

An Overview on the Formation and
Processing of
Nitrogen-Vacancy Photonic
Centers in Diamond by
Ion Implantation

ダイヤモンドにおける窒素-空孔光子
センターの形成と加工についての概
要 - イオン注入による

吉川和之



【概要】

- 量子技術において非常に重要な「ダイヤモンド中の窒素空孔（NV）センター」の生成と制御について、特に「イオン注入法」を用いた方法について
- NVセンターとは：ダイヤモンド中の窒素原子と空孔（原子の抜けた部分）が結合した欠陥構造。電子スピン状態が長時間保たれるため、量子コンピュータや量子通信、量子センシングで注目されている。
- 課題：自然にできるNVセンターはランダムに分布しており、実用には制御された位置への生成が必要。



他の多くの量子ビット（例：超伝導量子ビット）は、

- 極低温（絶対零度近く）
 - 真空・磁場制御などの高精度な環境を必要とします。
 - **常温常圧で動作可能な量子ビット（qubit）や量子センサー**を実現するためにダイヤモンドを使う
-
- 特に生体センサー？

まずNVセンターについてわかりやすく言うと

- 外から**N原子（窒素）をイオン化して高エネルギーで打ち込む（＝イオン注入）**と、
- Cがはじき飛ばされ、Nがその位置に入ることがあります。
- このとき、**Cが抜けた位置が「空孔（V）」になったり、NがCの代わりに入り込んで「置換型窒素（N_s）」**になります。
- 高エネルギーのNイオンを打ち込むことで、周囲の炭素原子を弾き飛ばして、人工的にたくさんの空孔を作ります。
- 同時にNも結晶に注入されるので、**後のアニール（加熱）でNとVが結合し、NVセンターが生成**されます。

NVセンターが量子ビットになるの?それともNVセンターの中で量子ビットを操作するの?

- NVセンターそのものが量子ビットになります。
- NVセンター内の電子スピン状態を使って、量子ビット (qubit) として操作・読み出します。
- NV⁻センターの電子スピン状態を量子ビットに使う
- NV⁻には**電子が2つ余分にある**ので、**スピン1の状態 ($S = 1$) **になります。(電子は $S=1/2$)
- $S=1$ の意味…スピン状態が3つあります：
 - $|0\rangle$ ($m_s = 0$) (回転してない)
 - $|+1\rangle$ ($m_s = +1$) (上向き回転)
 - $|-1\rangle$ ($m_s = -1$) (下向き回転) → この中の $|0\rangle$ と $|-1\rangle$ を使って、量子ビット (0と1) として扱います。

どうやってスピン状態を操作・読み出しするの？

操作（量子ゲート）：

- ・ マイクロ波（MW）を使ってスピン状態を回転させる。
- ・ 例えば、 $|0\rangle$ と $|-1\rangle$ の間を $\pi/2$ 回転すると、重ね合わせ状態（ $|0\rangle+|-1\rangle$ ）が作れる。

読み出し：

- ・ レーザー（532 nm）で励起して、出てくる光（蛍光）を観測する。
- ・ $|0\rangle$ 状態は明るく光るが、 $|\pm 1\rangle$ 状態は光りにくい（暗い）。
- ・ ► これを利用して「明るさ」でスピン状態を読み出せる！

なぜNがCと入れ替わって「置換型窒素」になれるのか？

- 置換できる理由 = エネルギー的に安定になるから
- 窒素（N）と炭素（C）は周期表で近い元素で、サイズや電子構造が似ています。
- ダイヤモンド格子中にNを注入すると、**炭素原子の位置に置き換わる（置換型）**ほうが、**格子の歪みが少なく、エネルギー的に安定。**
- **ただし、自然にはなりにくい → 高温アニールが必要**
- この**置換反応にはエネルギー障壁（数eV）**があり、自然にはすぐには起きません。
- そこで「アニール」で熱エネルギーを与えて移動させます。

NVセンターについて詳しく

- ダイヤモンド中に「窒素（N）原子」が炭素の代わりに入り込み、すぐ隣に「空孔（V）＝炭素が抜けた穴」があると、それが「Nitrogen-Vacancy（NV）センター」です。
- NVセンターには3つの電荷状態があります：
- NV^0 （中性）
- NV^- （負に帯電） ← 量子技術でよく使う！

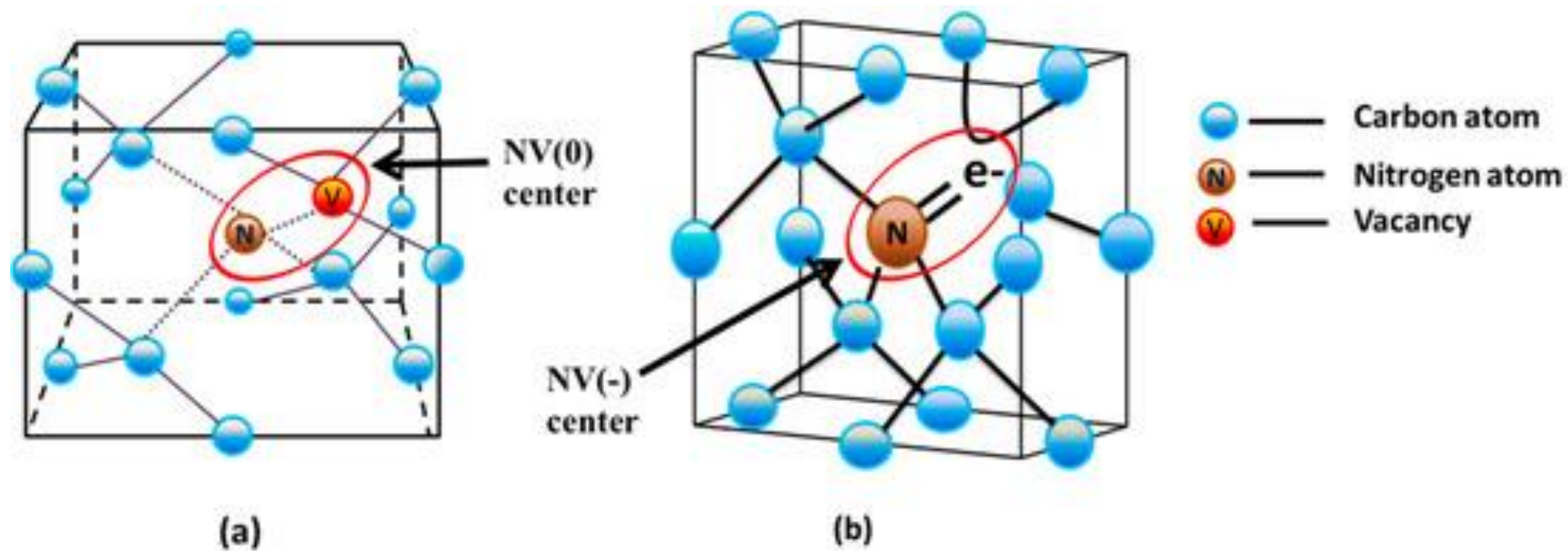
式①：NVセンターの基本生成（窒素と空孔の結合）

- $N_s^0 + V^0 \rightarrow NV^0$
- N_s^0 ：ダイヤモンド中の置換型窒素原子（炭素と入れ替わっている）
- V^0 ：中性の空孔（炭素原子が抜けた場所）
- NV^0 ：中性のNVセンター👉 これは、**熱処理（アニール）**をすると自然に起こります。空孔が移動して、窒素の隣に来ると、NVセンターができます。

式②： $NV^0 \rightarrow NV^-$ （電子を得て負に帯電）

- $NV^0 + e^- \rightarrow NV^-$
- または、 $N^0 + NV^0 \rightarrow N^+ + NV^-$
- NV^0 ：中性のNVセンター
- NV^- ：量子ビットとして使える NV^- センター
- アニールのあと、 NV^0 が形成されたあとに、周囲から電子をもらって起きます。
- アニール後の室温でも自然に起こることがあります
- または、**光照射（グリーンレーザーなど）で制御的に誘導**できます
- ****電子供与体（ドナー）****が十分ある領域で、 $NV^0 \rightarrow NV^-$ 変換が起こりやすい

図1

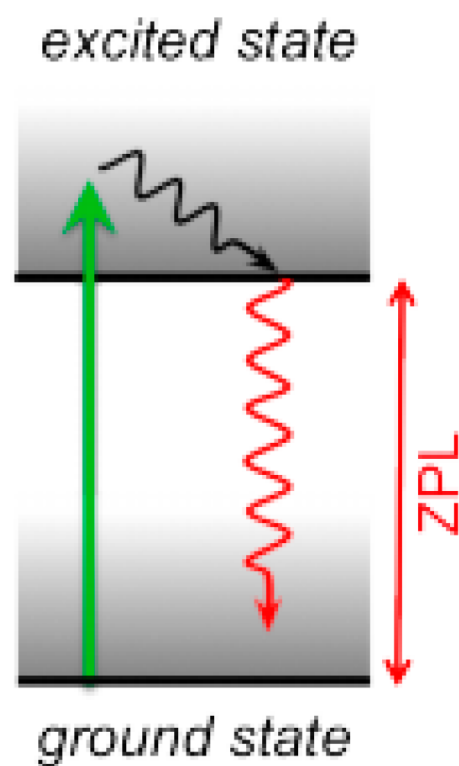


なぜNV⁻が量子計測に向いているの？

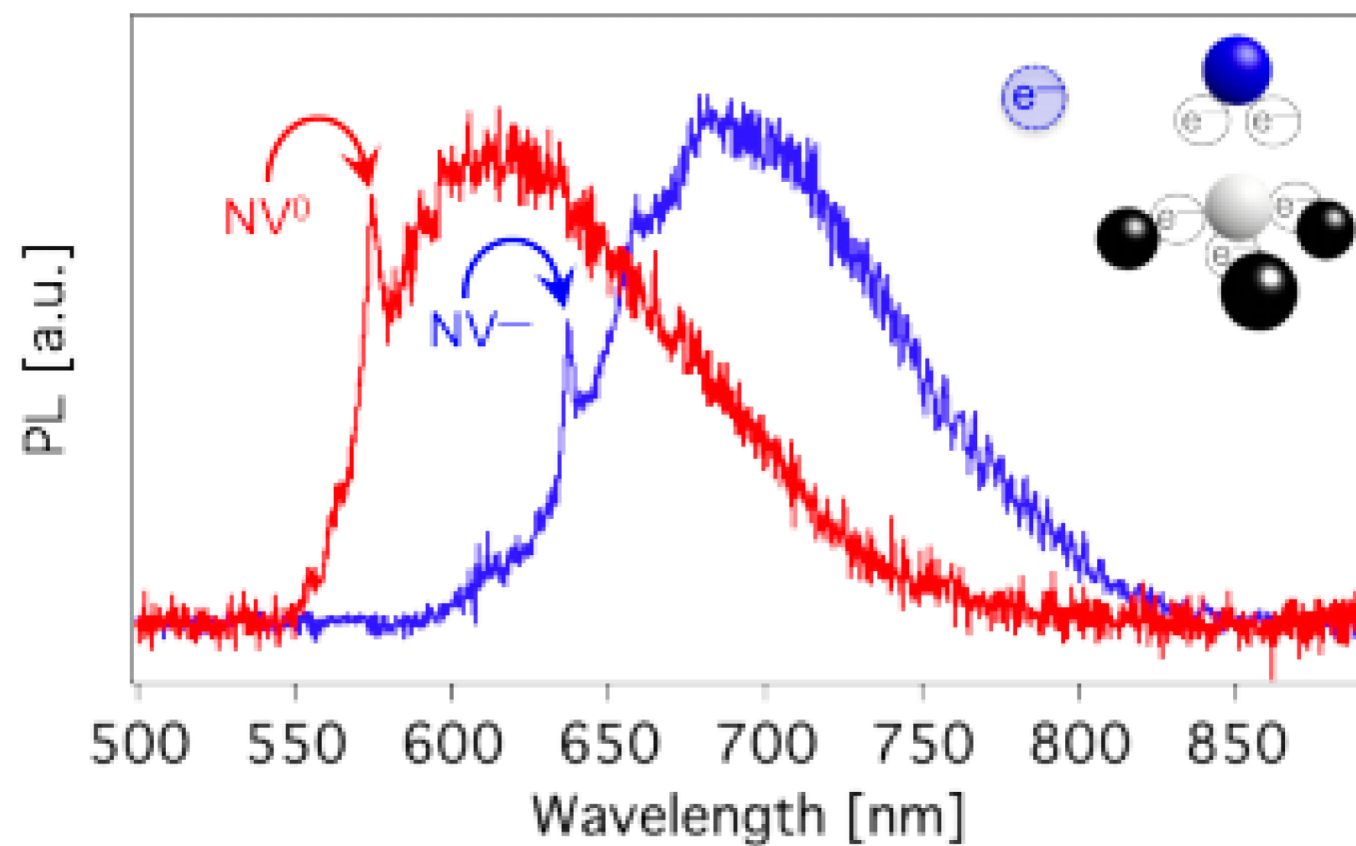
- NV⁻では、スピン状態 ($|0\rangle, |\pm 1\rangle$) と光の明るさが一対一に対応しており、
- ►スピンの違いを光の強さとして検出できる
- 室温でもこの光子スピン結合が安定している → 量子センサーに最適

図2


(a)



(b)



- (a)基底状態と励起状態を示す「原子のような」NVセンターの電子バンド構造。
- (b)NV(0)(赤)およびNV(−)(青)の正規化フォトルミネッセンススペクトル(物質が光を吸収した後に放出する光のスペクトル)
- フォトルミネッセンス (PL) は、物質が光を吸収し、そのエネルギーを利用して励起状態に遷移した後、基底状態に戻る際に光を放出する現象
- 赤と青のスペクトルは、575 nm(2.156 eV)と637 nm(1.945 eV)のゼロフォノン線に関連する2つのピークを説明しています。
- **横軸:** 光の波長 (nm)**縦軸:** 光の強度 (PL)
- **ZPL (ゼロ・フォノン・ライン):** 放出される光の中には、エネルギーの損失が全くなく、励起状態と基底状態のエネルギー差がそのまま光のエネルギーになるものがあります。
非常に鋭いピーク

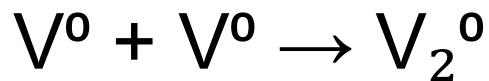
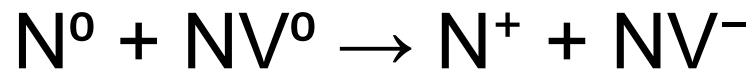
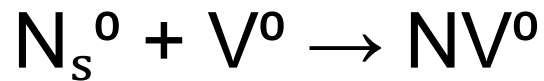
- 
- ZPLの右側（長波長側）に見られるなだらかな山（ブロードなピーク）は、「フォノンサイドバンド」と呼ばれます。
 - これは、電子が基底状態に戻る際に、エネルギーの一部が結晶の振動（フォノン）に使われたために、ZPLよりも少しエネルギーの低い（波長の長い）光が放出されることで形成されます。

式③：高温アニール時の副反応（あまり望ましくない）

- $V^0 + V^0 \rightarrow V_2^0 + 4.2 \text{ eV}$
- V^0 ：空孔が2つ
- V_2^0 ：二重空孔（divacancy）、これは量子計測には使いにくい欠陥
- 4.2 eV：エネルギーを放出（発熱反応）👉 空孔が多すぎると、NVを作る代わりに V_2 （二重空孔）ばかりできてしまう。だから、空孔と窒素のバランスがとても重要！

まとめ：よく出てくるNVセンター関連の式一覧

式



意味

窒素＋空孔で中性NVができる

電子を得てNV⁻になる（量子ビット）

窒素から電子が供給される

空孔が余るとダメな欠陥ができる

1. NVセンターの基本構造と性質

- 構造：窒素(N)が炭素(C)を置換し、隣接する空孔(V)と結合したC3v対称性をもつ構造。
- 光学特性：NV⁰は575 nm、NV⁻は637 nmにゼロフォノン線（ZPL）がある。特にNV⁻は量子計測に適した光学特性とスピン状態を持つ。
- 制御方法：電場・磁場・ストレス・マイクロ波でスピン状態を制御でき、量子演算に利用可能。
- ****ゼロフォノン線（Zero Phonon Line）**とは、フォノン（格子振動）を介さない純粋な電子遷移による発光です「キレイな単色の光が出る波長」**
- 不純物や格子のゆらぎが絡まないので、**量子状態の識別やスピンの読み出しに非常に重要。**

2. 形成過程と熱力学的考察

- NVセンターは、置換型窒素（Ns）と空孔（V）が高温で結合して生成される。
- 問題点：NV生成効率は非常に低く、通常はNsの0.1%程度しかNV⁻にならない。
- 高濃度窒素条件では、窒素同士が結合してNV形成を妨げる。

3. イオン注入による人工生成

- **方法**：高エネルギーNイオンをダイヤモンドに注入し、空孔とNsを作る。続けてアニール（加熱処理）を行うことでNVが生成。
- **重要な反応**：
 - $\text{Ns}^0 + \text{V} \rightarrow \text{NV}^0$
 - $\text{NV}^0 + \text{N}^0 \rightarrow \text{NV}^- + \text{N}^+$ （追加電子でNV⁻に変化）

4. イオン注入に関わる課題

- イオンストラグリング：注入イオンが散乱され、位置制御が難しくなる。
- チャネリング：結晶軸に沿って深く入りすぎる現象。低エネルギー注入で軽減できる。
- 表面電荷の蓄積：高抵抗のダイヤモンド表面が帯電し、注入精度が落ちる。

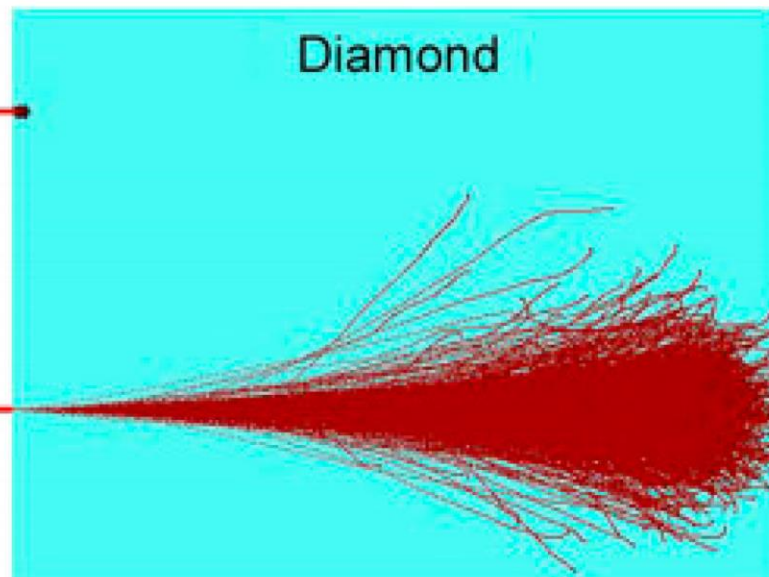
イオンストラグリング図5

(a)

N^+ ions at 5 keV

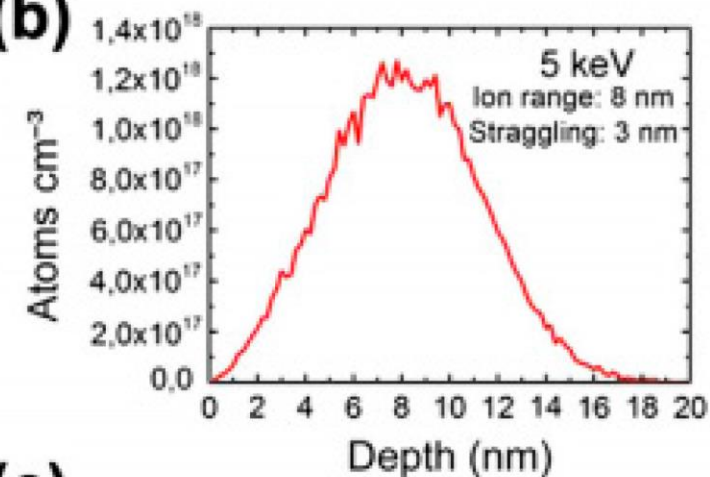


N^+ ions at 1 MeV

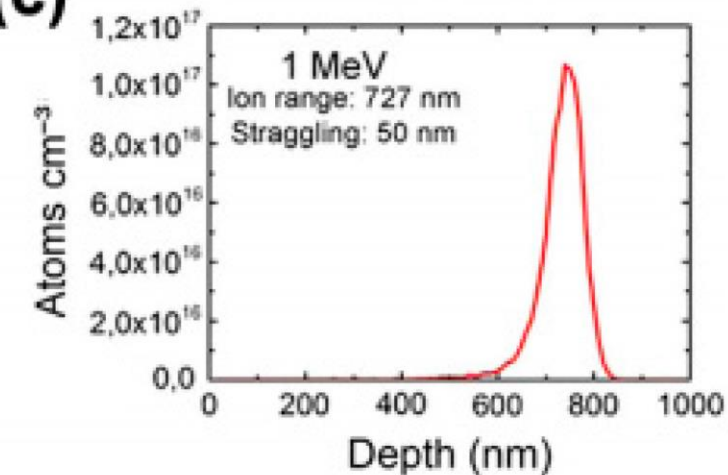


750 nm

(b)

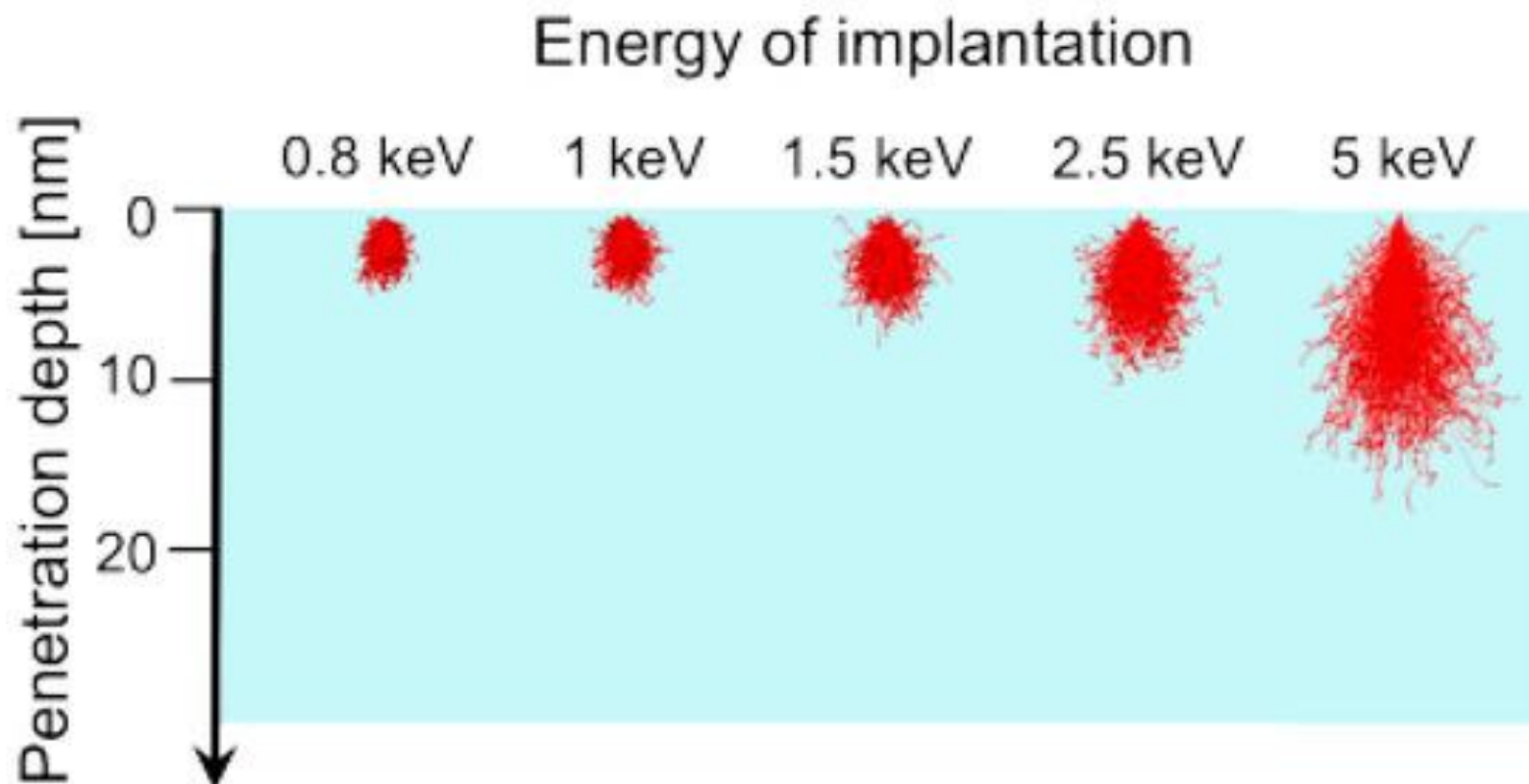


(c)



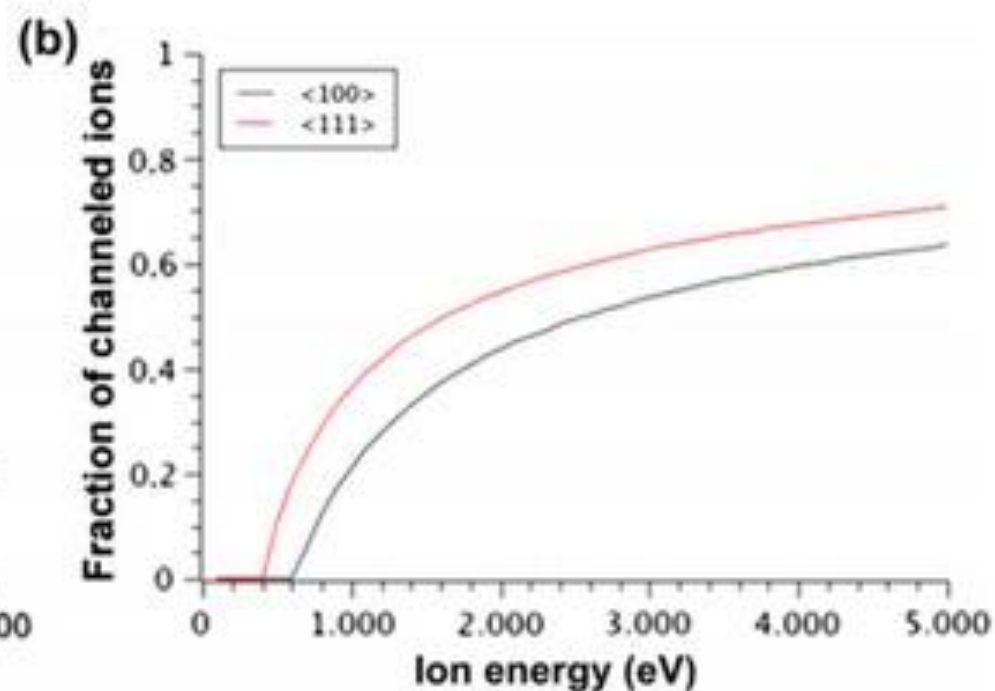
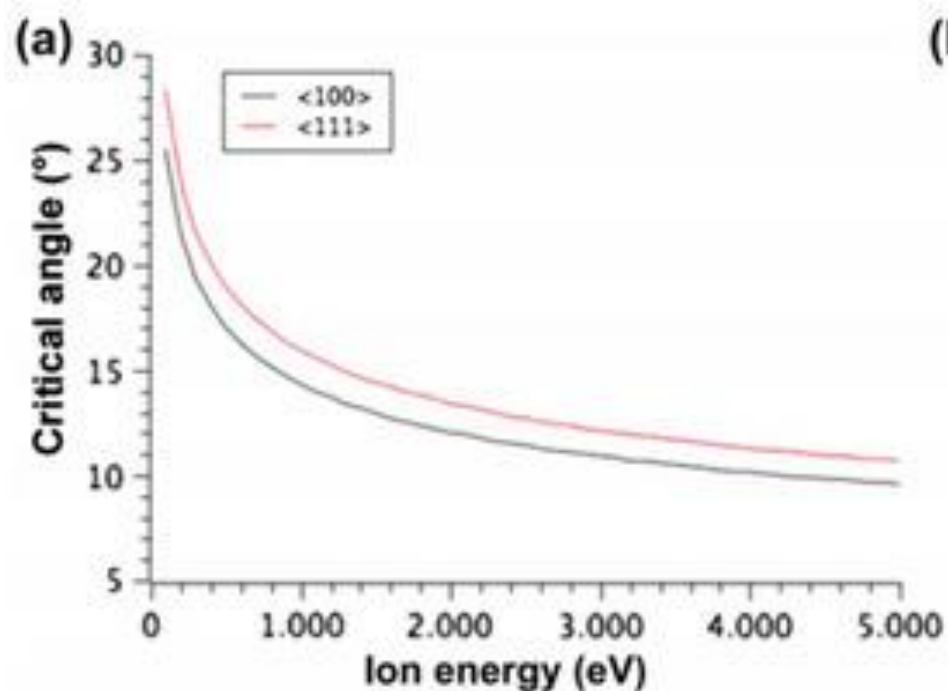
- **図 5.(a)** 5 keVおよび1 MeVの運動エネルギーでダイヤモンドに注入された窒素イオンのSRIM(Stopping and range of ions in matter)シミュレーション(軌道)。
- これは、イオンエネルギーとともにイオンのはぐれが増加することをはっきりと示しています。
- その結果、ターゲットマトリックス(この場合はダイヤモンド)で高い空間分解能を達成するためには、低エネルギーイオン注入が好まれます
- **(b)** 線量サイズ 1×10 で計算された5keV窒素原子の濃度の深さプロファイル 10^{12} センチメートル $^{-2}$
- **(c)** 同じ線量サイズで計算された1MeV窒素原子の濃度の深さプロファイル。

- **図 6.**SRIMソフトウェアシミュレーションの結果
- 入射イオンの運動エネルギーの関数として、ダイヤモンド格子中の低エネルギー(5keV以下)窒素イオンの空間分布(浸透深さ(nm))を示しています。



イオンチャネリング

- 図 7(a) ダイヤモンド(100)および(111)中の低エネルギー窒素イオンの臨界角。
- (b) ダイヤモンド(100)および(111)中のチャネルイオンの割合



- 特定の結晶軸では、特定の角度内に入るイオンのみがチャネリング列を貫通できます。この角度は臨界角度と呼ばれます。
- イオンの速度が下がると、チャネリングもいわゆる臨界イオンエネルギー以下では発生しなくなります。
- [図7a](#)は、(100)および(111)表面方位について、窒素イオンがダイヤモンドに入射する臨界角を示しています。低エネルギーでは臨界角が非常に大きくなることがわかります。
- $\langle 111 \rangle$ 方向ではチャネリングが起きやすい
- さらに低い運動イオンエネルギーでは、チャネリングは発生しなくなります。したがって、臨界角では適切な結果は得られません。
- [図7b](#)は、(100)および(111)ダイヤモンド中の縦軸：チャネリングしたイオンの割合 (0~1) を示しています。その結果、チャネリングのための臨界イオンエネルギーは700eV、400eVであることがわかった。

表面電荷の蓄積

- ダイヤモンドは非常に広いバンドギャップ(5.5 eV)材料で、非常に高い抵抗率(10^{16}ohm-cm)。これにより、移植プロセス中に複雑さが生じます。
- 非常に高い抵抗率でサンプルのイオン注入中に表面を充電できます。
- このプロセスでは、電荷の蓄積により、非常に高い電位が蓄積される可能性があります。
- この電荷蓄積プロセスは、特に低エネルギーイオンの場合、非常に有害になる可能性があります。ローレンツ力により、低速の低エネルギーイオンは元の軌道から簡単に逸脱する可能性があります。その結果、空間分解能が低下し、着床歩留まりが混乱します。
- [対策](1)注入前にターゲットダイヤモンドサンプル上に薄い導電層を堆積させることによって回避できます。(2)サンプルを電子シャワーにさらす。または(3)ダイヤモンド表面を水素で終端する(表面の導電率を高めるため)。

5. アニール処理（加熱処理）

- 目的：注入でできた欠陥を癒やし、NVを形成
- 温度：800–1000° Cが一般的。1000° C前後でNV形成と欠陥除去のバランスが良い。
- 注意点：加熱により不安定な欠陥（divacancy等）が発生することがある。

- ダイヤモンドに含まれる窒素の初期濃度によって、1100Kで熱処理（アニーリング）した後に、どのような種類の窒素関連欠陥が、どのくらいの濃度で形成されるか
- (a)は低い場合。Ns(+), Ns(0), Ns(-)、NV(-)の欠陥の濃度
- (b)は高い場合。Ns(+), Nの濃度を示すN₂(0)、N₂V(0) および N₂V(-)欠陥
- 図からわかること…窒素濃度が低～中程度の場合（図3aの範囲）は、NVセンターが生成しやすい

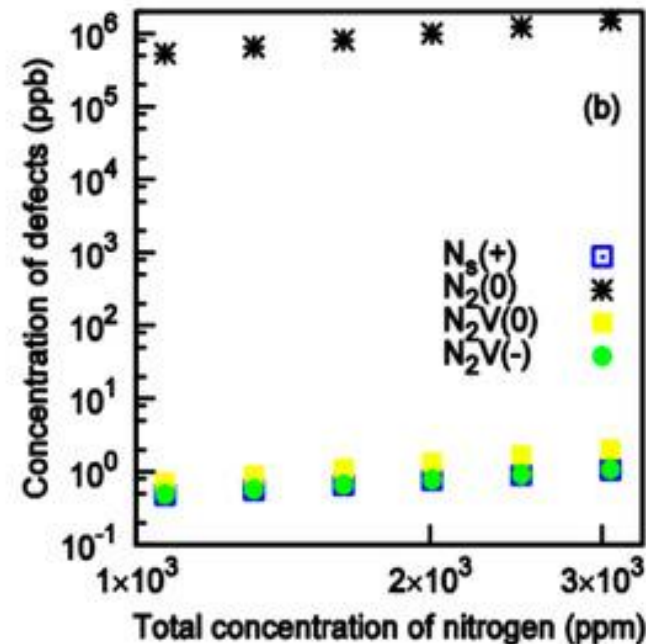
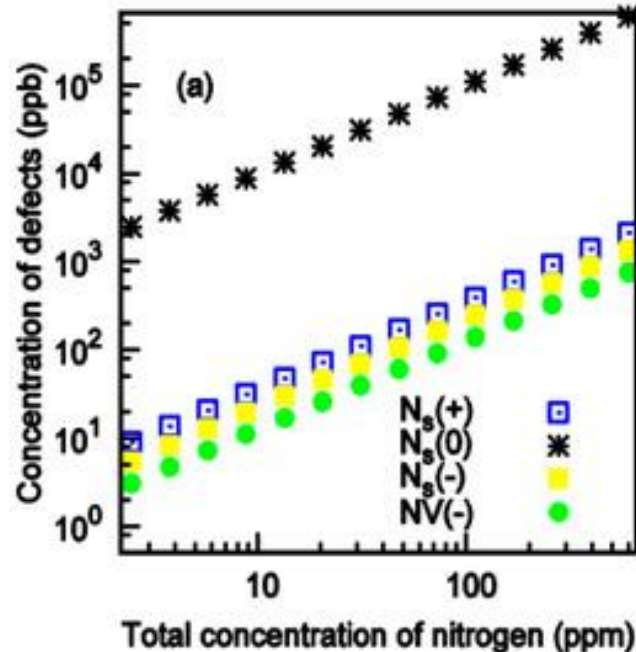
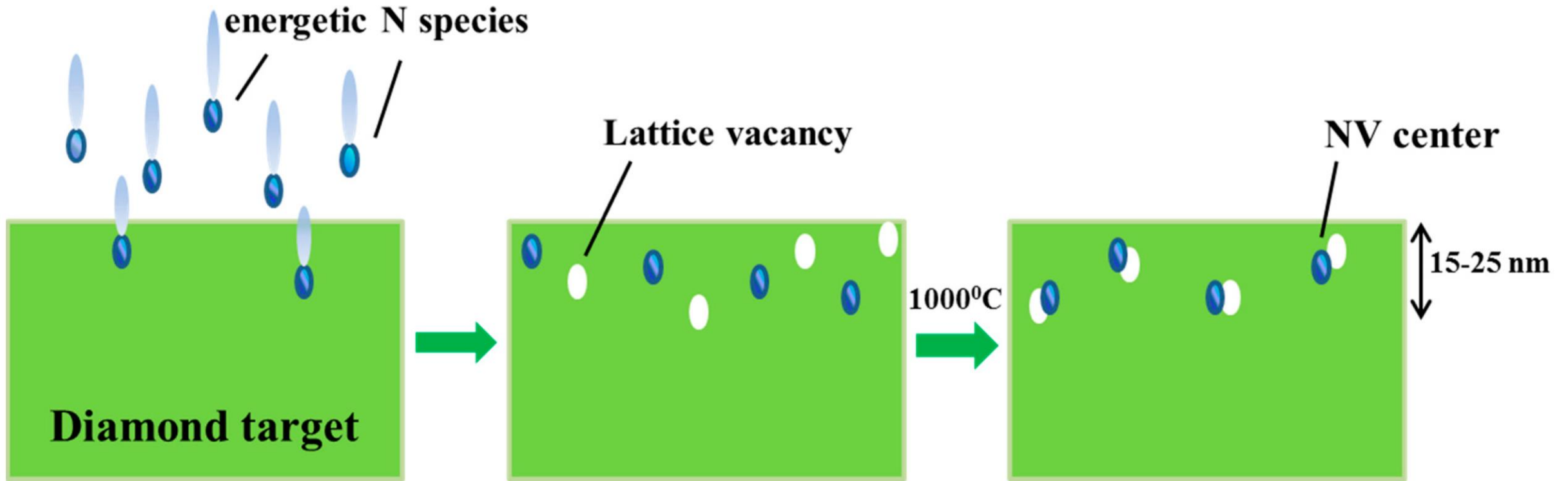


図 4 NVセンター形成プロセス




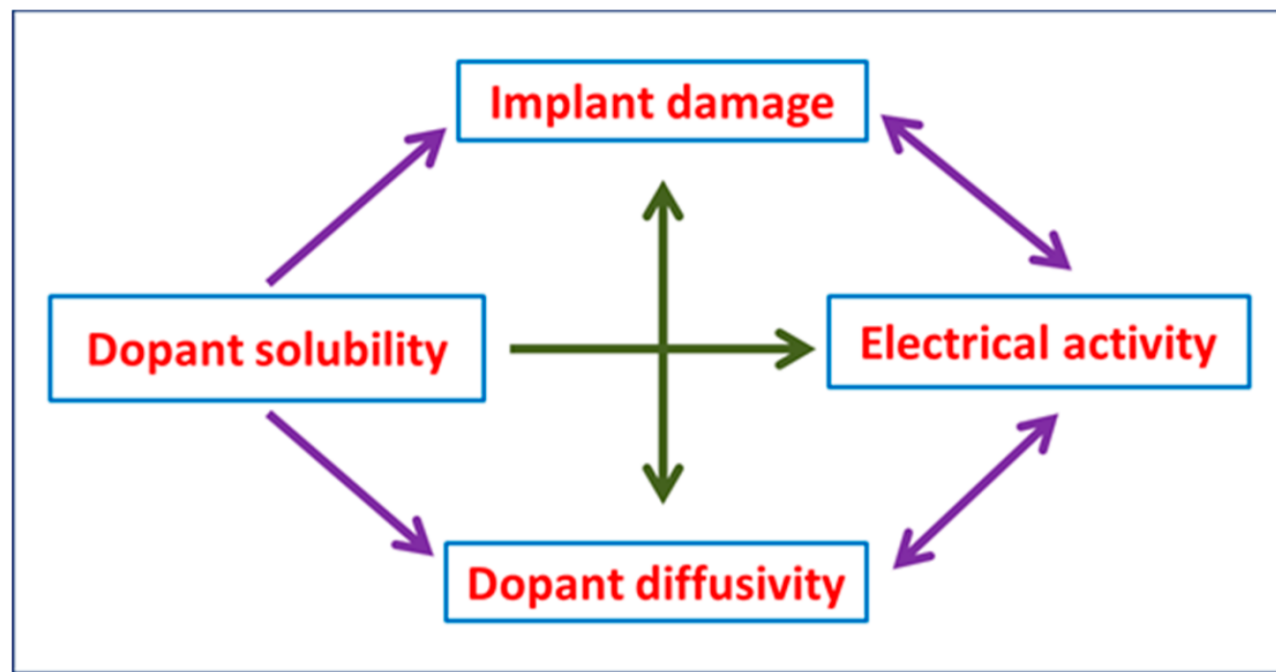
- 
- ダイヤモンド格子にNイオンが注入される際には、副産物として様々なダメージが発生することは避けられません。次のようないくつかの要因によって異なります。
 - **注入するイオンの種類:** 重いイオンほど、衝突時のエネルギーが大きく、より多くの損傷を引き起こします
 - **イオンのエネルギー:** エネルギーが高いほど、イオンはダイヤモンド内部でより多くの原子と衝突し、損傷が大きくなります
 - **注入するイオンの量（フルエンス）:** 一定面積あたりに注入するイオンの量が多すぎると（目安として 1cm^2 あたり 10^{14} 個以上）、広範囲にわたる深刻な損傷（拡張損傷）につながります。
 - **注入時の電流:** 電流が大きい（単位時間あたりに多くのイオンを注入する）と、イオンが引き起こす衝突の連鎖（衝突カスケード）が重なり合い、損傷がより大きくなります。

図 8.ダイヤモンドの窒素イオン注入およびアニール後の処理中の注入-拡散相互作用モデルの概略図



- Implant damage (注入による損傷): 発生した結晶の乱れや欠陥
- Dopant solubility (ドーパントの溶解度): 注入した不純物 (ドーパント、この場合は窒素) が、ダイヤモンドの結晶の中にどのくらい溶け込めるか
- Dopant diffusivity (ドーパントの拡散性): 注入されたドーパントが、結晶中でどれだけ動き回れるか
- Electrical activity (電気的活性): 注入されたドーパントが、期待される電気的な特性 (例えば、NVセンターとして機能すること) をどれだけ示すか
- **損傷と拡散性・溶解度の関係:** 結晶に損傷があると、注入された窒素原子が動きやすくなったり (拡散性の向上)、あるいは特定の場所に留まりやすくなったりします (溶解度への影響)
- **損傷と電気的活性の関係:** 損傷が多すぎると、それが余計な欠陥として機能し、NVセンターの性能を妨害するなどして、電気的活性を下げてしまいます。
- **拡散性・溶解度と電気的活性の関係:** 窒素原子が適切な場所に拡散し、安定して存在できなければ (溶解度・拡散性が不適切だと)、高い電気的活性は得られません。

6. 高効率なNV生成への提案

- 低線量・低エネルギー注入で単一NVの形成。高温アニール（ $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）で欠陥除去とNV-安定化。
- 決定論的注入法は量子デバイス実装に不可欠。
- 正確な数のNイオンを注入することは、2つの異なる方法で実現できます
- (1)ダイヤモンドマトリックスへのイオン衝撃の数をカウントする検出システムを採用することによって。
- (2)所定の数のNイオンを供給できる精密なイオン源を利用する。
- このアプローチを利用すると、0.1 nmという非常に小さな横方向の分解能を達成できますが、一度に1つの原子を埋め込むのは非常に時間がかかります[58]。

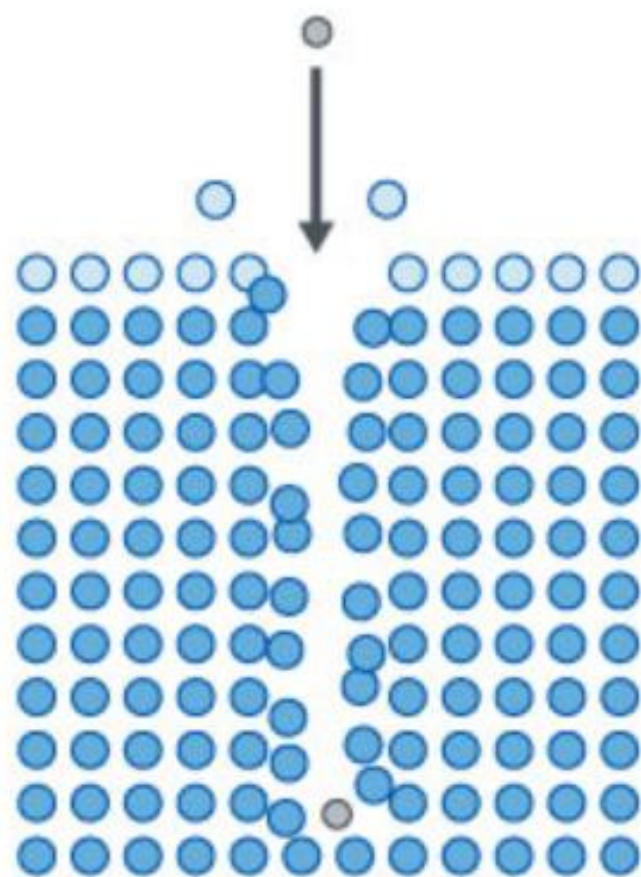


私の研究

- 1つずつのイオン注入じゃなくてGCIBを用いる
- **GCIB（ガスクラスターイオンビーム）**とは：
- 数十～数千個の**原子が集まった「分子クラスター（塊）」**をイオン化して、加速してビームにする技術です。
- たとえば、「 Ar_{1000}^+ 」のような**数百個のアルゴン原子の塊**を1つのイオンとして使います。

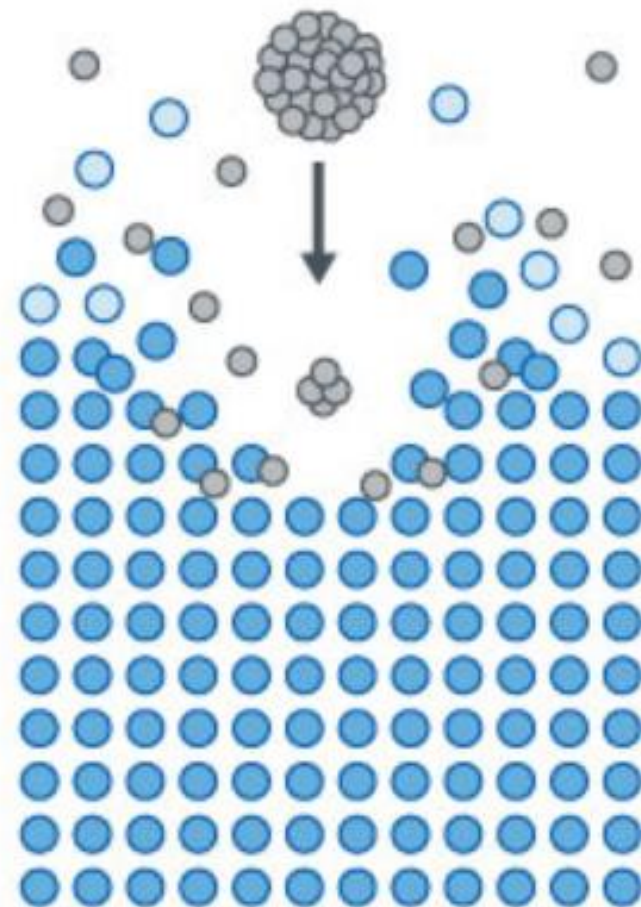
図1 従来のイオンビームとクラスターイオンビームの特徴の比較³⁾

単原子のイオンビーム



基材の深くまでイオンが侵入して損傷を与える→無機物の分析

クラスターイオンビーム



1 原子あたりのエネルギーが小さいので損傷は表面近傍に限定される→有機

NVセンター生成にGCIBを使う利点

- ① 低損傷での表面処理が可能
- 単原子N⁺ビームでは、1つのイオンが非常に高いエネルギー（keV～MeV）を持つため、**周囲の結晶構造まで損傷してしまう。**
- 一方で、GCIBでは、1つのクラスター全体に数keVのエネルギーを持たせても、**個々の原子に分配されるエネルギーはeVレベル**なので、
 - ▶ 表面だけをやさしく叩く
 - ▶ 深い損傷やグラファイト化を抑制できる

②高精度な表面ナノ改質・クリーニング

- ダイヤモンド表面にはしばしば「汚れ」や「酸化層」「加工ダメージ層」がある。
- GCIBは原子スケールで表面を除去または滑らかにする能力があるため

③大面積を均一に処理できる

- 単原子ビームではスポット（点）処理が多いが、GCIBなら**ウエハ全面や大きなダイヤモンド基板の処理も可能。**

④グラファイト化の抑制

- ダイヤモンドに高エネルギーイオンを当てると、C-C結合が壊れて**グラファイト（黒鉛）構造に変化**することがある。
- GCIBでは、深くまで壊さず、**表面付近のみを改質**できるため、
- ➤ **グラファイト化を抑えつつ、NVセンターを形成可能**



⑤熱アニールとの相性が良い

- GCIB処理後は結晶性が比較的良好に保たれるため、
- ▶ アニールによる欠陥修復が効率的に進み、
- ▶ NV⁻への変換効率も向上しやすい。


補足

1. 超伝導量子ビット (Superconducting qubit)

- ナイオビウムなどの超伝導体で作られた**ジョセフソン接合**を用いる。
- 電流や磁束で量子状態 ($|0\rangle$ と $|1\rangle$) を制御。

2. イオントラップ量子ビット (Trapped-ion qubit)

- イオン (例: Ca^+ , Yb^+) を電場で空中に浮かせ、レーザーで操作。内部の電子状態を量子ビットとして使う。

- 
- 3. 固体欠陥系 (Solid-state defects)
 - ダイヤモンドやシリコンカーバイド中の「欠陥」に閉じ込められたスピンを利用。常温動作が可能。
 - 4. フォトニック量子ビット (Photonic qubit)
 - 光子の偏光・位相・時間ビンなどの自由度を用いる。量子通信や量子ネットワークに最適。
 - 5. トポロジカル量子ビット (Topological qubit)
 - マヨラナ粒子などの準粒子を用いて、位相的に保護された量子ビット。エラー耐性が非常に高いと期待されている。
 - 6. 量子ドット (Quantum dot qubit)
 - 半導体中の電子1個のスピンや電荷を用いる。既存の半導体技術と互換性が高い。

比較表

種類	動作温度	コヒーレンス	ゲート速度	応用分野	実用化状況
超伝導量子ビット	極低温	中～高	超高速	汎用量子計算	実用中
イオントラップ	常温～低温	非常に高い	遅い	高精度演算、量子通信	実用中
NVセンター（ダイヤモンド）	常温	高い	中	センサ、分散型量子通信	実用化進行中
フォトニック	常温	超高（伝送）	-	量子通信、暗号	実用中
トポロジカル	-	理論上最強	-	将来の耐障害型量子計算	研究中
量子ドット	低温	中	高速	集積化量子チップ	実験中

C-C結合が壊れて「グラファイト化」するとは？

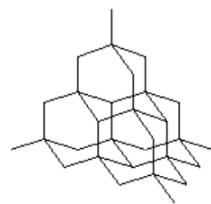
- 高エネルギーのイオンを当てると、ダイヤモンドのC-C結合が壊れ、結晶格子が乱れ、再構成されるとグラファイト（黒鉛）になることがある。これは「グラファイト化（graphitization）」と呼ばれます。

混成軌道

- sとかpとかと言うのは電子軌道
- s軌道は1つ、p軌道は3つの軌道があります。
- 炭素は結合のとき、sp混成軌道、sp²混成軌道、sp³混成軌道をとります。
- その中でもsp²混成軌道は3つの原子によって構成され平面構造をとり、
- sp³混成軌道は4つの原子によって構成され正四面体、つまり立体構造にっています。
- sp²混成軌道は黒鉛、sp³混成軌道はダイヤモンド

- 炭素は価電子4つを持つ
- しかしsp2混成軌道をとる場合、それに関係する電子は3つであり、電子が1つあまってしまう。その為、その電子が自由電子のように振る舞い、電気を通す
- ダイヤモンドはsp3混成軌道を取るため電子がすべて結合に使われるため電気を通さないということです。

以下がダイヤモンドの構造です。

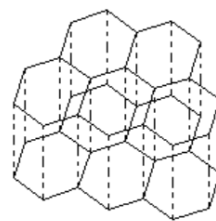


ダイヤモンド

頂点に炭素原子が存在しています。

黒鉛よりダイヤモンドが硬いのはダイヤモンドが炭素同士が炭素-炭素結合のみの立体構造をとっているからです。

また、以下が黒鉛の構造です。



黒鉛

黒鉛は平面構造の層を作っており、その層の間は分子間結合と呼ばれる炭素-炭素結合より遥かに弱い結合をしているため非常に柔らかくなっているということなんです。

点線が分子間結合を表しています。

つまりは黒鉛はパイ生地のように平面が層を成しているということですね！