

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610079

研究課題名(和文) 励起光照射下でのNMRその場観測法の開発と光誘起現象への応用

研究課題名(英文) Development of an NMR system for in-situ measurements of photo-induced phenomena on solid surfaces

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・極限計測ユニット・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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体表面における光誘起現象の核磁気共鳴法によるその場観測を広い温度領域で実現するため、独自開発した光ポンピングNMRシステムをベースとして、本手法に適したシステムや手法を開発した。具体的には、光照射と試料の効率的な冷却を同時に実現する試料ホルダーとマウント機構を開発した。励起光源からクライオスタット内の真空空間に設置された試料へと導光するシステムを開発した。励起光源を核磁気共鳴分光計の出力で制御することで、励起光の照射と高周波パルスとの同期を可能とするシステムを開発した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed a system for detecting photo-induced phenomena on solid surfaces by in-situ nuclear magnetic resonance (NMR) under light illumination in a wide range of temperatures based on the existing optical pumping NMR system developed by ourselves. More specifically, we have developed: (1) sample holders and their mount systems attached to the head of the probe installed in the vacuum chamber of the cryostat, which allow effective sample cooling under the light illumination, (2) an optical fiber system that delivers light from the light source to a sample at the probe head, and (3) a system that enables synchronization of the light illumination with the rf-pulses for NMR through the control of the output of the light source with the NMR spectrometer.

研究分野：物理学

キーワード：光物性 核磁気共鳴 表面

1. 研究開始当初の背景

光触媒や太陽電池などに代表される環境・エネルギー分野では、固体表面における光と物質の相互作用を動作原理とする技術が多数あり、その機能の向上には、これらの現象を的確に捉えるための分析・計測技術が不可欠である。

固体核磁気共鳴法 (solid-state NMR) は、物質・材料に対する優れた分析手法として、物理および化学の分野において不可欠な技術であり、当該分野においても原理解明に繋がる貴重な情報を提供できるものと期待される。しかし、これまで、技術的な制約から「光照射下での観測」には困難があった。

2. 研究の目的

本研究では、固体表面における光誘起現象を核磁気共鳴法でその場観測するための手法の開発を行った。ここでの課題は、光の照射を核磁気共鳴測定との制約下でどのように実現するかという点にある。特に、多くの光誘起現象は、その背景にあるエネルギースケールの違いにより発現する温度が物質毎に異なり、幅広い温度領域での測定が必要である。このため、本研究ではクライオスタット内の真空空間においた静止試料を対象とし、本手法に適したプローブや励起光の導光システム等を開発することで、試料の冷却・温度制御と光照射を同時に実現する手法の開発を行った。

3. 研究の方法

本研究で開発した主要要素技術は以下の2点である。

(1) 低温・光照射下で機能する NMR 測定システムの開発

これまで我々が開発してきた「光ポンピング NMR システム」(図1、文献①~③)をもとに、低温・光照射下で機能する NMR 測定システムの開発を行った。

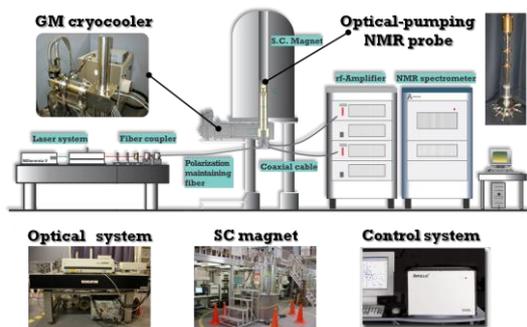


図1. 光ポンピング NMR システム

本システムの測定プローブの主要部を図2(a)に、同プローブをクライオスタットに挿入した状況を同(b)に示す(文献③)。本システムでは、測定試料を真空空間に設置し、GM冷凍機との組み合わせによる伝導冷却方式により試料の冷却を実現している。プローブの先端部分は銅製のヒートアンカーAとなっており、試料ホルダーBはこれに直接マウントされる。このプローブをクライオスタットに設置すると、先端部のヒートアンカーAがコールドヘッドKに直結され、試料の冷却が実現する。

本装置の稼働中、クライオスタット内は真空状態に保たれるため、コイルCやタンク回路E、Iでの高周波放電は確実に抑制できる。その一方、伝導冷却という特長から、本方式では試料の設置方法に大きな制約が生じる。特に、光照射下では、光照射で生じた熱を試料から効率的に除去するための仕組みが必要となる。

そこで、本研究では、いくつかの試料形状を想定した試料ホルダーとそのマウント機構を試作し、その冷却性能の調べることで、それぞれの試料形状に合った設置機構を検討した。

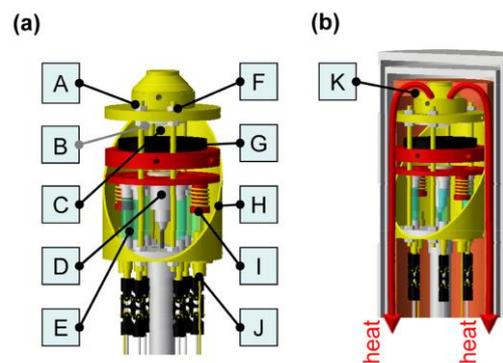


図2. (a) プローブ先端部と (b) クライオスタット内への設置状況を示した模式図。A: ヒートアンカー、B: 試料ホルダー及びマウント機構、C: コイル、D: ファイバーコネクタ、E: トリマコンデンサ、F: ヒーター、G: 波長板と回転機構(オプション)、H: 高周波シールド、I: タンク回路、J: 同軸ケーブル、K: コールドヘッド。© 2011, The Japan Society of Applied Physics (文献③)。

(2) 励起光導光システム及び光と高周波パルスの同期化技術の開発

レーザー等の光源システムから石英ファイバーと光導入用真空ポートを介してクライオスタット内の真空空間に設置された試料へと導光するシステムを開発した。また、励起光の照射タイミングを NMR 分光計により制御し、核磁気共鳴測定と励起光の照射を同期させることで、光照射後のダイナミクスを NMR で観測する手法を開発した。

本システムの構成例を図3に示す。

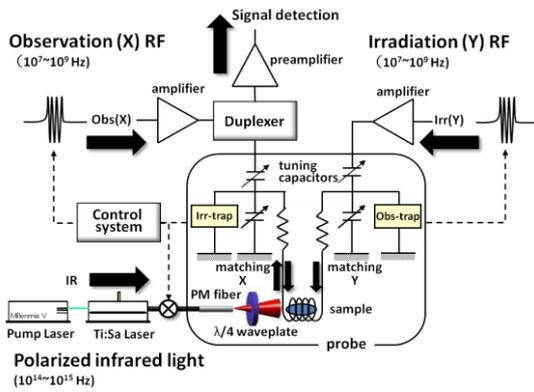


図 3. システムの構成例

4. 研究成果

(1) 低温・光照射下で機能する NMR 測定システム：試料ホルダーとマウント機構の開発

① 平型（ステージ型）試料ホルダーの開発

本研究ではまず、測定ターゲットとして薄膜試料を想定し、絶縁性・伝熱性に優れたサファイア製の平型（ステージ型）ホルダーの開発を行った。このステージ上に試料を直接載せ、試料とステージの接触を十分に確保することで安定した測定環境を実現した。その模式図を図 4 に示す。

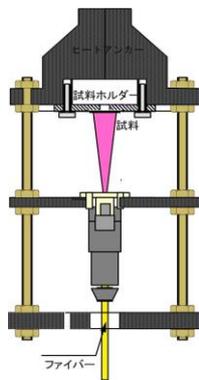


図 4. 平型（ステージ型）試料ホルダーとマウント機構の模式図。

図 5 は、ステージ上においたアルミニウム薄膜の ^{27}Al 信号のスピン-格子緩和の様子を表している。緩和曲線は、各温度において単一指数関数的振る舞いを示している。このことから、各温度において試料が均一に冷却されていること、すなわち、伝導冷却による試料冷却が機能していることが確認された。なお、これらの測定で使用した高周波パルスには放電による影響が認められず、試料を真空空間におくことで、高周波放電が十分に抑制されることが確認された。

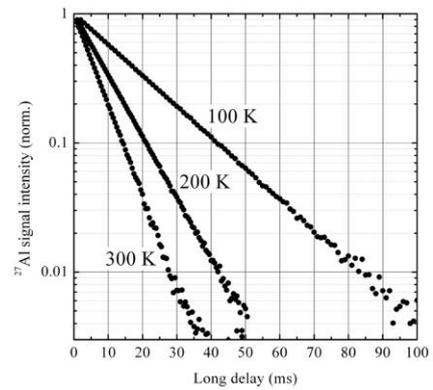


図 5. 平型試料ステージ上に設置されたアルミニウム薄膜における ^{27}Al のスピン-格子緩和曲線。横軸は Long delay、縦軸は ^{27}Al の規格化された信号強度を片対数で示している。

② 粉末試料用ホルダーの開発

次に、測定ターゲットとして、通常の固体 NMR において用いられる粉末状の試料を想定し、円筒型の試料ホルダー（試料管）とそのマウント機構を試作した。具体的には、試料管に透明なサファイアの 6 mm 管（両端開放）を採用し、その両端を燐青銅等のリングで保持することにより、試料の冷却の実現を図った。その模式図を図 6 に示す。

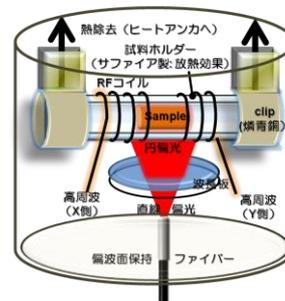


図 6. 円筒型試料ホルダー（試料管）とマウント機構の模式図。

本方式による試料の冷却状況を評価するため、試料管内部にアルミニウム粉末を挿入して冷却し、前項と同様に ^{27}Al のスピン-格子緩和曲線を測定して試料温度を評価した。その結果、低温において、試料内部に温度勾配が発生する可能性が示唆された。

そこで、試料内部、及び、試料と試料ホルダーの間の十分な熱接触を確保することを目的として、粉末試料用の平型（ステージ型）ホルダーを試作した。具体的には、厚さ 2 mm のサファイア板に直径 6 mm、深さ 1 mm の円形の穴を形成し、その内部に粉末試料を封入後、上から別の透明サファイア板でプレスした。これにより、粉末試料の密着度を上げると共に、上下両側からの試料の冷却の実現を

図った。また、このステージをヒートアンカー一部に直接マウントすることにより、試料からの排熱路の確保に努めた。

このホルダーに対して同様の方法で冷却性能を調べたところ、低温での試料内部の温度勾配の大幅な改善が確認された。これらの結果から、粉末試料の冷却には、試料ホルダーと試料、さらには試料内部の伝熱に十分な配慮が必要であることがわかった。

一般に、粉末状の試料の冷却に適した試料の処理方法として、熱伝導率の高いエポキシ樹脂などで粉末試料を固化する方法が知られており、実際、広幅 NMR 測定において広く用いられている。この方法は、金属系の試料に対しては試料の密着に起因する表皮効果を抑制する効果もあり、有用性が高い。その一方、試料の測定後の再利用などの観点から、粉末のままでの測定の需要もあり、その場合には試料をガラス管などに封入する方法が用いられる。この場合、内部に交換ガスを封入することで試料内部の温度勾配を防止できるが、交換ガスがヘリウムガスの場合には高周波放電の原因となるため、低温での NMR 測定には不利である。

本研究で用いたサファイア製の平型（ステージ型）試料ホルダーは、固化した試料、粉末状の試料のいずれにも対応が可能である。

（前者では、透明なエポキシとともに平らな鋳型の中で硬化させた板状試料を①の方法で、後者では、粉末のまま②のプレスする方法で、それぞれ対応可能。）このため、本方式（真空空間におかれた試料の伝導冷却）では、平型ステージの使用が合理的であると思われる。

(2) 励起光導光システム及び光と高周波パルスの同期化技術の開発

① 励起光源と導光システム

励起光を適切なタイミングで試料に照射するためのシステムとして、高周波変調可能な励起光源と、そこ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導光するためのファイバースystemを構築した。励起光源とそのファイバークップリング機構を図7に示す。

本システムでは、可視領域から紫外領域まで良好な光伝達を実現するため、コア径 1 mm の石英ファイバーを採用した。石英ファイバーは柔軟性に乏しく、クライオスタット内部で曲率を持たせることが困難であるため、光導入用真空ポート（真空切部分）をプローブ底面に取り付け、真空ポートから試料位置まで光ファイバーを直線的に配置することとした。光導入用真空ポートには、大気側、真空側にそれぞれFCコネクタが付属したエアタイトな真空アダプターを用いた。

プローブ底面の断面図を図8に、プローブのクライオスタットへの設置状況を図9に、

それぞれ示す。



図7. 励起光源とファイバークップリング機構

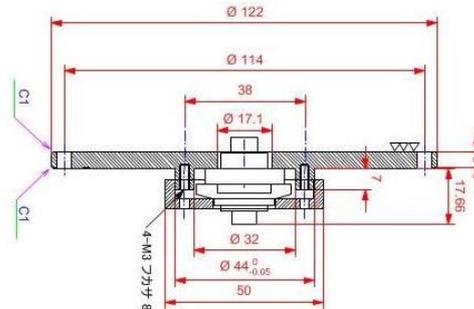


図8. プローブ底面における光導入用真空ポートの断面図。



図9. プローブのクライオスタットへの設置状況

② 光と高周波パルスの同期化

励起光源をNMR分光計の出力で制御することで、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。具体的には、NMR分光計のトリプルレゾナンスに用いられる第三チャンネルのゲートパルスを、

励起光源のデジタル変調用端子に入力し、ON/OFF制御することで、光照射のタイミングの制御を実現した。

本システムではすでにNMR分光計の第1、第2チャンネルによるXY測定を実現しているため(文献④~⑤)、本機構により、光照射を含めた「光-XY測定」が可能となった。

本システムについて、NMR分光計による光制御のテストを行い、正常に動作していることを確認した。今後、各種測定に本システムを順次適用してゆく予定である。

<引用文献>

- ① 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.
- ② A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Rev. Sci. Instrum. **77**, (2006) 093904.
- ③ A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, No. 12 (2011) 126701.
- ④ A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu and S. Ohki: Phys. Rev. B **77**, No. 11 (2008) 115203.
- ⑤ A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu: Nat. Commun. **2** (2011) 378.

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 1 件)

- ① 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 7 件)

- ① 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)。
- ② 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 14th ~16th, 2015, Tsukuba International Congress Center (Japan).
- ③ 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)。
- ④ 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)。

- ⑤ 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)。
- ⑥ 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 27th~28th, 2014, NIMS (Japan).
- ⑦ 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)

- ① 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・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
なし
- (3) 関係研究者
なし