

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



氏 名	野田 かさね
学 位 の 種 類	博士 (マテリアルサイエンス)
学 位 記 番 号	博材第 623 号
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 9 月 24 日
論 文 題 目	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
論 文 審 査 委 員	安 東秀 北陸先端科学技術大学院大学 准教授 大木 進野 同 教授 山口 拓実 同 准教授 後藤 和馬 同 教授 谷井 孝至 早稲田大学 教授

論文の内容の要旨

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, ¹³C and ¹⁹F using NV centers with pulse sequences for laser and microwave excitation. However, ¹³C nuclear spin in the diamond shorten the spin-spin relaxation time (T₂), and the NMR signal from ¹³C (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, ¹²C-enriched diamond thin layers were exploited to eliminate the ¹³C NMR signal in NV diamonds and extend the NVs' T₂ 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 ¹²C-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 ¹²C-enriched surface layers of shallow NV centers in diamond created by nitrogen (¹⁵N⁺) ion implantation. The implantation energies were used 2 keV, 3 keV and 5 keV with doses 1×10^{11} ions/cm², 10^{12} ions/cm², 3×10^{12} ions/cm² and 1×10^{13} ions/cm². 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 NV⁰ conversion ratio at lower energies due to proximity to the diamond surface. The spin relaxation (T₁) time depended mainly on the implantation dose, where higher doses lead to shorter values. At lower energies with 2 keV, the shortest T₁ was observed as the NV centers are locating to the diamond near surface, while at 3 keV and 5 keV, T₁ were observed as similar values affected mainly by P1 (electron spin in nitrogen impurity) center concentrations. T₂ time increased with larger implantation energies and smaller doses, as T₂ is determined by magnetic noise generated by P1 center and nuclear (¹⁵N) 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 $1\text{--}3 \times 10^{12}$ ions/cm², an optimal condition for high-quality NV spin properties showing lowest value of 44 nT/Hz and T₂ time of 9.6 μs suitable for future NV-NMR applications can be achieved.

keyword: diamond, NV center, T₁, T₂

論文審査の結果の要旨

本論文は、高感度磁気検出・イメージング法として近年注目されているダイヤモンド中の NV(窒素・空孔)中心の量子スピンセンシング機能を用いた局所核磁気共鳴(NMR)計測・イメージング(NV-NMR)に向けた基礎研究を実施したものである。具体的には、先ず、¹²C 同位体が高濃縮されたダイヤモンド試料への窒素イオン注入による NV 中心の作製条件(入射エネルギー、ドーズ量)の最適条件を調査・評価し、続いて、局所 NV-NMR 計測の実現に向けたプローブ構造の作製を行った。

先ず、NV 中心のバイオ計測、NMR 計測の応用研究の背景について述べ、続いて、ダイヤモンド中の欠陥構造である、窒素-空孔複合中心(NV 中心)の基礎スピン物性と NV 中心の磁気状態を光学的に検出する光学的磁気共鳴(ODMR)法の原理とこの系に特有なスピン三重項状態の二準位間の電子遷移を制御するラビ振動、スピンエコー法(横緩和 T₂)、縦緩和(T₁)による NV 中心のスピン緩和時間計測の原理、さらにはこれを応用した NV-NMR の計測法について解説した。研究方法、結果において、先ず、高性能な NMR 計測能を有する NV 中心の作製法として、¹²C 同位体が高濃縮された表面層を有するダイヤモンド試料を用い、この試料への窒素イオン注入による NV 中心の作製条件を変えて、量子センサーとしての最適条件を調査・評価した。この結果、窒素イオン注入エネルギー 3 keV、ドーズ量 1 または $3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ が最適な条件であると評価した。この際に、NV 中心の緩和時間は約 6-9 μsec(T₂)、2.5 - 3 msec(T₁)、NV 中心表面からの深さが約 4-6 ナノメートル、特に AC 磁場感度は約 44nT/Hz と見積もられ、高性能な NV-NMR 量子センサーとして有用であるとの知見を得た。

続いて、数十マイクロメートルサイズのダイヤモンドチップ上に NV 中心を含有するピラープローブ構造を集束イオンビーム法(FIB)により作製・評価し、局所 NV-NMR 計測実現へ向けた具体的なプローブの試作と評価を行い、最後に、本論文の考察、まとめを行った。

以上、本論文はダイヤモンド中の NV 中心を用いた局所 NMR 計測・イメージングに向けた基礎研究を実施し、¹²C 同位体が高濃縮されたダイヤモンド試料への窒素イオン注入による NV 中心の作製条件の最適条件を調査・評価し、今後の NV-NMR を用いたナノ MRI 技術に貢献する点で大きな意義があり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。