

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14524

研究課題名（和文）ダイヤモンド量子センサによるナノスケール高温高压イメージングの実現

研究課題名（英文）Nanoscale high-pressure high-temperature imaging using diamond quantum sensor

研究代表者

荒井 慧悟（ARAI, KEIGO）

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：10786792

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、地球科学への応用に資する高温高压ナノスケール量子センサの開発を目指した。量子センサとしては、ダイヤモンド中の窒素・空孔欠陥（NVセンター）を活用し、圧力はX線回折と組み合わせて校正した。成果として、まず、当初の目標には及ばないものの、数十GPa、200℃での計測を実証することができた。また、高压において圧力および磁場イメージングを行い、圧力の空間的分布や鉄の磁性消失を示唆する結果を得た。今後は、高温高压下での地殻の組成を再現した鉱物試料の磁化分布を計測することで、地殻の磁気モーメントが地表での世界各地の地磁気異常にどの程度寄与しているか、といった地球科学の未解決問題に挑戦したい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球内部の研究には高温高压環境が欠かせない。そのような高温高压を実現する装置としてダイヤモンドアンビルセル（DAC）がある。ところが現状では、DAC内部の温度・圧力を高感度・高空間分解能でイメージングできるセンサが存在しないため、例えばマントル組成や地殻の磁気モーメント含有量をより精緻に特定することなどは困難である。本研究では、～1,000 K、～100 GPa下でも動作すると期待されるダイヤモンド量子センシング技術の高温高压実証を目指した。これまでの成果で、その有用性を見出すに至ったため、今後は信号対雑音比や安定性に関する技術課題を解決しつつ、地球科学の未解決問題に資するセンサに昇華したい。

研究成果の概要（英文）：In this research, we aimed to develop a high-temperature, high-pressure nanoscale quantum sensor that can be applied to earth science. The quantum sensor utilized nitrogen-vacancy defects (NV centers) in diamond. First, although it fell short of the original goals, we were able to demonstrate measurement at tens of GPa and two hundred degrees Celsius. We also performed pressure and magnetic field imaging at high pressures, and obtained results that suggest the spatial variation of pressure and the loss of iron's magnetism. In the future, by measuring the magnetization distribution of mineral samples that reproduce the composition of the earth's crust under high temperature AND high pressure, we will study the extent to which the magnetic moment of the earth's crust contributes to geomagnetic anomalies around the world at the earth's surface. I want to challenge unsolved problems.

研究分野：量子センシング

キーワード：ダイヤモンド 量子センシング 窒素・空孔欠陥 イメージング 高温高压 極限環境

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

<背景> 高温・高圧環境下のナノスケール計測に需要あり

地球内部の組成や地磁気の揺らぎの解明を目指す地球科学の研究では、温度 1,000 K、圧力 100 GPa といった極限環境が欠かせない。このような高温高圧を実現する装置として広く使われているのはダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) である。ところが、黒体放射やルビー発光を利用した既存のセンサでは、DAC 内部の温度・圧力を高空間分解能でイメージングできない。そのため、鉱物試料のミクロな物性情報を掴めず、そこからマントル組成や磁気モーメント含有量を精緻に決定することは現状では困難を極めてい。ダイヤモンド中の窒素・空孔欠陥 (NV センター) は、温度・圧力センサとして高温高圧下で動作すると期待されている (図 1a)。基底状態のエネルギーが温度・圧力に依存し変化するため、その変化を正確に検出すれば、温度・圧力が決定できる (図 1b)。また、点欠陥である NV センターを各所に配置すれば、高分解能イメージングも可能となる。

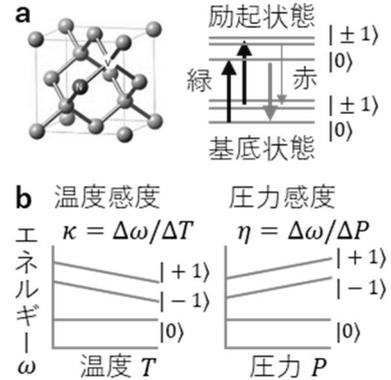


図1. a. NV センターの結晶構造とエネルギー構造。b. 基底状態のエネルギー変化。|0>と|±1>との間のゼロ磁場分裂は温度上昇に対し減少し、圧力上昇に対し増加する。

<問い> NV センターをいかにナノスケールの温度・圧力計測につなげるか

NV センターの温度感度 $\kappa = \Delta\omega/\Delta T$ (エネルギー変化 / 温度変化) および圧力感度 $\eta = \Delta\omega/\Delta P$ (エネルギー変化 / 圧力変化) は、高温高圧下ではともに格子定数の変化や格子振動との相互作用によって大きく変動するはずである。ところが、高温高圧下での温度・圧力感度は現在に至るまで計測されておらず、これまでどのような環境でも一定であると仮定されてきた。これは、高温高圧の環境下にダイヤモンドを置いて温度・圧力感度を上手く測定する手法が無かったためである。実際、先行研究でも、高圧または高温の環境での感度計測に留まっている (図 2)。例えば、Liu らは [Liu, et al., Nat. Comm. (2019)] 磁気相転移の観測を目的として常圧下で温度感度を計測した。一方、地殻の組成や地磁気の解明といった地球科学応用のためには、高温での計測が重要になる。そこで本研究では、高温高圧下の NV センターの温度・圧力感度をいかにして測定し、それをどのようにナノスケール温度・圧力計測につなげるかを研究開始当初の問いに掲げた。

2. 研究の目的

<目的> 温度・圧力感度決定、高温高圧ナノイメージング確立、地球科学応用

本研究開始当初の目的は、下記の通りである。まずダイヤモンド量子センサを高温高圧で運用するため、常温常圧から高温高圧に至る広い条件下で NV センターの温度・圧力感度を調査する。続いて、この較正された NV センターを高精度プローブとして密に並べることで、高温高圧下でのナノスケール温度・圧力イメージングを実現する。さらには、高温高圧下での地殻の組成を再現した鉱物試料の磁化分布を計測することで、地殻の磁気モーメントが地表での世界各地の地磁気異常にどの程度寄与しているか、といった地球科学の未解決問題に挑戦する。

これらの目的に対する、研究の進捗状況をまとめる。は狭いパラメータ空間に留まるものの、高温かつ高圧下での計測を実証することができた。ただし、当初期待していた超高压~100 GPa や超高温 1,000 K には及ばない範囲であるため、より広い温度・圧力範囲での計測が求められる。

は、高温または高圧でのナノスケール磁場イメージングの実現まで進展している。一方、高温かつ高圧での実証は、信号対雑音比の著しい低下などの技術的な理由により、未だ達成されていない。は、準備段階として、高圧下での強磁性体の磁性消失を確認するに留まっている。今後、より地殻に近い物質での高温高圧下の磁気転移への応用を狙う。

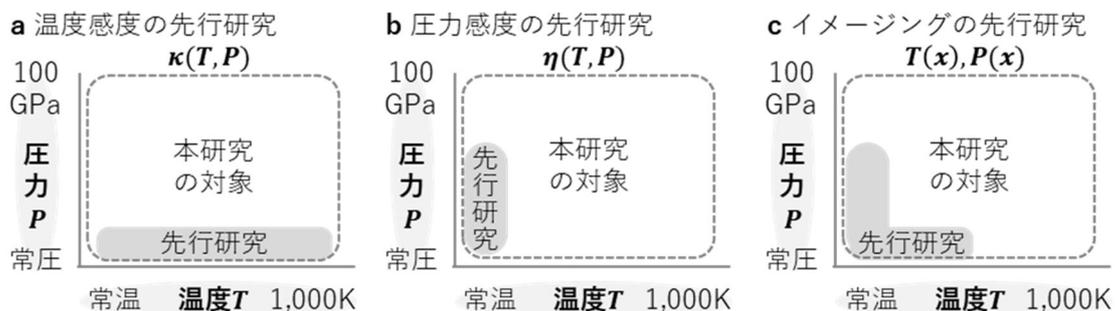


図2: 国内外の研究動向と本研究の位置づけ

3. 研究の方法

高温高圧量子計測デバイス

NV センターによる量子計測は、加圧用 DAC 周りのアンテナでマイクロ波を印加しながら、波長 532 nm レーザーを DAC 上部より入射させ、それに伴う赤色発光を検出することにより行われた (図 3a)。マイクロ波印加用のアンテナには、シグナルジェネレータからの交流信号 (約 3 GHz) を増幅器で増幅した電流を流した。532 nm レーザーは、その直径を 200 μm 程度まで絞ったものを、DAC の上側からアンビルのキュレット面に照射した。キュレット面からの赤色発光 (波長 637 nm) は DAC の上側から取り出し、光検出器・分光器に入射した。

DAC は、セル、NV センターを注入したダイヤモンド、レニウム製ガスケット、圧力媒体である MgO、プラチナ線ヒーター、温度校正用熱電対、マイクロ波印加用導線からなる (図 3b)。セルは銅ベリリウム製のものを使用した。ダイヤモンドはキュレット面の直径が 300 μm である。サンプル室には圧力媒体の MgO を封入した。サンプル室の周りをプラチナ線ヒーターが囲んでいる (図 3c)。抵抗発熱を利用したこのヒーターでは、500 K 程度まで加温することが可能である。また、ダイヤモンドの側面には温度校正のための熱電対を接着した。高圧計測中にはサンプル室が小さくつぶれるが、レーザーおよび発光は上下の透明な部分から透過するため、NV センターの計測や X 線を用いた圧力・温度校正が可能である (図 3d)。

ダイヤモンド量子計測

ダイヤモンド量子センシングは、NV センターに連続波光検出磁気共鳴 (CW-ODMR) 法を適用して行われた。NV センターの基底状態である三重項の準位には電子スピン量子数が 0, 1, -1 の 3 通り存在する。電子スピンは、緑色レーザー (波長 532 nm) を照射し続けることで 0 状態に初期化することができる。これらの準位は外部磁場、温度、圧力によって変化する。変化した準位に対してマイクロ波を印加すると、マイクロ波の周波数が準位のエネルギー差に合致したときに一部の電子が 0 から ± 1 状態に遷移する。 ± 1 状態の緩和発光強度は 0 状態に対して 30 % ほど落ちるため、発光量をモニタリングすることでエネルギー差を読み出すことが可能である。この発光を読み出す際には、フォトダイオードまたは CCD・CMOS カメラを用途に応じて使い分けた。

ダイヤモンドアンビル中の NV センターはイオン注入法によって生成した。アンビルの片方に、窒素イオンを注入し、その後のアニーリング処理によってアンビル表面層から約 1 μm の深さに 2 次元層状の NV センターが形成されている。その後の発光計測・スピン制御計測から、注入濃度が十分であることを確認した (図 3e)。特にキュレットを中心に高濃度の NV センターが形成されていることがわかった。

温度・圧力校正

温度・圧力はラマン分光や X 線回折、熱電対などの手法を組み合わせ実施した。ラマン分光法では、ガスケット内部のルビーやダイヤモンド発光をスペクトル解析することで圧力を校正した。ただし、温度を上昇させる場合にはガスケット内部の圧力が大きく変化しうること、高温ではラマン分光が不正確になることから、ラマン分光のみでは正確な校正ができない。X 線回折は、大型放射光施設 SPring-8 にて、格子定数 0.4 nm のダイヤモンドでブラッグ反射を起こすのに十分な 30 keV を用いて実施した。ダイヤモンドの格子定数を計測することでガスケット内部の圧力を決定した。熱電対はアンビル外周に巻いており、サンプル室内部の温度を直接測定しているわけではないため、X 線回折の補助的役割を担っている。ただし、ダイヤモンドの熱伝導性の高さから、約 10 K 以内のよい近似測定になっていることを確認した。

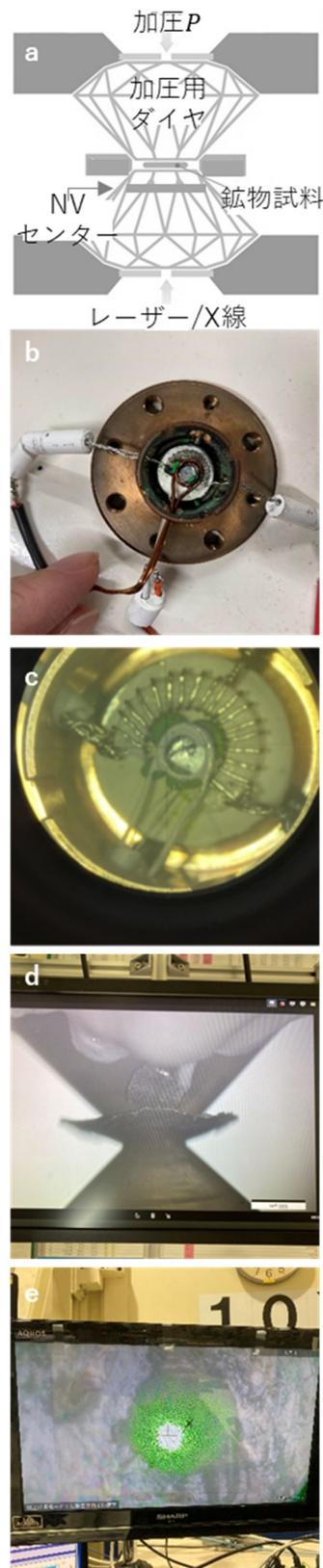


図3. NVセンターとDACによる高温高圧下の計測手法。
a. 計測デバイスの概念図。
b. マイクロ波ワイヤ等の配線後の写真。
c. 光学顕微鏡写真。加温はコイル形状のPtワイヤによる抵抗加熱で実施。
d. 加圧によりガスケットがつぶれる様子。
e. レーザー照射の様子。

4. 研究成果

研究成果について、先述の3つの目的に沿って以下に報告する。

高温・高圧下でのCW-ODMR計測

まず、常温高圧下でのCW-ODMRスペクトルを図4に示す。圧力を常圧から上げていくと、共鳴周波数が上昇していく様子を確認した。これは高圧になるに従い、NVセンターの電子間平均距離が短くなり、スピン・スピン相互作用が強くなるためである。得られた周波数シフトは先行研究で報告されている結果と整合していることを確認した。さらに0~20 GPaで、NVの電荷状態の安定性、蛍光強度、および信号コントラストも評価した。

次に、高温常圧下でのCW-ODMRスペクトルを図5に示す。温度上昇に従って共鳴周波数が低周波側にシフトしているのを確認した。これは高温になるに従い、NVセンターの電子間平均距離が長くなり、スピン・スピン相互作用が弱くなるためである。得られた周波数シフトは、こちらも先行研究で報告されている温度依存性の近似式に概ね従っていることを確認した。

さらには、3年目の期間中に、大規模放射光施設 SPring-8 にて高温高圧（12 GPa, 350 K）下での計測に成功した。単に高温高圧を印加した状態でのCW-ODMR計測には成功していたが、先述の通り実験室内では圧力を較正する術が無かったため、SPring-8でのX線回折の実施を以て高温高圧下での計測が実証されたものとしている。

圧カイメージング

常温高圧下および高温常圧下でのイメージングを実施した。前項目のCW-ODMRをCCDカメラで検出することにより、広視野で同時並行的に圧力や磁場を可視化することができる。例として16.9 GPaでのCW-ODMRスペクトルを示す（図6）。特にキュレット中心部に向かうにつれて圧力が強まっており、キュレット内部で大きな圧力分布が生じることがわかった。

高圧磁気相転移

地球科学応用に向けた磁気イメージングの簡単な例として、キュレット内部に鉄を封入して、高圧下での磁気相転移現象を計測した。常圧の場合と高圧の場合の2通りのイメージング結果を図7に示す。常圧の場合は、共鳴周波数が2.87 GHzであり、圧力によるシフトが起きていないことがわかる。また、試料室の外側の領域ではNVセンターの4軸に起因する8本のディップがほぼ平行に並んでいる。一方で、試料室の内側ではディップの間隔が複雑に変動している。この相違

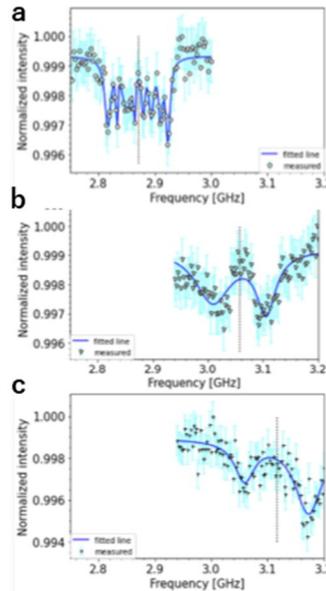


図4. 高圧下でのCW-ODMRスペクトル。**a.** 常圧、**b.** 12.8 GPa、**c.** 16.9 GPa。

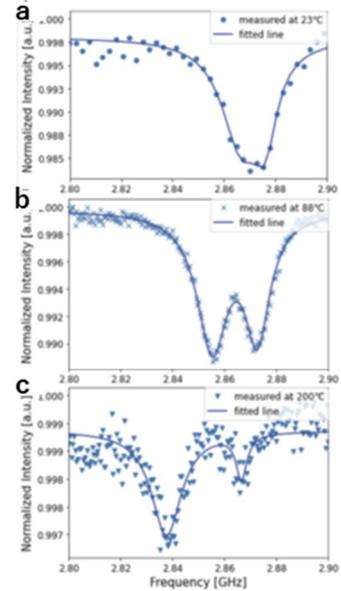


図5. 高温下でのCW-ODMRスペクトル。**a.** 23 °C、**b.** 88 °C、**c.** 200 °C。

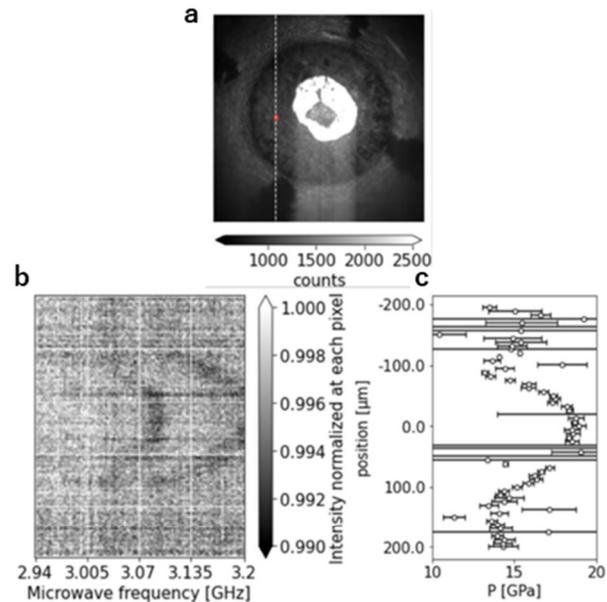


図6. 高圧下イメージング結果。**a.** 圧力を加えた状態での蛍光画像。暗いところほど黒く、明るいところほど白く表示される。**b.** (a)の白線上のピクセルでのCW-ODMRスペクトルをカラーマップで表した図。白い部分は蛍光が強く、黒い部分は蛍光が弱いことを示している。**c.** (b)の各ピクセルにおいてフィッティングを行い、圧力を求めたもの。上下方向の白線の中心が横軸の基準位置であり、中心より下を正の方向に取った。約 $-100\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ のキュレット面内では中心に向かうにつれて圧力が強まっていることがわかる。誤差バーはフィッティングの95%信頼区間とした。

は、試料室内に封入した磁性体の鉄によって外部磁場が変化していることを表している。試料室周辺での外部磁場を B_{ex} 、鉄の磁化が生み出す磁場を B_{ir} とする。まず、封入した鉄は厚さが約 $10\ \mu\text{m}$ 、幅と長さが $50\ \mu\text{m}$ と薄い形状をしている。薄い磁性体の場合、厚さ方向には磁化しづらいため、外部磁場 B_{ex} に平行な z 軸方向ではなく幅や長さ方向、つまり xy 軸方向に磁化を考えると考えられる。ここでは簡単のために x 軸方向に磁化したとする。 x 軸方向に磁化した鉄は、 N 極から S 極に向かって円を描くように磁束線を作り出す。ここで、 NV センターが感じる磁場は B_{ex} と B_{ir} のベクトル和である。したがって、 N 極周辺の NV センターは B_{ex} と B_{ir} が打ち消しあい、 S 極周辺の NV センターは B_{ex} と B_{ir} が強めあうと予想される。また、中央周辺の NV センターは、 B_{ex} と B_{ir} の和によって斜め方向の磁場を感じるだろう。

一方、高圧の場合は、共鳴周波数が $3.07 \sim 3.14\ \text{GHz}$ 程度に変動しており、キュレット面内で $13.7 \sim 18.5\ \text{GPa}$ の圧力勾配が発生している。レニウムが存在するガスケット部分の圧力が、キュレット外の斜面の圧力より高いのに対して、穴の開いた試料室部分では圧力がキュレット外部程度に低くなっている。さらに重要なことに、試料室内でのディップの間隔の変動が見られなくなっている。これは、鉄が相転移し磁化を失っていることを示唆している。

考察・展望

本プロジェクトの未達事項である 高温高圧下の共鳴周波数の網羅的計測、 高温高圧下でのナノスケールイメージングの実証、 より地球科学応用に近い計測の実証にあたっては、いくつかの技術的課題が残されている。

1. 低い信号コントラスト

コントラスト低下の主な原因は、マイクロ波強度が不十分であるためである。マイクロ波印加によってガスケットに渦電流が流れ、誘導磁場を生成していると考えられる。本課題は、レンツレンズ(ガスケットに切込みを入れることにより試料室周辺での渦電流の向きを反転させ、マイクロ波を強める方向に誘導磁場を発生させる)を用いて解決を図りたい。

2. 光ノイズ(高温でのヒーター発光)の混入

高温においてヒーターからの発光が NV 計測に混入し、信号対雑音比を著しく低下させている。本課題は、加熱効率の向上や、他の加熱手段(SiC ヒーターやレーザー加熱)の採用によって解決を図りたい。また、ダイヤモンドアンビルの外面を遮光被膜で覆うことでヒーターの発光が混入しないようにする手段も検討する。

また、 NV センターの共鳴周波数の温度・圧力依存性が確立されるまでは、 NV センター以外の較正手法が必要となる。そのため、今後も SPRING-8 にて X 線回折をすべく、 CW-ODMR 計測と X 線回折をシームレスにつなぐ計測システムの開発にも取り組みたい。

本研究を通じて、ドイツとの国際共同研究や最終年度前年度応募制度を利用した科研費基盤研究(B)へと研究が発展した。今後は、温度感度および圧力感度を温度・圧力の2次元関数として、 NV センターの極限環境での物性をより包括的に明らかにし、地球科学の未解決課題に資するセンシング技術にまで昇華することを目指す。

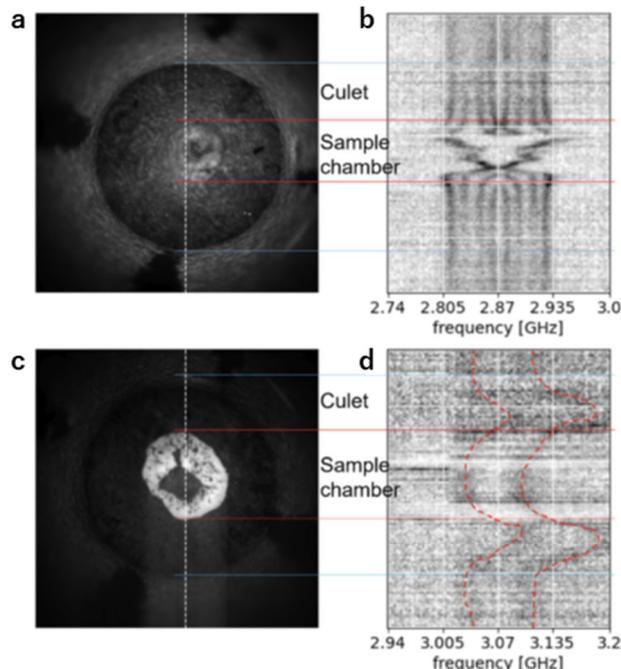


図7. 磁性体試料を含む高圧下イメージング結果。a. 常圧での蛍光画像。水色線はキュレット面の直径を、赤線は試料室の直径を示している。b. (a) の白線上のピクセルでのCW-ODMR スペクトルをカラーマップで表した図。白い部分は蛍光が強く、黒い部分は蛍光が弱いこと(=ディップ)を示している。c. 圧力を加えた状態での蛍光画像。d. (c) の白線上でのCW-ODMRスペクトルを(b) 同様にカラーマップで示した図。キュレット面内では赤い点線で示す2本のディップがともに高周波数側に曲がっており、圧力勾配による中心周波数のシフト量変化を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Eisuke Oba, Miu Tezuka, Eikichi Kimura, Shunpei Ohyama, Shintaro Azuma, Kenji Ohta, Keigo arai
2. 発表標題 Development of solid-state quantum diamond microscope in high-pressure, high-temperature environments
3. 学会等名 APS March Meeting 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Keigo Arai
2. 発表標題 Quantum sensing and simulation using atomic systems in diamond
3. 学会等名 Japan-Denmark Symposium on Practical Quantum Computing (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Keigo Arai
2. 発表標題 Diamond quantum sensing and high-pressure imaging applications
3. 学会等名 NanoFrontier Materials Conference 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022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
研究協力者	小場 瑛介 (Oba Eisuke)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	木村 詠吉 (Kimura Eikichi)		
研究協力者	手塚 海羽 (Tezuka Miu)		
連携研究者	太田 健二 (Ohta Kenji) (20727218)	東京工業大学・理学院・准教授 (12608)	
連携研究者	東 真太郎 (Azuma Shintaro) (60771293)	東京工業大学・理学院・助教 (12608)	

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			
ドイツ	マインツ大学			