

京都大学	博士（工学）	氏名	SO TZE KIT
論文題目	Development of ultrasmall diamond sensors with detonation nanodiamonds (爆轟法ナノダイヤモンドを用いた超小型ダイヤモンドセンサーの開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、主に生命科学分野への応用を見据えた、ナノスケールセンシングのための超小型ダイヤモンドナノセンサーを研究した成果をまとめたものであって、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、これまでのダイヤモンドの研究について、ダイヤモンド合成技術の発展や、窒素空孔(NV)中心等の発光中心に関する研究など、重要なマイルストーンに焦点をあて説明している。この章では、NV中心の顕著な特性がどのように量子センシングの進歩を促進し、高感度ダイヤモンドセンサーの開発につながったかを説明している。量子センシングの研究に関しては、量子物理学の観点から新規手法に関する研究が盛んになされていたが、近年、生命科学分野への応用を目指した、ナノスケールの生物学的観察のための超小型センサーへの関心が高まっている。第1章では、既存の小型センサーやプローブとして用いられている有機分子や量子ドットと、ナノダイヤモンドの特性を比較し、ナノダイヤモンドの生命科学応用に関する有用性について論じている。</p> <p>第2章は、径が5ナノメートル程度の、爆轟法により合成されたナノダイヤモンド(DND)におけるNV中心の形成メカニズムの理解を目的とした研究について記述している。電子線照射によりNV中心が形成されるプロセスに関し、高温高圧法により合成し、粉碎することにより得られたナノダイヤモンド(10~100 nm)と比較し、より小さな5ナノメートル径のDND中のNV中心形成プロセスがいくつかの点で独特であることが示された。一般には、電子線照射後に600℃以上の高温アニーリングをすることがNV中心生成には必要であるが、5ナノメートル径のDNDでは電子照射の段階で、高温アニールを施すことなく、既にNV中心が形成されていたことが見出された。形成条件に関し、電子照射フルエンス、電子照射エネルギー、アニーリング温度、粒子サイズなどの様々な条件での実験がなされ、径が5ナノメートル程度の超小型ダイヤモンド粒子におけるNV中心のモンテカルロシミュレーションによる議論など、広範な研究結果が示された。これらの結果により、超小型DNDのユニークな特性を説明する2つのNV中心形成メカニズムの可能性が示された。それらは、置換型窒素濃度依存の偶発的形形成メカニズムと、その材料に由来する自己アニーリング仮説のいずれかに従うというメカニズムである。結果として、極小粒径における特性を明らかにし、超小型ダイヤモンドにおける</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	SO TZE KIT
<p>NV 中心形成メカニズムをより深く理解することに貢献した。</p> <p>第 3 章では、爆轟法による合成中に、シリコンを直接ドーピングする新規の DND (Si-DND) について研究した成果を記述している。DND 中には、合成に用いられる爆薬由来の窒素がパーセントレベルの濃度で多く存在し、電子スピン共鳴による計測からも、NV 中心が少なからず存在していることが示されていた。しかし、NV 中心の光検出磁気共鳴の信号を十分に得ることができていなかった。強い酸による表面洗浄を長時間にわたり行うことにより、Si-DND における NV 中心の光検出磁気共鳴信号が大幅に増強されることが示された。材料特性評価により、Si-DND が相当量の NV 中心、およびシリコン空孔 (SiV) 中心を含んでおり、これらの発光中心が DND センサーに十分な輝度を提供する可能性があることが明らかにされた。透過型電子顕微鏡による粒子サイズの調査と温度感度評価により、Si-DND が細胞内バイオイメージングに有用な小さな粒子サイズと考えられる 10~20 ナノメートルを維持しながら、十分な感度を備えていることが明らかになった。見積もられた 10~20 ナノメートル程度の粒子サイズは、これまでナノダイヤモンド粒子において温度感度が示された粒子サイズとしては、最小のサイズである。</p> <p>第 4 章では、温度に依存する SiV の光学特性を利用し、SiV 中心が発する蛍光を標的とする新規イメージングシステムの設計と、その実験的実証について記述している。これまで NV 中心の蛍光強度をマイクロ波照射により変調することにより、NV 中心が発する蛍光を標的とする高感度イメージングシステムは報告されていた。これに対し、第 4 章では、マイクロ波を照射することなく SiV 中心が発する蛍光を変調し、SiV 中心の蛍光を標的としたイメージング手法を新規に設計し、実証した結果が示されている。また、SiV 中心の蛍光波長は NV 中心の蛍光波長よりも長く、近赤外域にある点は生命科学分野への応用の観点から重要である。このイメージング手法に関し、ダイヤモンドナノ粒子表面のコーティングに関する複数の技術的課題があったが、コーティング条件の探索により、それらは克服され、蛍光強度の変調比を向上させることができた。これにより、新しいイメージング手法開発に重要な基礎が築かれた。</p> <p>第 5 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、主に生命科学分野への応用を見据えた、ナノスケールセンシングのための超小型ダイヤモンドナノセンサーを研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 電子線照射により NV 中心が形成されるプロセスに関し、5 ナノメートル径の爆轟法ナノダイヤモンド(DND)中の NV 中心形成プロセスが独特であることを見出した。一般には、電子線照射後に 600℃ 以上での高温アニーリングをすることが NV 中心生成には必要であるが、5 ナノメートル径の DND では電子照射の段階で、高温アニールを施すことなく、既に NV 中心が形成されることを見出した。ダイヤモンド粒子における NV 中心形成のモンテカルロシミュレーションによる議論などの研究結果から、置換型窒素濃度依存の偶発的形成メカニズムと、その材料に由来する自己アニーリング仮説のいずれかに従うという NV 中心形成メカニズムを示した。

2. 爆轟法による合成中に、シリコンを直接ドーピングする新規の DND (Si-DND) について研究し、強い酸による表面洗浄を長時間にわたり行うことにより、Si-DND における NV 中心の光検出磁気共鳴信号が大幅に増強されることを示した。Si-DND が相当量の NV 中心、およびシリコン空孔 (SiV) 中心を含んでおり、これらの発光中心が十分な輝度と感度を提供する可能性があることを明らかにした。見積もられた 10~20 ナノメートル程度の粒子サイズは、これまでナノダイヤモンド粒子において温度感度が示された粒子サイズとしては、最小のサイズであり、生命科学分野への応用に対する Si-DND の重要性を示した。

3. SiV 中心が発する蛍光を標的とする新規イメージングシステムの設計と、その実験実証を行った。ダイヤモンドナノ粒子表面のコーティングに関する複数の技術的課題を克服し、蛍光強度の変調比が向上されたことを示した。

本論文は、ナノスケールセンシングのための超小型ダイヤモンドナノセンサーの感度向上、空間分解能向上、作製の効率化に関し、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年2月9日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。