

整理番号	2020-J-077	報告者氏名	荒井 慧悟
------	------------	-------	-------

研究課題名

核スピンの忠実制御による高感度ダイヤモンド量子センサの開発

<代表研究者> 機関名：東京工業大学 職名：助教 氏名：荒井 慧悟

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

次世代 IoT 社会の実現に向けて、より小型で高性能な次世代量子センサの需要が急速に高まっている。幾多ある量子材料のなかで、ダイヤモンド中の窒素・空孔欠陥「NV センター」が注目されている。ところが、現時点での NV センターの感度は、既存技術のもの比べて数桁も劣っている。その原因は、NV センターを用いた磁場センシングが、測定対象の磁場を NV センターから放出される光子の数にマッピングして実施される点にある。通常、NV センターから放出される光子は極端に少ない。その結果、磁場感度は光ショット雑音で律速される。そこで本研究では、個々の NV センターに付随する窒素原子の核スピンを量子メモリとして活用し、アンサンブル NV センターでの放出光子数を飛躍的に向上する手法において、その実験的な実現性を明らかにすることを目的とした。

従来の光読み出しによる磁場測定では、電子スピンの状態が計測のたびに壊れてしまい、一度の測定で得られる光子の数が極端に少ない。一方で、核スピンの状態は、電子スピンの光読み出しによって破壊されないという特徴がある。そこで、磁場情報を持つ電子スピンの量子状態を核スピんに一度保存し、光読み出しの直前に核スピンから電子スピんに量子状態を転写することで、何度も測定ができることとなり、測定を通して得られる平均光子数が大きく増加すると考えられる。

上記手法を実証する前段階のステップとして、単一 NV センターでの核スピンをを用いた繰り返し読み出しの原理検証に取り組んだ。まず、核スピンをメモリとして量子センシングに利用するにあたって、核スピンをどのようにコヒーレント操作するか、様々な実験条件で感度改善が見込めるのか、の 2 つの論点を解決すべく、理論的定式化、Lindblad 方程式による数値計算および核スピン制御実験を実施した。次に、実証段階のステップとして、繰り返し読み出しの手法を単一 NV センターからアンサンブル NV センターに拡張適用した。アンサンブル NV センターにおいて既存手法を凌駕する感度を実証するには、横磁場を精密に制御する必要があるなど、已然としていくつかの技術的困難が残されていることがわかった。それでも本成果は、既存の光ショット雑音で律速された手法を超越する感度での次世代センシングの可能性を示唆しており、今後はアンサンブル計測特有の工学的課題を解決し、光ショット雑音に律速されない高感度センシングの実証に取り組んでいく。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

誌上

（投稿準備中）

口頭

K. Arai, “Diamond quantum sensing and high-pressure imaging applications” Nanofrontier Materials Conference 2022, Tsukuba, December 2022 (invited)

K. Arai, “Magnetocardiography of mammalian animals using nitrogen-vacancy centers in diamond” MRS Fall Meeting, November 2021

荒井慧悟 「ダイヤモンド量子センサの高感度化とその応用」 JSAP Spring Meeting, online, March 2021 (invited)

## <研究の目的、経過、結果、考察>

### 1. 目的

高度医療化、インフラ検査の自動化、自動運転による渋滞解消といった次世代社会の基盤技術の実現に向けて、より小型で高性能な量子センサの需要が急速に高まっている。幾多ある量子材料のなかで、ダイヤモンド中の窒素・空孔欠陥「NV センター」が注目されている[1]。NV センター材料は、小型化・ポータブル化が可能な高性能量子磁場センサとして機能する。ところが、現時点での NV センターの磁場感度（単位時間にどれだけ小さい磁場を測れるか）は、既存の量子センサと比べて数桁も劣っている[2]。その原因のひとつは、NV センターを用いた磁場センシングが、測定対象の磁場を NV センターから放出される光子の数にマッピングして実施される点にある。通常、NV センターから放出される光子は極端に少ない。その結果、磁場感度は光ショット雑音で律速され、実用的には  $\text{nT/Hz}^{1/2}$  程度に留まっている[3]。

従来の光読み出しによる磁場測定では、電子スピンの状態が計測の度に壊れてしまい、一度の測定で得られる光子の数が極端に少ない。一方で、NV センターに付随する窒素核スピンの状態は、電子スピンの光読み出しによって破壊されないという特徴がある[4]。そこで、磁場情報を持つ電子スピンの量子状態を核スピンに一度保存し、光読み出しの直前に核スピンから電子スピンに量子状態を転写することで、何度も測定ができることとなり、測定を通して得られる平均光子数が大きく増加する。

そこで本研究では、個々の NV センターに付随する窒素原子の核スピンを量子メモリとして活用し、アンサンブル NV センターでの放出光子数を飛躍的に向上する手法において、その実験的な実現性を明らかにすることに取り組んだ。本手法を実装するために必要となる SWAP ゲートや CNOT ゲート等を含む電子・核スピン間の任意のゲートは、NV センターを動的減結合法（多数のマイクロ波  $\pi$  パルスを印加して電子スピンの  $T_2$  コヒーレンス時間を伸長する手法）で制御することによって間接的に実装できる。動的減結合でコヒーレンスを保っている間に、電子スピンと核スピンとの間の超微細相互作用によって、核スピンのラーモア歳差運動の角度と周波数が規則的に変化する。そこで、超微細相互作用の強さや向きに合わせて動的減結合のパルス回数や間隔を調整することで、対象とする核スピンを選択的かつコヒーレントに操作することができる。

### 2. 経過

上記の目的の達成に向けて、まずは、単一 NV センターの核スピンを用いた繰り返し読み出しの原理検証および課題抽出に取り組んだ。まず、核スピンをメモリとして量子センシングに利用するにあたって、重要な問いを①核スピンをどのようにコヒーレント操作するか、②様々な実験条件でどの程度の感度改善が見込めるのか、に分割した。①については、将来的なアンサンブル系への拡張も見通して、NV センターに付随する窒素核スピんに強磁場を印加することで核スピンをコヒーレント操作する手法を実験的に検証した。②については、Lindblad 方程式を用いた数値計算により、コントラスト、発光強度、読み出し忠実度を算出し、感度改善を定量評価した。

さらに、繰り返し読み出しの手法を単一 NV センターから複数 NV センター（窒素濃度 170 ppm）に拡張適用した。アンサンブル NV センターにおいて既存手法を凌駕する感度を実証するには、スピンを制御する電磁場の空間均一性（特に横磁場の制御）や NV センターのコヒーレンス時間のばらつきなど、いまだいくつかの技術的困難が残されている。それでも本結果は、既存の光ショット雑音で律速された手法を超越する感度での次世代センシングの可能性を示唆しており、今回いただいた助成によって本分野の将来性を確認できたと言える。

今後はこれらアンサンブル計測特有の技術的課題の解決を図り、より高い多くの NV センターで光ショット雑音に律速されない高感度の実証に取り組む。もし仮に高感度のアンサンブル NV 量子センサが実現すれば、現在では計測が困難なヒトの脳磁や脊磁イメージングや単一核スピンの精密イメージングといった技術が飛躍的に発展すると考えらる。その結果、NV センターの長所である常温計測を武器として、医療やヘルスケア・製薬といった幅広い応用領域への展開が期待される。

### 3. 結果・考察

#### 3. 1. 理論的枠組み

NV センターは、2 つの隣接した炭素原子がそれぞれ窒素原子と空孔に置換された、電子スピン 1 の量子系である[1] (図 1a)。また、付随する  $^{14}\text{N}$  窒素は核スピン 1 を持つ。図 1b に示すように、NV センターは、緑色レーザーで励起され、ある一定の確率で赤色蛍光を伴って基底状態に遷移する。赤色発光が起きる確率は、電子スピンの  $| \pm 1 \rangle$  状態よりも  $| 0 \rangle$  状態にあるときのほうが高い。これは  $| \pm 1 \rangle$  励起状態からの緩和が一部非発光過程をたどるからである。そのため、緑光レーザーを照射し続けると、NV センターは  $| 0 \rangle$  状態に偏極する。NV センターの基底状態間はそのエネルギー差に相当する周波数を持つマイクロ波によってコヒーレントに制御できる。また、 $| \pm 1 \rangle$  基底状態は NV 軸に平行な磁場を印加すると、ゼーマン分裂によって縮退が解ける。さらに、 $| \pm 1 \rangle$  基底状態は、窒素核スピンとの超微細相互作用によってさらに細かく分裂している。

磁場センシングの基本プロトコルとして使用される Ramsey 法では、電子スピン状態をブロッホ球の赤道上に動かし、そこで磁場に比例した位相を獲得させる。この位相を再度 NV 軸に射影し、状態を蛍光にマッピングすることで印加された磁場を読み出す[2]。この磁場測定法において、理想的な射影測定を行った際に得られる磁場感度は、スピン射影雑音限界で物理的に律速され、 $\eta = (\gamma \sqrt{N} \tau)^{-1}$  で表される。ここで  $\gamma$  は電子スピンの磁気回転比、 $N$  は NV センターの個数、 $\tau$  は Ramsey 法での自由歳差運動時間である。一方、Ramsey 法で電子スピン状態を赤色蛍光で読み出した際に得られる磁場感度は、光ショット雑音限界感度で律速され、 $\eta = (C \sqrt{n})^{-1} (\gamma \sqrt{N} \tau)^{-1}$  で与えられる。ここで  $C$  は信号のコントラスト、 $n$  は一回の読み出しによって単一 NV センターから得られる平均光子数である。

従来の光読み出しによる磁場測定では、電子スピンの状態が初期化されてしまい、計測の度に磁場情報が壊れてしまう点が課題であった。一方で、核スピンの状態は、電子スピンの光読み出しによって破壊されないという特徴がある。そこで、磁場情報を持つ電子スピンの量子状態を核スピンに一度保存し、光読み出しの直前に核スピンから電子スピンに量子状態を転写することで、何度も測定ができることとなり、測定を通して得られる平均光子数が大きく増加する (図 2)。この核スピン転写測定は平均光子数の増加による感度向上と、核スピンのデコヒーレンスによるコントラスト低下とのトレードオフで感度が決定することとなる。

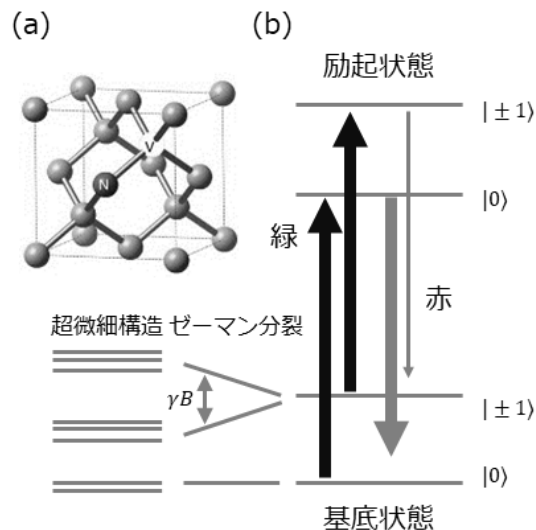


図 1: NV センターの(a)結晶構造と(b)エネルギー準位構造。基底状態は緑光により励起状態に励起され、赤色蛍光を伴って基底状態に緩和する。スピンの  $| \pm 1 \rangle$  のときは  $| 0 \rangle$  のときと比べて蛍光強度が 30%ほど小さい。また、 $| \pm 1 \rangle$  間はゼーマン分裂しており、さらに核スピンとの超微細相互作用を持つ。

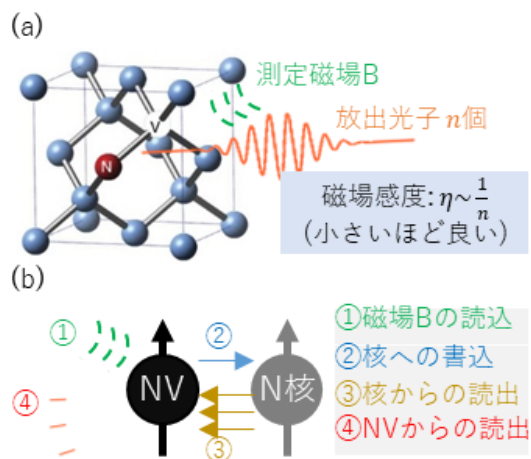


図 2: NV センターと核スピンによる磁場測定。(a) NV センターからの光子数と磁場感度の関係。(b) 核スピンを利用した光子数増大の仕組み。核スピンの状態は NV 読み出しで非破壊である。

上記の手法を実装するために必要となる SWAP ゲートや CNOT ゲート等を含む、電子・核スピン間の任意のゲートは、NV センターを制御する動的減結合法を「横磁場下」で適用することによって実装できることが理論的に知られている[4-6]。動的減結合法は多数のマイクロ波  $\pi$  パルスを印加して NV センターの  $T_2$  コヒーレンス時間を伸長する手法のひとつである。ただし、 $T_2$  コヒーレンス時間は  $T_1$  コヒーレンス時間 (1 ms 程度) によって律速される。この動的減結合を行っている間には、電子スピンと核スピンとの間の超微細相互作用によって、核スピンのラーモア歳差運動の角度と周波数が変化する。そのため、超微細相互作用の強さや向きに合わせて動的減結合のパルス回数やシーケンス時間を調整することで、対象とする核スピンを選択的かつコヒーレントに操作できる。

### 3. 2. 数値計算

前節の核スピンを磁場計測に利用する手法を用いると、横磁場下 ( $\sim 1^\circ$ ) において、読み出し忠実度および感度がどの程度改善すると期待されるのか、数値計算を行った。数値計算の実施にあたっては、まず Lindblad 型の量子マスター方程式 (Lindblad 方程式)

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + \sum_n \frac{1}{2} [C_n \rho C_n^\dagger - \rho C_n C_n^\dagger - C_n^\dagger C_n \rho]$$

に NV センター、マイクロ波、レーザー光のパラメータを代入して解き、核スピン占有数と初期量子状態  $|0\rangle, |1\rangle$  における発光光子数の時間変化  $a(t), b(t)$  および核スピン縦緩和時間  $T_1^n$  を求めた。ここで、 $\rho$  は系の密度演算子、 $H$  はハミルトニアン、 $C_i$  はシステム・環境間の散逸を規定する演算子である。また、電子スピンと核スピンの合成系のハミルトニアンとして

$$\frac{H^{es,gs}}{\hbar} = DS_z^2 + \gamma_e B \cdot S + Q_n I_z^2 + \gamma_n B \cdot I + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y)$$

を用いた。ここで  $S = [S_x, S_y, S_z]$ ,  $I = [I_x, I_y, I_z]$  を電子・核スピン演算子、 $D=2.87$  GHz をゼロ磁場分裂、 $\gamma_e$  は電子スピンの磁気回転比、 $Q_n$  は  $^{14}\text{N}$  核スピンの四極子相互作用、 $\gamma_n$  は核スピンの磁気回転比、 $A_{\parallel}, A_{\perp}$  は NV 軸に水平・垂直な方向の超微細相互作用である。

続いて、発光光子数の時間変化からコントラストおよび平均光子数を決定し、それらを光ショット雑音限界の感度式に代入することで感度を計算した。まず発光光子数を、発光レートに対して読み出し一回あたりの検出時間  $t_d$  だけ積分して求める。このとき複数回読み出しの総光子数  $n_{\text{avg}}$  は、それらの和として表される。実際には核スピンの初期状態  $|0\rangle$  および  $|1\rangle$  の平均であるため、 $n_{\text{avg}} = (a+b)/2$  となる。次に、コントラストを  $C = (a-b)/(a+b)$  で定義する。最後に読み出し忠実度を  $F = (1 + C^2 n_{\text{avg}}^{-1})^{-1/2}$  に基づいて計算する。

図3に示すとおり、平均光子数は測定回数に応じて線形に増加していくこと、コントラストは緩やかに単調減少することを確認した。核スピンのメモリ寿命は NV センターが  $|0\rangle, |1\rangle$  のときにそれぞれ 7 ms, 15 ms であることがわかった。さらに、単一 NV センターが持つ磁場感度 (忠実度の逆数) を、NV センターの自由歳差運動時間を  $\tau = 500$  ns として計算したところ、最適値  $\eta = 40$  nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$  (従来の約 15 倍改善に相当) を取る結果となった。さらに、横磁場が増加するとこのゲインは急速に悪化することがわかった。

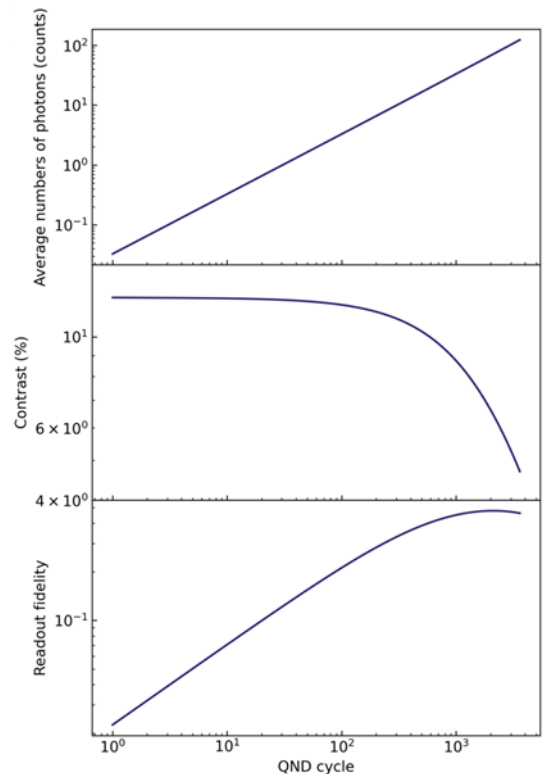


図3: 核スピン読み出し回数に対する光子数、コントラスト、忠実度の変化

### 3. 3. 実験

光ショット雑音限界の改善に向けての核スピン利用の要素技術は、NV センターを介した核スピンのコヒーレント操作である。本実験では自作の共焦点顕微鏡を用いて、アンサンブル NV センターを介した核スピンのコヒーレント操作を実施した。ダイヤモンド試料としては、 $\delta$  ドープ膜に作製された 2 次元 NV センター系を用いた。NV センターの励起は緑光 (523nm) レーザーを音響光学素子でスイッチングして行った。今回は動的減結合法として XY8 と呼ばれるパルス列を自作のマイクロ波アンテナから印加した。単一 NV センターで達成した高忠実度を維持するためには、自らコイルを設計し、0.1%/mm 以下の均一性を狙う必要がある。またアンサンブル NV センターでは、NV センター同士の相互作用も無視できなくなるため、本来はその効果を理論的に取り入れた形でプロトコルを改善する必要がある。ところが、今回の実証では NV センターの密度および制御範囲を十分に大きくとらなかったために、均一性条件は緩め、相互作用も無視することとした。最終的には、高密度・広領域の NV センターを使用することで ft オーダーの磁場感度を目指すため、この点は今後の課題として残っている。

本研究では  $^{14}\text{N}$  核スピンの操作を可能とするため、弱い横磁場を導入することで、実効的に横結合を生み出し、数マイクロ秒の条件付き回転ゲートを実装している。これは横磁場  $B_{\perp}$  の存在下では、超微細相互作用が  $H \propto \gamma_e B_{\perp} A_{\perp} S_z I_{\perp}$  で与えられるためである[6]。したがって、この実効的横結合の周波数は、横磁場を変化させることで制御も可能である。縦磁場として約 0.3 T、横磁場として約 5 mT を約 1 mm の範囲に渡って印加し、 $^{14}\text{N}$  核スピンのコヒーレントな回転を確認した。図 4 に印加した横磁場の大きさ (2 ~ 7 mT) および角度 ( $0.4^{\circ}$  ~  $1.4^{\circ}$ ) の分布を示す。

単一 NV センターを用いて行った最適横磁場下での計測について詳細を述べる。単一 NV センターの試料としては、(111)方向のタイプ IIa ダイヤモンド基盤に  $40 \text{ keV}$ ,  $5 \times 10^8 \text{ cm}^2$  の窒素イオンを注入したものを用いた (試料 A)。この試料 A を用いて、XY8 の自由歳差時間を掃引すると、 $^{14}\text{N}$  の兆候である信号を得ることができた。XY8 のパルス数を掃引することで、最大  $N=500$  程度まで減衰していく正弦波形を得ることが確認された (これまででは 50 程度)。これは  $^{14}\text{N}$  核スピンが長時間コヒーレントに操作されていることに対応する。続いて、アンサンブル NV センターについても同様の実験を行った。複数 NV センターの試料としては、同じく(111)方向のタイプ IIa を高濃度窒素と共に CVD 合成したものをを用いた (試料 B)。窒素濃度は計測していないものの、合成条件から 170 ppm 程度と見積もられ、NV センターへの変換効率はそのうち 1~数%である。試料 B は単一 NV センターの場合よりも早いデコヒーレンスを示したものの、単一スピンと同様の振動を  $N=300$  程度まで確認することができた。これにより、アンサンブル NV センターについても核スピンのコヒーレント操作ができていることがわかった。

さらに、図 4 で示した様々な横磁場条件の位置でコヒーレント操作を実施した。すると、横磁場の大きさによってコヒーレント振動の周波数が変化することを確認した (図 5)。特に、横磁場が大きくなると、振動数が増加することがわかった。これは上述の実効的結合が横磁場に比例する点と整合している。また、以上の結果から、SWAP ゲートは  $10 \mu\text{s}$  程度で実装できるものと見積もられる。今後は、各位置における横磁場強度とコヒーレント操作の周波数の関係を明らかにし、より定量的に実効的結合を評価することで、最適な横磁場の設定が可能となると考えられる。さらに、横磁場をより均一にするとともに、内在窒素スピンの分離制御の併用によってコヒーレンス時間を伸長すれば、より忠実度の高い高速なゲート構築が可能となるかもしれない。

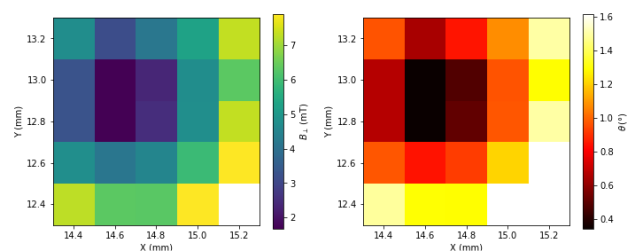


図 4: 印加した横磁場の分布。(左) 横磁場の強度。(右) 縦磁場の角度ずれへの換算

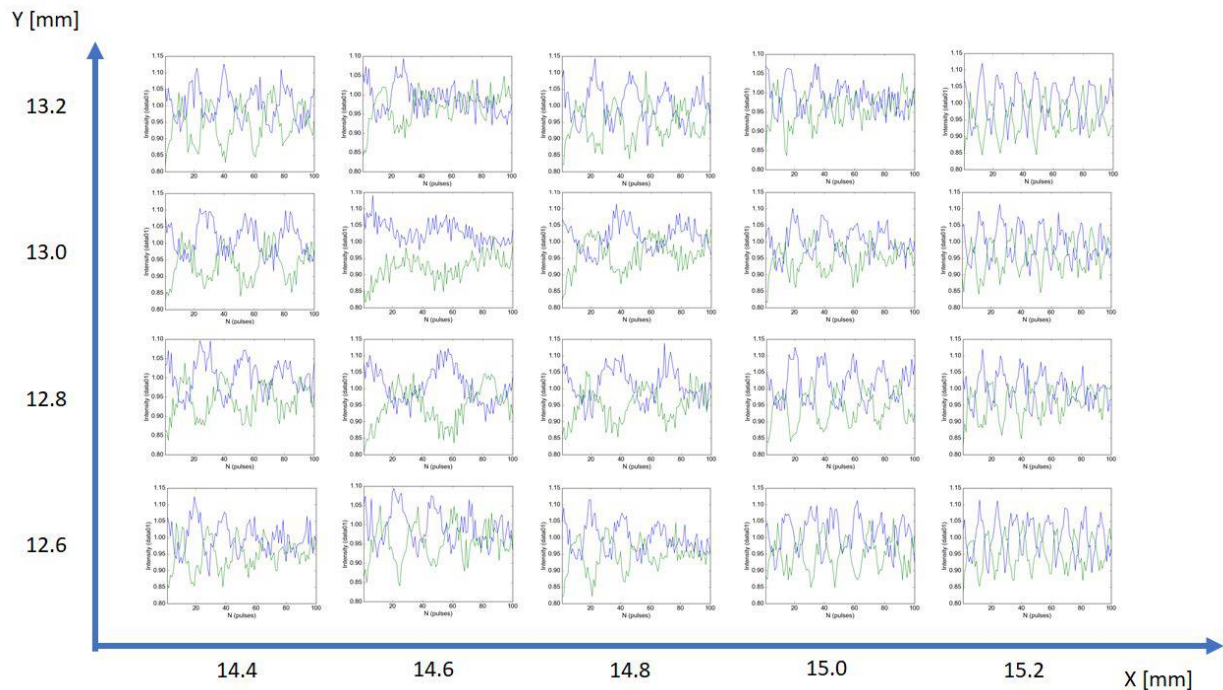


図 5: 核スピンのコヒーレント制御の結果。横軸と縦軸は図 4 で示した横磁場を一樣印加した計測の範囲の座標を示す。各位置でパルスの回数を掃引し、核スピンの状態に依存した NV センターの発光強度を記録した。青色・緑色はそれぞれ電子スピン  $|0\rangle$ 、 $|+1\rangle$  への射影。超微細相互作用の式で与えられる通り、横磁場の大きさによって振動の速さも変化するることがわかる。

#### 4. 結論

ここまでの取り組みから、単一スピンにおいては核スピンのコヒーレント操作が可能であり、さらに感度としては最適条件で 1 ケタ以上の改善が期待できることがわかった。我々は、同様の実験をアンサンブル NV センターおよび複数の窒素核スピンに対しても適用し、アンサンブルの核スピンを制御できることがわかった。本研究は、将来的にはアンサンブル NV-核スピンを用いた光ショット雑音に律速されない量子センシングの実現の手法のひとつとなりうるだろう。

今後はこれらアンサンブル計測特有の実験的課題（磁場の不均一性、制御パルス的高速化）の解決を図り、光ショット雑音を超える高感度の実証に取り組む。もし仮に高感度のアンサンブル NV 量子センサが実現すれば、現在では計測が困難なヒトの脳磁や脊髄イメージングや核スピンの精密イメージングといった技術が飛躍的に発展すると考えられ、NV センターの長所である常温計測を武器として、医療やヘルスケア・製薬といった応用が広がるかもしれない。

#### 参考文献

- [1] C. Degen *et al.*, Quantum Sensing, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 035002 (2017)
- [2] J. Barry *et al.*, Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 015004 (2020)
- [3] K. Arai *et al.*, Millimetre-scale magnetocardiography of living rats with thoracotomy, *Communications Physics* **5**, 200 (2022)
- [4] T. H. Taminiau *et al.*, Universal control and error correction in multi-qubit spin registers in diamond, *Nature Nanotechnology* **9**, 171–176 (2014)
- [5] G. de Lange *et al.*, Universal dynamical decoupling of a single solid-state spin from a spin bath, *Science* **330**, 60–63 (2010)
- [6] Y.-X. Liu *et al.*, Nanoscale vector dc magnetometry via ancilla-assisted frequency up-conversion, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 100501 (2019)