

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21852

研究課題名（和文）ダイヤモンド窒素-空孔中心を用いた超高感度超高压THz電子スピン共鳴装置開発

研究課題名（英文）Developments of ultra-high sensitive high-pressure THz ESR system using the diamond NV centers

研究代表者

太田 仁（Ohta, Hitoshi）

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号：70194173

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：研究開始当初からのコロナ禍で、このような萌芽研究に必須な業者や研究者との緊密かつ最新の情報交換がほぼ不可能となったりしたので、計画は大幅な遅れを見せた。しかし、2021年度は、対面の学会や他の研究室訪問が可能となり、実証実験に必要な装置の共同研究が準備でき、それに適したダイヤモンドアンビル圧力セルも本予算で購入し、2022年1月下旬に実証実験実施準備が整った。しかし、コロナ重点措置の適用により、訪問実験ができなくなり、期間内に完了できなかった。間もなく実証実験が行われ、次の開発段階に進むことができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヘリウムガスの液化が極低温を実現し超伝導の発見に繋がったように、極限環境における新計測法の実現は、物性物理学の発展に寄与することは間違いない。特に、ダイヤモンドアンビル圧力セルが実現する超高压は、酸素の超伝導発見の例を待つまでもなく未踏のフロンティアであり、そこに電気抵抗や放射光以外の電子のマイクロスコピック測定であるテラヘルツ電子スピン共鳴測定を実現するのは世界で初めての試みであり、その意義は計り知れない。

研究成果の概要（英文）：Due to the COVID-19 pandemic from the beginning of the research, it became almost impossible to exchange the latest information with the vendors and researchers who are indispensable for such Grant-in-Aid for Challenging Exploratory Research, so the plan showed a big delay. However, in 2021, it became possible to visit face-to-face society meetings and other laboratories, prepare for joint research on equipment necessary for demonstration experiments, and purchase a suitable diamond anvil pressure cell with this budget. Preparations for conducting a demonstration experiment were completed in the end of the January, 2022. However, due to the application of the COVID-19 priority measures in Japan, the visiting experiment could not be completed within the period. Demonstration experiments will be conducted soon, and we can move on to the next development stage.

研究分野：磁気共鳴

キーワード：NVセンター 光検出磁気共鳴 ダイヤモンドアンビルセル テラヘルツ 電子スピン共鳴

1. 研究開始当初の背景

代表は、1987年に本河研の助手として神戸大学に赴任以来、これまでテラヘルツ領域(業界の定義:0.1~10THz)の電磁波と強磁場を組み合わせる計測される電子スピン共鳴(ESR)装置の開発とそれを用いた量子スピン系の電子スピン状態研究を進めてきた。ESRの共鳴磁場(T)と電磁波周波数(GHz)は比例関係($(\text{GHz})=28x(\text{T})$)にあるので、テラヘルツESRには強磁場(パルス磁場(55T)、超伝導磁石(15T))が必要となるが、分解能の向上、ゼロ磁場分裂の観測、磁気相転移の研究等多くの利点がある。そして、量子スピン系特定領域研究(H13-16)、強磁場特定領域研究(H17-21)、フラストレーション特定領域研究(H19-23)の計画研究などで、設備の整備を進め、本研究と関連する成果は、ハニカム格子、カゴメ格子、ハルデン鎖、ダイヤモンド鎖モデル物質の研究などである。

さらに、代表と分担者櫻井は、1999年集積型金属錯体特定領域(H11-12)公募研究により、パルス強磁場を用いたテラヘルツESR用透過型クランプ圧力セル(0.3GPa)を開発し、高圧と強磁場を合わせた多重極限テラヘルツESR開発をスタートした。クランプ圧力セルは、中空の合金筒の上下からピストンで圧力媒体に入った試料を押して高圧を発生しピストンをネジが切られたクランプで保持する。試料空間を大きく取れるが、圧力は試料空間が微小なダイヤモンドアンビルセルよりは低めとなる。しかし、現状のテラヘルツESRの感度から、必要なスピン数を確保できる大きな試料空間は利点である。ピストンはジルコニアで、クランプ中心を中空にすることでテラヘルツ波の透過を可能にしているのが、これまでの我々のセルの特徴である。設計には東大物性研上床の協力を得ている。合金や設計の改良で最高圧力は1GPaから1.5GPaに増加した。そして、合金のハイブリット化と圧力セルの大型化(内径5mm、外径28mm)により最高圧力2.5GPaを2017年に達成した。このセルで0.05~0.8THz領域のテラヘルツESRが可能な装置となるには、THz波透過度と強度を兼ね備えた最適なジルコニアの選択など多くのノウハウが詰まっており、現在この領域において世界で唯一高圧下テラヘルツESR測定が可能な装置である。そして、この装置を用いて高圧下テラヘルツESR測定を、2次元直交ダイマー反強磁性体またはShastry-Sutherlandモデル物質 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ について行った。そして、スピングャップの圧力依存性を明らかにし、理論で予言されたダイマー(2量体)singletからplaquette(4量体)singletへの圧力誘起相転移が1.85GPaで起こることを初めて示すことに成功した。また、我々が開発したハイブリットテラヘルツESR用透過型クランプ圧力セル(2.5GPa)は、東北大学金属材料研究所強磁場センターの25T無冷媒超伝導磁石に合わせて分担研究者櫻井が作成したテラヘルツESR測定装置に組み込まれた。そして、ドイツのドレスデン強磁場研究所のZvyaginの三角格子反強磁性体 Cs_2CuCl_4 の高圧下テラヘルツESR測定が我々と共同研究で行われ、その成果が*Nature Commun.*に発表された。なお、代表はこれら成果に関連して、ESR発見者の名前を冠した国際Zavoisky賞(2019)や、日本赤外線学会業績賞(2021)を受賞し、最近に限ってもIRMMW-THz2020(800人規模)基調講演やISMAR-APNMR2021(900人規模)招待講演など、これまで多数の招待講演を行なった実績がある。このように、代表と分担者らは、検出感度限界以上の試料量を確保できる内径5mmの透過型ピストンシリンダー圧力セル(<2.5GPa)を開発し、テラヘルツ電子スピン共鳴(ESR)測定という手段でミクロスコピックな情報を高圧下で得ることを可能とした。現在、この高圧下で0.05~0.8THz領域のテラヘルツESRが可能な装置は、世界でこれが唯一である。この透過測定に用いる液体ヘリウム温度に冷却したInSb半導体検出器は宇宙の背景放射計測にも用いられているが、この方向での感度向上は限界にある。

一方、ダイヤモンドアンビル圧力セル(Fig.1)は、ピストンシリンダー圧力セルより2桁高い圧力発生が可能で、阪大の清水らによる酸素の超伝導の発見など、極限環境最前線で新物性現象発見を期待される。しかし、ダイヤモンドアンビル圧力セルは、硬いダイヤモンドを用いて力

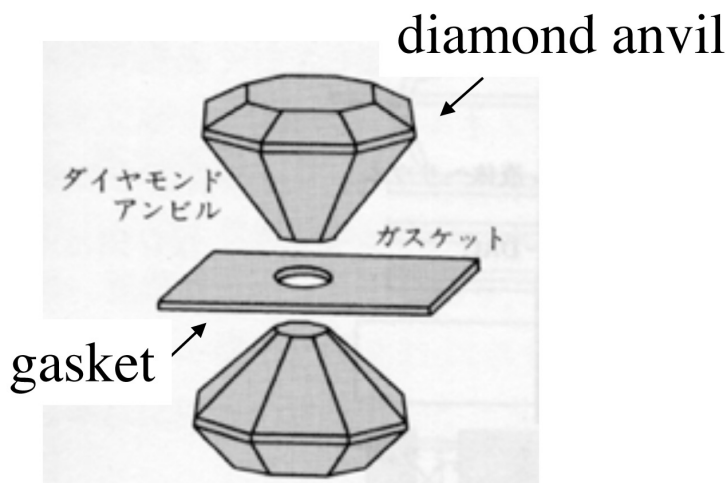


Fig.1 ダイヤモンドアンビルセル

を内径 0.5mm 以下に集中させて超高圧を発生するので、試料空間が極端に小さく電気抵抗や放射光以外の測定は非常に困難である。ましてや、従来手法のテラヘルツ ESR 測定では全く不可能である。しかし、ダイヤモンドには天然に窒素と空孔からなる NV-センター(Fig.2)が存在し、これを磁気センサーとする光検出磁気共鳴(ODMR)ならダイヤモンドアンビル圧力セルを用いたテラヘルツ ESR が可能ではというのが研究構想に至った経緯である。

2. 研究の目的

本研究は、100GPa を超える超高圧を発生できるが、内径 0.5mm 以下と極端に小さい試料空間のため、これまでミクロスコピックな電子状態情報を得られる電子スピン共鳴(ESR)測定が従来手法で不可能であったダイヤモンドアンビル圧力セルにおける ESR 測定を、新規測定法開発で可能にすることを目指す挑戦的萌芽研究である。具体的には、圧力セルのダイヤモンドに含まれる欠陥 NV-センターを用いた光検出磁気共鳴(ODMR)によるテラヘルツ ESR の開発を目指す。前例がない開発なので圧力セルを用いた ODMR 手法によるテラヘルツ ESR 測定の実証を本研究のゴールとする。

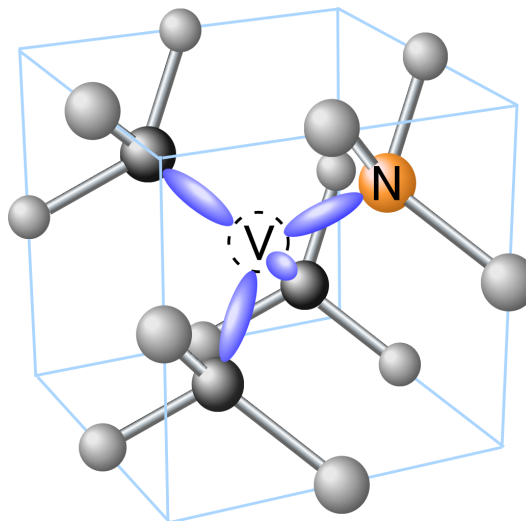


Fig.2 NV-センター

3. 研究の方法

NV-センターを用いた光検出磁気共鳴(ODMR)の原理を説明する。NV-センターは、 $S=1$ スピン三重項基底状態を取り、基底状態から励起状態へ 637nm 以下の波長のレーザーで励起でき、637nm のゼロフォノン線からフォノンサイドバンドにまたがった 600~800nm の範囲で蛍光が観測される。そして、光励起サイクルを繰り返すことで、室温でもスピン状態を $m_s=0$ に初期化可能で、 $m_s=0$ と $m_s=\pm 1$ 状態間で電子スピン共鳴(ESR)励起を行うと、それぞれ状態への蛍光強度が異なるので、蛍光強度の変化として ESR 信号観測が可能である。さらに、ODMR を用いた ESR 観測は、従来の ESR 観測に比べ 10 桁高い感度を持つので、単一 NV-センターの観測が可能である。測定は圧力セルダイヤモンド表面に貼った微小試料の外部磁場下テラヘルツ ESR によるスピン状態変化を、近傍の NV-センターが有効磁場変化として NV-センターの $m_s=\pm 1$ 状態のゼーマン分裂変化として受け取り、ODMR の蛍光強度変化として高感度テラヘルツ ESR として観測されるという原理である。予算的にゼロから ODMR 装置を立ち上げることはできないので、ダイヤモンドアンビル圧力セルをセットでき実証実験が可能で ODMR 装置を見つけ、共同研究を行う必要がある。

4. 研究成果

研究開始当初からのコロナ禍で、このような萌芽研究に必要な業者や研究者との緊密かつ最新の情報交換がほぼ不可能となったりしたので、計画は大幅な遅れを見せた。一方、2021 年度は一部対面による学会や、他の研究室の設備訪問が可能となり、大きな進展があった。具体的には、本予算内で ODMR 装置をゼロから揃えることは不可能であるが、10 月初旬に本実証に適した比較的実験の自由度の高い ODMR 装置を所有する岡山大学の研究室を代表的な人的ネットワークから見出し、その現地見学を行うとともに、その装置を用いた共同研究の合意を得ることができた。次に、その装置に適したダイヤモンドアンビル圧力セル一式の選定は、10 月後半に姫路でハイブリット開催された高圧討論会に対面で出席し、業者とともに、その流れで阪大清水研との交渉で、セッティングの見学と、ダイヤモンドアンビル圧力セルの最終選定に至った。その結果が、本予算で購入したダイヤモンドアンビル圧力セル一式である。そして、2022 年 1 月下旬以降に、岡山大で実証実験を計画していたが、再びコロナ重点措置の適用により、神戸から岡山大の訪問実験が不可能となり、不本意ながら実証が完了しなかった。現在、神戸大低温センター改修工事完了に伴う引越しが進行中で、その後岡山大での実証実験を計画している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Sakurai, B. Rubrecht, L. T. Corredor, R. Takehara, M. Yasutani, J. Zeisner, A. Alfonso, S. Selter, S. Aswartham, A. U. B. Wolter, B. Buchner, H. Ohta, and V. Kataev	4. 巻 103
2. 論文標題 Pressure control of the magnetic anisotropy of the quasi-two-dimensional van der Waals ferromagnet Cr ₂ Ge ₂ Te ₆	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 024404/1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.024404	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 該当する
1. 著者名 Sakurai Takahiro, Ohta Hitoshi, Hara Shigeo, Saito Yu	4. 巻 52
2. 論文標題 High-Pressure THz ESR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 267 ~ 281
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00723-020-01299-7	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 -
1. 著者名 Yamamoto Daisuke, Sakurai Takahiro, Okuto Ryosuke, Okubo Susumu, Ohta Hitoshi, Tanaka Hidekazu, Uwatoko Yoshiya	4. 巻 12
2. 論文標題 Continuous control of classical-quantum crossover by external high pressure in the coupled chain compound CsCuCl ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4263/1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-021-24542-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sakurai Takahiro, Yasutani Yoshimasa, Sugawara Hitoshi, Okubo Susumu, Ohta Hitoshi	4. 巻 53
2. 論文標題 Development of Pressure Calibration Method in High-Pressure THz ESR System	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 763 ~ 775
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00723-021-01395-2	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 6件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 櫻井敬博, 奥藤涼, 大久保晋, 太田仁, 上床美也, 田中秀数, 世良文香, 高阪勇輔, 秋光純, 世良正文, 井上克也
2. 発表標題 三角格子反強磁性体CsCuCl ₃ の高圧下強磁場ESR
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻井敬博, 奥藤涼, 大久保晋, 太田仁, 上床美也, 田中秀数, 世良文香, 高阪勇輔, 秋光純, 世良正文, 井上克也
2. 発表標題 三角格子反強磁性体CsCuCl ₃ の高圧下強磁場ESR II
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻井敬博, 安谷佳将, 竹原良祐, 大久保晋, 太田仁
2. 発表標題 圧力下サブミリ波ESR装置の開発と応用
3. 学会等名 第29回日本赤外線研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻井敬博, 安谷佳将, 竹原良祐, 大久保晋, 太田仁
2. 発表標題 高圧下強磁場ESRシステムの開発と常磁性化合物Co Tutton塩への応用
3. 学会等名 第59回電子スピンスイエンズ学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻井敬博, 安谷佳将, 菅原仁, 大久保晋, 太田仁
2. 発表標題 高压下THz ESRシステムにおける圧力較正手法の確立と応用
3. 学会等名 第61回高压討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻井敬博, 安谷佳将, 竹原良祐, 菅原仁, 大久保晋, 太田仁
2. 発表標題 圧力下THz ESR装置における圧力較正手法の開発と応用
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Sakurai, R. Okuto, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko, H. Tanaka, A. Sera, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Sera, K. Inoue
2. 発表標題 Development of high-pressure THz ESR system and its application to triangular lattice antiferromagnet CsCuCl ₃
3. 学会等名 Asia-Pacific Conference on Research in High Magnetic Fields & KINKEN Materials Science School 2020 for Young Scientists (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Sakurai K. Hijii, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko
2. 発表標題 Development of Multi-extreme THz ESR System and Its Application to Orthogonal Dimer Spin Substance SrCu ₂ (BO ₃) ₂
3. 学会等名 International Workshop on Quantum Magnets in Extreme Conditions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Takahashi, S. Hara
2 . 発表標題 Recent Developments of Multi-Extreme THz ESR
3 . 学会等名 IRMMW-THz 2020 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Takahashi, S. Hara, Y. Saito
2 . 発表標題 Multi-extreme THz ESR: present and future
3 . 学会等名 Modern Development of Magnetic Resonance 2020 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Takahashi, S. Hara
2 . 発表標題 Multi-extreme THz ESR : Recent Developments and Applications
3 . 学会等名 ISMAR-APNMR2021 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Takahashi, S. Hara
2 . 発表標題 Multi-Extreme THz ESR at the Present Stage
3 . 学会等名 IRMMW-THz2021 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Takahashi, S. Hara, M. Akaki
2. 発表標題 Multi-extreme THz ESR: current status and future
3. 学会等名 MDMR2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究分担者	櫻井 敬博 (Sakurai Takahiro) (60379477)	神戸大学・研究基盤センター・助教 (14501)	

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
---------	---------