

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20540323

研究課題名（和文） 半導体中の偏極核スピンに関する研究

研究課題名（英文） Studies on hyperpolarized nuclear spins in semiconductors

研究代表者

後藤 敦 (GOTO ATUSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・主幹研究員

研究者番号：30354369

研究成果の概要（和文）：光ポンピング法により化合物半導体内に生成された超偏極（核スピンの偏極状態）の本質を明らかにするため、「光ポンピング 2 重共鳴システム」を開発し、超偏極の生成過程や超偏極状態での核スピンスピン相互作用を調べた。その結果、以下の結論を得た。(1) 光ポンピングによる超偏極の生成には複数の機構が存在し、その同定には偏極時間のサイト依存性が有効であることがわかった。(2) 光照射により発生する核スピンスピン相互作用の存在を初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the characteristics of the optically hyperpolarized nuclear spin systems in compound semiconductors using the optical-pumping nuclear-magnetic-double-resonance system developed for this study. The results obtained have led us to the following conclusions: (1) Single resonance NMR experiments under the light illumination have revealed that there exist multiple processes for the optical nuclear hyperpolarizations, which can be distinguished by the comparison of the buildup times of the nuclear spin polarizations at different nuclear sites. (2) Double resonance NMR experiments under the light illumination have manifested a new phenomenon, i.e., optically induced nuclear spin-spin couplings in semiconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	500,000	150,000	650,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：半導体物理、光物性、核磁気共鳴、光ポンピング、動的核偏極

1. 研究開始当初の背景

物質を構成する原子の中心には原子核があり、その多くは「核スピン」と呼ばれる自転運動により磁性を示す。物質中の核スピンは通常無偏極状態にあるが、「動的核偏極」

と呼ばれる手法を用いると、「超偏極」と呼ばれる偏極した状態を実現することができる。

超偏極は、外界に対して大きな応答を示すことから、高感度な物性測定プローブとして高い利用価値を有する。また、超偏極は電子

スピンとの相互作用によりその物性に影響を与えるため、これを利用すれば電子スピンの特性を制御することも可能である。こうした特長から、近年、多くの分野で超偏極が注目されている。例えば、先端分析法である磁気共鳴力顕微鏡やスピン偏極中性子散乱法、あるいは、次世代 IT における主要技術であるスピントロニクスや量子情報処理などに技術革新をもたらすと期待されている (図 1)。

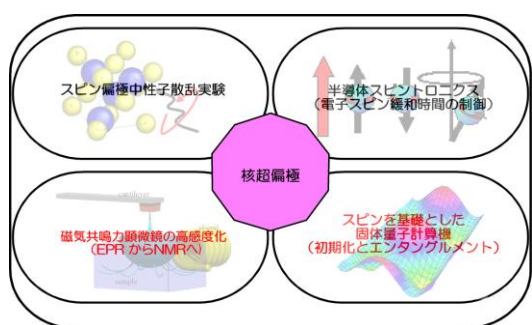


図 1 超偏極がもたらす技術革新の例。左側は先端分析技術への展開、右側はスピントロニクスへの応用を示す。

その一方、超偏極は物理現象としても大変興味深い研究対象である。特に、「固体」の超偏極現象は、凝縮系特有の興味深い物理を内在している。例えば、固体の超偏極では「双極子秩序」と呼ばれる特異な秩序状態が実現していることが近年の研究から明らかとなってきた。この事実は、単にスピン温度が低い常磁性状態と考えられてきた従来の超偏極の概念に変更を迫るものである。さらに、双極子秩序は、量子情報処理において重要な役割を担う「エンタングルメント」との関係が指摘されている。このため、固体における超偏極の本質、特に超偏極内に生じる相互作用や秩序状態の解明が待たれていた。

我々は、固体における超偏極の本質を解明するための舞台として、半導体に着目した。その理由は、「光ポンピング法」の存在にある (図2)。この手法を用いれば、半導体内に効率的に超偏極状態を生成することが可能である。我々は、この手法の開発に十数年前に着手し、本研究の開始前の時点において、半導体に効率的に超偏極を生成させる技術を開発していた。本研究では、この技術をもとに新規測定技術・手法の開発を進め、固体の超偏極についての本質の解明を目指した。

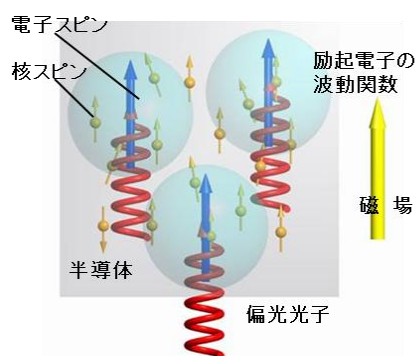


図 2 半導体における光ポンピング法の原理。磁場中で半導体のバンドギャップ近傍のエネルギーをもつ円偏光を照射すると、光吸収における選択則により偏極した電子がドナー準位に励起される。励起電子はその波動関数の内部 (水色) にある核スピンを超微細相互作用により偏極する。光照射終了後、電子はホールと再結合して消滅し、偏極した核スピンが残る。

2. 研究の目的

本研究の目的は、半導体における超偏極状態について、偏極の生成過程や核スピン間の相互作用の状態を調査し、半導体、ひいては、固体における超偏極状態の本質を理解することにある。

3. 研究の方法

上記目的の実現には、超偏極した状態での核磁気共鳴測定、特に多重共鳴測定が有効である。そこで、本研究では、光ポンピング法による超偏極の生成と多重核磁気共鳴を同時に実現するためのシステムの開発を行った。さらに、開発したシステムを用いて化合物半導体内に超偏極核スピン系を発生させ、超偏極状態でのNMR測定を実現した。

4. 研究成果

(1) システムの構築と手法の開発

図2で示したように、光ポンピング法では核スピンの偏極に光励起した電子スピンを利用している。連続光照射下では電子はピコ秒程度の時間スケールで励起と再結合を繰り返しており、核スピンはその平均した振る舞いを感じる。従って、核スピンの偏極には、核スピンが反応する時間スケールで電子

が正味の磁化を有していること、具体的には、電子スピンの緩和時間がその寿命よりも十分に長いことが必要条件となる。この条件を満たすためには、試料を十分に冷却する必要がある。一方、超偏極状態での核スピンの性質を研究するためには、光照射下において NMR 測定、特に、多重共鳴測定を行う必要がある。つまり、本研究では、低温で光照射と多重共鳴を同時に実現できるシステムが必要となる。

これらの条件を満たすシステムとして、我々は「光ポンピング2重共鳴システム」を開発した。その全体図を図3に示す。本システムは、冷却系、光照射系、NMR分光システム（超伝導磁石を含む）、及び、全体の制御系からなる。このうち、冷却系は試料を液体ヘリウム温度近辺まで冷却するシステムで、冷凍機とクライオスタットからなる。また、光照射系は試料に励起光を照射するシステムで、光学台上のレーザー、その出力である近赤外光をクライオスタットへと導光する偏波面保持ファイバー、試料直前で直線偏光から円偏光へと変換する波長板などからなる。制御系は、NMRと光照射系を統一的に制御するシステムである。

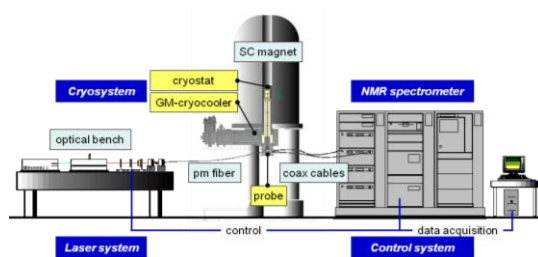


図 3 光ポンピング 2 重共鳴システム（伝導冷却型）。主な構成要素は、冷却系、光照射系、NMR システム（超伝導磁石を含む）、及び、制御系の 4 つである。

本システムの特長は、試料の冷却方式として GM 冷凍機を用いた伝導冷却を利用している点にある。これにより、光により発生する熱の速やかな除去が実現し、より高強度の光の照射が可能となった。また、この方式では試料空間に冷媒となるヘリウムガスを満たす必要がなく、高周波タンク回路を真空中におくことが可能である。その結果、高周波放電が完全に抑制され、安定した強い高周波パルスをもつ 2 つのチャンネルに同時に照射することが可能となった。

本システムは、光ポンピング2重共鳴システムとしてのみならず、低温で安定的に稼働する広幅用多重核磁気共鳴システムとしても十分な性能を有しており、さらに、汎用性や拡張性なども配慮されている。

(2) 半導体における超偏極の生成機構の同定

光ポンピング NMR システムを用いて、化合物半導体における光照射下での核スピンの偏極過程を調べた。その結果、光励起された電子スピンの核スピンを偏極するメカニズム、特にその媒介となる超微細相互作用の特徴が明らかとなった。

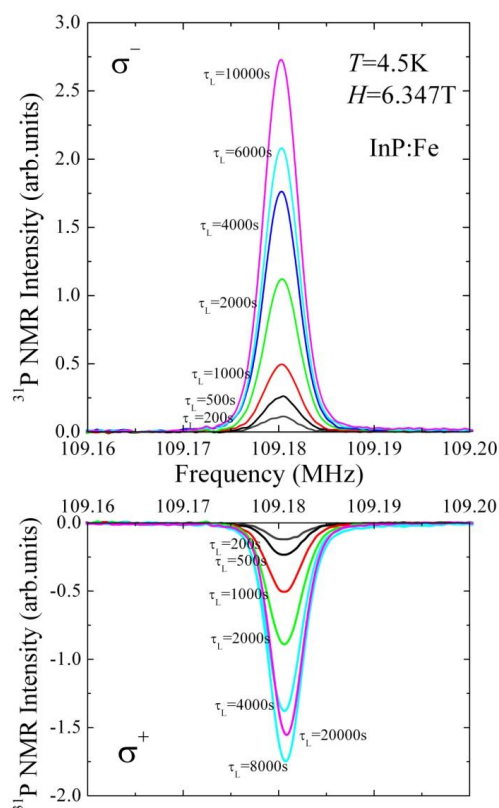


図 4 半絶縁性の化合物半導体⁷⁵Fe-doped InP⁺におけるリン核(³¹P)の NMR スペクトルの光照射時間(τ_L)依存性。上図が σ^- 、下図が σ^+ の円偏光に対応している。後者でスペクトルが負となっているのは、核磁化の向きが熱平衡時と比して反転していることを示している。励起光のエネルギーは約 1.42 eV。 τ_L の定義については図 5 を参照。

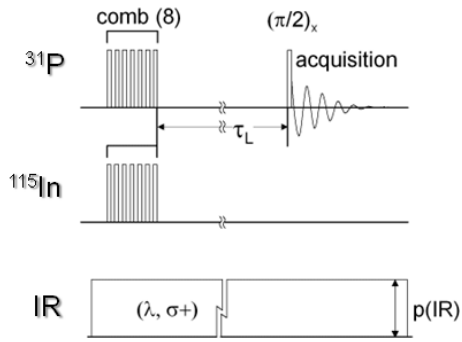


図 5 NMR スペクトルの光照射時間(τ_L)依存性を測定するためのパルスシーケンスの一例("Fe-doped InP"の場合)。 ^{31}P , ^{115}In , IR はそれぞれリン核、インジウム核、近赤外光(波長 λ 、偏光 σ 、強度 $p(\text{IR})$)を表す。 $(\pi/2)_x$ は単一の90度パルス、Comb(8)は8個の90度パルスからなる櫛状パルスを示す。 τ_L は実効的な光照射時間に対応する。

本測定の一例として、半絶縁性の化合物半導体"Fe-doped InP"のリン核のNMRスペクトルの光照射時間依存性を図4に、その際に用いたパルスシーケンスを図5に示す。図4から、光照射時間が増加するに従って偏極度が上昇していく様子がわかる。この偏極度の光照射時間依存性から、偏極成長の特性時間である「偏極時間(buildup time: T_b)」が定義できる。

我々は、光励起された電子スピンの核スピンを偏極するときの超微細相互作用の特徴が各原子核サイトで異なることに注目し、各サイトにおける T_b の比較から相互作用の種類を同定する手法を考案した。また、この手法を、半絶縁性を示す2種類の化合物半導体、"Fe-doped InP"と"undoped GaAs"に適用した結果、前者では主に局在電子と近隣核スピンとの間のテンソル(双極子)型相互作用、後者では主に浅いドナー準位にトラップされた電子とその波動関数の中に含まれる核スピンとの間のスカラー(フェルミ接触)型相互作用が、それぞれ偏極機構となっていることが示された。

(3) 光誘起核スピン-スピン相互作用の発見

超偏極状態での核スピン間の偏極転写過程と、その原因となる核スピン-スピン相互作用について調べるため、化合物半導体 GaAs を対象に光照射下での2重共鳴 NMR 測定を行った。その結果、「光により誘起される核スピン-スピン相互作用」の存在を初めて見

出した。

今回発見した相互作用は、「外部から強度の制御が可能である」という点において既知の相互作用とは大きく異なっている。これまでも、パルスシーケンスにより時間・空間的に平均化することで既存の相互作用を実質的に消す手法は存在したが、これを文字通り物理的に生成・消滅させる手法はなかった。この特徴は、核スピンを利用した様々な応用において重要な機能となりうるものと考えられる。

一方、この相互作用の発現機構やその影響については、現時点ではまだ十分な理解に至っていない。発現機構については、光励起された電子の関与が推測されるが、現時点での詳しい機構は不明である。また、核スピン-スピン相互作用は核スピン間の相関を与えることから、「偏極核スピン系における秩序形成」にも影響を与えているものと考えられるが詳細は不明である。今後、これらの問題の解明が重要と思われる。

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9件)

- ① Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Kenjiro Hashi and Tadashi Shimizu, Optical-pumping double nuclear-magnetic-resonance system with a Gifford-McMahon cryocooler, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50 (2011) 126701.
- ② Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Kenjiro Hashi and Tadashi Shimizu, Optical switching of nuclear spin-spin couplings in semiconductors, Nature Communications, 査読有, Vol. 2 (2011) 378.
- ③ Atsushi Goto, Seiichi Kato, Ivan Turkevych, Shinobu Ohki, Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi, Kanji Takehana, Tadashi Takamasu and Hideaki Kitazawa, Temperature dependence of the optical nuclear orientation in InP, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 150 (2009) 022018.
- ④ Atsushi Goto, Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi and Shinobu Ohki, Surface-sensitive NMR in optically pumped semiconductors, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 査読有, Vol. 93 (2008) 533-536.

[学会発表] (計 13 件)

- ① 後藤 敦、端 健二郎、大木 忍、清水 禎、光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 24 日～27 日、関西学院大学 (兵庫県)。
- ② 後藤 敦、端 健二郎、清水 禎、大木 忍、光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極 NMR の開発、NIMS 先端計測シンポジウム 2012、2012 年 2 月 23 日、物質・材料研究機構 (茨城県)。
- ③ 後藤 敦、大木 忍、端 健二郎、清水 禎、瀧澤 智恵子、加藤 誠一、北澤 英明、光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 25 日～28 日、新潟大学 (新潟県)。
- ④ Atsushi Goto, Chieko Takizawa, Seiichi Kato, Shinobu Ohki, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Naoki Ikeda and Yoshihisa Sugimoto, Controlling hyperpolarized nuclear spins in optically pumped semiconductors, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2010, December 15-20, 2010, Honolulu, Hawaii, U.S.A.
- ⑤ 後藤 敦、清水 禎、端 健二郎、大木 忍、瀧澤 智恵子、加藤 誠一、北澤 英明、半導体における動的核偏極技術の開発 V、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 21 日～24 日、大阪府立大学 (大阪府)。
- ⑥ 瀧澤 智恵子、後藤 敦、端 健二郎、清水 禎、大木 忍、加藤 誠一、池田 直樹、杉本 善正、半導体における動的核偏極技術の開発、第 47 回固体 NMR・材料フォーラム、2010 年 5 月 10 日～11 日、神戸製鋼所創造技術研究所 (兵庫県)。
- ⑦ 後藤 敦、清水 禎、端 健二郎、大木 忍、瀧澤 智恵子、加藤 誠一、北澤 英明、半導体における動的核偏極技術の開発 IV、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日～23 日、岡山大学 (岡山市)。
- ⑧ 後藤 敦、清水 禎、端 健二郎、大木 忍、瀧澤 智恵子、加藤 誠一、北澤 英明、半導体における動的核偏極技術の開発 II、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日～30 日、立教大学 (東京都)。
- ⑨ 後藤 敦、清水 禎、端 健二郎、大木 忍、瀧澤 智恵子、半導体における動的核偏極技術の開発、第 47 回 NMR 討論会、2008 年 11 月 12 日～14 日、筑波大学 (茨城県)。
- ⑩ 後藤 敦、端 健二郎、清水 禎、大木 忍、瀧澤 智恵子、半導体における動的核偏極技術の開発、日本物理学会 2008 年秋期大会、2008 年 9 月 20 日～23 日、岩手大学 (岩手県)。

- ⑪ Atsushi Goto, Seiichi Kato, Ivan Turkevych, Shinobu Ohki, Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi, Kanji Takehana, Tadashi Takamasu and Hideaki Kitazawa, Temperature dependence of the optical nuclear orientation in InP, 25th International Conference on Low Temperature Physics, August 6-13, 2008, Amsterdam, The Netherlands.
- ⑫ 後藤 敦、清水 禎、端 健二郎、大木 忍、瀧澤 智恵子、InP における核スピンの偏極と偏極移動、第 43/8 回固体 NMR・材料フォーラム、2008 年 5 月 12 日、東京大学 (東京都)。

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：陽極酸化用治具とナノ加工法

発明者：加藤誠一、後藤 敦、瀧澤智恵子

権利者：独立行政法人 物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2009-167739

出願年月日：平成 21 年 7 月 16 日

国内外の別：国内

[その他]

[雑誌論文]②について

- ① ネイチャーリサーチハイライトに選定：2011 年 7 月。
- ② 紹介記事：Nature Photonics 5 (2011) 513.
- ③ 関連記事：NIMS NOW 11, No.7 (2011) p.10.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 敦 (GOTO ATSUSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・強磁場 NMR グループ・主幹研究員

研究者番号：30354369

(2) 研究分担者

端 健二郎 (HASHI KENJIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・強磁場 NMR グループ・主任研究員

研究者番号：00321795

清水 禎 (SHIMIZU TADASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・強磁場 NMR グループ・グループリーダー

研究者番号：00354366

(3) 連携研究者

なし