

レーザー照射によるダイヤモンド内部の欠陥構造形成

Defect formation in diamond induced by ultrashort pulse laser

下間 靖彦¹⁾

Yasuhiko SHIMOTSUMA

¹⁾ 京都大学

遠藤 友随²⁾

Tomoyuki ENDO

²⁾ 量研

板倉 隆二²⁾

Ryuji ITAKURA

(概要)

ダイヤモンド中の窒素と空孔からなる NV 中心は、その室温下における電子スピン状態の安定性から量子センサへの応用が期待されている。 C_{3v} 対称性を持つ NV 中心の NV 軸を完全に 1 方向に配向できれば、センサ感度は 4 倍向上する。本研究では、極めて短いパルス幅のレーザーを照射し、ダイヤモンド中での光と電子との相互作用の時間スケールを短くすることによって、偏光依存性を顕現させ、NV 軸の配向率と偏光状態との関係を明らかにすることを目的とする。

キーワード：ダイヤモンド, NV 中心, 配向制御

1. 目的

ダイヤモンド中の窒素と空孔からなる NV 中心は、その室温下における電子スピン状態の安定性から量子センサへの応用が期待されている。 C_{3v} 対称性を持つ NV 中心の NV 軸には $\langle 111 \rangle$ の等価な 4 方向があり、スピン・光学的特性はこの配向性に依存する。フェムト秒レーザー照射による NV 中心形成において、NV 軸配向性に偏光状態が関与するのではないかと仮説に基づき、時間依存密度汎関数理論によるシミュレーションと ODMR 測定および顕微鏡偏光測定によって、レーザー照射後の NV 軸の配向率を評価したところ、レーザー未照射のランダム配向 (25%) から最大 55% まで [111] 方向への配向率が増加することを確認した。一般に、レーザーによる電子励起後の原子移動における偏光依存性は小さいと想定されるが、極めて短いパルス幅のレーザーを照射し、ダイヤモンド中での光と電子との相互作用の時間スケールを短くすることができれば、偏光依存性が顕在化する可能性がある。本研究では、パルス幅がサブフェムトレベルのレーザーパルスでダイヤモンド内部に集光照射し、NV 軸の配向率と偏光状態との関係を明らかにすることを目的とする。

2. 方法

HPHT 合成 IIa 型ダイヤモンド基板 ($N < 5$ ppm) を試料として、光量子科学研究所で開発されたパルス幅約 10 fs のレーザー光源から発振したレーザーパルスを反射対物レンズ (Beck optronic solutions 製 5006, NA0.65, 焦点距離 3.5 mm, 瞳径 4.5 mm) を用いて基板内部に集光照射した。照射前後の NV 中心由来の蛍光強度変化は、顕微鏡顕微鏡により観察した。

3. 結果及び考察

照射レーザーのパルス幅は、Dazzler もしくは中空ファイバの Ar ガス圧制御により調整し、11~100 fs で設定可能であることを確認した (Fig. 1)。照射パルス数を 10,000 パルスとし、パルスエネルギーを 100~1200 nJ の間で変化させて反射対物レンズを通してダイヤモンド試料内部に集光照射した。集光深さは、表面から 50 μ m とした。レーザー照射前後のダイヤモンド試料の光学顕微鏡像を Fig. 2 に示す。顕微鏡観察の結果から、各レーザー照射条件下での黒鉛化率を Table 1 にまとめて示す。これまでの実験結果から推測されたように、パルスエネルギーが高い場合、黒鉛化率が増加し、その傾向は、パルス幅が長くなるほど顕著であった。パルスエネルギーを 250 nJ 以下に設定することにより、いずれのパルス幅において、ほぼ黒鉛化ゼロにすることができた。

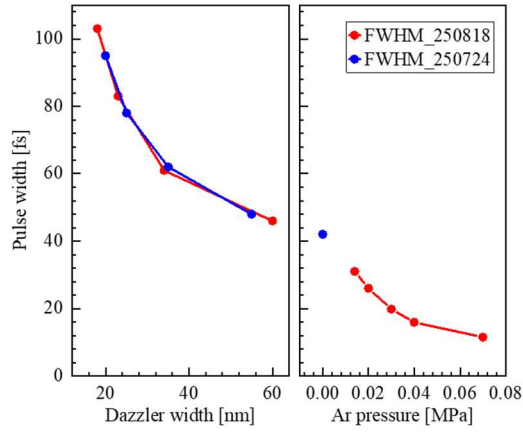


Fig. 1 Dazzlerもしくは中空ファイバの Arガス圧制御によるパルス幅調整

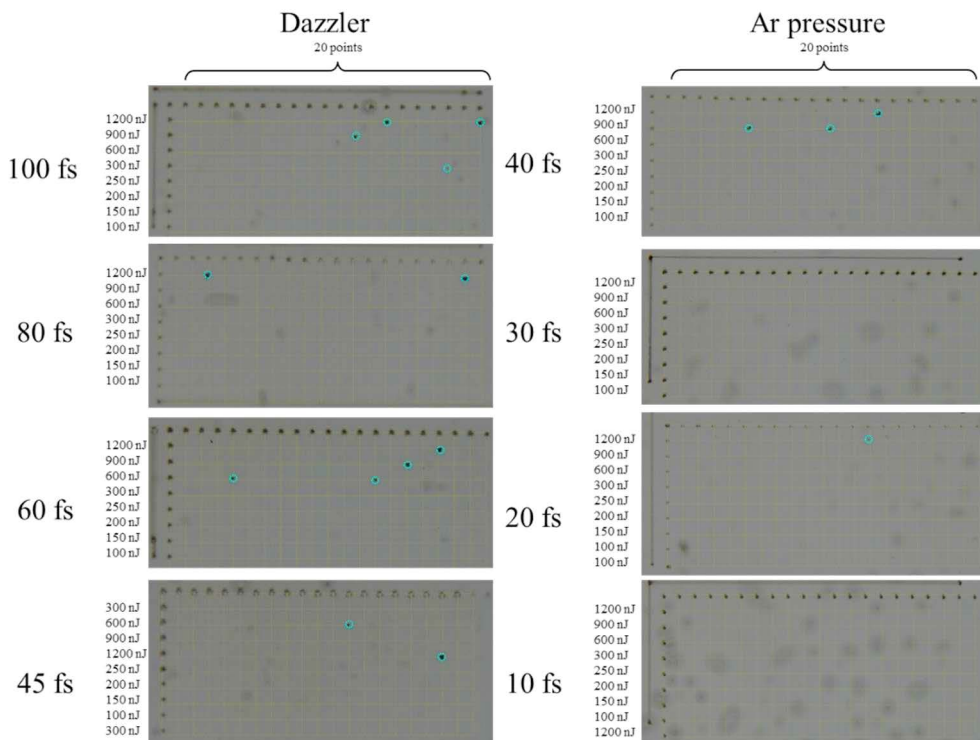


Fig. 2 各パルス幅およびパルスエネルギー条件でレーザー照射後の光学顕微鏡写真 (各条件での照射は、20点ずつ行った。水色で囲った領域が黒鉛化した箇所を示す。)

| | パルス幅 [fs] | パルスエネルギー [nJ] | | | | | | | |
|-------------|-----------|---------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| | | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 600 | 900 | 1200 |
| Dazzler | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1/20 | 0 | 1/20 | 2/20 |
| | 80 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2/20 |
| | 60 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2/20 | 1/20 | 1/20 |
| | 45 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1/20 | 0 | 1/20 |
| Ar pressure | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2/20 | 1/20 |
| | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1/20 |
| | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

黒鉛化しなかったレーザー照射領域について、顕微蛍光スペクトルを測定し、NV 中心由来の発光スペクトル強度をマッピングした結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 は 10 fs での観察結果を一例として示した。

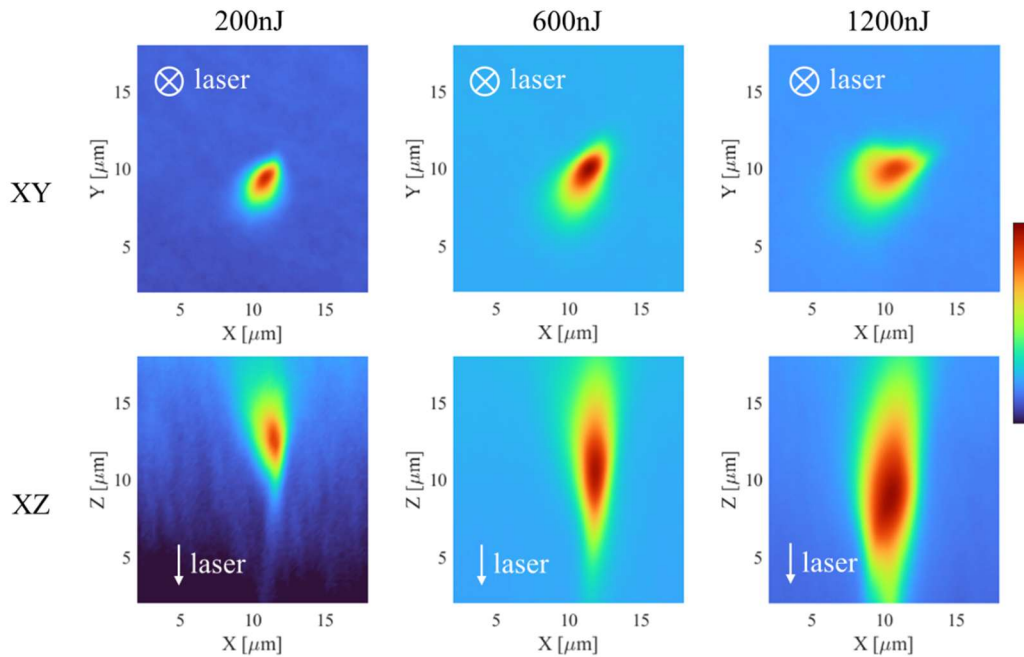


Fig. 3 パルス幅 10 fs でレーザー照射後の集光部近傍における NV 中心由来の発光強度のマッピング結果 (上段はレーザー照射方向に対して垂直な XY 平面、下段はレーザー照射方向に平行な XZ 平面)

各レーザー照射部から約 20 μm 離れた未照射部での発光強度で規格化し、パルス幅に対してプロットしたグラフを Fig. 4 に示す。これまでの研究室レベルでパルス幅を変化させた実験結果 (~ 40 fs) では、パルス幅が短くなるほど NV 中心の形成効率が向上したが、今回の結果は、40 fs 以下では NV 中心の形成効率は低下した。特に、パルスエネルギーが大きい条件で顕著であった。

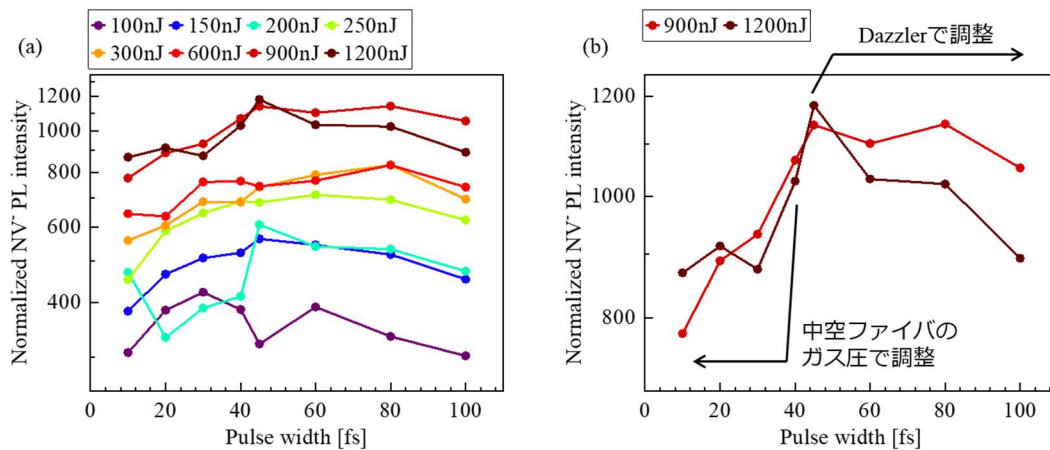


Fig. 4 パルス幅に対する NV 中心の発光強度の変化 (発光強度は、各照射部から約 20 μm 離れた未照射部での発光強度で規格化した。(a) 実験を行ったパルスエネルギー条件全てを表示、(b) 高パルスエネルギーでの実験結果を表示)

NV 中心の量子センサ応用では、スピン三重項状態をとる NV⁰が必要である。NV⁰の発光の特徴は、575 nm 付近のゼロフォノン線と 580~600 nm のフォノンサイドバンドであるのに対し、NV⁻の発光は、635 nm 付近のゼロフォノン線と 640~660 nm のフォノンサイドバンドが特徴である。そこで、レーザー照射により形成した NV 中心の電荷状態を発光スペクトルから比較した (Fig. 4)。パルスエネルギーによってばらつきはあるものの、パルス幅が 40 fs より短くなると、NV の形成比率は増加した。これは、中空ファイバの Ar ガス圧によるパルス幅制御後のレーザー Spektrum がブロードであり、炭素欠乏欠陥 (GR1 中心) の吸収帯域 (540 nm~760 nm) の裾野にかかり、レーザー照射中に生成した GR1 中心がレーザーエネルギーを吸収し、NV 中心形成を促進したと考えた。

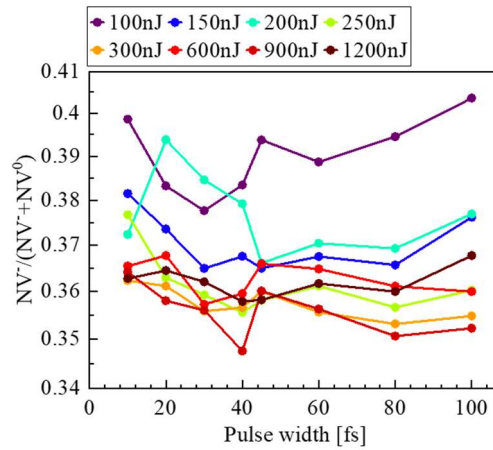


Fig. 5 パルス幅に対するNVの形成比率の変化
(NVとNV⁰の強度比の和で規格化した。)

4. 引用(参照)文献等

- [1] K. Kinouchi, Y. Shimotsuma, M. Uemoto, M. Fujiwara, N. Mizuochi, M. Shimizu, K. Miura, “Laser writing of preferentially orientated nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Carbon Trends*, 13, 100318 (2023).
- [2] Y. Shimotsuma, K. Kinouchi, R. Yanoshita, M. Fujiwara, N. Mizuochi, M. Uemoto, M. Shimizu, K. Miura, “Formation of NV centers in diamond by a femtosecond laser single pulse,” *Opt. Express*, 31, 1594 (2023).
- [3] Y. Shimotsuma, M. Uemoto, N. Mizuochi, M. Shimizu, K. Miura, T. Endo, R. Itakura, “Laser parameter optimization for NV center generation in diamond,” *OPTO 2025*, P25-05 (2025).
- [4] M. Nishimoto, Y. Shimotsuma, M. Uemoto, N. Mizuochi, M. Shimizu, K. Miura, “Effects of wavelength on NV center formation in diamond via femtosecond laser irradiation,” *LAMP 2025*, P-89 (2025).