

研 究 報 告 書

「光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：後藤 敦

1. 研究のねらい

本研究は、固体物質内の原子核の磁気モーメント「核スピン」を、光により偏極・制御する技術の開発を目的としている。この技術は、偏極した核スピン(超偏極)を利用する様々な応用技術のための基盤となるものである。

原子核は物質を構成する主要な構成要素であり、その約 90%は核スピンを持っている。核スピンは通常無偏極状態にあるが、動的核偏極という手法を用いると非平衡状態で偏極させることができる。この状態を「超偏極」と呼ぶ。超偏極は多くの分野でその有用性が知られており、実用化が期待されている。例えば、磁気共鳴型走査プローブ顕微鏡や偏極中性子散乱などの先端計測・分析や原子核実験では、高感度な観測プローブとしての活躍が期待されている。また一方では、次世代 IT における主要技術である半導体スピントロニクスや固体量子計算機などに技術革新をもたらす可能性が指摘されている(図1)。このような期待を背景に、我々は、主として固体を対象に核スピンを偏極・制御する技術の開発を進めてきた。

本研究では、核スピンの偏極源として、半導体の高効率偏極法として知られる「光ポンピング法」に着目した。これに動的核偏極や偏極転写の特徴的な手法を組み合わせることで、半導体をはじめとした多様な固体物質で超偏極を実現する、「汎用性の高い超偏極技術」(図2)の開発を目指した。

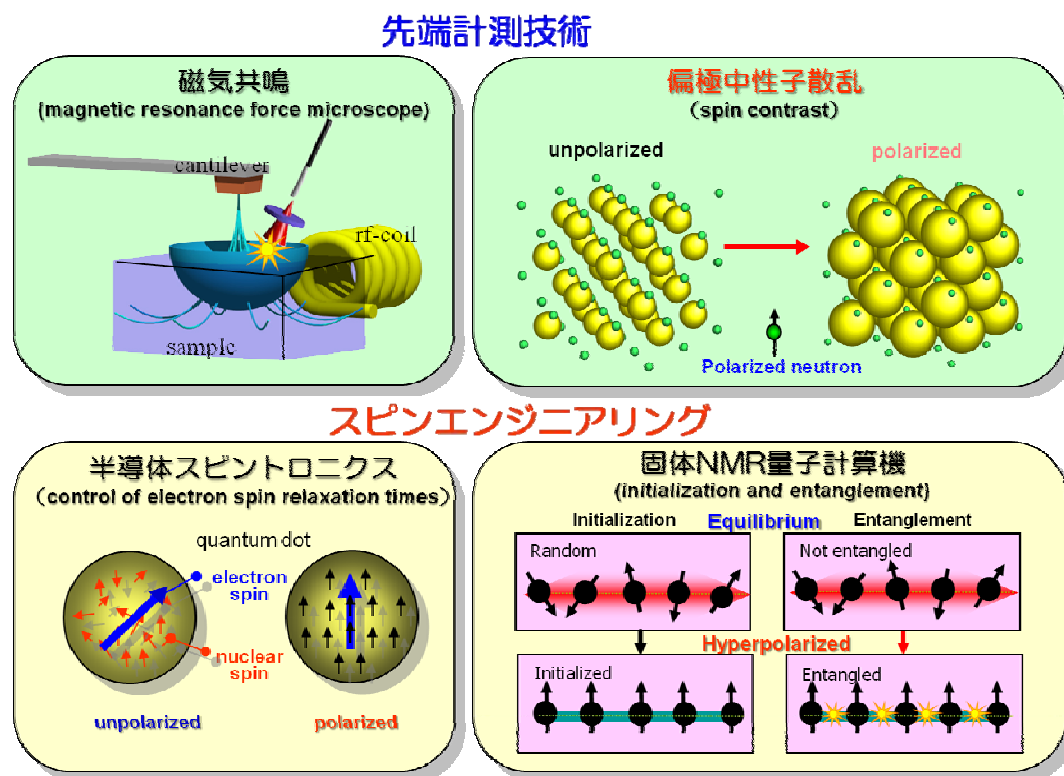


図1: 超偏極によって期待される技術革新の例。

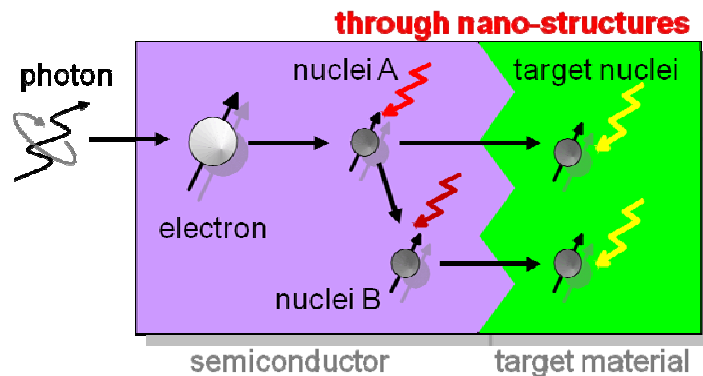


図2: 偏極連続転写法 [A. Goto et al., Phys. Rev. A **67** (2003) 022312]。直接偏極が困難なターゲット物質(緑色の部分)を超偏極させるため、半導体(紫色の部分)内に光ポンピング法により生成した超偏極を、界面のナノ構造を介して転写(注入)。矢印は偏極の転写経路を示す。

一方、超偏極の利用を考える上で、超偏極という特殊な状態を十分に理解することは欠かせないが、その理解は未だ十分とは言えない状況にある。特に、固体内に生成された超偏極では、従来の理解を超える新たな現象が近年発見されており、その機構が注目されている。具体的には、「超偏極状態は単にスピン温度が低い常磁性状態であり、秩序状態を示さない」という従来の理解に対し、近年のデータは、「固体内の超偏極では複雑な相互作用により特異な秩序状態が実現している」ことを示唆している。この秩序は、量子情報で重要となる「エンタングルメント」と同等のものではないかと推測される。その本質の解明には超偏極状態での多重核磁気共鳴測定が必要であるが、この測定ができる装置はこれまでなく、詳しい研究はなされていなかった。そこで、本研究では、「固体の超偏極状態に内在する物理現象の解明」をもう一つの研究課題として取り上げ、必要なシステムの開発と、それを用いた超偏極状態での多重共鳴測定に取り組んだ。

2. 研究成果

(1) 光ポンピング 2 重共鳴システムの開発

研究を遂行するための基本システムとして、光ポンピングと多重磁気共鳴を同時に、あるいは連続して行うことができる新規システム、「光ポンピング 2 重共鳴システム」を開発した。図3にシステムの全体構成を、図4にはその心臓部である「光ポンピング 2 重共鳴プローブ」の概要を示す。

半導体の光ポンピング現象は通常数十ケルビン以下で生じるため、この温度域において、光を照射した状態で安定に稼働することがシステムの必須条件となる。本システムでは、試料冷却法として、この種の装置では初めて「真空中での伝導冷却」を採用した。これにより、以下のことが実現可能となった。

- ①高周波タンク回路を真空中に構築することが可能となり、従来のヘリウムガスフロー型で生じていた高周波放電を完全に駆逐、安定した強い高周波パルスにより共鳴条件が向上、広幅の試料へも対応可能となった。
- ②試料のヒートアンカーへの直接接続により、光照射時の発生熱を速やかに除去、高光強度による偏極度増強を実現した。

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にも配慮した構造となっている。

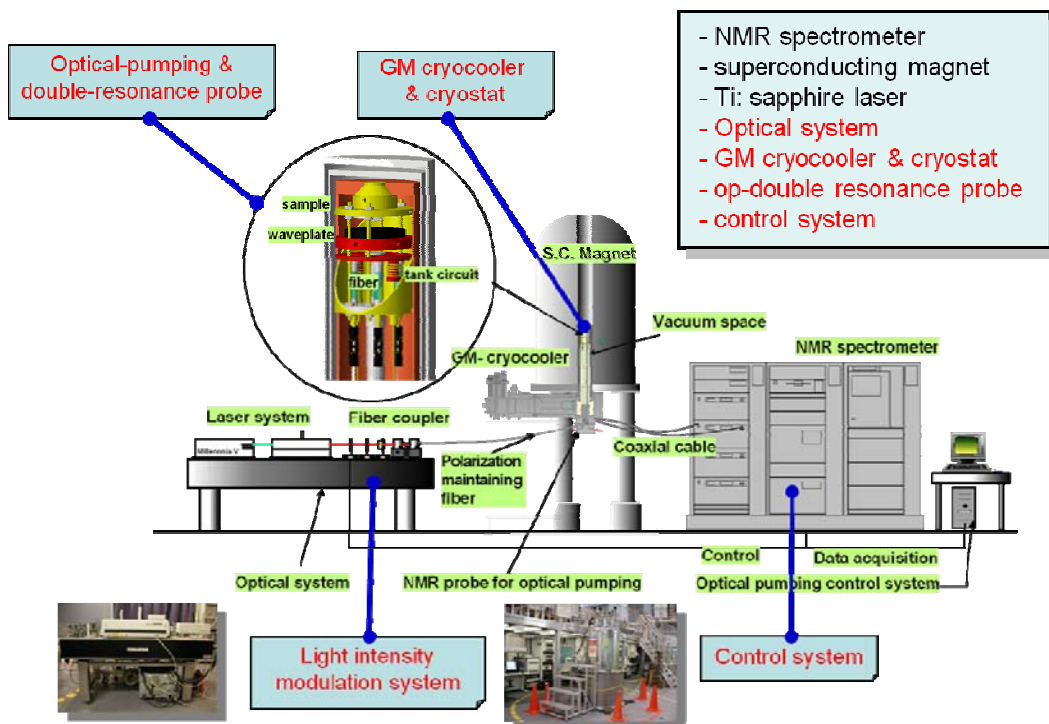


図3: 光ポンピング 2 重共鳴システム (伝導冷却型)。赤字が新規開発部分。

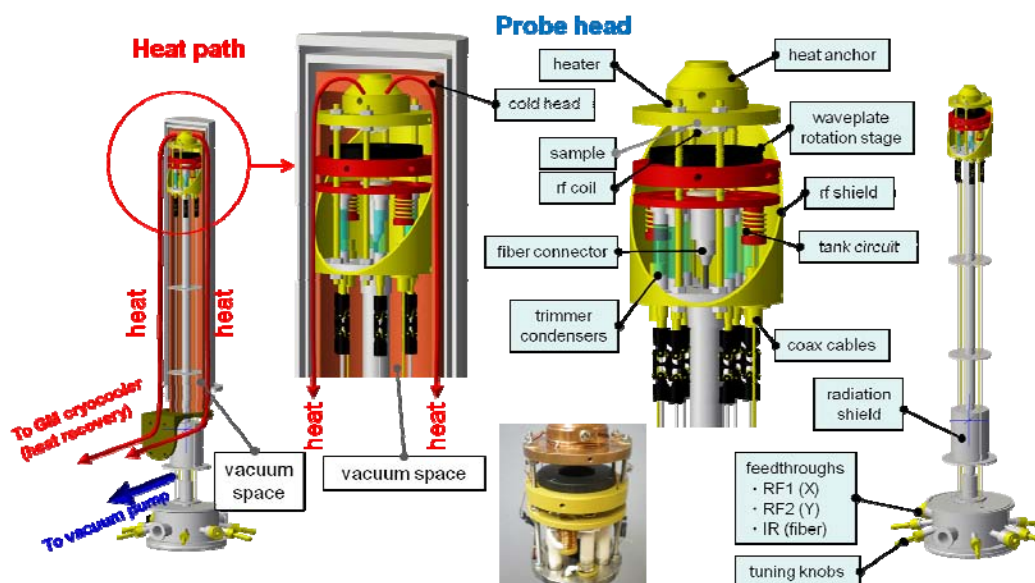


図4: 光ポンピング 2 重共鳴システム (伝導冷却型) のプローブデザイン。

(2) 核スピン偏極器の開発

「核スピン偏極器」とは、ナノ界面を用いた核スピン偏極の注入手法 [A. Goto et al., Phys. Rev. A 67 (2003) 022312] である。図5にその概念図を示す。半導体の表面に無数のナノ細孔を作製し、ターゲットとなる被偏極物質をそのナノ細孔の内部におく。光ポンピング法により半導体内部に生成される核スピンの超偏極を、界面を通してターゲット物質に転写すること

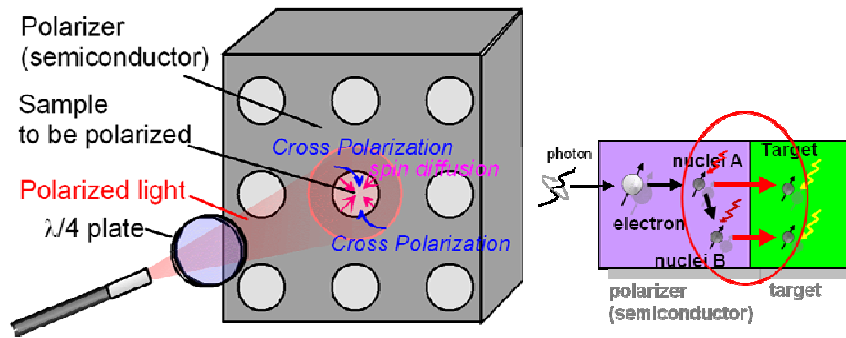


図5:核スピン偏極器の概念図。偏極連続転写法(右図)の赤丸で示した部分に相当。

で、ターゲット核の超偏極を実現する。

現状のシステムにおける感度の制約から、「核スピン偏極器」の実現には、マクロな(ミリメートルオーダーの)大きさの半導体の表面全体に無数のナノ細孔を生成する必要がある。本研究では、比較的簡易な装置で大面積に均一なナノ細孔を作製する手法として、アルミ陽極酸化法に着目し、それにドライエッチングの手法を組み合わせることで、半導体ウエハ上にナノ細孔を生成する手法を開発した[特許出願済]。ここでは、InP ウエハを例に、その作製手順を示す(図6)。まず、InP ウエハ試料の表面にアルミニウムを蒸着する。次に、その試料に陽極酸化法を適用し、アルミニウム層にアルミナのナノ細孔を生成する。その後、そのアルミナ細孔をマスクとしてドライエッチングを行うことで、InP ウエハにナノ細孔を生成する。最後に、表面に残った余分なアルミナを物理的、あるいは化学的処理により除去することで、最終的に表面にナノ細孔を持つ InP ウエハ試料が完成する。

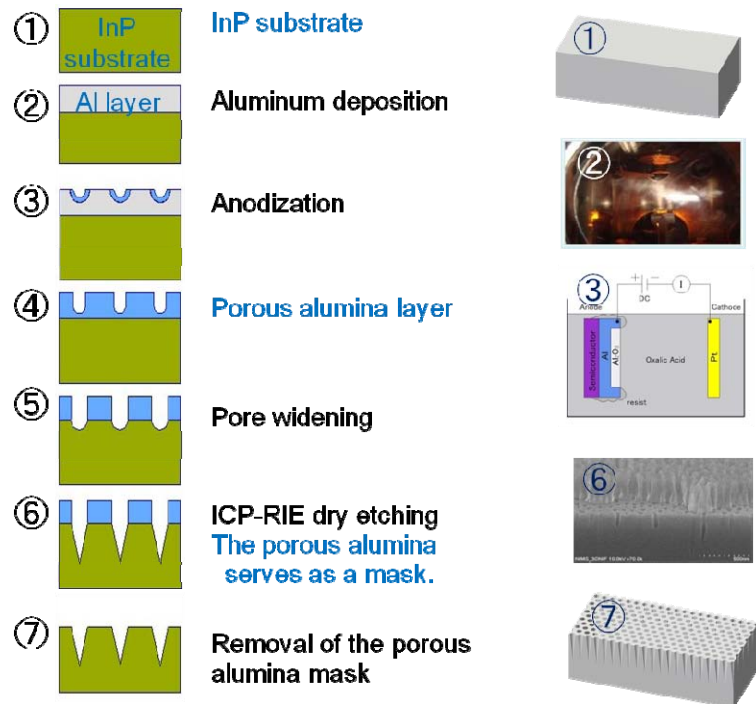


図6: InP ウエハ表面へのナノポーラス構造の作製手順。

各ナノ細孔の大きさや細孔間隔、アスペクト比などは、陽極酸化の条件(蒸着するアルミニウムの膜厚、使用する酸の種類、通電時間等)により制御することが可能である。なお、本手法により作製した試料のナノ細孔は円錐状となるが、その後の測定から、この形状が本手法の応用上有用であることがわかった。

(3) ナノ構造化した半導体における光ポンピング NMR スペクトルとマッピングへの応用

(2)で示した手法で作製したナノ細孔試料に対して、光ポンピング効果を検証した。図7にリン原子核(^{31}P)の光ポンピングNMRスペクトルを示す。光ポンピングNMRスペクトルとは、NMR信号強度を照射光の光子エネルギーに対してプロットしたものである。NMR信号強度は観測核スピンの偏極度に比例しており、このグラフから、各光子エネルギーにおける超偏極の効率が変わる。図7ではNMR信号の位相が全て負となっているが、これは偏極方向が熱平衡時に対して反対向きであることを示している。

バルク試料(左)とナノ細孔試料(右)のスペクトルを比較すると、右図の青丸で示した部分($\hbar\nu_3$ 付近)に新たな信号強度が発生していることがわかる。この部分がナノ構造化により新たに発生した信号強度で、バルクのバンドギャップより大きいエネルギーの光子に対応している。つまり、ナノ構造化により、光ポンピングスペクトルが高エネルギー側にシフトすることがわかった。この領域におけるスペクトル構造はナノ構造の形状に依存する。特に、今回のような円錐状のナノ細孔の場合には、表面からの深さと照射光子エネルギーとの間に一定の対応が存在することから、このスペクトルは超偏極の位置制御(マッピング)に応用が可能であると期待される。

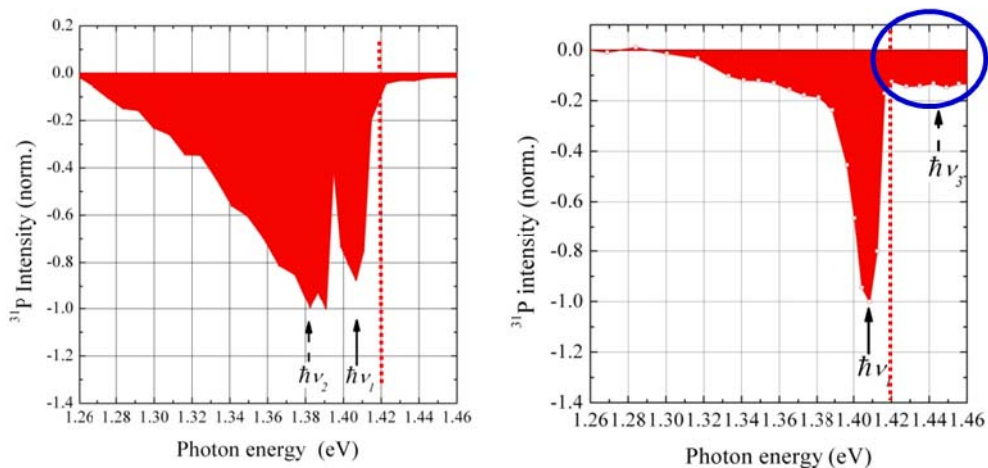


図7: 10 KにおけるInPの光ポンピングNMRスペクトルの例(試料: InP:Fe半絶縁性ウエハ)。(左)はバルク試料(ナノ細孔無し)に対する結果を、(右)はナノ細孔試料に対する結果を示す。各図内の赤い縦点線はバルク試料のバンドギャップ位置を示す。右図の青丸で示した部分($\hbar\nu_3$ 付近)のスペクトルはナノ細孔化により新たに発生したスペクトルで、バルクのバンドギャップより大きいエネルギーを持つ光子で超偏極が発生していることを示している。

3. 今後の展開

今後は、本研究で明らかとなった半導体内の核スピンの超偏極に関する知見を生かし、①高効率な手法の開発と実用化に向けた課題の解決、及び、②超偏極に内在する物理現象のさらなる解明、を進める所存である。

具体的には、①では、超偏極の位置制御や温度制約の緩和(さらに高温で超偏極を実現

する手法の開発)等)に取り組み、実用化への道筋を開きたいと考えている。また、②については、今回明らかとなった核スピン間の間接相互作用が超偏極生成において演じる役割について、さらに詳細に研究したいと考えている。

4. 自己評価

本研究では、固体における汎用性の高い超偏極技術の実現を目指し、光ポンピング法を偏極源とした新規超偏極システムの開発と偏極転写用ナノ構造の作製を目指した。

新システムの開発では、伝導冷却型のクライオシステムを用いた新規の光ポンピング2重共鳴システムを開発した。その結果、高周波電磁波と近赤外光の照射強度がともに増強されると共に、測定の実定度が格段に向上した。なお、(光照射なしでも)50 K以下の低温で安定に稼働する広幅用多重核磁気共鳴システムはこれまであまり例がなく、その点でもオリジナリティーの高いシステムが実現できたものと考えている。

ナノ構造試料の作製に関しては、当初、陽極酸化法を主体に、ウェットプロセスのみでの実現を試みたが、試行錯誤の結果、あまり容易ではないことが分かり、最終的にはドライエッチング法との併用によりナノ細孔構造を実現した。当初の計画とは異なるが、最終的には、陽極酸化法のメリット(大面積、安価、形状制御が容易)とドライエッチングのメリット(高効率)の両方を生かした手法が実現できたものと考えている。また、完成した試料に対して行った光ポンピング実験では、ナノ構造に特徴的な新たなスペクトルが観測された。これについては、今後、超偏極の位置制御への展開を図ってゆく所存である。未だ、「ナノ構造内のターゲットへの偏極転写」が最後のステップとして残っているので、今後はこの実現に注力してゆきたい。

提案時のもう一つのテーマである、「固体の超偏極状態に内在する物理現象の解明」に関しては、実質的な進展があった。今回明らかとなった核スピン間の間接相互作用は、超偏極やエンタングルメントを媒介する能力があり、バルクの超偏極にとって重要な役割を果たしている可能性がある。そのメカニズムと動的核偏極過程における役割の解明を今後の課題としたい。

本成果は、加藤誠一、瀧澤智恵子、大木 忍、清水 禎、端健二郎、丹所正孝、藤戸輝昭、品川秀行、北澤英明、杉本善正、池田直樹の各氏との共同研究によるものです。また、研究実施に当たり、物質・材料研究機構強磁場共用ステーション、同ナノテクノロジー融合センターナノ集積ライン、及び、同分析支援ステーションのご支援を賜りました。最後に、筒井哲夫研究総括、及び、各アドバイザーの先生方の適切なご助言と暖かい励ましのお言葉に感謝を申し上げます。また、領域事務所の大田 彰技術参事、藤永重任事務参事、三村貴子様のご強力なサポートに感謝を申し上げます。

5. 研究総括の見解

原子核のスピンを非平衡状態で偏極させる超偏極の技術は、核磁気共鳴、偏極中性子散乱などの先端計測技術や半導体スピントロニクス、量子計算機などの技術革新の背景をなす重要な技術である。後藤研究者は核スピンの偏極源として、半導体の光ポンピング法を用いた高効率偏極法と偏極転写の技術を組み合わせ、多様な固体において汎用性が高い超偏極技術を開発することを目標として研究を展開した。まず、光ポンピングと多重核磁気共鳴を同時にあるいは継続して行うことができる光ポンピング二重共鳴システムを独自に開発し、低温で安定に稼働し、光照射が可能な独創的なシステムを開発し稼働させた。一方半導体のナノ界面を利用した核スピン偏極器を開発し、高効率の核スピン偏極の転写注入を可能にした。これらのオリジナリティーが高い技術システムの開発に立脚して、半導体の光ポンピング NMR スペクトルを測定するなどの新しい計測技術を開拓した。

今後は、これまでに確立してきた独創性に富む高度な核スピン計測技術を更に発展させるとともに、他の追従を許さない超偏極形成・計測技術を駆使した新しい物性物理分野の展開を期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1.	Atsushi Goto, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu and Shinobu Ohki, “Dynamics of electron-nuclear and heteronuclear polarization transfers in optically-oriented semi-insulating InP:Fe”, Physical Review B 77 , No. 11, 115203 (2008).
2.	Atsushi Goto, Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi and Shinobu Ohki, “Surface-sensitive NMR in optically pumped semiconductors”, Applied Physics A: Materials Science and Processing 93 , No. 2, 533-536 (2008).
3.	Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Teruaki Fujito, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Toshihisa Asano and Shigeki Nimori, “High-field nuclear magnetic resonance with a newly designed hybrid magnet system”, Japanese Journal of Applied Physics 48 , 010220, rapid communication (2009).
4.	Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Teruaki Fujito, Atsushi Goto and Shinobu Ohki, “Development of a flux stabilizer for NMR measurements with a hybrid magnet”, Journal of Low Temperature Physics 159 , No. 1-2, 288-291 (2010).
5.	Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Teruaki Fujito, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Toshihisa Asano, Shigeki Nimori, Giyuu Kido and Jun Kida, “Development of a flux stabilizer for solid-state nuclear magnetic resonance with a hybrid magnet”, Chemistry Letters 39 , 1307-1308 (2010).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 3件

発明者: 端健二郎、清水 禎、後藤 敦
発明の名称: 磁場の補正装置及び磁場の補正方法
出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構
出願日: 2008/02/16

発明者: 端健二郎、清水 禎、後藤 敦、大木 忍
発明の名称: 磁気共鳴装置
出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構
出願日: 2009/06/09

発明者: 加藤誠一、後藤 敦、瀧澤智恵子
発明の名称: 陽極酸化用治具とナノ加工方法
出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構
出願日: 2009/07/16

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【国際会議招待講演】

1. 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, Pacificchem 2010 (Honolulu, Hawaii, U.S.A., 2010/12/15-2010/12/20), *Invited*.

【国際学会発表】

2. 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”, The 25th International Conference on Low Temperature Physics (The Amsterdam RAI Congress Centre, Amsterdam, The Netherlands, 2008/08/06-2008/08/13).

【国内学会発表】

3. 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(筑波大学、つくば市)2008年11月12日~14日.

4. 加藤誠一、後藤 敦、瀧澤智恵子、池田直樹、杉本善正：「ポーラスアルミナをマスクに用いた InP のドライエッチング」2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会（富山大学、富山市）2009 年 9 月 8 日～11 日.
5. 瀧澤智恵子、後藤 敦、端健二郎、清水 禎、大木 忍、加藤誠一、後藤 敦、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（神戸製鋼所神戸創造技術研究所、神戸市）2010 年 5 月 10 日～11 日.