

サブテラヘルツ磁気共鳴力顕微鏡の開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-12-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 戸田, 充, 光藤, 誠太郎, 印牧, 知廣, 藤井, 裕, 小川, 勇, 出原, 敏孝, 斉藤, 輝雄, 千葉, 明朗, TODA, M, MITSUDO, S, KANEMAKI, T, FUJII, Y, OGAWA, I, IDEHARA, T, SAITO, T, CHIBA, M メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/1806

研究報告11

サブテラヘルツ磁気共鳴力顕微鏡の開発

Development of a Sub-THz Magnetic Resonance Force Microscope

戸田充¹, 光藤誠太郎¹, 印牧知廣¹, 藤井裕¹, 小川勇¹, 出原敏孝¹,
斉藤輝雄¹, 千葉明朗²

M. Toda¹, S. Mitsudo¹, T. Kanemaki¹, Y. Fujii¹, I. Ogawa¹, T. Idehara¹, T. Saito¹ and M.
Chiba²

¹ 福井大学遠赤外領域開発研究センター

*Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui
Fukui 910-8507, Japan*

² 福井大学工学部物理工学科

*Faculty of Engineering, Department of Applied Physics, University of Fukui
Fukui 910-8507, Japan*

Abstract

A sub-THz (0.1~1 THz) wave magnetic resonance force microscope (MRFM) has been developed with a high power light source gyrotron CW-I (TE_{22,8} mode, $f \sim 299.23$ GHz). We have measured the MRFM signal of free radical spin in an organic radical molecule α , γ -bisdiphenylene β -phenylallyl (BDPA) crystal attached on a cantilever, under the high magnetic field above 10 T. A sub-THz wave MRFM has been expected to be applied for the MRFM quantum computer, and to improve the spatial resolution of NMR and ESR-MRFM.

1 はじめに

1.1 MRFM の技術開発と科学研究への応用

磁気共鳴力顕微鏡法(MRFM)においては、磁気共鳴現象を非常に微弱な力に反応するカンチレバーの力学的振動に結合させ、これをレーザー光により光検出する。試料の表面付近からの極微な空間領域からの磁気共鳴信号を検出する目的においては、他の受信法を圧倒する信号感度を示し、nm~ μ mの空間スケールでMRIとしての空間分解能を有する。MRFMが考案された当初は[1]、一電子スピンのESR測定が大きな目標であったが、2003年にこれが達成されて以降[2]、一核スピンのNMR測定を次の大きな目標として、主にアメリカで盛んに研究・開発されている。

磁気共鳴の計測技術の限界を突破するという側面においては、MRFMは華々しい成果をもたらした。一方で、計測技術の発展が本来の目的とする“科学への応用”は同程度に進んではない。当初は蛋白質など巨大分子の構造を直接イメージング出来るのではないかという期待があった。しかし、MRFMの手法を用いても、NMRイメージングの空間分解能を10 nm以下に到達させるのは至難の業である。分子レベルの空間領域において、さらに原子座標まで決定するような構造解析能力をMRFMが得るには、更なる技術革新の積み重ねが必要である。また、そうした構造学的な研究には、高分解能NMR法、あるいはX線構造解析など、他の分光学的な手法の方が秀でているのかもしれない。

10 nm以下の空間分解能を実現するのは困難であるが、従来のMRIでは到達出来ない、しかしMRFMならば容易に実現可能な、 ~ 100 nm程度の空間分解能を生かして科学研究を行う試みの方がより重要かもしれない。生物の研究を例に挙げると、個々の蛋白質分子の構造を解明するには、高分解能NMRがある。人体などマクロな生体に対しては、MRIがある。MRFMが得意とする空間的スケールは、“分子以上、細胞以下”のレベルである。この空間スケールにおける他の測定技術はといえば、電子顕微鏡領域がそれに当たる。電子顕微鏡がどれほど生物学と医学に貢献をしているかを考えれば、この空間スケールに対応で

きる磁気共鳴技術であるMRFMの科学的重要性は明らかである。

1.2 MRFM の高周波化

MRFMの応用において、分子生物学と並んで期待されるのが、量子コンピューターである。Bermanらは、280 GHzのミリ波を用いた1電子スピンMRFMによる、“核スピン量子計算機”を提案した[3]。核スピン量子計算機において、演算の初期化を行うためには、高磁場、極低温下での動的核偏極法を利用する。サブミリ波(300 GHz~3 THz)を用いた動的核偏極法によれば、核スピン系を秩序化することなく、偏極率を100パーセント近くに上げることが出来る。偏極率の増大は、信号強度の増幅と、空間分解能の向上をもたらす。将来的な目標である1核スピンMRFM測定において、空間情報は大事である。

しかし、これまでこのような高周波でMRFMが行われたことはなく、ほとんどの実験は2~3 GHz以下の周波数帯で行われた。主な理由として、前節で述べたように、生体物質への応用がMRFM開発の一つ大きな動機づけであった事が挙げられる。しかし、生体物質の研究が全て室温で行われているわけではないことを考えると、むしろ、マイクロ波源と伝送系の問題の方が本質的である。

MRFM実験においてはスピン系を飽和させるために出力が1 W程度の光源を必要とする。2~3 GHzまでのMRFM実験ならば、コイルを極小に巻くことでマイクロ波をサンプルに照射することが可能であり、周波数変化も容易に出来る。ところが、ミリ波・サブミリ波帯には、よく知られた“パワーギャップ域”があり、100 mWの発振出力でさえも、市販のマイクロ波光源では100 GHz以下の周波数域に限られる。MRFMの黎明期において、ミリ波・サブミリ波の利用は、先送りにされた。つい最近まで、クライストロンを用いた23 GHzの実験が、高周波の記録であった[4]。

こうした状況の中、ガン発振器において最大の出力が得られる94 GHzの周波数において、コルゲート導波管を駆使した準光学システムを用いたミリ波のMRFM実験が行われた[5]。室温でマイクロ秒程度の比較的長い緩和時間を有する有機導体フルオランテンPF6 においてMRFM信号が測定され、最高周波数の

記録が大きく更新された。しかし非常に洗練された伝送系を用いても、サンプルに届くマイクロ波のパワーが約 5 mW程度で、しかも緩和時間の長いサンプルでしか測定が行えないこの実験は、低出力の光源を使ってMRFM実験を行った場合に、応用・研究の広がりという側面で難しい問題をはらむ事をも示した。

福井大学遠赤センターにおいては、ミリ波・サブミリ波帯の高出力光源に対する潜在的な要求に応えるため、長年、高周波ジャイロトロンの研究を行ってきた。ジャイロトロンは、自由電子レーザーに比べて周波数安定性において優れた、ESR実験によく適したサブミリ波が得られることが明らかにされている[6,7]。高周波MRFM実験においては、こうしたサブミリ波ESR実験に適した高出力光源が不可欠である。ジャイロトロンからの高出力サブミリ波を活用したESR実験として、最近、固体高分解能DNP- NMRを巡る研究活動が大変活発になっている。サブテラヘルツMRFMは、これに続くものと期待できる。

今回、我々は、ジャイロトロン光源からのサブテラヘルツ光発振を利用した、初めてのMRFMシステムを開発した。このシステムを用いて、カンチレバーに接着された有機分子BDPAの結晶において、10 T以上の高磁場下におけるラジカル電子スピンからのMRFM信号を測定する事に世界で初めて成功した。MRFM実験の高周波の記録を 94 GHz→299 GHzと大きく更新したのみならず、ジャイロトロンを用いれば、サブミリ波を用いたMRFM実験が容易に実現可能であることをも示した。

2 サブテラヘルツ MRFM システム

2.1 光源、伝送系

図1にジャイロトロンCW-1を光源とするサブテラヘルツMRFMのシステム図、図2にシステム全景の写真を示す。

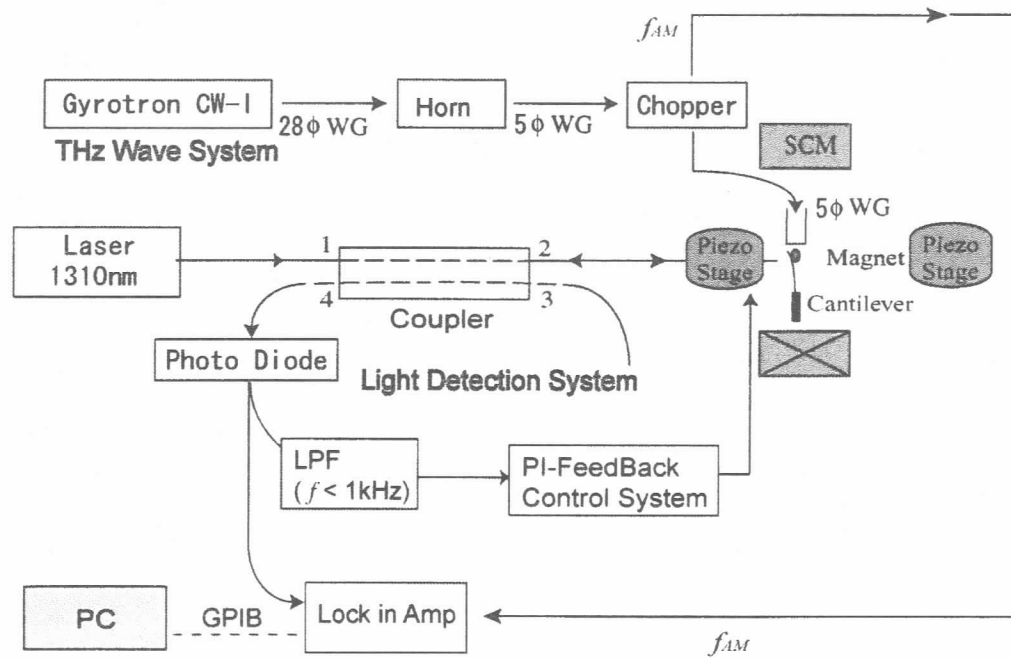


図 1. サブテラヘルツ MRFM のシステム図

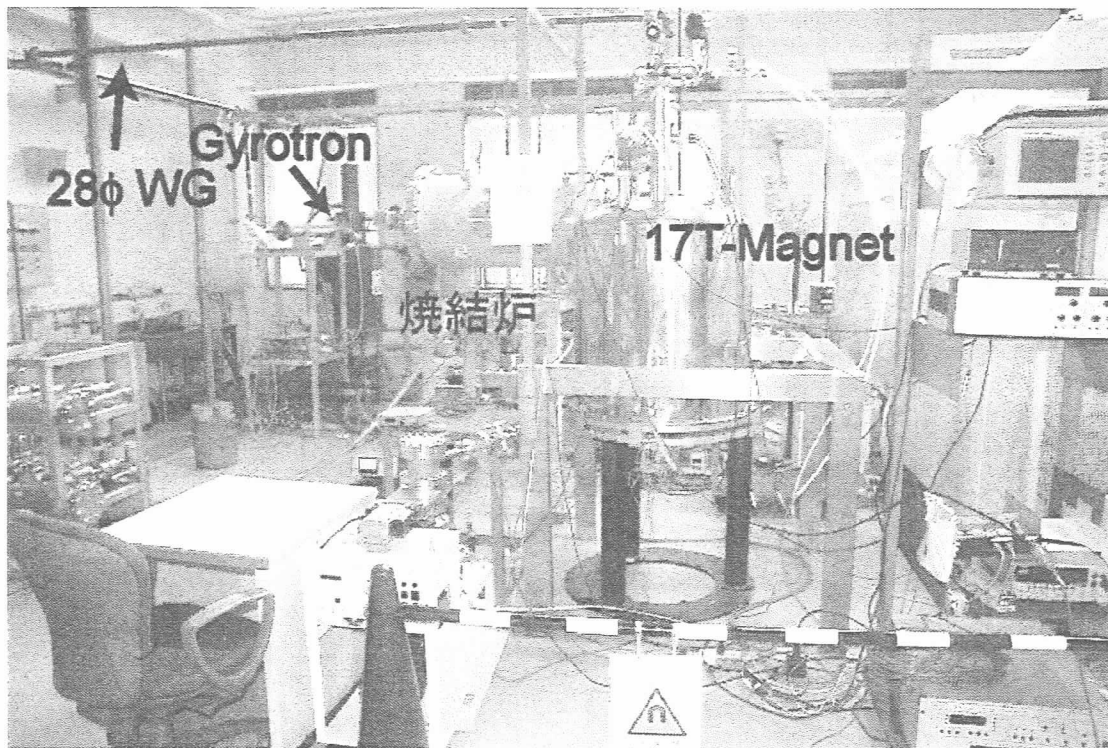


図 2. サブテラヘルツ MRFM システム全景

図 2 の奥に写っているジャイロトロンCW-1 は、周波数 299.23 GHz, TE_{22,8}

モードで動作し、ウインドウにおける出力は、1.7 kW程度である。周波数幅は約 2 MHzあり、カソード電圧の電源に由来して、180 Hzの周期で 2~3%程度出力が揺動している。

元々シンタリングを目的として開発されたジャイロトロンなので、横には焼結用炉がある。そこで、ジャイロトロン光源の位置から 28φ 導波管とマイター・ベンドを組み合わせて、延々と銅管を張り巡らして、だいたい離れたところに 17 T 超伝導磁石を設置した。

サブテラヘルツ光は、28φ の円形導波管によって 17 T超伝導磁石の直上に伝送され、マイター・ベンドによって 90 度下向きに方向を変えた後、一旦、波管端より空気中に放射される。導波管端での出力は水負荷による測定の結果、100~150 Wであった。自由空間に放射された電磁波は、MRFMプローブの天辺に取り付けられた円形ホーンで捉えられ、チョッパーでカンチレバーの固有振動と同調する数kHzの出力変調を与えられた後、5φの導波管内に進入する。チョッパーは、市販品 (Model SR540 SRS) を用いた。サンプル位置でもう一度マイター・ベンドで 90 度方向を変換した後、5φ 円形導波管端よりサンプルに照射される(図 4)。



図 3. ホーン, チョッパー

2.2 サブテラヘルツMRFMプローブ

MRFMにおいては非常に微弱な信号を有効に検出するため、あるいは走査測定のために、磁石、サンプル、レーザーファイバーを、 $\mu\text{m}\sim\text{nm}$ オーダーで位置制御する。一般には、走査プローブ型顕微鏡の世界においてよく用いられるピエゾステージを位置制御に利用するが、これらのセットはまともに購入すると、それだけで1プローブあたり5~600万円ほどの費用を要する。そこで、共同研究を行っているテキサス大学のNMRFMグループにおいて試作されたピエゾステージの設計図を譲り受け、手直したのち（低温実験用に小型化）、工場にて3次元ピエゾxyzステージを3セット作製した[8]。図4に、プローブ先端部周辺の写真を示す。

光干渉系は、1310 nmのレーザーダイオード（Thorlabs, S1FC1310）、方向性結合器、フォトダイオードにより構成される。フォトダイオードで感光した際に発生する電流は、1 MWの抵抗器において電圧に変換され、デジタルマルチメーター、あるいはロックインアンプにて測定される。詳細は文献[9]に記述した、X-bandの実験と共通のシステムである[8-13]。

光ファイバーはスペーサに固定された3Dピエゾステージで位置を調節される。カンチレバーは、プローブのスペーサ上に固定したピエゾアクチュエーターに接着している。光ファイバーは、先端がカンチレバーの表面から十数 μm 程度の位置に来るよう、ピエゾステージで動かされる。図5左に、カンチレバー、光ファイバー、サンプル付近の写真を示す。写真中に光ファイバーの直径が示さ

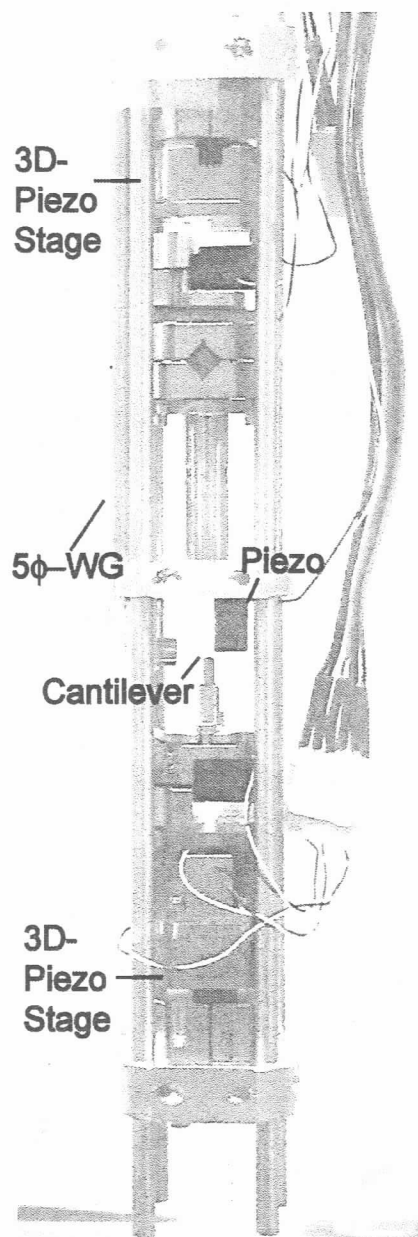


図4. プローブ先端

れている。カンチレバーにサンプルが接着されているが、カンチレバーは薄すぎて写真では判然としない。

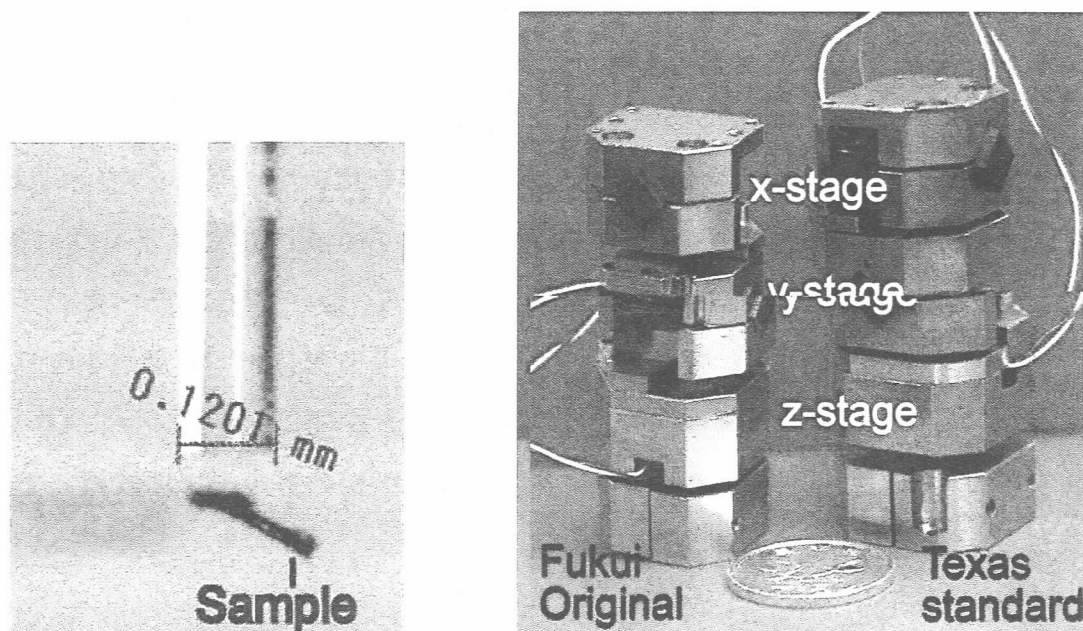


図 5. 左；ファイバー先端部，右；ピエゾステージ。

図 5 右に実際に作製したピエゾステージの写真を示す。大きい方が、テキサス大グループの設計図をほぼ再現したもの、小さい方（左）が、福井オリジナルである。ステージの材質は、非磁性の工業二種チタンを用いている。ピエゾアクチュエーターは、NEC-TOKIN社製のAE0505D08 を用いた。ピエゾステージは、最大 100 Vの三角波型のパルス電圧に対して、1 パルスあたり約 1 μm 、位置を移動する。パルス電圧の発生器、制御器は、Attocube社のANC150 である。個々のピエゾステージの可動距離は、最大 5 mm程度であるが、プローブに組み込まれた状態では、プローブの構成物によって動きが制限され、xy方向には 1~2 mmしか動けない。

光ファイバーのz面内における位置をxyピエゾステージで粗く調整した後は、カンチレバーの熱揺らぎによってレーザー干渉がぶれないように、PIフィードバック回路で、カンチレバーが接着されているピエゾアクチュエーターに与える電圧を調整する。ESRが起きると、短時間においてはカンチレバーは共振周

波数で 10 nm 程度の振幅で振動し，ロックインアンプ(Stanford Research, SR830)において振幅が測定される。振幅は干渉縞の間隔(～300 nm)に比べてだいぶ小さく，フィードバックをかけて位置を調整するのは，カンチレバーの固有振動数より十分に小さい周波数のゆらぎに対してである。

カンチレバーは，市販の製品において，最もばね定数が小さいレベル ($k_c \sim 0.006$ N/m) にあるオリンパス社のBL-RC150VBを用いた(写真6左)。これも，X-bandの実験と共通である[8-13]。カンチレバーの共振周波数は $f_c = 13 \sim 16$ kHz 程度で，室温，高真空中において測定したところ， $Q \sim 500$ であった。サンプルを接着すると， $Q \sim 200$ 程度に低下する。レーザー光に対する反射を大きくするため，金コートが施されている。今回の実験とは関係無いが，MRFM専用のカンチレバー開発を北陸先端大学院大学の山田教授のグループに依頼しており，最近，大きく進展したとの情報を得ている。



図 6. 左；オリンパス社の BL-RC150VB，右；微小磁石（砂鉄粒）。

サンプル位置において磁場勾配をつくるためには，砂鉄の微粒子（微小磁石）を用いた。図 6 右に，実際に実験に用いた微小磁石の写真を示す。図 5 左の写真内においては，右側から写した物である。砂鉄の大きさは $(\sim 0.1 \text{ mm})^3$ である。X-bandの実験の際には，直径 2 mm，高さ 1 mm 程度の円柱型ネオマックス磁石

を用いた[8,10-13]が、今回の実験では変更した。10 T以上の高磁場の元で小さいとはいえ強磁性体を入れて励磁した場合、ピエゾステージの動きに、強力な磁気トルクがどのような影響を与えるかは未知数であった。砂鉄の磁化は、室温ではおおよそ1 Tに至るまでに飽和する[9]。したがって、10 Tもの磁場の元では、砂鉄は十分に磁化していると期待できる。磁石の位置は、3次元ピエゾステージによって適当な位置に調節し、サンプルから ~ 0.3 mmの距離に近づけた。鉛直方向にサンプルと微小磁石の位置が揃っていないと、異方的な磁気トルクが発生し、共振周波数が磁場の上昇と共に大きく変化した。そのための調節にも、ピエゾステージは役に立った。

3 BDPA 結晶における MRFM 信号の測定結果

3.1 サンプル設定

今回の実験においては、太さ30 μm 、長さ170 μm ほどの非常に小さい棒状のBDPA結晶のサンプルを用い、カンチレバーに固定した(図5左, 図6右)。BDPA結晶は、Sigma Aldrich社より購入した(152560, BDPA complex with benzene(1:1))。これをカンチレバーの上にエポキシ糊で取り付けると、カンチレバーの共振周波数は、サンプルとエポキシ樹脂の質量とで、1.22 kHzに低下した。カンチレバーのQ値も、500 $\rightarrow$ 200に低下した。サンプルの質量に対してエポキシ樹脂の質量が十分小さいことを考慮すると、サンプルの重さはおおよそ100 ngと求められる。

今回の実験においては、X-bandの実験と比べて数十倍、大きなサンプルを用いている。この理由としては、遠赤センターで所有しているチョッパーの問題があった。チョッパーは、円盤に放射状にスリットの入ったものを使っている(図3)。1 kHz程度の変調をサブテラヘルツ波に与えるためには、かなり高速でチョッパーを回転する必要がある、また、上限周波数も4 kHzと低かった。チ

ヨッパーを新しく購入することを避けるためと、また、初めてのサブテラヘルツ実験であるという理由から、サンプルを出来るだけ大きくした。

3.2 実験結果

外部磁場の増大と共に共振周波数が変化し、10.8 Tの高磁場下においてカンチレバーの固有振動数は1.115 kHzまで低下した。ESR信号を測定するため、磁場スイープ測定を行った範囲内では、固有振動数の変化の影響はほぼ無視できた。

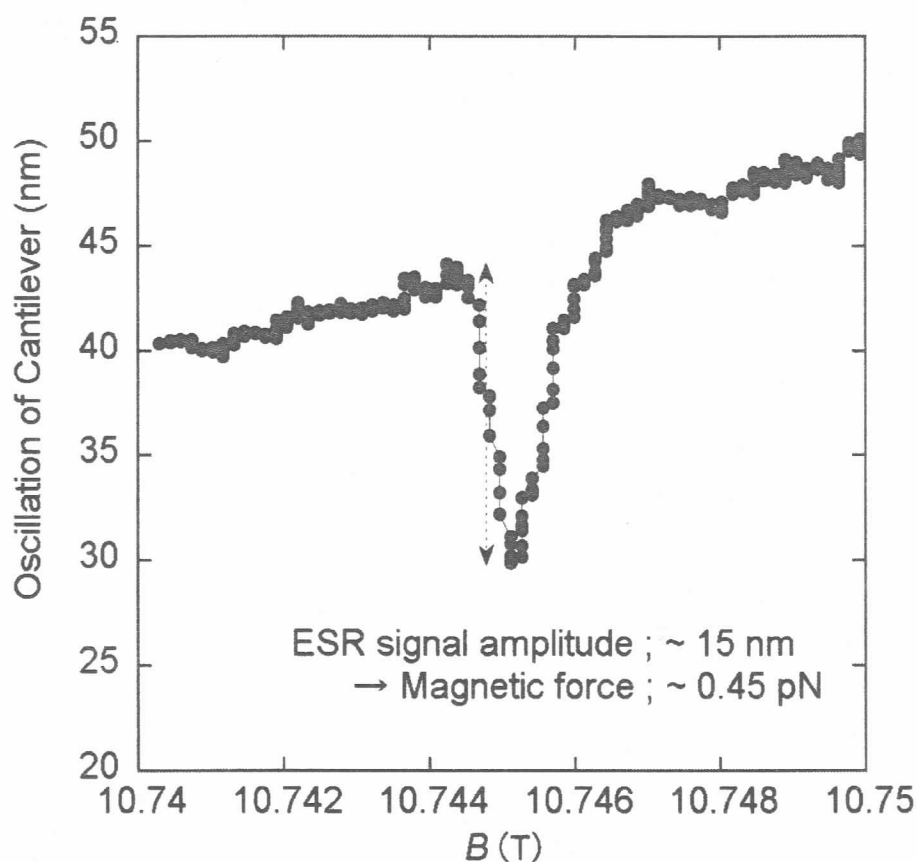


図 7. 100 ng の BDPA 結晶からの MRFM 信号

図7は、磁場掃引測定による初めてのサブテラヘルツMRFM信号の測定結果である。縦軸は、カンチレバーの振動振幅である。テラヘルツ波をカンチレバーの固有振動数で出力変調させていることで生じる40~50 nmほどのスペリアス信号があり、磁場とともにゆるやかに変化している。カンチレバーの誘電的な

成分が効いていると考えられる。

熱揺らぎによる雑音レベルは $S = (2k_B k_B T \Delta / \pi Q f_c)$ で求められる (Δ はロックインアンプで決められる帯域幅)。図7の測定における実験条件では、1 nm程度の振動は、熱雑音に由来する。ESRによる信号の最大振幅は、15 nmであり、この揺れに対応する磁気力を $F = (k_c z_c)/Q$ から計算すると、 $F \sim 0.45$ pN である。別のプローブを使って測定した結果ではあるが、透過実験で測定したESRの共鳴磁場から比べると、 ~ 100 Gauss ほど共鳴磁場が低かった。これは、磁場勾配を与えている微小磁石の影響と考えられる。

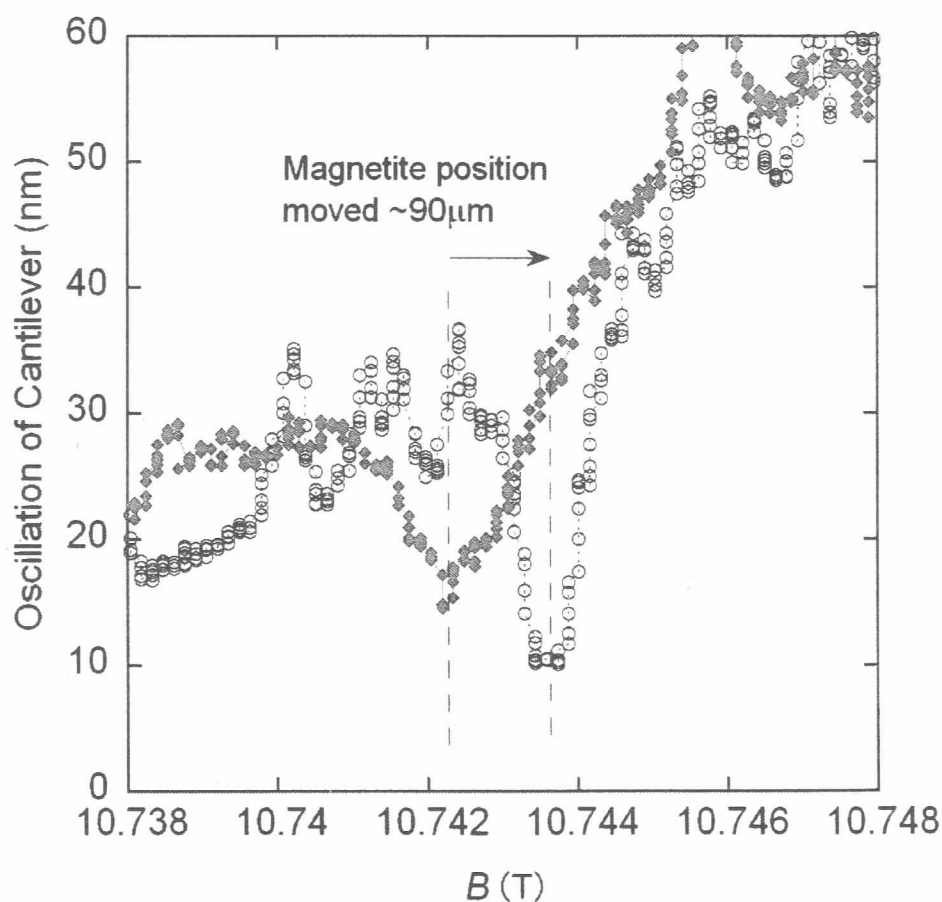


図 8. 磁場勾配の決定。微小磁石を $90 \mu\text{m}$ サンプルから離れたときの共鳴磁場値の変化。

図8に、磁石の位置を変えることで、磁場勾配を決めた実験結果を示す。微小磁石を支えているzステージを $90 \mu\text{m}$ ほどサンプルから離れたところ、共鳴磁場

が0.0014 Tほど上にシフトした。この結果から、図8の実験条件においては、おおよそ ~ 15 T/mほどの磁場勾配があるということになる。共鳴磁場の値、磁場勾配の値と、MRFM信号の磁気力から、図7-8の実験では、おおよそ $3\sim 4 \times 10^9$ 個の電子スピンの由来するサブテラヘルツMRFM信号の観測に成功したと言える。

図8の実験データは、図7に比べて、ノイズが大きくなっている。チョッパーにおいては、サブテラヘルツ波照射時に、時折、0.5~1 Hz の周波数ゆらぎが発生した。電磁波を吸収した熱風が高速回転するチョッパーをよぎる事の影響と考えられる。チョッパーの周波数とカンチレバーの共振周波数とが十分に一致していれば周波数揺らぎの影響は小さかった。しかし十分に周波数を合わせたつもりでも、微妙な実験条件の変化によりカンチレバーの共振周波数が ~ 1 Hz程度変化することも考えられる。そうした共振周波数のずれとチョッパーの周波数揺らぎとが組合わさった影響で、ノイズが生じていた。

4 今後の課題

ジャイロトロンを用いたサブテラヘルツMRFMの開発と信号測定に、世界で初めて成功した。ジャイロトロンの高周波化が1 THzまで進んでいることを考えると、サブテラヘルツMRFMは大変有望である。しかし、ポテンシャルを十分に引き出すには、今後、多くの開発課題があることも分かった。

まずは、光源の問題である。顕微鏡としての役割を果たすには、長時間の周波数安定性と出力安定性とが望ましい。周波数安定性に関しては、すでに5桁(10 MHz)の精度がある。一方で、1%未満の出力安定性を達成することは技術的に可能だが、現在の福井大学のCWジャイロトロンでこの要求を満たしているものはない。

次に伝送系の問題である。現在用いている導波管内においては、電磁波の伝搬モードはなにも考慮していない。ガウス波に変換して、線形偏光した状態で、

サンプル，あるいはカンチレバーに電磁波を照射したい。そうすることで，カンチレバーに発生する余計なノイズを除去出来ると言われている。

以上の2つの問題点に関しては，実は，DNP-NMR実験と共通の課題である。高出力のESR実験をジャイロトロンを用いて行う際には，以上の要求を満たす光源・伝送系の仕様が望ましい。

MRFMプローブに関する問題としては，作製したピエゾステージを使った感想として，相対的な移動距離だけではなく，空間的な配置も確認できるようにしたい。高磁場をかけると，どうしても微小な磁気トルクが発生し，それがほんのわずか，光ファイバーの位置を変える。しかし，それがわずか数十 μm であらうてもこの実験においては重大問題である。一度，何かのきっかけでレーザー干渉の信号を見失うと，プローブを引き抜くか，想像上の3次元世界で光ファイバーを動かすことになる。干渉信号だけを頼りに一度見失ったカンチレバーを探すのは，容易なことではなかった。一番簡単な方法は，胃カメラのように，光ファイバーと映像を用いる方法かもしれないが，極低温では，技術的困難も予想される。

今回は，サンプルをカンチレバーにのせて実験を行ったが，走査測定を考えると，微小磁石をカンチレバーに蒸着させる方法を用いた方が，より応用範囲が広がる。これらの技術改良は，北陸先端大のグループにおける進展に期待したい。

参考文献

- [1] D. Rugar, C. S. Yannoni and J. A. Sidles, *Nature* **360**, 563-566 (1992).
- [2] D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin, and B. W. Chui, *Nature* **430**, 329-332 (2004).
- [3] G. P. Berman, G. D. Doolen, P. C. Hammel, and V. I. Tsifrinovich, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2894-2896 (2001).

- [4] G. Alzetta, C. Ascoli, P. Baschieri, D. Bertolini, I. Betti, B. De Masi, C. Frediani, L. Lenci, M. Martinelli, and G. Scalari, *J. Magn. Reson.* **141**, 148-158 (1999).
- [5] P. A. S. Cruickshank and F. M. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 015101 (2007).
- [6] Tatsukawa, T., Maeda T., Sasai H., Idehara T., Mekata M., Saito T., and Kanemaki T.: *Int. J. Infrared and Millimeter Waves*, **16**, 293-305 (1995).
- [7] S. Mitsudo, T. Higuchi, K. Kitai, K. Kanazawa, T. Idehara, I. Ogawa, and M. Chiba: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, Suppl. B, 172-176 (2003).
- [8] M. Toda, N. Ohno, T. Fujita, T. Kanemaki, S. Mitsudo, I. Ogawa, T. Idehara, Y. Fujii, M. Chiba, Y. J. Lee, and J. T. Markert, The 2006 Joint 31st International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics, Shanghai, China, (Sept. 18-22, 2006), Conference Digest p. 298.
- [9] 大野奈津子, 戸田充, 光藤誠太郎, 出原敏孝, 印牧知廣, 藤井裕, 千葉明朗, 遠赤外領域開発研究, vol. 6, pp.127-136, (2005).
- [10] M. Toda, N. Ohno, T. Fujita, T. Kanemaki, S. Mitsudo, I. Ogawa, T. Idehara, Y. Fujii, M. Chiba, Y. J. Lee, and J. T. Markert, The 2005 Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics, TA1-3, Williamsburg, USA, (Sept. 19-23, 2005).
- [11] M. Toda, N. Ohno, T. Fujita, T. Kanemaki, S. Mitsudo, I. Ogawa, T. Idehara, Y. Fujii, M. Chiba, Y. J. Lee, and J. T. Markert, International Workshop on Terahertz Technology, 17PS-23, Osaka, Japan, (Nov. 16-18, 2005).
- [12] 大野奈津子, 戸田充, 光藤誠太郎, 出原敏孝, 印牧知廣, 藤井裕, 千葉明朗, 遠赤外領域開発研究, vol. 7, pp.83-89, (2006).
- [13] M. Toda, N. Ohno, T. Fujita, T. Kanemaki, S. Mitsudo, T. Idehara, Y. Fujii, M. Chiba, Y. J. Lee, J. T. Markert, *Jour. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2713-2715 (2007).