

# ダイヤモンド中窒素-空孔中心のセンサー応用と物性計測

佐々木健人

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

## 概要

本テキストでは、NV 中心のセンサー動作とその物性研究応用について解説する。NV 中心がセンサーとして動作するための基本物性について紹介し、センシングへ応用するための量子制御プロトコルや機材を解説する。NV 中心による定量的かつ高空間分解能な磁場計測が利用された物性研究の例として、グラフェンの電気伝導の測定を取り上げて解説する。

## 1 はじめに

近年、ダイヤモンド中の窒素-空孔 (NV) 中心を利用したセンシングが世界中で研究されている。NV 中心はダイヤモンド中の格子欠陥の一種であり、その発光は 1965 年に観測され [1]、1977 年にこの発光と格子欠陥構造との対応が明らかにされた [2]。約半世紀前から知られる欠陥が、なぜ近年になって注目されるに至ったのだろうか？ はじめに、経緯について私見を交えながら解説する。

ダイヤモンドには硬度や輝きなどの性質に基づく産業的な価値があり、その作製や欠陥の評価に関する研究は行われつつけている [3, 4]。世界的に注目されるようになった切掛は、単一 NV 中心の磁気共鳴信号や量子操作が実証されたことが大きい。ダイヤモンド中の単一 NV 中心は、1997 年当時最新の顕微鏡技術を利用して光学的に検出された [5]<sup>\*1</sup>。この報告では、電子スピンの磁気共鳴を光学的に検出する技術、光検出磁気共鳴 (Optically detected magnetic resonance: ODMR) を利用し、単一 NV 中心の電子スピンの観測に成功した<sup>\*2</sup>。この電子スピンの検出する感度は従来の磁気共鳴技術と比べて何桁も高い。この研究は継続され、2004 年には、シュトゥットガルト大から単一 NV 中心の電子スピンを利用した量子操作が報告された [10, 11]。その当時、量子制御技術の実現が注目されはじめ、超伝導体 [12] や半導体量子ドット [13] などの固体量子ビットが研究されていた。2004 年以降は、シュトゥットガルト大以外からも NV 中心の量子操作に関する研究報告が登場するようになった [14, 15]。通常、固体量子ビットが動作するには極低温が必要だが、一方で、NV 中心の電子スピンは室温でも動作する利点をもつ。しかし、複数の NV 中心を相互作用させることが難しいなどの技術的な困難のため、量子コンピューターや量子通信の実現に向けての研究が現在も盛んに行われている。NV 中心の応用先として新たに注目されたのが、2008 年に報告された高感度磁場計測である [16, 17]<sup>\*3</sup>。これらの報告では、NV 中心の電子スピンを量子センサーとして利用し、電子スピンや核スピンの検出、磁場イメージングを行う原理が提案された。その

報告の後、一年以内に、NV 中心のセンサー動作が実証された [20, 21]。NV 中心は既存の磁場センサーとは全く異なる原理で動作するため、それらとは異なる利点・欠点を持つ (付録 A 参照)。2008 年以降、量子情報技術への応用に向けて NV 中心を研究していたグループもセンシング応用に関する報告を行うようになった。まさに、パラダイムシフトである。加えて、2009 年には、高品質な人工の高純度ダイヤモンド結晶 [22] が製品として英国の Element6 社から購入できるようになった。このダイヤモンド製品を利用した NV 中心の研究は世界中の研究機関から報告されるようになり、2008 年の報告から 13 年目になる今日まで研究分野は発展し続けている。NV 中心のセンサー応用は、物理のみならず、生物、化学、地学など多岐にわたっている。最近では、Qnami や QZabre のようなバーゼル大学やスイス連邦工科大学のスピンオフ会社が登場し、NV 中心を利用した磁場イメージング装置が販売されている。

本テキストでは、NV 中心のセンサー動作とその物性研究応用について解説する。本テキストの構成は以下の通りである。まず初めに、NV 中心がセンサーとして動作するための基本物性である欠陥構造と電子状態、光学遷移について解説する。これまでの日本語記事では省かれていたような、細かい原理まで詳細に解説することを心がけた。次に、NV 中心を利用した量子センシングプロトコルの解説をする。基本的な測定プロトコルについて実際の測定データを示しながら原理を示す。電子スピン共鳴 (Electron spin resonance: ESR) の原理についてもこの章で説明する。続いて、測定装置やダイヤモンド試料について解説する。具体的な参考値を挙げながら測定法の要点を示す。そして、最新の物性研究応用として、ハーバード大学が行ったグラフェンの電気伝導の測定を取り上げて解説する。最後に本テキストのむすびを述べる。

## 2 ダイヤモンド中の窒素-空孔中心

### 2.1 欠陥構造と電子スピン

まずは、NV 中心の構造について説明する。図 1(a) に NV 中心の構造を示す。窒素原子が炭素原子を置換し、その横が空孔となっている。窒素と空孔が並んだ方向は NV 中心の対称軸であり、ダイヤモンドの結晶方位  $\langle 111 \rangle$  の等価な 4 つの内の 1 つ ( $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$ ) に向いている<sup>\*4</sup>。この対称軸は NV

<sup>\*1</sup> 1990 年代にレーザーと顕微鏡の複合技術が実用的になり、単一分子の光学観測が行われるようになった [6, 7]。

<sup>\*2</sup> なお、不特定多数の NV 中心の ODMR は 1980 年代に観測されている [8, 9]。

<sup>\*3</sup> この提案の数年前には、光学欠陥のスピンを利用する高感度磁場測定のアイデアが提案されていた [18, 19]。このアイデアを実現するセンサーとして NV 中心を指摘したことは大きな功績である。

<sup>\*4</sup> このような結晶方位の表し方はミラー指数という。括弧内の 3 つの整数は、結晶方位のもつダイヤモンド結晶の主要な 3 つの軸に平行な成分の大きさを示す。括弧の種類によってミラー指数の意味は異なる。結晶方

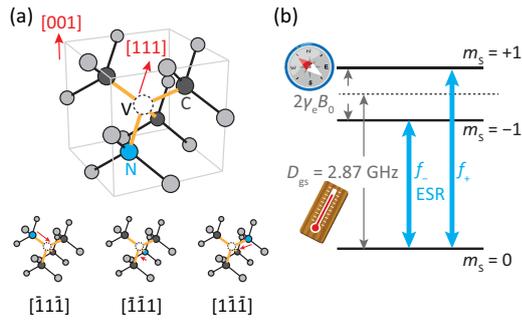


図 1 (a) ダイヤモンド中窒素-空孔中心の構造。窒素原子 (水色)、空孔 (白)、空孔に最近接の炭素原子 (ダークグレー) で構成される。赤色矢印 [111] は NV 軸である。N: 窒素原子、V: 空孔、C: 炭素原子。(b) NV 中心の基底状態スピン三重項のエネルギー準位 (エネルギーを周波数の単位で表示していることに注意)。磁場が NV 軸に平行に印加されている場合を图示。ゼーマン効果により、 $m_S = \pm 1$  状態のエネルギーが  $2\gamma_e B_0$  だけ分裂し、これが方位磁石として機能する。ゼロ磁場における  $m_S = \pm 1$  状態と  $m_S = 0$  状態にはゼロ磁場分裂  $D_{gs}$  分のエネルギー差があり、これが温度計として機能する。 $m_S = \pm 1$  状態と  $m_S = 0$  状態のエネルギー差  $f_+$ ,  $f_-$  に対応する周波数のマイクロ波を印加すると ESR により準位間の遷移が起こる。

軸と呼ばれる。

NV 中心は、複数の電子の相互作用の結果、単一スピンとして機能する。電気的に中性なダイヤモンドでは、NV 中心が負に帯電した状態、 $NV^-$  が安定となる。本テキストでは他の電荷状態を取り扱わないため、以降は  $NV^-$  を NV もしくは NV 中心と呼ぶ。NV 中心には、空孔に最近接の炭素 3 つ [図 1(a) ダークグレー] から合計 3 つの電子、窒素 [図 1(a) 水色] から 2 つの電子、他のドナー<sup>\*5</sup>から得た電子 1 つにより、合計 6 つの電子が局在している。空孔を取り囲む炭素 3 つと窒素 1 つからの合計 4 つの  $sp^3$  混成軌道は、欠陥構造と同じ対称性を持った 4 つの電子軌道を構成し、6 つの電子に占有される。構成された電子軌道をエネルギーが低い方から順に  $a'_1, a_1, e_x, e_y$  と呼ぶ [23, 24]<sup>\*6</sup>。エネルギーの低い  $a'_1$  軌道と  $a_1$  軌道は、6 つの内 4 つの電子により占有される [図 2(b) に图示してある]。エネルギーの高い  $e_x$  軌道と  $e_y$  軌道はエネルギー縮退しており、残る 2 つの電子はフント則に従って別々の軌道を占有する。本テキストでは、この電子配置を基底状態と呼ぶ<sup>\*7</sup>。基底状態の最外殻電子 2 つはクーロン相互作用によりスピン三重項状態  $S = 1$

向は  $[\ ]$  で示され、結晶の回転に対して等価な複数の結晶方向の集合は  $\langle \rangle$  で示される。なお、ミラー指数は結晶面も表せる。結晶面はミラー指数によって示される結晶方向を法線とする面で定義される。特定の面は  $\{ \}$  で示され、その属する集合は  $\{ \}$  で示される。

<sup>\*5</sup> たとえば、置換窒素は、ダイヤモンド中に電荷を放出するドナーとなる。置換窒素はダイヤモンドの主要な欠陥であり、NV 中心よりも高い密度で試料に含まれることが多い。

<sup>\*6</sup> これら電子軌道名には群の既約表現名が反映されている。理論計算では役に立つが、実験では特に気にする必要はない。

<sup>\*7</sup> 本来、基底状態はスピンの状態も含めて最低のエネルギー状態を指す。ただし、NV 中心の研究では、スピンの状態を加味せず、最もエネルギーの低い電子配置を基底状態と呼ぶ慣例がある。すなわち、スピン状態が  $m_S = 0$  でも  $m_S = \pm 1$  でも、 $e_x$  軌道と  $e_y$  軌道に一つずつ電子が入った状態であれば、すべて基底状態と呼ぶ。

を形成する<sup>\*8</sup>。すなわち、NV 中心は基底状態において  $S = 1$  をもつ単一スピンとして振る舞う。

## 2.2 センサーとしての動作原理

NV 中心の単一スピンの磁場や温度の定量的なセンサーとして動作する原理を説明する。図 1(b) は基底状態スピン三重項のエネルギー準位を示す。スピン三重項状態には、NV 軸方向の射影成分で区別される 3 つの準位  $m_S = 0, \pm 1$  がある。外部磁場が印加されると、 $m_S = \pm 1$  はゼーマン効果によってエネルギーがシフトする。このシフトは磁気回転比  $\gamma_e$  と呼ばれる欠陥固有の定数で決まる。先行研究では、NV 中心のスピンの磁気回転比が自由電子のもの ( $\gamma_e = 28 \text{ GHz/T}$ ) に近いことが報告されている [2, 25]<sup>\*9</sup>。この磁気回転比を基準に、エネルギーシフトから外部磁場強度の定量的な測定ができる [図 1(b) の方位磁石]。また、NV 中心の  $m_S = \pm 1$  状態は、 $m_S = 0$  状態よりも 2.87 GHz 程度高いエネルギーを持っている。このエネルギー分裂は、ゼロ磁場分裂  $D_{gs}$  と呼ばれ、最外殻電子間の磁気双極子相互作用により生じる。磁気双極子相互作用は電子間の距離が近いほど強く、遠いほど弱いため、ダイヤモンド格子の温度上昇が起こると膨張によってゼロ磁場分裂が小さくなる<sup>\*10</sup>。よって、事前に温度に対するゼロ磁場分裂の大きさを校正しておくことで、格子温度を定量的に測定できる [図 1(b) の温度計]。すなわち、NV 中心のスピンのエネルギーを精度良く見積もることが磁場、温度センシングの肝である。

NV 中心のスピンのエネルギーを精密に測定する方法として ESR が利用できる。NV 中心のマイクロ波吸収を示す  $m_S = 0, -1$  間の遷移と  $m_S = 0, +1$  間の遷移に必要なエネルギーをそれぞれ共鳴周波数  $f_-$ ,  $f_+$  として調べられる。この共鳴周波数から磁場と温度が逆算できる。ESR の原理については後に解説する。

では、以下の基底状態のハミルトニアン、

$$\hat{H} = D_{gs} \hat{S}_z^2 + \gamma_e \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (1)$$

を基に共鳴周波数の具体的な形式を導出しよう。ただし、 $\hat{\mathbf{S}} = \hat{S}_x \mathbf{e}_x + \hat{S}_y \mathbf{e}_y + \hat{S}_z \mathbf{e}_z$  は  $S = 1$  のスピン演算子であり、 $\mathbf{B}_0$  は外部磁場ベクトル、 $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$  は座標軸に対応する単位ベクトルである。NV 中心の研究では、 $z$  軸を NV 軸 [111] に平行であると、等価な  $x$  軸と  $y$  軸は任意に決めた座標軸を用いる<sup>\*11</sup>。簡単のため、 $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{e}_z$  の場合について考える。この場合  $m_S = 0, \pm 1$  が良い量子数となり、NV 中心の共鳴周波数

<sup>\*8</sup> 一般的に、最外殻電子 2 つのスピンの平行な状態を三重項状態、反平行の状態を一重項状態と区別する。なお、スピン三重項  $m_S = 0$  状態は  $z$  方向の射影成分を持たないが  $xy$  方向に角運動量があるため全スピンは非ゼロである。NV 中心は小さいために、最外殻の電子はお互いの静電ポテンシャルを感じている。三重項はスピン同士が平行であるため、パウリの排他律によって電子同士が近づきにくいことで一重項状態よりもエネルギーが低い。ただし、電子軌道が異なる別の物理系では、三重項状態が一重項状態よりもエネルギーが高くなる場合があるので注意。

<sup>\*9</sup> NV 毎の磁気回転比のばらつきは非常に少ないと考えられており、通常、議論されることは無い。また、僅かな異方性についても無視される。なお、自由電子の場合、電気素量  $\epsilon$ 、電子質量  $m_e$ 、 $g$  因子  $g_e \sim 2$  といった物理定数によって、磁気回転比は  $\gamma_e = \left( g_e \frac{e}{2m_e} \right) / 2\pi = 28 \text{ GHz/T}$  と表される。

<sup>\*10</sup> 磁気双極子相互作用はスピン間距離の 3 乗に反比例する。

<sup>\*11</sup> 本テキストでは、NV 中心の窒素核スピン、格子歪み、電場との相互作用を無視したハミルトニアンを議論する。格子歪みとの相互作用を加味する場合、NV 中心の 3 つの炭素の方向も重要になる (付録 B 参照)。そのため、本来は  $x$  軸、 $y$  軸も結晶軸を基準に決めるべきである。たとえば、 $x$  軸を  $[1\bar{1}0]$  に平行、 $y$  軸を  $[11\bar{2}]$  に平行な方向に取る。

$f_+$ ,  $f_-$  はそれぞれ、

$$f_+ = D_{gs} + \gamma_e B_0 \quad (2)$$

$$f_- = D_{gs} - \gamma_e B_0 \quad (3)$$

と表せる。ただし、 $B_0 = |\mathbf{B}_0|$  は磁場強度である。先に解説したとおり、共鳴周波数  $f_+$  と  $f_-$  の差と磁気回転比  $\gamma_e$  から磁場強度  $B_0$  が求まる。また、共鳴周波数  $f_+$  と  $f_-$  の平均値からゼロ磁場分裂  $D_{gs}$  もわかる。室温付近ではゼロ磁場分裂  $D_{gs}$  が温度  $T$  に対して線形的に減少する [26, 27, 28]。その比例係数はおおよそ、

$$\frac{dD_{gs}}{dT} \sim -74 \text{ kHz} \quad (4)$$

である [26]\*12。本文では詳細な説明を省くが、ゼロ磁場分裂が既知であれば、外部磁場が NV 軸から角度  $\theta$  だけ傾いた状態であっても、共鳴周波数  $f_+$  と  $f_-$  から磁場強度  $B_0$  と傾き  $\theta$  を決定できる (付録 B 参照) [21, 30]。ただし、低磁場 ( $B_0 < 10 \text{ mT}$ ) では、共鳴周波数は NV 軸に平行な磁場成分のみに敏感である。なお、本テキストでは無視したが、NV 中心のスピンのエネルギーは格子歪や電場による電子軌道の変形によってもシフトするため、歪みや電場のセンサーにもなる。

NV 中心を利用すれば、 $S = 1$  をもつ単一スピン系のエネルギーを周波数に変換してセンシングを行える\*13。さらに、後に説明するが、NV 中心では量子的な重ね合わせ状態を利用したセンシングも行える。故に、NV 中心は量子センサーと呼ばれ、NV 中心を利用した計測は量子センシングと呼ばれる [31]。

### 2.3 光学遷移とスピンの初期化・読み出し

前のセクションでは、NV 中心が単一スピンを持つこと、その共鳴周波数から定量的に磁場・温度を見積もる方法について解説した。通常の ESR 測定では、マイクロ波共振器を利用して欠陥のマイクロ波吸収を検出するため、スピンの位置に対する空間分解能は無い。また、スピンを検出する感度は、スピンの量と分極に依存する。スピンの分極はボルツマン分布に従うが、室温 300 K の内部エネルギーはおおよそ 6.25 THz\*14 であるため、3 GHz の共鳴周波数をもつ電子スピンの分極は 0.05 % 程度と少ない。故に、通常の ESR の検出には電子スピン  $10^9$  個ほどの膨大なスピン量が必要である。

NV 中心の場合、特異なスピン依存の光学遷移を持つため、NV 中心のスピンの状態は赤色発光 (637 nm, 471 THz) の強度に変換して読み出すことが可能であり、その際にスピンの分極 (初期化) も行われる。このスピンの読み出し法は、光検出磁気共鳴 (ODMR) と呼ばれ、単一の NV 中心の共鳴でも検出できる感度を持つ。NV 中心が高感度なセンサーであるための重要な要素である。本セクションでは、先に解説した電子軌道で現れる NV 中心のエネルギー準位に基づき、ODMR の原理を説明する\*15。

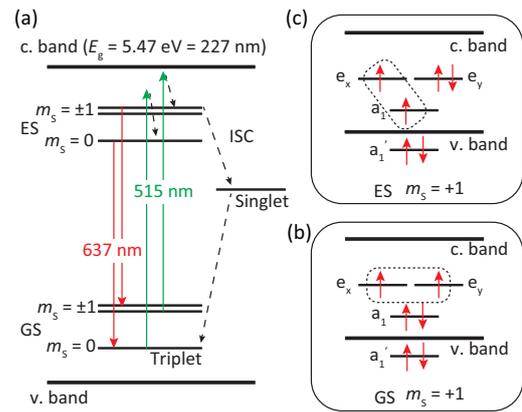


図 2 (a) NV 中心のエネルギー準位と遷移経路。実線は光学遷移を示し、破線は非輻射の遷移を示す。c. band: 伝導帯、v. band: 価電子帯、ES: 励起状態、GS: 基底状態、ISC: 項間交差。(b,c) NV 中心の基底状態  $m_s = +1$  状態の光学遷移前 (b) と後 (c) の電子配置。赤矢印が NV 中心を構成する各電子のスピン状態。破線で囲った電子ペアが NV 中心の単一スピンとなる。

図 2(a) に励起状態も含めたエネルギー準位を示す。なお、図の縦軸は、スピン状態と光学遷移を併記するために正確でないことに注意して欲しい。光学励起、輻射緩和、非輻射緩和の順に説明する。

まず、基底状態三重項の光学励起から説明する。緑色 (おおよそ 520 nm) の光子を吸収すると  $a_1$  軌道を占有していた電子の 1 つが  $e_x$  軌道もしくは  $e_y$  軌道に励起される\*16。単純化のため、 $m_s = +1$  状態において  $a_1$  軌道から光学励起された電子が  $e_y$  軌道を占有した場合を考える。図 2(b,c) に遷移前後の電子配置とスピン状態を示す。励起後は  $e_x$  軌道の電子と  $a_1$  軌道の電子が相互作用してスピン三重項を形成する。光学的な励起では、遷移する電子のスピン状態は保存する。そのため、パウリの排他律により、 $a_1$  軌道から励起できる電子のスピン状態は、遷移前の  $e_y$  軌道の電子のスピン状態と反平行なものに制限される。その結果、 $S = 1$  をもつ NV 中心のスピン状態も光学励起前後で保存する。NV 中心のスピン状態が遷移前後で変化しないため、この直接遷移確率はスピン状態に依存しないと考えられる\*17。

次に、励起後の緩和過程について述べる。励起状態から基底

\*12 温度係数は経験的なものであり厳密には温度校正が必須である。実際、温度係数はナノダイヤモンド試料ごとに不均一であることが指摘されており [29]、そのバラツキは 10 kHz/K 以上もある。

\*13 周波数は最も精度良く決定できる値の一つであり、商用のルビジウム発振器でも 10 ppt ( $10 \times 10^{-12}$ ) という極めて高い精度が得られる。

\*14 ボルツマン定数  $k_B = 20.8 \text{ GHz/K}$  と温度の積から見積もられる。

\*15 本テキストでは、NV 中心の対称性により生じる自明な電子軌道と遷移のみを紹介している。これは NV 中心のセンサー動作を説明するために十分なモデルである。実際には、格子歪が大きなエネルギー分裂 [32, 33] を生じさせ、フォノンがゆらぎ (動的ヤーン・テラー効果) [34, 35, 36, 37] を生じさせる。この性質により、項間交差の遷移確率などは理論的に説

明しきれない。NV 中心の理論計算について詳細に解説している最新の文献 [38] でも、電子とフォノンの相互作用を正確に理論計算に取り入れることは未解決の問題であることを指摘している。さらに最近では、窒素不純物に起因する非輻射の緩和経路を示す実験結果も報告されている [39]。また、NV 中心の挙動を理論的に定量的に理解するには至っていない。

\*16 510 nm から 540 nm の波長は、価電子帯からの電子の励起によって、NV 中心の電荷状態を保存するのに有効である [40]。

\*17 励起状態において更に光子を吸収すると、NV 中心の電子は伝導帯より高いエネルギーへ励起されるため、NV 中心はニュートラルな電荷状態へ変化する。この励起に赤色光 [41, 42] や赤外光 [43] を利用すれば、スピン状態に対して選択的に電荷状態を変えることができる。なお、NV 中心の電荷状態を戻すには緑色光で励起し続けられれば良い [40]。これはスピン-電荷変換と呼ばれる技術であり、最近では、室温においても動作する高コントラストな NV 中心の射影測定に応用される [44]。また、伝導帯へ励起された NV 中心の電子を光電流として検出することでスピン状態を電氣的に読み出すことも可能である [45]。

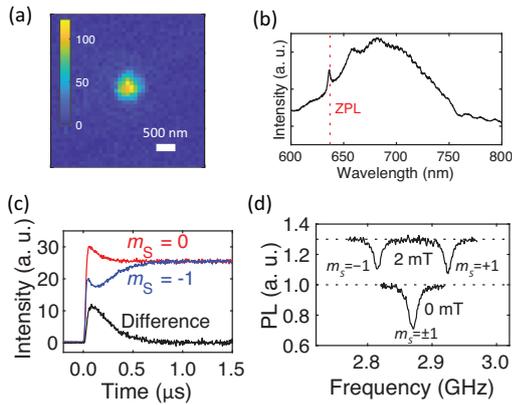


図 3 (a) 共焦点顕微鏡で観測した単一 NV 中心の発光。カラーバーは単位時間あたりの光子カウント数 kcps ( $10^3$  count per second) である。白色スケールバーは 500 nm を示す。(b) 単一 NV 中心の発光スペクトル。ZPL: ゼロフォノンライン。(c) 時間分解発光測定。横軸  $t$  はレーザーを照射し始めてからの経過時間。赤は初期状態が  $m_S = 0$  状態の発光、青は初期状態が  $m_S = -1$  状態の発光、黒は赤と青の差分である。(d) ゼロ磁場 ( $B_0 = 0$  mT) と磁場印加中 ( $B_0 = 2$  mT) における単一 NV 中心の CW ODMR スペクトル。縦軸は発光強度であり、マイクロ波を照射していないときの値で規格化してある。点線はベースラインである。見やすさのため磁場印加中のデータに 0.3 のオフセットを加えてある。

状態へ緩和する経路は 2 つある。1 つ目の経路は、赤色の発光を伴う直接遷移である。光学励起と同様の理由により、この直接遷移もスピン状態を保存し、スピン状態に依存しない遷移確率で起こる。遷移レートはおおよそ  $80 \mu\text{s}^{-1}$  である [46, 47]。この直接遷移による赤色発光を検出すれば NV 中心の位置を特定できる。図 3(a) に共焦点レーザー顕微鏡によって得たダイヤモンド試料中の蛍光分布を示す。中央に見える輝点は単一 NV 中心からの赤色発光である<sup>\*18</sup>。これら測定装置や試料については後に説明する。

図 3(b) に室温における単一 NV 中心の発光スペクトルを示す。637 nm 付近に鋭いピークがあり、重なるように 700 nm 付近を頂上とした幅広いピークがある。これら 2 つのピークの違いは、発光時に格子振動 (フォノン) と相互作用するかしないかで生じる。鋭いピークは、フォノンが無い励起状態からフォノンの無い基底状態の遷移に対応し、ゼロフォノンラインと呼ばれる<sup>\*19</sup>。一方、励起状態と基底状態では局所的なフォノンモードが変わるため、フォノンを生成して発光する方が遷移レートが高くなりえる (フランクコンドンの原理)。煩雑になるため図 2(a) には示していないが、基底状態でも励起状態でも、NV 中心のエネルギーはフォノンが多いほど高い。光学遷移の際にフォノンの生成を伴う場合、NV 中心の発光はフォノンのエネルギー分だけ長波長側にシフトして幅広いピークになる。

<sup>\*18</sup> 輝点が単一の欠陥であることの証明には、光子相関測定によって単一光子源であることを確認する。

<sup>\*19</sup> 実は、低温環境 ( $< 10$  K) では、ゼロフォノンラインに数 GHz 程度のスピン状態依存の分裂が確認できる [48]。図 2(c) に示した電子配置はあくまで簡易的なものであり、実際は波動関数の対称性を満たすように複数の電子配置とスピン状態が混ざった状態が形成されるためである [23, 24]。この選択的遷移は高コントラストな NV 中心の射影測定に利用される [49, 42]。

このピークはフォノンサイドバンドと呼ばれる。NV 中心の測定では、この幅広い赤色スペクトルすべてを区別せず信号として取得することがほとんどである。なお、緑色レーザーによる NV 中心の光学励起においても同様にフォノン生成が起きていると考えられる。

2 つ目の経路は、スピン依存で起こる非輻射の間接遷移である。この遷移が NV 中心のスピン初期化と読み出しの核となる。この遷移では、励起状態三重項から一重項へ緩和し、その後、一重項から基底状態三重項へ緩和する。三重項と一重項の間の遷移は、スピン軌道相互作用によって起こる非輻射遷移であり、項間交差 (Intersystem crossing: ISC) と呼ばれる。スピン軌道相互作用は電子スピンと電場の相互作用であるため、項間交差では電子スピンのフリップを介して電子配置が変化する。項間交差は波動関数の対称性が異なる三重項から一重項への遷移であるため、フェルミ粒子の波動関数の反対称性を守るために、電子軌道の対称性も同時に変化する<sup>\*20</sup>。項間交差では、この対称性によって遷移元 (あるいは遷移先) のスピン状態が制限される<sup>\*21</sup>。NV 中心の場合は、励起状態三重項の  $m_S = \pm 1$  状態が一重項に遷移しやすく、一重項からは基底状態三重項の  $m_S = 0$  状態にのみ遷移する<sup>\*22</sup>。この間接遷移のレートは、おおよそ  $5 \mu\text{s}^{-1}$  であり、直接遷移のレートよりも少ない (すなわち遅い) [47, 49]。なお、励起状態におけるスピンスピン相互作用によって  $m_S = 0$  状態も項間交差によって間接遷移するが、 $m_S = \pm 1$  に比べて低確率である。

以上に解説した遷移経路に基づいてスピンの初期化と読み出しを説明する。図 3(c) に時間分解した単一 NV 中心の発光を積算したものを示す。縦軸は NV 中心の発光強度、横軸  $t$  は緑色レーザーを NV 中心に照射し始めてからの時間である。なお、緑色レーザー照射前のスピン状態は基底状態  $m_S = 0$  もしくは基底状態  $m_S = -1$  になるよう制御してある。まず初めに、 $m_S = 0$  状態のデータに注目する。 $t = 0$  ns 付近から NV 中心の発光が現れる様子が伺える。これは直接遷移による発光に対応する。続いて、 $t = 0 \sim 500$  ns にかけて発光がゆっくりと減少する。これは低確率で起こる励起状態  $m_S = 0$  から一重項状態への項間交差により生じる。一重項状態の寿命が長い (200 ns) ため、定常状態において三重項  $m_S = 0$  状態の存在確率が減ることで発光が減る。なお、レーザーを消すと一重項は 500 ns ほどで基底状態  $m_S = 0$  へと緩和し、レーザー照射の前後でスピン状態は変わらない。では次に、もう一方、 $m_S = -1$  状態のデータに注目する。 $t = 0$  ns から直接遷移による赤色発光が現れるが、 $m_S = 0$  状態のデータよりも発光強度が低い。

<sup>\*20</sup> NV 中心の波動関数は、スピン波動関数と電子軌道波動関数の直積をとったものの和で表現される。三重項は 2 つの電子スピンの揃った状態であるため、スピン波動関数は電子の交換に対して符号が変わらない (対称的である)。そのため、三重項の場合、電子軌道の波動関数は反対称になる。一方、一重項状態はスピン波動関数が反対称であるため、電子軌道の波動関数は対称的である。

<sup>\*21</sup> 電子軌道を変えるため、寄与できるスピン相互作用の方向が制限される。スピン相互作用の向きにより遷移元 (あるいは遷移先) の三重項スピン状態に制限がかかる。たとえば、一重項からの項間交差の際にスピン軌道相互作用  $\hat{S}_z \hat{L}_z$  だけが作用できる場合、NV 軸方向のスピン成分が変化しない  $m_S = 0$  への遷移しか許されない。ただし、 $\hat{L}_z$  は軌道角運動量の演算子である。

<sup>\*22</sup> 励起状態三重項からの項間交差では、 $a_1$  軌道が電子で埋まり、 $e_x$  軌道と  $e_y$  軌道の電子スピンによって一重項がつけられる。一重項状態には電子配置の違いによってクーロン相互作用が変わるため、赤外光の吸収を示す遷移が存在する。

これは無輻射の間接遷移が  $m_S = -1$  状態に起こりやすいことが原因である。直接遷移よりも間接遷移の遷移レートの方が低いいため、発光強度には約 30% ほどのコントラストがつく。すなわち、発光強度が高ければ  $m_S = 0$  状態、発光強度が低ければ  $m_S = -1$  状態といったように、発光強度を基準に NV 中心のスピンの状態を読み出せる。次に、 $1 \mu\text{s}$  程度かけて  $m_S = 0$  状態と同じ発光強度になっていく様子が伺える。これは間接遷移によって  $m_S = -1$  状態が  $m_S = 0$  状態へ遷移するためである。この操作により NV 中心が基底状態  $m_S = 0$  状態に分極することは初期化として利用される。

なお、何も操作しない場合、NV 中心はフォノンと相互作用し、基底状態の各スピン状態 ( $m_S = 0, -1, +1$ ) に  $1/3$  づつ等しく分布するような熱平衡状態へと緩和する。この緩和に必要な時間スケールは、スピン緩和時間  $T_1$  と呼ばれ、室温の NV 中心ではおよそ数ミリ秒ある<sup>\*23</sup>。この緩和は初期化と比べて遅い為、普通は無視される。

### 3 量子センシングプロトコル

#### 3.1 連続波 ODMR

これまで解説した NV 中心の動作を踏まえて、具体的に共鳴周波数測定法(センシング法)を紹介する。まず、最も基本的な測定法、連続波光検出磁気共鳴 (Continuous wave optically detected magnetic resonance: CW ODMR) を紹介する。CW ODMR では、NV 中心の発光測定中に緑色レーザーとマイクロ波を照射し続ける。緑色レーザーの連続的な照射により、NV 中心は常に  $m_S = 0$  状態に初期化され続け、発光を読み出され続ける。磁気共鳴が起こると  $m_S = 0$  状態から他のスピン状態に遷移するために発光強度が下がる。図 3(d) にマイクロ波周波数を掃引しながら発光強度を測定して得た単一 NV 中心の CW ODMR スペクトルを示す。ゼロ磁場 ( $B_0 = 0 \text{ mT}$ ) のスペクトルには  $2.87 \text{ GHz}$  にディップが 1 つ確認できる。このディップが磁気共鳴の信号であり、このディップ位置が共鳴周波数に対応する。ゼロ磁場では  $m_S = \pm 1$  状態のエネルギーが縮退しており、NV 中心の共鳴周波数  $f_+, f_-$  がともにゼロ磁場分裂  $D_{gs}$  に等しいため、単一のディップしか観測されない。一方、NV 軸に平行な磁場を印加したデータ ( $B_0 = 2 \text{ mT}$ ) ではディップが 2 つに分裂する。高周波数側が  $f_+$ 、低周波数側が  $f_-$  に対応している。2 つのディップ間の距離は磁場に対応した大きさに分裂している ( $2\gamma_e B_0 = 112 \text{ MHz}$ )。すなわち、図 3(d) が最も基本的な磁場センシングのデモである [51]。なお、ゼロ磁場分裂  $D_{gs}$  の温度依存性を校正してあれば、同様の実験は温度センシングにもなる [52]。

ODMR では大量の NV 中心 (NV アンサンブル) からの発光を同時に取得することも可能である。図 4 に単結晶ダイヤモンド中の NV アンサンブルの CW ODMR スペクトルを示す。NV 中心のスピンのハミルトニアン [式 (1)] には磁場に対する異方性があり、低磁場 ( $B_0 \ll D_{gs}/\gamma_e$ ) では、共鳴周波数

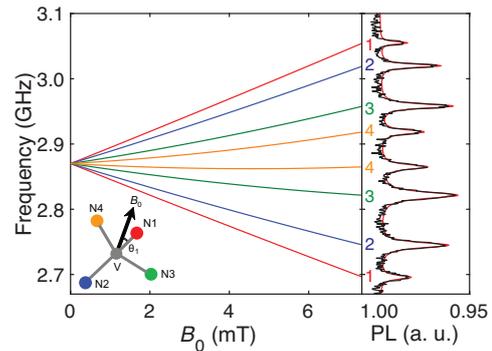


図 4 NV アンサンブルの CW ODMR スペクトル。左パネルは共鳴周波数の磁場強度依存性。内挿図は各 NV 軸 (N1, N2, N3, N4) と磁場ベクトルとの関係を示す。それぞれの軸との角度は  $\theta_1 = 29^\circ, \theta_2 = 132^\circ, \theta_3 = 109^\circ, \theta_4 = 83^\circ$ 。右パネルは外部磁場強度  $7.4 \text{ mT}$  における測定データ。8 本の共鳴信号は左パネルの共鳴周波数と一致している。

$f_+, f_-$  の差が NV 軸方向に射影した磁場成分に応じて分裂する。通常、NV アンサンブルには 4 つの NV 軸 [図 1(a)] がランダムに等しく分布しており、それぞれの NV 軸と磁場の角度は異なる<sup>\*24</sup>。そのため、NV アンサンブルでは最大 8 つの共鳴信号が現れる。共鳴周波数から磁場強度と各 NV 軸に対する磁場の角度が得られるため、磁場ベクトルを見積もれる<sup>\*25</sup>。この磁場ベクトル計測は NV アンサンブルの利点である<sup>\*26</sup>。他にも、NV アンサンブルの方が発光強度が大きくて高感度を得やすいことや、磁場イメージングに利用しやすいなど利点がある (これは後述する)。ただし、ODMR 信号のディップの深さ (コントラスト) は各 NV 軸の共鳴周波数が異なるため単一 NV 中心よりも小さくなるといった欠点もある。

#### 3.2 ラビ振動

CW ODMR では、主に低周波数 (DC~1 kHz) の信号が測定対象であり、NV 中心の光学遷移レートと同程度 (MHz) の以上の速度で振動する信号の検出は難しい。NV 中心による量子センシングでは、計測プロトコルを工夫することで様々な周波数の交流信号を測定できる。レーザーやマイクロ波をパルス化することで、検出帯域が光学遷移によって制限されない計測プロトコルの設計が可能である。

プロトコルの説明のため、まずは ESR 中のスピンの挙動を解説する。静磁場が NV 軸方向、時計回り円偏光マイクロ波が NV 軸に対して垂直な方向に印加された単純な場合を考える。マイクロ波周波数は  $m_S = 0, -1$  状態の遷移に対する共鳴周波数であるとし、 $m_S = +1$  状態については無視する。図 5(a) に実験室座標系におけるブロッホ球を示す<sup>\*27</sup>。量子二準

<sup>\*23</sup> 室温における NV 中心の  $T_1$  は他の物質と比べて極めて長い。通常、半導体量子井戸ではピコ秒スケールで緩和が起こる [50]。これはフォノン、スピン軌道相互作用、キャリアの移動によって引き起こされるが、ダイヤモンドではそのすべての影響が小さい。ダイヤモンドは軽い炭素原子で構成されるため、スピン軌道相互作用が小さいためである。また、ダイヤモンドは硬い物質であるため、フォノンのエネルギーが高く、フォノンの密度が低い。加えて、NV 中心には電子スピンの局在している。

<sup>\*24</sup> ほとんどのダイヤモンド試料では NV 軸は等しく分布している。ただし、試料の作製法を工夫すれば、NV 軸が 1 軸や 2 軸に配向した NV アンサンブルを作ることができる [53, 54]。

<sup>\*25</sup> なお、どの NV 軸がどの共鳴周波数ベアに対応しているか分からないため、CW ODMR から 8 つの共鳴周波数を得るだけでは 24 通り ( $4P_3$ ) の候補が残る [55]。参照磁場の印加、光励起の偏光、マイクロ波の偏光依存性を利用すれば、NV 軸と共鳴周波数を対応可能であり、一意に磁場ベクトルを決定できる。

<sup>\*26</sup> 単一 NV 中心でも複数の参照磁場中で測定すれば磁場ベクトルを決定できる。

<sup>\*27</sup> 一般的に、量子二準位系の状態は 2 つの複素数で表現される。ただし、

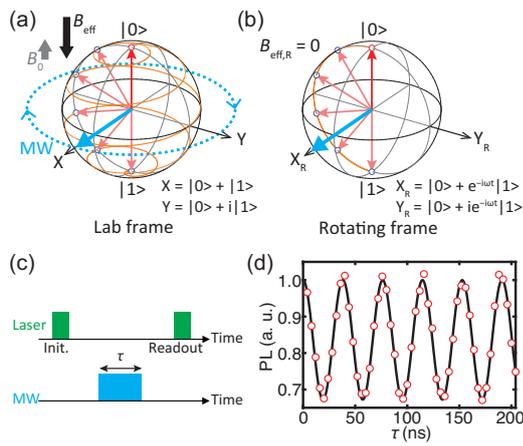


図 5 NV 中心の ESR の概要。(a) NV 中心  $m_S = 0, -1$  部分空間を示すブロッホ球におけるスピンの挙動を示す。縦軸  $|0\rangle(|1\rangle)$  は  $m_S = 0(m_S = -1)$  状態を示す。左側は実験室座標系であり、NV 軸に平行な外部磁場 ( $B_0$ )、時計回り円偏光マイクロ波 (MW) が印加されている。矢印の先端を結ぶ橙実線はスピンの描く軌道を示し、青破線はマイクロ波磁場が回転している様子を示す。スピンの初期状態は  $m_S = 0$  であり、有効磁場  $B_{\text{eff}}$  とマイクロ波磁場の和に対して NV 中心は反時計回りに歳差しつつ、徐々に  $m_S = -1$  状態へ遷移する。(b) 右側は対応する回転座標系。マイクロ波周波数は、共鳴周波数  $\omega = 2\pi f_-$  に調整され、回転座標系では静止している。青丸と赤矢印は歳差周期毎のスピンの状態、青太矢印はマイクロ波磁場を示しており、(a,b) で一致する。(c) ラビ振動測定用パルスシーケンス。(d) 単一 NV 中心のラビ振動測定の例。

位系は準位間のエネルギーの差に対応した周波数で歳差運動をする性質がある [57]。通常の電子スピンは磁場に対して反時計方向に歳差運動する [58]。ところが、NV 中心の場合、低磁場 ( $B_0 < D_{\text{gs}}/\gamma_e$ ) では、ゼロ磁場分裂によって  $m_S = 0$  状態よりも  $m_S = -1$  状態の方が高いエネルギーを持つことから、有効磁場  $B_{\text{eff}}$  は外部磁場と逆向きに見える<sup>\*28</sup>。そのため、NV 中心のスピンは外部磁場に対して時計回りに歳差する。マイクロ波が印加されると、初期状態である  $m_S = 0$  状態から歳差しながら  $m_S = -1$  状態へと遷移する。この挙動を直感的に解説するため、図 5(b) に図 5(a) に対応する回転座標系のブロッホ球を示す。実験室座標系の座標軸を  $X = |0\rangle + |1\rangle$ ,  $Y = |0\rangle + i|1\rangle$  とした場合、回転座標系の座標軸を  $X_R = |0\rangle + e^{-i\omega t}|1\rangle$ ,  $Y_R = |0\rangle + ie^{-i\omega t}|1\rangle$  とすることで、常に時計回りに共鳴周波数  $\omega (= 2\pi f_-)$  で回る座標系を定義した。この座標系では静磁場によるスピンの歳差が止まるため、静磁場の NV 軸に平行な

成分は消えて見える ( $B_{\text{eff},R} = 0$ )。同時に、マイクロ波磁場は静止し、NV 中心は反時計回りに歳差運動する。この歳差運動は、スピン準位間の周期的 (コヒーレント) な遷移となり、ラビ振動と呼ばれる<sup>\*29</sup>。ラビ振動の周波数  $f_R$  は時計回り円偏光マイクロ波の振幅  $B_{\text{mw}}$  で決まる。NV 中心の場合は、

$$f_R = \sqrt{2}\gamma_e B_{\text{mw}} \quad (5)$$

と示せる [58, 60]。すなわち、NV 中心のラビ振動測定を行えば、NV 中心の共鳴周波数 (主に GHz 帯) の交流信号強度を定量的に検出できる。

なお、殆どの実験では NV 中心の操作に直線偏光マイクロ波を利用する。直線偏光には時計回りの円偏光成分と反時計回りの円偏光成分が半分ずつ含まれる。図 5(b) の回転座標系では、歳差運動と同期して時計回り成分は静止するが、一方で、反時計回り成分は歳差周波数の倍速で回転する。倍速で回転する成分は時間的に平均化されるため、通常、影響が無視できる。これは回転波近似と呼ばれ、ラビ振動が単純な正弦波となることを説明する。なお、NV 中心軸方向にマイクロ波振幅がある場合も同様の理由で無視できる。ただし、有効磁場と同程度にマイクロ波振幅が大きい場合、円偏光近似は崩れ、ラビ振動は複雑な形状になる [61]。

図 5(c) は NV 中心のラビ振動測定用パルスプロトコルである。まず、レーザーパルスで NV 中心を  $m_S = 0$  状態へ初期化する。レーザーパルス後に  $1 \mu\text{s}$  程度待ち、一重項状態から  $m_S = 0$  状態への緩和を待つ [図 2(a) 参照]。その後、マイクロ波パルスで一定時間照射し、スピンを操作する。なお、マイクロ波周波数は、事前に CW ODMR で得た共鳴周波数に設定しておく。マイクロ波パルス後に、もう一度レーザーパルスを照射して発光強度を読み出す<sup>\*30</sup>。何度も測定を繰り返し、マイクロ波パルスの照射時間  $\tau$  に対する発光強度を測定する<sup>\*31</sup>。図 5(d) に単一 NV 中心のラビ振動の測定結果を示す。マイクロ波パルスの長さ  $\tau$  に対する発光強度がコヒーレントに振動している。ラビ振動のフィッティングからラビ振動周波数は  $f_R = 26.2 \text{ MHz}$  と見積もられ、式 (5) から、マイクロ波振幅は  $B_{\text{mw}} = 661 \mu\text{T}$  と見積もられる。なお、図 5(d) の縦軸はマイクロ波パルスを印加しない場合 (すなわち  $m_S = 0$  状態) の発光強度によって規格化した値が示されている。発光強度の振動の下限が 0 に至らないのは、 $m_S = \pm 1$  状態でも直接遷移による発光が現れるためである。 $m_S = \pm 1$  状態の発光強度を測定して適切に規格化すれば、縦軸をスピン状態の占有確率に変換できる。

ラビ振動観測の恩恵はマイクロ波強度測定だけではない。

観測量に影響しない自由度である量子力学的な位相を無視すれば、有効的に 3 つのパラメータだけで表せる [56]。状態確率は 1 を超えないため、球の中にあるベクトル (極角、方位角、長さ) で量子状態を表現できる。これがブロッホ球とブロッホベクトルによる表現である。特に、磁場方向に量子化するスピンでは、球の座標軸は実空間の座標軸と一致するように選べる。実用的な核磁気共鳴法を開発し、1952 年にノーベル物理学賞を受賞したフェリックス・ブロッホに因んだ名称である。

<sup>\*28</sup> 一方、 $m_S = 0, +1$  状態の部分空間では、外部磁場に対して反時計周りの歳差になる。このような不思議な挙動は、 $S = 1$  である NV 中心のスピン状態が一般的には 8 次元のブロッホベクトルで表現されることに由来する。なお、この歳差方向の違いを利用すれば、周波数的に縮退した共鳴を偏光選択的に励起できる [59]。

<sup>\*29</sup> 核磁気共鳴を発見して 1944 年にノーベル物理学賞を受賞したイジドル・イザーク・ラビに因んでラビ振動と呼ばれる。

<sup>\*30</sup> アバランシェフォトダイオードなどの高速な光検出器であれば、図 3(c) のような時間分解波形を取得できる。初期化される前のコントラストが高い部分を抽出することで測定の ODMR のコントラストを上げられる。レーザーパルスの長さを初期化時間と同程度にしておけば、ただ発光強度を測定するだけでも十分に ODMR を観測できる。

<sup>\*31</sup> 単一 NV 中心の場合、一回の読み出しで得られる光子数はおよそ 0.05 個である。一回の測定時間はせいぜいマイクロ秒スケールであるため、実験を何度も繰り返して行うことで、発光強度の統計を取る。検出した光子数の合計が  $N_{\text{ph}}$  個の場合、中心極限定理により、発光強度の統計的なゆらぎ (標準偏差) は  $\sqrt{N_{\text{ph}}}$  と見積もられる。例えば、20 万回ほど測定を繰り返せば、 $N_{\text{ph}} = 10^4$  個ほど積算できるはずで、ノイズの割合 ( $\sqrt{N_{\text{ph}}}/N_{\text{ph}}$ ) は 1% と見積もられる。この場合、ODMR コントラストが 30% ほどあれば、十分に信頼できるデータとみなせる。

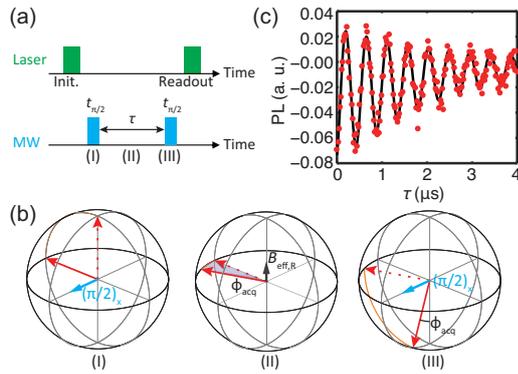


図 6 ラムゼー干渉測定。(a) パルスシーケンス。(I)  $(\pi/2)_X$ 、(II) 自由歳差、(III)  $(\pi/2)_X$ 。(b) (a) の各操作 (I), (II), (III) に対応するスピンの挙動。各操作の始状態を赤破線矢印、終状態を赤実線矢印、パルス操作時の回転軸を水色実線太矢印、スピンの描く軌道を橙実線で示す。マイクロ波周波数と同期した回転座標系で表現。なお、図 5(a) とは異なり、スピンの挙動を見やすくするために、有効磁場が +Z 方向に向いた場合を図示している。これは NV 中心の共鳴周波数よりもマイクロ波周波数が高い場合に対応する。(c) ラムゼー干渉測定の例。

ラビ振動周波数を知れば、重ね合わせ状態の生成や反転などの量子操作を実装できる。特に、スピンを 90 度回転させるパルスは  $\pi/2$  パルス、180 度回転させるパルスは  $\pi$  パルスと呼ばれる。それぞれマイクロ波照射時間は  $t_{\pi/2} = (4f_R)^{-1}$ 、 $t_\pi = (2f_R)^{-1}$  である。 $X_R$  軸に対して反時計で回転する 90 度パルスは  $(\pi/2)_X$ 、 $Y_R$  軸で反時計で回転する 90 度パルスは  $(\pi/2)_Y$  のように示す。こうした回転軸、回転座標系におけるマイクロ波方向はマイクロ波位相の設定で変えられるため、それぞれ X 位相や Y 位相と呼ばれる。<sup>\*32</sup> これらの量子操作を組み合わせれば、更に高度なセンシングプロトコルを実装できる。

### 3.3 ラムゼー干渉

ラムゼー干渉は量子操作を利用した基本的な計測シーケンスである<sup>\*33</sup>。ラムゼー干渉を利用すれば、CW ODMR より高感度な NV 中心の共鳴周波数決定ができる。

図 6(a) にラムゼー干渉のパルスシーケンスを示す。マイクロ波パルスシーケンス部分だけがラビ振動測定から変更され、時間  $\tau$  離れた 2 回の  $\pi/2$  パルス  $[(\pi/2)_X]$  に置き換わっている。図 6(b) にラムゼー干渉中におけるスピンの挙動を示す。まず、レーザーで初期化された後、 $\pi/2$  パルスによって  $-Y_R$  方向へ倒れて重ね合わせ状態が形成される (I)。次に、時間  $\tau$  だけ待つ (II)。設定したマイクロ波周波数  $f_{mw}$  が NV 中心の共鳴周波数  $f_-$  と完全に一致していない場合、有効磁場  $B_{eff,R} [= (f_{mw} - f_-)/\gamma_e]$  が残る。なお、図 6(b) では、有効磁場が正の場合、NV 中心の共鳴周波数よりもマイクロ波周波数

が高い場合を図示している。この有効磁場に対してスピンは歳差運動し、(II) の間に  $\phi_{acq} = \gamma_e B_{eff,R} \tau$  分回転する。この自由歳差は量子力学的な重ね合わせ状態の動的位相の蓄積に対応するため、位相蓄積と呼ばれる。最後に、もう一度  $\pi/2$  パルスが印加されると、スピンは  $X_R Z$  面に移動する (III)。(II) で蓄積された位相  $\phi_{acq}$  は、 $m_S = 0$  状態を観測する確率  $P_0$ 、すなわち発光強度に反映される<sup>\*34</sup>。 $P_0$  は、具体的に、

$$P_0 = \frac{1}{2}(1 - \cos \phi_{acq}) \\ = \frac{1}{2}\{1 - \cos [2\pi(f_{mw} - f_-)\tau]\} \quad (6)$$

と示せ、自由歳差時間  $\tau$  に対して振動する。発光強度の  $\tau$  に対する振動周波数からマイクロ波と共鳴周波数の差を決定できる。CW ODMR ではレーザーやマイクロ波によって共鳴線幅が広がることで周波数決定の精度が落ちてしまうが [47]、ラムゼー干渉ではそれらの影響を回避できるため感度が高い。

図 6(c) はラムゼー干渉の測定例である。歳差時間  $\tau$  に対してコヒーレントに発光強度が振動している。縦軸は図 5(d) のデータと異なり、縦軸はゼロをまたいでいる。実は、このデータを表示するにあたって、2 回目の  $\pi/2$  パルスの位相を 180 度変えて測定した (スピンが反対方向を向いた) データとの差分をとっている。この操作は、パルスシーケンスで不要なノイズを消し、高精度な測定を行うための実用的な処理である。

それ以外にも、式 (6) では説明できない点が 2 つある。1 つ目は振動の減衰 (デコヒーレンス) である。デコヒーレンスのタイムスケールは、コヒーレンス時間  $T_2^*$  (ティーツースター) と呼ばれる<sup>\*35</sup>。図 6(c) のデータの場合、指数関数的な減衰のタイムスケールから  $T_2^*$  は 2.34  $\mu s$  と見積もられる<sup>\*36</sup>。 $T_2^*$  はラムゼー干渉の自由歳差時間の上限であり、ラムゼー干渉の信号をフーリエ変換して得られる共鳴線幅の下限を決める。よって、 $T_2^*$  が長いほど感度が良く共鳴周波数 (静磁場や温度) 決定ができるため、これは重要なセンサーパラメータである。

デコヒーレンスは、NV 中心の共鳴周波数自体がバラつくことに起因している。外部磁場や温度以外にも、ダイヤモンド中の不純物スピン (炭素同位体  $^{13}C$  の核スピンや置換窒素ドナーの電子スピン) との相互作用など、NV 中心の共鳴周波数を変調する要因は複数ある。特に、室温、低磁場では、不純物スピンは無分極状態で確率的にゆらいているために、NV 中心の共鳴周波数をバラつかせる [62, 63]<sup>\*37\*38</sup>。不純物スピン密度が少ない試料の方が、NV 中心のコヒーレンス時間が長い傾向にある<sup>\*39</sup>。不純物スピン密度は試料作製時におおよそ決まるが、

<sup>\*34</sup>  $\pi/2$  パルスの後も引き続き歳差運動は起こるが、歳差運動は  $P_0$  を変えないため無視できる。

<sup>\*35</sup> 後に説明するスピンエコー測定で得られるコヒーレンス時間  $T_2$  と区別するため、位相緩和時間と呼ばれることがある。

<sup>\*36</sup> 主に、単一 NV 中心の場合はガウシアン的な減衰、NV アンサンブルの場合は指数関数的な減衰になる。

<sup>\*37</sup> 低温 (1.5 K) で高磁場 (8.6 T) を印加すれば、不純物の電子スピンのほぼ完全に分極し、ゆらぎが消える。不純物の電子スピンによる NV 中心のコヒーレンスがなくなるため、NV 中心のコヒーレンスは劇的に伸びる [64]。

<sup>\*38</sup> 不純物スピンによるデコヒーレンスの効果は、従来型の ESR 測定で詳しく調べられている [65, 66, 67]。

<sup>\*39</sup> ただし、文献 [68] のような例外もある。リンをドープしたダイヤモンドでは、リンが不純物であるにもかかわらず、NV 中心のコヒーレンス時間が非常に長い (ミリ秒を超える)。このリンドープ試料中の単一 NV 中心は、室温における固体中の電子スピンとして世界最長のコヒーレンス時間を示す点も非常に興味深い。

<sup>\*32</sup>  $m_S = 0, -1$  状態間のラビ振動の場合、 $X_R$  方向はマイクロ波位相  $\phi_{mw} = 0^\circ$ 、 $Y_R$  方向は  $\phi_{mw} = -90^\circ$ 、 $-X_R$  方向は  $\phi_{mw} = -180^\circ$ 、 $-Y_R$  方向は  $\phi_{mw} = -270^\circ$  に対応する。一方、 $m_S = 0, +1$  状態間のラビ振動の場合、歳差方向の違いから逆循環となる。なお、実空間 X 方向に直線偏光するマイクロ波磁場を  $B_{mw} \cos(2\pi f_{mw} t + \phi_{mw})$  と定義し、マイクロ波周波数  $f_{mw}$  を正の実数とした。

<sup>\*33</sup> 1989 年にノーベル物理学賞を受賞したノーマン・ラムゼーに因んでラムゼー干渉と呼ばれる。ラムゼーは、ラムゼー干渉の原理となる、時空間的に異なる 2 回のパルス操作による高精度周波数決定法を開発した。

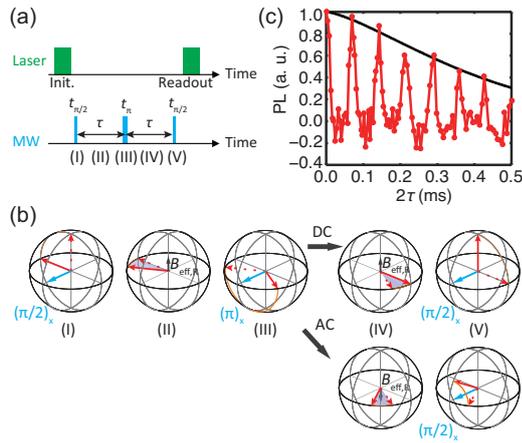


図 7 スピンエコー測定。(a) パルスシーケンス。(I)  $(\pi/2)_x$ 、(II) 自由歳差、(III)  $(\pi)_x$ 、(IV) 自由歳差、(V)  $(\pi/2)_x$ 。(b) (a) の各操作 (I), (II), (III), (IV), (V) に対応するスピンの挙動。測定対象が静磁場だった場合 (DC) と矩形交流磁場だった場合 (AC) についてそれぞれスピンの挙動を示す。各矢印・実線の意味は図 6(b) と同様である。マイクロ波周波数と同期した回転座標系で表現。(c) スピンエコー測定の例。Element6 社の高純度ダイヤモンド中の単一 NV 中心を外部磁場強度 ( $B_0 = 2.68$  mT) で測定した。

個々の NV 中心の周囲の不純物スピン分布は当然ランダムであり、コヒーレンス時間は NV 中心ごとにバラつく。

式 (6) で説明できない点の 2 つ目は、振動のオフセットである。図 6(c) では、全体的に負のオフセットがあり、 $\tau$  が 0 に近い部分では特に大きい。これは式 (1) で紹介したハミルトニアンには示していない、NV 中心を構成する窒素同位体  $^{14}\text{N}$  核スピンとの超微細相互作用が原因である [25]。 $^{14}\text{N}$  の核スピンは 3 つのスピン状態 ( $m_I = 0, \pm 1$ ) をもち、NV 中心の共鳴周波数は  $^{14}\text{N}$  核スピンとの超微細相互作用強度 2.18 MHz の間隔で 3 つに分裂する\*40。図 6(c) のデータ取得にあたりマイクロ波周波数を  $m_I = 0$  状態に対応する共鳴周波数に調整していたため、全コントラストの 3 分の 2 が 2.18 MHz で振動し、3 分の 1 が振動せず負のオフセットとして現れた。このような微細な周波数シフトが観測できることは、ラムゼー干渉が高感度なセンシングプロトコルであることを反映している。

なお、量子センシングにおけるラムゼー干渉は、核磁気共鳴における自由誘導減衰 (Free induction decay: FID) に対応する。自由誘導減衰は、分極した核スピンに  $\pi/2$  パルスを照射して歳差運動を励起し、歳差運動により生じる振動磁場をコイルにより検出した電気信号である。もちろん、デコヒーレンスによって減衰する振動が観測される。核磁気共鳴では大量の核スピンを測定するため連続的に信号が取得できる。そのため、読み出しに用いる  $\pi/2$  パルスは必要なく、歳差時間  $\tau$  を変えて何度も測定し直す必要は無い。これは NV 中心と通常の核磁気共鳴信号の大きな違いである。

### 3.4 スピンエコー

核磁気共鳴で使われるスピンエコーと呼ばれる手法を、NV 中心に応用すれば kHz 帯、MHz 帯の交流磁場計測ができる。

図 7(a) は最もシンプルなスピンエコーのパルスシーケンスであり、ハーンエコーとも呼ばれる\*41。ラムゼー干渉との違いは、自由歳差の中間地点で  $\pi$  パルス  $[(\pi)_x]$  を照射する点である。図 7(b) にスピンの挙動を示す。まずは、有効磁場  $B_{\text{eff},R}$  が時間的に変わらない場合について考える [DC]。 $\pi$  パルスの照射前まではラムゼー干渉と全く同じく位相蓄積が起こる [(I)  $\rightarrow$  (II)]。 $\pi$  パルスが照射されるとスピンの反転 (III)、次ぐ自由歳差において位相蓄積によって最初の位相蓄積分が打ち消される (IV [DC])。最後の  $\pi/2$  パルスでスピン状態は初期状態  $m_S = 0$  に戻ってくる (V [DC])。重要なのは共鳴周波数によらずスピン状態が戻ることにいる (仮に、NV 中心の共鳴周波数が時間的に変化しても、その時間スケールがシーケンス長さよりも十分に長ければその影響は無視できる)。これはリフォーカシングと呼ばれる現象であり、スピンエコーという名称の由来になっている。核磁気共鳴のスピンエコーでは、FID で減衰しきった信号が  $\pi$  パルス印加後に同じ時間だけ待つとリフォーカシングしてやまびこ (エコー) が現れる。なお、NV 中心の場合 [図 7(a)]、読み出しにより NV 中心を初期化してしまうため、効率を重視してエコーの頂点の信号しか取得しない (エコーする様子は確認しない)。

次に、有効磁場の符号が  $\pi$  パルス前後で変わる場合について考える [AC]。図 7(b) に示されるスピンの挙動は、低磁場 ( $B_0 < D_{\text{gs}}/\gamma_e$ ) において、 $\pi$  パルス後に磁場が減少した場合に対応する。有効磁場の符号が変わり、スピンの歳差運動の方向が逆転する。 $\pi$  パルス後の自由歳差では更に位相蓄積を起こすことになり (IV [AC])、最後の  $\pi/2$  パルスの照射後に初期状態へに戻らない (V [AC])。よって、読み出し時に  $m_S = 0$  状態である確率  $P_0$  が 1 より小さくなることは交流磁場の信号として解釈できる。

$\pi$  パルスの前後でスピン方向が反転することは周波数フィルターとして働く。このフィルタの透過 (検出) 周波数は  $1/2\tau$  やその奇数倍であるため、パルス間隔  $\tau$  を掃引することで分光測定ができる。磁場強度と蓄積位相の対応は、交流信号の形状 (矩形、正弦波、etc.) とフィルターを掛け算したものを積分することで求まる。なお、フィルタの線幅 (周波数分解能) はシーケンス長 ( $2\tau$ ) の逆数になる。

実際にセンシングを行う場合は、スピンエコーの発展である、カー・パーセル (Carr-Purcell: CP) 法が用いられる [69]\*42。CP 法は、一定の周期で  $\pi$  パルスを複数 (偶数) 回照射する方法であり、検出周波数の信号をより長い時間測定できるため、磁場感度も周波数分解能も劇的に向上できる\*43。実用的な CP 法としては、パルス位相を周期的に変化させることでパルス長さのエラーを回避する、CPMG 法 [70] や XY 法 [71] などがある。本テキストでは CP 法や交流磁場強度の定量的な決定に関して詳細な動作原理や具体例は示さないで、気になる方は文献 [31, 72, 73] を参照してほしい。

\*41 1950 年にアーウィン・ルイス・ハーンがスピンエコーを開発したこと因んでハーンエコーと呼ばれる。フーリエ変換型核磁気共鳴 (1991 年ノーベル化学賞、リチャード・ローベルト・エルンスト) の応用に欠かせない偉大な発明だが、ハーンはノーベル賞を受賞していない。

\*42 フェリックス・プロッホとともに 1952 年にノーベル物理学賞を受賞したエドワード・ミルズ・パーセルは CP 法の開発者の一人である。

\*43 加えて、検出周波数以外の信号に対してのフィルタリング性能が良くなるため、デコヒーレンスが抑制される。そのため、CP 法やその類似手法はダイナミカルデカップリングとも呼ばれる。

\*40 信号強度は落ちるが、CW ODMR でも、レーザーとマイクロ波の強度を絞ることで、窒素核スピンによる分裂を観測できる。

電子スピと同様、核スピも磁場中で歳差運動するため、歳差周波数の交流磁場を作る。スピエコー法 (もしくは CP 法) を利用すれば、核スピの検出も可能である<sup>\*44</sup>。

スピエコーの具体例として、炭素同位体  $^{13}\text{C}$  の核スピ集団の検出を紹介する。通常のダイヤモンド試料には、 $^{13}\text{C}$  が天然同位体比 1.1% で含まれており、スピエコーでも強い信号が観測できる<sup>\*45</sup>。図 7(c) は、外部磁場強度  $B_0 = 2.68 \text{ mT}$  における単一 NV 中心のスピエコー測定結果である。信号が周期的に振動して減衰していく様子が伺える。この減衰の時定数はコヒーレンス時間  $T_2$  と呼ばれる。図 7(c) の場合、 $T_2 = 443 \mu\text{s}$  と見積もられる。スピエコーでは低周波数のゆらぎのデコヒーレンスへの寄与は少なくなるため、一般的に  $T_2^*$  よりも  $T_2$  は長くなる。周期的な振動は  $^{13}\text{C}$  核スピ集団の信号であり、この現象は電子スピエコー包絡線変調 (Electron spin echo envelope modulation: ESEEM) と呼ばれる [76]。ESEEM の振動周期は、 $^{13}\text{C}$  の歳差周波数  $f_{13\text{C}} = 28.7 \text{ kHz}$  によって、 $2/f_{13\text{C}} = 69 \mu\text{s}$  となる<sup>\*46</sup>。すなわち、横軸を  $1/2\tau$  に変換すれば、振幅が減少する位置 (ディップ位置) は核スピの歳差周波数もしくはそのハーモニクスと一致する。ディップの深さは、核スピとの結合強度に対応し、 $^{13}\text{C}$  核スピ集団との結合がとて強いことを表す。CP 法で高分解能な分光測定を行えば、この信号の中から単一の  $^{13}\text{C}$  スピの信号を分離できる [73]。

### 3.5 量子センシングプロトコルのまとめ

NV 中心の ODMR を利用したセンシング法を解説してきた。さらに詳しい解説はレビュー論文 [31, 77, 78] を参考にすると良い。本テキストで解説したのはセンシングプロトコルの一部にしか過ぎず、サブミリヘルツの周波数分解能を得られる手法 [79, 80, 81, 72]、核スピを分極させる手法 [82, 83, 84, 85, 86]、高感度・高精度な温度測定法 [87, 29, 88, 89]、マイクロ波フリーの磁場計測法 [90, 91] など、様々に発展している。

パルスシーケンスは、単一核スピの検出や操作 [74, 75, 92, 93]、その三次元的な位置決定 [94, 95, 96, 73, 97, 98] など、究極の高感度、高空間分解能な測定を実現するためにも用いられる。これは従来の核磁気共鳴では到達困難な感度・空間分解能であり [99]、単一分子の三次元イメージングという究極の MRI 技術<sup>\*47</sup>への発展が期待される。核磁気共鳴は物性計測にも応用されており、固体格子に位置する核スピとキャリアとの相互作用などのプローブとして貢献している。最近では、NV 中心を利用した単原子層薄膜中のホウ素と窒素の核磁気共鳴の検出が報告されている [100]。NV 中心を利用すれば、磁性体、超伝導体などを構成する原子、鉄同位体 ( $^{57}\text{Fe}$ )、マンガン ( $^{55}\text{Mn}$ )、銅同位体 ( $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ )、炭素同位体 ( $^{13}\text{C}$ ) など様々な周波数の核スピを検出できるだろう。このような技術が成熟すれば、NV 中心による磁場計測は、マーミン・ワグナーの定

理<sup>\*48</sup>と一見矛盾するような、単原子層強磁性体や二次元超伝導体で実現している秩序状態の内部構造にアプローチする新しいプローブになるかもしれない。

また、量子操作を利用するセンシング法では新たにデコヒーレンスという重要な値が現れた。このデコヒーレンスを精度良く測定すれば、様々な周波数の磁場ゆらぎを定量的に検出できる。また、NV 中心の物理的サイズは小さいため、波数空間に対しても幅広い検出レンジを持つ<sup>\*49</sup>。物性物理における磁場ゆらぎは磁性体の相転移、スピ波の分散、キャリアの散乱などに関わりがある。近年では NV 中心を利用した伝導電子 [101] やスピ波 [102, 103, 104] の散乱の検出が報告されている。NV 中心の量子センシングを利用することで、今まで検出が難しかった磁気物性を開拓できるかもしれない。

## 4 実験機材

### 4.1 ODMR 測定装置

ODMR 測定を実施するには専用の測定装置が必要である。この専用装置は主に、NV 中心を光学励起して発光を検出する蛍光顕微鏡、スピを操作するためのマイクロ波照射系、静磁場印加用磁石で構成される。本テキストでは、これら測定装置に関わる具体的な数値を挙げながら要点を述べ、参考となる文献を示すことにする。

蛍光顕微鏡は緑色光を照射し NV 中心からの赤色発光を計測する。緑色光源としては主にダイオード励起固体レーザーが用いられているが、光源がレーザーである必要は無い。実際は、520 nm 程度の波長の光を安定した強度で出力できる素子であれば良い<sup>\*50</sup>。緑色光と赤色発光を区別するには光学フィルターを用いる。ダイクロイックミラーにより緑色光の入射経路と赤色光の射出経路を分離する。緑色光がダイヤモンド表面など測定対象に当たると、ラマン散乱などで赤色にシフトした光も現れるが<sup>\*51</sup>、光検出器の前にバンドパスフィルタ (600~800 nm) を入れてそれらをカットする<sup>\*52</sup>。

光検出器は特に高感度なものを選択して使う。普通の単結晶中の単一 NV 中心の発光強度はおおよそ 100 kcps ( $10^3 \text{ count per second}$ ) であり、これはワット数にしておおよそ 28 fW しか無いためである<sup>\*53</sup>。光検出器としては代表的なものは二種類あり、それらは用途に必要な空間分解能と視野に応じて選択される。

<sup>\*48</sup> 秩序変数に連続的な対称性のある無限に大きな 2 次元以下の低次元系では、短距離相互作用によって超伝導や強磁性など長距離相関のある状態が生まれにくいという定理。一方で、2 次元系における準長距離秩序相へのユニークな相転移の存在がデイヴィッド・ジェームズ・サウレスとジョン・マイケル・コステリッツらによって示された。彼らはダンカン・ホールデンとともに 2016 年度のノーベル物理学賞を受賞した。

<sup>\*49</sup> NV 中心を試料に近づければ、光学分解能よりも短い波長で相関する磁気構造を検出できる。

<sup>\*50</sup> むしろ、レーザーだと位相コヒーレンスが良すぎるため、光学測定では干渉縞やスペckルが生じる。これらの効果によるレーザー強度の不均一はイメージングの妨げとなる場合がある。

<sup>\*51</sup> ラマン散乱は格子 (分子) 振動と光の非弾性散乱である。この効果を発見して 1930 年にノーベル物理学賞を受賞したチャンドラセカール・ヴェンカタ・ラマンに因んだ名称である。ラマン散乱光は通常小さいが、NV 中心からの発光はそれより更に小さい。

<sup>\*52</sup> レーザーの波長にもよるが、ダイヤモンドの二次ラマンスペクトルは NV 中心のゼロフォノンライン程度まで広がる可能性がある。ゼロフォノンラインも削ってしまうような 650~800 nm 帯域のバンドパスフィルタを用いた方が高コントラストな測定に有利である。

<sup>\*53</sup> NV 中心の発光波長を 700 nm とすれば 1 光子あたり 28 aJ であるため、フォトンレートと掛け算すれば、28.4 fW が見積もられる。これは励起光強度と比較して何桁も小さい。

<sup>\*44</sup> ただし、厳密には、核スピの検出原理は、NV 中心と核スピのエンタングルメント生成に基づいており [74, 75]、図 7(b) のような古典的な描像では説明できない。

<sup>\*45</sup> 通常、 $^{13}\text{C}$  は、 $(0.8 \text{ nm})^{-3}$  ほどの高密度で存在する。

<sup>\*46</sup> 核スピの歳差周波数は、 $^{13}\text{C}$  の磁気回転比  $\gamma_{13\text{C}} = 10.705 \text{ MHz/T}$  と外部磁場強度  $B_0 = 2.68 \text{ mT}$  を用いて、 $f_{13\text{C}} = \gamma_{13\text{C}} B_0 = 28.7 \text{ kHz}$  となる。

<sup>\*47</sup> 磁気共鳴イメージング (Magnetic resonance imaging: MRI) の略。MRI の開発を牽引したポール・ラウターバーとピーター・マンスフィールドは、人体内部の可視化という貢献によって、2003 年にノーベル生理学賞を受賞している。

1 つ目は CCD カメラや CMOS カメラだ。およそ  $(100 \mu\text{m})^2$  の視野で ODMR を同時観測できるため、主に NV アンサンブルを利用したイメージングに使用される。緑色励起光は視野全体に広げて照射する。視野  $(100 \mu\text{m})^2$  の場合、励起光強度  $0.1 \text{ W} \sim 1 \text{ W}$  程度で十分に運用できる。これより高くても少なくとも ODMR 測定は可能だが、高すぎると試料を加熱してしまい、低すぎると ODMR の信号が弱いというトレードオフがある<sup>\*54</sup>。また、ダイヤモンド表面の全反射を利用して試料の加熱を防ぐ方法も開発されている。このタイプの測定系の構築や動作は文献 [77] が参考になる。2 つ目は、アバランシェフォトダイオードなどの単一光子検出器である<sup>\*55</sup>。これは三次元的な空間分解能をもつ共焦点レーザー顕微鏡と組み合わせて用いられ、主に単一 NV 中心の ODMR 測定に利用される<sup>\*56</sup>。共焦点顕微鏡では、焦点以外からの光を排除した発光強度だけが得られる。レーザーの走査や試料の移動と組み合わせてイメージングを行う。焦点位置にレーザーを絞って照射するため、レーザー強度は  $1 \text{ mW}$  以下でも十分に機能する。このタイプの測定系の構築や動作は文献 [105] が参考になる。

マイクロ波照射アンテナや磁石は顕微鏡動作を阻害しないように配置される。NV 中心の測定では、図 3(d) や図 4 のようにマイクロ波周波数を掃引して ODMR を行う。磁場範囲にも依存するが、マイクロ波照射用アンテナには  $3 \text{ GHz}$  付近で数  $100 \text{ MHz}$  程度の帯域を持った広帯域な特性が求められる。特に、マイクロ波パルスを利用する測定では、マイクロ波振幅  $0.1 \text{ mT}$  以上で照射することが求められる。マイクロ波源としては最大出力  $10 \text{ W}$  程度 (常用出力  $0.1 \text{ W}$  程度) のものが用いられるが、以上の性能を満たすような商用のアンテナは無いため、現状では専用の共振器アンテナが開発・利用されている [60, 106]。静磁場用の磁石は、対象物の共鳴周波数調整や、NV 中心の  $m_S = \pm 1$  状態の縮退を解くために用いられる。これには永久磁石が用いられることが多い。光学測定を邪魔しないコンパクトなサイズでありながら  $50 \text{ mT}$  を超える磁場を印加できることが永久磁石の利点である。

今日では、これら光学装置やマイクロ波装置は蛍光顕微鏡本体も含めて、優れた製品を購入できる<sup>\*57</sup>。装置性能はどんどん向上しており、同性能であれば製品の価格は下がる傾向にある。今後、計測システムは、さらに高性能かつ安価になることが期待される。

#### 4.2 センシング用ダイヤモンド試料

センシング用ダイヤモンド試料には測定対象に応じて様々なタイプがある。本テキストでは、単結晶ダイヤモンド表面近傍の (a) 単一 NV 中心と (b) NV アンサンブル、(c) ナノダイヤモンド中の NV アンサンブルに絞って紹介する。これらの試料に含まれる表面近傍の NV 中心は、表面に接着した測定対象からの磁場を高感度かつ高空間分解能に検出するために用いら

れる。

試料 (a,b) には、高純度な単結晶ダイヤモンドを基板として用いた 2 つの作製法がある。1 つ目は窒素イオン注入である。窒素イオンをダイヤモンド表面に低加速電圧 ( $< 10 \text{ keV}$ ) で打ち込み、ダイヤモンド表面近傍 (典型的に  $10 \text{ nm}$  程度) に窒素と空孔を作る。その後、真空中の熱処理により空孔が拡散し、窒素と結合することで NV 中心が生成される。イオン注入マスクを用いて更に浅い NV 中心を生成する技術も開発されている [107, 108]。2 つ目は、化学気相成長 (Chemical vapor deposition: CVD) 法によるダイヤモンド成膜である。CVD 法はメタンガスと水素プラズマにより基板上にダイヤモンドを成膜できる。メタンガスと窒素ガスを同時に混入させて成膜を行うと、成膜されたダイヤモンドは窒素ドーピングされ、NV 中心が生成される [109]。成膜時間を調整してダイヤモンド薄膜を作製すれば、表面にのみ NV 中心を配置できる。これらの手法において窒素イオンの注入量や CVD 成長のメタンガス窒素ガス比を調整すれば、単一 NV 中心から NV アンサンブルの試料まで作製できる。NV 中心の深さには分布があるが、膜厚  $5 \text{ nm}$  程度の CVD 薄膜中において単一 NV 中心が生成された報告がある [110]。CVD 成長では空孔が生成されにくいいため、成長後にイオン注入を行い、NV 中心の生成率を向上する研究もある [111, 112]。

基板となるような高純度な単結晶ダイヤモンドは商用製品があるものの入手は困難である<sup>\*58</sup>。また、著者の知る限り、製品として入手可能なダイヤは、すべて天然同位体比の炭素からなる。このような試料では全体に  $1.1 \%$  含まれる炭素  $^{13}\text{C}$  の核スピンゆらぎ [図 7(c)] があり、高感度なセンシングにおいて不利である。これを回避するには炭素同位体  $^{12}\text{C}$  に高純度化したメタンガスによる CVD 成長が必要となる。このような CVD 成長が行えるのはダイヤモンド作製のプロである研究者達のみである。すなわち、高感度なセンサーを手に入れるためには彼らとの共同研究が望ましい。

一方、試料 (c) としては、NV 中心アンサンブル含有ナノダイヤモンドが商用化されており安価で購入できる<sup>\*59</sup>。様々なサイズ ( $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ ) のダイヤモンドが選択可能である。溶液を垂らして乾燥させるだけで試料表面にナノダイヤモンドを配置できるため、測定対象と NV 中心の距離の近さを簡単に確保できる<sup>\*60</sup>。ただし、ナノダイヤモンドは大きさや格子歪などのバラツキが大きく、試料 (a,b) と比較すると NV 中心のコヒーレンス時間は極端に短い。また、複数のナノダイヤモンドを測定すると、それぞれの結晶方位が異なるため、ODMR スペクトルは図 4 よりも更に複雑になる。これらの特性を踏まえて高精度なセンシングを行うことが課題である。

## 5 物性計測への応用例

これまでのセクションでは、NV 中心の物性、センシング動作、装置、試料について解説してきた。最後に、物性研究応用

<sup>\*54</sup> もちろん、NV アンサンブルの密度が高ければ励起光強度が弱くても ODMR 観測しやすい。

<sup>\*55</sup> アバランシェフォトダイオードは光子を数えられるほど高感度だが、高強度の光はダイオードを破壊してしまうため測定できない。検出可能なフォトンレートはおよそ  $20 \text{ Mcps}$  ほどが上限である。

<sup>\*56</sup> 共焦点レーザー顕微鏡は単に共焦点顕微鏡と呼ぶことも多い。1957 年、現在人工知能の権威として知られるマービン・ミンスキーによって共焦点顕微鏡が発明された。1957 年はレーザー発明以前である。共焦点顕微鏡の技術は周辺機器の開発とともに発展した。

<sup>\*57</sup> 特にマイクロ波関連の技術は、携帯電話や Wi-Fi などの通信技術の発展に伴い開発が進んだのだろう。

<sup>\*58</sup> それでも英国の Element6 社が製品化したことでダイヤモンド研究は世界的に広がった。他にも、ロシアの TISNCM 社からも入手できていたが、Covid-19 の影響でさらに入手が困難になった。

<sup>\*59</sup> NV 中心を豊富に含んだナノダイヤモンドは単に蛍光粒子として優秀であり、ODMR を利用しないような幅広い用途で利用される。

<sup>\*60</sup> 単結晶ダイヤモンドや測定対象の表面が完全にフラットではないことは頻繁にある。NV 中心がダイヤモンド表面にあっても測定対象に近づけるには工夫が必要である。

の具体例として、最近のハーバード大学の研究グループの研究、グラフェンワイヤー中の電流分布計測 [113] を紹介する。

グラフェンは炭素原子が蜂の巣格子状につながった単原子層物質であり、特異な電気的性質を持つ。数ある物性の一つとして、流体力学的な電気伝導 (粘性流) が挙げられる。従来のドルーデ模型に基づく電気伝導の描像は、伝導電子が個別に電荷を運ぶという単純なものである。それに対し、粘性流は、伝導電子が相互作用して互いに散乱することで流体力学的に電気が流れる、という自明ではない非平衡多体現象である。このような特異な電気伝導の実態は、現在、多くの注目を集めている。粘性流は、キャリア同士の散乱頻度がその他の散乱過程よりも高い場合に現れる [114]。図 8(a) 左側に通常のオーミックな物質の二次元細線中の電流密度分布を示す。伝導率はワイヤの幅や位置に依存せず、ワイヤ端における電圧電流の測定から抵抗率が決まる。このような導体の抵抗率を決めるのはフォノンや不純物によるキャリアの散乱である。通常、キャリア同士の散乱による粘性は、不純物が少ないクリーンな系においてフォノンが少ない極低温環境にした場合に現れる [115, 116]。図 8(a) 右側に流体力学的な伝導を示す物質における電流分布を示す。川を流れる水のように、流量はワイヤの中央部分で多く、端では少ないという特色ある応答をする。高品質なグラフェンの移動度は高く、加えてキャリア同士の散乱が高頻度で起こるため、室温付近における粘性流の観測報告があった [117]。ただし、電流密度プロファイルの定量的なイメージングにまでは至っていない。

NV 中心によるグラフェンワイヤー中の電流密度イメージングのバイオニアの研究はオーストラリアのグループによって行われた [118]。この研究では粘性流の効果が部分的には観測されていたものの、高品質な試料でなかった為に、定量的な解析が難しかった。文献 [113] では、高品質なデバイスや高空間分解能な測定法を組み合わせることで、室温におけるグラフェンワイヤー中の電流密度分布を定量的に解析し、粘性流の観測に成功した。

NV 中心による磁場イメージングは電流密度イメージングと一対一対応する。図 8(b) に各電流密度分布によって作られる磁場分布を示す。電流密度分布の差異が磁場分布にも反映されている様子が伺える。一般的に、二次元材料中の電流密度分布は、試料から一定の高さにある二次元磁場の分布によって一意に逆解析できる [119, 120]。

磁場イメージングにあたり、文献 [113] では二種類の手法を利用している。まず、1 つ目の、単一 NV 中心を利用した高空間分解能な磁場イメージング法から説明する。図 8(c) に走査型単一 NV 中心顕微鏡による磁場イメージングの概要を示す。センサーとしては、単結晶ダイヤモンドピラーの先端に単一 NV 中心を一つだけ含む加工ダイヤモンドを用いる<sup>\*61</sup>。原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) の技術を利用し、高い空間分解能で NV 中心の位置を走査しながら ODMR 測定を行う<sup>\*62</sup>。なお、図には記載が無いが、マイクロ波アンテナと

しては直径 20  $\mu\text{m}$  のワイヤを用いている。マニュアルステージにより、ダイヤモンドピラーまで 50  $\mu\text{m}$  程度の距離にワイヤをアプローチさせてマイクロ波を印加する。2 つ目の方法は、NV アンサンブルを利用した広視野磁場イメージングである。図 8(d) に広視野 NV アンサンブル顕微鏡による磁場イメージングの概要を示す。センサーは、ダイヤモンド表面近傍 (深さ 10-20 nm) に生成した NV アンサンブルである。NV アンサンブルの発光分布はカメラで取得される。カメラの各ピクセルで得られる ODMR 信号から各ピクセルにおける磁場を解析し、磁場イメージングを行う。広視野 NV アンサンブル顕微鏡の利点はイメージングにおける高速性にある。走査型単一 NV 中心顕微鏡でイメージングするには各測定位置に移動し別々に測定を行う必要がある為、測定点が多いほど時間がかかる。広視野 NV アンサンブル顕微鏡ではカメラの各ピクセルにおいて同時にデータが取得できるため、極めて高速である。ただし、この方法では光学回折限界により空間分解能がおよそ 500 nm に制限される。

測定対象であるデバイスは、グラフェン細線 (幅 1  $\mu\text{m}$ ) にソース電極・ドレイン電極を微細加工することで作製された。極薄 (10 nm~30 nm) の六方晶窒化ボロン膜 (Hexagonal boron nitride: hBN) に保護された高移動度グラフェン試料、保護していない低移動度グラフェン試料、オーミックなパラジウム細線試料の比較が行われた<sup>\*63\*64</sup>。

これら試料のソース・ドレイン電極間に直流・交流電流を印加し、CW ODMR もしくはスピンエコー法を利用して磁場測定を行った。走査型単一 NV 中心顕微鏡ではワイヤの幅方向に約 30 nm 間隔で磁場分布を測定した。図 9(a) は走査型単一 NV 中心顕微鏡で得られた磁場分布から逆解析した電流密度分布を示す。グラフェンにはおよそ 1  $\mu\text{A}$  から 20  $\mu\text{A}$  の電流を印加している。パラジウム細線や低移動度グラフェンの電流分布は試料内でフラットに分布している。この様子は、オーミックな伝導 [図 8(a) 左側、図 9(a) 緑色実線] と整合する。また、パラジウム細線の試料端において電流密度が急峻に立ち上がっている。これは走査型単一 NV 中心顕微鏡が高い空間分解能を持つことを反映している。一方で、高移動度グラフェンでは中央部分の電流密度が顕著に高い。この様子は、流体力学的な伝導 [図 8(a) 右側、図 9(a) 青色実線] と整合する。このように精密な電流密度分布が得られたことで、それを電気的な流体方程式 [図 9(a) 青色実線] と比較することが可能であり、そこからキャリアの粘性を定量化できるというご利益がある。これは解析的な計算が難しい非平衡多体系の挙動を定量的に理解するために将来的な価値がある。

図 9(b) は広視野 NV アンサンブル顕微鏡で得た高移動度グラフェンの二次元電流分布である。電流密度分布はデバイスに沿っており、ワイヤ中央部分で電流密度が高い。これらは図

の距離にプローブ先端を配置可能であり、原子を可視化できるほど高い空間分解能が得られる。

<sup>\*63</sup> hBN は、グラフェンと同様に、ファンデルワールス力で積層した二次元の単原子層物質である。グラフェンと異なり、hBN は絶縁体である。主要な絶縁材料である  $\text{SiO}_2$  と比較すると、hBN の表面はなめらかでダングリングボンドが少ない。それゆえ、hBN を接着したグラフェンでは高い伝導率が保たれる [122]。この技術には日本の国立研究機関である物質・材料研究機構が高品質な hBN の作製と提供で著しい貢献をしている。

<sup>\*64</sup> 今回説明は省くが、粘性流が顕著になるフェルミ準位に調整できるようなゲートが配置されている。

<sup>\*61</sup> 同研究室が報告した文献 [121] の方法で作製された。まず、高純度の単結晶ダイヤモンドに窒素イオンを注入を行い、表面に NV 中心を生成する。直径 350 nm 長さ 3.5  $\mu\text{m}$  のピラーを複数作るように試料表面をエッチングすると、確率的に NV 中心が一つだけ混入するピラーができる。ピラーのついたダイヤモンド基板は 125  $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  の大きさに切り出され、商用の原子間力顕微鏡のプローブに接着される。

<sup>\*62</sup> AFM は物質表面から受ける力を測定する顕微鏡である。測定から一定

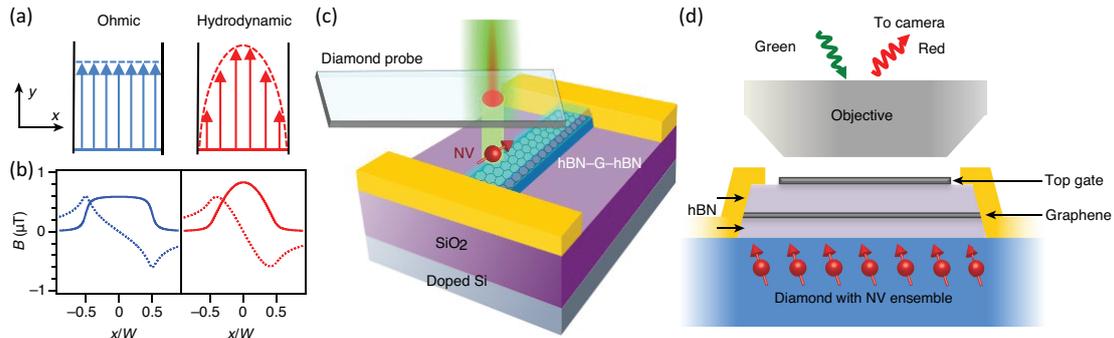


図 8 磁場イメージングによる粘りのある電子伝導 (粘性流) の検出。(a)  $y$  方向に伸びる伝導体中の局所電流密度  $J_y(x)$ 。左は従来のオーミックな伝導であり、右は粘性のある伝導。(b) (a) の二次元電流密度分布  $J_y(x)$  が距離  $z = d$  に作る磁場分布。実線は  $B_x(x)$  であり、破線は  $B_y(x)$  である。ただし、ワイヤ幅  $W = 1 \mu\text{m}$ 、電流  $I = 1 \mu\text{A}$ 、距離  $d = 50 \text{ nm}$  である。(c,d) 文献 [113] で使用された実験装置。(c) 走査型単一 NV 中心顕微鏡を用いた測定の概念図。シリコン基板上 ( $\text{SiO}_2/\text{doped Si}$ ) に作製した hBN に包まれたグラフェンのデバイス (hBN-Graphene-hBN) からの磁場を測定する。NV 中心はグラフェンから距離  $50 \text{ nm}$  程の平面を走査しながら、緑色光を照射し、赤色発光を観測する。(d) NV アンサンブルを利用した広視野磁場イメージング手法。表面付近に高濃度 NV アンサンブルを持つダイヤモンドチップの上にトップゲートのついた hBN に包まれたグラフェンのデバイスを作製する。緑色光は対物レンズを通過し、NV アンサンブルを励起する。NV アンサンブルの赤色発光は同じ対物レンズで収集され、 $420 \text{ nm}$  の空間分解能でカメラに撮像される。なお、本図は文献 [113] の図 1 を元に著者が手を加え作成した (Springer Nature 転載許諾申請済)。

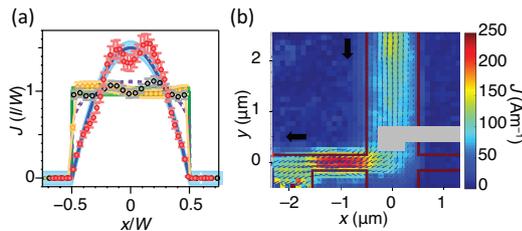


図 9 グラフェンの電流密度分布測定結果。(a) 走査型単一 NV 中心顕微鏡による電流密度分布測定。細線を流れる電流が作る磁場の NV 軸方向に射影成分  $B_{\parallel}$  を測定。赤色は高移動度グラフェンの輪郭、灰色はパラジウム、オレンジは低移動度グラフェンのデータ。青色実線は理想的な粘性流、緑色実線は均一流れとして実験データをフィッティングしたもの。紫色点線は相互作用無しの拡散伝導キャリアが作りうる最大の曲率を示す。(b) 広視野 NV アンサンブル顕微鏡による電流密度分布測定。ソースドレイン間に  $100 \mu\text{A}$  の電流がある。青矢印は局所的な電流密度ベクトルを示す。赤実線はグラフェンワイヤの端を示す。灰色はトップゲートの位置を示す。黒矢印はバイアスのかかっているソースからドレインに至る方向を示す。なお、本図は文献 [113] 図 2(e) と図 3(b) を元に著者が手を加え作成した (Springer Nature 転載許諾申請済)。

9(a) の観測結果と整合性がある。ただし、空間分解能が制限されているため、僅かだが、デバイスの端 (赤色実線) から電流がはみ出してしまっている部分がある。走査型よりも空間分解能は低い、十分に流体力学的な伝導とオーミックな伝導は区別可能である。デバイス全体で電流密度分布が流体力学的であると分かる。

## 6 むすび

本テキストでは、NV 中心の物性、量子操作とセンシング応用について解説した。なお、具体的な測定例を示す代わりに、磁場感度に対する議論は割愛した。感度について詳細に知りたい方は文献 [78] などレビュー論文を参考にしてほしい。

NV 中心は他のセンサーには無いような利点を持つ新原理のセンサーである (付録 A 参照)。今後は、その利点が重要となるようなキラープリケーションや科学の未解決問題を見つけていくことが求められる。NV 中心の測定精度を制限するアーティファクト [29] や表面近傍のデコヒーレンス [123, 108, 124] などは、まだまだ実用上の課題である。故に、センサー応用の提案から 13 年以上経過した今でも NV 中心の研究はまだまだ発展途上だと言える。NV 中心が科学的に優れた測定法であるかどうかを明らかにするためには挑戦的な応用を続けることが求められる。これを悲観的に思うか、楽観的に思うかは人それぞれだろう。ただ、海外の有力な複数の機関でも引き続き研究が盛んに行われている事実は、まだまだ NV 中心の研究がフロンティアであると考えられる研究者が多いことの裏付けではないだろうか。一方、日本は世界的に優れたダイヤモンド試料の生産国であるものの、日本発の NV 中心のセンシング応用に関する研究報告は少ない。日本語で書かれた本テキストが、日本における量子センシングのフロンティアの開拓に少しでも貢献できれば幸いである。

## 謝辞

本テキストの執筆に当たり、小林研介氏ならびに小林研介研究室の学生達、夏学スタッフの塚本萌太氏と清水宏太郎氏に丁寧に校正して頂いた。本テキストの一部は、科学研究費助成事業研究活動スタート支援 JP20K22325 の支援を受けている。

表 1 代表的な固体磁場センサーの比較

センサー	サイズ (1 軸)	方向感受性	静磁場感度	動作磁場	動作温度
NV center[28, 68, 125]	○, 1.54 Å	○, 2 方向	△, 6 nT/√Hz	○, up to 12 T	○, <1000 K
SQUID[126, 127]*65	×, 1.48 mm	△, 1 方向	○, 13 fT/√Hz	×, < 50 μT	×, <4.2 K
nano-SQUID[128]	○, 208 nm	△, 1 方向	×, 110 nT/√Hz	○, up to 0.6 T	×, <1.6 K
micro-Hall bar[129, 130]	△, 1 μm	△, 1 方向	×, 1 μT/√Hz	○, up to 30 T	○, <700 K
Fluxgate[131]	×, 10 mm	△, 1 方向	△, 5 nT/√Hz	△, up to 1 mT	△, <400 K
TMR[132, 133]*66	△, 0.5 mm	△, 1 方向	○, 0.3 nT/√Hz	△, up to 8 mT	△, 300 K
AK09940 (TMR)*67	×, 1.6 mm	○, 3 方向	△, 2.1 nT/√Hz	△, up to 1.2 mT	△, 240 K~360 K

## 付録 A 主要な磁場センサーや磁化測定法との比較

このセクションでは、NV 中心と他の磁場センサーや磁化測定法と比較し、原理上・応用上の利点や欠点を解説する。表 1 に固体磁場センサーの比較表を示す\*68。比較項目は、(1) 空間分解能を制限するセンサーサイズ、(2) 磁場ベクトル計測に重要な磁場方向の感受性、(3) センシングの要となる静磁場感度、測定のダイナミックレンジや測定対象物の範囲を決める (4) 動作磁場と (5) 動作温度の 5 つである。NV 中心と比較するのは、超伝導量子干渉計 (Superconducting quantum interference device: SQUID)、微小サイズの SQUID (nano-SQUID)、微小なホール素子 (micro-Hall bar)、フラックスゲート (Flux gate)、トンネル磁気抵抗素子 (Tunnel magneto resistance: TMR) とその商用センサーパッケージ (AK09940) である。

SQUID や nano-SQUID は超伝導体中で量子力学的に集団運動する電子を利用した磁束計である。膨大な数の無散逸の電子集団が信号に寄与するため、極めて高感度であり、脳磁図測定などに利用されている。超伝導体であるために温度や磁場に対する制約がある。広い磁場範囲の測定を行うためには、SQUID における磁束を常にゼロ状態に保つフィードバック回路が必要である。また、磁束を計測する原理上、SQUID はサイズが小さいほど磁場 (磁束密度) に対する感度は低下する。一方で、動作磁場の範囲が広がり、走査型プローブと組み合わせた高空間分解能な測定が可能となる利点がある。

ホール素子は、半導体のホール効果を利用した磁場測定法である。高磁場や高温でも動作できる。ただし、センサーサイズは光学分解能より大きく、他のセンサーと比較すると磁場感度は高くない。

フラックスゲートや TMR は磁性体のヒステリシスを用いた

センサーである。磁性体中のオーダーした電子スピン集団を利用するため、高い磁場感度がある。フラックスゲートは磁性体にコイルを巻いた構造であり、TMR は磁性体や絶縁体の薄膜を積層して電極を付けた構造である。ただし、他のセンサーと比べてサイズが大きく、ヒステリシスが飽和する高磁場では動作しない。

NV 中心は本テキストで紹介する通り、原子サイズのセンサーである。NV 軸に対して平行な方向と垂直な方向の見分けがつくため、既知の参照磁場を用いれば標的磁場ベクトルを計測できる。NV 軸方向の磁場に対してリニアな応答をするが、磁場を高めすぎると NV 中心の磁気共鳴が THz になってしまい、現実的に測定できない\*69。NV 中心の量子的な動作は 1000 K まで確認されている [28]。ダイヤモンドは硬く、軽い炭素原子により構成されているため、格子振動が電子スピンの動作を阻害する効果は他の固体とは比較にならないほど小さい。静磁場感度として挙げたのは、長いコヒーレンスを持つ高品質なダイヤモンド試料で見積もられた良い値である [68]。実際の静磁場感度はダイヤモンド試料や測定装置に依存する。一般的に入手可能なダイヤモンド試料では、不純物スピンによって制限され、磁場感度はおよそ  $0.1 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}} \sim 1 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$  になる。この静磁場感度の評価は △ であり高感度な磁場センサーとは言えないが、試料の改善による将来性はまだまだある。

実は、センシング応用における NV 中心の課題や利点は表 1 に現れていないものも多い。その課題とは、NV 中心と対象物との距離、光学分解能による制限、光やマイクロ波による対象物への侵襲性である。走査型顕微鏡、超分解能顕微鏡、マイクロ波フリー磁場計測などの開発で部分的に解決しているものの、これらは NV 中心のセンシングの原理上生じる課題であるため、ほとんどは限定的な解決にしかなりえない。一方、NV 中心の利点には、NV 中心の集積性、無線操作、ゆらぎへの感度、化学耐性、動作圧力範囲など数多くある。特に、イメージング用途での利点は大きい。SQUID やホール素子で高分解能な測定をするためには、走査型顕微鏡の先端につけるなどの実験上の工夫が必要になる。NV アンサンブルの場合、発光分布から磁場イメージングに変換できるため、高い分解能と視野を両立できる。これは高い時間分解能にもつながる。これら NV 中心の利点を積極的に利用することが重要だろう。

磁化測定は、以上に挙げた磁場計測とは本質的に異なるが、物性研究ではよく使用される。磁気力顕微鏡 (センサーサイズ 50 nm, 動作温度 300 K) や、磁気光学カー効果 (Magneto-optic

\*65 超伝導量子干渉計 (Superconducting quantum interference device: SQUID)。超伝導ループ内の磁束を測定するセンサーである。磁束感度をループ面積で割ることで磁場感度に変換した。表 1 に挙げた例では、SQUID 感度は  $1.2 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  に対応し、nanoSQUID 感度は  $1.8 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  に対応する。

\*66 トンネル磁気抵抗素子 (Tunnel magnetoresistance: TMR)

\*67 旭化成エレクトロニクス (Asahi Kasei Microdevices: AKM) の高精度三軸磁場センサーチップ。複数の TMR センサーとロジック回路を含むパッケージの大きさを示している。測定時間 2.8 ms で磁場ノイズ 40 nT rms という製品代表値から磁場感度を算出した。参考 URL: <https://www.akm.com/jp/ja/products/tri-axis-magnetic-sensor/ak09940/>

\*68 なお、固体磁場センサー以外には、気体の原子蒸発セル [134] や液体のプロトン磁力計などがあるが、本テキストでは比較を避けた。これらの気体、液体の分子 (センサー) の物理的サイズは小さいが、センサー位置の固定化が難しいため、事実上達成可能な空間分解能が著しく低いためである。

\*69 なお、NV 中心の発光スペクトルからは、150 T の範囲でも、ほぼリニアなゼーマン効果が確認されている [135]

Kerr effect: MOKE)などは局所的な磁化測定を可能とする代表的な実験手法である\*70。磁気力顕微鏡はカンチレバー先端の磁石が磁場勾配を力に変換して読み出す手法であり、MOKEは反射した光の偏光角度から磁化を読む手法である。どちらも磁化の定量測定には向かないため、SQUIDで飽和磁化を測定して校正するなど行う。なお、最近では、磁気力顕微鏡で磁場強度の定量を行うために、NV中心を利用してカンチレバーの磁場を精密に校正する手法が報告されている [136]。

電流と異なり、磁化は遠方で検出することが難しいため、局所的な測定法が求められる\*71。NV中心を光学測定すれば、回折限界性能 (500 nm 程度) の空間分解能で広範囲 [(100  $\mu\text{m}$ )<sup>2</sup> 程度] を一度にイメージングできる。加えて、NV中心は原子レベルで小さいため、試料とNV中心を近づけることで、回折限界よりも更に小さい領域 (もしくは波長) で起こるスピン波やその散乱などの磁化や磁場ダイナミクスが検出できる [102, 103, 104]。この特性は他の磁化測定法には真似が難しいNV中心の利点である。

## 付録 B 共鳴周波数計算と磁場との対応関係

このセクションでは、NV中心の共鳴周波数と磁場との対応関係を示す [30]。未知パラメータである磁場強度  $B_0 (> 0)$ 、極角  $\theta (0 \sim \pi)$ 、方位角  $\phi (0 \sim 2\pi)$  を、観測可能な共鳴周波数  $f_+, f_-$  と、既知のNV中心のパラメータ  $\gamma_e, D_{\text{gs}}, E_1, E_2$  を用いて可能な限り表現する。

ダイヤモンド格子歪を考慮したNV中心の基底状態のスピンハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \hat{H} &= D_{\text{gs}} \hat{S}_z^2 + \gamma_e \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{S}} + E_1 (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + E_2 (\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x) \\ &= \begin{pmatrix} D_{\text{gs}} + f_b \cos \theta & f_b \sin \theta e^{-i\phi} / \sqrt{2} & E_1 - iE_2 \\ f_b \sin \theta e^{i\phi} / \sqrt{2} & 0 & f_b \sin \theta e^{-i\phi} / \sqrt{2} \\ E_1 + iE_2 & f_b \sin \theta e^{i\phi} / \sqrt{2} & D_{\text{gs}} - f_b \cos \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7)$$

と示される [137]。ただし、 $E_1, E_2$  は異なる方位に対する格子歪みの効果を反映する値 [138] であり、 $f_b = \gamma_e B_0$  である。なお、 $S = 1$  のスピン演算子に対応する行列は、

$$\begin{aligned} \hat{S}_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

である [58]。ハミルトニアンの固有エネルギー  $\lambda_j$  は行列式、

$$\begin{aligned} \det [\hat{H} - \lambda \hat{I}_e] \\ &= -\lambda_j^3 + 2D_{\text{gs}} \lambda_j^2 - \lambda_j (D_{\text{gs}}^2 - E_1^2 - E_2^2 - f_b^2) \\ &\quad - f_b^2 \sin^2 \theta [D_{\text{gs}} - E_1 \cos(2\phi) - E_2 \sin(2\phi)] = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

を満たす。ただし、 $\hat{I}_e$  は単位行列である。ハミルトニアンは  $3 \times 3$  のエルミート行列であるため 3 つの固有状態を持つ。固有エネルギーを小さい方から順に  $\lambda_0, \lambda_-, \lambda_+$  とラベリングを

する。

式 (8) は、ただだか 3 次方程式であるため、解の公式により  $\lambda_0, \lambda_-, \lambda_+$  の具体的な表式を得ることができる。ただし、得られる表式は煩雑であり、NV中心の挙動を直感的に示すことができない。また、固有エネルギーの直接測定は難しいため、実用上の価値も少ない。故に、本セクションでは厳密解を示すことに執着せず、ODMR測定で取得されるNV中心の共鳴周波数の表式と、その近似により得られるシンプルな形式を示すことにする。

NV中心の共鳴周波数を、

$$f_+ = \lambda_+ - \lambda_0, f_- = \lambda_- - \lambda_0 \quad (9)$$

とおく。式 (8) に  $\lambda_+$  を代入したものと  $\lambda_0$  を代入したものの差分をとり、得られた式に式 (9) を代入すると、

$$\begin{aligned} f_+^2 - f_+ (2D_{\text{gs}} - 3\lambda_0) \\ - [E_1^2 + E_2^2 - (D_{\text{gs}} - 3\lambda_0)(D_{\text{gs}} - \lambda_0) + f_b^2] = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

が得られる。同様に、 $\lambda_+$  の代わりに  $\lambda_-$  を用いれば、

$$\begin{aligned} f_-^2 - f_- (2D_{\text{gs}} - 3\lambda_0) \\ - [E_1^2 + E_2^2 - (D_{\text{gs}} - 3\lambda_0)(D_{\text{gs}} - \lambda_0) + f_b^2] = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

が得られる。ただし、これらの計算では  $f_-, f_+ \neq 0$  であることを利用した。式 (10,11) の差分をとれば未知パラメータである  $B_0, \theta$  に関する項が消えるため、固有エネルギー  $\lambda_0$  を、

$$\lambda_0 = \frac{2D_{\text{gs}} - f_+ - f_-}{3} \quad (12)$$

と示せる。式 (12) を式 (10) に代入すれば、磁場強度  $B_0$  を既知パラメータのみで、

$$\begin{aligned} B_0 &= \frac{f_b}{\gamma_e} \\ &= \frac{1}{\gamma_e} \sqrt{\frac{-D_{\text{gs}}^2 + f_+^2 + f_-^2 - f_+ f_-}{3} - (E_1^2 + E_2^2)} \end{aligned} \quad (13)$$

と示せる。極角  $\theta$  と方位角  $\phi$  に関しては、式 (8) から、

$$\sin \theta = \sqrt{\frac{-\lambda_0^3 + 2D_{\text{gs}} \lambda_0^2 + \lambda_0 (-D_{\text{gs}}^2 + E_1^2 + E_2^2 + f_b^2)}{f_b^2 [D_{\text{gs}} - E_1 \cos(2\phi) - E_2 \sin(2\phi)]}} \quad (14)$$

の関係が得られる。ただし、 $\sin \theta > 0$  とした。式 (12,13) を代入することで、未知パラメータの極角  $\theta$  と方位角  $\phi$  の関係が得られる。極角  $\theta$  と方位角  $\phi$  を一意に決めることはできないが、これはNV中心の対称性が高いために生じる。この方位角  $\phi$  が不明な場合、式 (14) において、 $[D_{\text{gs}} - E_1 \cos(2\phi) - E_2 \sin(2\phi)] \approx D_{\text{gs}}$  と近似できる。歪み  $E_1, E_2$  は 10 MHz 以下であることがほとんどであり、ゼロ磁場分裂  $D_{\text{gs}}$  と比べて小さいため、この近似による  $\sin \theta$  の誤差は 0.2% 以下である。

ここまでは厳密な表式を示してきた。最後に歪みの効果は無視 ( $E_1, E_2 = 0$ ) し、共鳴周波数の分裂量  $\delta f$  とNV軸に平行な磁場成分  $B_{\parallel}$  の対応関係の実用的かつ直感的な表式を示す。式 (13,14) を利用すれば、NV軸と平行な磁場成分  $B_{\parallel}$

$$B_{\parallel} = B_0 \cos \theta = B_0 \sqrt{1 - \sin^2 \theta} \quad (15)$$

\*70 ローレンツ顕微鏡やX線磁気円二色性 (X-ray magnetic circular dichroism: XMCD) なども有力な局所的な磁化測定法だが、大掛かりな装置が必要であるため比較しない。

\*71 電流の電荷やスピン自由度を利用し、異常ホール効果のように磁気抵抗を介した磁化の検出法もある。ただし、これらは間接的であり、磁化の定量的なイメージングはできない。

を求められる。以下の変数変換、

$$f_+ = D_{\text{gs}} + \delta D + \delta f, \quad (16)$$

$$f_- = D_{\text{gs}} + \delta D - \delta f, \quad (17)$$

を利用し、式 (12,13,14,15) から、

$$B_{\parallel} = \frac{1}{\gamma_e} \sqrt{\delta f^2 - \frac{\delta D(-18\delta f_b^2 + \delta D(15D_{\text{gs}} + 8\delta D))}{27D_{\text{gs}}}} \quad (18)$$

$$B_0 = \frac{1}{\gamma_e} \sqrt{\delta f^2 + \frac{2D_{\text{gs}}\delta D + \delta D^2}{3}} \quad (19)$$

を得る。式 (19) を変形すれば、 $\delta D$  に関する 2 次方程式

$$\delta D^2 + 2D_{\text{gs}}\delta D - 3(f_b^2 - \delta f^2) = 0 \quad (20)$$

が得られる。2 次方程式の解の公式を使い、

$$\delta D = -D_{\text{gs}} + \sqrt{D_{\text{gs}}^2 + 3(f_b^2 - \delta f^2)} \approx 0 \quad (21)$$

を得る。ただし、低磁場では  $f_b, \delta f \ll D_{\text{gs}}$  であることを用いた。この近似を式 (18) に適用すれば、

$$B_{\parallel} \approx \delta f / \gamma_e \quad (22)$$

と非常にシンプルな表式が得られる。式 (21,22) は低磁場において NV 中心の周波数が NV 軸方向の磁場のみに敏感であることを意味する。この関係は、主に、NV アンサンブルによる磁場ベクトル計測などで利用される [139]。

## 参考文献

- [1] L. Du Preez. PhD thesis, University of the Witwatersrand, (1965).
- [2] J. H. N. Loubser and J. A. Van Wyk, *Diamond Research*, 11 (1977).
- [3] F. Bundy *et al.*, *Nature* **176**, 51 (1955).
- [4] A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer Berlin Heidelberg, (2001).
- [5] A. Gruber, *Science* **276**, 2012 (1997).
- [6] E. Betzig and R. J. Chichester, *Science* **262**, 1422 (1993).
- [7] J. J. Macklin *et al.*, *Science* **272**, 255 (1996).
- [8] P. D. Bloch *et al.*, *J. Phys. Colloques* **46**, C7-527 (1985).
- [9] E. Van Oort *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 4385 (1988).
- [10] F. Jelezko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 130501 (2004).
- [11] F. Jelezko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076401 (2004).
- [12] Y. Nakamura *et al.*, *Nature* **398**, 786 (1999).
- [13] X. Li *et al.*, *Science* **301**, 809 (2003).
- [14] L. Childress *et al.*, *Phys. Rev. A* **72**, 052330 (2005).
- [15] R. Hanson *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 161203 (2006).
- [16] J. M. Taylor *et al.*, *Nat. Phys.* **4**, 810 (2008).
- [17] C. L. Degen, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 243111 (2008).
- [18] B. M. Chernobrod and G. P. Berman, *J. Appl. Phys.* **97**, 014903 (2005).
- [19] G. P. Berman *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **38**, 040 (2006).
- [20] J. R. Maze *et al.*, *Nature* **455**, 644 (2008).
- [21] G. Balasubramanian *et al.*, *Nature* **455**, 648 (2008).
- [22] J. Isberg, *Science* **297**, 1670 (2002).
- [23] J. R. Maze *et al.*, *New J. Phys.* **13**, 025025 (2011).
- [24] M. W. Doherty *et al.*, *New J. Phys.* **13**, 025019 (2011).
- [25] S. Felton *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 075203 (2009).
- [26] V. M. Acosta *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 070801 (2010).
- [27] X.-D. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 161903 (2011).
- [28] G.-Q. Liu *et al.*, *Nat. Commun.* **10**, 1344 (2019).
- [29] M. Fujiwara *et al.*, *Phys. Rev. Research* **2**, 043415 (2020).
- [30] M. Tsukamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 264002 (2021).
- [31] C. L. Degen *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 035002 (2017).
- [32] G. Fuchs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117601 (2008).
- [33] A. Batalov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 195506 (2009).
- [34] K.-M. C. Fu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 256404 (2009).
- [35] T. A. Abtew *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 146403 (2011).
- [36] T. Plakhotnik *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 081203 (2015).
- [37] G. Thiering and A. Gali, *Phys. Rev. B* **96**, 081115 (2017).
- [38] Á. Gali, *Nanophotonics* **8**, 1907 (2019).
- [39] K. Mizuno *et al.*, *Appl. Phys. Express* **14**, 032001 (2021).
- [40] N. Aslam *et al.*, *New J. Phys.* **15**, 013064 (2013).
- [41] B. J. Shields *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 136402 (2015).
- [42] D. M. Irber *et al.*, *Nat. Commun.* **12**, 532 (2021).
- [43] Q. Zhang *et al.*, *Nat. Commun.* **12**, 1529 (2021).
- [44] D. A. Hopper *et al.*, *Micromachines* **9**, 437 (2018).
- [45] E. Bourgeois *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 8577 (2015).
- [46] N. B. Manson *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 104303 (2006).
- [47] A. Dréau *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 195204 (2011).
- [48] P. Tamarat *et al.*, *New Journal of Physics* **10**, 045004 (2008).
- [49] L. Robledo *et al.*, *New J. Phys.* **13**, 025013 (2011).
- [50] A. Tackeuchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2213 (1990).
- [51] L. Rondin *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 056503 (2014).
- [52] G. Kucsko *et al.*, *Nature* **500**, 54 (2013).
- [53] A. M. Edmonds *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 035201 (2012).
- [54] H. Ishiwata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 043103 (2017).
- [55] D. Prananto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SIIB20 (2019).
- [56] J. J. Sakurai and E. D. Commins. *Modern quantum mechanics, revised edition*. American Association of Physics Teachers, (1995).
- [57] C. P. Slichter. *Principles of magnetic resonance*, volume 1. Springer Science & Business Media, (2013).
- [58] A. Schweiger and G. Jeschke. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press, Oxford, (2001).
- [59] T. P. M. Alegre *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 165205 (2007).

- [60] K. Sasaki *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **87**, 053904 (2016).
- [61] P. London *et al.*, Phys. Rev. A **90**, 012302 (2014).
- [62] J. Van Wyk *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 1790 (1997).
- [63] E. Bauch *et al.*, Phys. Rev. B **102**, 134210 (2020).
- [64] S. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 047601 (2008).
- [65] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, (1961).
- [66] E. Abe *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 121201 (2010).
- [67] A. M. Tyryshkin *et al.*, Nat. Mater. **11**, 143 (2012).
- [68] E. D. Herbschleb *et al.*, Nat. Commun. **10**, 3766 (2019).
- [69] H. Y. Carr and E. M. Purcell, Phys. Rev. **94**, 630 (1954).
- [70] S. Meiboom and D. Gill, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 (1958).
- [71] T. Gullion *et al.*, J. Magn. Reson. **89**, 479 (1990).
- [72] E. Abe and K. Sasaki, J. Appl. Phys. **123**, 161101 (2018).
- [73] K. Sasaki. PhD thesis, Keio university, (2020).
- [74] T. Taminiau *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 137602 (2012).
- [75] S. Kolkowitz *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 137601 (2012).
- [76] L. Rowan *et al.*, Phys. Rev. **137**, A61 (1965).
- [77] E. V. Levine *et al.*, Nanophotonics **8**, 1945 (2019).
- [78] J. F. Barry *et al.*, Rev. Mod. Phys. **92**, 015004 (2020).
- [79] J. M. Boss *et al.*, Science **356**, 837 (2017).
- [80] S. Schmitt *et al.*, Science **356**, 832 (2017).
- [81] D. R. Glenn *et al.*, Nature **555**, 351 (2018).
- [82] P. London *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 067601 (2013).
- [83] J. Scheuer *et al.*, New J. Phys. **18**, 013040 (2016).
- [84] A. Ajoy *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **115**, 10576 (2018).
- [85] I. Schwartz *et al.*, Sci. Adv. **4**, eaat8978 (2018).
- [86] L. Hall *et al.*, arXiv preprint arXiv:2012.12508 (2020).
- [87] D. M. Toyli *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **110**, 8417 (2013).
- [88] M. Fujiwara *et al.*, Sci. Adv. **6**, eaba9636 (2020).
- [89] J. Choi *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **117**, 14636 (2020).
- [90] A. Wickenbrock *et al.*, Appl. Phys. Lett. **109**, 053505 (2016).
- [91] D. A. Simpson *et al.*, Sci. Rep. **6**, 22797 (2016).
- [92] N. Zhao *et al.*, Nat. Nanotechnol. **7**, 657 (2012).
- [93] K. Sasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **117**, 114002 (2020).
- [94] J. Zopes *et al.*, Nat. Commun. **9**, 4678 (2018).
- [95] J. Zopes *et al.*, Phys. Rev. Lett. **121**, 170801 (2018).
- [96] K. Sasaki *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 121405 (2018).
- [97] M. Abobeih *et al.*, Nature **576**, 411 (2019).
- [98] K. Cujia *et al.*, arXiv preprint arXiv:2103.10669 (2021).
- [99] P. Glover and S. P. Mansfield, Rep. Prog. Phys. **65**, 1489 (2002).
- [100] I. Lovchinsky *et al.*, Science **355**, 503 (2017).
- [101] S. Kolkowitz *et al.*, Science **347**, 1129 (2015).
- [102] E. Lee-Wong *et al.*, Nano Lett. **20**, 3284 (2020).
- [103] B. A. McCullian *et al.*, Nat. Commun. **11**, 5229 (2020).
- [104] H. Wang *et al.*, arXiv preprint arXiv:2011.03905 (2020).
- [105] D. Misonou *et al.*, AIP Adv. **10**, 025206 (2020).
- [106] J. Herrmann *et al.*, Appl. Phys. Lett. **109**, 183111 (2016).
- [107] K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 213105 (2017).
- [108] S. Ishizu *et al.*, J. Appl. Phys. **127**, 244502 (2020).
- [109] H. Watanabe *et al.*, J. Appl. Phys. **105**, 093529 (2009).
- [110] K. Ohashi *et al.*, Nano Lett. **13**, 4733 (2013).
- [111] E. E. Kleinsasser *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 202401 (2016).
- [112] K. Sasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 192407 (2017).
- [113] M. J. H. Ku *et al.*, Nature **583**, 537 (2020).
- [114] R. Gurzhi, J. Exp. Theor. Phys. **17**, 521 (1963).
- [115] B. A. Braem *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 241304 (2018).
- [116] J. A. Sulpizio *et al.*, Nature **576**, 75 (2019).
- [117] D. Bandurin *et al.*, Science **351**, 1055 (2016).
- [118] J.-P. Tetienne *et al.*, Sci. Adv. **3**, e1602429 (2017).
- [119] B. J. Roth *et al.*, J. Appl. Phys. **65**, 361 (1989).
- [120] A. Nowodzinski *et al.*, Microelectron. Reliab. **55**, 1549 (2015).
- [121] T. X. Zhou *et al.*, Appl. Phys. Lett. **111**, 163106 (2017).
- [122] C. R. Dean *et al.*, Nat. Nanotechnol. **5**, 722 (2010).
- [123] D. Bluvstein *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122**, 076101 (2019).
- [124] S. Sangtawesin *et al.*, Phys. Rev. X **9**, 031052 (2019).
- [125] F. H. Cho *et al.*, Meth. Enzymol. **563**, 95 (2015).
- [126] D. Drung, Supercond. Sci. Technol. **16**, 1320 (2003).
- [127] D. Robbes, Sens. Actuator A Phys. **129**, 86 (2006).
- [128] A. Finkler *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **400**, 052004 (2012).
- [129] G. Shaw *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **87**, 113702 (2016).
- [130] G. Boero *et al.*, Sens. Actuator A Phys. **106**, 314 (2003).
- [131] P. Ripka, Sens. Actuator A Phys. **106**, 8 (2003).
- [132] R. C. Chaves *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 102504 (2007).
- [133] S. Cardoso *et al.*, Microsyst. Technol. **20**, 793 (2014).
- [134] S. Woetzel *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82**, 033111 (2011).
- [135] H. Hanzawa *et al.*, Physica B Condens. Matter. **184**, 137 (1993).
- [136] B. Sakar *et al.*, arXiv preprint arXiv:2103.13785 (2021).
- [137] M. Doherty *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 205203 (2012).
- [138] A. Barfuss *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 174102 (2019).
- [139] B. Maertz *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 092504 (2010).