

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630122

研究課題名(和文)フォノン援用近接場光エッチングを用いたダイヤモンドの発光制御

研究課題名(英文)Improving the diamond optical properties using a phonon-assisted near-field etching

研究代表者

八井 崇 (Yatsui, Takashi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80505248

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)：ダイヤモンド中の窒素欠陥(Nitrogen vacancy: NV)中心を用いることで、微弱な磁気センサーとしての応用が期待されている。しかしながらダイヤモンドは高硬度のため表面処理が困難であり、高屈折率であることから光の取出しが難しい。そのため、発光体であるNV中心がダイヤモンド表面に存在すると発光特性が劣化するという欠点があった。申請者が開発した近接場光エッチングによりNVの発光性能を劣化させず、ダイヤモンド表面を原子レベルで平滑化する技術を開発した。本課題では、近接場光エッチングをNV含有ナノダイヤモンドに対してエッチングすることでNVの発光効率を13.5ば向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Nitrogen vacancy (NV) center in diamond is considered to be a future magnetic sensor because of its high sensitivity. However, due to its hardness and high refractive index, it is difficult to obtain the expected properties. To overcome those difficulties, we have developed a near-field etching, in which the optical near-field selectively generates at the vicinity of the protrusions, it can realize selectively etch the surface impurities. We performed the near-field etching on nanodiamond with NV, we successfully realized more than 10 times increase of NV luminescent intensity.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：近接場光 ダイヤモンド NVセンター

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド中の窒素をドープしその隣接する欠陥を発光中心とする NV (Nitrogen Vacancy) センターが注目されている。この NV センターは近年様々な応用が期待されている。例えば、室温動作の単一光子発生源としての量子暗号通信分野への応用や、優れたスピニコヒーレンス特性を持つので磁気センサーへの応用が挙げられる。また、ナノダイヤモンドと呼ばれる、直径が数十～数百 nm のダイヤモンドの微結晶は、細胞内で用いられるバイオマーカーとしての利用が注目されている。また、NV がマイナスにチャージされた NV<sup>-</sup> の発光特性が近傍の環境 (磁場、電場、温度など) に敏感に反応するためセンサーとしての応用が期待されている。以上のように NV センターの応用は多岐にわたるが、その全てにおいて情報を発光として取り出しているという点で共通している。しかしながら、ダイヤモンドは高い硬度を有するため表面処理が困難であるため特性の良い NV を表面近傍に設置するのが困難である。その一方で、高い屈折率を有していることから、NV が表面から深い位置に設置されると発光を取り出す効率が下がってしまうことから、発光効率の高い NV の作製が必要となっている。

### 2. 研究の目的

予備研究によって近接場光エッチングを利用して、非接触かつ原子オーダーでの表面平滑化を実現している。これにより、ダイヤモンド単結晶平面基板に対して、従来の機械研磨では到達が困難な表面粗さ Ra 値 0.1 nm を実現した。また、この手法によって従来は不可能であったナノダイヤモンドの表面平滑化も可能であり、その NV センターの発光特性改善も期待される。

一般にナノ粒子は体積に対する表面積の割合が基板に比べて非常に大きいので、粒子の表面状態が発光に大きく影響する。具体的には、官能基の付加や表面の格子配列の乱れなどである。そこで本研究では、これまでは加工することのできなかったナノダイヤモンドについてレーザを照射して近接場光エッチングを施すことで発光強度を制御することを目的とする。レーザの波長や照射時間等のエッチング条件に因り発光強度がどのように変化するかを調べ、ナノ領域でのエッチングがどのように進行するかについて検討を行った。

### 3. 研究の方法

近接場光の特性を活かした表面平滑化手法が近接場光エッチングである。周辺空気として O<sub>2</sub> や Cl<sub>2</sub> などを満たした空間で、ナノスケールの凹凸を持つ基板表面に光を照射すると、基板表面の突起先端部に近接場光が発

生ずる。ここで、照射光の光子エネルギーは気体分子の解離エネルギーよりも小さいとする。この近接場光に十分近づいた気体分子は、非一様な場の生成によって二光子吸収が発生するため解離しラジカル原子(O<sup>\*</sup>, Cl<sup>\*</sup>)になる。ラジカル原子は化学的に活性であるため、微小突起部分の基板原子と反応してこの突起を除去する。一方、基板表面の平坦部分には近接場光が発生せず、従って気体分子は解離しないため削れることはない。よって突起部分のみが選択的に除去されて、やがて平坦な部分だけになると近接場光が発生せず自律的にエッチングは終了する。

### 4. 研究成果

上記の先行研究を元に NV 含有のナノダイヤモンドに近接場光エッチングを適用した。エッチング用のレーザを照射する前後で CL (Cathode Luminescence) 強度を測定し、同一箇所の発光強度の変化を測定した。使用したナノダイヤモンドの直径は約 100 nm であった。レーザは波長 325 nm の He-Cd レーザ (CW, 30mW) を使用した。空気中でナノダイヤモンドにレーザを照射することで近接場光エッチングを施した。

まず近接場光エッチングにより実際にナノダイヤモンドがどのように変化しているか調べるために原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope、以下では AFM と記す) を用いてレーザ照射前後の粒子の状態の変化を観察した。レーザ照射前(a)及び後(b) (エッチング時間 30 分) の AFM 像を図 1 に示す。この結果はエッチング前後で同一箇所を測定しており、近接場光エッチングによって大幅にナノダイヤモンドが削られている結果が得られた。

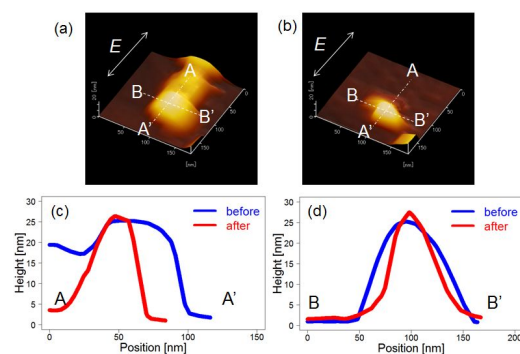


図 1 AFM 像。近接場光エッチング(a) 前、及び(b)後。(c)A-A' に沿った断面図。(d)B-B' に沿った断面図。エッチング時間 30 分。

次にレーザ照射時間に対するナノダイヤモンドの CL 発光強度変化測定を行った。発光強度の比較には波長 575 nm の NV センターの発光 (図 2 (a)) を用いた。まず、575nm の発光における発光強度のエッチング時間依存性を調べたところ、エッチング時間と

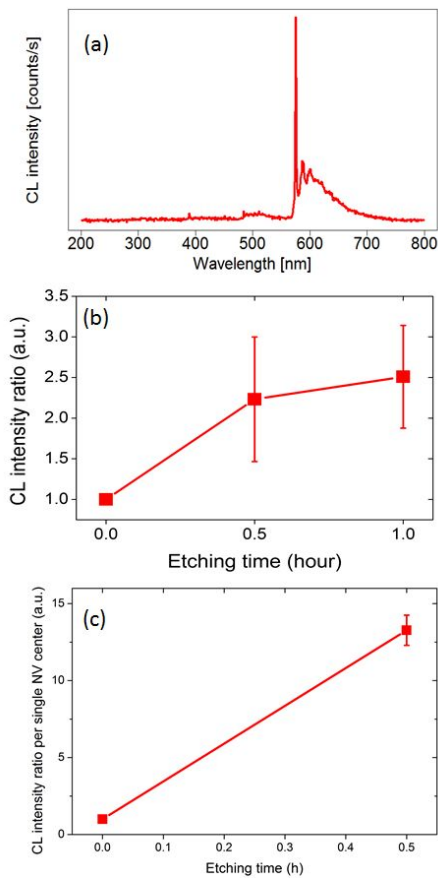


図2 (a) CL スペクトル。(b)575nm における発光強度のエッチング時間依存性。(c)体積減少率を考慮した発光強度のエッチング時間依存性。

もに、発光強度が増加することがわかった(図2(b))。図1の結果からエッチングによってナノダイヤモンドの体積が大きく現象することから、NV 一つあたりの発光特性の変化を調べるため、体積減少率を考慮した発光強度の時間依存性を算出した(図2(c))。その結果エッチング時間 30 分で、発光強度が 13.5 倍上昇していることがわかった。

以上の実験結果からナノダイヤモンドの発光強度変化について考察する。まず、発光強度の増加は非発光欠陥の除去で説明される。CL においては加速電子がナノダイヤモンド中の電子をオージェ過程により励起し、その電子がダイヤモンドギャップ中の不純物準位に捉えられた後に価電子帯に緩和する過程で発光する。NV センターの発光もこのような不純物準位によるものである。しかし、NV 以外にも準位は存在し、特に微粒子表面の格子配列の乱れは非発光欠陥として存在すると考えられる。近接場光エッチングによりこれらの非発光準位が除去されると、相対的に励起電子が発光準位にトラップされる確率が大きくなるので

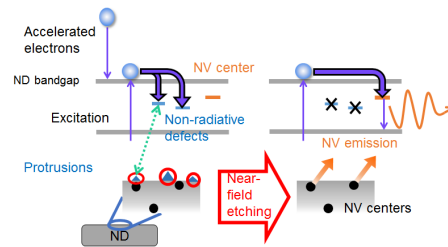


図3 ナノダイヤモンドの近接場光エッチングによる発光強度増加のモデル

発光強度が増加したと考えられる(図3)。本成果によって得られた高品質ナノダイヤモンドを利用することで、高感度な磁気センサーとしての応用が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- [1] T. Yatsui, T. Tsuboi, M. Yamaguchi, K. Nobusada, S. Tojo, F. Stehlin, O. Soppera, and D. Bloch, "Optically controlled magnetic-field etching on the nano-scale," *Light: Science & Applications*, Volume 5, 2016; e16054; doi: 10.1038/lsa.2016.54 (査読有)
- [2] W. Nomura, T. Yatsui, T. Kawazoe, N. Tate, and M. Ohtsu, "High-speed flattening of crystallized glass substrates by dressed-photon-phonon etching," *Appl. Phys. A*, Volume 121, Issue 4, 2015, pp.1403-1407, DOI: 10.1007/s00339-015-9466-8 [invited paper] (査読有)
- [3] R. Nagumo, F. Brandenburg, A. Ermakova, F. Jelezko, and T. Yatsui, "Spectral control of nanodiamond using dressed photon-phonon etching," *Applied Physics A*, Volume 121, Issue 4, 2015, pp.1335-1339, DOI: 10.1007/s00339-015-9400-0 [invited paper] (査読有)
- [4] M. Yamaguchi, K. Nobusada, and T. Yatsui, "Nonlinear Optical Response Induced by a Second-Harmonic Electric Field Component Concomitant with Optical Near-Field Excitation," *Phys. Rev. A*, Volume 92, Issue 4, 2015, 043809 (9 pages), DOI: 10.1103/PhysRevA.92.043809 (査読有)
- [5] M. Yamaguchi, K. Nobusada, T. Kawazoe, and T. Yatsui, "Two-photon absorption induced by electric field gradient of optical near-field and its application to photolithography," *Appl. Phys. Lett.*, Volume 106, Issue 19, May 2015, 191103 (5 pages), DOI: 10.1063/1.4921005 (査読有)

〔学会発表〕(計 10 件)

- [1] 岡本朋大、山口真生、F. Stehlin、O. Soppera、八井崇、「DPP エッチングの波長およびパワー依存性の評価」、講演概要集、Core-to-Core 学生研究講演会、2015/12/16、東京都文京区・東京大学山上会館、東京、p7
- [2] 西岡克紘、八井崇、「DPP エッチングにおける光源依存性の検証」、講演概要集、Core-to-Core 学生研究講演会、2015/12/16、東京都文京区・東京大学山上会館、東京、p9
- [3] 斉藤弘司、長谷宗明、八井崇、「超短パルスを用いたコヒーレントフォノン生成促進に基づく DPP エッチング促進」、講演概要集、Core-to-Core 学生研究講演会、2015/12/16、東京都文京区・東京大学山上会館、東京、p17
- [4] 山口真生、信定克幸、八井崇、「近接場光励起ダイナミクスに付随する電場の二倍波成分」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/9/16、愛知県名古屋市・名古屋国際会議場、愛知、16p-2G-4
- [5] F. Brandenburg, R. Nagumo, T. Yatsui, A. Ermakova, F. Jelezko, “Confocal Microscopy on diamond substrate assisted by dressed photon-phonon etching”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/9/16、愛知県名古屋市・名古屋国際会議場、愛知、16p-2G-3
- [6] 斉藤 弘司、八井 崇、「ドレスト光子ウエットエッチングによる超平滑化の実現」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/9/16、愛知県名古屋市・名古屋国際会議場、愛知、16p-2G-2
- [7] T. Yatsui, “Realization of ultraflat diamond surface using dressed-photon-phonon-assisted etching on the angstrom-scale,” Diamond Quantum Sensing Workshop 2015 (Fujihara Seminar), Kagawa International Conference Hall, Takamatsu, Kagawa, Japan, 2015/8/5, paper ID: P-27
- [8] R. Nagumo, F. Brandenburg, T. Yatsui, A. Ermakova, and F. Jelezko, “Spectral control of nanodiamond by dressed photon-phonon etching,” The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Hakodate Research Center for Fisheries and Oceans, Hakodate, Hokkaido, Japan, July 8, 2015, paper ID: Contr 5-1, p.28
- [9] W. Nomura, T. Yatsui, T. Kawazoe, N. Tate, and M. Ohtsu, “High-speed flattening of a composite crystallized glass material by dressed-photon-phonon etching,” The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Hakodate Research

Center for Fisheries and Oceans, Hakodate, Hokkaido, Japan, July 9, 2015, paper ID: P1-16, p.87

- [10] T. Yatsui, “Dressed photon technology for nanophotonic device and fabrication,” The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), June 17, 2015, TOKI MESSE, Niigata, Niigata, Japan, paper number: S1-1-1, p.8 [invited talk]

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

- [1] 「光磁場による研磨 光磁場による光化学反応の観測に成功」、日本の研究.com、2016 年 3 月 31 日
- [2] “Magnetic field affects electrons during etching,” Science and Technology Research News, March 31th, 2016
- [3] 「光磁場による研磨」、UTokyo Research、Research News、2016 年 3 月 31 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八井 崇 (Takashi YATSUI)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号：80505248

(2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号：