

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400331

研究課題名(和文)二重磁気共鳴法による希薄ドーブ半導体の超低温・高磁場でのスピンドYNAMIXSの研究

研究課題名(英文) Study on spin dynamics in shallow doped semiconductor by double magnetic resonance technique at ultra-low temperatures and under high magnetic field

研究代表者

藤井 裕 (Fujii, Yutaka)

福井大学・遠赤外領域開発研究センター・准教授

研究者番号：40334809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：磁気共鳴型量子コンピュータの有力な候補デバイスである、シリコン半導体中に希薄にリンをドーブした試料(Si:P)について、量子計算のために必要とされる1 K以下の超低温および3テスラ以上の高磁場中で電子スピン共鳴(ESR)や核磁気共鳴(NMR)測定による基礎研究を行った。まず装置開発を行い、室温から0.1 K程度の超低温領域までの測定が可能なシステムを構築するとともに、特殊な共振器の開発により、ESR/NMR二重磁気共鳴測定が可能になった。このシステムを用いてSi:PのESR測定を行い、最大50% (熱平衡の数百倍)のリン核スピンの偏極を観測した。さらに詳細な測定を国際共同研究により行った。

研究成果の概要(英文)：We have studied on shallow phosphorus-doped silicon semiconductor (Si:P), which is a promising candidate device of a magnetic resonance type quantum computer. We aimed to perform electron spin resonance (ESR) and nuclear magnetic resonance (NMR) measurements at ultra low temperature below 1 K and under high magnetic fields above 3 Tesla. These conditions are required to achieve quantum computation. First, we have developed a system for measuring ESR and NMR in the temperature range from room temperature to an ultra low temperature 0.1 K up to 4.6 Tesla, and a special resonator which make us possible to perform ESR and NMR for the sample in the cavity simultaneously. ESR measurements of Si:P have been carried out using this system and a polarization of phosphorus nucleus spins of up to 50% (several hundred times over the thermal equilibrium) have been observed. Further, we have studied in detail on spin dynamics of Si:P by international collaboration.

研究分野：磁気共鳴・磁性

キーワード：希薄ドーブ半導体 超低温高周波磁気共鳴測定装置開発 ESR/NMR二重磁気共鳴 ファブリペロー型共振器 動的核偏極 国際共同研究

1. 研究開始当初の背景

現在提案されている量子コンピュータモデルの中で、量子ビットの長いコヒーレンス時間と量子ビット数の拡張性を共に備えるものは、B. Kane の提唱したものである (Nature **393** (1998) 133)。これは、シリコン結晶中にリン原子を希薄にドーピングした試料 (以下 Si:P) 中の  $^{31}\text{P}$  核スピンを量子ビットとする。この提案を契機に、希薄 Si:P の磁性研究が再び国内外で盛んに行われ始めている。しかし、希薄 Si:P の磁性研究において以下のような課題が指摘されている。

- ・超低温 (0.3 K 以下)、高磁場 (3 テスラ以上) で電子スピンの完全に偏極する (Kane モデルが要求する) 条件での、動的核偏極 (DNP) を含むスピンドイナミクスの機構が明らかになっていない。

- ・核スピンの希薄なうえに超低温では縦緩和時間が長いために核磁化が非常に小さく、P の核磁気共鳴 (NMR) 信号の測定例がない。そのため核スピンドイナミクスに不明な点が多い。

これらの解明は量子コンピュータ実現のための基礎研究として必須のものである。

2. 研究の目的

本研究は、量子コンピュータ候補デバイスである希薄 Si:P について、前項で述べた超低温・高磁場条件におけるスピンドイナミクスに関する基礎研究を行うことを目的として、以下の開発・研究を行った。

- (1) 超低温・高磁場の条件を実現するために、希釈冷凍機に磁気共鳴システムを開発する。
- (2) 高感度な電子スピン共鳴 (ESR) と核磁気共鳴 (NMR) を同時に行う ESR/NMR 二重磁気共鳴を可能とする共振器を開発する。
- (3) 磁気共鳴測定：核スピンの視点からの測定法により、電子と核のスピンの動的、静的振る舞いを観測し、「何が DNP による核スピン偏極を制限するか」を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1)  $^3\text{He}/^4\text{He}$  希釈冷凍機に ESR と NMR が可能なシステムを構築する。特に ESR の検出感度を確保するために共振器 (後述) を利用し、低温部に検出器をおくホモダイン検波とする。
- (2) 二重磁気共鳴用共振器として、ミラー型 (Fabry-Pérot 型) の共振器を開発する。Fabry-Pérot 型共振器は 2 枚の反射鏡を用いることにより定在波を形成する。片方に凹面を使用することで、照射ビーム半径を絞ることが可能なため、試料近傍に NMR 用ソレノイドコイルを設置することが可能と期待される。さらに、2つのミラーのうち平面ミラー部を薄膜とすることで、ミリ波は反射し、NMR 周波数のラジオ波は透過するようにする。その共振器性能の評価等を、現有のミリ波ベクトルネットワークアナライザ (MVNA) を用いて行う。

- (3) ESR および ESR/NMR 二重磁気共鳴測定を超低温度域まで行う。なお、単独のスピンを検出するかわりに、ドナー電子間の相互作用が十分小さい希薄な Si:P 試料中のスピンアンサンブルを測定する。用いた試料の P 濃度は、 $6.5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  であり、低温で絶縁体的になる濃度である。

(1) と (3) については、海外からの研究協力者の協力をえて、国際共同研究として実施した。

4. 研究成果

(1) 希釈冷凍機 ESR/NMR 測定システムの開発：

希釈冷凍機は、一般的に (我々の使用している装置も含めて)、室温から試料部までの距離が 1.5 から 2 m 程度あり、しかも温度差を保つために熱伝導の良い良導体はあまり使用できないことから、試料と実験室の間を効率よく電磁波の伝送をすることが難しい。そこで、共振器 ((2) 参照) を利用するとともに、冷凍機内の低温部に検出器を置くホモダイン検波とすることで、伝送経路長を短くし ESR 測定の高感度化をはかった。希釈冷凍機に組み込んだ装置の概要を図 1 に示す。このシステムは極低温でも動作する特殊なサーキュレータを用いることで初めて可能となった。このホモダイン検波 ESR システムは、PIN diode modulator によって振幅変調をかけ、Lock-in amplifier によって検波する。また、main line と bias line の 2 経路の電磁波は同じ周波数であるが、これらの位相差を調整することにより、ESR 共鳴線の吸収 (Absorption) と分散 (Dispersion) をそれぞれ測定することができる (図 2 参照)。測定可能温度領域は 0.09 - 6.5 K、測定可能周

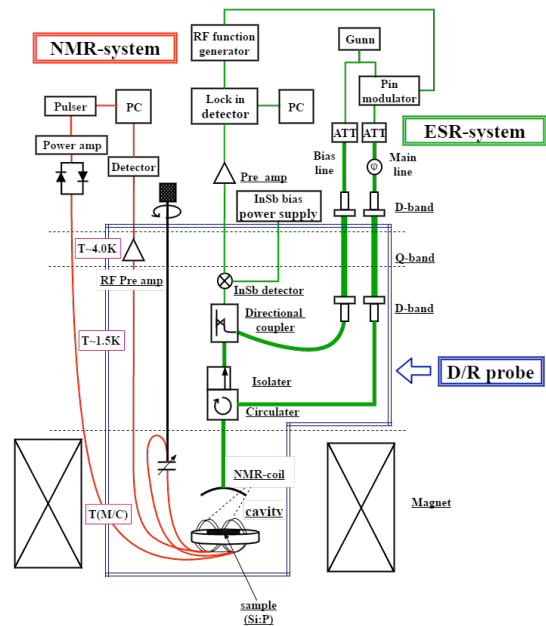


図 1 開発した希釈冷凍機 ESR/NMR システムの概要。左側 (赤線で結ばれた素子) および右側 (緑線で結ばれた素子) が、それぞれ NMR および ESR 測定のための配線・配管である。

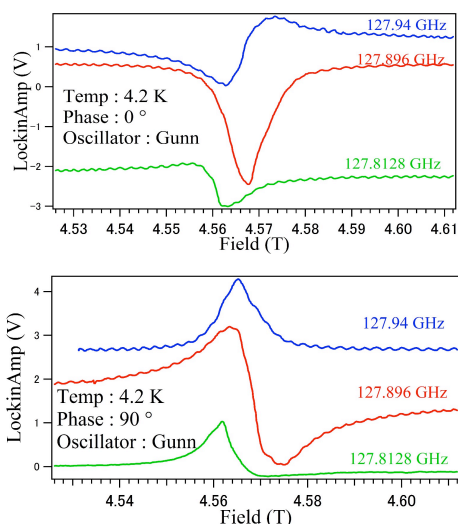


図 2 開発した装置を用いた、有機ラジカル結晶 DPPH のホモダイン検波 ESR 測定の結果の一例。共振器の中心周波数 127.8960 GHz において、吸収（上図）および分散（下図）波形が測定され、その前後の周波数で吸収と分散の波形が混ざった波形が得られる。

波数は 125 - 130 GHz である。

また、NMR システムは、内部に可変コンデンサを設置してインピーダンスを調整できるようにするとともに、前置増幅器を低温部に置くことにより、これも経路上での減衰を低減させるようにした。しかしながら、コンデンサの配置等の制限のために十分な感度向上は得られなかったため、今後、NMR コイルとコンデンサの配置を最適化する必要があることがわかった。

#### (2) 二重磁気共鳴用共振器開発：

① 本研究で用いた共振器を図3, 図4に示す。ここで、平面ミラーを金薄膜とすることにより、ミリ波は反射し、NMR の RF は透過するようになっている。図3に示したような動径方向に節のない TEM00q モードであることを確認するため、ミラー間距離をパラメータとして MVNA を用いて周波数応答を調べた。図5に示すように、計算値と一致する点で共振が得られ、TEM00q モードの分離評価を行えることがわかった。

② ①の知見をもとに、カップリングホールの最適化を試み、金薄膜の厚さに対する共振の Q 値の変化を調べた。金薄膜の厚さは蛍光エックス線装置を用いて求め、0.4 から 0.5  $\mu\text{m}$  が最適であるとわかった。

③ 平面ミラー上で電磁波を妨げない位置にコイルを設置する必要がある。そこで、電磁波を散乱させる導体を外部から近づけて、共振に影響しない範囲を確かめ、コイルを設置した。計算で求められる平面ミラー上での電磁波のウエストサイズ（中心における電磁波強度の 1/e になる距離）のおよそ 2.5 倍離す必要があることがわかった。実際にコイルを設置した状態でも ESR 測定のためには十分に高い Q 値(3000 以上)が得られた。

#### (3) ESR および NMR 測定：

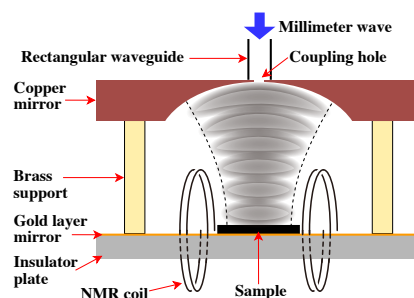


図 3 開発した二重時期共鳴用共振器の概略図。共振モード TEM00q (q は整数) の電界強度分布もグレー濃淡で示した。



図 4 RF コイルを設置した薄膜平面ミラーの写真

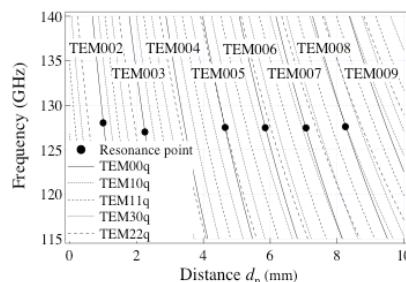


図 5 ミラー間距離と観測された共振周波数のプロット。曲線は文献 (Kogelnik ら: IEEE. 54 (1966) 10) に基づく計算値。

① 上記の測定装置を用いてさっそく希薄 Si:P の ESR 測定にトライしたが、いくつかの困難があることが判明した：(a) Si:P は常温では伝導性があるために、Si:P 試料を共振器内に置いた状態では、常温で共振器の共振を確認することが出来ない。(b) シリコンの高い誘電率（比誘電率 11.6）のために、Si:P 試料を共振器内に設置すると共振周波数が大きくシフトする。(c) 共振器そのものの温度収縮のために共振周波数がシフトする。以下、これらの解決について簡潔に述べる。(a) 常温でも電気抵抗の大きい純粋なシリコンの板を Si:P の代わりに共振器内に設置することで、常温でも共振測定が可能となった。(b) その高抵抗のシリコンの厚みに対する共振周波数の変化を測定した。特に定在波モードの電場の腹（振幅の大きいところ）にシリコンがあるときに影響が大きくなることが確かめられた。ここから、実際に測定に使用する Si:P 試料の厚さに対する共振周波数のシフトが推定できるようになった。(c) 共振器の共振周波数の温度変化を測定し、そこからミラー間距離の変化を見積もったところ、真ちゅうの（即ち支柱の）変化にほぼ相当することがわかった。

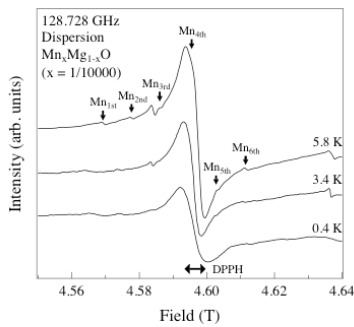


図6  $Mn_xMg_{1-x}O$  ( $x = 1/10000$ ) の ESR スペクトルの温度変化。Mn からの ESR 信号は矢印で示した 6 本に分裂している。中央の大きな信号は共振器内の別の場所に付けた DPPH からの信号である。

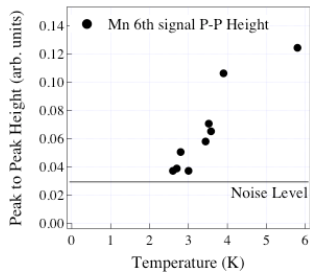


図7  $Mn_xMg_{1-x}O$  ( $x = 1/10000$ ) の最も高磁場側の共鳴線の高さ (peak to peak 値) の温度変化。

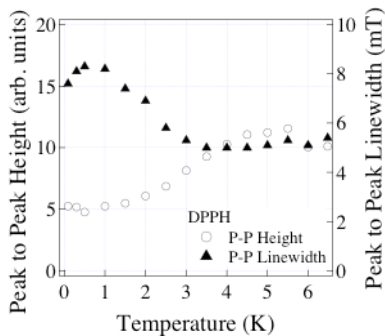


図8 DPPH の分散共鳴線の高さ (左軸) と線幅 (右軸) の温度変化。

② ESR 信号の検出感度を評価するために、超低温で使用可能な ESR 標準試料を探索した。ESR 測定の磁場マーカーとしてよく知られている、非磁性の MgO 中に  $Mn^{2+}$  が希釈された  $Mn_xMg_{1-x}O$  ( $x = 1/10000$ ) と有機ラジカル結晶 DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (contains 10 - 20 % Benzene), 東京化成社製) について、超低温領域まで測定を行った (図 6)。  $Mn_xMg_{1-x}O$  は低温で急激に信号強度が減少し (図 7)、超低温域では測定が難しいことがわかった。測定結果から ESR 信号検出感度が  $6 \times 10^{13}$  spins/G 以上 (値としては以下) と見積もることができた。一方、DPPH は約 3 K 以下で共鳴線の高さが小さく、線幅が広がった (図 8)。同じ試料で磁化率に小さな異常があることが観測されたことから、磁気秩序の発達に起因する現象と考えられる。

それでも、DPPH の ESR 線は、0.09 K までの温度範囲で温度による共鳴位置のシフトがほとんどなく、線幅の増大も 1.5 倍程度である。数 10 ガウス程度の精度の磁場マーカーとしては有用であることが示された。しかし磁気秩序の発達を示唆されることから、超低温域の ESR 磁場マーカーのさらなる探索が必要と考えられる。(以上の一部を主な雑誌論文①で公表)

③ 上述の段階を踏んだうえで、Si:P の ESR 測定を行った。よく知られた 2 本に分裂したスペクトルが得られた。高磁場側の共鳴線に磁場を合わせてミリ波を照射することにより、DNP 効果の確認を行った。またホールバーニングにも成功した。DNP 効果により最大 50% の核偏極度を達成した (図 9)。これは熱平衡の数百倍の偏極度に相当する。さらに「何が DNP による核スピン偏極度を制限するか」を探索し、共鳴線を飽和させる電子スピンの縦緩和時間  $T_{1e}$  と磁場掃引速度および往復の周期が重要であることがわかった。今後定量的な評価が必要である。

④ NMR 測定システムの動作確認のため、平面ミラーの母材に使用した樹脂に含まれるプロトンの NMR 信号を観測した。可変コンデンサ等を利用することで 20 MHz 程度から 140 MHz 程度までの広い周波数範囲で測定が可能であることがわかった (図 10)。これにより ESR と NMR を同時に測定でき、二重磁気共鳴

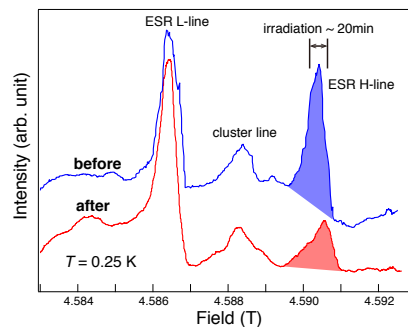


図9 Si:P の ESR スペクトルの測定例。左右それぞれの共鳴線が  $^{31}P$  核スピンの up/down の占有数にそれぞれ対応する。高磁場側の共鳴線を 20 分間ミリ波で照射した後に測定されたスペクトルは非対称的であり、核スピン偏極が起きたことがわかる。なお、中央の比較的小さな共鳴線はリンのクラスターからの信号である。

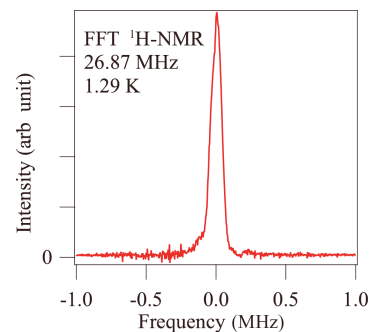


図10 平面ミラーの母材に使用した樹脂に含まれるプロトンの FFT-NMR 信号。

測定装置として機能することが示された。

⑤ これらの成果をもとに二重磁気共鳴測定に数度挑戦したが、ENDOR 信号および<sup>31</sup>P-DNP-NMR 信号はともに観測できなかつた。この原因として、ヘルムホルツコイルからのRF 振動磁場が十分に試料全体に印加できていないことがわかった。そこでNMR コイルを試料のすぐ近くに設置できる新たなデザインを考案し、10 倍以上のRF 振動磁場印加および検出感度改善が見込まれることがわかった。今後、この改善をもとに二重磁気共鳴に再挑戦する予定である。

⑥ 国際共同研究として行ったESR 測定から、天然存在比5%で核スピン( $I=1/2$ )をもつシリコンの同位体(<sup>29</sup>Si)の動的核偏極が起きている証拠を初めて観測し、さらに詳細に周波数を制御することでそのスピン状態の制御も可能であることを明らかにした。これにより、Si:Pを用いた量子計算におけるビット数拡張性の高さの実現性の高さを示した。(主な雑誌論文②等で公表)

⑦ 核スピンの縦緩和時間 $T_{1N}$ をESRスペクトルの時間変化から測定したデータは、研究代表者らの他にも数種類の温度・磁場でのものが報告されている。それらのデータについて、緩和現象に関わる二次モーメント $M_2$ と電子スピンの偏極度を考慮に入れた新たな考察を行い、 $T_{1N}$ の依存性が広い温度・磁場範囲においてひとつの表式

$$\frac{1}{TT_{1N}} = \frac{\tau M_2}{T(1+\omega^2\tau^2)} = C \frac{\exp(-\Delta/k_B T)}{(B_0 + B_{HF})^2} \quad (1)$$

でよく再現されることを明らかにした(図11参照)。ここで $\tau$ はスピン相関時間、 $\omega$ は角周波数、 $B_0$ は階部磁場、 $B_{HF}$ は超微細相互作用磁場、 $\Delta$ はゼーマンエネルギー、 $k_B$ はボルツマン定数である。(主な雑誌論文③で公表)  
まとめ: 以上のように、着実に課題をクリアしてきたが、1K以下でのSi:Pの二重磁気共鳴測定を達成できなかった。今後、現在開発中のNMR 検出感度の向上した共振器を利用す

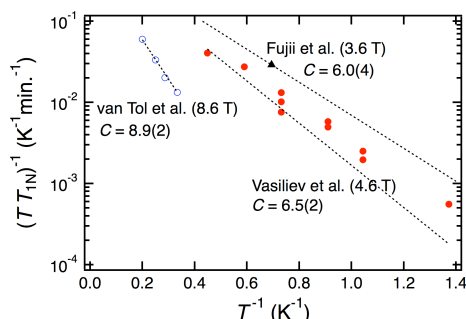


図11 3.6 T(主な雑誌論文③), 4.6 T [1], 8.6 T [2]における $1/(T T_{1N})$ の温度の逆数 $1/T$ に対する依存性。実線はそれぞれの磁場値に対する式(1)のベストフィット。

[1] S. Vasiliev *et al.*, Proceedings of IW-FIRT2014 (2014).

[2] J. van Tol *et al.*, Appl. Magn. Reson. **36** (2009) 259.

れば、世界初のDNP-NMR 信号を検出することができるかと期待される。また、付随して標準試料の探索の必要性などの課題が明らかになったことは意義がある。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① 動的核偏極 NMR 測定の為のミリ波帯超低温磁気共鳴装置の開発, 石川裕也, 大矢健太, 藤井裕, 光藤誠太郎, 小泉優太, 三浦俊亮, 水崎隆雄, 菊池彦光, 福田昭, 松原明, 山森英智, Soonchil Lee, Sergey Vasiliev, 日本赤外線学会誌, vol. 27 (2017) 掲載決定, 査読有

② Microscopic control of <sup>29</sup>Si nuclear spins near phosphorus donors in silicon, J. Järvinen, D. Zvezdov, J. Ahokas, S. Sheludyakov, O. Vainio, L. Lehtonen, S. Vasiliev, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, M. Gwak, SangGap Lee, Soonchil Lee, L. Vlasenko, Phys. Rev. B, vol. 92 (2015) 121202-1-5, 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.121202

③ High-frequency ESR measurements and ESR/NMR double resonance experiments of lightly phosphorous-doped silicon, Y. Fujii, S. Mitsudo, K. Morimoto, T. Mizusaki, M. Gwak, S.-G. Lee, A. Fukuda, A. Matsubara, T. Ueno, S. Lee, Journal of Physics: Conf. Series, vol. 568 (2014) 042005-1-5, 査読有  
DOI:10.1088/1742-6596/568/4/042005

[学会発表] (計 36 件)

① 石川裕也, 大矢健太, 三浦俊亮, 小泉優太, 藤井裕, 光藤誠太郎, 水崎隆雄, 菊池彦光, 福田昭, 松原明, 山森英智, S. Lee, S. Vasiliev, 超低温・高周波 ESR/NMR 二重磁気共鳴装置の開発, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 17 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府・豊中市)

② 三浦俊亮, 大矢健太, 石川裕也, 藤井裕, 浅野貴行, 光藤誠太郎, 戸田充, 周波数可変 Fabry-Pérot 型共振器を用いたミリ波 ESR 測定, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 17 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府・豊中市)

③ A. Fukuda, Y. Fujii, Y. Ishikawa, K. Ohya, Y. Koizumi, S. Miura, S. Mitsudo, T. Mizusaki, H. Kikuchi, A. Matsubara, H. Yamamori, S. Lee, S. Vasiliev, ESR Experiments of P Impurities in Si and Dynamic Nuclear Polarization Aimed at the Application for Qubits, The 6th International Workshop on Far-Infrared Technologies 2017 (IW-FIRT2017) & The 2nd

International Symposium on Development of High Power Terahertz Science and Technology (DHP-TST2017), 2017年3月8日, 福井大学(福井県・福井市)

④ 石川裕也, 大矢健太, 藤井裕, 光藤誠太郎, 小泉優太, 三浦俊亮, 水崎隆雄, 菊池彦光, 福田明, 松原明, 山森英智, Soonchil Lee, S. Vasiliev, 超低温・高磁場におけるミリ波 ESR/NMR 二重磁気共鳴測定のための装置開発(優秀発表賞), 第26回日本赤外線学会研究発表会, 2016年11月17日, 国立天文台(東京都・三鷹市)

⑤ 石川裕也, 大矢健太, 藤井裕, 光藤誠太郎, 小泉優太, 三浦俊亮, 水崎隆雄, 菊池彦光, 福田明, 松原明, Soonchil Lee, 山森英智, S. Vasiliev, 超低温・高周波領域における DNP-NMR のための二重磁気共鳴装置の開発(学生優秀ポスター賞), 第55回電子スピンスイエンス学会年会, 2016年11月11日, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)

⑥ Y. Ishikawa, K. Ohya, S. Miura, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, H. Kikuchi, A. Fukuda, A. Matsubara, S. Lee, H. Yamamori, S. Vasiliev, Development of High-Frequency Magnetic Resonance System for DNP Measurements at Very Low Temperatures, Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2016 (APES2016), 2016年8月30日, イルクーツク(ロシア)

⑦ Y. Fujii, S. Mitsudo, K. Morimoto, T. Mizusaki, M. Gwak, S.-G. Lee, A. Fukuda, A. Matsubara, T. Ueno, S. Lee, High-Frequency ESR Measurements of Lightly Phosphorous-Doped Silicon at Low Temperatures and Their Extension to Lower Temperatures for High  $B/T$  Ratio, The 20th Int. Conf. on Magnetism (ICM2015), 2015年7月10日, バルセロナ(スペイン)

⑧ Y. Fujii, 【招待講演】 Spin Dynamics of Lightly Phosphorous-Doped Silicon Studied by Magnetic Resonance at Very Low Temperatures and under High Magnetic Fields, The 3rd Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications (AWEST2015), 2015年6月16日, 淡路夢舞台国際会議場(兵庫県・淡路市)

[その他]

ホームページ等

<http://t-profile.ad.u-fukui.ac.jp/profile/ja.07084f479258e1d9520e17560c007669.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤井 裕 (FUJII, Yutaka)  
福井大学・遠赤外領域開発研究センター・准教授  
研究者番号: 40334809

### (2) 研究分担者

福田 昭 (FUKUDA, Akira)  
兵庫医科大学・医学部・准教授  
研究者番号: 70360633

### (3) 連携研究者

光藤 誠太郎 (MITSUDO, Seitaro)  
福井大学・遠赤外領域開発研究センター・教授  
研究者番号: 60261517

松原 明 (MATSUBARA, Akira)  
京都大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 00229519

水崎 隆雄 (MIZUSAKI, Takao)  
福井大学・遠赤外領域開発研究センター・非常勤講師(客員教授)  
研究者番号: 20025448

### (4) 研究協力者

石川 裕也 (ISHIKAWA, Yuya)  
福井大学・大学院工学研究科・博士後期課程在学中

大矢 健太 (OHYA, Kenta)  
福井大学・大学院工学研究科・博士前期課程在学中

三浦 俊亮 (MIURA, Shunsuke)  
福井大学・大学院工学研究科・博士前期課程在学中

セルゲイ バシリエフ (VASILIEV, Sergey)  
Turku 大学(フィンランド)・Department of Physics and Astronomy・上級研究員

ソンチル リー (LEE, Soonchil)  
韓国科学技術院 (KAIST) (韓国)・Department of Physics・教授

サムギャップ リー (LEE, SangGap)  
韓国基礎科学研究院 (KBSI) (韓国)・Division of Materials Science・上級研究員