

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6604511号
(P6604511)

(45) 発行日 令和1年11月13日(2019.11.13)

(24) 登録日 令和1年10月25日(2019.10.25)

(51) Int.Cl.	F I				
C 3 O B 29/04 (2006.01)	C 3 O B	29/04		X	
C O 1 B 32/25 (2017.01)	C O 1 B	32/25			
G O 1 N 24/00 (2006.01)	G O 1 N	24/00		E	
G O 1 R 33/02 (2006.01)	G O 1 N	24/00		G	
G O 1 N 21/64 (2006.01)	G O 1 R	33/02		A	
請求項の数 12 (全 29 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2015-557780 (P2015-557780)
 (86) (22) 出願日 平成27年1月19日(2015.1.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/000193
 (87) 国際公開番号 W02015/107907
 (87) 国際公開日 平成27年7月23日(2015.7.23)
 審査請求日 平成29年8月1日(2017.8.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-8127 (P2014-8127)
 (32) 優先日 平成26年1月20日(2014.1.20)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (73) 特許権者 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 230104019
 弁護士 大野 聖二
 (74) 代理人 100149076
 弁理士 梅田 慎介
 (74) 代理人 100117444
 弁理士 片山 健一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド素子、磁気センサー、磁気計測装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面乃至表面近傍に、炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)を含むNV領域を有し、

前記NV領域の結晶面が{111}面若しくは{111}面と±10°以内のオフ角を有する面であり、前記NV中心の主軸が前記{111}面に直交する<111>軸であるダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド素子であって、

前記NV領域を第1領域としたときに、該第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域が前記第1領域に接して形成されており、

前記第1領域が平面内で2次的に周期配列されており、前記第1領域のそれぞれの側面若しくは周囲に、該第1領域よりも高いドナー濃度を有する前記第2領域が形成されており、

前記第2領域はNV中心の濃度以上のドナー濃度を有しており、かつ、該ドナー濃度が $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にあり、

前記第1領域はpn接合により形成される空乏領域であり、

前記第2領域はCVD法で形成されたn型のダイヤモンドからなる、

ことを特徴とするダイヤモンド素子。

【請求項2】

前記NV領域は、CVD法若しくは高温高压法(HPHT法)により成長させた窒素ドープのダイヤモンド結晶膜に形成されている、請求項1に記載のダイヤモンド素子。

10

20

【請求項 3】

前記第 2 領域はドナーレベルが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の n+型の導電性を有している、請求項 1 または 2 に記載のダイヤモンド素子。

【請求項 4】

前記第 1 領域の一方主面側に、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のダイヤモンド素子。

【請求項 5】

前記第 1 領域のそれぞれの一方主面側には、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている、請求項 4 に記載のダイヤモンド素子。

【請求項 6】

前記第 1 領域に接して、該第 1 領域よりも低い NV 中心濃度を有する前記第 2 領域が形成されている、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のダイヤモンド素子。

【請求項 7】

前記第 1 領域を含むダイヤモンド結晶部の上下面側若しくは側面側に、互いに対向して設けられた少なくとも 2 つの電極を有する電界生成部を更に備えている、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のダイヤモンド素子。

【請求項 8】

前記第 1 領域の周期配列は、前記平面を上方から眺めたときに、2 次元正方格子の各格子点に前記第 1 領域の中心が位置している正方周期配列である、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載のダイヤモンド素子。

【請求項 9】

前記第 1 領域の周期配列は、前記平面を上方から眺めたときに、特定の第 1 領域の中心位置を中心点とする正六角形の 6 つの頂点のそれぞれに他の第 1 領域の中心が位置している六方充填配列である、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載のダイヤモンド素子。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 の何れかに記載のダイヤモンド素子を用いた磁気センサーであって、前記第 1 領域のそれぞれの表面から射出する光信号であって、前記 NV 中心の電子スピン共鳴に起因して生じる光信号を検知する光センサーを備えている、磁気センサー。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の磁気センサーを備えた磁気計測装置であって、前記ダイヤモンド素子に対向して設けられた試料ステージと、前記ダイヤモンド素子に青緑色光を照射する光学系と、前記ダイヤモンド素子に周波数可変のマイクロ波を照射するマイクロ波生成部と、前記光センサーで検知した前記 NV 中心の電子スピン共鳴に起因して生じた光信号を処理する信号処理部と、を備えた磁気計測装置。

【請求項 12】

前記第 1 領域を含むダイヤモンド結晶部の上下面側若しくは側面側に、互いに対向して設けられた少なくとも 2 つの電極を有する電界生成部を更に備えている、請求項 11 に記載の磁気計測装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高感度磁気測定を可能とするための技術に関し、より詳細には、常温且つ大気中での高感度な磁気測定を可能とするダイヤモンド結晶およびそれを用いた磁気センサー等に関する。

【背景技術】

【0002】

ダイヤモンドは、結晶中のカラーセンターが、室温・大気中において、云わば“低温・

10

20

30

40

50

真空中の原子 (trapped atoms) ” のように振る舞う特異的な結晶格子と言える。このような特異的な結晶格子であるダイヤモンド中に形成される窒素 - 空孔複合体 (NV 中心) はカラーセンターの 1 種であり、図 1 に示すように、炭素を置換した窒素 (N) と、この窒素の隣接に位置する原子空孔 (V) を伴い、スピン $S = 1$ をもつ。

【 0 0 0 3 】

この NV 中心が電子を捕獲して負電荷の状態にある NV⁻ 中心は、固体で唯一、室温での光による単一スピンの操作・検出が可能で、コヒーレンス時間が長いという特長があり、高空間分解能かつ高感度な磁気センサーへの応用が期待されており (D Le Sage らによる非特許文献 1 や J. R. Maze らによる非特許文献 2 などを参照)、NV⁻ 中心を利用したセンサーの常温における磁気検出限界は、ホール素子やインピーダンスセンサの検出限界をはるかに凌ぎ、理論計算上は SQUID のそれとに匹敵するとの報告がある (V. M. Acosta らによる非特許文献 3 を参照)。

10

【 0 0 0 4 】

図 2 は、NV⁻ 中心を利用した磁気検出の原理を説明するための図である。NV⁻ 中心は、基底状態において、 $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$ 、または $|-1\rangle$ の 3 つの電子スピン状態をとり得る (三重項状態)。図中に示した ΔE は $|0\rangle$ 状態と $|\pm 1\rangle$ 状態のエネルギー差、 γ は磁気回転比、 B は磁場強度である。

【 0 0 0 5 】

基底状態にある NV⁻ 中心に緑色光を照射すると赤色の蛍光を発するが、基底状態が $|1\rangle$ または $|-1\rangle$ の電子スピンをもつ場合には、励起後の電子の一部が一重項状態を経て基底状態に戻るために蛍光過程は生じ難くなる。これら $|1\rangle$ と $|-1\rangle$ の電子スピン状態のエネルギー分離 ($2\gamma B$) は、磁場強度 B に比例するから、NV⁻ 中心を利用したセンサーに 2.8 GHz 前後の周波数のマイクロ波を照射し、このマイクロ波の周波数を掃引すると、赤色蛍光の輝度低下点として、磁場強度を検出することができる。

20

【 0 0 0 6 】

図 3 は、マイクロ波の周波数掃引時の赤色蛍光の輝度低下点が磁場強度に依存して変化する様子を概念的に説明するための図である。この図において、横軸はマイクロ波の周波数 (GHz)、縦軸は赤色蛍光輝度 (任意スケール) であり、磁場 B を 0 ~ 12 GHz の範囲で変化させた場合に、赤色蛍光の輝度低下点のマイクロ波周波数 (f_1 、 f_2) のスプリット (Δf) が、磁場強度に比例して大きくなる様子が概念的に示されている。

30

【 0 0 0 7 】

このような原理に基づき、1 mT 程度の微弱な磁場の 2 次元的な分布を計測した結果も報告され (S. Hong による非特許文献 4 を参照)、原理的には fT レベルの磁場測定も可能であるとの報告もある (非特許文献 3 を参照)。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2012 - 110489 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 121747 号公報

【特許文献 3】特開 2012 - 121748 号公報

40

【 非特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【非特許文献 1】D Le Sage et al. Nature Vol.496, pp.486-489 (2013)

【非特許文献 2】J. R. Maze, et al. Nature Vol.455, pp.644-647 (2008)

【非特許文献 3】V. M. Acosta et al., Phys. Rev. B Vol.80, pp.115202 (2009)

【非特許文献 4】S. Hong, MRS BUL. Vol.38 (Feb.2013)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

近年、広範囲の領域の磁場を 2 次元的に且つ高感度に測定することが求められており、

50

上記 NV 中心をはじめとするダイヤモンド中のカラーセンターを磁気センシングに用いることが検討されていることは上述のとおりである（特許文献 1：特開 2012-110489 号公報、特許文献 2：特開 2012-121747 号公報、特許文献 3：特開 2012-121748 号公報も参照）。

【0011】

しかしながら、このような要求に応えるための技術は未だ確立されてはならず、特に、磁気センサーとして用いるダイヤモンドはどのようなものが好ましいのか、2次元的な高感度磁気測定のためのセンサーアレイはどのような構造が好ましいのかといった課題についての更なる検討が求められている。

【0012】

本発明はこのような課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、常温且つ大気中において、2次元的な磁気測定をより高感度で行うことを可能とするために好適なダイヤモンド結晶、および、それを用いたダイヤモンド素子、磁気センサー、磁気計測装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上述の課題を解決するために、本発明に係る第 1 の態様のダイヤモンド結晶は、表面乃至表面近傍に、炭素原子を置換した窒素 (N) と該窒素に隣接する空孔 (V) の複合体 (NV 中心) を含む NV 領域を有し、該 NV 領域は NV 中心の濃度以上のドナー濃度を有している、ことを特徴とする。

【0014】

本発明に係る第 2 の態様のダイヤモンド結晶は、表面乃至表面近傍に、炭素原子を置換した窒素 (N) と該窒素に隣接する空孔 (V) の複合体 (NV 中心) を含む NV 領域を有し、前記 NV 領域の結晶面が {111} 面若しくは {111} 面と ±10° 以内のオフ角を有する面であり、前記 NV 中心の主軸が前記 {111} 面に直交する <111> 軸である、ことを特徴とする。

【0015】

好ましくは、前記ドナー濃度は、 $10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にある。また、好ましくは、前記 NV 領域は、CVD 法若しくは高温高压法 (HPHT 法) により成長させた窒素ドープのダイヤモンド結晶膜に形成されている。

【0016】

本発明に係る第 1 の態様のダイヤモンドを用いた素子は、前記ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素 (N) と該窒素に隣接する空孔 (V) の複合体 (NV 中心) を含む第 1 領域に接して、該第 1 領域よりも高いドナー濃度を有する第 2 領域が形成されている、ことを特徴とする。

【0017】

好ましくは、前記第 1 領域が平面内で 2次元的に周期配列されており、前記第 1 領域のそれぞれの側面若しくは周囲に、該第 1 領域よりも高いドナー濃度を有する第 2 領域が形成されている。

【0018】

また、好ましくは、前記第 2 領域は n 型のダイヤモンドからなり、前記第 1 領域は i 型乃至は p 型のダイヤモンドからなる。他の好ましい態様では、前記第 2 領域は n 型のダイヤモンドからなり、前記第 1 領域は、pn 接合により形成される空乏領域である。

【0019】

また、好ましくは、前記第 2 領域はドナーレベルが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の n⁺ 型の導電性を有している。

【0020】

本発明に係る第 2 の態様のダイヤモンドを用いた素子は、前記ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素 (N) と該窒素に隣接する空孔 (V) の複合体 (NV 中心) を含む第 1 領域の一方主面側に、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている、こと

10

20

30

40

50

を特徴とする。

【0021】

好ましくは、前記第1領域が平面内で2次元的に周期配列されており、前記第1領域のそれぞれの一方主面側には、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている。

【0022】

好ましくは、前記第1領域に接して、該第1領域よりも低いNV中心濃度を有する第2領域が形成されている。

【0023】

また、好ましくは、前記第1領域の結晶面が{111}面若しくは{111}面と±10°以内のオフ角を有する面であり、前記NV中心の主軸が前記{111}面に直交する<111>軸である。

10

【0024】

また、好ましくは、前記第1領域は、該第1領域のNV中心の濃度以上のドナー濃度を有している。また、好ましくは、前記ドナー濃度は、 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にある。

【0025】

また、好ましくは、前記ダイヤモンドは、基板上にCVD法若しくは高温高压法（HPHT法）で形成されたダイヤモンド膜である。

【0026】

20

さらに、好ましくは、前記第1領域を含むダイヤモンド結晶部の上下面側若しくは側面側に、互いに対向して設けられた少なくとも2つの電極を有する電界生成部を更に備えている。

【0027】

本発明に係るダイヤモンド素子において、前記第1領域の周期配列は、例えば、前記平面を上方から眺めたときに、2次元正方格子の各格子点に前記第1領域の中心が位置している正方周期配列である。

【0028】

また、本発明に係るダイヤモンド素子において、第1領域の周期配列は、例えば、前記平面を上方から眺めたときに、特定の第1領域の中心位置を中心点とする正六角形の6つの頂点のそれぞれに他の第1領域の中心が位置している六方充填配列である。

30

【0029】

本発明に係る磁気センサーは、上述のダイヤモンド素子と、該ダイヤモンド素子の前記第1領域のそれぞれの表面から射出する光信号であって、前記NV中心の電子スピン共鳴に起因して生じる光信号を検知する光センサーを備えている。

【0030】

本発明に係る磁気計測装置は、上述の磁気センサーを備えた磁気計測装置であって、前記ダイヤモンド素子に対向して設けられた試料ステージと、前記ダイヤモンド素子に青緑色光を照射する光学系と、前記ダイヤモンド素子に周波数可変のマイクロ波を照射するマイクロ波生成部と、前記光センサーで検知した前記NV中心の電子スピン共鳴に起因して生じた光信号を処理する信号処理部と、を備えた磁気計測装置である。

40

【0031】

本発明に係る磁気計測装置は、好ましくは、前記第1領域を含むダイヤモンド結晶部の上下面側若しくは側面側に、互いに対向して設けられた少なくとも2つの電極を有する電界生成部を更に備えている。

【0032】

本発明に係る第1の態様のセンサーアレイの製造方法は、板状のダイヤモンドの表面に2次元的に周期配列する柱状部を第1領域として形成し、該第1領域のそれぞれに、前記ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）を形成し、前記第1領域のそれぞれの周囲を取り囲む第2領域であって、前記

50

第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域を形成する、ことを特徴とする。また、他の態様として、前記第1領域の裏面側に、正電位を印加するための電極を、絶縁膜を介して設けることとしてもよい。

【0033】

本発明に係る第2の態様のセンサーアレイの製造方法は、板状のダイヤモンドの主面上に、ダイヤモンドからなる異種導電型の接合部であって、該接合部の領域に、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)が形成された異種導電型の接合部を複数形成する、ことを特徴とする。なお、この異種導電型の接合部に電流を注入する手段もしくは電圧を印加する手段を備える態様としてもよい。

10

【発明の効果】

【0034】

本発明に係るダイヤモンド結晶によれば、炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)のほぼ100%を負電荷の状態(NV⁻)とすることが可能となる。これに加えて、NV⁻中心のスピン状態を一方向に揃えることが可能となり、その結果、光検出磁気共鳴(ODMR:Optically Detected Magnetic Resonance)信号のピークがシャープになることに加え、コントラストも向上する。

【0035】

さらに、本発明に係るダイヤモンド素子によれば、上記ダイヤモンド結晶中に生成したNV中心を、負電荷の状態(NV⁻)に維持することが可能となる。

20

【0036】

その結果、本発明に係るダイヤモンド素子を備えた磁気センサーにより、常温且つ大気中における2次元的な磁気測定を、従来のものに比較して高感度で行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】ダイヤモンド中に形成される窒素-空孔複合体(NV中心)を説明するための図である。

【図2】NV⁻中心を利用した磁気検出の原理を説明するための図である。

【図3】マイクロ波の周波数掃引時の赤色蛍光の輝度低下点が磁場強度に依存して変化する様子を概念的に説明するための図である。

30

【図4】NV⁻中心を形成したn型のダイヤモンド結晶(図4(A))およびアン・ドープのダイヤモンド結晶(図4(B))の、波長532nmの光照射後のNV⁻中心およびNV⁰中心からの、波長593nmの光照射中の発光(フォトルミネッセンス)を測定した結果を示す図である。

【図5】[111]の方向に磁場が生じている場合に、NV中心の主軸がこれと同じ方向([111]方向)にある場合(図5(A))と、NV中心の主軸が[111]とは異なる<111>方向にある場合(図5(B))の、磁場方向とNV中心の主軸との関係を説明する図である。

【図6】CVD法で成膜された主面が(111)面のダイヤモンド薄膜中に形成されたNV⁻中心の主軸が[111]軸に揃う結果、光検出磁気共鳴信号のピーク位置も揃っていることを確認した実験結果を示す図である。

40

【図7】CVD法で成膜された主面が(111)面のダイヤモンド薄膜中に高濃度でNV⁻中心を形成した試料から得たODMR信号を示す図である。

【図8】本発明に係る第1の態様のセンサーアレイの基本概念を説明するためのバンド図である。

【図9】本発明に係る第1の態様のセンサーアレイのバンド図の一例を説明するための図である。

【図10】本発明に係る第2の態様のセンサーアレイの基本概念を説明するためのバンド図である。

50

【図 1 1】本発明に係るセンサーアレイを製造する第 1 のプロセス例を概念的に説明するための図である。

【図 1 2】本発明に係るセンサーアレイを製造する第 2 のプロセス例を概念的に説明するための図である。

【図 1 3】本発明に係るセンサーアレイを製造する第 3 のプロセス例を概念的に説明するための図である。

【図 1 4】本発明に係るセンサーアレイを製造する第 4 のプロセス例を概念的に説明するための図である。

【図 1 5】本発明に係るセンサーアレイを製造する第 4 の他のプロセス例を概念的に説明するための図である。

【図 1 6】本発明に係るセンサーアレイを製造する第 4 の他のプロセス例を概念的に説明するための図である。

【図 1 7】本発明に係る磁気計測装置の構成例の概略を説明するためのブロック図である。

【図 1 8】本発明に係るセンサーアレイに電界を印加した場合に、ODMR 信号の線幅がシャープになる様子を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

以下に、図面を参照して、本発明に係るダイヤモンド結晶、および、これを用いたダイヤモンド素子、磁気センサー、磁気計測装置について説明する。

【0039】

なお、本件発明はダイヤモンド結晶を対象とするが、同様の効果は、炭化珪素等の他のワイドバンドギャップ半導体においても期待される。また、以降の説明では、本発明に係るダイヤモンド素子を、NV 中心を含む第 1 領域が平面内で 2 次的に周期配列された態様のセンサーアレイとして説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、単一の第 1 領域を有するものであってもよく、また、その用途がセンサーに限定されるものでもない。

【0040】

[ダイヤモンド結晶] (第 1 の態様)

本発明に係る第 1 の態様のダイヤモンド結晶は、好ましくは板状のダイヤモンド結晶であって、少なくともその表面乃至表面近傍に、炭素原子を置換した窒素 (N) と該窒素に隣接する空孔 (V) の複合体 (NV 中心) を含む NV 領域を有しており、この NV 領域は NV 中心の濃度以上のドナー濃度を有している。

【0041】

アン・ドープのダイヤモンド結晶中に電氣的に中性の NV^0 中心を形成し、これを電子線照射等により欠陥を生じさせた後に熱処理する等の手法により NV^0 中心を負に帯電させて NV^- 中心を形成したダイヤモンド結晶の場合、これに光を照射すると、 NV^- 中心の一部が NV^0 中心となり、光照射後の NV^- 中心と NV^0 中心の比が、概ね、7 : 3 程度となってしまうことが知られている。

【0042】

しかし、本発明者らが検討したところによれば、CVD 法で成膜した n 型のダイヤモンド結晶に上記 NV^- 中心を形成したダイヤモンド結晶の場合、これに光を照射しても NV^- 中心はその帯電状態を維持すること、すなわち、光照射後においても NV^- 中心は安定に存在していることが明らかとなった。

【0043】

図 4 は、 NV^- 中心を形成した n 型のダイヤモンド結晶 (図 4 (A)) およびアン・ドープのダイヤモンド結晶 (図 4 (B)) の、波長 532 nm の光を照射した後の、 NV^- 中心および NV^0 中心からの波長 593 nm の光照射中の発光を測定した結果を示す図である。この図において、横軸は波長 593 nm の光照射中に観測された光子数、縦軸はそれぞれの光子数が観測されたイベント数であり、この測定結果から、光照射後のダイヤ

10

20

30

40

50

ンド結晶中に存在する NV^- 中心および NV^0 中心の比率を知ることができる。なお、図 4 (A) に示した結果は、 NV^- 中心の濃度が概ね $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であり、燐 (P) が概ね $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされている n 型のダイヤモンド結晶からのものである。

【0044】

n 型のダイヤモンド結晶 (図 4 (A)) からは、 NV^- 中心からの信号のみが観測され、光照射後においても NV^- 中心はその帯電状態を維持していること、すなわち、光照射後においても NV^- 中心は安定に存在していることが分かる。

【0045】

これに対して、アン・ドーピングのダイヤモンド結晶 (図 4 (B)) からは、 NV^- 中心からの信号に加え、 NV^0 中心からの信号が観測されており、その比 (NV^- 中心 : NV^0 中心) は 0.74 : 0.26 となっている。つまり、このアン・ドーピングのダイヤモンド結晶中の NV^- 中心は、光照射により 26% が NV^0 中心となっている。

【0046】

このような現象は、光照射により一旦は NV^- 中心の一部から電子が放出されて NV^0 中心となっても、ダイヤモンド結晶中にドーピングされたドナーから放出された電子がこの NV^0 中心に捕獲されて再び NV^- 中心となるためであると理解される。従って、光照射後においても NV^- 中心を安定に存在させるためには、結晶中のドナー濃度は、 NV 領域の NV 中心の濃度以上であることが効果的である。

【0047】

NV 領域のドナー濃度は当該領域の NV 中心の濃度以上であればよく、例えば $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、 NV^0 中心への効率的な電子供給を実現するためには、 $10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にあることが好ましい。

【0048】

また、上記ドナーは、一般には燐 (P) とされるが、炭素を置換して P1 センター (電荷 0、スピン $S = 1/2$) として結晶中に存在する窒素 (N) 不純物であってもよく、砒素 (As) や硫黄 (S) のほか、硼素 (B) と水素 (H) の複合体などであってもよい。

【0049】

このようなダイヤモンド結晶は、天然のものでも高温高压法 (HPHT 法) やマイクロ波プラズマなどを用いた CVD 法 (化学気相成長法) で人工的に合成されたものでもよく、例えばダイヤモンド基板上に CVD 等の手法で育成された薄膜結晶であってもよい。CVD 法で合成したダイヤモンドは、成長中に n 型となるリンなどのドーパントを導入しやすく、また、 NV 中心となる窒素も製膜中に導入することができるので、CVD 法を用いることが効果的である。また、このダイヤモンド結晶は、好ましくは Ib 型のダイヤモンド結晶であり、上記 NV 領域の面方位を揃える、電子スピンの位相コヒーレンス時間が長いという観点から、単結晶であることが好ましいが、多結晶あるいはナノ結晶であっても同様の効果が得られる。その面方位は、 $\{110\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{111\}$ 面が好ましく、特に、後述の理由により、 $\{111\}$ 面であることが好ましい。

【0050】

なお、CVD により窒素ドーピングのダイヤモンド膜を結晶成長させる場合を考えると、実用上は、 $\{111\}$ 面から僅かにオフ角を有する結晶面のものであることが有用である場合が多い。この場合のオフ角は適宜定められるが、一般には、 $\pm 10^\circ$ 以内であることが好ましい。

【0051】

[ダイヤモンド結晶] (第 2 の態様)

本発明に係る第 2 の態様のダイヤモンド結晶は、好ましくは板状のダイヤモンド結晶であって、少なくともその表面乃至表面近傍に、炭素原子を置換した窒素 (N) と該窒素に隣接する空孔 (V) の複合体 (NV 中心) を含む NV 領域を有しており、この NV 領域の結晶面が $\{111\}$ 面若しくは $\{111\}$ 面と $\pm 10^\circ$ 以内のオフ角を有する面であり、 NV 中心の主軸が前記 $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

つまり、NV領域の面方位が(111)面である場合には、NV中心の主軸は、(111)面に直交する[111]軸である。

【 0 0 5 3 】

このダイヤモンド結晶においても、NV領域のドナー濃度は当該領域のNV中心の濃度以上であり、NV⁰中心への効率的な電子供給を実現するためには、 $10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にあることが好ましい。また、NV領域は、例えば、CVD法やHPHT法により成長させた窒素ドープのダイヤモンド結晶膜に形成されている。

【 0 0 5 4 】

図1に示したように、ダイヤモンド結晶中のNV中心は、 $\langle 111 \rangle$ 軸を主軸とするC_{3v}対称性をもち、空孔(V)に隣接する4つの炭素(C)の何れが窒素(N)と置換されるかにより4つの等価な配向が存在し、等価な4本の $\langle 111 \rangle$ 軸に対してランダムにダイポールを形成することとなる。

【 0 0 5 5 】

図5は、[111]の方向に磁場が生じている場合に、NV中心の主軸がこれと同じ方向([111]方向)にある場合(図5(A))と、NV中心の主軸が[111]とは異なる $\langle 111 \rangle$ 方向にある場合(図5(B))の、磁場方向とNV中心の主軸との関係を説明する図である。前者の場合にはNV中心の主軸(つまりダイポールの軸方向)と磁場方向とが成す角度はゼロであり、後者の場合には角度は概ね109°となる。

【 0 0 5 6 】

ダイポールが等価な4本の $\langle 111 \rangle$ 軸に対してランダムにダイポールを形成し、上記角度が4つとも異なれば、4本の共鳴線が現れることとなる。仮に、[111]の方向に磁場が生じているとすると、等価な4本の $\langle 111 \rangle$ 軸のうちの1つの軸は $\theta = 0$ であり、他の3つの軸が磁場方向と成す角度は何れも概ね109°となつて3本の共鳴周波数は同じとなるから、スペクトル中に現れる共鳴線の数は2となり、当該2本の共鳴線の強度比は1:3となる。

【 0 0 5 7 】

このように、ダイポールがランダムに形成されてしまうと、ダイヤモンド結晶からの蛍光強度は、結晶への入射光や外部磁場等の向きによって変化する傾向がある。このため、ダイヤモンド結晶中のNV⁻中心を利用した高感度な磁気センサーを実現するためには、これらNV⁻中心のspin状態を一方向に揃えること、換言すれば、NV中心の軸を揃えることが必要となる。

【 0 0 5 8 】

この点につき本発明者らが検討した結果、NV領域の面方位を{111}面(若しくは{111}面と $\pm 10^\circ$ 以内のオフ角を有する面)とすれば、NV中心の主軸を、この{111}面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸に揃えることができることが明らかとなった。なお、以下では、{111}面という場合には、当該{111}面と $\pm 10^\circ$ 以内のオフ角を有する面をも含む意味で用いる。

【 0 0 5 9 】

図6は、CVD法で成膜された主面が(111)面のダイヤモンド薄膜中に形成されたNV⁻中心の主軸が[111]軸に揃う結果、光検出磁気共鳴(ODMR:Optically Detected Magnetic Resonance)信号のピーク位置も揃っていることを確認した実験結果を示す図である。

【 0 0 6 0 】

上述のように、このようなダイヤモンド結晶は、CVD法で成長させたものである必要はなく、HPHT法のような他の方法で成長させた窒素ドープのダイヤモンド結晶であっても良い。また、ダイヤモンドの結晶成長中に窒素をドーピングすることはもとより、結晶成長させた後にイオン注入法などによりドーピングするようによい。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

表1は、NV中心軸が揃う割合につき、ダイヤモンドの合成方法（および窒素のドーピング方法）ごとに調べた結果を纏めた表である。

【0062】

試料A, B, Dは何れも、主面が(111)面のダイヤモンド基板上にCVD法で合成したダイヤモンドである。なお、CVD時の条件は、水素に対するメタンの希釈濃度を0.25~1%とし、ガス圧力、パワー、基板温度は、それぞれ、130 Torr~20 kPa、400~3,700 W、850~1100 の範囲に設定することが好ましい。

【0063】

これらの試料のうち、試料AとDではダイヤモンドの結晶成長中に窒素をドーピングすることでNV中心を形成した。また、試料Bではダイヤモンドを結晶成長させた後にイオン注入法により窒素(^{15}N)をドーピングすることでNV中心を形成した。なお、イオン注入は、基板を600 程度の温度となるようにアニールしながら、 ^{15}N イオンを30 keV程度の加速電圧で打ち込むことが好ましい。また、ドーズ量は $10^9 \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とし、さらに、結晶欠陥低減のために、イオン注入後にAr雰囲気中で1000 程度の温度で2時間程度のアニールを行うことが好ましい。

【0064】

試料CおよびEは、それぞれ、IIa HPHT法およびIb HPHT法で合成したダイヤモンドであり、試料Cは、試料Bと同様に、ダイヤモンドを結晶成長させた後にイオン注入法により窒素(^{15}N)をドーピングすることでNV中心を形成した。また、試料Eは、ダイヤモンドの結晶成長中に窒素をドーピングし、さらに、ダイヤモンドを結晶成長させた後に電子線照射によりNV中心を形成した。なお、この電子線照射は、加速電圧を0.5 MeV、電子線濃度を $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の条件でおこない、電子線照射後には、結晶欠陥低減のため、Ar雰囲気中で1000 の温度で2時間のアニールを行っている。

【0065】

表1に示した結果によれば、ダイヤモンドの結晶成長中に窒素をドーピングすることでNV中心を形成した試料AおよびDにおいて、99%を超える高い比率でNV中心軸が[111]方向に揃っている。なお、表中、「NV中心」の項目において「シングル」と記載されているものは観測されたNV中心が単一であったことを意味し、「アンサンプル」と記載されているものは観測されたNV中心が」多数あったことを意味している。

【0066】

【表1】

試料	合成方法	窒素ドーピング法	NV中心	NV//[111]比率
A	CVD	Grown-in	シングル	>99%
B	CVD	イオン注入	シングル	43%
C	IIa HPHT	イオン注入	シングル	35%
D	CVD	Grown-in	アンサンプル	>99%
E	Ib HPHT	Grown-in (電子線照射)	アンサンプル	43%

【0067】

図6(A)は共焦点レーザー蛍光顕微鏡像であり、この図中に丸マークで示されたものは、それぞれが、単一のNV \cdot 中心である。図6(B)はこれら単一NV \cdot 中心からのODMR信号であって、何れの単一NV \cdot 中心からも、同一の周波数にピークをもつ信号が得られている。なお、このようなODMR測定を50個の単一NV \cdot 中心について行ったが、何れの単一NV \cdot 中心も、図6(B)に示したものと同様のスペクトルが得られた。この結果は、主面が(111)面のダイヤモンド薄膜中に形成された単一NV \cdot 中心は何

れも、その主軸が、 (111) 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸である $[111]$ に揃っていることを意味する。なお、図6(B)のスペクトルは、共焦点レーザー顕微鏡を用いて、単一NV中心からの発光を観測しながら、高周波(2.55-2.85 GHz)を照射し、磁場を $[111]$ 方向に約7 mTを照射し、室温で測定した結果である。

【0068】

上述のとおり、ダイヤモンド結晶中のNV中心は $\langle 111 \rangle$ 軸を主軸とする C_{3v} 対称性を持ち、等価な4本の $\langle 111 \rangle$ 軸に対してランダムにダイポールを形成した場合には、これに印加される磁場の方向によりODMR信号も変化する。例えば、磁場を、 $[111]$ 、 $[1-1-1]$ 、 $[-11-1]$ 、 $[-1-11]$ の異なる4つの方向から印加したとすると、各磁場印加条件下で得られるODMR信号は互いに異なるものとなる。なお、上記表示において、「-1」は、「イチ・バー」を意味している。

10

【0069】

しかし、NV領域の面方位を $\{111\}$ 面とし、NV中心の主軸を、 $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸に揃えると、図6(B)に示した様に、上記4つの異なる方向から磁場を印加しても、ODMR信号の落ち込み周波数(共鳴周波数)は同じものとなっている。

【0070】

図7(A)は、CVD法で成膜された主面が (111) 面のダイヤモンド薄膜中に比較的高い濃度(概ね $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)でNV $^-$ 中心を形成した試料から得たODMR信号を示す図で、横軸はマイクロ波周波数(MHz)、縦軸はODMR赤色蛍光強度(任意スケール)である。このダイヤモンド薄膜中に形成されたNV $^-$ 中心の主軸は、上記 $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸となっている。つまり、NV $^-$ 中心の主軸は何れも、 $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸に揃っている。NV $^-$ 中心の主軸が、上記 $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸に揃っている場合には、図7(B)の(a)や(b)に示すように、磁場の印加方向を $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸方向からずらしても、複数の信号が現れることはない。

20

【0071】

しかし、図7(C)に示すように、NV中心が等価な4本の $\langle 111 \rangle$ 軸に対してランダムにダイポールを形成している場合には、 $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸を有するNV $^-$ 中心からの信号と、それ以外の3つの $\langle 111 \rangle$ 軸を有するNV $^-$ 中心からの信号とは異なる。そして、図7(D)に示すように磁場の印加方向を $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸方向からずらすと、互いに分裂した4本のODMR信号が現れることになる。

30

【0072】

なお、図7(A)~(D)のスペクトルは、共焦点レーザー顕微鏡を用いて、単一NV中心からの発光を観測しながら、高周波(2.55-2.85 GHz)を照射し、磁場を $[111]$ 方向に約16 mTを照射し、室温で測定した結果である。

【0073】

上記NV中心の主軸が4つの等価な $\langle 111 \rangle$ 軸のうち特定の $\langle 111 \rangle$ 軸(ここでは $[111]$ 軸)に揃うサンプルは、例えば、下記のようにして得られる。高温高圧方法で合成されたIb型で (111) 面(オフ角は10度以内)を有するダイヤモンド基板上に、反応室に窒素ガス、メタンガス、水素ガスを導入し、マイクロ波CVD法により、プラズマ中で成膜する。CVD条件は、例えば、トータルガス圧を25 Torr、ガスのフローレートを400 sccm、マイクロ波のパワーは750 W、メタンと水素の混合比を0.05%程度とする。また、基板温度は800程度とする。このようなCVD法により得られたダイヤモンド膜は (111) 面に主に配向し、この (111) 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸である $[111]$ を主軸とするNV中心が膜中に生成される。なお、窒素は成膜中に導入するのが望ましい。

40

【0074】

このようなダイヤモンド結晶は、 $\{111\}$ 面を主面とするものであればよく、天然の

50

ものでも高温高压法（HPHT）やマイクロ波プラズマなどを用いたCVDでも人工的に合成されたものでもよく、好ましくはIb型のダイヤモンド結晶であり、例えば、{111}面を主面とするダイヤモンド基板上に、CVD法によりダイヤモンド薄膜をホモエピタキシャル成長させることにより得ることができる。またダイヤモンド薄膜は、単結晶であるほうが望ましいが、多結晶、あるいはナノダイヤモンドであっても同様の効果が得られる。窒素はCVD成膜時に導入するのが望ましいが、成膜後に窒素をイオン注入によっても導入することも可能である。

【0075】

このような第2の態様のダイヤモンド結晶においても、NV領域はNV中心の濃度以上のドナー濃度を有していることが好ましい。また、NV領域のドナー濃度は当該領域のNV中心の濃度以上であればよく、例えば $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。

10

【0076】

さらに、上記ドナーは、一般には燐（P）とされるが、炭素を置換してP1センター（電荷0、スピン $S = 1/2$ ）として結晶中に存在する窒素（N）不純物であってもよく、砒素（As）や硫黄（S）のほか、硼素（B）と水素（H）の複合体などであってもよい。

【0077】

[センサーアレイ]（第1の態様）

本発明に係る第1の態様のセンサーアレイは、ダイヤモンドを用いた素子であって、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）を含む第1領域に接して、該第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域が形成されていることを特徴としている。好ましくは、第1領域が平面内で2次元的に周期配列されており、第1領域のそれぞれの側面若しくは周囲に、該第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域が形成されている。

20

【0078】

このような態様とすることにより、第1領域のエネルギーバンドは第2領域の存在により湾曲を受け、このバンド湾曲により第2領域からの拡散による電子注入が生じ易くなる。第1領域に注入された電子は、第1領域内において電氣的に中性な状態にあるNV中心（ NV^0 中心）に捕獲され、高空間分解能かつ高感度な磁気検出を可能とする負電荷状態のNV中心（ NV^- 中心）の密度の低下を抑制する効果を奏する。

30

【0079】

図8は、本発明に係る第1の態様のセンサーアレイの基本概念を説明するためのバンド図である。

【0080】

なお、ここでは、上述の第1領域が略アン・ドープのp型のダイヤモンドであり、これを取り囲む第2領域がn型のダイヤモンドであると仮定している。しかし、本発明に係る第1の態様のセンサーアレイは、第1領域のエネルギーバンドを第2領域の存在により湾曲させ、このバンド湾曲により第2領域からの拡散による電子注入を生じさせるものであればよい。従って、例えば、第2領域はn型のダイヤモンドからなり、第1領域はi型乃至はp型のダイヤモンドからなるものであってもよい。また、第2領域はn型のダイヤモンドからなり、第1領域は、pn接合により形成される空乏領域であってもよい。要するに、異種導電型の接合部であって、該接合部の領域に、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）が形成された異種導電型の接合部を形成し、この接合部に形成される空乏領域である態様であってよい。

40

【0081】

図8（A）の（a）および（b）には、n型のダイヤモンドおよびn型のダイヤモンドのそれぞれのバンド図を示しており、少なくとも第1領域内に形成されている NV^- 中心のエネルギー準位（ NV^- レベル）は、ダイヤモンド結晶のバンドギャップ中に位置している。

【0082】

50

図8(A)の(a)に示したバンド図を有する第1領域(n^- 型)が、図8(A)の(b)に示したような第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域(n^+ 型)で取り囲まれると、図8(B)にバンド図を示したように、第1領域内のエネルギーバンドは、第2領域との境界領域において湾曲を受ける。

【0083】

ダイヤモンド結晶中に形成されたNV $^-$ 中心は、室温では安定とされているものの、光照射などの外乱を受けた場合には、捕獲されていた電子が放出されてNV 0 中心になってしまう傾向があり、一旦、NV 0 中心となると、再び電子を捕獲するまではNV 0 中心のまま結晶中に存在することとなる。

【0084】

このようなNV 0 中心を再びNV $^-$ 中心として高空間分解能かつ高感度な磁気検出を可能とするNV中心とするためには、NV 0 中心に電子を捕獲させる必要がある。

【0085】

本発明では、第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域で取り囲むことにより、第1領域内のエネルギーバンドを湾曲させ、このバンド湾曲により第2領域から電子を拡散により注入させることで、上記NV 0 中心への電子捕獲を可能としている。

【0086】

なお、図8に示した概念図では、第2領域との境界領域のみでエネルギーバンドの湾曲が生じているが、第1領域の幅を狭くすることにより、あるいは第1の領域を低濃度のp型、あるいはi層にすることにより、実質的に、第1領域内の全域においてエネルギーバンドの湾曲を生じさせることが可能である。換言すれば、第1領域の幅を狭くすることにより、第1領域の幅全体にわたる「空乏化」を実現することが可能である。

【0087】

図9は、本発明に係る第1の態様のセンサーアレイのバンド図の一例を説明するための図である。この図に示した例では、第1の領域をi型(乃至は低濃度のp型： p^- 型)とし、この第1の領域は n^+ 型の第2領域で取り囲まれており、実質的に、第1領域内の全域においてエネルギーバンドの湾曲が生じている(図9(A))。このようなエネルギーバンドの湾曲は、例えば、図9(B)に図示したように、中心部をi型(乃至は低濃度の p^- 型)の第1領域とし、その周りが n^+ 型の第2領域となっている円柱状のピラー(図9(B)(a))や、中心部をi型(乃至は低濃度の p^- 型)の第1領域とし、その周りが n^+ 型の第2領域となっている角柱状のピラー(図9(B)(b))を形成すること等により実現することができる。

【0088】

例えば、第2領域のドナー濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度で第1領域のアクセプター濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の場合、第1領域と第2領域の境界から、第1領域側に約 $0.5 \mu\text{m}$ の空乏層が両方の境界から形成される。従って、第1領域の幅を $1.0 \mu\text{m}$ 程度とすると第1領域のほぼ全域において上述の効果を奏することができる。また、第1領域のアクセプター濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の場合には第1領域の幅を $0.4 \mu\text{m}$ 程度、第1領域のアクセプター濃度が $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の場合には第1領域の幅を $0.7 \mu\text{m}$ 程度とすると、第1領域のほぼ全域において上記効果を奏することができる。

【0089】

このような態様のセンサーアレイにおいても、第1領域の面方位を $\{111\}$ 面とし、NV中心の主軸を $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸に揃えることが好ましい。

【0090】

また、第1領域は、該第1領域のNV中心の濃度以上のドナー濃度を有していることが好ましく、第2領域はドナーレベルが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の n^+ 型の導電型を有していることが好ましい。

【0091】

その場合、ドナーは一般には燐(P)とされるが、炭素を置換してP1センター(電荷

10

20

30

40

50

0、スピン $S = 1/2$)として結晶中に存在する窒素 (N) 不純物であってもよく、砒素 (As) や硫黄 (S) のほか、硼素 (B) と水素 (H) の複合体などであってもよい。

【 0 0 9 2 】

また、第 2 領域の N V 中心の濃度は、第 1 領域の N V 中心の濃度よりも低いことが好ましい。

【 0 0 9 3 】

また、上述のダイヤモンドは、例えば、基板上に C V D 法で形成された窒素ドーブのダイヤモンド膜であることが好ましい。このようなダイヤモンド膜は、例えば、下記のようにして得られる。高温高压方法で合成された I b 型で (1 1 1) 面 (オフ角は 1 0 度以内) を有するダイヤモンド基板上に、反応室に窒素ガス、メタンガス、水素ガスを導入し、マイクロ波 C V D 法により、プラズマ中で成膜する。C V D 条件は、例えば、トータルガス圧を 2 5 T o r r、ガスのフローレートを 4 0 0 s c c m、マイクロ波のパワーは 7 5 0 W、メタンと水素の混合比を 0 . 0 5 % 程度とする。また、基板温度は 8 0 0 程度とする。このような C V D 法により得られたダイヤモンド膜は (1 1 1) 面に主に配向し、この (1 1 1) 面に直交する < 1 1 1 > 軸である [1 1 1] を主軸とする N V 中心が膜中に生成される。なお、窒素は成膜中に導入するのが望ましい。

【 0 0 9 4 】

さらに、第 1 領域のそれぞれは、一方主面側 (裏面側) に、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている態様としてもよい。斯かる電極を設けて正電位を印加することにより、上述したエネルギーバンドの湾曲効果と同様、N V ⁰ 中心が再び電子を捕獲する確率を高めることができる。この点については後述する。

【 0 0 9 5 】

上述した第 1 の態様のセンサーアレイを製造するには、例えば、板状のダイヤモンドの表面に 2 次元的に周期配列する柱状部を第 1 領域として形成し、該第 1 領域のそれぞれに、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素 (N) と該窒素に隣接する空孔 (V) の複合体 (N V 中心) を形成し、第 1 領域のそれぞれの周囲を取り囲む第 2 領域であって、第 1 領域よりも高いドナー濃度を有する第 2 領域を形成して、上述したように第 1 領域のエネルギーバンドを湾曲させる。

【 0 0 9 6 】

[センサーアレイ] (第 2 の態様)

本発明に係る第 2 の態様のセンサーアレイは、ダイヤモンドを用いた素子であって、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素 (N) と該窒素に隣接する空孔 (V) の複合体 (N V 中心) を含む第 1 領域の一方主面側 (裏面側) に、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられていることを特徴としている。好ましくは、第 1 領域は平面内で 2 次元的に周期配列されており、第 1 領域のそれぞれの一方主面側 (裏面側) に、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている。また、好ましくは、第 1 領域に接して、該第 1 領域よりも低い N V 中心濃度を有する第 2 領域が形成されている。

【 0 0 9 7 】

図 1 0 は、本発明に係る第 2 の態様のセンサーアレイの基本概念を説明するためのバンド図である。ここでも、上述の第 1 領域が略アン・ドーブの n 型のダイヤモンドであると仮定している。

【 0 0 9 8 】

図 1 0 (A) に示したバンド図を有する第 1 領域の裏面側に酸化膜等の絶縁膜を介して電極が設け、この電極に正電位を印加すると、図 1 0 (B) にバンド図を示したように、第 1 領域内のエネルギーバンドは、絶縁膜との界面近傍において湾曲を受ける。

【 0 0 9 9 】

上述のように、ダイヤモンド結晶中に形成された N V ⁻ 中心は、光照射などの外乱を受けた場合に、捕獲されていた電子が放出されて N V ⁰ 中心になってしまう傾向がある。

【 0 1 0 0 】

本発明に係る第 2 の態様のセンサーアレイでは、電極に正電位を印加することにより、

10

20

30

40

50

絶縁膜との界面近傍において第1領域のエネルギーバンドを湾曲させて、 NV^0 中心が再び電子を捕獲する確率を高めている。

【0101】

このような態様のセンサーアレイにおいても、第1領域の面方位を $\{111\}$ 面とし、 NV 中心の主軸を $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸に揃えることが好ましい。

【0102】

また、第1領域は、該第1領域の NV 中心の濃度以上のドナー濃度を有していることが好ましい。

【0103】

その場合、ドナーは一般には燐(P)とされるが、炭素を置換してP1センター(電荷0、スピン $S = 1/2$)として結晶中に存在する窒素(N)不純物であってもよく、砒素(As)や硫黄(S)のほか、硼素(B)と水素(H)の複合体などであってもよい。

【0104】

また、第2領域の NV 中心の濃度は、第1領域の NV 中心の濃度よりも低いことが好ましい。

【0105】

また、上述のダイヤモンドは、例えば、基板上にCVD法で形成されたダイヤモンド薄膜であることが好ましい。

【0106】

上述した第2の態様のセンサーアレイを製造するには、例えば、板状のダイヤモンドの表面に2次的に周期配列する柱状部を第1領域として形成し、該第1領域のそれぞれに、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV 中心)を形成し、第1領域のそれぞれの周囲を取り囲む第2領域であって、第1領域よりも低い NV 中心濃度を有する第2領域を形成し、第1領域のそれぞれの裏面側に、正電位を印加するための電極を絶縁膜を介して設ける。

【0107】

[センサーアレイの製造プロセス例：その1]

図11は、本発明に係るセンサーアレイを製造するプロセス例を概念的に説明するための図である。

【0108】

まず、主面が (111) のダイヤモンド基板10を準備し(図11(A))、上述の第1領域を平面内で2次的に周期配列させるべく、このダイヤモンド基板10の主面に第1のマスク12を形成する(図11(B))。そして、この第1のマスク12で被覆された領域の周囲をエッチングにより除去し、2次的に周期配列した柱状部11を形成する(図11(C))。なお、この基板10は、例えば、ボロン(B)をドーブしたp型の単結晶ダイヤモンド基板であり、p型の場合には p^- 型(例えば、ボロン濃度が $10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下のドーブ量のもの)であることが好ましく、乃真性半導体に近い抵抗率のもの(i型)であることがより好ましい。

【0109】

続いて、柱状部11の周囲の基板表面を第2のマスク13で保護した状態で、窒素(N)をイオン注入し、第1領域となる柱状部11に NV 中心を形成する(図11(D))。なお、このイオン注入の工程では、柱状部11のそれぞれに単一の NV 中心を形成することも可能である。なお、第2のマスク13を形成せず、全体に窒素(N)を導入しても同様の効果が得られる。

【0110】

第2のマスク13を除去した後、柱状部11の表面およびダイヤモンド基板10の表面の一部領域を第3のマスク14a、14bで保護し(図11(E))、柱状部11の周囲に燐(P)をドーブした n^+ 型のダイヤモンドをCVD法により結晶成長させ(図11(F))、その後第3のマスク14a、14bを除去して、 NV 中心を含む第1領域が、第2の領域15で取り囲まれた状態で、平面内で2次的に周期配列されたセンサーアレイ

10

20

30

40

50

イを得る（図 11（G））。

【0111】

なお、図 11 に示したプロセス例では、第 1 領域となる柱状部 11 とこれを取り囲む第 2 の領域 15 からなるピラー 16 相互間の干渉を抑制するために、ピラー 16 を互いに離間すべく、ダイヤモンド基板 10 の表面の一部領域を第 3 のマスク 14 b で保護することとしている。例えば、第 1 領域となる柱状部 11 の幅が $0.5 \mu\text{m}$ 程度である場合、ピラー 16 の間隔は $1 \mu\text{m}$ 程度とする。

【0112】

[センサーアレイの製造プロセス例：その 2]

図 12 は、本発明に係るセンサーアレイを製造する他のプロセス例を概念的に説明するための図である。

10

【0113】

主面が (111) の単結晶ダイヤモンド基板 10 a を準備し（図 12（A））、このダイヤモンド基板 10 a の主面に、CVD 法により、例えば、導電型が p 型（乃至は i 型）の単結晶ダイヤモンド薄膜 10 b を形成する（図 12（B））。なお、単結晶ダイヤモンド薄膜 10 b は、p 型の場合には p⁻ 型（例えば、ボロン濃度が $10 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下のドーピング量のもの）乃至は真性半導体に近い抵抗率のものであることが好ましい。このダイヤモンド基板 10 a とダイヤモンド薄膜 10 b が、上述のダイヤモンド基板 10 に相当する。

【0114】

20

この後の工程は、図 11 を用いて説明したものと同様であり、第 1 領域を平面内で 2 次元的に周期配列させるべく、ダイヤモンド基板 10 の主面に第 1 のマスク 12 を形成し（図 12（C））、この第 1 のマスク 12 で被覆された領域の周囲をエッチングにより除去して 2 次元的に周期配列した柱状部 11 を形成する（図 12（D））。

【0115】

続いて、柱状部 11 の周囲の基板表面を第 2 のマスク 13 で保護した状態で、窒素（N）をイオン注入し、第 1 領域となる柱状部 11 に NV 中心を形成し（図 12（E））、第 2 のマスク 13 を除去した後に柱状部 11 の表面およびダイヤモンド基板 10 の表面の一部領域を第 3 のマスク 14 a、14 b で保護し（図 12（F））、柱状部 11 の周囲に燐（P）をドーピングした n⁺ 型のダイヤモンドを CVD 法により結晶成長させ（図 12（G））、その後第 3 のマスク 14 a、14 b を除去して、NV 中心を含む第 1 領域が、第 2 の領域 15 で取り囲まれた状態で、平面内で 2 次元的に周期配列されたセンサーアレイを得る（図 12（H））。

30

【0116】

ここで、上記の柱状部の形状に特別な制限はなく、その横断面は矩形であってもよく円形であってもよいが、等方性という観点からは、横断面が円形、つまり、円柱状のピラー 16 とすることが好ましい。

【0117】

上述の第 1 領域の周期配列は、例えば、ダイヤモンド表面を上方から眺めたときに、2 次元正方格子の各格子点に第 1 領域の中心が位置している正方周期配列である。

40

【0118】

また、上述の第 1 領域の周期配列は、例えば、ダイヤモンド表面を上方から眺めたときに、特定の第 1 領域の中心位置を中心点とする正六角形の 6 つの頂点のそれぞれに他の第 1 領域の中心が位置している六方充填配列である。

【0119】

[センサーアレイの製造プロセス例：その 3]

図 13 は、本発明に係るセンサーアレイを製造する他のプロセス例を概念的に説明するための図で、このプロセス例では、イオン注入法によらず、CVD 法により単結晶ダイヤモンド薄膜 10 b を成膜する際に窒素をドーピングして NV 中心を生成させる。

【0120】

50

主面が(111)の単結晶ダイヤモンド基板10aを準備し(図13(A))、このダイヤモンド基板10aの主面に、CVD法により、窒素(N)をドーピングした、主面が(111)の単結晶ダイヤモンド薄膜10bを形成する(図13(B))。この、ダイヤモンド基板10aとダイヤモンド薄膜10bが、上述のダイヤモンド基板10に相当する。単結晶ダイヤモンド薄膜10bの成膜には、プロセスガスとして、水素、メタン、窒素の混合ガスを用いる。CVD反応中に窒素が取り込まれ、成膜後の単結晶ダイヤモンド薄膜10bには既にNV中心が生成されている。なお、単結晶ダイヤモンド薄膜10b中のNV中心の濃度を更に増大させるために、電子線を照射したり、或いはヘリウムをイオン注入するなどの後にアニールを行うようにしてもよい。

【0121】

続いて、第1領域を平面内で2次的に周期配列させるべく、ダイヤモンド膜10bの主面に第1のマスク12を形成し(図13(C))、この第1のマスクで被覆された領域の周囲をエッチングにより除去して2次的に周期配列した柱状部11を形成する(図13(D))。その後、上記第1のマスク12を除去せず、柱状部11の周囲に燐(P)をドーピングしたn⁺型のダイヤモンドをCVD法により結晶成長させて第2の領域15を形成する(図13(E))。その後第1のマスク12を除去すると、NV中心を含む第1領域11が、第2の領域15で取り囲まれた状態で、平面内で2次的に周期配列されたセンサーアレイが得られる(図13(F))。

【0122】

[センサーアレイの製造プロセス例：その4]

上述したように、本発明に係るセンサーアレイは、第1領域のエネルギーバンドを第2領域の存在により湾曲させ、このバンド湾曲により第2領域からの拡散による電子注入を生じさせるものであればよい。従って、第2領域はn型のダイヤモンドからなり、第1領域は、pn接合をはじめとする異種導電型の接合部に形成される空乏領域である態様であってもよい。以降の説明では、このような異種導電型の接合部を、いわゆるpn接合として説明するが、「p⁻n接合」や「i-n接合」であってもよい。また、この異種導電型の接合部に電流を注入する手段もしくは電圧を印加する手段を備える態様としてもよい。

【0123】

このようなセンサーアレイは、板状のダイヤモンドの主面上に、ダイヤモンドからなるpn接合部であって、該pn接合部に形成される空乏化領域に、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)が形成されたpn接合部を複数形成することにより製造することができる。

【0124】

図14は、このようなセンサーアレイを製造するプロセス例を概念的に説明するための図で、主面が(100)の単結晶ダイヤモンド基板10を準備し(図14(A))、このダイヤモンド基板10の主面に、CVD法により、例えば、導電型がp型(乃至はi型)の単結晶ダイヤモンド薄膜17を形成する(図14(B))。なお、単結晶ダイヤモンド薄膜10bは、p型の場合にはp⁻型(例えば、ボロン濃度が $10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下のドーピング量のもの)乃至は真性半導体に近い抵抗率のものであることが好ましい。単結晶ダイヤモンド薄膜17の成膜には、プロセスガスとして、水素、メタン、窒素の混合ガスを用いる。この場合、NV中心を形成するための窒素(N)は、CVDプロセス中に膜中に導入される。これに限らず、CVD膜形成後の窒素イオン注入によっても膜中にNV中心を形成することができる。

【0125】

続いて、p型ダイヤモンド膜17の主面にマスク18を形成し(図14(C))、このマスク18で被覆された領域の周囲をエッチングにより除去して2次的に周期配列した柱状部17aを形成する(図14(D))。その後、上記マスク18を除去せず、柱状部17aの周囲に燐(P)をドーピングしたn⁺型のダイヤモンド19をCVD法により結晶成長させて第2の領域を形成する(図14(E))。その後マスク18を除去すると、板状のダイヤモンドの主面上に、ダイヤモンドからなるpn接合部であって、該pn接合部形

10

20

30

40

50

成される空乏化領域に、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）が形成されたpn接合部を複数備えたセンサーアレイが得られる（図14（F））。

【0126】

図15もまた、上記センサーアレイを製造するプロセス例を概念的に説明するための図で、主面が（111）の単結晶ダイヤモンド基板10を準備し（図15（A））、このダイヤモンド基板10の主面に、CVD法により、例えば、導電型がp型（乃至はi型）の単結晶ダイヤモンド薄膜17を形成する（図15（B））。なお、単結晶ダイヤモンド薄膜10bは、p型の場合にはp⁻型（例えば、ボロン濃度が $10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下のドーパ量のもの）乃至は真性半導体に近い抵抗率のものであることが好ましい。単結晶
10

【0127】

続いて、p型ダイヤモンド膜17の主面にマスク18を形成し（図15（C））、このマスク18で被覆された領域の周囲に燐（P）をドーパしたn⁺型のダイヤモンド19をCVD法により結晶成長させて第2の領域を形成する（図15（D））。その後マスク18を除去すると、板状のダイヤモンドの主面上に、ダイヤモンドからなるpn接合部であって、該pn接合部に形成される空乏化領域に、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）が形成されたpn接合部を
20

【0128】

図16もまた、上記センサーアレイを製造するプロセス例を概念的に説明するための図で、主面が（111）の単結晶ダイヤモンド基板10を準備し（図16（A））、このダイヤモンド基板10の主面に、CVD法により、例えば、導電型がp型（乃至はi型）の単結晶ダイヤモンド薄膜17を形成する（図16（B））。なお、単結晶ダイヤモンド薄膜10bは、p型の場合にはp⁻型（例えば、ボロン濃度が $10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下のドーパ量のもの）乃至は真性半導体に近い抵抗率のものであることが好ましい。単結晶
30

【0129】

続いて、p型ダイヤモンド膜17の主面にCVD法により、燐（P）をドーパしたn⁺型の単結晶ダイヤモンド薄膜19を形成し（図16（C））、さらに、このn型単結晶ダイヤモンド薄膜19の主面にマスク18を形成し（図16（D））、このマスク18で被覆された領域の周囲をエッチングで除去する（図16（E））。その後マスク18を除去すると、板状のダイヤモンドの主面上に、ダイヤモンドからなるpn接合部であって、該pn接合部に形成される空乏化領域に、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）が形成されたpn接合部を複数備えたセンサーアレイが得られる（図16（F））。
40

【0130】

図14～16に例示したプロセス以外のものであっても、上記pn接合部を複数備えたセンサーアレイが得られることは、当業者にとって自明である。

【0131】

[磁気計測装置]

本発明に係る磁気計測装置に用いられる磁気センサーは、上述のセンサーアレイ20と、該センサーアレイの第1領域のそれぞれの表面から射出する光信号であって、前記NV中心の電子スピン共鳴に起因して生じる光信号を検知する光センサー21を備えている。
50

【 0 1 3 2 】

図 1 7 は、本発明に係る磁気計測装置の構成例の概略を説明するためのブロック図である。この磁気計測装置は、センサーアレイ 2 0 に対向して設けられた、検体 2 3 を載置するための試料ステージ 2 2 と、センサーアレイ 2 0 に青緑色光を照射する光学系 2 4 と、センサーアレイ 2 0 に周波数可変のマイクロ波を照射するマイクロ波生成部 2 5 と、前記光センサー 2 1 で検知した N V 中心の電子スピン共鳴に起因して生じた光信号を処理する信号処理部 2 6 と、を備えている。

【 0 1 3 3 】

この図に示した構成例では、光学系 2 4 は、光源 2 4 a、照射レンズ 2 4 b、および、ダイクロックミラー 2 4 c を備えており、光源 2 4 a からは、マイクロ波源とセンサーインターフェースを兼ねるモジュール 2 7 に接続された制御回路 2 8 からの信号を受けて 6 3 8 n m の緑色光が射出され、当該緑色光はダイクロックミラー 2 4 c により、下方に位置するセンサーアレイ 2 0 に照射される。

10

【 0 1 3 4 】

周波数可変のマイクロ波は、モジュール 2 7 に接続された制御回路 2 8 からの信号を受けて、マイクロ波生成部 2 5 を介して、センサーアレイ 2 0 へと照射される。

【 0 1 3 5 】

なお、図 1 7 には、磁気計測装置 1 0 0 に、センサーアレイ 2 0 に電界を印加するための電界生成部 2 9 を設けた態様を示したが、電界生成部 2 9 を設けない態様としてもよい。

20

【 0 1 3 6 】

このような電界生成部 2 9 は、例えば、第 1 領域を含むダイヤモンド結晶部の上下面側若しくは側面側に、互いに対向して設けられた少なくとも 2 つの電極を有する電界生成部である。

【 0 1 3 7 】

図 1 8 は、センサーアレイ 2 0 に電界を印加した場合に、O D M R 信号の線幅がシャープになる様子を説明するための図である。この図に示した例では、+ 2 0 0 V ~ - 2 0 0 V の範囲でセンサーアレイ 2 0 に電界を印加したが、電界の正負の何れにおいても、印加電圧（の絶対値）が大きくなるにつれて、O D M R 信号の線幅がシャープになる様子が明瞭に確認できる。

30

【 0 1 3 8 】

この現象は、電界の印加により、センサーアレイ 2 0 の第 1 領域中の N V 中心の電子スピンの密度分布が変化し、その結果、電子スピンと核スピンの相互作用の大きさが変化したためであると考えられる。このような O D M R 信号の線幅減少は、磁場センサーの感度を顕著に向上させることを可能とする。なお、本発明に係るダイヤモンド素子は、磁気センサーや磁気計測装置としての応用にとどまらず、温度センサー、電界センサー、電流センサー、加速度センサーなどの各種センサーおよびこれを用いた計測装置としての応用も可能である。

【 0 1 3 9 】

以上、本発明の実施の態様を、図面を参照して説明したが、本発明に包含される態様を整理すると、例えば、下記のとおりとなる。

40

【 0 1 4 0 】

本発明に係る第 1 の態様のダイヤモンド結晶は、表面乃至表面近傍に、炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（N V 中心）を含む N V 領域を有し、該 N V 領域は N V 中心の濃度以上のドナー濃度を有している、ことを特徴とする。

【 0 1 4 1 】

好ましくは、前記 N V 領域のドナー濃度が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。

【 0 1 4 2 】

例えば、前記ドナーは磷（P）である。

【 0 1 4 3 】

50

好ましくは、前記NV領域の面方位が{111}面若しくは{111}面と±10°以内のオフ角を有する面である。

【0144】

また、好ましくは、前記NV領域は、ダイヤモンド基板上にCVD法で形成されたダイヤモンド膜である。

【0145】

本発明に係る第2の態様のダイヤモンド結晶は、表面乃至表面近傍に、炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)を含むNV領域を有し、前記NV領域の結晶面が{111}面若しくは{111}面と±10°以内のオフ角を有する面であり、前記NV中心の主軸が前記{111}面に直交する<111>軸である、ことを特徴とする。

10

【0146】

好ましくは、前記NV領域はNV中心の濃度以上のドナー濃度を有している。

【0147】

また、好ましくは、前記NV領域のドナー濃度が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。

【0148】

例えば、前記ドナーは燐(P)である。

【0149】

好ましくは、前記NV領域は、ダイヤモンド基板上にCVD法で形成されたダイヤモンド膜である。

20

【0150】

本発明に係る第1の態様のダイヤモンド素子は、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)を含む第1領域に接して、該第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域が形成されている、ことを特徴とする。

【0151】

好ましくは、前記第1領域が平面内で2次元的に周期配列されており、前記第1領域のそれぞれの側面若しくは周囲に、該第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域が形成されている。

【0152】

また、好ましくは、前記第2領域はn型のダイヤモンドからなり、前記第1領域はi型乃至はp型のダイヤモンドからなる。

30

【0153】

また、好ましくは、前記第2領域はドナーレベルが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のn⁺型の導電型を有している。

【0154】

例えば、前記ドナーは燐(P)である。

【0155】

好ましくは、前記第1領域の面方位が{111}面若しくは{111}面と±10°以内のオフ角を有する面であり、前記NV中心の主軸が前記{111}面に直交する<111>軸である。

40

【0156】

また、好ましくは、前記第1領域は、該第1領域のNV中心の濃度以上のドナー濃度を有している。

【0157】

また、好ましくは、前記第1領域のそれぞれは、前記NV中心の濃度が該第1領域よりも低い第2領域で取り囲まれている。

【0158】

また、好ましくは、前記ダイヤモンドは、基板上にCVD法で形成されたダイヤモンド膜である。

50

【0159】

さらに、好ましくは、前記第1領域のそれぞれは、一方主面側（裏面側）に、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている。

【0160】

本発明に係る第2の態様のダイヤモンド素子は、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）を含む第1領域の一方主面側（裏面側）に、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている、ことを特徴とする。

【0161】

好ましくは、前記第1領域が平面内で2次元的に周期配列されており、前記第1領域のそれぞれの一方主面側（裏面側）には、正電位を印加するための電極が絶縁膜を介して設けられている。

10

【0162】

また、好ましくは、前記第1領域の面方位が $\{111\}$ 面若しくは $\{111\}$ 面と $\pm 10^\circ$ 以内のオフ角を有する面であり、前記NV中心の主軸が前記 $\{111\}$ 面に直交する $\langle 111 \rangle$ 軸である。

【0163】

また、好ましくは、前記第1領域は、該第1領域のNV中心の濃度以上のドナー濃度を有している。

【0164】

例えば、前記ドナーは燐（P）である。

20

【0165】

好ましくは、前記第1領域のそれぞれは、前記NV中心の濃度が該第1領域よりも低い第2領域で取り囲まれている。

【0166】

また、好ましくは、前記ダイヤモンドは、基板上にCVD法で形成されたダイヤモンド膜である。

【0167】

本発明において、好ましくは、前記第1領域を含むダイヤモンド結晶部の上下面側若しくは側面側に、互いに対向して設けられた少なくとも2つの電極を有する電界生成部を更に備えている。

30

【0168】

また、本発明において、前記第1領域の周期配列は、例えば、前記平面を上方から眺めたときに、2次元正方格子の各格子点に前記第1領域の中心が位置している正方周期配列である。

【0169】

さらに、本発明において、前記第1領域の周期配列は、例えば、前記平面を上方から眺めたときに、特定の第1領域の中心位置を中心点とする正六角形の6つの頂点のそれぞれに他の第1領域の中心が位置している六方充填配列である。

【0170】

本発明に係る磁気センサーは、上述のダイヤモンド素子と、該ダイヤモンド素子の前記第1領域のそれぞれの表面から射出する光信号であって、前記NV中心の電子スピン共鳴に起因して生じる光信号を検知する光センサーを備えている。

40

【0171】

また、本発明に係る磁気計測装置は、上記磁気センサーを備えた磁気計測装置であって、前記センサーアレイに対向して設けられた試料ステージと、前記ダイヤモンド素子に青緑色光を照射する光学系と、前記前記ダイヤモンド素子に周波数可変のマイクロ波を照射するマイクロ波生成部と、前記光センサーで検知した前記NV中心の電子スピン共鳴に起因して生じた光信号を処理する信号処理部と、を備えている。

【0172】

50

本発明に係る磁気計測装置は、好ましくは、前記第1領域を含むダイヤモンド結晶部の上下面側若しくは側面側に、互いに対向して設けられた少なくとも2つの電極を有する電界生成部を更に備えている。

【0173】

本発明に係る第1の態様のセンサーアレイの製造方法は、板状のダイヤモンドの表面に2次的に周期配列する柱状部を第1領域として形成し、該第1領域のそれぞれに、前記ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)を形成し、前記第1領域のそれぞれの周囲を取り囲む第2領域であって、前記第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域を形成する、ことを特徴とする。

【0174】

本発明に係る第2の態様のセンサーアレイの製造方法は、板状のダイヤモンドの表面に2次的に周期配列する柱状部を第1領域として形成し、該第1領域のそれぞれに、前記ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)を形成し、前記第1領域のそれぞれの周囲を取り囲む第2領域であって、前記第1領域よりも高いドナー濃度を有する第2領域を形成し、前記第1領域の一方主面側(裏面側)に、正電位を印加するための電極を絶縁膜を介して設ける、ことを特徴とする。

【0175】

好ましくは、前記第2領域を、前記第1領域よりも低いNV中心濃度を有するように形成する。

【0176】

例えば、前記第1領域の周期配列を、前記平面を上方から眺めたときに、2次元正方格子の各格子点に前記第1領域の中心が位置している正方周期配列とする。

【0177】

また、例えば、前記第1領域の周期配列を、前記平面を上方から眺めたときに、特定の第1領域の中心位置を中心点とする正六角形の6つの頂点のそれぞれに他の第1領域の中心が位置している六方充填配列とする。

【0178】

好ましくは、前記第1領域の結晶面を、{111}面若しくは{111}面と $\pm 10^\circ$ 以内のオフ角を有する面とする。

【0179】

また、好ましくは、前記第2領域をn型のダイヤモンドとし、前記第1領域をi型乃至はp型のダイヤモンドとする。

【0180】

また、好ましくは、前記第2領域を、ドナーレベルが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のn⁺型のダイヤモンドとする。

【0181】

また、好ましくは、前記第1領域のドナー濃度を、該第1領域のNV中心の濃度以上となるように制御する。

【0182】

さらに、好ましくは、前記ダイヤモンドを、基板上にCVD法で形成されたダイヤモンド膜として形成する。

【0183】

本発明に係る他の態様のセンサーアレイの製造方法は、板状のダイヤモンドの主面上に、ダイヤモンドからなる異種導電型の接合部であって、該接合部の領域に、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素(N)と該窒素に隣接する空孔(V)の複合体(NV中心)が形成された異種導電型の接合部を複数形成する、ことを特徴とする。なお、この異種導電型の接合部に電流を注入する手段もしくは電圧を印加する手段を備える態様としてもよい。

【産業上の利用可能性】

【0184】

10

20

30

40

50

本発明に係るダイヤモンド結晶によれば、炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）のほぼ100%を負電荷の状態（NV⁻）とすること、また、NV⁻中心のスピン状態を一方向に揃えることが可能となり、光検出磁気共鳴（ODMR:Optically Detected Magnetic Resonance）信号のピークがシャープになることに加え、コントラストも向上する。

【0185】

さらに、本発明に係るダイヤモンド素子によれば、上記ダイヤモンド結晶中に生成したNV中心を、負電荷の状態（NV⁻）に維持することが可能となる。

【0186】

その結果、本発明に係るダイヤモンド素子を備えた磁気センサーにより、常温且つ大気中における2次元的な磁気測定を、従来のものに比較して高感度で行うことが可能となる。

10

【0187】

なお、上述の効果は、ダイヤモンドの炭素原子を置換した窒素（N）と該窒素に隣接する空孔（V）の複合体（NV中心）を利用したダイヤモンド素子等についてだけでなく、ダイヤモンドの炭素原子を置換したSiやPやGeなどの元素と該置換元素に隣接する空孔（V）の複合体を利用したダイヤモンド素子等でも同様の効果が得られる。また、本発明に係るダイヤモンド素子は、磁気センサーや磁気計測装置としての応用にとどまらず、温度センサー、電界センサー、電流センサー、加速度センサーなどの各種センサーおよびこれを用いた計測装置としての応用も可能である。

20

【符号の説明】

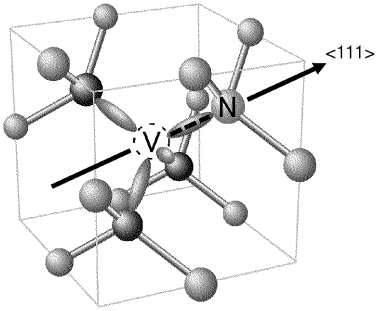
【0188】

- 10、10a ダイヤモンド基板
- 10b ダイヤモンド薄膜
- 11 第1の領域（柱状部）
- 12 第1のマスク
- 13 第2のマスク
- 14a、14b 第3のマスク
- 15 第2の領域
- 16 ピラー
- 17 p⁻型乃至i型ダイヤモンド薄膜
- 17a 柱状部
- 18 マスク
- 19 n型ダイヤモンド膜
- 20 センサーアレイ
- 21 光センサー
- 22 試料ステージ
- 23 検体
- 24 光学系
- 24a 光源
- 24b 照射レンズ
- 24c ダイクロックミラー
- 25 マイクロ波生成部
- 26 信号処理部
- 27 モジュール
- 28 制御回路
- 29 電界生成部
- 100 磁気計測装置

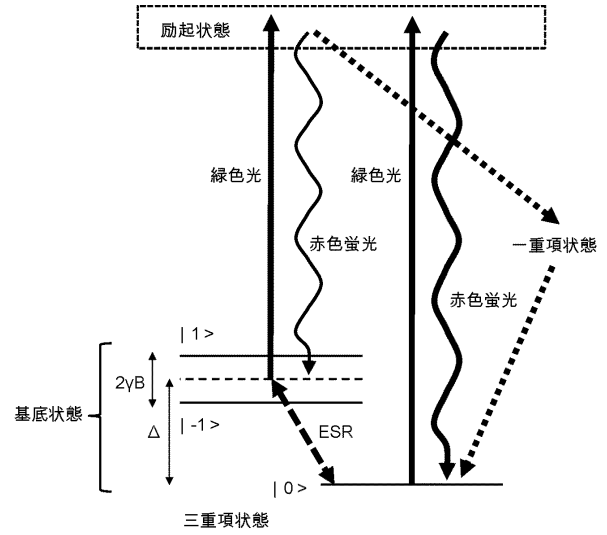
30

40

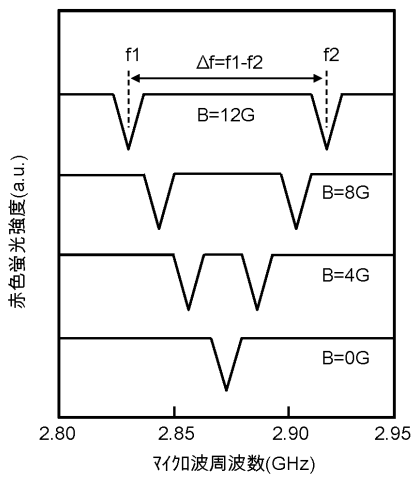
【図1】



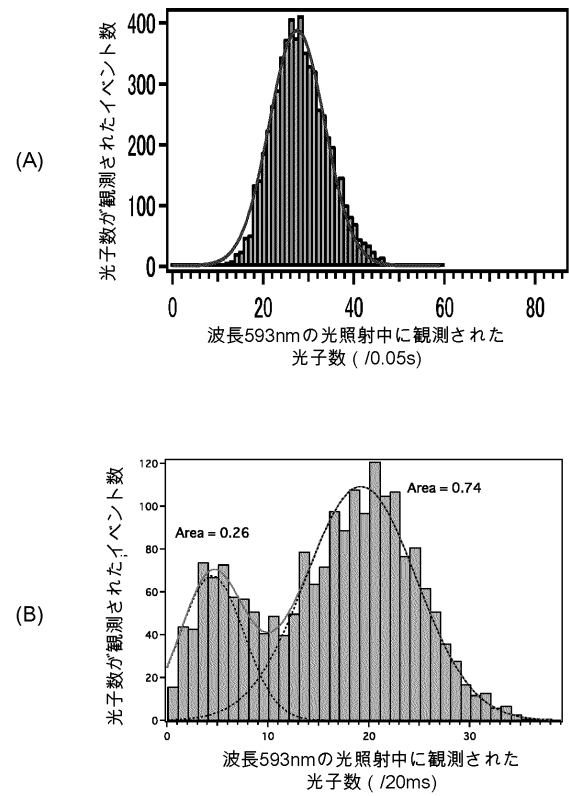
【図2】



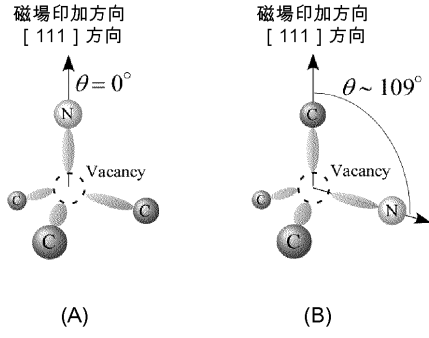
【図3】



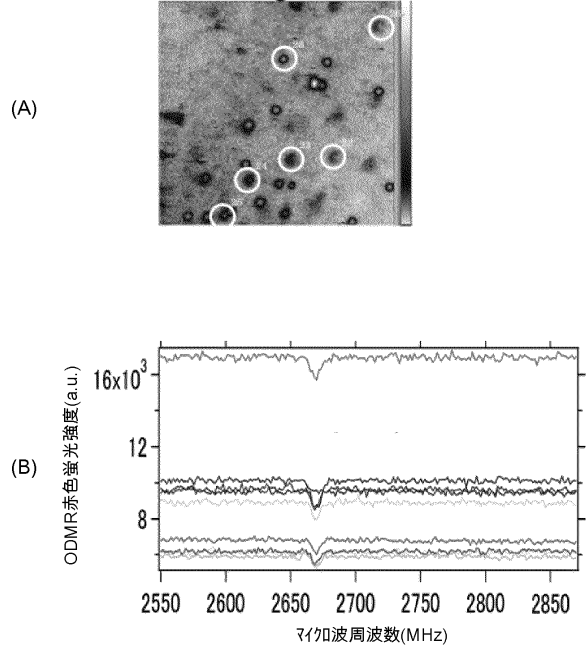
【図4】



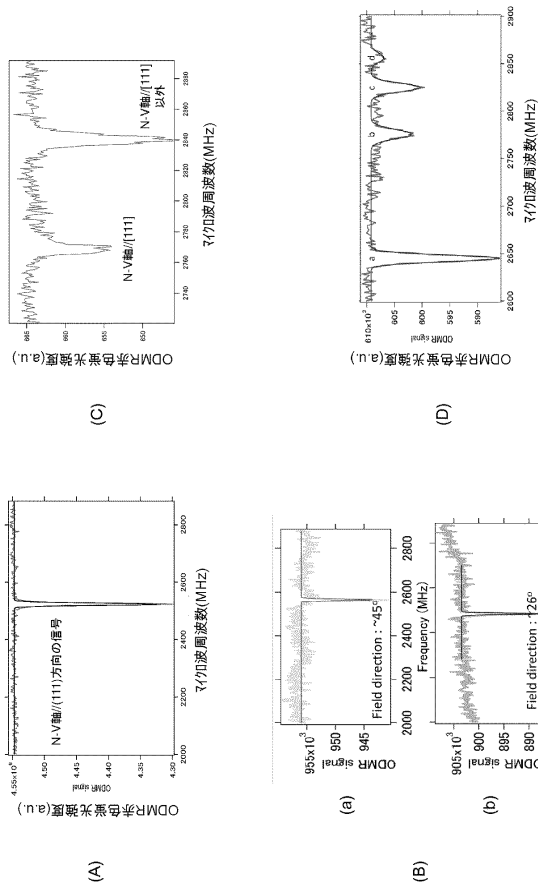
【 図 5 】



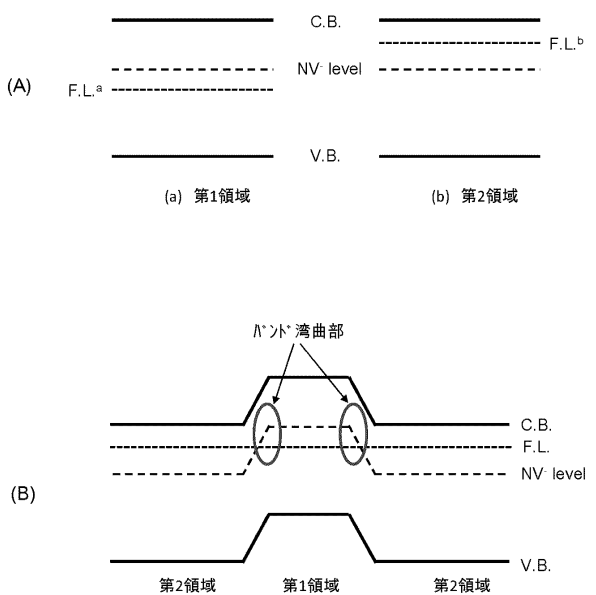
【 図 6 】



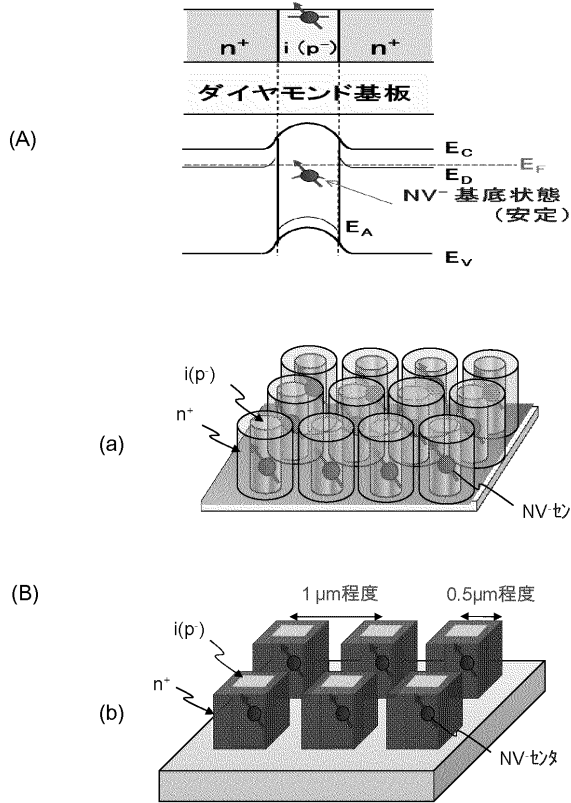
【 図 7 】



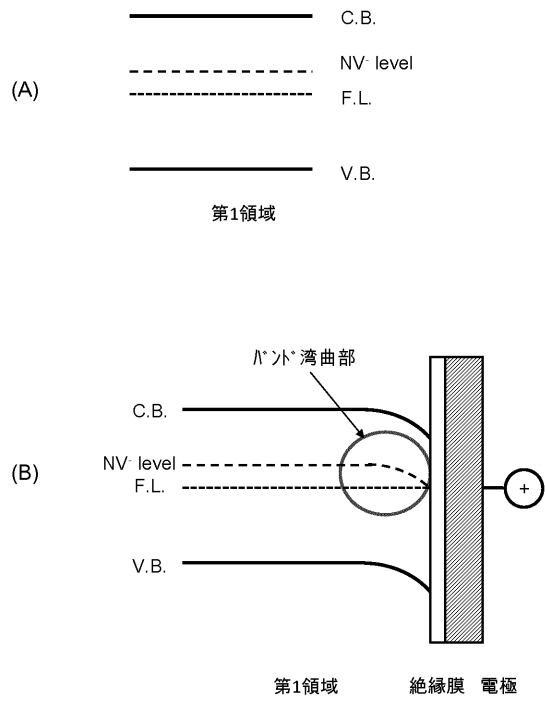
【 図 8 】



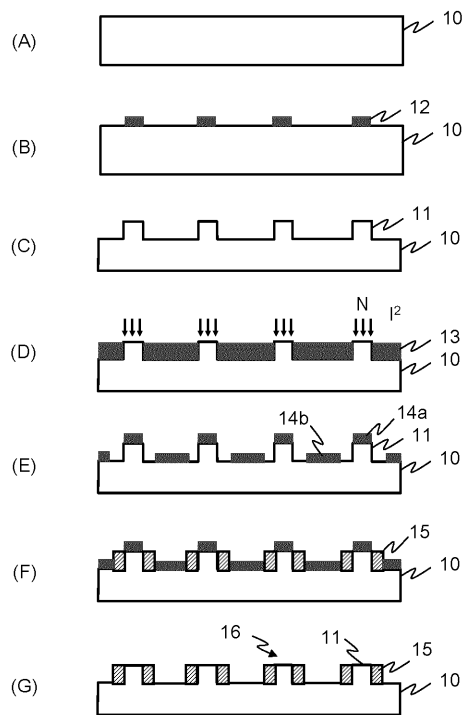
【図9】



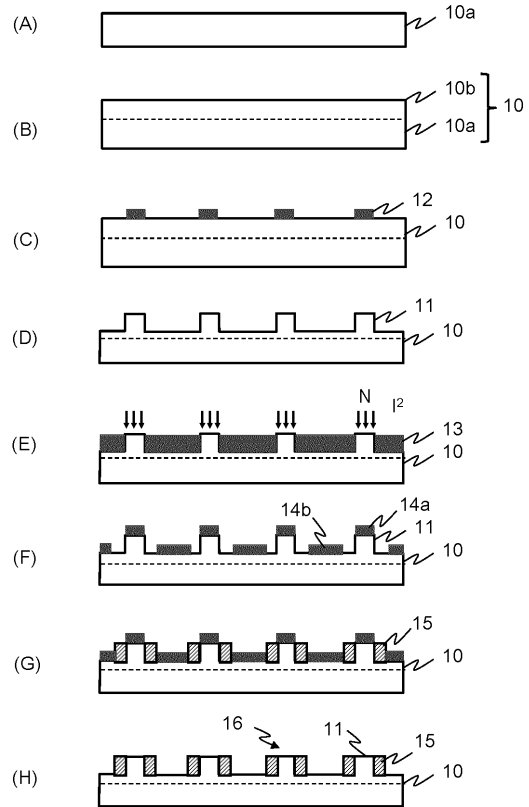
【図10】



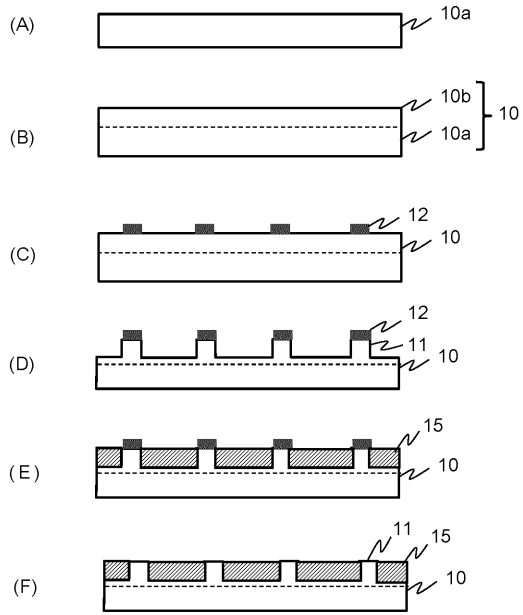
【図11】



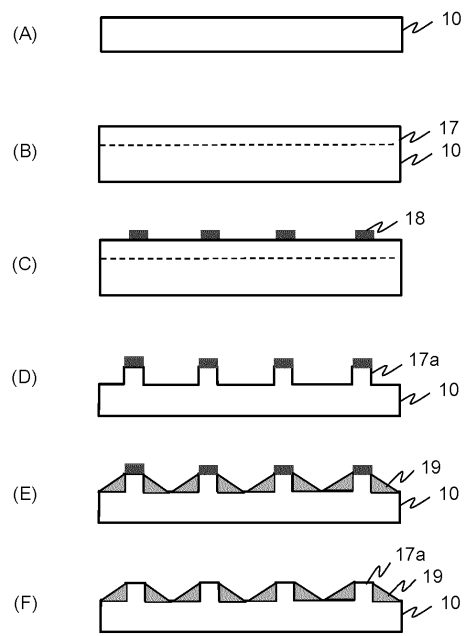
【図12】



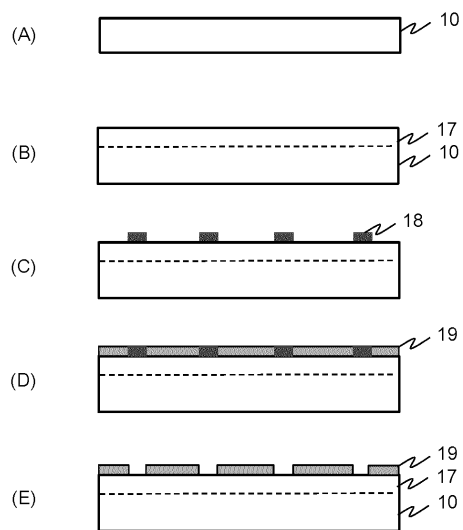
【 13 】



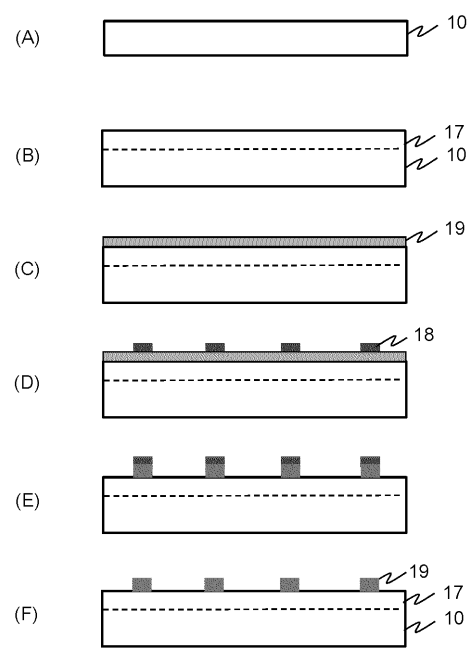
【 14 】



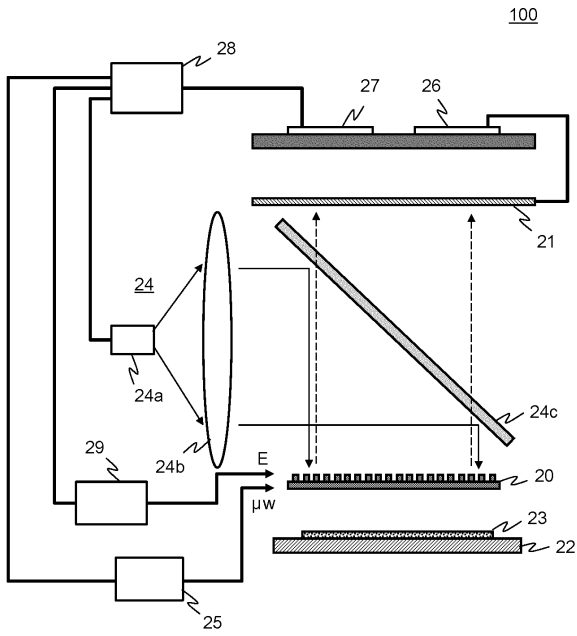
【 15 】



【 16 】

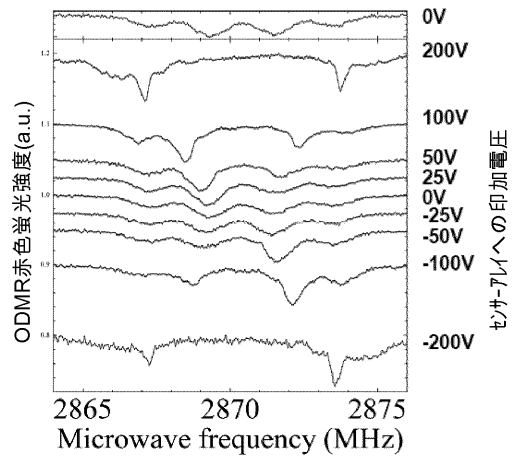


【図17】



【図18】

ODMR spectra



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 1 N 21/64 Z

- (72)発明者 波多野 睦子
東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 - N E 1 8 国立大学法人東京工業大学大学院理工学研究科電子物理学専攻内
- (72)発明者 岩崎 孝之
東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 - N E 1 8 国立大学法人東京工業大学大学院理工学研究科電子物理学専攻内
- (72)発明者 水落 憲和
大阪府豊中市待兼山町 1 - 3 国立大学法人大阪大学 基礎工学研究科 物質創成専攻内
- (72)発明者 牧野 俊晴
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 加藤 宙光
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 山崎 聡
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 安齋 美佐子

- (56)参考文献 特表 2 0 1 1 - 5 2 9 0 1 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 5 2 6 1 7 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 1 1 0 4 8 9 (J P , A)
土井悠生, 他, pinダイヤモンド半導体への電流注入による単一NV中心の電荷制御, ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 2 0 1 2 年, Vol.26th, Page.116-117
A. TALLAIRE, et al., High quality thick CVD diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates, Diamond and Related Materials, 2 0 1 3 年 1 1 月 1 2 日, Vol.41, Page.34-40, (Available online)
MIZUOCHI, Norikazu, Electrically driven single photon source at room temperature by using single NV center in diamond, CLEO:2013, 2 0 1 3 年, p.1-2, DOI:10.1364/CLEO_SI.2013.CTH4G.1
Hiromitsu Kato, et al., Tunable light emission from nitrogen-vacancy centers in single crystal diamond PIN diodes, Applied Physics Letters, 2 0 1 3 年, vol.102, p.151101-1 ~ p.151101-4
Satoshi Koizumi, et al., Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction, Science, 2 0 0 1 年, vol.292, p.1899-1901

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0
C 0 1 B 3 2 / 2 5
G 0 1 N 2 4 / 0 0
G 0 1 R 3 3 / 0 2
G 0 1 N 2 1 / 6 4