

トピックス

磁気共鳴力顕微鏡

Magnetic Resonance Force Microscopy

輪湖公一・David Botkin・Costantino S. Yannoni・Timothy Stowe*・Thomas Kenny*・Daniel Rugar

IBM アルマデン研究所・*スタンフォード大学応用物理学科, 機械工学科

K. Wago, D. Botkin, C. S. Yannoni, T. Stowe,* T. Kenny,* and D. Rugar, IBM Research Division, Almaden Research Center

*Departments of Applied Physics and Mechanical Engineering, Stanford University

Recent experiments in magnetic resonance force microscopy (MRFM) have demonstrated force detection of magnetic resonance in microscopic samples. This article reviews the basic principles and describes the present status of MRFM. Future prospects for single electron spin detection are also described.

Key words: scanning probe microscope, magnetic force microscope, magnetic resonance

1. はじめに

磁気共鳴力顕微鏡 (magnetic resonance force microscopy, MRFM)^{1)~3)} とは従来の走査型プローブ顕微鏡と磁気共鳴映像法 (MRI) を組み合わせた新しい技術で、タンパク質などの分子構造を原子レベルで解析する手段として Sidles によって提唱された^{1), 4)~6)}。実際に原子レベルでの分子構造解析を可能にするためには、オングストロームレベルの分解能と、一個一個の原子核スピンによる磁気共鳴をとらえるだけの信号感度が要求される。従来の磁気共鳴映像法では、信号を得るためには少なくとも 10^{14} 程度の原子核スピンを必要とし、分解能もせいぜいミクロン程度が限界であった。したがって MRFM の技術により一個一個の原子核スピンをオングストロームレベルの分解能でとらえることができれば、非常に画期的なこととなる。

これまでのところ実験的には、MRFM によりミクロン程度の大きさのサンプルの核磁気共鳴 (NMR)^{7)~9)}、電子スピン共鳴 (ESR)^{10)~17)}、それに強磁性共鳴 (FMR)¹⁸⁾ を検出できることが示されている。スピン 1 個による磁気共鳴検出実験はまだ行われていないが、1 個の電子スピンを検出するための実験が現在進行中である。

将来の分子構造解析に用いられる MRFM 装置の概念図を Fig. 1 に示す。高感度のマイクロメカニカルなカンチレバーの先にある磁性体の鋭いチップが、空間的に非一様な磁場 $B_i(x, y, z)$ を発生する。サンプル中の原子核スピンは、古典的な見方では磁場 B_i 中で Larmor 周波数 $\omega_L(x, y, z) = \gamma B_i(x, y, z)$ の歳差運動を行う。 γ はそれぞれの原子核固有の回転磁気比と呼ばれる定数である。磁場 B_i が空間的に一様でないため、Larmor 周波数も場所によって異なる

値をもつことになる。ここにコイルによって周波数 ω_0 の回転磁場をかけると、共鳴スライス (resonant slice) の中、すなわち $\omega_L(x, y, z) = \omega_0$ となる場所にある原子核だけが磁気共鳴を起こす。この共鳴スライスの厚さが MRFM の空間分解能を決定する。共鳴スライスの厚さは、磁気共鳴の線幅を ΔB 、磁場勾配を G とすれば、 $\Delta B/G$ で与えられる。例えば曲率半径 500 Å 程度の磁場体チップを使えば、100 G/Å を超える磁場勾配が得られ、一般的に磁気共鳴線幅は数ガウス程度なので、オングストローム以下の分解能も可能ということになる。

適当な周波数変調を回転磁場に加えることにより、共鳴スライス中のスピンの運動をコントロールすることができる。特にスピンの向きが周期的に上下に反転するような操作をほどこせば、磁性体チップとの間に周期的に振動する磁気力を発生させることができる。この振動磁気力の周波数を普通 kHz 程度のカンチレバーの固有振動数に一致するようにすれば、カンチレバーの機械的な固有振動を励起することができる。従来の走査型プローブ顕微鏡と同じように、カンチレバーをサンプル上で走査しながらこの機械的な振動を検出するというのが MRFM の根本原理である。

一個一個のスピンを見分けられるような MRFM を実現するに当たっての最大の問題は、極めて微小な力を検出しなければいけないということである。原子核スピンの磁気モーメントを μ とすれば、1 個のスピンの磁気モーメントが磁性体チップに及ぼす磁気力は $F = \mu G$ である。 μ の値は非常に小さい

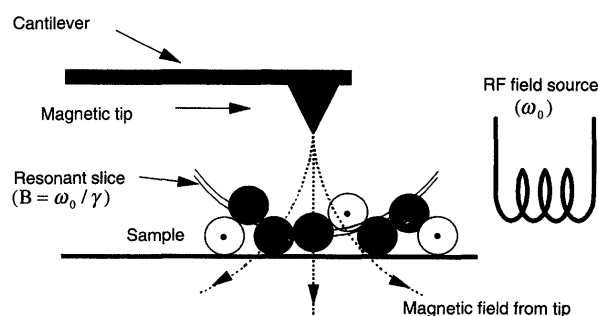


Fig. 1 Possible configuration of a future MRFM molecular imaging device.

(水素原子核で $\mu = 1.4 \times 10^{-26}$ J/T) ので、たとえ 10^8 T/m (100 G/Å) という大きな磁場勾配をもってしても 10^{-18} N 程度の力しか得られない。このような微小な力の検出はこれまでなされたことがないが、後述するように最近の微小力検出の限界はそれに近づきつつある。

2. ミクロンレベルでの MRFM 実験

現在までに報告されている MRFM の実験はすべて、ミクロン程度の大きさのサンプル中に含まれる数多くのスピンからの磁気共鳴を検出したものである。検出可能な磁気力を発生するのに十分な数のスピンが共鳴スライスに含まれるようにするため、これまでの実験は Fig. 2 に示されるような構成で行われてきた。この構成ではミリメートル程度の大きさの磁性体チップがカンチレバーとは離れた場所に置かれ、サンプルが代わりにカンチレバー上に置かれている。カンチレバーの振動の検出には高感度の光ファイバー干渉計が用いられ、空気分子の衝撃による力雑音を抑えるため 10^{-5} Torr 程度の真空中で実験が行われている。カンチレバーの固有振動の Q 値は時には 10^5 を超えるほど高いので、カンチレバーの応答時間をコントロールするためにダンピング制御がしばしば用いられている^{7, 19}。

最初の MRFM 実験¹⁰は、室温において di-phenyl picryl-hydrazil (DPPH) という free radical 中の電子スピン

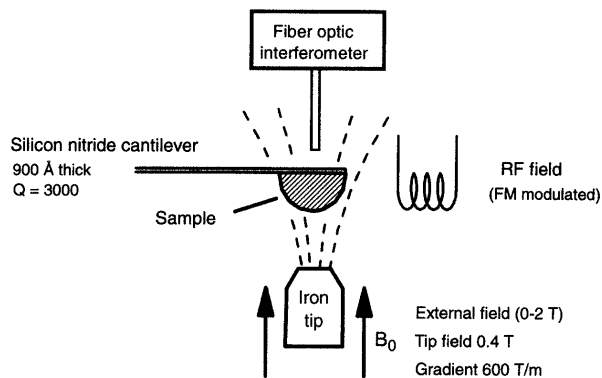


Fig. 2 Apparatus for force detection of ESR and NMR on the micrometer scale.

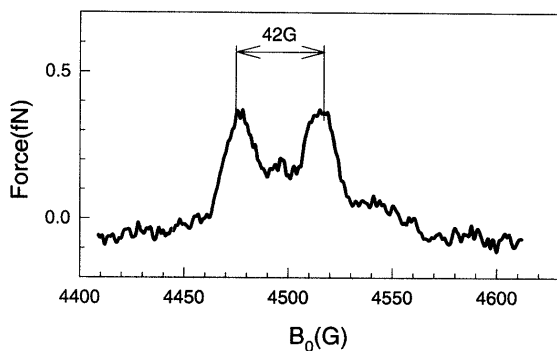


Fig. 3 Force-detected ESR spectrum of phosphorus-doped silicon sample showing hyperfine splitting.

磁化を周期的に飽和させることによって行われた。磁場 B_0 に変調を加えてサンプル中のスピンを周期的に磁気共鳴状態にすることにより、電子スピン磁化を周期的に飽和させ、周期的に変化する磁気力を発生させたのである。典型的な実験では、 30 ng の DPPH サンプルにより 10^{-14} N 程度の振動磁気力を発生させ、一般に使われている原子間力顕微鏡 (AFM) 用のカンチレバーを用いて検出した。磁性体チップをサンプルに対して走査することにより、数ミクロン程度の解像度で 2 次元の磁気共鳴画像が得られることも実証された^{11, 12}。

さらにリンを添加したシリコンの低温における ESR 実験では、MRFM によりスペクトロスコピーを測定することも可能であることが示された¹³。Fig. 3 に磁気共鳴力によって測定された温度 6 K におけるリンを添加したシリコンの ESR スペクトルを示す。電子スピンとスピン $1/2$ の ^{31}P 原子核との間の hyperfine 相互作用のために、 42 G 間隔で隔てられた二つの ESR ピークが観測されている。スペクトル分解能は 10 G 程度で、この分解能は有限な大きさのサンプルが非一様な磁場中に置かれていることによる線幅の増加のために制限されている。

磁気力による NMR の検出は ESR の検出よりもいくぶんやかいかである。原子核スピンの大きさは電子スピンよりも 3 桁ほど小さいので、得られる磁気力もその分小さいためである。より微小な力を検出するため、厚さ 90 nm と極めて薄い窒化シリコンのカンチレバーが作成された^{7, 20}。さらに、原子核スピンの緩和時間は電子スピンのものよりもずっと長いので、スピン磁化に変調を加える方式も ESR の時とは違う方式をとらざるをえなかった。すなわち、周期的緩和ではなく周期的断熱反転という方法がとられた。周期的断熱反転とは、(周波数 ω の) 高周波磁場 B_1 に加える周波数変調が $d\omega/dt \ll \gamma^2 B_1^2$ という断熱条件を満たすほどゆっくりであれば、磁気共鳴状態にある原子核スピンの向きを B_1 に加えた周波数変調に従って周期的に反転することができるというものである。最初の NMR 実験には試料として窒化アンモニウムが用いられた。窒化ア

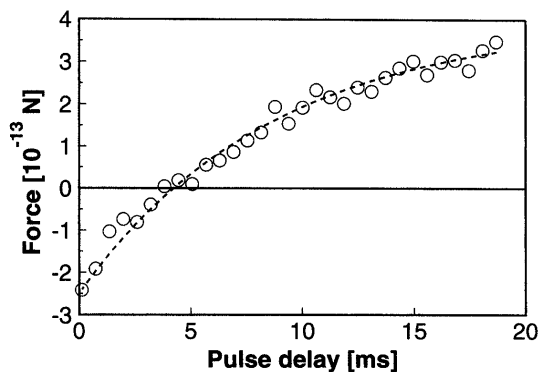


Fig. 4 Force-detected inversion-recovery measurement of ^{19}F spin-lattice relaxation in 1% Nd-doped calcium fluoride at 20 K.

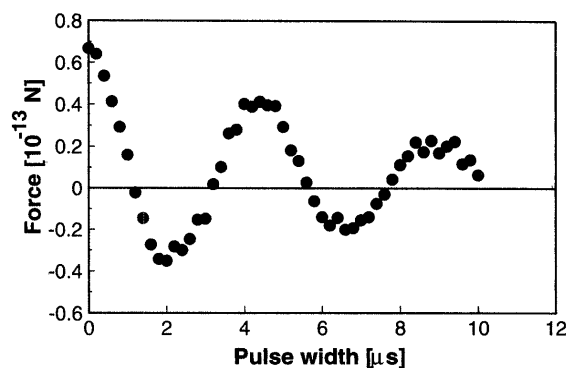


Fig. 5 Nutation of ^{19}F nuclei in 1% Nd-doped calcium fluoride.

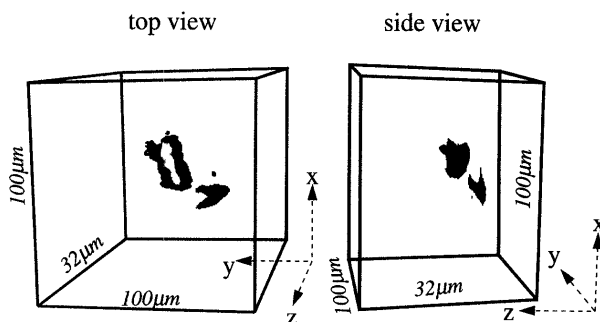


Fig. 6 Three-dimensional MRFM reconstruction of the electron spin density in two DPPH particles.

ンモニウム中の水素原子核スピンは回転系スピン格子緩和時間が長いので、磁化が緩和によって消えてしまうまでに何回も断熱反転を行うことができるからである。さらにNdを添加した CaF_2 中の ^{19}F 原子核によるMRFM実験も行われた^{9), 21)}。

基本的な磁気共鳴信号を得ることができた後、磁気力検出による方法はさまざまな興味深い磁気共鳴現象の観測に応用されてきた。例として挙げれば nutation, スピンエコー, スピン格子緩和などである。Fig. 4 に inversion recovery という手法によるスピン格子緩和時間の測定の例を示す⁹⁾。この実験では、原子核スピン磁化を最初に $2\ \mu\text{s}$ の高周波パルス (π パルス) により反転し、その後 τ だけ時間が経ってから磁化の z 成分を断熱反転による磁気力検出によって測定した。Fig. 4 はその結果を待ち時間 τ に対して表示したものである。

非平衡状態の磁化の観測のもう一つの例としては nutation がある^{9), 21), 22)}。Fig. 5 に典型的な nutation の観測結果を示す。これは高周波パルスを与えたあとの磁化の z 成分を磁気力検出により測定したもので、パルス長により磁化が振動する nutation 現象が観測されている。

立体的な (3次元) 磁気共鳴画像もすでに MRFM により得られている。サンプルをカンチレバー上に置く方法では、窒化アンモニウム中の水素原子核スピン画像が $3\ \mu\text{m}$ 程度の分解能で得られている⁸⁾。この分解能は従来の MRI

により固体サンプルで得られる値を一桁ほど上回る。さらに、カンチレバー上にある磁性体チップをサンプル上で走査するという、Fig. 1 に示した構成による実験も行われた²³⁾。Fig. 6 にこの方法で得られた3次元 ESR 力検出データをもとに再構成された DPPH の画像を示す。

3. スピン 1 個を求めて

MRFM の研究を進めることの重要性の一つとして、一個一個のスピンを3次元的にオングストローム級の分解能で画像化し得る可能性がある。もしそのようなことが原子核スピンに対して可能となれば、さまざまな高分子を画像化し、分子構造を決定し、また他の分子との相互作用を理解することも、現在に比べて極めて容易なことになるであろう。このすばらしい成果を実現するには、技術的に乗り越えなければいけない問題も少なくない。

この大きな長期的目標に向けての第一歩として、我々およびその他の幾つかのグループが、原子核スピンの検出よりは多少簡単な実験を進めている。すなわち、電子スピン一個一個の検出および画像化である。Fig. 7 に実験装置の概念図を示す。サンプルは研磨されたアモルファス酸化シリコンで、事前のガンマ線の照射により低密度の E' センターを含んでいる。 E' センターとは対電子をもつシリコン軌道により特徴づけられる格子欠陥サイトである。サンプル表面に垂直に向けられたカンチレバーの先端には磁性体薄膜を蒸着することによって鋭い磁性体チップが形成されており、サンプルの表面下約 $150\ \text{\AA}$ の位置に $10\ \text{G}/\text{\AA}$ 程度の磁場勾配を発生する。この磁場勾配のもとでの電子スピン 1 個と磁性体チップの間に働く磁気力は約 $9 \times 10^{-17}\ \text{N}$ である。対電子の密度は、薄い共鳴スライスの中に多くても 1 個のスピンが入る程度に設定されている。共鳴スライス中のスピンは断熱反転の手法により周期的に反転させられ、カンチレバーの振動を励起する振動磁気力を発生する。サンプルに対して垂直というカンチレバーの向きは、チップをサンプル表面から $100\ \text{\AA}$ 程度まで近づけても van der Waals 力により表面にくっ

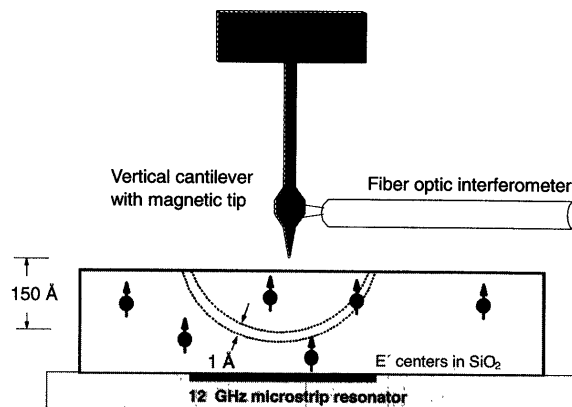


Fig. 7 Experiment to detect individual electron spins associated with E' centers in fused silica.

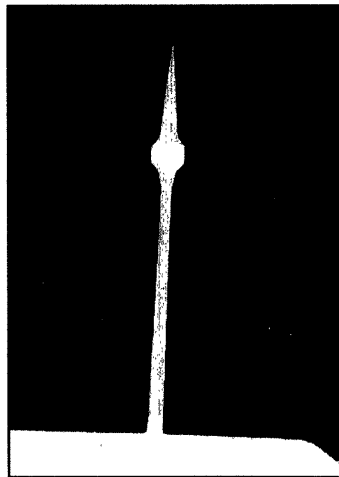


Fig. 8 Optical micrograph of a 60-nm-thick single-crystal silicon cantilever with an in-plane tip. The cantilever length is 220 μm .

いてしまわないようにするためである^{24)~26)}.

この実験における一つの問題点は、周期的断熱反転にさらされた電子スピンのどれほど早く緩和してしまうかということである。この点については、従来の磁気共鳴の方法²⁷⁾と磁気力検出による方法²²⁾との両面から調べられ、5 kHz の変調周波数のもとでは緩和時間が 50 ms 程度であることがわかった。すなわち 250 回程度の断熱反転サイクルを行えるということである。これは電子スピン 1 個によりカンチレバーの振動を検出可能なレベルにまで励起するのに十分なサイクルであろうと考えられている。

もう一つの問題点は、どれだけ微小な力まで検出できるかということである。わかりやすく言えば、我々がとらえようとしている 9×10^{-17} N という力は、接触型 AFM で通常測られている力よりも 10^4 から 10^6 倍程度も小さいということである。このような極微小な力を検出するためには、特製のカンチレバーを低温で用いることが必須となる。通常 MRFM 実験においては、検出可能な最低限界の力 F_{min} はカンチレバーの熱的振動によって決まっている。簡単な計算によれば、カンチレバーのばね定数を k 、固有振動数を ω_c 、 Q 値を Q 、温度を T 、検出帯域を $\Delta\nu$ とすれば、 $F_{\text{min}} = \sqrt{4kk_B T \Delta\nu / \omega_c Q}$ が得られる。この式からわかるように、柔らかく、ダンピング損失の少ないカンチレバーを低温で用いるということが実験を成功させるための鍵である。

このため、非常に薄い単結晶シリコンでできた特製カンチレバーを、MRFM によるスピン 1 個の検出に向けて作成した^{24), 25)}。単結晶シリコンを選んだのは、 Q 値が高く、また内部応力が小さいので薄くて長い構造を歪みなしにつくることができるためである。Fig. 8 に厚さ 60 nm、長さ 220 μm 、5 K の低温で 6700 の Q 値を持つカンチレバーを示す。SOI (silicon-on-insulator) 基板に、光リングラフイー、ウェット、およびドライエッチング技術を用いて

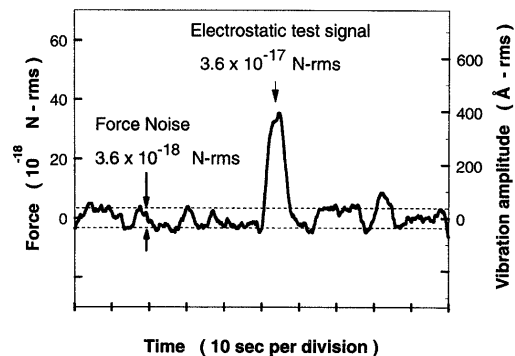


Fig. 9 Demonstration of at Newton force sensitivity at 5 K.

作成し、鋭い面内ティップにはコバルト薄膜が蒸着されている。

この単結晶シリコンカンチレバーを 5 K で用いることにより、 10^{-18} N レベルの微小力検出感度が達成された²³⁾。Fig. 9 に示されているように、 4×10^{-18} N の rms ノイズがカンチレバーの特製で決まる検出帯域 ($\Delta\nu = 0.25$ Hz) で観測された。テスト信号として与えた 4×10^{-17} N の静電気力を、十分な SN 比でノイズから区別することができた。

このような微小力検出感度がティップをサンプル表面のごく近くまで近付けても保つことができ、また磁性体ティップの存在が電子スピンの緩和を誘発するようなことがなければ、電子スピン 1 個を検出することも不可能ではないであろう。

謝 辞 このプロジェクトに対する O. Züger 氏の多岐にわたる多大な貢献に感謝したい。また最初の NMR-MRFM 実験に不可欠だった特製カンチレバーの作成などに貢献していただいた S. Hoen 氏にも感謝したい。H.-M. Vieth, J. Wegner の両氏は MRFM 実験に用いられるサンプルの性質をまず従来の磁気共鳴手法によって調べ、MRFM 実験に関して有益な議論に加わってくださった。ここに感謝の意を表したい。また最新の特製カンチレバーの作成に貢献してくださった K. Yasumura 氏にも感謝する。最後に多くの有用な議論をしてくださった J. A. Sidles 氏に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) J. A. Sidles, J. L. Garbini, K. J. Bruland, D. Rugar, O. Züger, S. Hoen, and C. S. Yannoni: *Rev. Mod. Phys.*, **67**, 249 (1995).
- 2) C. S. Yannoni, O. Züger, K. Wago, S. Hoen, H.-M. Vieth, and D. Rugar: *Brazilian J. Phys.*, **25**, 417 (1995).
- 3) C. S. Yannoni, O. Züger, D. Rugar, and J. S. Sidles: in "Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance," ed. by D. M. Grant and R. K. Harris (Wiley, Chichester, 1996), pp. 2093-2100.
- 4) J. A. Sidles: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2854 (1991).

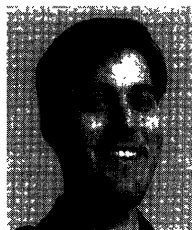
- 5) J. A. Sidles: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1124 (1992).
- 6) J. A. Sidles, J. L. Garbini, and G. P. Drobny: *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 3881 (1992).
- 7) D. Rugar, O. Züger, S. Hoen, C. S. Yannoni, H.-M. Vieth, and R. D. Kendrick: *Science*, **264**, 1560 (1994).
- 8) O. Züger, S. T. Hoen, C. S. Yannoni, and D. Rugar: *J. Appl. Phys.*, **79**, 1881 (1996).
- 9) K. Wago, O. Züger, R. Kendrick, C. S. Yannoni, and D. Rugar: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 1197 (1996).
- 10) D. Rugar, C. S. Yannoni, and J. A. Sidles: *Nature*, **360**, 563 (1992).
- 11) O. Züger and D. Rugar: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2496 (1993).
- 12) O. Züger and D. Rugar: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6211 (1994).
- 13) K. Wago, O. Züger, J. Wegener, R. Kendrick, C. S. Yannoni, and D. Rugar: *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1823 (1997).
- 14) K. J. Bruland, J. Kryzyszek, J. L. Garbini, and J. A. Sidles: *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2853 (1995).
- 15) P. C. Hammel, Z. Zhang, G. J. Moore, and M. L. Roukes: *J. Low Temp. Phys.*, **101**, 59 (1995).
- 16) Z. Zhang, M. L. Roukes, and P. C. Hammel: *J. Appl. Phys.*, **80**, 6931 (1996).
- 17) C. Ascoli, P. Baschieri, C. Frediani, L. Lenci, M. Martinelli, G. Alzetta, R. M. Celli, and L. Pardi: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3920 (1996).
- 18) Z. Zhang, P. C. Hammel, and P. E. Wigen: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2005 (1996).
- 19) K. J. Bruland, J. L. Garbini, W. M. Dougherty, and J. A. Sidles: *J. Appl. Phys.*, **80**, 1959 (1996).
- 20) S. Hoen, O. Züger, C. S. Yannoni, H. J. Mamin, K. Wago, and D. Rugar, Proceedings of Solid-State Sensor and Actuator Workshop, pp. 209-212, Hilton Head, South Carolina (1994).
- 21) O. Züger, S. T. Hoen, H.-M. Vieth, C. S. Yannoni, and D. Rugar: unpublished.
- 22) K. Wago, D. Botkin, C. S. Yannoni, and D. Rugar: *Phys. Rev. B*, **57** (1998) (in press).
- 23) K. Wago, D. Botkin, C. S. Yannoni, and D. Rugar: *Appl. Phys. Lett.*, to be published.
- 24) T. D. Stowe, K. Yasumura, T. W. Kenny, T. Botkin, K. Wago, and D. Rugar, Proceedings of Solid-State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head, South Carolina (1996).
- 25) T. D. Stowe, K. Yasumura, T. W. Kenny, T. Botkin, K. Wago, and D. Rugar: *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 288 (1997).
- 26) A. DiCarlo, M. R. Scheinfein, and R. V. Chamberlin: *Ultramicroscopy*, **47**, 383 (1992).
- 27) C. S. Yannoni, R. D. Kendrick, H.-M. Vieth, J. Wegener, and D. Rugar: presented at the 38th Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, Denver, Colorado, July 21-26, 1996.

(1997年9月16日受理)



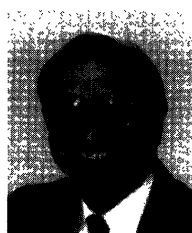
輪湖 公一 わご こういち

東京大学理学部物理学科 (1987), 同修士 (1989) 卒. 1989 より日本 IBM 東京基礎研究所. 1992 より Dept. of Applied Physics, Stanford University, Ph.D. (1997). 現在 IBM Almaden Research Center.
専門: magnetic resonance force microscopy, scanning probe techniques, and magnetic recording. e-mail: wago@almaden.ibm.com



David Botkin

received his B.S. (1989) and Ph.D. (1995) in Physics from the University of California at Berkeley. He joined the IBM Almaden Research Center as a postdoctoral scientist in 1995. His research interests include: magnetic resonance force microscopy, scanning probe techniques, and ultrafast optical spectroscopy. e-mail: botkin@haas.berkeley.edu



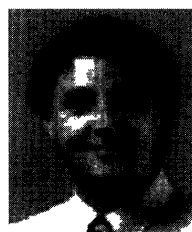
Costantino S. Yannoni

B.S. (1957) from Harvard College, Ph.D. from Columbia University (1966). Joined IBM at the T. J. Watson Research Center in 1967. Moved to the IBM Almaden Research Center in 1971. Research interests: materials science and characterization using magnetic resonance spectroscopy and microscopy. e-mail: yannoni@almaden.ibm.com



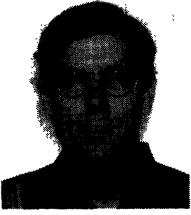
Timothy Stowe

B.S. (1993) in Applied Physics from Cornell University. Currently a Ph.D candidate in Applied Physics, Stanford University. Research interests: micromachining, condensed matter physics, and magnetic resonance. e-mail: tims@leland.stanford.edu



Thomas Kenny

B.S. (1983) in Physics from University of Minnesota, M.S. (1987) and Ph.D. (1989) in Physics from University of California Berkeley. Worked at Jet Propulsion Laboratory. Assistant Professor of Mechanical Engineering, Stanford University since 1994. Research Interests: Micro Electro Mechanical Systems and Micro Mechanical Devices. e-mail: kenny@sunrise.stanford.edu



Daniel Rugar

was born and raised in Las Vegas, Nevada. He received his B.A. in Physics (Magna Cum Laude) from Pomona College in 1975 and his Ph.D. in Applied Physics from Stanford University in 1982. From 1982 to 1984 he was the Hunt Fellow of the Acoustical Society of America and a research associate at Stanford where he worked on a acoustic microscopy and phonon dispersion in

superfluid helium. He joined the IBM Research Division in 1984, where his present position is manager of Nano-scale Studies. His current research interests include magnetic resonance force microscopy, ultrasensitive force detection, and ultrahigh density data storage using scanning probe microscope techniques. He has published over 80 paper and holds 13 patents. e-mail: rugar@almaden.ibm.com