

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学
国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
慶應義塾大学
国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

ダイヤモンド結晶中の色中心から飛び出す準粒子を発見

電子と結晶格子の振動をまとめて一つの粒子とみなしたものをポーラロン準粒子と呼びます。色中心と呼ばれる不純物を導入したダイヤモンド結晶に超短パルスレーザー光を照射し、その反射率の変化を精密測定した結果、ポーラロンが色中心の周りに飛び出して協力しあうことを発見しました。

ダイヤモンドの結晶中に不純物として窒素 (Nitrogen) が存在すると、すぐ隣に炭素原子の抜け穴 (空孔: Vacancy) ができることがあります。この窒素と空孔が対になった Nitrogen- Vacancy (NV) 中心はダイヤモンドの着色にも寄与し、色中心と呼ばれる格子欠陥となります。NV 中心には周辺環境の温度や磁場の変化を極めて敏感に検知して量子状態が変わる特性があり、この特性を高空間分解能・高感度なセンサー機能として利用することが期待されています。NV 中心の周りの結晶格子の歪み (ひずみ) により、NV 中心の電子のエネルギー準位が分裂することが分かっていますが、電子と格子歪みの相互作用メカニズムなど詳細については、ほとんど解明されていませんでした。

本研究では、純度の高いダイヤモンド結晶の表面近傍に、密度を制御した NV 中心を極めて薄いシート (ナノシート) 状に導入しました。そのシートにパルスレーザーを照射し、ダイヤモンドの格子振動の様子を調べた結果、NV 中心の密度が比較的低いにもかかわらず、格子振動の振幅が約 13 倍に増強されることが分かりました。そこで、量子力学に基づく計算手法 (第一原理計算) で NV 中心の周りの電荷状態を計算したところ、正負の電荷が偏った状態になっていることが分かりました。

電子と結晶格子の振動をまとめて一つの粒子とみなしたものをポーラロン準粒子と呼び、これにはいくつかのタイプがあります。ダイヤモンドでは、約 70 年前にフレリッヒが提案したタイプは形成されないと考えられていましたが、今回の解析結果は、フレリッヒ型のポーラロンが NV 中心から飛び出してナノシート全体に広がっていることを示しています。本研究成果は、ポーラロンを利用した NV 中心に基づく量子センシング技術の新たな戦略への道筋を開くものです。

研究代表者

筑波大学数理物質系

長谷 宗明 教授

市川 卓人 大学院生 (当時)

北陸先端科学技術大学院大学ナノマテリアル・デバイス研究領域

安 東秀 准教授

慶應義塾大学電気情報工学科

ポール フォンス 教授

研究の背景

ダイヤモンドは炭素原子のみからなる結晶で、高い硬度や熱伝導率を持っています。その特性を生かし、研磨材や放熱材料などさまざまな分野で応用されています。

そして、最近注目されているのが量子センサー^{注1)}としての働きです。ダイヤモンド中の不純物には窒素やホウ素などさまざまなものがあります。その中でも、不純物原子で置換された点欠陥^{注2)}に電子や正孔が捕捉され発光を伴う種類のもは、ダイヤモンドを着色させるため「色中心」と呼ばれ、量子準位の変化で温度や電場を読み取る量子センサーとして用いられています。量子センサーの中でも、ダイヤモンドに導入した窒素-空孔 (NV) 中心^{注3)}と呼ばれる複合欠陥を用いたセンサーは、高空間分解能・高感度を必要とする細胞内計測やデバイス評価装置のセンサーへの応用が期待されています。

NV 中心の周りの炭素原子の格子にはヤーン・テラー効果^{注4)}により歪みが生じていることが分かっており、この格子歪みに伴い NV 中心の電子状態が分裂し、NV 中心からの発光強度などに影響を与えることが知られています。しかし、その格子歪みに関しては、ポーラロン^{注5)}の存在が示唆されるものの、電子と格子振動の相互作用の観点からは十分な解明がなされていませんでした。

研究内容と成果

本研究では、極めて不純物が少ない高品質のダイヤモンド結晶に窒素イオン ($^{14}\text{N}^+$) を 4 種類の線量 (ドーズ) で注入することで、NV 中心の密度を制御しながら表面近傍 40 ナノメートルの深さに導入し、そのナノシートにおける炭素原子の集団運動 (格子振動: フォノン^{注6)}) の様子を調べました。

フェムト秒 (1000 兆分の 1 秒、fs) の時間だけ近赤外域の波長で瞬く超短パルスレーザー^{注7)} を、NV 中心を導入した高純度ダイヤモンド単結晶に照射し、ポンプ・プローブ分光法^{注8)}によりダイヤモンド試料表面における反射率の変化を精密に計測しました。その結果、ポンプパルス照射直後 (時間ゼロ) に見られる超高速に応答する電気・光学効果^{注9)}の信号に加え、結晶中に発生した 40 テラヘルツ (10^{12} Hz) の極めて高い周波数を持つ位相がそろった格子振動を検出することに成功しました (図 1)。さらに NV 中心の密度を変化させて計測を行ったところ、 $^{14}\text{N}^+$ ドーズ量が $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ のときに、格子振動の振幅 (波形の縦軸方向の幅) が約 13 倍にも増強されることが分かりました (図 2)。

通常の固体結晶では、格子欠陥を導入すると欠陥による格子振動の減衰が大きくなるため、格子振動の振幅は小さくなることが知られており、約 13 倍もの増強は固体物理学の範疇では説明できません。そこで第一原理計算^{注10)}を用いて、NV 中心の周りの電荷状態を計算したところ、正負の電荷が偏った状態になっていることが分かりました。これは、NV 中心の周りに分極が発生しており、ヤーン・テラー効果によるポーラロンとは全く異なるフリーリッヒ型ポーラロン^{注11)}が NV 中心の周りに存在していることを示唆しています。また、約 13 倍もの格子振動の増強は、フリーリッヒ型ポーロンが NV 中心近傍から飛び出してナノシート全体に広がり、互いに協力し合っていることを示しています (図 3)。一方、さらにドーズ量が増加すると、今度は欠陥による減衰により格子振動の振幅が小さくなることも分かりました (図 2)。よって、ドーズ量が $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ の時に増強と減衰がつり合い、最も協力現象が起こりやすいことが示されました。

今後の展開

本研究グループではこれまで、ダイヤモンド結晶に NV 中心を人工的に導入し、ダイヤモンド結晶の反転対称性を破ることで、2 次の非線形光学効果である第二高調波発生 (SHG) が発現することを報告しました。SHG は結晶にレーザー光を照射した際に、そのレーザー周波数の 2 倍の周波数の光が発生する現象です。今回の成果は、これらの先行研究に基づいたものです。

今回明らかにした物理的メカニズムは、レーザーパルスの強い電場下で起こる NV 中心近傍のフレリッヒ相互作用による協力的ポーラロンの生成と、それによるダイヤモンド格子振動の増強を示唆しています。また、今回観測したダイヤモンドの格子振動は、固体材料の中で最も高い周波数を持っています。つまり、これらの結果は、40 テラヘルツという極めて高い周波数の格子歪み場による電子と格子振動の相互作用（ポーラロン準粒子）を利用した NV 中心に基づく量子センシング技術の開発に向けた新たな戦略への道筋を開くものと言えます。

参考図

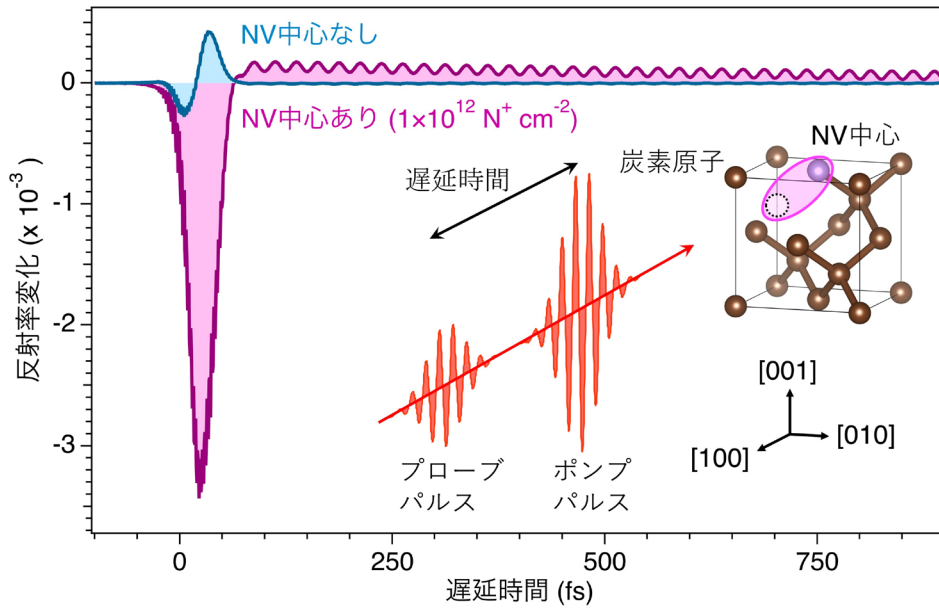


図1 本研究で行なった実験の概要図

NV 中心なし、および NV 中心ありのダイヤモンド試料で得られた時間分解反射率信号。挿入図は NV 中心の局所構造（楕円）およびポンプ・プローブ分光法の概要を示している。挿入図中の紫色の球が窒素（Nitrogen）を、点線で描かれた円が空孔（Vacancy）を示す。ポンプパルスを照射したのち、プローブパルスを照射するまでの時間を遅延時間（単位は fs）と呼ぶ。

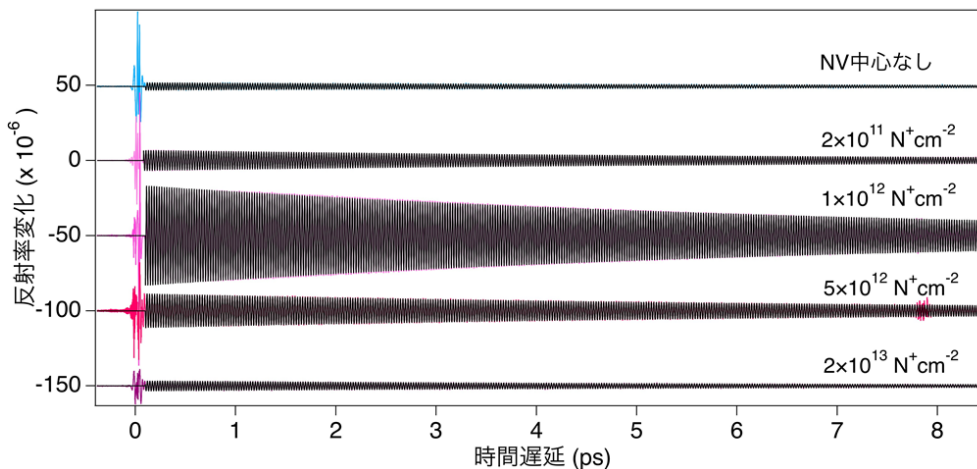


図2 実験で得られた位相がそろった格子振動信号のドーズ依存性

NV 中心なし、および 4 種類の窒素イオン ($^{14}\text{N}^+$) のドーズ量におけるダイヤモンド試料の時間分解反射率変化信号。黒線は、位相がそろった格子振動の信号を減衰型の正弦波（sin 関数）によりフィットした結果である。ドーズ量が $1 \times 10^{12} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ の時に、位相がそろった格子振動の振幅が NV 中心なしの場合と比較して約 13 倍に増強されていることが分かった。

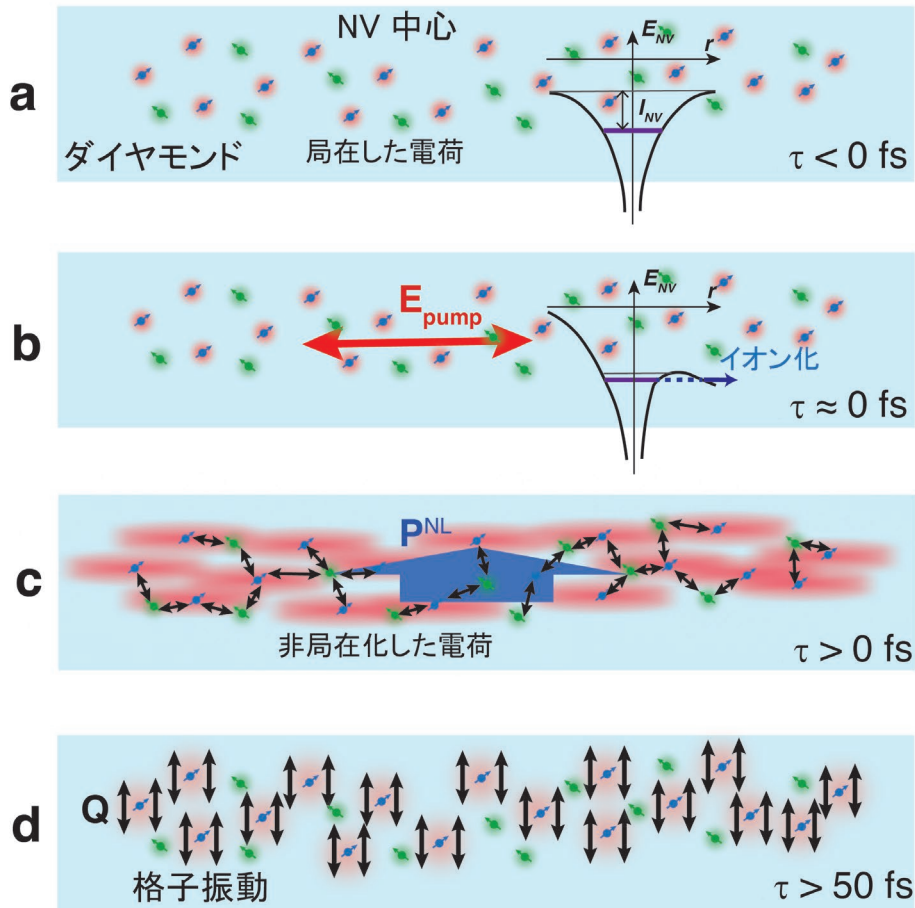


図3 NVダイヤモンドにおける協力的ポーラロニック描像の模式図

図中の τ は、パルスレーザー（ポンプパルス）照射後の経過時間（単位は fs）を表す。(a) 励起前の NV ダイヤモンドの電荷状態を示す。NV 中心は負に帯電した NV⁻ 状態（赤色の電荷分布）と電荷が中和された NV⁰ 状態（緑色の電荷分布）が混在し、それぞれは局在している。挿入図はイオン化ポテンシャル I_{NV} を示し、 r はイオン半径である。(b) 光励起により、NV 中心はポンプ電場 E_{pump} によってイオン化される。(c) 光励起直後、電荷は強く非局在化され、NV 中心間の距離にわたって広がり、非線形分極 P_{NL} を形成する。(d) 非線形分極 P_{NL} によりコヒーレントな（位相のそろった）格子振動が駆動される。

用語解説

注1) 量子センサー

量子化したエネルギー準位や量子もつれなどの量子効果を利用して、磁場、電場、温度などの物理量を超高感度で計測する手法のこと。

注2) 点欠陥

結晶格子中に原子1個程度で存在する格子欠陥を指す。原子の抜け穴である空孔や不純物原子で置換された置換型欠陥などがある。

注3) 窒素-空孔 (NV) 中心

ダイヤモンドは炭素原子から構成される結晶だが、結晶中に不純物として窒素 (Nitrogen) が存在すると、すぐ隣に炭素原子の抜け穴 (空孔: Vacancy) ができることがある。この窒素と空孔が対になった「NV (Nitrogen-Vacancy) 中心」は、ダイヤモンドの着色にも寄与する色中心と呼ばれる格子欠陥となる。NV 中心には、周辺環境の温度や磁場の変化を極めて敏感に検知して量子状態が変わる特性が

あり、この特性をセンサー機能として利用することができる。このため、NV 中心を持つダイヤモンドは「量子センサー」と呼ばれ、次世代の超高感度センサーとして注目されている。

注4) ヤーン・テラー効果

固体中において、電子的に縮退した基底状態を持つ場合、結晶格子は変形する（歪ませる）ことによりエネルギーが低く安定な状態になる。このような効果をヤーン・テラー効果という。1937年にイギリスのハーマン・アーサー・ヤーンとハンガリーのエドワード・テラーにより提唱された。

注5) ポーラロン

結晶中の格子振動と電子が相互作用すると、結合して相互作用の衣を着た素励起である準粒子、すなわちポーラロンが生成される。ポーラロンの存在は1933年にロシアの物理学者レフ・ダヴィドヴィッチ・ランダウによって提案された。フレリッヒが提案したタイプのポーラロン^{注11)}はこれまで極性をもつ半導体や誘電体など（分極を有する材料）で報告されているが、ダイヤモンドは極性材料ではないため、フレリッヒ型ポーラロンは観測されていなかった。

注6) フォノン

原子の集団振動を格子振動と呼ぶ。格子振動を量子化したものをフォノンと呼ぶ。

注7) 超短パルスレーザー

パルスレーザーの中でも特にパルス幅（時間幅）がフェムト秒以下の極めて短いレーザーのこと。光電場の振幅が極めて大きいため、2次や3次の非線形光学効果を引き起こすことができる。

注8) ポンプ・プローブ分光法

強い励起パルス（ポンパルス）により試料を励起し、時間遅延をおいて弱い探索パルス（プローブパルス）を照射し、プローブ光による反射率変化などから試料内部に励起された物質の応答を計測する手法のこと。

注9) 電気・光学効果

物質に電場を印可すると、その強度に応じて屈折率が変化する効果のこと。

注10) 第一原理計算

「もっとも基本的な原理に基づく計算」という意味で、量子力学の基本法則に基づいた電子状態理論を用いて電子状態を解く計算手法である。物質の光学特性などの物性を求めることができる。

注11) フレリッヒ型ポーラロン

電子と縦波光学フォノンの間の相互作用をフレリッヒ相互作用と呼ぶ。1954年にドイツの物理学者ヘルベルト・フレリッヒにより提唱された。この相互作用により生じたポーラロンがフレリッヒ型ポーラロンである。

研究資金

本研究は、科研費による研究プロジェクト（22H01151, 22J11423, 22KJ0409, 23K22422, 24K01286）、および科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST「ダイヤモンドを用いた時空間極限量子センシング」（研究代表者：長谷 宗明）（JPMJCR1875）の一環として実施されました。

掲載論文

- 【題名】 Cooperative dynamic polaronic picture of diamond color centers.
(ダイヤモンド色中心の協力的な動的ポーラロニック描像)
- 【著者名】 T. Ichikawa, J. Guo, P. Fons, D. Prananto, T. An, and M. Hase
- 【掲載誌】 *Nature Communications*
- 【掲載日】 2024年8月30日
- 【DOI】 10.1038/s41467-024-51366-x

問い合わせ先

【研究に関すること】

長谷 宗明 (はせ むねあき)
筑波大学数理物質系・物理工学域 教授
TEL: 029-853-5305
E-mail: mhase@bk.tsukuba.ac.jp
<http://bukko.bk.tsukuba.ac.jp/~mhase/indexJ.html>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局
TEL: 029-853-2040
E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

北陸先端科学技術大学院大学広報室
TEL: 0761-51-1031
E-mail: kouhou@ml.jaist.ac.jp

慶應義塾広報室
TEL: 03-5427-1541
E-mail: m-pr@adst.keio.ac.jp

科学技術振興機構広報課
TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432
E-mail: jstkoho@jst.go.jp

【JST事業に関すること】

安藤 裕輔 (あんど う ゆうすけ)
科学技術振興機構戦略研究推進部グリーンイノベーショングループ
TEL: 03-3512-3531 FAX: 03-3222-2066
E-mail: crest@jst.go.jp