

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13836

研究課題名(和文)新しい超高压磁気測定法の開発

研究課題名(英文)Development of a new magnetic measurement method under high pressure

研究代表者

清水 康弘(Shimizu, Yasuhiro)

名古屋大学・理学研究科・講師

研究者番号：00415184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：超高压下での磁気共鳴を実現するため、磁気センサーとして注目されているダイヤモンド窒素空乏中心を用いたダイヤモンドアンビルセルの開発をおこなった。磁気センサーの感度上昇には、デコヒーレンスの起源となる窒素スピンのコントロールが必要であり、電子-電子二重共鳴を用いた濃度測定法を新たに開発した。蛍光測定によって、試料の中の濃度勾配を空間的にマッピングできるようになり、試料作成条件を最適化する上で必要不可欠なプローブとして有用となると期待される。

研究成果の概要(英文)：For measuring magnetic resonance under extremely high pressure, we have developed a diamond anvil system by using diamond with implanted nitrogen vacancy centers, which recently attracts attention as a magnetometer. To improve the sensitivity of the magnetometer, the control of impurity nitrogen spins that governs the decoherence time of magnetic resonance is crucial. We developed a new method of the electron-electron magnetic resonance, which enables to determine the concentration of the impurity spins. By measuring the fluorescence from the nitrogen vacancy center, we succeeded to map the spacial distribution of the impurity spins. The method will be useful for optimizing the sensitive of the diamond magnetometer.

研究分野：物性物理

キーワード：磁気共鳴

### 1. 研究開始当初の背景

10GPa 以上の超高压下での磁気共鳴実験を実現する上で、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压発生装置の開発は不可欠である。しかし、狭い試料空間のために、従来のピックアップコイルを用いた方法では、超高压実験との両立が困難であった。

ダイヤモンド中に数 ppm オーダーで導入した窒素 欠陥中心はスピン  $S = 1$  を有し、磁気共鳴の優れたコヒーレンスが量子情報素子や磁気センサとして注目されている。蛍光強度検出型の高感度測定が可能であり、ナノスケールの核磁気共鳴(NMR)実験が可能になりつつある。これまで NMR 技術は、高磁場で行うことで測定精度を向上させてきたが、磁気センサの感度を向上させることによって低磁場で高精度かつ高感度の実験が可能である。窒素 空乏中心周りに存在する窒素スピンや炭素核スピンはデコヒーレンスの原因となるため、高精度の実験には同位体置換や特殊な窒素インプラント技術が必要とされてきた。しかし、窒素スピンは蛍光を発しないため、その濃度を測定するには高磁場下の電子スピン共鳴を行う必要があった。

### 2. 研究の目的

ダイヤモンドアンビルの表面に窒素 空乏中心を導入することで、超高压下の核磁気共鳴実験の実現を目指した研究を行う。第一段階として、従来の測定感度を大幅に向上させるために、窒素 空乏中心に関するスピンコヒーレンスを最適化し、ダイヤモンド試料を作成する上で必要な条件について検討する。

### 3. 研究の方法

始めにダイヤモンド窒素 空乏中心を用いた蛍光検出磁気共鳴測定系のセットアップを行い、対物レンズおよびフィルターを通して  $50\ \mu\text{m}$  径の空間分解能でゼロ磁場下の磁気共鳴信号を室温において検出した。ダイヤモンド単結晶は、市販の高圧高温下で育成されたものを用いた。窒素濃度の推定値は  $100\text{-}200\text{ppm}$  であった。低濃度の単結晶試料は、窒素イオンインプラントによって窒素と欠陥を導入し、水素雰囲気下でアニールすることで得た。

窒素 空乏中心と窒素イオンの電子スピン共鳴を同時に行うことで、その相互作用の大きさを見積もる実験(電子 電子二重共鳴)を実施した(図 1)。パルス間隔を変えながらスピンエコー信号を蛍光強度の変化分として測定した。窒素の電子スピン共鳴が起こるとスピンエコーが減衰することを用いて、窒素スピンの濃度を求めた。

### 4. 研究成果

高濃度および低濃度のいずれのダイヤモンド試料においても、磁気共鳴に伴う蛍光強

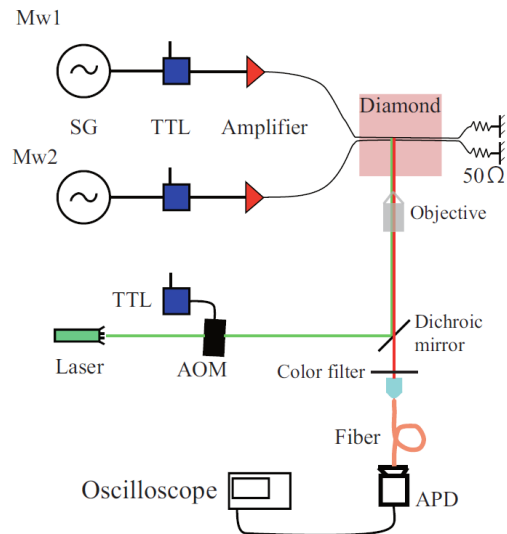


図 1. 光検出電子 - 電子二重共鳴装置の概略。

度の変化を検出した。高濃度の試料について光検出電子 電子二重共鳴を行った結果、窒素イオン濃度は  $10\text{-}50\text{ppm}$  であることが分かった(図 2)。この結果は、高磁場下の電子スピン共鳴から得られた結果と矛盾しない。また、共焦点顕微分光を用いて  $50\ \mu\text{m}$  径のスポットサイズにおいて測定したところ、試料内で窒素イオン濃度が不均一であった。窒素イオン濃度は窒素 空乏中心濃度と逆の相関をもつことから、窒素濃度は均一であるものの、窒素 空乏対の生成割合が空間的に不均一である可能性がある。その傾向は試料作成過程によって異なることから、窒素 空乏中心を効率よく作成する条件を検討する上で活用することができる。

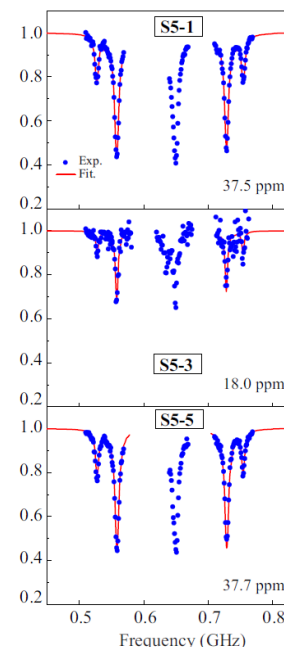


図 2. 光検出電子 - 電子二重共鳴スペクトルおよび理論曲線フィット。

スピンスピン緩和率と窒素イオン濃度には一定の相関があることが期待されるが、今回測定を行った試料においては、明確な相関関係を見出すことができなかった(表 I)。これは、窒素イオンのみならず窒素 空乏スピンの間の双極子相互作用がデコヒーレンスの要因となっていることを示唆する。また、スピン格子緩和率の影響も無視できないため、液体ヘリウム温度までの極低温下実験が現在進行中である。また、本研究の結果を用いて、超高压下の使用するダイヤモンドアンビルへの窒素イオンインプラントの条件を最適化することができた。

Locations	$n$ (ppm)	$T_2$ ( $\mu$ s)	$I_{FL}$ (mV)
S2-1	35.1(8)	1.72(3)	1.00
S2-2	22(2)	1.54(4)	0.93
S2-3	19(2)	1.41(6)	1.04
S2-ensemble	22.0(7)	-	-
S5-1	37.5(4)	1.23(1)	0.47
S5-2	12.6(8)	1.64 $\pm$ 1.15	1.17
S5-3	18(2)	1.32(4)	0.50
S5-4	19.4(6)	1.25(2)	0.52
S5-5	37.7(7)	1.22(2)	0.43

表 I. 光検出電子 - 電子二重共鳴から求めた窒素スピン濃度  $n$  とスピンスピン緩和率  $T_2$  および蛍光強度.

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

1. Y. Shimizu, R. Kato, "Transport anisotropy and electron correlations in the layered molecular compounds  $Z[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  ( $Z=\text{Me}_4\text{N}$ ,  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}$ ,  $\text{EtMe}_3\text{P}$ ) with different interlayer coupling", *Phys. Rev. B* **97**, 125107/1-7 (2018).
2. Y. Shimizu, T. Takahashi, S. Yamada, A. Shimokata, T. Jin-no, M. Itoh, "Symmetry preservation and critical fluctuations in a pseudospin crossover perovskite  $\text{LaCoO}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **119**, 267203/1-6 (2017).
3. T. Kajita, Y. Obata, Y. Kakesu, Y. Imai, Y. Shimizu, M. Itoh, H. Kuwahara, and T. Katsufuji, "Trimerization and orbital ordering in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ ", *Phys. Rev. B* **96**, 245126/1-7 (2017).
4. A. Mizuno, Y. Shuku, M. M. Matsushita, M. Tsuchiizu, Y. Hara, N. Wada, Y. Shimizu, K. Awaga, "3D spin-liquid state

in an organic hyperkagome lattice of Mott dimers", *Phys. Rev. Lett.* **119**, 057201/1-6 (2017).

5. T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, Y. Nakamura, H. Kishida, M. Watanabe, R. Kumai, Design and preparation of a quantum spin liquid candidate  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  having a nearby superconductivity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 1073–1082 (2017).
6. Y. Shimizu, T. Hiramatsu, M. Maesato, A. Otsuka, H. Yamochi, A. Ono, M. Itoh, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Yoshida, G. Saito, "Pressure-Tuned Exchange Coupling of a Quantum Spin Liquid in the Molecular Triangular Lattice  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ " *Phys. Rev. Lett.* **117**, 107203 (2016).
7. H. Ito, T. Asai, Y. Shimizu, H. Hayama, Y. Yoshida, G. Saito, "Pressure-induced superconductivity in the antiferromagnet  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$  with quasi-one-dimensional triangular spin lattice", *Phys. Rev. B* **94**, 020503(R) (2016).
8. H. Takeda, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, T. Jin-no, M. Isobe, Y. Ueda, S. Yoshida, Y. Muraoka, T. Yokoya, "Local electronic state in the half-metallic ferromagnet  $\text{CrO}_2$  investigated by site-selective  $^{53}\text{Cr}$  NMR measurements", *Phys. Rev. B* **93**, 235129 (2016).

〔学会発表〕(計 27 件)

1. Tomoyuki Niki, Shang Li, Viktor Stepanov, Zaili Peng, Andrey Jarmola, Yasuhiro Shimizu, Susumu Takahashi, and Dmitry Budker, "Local optical detection of Nitrogen concentration in diamond by double electron-electron resonance", American Physical Society March meeting 2018 (ロサンゼルス、アメリカ合衆国).
2. Y. Shimizu, Organic diamond lattice Mott insulator, American Physical Society March meeting 2018 (ロサンゼルス、アメリカ合衆国).
3. 仁木智之, Shang Li, Viktor Stepanov, Zaili Peng, Andrey Jarmola, 清水康弘, 高橋晋, Dmitry Budker, "ダイヤモンド NV 中心の光検出電子電子二重共鳴", 日本物理学会 2018 年年次大会, 2018 年 3 月 23 日, 東京理科大学(千葉).
4. 河合俊輔, 李尚, 小林義明, 清水康弘, 伊藤正行, 励起子絶縁体候補物質  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の常圧・高圧の  $^{77}\text{Se}$ -NMR による研究, 日本物理学会 2018 年年次大会 2018 年 3 月 22 日, 東京理科大学(千葉).
5. 山本裕介, 李尚, 小林義明, 清水康弘, 伊

- 藤正行,  $^{77}\text{Se}$ -NMR から見た励起子絶縁体候補物質  $\text{TiSe}_2$  の磁性、局所構造, 日本物理学会 2018 年年次大会, 2018 年 3 月 22 日, 東京理科大学(千葉).
6. 今井祐太, 清水康弘, 伊藤正行, 梶田倫正, 勝藤拓郎, 擬三角格子系  $\text{SrV}_{13}\text{O}_{18}$  の異常金属状態における局所磁性, 日本物理学会 2018 年年次大会, 2018 年 3 月 22 日, 東京理科大学(千葉).
  7. 佐野裕明, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  におけるスピンポーラロンの微視的観測, 日本物理学会 2018 年年次大会, 2018 年 3 月 23 日, 東京理科大学(千葉).
  8. 清水康弘, 中村光佑, 伊藤正行, 高林康裕, Martina Vranki, 中川剛志, Kosmas Prassides, らせんチューブ構造を有する  $\text{Cs}(\text{phenanthrene})$  における量子スピン液体, 日本物理学会 2018 年年次大会, 2018 年 3 月 25 日, 東京理科大学(千葉).
  9. 清水康弘, 長井優弥, 伊藤正行, 那須譲治, 吉竹純基, 求幸年, "八ニカム格子反強磁性体  $-\text{RuCl}_3$  における磁場誘起相転移", 研究会「第二回 量子スピン液体研究の新展開」東京大学本郷キャンパス 2017 年 12 月 13 日.
  10. Y. Shimizu, "Magnetic ordering and 3D Dirac semimetal in diamond lattice" 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017) Miyagi, Japan, Sep. 24-29, 2017.
  11. Y. Shimizu, "Quantum spin liquid toward Mott transition" 28th International Conference on Low Temperature Physics, Towers, Gothenburg, Sweden August 9-16, 2017.
  12. Y. Shimizu, "Quantum spin liquid to Mott transition" APS March Meeting, New Orleans, LA. March 13-17, 2017.
  13. 清水康弘, 土射津昌久, 大塚晃弘, 前里光彦, 矢持秀起, 中尾朗子, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治, 三次元ディラック電子系  $(\text{ET})\text{Ag}_4(\text{CN})_5$  のバンド構造と磁性, 日本物理学会秋季大会, 2017 年 9 月 21 日, 岩手大学(岩手).
  14. 加藤優介, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行, 神野貴昭, 櫻井裕也, 高蒔, 楊弘敦, 軌道縮退系バナジウム酸化物  $-\text{Sr}_2\text{VO}_4$  単結晶の角度制御  $^{51}\text{V}$ -NMR, 日本物理学会秋季大会, 2017 年 9 月 21 日, 岩手大学(岩手).
  15. 山本裕介, 小林義明, 清水康弘, 伊藤正行, 励起子絶縁体候補物質  $\text{TiSe}_2$  の  $^{77}\text{Se}$ -NMR, 日本物理学会秋季大会, 2017 年 9 月 21 日, 岩手大学(岩手).
  16. 水野麻人, 珠玖良昭, 松下未知雄, 土射津昌久, 原佑樹, 松下琢, 和田信雄, 清水康弘, 阿波賀邦夫, 三角形型 ラジカルがつくる有機ハイパーカゴメ格子の量子スピン液体状態, 日本物理学会秋季大会, 2017 年 9 月 21 日, 岩手大学(岩手).
  17. 長井優弥, 清水康弘, 伊藤正行, 吉竹純基, 那須譲治, 求幸年, 八ニカム格子反強磁性体  $-\text{RuCl}_3$  における磁場誘起相転移, 日本物理学会秋季大会, 2017 年 9 月 21 日, 岩手大学(岩手).
  18. 佐野裕明, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行,  $\text{LaCoO}_3$  の圧力印加および Sr ドープによるスピン状態の微視的变化, 2 日本物理学会秋季大会, 2017 年 9 月 23 日, 岩手大学(岩手).
  19. 長井優弥, 清水康弘, 伊藤正行, 吉竹純基, 那須譲治, 求幸年, Kitaev 型八ニカム格子反強磁性体  $-\text{RuCl}_3$  における NMR, 日本物理学会 2017 年年次大会, 2017 年 3 月 18 日, 大阪大学(大阪).
  20. 今井祐太, 清水康弘, 伊藤正行, スピネル型硫化物  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の NMR, 日本物理学会 2017 年年次大会, 2017 年 3 月 18 日, 大阪大学(大阪).
  21. 神野貴昭, 加藤優介, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行, 櫻井裕也, 高蒔, 楊弘敦, 軌道縮退系バナジウム酸化物  $-\text{Sr}_2\text{VO}_4$  の磁性とその解析, 日本物理学会 2017 年年次大会, 2017 年 3 月 18 日, 大阪大学(大阪).
  22. 清水康弘, D.V. Konarev, S.S. Khasanov, 大塚晃弘, 矢持秀起, 前里光彦, 齋藤軍治, 量子スピン系  $\text{C}_{60}$  錯体の NMR, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学(石川).
  23. 長井優弥, 清水康弘, 伊藤正行, 吉竹純基, 那須譲治, 求幸年, Kitaev 型八ニカム格子反強磁性体  $-\text{RuCl}_3$  における  $^{35}\text{Cl}$  NMR, R 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学(石川).
  24. 小野聡浩, 清水康弘, 伊藤正行, 大塚晃弘, 矢持秀起, 前里光彦, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治, 三角格子量子スピン液体  $-(\text{ET})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  における一軸圧縮下の NMR, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学(石川).
  25. 佐野裕明, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行,  $\text{LaCoO}_3$  の Sr ドープによるスピン状態の微視的变化, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学(石川).
  26. 今井祐太, 橋本侑弥, 清水康弘, 伊藤正行, 掛巢佑, 神崎達也, 勝藤拓郎, 擬三角格子系  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$  の  $^{51}\text{V}$  NMR, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学(石川).
  27. 清水康弘, 神野貴昭, 伊藤正行,  $\text{LaCoO}_3$  における擬スピン状態と臨界ゆらぎ, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 13 日, 金沢大学(石川).

〔その他〕

ホームページ等

[http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/shimizu\\_pub\\_j.html](http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/shimizu_pub_j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

清水 康弘 (名古屋大学理学研究科・講師)

Yasuhiro Shimizu (Graduate School of Science, Nagoya University, Lecturer)

研究者番号 : 00415184

### (2) 研究協力者

高橋 晋 (南カリフォルニア大学)

Susumu Takahashi (South California University)

D. Budker (カリフォルニア大学バークリー校)

Dmitry Budker (University of California, Berkeley)