

# 国際科学技術共同研究推進事業 (戦略的国際共同研究プログラム)

(研究領域「ナノエレクトロニクス」)

研究課題名「ダイヤモンドの同位体エンジニアリングによる量子コンピューティング」

平成 23 年度実施報告書

代表者氏名 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

## 1. 研究実施の概要

本課題は、ダイヤモンドのカラーセンターの単一スピンを用いて、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、同位体濃縮を利用してさらに 2 桁長くするとともに、単一の欠陥を望みの位置に高収率に作製して並べる技術の確立をめざす。これ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、量子ビット数の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と考えられる。

日本チームが試料を作製し、ドイツに行き実験をするという形で研究を進め、H23 年度に 46 個の試料を測定し、材料改善にフィードバックした。量子コンピューティングに要求される同位体濃縮度・高純度(3桁以上)・高品質化(低転位)、およびナノスケールの NV センターの配列の作製に応えることは日本のダイヤモンド合成技術・欠陥制御技術の大きな飛躍をもたらす。一方で、量子コンピューティングのブレークスルーも材料開発の進展なしでは達成されない。

## 2. 研究実施内容

### 1. 全体の概要

ダイヤモンドはカラーセンターが室温で、いわば“低温・真空中の原子(trapped atoms)”のようにふるまう特異的な結晶格子と言える。とりわけ、NVセンター(炭素を置換した窒素と隣接の位置の空孔とのペアで、電荷 -1、スピン  $S=1$  をもつ)の電子スピンには、室温で光による初期化・単一スピンの読み出しが可能で、コヒーレンス時間が長いという特長がある。そのため室温で動作する固体の量子情報素子として最も有望な系となっている。

多量子ビット化の1方式として、NV センターを数十ナノメートルの間隔で並べた鎖状配列というメゾスコピックな構造の作製がある。この構造が多量子ビット・プロセッサとして機能するには、特異的に長い NV センターのコヒーレンス時間を桁違いに長くするための同位体濃縮・高純度化・高品質化を極めるというダイヤモンド結晶合成の挑戦、および、コヒーレンス時間を損なわずに配列を作製するという欠陥制御の挑戦が必要である。

#### (1) コヒーレンス時間を長くする同位体濃縮結晶合成への挑戦

NV センターのペアは双極子双極子相互作用を用いた2キュービット CNOT ゲートとしてはたらく。CNOT ゲートは、1キュービット回転ゲートと組み合わせて量子論理回路のユニバーサルゲートを構成する。したがって、このようなペアをつなげた鎖状配列は多量子ビット化を実現する1方式である。多量子ビット・プロセッサでは多くのステップのゲート操作を行うために、長いコヒーレンス時間を必要とする。

実際には、個々の NV センターのスピンを光によって読み出すのに適した距離においては、双極子双極子相互作用は弱い ( $g_e\beta_e/r^3 \sim 0.42\text{kHz}$  for  $r=50\text{nm}$ ) ので、単独の2キュービット CNOT ゲートでさえ、現在得られているよりもコヒーレンス時間を長くすることが求められる。

本プロジェクトでは、特異的に長い NV センターのコヒーレンス時間を、 $^{12}\text{C}99.999\%$ 濃縮によって、桁違い( $\sim 40\text{ms}$ )に長くすることをめざしている。 $^{12}\text{C}99.999\%$ 濃縮メタン(不純物窒素濃度  $[\text{N}]>3\text{ppm}$ )から出発する CVD 結晶及び HPHT 結晶において、この高い同位体濃縮度に見合った長いコヒーレンス時間を達成するのは、高純度化・高品質化の上でダイヤモンド合成の挑戦である。天然存在比の結晶でも、 $^{13}\text{C}$  スピン・バスによる上限の  $T_2 = 0.65\text{ms}$  を得るには窒素濃度を  $\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$  ( $\sim 5\text{ppb}$ )に下げる必要がある。 $^{12}\text{C}99.999\%$ 濃縮に見合ったコヒーレンス時間の達成には、天然存在比の結晶で達成されていた純度を桁違いに上げる必要がある。

そこで、本プロジェクトではコヒーレンス時間を短くしている要因を明らかにする高感度評価技術を開発し、合成条件の改善にフィードバックしている。最近では  $^{12}\text{C}$  濃縮 CVD 結晶において不純物の窒素濃度 1ppb を達成

した。不純物濃度 1ppb というのは、“ナイン・ナイン”の純度であり、本プロジェクトは日本におけるダイヤモンドの高品質化技術開発のフロンティアを担っていると言える。

## (2) コヒーレンス時間を損なわずに配列を作製する欠陥エンジニアリングの挑戦

<sup>12</sup>C99.999%濃縮結晶の高純度化・高品質化を進める一方で、配列作成の欠陥エンジニアリングには、高純度<sup>12</sup>C99.99% CVD 単結晶(Element6 Daniel Twitchen から提供を受けた)および天然存在比結晶を用いた。

### イオン注入で生成する NV の収率

イオン注入を用いた位置を制御した配列作成には、打ち込んだ窒素イオンから 100%の収率で NV センターを作成する技術の開発を必要とする。

H22 年度に熱処理条件の工夫(温度、昇温速度)により、10MeV のマイクロビーム照射(室温)に対しては NV センターの収率 100%が得られた。しかし、H23 年度に<sup>15</sup>N(I=1/2, 天然存在比 0.37%)イオン注入と単一欠陥の ODMR(optically detected magnetic resonance, <sup>15</sup>NV と<sup>14</sup>NV を識別)を用いた実験の結果、生成した NV のうち ~50%は打ち込んだ窒素(<sup>15</sup>N)から、残り ~50%はもともと不純物として存在していた窒素(<sup>14</sup>N, I=1, 天然存在比 99.63%)に由来することが判明した[4]。NV の生成に寄与する不純物の窒素が存在することは、-1 の電荷状態を与えるドナーにも不純物の窒素が寄与していると考えられる。したがって、打ち込んだ窒素のみから 100%の収率で NV を作るためには、コヒーレンス時間を長くするために必要とするよりも窒素濃度を低くするとともに、電荷を補償する機構を導入する必要性が明らかになった。

### イオン注入で生成する NV のコヒーレンス時間

基板の同位体濃縮・高純度化、高品質化を極めても、イオン注入で作成する NV センターのコヒーレンス時間は残留する欠陥によって損なわれてしまう。本プロジェクトでは、熱処理条件の工夫により、マイクロビーム・イオン注入で作成した NV センターにおいて ~2ms を超えるコヒーレンス時間を達成している[5]。異なるイオン注入温度の試料の詳細な ESR 測定から欠陥(主として空孔クラスター)の熱的ふるまいが明らかになり、コヒーレンス時間改善の指針が得られた[5]。

### NV センターのペアーの双極子双極子相互作用を用いた、忠実度の高い CNOT ゲートの実証

隣接する NV センターの双極子双極子相互作用を用いた CNOT ゲートの実証には、ペアーの作成に加えて、コヒーレンス時間( $T_2$ )が長いことが必要である。高エネルギー・マイクロビーム照射では、上記のようにイオン注入で作成した NV センターにおいて  $T_2 \sim 2ms$  を達成している。H23 年度には、この ~2ms のコヒーレンス時間のもとで実証できる比較的近い距離(15 ~ 20nm)のペアーを探し出して、双極子双極子相互作用で結合した2個の NV センターの2キュービット・エンタングルメントの実証、さらに、CNOT ゲートの実証を計画した。

1スポット(径 1 $\mu$ m)に複数個の窒素イオン(<sup>15</sup>N, 10MeV)を照射した多数のスポットから短い距離の NV センターのペアーを持つスポットの探索を行った。忠実度の高い CNOT ゲートの実証にはペアーを構成する2つの NV センターともコヒーレンス時間が長いことが重要である。CNOT ゲートの実証という点では、ペアーを構成する2つの NV センターは打ち込んだ窒素イオンに由来するもの(<sup>15</sup>NV)でも、もともとあった不純物の窒素に由来するもの(<sup>14</sup>NV)であってもかまわないと考えられる。NV センターには結晶格子中の4つの異なる配向(N-V が4つの C-C 方向のいずれかに平行)があり、ペアーの2つの NV センターで向きが異なれば ODMR の違いとして2つの NV センターの電子スピンを識別できる。約 180 のマイクロビーム照射のスポットについて、明るさ(フォトン・カウン

ティング・レート)から拾い出した 22 個のスポットが、ODMR 測定でも CFM の分解能( $\sim 300\text{nm}$ )以下の距離でペアを形成していることが確認された。これらのスポットを GSD (Ground State Depletion) で調べたところ、面内距離で 16 nm に位置するペアを見つけた。このペアを対象に、今後、DEER (Double Electron-Electron Resonance) により距離を精確に測定し、距離が近ければ 2 キュービット・エンタングルメントの実証、さらに、CNOT ゲートの実証 (量子ゲート・トモグラフィあるいは量子ゲート・忠実度の測定)を行う。

### (3) プロジェクト開始時には考えられなかった成果、新しい展開につながる知見

#### 1. 多結晶ダイヤモンドで長いコヒーレンス時間を達成

HPHT 法の原料の  $^{12}\text{C}$  濃縮炭素源を得る目的で、CVD 法により  $^{12}\text{C}$  濃縮メタンから  $^{12}\text{C}$  濃縮多結晶ダイヤモンドの高収率を重視した作成を行った[3]。グレイン ( $\sim 30\mu\text{m}$  の微結晶)が選択配向した膜が得られ、グレイン中の native-NV のコヒーレンス時間として  $T_2 \sim 2\text{ms}$  が得られた[2]。本プロジェクトで合成した  $^{12}\text{C}$  濃縮単結晶 CVD ダイヤモンドでは成長時導入欠陥としての native-NV はまだ観測されていないが、同装置を用いて合成した  $^{12}\text{C}$  濃縮多結晶ダイヤモンドで長いコヒーレンス時間が得られたことは、単結晶 CVD ダイヤモンドにおいても長いコヒーレンス時間が期待できる。なお、この  $^{12}\text{C}$  濃縮多結晶ダイヤモンドのグレイン中の窒素濃度は ESR 測定により  $\sim 4\text{ppb}$  と求められた[2]。

#### 2. 超伝導キュービットと NV センター・アンサンブルとの強結合

本プロジェクトでは NV センターをもつナノ結晶をならべるという形の多量子ビット化も提案している。そのため、窒素を含む結晶に電子線を照射し NV センターを作成している。残留する欠陥を抑えて、高濃度の NV を作成するために高温電子線照射を用いている。このようにして作成した結晶の一つが超伝導キュービットと NV センター・アンサンブルとの強結合を示す実験に用いられた[1]。

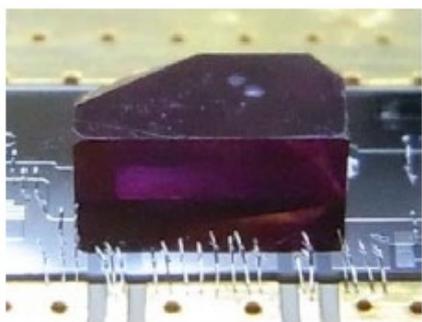


図 1 超伝導キュービットとの結合に用いられた結晶。窒素を含む結晶に電子線を照射して NV を作成するが、P1 の残留・照射欠陥の残量を抑えることが重要になる。本プロジェクトでは高温電子線照射技術を開発した。この技術が活用できた一例と言える[1]。

## II. $^{12}\text{C}$ 濃縮ダイヤモンド結晶の合成

本プロジェクトにおいては、NV センターのコヒーレンス時間を長くするために、 $^{12}\text{C}$  同位体を濃縮した高純度結晶を合成する。原料として  $^{12}\text{C}$  同位体濃縮度を高めたメタンガス( $^{12}\text{C}$  純度 99.999%)を用い、高圧合成と気相合成法による取り組みを行った。

高圧合成においては、窒素不純物濃度を 1ppm 程度まで低減しつつ、更に包有物の取り込みを極力低減した高純度単結晶の合成条件を確立した上で、原料として同位体濃縮した炭素源を用いて良質の高純度単結晶の合成に取り組んだ。高圧下結晶成長のためのコバルト溶媒に添加する窒素ゲッターとしてのチタン(Ti)、包有物の除去を目的とする銅(Cu)の各添加量の最適化、合成圧力・温度の最適化を行い、高純度メタン( $^{12}\text{C}$  炭素同位体濃度 99.999%)から転換した CVD ダイヤモンド薄膜を原料として、 $^{12}\text{C}$  同位体濃度 99.995 ~ 8%のダイヤモンド単結晶(2mm 程度)を合成した。

マイクロ波プラズマ化学気相合成においては、同位体濃縮された高純度メタンを原料として  $^{12}\text{C}$  99.999%ダイヤモンド単結晶の成長とその高品質化を目指した。当初原料メタンガス中に含まれる窒素不純物が問題となったが、H23 年度に反応系の不純物窒素除去システムを新たに導入し、問題を解決した。CVD 装置とガス供給系の改良により高品質かつ高純度な  $^{12}\text{C}$  同位体濃度 (99.999%) のダイヤモンド単結晶薄膜を得ることができた。

### (1) HPHT 法

前年度に続き、高圧下結晶成長のための原料として  $^{12}\text{C}$  同位体濃縮メタンを  $^{12}\text{C}$  同位体濃縮固体炭素源に変換する方法を検討した。熱フィラメント CVD 法による Si 基板上へのダイヤモンド薄膜合成、並びにマイクロ波プラズマ CVD 法による Mo 基板上へのダイヤモンド薄膜合成を行い、基板からの剥離した薄片状ダイヤモンドを粉砕して、高圧下結晶成長用の原料とするプロセスを確定した。 $^{12}\text{C}$  同位体濃度 5N グレードの高純度メタンガスを原料として、上記 CVD プロセスにより  $^{12}\text{C}$  濃度 99.998(atm)%程度の良質ダイヤモンド薄膜が

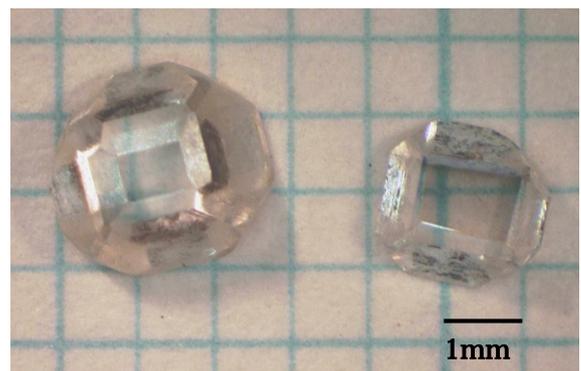


図 2 高圧合成した高純度ダイヤモンド単結晶

得られる (SIMS 分析)。これを原料として 5.5GPa、1400 程度の高圧、高温条件下で結晶成長により、辺長 2mm 程度のダイヤモンド単結晶が得られた(図 2)。 SIMS 分析によると、ホウ素、窒素濃度は 1ppm 以下で、炭素  $^{12}\text{C}$  同位体濃度は 99.995%程度であった。 育成溶媒には、前年度までに成長条件の最適化を図った、Co-Ti-Cu 系合金溶媒を用い、標準的な結晶成長時間は 45 時間程度とした。高圧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  $^{13}\text{C}$  不純物が高圧下結晶成長プロセスで混入したことになる。一つの可能性として、高圧下結晶成長に用いている黒鉛発熱体(天然炭素同位体比)からの  $^{13}\text{C}$  同位体の拡散を考慮した。高圧成長条件を変更し、モリブデン(Mo)製試料容器により成長環境を隔離することで、高圧合成により  $^{12}\text{C}$  同位体濃度 99.998%程度のダイヤモンド単結晶が得られた (SIMS 分析による評価)。 熱伝導率の高い金属製の Mo 容器内での結晶成長となったため、結晶成長環境の温度勾配が緩和され、結晶の成長速度が著しく低減したが、高純度の同位体濃縮結晶を合成する上では効果が見られた。現実的な結晶成長速度を確保しつつ、 $^{13}\text{C}$  同位体不純物の混入を抑制するための成長条件の最適化が引き続き課題と

いえる。

## (2) CVD 法

$^{12}\text{C}$  濃縮度 99.999% のメタンを用いて、CVD 単結晶膜を合成した。H23 年度においては、新たに  $^{12}\text{C}$  同位体濃度 (99.999%) のダイヤモンド単結晶成長専用 CVD 装置を導入し、同位体濃縮度の改善を図った。またガス供給系に対して未製品化 (プロトタイプ) メタン純化装置を導入する事で、同位体濃縮メタンガスの化学純度を向上させ、ダイヤモンド中への窒素混入を抑制した。これら CVD 装置とガス供給系の改良により高品質かつ高純度な  $^{12}\text{C}$  同位体濃度 (99.999%) のダイヤモンド単結晶薄膜を得ることができた。典型的なカソードルミネッセンススペクトルを図 3 に示すが、室温においてもバンド端発光が強く、可視域の発光が少ない、高品質結晶であることが分かる。一方で、以下の問題が明らかになった。まず、成長速度が  $0.5\mu\text{m}/\text{h}$  以下であり、10 程度の成長温度の差により 50% 程度変化することが分かった。窒素イオン (10MeV) 注入の深さが約  $4\mu\text{m}$  であり、ダイヤモンド膜厚は約  $10\mu\text{m}$  が要求されるが、合成時間が 20 時間程度と長くなる。更に、膜厚が  $10\mu\text{m}$  以上となった場合、表面がミクロンレベル ( $R_a > 1\mu\text{m}$ ) で粗くなり、CFM レーザー蛍光検出パルス ESR を行う上で支障となる事が分かった。これら H23 年度に得られた知見をもとに、H24 年度でその解決に向けて本格的に取り組む。多結晶ダイヤモンドについては、セレンディビティと言える結果が得られた。HPHT 出発原料合成を目的として、CVD 法で炭素  $^{12}\text{C}$  のガスから固体への高効率変換を実施したところ、通常の変換率が 1% 以下であるのに対して 50% 以上の高効率変換に成功した。このようにして得られた  $^{12}\text{C}$  同位体濃縮ダイヤモンドは結晶性にも優れており、NV センターのコヒーレンス時間が約 2ms という、単結晶ダイヤモンドと遜色ない程に長い値が得られた [2]。

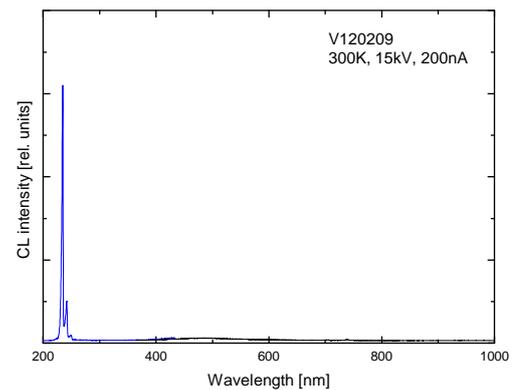


図 3  $^{12}\text{C}$  同位体濃縮ダイヤモンド CVD 薄膜のカソードルミネッセンススペクトル

## III. キャラクターゼーション

### (1) コヒーレンス時間の評価

NV センターのコヒーレンス時間 ( $T_2$ ) にはいくつかの寄与がある：

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,^{13}\text{C}}} + \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2} \quad (1)$$

$\frac{1}{T_{2,^{13}\text{C}}}$  フリップフロップ  
 $\frac{1}{T_2}$  不純物 窒素  
 $\frac{1}{T_2}$  不対電子を持つ欠陥  
 $\frac{1}{T_2}$  スピン格子緩和

天然存在比 ( $[^{13}\text{C}] = 1.1\%$ ) の結晶では、式 (1) 右辺の第 1 項の寄与のため、 $0.65\text{ms}$  より長い  $T_2$  は得られない。本プロジェクトでは、 $^{12}\text{C}$  99.999% 濃縮により、第 1 項の寄与をなくすことにより、コヒーレンス時間を長くする。ところが、 $^{12}\text{C}$  を究極的に濃縮した結晶を作っても、第 2 項や第 3 項の寄与を減らさなければ、長いコヒーレンス時間は得ら

れない。イオン注入で作成する NV センターでは、基板の同位体濃縮、高純度化、高品質化を進めても、注入後の熱処理後に残留する欠陥によって、コヒーレンス時間は短くなる。余分な欠陥を残さずに NV の配列を作成するという点で欠陥エンジニアリングのチャレンジも要求される。

## (2) 不純物の評価

本プロジェクトの<sup>12</sup>C99.999%濃縮結晶の合成は10msを超えるT<sub>2</sub>をめざすものである、高純度化、高品質化を進めてコヒーレンス時間を改善するに、<sup>12</sup>C 濃縮結晶においてコヒーレンス時間を短くしている原因を明らかにし、合成にフィードバックする必要がある。

## 高感度 ESR による窒素の定量

式(1)の右辺の第2項に主として寄与する不純物窒素(炭素を置換した孤立型で電荷 0, S=1/2 をもつ P1 センター)は光らないので共焦点顕微鏡では測定できない。本プロジェクトでは高感度 ESR を開発して低濃度の窒素の評価に用いている。

<sup>12</sup>C 濃縮 CVD 単結晶膜の窒素濃度の評価には、厚膜の試料と窒素濃度の低い基板を用いることが必要である。[N]=0.5ppb の基板を用い、厚膜(~20μm)の試料を測定した結果、[N]=1ppb であった。Native-NV のコヒーレンス時間~2ms が観測された多結晶 CVD 自立膜(厚さ 230μm)については[N]=4ppb であった[2]。

HPHT 結晶については、結晶全体の平均濃度として、天然存在比の結晶で 0.4ppb のものが得られているが、<sup>12</sup>C 濃縮結晶については 12ppb のものが得られている。HPHT 結晶中の不純物窒素の分布は不均一であり、低い窒素濃度をもつ成長セクターを探し出すことを行っている。

## IV. 欠陥制御

### (1) 高温イオン注入技術を用いた N ドーピング

イオン注入によって打ち込んだ窒素(N)を効率よく NV センター(窒素と空孔のペアで電荷-1 のものをここでは NV センターと呼ぶ)に変換し、コヒーレンス時間を短くする要因となる不要な残留欠陥を低減する作成条件(イオン注入条件、熱処理条件)の探索を進めた。H23 年度は、これまで同様の 800~1200 °C での N 注入に加えて、更なる高温である 1230 及び 2000 °C の注入を試みた。打ち込んだ N イオンの存在状態を評価するために、試料は市販の天然存在比であるが、高純度([P1]=0.6~0.8 ppb)の CVD 単結晶基板を用いた。N イオンの注入エネルギーは従来の MeV である 10 MeV に加え、20~200 keV の低エネルギーも行った。また、N フルエンスは共焦点顕微鏡での NV センターを観察に適した 10<sup>6</sup>~10<sup>9</sup>/cm<sup>2</sup>とした。加えて、注入により導入した N が NV となったか、もともと基板に存在した N が NV となったかの判別を可能にするために <sup>15</sup>N を用いた注入を試みた。

市販の高純度 CVD 単結晶基板を用いると、室温注入後に真空中 1000 °C で 2 時間の熱処理を行った試料、1000 °C までの高温照射試料(照射後の熱処理を行わないもの)ともに、NV センターの生成効率は 10 %程度であった。高温注入では、照射時間が数分以下であったことから、熱処理による結晶性の回復及び、NV センター形成が十分に図られなかったことも考えるため、今後、熱処理の追加を行うことで生成効率がどの様に変化するかを調べる。また、1230 及び 2000 °C 注入試料についても、注入温度や熱処理温度と NV の生成効率に関する知見を得る。

## (2) 単一イオン入射の高精度化

単一イオン入射の高精度化に関しては、H22 年度に引き続き、単一イオン入射による発光を用いたイオン入射個数・位置検出技術の開発を進めた。発光体には、H22 年度に検討した ZnS(Ag)、プラスチックシンチレータ、及び GaN に加えて YAG:Ce 及びダイヤモンドを選び、高感度イメージンテンシファイアおよび冷却 CCD を用いることで、イオン入射(150 MeV-Ar)による発光を観測した。ダイヤモンドは NV を含まない試料と、NV を多量に含む試料を使用した。その結果、ZnS(Ag)、YAG:Ce 及び NV を多量に含むダイヤモンドで発光は観察された。単一イオンにより発光し、且つ、発光スポットの広がり小さく位置分解能が高いという観点からは NV を含むダイヤモンドが有望であることが見出された(図4)。今後、発光強度や広がりや NV 濃度や入射イオン種類、エネルギーといった関係を明らかにすることで発光による単一イオン入射観測技術の開発を目指す。

NV 生成収率を向上させ、近接する NV センターを形成する技術の開発には、イオン照射条件や熱処理条件の最適化を図る必要がある。現在、NV センターの測定はドイツで行っているが、日本側でも共焦点顕微鏡による測定を行い、NV センター生成の有無に関する情報を取得し、ドイツで  $T_2$  や数十 nm レベルで近接する NV センターの距離計測、さらに CNOT ゲートの実証といったより高度な測定を行うことが効率的な研究展開には重要となる。そこで、H23 年度より、日本側において共焦点顕微鏡の測定系の構築を開始した。励起レーザーに DSPP レーザー(532nm、30mW、CW)、検出器にはアバランシェフォトダイオードを用いることで図5に示す NV センターの共焦点顕微鏡像を観測することに成功した。今後、研究の展開を見極めながらアンチバンキングもしくは ODMR 測定装置を構築していく予定である。

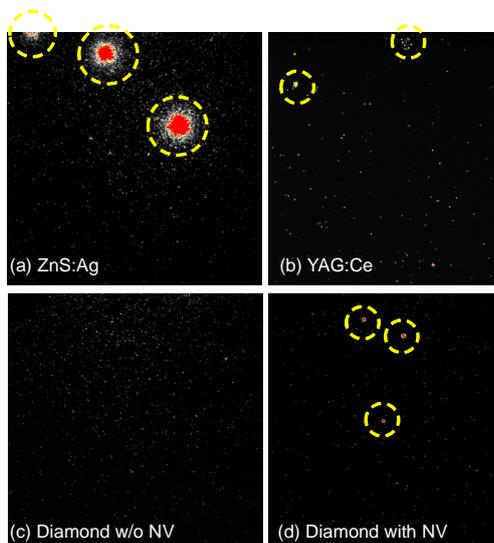


図4 四種類(a:ZnS(Ag)、b:YAG:Ce、c: NV を含まない Diamond、d:NV を含む Diamond)に 150MeV-Ar が入射した時の発光

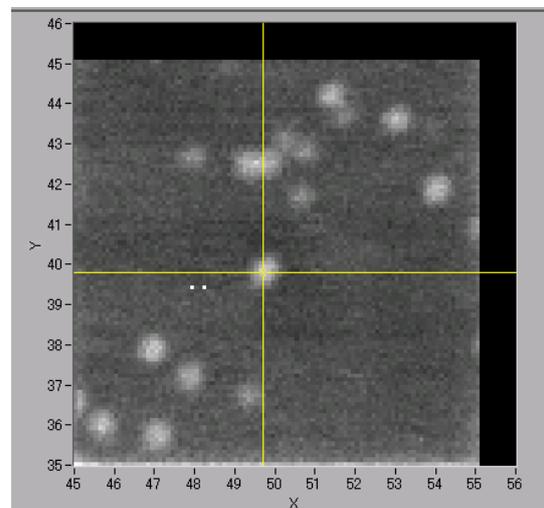


図5 NV センターの共焦点顕微鏡像

### 3. 研究実施体制

(下記の記載例にならって研究機関毎に表として記入してください。)

注意	
■	研究終了時の終了報告書には、研究代表者、主たる共同研究者以外の研究参加者の情報も掲載し、公開する予定です。
■	研究に参加した研究者のみ全員の名前、所属、役職、参加時期を記入してください。
■	<b>本項目には、当該研究実施年度の所属・役職を記載してください。</b>
■	研究項目は箇条書きで簡単なものでかまいません。
■	研究代表者又は主たる共同研究者の所属・役職名は、略称ではなく“ <b>正式名称</b> ”で記載してください(そのまま公開する予定です)。
■	研究代表者又は主たる共同研究者は一番上、かつ左端のセルに「 <u>          </u> 」を記入してください。

#### (1) 「結晶合成グループ」グループ(研究機関別)

研究者名(当該研究実施年度の所属、役職)

	氏名	所属	役職	参加時期
	谷口 尚	物質・材料研究機構	グループリーダー	H21.2～
	寺地徳之	物質・材料研究機構	主任研究員	H21.2～
	渡邊賢司	物質・材料研究機構	主幹研究員	H21.2～
	小泉 聡	物質・材料研究機構	主幹研究員	H21.2～
	神田久生	物質・材料研究機構	研究アドバイザー	H21.2～

#### 研究項目

高純度ダイヤモンド単結晶・薄膜の合成

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、高圧合成法、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する。

#### (2) 「欠陥制御」グループ(研究機関別)

研究者名(当該研究実施年度の所属、役職)

	氏名	所属	役職	参加時期
	大島 武	(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門	リーダー	H22.2～
	小野田 忍	(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門	研究員	H22.2～
	佐藤 真一郎	(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門	研究員	H22.2～
	山本 卓	(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門	特定課題推進員	H23.3～
	阿部 浩之	(独)日本原子力研究開発機構	研究員	H23.4～

		量子ビーム応用研究部門		
--	--	-------------	--	--

研究項目

- ・ 高温イオン注入技術を用いた Nドーピング
- ・ 単一イオン入射マイクロビーム技術を用いた窒素(N)元素の位置制御導入:量子ビット数拡張可能な量子論理の実証(2~3キュービット)
- ・ 高温電子線照射

(3) 「キャラクタリゼーション」グループ(研究機関別)

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
	磯谷 順一	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	H22.2~
	梅田 享英	国立大学法人筑波大学・数理物 質系	教授	H22.2~
	角谷 均	住友電気工業(株) エレクトロニクス・材料研究所	主幹	H22.2~
	品田 賢宏	早稲田大学高等研究所	准教授	H22.2~

研究項目

- ・ <sup>12</sup>C濃縮結晶の高純度化・高品質化の評価  
H22年度までに開発した高感度ESR法を用いた評価(不純物窒素については~0.01ppbを検出)により、合成グループの結晶合成にフィードバックする。
- ・ 欠陥制御の評価  
H22 年度に確立した高感度評価技術をイオン注入・熱処理後、高温イオン照射後、あるいは、高温電子線照射・熱処理後の窒素の在状態(P1 センター、NV センターなど)、および、残留する欠陥を評価する。成膜時に導入されたNVセンターにくらべイオン注入によって導入されたNVセンターのコヒーレンス時間が短い要因を明らかにする
- ・ ドイツのグループと共同で、共焦点顕微鏡を用いた評価(コヒーレンス時間の測定、PLを与える不純物・欠陥の同定)を行う
- ・ ドイツのグループと共同で、量子スピン操作の実験を行う。
- ・ 位置を制御した低エネルギー・シングルイオン注入の開発

#### 4. 成果発表等

(今後のプロジェクトの進め方および留意点、成果達成の見通し、上位目標に向けての貢献や成果の社会的なインパクトの見通しについて、1ページ程度でまとめてください。)

<sup>12</sup>C99.999%濃縮した CVD 結晶においては、CFM イメージにおいてバックグラウンドの低い、すなわち蛍光センターとして混入する不純物・欠陥が極めて低濃度のものが得られた。as-grownで導入される native-NVも観測されていないので低窒素濃度が実現されたと考えられる(NV として存在するのは CVD 結晶中の窒素のうち~1/100と考えられる)。intentional N-doping等により native-NVを作成して、そのコヒーレンス時間として評価する

ことが課題になる。

イオン注入を用いた位置を制御した配列作成には、打ち込んだ窒素イオンから 100%の収率で電荷-1 の NV センターを作成する技術の開発を必要とする。 $^{15}\text{N}$ ( $I=1/2$ , 天然存在比 0.37%)イオン注入と単一欠陥の ODMR(optically detected magnetic resonance,  $^{15}\text{NV}$  と  $^{14}\text{NV}$  を識別)を用いた実験の結果、生成した NV のうち ~50%は打ち込んだ窒素( $^{15}\text{N}$ )から、残り~50%はもともと不純物として存在していた窒素( $^{14}\text{N}$ ,  $I=1$ , 天然存在比 99.63%)に由来することが判明した。打ち込んだ窒素のみから 100%の収率で NV を作るためには、コヒーレンス時間を長くするために必要とするよりも窒素濃度を低くするとともに、ドナーとしてはたらく不純物窒素以外のものを用いて、-1 の電荷を安定にする機構を導入する必要性が明らかになった。

双極子双極子相互作用を用いた CNOT ゲートは、配列を長くし、また、コヒーレンス時間を長くすることによりキュービット数を拡張できる方式である。CNOT ゲートの立証にはコヒーレンス時間の長い NV センターのペアが必要である。イオン注入で作成した NV センターにはコヒーレンス時間が短いという難題があった。ところが、本プロジェクトではイオン注入により作成した NV センターに対して ~2ms という長いコヒーレンス時間を達成している。ペアの作成については 10MeV マイクロビーム N イオン照射を用いているが、このコヒーレンス時間で CNOT ゲートを実証できる短い距離のペアは、多くのスポットを探索して見つけ出す作業が必要になる。この探索作業を続けるとともに、H24 年度には、孔径の小さなアパチャー (30nm) をもつマスクを用いて、ビーム径を実効的に絞ることにより、効率的に短い距離のペアを作成することを試みる。~2ms というコヒーレンス時間のもとでは、短い距離をもち、結晶中の N-V 軸の向き異なる 2 個の NV (ESR スペクトルを識別できる) のペアを探しだせば、忠実度の高い CNOT ゲートを実証できる。コヒーレンス時間を長くすることにより、光により個々のスピンを読み出せるような長い距離のペアを用いることができる。

イオン注入により作成した NV センターのコヒーレンス時間を長くすることを達成した本プロジェクトの成果は、overgrowth などにより表面の問題を解決すると、浅い注入においても活かされると考えられる。3 キュービットを超える配列の作成には位置精度の高い低エネルギーの照射が不可欠になる。また、浅い注入において長いコヒーレンス時間を達成することは、ナノスケールで単一核スピンの位置を決定する NV を用いた磁気センサーへの応用にとっても不可欠となる。本プロジェクトによる欠陥制御技術は NV センターの応用として量子プロセッサばかりでなく、磁気センサー、温度センサー、電場センサーなどに役立つばかりでなく、他のカラーセンターを用いた単一光子源の開発にも有用であると考えられる。

$^{12}\text{C}99.999\%$ 濃縮に見合ったコヒーレンス時間の達成には、いままで天然存在比の結晶で得られてきたものよりもはるかに高純度化、高結晶性化(低ストレイン、低転位密度)を進める必要がある。このことは、本プロジェクトはダイヤモンドの高品質化において、電子デバイスを含めた他の応用に対しても大きなインパクトを与えると考えられる。 $^{12}\text{C}99.999\%$ 濃縮により、ダイヤモンドの特異的な物理的性質(熱伝導度、硬度など)がさらに改善されることも示したいと考えている。

#### (4 - 1) 原著論文発表

発表総数(国内 X 件、国際 XX 件): “accepted”、“to be published”、“in press”がある場合は、分けて記載してください。

- ・ 同一の論文は一報として記載してください(グループ間で重複する論文を重複して計数することがないようにお願いします)。
- ・ Published           国内 0 件、国際 1 件
- ・ Submitted       国内 1 件、国際 1 件

In preparation 国内 0 件、国際 4 件

論文詳細情報(著者名、発表論文タイトル、掲載誌(誌名、巻、号、発表年)などを発行日順に記載してください。 )。

[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(1-5) (2011)

[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 CVD Diamond”  
Appl. Phys. Lett. (accepted).

(日独共著論文)

本プロジェクトは  $^{12}\text{C}$  濃縮単結晶ダイヤモンドで NV センターの長いコヒーレンス時間の達成をめざしている。本論文は  $^{12}\text{C}$  濃縮多結晶 CVD ダイヤモンドで、今まで  $^{12}\text{C}$  濃縮単結晶 CVD ダイヤモンドで報告されたレコードのコヒーレンス時間 ( 1.8ms ) よりも長い値(2ms)が得られたことを報告するものである。日本側の試料合成と電子スピン共鳴評価、ドイツ側 (ウルム大学) の共焦点レーザー蛍光顕微鏡検出パルス電子スピン共鳴によるコヒーレンス時間測定の共同研究である。

[3]T. Teraji, T. Taniguchi, S.Koizumi, K. Watanabe, L. Meiyong, Y. Koide and J. Isoya  
Chemical vapor deposition of  $^{12}\text{C}$  isotopically enriched polycrystalline diamond  
Jpn. J. Appl. Phys. (accepted)

[4] T. Yamamoto, S. Onoda, T. Ohshima, T. Teraji, T. Taniguchi, K. Jahnke, P. Heller, A. Gerstmayr, A. Hausler, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup and J. Isoya  
Isotopically-Labeled Single Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Created by  $^{15}\text{N}$  Ion Implantation  
(in preparation)

(日独共著論文)

[5] T. Yamamoto, K. Watanabe, T. Umeda, M. Miyanari, S. Onoda, T. Ohshima, K. Jahnke, P. Heller, A. Gerstmayr, A. Hausler, B. Naydenov, F. Jelezko, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, T. Teraji, T. Taniguchi, S. Koizumi M. L. Markham, D. J. Twitchen and J. Isoya  
Defect engineering for ptimizing the coherence time of the NV centers fabricated by ion-implantation  
(in preparation)

(日独共著論文)

[6] T. Teraji, L. McGuinness, C. Müller, B. Naydenov, F. Jelezko and J. Isoya  
Single-photon-emitter properties of  $\text{SiV}^-$  in single crystal CVD diamond  
(in preparation)

(日独共著論文)

[7] 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

Transactions of the Materials Research Society of Japan (submitted)

#### (4 - 2) 特許出願

- ・ 本事業での成果に係わるもので、本年度中に出願したものを出願者(研究機関、JST、その他)に係わらず記載してください。但し、出願予定の特許は含めません。

平成 23 年度特許出願内訳(国内 1 件、海外 0 件)

発明の名称: ダイヤモンド結晶成長方法及びダイヤモンド結晶成長装置

発明者氏名: 寺地徳之

出願番号: 特願 2011-134198

出願日: 2011 年 6 月 16 日

整理番号: 10-MS-128F

本事業での研究期間累積件数(国内 1 件、海外 0 件)

#### (4 - 3) 国際学会および主要な国内学会発表

- 発表数と併せて、発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日などの詳細情報を発表日順に記載してください。

招待講演 (国内 0 件、国際 1 件)

\*J. Isoya (University of Tsukuba)

“Cw-EPR and pulsed EPR Studies of the NV center in diamond”

22nd European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides (Diamond2011), Sept.4-8, 2011, Garmisch-Partenkirchen, Germany.

口頭講演 (国内 6 件、国際 0 件)

小野田忍、牧野高紘、大島武、磯谷順一

“単一イオンによって誘起される発光の検出”

2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会 (2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日、山形大学、山形)

山本卓、小野田忍、大島武、Boris Naydenov、Florian Dolde、Helmut Fedder、Jan Honert、Fedor Jelezko、Joerg Wrachtrup、寺地徳之、渡邊賢司、谷口尚、小泉聡、梅田享英、磯谷順一

“イオン照射によるダイヤモンド結晶中の窒素空孔センターの生成”

日本物理学会 2011 年秋季大会 (2011 年 9 月 21 日(水)～24 日(土)、富山大学、富山)

小野田忍、山本卓、阿部浩之、花屋博明、大島武、谷口尚、寺地徳之、渡邊賢司、小泉聡、神田久生、磯谷順一、梅田享英、角谷均

“双極子双極子相互作用を制御した NV センターの作成エンジニアリング”

第 25 回ダイヤモンドシンポジウム(2011 年 12 月 8 日(木)、産業技術総合研究所、つくば)

小野田忍、阿部浩之、山本卓、大島武、磯谷順一<寺地徳之、渡邊賢司

“NV 中心を含むダイヤモンドに単一イオンが誘起する発光の検出”

第 58 回応用物理学関係連合講演会(2012 年 3 月 17 日(土)、早稲田大学、新宿)

寺地徳之、谷口尚、小泉聡、渡邊賢司、カイ ヤーンケ、ボリス ナイデノフ、フェド イエルツコ、磯谷順一

“同位体濃縮したダイヤモンド薄膜中の NV センターのスピニコヒーレンス時間”

第 58 回応用物理学関係連合講演会(2012 年 3 月 17 日(土)、早稲田大学、新宿)

小松原彰、堀匡寛、熊谷国憲、谷井孝至、寺地徳之、磯谷順一、品田賢宏

“ダイヤモンドへの低エネルギーイオン注入による発光センターの作製”

第 58 回応用物理学関係連合講演会(2012 年 3 月 17 日(土)、早稲田大学、新宿)

ポスター発表 (国内 4 件、国際 3 件)

S. Onoda, S. Sato, T. Ohshima, T. Teraji, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi, H. Kanda, T. Umeda, J. Isoya, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, F. Jelezko, and J. Wrachtrup,

“Nitrogen-Vacancy Centers Created in Diamonds by MeV Range Nitrogen Ion Implantation”

476. WE-Heraeus-Seminar: Diamond: Spintronics, Photonics, Bio-Applications, April 4-7, 2011, Bad Honnef, Germany.

寺地徳之、小泉聡、寥梅勇、磯谷順一

“同位体濃縮したダイヤモンド薄膜の化学気相合成”

第 72 回応用物理学関係連合講演会(2011 年 8 月 30 日(火)、山形大学、山形)

\*T. Teraji, T. Taniguchi, S. Koizumi, K. Watanabe, S. Onoda, T. Ohshima, J. Isoya

“Isotope enriched diamond growth by chemical vapour deposition”

22th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, September 7, 2011, Congress Center, Garmisch-Partenkirchen, Germany.

寺地徳之、磯谷順一、小野田忍、F. Jelezko, J. Wrachtrup

“ダイヤモンド薄膜の同位体濃縮”

第 25 回ダイヤモンドシンポジウム(2011 年 12 月 8 日(木)、産業技術総合研究所、つくば)

谷口尚、寺地徳之、磯谷順一

“炭素同位体組成を制御した高純度ダイヤモンド単結晶の高圧合成”

第 25 回ダイヤモンドシンポジウム(2011 年 12 月 8 日(木)、産業技術総合研究所、つくば)

池田和寛、角谷 均、磯谷順一

“同位体濃度を高めた高純度高温高圧合成ダイヤモンドの特性”

第 25 回ダイヤモンドシンポジウム(2011 年 12 月 8 日(木)、産業技術総合研究所、つくば)

S. Onoda, T. Yamamoto, T. Ohshima, J. Isoya, T. Teraj, and K. Watanabe,

“Diamonds Utilized in the Development of Single Ion Detector with High Spatial Resolution”

21st MRS-Japan Academic Symposium, December 19-21, 2011, Yokohama, Kanagawa, Japan.

#### (4 - 4) 受賞等

- ・ 受賞や新聞報道などについて、具体的に記載してください。
- ・ **主要なものに \* を記してください。**

受賞

S. Onoda, T. Yamamoto, T. Ohshima, J. Isoya, T. Teraj, and K. Watanabe,  
Award for Encouragement of Research of Materials Science, Entitled “Diamonds Utilized in the Development of Single Ion Detector with High Spatial Resolution”, Presented at 21st Symposium of Materials Research Society of Japan (MRS-J), January 11, 2012.

新聞報道

その他の成果発表

#### (4 - 5) その他特記事項

技術移転や実用化に展開した例などがあれば記載してください。

#### 5. 主催したワークショップ等

ワークショップ、シンポジウム、その他チーム内ミーティング(主なもの)を行った場合、月日、名称、場所、参加人数、目的や内容などを開催日順に記入してください。

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2011年 4月27日	日本チーム ミーティング	NMS	8名	シュツットガルト大学での 実験(小野田)の報告
2011年 7月28日	日本チーム ミーティング	NMS	9名	ウルム大学での 実験(小野田・山本)の報告
2011年 9月23日	日独チーム ミーティング	ウルム大学	磯谷順一、F. Jelezko 教授、 D. Suter 教授他 10名	研究進捗状況 (日本チーム、ウルム大学、 シュツットガルト大学、 ドルトムント工科大学)
2011年 11月23日	日独チーム ミーティング	筑波大学	8名	研究進捗状況
2012年 1月4日	共同研究 打ち合わせ	ウルム大学	磯谷順一、F. Jelezko 教授、 J. Wrachtrup 教授、他4名	共同研究打ち合わせ

#### 6. 学生・研究者の派遣、受け入れ等

本国際共同研究において、学生や研究者の派遣や受け入れを行った実績があれば、以下の例にしたがって記入してください。

(派遣)

派遣者: 磯谷順一(筑波大学) 1名

派遣先: ウルム大学量子光学研究室、シュツットガルト大学物理学教室

派遣期間: 2011年3月27日～4月11日(16日間)

この間、476.WE-Heraeus-SeminarDiamond:Spintronics,Photonics,Bio-Application, 4/4-4/7, Physikzentrum, Bad Honnef, Germany に参加

派遣者: 大島武(日本原子力研究開発機構) 1名

派遣先: シュツットガルト大学

派遣期間: 2011年4月8～13日(6日間)

派遣者: 小野田忍(日本原子力研究開発機構) 1名

派遣先: シュツットガルト大学

派遣期間: 2011年4月8～17日(10日間)

派遣者: 小野田忍、山本卓(日本原子力研究開発機構) 2名

派遣先: シュツットガルト大学、ウルム大学

派遣期間: 2011年7月10～24日(15日間)

派遣者: 磯谷順一(筑波大学) 1名

派遣先: ウルム大学量子光学研究室、シュツットガルト大学物理学教室

派遣期間: 2011年8月31日～9月18日(19日間)

この間、Diamond2011(9/3-9/8, Garmisch-Perkirchen, Germany)に参加

派遣者: 山本卓(日本原子力研究開発機構) 1名

派遣先: ウルム大学

派遣期間: 2011年9月4～18日(15日間)

派遣者: 寺地徳之(物質・材料研究機構) 1名

派遣先: ウルム大学

派遣期間: 2011年9月8日～11日(4日)

派遣者: 山本卓(日本原子力研究開発機構) 1名

派遣先: ウルム大学

派遣期間: 2011年10月14～11月5日(23日間)

派遣者: 磯谷順一(筑波大学) 1名

派遣先: ウルム大学量子光学研究室、シュツットガルト大学物理学教室

派遣期間: 2011年11月1日～16日(16日)

帰途に、サックレー研究所(フランス)に立ち寄る

派遣者: 磯谷順一(筑波大学) 1名

派遣先: ウルム大学量子光学研究室、シュツット大学物理学教室

派遣期間: 2011年12月27日～2012年1月12日(17日間)

派遣者: 磯谷順一(筑波大学) 1名

派遣先: ウルム大学量子光学研究室、シュツットガルト大学物理学教室

派遣期間: 2012年2月23日～3月8日(15日)

派遣者: 磯谷順一(筑波大学) 1名

派遣先: ウルム大学量子光学研究室、シュツットガルト大学物理学教室

派遣期間: 2012年3月16～26日(11日間)

(受け入れ)

受入者: Jörg. Wrachtrup(シュツットガルト大学物理学教室教授)

受入先: 筑波大学

受入期間: 2011年7月29日～7月30日(2日)

NIMS でセミナー「Spin quantum measurements on diamond defects」

NIMS 見学(HPHT・CVD)、早稲田大学集束ビーム装置見学、ディスカッション

受入者: Fedor Jelezko (ウルム大学量子光学教室教授)、Philip Neumann(シュツットガルト大学物理教室  
博士研究員)、Jeong Hyun Shim(ドルトムント工科大学実験物理教室 III 博士研究員)

受入先: 筑波大学

受入期間: 2011年11月22日～11月25日(4日)

日独両チームミーティング(11/23 筑波大学)

日独共同研究・中間ワークショップ(11/24-25 東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設)

F. Jelezko, Scalable quantum registers in diamond and their applications”

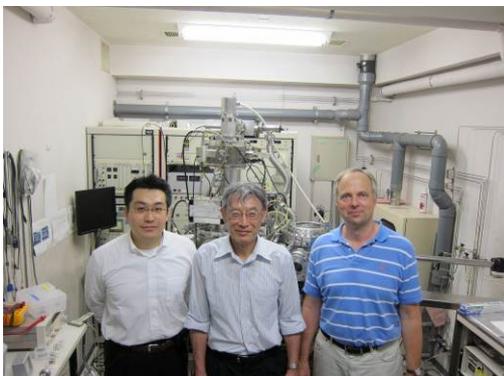
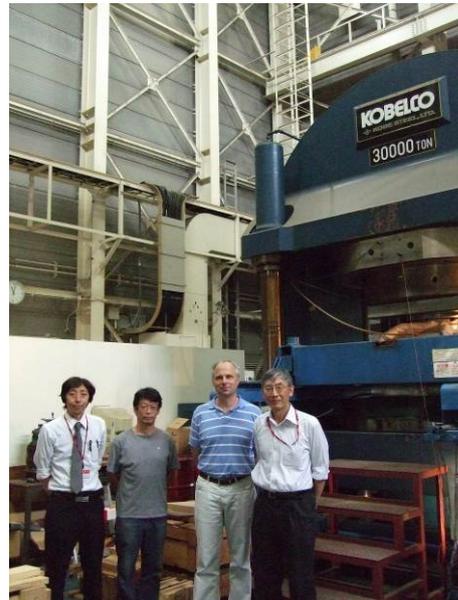
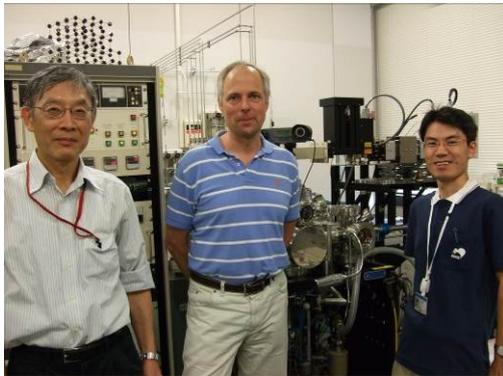
P. Neumann, Quantum non-demolition measurement of single nuclear spins and its applications

J. H. Shim, Robust Dynamic Decoupling of Single Quantum State

以上



The members of the Institute of Prof. Wrachtrup, University of Stuttgart



Prof. Wrachtrup's visit (July 29-30, 2011)

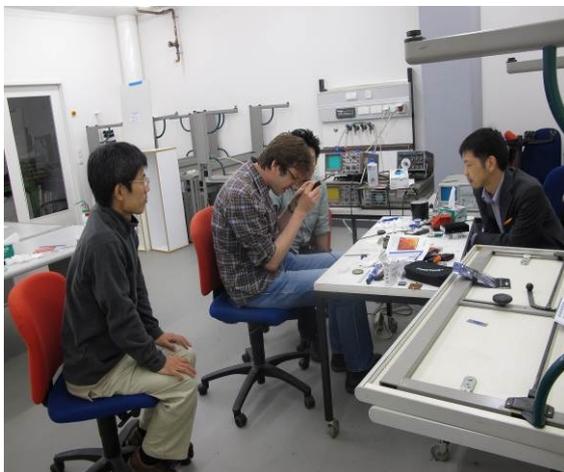


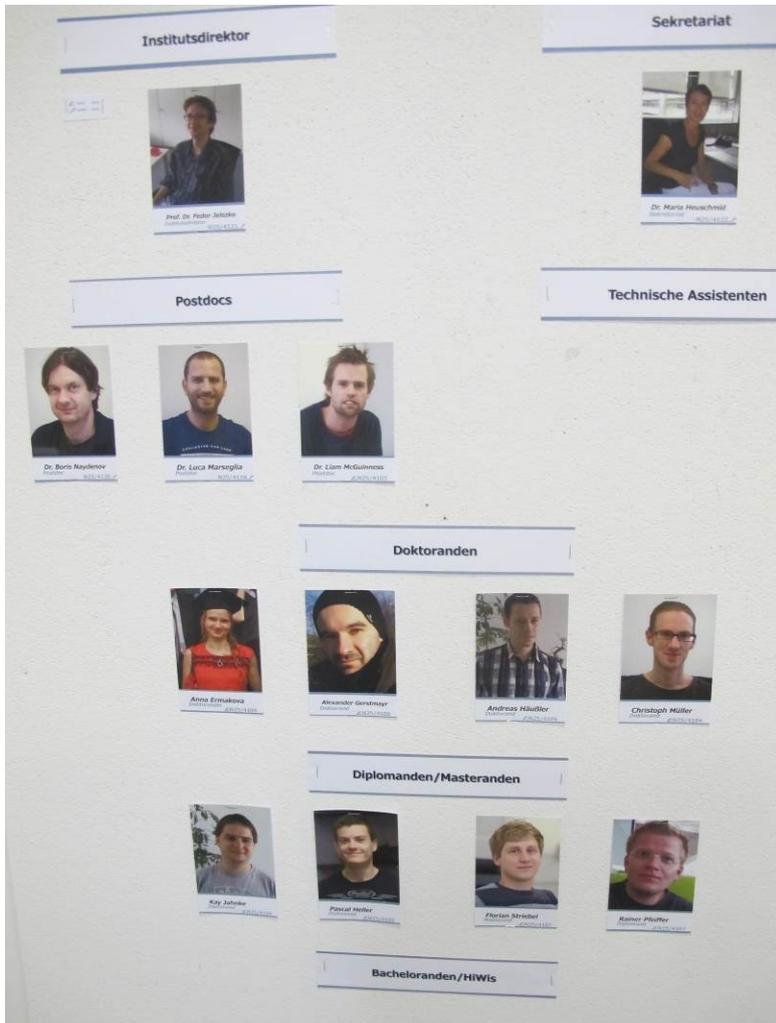
The starting stage of the Institute of Quantum Optics, University of Ulm

The visiting Ulm of Onoda and Yamamoto (JAEA) for extensive CFM experiments (July 21, 2011)

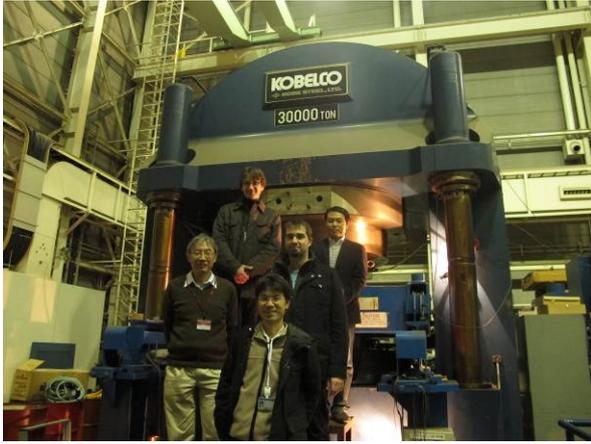


The visiting Ulm of Yamamoto(JAEA), Teraji(NIMS), Isoya (University of Tsukuba) and Ikeda (SEI) . Putting a microwave wire above a sample crystal on the holder and mounting it on the scanner of a CFM set-up (Sept.9, 2011)





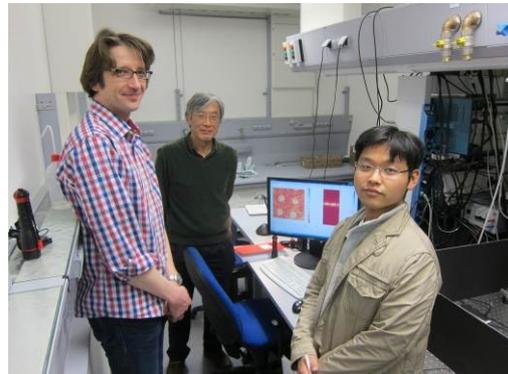
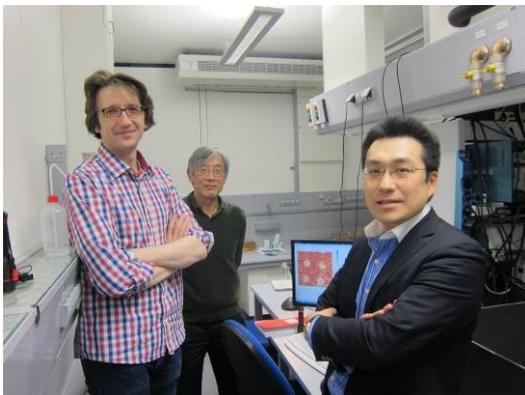
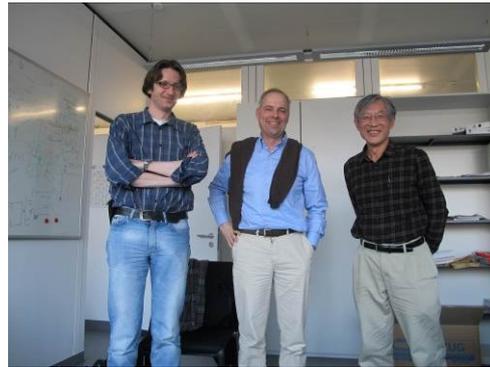
The members of Institute of Quantum Optics, University of Ulm (Feb. 2012)



Japan-Germany joint team meeting (Nov.23, 2011)  
From German team, Prof. F. Jelezko (Ulm), Dr. P. Neumann (Stuttgart), and Dr. J. H. Shim (Dortmund) attended.



Meeting at Ulm (March 7, 2012)



CFM measurements of 60keV focused ion beam implanted single crystal CVD (Mar. 24, 2012)