

単結晶ダイヤモンドによる蛍光型の荷電粒子飛跡検出

群馬大学大学院
春山 盛善, 加藤 実咲, 加田 渉*, 花泉 修
国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構
小野田 忍, 大島 武
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
寺地 徳之
筑波大学
磯谷 順一

A new fluorescent nuclear track detector (FNTD) based on single crystalline diamond was developed for precise visualization of individual tracks of heavy ion particles. Since numerous atomic vacancies are formed in trajectories of charged particles, nitrogen-vacancy (NV) center, pair of nitrogen and atomic vacancy in diamond substrate, is created in the region along the ion tracks. Since the NV center emits bright red fluorescence under green laser excitation at room temperature, it is possible to realize FNTD using single crystalline diamond. In this report, we show several examples of observations of nitrogen and osmium ion tracks visualized by NV centers using home built confocal fluorescent microscope.

Keywords: diamond, NV centers, FNTD, heavy ion track detection

1 まえがき

個々の荷電粒子の飛跡を可視化する固体飛跡検出器 (solid nuclear track detector, SNTD) は、外部電源

Fluorescence nuclear track detection for charged particle using single crystalline diamond
Moriyoshi HARUYAMA, Misaki KATO, Wataru KADA* and Osamu HANAIZUMI (Gunma University), Shinobu ONODA and Takeshi OHSHIMA (National Institutes of Quantum and Radiological Science and Technology), Tokuyuki TERAJI (National Institute for Materials Science), Junichi ISOYA (University of Tsukuba),
〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1
TEL: 0277-30-1793, FAX: 0277-30-1793,
E-mail: kada.wataru@gunma-u.ac.jp

や信号処理回路などを必要とせずに放射線の検出や弁別が可能な検出器として古くより開発され、多様な放射線計測場で広く利用されている^{1,2)}。代表的なSNTDとして、ポリ・アリル・ジグリコール・カーボネート (PADC) を用いた検出器が古くから研究されている³⁻⁵⁾。PADCは優れた感度を有するプラスチック材料として知られており、化学エッチャングによって潜在飛跡の可視化が容易に可能である。照射される荷電粒子のイオン種、エネルギーに応じて異なるトラックの特徴量を利用した多用な検出器応用が進められている⁶⁾。他方で、近年、ランダウア社から蛍光欠陥を用いて潜在飛跡を可視化する、蛍光型飛跡検出器 (fluorescence nuclear track detector, FNTD) が報告された^{7,8)}。検出器母材としては炭素とマグネシウムを微量に添加した酸化アルミニウム ($Al_2O_3:C,Mg$) が用いられる。 $Al_2O_3:C,Mg$ に荷電粒子を照射することで、結晶中の酸素関連欠陥が電離によって生じた電子を捕獲し、蛍光欠陥を形成する。この蛍光欠陥を蛍光顕微鏡によって検出することで、一般的に SNTD よりも高い空間分解能で、荷電粒子飛跡の可視化を行うことが可能である⁹⁾。また、FNTD はエッチャング等の処理が不要であるなどの利点がある。

一方、ダイヤモンド中の窒素・空孔複合欠陥 (nitrogen-vacancy, NV) センターも蛍光欠陥の一種である。NV センターは格子位置の窒素原子と原子空孔とが隣り合って構成された複合欠陥であり、単一の空孔欠陥が蛍光を通じて認識可能な特徴を有する¹⁰⁾。その観察には、中心波長 (一般的に 532 nm) のレーザー照射を行うことで発生する赤色蛍光 (600 nm–800 nm) を利用する。ダイヤモンド内部に存在する NV センターはスピニ特性をも有し、単一の原子スケールでの観察操作

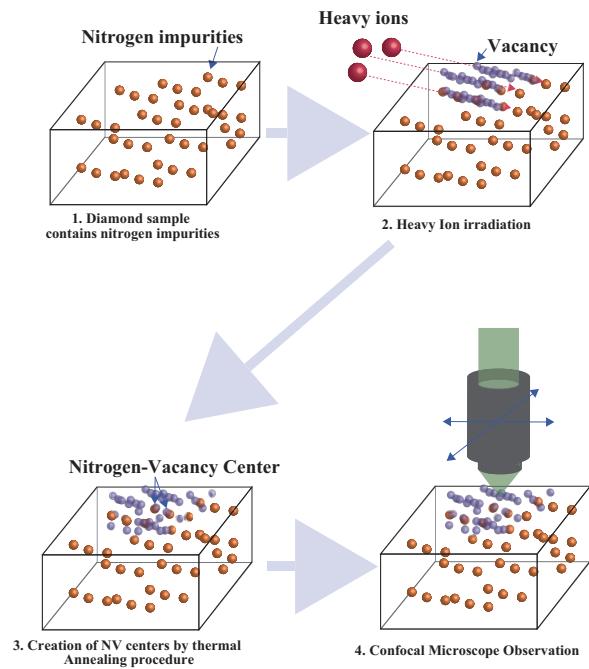


Figure 1. Schematic illustration of fluorescent nuclear track detection based on diamond. Atomic scale defects are created along heavy ion trajectory. These defects are diffused during post annealing process and coupled with nitrogen impurities. Ion tracks are visualized by the distribution of NV centers observed by confocal fluorescent microscope.

が可能であるため、センシング用途への展開が盛んに研究されている。本稿ではダイヤモンドを利用した荷電粒子検出器への応用について述べるが、これ以外にも多様なセンサ用途への応用、とりわけ原子スケールの微小温度センサ、電場センサ、磁場センサ等への応用が期待されている¹¹⁻¹³⁾。このようなNVセンターは荷電粒子の照射により形成可能であることが明らかとなった^{14,15)}。荷電粒子の照射によって材料内部には、原子空孔が飛跡に沿って形成される。これと同時に、原子空孔の分布よりも広い範囲に電離された電子雲が形成される。電子が蛍光欠陥に捕獲されたことを利用する従来のFNTDに対して、ダイヤモンドでは原子空孔が拡散して形成されるNVセンターを利用するところから、原理的に照射領域に集中的に蛍光中心が形成されることが想定される。

これらの特性から、我々はNVセンターの高輝度な発光効率を利用して、ダイヤモンドを利用した荷電粒子飛跡検出を提案し、FNTDへの応用研究に取り組ん

でいる¹⁶⁾。ダイヤモンドを母材とするFNTDを実現するためには、重荷電粒子がダイヤモンド結晶中に形成する原子空孔を熱拡散することで、その近傍に存在する窒素不純物と結合させ、潜在飛跡をNVセンターに変化させる必要がある。既存のFNTDでは材料内部で電離作用により生じた電子正孔対が蛍光中心形成を誘発する。このため、重荷電粒子が誘起する高密度な電荷分布形成条件下においてはしばしば電荷再結合による非線形応答が確認されている¹⁷⁾。これに対して、ダイヤモンドでは照射荷電粒子が引き起こすはじき出し損傷過程によって生じた空孔を熱拡散により窒素と結びつけて蛍光欠陥として検出する。はじき出し損傷の過程は電離作用に比べて反応断面積が小さい。このため、ダイヤモンドは既存のSNTDと比べ、絶対的な検出感度が低いと推定される。しかしながら一方で個々の原子空孔に起因する蛍光欠陥によって荷電粒子飛跡を可視化するという特徴から、ダイヤモンドは個別の原子空孔を検出可能なほどの高い空間分解能を有する飛跡検出器の実現が期待できる。本稿では荷電粒子照射を行ってダイヤモンド内部に形成したNVセンターの観察手法の構築と合わせて荷電粒子飛跡検出の基本的な実証実験結果を示し、その可能性と現在の状況について報告する。

2 実験概要

2.1 ダイヤモンド内部での荷電粒子の飛跡可視化方法

ダイヤモンドを用いた荷電粒子飛跡検出には形成されるNVセンターの分布が重要となる。その原理について、Fig. 1に示しながら、順を追って説明する。まずダイヤモンドに照射された荷電粒子はその飛跡に沿って多量の原子空孔を形成する。照射後に高温の熱処理を施すことで原子空孔が熱拡散し、直近の不純物窒素原子と結びつく。重粒子の照射では飛跡に沿って原子空孔が形成されるため、これらの原子空孔が近傍の窒素原子と結びつくことにより、荷電粒子飛跡に沿ってNVセンターが形成される。このNVセンターの分布をNVセンターの励起に適した532 nmのレーザー光源を用いて可視化することで2次元、3次元的な分布としての飛跡の認識が可能となる。

実験に用いる試料は高温高圧 (high pressure high temperature, HPHT) 法およびマイクロ波プラズマ化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) 法によって合成した単結晶ダイヤモンドが用いられた。基本的な試料にはElementSix社製 Electrical grade 3 mm ×

3 mm × 0.5 mm の単結晶 CVD ダイヤモンド基板を用いた。ダイヤモンド内部で荷電粒子照射により NV センターが形成されるための効率は、試料中に含まれる不純物窒素濃度が強く影響すると推定される。本研究では、試料の不純物窒素濃度について電子スピン共鳴法を用いて測定し、市販 CVD ダイヤモンド試料よりも窒素濃度の高い HPHT 試料を選択的に荷電粒子飛跡検出の用途に応用した。

2.2 重荷電粒子照射および熱処理による NV センターの形成

重荷電粒子の照射実験は国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 TIARA にて実施した。まず、荷電粒子照射により生じる NV センターの観察精度を確認するために、均一に NV センターが存在する標準試料を作製した。タンデム加速器より生じる 10 MeV ^{14}N を試料に均一に照射することで、均一な標準試料が生成された。この際のビームフルエンスとして $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ にて照射した。次いで、飛跡検出用途の確認のために、より高 LET 付与のイオン種を用いた実験を行った。本実験には、AVF サイクロotron 加速器から発生する 490 MeV の Os 荷電

粒子を照射粒子として採用した。モンテカルロ法によるイオン飛程の計算コード SRIM¹⁸⁾ による推定では、490 MeV Os イオンのダイヤモンド中の飛程は 18.2 μm と計算される。これに加えて、原子空孔数ははじき出し閾値を 37.5 eV としたとき、約 3.5×10^4 vacancies/ion である。ダイヤモンドに対する 490 MeV Os 照射フルエンスは約 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ とした。いずれの試料についても、基本的な熱処理は真空中で 1000 °C で 2 時間とした。

2.3 NV センターの観察

荷電粒子によりダイヤモンド内部に形成された NV センターの観察には、共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (confocal fluorescent laser scanning microscopy, CFM) を利用した。共焦点光学系により、光の回折限界に迫る高い空間分解能の蛍光分布像を得ることが可能である。また本研究では励起光源として波長 532 nm、出力 300 mW の連続発振レーザーを、検出器として赤色光に高い量子効率 (~70 %) を有するアバランシェフォトダイオード (avalanche photo diode, APD) 検出器を用いた自作装置を利用することで、単一の NV センターを検出可能な感度を有する装置を実現した。本 CFM で

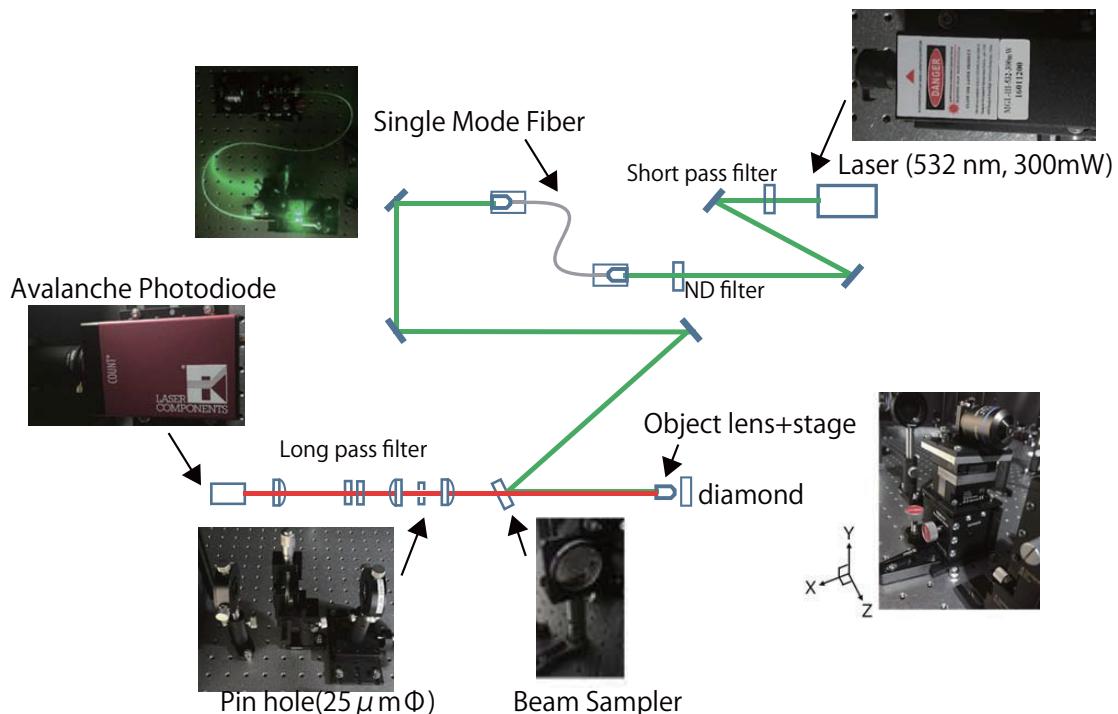


Figure 2. Schematic illustration of home-built confocal microscope. Several pictures of key components are also shown in figure.

は光の回折限界程度の空間分解能で可視化が実現できると考えられる。本研究で使用した CFM の模式図を Fig. 2 に示す。本装置では、連続発振レーザーからの

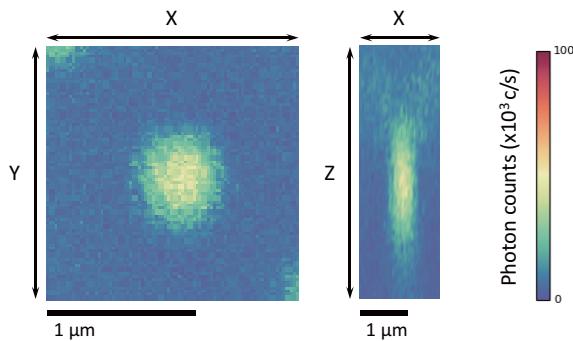


Figure 3. Observation example of a single NV center in a standard specimen using self-made confocal microscope.

励起光を偏波保存シングルモードファイバーに通すことで迷光をカットし、偏光のそろった理想的なガウアンビームが形成できる。この励起光がビームサンプルによって反射され、対物レンズ (NA = 0.95) を通してダイヤモンドに照射される。対物レンズは最大走査幅 100 μm の 3 次元ピエゾステージ (PI:P-611.3S) に固定されており、1 nm/step のステージ走査により XYZ 方向に走査が可能である。これにより、ダイヤモンド内部の NV センターの基板面 (XY) 方向、基板の厚み方向に相当する深さ (Z) 方向の蛍光分布が取得可能である。NV センターから生じた蛍光はビームサンプルを直進透過した後、1 組のレンズと直径 25 μm のピンホールを経て集光され、励起光をカットするためのロングパスフィルタを通過した後、後段の APD にて検出した。APD と同一の焦点位置にスペクトロメータを設置すれば、フォトルミネセンス (photoluminescence: PL) スペクトルを取得することも可能である。

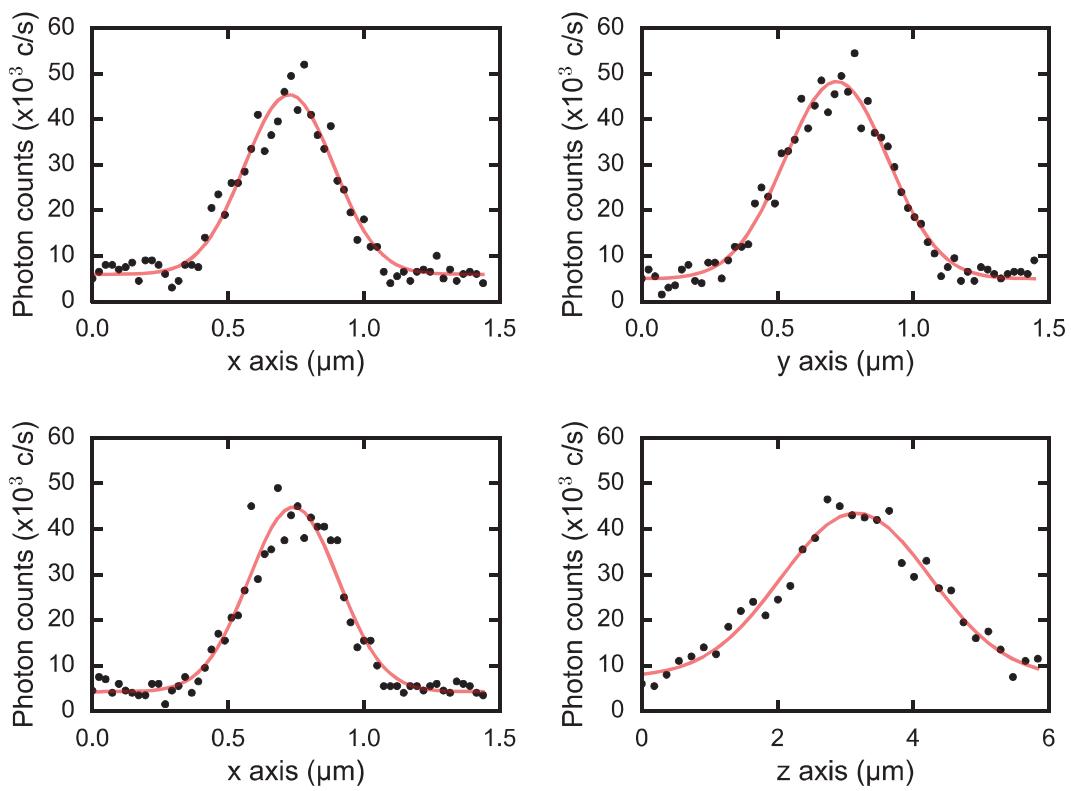


Figure 4. Examples of cross sectional photon intensity distribution of single NV centers obtained in XY scan and XZ scan. The value of full width at half maximum was used for the evaluation of the spatial resolution of confocal microscope.

3 実験結果

3.1 NV センターの形成と観察装置の分解能

本CFMでは、単一のNVセンターを $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 程度のカウントレート（レーザー強度1mWとした場合）で検出することが可能であった。まず標準試料として、 ^{14}N 窒素を均一に照射したCVDダイヤモンド試料（推定窒素不純物濃度1ppb以下）内部に存在する蛍光スポットの観察例をFig. 3に示す。本例は試料表面の2次元観察像であり、窒素イオンは試料表面に垂直に入射している。試料から得られるPLスペクトルではNVセンター固有のゼロフォノンライン（638 nm）とフォノンサイドバンド（640 nm–800 nm）が検出されており、荷電粒子照射を用いたNVセンターの形成が確認できる。本試料中の単一蛍光スポットの評価例をFig. 4に示す。単一の蛍光スポットの基板平面（XY）像並びに基板奥行き方向の（XZ）像において、スポット径を評価した。本評価では基板奥行き（XZ）方向の分布から評価されるZ方向の半値全幅が約2.5 μm、基板平面（XY）方向の分布から想定される基板平面（XY）方向の半値全幅が約0.4 μmとして評価された。これらの半値全幅から推定される装置の空間分解能は、単一のNVセンターのサイズに対しては極めて大きいが、粒子飛跡全体に対しては十分小さく、NVセンターを用いた粒子線飛跡検出器としては十分機能することが示唆された。

3.2 荷電粒子飛跡の観察

次いで、荷電粒子飛跡検出として、ダイヤモンド表面とほぼ水平に照射したOs荷電粒子飛跡の検出行った。検出には窒素不純物濃度が650 ppbのHPHTダイヤモンドを用いた。Figure 5に基板面に沿っておおよそ水平に照射されたOs飛跡の可視化例を示す。Os飛跡付近では、単一NVセンターの約10倍の高い蛍光強度が観測された。加えて、飛程末端部分に近くなるほどNVセンターの数が多くなっており、このことから飛程内部に生じる欠陥の分布も再現できる可能性が示唆される。さらに、いくつかの粒子の飛跡近傍には、通常の荷電粒子飛跡検出器では検出しがたいノックオン原子のはじき出しに相当する直線的なNVセンターの形成も観測された。以上のことからNVセンターを用いたFNTDによって高解像度の観察が可能なことが明らかとなった（図中の矢印参照）。

同様の実験を前例のCVDダイヤモンド試料（推定窒素不純物濃度1ppb以下）で実施した場合、飛跡の

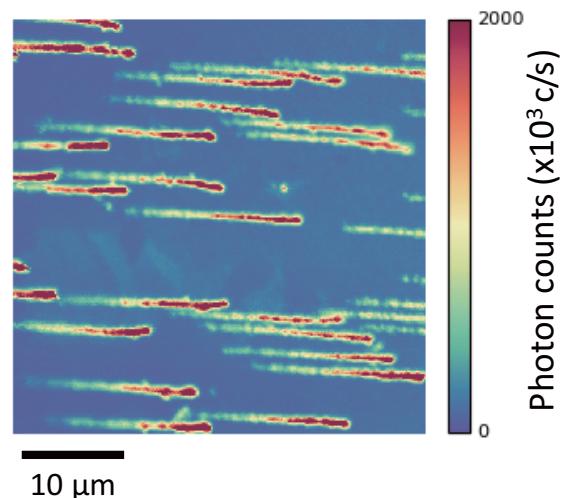


Figure 5. An example of confocal fluorescent microscope image of 490 MeV Os ion tracks in diamond. Os ions are irradiated vertically to the diamond wafer. XZ scan was demonstrated perpendicular to the wafer of diamond where ion trajectories are visualized as horizontal line.

可視化を十分に認めることができなかった。本実験事実は、窒素不純物濃度が飛跡可視化に強く寄与することを示す。窒素不純物濃度を増大させることで、NVセンター形成効率向上が見込める。反面、過大な窒素不純物の混入は結晶成長段階でのダイヤモンド内で荷電粒子照射領域に依存せず、NVセンターが形成されてしまい、粒子飛跡の可視化に結びつきにくい。もしくは荷電粒子照射時に形成されたNVセンターと結晶中に既存のNVセンターの判別が困難となり、信号対雑音比（signal to noise, S/N）の低下を招く。従って、S/Nを維持可能な最適な窒素不純物濃度の導出が今後必要である。

4まとめ・今後の展望

本研究では、蛍光型の重粒子線向け固体飛跡検出器として、ダイヤモンド基板を利用した検出原理が利用可能であることを実験的に明らかとした。従来方式と異なり、荷電粒子が導入する欠陥に着目することで、ダイヤモンドに対する重荷電粒子照射後の熱処理によりNVセンターの形成から飛跡の可視化が可能となつた。飛跡の全てを完全に可視化するためには、S/Nを維持する範囲で最適な窒素不純物濃度や熱処理条件等

を探索する必要がある。さらに、現在の NV センターの空間分解能は光の回折限界に支配されている。ここに超空間分解能の光学顕微測定法を用いた蛍光観察が導入できれば、数十 nm 程度のより高精細な空間分解能でブレッガピーク内部の欠陥挙動を可視化できると考えられる。

〈謝 辞〉

本研究における一連の実験において、住友電工の角谷均博士が合成したダイヤモンドを試料として使用させていただいた。また本研究の一部は、科研費・基盤(C) JP26420877 の助成を受けて実施された。ここに感謝申し上げる。

〈参考文献〉

- 1) D. A. Young, *Nature* 182 (1958) 375.
- 2) R. I. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*, University of California Press, Berkeley, 1975.
- 3) B. G. Cartwright, E. K. Shirk, P. B. Price, *Nucl. Instrum. Methods*, 153 (1978) 457.
- 4) K. Ogura, T. Hattori, M. Asano, M. Yoshida, H. Omichi, N. Nagaoka, H. Kubota, R. Katakai, H. Hasegawa, *Radiat. Meas.*, 28 (1997) 197.
- 5) J. Stejny, *Radiat. Prot. Dosim.*, 20 (1987) 31.
- 6) A. Thompson, D. O'Sullivan, C. Domingo, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., D* 12 (1986) 391.
- 7) J. A. Barz, S. Kodaira, M. Kurano, N. Yasuda, M. S. Akselrod, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 335 (2014) 24.
- 8) M. S. Akselrod, G. J. Sykora, *Radiat. Meas.*, 46 (2011) 1671.
- 9) G. M. Akselrod, M. S. Akselrod, E. R. Benton, N. Yasuda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 247 (2006) 295.
- 10) A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, *Science*, 276 (1997) 2012.
- 11) T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J. L. O'Brien, *Nature*, 464 (2010) 45.
- 12) R. Svirhagl, K. Chang, M. Loretz, C. L. Degen, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 65 (2014) 83.
- 13) P. Maletinsky, S. Hong, M. S. Grinolds, B. Hausmann, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, M. Loncar, A. Yacoby, *Nat. Nanotechnol.*, 7 (2012) 320.
- 14) S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, A. Zaitsev, *New J. Phys.*, 13 (2011) 035024.
- 15) T. Yamamoto, S. Onoda, T. Ohshima, T. Teraji, K. Watanabe, S. Koizumi, T. Umeda, L. P. McGuinness, C. Muller, B. Naydenov, F. Dolde, H. Fedder, J. Honeert, M. L. Markham, D. J. Twitchen, J. Wrachtrup, F. Jelezko, J. Isoya, *Phys. Rev. B*, 90 (2014) 081117(R)-1-6.
- 16) S. Onoda, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Ohshima, *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.*, 212 (2015) 2641.
- 17) R. Chen, P. L. Leung, *Radiat. Meas.*, 33 (2001) 475.
- 18) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, SRIM-2003.20 software, Available from: <http://www.srim.org/>.

〈著者略歴〉

春山 盛善：群馬大学大学院理工学府理工学専攻電子情報・数理領域博士後期課程、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構大学院課程研究員、専門：ダイヤモンド科学。

加田 渉：群馬大学大学院理工学府電子情報部門助教（現職）、博士（工学）、専門：イオンビーム分析、微細加工、放射線計測。

小野田 忍：量子科学技術研究開発機構先端機能材料研究部主幹研究員（現職）、博士（工学）、専門：半導体工学、放射線工学。

大島 武：量子科学技術研究開発機構先端機能材料研究部プロジェクトリーダー・上席研究員（現職）、博士（工学）、専門：半導体工学。

寺地 徳之：物質・材料研究機構機能性材料研究拠点ワイドバンドギャップ材料グループ主幹研究員（現職）、博士（工学）、専門：半導体工学。

磯谷 順一：筑波大学・知的コミュニティ基盤研究センター名誉教授、博士（理学）、専門：磁気共鳴・量子デバイス。