

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	<a href="http://hdl.handle.net/10119/17764">http://hdl.handle.net/10119/17764</a>
Rights	
Description	Supervisor:安 東秀, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	貝沼 雄太		
学 位 の 種 類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学 位 記 番 号	博材第 526 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 4 年 3 月 24 日		
論 文 題 目	走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブ顕微鏡の開発		
論 文 審 査 委 員	主査 安 東 秀	北陸先端科学技術大学院大学	准教授
	富取 正彦	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	水田 博	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	赤堀 誠志	北陸先端科学技術大学院大学	准教授
	水落 憲和	京都大学 化学研究所	教授

## 論文の内容の要旨

### Introduction:

A magnetometry method for the detection of magnetic properties from an ensemble or single spin in the material has been developed. For instance, NMR (nuclear magnetic resonance), which can detect the magnetic signal from a nuclear spin, has been applied as MRI (magnetic resonance imaging) for life science and medical science. In recent years, spintronics, which utilizes not only electron charge but also electron spin, has been attracting much attention for information processing. A divergence of spin accumulation in materials called spin current is scattered by local physical interaction between magnetic momentum of electron spin and nuclear in the atom (spin-orbit coupling).

Imaging technology for these spin physics phenomena is important to understand the localized interaction in the materials. Nitrogen-vacancy (NV) center in diamond is a kind of impurity. It consists of a substitutional nitrogen atom and adjacent neighbor vacancy missing the carbon atom in the diamond crystal. NV center has shown excellent stable photon property dependent on the magnetic interaction around. A scanning magnetometer probe hosting the NV center at the apex of the probe has attracted attention from many scientific fields. It can realize magnetic field imaging at the nanoscale due to the nanoscale size of a single NV center. A nanodiamond hosting a single NV center and a diamond cantilever fabricated by lithography were mostly used. On the other hand, for improving magnetic sensitivity, and spatial resolution, the structure of the scanning probe is a crucial problem. A parabolic shape of probe structure fabrication using lithography has solved the problem. We focused on using a focused ion beam (FIB) for the fabrication method. FIB fabrication has been used to obtain atomically resolved imaging milling the probe apex to nanoscale size in an atomic force microscope (AFM) probe. For the use of NV centers hosting probe fabrication, which suffers from damage from incident  $\text{Ga}^+$  ions, a donut-shaped milling pattern was used to reduce the damage.

### Method and Result:

A (100)-oriented typeIIa diamond sample grown by chemical deposition (CVD) was used. To form NV centers in diamond, nitrogen ions were implanted with a dose of  $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ . Successively, the sample was annealed at 900 °C for 1 hour in Ar (argon) atmosphere, cleaned and oxidized by a solution of a mixture of  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1(10 \text{ mL}):3(30 \text{ mL})$  at 220°C for 30 min. Then, the diamond substrate was polished to be 50  $\mu\text{m}$  thick and cut into a rod shape with  $35 \times 35 \times 50 \mu\text{m}^3$  by laser cutting. Next, the diamond rod was attached to the end of the chemically etched tungsten wire of the AFM probe based on a quartz tuning fork. Finally, the diamond rod was processed using a donut-shaped pattern of FIB milling. Using this diamond NV probe, stray field imaging from a magnetic recording tape was demonstrated. However, this probe from typeIIa substrate has a deep

distribution of NV centers from the diamond surface lowering the spatial resolution. To improve this, the electronic grade diamond (impurity less than 5ppb) probe was used. In FIB milling, Polyvinyl alcohol (PVA) and Pt-Pd sputtered layer was covered to avoid damage of Ga<sup>+</sup> ion irradiation. The FIB-fabricated diamond probe was confirmed to remain NV centers at the end of the diamond pillar. By using this electronic grade diamond probe, a magnetic domain structure was successfully imaged via fluorescence of the diamond NV probe, where the fluorescence intensity depends on the magnetic field strength and directions. This is due to the shortening of the lifetime of NV photons at the domain boundaries with high magnetic flux density.

### Summary:

In this study, we demonstrated the fabrication of a scanning NV magnetometer probe with laser cutting and FIB processing. The type IIa diamond probe has demonstrated imaging of stray magnetic fields in magnetic recording tape. By using the pure diamond substrate of electronic grade, more sensitive magnetic imaging on the magnetic domain structures was successfully obtained.

**Keywords:** NV center, focused ion beam, magnetometry, magnetic imaging, scanning probe microscopy

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ダイヤモンド NV（窒素-空孔）複合中心を超高感度磁気センサーとして用い、ナノスケールの走査磁気プローブ顕微鏡という新たな計測技術開発に挑んだものである。

まず、ダイヤモンドプローブの概形となる形状をレーザー加工により簡便に作成し、その後、Ga+イオンを用いた集束イオンビーム (FIB) 加工によりダイヤモンドプローブ先端を先鋭化する手法を考案した。一般に空間分解能を向上させるにはプローブ先端が鋭利な方が良く、その微細加工に収束イオンビーム (FIB) の利用が考えられる。しかし、ダイヤモンド NV 中心プローブの場合、収束イオン照射によってダイヤモンド中の NV 中心が失活する問題があり、従来 NV 中心プローブには FIB 加工が用いられることはなかった。これは、加工に用いた Ga+イオンによって NV 中心の電荷状態が NV<sup>-</sup>から NV<sup>0</sup>に変化するためと推測されている。この問題を回避するために、種々の実験を通して、基材となるダイヤモンドの選択や切出し方を工夫すると共に、FIB に対して有効な保護膜を見つけだした。具体的には、ドーナツ型の加工パターンを用いて Ga+イオンのプローブ中心位置への照射を回避すること、さらには、ポリビニルアルコール (PVA) と白金パラジウムでダイヤモンドプローブを保護することで NV 中心のダメージを回避できる手法を見出し、新規性と独自性を有している。

並行して、ODMR やプローブ先端からの蛍光位置を追跡するためのガルバノミラーシステムとプログラム制御システムの構築、NV 中心の量子 2 準位のコヒーレンスを評価するための高速パルス計測システムの構築にも成功している。

上記の光学系装置に音叉型 AFM 測定系を組み合わせた走査ダイヤモンド NV 中心磁気プローブを自ら構築し、試料には磁気テープや磁性薄膜を用いて磁性体からの磁気イメージングを取得するに至っている。

以上の研究において、実験量も豊富で、新規性、学術的水準、技術的水準、有用性のいずれも高く、今後のナノスケール磁気計測技術と量子センサー技術全般の発展に大きなインパクトを与えるものである。

以上、本論文は、量子磁気イメージングセンサーであるダイヤモンド NV 中心プローブの新規作成法の確立と磁気イメージングを実証したものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。