

59. 縦型光導波路を使った超高感度微小磁場測定素子の開発

黒瀬 範子

京都大学 化学研究所 環境物質化学研究系

Key words : ダイヤモンド NV センター, 縦型光導波路, 高空間分解能, アレー, 高感度微小磁場測定

緒言

日本を含め世界中で高齢化社会に移行しつつあり、超高齢化社会が抱える問題である「医療・福祉業界の人材不足」「社会保障制度の財政不足」「労働力減少による経済活動の鈍化」「高齢者の QOL の低下」「孤立による孤独死や認知症の進行」「高齢者の経済格差」などへの対策が昨今極めて重要となっている。特に日本では人口の 30%弱が高齢者であり、2025 年にはそのうちの 1/5 が認知症になる可能性があるといわれており、高齢化による認知症対策は最重要課題である。そしてこの問題に対して最近の医学は著しく進歩しており、アルツハイマー病や認知症の初期段階においての有効な治療が開発されている。

ところが、医療の現場においては認知症の早期発見が難しいことに加えて通常の老化による物忘れと認知症等の疾病の判断が難しいことから、物忘れの患者に対しても認知症の治療を行いその結果認知症患者を増加させてしまうケースや、早期発見ができないために有効な治療が受けられないケースが問題となっている。そこで本研究では、認知症の症状を脳神経の萎縮や脱落の微小な変化からとらえるために、脳神経の伝達時に起こる磁場を高空間分解能で測定できる素子の開発を行った。

現在、脳磁場の測定では脳磁図（以下：MEG）を用いており、磁気共鳴画像（以下：MRI）測定と合わせて脳神経のつながりが解明されてきている。MEG は脳の神経細胞による微弱な電気活動の変化を磁場で計測できるため、脳波測定と比べて皮膚や骨による影響および空間的な歪みなどが小さく、高感度・高時間分解能での計測を実現している。しかし、使用するセンサーは超低温環境（ -269°C ）を必要とする超電導量子干渉素子（以下：SQUID）であるため、装置が巨大であり、測定時には被験者の身体が固定されるため生活の中での脳の活動状態を測定することができない。また SQUID の物理的な大きさにより空間分解能が制限されており、脳の神経伝達機能等を研究して認知症や神経疾患を解明する為には細胞の大きさが測定できる空間分解能の高いセンサーの開発が必要である。

本研究では、常温で SQUID と同等の高感度を持つダイヤモンド NV センターを使い、素子の大きさが細胞の大きさ以下の高空間分解能の常温動作超高感度微小磁場測定素子を開発することを目的とする。ダイヤモンドはその結晶性が安定であるために加工が難しい反面、時間による変化がなく、高温・低温にも強く、衝撃や傷に強く、安定でかつ長寿命の測定素子であり人体に対して影響が少ないため、ヒトを対象とした測定を行う装置の素子として最適な材料である。

本研究により認知症などの初期段階で起こる萎縮・脱落していく脳細胞の変化を明らかにできたり、疾病やけがで切断された神経の状態を測定できる可能性、また幼児や乳児など言葉で意思疎通を行うことが難しい患者に対して、痛覚からくる信号をとらえることで疾病の状態を把握したり前頭葉の反応で是非を判断できるようになる可能性がある。高感度化が進めば神経のマッピングも可能となり、医療に大きく貢献すると考えている。

方法および結果

1. フェムト秒レーザーによるダイヤモンドNV⁻センター領域の作製

神経細胞の軸索から発生する磁場を「その場観測」によってとらえることで、神経そのものを測定する。これにより、神経の位置と伝達状態が記録できるようになる。そのためには、1. ピコテスラの微弱磁場を常温で測定できること、2. 空間分解能が細胞の大きさ程度あるいはそれ以下であること、3. その場観測が可能であること、4. 非侵襲であること、5. 常温でウェアラブル測定であることの5つの要件を満たすことが必須だと考えている。これらの要件を満たす素子開発のためには、現在世界中で研究されている窒素ドーピングダイヤモンドにあるNV⁻センターの磁気測定感度を2桁向上させる必要がある。NV⁻センターの感度は負荷電状態のNV⁻センター（以下NV⁻センター：NV⁻マイナスセンター）の数と質によって決まることが分かっており、高感度に磁場を測定するために高濃度、高品質のNV⁻センター領域の作製が必要である。そこで、フェムト秒レーザー（以下：fsレーザー）を用い、ダイヤモンド内の任意の場所に高品質のNV⁻センター領域を作製する方法を開発した。加えて本方法は、NV⁻センターを作製するために行うダイヤモンド基板の熱アニールや化学エッチングを必要としないため、環境にも優しい方法といえる。

まず、ダイヤモンドの厚み方向（以下：深さ方向）にNV⁻センター領域を作製する方法を図1で示す。図1aはダイヤモンドの表面からfsレーザーを照射して焦点を深さ方向に移動させながらNV⁻センターを作製する方法を示している。ダイヤモンドの表面から40 μm の位置にレーザーの焦点を合わせ、レーザー強度80mWで照射を開始し、およそ3分間かけて表面から60 μm の位置まで焦点を移動させながら照射した。照射した領域の状態を測定するために、顕微ラマン装置でNV⁻センターからの光励起発光測定（以下PL測定）を行った。図1bは照射した部分の断面のNV⁻センターゼロフォノン状態（波長638nm）からのPL強度分布である。照射していない部分の強度が約8,000カウントであるのに対して、fsレーザー照射によってPL強度が最も高い領域は60,000カウントを超えており、レーザー照射位置を中心に強度が7倍以上となった範囲が、横方向に4 μm 、深さ方向に50 μm の範囲で広がっていることが分かる。特に、深さ方向にはPL強度が3倍以上になった領域がおよそ100 μm にわたって分布しており、レーザー焦点を移動させる距離を深さ方向に延ばすことで広範囲にNV⁻の量の増加した領域を作製できたことが示唆される。また、図1cは図1bの部分の光検出磁気共鳴(ODMR)測定結果である。良好なNV⁻センターが作製できていることが分かる。

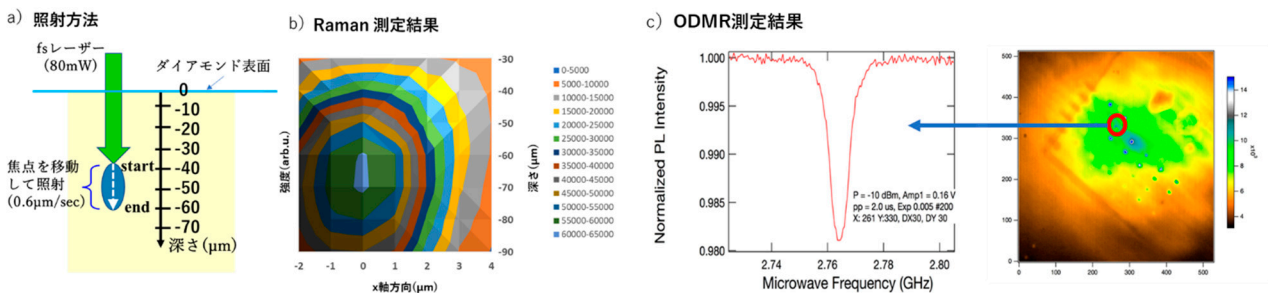


図1. fsレーザーを使って縦方向作製したNV⁻センターからのPL強度分布並びに作製場所でのODMR測定結果

- ダイヤモンドのレーザー照射領域。ダイヤモンドの表面から40~60 μm の位置に焦点を移動しながら80mWのfsレーザーを照射。
- a)で照射した領域のラマン装置でのPL測定結果。NV⁻センターからのPL強度（波長638nm）の分布を示す。レーザー焦点が移動した場所（x=0）を中心にNV⁻センターが生成されている。
- a)の条件で照射した領域のODMR測定結果。良好なNV⁻センターが生成されていることが分かる（赤丸印の場所が測定ポイント）。

次に、表面と平行な方向（以下：横方向）に NV⁻センター領域を作製する方法を開発した。図 2 に示すように、ダイヤモンド内に表面からの深さと照射条件を変えて fs レーザー（波長 532 nm）を照射した。図 2a に示すように 1 段目は表面から 35 μm の位置にレーザー強度 14 mW、移動速度 0.5 $\mu\text{m}/\text{sec}$ の条件で、図 2b のように 70 μm 四方の領域に 1 μm 間隔で照射した。2 段目は表面から 60 μm 、レーザー強度 66 mW、移動速度 1.0 $\mu\text{m}/\text{sec}$ で同様に照射した。1 段目のレーザー強度が低く設定されている理由は、表面に近い場所に強いレーザーを照射した場合に起こるグラファイト化を防ぐためである。

PL 測定結果を図 2c で示す。fs レーザーを照射していない部分の PL 測定結果（図 2d）と比較すると、2 段目のレーザー照射部分の NV の強度がおおよそ 5~6 倍に増加していることが分かる。

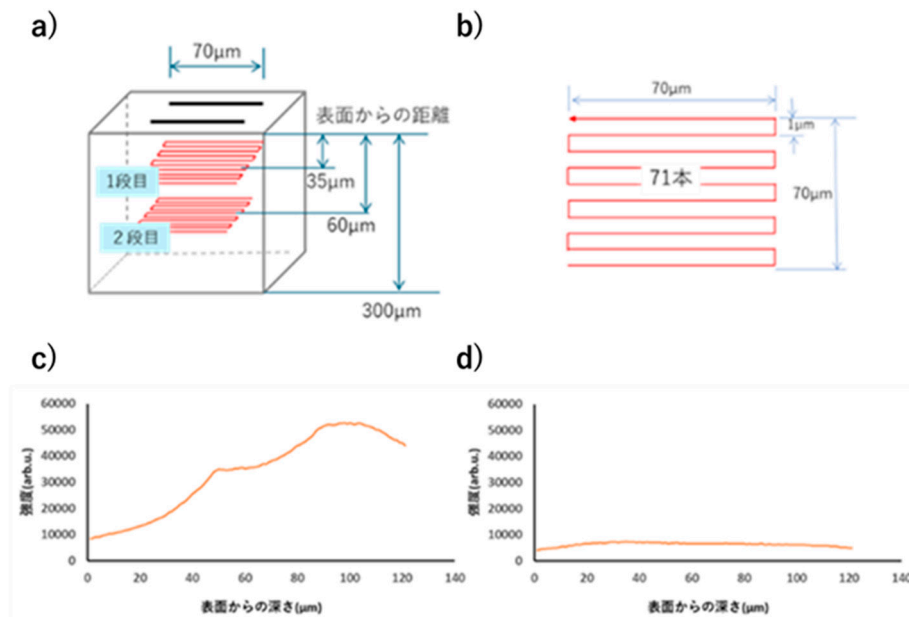


図 2. fs レーザーを使った結晶中の NV⁻センターの多段横方向形成

- ダイヤモンドの表面から 35 μm と 60 μm の位置に横方向に fs レーザーを照射。
- a) での照射方法。
- a) の条件で fs レーザーを照射した領域の PL 深さ方向分布。X 軸に表面からの距離（深さ）、Y 軸に波長 638 nm の PL 強度を示す。2 つのピークは、a) の条件で fs レーザー照射により形成された結晶中の NV⁻センターによるもの。
- リファレンス（fs レーザーを照射していない）領域の PL 深さ方向分布。

このように、fs レーザー照射によってダイヤモンドの任意の場所に品質の良い NV センターを増やした領域を作製する方法を開発した。

2. fs レーザーを用いた縦型導波路構造の作製

上記 1. で作製した NV⁻センターは、緑色レーザーによって励起されて赤色発光する [1]。この時の赤色光は全方向に向けて発光しているために、測定できていたのは観測系の受光面積で決まるわずかな立体角分のほんの一部であった。そこで本研究では、磁場測定感度に直接関係する受光光量を上げるために発光したすべての赤色光を集光する目的で導波路構造を作製し、導波路内の全体積の NV⁻センター発光を測定することで微小磁場を感度よくとらえる方法を開発した。それが縦型導波路構造である（図 3）。

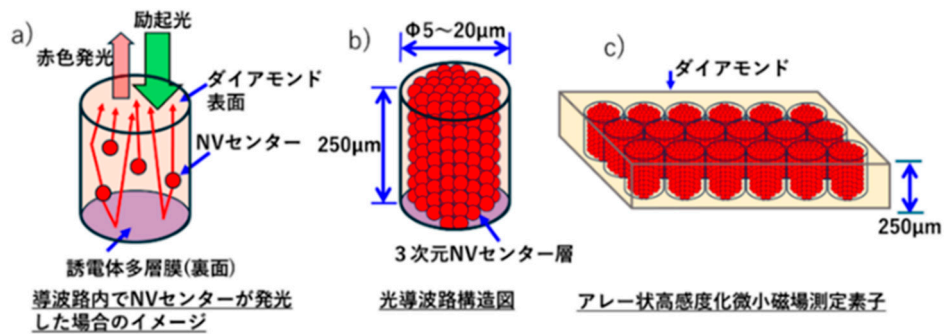


図 3. 縦型導波路構造概念図

- 縦型導波路内の NV-からの発光のイメージ。導波路にすることにより発行した光を閉じ込めて測定できる
- 導波路内全体に NV センターを作製するイメージ。
- 導波路をアレー状に並べた時の構造。ダイヤモンドの厚みが導波路長になるため空間分解能を上げてダイヤモンドの厚みで感度を保持できる。

本研究の目的である神経細胞の軸索から発生する磁場をとらえるためには高空間分解能が重要になってくる。神経細胞の大きさはおよそ $20 \mu\text{m}$ であるため、空間分解能も $20 \mu\text{m}$ 以下でかつ軸索からの磁場を測定するためにアレー状に並べ、神経伝達のスピード (120m/sec) に対応できる素子の作製が必須となる。それらを実現するのが図 3 で示す縦型導波路である。本導波路構造では図 3a のように個々の NV センターからの発光を、導波路の壁と底面の誘電体多層膜による反射で一方方向へ集光して高効率で測定でき、また前記 1. で任意の場所に NV センターを作製できるようになったため図 3b のように導波路内に NV センターを増やすことが可能となる。そして、この素子を並べてアレー状にするイメージが図 3c である。この縦型導波路構造は、導波路長をダイヤモンドの厚みとし、口径をダイヤモンドの表面に自由に設定できるため、ダイヤモンドの厚みを増やせば空間分解能を上げて感度を落とさないという大きなメリットを持っている。また、アレーの並べ方も任意に設計できるため、用途に応じた形状のセンサーを作製できる。

この素子の作製を実現するため fs レーザーを用いてダイヤモンドの表面から裏面までカーボン化させて導波路を作製した (図 4)。ダイヤモンドは $3 \times 3 \times 0.25 \text{mm}$ を使用し、ダイヤモンドの表面から照射し、裏面までレーザーを用いて加工した。ダイヤモンドの表面と裏面にはグラファイト化したレーザー跡が残っている (図 4)。

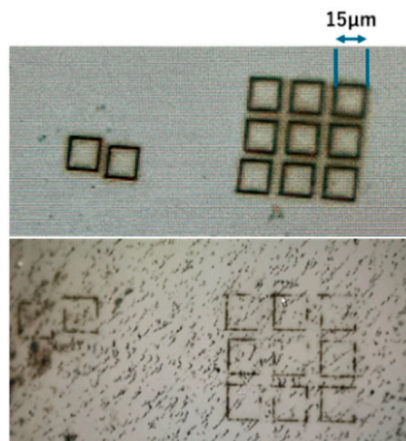


図 4. fs レーザーで作製した縦型導波路

- ダイヤモンドの表面に幅 $15 \mu\text{m}$ 四方の導波路を作製し $3 \mu\text{m}$ 間隔でアレー状に並べた。
- 導波路の裏面の様子。裏面まで貫通した導波路が形成された様子が見える。

縦型導波路が集光することを確認するために図 5a のような装置を用い、CCD で赤色発光を測定した。ダイヤモンドの裏面から励起光（波長 532 nm）を照射し、ダイヤモンド内の NV センターを励起して発光した赤色光を CCD で観測した [2~4]。図 5b は 15 μm 四方の導波路の中に赤色光が閉じ込められている様子が見える。導波路の一部から隣の導波路へ光が漏れている様子も確認でき、導波路の幅を広げる等の検討が必要であることが分かった。図 5c は導波路構造から外れた部分を励起しているため赤色光の幅が 45 μm ほどに広がっていることが分かる。

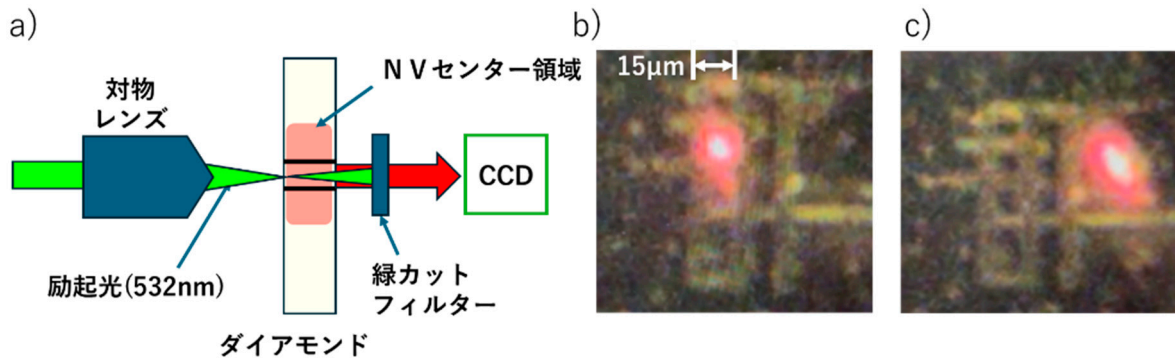


図 5. 縦型導波路内に閉じ込められた NV⁻センターが発光している様子

- a) NV センターの発光と導波路の閉じ込めを確認するための観測装置の概要。
- b) 15 μm 四方の導波路のサンプル。励起光が導波路内に閉じ込められている様子が見える。
- c) 導波路のない部分は赤色光が広がっている様子が見える。

考 察

本研究の最終目的であるダイヤモンド NV センターを用いた微小磁場計測の高感度化には磁気感受性を持つ発光センター (NV⁻センター) の数の絶対数が多く尚且つお互いに相互作用が少ないセンターを出来るだけ大きな体積で発光させそこから出てくる全光を効率よく検知出来るデバイスの作製がキーとなる。その為には従来行われていたダイヤモンド結晶の表面近傍だけに NV センターを作るのではなく結晶の深さ方向全体にわたって NV センターを形成し、そこから発光する光を効率よく検知しなければならない。加えて NV センターを用いた高感度磁場センサーを神経の伝達の計測に応用するために、神経や細胞の大きさと同程度の大きさの空間分解能を実現することが必要である。

これらに関し、本研究においては基礎となるダイヤモンド NV センターからの赤色発光の強度を上昇させるとともに、空間分解能を大幅に上昇できるユニークな縦型導波路構造を実現し、ダイヤモンド NV センターの高空間分解能・高感度化が出来ることが解った。すなわち、

- ① fs レーザー照射によってダイヤモンドの任意の場所（深さ方向も含め）に品質の良い NV センターを増やし、そこからの発光強度を従来の発光より 7 倍増強させられることが解った。実験では深さ方向に 2 段の NV センター形成を行ったが更に多段にすることによって更に大きな増倍された NV センター発光を実現出来ると考えられる。
- ② 高感度化、並びに高効率発光集光可能なデバイスとして、新たに fs レーザーを用いた縦型導波路型 NV センター素子を本研究では提案しその実証研究を行った。その方法は fs レーザーを用いて深さ方向に導波路を形成するものでダイヤモンドの表面から裏面までカーボン化させて導波路を作製する新たな試みであったが、実験結果から深さ方向に明確に導波路が形成されその中で光る光が閉じ込められていることが解った。従来横方向に fs レーザーを用いて導波路を形成する試みはあったが、従来の方法が導波の全方向が完全には閉じ込められないタイプ II 型の導波路であり、外からの弱い光に対しては、導波効果はあるが導波路中で

光の発光に対して導波効果は認められていなかった。本研究では導波路内部で発光する光の導波効果がみとめられた。深さ方向に NV センターを数多く作ればそれらが効率よく検知器の方に導波され検出されるものと考えられるが、その結果を示唆する明確な結果を得ることができた。

- ③ ダイヤモンド内の NV センターを励起して発光した赤色光を CCD で観測し $15\mu\text{m}$ 四方の空間分解能を持った 2 次元縦型導波路を作り導波路の中に赤色光が閉じ込められることがわかった。すなわち本研究で作製した導波路は、細胞の大きさから見て神経を測定することが可能な空間分解能を持つと考えており、またダイヤモンド NV センターの発光強度を fs レーザーでコントロールして感度を上げる方法は、より微小な磁場測定を可能にすると考えている。

以上述べたようにダイヤモンド NV センターを用いた微小磁場測定素子として、本研究においてダイヤモンドの厚みを導波路長とした縦型導波路を考案し、fs レーザーを用いてこれを実現した。加えて縦型光導波路の内部に fs レーザー照射によって NV センターを増やした領域を形成し、感度を上げる方法も実現した。

この縦型導波路は、空間分解能を上げるために導波路の口径を小さくしても、ダイヤモンドの厚みを増やすことで導波路内の NV センターの数を一定に保つことが可能で、感度を一定に保ちながら空間分解能を任意に設定できるという長所を持つ。この長所は、本研究の目的である神経細胞や軸索からの磁場測定について、測定したい目的と箇所に最適な空間分解能・高感度測定を可能とする。

今後の取り組みは、アレー状に縦型導波路を作製し、アレー全体を広く励起した状態で磁場の変化を測定し、神経伝達時に起こる磁場変化に対応する高感度化と、神経伝達をとらえる ODMR 装置の開発を行う。

結 論

本研究において、窒素をドーピングしたダイヤモンド内に、fs レーザーを用いて任意の場所に任意の領域で NV センターを作製する方法を開発した。また、ダイヤモンドの厚み方向を長さとする導波路を作製し、NV センターからの赤色発光を閉じ込め集光することに成功し、縦型導波路が有効であることが分かった。

具体的には

- ① fs レーザー照射によってダイヤモンドの任意の場所（厚さ方向も含め）に品質の良い NV センターを増やした領域を作製する方法を開発した。
- ② 高感度高品質ダイヤモンド NV センター素子の作製を実現するため fs レーザーを用いてダイヤモンドの表面から裏面までカーボン化させて縦型導波路を作製することに成功した。
- ③ ダイヤモンド内の NV センターを励起して発光した赤色光を CCD で観測し $15\mu\text{m}$ 四方の導波路の中に赤色光が閉じ込められることが解った。空間分解能については、実験から $15\mu\text{m}$ 四方のサイズで縦型導波路が機能することが分かり、このサイズでの微小磁場測定が可能であることが分かった。これは高分解能 NV センターアレーが実現出来ることを示唆している。今後は感度の最適化を行いたいと考えている。

共同研究者・謝辞

本研究は、青柳克信博士（理化学研究所名誉研究員）にご指導を受け、杉岡幸次博士および小幡孝太郎博士（理化学研究所光量子工学研究センター）にフェムト秒レーザーを用いたダイヤモンドの加工を、野村晋太郎博士（筑波大学数理物質科学研究科）に ODMR 測定による NV センターの品質について、荒木努博士（立命館大学電気電子工学科）に NV センターの量とダイヤモンドの改質について、神谷格博士（豊田工業大学物質工学分野量子界面物性研究室）および岩田直高博士（豊田工業大学工学部先端工学基礎学科電子デバイス研究室）にダイヤモンドの表面および縦型導波路の界面改質について、本田学博士（国立精神・神経医療研究センター）に神経伝達についてご指導・ご協力いただいた。このように広い分野の皆様方に多くの知識を賜り、公益財団法人上原記念生命科学財団の助成により研究を進めることができました。ここに皆様へ深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) S. Ito, M. Tsukamoto, K. Ogawa, T. Teraji, K. Sasaki, and K. Kobayashi, Optical-power-dependent Splitting of Magnetic Resonance in Nitrogen-vacancy Centers in Diamond, *J. Phys. Soc. Jpn.* 92, 084701 (2023); Doi : 10.7566/JPSJ.92.084701
- 2) A. N. Giakoumaki, G. Coccia, V. Bharadwaj, J. P. Hadden, A. J. Bennett, B. Sotillo, R. Yoshizaki, P. Olivero, O. Jedrkiewicz, R. Ramponi, S. M. Pietralunga, M. Bollani, A. Bifone, P. E. Barclay, A. Kubanek, S. M. Eaton1 Quantum technologies in diamond enabled by laser processing. *Phys. Lett.* 120, 020502 (2022); DOI: 10.1063/5.0080348
- 3) John F. Barry, Matthew J. Turner, Jennifer M. Schloss, David R. Glenn, Yuyu Songe, Mikhail D. Lukin, Hongkun Park, Ronald L. Walsworth Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond, *Pans.* 2016 Dec 113(49):14133-14138; Doi:10.1073/pnas.1601513113
- 4) J. P. Hadden, V. Bharadwaj, B. Sotillo, S. Rampini, R. Osellame, J. D. Witmer, H. Jayakumar, T.T. Fernandez, A. Chiappini, C. Armellini, M. Ferrari, R. Ramponi, P. E. Barclay, and S. M. Eaton. Integrated waveguides and deterministically positioned nitrogen vacancy centers in diamond created by femtosecond laser writing 2018 43(15):3586-3589; DOI:10.1364/OL.43.003586