

NV-センター同士の磁気双極子双極子相互作用強度の決定

真栄力、増山雄太、宮川仁、阿部浩之、石井秀弥、佐伯誠一、小野田忍、谷口尚、
大島武、寺地徳之

アブストラクト

ダイヤモンド中の負電荷NVセンター(NV⁻センター)が有する電子スピンは室温動作可能な固体量子系として期待される。特に、NV⁻センターを用いた弱磁場センシングが近年実証されている。弱磁場センシングの感度を向上させるために、NV⁻センターを増やすとともにNV⁻センターの T_2 を伸ばすことが要求される。本投稿では量子系の性能指数の一つであるスピンコヒーレンス時間 T_2 に着目した。これまでに、 T_2 を律速する常磁性欠陥として N_s^0 のみが実験実証されてきた。本研究で、我々はNV⁻濃度の増加とともに、NV⁻センター自身からの磁気双極子相互作用による T_2 の減少を観測した。この結果からNV⁻センター同士の磁気双極子双極子相互作用強度 D_{NV^-} を実験的に決定することに成功した。

1. はじめに

NVセンターを用いた弱磁場センシングを考える際に、磁気感度のショットノイズ磁気感度式は以下で与えられる¹⁾。

$$\eta \approx \frac{\hbar}{g\mu_B} \frac{1}{\sqrt{[NV^-]}\sqrt{T_2}} \quad (1)$$

式(1)にあるようにNV⁻センターのスピニコヒーレンス時間 T_2 はNV⁻センターが感ずる磁場をスピンの重ね合わせ状態の位相として保持する時間である。位相の時間に対する揺らぎが小さければ磁場の検出信号のSN比は増加する。つまり、 T_2 を長くすることが磁気感度向上につながる。NV⁻センター形成でよく用いられる電子線照射法において照射量を増やすことは式(1)のように $[NV^-]$ の増加につながり²⁾、磁気感度の向上が期待される一方で、この時に増加させるNV⁻センターがスピンをもつため、それ自身が常磁性欠陥となる。よって、磁気感度向上を狙って、NV⁻センター濃度を増やしたときに、 T_2 を低下させる磁気雑音源として、隣接するNV⁻センターからの磁気双極子相互作用を起源とする局所磁場も考慮する必要がある。また、NVセンターの電荷状態に着目すると、中性電荷状態NVセンター(NV⁰センター)は電子線照射照射量の増加とともに密度が増大することが報告されている³⁾。さらに、NV⁰センターもNV⁻センター同様磁性をもつため、 T_2 に影響を与えうることが考えられる。

2. デコヒーレンス源はどこまで明らかになっているか？

本解説では、NV⁻センターの T_2 を律速する様々な要因のうち常磁性欠陥からの磁気双極子双極子相互作用(Dipole-dipole interaction 以下、DDIと略)に着目する。図1の真ん中に示す、量子センサーを担うNV⁻センターのデコヒーレンス源となる常磁性欠陥の候補は

中性電荷状態の置換窒素 (N_s^0)、NV-センター、及び、 NV^0 センターである。 N_s^0 からのDDI強度である D^{**} は過去に多くの報告がなされている⁴⁾。一方で、 NV^0 センター、NV-センターそれぞれのDDI強度である D^{**} の報告はこれまでなかった。

ここで、常磁性欠陥からのDDIがどのように T_2 にデコヒーレンス効果をもたらすかを説明する。磁気双極子が作る局所磁場は距離の3乗に反比例するため、DDIエネルギーは二つの常磁性欠陥同士の距離の3乗に反比例する。この関係から、一般的に常磁性欠陥Xからの T_2 の緩和レート $1/T_2\{X\}$ はXの濃度[X]を用いて、以下の関係式で表現することができる⁴⁾。

$$\frac{1}{T_2\{X\}} = D_X \times [X] \quad (2)$$

[X]と $1/T_2\{X\}$ との間の比例係数 D_X はDDI強度と呼ぶもので、常磁性欠陥からのDDIを特徴付ける物性値となる。ダイヤモンド中に存在する N_s^0 の場合には、 $D_{N_s^0} = 6.25 \pm 0.47 \text{ ms}^{-1}\text{ppm}^{-1}$ が報告された⁵⁾。この先行報告では $[N_s^0]$ が $[NV]$ よりも十分大きい窒素ドープダイヤモンドサンプルが使用されており、これらの $[NV]$ はppb以下であった。我々が見据えるNV-センターの弱磁場計測応用では磁気感度を上げるために経験的に $[NV]$ でppmオーダーが必要であり^{3,4)}、弱磁場計測で使用されるダイヤモンド中において、DDIが報告された N_s^0 と同程度の濃度を持つNVセンターからのDDIによる T_2 の減少が懸念された。これまでの研究において、 N_s^0 以外のDDI強度は決定されておらず、図1にあるように、NVセンターを含めた複数の常磁性欠陥が存在している場合にNV-センターの T_2 がどの常磁性欠陥で律速されるかは自明ではない。特に、磁気感度を向上させる際に、 T_2 の律速要因になりうる NV^0 センター、NV-センターが与える T_2 へのデコヒーレンス効果を調べ

た。

3. NVセンターの形成法、荷電状態の制御

NVセンターの形成法と荷電状態の制御を紹介する。図2はNVセンター形成プロセスを記載した。図2(a)のように、高温高压合成 (High Pressure High Temperature; HPHT)法⁶⁾及び、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition (CVD)法⁷⁾によりNドーパダイヤモンドを合成した。この時、作製したサンプルのサイズはHPHT合成及び、CVD合成でそれぞれ $1.5 \times 1.5 \times 0.4\text{mm}^3$, $3 \times 3 \times 0.5\text{mm}^3$ となっている。NVセンターの高濃度形成にはNドーパダイヤモンド中に存在する N_s^0 を増やす必要がある。続いて、2MeVの電子線照射により格子間炭素及び空孔を形成する(図2(b))。その後1000°Cの真空アニールによって、電子線照射で形成した空孔を結晶中で拡散させ、 N_s^0 と結合させることによってNVセンターを形成する(図2(c))。我々はこれまでに平衡方程式に基づく、NVセンターの負電荷と中性電荷の割合を決定する演繹モデルを見いだした。この詳細な議論は筆者らのNVセンターの荷電状態を議論した報告を参照されたい³⁾。この中の議論において、我々はHPHT法とCVD法それぞれの合成条件で $[N_s^0]$ を制御し^{6,7)}、電子線照射量で $[NV^-]$ 、 $[NV^0]$ を制御した。具体的には初期 $[N_s^0]=1 - 50\text{ppm}$ 、 $[NV^0]+[NV^-]=0.1 - 4\text{ppm}$ となる複数の窒素ドーパダイヤモンドを作製した。尚、各常磁性欠陥の濃度定量はContinuous-Wave-Electron Paramagnetic Resonance法、Photoluminescence (PL) 測定により実施した。定量の詳細は筆者らの報告を参照されたい^{3,4)}。

4. スピンコヒーレンス時間 T_2 の評価

次に、合成したNドーパダイヤモンド中にppmオーダーで存在するNV-センターの T_2 を計測する実験系としてLong Rayleigh length Confocal Microscope (以下、LRCFM)を構築した⁸⁾。図3(a)にLRCFM法により得られた代表的なODMR信号形を示す。この時に、外部磁場方向とNV軸[111]が平行になるようにした。さらに、このNV-センターODMR周波数が2.8GHzとなるように外部磁場の大きさを設定した。この周波数はマイクロ波回路の共振周波数となっている。共振周波数にODMR周波数を合わせたあとに、図3(b)にあるようなハン・エコーマイクロ波シーケンス⁹⁾でマイクロ波をダイヤモンドサンプルに対して印加した。図3(c)にNV-センターのエコー信号強度 $S(\tau)$ とスピンの自由歳差運動時間 τ との関係を示した。ここでエコー信号はNV-センターからのPL信号であり、PL信号がNV-センターがもつスピンの重ね合わせの位相情報を有する。時間減衰するエコー信号強度に対して、 T_2 とストレッチファクター p を自由変数とする以下の指数減衰関数を仮定して、フィッティングにより T_2 を決定した。

$$S(\tau) = e^{(-\frac{\tau}{T_2})^p} \quad (3)$$

我々は前述したNVセンター濃度がppmオーダーのNドーパダイヤモンドサンプルを複数用い、ハン・エコー法による T_2 測定を実施した。

5. 窒素関連常磁性欠陥からのデコヒーレンス効果と D_{NV^-} の決定

図4(a)は縦軸にNV-センターの T_2 、横軸にNVセンター形成後に残留した中性電荷状態の置換窒素濃度 $[N_s^0]$ をプロットしたものである。橙色の実線はBauch⁵⁾らが報告した $[NV_T](=[NV^-]+[NV^0]) \ll [N_s^0]$ なるNドーパCVDダイヤモンドで観測した T_2 と $[N_s^0]$ との間の相関線である。特に赤点線のように、 $1 < [N_s^0] < 100$ では反比例であることが分かる。

また、カラースケールは形成したNVセンター濃度 $[NV_T]$ と $[N_s^0]$ との比である。図4(a)が示すように、本研究の本実験で得られたデータ点はBauchらが報告した反比例直線に概ね乗っていることが分かる。特に $[NV_T]/[N_s^0] \ll 1$ となるデータにおいて、その傾向が良く合っていることが分かる。このことは T_2 が N_s^0 からのDDIによって律速になっていることを示す。一方で、 $[NV_T]/[N_s^0] \sim 1$ となるデータ点は反比例直線から外れる傾向となる。この結果から T_2 が N_s^0 以外にNVセンターからのDDIにも律速されていることが示唆される。

次に我々は、 T_2 に対して $[NV^-]$ 、 $[NV^0]$ それぞれの関係を検討した。図5(a)は縦軸にNVセンターの T_2 、横軸に $[NV^-]$ をプロットしたものであり、図5(b)は縦軸にNVセンターの T_2 、横軸に $[NV^0]$ をプロットしたものである。それぞれのカラースケールは図4(a)と同様である。結果として $[NV^-]$ 、 $[NV^0]$ 共に T_2 に対して反比例的な関係を見ることができる。

ここまでの議論から、我々が用いたダイヤモンドサンプルにおいて、 N_s^0 、NVセンターからのDDIを介したデコヒーレンス効果をそれぞれ独立に観測することができた。ここで、 N_s^0 、NVセンターそれぞれがローレンチアン型のノイズスペクトラムを有していると仮定すると、 T_2 は以下の式で表現できる⁴⁾。

$$\frac{1}{T_2} = D_{N_s^0} \times [N_s^0] + D_{NV^-} \times [NV^-] + D_{N_s^0} \times [NV^0] + \frac{1}{C} \quad (4)$$

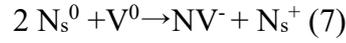
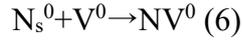
ここで、 $D_{N_s^0} = 6.25 \text{ ms}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ とした。また、 C はシングルNVセンターの T_2 であり、 C として $694 \text{ } \mu\text{s}$ ⁵⁾を採用した。 T_2 の表式からNVセンターからのデコヒーレンスの寄与の度合い、つまり、NVセンターのDDI強度 D_{NV^-} を決定するために式(4)を以下のように変形した。

$$\frac{1}{T_2\{NV^-\}} = D_{NV^-} \times [NV^-] = \frac{1}{T_2} - \left\{ D_{N_s^0}([N_s^0] + [NV^0]) + \frac{1}{C} \right\}. \quad (5)$$

全ての常磁性欠陥からのデコヒーレンス効果を反映した T_2 から N_s^0 、 NV^0 センターからの成分を差し引いた $1/T_2\{NV^-\}$ と $[NV^-]$ の比例係数から D_{NV^-} が得られる。明確な差分を見るために、 $[NV^-]/[N_s^0] > 0.3$ となるダイヤモンドサンプルを用いて解析した。結果として図6のように明瞭な $1/T_2\{NV^-\}$ と $[NV^-]$ との間の比例関係を見いだした。この実験結果から $D_{NV^-} = 11.2 \pm 1.5 \text{ ms}^{-1}\text{ppm}^{-1}$ が得られた。これは報告のある N_s^0 のDDI強度に対して 1.8 ± 0.2 倍となった。この比率はAbragamらによる理論から見積もられる値1.6と同程度である¹⁰⁾。この理論では、常磁性欠陥がもつスピン同士の相互作用がDDIであるモデルを用いていることから、DDI強度がスピン数で決まることを本実験結果は示していることになる。

6. NV^- センター濃度の増大による T_2 への影響

NV^- センターのDDI強度が N_s^0 のそれよりも2倍程度の値であったことから、 NV^- センター自身からうけるデコヒーレンス効果は N_s^0 のそれよりも大きいことが明らかになった。つまり、磁気感度向上をねらって NV^- センターの個数を増やすことは、 NV^- センターからのデコヒーレンス効果による T_2 の減少が懸念され、磁気感度をむしろ下げる方向になることが考えられる。ここで、電子線照射+アニールにより、 NV^- センターが増えたことによる緩和レート変化 $\Delta \frac{1}{T_2}$ を考える。 NV^- センター密度増加による緩和レート変化に加えて、 NV^0 センター密度増加による緩和レート変化も考慮に入れる必要がある。したがって、電子線照射+アニール時における NV^0 センターと NV^- センター形成の反応式を以下に示す³⁾。



式(6)はNV⁰センターの形成を示す。この時に、一つのNV⁰センターを形成するときに、一つのN_s⁰が減少することが分かる。ここで、形成されたNV⁰センターの濃度をΔ[NV⁰], NV⁰センター形成に使われた置換窒素をΔ[N_s⁰]_{NV⁰}と定義すると、式(6)から得られるΔ[NV⁰]とΔ[N_s⁰]_{NV⁰}との関係は以下のようなになる。

$$\Delta[N_s^0]_{NV^0} = \Delta[NV^0] \quad (8)$$

ここで、NV⁰センター形成による緩和レート変化 $\Delta \frac{1}{T_2} \{NV^0 \text{ formation}\}$ を考える。N_s⁰とNV⁰センターは同じスピン数S=1/2と同程度の磁気回転比g~2.003を持つことから、それぞれのDDI強度は以下の関係で記述できる⁴⁾。

$$D_{NV^0} \sim D_{N_s^0} \quad (9)$$

式(8)と式(9)を用いて、 $\Delta \frac{1}{T_2} \{NV^0 \text{ formation}\}$ は以下のように記述できる。

$$\Delta \frac{1}{T_2} \{NV^0 \text{ formation}\} = (D_{NV^0} \times \Delta[NV^0] - D_{N_s^0} \times \Delta[N_s^0]_{NV^0}) \sim 0 \quad (10)$$

この関係は、NV⁰センター形成の際の緩和レートの増加分が同時に減少するN_s⁰由来の緩和レートの減少分と同程度であることを示す。続いて、式(7)はNV⁻センターの形成を示す。NV⁻センターの場合には、一つのNV⁻センターを形成するときに、二つのN_s⁰が減少することが分かる。一つのN_s⁰がNV⁰センターの形成に使われ、もう一つのN_s⁰がNV⁰センターに電荷を渡すことでNV⁻センター形成される。この時、電荷を渡したN_s⁰はN_s⁺に荷電状態変化する。ここで、形成されたNV⁻センター及び、N_s⁺の濃度をそれぞれ

$\Delta[NV^-], \Delta[N_s^+]$ と定義し、NV-センター形成に使われた置換窒素を $\Delta[N_s^0]_{NV^-}$ と定義する。

式(7)から得られる $\Delta[NV^0]$ と $\Delta[N_s^0]_{NV^0}$ との関係は以下のようなになる。

$$\frac{1}{2} \times \Delta[N_s^0]_{NV^-} = \Delta[NV^-] = \Delta[N_s^+] \quad (11)$$

また、5章で示したように N_s^0 のDDI強度 $D_{N_s^0}$ とNV-センターのDDI強度 D_{NV^-} との関係は、DDI強度がスピンの数に比例することから以下で近似できる。

$$D_{NV^-} \sim 2 \times D_{N_s^0} \quad (12)$$

式(11)と式(12)を用いて、 $\Delta \frac{1}{T_2} \{NV^- \text{ formation}\}$ は以下で近似される。

$$\Delta \frac{1}{T_2} \{NV^- \text{ formation}\} = D_{N_s^+} \times \Delta[N_s^+] + (D_{NV^-} \times \Delta[NV^-] - D_{N_s^0} \times \Delta[N_s^0]_{NV^-}) \sim 0 \quad (13)$$

ここで、 N_s^+ は磁性をもたない欠陥なので、 $D_{N_s^+} = 0$ となる。NV⁰センター形成による緩和レート変化と同様に、式(13)はNV-センター形成の際の緩和レートの増加分と同時に減少する N_s^0 由来の緩和レートの減少分が同程度であることを示す。

デルタ1/T2が0となる。

ここまでの説明からNV⁰センター及び、NV-センター形成による緩和レート変化は0に等しいことが分かった。この結果から、電子線照射+アニール前の N_s^0 濃度を $[N_s^0]_{\text{initial}}$ とすると、以下の T_2 の近似式が得られる。

$$\frac{1}{T_2} \sim D_{N_s^0} \times [N_s^0]_{\text{initial}} + \frac{1}{C} \quad (14)$$

この表式からNドープダイヤモンドの電子線照射前の $[N_s^0]_{\text{initial}}$ が近似的に T_2 を決定する

ことがわかる。図8はCVDダイヤモンドサンプルに対して電子線照射量を累積させたときのダイヤモンド中の常磁性欠陥の濃度の変化とそれぞれの照射量の T_2 を示す。この図からわかるように電子線照射量の累積にともない、 $[NV^0]$ 及び $[NV^-]$ が増加したとき、式(3)を用いたフィッティングの誤差範囲内で T_2 は同程度の値が得られている。また、これらの値は、式(14)とCVDサンプルの $[N_s^0]_{\text{initial}}=5.2 \text{ ppm}$ から得られる $T_2=29.5 \text{ }\mu\text{s}$ と同程度の値となっている。これらの結果は T_2 の近似式(9)を支持するものとなっている。以上から、電子線照射+アニールによりNVセンターのみが形成される範囲内で、NV-センター濃度の増加は式(1)に示す磁気感度向上につながることを期待できる。

NV-センターのDDI強度の決定はこのようにセンシングの理論感度の予測をアシストし、常磁性欠陥の濃度に関するデバイス設計指針を与える重要な物性値である。

7. まとめと今後の展望

NV-センターのスピンコヒーレンス時間を律速するデコヒーレンス源を探索するために、高濃度NV-センターサンプルを用意した。そのために、窒素ドーピング濃度制御及び、電子線照射量によって N_s^0 、NV-センター、 NV^0 センターの濃度を制御した。結果として、 $[NV^-]$ の増加とともに、NV-センター自身からのDDIによる T_2 の減少を観測した。この結果からNV-センター同士の磁気双極子相互作用強度 D_{NV^-} を実験的に決定することに成功した。

今回着目したセンシング磁場保持時間に対応する T_2 は、高周波なAC磁場に対する感度を決定する因子となっている。より低周波なDC磁場に対する感度を上げるためには、

DC雑音の影響をうける T_2^* を延伸させる必要がある。その場合には、常磁性欠陥以外のデコヒーレンス源（例えば、ダイヤモンド中の歪み空間分布や印加磁場起因の磁場傾斜空間分布）を低減する必要がある。今後はこのようなDC雑音を低減するダイヤモンド合成の最適化、ODMR測定環境の最適化に注力し、長い T_2^* の実現を目指していきたい。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省 Q-LEAP (JPMXS0118068379, JPMXS0118067395)、科学技術振興機構 CREST (JPMJCR1773)、JST ムーンショット型研究開発事業 (JPMJMS2062)、総務省グローバル量子暗号通信網構築のための研究開発 (JP MI00316)、及び日本学術振興会科学研究費補助金 (20H02187, 20H05661) の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) J. F. Barry, J. M. Schloss, E. Bauch, M. J. Turner, C. A. Hart, L. M. Pham, and R. L. Walsworth, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 015004 (2020).
- 2) Y. Mindarava, F. Jelezko, *Carbon* **170**, 182-190 (2020).
- 3) C. Shinei, M. Miyakawa, S. Ishii, S. Saiki, S. Onoda, T. Taniguchi, T. Ohshima, and T. Teraji, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 254001 (2021).
- 4) C. Shinei, Y. Masuyama, M. Miyakawa, H. Abe, S. Ishii, S. Saiki, S. Onoda, T. Taniguchi, T. Ohshima, and T. Teraji, *J. Appl. Phys.* **132**, 214402 (2022).
- 5) E. Bauch, S. Singh, J. Lee, C. A. Hart, J. M. Schloss, M. J. Turner, J. F. Barry, L. M. Pham, N. Bar-Gill, S. F. Yelin, and R. L. Walsworth, *Phy. Rev. B* **102**, 134210 (2020).
- 6) M. Miyakawa, C. Shinei, and T. Taniguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 045507 (2022).
- 7) T. Teraji and C. Shinei, *J. Appl. Phys.* **133**, 165101 (2023).
- 8) Y. Masuyama, C. Shinei, S. Ishii, H. Abe, T. Taniguchi, T. Teraji and T. Ohshima, arXiv: 2301.12441(2023).
- 9) E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- 10) A. Abragam, 1983b, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford), Chap.

3.

¹¹⁾ S. Ishii, S. Saiki, S. Onoda, Y. Masuyama, H. Abe, and T. Ohshima, *Quantum Beam Sci.* **6**, 2 (2022).

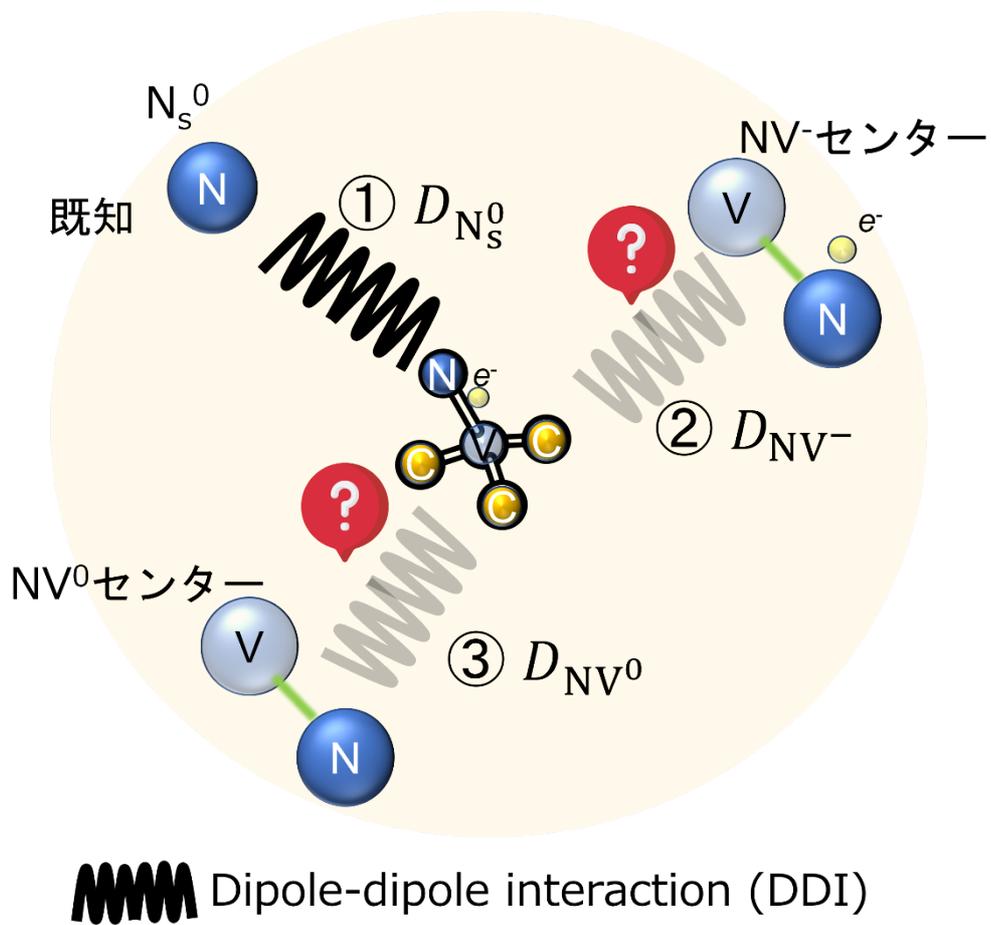


図1 これまで明らかになっているデコヒーレンス源:①中性電荷置換窒素 N_s^0 、明らかになってないデコヒーレンス源:②NV⁻センター、③NV⁰センター。

NV センターの形成法

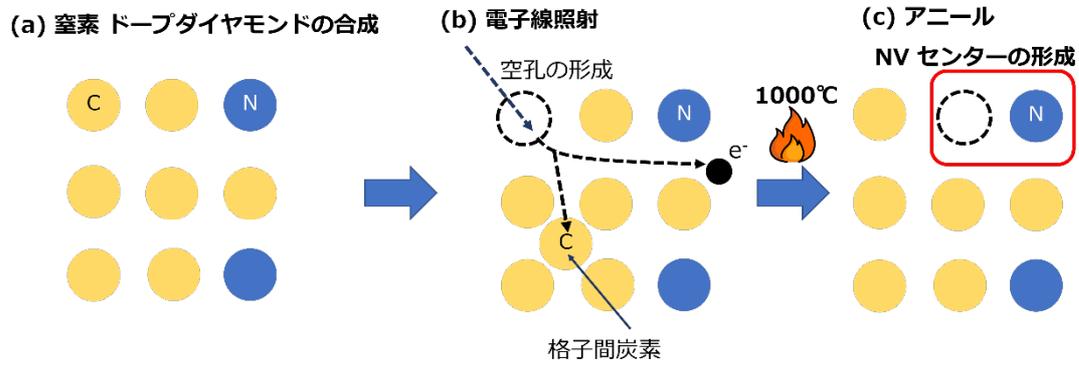


図2 NVセンターの形成法 (a) 窒素ドープダイヤモンドの合成。(b) 電子線照射による空孔の形成。(c) 1000°C真空アニールによる空孔の拡散。

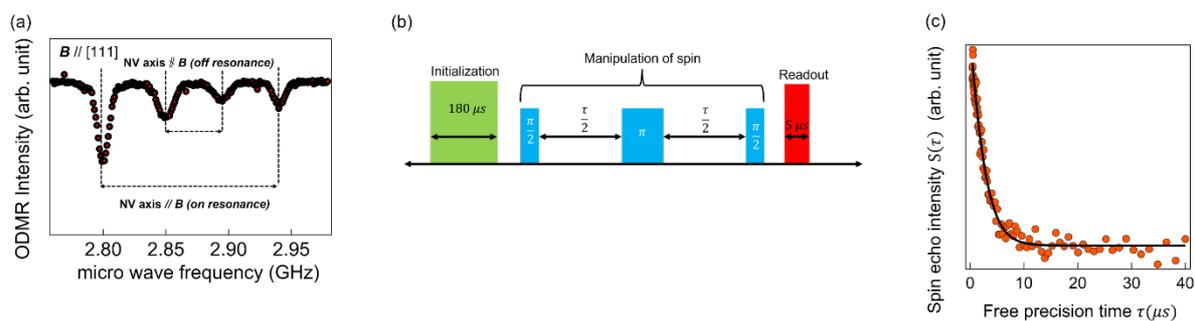


図3 NV-センターのスピコヒーレンス時間 T_2 の測定手法。(a) LRCFMにより測定した光学検出磁気共鳴(ODMR)スペクトラム。(b) ハンエコーパルスシーケンス。スピンの自由歳差運動時間 τ を設定し、スピコヒーレンス状態の緩和過程を観測できる。(c) 自由歳差運動時間 τ とエコー強度 $S(\tau)$ との関係。この関係に対して T_2 を自由変数とする $S(\tau) = e^{(-\frac{\tau}{T_2})^p}$ をフィッティング関数として適用して、 T_2 を評価する。

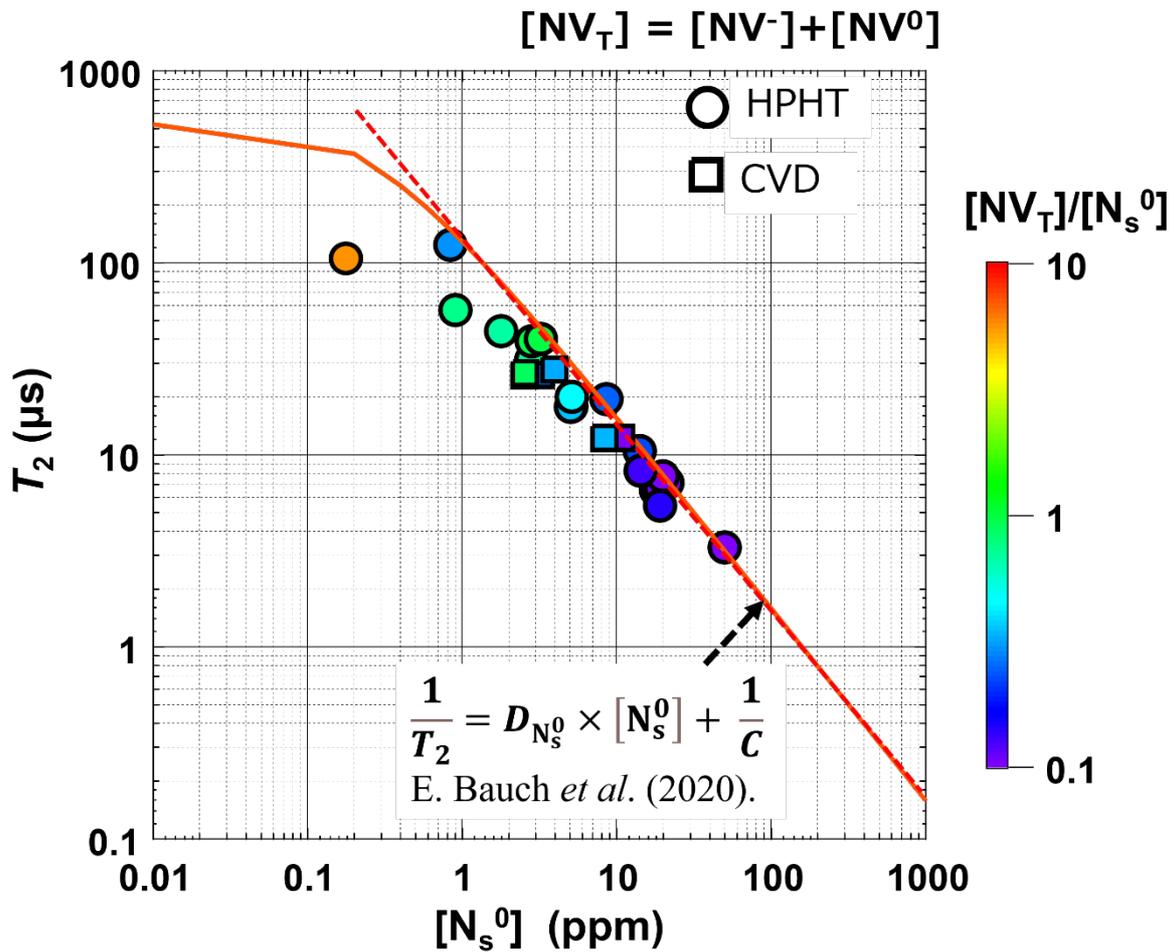


図4 NV-センターの T_2 と $[N_s^0]$ の関係。○はHPHTサンプル、□はCVDサンプルを示す。橙色の実線はBauch⁵⁾らが報告したNV-センターの T_2 が100% N_s^0 律速した時の T_2 と $[N_s^0]$ の反比例直線である。カラーは測定サンプルの形成したNVセンター濃度と電子線照射+アニール処理後の N_s^0 濃度との比を示し、カラースケールを右に示す。

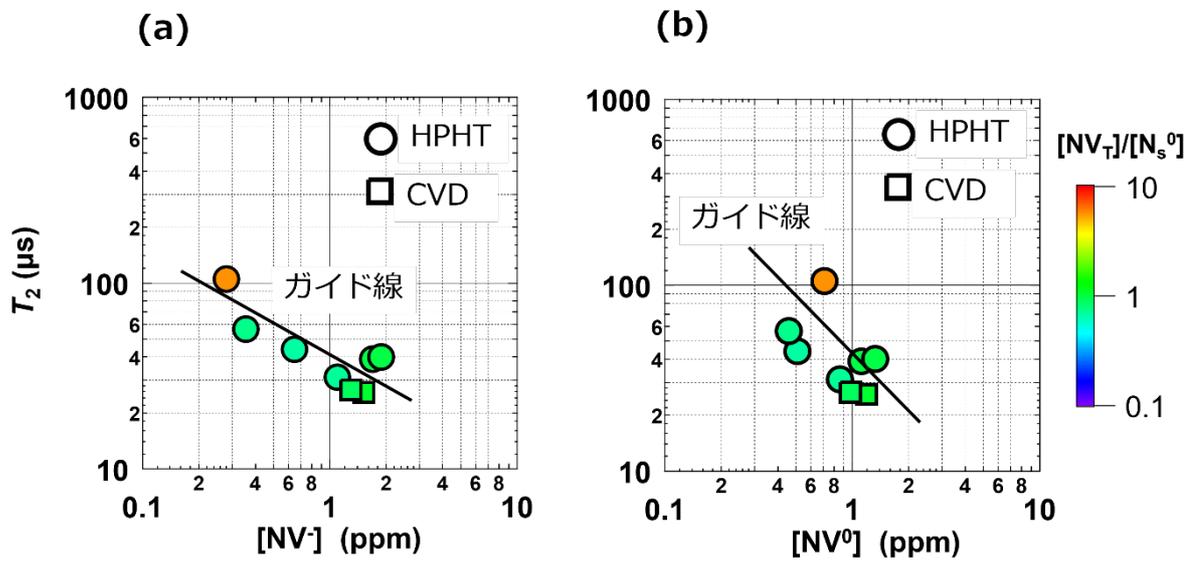


図5 (a) NV-センターの T_2 と $[\text{NV}^-]$ の関係。データの記号とカラースケールは図4と同じ。

(b) NV-センターの T_2 と $[\text{NV}^0]$ の関係。データの記号とカラースケールは図4と同じ。

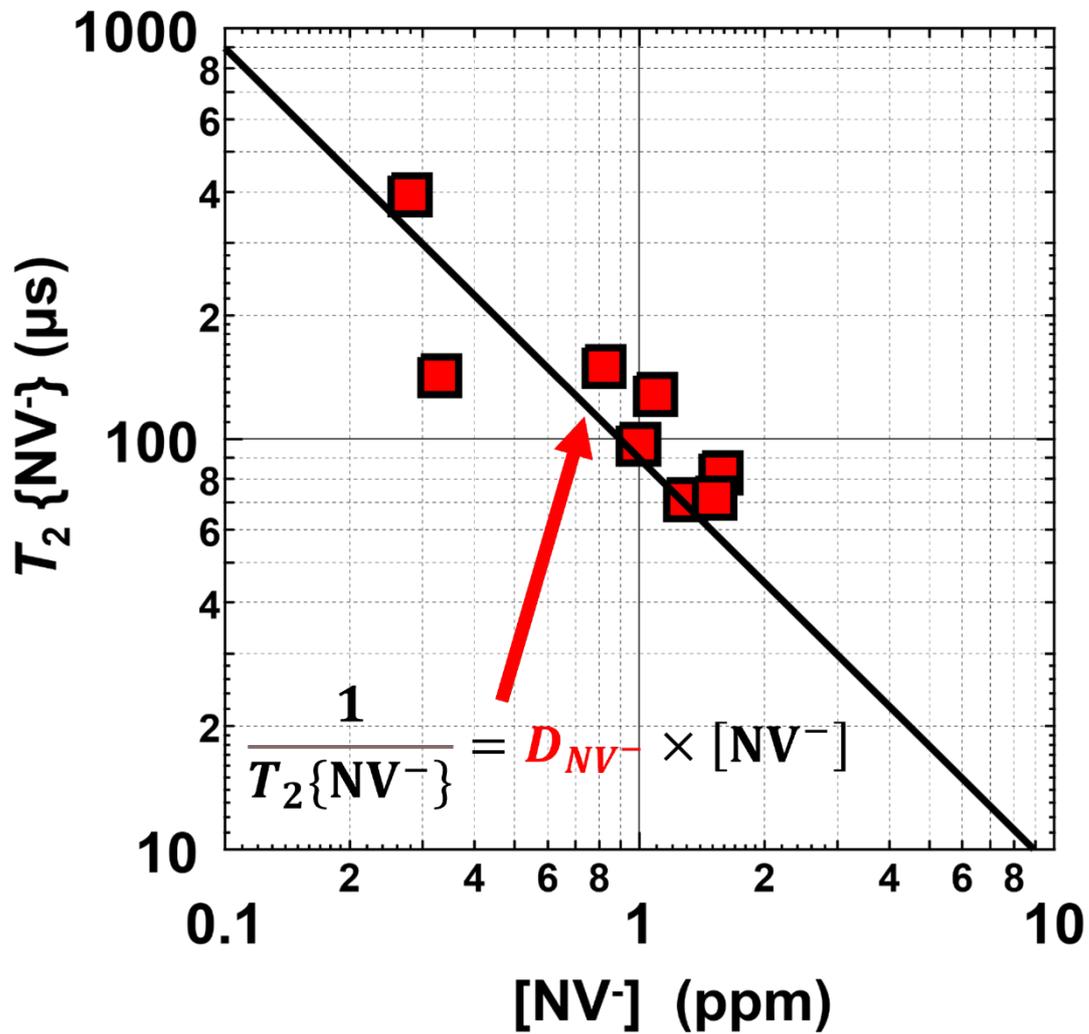


図6 NV^- センターの T_2 を構成するデコヒーレンス成分の内、 NV^- センター成分 $T_2\{\text{NV}^-\}$ と $[\text{NV}^-]$ の関係。黒実線は取得したデータ点に対して反比例関数 $\frac{1}{T_2\{\text{NV}^-\}} = D_{\text{NV}^-} \times [\text{NV}^-]$ を用いてフィッティングした結果。フィッティング変数として、 $D_{\text{NV}^-} = 11.2 \pm 1.5 \text{ ms}^{-1}\text{ppm}^{-1}$ を得た。

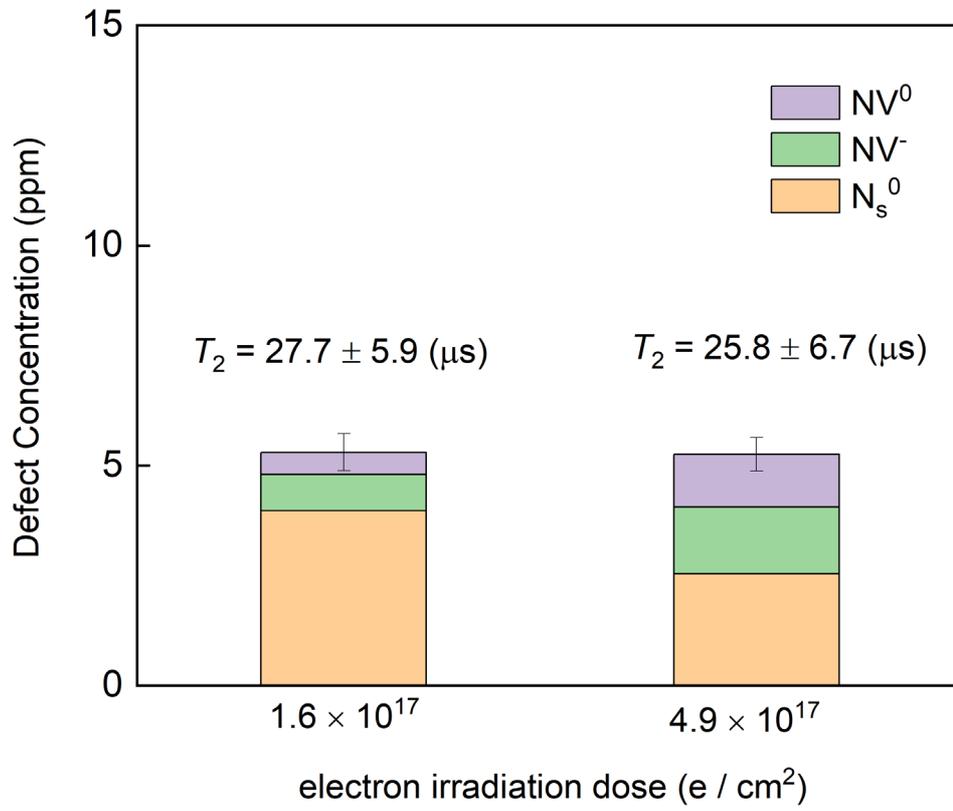


図7 電子線照射量の累積による各常磁性欠陥濃度と T_2 の変化