

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18897

研究課題名（和文）光照射NMRその場測定による強相関電子系の研究

研究課題名（英文）In-situ NMR studies of strongly correlated electron systems under light illumination

研究代表者

後藤 敦（Goto, Atsushi）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・グループリーダー

研究者番号：30354369

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：固体中の電子と光の相互作用は、光エレクトロニクスや光触媒の基礎として私たちの生活に貢献しているだけでなく、光誘起相転移や光誘起超伝導など、物性物理学の根幹に関わるいくつかの問題にも重要な役割を果たしている。本研究では、これらの現象の背景にある機構の解明を進めるため、固体の電子状態を調べる有力手法である核磁気共鳴（NMR）測定を光照射下で行うシステム及び手法の開発を行うとともに、開発したシステムを用いて光照射NMR測定を行い、本手法を活用する上で必要となる重要な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

核磁気共鳴法（NMR）は固体の電子状態を調べる有力な手法として知られており、これまでも超伝導体や磁性体の多様な物性に関する情報を提供してきた。本研究は、この技術に光照射という新たなパラメーターを追加することで、特徴的な電子状態を持つ様々な物質の特徴に「新たな光」を当てることが目指して行われた。本手法の確立により、光照射による状態変化を多面的に分析することが可能となり、多様な物質の光誘起現象を研究するための汎用技術として、強相関電子系のほか、太陽電池、スピントロニクス、光触媒などへの活用が期待される。

研究成果の概要（英文）：The interactions between electrons and light in solids not only contribute to our lives as the basis for optoelectronics and photocatalysis, but also play important roles in essential issues in condensed matter physics, such as photo-induced phase transitions and photo-induced superconductivity. In this study, to elucidate the mechanisms behind these phenomena, we developed a system and method that enable us to perform nuclear magnetic resonance (NMR) measurements, which is a powerful method for investigating the electronic states of solids, under light irradiation, and applied them to actual materials, obtaining important knowledge necessary for utilizing the method.

研究分野：固体物理学

キーワード：光物性 核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

固体中の電子と光の相互作用はその物性に様々な変化をもたらし、光エレクトロニクスや光触媒などの形で我々の生活の中で役立っている。また、電子間のクーロン相互作用が重要な役割を担う「強相関電子系」といわれる物質群では、光が電子の相互作用に影響を与え、光誘起相転移や光誘起超伝導などの興味深い現象をもたらす。こうした例では、その特徴的な電子状態を理解する上で、光照射による状態変化は重要な知見を与えると期待される。固体の電子状態を調べる有力な手法の一つに核磁気共鳴 (NMR) 法があり、これまでに超伝導体や磁性体の特異な電子状態の解明に多大な貢献をしてきた。光照射下での NMR その場測定が実現すれば、光誘起現象自体の理解に加え、その元となる特異な電子状態についての知見も得ることができると期待される。

NMR のその場測定としては、これまでに二次電池を通電状態でその場測定する「オペランド NMR」が実用化されているが、その実現には NMR プローブ内で電池に通電するための特別な工夫を要する [1]。光照射下でのその場測定にもやはり特有の課題があり、独自の技術開発を要する。第一の課題は、光の照射方法である。基本的に NMR はバルク敏感である一方、光は試料の表面に照射され、通常の固体 NMR で用いられる粉末試料では内部にまで光が到達しない。そもそも、従来装置では試料が検出コイル内にあるため光の照射自体が困難である。第二の課題は、試料温度の安定的な制御である。物性研究ではしばしば温度依存性が本質的に重要であるため、室温から液体ヘリウム温度付近までの広い温度領域において測定可能である必要がある。即ち、試料を低温環境下に置きつつ、効率的に試料に光を照射し、かつ、光照射による温度変化を可能な限り低減させる必要がある。これらの課題のため、これまで本目的に適用可能な手法は確立されていなかった。

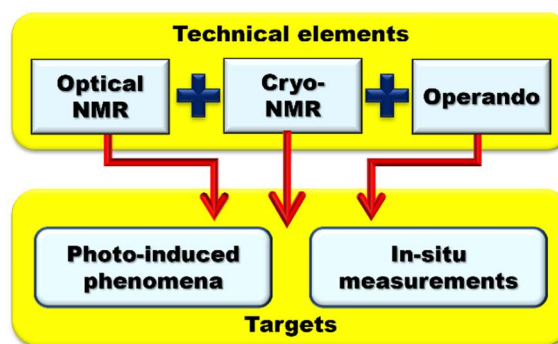


図1 光照射、クライオ、オペランドを融合した「光照射 NMR その場測定」。

2. 研究の目的

本研究は、固体 NMR による物性測定に光照射という新たなパラメーターを追加することで、光が重要な役割を演じる様々な物性の解明に向け新たな知見を得ることを企図したもので、低温環境下において安定的に稼働する光照射 NMR その場測定システムとその活用に向けた手法の開発、さらには、開発した技術を実際の光誘起現象に適用してその手法の可能性を探ることを目的として行われた。本手法の確立により、光照射による状態変化を多面的に分析することが可能となり、多様な物質の光誘起現象を研究するための汎用技術として、強相関電子系のほか、太陽電池、スピントロニクス、光触媒などへの活用が期待される。

具体的な目標は以下のとおりである。まず、我々がこれまでに開発してきた光ポンピング NMR システム (図 2) [2] をもとに光照射 NMR その場測定装置の開発を行う。光ポンピング NMR は、半導体内の核スピンを光で偏極する手法であるが、この開発で培った様々な手法を応用することで本開発に伴う課題の解決を目指す。

また、本技術に伴う新たな測定手法として、パルスシーケンスを用いた光照射のタイミング制御や、光照射下での二重磁気共鳴測定法の開発を行う。前者では、励起光と NMR 高周波の同期により光照射下での変化を NMR で追跡することが可能となる。また、後者では、異なる種類の核スピンの間に働く相互作用を検出することができるので、ナイトシフトや緩和時間などの従来の測定と組み合わせることで、より多面的な情報を得ることが可能となると期待される。

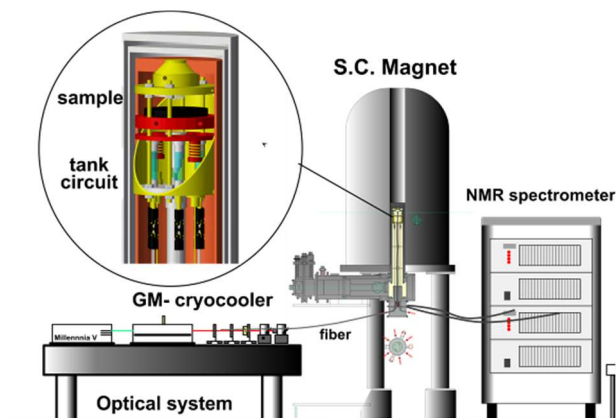


図2 光ポンピング NMR システム

3. 研究の方法

本研究では、以下の開発方針によりシステム及び手法の開発を進めた。

(1) 光照射 NMR システムの開発

本手法では、検出コイルの中にある試料に光を照射しつつ、照射された領域からの NMR 信号を検出することが必要となる。そこで、検出コイルの形状を、従来のソレノイド型から中央で分離したスプリット型にすることで試料表面を露出し、そこに光ファイバーで導光した励起光を照射する。その直前に偏光板を置くことで、励起光の偏光性の制御も可能とする。また、試料には、通常の固体 NMR で用いる「粉末」のかわりに単結晶薄膜を用いることにより、試料全体への光の浸透を図るとともに、特定の結晶方位に対する光反応の NMR 観測も実現する。

一方、試料の冷却には、光ポンピング NMR システム (図 2) で用いた GM 冷凍機による冷却技術を活用する。同システムでは、NMR プローブを真空環境下 ($\sim 10^{-5}$ torr) に置き、これを GM 冷凍機によりクライオ温度まで伝導冷却することで試料の冷却を実現している。プローブを真空環境下に置くメリットは、低温ヘリウムガス環境下で起こる高周波放電 (NMR パルスが無効化する原因) を可能な限り抑止できることにある。その一方、真空中では交換ガスが存在しないため効率的な試料冷却に課題がある。その問題を回避するため、本研究では、試料と検出コイルを封入する試料チャンバーを開発し、その中に交換ガスとして窒素ガスまたはヘリウムガスを封入することで、試料からの効率的な熱除去を可能にする。さらに、試料を固定するための試料台を熱伝導率が高い材質で作成することで、試料の熱除去の効率を向上させる。

(2) 励起光と NMR 高周波の制御技術の開発

システムの開発と並行して、励起光と NMR 励起用高周波の照射タイミングを制御する手法の開発を進める (図 3)。まず、励起光と NMR 高周波の同期により光照射下での変化を NMR で追跡する手法を開発する。この実現のため、励起光源を高周波変調するシステムを構築し、これを NMR 分光計で直接制御する。この技術は、例えば、NMR 信号を取得する間 (数マイクロ秒程度) だけ光を照射するなどの工夫を可能にするため、光照射による発熱の影響を最小限に抑えることにも貢献する。

さらに、光照射下で複数の電磁波を試料に照射する二重共鳴 NMR を実現するため、多重同調回路をプローブに組み込む。これにより、異なる種類の核スピンの間に働く相互作用を検出することができるので、従来の測定と組み合わせることで、試料内部の磁気相関に関する全体像をより正確に把握できる。

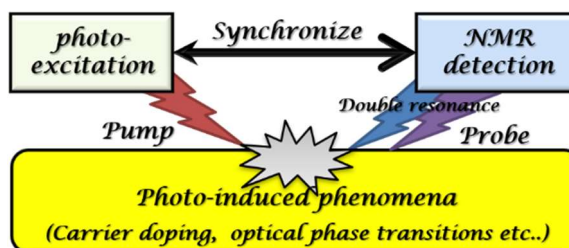


図 3 光照射と NMR 測定の同期と光照射下での二重共鳴 NMR 測定の概念図。

4. 研究成果

(1) 交換ガス封入型試料チャンバーの開発

前述のように、本研究の基盤となる光ポンピング NMR システムでは試料冷却を真空断熱下での伝導冷却により実現しているため、光照射時の温度制御に課題があった。そこで、安定的な温度制御の実現のため新たに「交換ガス封入型試料チャンバー」を開発した。本チャンバーの内部に試料や検出コイルを収め、熱交換ガスを封入した状態でプローブの先端部に取り付けることにより、真空断熱状態のクライオスタット内において、試料の表面に励起光を照射した状態でも、試料温度を制御しつつ NMR 測定を行うことが可能になった。

図 4 に、試料チャンバーの構造 (3D) 図と写真 (top view) を示す。構造図の上部 (灰色の空間) が試料チャンバーで、この内部に試料と検出コイル、温度計を試料ホルダーにより固定し、

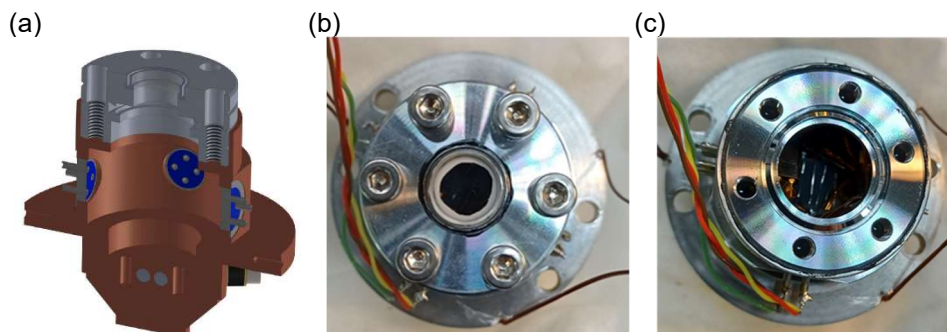


図 4 (a) 試料チャンバーの構造。(b) 上部の写真。中央は光学窓。(c) 光学窓を外した状態。

熱交換ガス（ヘリウムガスまたは窒素ガス）で満たした後に、光学窓付きの ICF フランジで封止する。一方、下部（茶色の部分）はヒートアンカーとなっており、この部分をクライオスタットの冷却部と密着させることにより熱伝導を促進し、チャンバー全体を冷却する。ヒートアンカー一部にはヒーターが埋め込まれており、その発熱量を制御することでチャンバー内の温度制御を実現する。試料ホルダーは熱伝導性に優れた窒化アルミにより作製されており、これに試料を密着させることで、光照射時に試料に発生した熱を速やかに除去し、試料温度の変化を最小限にとどめる。なお、本開発ではヒートアンカー部分（図4の茶色部分）を含むチャンバー全体をアルミニウムにより作製した。

交換ガスの封止は以下の手順で行った。まず、試料チャンバー内に試料・コイル・温度計を配置した後、これをグローブボックス内に置く。その後、グローブボックス内の真空引きと交換ガスの充填を数回繰り返し、最終的にグローブボックス内を交換ガスで満たした後、光学窓付の ICF フランジをチャンバーに取り付け、チャンバー内へのガスの封止を実現する。

(2) 試料チャンバー用光照射 NMR プローブの開発

試料チャンバーに引き続き、同チャンバーに適合する光照射 NMR プローブの開発を行った。図5に、開発したプローブの先端（ヘッド）部を示す。試料チャンバー（銀色部分）の下にはファイバー端の固定台、さらにその下には二重共鳴用の高周波用タンク回路が設置され、これら全体がシールド管で覆われる。ファイバー端固定台は偏光板回転機構への付け替えが可能である。

プローブのベース部には、試料への照射光をクライオスタット内に取り込むための真空ポート（ファイバーアダプター）を取り付けた。外部光源（半導体レーザーなど）から光ファイバーで導かれた光は、このポートからクライオスタット内部の真空槽に取り込まれた後、再び光ファイバーで試料チャンバー直前まで導光され、ICF フランジの光学窓から試料に照射される。真空槽内の導光には石英ガラスファイバーを用いたが、このファイバーは剛性が高く曲げにくいという特徴を持つ。そこで、プローブベース部に長さ調整用のアダプターを設置し、ベース部からチャンバー内の試料までの直線的な導光を実現した。

本プローブの完成後、試料チャンバー内に窒素ガスを封入してクライオスタット内で冷却し、100-300 K の各温度において試料温度が安定することを確認した。

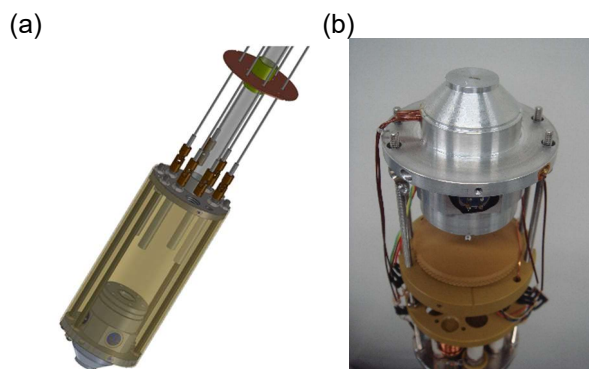


図5 (a)プローブの先端部の3D構造図。シールド管内の高周波回路は省略。(b)シールド管内部の写真。

(3) 銅酸化物における光照射 NMR 測定

光照射 NMR の測定例として、亜酸化銅 Cu_2O 単結晶 [Surface Net GmbH, (100), $5 \times 5 \times 0.5$ mm, 片面研磨] の光照射 NMR 測定を行った。 Cu_2O は黄色域 (~ 2.17 eV) にギャップを持つ半導体で、立方晶（赤銅鉱型構造）の単位胞に等価な4つの銅サイトが各々2個の酸素とイオン結合により直線的に結合しており、その結合軸は結晶軸に対しマジック角（54.7度）をなす[3]。

本物質に対しては、主に核四重極共鳴 (NQR) 測定の結果から以下のことが判明している。 ^{63}Cu のゼロ磁場での共鳴周波数は室温で約 26 MHz で、降温と共に高周波側に移動する[4]。NQR で観測される $\pm 3/2 \leftrightarrow \mp 3/2$ 状態間の緩和時間 (T_1) は 300 K で 0.1 秒、100 K で 1 秒程度で、緩和機構は1次のラマン過程である[5]。核四重極相互作用は $\pm 1/2$ 状態間に行列要素を持たないため、NMR の中心遷移 ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) の緩和時間は長くなる[6]。

本測定では、新旧の両プローブと新たに導入した 561 nm 半導体レーザー光源を用いて、スピネコー法により ^{63}Cu の NMR 信号の検出を試みた。その結果、100 K において非常に微小な信号が観測されるとともに、光照射によるスペクトル形状の変化が観測された（図6）。 Cu_2O では価電子帯及び伝導体の波動関数が III-V 族化合物半導体のそれとは異なっており、通常の光ポンピング NMR とは異な

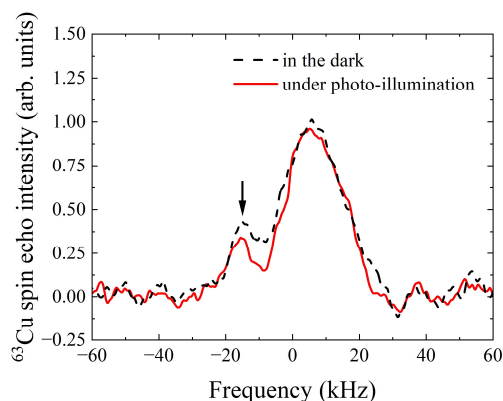


図6 Cu_2O の ^{63}Cu スピネコーNMR スペクトル。黒波線：光照射なし。赤実線：CW光（波長561 nm）照射時。矢印位置の信号強度が光照射と共に減少している。測定周波数：106.231 MHz、繰り返し：3 sec.、スキャン：30,000、磁場：9.395 T、温度：100 K。Oldfield pulse sequence を用いて測定。

る現象と考えられる。このスペクトル変化の起源について現在分析を進めている。

(4) 半導体における光誘起スピンスピン相互作用の検出

光照射 NMR を用いた新たな手法の応用例として、砒化ガリウム (GaAs) に対し、複数の種類の高周波の照射により核スピン間の相互作用を検出する二重共鳴を光照射下で行う「光照射二重共鳴 NMR 法」の効果を検証した。その結果、異種核スピン間の相互作用を同種核スピン間の相互作用と区別して検出できることが確認された[7]。

GaAs などの各種半導体は固体 NMR 量子計算機におけるテストベッドとして期待されている。多くの NMR 量子計算機ではゲート操作に核双極子相互作用の利用が想定されているが、この相互作用はゲート操作が不要な時に除去 (デカップリング) する必要があり、これに代わる核スピン間相互作用が求められる。我々は、2011 年に励起光照射下で GaAs の交差分極測定を行い、光照射により核スピン相互作用が変化する様子を報告した[8]が、光照射下での測定の難しさや交差分極測定の解析の複雑さなどから、本現象の理解は進んでいなかった。そこで、今回、新たに光照射下でのスピネコー減衰測定を実施したところ、ガリウム核のスピネコー減衰時間が光照射時に変化する振る舞いが観測された。特に、ガリウム核と砒素核の 180 度パルスを同時に印加したスピネコー二重共鳴測定では、その効果が顕著であった (図 7)。これらの結果は、光照射により核スピン間の相互作用が変化することを示している。

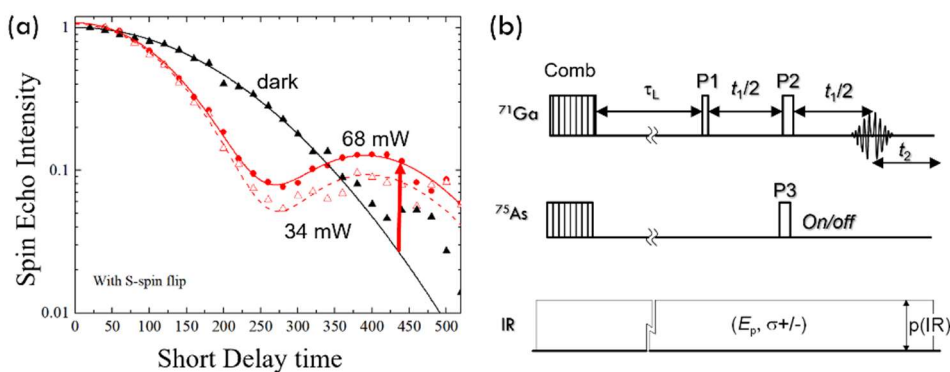


図 7 (a) 光照射下での ^{71}Ga - ^{75}As スピネコー二重共鳴減衰における ^{71}Ga 信号のパルス間隔(t_1)依存性 (温度は 10 K)。光照射時にみられる振動は四極子相互作用による。(b) 使用したパルスシーケンス。

(5) まとめ

本研究では、室温から低温までの幅広い温度範囲で安定的に光照射 NMR 測定を行うため、交換ガス封入型試料チャンバーを用いた光照射 NMR システムの開発を行った。これまでの測定から、本方式による光照射 NMR その場測定の可能性を実感する一方、その課題も明らかになってきている。特に、光照射下でのチャンバー内温度の変化や入力可能な高周波のパワー、高周波放電の状況などに関して、多くの試行錯誤から有用な知見が得られている。今後は、これらの知見を活かし、本技術のブラッシュアップと様々な光誘起現象への展開を図る予定である。

本研究の実施に当たり、二木工芸 (株) 及び NIMS 固体 NMR グループ・NMR ステーションのメンバーに多大なご協力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

【参考文献】

- [1] K. Gotoh et al., J. Mater. Chem. A **8** (2020) 14472.
- [2] A. Goto et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **42** (2003) 2864; Rev. Sci. Instrum. **77** (2006) 93904; Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 126701.
- [3] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg New York, 2003) 3rd ed.
- [4] A. P. Reyes, E. T. Ahrens, R. H. Heffner, P. C. Hammel, and J. D. Thompson, Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 3120.
- [5] N. Okubo and M. Igarashi, phys. stat. sol. (b) **215** (1999) 1109.
- [6] D. G. Hughes, S. Mohanty, L. Pandey, and F. L. Weichman, Can. J. Phys. **63** (1985) 397.
- [7] A. Goto, K. Hashi, S. Ohki, and T. Shimizu, npj Quant. Inform. **8** (2022) 59.
- [8] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi, and T. Shimizu, Nat. Commun. **2** (2011) 378.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Goto Atsushi, Hashi Kenjiro, Ohki Shinobu, Shimizu Tadashi	4. 巻 38
2. 論文標題 Optical pumping NMR and optically induced nuclear spin-spin couplings in semiconductors: double resonance NMR experiments under light illumination	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11185
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.38.011185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Goto Atsushi, Hashi Kenjiro, Ohki Shinobu, Shimizu Tadashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Optically induced nuclear spin-spin couplings in GaAs manifested by spin echo decays under optical pumping	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 npj Quantum Information	6. 最初と最後の頁 59
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41534-022-00571-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hashi Kenjiro, Shinagawa Hideyuki, Ohki Shinobu, Mogami Yuuki, Fujito Teruaki, Shimizu Tadashi, Tansho Masataka, Goto Atsushi	4. 巻 51
2. 論文標題 Enhancing radio-frequency pulses using a field shielding device in a solid-state NMR sample tube	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 574 ~ 576
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.220049	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 後藤 敦, 端 健二郎, 大木 忍, 清水 禎
2. 発表標題 半導体における核スピン-スピン結合の光制御
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsushi Goto, Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki, and Tadashi Shimizu
2. 発表標題 Optical control of nuclear spin-spin couplings in semiconductors
3. 学会等名 International Society of Magnetic Resonance 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 後藤 敦
2. 発表標題 強磁場固体NMRおよび強磁場光物性計測に関する技術開発と応用
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsushi Goto, Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki, and Tadashi Shimizu
2. 発表標題 Double resonance NMR in optically hyperpolarized semiconductors
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>NIMS Researchers Directory Service https://samurai.nims.go.jp/profiles/goto_atsushi NIMS Solid-State NMR https://www.nims.go.jp/nmr/index.html</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------