

Title	走査ダイヤモンドNV中心磁気プローブ顕微鏡の開発
Author(s)	貝沼, 雄太
Citation	
Issue Date	2022-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17764
Rights	
Description	Supervisor:安 東秀, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブ顕微鏡の開発

貝沼 雄太

主指導教員 安 東秀

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]

令和4年3月

目次

第一章 背景	3
1.1 磁気計測	3
1.2 ダイヤモンド中の NV 中心	5
1.3 NV 中心を用いた磁気イメージング	9
1.3.1 NV 中心を用いた広視野顕微鏡 (Wide-field imaging)	10
1.3.2 走査ダイヤモンド NV 中心磁気顕微鏡	10
1.4 本論の主旨	13
第二章 研究原理	14
2.1 音叉型水晶振動子を用いた原子間力顕微鏡	14
2.1.1 動作原理	14
2.1.2 音叉型水晶振動子の共振スペクトル	17
2.2 ODMR スペクトルの周波数導出	19
2.3 NV 中心による磁気計測の原理	21
2.4 集束イオンビーム (FIB) による加工	23
第三章 研究方法	25
3.1 原子間力顕微鏡と共焦点レーザ顕微鏡の複合装置の開発	25
3.1.1 開発した装置の外観	27
3.1.2 ODMR 計測システムの概要	28
3.2 走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの作製方法	30
第四章 研究結果	33
4.1 実験のセットアップ	33
4.1.1 測定試料の用意	33
4.1.2 走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの設置	34
4.1.3 試料とダイヤモンド結晶軸の関係	35
4.1.5 ダイヤモンドピラーの追跡方法	37
4.2 磁気計測の方法と磁気イメージング	39
4.3 磁場感度と空間分解能	43
第五章 高純度なダイヤモンドを用いた走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブ作製	45
5.1 ダイヤモンドロッドの作製	45
5.2 PVA と白金パラジウムで保護したダイヤモンドの FIB 加工	46
5.3 Electronic grade ダイヤモンドプローブの作製	49
5.4 磁気ドメインイメージング	52

5. 4. 1 Kerr 効果顕微鏡によって観察した磁性材料	52
5. 4. 2 実験のセットアップ	52
5. 4. 3 磁気イメージング結果	54
総括	55
今後の展望	56
謝辞	57
参考文献	59
付録	69
S1 音叉型水晶振動子を用いた AFM プローブの作製方法	69
S2 走査ダイヤモンド NV 中心プローブのフォルダデザイン	70
S3 ダイヤモンドロッドのプローブ先端への取り付け方	71
S4 FIB 加工直径依存性	72
S5 ダイヤモンドロッドのガラスカバーからの取り外し方法	77
S6 electronic grade ダイヤモンドの FIB 加工	78
S7 ダイヤモンドへのイオン注入	79
S8 部品リスト	80
出版物と学会発表	86

第一章

背景

本章では、磁気計測が人間社会および物理学への貢献について紹介する。特に、スピントロニクス分野では磁気イメージング技術によって、局所で発現している物理現象の解明が実現されている。ナノスケールの磁気イメージングには、走査プローブ顕微鏡が応用されており、近年では走査プローブに固体中の結晶欠陥に束縛された電子のスピンの状態を磁気センサとして応用する試みがなされており、特にダイヤモンド中の NV (nitrogen-vacancy) 中心は室温下で安定な蛍光特性を示し、スピン 1 状態を有していることから磁気センサとして素晴らしい成果が報告されている。

1.1 磁気計測

NMR (nuclear magnetic resonance) は原子の核スピンの磁気共鳴吸収現象を計測する磁気計測の一種である [1]。NMR を応用した MRI (magnetic resonance imaging) は、生命科学分野においてよく用いられている磁気イメージング手法である。MRI は生体内に分布する同位体核スピンの緩和時間を計測することで、非破壊で生体内部のイメージングを実現している [2]。

NMR の他に、常磁性体や強磁性体中の磁化を検出する FMR (ferro magnetic resonance) や電子の共鳴を計測する ESR (electronic spin resonance) などが物性物理において貢献し、多くの成果を上げている。

近年では、電子が有している内部自由度の電荷とスピン状態の双方の工学的応用を目指し、それに関係する物理現象を探求するスピントロニクスが発展している。スピントロニクスでは、スピン流と呼ばれる電子スピンの角運動量の勾配やスピン波(あるいはマグノン)が情報のキャリアとして注目されている。スピン流は角運動量の勾配であることから絶縁体内部でも伝搬可能であり、ジュール熱を発生しないことから注目されている。しかし、スピン流は材料内部の自由電子や原子のスピン軌道相互作用によって散乱されてしまうため、スピン流の拡散長が金属であれば数十ナノメートル [3] でしかない(絶縁体であれば数ミリメートル [4])。イメージング技術は局所的な物理現象を明らかにするために重要である。具体的には、Brillouin light scattering spectroscopy を使用して、ネール壁と呼ばれる磁壁内部

で励起されるスピン波の検出[5]やロックイン・サーモグラフィ法による異常磁気異方性ペルチェ効果の観測およびスピン波熱移送効果[6]の局所熱分布などが報告されている[7][8]。これらの例は光の波長あるいは赤外線波長および検出器が空間分解能の限界となっている。そのため、ナノスケールの空間分解能を用いた技術が求められている。例えば、磁壁内で励起されるスピン波がダンピングによって熱を放出している可能性やスピン流との相互作用、あるいはプラチナなどを蒸着した試料においては磁化方向に依存した自由電子の散乱現象を発見する手段になり得る。

マイクロスケールからナノスケールの物理現象を計測および検出するのに適した技術として、走査プローブ顕微鏡がある。走査プローブは、Binnig らによって開発された STM (scanning tunneling microscope) が始まりであり[9]、それ以降、AFM (atomic force microscope)[10]などのさまざまな派生型が誕生している。プローブに用いる材料やセンサ、試料とプローブ間の電圧計測を工夫することによって、電気双極子や磁化をはじめ様々な物理量を検出可能し空間分解することで物理量をイメージングし、局所的な物理を明らかにできる[11]。例えば、マイクロ波を使った RF microscope はスピン波を励起することが可能であり、試料に局在したスピン波のモードの空間分解を実現している[12][13]。

以下に代表的な走査磁気プローブ顕微鏡を上げる。

1. SQUID (superconducting quantum interference device)は、優れた磁場感度を実現した磁気計測器である。走査プローブでは、nano SQUID が知られており、数百ナノメートルの空間分解能が実現され、その磁場感度は数 10^{-9} T オーダーに匹敵する[14][15] (図 1.1(a))。しかしながら、低温環境が必要であることと、デバイスサイズが空間分解能向上を阻んでいる。
2. SHPM (scanning Hall probe microscopy)は、走査プローブの探針近傍に Hall デバイスを作製し、試料からの漏洩磁場を検出する顕微鏡である[16] (図 1.1(b))。SQUID 同様にホール素子のさらなる小型化が問題である。
3. MFM (magnetic force microscopy)は、原子間力顕微鏡に用いるカンチレバーの探針に磁性材料を用いることで、探針と磁性試料との間に働く磁気力を検出する方法である[17] (図 1.1(c))。しかし、探針に働く原子間力と磁気力を区別することが難点であり、カンチレバー先端の磁化の大きさが不明な点から定量的な検出が困難である。
4. SP-SPM (spin polarized scanning tunneling microscopy)は、探針の磁化と試料の磁化と

の巨大磁気抵抗を検出する手法である[18]。動作のために低温環境下が求められている。また、磁気共鳴を STM に応用した scanning magnetic resonance microscopy は、探針の磁気共鳴をトンネル電流で計測することによって、単一原子の MRI を実現した(図 1.1(d))[19]。

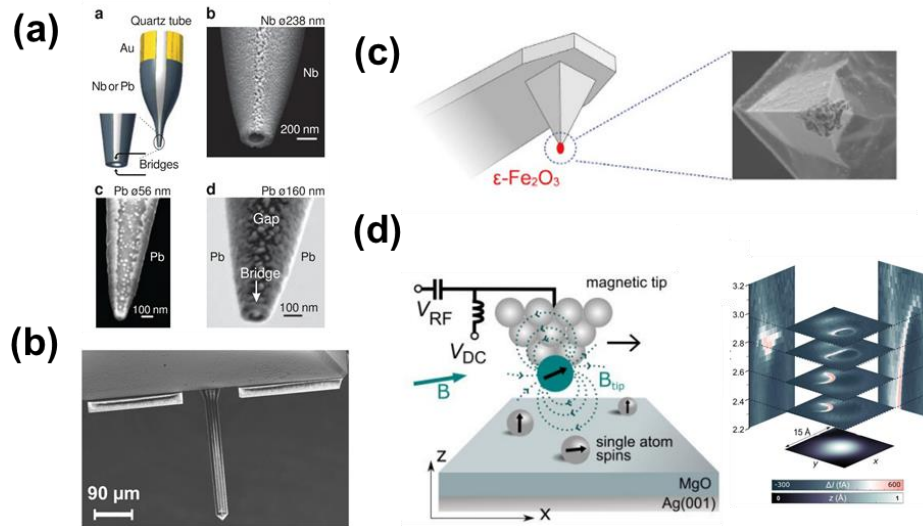


図 1.1: 磁気計測用の走査プローブ

- (a) nanoSQUID (superconducting quantum interference device)[14],
- (b) SHPM (scanning Hall probe microscope)[17]
- (c) MFM (magnetic force microscope)[18]
- (d) Magnetic resonance tunneling microscope[19]の概要図と原子からの三次元磁気イメージング

1.2 ダイヤモンド中の NV 中心

固体中で孤立した結晶欠陥は安定した蛍光特性と、長いコヒーレント時間を示すことから、量子情報分野や量子センシング分野で注目されている。特にダイヤモンド中の格子欠陥は NV 中心の他、SiV (silicon-vacancy)[20]、GeV (germanium-vacancy)[21]などの空孔と 4 族の原子との組み合わせが注目されている。その中でも NV 中心は優れた特性を示している。

図 1.2 に NV 中心の結晶構造および固有状態とエネルギーの概要図を示す。NV 中心とは、ダイヤモンド中の炭素原子が窒素原子(nitrogen)に置き換わり、それに隣接した空孔(vacancy)で構成される。NV 中心は C_{3v} 対称に分類される常磁性欠陥として知られ、ダイヤモンド結晶軸(111)方向に量子化軸を有している(図 1.2(a))。NV 中心は電子 6 個で構成さ

れた NV⁻ と電子 5 つの NV⁰ および [22]、電子 4 つの NV⁺ が理論的研究や応用が進んでいる [23][24]。ダイヤモンドが有する高いバンドギャップエネルギー(約 5.5eV)内に NV 中心の電子状態(価電子帯頂点から 2.8eV)が存在するため [25]、室温中で安定した蛍光特性を示す。共焦点レーザー顕微鏡を用いることで単一の NV 中心をイメージングすることができ、負に帯電した NV⁻ はスピン 1 状態を有していることから、室温中で単一の NV 中心から光学的に磁気共鳴(ODMR: optically detected magnetic resonance)を検出可能である [26]。

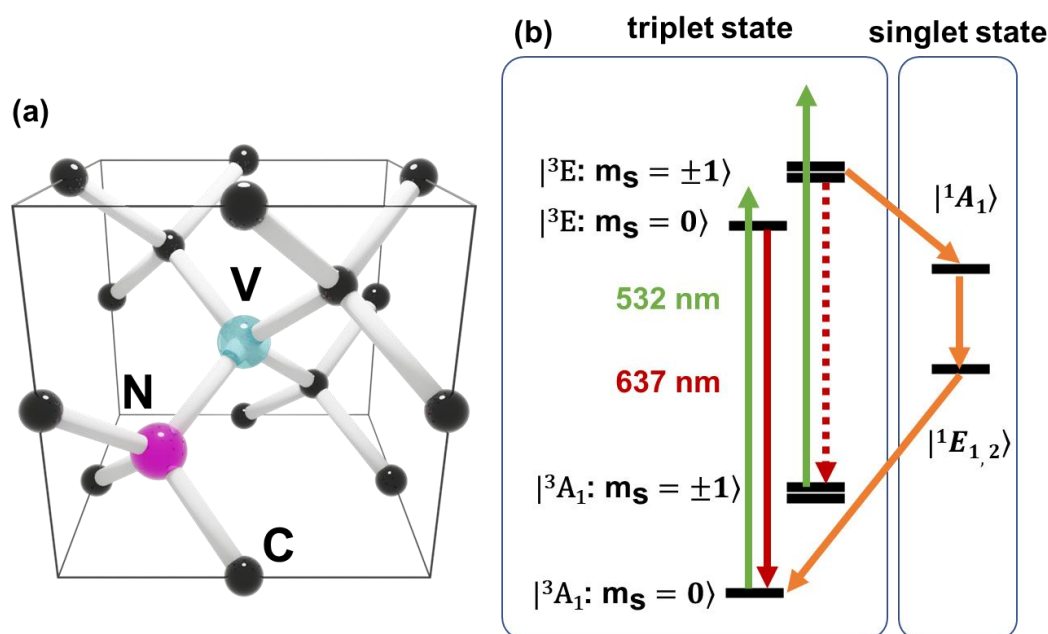


図 1.2: (a)ダイヤモンド中の NV 中心の結晶構造と(b)エネルギーダイアグラム
N、V、C はそれぞれ窒素(nitrogen)と空孔(vacancy)と炭素(carbon)を示す。矢印は
レーザー(緑)、蛍光(赤)、燐光(橙)に対応する。

図 1.2(b)に NV 中心の固有状態の概要図を示す。波長 532 nm のレーザー(図 1.2(b)中の緑色の矢印)を照射することで基底状態を励起状態に遷移できる。緩和過程において、波長 637 nm(ゼロフォノンライン: 図 1.2(b)中の赤色の矢印)の蛍光を放出する。各準位には振動準位が存在するためレーザーの波長が NV 中心の基底から励起状態間のエネルギー(1.94eV)に一致していなくても励起させることが可能である。緩和過程において、励起状態 $|^3E_1; m_s = \pm 1\rangle$ は、スピン軌道相互作用のため、角運動量に変化し緩和過程において準安定化状態である一重項状態 $|^1A_1\rangle$ を経由し緩和する確率が存在する [27][28]。この緩和過程は、振動モードを介して緩和するため燐光として検出される(図 1.2(b)中の橙色の矢印)。さらに、一重項状態は

基底状態の $|g:m_s=0\rangle$ へと緩和する。これを光ポンピングと呼び[26]、初期化とも呼ばれている[29]。図 1.3 に NV 中心の基底状態と結晶方向と磁場の関係性を示す。 $|g:m_s=0\rangle$ と $|g:m_s=\pm 1\rangle$ は、交換相互作用によって 2.87GHz に相当するエネルギー差に分裂している。

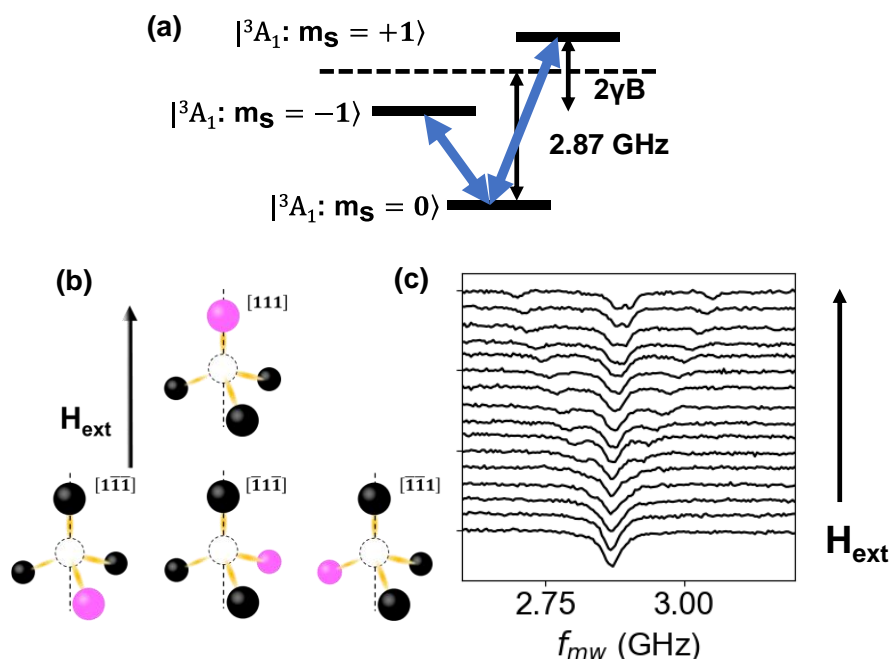


図 1.3: ダイヤモンド中の NV 中心の光学的磁気共鳴検出法

(a)基底三重項状態とマイクロ波による遷移 (b)外部磁場(H_{ext})と量子化軸([111])の関係 $H_{\text{ext}} \parallel [111]$

(c)光学的磁気共鳴検出法で計測した NV 中心の電子スピン共鳴 磁場強度 0~8.4 mT

磁場検出の原理は、NV 中心が磁場を感じると、Zeeman 効果によって縮退している $|^3A_1; m_s=\pm 1\rangle$ の縮退が解ける(図 1.3(a))。NV 中心の量子化軸に対して平行に磁場を印加すると、 $|^3A_1; m_s=+1\rangle$ と $|^3A_1; m_s=-1\rangle$ が $2\gamma B$ のエネルギー差に分裂する。ここで、 γ は NV 中心の磁気回転比、 B は NV 中心の量子化軸に射影された磁場強度である。NV 中心にマイクロ波を印加することで蛍光を放出する $|^3A_1; m_s=0\rangle$ から蛍光を放出しない $|^3A_1; m_s=\pm 1\rangle$ に遷移させることができる。マイクロ波の周波数を掃引しながら蛍光強度プロットすることで図 1.3(c)のような ODMR スペクトルを得ることができる。NV 中心のスピンハミルトニアンには、温度や電場、核スピンとの双極子-双極子相互作用が含まれるため、それぞれのハミルトニアンが有す物理量を計測可能なセンサとして使用可能である[30][31]。

NV 中心のスピンハミルトニアンを式(1.1)に示す。ただし、核スピンとの相互作用は無視している。

$$\frac{\mathcal{H}}{\hbar} = D \left(S_z^2 - \frac{2}{3} \right) + \frac{g\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1.1)$$

D はゼロ磁場分裂のパラメータであり、 $D = 2.87$ GHzである。 g 、 μ_B 、 \hbar 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{S} はそれぞれ欄での g 因子、ボーア磁子、ディラック定数、磁場ベクトル、パウリ行列を示す。また、NV 中心の磁気回転比 $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ の関係である。

第1項と第3項のパラメータ D と E は結晶の対称性を反映しており、温度[30]や圧力[32]、結晶ひずみ[33]などで変化する。第2項はゼーマン相互作用であり、磁場ベクトルと NV 中心の量子化軸に依存した ODMR スペクトルを示す(図 1.3(b)(c))。図 1.3(c)中の複数の ODMR スペクトルの共鳴周波数は図 1.3(b)の各 NV 中心の量子化軸と外部磁場の内積に対応する。

- NV 中心を用いた応用

NV 中心のスピン状態はマイクロ波で制御することが可能である。また、数ミリ秒から1秒の長いコヒーレント時間を有する[34]ことから量子情報分野において量子メモリや量子ビットに関する研究成果が報告されている[35][36][37][38]。近年では、NV 中心と異なる量子を結合したハイブリッド量子システムが提案され[39][40]、新たな機能を持った量子デバイスの探求が行われている。

- 磁場感度向上

量子センシングにおいて、例えば、単一の NV 中心を用いた単一分子の NMR 計測は高い磁場感度が求められている。高い磁場感度実現には、周囲の核スピンをデカップリングや[41]、NV 中心周辺のノイズ源となる核スピンを減らす必要がある[42][43]。

NV 中心の計測できる最小磁場 δB は式(1.2)で表され、磁場感度に対応している。 $\Delta\nu$ は電子スピン共鳴スペクトルの半値幅を示し、 C は ODMR スペクトルのコントラスト(強度)、 N は単位時間あたりに計測した光子の数に対応する。 μ_B 、 g はボーア磁子と g 因子である。 I_0 は単位時間あたりの蛍光強度を示し、 I は磁場に依存した蛍光強度である。

$$\eta = \delta B \sqrt{T} = \frac{\sqrt{I_0}}{\frac{\partial I}{\partial B}} \approx \frac{\Delta\nu}{\mu_B g C \sqrt{N}} \quad (1.2)$$

磁場感度を向上させる方法としては、感度の式(1.2)からわかるように、コントラストを向上させる、半値幅を狭くする、あるいは単位時間あたりの蛍光取得効率を上げることで向上する。コントラストの向上は NV 中心の電子状態の安定性[44]や複数の NV 中心を用いた場合は量子化軸の配向を制御する必要がある[45]。半値幅は、レーザやマイクロ波の強度に依存する他[46]、不均一な結晶ひずみや磁場、NV 中心と相互作用している核スピンのよ

って広がってしまう。

実は蛍光取得効率の向上と空間分解能向上は両立することができない関係にある[47]。例えば、蛍光取得効率を向上させる方法として、一度に検出できる NV 中心の数を増やすことに対応する。すると、NV 中心の周りに窒素や他の NV 中心との相互作用が強くなってしまい、半値幅が広がってしまう問題がある。

また、NV 中心と試料の距離(r)も重要なパラメータであり、単一のスピンの出す漏洩磁場は $\frac{1}{r^3}$ のスケールで減衰してしまうため、NV 中心をダイヤモンドの表面に作ることも一つの課題である。

1.3 NV 中心を用いた磁気イメージング

本項では NV 中心を用いた磁気イメージング技術に関して、以下の図 1.4 に示すような広視野と走査プローブ顕微鏡の 2 つを紹介する。

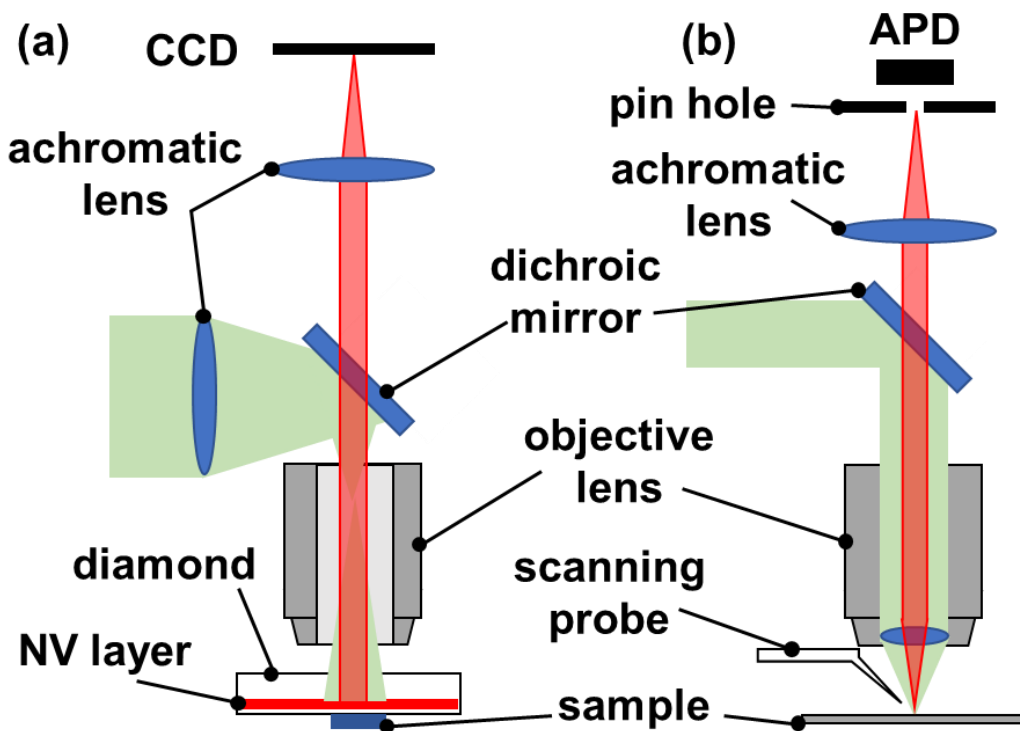


図 1.4: ダイヤモンド中の NV 中心を用いた磁気イメージング顕微鏡

(a) NV 中心を用いた広視野顕微鏡 (b) NV 中心を含有した走査プローブ顕微鏡

Dichroic mirror を用いて励起光と反射させ、蛍光を透過させることによって励起光が検出気に入ることを防ぐ。

1.3.1 NV 中心を用いた広視野顕微鏡 (Wide-field imaging)

Wide-field imaging 法を用いた NV 中心の磁気イメージングは、ダイヤモンド基板中に多数の NV 中心を表面近傍に一様に生成し、そこに、励起光をデフォーカスして照射し、NV 中心の蛍光を CCD で結像させることでイメージングする手法である。この手法を用いることで、細胞の磁気イメージング[48]や磁性イオンから発生する磁場ノイズのイメージングおよび検出が実現されている[49]。

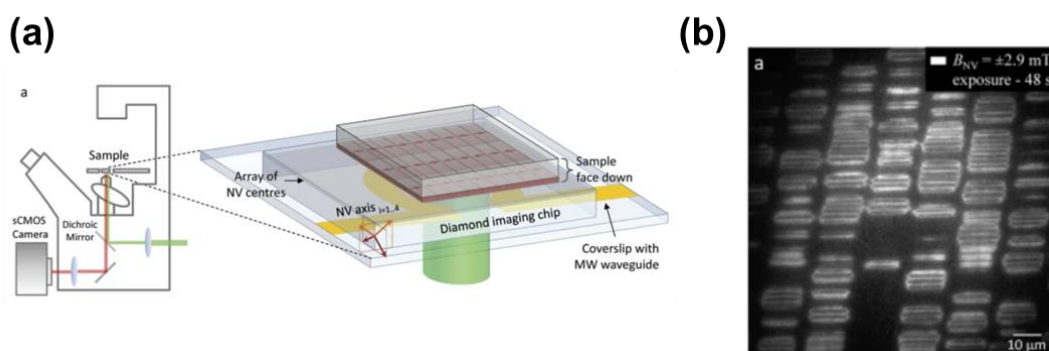


図 1.5: wide-field imaging 法による磁気イメージング[49]

(a)ダイヤモンド基板に置かれた HDD (b)NV 中心の蛍光による磁気イメージング

このシステムの最大の利点は広い範囲を同時に検出することである。細胞などの生命科学分野において、計測する時間は細胞などの寿命時間などがあるため、非常に有用である。空間分解能は CCD の性能に依存し、蛍光の波長によって制限されてしまう。ハードディスクの漏洩磁場イメージングでは、空間分解能約 440 nm が報告されている[50]。

1.3.2 走査ダイヤモンド NV 中心磁気顕微鏡

光学的磁気共鳴検出法を利用した走査プローブが 2005 年に Boris M. Chernobrod と Gennady P. Berman らによって提案され[51]、C. Degen がダイヤモンド中の NV 中心の走査プローブへの応用と単一原子レベルのスピンイメージングへの可能性を提案した[52]。Wide-field に比べて、単一の NV 中心は、原子オーダーサイズであることからナノスケールの空間分解能を実現可能な磁気センサとして応用されている[53]。ODMR スペクトルの変化が磁場に依存することから、磁性材料の磁気ドメイン・磁気バブルの漏洩磁場[54]のイメージングが可能である。

パルス計測を走査プローブに応用することで、時間に対して振動している磁気シグナル

をイメージングすることが可能である。具体的には、Rabi 振動を利用したマイクロ波のイメージングである[55]。スピン波のような磁気ダイナミクスに対して成果を上げている[56]。そのほかに、NV 中心の緩和計測を利用することで、局所的な自由電子ノイズの検出や、磁気ノイズの計測が行える。具体的には、金属中の自由電子が有限温度において熱振動をする。これはジョンソンノイズとよばれ、周波数全体域においてノイズ強度が一定であることが知られている。自由電子が振動することで、金属外部に振動磁場を放出する。これが摂動場となって、NV 中心の緩和時間を変化させる。この原理を利用することで、金属中の自由電子の熱ノイズイメージングが報告されている[57]。また、スピン波(マグノン)から放出される振動磁場の影響に関する研究が理論・実験の双方で行われており[58][59]、この原理を利用することで合成反強磁性体の磁気ドメインをイメージングすることに成功している[60]。

このように素晴らしい成果を報告していることから、走査ダイヤモンド磁気プローブは商品として販売され、成果を上げている[61][62]。

走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブは、2008 年に NV 中心を含有したナノメートルサイズのダイヤモンド粒子をカンチレバー先端に取り付けたものが初めて報告された(図 1.6(a)(b))[63]。ナノダイヤモンドは大きさが数十 nm 程度であり、NV 中心と試料との距離が近い。この走査プローブを用いることで温度イメージングや磁性体粒子からの漏洩振動磁場の計測を実現している[54][64][65][66][67][64][68][69]。一方で、ナノダイヤモンドの表面には様々な欠陥や核スピンが存在するため、スピン-格子緩和やコヒーレンス時間が短い欠点がある[70]。

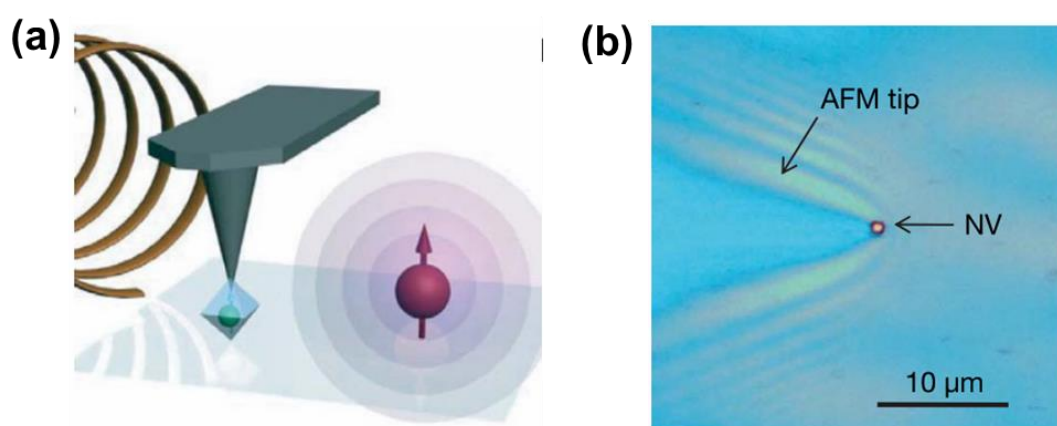


図 1.6: ナノダイヤモンドを用いた走査ダイヤモンド磁気プローブ[62]

(a)ナノダイヤモンドをシリコンカンチレバー先端に付けた概略図 (b)走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの蛍光像

この欠点を解消するため、CVD 成長させた高純度なダイヤモンドをリソグラフィ法によってカンチレバーに加工し、プローブの先端に単一の NV 中心を含有する走査プローブが実現された[55][71][72][73][74]。図 1.7 に先行研究のカンチレバーを示す。ダイヤモンドピラー内部に単一 NV 中心が含有しており、各カンチレバーから 10 kHz カウントの蛍光が検出されている(図 1.7(b))。近年では、リソグラフィ法によってカンチレバーのダイヤモンドピラーの形状を放物型になるように制御し、蛍光の集光率を上げた成果が報告されている[75]。

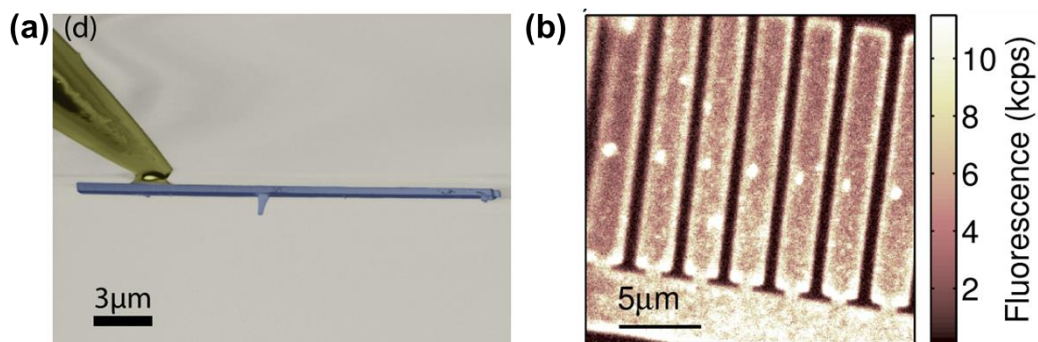


図 1.7: リソグラフィ法による作製したダイヤモンド磁気プローブ [73]

(a) カンチレバーの側面図: AFM プローブの先端に接着されている。(b) NV 中心を含有したカンチレバーの蛍光像

ダイヤモンドの形状制御が集光率向上の一つの方法であり、走査プローブに関する研究のほかに、加工によって性能向上実現が報告されている。具体的には、材料に直接レンズを作製する SIL(Solid immersion lens)が例として挙げられる[76][77]。FIB(Focused ion beam)を用いることで半球の構造物を造形することで蛍光の空気とダイヤモンドの屈折の影響を減らすことができ、集光率の向上が報告されている。また、FIB はナノスケールの精度で材料を加工できることから、フォトンキャビティ作製と NV 中心との応用に関する研究に用いられている[78]。

1.4 本論の主旨

本論の主旨は、走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの感度向上を目指すために、ナノスケールの構造を作成可能な FIB 加工を用いて、走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブ顕微鏡を実現することである。

FIB 加工は走査プローブ作製にも使われる手法の一つとして知られている。具体的には、Si カンチレバーに接着したタングステンのワイヤをドーナツ状の加工パターンを用いることでプローブ先端を数ナノメートルまで先鋭化し、原子分解能を実現している[79]。一方で NV 中心に関する研究では SIL 等の蛍光集光率を成果が報告されているが、走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの加工に用いられた例は報告されていない。この理由は FIB に用いられているイオン(例: Ga⁺イオン)が NV 中心の原子構造を破壊してしまうこと、あるいは電子状態を変化させてしまうことが主な理由と考えられる[80]。そのため、リソグラフィ法が主に走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブ作製に用いられている。

走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの先端に NV 中心の原子構造を破壊せずに高い加工自由度を有する FIB によって作製する手法を確立することで、磁場感度向上が期待できる。

第二章

研究原理

本章では本研究を実施するにあたり、必要な原理を紹介する。まず、AFM(atomic force microscopy)に用いられるカンチレバーの動作原理を説明する。次に、NV 中心の ODMR スペクトルと磁場依存性を簡単に紹介する。最後に、NV 中心を用いた磁気イメージングに必要な磁場に依存した蛍光の変化について説明する。

2.1 音叉型水晶振動子を用いた原子間力顕微鏡

本論では原子間力顕微鏡に水晶振動子を用いている。水晶振動子はばね定数が高いことから原子間力顕微鏡の走査プローブとして広く応用されている。また長辺水晶振動子など縦方向に振動するものもあり、原子間力顕微鏡に応用し原子分解が実現されている[81]。シリコンカンチレバーを用いた光てこ法では、光学系が必要になるが、水晶振動子を用いることで電気励振や機械励振で振動させることができる等、メリットが存在する。NV 中心を走査プローブとして用いる場合、多くの研究で水晶振動子が用いられている[82]。

本章ではカンチレバーの運動方程式から振幅と位相を導出し、簡単に動作原理を説明する。

2.1.1 動作原理

カンチレバーの探針位置を図 2.1 のように定義する。ここで変位 a と変位 b はそれぞれカンチレバーを励振させるための圧電素子を振動させ、励振させた場合とそうでない場合のカンチレバーの変位を意味する。運動方程式は高さ方向(図 2.1 中の z 方向)のみを考える[83]。

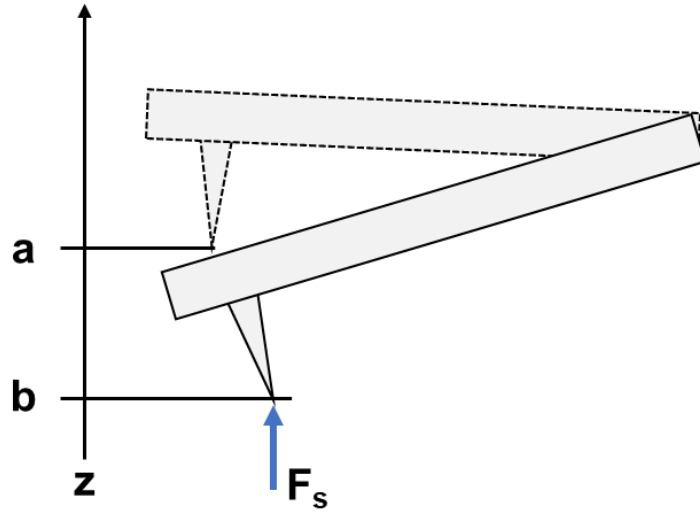


図 2.1: カンチレバーの変位と試料との相互作用

F_s は試料から受ける力を示している。カンチレバーの変位をそれぞれ式(2.1)(2.2)の式のように定義する。カンチレバーは周波数 ω で振動しており、振幅の大きさを μ とする。

$$\vec{a} = \mu_0 \vec{z} + \mu \vec{z} e^{i\omega t} \quad (2.1)$$

$$\vec{b} = B_0 \vec{z} + \overrightarrow{C(z, t)} \quad (2.2)$$

また、ここで定義されている $\overrightarrow{C(z, t)}$ は、励振させた変位に対応し、未知の量である。定常状態において、カンチレバーの探針に力 $\vec{F} = Fz$ がかかっているとすると、ばね定数 k を用いて式(2.3)となる。

$$\vec{F} = F_s z = k(B_0 - \mu_0)z \quad (2.3)$$

カンチレバーの運動方程式は有効質量を m 、ダンピング定数を γ とすると以下のように書き下される。

$$m \frac{\partial^2 \vec{b}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \vec{b}}{\partial t} + k(\vec{b} - \vec{a}) = k(B_0 - \mu_0)z \quad (2.4)$$

式(2.1)(2.2)(2.3)をそれぞれ代入式(2.4)へ代入し、式をまとめると、

$$m \frac{\partial^2 \overrightarrow{C(z, t)}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \overrightarrow{C(z, t)}}{\partial t} + k(\overrightarrow{C(z, t)} - \mu \vec{z} e^{i\omega t}) = 0 \quad (2.5)$$

ここで、カンチレバーの振動を A とし、ピエゾ素子との振動に位相差 θ があると仮定すると、

$$\overrightarrow{C(z, t)} = A \vec{z} e^{i(\omega t - \theta)} \quad (2.6)$$

と表すことができる。これを運動方程式(2.5)に代入する。

$$-mA\omega^2 e^{i(\omega t - \theta)} + \gamma \omega i A e^{i(\omega t - \theta)} + k(A e^{i(\omega t - \theta)} - \mu e^{i\omega t}) = 0$$

$$(-m\omega^2 + k)Ae^{-i\theta} + \gamma\omega iAe^{-i\theta} = \mu k$$

以上の方程式より、振幅 A の大きさ求めると、

$$|A| = \frac{\mu k e^{i\theta}}{-m\omega^2 + \gamma\omega i - k} = \frac{\mu k \left| e^{i\theta - \arctan \frac{\gamma\omega}{m\omega^2 + k}} \right|}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 - (\gamma\omega)^2}} \quad (2.7)$$

ここで、ばね定数 k と質量 m の関係を式(2.8)のように置き、

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.8)$$

共振ピークの高さを示すパラメータとして Q を式(2.9)のように定義する。

$$Q = \frac{\omega_0 m}{\gamma} \quad (2.9)$$

式(2.8)(2.9)を式(2.7)に代入する。

$$|A| = \frac{\mu Q}{\sqrt{Q^2 \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - 1 \right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}} \quad (2.10)$$

次に、位相成分($e^{i\theta}$)の解析を行う。式(2.5)に式(2.6)を代入し、実部と虚部の係数比較を行うことで、成分を抽出する。

$$\begin{aligned} (-m\omega^2 + k)Ae^{-i\theta} + \gamma\omega iAe^{-i\theta} &= \\ \alpha Ae^{-i\theta} + \beta Ae^{-i\theta} &= \\ A(\alpha \cos\theta - \beta \sin\theta) + iA(\beta \cos\theta - \alpha \sin\theta) &= \mu k \end{aligned}$$

ここで、 $\alpha = (-m\omega^2 + k)A$, $\beta = \gamma\omega$ である。

係数比較を実部と虚部で行うと以下の関係性から

$$\begin{aligned} A(\alpha \cos\theta - \beta \sin\theta) &= \mu k \\ A(\beta \cos\theta - \alpha \sin\theta) &= 0 \end{aligned}$$

$\cos\theta$ と $\sin\theta$ を導き出すことができる。

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{Q\omega_0} \right) \\ \sin\theta &= \left(\frac{\omega}{Q\omega_0} \right) \end{aligned}$$

よって、位相 θ は式(2.11)となる。

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (2.11)$$

カンチレバーの共振周波数と励起源の振動周波数が一致した場合($\omega = \omega_0$)、カンチレバ

一の振幅が Q 倍され、励起源の振動に対して位相が 90° 遅れる。

次に、カンチレバーに対して力 F' が加わったとすると、方程式(2.12)のように書き下される。ここで、1次の摂動展開を適用している。

$$\vec{F} = F_s z + F' C(z, t) \quad (2.12)$$

式(2.5)に式(2.12)を代入すると式(2.13)のようにまとめることができる。

$$m \frac{\partial^2 \overline{C(z, t)}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \overline{C(z, t)}}{\partial t} + \left((k - F') \overline{C(z, t)} - \mu \vec{z} e^{i\omega t} \right) = 0 \quad (2.13)$$

実効的なばね定数を以下のように定義すると、

$$k' = k - F' \quad (2.14)$$

数式の形は式(2.5)と同じなので、共振周波数を式(2.15)に置き換える。

$$\omega'_0 = \sqrt{\frac{k'}{m}} \quad (2.15)$$

振幅値 A の大きさは式(2.9)(2.15)を代入することで式(2.16)のようにまとめることができる。

$$|A| = \frac{\mu \omega_0^2 Q}{\omega_0'^2 \sqrt{Q^2 \left(\frac{\omega^2}{\omega_0'^2} - 1 \right)^2 + \left(\frac{\omega \omega_0}{\omega_0'} \right)^4}} \quad (2.16)$$

共振条件 $\omega = \omega'_0$ を満たすと、カンチレバーの振幅 $|A|$ は式(2.17)となり、ばね定数、あるいは試料方面との相互作用によって変化する。

$$|A| = \mu Q \sqrt{\frac{k}{k'}} \quad (2.17)$$

2.1.2 音叉型水晶振動子の共振スペクトル

水晶振動子は二つの梁で構成された音叉型の形状をしており、電極がつけてある。圧電効果を利用した電氣的な駆動や機械的な駆動が行える。音叉型水晶振動子は機械的な固有モードが複数存在しているが[82]、通常は、両方の梁が逆位相で駆動するモードを使う[84]。例えば、同位相と逆位相の場合の Q 値は逆位相のほうが高い値を示す。これは、二つの梁が逆位相になることによって、水晶振動子内部の散逸が減衰するためである。また、空気中において、シリコンカンチレバーよりも優れた Q 値を示す。

水晶振動子の共振スペクトルの挙動を確認してみる。図2.1は音叉型水晶振動子に18 mVの交流電圧 V_D を印加した場合である。黒色は音叉型水晶振動子のみの場合で、赤色は化学エ

ツチングしたタングステンワイヤを梁の片側に銀ペーストで接着した場合である。

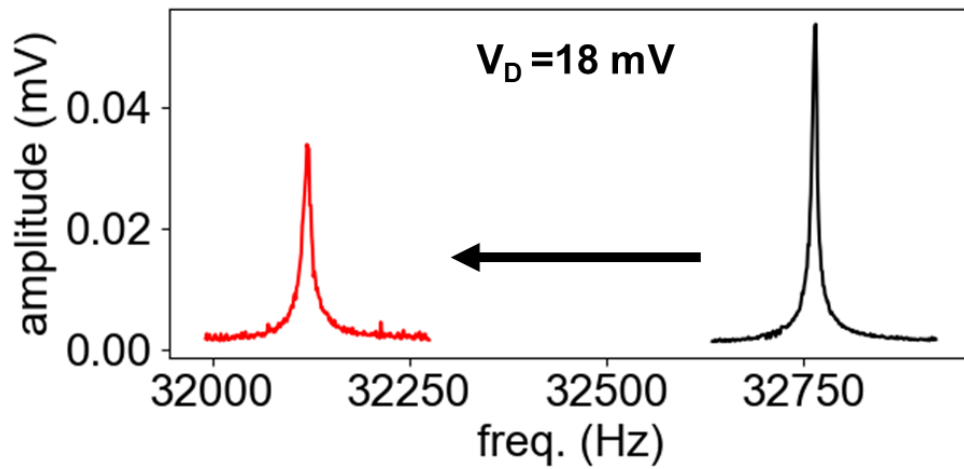


図 2.2: 音叉型水晶振動子の共鳴スペクトル

黒色は水晶振動子のみで、赤色は化学エッチングしたタングステンを取り付けた場合を示す。励起用のドライブ電圧は 18mV を印加した。

片方の梁にタングステンが接着されたことによって質量、あるいはばね定数が変化し、振幅値および共振周波数が落ちている。この挙動は 2.1.1 項で説明した式(式 2.15)(2.17)に対応する。

本論中で、音叉型水晶振動子の AFM プロブは水晶振動子の振幅値を制御し、プロブと試料間の距離を一定に保つ AM(amplitude modulation)モードを用いた。また、水晶振動子を横向きにした摩擦モードを採用した。

2.2 ODMR スペクトルの周波数導出

NV 中心の ODMR スペクトルが外部磁場に対してどのような依存性を示すか簡単に説明をする。これはスピンハミルトニアンを解析することで周波数変化を見ることが可能である。NV 中心のスピンハミルトニアンは第一章で紹介した式(1.1)に対して $S=1$ を代入する。また、 $D = D_{gs} = 2.87$ GHzである。

$$\frac{\mathcal{H}}{\hbar} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + \frac{g\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1.1)$$

パウリ行列は以下のようにそれぞれあらわされる。

$$S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_x^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$S_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

磁場ベクトルを $\mathbf{B} = (B_x \ B_y \ B_z)^T$ とし、スピンハミルトニアン(1.1)の固有値 λ を求めめるために、 $\det \left[\frac{\mathcal{H}}{\hbar} - \lambda \mathbf{E} \right]$ を計算する。ここで、 \mathbf{E} は単位行列であるので、スピンハミルトニアンの第三項のパラメータ E と混合しないように注意すること。

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3}D + \frac{g\mu_B}{\hbar}B_z - \lambda & \frac{g\mu_B}{\sqrt{2}}(B_x - iB_y) & E \\ \frac{g\mu_B}{\sqrt{2}}(B_x + iB_y) & -\frac{2}{3}D - \lambda & \frac{g\mu_B}{\sqrt{2}}(B_x - iB_y) \\ E & \frac{g\mu_B}{\sqrt{2}}(B_x + iB_y) & \frac{1}{3}D - \frac{g\mu_B}{\hbar}B_z - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad (2.18)$$

簡単のため外部磁場を量子化軸である $\langle 111 \rangle$ 方向に印加したと仮定する。すると行列式(2.18)は $B_x = B_y = 0$ となるので、

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3}D + \frac{g\mu_B}{\hbar}B_z - \lambda & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D - \lambda & 0 \\ E & 0 & \frac{1}{3}D - \frac{g\mu_B}{\hbar}B_z - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad (2.19)$$

行列式(2.19)を展開すると、

$$\left(-\frac{2}{3}D - \lambda\right) \left\{ \left(\frac{1}{3}D - \lambda\right)^2 - \left(\frac{g\mu_B}{\hbar}B_z\right)^2 \right\} + E^2 \left(\frac{2}{3}D + \lambda\right) = 0 \quad (2.20)$$

上記の特性方程式(2.20)を満たす固有値は以下のようにになる。

$$\lambda_0 = -\frac{2}{3}D \quad (2.21)$$

$$\lambda_{-1} = \frac{D}{3} - \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{\hbar}B_z\right)^2 + E^2} \quad (2.22)$$

$$\lambda_{+1} = \frac{D}{3} + \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{\hbar}B_z\right)^2 + E^2} \quad (2.23)$$

次に、ODMR スペクトルの周波数を求める。 m_0 から m_{-1} と m_0 から m_{+1} の遷移エネルギーが共鳴周波数に該当するので、各固有値の差を求めればよい。

$$\lambda_{-1} - \lambda_0 = D - \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{\hbar}B_z\right)^2 + E^2}$$

$$\lambda_{+1} - \lambda_0 = D + \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{\hbar}B_z\right)^2 + E^2}$$

よって、ODMR スペクトル周波数 f_{ODMR} は、

$$f_{ODMR} = D \pm \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{\hbar}B_z\right)^2 + E^2} \quad (1.1)$$

と求めることができる。ひずみや電場が印加されていなければパラメータ E を無視し、ODMR スペクトルの共鳴周波数は 2.87 GHz となる。

2.3 NV 中心による磁気計測の原理

NV 中心による磁気計測の原理を ODMR 計測限定で説明する。図 2.3.1(a)にシミュレーションで得られた ODMR の周波数変化を示す。NV 中心より得られる ODMR スペクトルの共鳴周波数は、NV 中心が計測している DC 磁場と量子化軸の内積に対応している。つまり、ODMR スペクトルの共鳴周波数変化は $\Delta f = \gamma B_{NV}$ である。ここで電子スピンの磁気回転比は $\gamma = 28 \text{ GHz/T}$ であり、 B_{NV} は量子化軸に射影された磁場に対応する。

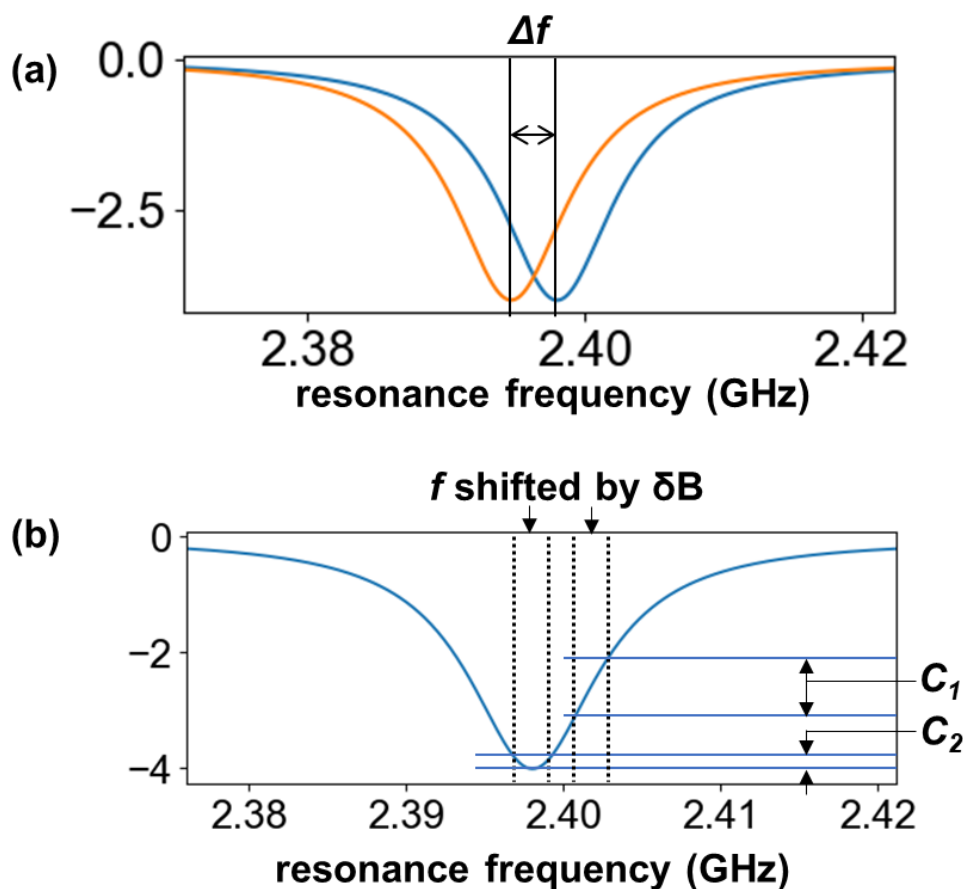


図 2.3: NV 中心の ODMR スペクトルを用いた磁気信号検出

(a)共鳴周波数のシフト (b)共鳴周波数のシフトによる蛍光強度変化

試料上で走査プローブ中の NV 中心から得られる ODMR スペクトルを各位置で計測し、周波数を抽出することで試料の漏洩磁場のベクトルをイメージングすることが可能となる。

また、印加するマイクロ波周波数を固定し、NV 中心から得られる蛍光強度をマッピングする方法がある。図 2.3.2(b)で説明する。磁場変動 δB を NV 中心が感じ取ると、共鳴周波数が増加することはすでに議論した。では、マイクロ波周波数を共鳴周波数に合わせた場合、

蛍光強度の変化を説明する。図 2.3.2(b)中の破線で示した周波数領域に対応する磁場 δB が信号として加わると、NV 中心から得られる蛍光の変化は C_2 であることが分かる。今度は共鳴周波数からわずかにずらした周波数のマイクロ波を印加した場合、蛍光の変化は C_1 になる。この二つの蛍光変化の大小関係を比べてみると $C_1 > C_2$ である。また、共鳴周波数に合わせた場合、磁場信号の増減を計測することが困難である。それに対して、共鳴周波数をずらしていると、磁場信号の増減によって磁場信号の増幅を確認することができる。

複数の NV 中心を含有したダイヤモンドでは、量子化軸の配向を制御しなければ、4つの量子化軸が考えられる(図 1.3(b))。この 4 つの量子化軸に対して対称性を崩す方向に外部磁場を印加することで、ODMR スペクトルの共鳴ピークは合計 8 つ観測できる[85]。8本の共鳴ピークの変化をマッピングすることで磁場ベクトルイメージが可能である。また、詳細には紹介しないが、パルスを用いた Pulse-ODMR を用いることによって、ODMR スペクトルの半値幅をより狭くすることが可能になる。半値幅が狭くなることでより感度が向上し、わずかな磁場変化に対して大きな蛍光強度の変化を得ることができる。

AC 磁場計測においても同様な手法でイメージング可能である[86]。本論文では、これは割愛する。

2.4 集束イオンビーム(FIB)による加工

集束イオンビームによる加工は、加速されたイオン原子を試料に照射することで、ターゲットの原子を弾き飛ばし、切削を行うことができる[87]。図 2.4 は FIB 装置の概要図である。イオン源としては液体金属が用いられている。Gallium は、FIB 装置のイオン源として幅広く使われている液体金属である。液体金属を用いる理由は、Liquid metal ions sources (LMIS)として用いるためである(図 2.4(a))。LMIS は上部に取り付けられており、液体ガリウムが入っている容器とイオンを引き出すための電極の間に電圧を印加する[88]。

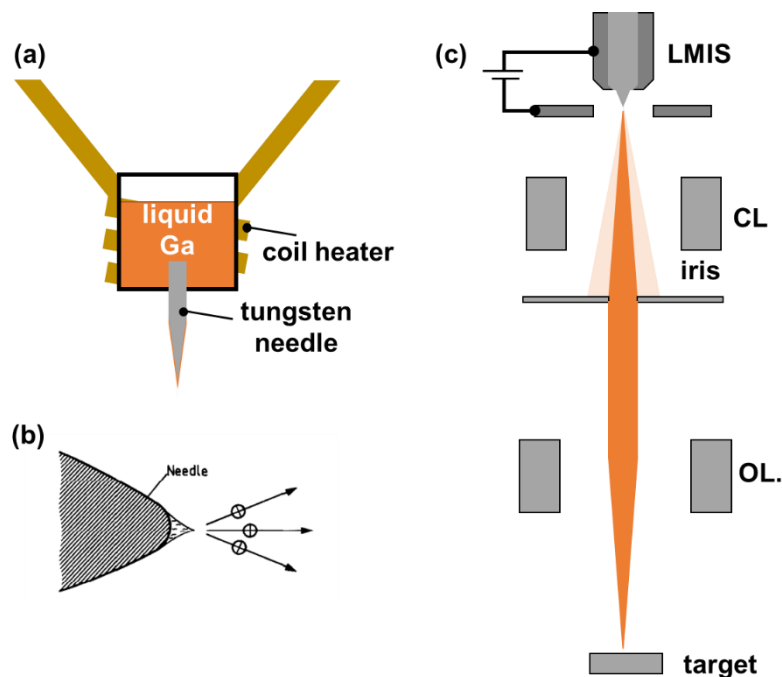


図 2.4: 集束イオンビーム(FIB)装置の概要図

(a)LMIS: Liquid metal ion sources (b)タングステン先端の Taylor cone[87] (c)FIB 装置内部の概要図: CL: コンデンサレンズ OL: 対物レンズ

液体ガリウムが入っている容器にはタングステンの針がついており、液体ガリウムはタングステンの先端へと移動する。タングステンの針先端には Taylor cone と呼ばれる形状が形成される(図 2.4(c))。電圧をタングステン針と電極に印加することで、Taylor cone には高電界がかかり、液体ガリウムから電界蒸発により[89]、 Ga^+ イオンが引き出される。引き出された Ga^+ イオンはコンデンサレンズ(図 2.4(c)中の CL)を通過した後に、絞りによってイオン電流が制御される。通過した Ga^+ イオンビームは、加速され対物レンズ(図 2.4(c)中の OL.)によって集光されて試料に照射される(図 2.4(c))。 Ga^+ イオンが材料表面に照射されると表面の原子を弾き飛ばす。また、 Ga^+ イオン自身、材料の内部へと侵入する。このプ

プロセスで材料表面はアモルファス化することが知られている。

試料に対して照射したイオンは材料内部の原子と相互作用を引き起こす。その相互作用によって、入射されたイオンはエネルギーを失う[90]。

$$\left(\frac{dE}{dX}\right)_{loss} = \left(\frac{dE}{dX}\right)_{electron} + \left(\frac{dE}{dX}\right)_{nuclear} + \left(\frac{dE}{dX}\right)_{chargeexchange}$$

第1項は電子との相互作用によるものである。第2項目は原子核の相互作用、第3項は電荷交換によるものである。試料に対して照射されたイオンは原子核に運動量を渡すことでエネルギーを失う。電子エネルギー失活は、非弾性散乱を引き起こす。これらの相互作用は入射するイオンの加速エネルギーによって支配度が異なっており、SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)を用いた結果では、50 keV 近傍が原子核によるエネルギーロスが支配的であり、それ以降の高い入射エネルギーで電気的なエネルギーロスが支配的となる。SRIMとは、モンテカルロシミュレーションによって、材料へ入射されたイオンの追跡を行うソフトウェアである。

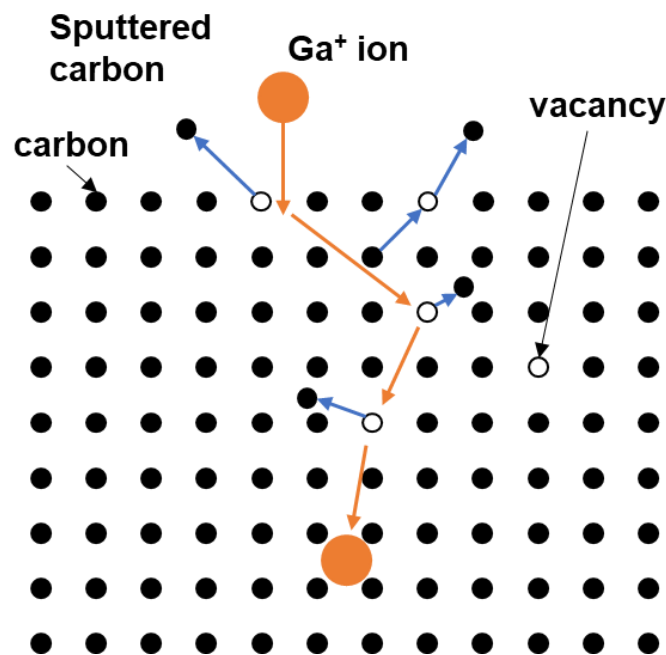


図 2.5: ダイヤモンド中に侵入した Ga⁺イオンと炭素原子

ダイヤモンドへ入射した Ga⁺イオンは、炭素を弾き飛ばす一方で、結晶内部に侵入し、とどまる。例えば、30keV の加速電圧で入射された Ga⁺イオンの侵入する深さは、表面から 0 から 150 nm 付近であることが知られている[91]。この領域で Ga が検出される。

第三章

研究方法

本章では、研究を行うためのセットアップや装置を紹介する。具体的には、開発した NV 中心の ODMR を計測するための光学系を AFM に実装した複合装置の概要と、走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの作製手順を説明する。

3.1 原子間力顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡の複合装置の開発

走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブを実装し、試料の磁気計測を行うため、原子間力顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡の複合装置の開発を行った。図 3.1.1 は装置の概要図である。走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの先端にレーザーを照射するために、光学系にガルバノミラー(GVS112, Thorlabs 社製)を実装した。ガルバノミラーの制御はクローズドループで制御可能であり、national instrument 社製の Data Acquisition (DAQ) デバイスよりアナログ電圧で制御を行った。アクロマティックレンズを対物レンズとガルバノミラーの間に二つ実装することで、対物レンズのバックアパーチャーにおいてレーザーの入射角度を変化させることができ、対物レンズの共役面上でレーザーをフォーカスできる。したがって、走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブを動かさずに、蛍光イメージを取得でき、かつ、走査プローブの任意の場所にレーザースポットを合わせることができる。励起用レーザーはダイクロイックミラーによって反射され、ガルバノミラーに入り、アクロマティックレンズを通して対物レンズに入射される。NV 中心から放出された蛍光はダイクロイックミラーを透過し、対物レンズで集光され、光ファイバに入る。光ファイバがピンホールの役割をしている。蛍光は APD(avalanche photodiode)で検出される。

走査プローブはステッピングモータ(attocube 社製)に固定されており、三次元的な位置制御をすることが可能な構造となっている。試料の走査はチューブスキャナに電圧を印加することで実現されている。AFM のフィードバックは Nanonis 社の SPM コントローラを使用している。本研究では、走査プローブは摩擦モードを用いている。理由としては、ODMR 計測システムと AFM システムが同期していないため、ODMR スペクトルが、水晶振動子の振幅に対応する試料からの各高さで磁場が異なるため、磁気信号の混合を低減するためである[86]。Lock-in システムをうまく導入することでこの問題を回避可能であり、走査ダ

イヤモンド磁気プローブに実装され[92]、成果が報告されている[64][68]。本研究では、摩擦モードを採用し、これによって、理想的には試料との距離が変化しなくなる。しかし、横方向に対しては分解能が低下あるいは、磁気信号が混合する可能性が残されている。

マイクロ波は SG(signal generator, DSI Instruments 社製)から出力され、RF スイッチを経由し RF アンプで増幅される。増幅されたマイクロ波はサーキュレータを経由し、反射したマイクロ波がアンプにダメージを与えないような配線となっている。SG は外部トリガモードになっており、トリガ信号を受け取ると 5 ms の時間で周波数変化が保証されている。SG の外部トリガと蛍光取得用の DAQ は FPGA ボードから出力される外部信号で同期しており、ODMR スペクトルを検出できる。

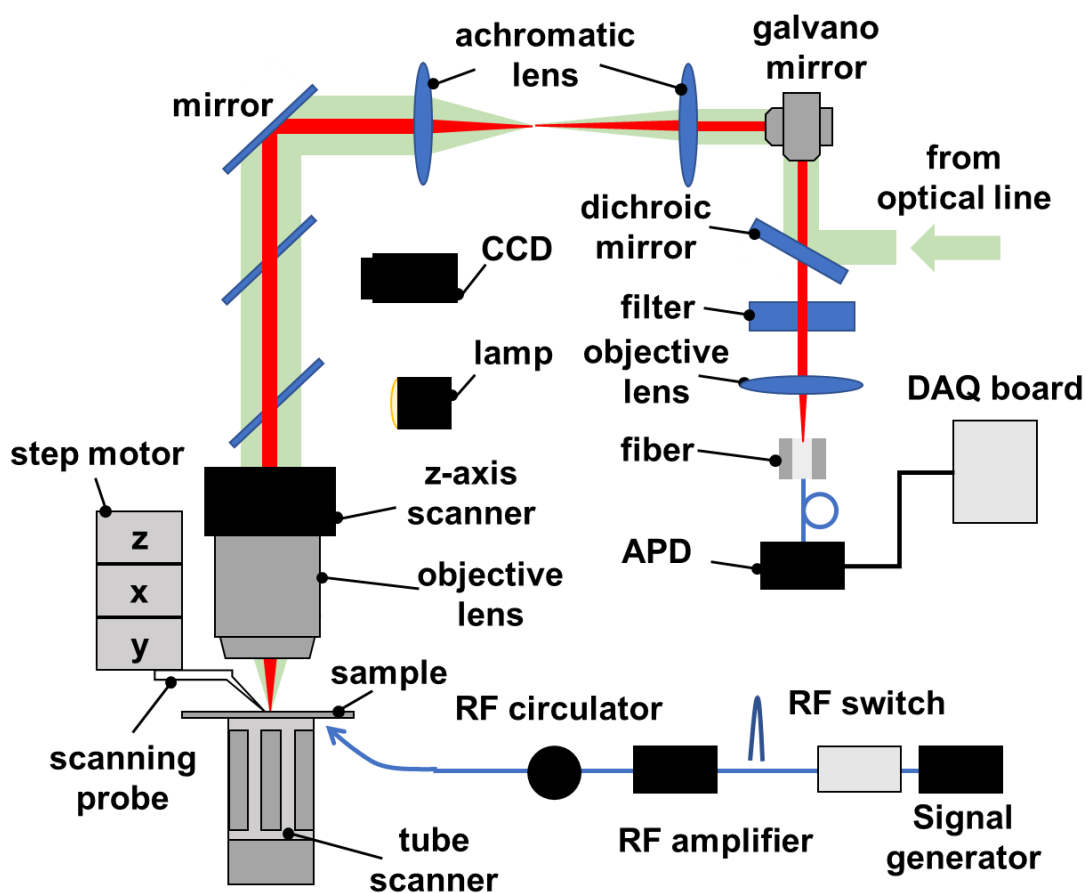


図 3.1.1: AFM と共焦点レーザー顕微鏡の複合装置の概略図

3.1.1 開発した装置の外観

図 3.1.1 に示した装置全体の写真を図 3.1.2 に示す。

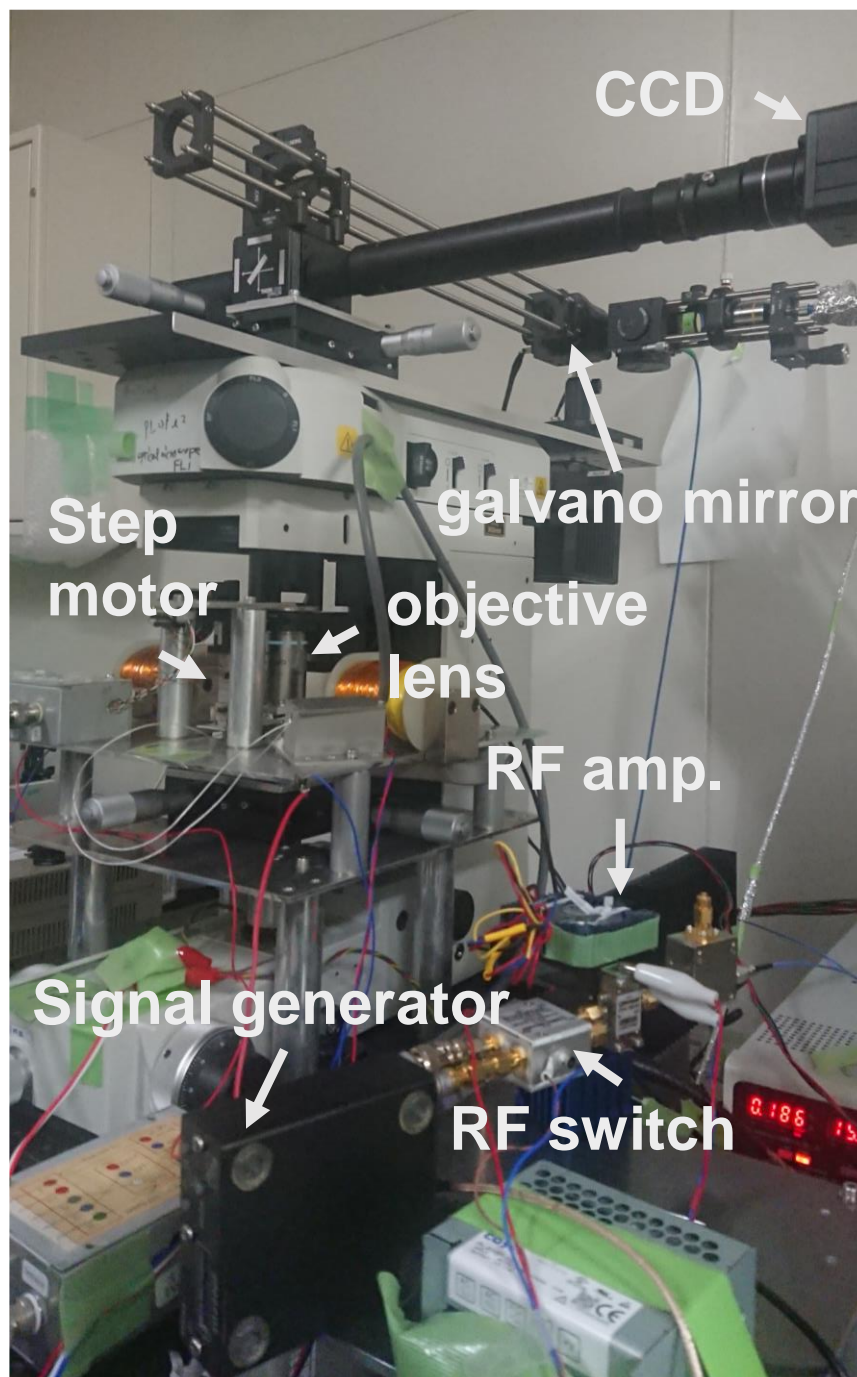


図 3.1.2: 複合装置の光学系とマイクロ波系の全体写真

装置は振動ノイズ軽減のため、アクティブ除振台上(e-stable mini-450, KURASHIKI KAKO Co., Ltd.)に設置されている。

3.1.2 ODMR 計測システムの概要

詳しく光学系の説明を行う。図 3.1.3 は光学系制御のための概要図を示す。任意のタイミングで同期した TTL(Transistor-transistor logic)信号を出力でき、かつ任意の波形を出力できる Pulse Streamer8/2(Swabian Co., Ltd.)を用いることで、レーザやマイクロ波などの出力タイミングを同期させ、パルス化することができる。Pulse Streamer は LabVIEW を用いて、制御を行っている。出力ポートは DAQ ボード、AOM(acoustic optical modulator)用の RF ドライバ、RF スイッチ、SG(signal generator)に接続されている。

DAQ ボードへは、外部より TTL 信号が来た際に APD(avalanche photodiode)から送られてくる PL(photo luminescence)信号を任意の時間間隔だけ計測することが可能である。また、AOM を RF(Radio frequency)ドライバで変調させることでレーザパルスを生成することが可能である。RF スイッチに TTL 信号を送ることでマイクロ波をパルス化することが可能となる。

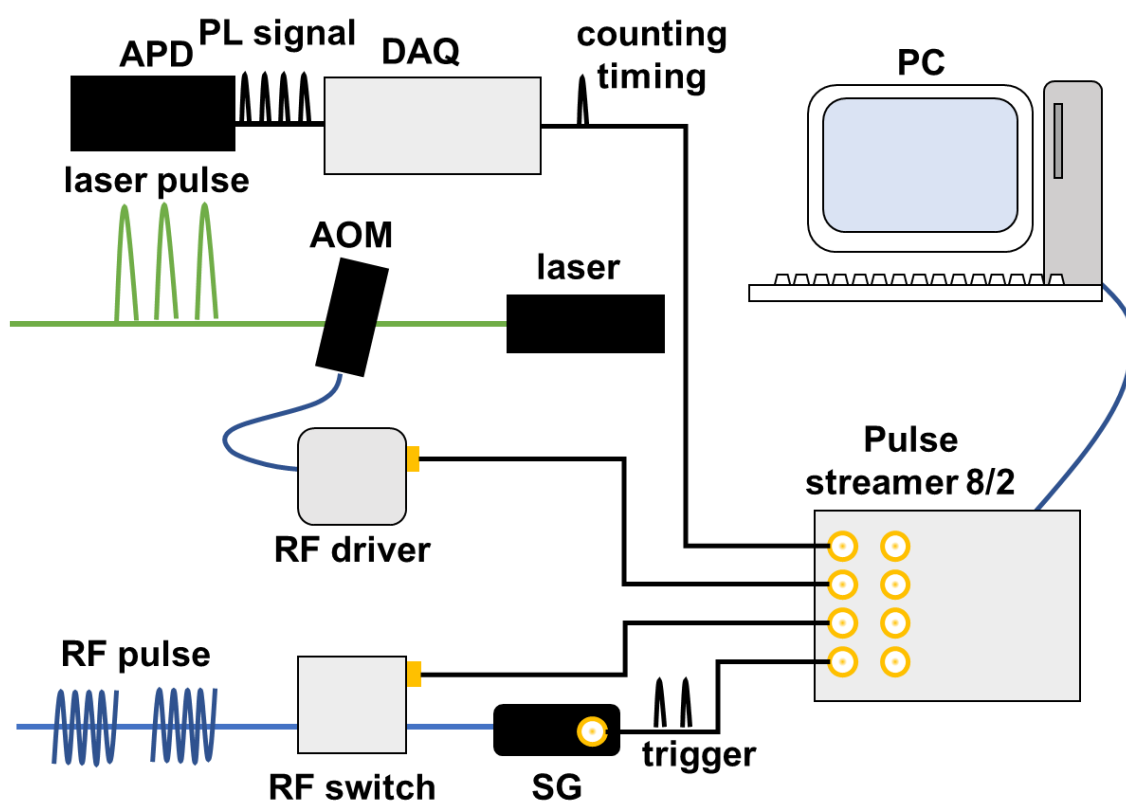


図 3.1.3: 光学系の制御: Pulse Streamer を用いることで、各素子の外部制御ポートに信号を送り、マイクロ波やレーザのパルス化や周波数を変化させることが可能

NV 中心のパルス計測で代表的なシーケンスを図 3.1.4 に挙げる。

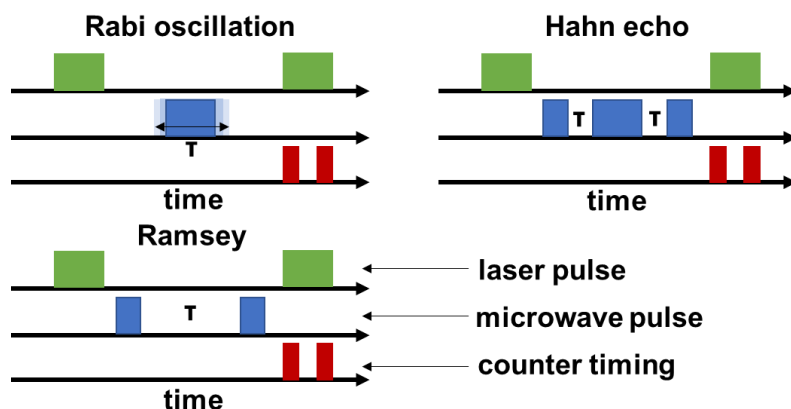


図 3.1.4: NV 中心に用いられるパルスシーケンス

矩形は動作させるタイミングを示している。上からレーザ(緑)、マイクロ波(青)、蛍光を計測するカウントタイミング(赤)を示す。Rabi oscillation はマイクロ波を印加する時間(τ)を変化させる。Ramsey と Hahn echo は evolution time(τ)を変化させてそれに対応した蛍光強度をカウンタで計測する。各シーケンスにセットされている二番目のカウンタタイミングは振動などの影響をデータから減少させるための参照信号で取得のためである。

ラビ振動計測用のシーケンスはマイクロ波を印加する長さを変化させていくことで $|g:m_s=0\rangle$ と $|g:m_s=\pm 1\rangle$ の状態にいる確率が周期的に振動する現象として知られている。このラビ振動を計測することで、 $\pi/2$ パルスや π パルスを定義することが可能となる。以下に示すデータは多数の NV 中心を含有したダイヤモンド((110)面方向ダイヤモンド、窒素イオン $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 、加熱は 900°C で 2 時間)を使用し、開発した光学系および制御系を用いて取得した。開発した光学系で NV 中心の基本的なパルス計測を実現した。

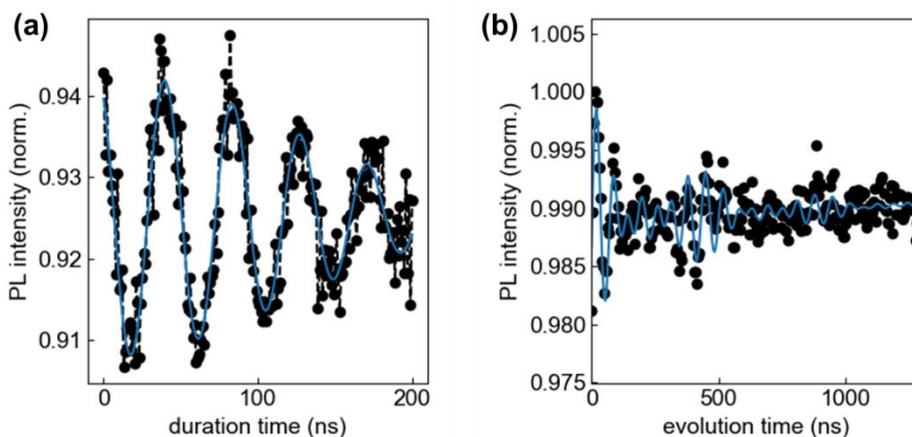


図 3.1.5: 開発した装置で取得したパルス計測

(a)ラビ振動 (b)自由誘導減衰あるいは Ramsey: NV 軸||外部磁場(5.5 mT)

3.2 走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの作製方法

走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの作製手順を以下に記す。

1. NV 中心を含有したダイヤモンドロッドを作製する。
 2. 音叉型水晶振動子を用いた原子間力プローブの先端にダイヤモンドロッドを接着する。
 3. ダイヤモンドロッドに集束イオンビームを用いてダイヤモンドピラーを作成する。
- ダイヤモンドロッドの作製

図 3.2.1 にダイヤモンドロッド作製方法の概要図を示す。使用したダイヤモンドは両面研磨された type II a 基板($3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$, N(不純物濃度) $< 1 \text{ ppm}$, Element Six 社製)を用いた。NV 中心をダイヤモンド中に生成するため、イオン注入装置(JAIST nanotechnology center 保有)を用いて 30 keV まで加速したドーズ量 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ の窒素イオンを注入し(図 3.2.1(a))、続いて、赤外線加熱装置を用いて、アルゴン雰囲気下で 900°C の温度で 1 時間加熱した。加熱することによって、イオン注入の際に生成された空孔がダイヤモンド結晶中に拡散し、窒素と隣接することで NV 中心となる[93]。NV 中心は表面から約 40 nm に分布している(付録 S7 を参照のこと)。

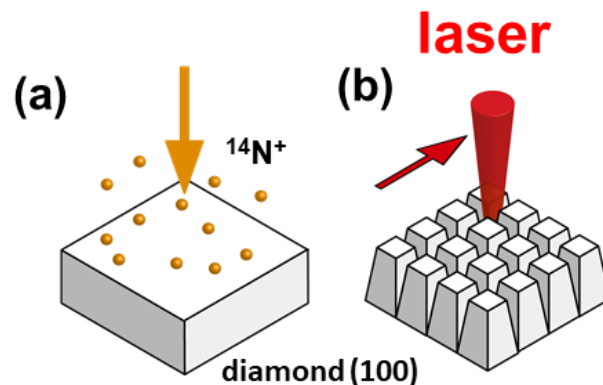


図 3.2.1: ダイヤモンドロッドの作製

(a)ダイヤモンド基板への窒素イオン注入: ドーズ量 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ (b)レーザ加工

生成される NV 中心の濃度と加熱時間依存に関しては、文献[94]より加熱温度 900°C では 1 時間から 20 時間の加熱時間でオーダレベルの変化を示していないことから、加熱時間はほとんど依存していないと判断している。NV 中心はドーズした窒素イオンのうち約 10% が NV 中心になったと考えている[95]。したがって、 $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ の NV 中心が生成されたと推測される。次に、熱混酸による酸洗浄を行った(金沢大学 徳田研究室にて実施した)。熱混酸は $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=1(10 \text{ ml}):3(30 \text{ ml})$ の混酸を作製後に溶液温度 220°C で 30 分間程度加熱した。この過程で表面のグラファイトが除去され、ダイヤモンドの表面が酸素終端され

る。また、酸素終端されることで表面近傍の蛍光を放出する NV が安定化することが報告されている [44]。ダイヤモンド表面には、表面の電子状態に電子がトラップされる等して、バンドの形状が変化する。そのため、NV 中心の固有状態がフェルミ準位よりも高くなってしまいう問題がある。酸素原子は正の電子親和力を示し、ダイヤモンド表面近傍のバンドの歪みを修正する働きがある [44][96]。

ダイヤモンド基板はイオン注入をした反対側の面から、基板の厚さが 50 μm になるように研磨した。次に、NV 中心が生成された面から格子状にレーザーでカットした(株式会社 シンテック社により実施)(図 3.2.1(b))。格子状にカットしたダイヤモンドは基板まで貫通しており、ロッド状(約 $35 \times 35 \times 50 \mu\text{m}^3$)になっている。レーザー加工時は、PVA(poly vinyl alcohol)でダイヤモンドがグラファイト基板に固定されている。図 3.2.2 に加工したダイヤモンド基板を示す。

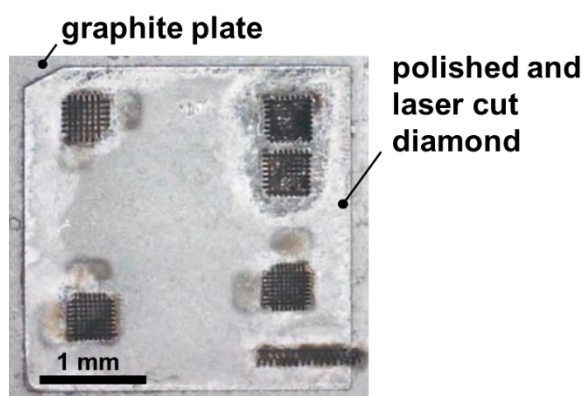


図 3.2.2: 研磨およびレーザーカットされたダイヤモンド基板の光学像

厚さが 50 μm になるように研磨され、レーザー加工のために、グラファイト基板上に PVA で固定されている。

ダイヤモンドロッドは側面にグラファイトが付着しているため、セロハンテープ上で転がし、付着していたグラファイトを除去した。

● ダイヤモンドロッドの音叉型水晶振動子への接着

次に、ダイヤモンドロッドは音叉型水晶振動子(AB38T-32.768 kHz, Abracon Co., Ltd.)に化学エッチングしたタングステンワイヤが取り付けられた AFM プローブの先端に銀ペーストで接着した(図 3.2.3(a)(b))。ダイヤモンドロッドのタングステンワイヤへのトランスファーは、マイクロマニピレータのアームに化学エッチングをしたタングステンワイヤを装着し、セロテープの粘性成分をわずかにタングステンワイヤ先端につけて、ダイヤモンドロッドを接着し、そのまま持ち上げて音叉型水晶振動子に接着してある化学エッチング

したタングステンワイヤ先端に取り付けた。タングステン先端にはあらかじめ銀ペーストを塗った。ダイヤモンドロッドは走査プローブの先端になるように、タングステンワイヤで追加の微調整を行う等した。

銀ペーストを硬化させるために加熱炉で、温度 120°C の 1 時間の間、加熱を大気中で行った。図 3.2.3(b) に取り付けられたダイヤモンドロッドと音叉型水晶振動子の光学像を示す。

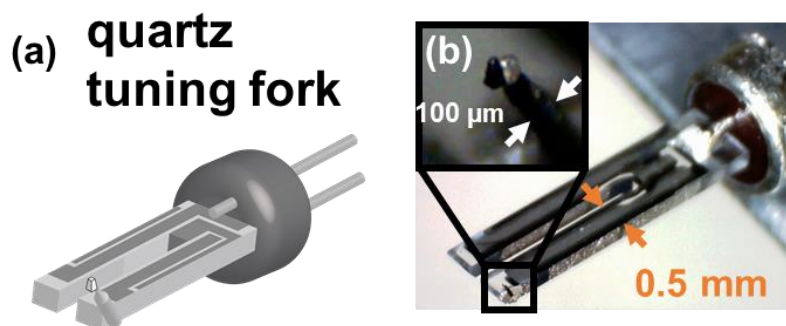


図 3.2.3: 音叉型水晶振動子へのダイヤモンドロッド取り付け
(a) 概要図と (b) 光学像

水晶振動子は横向きとなっている。これは摩擦モードに対応しており、理想的には縦方向に振動しないので試料との距離は一定に保たれている。

- 集束イオンビームを用いたダイヤモンドピラー作製

図 3.2.4(a) に FIB 加工の概要図を示す。ドーナツ状の加工パターンを用いてダイヤモンドピラーの作製を行った。内径の大きさを制御し、ダイヤモンドピラーの直径を制御することが可能となる。加工は二段階行われており、最初は 13000 pA のイオン電流で $R_i = 5.6 \mu\text{m}$ 、 $R_o = 23.4 \mu\text{m}$ で加工し、次に 720 pA で $R_i = 1.3 \mu\text{m}$ 、 $R_o = 11.9 \mu\text{m}$ で加工した。図 3.2.4(c)(d) に FIB 加工で作製したダイヤモンドピラーの SEM 像を示す。簡単に大きさを見積もると直径 1.3 μm 、高さ 6 μm のダイヤモンドピラーを作製することに成功した。

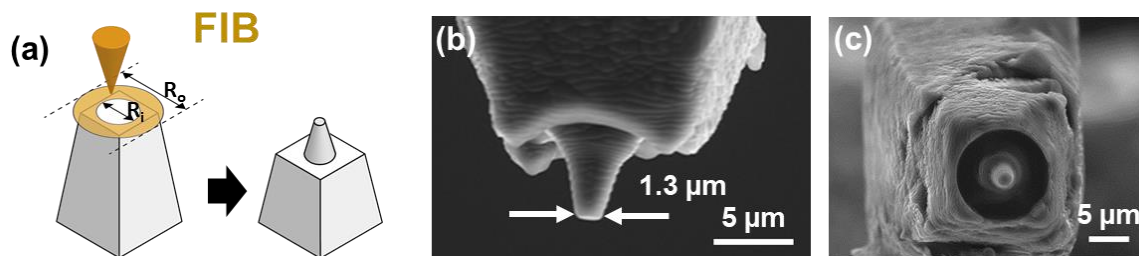


図 3.2.4: FIB 加工によるダイヤモンドピラー作製

(a) ドーナツ状の FIB 加工パターン: R_i と R_o はそれぞれ内径と外形に対応する。

FIB 加工したダイヤモンドピラーの側面(c)と下から見た(d)SEM 像

FIB 加工は SMI3050 を使用した。

第四章

研究結果

本章では、第三章でレーザと FIB 加工によって作製した走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブを用いた磁気イメージングの結果を示す。試料は磁気テープを用いた。磁気イメージングの手法として、第二章で説明をした周波数マッピングと蛍光強度マッピングを用いた。周波数マッピングでは、磁気テープの磁化方向を推測できた。また、周波数を固定することによって、磁化方向の異なる領域をイメージングすることに成功した。

4.1 実験のセットアップ

4.1.1 測定試料の用意

試料は磁気テープを使用した(図 4.1.1)。5kHz の音声信号を記録させることで約 4.5 μm の磁区を作った。磁区のサイズは Bitter 法[97]を用いた SEM 像を観察して見積もった。Bitter 法とは磁性を持ったナノ粒子が入った溶液を試料に液滴させることで磁場の強い領域に粒子が集まり、磁区を光学顕微鏡や SEM で観察する手法である。

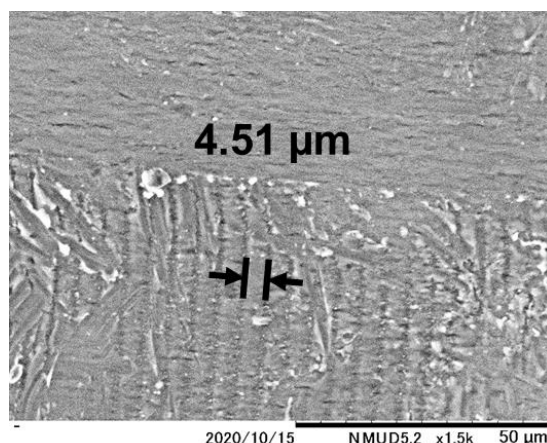


図 4.1.1: 磁気テープの Bitter 法による磁区観察

磁気ナノ粒子を磁気テープ上に塗布し、SEM による観察を行った。SEM データおよび磁気テープへの録音は舘岡千椰佳氏によるもの。

本論では解析を単純化するために、磁区のパターンを Bitter 法によって確認し、外部磁場に対して磁区の長辺方向が垂直になるように設置した。

4.1.2 走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの設置

第三章の 3.1.1 項で説明した装置の対物レンズ(TU Plan EPI ELWD, WD: 11 mm, numerical aperture (NA: 0.6, NIKON Co., Ltd.)直下に、作製した走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブと試料を設置し、試料の横に電磁石を設置した(図 4.1.2)。その際に、プローブの角度 ϕ をダイヤモンドの結晶方向[110]と磁場方向が平行になるように調整した。角度の調整は水晶振動子の電極部分を曲げることで可能である。

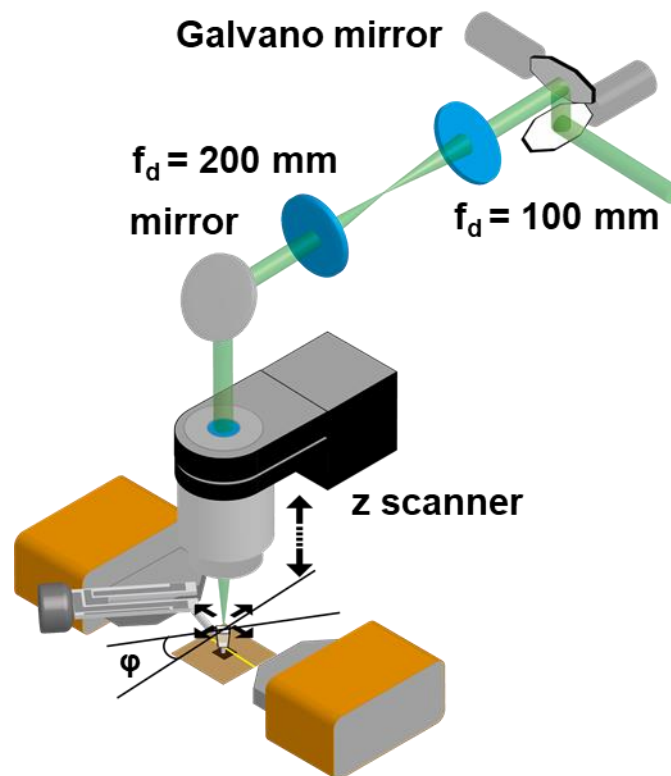


図 4.1.2: 走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの設置

音叉型水晶振動子の面内角度 ϕ の調整は根元の電極の角度を変えることで実現される。

4.1.3 試料とダイヤモンド結晶軸の関係

磁気テープ上に金ワイヤ(直径 25 μm)が設置されている (図 4.1.3(a))。金ワイヤはマイクロ波回路にはんだで固定されている。金ワイヤの片側は 50 Ω のターミネータに接続し、このワイヤから NV 中心に対して励起用のマイクロ波を印加する(図 4.1.3(a))。マイクロ波のパワーは試料手前で 19.32 mW (12.86 dBm)であった。外部磁場($H_{\text{ext}} = 5.2 \text{ mT}$)を x 方向に印加した。磁場を印加する理由は、NV 中心の各量子化軸の縮退を解くだけでなく、磁気テープの磁化方向を明らかにすることができる。すなわち、外部磁場を印加することで、各磁区の磁場強度やベクトルが変化し。図 4.1.3(b)に示すように、NV1、NV3 は外部磁場に対して 90° の角度に調整され、NV2、NV4 は外部磁場(H_{ext})に対して、36.5° の角度を持つ。レーザー(830 μW)は対物レンズを通してプローブ先端に照射される。

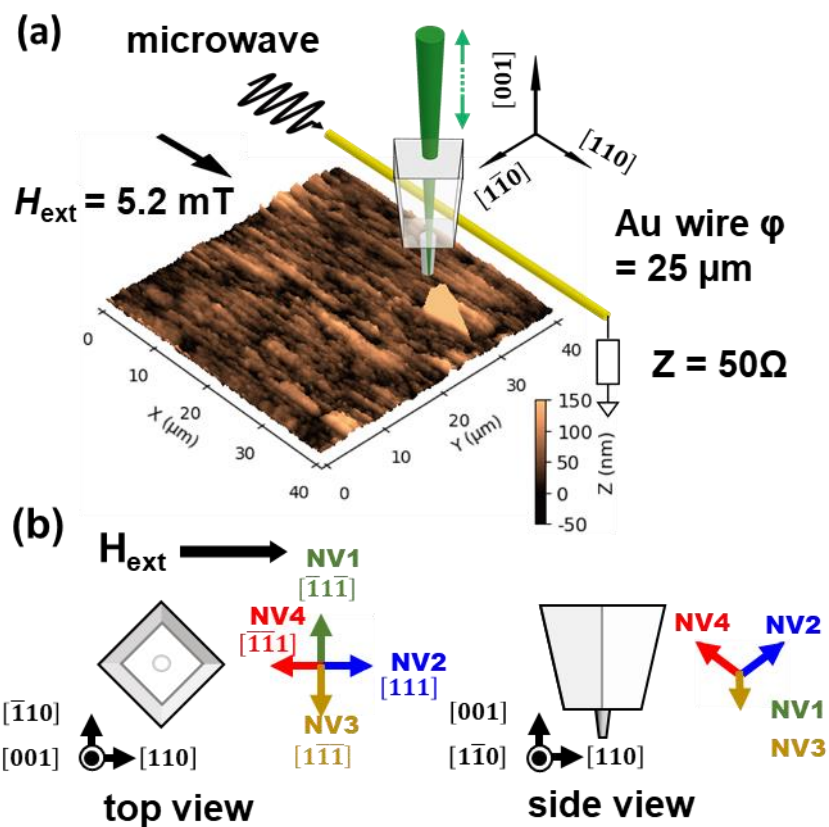


図 4.1.3: 試料とダイヤモンドの結晶軸の関係

(a)ダイヤモンドロッド周辺 (b)NV 中心の量子化軸と磁場方向 H_{ext} の関係: 左は上側から見た図、右は横側から見た図を示す。

量子化軸は各結晶軸 $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ は NV1,NV2,NV3,NV4 とラベルされている。

図 4.1.4(a)(b)に試料周辺の光学像を示す。ステッピングモータにアルミニウムの板が固定されており、そこに水晶振動子の電極を止めるピンがついている。ピンと電極ははんだで固定されている。対物レンズによってレーザーが集光され、ダイヤモンドロッドに照射される。

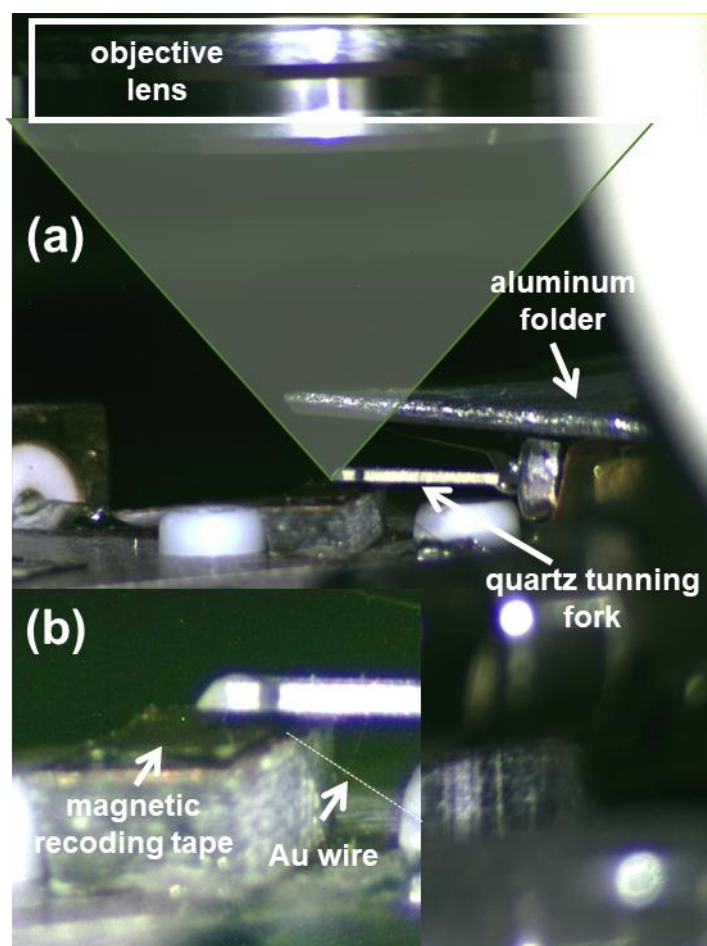


図 4.1.4: 走査プローブ周辺の光学像

(a) 水晶振動子は aluminum プレートに銅テープで固定されている。プローブは試料上を走査する。(b)磁気テープ: 土台上にカーボンテープで固定されている。

磁気テープは回路上に設置されている土台にカーボンテープで固定されている。回路から、土台に橋を架けるように金線(25 μ m)が固定してある(図 4.1.4(b))。土台は音叉型水晶振動子が回路にぶつからないようにするためである。

4.1.5 ダイヤモンドピラーの追跡方法

CCD カメラを用いてダイヤモンドロッドを確認すると、加工した部分が確認できた(図 4.1.5(a))。レーザをスキャンして蛍光像を取得したところ、ダイヤモンドピラーに対応している部分の強度が周囲に比べて高いことが確認できた(図 4.1.5(b))。プローブ周辺には蛍光が確認されており、これらの信号の原因は不明である。おそらく、ダイヤモンド中に窒素不純物が多いことから、Ga⁺イオンによって空孔が形成され、NV 中心や GR1(V⁰)等が生成されてしまったことが示唆される[98]。

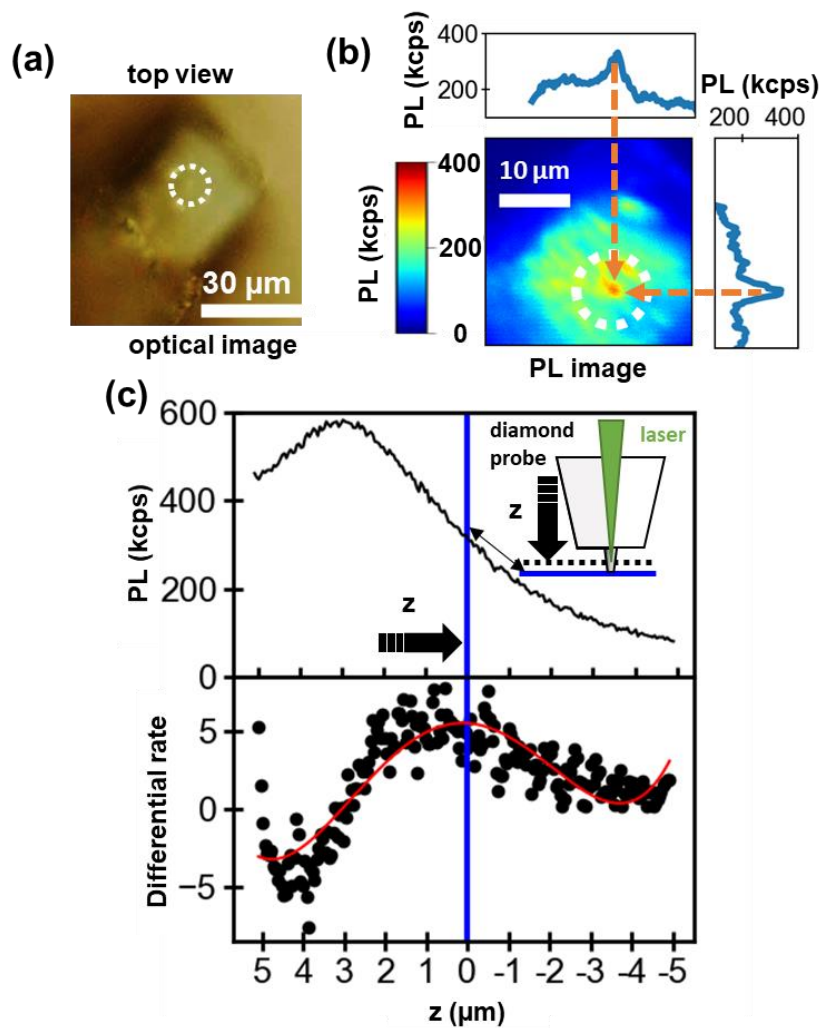


図 4.1.5: FIB 加工したダイヤモンドロッドの蛍光像

(a)上から見たダイヤモンドロッドの光学像と蛍光像(b): (a)中の点線の円の部分が FIB 加工した場所に対応している。(c) 深さ方向にスキャンした後に微分値を解析し、スムージングを行い(図中のドット)、4 次の多項式フィッティング(図中の赤色の実線)

また、不純物が内部に広く分布しているため、ダイヤモンドピラーの先端を測定中に追跡するために、ガルバノミラーおよび対物レンズが取り付けられている z スキャナを DAQ で制御した。まず、ガルバノミラーによって xy 方向に蛍光が最大値になる場所を探し(図 4.1.5(b))、次に z スキャナを上下し、蛍光強度の変化が急峻な場所に位置を移動させる(図 4.1.5(c))。変化量の検出は一度計測した深さ方向への蛍光スキャンの結果を、各位置における蛍光強度の微分を導出し、最大値を導出することで、位置を特定した。これにより、レーザスポット内には、試料から近い距離にある NV 中心が支配的であると期待される。

CCD 像からプローブの上部を観察し、焦点距離を変化させていくと、プローブが傾いていることが明らかになった(図 4.1.7(a))。ダイヤモンドロッドに新しい座標軸 x' , y' を考えると x' 方向に $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{5\ \mu\text{m}}{35\ \mu\text{m}}\right) = 8.1^\circ$ 傾いていることになる。

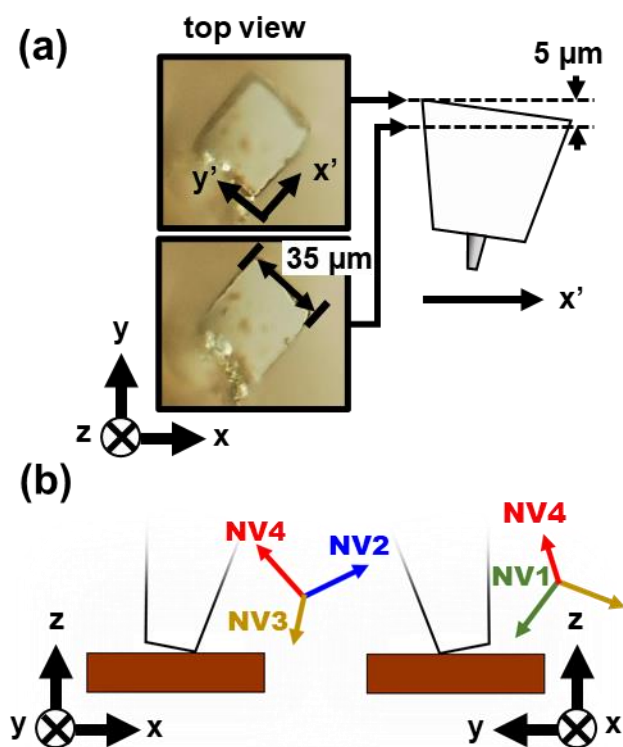


図 4.1.6: プローブの傾きと量子化軸の関係

(a)プローブ上面の CCD 像: z スキャナを上下し、フォーカス位置の変化で傾きが推測可能 (b)量子化軸と試料表面との関係

走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブが傾いていることで量子化軸は簡単に表すと図 4.1.6(b)のようになる。

4.2 磁気計測の方法と磁気イメージング

磁気テープの磁気イメージングを行うために、まず、Nanonis コントローラの Grid 計測機能を利用し、計測したトポグラフ像上の磁気テープに 5×50 のグリッドを生成した。

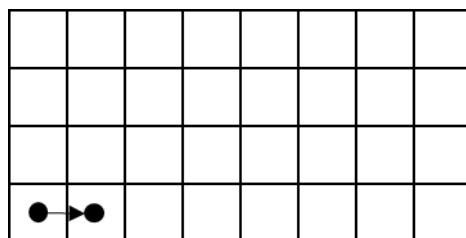


図 4.2.1: Grid 計測

黒点はグリッドの中央を意味する。

グリッド計測とは、Nanonis 社の SPM コントローラ中で図 4.2.1 に示すように、試料上にグリッドを定義し、各グリッドの中央で任意の計測を行う計測モードである。本論中では、ODMR スペクトルの計測を行った。

グリッドの範囲は $5\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ に対応している。各グリッド内で、NV 中心の磁気共鳴計測プログラムを呼び出し、周波数 2.72 GHz から 3.02GHz の範囲で ODMR を計測した。トポグラフ像を図 4.2.1(a) に示す。図中に白い目印でマークされた場所の ODMR スペクトルを抽出すると、スペクトルの本数が 6 本であった図 4.2.1(b)。この本数は図 4.1.3(b) で示した量子化軸と外部磁場の関係では説明ができない。ダイヤモンド中の NV 中心の量子化軸は、外部磁場に対して NV1,NV3 および NV2,NV4 の組みで対称となり、スペクトルの本数は 4 本になるべきである。

得られた ODMR スペクトルを各位置において Savitzky-Golay フィルタでスムージング処理と規格化し、マイクロ波周波数 2.900GHz に対応した ODMR のスペクトル強度をマッピングしてみると、周期的なパターンが観測された(図 4.2.1(c))。

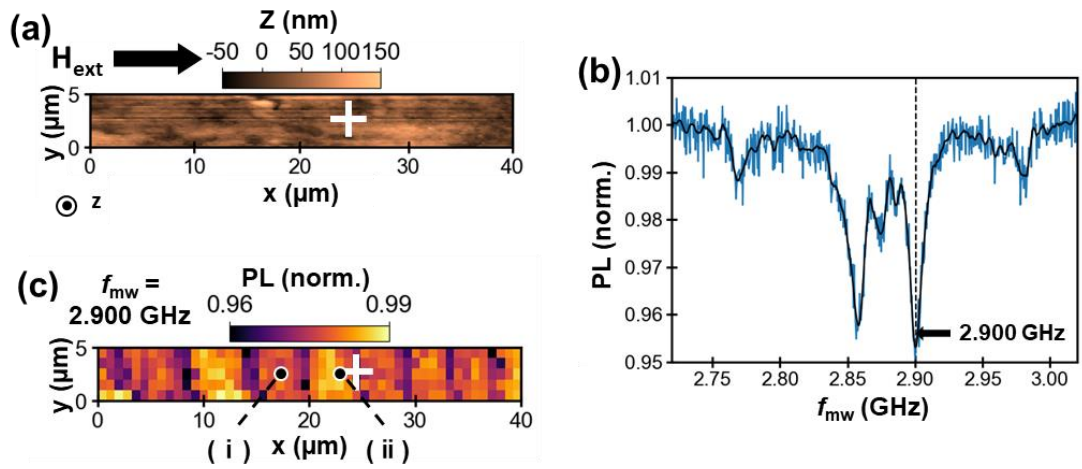


図 4.2.1: 磁気テープ上の Grid 計測の結果

(a)磁気テープのトポグラフ像 (b)(a)中で白いマークされている場所で計測した ODMR スペクトル: Savitzky-Golay フィルタでスムージング処理した(黒色の実線)
(c)2.900GHz の ODMR スペクトルの強度を抽出し、マッピングした蛍光強度像

図 4.2.1(c)中の (i) と (ii) の ODMR スペクトルを抽出したところ、異なる形状の ODMR スペクトルが抽出された。特に ODMR の強度変化が大きい周波数 2.909GHz にマイクロ波周波数を固定して蛍光強度の計測を行った。

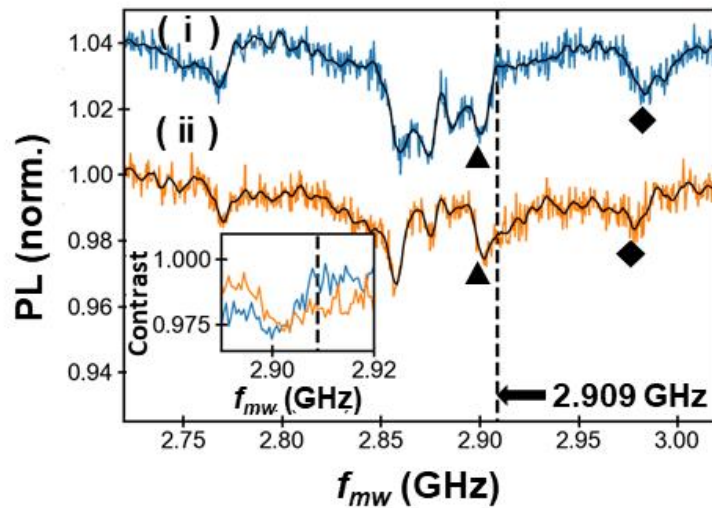


図 4.2.2: 異なるドメインで抽出した ODMR スペクトル
(i) と (ii) は図 4.2.1 中の (c)

装置やマイクロ波ワイヤの振動等のノイズが懸念されるための、参照シグナルとして周波数 4.000GHz を印加した際に得られる蛍光を用いて、規格化を行った。規格化したデータは ODMR のコントラストに対応する。計測を行ったところ、磁区を反映したパターンを得ることができた(図4.2.3(a))。ODMRの強度は磁気ドメインによって明暗が異なっている。これは外部磁場(H_{ext})によって磁気ドメインごとに有効磁場(H_{eff})が異なるためである。

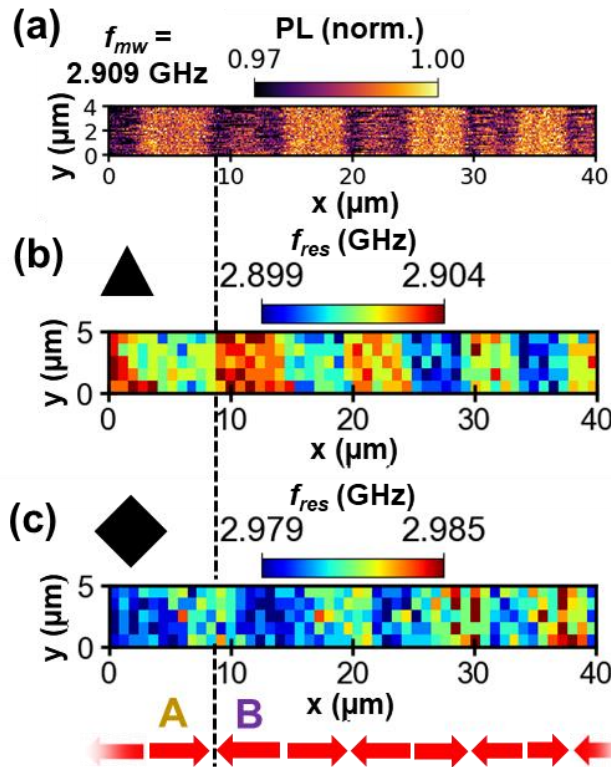


図 4.2.3: 磁気テープ上の Grid 計測の結果

(a)磁気テープのトポグラフィ像 (b)(a)中で白いマークされている場所で計測した ODMR スペクトル (c)2.900GHz の ODMR スペクトルの強度を抽出し、マッピングした蛍光強度像

次に、得られた磁気テープの漏洩磁場ベクトル(H_{stray})を推測するために、各位置で計測した ODMR スペクトルの三角(▲)でマークされているピークの周波数とひし形(◆)でマークされている(図 4.2.2 中を参照のこと)スペクトルの周波数を抽出し、マッピングした。▲でマークされた共鳴周波数のパターンは図 4.2.3(a)で得られたパターンを反映していることが分かる。しかし、◆でマークされた共鳴周波数は▲に比べてパターンの周期がずれていることが確認できた(図 4.2.3(c))。

これを解釈するためのモデルを図 4.2.4 に示す。まず、磁気テープは面内方向に磁化し

ていると仮定する。双極子モデルを考えると、図 4.2.4 中に示すような漏洩磁場(H_{stray})が磁区の境界で縦方向に変化していることが予想される。ここで、磁化方向が異なる磁区をそれぞれ領域 A、領域 B と定義する。外部磁場(H_{ext})と磁気テープの漏洩磁場(H_{stray})の有効磁場(H_{eff})を考えると、図 4.2.4 中で定義された有効磁場(H_{eff})ベクトル関係を得る。黄色と紫色のベクトルはそれぞれ領域 A と領域 B に対応している。実線は z 方向に対して正方向であることを示し、破線は z 方向に対して負の方向を示す。有効磁場(H_{eff})は橙色のベクトルで表現されている。

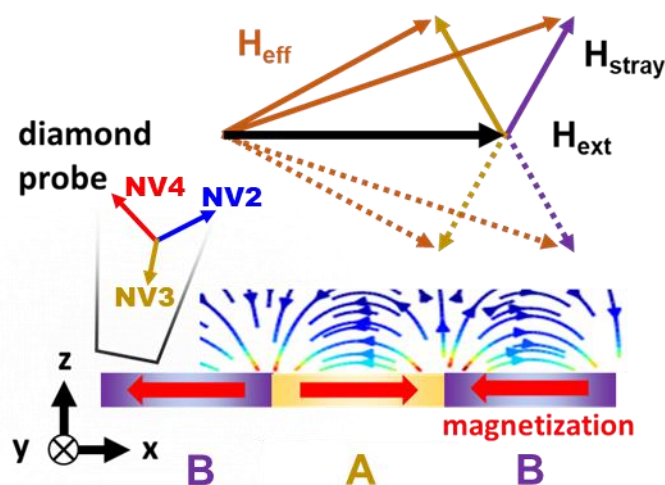


図 4.2.4: 漏洩磁場と量子化軸の関係

実線の有効ベクトルに対して、NV2 は比較的平行の向きになっていると期待できる。しかし、破線の有効ベクトルになると NV2 は垂直の向きに近づいていくために、共鳴周波数が 2.87GHz 周辺にシフトする。次に、NV4 は実線の有効磁場に対しては直行関係に近づき、破線の有効磁場では平行に近づくことが分かる。しかし、傾いているため、NV2 の実線の場合に比べて共鳴周波数は外側に現れない。NV1 はプローブが傾いているため、試料面に対して垂直な方向に近いと考えられ。一方で、NV3 は傾くことによって、どの有効磁場に対しても、垂直に近い関係になり大きな変化が表れにくくなる。そのため、図中 (i) と (ii) で観測された ODMR スペクトル双方に 2.87GHz 周辺に 2 つのピークが表れていると考えられる。NV1 は領域 A と B では x 方向に対してそれぞれ磁場の成分が異なるため、(i) と (ii) の ODMR スペクトルの 2.87GHz に二番目近いピークの幅が変化していると考えられる。得られた ODMR スペクトルは長く尾を引いたような形状を示している。これは、深さ方向に NV 中心が複数含まれていることが原因であると示唆される。以上より、磁気テープの漏洩磁場の分布が予想され、磁区と磁化方向を推測が開発した走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブで可能であることを明らかになった。

4.3 磁場感度と空間分解能

開発した走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの磁場感度を ODMR スペクトルから見積もる。図 4.2.2(b)の ODMR スペクトルを用いて、スペクトルの傾きを導出した。

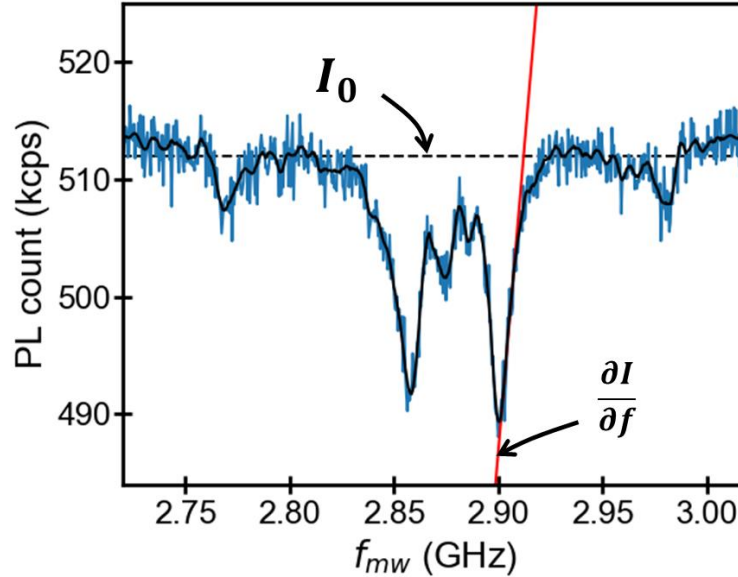


図 4.3.1: 磁場感度見積もり: 橙の実線はスペクトルの傾きに対応している。

以下のようにパラメータを抽出した。

$$I_0 = 512 \text{ kcps}$$

$$\frac{\partial I}{\partial f} = 2.07 \times 10^3$$

これを式(1.5)に代入することで磁場感度を得ることができる。

$$\frac{\sqrt{I_0}}{\frac{\partial I}{\partial B}} = \frac{\sqrt{I_0}}{\gamma \frac{\partial I}{\partial f}} = \frac{\sqrt{512 \times 10^3}}{28 \times 10^9 \times 2.07 \times 10^3} = 12.3 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$$

磁場感度の妥当性について、いくつかの文献で報告されている結果に近い値を示した。しかし、実際は、磁気テープ上に接している状態で計測されたスペクトルであるため、外部磁場の不均一性が考えられる。つまり、走査プローブが励振していることと、磁気テープから漏洩磁場が発生しているため、ODMR スペクトルの半値幅が広がっていることが考えられる。よって、見積もられた磁場感度より高い磁場感度であることが予想される。図 4.2.3(a)の磁気構造イメージを用いて、空間分解能の見積もりを行った。図 4.3.2 に図 4.2.3(a)より抽出し磁気構造のラインプロファイルを示す。図 4.3.2(a)上の破線部分のラインプロファイ

ルを抽出すると、図 4.3.2(b)が得られる。図 4.3.2(b)の破線で囲まれた領域は計測結果から磁区の境目であることが分かっており、蛍光の変化を確認すると約 300 nm の領域で変化していることが確認できた。

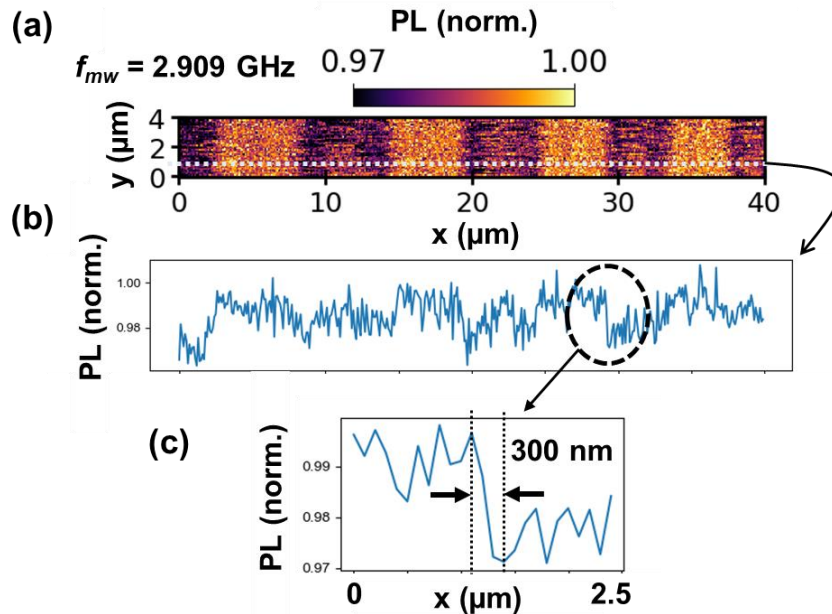


図 4.3.2: 空間分解能の見積もり

(a)NV 中心を用いて得られた磁気構造イメージ (b)(a)中の破線で得られたラインプロファイル (c)(b)中より抽出したラインプロファイル

蛍光強度のラインプロファイル中では、ノイズ成分が目立っている。抽出した場所は、ODMR スペクトルの共鳴周波数に変化していることが確認できているため、信用度は高いと考えている。音叉型水晶振動子の振幅値を見積もった際に、約 36 nm であったため、影励振の影響が原因であると考えにくい。走査ダイヤモンド磁気プローブの直径が 1.3 μm に対して 300 nm の空間分解能を得ることは考えにくい。この原因を明らかにするには、さらなる検証が必要となる。

空間分解能の妥当性を考える。対物レンズ $NA=0.6$ を使用しているため、レーザのスポット径を見積もると、

$$\phi = 1.22 \times \frac{\lambda}{NA} = 1.22 \times \frac{532 \text{ nm}}{0.60} \approx 1100 \text{ nm}$$

となり、ダイヤモンドプローブの先端径に近い値である。

走査プローブが傾いているため、ピラーの端が試料に接触し、ピラーの直径よりも高い分解能を実現したことが示唆される。

第五章

高純度なダイヤモンドを用いた走査ダイヤモンド磁気プローブ作製

ダイヤモンド type II a を用いた FIB 加工による走査ダイヤモンド磁気プローブは、深さ方向に NV 中心が生成された。この原因はダイヤモンド中の不純物が多いためであると考えられるため、高純度な electronic grade のダイヤモンドを用いた走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの作製方法および、磁性材料の磁気ドメインのイメージングを実施した。NV 中心から観測される蛍光は磁気ドメイン界面上において蛍光強度の減衰が観測されている。

5.1 ダイヤモンドロッドの作製

両面研磨された Electronic grade (N(不純物濃度) < 5 ppb, Element Six 社製) のダイヤモンドをイオン注入装置によって窒素イオンを注入し(ドーズ量: $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$)、type II a の時と同様に赤外線加熱装置で 1 時間の 900°C で加熱を行った。加熱後に熱混酸(金沢大学 徳田研究室で実施)で洗浄を行い、試料の深さ方向への蛍光イメージングを行った(安研究室 出口氏の協力を得た)(図 5.1.1(a))。蛍光強度は表面に局在していることを確認した。深さ方向への NV 中心は観測されない(図 5.1.1(b))。

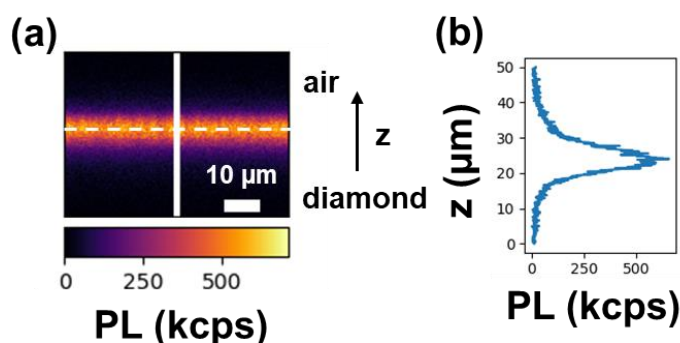


図 5.1.1: 空間分解能の見積もり

(a) NV 中心を生成した electronic grade ダイヤモンドの深さ蛍光イメージ: 破線は表面近傍を示し、上側が大気で、下側がダイヤモンド内部となる。実線部分で(b)を抽出した。(b) 深さ方向の蛍光ラインプロファイル

対物レンズ: EC EPIPLAN, 20x/0.4, ZEISS レーザ強度: $130 \mu\text{W}$

次にダイヤモンドの厚さが 40 μm になるように研磨し、三角形状になるようにレーザー加工(株式会社シンテックに依頼した)した。ここまでの流れは第二章の研究方法で紹介したダイヤモンドロッド作製と同じである。

レーザー加工後の試料の光学像を図 5.1.2 に示す。

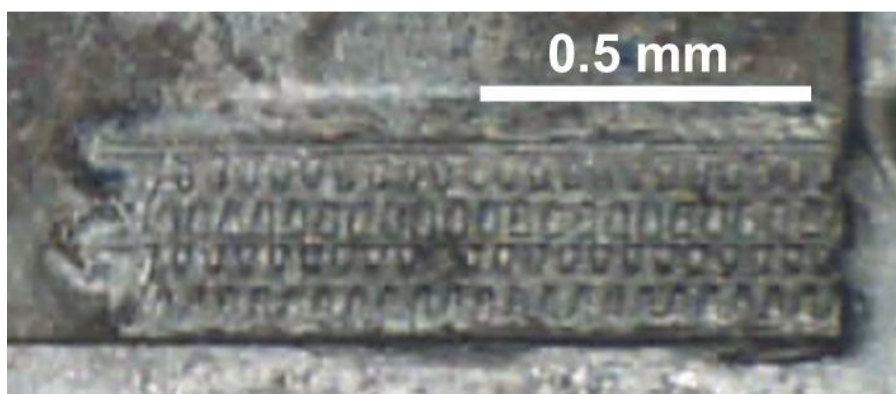


図 5.1.2: レーザカットした electronic grade ダイヤモンド

5.2 PVA と白金パラジウムで保護したダイヤモンドの FIB 加工

FIB 加工による影響の調査を行うために、レーザー加工した electronic grade のダイヤモンドから破片を取り出して、同様な加工を行ったところ、NV 中心の蛍光を確認することができなかった(付録 S6 を参照のこと)。FIB 加工を行う前に、SIM 像を確認しながら試料に焦点距離を合わせる必要があるため、 Ga^+ イオンがダイヤモンドに侵入し NV 中心にダメージを与えてしまった、もしくは、チャージアップによるドリフトで NV 中心を残したい場所にイオンビームが照射された可能性がある。そこで、ダイヤモンドロッドの表面に金箔を接着し、加工したところ NV 中心からの蛍光を観測することに成功した(付録 S6 を参照のこと)。しかし、金箔では試料の形状を識別困難なため、白金パラジウムをダイヤモンドに蒸着することにした。

ダイヤモンドロッドをカバーガラス上に固定するために PVA(Polyvinyl alcohol)を用いた。PVA とは、ポリマーの一種で水に溶ける特徴を持つ。加工後に液中でダイヤモンドロッドをガラスカバーから剥がせると着想した。図 5.2.1 に PVA コーティングと白金パラジウム除去までの流れを示す。各メインの工程を番号付けしてある。

1. ダイヤモンドに付着した PVA および炭素の除去

まず、純水中でダイヤモンドロッドに付着している炭素および、PVA の除去を行った(図

5.2.1 中 1)。表面は光学像レベルでは、きれいになっていることが分かる。次に、PVA を用いてダイヤモンドロッドをガラスカバーに固定した(図 5.2.1 中 2)。

2. PVA によるガラス基板上への固定

ダイヤモンド表面上に変色している部分がある。これは PVA が表面にコーティングされ、光の加減が変化したためと考えられる。

3. 白金パラジウムの蒸着

白金パラジウムの蒸着を行った。膜厚は段差計によって確認され、約 160 nm の白金パラジウムが蒸着されている(図 5.2.1 中 3)。

4. FIB 加工

FIB 加工はドーナツ状のパターンを用いて、イオン電流 13000 pA で $R_i = 5.6 \mu\text{m}$ 、 $R_o = 23.4 \mu\text{m}$ の条件で加工を行った(図 5.2.1 中 4)。

5. 白金パラジウムの除去

王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1\text{ml}:3\text{ml}$)に 1 日ほど浸した(図 5.2.1 中 5)。

6. PVA の除去

ダイヤモンドピラーの付着物が除去できるまで純水やアセトンで洗浄した(図 5.2.1 中 6)。

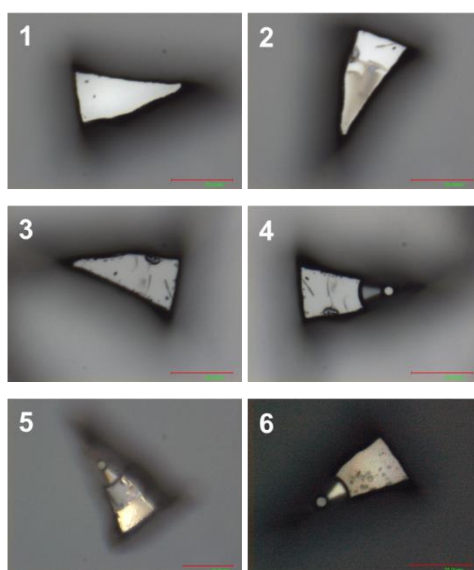


図 5.2.1: PVA および白金パラジウムのダイヤモンドロッドへのコーティングから除去までのプロセス: 1.ダイヤモンド表面の洗浄 2.PVA によるダイヤモンドの固定 3.白金パラジウムの蒸着 4.FIB 加工 5.王水による白金パラジウムの除去: 写真は王水中 6.PVA 除去後のダイヤモンドプローブ

次に加工したダイヤモンドロッドの蛍光像を確認したところ、ダイヤモンドピラーからの蛍光を確認することができた。しかし、加工していない領域において、蛍光を示さない場

所が確認された。

蛍光が得られた領域は図 5.2.1 中 2 の PVA がコーティングされている領域に対応していることから、PVA がよい保護膜として働いたことが示唆された。ODMR スペクトルは図 5.2.2 中の A,B,C で計測した。ODMR スペクトルにわずかな強度変化が観測されているが、大きな変化は観測されていない。

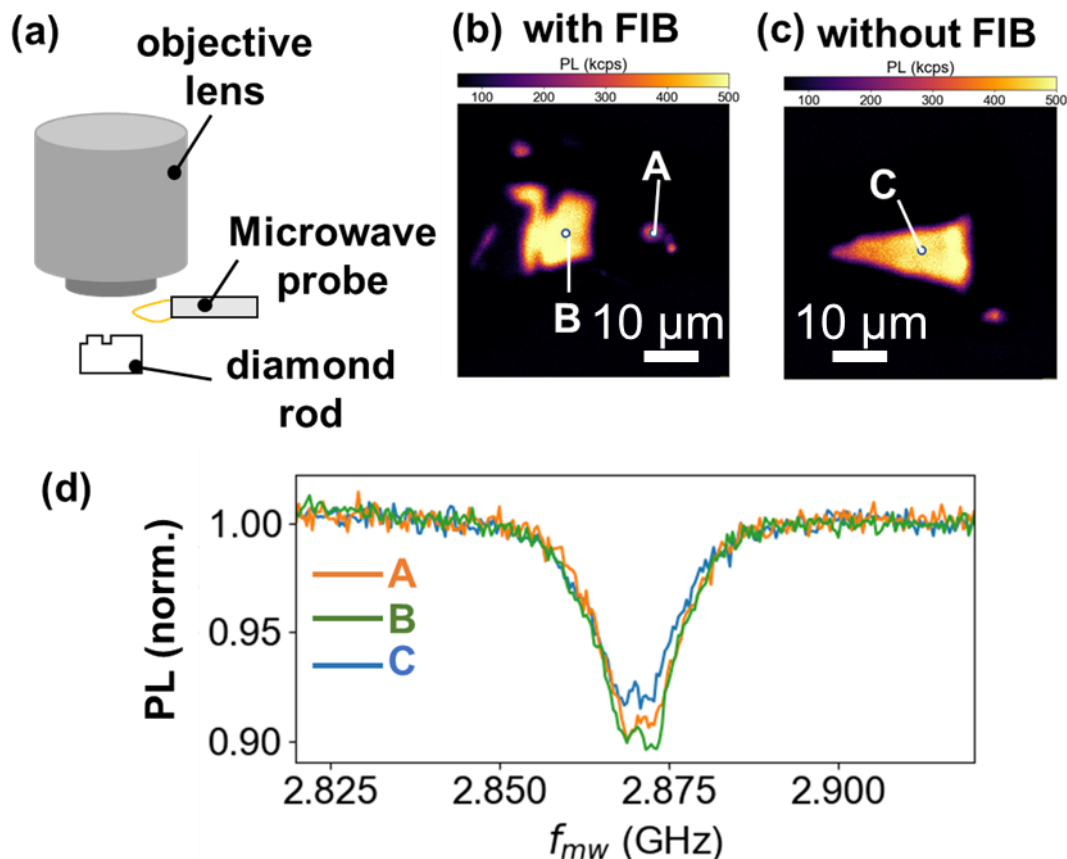


図 5.2.2: ダイヤモンドロッドの ODMR 計測

(a)セットアップ: ODMR 計測用に Au ワイヤ(50 μm)を先端につけたプローブが対物レンズに固定されている。(b)FIB 加工有 (c)FIB 加工無し (d)ODMR スペクトル: 測定場所は図(b)(c)中の A,B,C の場所に対応する。

対物レンズ: EC EPIPLAN, 20x/0.4, ZEISS レーザ強度: 930 μW

PVA の正確な膜厚は不明であるが、数マイクロメートルほどであると推測される。白金パラジウムの膜厚は数百ナノメートルほどであるが、Ga⁺イオンから NV 中心を保護することはできなかった。スパッタを行ったため、原子が加速されダイヤモンドへ侵入した可能性も示唆される。この原因の解明は、さらなる詳細な実験が必要であり、作製プロセスの最適化のため、今後の課題の一つである。

5.3 Electronic grade ダイヤモンドプローブの作製

第三章の方法では、NV 中心からの蛍光を観測することができなくなってしまった。そこで本項では、第三章で紹介したダイヤモンドロッド作製に PVA と白金パラジウムで保護するプロセスを追加することでダイヤモンドピラー中に NV 中心を残すことに成功した。以下に追加作業の手順を示す。

1. ダイヤモンドロッドを純水中で洗浄する。
2. ダイヤモンドロッドをガラスカバー(厚さ 35 μm)に置き、PVA(0.1wt)を 10 μL 液滴し、自然乾燥させる。
3. 白金パラジウムを約 180 nm 蒸着する。
4. FIB 加工を行う。※
5. 王水を用いて、白金パラジウムを除去する。
6. 純水を用いて、PVA を除去する。

※FIB 加工の際は、ガラスカバーをアルミ板にカーボンテープで接着するだけでなく、白金パラジウム上にもカーボンテープを接着した。

● FIB の加工パターン

ダイヤモンドピラーを作製するにあたり、まず図 5.3.1(a)に示すような 1100 nm \times 2600 nm の長方形パターンに 920 nm の内径が定義されている加工パターンを用いて基本的なダイヤモンドピラーを作製した。次に、図 5.3.1(b)に示すドーナツ型の加工パターンで加工を行った。

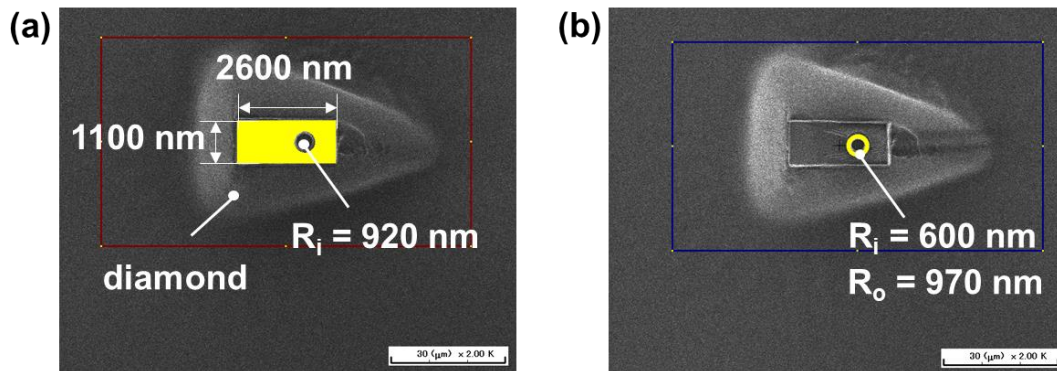


図 5.3.1: FIB 加工パターンおよび SIM 像

(a)イオン電流: 13000pA(加工前) (b)イオン電流: 720pA(加工後)

FIB 加工は SMI3050 を使用した。

図 5.3.1(b)中に、チャージアップを示唆する横方向に黒いコントラストの変化が観測されている。13000pA で加工した後に、PVA 上に蒸着した白金パラジウムがなくなったため、イオンビームが曲がってしまったと考えられる。

次に、内径(Ri)外形(Ro)のドーナツ加工パターンを用いて約 500 nm の深さ加工した。ダイヤモンドピラーは図 5.3.2(a)に示すような形状になった。イオン電流を 230 pA に変更し、内径 Ri の異なるダイヤモンドピラーを作製した(図 5.3.2(c)(d))。

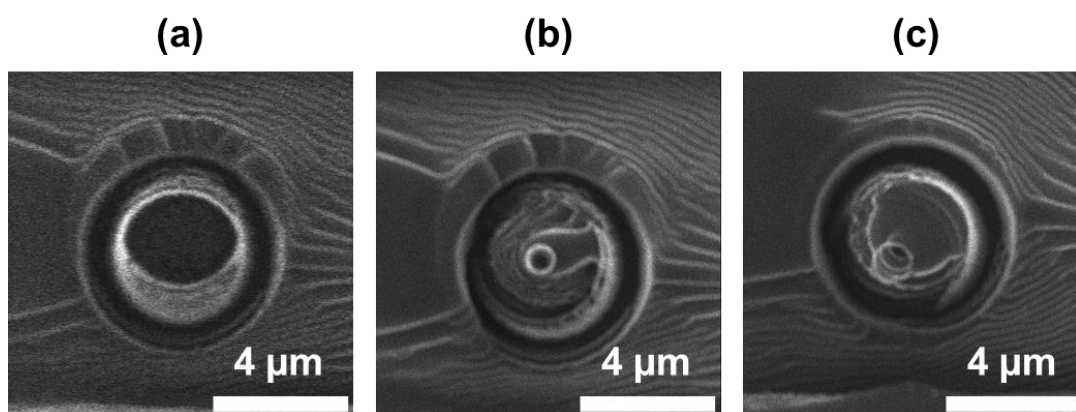


図 5.3.2: ダイヤモンドピラー加工

(a)加工前 (b)ダイヤモンドピラー1: $R_o=3550$ nm $R_i=940$ nm (c)ダイヤモンドピラー2: $R_o=3550$ nm $R_i=1200$ nm

FIB 加工途中でイオンビームのドリフトのために、図 5.3.2(c)のダイヤモンドピラー2は先端形状が真円ではなくなったものの、ダイヤモンドピラーはプローブとして機能することを蛍光像から確認した。さらに白金パラジウムの残留エリアが図 5.3.2(b)に比べて小さいため、これを走査プローブとして使った。

● 白金パラジウムおよび PVA の除去

王水に浸し、約 4 時間半後に白金パラジウムの除去が完了した。表面には PVA と思われる膜がカバーガラス上についている。次に、純水の中でホットプレートを 170°C に設定し、温水に浸したところ、PVA の除去はかなり難航し、約 1 時間半後に除去を終了した。本来は、PVA は水に可溶であるはずだが、文献を探してみると酸性の溶液に対しても可溶であり[99]、特に塩酸(HCl)は塩素イオンによって架橋構造を作ってしまうことが報告されている[100]。この報告された構造は水に対して不可溶または、難溶となってしまうことが実験的に確かめられている。PVA の除去方法は今後の課題となる。

- AFM プローブ先端への接着

ダイヤモンドロッドはガラスカバー上に PVA で接着されており、純水中でタングステンの針を用いて横から力を加えることで取り外すことができた(詳細は付録 S5 を参照のこと)。純水が完全に蒸発しきったのちに、マニピレータに固定した化学エッチングしたタングステンワイヤで水晶振動子のタングステンワイヤ先端に銀ペーストで接着し、加熱炉で加熱し(温度 120°C、1 時間、大気圧)、固化させた。AFM プローブのデザインは第二章で紹介している形状とは異なる(付録 S2 を参照のこと)。以下にプローブの SEM 像を示す。

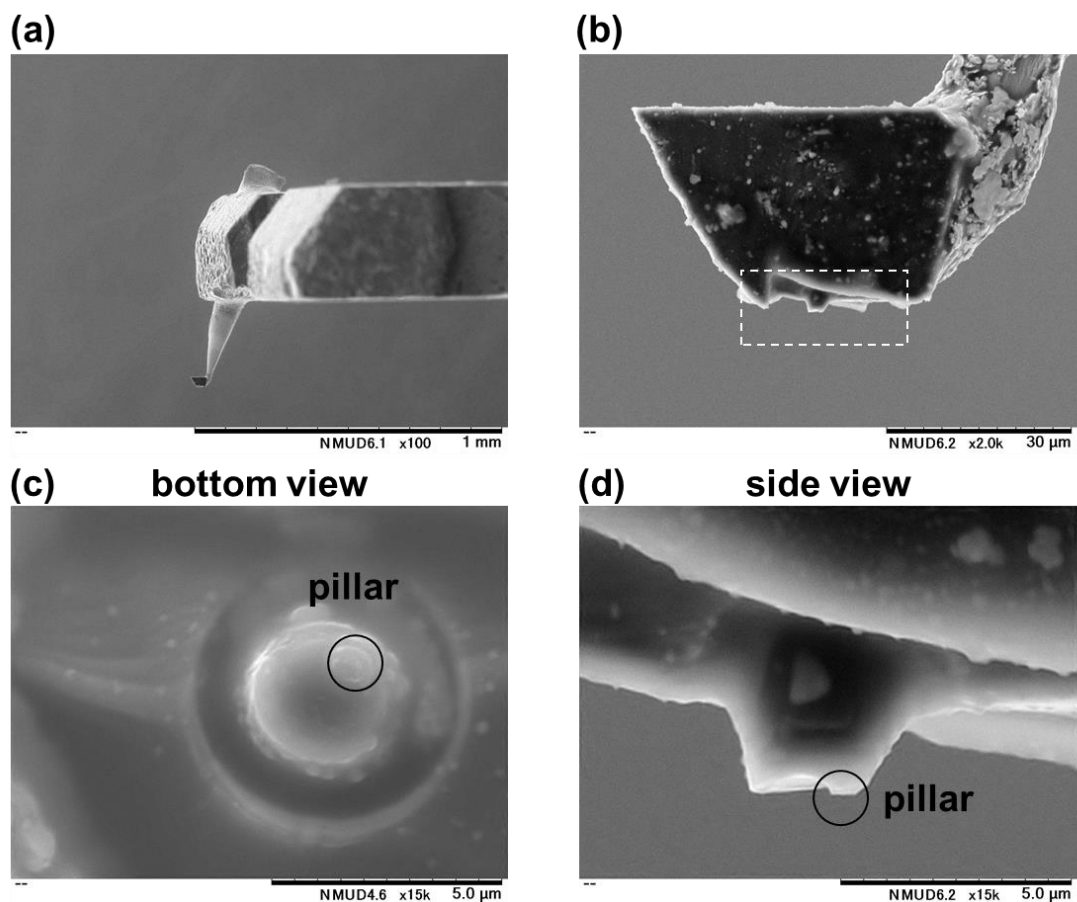


図 5.3.3: electronic grade ダイヤモンドロッドの SEM 像

(a)タングステンワイヤ先端のダイヤモンドロッドと拡大した像(b): (b)中の破線で囲まれた領域が FIB 加工した部分に対応する。ダイヤモンドピラーの下(c)と横(d)から見た SEM 像: 実線で囲まれた部分がダイヤモンドピラーに対応する。

ダイヤモンド表面に付着物が多数の残っていることが確認できる。これらは PVA が残留していることが考えられる。今後これをどのように取り除くかが課題となるだろう。ダイヤモンドピラー先端の大きさは約 590 nm の大きさを実現した。

5.4 磁気ドメインイメージング

5.4.1 Kerr 効果顕微鏡によって観察した磁性材料

磁性試料は BLIG($(\text{BiLu})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)を用いた。試料表面をカー効果顕微鏡で観測すると磁気ドメインを観察すると約 $2.5\ \mu\text{m}$ の磁気ドメインを観察した。カー効果顕微鏡は磁性試料に対して直線偏光を当てること、磁性材料中の磁化と相互作用し、直線偏向がわずかに回転する。試料で反射した直線偏光を偏光板に透過することで、磁化方向を反映した明暗像を得ることができる。Kerr 効果顕微鏡は、光学顕微鏡の光源ランプ後と対物レンズのバックアパーチャーに偏光板を実装することで観測することが可能である(透過型の場合)。

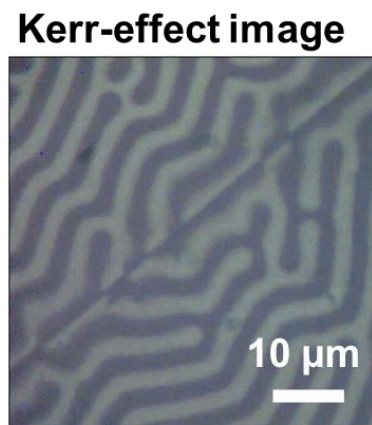


図 5.4.1: Kerr 効果顕微鏡によって観測した磁気ドメイン

5.4.2 実験のセットアップ

図 5.4.2(a)に計測のセットアップを示す。磁性試料 BLIG 上には金線(直径 $25\ \mu\text{m}$)が固定されている。ダイヤモンドプローブの結晶構造は図 5.4.2(b)に示すような構造である。ダイヤモンドロッドを蛍光スキャンすると図 5.4.2(c)の破線部分に蛍光を観測した。破線部は FIB で加工したダイヤモンドピラーに対応する。

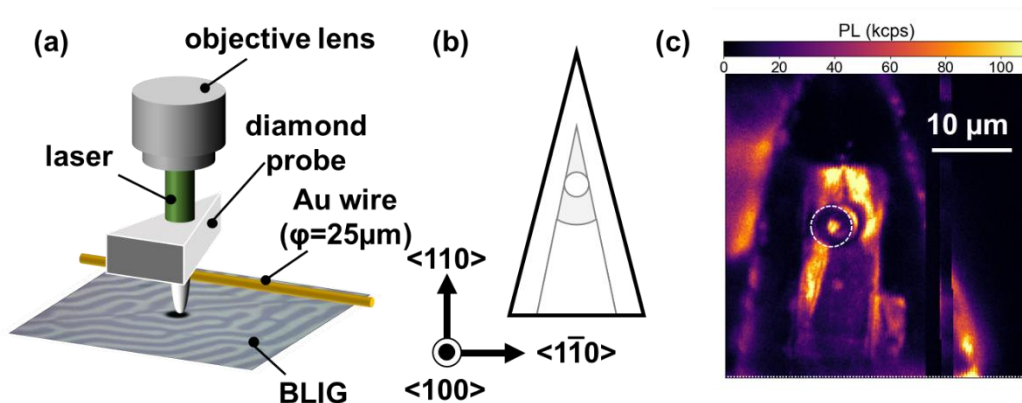


図 5.4.2: 走査ダイヤモンド磁気プローブとセットアップ

(a) セットアップの概要図 (b) ダイヤモンドロッドの結晶方向 (c) ダイヤモンドロッドの蛍光像: 破線部分がダイヤモンドピラーに対応する。レーザー強度: 760 μW

対物レンズ LMPlanFLN 100x/0.80 BD, Olympus

ダイヤモンドピラーの深さ方向に蛍光スキャンを行った(図 5.4.3(a))。蛍光スキャンを行った結果、NV 中心がダイヤモンドピラー先端に局在していることを確認した(図 5.4.3(b))。次に、試料表面から約 6 μm の高さで ODMR スペクトルの計測を行った。ゼロ磁場分裂をダイヤモンドピラー先端から観測することに成功した(図 5.4.3(c))。

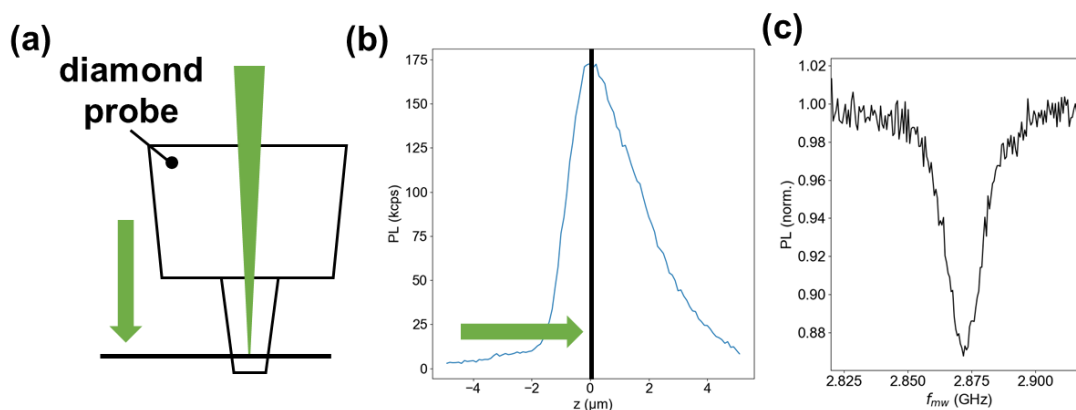


図 5.4.3: ダイヤモンドピラーの深さ方向分布と ODMR スペクトル

(a) ダイヤモンドロッドとレーザースポット位置 (b) 蛍光の深さ方向分布 (c) ダイヤモンドピラー先端から得られた ODMR スペクトル

レーザーのスポット径(約 810 nm)以下になると ODMR スペクトルのノイズが増加していることが確認できている(付録 S4.5 を参照のこと)。この結果は Ga⁺イオンがアクセプタ準位をダイヤモンド中に形成し、NV⁻の準位がファルミ準位より高くなってしまい、NV⁰に変化するなど[80]、不安定化が起きていることが示唆される。しかし、加工部分に白金パラジ

ウムなどが残っていたことから、Ga⁺イオンが侵入したと考えにくい。ダイヤモンド中のGa⁺イオンの詳細な分布を明らかにする必要がある。

5.4.3 磁気イメージング結果

ガルバノミラーとzスキャナで、ダイヤモンドピラー先端を追跡し、試料にアプローチした状態でODMRスペクトルの観測を実施したところ、ピークを観測することができなかった。理由としては、磁性試料表面の漏洩磁場が強いことが予想される。そこで、磁気計測手法をNV中心の量子化軸に対して垂直な磁場成分を与えたときに蛍光寿命時間が磁場によって変化する原理を利用したイメージングを試みた[105]。トポグラフ像とNV中心から放出される蛍光を同時に計測しマッピングを行う。磁気構造のイメージングの結果を示す。トポグラフ像を確認すると大きなゴミが二つほど試料上に載っていることが確認された。取得した蛍光像は磁気ドメインの界面をことが確認できた。蛍光強度の変化が発生する要因は、磁化方向が異なる領域は面内方向に磁場強度が高いためと示唆される。

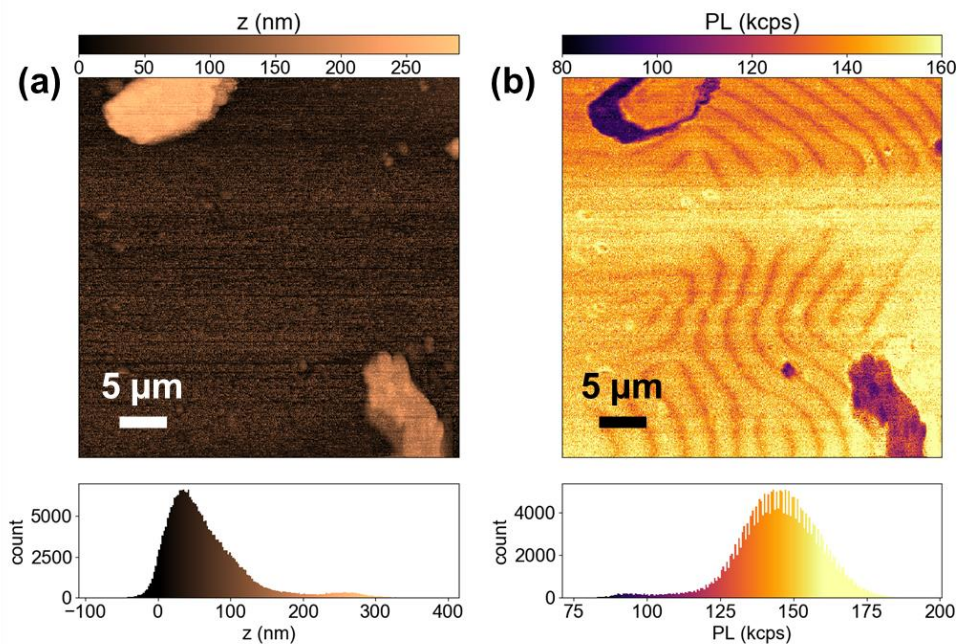


図 5.4.4: electronic grade ダイヤモンドを用いた走査プローブの磁気イメージング
(a)トポグラフ像とトポグラフのヒストグラム (b)NV 中心からの蛍光像と蛍光カウン
トのヒストグラム

本章をまとめると、ダイヤモンドを高純度な electronic grade に変更し、さらに PVA を用いることで FIB 加工からのダメージを軽減し、ダイヤモンドピラー中に残存させることに成功した。作製した走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブを用いて磁性試料表面を走査したところ、磁気ドメイン界面を反映した蛍光イメージを取得することに成功した。

総括

第一章では、磁気計測と磁気イメージング技術について例を説明し、磁気センサを走査プローブ顕微鏡法に応用することでナノスケールの MRI を実現できることを紹介した。また、ダイヤモンド中の NV 中心が室温下で高感度な磁気計測を実現し、広視野顕微鏡や走査プローブへの応用が実現されていることを紹介した。

第二章では、本研究に必要な基礎的な原理について述べた。具体的には原子間力顕微鏡のカンチレバーモデルから、音叉型水晶振動子の共振ピークの変化を紹介した。NV 中心の ODMR スペクトルが磁場に対してどのように変化するか簡単に説明し、この原理を利用した NV 中心の磁気計測を説明した。また、FIB 装置について簡単に紹介した。

第三章では、本研究に必要な装置や走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの開発および、NV 中心を用いた磁気イメージングの手法について述べた。

第三章では、研究に必要な原子間力顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡の複合装置について紹介し、光学系と制御系の説明を行った。また、FIB を用いた走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの作製方法について説明した。

第四章では、磁気テープを用いた磁気イメージングを実施し。得られた磁気構造イメージングの結果から磁化方向を推測することに成功した。また、作製した走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの磁場感度($12.3 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$)と空間分解能(300 nm)を見積もった。ダイヤモンドロッド内部に NV 中心が多く分布していた。

第五章では、ダイヤモンド基板中の不純物濃度が低い高純度なダイヤモンドを用いて、FIB 加工を用いた走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブの作製を行った。PVA と白金パラジウムを蒸着することで NV 中心に対するダメージを FIB から減らすことができ、ODMR スペクトルをダイヤモンドピラー先端から観測した。磁性試料上を走査し、NV 中心の蛍光の寿命変化を利用した蛍光マッピングを行った。蛍光強度が減衰している領域は磁気ドメイン界面を反映していることが示唆される。

今後の展望

本論では、FIB が NV 中心に対して与える影響をより詳細に調査していない。今後、これらをより詳しく調査することでさらなる性能向上の実現が期待される。例えば、格子ひずみの影響や、コヒーレンス時間(T_2^* または T_2)の計測が必要となってくる。また、FIB 加工の際に、空孔がダイヤモンド中に多数存在している可能性がある。これは SIMS(secondary ion mass spectrometry)[106]によって確認可能である。これらを除去または防ぐ手法が課題となる。具体的には、加熱することで空孔を除去することやエッチング等があげられる。

FIB 加工の最大のメリットは高い自由度の加工が可能であり、ナノスケールレベルの構造物を作ることである。NV 中心の集光率向上が求められているため、SIL や wave guide をダイヤモンドロッド上に加工するなどの応用研究が発展する可能性が期待できる。

また、単一 NV 中心を含有したダイヤモンドロッドに対して本研究で得られた手法を適用することも可能である。これが実現すれば走査ダイヤモンド NV 中心プローブの空間分解能を先行研究で報告されている数ナノメートルまでの向上が期待される。

謝辞

本研究実施にあたり、走査プローブ顕微鏡の使い方をはじめ、ご指導いただいた安東秀准教授に心よりお礼申し上げます。先生の豊富な研究経験を聞かせていただいたり、ハイブリッド量子科学で開催される若手勉強会や若手物性夏の学校などに参加する機会をいただけたことは、他大学の研究者の方々と情報交換をしたり、知識を得るなど貴重な経験となりました。また、共同研究に参加する機会を多くいただけたことに感謝しています。

物質・材料研究機構・スピエンエネルギー変換グループでの共同研究は、スピン波に対する理解や疑問などをつかむきっかけとなりました。その際、研究グループリーダーの内田健一博士および、同グループ主任研究員の井口亮博士に大変お世話になりました。

筑波大学・野村研究室での wide field imaging 法でのスピン波イメージングに関する共同研究では、走査プローブではない手法による磁気イメージングを経験することができました。その際に、装置や解析方法などについてご指導いただいた野村晋太郎准教授に大変お世話になりました。

このほかにも、装置開発の辛さや重要性について経験することができたと確信しております。先生との会話から装置がなければそもそも物理を計測することができないという考え方は、当たり前でかつ重要な考えだと身に沁みついております。おそらく、この考え方が研究生活の励みの一つになっていたのではないかと考えています。

安研究室・研究員 林都隆氏とは、磁気計測プログラムの開発でよく議論していただきました。NV 中心の磁気共鳴信号を適切に計測しなければならないため、制御用のプログラムが必要ですが、イメージングするための計測方法や実験系に合わせたプログラム開発が必要であったため、LabVIEW を学ぶ必要がありました。LabVIEW の使い方がまったくわからなかった私の質問に積極的に応えていただけたことに深く感謝しています。また、ガルバノミラーの調整を行う際に、python を用いたのですが、メモリにデータが蓄積することを懸念していました。そこで林氏に相談したところ、リングバッファが適していることを教えていただいたので、それを実装し、光学系を調整することに成功しました。プログラム以外でも、ニュース記事などの内容をよく議論していただけたので、知識や疑問点が増えました。

高村由起子研究室 博士後期課程 新田寛一氏には、学生生活や研究生活で互いに協力し、努力を分かち合い、よき親友として接してくれたことに、心よりお礼申し上げます。研究生活を成してこられたのも新田氏の存在があってのことだと思っています。新田氏とは、修士からの親友で、博士課程に進学してからより一層交流する機会が増えました。新田氏は材料合成や計測を専門とされているので、計算科学に対する私の疑問、材料合成をどのよう

に行うかなど、様々な知識も得ることができました。

安研究室の後輩諸君に心よりお礼申し上げます。出口碧惟氏とはダイヤモンド試料作製の際に、多くのサポートを受け賜りました。金沢大学での熱混酸による酸洗浄やクリーンルームでのダイヤモンド基板へのイオン注入の際に、作業を手伝っていただいて心から感謝申し上げます。

野田かさね氏とは、生活面での話をしていました。価値観の違いや考え方を共有する機会が多かったため、いい勉強になりました。また、AFMの原理やNV中心のパルス計測について質問等を積極的にしてしてくれたことから、私自身頼られていることを感じる事ができたのは、大変うれしく思います。心より感謝申し上げます。

舘岡千柳佳氏とは、嫌がりながらも実験の手伝いをしていただいたことに深く感謝申し上げます。そのほかにも、NV中心計測プログラムや走査プローブの作製および、スピン波について質問を積極的にしていただきました。

Zhang Siyue氏とは、集束イオンビームの加工時に互いに意見を言い、有意義な議論をすることができました。心から感謝いたします。

北陸先端科学技術大学院大学 ナノテクノロジーセンター 伊藤真弓氏には、本研究で用いた集束イオンビームの取り扱い指導をいただきました。装置の操作をサポートいただき心よりお礼申し上げます。

安研究室 元研究員 Harish氏から、多くの励ましの言葉をいただきました。また、私生活でも交友していただきました。心から感謝申し上げます。

安研究室 元研究員 Pawan氏から、多くの励ましの言葉をいただきました。また、私生活でも交友していただきました。心から感謝申し上げます。

参考文献

- [1] I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch, “A new method of measuring intensities of magnetization,” *Physica*, vol. 53, no. 2, p. 318, 1939, doi: 10.1016/S0031-8914(39)80004-0.
- [2] P. Mansfield, “Snapshot magnetic resonance imaging (Nobel Lecture),” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 41, pp. 5456–5464, 2004, doi: 10.1002/anie.200460078.
- [3] M. Isasa, E. Villamor, L. E. Hueso, M. Gradhand, and F. Casanova, “Temperature dependence of spin diffusion length and spin Hall angle in Au and Pt,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 91, no. 2, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.024402.
- [4] Y. Kajiwara *et al.*, “Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator,” *Nature*, vol. 464, no. 7286, pp. 262–266, 2010, doi: 10.1038/nature08876.
- [5] K. Wagner, A. Kákay, K. Schultheiss, A. Henschke, T. Sebastian, and H. Schultheiss, “Magnetic domain walls as reconfigurable spin-wave nanochannels,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 5, pp. 432–436, 2016, doi: 10.1038/nnano.2015.339.
- [6] T. An *et al.*, “Unidirectional spin-wave heat conveyer,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 6, pp. 549–553, 2013, doi: 10.1038/nmat3628.
- [7] K. I. Uchida, S. Daimon, R. Iguchi, and E. Saitoh, “Observation of anisotropic magnetopeltier effect in nickel,” *Nature*, vol. 558, no. 7708, pp. 95–99, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0143-x.
- [8] Y. Kainuma *et al.*, “Local heat emission due to unidirectional spin-wave heat conveyer effect observed by lock-in thermography,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 118, no. 22, 2021, doi: 10.1063/5.0049491.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 1, p. 57, 1982.
- [10] R. Splinter, “Action potential transmission and volume conduction,” *Handb. Phys. Med. Biol.*, vol. 56, no. 9, pp. 5-1-5–9, 2010, doi: 10.1201/9781420075250.
- [11] Y. Li *et al.*, “Rewritable ferroelectric vortex pairs in BiFeO₃,” *npj Quantum Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1038/s41535-017-0047-2.
- [12] K. R. Smith, M. J. Kabatek, P. Krivosik, and M. Wu, “Spin wave propagation in spatially

- nonuniform magnetic fields,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 4, 2008, doi: 10.1063/1.2963688.
- [13] T. An, N. Ohnishi, T. Eguchi, Y. Hasegawa, and P. Kabos, “Local excitation of ferromagnetic resonance and its spatially resolved detection with an open-ended radio-frequency probe,” *IEEE Magn. Lett.*, vol. 1, pp. 1–4, 2010, doi: 10.1109/LMAG.2010.2040247.
- [14] D. Vasyukov *et al.*, “A scanning superconducting quantum interference device with single electron spin sensitivity,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 9, pp. 639–644, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.169.
- [15] L. Ceccarelli *et al.*, “Imaging pinning and expulsion of individual superconducting vortices in amorphous MoSi thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 10, p. 104504, 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.104504.
- [16] M. Gerken *et al.*, “Traceably calibrated scanning Hall probe microscopy at room temperature,” *J. Sensors Sens. Syst.*, vol. 9, no. 2, pp. 391–399, 2020, doi: 10.5194/jsss-9-391-2020.
- [17] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, “Magnetic imaging by ‘force microscopy’ with 1000 Å resolution,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, no. 20, pp. 1455–1457, 1987, doi: 10.1063/1.97800.
- [18] R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, “Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 2, pp. 247–250, 1990, doi: 10.1103/PhysRevLett.65.247.
- [19] P. Willke, K. Yang, Y. Bae, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Magnetic resonance imaging of single atoms on a surface,” *Nat. Phys.*, vol. 15, no. 10, pp. 1005–1010, 2019, doi: 10.1038/s41567-019-0573-x.
- [20] A. Sipahigil *et al.*, “Indistinguishable photons from separated silicon-vacancy centers in diamond,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 11, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.113.113602.
- [21] T. Iwasaki *et al.*, “Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1038/srep12882.
- [22] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, and D. J.

- Twitchen, “Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 8, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.081201.
- [23] M. Pfender *et al.*, “Protecting a Diamond Quantum Memory by Charge State Control,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 10, pp. 5931–5937, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01796.
- [24] A. Karim, I. Lyskov, S. P. Russo, and A. Peruzzo, “Bright ab-initio photoluminescence of NV+ in diamond,” pp. 1–9, 2021, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2104.04256>.
- [25] J. R. Weber *et al.*, “Quantum computing with defects,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 19, pp. 8513–8518, 2010, doi: 10.1073/pnas.1003052107.
- [26] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. Von Borczyskowski, “Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers,” *Science (80-.)*, vol. 276, no. 5321, pp. 2012–2014, 1997, doi: 10.1126/science.276.5321.2012.
- [27] L. J. Rogers, S. Armstrong, M. J. Sellars, and N. B. Manson, “Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies,” *New J. Phys.*, vol. 10, 2008, doi: 10.1088/1367-2630/10/10/103024.
- [28] V. M. Acosta, A. Jarmola, E. Bauch, and D. Budker, “Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 20, pp. 2–5, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.201202.
- [29] L. Robledo, H. Bernien, T. Van Der Sar, and R. Hanson, “Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond,” *New J. Phys.*, vol. 13, 2011, doi: 10.1088/1367-2630/13/2/025013.
- [30] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L. S. Bouchard, and D. Budker, “Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 7, pp. 1–4, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.070801.
- [31] F. Dolde *et al.*, “Electric-field sensing using single diamond spins,” *Nat. Phys.*, vol. 7, no. 6, pp. 459–463, 2011, doi: 10.1038/nphys1969.
- [32] M. W. Doherty *et al.*, “Electronic properties and metrology applications of the diamond NV - Center under pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 4, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.047601.
- [33] T. Mittiga *et al.*, “Imaging the Local Charge Environment of Nitrogen-Vacancy Centers

- in Diamond,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, no. 24, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1103/PhysRevLett.121.246402.
- [34] N. Bar-Gill, L. M. Pham, A. Jarmola, D. Budker, and R. L. Walsworth, “Solid-state electronic spin coherence time approaching one second,” *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013, doi: 10.1038/ncomms2771.
- [35] G. D. Fuchs, G. Burkard, P. V. Klimov, and D. D. Awschalom, “A quantum memory intrinsic to single nitrogen-vacancy centres in diamond,” *Nat. Phys.*, vol. 7, no. 10, pp. 789–793, 2011, doi: 10.1038/nphys2026.
- [36] A. V. Tsukanov, “Quantum memory based on ensemble states of NV centers in diamond,” *Russ. Microelectron.*, vol. 42, no. 3, pp. 127–147, 2013, doi: 10.1134/S1063739713030086.
- [37] T. J. Wang and C. Wang, “Universal hybrid three-qubit quantum gates assisted by a nitrogen-vacancy center coupled with a whispering-gallery-mode microresonator,” *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 90, no. 5, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1103/PhysRevA.90.052310.
- [38] C. E. Bradley *et al.*, “A Ten-Qubit Solid-State Spin Register with Quantum Memory up to One Minute,” *Phys. Rev. X*, vol. 9, no. 3, p. 31045, 2019, doi: 10.1103/PhysRevX.9.031045.
- [39] P. B. Li, Z. L. Xiang, P. Rabl, and F. Nori, “Hybrid Quantum Device with Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Coupled to Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1103/PhysRevLett.117.015502.
- [40] P. Ouartchaiyapong, K. W. Lee, B. A. Myers, and A. C. B. Jayich, “Dynamic strain-mediated coupling of a single diamond spin to a mechanical resonator,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 6–11, 2014, doi: 10.1038/ncomms5429.
- [41] C. A. Ryan, J. S. Hodges, and D. G. Cory, “Robust decoupling techniques to extend quantum coherence in diamond,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 20, pp. 1–4, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.200402.
- [42] K. D. Jahnke *et al.*, “Long coherence time of spin qubits in ^{12}C enriched polycrystalline chemical vapor deposition diamond,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 1, 2012, doi: 10.1063/1.4731778.
- [43] E. D. Herbschleb *et al.*, “Ultra-long coherence times amongst room-temperature solid-

- state spins,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 8–13, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11776-8.
- [44] H. Yamano *et al.*, “Charge state stabilization of shallow nitrogen vacancy centers in diamond by oxygen surface modification,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 4, 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.04CK08.
- [45] T. Fukui *et al.*, “Perfect selective alignment of nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Appl. Phys. Express*, vol. 7, no. 5, 2014, doi: 10.7567/APEX.7.055201.
- [46] A. Dréau *et al.*, “Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 19, pp. 1–8, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.195204.
- [47] L. Rondin, J. P. Tetienne, T. Hingant, J. F. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques, “Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 77, no. 5, p. 056503, 2014, doi: 10.1088/0034-4885/77/5/056503.
- [48] D. Le Sage *et al.*, “Optical magnetic imaging of living cells,” *Nature*, vol. 496, no. 7446, pp. 486–489, 2013, doi: 10.1038/nature12072.
- [49] S. Steinert *et al.*, “Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution,” *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013, doi: 10.1038/ncomms2588.
- [50] D. A. Simpson *et al.*, “Magneto-optical imaging of thin magnetic films using spins in diamond,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. October 2015, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1038/srep22797.
- [51] B. M. Chernobrod and G. P. Berman, “Spin microscope based on optically detected magnetic resonance,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 1, 2005, doi: 10.1063/1.1829373.
- [52] C. L. Degen, “Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 24, 2008, doi: 10.1063/1.2943282.
- [53] P. Maletinsky *et al.*, “A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 5, pp. 320–324, 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.50.
- [54] L. Rondin *et al.*, “Stray-field imaging of magnetic vortices with a single diamond spin,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. May, p. 2279, 2013, doi: 10.1038/ncomms3279.
- [55] P. Appel, M. Ganzhorn, E. Neu, and P. Maletinsky, “Nanoscale microwave imaging with a single electron spin in diamond,” *New J. Phys.*, vol. 17, no. 11, p. 112001, 2015, doi: 10.1088/1367-2630/17/11/112001.

- [56] T. X. Zhou *et al.*, “A magnon scattering platform,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 118, no. 25, pp. 1–6, 2021, doi: 10.1073/pnas.2019473118.
- [57] A. Ariyaratne, D. Bluvstein, B. A. Myers, and A. C. B. Jayich, “Nanoscale electrical conductivity imaging using a nitrogen-vacancy center in diamond,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04798-1.
- [58] B. Flebus, “Chemical potential of an antiferromagnetic magnon gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 6, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.064410.
- [59] A. Rustagi, I. Bertelli, T. Van Der Sar, and P. Upadhyaya, “Sensing chiral magnetic noise via quantum impurity relaxometry,” *Phys. Rev. B*, vol. 102, no. 22, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1103/PhysRevB.102.220403.
- [60] A. Finco *et al.*, “Imaging non-collinear antiferromagnetic textures via single spin relaxometry,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–6, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-20995-x.
- [61] Q. C. Sun *et al.*, “Magnetic domains and domain wall pinning in atomically thin CrBr₃ revealed by nanoscale imaging,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–7, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22239-4.
- [62] J. Y. Chauleau *et al.*, “Electric and antiferromagnetic chiral textures at multiferroic domain walls,” *Nat. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 386–390, 2020, doi: 10.1038/s41563-019-0516-z.
- [63] G. Balasubramanian *et al.*, “Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions,” *Nature*, vol. 455, no. 7213, pp. 648–651, 2008, doi: 10.1038/nature07278.
- [64] L. Rondin *et al.*, “Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 15, 2012, doi: 10.1063/1.3703128.
- [65] K. Chang, A. Eichler, J. Rhensius, L. Lorenzelli, and C. L. Degen, “Nanoscale Imaging of Current Density with a Single-Spin Magnetometer,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 2367–2373, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b05304.
- [66] I. Gross *et al.*, “Direct measurement of interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction in X|CoFeB|MgO heterostructures with a scanning NV magnetometer (X=Ta,TaN, and W) DIRECT MEASUREMENT of INTERFACIAL ... I. GROSS *et al.*,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 6, p. 064413, 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.064413.

- [67] J. P. Tetienne *et al.*, “Nitrogen-vacancy-center imaging of bubble domains in a 6-Å film of cobalt with perpendicular magnetization,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 17D501, 2014, doi: 10.1063/1.4861557.
- [68] J. P. Tetienne *et al.*, “Quantitative stray field imaging of a magnetic vortex core,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 88, no. 21, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.214408.
- [69] J. P. Tetienne *et al.*, “Scanning Nanospin Ensemble Microscope for Nanoscale Magnetic and Thermal Imaging,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 1, pp. 326–333, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03877.
- [70] J. P. Tetienne *et al.*, “Spin relaxometry of single nitrogen-vacancy defects in diamond nanocrystals for magnetic noise sensing,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 23, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.235436.
- [71] M. S. Grinolds *et al.*, “Nanoscale magnetic imaging of a single electron spin under ambient conditions,” *Nat. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 215–219, 2013, doi: 10.1038/nphys2543.
- [72] L. Thiel *et al.*, “Quantitative nanoscale vortex imaging using a cryogenic quantum magnetometer,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 8, pp. 677–681, 2016, doi: 10.1038/nnano.2016.63.
- [73] T. X. Zhou, R. J. Stöhr, and A. Yacoby, “Scanning diamond NV center probes compatible with conventional AFM technology,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 16, p. 163103, 2017, doi: 10.1063/1.4995813.
- [74] P. Appel *et al.*, “Fabrication of all diamond scanning probes for nanoscale magnetometry,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 6, p. 063703, 2016, doi: 10.1063/1.4952953.
- [75] N. Hedrich, D. Rohner, M. Batzer, P. Maletinsky, and B. J. Shields, “Parabolic Diamond Scanning Probes for Single-Spin Magnetic Field Imaging,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 14, no. 6, p. 1, 2020, doi: 10.1103/PhysRevApplied.14.064007.
- [76] S. Castelletto *et al.*, “Diamond-based structures to collect and guide light,” *New J. Phys.*, vol. 13, 2011, doi: 10.1088/1367-2630/13/2/025020.
- [77] L. Marseglia *et al.*, “Nanofabricated solid immersion lenses registered to single emitters in diamond,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 13, pp. 10–13, 2011, doi: 10.1063/1.3573870.

- [78] I. Bayn, B. Meyler, J. Salzman, and R. Kalish, “Triangular nanobeam photonic cavities in single-crystal diamond,” *New J. Phys.*, vol. 13, 2011, doi: 10.1088/1367-2630/13/2/025018.
- [79] K. Akiyama *et al.*, “Development of a metal-tip cantilever for noncontact atomic force microscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 3, pp. 10–13, 2005, doi: 10.1063/1.1865812.
- [80] C. Santori, P. E. Barclay, K. M. C. Fu, and R. G. Beausoleil, “Vertical distribution of nitrogen-vacancy centers in diamond formed by ion implantation and annealing,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 12, p. 125313, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.125313.
- [81] T. An *et al.*, “Atomically resolved imaging by low-temperature frequency-modulation atomic force microscopy using a quartz length-extension resonator,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 3, pp. 1–6, 2008, doi: 10.1063/1.2830937.
- [82] B. Kim, J. Jahng, R. M. Khan, S. Park, and E. O. Potma, “Eigenmodes of a quartz tuning fork and their application to photoinduced force microscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 7, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.075440.
- [83] Dror Sarid, “Scanning Force Microscopy: with Applications to Electric, Magnetic and Atomic Force”, (OXFORD SERIES IN OPTICAL AND IMAGING SCIENCE , 1994.
- [84] H. Hida *et al.*, “Sensors and Actuators A : Physical Fabrication of a quartz tuning-fork probe with a sharp tip for AFM systems,” vol. 148, pp. 311–318, 2008, doi: 10.1016/j.sna.2008.08.021.
- [85] K. Sasaki *et al.*, “Broadband, large-area microwave antenna for optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 5, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1063/1.4952418.
- [86] S. Hong, M. S. Grinolds, P. Maletinsky, R. L. Walsworth, M. D. Lukin, and A. Yacoby, “Coherent, mechanical control of a single electronic spin,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 3920–3924, 2012, doi: 10.1021/nl300775c.
- [87] R. L. Seliger, J. W. Ward, V. Wang, and R. L. Kubena, “A high-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 34, no. 5, pp. 310–312, 1978.
- [88] P. D. Prewett and E. M. Kellogg, “Liquid Metal Ion Sources for FIB Microfabrication systems - Recent advances,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. B6, pp. 135–142, 1985, doi: 10.1201/9781420045550.ch2.

- [89] E. W. Müller, “Field desorption,” *Phys. Rev.*, vol. 102, no. 3, pp. 618–624, 1956, doi: 10.1103/PhysRev.102.618.
- [90] Z. Tong *et al.*, “Review on FIB-Induced Damage in Diamond Materials,” *Curr. Nanosci.*, vol. 12, no. 6, pp. 685–695, 2016, doi: 10.2174/1573413712666160530105707.
- [91] H. Gnaser, B. Reuscher, and A. Brodyanski, “Focused ion beam implantation of Ga in nanocrystalline diamond: Fluence-dependent retention and sputtering,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 8, pp. 1666–1670, 2008, doi: 10.1016/j.nimb.2007.12.080.
- [92] R. S. Schoenfeld and W. Harneit, “Real time magnetic field sensing and imaging using a single spin in diamond,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 3, pp. 1–4, 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.030802.
- [93] A. Haque and S. Sumaiya, “An Overview on the Formation and Processing of Nitrogen-Vacancy Photonic Centers in Diamond by Ion Implantation,” *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 1, no. 1, p. 6, 2017, doi: 10.3390/jmmp1010006.
- [94] J. Botsoa *et al.*, “Optimal conditions for NV- center formation in type-1b diamond studied using photoluminescence and positron annihilation spectroscopies,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 12, pp. 1–6, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.125209.
- [95] I. Jakobi *et al.*, “Efficient creation of dipolar coupled nitrogen-vacancy spin qubits in diamond,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 752, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1742-6596/752/1/012001.
- [96] M. Kaviani, P. Deák, B. Aradi, T. Frauenheim, J. P. Chou, and A. Gali, “Proper surface termination for luminescent near-surface NV centers in diamond,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 8, pp. 4772–4777, 2014, doi: 10.1021/nl501927y.
- [97] F. Bitter, “On inhomogeneities in the magnetization of ferromagnetic materials,” *Phys. Rev.*, vol. 38, no. 10, pp. 1903–1905, 1931, doi: 10.1103/PhysRev.38.1903.
- [98] J. Martin, R. Wannemacher, J. Teichert, L. Bischoff, and B. Köhler, “Generation and detection of fluorescent color centers in diamond with submicron resolution,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 20, pp. 3096–3098, 1999, doi: 10.1063/1.125242.
- [99] 桜田一郎、松沢秀二 ポリビニルアルコールの塩酸による分解について、高分子化学 第20巻 第218号 349-352 (1963).

- [100] 桜田一郎、松沢秀二 ポリビニルアルコールの塩酸による橋かけについて、高分子化学 第20巻 第218号 353-356 (1963)
- [101] D. M. Toyli, C. D. Weis, G. D. Fuchs, T. Schenkel, and D. D. Awschalom, “Chip-scale nanofabrication of single spins and spin arrays in diamond,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 3168–3172, 2010, doi: 10.1021/nl102066q.
- [102] J. Koike, D. M. Parkin, and T. E. Mitchell, “Displacement threshold energy for type IIa diamond,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 12, pp. 1450–1452, 1992, doi: 10.1063/1.107267.
- [103] Y. Kudriavtsev, A. Villegas, A. Godines, and R. Asomoza, “Calculation of the surface binding energy for ion sputtered particles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 239, no. 3–4, pp. 273–278, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.06.014.
- [104] Ron D. Frong, “In vivo optical imaging of brain function” (CRC PRESS, 2002)
- [105] J. P. Tetienne *et al.*, “Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: An application to qualitative all-optical magnetic imaging,” *New J. Phys.*, vol. 14, 2012, doi: 10.1088/1367-2630/14/10/103033.
- [106] S. Bolshedvorskii *et al.*, “On investigation as grown NV centers in delta doped layers in diamond,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2241, no. June 2020, p. 020005, 2020, doi: 10.1063/5.0011809

付録

S1 音叉型水晶振動子を用いた AFM プロブの作製方法

音叉型水晶振動子は缶の中に実装されている。この缶をニッパーなどで取り外す。次に、タングステン(直径 100 μm)の先鋭化について説明する。先鋭化は化学エッチングによって行われ、図 S.1(a)に示すようなセットアップで行った。Pt ワイヤをリング状にし、リングに純水に濃度約 1 mol/L の水酸化カリウム溶液の膜を張り、電圧を印加することで KOH 溶液と接触するタングステンが徐々に削れていき、最終的には切断される。温水に浸すことでタングステンワイヤから KOH を取り除くことができる。次に、これを音叉型水晶振動子に取り付けるために適切な長さに切断する必要がある。本論では 0.5 mm 程度の長さでカットした。

本研究では、紙の上に化学エッチングしたタングステンワイヤを横倒し、カッターナイフで切断することで針の切断した付近が紙に挟まり、直立した状態になる。この作業によって針の先端にダメージを与えることなく切断できる。切断したタングステンの針は銀ペーストを先端に付けたタングステンの針によって捉えられ、顕微鏡を見ながら音叉型水晶振動子の側面にフリーハンドで容易に接着ができる。

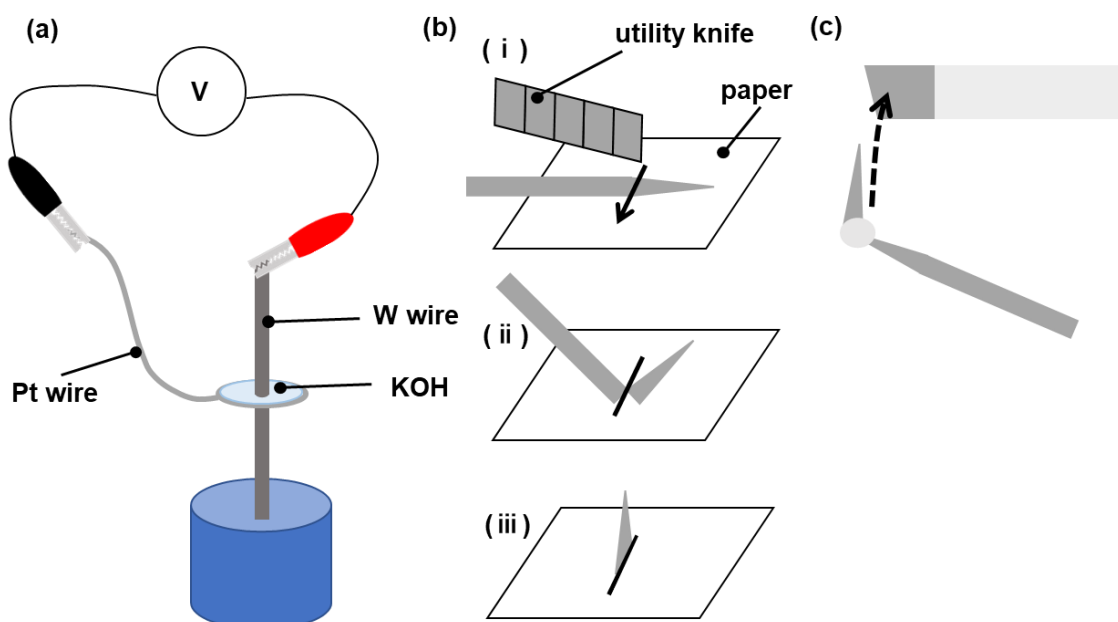


図 S1: タングステンワイヤの化学エッチングと水晶振動子への接着

(a)化学エッチングするための概要図 (b)タングステンワイヤの切断方法 (b)水晶振動子への接着

S2 走査ダイヤモンド NV 中心プローブのフォルダデザイン

着脱式の走査ダイヤモンド磁気プローブのデザインを以下に示す。回路基板は厚さ 1.6 mm で銅膜厚 30 μm の高周波回路基板を用いている。

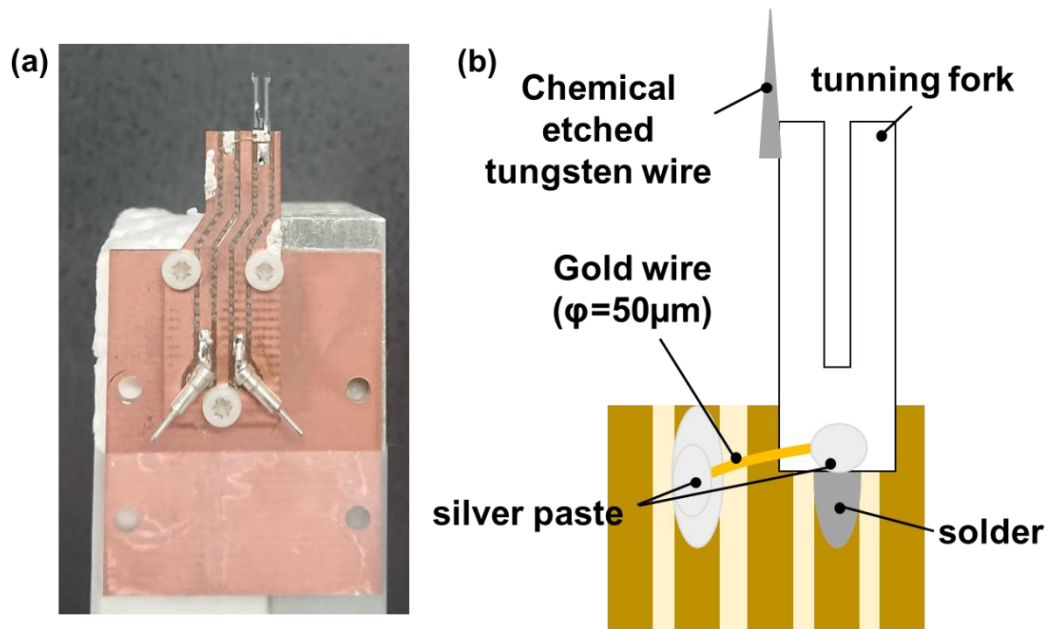


図 S2.1: ダイヤモンド中の NV 中心を用いた磁気イメージング顕微鏡
(a) 下側から見た光学像 (b) 音叉型水晶振動子周辺の概要図

水晶振動子の片側の電極がはんだで回路上に固定してある。反対側の電極は金線(50 μm)を用いて、回路に配線されている。以下に AFM システムに実装した際の写真を示す。側面に銀ペーストを付着させることで、上面の下面の電位をとっている。

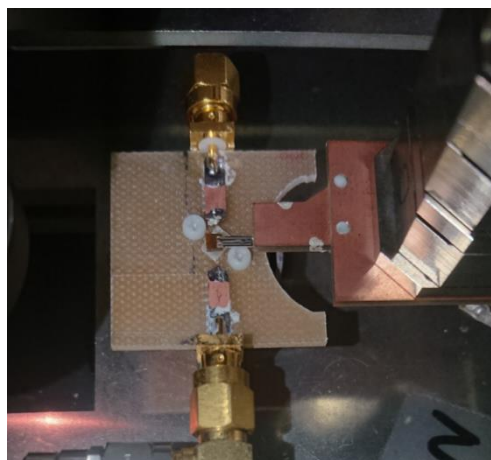


図 S2.2: 使用時の写真: 写真はステップモータへ実装への実装時を示す。

S3 ダイヤモンドロッドのプローブ先端への取り付け方

本項では、ダイヤモンドロッドの化学エッチングしたタングステンワイヤへの取り付け方を説明する。以下に取り付け方の概要図と光学像を示す。装置はマイクロサポート社より商品化されているマニピレータを用いている。マニピレータの先端に化学エッチングで先鋭化されたタングステンワイヤが取り付けられている。

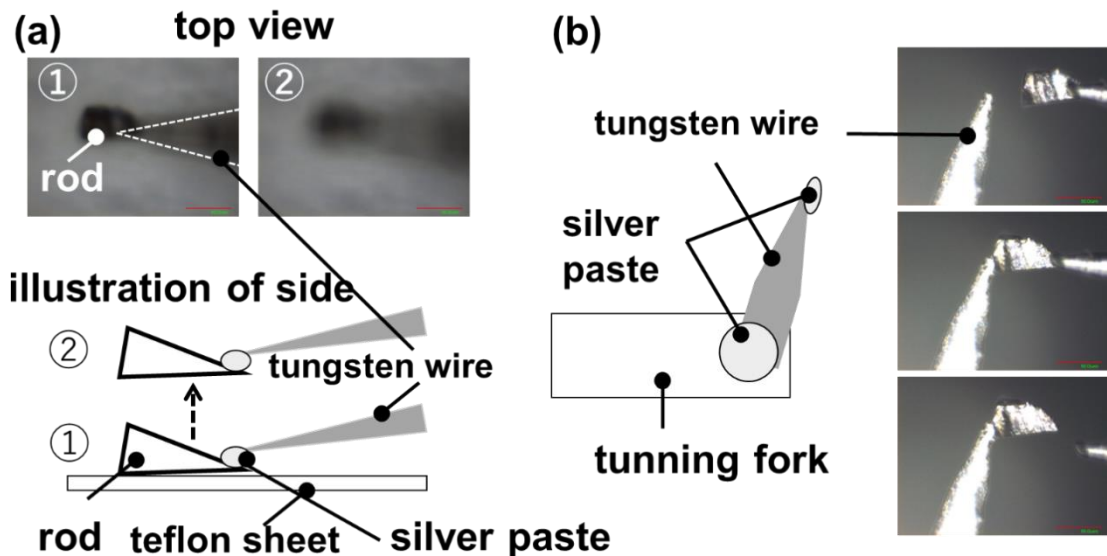


図 S3: ダイヤモンドロッドのタングステンワイヤへの取り付け方

(a)マニピレータへの接着:①接着時 ②持ち上げ時 (b)AFM プローブへの取り付け: タングステンワイヤの先端にはあらかじめ銀ペーストあるいは接着剤がわずかに付いている。

マニピレータとして用いるタングステンワイヤの先端に銀ペーストあるいはテープなどの粘性成分をわずかにつけておく。ダイヤモンドロッドの側面を触ることでダイヤモンドロッドが接着される。その状態で、ダイヤモンドロッドを持ち上げて、水晶振動子に接着されたタングステンワイヤに取り付ける。タングステンワイヤには事前に銀ペーストをつけておく必要がある。表面張力が、マニピレータとダイヤモンドロッドの接着力より強いことでマニピレータからダイヤモンドロッドを外すことができる。この後は、ダイヤモンドロッドの角度を微調整し、加熱炉に入れて 120°Cで 1 時間加熱することで銀ペーストを硬化することができる。

S4 FIB 加工直径依存性

FIB 加工を用いて作成したダイヤモンドピラーの直径と NV 中心の残存および ODMR スペクトルの計測を行った。

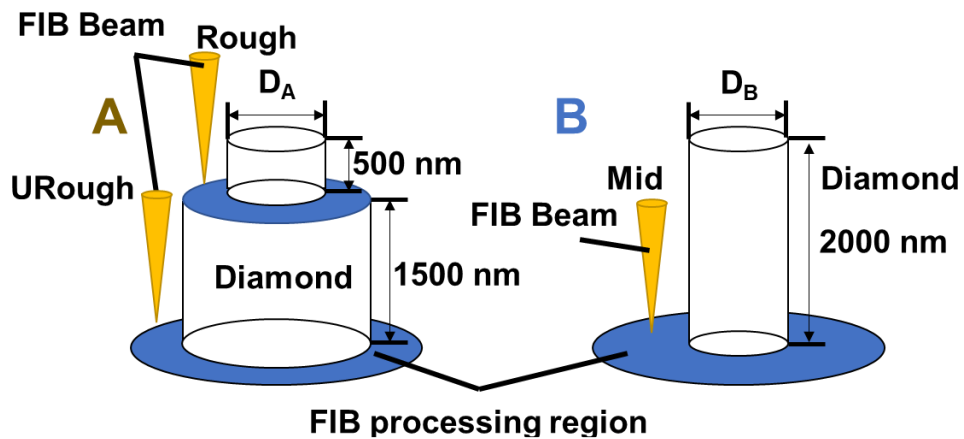
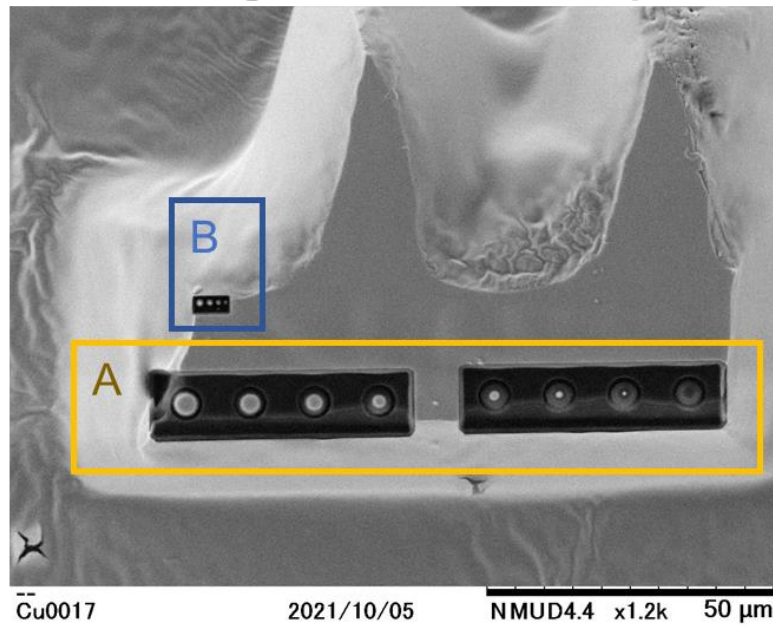


図 S4.1: 加工条件の概要

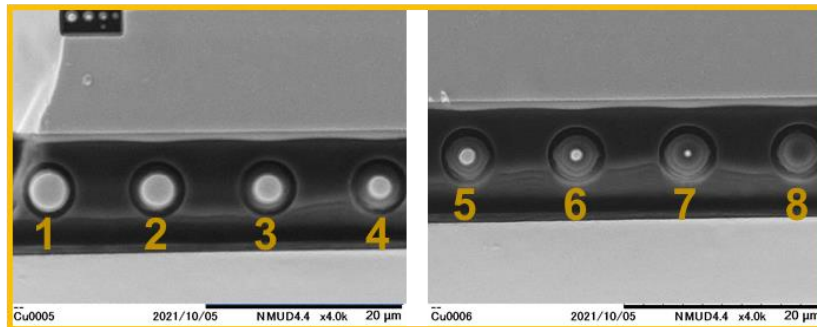
A と B は加工条件の異なる領域を示す。青色の領域は FIB 加工を実施する領域である。URough、Rough、Mid はイオン電流の強度を示し、13000pA、720pA、230pA となっている。D_A と D_B はピラーの直径を示す。

イオンビームの強度は Rough(図中 A)と Mid(図中 B)で行った。A に関しては、URough でダイヤモンドピラーを 2000 nm の高さ、加工した後に Rough で 500 nm 加工を行った。D_A と D_B はそれぞれピラーの直径を示す。

(a) SEM image of the diamond pillar



(b) **A** Processing scale 30 μm x 2.0k



(c) **B** 10 μm x 24.0k

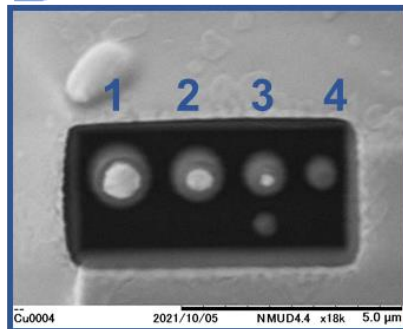


図 S4.2: レーザカットされた electronic grade ダイヤモンド
(a)FIB 加工後のダイヤモンド(b)領域 A および B(c)

加工した試料を SEM で確認したところ、白金パラジウムの残存が確認できた。次に、王水を用いて白金パラジウムの除去を行い、温水を用いて PVA の除去を行った。PVA の除去を行う際に、かなり除去にてこずってしまった。PVA は水に溶けやすいポリマーとして知られているが、王水に長く浸したことによって変遷してしまった可能性が考えられる。

● ダイヤモンドの蛍光像

白金パラジウムと PVA を除去し、蛍光像を取得したところ、NV 中心の蛍光と推測される蛍光像を確認することができた。以下に蛍光像を示す。

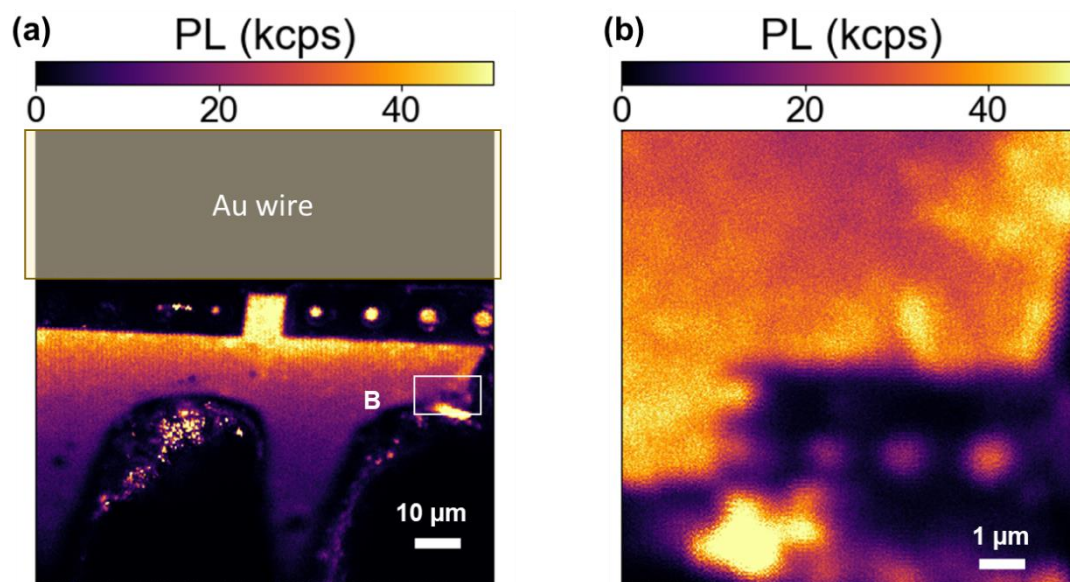


図 S4.3: FIB によって作製したダイヤモンドピラーの蛍光像

(a)試料全体: マイクロ波印加用の金線は真横に設置してある。(b)FIB のビーム強度 mid で作製したダイヤモンドロッドの蛍光像

レーザー強度: 1.46mW

図 S4.3(a)(b)ともに、白金パラジウムが残っている領域では蛍光を観測することができた。

FIB パターンと白金パラジウム残存部分の関係

FIB の内径と残存している白金パラジウムの直径をグラフ化した。結果から FIB パターンと白金パラジウムの直径が対応していないことが確認される。この原因は FIB ビームのビームスポット径が数マイクロメートルあることが原因である。図 S4.5 は FIB パターンの内径と白金パラジウムの直径の関係と共焦点レーザー顕微鏡で走査した蛍光強度のラインプロ

ファイルから大きさを見積もった結果である。

表 S4: FIB 加工パターンと白金パラジウム、蛍光ラインプロファイル依存性

	num.	Ri (nm)	Pt-Pd (nm)	PL(nm)
area A	1	4419	3050	
	2	3314	2908	
	3	2762	2270	
	4	2209	1915	
	5	1657	1560	
	6	1104	922	
	7	552	355	
area B	1	1450	770	525
	2	1210	566	408
	3	960	314	261

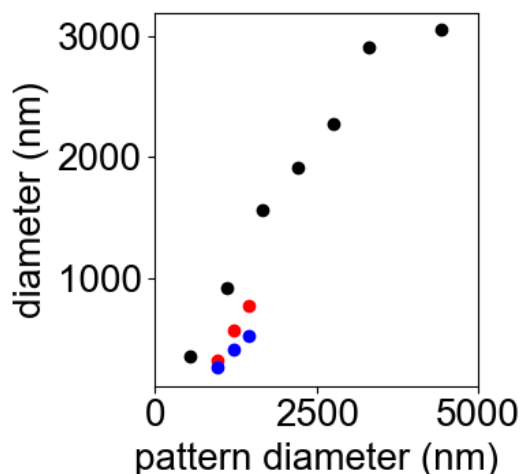


図 S4.4: FIB パターンと作成したダイヤモンドピラー上の白金パラジウム
 黒、赤、青色は、パターン A、パターン B で作製したダイヤモンドピラーの白金パラジウムとパターン B で作成した蛍光スキャンより導出した直径
 横軸は FIB 加工パターン(Ri)に対応する

FIB 加工に用いたパターンの直径とダイヤモンドに残っている白金パラジウムの直径は、線形の関係にあることが分かった。しかし、領域 B において、蛍光スキャンから見積もった直径はわずかに異なる値を示している。

● ダイヤモンドピラーの ODMR スペクトル計測

各ダイヤモンドピラーのゼロ磁場スペクトルの計測を行った。以下に結果を示す。スペクトルは規格化されている。

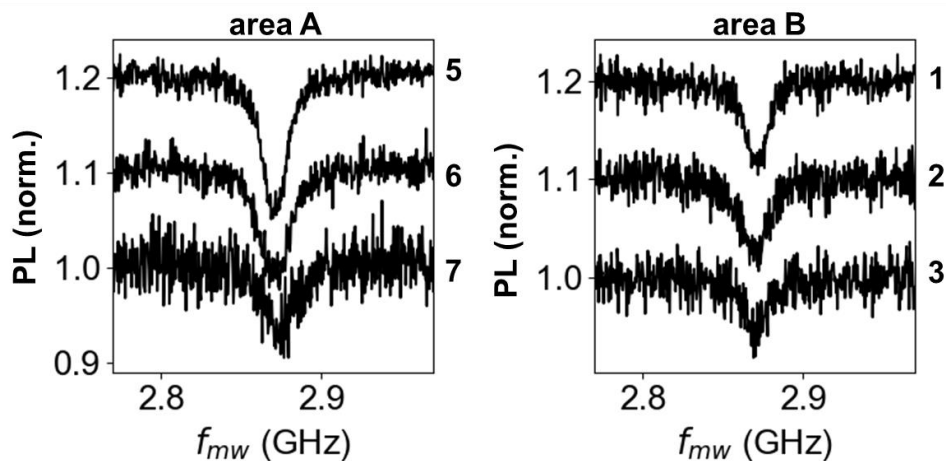


図 S4.5: ダイヤモンドピラーのゼロ磁場スペクトル
グラフ横の番号は図中の各条件のナンバーに対応する。

領域 A と B 双方において、500 nm 近傍になると、ODMR スペクトルのノイズが増加している。レーザスポット径(ϕ)を見積もると約 810 nm であり、

$$\phi = 1.22 \times \frac{\lambda}{NA} = 1.22 \times \frac{532 \text{ nm}}{0.80} \approx 810 \text{ nm}$$

ダイヤモンドピラーのサイズがレーザスポット径(ϕ)以下になると、ノイズの増加が確認された。

S5 ダイヤモンドロッドのガラスカバーからの取り外し方法

白金パラジウムおよび、PVA を除去した後に、ダイヤモンドピラーが破損しない工夫として溶液中での取り出し手法を考案した。図 S5 に示すように、液中でタングステンの針をアームで制御し、横から押すことでダイヤモンドロッドを倒すことができ、ダイヤモンドピラーを傷つけることなくガラスカバーから取り外すことができた。

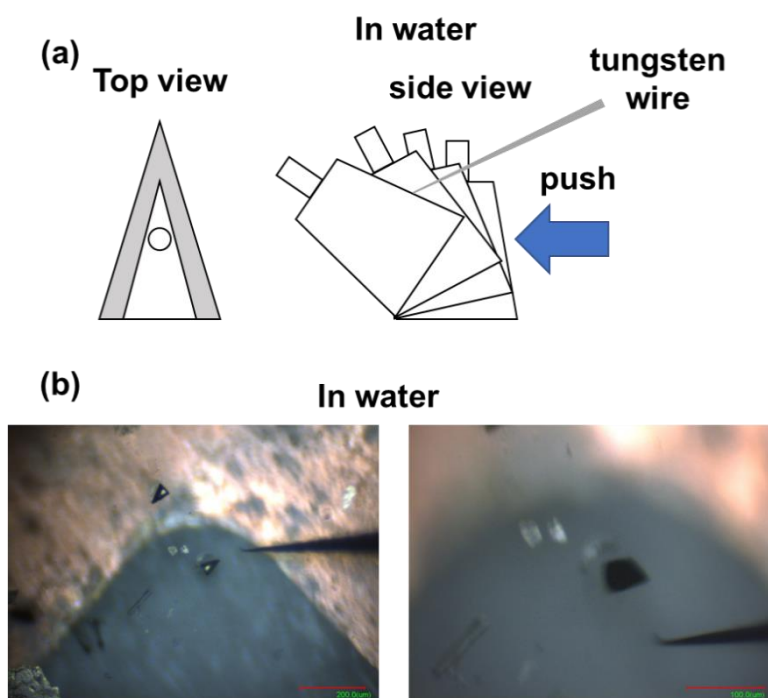


図 S5: カバーガラス上の FIB 加工したダイヤモンドロッドの取り外し
(a)ダイヤモンドロッドの上側と横側から見た概要図 (b)液中でのタングステンワイヤを用いたダイヤモンドロッドのカバーガラスからの取り外し作業

S6 electronic grade ダイヤモンドの FIB 加工

Electronic grade のダイヤモンドを FIB 加工する際に type II a と同様な加工を行ったところ、ダイヤモンド中の蛍光がほぼ消滅してしまった(図 S6(b))。これは、加工の際に SIM 像で Ga⁺イオンがダイヤモンドに侵入、あるいは表面を削っていることが示唆される。

そこで、図 S6(a)に示すように PVA を介してダイヤモンド表面に金箔を接着した。FIB 加工後に PVA を純水で除去し。蛍光像を取得したところ、ダイヤモンド中に蛍光が観測された。

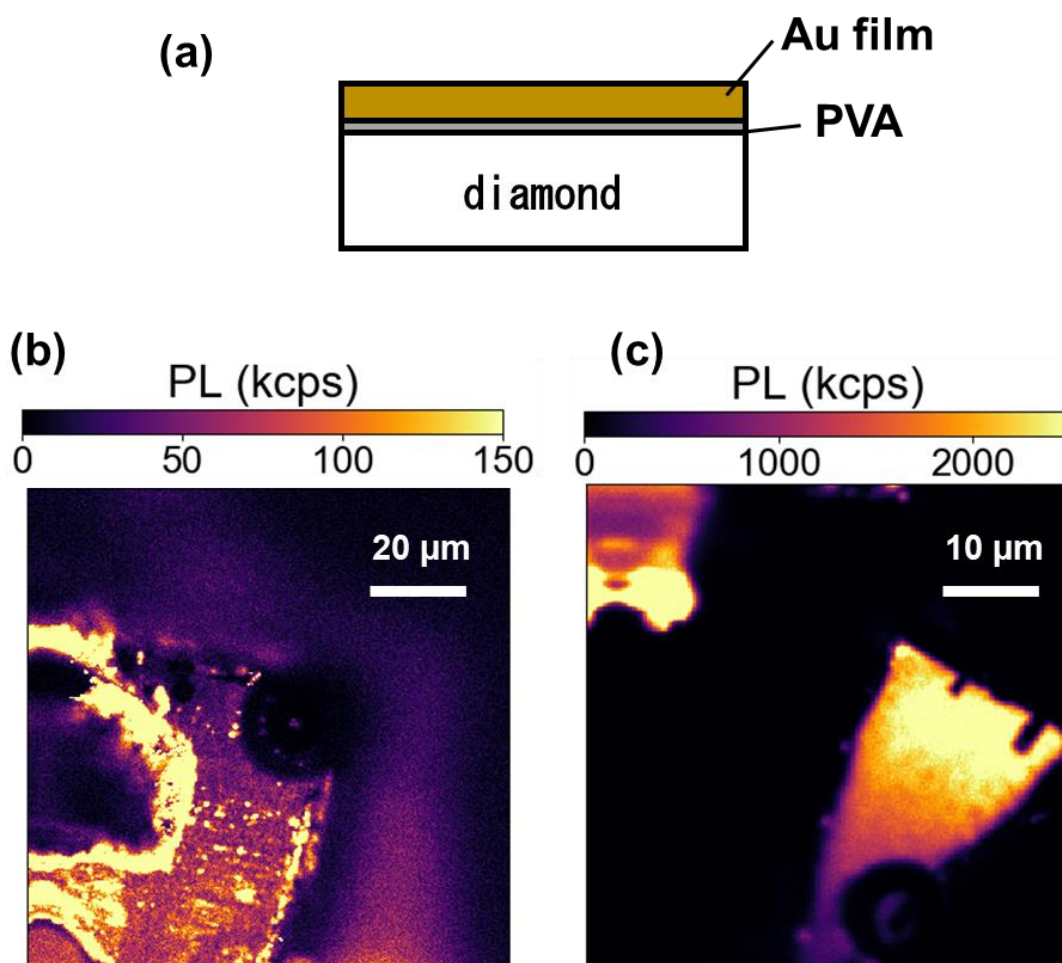


図 S6: 金箔と PVA を用いて、FIB 加工を行った結果

(a)試料のイメージ図:PVA を接着剤として用いている。(b)金箔と PVA なしで加工した場合とつけた場合(c)

S7 ダイヤモンドへのイオン注入

図 S7 にモンテカルロシミュレーションによって得られた窒素と空孔の分布を示す。シミュレーションは SRIM(stopping and range of ions in matter)を用いた。シミュレーションの際に用いたダイヤモンドの密度は 3.52 g/cm^3 [101]、ダイヤモンドの結晶方向[100]に対しての displacement energy を 37.5 eV [102]、lattice binding energy および surface binding energy をそれぞれ 6.29 eV 、 6.67 eV に設定した[103]。また、ドーズ量は $1.0 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ の面密度で計算を行った。

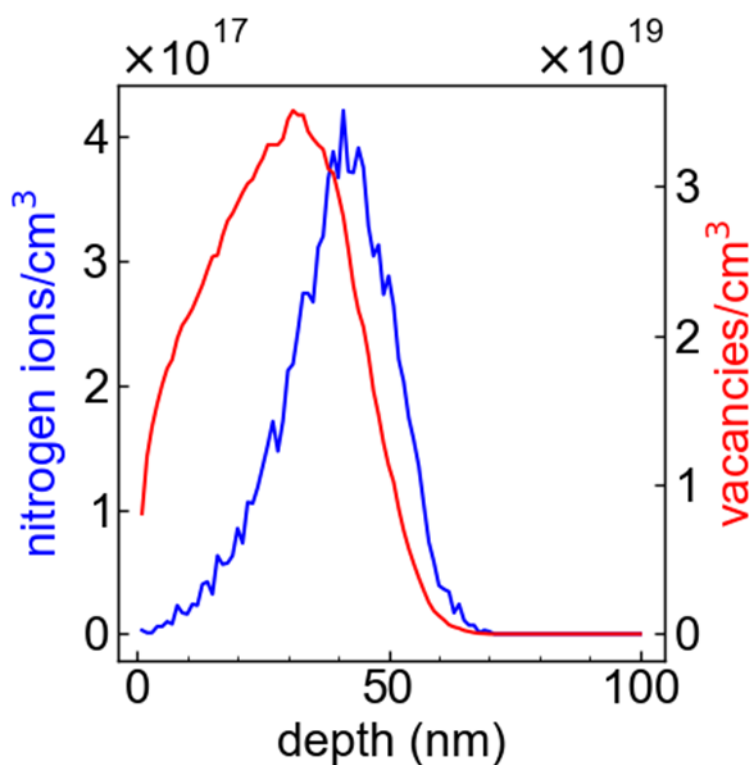


図 S7: 窒素イオンと空孔の深さ分布

シミュレーションの結果からダイヤモンド表面から 40 nm の深さに窒素イオンが分布していることが確認できる。

S8 部品リスト

本研究で設計したガルバノミラーを用いた走査共焦点レーザー顕微鏡の光学システムの概要図を図 S8.1 に示す。

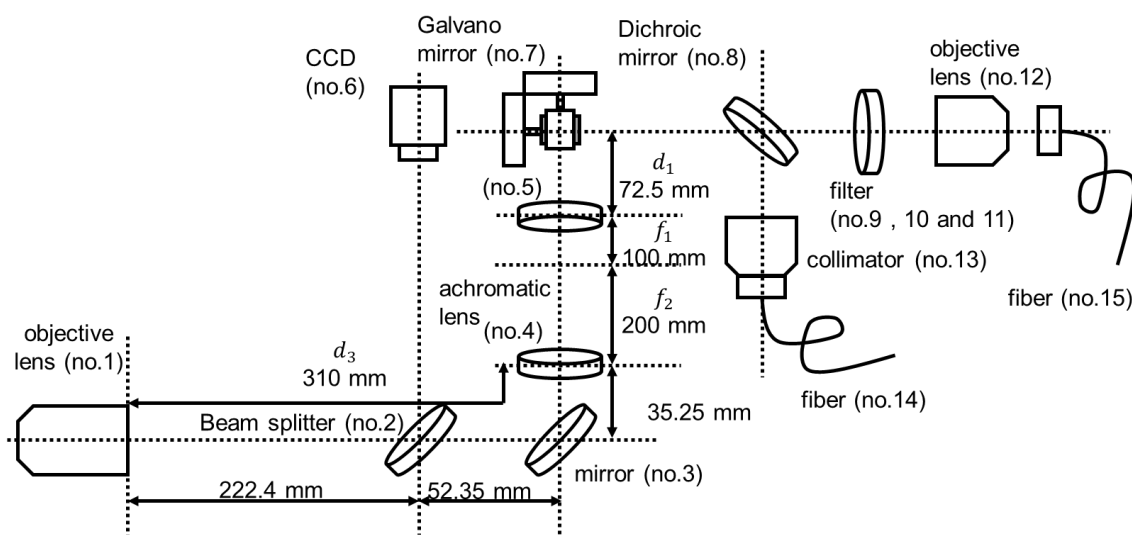


図 S8.1: 走査共焦点レーザー顕微鏡の光学系概要図

設計した走査共焦点レーザー顕微鏡は対物レンズ手前に入射するレーザーの角度を変化させることで、レーザーのスポット位置を試料面で走査することができる構造となっている。ガルバノミラーに入射されたレーザーは対物レンズ手前まで平行光で入射され、以下の式(S8.1)を満たすことで、入射角を変えてもレーザーが照射される位置は変わらない[104]。

$$d_1 = \frac{f_1^2}{f_2} + f_1 - d_3 \left(\frac{f_1}{f_2} \right)^2 \quad (\text{S8.1})$$

各変数は図 S8.1 中の変数に対応する。 d_1 はガルバノミラー(図 S8.1 中の no.7)からアchromaticレンズ(図 S8.1 中の no.5)までの距離を示し、使用するアchromaticレンズの焦点距離(図 S8.1 中の f_1 、 f_2)および装置の構造(図 S8.1 中の d_3)によって決定される。

空間分解能は対物レンズの作動距離 f_{obj} と対物レンズへ入射されるレーザーの角度 θ_{laser} に依存している。 θ_{laser} とガルバノミラーの角度 θ_{gal} はアchromaticレンズの焦点距離を用いて式(S8.2)で表される。

$$\theta_{laser} = \frac{f_1}{f_2} \theta_{gal} \quad (\text{S8.2})$$

式(S8.2)はガルバノミラーの角度が 12.5° の範囲で線形である。ただし、ガルバノミラーを広く動かす場合、レーザーがアchromaticレンズから外れてしまう可能性があるので設

計の際は注意されたい。

対物レンズの作動距離 f_{obj} と式(S8.2)を用いることで最小ステップサイズ d_{min} は以下の式(S8.3)となる。

$$d_{min} = f_{obj} \theta_{laser} = f_{obj} \cdot \frac{f_1}{f_2} \theta_{gal} \quad (S8.3)$$

ここで気を付けたいのが、共焦点レーザー顕微鏡であるため、空間分解能はレーザーの波長に依存していることである。よって、式(S8.3)が空間分解能を決めているわけではない。

表 S8.1 に図 S8.1 中で使用した光学素子をまとめた。表 S8.1 中の番号は図 S8.1 中で用いている光学素子に対応している。コリメータレンズ(図 S8.1 中の no.5)によって平行光になったレーザーのスポット径は約 1 μm であり、対物レンズ(図 S8.1 中の no.1)のバックアパーチャーに到達するまでにアクロマティックレンズ(図 S8.1 中の no.4 と 5)で二倍の大きさに拡大されている。

表 S8.1: 光学系部品リスト

No.	Item	Model no.	Manufacture
1	Objective lens	LMPLFLN100XBD	OLYMPUS
1*	Objective lens	TU Plan EPI EFWD	Nikon
2	Beam splitter	BSW10R	Thorlabs
3	Mirror	PF10-03-P01	Thorlabs
4	Achromatic lens	AC254-200-A	Thorlabs
5	Achromatic lens	AC254-100-A	Thorlabs
6	CCD	L-835	HOZAN
7	Galvano mirror	GVS202	Thorlabs
8	Dichroic filter	FF552-Di02-25x36	Semrock
9	Notch filter	NF533-17	Thorlabs
10	Long pass filter	FELH0600	Thorlabs
11	Shot pass filter	FESH0800	Thorlabs
12	Objective lens	RMS10X	OLYMPUS
13	Collimator	TC18APC-CUSTOM	Thorlabs
14	Single-mode fiber	P1-630A-FC-1	Thorlabs
15	Single-mode fiber	P3-405BPM-FC-2	Thorlabs

*第三章の研究で使用された。

光学部品用の各固定用部品の概要図を図 S8.2 に示す。光学部品を固定するための Bread bord は適切な大きさに切断した。また、XY stage とハーフミラー(図 S8.1 中の no.3)を固定する DFM1 の間にアルミ(t = 5 mm)プレートを用いて変換プレートを作製した(図 S8.2 の (a))。変換プレートはねじ止めされている。

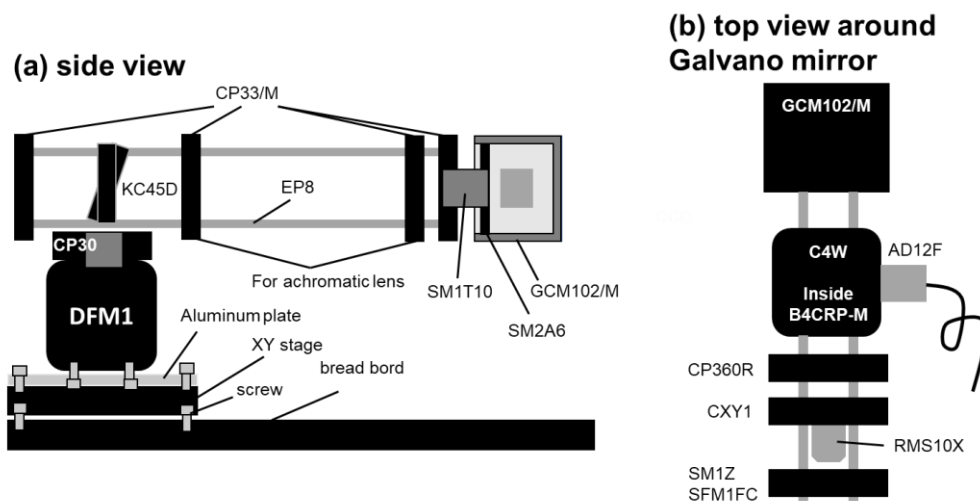


図 S8.2: 光学素子固定用部品の概要図
(a)側面および(b)上面図

各光学部品を固定するための部品リストを以下の表にまとめた。部品の場所は図 S8.1 および図 S8.2 中の部品名などに対応している。CP30 と DFM1 および CP33/M と SM2A6 の接続は SM1T10 を用いている。

表 S8.2: 光学ケージ部品リスト

Location	Item	Model no.	Manufacture
	Bread bord	OBC-4560-M6	SIGMAKOKI
	XY mounter	XYPPG100	MISUMI
2	Cage	DFM1/M	Thorlabs
7	Galvano mounter	GCM102/M	Thorlabs
Inside of 7	Adapter	SM2A6	Thorlabs
	Cage plate	CP33/M	Thorlabs
8	Cage cube	C4W	Thorlabs
8	Rotation platform	B4CRP/M	Thorlabs
3	Mirror mounter	KC45D	Thorlabs
Between 2 and 3	Adapter	CP30	Thorlabs
12	Translation mounter	SM1Z	Thorlabs
12	Lens mounter	CXY1	Thorlabs
13	Adapter	AD15F	Thorlabs
15	Fiber adapter	SM1FC	Thorlabs
Between 3 and 5	Assembly rod	ER8	Thorlabs
*	Flexure Retention	CP360R	Thorlabs
	Tube coupler	SM1T10	Thorlabs

*CP360R を用いて notch filter、long pass filter、short pass filter を固定しているが、内ねじのリングで固定することはできず、アルミプレートに穴をあけて接着剤を用いて CP360R に固定している。

次に、マイクロ波やレーザーのパルスや計測用の信号処理の際に用いたデバイスの概要図を図 S8.3 に示す。ガルバノミラーの制御はコントローラに対して DAQ デバイス(図 S8.3 中の no.6)から外部電圧を印加することによって角度を変えられる。

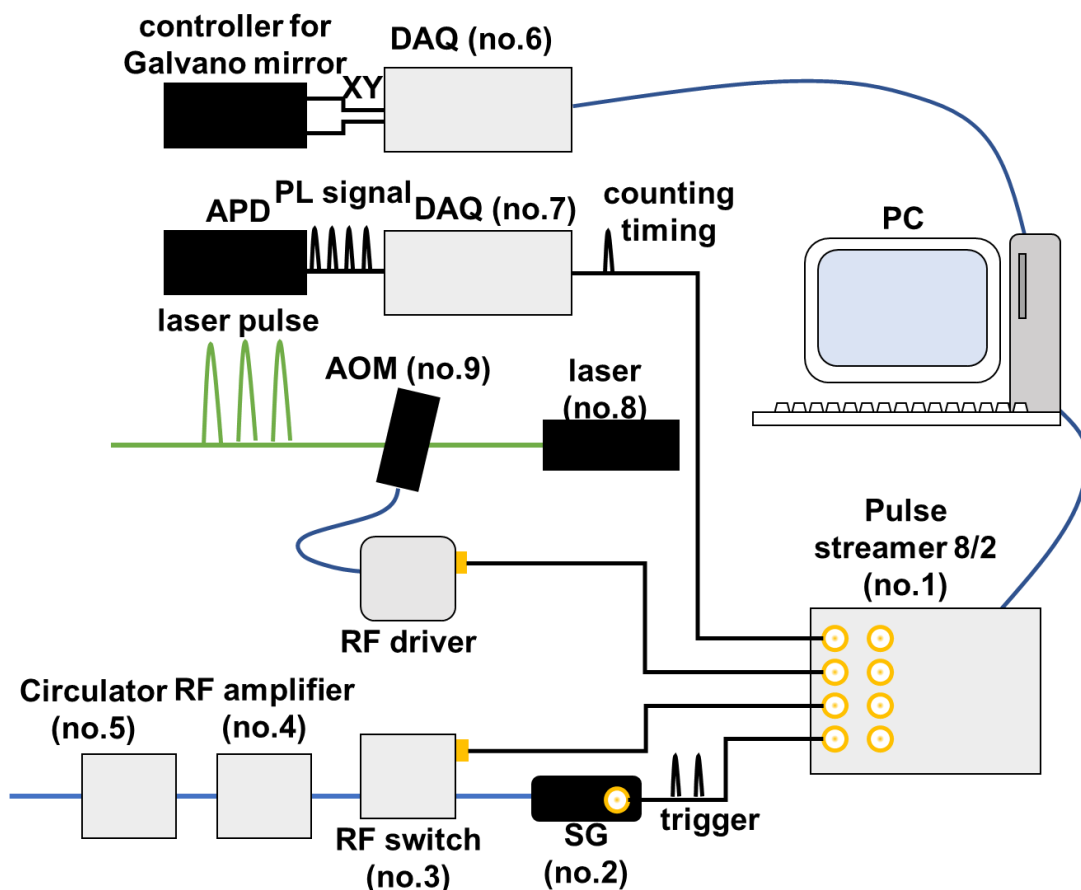


図 S8.3: 電子デバイスの接続

各種の製品について表 S8.3 にまとめた。

表 S8.3: マイクロ波および電気電子回路部品

No.	Item	Model no.	Manufacture
1	Waveform generator	Pulse Streamer 8/2	Swabian Instruments
2	Signal Generator	SG6000F	DSI Instruments
3	RF switch	ZYSWA-2-50DR	Mini-Circuits
4	RF amplifier	ZVA-183-S+	Mini-Circuits
5	Circulator*	H02S01	Chengdu Bocen Microwave Technology
6	DAQ	USB-6210	National Instruments
7	DAQ	USB-6002	National Instruments
8	532 nm laser	J050GS-1H	Showa Optronics
9	AOM	C1250	ISOMET
	Z positioner	P-725.1CD	PI
	PZT SERVO	E-625	PI
	Power supply	PSW-360L80	TEXIO

*第四章の実験では用いていない。

出版物と学会発表

公刊論文

1. ○Yuta Kainuma, Kunitaka Hayashi, Chiyaka Tachioka, Mayumi Ito, Toshiharu Makino, Norikazu Mizuochi, Toshu An,
“Scanning diamond center magnetometry probe fabricated by laser cutting and focused ion beam milling”,
Journal of Applied Physics 130, 243903, 2021
2. Dwi Prananto, ○Yuta Kainuma, Kunitaka Hayashi, Norikazu, Mizuochi, Ken-ichi Uchida, Toshu An,
“Probing thermal magnon current mediated by coherent magnon via nitrogen-vacancy centers in diamond”,
Physical Review Applied 16, 064058, 2021
3. ○Yuta Kainuma, Ryo Iguchi, Dwi Prananto, Vitaliy I. Vasyuchka, Burkard Hillebrands, Toshu An, Ken-ichi Uchida,
“Local heat emission due to unidirectional spin-wave heat conveyer effect observed by lock-in thermography”,
Applied Physics Letters 118, pp 222404-1 - 2022404-5, 2021
4. Azitiaili Abulikemu, ○Yuta Kainuma, Toshu An, Muneaki Hase,
“Second-Harmonic Generation in Bulk Diamond Based on Inversion Symmetry Breaking by Color Centers”,
American Chemical Society Photonics 8, 988-993, 2021
5. Mari Motojima, Takara Suzuki, Hidemi Shigekawa, ○Yuta Kainuma, Toshu An, Muneaki Hase,
“Giant nonlinear optical effects induced by nitrogen-vacancy centers in diamond crystals”,
Optics Express 27(22), pp. 32217-32227, 2019

6. Dwi Prananto, Daisuke Kikuchi, Kunitaka Hayashi, ○Yuta Kainuma, Toshu An,
“Imaging of stray magnetic field vectors from a magnetic particle with an ensemble of
nitrogen-vacancy centers in diamond”,
Japanese Journal of Applied Physics 58, S11B20, 2019

学会発表

国際会議

口頭発表、査読無し

1. ○Yuta Kainuma, Aoi Ideguchi, Kunitaka Hayashi, Toshu An,
“A scanning NV center magnetometry probe with focused ion beam”,
American Physical Society march meeting 2022, online, 10-11 March 2022
2. ○Yuta Kainuma, Aoi Ideguchi, Toshu An,
“A scanning NV center magnetometry probe using high purity diamond fabricated by
FIB”,
01pC-6, The 9th International Symposium on Surface Science, online, 29 November to
1 December 2021
3. ○Yuta Kainuma, Kunitaka Hayashi and Toshu An,
“Development of FIB-fabricated scanning NV center probe for nanoscale magnetic
imaging”,
S8-4, 28th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, online, Japan,
10-11 December 2020

ポスター発表、査読無し

4. ○Yuta Kainuma, Rui Wang, Kunitaka Hayashi, Mayumi Ito, Toshu, An,
“Fabrication of a scanning diamond NV center probe using laser processing”,
8P-15, New Diamond and Nano Carbons 2020/2021, online, Japan, 7-9 June 2021

国内会議

口頭発表、査読無し

1. ○貝沼 雄太、林 都隆、安 東秀、
“走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブによる磁気ドメインイメージング”、
応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会、長野市、2021 年 12 月 4 日
2. ○貝沼 雄太、舘岡 千柳佳、林 都隆、伊藤 真弓、安 東秀、
“FIB 加工を用いた走査ダイヤモンド NV 中心プローブの開発”
12a-S301-9、第 82 回 応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021 年 9 月 10 日
-13 日

ポスター発表、査読無し

1. ○貝沼 雄太、林 都隆、舘岡 千柳佳、安 東秀、
“FIB 加工を用いた走査ダイヤモンド NV 中心プローブによる磁気イメージング”、
Nanospec 2021、オンライン、2021 年 3 月 10 日-11 日
2. ○貝沼 雄太、王 睿、林 都隆、伊藤 真弓、安 東秀、
“ダイヤモンド NV 中心を用いた磁壁検出”、
18p-PA4-18、第 80 回 応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019 年 9 月 18 日-21 日

受賞歴

1. ○貝沼 雄太、
令和 3 年度 応用物理学会物理学会 北陸・信越支部発表奨励賞、
令和 3 年度 応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会、
長野市、2021 年 12 月 2 日
2. ○貝沼 雄太、
学生ポスター賞、
Spring-8 ユーザー協同体 顕微ナノ材料科学研究会 日本表面真空学会 放射光表面
科学研究部会 プローブ顕微鏡研究部会 合同シンポジウム、NANOSPEC 2021、
オンライン、2021 年 3 月 10 日- 11 日