

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「量子状態の高度な制御に基づく革新的
量子技術基盤の創出」
研究課題「ダイヤモンドを用いた時空間極限量子
センシング」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者: 長谷 宗明
(筑波大学 数理物質系 教授)

§1 研究実施の概要

(1)実施概要

本研究では、新規ダイヤモンド光機能を用いた時空間極限量子センシング技術を開拓することを目的とし、研究開発を進めた結果、以下の研究成果を得た。

(1)窒素ドーパダイヤモンドの電気-光学(EO)効果の評価

長谷グループで赤外域超高速分光システムの開発を行い、安グループが窒素イオン注入により窒素-空孔(NV)センターを導入したバルクダイヤモンド単結晶のEO効果および磁気光学(MO)の解析を行った結果、ダイヤモンド中NVセンターによるEO効果を含む非線形光学効果を世界で初めて観測することに成功した。さらに二次の非線形光学効果の起源である中心反転対称性の破れの裏付けとして、ダイヤモンドの表面近傍にNVセンターを導入してダイヤモンド結晶の対称性を操作し、第二高調波発生(SHG)など、広帯域の波長変換を行うことに成功した。

(2)窒素ドーパダイヤモンドナノプローブの創成と機能最適化

安グループが窒素イオン注入と加熱により、バルクダイヤモンド表面近傍約30 nm付近に複数のNVセンターを作成した後、レーザーカッティングにより三角柱型ダイヤモンド片とし、さらに集束イオンビーム加工することによりダイヤモンドNVセンタープローブを作成した。このプローブを水晶振動子型のAFM装置と複合化し、この装置を用いて、磁気テープ試料においてNV中心による磁気ドメインのイメージングに成功した。一方、探針増強ラマン(TERS)測定の感度や分解能は、金属探針の構造に大きく依存するため、高感度かつ再現性の高い探針開発が必須となる。吉村グループでは、低コスト・高信頼性のTERS用探針作製法の開発を目的として、TERS用のAg修飾AFM探針、及びこの探針の安定性を向上するために、Auを保護膜として追修飾したAg-Au合金修飾探針の開発を行い、NVセンターの高分解能マッピングを行うことに成功した。

(3)ダイヤモンドナノプローブ計測システムの開発

量子光学とプローブ顕微鏡を組み合わせる場合、床の振動や熱の影響の中、探針真下を正確に照射することが必要不可欠であり、多くのグループが取り組みながら精密なデータを得られない理由の一つである。重川グループでは、レーザー光スポット位置を探針真下に固定するための新しいトラッキングシステム(ハード及びソフト)を開発した。

(4)ダイヤモンドナノプローブによる極限量子センシング

安グループが作製したダイヤモンドNVセンタープローブをAFMコンタクトモードで使用し、長谷グループと重川グループの協働により、2次元層状物質試料や、半導体試料における表面電場の計測などに成功した。今後は、カーボン系薄膜およびそれらのデバイス構造などの固体試料を手始めとして、細胞など生体・溶液系にまで測定対象を拡大させていく。

(2)顕著な成果

＜優れた基礎研究としての成果＞

1. A. Abulikemu, Y. Kainuma, T. An, and M. Hase, “Second-harmonic generation in bulk diamond based on inversion symmetry breaking by color centers”, *ACS Photonics*, vol. 12, p.045002 (2021).

概要:ダイヤモンドの表面近傍にNVセンターを導入してダイヤモンド結晶の対称性を操作し、第二高調波、第三高調波発生など、広帯域の波長変換を行うことに成功した。ダイヤモンド中NVセンターによる第二高調波発生、すなわち2次の非線形光学効果の発現は、ダイヤモンド結晶では今まで不可能であった1次の電気-光学効果(ポッケルス効果)も可能となることを裏付けている。さらに、第二高調波発生やポッケルス効果などを利用した新しい量子センシング開発への道筋を立てた。この成果は、米国化学会の*ACS Photonics*に掲載され、国内外で共

同プレス発表を行った。

2. H. Mogi, Y. Arashida, R. Kikuchi, R. Mizuno, J. Wakabayashi, N. Wada, Y. Miyata, A. Taninaka, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, “Ultrafast nanoscale exciton dynamics via laser-combined scanning tunneling microscopy in atomically thin materials”, *npj 2D Mater. Appl.* vol. **6**, p. 72 (2022).

概要:新しい光変調の方式を導入することで微弱信号(fA 領域)の安定した測定を可能にした。次世代デバイス材料として期待される遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)の WSe_2/WS_2 ヘテロ構造の時間分解走査トンネル顕微鏡 (STM) 測定を行い、エキシトンダイナミクスへのナノスケール構造の影響を観察することに初めて成功した。光電変換デバイスの効率改善や、ナノメートルスケールで励起子を駆動する省電力情報デバイスの開発に大きく貢献することが期待される。ダイヤモンド NV センタープローブを用いた測定を併用して結果を解析することで、メカニズムの理解や応用が格段に深まる。この成果は、Nature Publishing Group の npj 2D Materials and Applications に掲載され、国内外でプレス発表を行った。

3. D. Prananto, Y. Kainuma, K. Hayashi, N. Mizuochi, K. Uchida, and T. An, “Probing Thermal Magnon Current Mediated by Coherent Magnon via Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond”, *Phys. Rev. Applied*, vol. **16**, p.064058 (2021).

概要:ダイヤモンド中の NV センターを用いて磁性体中に励起された熱マグノンスピントランスファートルクを観測することに成功した。スピンの自由度を利用するスピントロニクス分野では熱的に励起されたスピン流やスピントルクの利用が期待されている。温度勾配下で生成された熱マグノンによるスピントランスファートルクがマグノンを変調し、この変調信号を量子センサーである NV センターにより計測可能なことを示し、NV センターのスピントロニクスへの応用の可能性を示した。この成果は、米国物理学協会の Phys. Rev. Applied に掲載され、国内外でプレス発表を行った。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. A. Abulikemu, Y. Kainuma, T. An, and M. Hase, “Temperature-dependent second-harmonic generation from color centers in diamond”, *Optics Letters*, vol. **47**, pp. 1693-1696 (2022).

概要:ダイヤモンドの表面近傍に導入した NV センターからの第二高調波発生(SHG)を用いた温度センシングの可能性を探る為、SHG 強度の温度依存性を評価し、NV なしの高純度ダイヤモンドとは異なる温度依存性から、感度が高い温度センシングが可能であることを示した。この成果は、米国光学会の国際論文雑誌誌に掲載され、国内外でプレス発表を行った結果、日刊工業新聞(3/17)に「格子欠陥ダイヤ温度計測」として掲載された。

2. Y. Arashida, A. Taninaka, T. Ochiai, H. Mogi, S. Yoshida, M. Yoshimura, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, “Low-frequency multiplex CARS microscopy with a high-repetition near-infrared supercontinuum laser”, *Appl. Phys. Exp.*, vol. **14**, p.122006 (2021).

概要:バイオ系への応用も考え赤外光励起 Multiplex CARS(波長多重コヒーレント反ストークスラマン散乱)顕微鏡を開発し、硫黄結晶の相転移の詳細を可視化することに成功した。改良を続け、スーパーコンティニューム光と超狭帯域光学バンドパスフィルタをガルバノで制御する仕組みを導入してノイズ除去を実現し、イメージング測定時間を10分の1以下まで短縮した。また連続光レーザーのポンプ光にあたる狭線幅の光強度を増幅することで、CARS 信号強度を上げる仕組みを開発した。114 倍の増幅を確認しているが、顕微鏡用として最適化した光学系を構築することで、最大 6400 倍になる。

3. Y. Kainuma, K. Hayashi, C. Tachioka, M. Ito, T. Makino, N. Mizuochi, and T. An, “Scanning diamond NV center magnetometer probe fabricated by laser cutting and focused ion beam milling”, *J. Appl. Phys.* vol. **130**, p.243903 (2021).

概要:レーザーカッティングと集束イオンビーム(FIB)を用いて走査 NV センタープローブ顕微鏡用のプローブを作製する方法を開発した。開発した手法は、従来用いられてきたリソグラフィ

一法と比較して簡便でプローブ先端の形状を FIB により自由に設計できる利点がある。この成果は、米国物理学協会の J. Appl. Phys に掲載され、国内外でプレス発表を行った。

< 代表的な論文 >

1. M. Motojima, T. Suzuki, H. Shigekawa, Y. Kainuma, T. An, and M. Hase, “Giant nonlinear optical effects induced by nitrogen-vacancy centers in diamond crystals”, *Optics Express*, Vol. 27, p. 32217 (2019).

概要: イオン注入および高温アニールにより NV センターをダイヤモンド単結晶の表面近傍に作製し、フェムト秒時間分解反射率変化測定を行うことで、光カー効果や2光子吸収への NV センターの効果を評価した。その結果、光カー効果が2次の非線形光学効果(電気-光学効果)のカスケード過程により増強されることを見いだした。この成果は、NV センターによる非線形光学効果を利用して量子センシングを行うという本研究プロジェクトの基盤となるものである。(Top-downloaded Nonlinear Optics papers に選出され、および主著者が MRS Fall Meeting にて Second Best Poster Award を受賞した。)

2. H. Mogi, Z.-H. Wang, T. Banba, Y. Takaguchi, N. Endo, S. Yoshida, A. Taninaka, H. Oigawa, Y. Miyata, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, “Development of laser-combined scanning multiprobe spectroscopy and application to analysis of WSe₂/MoSe₂ in-plane heterostructure”, *Appl. Phys. Exp.* vol.12, 045002 (2019).

概要: 時間分解 SPM は非常に有効な手法であるが、測定環境の制御には電極を作製するなどの準備が必要で、小さな試料や、動作条件の調整が必要なデバイス構造の測定などは困難であった。そこで多探針 SPM に光学系を組み込む事で、多探針時間分解 SPM の開発に取り組み世界に先駆けて成功した。これにより、多様な構造を持つ試料に対し、測定環境を制御した状態で、キャリアダイナミクスを追うことが可能になった。また、WSe₂/MoSe₂ ヘテロ構造に適用することで本システムの有効性を示すことに成功した。カンチレバー(探針)を選択し交換し、光学系を工夫することで、ダイヤモンド NV センタープローブを用いた測定が可能である。なお、本論文は、第 5 回応用物理学会薄膜・表面物理分科会の論文賞を受賞した。

3. V. Kesava Rao, K. Kanishka H. De Silva, and M. Yoshimura
“Reversal and control the tip-enhanced Raman scattering efficiency of rough plasmonic probes fabricated using UV-ozone and hydrazine”, *Appl. Surf. Sci.*, vol.577, p.151937 (2022).

概要: 高感度の探針増強ラマン散乱(TERS)用の Ag プラズモニックプローブの作製法を提案した。作製法はシンプルであり、Ag 薄膜を AFM 探針上に蒸着し平滑面を作製した後、TERS 効率を高めるために UV 露光により、表面をラフに加工する。その後、ヒドラジン蒸気を用いて、表面の形態を大きく変えることなく酸化銀を還元するというものである。この探針は、172 倍という高い TERS コントラストを示し、10 nm 以下の優れた空間分解能を示した。注目すべきは、測定環境において一度酸化した TERS プローブを再度ヒドラジンで還元することで、元の状態に修復できることである。高寿命かつ高感度の探針が市販されていないことを考えると、ナノ材料の光学評価において極めて重要な要素開発といえる。

§ 2 研究実施体制

(1)研究チームの体制について

①長谷グループ

研究代表者:長谷 宗明 (筑波大学数理物質系 教授)

研究参加者:Aizitiaili Abulikemu(筑波大学数理物質系 研究員)

Guo Junjie(筑波大学数理物質系 研究員)、他学生 8 名

研究項目

- ・赤外域超高速分光システムの開発
- ・窒素ドーパダイヤモンドの EO 効果の解析
- ・窒素ドーパダイヤモンドの MO 効果の解析
- ・ダイヤモンド探針の非線形光学応答評価
- ・ダイヤモンド NV 中心プローブによる局所電場・磁場計測

② 重川グループ

主たる共同研究者:重川 秀実 (筑波大学数理物質系 教授)

研究項目

- ・ナノ計測用光変調システムの開発
- ・光走査システムの設計と制御プログラムの開発
- ・生命科学への展開の検討

③ 吉村グループ

主たる共同研究者:吉村 雅満 (豊田工業大学大学院工学研究科 教授)

研究参加者: Joshi Prema (豊田工業大学大学院工学研究科 研究員)

研究項目

- ・探針増強ラマン分光用高感度探針の開発
- ・探針増強ラマン分光による NV センターのマッピング
- ・ラマン・ダイヤモンドプローブ複合探針の開発

④ 安グループ

主たる共同研究者:安 東秀 (北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 准教授)

研究参加者: Dwi Prananto(北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 特任助教)

林 都隆 (北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 研究員)

研究項目

- ・バルクダイヤモンドへの窒素イオン注入
- ・走査ダイヤモンド NV 中心プローブの作製と高感度化
- ・電子線リソグラフィー法によるダイヤモンドナノプローブの作製
- ・ラマン・ダイヤモンドプローブ複合探針の開発

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・金沢大学ナノマテリアル研究所 (徳田・松本グループ)

徳田・松本グループが作製した高濃度 NV センター含有ダイヤモンドにおける非線形光学効果に関する共同研究を実施している。すでに高調波発生やダイヤモンド NV センターの配向制御に関する意見交換・議論を行っている。

- ・安グループでは、走査 NV センタープローブを用いた磁気計測・イメージングに関する共同研究をニューヨーク市立大学の C. A. Meriles グループ、ネブラスカリンカーン大学の Abdelghani Laraoui グループと共に進めている。また安グループでは開発した走査 NV 中心プローブ顕微鏡技術の製品化に向けて複数の企業と検討を進めている。