

TSUBAME 共同利用 令和元年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 ダイヤモンド NV 中心の励起状態に関する理論的研究
 英文: Theoretical Study on Excited States of NV Centers in Diamond

利用課題責任者 春田 直毅
 First name Surname Naoki Haruta

所属 京都大学 福井謙一記念研究センター
 Affiliation Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University
 URL <https://sites.google.com/site/nharuta1987/>

邦文抄録(300 字程度) ダイヤモンド窒素空孔中心(NV 中心)は、ダイヤモンド中に生じる格子欠陥の一種であり、光応答性のある安定なスピンを持つことから、様々な応用が期待されている。本プロジェクトでは、NV 中心の特異な発光特性の起源を明らかにするため、時間依存密度汎関数理論を用いた励起状態計算と振電相互作用解析を行った。NV 中心の縮退した SOMO は主軸と直交する方向にのみ大きく非局在化し、これが異方性のある強い電子遷移の原因であることが分かった。また、この異方的な軌道が原因となって、電子状態と表面水素の振動が相互作用し、発光量子収率を低下させていることも明らかとなった。この結果は、主軸と直交する方向における異種元素ドーピングや表面修飾によって、NV 中心の光学特性が大きく改善される可能性を示唆する。

英文抄録(100 words 程度) Diamond nitrogen-vacancy center (NV center) is a defect in a diamond. It has optically sensitive stable spins, and thus its various applications are expected. In this project, we performed excited state calculations and vibronic coupling analyses based on time-dependent density functional theory calculations to clarify the origin of its unique photoluminescent property. According to our computational result, its degenerate SOMOs are delocalized only in the orthogonal direction to the principal axis. This is the origin of its strong anisotropic electronic transition. Further, such SOMOs cause vibronic coupling with surface hydrogen vibrations, lowering its photoluminescence yield. This could be improved by doping or surface modification.

Keywords: diamond NV center, excited state, density functional theory, vibronic coupling

背景と目的

ダイヤモンド窒素空孔中心(NV 中心)は、ダイヤモンド中に生じる格子欠陥の一種であり、光応答性のある安定なスピンを持つことがその特徴である(図1)。磁場、電場、温度の高感度計測や量子情報技術への応用が期待されており、近年、精力的な研究開発が行なわれている。しかし、ab initio 計算に基づく理論評価の報告例は極めて少なく、基礎物性の向上や新たな応用開発を目的として、現在もトライアルアンドエラーによる探索が行われていることが問題とされてきた。

本プロジェクトでは、未解明であった NV 中心の特異な発光特性の起源を時間依存密度汎関数理論を用いた励起状態計算と振電相互作用解析によって解決し、NV 中心の光学特性向上のための新たな設計指針を得るという成果を得た。

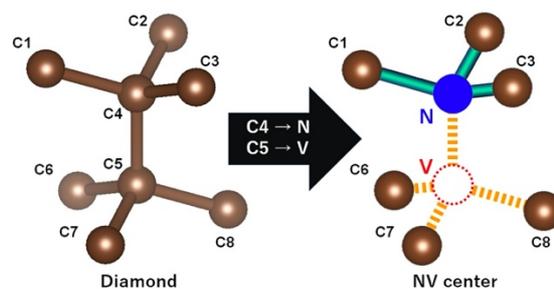


図1 ダイヤモンドと NV センター

概要

本研究課題ではまず、NV 中心の site symmetry を保持する C_{3v} 対称のモデルクラスターを系統的に作成する方法論を確立した。これらのモデルクラスターに対して、時間依存密度汎関数理論を用いた励起状態計算を行い(図2)、さらに振電相互作用解析を行った。

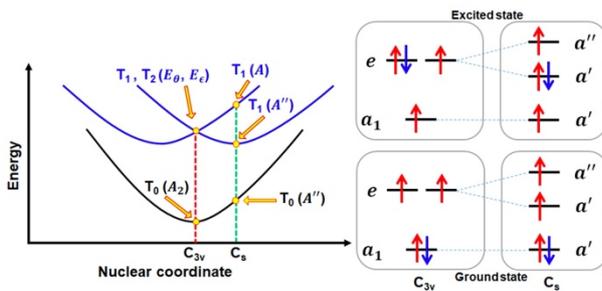


図2 NV センターの電子構造

結果および考察

NV 中心を含む最小単位炭素クラスターのまわりに、1~4 層の炭素層を加え、ダングリングボンドを水素原子で終端することで、 $C_{42}H_{42}N$, $C_{140}H_{98}N$, $C_{316}H_{174}N$, $C_{598}H_{270}N$ を作成し、拡張 Hückel 計算を行った。そうしたところ、SOMO-1 の非縮退軌道はクラスター全体に非局在化するのに対し(図3)、SOMO の縮退軌道は主軸と直交する方向にのみ大きく非局在化することが分かった(図4)。この結果は、密度汎関数理論を用いた計算でも同様であった。

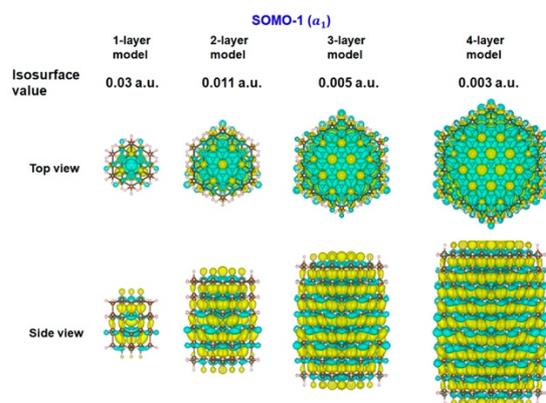


図3 NV 中心の SOMO-1 軌道

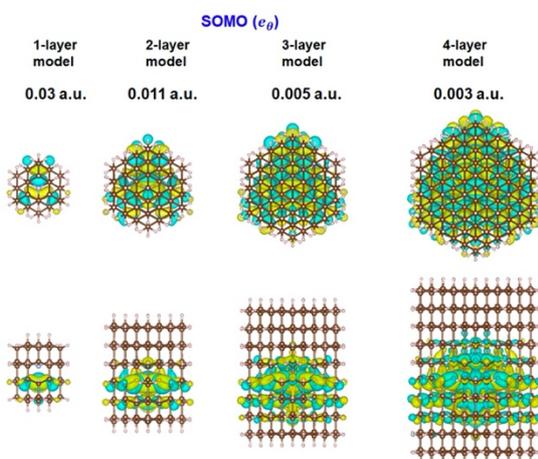
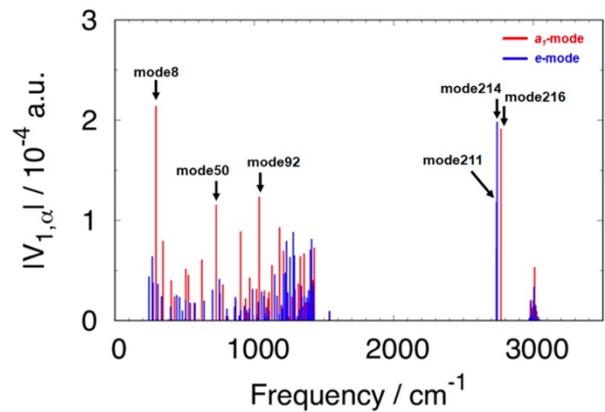


図4 NV 中心の縮退した SOMO の 1 つ

次に、時間依存密度汎関数理論を用いた励起状態計算を行ったところ、異方的に非局在化した SOMO が、異方性のある強い電子遷移の原因であることが分かった。同時に、この異方的な軌道が原因となって、電子状態と表面水素の振動が相互作用し、発光量子収率を低下させていることも明らかとなった(図5)。この結果は、主軸と直交する方向における異種元素ドーピングや表面修飾によって、NV 中心の光学特性が大きく改善される可能性を示唆するものである。

図5 NV 中心の最低励起状態 T_1 における対角振電子相互作用定数

まとめ、今後の課題

今回、時間依存密度汎関数理論を用いた励起状態計算と振電相互作用解析によって、NV 中心の異方性のある強い電子遷移の原因、発光量子収率の低下要因を明らかにすることに成功した。さらに、異種元素ドーピングや表面修飾によって、NV 中心の光学特性が大きく改善される可能性も明らかになった。

今後は、作成したモデルクラスターに対して、実際に異種元素ドーピングや表面修飾を行うことで、光学特性がどのように変化するかを理論計算から明らかにし、NV 中心の物性向上やデバイス開発のための合理的な予測と提案を行うことを目指す。