

Title	ダイヤモンド中の窒素-空孔中心を用いた局所核磁気共鳴計測に関する研究
Author(s)	野田, かさね
Citation	
Issue Date	2025-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/20096
Rights	
Description	Supervisor: 安 東秀, 先端科学技術研究科, 博士



博士論文

ダイヤモンド中の窒素-空孔中心を用いた局所核磁気共鳴計測に関する研究

野田 かさね

主指導教員 安 東秀

北陸先端科学技術大学院大学
先端科学技術研究専攻
(マテリアルサイエンス)

令和7年9月

Abstract

The NV center in diamond has emerged as a leading solid-state quantum system for magnetic sensing and imaging applications, including nuclear magnetic resonance (NMR) measurement via NV center (NV-NMR). Previous studies have measured nuclear spin measurements of ^1H , ^{13}C and ^{19}F using NV centers with pulse sequences for laser and microwave excitation. However, ^{13}C nuclear spin in the diamond shorten the spin-spin relaxation time (T_2), and the NMR signal from ^{13}C (natural abundance: 1%) in diamond overlaps by the electron-spin-echo envelope modulation with the NMR signal from the target sample in NV-NMR measurements. Then, ^{12}C -enriched diamond thin layers were exploited to eliminate the ^{13}C NMR signal in NV diamonds and extend the NVs' T_2 times.

NV centers created in a thin layer of diamond can be fabricated mainly by two methods: Chemical vapor deposition (CVD) growth with nitrogen incorporated into the gas phase and post-growth nitrogen ion implantation. Due to the reduced lattice damage, the spin properties of shallow ensemble NV centers in a ^{12}C -enriched diamond layer grown by the CVD method typically exhibit NV centers with longer spin coherence times, leading to enhanced magnetic sensitivity compared to implanted NV centers. However, this CVD method is limited by a lower NV center density. For applications such as NMR imaging, which require a near-surface layer of NV centers (< 20 nm), nitrogen ion implantation thus remains the preferred method despite inferior per-NV sensitivities.

We present a study of the spin properties of ^{12}C -enriched surface layers of shallow NV centers in diamond created by nitrogen ($^{15}\text{N}^+$) ion implantation. The implantation energies were used 2 keV, 3 keV and 5 keV with doses 1×10^{11} ions/cm 2 , 10^{12} ions/cm 2 , 3×10^{12} ions/cm 2 and 1×10^{13} ions/cm 2 . Our findings show that the Rabi contrast is primarily influenced by implantation energy, where higher energy leads to higher contrast (except for 5 keV at the lowest dose). This behavior is attributed to a lower NV^- to NV^0 conversion ratio at lower energies due to proximity to the diamond surface. The spin relaxation (T_1) time depended mainly on the implantation dose, where higher doses lead to shorter values. At lower energies with 2 keV, the shortest T_1 was observed as the NV centers are located to the diamond near surface, while at 3 keV and 5 keV, T_1 were observed as similar values affected mainly by P1 (electron spin in nitrogen impurity) center concentrations. T_2 time increased with larger implantation energies and smaller doses, as T_2 is determined by magnetic noise generated by P1 center and nuclear (^{15}N) spins within the diamond lattice or fluctuating magnetic noise from electron and nuclear spins at the diamond surface.

From the estimated AC magnetic field sensitivity, we confirmed that even with the near surface NVs creating, conditions 3 keV with high implantation doses $1-3 \times 10^{12}$ ions/cm 2 , an optimal condition for high-quality NV spin properties showing lowest value of $44 \text{nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ and T_2 time of 9.6 μs suitable for future NV-NMR applications can be achieved.

keyword: diamond, NV center, T_1 , T_2

目 次

第1章 序論	1
1.1 背景	1
1.1.1 生体における磁気測定	1
1.1.2 ダイヤモンド中の窒素-空孔中心による NMR 計測	2
1.2 本論文の目的と構成	3
第2章 ダイヤモンド中の NV 中心	5
2.1 光検出磁気共鳴 (ODMR) 法	5
2.2 量子センシングプロトコル	8
2.2.1 ラビ振動	8
2.2.2 縦スピン (T_1) 緩和時間	8
2.2.3 スピンエコー法によるコヒーレンス時間 (T_2) 計測	9
第3章 高濃度 ^{12}C ダイヤモンド表面層-NV 中心のスピン特性評価	11
3.1 目的	11
3.2 原理	13
3.2.1 共焦点顕微鏡	13
3.3 実験方法	15
3.3.1 ダイヤモンド試料	15
3.3.2 全反射型光学系とパルス制御系 (Bucher 研究室)	17
3.3.3 共焦点顕微鏡の光学系とパルス制御系 (安研究室)	20
3.3.4 全反射型光学系と共焦点顕微鏡の比較	23
3.4 計算方法と解析方法	23
3.4.1 ODMR 計測による外部磁場 B_0 の計算方法	23
3.4.2 ラビコントラスト	24
3.4.3 T_1 測定と解析	25
3.4.4 T_2 測定と解析	26

3.5 結果・考察	27
3.5.1 TRIM シミュレーション	27
3.5.2 ラビコントラスト (Bucher 研究室)	27
3.5.3 T_1 寿命 (Bucher 研究室)	28
3.5.4 T_2 寿命 (Bucher 研究室)	29
3.5.5 ラビコントラスト (安研究室)	30
3.5.6 T_1 寿命 (安研究室)	31
3.5.7 T_2 寿命 (安研究室)	32
3.5.8 交流磁場感度	33
3.6 まとめ	34
第4章 ナノスケール NMR イメージングに向けた走査ダイヤモンド NV 中心プローブの開発	35
4.1 目的	35
4.2 原理	36
4.2.1 集束イオンビーム	36
4.3 実験	37
4.3.1 (100) ダイヤモンドチップの作製	37
4.3.2 ダイヤモンドチップ表面洗浄と固定および保護膜の成膜	38
4.3.3 FIB 加工によるダイヤモンドプローブ作製	39
4.3.4 Pt-Pd 膜と PVA 膜の除去方法	40
4.4 結果・考察	41
4.4.1 ダイヤモンドプローブの PL 観察と ODMR スペクトル	41
第5章 総括と今後の展望	43
A 付録	54
A.1 安研究室の光学系とパルス制御系の部品リスト	54
A.2 疑似交流磁場生成コイル	55
A.3 ODMR スペクトル (安研究室)	61
A.4 NV ⁻ の生成率 (安研究室)	62
A.5 荧光画像 (安研究室)	63
A.6 ラビ振動計測の結果 (安研究室)	64
A.7 T_1 解析 (安研究室)	65

A.8 T_2 解析 (安研究室)	66
A.9 Bucher 研究室の光学系とパルス制御系の部品リスト	67
A.10 ODMR スペクトル (Bucher 研究室)	68
A.11 ラビ振動計測の結果 (Bucher 研究室)	69
A.12 T_1 解析 (Bucher 研究室)	70
A.13 T_2 解析 (Bucher 研究室)	76
A.14 対外発表リスト	82
A.14.1 論文	82
A.14.2 学会発表	82
A.14.3 受賞歴	83

図 目 次

1.1 (a) バルクダイヤモンドを用いた NV 中心による NV-NMR 計測の概要図。 (b) 横軸: CASR(Coherently averaged synchronized readout) 周波数, 縦軸: CASR 信号強度。 (c) アンサンブル NV 中心による広視野 (Widefiled) 法の実験概略図	3
2.1 (a) ダイヤモンド中の NV 中心の結晶構造: 窒素原子 (N: 水色)、空孔 (V: 白)、炭素原子 (C: 灰色) で構成される。 (b) ナノダイヤモンドからの PL(Photoluminescence) スペクトル: 青色の (★) は、NV ⁰ 中心のゼロフォノンライン (ZPL: Zero-phonon line)(波長 575 nm) と赤色の (★) は、NV ⁻ 中心の ZPL(波長 637 nm) を表す。	5
2.2 (a) NV 中心のエネルギー準位と遷移経路: 図中の矢印は緑色 (波長 532 nm) が励起光、赤色 (ZPL: 波長 637 nm) が蛍光、黒の破線が熒光を表している。 (b) NV 中心の基底状態スピン三重項のエネルギー準位図である。 (c) 単一 NV 中心からの異なる外部磁場での ODMR 信号。	6
2.3 (a) 基底状態の ¹⁴ NV と ¹⁵ NV 中心それぞれの超微細相互作用のエネルギー準位。青い線はエネルギー差 (周波数) を表している。 (b) 単一 ¹⁵ NV 中心と ¹⁴ NV からの ODMR スペクトル (外部磁場 $B_0 = 20$ mT)。	7
2.4 (a) ラビ振動測定用パルスシーケンス。MW: マイクロ波。 (b) アンサンブル NV 中心のラビ振動の例。	8
2.5 (a) パルスシーケンス。 (b) アンサンブル NV 中心の T_1 時間の測定例。	9
2.6 (a) 上部: パルスシーケンス。下部: ブロックホ球上でのスピンエコー様子。赤い矢印は NV 中心の電子スピンである。AC: 交流磁場。 (b) スピンエコー測定の例。コヒーレンス時間 T_2 は 3.1 μ s である。	9

3.1	(a) xy 位相の π パルスをそれぞれ 4 回ずつ繰り返す XY8 パルス シーケンス (による PDMS(ポリジメチルシロキサン) 中の ^1H (上図) と フォンブリンオイルからの ^{19}F (下図) スペクトル (外部磁場強度 $B_0 = 31.1 \text{ mT}$)。 (b) ダイヤモンド中の ^{13}C 濃度によるデコヒーレンスの 影響	12
3.2	共焦点顕微鏡の光学系	14
3.3	(a) ダイヤモンド試料に注入されたそれぞれの窒素イオン加速電圧 と ドーズ量 (平面図)。合計 12 箇所注入された。 (b) 1 箇所あたりは $350 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$ であり、ビームスポット径は直径 $200 \mu\text{m}$ を 1 箇所あたりに 4 回注入した。	15
3.4	実験装置に用いた光学系と光学部品の概略図:(a) f_1 と f_2 は焦点距離 400 mm 平凸レンズ, f_3 は焦点距離 50 mm 平凸レンズである。(b) 側面図: 永久磁石を回転することで NV 軸に対して平行に外部磁場を 印加できる。SIL: ソリッドイメージョンレンズ, ACL: 非球面コン デンサーレンズ (Aspheric condenser lens), LPF: ロングパスファイ ルター, APD: Avalanche photodiode.	17
3.5	パルス制御系の使用機器 (付録 表 A.4) と PB(Pulse Blaster) の接続 先と役割を示す。	18
3.6	安研究室の共焦点顕微鏡の光学系。NDF: Neutral density filter. CCD: Charge-coupled device.	20
3.7	パルス制御系の使用機器と Multi-channel pulse blaster の接続先を 示す。DM: Dichroic mirror.	21
3.8	(a) サンプルホルダーの実物写真 (b) プリント基板とネオジム磁石の 概略図 (側面図) (c) ダイヤモンド試料からのアンサンブル NV 中心 $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ の PL 画像 (加速電圧 3 keV と ドーズ量 $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$)	22
3.9	Bucher 研究室でのラビ振動の計測データ	24
3.10	(a) ラビ振動測定用パルスシーケンス。MW: マイクロ波。 (b) 計測 データからのラビコントラストとフィッティング (赤い線) から得た ラビコントラストをそれぞれ表示する。この Python code は研究員 Dwi 氏により提供された。	25
3.11	(a) T_1 測定用パルスシーケンス。 (b) T_1 解析。b と c は、short T_1 が 1.1 ms と long T_1 は 2.7 ms 、 R^2 は決定係数、SD は標準偏差である。	25

3.12 (a) T_2 測定用パルスシーケンス。 (b) T_2 解析。 T_2 は $3.1 \mu\text{s}$ であることが示された。	26
3.13 窒素イオン(赤線)と空孔(青線)の深さ分布: (a) 加速電圧 2 keV , (b) 加速電圧 3 keV , (c) 加速電圧 5 keV の計算結果を示す。	27
3.14 (a) 横軸をドーズ量と縦軸をラビ振動(付録 図 A.14)からのラビコントラストからの平均と標準偏差。(b) 横軸を加速電圧と縦軸を平均と標準偏差。	28
3.15 (a) 横軸をドーズ量と縦軸をフィッティングデータ(付録 図 A.15, A.16, A.17, A.18, A.19, A.20)から求めた T_1 時間からの平均と標準偏差を求めた。(b) 横軸を加速電圧と縦軸を平均と標準偏差。	29
3.16 (a) 横軸をドーズ量と縦軸をフィッティングデータ(付録 図 A.21, A.22, A.23, A.24, A.19, A.20)から求めた T_2 時間からの平均と標準偏差を求めた。(b) 横軸を加速電圧と縦軸を平均と標準偏差。	29
3.17 (a) ドーズ量とラビ振動からの求めたラビコントラストを求め、プロットした。(b) 加速電圧とラビコントラスト。	30
3.18 高濃度 ^{12}C ダイヤモンド表面層(灰色)中の加速電圧に依存した NV 中心の位置の概略図。	31
3.19 (a) ドーズ量と T_1 時間。(b) 加速電圧と T_1 時間。	31
3.20 加速電圧 2 keV , 3 keV , 5 keV のそれぞれの NV 中心の位置、ダイヤモンド表面層に存在する不純物(P1 中心と divacancy)の概略図。	32
3.21 (a) ドーズ量と T_2 時間。(b) 加速電圧と T_2 時間。	32
3.22 ダイヤモンド表面層(灰色)中の加速電圧と NV 中心の位置の概略図。磁気ノイズになるダンギングボンド由来の不対電子やダイヤモンド内にある P1 中心を描写した。	33
3.23 (a) ドーズ量と交流磁場感度。(b) 加速電圧と交流磁場感度。	33
4.1 ダイヤモンドプローブによるテフロンテープからのフッ素核スピニ信号計測の概略図。	35
4.2 FIB 装置の概要図: (a) FIB 装置内部の概要図: LMIS: Liquid metal ion sources (b) LMIS の構造図 (c) タングステン先端のティラーコーン	36
4.3 (a) 厚さ $50 \mu\text{m}$ に研磨され、レーザカットのためにグラファイト基板上に PVA により固定されている。(b) より詳細なダイヤモンドチップの光学像。(研究員 Dr. Dwi 氏により作成された。)	38

4.4 (001) ダイヤモンドチップ表面の光学像: ABS樹脂とアセトンによる洗浄前 ((a)(b)) と、洗浄後 ((c)(d)) である。 (a) と (c) は NV 中心が存在しない面であり、(b) と (d) は NV 中心が存在する面である。	39
4.5 (a), (b), (c) FIB 加工過程 (平面図) と加工後のダイヤモンドプローブの SIM 像 (d)。	40
4.6 (a) ダイヤモンドチップの SIM 画像 (平面図)。上図: (b) NV1 4 μm × 4 μm, (d) NV2 2 μm × 2 μm, (f) NV3 4 μm × 4 μm の PL 画像。下図: NV1 と NV2 からのそれぞれの ODMR スペクトル。	41
4.7 (a) NV1 からの ODMR スペクトル。 (b) Rabi 振動から $\pi = 90$ ns を見積もられた。 (c) と (d) はスピンエコー計測の結果を示す。外部磁場強度 $B_0 = 19$ mT で計測された。	42
 A.1 (a) プリント基板とコイル (直径 0.2 mm) の実物写真である。中央のガラス上にダイヤモンド試料が接着 (X-71-6046, 信越化学工業株式会社製) されている。 (b) ダイヤモンド試料の蛍光画像: 白い丸線で囲われているのは単一 NV 中心である。サンプル表面でのレーザパワー 202 μW である。 (c) 疑似 AC 磁場計測の際に用いた電子部品である。 SG: Signal generator. SG で生成した周波数をオシロスコープでモニタリングできる。	55
A.2 (a) 単一 NV 中心の ODMR スペクトル。 (b) 周波数 2.525–2.625 GHz 間の ODMR スペクトル。 (b) ラビ振動から π パルスを 0.06 μs と見積もられた。 (d) スピンエコー測定の結果を示す。	56
A.3 (a) スピンエコーのパルスシーケンスとその測定結果 (d) を示す。 (b) CPMG-2 のパルスシーケンスとその計測結果 (e) を示す。 (c) CPMG-4 のパルスシーケンスとその測定結果 (f) を示す。	57
A.4 (a) Correlation spectroscopy のパルスシーケンスを示す。 (b) パルスシーケンス (a) の結果である。 (c) (b) の結果を高速フーリエ変化した結果を示す。	58
A.5 (a) プリント基板とコイルの実物写真である。中央のガラス上にダイヤモンド試料が接着されている。 (b) FIB 加工したダイヤモンドプローブからの PL 画像 (8 μm × 8 μm) である (試料は研究員 Dr. Dwi 氏から提供された)。 (c) ODMR スペクトル。 (d) 周波数 2.70–2.76 GHz 間の ODMR スペクトル。 (e) ラビ振動。 (f) スピンエコー計測。	59

A.6 (a) 疑似周波数を印加していない状態でのスピニエコーの結果。疑似周波数 35 kHz(29 μs) を振幅電圧 500 mV(b), 1 V(c), 20 V(c) で印加した。	60
A.7 (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (b) 3 keV, 1×10^{13} ions/cm ² . (c) 2 keV, 1×10^{13} ions/cm ² . (d) 5 keV, 3×10^{12} ions/cm ² . (e) 3 keV, 3×10^{12} ions/cm ² . (f) 2 keV, 3×10^{12} ions/cm ² . (g) 5 keV, 1×10^{12} ions/cm ² . (h) 3 keV, 1×10^{12} ions/cm ² . (i) 2 keV, 1×10^{12} ions/cm ² . (j) 5 keV, 1×10^{11} ions/cm ² . (k) 3 keV, 1×10^{11} ions/cm ² . (l) 2 keV, 1×10^{11} ions/cm ²	61
A.8 (a) ドーザ量と PL カウント。 (b) 窒素ドーザ量と NV ⁻ の生成率。 . .	62
A.9 (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (b) 3 keV, 1×10^{13} ions/cm ² . (c) 2 keV, 1×10^{13} ions/cm ² . (d) 5 keV, 3×10^{12} ions/cm ² . (e) 3 keV, 3×10^{12} ions/cm ² . (f) 2 keV, 3×10^{12} ions/cm ² . (g) 5 keV, 1×10^{12} ions/cm ² . (h) 3 keV, 1×10^{12} ions/cm ² . (i) 2 keV, 1×10^{12} ions/cm ² . (j) 5 keV, 1×10^{11} ions/cm ² . (k) 3 keV, 1×10^{11} ions/cm ² . (l) 2 keV, 1×10^{11} ions/cm ²	63
A.10 (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (j) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ² . (k) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ² . (l) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ²	64
A.11 (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (j) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ² . (k) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ² . (l) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ²	65

A.12 (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (j) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ² . (k) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ² . (l) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm ² .	66
A.13 ODMR スペクトル(外部磁場 26 mT, 28 mT, 29 mT): (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 $1 \times$ 10^{13} ions/cm ² . (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (d) 加 速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ 量 3×10^{12} ions/cm ² . (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² .	68
A.14 ラビ振動計測: (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (b) 加 速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ 量 1×10^{13} ions/cm ² . (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² .	69
A.15 (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² . (d)-(f): 加速 電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ² .	70
A.16 (g)-(k): 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm ²	71
A.17 (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² . (d)-(f): 加速 電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ² .	72
A.18 (g)-(j): 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm ²	73
A.19 (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² . (d)-(f): 加速 電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² .	74
A.20 (g)-(l): 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm ² .	75

A.21 (a)-(c) : 加速電圧 5 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm ² . (d)-(f): 加速 電圧 3 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm ² .	76
A.22 (g)-(l): 加速電圧 2 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm ² .	77
A.23 (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーズ量 3×10^{12} ions/cm ² . (d)-(f): 加速 電圧 3 keV, ドーズ量 3×10^{12} ions/cm ² .	78
A.24 (g)-(k): 加速電圧 2 keV, ドーズ量 3×10^{12} ions/cm ² .	79
A.25 (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm ² . (d)-(f): 加速 電圧 3 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm ² .	80
A.26 (g)-(l): 加速電圧 2 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm ² .	81

表 目 次

3.1 各窒素イオン注入ドーズ量と加速電圧および該当計測データ箇所	16
3.2 各ドーズ量と加速電圧およびラビ振動, T_1 , T_2 の計測回数 (Bucher 研究室)	19
3.3 全反射型光学系と共焦点顕微鏡の比較	23
A.1 光学部品リスト	54
A.2 使用機器と製品名リスト	54
A.3 光学部品リスト	67
A.4 使用機器と製品名リスト	67

第1章 序論

本章では本研究の背景と本論文の構成について述べる。

1.1 背景

1.1.1 生体における磁気測定

核磁気共鳴 (NMR: Nuclear magnetic resonance) とは、磁場中に置かれた原子核が電磁波 (共鳴周波数) により共鳴する現象である [1]。NMR はパルス技術により、その活躍の場を化学だけでなく生物や医学に広げていった。生きている細胞系の計測方法では、臓器中の低信号を観測する *in vivo* NMR が広まった。1973 年、2 次元の磁場勾配を各位置の磁場が既知であるならば、2 次元位置情報が得られるという発想に基づいて、P. C. Lauterbur が 2 次元 NMR 画像を得ることに成功した [2]。この実験事実は、3 次元へと拡張され、現在ではヒトの全身を観察対象とした MRI(Magnetic resonance image) へと発展した。この技術は、NMR が人類の健康に直接貢献した重要な功績である。K.Wüthrich は、Fourier-transform NMR や noise decoupling の技術開発をした Richard R.Ernst と共同して、2 次元 NMR を用いたタンパク質の溶液構造決定の開発に取り組み、1985 年に 57 残基の BUSI(ウシ精漿タンパク質分解酵素阻害因子) の構造決定に成功した [3]。これは、NMR が X 線結晶構造解析と同様の精密構造決定を生理的環境に近い溶液条件下で可能であることを示すもので、生体系 NMR の飛躍に繋がった。さらに、NMR によりダイナミクスに関する情報が得られることを生かして、構造と動的情報を組み合わせた研究が行われるようになった。また、20 世紀の終わりに、多次元 NMR を組み合わせた方法が確立されてタンパク質の研究に広く普及した [1]。

1.1.2 ダイヤモンド中の窒素-空孔中心によるNMR計測

これまでに、NMRを用いたバイオセンシングに関する研究が発展してきた。しかし、核スピンの磁気エネルギーは熱エネルギーに比べて遙かに小さいため、超電導磁石の強磁場中でも核スピンはわずかにしか整列しない[4]。さらに、試料量は数mg以上必要となる。

このような低感度の問題点を克服する方法として、近年、ダイヤモンド中のNV中心を利用したバイオセンシングへの応用が期待されている。その理由は、NV中心が室温および大気中で光学的に磁気共鳴を検出可能であり、かつ、周辺環境の変化を敏感かつ微小範囲に検出できるためである[5]。加えて、イギリスのElement Six社はプラズマ化学気相成長法(CVD: Chemical vapor deposition)により窒素不純物が少ないtype IIaダイヤモンドを製造できるようになり[6]、このダイヤモンド製品を使用したNV中心の研究は世界中の研究機関から報告されるようになった。

初期のNV中心によるNMR(NV-NMR)計測では、スペクトル分解能が1kHz程度と限られていた。しかし、近年では、パルスシーケンスの技術の向上により、化学シフトとスカラーカップリング(Jカップリング)を観測するのに十分な1Hzの分解能を持つスペクトル計測が、マイクロメートルスケールのNV-NMRで実証された[7, 8, 9]。

NV-NMRの先行研究では、バルクダイヤモンド表面から深さ13μmの間にNV中心を形成させたダイヤモンド上に、プロトン(¹H)[10]を含むサンプルとTEMPOL(4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine 1-Oxyl Free Radical)[11]を静置した。これは、空間的に近接し、サンプル内の高分極の電子スピンから核スピンへの分極移動によってNMR信号強度を大幅に増幅させる現象(核オーバーハウザー効果)を利用していている[10]。この方法を利用して増強されたプロトン信号をNV中心により検出された。その際のプロトン検出感度は10pmol/√Hzで計測された(図1.1(a), (b))[12]。また、NMR信号をハイスピードカメラにより撮影された際、RF(Radio frequency)信号が $10 - 30 \frac{nT}{\sqrt{Hz}} \cdot \sqrt{\mu m^3}$ の感度で計測された(図1.1(c))[13]。

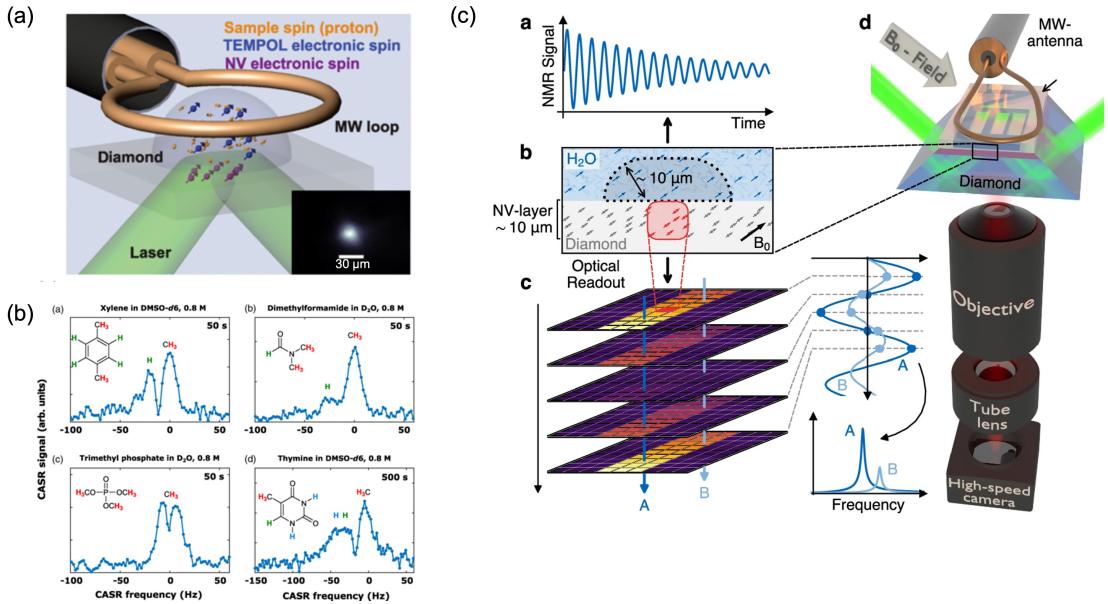


図 1.1: (a) バルクダイヤモンドを用いた NV 中心による NV-NMR 計測の概要図 [12]。 (b) 横軸: CASR(Coherently averaged synchronized readout) 周波数, 縦軸: CASR 信号強度 [12]。 (c) アンサブル NV 中心による広視野(Widefiled) 法の実験概略図 [13]。

1.2 本論文の目的と構成

本研究の将来的な目標は、NV-NMR 計測とイメージングが可能な走査 NV 中心プローブ顕微鏡 (nano MRI (Magnetic resonance imaging)) である。この開発を進めている nano MRI プローブを用いて、例えば、アミノ酸の NMR シグナルをナノメートルスケールで観測し、局所的な核スピン同士の磁気相互作用を明らかにする。この nano MRI の実現に向けて、本論文の第 3 章では、高濃度 ^{12}C 表面層を持つバルクダイヤモンドの表面近傍に形成した NV 中心の試料で、NV-NMR 計測に最適な NV 中心の形成条件の調査した。第 4 章では、走査 NV 中心プローブ顕微鏡の開発に向けて、FIB(Focused ion beam) 加工を用いてダイヤモンドチップ中にダイヤモンドピラープローブを作製し、評価した。

本論文の構成を以下に示す。

第 2 章では、ダイヤモンド中の NV 中心の特性を示し、本論で用いる光検出磁気共鳴(ODMR: Optically detected magnetic resonance)法の原理とラビ振動やスピノン緩和時間(T_1)、コヒーレンス時間(T_2)のパルスシーケンス法について説明する。

第 3 章では、まず、近年の NV-NMR 法の重要性を紹介する。つぎに、typeIIa

ダイヤモンド基板上に、CVD 法を用いて膜厚約 50 nm 高濃度 ^{12}C ダイヤモンド成膜した。さらに、この試料に窒素イオン注入法により異なる条件の加速電圧とドーズ量を実施し、このダイヤモンド中に NV 中心を形成した。この試料を全反射法と共に焦点顕微鏡の異なる方法で計測した。その際の評価にラビコントラスト, T_1 , T_2 で比較し、NV-NMR に最適な NV 中心形成条件を検討した。

第4章では、走査ダイヤモンド NV 中心プローブ顕微鏡による局所 NV-NMR 計測に向けて、集束イオンビーム法を用いたダイヤモンドチップ上に 3 本のダイヤモンドピラーを作製した。これは、後にサンプルとダイヤモンドピラーを接触させるためである。

第5章では、本研究を総括するとともに今後の展望について述べる。

第2章 ダイヤモンド中のNV中心

本章では、ダイヤモンド中のNV中心を用いた計測原理について説明する。2.1節でNV中心および特性や光検出磁気共鳴法の原理について述べる。また、2.2節では、NV中心を用いたラビ振動や縦 спин緩和時間(T_1)、コヒーレンス時間(T_2)のパルスシーケンス法について述べる。

2.1 光検出磁気共鳴(ODMR)法

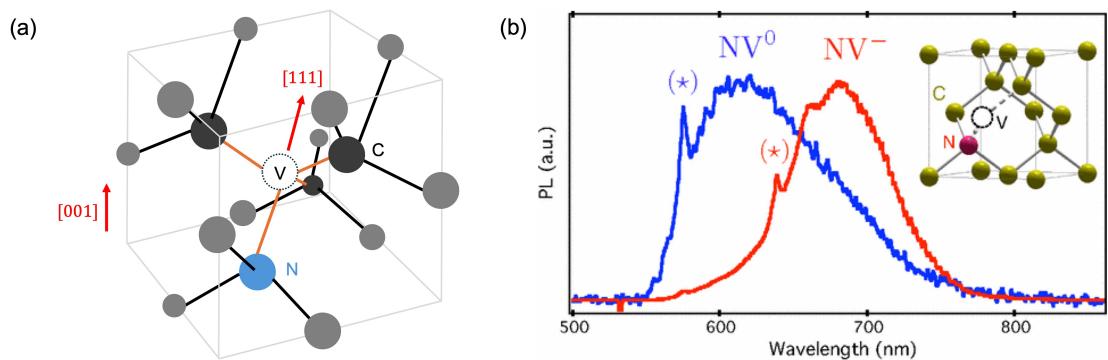


図 2.1: (a) ダイヤモンド中の NV 中心の結晶構造: 窒素原子 (N: 水色)、空孔 (V: 白)、炭素原子 (C: 灰色) で構成される。(b) ナノダイヤモンドからの PL(Photoluminescence) スペクトル。青色の (★) は、NV⁰ 中心のゼロフォノンライン (ZPL: Zero-phonon line)(波長 575 nm) と赤色の (★) は、NV⁻ 中心の ZPL(波長 637 nm) を表す [14]。

図 2.1(a) にダイヤモンド中の NV 中心の結晶構造を示す。ダイヤモンド中の炭素原子が窒素原子 (Nitrogen) に置換され、それに伴い隣接した空孔 (Vacancy) ができる。これが窒素-空孔 (NV: Nitrogen Vacancy) 中心である。窒素と空孔が並んだ方向は NV 中心の対称軸であり、ダイヤモンドの結晶方位 $\langle 111 \rangle$ の等価な 4 つの内の 1 つに向いている。図 2.1(a) 中の赤色矢印 [111] は NV 軸と呼ばれている [15]。NV 中心は三角錐配置 C_{3V} の軸対称である。NV 中心の中性電荷状態 NV⁰ は、

スピン状態 $S=1/2$ であり緑色のレーザで励起され、測定コントラストを低下させる蛍光バックグラウンドになる [16]。NV 中心の正電荷状態 NV^+ は、磁気光学的に不活性である。また、 NV^0 と NV 中心の負電荷状態である NV^- は、532 nm のレーザ励起下で、それぞれ 575 nm と 637 nm のゼロフォノン線を示す(図 2.1(b))。NV⁰ の電子構造は、空孔の周りに窒素原子由来の 2 個と炭素原子由来の 3 個、計 5 個の電子が存在する。NV⁻ の電子構造は、さらに 1 つの電子が加わり、負の電荷を帶びている。そのため、本論文では主に NV 中心の負電荷状態 NV^- について論ずる [17]。NV 中心はスピン状態 $S=1$ である単一スピンとして振る舞い、室温中で单一の NV 中心から光学的に磁気共鳴(ODMR: Optically detected magnetic resonance)を検出可能である [18]。

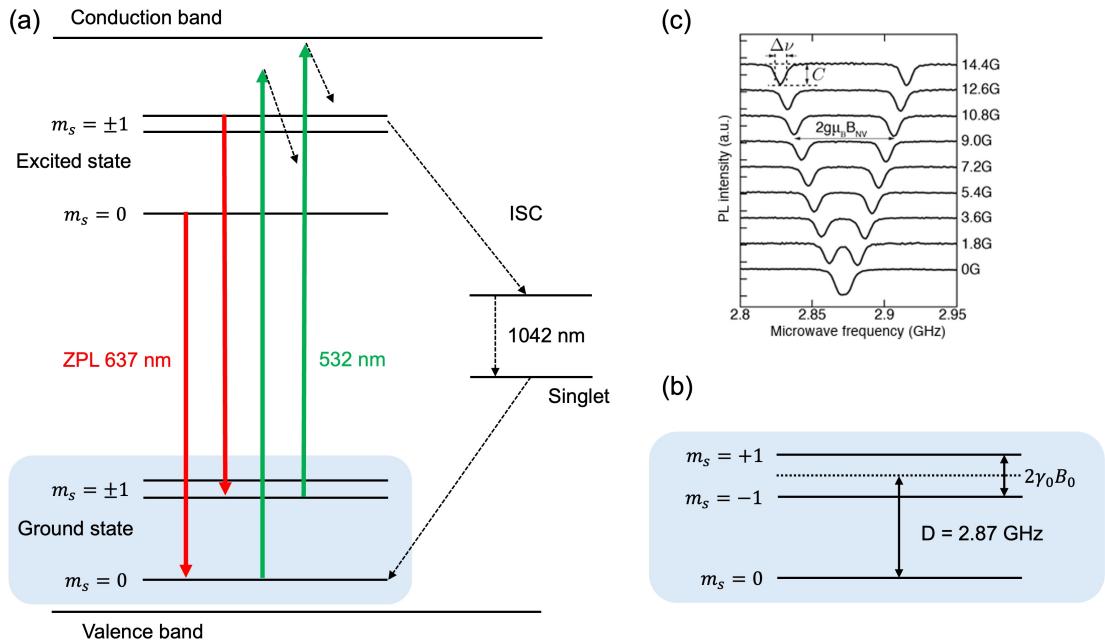


図 2.2: (a) NV 中心のエネルギー準位と遷移経路: 図中の矢印は緑色(波長 532 nm)が励起光、赤色(ZPL: 波長 637 nm)が蛍光、黒の破線が燐光を表している。(b) NV 中心の基底状態スピン三重項のエネルギー準位図である。(c) 単一 NV 中心からの異なる外部磁場での ODMR スペクトル [19]。

図 2.2(a) に NV 中心のエネルギー準位と遷移経路を示す。レーザ(波長 532 nm)を照射することにより基底状態から励起状態に遷移される。励起後の緩和過程は 2 つある。1 つ目は、主に波長 630 nm-800 nm の蛍光を発しながら基底状態に戻る過程である [5, 14]。2 つ目は、スピン依存で起こる非輻射の間接遷移である。この

遷移は励起三重項から一重項へ緩和し、その後、一重項から基底三重項へ緩和する。三重項と一重項間の遷移は、スピン軌道相互作用によって起こる非輻射遷移であり、項間交差 (ISC: Intersystem crossing) と呼ばれる。

図 2.2(b) に NV 中心の基底三重項状態を示す。 $m_s = 0$ 状態と $m_s = \pm 1$ 状態は、交換相互作用によって 2.87 GHz に相当するエネルギー差に分裂する。これは、NV 中心が磁場を検知すると、Zeeman 効果により $m_s = \pm 1$ 状態の縮退が解けるためである(図 2.2(c))。

NV 中心のスピンハミルトニアンには、温度や電場、核スピンとの超微細結合が含まれる。そのため、NV 中心はそれぞれのハミルトニアンが有する物理量を計測可能なセンサーとして機能する。

$$\hat{H} = D\hat{S}_z^2 + \gamma_e \mathbf{B}_0 \hat{S}_z - \gamma_N \mathbf{B}_0 \hat{I}_z + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z + A_{xy} (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) \quad (2.1)$$

ここで、NV 中心の電子スピンの磁気回転比 $\gamma_e = -28 \text{ MHz/mT}$, 外部磁場ベクトル \mathbf{B}_0 , 核スピンのジャイロ磁気比 $\gamma_N = 3.08 \text{ kHz/mT}$, $A_z = -2.14 \text{ MHz}$ と $A_{xy} = -2.70 \text{ MHz}$ は (100) の超微細構造のパラメーターである。 $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ は $I = 1$ の核スピン演算子である [20]。 A_z と A_{xy} の主な寄与はフェルミ接触相互作用である。NV 中心を形成する際には、窒素の安定同位体である ^{14}N (同位体存在比 99.64 %, $I = 1$) と ^{15}N (同位体存在比 0.36 %, $I = 1/2$) のどちらかを用いる [21]。また、この 2 つの同位体の違いは、ODMR スペクトルで計測可能である(図 2.3(b))。

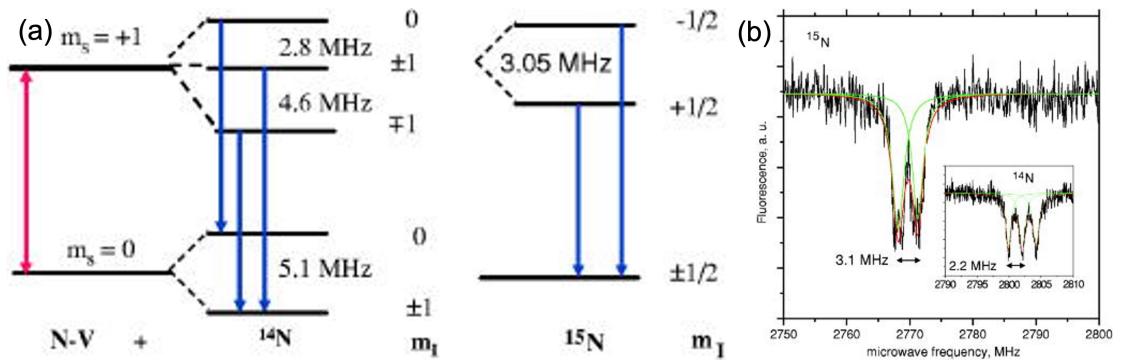


図 2.3: (a) 基底状態の ^{14}NV と ^{15}NV 中心それぞれの超微細相互作用のエネルギー準位。(b) 単一 ^{15}NV 中心と ^{14}NV からの ODMR スペクトル(外部磁場 $B_0 = 20 \text{ mT}$)[22]。

2.2 量子センシングプロトコル

2.2.1 ラビ振動

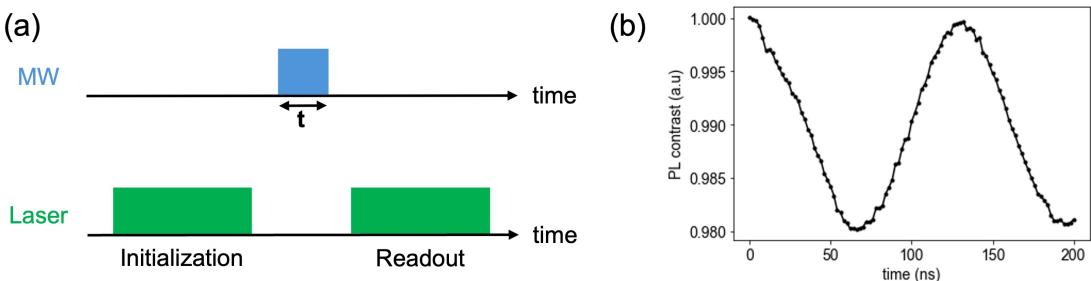


図 2.4: (a) ラビ振動測定用パルスシーケンス。MW: マイクロ波。(b) アンサンブル NV 中心のラビ振動の例。

共鳴周波数のマイクロ波を NV 中心に印加すると、初期状態である $m_s = 0$ 状態から歳差しながら $m_s = -1$ 状態に遷移する。NV 中心の電子スピンはブロッホベクトルを z 軸から遠ざけ、ブロッホ球の表面で x 軸周りで回転し、 $m_s = -1$ 状態になる。ラビ振動は最も単純なパルス計測の 1 つであり、マイクロ波強度測定やさらに高度な磁力測定プロトコルの校正に使用される。

図 2.4(a) にラビ振動のシーケンスを示す。まず、緑色のレーザを照射することによって $m_s = 0$ 状態へと初期化し、マイクロ波パルスを一定時間印加することにより NV 中心の電子スピンを操作する。その後、再度レーザパルスを照射することで NV 中心からの蛍光強度を読み出す。

2.2.2 縦スピン (T_1) 緩和時間

NV 中心でのデコヒーレンスは、ダイヤモンド表面に存在するダングリングボンドが不対電子と反応することにより発生した磁気ノイズに起因すると考えられている [24]。よって、縦スピン (T_1) 緩和時間は高周波数である MHz から GHz 帯域の信号を検出可能である [5]。

図 2.5(a) に T_1 測定に用いたパルスシーケンスを示す。最初のレーザーパルスにより $m_s = 0$ 状態に初期化する。パルス間隔 (τ) 後、蛍光強度を読み出すために最終レーザーパルスを印加する [25]。 T_1 は減衰の速さが異なる 2 つの指数関数を足し合わせた bi-exponential decay で定義できる [26]。

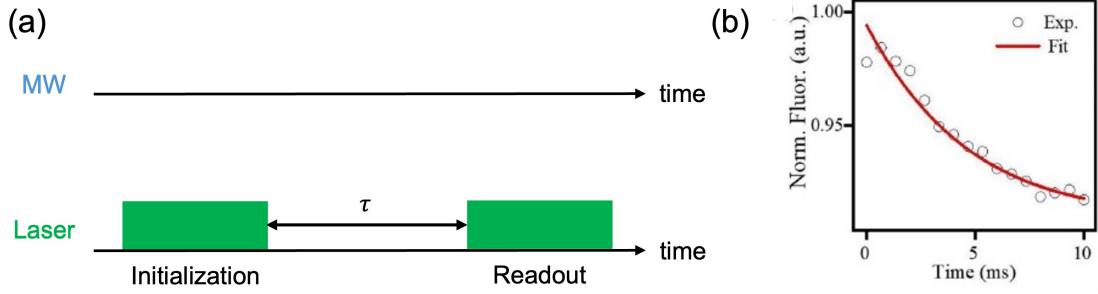


図 2.5: (a) パルスシーケンス。 (b) アンサンブル NV 中心の T_1 時間の測定例 [23]。

2.2.3 スピンエコー法によるコヒーレンス時間 (T_2) 計測

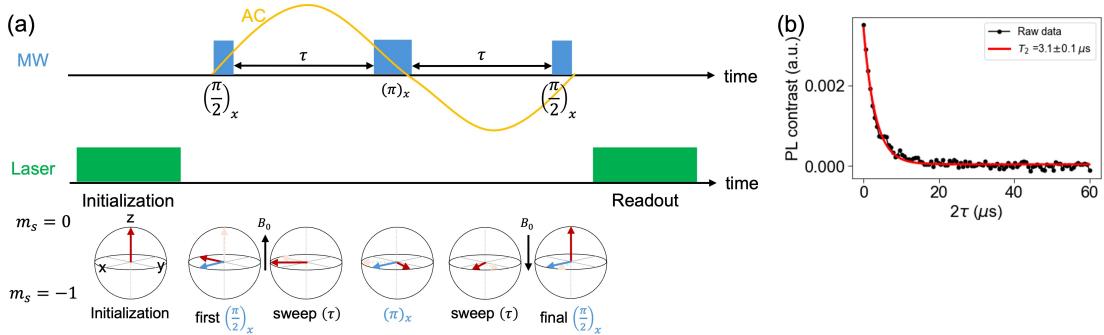


図 2.6: (a) 上部: パルスシーケンス。下部: ブロッホ球上でのスピンエコー様子。赤い矢印は NV 中心の電子スピンである。AC: 交流磁場。(b) スピンエコー測定の例。コヒーレンス時間 T_2 は $3.1 \mu\text{s}$ である。

スピンエコー法は NMR では古くから用いられているシーケンスであり、スピンのコヒーレンスを持続できるという利点がある。この手法は、1950 年にアーウィン・ルイス・ハーンが開発し、開発者の名前に因んでハーンエコーとも呼ばれている [27]。スピンエコー法を NV 中心のパルスシーケンスに応用すれば、kHz から MHz 帯域の交流磁場が観測できる [28]。しかし、spin bath からの磁気ノイズやスピン状態の位相のずれがデコヒーレンスを発生させ、コヒーレンス時間 T_2 を短縮させる原因にもなる。

図 2.6(a) に基本的なスピンエコーのパルスシーケンスとそれに対応したブロッホ球を示す。まず、レーザにより $m_s = 0$ 状態に初期化されたブロッホ球上のベクトルがマイクロ波パルス $\pi/2[(\pi/2)_x]$ により y 軸に移動する。ここで外部磁場 B_0 を感知し、 x y 平面上でブロッホベクトルが回転し始める(パルス間隔: τ)。ここ

に、マイクロ波パルス $\pi[(\pi)_X]$ を印加することで反対の x 軸にミラーリングされる。その後、最初のパルス間隔 τ と同じ回転間隔で同じ位相が蓄積され、ブロッホベクトルが y 軸方向に回転する。その後、以前に蓄積された位相が打ち消される。最後の $\pi/2[(\pi/2)_X]$ パルスは、ブロッホベクトルを $m_s = 0$ 状態にするため蛍光強度を観測できる。

第3章 高濃度¹²Cダイヤモンド表面層-NV中心のスピントリニティ評価

本章では、はじめに、本研究の目的と共焦点顕微鏡の原理について述べる。次に、ダイヤモンド試料の作製方法について説明する。計測装置については異なる実験系を2つ用いている。前半は、2023年6月から12月までの間にドイツ・ミュンヘン工科大学 Bucher 研究室に私が滞在した際に用いた全反射型光学系と、後半は、Bucher 研究室と同じサンプルを安研究室の共焦点顕微鏡である。その後、2つの実験系の違いについてまとめた。さらに、外部磁場とラビコントラスト計算方法、 T_1 と T_2 解析方法とそれぞれの実際のパルスシーケンスを図示しながら説明する。最後に、結果と考察、まとめである。

3.1 目的

NV-NMR では、NV 中心の周りに存在する電子スピントリニティや核スピントリニティを精度良く計測できる。つまり、分子や原子中に存在する核スピントリニティ、例えば、水素核スピントリニティ (¹H, $I = 1/2$, 核磁気回転比 42.576 MHz/T)、炭素 (¹³C, $I = 1/2$, 核磁気回転比 10.7058 MHz/T)、フッ素 (¹⁹F, $I = 1/2$, 核磁気回転比 40.062 MHz/T) を計測することができる [21, 29]。

ダイヤモンド中の NV 中心生成法は、主に2つの方法が知られている。1つ目は、CVD 法によるダイヤモンド成膜である。CVD 法とは、水素添加下でメタン (CH₄) ガスに適当な励起起源を用いて化学反応が起こり、基板上にダイヤモンドを成膜する方法である [30]。寺地らは、励起起源としてマイクロ波によりプラズマを発生させるマイクロ波プラズマ CVD 法で約 99.998 % の高濃度の ¹²C 濃縮ダイヤモンド成膜に成功した [31]。CH₄ ガスと窒素ガスを同時に混入させてプラズマ CVD 法を行うと、形成されたダイヤモンド層にはすでに窒素が存在しているため、NV 中心が生成されるという方法もある [32]。2つ目は、窒素イオン注入法である。窒素イ

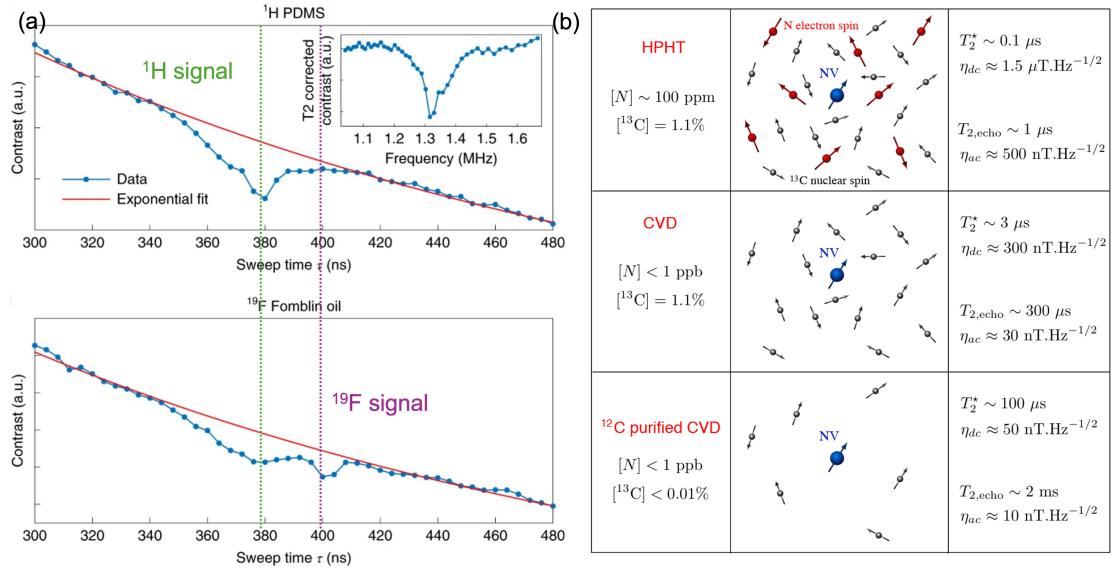


図 3.1: (a) xy 位相の π パルスをそれぞれ 4 回ずつ繰り返す XY8 パルスシーケンスによる PDMS(ポリジメチルシロキサン)中の ¹H(上図)やフォンブリンオイルからの ¹⁹F(下図)スペクトル(外部磁場強度 $B_0 = 31.1 \text{ mT}$)[29]。(b) ダイヤモンド作製方法毎の NV 中心(青色)の周囲に存在する窒素イオン(赤色)と ¹³C(灰色)濃度によるデコヒーレンスの影響[19]。HPHT: High pressure high temperature

オンをダイヤモンド表面に加速電圧で打ち込み、ダイヤモンド表面に窒素と空孔を作る。その後、真空中の熱処理により空孔が拡散し、窒素と結合することで NV 中心が生成される[17]。NV 中心の深さとドーズ量を制御するために二酸化ケイ素(SiO_2)を用いて、ダイヤモンド表面に低加速電圧(10 keV)で打ち込み、表面近傍(10 nm)に NV 中心を生成する技術も開発されている[33, 34]。さらに、Rabeau らは、低濃度の窒素不純物(0.1 ppm 以下)を含む type IIa ダイヤモンドにドーズ量 $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と加速電圧 14 keV で窒素イオン注入を行い、単一 NV 中心を作製した[22]。

地球上に存在する約 99 % の炭素の原子量は 12 であるが、安全同位体である原子量 13 の炭素も約 1 % の割合で存在する。この ¹³C がダイヤモンド内に存在すると、コヒーレンス時間が短くなることが知られている[19, 35](図 3.1(b))。本研究では、type IIa ダイヤモンド基板上に高濃度 ¹²C 薄膜層を CVD 法により約 50 nm 成膜した。この試料に異なる加速電圧とドーズ量のもとで窒素(¹⁵N)イオンに注入した。このダイヤモンド試料のラビコントラストや縦スピン緩和時間(T_1)、コヒーレンス時間(T_2)で評価した。これらの実験を行うことで、NV-NMR 計測に最

適な窒素イオン注入加速電圧とドーズ量を検討した。

3.2 原理

3.2.1 共焦点顕微鏡

一般的蛍光顕微鏡では、焦点以外のぼけの重畳によりコントラストの低下するという問題点が存在する。透過性のある蛍光試料にレーザを照射した場合、試料表面からの蛍光だけでなく、レーザが深達した範囲からの蛍光も検出される。これでは、任意の深さからの蛍光をピンポイントに取得することは不可能である。これらの問題を解決するために共焦点顕微鏡を利用する。

図3.2に共焦点顕微鏡の光学系を示す。まず、レーザ(緑色)から出力されるビームは、光ファイバーを通して共焦点顕微鏡に導かれ、点光源として用いられる。その光はコリメーターレンズで平行光に変換され、ダイクロイックミラーにより反射される。また、対物レンズにより集束したレーザ光はNV中心を励起する。このNV中心から蛍光(赤い線)は元の光路に戻り、対物レンズを通して平行光に変換されダイクロイックミラーに到達する。蛍光の波長領域はダイクロイックミラーを通過し、ノッチフィルターにより目的以外の蛍光波長を減少させる。ノッチフィルターを進入後に、アクロマティクレンズで再び収束され、ピンホールを通過後にAPDで検出される。つまり、サンプル表面に焦点が合っている場合、蛍光はピンホールを通過して検出器に届くが、焦点が合っていない場合、蛍光は検出器側で収束しないため大部分がピンホールに遮られ、検出器に到達しない[36]。

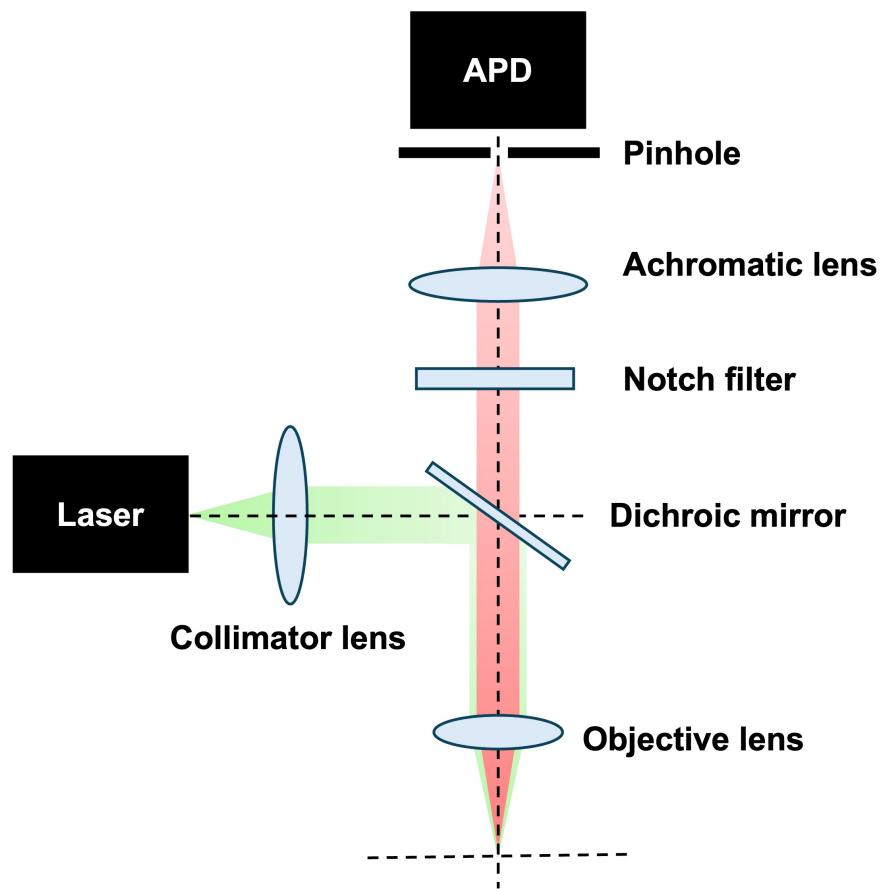


図 3.2: 共焦点顕微鏡の光学系

3.3 実験方法

3.3.1 ダイヤモンド試料

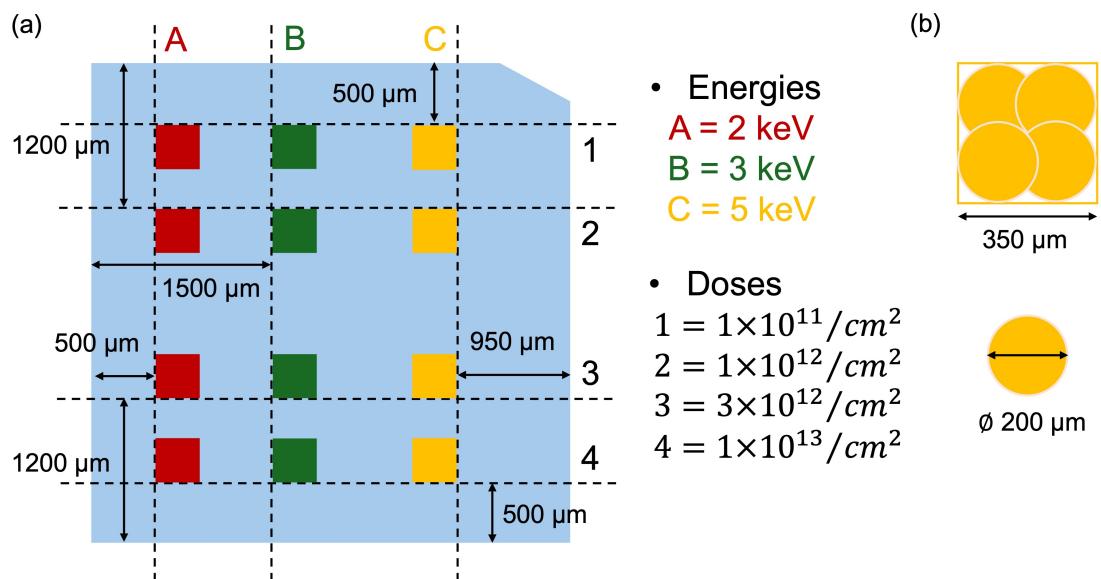


図 3.3: (a) ダイヤモンド試料に注入されたそれぞれの窒素イオン加速電圧とドーザ量(平面図)。合計 12箇所注入された。(b) 1箇所あたりは $350\text{ }\mu\text{m} \times 350\text{ }\mu\text{m}$ であり、ビームスポット径は直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ を 1箇所あたりに 4回注入した。

図 3.3(a) にダイヤモンド試料の平面図を示す。ダイヤモンド基板は高純度 type IIa ダイヤモンド基板(寸法 $4 \times 4 \times 0.5\text{ mm}^3$, Diatope Co., Ltd.)を用いた。結晶方向は (100) である。この基板上に高濃度 ^{12}C (99.99 %) の約 50 nm ダイヤモンド薄膜を CVD 法により成膜した [37]。その後、下記の条件(表 3.1)で窒素(^{15}N)イオン注入を行った。アルゴン下での熱処理(800°C)により窒素イオン注入の際に生成された空孔がダイヤモンド結晶中を拡散することで、窒素と空孔が結合し NV 中心が形成される [17]。その後、ダイヤモンド表面に存在するグラファイトを除去するため、熱混酸による酸洗浄を行った [29]。混酸は $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4=1:1:1$ の割合で混合し、この酸溶液を 1 時間加熱した。

ドーザ量 [ions/cm ²]	加速電圧 [keV]	図番号
1×10^{13}	5	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12 A.13, A.14, A.19, A.25
1×10^{13}	3	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12, A.13, A.14, A.19, A.25
1×10^{13}	2	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12, A.13, A.14, A.20, A.26
3×10^{12}	5	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12, A.13, A.14, A.17, A.23
3×10^{12}	3	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12, A.13, A.14, A.17, A.23
3×10^{12}	2	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12 A.13, A.14, A.18, A.24
1×10^{12}	5	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12, A.13, A.14, A.15, A.21
1×10^{12}	3	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12 A.13, A.14, A.15, A.21,
1×10^{12}	2	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12 A.13, A.14, A.16, A.22
1×10^{11}	5	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12
1×10^{11}	3	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12
1×10^{11}	2	A.7, A.9, A.10, A.11, A.12

表 3.1: 各窒素イオン注入ドーザ量と加速電圧および該当計測データ箇所

3.3.2 全反射型光学系とパルス制御系 (Bucher 研究室)

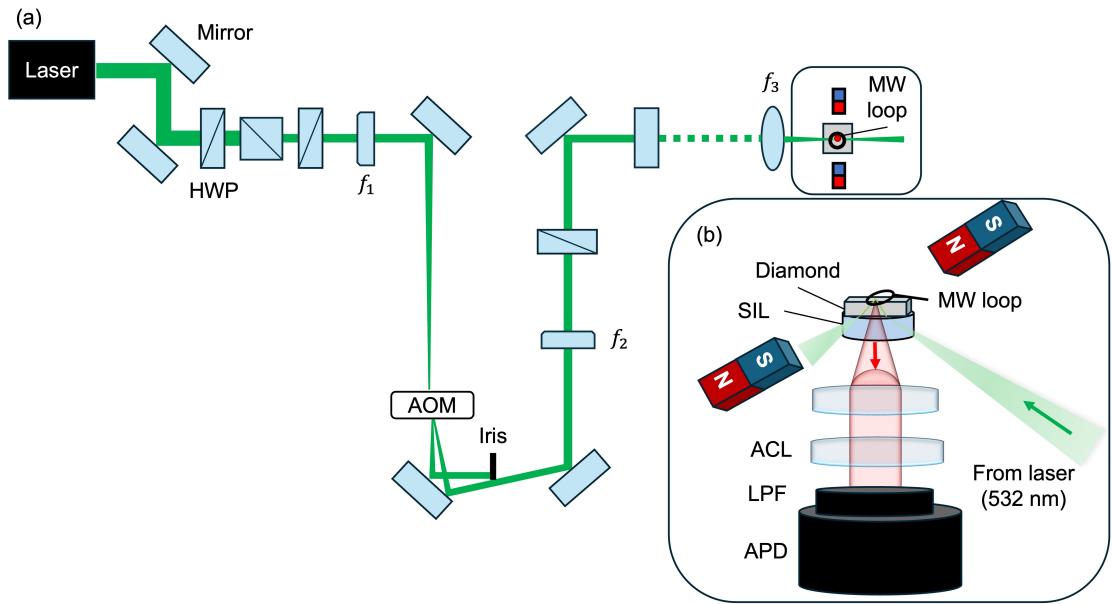


図 3.4: 実験装置に用いた光学系と光学部品の概略図:(a) f_1 と f_2 は焦点距離 400 mm 平凸レンズ, f_3 は焦点距離 50 mm 平凸レンズである。(b) 側面図: 永久磁石を回転することで NV 軸に対して平行に外部磁場を印加できる。SIL: ソリッドイメージョンレンズ, ACL: 非球面コンデンサーレンズ (Aspheric condenser lens), LPF: ロングパスフィルター, APD: Avalanche photodiode.

実装した光学系を図 3.4 に示す [12]。また、光学部品については付録 表 A.3 に記載した。まず、レーザ光源 (波長 532 nm, レーザ強度 150 mW) から $\lambda/2$ 波長板 (HWP: Half wave plate) と偏向ビームスプリッター (PBS: Polarizing beam splitter) を透過し、レーザを垂直方向に偏向する。ここで、レーザを連続波からパルス波に変化させるために音響光学変調器 (AOM: Acoustic-optic modulator) を導入した。この AOM にレーザー光を入射するためには、ビーム径を縮小する必要がある。そのために、2枚の平凸レンズを AOM の前後に設置し集光した。また、AOM からの 0 次光をブロックするために Iris を AOM の後に設置した。レーザ光は、下方からダイヤモンド試料表面に向かってソリッドイメージョンレンズ [38] により集光される。これはレーザスポット径が広がり、短時間での計測を実現させるためである。NV 中心からの蛍光は、非球面コンデンサーレンズやロングパスフィルター (波長 650 nm) を通して、アバランシェフォトダイオード (APD: Avalanche photodiode) によって計測される。ここで、ロングパスフィルターはレーザ光か

らの漏れ光や NV⁰ からの蛍光を防ぐために用いた。マイクロ波はループアンテナを採用している(図 3.4(b))。

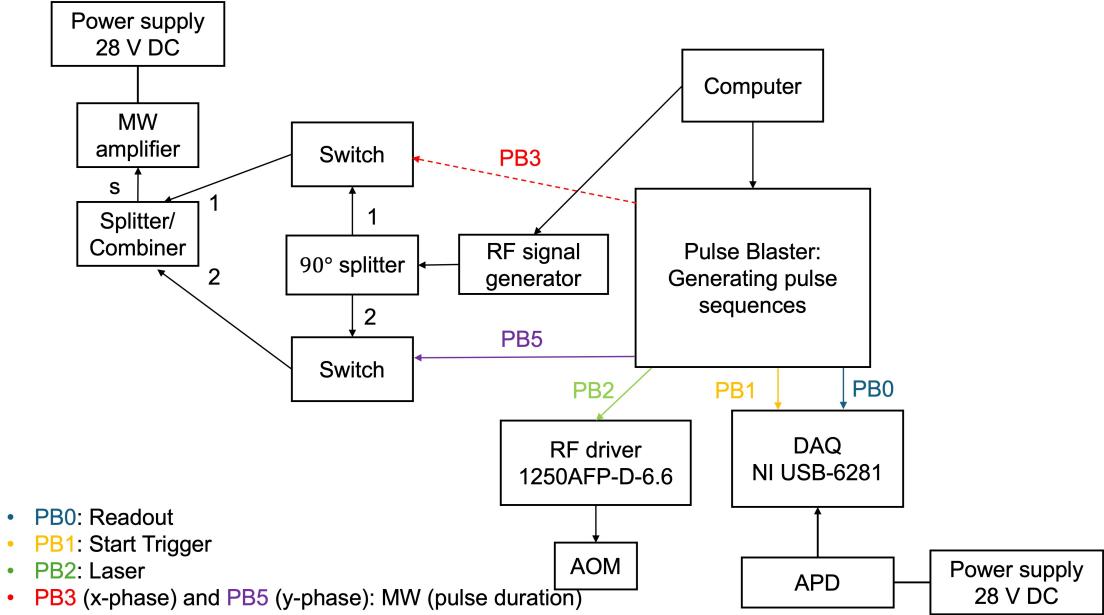


図 3.5: パルス制御系の使用機器(付録 表 A.4)と PB(Pulse Blaster) の接続先と役割を示す。

パルスシーケンスは PulseBlaster(PB) により生成される。PB では Transistor Transistor Logic (TTL) 信号を生成する。この信号は実験中の DAQ(Data acquisition) のタイミング制御と、レーザ光源およびマイクロ波のオンオフを制御している。後者は、マイクロ波の経路と AOMへの RF 供給経路に設置された TTL 制御 RF スイッチの使用により達成される。DAQ は APD 電圧の読み出しに使用される。読み出しの際には、PB によって生成された TTL 信号をトリガーとして、DAQ に送られる。この DAQ から Computer に情報を送信する。マイクロ波は増幅器によりパワーが調整可能である [29]。

表 3.2 は、全反射型光学系(Bucher 研究室)でのラビ振動, T_1 , T_2 計測の測定回数を示す。

ドーズ量 [ions/cm ²]	加速電圧 [keV]	ラビ振動 [回]	T_1 [回]	T_2 [回]
1×10^{13}	5	3	3	3
1×10^{13}	3	3	3	3
1×10^{13}	2	6	6	6
3×10^{12}	5	3	3	3
3×10^{12}	3	3	3	3
3×10^{12}	2	5	4	5
1×10^{12}	5	5	3	3
1×10^{12}	3	3	3	3
1×10^{12}	2	6	5	6

表 3.2: 各ドーズ量と加速電圧およびラビ振動, T_1 , T_2 の計測回数 (Bucher 研究室)

3.3.3 共焦点顕微鏡の光学系とパルス制御系(安研究室)

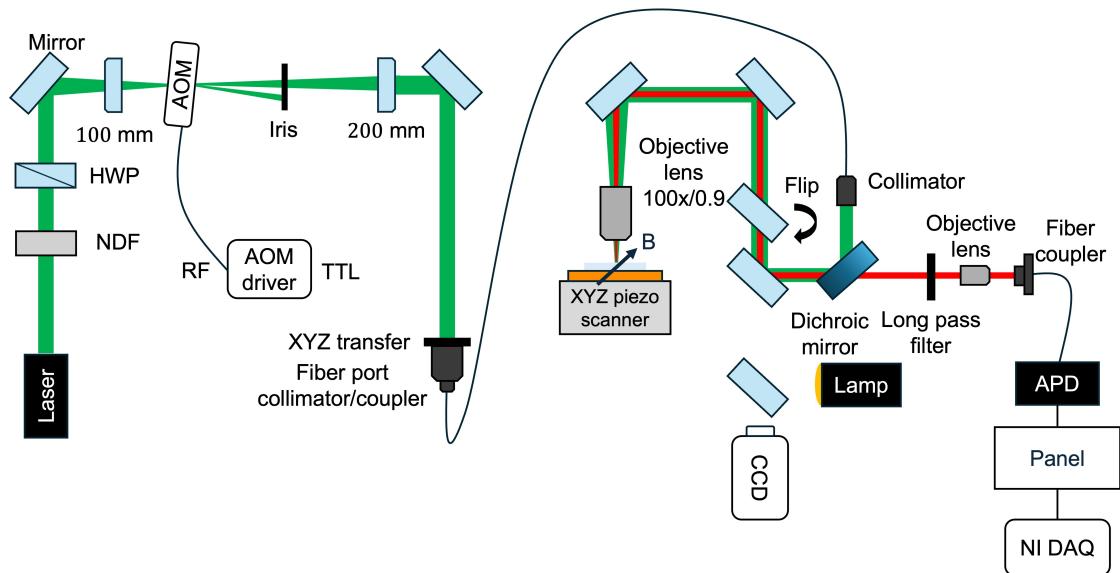


図 3.6: 安研究室の共焦点顕微鏡の光学系。NDF: Neutral density filter. CCD: Charge-coupled device.

図3.6に用いた共焦点顕微鏡の光学系を示す。光学部品については、付録表A.1に記載した。まず、レーザ光源(波長532 nm、レーザ強度1 mW)から $\lambda/2$ 波長板をレーザを垂直方向に偏向する。次に、AOMを用いて、レーザのオンオフとパルス制御を行う。レーザ光をAOMに入射するために焦点距離100 mmと焦点距離200 mmの平凸レンズで、ビーム径を縮小した。さらに、レーザ光はミラーに反射され、Fiber port collimatar/couplerでコリメート光に調整される。シングルモードファイバー、ダイクロイックミラー、ミラーから構成される光学ラインを通してダイヤモンド試料に照射され、100倍の対物レンズ(NA=0.90)を通してダイヤモンド試料に集光した。試料表面では、レーザ強度17.2 μ Wであると予想される。NV中心によって放出された蛍光は、ロングパスフィルター(波長660 nmから1200 nm)によってフィルターされた。対物レンズにより集光され、シングルモードファイバーに結合され、APDでNV中心からの蛍光はカウントされる。

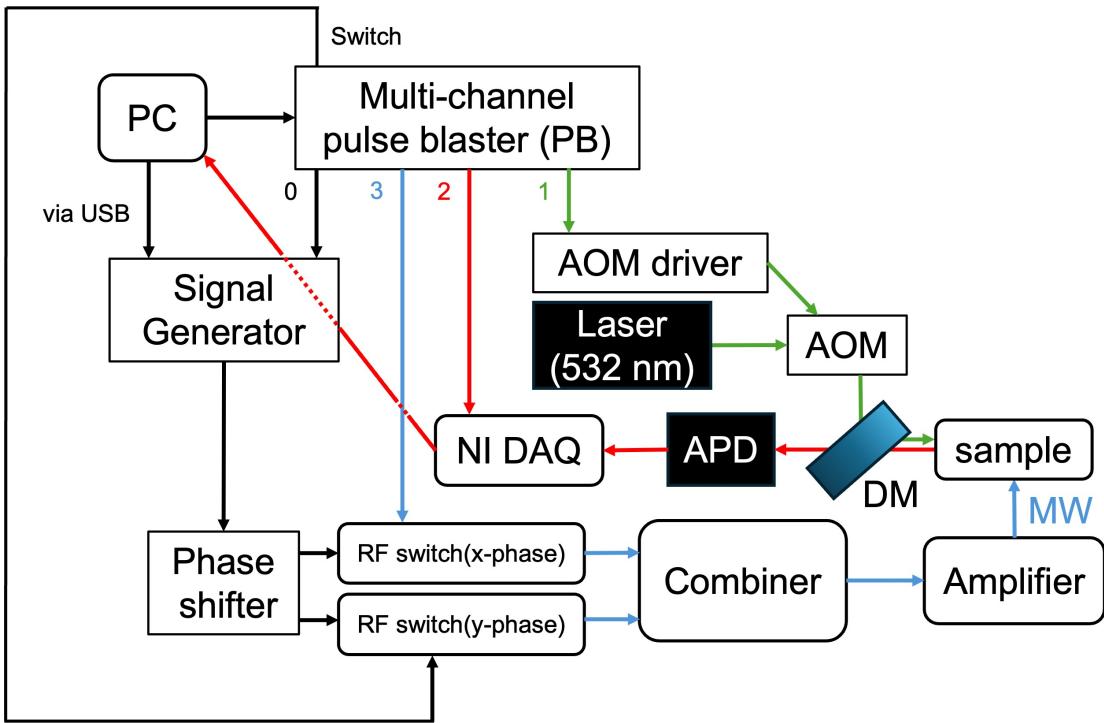


図 3.7: パルス制御系の使用機器と Multi-cahnnel pulse blaster の接続先を示す。
DM: Dichroic mirror.

図 3.7 にパルス制御系を示す。付録 表 A.2 に用いた部品リストを記載した。この共焦点顕微鏡では、4 つの TTL 信号を Multi-channel pulse generator(PB) から出力できる。TTL 信号を通して、接続先の電子機器のオンオフを制御している。また、制御ソフトとして LabVIEW(NI LabVIEW 2015 SP1(64bit), Emerson Electric Co.) を用いた。

- 図 3.7 中の PB0: PB から TTL 信号を出力し、低高調波 RF 発生器 (SG: Signal generator) から出力した周波数を Phase shifter に入力する。Phase shifter では x と y 位相に分離され、それぞれの RF switch に入力される。ODMR 計測を測定する際には、SG は外部トリガモードにしている。つまり、PB0 からの TTL 信号により SG 内で周波数を生成し始める。また、ラビ振動、 T_1 , T_2 測定の際には、ODMR スペクトルから得た共鳴周波数を PC から SG に直接入力できる。
- 図 3.7 中の PB1: AOM driver は SAM コネクタで AOM と接続されている。PB1 からの TTL 信号から AOM driver を経由し AOM のオンオフを制御している。さらに、AOM driver から AOM に高周波 (Radio frequency: RF) を

印加すると、連続波レーザからパルスレーザに変換できる [39]。このレーザを用いて NV 中心の電子スピンを初期化あるいは励起させる。

- 図 3.7 中の PB2: サンプル試料からの蛍光は APD で蛍光カウントする。この情報は NI DAQ を経由して PC に送られる。蛍光カウントを計測するタイミングは PB からの TTL 信号により制御される。
- 図 3.7 中の PB3: 本研究では、x 位相しか利用しない。そのため、PB3 と RF switch(x-phase) を接続する線は、水色の線 1 本だけである。Combiner により再び x と y 位相を合わせる。その後、Amplifier で増幅されたマイクロ波はダイヤモンド試料に印加される。

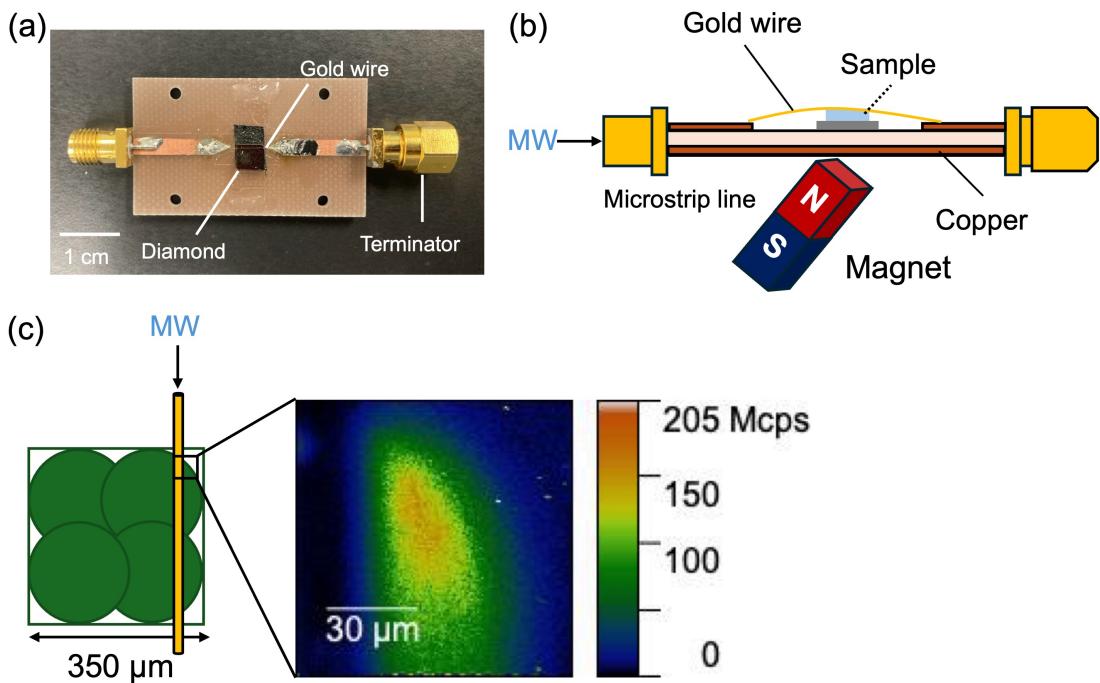


図 3.8: (a) サンプルホルダーの実物写真 (b) プリント基板とネオジム磁石の概略図(側面図) (c) ダイヤモンド試料からのアンサンブル NV 中心 $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ の PL 画像(加速電圧 3 keV とドーズ量 $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$)

図 3.8(a) には、プリント基板上にスライドガラス片を接着剤で固定後、その上にカーボンテープを貼り付け、直接ダイヤモンド試料を固定する。さらに、金線はマイクロ波回路上にはんだで固定されている。増幅されたマイクロ波の反射を防ぐために、同軸ケーブルの終端 50Ω にターミネータを取り付けた。図 3.8(b) に

は、プリント基板とダイヤモンド試料に平行に磁場を印加するためのネオジム磁石の概略図を示す。このネオジム磁石は、精密 xyz 軸ステージと回転および傾斜ステージに接続されている。そのため、xyz 軸と回転 360° および傾斜 $\pm 60^\circ$ で NV 軸に対して外部磁場を調整できる。ダイヤモンド試料の蛍光画像を提供し、試料上のレーザ位置を制御するために 3 軸ピエゾスキャナーが採用されている。この装置から取得した PL(Photoluminassence) 画像であり、本研究に用いたダイヤモンド試料からの PL 画像を図 3.8(c) に示す。安研究室でのラビ振動、 T_1 , T_2 は各スポットで 1 回ずつ測定した。

3.3.4 全反射型光学系と共焦点顕微鏡の比較

比較対象	全反射型光学系	共焦点顕微鏡
光学系	全反射	正立型落射型顕微鏡
マイクロ波印加方法	ループ型	マイクロストリップライン
レーザースポット径	$30 \mu\text{m}$ [12]	$0.7 \mu\text{m}$
スピニエコーの計測時間	10 分間	8 時間

表 3.3: 全反射型光学系と共焦点顕微鏡の比較

本研究で用いた全反射型光学系では、ループ型のマイクロ波を用いることでマイクロ波強度の空間均一性に優れている。ダイヤモンドやサンプル越しであっても、NV 中心にマイクロ波を印加できる。本研究で用いた共焦点顕微鏡は、マイクロストリップラインはマイクロ波強度の空間均一性が低く、ワイヤ近傍にある NV 中心にしかマイクロ波を印加できない。

3.4 計算方法と解析方法

3.4.1 ODMR 計測による外部磁場 B_0 の計算方法

外部磁場 B_0 は ODMR 信号から見積もることができる。それは ODMR 計測時の NV 中心の共鳴周波数 f_{NV} から導き出せる [29]。

$$B_0 = \frac{2870 \text{ MHz} - f_{NV}(\text{MHz})}{28 \text{ MHz}/\text{mT}} \quad (3.1)$$

3.4.2 ラビコントラスト

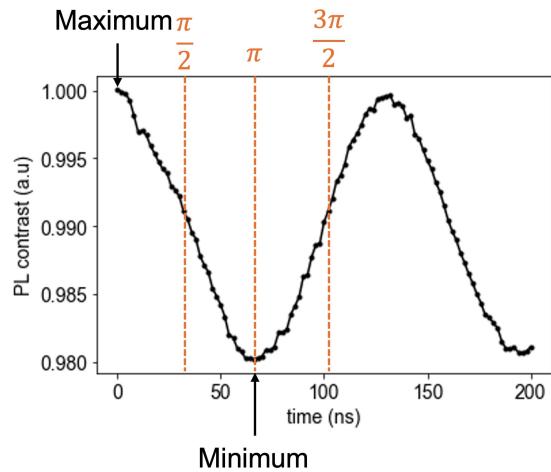


図 3.9: Bucher 研究室でのラビ振動の計測データ

Bucher 研究室でのラビ振動計測では、パルス幅 (t) を 0 s から 200 ns (Amplitude: 60 dB m) までの範囲で計測した。図 3.9 にラビ振動測定のデータの一例を示す。このデータから $\pi/2$ 、 π 、 $3\pi/2$ パルスを定義する。これらのパルスは、のちの T_1 と T_2 の測定において重要なパラメーターである。また、ラビコントラストは 0 から 2π までの間の最大値と最小値をもとに決定した。以下に、その式を示す。

$$\text{ラビコントラスト (\%)} = \frac{\text{maximum} - \text{minimum}}{100} \quad (3.2)$$

安研究室では、 π が 30 ns になるように SG で出力パワーを調整する。これは、ラビ振動の振幅を一定にするためである。また、パルス幅は Bucher 研究室と同様の 200 ns まで計測した。ラビコントラストは、フィッティングから得られた最大値と最小値からのデータか、計測データの最大値と最小値のどちらからかを選択した。

図 3.10(a) にラビ振動測定用パルスシーケンスを示す。まず、レーザを 40 μ s 間照射することで NV 中心の電子スピンを初期化する。初期化後に 2 μ s 待つ。これは、一重項状態から $m_s = 0$ 状態への緩和を待つためである。マイクロ波 (MW) パルスを 0 s から 200 ns まで印加し、NV 中心の電子スピンを操作する。その後、再度レーザパルスを照射することで NV 中心からの蛍光強度を読み出す。このレーザパルス幅は、初期化の時と同じ 40 μ s である。この操作により、NV 中心の電子

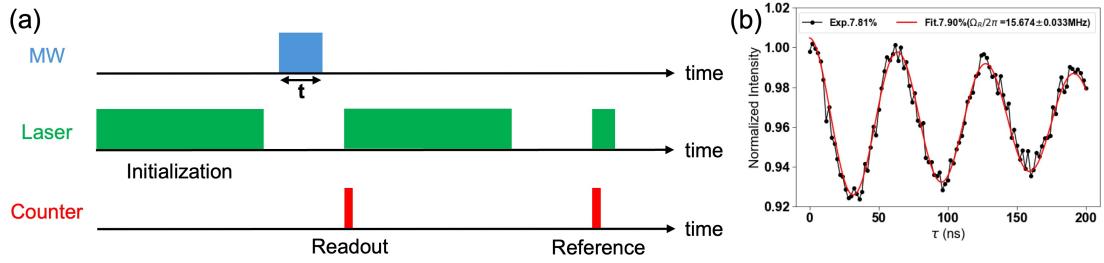


図 3.10: (a) ラビ振動測定用パルスシーケンス。MW: マイクロ波。(b) 計測データからのラビコントラストとフィッティング(赤い線)から得たラビコントラストをそれぞれ表示する。この Python code は研究員 Dwi 氏により提供された。

スピンを偏極する。また、始めのレーザパルス間隔だけ待ち、再度 $2\mu\text{s}$ のレーザパルスを印加し、NV 中心からの蛍光強度を読み出す。

3.4.3 T_1 測定と解析

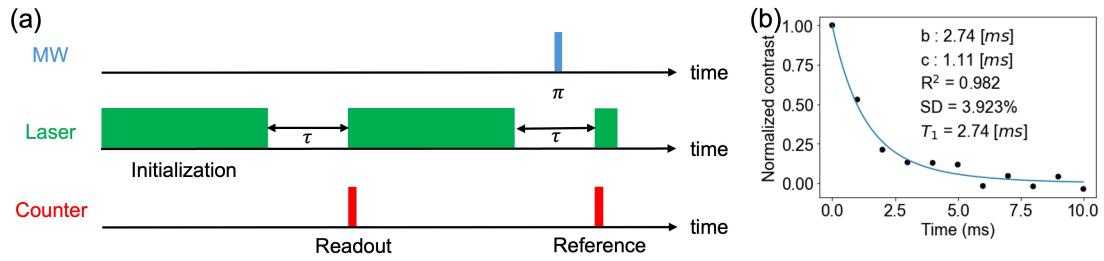


図 3.11: (a) T_1 測定用パルスシーケンス。(b) T_1 解析。b と c は、short T_1 が 1.1 ms と long T_1 は 2.7 ms 、 R^2 は決定係数、SD は標準偏差である。

図 3.11(a) に T_1 測定用パルスシーケンスを示す。ラビ振動測定用パルスシーケンスと同様のレーザパルス間隔で、初期化する。パルス間隔 τ 待った後に、 $m_s = 0$ の確率分布を読み出し緩和曲線が得られる。また、初期化後に π パルスを印加することで、 $m_s = \pm 1$ の確率分布を読み出し緩和曲線が得られる。

NV 中心の T_1 曲線を下記の指数関数または、bi-exponential によりフィッティングした。

$$C(\tau) = A \exp\left\{-\frac{1}{T_{1b}}\tau\right\} + (1 - A) \exp\left\{-\frac{1}{T_{1c}}\tau\right\} \quad (3.3)$$

ここで、 C はコントラスト、 A は amplitude を示す関数および定数であり、 T_1 曲線から T_{1b} と T_{1c} の値をそれぞれ求めた [26]。 T_1 には、2 つの異なる緩和現象が存

在する。short T_1 は近接する NV 中心とダイヤモンド表面に近い NV 中心との間の交差緩和に影響を受ける [40, 41]。long T_1 はスピノノイズにより敏感である [42]。本研究では、電子スピノノイズに敏感な long T_1 で評価を行った。

3.4.4 T_2 測定と解析

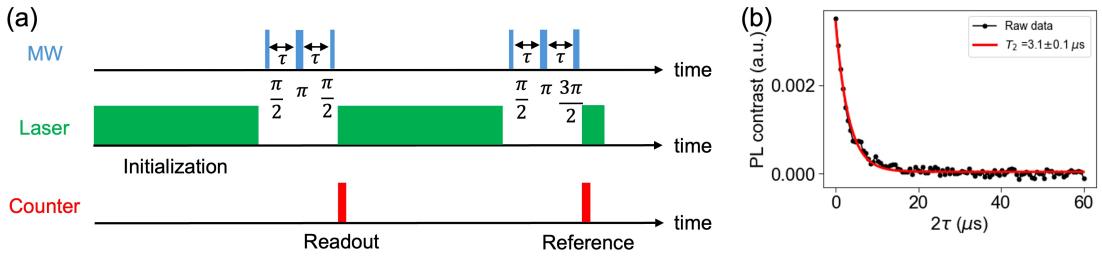


図 3.12: (a) T_2 測定用パルスシーケンス。 (b) T_2 解析。 T_2 は $3.1 \mu\text{s}$ であることが示された。

図 3.12(a) に T_2 測定用パルスシーケンスを示す。前半のパルスシーケンス ($\pi/2$ - π - $\pi/2$) では、 $m_s = 0$ からのコヒーレンス時間を、後半のパルスシーケンス ($\pi/2$ - π - $3\pi/2$) からは $m_s = \pm 1$ のコヒーレンス時間を計測可能である。NV 中心の T_2 曲線は、以下の式でフィッティングした。

$$\exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)^n \quad (3.4)$$

ここで、 T_2 はコヒーレンス時間、 n は減衰の形状を表すパラメーターである。 $n = 1$ のときは、通常の指数関数的な減衰(単一成分の緩和)を表し、式(3.4)は $\exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)$ となる。 $n < 1$ のときは、減衰が遅くなり、 $n > 1$ のときは、急な減衰を意味する、つまり、複数の緩和現象が混在している。これらのパラメーターを非線形最小二乗法に基づいてフィッティングさせることで、最適な T_2 時間を求めた [43, 44]。

3.5 結果・考察

3.5.1 TRIM シミュレーション

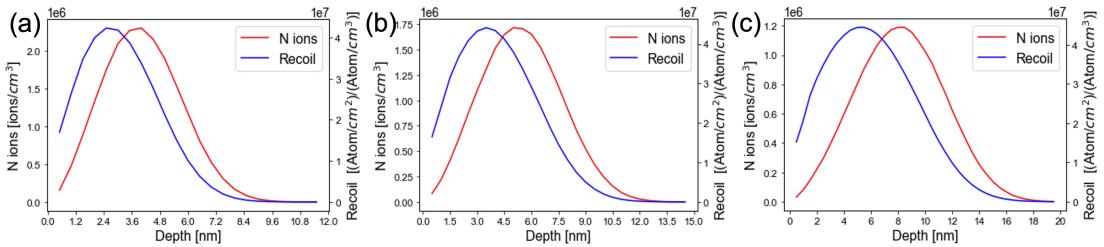


図 3.13: 窒素イオン (赤線) と空孔 (青線) の深さ分布: (a) 加速電圧 2 keV, (b) 加速電圧 3 keV, (c) 加速電圧 5 keV の計算結果を示す。

図 3.13 に Monte Carlo シミュレーション (Crystal-TRIM: Transport of ions in matter) の結果を示す [45]。加速電圧 2, 3, 5 keV と入射角度 (7°) を引数として、生成したおおよその NV 中心の深さを見積もることができる。[100] 方向に入射する電子のエネルギーは、 37.5 ± 1.2 eV である [46]。窒素イオン注入法により形成した空孔がアニーリングにより移動し窒素と結合して NV 中心を形成する。そのため、NV 中心は窒素イオン (図 3.13 の赤線) 側に存在すると考えられる。2 keV では表面から主に 4.2 nm、3 keV では表面から主に 6 nm、5 keV では表面から主に 9 nm にそれぞれ NV 中心が存在すると予測された。

3.5.2 ラビコントラスト (Bucher 研究室)

図 3.14(a) に横軸をドーズ量と縦軸をラビコントラストの平均と標準偏差と横軸を加速電圧縦軸をラビコントラストの平均と標準偏差 (b) をグラフにした。ドーズ量 1×10^{12} ions/cm² では、加速電圧 2 keV が約 1% であり、1 番低いラビコントラストであった。加速電圧 3 keV が約 3.3% と高いコントラストであった。一方、加速電圧 5 keV では、ラビコントラストが最低値の約 0.7% であった。加速電圧 2 keV と 3 keV は、NV 中心が深い位置にあるほど高いラビコントラストを得られるという事実を示すものであり、よって加速電圧依存性があると考えられる。NV 中心は、表面に近いほど NV⁻ から NV⁰ に変化しやすい。これは上向きバンドベンディングを起こしフェルミ準位から離れるためである [47]。

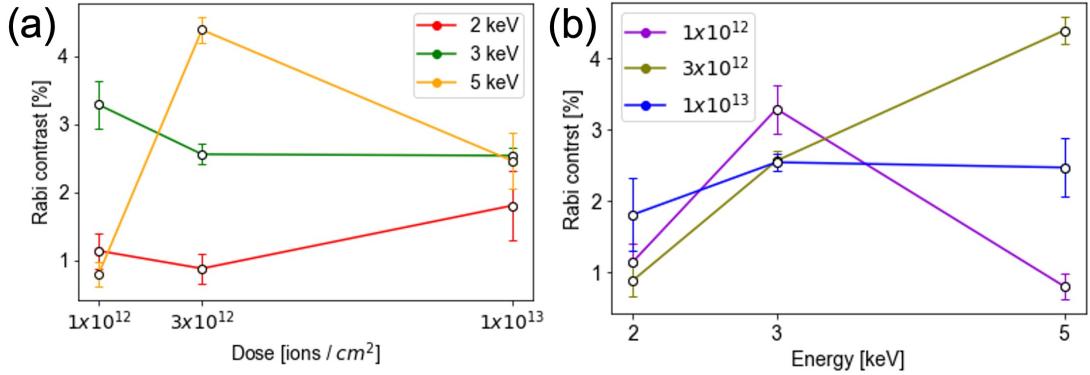


図 3.14: (a) 横軸をドーザ量と縦軸をラビ振動(付録 図 A.14)からのラビコントラストからの平均と標準偏差。(b) 横軸を加速電圧と縦軸を平均と標準偏差。

ドーザ量 3×10^{12} ions/cm² の場合、ラビコントラストは 2 keV: 0.8 %, 3 keV: 2.6 %, 5 keV: 4.3 % と加速電圧に依存した結果を得た。加速電圧が高いほど NV 中心の位置が深くなり、NV 中心がダイヤモンド表面に存在する磁気ノイズから離れたため、ラビコントラストが向上したと考えられる。

ドーザ量 1×10^{13} ions/cm² の場合、加速電圧 3 keV と 5 keV の平均ラビコントラストは 2–3% と同程度であり、加速電圧 2 keV は 1.7% と小さい値を取った。ラビコントラストが $NV^- / (NV^- + NV^0)$ に依存すると仮定し、高いドーザ量では NV^- と NV^0 が共に増加し、加速電圧に依存しない結果になったと考えられる。

3.5.3 T_1 寿命 (Bucher 研究室)

図 3.15(a) には横軸をドーザ量と縦軸を平均と標準偏差、図 3.15(b) には横軸をドーザ量と縦軸を平均と標準偏差をグラフ化した。ドーザ量 1×10^{12} ions/cm² では、5 keV: 3.8 ms, 3 keV: 4 ms, 2 keV: 2 ms の順で T_1 時間が伸びた。加速電圧 3 keV と 5 keV は同程度の T_1 時間であり、これは、NV 中心が不揃いに形成されたと考えられる。このように小さいドーザ量では不均一に NV 中心が形成されるため T_1 時間はばらつきが多く、2 keV は 1.2 ms から 2.5 ms, 3 keV は 2.5 ms から 5.5 ms, 5 keV は 3.2 ms から 4.5 ms となった。

ドーザ量 3×10^{12} ions/cm² では、ドーザ量 1×10^{12} ions/cm² と類似したデータを得た。つまり、低エネルギー順に T_1 時間は短くなった (2 keV: 1.2 ms, 3 keV: 3.2 ms, 5 keV: 3.5 ms)。

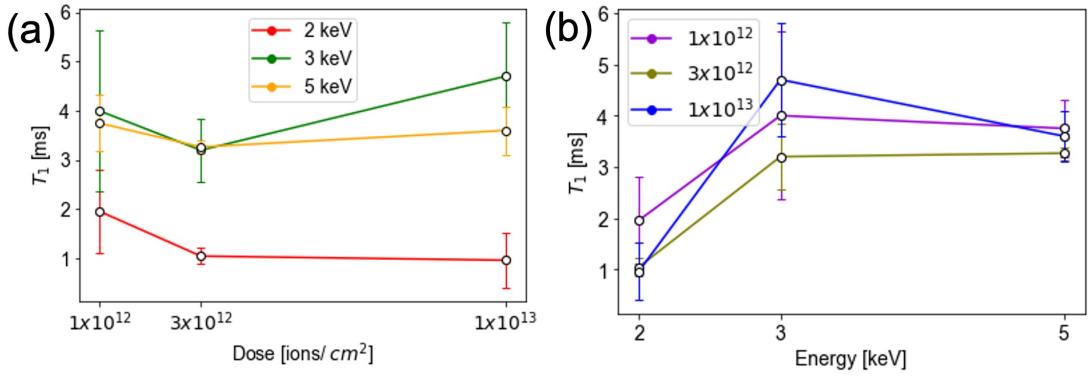


図 3.15: (a) 横軸をドーザ量と縦軸をフィッティングデータ (付録 図 A.15, A.16, A.17, A.18, A.19, A.20) から求めた T_1 時間からの平均と標準偏差を求めた。 (b) 横軸を加速電圧と縦軸を平均と標準偏差。

ドーザ量 3×10^{13} ions/cm² では、加速電圧に依存した結果であった。つまり、低エネルギーの場合、ダイヤモンド表面近傍に生成された NV 中心は表面ノイズの影響を受け、 T_1 時間が短くなったと考えられる。高加速電圧の場合、ダイヤモンド表面から主に 9 nm 離れた場所に NV 中心が生成され、 T_1 時間が長くなつた。

3.5.4 T_2 寿命 (Bucher 研究室)

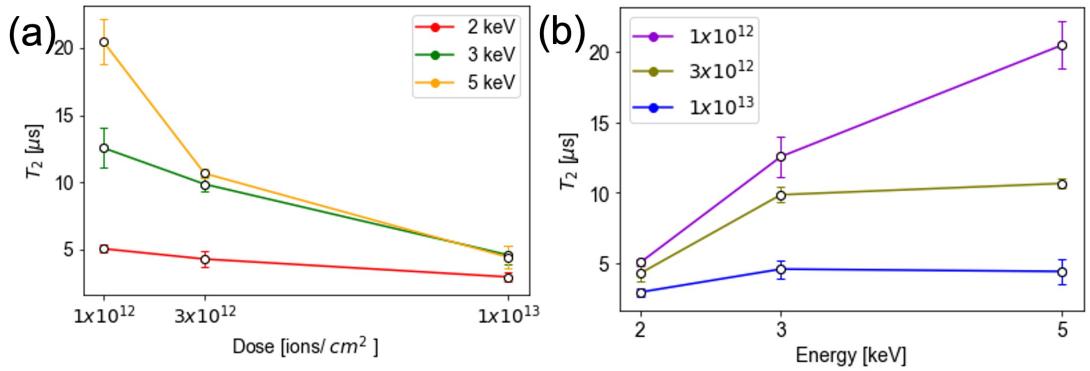


図 3.16: (a) 横軸をドーザ量と縦軸をフィッティングデータ (付録 図 A.21, A.22, A.23, A.24, A.19, A.20) から求めた T_2 時間からの平均と標準偏差を求めた。 (b) 横軸を加速電圧と縦軸を平均と標準偏差。

図 3.16(a) に測定データ、平均値と標準偏差 (図 3.16(b)) に示す。ドーザ量 1×10^{12} ions/cm² では、 T_2 は 5 keV (平均値 20 μs), 3 keV (平均値 13 μs), 2 keV (平均

値 $5 \mu\text{s}$) と加速電圧依存性の結果となった。

ドーザ量 $3 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ では、注入ドーザ量の増加と共に全体の T_2 は減少した。加速電圧 3 keV と 5 keV の T_2 は同程度であり、加速電圧 2 keV の T_2 が一番短い結果となった。

ドーザ量 $1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ では、注入ドーザ量の増加と共に全体の T_2 は減少した。加速電圧 2 keV は $2 \mu\text{s}$ 、加速電圧 3 keV と 5 keV の T_2 は $5 \mu\text{s}$ と同程度であった。

3.5.5 ラビコントラスト (安研究室)

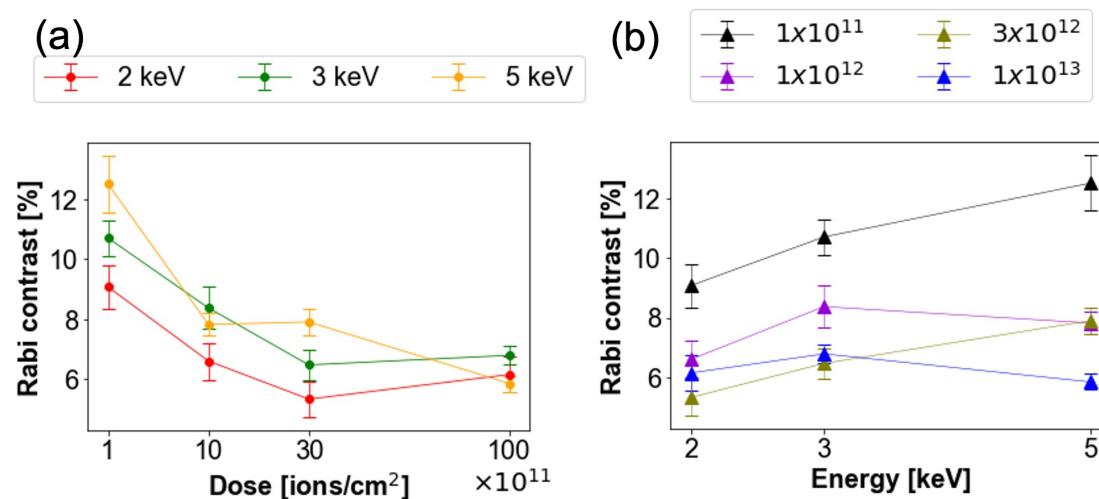


図 3.17: (a) ドーザ量とラビ振動からの求めたラビコントラストを求め、プロットした。(b) 加速電圧とラビコントラスト。

低ドーザ量では 12.5 % から 6.5 %, 高ドーザ量では 8 % から 5.3 % の範囲で急激に減少する傾向を示した。加速電圧が増加すると、徐々に飽和した。加速電圧が高い程コントラストが高くなるという傾向が見られる。つまり、ラビコントラストは窒素イオンの加速電圧に影響される。低加速電圧では、NV 中心がダイヤモンド表面近傍に存在しているため、NV⁻ から NV⁰ の中性状態に変換しやすい。

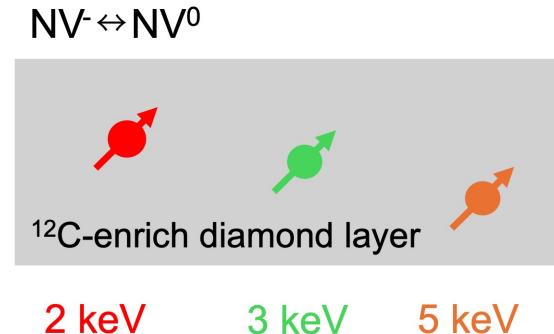


図 3.18: 高濃度 ^{12}C ダイヤモンド表面層(灰色)中の加速電圧に依存した NV 中心の位置の概略図。

3.5.6 T_1 寿命(安研究室)

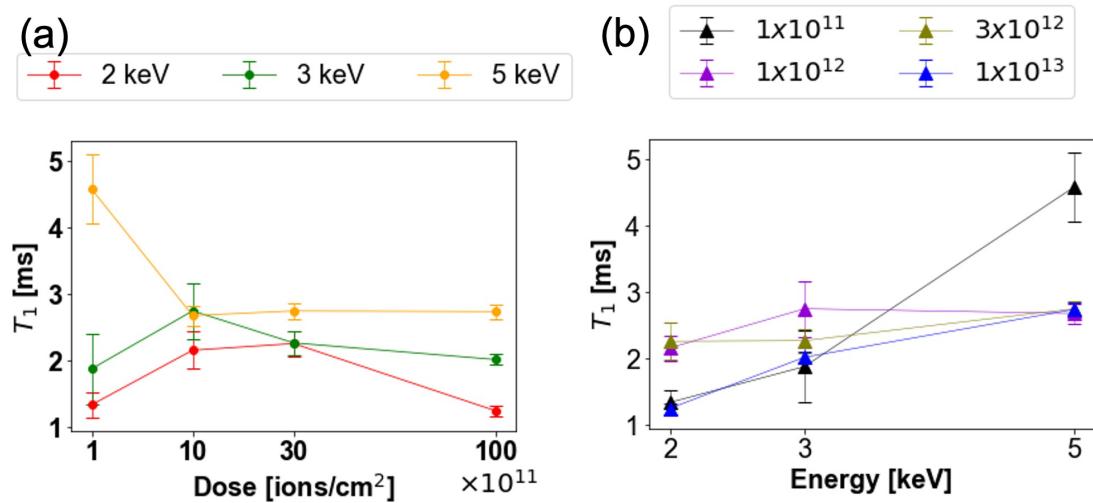


図 3.19: (a) ドーズ量と T_1 時間。(b) 加速電圧と T_1 時間。

図 3.19(a)では、ドーズ量 1×10^{11} ions/cm², 加速電圧 5 keV の 4.5 ms を除けば、すべてのドーズ量で約 1 ms から 3 ms の間で変化している。また、加速電圧 2 keV はすべてのドーズ量で T_1 時間が最小値であった。一方、各加速電圧に対する T_1 時間のドーズ量依存性は見られなかった。まず、高加速電圧で低ドーズ量ほど T_1 時間が長いのは、ダイヤモンド表面には、ダングリングボンド(結晶原子における未結合手)や電荷などのノイズ源が存在する。そのため、高加速電圧では、表面から深い位置に NV 中心が存在し、表面からノイズの影響が少ない。一方、低加速電圧では、表面から近いためノイズの影響を受けやすい。次に、高ドーズ量で

は、注入される窒素種 (P1 中心) と divacancy ($V_2(0)$, $V_2(-)$) の密度が高くなる。つまり、常磁性スピンを持つ P1 中心 ($I = 1/2$) と divacancy が増加する。加速電圧 3 keV と 5 keV で形成した深部の NV 中心は、磁気ノイズを誘発するため、ドーズ量 1×10^{12} ions/cm² から 1×10^{13} ions/cm² で加速電圧 3 keV と 5 keV では同値を示したと考える。

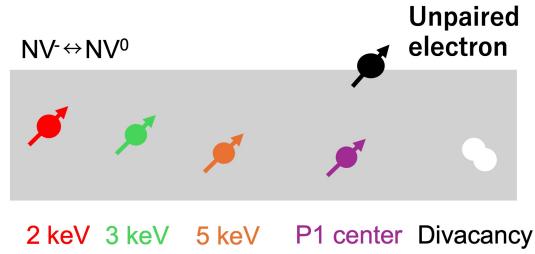


図 3.20: 加速電圧 2 keV, 3 keV, 5 keV のそれぞれの NV 中心の位置、ダイヤモンド表面層に存在する不純物 (P1 中心と divacancy) の概略図。

3.5.7 T_2 寿命 (安研究室)

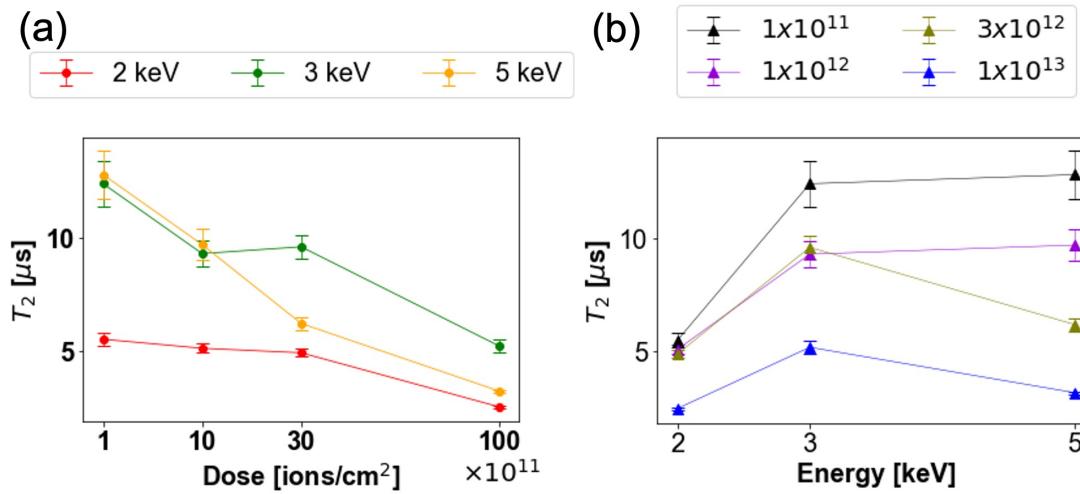


図 3.21: (a) ドーズ量と T_2 時間。(b) 加速電圧と T_2 時間。

加速電圧 5 keV と 3 keV は、ドーズ量が低下すると共に約 13 μs から 5 μs で急激に変化した。加速電圧 2 keV では、約 6 μs から 3 μs で徐々に変化した。また、加速電圧 2 keV はすべてのドーズ量で最も T_2 時間が短く

なる傾向は、表面に大きなノイズ源が存在することを示している。このノイズ源はダングリングボンドなどでありデコヒーレンスに寄与する。一方、高ドーザ量は、P1 中心は 3 keV と 5 keV の高加速電圧で T_2 時間が短くなるが、この 2 つドーザ量 (3×10^{12} ions/cm² と 1×10^{13} ions/cm²) 以外で T_2 時間に大きなエネルギー依存性を示さない。

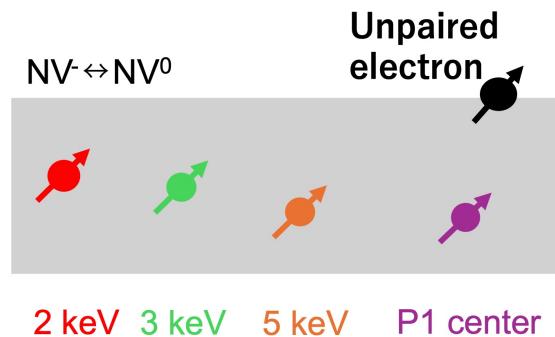


図 3.22: ダイヤモンド表面層 (灰色) 中の加速電圧と NV 中心の位置の概略図。磁気ノイズになるダングリングボンド由来の不対電子やダイヤモンド内にある P1 中心を描写した。

3.5.8 交流磁場感度

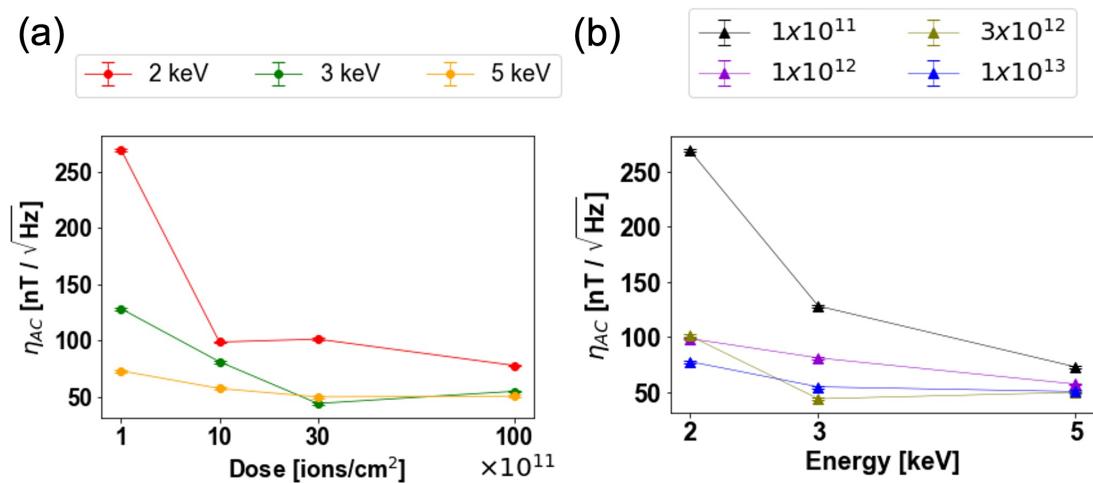


図 3.23: (a) ドーザ量と交流磁場感度。 (b) 加速電圧と交流磁場感度。

交流磁場感度を下記の式で求め、横軸をドーズ量と加速電圧でそれぞれ図にした(図3.23)。

$$\eta_{AC} = \frac{1}{\gamma_e C \sqrt{I_{PL} t_{ro} T_2}} \quad (3.5)$$

γ_e は、電子の磁気回転比 (28 GHz T^{-1}), t_{ro} は読み出し用のパルス間隔 ($40 \mu\text{s}$), C はODMR コントラスト、 I_{PL} は the PL detection rate under CW excitation である。交流磁場感度は、 $44 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ から $269 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の範囲で変動した。最小交流磁場感度は、 3 keV で $3 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ であった。2018年にJ. -P. Tetienne らによって広視野計測で、交流磁場感度が $50 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ から $220 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ と算出された[48]。

3.6 まとめ

本研究では、type IIa ダイヤモンド基板上に約 50 nm の高濃度 ^{12}C 薄膜を成膜した。ここに、ドーズ量 $1 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$, $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$, $3 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$, $1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ と加速電圧 2 keV , 3 keV , 5 keV の条件でイオン注入後、 800°C で加熱し、NV 中心を形成させた。それぞれの条件の NV 中心をラビコントラスト, T_1 と T_2 を全反射型光学系と共に焦点顕微鏡で計測した。この実験により、どの条件がNV-NMR 計測に適しているか比較検討した。ラビコントラストは、全反射型光学系と共に焦点顕微鏡の両方で、加速電圧に依存した結果を示した。それは、NV 中心が表面に近いほど NV^- から NV^0 の状態に変換しやすいためである。 T_1 と T_2 は、全反射型光学系と共に焦点顕微鏡の両方で加速電圧依存性を示した。これは、ドーズ量が増加するとダイヤモンド内に常磁性の P1 中心と divacancy も増加するためである。また、表面には、ダングリングボンド由来の不対電子がノイズの原因となるため、 2 keV は常に低い値を取ったと考える。 $1 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ での T_2 時間は $5.5 \mu\text{s}$ から $12.8 \mu\text{s}$ と最長であるが、交流磁場感度は $73 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ から $269 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ と低い。これは PL カウントが低いことに起因している。 $1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ は、交流磁場感度は最も高いが、 T_2 時間が $2.5 \mu\text{s}$ から $5.2 \mu\text{s}$ と最小である。加速電圧 5 keV はすべてのドーズ量で良い交流磁場感度と T_2 時間であるが、NV 中心の位置が深いためサンプルとの距離が長くセンシングには適さない。これらの理由から、NV-NMR 計測に最適なドーズ量 $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ と $3 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$, 加速電圧 3 keV であるという結論を付けた。

第4章 ナノスケールNMRイメージングに向けた走査ダイヤモンドNV中心プローブの開発

4.1 目的

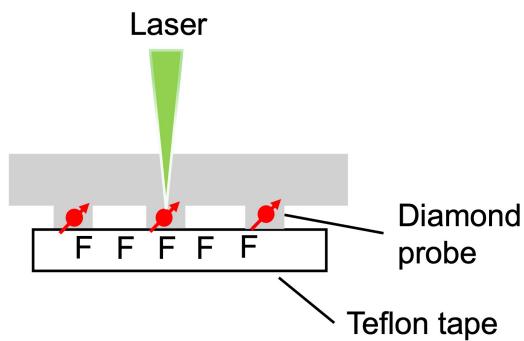


図 4.1: ダイヤモンドプローブによるテフロンテープからのフッ素核スピニ信号計測の概略図。

アンサンブル NV 中心を用いたデバイスでは、2015 年に交流磁場感度 $1 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ を達成した [49]。さらに、2020 年には、交流磁場 10 Hz から 1000 Hz までの低周波帯を $0.9 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の感度で計測されたことが報告された [50]。

本研究では、走査ダイヤモンド NV 中心プローブによる nano MRI に向けて、ダイヤモンドチップ上に、先端に NV 中心を含有する 3 本のダイヤモンドプローブを集束イオンビーム加工により作製する。ダイヤモンドチップの NV 中心の T_2 時間を調べる。この実験は今後、フッ素核スピニを含有するテフロンテープ上にダイヤモンドプローブを接触させ、フッ素核スピニの NMR 信号を計測することを目的とする。

4.2 原理

4.2.1 集束イオンビーム

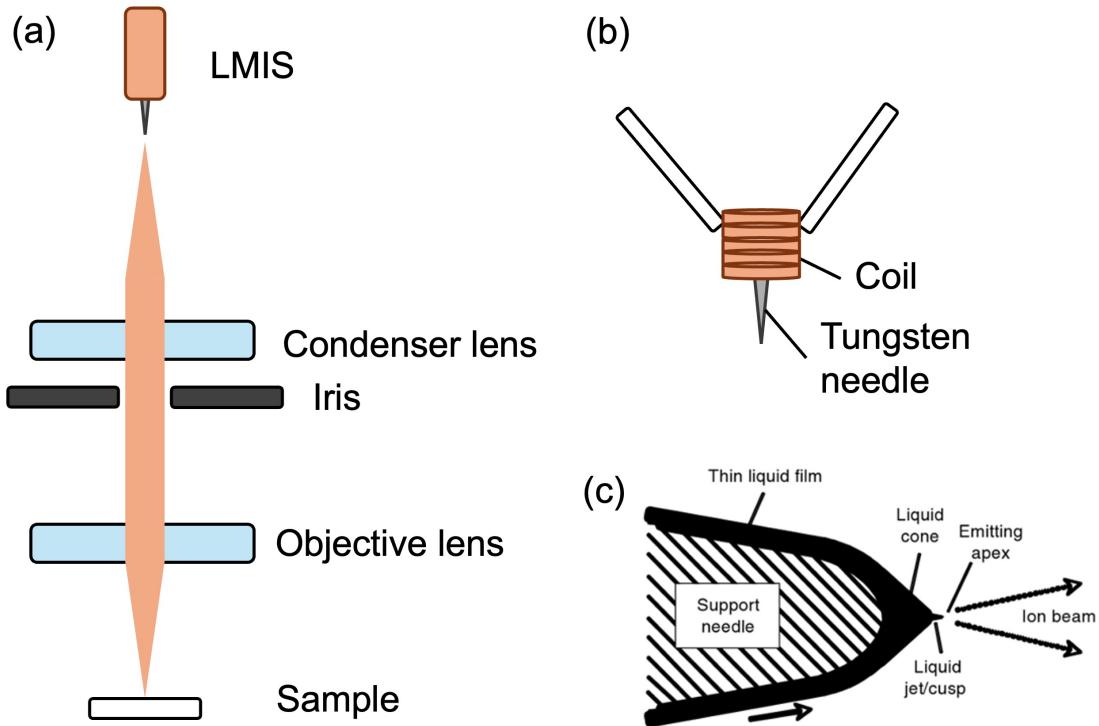


図 4.2: FIB 装置の概略図: (a)FIB 装置内部の概要図: LMIS: Liquid metal ion sources. (b) タングステン先端の概略図。 (c) タングステン先端のテイラーコーン [51]。

集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) 装置は、試料に集束したイオンビームを照射し、加工や観察を行う装置である [52, 53]。図 4.2(a) に FIB 装置の概要図を示す。コイルにより溶融されたガリウム (Ga) がタングステンの針に電界 (数百 eV から数十 keV) をかけて Ga イオンビームを引き出す (図 4.2(b))。この際、タンクステン先端針で液体金属の表面が引っ張られ円錐形状 (テイラーコーン) が形成される [54] (図 4.2(c))。このイオンビームをコンデンサレンズと絞りを用いて集束させる。集束され高密度になったイオンビームが、試料に衝突し、その試料を構築している原子や分子の一部が真空中に弾き出される [53]。これにより、試料の微細加工が可能である。また、イオンビームを細く絞って試料に照射することで二次電子 (または二次イオン) が放出されるため、これらを検出することや走査イ

オン顕微鏡 (SIM: Scanning ion microscopy) 像を観察することもできる。集束イオンビームのイオン源に通常 Ga イオンを用いるのには、主に以下の 3 つの理由が挙げられる。1 つ目は、原子量 69.723 と比較的重い原子であるため、加工に十分なスパッタリング速度が得られることである。2 つ目は、融点が 29.8 °C と低く、室温では液体状態であることである。3 つ目は、探針のタンゲステンとは反応せず、さらに一定の濡れ性も保ち先端部分への流れが安定するためである [55]。

4.3 実験

4.3.1 (100) ダイヤモンドチップの作製

本研究では、高純度 CVD 法により成形された Electronic grade ダイヤモンド (EL SC Plate 2.0 mm × 2.0 mm × 0.50 mm, 窒素不純物 5 ppb 以下, NV 中心の濃度 0.03 ppb, Element six 社製) を用いた。ダイヤモンド結晶中に NV 中心を形成するために、イオン注入装置 (JAIST ナノマテリアルテクノロジーセンター保有) を使用した。加速電圧 30 keV、ドーズ量 1×10^{12} ions/cm² の条件で Electronic grade ダイヤモンドに窒素 (¹⁴N) イオンを注入した。第 3 章で NV 中心形成の際には、¹⁵N を用いたが、¹⁵N 核スピン信号である電子スピンエコー包絡線変調 (ESEEM: Electron spin echo envelope modulation)[56] を観測した。また、付録 A.2 疑似交流磁場生成コイルの実験 1 でも同様の結果を示した。¹⁵N は、今後の核スピン計測において、目的の信号と重なるため不向きであると考え、今回は ¹⁴N でイオン注入を行った。その後、赤外線加熱装置 (アルゴン雰囲気下) で 900 °C で 1 時間加熱した。第 3 章の 3.2.1 節で述べた通りダイヤモンド中に形成した空孔がダイヤモンド結晶中を拡散し、窒素と隣接することで NV 中心となる [17]。また、モンテカルロシミュレーションにより見積もられた窒素と空孔の分布の結果から、ダイヤモンド表面から主に 40 nm の深さに NV 中心が分布していると考えられる [57]。

次に、熱混酸による酸洗浄した (金沢大学徳田研究室にて実施)。混酸は H₂SO₄ : HNO₃ = 1 : 3 の割合で混合され、この溶液にダイヤモンド試料を浸し、溶液温度 220 °C で 30 分間加熱した。この工程で、ダイヤモンド表面に存在するグラファイトが除去され、ダイヤモンド表面が酸素終端される。また、酸素終端により表面近傍の NV⁻ が安定化する [47]。

ダイヤモンド基板は、イオン注入をした裏側から基板の厚さが 50 μm になるように研磨した (株式会社シンテック社により実施)。つぎに、NV 中心が形成され

た面から三角形状にレーザカットした(株式会社シンテック社により実施)。これをダイヤモンドチップと呼ぶ。完成したダイヤモンド試料を図4.3に示す。レーザ加工時には、ポリビニルアルコール(PVA: Poly vinyl alcohol)によってダイヤモンドがグラファイト基板に固定されている。

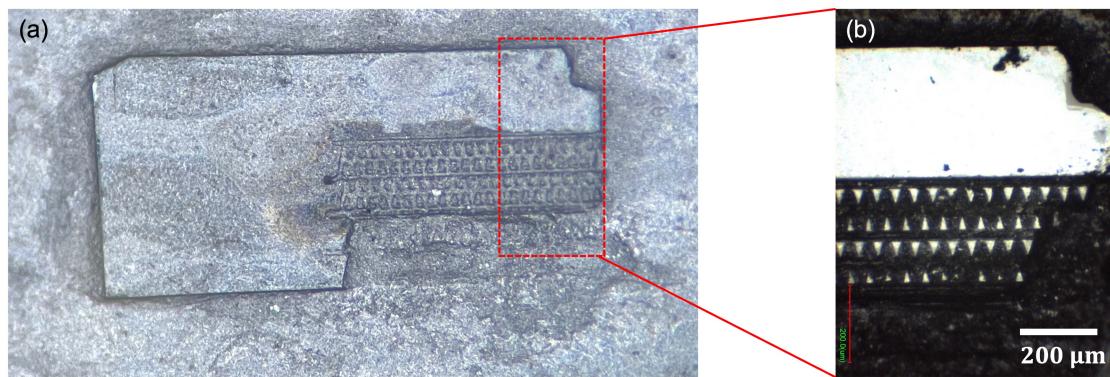


図4.3: (a) 厚さ 50 μm に研磨され、レーザカットのためにグラファイト基板上に PVA により固定されている。(b) より詳細なダイヤモンドチップの光学像。(研究員 Dr. Dwi 氏により作成された。)

4.3.2 ダイヤモンドチップ表面洗浄と固定および保護膜の成膜

ダイヤモンドチップには表面と側面にグラファイトが付着している。そこで、ABS(Acrylonitrile 1,3-Butadiene Styrene)樹脂上にダイヤモンドチップを置き、アセトンで ABS 樹脂を溶かすことでダイヤモンドチップに付着したグラファイトを取り除く。

つぎに、ガラス片上にダイヤモンドペンで中央に線を引き、アセトンとエタノールおよび純水の順で超音波洗浄器によりガラス上に存在する不純物を取り除く。1本の割り箸先端に、ケミカルエッティングにより先鋭化したタンゲステン線を固定する。これをマイクロマニピュレーターの右アームに装着する。このタンゲステンにより、ガラス上の中線付近にダイヤモンドチップを静置する。その後、NV 中心が存在しない面に接着剤(X-71-6046, 信越化学工業株式会社製)を塗布する。さらに、120 °C で 2 時間加熱し接着剤を硬化させる。

最後に、PVA 層と白金パラジウム(Pt-Pd: Platinum-Palladium)層をダイヤモンドチップ表面に成膜する。この工程により、FIB 加工中に用いられる Ga イオンによる NV 中心のダメージを軽減すると、同時にチャージアップを防ぐ。PVA

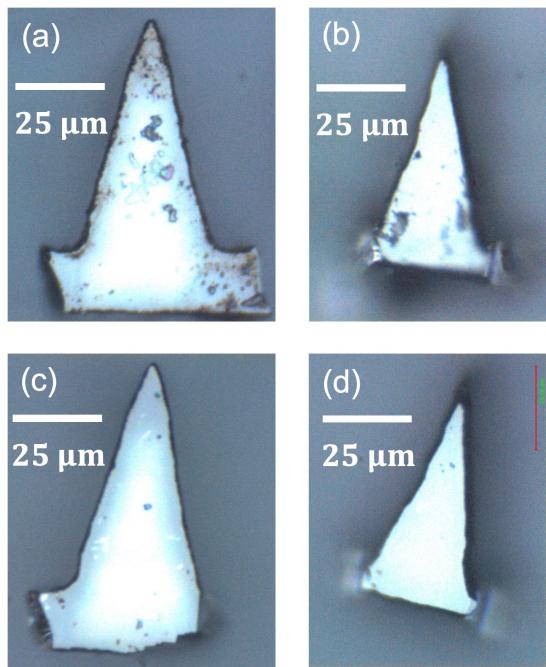


図 4.4: (001) ダイヤモンドチップ表面の光学像: ABS 樹脂とアセトンによる洗浄前 ((a)(b)) と、洗浄後 ((c)(d)) である。 (a) と (c) は NV 中心が存在しない面であり、(b) と (d) は NV 中心が存在する面である。

層の形成では、まず、マイクロピペットで 0.1 %wt PVA を採取し、ダイヤモンドチップ表面に 1 滴垂らす。つぎに、約 60 °C のヒーターで PVA を乾燥させ、PVA 層を形成させる。Pt-Pd 蒸着では、試料表面に金属薄膜を成膜するためにイオンスパッタ装置(株式会社日立製作所製, JAIST ナノマテリアルテクノロジーセンター保有)を用いた。この際、膜厚 100 nm になるように下記の条件で行った。Electric distance 30 nm, 電流 15 mA, 圧力 7 Pa である。

4.3.3 FIB 加工によるダイヤモンドプローブ作製

図 4.5 に FIB 加工の過程と作製したダイヤモンドプローブの SIM 画像を示す。この際、使用した機器は SMI3050(株式会社日立製作所)である。FIB 加工では、U Rough と Rough の 2 種類の Ga イオンビームを用いた。それぞれのイオン電流の強度は 13 000 nA と 720 pA である。下記に詳しい FIB 加工工程を示す。

1. 図 4.5(a) に示すオレンジの点線で囲んだ正方形以外のダイヤモンドチップをビーム U Rough と厚さ 4 μm の条件で全て削り、ダイヤモンドチップ上にダ

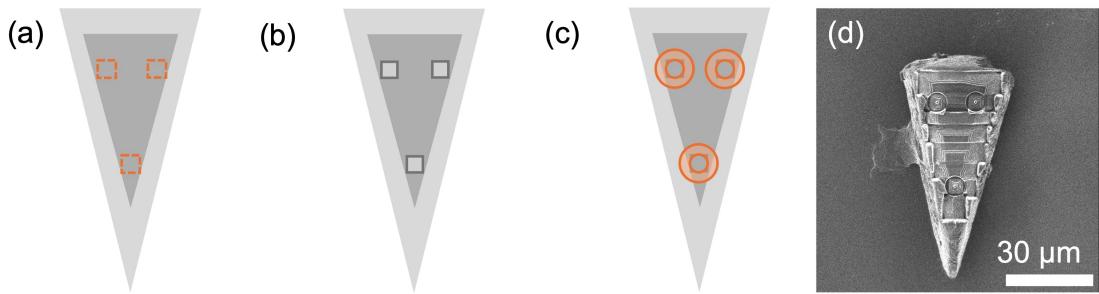


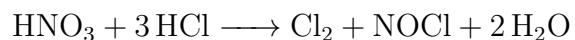
図 4.5: (a), (b), (c)FIB 加工過程(平面図)と加工後のダイヤモンドプローブのSIM像(d)。

イヤモンドピラーを作製した(図 4.5(b))。

- 工程 1 で作製した高さ $4\text{ }\mu\text{m}$ の直方体のダイヤモンドピラー上に、ドーナツ状の加工パターン (diameter19-3, shrink4) を用いて(図 4.5(c))、ダイヤモンドプローブを作製した(図 4.5(d))。この際、ビーム Rough と厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ で加工した。

4.3.4 Pt-Pd 膜と PVA 膜の除去方法

4.3.2 節で成膜した Pt-Pd 膜は約 60°C 以上で温められた王水で除去できる [58]。王水は、硝酸 HNO_3 と塩酸 HCl の混合物である。密度 1.35 g/cm^3 の濃硝酸 1 に対して密度 1.18 g/cm^3 の濃塩酸 3 の体積比で、橙黄色の王水が生成される。以下に、その化学反応式を示す。



上記の化学反応により、黄色い気体の塩化ニトロシル NOCl と塩素 Cl_2 ガスが生成される。 NOCl は、電気陰性度の大きい原子のみで構成されるため、非常に強い酸化力を発揮する [59]。



Pt は王水に入れると、上記のように反応して溶解する。 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ はヘキサクロロ白金(IV)酸であり、水とアルコールに易溶である [60]。水溶液中では PtCl_6^{2-} は錯イオンとして安定的に存在する。Pd も同様に王水に溶解し、塩化物錯体を形成する [61]。その後、ダイヤモンドチップを水に浸した。この操作により PVA 膜

を除去できる。それは、PVA は水に容易に溶けるためである。また、ダイヤモンドプローブ先端に付着している PVA 膜やその他有機物は、酸素プラズマアッティング装置(コンパクトエッチャ FA-1 サムコ株式会社製)で除去できる。本研究で作製したダイヤモンドチップには、合計 8 分間酸素(O_2) プラズマアッティングを行った(RF power: 30 W, O_2 pressure: 25 Pa)。

4.4 結果・考察

4.4.1 ダイヤモンドプローブの PL 観察と ODMR スペクトル

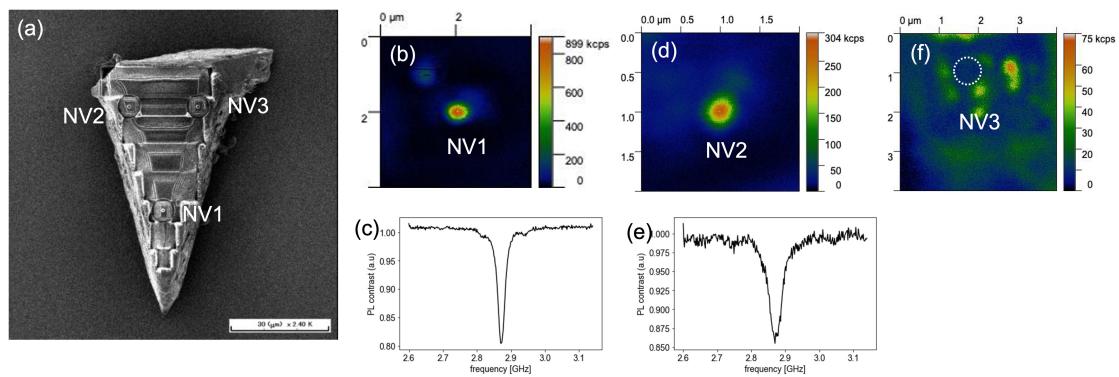


図 4.6: (a) ダイヤモンドチップの SIM 画像(平面図)。上図: (b)NV1 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$, (d)NV2 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, (f)NV3 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ の PL 画像。下図: NV1 と NV2 からのそれぞれの ODMR スペクトル。

図 4.6(b) に SIM 画像を示す。下から順にダイヤモンドプローブに NV1, NV2 や NV3 と名付けた。NV1 と NV2 から PL 画像と ODMR スペクトルを得られたことにより、この 2 つのプローブに NV 中心が存在することを確認した(図 4.6(a), (d), (e), (f))。図 4.6(c) の PL 画像では、NV3 のダイヤモンドピラーを確認できなかった。この原因は、FIB 加工中の Ga イオンからのダメージにより NV 中心の失活だと考えられる。図 4.6(a) と (e) を比較すると、PL カウントが約 500 kcps の差がある。これは、NV3 の PL 画像を得られたことも考慮すると、NV2 と NV3 は長時間の FIB 加工により、Ga イオンがダイヤモンド内に侵入し、NV 中心がダメージを受けていると考えられる。

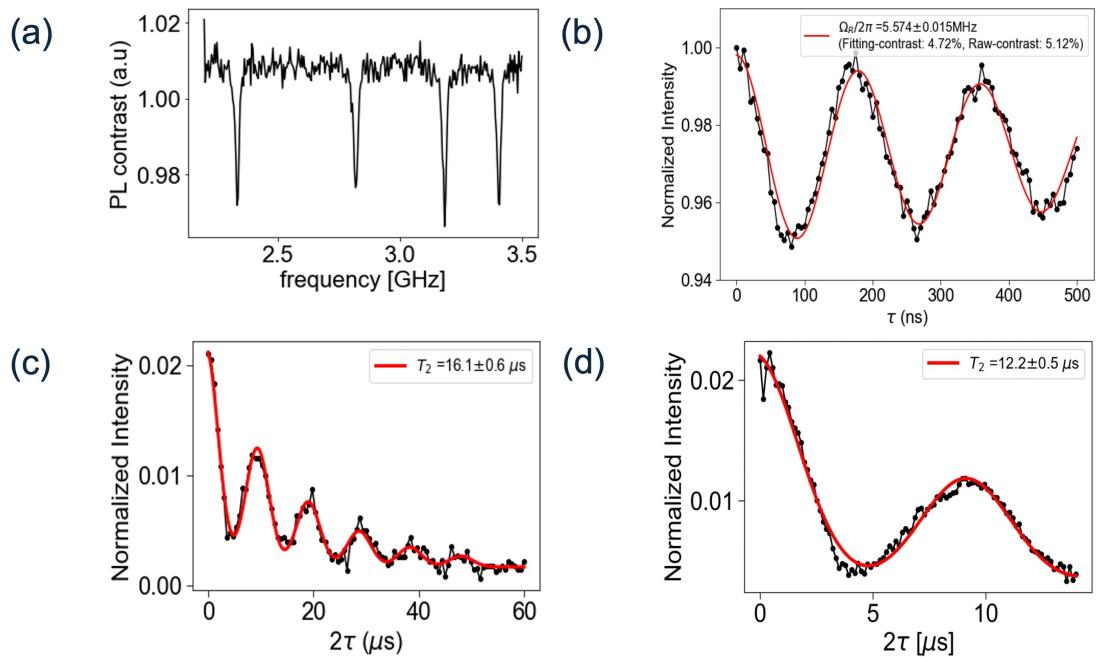


図 4.7: (a) NV1 からの ODMR スペクトル。(b) Rabi 振動から $\pi = 90 \text{ ns}$ を見積もられた。 (c) と (d) はスピンエコー計測の結果を示す。外部磁場強度 $B_0 = 19 \text{ mT}$ で計測された。

第5章 総括と今後の展望

第1章では、これまでのNMRの歴史と技術発展について述べてから、ダイヤモンド中のNV-NMRとNMRを比較した。さらに、NV-NMR計測の現状についても説明した。末尾に、本論の目的と構成について記した。

第2章では、NV中心の構造から、電子構造、ODMR計測や主にNV中心で用いられるラビ振動、 T_1 、 T_2 のパルスシーケンスについて記述した。

第3章では、バルクダイヤモンド基板上にCVD法より高濃度¹²C層を成膜し、異なるドーズ量と加速電圧でイオン注入後、加熱しNV中心を形成した。各条件でラビコントラストや T_1 と T_2 緩和時間を全反射型光学系と共に焦点顕微鏡で測定し、NV-NMR計測に適した条件を比較した。その結果、ドーズ量 1×10^{12} ions/cm²と 3×10^{12} ions/cm²、加速電圧3keVが最適であると結論付けた。また、最小交流磁場感度は、 3×10^{12} ions/cm²と3keVの条件で $44\text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ であった。

第4章では、走査ダイヤモンドNV中心プローブによるナノスケールNMR計測に向けたプローブ開発を行った。ダイヤモンドチップ上にFIB加工により、自立させるために3本のダイヤモンドプローブを作製した。このダイヤモンドプローブをそれぞれラビコントラストとスピニエコー法で評価した。今後、フッ素核スピニンを含むテフロンテープ上にこのダイヤモンドプローブを接触させ、スピニエコー計測によりフッ素核スピニンのNMR信号を計測する。テストサンプルとしてフッ素核スピニンを用いるのは、自然界にほとんど存在しないためである。

将来、ダイヤモンドNV中心プローブにより、アミノ酸を対象とした2次元NV-NMR計測およびイメージングを溶液中で実現したいと考えている。その際、第4章で用いたNV中心では、表面から40nmと深くサンプル信号検出に適しているとは言えない。そこで、第3章ではNV-NMR測定に最適な加速電圧とドーズ量を求めた。この2つの研究を融合させて、これまで不可能だった分子量の大きなタンパク質の局所NMRシグナルをナノメートルスケールの空間分解能で観測することを目指す。

謝辞

本研究の実施にあたり、博士前期課程よりご指導いただいた安東秀准教授に、心より感謝申し上げます。安先生には、Dominik Bucher 教授との議論のためのスライド作成や、留学資金を調達するために丸文財団へ提出する書類の添削など、多くの面でご助力いただきました。そのおかげで、学部時代から憧れていた留学を経験することができました。また、国際学会や交流の機会にも積極的に参加させていただきました。安先生が海外の方々と交流する姿を間近で見ることで、多くの学びを得ることができました。その経験を活かし、次の国際学会では、自分自身も積極的に交流し、友人を作ることができました。心より感謝申し上げます。

ミュンヘン工科大学 Dominik Bucher 教授には、2023 年 6 月から 12 月の半年間に Bucher 研究室で滞在させていただきました。その際の研究内容を第 3 章の「¹²C ダイヤモンド表面層-NV 中心のスピントリバウンド評価」にまとめました。帰国後には、ミュンヘン留学際に使用したサンプルを提供していただきました。心より感謝申し上げます。

安研究室 研究員 Dr.Dwi Prananto 氏には、NV 中心のパルス計測を 1 から丁寧にご指導していただきました。時には、NMR に関する書籍を紹介してくださいり、NV 中心でのスピントリバウンド評価の理解を深めることができました。さらには、python によるラビ振動, T_1 と T_2 フィッティングのコードを提供してくださいり、その中で私が疑問に思った式についても詳しく教えていただきました。また、ダイヤモンド中に存在する ¹³C が NV 中心にどのような影響を及ぼすのかなど、核スピントリバウンド評価の理解を深めることができました。生活面においても、英語が十分に理解できない私に対して、日本語を交えたり、絵を描いたりするなど、細やかな配慮をしてくださいました。留学後も、分からぬ単語を親切に教えてくださるなど、変わらぬご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。

安研究室 研究員林都隆氏には、ODMR 測定装置とパルスシーケンスのプログラムを作成およびシステムの仕組みなどを常に丁寧に教えてくださいました。心

より感謝申し上げます。

安研究室 卒業生 Dr. Thitinun Gas-osoth 氏から多くの励ましの言葉をいただきました。また、私のミュンヘン留学の際には、彼の友人である Boom 氏と Cake 氏を紹介していただきました。この 2 人により楽しい留学になりました。心より感謝いたします。

安研究室 Yifei Wang 氏には、本論文の第 4 章でのダイヤモンドピラーを FIB 加工やダイヤモンド表面を王水処理する際に、心良くお手本を示してくれたり、たくさんのアドバイスをいただきました。心より感謝いたします。

安研究室 卒業生の青木悠真氏、修士 2 年の上杉俊輔氏と福岡爽人氏は、マニュアル作成をしてくださり FIB 装置と Pt-Pd スパッタリング装置の使用および王水処理等を円滑に利用することができました。心から感謝いたします。

北陸先端科学技術大学院大学 ナノマテリアルテクノロジセンター 東嶺孝一氏には、本研究で用いた FIB 装置の取り扱い指導をいただきました。装置の操作をサポートいただき心よりお礼申し上げます。

高村由起子研究室 高村由起子教授には、副テーマ研究の実施の際に、ミュンヘンでのアパート探し、ビザ申請方法やドイツ生活へのアドバイスを先生の経験を交えながら、たくさんの助言をいただきました。また、骨子も非常に丁寧に指導していただきました。心より感謝申し上げます。

上田研究室の上田純平准教授には、副テーマ研究の際の生活のアドバイスなど、日頃よりお気遣いいただきました。また、上田先生が時折開催されるパーティーにもお招きいただき、他の研究室の方々と交流を持てて嬉しく思いました。さらに、大学関連の書類手続きにおいても大変お世話になりました。また、上田研究室の橋本篤典氏、卒業生の Lin Cunjian 氏、阿曾悟郎氏、卒業生の重村侑輝氏、宮田大壽氏、高木沙菜氏、そして研究補助員の江寄世理奈氏には、いつも明るく挨拶や会話をしていただき、心温まる時間を過ごすことができました。皆様のご厚意に心より感謝申し上げます。

本研究の審査員である大木進野教授、後藤和馬教授、山口拓実准教授、そして早稲田大学の谷井孝至教授に心より感謝申し上げます。

最後に、これまでの学生生活を支えて頂いた家族と友人に深く感謝いたします。

Bibliography

- [1] 阿久津秀雄. 分光法シリーズ 3 NMR 分光法. 講談社, 2016.
- [2] P. C. Lauterbur. “Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance”. In: *Nature* 242 (Mar. 1973), pp. 190–191. DOI: <https://doi.org/10.1038/242190a0>.
- [3] 永山國昭. “わが生涯の師 Richard R. Ernst 博士を悼む”. In: 日本磁気共鳴学会 11 (Aug. 2021).
- [4] Kenichiro Tateishi, Makoto Negoro, Shinsuke Nishida, Akinori Kagawa, Yasushi Morita, and Masahiro Kitagawa. “Room temperature hyperpolarization of nuclear spins in bulk”. In: *PNAS* 111.21 (May 2014), pp. 7527–7530. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1315778111>.
- [5] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, and C. L. Degen. “Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology”. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65:83-105 (Apr. 2014). DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103659>.
- [6] Jan Isberg, Johan Hammersberg, Erick Johansson, Tobias Wikström, Daniel J. Twitchen, Andrew J. Whitehead, Steven E. Coe, and Geoffrey A. Scarsbrook. “High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-DepositedDiamond”. In: *Science* 297 (Sept. 2002), pp. 1670–1672. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1074374>.
- [7] David R. Glenn, Dominik B. Bucher, Junghyun Lee, mikhail D. Lukin, hongkun Park, and ronald L. Walsworth. “High-resolution magnetic resonance spectroscopy using a solid-state spin sensor”. In: *Nature* 555 (Oct. 2018). DOI: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature25781>.

- [8] J. M. Boss, K. S. Cujia, J. Zopes, and C. L. Degen. “Quantum sensing with arbitrary frequency resolution”. In: *Science* 356.6340 (May 2017), pp. 837–840. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aam7009>.
- [9] Simon Schmitt, Tuvia Gefen, Felix M. Stürner, Thomas Unden, Christoph Mllüer, Jochen Scheuer, Boris Naydenov, Matthew Markham, Sébastien Pezzagna, Jan Meijer, Ilai Schwarz, Martin Plenio, Alex Retzker, Liam P. McGuinness, and Fedor Jelezko. “Submillihertz magnetic spectroscopy performed with a nanoscale quantum sensor”. In: *Science* 356.6340 (May 2017), pp. 832–837. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aam5532>.
- [10] 桝飛雄馬. “核磁気共鳴 (NMR)”. In: *化学と教育* 第 63 卷. 第 12 号 (2015), pp. 592–595.
- [11] <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/H0865>(参照 2025/2/18).
- [12] Dominik B. Bucher, David R. Glenn, Hongkun Park, Mikhail D. Lukin, and Ronald L. Walsworth. “Hyperpolarization-Enhanced NMR Spectroscopy with Femtomole Sensitivity Using Quantum Defects in Diamond”. In: *Phys. Rev* 10.2 (June 2020), pp. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.021053>.
- [13] Karl D. Briegel, NickR.vonGrafenstein, JuliaC.Draeger, Peter Blümller, Robin D. Allert, and Dominik B. Bucher. “Optical widefield nuclear magnetic resonance microscopy”. In: *Nature communications* 16.1281 (Feb. 2025). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-55003-5>.
- [14] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, and J.-F. Roch. “Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds”. In: *Phys. Rev. B* (2010).
- [15] 佐々木健人. “ダイヤモンド中窒素-空孔中心のセンサー応用と物性計測”. In: *物性研究・電子版* 10.1 (Mar. 2022). DOI: <https://doi.org/10.14989/269381>.
- [16] Erika Janitz, Konstantin Herb, Laura A. Völker, William S. Huxter, Christian L. Degen, and John M. Abendroth. “Diamond surface engineering for molecular sensing with nitrogen—vacancy centers”. In: *J. Mater. Chem.*

C 10 (Sept. 2022), pp. 13533–13569. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2TC01258H>.

- [17] Ariful Haque and Sharaf Sumaiya. “An Overview on the Formation and Processing of Nitrogen-Vacancy Photonic Centers in Diamond by Ion Implantation”. In: J. Manuf. Mater 1.1 (Aug. 2017), pp. 1–16. DOI: <https://doi.org/10.3390/jmmp1010006>.
- [18] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. “Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers”. In: Science 276 (June 1997), pp. 2012–2014. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.276.5321.2012>.
- [19] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques. “Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond”. In: Rep. Prog. Phys. 77.5 (May 2014). DOI: [10.1088/0034-4885/77/5/056503](https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/5/056503).
- [20] Kento Sasaki. “Electron and nuclear spin sensing using nitrogen-vacancy center in diamond”. PhD thesis. Keio univirsity, 2020.
- [21] <https://ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/person/skitagawa/others/periodic.html>(参照2025/3/27).
- [22] J. R. Rabesu, P. Reichart, D. N. Jamieson G. Tamanyan, S.Prawer, F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, and J. Wrachtrup. “Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using ^{15}N ”. In: Appl. Phys. Lett. 88 (2 Jan. 2006). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2158700>.
- [23] Prem Bahadur Karki, Rupak Timalsina, Mohammadjavad Dowran, Ayodimeji E. Aregbesola, Abdelghani Laraoui, and Kapildeb Ambal. “An efficient method to create high-density nitrogen-vacancy centers in CVD diamond for sensing applications”. In: Diamond & Related Materials 140 (Sept. 2023), pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110472>.
- [24] M. Kim, H. J. Mamin, M. H. Sherwood, K. Ohno, D. D. Awschalom, and D. Rugar. “Decoherence of Near-Surface Nitrogen-Vacancy Centers Due to Electric Field Noise”. In: Phys. Rev. Lett. 115.8 (Aug. 2015). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.087602>.

- [25] A. Jarmola, V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov, and D. Budker. “Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Longitudinal Spin Relaxation in Nitrogen-Vacancy Ensembles in Diamond”. In: *Phys. Rev. Lett.* 108.19 (May 2012). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.197601>.
- [26] Fabian A. Freire-Moschovitis, Roberto Rizzato, Anton Pershin, Moritz R. Schepp, Robin D. Allert, Lina M. Todenhagen, Martin S. Brandt, Adam Gali, and Dominik B. Bucher. “The Role of Electrolytes in the Relaxation of Near-Surface Spin Defects in Diamond”. In: *ACS Nano* 17.11 (May 2023), pp. 10474–10485. DOI: [10.1021/acsnano.3c01298](https://doi.org/10.1021/acsnano.3c01298).
- [27] E. L. Hahn. “Spin Echoes”. In: *Phys. Rev.* 80.4 (Nov. 1950), pp. 580–594. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>.
- [28] Eisuke Abe and Kento Sasaki. “Tutorial: Magnetic resonance with nitrogen-vacancy centers in diamond—microwave engineering, materials science, and magnetometry”. In: *J. Appl. Phys.* 123.16 (Mar. 2018), pp. 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5011231>.
- [29] Dominik B. Bucher, Diana P. L. Aude Craik, Mikael P. Backlund, Matthew J. Turner, Oren Ben Dor, David R. Glenn, and Ronald L. Walsworth. “Quantum diamond spectrometer for nanoscale nmr and esr spectroscopy”. In: *Nature Protocol* 14 (Sept. 2019), pp. 2707–2747. DOI: [10.1038/s41596-019-0201-3](https://doi.org/10.1038/s41596-019-0201-3).
- [30] 社団法人 日本化学会. 第5版 実験化学講座 23 -無機化合物-. 丸善株式会社, 2005, pp. 72–73.
- [31] Tokuyuki Teraji, Takashi Taniguchi, Satoshi Koizumi, Yasuo Koide, and Junichi Isoya. “Effective Use of Source Gas for Diamond Growth with Isotopic Enrichment”. In: *Appl. Phys. Express* 6 (Apr. 2013). DOI: [10.7567/APEX.6.055601](https://doi.org/10.7567/APEX.6.055601).
- [32] H. Watanabe, T. Kitamura, S. Nakashima, and S. Shikata. “Cathodoluminescence characterization of a nitrogen-doped homoepitaxial diamond thin film”. In: *J. Appl. Phys.* 105.9 (May 2009). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3117214>.

- [33] Kazuki Ito, Hiroshi Saito, Kento Sasaki, Hideyuki Watanabe, Tokuyuki Teraji, Kohei M. Itoh, and Eisuke Abe. “Nitrogen-vacancy centers created by N⁺ ion implantation through screening SiO₂ layers on diamond”. In: *Appl. Phys. Lett.* 110.21 (May 2017). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4984060>.
- [34] Shuntaro Ishizu, Kento Sasaki, Daiki Misonou, Tokuyuki Teraji, Kohei M. Itoh, and Eisuke Abe. “Spin coherence and depths of single nitrogen-vacancy centers created by ion implantation into diamond via screening masks”. In: *J. Appl. Phys* 127.24 (June 2020). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0012187>.
- [35] Mizuochi. “Coherence of single spins coupled to a nuclear spin bath of varying density”. In: *Phys. Rev. B* 80.4 (July 2009). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.041201>.
- [36] 高田邦昭. 初めてでもできる共焦点顕微鏡活用プロトコール 観察の基本からサンプル調整法 学会・論文発表のための画像処理まで. 羊土社, 2003.
- [37] <https://diatope.com/product/quantum-grade-diamond>(参照 2025/05/15).
- [38] Jens C. Hermann, Roberto Rizzato, Fleming Bruckmaier, Robin D. Allert, Aharon Blank, and Dominik D. Bucher. “Extending radiowave frequency detection range with dressed states of solid-state spin ensembles”. In: *nqj Quantum Information* 103 (10 Oct. 2024). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41534-024-00891-0>.
- [39] 金井大造, 鈴木一吉橋幸子, 石井克典, and 粟津邦男. “音響光学変調素子を用いた自由電子レーザーパルス制御 装置の設計・開発”. In: レーザー研究 (2006).
- [40] Florestan C. Ziem, Nicolas S. Götz, Andrea Zappe, Steffen Steinert, and Jörg Wrachtrup. “Highly Sensitive Detection of Physiological Spins in a Microfluidic DeviceClick to copy article link”. In: *Nano Lett.* 13.9 (Aug. 2013). DOI: <https://doi.org/10.1021/nl401522a>.
- [41] S. Steinert, F. Ziem, L. T. Hall, A. Zappe, M. Schweikert, N. Götz, A. Aird, G. Balasubramanian, L. Hollenberg, and J. Wrachtrup. “Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution”. In: *Nature Communications* 4.1607 (Mar. 2013). DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms2588>.

- [42] Felipe Perona Martínez, Anggrek Citra Nusantara, Mayeul Chipaux, Sandeep Kumar Padamati, and Romana Schirhagl. “Nanodiamond Relaxometry-Based Detection of Free-Radical Species When Produced in Chemical Reactionsin Biologically Relevant Conditions”. In: ACS Sens. 5 (Dec. 2020). DOI: <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01037>.
- [43] B. J. Shields, Q. P. Unterreithmeier, N. P. de Leon, H. Park, and M. D. Lukin. “Efficient Readout of a Single Spin State in Diamond via Spin-to-Charge Conversion”. In: Phys. Rev. Lett. 114 (Apr. 2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.136402>.
- [44] Gopalakrishnan Balasubramanian, Philipp Neumann, Daniel Twitchen, Matthew Markham, RomanKolesov, Norikazu Mizuochi, Junichi Isoya, Jocelyn Achard, Johannes Beck, Julia Tissler, Vincent Jacques, Philip R. Hemmer, Fedor Jelezko, and Jörg Wrachtrup. “Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond”. In: Nature Materials 8 (Apr. 2009), pp. 383–387. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2420>.
- [45] 田原 憲太郎, 山本 幸男, 荒川 正和, 西城 理志, 堀川 隼世, and 米田 知晃. “コンピュータシミュレーションによる粉体および線材へのイオン注入分布の一般則”. In: 第34回真空に関する連合講演会論文集 (2017).
- [46] J. Koike, D. M. Parkin, and T. E Mitchell. “Displacement threshold energy for type IIa diamond”. In: Appl. Phys Lett. 60.12 (Mar. 1992), pp. 1450–1452. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.107267>.
- [47] Hayate Yamano, Sora Kawai, Kanami Kato, Taisuke Kageura, Masafumi Inaba, Takuma Okada, Itaru Higashimata, Moriyoshi Haruyama, Takashi Tanii, Keisuke Yamada, Shinobu Onoda, Wataru Kada, Osamu Hanaizumi, Tokuyuki Teraji, Junichi Isoya, and Hiroshi Kawarada. “Charge state stabilization of shallow nitrogen vacancy centers in diamond by oxygen surface modification”. In: Jpn. J. Appl. Phys. 56.4 (Mar. 2017). DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.04CK08>.
- [48] J.-P. Tetienne, R. W. de Gille, D. A. Broadway, T. Teraji, S. E. Lillie, J.M. McCoey, N. Dontschuk, L.T. Hall, A. Stacey, D.A. Simpson, and L. C.L. Hollenberg. “Spin properties of dense near-surface ensembles of nitrogen-vacancy centers

- in diamond”. In: *Nature* 521.7553 (Feb. 2018), pp. 436–444. DOI: [10.1103/PhysRevB.97.085402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085402).
- [49] Thomas Wolf, Philipp Neumann, Kazuo Nakamura, Hitoshi Sumiya, Takeshi Ohshima, Junichi Isoya, and Jörg Wrachtrup. “Erratum: Subpicotesla Diamond Magnetometry [Phys. Rev. X 5, 041001 (2015)]”. In: *Phys. Rev. X* 13 (June 2023). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.13.029903>.
- [50] Ilja Fescenko, Andrey Jarmola, Igor Savukov, Pauli Kehayias, Janis Smits, Joshua Damron, Nathaniel Ristoff, Nazanin Mosavian, and Victor M. Acosta. “Diamond magnetometer enhanced by ferrite flux concentrators”. In: *Phys. Rev. Research* 2 (June 2020). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.023394>.
- [51] Forbes R. G. and Mair G. L. R. “Handbook of Charged Particle Optics (2nd edition)”. In: (2009), pp. 29–86.
- [52] R. L. Seliger, J. W. Wang, and R. L. Kubena. “A high - intensity scanning ion probe with submicrometer spot size”. In: *Appl. Phys. Lett.* 34.5 (Mar. 1979), pp. 310–312. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.90786>.
- [53] 東郷広一. “FIB を用いた TEM 観察用試料作製の技術習得”. In: 福井大学リポジトリ: 技術部活動報告集 20 (Mar. 2015), pp. 29–32. DOI: <https://u-fukui.repo.nii.ac.jp/records/26000>.
- [54] Geoffrey Ingram Taylor. “Disintegration of water drops in an electric field”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 280.1382 (July 1964), pp. 383–391. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0151>.
- [55] 大西毅. “集束イオンビーム (FIB) 装置の原理と応用”. In: *JAIMA* 149 (2017), pp. 3–5.
- [56] L. G. Rowan, E. L. Hahn, and W. B. Mims. “Electron-Spin-Echo Envelope Modulation”. In: *Phys. Rev.* 137 (A61 Jan. 1965). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A61>.
- [57] 貝沼雄太. “走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブ顕微鏡の開発”. PhD thesis. 北陸先端科学技術大学院大学, 2022.

- [58] <https://www.j-shiyaku.or.jp/pdf/public/sds/043/14181950.pdf>(参照 2025/2/20).
- [59] 高木春光. “王水で金箔を溶かす”. In: 化学と教育 第62卷. 第4号 (2014), pp. 194–195.
- [60] 社団法人 日本化学会. 第5版 実験化学講座 22 -金属錯体・遷移金属クラスター-. 丸善株式会社, 2004, p. 126.
- [61] 柴田隼次 and 奥田晃彦. “貴金属のリサイクル技術”. In: 資源と素材 118 (2002), pp. 1–8.
- [62] Kenichi Ohno, F. Joseph Heremans, Lee C. Bassett, Bryan A. Myers, David M. Toyli, Ania C. Bleszynski Jayich, Christopher J. Palmstrøm, and David D. Awschalom. “Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping”. In: Appl. Phys. Lett. 101 (Aug. 2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4748280>.
- [63] H. Y. Carr and E. M. Purcell. “Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments”. In: Phys. Rev. 94 (3 May 1954). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>.
- [64] S. Meiboom and D. Gill. “Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times”. In: Rev. Sci. Instrum. 29 (Aug. 1958). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1716296>.
- [65] T Lühmann, Roger John, Ralf Wunderlich, Jan Meijer, and Sébastien Pezzagna. “Coulomb-driven single defect engineering for scalable qubits and spin sensors in diamond”. In: Nat Commun 10 (Oct. 2019). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12556-0>.
- [66] S Pezzagna, B Naydenov, F Jelezko, J Wrachtrup, and J Meijer. “Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond”. In: New J. Phys. 12 (June 2010). DOI: <10.1088/1367-2630/12/6/065017>.

A 付録

A.1 安研究室の光学系とパルス制御系の部品リスト

光学部品	会社名	製品名または製品番号
Laser	Changchun New Industries Technology	MGL-III-532
AOM	Isomet	1250C-974
平凸レンズ	Thorlabs	PF10-03-P01
ミラー	Thorlabs	LA1509YAG
ダイクロイックミラー	Semrock	LPD01-532RS-25
対物レンズ	Olympus	M Plan 100x/0.90BD
ロングパスフィルター	Semrock	BLP01-635R-25
APD	Excelitas	SPCM AQRH-14-FC
XYZ piezo scanner	Physik Instrumente SE & Co. KG	P-517.3CL
Digital Piezo Controller	Physik Instrumente SE & Co. KG	E-727
シングルモードファイバー	Thorlabs	P3-460Y-FC-2

表 A.1: 光学部品リスト

使用機器	会社名	製品名
Signal Generator	DS instruments	SG6000F
Pulse Blaster	SpinCore	PBESR-PRO-500-PCI (PCI board, 500 MHz)
RF switch	Mini-Circuit	ZYSWA-2-50DR
High Power Amplifier	Mini-Circuit	ZHL-15W-422-S+
Combiner	R & K Company	Limited PD610-oS
Panel	National Instrument	BNC-2090a

表 A.2: 使用機器と製品名リスト

A.2 疑似交流磁場生成コイル

実験 1

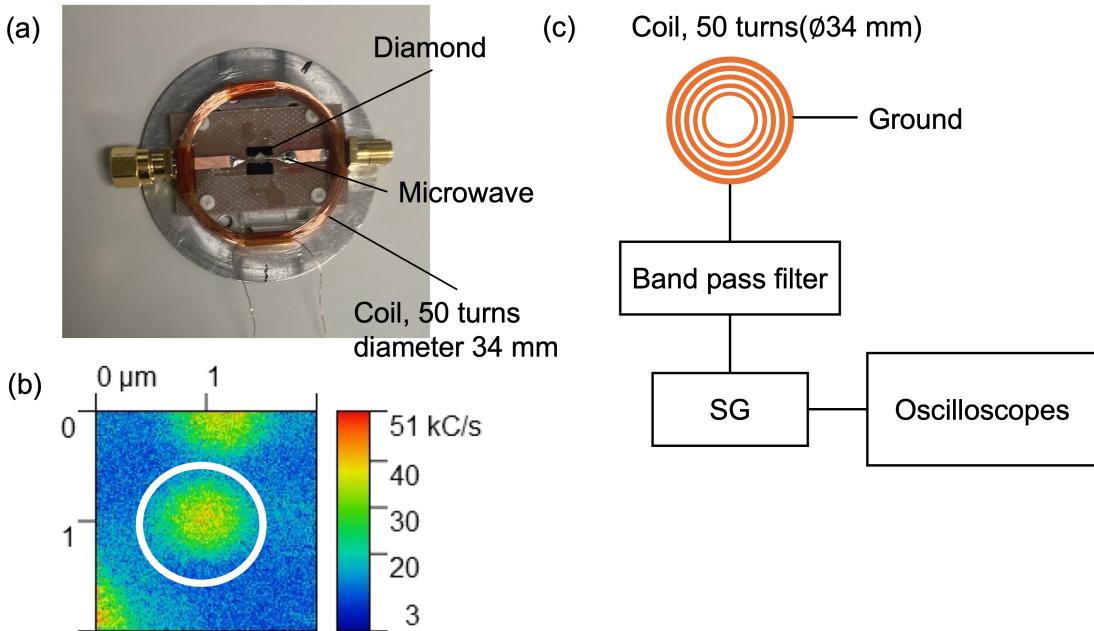


図 A.1: (a) プリント基板とコイル(直径 0.2 mm)の実物写真である。中央のガラス上にダイヤモンド試料が接着(X-71-6046, 信越化学工業株式会社製)されている。(b) ダイヤモンド試料の蛍光画像: 白い丸線で囲われているのは単一NV中心である。サンプル表面でのレーザパワー $202 \mu\text{W}$ である。(c) 疑似 AC 磁場計測の際に用いた電子部品である。SG: Signal generator. SG で生成した周波数をオシロスコープでモニタリングできる。

本研究では、ダイヤモンド結晶中に単一 NV 中心を生成するため、イオン注入装置を用いて 10 keV まで加速し、ドーズ量 $1 \times 10^9 \text{ ions/cm}^2$ の窒素(^{15}N)イオンを注入した。その後、加熱し NV 中心を形成した(国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構すべての工程を実施した試料を提供された)。図 A.1(b) は共焦点顕微鏡から得た。この単一 NV 中心は xyz 軸でトラッキングされるため、長時間測定を実現できる。

結果 1

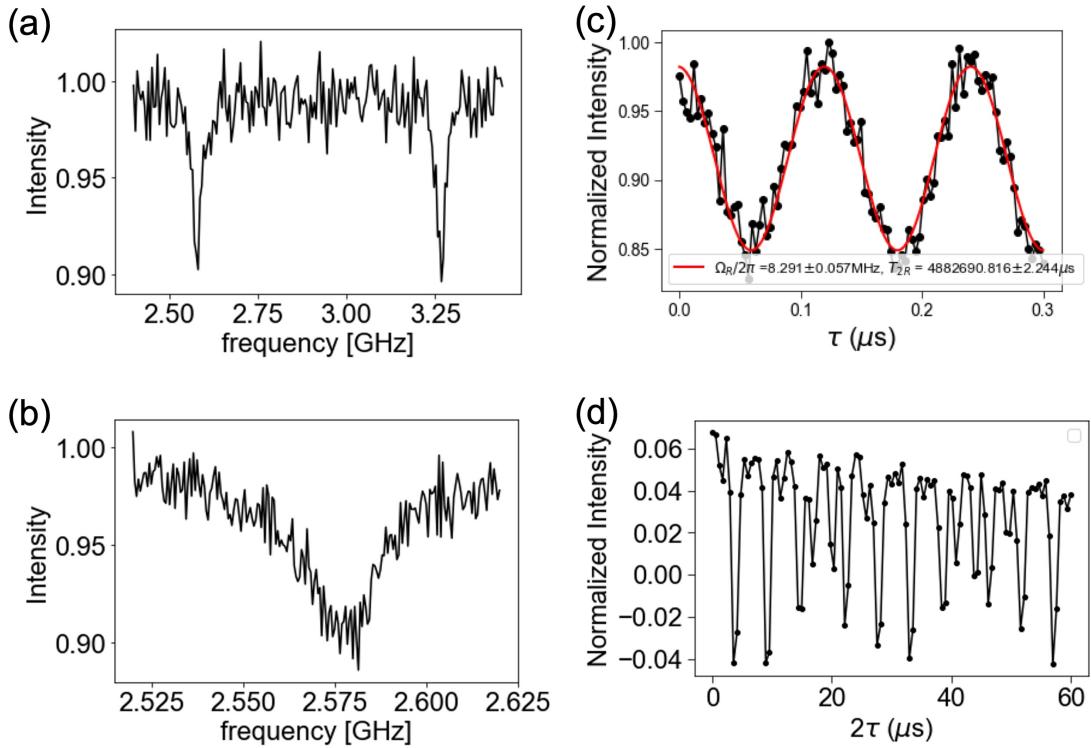


図 A.2: (a) 単一 NV 中心の ODMR スペクトル。(b) 周波数 2.525-2.625 GHz 間の ODMR スペクトル。(b) ラビ振動から π パルスを $0.06 \mu\text{s}$ と見積もられた。(d) スピンエコー測定の結果を示す。

図 3.12(a) の ODMR スペクトルから外部磁場 $B_0 = 10.4 \text{ mT}$ を算出した。図 3.12(b) は周波数 2.578 GHz を間で ODMR スペクトルを計測した。これは、正確な共鳴周波数を調べるためにある。共鳴周波数は 2.578 GHz であり、この共鳴周波数を使ってラビ振動計測を行った。このラビ振動から π パルスは $0.06 \mu\text{s}$ と見積もられた。さらに、スピニエコー計測を行った。

Correlation spectroscopy のパルスシーケンスにより計測し、その結果を高速フーリエ変換 (FFT) を行った。この結果より印加している疑似周波数を確認できる。しかし、今回、印加した 79 kHz を確認できなかった。この理由としては、コイルの直径が 34 nm と巻数が 50 回と多いためインダクタンスが高く、目的とした周波数を印加できなかったと考える。また、図 A.2(d) の周期的な振動は、窒素 (^{15}N) の電子スピニエコー包絡線変調 (ESEEM: Electron spin echo envelope modulation) であると考える [56, 62]。図 A.3(a) にスピニエコー計測用のパルスシーケンスを示

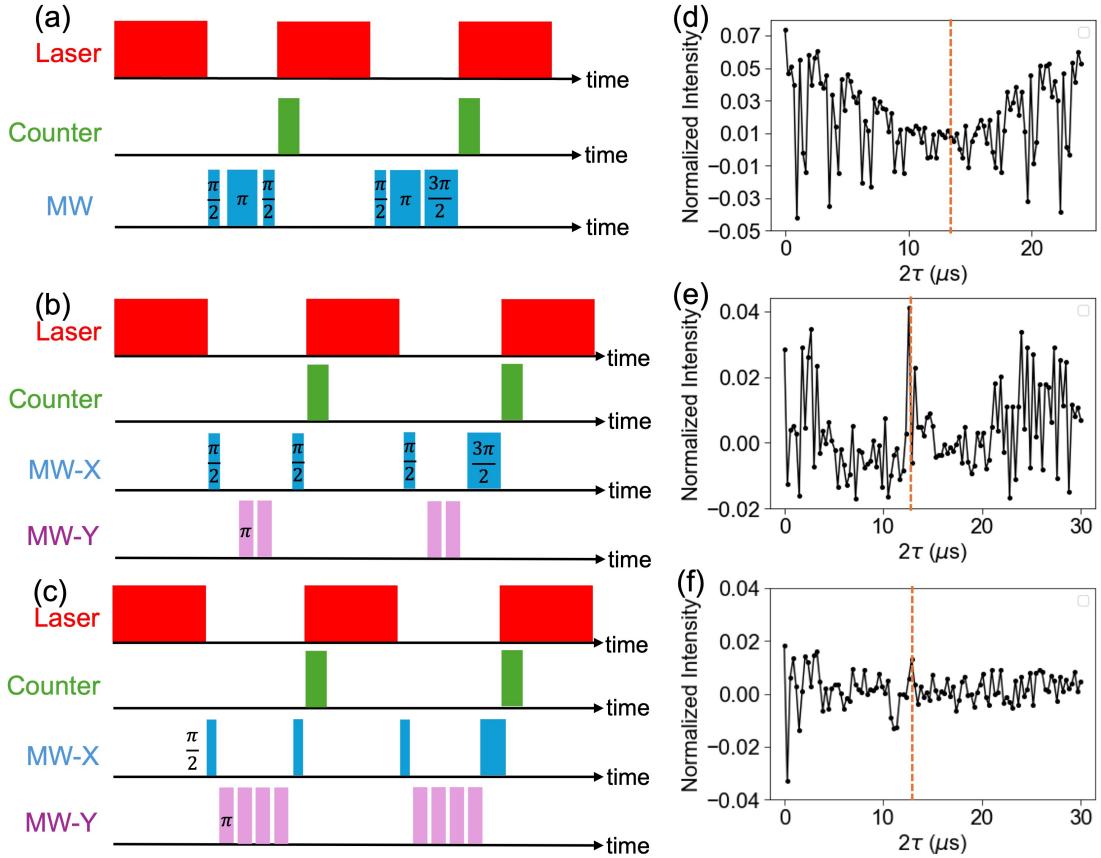


図 A.3: (a) スピンエコーのパルスシーケンスとその測定結果 (d) を示す。(b) CPMG-2 のパルスシーケンスとその計測結果 (e) を示す。(c) CPMG-4 のパルスシーケンスとその測定結果 (f) を示す。

す。レーザ幅は $3 \mu\text{s}$, レーザ間隔は $2 \mu\text{s}$, カウンター幅は 250 ns である。図 A.3(d)には、SG から周波数 79 kHz を 10 V_{p-p} の印加状態で計測した結果である。印加した周波数から求めた周期 $2\tau = 12.6 \mu\text{s}$ (図 A.3(d) のオレンジ色の破線)である。この周期に対応した場所が凹んでいるため、外部疑似周波数を検出できたと考えられる。図 A.3(b) は、Carr-Purcell-Meiboom-Gill[63, 64](CPMG) のパルスシーケンスである。CPMG-2 はマイクロ波 (MW) を y 位相で π パルスを 2 回印加することを意味する。図 A.3(c) は、CPMG-4 であり、マイクロ波を y 位相で π パルスを 4 回印加することを意味する。図 A.3(e) と (f) では、両方から印加した周波数と対応した場所に信号がある。しかし、図 A.3(e) と (f) を比較した時に、信号強度が低くなっている。

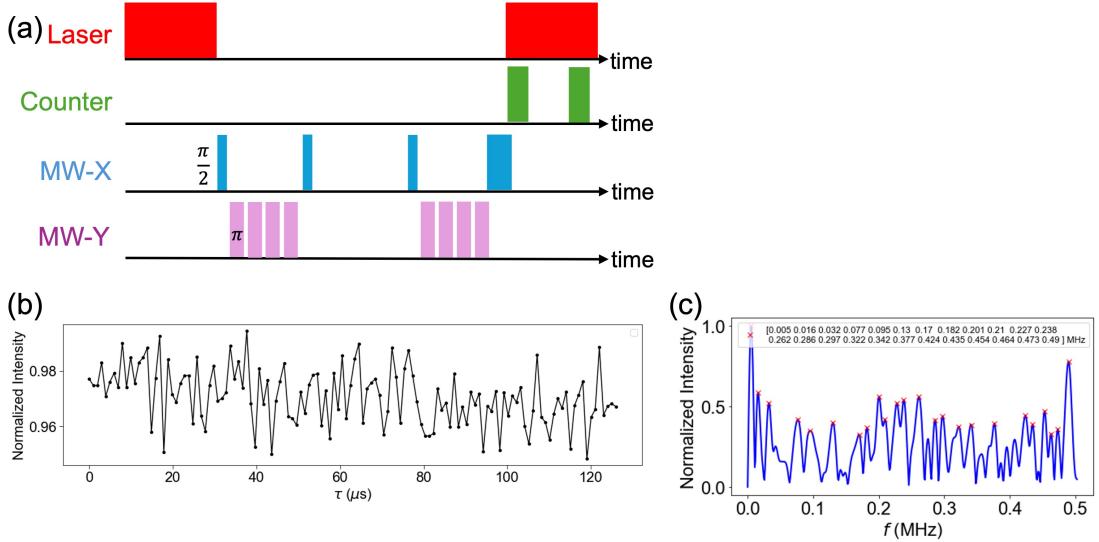


図 A.4: (a) Correlation spectroscopy のパルスシーケンスを示す。(b) パルスシーケンス (a) の結果である。(c) (b) の結果を高速フーリエ変換した結果を示す。

実験 2 と結果 2

図 A.5(a) はプリント基板上に直径 11 mm のコイル (直径 0.5 mm, 5 回巻き) を接着した。この中央にガラス上に FIB 加工により、ダイヤモンドピラーを接着した (研究員 Dr. Dwi 氏から提供された)。このダイヤモンドピラーは本論の第 4 章で用いたダイヤモンドチップと同条件で NV 中心が形成した。そのため、表面から 40 nm のところに NV 中心が存在すると予測された。このダイヤモンドピラーの近傍にマイクロ波印加するために、金線を這わしてある。

図 A.5(b) は、ダイヤモンドピラーの PL 画像である。この NV 中心はアンサンブル NV 中心である。

図 A.5(c) は、このダイヤモンドピラーに平行に磁場を印加した状態で計測した ODMR 信号である。

図 A.5(d) は、狭い周波数帯で ODMR 信号を計測することで、正確な共鳴周波数 $f_{NV} = 2.731 \text{ GHz}$ を求めた。また、ここから $(2870 \text{ MHz} - 2731 \text{ MHz}) / 2.8 \text{ MHz/mT} = 4.96 \text{ mT}$ の外部磁場が印加していることが算出された。

図 A.5(e) は、ラビ振動であり、 $\pi = 120 \text{ ns}$ と見積もられた。

図 A.5(f) は、スピニエコー測定である。ダイヤモンド中に ^{13}C (磁気回転比 10.7058 MHz/T) が存在すると、スピニエコーの中に $1/f$ と $3/f$ の位置にディップが現れることが知られている [29]。したがって、 $T = 1/f = 1/(10.7058 \text{ MHz/T} \times 4.96 \text{ mT}) = 18.8 \mu\text{s}$,

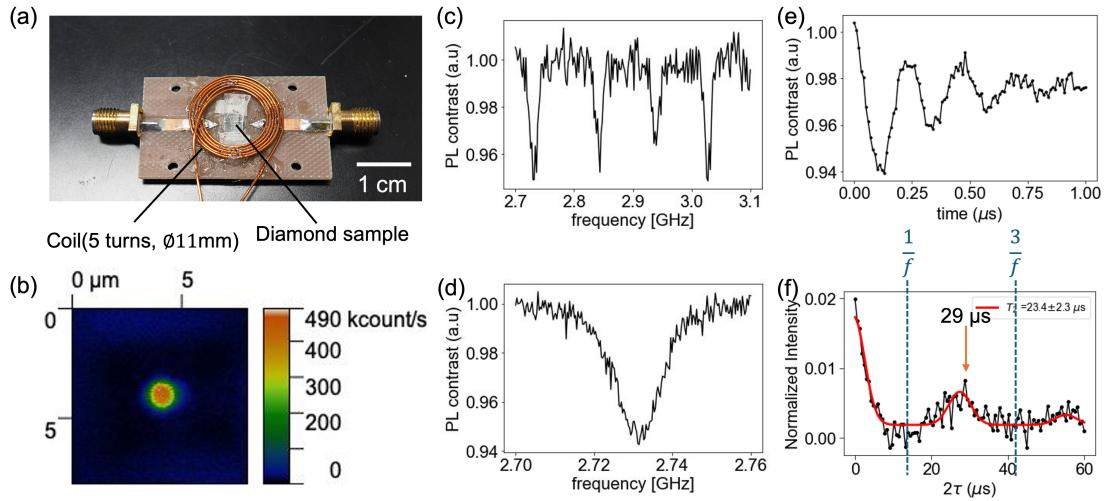


図 A.5: (a) プリント基板とコイルの実物写真である。中央のガラス上にダイヤモンド試料が接着されている。(b) FIB 加工したダイヤモンドピラーからの PL 画像 ($8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$) である (試料は研究員 Dr. Dwi 氏から提供された)。(c) ODMR スペクトル。(d) 周波数 2.70–2.76 GHz 間の ODMR スペクトル。(e) ラビ振動。(f) スピンエコー計測。

$T = 3/f = 3/(10.7058 \text{ MHz}/T \times 4.96 \text{ mT}) = 56.5 \mu\text{s}$ の位置にディップが存在すれば、 ^{13}C を計測できたと確認できる。図 A.5(f) のグラフ上に $1/f$ と $3/f$ の位置を点線で表した。実験では、 ^{13}C の AC 磁場の影響がキャンセルされ、信号強度が低下していない $2\tau = 1/f + 1/f = 2/f = 29 \mu\text{s}$ に相当する低周波数側の 35 kHz を擬似周波数として用いた。その際、振幅電圧を 500 mV, 1, 20 V と変化させながらスピンエコー計測を行った (図 A.6(b), (c), (d))。

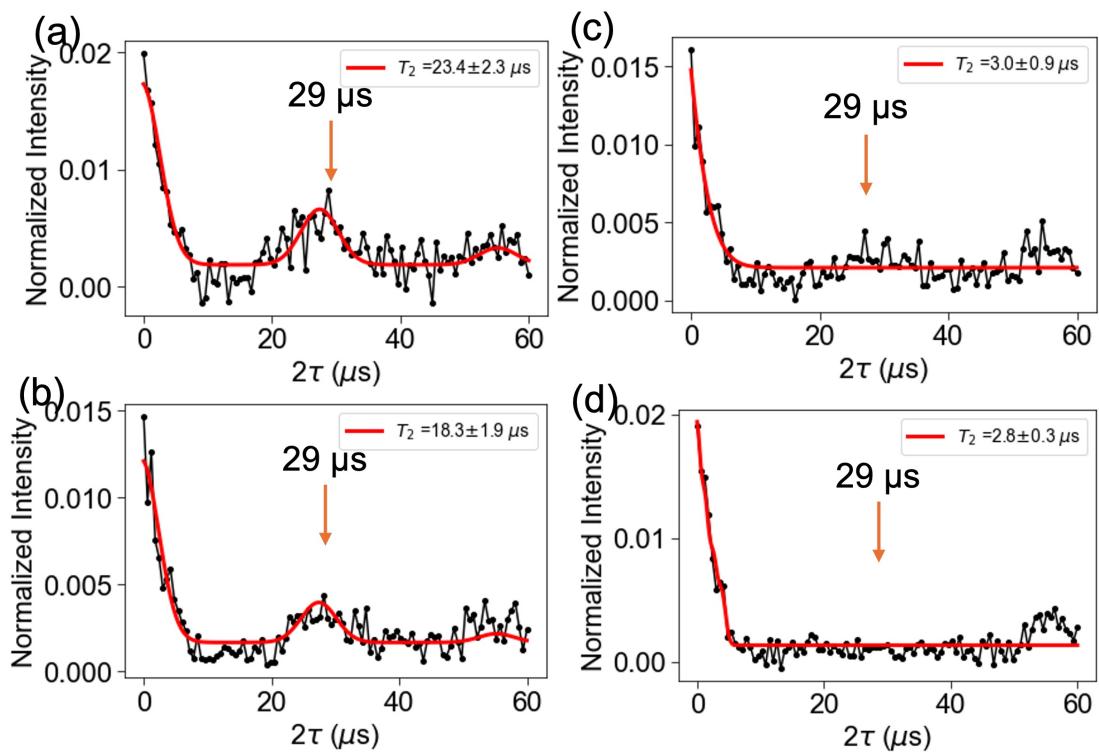


図 A.6: (a) 疑似周波数を印加していない状態でのスピニエコーの結果。疑似周波数 35 kHz(29 μs) を振幅電圧 500 mV(b), 1 V(c), 20 V(c) で印加した。

A.3 ODMR スペクトル (安研究室)

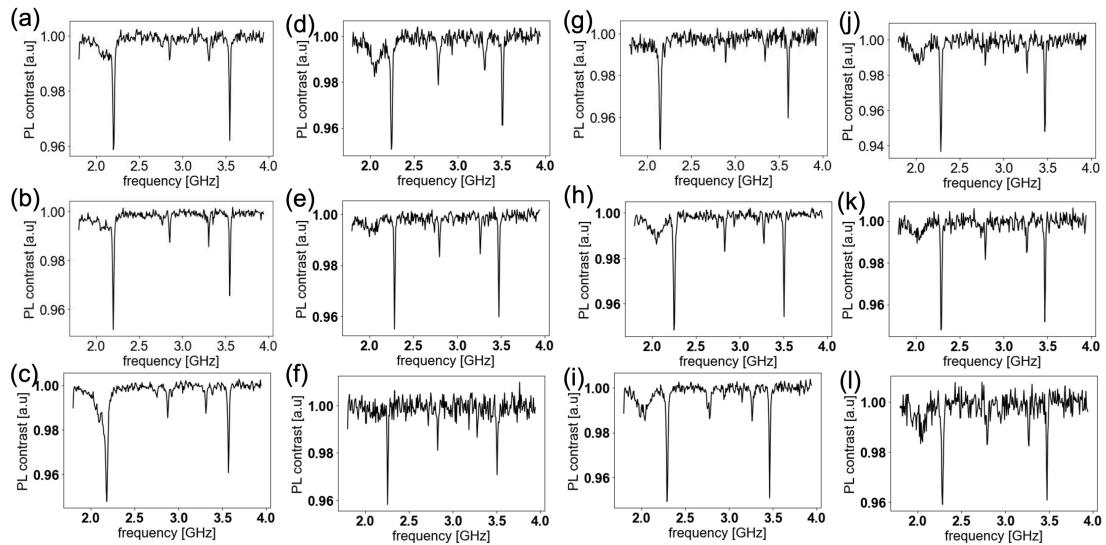


図 A.7: (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm 2 . (b) 3 keV, 1×10^{13} ions/cm 2 . (c) 2 keV, 1×10^{13} ions/cm 2 . (d) 5 keV, 3×10^{12} ions/cm 2 . (e) 3 keV, 3×10^{12} ions/cm 2 . (f) 2 keV, 3×10^{12} ions/cm 2 . (g) 5 keV, 1×10^{12} ions/cm 2 . (h) 3 keV, 1×10^{12} ions/cm 2 . (i) 2 keV, 1×10^{12} ions/cm 2 . (j) 5 keV, 1×10^{11} ions/cm 2 . (k) 3 keV, 1×10^{11} ions/cm 2 . (l) 2 keV, 1×10^{11} ions/cm 2 .

A.4 NV⁻ の生成率 (安研究室)

各蛍光画像 (A.9) から Gwyddion を用いて蛍光強度を算出し、横軸をドーザ量でプロットした (図 A.8(a))。加速電圧 3 keV と 2 keV では、線形に蛍光強度は増加した。

NV⁻ の生成率の算出方法について述べる。単一 NV 中心 (Harii3731229) ではレーザパワー 250 μW で蛍光強度 49.3 kcount/s であった。この値を基準として、レーザ強度 17.2 μW の場合におけるレーザースポット内に存在する NV 中心数を算出した。

$$N_I = \frac{I(\text{PL intensity ensemble})}{I_{NV}(\text{PL intensity single})} \quad (\text{A.1})$$

$$Y = \frac{N_I(\text{Number of NV per area})}{N_D(\text{Number of ions per area})} \quad (\text{A.2})$$

N_D は、レーザスポットの面積 ($406\,944 \text{ nm}^2$) と窒素イオン注入の際のドーザ量から求めた [65]。見積もった NV⁻ の生成率は 0.57 % から 7.4 % の範囲で変動し、 $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ から急激に増加する。この傾向は、他の研究結果と一致している [66](A.8(b))。

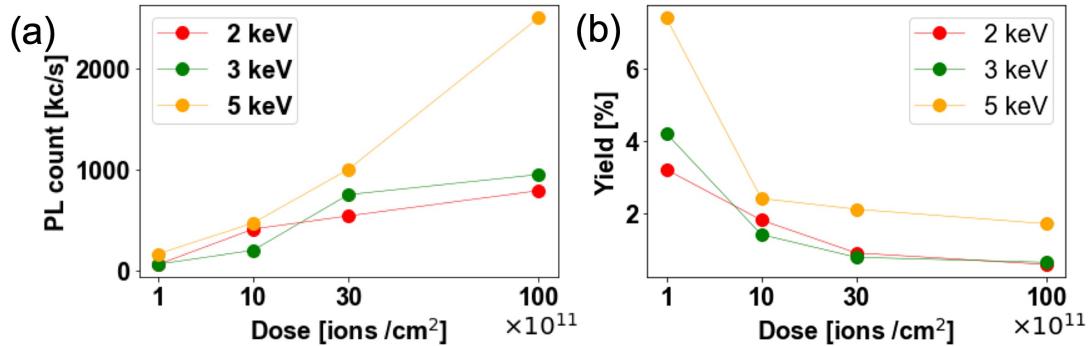


図 A.8: (a) ドーザ量と PL カウント。(b) 窒素ドーザ量と NV⁻ の生成率。

A.5 蛍光画像(安研究室)

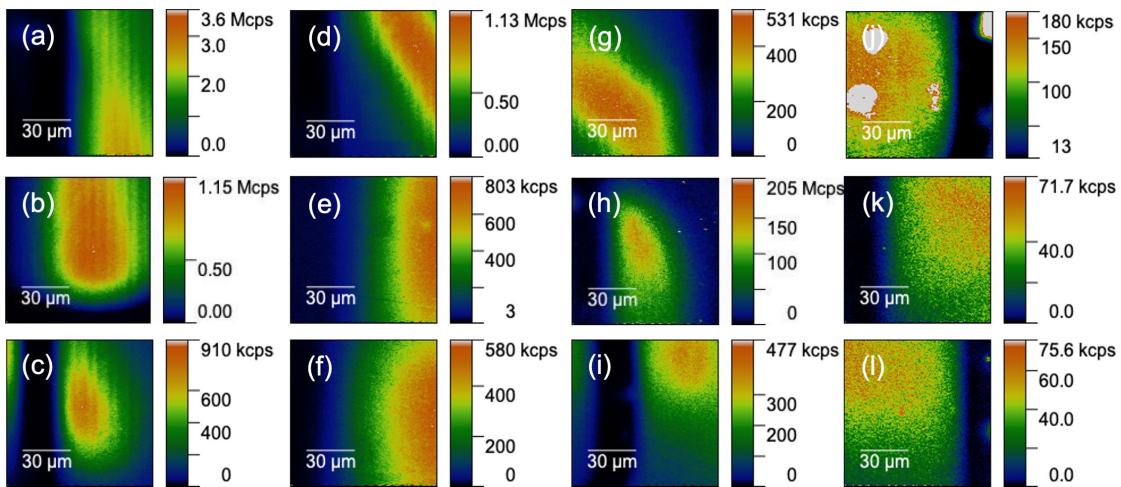


図 A.9: (a) 加速電圧 5 keV, ドーピング量 1×10^{13} ions/cm². (b) 3 keV, 1×10^{13} ions/cm². (c) 2 keV, 1×10^{13} ions/cm². (d) 5 keV, 3×10^{12} ions/cm². (e) 3 keV, 3×10^{12} ions/cm². (f) 2 keV, 3×10^{12} ions/cm². (g) 5 keV, 1×10^{12} ions/cm². (h) 3 keV, 1×10^{12} ions/cm². (i) 2 keV, 1×10^{12} ions/cm². (j) 5 keV, 1×10^{11} ions/cm². (k) 3 keV, 1×10^{11} ions/cm². (l) 2 keV, 1×10^{11} ions/cm².

A.6 ラビ振動計測の結果(安研究室)

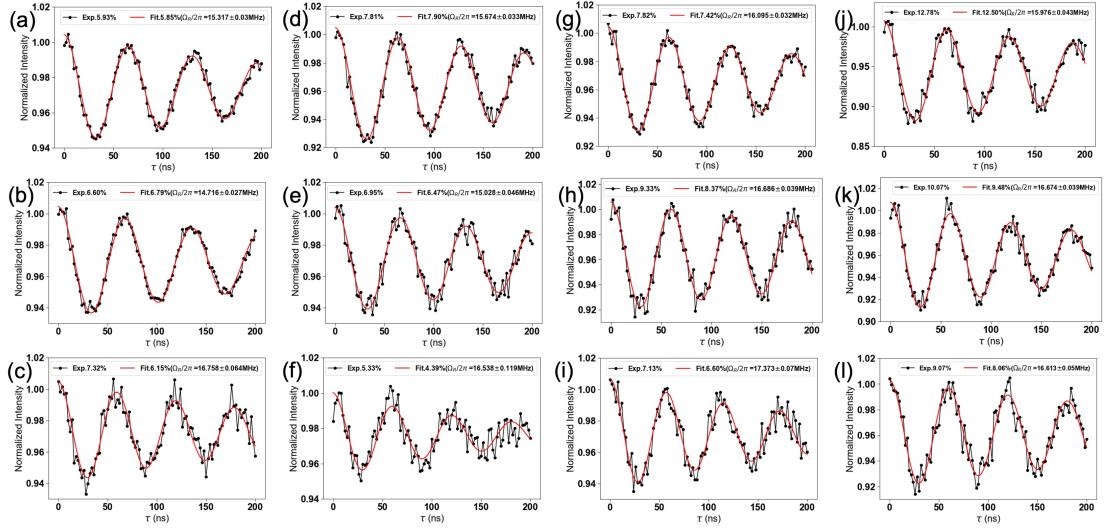


図 A.10: (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (j) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm². (k) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm². (l) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm².

A.7 T_1 解析 (安研究室)

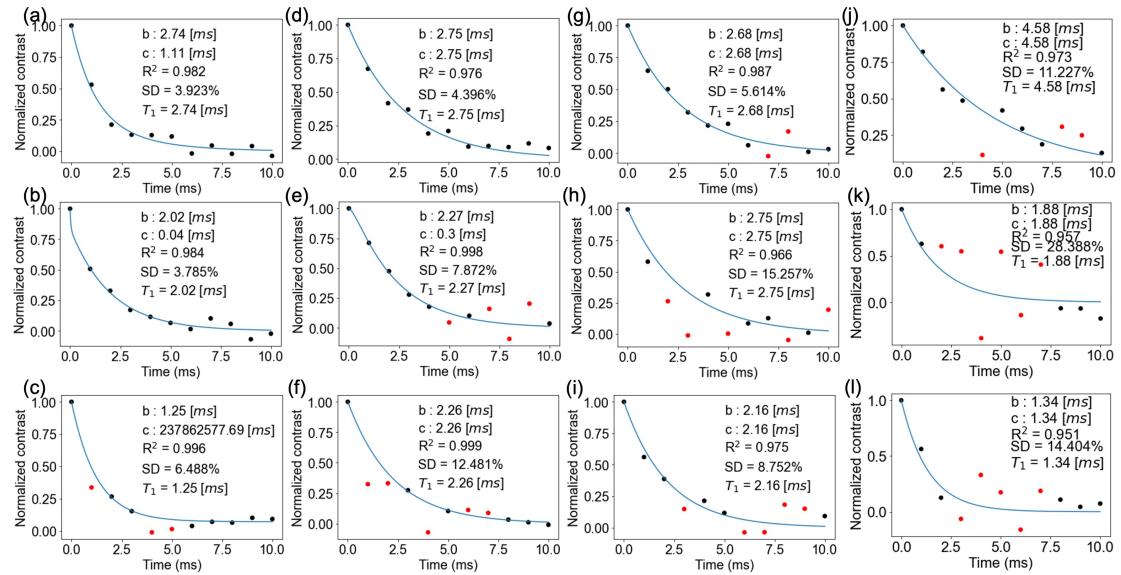


図 A.11: (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (j) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm². (k) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm². (l) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm².

A.8 T_2 解析 (安研究室)

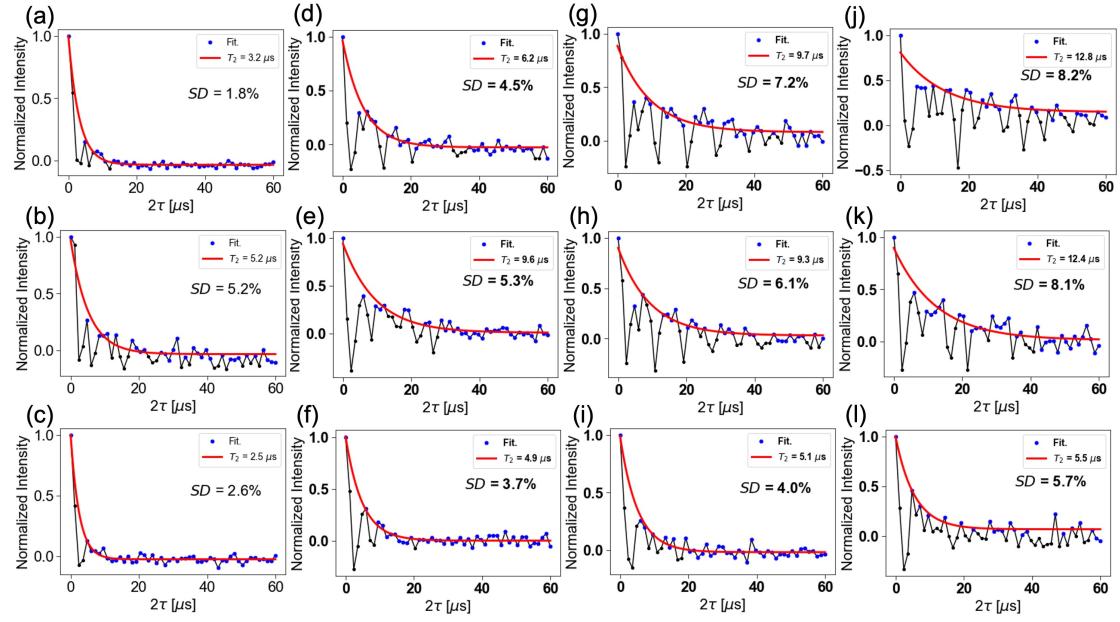


図 A.12: (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (j) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm². (k) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm². (l) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{11} ions/cm².

A.9 Bucher 研究室の光学系とパルス制御系の部品リスト

光学部品名	会社名	製品番号
AOM	Gooch&Housego	3250-220
APD	Laser Components	A-Cube-s3000-03
HWP	Thorlabs	WPH05M-532
Laser	Novanta(Laser Quantum 社)	opus 532(serial No. 6577045)
PBS	Thorlabs	PBS10-532
平凸レンズ (f_1, f_2)	Thorlabs	LA1172-ML
平凸レンズ (f_3)	Thorlabs	LA1213-A
ソリッドイメージョンレンズ	Edmund optics	TECHSPEC N-BK7
非球面コンデンサーレンズ	Thorlabs	ACL25416U-B
ロングパスフィルター	Semrock	BLP01-647R

表 A.3: 光学部品リスト

使用機器	会社名および製品名
DAQ	NI USB-6281 16 AI, 18 bit 625kS/s
MW Amplifier	ZHL-16W-43-S+
Pulse Blaster	Pulse Blaster ESR-PRO (dv2)
RF driver	1250AFP-D-6.6
RF signal generator	SynthNV (glay)
Splitter/Combiner	Mini-Circuits Power Splitter/Combiner ZX10-2-42-S+ 1.90 – 4.20 GHz
Switch	Mini-Circuits switch ZASWA-2-50DRA+DC-5 GHz
90° splitter	Mini-Circuits 90°splitter ZX10Q-2-27-S+ 1700 – 2700 MHz

表 A.4: 使用機器と製品名リスト

A.10 ODMR スペクトル (Bucher 研究室)

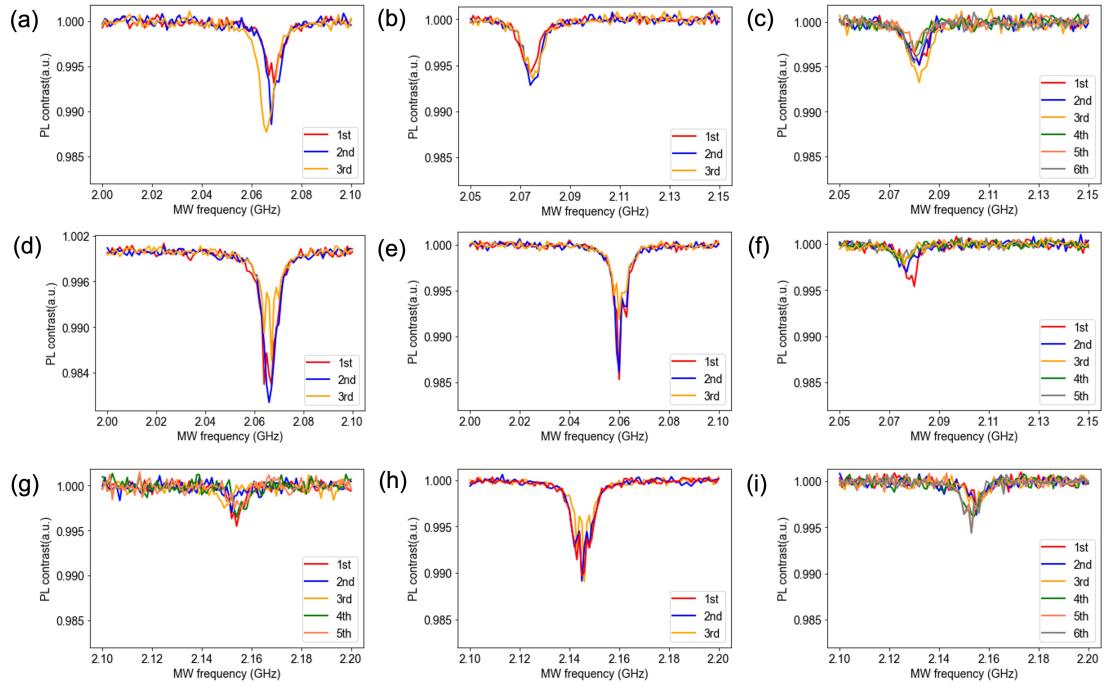


図 A.13: ODMR スペクトル (外部磁場 26 mT, 28 mT, 29 mT): (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm². (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm². (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm². (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm².

A.11 ラビ振動計測の結果 (Bucher 研究室)

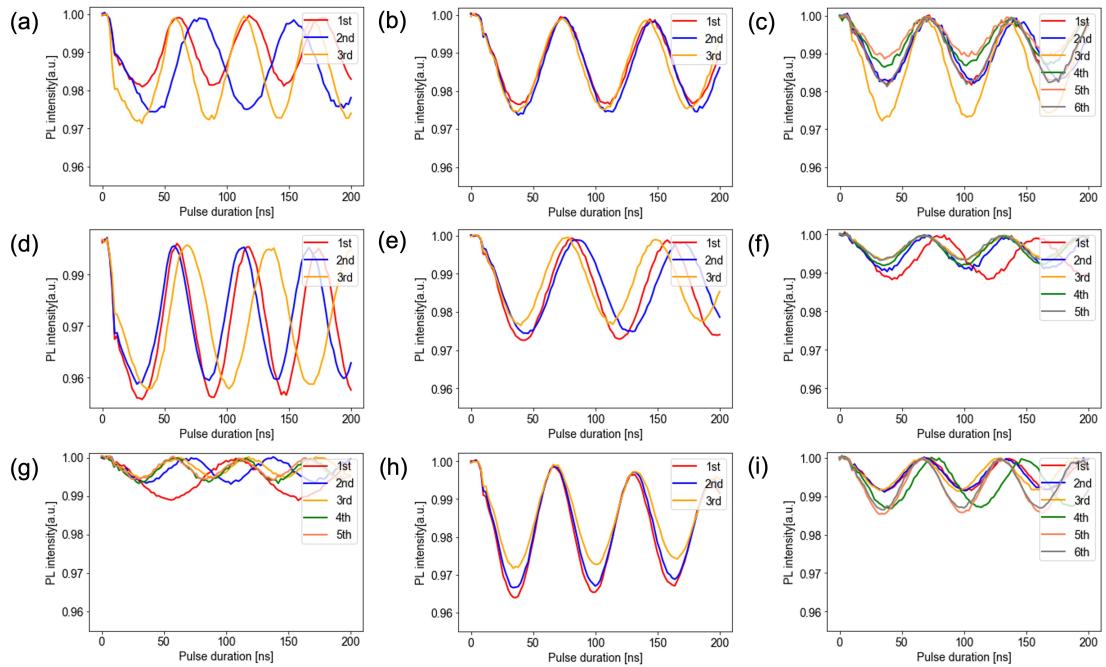


図 A.14: ラビ振動計測: (a) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm 2 . (b) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm 2 . (c) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{13} ions/cm 2 . (d) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm 2 . (e) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm 2 . (f) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 3×10^{12} ions/cm 2 . (g) 加速電圧 5 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm 2 . (h) 加速電圧 3 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm 2 . (i) 加速電圧 2 keV, ドーザ量 1×10^{12} ions/cm 2 .

A.12 T_1 解析 (Bucher 研究室)

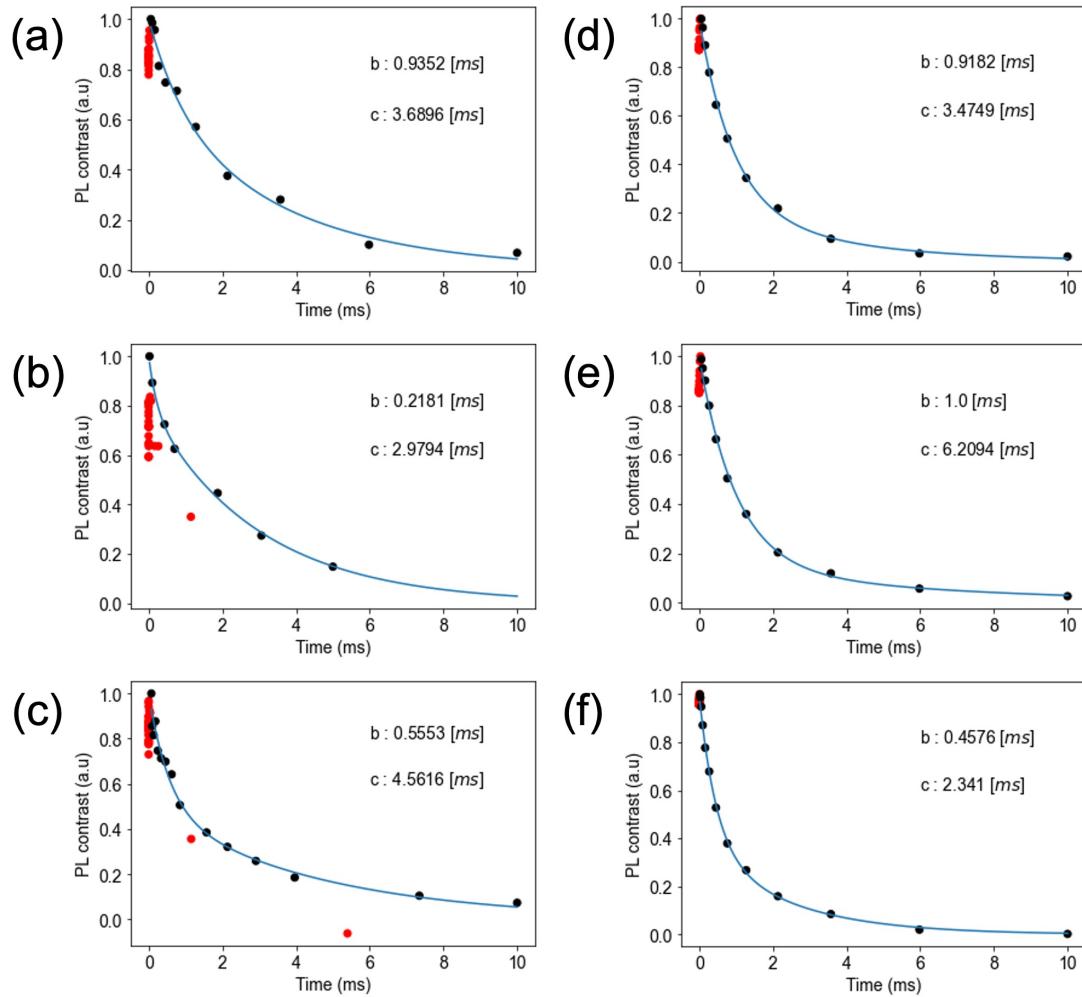


図 A.15: (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm². (d)-(f): 加速電圧 3 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm².

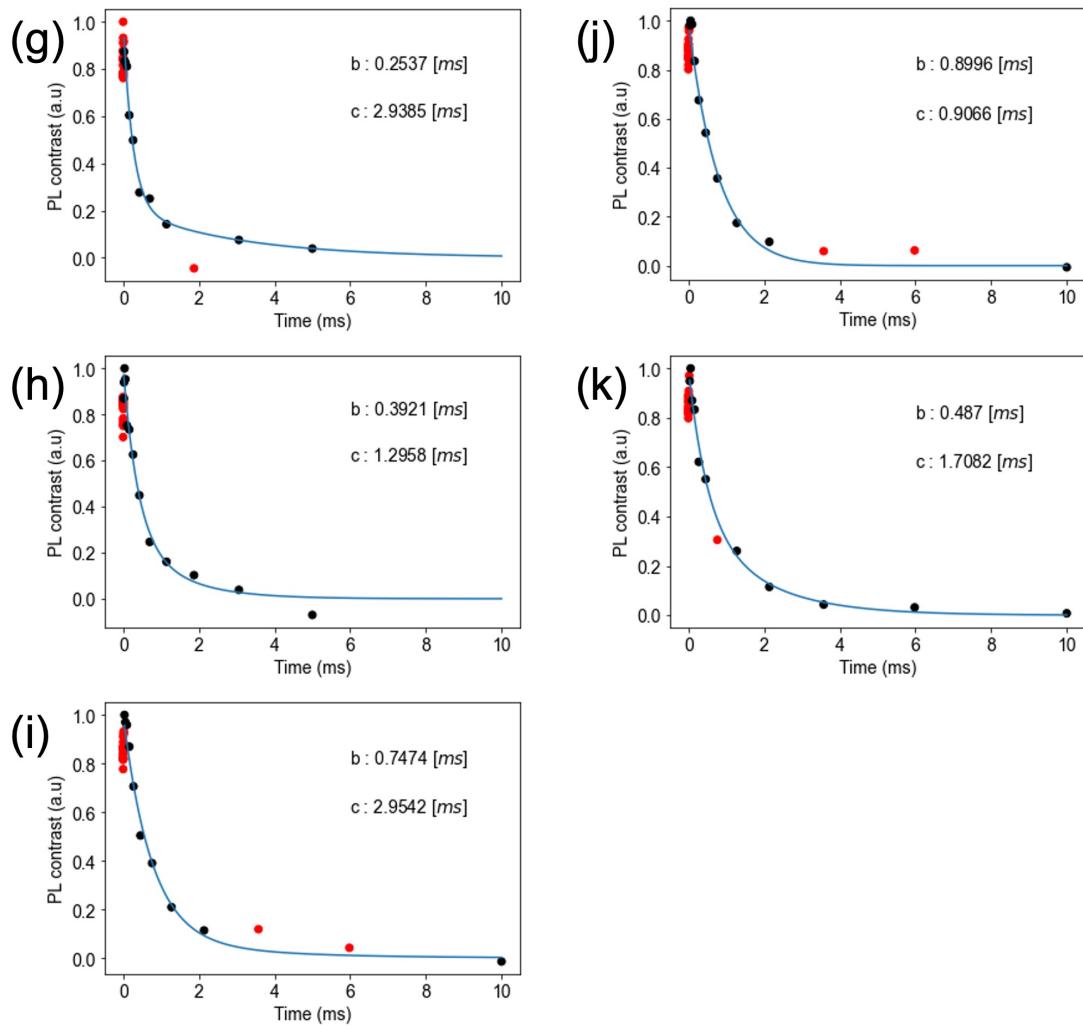


図 A.16: (g)-(k): 加速電圧 2 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm²

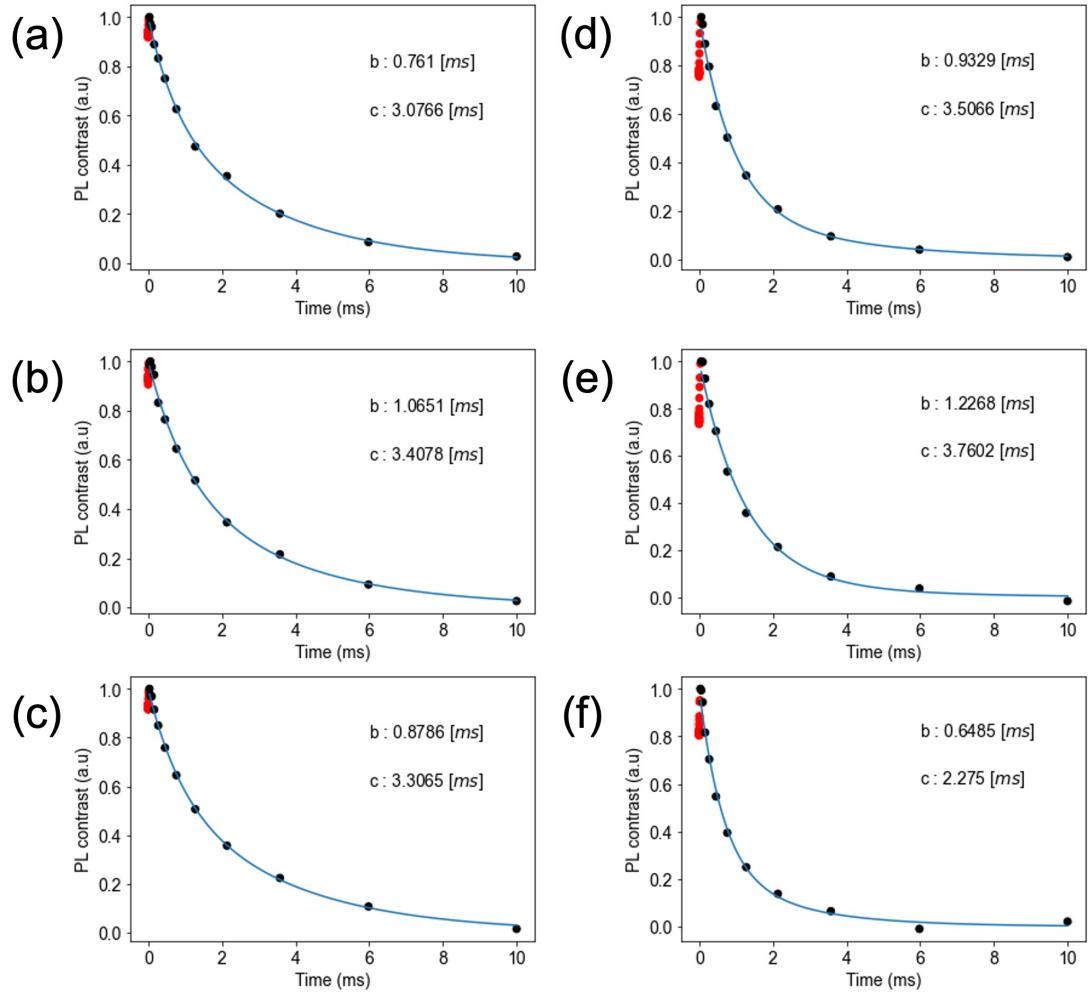


図 A.17: (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーズ量 3×10^{12} ions/cm². (d)-(f): 加速電圧 3 keV, ドーズ量 3×10^{12} ions/cm².

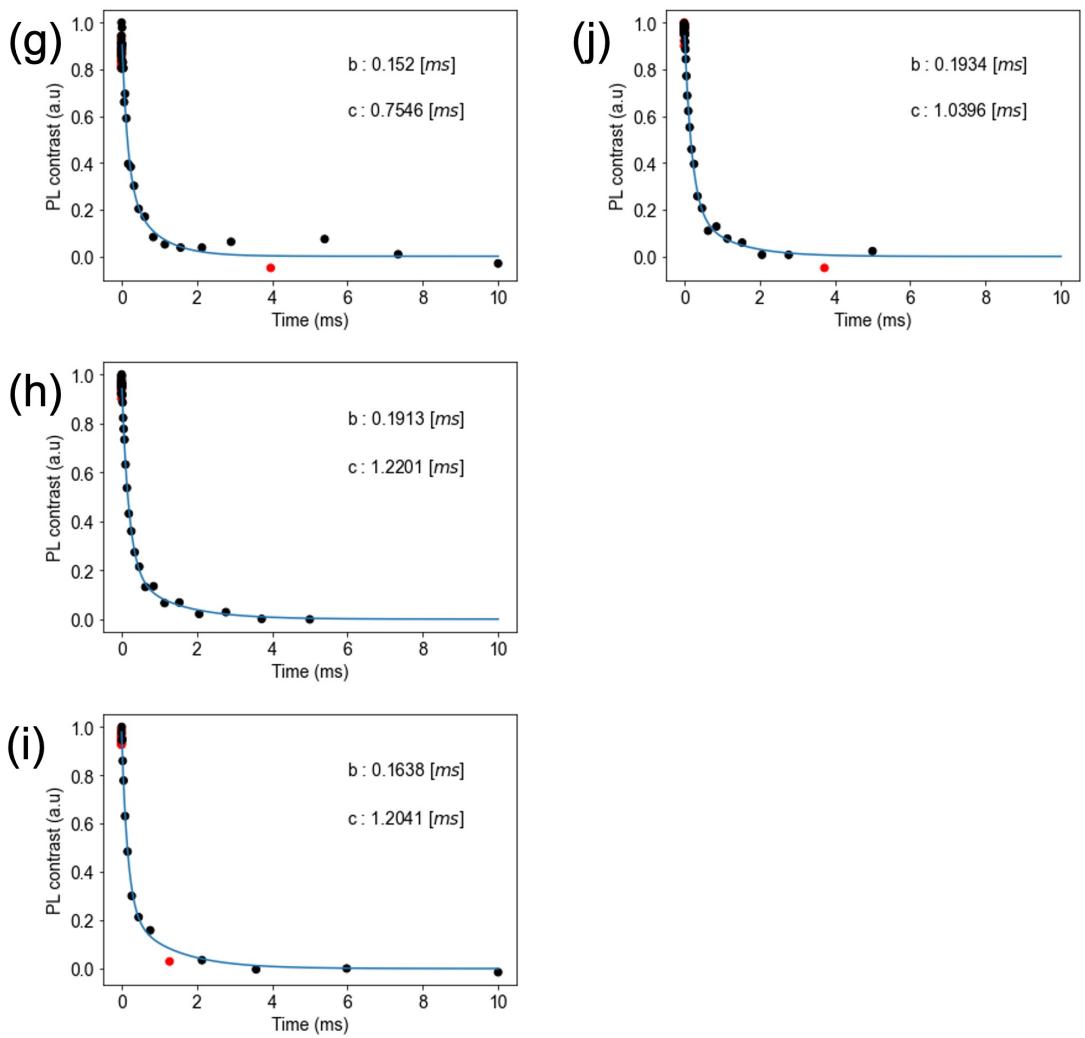


図 A.18: (g)-(j): 加速電圧 2 keV, フーズ量 $3 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$

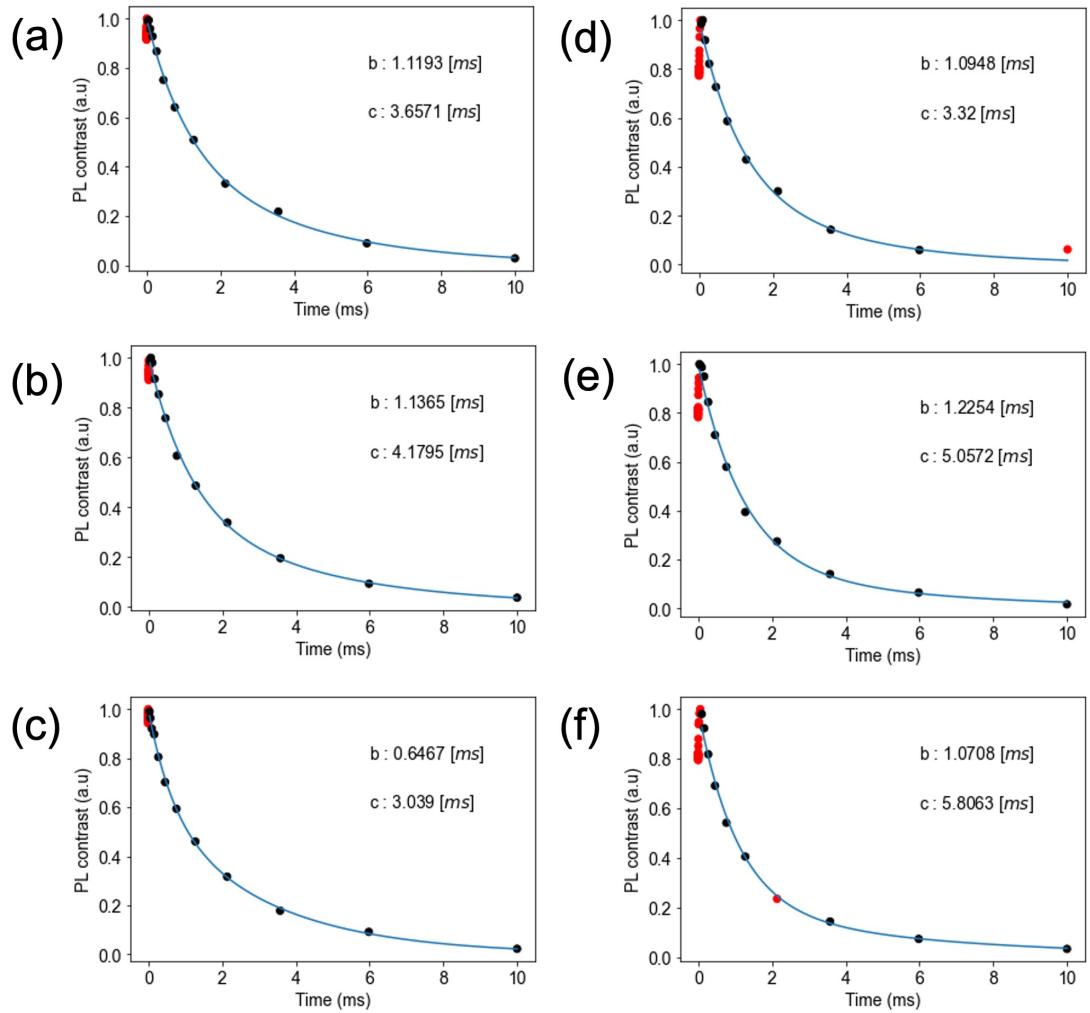


図 A.19: (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm². (d)-(f): 加速電圧 3 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm².

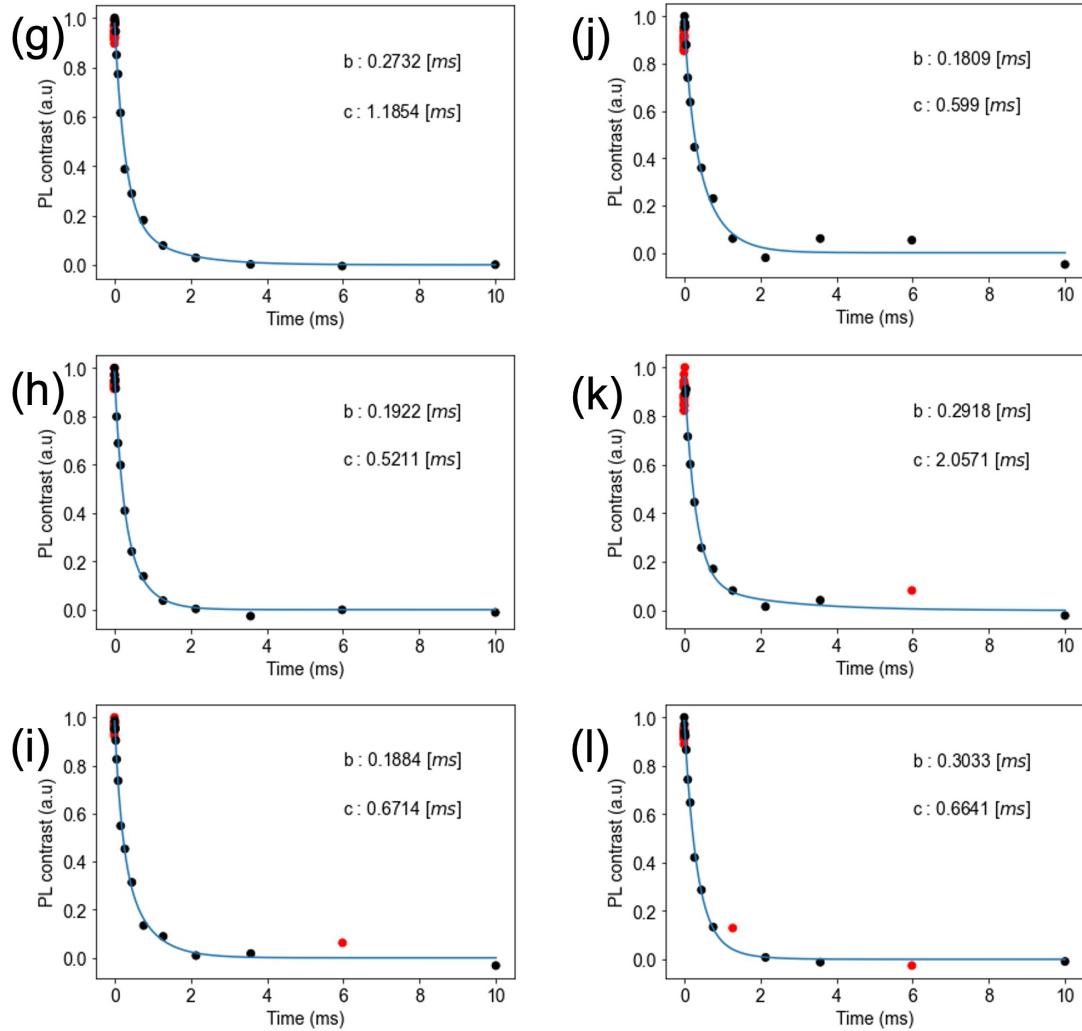


図 A.20: (g)-(l): 加速電圧 2 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm².

A.13 T_2 解析 (Bucher 研究室)

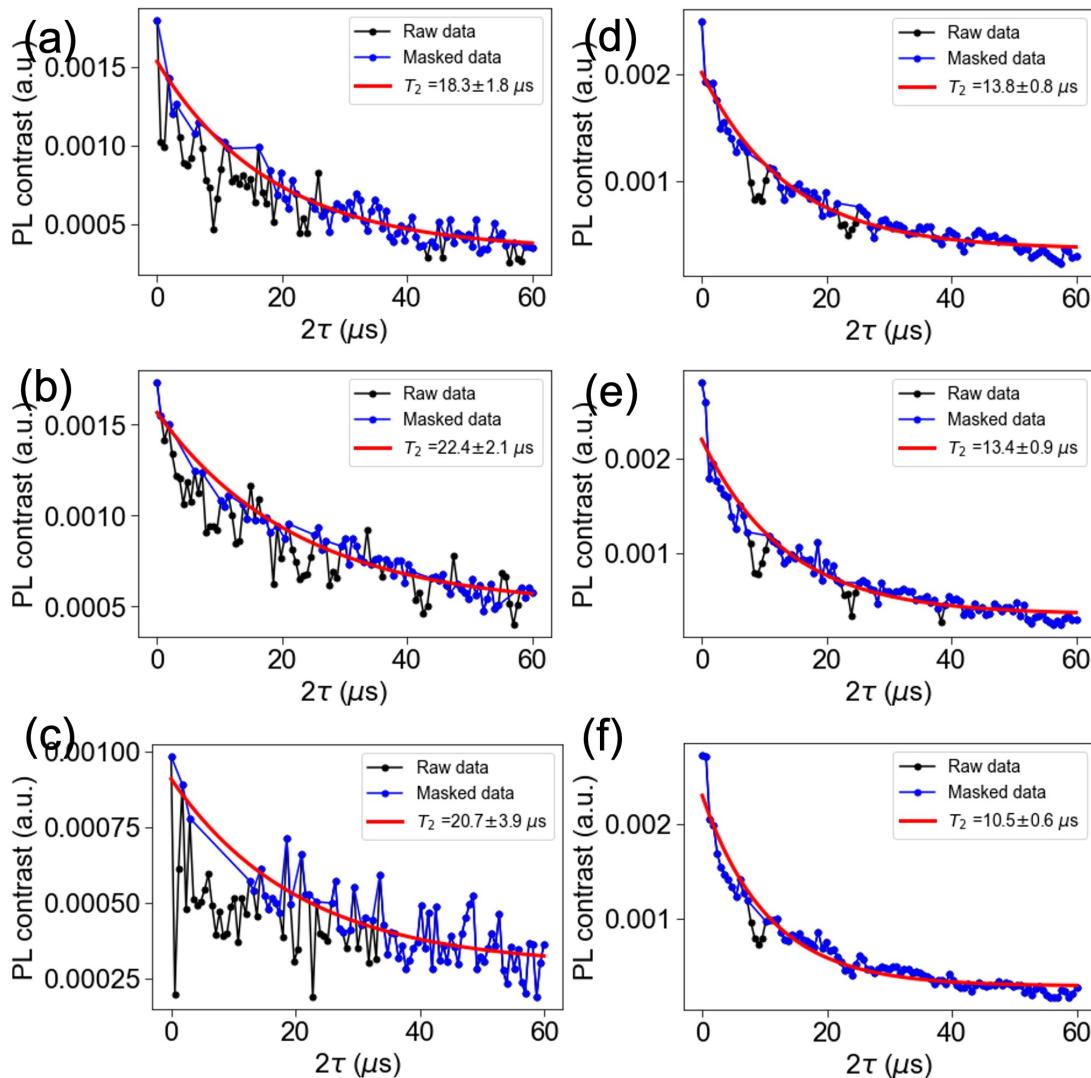


図 A.21: (a)-(c) : 加速電圧 5 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm 2 . (d)-(f): 加速電圧 3 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm 2 .

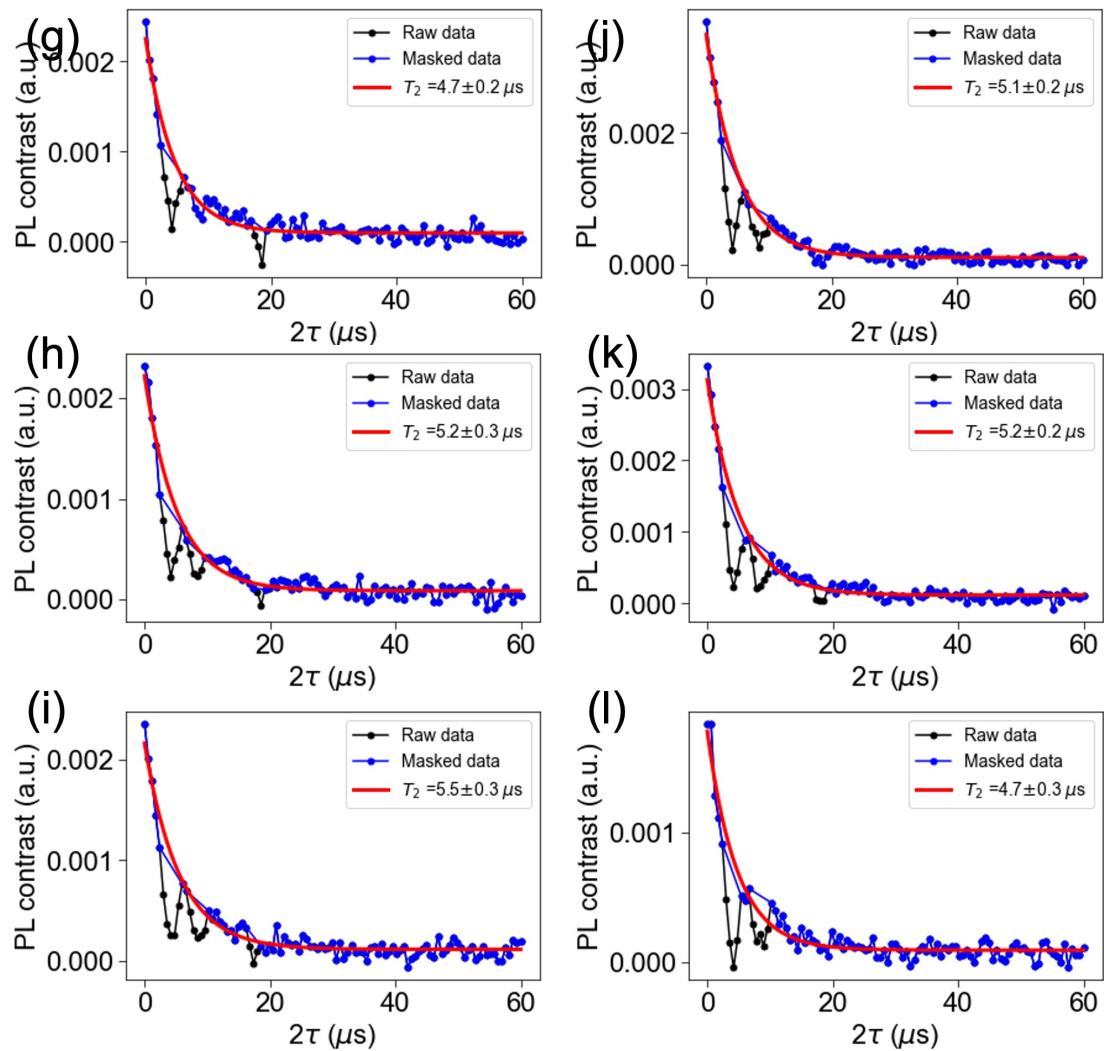


図 A.22: (g)-(l): 加速電圧 2 keV, ドーズ量 1×10^{12} ions/cm².

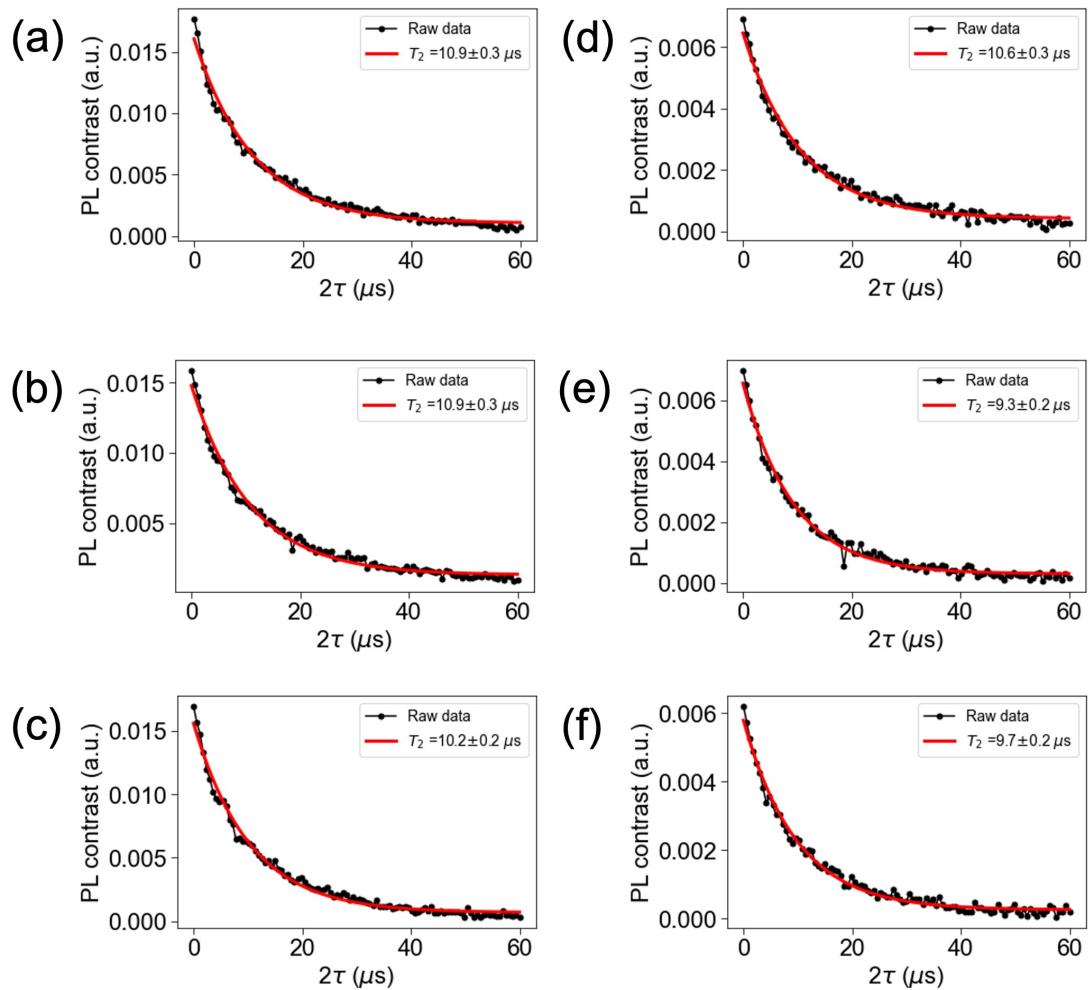


図 A.23: (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーズ量 3×10^{12} ions/cm². (d)-(f): 加速電圧 3 keV, ドーズ量 3×10^{12} ions/cm².

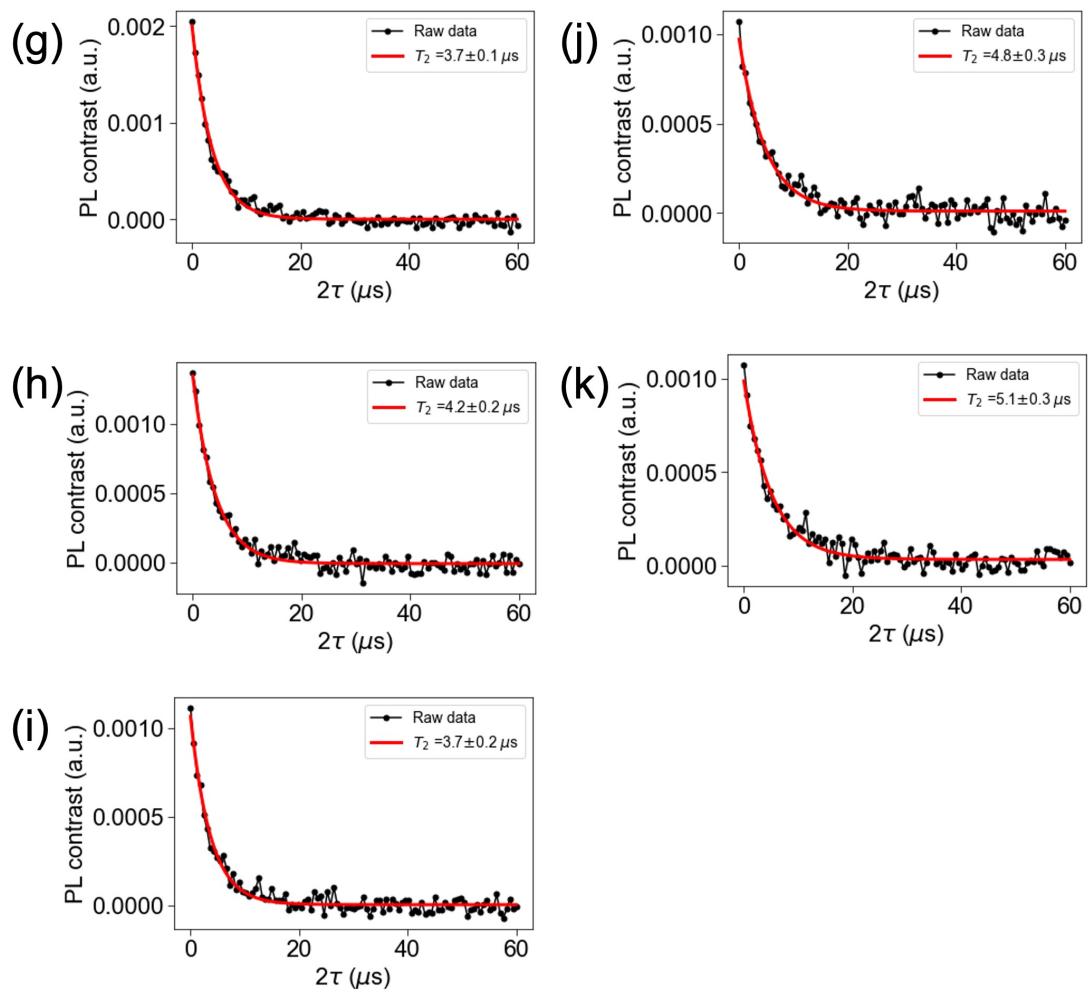


図 A.24: (g)-(k): 加速電圧 2 keV, ドーズ量 3×10^{12} ions/cm².

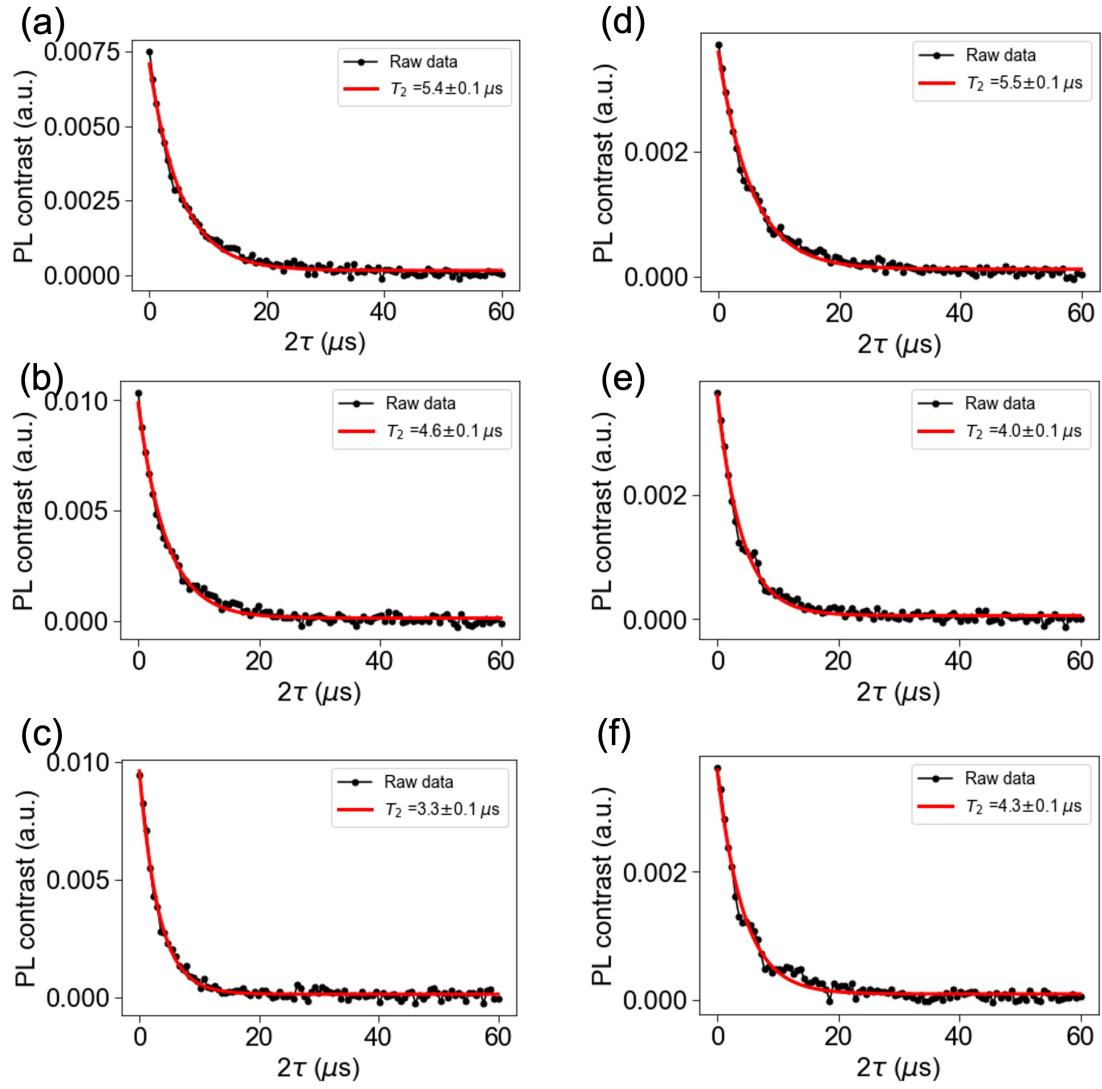


図 A.25: (a)-(c): 加速電圧 5 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm². (d)-(f): 加速電圧 3 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm².

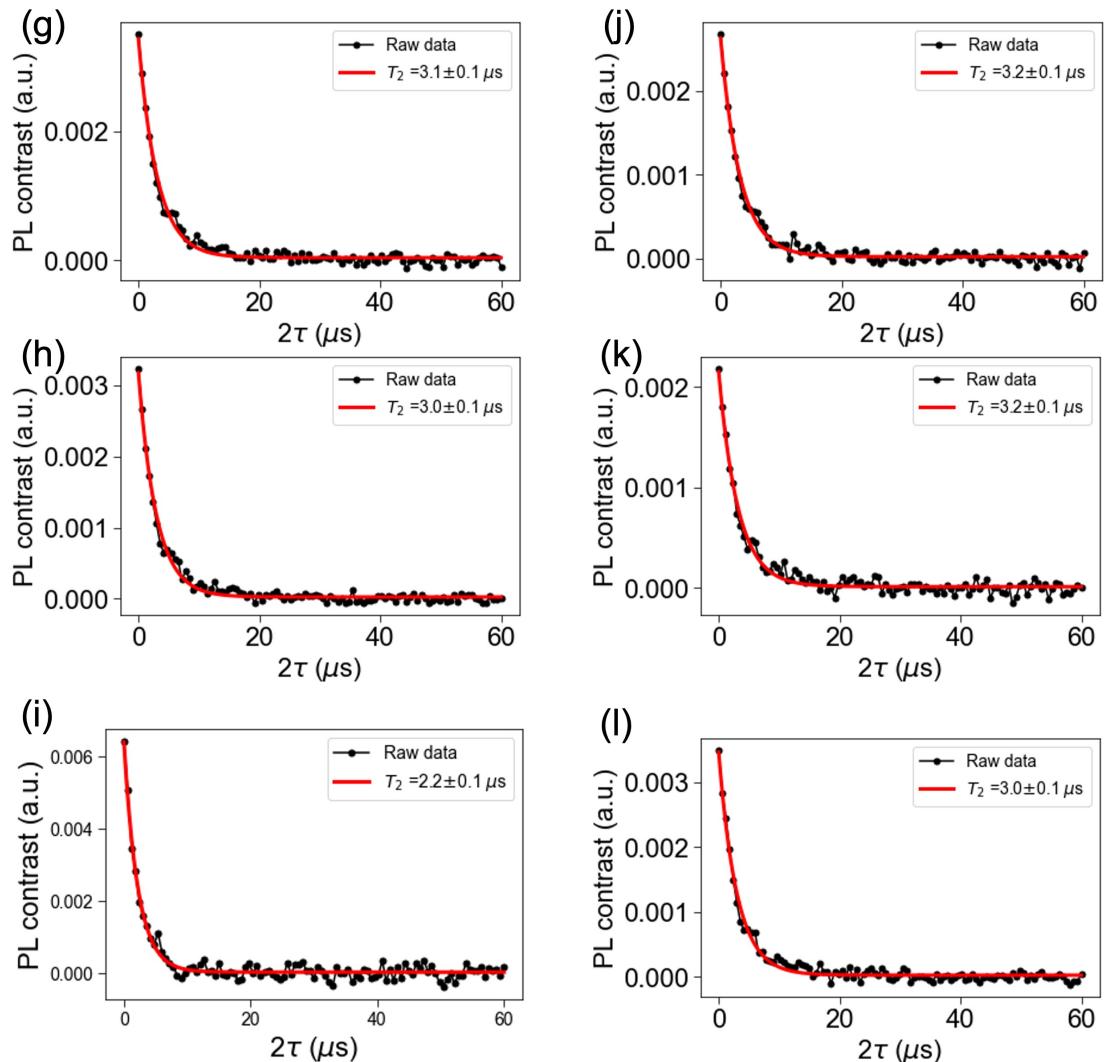


図 A.26: (g)-(l): 加速電圧 2 keV, ドーズ量 1×10^{13} ions/cm².

A.14 対外発表リスト

A.14.1 論文

1. Kasane Noda, Dwi Prananto, Kun Meng, Robin D. Allert, Dominik B. Bucher, Toshu An, "Spin properties of shallow ensemble nitrogen-vacancy centers in a ^{12}C -enriched diamond surface layer", Appl. Phys. Express 18, 072003 (2025).

A.14.2 学会発表

国際学会, ポスター発表、査読なし

1. Kasane Noda, Chiyaka Tachioka, Yuta Kainuma, Kunitaka Hayashi, Senog-Woo Kim, Koji Koyama, Toshu An, "Development of a NV-AFM probe working in a liquid phase", 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2022, June 6th to 9th, 2022
2. Kasane Noda, Chiyaka Tachioka, Yuta Kainuma, Kunitaka Hayashi, Senog-Woo Kim, Koji Koyama, Toshu An, "Development of a scanning diamond NV-center probe microscope operating in a liquid phase", The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), September 12th, 2022
3. Kasane Noda, Dwi Prananto, Kunitaka Hayashi, Seong-Woo Kim, Koji Koyama, Toshu An, "Development of a scanning diamond NV center probe microscope working in liquid condition", The 9th International Symposium on Organic and Inorganic Electron Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2023), June 7th and 8th, 2023
4. Kasane Noda, Dwi Prananto, Kunitaka Hayashi, Seong-Woo Kim, Koji Koyama, Toshu An, "Development of a scanning diamond NV center probe microscope operating in a liquid phase" Gordon Research Conferences Quantum Sensing, July 23rd to 28th, 2023
5. Kasane Noda, Kun Meng, Dominik B. Bucher, Toshu An, "Optimization of spin properties of near-surface NV centers in diamond" JAIST International symposium of Nano-Materials for Novel Devices, January 11th, 2024

国内学会, 口頭発表, 査読なし

1. 野田かさね, Kun Meng, Dominik B. Bucher, 安東秀, ”高濃度 ^{12}C ダイヤモンド表面層 NV 中心のスピニ特性の最適化”, 応用物理学会 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 2024 年 3 月 24 日

A.14.3 受賞歴

1. JAIST 次世代特別研究員 2022 年 4 月
2. 交流研究助成、丸文財団、2022 年 12 月 21 日