

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25287092

研究課題名(和文) 光ポンピングと超偏極ラベリングによる表面敏感NMR法の開発

研究課題名(英文) Development of surface-sensitive NMR with optical pumping and hyperpolarization labeling

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・先端材料解析研究拠点・主幹研究員

研究者番号：30354369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、原子核スピンの非平衡偏極状態である「超偏極」を表面(界面)に局在化(超偏極ラベリング)することにより、感度と空間選択性の両方を備えた核磁気共鳴法を実現することである。その実現のため、本研究では、これまでに独自開発した「光ポンピング核磁気共鳴システム」をベースとして、本技術の実現に必要な以下の測定システムの開発を行った。試料ステージ及びマウント機構、励起光源システム、励起光導光システム、励起光制御システム。また、開発したシステムを用いて、砒化ガリウム系試料のヘテロ界面近傍の原子核からの核磁気共鳴信号の選択的検出を行い、本技術の実効性を実証した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a scheme for nuclear magnetic resonance with both sensitivity and spatial selectivity by using hyperpolarization (highly polarized nuclear spin system) localized at the surface (interface) of a material (hyperpolarization labeling). Based on the optical pumping nuclear magnetic resonance system developed by ourselves, we have developed the following systems indispensable for the scheme: (1) a sample stage and its mounting system, (2) a light source system, (3) a light delivery system, and (4) a light control system. With the systems developed, we have demonstrated the selective detection of nuclear magnetic resonance signals from nuclei in the vicinity of the heterojunction in a gallium-arsenide-based heterostructure, by which the effectiveness of the scheme has been demonstrated.

研究分野：物理学

キーワード：核磁気共鳴 動的核偏極 光物性

## 1. 研究開始当初の背景

革新的な機能を有する材料や素子の開発には、機能の発現機構の十分な理解が不可欠であり、その解明に資する分析技術への期待は大きい。中でも、以下の能力は特に重要である。

### (1) 表面・界面現象の観測

革新的な機能を有する材料・素子の多くでは、物質の表面・界面を舞台にその機能が発現している。このため、表面・界面における現象を十分な空間選択性を持って捉えられる機能が求められる。

### (2) 光と物質の相互作用のその場観測

光と物質の相互作用を利用する技術では、光照射による状態の変化が性能を大きく左右することから、状態の動的変化(プロセス)をその場で直接捉えることが重要である。

固体核磁気共鳴法 (solid-state NMR) は、物理、化学をはじめとした多くの分野で不可欠な分析手法となっているが、感度・空間選択性・その場観測等の点で課題を有している。分析技術としての固体NMRの重要性を考えると、これは大きな損失であり、これらの課題を克服するための技術革新が期待される。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、上記の課題を克服するための技術を開発することにある。その鍵となるのが、光技術と固体 NMR 技術の融合である。光の性質を利用することにより、感度と空間選択性を併せ持つ固体 NMR 技術が可能となる。

具体的には、感度向上のために、半導体のバンド間励起を利用した光ポンピング NMR 技術 (図 1) を活用する。(文献 ) 本技術により、材料に含まれる核スピンの偏極度 (スピンの向きの揃い具合) を劇的に向上 (超偏極) させることが可能である。NMR の信号強度は核スピンの偏極度に比例するため、偏極度の増強は感度の向上に直結する。

さらに、NMR の空間選択性を実現するため、超偏極の局所化によるラベリングを行う。具体的には、超偏極の局所的生成や界面転写等により、表面・界面など、試料の一部に含まれる核スピンを局所的に超偏極し、その信号を選択的に検出する。(文献 )

なお、本手法に必要な技術は、光照射下でのその場観測にも利用可能であることから、その実現も視野に開発を行った。

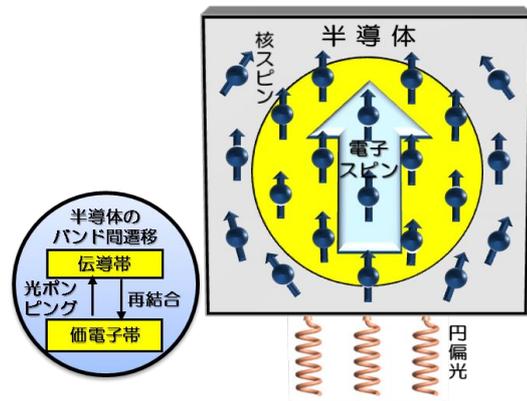


図 1. 半導体における光ポンピングと核スピン偏極の原理。半導体ギャップ相当の円偏光(橙色)照射によりスピン偏極した電子(水色)が生成され、さらに、その波動関数(黄色)内にある核スピン(紺色)が偏極される。光照射終了後、電子は再結合により消滅し、偏極核スピンのみが残る。

## 3. 研究の方法

本技術を具現化するため、本研究では、これまでに独自開発した「光ポンピング核磁気共鳴システム(図 2)」「(文献 ~ )」をベースとして、本技術に必要な要素技術の開発を順次進めた。また、開発したシステムを用いて、半導体界面での界面敏感 NMR の実証を行った。

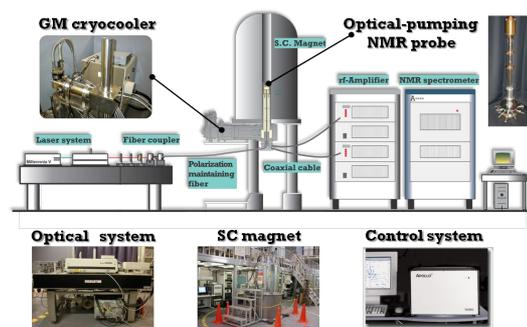


図 2. 光ポンピング核磁気共鳴システム。

## 4. 研究成果

### (1) 測定システムの開発

試料ステージ及びマウント機構

図 3 に、光ポンピング核磁気共鳴システムのプローブ先端部の模式図を示す。

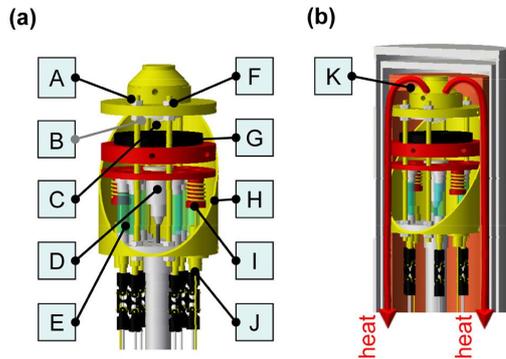


図3 . (a) プロブ先端部と (b) クライオスタット内への設置状況を示した模式図。A: ヒートアンカー、B: 試料ステージ及びマウント機構、C: コイル、D: ファイバコネクタ、E: トリマコンデンサ、 F: ヒーター、G: 波長板とその回転機構、H: 高周波シールド、I: タンク回路、J: 同軸ケーブル、K: コールドヘッド。© 2011, The Japan Society of Applied Physics (文献 ) .

本システムでは、試料の冷却に冷凍機を用いた伝導冷却方式を採用している。そのため、冷媒としてのヘリウムガスをクライオスタット内に導入する必要がなく、低温でのNMR測定でしばしば問題となる高周波放電を抑制することが可能である。その一方、光照射による試料の昇温を抑制するため、試料からの排熱経路の確保が重要となる。本システムでは、試料を熱伝導性に優れた「試料ステージ」の上に設置し、そのステージをプロブ先端部にあるヒートアンカー部に直接マウントすることにより、クライオスタットのコールドヘッドへの排熱路を確保している。

本研究では、試料ステージの材質として、熱伝導性と絶縁性を併せ持つ「サファイア」を採用した。また、試料ステージの形状を平板型とすることで、薄膜試料に対して、光照射面を確保しつつ、試料とステージの間の熱接触を確保した (図8参照)。

#### 励起光源と導光システム

光ポンピング NMR の実現には、対象とする半導体材料の励起波長に適合する光を発生し、さらに、その出力のタイミングを外部から制御することが可能な「励起光源システム」が必要である。本研究では、砒化ガリウム系試料を対象とし、その光ポンピング NMR 特性を検証することで、必要な励起光源の仕様を決定した。

図4に、砒化ガリウム試料におけるガリウム核の低温での光ポンピング NMR スペクトルの例を示す。約 1.5 eV の光子エネルギーを

持つ円偏光 ( $\sigma^+$ ) を照射すると、光非照射時 (黒実線) とは逆方向に、大きく増強された NMR スペクトル (赤実線) が観測された。これは、光照射により、核スピンの (熱平衡時と逆向きに) 超偏極したことを示している (偏極の向きは円偏光性 ( $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ ) に依存)。

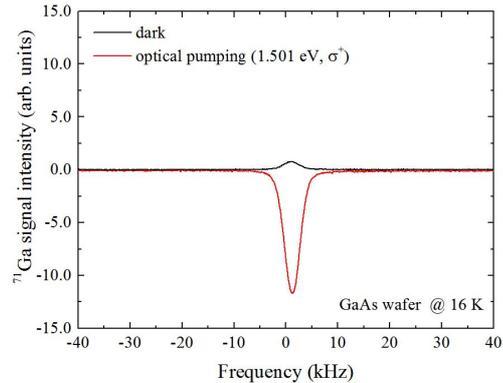


図4 . 砒化ガリウム試料におけるガリウム核の低温での NMR スペクトル (黒: 光非照射時、赤:  $\sigma^+$  偏光照射時)。測定磁場は約 7 テスラ。横軸は照射した高周波電磁波の周波数 (91.68 MHz) からのずれを表す。

図5に、光ポンピング NMR スペクトルのピーク位置での信号強度の照射光子エネルギー依存性を示す。信号強度は 1.48 eV より大きい光子エネルギーに対して増強され、約 1.5 eV でその絶対値が最大値をとっている。この結果から、光ポンピングに最適な光子エネルギーを 1.5 eV と決定した。また、その仕様に基づき、出力の外部制御可能な波長固定レーザーと光ファイバカップリング機構等からなる「励起光源システム」(図6) を構築した。

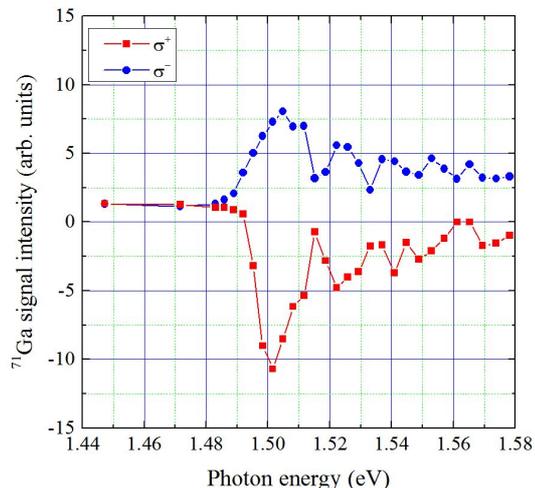


図5 . 砒化ガリウム試料におけるガリウム核の低温での光ポンピング NMR 信号強度の照射光子エネルギー依存性 (赤:  $\sigma^+$ 、青:  $\sigma^-$ )。

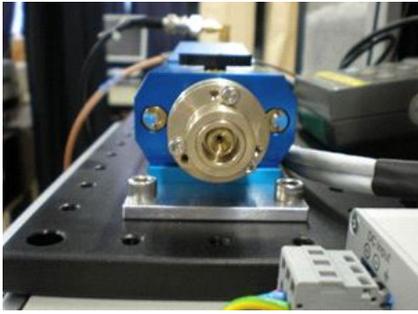


図6 . 励起光源システム (波長固定ダイオードレーザーとファイバカップリング機構)

次に、励起光源から発出される光をクライオスタット内の真空空間に設置された試料へと偏波面保存ファイバーを用いて導光するためのシステムを構築した。図7に、クライオスタットの真空層への光導入用真空ポートを示す。同ポートはエアタイトな真空アダプターで、NW16の真空フランジに設置されており、その両端 (大気側、真空側) にそれぞれFCコネクタが付属されている。



図7 . 大気側 (図手前側)、真空側 (奥側) にそれぞれFCコネクタが付属したエアタイトな真空アダプター。

さらに、励起光源システムをNMR分光計のゲートパルスで制御することで、励起光の照射とNMR用の高周波パルスを同期させるシステムを開発した。

## (2) 半導体ヘテロ接合における界面敏感NMRの実証

前項で開発したシステムを用いて、半導体ヘテロ界面近傍の核磁気共鳴信号の選択的検出を行い、本技術の実効性を検証した。

具体的には、半導体ヘテロ構造のモデル物質として、GaAs /  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  (InGaP)を用い、そのヘテロ界面近傍のガリウム核のNMR信号

の検出を行った。図8に、本測定で用いた試料と試料マウント機構の模式図を示す。GaAsのエネルギーギャップに相当する光子エネルギーを持つ光を照射すると、照射光はより広いエネルギーギャップを有するInGaP層を通過し、GaAsとの界面まで到達する。そこで光は吸収され、光ポンピング効果により界面近傍のガリウム核が選択的に偏極される。

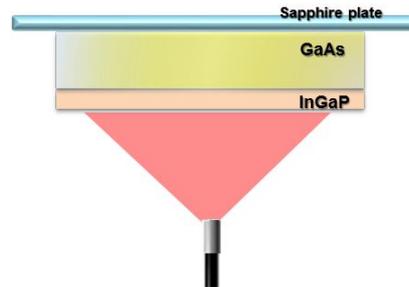


図8 . GaAs/InGaPヘテロ構造と、サファイア製の試料ステージの模式図 (大きさはスケールしていない)。試料のGaAs側は試料ステージに固定され、励起光はInGaP側から照射される。

界面からのNMR信号は、ヘテロ接合付近の格子歪みに起因するNMRスペクトルの分裂として現れ、バルクの位置からの信号と区別される。また、スペクトル分裂の大きさを評価することで、歪みの大きさを評価することが可能である。

半導体内の格子歪みは、 $\Gamma$ 点近傍のエネルギー準位に変化をもたらす。特に、価電子帯の頂点では縮退が解けるため、電子のスピンの選択励起に新たな選択性を提供する。本測定では、測定された歪みの大きさからその効果を検討した。

さらに、光と高周波パルスの同期化技術を活用して、光照射後の光ポンピングスペクトルの緩和を測定し、格子歪みによる核スピン拡散への影響を評価した。その結果、ヘテロ界面における超偏極の安定性についての知見が得られた。

## < 引用文献 >

後藤 敦、清水 禎、端健二郎、固体物理 39 (2004) 11-21.

A. Goto, T. Shimizu, K. Hashi and S. Ohki, Appl. Phys. A 93 (2008) 533-536.

A. Goto, R. Miyabe, K. Hashi, T. Shimizu, S. Ohki, G. Kido and S. Machida: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 42, No. 5A (2003) 2864-2866.

A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Rev. Sci. Instrum. 77, (2006) 093904.

A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu:  
Jpn. J. Appl. Phys. 50, No. 12 (2011) 126701.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

後藤 敦、瀧澤智恵子、端健二郎、大木 忍、清水 禎、光照射下での NMR 測定技術の開発、TML Annual Report, 査読無、Vol. 1、2016、pp. 72-74.

後藤 敦、大木 忍、端健二郎、清水 禎、光ポンピング NMR 用試料ホルダーの開発、TML Annual Report, 査読無、Vol. 1、2014、pp. 32-33.

[学会発表](計 10 件)

後藤 敦、瀧澤智恵子、端健二郎、大木 忍、清水 禎、低温・光照射下での NMR 測定技術の開発、共用・計測合同シンポジウム 2017、2017 年 3 月 9 日、物質・材料研究機構(茨城県つくば市)。

Atsushi Goto, Chieko Takizawa, Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki and Tadashi Shimizu, “NMR spectroscopy under photo-illumination at low temperatures”, NIMS Week 2016, October 20<sup>th</sup> ~ 21<sup>st</sup>, 2016, Tokyo International Forum (東京都千代田区)。

後藤 敦、瀧澤智恵子、端健二郎、大木 忍、清水 禎、低温・光照射下での NMR 測定技術の開発、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 13 日~2016 年 9 月 16 日、金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市)。

後藤 敦、端健二郎、大木 忍、清水 禎、光ポンピング法を基礎とした新規 NMR 技術の開発、共用・計測合同シンポジウム 2016、2016 年 3 月 4 日、物質・材料研究機構(茨城県つくば市)。

Atsushi Goto, Chieko Takizawa, Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki and Tadashi Shimizu, “Dynamic Nuclear polarization based on the optical pumping method in semiconductors”, NIMS Conference 2015, July 14<sup>th</sup> ~ 16<sup>th</sup>, 2015, Tsukuba International Congress Center (茨城県つくば市)。

後藤 敦、端健二郎、大木 忍、清水 禎、光ポンピング法を基礎とした新規 NMR 技術の開発、共用・計測合同シンポジウム 2015、2015 年 3 月 10 日、物質・材料研究機構(茨城県つくば市)。

後藤 敦、端健二郎、大木 忍、清水 禎、光ポンピング法を基礎とした新規 NMR 技術の開発、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 7 日~2014 年 9 月 10 日、中部大学春日井キャンパス(愛知県春日井市)。

後藤 敦、端健二郎、大木 忍、清水 禎、光ポンピング法を基礎とした新規 NMR 技術の開発、共用・計測合同シンポジウム 2014、2014 年 3 月 14 日、物質・材料研究機構(茨城県つくば市)。

Atsushi Goto, Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi and Shinobu Ohki, “Optical pumping NMR: dynamic nuclear polarization for semiconductors, NCS-NIMS workshop: new opportunities of advanced metrology, February 27<sup>th</sup> ~ 28<sup>th</sup>, 2014, National Institute for Materials Science (茨城県つくば市)。

後藤 敦、端健二郎、大木 忍、清水 禎、光ポンピング法を基礎とした新規 NMR 技術の開発、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日~2013 年 9 月 28 日、徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)。

[図書](計 1 件)

丹所正孝、端健二郎、後藤 敦、清水 禎、NIMS、材料イノベーションを加速する先進計測テクノとジーの現状と動向/第 7 章「NMR の機器開発と材料分析への応用」、2016、pp. 101-118.

## 6. 研究組織

### (1) 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・先端材料解析研究拠点・主幹研究員  
研究者番号: 30354369

### (2) 連携研究者

端健二郎 (HASHI, Kenjiro)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主幹研究員  
研究者番号: 00321795

清水 禎 (SHIMIZU, Tadashi)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー  
研究者番号: 00354366