

Ib 型ダイヤモンド結晶の N-V Center のパルス ESR

松岡洋平、秋元郁子、神野賢一
和歌山大学大学院システム工学研究科

Pulse ESR on the Nitrogen-Vacancy Center in type-Ib Diamonds

Y.Matsuoka, I.Akimoto, K.Kan'no

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University

Abstract: Electron Spin Echo Envelop Modulation (ESEEM) method for the determination of small hyperfine interaction is applied to the triplet A^3 state of N-V centers in type-Ib diamond crystals at RT. By Fourier Transform analysis of ESEEM signals, nuclear frequency spectra due to nearby ^{13}C are unambiguously identified in both specimens containing natural 1.1% or 5%-enriched abundance of ^{13}C isotope. Based on the angle dependence of ESEEM signal, effect of the hyperfine coupling to the ^{14}N nuclear spin is also discussed.

1. 序論

不純物窒素が均一分散している Ib 型ダイヤモンド結晶中には、炭素原子を置換した窒素(N)と隣接する空位(V)に電子が捕獲されて出来た複合格子欠陥の存在が知られている(N-V Center)。この局在中心は室温においても長いスピンコヒーレンスを有することから、量子メモリーを実現する上での有力候補として、近年大いに注目を集めている。N-V Center は、[111]-軸を主軸とする C_{3v} 対称性を持ち、空孔に隣接する4つの炭素のいずれかが N と置換されるかによって、結晶中には4つの等価な配向 (N^i-V : $i=1,2,3,4$) が存在する(Fig.1(a))。その電子基底状態は三重項状態 A^3 であり[1]、Fig.1(b)に示すように軸性結晶場のもとでゼロ磁場分裂している(分裂幅 D)。

本研究では、パルス ESR 法を用いて N-V Center の電子スピン共鳴と電子スピリエコー(ESE)を測定し、エコー強度の振幅変調成分(ESEEM)から、スピンメモリ時間 T_M に影響する核スピンとの相互作用、すなわち ^{14}N 核 ($I=1$, 自然存在比 99.64%) と ^{13}C 核 ($I=1/2$, 自然存在比 1.07%) の ENDOR 周波数について考察した。

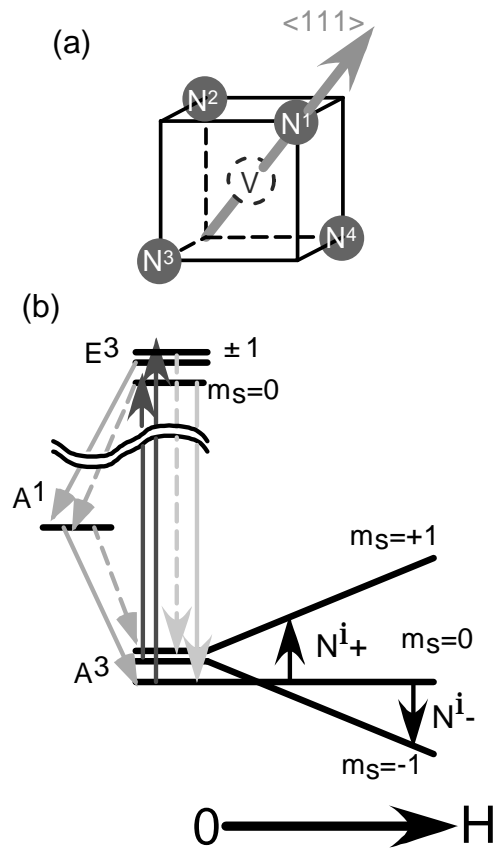


Fig.1(a)結晶中に存在する等価な N-V Center
(b)N-V Center の電子状態

2. 実験方法

自然存在比の ^{13}C を含む試料#1 (サイズ $3.4 \times 3.0 \times 1.44\text{mm}^3$, 窒素濃度 51ppm, 中性子線照射時間 1hour, 熱アニル温度 970) と、 ^{13}C を 5%に増強した試料#2 (サイズ $1.6 \times 2.2 \times 1.48\text{mm}^3$, 窒素濃度 83ppm, 中性子線照射時間 4hour, 熱アニル温度 900) の二種類の Ib 型ダイヤモンド結晶 (住友電工製) を用いた。CW-ESR 測定と two-pulse(2P)-ESE 測定には X バンド Pulse-ESR 装置(Bruker EL EXSYS/E850)を用い、実験は室温で行った。

3. 結果と考察

3.1 CW-ESR 測定

Fig.2.(a)に、 $H//\langle 111 \rangle$ で得られた試料#1 の ESR スペクトルを示す。3300G 付近にみられる強い信号は、不純物窒素に捕獲された電子 (N-Center) によるもの[2]で、 ^{14}N 核スピンの超微細相互作用 (hfi) により 3 本に分裂している ($A_{//} = 111.7\text{MHz}$, $A_{\perp} = 83\text{MHz}$)。これらの信号の低磁場側と高場側を 60 倍に拡大すると、ほぼ対称な位置に N-V Center による弱い信号が認められる (図中に線で囲んで示す)。このうち、2386G (N^{1+}) と 4429G (N^{1-}) に見られる信号は磁場と平行な主軸を持つ 0° 配向の $\text{N}^1\text{-V}$ 中心における $m_s = 0 \rightarrow +1$ 遷移と、 $m_s = 0 \rightarrow -1$ 遷移とに対応する (Fig.1(b)参照)。なお内側の 2 本の共鳴線は磁場に対して方向縮退した $\text{N}^2\text{-V}$, $\text{N}^3\text{-V}$, $\text{N}^4\text{-V}$ の各配向中心によるものである。

磁場を (110) 面で回転させた時のこれらの信号の角度変化を Fig.2.(b)に示す。この角度変化の様子はスピンハミルトニアン

$$\tilde{H}_e = g\beta B \cdot S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right] \dots (1)$$

によって、よく記述できる。すなわち主軸方

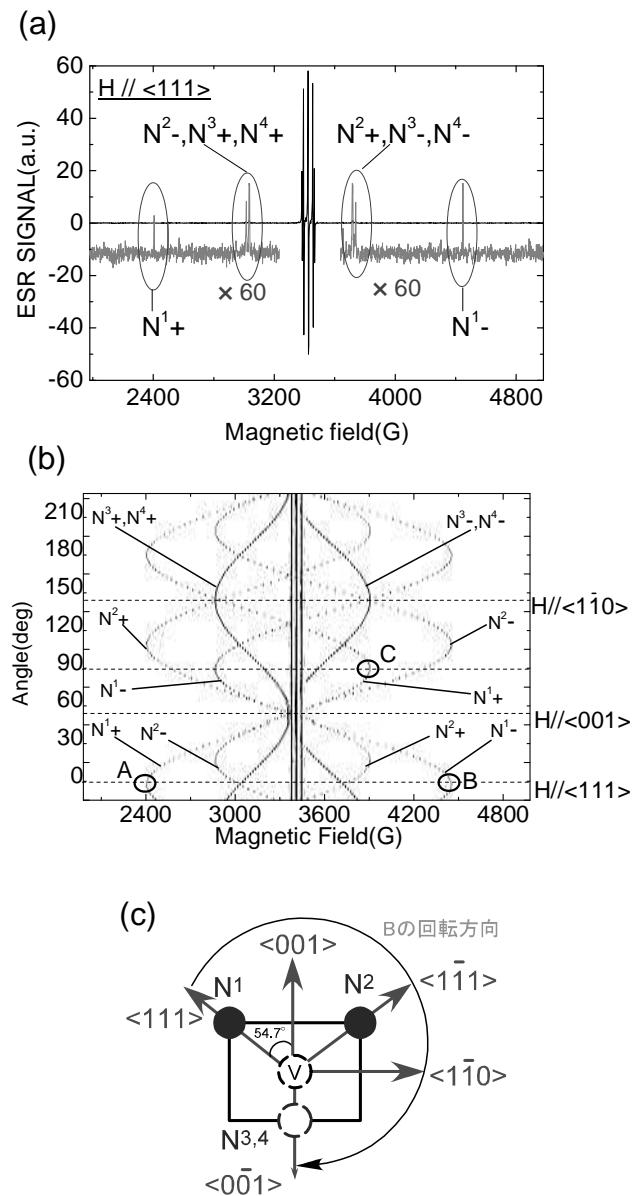


Fig.2.(a) $H//\langle 111 \rangle$ 方向における CW-ESR スペクトル
(b) (110)内における CW シグナルの角度変化
(c)角度変化の(110)投影図

向と磁場方向のなす角を θ とすると、(1)のエネルギー固有値は

$$E = g\beta B \cdot m_s + \frac{D}{6} (3\cos^2 \theta - 1)(3m_s^2 - S(S+1))$$

...

で与えられ、フィッティングにより、 $g=2.004$, $D=2.906[\text{GHz}]$ のパラメータが得られた。

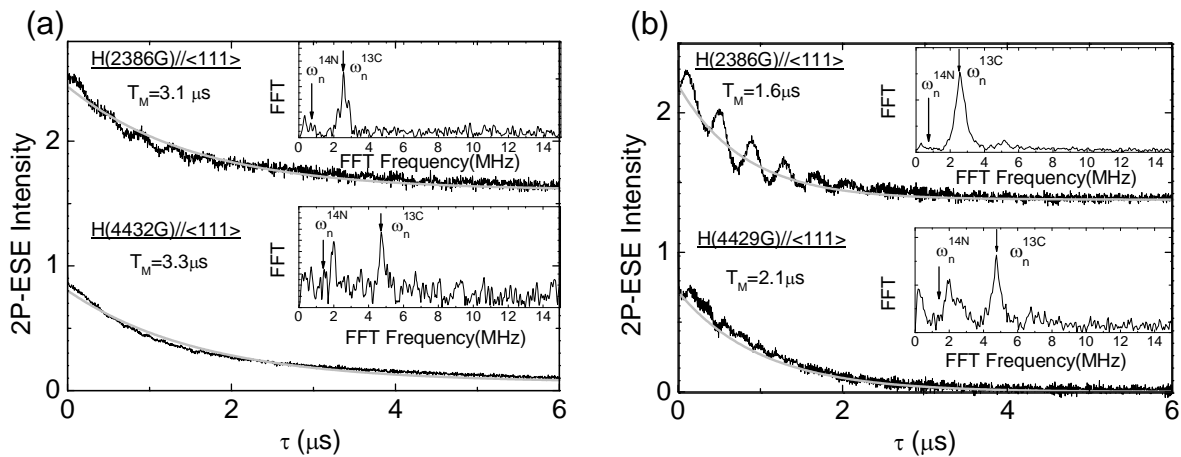


Fig.3. H//<111>における N1+での ESEEM。挿入図は ESEEM の FFT 結果
(a)¹³C 含有量 1.1% (b)¹³C 含有量 5.0%

3.2 Pulse ESR 測定

3.2.1 ¹³C 核スピンとの超微細相互作用

H//<111>の磁場を印加した試料#1 について、N¹-V 配向中心の $m_s=0 +1$ 遷移と $m_s=0 -1$ 遷移の ESR 共鳴線(Fig.2.(b) の A と B) に対して観測した 2P-ESE 強度のパルス間隔(τ)依存性(ESEEM)を Fig.3(a)に示す。時間減衰を指数関数で近似することでスピンメモリ時間 T_M は $3.1 \mu\text{s}$ と $3.3 \mu\text{s}$ と求まり、さらにこの減衰成分を差し引いて得られる振幅変調成分のフーリエ変換から、挿入図に示す核周波数スペクトルが得られた。同位体ドープした試料#2 についても同様な結果が得られており、Fig.3 (b)に比較して示した。

何れの場合においても、核周波数スペクトルの鋭い ENDOR 線のピーク位置は、図中に矢印で示すように、その磁場における ¹³C の核ゼーマン周波数の計算値と良く一致している。また、試料#1 に比べて#2 の場合の方が T_M は短く ($1.6 \mu\text{s}$, $2.1 \mu\text{s}$) になっており、ESEEM の変調深さも明らかに大きい。これらの結果から、N-V center の電子スピンは、その近傍に存在する ¹³C の核スピンによる局所磁場の影響に極めて敏感であることが判る。

$m_s=0 +1$ 遷移の ESEEM に関与する ω_0 と ω_{\pm} 、及び $m_s=0 -1$ 遷移に関与する ω_0 と ω_{\pm} の核振動数は、超微細構造定数 A, B と核ゼーマン周波数 ω_n により、次のように与えられる。

$$\omega_0 = |\omega_n|, \quad \omega_{\pm} = [(\omega_n \pm A)^2 + B^2]^{1/2}$$

$$\text{ここで、} \quad A = a_{iso} + b(3\cos^2\theta - 1)$$

$$B = 3b \sin\theta \cos\theta.$$

ただし、 a_{iso} はフェルミの接触相互作用、 b は双極子双極子相互作用で、 θ は磁場が超微細相互作用の主軸となす角である。 ω_n^{13C} が観測されたのはこの ω_0 成分のためである。

3.2.2 ¹⁴N 核スピンとの超微細相互作用

N-V Center 自体を構成している ¹⁴N も核スピン $I=1$ を持つので、N-V Center の ESEEM に変調を与えらると思われる。しかし、H//<111>で観測された $m_s=0 +1$ 遷移や $m_s=0 -1$ 遷移の ESEEM には、¹⁴N の核ゼーマン周波数 ω_n^{14N} に相当する変調周波数は認められない (Fig.3 挿入図参照)。 $I=1/2$ の ¹³C の場合とは異なり、¹⁴N 核には電気四重極相互作用 Q が存在するので、上記の核周波数が更に二本ずつに分裂することがその理由の一つと思われる (Fig.4)。また、 $m_s=0 +1$ 遷移において ESEEM の変調の深さは(3)式で示すように、パラメータ B に

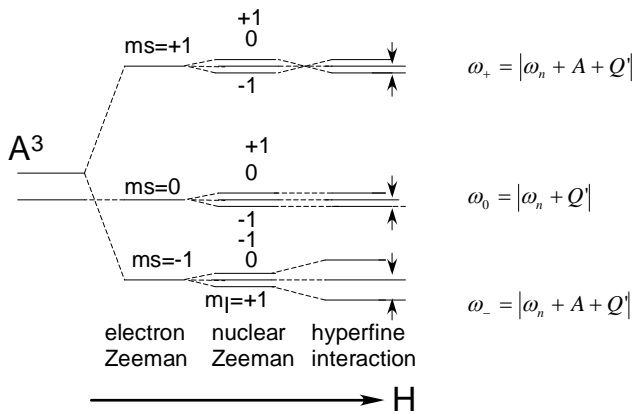


Fig.4 H//<111>における N-V Center の電子スピと ¹⁴N 核スピの相互作用によるエネルギー準位図

大きく依存する。

$$k_{0,+} = \left(\frac{B}{\omega_{+}} \right)^2 \quad (3)$$

N-V Center の主軸方向である H//<111>に対しては、¹⁴N 核スピによる変調成分は消失して見えていないとも考えられる。そこで、H//<111>から H <111>まで磁場の角度を変えて、Fig.2(b)の A 点から C 点まで m_s=0 → +1 遷移での ESEEM の角度変化を追跡した。Fig.5.(a)に ESEEM の変調成分から得た核周波数スペクトルの角度依存性を示し、Fig.5(b)にそのピークプロット図を示す。2P-ESEEM には核スピ準位の分裂の周波数 ω₊, ω₀, ω₋ 以外にそれらの和と差の成分が含まれたため、Fig.5(b)では 3P-ESEEM によって和・差成分を分離して示している。この角度変化のスピハミルトニアンは(4)式で記述できる。即ち磁場と主軸方向のなす角 α とすると、核の遷移エネルギーは(5)式で与えられる。

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) + b(3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) \\ & + Q' \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \end{aligned} \quad \dots(4)$$

$$\begin{aligned} h\nu = & \pm g_I \beta_N H + \frac{1}{2} [a + b(3 \cos^2 \alpha - 1)] \\ & + Q' (3 \cos^2 \alpha - 1) \left(m - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad \dots(5)$$

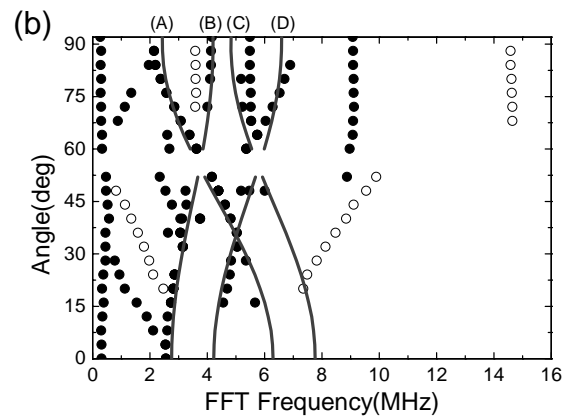
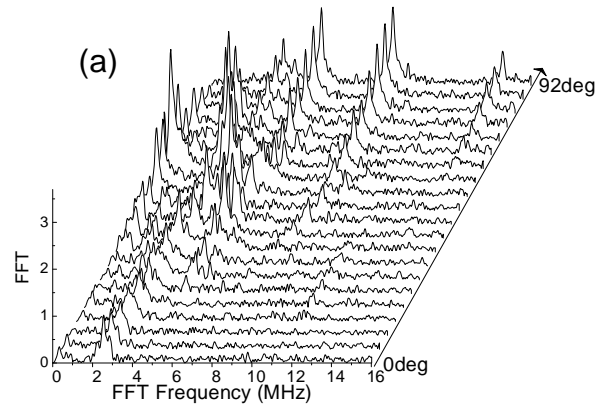


Fig5.(a) m_s=0 → +1 遷移での ESEEM の変調成分から得た核周波数スペクトルの角度依存性(b) (a)のピークプロット図。 は和、差周波数、実線はフィッティング曲線。

得られた角度依存性を(5)式によって考察した。(Fig.5.(b)実線)。詳細は検討中であるが、¹⁴N 核スピとの相互作用がみえているのではないかと考えている。

謝辞

本研究で使用したダイヤモンド試料を提供して頂いた大阪大学名誉教授西田良夫先生に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] E. van Oort, N.B. Manson, M. Glasbeek, J. Phys. C. Solid State Phys. 21 (4385) (1988).
- [2] W.V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, and G. J. Lasher, Phys. Rev. 115, 1546 (1959).