



固体高分解能NMRによる半導体の研究

(物材機構) 飯島隆広
(物材機構、CREST-JST¹) 端健二郎、後藤 敦、清水 禎、大木 忍¹

高分子学会 04-INMR研究会 ー先端材料研究におけるNMRの今後の役割ー
平成16年6月25日 東京工業大学すずかけ台キャンパス

Contents

1. はじめに
 - a. 固体NMRで現れる核スピン相互作用
 - b. NMR量子計算機デバイス材料としての半導体
2. 固体NMRの測定手法 (CP, MAS)
3. InP半導体の固体NMRによる研究
4. まとめ

1. はじめに

- a. 固体NMRで現れる核スピン相互作用
- b. NMR量子計算機デバイス材料としての半導体

What can be obtained by solid-state NMR ?

NMR

- 目的とする原子だけを選択的に観測
- 原子のまわりの静的・動的局所構造の情報

分子構造 (原子間距離、角度、原子配列)

電子構造

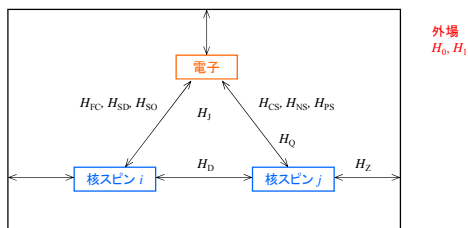
スピン構造

ランダム系

- 時間的ランダム (分子・電子スピンドYNAMICS、拡散、格子振動、カオス)
- 空間的ランダム (ガラス、不整合構造 (ソリトン))

⇒ 化学、物理学、生物系等の研究分野で活用

Nuclear spin interactions



Direct dipolar interaction

空間を通した直接的な双極子相互作用

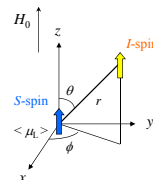
$$H_D = \mathbf{I} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$$

$$\rightarrow \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (A + B)$$

$$A = I_z S_z (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$B = -\frac{1}{4} (I^+ S^- + I^- S^+) (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

Flip-flop項



- 同種核スピン: (A+B)項
- 異種核スピン: A項のみ

Indirect spin-spin interaction

電子を介した間接的な核スピン間相互作用

電子-核相互作用 H_{en} の2次摂動

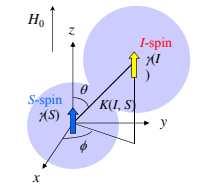
$$H_I = \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$$

(同種核スピン、(A+B)項)

$$\rightarrow 2\pi \left(J^{iso} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - \frac{1}{4} J^{anis} (1 - 3 \cos^2 \theta) (3I_x S_x - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) \right)$$

(異種核スピン、A項のみ)

$$\rightarrow 2\pi \left(J^{iso} - \frac{1}{2} J^{anis} (1 - 3 \cos^2 \theta) \right) I_x S_x$$



(一般にはテンソルの主軸方向は核間ベクトル方向と一致しない)

$$J(I, S) = K(I, S) \gamma(I) \gamma(S)$$

$K(I, S)$: 既約間接核スピン結合定数

Quantum computer

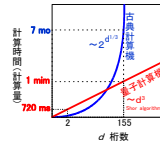
計算方法

量子力学的重ね合わせ状態 ($\cos\theta|0\rangle + \exp(i\phi)\sin\theta|1\rangle$) を利用した超並列計算。
 n qubit で 2^n 通りの計算を並列処理可能。

量子アルゴリズム

P. Shor の因数分解アルゴリズム、L. Grover の検索アルゴリズムなど

計算時間



RSA暗号システムの崩壊?

(現実的時間内に桁数の大きな因数分解は不可能)

物理系

イオントラップ、量子ドット、ジョセフソン接合、NMRなど

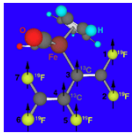
NMR quantum computers

NMR quantum computers

- 溶液
- 7 qubits
- 分子
- 間接核スピン結合

- 固体
- 100 qubits 以上?
- 半導体?
- 間接核スピン結合?

- 高度に発展したプロセス技術
- OPNMRによる偏極増大、qubit初期化



L.M.K. Vandersypen et al., Nature 414, 883 (2001).

Element of quantum computing

1. 初期化

擬純粋状態、超偏極

2. 量子演算

回転、制御ノット

3. 読み出し

集積化、NMR顕微鏡?

回転

A — Rotation — X

A	X
0	1
1	0

制御ノット

A — Controlled Not — X
B — Not — Y

A	B	X	Y
0	0	0	0
0	1	0	1
1	0	1	1
1	1	1	0

Optical Pumping NMR (OPNMR)

2つの角運動量移動現象

1. 光ポンピング

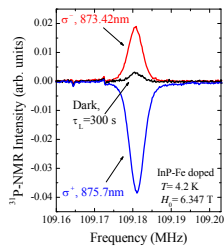
光子から電子への角運動量移動

円偏光レーザー、バンド間遷移における選択的電子励起 (σ^+ , $\Delta l = \pm 1$)

2. 動的核偏極

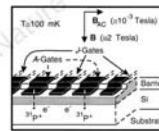
電子から核への角運動量移動

トラッピング・サイトでの超微細相互作用

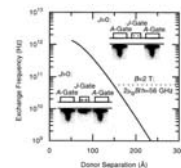
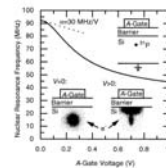


A. Goto et al., Phys. Rev. B 69, 075215 (2004).

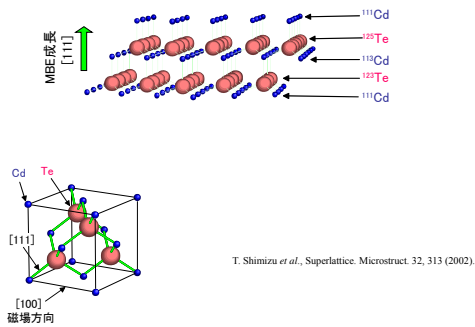
Silicon based ³¹P NMR quantum computer



B. E. Kane, Nature 393, 133 (1998).



CdTe superlattice quantum computer



Present work

- ・ 試料: III-V 化合物半導体 InP
- ・ 手法: 固体高分解能NMRスペクトル (CP, MAS)
- ・ 観測量: 間接核スピン結合 (J) テンソル、電子-核相互作用

2. 固体NMRの測定手法 (CP, MAS)

CP/MAS

CP (Cross Polarization, 交差分極) と MAS (Magic-Angle Spinning,マジック角回転) を組み合わせた固体NMRの測定法

- ・ 高分解能スペクトル
- ・ 観測核スピンの磁化の増強
- ・ 積算効率の向上
- ・ 近隣原子の情報
- ・ 相互作用の大きさ
- ・ ダイナミクス

CPの典型例

abundant I spin (^1H , $N_A = 100\%$) \longrightarrow rare S spin (^{13}C , $N_A = 1.1\%$)

CP (cross polarization)

Hartmann-Hahn マッチング

$$\gamma_H H_{IH} = \gamma_C H_{IC}$$

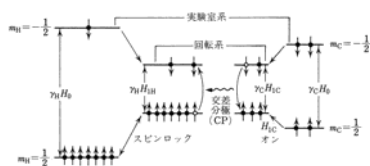


Fig. 実験室系と回転系におけるゼーマン分裂と交差分極
「日本化学会編, 『化学総論No.49, 新しい『超共鳴と化学への応用』, 学会出版センター (1996) p.8」

CP (cross polarization)

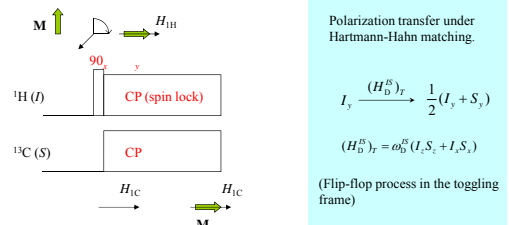


Fig. Schematic diagram of Hartmann-Hahn cross polarization.

MAS (magic-angle spinning)

$1 - 3 \cos^2 \theta = 0$

MASによるスペクトルの先鋭化

Fig. グリンのカルボニル炭素の¹³C NMRスペクトル

$\nu_r \gg \delta$ (相互作用定数)で回転
 → (多くの)異方的相互作用を平均化

$H_{Dij}^H \propto (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})(3I_i I_j - I_i \cdot I_j)$
 $H_{Dij}^S \propto (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})I_i S_{jz}$

3. InP半導体の固体NMRによる研究

InP semiconductor

InPの結晶構造

$J(^{31}\text{P}, ^{113}\text{In}) = J(^{31}\text{P}, ^{115}\text{In})$

InPの核スピンスystem

nuclear species	nuclear spin	N_A (%)	ν_0 (MHz)
³¹ P	$I = 1/2$	100	202.435
¹¹⁵ In	$S = 9/2$	95.8	109.683
¹¹³ In	$S = 9/2$	4.2	109.433

InP試料

dopant	carrier	N_D (cm ⁻³)
Fe	S-I	7×10^7
S	n-type	6×10^{18}
Zn	p-type	5×10^{18}

NMR measurements

- 11.7 T superconducting magnet (500 MHz for ¹H NMR)
- Varian Chemagnetics HXY 4 mm MAS probe
- Tecmag APOLLO spectrometer
- Varian Chemagnetics MAS speed controller + external needle valve

→ Error within ± 5 Hz ($1 \text{ kHz} < \nu_i < 10 \text{ kHz}$)

Pulse sequence

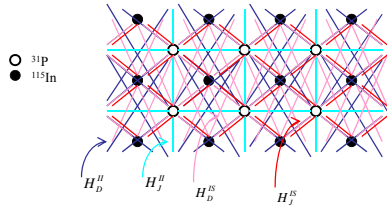
Fig: Pulse sequences used for measuring ³¹P NMR spectrum. (a) CP of ¹¹⁵In → ³¹P, (b) CP of ¹¹³In → ³¹P.

- 90 (¹¹⁵In) = 9.2 μs , CP: ν_1 (¹¹⁵In) = ν_1 (³¹P) = 27 kHz, τ_{cp} = 0.5 ms, Dec: ν_1 (¹¹⁵In) = 40 kHz
- 90 (¹¹³In) = 7.6 μs , CP: ν_1 (¹¹³In) = ν_1 (³¹P) = 33 kHz, τ_{cp} = 0.8 ms, Dec: ν_1 (¹¹³In) = 40 kHz, 90 (³¹P) = 6.0 μs

³¹P NMR spectrum using CP of ¹¹⁵In → ³¹P

Fig. ³¹P NMR static spectrum of Fe-doped InP measured with CP of ¹¹⁵In → ³¹P.

Nuclear spin interaction network



³¹P NMR spectra using CP of ¹¹⁵In→³¹P

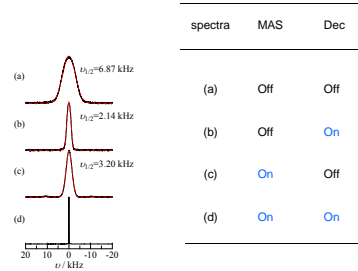


Fig. ³¹P NMR spectra of Fe-doped InP. ((a), (b)) and ((c), (d)) show the static and MAS spectra, respectively. ((a), (c)) and ((b), (d)) show the spectra without and with the cw decoupling of ¹¹⁵In during the acquisition time, respectively.

Interactions contributing to the spectra

Table. Interactions contributing to the ³¹P NMR spectra. A and N represent 'active' and 'not active', respectively.

spectra	MAS	Dec	³¹ P- ³¹ P			³¹ P- ¹¹⁵ In		
			H_D^{II}	H_I^{II}	H_I^{IS}	H_D^{IS}	H_I^{IS}	H_I^{IS}
(a)	Off	Off	A	N	A	A	A	A
(b)	Off	On	A	N	A	N	N	N
(c)	On	Off	N	N	N	N	A	N
(d)	On	On	N	N	N	N	N	N

Second Moment of the spectra

(b)のスペクトル (MAS-On, Dec-Off)

³¹P-³¹Pの磁気双極子相互作用 H_D^{II} による2次モーメント M_2

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_r \frac{(1-3\cos^2\theta)^2}{r^6}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I = 1/2 \\ \sum_r r^{-6} = 2.73 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6} \end{array} \right. \longrightarrow \sqrt{M_2} / 2\pi = 0.69 \text{ kHz}$$

スペクトルのGaussianフィッティング

$$\nu_{1/2} = 2.1 \text{ kHz} \longrightarrow \sqrt{M_2} / 2\pi = 0.90 \text{ kHz}$$

Second Moment of the spectra

(c)のスペクトル (MAS-Off, Dec-On)

³¹Pと最近接の4つの¹¹⁵In ($N_A = 95.8\%$)の間の $H_{D,iso}^{IS}$ による M_2

$$M_2 = 4 \left(2\pi \mu_0 \right)^2 \left(0.958 \frac{1}{3} S(S+1) \right)$$

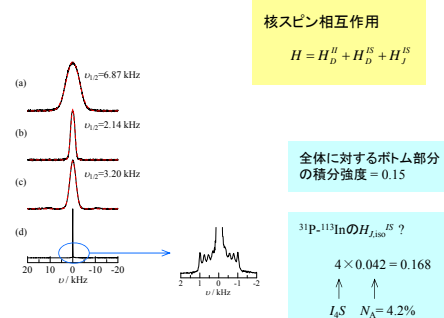
スペクトルのGaussianフィッティング

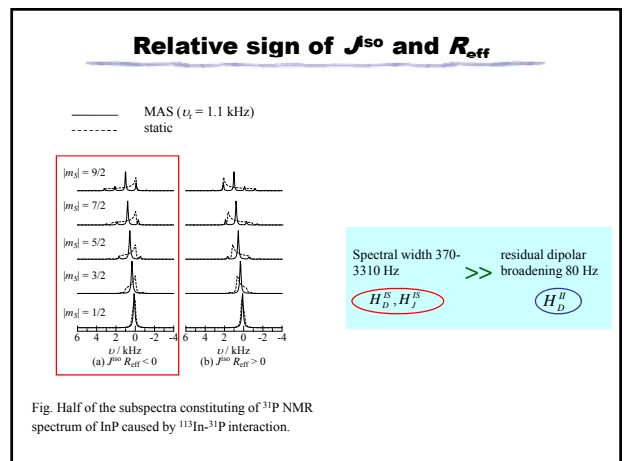
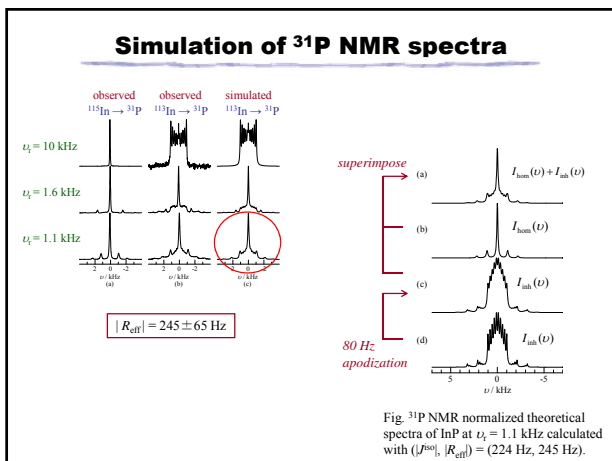
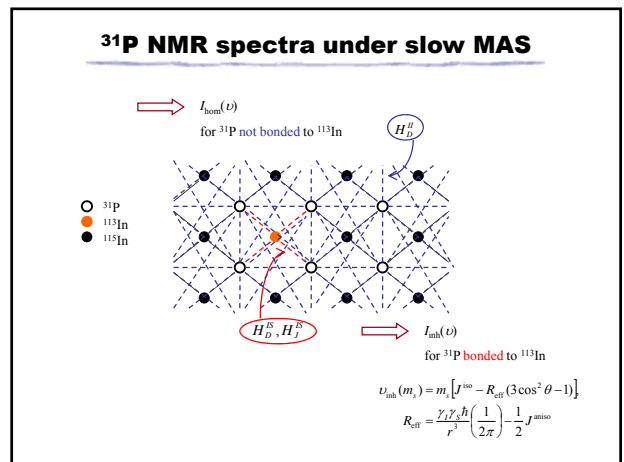
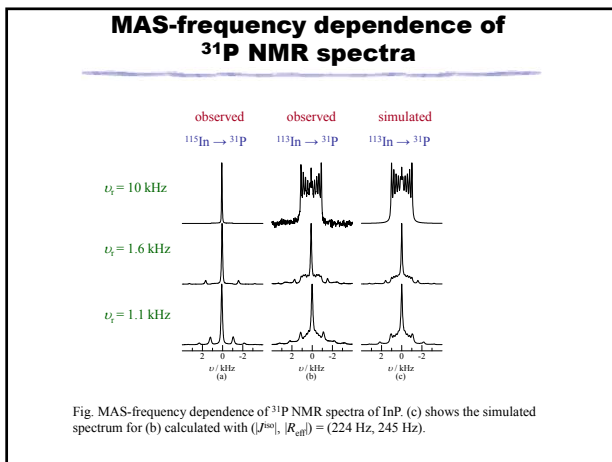
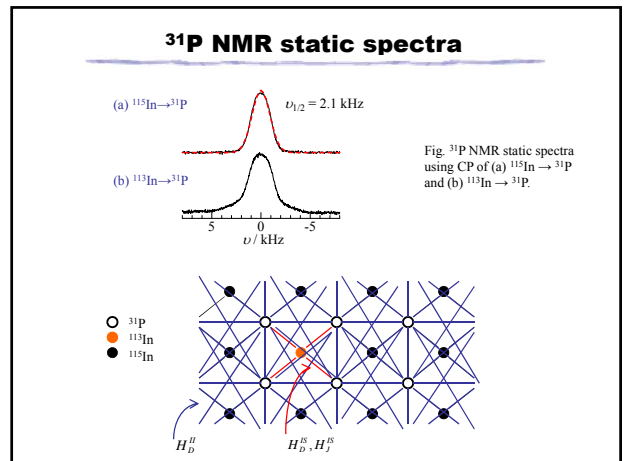
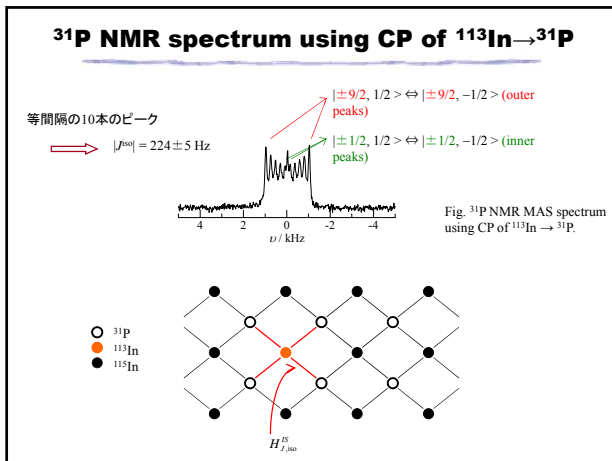
$$\nu_{1/2} = 3.2 \text{ kHz} \longrightarrow \sqrt{M_2} / 2\pi = 0.90 \text{ kHz}$$

$\nu^{(iso)} = 242 \pm 20 \text{ Hz}$

High-resolution spectra

(d)のスペクトル (MAS-On, Dec-On)





J^{iso} and J^{aniso} values

J^{iso} と J^{aniso} の可能な組み合わせ

- (1). $|J^{iso}| = 224 \pm 5$ Hz,
- (2). $|R_{eff}| = 245 \pm 65$ Hz,
- (3). $J^{iso} R_{eff} < 0$,
- (4). $R_{eff} = \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \left(\frac{1}{2\pi} \right) - \frac{1}{2} J^{aniso}$

J^{iso} (Hz)	J^{aniso} (Hz)
224 ± 5	1790 ± 130
-224 ± 5	810 ± 130

J^{iso} and J^{aniso} values

間接核スピン相互作用

$$H_{J,IS} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', s, s'} \left[\frac{\langle \mathbf{k}' s' | H_{em} | \mathbf{k} s \rangle}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')} \right]^2$$

$$H_{em} = H_{FC} + H_{SD} + H_{SO}$$

H_{FC} : Fermi-contact interaction
 H_{SD} : nuclear spin-electron spin dipolar interaction
 H_{SO} : nuclear spin-electron orbital interaction

大きな J^{aniso} 値

↑

- H_{SD} 及び H_{SO} の寄与
- 2nd lowest conduction bandを用いるバンド間相互作用

^{31}P NMR spectra of S- and Zn-doped InP

MAS-On, Dec-On

Fe-doped InP

S-doped InP

Zn-doped InP

Fig. ^{115}In -decoupled ^{31}P NMR MAS ($\nu_c = 10$ kHz) spectra of impurity doped InP.

Shallow donor electron

Effective mass theory

- P
- S

The envelope function of donor electron.

$$\Phi_d(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{a_{eff}}} \exp\left(\frac{-r}{a_{eff}}\right)$$

The effective Bohr radius.

$$a_{eff} = a_0 \epsilon / m^*$$

~ 86.6 Å

(ϵ : dielectric const., m^* : effective mass)

Fig. The electron envelope wave function delocalized around the shallow donor center.

Model structure

The NMR frequency at j th ^{31}P site.

$$\omega_j = \sum \frac{8\pi}{3} (\gamma_I \beta)(g_e \beta_e) |\Psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 (S_z)$$

$d_s = n_s \times a$ ($n_s = 1, 2, \dots$)

Fig. The model structure used for calculating the ^{31}P NMR spectrum of the S-doped InP sample.

Calculation results

	$n_S = d_s/a$	N_D (cm^{-3})	$w^{(a)}$
(i)	9	6.8×10^{18}	146
(ii)	18	8.5×10^{17}	12
(iii)	27	2.5×10^{17}	3.7
(iv)	36	1.1×10^{17}	1.6
(v)	72	3.3×10^{16}	0.1

$w = \nu_S / \nu_{1/2}$

Carrier	N_D (cm^{-3})	$w^{(a)}$
S n-type	6×10^{18}	2.1
Zn p-type	5×10^{18}	1.3

• Shallow acceptor
 • H_{SD} の大きさが分布

Fig. Theoretical ^{31}P NMR spectra of impurity doped InP.

4. まとめ

Summary

1. CPやMASを用いて、InPの ^{31}P NMRスペクトルのキャリア濃度依存性を測定した。
2. ^{31}P - $^{113,115}\text{In}$ の間接核スピン相互作用における相互作用定数の可能な組み合わせは $(J^{\text{iso}}, J^{\text{anisO}}) = (224 \pm 5 \text{ Hz}, 1790 \pm 130 \text{ Hz})$ or $(-224 \pm 5 \text{ Hz}, 810 \pm 130 \text{ Hz})$ と分かった。
3. 大きな J^{anisO} 値は valence band と 2nd lowest conduction band のバンド間遷移によると分かった。
4. 10^{18} cm^{-3} のオーダーのキャリア濃度では、スペクトルはブロードニングを起こした。これは浅い不純物準位のため電子-核相互作用の大きさが分布したためと分かった。

Future objectives

固体NMR量子計算機実現？

初期化: Qubit初期化器の開発

演算: 間接核スピン相互作用、磁気双極子相互作用、マグノン

読み出し: NMR顕微鏡

多qubit化: 集積化、磁場勾配

半導体の間接核スピン相互作用

物質探索、第一原理計算