

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月27日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340101

研究課題名（和文） テラヘルツ磁気共鳴力顕微鏡の開発

研究課題名（英文） Development of terahertz magnetic resonance force microscope

研究代表者

大道 英二 (OHMICHI EIJI)

神戸大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00323634

研究成果の概要（和文）：

本研究ではテラヘルツ領域におけるカンチレバーを用いた高周波電子スピン共鳴（ESR）測定的大幅な高感度化に成功した。特に、ESR 信号に伴う微小なカンチレバーの変位を検出するため、ファイバー光学系を用いた Fabry-Perot 干渉計を測定系に導入した。また、この方法を用いて異方性が小さいラジカル試料の ESR 信号検出に高周波領域で初めて成功し、スピン検出感度として 10^8 spins/G という高い感度を実現した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, significant improvement of the measurement sensitivity of high-frequency electron spin resonance (ESR) using a cantilever in the terahertz region is achieved. In particular, in order to detect small cantilever deflection due to ESR absorption, Fabry-Perot interferometer technique using a fiber-optic system is developed. We succeeded in ESR detection of magnetically isotropic radicals in the high-frequency region for the first time. A spin sensitivity of 10^8 spins/G is achieved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2012年度	2,600,000	780,000	3,380,000
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

磁気共鳴力顕微鏡（Magnetic resonance force microscopy: MRFM）は1991年に Sidles によって提唱されたプローブ顕微鏡の一種である。ナノメートルレベルにおける分子認識が可能になる測定手法として、注目を集めている。この測定法では、磁気共鳴条件を満たす微小な領域を空間的に走査することで3次元的な磁気共鳴イメージングを可能にする。

測定の際にはカンチレバー（cantilever: 片持ち梁）と呼ばれる微小な探針を用いて、磁気共鳴信号を機械的に検出する。カンチレバー先端に取り付けた磁気チップの巨大な磁場勾配により、共鳴条件を満たす試料内部の領域は非常に狭い空間に制限される。その結果、ナノメートルレベルの高い空間分解能を実現することができる。

最近の大きな成果として、Rugar らによる

単一電子スピンの検出 (Nature **430** (2004) 329) やナノメートルレベルの空間分解 ESR 測定 (J. Chem. Phys. **128** (2007) 052208) が挙げられる。こういった高感度 MRFM 装置では、測定周波数としてマイクロ波領域 (1-10 GHz) を用いている。マイクロ波領域では、RF コイルを用いてスピン系を飽和領域まで強励起することが可能になる。また、成熟したマイクロ波技術を用いることで、高感度な測定が可能になる。そのため MRFM の開発は現在、高空間分解能化と高感度化の方向に進められている。

一方、原子・分子種の識別、構造同定の観点から高スペクトル分解能は非常に重要なファクターである。しかし、現行の低周波数領域の MRFM 測定では、複数の信号種を分離して識別することは困難である。また、ヘモグロビンなどの金属タンパク質では巨大なゼロ磁場ギャップのため、低周波数領域の MRFM では ESR 信号そのものが観測できない。実際、これまで報告された MRFM 装置において、高スペクトル分解能という観点に着目している例はほとんどない。この理由の一つには、テラヘルツ領域における手軽な高強度光源がないことが挙げられる。しかし、この電磁波領域では複数の光源を用いた多周波数 ESR により分光的な測定が可能になることから、魅力的な周波数領域である。

2. 研究の目的

本研究では、カンチレバーを用いた磁気共鳴測定の高スペクトル分解能化を目指して、テラヘルツ領域における ESR スペクトロスコピーを可能にする。そのため、高周波光源としてガン発振器 (80-315 GHz)、後進行波管 (backward wave oscillator: BWO) (0.3-1.2 THz) を用いて、高分解能・多周波数 MRFM 装置の作製を目指す。通常、高周波 ESR 測定に用いられる透過型測定法と呼ばれる手法では、多周波数 ESR 測定により、スピン状態の磁場中エネルギー分散を精密に得ることが可能である。本研究ではこの透過型 ESR 測定の技術を援用し、新しいタイプの MRFM を提案する。多周波数 ESR 信号の解析から、スピン軌道相互作用や配位環境、励起準位などに関する情報をミクロスコピックな観点から明らかにできることが期待される。

本研究では、これまでに申請者自身が開発した piezo 抵抗型カンチレバーによる高周波 ESR 測定装置をベースとして開発を進める。piezo 抵抗型カンチレバーは測定が簡便であり、また、コンパクトな測定系を構築でき

る。しかし、その一方で、カンチレバーの選択肢が少なく、測定に最適なカンチレバーを使用することができない。また、これまでの測定では磁気トルクを測定しているため異方性小さい多結晶試料やラジカル試料を測定できないという欠点があった。

本研究ではこれまでの piezo 抵抗検出法に変わる新しい変位検出法を導入し、更なる高感度化を実現する。また、磁場勾配を試料空間に導入することでこれまで測定が不可能であった磁氣的に等方的な試料の高分解能 ESR 測定を可能にする。これは一般にはファラデー法と呼ばれる検出法の一つである。これらの個々の技術はテラヘルツ領域における磁気共鳴力顕微鏡 (MRFM) の実現に向け、必要不可欠な技術である。

3. 研究の方法

MRFM 装置では、試料を乗せたカンチレバー上に対し、磁気チップを走査する方法と磁気チップを乗せたカンチレバーを走査する 2 通りの方法がある。本研究では測定感度の面から有利な前者の方法を採用した。磁場勾配が試料内部に存在すると、共鳴磁場付近では試料内部のある特定の部位のみが共鳴条件を満たす。そのため、外部磁場または磁気チップの位置を変えることで試料内部の磁気スライス位置を走査することが可能になる。このようにすることで試料内部の磁気共鳴信号の空間分布を得ることができる。

ファラデー法による磁化測定では、磁場勾配の存在により試料体積が共鳴スライスに分割され、信号強度が減少する。そのため、これまでの測定よりも高い感度が要求される。また、ESR 遷移を起こすための振動磁場として RF コイルの代わりに BWO 発振器、FIR レーザーなどのテラヘルツ光源を導入する。そのため、テラヘルツ光学系を構築する必要がある。以下、それぞれの要素技術に対して、詳細を説明する。

① Fabry-Perot 干渉計による微小変位検出:

これまで申請者が測定に用いてきたカンチレバーは piezo 抵抗検出型と呼ばれるタイプであった。このカンチレバーは光学系が不要であるため測定が簡便に行える半面、バネ定数が $k=2-3$ N/m と大きいことから MRFM 測定では十分な感度を得ることができない。本研究ではバネ定数が小さい市販のカンチレバー ($k=0.2-0.05$ N/m) を新たに採用する。カンチレバーの変位を検出する

方法には何種類かの方法が知られているが、本研究では、Fabry-Perot 干渉計を用いた光学検出法を採用する。この方法は同じ光を用いた光てこ法に比べると、同程度の高い感度を実現できるうえに光学系の調整が最小限で済むことから低温、強磁場環境下での測定に適している。

Fabry-Perot 干渉計では光ファイバー端面をカンチレバーの背面直近に配置し、ファイバー端面とカンチレバー背面との間で共振器を構成する。Fabry-Perot 干渉計では共振器長を変曲点と呼ばれる位置に合わせることで変位に比例した電圧出力を得ることができる。クライオスタット内部におけるファイバーの温度変化や曲げによる影響を排除するため、本研究では低コヒーレンスの光源を用いる必要がある。また、共振器長を変曲点に合わせるためには、共振器長を連続的に調節する必要がある。通常の Fabry-Perot 干渉計ではピエゾ素子などの駆動部品を用いて位置調整を行うが、本研究では波長可変光源を用いることで実効的に共振器長を変える方法を採用する。これにより低温下での駆動部品が不要となり、コンパクトかつ信頼性の高い測定系を構築することができる。

②ファラデー法による磁化検出 ESR 測定：

これまでの測定では試料の磁気トルクを測定することで ESR 信号を検出していた。この方法は簡便である一方、磁気異方性を持った単結晶試料しか測定できないという欠点がある。測定対象をラジカルのような等方的な試料にまで拡大することはカンチレバー ESR 測定において重要な点である。そのため、本研究では試料空間に磁場勾配を発生させ、試料にはたらく磁化成分によるカンチレバーのたわみを検出することで ESR 信号を検出する。

本研究ではカンチレバー上に試料を貼り付けて測定を行うため、カンチレバー直近に配置した強磁性片を用いて磁場勾配を発生させる方法を採用した。磁場勾配により試料内部には磁場分布が生じ、共鳴スライスと呼ばれる共鳴位置が試料内部を磁場掃引とともに移動する。そのため、ESR スペクトルは試料の分布に応じた形状を示す。

③テラヘルツ光源を用いたカンチレバー ESR 測定：

高磁場、極低温下でテラヘルツ領域における ESR 測定を可能にするため、新たな測定プローブを開発する必要がある。テラヘルツ光はオーバーサイズのライトパイプ

により試料空間まで導入する。試料空間に電磁波を効率的に照射するため、ホーンを用いて電磁波を集光する。クライオスタット上部に配置した光ファイバー光学系から光ファイバーをクライオスタット内部に導入し、磁場中の Fabry-Perot 干渉計まで接続する。

測定系の構築が完了した後、実際にテスト試料を用いて測定系の動作確認を行う。測定系の確認にはこれまで測定に用いてきた Co Tutton 塩を用いる。現状のピエゾ抵抗型カンチレバーに比べバネ定数が 2 桁小さいカンチレバーを用いることで、大幅な検出感度の改良が実現できる。また、磁気異方性が小さい DPPH 粉末を用いてテラヘルツ光領域における ESR 信号の検出を目指す。DPPH は ESR 測定の標準試料であり、 $g=2.0036$ に鋭い吸収線をもつことが知られている。測定系の最適化を行うために異なるバネ定数を持った複数のカンチレバーについて測定を行い、感度評価を行う。

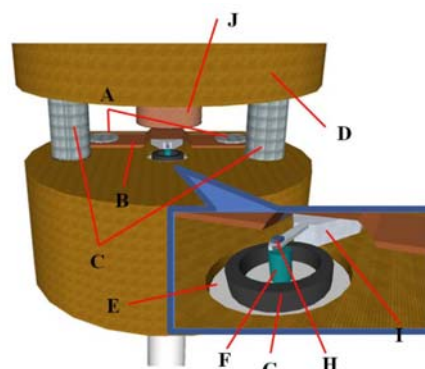


図 1：Fabry-Perot 干渉計を用いた高周波 ESR 測定装置

4. 研究成果

カンチレバーの変位を高感度検出するため光ファイバー光学系を用いた微小変位技術の構築を行った。「研究の方法」でも述べたように、カンチレバーと光ファイバーを組み合わせることで Fabry-Perot 干渉計を構成し、その干渉強度の変化としてカンチレバーの変位を 10 pm のオーダーで検出することに成功した。図 1 には実際に作製した高周波 ESR 測定装置の概略を示す。

本研究では高感度検出を可能にするため 1.5 μm 帯波長可変レーザーを導入した。実際にカンチレバーと光ファイバー端面を対向させて Fabry-Perot 干渉計を構成し、波長掃引することで干渉強度の変化を観測することに成功した。ノイズを低減するため Bend-insensitive ファイバーと呼ばれる曲げに対して耐性の高いファイバーを用いて構成した。また、レーザーへの戻り光の低減

ならびに不要干渉の低減のため APC コネクタを全ての接続部分に採用した。スペクトラムアナライザーを用いてこの測定系の雑音を評価したところ、リアルタイムで ± 10 pm 程度の検出感度を実現した。また、カンチレバーの熱雑音スペクトラムの観測に成功した。これによりカンチレバーのバネ定数の評価を行うことが可能になった。

実際にこのファイバー光学系を用いて電子スピン共鳴測定を行った。 $1 \cdot g$ 程度の微小な DPPH ラジカルをカンチレバー上に固定し、カンチレバーの背面には光ファイバーの端面を配置した。カンチレバー全体は電磁波導入用のホーン直下に配置した。試料空間に磁場勾配を導入するため、円筒形フェライトビーズを光ファイバーと同軸上に配置した。これにより光ファイバーと磁気チップの物理的干渉を避けることができた。解析的な式を用いて磁場勾配を評価すると、試料位置における磁場勾配の値はおよそ 50-100 T/m 程度と見積もられた。

実際に電磁波を照射しながら、磁場掃引を行うと試料の磁化によりカンチレバーがたわみ Fabry-Perot 共振器の特性が悪化することが判明した。そのため、あらかじめ測定に適したカンチレバーを選択し、また、試料重量を適切に調節することでこの問題を回避した。ESR 測定では電磁波出力を強度変調し、Fabry-Perot 干渉計の干渉強度の同期成分をロックインアンプで検出することで行った。変調周波数を固有振動数付近に設定することでカンチレバーの機械的共振を用いた信号増幅を行った。

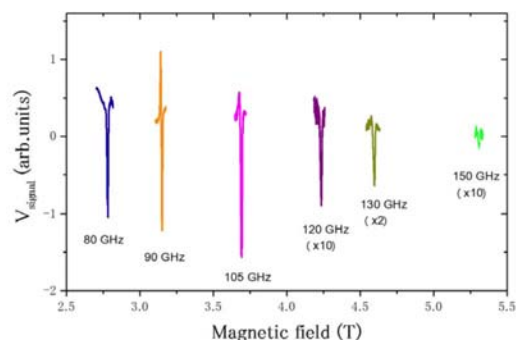


図 2 : DPPH ラジカルの高周波領域における ESR 測定の結果

測定の結果 80-150 GHz の周波数領域において ESR に起因する信号を検出することに成功した (図 2)。共鳴磁場は電磁波の周波数に対し比例関係を示すことから、得られた信号は DPPH ラジカル起因の常磁性共鳴であることがわかった。共鳴磁場の値は強磁性体からの磁場の寄与があるため予想された位置から少しずれた位置に観測される。このずれの大きさを解析すると、試料位置に発生している勾配磁場の大きさはおよそ 0.05 T 程度であることが分かった。この値は数値的に

見積もられた勾配磁場の値とほぼ一致することが分かった。

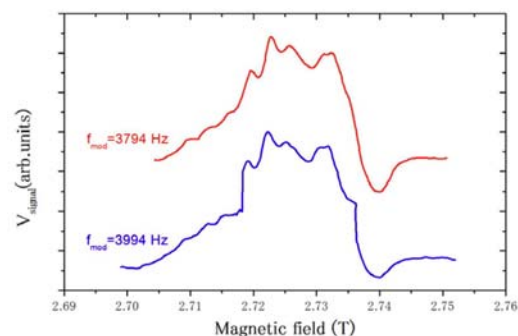


図 3 : 典型的な DPPH ラジカル ESR 吸収波形。電磁波強度の変調周波数を変えても吸収波形は変化しない。

本研究で観測された典型的な ESR 吸収波形を図 3 に示す。線幅はおよそ 200 G 程度であり、また、複数の構造を持った ESR 吸収波形が観測された。この振る舞いは通常の高周波 ESR 波形とは異なるものであるが、これは試料中の磁場勾配を反映したものであることが解析から分かった。つまり、磁場勾配により現れる数十 nm の共鳴スライスが磁場掃引とともに試料内部を移動していくことで吸収波形が決まる。測定に用いた試料形状は厚みが数十 μm の不定形であり、その形状を反映した吸収波形が観測されたものとして理解できる。

また、信号雑音比をもとにスピン検出感度を見積もると 80 GHz の測定周波数において 10^8 spins/G という値が得られた。この値は、これまでの piezoelectric cantilever の感度である 10^9 spins/G を上回る結果であり、作製した測定系が高い検出感度を有していることを示している。測定周波数が高くなるほど検出感度が低下したが、この原因は主として光源の出力低下によるものである。より高周波数域では光源としてより高い出力が得られる BWO 発振器を用いることが望ましい。BWO 発振器は準可変的に周波数を変えることが可能であるため、テラヘルツ領域における ESR スペクトロスコピーを行う上でも今後、興味深い。

また、以前から問題となっていた変調周波数をカンチレバーの固有振動数に設定すると生じるスプリング共振を抑制する手法を新たに開発した。具体的には電磁波強度の強度変調と外部磁場の変調を組み合わせた 2 重変調法という手法を導入した。この方法では磁場と光源の強度を別々の周波数で変調し、その周波数の和がカンチレバーの固有振動数に一致するように設定する。このようにすることで磁化の変調成分のみがカンチレバーの共振に寄与することになる。この方法により、従来と同程度のスピン感度を持ちつつ大幅にスプリング共振の抑制を行うことに

成功した。変調磁場は内径 5 mm 程度、巻き数 10 回程度の小さいコイルをカンチレバー直上に配置し、発生させた。変調磁場の大きさは数 G 程度であり、数 kHz の変調まで可能である。実際に強度変調と 2 重変調の測定を行い、スプリング振動の除去を確認することができた。この手法は更なる高感度を実現する上で重要な技術である。

以上の結果から、本研究では異方性の小さい微小な試料の高周波 ESR 測定が可能になった。このことによりカンチレバーを用いた ESR 測定の測定対象が格段に広がった。今後はラジカルや多結晶試料などを応用が期待される。また、磁場勾配の下で磁場掃引することで試料の形状を反映した信号を得ることができた。今後はピエゾ駆動ステージと組み合わせることでより詳細な磁気共鳴イメージングを可能にすることが望まれる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① E. Ohmichi, S. Hirano, and H. Ohta, Design of *in situ* sample rotation mechanism for angle-dependent study of cantilever-detected high-frequency ESR, *Journal of Magnetic Resonance* **227** (2013) 9-13. (査読有)

② Y. Tokuda, S. Hirano, E. Ohmichi, and H. Ohta, Cantilever-detected high-frequency ESR measurement using a backward travelling wave oscillator, *J. Phys. Conf. Ser.* **400** (2012) 032103/1-4. (査読有)

③ E. Ohmichi, S. Hirano, N. Mizuno, and H. Ohta, Toward terahertz ESR spectroscopy using a microcantilever, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9** (2011) 188-190. (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

① 徳田祐樹、大道英二、太田仁、ファラデー法を用いた磁化検出による高周波カンチレバー ESR 測定法の開発、日本物理学会、2013. 3. 26、広島大学

② 小西鷹介、大道英二、太田仁、自作両面マスクライナを用いた高感度 MEMS カンチレバーの作製、日本物理学会、2013. 3. 26、広島大学

③ E. Ohmichi 他, Microfabrication of a MEMS cantilever for mechanically detected high-frequency ESR measurement, 2012. 7. 10, Bexco, Busan, Korea

④ Y. Tokuda 他, Development of high-sensitivity cantilever-detected ESR measurement using a fiber-optic interferometer, 2012. 7. 10, Bexco, Busan, Korea

⑤ 大道英二 他, 周波数変調方式によるカンチレバー ESR 測定, 日本物理学会, 2012. 3. 25, 関西学院大学

⑥ E. Ohmichi 他, Cantilever ESR spectroscopy and its application to biological systems, International Workshop "Advanced ESR Studies for New Frontiers in Bio functional Spin Science and Technology, 2011. 11. 13, Kobe University

[図書] (計 0 件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大道 英二 (OHMACHI EIJI)
神戸大学大学院理学研究科・准教授
研究者番号：00322634

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3) 連携研究者

太田 仁 (OHTA HITOSHI)
神戸大学自然科学系先端融合研究環
分子フォトサイエンス研究センター・教授
研究者番号：70194173