

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成29年度研究進捗評価用〕

平成26年度採択分  
平成29年3月25日現在

ダイヤモンド表面キャリアによる電子スピン制御と  
その生体分子核スピン観測への応用

Electron Spin Control of Diamond by Surface Carrier and  
its Application to Nuclear Spin Detection of Bio-Molecules

課題番号：26220903

川原田 洋 (KAWARADA HIROSHI)

早稲田大学・理工学術院・先進理工学研究科・教授



研究の概要

NV<sup>-</sup>を表面近傍で安定形成する表面処理技術や表面デバイス技術を開発した。特にラビ振動コントラストを利用したNV<sup>-</sup>の安定性評価法と窒化表面でのNV<sup>-</sup>の安定化という新しい方法を見出した。窒化表面のNH<sub>2</sub>基により生体分子を直接共有結合固定した際の浅いNV<sup>-</sup>の安定化を達成した。コヒーレンス時間T<sub>2</sub>のさらなる上昇により、ダイヤモンド表面の核酸の局所NMR観測を実施する。

研究分野：工学、電気電子工学

キーワード：電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド中の窒素と空孔により形成されるNVセンターの電子スピンと、他の電子スピンや核スピンの相互作用の応用として、量子コンピューター用量子ビット、局所NMR検出等の研究が世界的に非常に盛んである。この理由は、負に帯電したNVセンター(NV<sup>-</sup>)の2個の電子スピンの、磁場なしの室温でスピン偏極し、そのスピン共鳴が単一光子源としてのNV<sup>-</sup>の強い赤色蛍光(638nm)にて高感度検出できるからである。既にダイヤモンド中の<sup>13</sup>Cや表面上の<sup>1</sup>HのNMR観測がドイツ、米国から報告されており、緊急性が高いテーマである。

2. 研究の目的

NV<sup>-</sup>を出来るだけ表面近傍で安定形成し、しかもコヒーレンス時間を長くすることでダイヤモンド表面に固定した短いDNA、RNA、ATPのリン酸の<sup>31</sup>P核スピンのNV<sup>-</sup>の電子スピンの与える双極子-双極子相互作用をNMR信号として検出する。

3. 研究の方法

1.表面近傍でも長いコヒーレンス時間をもつNVセンター：<sup>12</sup>C濃縮超高純度ダイヤモンドの表面の対電子の消滅と不要な電子スピンを発生する表面近傍のバルク欠陥の対電子を水素で、表面の対電子を他の原子でそれぞれ終端することで消滅させる。これにより表面近傍5nm以内でもコヒーレンス時間が長いNV<sup>-</sup>を形成する。

2. NV<sup>-</sup>を電荷状態の安定化するためのダイヤモンド表面の形成：正の電子親和力( $\chi =$

+1.5-2.0 eV)をもつ窒素終端あるいは酸素終端をダイヤモンド表面に形成し、NVセンターの電子を安定化させ、センターを100%NV<sup>-</sup>にする。

3. ダイヤモンド表面に電界効果トランジスタ(FET)の形成：浅いNVセンターの領域に表面チャネル型のFETを形成し、オフ状態の高電界下で空乏層を伸長させることで、電的にNV<sup>-</sup>の安定領域を制御する。

4. ダイヤモンド中のリン原子(<sup>31</sup>P)および表面に固定した<sup>31</sup>Pを含む生体分子のNMR信号の観測：ダイヤモンド中の4面体配位した<sup>31</sup>P、固定したアデノシン三リン酸(ATP)または核酸(DNAまたはRNA)の<sup>31</sup>Pの核スピンのNMR周波数を検出、さらにその位置を検出する。NV<sup>-</sup>の電子スピンをM<sub>S</sub>=0とM<sub>S</sub>=-1の状態量子コヒーレンス状態にしておき、ターゲット原子の核スピンのラビ振動もたらす電子スピンのコヒーレンス状態の位相変化を観測するのが、NVセンター利用した局所核磁気共鳴の原理である。

4. これまでの成果

1) NV<sup>-</sup>の安定性をラビ振動の蛍光強度の振動コントラストで評価：ダイヤモンド表面は終端構造によっては最表面の吸着電荷の影響を受け、NVセンターはNV<sup>-</sup>とNV<sup>0</sup>の間を行き来し、不安定となる。ラビ振動の蛍光強度で、振動成分に寄与する成分(スピン関与成分)はNV<sup>-</sup>由来で、振動に寄与しない成分はNV<sup>0</sup>由来である。従って、NV<sup>-</sup>の電荷安定性をラビ振動の蛍光強度の振動コントラストC = 2A/y<sub>0</sub>から評価できることを見出した(論文1、2)。ここで、Aはラビ振

動の振幅、 $y_0$ は $m_s=0$ と $m_s=1$ 蛍光の平均値である。

2) **フェルミ準位のピンニングによる NV<sup>-</sup>の安定性とコヒーレンス時間**: 上記のラビ振動コントラストを考慮すると、酸素アニールが NV<sup>-</sup>の優れた安定性を示すことがわかった。高密度の酸素終端、特に C=O 結合の  $\pi$  反結合軌道 ( $\pi^*$  軌道) が、表面バンドギャップ中央付近 (~2.8 eV) にてフェルミ準位のピンニングをもたらす、吸着イオンや電界の影響を受けにくい表面となったと考えられる。ハーン・エコー法によるコヒーレンス時間  $T_2$  は約 100  $\mu$ sec が得られており、深さ 3nm 以下としては世界的に見て非常に高い値である(論文 2)。

3) **窒化表面による新たな NV<sup>-</sup>の電荷安定化**: 窒素/水素(4%)ラジカル照射後のラビ振動コントラストの平均値は高く、1keV イオン注入領域においては 0.40、2keV イオン注入領域では 0.46 と極めて安定した結果であった。窒素ラジカル照射後の試料は、酸素アニール後と同様にハーン・エコー測定ではラビ振動のゼロレベルに収斂し、NV<sup>-</sup>の電荷状態は非常に安定している。ラビ振動測定とハーン・エコー測定結果から、窒素/水素ラジカル照射が浅い NV<sup>-</sup>の電荷状態安定化に寄与することが初めて明らかにされた(論文 1)。

4) **高耐圧 FET による NV<sup>-</sup>の電荷安定化のためのフェルミ準位の制御**: 表面からキャリア (正孔) を追い出し、空乏化するとポテンシャルは下向きに湾曲し、さらに高い電界ではフェルミ準位が真性フェルミ準位 (ギャップ中央) を逆転し高くなり、すなわち反転層がゲート電極近傍に出現する。これを実現するには高電圧 (500V 以上) 高電界 (1MV/cm) 下で動作するプレーナー型電界効果トランジスタ (FET) が必要で、それを表面スピンの極めて少ない水素終端ダイヤモンド表面を利用して作製することが可能となった(論文 3)。

5) **DNA 固定表面での NV<sup>-</sup>の安定化**: DNA 固定後の表面(論文 4)でもとの酸化表面あるいはラジカル窒化表面と同様な高いコントラストのラビ振動が観測された。表面近傍の NV<sup>-</sup>の電荷安定化が可能な終端構造に DNA が共有結合にて安定固定できることは、繰り返し測定を可能とし、生体分子の動的挙動、再現性の確認等に極めて有利である。

6) **浅い単一 NV<sup>-</sup>を独立観測のための基盤技術**: 窒素濃度が十分に制御されたダイヤモンド基板中の単一 NV<sup>-</sup>を独立して蛍光観測するためには、低ドーズ量 ( $10^9$  cm<sup>-2</sup> 程度) で低加速 (1-5 keV) イオン注入が必要である。この際、バックグラウンドの窒素による NV はイオン注入由来の NV の 1% 以下が望ましい。これは窒素原子の面密度で  $10^7$  cm<sup>-2</sup> 以下に相当し、バックグラウンドへの寄与が深さ約 1  $\mu$ m とすると窒素原子密度  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup> 以下が必要となる。さらに、天然に存在する <sup>13</sup>C (1.1%) の核スピンを除去するために <sup>12</sup>C 濃縮した反応ガスの高純度化も必須である。これらを達成できるダイヤモンド結晶成長

技術が本研究により、完成した(論文 5)。

5. 今後の計画

ダイヤモンド表面に核酸を共有結合した状態で、表面近傍の NV<sup>-</sup>の安定化が可能となったので、ダイヤモンド上のリン原子 (<sup>31</sup>P) の局所 NMR 観測を実施する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. T. Kageura, K. Kato, H. Yamano, E. Suaebah, M. Kajiya, S. Kawai, M. Inaba, T. Tani, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Teraji, J. Isoya, S. Kono, and H. Kawarada, "Effect of a radical exposure nitridation surface on the charge stability of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond," *Appl. Phys. Express*, 10 巻 Mar. 2017 (掲載決定).

2. H. Yamano, S. Kawai, K. Kato, T. Kageura, M. Inaba, T. Okada, I. Higashimata, M. Haruyama, T. Tani, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Teraji, J. Isoya, and H. Kawarada, "Charge state stabilization of shallow nitrogen vacancy centers in diamond by oxygen surface modification", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56 巻, 4S 号, 04CK08/1-7 頁 (23.Mar. 2017).

3. H. Kawarada, T. Yamada, Dechen Xu, H. Tsuboi, Y. Kitabayashi, D. Matsumura, M. Shibata, T. Kudo, M. Inaba, A. Hiraiwa "Durability-enhanced two-dimensional hole gas of C-H diamond surface for complementary power inverter applications", *Scientific Reports*. 7 巻, 42368/1-8 頁, 20 Feb. 2017, (DOI: 10.1038/srep42368)

4. E. Suaebah, Y. Seshimo, M. Shibata, S. Kono, M. Hasegawa, and H. Kawarada, "Aptamer strategy for ATP detection on nanocrystalline diamond functionalized by a nitrogen and hydrogen radical beam system," *J. Appl. Phys.* 121 巻, 4 号, 044506/1-6 頁, Jan. 2017, (DOI: 10.1063/1.4974984)

5. T. Teraji, J. Isoya, K. Watanabe, S. Koizumi, and Y. Koide, "Homoepitaxial diamond chemical vapor deposition for ultra-light doping", *Mater. Sci. Semicond. Process.* Article, Nov. 2017, (DOI:10.1016/j.mssp.2016.11.012) (掲載決定).

**受賞**: 川原田 洋 2016年度文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)

業績名: ダイヤモンドパワー トランジスタおよびバイオセンサの研究

<http://www.kawarada-lab.com/index.html>