

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01868

研究課題名(和文) 走査ダイヤモンドスピンプローブを用いたナノスピンイメージング

研究課題名(英文) Nano spin imaging using scanning diamond spin probe

研究代表者

AN TOSHU (安東秀) (Toshu, An)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：70500031

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：走査ダイヤモンドNV中心プローブの開発において、探針には予めNV中心を含有するマイクロメートルサイズのダイヤモンド粒子を集束イオンビーム(FIB)を用いて先端曲率を数ミクロン程までに先鋭化する方法と、バルクダイヤモンドへのイオン注入により表面下層にNV中心を作成後、レーザーカットと集束イオンビーム(FIB)加工により作成する方法を確立した。この走査NV中心プローブを用いて原子間力顕微鏡(AFM)によるトポグラフィ像と光学的磁気共鳴法(ODMR)による磁気信号の分布をイメージングすることに成功した。具体的には、磁気記録テープ(磁気記録周期約3ミクロン)の磁気パターン構造のイメージングに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンド中のNV中心を用いた走査プローブは磁気やスピンイメージングの新しい手法として、空間分解能をナノスケールにまで高められる可能性がある。本研究で開発した走査NV中心プローブの作成法は、通常、用いられるフォトリソグラフィーや電子線リソグラフィー技術を用いない比較的単純な方法であり、新しい走査NV中心プローブの作成法として価値がある。また、今後の高性能化により、新奇な磁気、スピンイメージングプローブとして社会に貢献できるツールとしての可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：We developed scanning diamond NV center probes. One is diamond particle, originally containing NV centers, and was fabricated by focused ion beam (FIB) into a few micron of tip radius. The other is bulk diamond implanted by nitrogen ion to form NV centers, and cut by laser beam and fabricated into probe shape by FIB. By using these NV probes, topographic image by atomic force microscope, and magnetic signal image by optically detected magnetic resonance were obtained simultaneously from magnetic-patterned structure with 3 micrometer periodicity in a magnetic tape.

研究分野：ナノスピンサイエンス

キーワード：NV中心 ダイヤモンド 磁気共鳴 磁気イメージング プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

物質中のスピンの存在する磁気共鳴を計測する手法である電子スピン共鳴や核磁気共鳴は実際の応用へと発展してきたが(MRI(磁気共鳴映像)法は既に医療分野に用いられている)、分解能は1ミクロン程であり、計測する電子スピンや核スピンの、順に約 10^7 、 10^{12} 個のスピンを要する。一方で、ダイヤモンド中のNV中心をスピンセンサーとして用いる手法は、空間分解能をナノスケールにまで、また、スピンの計測感度を1電子スピン、1核スピンのまで高める可能性を秘めている(Grinolds等(Nature, Phys, 9, 215-219 (2013)))はダイヤモンド中の1個のNV中心電子スピン状態をNV中心プローブを用いて計測することに成功し、Staudacher等(Science, 339, 561(2013))はダイヤモンド基板中のNV中心センサーを用いて液中において炭化水素分子中の40,000個のプロトン計測に成功し、Sushkov等(Physical Review Letters, 7, 197601(2014))はNV中心表面の単一プロトンスピンの計測に成功している。NV中心は、室温・大気中・液中と環境の制限がほとんどないセンサーであることは特筆すべきであり、スピン計測とスピニメージングが可能な対象材料は強磁性体だけではなく、スピントロニクス素子中の電導スピン(スピン流)や、化学反応において重要なスピン状態であるラジカルスピンを捉える研究、細胞中の核スピンを計測する研究(ナノMRI)等、化学、生命科学へも波及効果が期待できる。

2. 研究の目的

室温・大気中において、微小なスピン(磁気)信号をナノスケールで計測・イメージング可能な走査プローブ法を確立する。より正確には、ダイヤモンド中の窒素-空孔複合体中心(NV中心)からの光学的な磁気共鳴計測を原理とし、NV中心を漏洩磁場センサーとして用いた走査スピンプローブによるスピン計測を行う。特に、

- (1)パルスレーザーとパルスマイクロ波を用いた時間分解蛍光計測法を整備し、スピン計測を高感度化すること、
 - (2)NV中心を含有したナノダイヤモンドをファイバープローブ先端に取り付けた近接場、照射・集光型プローブを採用してスピン計測の高感度化を実現すること、
- に注力する。計測するスピンは、電子スピンのみならず、同位体炭素 ^{13}C 等の核スピン計測も狙うことにより、磁性材料、常磁性材料、さらには、核スピンを含有する分子や無機・有機材料、細胞等に観測対象を将来広げる基礎原理を実証し、新しいスピン科学の計測分野を切り拓く。

3. 研究の方法

NV中心を含有した走査ダイヤモンドプローブを開発し、室温・大気中において、微小なスピン(磁気)信号をナノスケールで計測・イメージング可能な走査プローブ法を確立する。開発する装置の最高性能目標として、室温・大気中で動作し5ナノメートルの空間分解能、30ナノテスラ(Hz)の磁場感度とする。これより、通常の計測において1時間以下の現実的な画像取得時間を実現する。

走査NV中心プローブの作成方法・計画を以下に詳述する。

- (1) NV中心を含有したバルクダイヤモンドをレーザーカッティングによりマイクロメートルサイズのロッド形状に切り出しAFM探針先端へ接着する方法
複数のNV中心を含有するダイヤモンド基板からレーザーカッティングによりダイヤモンドをロッド状に加工して取り出しプローブとして取り付ける(開発済, 図1)。本研究では、このダイヤモンドプローブを集束イオンビーム(FIB)を用いて先端曲率を5ナノメートル程までに先鋭化して用いる(FIB装置は北陸先端科学技術大学院大学の共通装置を使用)。また、AFMは音叉型水晶振動子を用いる。タングステンワイヤーを取り付け、その先端にダイヤモンドロッドを取り付ける。
- (2) NV中心を含有したナノダイヤモンドをファイバープローブ先端に取り付けた近接場、照射・集光型プローブの開発

通常の対物レンズを用いる遠視野型の集光法では効率は大抵1パーセント未満と非常に少ない。本研究開発ではこの集光効率を改善する方法として、照射・集光型近接場光学顕微鏡(SNOM)技術をNV中心プローブに応用する。図2(a)に示すように、照射・集光型ファイバーを用い、ファイバー内を通して光照射・集光が可能なプローブを開発する(Imura等, Nano Letters, 11, 960 (2011))。このファイバープローブ先端にダイヤモンドナノ粒子を取り付け、ファイバープローブを通して、光励起、蛍光計測をプローブ先端で実現する。単一NV中心を含有するナノダイヤモンドは市

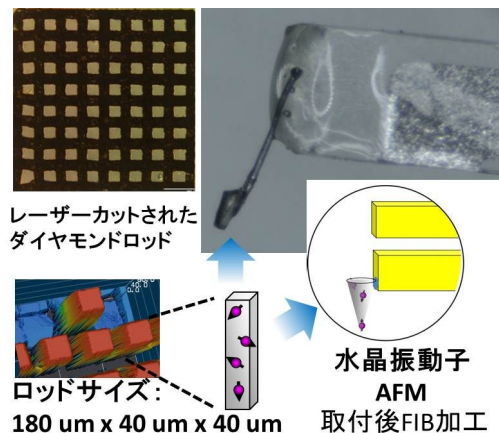


図1、レーザーカットされた(多数のNV中心を含有した)ダイヤモンドロッドを音叉型水晶振動子AFMプローブへ取り付けた図

販されておりこれを使用する。NV 中心スピンプローブを照射集光型 SNOM 先端へ取付けて用いることにより、蛍光検出効率を高め、信号計測時間の大幅な短縮を狙う。本研究開発では水晶振動子 AFM に光ファイバースプローブを取り付け AFM 計測も可能とする(図 2(b,c))。

(3)NV 中心寿命の時間分解計測法

NV 中心スピンの寿命は周囲のスピンとの相互作用に敏感であり、ゼーマン分裂による漏洩磁場計測よりも高感度であることが判っており、スピンエコー法やより複雑なパルス法を採用して時間分解計測法による高感度な磁場計測を実現する。

(4)単一 NV 中心を含有したナノダイヤモンドを AFM プローブ探針先端へピックアップする方法

表面に分散したナノダイヤモンドを探針へとピックアップする方法を探索する。この際、加熱しながら走査すると再現性良く探針先端へピックアップできることが判っている(Laraoui 等、Nature Commun. 6, 8954 (2015))。

4. 研究成果

まず、走査 NV 中心プローブ顕微鏡による磁気イメージングのための予備実験として、バルクダイヤモンドの表面化に複数の NV 中心を作成し、このダイヤモンド表面上に直径約 20 マイクロメートルのネオジウム磁性粒子を配置し、磁性粒子からの漏洩磁場の強度と方向を様々な位置の NV 中心により計測・マッピングして示した(図 3)。

続いて、(1)「NV 中心を含有したバルクダイヤモンドをレーザーカッティングによりマイクロメートルサイズのロッド形状に切り出し AFM 探針先端へ接着する方法」について、走査ダイヤモンド NV 中心プローブの作成に成功した。まず、プローブとして予め NV 中心を含有するマイクロメートルサイズのダイヤモンド粒子をタングステンワイヤー先端に接着し、集束イオンビーム(FIB)を用いて先端曲率を数ミクロン程度までに先鋭化して用いた。事前にプローブ先端より光学的磁気共鳴信号(ODMR)が計測されることを確認し、走査ダイヤモンド NV 中心プローブとして用いた。本プローブは AFM としても動作し AFM 機構には音叉型水晶振動子を用いた。この走査プローブを用いて、ネオジウム磁石が埋め込まれた表面近傍の漏洩磁場の二次元マッピングに成功した(図 4)。続いて、バルクダイヤモンド表面下に窒素イオン注入により NV 中心を作成したダイヤモンドをレーザーカッティングと FIB 加工によりプローブ形状とし、磁気記録テープ(磁気記録周期約 3 ミクロン)上を走査し、磁気パターン構造のイメージングに成功した。この際、空間分解能は約 100 ナノメートルと見積もられた(図 5)。

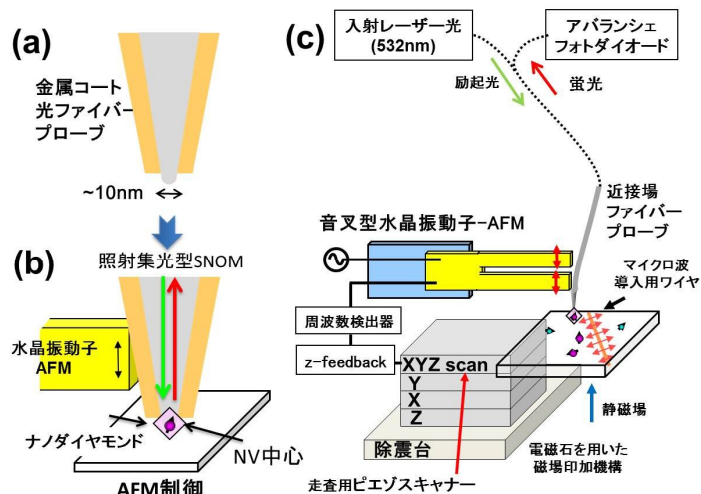


図 2. 照射集光型近接場光学顕微鏡(SNOM)光ファイバースプローブ (a)の NV 中心プローブへの応用、水晶振動子型 AFM へファイバースプローブを接続し、先端に NV 中心含有ナノダイヤモンド粒子を取り付ける(b)、装置全体図(c)

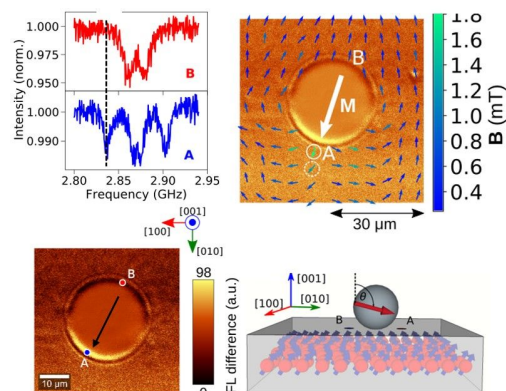


図 3. バルクダイヤモンド表面下に作成された複数の NV 中心とダイヤモンド表面上に配置されたネオジウム磁石からの漏洩磁場マッピング

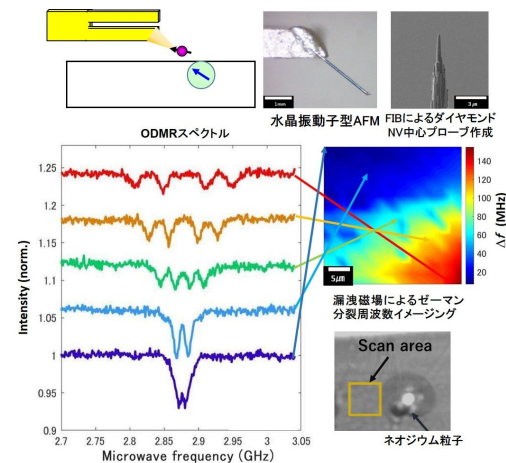


図 4. 走査 NV 中心プローブによる、表面下に埋め込まれたネオジウム磁性粒子からの漏洩磁場マッピング

(2) 「NV 中心を含有したナノダイヤモンドをファイバースコープ先端に取り付けた、近接場、照射・集光型プローブの開発」については、水晶振動子型 AFM とファイバースコープを一体化した走査系、光学系、制御系を開発し、AFM における励振機構の動作を確認することができた。また、ファイバースコープ先端にマイクロメートルサイズのダイヤモンド粒子を取り付け励起・蛍光計測が可能な計測系の開発を進めることができた。

(3) 「NV 中心寿命の時間分解計測法」についても、走査プローブ先端へ取り付けられた複数の NV 中心含有ダイヤモンドプローブからの T_1 縦緩和信号の計測を確認できた。

(4) 「単一 NV 中心を含有したナノダイヤモンドを AFM プローブ探針先端へピックアップする方法」については、より良い方法として、バルクダイヤモンド表面下に単一 NV 中心を作成し、FIB 加工により走査プローブとして取り出す方法を確立した。

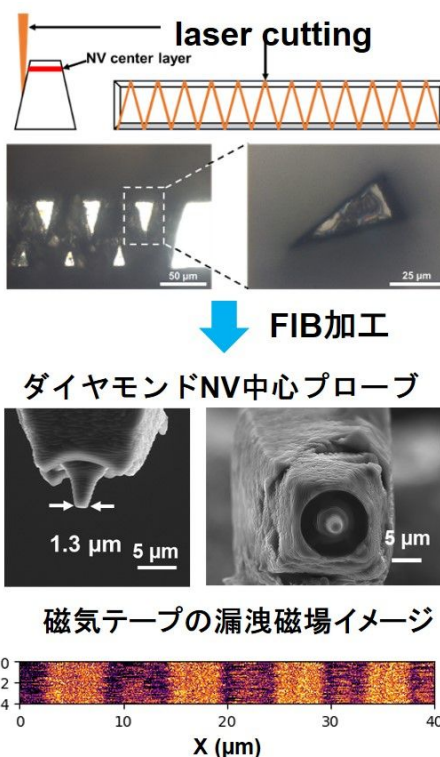


図 5、レーザーカッティングと FIB 加工により作成された走査 NV 中心プローブと磁気テープからの漏洩磁場イメージング

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 D. Prananto, D. Kikuchi, K. Hayashi, and T. An	4. 巻 58
2. 論文標題 Imaging of stray magnetic field vectors from magnetic particle with an ensemble of nitrogen-vacancy centers in diamond	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab2039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 3件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Pawan Kumar, Yuta Kainuma, Kunitaka Hayashi, Mayumi Ito, and Toshi An
2. 発表標題 Fabrication of a NV center diamond probe by using focused ion beam for scanning magnetic field imaging
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Kainuma, K. Hayashi, and T. An
2. 発表標題 Development of FIB-fabricated scanning NV center probe for nanoscale magnetic imaging
3. 学会等名 28th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM28) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 貝沼雄太, 林 都隆, 館岡 千柳佳, 安 東秀
2. 発表標題 FIB加工を用いた走査ダイヤモンドNV中心プローブによる磁気イメージング
3. 学会等名 NANOSPEC2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林都隆、中下賢一、王 睿、安 東秀
2. 発表標題 FPGA 制御による走査ダイヤモンド NV 中心-AFM 磁気イメージング顕微鏡の開発
3. 学会等名 NANOSPEC2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Dwi Prananto, Yuta Kainuma, Kunitaka Hayashi, Norikazu Mizuochi, Ken-ichi Uchida, Toshu An
2. 発表標題 Probing thermal magnon current mediated by coherent magnon via nitrogen-vacancy centers in diamond
3. 学会等名 American Physical Society APS March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 貝沼 雄太、林 都隆、館岡 千椰佳、安 東秀
2. 発表標題 レーザー・FIB加工により作成した走査NV中心プローブによる磁気イメージング
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安 東秀
2. 発表標題 ダイヤモンドNV中心によるスピン波計測
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 王 睿、貝沼 雄太、林 都隆、伊藤 真弓、安 東秀
2. 発表標題 走査ダイヤモンドNV中心プローブを用いた漏洩磁気イメージング
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 貝沼 雄太、王 睿、林 都隆、伊藤 真弓、安 東秀
2. 発表標題 ダイヤモンドNV中心を用いた磁壁検出
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 都隆、王 睿、安 東秀
2. 発表標題 FPGA制御によるダイヤモンドNV中心とAFMを複合した磁気イメージング顕微鏡の開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安 東秀
2. 発表標題 ダイヤモンドNV中心を用いた磁化ダイナミクスセンシング
3. 学会等名 ナノプローブテクノロジー第167委員会、テラヘルツ波科学技術と産業開拓第182委員会 合同研究会「ナノ領域の新しいセンシングとダイナミクス計測」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安 東秀
2. 発表標題 ダイヤモンドNV中心を用いた走査スピンイメージングプローブの開発
3. 学会等名 応用物理学会、薄膜・表面物理分科会、2018年度第1回研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安 東秀
2. 発表標題 走査ダイヤモンドNV中心プローブを用いた局所磁気イメージング
3. 学会等名 JASIS 2018、最先端科学・分析システム&ソリューション展、日本顕微鏡学会、走査プローブ顕微鏡分科会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	菊池 大介 (Kikuchi Daisuke) (60782208)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・研究員 (13302)	
連携研究者	水落 憲和 (Mizuochi Norikazu) (00323311)	京都大学・化学研究所・教授 (14301)	
連携研究者	岡本 裕巳 (Okamoto Hiromi) (20185482)	分子科学研究所・メゾスコピック計測研究センター・教授 (63903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------