

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610077

研究課題名(和文) ナノダイヤモンド配列センサを用いた高感度光熱顕微分光リアルタイムイメージング

研究課題名(英文) Nanodiamond Array Sensors for sensitive photo-thermal imaging in real time

研究代表者

藤原 正澄 (Fujiwara, Masazumi)

関西学院大学・理工学部・助教

研究者番号：30540190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、微小空間における熱分布をリアルタイムで可視化する光熱顕微イメージング法の実現を目指すものである。ダイヤモンド窒素欠陥中心が示す電子スピン信号変化からナノ環境の温度計測が可能である。本研究ではNV中心を用いて高感度に温度計測(すなわちスピン計測)を行う技術を開発した。開発したパルススピン計測技術を用いて、ダイヤモンドナノ粒子に含まれるNV中心の電子スピン特性を評価し、表面処理によってその向上を目指した研究を行った。また、ナノ結晶をガラス基板上に高密度配列する事に挑戦し、数10マイクロメートルスケールでの配列パターンを実現した。

研究成果の概要(英文)：This research project is aimed for developing photo-thermal microscopy method toward real time detection. The proposed method uses diamond nitrogen vacancy (NV) centers as nanoscale thermometers. NV centers have electron spins and can sense the local temperature at nanoscale. We have developed an optically detected electron spin measurement system and measured NV's spin property in a pulsed electron spin resonance method. With this system, we have analyzed the spin properties of nanodiamond NV centers and the effect of surface termination. The photo-thermal image sensors need high-density nanodiamond arrays. We realized first prototype of such arrays (tens of micrometers in size) by a precise ink-jet technique.

研究分野：ナノフォトニクス

キーワード：ダイヤモンド NV中心 光熱顕微分光 電子スピン計測

1. 研究開始当初の背景

微小空間領域での熱分布を可視化する技術は極めて重要である。集積回路における発熱という典型的な例から、プラズモン構造における熱散逸やナノ触媒表面の化学反応場など、熱は全てのエネルギーの終着点として、どのような状況でも可視化する事が可能であり、広範な応用が考えられる。しかし、このような微小空間で実際に発生する熱量(温度変化)は僅かであり、特に室温・大気下で高感度に検出する事は極めて困難であった。本研究はこのマイクロな領域の熱の可視化を目的として、最近報告されたダイヤモンド窒素欠陥(NV)中心によるナノスケール温度計測手法を、熱の可視化手法へと展開する事を目指す。

ダイヤモンド窒素欠陥(NV)中心には孤立電子が存在し電子スピン共鳴(ESR)を示す。そしてこの電子スピン共鳴周波数は温度に依存してシフトする。2013年の報告[Kucsko et al. Nature **500**, 54 (2013).]によれば、NV中心を含むナノダイヤモンドを細胞中に導入する事で、細胞中の1点での温度を200 mK程度の精度で実際に計測する事に成功した。この温度計測手法ではナノ粒子の存在する一点しか測定できないが、ナノ粒子を高密度に配列して面での熱分布測定ができれば、超高感度な光熱顕微イメージングに展開できる。この温度計測手法では、NV中心の電子スピン共鳴周波数シフトを検出するため、周波数シフトの高感度検出技術が必要である。また、高密度でナノダイヤモンドを配列する技術も求められる。

2. 研究の目的

本研究ではNV中心による温度計測に必要なパルス ESR 技術を構築すると共に、それを熱イメージングへ展開するためのナノダイヤモンド試料の開発とナノダイヤモンド高密度集積化技術についての研究を行う。

3. 研究の方法

本研究では、次の3つの項目に関して研究を行う。

(1) 温度計測技術の基本となる NV 中心のパルス ESR 計測システムの開発:

温度計測には NV 中心の ESR を高感度に計測する技術が必要である。NV 中心の場合、電子スピンは光によって初期化($m_s = 0$ 状態に初期化)と読み出し検出を行うために、光パルスとマイクロ波パルスを高速に制御する必要がある。このようなマイクロ波励起系を蛍光顕微鏡内に組み込み、各種パルス ESR 測定が可能となるように装置の開発を行った。

(2) 温度計測感度を決定する電子スピントヒーレンス時間向上に関する研究:

ナノダイヤモンドの NV 中心はスピン特性がバルク結晶に比べて劣ると言われている。

しかしながら、スピントヒーレンス時間の全ての緩和時間特性(T_1 , T_2 , T_2^*)を総合的に調査した研究ははまだ報告されていない。温度計測には周波数シフトの検出以外にも T_1 や T_2 のデコヒーレンスを利用する方法など、様々な測定法が考えられるため、試料が有するこれら全ての特性を明らかにする必要がある。また、表面処理によってスピントヒーレンス時間が変わる事も知られているため、適切な表面処理も模索する。

(3) ナノダイヤモンド高密度配列技術:

光熱顕微イメージングにはナノダイヤモンドの高密度配列技術が必要である。最終的には光の回折限界である数 100 nm の間隔で配列する事が目標であるが、その最初のステップとして本研究ではインクジェットプリンティング技術を用いたナノ粒子のマイクロスケールパターンニング化に挑戦した。

4. 研究成果

(1) NV 中心電子スピン計測システムの構築

NV 中心を用いた温度計測は、NV 中心の電子スピンを計測する事そのものであり、光検出磁気共鳴測定システムの構築が必要である。これまでに、マイクロ波周波数を掃引する CW-ESR という手法は実現していたが、パルス ESR による計測手法が高精度測定には必須である。そのために、特にマイクロ波制御系を改造した。

具体的にはビットパターンジェネレータにより光パルスとマイクロ波パルスのタイミングをナノ秒の精度で制御できるシステムを構築した。図1に構築した電子スピン計測システムの概念図と装置図を示した。

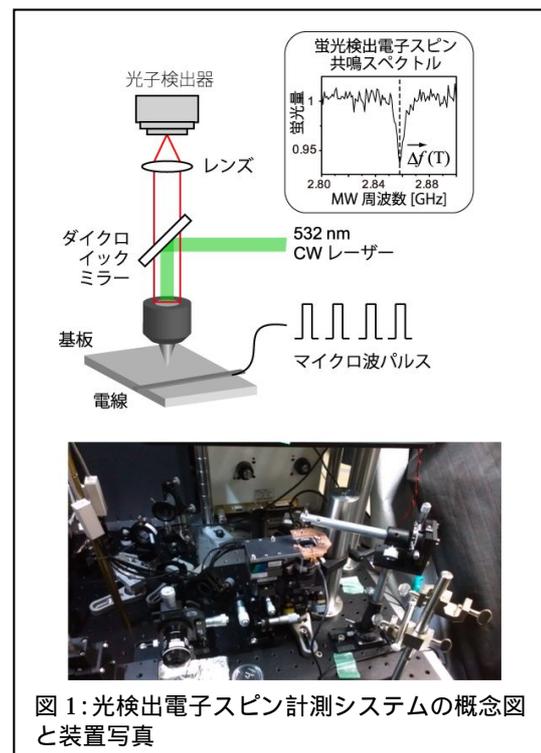


図1: 光検出電子スピン計測システムの概念図と装置写真

レーザーパルスによって電子スピンの状態初期化と読み出しを行う。マイクロ波パルスで電子スピン操作を行う。このパルス ESR の原理で電子スピン共鳴周波数が読み出せる。ここに温度変化が加わると格子歪みが加わって、共鳴周波数が変化する。この変化量を読み取れば温度計測となる。

図2には、平均粒径 25nm のダイヤモンドナノ粒子中の単一 NV 中心が示す電子スピン信号を示した。(a)が $m_s = \pm 1$ と $m_s = 0$ の状態をコヒーレントに往復するラビ振動である。(b)はスピンエコー信号、(c)は縦緩和時間信号である。このように、本研究各計画で最も重要な開発項目であるパルス ESR 技術を実現した。

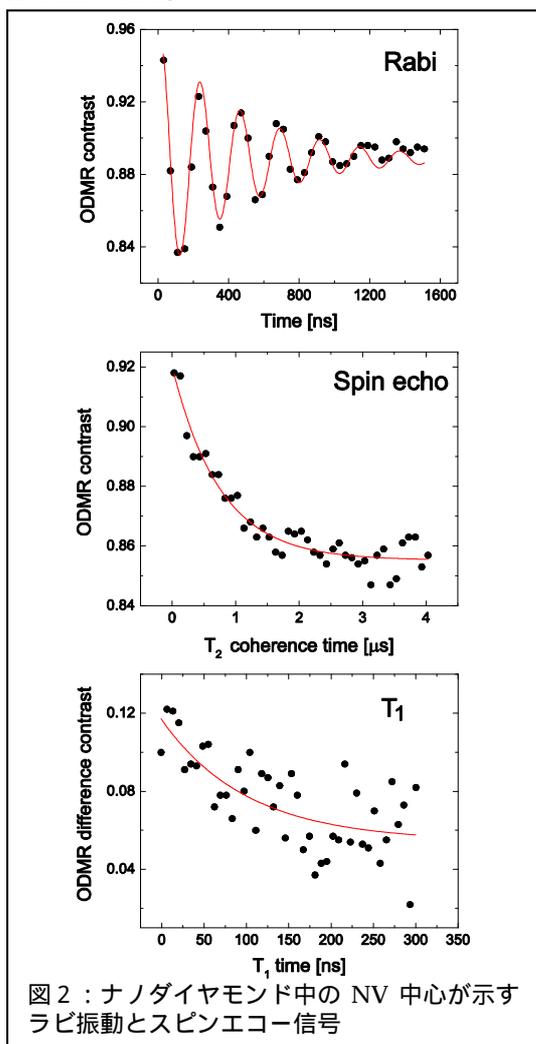


図2：ナノダイヤモンド中の NV 中心が示すラビ振動とスピンエコー信号

(2) 温度計測感度を決定する電子スピンコヒーレンス時間向上に関する研究

NV 中心の電子スピン位相緩和時間は温度計測感度を決定づける極めて重要なパラメータである。位相が保たれている間に温度情報をセンシングするために、位相緩和時間は長い方が望ましい。しかしながら、ダイヤモンドナノ粒子中の NV 中心は位相緩和時間が 1 μ s 程度と短い事が知られている。しかしながら、ナノ粒子毎でどれだけ緩和時間にバラツキがあり、緩和時間の長い場合はどれだけのものが得られるのか？という統計情報が

詳しく報告されていなかった。そのため、光熱顕微分光で利用予定のダイヤモンドナノ粒子の緩和時間に関する統計計測を行った。

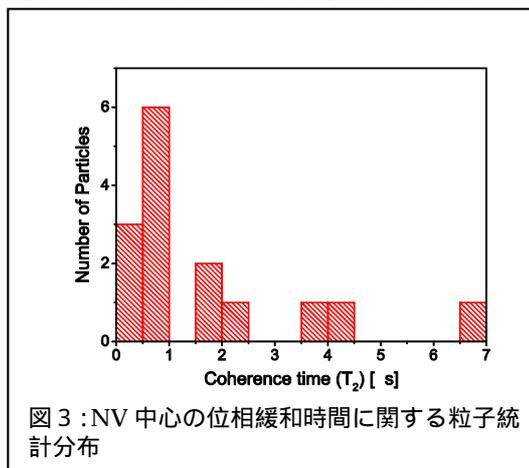


図3：NV 中心の位相緩和時間に関する粒子統計分布

表面状態の影響で位相緩和時間がどのように変化するかを調べた。特にダイヤモンドナノ粒子表面に付着しているグラファイト層を除去し、酸素終端する事で NV 中心の特性が向上するかを調べた。

具体的には、発煙硝酸・濃硫酸・過塩素酸を 1:1:1 に混合してダイヤモンドナノ粒子を加え、90 で3日間酸化させた。その結果、表面のグラファイト層が除去され、ダイヤモンドナノ粒子懸濁液の色から黒みが完全になくなった(図3)。

このナノ粒子を再び水に分散させて、ガラス基板にスピンコートした。H27 年度終了時点で統計をとるにまでは至っていないが、複数の NV 中心を見る限り、 T_2 位相緩和時間の向上が見られる。また、二次光子相関測定におけるアンチバンチングディップに関して、表面処理サンプルの方が、より深いコントラストが観察された。

(3) ナノダイヤモンド高密度配列技術

ナノダイヤモンドの高密度配列は、将来的には 100 nm 間隔のレベルで実現される必要があるが、最初の試みとしては技術的にハードルが高い。そこで本研究では、マイクロメートルスケールでのナノダイヤモンド配列を目指した。

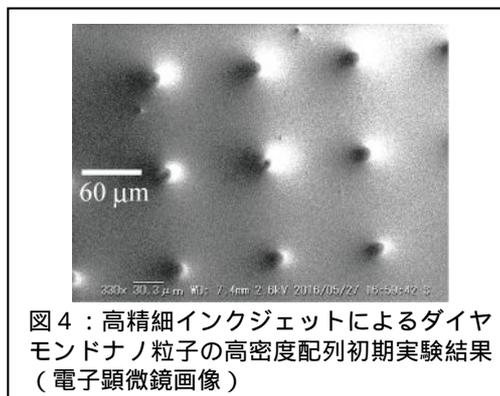


図4：高精細インクジェットによるダイヤモンドナノ粒子の高密度配列初期実験結果(電子顕微鏡画像)

具体的には高精細インクジェット法を用

いて、基板表面にパターニングした。図4はパターニングの電子顕微鏡画像である。ダイヤモンドナノ粒子の明らかなパターニングが実現されている事が分かる。技術的には、数マイクロメートルレベルの空間分解能でナノ粒子を配置可能であり、将来の高密度化技術として有望である事を見出した。

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5件)

1. Thomas Dehoux, Kenichi Ishikawa, Paul H Otsuka, Motonobu Tomoda, Osamu Matsuda, Masazumi Fujiwara, Shigeki Takeuchi, Istvan A Veres, Vitalyi E. Gusev and Oliver B. Wright, "Optical tracking of picosecond coherent phonon pulse focusing inside a sub-micron object", *Light: Science & Applications (Nature)* **5**, e16082 (2016). 査読あり
2. Kazuhiko Kamitani, Takuya Muranaka, Hideaki Takashima, Masazumi Fujiwara, Utako Tanaka, Shigeki Takeuchi, and Shinji Urabe, "Measuring the charge density of a tapered optical fiber using trapped microparticles", *Opt. Express* **24**, 4672-4679 (2016). 査読あり
3. Masazumi Fujiwara, Hong-Quan Zhao, Tetsuya Noda, Kazuhiro Ikeda, Hitoshi Sumiya, and Shigeki Takeuchi, "Ultrathin fiber-taper coupling with nitrogen vacancy centers in nanodiamonds at cryogenic temperatures", *Opt. Lett.* **40**, 5702-5705 (2015). 査読あり
4. Andreas. W. Schell, Hideaki Takashima, Shunya Kamioka, Yasuko Oe, Masazumi Fujiwara, Oliver Benson, and Shigeki Takeuchi, "Highly Efficient Coupling of Nanolight Emitters to a Ultra-Wide Tunable Nano Fibre Cavity", *Sci. Reports* **5**, 9619 (2015). 査読あり
5. Mohamed Almokhtar, Masazumi Fujiwara, Hideaki Takashima, and Shigeki Takeuchi, "Numerical simulations of nanodiamond nitrogen-vacancy centers coupled with tapered optical fibers as hybrid quantum nanophotonic devices", *Opt. Express* **22**, 20045-20059 (2014). 査読あり

〔学会発表〕(計5件)

1. Masazumi Fujiwara, Hong-Quan Zhao, Tetsuya Noda, Kazuhiro Ikeda, Hitoshi Sumiya, and Shigeki Takeuchi, "Ultrathin fiber-taper coupling with nitrogen vacancy centers in nanodiamonds at cryogenic temperatures", No. 9762-32, Photonics West 2016 (San Francisco, Feb. 13-18, 2016). 査読あり
2. M. Fujiwara, M. Almokhtar, H. Takashima and S. Takeuchi, "Nanodiamond nitrogen vacancy centers coupled with tapered optical fibers as hybrid quantum nanophotonic devices", 78th Annual Meeting of the DPG and DPG Spring Meeting (Berlin, Germany, Mar. 17-21, 2014). 査読あり

〔図書〕(計1件)

- 藤原正澄, Readout (HORIBA Technical Reports) 2015年増刊号:「ナノ光ファイバを用いた蛍光性ナノ粒子の一粒子計測」, pp. 29-33, 堀場製作所, 2015年10月 査読無し

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

〔その他〕

報道関連

- 藤原正澄, 2015堀場雅夫賞(2015.10)

ホームページ

www.masazumifujiwara.net

6. 研究組織

研究代表者

藤原 正澄 (MASAZUMI FUJIWARA)

関西学院大学 理工学部 助教

研究者番号: 30540190