

「マイクロ機械共振器を用いたテラヘルツ電子スピン共鳴力顕微鏡の開発」

神戸大学先端融合研究環 高橋 英幸

1 研究の背景と目的

電子スピン共鳴 (ESR) は物質の構造や物性をプローブする手法として利用されてきたが、近年ではスピントロニクスデバイスの制御や、医療製品評価等の応用研究でもニーズが高まっている。これらの分野では ESR の局所的な制御や検出が課題であり、高いスペクトル分解能をもって空間分解測定のできる測定装置の登場が望まれている。

ラジオ周波数帯やマイクロ波帯では、磁気共鳴をカンチレバーに働く力の変化として検出することで三次元的な空間分解測定を行う、磁気共鳴力顕微鏡 (MRFM) の技術が発展している。本研究では、MRFM をより周波数の高い、ミリ波から THz 領域へと拡張することで、空間分解能とスペクトル分解能を併せ持つ THz-ESR 顕微鏡の開発を目指す。

2 研究方法・研究内容

通常の ESR 測定は 10 GHz 付近の周波数で、空洞共振器を用いて電磁波の吸収を測定することにより行われる。一方、共鳴の際にスピン反転を伴った電子状態遷移により磁化が変化すること (図 1) を利用した磁化検出型測定も報告されている。その中の一つが、原子間力顕微鏡等のプローブとしても用いられるマイクロカンチレバーを用いる方法である。この手法では、微小なスピン集団の磁化変化を、カンチレバーにはたらく磁気トルクや磁場勾配力に変換し検出する。従来の測定手法よりもはるかに高いスピン感度が得られ、ng 程度の微小試料からの共鳴信号を測定することができる。

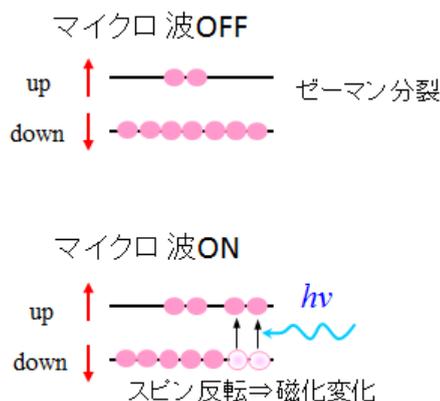


図 1. 磁化検出型 ESR の原理。

また、共振器法は 100 GHz 以上の周波数では技術的に困難になるが、力検出型測定では低周波数での実験セットアップをほとんど変えずに THz 領域まで拡張することができる。この周波数拡張によって多くのメリットが生まれる。例えば、ESR の信号強度とスペクトル分解能は、強磁場・高周波ほど改善する。また、ヘモグロビン等の金属タンパク質に代表されるような大きなエネルギーギャップ (数百 GHz) を持つ試料からの信号は THz 領域への拡張によって初めて可能になる。

MRFM では、試料に強磁性体を乗せたカンチレバーを接近させ、強い磁場勾配を発生させる。これにより、ある磁場に対して共鳴条件を満たす領域 (共鳴スライス) が限定されるため、局所的な共鳴情報を抽出できる。強磁性体の位置を変化させることで三次元的な共鳴画像が得られる。力センサーとしてはマイクロカンチレバーを用いるのが標準となっている。しかし強磁場中で磁気チップ付きカンチレバーを扱うのは容易ではない。そこで本研究では、新たな力センサーとしてメンブレン型のデバイスの検討も併せて行う。

3 研究成果

【THz-ESR 顕微鏡の試作及び評価】

図 2 は試作した THz-ESR 顕微鏡の測定システムの写真である。主要な部品は非磁性の真

鋸で製作した。全体の外形は最大 $\phi 32$ で、所有する温度可変クライオスタット（内径 $\phi 35$ ）を用いて測定ができるようにした。赤破線で囲った部分がカンチレバー及び試料の設置部である。試料はテラヘルツ導入用のホーンの直下に設置した。カンチレバーはその下に水平から 15 度ほど傾けて設置している。カンチレバー（型番 PPP-CONTSCR, スイス Nanoworld 社）の先端にはストロンチウムヘキサフェライトの小球（直径約 $30\mu\text{m}$ ）をエポキシ樹脂で接着している。この磁石を試料に接近させると、試料部分の磁場分布が不均一になり、磁場勾配力が発生する。カンチレバーは自作のピエゾポジションナーの上に設置している。ポジションナーの変位は、抵抗式位置読み取り機構により、約 $1\mu\text{m}$ の精度で計測ができる。

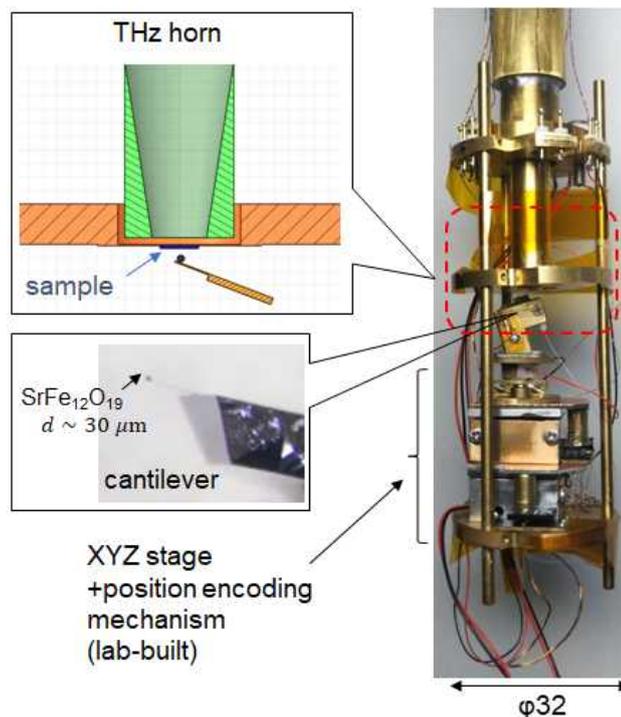


図 2. THz-ESR 顕微鏡の写真。

カンチレバーの変位は、光ファイバーを接近させ、カンチレバー-光ファイバー間にファブリ-ペロー干渉計を構成し、その干渉強度の変化を読み取ることで計測する。ロックイン検出と併用することで、低温においては、約 1 pm の分解能が得られる。

テスト試料として、銅ポルフィリン錯体の 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23Hporphine copper(II) (Cu-TPP) を使用した。図は、温度 $T=4.2\text{ K}$ 、電磁波周波数 $\nu=80\text{ GHz}$ において取得した ESR スペクトルである。2.8 T 付近のメインの構造のほか、低磁場側に細かい構造が見えている。これは、銅イオン周囲の窒素核による超微細分裂に対応している。信号強度は、フェライト-試料間の距離が離れるにつれ、小さくなるが、共鳴周波数は変化していない。これは、試料付近の磁場は不均一にはなっているものの、勾配は大きくなく、大きく見積もっても 10 T/m 程度であることを意味している。高い空間分解能を実現するためには、 10000 T/m 以上の磁場勾配が求められ、この値では明らかに不十分である。今後の改善方策として、強磁性体の材質を変更することや、ボトムアッププロセスにより磁気チップ付きカンチレバーを作製することを検討している。

空間分解測定まで至らなかった点は残念であったが、逆に分光法としてのメリットが示唆された。磁場勾配が想定より弱かった分、スペクトルの分解能は高く、過去の市販の W-band ESR 装置で得られたスペクトルと比較しても遜色ない。これまでの研究では、力検出法で得られるスペクトルは不均一磁場によりスペクトルの情報が大きく損なわれる傾向にあったが、図3の結果は

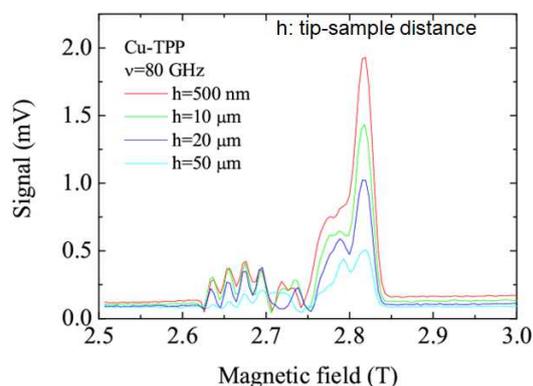


図 3. $T=4.2\text{ K}$ 、ミリ波周波数 80 GHz における Cu-TPP の ESR スペクトル。

力検出型測定も一定の条件の下では、実用的分光手法として用いることができることを示している。

【新たな MEMS デバイスの導入】

近年、メムレン型デバイスが以下の理由から新たな力センサーとして注目されている。

- 機械共振器の熱振動ノイズ S_F は、 Q 値と共振周波数の積に逆比例する ($S_F \propto 1/(Qf_0)$)。これらの機械共振器は高い Q 、 f_0 を持つため、マイクロカンチレバーを用いた測定よりスピン感度が向上すると期待される
- カンチレバーよりも大きな試料を搭載できる
- カンチレバーよりも構造的に強く、壊れにくい

本研究では、市販のトランポリン型共振器を用いた高周波 ESR 測定法の開発を行った。図 4 は、スイス Nanoworld 社から購入できる膜型表面応力センサー（略称 MSS，型番 SD-MSS-1K）の写真である。直径 1mm、厚み約 $5\mu\text{m}$ のメムレン部はフレームと 4 カ所のブリッジで接続されている。ブリッジ部には piezo 抵抗パスが形成されており、メムレンに変位が生じると抵抗値が変化するので、これを検出する。本研究開始以前にすでに、このデバイスを用いて、微小金属試料の磁化の量子振動であるド・ハース-ファン・アルフェン効果の観測に成功しており、カンチレバー並の感度が得られることは実証済みである[1]。

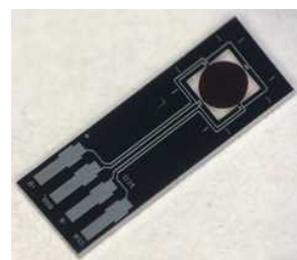


図 4. 膜型表面応力センサー (SD-MSS-1K)。

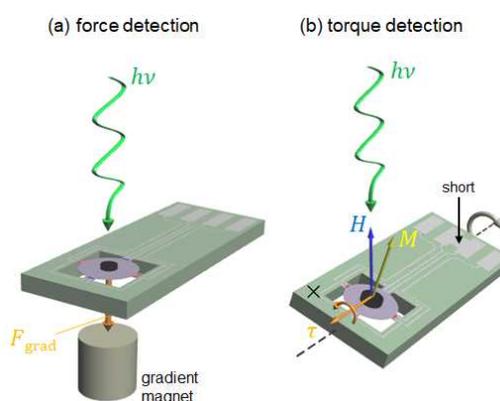


図 5. MSS を用いた (a) 力検出型 ESR と (b) トルク検出型 ESR の模式図。

本研究では、この測定を ESR 測定系に組み込み、力/トルク検出型 ESR 測定が可能であることを実証した。図 5 にその模式図を示す。試料はメムレン中央にエポキシで接着する。力検出型測定 (図 5(a)) の場合はチップ下部に勾配磁場発生用のフェライト磁石を設置する。磁場勾配力はメムレン法線方向に働き、メムレンを一様変形させる。一方トルク型測定は、試料が磁気異方性を持つ場合に有効である。試料の容易軸が磁場方向と異なる方向を向くようにチップを回転させると、磁気トルクが生じ、メムレンを変形させる。このときの力は力検出とは異なり、メムレンをひねるように働くが、チップ上のアルミ配線の一部剥ぎ取り、チップ上の四つの piezo 抵抗のうち二つのみに流すようにすることで、検出が可能である (手順の詳細は文献[1]を参照されたい)。

図 6 (a) は、力検出による 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) の $T=4.2\text{ K}$ 、 $\nu=80\text{ GHz}$ における ESR スペクトルである。2.748 T をピークとする ESR 信号が観測された。ピーク磁場は DPPH の $g=2.0036$ から期待される位

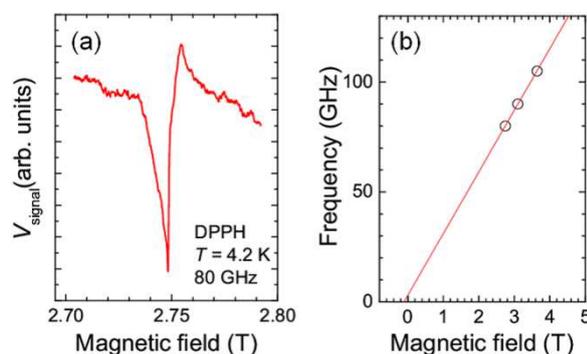


図 6. DPPH の (a) ESR スペクトルと (b) 共鳴周波数-磁場プロット。

置よりも低磁場側にずれている。これは、フェライト磁石から発生する局所磁場 B_{local} の影響による。スペクトルは磁場勾配の影響により、DPPH 粉末の固有の線幅 (2 mT) よりもブロードになっている。正確な g 値を決定するためには、複数周波数での測定が必要となる。図 6 (b) に 80、90、105 GHz で測定された共鳴磁場をプロットした。局所磁場を考慮した共鳴条件式 $h\nu = g\mu_B(B + B_{\text{local}})$ (h :プランク定数、 μ_B :ボーア磁子) にフィットすることで、 $B_{\text{local}} \approx 0.1$ Tと見積もられた。

トルク検出のテスト試料には、過去にカンチレバーを用いた測定で実績のある、コバルトタットン塩の単結晶 (約 $200 \times 200 \times 50 \mu\text{m}^3$) を用いた。図 7 は $T=4.2$ K、 $\nu=130$ GHz における ESR スペクトルである。この化合物は、磁性イオンとして Co^{2+} を含む。結晶構造中で、 Co^{2+} は一軸方向に伸長した CoO_6 八面体の中央に位置しているが、伸長方向の異なる二種類の CoO_6 八面体が存在するため、それに対応して二本の ESR 共鳴線が生じる。図 7 では、共鳴線の位置が、伸長軸と磁場方向のなす角に依存して変化する様子が観測されている。

これらの実験を通して得られたスピン感度は、約 10^{11} - 10^{12} spins/G で、市販のピエゾ抵抗型カンチレバーを用いた場合よりも 1-2 桁ほど劣る。しかし、実用的にはスピン感度よりも信号雑音比の方がむしろ重要となる。メンブレン型デバイスでは、カンチレバーよりも大きな試料が搭載できるため、試料の量を増やすことで信号雑音比を高めることができる。したがって試料の量が極端に限られる場合以外では、より機械検出型測定に適しているといえる。また、最近、市販の窒化シリコンメンブレン (NTT アドバンステクノロジー製) を使用した実験も開始した。このデバイスは極薄 (約 100 nm) かつ大面積 (3 mm \times 3 mm) が特徴であり、光検出法と組み合わせることで飛躍的に測定感度が向上すると期待される。

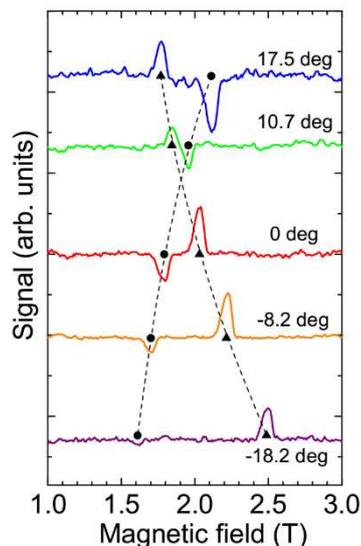


図 7. Co タットン塩の ESR スペクトル ($\nu=130$ GHz) [2]。

4 生活や産業への貢献および波及効果

従来の高周波 ESR 測定では、電磁波吸収法 (透過法) が主流であるが、測定系が大きく、極低温冷却が必要な検出器が必要であるなど、利便性の高い手法とは言えない面があった。力検出手法では、市販の MEMS デバイスを用いることで、測定が簡略化できるため、新たなユーザーの参入の障壁が下がる。微小試料測定に関しては、従来法よりも感度的に圧倒的に有利であるため、新物質・材料の評価で貴重な手法となると期待される。

参考文献

- [1] H. Takahashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 063002 (2017) .
 [2] H. Takahashi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **89**, 036108 (2018).