

# **Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)**

## **Japan-Germany Joint Research Project on Nanoelectronics**

### **JST Project End term Report**

磯谷順一

(所属・役職 国立大学法人筑波大学・図書館情報メディア系・主幹研究員)

Project term: 9/2/2010-31/3/2013

# Project Description

## 1 The research description during the funding period 公開

### 要約

本プロジェクトは、ダイヤモンドのカラーセンターの単一スピンをを用いて室温で動作する数キュービットの量子論理回路の実用化を目的とする。

日本側では、固体・室温で特異的に長いNVセンターのコヒーレンス時間をさらに2桁長くすることをめざして、究極的な同位体濃縮において、高純度化・高品質化をも究極的に進めたダイヤモンド単結晶合成技術を開発する。平行して、イオン注入で長いコヒーレンス時間をそこなわずに、かつ、高収率でNVセンターを作成する技術を開発する。その上で、コヒーレンス時間の長い、単一の欠陥をナノスケールで望みの距離で並べた配列を作製する技術の確立をめざす。

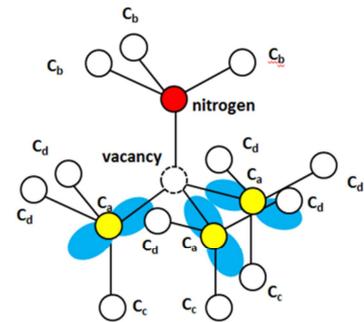
日本側が達成するダイヤモンド合成と欠陥制御という材料科学の成果をドイツ側の量子情報処理の最先端技術と組み合わせることにより、量子ビット数を増やすこと、量子ビット数拡張可能な量子論理の実証、比較的簡単な量子アルゴリズムの実装など、固体量子情報処理において大きなブレークスルーが達成できる。

量子コンピューティングの実現に応えるには、従来よりも2桁以上のダイヤモンドの高純度化・高品質化を同位体濃縮結晶で達成することはもとより、位置を制御したイオン注入による単一欠陥のナノスケールの配列作製というナノ・エンジニアリングの技術を発展させる必要がある。したがって、ダイヤモンドの高純度化・高品質化を先導するとともに、ダイヤモンドの他の分野への応用にも波及する材料技術開発をもたらすと考えられる。

将来は、本プロジェクトによるビット数拡張の基盤技術の確立が量子シミュレータや量子コンピュータの実現に貢献することが期待される。

### 研究の着眼点：NVセンターの特異性、ホストとしてのダイヤモンドの特異性

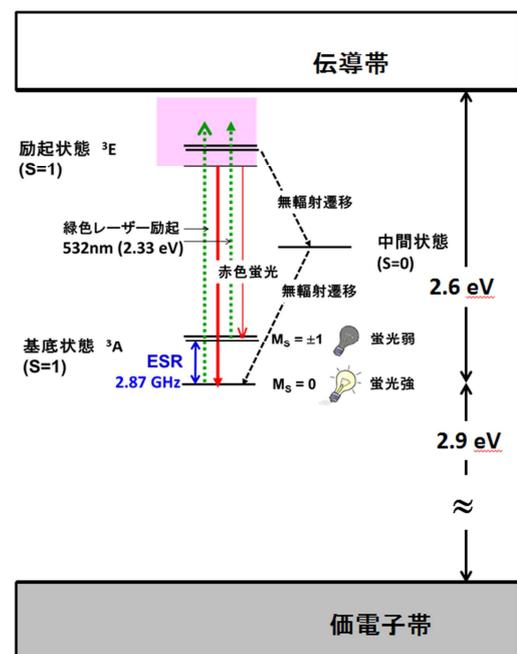
ダイヤモンドのカラーセンターのひとつであるNVセンターは、炭素を置換した窒素と隣接する格子位置の原子空孔とのペアで電荷-1、スピン  $S=1$  をもつ。電荷0の状態 ( $NV^0$ ) も存在するが、ここでは電荷-1の状態 ( $NV^{-1}$ ) をNVセンターと呼ぶことにする。量子コンピューティングの実現をめざして用いられている物理系は、真空中の原子・イオン、量子ドット、シリコン中の燐ドナー、超伝導素子など低温を必要とするものが多い。ところが、ダイヤモンドというユニークな結晶格子中に閉じ込められた“分子”と言えるNVセンターでは、室温でも低温・真空中の原子・イオンのようにふるまうために、室温で数ビットを超える量子論理回路の実現が期待される。



**NVセンターの構造**  
 $C_{3v}$ 対称、電荷-1、スピン  $S=1$   
 原子空孔を囲む第1近接の炭素 ( $C_i$ ) に  
 スピン密度0.85,  $sp$ 混成比 $\sim 6$

NVセンターは有機色素に匹敵するほど光を強く吸収し、高効率で蛍光を出す。ダイヤモンドはワイドギャップ(バンドギャップ 5.47 eV)をもち、NVセンターの基底状態 ( ${}^3A$ ) は伝導帯から 2.6 eV 低い位置にあり、励起状態 ( ${}^3E$ ) もギャップ中に位置する。NVセンターは光安定性 (褪色やブリンキングがない) を持つので、レーザー光励起、蛍光検出を高速に繰り返すことができる。励起レーザー光の焦点を小さなスポット(径 $\sim 300$  nm)に絞り、その位置からの蛍光のみを観測できる共焦点顕微鏡を用いると室温で単一欠陥を観測することができる。<sup>1</sup>

NVセンターは、スピン  $S=1$  の基底状態をもち、 $S=1$  の励起状態(エネルギー差は 637 nm、1.945 eV の赤色光に相当)に加えて  $S=0$  の中間状態という枝別れのエネルギー準位をもっている点で特別である。基底状態 ( $S=1$ ) のスピン副準位  $M_s=0$  と  $M_s=\pm 1$  の間には 2.87 GHz のエネルギー差 (ゼロ磁場分裂) がある。緑色のレーザー (波長 532 nm) を用いて励起すると、 $M_s=0$  は赤色の蛍光を放出して  $M_s=0$  に戻るのだから蛍光強度が大きい。一方、 $M_s=\pm 1$  には、 $S=0$  の中間状態を経由して、無輻射遷移で  $M_s=0$  に戻る経路もあるので、蛍光強度が弱い。この蛍光強度の違いを用いて、 $M_s=0$  か  $M_s=\pm 1$  であるかを読み出すことができる (光によるスピンの読み出し)。また、レーザー光をあてていると、選択的に  $M_s=0$  の状態にすることができる (光による初期化)。共焦点顕微鏡を用いた単一欠陥検出と組み合わせることにより、光によるスピンの読み出しや光による初期化が単一スピンの対して室温で可能になる。 $M_s=0$  と  $M_s=\pm 1$  とのエネルギー差に等しいマイクロ波を加えて電子スピン共鳴 (ESR) 遷移をおこすと、蛍光強度の変化として単一のスピンの ESR を検出できる (光検出



磁気共鳴)。<sup>1</sup> マイクロ波パルスを用いると、重ね合わせ状態を作るコヒーレント操作(ラビ振動、スピンエコー、FID、ラビ・フリッジ)ができる。<sup>2</sup> このように、単一の NV センターの単一電子スピンは、光による初期化、光による個々のスピンの読み出し、マイクロ波パルスを用いてコヒーレント操作ができることから、室温で動作する固体のスピン量子ビットになる。

ダイヤモンド中の NV センターが、室温でも極低温・真空中の原子・イオンのようにふるまうと言えるのは、室温で特異的にコヒーレンス時間 ( $T_2$ ) が長い (高純度天然存在比のベストで 0.65 ms、 $^{12}\text{C}$  99.7% 濃縮により 1.8 ms) ことに他ならない。<sup>3,4</sup> コヒーレンス時間 ( $T_2$ ) は式(1)に示したように、いくつかの異なる寄与で決まっている。

右辺の第 1~3 項は  $^{13}\text{C}$  核スピンのフリップ・フロップによる超微細場の揺動、不純物の窒素の電子スピンによる双極子場の揺動、欠陥に伴う電子スピンによる双極子場の揺動という“局所場の変動によるスペクトル拡散”によるものである。naive-NV(成長時導入欠陥)については、第 1~3 項の寄与は同位体濃縮・結晶の高純度化・高品質化により低減することができる。

室温でも  $T_2$  が長い第 1 の要因は、第 4 項の寄与が小さいことである。ダイヤモンドは軽原子 (スピン軌道相互作用が小さい) の強い結合からなる結晶格子であり、フォノンとのスピン・エネルギーのやりとりを必要とするスピン格子緩和時間 ( $T_1$ ) の寄与は室温 (300K) でも小さい (direct process は  $10^4$  s、Raman process は  $10^2$  s と見積もられる)。本来は電子状態で決まる  $T_1$  が NV センターでは試料に依存するが、我々は高温の  $T_1$  の温度変化から、室温の  $T_1$  は Orbach process で決まる ~20ms まで長くできると見積っている。

室温でも  $T_2$  が長い第 2 の要因はダイヤモンド結晶格子では核スピンをもつ同位体の天然存在比が低い (核スピンをもたない同位体  $^{12}\text{C}$  98.89%、核スピン  $I=1/2$  をもつ同位体  $^{13}\text{C}$  1.11%) ので、もともと右辺の第 1 項は小さい。核スピンのない同位体  $^{12}\text{C}$  を濃縮した結晶の合成により、第 1 項をほとんどゼロにすることができる。我々は、 $^{12}\text{C}$  99.999%濃縮したメタンから出発することにより、 $^{13}\text{C}$  濃度を究極的に下げて、“核スピン・フリーの結晶格子”を実現し、 $T_2$  がスピン格子緩和時間のみで決まる NV センターの作成をめざしている。このような究極的な  $^{12}\text{C}$  濃縮のメリットの達成は、第 2 項に寄与する窒素不純物濃度 (炭素を置換した窒素  $\text{N}_s^0$ ,  $S=1/2$ ) を究極的に下げること ( $[\text{N}_s^0]=0.1\text{ppb}$  以下が求められる)、および、第 3 項の寄与する不対電子をもつ欠陥濃度を究極的に下げることによって初めて実現できる。

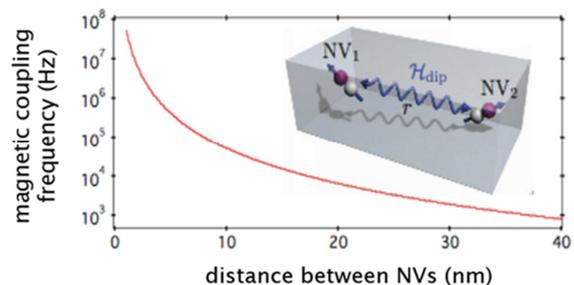
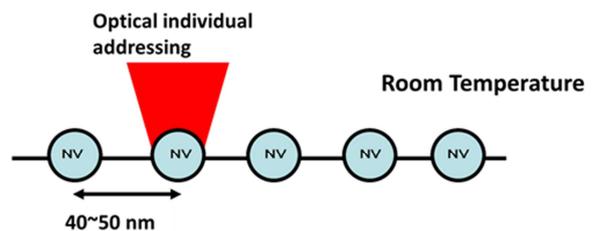
$$\frac{1}{T_2} = \underbrace{\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2}}_{\text{スペクトル拡散 (spin bath)}} + \frac{1}{T_2} \quad \text{式(1)}$$

同位体濃縮・高純度化で除ける    イオン注入で作成する NV に重要  
 $^{12}\text{C}$  同位体濃縮    高純度化  
材料・プロセスの工夫で除ける

### 研究のねらい: NV センターの配列作製による拡張性のある多量子ビット化

NV センターを用いて、室温で 3 キュービットのエンタングルメントが示された。<sup>5</sup> この 3 キュービットには NV センターの電子スピンと空孔を囲む最近接の炭素位置を占めた  $^{13}\text{C}$  核スピン 2 個とが用いられた。電子スピンと結合する  $^{13}\text{C}$  核スピンの数を増やすという多量子ビット化には、超微細相互作用線を分離 ( $A_{\text{eff}} > 1/T_2^*$ ) できる核スピンの数は限られていることに加えて、格子中の核スピンの数が増えるとコヒーレンス時間が短くなってしまいうという難しさがある。

本プロジェクトでは異なる手法で拡張性のある多量子ビット化をめざす。単一電子スピンを  $n$  個並べた鎖状の配列は、各電子スピンに対する 1 量子ビット回転ゲートに加えて、隣接する 2 つの電子スピン同士の双極子双極子相互作用 (あるいは交換相互作用) を用いた 2 量子ビット CNOT ゲートを組み合わせると、万能ゲート (ユニバーサルゲート) として  $n$  量子ビットの任意のユニタリー変換を実現できる。したがって、隣接する NV センターの電子スピン同士の双極子双極子相互作用で結合した  $n$  個の NV センターの配列で  $n$  キュービットの量子レジスターを作製することは、拡張性のある (scalable) 多量子ビット化の方式となる。コヒーレンス時間/ゲート時間の比を十分大きくできれば、配列を長くするという“集積化”によってキュービット数を拡張できる。



ダイヤモンド中の NV センターが、スピン量子ビットとしてユニークな点は室温で光を用いて初期化できるとともに、光を用いて個々のスピンを読み出すことができる点である。共焦点顕微鏡の分解能は回折限界で限られている（XY 方向~300nm）が、非線形光学を用いた高分解能光学顕微鏡（STED）を用いると~20nm の空間分解能が容易に得られる。

2つの電子スピン（距離  $r$ ）間の双極子双極子相互作用は  $1/r^3$  とともに急速に弱くなる。したがって、光を用いて個々のスピンを識別できる 40~50nm の距離（等間隔でなく、多少のばらつきがあってもよい）においては双極子双極子相互作用は非常に弱い（距離 50 nm の双極子双極子相互作用の大きさは~0.45 kHz）。多量子ビット化はもとより、2量子ビットであっても、NV センターの電子スピンのコヒーレンス時間を長くすることが不可欠である。コヒーレンス時間の長い単一欠陥の配列を作製する前提条件として

- (1) 基板が NV センターの長いコヒーレンス時間を与え得る  $^{12}\text{C}$  高濃縮・超高純度単結晶であること（基板の評価は、成長時導入欠陥である native-NV のコヒーレンス時間を使うことができる）。
- (2) 基板から期待されるコヒーレンス時間を損なわずに、イオン注入で NV センターを作成すること。イオン注入による NV センター作成では熱処理後の残留欠陥が式 (1) 右辺の第 3 項としてコヒーレンス時間を著しく短くすることが難題であった（イオン注入で作成した NV のコヒーレンス時間の報告された最長は 0.5 ms である）。
- (3) イオン注入で NV センターを高収率で作成すること。NV センター作成の収率が 10% では、NV センターのペアの収率は 1%、3 個の配列の収率は 0.1% になる。

が求められる。  
 (1)(2)(3)の技術開発のために、日本で合成・作製した試料をドイツへ持っていき、ドイツ側チームとの共同実験で得られた結果をフィードバックすることを繰り返した。

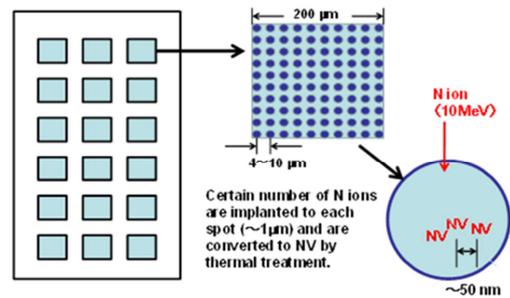
### NV センターのペアの作製

NV センターの配列の作製としては、 $^{12}\text{C}99.99\%$ 濃縮 CVD 単結晶を用い、高エネルギー（10MeV）の窒素イオン（ $^{15}\text{N}^{3+}$ ）マイクロビーム（径~1 $\mu\text{m}$ ）を用い、1スポット当たり数個の窒素イオンを打ち込んだスポットを格子状に多数作製した。ここで、打ち込みスポット同士の距離は 4~10 $\mu\text{m}$  と大きい。各打ち込みスポット内に、ビーム径とストラグリングによって位置がばらけて、数個の NV センターが生成する。このような NV センターの数個の集まりの中から、距離・コヒーレンス時間において使える配列を探し出すのである。ひとつ良いものを探し出せれば、その 1 個を使い続けることができる。

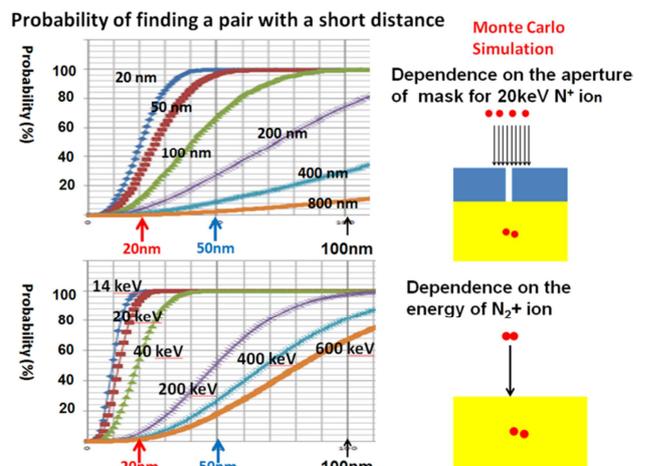
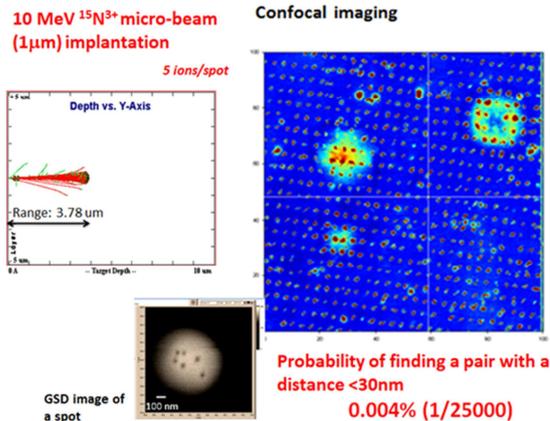
まず、コヒーレンス時間に比べて、双極子双極子相互作用が強いペアを探し出して CNOT ゲートを実証することが重要である。そのためには第 1 段階のスクリーニングとして、共焦点顕微鏡の分解能（~300 nm）では 1 蛍光スポットであっても 2 個の NV からなるものを、アンチバンチング測定や ODMR 測定によって拾い出す。次に、GSD 測定、あるいは DEER 測定により、NV センター・ペアの距離を求める。この試料ではイオン注入により作製した NV センターに対して、~2 ms のコヒーレンス時間が得られているが、DEER による双極子結合の決定ができるのは少なくとも距離 30nm 以下のペア（見出される確率は 0.004%）になる。注入イオンから NV センターを生成する収率は高くすることができたが（~100%）、短い距離のペア探しでは低い確率が難題であり、この方法ではエンタングルメントを実証できるペアを探し出すまでに至っていない。

短い距離のペアを高い効率で作製するには細孔をあけたマスクを用いる注入がある。窒素同士が短い距離をもつように注入するには、細孔径を小さくし、注入エネルギーも低くする必要がある。低エネルギー注入では収率が低いので、短い距離に送り込まれた窒素同士の両方が NV になる確率は低くなる。

我々は、上記(1)(2)(3)の技術開発を行った上で、マスク



From many spots (~5x10<sup>4</sup>, an array of 2~3 NVs coupled by dipolar interaction is picked up and scalable quantum logic gate (CNOT gate using dipolar interaction) will be demonstrated.



を用いる代わりに、分子イオン ( $^{15}\text{N}_2^+$ , 20 keV) 照射を用いて双極子双極子相互作用の強い、短い距離 (~13 nm) をもつペアの作製に成功した。このペアではコヒーレンス時間 (0.63ms, 0.65ms) とゲート時間(9  $\mu\text{s}$ )の比が非常に大きい(~70)ので、エンタングルメント、CNOT ゲート、量子アルゴリズムの実証において高い忠実度が期待できる。低エネルギー注入でも NV 生成収率を上げ、かつ、比較的長いコヒーレンス時間も得られたので、次のステップとして分子イオンと細孔をあけたマスクによる注入を組み合わせて量子ビット数を増やすことが考えられる。このペアにおいては N-V の軸方向と磁場との角度が異なると ESR (ODMR) スペクトルが異なることを用いて個々のスピンを識別することができる。結晶格子中に4つの異なる方向 (symmetry-related sites) が存在するので、この識別方法は4キュービットまで拡張できる。また、方向の同じ NV センターを含む配列については、磁場勾配により ESR (ODMR) スペクトルを分離することも可能である。浅い注入で作成した NV センターについては、追成長によってコヒーレンス時間を長くすることが期待できる。

距離の短い配列の作製という展開は、単一の欠陥をナノスケールで並べた配列作製の点で、ナノ・エンジニアリングの重要な技術開発となる。一方で、式(1)のスペクトル拡散の寄与を抑え  $T_1$  で決まるコヒーレンス時間 ( $T_2$ ) を実現することも重要な挑戦である。これが実現できれば、温度を下げることで  $T_2$  を急速に長くすることができるので、距離の長い配列も使うことができる。これにより、NV センターに特異的な性質である個々のスピンを光によって識別・読み出しを行う多量子ビット化の実証ができると考えられる。究極的な同位体濃縮と究極的な高純度化・高品質化をあわせて達成できれば、全く新しい世代のダイヤモンドとして、ダイヤモンドの特異的な物性を活かした他の応用分野への波及効果も大きいと考えられる。

NV センターは量子通信の実用化に不可欠な“量子中継器”をはじめ、フライング・キュービット (光子) と定常的なキュービット (スピン) の両方に作用することのできる小規模のキュービット数の量子情報処理デバイス実現に極めて有望である。光子を用いた離れた NV センターの間エンタングルメントには2つの NV センターの放出する光子が識別できないことが必要になる。低温・真空中の原子・イオンとは違って、結晶格子中に捕獲された“分子”である NV センターでは NV センターごとに局所環境が異なるという課題がある。励起状態の非軸性ストレイン分裂が小さく、スペクトル的にも安定、電荷も安定な NV センターが見つかるなど、本プロジェクトで達成されたダイヤモンド材料科学の進歩は、光子との結合が可能な固体素子の開発にもつながると考えられる。

### 将来の展望

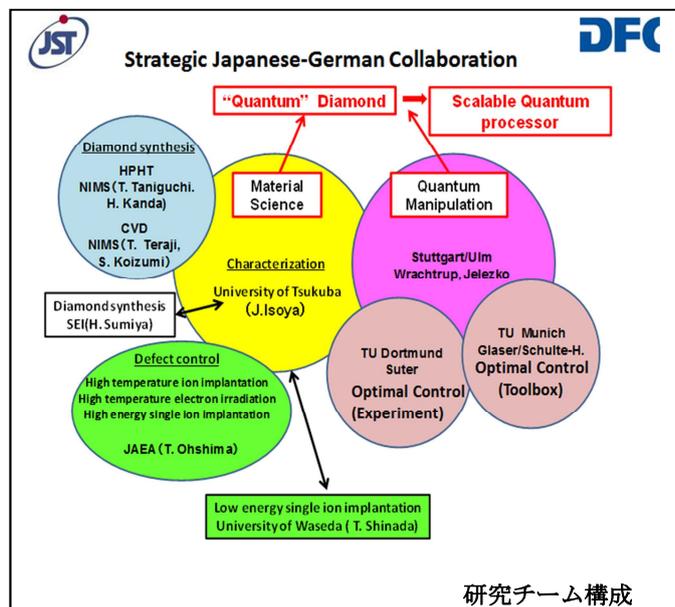
本プロジェクトにおいては、量子物理の専門家チームと材料科学の専門家チームとが協力し、ダイヤモンドを用いた固体素子の実用的な量子プロセッサの開発を目標にして、以下のような基本的な量子論理回路の実現をめざす。

1. 光を用いてキュービットを読みだすことが可能で、かつ、ビット数に拡張性のある量子レジスタ
2. 個々の単一光子から個々の単一原子へのマッピングが可能な量子メモリ
3. 量子誤り訂正を盛り込んだ忠実度の高い量子論理ゲートと、それを用いた量子アルゴリズムの実証
4. スピンと光子の両方の自由度を記憶と処理に用いることができる単一原子に基づくデバイスという概念の具現化

本プロジェクトのめざす量子プロセッサは3~5キュービットであるが、量子ビット数拡張可能な量子論理の実証において、多量子ビット化の基盤技術を確立するものであり、量子系の制御を成し遂げる点で、量子コンピュータや量子シミュレータ実現へのマイルストーンになることは間違いないと考えられる。

### References

1. A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup and C. von Borczyskoeski, *Science* **76**, 2012 (1997)
2. F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber and J. Wrachtrup, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 076401 (2004)
3. M. L. Markham, J. M. Dodson, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, G. Balasubramanian, F. Jelezko and J. Wrachtrup, *Diamond Relat. Mater.* **20**, 134 (2011)
4. G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tisseier, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko and J. Wrachtrup, *Nature Mater.* **8**, 383 (2009)
5. P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko and J. Wrachtrup, *Science* **320**, 1326 (2008)



## 2 The work done during the funding period 一部公開

### 2.1 ダイヤモンド結晶成長

ダイヤモンド中のNVセンターを自在に量子制御するには、構成元素である炭素の同位体組成( $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ )と残留する窒素欠陥を制御した高品位ダイヤモンドが必要となる。この目的のため、炭素同位体 $^{12}\text{C}$ を濃縮した炭素原料を用いて、高压高温合成法、並びに気相合成 (CVD) 法により高純度 $^{12}\text{C}$ 濃縮ダイヤモンドの単結晶及び薄膜を合成した。

#### 2.1.1 $^{12}\text{C}$ 99.995%濃縮高压高温合成ダイヤモンド[公開]

本プロジェクトでは、窒素、ホウ素不純物濃度 1ppm 以下、炭素同位体  $^{12}\text{C}$  純度 99.995%程度の単結晶を合成した。窒素とホウ素不純物濃度の評価は SIMS 分析を中心としたが、窒素不純物については高感度 ESR による結果を合成条件の最適化に帰還した。全期間を通して、 $^{12}\text{C}$  同位体濃縮した高純度メタンから転換した CVD ダイヤモンド薄膜を固体炭素源とした上で、高純度  $^{12}\text{C}$  濃縮ダイヤモンド単結晶の合成を目指した。

$^{12}\text{C}$  同位体純度 99.998% (SIMS 分析) の高純度 CVD ダイヤモンド薄膜を原料として、ダイヤモンド単結晶を合成した。典型的には、5.5GPa、1400°C程度の高压・高温条件下で結晶成長が行われた。育成溶媒には、Co-Ti-Cu 系合金溶媒を用いた。標準的な結晶成長時間は 45 時間程度であった。この条件での合成で、辺長 2mm 程度のダイヤモンド単結晶が得られた (図 1)。SIMS 分析によると、ホウ素、窒素濃度は 1ppm 以下であった。高压下結晶成長に供した上記原料ダイヤモンド薄膜の  $^{12}\text{C}$  同位体濃度 99.998%に対して、成長したダイヤモンドの  $^{12}\text{C}$  濃度は 99.995%であり、0.003%程度の  $^{13}\text{C}$  不純物が高压下結晶成長プロセスで混入したことになる。

炭素同位体  $^{12}\text{C}$  純度は、高压合成環境で使用する黒鉛発熱体 (天然同位体比) からの  $^{13}\text{C}$  同位体の拡散による影響を抑制するべく、合成条件の改善に取り組んだ。予備的なテストではモリブデンカプセルによる遮蔽の効果が見られたが、金属製カプセルを用いると、反応系の温度勾配が緩和し、結晶の成長速度が低減する傾向が見られた。現実的な結晶成長速度を確保しつつ、高純度結晶を得るための合成環境の最適化が課題となる。本プロジェクトを通して、合成環境下での  $^{13}\text{C}$  不純物の混入を抑制し、より高純度のダイヤモンド単結晶の合成手法を確立した。



図 1 高压合成した高純度ダイヤモンド単結晶

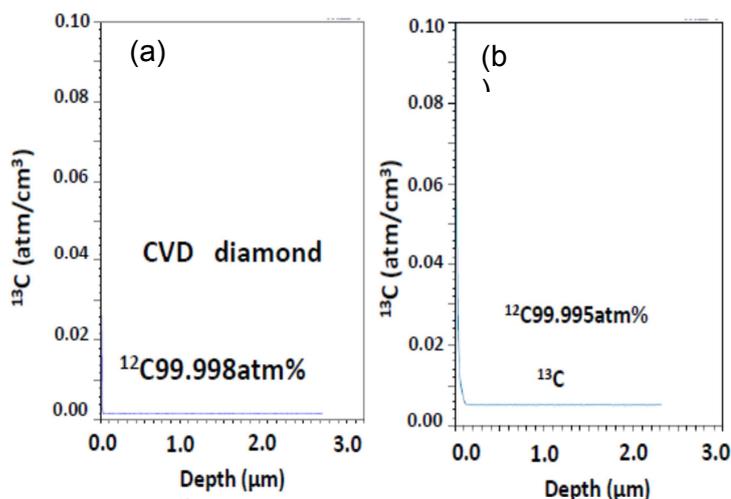


Fig.2  $^{12}\text{C}$  同位体の SIMS 深さ方向分析結果.

- (a) 炭素原料である多結晶ダイヤモンド.
- (b) 高压高温合成ダイヤモンド

#### 2.1.2 $^{12}\text{C}$ 99.998%濃縮 CVD ダイヤモンド

本プロジェクトでは、マイクロ波プラズマ化学気相合成によって同位体濃縮された  $^{12}\text{C}$  99.999%ダイヤモンド単結晶の成長とその高品質化を行い、量子グレードのダイヤモンド結晶を合成することを目的とした。結晶品質の改善・高純度化・高い同位体濃縮度の達成は、主に成長条件の最適化と同位体濃縮度に優れた  $^{12}\text{C}$  メタンを用いることにより実施した。

ダイヤモンド合成において、高い炭素同位体比と高い化学純度を再現性良く得るため、ロードロックチェンバーを有する、NIMS 独自のダイヤモンド合成装置を開発した (図 3)。反応容器の真空ベース圧力は  $1 \times 10^{-6}$  Pa 以下と優れており、超高真空装置であることが分かった。この合成装置を用いることで、結晶内への不純物混入を抑制し、合成直後の試料からは NV センターの発光が観測されない、高純度・高品質なダイヤモンド結晶の合成が可能となった。

### 2.1.3 $^{12}\text{C}$ 99.998%濃縮多結晶 CVD ダイヤモンド\* [公開]

このダイヤモンド合成装置を用い、世界最高の $^{12}\text{C}$ 同位体比 (99.998%) を持つ CVD 多結晶ダイヤモンドを合成した。この多結晶は厚さが 300 ミクロン程度の自立膜である。残留窒素量は 4ppb (通常の EPR 装置を用いて rapid scan 法で測定) と少なく、グレイン (~30 $\mu\text{m}$  の微結晶) が選択配向していることが分かった (図 4)。この試料についてグレイン内に観測される NV センター (成長時導入欠陥の native-NV) の電子スピンのコヒーレンス時間を評価したところ、約 2 ms と非常に長い値であった。単一欠陥の ODMR スペクトルはゼロ磁場でも  $M_S=0 \leftrightarrow M_S=+1$  遷移,  $M_S=0 \leftrightarrow M_S=-1$  遷移の分裂 (~20 MHz) を示すとともに、2 本のシグナルの中心位置もシフト (~11 MHz) し、局所的なストレインの存在が示唆された。

高圧高温合成用の固体原料の合成に関しても、本 CVD 装置を用いることにより供給を行った。その際、メタンからダイヤモンドへの炭素原料変換率  $\eta$  を高めるように、合成条件を大幅に見直した。

ダイヤモンド CVD 合成では 0.1% 程度と小さい。そのため、高額な同位体濃縮メタンガスを用いたダイヤモンド合成では、メタンガス消費量が結晶合成に関わるランニングコストの大部分を占める事になる。つまり、同位体濃縮ダイヤモンド結晶を厚膜化する際には、 $\eta$  を向上させることが技術的に重要となる。そこで、本プロジェクト期間中に、炭素原料変換率  $\eta$  を大幅に向上させる新しい合成技術を提案した。この合成条件は、原料ガスの供給方法が従来法と大きく異なっている。まず、供給ガスのメタン濃度が反応槽内よりも高くなるように制御し、またこれに伴い、供給ガスの全流量を従来条件の 10 分の 1 以下にした。この手法を用いることで、 $\eta$  は最高で 80% と非常に大きな値となった。



Fig.3 本プロジェクトで用いたマイクロ波プラズマ CVD 装置

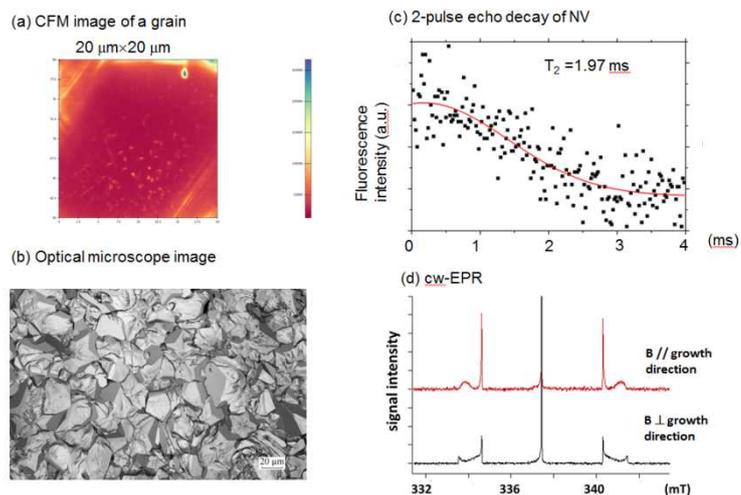


Fig.4 多結晶ダイヤモンドの物性評価

\* K.D. Jahnke, B. Naydenov, T. Teraji, S. Koizumi, T. Umeda, J. Isoya, and F. Jelezko, "Long coherence time of spin qubits in  $^{12}\text{C}$  enriched polycrystalline chemical vapor deposition diamond", *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 012405 (2012).

T. Teraji, T. Taniguchi, S. Koizumi, K. Watanabe, M. Liao, Y. Koide, and J. Isoya, "Chemical Vapor Deposition of  $^{12}\text{C}$  Isotopically Enriched Polycrystalline Diamond", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 090104 (2012).

T. Teraji, T. Taniguchi, S. Koizumi, Y. Koide, and J. Isoya, "Effective use of source gas for diamond growth with isotopic enrichment", *Appl. Phys. Exp.* **6**, 055601 (2013).

## 2.4 $^{12}\text{C}$ 濃縮 HPHT 結晶(NIMS)とチャープ・パルスを用いたラムゼー・フリンジ法による広帯域・高分解能スペクトルの取得 (ドルトムント工科大学との共同研究) \***[公開]**

周波数が大きく異なるスピンのコヒーレンス生成には、単一マイクロ波周波数のパルスでは広帯域励起のために高出力を必要とする。パルス印加中に瞬時周波数を線形に変化させるチャープ・パルスを用いることで、低出力でも広帯域励起が可能になる。

本研究ではチャープ・パルスとラムゼー・フリンジ法を組み合わせた時間領域測定をフーリエ変換することにより、単一 NV センターの広帯域・高分解能の周波数領域スペクトルが取得できることを示した。この方法は NV センターの温度センサーへの応用に役立つと期待される。

$^{12}\text{C}$  濃縮 99.999%メタンから合成した  $^{12}\text{C}$  濃縮 CVD 多結晶自立膜を固体炭素源として、温度差法 (5:5 GPa、1400 °C、Co-Ti-Cu 合金溶媒) で  $^{12}\text{C}$  濃縮 HPHT 単結晶 (SIMS 測定で  $^{12}\text{C}$ 99.995%) を合成した。図 2 に電子線照射で作成した NV センターの共焦点顕微鏡マップ (XY-scan) を示した。この試料の単一 NV センターは、時間領域で自由誘導減衰 (FID) の時定数 ( $T_2^*$ ) が  $T_2^* > 200\mu\text{s}$  (ラムゼー・フリンジ法で測定) と長いことから、非常に高いスペクトル分解能が期待できる。この単一 NV センターを用いて、以下のようにチャープ・パルスの有用性を実証した。チャープ・パルスとしては、パルス幅 120 ns 内で、瞬時周波数を 2.770 GHz から 3.020 GHz まで線形に変化させたものを用い、ラムゼー・フリンジは 2ns ステップ (Nyquist 周波数 250 MHz) で記録 (積算回数  $2 \times 10^5$ ) した。フーリエ変換により得られた周波数スペクトルを図 3 に示した。

以下のように、チャープ・パルスとラムゼー・フリンジ法を組み合わせることにより、広帯域・高分解能の周波数領域スペクトルが取得できることが実証された。

1. ラムゼー・フリンジ測定において励起帯域幅を 1 桁増やすことが可能になった。ラビ周波数が  $\sim 11\text{MHz}$  であるのに対して、 $M_S=0 \leftrightarrow M_S=+1$  遷移、 $M_S=0 \leftrightarrow M_S=-1$  遷移とのゼーマン分裂が 146 MHz (磁場による分裂) のスペクトルが得られた。
2. 広い周波数領域を周波数掃引によって測定する cw-ODMR に比べて、分解能を 1 桁あげることができた (シグナル検出時にレーザー、マイクロ波を用いないので、パワー・ブロードニングがない)。
3. 1 量子遷移 ( $M_S=0 \leftrightarrow M_S=+1$ ,  $M_S=0 \leftrightarrow M_S=-1$ ) はレファレンス周波数 ( $\omega_0/2\pi$ ) に応じてシフトするが、2 量子遷移 ( $M_S=-1 \leftrightarrow M_S=+1$ ) はシフトしないことから、1 量子遷移と 2 量子遷移を識別できる。

なお、1 量子遷移と 2 量子遷移とは、ラムゼー・フリンジ測定の第 1 のパルスと第 2 のパルスとの位相差に対する位相の違いからも識別できる。



図 1  $^{12}\text{C}$  99.995%濃縮 HPHT 結晶

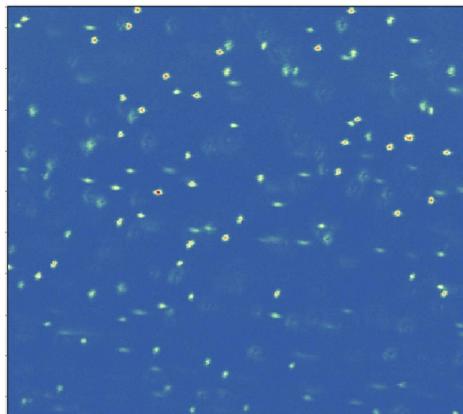


図 2 電子線照射で作成した NV センターの共焦点顕微鏡マップ、XY-scan ( $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ )

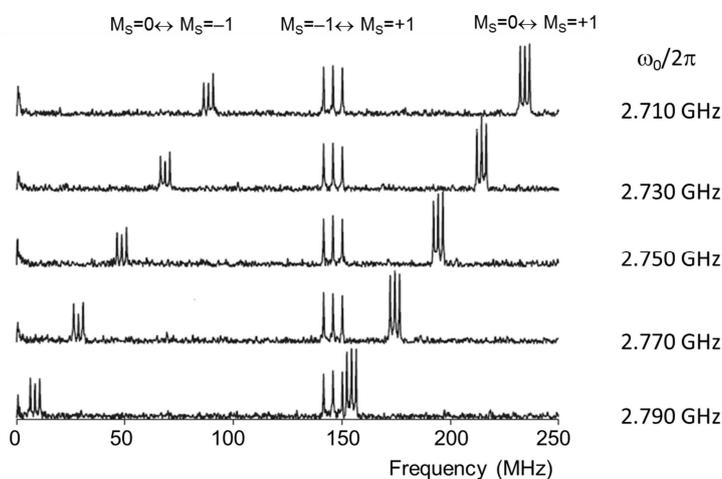


図 3 チャープ・パルスを用いたラムゼー・フリンジ法の時間領域スペクトルをフーリエ変換して得られた周波数領域スペクトル。

この測定ではラムゼー・フリンジの取り込み時間を  $5\mu\text{s}$  にしたことが分解能を決めている。 $T_2^* > 200\mu\text{s}$  なので、取り込み時間を長くして分解能を上げる余地がある。

## 用語解説

### チャープ・パルス (Chirped pulse)

チャープは小鳥のさえずり（鳴き声の音程が変化）からきており、周波数が時間的に変化することを示している。チャープ・パルスは瞬間周波数が直線的に大きく変化するパルスのことである。チャープ・パルスの励起帯域幅はパルス幅の逆数よりはるかに大きくなる。

\* I. Niemeyer, J. H Shim, J. Zhang, D. Suter, T. Taniguchi, T. Teraji, H. Abe, S. Onoda, T. Yamamoto, T. Ohshima, J. Isoya, and F. Jelezko, "Broadband Excitation by Chirped Pulses: Application to Single Electron Spins in Diamond", *New Journal of Physics*, **15**, 033027 (2013).

## 2.6 単一イオン検出技術の開発\* [公開]

JAEA では、窒素イオンを1個ずつダイヤモンドに注入し、熱処理を施すことで、NV センターを作製する技術を開発してきた。単一イオンを照射するための照射精度を向上させるためには、単一イオンを検出する技術が必要不可欠である。単一イオンを検出するための手法に、IPEM (Ion Photon Emission Microscopy) と呼ばれる測定システムが提案されている。IPEM では、発光体にイオンが入射したときに発する微弱な蛍光をミラー、顕微鏡、イメージインテンシファイアから成る光学系を通じて CCD カメラで検出する。IPEM の実現のためには、強い蛍光を発する発光体が必要である。本研究では、NV センターの高い発光効率を利用し、ダイヤモンドそのものが単一イオン検出のための発光体に利用できるかどうかの検討を行った。

はじめに、NV センターを含まないダイヤモンドとして、Element six 社製の単結晶ダイヤモンド (Ib および IIa) に、単一の 56MeV 窒素イオンを照射した結果、双方とも図 1(a) に示すように、単一イオンを検出することができなかった。また、同位体濃縮した多結晶ダイヤモンド (注: 寺地さんが成長してくださった多結晶です) に対して同様の実験を行った結果、同様に、単一イオンを検出することができなかった。

次に、NV センターを含むダイヤモンドに、単一の 56MeV 窒素イオンを照射した結果、図 1(b) に示すように、単一イオンを発光により検出することに成功した。試料として窒素を多く含む Ib 基板に対して、室温で 2MeV の電子線を照射し、その後 1000°C で 2 時間の熱処理を施すことで、NV センターを多量に含むダイヤモンドを作成した。フォトルミネッセンス測定により、NV センターが含まれていることを確認した。以上のことから、NV センターを高濃度に含むダイヤモンドを発光体として利用することで、高い位置分解能（発光スポットの広がり小さい）で、単一イオンを検出することが可能であることが分かった。ダイヤモンドが単一イオン検出の発光体として機能するためには NV センターが必要不可欠であることが明らかとなった。

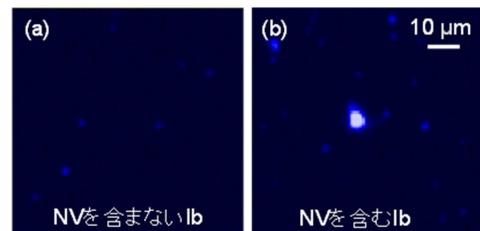


図1 NVセンターを含まない(a)、及び含む(b)ダイヤモンドに窒素イオンが入射したときに検出された発光

\*S. Onoda, T. Yamamoto, T. Ohshima, J. Isoya, T. Teraji and K. Watanabe, "Diamond utilized in the development of single ion detector with high spatial resolution", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **37**, 241 (2012)

Japanese Team 公開

Group 1 University of Tsukuba

Name	Organization, Division	Title	Specialty	Role in Project
Junichi Isoya	Faculty of Library, Information and Media Studies, University of Tsukuba	Senior Researcher (Ph.D)	Electron Paramagnetic Resonance, Diamond Defect Physics	Leder of Japanese Team, Leader of Characterization Group
Takahide Umeda	Division of Applied Physics, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba	Assoc. Prof. (Ph.D)	Semiconductor Physics, Electron Paramagnetic Resonance	Characterization by EPR
Hitoshi Sumiya	Inorganic Materials R&D Department, Advanced Materials R&D Laboratories, Sumitomo Electric Industries, LTD.	Senior Manager and Senior Specialist (Ph.D)	Diamond HPHT Synthesis and Characterization	HPHT Synthesis and Characterization
Takahiro Shinada	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)	Senior Officer (Ph.D)	Semiconductor Physics, Focused Beam Ion Implantation	Focused Beam Ion Implantation

Group 2 JAEA

Name	Organization, Division	Title	Specialty	Role in Project
Takeshi Ohshima	Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate	Group Leader (Ph. D)	Semiconductor Physics, Radiation Effects	Leader of Defect Engineering Group, Ion implantation
Shinobu Onoda	Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate	Researcher (Ph. D)	Semiconductor Physics, Radiation Effects	Ion implantation, Thermal Annealing, Characterization
Shin-ichiro Sato	Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate	Researcher (Ph. D)	Radiation Physics, Radiation Effects	Electron irradiation, Thermal Annealing
Hiroshi Abe	Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate	Researcher	Radiation Physics, Radiation Effects	Electron irradiation
Takashi Yamamoto	Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate	Pos-doc Researcher (Ph. D)	Semiconductor Physics, Radiation Effects	Ion implantation, Thermal annealing, Characterization

Group 3 NIMS

Name	Organization, Division	Title	Specialty	Role in Project
Takashi	Materials Processing Unit,	Group	Material	HPHT diamond

Taniguchi	National Institute for Materials Science	Leader (Ph. D)	Science, HPHT synthesis	synthesis
Tokuyuki Teraji	Optical and Electronic Materials Unit, National Institute for Materials Science	Senior Researcher (Ph. D)	Material Science, Diamond thin film growth	CVD, Intrinsic diamond growth
Satoshi Koizumi	Optical and Electronic Materials Unit, National Institute for Materials Science	Principle Researcher (Ph. D)	Material Science, Diamond thin film growth	CVD, n-type diamond growth
Kenji Watanabe	Optical and Electronic Materials Unit, National Institute for Materials Science	Principle Researcher (Ph. D)	Semiconductor Physics, Optical characterization	Luminescence characterization

## 2.2 German Team 公開

### Group 1 UULM-USTUTT

Name	Organization, Division	Title	Specialty	Role in Project
Fedor Jelezko	Uni Ulm	Prof.	Exp. physics	Group leader
Jörg Wrachtrup	Uni Stuttgart	Prof.	Exp. physics	Group leader
Martin Plenio	Uni Ulm	Prof.	Theor. physics	Group leader
Boris Naydenov	Uni Ulm	Dr.	Exp. physics	Group leader
Jianming Cai	Uni Ulm	Dr.	Theor. Physics	Scientist
Kay Jahnke	Uni Ulm	Dipl. Phys.	Exp. physics	Scientist
Philipp Neumann	Uni Stuttgart	Dr.	Exp. Physics	Scientist

### Group 2 TUD

Name	Organization, Division	Title	Specialty	Role in Project
Dieter Suter	TU Dortmund, Physics	Prof.	Exp. physics	Group leader
Jeong Hyun Shim	TU Dortmund, Physics	Dr.	Exp. physics	Scientist
Ingo Niemeyer	TU Dortmund, Physics	Dipl. Phys.	Exp. physics	Scientist

### Group 3 TUM

Name	Organization, Division	Title	Specialty	Role in Project
Steffen J. Glaser	TU Munich	Prof.	Exp. physics	Group leader
Thomas Schulte-Hergrüggen	TU Munich	Dr.	Theo. Phys.	Group leader
Robert Zeier	TU Munich	Dipl. Phys.	Computer Science	Scientist
Ville Bergholm	On leave to ISI Torino		Theo. Phys.	Scientist

### 3 Project Deliverables of Japanese side

#### 3.1 Publications 公開

##### The number of Japanese side publications in FY 2012

The number of coauthored publication in FY2012	4 publications
The number of Japanese publication in FY2012	5 publications

##### 3.1.1 Coauthored Jointly by Japanese and German Teams

- (1) H. Fedder, N. Zhao, J. Honert, B. Schmid, M. Klas, J. Isoya, M. Markham, D. Twitchen, F. Jelezko, R. Liu, and J. Wrachtrup, "Sensing single remote nuclear spins", *Nature Nanotechnology*, 10.1038/NNANO.2012.152 (2012).
- (2) K.D. Jahnke, B. Naydenov, T. Teraji, S. Koizumi, T. Umeda, J. Isoya, and F. Jelezko, "Long coherence time of spin qubits in  $^{12}\text{C}$  enriched polycrystalline chemical vapor deposition diamond", *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 012405 (2012).
- (3) T. Yamamoto, S. Onoda, T. Ohshima, T. Umeda, K. Watanabe, T. Teraji, S. Koizumi, T. Taniguchi, L. McGuinness, B. Naydenov, F. Jelezko, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, M. L. Markham, D. J. Twitchen, and J. Isoya, "Extending spin coherence times of diamond qubits by high temperature annealing", submitted to *Phys. Rev. B Rapid Communication*.
- (4) I. Niemeyer, J. H Shim, J. Zhang, D. Suter, T. Taniguchi, T. Teraji, H. Abe, S. Onoda, T. Yamamoto, T. Ohshima, J. Isoya, and F. Jelezko, "Broadband Excitation by Chirped Pulses: Application to Single Electron Spins in Diamond", *New Journal of Physics*, **15**, 033027 (2013).
- (5) P. London, J. Scheuer, J.M. Cai, I. Schwarz, A. Retzker, M.B. Plenio, M. Katagiri, T. Teraji, S. Koizumi, J. Isoya, R. Fischer, L. P. McGuinness, B. Naydenov, and F. Jelezko, "Detecting and polarizing nuclear spins with double resonance on a single electron spin", submitted to *Phys. Rev. Lett.* (arXiv:1304.4709[quant-ph])
- (6) T. Yamamoto, S. Onoda, T. Ohshima, T. Umeda, K. Watanabe, T. Teraji, S. Koizumi, T. Taniguchi, L. McGuinness, B. Naydenov, F. Jelezko, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, M. L. Markham, D. J. Twitchen, and J. Isoya, "High-Yield Fabrication of Negatively-Charged Nitrogen-Vacancy Centers with Long Coherence Time by Nitrogen Implantation", to be submitted..
- (7) T. Yamamoto, S. Onoda, T. Ohshima, T. Umeda, K. Watanabe, T. Teraji, S. Koizumi, T. Taniguchi, L. McGuinness, B. Naydenov, F. Jelezko, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, M. L. Markham, D. J. Twitchen, and J. Isoya, "Magnetically coupled diamond spin qubits by molecular nitrogen implantation", submitted to *Phys. Rev. Lett.*

##### 3.1.2 Authored by Japanese Team Only

- (1) K. Kubo, C. Grezes, A. Drewes, T. Umeda, J. Isoya, H. Sumiya, N. Morishita, H. Abe, S. Onoda, T. Ohshima, V. Jacques, A. Dréau, J. -F. Roch, I. Diniz, A. Auffeves, D. Vion, D. Esteve, and P. Bertet, "Hybrid Quantum Circuit with a Superconducting Qubit Coupled to a Spin Ensemble", *Phys. Rev. Lett.* **107**, 220501 (2011).
- (2) T. Teraji, T. Taniguchi, S. Koizumi, K. Watanabe, M. Liao, Y. Koide, and J. Isoya, "Chemical Vapor Deposition of  $^{12}\text{C}$  Isotopically Enriched Polycrystalline Diamond", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 090104 (2012).
- (3) S. Onoda, T. Yamamoto, T. Ohshima, J. Isoya, T. Teraji and K. Watanabe, "Diamond utilized in the development of single ion detector with high spatial resolution", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **37**, 241 (2012).
- (4) Y. Kubo, I. Diniz, C. Grezes, T. Umeda, J. Isoya, H. Sumiya, T. Yamamoto, H. Abe, S. Onoda, T. Ohshima, V. Jacques, A. Dréau, J.-F. Roch, A. Auffeves, D. Vion, D. Esteve, and P. Bertet, "Electron spin resonance detected by a superconducting qubit", *Phys. Rev. B* **86**, 064514 (2012).
- (5) A. Fiori, F. Jomard, T. Teraji, S. Koizumi, J. Isoya, E. Gheeraert, and E. Bustarret, "Synchronized B and  $^{13}\text{C}$  Diamond Delta Structures for an Ultimate In-depth Chemical Characterization", *Appl. Phys. Exp.* **6**, 045801 (2013).
- (6) T. Teraji, T. Taniguchi, S. Koizumi, Y. Koide, and J. Isoya, "Effective use of source gas for diamond growth with isotopic enrichment", *Appl. Phys. Exp.* **6**, 055601 (2013).