定することが不可能である。本結果はその意味で、核酸中の<sup>1</sup>Hや<sup>31</sup>P原子の核スピン観測へ向けての基板表面ができた。

4.2 ラビ振動コントラストによるNV<sup>-</sup>電荷状態の安定化評価 (論文3, 15, 18)

NV<sup>-</sup>安定レベルの下限(NV<sup>0</sup>安定レベルの上限)であるNV<sup>0/-</sup>レベルはダイヤモンドのバンドギャップ中の価電子帯端から2.9 eVにあり(例えば図6右側)、ダイヤモンドの真性フェルミ準位(2.8 eV)より高い。窒素等のドナー原子が少ない高純度試料の表面はp型でフェルミ準位がNV<sup>0/-</sup>レベル以下になりやすく、表面の終端構造が最表面の吸着電荷に影響し、NVセンターはNV<sup>-</sup>とNV<sup>0</sup>の間を行き来し、不安定となる。ラビ振動の蛍光強度で、振動成分に寄与する成分(スピン関与の振幅)はNV<sup>-</sup>由来で、振動に寄与しない成分はNV<sup>0</sup>由来である。従って、NV<sup>-</sup>の安定性をラビ振動の蛍光強度の振動コントラストC = 2A/y<sub>0</sub>からNV<sup>-</sup>の電荷安定性の評価可能性を見出した。ここで、Aはラビ振動の振幅、y<sub>0</sub>は励起状態のm<sub>s</sub>=0とm<sub>s</sub>=

-1からの蛍光の平均値である。2成分のコントラストCでは、測定シーケンスの非照射時間帯でNV<sup>-</sup>が安定か、あるいはNV<sup>0</sup>へ遷移するかの繰り返しシーケンス (~10<sup>5</sup>回) 結果が反映される。

4.4 ラジカル照射による部分NH<sub>2</sub>終端とそれへのDNA固定後の電荷状態安定性 (論文3, 15, 20)

ダイヤモンド表面の酸化処理のほか、窒化として窒素ラジカル照射、フッ化としてSF<sub>6</sub>処理を行った。図4に各種表面処理を行った後のラビ振動コントラ

スの平均値を示す。ラビ振動コントラストは電荷状態安定性の指標になり、表面酸化処理後のラビ振動コントラストの平均値として、最適化された酸素アニール後は0.41であった。酸素アニール後と同様に、窒素/水素(4%)ラジカル照射後のラビ振動コントラストの平均値は高く、1keVイオン注入領域においては0.40、2keVイオン注入領域では0.49と極めて安定した結果であった。電荷状態が不安定な試料のハーン・エコー減衰はラビ振動のゼロレベル(図3のy<sub>0</sub>)以下に減衰するが、窒素ラジカル照射後の試料はラビ振動のゼロレベルに収斂し、NV<sup>-</sup>の電荷状態は非常に安定している。これは窒素終端による大きな正の電子親和力(χ = +3.5 eV)によると考えられる。窒素/水素(4%)ラジカル照射では部分的にNH<sub>2</sub>基が生じており、これらを介してCOOH末端を有するDNAを共有結合(アミド結合)で固定することができた(論文20)。DNAが固定されたNV<sup>-</sup>のラビ振動は図5に示すように高いコントラストを示し、電荷状態の安定性を得た(研究目的2)。

#### 4.5 プレーナー電界効果トランジスタによる表面キャリアの排出（論文 2、14、16、17、19）と反転層による NV<sup>-</sup>の安定化

ダイヤモンド表面の対電子は表面スピン（図 2）となり、表面近傍の NV<sup>-</sup>のコヒーレンス時間を減少させる。そこで表面対電子を水素で終端することが効果的だが、この表面は負電荷が吸着しやすく、負のポテンシャルとなり、バンドは上に湾曲し、フェルミ準位は NV<sup>0</sup>や NV<sup>+</sup>の安定状態になってしまう（図 6 右側）。そこで表面から正孔を追い出し、空乏化するとポテンシャルは下向きに湾曲し（図 6 中央）、さらに高い電界ではフェルミ準位が真性フェルミ準位（ギャップ中央）より高くなる反転層がゲート電極近傍に出現する（図 6 左側）。この実現には高電圧（500V 以上）高電界（1MV/cm）下で動作するプレーナー型電界効果トランジスタ（FET）が必要で、この FET が表面スピンの極めて少ない水素終端ダイヤモンド表面を利用して作製可能となった（論文 2、14、16、17、19）（研究目的 2）。なお、電界強度分布（論文 19）は絶縁膜中の負電荷面密度を反映している。

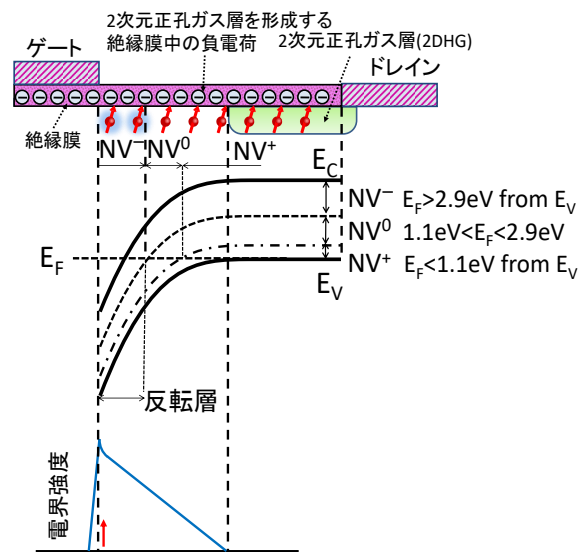


図 6 ゲート・ドレイン間にダイヤモンド表面のバンド湾曲に伴う NV<sup>-</sup>、NV<sup>0</sup>、NV<sup>+</sup>安定領域の形成。

とドリフト層に高濃度窒素ドーパ層を形成させる。本研究では、イオン注入された窒素がドナーとしてフェルミレベルを上昇させ、FET の閾値をノーマリオフへと制御できることがわかった（論文 2）。この結果は、比較的高密度でイオン注入された窒素が電氣的にチャンネルやドリフト層で NV<sup>-</sup>の安定化に寄与することを示す（研究目的 3）。4.5 の結果（図 6）と合わせ、プレーナー型 FET による NV の電荷状態制御が可能となった。

#### 4.7 XY-8 シーケンスを用いた <sup>1</sup>H-NMR の検出結果（論文 3、10、21）

浅い NV センターによる <sup>1</sup>H-NMR の量子センシングを行った。NV 発光強度による磁場のアライメントを行い、（40 mT 以上）ダイヤモンド基板上のイマージョンオイル中の <sup>1</sup>H-NMR を検出した結果を示す（図 7(a)、(b)）。図 7(a)はドットパターンなしの試料で、(b)はドットパターンありの試料で、窒素ドーパ量では、前者は後者の 1/10<sup>3</sup>である。両方とも XY-8x8 シーケンス（64 π パルス）で測定した結果で、ともに横軸を周波数で取っているが、これは  $f = 1/2\tau$  でパルス間隔

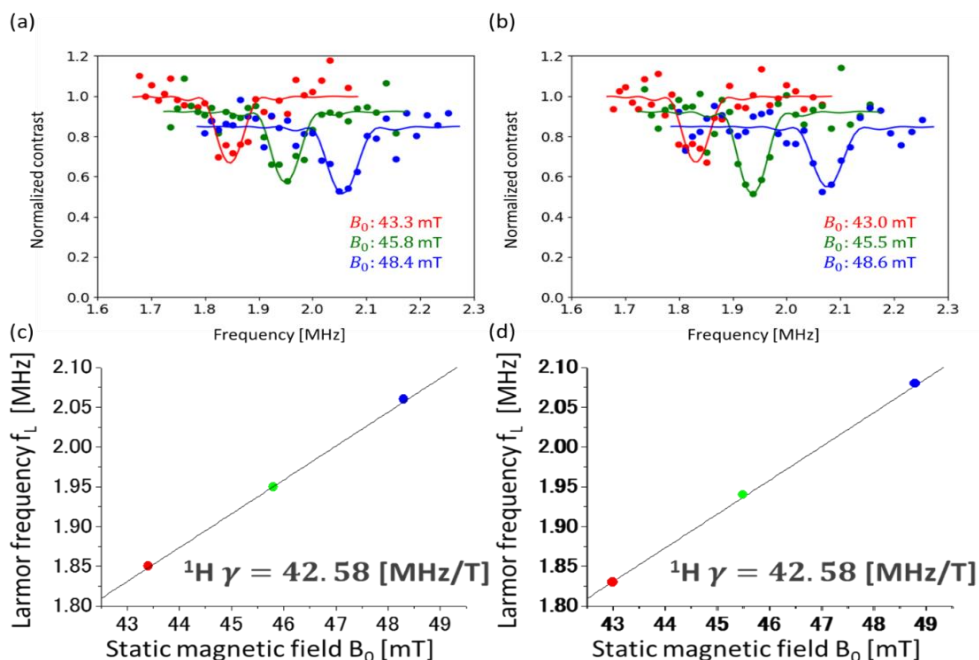


図 7 窒素終端下の浅い NV センターを用いたナノスケール <sup>1</sup>H-NMR。各磁場でのラーモア周波数がディスプレイとして検出。N ドーズ量がドットパターンありの試料で  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、ドットパターンなしで  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  と異なる。(a) ドットパターンなし。(b) ドットパターンあり。ラーモア周波数の静磁場依存性は <sup>1</sup>H のそれに対応。(c) ドットパターンなし。(d) ドットパターンあり。（論文 3）

$\tau$ (図 1)を周波数に書き換えたものである。それぞれの単一 NV センターで、交流磁場由来のシグナルが確認できた。これがイメージングオイル中の  $^1\text{H}$  核スピンであることを検証するため、ドーズ量の異なる 2 試料で検出したシグナル(ディップの位置)を磁場ごとにプロットした(図 7(c)、(d))。両者とも検出したシグナルのプロットが  $^1\text{H}$  周波数の磁場依存性のラインに乗っている。これより、窒素終端ダイヤモンド中の浅い単一 NV センターにより、基板外部の  $^1\text{H}$  核スピンのナノスケール量子センシングに成功したと言える(研究目的 4)。表面近傍 NMR で窒素終端ダイヤモンドでの観測は世界で初めてである(論文 3)。表面深さ約 6.5nm の単一 NV センターにより約 5000 個の  $^1\text{H}$  核スピンを検出し、通常の NMR と比較して、十数桁少ない試料量を数  $\text{nm}^3$  という微小体積で検出することが出来た。また、ドイツのグループと共同で 3 テスラの強い磁場下での  $^1\text{H}$  NMR でケミカルシフトが微小領域で観測されることを示した(論文 21)。

#### 4.8 $^{31}\text{P}$ 核スピンの観測

$^1\text{H}$ -NMR と平行し  $^{31}\text{P}$ -NMR をフォスフォレン(黒リン)および ATP において実施した。生体分子の固定は上記手法と同様である。フォスフォレンは、特殊な転写法によりダイヤモンド表面へ直接貼り合わせた。XY-8 法により NV センターのスピニコヒーレンス時間を延ばし、 $^{31}\text{P}$ -NMR を実施した。 $^{31}\text{P}$  の NMR 周波数は  $^1\text{H}$  の NMR 周波数の 40%で、強度の最も強い  $^1\text{H}$  から明瞭に周波数分離できた(研究目的 4)。NV センターと  $^{31}\text{P}$  核スピンとの距離および方向が 0.1nm で測定可能であることから、得られたシグナルの重ね合わせを解析し、フォスフォレンの層状構造(図 8)の同定や DNA の積層構造(図 3)へのアプローチを今後とも継続して実施する。

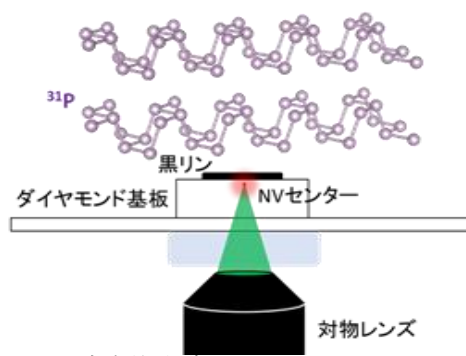


図 8 窒素終端ダイヤモンド表面へのフォスフォレン(黒リン)固定。裏面からの NV 蛍光による XY-8 法による  $^{31}\text{P}$  NMR 測定。

#### 5. 主な発表論文等

[論文] (計 36 件うち 23 件を記載)

1. M. Haruyama, S. Onoda, T. Higuchi, W. Kada, A. Chiba, Y. Hirano, T. Teraji, R. Igarashi, S. Kawai, H. Kawarada, Y. Ishii, R. Fukuda, T. Tani, J. Isoya, T. Ohshima, and O. Hanaizumi, "Triple nitrogen-vacancy centre fabrication by  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4$  ion implantation", Nature Commun. (掲載決定通知(May 16, 2019)) (査読有)
2. N. Oi, T. Kudo, M. Inaba, S. Okubo, S. Onoda, A. Hiraiwa, and H. Kawarada, "Normally-off Two-Dimensional Hole Gas Diamond MOSFETs Through Nitrogen-ion Implantation", IEEE Electron Device Letters, (June 2019 掲載決定) (査読有)
3. S. Kawai, H. Yamano, T. Sonoda, K. Kato, J. J. Buendia, T. Kageura, R. Fukuda, T. Okada, T. Tani, T. Higuchi, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, T. Ohshima, W. Kada, O. Hanaizumi, A. Stacey, T. Teraji, S. Kono, J. Isoya, and H. Kawarada, "Nitrogen-Terminated Diamond Surface for Nanoscale NMR by Shallow Nitrogen-Vacancy Centers", 2019 Jan., The Journal of Physical Chemistry C, 123 (6), 3594-3604 頁. (Jan. 2019) DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11274 (査読有)
4. P. Siyushev, M. Nesladek, E. Bourgeois, M. Gulka, J. Hruba, T. Yamamoto, M. Trupke, T. Teraji, J. Isoya, F. Jelezko, "Photoelectrical imaging and coherent spin-state readout of single nitrogen-vacancy centers in diamond", Science, 363 (6428), 728-731 頁 (2019). DOI: 10.1126/science.aav2789, (査読有)
5. M. Pfender, P. Wang, H. Sumiya, S. Onoda, W. Yang, D. Bhaktavatsala R. Dasari, P. Neumann, X.-Y. Pan, J. Isoya R.-B. Liu, J. Wrachtrup, "High-resolution spectroscopy of single nuclear spins via sequential weak measurements", Nat. Commun. 10, 594 (2019) (Feb. 5, 2019), DOI: 10.1038/s41467-019-08544-z, (査読有),
6. J. Choi, H. Zhou, S. Choi, R. Landig, W. W. Ho, J. Isoya, F. Jelezko, S. Onoda, H. Sumiya, D. A. Abanin, Mikhail, and D. Lukin, "Probing quantum thermalization of a disordered dipolar spin ensemble with discrete time-crystalline order", Physical Review Letters, 122, 043603/1-6 頁 (Feb. 1, 2019), DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.043603, (査読有),
7. D. L. Creedon, Y. Jiang, K. Ganesan, A. Stacey, T. Kageura, H. Kawarada, J. C. McCallum, B. C. Johnson, S. Praver, and D. N. Jamieson, "Irradiation-Induced Modification of the Superconducting Properties of Heavily-Boron-Doped Diamond" Physical Review Applied, 10 (4), 044016/1-8 頁(Oct. 2018). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.10.044016 (査読有)
8. T. Yamaguchi, Y. Sasama, H. Takeya, Y. Takano, T. Kageura, H. Kawarada, "Ionic-liquid-gating setup for stable measurements and reduced electronic inhomogeneity at low temperatures", Review of Scientific Instruments, 89 (10), 103903/1-5 頁 (Oct. 2018). DOI: 10.1063/1.50419201836 (査読有)
9. T. Kageura, M. Hideko, I. Tsuyuzaki, S. Amano, A. Morishita, T. Yamaguchi, Y. Takano, and H. Kawarada "Superconductivity in nano- and micro-patterned high quality single crystalline boron-doped diamond films", Diamond and Related Materials, 90, 181-187 頁 (Nov. 2018), https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.10.013 (査読有)
10. R. Fukuda, P. Balasubramanian, I. Higashimata, G. Koike, T. Okada, R. Kagami, T. Teraji, S. Onoda, M. Haruyama, K. Yamada, M. Inaba, H. Yamano, F. M. Stürner, L. P. McGuinness, F. Jelezko, T. Ohshima, T. Shinada, H. Kawarada, W. Kada, and 4 others, "Lithographically engineered shallow nitrogen-vacancy centers in diamond for external nuclear spin sensing", New Journal of Physics, 20(8), 083029/1-9 頁(Aug. 2018) DOI: 10.1088/1367-2630/aad997 (査読有)
11. N. Oi, M. Inaba, S. Okubo, I. Tsuyuzaki, T. Kageura S. Onoda, A. Hiraiwa, and H. Kawarada "Vertical-type two-dimensional hole gas diamond metal oxide semiconductor field-effect transistors", Scientific Reports. 8, 10660/1-10 頁(July 2018) DOI:10.1038/s41598-018-28837-5 (査読有)
12. A. Angerer, K. Streltsov, T. Astner, S. Putz, H. Sumiya, S. Onoda, J. Isoya, W. J. Munro, K. Nemoto, J. Schmiedmayer, and J. Majer, "Superradiant emission from colour centres in diamond", Nature Physics 14, 1168-1172 頁 (2018) (Sept. 3, 2018) DOI:https://doi.org/10.1038/s41567-018-0269-7, (査読有)
13. T. Astner, J. Gugler, A. Angerer, S. Wald, S. Putz, N. J. Mauser, M. Trupke, H. Sumiya, S.

- Onoda, J. Isoya, J. Schmiedmayer, P. Mohn, and J. Majer, "Solid-state electron spin lifetime limited by phononic vacuum modes", *Nature Materials* 17, 313-317 頁 (2018). DOI:10.1038/s41563-017-0008-y. (査読有)
14. Mohd Syamsul, N. Oi, S. Okubo, T. Kageura, H. Kawarada, "Heteroepitaxial diamond field-effect transistor for high voltage applications", *IEEE Electron Device Letters*, 39, 1, 51-54 頁, (Jan. 2018) DOI: 10.1109/LED.2017.2774290 (査読有)
  15. T. Kageura, K. Kato, H. Yamano, E. Suaebah, M. Kajiyama, S. Kawai, M. Inaba, T. Tani, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Teraji, J. Isoya, S. Kono, and H. Kawarada, "Effect of a radical exposure nitridation surface on the charge stability of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond", *Appl. Phys. Express*, 10, 5, 055503 /1-4 頁, (6 Apr. 2017) DOI:10.7567/APEX.10.055503 (査読有)
  16. M. Syamsul, Y. Kitabayashi, T. Kudo, D. Matsumura, and H. Kawarada, "High voltage stress induced in transparent polycrystalline diamond field-effect transistor and enhanced endurance using thick Al2O3 passivation layer", *IEEE Electron Device Lett.* 38, 5, 607 - 610 頁, (Mar. 2017) DOI:10.1109/LED.2017.2685081 (査読有)
  17. Y. Kitabayashi, T. Kudo, H. Tsuboi, T. Yamada, D. Xu, M. Shibata, D. Matsumura, Y. Hayashi, M. Syamsul, M. Inaba, A. Hiraiwa, and H. Kawarada, "Normally-off C-H Diamond MOSFETs with Partial C-O Channel Achieving 2-kV Breakdown Voltage", *IEEE Electron Device Lett.*, 38 巻, 3 号, 363-366 頁 (Mar. 2017) DOI: 10.1109/LED.2017.2661340 (査読有)
  18. H. Yamano, S. Kawai, K. Kato, T. Kageura, M. Inaba, T. Okada, I. Higashimata, M. Haruyama, T. Tani, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Teraji, J. Isoya and H. Kawarada, "Charge state stabilization of shallow nitrogen vacancy centers in diamond by oxygen surface modification", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56 巻, 4S 号, 04CK08/1-7 頁 (23.Mar. 2017) DOI: 10.7567/JJAP.56.04CK08 (査読有)
  19. H. Kawarada, T. Yamada, Dechen Xu, H. Tsuboi, Y. Kitabayashi, D. Matsumura, M. Shibata, T. Kudo, M. Inaba, and A. Hiraiwa "Durability-enhanced two-dimensional hole gas of C-H diamond surface for complementary power inverter applications", *Scientific Reports*. 7 巻, 42368/1-8 頁 (20 Feb. 2017) DOI: 10.1038/srep42368 (査読有)
  20. E. Suaebah, Y. Seshimo, M. Shibata, S. Kono, M. Hasegawa, and H. Kawarada, "Aptamer strategy for ATP detection on nanocrystalline diamond functionalized by a nitrogen and hydrogen radical beam system," *J. Appl. Phys.* 121 巻, 4 号, 044506/1-6 頁 (Jan. 2017) DOI: 10.1063/1.4974984 (査読有)
  21. N. Aslam, M. Pfender, P. Neumann, R. Reuter, A. Zappe, F. F. de Oliveira, A. Denisenko, H. Sumiya, S. Onoda, J. Isoya, J. Wrachtrup, "Nanoscale nuclear magnetic resonance with chemical resolution", *Science*, 357, 67 - 71 頁, (2017) DOI:10.1126/science.aam8697, (査読有)
  22. M. Pfender, N. Aslam, H. Sumiya, S. Onoda, J. Isoya, J. Wrachtrup, and 2others, "Nonvolatile nuclear spin memory enables sensor-unlimited nanoscale spectroscopy of small spin clusters, *Nature Commun.*, 8, 834/1-12 頁 (2017). DOI:10.1038/s41467-017-00964-z, (査読有)
  23. S. Onoda, K. Tatsumi, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, T. Ohshima, and O. Hanaizumi, "Diffusion of vacancies created by high-energy ion strike into diamond", *Phys. Status Solidi (a)* 214, 1700160/1-6 頁 (2017). DOI:10.1002/pssa.201700160, (査読有)

[学会発表] (招待発表 32 件のうち 2 件を記載)

1. J. Isoya, Fabrication of color centers for quantum applications from singles to ensemble in HPHT single crystal diamond (invited), Hasselt Diamond Workshop 2019 SBDD XXIV (March 13-15, 2019, cultuurcentrum Hasselt, Hasselt, Belgium)
2. H. Kawarada (invited), N. Oi, S. Imanishi, M. Iwataki and A. Hiraiwa, "High Frequency, High Voltage and Vertical Diamond MOSFETs Using Two-Dimensional Hole Gas", 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 25-30, 2018. (Nov. 28, 2018)

[図書] (同一書籍を分担執筆 3 件)

1. T. Teraji "Chemical Vapor Deposition of Homoepitaxial Diamond Films", p27-40,
2. Y. Kato and T. Teraji "Characterization methods of defects in single crystalline diamond for power device application" p219-240,
3. H. Kawarada, "High voltage p-channel MOSFETs using two-dimensional hole gas", p347-359, in *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors*, Eds. Satoshi Koizumi, Hitoshi Umezawa, Julien Pernot, Mariko Suzuki (Woodhead Publishing, 2018), ISBN: 978-0-08-102183-5

[産業財産権]

○出願状況 (4 件中 3 件を記載)

名称 (1) : ダイヤモンド電界効果トランジスタ及びその製造方法、発明者：川原田洋、矢部太一、権利者：早稲田大学、種類：特許、番号：特願 2018-161761、出願年：2018、国内外の別：国内

名称 (2) : ダイヤモンド半導体基板の製造方法

発明者：川原田洋、平岩篤、蔭浦泰資、権利者：早稲田大学、トヨタ自動車、種類：特許、番号：特願 2018-215652、出願年：2018、国内外の別：国内

名称 (3) : ダイヤモンド単結晶およびその製造方法

発明者：小野田忍、春山盛善、大島武、千葉敦也、平野貴美、五十嵐龍治、権利者：量子技術科学研究開発機構、種類：特許、番号：特願 2018-155987、出願年：2018、国内外の別：国内

[その他]

受賞：川原田 洋 2016 年度文部科学大臣表彰 科学技術賞 (研究部門)

業績名：ダイヤモンドパワートランジスタおよびバイオセンサの研究  
ホームページ等：<http://www.kawarada-lab.com/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

①氏名：磯谷 順一、ローマ字氏名：ISOYA Junichi

所属研究機関名：筑波大学、部局名：図書館情報メディア系、職名：名誉教授、研究者番号 (60011756) :

②氏名：寺地 徳之、ローマ字氏名：TERAJI Tokuyuki

所属研究機関名：国立研究開発法人物質・材料研究機構、部局名：機能性材料研究拠点、職名：主幹研究員、研究者番号 (50332747) :

③氏名：小野田 忍、ローマ字氏名：ONODA Shinobu

所属研究機関名：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、部局名：先端機能材料研究部、職名：主幹研究員、研究者番号 ((30414569)

④氏名：蔭浦 泰資、ローマ字氏名：KAGEURA Taisuke

所属研究機関名：早稲田大学、部局名：理工学術院、職名：助手、研究者番号 (20801202)