

平成30年6月28日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26706007

研究課題名(和文)室温大気中で動作する走査型ダイヤモンドナノ磁気顕微鏡の開発

研究課題名(英文)Diamond scanning probe microscope for magnetic imaging at room temperature

研究代表者

藤原 正澄 (Fujiwara, Masazumi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：30540190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ダイヤモンド窒素欠陥中心の蛍光強度が周辺の磁場で変化する事を利用して、微小領域における微弱磁気を室温・大気中でも高感度に計測する走査型磁気センシング顕微鏡の開発を行った。主要な成果として、(1)代表者の独自技術であるナノ光ファイバをベースとしたダイヤモンド磁気センサを開発した。(2)ダイヤモンドナノ粒子のセンサ性能向上メカニズムを表面終端の観点から定量的に解明した。(3)実応用として、細胞内の計測や単一ナノ粒子の回転挙動検出に成功した。これらの成果により、磁気量子センシング、および、磁気走査プローブ顕微鏡の基盤技術が確立すると共に、新たなセンシング応用が実現された。

研究成果の概要(英文)：This project is aimed for developing scanning magnetic nano-sensors and exploring their applications of the quantum sensing. The project has realized the following three main points. We have (1) designed and fabricated optical nanofiber-based diamond magnetic sensors, (2) have analyzed and modified the spin properties of diamond nitrogen vacancy centers in nanodiamonds, and (3) have demonstrated the use of the quantum sensors in cells and the detection of single nanoparticle rotational Brownian motion by the quantum sensing. These results will provide the fundamental basis for diamond quantum sensing in biology.

研究分野：ナノフォトニクス

キーワード：ナノ光ファイバ 量子センサ ダイヤモンドナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

ナノ領域において単一の電子スピンの持つ程度の微弱磁場を検出できれば、細胞中の局所的な領域で、pH や生体酸化還元 (レドックス) 反応中のラジカル活性、金属錯体を含む蛋白質活性などの重要情報が得られると期待される。SQUID・ホール素子などの代表的な高感度磁気計測手法では空間分解能は最小で数 10 μm であり、磁気力顕微鏡では空気や熱による振動のゆえに極低温・高真空中でしか、このような分解能と感度を実現できなかった。

これに対し、2008 年にダイヤモンド窒素欠陥 (NV) 中心を用いたナノ磁気計測手法が実証された (Maze ら、Nature **455**, 644 (2008).)。この手法では、NV 中心からの蛍光量の変化がマイクロ波共鳴 (電子スピン共鳴) によって変化する事を利用する。スピン共鳴周波数は外部磁場によって変化するため、スピン共鳴周波数から NV 中心周辺のローカルな磁気情報が得られる。計測感度は蛍光の検出効率とスピン共鳴線幅 (もしくは位相緩和時間 T_2) に、空間分解能は NV 中心と測定対象の距離によってそれぞれ決定されるため、これらのパラメータを向上させることが必要である。

しかしながら、生体中の局所的な電子スピン現象を観測するには、大幅な性能の向上が必要であった。特に蛍光検出効率は全発光量の 0.1% 弱と低かった。また特にナノダイヤモンド結晶において T_2 の長さが限られていた。これらを解決し、かつ、走査型磁気プローブセンサとして実装可能な基盤技術が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、代表者がこれまで開発してきたナノ光ファイバという超高効率蛍光検出デバイスに長い T_2 時間を有する NV 中心含有蛍光ナノダイヤモンド (NV ナノダイヤモンド) を結合させる事、高感度・高空間分解能な磁気計測技術を実現する事を目的とした。また、実際の生体試料計測までを視野に入れた本計測技術の開発も目的とした。

3. 研究の方法

本研究では大きく分けて、次の 3 項目に関する研究を実施した。

(1) ナノ光デバイスプローブの設計と作製・動作評価

代表者が開発したナノ光ファイバを用いて NV ナノダイヤモンドとの高効率結合、また、磁気計測プローブとしての開発を行った。特に市販のナノダイヤモンドだけでなく、気相化学成長によりトップダウンで作製したナノロッド型ナノ粒子など、ナノ粒子形状と結合効率の関係についても実験・理論両面から研究を行った。

(2) ナノダイヤモンド結晶の表面制御

長い T_2 時間を有する NV ナノダイヤモンドを開発するために、表面効果の制御を行った。バルク結晶の表面を酸素終端する事で NV 中心の T_2 時間が劇的に増加する事が確認されているため、ナノ結晶表面を複数の手法で酸化させ、その効果を多数の粒子を観察する事で統計的に定量化した。また、各種表面化学分析手法を用いてナノ結晶の表面状態を特定し、 T_2 時間と表面状態の関係を定量的に議論した。

(3) 磁気計測の応用利用

NV 中心を用いた磁気計測法の応用利用開拓を行うために、細胞内に NV ナノダイヤモンドを導入して光検出スピン共鳴 (ODMR) 信号を得た。また、この手法によって高速にランダムで NV ナノダイヤモンドが回転ブラウン運動する様子を ODMR 信号の線幅拡がりを通して観測する事に成功した。

4. 研究成果

(1) ナノ光デバイスプローブの設計と作製・動作評価

NV ナノダイヤモンドは直径が 20~100 nm 程度の大きさがあり、単一のダイポールモーメントと見なすことが適当ではない。そのため、ナノダイヤモンドの形状やサイズ、また、ナノダイヤモンド内の NV 中心の位置とナノ光ファイバとの蛍光結合効率を詳細に数値解析した。手法としては FDTD (有限差分時間領域) 法を用いた。その結果、ファイバ中心に NV を配置した場合 53.4%、また、粒径 100 nm の NV ナノダイヤモンドをファイバ表面に配置した場合でも 22% の結合効率が達成できるという計算結果を得た (図 1)。

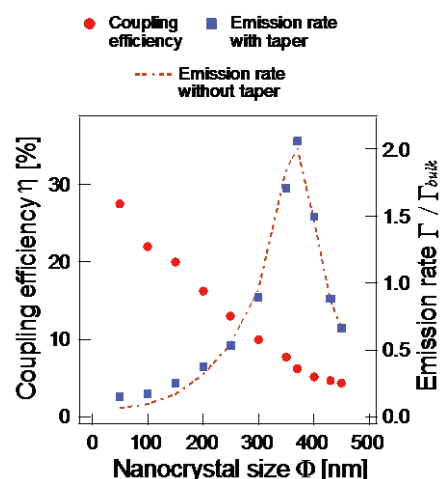


図 1 : ナノ光ファイバと NV 中心の結合効率の結晶サイズ依存性 (藤原ら、OPEX **22**, 20045 (2014).)

実験的には、カバーガラス上で一度光学特性やスピン特性を評価した NV ナノダイヤモンドを、ナノマニピュレータを用いてピック

アップし、ファイバ上に配置する技術を実現した。さらに、この単一 NV 中心からの ODMR 信号をナノ光ファイバから検出する事にも成功した。実際に外部磁場の検出に成功し、光ファイバ結合磁気センサプローブとしての動作を確認した (図 2)。

ナノ光ファイバと NV ナノダイヤモンドとの結合は、2012 年に代表者らによって成功していたが (Schroeder ら, *Opt. Exp.* **20**, 10490 (2012).)、所望の NV ナノダイヤモンドをオンデマンドにファイバ上に配置する事やナノダイヤモンドの数を制御する事ができておらず、デバイス動作の効率を低下させていた。今回のピック&プレース法の実現により、それらの性能悪化の原因を伴わないデバイスのアSEMBリー法を確立した。

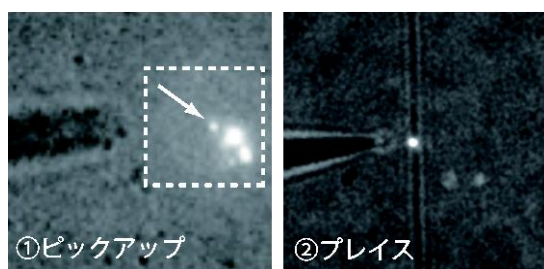


図 2 : マニピュレータを用いた単一蛍光ナノダイヤモンドのナノ光デバイスへの結合 (藤原ら, *Nanotechnology* **27**, 455202 (2016).)

NV ナノダイヤモンドとナノ光ファイバの結合に関しては、極低温での結合も実現し、極低温での磁気計測の可能性も示した (藤原ら, *Opt. Lett.* **40**, 5702 (2015).)。さらに、化学気相成長からトップダウンで作製したナノロッド型ナノ粒子をナノ光ファイバに結合させる事に成功し、その極低温冷却にも成功した (図 3)。これにより、走査プローブとして走査する際、より精密なプローブ構造を集積化する事に道筋を付けた。

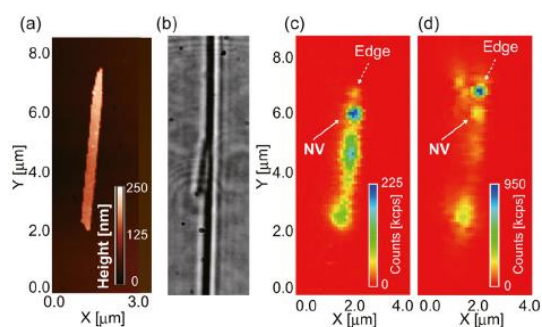


図 3 : ダイヤモンドナノロッド結晶とナノ光ファイバの結合。(a) AFM 画像、(b) 光学顕微鏡画像、(c) 共焦点蛍光顕微鏡画像、(d) ナノ光ファイバ検出による共焦点蛍光画像。(藤原ら, *ACS Omega* **2**, 7194 (2017).)

(2) ナノ粒子の開発

長い T_2 時間を有する NV ナノダイヤモンドを開発する上で、表面効果の制御は極めて

重要である。バルク結晶の表面近傍に存在する NV 中心においては、結晶表面を酸素終端する事で T_2 時間の劇的な増加が確認されているが、ナノ結晶は表面の不均一性が大きく、酸化処理の直接的な影響を定量的に評価されてはなかった。

本研究では定量評価のために、空气中高温酸化法や強酸処理による酸化法を適用した場合に、 T_2 時間がどのように変化するかを各サンプルの多数のナノ粒子を測定する事で、統計的手法によって酸化の効果を定量的に評価した。その結果、 550°C の空气中で 1, 2 時間酸化処理した場合、時間と共に T_2 時間が増加する事を統計的に評価する事に成功した。これに加えてラマン散乱・XPS・FTIR などの表面評価法を行う事で、ナノ結晶中の NV 中心が示す T_2 時間の背景物理を解明する事に成功した。

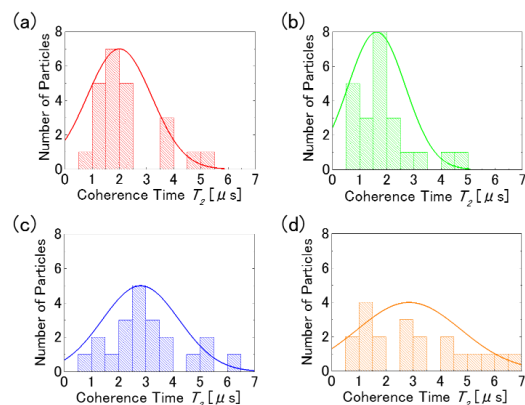


図 4 : NV ナノダイヤモンドが示す T_2 時間のヒストグラム。(a) 市販材料、(b) 強酸処理 6 時間、(c) 空気酸化 1 時間、(d) 空気酸化 2 時間。(藤原ら, 論文執筆中)

また、生体環境では T_2 への様々なデコヒーレンス要因が存在すると考えられるため、考え得る可能な限りの要因に対して T_2 の安定性を定量的に評価する事が重要である。生化学においてもっとも重要なパラメータの一つが pH である。pH によって直接的に電子スピン特性が変化する事はないと考えられるが、実際に実験的に評価される事はなく、今後の生体応用において対 pH 安定性を評価する事が重要であった。

これを解決するためにカバーガラス上に配置したダイヤモンドナノ結晶の上に還流チャンバーを作製し、pH を 4~11 までの間で連続的に変化させながら T_2 時間を評価した (図 5)。この結果、現在の ODMR 測定で実現されている精度の範囲内 (300 kHz) で pH による影響はないことを確認した。

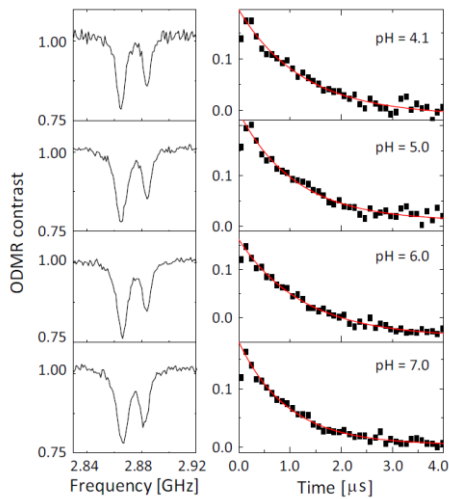


図5: T_2 時間の pH 依存性
(藤原ら、arXiv:1802.07431)

(3) 細胞導入と回転ブラウン運動計測

実際の生体応用を推し進めるために、NV ナノダイヤモンドを細胞内に導入し、光検出電子スピン共鳴信号の検出に成功した。特に、マウス脂肪由来幹細胞に蛍光ナノダイヤモンドを導入する事に成功した。蛍光ナノダイヤモンド懸濁液を培養液に導入すると、エンドサイトーシスによって自然に細胞内導入が進む事が明らかとなった、NV ナノダイヤモンドでラベリングした細胞の ODMR 検出に成功した。

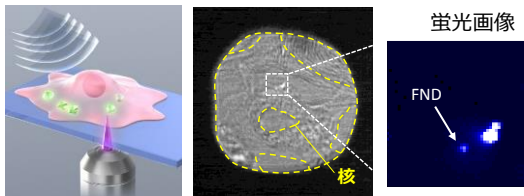


図6: 細胞内の蛍光ナノダイヤモンド観察
(藤原ら、論文執筆中)

また、新規センシング技術として、ナノダイヤモンド中の NV 中心による単一ナノ粒子回転ブラウン運動検出を実証することに成功した。液体中では NV ナノダイヤモンドが回転ブラウン運動によってあらゆる方向をランダムに運動している。この際、マイクロ波磁場成分は時間的に常に同じ方向を向くため、NV 中心の磁気モーメントにとっては磁場のふらつきとして感じられる。この高速な磁場ふらつきは線幅の増加として、ODMR スペクトル形状にあらわれる。逆に線幅の増加を計測する事で、単一ナノ粒子の回転ブラウン運動を計測する事が可能である。今回、基板上に固着したナノ粒子が剥離する時に、回転ブラウン運動の揺動レート分だけ ODMR 信号の線幅が増加する事を観測した。

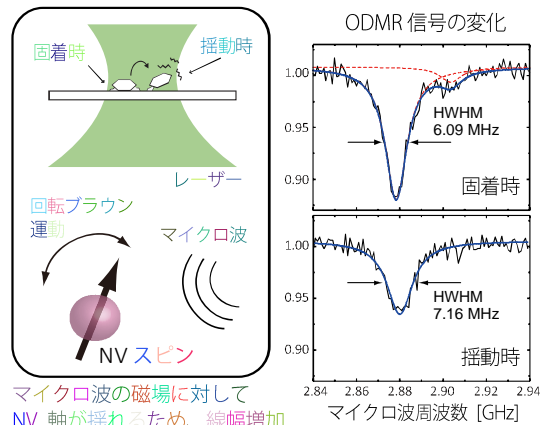


図7: NV ナノダイヤモンドの回転ブラウン運動
(藤原ら、arXiv:1803.06179)

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12件) 全て査読あり

- (1) Masazumi Fujiwara, Yutaka Shikano, Ryuta Tsukahara, Shinichi Shikata, and Hideki Hashimoto, “Observation of rotational Brownian motion of single diamond nanoparticles”, [arXiv:1803.06179](#), submitted.
- (2) Masazumi Fujiwara, Ryuta Tsukahara, Yoshihiko Sera, Hiroshi Yukawa, Yoshinobu Baba, Shinichi Shikata, and Hideki Hashimoto, “Tracking the spin properties of single nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds in aqueous buffer solutions”, [arXiv:1802.07431](#), submitted.
- (3) M. Fujiwara, O. Neitzke, T. Schröder, A. W. Schell, J. Wolters, J. Zheng, S. Mouradian, M. Almoktar, S. Takeuchi, D. Englund, O. Benson, “Fiber-coupled diamond micro-waveguides toward an efficient quantum interface for spin defect centers”, [ACS Omega](#) **2**, 7194-7202 (2017).
- (4) Masazumi Fujiwara, Kazuma Yoshida, Tetsuya Noda, Hideaki Takashima, Andreas W. Schell, Norikazu Mizuocho, and Shigeiki Takeuchi, “Manipulation of single nanodiamonds to ultrathin fiber-taper nanofibers and control of NV-spin states toward fiber-integrated λ -systems”, [Nanotechnology](#) **27**, 455202 (2016).
- (5) Hideaki Takashima, Masazumi Fujiwara, Andreas W. Schell, and Shigeiki Takeuchi, “Detailed numerical analysis of photon emission from a single light emitter coupled with a nanofiber Bragg cavity”, [Opt. Express](#) **24**, 15050-15058 (2016).
- (6) 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).

- (7) 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).
- (8) 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).
- (9) 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).
- (10) Mohamed Almkhtar[†], 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)., [†]*Equal author contribution.*

他 2 件

[学会発表] (計 2 6 件)

- (1) Masazumi Fujiwara, Ryuta Tsukahara, Yoshihiko Sera, Shinichi Shikata and Hideki Hashimoto, "Nanodiamond nitrogen vacancy centres for quantum sensing applications", 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials (Göthenburg, Sweden, Sep. 3-7 (2017)).
- (2) M. Fujiwara, O. Neitzke, T. Schroder, S. Takeuchi, D. Englund, and O. Benson, "Spin defect centers in nanostructured diamonds for applications in quantum optics and quantum sensing", Spin TECH IX International school and conference 2017 (福岡県福岡市, 2017 年 6 月 4-8 日).
- (3) Hideaki Takashima, Andreas W. Schell,

Shinjiro Fujita, Yasuko Oe, Syunya, Kamioka, Masazumi Fujiwara, Shigeki Takeuchi, "Numerical Simulation of an Ultra-Wide Tunability and Enhanced Spontaneous Emission of a Nanofiber Bragg Cavity", CLEO-PR 2015 (Conference on Lasers and Electro-Optics, Pacific Rim 2015) (BEXCO, Busan, Korea, Aug. 24-28 (2015)).

- (4) Shinjiro Fujita, Andreas W. Schell, Hideaki Takashima, Masazumi Fujiwara, Norikazu Mizuochi, and Shigeki Takeuchi, "Towards a fiber integrated magnetometer based on a single electron spin", ONNA2015 Workshop on Optical Nanofiber Applications: From Quantum to Bio Technologies (沖縄県恩納村, 2015 年 5 月 25~28 日).
- (5) H. Takashima, A. W. Schell, S. Kamioka, Y. Oe, M. Fujiwara, O. Benson and S. Takeuchi, "Ultra-wide tuning of a nanofiber Bragg grating cavity", SPIE Photonics West 2015 (San Francisco, USA, Feb. 7-12 (2015)).

他 2 1 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: 容器、及び光学顕微鏡の温度調整装置
発明者: 藤原正澄, 湯川博, 馬場嘉信
権利者: 大阪市立大学・名古屋大学
種類: 特許
番号: 2018-085225
出願年月日: 2018 年 4 月 26 日
国内外の別: 国内

名称: 拡散反射スペクトル測定装置
発明者: 宮里遼, 橋本秀樹, 藤原正澄
権利者: 花王株式会社
種類: 特許
番号: 2017-073456
出願年月日: 2017 年 4 月 3 日
国内外の別: 国内

名称: 光触媒活性の評価方法
発明者: 宮里遼, 橋本秀樹, 藤原正澄
権利者: 花王株式会社
種類: 特許
番号: 2017-073457
出願年月日: 2017 年 4 月 3 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

報道関連

- ・日本経済新聞 地方面（京滋）35面、2015年10月17日 「堀場雅夫賞4氏を表彰」
- ・日本経済新聞 地方面（京滋）35面 2015年7月29日「堀場雅夫賞に則末氏ら3氏」
- ・京都新聞 13面 2015年7月29日「堀場雅夫賞に則末氏ら3人」
- ・化学工業日報 11面 2015年7月29日「堀場雅夫賞 第12回受賞者決定」
- ・日刊工業新聞 31面 2015年7月30日「堀場雅夫賞に則末氏ら3氏」

受賞

- ・藤原正澄、2015 堀場雅夫賞（2015.10）
- ・藤原正澄、H28 年度文部科学省卓越研究員（2016.10）

ホームページ等

www.masazumifujiwara.net

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原正澄 (MASAZUMI FUJIWARA)
大阪市立大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号：30540190

(2) 研究協力者

Prof. Oliver Benson
Humboldt University of Berlin,
Institute of Physics