Introduction

我々が日常的に関わりのあるコンピューターに用いられている半導体の大半はシリコンが用いられている。しかし、近年、デバイスのスリム化が進みより小さい半導体が求められている。また量子コンピューターの開発が活発になっており、その開発に必要な材料として薄膜の半導体が必要とされ、その材料として期待される物質が盛んに研究されている。それらの物質の中で、今回私は黒リンの物性研究を行った。

黒リンは2次元の層状構造をもつ半導体であるため、薄膜半導体として実用を期待されている物質の一つである。現在までに様々な実験手法を用いた物性の研究が行われており、かなりこの物質に対する理解が深まってきている。一方で、NMR 測定を用いた研究はほとんど行われていなかった。しかし、量子コンピューターの実現において、NMR 測定という実験手法は非常に重要である。なぜなら、量子コンピュータ、特に NMR 量子コンピューターでは量子状態を観測する方法として NMR 測定を用いており、材料となる物質の NMR 測定で観測される物性は必要であるからである。

NMR 測定が黒リンに対してほとんど行われていなかった理由としては、核スピン-格子 緩和時間 T1 が 300K 付近において約 500s であるため、測定時間が非常に長くなる。 測定時間の長い NMR 測定において測定磁場が安定であることが要求される。今回、磁 場の安定性の高い OXFORD 社製のテスラトロンを用いることで、長時間の測定を可能 にした。

黒リンを研究する上での興味は以下のことが挙げられる。1つは上述したように新たな 薄膜半導体として期待される物質を微視的な観測が可能である NMR 測定を用いること で、より物質に対する理解を微視的に深めることである。次に、マクロな測定から黒リン に圧力印加すると半導体状態から半金属状態に転移することが報告されているので、こ の転移の機構に対する興味である。

以上のことより、今回、常圧下での黒リンの NMR 測定の研究を行った。

第2章 概要

核磁気共鳴 (NMR)の概要

スピン量子数 *I*をもつ核を静磁場 *H*の中におく。*H*の大きさを H₀とし、その方向 を *z*軸とすると磁気モーメントと磁場との相互作用は

$$\mathbf{H} = -\boldsymbol{\mu}_{0} \cdot \mathbf{H}_{0} = -\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{H}_{0}\mathbf{I}\mathbf{z}$$

と表される。ここでµnは核の磁気モーメント、γは磁気回転比で核の種類に固有の定数値をもつものである。

このハミルトニアンの固有値は Izの固有値の-yhH0 倍であるので

$$\mathsf{E} = -\gamma \hbar \cdot \mathsf{H}_{\circ} \cdot \mathsf{m} \qquad (\mathsf{m} = -\mathsf{I}, -\mathsf{I} + 1, \dots, \mathsf{I} - 1, \mathsf{I})$$

となる。この式よりスピン量子数 *I*を持ち 2*I*+1 個に縮退したスピン状態は $\Delta E= \gamma \hbar \cdot H_o$ の等間隔でゼーマン順位に分裂する。これらの準位間に遷移を起こ させるには、時間に依存し

$\hbar \cdot \omega = \Delta E$

で与えられる角振動数ωをもつ相互作用が存在しなければならない。この相互作 用として x 方向にかけた振幅 H₁、角振動数ωの振動磁場 H₁cosωを用いると、核ス ピンとの相互作用は

 $H' = \gamma_n \cdot \hbar \cdot H_1 I_x \cos \omega$

で表される。この遷移は隣接準位間のみで許され、その遷移エネルギーは

$\hbar \omega = E = \gamma \cdot \hbar \cdot H_0$

となる。つまり、振動磁場の角振動数は $\omega = \gamma H_0$ となる。この ω を核共鳴周波数と 呼ぶ。NMR 測定はこの角振動数をもつ振動磁場を用い、共鳴を起こすことでエネ ルギー順位間での遷移を起こし、その時に生じる信号を観測する実験手法である。



図ゼーマン分裂の模式図

核スピン-格子緩和時間(T₁)

外部磁場によってゼーマン分裂した系に電磁波を加えることで、非平衡状態に置かれた核スピン系は、一定時間後伝導電子やスピンの揺らぎによって緩和され、 熱平衡状態に達する。この熱平衡状態に達するまでの時間を核スピン-格子緩和時間(*T*₁)という。熱平衡では、核はBoltzmann分布に従って各エネルギー準位に 分布している。ラジオ波を吸収することによって、この分布が乱される。 その後、核スピン系はスピン格子緩和時間で特性づけられる1次緩和過程によっ て、熱平衡状態へと戻っていく。核は平均して1つの準位に*T*₁よりも長くとどま り得ない。 Free Induction Decay(自由誘導減衰)の概要

静磁場 Hの方向を z 軸方向とすると x 軸方向に核共鳴周波数をもつ振動磁場 (90° パルス)を加えることで、磁気モーメントは y 軸方向に向く。このとき、y 軸に 向く磁気モーメントの大きさが信号として観測される。しかし、磁気モーメント は歳差運動をしているため xy 平面内において横緩和を起こし、y 軸方向で観測さ れる磁気モーメントは時間変化に伴って減衰する。1 種の核に対して核共鳴周波 数と一致する周波数の振動磁場を印加した場合は、純粋な指数減衰関数的減衰を 示す。一方で核共鳴周波数と少し異なる振動磁場を印加した場合は、歳差運動と の位相のずれが周期的に生じるため、振幅をもつ減衰関数的減衰を示す。 この横軸時間、縦軸信号強度の関数に対してフーリエ変換を行い、横軸周波数、 縦軸信号強度の関数を得ることができる。この関数が共鳴線である。



FID 測定信号と解析後のスペクトルの模式図

核スピン-格子緩和時間(T₁)の測定概要

T₁測定を行う際、飽和パルス (90°パルス)を加えることで核スピン系の磁化を一 旦飽和させる方法を用いた。つまり、複数の 90°パルスを加えることで磁気モー メントの方向を空間内で分散させることで、核スピン全体がもつ磁気モーメント の大きさを0にする方法である。飽和パルスを加えた T_j秒後に観測用パルスを加 え、信号を観測する。T_jを変化させていくことで、磁気モーメントの飽和状態か らT_j秒後にどれだけの磁気モーメントが静磁場方向に回復しているかを測定する ことが可能である。

まず飽和パルスを加えずに、90°パルスのみを加え信号を観測し(完全に静磁場 方向に磁気モーメントが回復している状態と同様の状態を観測)、この信号強度を Moとする。次に飽和パルスを加えた Tj 秒後に 90°パルスを加え、得た信号強度を Mtとする。(Mo-Mt)/Moを Tj に対してプロットを行い、理論的に計算された回帰曲 線に当てはめ、T1 の値を求める。この回帰曲線はエネルギー準位間の遷移確率か ら計算される。

求められた T_1 の逆数である $1/T_1$ は核スピン-格子緩和率と呼ばれ、この $1/T_1$ を 温度 Tで割った $1/T_1T$ はフェルミエネルギーでの伝導電子の状態密度 $N(\epsilon_F)$ に関し て、 $1/T_1T \propto N(\epsilon_F)^2$ の関係が成り立つ。今回の研究対象物質である黒リンは半導体 であるため、フェルミエネルギーにおける伝導電子の状態密度が金属に比べて小 さいため、 T_1 の値が大きくなる。



Pake doublet の概要

核スピンは磁気モーメントを有しているため、核スピン同士の間では以下のハミ ルトニアンで表される双極子相互作用が生じる。

$$\hat{H}_{d} = \sum \left[\frac{\mu_{i} \cdot \mu_{j}}{r^{3}} - \frac{3(\mu_{i} \cdot r_{ij})(\mu_{j} \cdot r_{ij})}{r^{5}} \right]$$

 $\mu_{i,\mu_{j}}$ はそれぞれ核の磁気モーメント、r は磁気モーメント間の距離である。 1 次摂動範囲で共鳴線に影響するのは、ゼーマン項 $H_{z} = -H_{0} \cdot \sum \mu_{i}$ と交換する項のみであるため。静磁場方向をz軸にとると、z軸と磁気モーメントのなす角度が θ であるとき、残る項は

$$\hat{H}_{d} = \sum \left(\frac{\gamma_{i} \gamma_{j} h^{2}}{4\pi^{2} r^{3}} \right) \left(1 - 3\cos^{2} \theta_{ij} \right) \left[I_{jz} I_{iz} - \frac{1}{4} \left(I_{i}^{+} I_{j}^{-} - I_{i}^{-} I_{j}^{+} \right) \right]$$

となる。この式では i<j を満たす。このハミルトニアンは核スピン量子数 *I*=1/2 である場合、

$$\hat{H}_{d} = \frac{\gamma^{2} \hbar^{2}}{4r^{3}} \left(1 - 3\cos^{2} \theta \right)$$

となり、角度θの時の磁気モーメントがとり得るベクトル方向は2πsinθであるので、 この双極子相互作用の大きさは

$$\hat{H}_{d} = \frac{\gamma^{2} \hbar^{2}}{4r^{3}} (1 - 3\cos^{2}\theta) \cdot 2\pi \sin\theta$$

よってこの相互作用から得られる磁場は

$$H_{d} = \frac{\gamma \hbar}{r^{3}} \left(1 - 3\cos^{2}\theta \right) \cdot 2\pi \sin\theta$$

であるのでこの磁場分の共鳴線のシフトが生じることがわかる。



図 1-4 SmB6 の NMR スペクトル[6]

この Pake Doublet は過去の研究の報告から例を挙げると、図 1-4 の SmB₆における ¹¹B-NMR から得られた 6 本の共鳴線の内、B1 サイトの共鳴線に肩構造が観測されている。

3章 黒リンの物性

結晶構造は以下の図で示すように、斜方晶系、空間群 Cmca であり、格子定数 はぞれぞれ、a=3.31 Å、b=10.50 Å、c=4.38 Åである。核スピン量子数 I=1/2、b 軸 方向に層状に積層する 2 次元の honeycomb 構造をもち、この層間において van der Waalss 相互作用がはたらいており、黒リンの物性に大きな影響をもつと考えられ ている。また層状の構造であることと後にも述べるように、常圧下において半導 体的な性質を示すことより、薄膜半導体として期待されている物質である。



図 黒リンの結晶構造

過去に報告されている物性

これまでに黒リンは多くの実験手法によって物性の理解が深められてきた。



電気抵抗測定においては、図 3-1 に示されるような典型的な半導体の振る舞いが 観測されている[1]。300K 以上の高温領域で降温と伴に電気抵抗が増大する真性 領域と呼ばれる領域においては、価電子帯から伝導電子帯への熱励起が支配的で あり、降温に伴い伝導電子が減少する変化が観測されている。200K から 50K の 領域では降温に伴って電気抵抗が減少する飽和領域と呼ばれる領域では、ドナー 準位から伝導電子準位への励起が主になる。そのため、伝導電子の数はほとんど 変化せず、音響フォノン散乱が低温になると小さくなるので、移動性が増大する。 この振る舞いは図 3-2 のグラフで示されるホール濃度の温度変化においても同様 に観測されており、350K から 450K の温度範囲においてエネルギーギャップを 0.33eV と見積もられている[1]。



図 3-3

また理論のバンド計算からもエネルギーギャップは約0.3eVと見積もられており [2]、図 3-3 のバンド構造が考えられている。このバンド構造では、ブリルアンゾ ーン(図 3-4)のZ点において直接ギャップが存在していると示唆されている[2]。 Z点はb軸方向であることから層間での相互作用によるエネルギーギャップでは ないかと議論されている。この層間での相互作用は主に van der Waalss 相互作用に よるものであると考えられている。このことは電気抵抗の圧力依存性の実験の結 果[3]からも示唆されている。図 3-5 は電気抵抗の温度変化における圧力依存性を 示したグラフである。0.0GPaでは、上述した電気抵抗の温度依存性の振る舞いと 同様に典型的な半導体の温度依存性を示している。しかし、印加圧力の増大に伴 い、200K~300K付近での降温に伴う電気抵抗の増大の勾配が減少する。そして、 1.34GPaの圧力下においてはギャップが消失し、金属的な電気抵抗の温度依存性 がみられる。また中性子散乱実験の研究から圧力印加に伴い格子定数の変化に大 きな異方性が観測されている[4]。図 3-6 に示されるように a 軸方向の格子定数は 圧力に依存せず一定値を示すが、b 軸及び、c 軸方向の格子定数は圧力上昇に伴い 減少する振る舞いが報告されている。b 軸方向は van der Waalss 結合、c 軸方向は 共有結合である。つまり、圧力上昇に伴い層間距離の減少が生じ、van der Waalss 力が増大することで、価電子帯からの励起が起こりやすくなっているのではない かと考えられている。





図 3-6

図 3-5

第5章 本研究での実験方法

本研究では常圧下における黒リンの³¹P-NMRのスペクトル測定、及び核スピン-格子緩和時間(*T*₁)測定を行った。測定はOXFORD 社製の高均一低消費型 6T のマ グネットを用いて行った。今回の測定試料は*T*₁ が非常に長く、測定時間に時間 を要するため上記のマグネットを用いた。



図 3-6

スペクトル測定では Free Induction Decay 測定法を用い、横軸時間、縦軸信号強度の信号をフーリエ変換することで、横軸周波数、縦軸信号強度の図 4-1 のような共鳴線を得た。³¹P の磁気回転比 γ =17.237(MHz/T)、印加磁場 H₀=6T、核スピン量子数 *I*=1/2 であるので、理論上では 103.422MHz において 1 本の共鳴線が観測される。

核スピン-格子緩和時間(T₁)測定

各測定温度において、Free Induction Decay 測定で得られる信号を積分すること で面積(Mt)を求め、測定間隔を変化させることで第2章で述べた横軸時間、縦軸 (M_0-M_1) をプロットし、 $f(x)=exp(-t/T_1)$ という関数でフィッティングを行うことで T_1 を求めた。この際、測定間隔の最大値を予測される T1 の約3 倍の時間まで測定 を行った。測定は飽和パルス法を用い行った。NMR 測定を用いて、過去に研究が 行われてきた物質に比べ、緩和時間が非常に長いため、測定条件を試験的に変更 しながら実験を進めた。条件は最大測定間隔(Timax)、測定間隔(Ti)、飽和パルス 間隔(interval)である。まず、最大測定間隔は予測される緩和時間の約3倍から5 倍の範囲で設定し、測定間隔の増加量は予測される緩和時間の1/3の時間以下で 設定した。飽和パルス間隔は今回の実験において非常に重要であり、完全に磁気 モーメントを空間内で分散させるためには適切な飽和パルス間隔を設定する必要 がある。以下の図は適切な間隔である場合と不適切な場合の予測される磁気モー メントの模式図である。



interval が適当でない場合

interval が適当である場合は磁気モーメントが空間内で打ち消しあい、大きさが0 となる。一方で interval が適当でない場合はある方向に磁気モーメントの偏りが生 じる。この場合、ある方向成分の磁気モーメントを信号と検出するため、緩和時 間を測定することができない。通常この interval の長さは 5~7ms 程度に設定する が、今回の実験では磁気モーメントの偏りが大きく生じたため、試験的に変更を 加えた。通常の100分の1の60µs、10分の1の600µsでは数回に一度磁気モーメ ントに偏りが生じた。また通常の10倍の60msでは偏りが生じなかった。そのた め、緩和時間が長くなる低温領域ににおける測定では interval を 60ms に設定し測 定を行った。



核スピン-格子緩和時間測定の解析

緩和時間測定の結果を解析する際、図 5-2-1~図 5-2-4 で表されるように、解析方 法により異なる結果が得られる。まず、図 5-2-1 の結果に関しては、FID 信号の面 積値を linear plot し、得られたデータ点を $f(t) = A \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{t}{T_1}\right)\right)$ でフィッティングを

行い緩和時間 T₁を求めた。



図 5-2-5 はフィッティングの結果である。このフィッティング方法を用いて、緩 和時間を求めるためには完全に磁気モーメントが緩和している状態を観測する必 要がある。従って、測定条件設定をする上で緩和時間の予測を誤ると正しい緩和 時間を得ることができない。今回の実験結果の解析には不適切であると判断した。



図 5-2-2 の結果に関しては信用性が高いと考えられる。この解析では、完全に磁気モーメントが緩和している状態での測定信号の面積値を M₀として、図 5-2-5 のプロット点をそれぞれ M_tとする。(M₀-M_t)で得られる値を横軸時間で対数プロットすると、図 5-2-6 のようなグラフで表すとこができる。このプロットに対して $M_0 - M_t = A \cdot \exp\left(\frac{t}{T_1}\right)$ の関数でフィッティングすることで緩和時間 T_1 が求まる。核スピン量子数 I=1/2 の時、このフィッティング関数は縦軸対数に対して直線的になる。この解析の場合、M0 とする信号を得ることができれば、設定条件に誤りが生じない。また 90° パルスのみを入力し得た信号が十分緩和していなかった場合は、緩和時間に対して十分に時間を待った後に、90° パルスを入力し、得た信号の面積値を M0 として扱うことができるので、信頼性が高い結果が得られる。

次に図 5-2-3 に関しては、図 5-2-1 と同じ解析を FID の面積値から値を得るのでは なく、フーリエ変換を行った後に面積値を求めプロットする方法である。この解 析では、面積を求める際の積分幅を変更すると得られる緩和時間に差が生じるた め人為的な操作の寄与が大きくなると考えられる。



実際、図 5-2-8 はフーリエ変換を行い得られたスペクトルの裾から裾までの範囲 で積分を行い、得られた緩和時間 *T*₁、図 5-2-9 はスペクトルのピークから半値の 点までの範囲での積分によって得られた緩和時間 *T*₁である。約 8%の差が生じる ため信用性は低い。同様に図 5-2-4 に関してもフーリエ変換後、面積値を求めて いるので、信用性は低いと考えられる。従って、以降、FID 信号の面積値を log plot したデータを用いて議論を行う。

実験結果-考察



スペクトル測定

第4章でも述べたように理論上は周波数103.422MHzにおいて共鳴線のピーク が観測されるが、今回の測定では263Kにおいて周波数103.406MHzでピークをも つ共鳴線が観測された(図4-1参照)。この共鳴線のピーク位置の理論値との差は シフトによるものであると考えられる。共鳴線の線幅はどの温度領域においても 約8KHzである。図4-1の共鳴線のピーク位置より高周波数の位置に肩構造が観 測された。そこで、2つのガウス関数でのフィッティングを行った結果、図 5-1 のようにフィッティングすることができた。このことより、この肩構造が現れる 原因として考えられることは以下のことである。P サイトがサイト分裂を生じて いること。またはナイトシフトの異方性による異なる大きさのシフトが生じてい ること。1つ目のPサイトがサイト分裂を生じている可能性に関しては、×線回 折実験から明らかとなっている結晶構造[4]とは異なるので可能性は低い。2つ目 のナイトシフトの異方性については、実験から得られた共鳴線に対して、ナイト シフトの異方性のハミルトニアンを用いてフィッティングを行ったが、フィッテ ィングできなかった。以上のことより新たな可能性を考慮した結果、過去の報告 で SmB₆の共鳴線[6]において似たような振る舞いが観測されており、この報告で は核の磁気モーメント同士の双極子相互作用として解釈されていた。この核の磁 気モーメント同士の相互作用は pake doublet と呼ばれるもので第2章で述べた通 りである。

核スピン-格子緩和時間(T1)測定



核スピン-格子緩和時間測定の温度変化は図 5-2 の通りとなった。測定は 50K か ら 323K の温度範囲で行った。降温に伴い、指数関数的な増大を示す典型的な半 導体の振る舞いを観測した。そこで、横軸温度の逆数、縦軸 1/T₁(s⁻¹)のグラフを作 成し図 5-3 とした。1/T₁は第2章で述べたように伝導電子の状態密度に比例する。 つまり、323Kから135Kの温度範囲では降温に伴い、急激な伝導電子の減少が観 測できた。この振る舞いから真性領域であると判断し、アレニウスの式よりエネ ルギーギャップを求めると 0.11eV と見積もることができた。また、135K から 100K の温度範囲では真性領域に比べ、降温に伴う1/T1の減少の傾きが緩やかになるこ とから飽和領域であると考えられる。これは伝導電子数の温度変化が小さくなっ ていることを示す。135Kから100Kの温度範囲でアレニウスの式よりエネルギー ギャップを見積もると 0.030eV となった。この温度領域ではドナー準位からの熱 励起が主となることから、伝導電子準位とドナー準位のエネルギー差が 0.005eV であると考えられる。この結果を図 3-2 のホール濃度の実験結果と比較すると同 様の振る舞いを示している。しかし、NMR 測定の結果とホール濃度測定の結果で は伝導電子の減少が緩やかになり始める温度領域が異なる。またエネルギーギャ ップの値も 1/3 程度異なる値を示している。伝導電子の減少が緩やかになる温度 領域(真性領域と飽和領域の切り替わる温度領域)の違いは NMR 測定は微視的 な測定であり、不純物の影響を受けにくい測定であるため、より低い温度領域ま で不純物の影響が少ない真性領域を観測していることに起因していると考えられ る。また NMR 測定から見積もったエネルギーギャップの値とホール濃度測定か ら見積もった値に差が生じている原因は、ホール濃度のエネルギーギャップを見 積もっている温度領域が 350K~450K の温度範囲と今回測定を行った温度領域よ りも高温であることが挙げられる。つまり、異なる機構に起因するギャップを観 測しているのではなく、観測しているスケールの差、及び測定温度領域の違いよ り生じている値の差であると考えている。このことより、今後高温領域の測定を 行う必要があると考えている。

また今回の測定は常圧下における黒リンに対して行った結果であるため、今後試料に圧力を印加した際に得られる結果との比較対象として今回の実験結果を用いる。

Reference

- [1] Y.Akahama *et al*.J.Phys.Soc.Jpn 52(1983)[2] J.Qiao *et al.* nature communication 10.1038(2014)
- [3] K.Akiba *et al.*J.Phys.Soc.Jpn.84,073708(2015)
- [4] L.Cartz *et al.* J. Chem. Phys. 71, 15 (1979)
- [6] T.Caldwell *et al* Phys. RevB. 75. 075106(2007)