

スピン量子操作法の確立による 2次元窒化ホウ素結晶超高感度量子センサの開発

量子科学技術研究開発機構 量子生命科学研究所

量子バイオエンジニアリングチーム チームリーダー 石綿 整 *

1. はじめに

固体量子センサの代表例であるダイヤモンド中の窒素-空孔 (nitrogen vacancy: NV) センターを用いた生体計測は、ナノスケール (単一細胞以下) の領域における物理・化学パラメータの非侵襲的・高感度計測を可能とする手法として注目されている。分子よりも小さなスケールで量子状態を活用する本技術は、例えば渡り鳥の磁気感受性や植物の光合成機構といった、生体内における量子現象の存在を明らかにする手段として期待されている。近年では、NV センターにおけるスピン量子操作技術が高度に発展し、スピンコントラストおよびコヒーレンス時間に基づく理論的感度限界に到達している。

一方で、こうした量子センシングの生体応用において最大の課題は、量子センサと観測対象との距離を極限まで短縮することである。量子センサの感度は観測対象との距離 r の逆三乗 ($\propto 1/r^3$) に依存するため、距離の短縮が計測性能の向上に直結する。たとえば、単一タンパク質からの NMR や ESR 信号の検出はすでに実現されている [\[1\]\[2\]](#) もの、構造解析に必要な高次元 NMR 測定を実現するには、さらに 100 倍以上の感度向上が必要とされている。

NV センターは結晶内に深さを制御して埋め込まれる必要があるが、 sp^3 結合から成るダイヤモンド結晶は、その成長・加工が非常に困難である。原子層堆積法 (ALD) や分子線エビタキシー (MBE) などの原子レベル制御が可能な手法においても、ダイヤモンドの成長には適していない。これは、炭素の sp^2 結合 (グラファイト構造) が熱力学的

により安定であるためであり、 sp^3 結合からなる高品質なダイヤモンド薄膜の形成は依然として困難である。そのため、NV センターの深さ制御には材料物性上の限界が存在し、さらなる距離短縮には構造自体の転換が求められる。

本研究では、この課題を解決するために、二次元材料である六方晶窒化ホウ素 (hexagonal boron nitride: hBN) 中に形成されるホウ素空孔欠陥 (boron vacancy: VB) センターに着目した。VB センターは原子層厚の二次元結晶内に形成され、センサ・ターゲット間の距離を 1 nm 以下に制御可能な唯一の量子センサであり、超近接センシングに特に有利な構造を持つ。我々は、これまで NV センターにおいて確立してきた量子スピン操作技術を基盤とし、現在当研究所において世界に先駆けて進めている VB センターに対するスピン量子操作法の開発を通じて、次世代の高感度二次元量子センサの実現可能性を検証した。

2. 蛍光スペクトラムによる VB センターの検証

まず、二次元材料である hBN 中に形成される VB センターの形成を確認するため、厚さの異なるサンプルにおける蛍光スペクトルの計測を行った。hBN は粘着テープを用いた機械的剥離法 (mechanical exfoliation) によりシリコン基板上に転写され、その後電子線照射を施すことで VB センターを生成した。得られた代表的なサンプルを [Fig. 1 a\) - d\)](#) に示す。

hBN 薄膜は薄膜干渉 (thin film interference) により厚みに応じて異なる色調を呈する。この現象は、入射光が薄膜の表面および内部界面で反射し干渉することで、一部の波長の光が強調または

* (助成採択時) 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構量子生命科学研究所 主任研究員

消失することに起因する。通常、数 nm～数十 nm 程度の極薄膜は灰色、無色透明、淡い黄色または青色として観察され、一方で数百 nm～ μm オーダーの厚膜は、赤紫、青紫、緑、赤、オレンジなどの強い干渉色を示す。

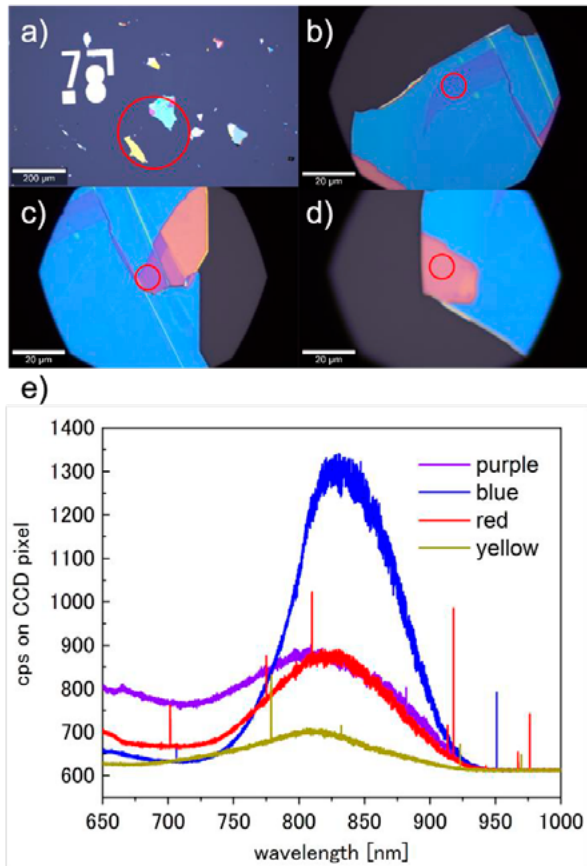


Fig. 1 a)-d) hBN 薄膜の顕微鏡画、e) hBN 薄膜から取得された発光スペクトラム

Fig. 1 b) - d) では、異なる色調を持つ領域を選択し、532 nm の緑色励起レーザーにより発光スペクトルを取得した。得られたスペクトルは Fig. 1 e) に示す通りであり、すべての厚みのサンプルから、おおそ 820 nm を中心とした広帯域の発光が観測された。これは、負に帯電した VB センターに特徴的な発光であり、強い電子-フォノン結合およびヤーン・テラー効果による電子状態の混合に起因するとされている。

最も高い信号対雑音比 (signal-to-noise ratio:

SNR) が得られたのは青色を呈する薄膜であり、推定される厚みは約 10 nm であった (Fig. 1 e))。これに対し、より薄い黄色系の膜厚領域では、SNR が著しく低下した。また、数百 nm～ μm オーダーの厚みを持つ紫色および赤色の厚膜においても、同様に SNR の低下が確認された。これまでのダイヤモンド中の NV センターに関する研究では、厚膜によるセンサ特性の劣化は報告されていないが、本研究により hBN においては過剰な厚みが発光特性に対して負の影響を及ぼすことが明らかとなった。以上の結果より、hBN 中における VB センター形成において最適な膜厚条件を検討することの重要性が示唆された。

3. ODMR 顕微鏡を用いた VB センターの検証

最適な蛍光スペクトル特性を示した hBN 薄膜を用いて、ODMR 顕微鏡による観測を実施した。まず蛍光の安定性を評価するため、共焦点顕微鏡による 3 次元スキャンを行い、スキャン中におけるリアルタイムの蛍光強度変化を記録した。

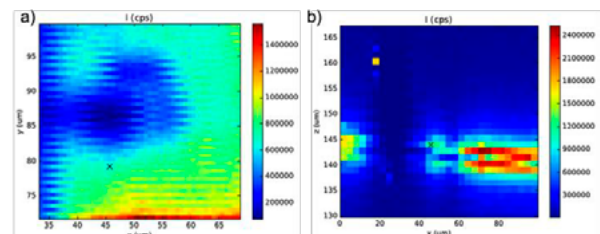


Fig. 2 a) XY 方向への共焦点顕微鏡スキャン結果、b) XZ 方向への共焦点顕微鏡スキャン結果

各測定ポイントでは、約 2 ms 間、0.5 mW 以上の強度で 532 nm レーザーを照射した。Fig. 2 a)、b) にそれぞれ XY 面および XZ 面方向へのスキャン結果を示す。レーザー照射の繰り返しにより、特定の領域で顕著な蛍光強度の低下が確認され、特に高蛍光強度を示す hBN 中の VB センターにおいては、長時間照射に起因するフォトリーチ

ングまたは欠陥状態の変化による蛍光強度の不安定性が課題として顕在化した。この結果は、今後の安定した計測のために、励起強度・照射時間・膜構造等の最適化が必要であることを示唆している。

一方で、全測定領域の中で数は少ないものの、比較的蛍光強度が安定し、ODMR 計測に適した領域が確認された。Fig. 3 a) にその代表的な ODMR スペクトルを示す。hBN 中の負に帯電した VB-センターは、基底状態において三重項スピン構成を有し、室温下でのゼロ磁場スプリッティング (zero-field splitting: DGS) はおおよそ 3.46 GHz とされている^[3]。Fig. 3 a) に示すスペクトルでは、ゼロ磁場下において約 3.33 GHz 付近に共鳴が観測された。理論値とのずれは、hBN 薄膜内に存在する内部応力や格子ひずみなど、局所的な結晶場の変化に起因する可能性がある。

また、Fig. 3 b) には、蛍光強度の安定性が低い領域における ODMR スペクトルを示す。Fig. 3 a) と比較してバックグラウンド信号が増大しており、VB センター以外の発光が顕著に寄与していることが示唆される。これにより、信号対雑音比の低下および共鳴ピークの広がり観測され、 T_2^* 緩和時間の短縮を含むスピン特性の劣化が生じていると考えられる。これらの結果は、蛍光安定性およびスピン特性を両立させるための材料設計およびプロセス最適化の必要性を示している。

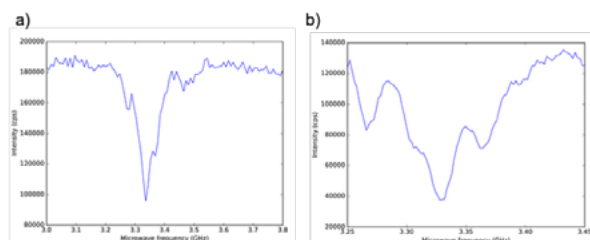


Fig. 3 a) 蛍光安定性を示す VB センターの ODMR スペクトラム、b) 蛍光安定性の無い VB センターの ODMR スペクトラム

4. 結論

本研究では、hBN 中における VB センター形成に対する膜厚依存性を系統的に評価し、さらに形成された VB センターの蛍光安定性および ODMR スペクトルの取得によるスピン量子操作の可能性を検討した。その結果、約 10 nm 厚の hBN 薄膜において VB センターの形成効率が最も高いことが示され、加えて、形成されたセンターにおいては顕著な蛍光強度の不安定性が課題として確認された。

また、蛍光安定性の高い領域では、低バックグラウンドかつ高シグナル強度を有する ODMR スペクトルの取得に成功した。一方で、得られた共鳴周波数は過去の報告値と比較して約 0.1 GHz 程度のシフトが認められ、薄膜内の格子歪みや内部応力による局所的な結晶場の変化が影響している可能性が示唆された。さらに、蛍光強度の安定性が低い薄膜では、ODMR ピークの半値幅の増大が確認され、これは T_2^* 緩和時間の短縮、すなわちスピンコヒーレンス特性の劣化を反映していると考えられる。

今後は、10 nm 前後の hBN 薄膜を用いた最適厚膜条件下において、電子線照射エネルギーや照射条件の最適化を図ることで、蛍光安定性に優れた VB センターの高効率形成を目指す必要がある。

5. 参考文献

- [1] Shi, F. et al. Single-protein spin resonance spectroscopy under ambient conditions. *Science* 347 1135 (2015).
- [2] Lovchinsky, I. et al. Nuclear magnetic resonance detection and spectroscopy of single proteins using quantum logic. *Science* 351 836 (2016)
- [3] Gottscholl, A., Diez, M., Soltamov, V. et al.

Spin defects in hBN as promising temperature,
pressure and magnetic field quantum sensors.
Nat Commun 12, 4480 (2021)

盤研究所 山崎雄一 上席研究員にサンプルの
提供を感謝します。

また、本研究は、島津科学技術振興財団の助成
金によるご支援の下で実施致しました。

6. 謝辞

量子科学技術研究開発機構 高崎量子技術基