

2019

Annual Report 2019

*Cryogenic Research Center
University of Tokyo*



平成31年度 / 令和元年度
低温科学研究センター一年報

東京大学低温科学研究センター



表紙

「ヘリウム液化システム5号機による小分け汲み出しの様子」

東京大学ビジョン 2020 の1事業として 2019 年度にヘリウム液化システムを増設した。センター通算で5代目のヘリウム液化システムなので、液化供給部門では「5号機」と呼んでいる。写真右側の大きな白い円筒は2台の膨張タービンや複数の熱交換器を擁するコールドボックス、その奥に大型容器(容量 8640 L)が設置されている。大型容器からポンプ付き三重管と二重管を使って小分け容器(容量 100 L、青い胴巻きをした小さな白い円筒)へ液体ヘリウムを移送する。

(詳細はP82「ヘリウム液化回収システムの増強」に掲載。)

巻頭言

低温科学研究センター長 大越 慎一

令和元年度の東京大学低温科学研究センター年報をお送り申し上げます。

昨今の世界的なヘリウム供給の不安定化により、100パーセント輸入に依存する我が国の教育研究機関は深刻な影響を受けています。本学のトップレベルの研究・教育活動を維持するためには、寒剤（液体ヘリウムおよび液体窒素など）の安定供給が重要です。当センターは、学内ユーザーへの安定的な寒剤供給をより一層強化することを第一の目的として、令和二年二月に、全学センターから学際融合研究施設に改組し、名称も低温センターから低温研究科学センターと改名して、新しいスタートを切りました。



安定供給のためには、ヘリウム液化回収システムの高効率運用と、その基盤技術の開発が必須です。低温科学研究センターは、寒剤（液体ヘリウムおよび液体窒素）を、学内に恒常かつ安定的に供給し、その使用方法の安全教育・技術指導を通じて、本学の最先端研究および教育活動を強力に支援すると共に、低温技術の研究開発にも取り組んで参ります。

本センターは、巨大加速器を直接冷却する設備を除けば、世界最大級のヘリウム液化回収システムを所有し最大規模の寒剤供給能力を持っております。また、高圧ガス製造保安責任者 甲種の技術職員も複数名を擁しており、その確かな技術力で安定的な液化業務・寒剤供給業務を遂行して参ります。今日のヘリウム危機に際し、ヘリウムの損失をできる限り抑制することを目的に、「ヘリウム・ゼロロスキャンパスプロジェクト」を推進し、学内で予算措置されました。学内の未だ繋がっていない回収配管を整備すると共に、老朽化した配管の点検や修繕を進めております。また、本センター教職員による、寒剤利用に関する安全教育および技術講習会等を通じて、理工系の学生のみならず附属病院、医学部や留学生なども含めた幅広いユーザー層に、低温環境の高度な専門教育（寒剤利用者向け安全講習会、低温技術講習会）を行っております。寒剤は研究を推進する上で必須であり、その供給に不安定性があってはなりません。今後も東京大学の学術基盤を支えるため、強固な組織へと発展させていきたいと思っております。何卒ご協力の程、宜しくお願ひ申し上げます。

目次

巻頭言	1
大越 慎一（低温科学研究センター長）	
研究ノート	
○ 乱れによる秩序の崩壊と量子物質の生成)	6
鹿野田一司、浦井瑞紀、宮川和也（工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室）	
○ 近藤効果と量子ドットと私	11
小林研介（理学系研究科 附属知の物理学研究センター&物理学専攻）	
○ NMR 法による脂質が GPCR の活性を制御する機構の解明	17
上田卓見、幸福裕、嶋田一夫（薬学系研究科 薬科学専攻 生命物理化学教室）	
○ 「栄養屈性」の発見	23
山崎清志（農学生命科学研究科 応用生命化学専攻 植物栄養・肥料学研究室）、 大森良弘（農学生命科学研究科 アグリバイオインフォマティクス教育研究ユニット）	
○ 院内死亡例における死後 CT と病理解剖の比較.....	28
石田尚利（医学系研究科 生体物理医学専攻 放射線医学講座）	
共同利用研究室 研究実績報告	
○ シアノ架橋型希土類-遷移金属集積体を基盤とした機能性単分子磁石の構築	34
大越研究室（理学系研究科 化学専攻）	
○ Ferromagnetic resonance and magnetic anisotropy of the high-TC ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb.....	39
田中研究室（工学系研究科 電気系工学専攻）	
○ 半導体・酸化物ヘテロ構造を利用した機能性素子の開拓	45
田中・田畑・高木・竹中・関・大矢研究室（工学系研究科 電気系工学専攻）	
○ ガンマ線精密分光用超伝導転移端センサの重金属吸収体アレイ実装技術の開発	51
高橋研究室（工学系研究科 原子力国際専攻）	
低温科学研究センター 各部門報告	
研究開発部門 研究実績報告	56
島野 亮、村川 智、福山 寛、藤井 武則（低温科学研究センター 研究開発部門）	
共同利用部門 業務報告	74
戸田 亮（低温科学研究センター 共同利用部門）	
液化供給部門 業務報告	76
阿部 美玲（低温科学研究センター 液化供給部門）	

全般的な活動報告

ヘリウム液化回収システムの増強.....	82
安全講習会.....	86
第11回低温科学研究センター研究交流会.....	88
低温センター見学.....	92
その他	
職員研修.....	93
1. 令和元年度 保安係員講習 受講報告	
2. 令和元年度 高圧ガス保安教育 参加報告	
技術系職員 発表リスト.....	95

技術ノート

○ クライオ サポートツール.....	98
寺岡 総一郎 (低温科学研究センター 液化供給部門)	

各種委員会・センター教職員名簿.....	101
----------------------	-----

お知らせ.....	103
-----------	-----

編集後記.....	104
島野 亮 (低温科学研究センター 教授)	

研究ノート

乱れによる秩序の崩壊と量子物質の生成

工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室

鹿野田一司、浦井瑞紀、宮川和也

多数の粒子が相互に強く影響を及ぼしあう系（強相関多体系）には、様々な秩序が生まれる。そこに局所的な乱れを導入すると、それが系全体に影響を与え、しばしば秩序そのものが崩壊する。私達は、固体の中で電子スピンの向きが揃った磁気的秩序状態が乱れの導入で崩れる過程を追った。そこで明らかになったことは、まず秩序の古典的な崩壊が起こり、次いで量子揺らぎが支配する液体相が生まれるという事であった。乱れが、古典的な秩序系を量子物質に変貌させる。

1. 序論：相互作用と秩序

人と人のかかわりがある社会の秩序が生まれるように、多数の粒子の間に相互作用があるとそれが粒子全体に協力的に作用して秩序が生まれる。秩序が強ければ、多少の擾乱があっても崩れることは無いが、秩序が弱いと、協力現象の裏返しとして局所的な乱れが遠くまで影響し、系全体の秩序を壊すことがある。私たちは、固体の中の電子が強く相互作用することで生まれる秩序が、局所的な乱れの導入に対してどのような過程を辿って崩れ、やがて如何なる状態が実現されるのかに興味を持っている。本研究では、電子スピンの整列した磁気秩序に乱れを系統的に導入し、磁気秩序が崩れる様子を追跡した。

2. 有機物質、磁気秩序、乱れの導入

実験に用いた物質は、有機分子からなる分子性物質 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl で、図 1(a)に示すように ET 分子の層と Cu[N(CN)₂]Cl 層が交互に積層する層状構造をとる絶縁体である。本研究で注目する磁性を担うのは ET 層で、後者は磁気的に不活性な層となっている。ET 層を斜め上から（分子面長軸に沿って）見ると（図 1(b)）、分子が対を成し（2量体）、これが歪んだ三角格子を組んでいることが分かる。各 2量体には 1 個の正孔が存在するが、正孔間に働くクーロン斥力によりそれらが身動きできずに各 2量体に止まるモット絶縁体となっている。正孔はスピン $S=1/2$ を持ち（以下では電子スピンと呼ぶ）、それらが隣同士で反対向き

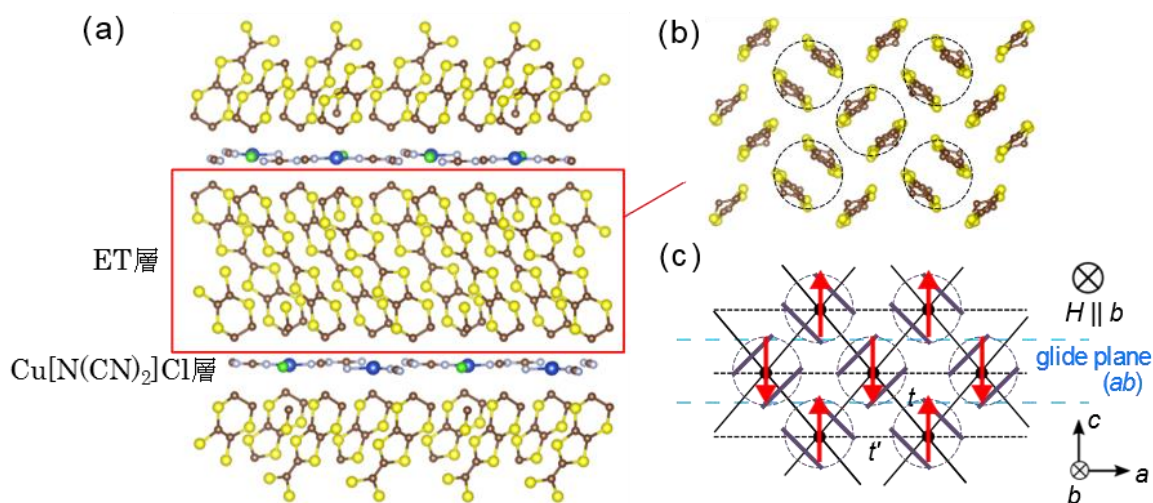


図 1. (a) κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl の層状構造。(b) ET 層の面内構造(この ET の分子配列は κ 型と呼ばれる)。(c) 低温での反強磁性磁気秩序。

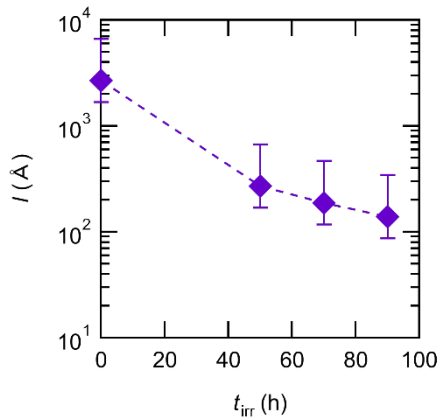


図 2. 加圧下の金属相の残留電気抵抗率から求めた平均自由行程 I の X 線照射時間依存性。 I は乱れ中心の平均的な間隔の目安を与える。

に並ぼうとする相互作用（反強磁性相互作用）が働いている。事実、この物質は、低温でスピンの互い違いに並ぶ反強磁性秩序状態となる（図 1 (c) [1,2]）。

乱れの導入は、試料に X 線を当てることで行った。X 線照射の効果は詳しく調べられており、直接 ET 分子を乱さずに、Cu[N(CN)₂]Cl 層の CN 結合を壊すことが分かっている [3]。その損傷を受けた CN の近くにいる ET の位置やポテンシャルが変化し、スピン間の相互作用が局所的に乱される。導入された乱れの程度は、この物質を加圧し金属に転移した後に残留電気抵抗を測定し、そこから求めた平均自由行程 I で評価した。この I が、ランダムに分布している乱れ中心の平均的な間隔を与えると考える。 I が短いほど乱れが大きく、図 2 に示すように、 I は X 線の照射時間を長くすると短くなる [4]。

3. NMR による磁気秩序崩壊の追跡 [4]

磁気秩序とその崩壊の様子は NMR で知ることができる。NMR 吸収線は電子スピンの原子核位置に作る静的内部磁場、核スピン-格子緩和率は動的内部磁場（揺らぎ）の強さを教えてくれる。NMR には、ET 分子内の水素核 (¹H) を用いる。図 3 に、代表的な結果として、X 線照射前 ($t_{\text{irr}}=0$ h)、50 時間照射後 ($t_{\text{irr}}=50$ h)、250 時間照射後 ($t_{\text{irr}}=250$ h) の

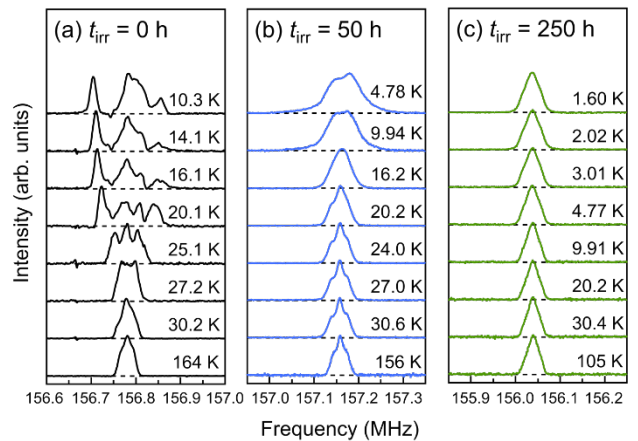


図 3. X 線照射前 ($t_{\text{irr}}=0$ h)、50 時間照射後 ($t_{\text{irr}}=50$ h)、250 時間照射後 ($t_{\text{irr}}=250$ h) の ¹H NMR 吸収線。

¹H NMR 吸収線の温度依存性を示す。図の横軸は周波数であるが、核が感じている内部磁場の印加磁場方向成分に比例する。 $t_{\text{irr}}=0$ h では、高温で印加磁場約 3.7 T に対応する周波数 156.78 MHz に一本の共鳴線（線幅は ¹H 核スピン間の双極子相互作用による）が観測されているが、27 K 以下で非対称に分裂している。この分裂は、高温の常磁性状態で動的に揺らいでいた電子スピンの 27 K 以下で図 1(c) のように方向が定まることで静的な内部磁場が生じるためである。非対称な線形に分裂しているのは、ET 分子内の 8 個の ¹H が異なる局所磁場を感じているためで、この非対称性が図 1(c) の磁気秩序構造を反映したものであることが分かっている。X 線を 50 時間照射すると ($t_{\text{irr}}=50$ h) 低温の吸収線はより対称的で構造の無いものになり、250 時間照射すると ($t_{\text{irr}}=250$ h) 最低温度まで吸収線形に変化は無く、静的な内部磁場が発生していないことが分かる。

様々な X 線照射時間後の吸収線の特徴を図 4 にまとめる [4]。図 4(a) は線幅の温度変化を示している。長く照射する程、線幅増大が始まる温度（図中の矢印）が低下し、低温での線幅の飽和値も小さくなる（図 4(b)）。これは、X 線照射と共に磁気モーメントが凍結する温度が下がり、凍結した磁気モーメントも徐々に収縮していることを意味する。

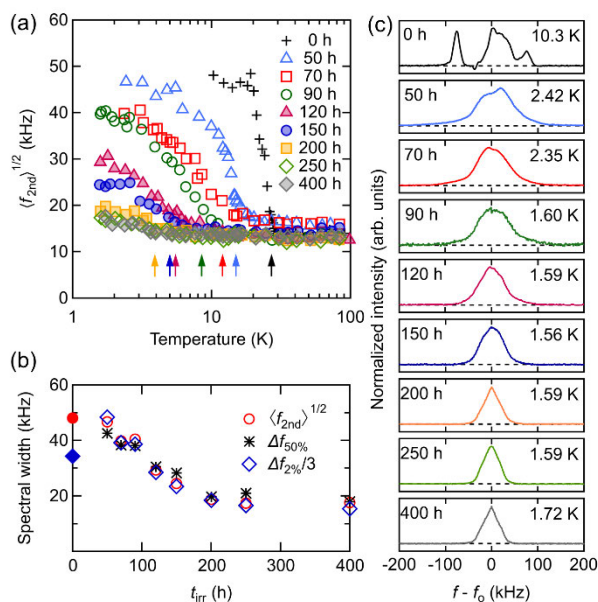


図 4. (a) 様々な X 線照射時間後の ^1H NMR 吸収線幅の温度依存性。(b) 最低温度での吸収線幅の X 線照射時間依存性。(c) 最低温度での吸収線形の X 線照射時間依存性。

図 4(c)は、最低温度での吸収線形を X 線照射時間に対して並べたものである。照射前の磁気秩序状態に特徴的な非対称な線形は、50 時間の照射で対称的で構造の無い線形へと変化している。吸収線形は、 ^1H 核が感じる内部磁場の印加磁場方向成分の磁場分布を反映していることから、凍結した電子の磁気モーメントはばらばらの方向を向いたスピングラス状態となっていることが示唆される。この時の乱れ中心の分布は、平均間隔が 200–700 Å (図 2) という非常に希薄なものであるが、 $t_{\text{irr}}=0$ h の非対称な吸収線形が残存している兆候が一切ないことから、乱れ中心は近くのスピン構造を変えるだけでなく、試料全体に渡って磁気秩序を壊しているのである。ただ、磁気モーメントの方向は乱れていても、各々の方向が固定されているという点で、秩序の崩壊は古典的なものである。図 4(c)から分かるように、X 線照射を続けると磁気モーメントは徐々に縮小し、200 時間の照射でほぼ消失する。

この過程を、縦軸に線幅における磁気モーメントの寄与、横軸に磁気モーメントの凍結温度

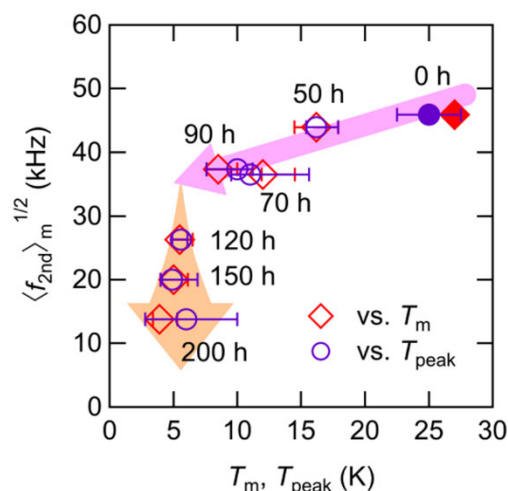


図 5. 低温での静的磁気モーメントによる吸収線幅を静的磁気モーメントの発生温度に対してプロットしたもの。

(図 4(a)の矢印) をプロットすると、約 100 時間の照射 ($I \sim 100\text{--}300$ Å) を境にある特徴が見えてくる (図 5)。100 時間の照射までは、磁気モーメントの収縮は緩やかで凍結する温度が急激に低下することから、主に磁気モーメントの向きが乱れる古典的な秩序の崩壊が起こっていると考えられる。100 時間を越えると、磁気モーメントが急速に収縮しその凍結温度が徐々に定義できなくなる第二の段階に移っていることが分かる。

電子スピンの状態は、その動的な揺らぎを反映する核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の振る舞いからさらに詳しく知ることができる。 $1/T_1$ は、局所磁場の揺らぎのスペクトルにおける測定周波数 (ここでは 156–157 MHz) での強度を測るもので、電子スピンの揺らぎにとって遅い極限の周波数成分を見ることになっている。図 6 に $1/T_1$ の温度依存性を示す。X 線照射前に観測される 27 K の鋭いピークは磁気秩序の特徴で、この温度に向かって揺らぎが急速に減速 (従って $1/T_1$ が増大) し、27 K 以下ではスピンの秩序化によって揺らぎが急激に抑えられている。X 線照射により、ピーク構造は広がり、ピーク温度は線幅増大の温度、すなわち磁気モーメントの凍結温度にほぼ一致して徐々に低温に移っていく。それに伴い、低温での $1/T_1$ が大

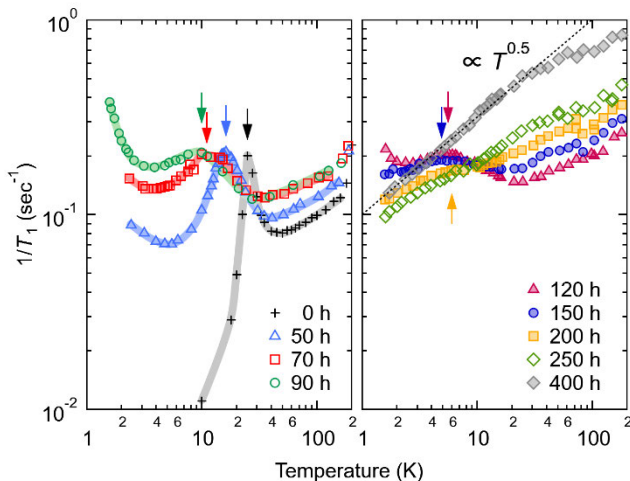


図 6. 様々な X 線照射時間後の ^1H 核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ 。矢印はピーク温度を示す。

大きく増大している。つまり、磁気モーメントの凍結はあるものの、磁気揺らぎは乱れの導入によって急速に復活、あるいは増強している。

注目すべきことに、200 時間を超える照射、特に 400 時間の照射では $1/T_1$ にピーク構造は見られていない。さらに温度を下げることで、0.3 K の極低温まで $1/T_1$ はピークを形成する兆候も見せずにこの温度依存性 ($1/T_1 \propto T^{0.5}$) が維持されることが分かっている [5]。隣接スピンの反平行に並ぼうとする相互作用のエネルギーは温度にして 100 K の桁であることから、その 3 桁も低い温度まで電子スピンの凍結せず揺らいでいることは、この状態が基底状態であろうことを示唆する。つまり、磁気秩序を壊しているスピンの揺らぎは熱的なものではなく量子的なものであり、量子スピン液体と呼ぶべき状態が実現していることが示唆される。これは、ヘリウムが量子揺らぎによって固体になれず量子液体となることに類似した現象である。

4. 結論：乱れが量子物質をつくる

本研究では、有機物質を舞台として、異方的な三角格子上の反強磁性磁気秩序が乱れに対して極めて脆く、スピングラス状態を経て量子スピン液体となることが示唆された。等方あるいはそれに近い三角格子状では、乱れの無い状態でも量子スピン液体が実現していることが報告されてい

る [6]。本研究で見出された反強磁性秩序の脆さは、そのすぐ裏側に量子スピン液体状態が存在していることを窺わせる。

本物質 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ は、電子間のクーロン斥力で起こるモット絶縁体であるが、加圧により金属へと一次転移を起こす [7]。これに乱れを導入すると、転移の不連続性が抑えられ、量子臨界揺らぎが現れることが見出されている [8]。つまり、乱れは、電荷自由度においても量子揺らぎの増強をもたらす。

乱れの導入は、強い相互作用で起こる古典的な秩序相を量子物質へと変貌させる新たな物質制御法を提供している。

5. おわりに

本稿は、埼玉大学の谷口弘三氏、東北大学の佐々木孝彦氏との共同研究で得られた成果に基づいています。

本研究の遂行にあたっては、液体ヘリウムと液体窒素の使用は必須でした。これらの寒剤を低温科学研究センターから安定して供給していただいたことで、実験を計画通りに進めることができました。この場をお借りして、センターのご支援とご協力に深く感謝申し上げます。

参考文献

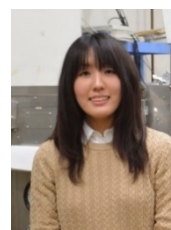
- [1] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1174 (1995); K. Miyagawa, K. Kanoda, and A. Kawamoto, *Chem. Rev.* **104**, 5635 (2004).
- [2] M. Ito, T. Uehara, H. Taniguchi, K. Satoh, Y. Ishii, and I. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 053703 (2015).
- [3] T. Sasaki, *Crystals* **2**, 374 (2015).
- [4] M. Urai, K. Miyagawa, T. Sasaki, H. Taniguchi, and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 117204 (2020).

- [5] T. Furukawa, K. Miyagawa, T. Itou, M. Ito, H. Taniguchi, M. Saito, S. Iguchi, T. Sasaki, and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **115**, 077001 (2015).
- [6] Yi Zhou, K. Kanoda, and T.-K. Ng, Rev. Mod. Phys. **89**, 025003 (2017).
- [7] F. Kagawa, K. Miyagawa and K. Kanoda, Nature **436**, 534 (2005).
- [8] M. Urai, T. Furukawa, Y. Seki, K. Miyagawa, T. Sasaki, H. Taniguchi, and K. Kanoda, Phys. Rev. B **99**, 245139 (2019).

著者紹介



鹿野田 一司
物性物理
東京大学大学院工学系研究科 教授



浦井 瑞紀
物性物理
東京大学大学院工学系研究科 博士研究員



宮川 和也
物性物理
東京大学大学院工学系研究科 助教

近藤効果と量子ドットと私

理学系研究科 附属 知の物理学研究センター & 物理学専攻

小林 研介

微細加工技術を用いることによって、量子力学的な効果が顕著に現れるような微小な電子回路 (メゾスコピック系) を作製することができる。私はメゾスコピック系の一つである量子ドットを用いて近藤効果の研究を行ってきた。本稿では、近藤効果について直感的な説明を行い、その歴史と意義について概観する。さらに、量子ドットを用いた近藤効果の研究によって得られた成果の例として、近藤状態の位相と非平衡ゆらぎについて紹介する。

1. はじめに

微細加工技術 (ナノテクノロジー) を用いることで、サイズが $1 \mu\text{m}$ に満たない、極小の電子回路を作ることができる。このような電子回路はメゾスコピック系と呼ばれ、1980年代以降、電子やフォトン、フォノンなどの素励起が持つ量子力学的な性質を観測・制御する研究の舞台となってきた。私は、1999年にメゾスコピック系の研究を開始して以来、量子ドットにおける近藤効果の研究に継続的に取り組んできた。

本稿では、最初に、近藤効果とはどのような現象であるかを直感的に説明し、その歴史と意義について簡単に紹介したい。さらに、量子ドットを用いた研究の面白さをお伝えしたい。近藤効果は物理学において長く研究されてきた現象であるが、メゾスコピック系という新しい実験手法によって、これまでに観測できなかったものが観測できるようになってきている。私が関わってきた研究を中心に、その状況をお伝えすることが本稿の目的である。

2. 近藤効果とは

ごく微量の鉄 (0.0005% から 0.1% 程度) を不純物として含む銅の電気抵抗について考えてみよう [1, 2]。銅は磁性をもたない典型的な自由電子系である。一方、鉄は孤立した $3d$ 電子を持っているた

め、いわゆる「磁性不純物」として振る舞う。通常の金属であれば、温度を下げていくにつれ、結晶格子からの散乱の影響が減少し、抵抗も小さくなっていく。ところが、磁性不純物を持った系では、温度を下げていく途中 (この例では約 10–30 K 程度) で抵抗が逆に増え始めるという奇妙な現象がみられる。これが近藤効果である。

近藤効果の原因を簡単に説明する。図 1(a) を見てほしい。通常の金属 (銅) の中に磁性不純物 (鉄) が含まれている様子を示している。温度が十分に高い場合を考えよう。高温では磁性不純物ス

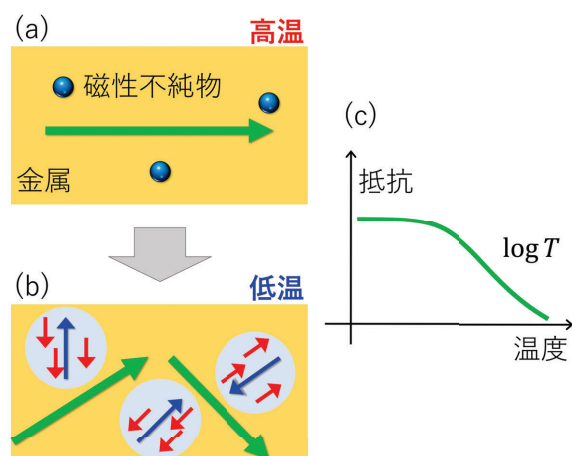


図 1. 金属中の磁性不純物による近藤効果。(a) 高温における状態。(b) 低温における状態。磁性不純物の周りに近藤状態が形成される。(c) 抵抗の温度依存性。

ピンは激しくゆらいでおり、伝導電子は不純物スピンの存在に「気づかず」通り過ぎてしまう。ところが、温度が下がっていくとともに、不純物スピンのゆらぎがゆっくりになる。その結果、伝導電子が不純物スピンと一時的な束縛状態を形成するようになり、電気伝導が阻害されるようになる[図 1(b)]。この束縛状態を近藤状態と呼ぶ。近藤状態が形成されていくにつれ、電気抵抗が上昇していくことになる[図 1(c)]。もちろん、電気抵抗が無限に上昇するというわけではなく、多数の伝導電子が一つの不純物スピンを完全に囲み、近藤状態が完全なスピン重項状態となると、それ以外の伝導電子からは不純物スピンが見えなくなってしまったので、そこで電気抵抗の上昇は止まる。このように、近藤効果が完成し不純物スピンの完全に遮蔽された状況をユニタリ極限と呼ぶ。

なお、ここでの近藤効果の説明は、極めて直感的なものであり、ある意味では非常にいい加減なものであることをお断りしておきたい。例えば、高温で不純物スピンの激しくゆらいでいる理由は、伝導電子が不純物サイトに頻繁に出入りするため、結果として、不純物サイトにおける不純物スピンの向きを変えているように見える、と表現したほうが正確である。このような出入りがあるために、鉄を不純物として含む銅という系において、単純には想像するのが難しい数 10 K という小さなエネルギースケール(これを近藤温度と呼ぶ)の物性が発現するのである。また、近藤効果をもたらす本質的な点は、スピン演算子が量子力学的に交換しないことと、フェルミ面が電子の占有数が不連続になっている特殊なエネルギー境界となっている点にあることも指摘しておきたい [1,2]。

近藤効果は熱力学第三法則とも関連している。有限温度で磁性不純物のスピンはゆらいでおり、有限のエントロピーを持っている。しかし、温度低下とともに近藤状態を形成するようになり、系全体としてエントロピーがゼロになっていく。この意味において、近藤効果とは熱力学第三法則を

成立させるようなプロセスであるとも言える。

3. 近藤効果の歴史

近藤効果の歴史について簡単に触れておく [1,2]。磁性不純物を含む金属の電気抵抗が奇妙な温度依存性を示すことは 1930 年代から知られていた。低温における金属の電気抵抗の振る舞いは 20 世紀初頭の大問題であり、それを探求したカマリン・オンネスが超伝導という予想外の現象を発見したことは良く知られている。その後も数多くの研究が行われるなかで、ある場合には、温度低下とともに減少していった電気抵抗がある温度から増大していく場合があることが知られるようになった。このことは、(超伝導に比べれば地味かもしれないが) やはり意外であり、「電気抵抗極小問題」として何十年もの間の難問であった。

この問題に突破口を開いたのが近藤淳である。彼は、磁性不純物による伝導電子の散乱という問題に対して、通常のボルン近似を一步すすめて、二次摂動の計算を行うことにより、電気抵抗が低温で対数的に増大していくことを説明した。1964 年のことである [3]。この成果をもとに、1960 年代から 70 年代にかけて、ありとあらゆるテクニックが開発・導入され、近藤効果の本質が明らかにされていった。上で、スピン演算子が交換しないこととフェルミ面の特異な性質について述べたが、近藤の功績はこの事情に初めて注目した点にある。なお、近藤自身は近藤効果のことを「フェルミ面効果」と呼んでいる。その当時の研究の流れを解説した文献 [1] には近藤自身の「問題はそうに難しかったけれども、それ以上の問題でもなかった、ともいえる」という味わい深い記述がある。

私自身は、1960 年代から 70 年代の状況を直接には知らないけれども、近藤効果にまつわる物性物理学の進展と理解の深まりを見るにつけ、磁性の研究者にとって刺激的な時代だったのではないかと想像する。現在のスピントロニクスの大興隆の原点の 1 つがここにあるとも感じる。

1970年代以降、近藤効果は、重い電子系の物理とも結びつき、さらに大きな研究の舞台へと成長した。以下に述べるメゾスコピック系における近藤効果もその潮流から生まれてきたものである。

4. 量子ドットにおける近藤効果

それでは量子ドットにおける近藤効果について説明する。まず微小な電子回路(メゾスコピック系)の一種である量子ドットについて紹介する。非常に小さい領域(電子のフェルミ波長程度のサイズ。典型的には10–100 nm程度)に電子を閉じ込めた状況を考える。量子サイズの「点(ドット)」ということで量子ドットと呼ばれる。量子ドットの材質は、半導体や金属微粒子、カーボンナノチューブ分子など、様々なものが可能である。

量子ドットは、トンネル障壁を介して導線と接合している。量子ドットのユニークな点は、静電エネルギーが大きいため、 N 個電子がいる状態と、 $N+1$ 個の電子がいる状態とのエネルギーの差が温度エネルギーよりも大きくなり、閉じ込められている電子の数が熱的にゆらぐことができず、固定されてしまうことである。しかも、その個数を、量子ドット近傍に設置した電極によって静電的に1つずつ変化させることができる。あたかも原子を導線につないで調べるような研究ができることから、量子ドットを人工原子と呼ぶこともある。

1990年代半ば以降、量子ドット内のスピン自由度や軌道自由度を精密に制御する研究が数多く行われてきた。さらに、量子ドットが典型的な二準位系であることから、現在では、量子コンピュータの基本素子としても熱心な研究が行われている。

量子ドットでも近藤効果が起こる [4]。簡単のために、量子ドット内に電子が1個だけいる状態を考えよう [図 2(a)]。静電エネルギーが大きいため、2つ目の電子は入ることができない。ところが、温度を下げていくと状況が変わる。つまり、量子ドット内の電子のスピンが「磁性不純物」として振る舞い、導線中の自由電子と一時的な束縛

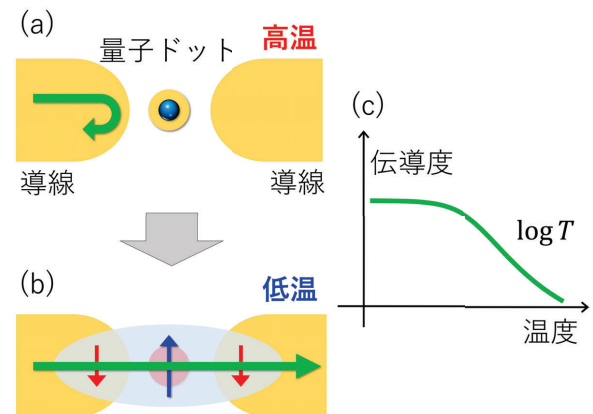


図 2. 量子ドットによる近藤効果。(a) 高温における状態。2つ目の電子が入ることができないため、量子ドットを電流が流れることができない。(b) 低温における状態。量子ドットと導線を橋渡しするように近藤状態が形成され、電気が流れるようになる。(c) 電気伝導度の温度依存性。図 1とは異なり、この図の縦軸が伝導度となっていることに注意。

状態を作るようになるのである [図 2(b)]。この近藤状態が導線を橋渡しする役目を果たし、電子は量子ドットを通過することができるようになる。電気伝導度は、温度が下がるにつれ対数的に増加していく [図 2(c)]。これが量子ドットにおける近藤効果である。実験的には 1998 年に初めて報告された [5]。

量子ドットにおける近藤効果については、1980年代後半から理論的に議論されていたが [6,7]、その実現可能性については、懐疑的な意見も多かったようである。だからこそ、1998年の報告は大きな興奮を巻き起こした。何よりも面白い点は、近藤効果という典型的な量子多体効果を、人間の手で自由自在に制御することができる、という点にある。それ以前は、金属における電気抵抗や比熱・帯磁率などの熱力学量の変化を通じて観測されていた効果が、いまや制御できる対象となったのである。

私事となるが、私は、1999年に東京大学 理学系研究科 物理学専攻 藤森淳研究室で学位を取得

するのと前後して、東京大学 物性研究所 勝本信吾研究室の助手となった。藤森研究室では光電子分光法を用いた強相関電子系の研究をしていたため、近藤効果は日常的に見聞きする現象であった。勝本研究室に移って、自分にとっては全く馴染みのないメゾスコピック系の研究を開始したのだが、ちょうどその当時、量子ドットにおける近藤効果の実現が大きな話題となっていた。新しい分野で右も左も分からない状態だった私ではあったが、慣れ親しんでいたトピックに再会できたのはとても嬉しいことであり、物理学の普遍性を実感するとともに研究へのモチベーションが大きく高まったことを思い出す。このときの思いが、その後の私の研究の原動力となっている。

5. 近藤効果の新展開

近藤効果は、1960年代から物性物理学の花形であり、徹底的に研究され、ある意味では調べつくされてきた。であれば、この現象を量子ドットを使ってわざわざ実現することにどのような意味があるというのか？ 量子ドットにおける近藤効果が報告された当時、そのような意見があった（実際、私自身、このような質問を受けたことがある）。

上にも書いたように、私にとっての醍醐味は「制御できる」点にある。実際、何かを「理解すること」と「制御できること」の間には質的に大きな隔りがある。例えば、理解しただけではテクノロジーにはならない。テクノロジーを可能にするのは制御可能性である。もちろん、私も、近藤効果がいますぐ何らかのテクノロジーになると主張するつもりはない。しかしながら、電気伝導度を精密に測定しながら、電子の個数を一個ずつ変化させたり、磁場を印加したりすることによって、典型的な量子多体効果である近藤効果をオンオフできる、という状況は、確かに「理解する」以上のものである。さらに、精密測定によって、近藤効果に関わるパラメータ（近藤温度 T_K 、オンサイトクーロンエネルギー U 、寿命 Γ など）を全て取

得することができるので、理論との比較が曖昧さの一切ない状態で可能になる。このような研究手法は、バルク物質において数多くのスピンの平均的性質を相手として行われてきた従来の近藤効果の研究とは異なる、本質的に新しい展開であると言って良い。

それでは、実際に量子ドットにおける近藤効果でどのような研究が行われてきたのか、その例を2つ挙げる。

5-1. 位相

近藤状態は理論的には無限個の電子が参加して形成される量子多体状態である。このような状態を通過するとき、電子はどのような影響をうけるのだろうか。実は、その痕跡は、電子の波動関数の「位相」に現れる。さきほど、近藤効果が完成してしまうと、不純物スピンの外からは見えなくなってしまふ、と書いた。この状況になると、伝導電子はもはや不純物スピンの影響を受けることはなくなってしまふ。あたかも、何もなかったかようになってしまふのである。しかし、電子の波動関数の虚部である位相には、しっかりとその痕跡が残されるのである。理論的には、近藤効果が起きていない通常の場合、離散状態を通過するたびに波動関数の位相は $\pi(180^\circ)$ だけ変化するが、近藤効果が起きている場合には $\pi/2(90^\circ)$ の変化となることが予想される [8]。量子ドットにおける近藤効果の実現は、1974年に提出されたこの理論を直接検証する舞台を実験家に与えた。

実験的に電子の波動関数の位相を検出するためには、干渉計を用意する必要がある。図3のように、回路内に「近藤状態にある量子ドット」と「参照経路」という2つの通り道を用意しておいて、どちらを通ったか（電子自身にも）分からないようにすることによって干渉が生じる。参照経路を通過する電子波の位相は、電場や磁場によって変化させることができ、それにもなって回路を通過した電流には位相干渉によって強弱が現れる。こ

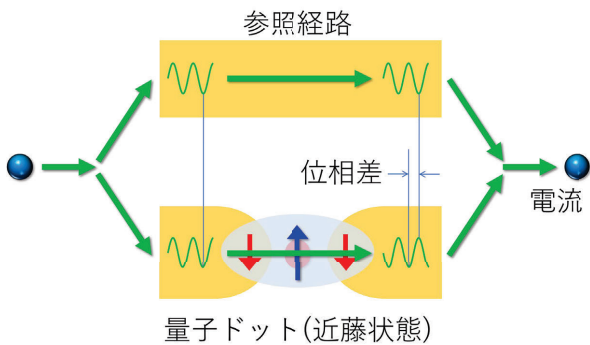


図3. 近藤状態にある量子ドットにおける位相測定。左から入射した電子は、参照経路(上)と近藤状態にある量子ドット(下)の両方の経路を通り、右へと通りぬけていく。その電流には、電子波の位相情報が含まれている。緑の波線は電子波を概念的に表している。

のようなメゾスコピックサイズの電子干渉計を用いた実験を行うことによって、近藤状態を通過した電子波の位相を観測することが可能になるのである。私は2002年以降、そのような研究を行ってきた [9,10]。近藤効果についても研究を行い、直接的ではないものの、理論的に予想された $\pi/2$ の位相変化と矛盾しない結果を得ている [11]。近年、より工夫された干渉計によって、この問題が肯定的に解決された [12]。

以上の結果は理論を確認しただけではないかと思われるかもしれない。しかし、このような一見 well-defined な (設定が明確な) 問題に対しても、2000 年以降、いくつかの実験が行われ、種々の混乱があった。例えば、2002 年の実験の論文では「アンダーソン模型だけでは近藤効果を理解することはできない」というやや過激な (結果的には誤った) 結論が記されている [13]。解決までに 10 数年を要したのである。このことは、制御された良い実験によって理論が検証され、次の展開が開かれていく、という物理学の堅実な発展のためには、(場合によっては) 多くの努力と歳月が必要であるという教訓を与えてくれる。

5-2. 非平衡ゆらぎ

電子はポテンシャル障壁を通過する際に、確率的に振る舞う。つまり、電子はある確率で通過するものの、それ以外の電子は反射されてしまう。このような確率的な散乱過程によって、電流に「ゆらぎ(雑音)」が生じる。このゆらぎは、電子が電荷 e を持つ粒子であることから生じるものであり、「ショット雑音」(ショット=粒)と呼ばれる [14]。

ひとたび近藤状態が完成してしまうと、熱平衡では近藤状態が電子を散乱させることはない。しかし、電圧を印加した非平衡状態では、近藤状態によって電子が散乱されるようになり、ショット雑音が発生する。2006 年以降、多くの理論家が、近藤状態におけるショット雑音が通常のポテンシャル障壁の場合の $5/3$ 倍に増大するという予言を行ってきた [15]。これは、近藤効果があることによって、電子が1つ反射される過程 [図4(a)] だけでなく、2つ同時に反射されるという散乱過程 [図4(b)] が発生するためである。直感的には、近藤状態において多数の電子が極めて強く絡み合った状態を作っているため、そこに電子が一個やってくると、(あたかも水面に落ちた水滴から「しぶき」が飛び散るように) 二個の電子が散乱されるのである [16]。

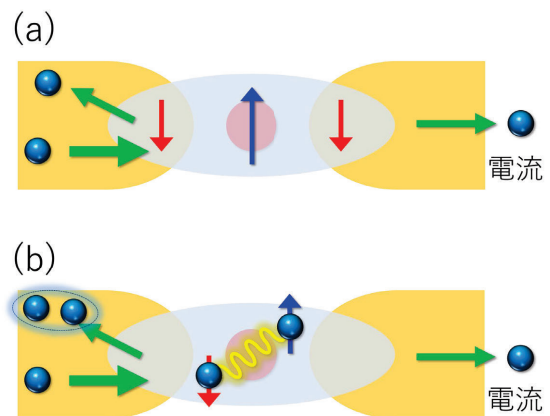


図4. 近藤状態にある量子ドットにおける散乱過程。左から入射した電子は右へと通過していくが、その際、ある確率で反射され、電流にゆらぎ(雑音)が生じる。(a)は通常の1粒子散乱過程、(b)は近藤状態に特有の2粒子散乱過程である。

図4(b)には、強く絡み合った状態を生み出す「残留相互作用」を模式的に黄色い波線で示している。

我々はこの理論の実証に長年取り組み、実際にそのような散乱が起きていることを突き止めることができた [16–19]。近藤状態は、ある種の「量子液体」であることが確立しているが、私たちの研究は、量子液体に電子をぶつけたときに何が起るかを定量的に調べたことに相当している。非平衡状態における量子液体の振る舞いを理解することは、現在の物理学にとっても難問であるが、我々の知る限り、本研究は最も精密に非平衡における理論との比較に成功した実験である。

6. むすび

本稿では、量子ドットにおける近藤効果の研究について、駆け足で見てきた。近藤効果は古くからある問題だが、その中心には量子多体状態の形成という物理学の本質があり、その重要性は時が経っても全く色褪せない。物理学における重要な主題は、時代を超え、形を変えながら、何度も何度も現れてくるものである。近藤効果はそのような普遍的な主題の1つである。実際、微細加工技術によって初めて可能になった研究手法によって、近藤効果の研究に新展開がもたらされつつある。本稿によってそのことを感じ取っていただければ幸いである。

校正時追記：2020年11月3日、近藤淳先生が文化勲章を受賞されました。心よりお祝い申し上げます。

謝辞

本稿は、1999年以降現在に至るまで、私が東京大学 物性研究所 勝本研究室、スイス連邦工科大学チューリッヒ校 (ETH) Ensslin 研究室、京都大学 化学研究所 小野研究室、大阪大学 大学院理学研究科に在籍しながら進めてきた研究に基づいている。大学院生も含めて多数の方々と共に進めてきた成果であり、共同研究者の皆様に深く御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] 近藤淳, 日本物理學會誌 **51**, 415 (1996).
- [2] 近藤淳, 日本物理學會誌 **60**, 85 (2005).
- [3] J. Kondo, *Progress of Theoretical Physics* **32**, 37 (1964).
- [4] 樽茶清悟, 佐々木智, W. van der Wiel, 日本物理學會誌 **60**, 110 (2005).
- [5] D. Goldhaber-Gordon, *et al.*, *Nature* **391**, 156 (1998).
- [6] T. K. Ng, P. A. Lee, *Physical Review Letters* **61**, 1768 (1988).
- [7] L. I. Glazman, M. É. Raïkh, *JETP Letters* **47**, 452 (1988).
- [8] P. Nozières, *Journal of Low Temperature Physics* **17**, 31 (1974).
- [9] K. Kobayashi, H. Aikawa, S. Katsumoto, Y. Iye, *Physical Review Letters* **88**, 256806 (2002).
- [10] 小林研介, 相川恒, 勝本信吾, 家泰弘, 固体物理 **38**, 29 (2003).
- [11] M. Sato, H. Aikawa, K. Kobayashi, S. Katsumoto, Y. Iye, *Physical Review Letters* **95**, 066801 (2005).
- [12] S. Takada, *et al.*, *Physical Review Letters* **113**, 126601 (2014).
- [13] Y. Ji, M. Heiblum, H. Shtrikman, *Physical Review Letters* **88**, 076601 (2002).
- [14] 小林研介, 固体物理 **46**, 519 (2011).
- [15] 阪野墨, 小栗章, 小林研介, 固体物理 **47**, 475 (2012).
- [16] 小林研介, パリティ **32**, 16 (2017).
- [17] Y. Yamauchi, *et al.*, *Physical Review Letters* **106**, 176601 (2011).
- [18] M. Ferrier, *et al.*, *Nature Physics* **12**, 230 (2016).
- [19] M. Ferrier, *et al.*, *Physical Review Letters* **118**, 196803 (2017).

著者紹介



小林 研介
量子物性
東京大学 大学院理学系研究科 教授

NMR 法による脂質が GPCR の活性を制御する機構の解明

薬学系研究科 薬科学専攻 生命物理化学教室

上田 卓見、幸福 裕、嶋田 一夫

現在市販されている医薬品の 30%以上は G 蛋白質共役型受容体 (G protein-coupled receptor, GPCR)を標的とする。細胞内では、GPCR は脂質二重膜中で機能するため、脂質が GPCR の活性や構造に与える影響は、GPCR の生理機能の解明および創薬の上で重要である。本研究では、代表的な GPCR であるアデノシン A_{2A} 受容体には、シグナルを流さない不活性型構造と、異なる程度でシグナルを流す複数の活性型構造の多型があることを明らかにした。そして、薬物は不活性型構造と活性型構造の存在比を変えることで、また脂質は複数の活性型構造の存在比を変化させることで、シグナル伝達活性を制御することも明らかにした。本研究により、生理的リガンドや従来の薬物が結合した GPCR に作用できる、新規の作用点および薬理作用を持つ薬物を設計する道が開け、医薬品の開発が加速することが期待される。

1. 序

G 蛋白質共役型受容体 (G protein-coupled receptor, GPCR) は、血中のホルモンやシナプスの神経伝達物質の受容体として機能する。現在市販されている医薬品の 30%以上は GPCR を標的とする。GPCR は、細胞外のリガンドにより活性化すると、細胞内の G 蛋白質を活性化して、cAMP 濃度変化などの細胞内シグナルを誘起する。

GPCR の生理的リガンド結合部位とは異なる部位に作用する、アロステリックモジュレーターと呼ばれる薬物の開発が試みられている。このような医薬品は、生理的リガンドや従来の医薬品がすでに結合した GPCR に対して作用できるため、新たな薬理作用を持つことが期待される。

細胞内では、GPCR は脂質二重膜中で機能する。ドコサヘキサエン酸 (DHA) を多く含む食事をとると、生体膜に含まれる DHA に由来するアシル鎖を持つ脂質の割合が上昇して、代わりにアラキドン酸 (ARA) 鎖を持つ脂質の割合が低下することが知られている。したがって、DHA 鎖が GPCR の活性や構造に与える影響は、GPCR の生理機能の解明およびアロステリックモジュレーターの開発の上で重要である。

これまでに、X 線結晶構造解析やクライオ電子顕微鏡解析により、逆作動薬結合状態、完全作動薬結合状態、完全作動薬と G 蛋白質改変体が両方結合した活性化状態といった様々な状態の GPCR の立体構造が解かれている。しかし、脂質がどのように GPCR の構造および活性を制御するかは不明であった。

我々は、再構成高密度リポ蛋白質 (reconstituted high density lipoprotein, rHDL) を用いて、脂質二重膜中における、GPCR を含む膜蛋白質の NMR 解析を行ってきた。rHDL は脂質二重膜を 2 分子の membrane scaffolding protein (MSP) が取り囲む構造をした直径約 10 nm の可溶性の粒子であり、中に膜蛋白質を再構成することが可能である。我々は、GPCR である β_2 アドレナリン受容体 (β_2 AR) の NMR 解析を rHDL 中およびミセル中に行い、 β_2 AR が活性型と不活性型の構造平衡状態にあること、両状態で交換速度や活性型の割合が異なっていること、rHDL 中における活性型の割合がミセル中の値よりもシグナル伝達活性と良く対応すること等を示している [1,2]。そこで本研究では、DHA 鎖や ARA 鎖を含む rHDL に、代表的

な GPCR であるアデノシン A_{2A} 受容体 (A_{2A}AR) を再構成して NMR 解析することで、DHA が A_{2A}AR の活性や構造に与える影響を調べた [3]。

2. 薬物が A_{2A}AR の動的構造に与える影響

A_{2A}AR を酵母に発現させて、界面活性剤で可溶化して精製した。得られた A_{2A}AR と MSP および脂質を混合した上で、界面活性剤を除去して rHDL を形成させ、さらに精製した。rHDL 中の A_{2A}AR の G 蛋白質活性化能を、逆作動薬、部分作動薬、完全作動薬の各リガンドを添加した条件で調べた結果、リガンドの活性に対応した G 蛋白質活性化能を示した (図 1A)。

次に、rHDL 中の A_{2A}AR の構造を NMR で調べた。メチオニン残基は、GPCR の膜貫通領域に高頻度で存在しており (図 1B)、安定同位体標識して比較的高感度で側鎖メチル基の NMR シグナルを検出することが可能である。そこで、A_{2A}AR のメチオニン残基の NMR シグナルを観測した。重水素化およびメチオニン残基選択標識を施した、rHDL 中の A_{2A}AR の逆作動薬および作動薬結合状態の NMR スペクトルでは、M140 および M211 に対応する NMR シグナルが、逆作動薬、完全作動薬結合状態の両状態で観測された (図 1C, D)。

A_{2A}AR の G 蛋白質結合部位である細胞内側のキャビティの構造を明らかにするために、この領域にメチオニン残基を導入した変異体を作成した。その結果、106, 232, 239, 292 番目の残基に導入したメチオニン残基の NMR シグナルを、rHDL に再構成した状態で、逆作動薬、完全作動薬存在下において観測することができた (図 1B, E, F, G)。いずれのシグナルも、リガンドにより顕著に化学シフトが変化したことから、活性化に伴い分子の広い領域に構造変化が生じていることが示された。

メチオニン残基メチル基の ¹H 化学シフトは、近傍の芳香環の環電流シフトに主に規定される。観測したメチオニン残基のうち、M292 の化学シフトは、Y288 の配置の影響を受けることが構造上

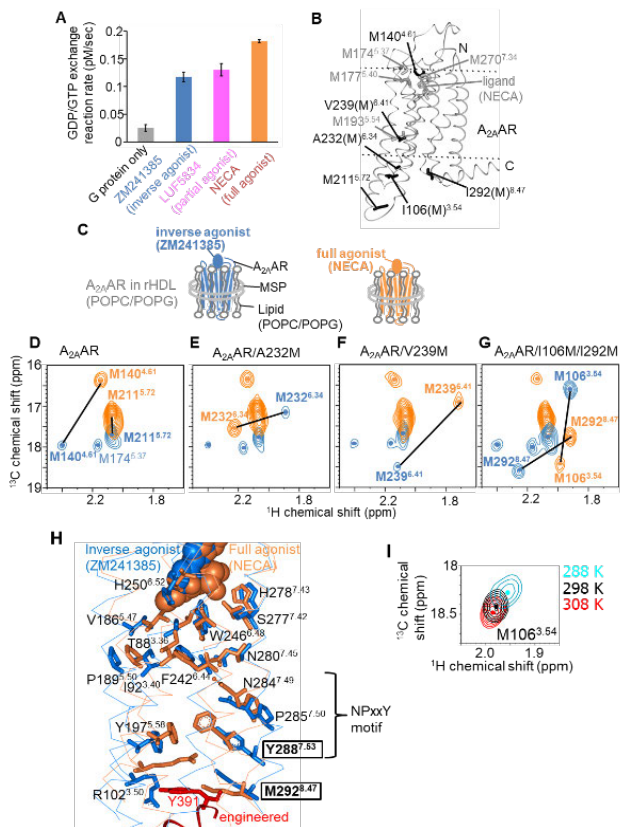


図 1. 逆作動薬および完全作動薬存在下における A_{2A}AR の NMR 解析。

A. rHDL 中の A_{2A}AR と G 蛋白質複合体の [³⁵S]GTPγS 結合速度。

B. A_{2A}AR のメチオニン残基および本研究でメチオニンを変位導入した残基の分布。

C. 逆作動薬および完全作動薬が結合した、rHDL 中の A_{2A}AR の模式図。

D, E, F, G. 逆作動薬存在下 (青) と完全作動薬存在下 (オレンジ) の rHDL 中の A_{2A}AR (D)、A_{2A}AR /A232M (E)、A_{2A}AR /V239M (F)、A_{2A}AR /I106M/I292M (G) の ¹H-¹³C HMQC スペクトルの重ね合わせ。

H. 逆作動薬結合状態 (青)、完全作動薬および G 蛋白質改変体と三者複合体を形成した状態 (オレンジ) の結晶構造の重ね合わせ。

I. 288 K (水色), 298 K (黒), 308 K (赤) における、完全作動薬が結合した rHDL 中の A_{2A}AR の M106 の NMR シグナルの重ね合わせ。

示唆される。Y288 は、NPxxY モチーフと呼ばれる、GPCR 間で広く保存された部位の一員である (図 1H)。結晶構造から、作動薬が結合すると、Y288 の側鎖の向きが変化することにより、G 蛋白質の結合が可能となることが示唆される。NPxxY モチーフが不活性型および活性型となっている結晶構造から計算した M292 の ^1H 化学シフトは、逆作動薬および完全作動薬存在下における化学シフトの観測値と対応した。したがって、観測したシグナルは、NPxxY モチーフが不活性型である NPxxYoff 状態および活性型である NPxxYon 状態と対応すると考えた。

さらに、平衡状態の存在を調べるために、完全作動薬存在下におけるスペクトルを、温度を変えて 288 K および 308 K の条件で測定した。その結果、M106 のシグナルの化学シフトは、温度変化に伴い連続的にシフトした (図 1D)。したがって、完

全作動薬存在下では、複数の NPxxYon 状態の構造を 100 s^{-1} より速いタイムスケールで交換していることが示された。

次に、部分作動薬存在下における、rHDL 中の A_2AAR の NMR シグナルを観測した。その結果、NPxxYoff に対応するシグナルと、NPxxYon に対応するシグナルが両方観測された (図 2A)。部分作動薬存在下のスペクトルを温度を変えて測定した結果、活性型に対応する M106 のシグナルは、温度依存的に連続的に変化した (図 2B)。この結果から、部分作動薬結合状態においても、複数の NPxxYon 状態の構造を速いタイムスケールで交換していることが示された。また、温度が高いほど NPxxYon に対応するシグナルの割合が増大したことから、部分作動薬存在下において、 A_2AAR が NPxxYoff 状態と NPxxYon 状態を遅く交換していることが示された (図 2C)。以上より、逆作動薬結合状態では不活性の NPxxYoff 状態を取る一方、部分作動薬存在下では NPxxYoff 状態と複数の NPxxYon 状態の構造平衡状態にあり、完全作動薬存在下では NPxxYon 状態に平衡が偏ることが明らかとなった。

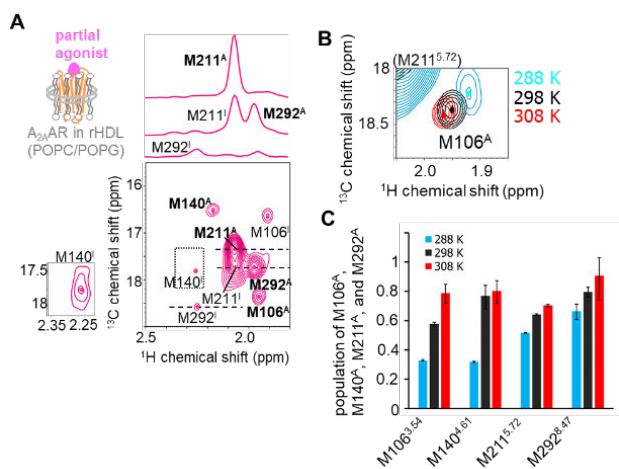


図 2. 部分作動薬存在下における A_2AAR の NMR 解析。

A. 部分作動薬存在下における、rHDL 中の A_2AAR /I106M/I292M の ^1H - ^{13}C HMQC スペクトル。化学シフトが不活性型 (NPxxYoff) および活性型 (NPxxYon) に対応するシグナルを、I, A の添え字で示した。

B. 288 K (水色), 298 K (黒), 308 K (赤) における、活性型に対応する M106 のシグナル。

C. 288 K (水色), 298 K (黒), 308 K (赤) における、NPxxYoff と NPxxYon の相対強度。

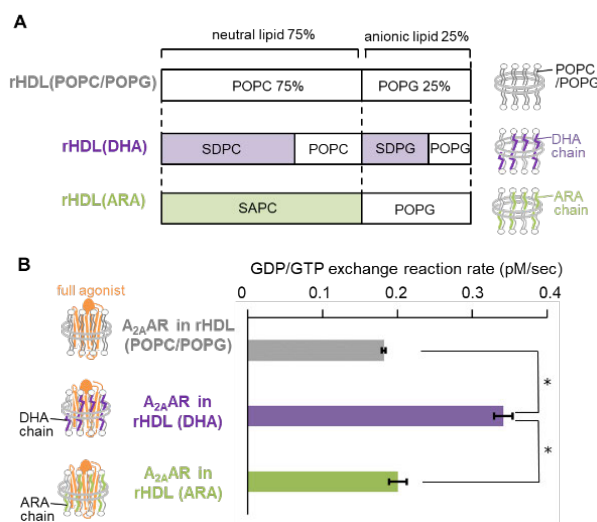


図 3. 脂質組成の異なる rHDL に再構成した A_2AAR のシグナル伝達活性。

A. 本研究で作成した rHDL の脂質組成。

B. 各種 rHDL に再構成した A_2AAR の、完全作動薬存在下における G 蛋白質活性化速度。

3. 脂質が A_{2A}AR の動的構造に与える影響

次に、脂質の影響を調べるために、DHA 鎖を含む rHDL、および ARA 鎖を含む rHDL を用いた解析を行った (図 3A)。再構成した A_{2A}AR の G 蛋白質活性化能を調べた結果、DHA 鎖存在下では、ARA 鎖存在下や DHA 鎖と ARA 鎖が共に存在しない条件と比べて、G 蛋白質活性化能が 1.9 倍程度増大しており、DHA が A_{2A}AR のシグナル伝達を正に制御することが明らかとなった (図 3B)。

そこで、脂質が A_{2A}AR の構造に与える影響を調べるために、部分作動薬結合状態で、DHA 鎖、ARA 鎖存在下における NMR スペクトルを取得した (図 4A, B, C)。その結果、NPxxYoff に対応するシグナルと、NPxxYon に対応するシグナルの強度比は、いずれの脂質組成でも変わらなかった。したがって、通常のリガンドと違って、NPxxYoff と NPxxYon の量比に DHA 鎖は影響しないことが示された。一方、M106 の NPxxYon に対応するシグナルの化学シフトが脂質依存的に変化しており、温度で平衡を変調させた時と変化の向きが対応していた (図 4D)。また、完全作動薬結合状態で、DHA 鎖、ARA 鎖存在下における NMR スペクトルを取得した結果、M106 および M232 の化学シフトが脂質依存的に変化した (図 5)。したがって、複数の NPxxYon 状態の量比が脂質によりシフト

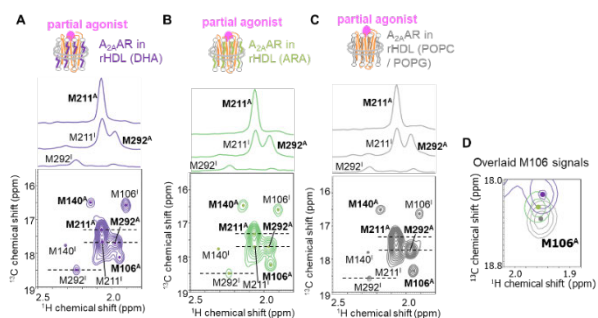


図 4. 脂質組成の異なる rHDL に再構成した、部分作動薬結合状態の A_{2A}AR の NMR 解析。A, B, C. A_{2A}AR/I106M/I292M の、部分作動薬存在下における ¹H-¹³C HMQC スペクトル。D. M106 の NPxxYon に対応するシグナルの重ね合わせ。

しており、これらの構造では TM3 および TM6 の細胞内側周辺の構造が異なることが示された。

さらに、複数の NPxxYon 構造の違いを調べるために、solvent PRE 実験を行った。この実験では、水溶性の常磁性試薬である Gd-DTPA-BMA を試料に添加する (図 6A)。すると、溶媒に近接する原子のシグナルが、広幅化して強度減少する。したがって、観測原子の溶媒露出度を調べることが可能である。DHA 鎖、ARA 鎖を含む rHDL 中、完全作動薬存在下における、常磁性プローブ添加前後の M106, M232 の NMR シグナルを図 6B に示す。M232 の NMR シグナルは、DHA 鎖存在下においてより大きく強度減少したのに対し、M106

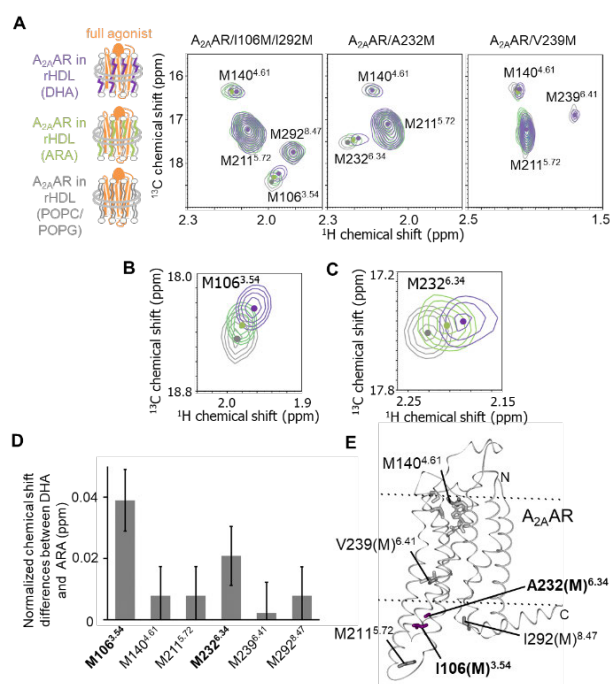


図 5. 脂質組成の異なる rHDL に再構成した、完全作動薬結合状態の A_{2A}AR の NMR 解析。A. A_{2A}AR/I106M/I292M, A_{2A}AR/A232M, A_{2A}AR/V239M の、完全作動薬存在下における ¹H-¹³C HMQC スペクトル。B, C. M106 (B) および M232 (C) に由来するシグナルの重ね合わせ。D. 各残基における、rHDL(DHA) と rHDL(ARA) の化学シフト差のプロット。E. 脂質依存的な化学シフト変化を示した残基 (M106, M232) のマッピング。

は、ARA 鎖存在下の方がより大きく強度減少した。一方、M140, M211, M292 の強度減少率は、脂質依存性を示さなかった (図 6C)。したがって、DHA 鎖存在下では、M106 および M232 の溶媒露出度がそれぞれ減少、上昇することが示された。

6 番目の膜貫通ヘリックスの回転度が異なる A_{2A}AR の結晶構造の重ね合わせを図 6D に示す。TM6 が細胞内側からみて時計回りに回転すると、M232 がキャビティ内に露出して、溶媒露出度が増大すると考えられる。したがって、M232 の溶媒露出度が DHA 鎖により増大したことは、DHA 鎖により TM6 が細胞内側から見て時計回りに回転することを示していると考えた。逆作動薬が結合した不活性型の結晶構造と、G 蛋白質が結合した活性型の結晶構造を比較すると、活性型では、TM6 の回転により、TM6 の残基と G 蛋白質の C 末端の残基の相互作用が可能となっている。したがって、DHA 鎖による TM6 の回転は、G 蛋白質の活性化を容易にしていると考えた。

以上の解析により明らかとなった A_{2A}AR の構造平衡を図 7A に示す。逆作動薬結合状態では、A_{2A}AR は主に不活性型の NPxxYoff 状態を取る。部分作動薬結合状態では、NPxxYoff 状態と、NPxxYon1 および NPxxYon2 を含む複数の NPxxYon 状態の平衡状態を取る。NPxxYon2 では、TM6 が細胞内側から見て時計回りに回転しており、NPxxYon1 よりも G 蛋白質の活性化に有利である。完全作動薬は、NPxxYoff 状態と複数の NPxxYon 状態の平衡を後者に偏らせる。DHA 鎖は、複数の NPxxYon 状態の平衡を NPxxYon2 に偏らせることで、A_{2A}AR のシグナル伝達活性を正に制御する。NPxxYoff と NPxxYon の量比に対応する、二種類の M211 の NMR シグナルの強度比、ならびに NPxxYon1 と NPxxYon2 の量比に対応する M106 および M232 の化学シフトは、各リガンド結合状態および脂質組成における G 蛋白質活性化能と良く対応した (図 7B, C, D)。したがって、構造平衡における NPxxYon 状態の量比が、活性

を規定することが示された。

本研究では、DHA 鎖が、作動薬とすでに結合した A_{2A}AR に複合体に作用して、シグナル伝達活性を正に制御する、アロステリックモジュレーターであることが明らかになった。したがって、DHA 鎖の作用を模倣することで、新規の作用点および薬理作用を持つアロステリックモジュレーターを開発することが考えられる。炎症細胞では、A_{2A}AR の生理的アゴニストのアデノシンの濃度が高く、A_{2A}AR の大半はアデノシンと結合していると考えられている。したがって、アデノシンと同じ部位

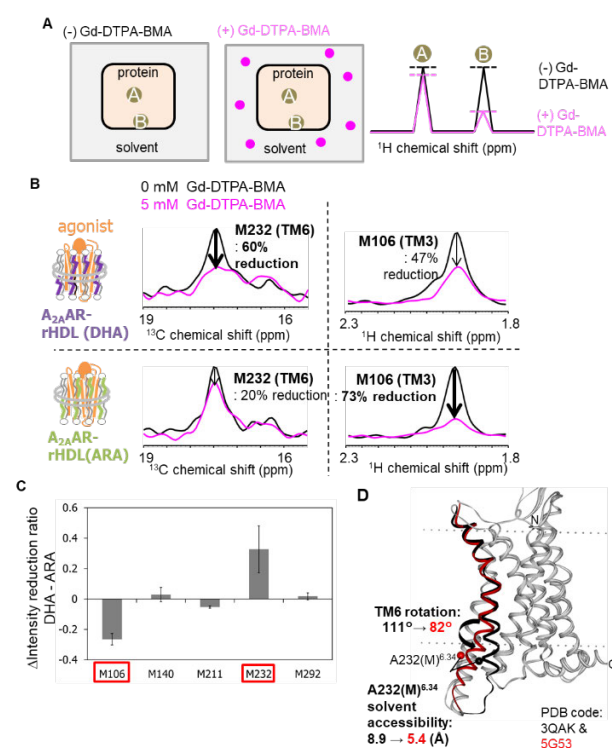


図 6. solvent PRE 実験による、溶媒露出度の脂質依存性の解析。

A. solvent PRE 実験の模式図。

B. Gd-DTPA-BMA 存在下 (マゼンタ) および非存在下 (黒) における、rHDL(DHA), rHDL(ARA) に再構成した A_{2A}AR の M232 および M106 の NMR シグナルの重ね合わせ。

C. rHDL(DHA) と rHDL(ARA) における、Gd-DTPA-BMA 添加に伴う各メチオニン残基の NMR シグナル強度変化率の差のプロット。

D. TM6 の回転度が異なる結晶構造の比較。

に作用する通常の作動薬は炎症細胞に作用しにくいと考えられる。一方、DHA鎖を模倣したアロステリックモジュレーターは、アデノシンと結合したA_{2A}ARのシグナルをさらに活性化できるため、抗炎症作用を発揮しやすいことが期待される。

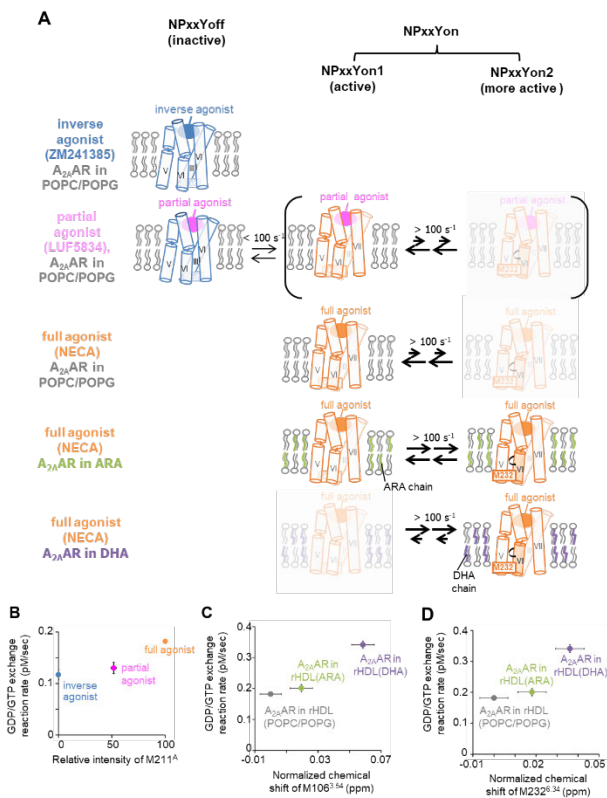


図7. NMR解析により明らかになった、A_{2A}ARの活性を制御する構造平衡。

A, 各種リガンド結合状態および脂質存在下における、A_{2A}ARの構造平衡の模式図。

B, 各種リガンド存在下における、NPxxYon状態の割合を反映するM211のシグナル強度の比G蛋白質活性化速度のプロット。C, D, 各種脂質組成における、NPxxYon1とNPxxYon2の割合を反映するM106(C)ならびにM232(D)の化学シフトと、G蛋白質活性化速度のプロット。

4. 低温科学研究センターとの関連

本研究のNMR測定では、当研究室のAvance 800 (Bruker社、磁場強度18.7 T)を用いた。本装置は、2週間毎に100 Lの液体ヘリウムを充填す

ることを必要とする。他のNMR装置で使用する分も合わせて、当研究室では年間3,000 Lを超える液体ヘリウムを使用している。したがって、今回紹介したような研究では、大量の液体ヘリウムを安定かつ安価に供給することを可能とする低温科学研究センターが、必要不可欠である。

参考文献

- [1] I. Shimada, T. Ueda, Y. Kofuku, MT. Eddy, K. Wüthrich, Nat. Rev. Drug Discov. 18, 59 (2019)
- [2] Y. Kofuku, T. Ueda, J. Okude, Y. Shiraishi, K. Kondo, T. Mizumura, S. Suzuki, and I. Shimada, Angew. Chem. Int. Ed. 53, 13376 (2014)
- [3] T. Mizumura, K. Kondo, M. Natsume, S. Imai, T. Ueda, I. Shimada, Sci. Adv. 6, eaay8544 (2020)

著者紹介



上田 卓見

専門分野 構造生物学
東京大学准教授 (大学院薬学系研究科)。薬博。



幸福 裕

専門分野 構造生物学
東京大学助教 (大学院薬学系研究科)。薬博。



嶋田 一夫

専門分野 構造生物学
東京大学名誉教授 (大学院薬学系研究科)、理化学研究所生命機能科学研究センター 生体分子動的構造研究チーム チームリーダー。理博。

「栄養屈性」の発見

農学生命科学研究科 応用生命化学専攻 植物栄養・肥料学研究室

山崎 清志

農学生命科学研究科 アグリバイオインフォマティクス教育研究ユニット

大森 良弘

植物は根を通して土壌から水分と栄養分を吸収する。動物とは異なり自由に移動することができない植物は、土壌中に不均一に存在する水分を効率的に吸収するために、土壌水分がより多い方向に向かって根の伸長方向を絶えず変化させながら成長する。この根の振る舞いは水分屈性と呼ばれ、光屈性や重力屈性とともにもっとも有名な屈性の一つである。一方で、水分と同様に土壌中で不均一に存在する栄養分に対して植物が屈性を示すかどうかは 100 年以上続く屈性研究の中でも不明であった。本稿では、栄養分のより多い方向に向かって植物が根の伸長方向を変えることを初めて発見した研究を紹介する。我々はこの応答を栄養屈性と名付けた。根から吸収される植物の必須栄養素のうち栄養屈性における屈性刺激は NH_4^+ (アンモニウム) であった。他の屈性とは異なり栄養屈性は主根では観察されなかった。一方、他の屈性と同様に栄養屈性においても根端の細胞における偏差成長 (根の両側で細胞が違う伸び方をすること) によって根は屈曲していた。しかし、偏差成長の様式は根が示す既知の屈性である重力屈性や水分屈性とは真逆であり、屈曲の外側の細胞伸長が促進されることが分かった。これら栄養屈性の特徴は、土壌から水分や栄養分を効率的に吸収するための屈性の複雑な仕組みと植物の巧妙な生存戦略を示している。

1. 背景

1880 年にダーウィン親子は、著書「The Power of Movement in Plants」において、水分屈性、重力屈性、光屈性を植物の動く力として紹介している[1]。屈性とは、方向性のある刺激に対する方向性のある成長応答と定義されており[2]、動物とは異なり移動ができない植物が持つ動く力 (屈性) は、その発見から 100 年以上たった現在でもなお多くの研究者に注目され研究が続けられている。屈性は植物が不都合な環境を避け、より生育に適した環境を探る能力であると考えられている。例えば、植物の生存にとって水の確保は非常に重要であるが、通常、土壌に分布する水は均一ではない。植物は、水分の勾配を感知してより水分の多い方向へと根を動かす水分屈性により、効率的な

水分獲得を実現している[3]。同様に、土壌に含まれる栄養の分布も均一ではない。不均一に分布する栄養に対する植物の応答には様々なものが知られており、効率的な栄養獲得において根の生長応答が重要であることは確である[4-7]。しかし、栄養に対する屈性をこれまで実験的に証明した例はなかった。

2. 栄養勾配応答解析系

さて、植物が栄養素である元素を含む化合物に対して屈性を示すと主張する研究結果はこれまでにいくつか報告されている[8,9]。しかし、これら過去の研究で用いられる実験系はみな、異なる濃度の化合物を含む寒天で根端を挟み、偏差成長が

生じるか否かで屈性を議論するものであった(図 1A)。これら実験系では伸長阻害、或いは伸長促進を生じる化合物であればどんなものでも屈曲が観察されるという致命的な問題があり、根の栄養に対する屈性を証明する決定的な科学的根拠ではなかった。

栄養に対する屈性を実験的に観察するためには、方向性のある刺激、つまり栄養の濃度勾配に根端をさらすことが必須である。そこで我々はまず、実際に植物が育つ寒天培地中に栄養の濃度勾配を

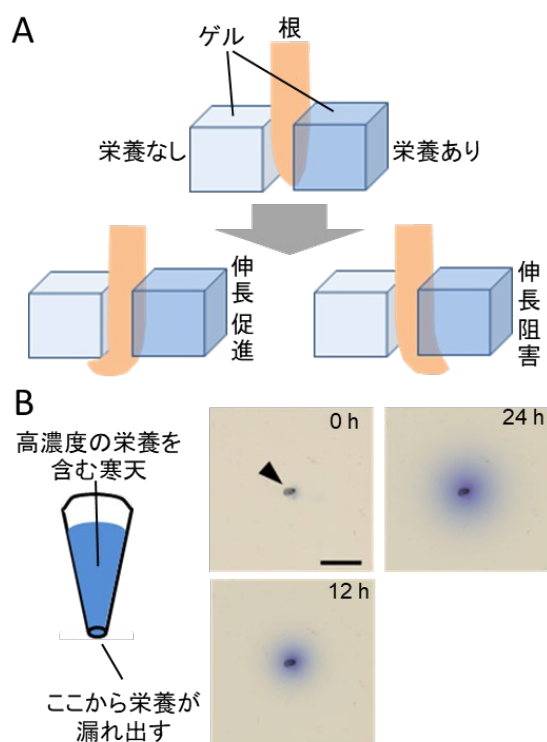


図 1. 寒天培地中に無機栄養の濃度勾配を形成する系の確立

(A) 過去の研究で用いられた実験系。屈性の有無にかかわらず、細胞伸長が阻害された側、あるいは促進された側の反対に根が曲がる。

(B) チューブ状のプラスチックに高濃度の栄養を含む寒天を封入し、濃度勾配形成のための栄養源として寒天培地中に設置する。寒天に色素を含む場合、時間がたつにつれ色素の濃度勾配が形成されるのが観察される。

矢尻: 生育培地中での栄養源の設置場所。

スケールバー: 1.0 cm。

作り出す実験系の構築を行った。図 1B に示すように、構築した実験系に色素を加えると、時間経過とともに培地中に色素の濃度勾配が形成されていることが判る。

3. 栄養勾配に対するイネの根の応答

根の栄養勾配に対する応答の解析では、寒天を含む 1/50 濃度のムラシゲ・スクーク培地(1/50 MS) 上でイネ(水稻品種台中 65 号)の幼苗を育て、培地に比べて濃い栄養濃度($\times 10$ MS) の栄養源を側根と主根それぞれの根端付近に設置した(図 2 左、側根の場合)。栄養源からは時間とともに栄養が漏れ出し、栄養源の周囲に栄養の濃度勾配を形成する(図 1A)。栄養源設置後、24 時間経過すると栄養源付近の側根が栄養源に向かって集まり、一部の側根では栄養源のチューブに巻き付く現象が観察された(図 2 右)。一方で、栄養を含まない対照区では根が集まる様子は観察されなかった。つまり、この屈性反応は MS の濃度勾配によって生じたことが示唆された。この時、一部の側根は重力に逆らいながら栄養源に向かって伸長方向を変化させていたことから、条件によって栄養屈性は重力屈

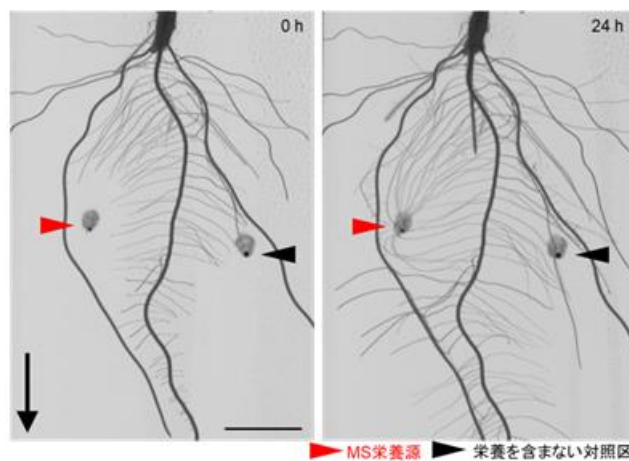


図 2. イネ側根が栄養源に集まる様子
イネ幼苗の側根付近に栄養源を設置すると(左図)、24 時間後には側根が栄養源に集まる様子が観察される(右図)。一方、対照区に側根が集まる様子は観察されない。

縦矢印: 重力方向。スケールバー: 1.0 cm。

性よりも強く発現することが示唆される。なお、同じ実験系であっても主根は対象区と同様に栄養源を通り過ぎ、栄養源に根が集まる様子は観察されなかった。

4. 根の屈性刺激となる栄養素の同定

MS には 19 種類の元素が含まれている。MS に含まれるこれら元素の中で、屈性の刺激となっている元素は何であろうか？ 各元素が側根の屈性に与える影響を解析するために、MS に含まれる元素を 1 つまたは 2 つ含む化合物を栄養源として、根の栄養源方向への屈曲程度を評価・比較した。根の屈曲は、図 3A に示す角度 (θ_1 および θ_2) の比により定量的に評価した。MS に対する反応を屈性反応の目安として、合計 13 種の栄養源に対してどの程度の応答を示したのかを図 3B に示す。調査した栄養源のなかで、アンモニウムを含む栄養源 (N_{Am+Cl} 及び N_{Am+S}) の場合のみ、MS の場合と同様に θ_1/θ_2 が増加し、14 種目の栄養源として MS 栄養源からアンモニウムを除いた場合

(MS- N_{Am}) は、栄養無しの対照区との差が見られなかった (図 3B、一番右)。これらのことから、イネの側根はアンモニウムに対して正の屈性反応を示すことが実験的に証明された。

アンモニウムは土壤中で主要な窒素栄養の 1 つである。その他の土壤中窒素である硝酸と、本稿では示していないが亜硝酸および尿素などには屈性反応は見られていない[10]。土壤中窒素栄養の中で、正の電荷をもつアンモニウムは土壤粒子中(負の電荷)でゆっくり拡散することが知られている[11]。自然環境中では窒素栄養は基本的に欠乏している。動物のように俊敏に移動できない植物にとって、アンモニウム態窒素に対して栄養屈性を示すことは合理的な振る舞いであろう。

本研究により植物根の栄養(アンモニウム態窒素)に対する屈性を世界で初めて証明することができた。この、栄養(nutrient)に対する正の屈性(tropism)を、栄養屈性(nutritropism、*nutri- + -tropism*)と命名した。

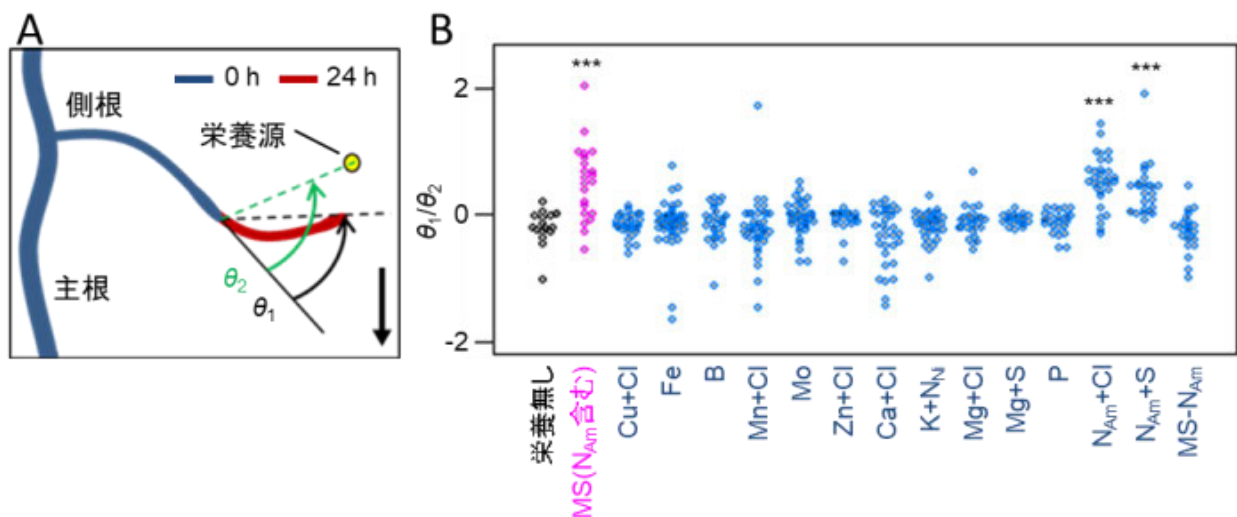


図 3 各栄養素の勾配に対する応答の評価

(A) 根の屈曲の評価方法。栄養源設置後 24 時間目の側根(栄養源から 1 cm 以内のすべての側根)について、伸長方向の変化 θ_1 が栄養源に向かうために十分な変化 θ_2 に対してどれくらいであったかを、 θ_1 と θ_2 の比を測定し評価した。栄養源に向かって変化しているほど θ_1/θ_2 は大きな値になる。縦矢印: 重力方向。

(B) 本方法を用いて様々な栄養源(横軸)に対する、根の伸長方向の変化(縦軸)を評価した結果。

MS: 10 倍濃度のムラシゲ・スクーク培地。***: $p < 0.001$ 。

5. 栄養屈性を示す根の組織観察

屈性における根の屈曲は、刺激側と非刺激側の細胞の偏差成長によって生じることが知られている。栄養屈性ではどのような偏差成長が屈曲を引き起こしているのか明らかにするために、栄養屈性を示している最中の根端細胞の観察を行なった(図4)。重力屈性や水分屈性では、偏差成長は根の細胞が伸張を始める移行領域および伸張領域で起こると報告されている[12-15]、一方、栄養屈性では明瞭な細胞伸張が観察されない根の先端に近い領域で偏差成長がみられ、根端からたった15個の細胞の合計長に有意な差がみられた(図4)。さらに、屈曲しない根(図4Aのオレンジ色の領域)に比べて、栄養屈性中の根では屈曲の外側の細胞(非刺激側、図4Bの青い領域)が有意に大きく伸張しており、内側(刺激側、図4Bの赤い領域)に有意な差は見られなかった。重力屈性や水分屈性では屈曲の内側の細胞伸長が抑えられることが知

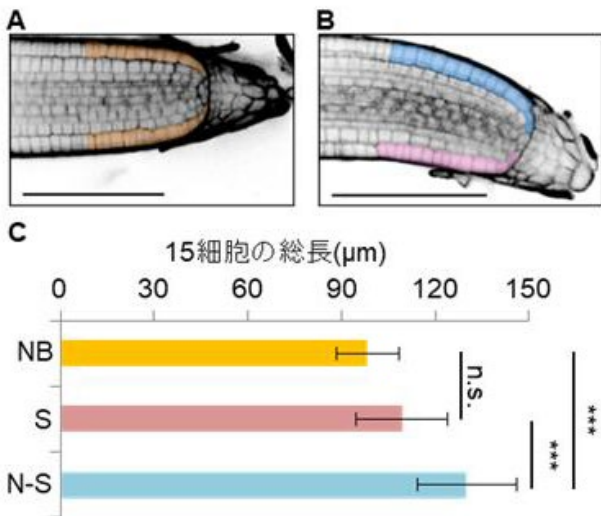


図4 栄養屈性下の側根における偏差成長
(A) 対象区の側根、(B) 栄養屈性中の側根。
(C) A・Bにある表皮始原細胞から15細胞目
(それぞれAまたはBでオレンジ・赤・青で示す)
までの合計長を示す。

NB: 対象区の側根の表皮細胞、S: 栄養屈性中の側根(刺激側)の表皮細胞、N-S: 栄養屈性中の側根(非刺激側)の表皮細胞。スケールバー: 100 μm。 n = 8~11。***: $p < 0.001$ 。

られており、これらの屈性と栄養屈性は屈曲の仕組みが異なることが示唆された。

6. 栄養屈性の役割

イネにおける栄養屈性の大きな特徴の一つは側根と主根で反応性が大きく異なることである。図2にも示すように、通常、植物の主根の伸長方向は重力方向に強く支配され、側根の伸長方向はある程度水平を保っている。主根は栄養源が付近にあっても反応せずに通るすぎたが、これは地中深くに根を張ること、つまり水分の確保と植物体の支持が主根の主要な役割となることを示唆している。他方、伸長方向が重力に強く支配されない側根は、主根が通り過ぎた栄養源に反応し栄養を効率的に獲得することができる。したがって、主根と側根にみられる応答性の違いは、根の機能を考慮すると非常に合理的な役割分担であり、植物の持つ巧妙な生存戦略の一つであると我々は考えている。

栄養屈性のもう一つの特徴は窒素栄養源の一つであるアンモニウムが屈性刺激であることである。植物・動物にとって多量に必要な栄養素である窒素は基本的に環境中では獲得競争によって欠乏状態にある。そのためアンモニウムが自然の土壤中で局所的に高くなる状況は非常に限定的であると予想される。我々はこの限定的な高アンモニウムを生ずる状況が生物の死骸や糞尿に起因するのではないかと考えている。生物の死骸や糞尿から豊富な栄養素が流出してくる一方で、土壤中には既にアンモニウム以外の様々な栄養素が不均一に存在している。この時、拡散速度の遅い物質ほどその供給源からの距離に依存して濃度が大きく変化する(濃度勾配が急である)ため、根端の刺激側と非刺激側に生じる濃度差を大きくすると考えられる。植物が濃度勾配をもとに栄養源を追い求める場合、生物の死骸や糞を探し当てるためにアンモニウムを目印にしているとしたら、それは理に適っているように思われる。

7. おわりに

現在、栄養屈性の分子機構を解明するための研究として、遺伝子発現解析や変異体の解析を進めている。遺伝子発現解析を行う上で、高純度で分解のない RNA を調製することは基本的かつ重要なポイントである。液体窒素によるサンプルの瞬間冷凍・凍結破碎は不可欠な技術であり、低温科学研究センターにより提供される寒剤は研究の生命線である。低温科学研究センターの継続的・安定的な運営により研究活動が支えられていることをこの場を借りて深く御礼申し上げる。

参考文献

- [1] C. Darwin, and F. Darwin, John Murray, London. (1880).
- [2] S. Gilroy, *Curr. Biol.* 18, 275–277 (2008).
- [3] D. Dietrich, *J. Exp. Bot.* 69, 2759–2771 (2018).
- [4] M.C. Drew, *New Phytol.* 75, 479–490 (1975).
- [5] H. Zhang, and B.G. Forde, *Science* 279, 407–409 (1998).
- [6] J.E. Lima, *et al.*, *Plant Cell.* 22, 3621–3633 (2010).
- [7] R.F. Giehl, *et al.*, *Plant Cell.* 24, 33–49 (2012).
- [8] N.C. Newcombe, and A.L. Rhodes, *Bot. gaz.* 37, 22–35 (1904).
- [9] V.N. Filippenko, *Russ. J. Plant Physiol.* 48, 12–18 (2001).
- [10] K. Yamazaki, *et al.*, *Plant Cell Physiol.* 61, 546–553 (2020).
- [11] Y. Li, *et al.*, *Sci. Rep.* 6, 27064 (2016).
- [12] H. Ishikawa, and M.L. Evans, *Plant Physiol.* 102, 1203–1210 (1993).
- [13] H. Takahashi, *et al.*, *Plant Mol. Biol.* 69, 489–502 (2009).
- [14] F. Baluska, *et al.*, *Trends PlantSci.* 15, 402–408 (2010).

- [15] G.I. Cassab, *et al.*, *Am. J. Bot.* 100, 14–24 (2013).

著者紹介



山崎 清志

植物栄養学

植物における栄養獲得を通じた生存戦略の仕組みを理解したい。



大森 良弘

フィールドインフォマティクス

バイオインフォマティクス、特にマルチオミクス解析を通じて多様な自然環境に適応する植物の能力を解析しています。

院内死亡例における死後 CT と病理解剖の比較

医学系研究科 生体物理医学専攻 放射線医学講座

石田 尚利

本邦では、解剖を補完する死因推定手段として死亡時画像診断 (Ai; Autopsy imaging) が、死後 CT を中心に全国で施行されている。死後 CT には、生前に見られなかったり、生前であれば病的と診断されたりする特異的な画像所見が存在する。当科では診療関連死症例の臨床経過—生前 CT—死後 CT—解剖所見の対比研究を行っており、適切な死後 CT 読影法の確立、死因推定における死後 CT の寄与度上昇につなげたいと考えている。

1. 研究の背景

従来から死因推定は体表検索や解剖を中心として行われているが、解剖医や費用の不足などが相まって本邦での死亡症例に対する解剖率は数%と近年低下の一途を辿っている。解剖は、殺人や虐待などが関連する異状死や医療事故死を正確に評価し、真の死因を明らかにしうるため、社会的、公衆衛生学的に必要不可欠である。

そこで減少している解剖を補完あるいは代替する手段として、死亡時画像診断 (Ai; Autopsy imaging) による死因推定に大きな期待が寄せられており、2016 年 10 月より施行された医療事故調査制度では、死亡時画像診断に一定の有用性が認められた。そして、全国の多くの大学で、死因究明センターや法医学教室の遺体専用 CT が多く設置されるようになってきた。

死亡時画像診断を適正に施行することは、死因推定の精度向上、医療の発展、犯罪の見逃し減少、医事紛争の早期解決などにつながり、社会的な恩恵が期待できると考える。

2. 東京大学放射線科における死亡時画像診断

東京大学では、『「診療行為に関連した死亡の調査分析」における解剖を補助する死因究明手法 (死後画像) の検証に関する研究 (厚生労働省科学研究費補助金地域医療基盤開発推進研究事業)』の一

環として、東大病院の院内死亡例のうち、病理解剖施行症例には、全例に解剖前に死後 CT 撮影を行うことになり、2009 年には病理部のオートプシー補助 CT 室に病理解剖前 CT 専用機が設置された。放射線診断医は病理解剖前に撮影されたご遺体の CT 画像を読影し、画像診断報告書 (読影レポート) を作成する。読影レポートは、臨床経過や生前検査情報を参照しながら複数の読影医によって作成され、解剖を担当した病理医へ報告される。後述するが、当科ではこの死亡時画像診断をテーマにした研究を積極的に行っている。

3. 病理学教室との連携

通常、院内死亡の病理解剖は死後 24 時間以内に施行される。死亡確認がなされた後、主治医・担当医の説明のもと、死後 CT および病理解剖の同意・承諾を遺族より取得する。ご遺体は死亡から CT までの間、室温かつ仰臥位で静置される。死後 CT は専用機を用いて、放射線技師より撮影指導を受けた病理医によって撮影される。オートプシー補助 CT 室は病理解剖室に隣接しており、撮影後すぐに病理解剖が施行されるが、その際に撮影後の CT 画像を参照することも可能である。解剖後、病理医に放射線診断医が作成した読影レポートが送られ、病理解剖所見との対比が行われる。また、主治医などとの臨床病理検討会 (Clinico-Pathological

Conference, CPC) においても死後 CT 画像や読影レポートが参照され、症例検討に役立てられる。

当院における死後 CT 専用機は臨床機として用いられていた装置を移設して使っており、旧 1 号機は 4 列 CT、現在の 2 号機は 64 列 CT が稼働している。当院の病理解剖前に施行される死後 CT 撮影は、原則として臨床機と同様の撮影条件で行っている。なお、生前 CT の撮影体位は仰臥位・上肢挙上位だが、死後 CT の撮影体位は仰臥位・上肢下垂位である。

4. 当科における主な研究軸

当科では 2009 年より死後 CT の読影に並行して、研究を継続的に行っている。死後 CT では、死後変化や蘇生術後変化の修飾のために、生前 CT とは異なった所見を呈することは、今日ではよく知られていることである。しかし、死後 CT 読影を始めた当初は、死後 CT と生前 CT の所見の差異についての知見は乏しい状況であり、そのために死後 CT を撮影してもその適切な読影・利用方法が定まっていなかったため、死後 CT 所見の解釈を確立させることが必要不可欠であった。当科ではまずこの点に着目して研究を開始した。研究の対象は、当院入院中に死亡転帰となり、死後 CT および病理解剖が施行された症例である。そのため、非外傷性の院内死亡症例が対象となり、症例ごとに、臨床経過－生前 CT－死後 CT－病理解剖の 4 者の詳細な対比が可能となっている (図 1)。

そして、院内死亡症例であるため、死後 CT を生前情報と対比させることは比較的容易であり、CT をはじめとする生前画像や血液データなどの検査所見、死亡に至るまでの手術歴や投薬歴など

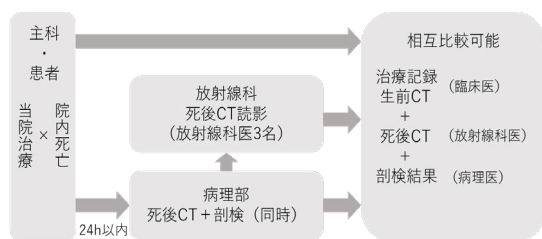


図 1 死亡より症例検討に至るまで

を含めた病歴についても診療録から参照することができる。

当科の死後画像研究では以下の 3 点を軸として据えている。

① 疾患群・臓器ごとに、死後 CT の正常と病的所見の境界を明らかにする。

死後 CT を生前 CT と比較することで、臓器ごとの死後変化を検討することができると考え、これまでに死後 CT 特有の所見を明らかにしてきた。同一症例間の生前 CT と比較して死後 CT では、甲状腺濃度の低下[1]、心筋壁の厚さ・濃度の増加[2,3] (図 2)、大動脈壁の厚さの増加[4]、副腎体積の減少[5]、脾臓の体積の減少・濃度の増加[6]、大脳の形態・濃度の変化[7]、心胸比の拡大[8]について、死後 CT で出現する正常な死後変化としてまとめ、報告している。

② 死後 CT の撮像・読影の方法を適正化する。

死後 CT 画像には生前 CT 画像で認められない特異的な所見が生じるが、その病的意義について検討している。これまでに、心肺蘇生術により上腹部臓器内ガスが増加すること、蘇生術非施行でも正常死後変化としてガスを認めうること[9]、気



図 2 心臓の死後変化：左心室壁の肥厚と高吸収化 (矢印)、右心房・右心室の拡張を認める (矢頭)。正常な死後変化の所見である。

管内液体貯留が必ずしも病的所見ではなく、正常死後変化となりうること[10] (図 3)、血液就下の明瞭性が生前血清フィブリノゲン値と関係すること[11]、くも膜下出血や低酸素性虚血性脳症を死後 CT で鑑別する方法[12,13]について報告した。また、画像-病理相関の検討を基に、読影時のガイドとなるように、死後 CT で認められる正常死後変化を総説としてまとめた[14] (図 4)。

これら一連の研究により、生前 CT であれば病的と診断される CT 所見が、死後 CT では病的でない死後変化であることを明らかになった。このことは、死亡時画像診断の適正な利用につながる



図 3 気管内液体貯留：左右気管支内に液体貯留を認める。正常死後変化としても見られるため、必ずしも病的とは言えない所見である。

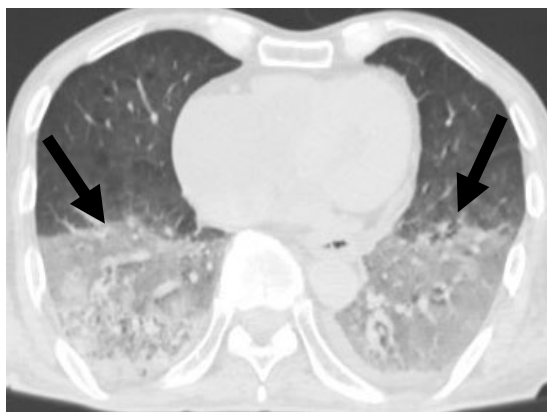


図 4 肺の死後変化：肺の背側部に水平面形成を伴ってすりガラス濃度上昇を認める。肺の血液就下として正常死後変化に特徴的な所見である。

と考えているが、未だ解釈が確立されていない領域も多い。

また、死亡前後で急激な肝実質濃度変化が生じ、死後 CT で肝実質が低濃度を示す症例があり、死後 CT 読影時の留意点として報告した[15]。このような読影におけるピットフォールを通して、死後 CT の読影が日常臨床の読影と異なる部分があることを認識することが大切である。さらに、正常死後変化による修飾があるために肺所見の解釈が一般に非常に困難とされるが、肺水腫と細菌性肺炎の鑑別診断に寄与する所見についてまとめた報告を発表した[16]。

③ 死後 CT の死因推定力を検証し、死因究明への寄与度を明らかにする。

死後 CT の死因推定について外傷死や非外傷死、突然死や非突然死などに分けた報告が諸家よりなされている中、我々も研究対象である非外傷性院内死亡という観点から検討が必要と考えている。最近では、小児症例における疾患群ごとの死後 CT の有用性について、病理診断を基準として臨床診断とも比較のうえ検討を行った[17]。

5. 法医学教室との連携

東大法医学教室とも協力体制にあり、2017 年より定期的に法医症例カンファレンスを開催している。東大法医学教室にも死後 CT 専用機が設置されており、解剖が施行された法医症例の検討を行っている。東大病理学教室、他大法医学教室、東京都監察医務院などからも病理医や法医学者が参加して、死後 CT や解剖所見について議論を交わしている。法医学、病理、放射線診断それぞれの専門性を活かすことで一つひとつの症例についての詳細な検討が可能となり、同時に不慣れな領域を補完し合っている。放射線診断医にとっては、日常臨床で法医症例に関わる機会は減多にないため、カンファレンスでの検討は貴重な時間である。病理解剖前の死後 CT と法医解剖前の死後 CT の比

較によって両者の差異が何かしら明らかにできるかもしれないとも考えている。

6. おわりに

本稿では死後 CT 研究について述べたが、臨床現場での CT・MRI の画像診断が医学部附属病院放射線科における日常業務の一翼である。当院の MRI 検査では、3 テスラと 1.5 テスラの MRI 装置を稼働させている。これらの装置はいずれも超電導磁石型の MRI であり、コイル線材としてニオブチタン (NbTi、 -263.9°C 以下で超電導状態となる) を使用している。液体ヘリウム (沸点 -268°C) の中でこのコイル線材を冷却し、超電導状態を保つことで検査を継続的に行うことが可能となっている。

なお、本研究に関することは当科ホームページでも詳細を公開しています。ご興味のある方はご覧ください。

<http://www.ut-radiology.umin.jp/division/autopsy.html>

参考文献

- [1] Ishida M, et al. Leg Med 13, 318 (2011)
- [2] Okuma H, et al. PLoS One 8, e76026 (2013)
- [3] Okuma H, et al. PLoS One 9, e111457 (2014)
- [4] Okuma H, et al. Int J Legal Med 128, 987 (2014)
- [5] Ishida M, et al. Radiol Med 120, 662 (2015)
- [6] Okuma H, et al. Int J Legal Med 130, 1081 (2016)
- [7] Shirota G, et al. PLoS One 10, e0143848 (2015)
- [8] Okuma H, et al. Leg Med 24, 86 (2017)
- [9] Ishida M, et al. Leg Med 13, 174 (2011)
- [10] Ishida M, et al. Am J Forensic Med Pathol 35, 113 (2014)
- [11] Ishida M, et al. Leg Med 13, 280 (2011)

[12] Shirota G, et al. Int J Legal Med 131, 1647 (2017)

[13] Shirota G, et al. Forensic Sci Med Pathol 12, 267 (2016)

[14] Ishida M, et al. Korean J Radiol 16, 798 (2015)

[15] Ishida M, et al. J Forensic Radiol Imaging 16, 1 (2019)

[16] Gono W, et al. Leg Med 45, 101716 (2020)

[17] Ishida M, et al. Medicine (Baltimore) 99, e20130 (2020)

著者紹介



石田尚利

放射線診断学

助教 (東京大学医学部附属病院放射線科)

共同利用研究室 研究実績報告

シアノ架橋型希土類-遷移金属集積体を基盤とした機能性単分子磁石の構築

シアノ架橋型金属錯体は、多様な機能性を示すことから広く研究されている化合物群である[1-4]。長距離磁気秩序を発現する分子性材料として適しているだけでなく、近年では単分子磁石となる構造体としても注目されている。単分子磁石は、スピン緩和が遅く、スピンの向きが固定されたような状態をとる磁性体で、最小の磁気記録素子となり得る可能性を秘めていることから、盛んに研究がおこなわれている。近年は、単分子磁石として振舞うだけでなく、発光を示す機能性単分子磁石が注目されている。本研究では、希土類金属イオンとシアノ金属酸イオンを構築素子として、脱水水和により単分子磁石挙動をスイッチング可能な3次元ネットワーク錯体 $\{[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{CN})_6]\} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ (**1**, 保水型)、 $\{[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{CN})_6]\}$ (**2**, 脱水型) [5]およびプロトン伝導性、発光温度計機能を有する単分子磁性錯体 $(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{H})[\text{Yb}^{\text{III}}(\text{hmpa})_4][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (**3**, hmpa = hexamethylphosphoramide)[6]を合成した。

1. 脱水-水和による単分子磁石挙動と発光のスイッチング

Dy-Co 錯体 **1** は、 $\text{Dy}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ がそれぞれ溶解した2種類の1,3-ジヒドロキシベンゼンと水酸化カリウムを含む水溶液を混合し、静置することで無色の単結晶として得られた。元素分析によって、本化合物の組成は $\{[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{CN})_6]\} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ であることが明らかになった。また熱重量分析の結果から、**1** を窒素雰囲気下で470 Kまで加熱すると錯体中の水が脱水し、脱水相であるDy-Co錯体**2**へと変化することが明らかになった。

単結晶X線構造解析により得られた**1**および**2**

の構造を図1に示す。**1**の結晶構造は直方晶系で空間群 $Cmcm$ に、**2**の結晶構造は六方晶系で空間群 $P6_3/mmc$ にそれぞれ帰属された。**1**においては、Dy周りの配位構造は6つの架橋シアノ基のNと2つの配位水のOが配位した8配位スクエアアンチプリズム(D_{4d})であり、Co周りの配位構造は6つの架橋シアノ基のCが配位した6配位オクタヘドラルであることがわかった。一方、**2**においては、Dy周りの配位構造は6つの架橋シアノ基のNが配位した6配位トリゴナルプリズム(D_{3h})であり、Co周りの配位構造は6つの架橋シアノ基のCが配位した6配位オクタヘドラルであることがわかった。脱水に伴う、**1**から**2**への構造変化では、

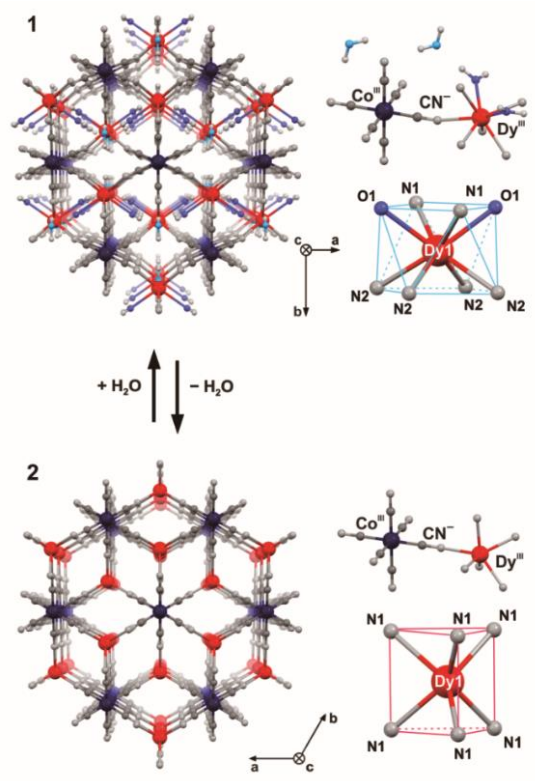


図1. Dy-Co 錯体 **1,2** の結晶構造 (左) および配位構造 (右).

シアノ架橋の結合角が変化するものの、シアノ架橋骨格は保持されていることが明らかになった。脱水相 **2** を高湿度の大気中に静置すると、保水相 **1** に可逆的に変化することが、単結晶 X 線構造解析および粉末 X 回折の結果より明らかになった。

次に、**1** および **2** の磁気緩和挙動を調べるため、2–15 K における交流磁化を測定した。**1** は、交流磁化率の周波数依存性が観測されず、遅い磁気緩和を示さないことが明らかになった。一方で、**2** の交流磁化率は顕著な周波数依存性を示し、遅い磁気緩和、すなわち単分子磁石的な振舞いが観測された (図 2)。これは、**1** においては Dy(III) が 8 配位スクエアアンチプリズム (D_{4d}) の配位構造となっており、Dy(III) の単一イオン異方性が小さいのに対して、**2** では 6 配位トリゴナルプリズム (D_{3h}) の配位構造をとるため単一イオン異方性が大きくなったと考えられる。**2** の磁気緩和過程を解析するため、交流磁化測定の結果について Orbach 緩和過程と時間に依存しない磁化の量子トンネリング効果 (QTM) の両方の寄与を考慮した式

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-U_{\text{eff}}}{T}\right) + \tau_{\text{QTM}}^{-1}$$

を用いてフィッティングした。ここで、 τ_0 は無限温度におけるスピン反転の試行時間、 U_{eff} は有効熱エネルギー障壁、 τ_{QTM} は QTM 効果から導かれる試行時間である。まず直流磁場を印加しなかった時の実験結果について、 $U_{\text{eff}} = 51.8(8)$ K, $\tau_0 = 1.76(13) \times 10^{-6}$ s, $\tau_{\text{QTM}} = 5.07(4) \times 10^{-4}$ s としたときに最もよく再現された (図 2)。この結果を踏まえ、QTM 効果の影響を除去するため、2000 Oe の直流磁場を印加した状態で交流磁化測定を行った。その結果、純粋な Orbach 緩和過程に依る緩和が観測され、 $U_{\text{eff}} = 58.3(5)$ K, $\tau_0 = 1.50(9) \times 10^{-6}$ s としたときに最もよく再現された。**2** における単分子磁石としての挙動は理想的な Orbach 緩和過程に依るもので、QTM 効果以外のラマン効果や直接緩和などの他の緩和過程は観測されなかった。再度水和した **1'** では単分子磁石挙動は観測されず、また、**1'** を再度脱水した **2'** においては **2** と同等の単分子磁石挙動が観測されたことから、本錯体において、脱水-水

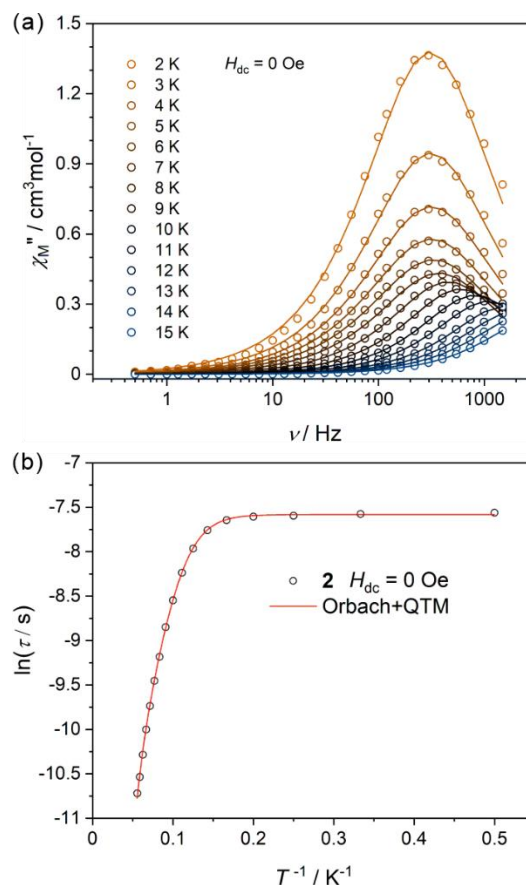


図 2. **2** の磁気緩和挙動. (a) 各温度における交流磁化虚部の周波数依存性. (b) $\ln\tau-T^{-1}$ プロット. 赤線はフィッティング曲線.

和により単分子磁石挙動をスイッチングできることが明らかになった。

固体試料の吸光および発光スペクトルの測定をおこなったところ、**1** と **2** の両方で Co^{3+} の d-d 遷移に由来する紫外領域の強い吸収ピークと Dy^{3+} の f-f 禁制遷移に由来する可視-近赤外領域の弱い吸収ピークが観測された。発光スペクトルにおいては、 Dy^{3+} の f-f 遷移に由来するピークが 480 nm 付近、570 nm 付近、660 nm 付近に 3 つ観測されたが、480 nm 付近のピークの強度は **1** に比べて **2** では小さかった (図 3)。480 nm 付近のピークは ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 、570 nm 付近のピークは ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ の遷移に由来し、このスペクトル変化は脱水により Dy^{3+} の軌道の対称性が D_{4d} から D_{3h} に変化したことで ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ の遷移が妨げられたことによるものであることがわかった。この発光強度の変化に

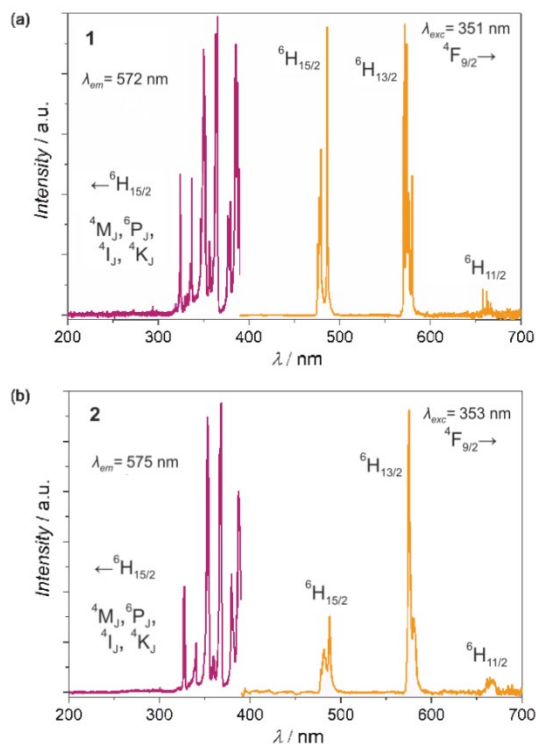


図 3. **1** および **2** の 3.5 K における励起スペクトル (左) および発光スペクトル (右).

に伴い、試料の発光色は **1** で白色であったものが **2** では濃い黄色に変化した。また、この脱水-水和による発光特性変化は可逆であり、脱水-水和により発光色のスイッチングが可能であることを見出した。

2. プロトン伝導性、発光温度計機能を有する単分子磁性錯体

Yb-Co 錯体 **3** は、水とヘキサメチルリン酸トリアミド(hmpa)とアセトニトリルの混合溶媒に塩化イッテルビウム(III)を溶かした溶液と同様の混合溶媒に $(\text{Bu}_3\text{NH})(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ を溶かした溶液を混合し、静置することで無色の単結晶として得られ、元素分析より **3** の組成は $(\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}^+)[\text{Yb}^{\text{III}}(\text{hmpa})_4][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。単結晶 X 線結晶構造解析より、**3** の結晶構造は正方晶系で空間群 $I4/mmm$ に属していることが明らかになった。結晶構造を図 4 に示す。1 つの Yb^{3+} と 2 つの $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ を核とした三核錯体アニオンが H^+ と H_5O_2^+ との水素結合によ

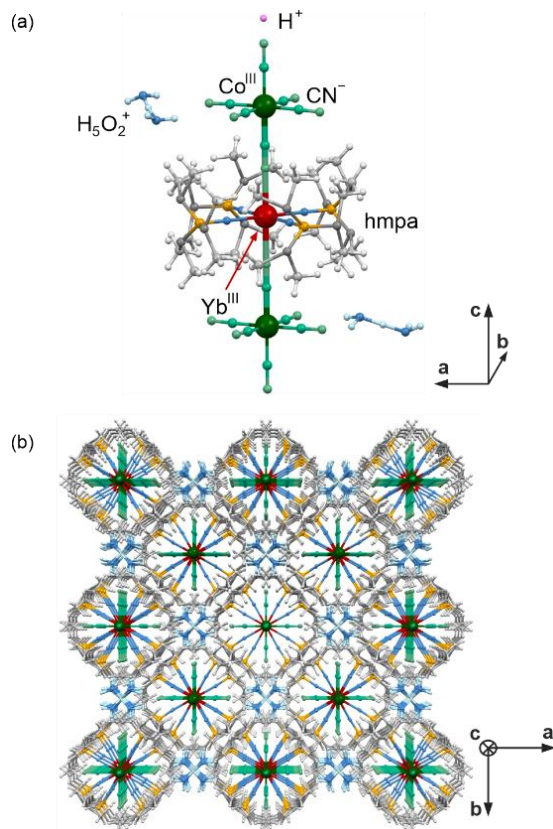


図 4. **3** の配位構造(a)および結晶構造(b).

り互いに集合した構造をとっている。この三核錯体アニオンは図 4 のように Yb^{3+} の周囲の同一平面上に hmpa が 4 つ配位しその平面と垂直方向に $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ が Co-Yb-Co が直線となる形で 2 つ配位した構造であり、 $\{\text{Yb}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}_2\}^{3-}$ と表せる。この $\{\text{Yb}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}_2\}^{3-}$ について、 c 軸方向の $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ の N 末端には H^+ が水素結合しており、この H^+ を介して c 軸方向に隣り合う $\{\text{Yb}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}_2\}^{3-}$ 同士が結合している。また、 c 軸方向に $\{\text{Yb}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}_2\}^{3-}$ が鎖状に結合した分子の a, b 軸方向の分子間に H_5O_2^+ が存在し、それらが $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ の a, b 軸方向の N 末端と水素結合することで鎖状の分子は a, b 軸方向に広がったネットワーク構造となっている。

本錯体の磁気特性を以下に示す。300 K における磁化率と温度の積 ($\chi_M T$) は、 $2.4 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であり、 ${}^2F_{7/2}$ の基底多重項を持つ Yb^{3+} 自由イオンの理論値 $2.6 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と同等であった。温度を下げると値は $\chi_M T$ 小さくなり、2 K では $1.2 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となった。これは、 ${}^2F_{7/2}$ 多重項の中

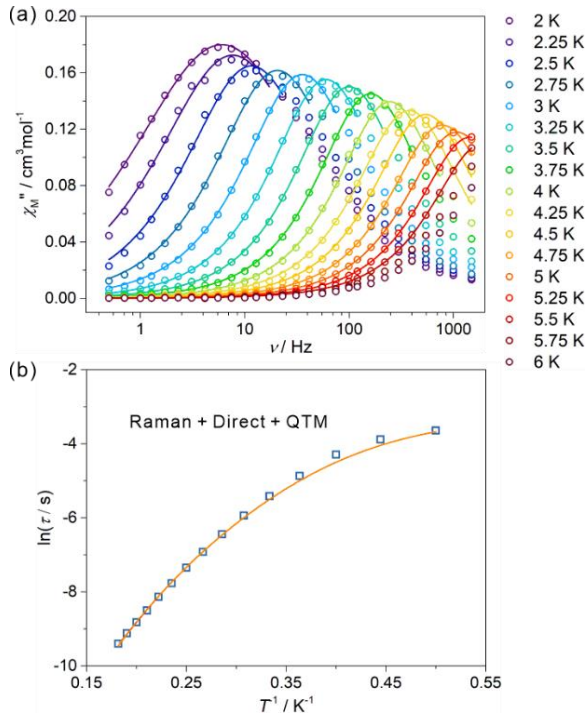


図 5. **3** の磁気緩和挙動. (a) 直流磁場 1000 Oe 下、各温度における交流磁化虚部の周波数依存性. (b) $\ln\tau$ - T^{-1} プロット. オレンジ線はフィッティング曲線.

で非占有となる m_j 副準位が生じることによるものである。以上の直流磁化測定の結果から、 Yb^{3+} 磁性イオン間の磁氣的相互作用は無視でき、 Yb^{3+} イオンは磁氣的に孤立していることが明らかになった。本錯体の磁気緩和挙動を調べるため、低温において交流磁化測定を行ったところ、直流磁場を印加していない状態では周波数に依存した応答は観測されなかった一方で、直流磁場 1000 Oe を印加した状態では周波数に依存した遅い磁気緩和が観測された (図 5)。緩和時間の対数を温度の逆数でプロットしたものを下記の式を用いてフィッティングした。

$$\tau^{-1} = A_{\text{dir}}TH^4 + \frac{B_1(1 + B_3H^2)}{1 + B_2H^2} + C_{\text{Raman}}T^n + \tau_0^{-1}\exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$$

右辺第一項は磁場誘起直接過程、第二項は量子トンネリング効果、第三項はラマン緩和、第四項は Orbach 緩和過程の寄与を表している。この結果、

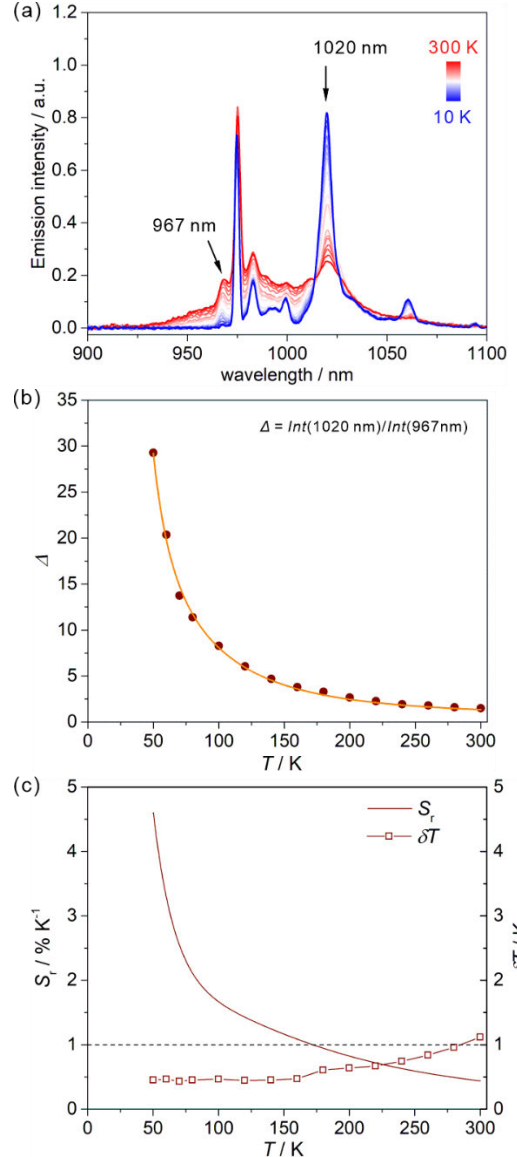


図 6. **3** の発光特性. (a) 発光スペクトルの温度依存性. (b) 相対強度比 Δ の温度依存性. (c) 相対温度感受率 S_r および温度不確定性 δT の温度変化.

$A_{\text{dir}} = 2.467(7) \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}\text{Oe}^{-4}$, $B_1 = 56(6) \text{ s}^{-1}$, $B_2 = 8(3) \times 10^{-5} \text{ Oe}^{-2}$, $B_3 = 3.6(9) \times 10^{-5} \text{ Oe}^{-2}$, $C_{\text{Raman}} = 0.139(5) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-6.7}$, $n = 6.70(3)$ のときによく実験結果を再現した。このことから、**3** の磁気緩和挙動はアレニウス則によく従っているように見えるものの、Orbach 緩和過程はほとんど寄与していないことがわかった。直線区間のフィッティングから、 $\Delta E = 21.7(2) \text{ cm}^{-1}$, $\tau_0 = 2.85(11) \times 10^{-7} \text{ s}$ と求まり、これは単分子磁石のうち Yb^{III} を含む系の中では比較的大きな値であった。

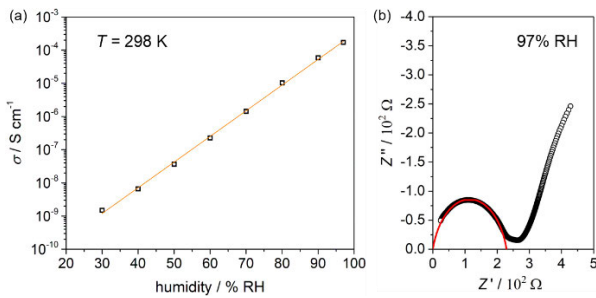


図 7. **3** のプロトン伝導性. (a) 相対湿度に対する伝導度変化. (b) 相対湿度 97%におけるインピーダンス測定結果.

3 の発光特性を図 6 に示す。 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 電子遷移に由来する 1020 nm の発光を主として、その周りに ${}^2F_{5/2}$ 多重項に起因する発光が観測されており、また 967 nm に hot band 遷移による発光が観測された。これら 1020 nm および 967 nm における発光強度は、温度変化に伴い大きく変化し、その相対強度比 Δ は温度が下がるにつれて著しく増加する。この温度に対する相対発光強度の変化は発光温度計として利用できることから、相対温度感受率 S_T および温度不確かさ δT を見積もった。その結果、50–175 K の広い温度領域で、 $S_T = 1\% \text{ K}^{-1}$ 、 $\delta T = 0.5 \text{ K}$ 程度と高い性能を示すことが明らかになった。

上述の磁気特性、発光特性に加え、**3** はプロトン伝導性を示すことが明らかになった。図 7 に各相対湿度に対する伝導度のプロットおよび相対湿度 97% におけるインピーダンス測定の結果を示す。相対湿度に比例して伝導度が変化することから、プロトン伝導であることが示唆され、また、相対湿度 97% においては伝導度が $1.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ に達することから本錯体は超イオン伝導体であることが明らかになった。本錯体においては、ジヒドロニウムイオン (H_5O_2^+) が結晶構造中に存在し、これがプロトン源となっている。また、伝導度の温度依存性より、アレニウス式 $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ を用い活性化エネルギー E_a を求めると、 $0.44(1) \text{ eV}$ であった。このエネルギー値は、Grotthus メカニズムで期待される範囲 0.1–0.5 eV に入っており、本錯体のプロトン伝導の機構が Grotthus メカニズムであることを示唆している。本錯体の結晶構造には、

明確な水素結合ネットワークは解析上みられなかったが、ディスオーダーした水分子が関与し、水素結合ネットワークの形成およびプロトンの移動を補助していると考えられる。

-
- [1] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro, *Nat. Photonics* **8**, 65 (2014).
 - [2] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Imoto, H. Tokoro, Y. Shibata, K. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Komine, M. Yoshikiyo, and A. Namai, *Nature Chemistry*, **12**, 338 (2020).
 - [3] S. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Nakagawa, K. Chiba, R. Fujiwara, and H. Tokoro, *Scientific Reports*, **7**, 8088 (2017).
 - [4] S. Chorazy, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, *Chem. Mater.* **26**, 4072 (2014).
 - [5] Y. Xin, J. Wang, M. Zychowicz, J. J. Zakrzewski, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 18211 (2019).
 - [6] J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Heczko, M. Zychowicz, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Chorazy, and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3970 (2020).

Ferromagnetic resonance and magnetic anisotropy of the high- T_C ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb

I. Introduction

Ferromagnetic semiconductors (FMSs) which demonstrate both magnetic and semiconducting properties are promising to realize next generation low power, non-volatile spin-based electronic devices. In this context, a prototypical Mn-doped III-V FMS, (Ga,Mn)As has been studied extensively over the past two decades. In general, magnetic anisotropy (MA) plays an important role in determining the magnetization direction of ferromagnetic materials in spintronics devices. For Mn-doped III-V-based FMS (Ga,Mn)As, control of the magnetic anisotropy between in-plane and perpendicular magnetization axes has been demonstrated very well by epitaxial growth and strain [1]. Unfortunately, the Curie temperature (T_C) of (Ga,Mn)As is much lower than the room temperature ($T_C < 200$ K) [2]. Thus, it is not suitable for practical device applications.

To overcome this problem, recently we have successfully grown Fe-doped FMS (Ga,Fe)Sb, which shows high T_C (> 400 K) when the Fe concentration is 20% [2],[3]. Hence, this new material has a tremendous potential for device applications at room temperature. In this study, we uncover the various unknown aspects of these new FMS by studying its magnetic anisotropy. Here, we report switching MA of (Ga,Fe)Sb between in-plane

magnetic anisotropy (IMA) and perpendicular magnetic anisotropy (PMA) as a function of strain, thickness, and temperature. These results provides an important guide for designing the MA of high- T_C FMS (Ga,Fe)Sb thin films for device applications operating at room temperature.

II. Sample Growth and Characterization

In this work, we use low temperature molecular beam epitaxy (LT-MBE) to grow our (Ga,Fe)Sb films using (001)-oriented semi-insulating (SI) GaAs substrates. For epitaxial strain control of MA, we grew (Ga,Fe)Sb ($x = 0.2$, thickness $d = 15$ nm) on various different buffer layers: AlSb, GaSb, (In_{0.5}Ga_{0.5})As and GaAs.

All of the buffer layers are thick enough (300-500 nm) to be lattice-relaxed on semi-insulating GaAs(001) substrates. For thickness and temperature dependence of MA, we grew (Ga_{0.7}Fe_{0.3})Sb ($d = 15, 20, 30, 40,$ and 55 nm) only using AlSb buffer layer. The schematic structure of our samples is shown in Fig. 1. We characterized the magnetic properties of all the samples using magnetic circular dichroism (MCD) spectroscopy and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry. In Fig 2, the magnetic-field dependence of MCD (MCD – H curves) show clear hysteresis, and the Arrott plots indicate that T_C is higher

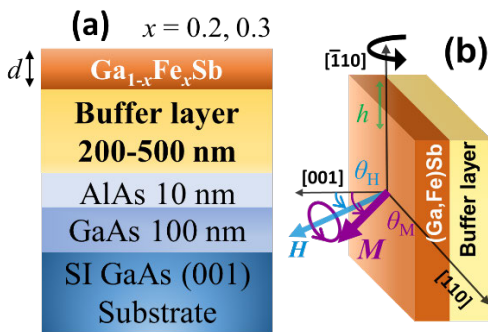


FIG. 1. (a) Schematic illustration of the sample structure (b) Sample alignment and coordinate system used in the ferromagnetic resonance (FMR).

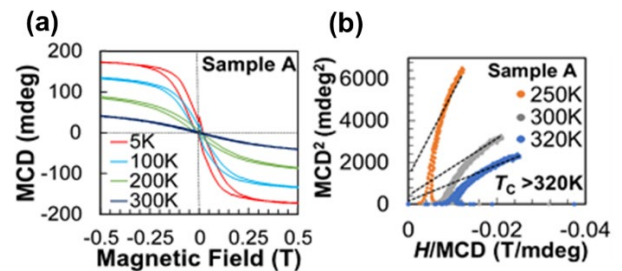


FIG. 2. (a) MCD- H curves at different temperatures, (b) Arrott plots of (Ga_{0.8}Fe_{0.2})Sb/AlSb (Sample A).

than 320 K in (Ga,Fe)Sb/AlSb film. Here the MCD intensity was measured at the E_1 peak (~ 2.1 eV). Also, magnetization hysteresis ($M - H$) curves of (Ga,Fe)Sb/AlSb at 400 K show see clear remanent magnetization. Thus, $T_C > 400$ K. Similar results were obtained for all the samples grown using different buffer layers. We characterized the crystal structures and lattice constants of all the (Ga,Fe)Sb thin films and buffer layers by x-ray diffraction (XRD).

III. Ferromagnetic-resonance (FMR) measurements

We used a Bruker electron paramagnetic resonance (EPR) spectrometer for performing FMR measurements at 9.07 GHz. As shown in Fig. 3, in our FMR measurements, the microwave radio frequency (rf) magnetic field (h) is applied along the $[\bar{1}10]$ axis in the film plane and the direct-current (dc) magnetic field \mathbf{H} is rotated from the $[110]$ direction (in the film plane) to the $[001]$ direction (perpendicular to the film plane). Initially, we cut the sample into a 3×1 mm size piece with edges along $[\bar{1}10]$ (3 mm) and $[110]$ (1 mm). Then, we put it on the center of a quartz sample rod and placed it inside the center of the microwave cavity that resonates in the TE_{011} mode, where h and rf electric field (e) are largest and smallest, respectively. The FMR spectrum was then measured by sweeping the magnitude of \mathbf{H} . The magnetic-field derivative of the microwave absorption was obtained by superimposing an alternating-current (ac) magnetic field \mathbf{H}_{ac} (1 mT, 100 kHz) parallel to \mathbf{H} . Figure 1(b) also shows the coordinate system used for the FMR measurements. θ_H and θ_M are the angles of \mathbf{H} and \mathbf{M} from the $[001]$ direction, respectively. All the samples were measured under a microwave power $P = 200$ mW.

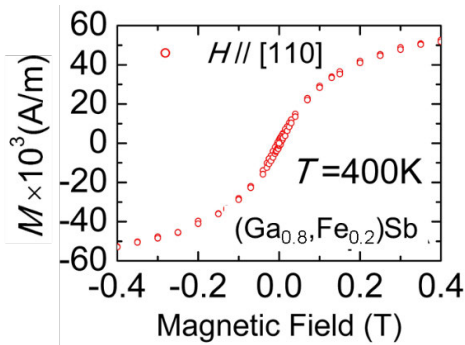


FIG. 3. (a) M - H curves of $(\text{Ga}_{0.8}, \text{Fe}_{0.2})\text{Sb}$ at 400 K.

In the FMR experiments, the total magnetic moment \mathbf{M} precesses around the direction of the external magnetic field at the Larmor angular frequency ω . Microwave absorption occurs when the microwave angular frequency coincides with ω . This precessional motion of the magnetization is described by the well-known Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) equation as shown in Eq. (1),

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = - [\mathbf{M} \times (\mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{eff}})] + \frac{\alpha}{(\gamma M_S)} \left[\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right], \quad (1)$$

where the first term on the right side shows the precessional motion of the magnetization and the second term represents damping. Here, $\gamma = g\mu_B/\hbar$ is the gyromagnetic ratio, where g , μ_B , and \hbar are the g -factor, Bohr magneton, and reduced Planck's constant, respectively, and $\alpha = \frac{G}{\gamma M_S}$ is the damping coefficient, where G and M_S are the Gilbert coefficient and saturation magnetization, respectively; \mathbf{H}_{eff} represents the effective magnetic field which includes the rf microwave magnetic field, the demagnetizing field (shape anisotropy field), and the magnetocrystalline anisotropy field. To determine the FMR condition, we used the first term of Eq. (1). The free energy density E is expressed as the summation of the magnetocrystalline anisotropy energy (E_i), the shape anisotropy energy (E_{sh}), and the Zeeman energy. E depends on the out of plane magnetic-field angle (θ_H), and in-plane magnetic-field angle (Φ_H) in the FMR measurement.

IV. Epitaxial Strain control of MA in (Ga,Fe)Sb [4]

For this study we use 15 nm-thick (Ga,Fe)Sb with Fe concentration 20%. We use X-ray diffraction (XRD) to determine epitaxial strain ε which is define as $\frac{a_{\text{GaFeSb}} - a_{\text{buffer}}}{a_{\text{GaFeSb}}} \times 100\%$, where a_{GaFeSb} and a_{buffer} are the intrinsic lattice constant of (Ga,Fe)Sb and buffer layer. By using different buffer layers, we obtained change in strain from tensile to compressive. Here, samples A ($\varepsilon = -1.7\%$, AlSb buffer layer) and B ($\varepsilon = -0.1\%$, GaSb buffer layer) have tensile strain, whereas samples C ($\varepsilon = 0.23\%$, $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ buffer layer) and D ($\varepsilon = 3.84\%$, GaAs buffer layer) have compressive strain. Figure 4(a) and (b) shows the FMR spectra of $(\text{Ga}_{0.8}, \text{Fe}_{0.2})\text{Sb}$ with AlSb and GaAs

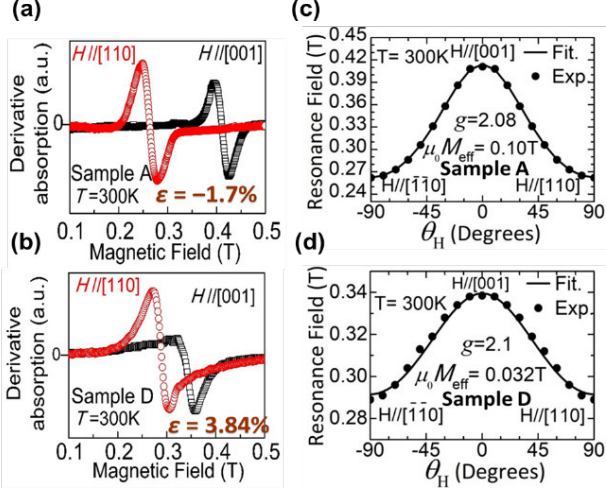


FIG. 4. (a), (b) FMR spectra of $\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Sb}$ with AlSb and GaAs buffer, respectively. (c), (d) Resonance Field $\mu_0 H_R$ (solid symbols) as a function of the angle θ_H at 300 K.

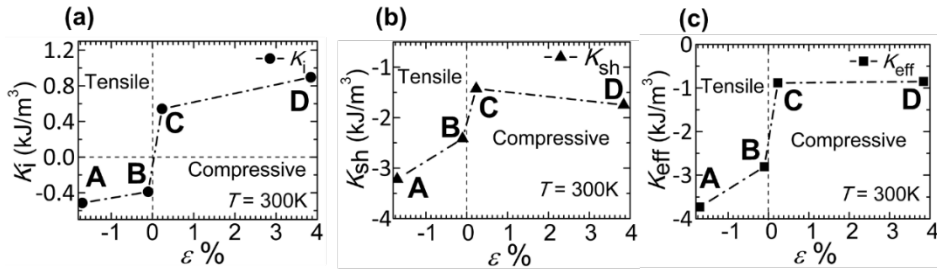
buffer at 300 K when the magnetic field H is applied along the in-plane [110] and the perpendicular [001] directions. This means that easy magnetization axis is in-plane in both the samples. Figure 4(b) shows the dependence of the resonance field $\mu_0 H_R$ on the direction of H in the (Ga,Fe)Sb/AlSb sample. The $\mu_0 H_R$ value decreased smoothly with increasing θ_H from 0° ($H // [001]$) to 90° ($H // [110]$). The change in $\mu_0 H_R$ when H is rotated from [001] to [110] in sample A is 0.14T. This change of $\mu_0 H_R$ when H is rotated from [001] to [110] monotonously decreases when one goes from sample A (0.14 T) to sample D (0.05 T). This result indicates that the MA of (Ga,Fe)Sb depends on the epitaxial strain. By fitting to the angle dependence of $\mu_0 H_R$, we obtained the values of the effective magnetization (M_{eff}). By combining with the saturation

magnetization (M_s) measured by SQUID, we estimated the magnetocrystalline anisotropy constant (K_i), the shape anisotropy constant (K_{sh}), and the effective anisotropy constant ($K_{\text{eff}} = K_i + K_{\text{sh}}$) of the (Ga,Fe)Sb thin films. We performed this study on all the $(\text{Ga}_{0.8}, \text{Fe}_{0.2})\text{Sb}$ samples grown on different buffer layers [AlSb, GaSb, $(\text{In}_{0.5}, \text{Ga}_{0.5})\text{As}$, and GaAs]. In this work, the negative sign of K_i and K_{eff} represents the in-plane magnetic anisotropy, while the positive sign corresponds to the perpendicular magnetic anisotropy.

Figures 5(a)–5(c) summarize the obtained K_i , K_{sh} , and K_{eff} as a function of the epitaxial strain ε . The magnetocrystalline anisotropy constant K_i , though small, shows a systematic dependence on the strain ε . As shown in Fig. 5(a), when the strain is changed from tensile ($\varepsilon = -1.7\%$) to compressive ($\varepsilon = +3.84\%$), the magnitude of K_i increases and changes from negative (in-plane anisotropy) to positive (perpendicular anisotropy). These results indicate that it is feasible to control the magnetocrystalline anisotropy of (Ga,Fe)Sb thin films by using epitaxial strain. Meanwhile, K_{sh} is always negative, as shown in Fig. 5(b), making K_{eff} always negative (in-plane magnetic anisotropy), as shown in Fig. 5(c). As a result, all the (Ga,Fe)Sb thin films examined here have in-plane magnetic anisotropy.

V. Thickness control of MA in (Ga,Fe)Sb [5]

In this work, we present thickness dependence control of MA in $(\text{Ga}_{0.7}, \text{Fe}_{0.3})\text{Sb}$ by growing four samples with $d = 20, 30, 40$ and 55 nm grown on AlSb by LT-MBE. Figure 6(a) shows the FMR spectra measured at 300 K for the samples with $d = 20$ nm and 55 nm, respectively, when the magnetic field H is applied along



where, A (Ga,Fe)Sb/AlSb, B (Ga,Fe)Sb/GaSb, C (Ga,Fe)Sb/ $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ and D (Ga,Fe)Sb/GaAs

FIG. 5. (a)–(c) Strain dependence of the magnetocrystalline anisotropy K_i (a), shape anisotropy K_{sh} (b), and effective magnetic anisotropy K_{eff} (c) of (Ga,Fe)Sb grown on different buffer layers.

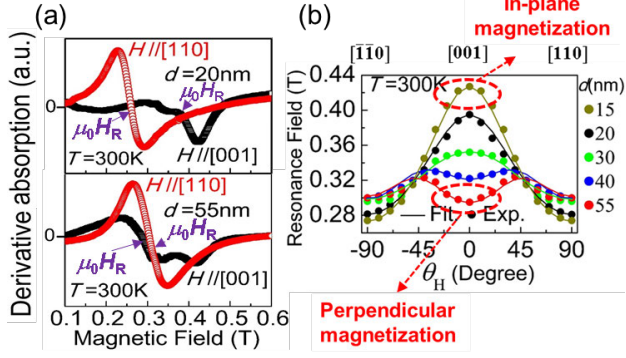


FIG. 6. (a) FMR spectra observed for $(\text{Ga}_{0.7},\text{Fe}_{0.3})\text{Sb}$ with $d = 20$ nm and 55 nm at 300 K. (b) Resonance Field $\mu_0 H_R$ as a function of the \mathbf{H} direction angle θ_H .

the in-plane $[110]$ and the perpendicular $[001]$ directions. From FMR data of 20 nm, we note that $\mu_0 H_R$ is minimum when $\mathbf{H} // [110]$ whereas in 55 nm, $\mu_0 H_R$ is minimum when $\mathbf{H} // [001]$. This indicates that easy magnetization axis changes from in-plane to perpendicular with increase in thickness. FMR measurements were also performed applying \mathbf{H} along various directions in the film plane. Figure 6(b) shows the resonance field as a function of the out-of-plane direction angle (θ_H) of \mathbf{H} in the $(\text{Ga},\text{Fe})\text{Sb}$ films with various d . In Fig. 6(b), when rotating \mathbf{H} in the perpendicular plane, for 15 , 20 , and 30 -nm-thick film, we observed two-fold symmetry, where $\mu_0 H_R$ decreased smoothly with increasing θ_H from 0° ($\mathbf{H} // [001]$) to 90° ($\mathbf{H} // [110]$). For 40 -nm-thick film, $\mu_0 H_R$ first increases and then decreases, which means that four-fold symmetry appears and it becomes clearer in 55 -nm-thick film, where $\mu_0 H_R$ is smaller at $\theta_H = 0^\circ$ ($\mathbf{H} // [001]$) than at $\theta_H = 90^\circ$ ($\mathbf{H} // [110]$).

Next, by applying the theoretical fittings to the experimental \mathbf{H} -angle dependence of the resonance field combining with the value of $\mu_0 M_S$ measured by SQUID, we estimated the perpendicular uniaxial anisotropy constant ($K_{2\perp}$), the shape anisotropy constant (K_{sh}), the perpendicular cubic anisotropy constant ($K_{4\perp}$), in-plane uniaxial anisotropy constant ($K_{2//}$), and the total perpendicular MA energy $E_\perp (= -K_{2\perp} - \frac{K_{4\perp}}{2} - K_{\text{sh}})$ of all the $(\text{Ga},\text{Fe})\text{Sb}$ thin films. In this work, the negative sign of E_\perp represents the PMA, while the positive sign represents the IMA. Figure 7(a) summarizes the obtained magnetocrystalline MA constants ($K_{2\perp}$, $K_{4\perp}$, and $K_{2//}$) as

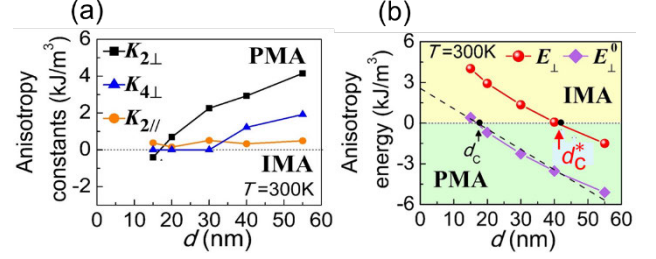


FIG. 7. (a) and (b) Thickness dependence of MA constants and MA energies, respectively.

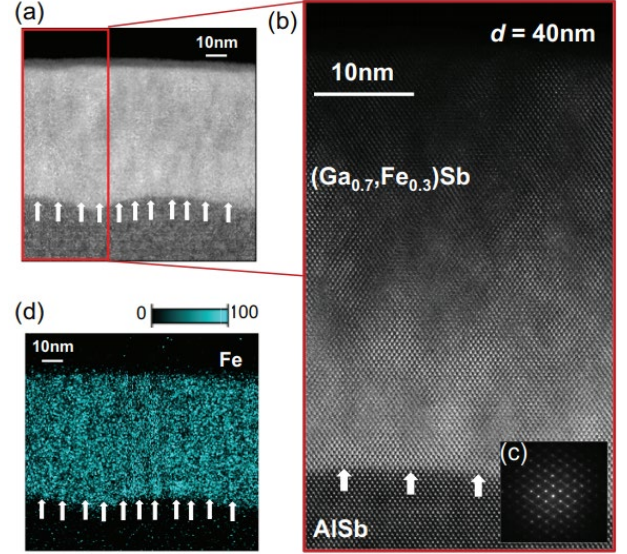


FIG. 8. (a) and (b) Transmission electron microscopy, (c) Transmission electron diffraction pattern, (d) Energy dispersive x-ray analysis (EDX) of the Fe distribution in the 40 -nm-thick $(\text{Ga}_{0.7},\text{Fe}_{0.3})\text{Sb}$, where white arrows show nano-columnar-like Fe rich regions.

a function of d . $K_{2\perp}$ and $K_{4\perp}$, which have positive signs, align the magnetization normal to the film plane. In the film plane, $K_{2//}$ has a positive sign, which means that the in-plane easy magnetization axis of $(\text{Ga},\text{Fe})\text{Sb}$ is along $[\bar{1}10]$. As shown in Fig. 7(a), $K_{2\perp}$ and $K_{4\perp}$ increase with increasing d , which causes the sign change of perpendicular MA energy without shape anisotropy (E_\perp^0) from positive (IMA) to negative (PMA) at $d = d_c \sim 17$ nm. Whereas after including shape anisotropy, total MA energy $E_\perp (= E_\perp^0 + E_{\text{sh}})$ changes sign, corresponding to a switching between IMA and PMA, at an effective critical thickness $d_c^* \sim 42$ nm.

To understand the mechanism of d dependence of MA, we characterize the scanning transmission electron microscopy (STEM) lattice image projected along the

[110] axis and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) mapping of Fe atoms as shown in Fig. 8. From Fig. 8, we observed nano-columnar-like Fe-rich regions growing from the interface [shown by the white arrows] along [001]. These Fe rich regions appear to be increasing with d , which in turn increases the perpendicular shape anisotropy causing PMA, and explaining increase in $K_{2\perp}$ and $K_{4\perp}$ in thick samples. While thin samples show IMA due to the strong in-plane shape anisotropy.

VI. Temperature dependence MA in (Ga,Fe)Sb [6]

Here, we report temperature dependence switching of MA in 40-nm-thick $(\text{Ga}_{0.3}, \text{Fe}_{0.7})\text{Sb}$ grown on AlSb using semi-insulating GaAs(001) substrates. Fig. 9(a) shows the FMR spectra measured at 10 K and 300 K, when the magnetic field H is applied along the in-plane [110] and the perpendicular [001] directions. From FMR data at 10 K we note that $\mu_0 H_R$ is minimum when $H // [001]$ whereas for 300K $\mu_0 H_R$ is minimum when $H // [110]$. This indicates that easy magnetization axis changes from perpendicular to in-plane with increase in temperature. These results are consistent with the magnetization measurement results measured by SQUID. Figure 9(b) shows the resonance field as a function of the out-of-plane direction of H in the (Ga,Fe)Sb films with various temperatures. We note that when θ_H is changed from 0° ($H // [001]$) to 90° ($H // [110]$) in the perpendicular plane, we observed four-fold symmetry with two-fold symmetry at high temperatures $T = 250$ K

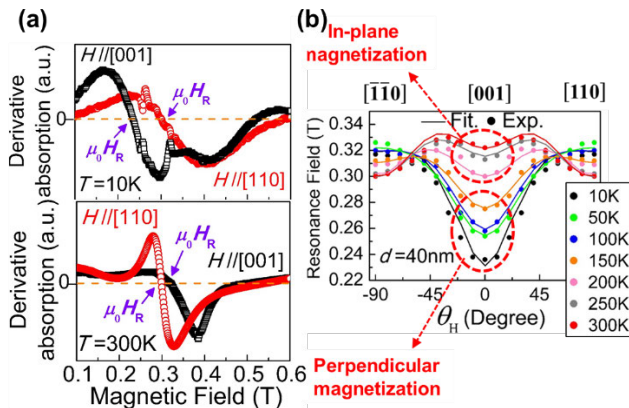


FIG. 9. (a) FMR spectra of the 40-nm-thick $(\text{Ga}_{0.7}, \text{Fe}_{0.3})\text{Sb}$ film at 10 K and 300 K, respectively. (b) Resonance Field $\mu_0 H_R$ as a function of the H direction angle θ_H .

and 300 K, where the $\mu_0 H_R$ value is minimum when $H // [110]$, indicating IMA at these high temperatures. When $T = 200$ K, we observed mainly four-fold symmetry, where the $\mu_0 H_R$ is minimum when $H // [001]$, indicating IMA. With further decreasing temperature to 10 K, however, the four-fold symmetry changed to two-fold symmetry, where $\mu_0 H_R$ is minimum when $H // [001]$, indicating that MA changes to PMA.

After applying fittings to the angular dependence of the FMR fields we obtained MA constants at various temperatures. Figure 10(a) and 10(b) summarizes the obtained MA constants and perpendicular MA energy $E_{\perp} = E_{\perp}^0 + E_{\text{sh}}$ ($= -K_{2\perp} - \frac{1}{2}K_{4\perp} - \frac{1}{2}\mu_0 M_S^2$) as a function of temperature.

When we decrease the temperature from 300 K to 10 K, E_{\perp} changes its sign from positive to negative, indicating a switching from IMA to PMA. This is because the $K_{2\perp}$ component increases strongly with decreasing temperature in the 40-nm-thick film. We also did similar temperature dependence studies in 20-nm-thick $(\text{Ga}, \text{Fe})\text{Sb}$ where we see only IMA at all temperatures.

From microstructure characterizations of 40-nm-thick film, we attribute the origin of this temperature dependence to the fluctuation in the local Fe density, which causes nano-columnar-like Fe-rich regions elongating along the growth axis. PMA at low temperature may be due to the dominant magnetization alignment along the perpendicular direction inside these nanocolumns. Due to the shape anisotropy of the nanocolumns, which are elongated along the [001] axis, the magnetic moments in these Fe-rich regions always tend to align perpendicularly to the film plane, which induces the PMA in the whole film at low temperature due to carrier-mediated exchange interactions. At room

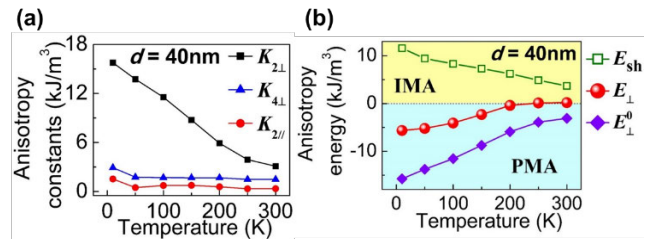


FIG. 10. (a) and (b) Temperature dependence of MA constants and MA energies, respectively.

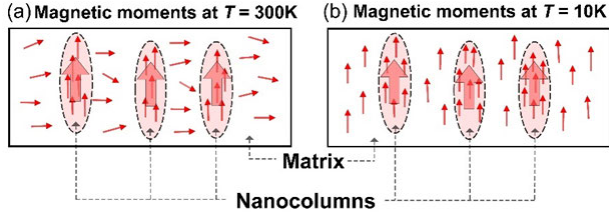


FIG. 11. (a) and (b) Schematic illustrations of the magnetic moments inside the 40-nm-thick $(\text{Ga}_{0.7},\text{Fe}_{0.3})\text{Sb}$ film at 300 K (a) and 10 K (b). The small red arrows represent the magnetic moments of Fe atoms and large pink arrows indicate the total magnetic moment inside the nanocolumns.

temperature ($T = 300$ K), the Fe spins in the matrix, whose exchange interaction is weak, should be aligned rather randomly; due to the shape anisotropy of the thin film, they prefer to align in the film plane [Fig. 11(a)]. However, at low temperature ($T < 250$ K), the magnetic coupling between the Fe-rich nanocolumns and the surrounding matrix becomes more effective, and the whole system is perpendicularly magnetized [Fig. 11(b)]. This possibly leads to the strong enhancement of the PMA at low temperature in the thick $(\text{Ga},\text{Fe})\text{Sb}$ films, as observed in the 40-nm-thick film in this study.

VII. Summary

- We successfully observed FMR in III-V FMS $(\text{Ga},\text{Fe})\text{Sb}$ at room temperature.
- We found that the magnitude of magnetocrystalline anisotropy K_i is weak and shows a monotonous dependence on the strain.
- We found strong shape anisotropy K_{sh} in thin films which is effective in controlling overall MA of $(\text{Ga},\text{Fe})\text{Sb}$.
- We revealed strong d dependence of MA in $(\text{Ga},\text{Fe})\text{Sb}$ at room temperature: thin films ($d < 50$ nm) show IMA due to strong thin film shape anisotropy and $d = 55$ nm shows PMA due to shape anisotropy of Fe-rich nanocolumns.
- We suggest that Fe-rich nanocolumns induces the PMA in the whole 40-nm-thick film at low temperatures due to carrier-mediated exchange interactions.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was partly supported by Grants-in-Aid for Scientific Research by MEXT (No. 26249039, No. 17H04922, No. 16H02095, and 18H03860), CREST Program (JPMJCR1777) of JST, the Spintronics Research Network of Japan (Spin-RNJ), and the Murata Science Foundation. Also, we are especially thankful to the University of Tokyo Cryogenic Research Center for SQUID measurement by MPMS.

(文責 Shobhit Goel, 田中雅明)

-
- [1] X. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 205204 (2003).
 - [2] L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, and S. von Molnár, Nano Lett. **11**, 2584 (2011).
 - [3] N. T. Tu *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 144403 (2015); Appl. Phys. Lett. **108**, 192401 (2016).
 - [4] S. Goel, L. D. Anh, S. Ohya, and M. Tanaka, Phys. Rev. B. **99**, 014431 (2019).
 - [5] S. Goel, L. D. Anh, N. T. Tu, S. Ohya, and M. Tanaka, Phys. Rev. Mater **3**, 084417 (2019).
 - [6] S. Goel, L. D. Anh, S. Ohya, and M. Tanaka, J. Appl. Phys. **127**, 023904 (2020).

半導体・酸化物ヘテロ構造を利用した機能性素子の開拓

1. 背景

ペロブスカイト酸化物 SrTiO₃ (STO)は、酸化物エレクトロニクス分野を支える非常に重要な物質であり、様々な研究開発において広範に利用されている。特に、酸化物基板材料として多く利用されてきており、高温超伝導を示す銅酸化物や、超巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物、種々のマルチフェロイック材料が持つ諸物性は、主に STO 基板を用いて実現されている。それだけでなく、STO と他の材料とのヘテロ界面においては、超伝導、磁性、量子ホール効果、巨大熱電効果、巨大イオン伝導など、様々な興味深い物理現象が観測されている。これらは、主に、STO と他の物質との界面に形成される 2 次元電子ガス (two-dimensional electron gas; 2DEG)により誘起されていることが分かっている。しかし、2DEG の対となる二次元“正孔”ガス (two-dimensional hole gas; 2DHG)については、STO 上ではその形成方法も含め、今までほとんど報告例がなかった。STO 上に 2DHG を形成することが難しい本質的な理由については、今までは明らかではなかった。従来、STO 上の 2DEG において様々なユニークな物理現象が発見されてきたことを考えると、STO 上に 2DHG が実現できれば、新しい酸化物デバイスの開拓が進むだけでなく、新たな物理が展開されていくものと期待される。2DEG と 2DHG を STO 基板上で組み合わせることによって、高い性能をもつ紫外発光ダイオードや、高い移動度をもつ酸化物ダイオード・トランジスタなどの新規デバイスが実現されると期待される。さらに、長寿命の bilayer exciton や、スピン軌道相互作用を利用したクーロンドラグ効果、電子層と正孔層の二重層における新たな超伝導、エキシトンに対するボーズアインシュタイン凝集など、STO 界面において新たな物

理が発現すると期待される。原理的には、2DHG は、STO の非極性の SrO 面と、LaAlO₃ の負に帯電した AlO₂ 面を接合することにより形成されることが予想される。この界面を接合させると、2DHG が存在しないときは、LaAlO₃ のイオン性に起因して、LaAlO₃ 内部でポテンシャルの発散が起こるが、正孔を界面に蓄積させることにより、理論的にはこの現象を抑えることができる。これがこの界面に 2DHG が誘起されると予想されてきた理由である。しかし、実際に作製された SrO/AlO₂ 界面の電気伝導特性は実験的には絶縁的であり、2DHG は観測できていなかった。また、その理由も理解されていなかった。2018 年によく、2DEG と 2DHG の共存状態が STO/LAO/STO ヘテロ構造で報告されるようになったが [H. Lee *et al.*, Nat. Mater. 17, 231 (2018)]、正孔移動度は 1,000 cm² V⁻¹ s⁻¹ 程度であった。この場合、共存する 2DEG の影響で、正孔伝導単体の評価が困難であった。また、この構造でこのような 2DEG と 2DHG の共存状態を実現することは非常に難しく、成長とアニールを繰り返して、酸素欠損のない急峻な界面を作る必要があった。ゲート制御により様々な機能性を引き出す上でも、完全に独立した制御性のある 2DHG を STO 界面に実現することが求められてきた。

今回我々は、数原子層の Fe を STO 基板に蒸着する非常に簡単な手法により、低温で最大で 24,000 cm²/Vs におよぶ高い移動度を有する 2DHG を実現できることを明らかにした。また、Fe の膜厚を変えることにより、p 型と n 型の伝導型を変えることが可能であることも明らかにした。本研究により、低コストで高速な酸化物デバイスを STO 基板上に実現できると期待される¹。

2. 実験結果

我々は、分子線エピタキシー法 (MBE) により、 TiO_2 終端面の出ている STO (001) 基板上に、クヌーセンセルを用いて、初めに膜厚 t_{Fe} の Fe 層を蒸着し、次にキャップ層として膜厚 1 nm の Al 薄膜を蒸着した (Fig. 1a)。蒸着はすべて室温で行った。本研究では、Fe の膜厚 t_{Fe} を 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40, 0.60 nm とした試料を作製した。ここでは、それぞれの試料名を A10, A15, A20, A25, A30, A40, A60 と呼ぶことにする。反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) パターンは、Fe と Al の蒸着中に、STO のストリークパターンからアモルファスを示すハローパターンに変化した。光電子分光 (XPS) 等の測定から、Fe と Al は、蒸着後に大気にさらした段階で完全に酸化されることが分かった。Fe は絶縁体の酸化鉄 FeO_y ($y \approx 1.5$) となっていることも明らかになった。Fig. 1b に示す走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による格子像より、試料 A10 ($t_{\text{Fe}} = 0.1$ nm) の表面は、原子レベルで平坦であることが分かる。また、 $\text{AlO}_x/\text{FeO}_y$ 層はほとんどアモルファスの状態となっていることがわかる。原子

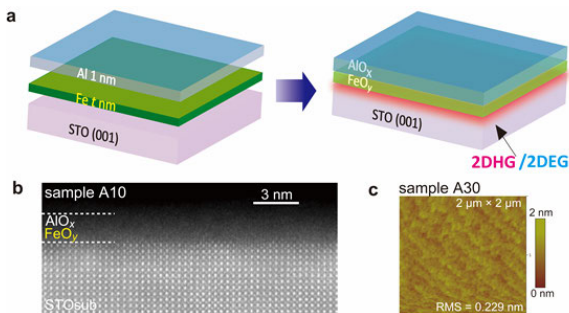


Fig. 1. a) Deposited layered structure in the MBE chamber (left) and actual structure of the studied samples after taken out of the MBE chamber (right). b) High-resolution STEM image of sample A10 (Fe thickness of $t_{\text{Fe}} = 0.10$ nm). c) AFM image of sample A30 ($t_{\text{Fe}} = 0.30$ nm), whose root mean square (RMS) roughness is 0.229 nm. The flat surface with atomic steps of the STO substrate is maintained even with the top FeO_y and AlO_x layers. [L. D. Anh *et al.*, Adv. Mater. (2020). Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.]

間力顕微鏡 (AFM) による測定からも、STO 基板の平坦性を反映して、 $\text{AlO}_x/\text{FeO}_y$ 層も原子レベルで平坦であることが見てとれる (Fig. 1c)。

Fig. 2a に示すように、ホール効果の測定の結果、 $t_{\text{Fe}} < 0.25$ nm では伝導は p 型となり、 $t_{\text{Fe}} > 0.25$ nm では、伝導は n 型になることが明らかになった。試料 A25 では、ホール抵抗 R_{yx} の磁場 (B) 依存性は線型にはなっておらず、n 型と p 型が混在していることが分かる。一方で、 $t_{\text{Fe}} = 0.1$ nm の時は、55 T まで磁場を印加しても $R_{yx}-B$ 特性は直線的であった。これは、 t_{Fe} の小さい領域では、純粋な p 型が実現できていることを意味している。Fig. 2b に示したシート抵抗 R_{sheet} の温度依存性から分かるように、試料 A10~A40 では金属的な振る舞いが観測された。10 K まで温度を下げると、 R_{sheet} は室温と比較して約 2 桁も小さな値にまで大きく減少している。この大きな抵抗変化と、Fe 膜厚の変化によるキャリア型の特異な変化は、Fe そのものや、あるいは不純物をドーピングした FeO_y の特性とは大きく異なっている。 FeO_y では、小さなポーラロンによるホッピングで伝導が起こることが知られており、後述するような本研究で得られているような高い移動度は得られない。これらの結果は、我々の研究で用いた試料における伝導のパスが、 FeO_y/STO 界面の STO 側に存在していることを示している。正孔の移動度は、試料 A10 では 10 K において $24,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達した。この値は、今まで報告されてきたあらゆる p 型酸化物の中で、最高値である。

上記で得られた伝導のキャリア型は、ゼーベック効果の測定からも裏付けられる。p 型の試料 A20 では正のゼーベック係数 $S = 150 \mu\text{V K}^{-1}$ が得られた。一方 n 型の A40 では負の値 $S = -160 \mu\text{V K}^{-1}$ が得られた。この符号の違いは、ホール効果で得られた伝導型の結果と一致する。得られたゼーベック係数の大きさは STO ヘテロ構造で報告されている値 $\sim 150 \mu\text{V K}^{-1}$ [A. Filippetti *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 195301 (2012); I. Pallecchi *et al.*, Nat. Commun. **6**,

6678 (2015).]とほぼ一致した。従って、このような大きなゼーバック効果は二次元伝導に由来したものだと考えられる。

伝導の二次元性を確認するため、Shubnikov-de Haas (SdH)振動の測定を試料 A10 に対して行った。この結果を Fig. 3 に示す。500 mK において、

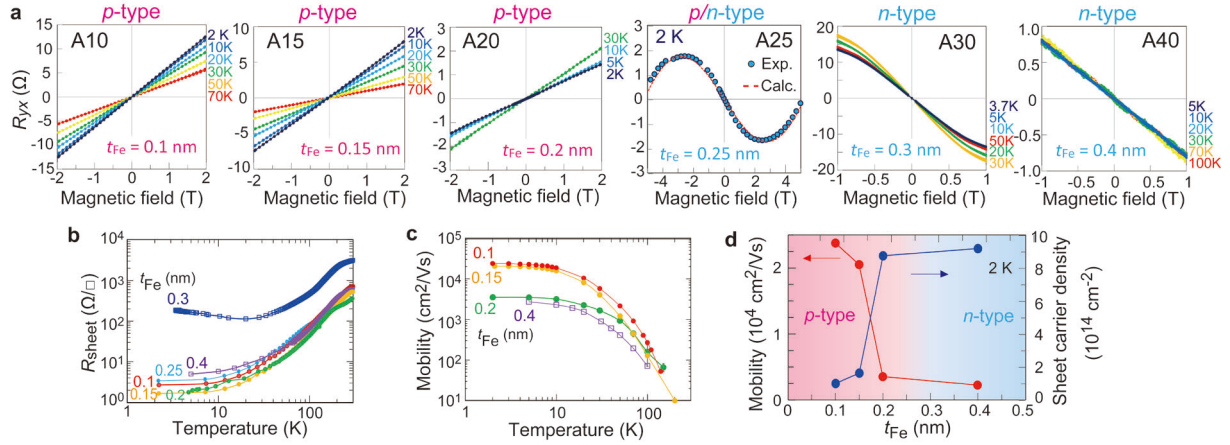


Fig. 2. a) Hall resistance R_{yx} as a function of the magnetic field measured at various temperatures. The samples with $t_{Fe} \leq 0.2$ nm show p -type conduction, while the others show n -type conduction. b) Temperature dependence of the sheet resistance R_{sheet} . All samples exhibit a rapid decrease in R_{sheet} with decreasing temperature. c) Temperature dependence of the mobility estimated from R_{yx} and R_{sheet} . d) Mobility (left axis) and sheet carrier density (right axis) at 2 K summarised as functions of the Fe thickness t_{Fe} . [L. D. Anh *et al.*, Adv. Mater. (2020). Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.]

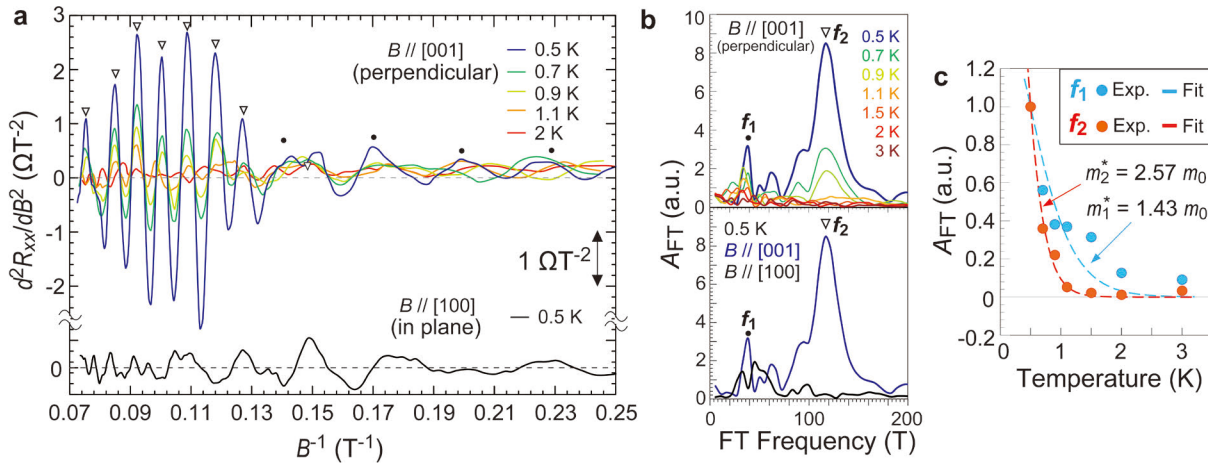


Fig. 3. a) $d^2R_{xx}/dB^2 - 1/B$ curves measured at various temperatures with $B // [001]$ (top) and at 500 mK with $B // [100]$ (bottom). There are two oscillatory components when B is applied perpendicular to the film plane (parallel to the $[001]$ direction), which are marked by black inverted triangles and circles. b) FT results of the $d^2R_{xx}/dB^2 - 1/B$ curves, which reveal two oscillatory components with frequencies $F_1 = 0.0257$ T⁻¹ (at $f_1 = 38.9$ T) and $F_2 = 0.0086$ T⁻¹ (at $f_2 = 116.29$ T). The top and bottom panels show the temperature dependence and B -direction dependence of the FT amplitude, respectively. c) Thermal damping of the FT amplitude at frequencies F_1 and F_2 and the fitting curves derived using the Lifshitz-Kosevich model [equation (2)], from which we estimate the effective mass of the hole carriers. [L. D. Anh *et al.*, Adv. Mater. (2020). Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.]

磁場 B を試料面に対して垂直に印加すると、 B の変化に対して、縦抵抗 R_{xx} が強く振動する振る舞いが見られた (Fig. 3a)。 $d^2R_{xx}/dB^2 - 1/B$ 特性のフーリエ変換を行った結果を Fig. 3b に示す。主に2つの振動成分が存在していることが分かる。一つ目は低い周波数 $F_1 = 0.0257 \text{ T}^{-1}$ (Fig. 3b の $f_1 = 38.9 \text{ T}$) のピークである。これは、低磁場における小さな振動に対応している (図中の●に対応)。もう一つの成分は、これよりも高い周波数 $F_2 = 0.0086 \text{ T}^{-1}$ (Fig. 3b では $f_2 = 116.29 \text{ T}$) に観測されている。これは高磁場での強い振動に対応している (図中の▽に対応) これらの2つの成分の温度 T 依存性は大きく異なっている。 f_2 成分は T の上昇に対して非常に速くゼロになり、1 K を超えると消失するのに対して、 f_1 は非常にゆっくりと減衰し、2 K でも振動が残っている (Fig. 3c)。この結果に対して Lifshitz-Kosevich の式を用いてフィッティングを行った。その結果、 f_1 の温度依存性からは、軽い有効質量 $m_1^* = (1.43 \pm 0.17) m_0$ が得られた。その正孔濃度 p_1 は $1.89 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であった。ここで m_0 は電子の静止質量である。 f_2 の温度依存性からは、重い有効質量 $m_2^* = (2.57 \pm 0.15) m_0$ 、正孔濃度 $p_2 = 5.66 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ が得られた。 m_1^* の値は、第一原理計算から得られる M 点の正孔の有効質量である $1.2 m_0$ にほぼ一致した。また、 m_2^* は M 点よりも 0.3 eV 程度下に位置する Γ 点のバンドに由来すると思われる。Fig. 3a,b から、磁場を面内に印加した場合には、 f_1 と f_2 の両方の成分が消えていることが分かる。これは、SdH 振動が二次元正孔によって誘起されていることを証拠付けている。

最後に、STO 上に 2DHG が誘起されるメカニズムについて議論する。上記のように、我々の測定結果からは、正孔伝導は FeO_y/STO 界面の STO 側で起こっていると考えられる。また、Al キャップ層の存在しない試料で測定を行ったところ、ほぼ同様の結果が得られたことから、Al キャップ層は電気伝導特性にはほぼ影響を与えてない。 FeO_y/STO 界面では、STO の TiO_2 終端面に隣接する Fe

原子が STO 中の Ti^{4+} のイオンを置き換えている可能性がある。この場合、Fe は STO のバンドギャップ中の価電子帯に近いエネルギー帯に新しいバンドを形成し、アクセプターとなることが予想されている [X. Zhou *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8305 (2011); T. H. Xie *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **112**, 9753 (2008)]。一方、Fe は酸素を STO から奪うため、STO 内に酸素欠損を形成し、STO に電子を供給する役割を果たす。ただし、Fe の酸素に対する親和性は Al や Eu などの金属と比較すると弱い。従って、 t_{Fe} が小さいときには Fe から正孔が供給される効果の方が大きくなり、一方、Fe の膜厚が厚くなって多くの酸素が STO から吸収されると、電子の供給量は正孔の濃度を上回り、伝導が n 型になると考えられる。このように、STO への正孔と電子の微妙な供給バランスが STO の伝導の型を決めていると言える。正孔伝導を実現する上でのもう一つの重要な点は、Fe あるいは Fe_2O_3 の仕事関数 (または電子親和力) (Fe, Fe_2O_3 に対してそれぞれ 4.8 eV 、 6.1 eV) が、STO の電子親和力 3.9 eV よりも大きいことである。この場合 STO のバンドは界面に近づくにつれて上側に曲がり、正孔が価電子帯にたまりやすくなる。このような考察から、2DHG を得るために蒸着すべき金属 M について、次のような一般則を得ることができる。一つ目は、M またはその酸化物 MO_2 が 3.9 eV よりも高い仕事関数を有していることである。二つ目は、M が比較的弱い酸素親和性を有していることである。例えば、Fe の酸化物生成エンタルピーは $\sim 6 \text{ eV/O}_2$ であり、これは STO の酸素欠損の生成エネルギー 6 eV/vacancy とほぼ同じである。3つ目の条件は、 MO_2 が比較的高い $R_{\text{sheet}} (>> 100 \Omega/\square)$ を有していることである。この条件は、2DHG の輸送特性を調べるために重要である。上記の条件が、他の金属元素を用いて二次元正孔伝導を STO 基板上で実現していく上で鍵となると考えられる。

このように、今回我々は、数原子層の Fe を STO 基板に蒸着するだけで、低温で最大で

24,000 cm²/Vs におよぶ酸化物で最も高い正孔移動度を有する二次元正孔ガスを実現することに成功した。Fe の膜厚を変えることにより、p 型と n 型の伝導型を変えることが可能であることも明らかにした。本研究で得られた様々な知見は、低コストで高速な酸化物デバイスを STO 基板上に容易に作製できる新たな技術の基礎となると期待される¹。

3. その他の成果

低温センター304B 室は、電気系工学専攻の6研究室が共同で利用させて頂いており、上記に述べたテーマ以外にも各研究室で様々な成果が得られている。田中・大矢研究室の成果としては、強磁性半導体 GaMnAs 単層における物質内部の Dresselhaus 型スピン軌道相互作用を用いた高効率スピン軌道トルク磁化反転²、高濃度に Fe をドーピングした強磁性半導体 GaFeSb における垂直磁気異方性の実現^{3,4}、田畑・関研究室の成果としては、Y₃Fe₅O₁₂ 薄膜における表面構造変調を用いたスピン波変調⁵、InFeO₃ 光電極二次元超格子を用いた

可視光および紫外光誘起水分解⁶、Co と Si 置換ガーネットフェライト薄膜における高温スピクラスターガラスの観測⁷、バナジウム置換 α -Fe₂O₃ 光電極におけるバンドエンジニアリング⁸、バイオ医療センシングに向けたナノパターンニングにより作製した金属アンテナと酸化物半導体における近赤外プラズモモニクス^{9,10}などについての成果が得られている。これら4研究室の共同研究成果も得られており、ペロブスカイト酸化物界面のバンドの特異性を利用した超低消費電力磁化回転現象の観測¹¹、LaAlO₃/SrTiO₃ 界面の二次元電子ガスを利用した高効率スピン流電流変換¹²、などが成果として挙げられる。また、高木・竹中研究室では、急峻なソース不純物プロファイルを利用した p 型 GaAs_{0.51}Sb_{0.49}/In_{0.53}Ga_{0.47}As 垂直型トンネル FET における性能向上¹³、超低消費電力のロジック回路応用に向けた Si 以外の様々な半導体を用いた高度な MOSFET およびトンネル FET の開発¹⁴など、多数の成果が得られている。

(文責：大矢忍)

¹ L. D. Anh, S. Kaneta, M. Tokunaga, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, “High-mobility two-dimensional hole gas at a SrTiO₃ interface”, *Adv. Mater.* **32**, 1906003 (2020).

² M. Jiang, H. Asahara, S. Sato, T. Kanaki, H. Yamasaki, S. Ohya and M. Tanaka, “Efficient full spin-orbit torque switching in a single layer of a perpendicularly magnetized single-crystalline ferromagnet”, *Nat. Commun.* **10**, 2590 (2019).

³ S. Goel, L. D. Anh, S. Ohya, and M. Tanaka, “In-plane to perpendicular magnetic anisotropy switching in heavily-Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb with high Curie temperature”, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 084417 (2019).

⁴ S. Goel, L. D. Anh, S. Ohya, and M. Tanaka, “Temperature dependence of magnetic anisotropy in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor

(Ga,Fe)Sb”, *J. Appl. Phys.* **127**, 023904 (2020).

⁵ M. S. Sarker, H. Yamahara, and H. Tabata, “Spin wave modulation by topographical perturbation in Y₃Fe₅O₁₂ thin films”, *AIP Advances* **10**, 015015 (2020).

⁶ B. Zhang, M. Seki, H. Zhou, J. Chen, and H. Tabata, “InFeO₃ photoelectrode with 2-dimensional superlattice for visible and ultraviolet-driven water splitting”, *APL Mater.* **8**, 051107 (2020).

⁷ Y. Yamahara, M. Seki, and H. Tabata, “High temperature spin cluster glass behavior in Co-and Si-substituted garnet ferrite thin films”, *J. Mag. Mag. Mater.* **501**, 166437 (2020).

⁸ A. Sathe, M. Seki, H. Zhou, J. X. Chen, and H. Tabata, “Bandgap engineering in V-substituted α -Fe₂O₃ photoelectrodes”, *Appl. Phys. Exp.* **12**, 091003 (2019).

- ⁹ H. Tabata (Invited), “Near IR Plasmonics based on Nano Patterned Metallic Antennas and Oxide Semiconductors for Bio-Medical Sensing”, Workshop on information optics 2019 (WIO2019), 2019/7/1(1–5), KTH, Stockholm, Sweden.
- ¹⁰ H. Tabata (Invited), “Near IR Plasmonics based on Nano Patterned Metallic Antennas and Oxide Semiconductors for Bio-Medical Sensing” Workshop on information optics 2019 (WIO2019), 2019/7/1(1–5), KTH, Stockholm, Sweden.
- ¹¹ L. D. Anh, T. Yamashita, H. Yamasaki, D. Araki, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, “Ultralow-power orbital-controlled magnetization rotation using a ferromagnetic oxide interface”, *Phys. Rev. Applied (Letter)* **12**, 041001 (2019).
- ¹² S. Ohya, D. Araki, L. D. Anh, S. Kaneta, M. Seki, H. Tabata, and M. Tanaka, “Efficient intrinsic spin-to-charge current conversion in an all-epitaxial single-crystal perovskite-oxide heterostructure of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ”, *Phys. Rev. Res.* **2**, 012014 (R) (2020).
- ¹³ T. Gotow, M. Mitsuhashi, T. Hoshi, H. Sugiyama, M. Takenaka and S. Takagi, “Performance enhancement of p-GaAs_{0.51}Sb_{0.49}/In_{0.53}Ga_{0.47}As hetero-junction vertical TFETs by using abrupt source impurity profile”, *J. Appl. Phys.* **126**, 214502 (2019).
- ¹⁴ S. Takagi, K. Kato, K. Sumita, K.-W. Jo, R. Takaguchi, D.-H. Ahn, K. Toprasertpong, M. Takenaka, “Advanced MOSFETs and TFETs using Alternative Semiconductors for Ultralow Power Logic Applications”, MRS spring meeting, Symposium: EP09: Devices and Materials to Extend the CMOS Roadmap for Logic and Memory Applications, April 22–26, 2019, Phoenix, USA.

ガンマ線精密分光用超伝導転移端センサの重金属吸収体アレイ実装技術の開発

1. 研究背景と目的

核物質から発生する硬X線や γ 線を極めて高いエネルギー分解能を有する超伝導転移端センサ(TES: Transition Edge Sensor)により分析し、プルトニウム(Pu)やマイナーアクチノイド全元素を精密に弁別、分析しうる革新的な核種同定分析技術の開発研究を進めている。本研究で目的とする核物質から発生する 100 keV 程度のエネルギーを有する γ 線の計測において光電吸収は理想的な相互作用であり、そのためには高い吸収効率を得るため原子番号 Z の大きな物質を選択する事が望ましい。また、検出器の高い計数率を実現するため入射 γ 線光子を吸収する十分な吸収体の厚さと、吸収体の広い有感面積が必要となる。したがって本研究で適用する TES 型マイクロカロリメータ検出器は、超伝導薄膜からなる温度センサ上に重金属のバルクで構成される γ 線吸収体を搭載した検出素子構造を採用する。

超伝導転移端センサ(TES: Transition Edge Sensor)を適用した極低温マイクロカロリメータは光子入射に伴う温度上昇を超伝導状態と常伝導状態の間の相転移領域における極めて急峻な温度抵抗変化を用いて高感度に読み出すことで、入射光子のエネルギーを高精度に特定しうる検出器である。TES のエネルギー分解能は比熱 C の $1/2$ 乗 ($C^{1/2}$) に比例するため吸収体を大きくするとその熱容量は増加してしまい、温度感度は劣化する。そこで、物質の比熱を低減しつつ、かつ γ 線に対して十分な吸収効率を得られる金属が吸収体に適していると言える。超伝導現象を示す金属ではその金属の超伝導転移温度より充分低い温度まで冷却すれば、超伝導状態において電子比熱の寄与が小さくなり、物質の比熱が急激に減少する事で知

られている。このため、吸収体に適した超伝導金属としてタンタル(Ta)、レニウム(Re)、モリブデン(Mo)等が挙げられるが、これらの金属は光子エネルギーの熱化過程において準安定状態が存在する。一方で、スズ(Sn)は優れた熱化特性を持っている事から、100 keV の γ 線に対して複数の研究グループで導入されている¹⁾²⁾。図 1(上)に示すように、100 keV におけるスズのコンプトン散乱に対する光電吸収の反応断面積比は 13.0 と十分な値を得ている。また、図 1(下)に示す通りスズ(Sn)と比較して吸収効率に優れる鉛(Pb)も TES 用の γ 線吸収体候補に適するものと考え

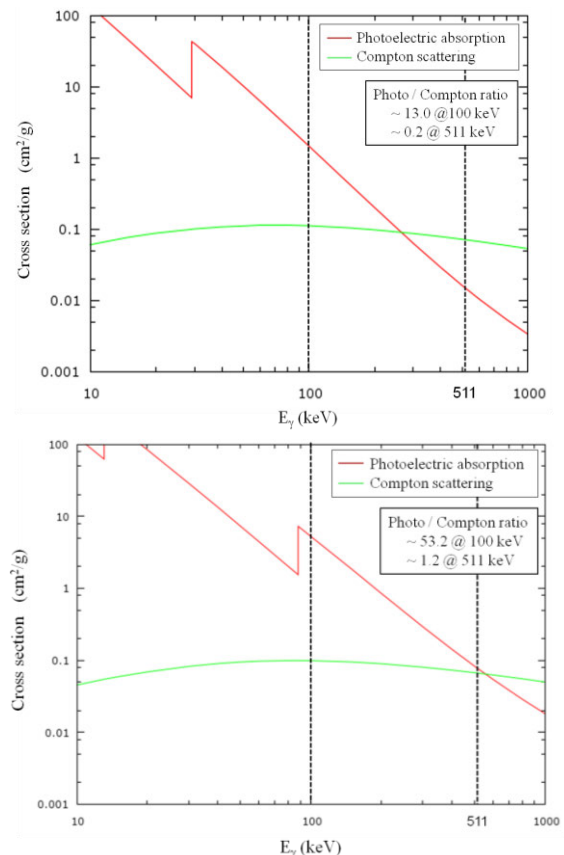


図 1 スズ(Sn: 上)と鉛(Pb: 下)に対する γ 線の光電吸収、コンプトン散乱の反応断面積

られ、特に 100 keV の γ 線に対して鉛は 53.2 と高い光電吸収/コンプトン散乱反応断面積比が期待される。しかしながら、鉛(Pb)はスズ(Sn)と比較して熱容量が 6 倍程高く、本研究実施者のこれまでの研究において³⁾、100 keV の γ 線に対しては十分な S/N 比を得ることが困難であった。したがって本研究実施者は、100 keV 領域の硬X線 γ 線検出用 TES に搭載する放射線吸収体の第一候補として熱容量の低いスズ(Sn)を選択し、検出素子の開発を進めてきた。

2. スズを用いた γ 線吸収体 TES の開発実績

これまでに本研究実施者は、スズのバルクから精密な切削加工技術を駆使して、0.5~1 mm 角、厚さが 0.3~0.5 mm の直方体状の γ 線吸収体ブロックを作成し、これを 0.2~0.3 mm 角の超伝導イリジウム/金バイレイヤ温度センサ薄膜上の中央に 1 個の金バンプを介してわずかなエポキシを用いて搭載・固定した γ 線検出用 TES の作成プロセスを開拓した。この金バンプを吸収体搭載用のポスト(台座)として適用した γ 線 TES 素子構造は我々独自のアイデアであり、金バンプポストの高い熱伝導特性により吸収体が γ 線を吸収して生じた温度上昇を速やかにロスなく超伝導温度センサ薄膜に伝達することが可能となり、エネルギー分光特性の向上および応答速度の高速化に貢献している⁴⁾。これまでに、金バンプにスズ吸収体を搭載した TES 検出素子を用いて 59.5 keV の γ 線を検出した典型的な信号波形において、従来のエポキシ系のポストに γ 線吸収体を搭載した素子に比べて 3 倍程度優れた応答速度である 3 msec 程度が得られている。そして Np-237 からの 86.5 keV の γ 線に対して高純度 Ge 半導体検出器に比べて 10 倍程優れた 53 eV のエネルギー分解能を達成している。以上より、本研究では、すでに既存半導体検出器の理論的に達成可能なエネルギー分解能を凌駕する γ 線分光特性を実現しつつある。しかしながら、TES 検出器において理論的に到達可能と推定されるエネルギー分解能(10 eV 以下)と比較するとまだ分光特性には大きな改善の余地が残されており、また、高線量率環境下での

実応用に向けて応答速度のさらなる高速化も求められる。現在の我々の検出素子の性能を大きく制限する要因としては、バルクのスズで構成される γ 線吸収体における熱伝導特性、および γ 線吸収体と超伝導薄膜温度センサを接する金バンプポスト部の熱伝達特性にあることが明らかになりつつある。そこで本研究では、これらの特性向上を図るべく、金バンプポスト部の構造をさらに最適化して応答速度の向上やアレイ化時のピクセル毎の特性のばらつき、歩留まり率向上を図る素子構造・作成プロセス開拓を進めた。

3. γ 線吸収体の TES への実装手法の改善

上記で説明したこれまでの我々独自の金バンプポストにより γ 線吸収体と超伝導薄膜温度センサを接続する手法においては、基本的に 1 個の金バンプポストを超伝導薄膜温度センサの中央に配する構造を採用してきた。しかしそのような構造は、1 個の金バンプポストの頂点の 1 点にて大きなスズ吸収体を支えることになるため不安定であり、とりわけ、素子作成プロセス時に金バンプポストの上に極少量のエポキシを塗布して、スズ吸収体を搭載した後、そのエポキシが乾くまでは、スズ吸収体が傾いて下の超伝導薄膜センサや窒化シリコンメンブレン上に接したりしないように、周りからスズ吸収体を浮かせるようにスペーサーを噛ませるなどして、待たねばならない。さらに素子完成時にこの吸収体ブロックを支えていたスペーサーを抜き取る過程において、その力加減によって窒化シリコンメンブレンを破損してしまう危険性が高くなるのが素子作成プロセス上の最難関でありさえする。このような技術的困難は、シングルピクセルあるいは少数のピクセルからなるアレイ素子を作製するにあたっては、作成プロセスを実施する研究者の経験的な慣れや工夫により素子完成の歩留まりを向上させることは何とか可能であったが、本研究で想定される数 10 ピクセルからなる大規模アレイにおいては、ピクセルの集積度が高まることもあいまって、このようなスペーサーを用いた素子作成プロセスを実施することは極めて困難と言わざるを得ない。さらに素子作成プロセス

完成後においても、金バンプ 1 個で支えられているスズ吸収体を搭載した素子では、機械的強度が大変弱く、少しの衝撃でスズ吸収体が脱落するケースが後を絶たなかった。

このような素子構造の弱点を解消するために、超伝導薄膜温度センサ上に複数個の金バンプポストを形成させ、それらの上に γ 線吸収体を搭載する素子構造の設計を開始し、試作を進めた。図 3 に大きさ $250 \mu\text{m}$ 角のイリジウム/金薄膜のピクセル 1 個に金バンプポストを 4 個配した試作素子の写真を示す。このような金バンプポストの個数増加は、スズ吸収体の保持状態を安定化させ、吸収体搭載固定時のスペーサーの挿入の手間を省き、大規模ピクセルアレイ上への γ 線吸収体を取り付けるプロセスの実質的な確立に大きく寄与するものである。そして、このような改善は、上記で述べた利点以外にも、 γ 線吸収体と超伝導薄膜温度センサ間の熱伝達を向上させ、応答速度高速化につながることが期待される。また、従来の 1 個の金バンプポストで γ 線吸収体を支える素子においては、金バンプポストの先端のわずかな形状の違いや、金バンプポストの先端に塗布するエポキシの量の素子毎のばらつきにより、素子毎に γ 線吸収体と超伝導薄膜温度センサ間の熱結合の強さに違いが生じ、これは、エネルギー分解能や応答速度等の検出特性が素子毎に異なる主な原因となっていた。しかしながら、ピクセル当たりの金バンプポストを増加させることで、個々の金バンプポストにおいて形状やエポキシ塗布量にばらつきがあっても、それらの違いが目立たなく



図 2 超伝導イリジウム/金薄膜上に 4 個の金バンプポストを形成した温度センサ部

なる(平均化される)こととなり、これは大規模アレイのピクセル毎の特性のばらつきを抑制する方向に作用するものと考えられる。しかしながら、金バンプポストの増加は、金の熱容量増加と直結し、これはセンサのエネルギー分解能や応答速度を劣化させる要因にもなるため、今後、素子の試作、性能評価を通して、個々の金バンプポストの大きさや個数の最適化は必要不可欠となる。

4. 金バンプポストを増加させた TES 素子の試作と大型 γ 線吸収体の実装

本年度は、スズ薄板 0.5 mm 厚の部材をダイシングプロセスにて、 0.5 mm 角および 1 mm 角のブロックに切削し、 γ 線吸収体形状に加工した。次にこのスズ吸収体を窒化シリコンメンブレン (500 nm 厚) 上に成膜された大きさ $250 \mu\text{m}$ 角の超伝導イリジウム/金薄膜上の 4 角に金バンプポストをあらかじめ作成・配置した温度センサ部 (図 2 参照) に、少量のエポキシを用いて搭載固定し、図 3 に示すように検出素子の試作を完成させた。本素子では、従来用いていたスズの γ 線吸収体に比べて厚い吸収体厚を実現しており、より優れた γ 線吸収効率が期待される。今後、この γ 線吸収体

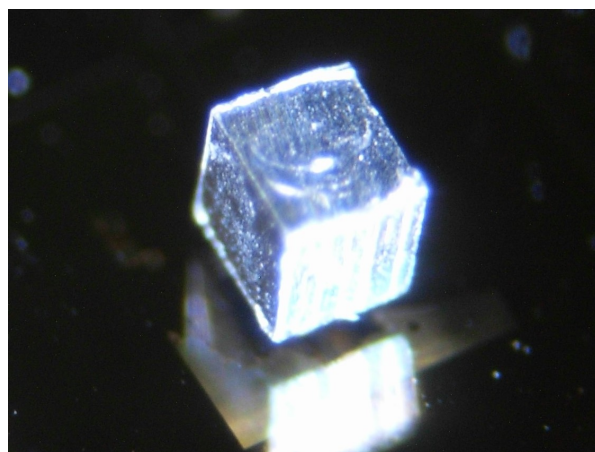


図 3 4 個の金バンプポストで厚さ 0.5 mm のスズ吸収体を Ir/Au 超伝導薄膜温度センサ上に実装した TES 検出素子(下の超伝導薄膜が製膜されている基盤からスズ吸収体は金バンプポストの高さ分だけ浮いているように見えている)

を実装した TES を希釈冷凍機システムで冷却し、Am-241 等の γ 線源を用いた γ 線入射応答性能評価を進める予定である。

(文責：大野 雅史)

-
- [1] Robert D. Horansky et al., “Identification and elimination of anomalous thermal decay in gamma-ray microcalorimeters”, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 212602 (2013)
 - [2] R.D. Horansky et al. “Superconducting absorbers for use in ultra-high resolution gamma-ray spectrometers based on low temperature microcalorimeter arrays”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 579 (2007) 169–172
 - [3] R.M. Thushara Damayanthi et al., “Development of Bulk Superconducting-Absorber Coupled Transition-Edge Sensor Detectors for Positron Annihilation Spectroscopy”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 23, 3, (2013)
 - [4] M. Ohno et al., “Superconducting Transition Edge Sensor for Gamma-ray Spectroscopy”, *IEICE TRANSACTIONS ELECTRONICS*, Vol E100-C, No3, 283–290 (Invited paper), (2017)

低温科学研究センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告

島野研究室

島野研究室では、レーザー光を用いて固体中の電子の集団に創発する量子現象の探求、新たな素励起(粒子)の探索、未知の量子相の探求に取り組んでいる。光を用いた固体中のマクロな量子状態の操作、光によるマクロ量子状態の創発を目標として、可視光の超短光パルスからテラヘルツ波と呼ばれる波長0.3 mm程度の電磁波パルス領域にわたる広いエネルギー範囲の先端光源開発、非線形レーザー分光法、超高速分光法などの観測技術の開発を並行して進めている。本年度は、以下に挙げる研究を進めた。

超伝導体

ヒッグスモードを用いた銅酸化物高温超伝導体における超伝導ゆらぎの観測

ヒッグスモードは超伝導のオーダーパラメータの振幅の振動に対応する集団励起であり、その観測は超伝導のオーダーパラメータを高い時間分解能で光学的に検出する新しい手法として注目されている。特に銅酸化物高温超伝導体においては、電荷密度波や電荷・スピンストライプなどの複数の競合秩序が存在することが明らかにされており、その超伝導との関係の解明や、それら多重秩序相の光による制御が模索されている。ヒッグスモードの観測はその新たな手がかりを与えるものと期待される。本年度、我々はこのヒッグスモード観測を利用して銅酸化物高温超伝導体における超伝導ゆらぎを調べた。超伝導ゆらぎは超伝導転移温度 T_c 以上での局所的なクーパ対形成と関連していると考えられ、銅酸化物高温超伝導体において超伝導ゆらぎがどの温度から発現するかは高温超伝導の機構解明に向けて重要な問題である。このため、これまでテラヘルツ (THz) 周波数帯の光学伝導度測定や走査型トンネル顕微鏡 (STM)、角度分解光電子分光など多様な実験手法によって調べられてきたが、超伝導ゆらぎのオンセット温度は実験手法ごとに異なり、統一的な理解は得られていない。そこで我々は、超伝導のオーダーパラメータを直接反映するヒッグスモードを用いて超伝導ゆらぎのオンセット温度の決定を目指した。

不足ドーピング及び過剰ドーピング領域の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi2212) 薄膜試料に対し、テーブルトップのレーザーシステムで発生させた高強度 THz パルスを照射し誘起された非平衡ダイナミクスを近赤外光パルスの反射率変化 $\Delta R/R$ を通じて測定した。反射率変化 $\Delta R/R$ には THz 電場波形の2乗に追従して振動する信号成分が現れ (THz Kerr 効果)、その振動の振幅が急速に発達する温度 (T_1^{ons}) は

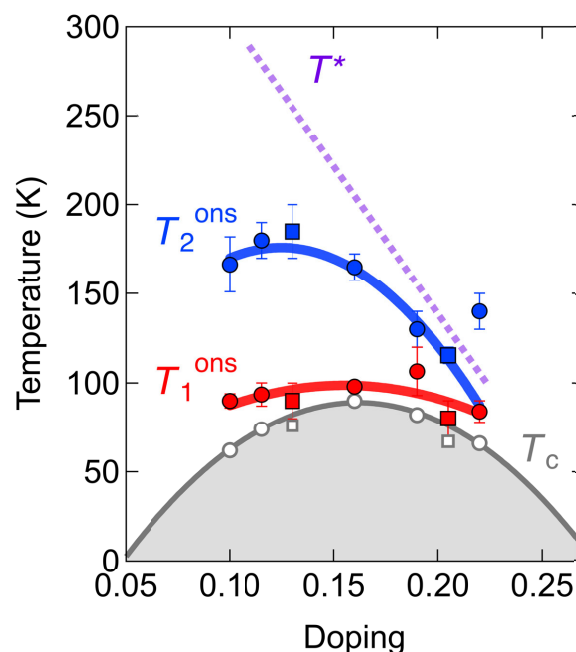


図1. ヒッグスモードの観測から調べた銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ の相図。 T_1^{ons} はヒッグスモードのオンセット温度で位相コヒーレンス発達の温度に対応する。 T_2^{ons} は局所的なクーパ対形成温度を示唆する。 T^* は擬ギャップ形成温度。

T_c より 10 K 程度高いことがわかった。これまでの研究から、超伝導転移温度以下での THz Kerr 効果の信号はヒッグスモードに由来することを明らかになっていることから、Bi2212 薄膜試料における T_1^{ons} はヒッグスモードのオンセット温度、即ち超伝導の位相コヒーレンスが発達する温度と考えられた。この解釈を確かめるため、THz 周波数帯の光学伝導度測定によって超流動密度 N_s を評価すると、不足ドーピングと過剰ドーピングの Bi2212 薄膜試料において T_1^{ons} は N_s のオンセット温度と確かに一致した。さらに、THz Kerr 信号は T_1^{ons} よりも 100 K 程度高温の T_2^{ons} まで残存することがわかった。幅広い正孔ドーピング濃度の Bi2212 単結晶試料においても T_2^{ons} は T_1^{ons} よりかなり高温に位置し、さらに T_2^{ons} は STM で報告されたギャップ形成のオンセット温度と一致することから、 T_2^{ons} は局所的なクーパー対形成温度に相当している可能性が高いと考えられる。

今後はヒッグスモード観測の手法を用いて、光による銅酸化物高温超伝導体の超伝導位相コヒーレンスの増強の研究を展開していく予定である。

銅酸化物高温超伝導体におけるテラヘルツ第 3 高調波発生

超伝導体に超伝導ギャップエネルギー程度の光子エネルギーを持つ光を照射すると、ヒッグスモードと光との非線形相互作用を介して第 3 高調波が発生する。我々は、ドイツ・ドレスデンの Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf 研究所の加速器施設にある超放射 THz 波光源 TELBE の高強度かつ狭帯域な THz 波パルス光源を用いて、4 種類の銅酸化物高温超伝導体 Bi2212、 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ 、 $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ に対して THz 第 3 高調波の観測実験を行った。いずれの試料においても超伝導状態で第 3 高調波が観測され、その強度は超伝導転移温度 T_c 付近以下で急増すること、入射 THz 波の偏光に依存しないことから、この第 3 高調波はヒッグスモードに起因すると結論づけた。第 3 高

調波発生強度の温度依存性には s 波超伝導体で観測されたような共鳴増大が見られないことから、銅酸化物高温超伝導体のヒッグスモードはオーバーダンプ的であると考えられる。一方で、第 3 高調波の時間波形から T_c 以下で位相が急峻に反転する温度があることを見出した。この結果を簡単な結合振動子モデルで考察し、ヒッグスモードと結合する新たな集団励起モードの存在を示唆するものと解釈した。さらに、すべての試料において T_c 以上でも有意な第 3 高調波を観測し、クーパー対形成が転移温度の 1.5 倍程度の高温から始まっている可能性を示唆する結果を得た。

鉄系超伝導体の光制御

鉄系超伝導体の多くは Γ 点に正孔バンド、M 点に電子バンドを持ち、転移温度 T_c 以下でその両方に超伝導ギャップが開くマルチバンド超伝導体である。中でも FeSe や $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ はこれらのバンドのフェルミエネルギーが 10 meV 程度と小さく、外部からのキャリア注入などによってフェルミ面のトポロジーが大きく変化する。FeSe においてはこのフェルミ面の変化に伴って T_c が 8 K から 40 K 程度まで劇的に上昇することが報告されており、超伝導発現機構とも関連して興味を持たれている。我々は鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ において光キャリア注入による相制御を目指し、THz 波を用いてその光励起状態を調べた。超伝導体に強い THz 波を照射すると、ヒッグスモードや超伝導準粒子励起と THz 波が非線形に結合し、入射 THz 波の 3 倍の周波数を持つ第 3 高調波が高効率に発生することが s 波超伝導体や銅酸化物系高温超伝導体において示されている。我々はこの第 3 高調波発生 (THG) が超伝導秩序に敏感であることに着目し、近赤外光パルス照射の効果を THG の測定から調べた。まず近赤外光を照射しない平衡状態にある試料からの THG を測定した結果、 T_c 以下で立ち上がり、超伝導秩序変数の成長に伴って増加する THG 信号を観測した。続いて転移温度以

下にある試料に光パルスを照射した状態で THG を測定したところ、光励起後 2 ps 程度まで THG 信号の増強が観測され、その後は減衰・消失する様子が見られた。さらに光励起後の THz 周波数帯の光学伝導度を測定したところ、光励起後 1.5 ps 程度の時間領域においては超流動密度を反映する光学伝導度虚部の増加が観測され、その後温度上昇で記述できる状態に熱緩和する様子が見られた。この二つの異なるプローブによる光励起ダイナミクスの実験から、光励起により過渡的に超伝導が増強していることを見出した。

電流注入による非相反テラヘルツ第 2 高調波発生

空間反転対称性の破れた物質における輸送現象は、流れの正負によって輸送特性が変化する「非相反性」を示しうる。この性質は、例えば整流効果や第 2 高調波発生として観測され、従来は、半導体ダイオードのような物質界面や、表面に特徴的な現象とされていたが、近年、結晶構造の空間反転対称性が破れた半導体や超伝導体に対し、磁場を印加して時間反転対称性も破ると、バルク応答として発現することが実証され、微視的な反転対称性の破れのプローブとして精力的に研究されている。

我々は、図 2(a) に示すようなセットアップで、等方的な s 波超伝導体である NbN の薄膜に、直流電流を注入しながら狭帯域テラヘルツ波パルスを照射し、透過波に含まれる第 2 高調波を観測することで、超伝導体に超伝導電流を流すと、時間・空間反転対称性が同時に破れ、巨大な非相反・非線形光学効果が現れることを明らかにした。図 2(b-d) に、温度 $T = 11.6$ K、直流電流 $I_0 = 2.1$ A、照射テラヘルツ波の中心周波数 0.48 THz（電場尖頭値：5.4 kV/cm）という条件下での測定結果を示す。透過テラヘルツ波に含まれる非相反成分は、系に対する時間反転操作、すなわち、直流電流の向きの変換 [図 2(b)↔(c)] による変化分 [図 2(d)] として

分離でき、その主成分は、基本波 [図 2(b) の破線] の 2 倍の周波数で振動する第 2 高調波である。

この第 2 高調波は、超伝導転移温度 T_c を横切って冷却する際に、試料薄膜の面直方向に磁場を印加することで増大するので、その微視的起源は、第 II 種超伝導体である NbN にピン止めされた磁束量子だと考えられる。磁束量子には、ピン止め中心からの距離に依存するピン止め力、超伝導電流によるローレンツ力、および、運動を妨げる方向に生じる粘性力が働いており、直流電流注入下でテラヘルツ波を照射する状況は、非対称なピン止めポテンシャルによる非対称な復元力、テラヘルツ電流による駆動力に、粘性による減衰が加わったものとして整理できる。そのため、適当な強度・周波数帯の駆動力を与えれば、磁束量子はピン止め

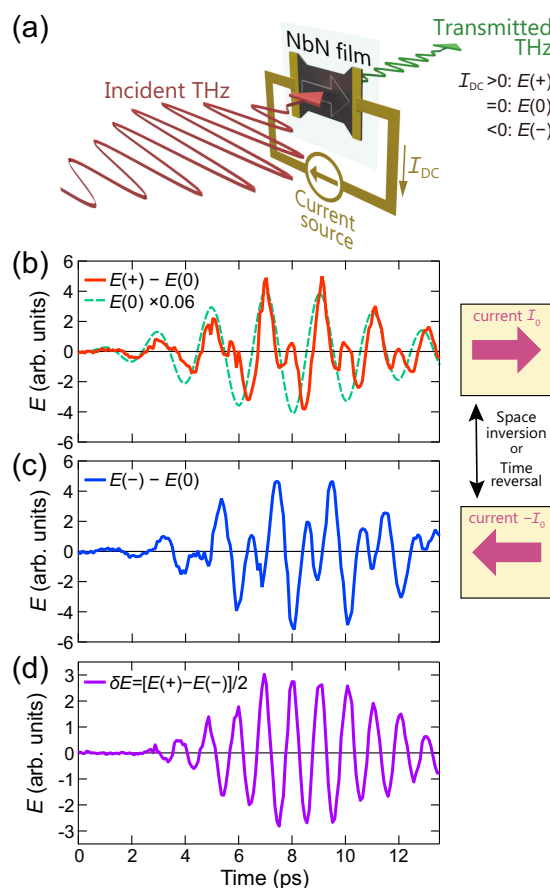


図 2. (a) 実験のセットアップ。(b,c) NbN 薄膜に直流電流を、それぞれ $+I_0$, $-I_0$ 流したことによる透過テラヘルツ電場波形の変化。(d) 非相反第 2 高調波の電場波形。

ポテンシャル内で運動し、その運動には、非対称な復元力に由来して、駆動周波数の倍の周波数の振動成分が含まれると期待される。超伝導体内での磁束量子の運動は、速度に比例する誘導電場を発生させるので、この成分は、第2高調波発生として観測できる。さて、磁束量子の運動、すなわち第2高調波の発生強度には、平衡点近傍のポテンシャル形状に依存する共鳴が存在すると期待される。実際にテラヘルツ波の周波数・強度、直流電流密度を固定して第2高調波強度の温度依存性を測定すると、シャープな共鳴が観測された。そこで温度一定の条件下で直流電流密度を増やすと、実効的なピン止めポテンシャルが浅くなるのに対応して共鳴周波数が低下する様子が観測された。この依存性と、電気抵抗の温度依存性から決定されるピン止めポテンシャルの深さから、磁束量子の質量を決定した。さらに、NbNの光学伝導度や、テラヘルツ波の電場強度、磁束量子の密度（冷却時の磁場）の実測値を加えると、観測された第2高調波の強度を定量的に説明することにも成功した。

二次元層状物質

二次元層状物質の光による量子クエンチと電子相制御

量子クエンチ、すなわち量子系のハミルトニアンを瞬時に変化させたときの秩序相の時間発展では、平衡状態には現れない準熱的な状態が過渡的に現れることがあり、非平衡量子ダイナミクスの問題として理論研究が進んでいる。多重の秩序が絡み合う強相関電子系において、新たな電子相探索の手法としてこの量子クエンチに注目して研究に取り組んでいる。特に、近年のレーザー技術の発展によってテラヘルツ波や中赤外光領域の高強度超短パルス光源が得られるようになり、これを用いて低エネルギーのフォノンや集団励起モードを大振幅駆動することが可能になってきた。これは、実効的に電子相関や電子トランスファーエネルギーを動的に変化させうることを意味する。我々

は高強度 THz 波（光子エネルギー ~ 4 meV）を用いて電荷密度波物質の格子振動を励起することによる電子相制御を目指した。

電荷密度波 (CDW) および超伝導を示す層状遷移金属ダイカルコゲナイド $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ の CDW 相に対して、CDW の振幅モード（電荷密度波の振幅振動を伴う格子振動モード）を高強度 THz 波で励起することで生じる非平衡状態をポンプ-プローブ分光によって調べた。まず近赤外超短パルスを用いた光ポンプ-光プローブを行い、中心振動数 2.3 THz の CDW 振幅モードが存在することを確認した。さらに、この振幅モードが高強度 THz 波によっても励起されることを THz ポンプ-光プローブ分光によって明らかにした。このように振幅モードが駆動された際の THz 領域での差分光学伝導度を測定すると、その実部にギャップ構造が、対応して虚部にディップ構造が現れた。失われたスペクトルウエイトは高周波側へ移動することから、ギャップ形成の起源として、THz 波励起による隠れた CDW 相の出現が示唆された。励起直後の差分光学伝導度のダイナミクスを詳細に調べると CDW 振幅モードの振動数で振動しており、さらに隠れた CDW 相は平衡状態の CDW 転移温度以下で顕著になることから、隠れた CDW 秩序と平衡状態の CDW 秩序との間に明瞭な相関があることを見出した。

半導体電子正孔系

光誘起電子正孔 BCS 状態の観測

高密度に光励起された半導体中ではクーロン力が遮蔽されるため、水素原子様の励起子は安定に存在できず、励起子モット転移を経て電子正孔金属相へと転移する。この高密度の電子正孔金属相を極低温まで冷却すると、多体効果によって電子正孔クーパー対が形成され、それらが協力的に量子凝縮した電子正孔 BCS 状態が発現することが約半世紀前に Keldysh らによって理論的に予言されていた。しかし、多くの半導体では電子正孔 BCS

状態の発現が予想される温度は電子正孔有効質量の違い等により一般に極めて低くなることが予想され、未だに平衡状態においてその存在が確立したとは言えない状況にある。そこで我々は、直接遷移型半導体の励起子に共鳴する強いレーザー光を照射することで、電子系に余剰のエネルギーを注入することを避け、光励起直後から低温の電子正孔対（低密度では励起子）をつくる手法に着目した。環境温度 5 K に冷却したバルク GaAs を対象として光強度を徐々に増加させると、光吸収スペクトルが、励起子的な構造から電子正孔 BCS 状態を反映する構造へと連続的に移り変わることを見出した。平均場理論の範囲で理論シミュレーションを行い、光によって生成される励起子が電子正孔クーパー対と連続的につながっていることを確認した。

この光励起された電子正孔 BCS 状態のエネルギー構造をより明瞭に観測するために四光波混合の測定を行った。四光波混合は複数の光波が物質中で新しい光波を生み出す非線形光学過程であり、電子正孔対のコヒーレンスに由来する現象を観測するのに適している。本研究では二本の光波を用い、一方には励起子吸収線に共鳴した狭帯域・高強度の近赤外光パルスを用いて電子正孔 BCS 状態を光誘起した。もう一方には広帯域の近赤外超短パルスを採用し、電子正孔系の時間発展を高い時間分解能かつ広い周波数帯域で追跡することを試みた。

この結果、励起強度が低いときには励起子や励起子分子に由来する信号のみが見られたが、BCS 的な相関が生成される高強度領域では励起子由来の信号が分裂していく様子が観測された。これは光誘起された電子正孔 BCS 状態をドレスト状態として捉えたものとみなすことができ、ドレスト状態のエネルギーやスペクトル幅など、以前の実験手法ではやや得づらかった情報をはっきり抽出することができた。これはインコヒーレントな背景を伴うポンプ・プローブ分光と異なり、純粋に

コヒーレントな信号のみを観測する四光波混合の利点である。本研究のように異なる光源を用いた非縮退四光波混合は、今後、強い光と物質との相互作用を探るうえで重要なツールになっていくことが予想される。また現時点では上記の実験結果と定量的に比較できるような理論が存在しないため、高次の相関を考慮した微視的理論が発展することも期待される。

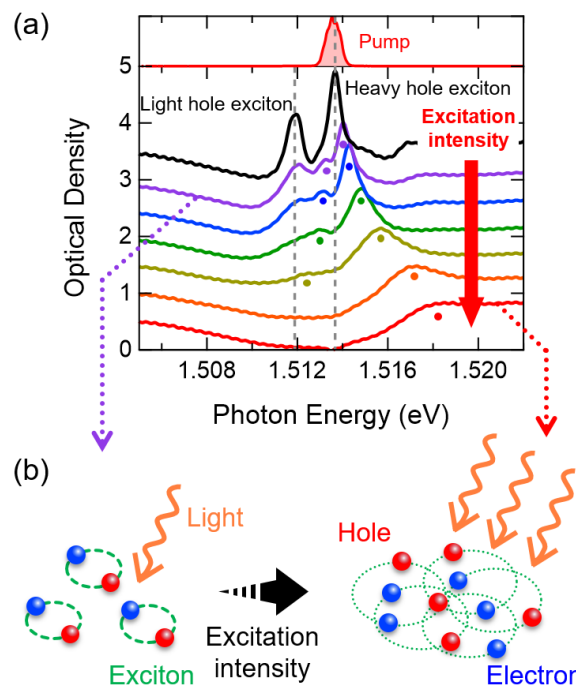


図 3. (a) レーザー光の照射下における GaAs の過渡光吸収スペクトル (図 (a) 下段)。励起光の波長 (図 (a) 上段) は励起子のエネルギー (図中「重い正孔励起子」) に合わせている。励起光強度の増大に伴い、励起子の吸収ピークが二つに分裂し (図中の点)、崖のような構造に変化していく。これは励起子の状態から電子正孔 BCS 状態に変遷していく様子を示している。(b) 励起子の集団から電子正孔 BCS 状態への移り変わりの概念図。光強度の増大に伴い、電子正孔対の密度が上昇して励起子から電子正孔クーパー対へと変わっていく。

トポロジカル非線形光学

固体物質中の電子波動関数が持つ幾何学的な位相がもたらす特異な非線形光学応答、トポロジカル相が示す非自明な電気磁気現象、フロッケエンジニアリングに基づくトポロジカル相の光制御に関する研究を開始した。

Bi 薄膜からのテラヘルツ波放射

Bi は巨大反磁性をはじめとする特異な物性を多く示す物質であり、古くから盛んに研究されてきた。その性質の多くはL点における特殊なバンド構造に起因するものであると理解されている。この特殊なバンド上の電子は、相対論的量子力学のディラック方程式で記述される電子と類似した性質を持っていることから、ディラック電子とも呼ばれる。近年では、ディラック点に付随するベリー位相によって大きなスピントロニクス効果が生じることが理論的に予測され、スピントロニクスの観点からも新たな注目を集めている。最近、本物理学教室林研究室から、この Bi 薄膜に円偏光を照射することで、直線偏光の照射では生じない光電流が発生することが報告された。この光電流は励起光のヘリシティを反転すると流れる向きが反転するという性質を持つ。この円偏光に誘起される光電流現象をテラヘルツ波発生から調べた。具体的には、Bi 薄膜に円偏光のフェムト秒レーザーパルス照射し、誘起される過渡的な光電流によって放射されるテラヘルツ波を観測することを試みた。その結果、励起光パルスのヘリシティの反転に伴い位相が反転するようなテラヘルツ波放射が観測された。さらに光の入射角、放射テラヘルツ波の偏光、Bi 薄膜の厚み依存性についての系統的な測定を行い、それらの結果からテラヘルツ波放射を起こす過渡電流の起源について考察した。さらに放射テラヘルツ波の電場波形から過渡電流の時間発展の情報を抽出し、それによって過渡電流の緩和ダイナミクスについての情報が得られた。このような情報は輸送測定では得ることは難しく、テラ

ヘルツ波放射のサブサイクル時間領域測定によってはじめて得られる情報である。円偏光によってスピントロニクスが誘起されるメカニズムについては Bi のディラック電子の存在に由来する可能性が高く、今後詳しく研究していく予定である。

光パラメトリック増幅器と高出力中赤外光源の開発

波長 3–50 μm の電磁波は中赤外光とよばれ、可視光とテラヘルツ光の中間の波長領域に位置する。これまで中赤外領域では高出力かつ安定な超短パルス光源を得ることが難しく、またその取り回しも困難であったため、固体の光励起状態の研究において未開拓な波長領域であった。一方で中赤外領域には様々な物質のフォノン吸収が存在するため、中赤外光を照射して固体中のフォノンを大振幅駆動することで平衡状態では見られない特異な性質が発現することが期待される。また、近年理論的研究が進展している固体におけるフロッケ状態を実現するためにも、中赤外光は重要な波長領域となっている。このような新奇な量子現象の観測を目的とし、波長可変で高出力な中赤外光源の開発を行った。

今回開発した光源では、まず光パラメトリック増幅で波長の異なる 2 つの近赤外光を発生させ、その差周波発生により中赤外光を得ている。そのため高強度かつ安定な中赤外光を得るためには、光パラメトリック増幅の変換効率や安定性を両立する必要がある。今回開発した光源では光パラメトリック増幅を 2 段階に分けて行うことで高強度かつ安定な中赤外光パルス生成に成功した。出力は中心波長を 7–17 μm の範囲で任意に変化させることができ、中心波長 7.5 μm では 3 μJ のパルスエネルギーが得られた。またパルスごとのエネルギーのゆらぎも 5% 以内に抑えられている。今後は開発した光源を用いて、銅酸化物を始めとした超伝導体、ワイル半金属のフロッケエンジニアリングの研究を展開する予定である。

研究成果リスト

受賞

- [1] Kota Katsumi: International conference on Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS2019), Young Researchers Award, June, 2019.
- [2] 室谷悠太: 理学系研究科研究奨励賞、2020年3月

報文

原著論文

- [3] Yuta Murotani and Ryo Shimano: Non-linear optical response of collective modes in multiband superconductors assisted by nonmagnetic impurities, *Phys. Rev. B* **99**, 224510 (2019).
- [4] Sachiko Nakamura, Yudai Iida, Yuta Murotani, Ryusuke Matsunaga, Hirota Terai, Ryo Shimano: Infrared Activation of the Higgs Mode by Supercurrent Injection in Superconducting NbN, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 257001 (2019).
- [5] Naotaka Yoshikawa, Masayuki Takayama, Naoki Shikama, Tomoya Ishikawa, Fuyuki Nabeshima, Atsutaka Maeda, Ryo Shimano: Charge carrier dynamics of FeSe thin film investigated by terahertz magneto-optical spectroscopy, *Phys. Rev. B* **100**, 035110 (2019).
- [6] Hiroaki Niwa, Naotaka Yoshikawa, Kaito Tomari, Ryusuke Matsunaga, Dongjoon Song, Hiroshi Eisaki, Ryo Shimano: Light-induced nonequilibrium response of the superconducting cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **100**, 104507 (2019). (Editors' suggestion)
- [7] Yuta Murotani, Changsu Kim, Hidefumi Akiyama, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West, Ryo Shimano: Light-driven electron-hole Bardeen-Cooper-Schrieffer-like state in bulk GaAs, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 194401 (2019). (Editors' suggestion)
- [8] Hao Chu, Min-Jae Kim, Kota Katsumi, Sergey Kovalev, Robert David Dawson, Lukas Schwarz, Naotaka Yoshikawa, Gideok Kim, Daniel Putzky, Zhi Zhong Li, H el ene Raffy, Semyon Germanskiy, Jan-Christoph Deinert, Nilesch Awari, Igor Ilyakov, Bertram Green, Min Chen, Mohammed Bawatna, Georg Christiani, Genady Logvenov, Yann Gallais, Alexander V. Boris, Bernhard Keimer, Andreas Schneider, Dirk Manske, Michael Gensch, Zhe

Wang, Ryo Shimano, Stefan Kaiser: Phase-resolved Higgs response in superconducting cuprates, *Nature Communications*, in press.

総説

- [9] Ryo Shimano and Naoto Tsuji: Higgs mode in Superconductors, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **11**, 103–124 (2020).

国内雑誌

- [10] 島野亮・森本剛史・岡本博、「テラヘルツ・赤外パルスによるサブサイクル分光」、*固体物理〈高強度テラヘルツ・赤外パルスが拓く非平衡物性〉特集号*, vol. 54, pp 541–552 (2019).
- [11] 島野亮・室谷悠太・勝見恒太、「超伝導のヒッグスモード—最近の研究から—」、*固体物理〈高強度テラヘルツ・赤外パルスが拓く非平衡物性〉特集号*, vol. 54, pp 623–636 (2019).

プレスリリース

- [12] 島野亮、室谷悠太、秋山英文: レーザー光で半導体中に超伝導に類似した電子正孔ペア状態をついに実現、2019年11月7日.

学位論文

- [13] 室谷悠太: 半導体中に光誘起された電子正孔BCS状態の研究 (博士論文)
- [14] 菅沼大貴: 電荷密度波物質 TaSe_2 における光誘起相転移の研究 (修士論文)
- [15] 磯山和基: テラヘルツ分光法による鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の光励起ダイナミクスに関する研究 (修士論文)

学術講演

国際会議

一般講演

- [16] Kazuki Isoyama, Naotaka Yoshikawa, Keisuke Tomita, Naoki Shikama, Tomoya Ishikawa, Fuyuki Nabeshima, Atsutaka Maeda, Ryo Shimano: Mid-infrared Pulse Induced Nonequilibrium Dynamics in FeSe Thin Film (poster presentation), 2019 CIFAR Quantum Materials Summer School, UBC, Vancouver Campus, Canada, April 11–13, 2019.
- [17] Kota Katsumi, Zhi Zhong Li, H el ene Raffy, Yann Gallais, Ryo Shimano: Study of superconducting fluctuation in cuprate superconductors through the observation of Higgs mode oscillation (poster), *Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS 2019)*, Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, June 17–21, 2019.
- [18] Hiroaki Niwa, Naotaka Yoshikawa, Dongjoon Song, Hiroshi Eisaki,

Ryo Shimano: Photoexcited dynamics of superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ probed by Josephson plasma resonance (poster), Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS 2019), Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, June 17–21, 2019.

- [19] Naotaka Yoshikawa, Kazuki Isoyama, Keisuke Tomita, Naoki Shikama, Tomoya Ishikawa, Fuyuki Nabeshima, Atsutaka Maeda, Ryo Shimano: Nonequilibrium dynamics of iron-based superconductor FeSe induced by mid-infrared light excitation (poster), Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS 2019), Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, June 17–21, 2019.
- [20] Sachiko Nakamura, Yudai Iida, Yuta Murotani, Ryusuke Matsunaga, Hirotaka Terai, Ryo Shimano: Infrared activation of Higgs mode in superconducting NbN by supercurrent injection (poster), Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS 2019), Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, June 17–21, 2019.
- [21] Yuta Murotani and Ryo Shimano: Effects of nonmagnetic impurity scattering on nonlinear terahertz response by Higgs and Leggett modes (poster), Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS 2019), Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, June 17–21, 2019.
- [22] Sachiko Nakamura, Yudai Iida, Yuta Murotani, Ryusuke Matsunaga, Hirotaka Terai, Ryo Shimano: Infrared activation of Higgs mode in superconducting NbN by supercurrent injection (poster), The Challenge of 2-Dimensional Superconductivity, Leiden Univ., Leiden, Netherlands, July 8–12, 2019.
- [23] Yuta Murotani and Ryo Shimano: High-density electron-hole BCS-like dressed state in bulk GaAs (poster), Fundamental Optical Processes in Semiconductors (FOPS) 2019, Banff Centre for Arts and Creativity, Banff, Canada, August 4–9, 2019.
- [24] Kota Katsumi, Zhi Zhong Li, Hélène Raffy, Yann Gallais, Ryo Shimano: Superconducting fluctuation probed by the terahertz pulse-driven Higgs mode in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ thin films (poster), Max Planck-UBC-UTokyo Centre for Quantum Materials 2019 Workshop, University of British Columbia Vancouver Campus, December 9–10, 2019.
- [25] Yoshua Hirai, Naotaka Yoshikawa, Hana Hirose, Masashi Kawaguchi, Masamitsu Hayashi, Ryo Shimano: Terahertz emission

from circular photogalvanic effect in bismuth thin films, APS March Meeting 2020, Denver, United States, March 2–6, 2020. (Meeting was cancelled. Only the abstract is available on the web.)

招待講演

- [26] Ryo Shimano: Dynamical control of superconducting order parameter by light, International Conference on Frontiers of Correlated Electron Sciences (FCES), Koshiba Hall, Univ. Tokyo, May 30, 2019.
- [27] Naotaka Yoshikawa: Higgs mode in iron-based superconductor $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, International Conference on Ultrafast and Nonlinear Dynamics of Quantum Materials (Paris Ultrafast 2019), Paris, France, June 5, 2019.
- [28] Ryo Shimano: Higgs spectroscopy of high T_c cuprates in equilibrium and nonequilibrium, Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS 2019), Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, June 18, 2019.
- [29] Ryo Shimano: Electron-hole Bardeen-Cooper-Schrieffer state in photoexcited semiconductors, Fundamental Optical Processes in Semiconductors (FOPS) 2019, Banff Centre for Arts and Creativity, Banff, Canada, August 8, 2019.
- [30] Ryo Shimano: Electron-hole Bardeen-Cooper-Schrieffer state in photoexcited semiconductors, Workshop on Quantum Materials from Frequency to Time Domain, UBC, Vancouver Campus, Canada, August 17, 2019.
- [31] Ryo Shimano: Higgs spectroscopy of unconventional superconductors, Workshop on Ordering and Dynamics of Correlated Quantum Systems, Évora, Portugal, October 25, 2019.
- [32] Ryo Shimano: Electron-hole Bardeen-Cooper-Schrieffer state in photoexcited semiconductors, ENS-UT Workshop, Univ. Tokyo, Tokyo, November 25, 2019.
- [33] Ryo Shimano: Nonreciprocal response in superconductors in the terahertz regime, Max Planck-UBC-UTokyo Centre for Quantum Materials 2019 Workshop, UBC, Vancouver Campus, Canada, December 9, 2019.

国内会議

一般講演

- 日本物理学会 2019 年秋季大会 (2019 年 9 月 10-13 日、岐阜大学)

- [34] 菅沼大貴, 吉川尚孝, 松岡秀樹, 田中勇貴, 中野匡規, 岩佐義宏, 島野亮: 電荷密度波物質 TaSe₂ の広帯域テラヘルツポンプ-プローブ分光
- [35] 吉川尚孝, 高山正行, 色摩直樹, 石川智也, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮: FeSe 薄膜のテラヘルツ磁気光学分光
- [36] 中村祥子, 勝見恒太, 寺井弘高, 島野亮: 電流注入下の s 波超伝導体 NbN におけるピン止めされた磁束に由来する偶数次高調波発生
- 第 11 回低温科学研究センター研究交流会 (2020 年 3 月 3 日、東京大学 (web 開催))
- [37] 室谷悠太, 金昌秀, 秋山英文, 島野亮: 半導体 GaAs 中に光誘起された電子正孔クーパー対状態
- [38] 勝見恒太, Zhi Zhong Li, Hélène Raffy, Yann Gallais, 島野亮: ヒッグスモードを用いた銅酸化物超伝導体 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} における超伝導ゆらぎの観測
- [39] 礒山和基, 吉川尚孝, Wong Jeremy, 勝見恒太, 色摩直樹, 崎下雄稀, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮: テラヘルツ波で見る鉄系超伝導体 FeSe_{0.5}Te_{0.5} の光励起状態
- [40] 菅沼大貴, 吉川尚孝, 松岡秀樹, 田中勇貴, 中野匡規, 岩佐義宏, 島野亮: テラヘルツ波励起による CDW 物質 3R-TaSe₂ の光誘起相転移
- [41] 西田森彦, 勝見恒太, 島野亮: 光パラメトリック増幅と差周波発生を用いた中赤外光源の開発
- [42] 中村祥子, 勝見恒太, 寺井弘高, 島野亮: 電流注入下の s 波超伝導体 NbN における非相反テラヘルツ第 2 高調波発生

- 日本物理学会第 75 回年次大会 (2020 年 3 月 16-19 日、名古屋大学 (現地開催中止))

- [43] 室谷悠太, 金昌秀, 秋山英文, 島野亮: バルク GaAs 中の光誘起電子正孔 BCS 状態における四光波混合
- [44] 吉川尚孝, 平井誉主在, 廣瀬葉菜, 河口真志, 林将光, 島野亮: Bi 薄膜からのテラヘルツ波放射
- [45] 礒山和基, 吉川尚孝, Wong Jeremy, 勝見恒太, 色摩直樹, 崎下雄稀, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮: 光励起された鉄系超伝導体 FeSe_{0.5}Te_{0.5} からのテラヘルツ第 3 高調波発生

招待講演

- [46] 島野亮: 超伝導体からのテラヘルツ高調波発生、日本物理学会 2019 年秋季大会 領域 5, 領域 1, 領域 4, 領域 7, 領域 8 合同シンポジウム「高次高調波発生の最近の進展; 発生機構と物質科学への応用」, 岐阜大学, 2019 年 9 月 10 日

セミナー

- [47] 島野亮: 超伝導体のヒッグスモード, 東邦大学物理学科コロキウム, 東邦大学, 2019 年 5 月 15 日
- [48] Ryo Shimano: Higgs mode in superconductors, Seminar at Stewart Blusson Quantum Material Institute, UBC, Vancouver, Canada, August 16, 2019.
- [49] Ryo Shimano: Higgs mode in superconductors, Physics Department Seminar, University of Paris, Paris, France, September 19, 2019.
- [50] Ryo Shimano: Higgs mode in superconductors —a route to control the superconductivity by light—, Seminar at the Laboratoire d'Optique Appliquée (LOA), ENSTA, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, September 25, 2019.

村川研究室

村川研究室は、村川と修士課程 2 名、博士課程 2 名の大学院生の計 5 名で、4 K 以下の温度でヘリウムを用いた量子液体および固体の研究を行うための予備実験及び準備を進めている。また、1 K 以下の極低温、超低温の温度が手軽に実現できるコンパクトな冷凍機の開発研究も行っている。

ヘリウムは、多くの研究室で手軽に数 K 程度の温度を実現できる寒剤として利用されている。これは、ヘリウムが単原子分子の希ガスであり、その中でも一番軽いものであることと、相互作用が非常に弱いことに起因して、沸点がどの物質よりも低いことおよび他と化合物を作らないため精製が容易であることから広く用いられている。

本研究室では、ただ寒剤としてだけでなく、興味深い物理現象が実現する舞台として、ヘリウムという物質そのものを研究対象としている。前段落で述べた軽く相互作用が非常に弱いことは沸点をさげるだけではない。例えば、絶対零度においても常圧下では固体にならずに液体のまま存在する。そのため、極低温まで粒子が自由に動き回れることから、液体ヘリウムをさらに低温にすると、通常の液体とは異なる超流動と呼ばれる状態になることがよく知られている。この超流動は低温になって顕著に現れるヘリウム原子の波動性と量子統計性が重要な役割を果たしており、電子系の超伝導とのアナロジーから相補的に研究が進んでいる。

また、液体ヘリウムは 4 K 以下という低温で実現するためにヘリウムガスに含まれている不純物は壁に吸着され、非常に不純物の少ない系になる。格子という周期ポテンシャル上を運動する電子とは異なり、格子欠陥による散乱なども存在しないため、純粋な流体の実験の舞台として理想的である。

本研究室では超流動ヘリウムとりわけ表面やナノスケール構造物中の超流動ヘリウムに注目して研究を行っている。本年度は実験室の立ち上げを行いつつ、その測定方法の検討を行っているほか、超流動流の新たな測定方法やコンパクトな新しいデザインの冷凍機を開発を他グループとの共同研究として行っている。

超流動ヘリウム 3-B 相の表面マヨラナ状態探索のための装置開発

近年の物性物理学の分野でトポロジカル物質が大きな注目を集めている。トポロジカル物質はバルクではフェルミ面においてエネルギーギャップが開いており、表面にはバルク-エッジ対応のためにギャップレスの線型分散の状態が現れることが大きな特徴である。そのため、トポロジカル物質では表面状態の研究が盛んに行われている。本研究室で対象にしている超流動ヘリウム 3 (^3He) はトポロジカル超流動体の一つとしてあげられている。

超流動 ^3He はクーパー対の対称性が p 波 3 重項状態であることが実験的に確立している唯一の系である。またバルクの物性も詳細に知られているため、測定結果がバルク部分によるものか表面状

態によるものかの比較が非常に容易であるため、表面物性の研究ひいてはトポロジカル物質の研究の試料としては非常に理想的である。超流動 ^3He のクーパー対の対称性は前述のとおり、p 波スピンの 3 重項であるため、内部自由度が存在する。そのため、安定的な複数の相が実現するが、その中で低温低圧で現れ、等方的にエネルギーギャップが開く BW 状態である B 相と呼ばれる相は 3 次元ヘリカルトポロジカル物質であり、比較的高温高圧で現れるエネルギーギャップに二つのポイントノードの存在する ABM 状態である A 相と呼ばれる相は 2 次元カイラルトポロジカル物質であることが理論的に示されている。(2 次元面はノードを結ぶ線に対して垂直になる。) 本研究室では特に 3 次元ヘリカルトポロジカル超流動の超流動 ^3He -B 相に注目して研究を行っている。

その超流動 $^3\text{He-B}$ 相の表面にはバルクにはないギャップレスな表面状態が存在することが実験的に明らかになっている[1]。これは、従来表面アンドレーエフ束縛状態として理解されていたものであるが、近年のトポロジカル物質のバルク-エッジ対応の議論からも予測されているものでもある。その新たに現れた表面の低エネルギー励起である準粒子は粒子と反粒子が同等とみなすことのできるマヨラナフェルミオンであると考えられている。理論研究によって、表面で準粒子が弾性散乱する鏡面度の高い自由表面において、準粒子のエネルギー分散関係がマヨラナコーンと呼ばれる線型分散になるとされているが、それを直接明らかにした実験結果は得られていない。本研究室ではその表面状態の分散関係を明らかにするための装置開発を行っている。

手法としては準粒子ビームを超流動 $^3\text{He-B}$ 相の自由表面に打ち込み、表面量子アンドレーエフ反射の確率の角度依存性を測定する。これは電子系で例えると角度分解光電子分光に相当する。準粒子ビームは黒体輻射の方法で作成する。液体 ^3He で満たされた実験セル中に小さな容器をもう一つ用意し、それに直径 1 mm 以下の小さな穴で開け、そこから飛び出す準粒子をビームとして取り出す。この容器は低温モーターで傾きを変えることでビームの射出方向を変え、表面にさまざまな入射角で準粒子ビームを打ち込みその反射率を小容器内部の温度計で観測する。

この測定においては超低温部分に可動部分を持つ。通常、可動部分にはグリースのような潤滑油が用いられるが、超低温においてはそれらは固化してしまうために使用できない。そのため、本研究では、潤滑油を用いなくても滑らかに動作するプラスチック製のベアリングを用いることとした。また、高価な ^3He ガスの使用量を低減させるために、測定用のセルの再設計を行い、円筒型の実験セル全体を傾けることにより、表面への入射角を制御することとした。この実験セルは、ビーム発

信源である黒体輻射部分と液面との距離を変更させることなく入射角を変更できる点においても優れている。

コンパクトな冷凍機の開発

低温環境は物性物理学の研究に必須の舞台であるだけでなく、量子計算や雑音の低減による高感度測定が必要な高エネルギーの分野等幅広い分野で必要とされているが、10 mK 程度までの超低温温度域に到達できる希釈冷凍機やさらに低い 1 mK 以下の超低温温度域に到達できる核断熱消磁冷凍機は、部品数も非常に多く、装置が長大であり、抜き差しするための設置場所を選ぶことや価格が高価になることなどから、多くの研究者が気軽に使用できる状況ではない。そこで本研究室ではコンパクトで利便性の高い希釈冷凍機と核断熱消磁冷凍機の開発を行っている。

・マイクロ流路を用いた希釈冷凍機の開発

希釈冷凍機を小型化かつ部品点数の低減をするために、近年急速に発展している微細加工技術を用いてシリコン基板上にマイクロ流路を形成して実現を目指す。マイクロ流路にする理由は、流路に対する表面積が大きくできるため、熱交換器としてコンパクトにできるためである。

現在、シリコンの微細加工において十数 μm の幅の溝が折り返しを含みつつメートルオーダーにわたって壁が壊れることなく作成できることおよびガラス基板をもちいた陽極接合により溝に蓋をすることができることが共同研究先の水野研究室において確認できた。これは室温においても安定であった。

この研究は日本女子大学石黒研究室、早稲田大学水野研究室、理化学研究所池上専任研究員との共同研究である。

・小型連続核断熱消磁冷凍機の開発

核断熱消磁冷凍機はワンショット型の冷凍法のため、強力な希釈冷凍機、超伝導磁石および核スピンの母材となる大きな核ステージが必要であるが、

本研究では、核ステージを二つ用意し、それぞれを交互に消磁することで小さい核ステージで連続的に 1 mK 以下の超低温環境を維持できる冷凍機の開発を行っている。

断熱消磁冷凍法はスピン系が冷却され、それとの熱交換によって試料などを冷却する。本年度は冷媒である核スピン系の PrNi₅ から試料などを効率的に冷やすために熱リンクの取り付けについて従来のカドミウムはんだとは異なる方法を模索した。

100 mK の超低温領域において熱は主に常伝導の伝導電子によって伝えられる。よって、冷却された核スピンから PrNi₅ の伝導電子を介して冷却は行われる。この常伝導の伝導電子を外部導体まで速やかに移動させる、つまり試料までなるべく超伝導部分を作らず、電気伝導率を小さくすることが重要である。従来は超伝導転移温度および臨界磁場が小さく、融点の低いカドミウムをはんだ剤としたはんだ溶接が主流であったが、作業中の人体への影響などを考慮すると現在では適した材料とは言えない。よって、本研究では次善の策として亜鉛をはんだ剤とした PrNi₅ と熱リンクの銀とのはんだ溶接を試みた。はんだ材として適した融点の低い他の候補としてあげられるスズやインジウムなどと比べると、亜鉛は超伝導の臨界磁場が一桁程度小さく、断熱消磁の際により低磁場まで利用できる点で優れている。自作の電気炉を用いて、亜鉛を融点以上にして液体にしたのちに、銀線と PrNi₅ をまとめたものを浸してはんだ付け作業を行った。溶接後のテストピースの様子を図 1 に示す。かなり丈夫にはんだ付けされていることが確認できた。



図 1：核ステージと熱リンク溶接の様子

また、断熱消磁の重要な部品として、スピン系を断熱状態と予冷状態に交互に実現するための熱スイッチがあげられる。本研究の様な超低温領域においてはスイッチ材として超伝導体を用いる。超伝導体は磁場を印加することで熱伝導度の悪い超伝導状態と熱伝導度の良い常伝導状態を切り替えることができるためである。熱スイッチにおいて重要な事項はスイッチを閉じているときになるべく小さな熱抵抗を実現することである。そのため、本研究では超伝導体の亜鉛とサーマルリンクの銀の間の接触抵抗を減らすべく熱融着の方法をとり、室温および 4 K においては十分な性能を示していることを確認してきた。亜鉛の超伝導転移温度は 0.85 K であり、この温度では常伝導状態であるためスイッチが閉じている状態である。

本年度はスイッチが開いている状態での性能テストを行った。超伝導転移温度以下にするためにスイッチとコントロール用マグネットを無冷媒希釈冷凍機に搭載し、亜鉛が超伝導と常伝導の時の熱伝導度の測定を行った。結果は図 2 のようになりスイッチが閉状態の常伝導状態の時およびスイッチが開状態の超伝導状態の時も期待している性能を持っていることが確認された。

この研究は、共同利用部門の戸田亮氏および理学系研究科物理学専攻・低温科学研究センター研究開発部門の福山研究室との共同研究である。

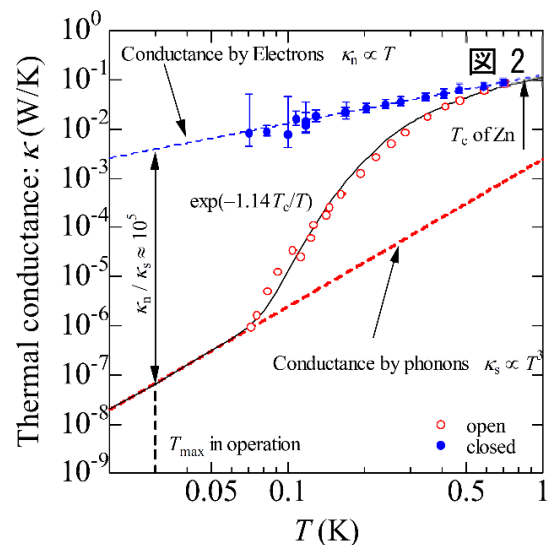


図 2：熱スイッチの熱抵抗の温度依存性[2]

分子薄膜研究用フォノン発生装置の製造

多孔質ガラス材料に吸着されたヘリウム膜は、膜厚変化により、量子相転移を示す。近年、ねじり振り子測定から、多孔質 Gelsil ガラスに吸着したヘリウム膜の異常な弾性挙動と超流動転移が発見された。これらの現象は、分散型エネルギーギャップを伴う局在状態から遷移状態へのヘリウム原子の熱活性化励起によって説明できる。熱活性化モデルでは、局在した分子がギャップを超える外部エネルギーを吸収して遷移状態に励起されることで、超流動転移を引き起こす可能性があることが期待されている。

本研究では、高周波フォノン発生器としてニオブの超伝導トンネル接合からなるジョセフソン接合デバイスを作製している。このデバイスにより、フォノン吸収によって引き起こされるヘリウム膜の非平衡超流動を調査し、また、弾性異常は観察されたが超流動転移が観察されなかった水素やネオンなどの他の材料膜の超流動の探索を目指す

この研究は慶應大学白濱研究室永合氏などとの共同研究である。

また、これの他に、理学系研究科物理学専攻・低温センター研究開発部門の福山研究室との共同研究でグラファイト上に吸着した 2 次元 ^3He の磁性および 2 次元 ^4He のねじれ振り子と熱容量の同時測定の研究も行っている。

[1] レビューとして : Y. Okuda and R. Nomura, JP:CM **24**, 343201 (2012); R. Nomura *et al.*, Physica **55**, 42 (2014).

[2] 戸田亮, 瀧本翔平, 村川智, 福山寛, 日本物理学会 75 回年次大会概要集 19aA31-10

研究成果リスト

発表論文

1. Performances of a Compact Shielded Superconducting Magnet for Continuous Nuclear Demagnetization Refrigerator
S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa and Hiroshi Fukuyama
Journal of Low Temperature Physics, DOI: 10.1007/s10909-019-02331-2 (2020).

学会発表

2. 小型連続核断熱消磁冷凍機用超伝導熱スイッチの開発
戸田亮, 瀧本翔平, 村川智, 福山寛
日本物理学会 75 回年次大会 (名古屋) 2020 年 3 月
3. 亜鉛はんだを用いた PrNi_5 核ステージの製作
瀧本翔平, 戸田亮, 村川智, 福山寛
日本物理学会 75 回年次大会 (名古屋) 2020 年 3 月

国際会議

4. Performances of a Compact Shielded Superconducting Magnet for Continuous Nuclear Demagnetization Refrigerator
S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa and Hiroshi Fukuyama
The International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2019) (Edmonton, Canada) 2019 年 8 月
5. Fabrication of phonon generator devices for study of quantum phase transition in molecular films
Y. Nago, Y. Miyoshi, T. Makiuchi, R. Ishiguro, R. Toda, S. Murakawa and K. Shirahama
The International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2019) (Edmonton, Canada) 2019 年 8 月

福山研究室

1. 超流動液晶の検証実験

グラファイト上に物理吸着した 2 層目の単原子層のヘリウム ^3He とヘリウム ^4He は、それぞれ理想的な 2 次元のフェルミ粒子系とボース粒子系である。これらの系では、密度の上昇と共に液

相(L2)→低密度局在相(C2)→不整合固相(IC2)と量子相転移が観測される。これまで我々は、C2 相が新規な「量子液晶」であることを提唱し、続いて単原子層 ^3He -C2 相がギャップレス量子スピン液体磁性をもつことを見出した。そしていま、 ^4He -C2

相が低温で超流動性を示すかの探索実験に取り組んでいる。もし超流動性が検証されれば、空間対称性の破れが共存する新たな超流体研究への道が拓けるだけでなく、この新規相が絶対零度でも流動性をもつ、すなわち量子液晶であることの強い証拠となるからである。

^4He -C2 相の存在する密度幅は 9%と狭いため、過去の超流動性探索実験では、吸着基板の一部に遍在する不均一部分に由来する試料密度の不定性のため、C2 相が超流動応答を示すかどうかについて確認が得られていなかった。そこで我々は、低温で作成した同一の ^4He 試料に対し、超流動応答を観測できるねじれ振子と比熱を同時測定できる実験装置を開発し改良を重ねてきた。比熱は構造変化を伴う相変化に鋭敏なので、確実に試料の相同定ができる。

図 1(a) に、グラファイト上 2 層目 ^4He の L2 相 (17.5 nm^{-2})、C2 相 (19.9 nm^{-2})、IC2 相 (21.2 nm^{-2}) 試料で観測したねじれ振子の共鳴周波数 Δf の温度変化を示す。密度は 1 層目 ($12.05 \pm 0.3 \text{ nm}^{-2}$) も含めた全密度である。ここで、 Δf は 1 層目の高密度固相の上に 2 層目として気液の混合流体が少量吸着した試料の $\Delta f(T)$ データからの差分である。L2 相では約 200 mK 以下から有限の周波数シフトすなわち超流動応答が観測された。シフトの温度依存性は非常に緩やかで、温度の対数に比例しているように見え、通常の Kosterlitz-Thouless 転移とは様相が異なる。そして、C2 相でも同様に約 200 mK 以下で明らかに周波数シフトが増加する様子が観測された。これは超流動液晶の可能性を強く示唆している。一方、IC2 相でも若干の周波

数シフトが認められるが (超固体性の可能性)、今後、測定精度をより上げた検証が必要である。

図 1(b) に、現在までのところ得られた $T=30 \text{ mK}$ における周波数シフトの密度変化と、最上部に比熱測定から決められている状態相図を示す。同時に、試料密度に不定性のある過去の測定結果も実線以外の薄い線で示した (それぞれ温度が異なることに注意)。この中で、我々のデータは低密度から L2 相域にかけて Cornell 大学のグループの結果によく一致している。しかし、このグループは C2 相での超流動性を観測していないが、我々のデータでは C2 相で有限の超流動性が観測されている。今後、より詳細な密度依存性を調べると共に、量子液晶相の構造を直接観測する X 線あるいは中性子の散乱実験の検討を始めたい。

本研究は、共同利用部門の戸田亮氏、理学系研究科物理学専攻の宇佐美潤氏および松井朋裕氏との共同研究である。

2. SiC(0001) 面に成長させた数層グラフェンナノリボンのジグザグエッジ状態

ジグザグエッジで挟まれた幅数十 nm 以下のジグザグ・グラフェン・ナノリボン(z-GNR)のエッジ電子状態のスピンの偏極の観測に取り組んでいる。このスピン偏極は理論的に予測されており、スピントロニクス観点からも大いに注目されているが、従来の実験結果はデータの統計性が高くなく、また互いに矛盾するものもある。

我々は、グラファイト結晶を高温下で水素プラズマに曝して、その表面にジグザグエッジで囲まれた単原子層深さの六角形ナノピットを多数作成

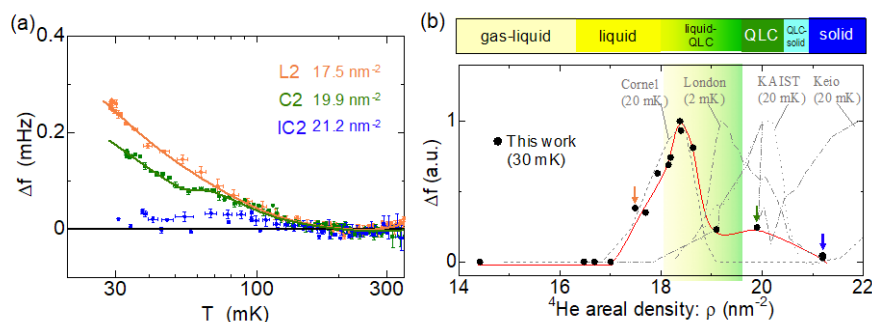


図 1. グラファイト上 2 層目 ^4He の液相 (L2)、量子液晶相 (C2)、固体相 (IC2) で測定したねじれ振子の共鳴周波数シフト Δf の (a) 温度依存性と、(b) 30 mK における Δf の密度依存性。

し、隣接する2つのナノピット間に形成された幅 $4 \leq W \leq 40 \text{ nm}$ の z-GNR 試料を、走査トンネル顕微/分光 (STM/STS) で観測している。測定温度範囲は $60 \text{ mK} \leq T \leq 2 \text{ K}$ である。そして、この方法で、スピン偏極状態を強く示唆する、強いリボン幅依存性をもった局所状態密度 (LDOS) ピークの分裂を観測することに成功した。観測された Δ_{p-p} の値 ($0 \leq \Delta_{p-p} \leq 80 \text{ meV}$) は、単層グラフェンを基板とした z-GNR に対する第一原理計算の結果と比較的良く一致するが、基板のない孤立した z-GNR に対する他の多くの理論計算 ($\Delta_{p-p} \leq 500 \text{ meV}$) とはかなり異なる。また、観測された Δ_{p-p} の副格子依存性は、前者の理論予測とも異なる。そこで、グラファイト表面という基板の存在が結果に及ぼす影響を知るため、今回、SiC 単結晶の C 面 (SiC(000 $\bar{1}$)) にエピタキシャル成長させた z-GNR 試料について STM/STS 観測を試みた。

z-GNR の作成法は、グラファイト表面に対する水素プラズマエッチ法と基本的に同じである。用

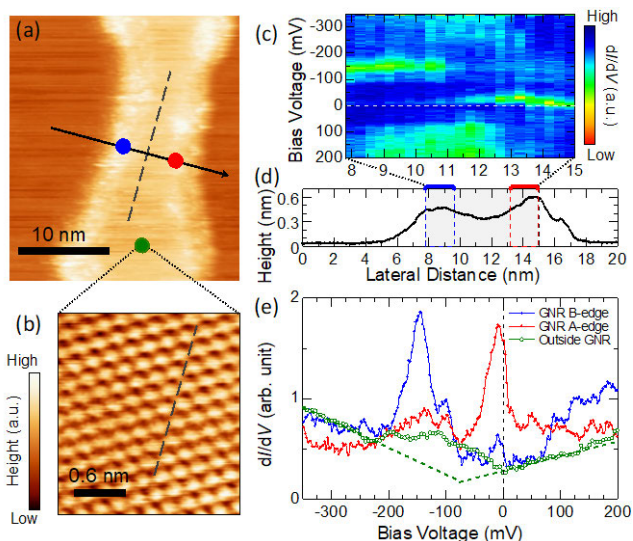


図2. 水素プラズマ処理したSiC(000 $\bar{1}$)上グラフェンに作成したジグザグ・グラフェン・ナノリボンのSTM像(a)、リボン内のB副格子原子配列が分かるSTM像(b)、(a)図中の実線に沿ったトンネルスペクトルのカラーマップ(c)、その実線に沿ったheight profile (d)、そして(a)図中の3地点におけるトンネルスペクトル。2本の破線はリボン中央のスペクトルからDirac点(交点)を評価するための補助線(e)。

いた試料の層数は2~5層と分布があり、基板からの電荷注入(ドーピング)によるフェルミエネルギーのシフトも、場所によって-160 meV から +100 meV まで広く分布するが、明瞭な LDOS ピークを観測できた。つまり、このように比較的大きくフェルミエネルギーがシフトした場合でも、ジグザグエッジ状態が安定に存在することが分かった。

この試料でもスピン偏極を示す LDOS ピーク分裂や構造が観測された。ただし、グラファイト表面の z-GNR 試料に比べて、エッジの直線性が劣りドーピング量が多いためか、データの統計性や再現性は劣る。図2に典型的なデータを示す。リボン幅は7 nm (a)、両端のエッジ方向はBサイト原子列(下地グラフェンのハニカムの中心の直上に位置する原子からなる列)とほぼ並行で(b)、ジグザグエッジをもつナノリボンであることが分かる。(c)(e)に示すように、リボンの左端(青色: B副格子エッジ)のエッジ状態は低エネルギー側 ($V = -160 \text{ mV}$) がメインピークとなり、+100 mV 以上に小さなショルダー構造をもつ。反対に、右端(赤色: A副格子エッジ: エッジ原子が下地グラフェンの原子の直上に位置する)のエッジ状態は高エネルギー側 (-6 mV) がメインピークとなり、-120 mV に低いピークをもつ。こうしたピーク分裂の非対称性はグラファイト上 z-GNR 試料よりも顕著である。そして、より大きな相違は、こちらの方が Δ_{p-p} の値が3~4倍大きいことである。より基板との相互作用が小さいことを意味しているのかも知れない。なお、この試料の Dirac 点は -80 mV に存在する(図中2本の破線の交点)。

本研究は、理学系研究科物理学専攻の松井朋裕氏および André E. B. Amend との共同研究である。

3. 小型サブミリケルビン連続冷凍装置の開発

市販の希釈冷凍機や衛星に搭載できるほど小型で、0.8 mK までの超低温度を連続発生できるサブ

ミリケルビン連続冷凍装置(CNDR)の開発を、当センターの村川研究室と共同利用部門の戸田技術専門職員との共同研究で進めている。増強核磁性体 PrNi₅ (0.2 mol)の核スピン系を磁気作業物質とし、これを最大磁場 1.2 T の磁気シールド付小型超伝導マグネットに収めた 2 つの核ステージを 2 つの超伝導 Zn 熱スイッチを介して、試料と希釈冷凍機の間で直列接続する構成である。

今年度の活動の詳細は村川研究室の報告欄に譲るが、Zn に臨界磁場以上の磁場を印加して熱スイッチ「閉」時の熱伝導度を実測し、別途測定した残留電気抵抗比 (RRR = 2000) と Wiedemann-Franz 則からの予測値と良く一致する結果を得たことで、製作した熱スイッチが設計性能を満たすことが確認できた。

研究成果リスト

受賞

1. Jun Usami: Best Poster Award at QFS2019, International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2019), (The University of Alberta, Edmonton, Canada, August 7–13, 2019).

原著論文

2. Jun Usami, Nobuyuki Kato, Tomohiro Matsui, and Hiroshi Fukuyama, “The Role of Substrate Roughness in Superfluid Film Flow Velocity”, *Journal of Low Temperature Physics* **196**, 52–59 (2019).
3. Hiroshi Fukuyama, Makoto Tsubota, Takeo Takagi, Hyungsoon Choi, “Preface: International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2018)”, *Journal of Low Temperature Physics* **196**, 4–5 (2019).
4. André E. B. Amend, Tomohiro Matsui, Hiroki Hibino, and Hiroshi Fukuyama, “STM/S observations of graphene on SiC(0001) etched by H-plasma”, *Japanese Journal of Applied Physics* **58**, S11A13-1–5 (2019).
5. Tomohiro Matsui, Hideki Sato, Kazuma Kita, André E. B. Amend, and Hiroshi Fukuyama, “Hexagonal Nanopits with the Zigzag Edge State on Graphite Surfaces Synthesized by Hydrogen-Plasma Etching”, *Journal of Physical Chemistry C* **123**, 22665–22673

(2019).

6. Shohei Takimoto, Ryo Toda, Satoshi Murakawa, and Hiroshi Fukuyama, “Performances of a Compact Shielded Superconducting Magnet for Continuous Nuclear Demagnetization Refrigerator”, *Journal of Low Temperature Physics*, published online on Jan. 2020 (DOI: 10.1007/s10909-019-02331-2).

学会発表

国際会議

7. J. Usami, R. Toda, S. Nakamura, T. Matsui, and Hiroshi Fukuyama, “Simultaneous Measurements of Superfluidity and Heat-capacities of Novel Phases in ⁴He Monolayers”, International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2019), (The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, August 7–13, 2019).
8. S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa, and Hiroshi Fukuyama, “Performances of a Compact Shielded Superconducting Magnet for Continuous Nuclear Demagnetization Refrigerator”, International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2019), (The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, August 7–13, 2019).
9. M. Kamada, K. Ogawa, R. Nakamura, T. Matsui, and Hiroshi Fukuyama, “Substrate Corrugation Effects on Self-Binding of ³He in Two Dimensions”, International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2019), (The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, August 7–13, 2019).
10. J. Usami, K. Tokeshi, T. Matsui, and Hiroshi Fukuyama, “Niobium Calorimeter for Studies of Adsorbed Helium Monolayers”, International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2019), (The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, August 7–13, 2019).
11. J. Usami, R. Toda, S. Nakamura, T. Matsui, and Hiroshi Fukuyama, “Simultaneous Measurements of Superfluidity and Heat-capacities of Novel Phases in ⁴He Monolayers”, International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS2019), (The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, August 7–13, 2019).

国内会議

12. 花田尚輝、松井朋裕、鈴木将太、井邊昂志、谷口祐紀、福山寛、小林研介、新見康洋: グラフェ

- ンナノリボンを用いたスピン輸送測定を試み、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月 10-13 日）。
13. 宇佐美潤、戸田亮、松井朋裕、福山寛：2 次元ヘリウム 4 における比熱と非古典的回転慣性の同時測定 III、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月 10-13 日）。
 14. 宇佐美潤、渡慶次孝気、松井朋裕、福山寛：ヘリウム吸着膜研究のための超伝導ニオブ製熱容量測定セルの開発、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月 10-13 日）。
 15. 松井朋裕、André E. B. Amend、福山寛：グラフエン・ナノリボンにおけるスピン偏極ジグザグ端状態の STM/S 観測、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月 10-13 日）。
 16. André E. B. Amend, Tomohiro Matsui, Hiroshi Fukuyama: STM/S Observation of Spin-polarized Edge States on Graphene Zigzag Nanoribbons, 第 11 回低温センター研究交流会（東京大学、2020 年 3 月 3 日）。
 17. 瀧本翔平、戸田亮、村川智、福山寛：小型連続核断熱消磁冷凍機のための磁気シールド付超伝導マグネットの開発、第 11 回低温センター研究交流会（東京大学、2020 年 3 月 3 日）。
 18. 戸田亮、瀧本翔平、村川智、福山寛：小型連続核断熱消磁冷凍機実現に向けた超伝導熱スイッチの開発、第 11 回低温センター研究交流会（東京大学、2020 年 3 月 3 日）。
 19. 横井雅彦、藤原聖士、河村智哉、荒川智紀、青山和司、福山寛、小林研介、新見康洋：表面弾性波照射により生じる超伝導 NbSe₂ 薄膜の負抵抗状態の起源、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学、2020 年 3 月 16-19 日）。
 20. 花田尚輝、浅野拓也、鈴木将太、松井朋裕、福山寛、小林研介、新見康洋：ジグザグ端グラフエンの作製及び輸送測定を試み、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学、2020 年 3 月 16-19 日）。
 21. 戸田亮、瀧本翔平、村川智、福山寛：小型連続核断熱消磁冷凍機用超伝導熱スイッチの開発、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学、2020 年 3 月 16-19 日）。
 22. 瀧本翔平、戸田亮、村川智、福山寛：亜鉛はんだを用いた PrNi₅ 核ステージの製作、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学、2020 年 3 月 16-19 日）。
 23. 宇佐美潤、戸田亮、松井朋裕、福山寛：グラファイト上単原子層ヘリウム 4 の超流動相図、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学、2020 年 3 月 16-19 日）。
 24. André E. B. Amend, Tomohiro Matsui, Hiroshi Fukuyama: STM/S study of epitaxial graphene on SiC(000-1) etched by H-plasma, 日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学、2020 年 3 月 16-19 日）。
 25. 福山寛：国家戦略としてのヘリウム備蓄～BLM を訪問して、ISSP ワークショップ「ヘリウム危機の現状と今後の課題」（東京大学物性研究所、2019 年 11 月 6 日）。招待講演

セミナー等

26. Hiroshi Fukuyama: Quantum Liquid Crystal and Emergent Novel States in Helium Monolayers, Department of Chemistry, University of British Columbia, (Vancouver, Canada, Aug. 14, 2019).
27. Hiroshi Fukuyama: STS Observations of the Spin-Polarized Edge State in Zigzag Graphene Nanoribbons, Department of Physics & Astronomy, University of British Columbia, (Vancouver, Canada, Aug. 15, 2019).
28. Hiroshi Fukuyama: Quantum Liquid Crystal Phase and Emergent Spin Liquid State in ³He Monolayers, Department of Quantum Materials, Max Planck Institute for Solid State research, (Stuttgart, Germany, Sept. 3, 2019).
29. 福山寛：極低温への招待、北海道室蘭栄高校「東京大学低温センター見学会」講義(2020 年 1 月 9 日)

藤井 武則

電気二重層キャパシタを応用した形状の熱電変換素子の作製

本研究では、電気二重層トランジスタ(EDLT)の手法を用いて、p 型と n 型のカーボンナノチューブの熱電特性を同時に最適化し、新しいコンセプト

の熱電変換素子を作製している。

ここではトランスバース型熱電素子によるエネルギー密度の向上を試みている[1]。図 1 のように、トランスバース型は、p 型と n 型の熱電材料を直列に接合し、接合部にヒートガイドを付けること

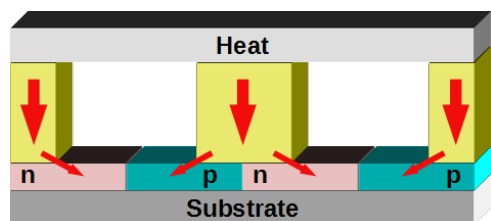


図 1(a):トランスバース型熱電素子

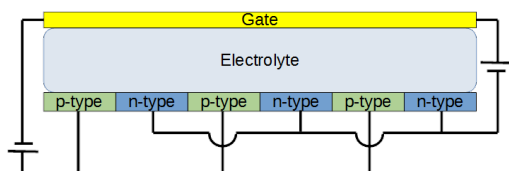


図 1(b):EDLT による p-n 接合

で縦方向の温度差を横方向に変換する構造となっている。この構造では p-n 接合を横方向に並べる必要があるが、近年、EDLT による p-n 接合の作製が報告されており[2]、この手法を用いると物理的な接合なしに、p-n 界面が作製できるため接触抵抗(電池の内部抵抗)を無くすることができる。図 2 のように、直線状の SWCNT シートに正極と負極を交互に付け、ゲート電極との間に電圧を印加することによって直列の p-n 接合を作製する。そして、p-n 接合部にヒートガイドを付ける事で、トランスバース型の熱電素子を作製することが出来る。

ここでは、1 対の p-n 接合を作製し、熱電特性の評価を行い、確かに p-n 接合が出来ていることを確認した。今後は、多数の p-n 接合を作製し、その出力特性を調べる予定である。

参考文献

- [1] J. Electron. Mater., 48, 1971 (2019)
 [2] Nano Lett., 13, 3023 (2013)

研究成果リスト

発表論文、著書等

- Investigation of charge interaction between fullerene derivatives and single-walled carbon nanotubes
 Clément Delacou, Il Jeon, Keigo Otsuka, Taiki Inoue, Anton Anisimov, Takenori Fujii, Esko I. Kauppinen, Shigeo Maruyama, Yutaka Matsuo
 InfoMat. 1, 559 (2019)
- Antiferromagnetic order survives in the higher-order quasicrystal approximant
 S. Yoshida, S. Suzuki, T. Yamada, T. Fujii,

Ishikawa, and R. Tamura
 Phys. Rev. B 100, 180409(R) (2019)

学会発表

- Au-Ga-Eu 系近似結晶の構造と磁性
 吉田昌平, 山田庸公, 藤井武則, 鈴木慎太郎, 田村隆治
 日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学)
 2019 年 9 月
- Au-Ga-Ce 系 1/1 近似結晶の構造と磁性
 元売明瑞紗, 鈴木慎太郎, 山田庸公, 藤井武則, 田村隆治
 日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学)
 2019 年 9 月
- Au-Ga-Ce 系 1/1 近似結晶における物性の組成依存性
 鈴木慎太郎, 元売明瑞紗, 藤井武則, 田村隆治
 日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学)
 2019 年 9 月
- Pb ドープした Bi-2212 単結晶の酸素量制御及び面内・面間抵抗率
 原田圭市, 久保田雄也, 三島千生, 寺本祐基, 山口隼平, 伊高健治, 藤井武則, 渡辺孝夫
 日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学)
 2019 年 9 月
- Bi-2223 単結晶の面内抵抗率・ホール係数・磁気抵抗
 山口隼平, 佐々木菜絵, 足立伸太郎, 藤井武則, 木村尚次郎, 谷口晴香, 松川倫明, 三宅厚志, 金道浩一, 渡辺孝夫
 日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学)
 2019 年 9 月
- Bi-2223 単結晶の面内抵抗率・ホール係数・磁気抵抗 (II)
 山口隼平, 佐々木菜絵, 川村圭輔, 足立伸太郎, 藤井武則, 木村尚次郎, 伊藤利充, 谷口晴香, 中西良樹, 吉澤正人, 三宅厚志, 金道浩一, 渡辺孝夫
 日本物理学会 第 75 回年次大会 (名古屋大学)
 2020 年 3 月
- Pb ドープした Bi-2212 単結晶のホール係数
 原田圭市, 寺本祐基, 山口隼平, 伊高健治, 藤井武則, 谷口晴香, 松川倫明, 渡辺孝夫
 日本物理学会 第 75 回年次大会 (名古屋大学)
 2020 年 3 月
- InGaZnO₄ 単結晶の熱的性質
 加瀬直樹, 小林祐樹, 田中佑典, 藤井武則, 宮川宣明
 応用物理学会 第 67 春季学術講演会 (上智大学)
 2020 年 3 月

共同利用部門 業務報告

低温科学研究センター・共同利用部門

戸田 亮

共同利用部門では、低温寒剤を用いた研究を積極的に行う研究者、ヘリウムガス回収設備をもたない研究者にセンター建物内の共同利用研究室を貸し出し、低温実験のためのスペースを提供している。また、SQUID 磁化測定装置(カンタム・デザイン社 MPMS)、物性評価システム(カンタム・デザイン社 PPMS)、14T 超伝導電磁石、極低温物性測定装置という 4 種類の極低温実験装置の貸し出しを行い、極低温を要する学術研究のサポートを行っている。

共同利用研究室

本年度も、工、理の 2 部局に対し、全 4 研究室、138 m² の貸出を行った。使用料金は昨年度と同じ 2,000 円/m²/月で、電気・水道・電話などの研究活動に伴うランニングコストは別途実費を請求している。電気料金、水道料金の請求は、各研究室に設置した電力量計、水量計を元に行っている。本年度も、一部の電力計について期限切れ対応のための交換を行った。

共同利用装置

本年度の装置使用料金は、液体ヘリウム使用料金の上昇や、故障対応等にかかる装置保守費の増大に対応するため、PPMS と MPMS の使用については 1 日 7,000 円、依頼測定料金については PPMS が 1 日 17,000 円、MPMS が 1 日 12,000 円、産学連携利用については 1 日 27,000 円とした。

本年度は PPMS および MPMS(1)を通年稼働した。14T 超伝導電磁石と極低温物性測定装置については利用がなかった。過去からの使用日数の推移を図 1, 2 に示す。MPMS については 2 台の合算で表示しているが、本年度は旧式の MPMS(2)でも可能な利用が少なかったこともあり 1 台のみを稼働した。本年度の学内共同利用日数は PPMS が 145 日、MPMS が 193 日であった。共同利用に占める依頼測定の割合は PPMS が 3%、MPMS が 1%であった。共同利用による PPMS の利用者は 3 部局 13 研究室、MPMS の利用者は 4 部局 17 研究室、全体では 4 部局 26 研究室であった。また、産学連携利用の利用日数は 6 日であった。学内共同利用日数は昨年度に比べ増加したが、産学連携利用日数は減少となった。装置を利用可能な日数にはまだ余裕があるので、興味のある方は積極的にお問い合わせいただきたい。

MPMS、PPMS とともに複数の部局、研究分野において利用されており、全学向けの共同利用装置として重要なサービスであると考えているが、ともに導入後 20 年以上が経過し老朽化が著しい。MPMS についてはメーカーのサポート体制が後継モデルへ移行しており、修理部品の継続的な調達にも不安があるため、早期の更新が望まれる。

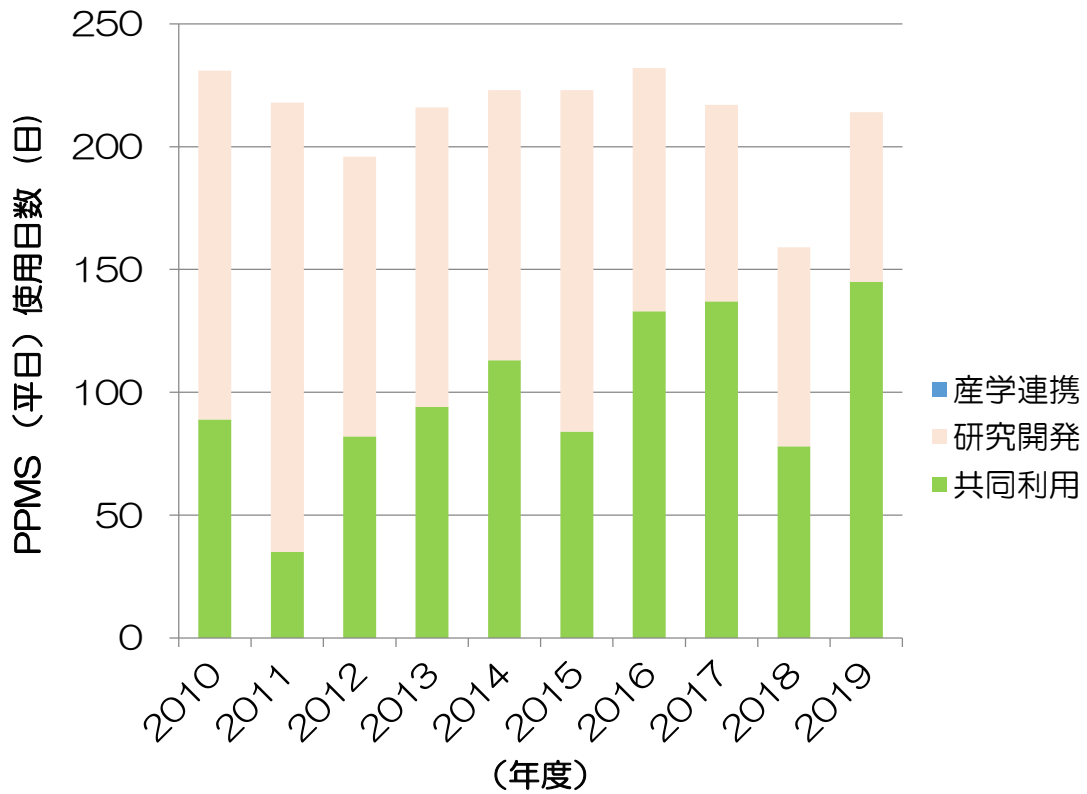


図1 物性評価システム(カンタム・デザイン社 PPMS)の使用日数

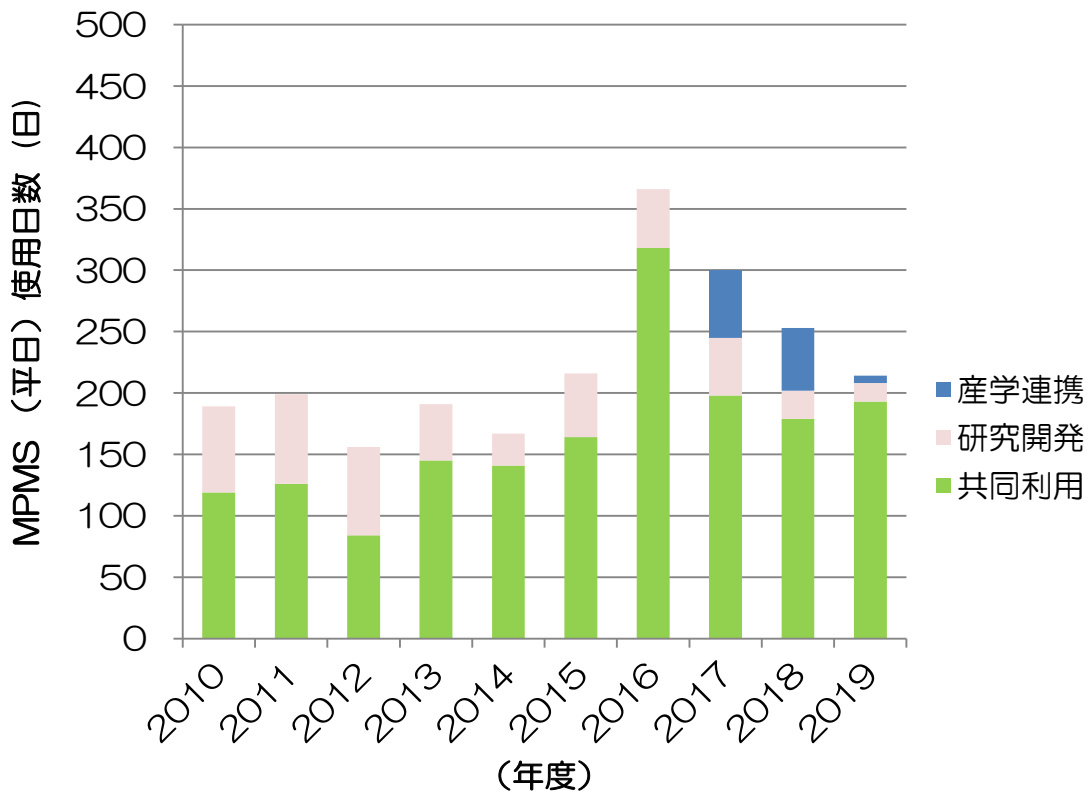


図2 SQUID 磁化測定装置(カンタム・デザイン社 MPMS)の使用日数

液化供給部門 業務報告

低温科学研究センター・液化供給部門
阿部 美玲

1. 寒剤供給実績(本郷地区キャンパス)

2019年度の液体窒素供給量は445,117 Lとなり前年度よりやや増加した(図1)。液体ヘリウム配達供給量は184,114 Lだった(図2)。

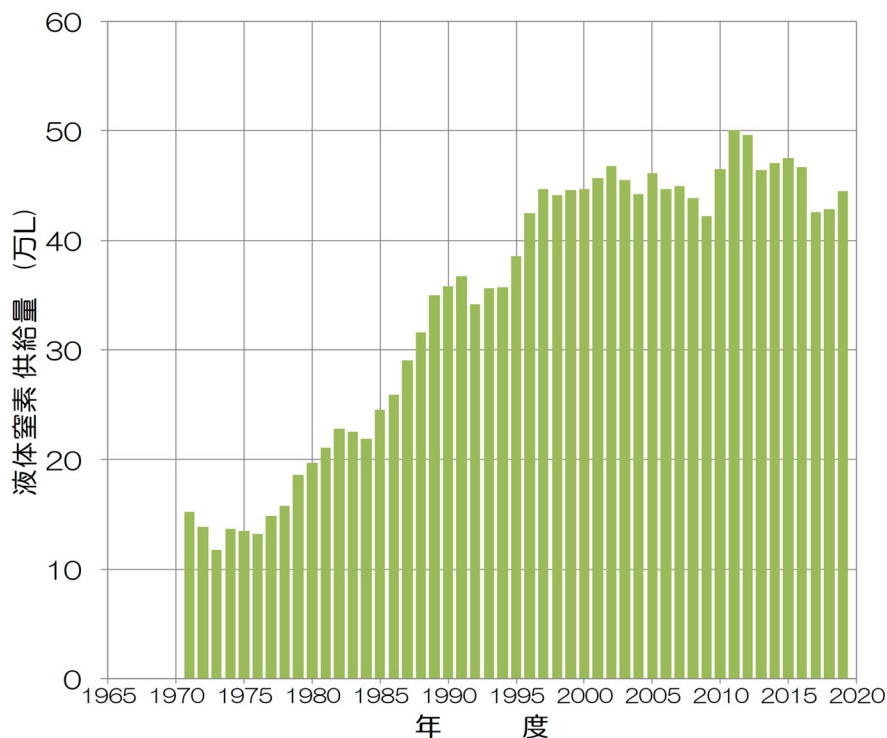


図1 年度別 液体窒素供給量

表1 2019年度 液体窒素使用研究室 登録数

医学系研究科	36 研究室	国際高等研究所	2 研究室
工学系研究科	95 研究室	情報理工学研究所	2 研究室
理学系研究科	57 研究室	生物生産工学研究センター	6 研究室
農学生命科学研究科	79 研究室	先端科学技術研究センター	1 研究室
薬学系研究科	27 研究室	素粒子物理国際研究センター	2 研究室
医学部附属病院	54 研究室	総合研究博物館	2 研究室
アイソトープ総合センター	3 研究室	大気海洋研究所	1 研究室
アジア生物資源環境研究センター	1 研究室	地震研究所	2 研究室
マイクロ・ナノ多機能デバイス連携研究機構	1 研究室	定量生命科学研究所	18 研究室
環境安全研究センター	3 研究室	低温科学研究センター	3 研究室

合計 20 部局、395 研究室

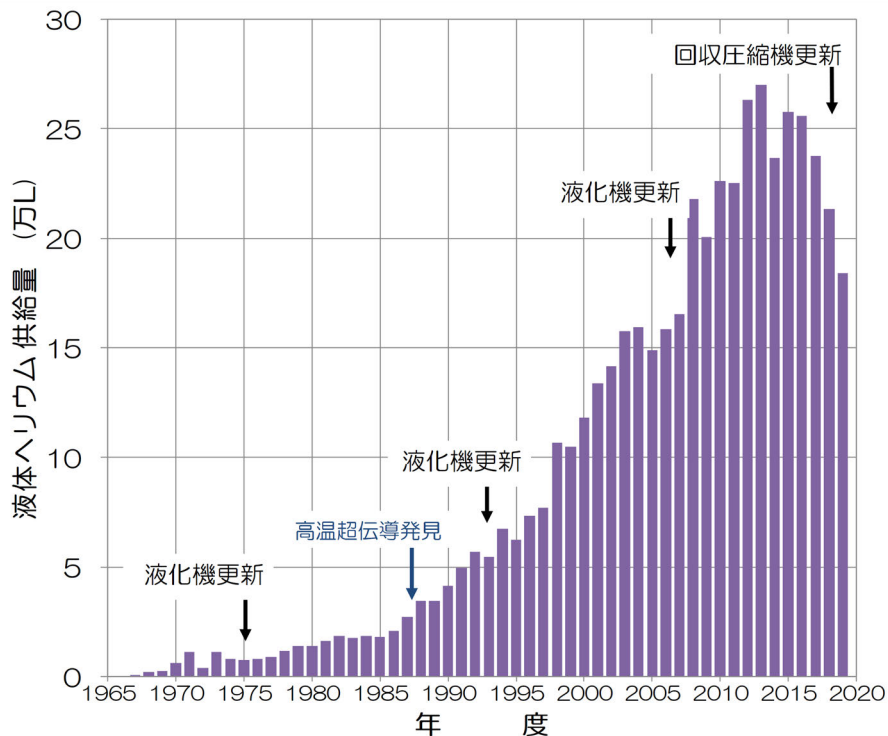


図2 年度別 液体ヘリウム配達供給量

表2 2019年度 液体ヘリウム使用研究室 登録数

医学系研究科	1 研究室	薬学系研究科	9 研究室
工学系研究科	29 研究室	附属病院	1 研究室
理学系研究科	19 研究室	低温科学研究センター	4 研究室
農学生命科学研究科	3 研究室	合計 7 部局、66 研究室	

2. 寒剤供給料金

2019年度の液体窒素使用料金を表3に、また、液体ヘリウム使用料金を式(1)に示す。

3. 保安管理体制

表3 2019年度 液体窒素使用料金

容器内容積	供給単価 (円/L)
10 L 以上 15 L 以下	57
15 L 超 25 L 以下	51
25 L 超 35 L 以下	45
35 L 超 120 L 以下	41

2019年度液体ヘリウム使用料金

【2019年4月～2020年3月】

$$\text{供給価格} = 241 \times \text{課金対象供給量 (L)} + 5,346 \times \text{損失ガス量 (m}^3\text{)} \quad \dots (1)$$

低温センター(現 低温科学研究センター)は、高圧ガス保安法に定められた高圧ガス第一種製造者として東京都の許可を受け、研究室へ供給する液体窒素の大量貯蔵やヘリウムリサイクルシステム(回収・液化)の運転や設備維持管理の他、利用者や従業者を対象とした保安教育などの保安活動を行っている。2019年度の保安管理体制を表4に示した。2020年2月には改組に伴う事業所名称の変更を東京都へ届け出た。今後も日常点検を始めとする通常業務に加え、法定義務講習や各種講習会への参加などを通じて保安技術の習得・向上に努め、設備安全の維持に尽力していきたい。

表4 2019年度 低温センター保安管理体制

保安統括者	センター長	大越 慎一
保安統括者代理者	教授	福山 寛
保安係員	技術専門職員	阿部 美玲
保安係員代理者	助教	藤井 武則
	技術職員	加茂 由貴
	技術職員	金子(志村) 芽衣
	技術専門職員	寺岡 総一郎
	技術専門職員	戸田 亮

4. 容器等再検査サービス

本学内で使用する液体窒素用超低温容器(通称、自加圧式容器)を対象とした容器等再検査サービスの検査台数は30本だった。低温科学研究センターから液体窒素供給を受ける研究室のみならず、部局の設備などから液体窒素汲み出しを行う研究室の容器も受け付けている。

5. 設備修繕修理など

2019年度は定期的な点検等作業の他、次の修理等を実施した。

- ・2019年9月 計装空気発生装置修理(2006年度購入)
- ・2019年10月 ヘリウム液化システム4号機 内圧上昇対策
- ・2020年3月 学内供給用CE液面計修理

このうち内圧上昇対策は2006年度に導入した既設ヘリウム液化システム(通称「4号機」)の液化機と大型貯槽をつなげる移送用三重管の引き抜き再設置作業である。貯槽から液化機に向かって冷たいヘリウムガスが流れることで液化効率を向上する仕組みだが閉塞が生じたため実施した(2017年以来2回目)。また、設置後30年を超えた学内供給用CEの液面計に動作不良が確認されたため交換した。

なお、東京大学ビジョン2020事業として2015年度に採択されたヘリウム液化回収システムの増強事業のうち、2019年度にヘリウム液化システム(通称「5号機」)を増設した。詳細を別稿にまとめた。

6. ヘリウム回収率の向上への取り組み

既報[1]のとおり2019年度はスニッファー型ヘリウムリークディテクターを3台追加購入し物品貸し出し体制を整えた[2]。また、毎月報告されるヘリウムデータから著しいガス損失や回収率悪化が疑われる使用研究室にはメールで注意を促す業務フローを確立した。そのメールがきっかけでリークディテクターが借用された事例も複数あり、ヘリウム損失削減への使用者意識向上の一助となったと考えている。補充ヘリウムガス価格高騰も相まって2019年度の本郷キャンパス年間回収率は95.2%と改善した。

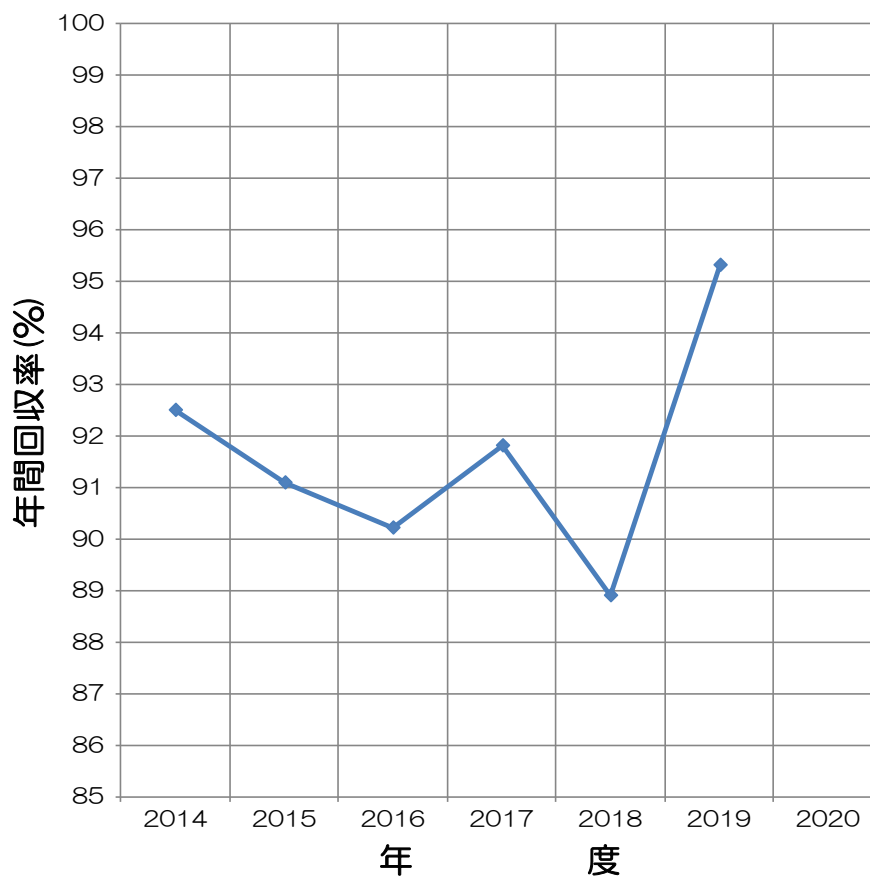


図3 本郷キャンパス蒸発ヘリウムガス回収率の推移

(参考)

[1] “液化供給部門 業務報告”、阿部、平成30年度低温センター年報(2019年10月)

[2] 液化供給部門貸出物品 <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/gyomu/cryo/lend/index.html>

全般的な活動報告

ヘリウム液化回収システムの増強

1. はじめに

低温科学研究センターは前身の低温センターのときより、貴重なヘリウムガスをリサイクルすることで液体ヘリウムを安価に安定的に供給してきた。近年においては平成 18 年度のヘリウム液化システム更新（通称 4 号機）、平成 24 年度の蒸発ヘリウムガス回収設備増強を行うなど、本郷キャンパス内の液体ヘリウム安定供給体制維持に努めてきた。一方、これらの設備増強の間にも本郷キャンパスの液体ヘリウム供給量は増大し続けて設備運用の上限到達は間近とみられた。

そこでセンター既存の寒剤供給設備を見直し、(a)ヘリウム液化システムの二重化、(b)ヘリウム貯蔵容量の増量、(c)老朽化設備の更新、を三大課題と位置づけて「ヘリウム液化回収システムの増強」を計画した。この計画は平成 27 年度東京大学ビジョン 2020 のうち 1 事業として実施されることとなった。

本稿では計画と終了までを簡単に説明する。

2. 「ヘリウム液化回収システムの増強」計画立案

ヘリウムリサイクルシステムは大きく分けて 2 つの機能、蒸発ヘリウムガス回収設備（回収用圧縮機、長尺カードル、高圧ガス乾燥器など）とヘリウム液化設備（ヘリウム液化システム、大型貯槽など）から構成されている。現在の低温科学研究センターのヘリウム液化回収システム概略を図 1 にまとめた。赤線で図示した個所を第 I 期(平成 29 年度)に、青線を第 II 期(令和元年度)にそれぞれ実施した。

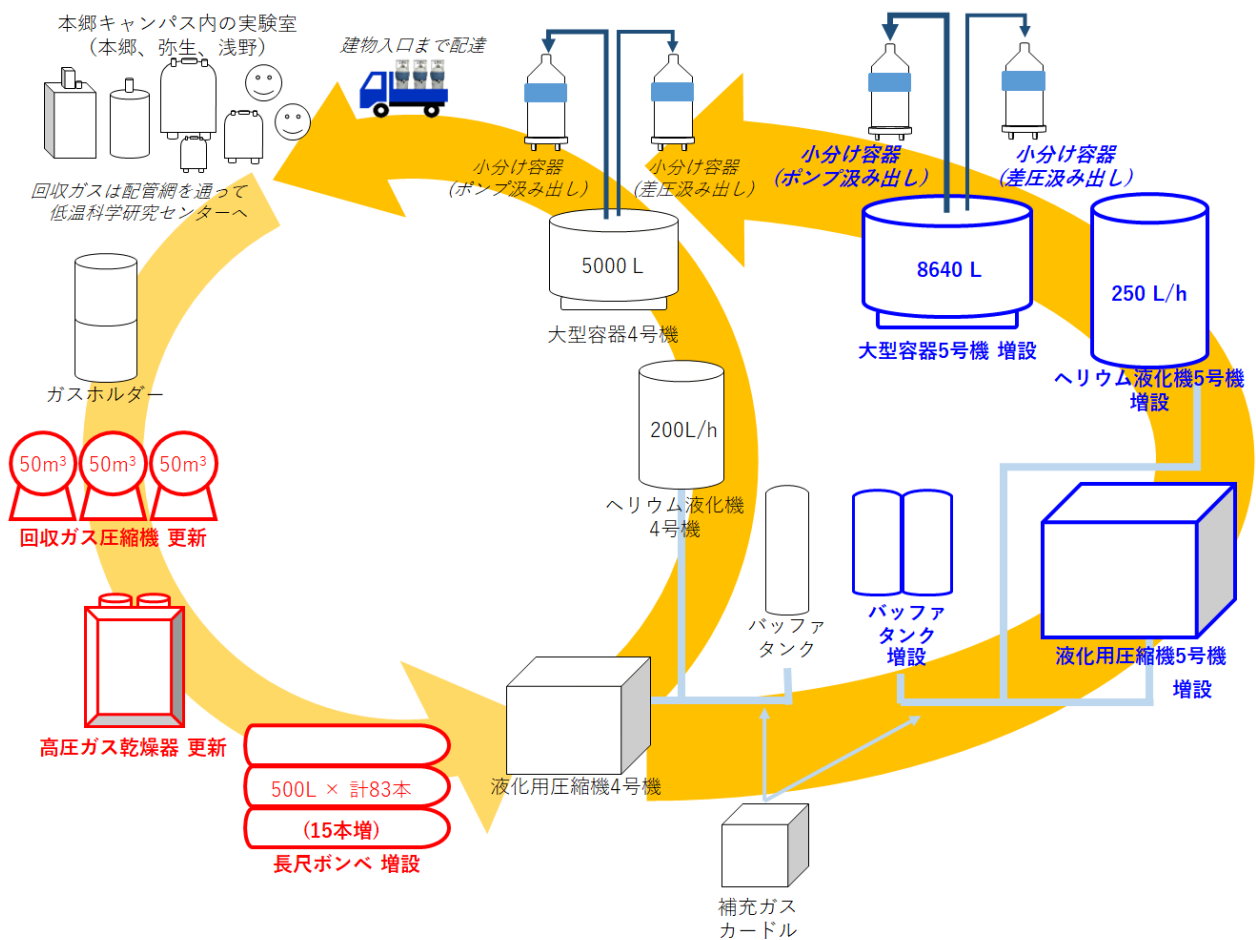


図 1 低温科学研究センター ヘリウム液化回収システム 概略

計画立案時の平成 23 年度時点で蒸発ヘリウムガス回収設備のうち回収用圧縮機は購入後 11 年、圧縮後のヘリウムガスから水分を除去する乾燥器は導入後 18 年がそれぞれ経過しており、すでに部品故障など軽微な不具合も複数回発生していた。また、液体ヘリウム供給要望に対する大型貯槽液量、蒸発ガス貯蔵量、キャンパス内保有ヘリウム総量が見合わず、特に年末年始のような長期休業前後には大気放出を回避するために職員が休暇返上で液化運転を行なったり設備保全のため大気放出を余儀なくされたりしていた。平成 24 年度に長尺カードル 28 本を増設してヘリウム保有量が増えた後、この状況はある程度緩和したが、いまだ不十分である。さらに、液化汲出システム周辺の設備でも老朽化が主要因とみられる性能低下や故障など不具合が発生することが増え、供給が制限されるなどユーザーに御迷惑をかけることがしばしば生じるようになってきた。

また、リサイクルシステムの更新の際の懸案は据え付け等の作業の際に生じる供給休止期間である。平成 18 年度のヘリウム液化機更新では既存設備を稼働停止、撤去した後、新しい設備をほぼ同じ場所に設置せざるを得なかったため、2 ヶ月以上ものヘリウムリサイクルシステムの運転休止は不可避だった。近年の本郷地区では当時よりも使用量が増え、液体ヘリウムを約 60 の研究室に、液体窒素を 400 に近い研究室にそれぞれ供給している。仮にセンターが当時と同規模の長期間の供給休止を断行すれば関連する多様な大学活動のすべてを休止に追い込みかねなかった。

そこで、本計画はヘリウム液化システムの二重化を最重要課題と位置づけて立案した。液化設備を 2 組持てば仮に一方がメンテナンスや故障などで停止しても、もう一方を使って液体ヘリウムの供給を継続することができるからである。また、今回のような新規の液化システムを導入する際や古くなったシステムを更新する際も、もう一方の液化システムの運転を継続することができるため、供給休止期間を短くできることが期待される。

本計画では、供給休止期間の最短化、狭隘な敷地内への設備搬入出・設置・施工、予算執行時期などが勘案され、事業全体を 2 つに分けて実施することになった。

まず、平成 29 年度に第 I 期「ヘリウム液化回収システムの増強」としてヘリウムガス回収設備の更新と増強を行なった。対象となった事業はヘリウム回収用圧縮機の更新、高圧ヘリウムガス乾燥器の更新、長尺ポンペ 15 本の追加導入、液体窒素自動汲出システムの導入などである(表 1)。入札の結果、納入業者は日本エア・リキード(株)となった。平成 30 年(2018 年)1 月下旬から現地での設置作業が開始され同年 3 月 30 日に検収した。この設置作業に伴い、液体窒素供給が 1 日間、液体ヘリウム配達を 2 日間、蒸発ヘリウムガス回収が 3 日間、それぞれ休止した。各研究室で使用済みの液体ヘリウム容器回収(通常「空容器回収」)は通常どおり継続した。

そして、令和元年度に第 II 期「ヘリウム液化システムの増設」としてヘリウム液化システム(通称「5 号機」)が増設された(表 2)。前年度に実施された入札の結果、納入業者は大陽日酸(株)となった。途中で生じた初期不良による部品交換など予定外の作業を乗り越えて令和 2 年(2020 年)1 月 16 日に検収した。この設備作業に伴い 2019 年 8 月、9 月、11 月に計 13 日間、液体ヘリウム配達を休止した。液体窒素供給、液体ヘリウム空容器回収と蒸発ヘリウムガス回収は通常どおり継続した。

事業がすべて完了した令和 2 年 3 月現在では、学内のヘリウム需要を当面の間満たすことができる体制が整ったといえる。ヘリウムガスおよび液体ヘリウムの貯蔵量も大幅に増えたことにより、令和元年度に生じたヘリウム危機のような事態に備えて多少余裕をもつことができた。今後は二台体制の強みを生かして長期にわたり安定かつ安価に液体ヘリウムをユーザーに届けていけるよう努力していきたい。

表 1 蒸発ヘリウムガス回収設備一覧。

赤字が今回の第 I 期「ヘリウム液化回収システムの増強」で更新及び増強された設備

設 備 名	諸 元
長尺ポンペ 増設前 500L × 68 本(5,100m ³ 相当)	内容積 500 L × 83 本 (6,225 m³相当)
小型カードル	内容積 47 L × 78 本 (546 m ³ 相当)
ガスホルダー	内容積 60 m ³
回収用圧縮機 更新前 100 m ³ /hour × 2 台	吐出量 50 m³/hour × 3 台
高圧ヘリウムガス乾燥器 更新前 平成 5 年度導入	流量 140 m³/hour

表 2 ヘリウム液化設備一覧。

青字が今回の第 II 期「ヘリウム液化システムの増設」で増設された設備

設 備 名	諸 元	
液化システム 4 号機	液化機 4 号機	液化量 170 L/hour 以上 (99% purity)
	液化用圧縮機	吐出圧 0.95 MPa
	バッファタンク	内容積 20 m ³
	大型液体ヘリウム容器	内容積 5,000 L
液化システム 5 号機	液化機 5 号機	液化量 250 L/hour 以上 (99% purity)
	液化用圧縮機	吐出圧 0.95 MPa
	バッファタンク	内容積 30 m³ (15 m³ x 2 基)
	大型液体ヘリウム容器	内容積 8,640 L
液体窒素貯槽 (業務用)	内容積 17,000 L	

3. まとめ

ヘリウム液化回収システムの増設事業では(a)ヘリウム液化システムの二重化、(b)ヘリウム貯蔵容量の増量、(c)老朽化設備の更新を、実質約3週間のごく短い寒剤供給休止期間ですべて実現することができた。期間中も老朽化した4号機周辺ではトラブルが多発し、まさに自転車操業で通常供給を継続しながら迎えた最終的な検収日だった。担当者の一人として大いに安堵した。

検収とほぼ同時期に新型コロナウイルスの世界的流行が始まってしまった。大学活動がある程度抑制された中でも使用研究室からの液体ヘリウム供給希望は継続的に届いている。今後も4号機と5号機を併用して安定した液体ヘリウム供給に向けて尽力したいと考えている。

本事業は歴代の低温センター長および現低温科学研究センター長をはじめとし、この時期に在籍したすべての教員、技術職員、事務職員とセンター全体で努力した結果で実現したものです。また、物性研究所低温液化室の土屋光技術専門職員、鷲山玲子技術専門職員には期間中の本郷での液体ヘリウム通常供給に向けて立案中から終了に至るまで心強いご助言やご協力をいただきました。本郷キャンパス寒剤使用者の皆様には供給休止へご協力いただき、また、温かい励ましのお言葉をいただきました。この場を借りて心より御礼申し上げます。

(液化供給部門 村川、阿部 記)

安全講習会

低温科学研究センターでは、高圧ガス製造所として、高圧ガス保安法に定められる安全教育（安全講習会）を行っている。この講習会は、環境安全本部から、本郷地区キャンパス内で寒剤を取り扱うすべての人に受講が義務付けられている全学の講習会である。今年度は、表1に示すように、全7回の開催で589名が受講した。第1～5回と第7回は、例年どおり、「高圧ガス保安法と本学での高圧ガス等管理」、「寒剤・ガスボンベの安全な取り扱い」、「低温センターの利用方法」、「寒剤の性質とその応用」という4部構成で、口頭説明は、島野教授、村川准教授、藤井助教、中村特任助教が分担して行った。第6回は、口頭説明・スライド投影ともに英語の英語講習として開催した。投影資料は、日本語講習の第1～3部までを翻訳したものを使用し、口頭説明は、福山寛兼任教授が担当した。

本学の理系の学部・研究科では、学部学生の約2%、修士課程学生の約2割、博士課程学生の約3割（研究科によっては4割超）を外国人留学生が占め、その数は年々増加している[1]。教職員においても約6%が外国籍であり、共同研究等の目的では、年間4,000名程度の外国人研究者を受け入れている[1]。液体寒剤の利用者にも相当数の外国人が存在すると考えられるので、低温科学研究センターの安全講習会では、2012年度より、英文化した講習資料を希望者に配布するとともに、会場設備の許す限り、和文版と英文版のスライドの同時投影を行ってきた。受講者アンケートでは、「口頭説明が日本語でも十分理解できた」という反応が多く見られたが、一方で、講習会の最後に行うミニテストにおける不合格者には、英語で受検した受講者が比較的多く、言語の問題で理解が妨げられている受講者が存在する可能性が危惧される。また、例年、「研究室の外国人研究員に受講させたいので、口頭説明が英語の回を設けて欲しい」という希望も散見されていた。

はじめての英語講習となる本年度第6回の安全講習会は、受講者数が18人と、やや少なめだったこともあり、終始、打ち解けた雰囲気で行われた。ミニテストの結果は全員合格で、口頭説明が英語であることにより高い講習効果が得られた可能性が高い。そのため、来年度以降も、可能な限り英語講習を続けていきたいと考えている。

安全講習会の前後は、これまで、低温センターのウェブページ上で受講登録を受け付けて、開催後に、ミニテストの結果と修了証を学内便で送付する、という事務作業に追われてきた。しかし、昨年度の最終回から、環境安全研究センターが運営し、全学規模で安全教育の受講を管理する「環境安全教育受講管理システム」に参画することで、受講登録と修了証の発行を、そのシステム上で行えるようになった。

表1 令和元年度低温センター安全講習会の開催概要。

表中の「日」・「英」は、投影資料や口頭説明が、順に日本語・英語で行われたことを示す。

	日時	場所	投影資料	口頭説明	受講者人数
第1回	2019年 4月25日 (木) 13:00～14:45	理学部1号館 小柴ホール	日・英	日	163
第2回	2019年 5月 8日 (水) 16:50～18:35	理学部1号館 小柴ホール	日・英	日	147
第3回	2019年 6月14日 (金) 10:25～12:10	工学部2号館 213教室	日・英	日	97
第4回	2019年10月 3日 (木) 14:55～16:40	農学部 弥生講堂一条ホール	日	日	26
第5回	2019年10月29日 (火) 16:50～18:35	医学部 鉄門記念講堂	日・英	日	121
第6回	2019年11月15日 (金) 10:25～12:10	理学部1号館 233講義室	英	英	18
第7回	2020年 1月31日 (金) 13:00～14:45	理学部1号館 337A講義室	日・英	日	17

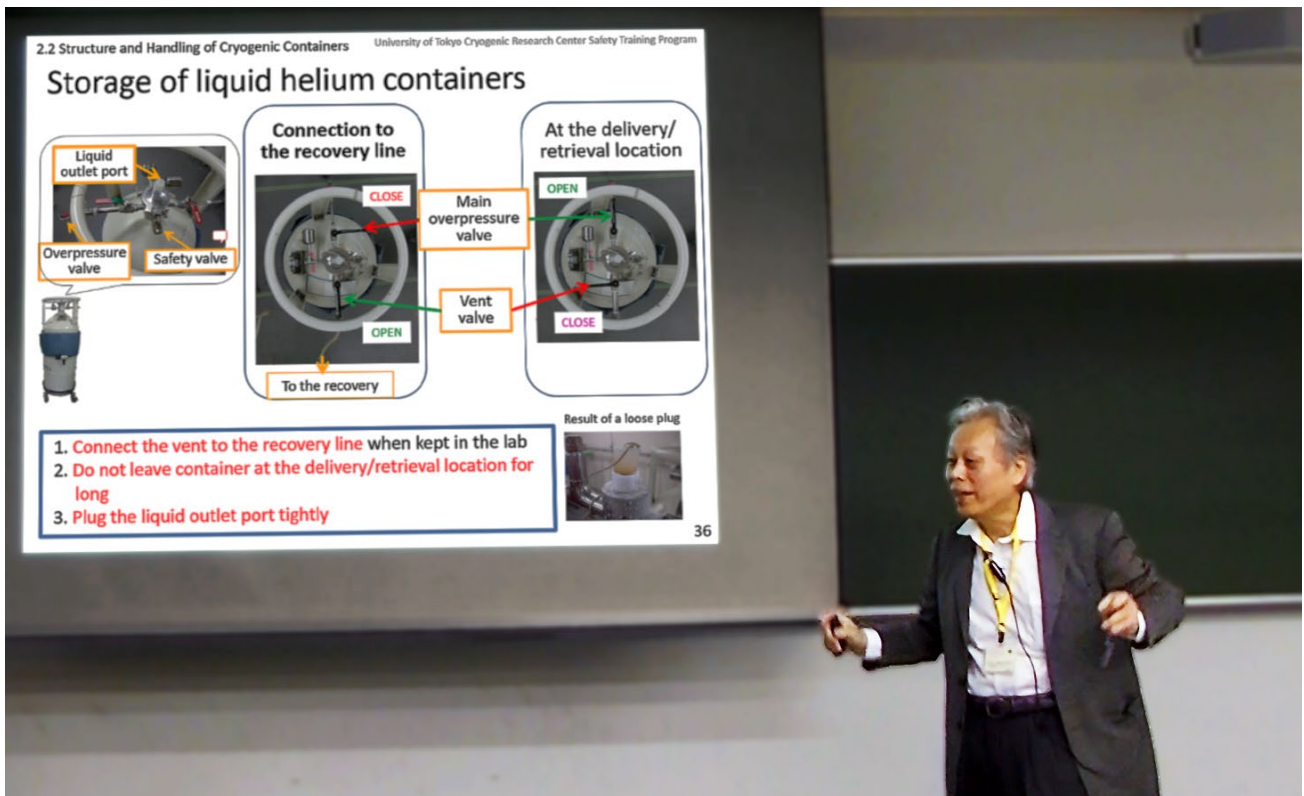


図 1 英語講習（第 6 回）の様子。

特に、修了証の発行・有効期限の管理がシステムで行えるようになったことで、修了証の印刷・発送という低温センター側の事務作業が軽減されただけでなく、受講者も、修了証の有効期限（5 年）を個人で管理しなくてよくなったので、受講管理システムを利用するメリットは大きい。

一方で、本年度の当初は、手書きで提出されるミニテストの個人情報と、システムで登録された個人情報の紐づけにおいて困難が生じた。講習会場でバラバラに提出されるミニテストの採点結果を登録する際、ミニテストに書かれている名前を、読み方でソートされた受講者名簿から拾い出し、所属を見比べて同姓同名ではないかの確認を行うというワークフローが効率的である。しかし、受講管理システムには名前の「ふりがな」は登録されず、所属も、進学前等の旧所属になっていることが多いので、結果として、名簿に一件ずつ「ふりがな」を付けてソートし、拾い出した後、システムに登録された旧所属とミニテストに記入された現所属の関係性から同姓同名でないかを推定するという作業が必要になってしまった。

受講管理システムで信頼できる情報としては、名前の他に、全学共通 ID という 10 桁の数字があるので、ミニテストでも、名前と全学共通 ID を書いてもらい、ふりがなの代わりに全学共通 ID を用いることで、この問題に対応した。全学共通 ID を持たない受講者や、新任・新入学者で共通 ID の存在を認識していない受講者も一定数存在するが、講習会会場で補足説明することで、大きな混乱は生じなかった。

近年、安全講習会の受講者数はほぼ定常化し、学内での安全講習会の認知度も十分に高まったと認識しているが、本年度も 1 件、講習会を受講していない本学構成員による、初歩的な誤操作に由来する事故が発生している。来年度以降も、安全講習会の周知と充実によって、寒剤および高圧ガス関係の事故防止に一層努めていきたい。

[1] 東京大学本部広報課編『東京大学の概要 資料編 2019』

第 11 回低温科学研究センター研究交流会

令和 2 年 3 月 3 日(火)、武田先端知ビル・武田ホールにて開催予定であった、「第 11 回低温科学研究センター研究交流会」は、新型コロナウイルス感染症の状況を鑑み、開催中止となった。今回は、低温科学研究センターへ改組して初めての研究交流会になる予定であったが、大学より、各種イベントの開催には、その必要性を改めて検討するよう、要請がなされたため、開催直前ではあったものの急遽中止を決定した。開催時期がもう少し遅ければ、Zoom による開催も可能であったが、この時期はまだ、Zoom の環境も整っていなかったため、それも実現できず残念に思う。

申し込み状況は、例年とほぼ変わらず、理学系、工学系、農学生命科学、低温科学研究センターから、8 件の口頭発表と 48 件のポスター発表の申し込みがあった。低温科学研究センターを利用するユーザーに、異分野交流の場としての研究会が、広く認知されてきたように思う。来年度以降も、活発な研究交流が行われることを期待している。

なお、研究交流会自体は中止となったが、概要集は例年どおり作成され、これをもって参加者の発表と代えることとした。

最後に、ご登壇、ご参加を予定いただいた皆様、関係者の皆様には大変なご迷惑をおかけすることとなり、大変申し訳ございませんでした。皆様のご理解、ご協力を賜りますようお願い申し上げます。

The 11th Research Forum of Cryogenic Research Center

第11回
低温科学研究センター
研究交流会

2020年3月3日

武田ホール (浅野キャンパス・武田先端知ビル5F)

March 3 (Tue.) 2020 @ Takeda Hall
(浅野キャンパス・武田先端知ビル5F)

研究交流会は中止になりました。
Research Forum is canceled.

13:00~16:00 ポスターセッション/Poster Session

18:00~20:00 利用者懇談会/Social Hour

利用者懇談会・アワード表彰式は参加費2,000円
(講演会に参加した学生は無料)です。

開催趣旨:
低温科学研究センターから供給される寒剤・共同利用装置・共同利用研究室を利用した最新の研究が理、工、農、医、家、その他、学内の研究者、大学生により発表されます。異分野学際交流の場として、積極的な参加を歓迎します。

お問い合わせ先: 東京大学低温科学研究センター 鶴野 英 (conference@ccrc.u-tokyo.ac.jp)

(藤井 記)

第11回 低温科学研究センター研究交流会 プログラム

口頭発表

- O-01 A. E. B. Amend 理学系研究科・物理学専攻・D3 (福山研究室)
STM/S Observation of Spin-polarized Edge States on Graphene Zigzag Nanoribbons
- O-02 高城 拓也 理学系研究科・物理学専攻・M2 (長谷川研究室)
強磁性トポロジカル絶縁体サンドイッチ構造の電気伝導特性
- O-03 池 震棟 理学系研究科・物理学専攻・D2 (林研究室)
ディラック型バンドを有するBi型ヘテロ構造における電流スピン変換
- O-04 室谷 悠太 理学系研究科・物理学専攻・D3 (島野研究室)
半導体 GaAs 中に光誘起された電子正孔クーパー対状態
- O-05 Wang Junhao 理学系研究科・化学専攻・D2 (大越研究室)
Porous Cyanido-Bridged {YbCo₂} Assembly Showing SMM, Luminescent Thermometry, and Proton-Conductivity
- O-06 北折 暁 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (十倉研究室)
カイラル磁性体 MnGe におけるヘッジホッグ格子変形と非相反電気抵抗
- O-07 中澤 佑介 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (川崎・打田研究室)
ディラック半金属 Cd₃As₂ の希薄キャリア薄膜における量子輸送特性
- O-08 瀧口 耕介 工学系研究科・電気系工学専攻・D1 (田中研究室)
高いキュリー温度をもつ n 型および p 型 Fe 添加 III-V 族強磁性半導体とヘテロ構造
— 巨大な近接磁気抵抗効果とゲート電圧による制御 —

ポスター発表

- P-01 伊藤 尚人 理学系研究科・物理学専攻・M2 (岡本研究室)
GaAs 劈開面上の Bi 薄膜の磁場中輸送特性
- P-02 岡 良輔 理学系研究科・物理学専攻・M1 (高木・北川研究室)
LS/jj 結合の狭間で揺れる A₂TMCl₆ (A = K, Cs; TM = Ru, Os) と excitonic 磁性の探究
- P-03 宇佐美 潤 理学系研究科・物理学専攻・D1 (村川研究室)
理想的な 2 次元ボソン系における超流動と空間秩序共存の可能性
- P-04 瀧本 翔平 理学系研究科・物理学専攻・M2 (村川研究室)
小型連続核断熱消磁冷凍機のための磁気シールド付超伝導マグネットの開発
- P-05 勝見 恒太 理学系研究科・物理学専攻・D2 (島野研究室)
高強度テラヘルツ波パルス誘起ヒッグスモードを用いた銅酸化物超伝導体における超伝導ゆらぎの観測
- P-06 礒山 和基 理学系研究科・物理学専攻・M2 (島野研究室)
テラヘルツ波で見る鉄系超伝導体 FeSe_{0.5}Te_{0.5} の光励起状態
- P-07 菅沼 大貴 理学系研究科・物理学専攻・M2 (島野研究室)
テラヘルツ波励起による CDW 物質 TaSe₂ の光誘起相転移
- P-08 西田 森彦 理学系研究科・物理学専攻・M1 (島野研究室)
光パラメトリック増幅と差周波発生を用いた中赤外光源の開発
- P-09 Fan Di 理学系研究科・物理学専攻・D3 (長谷川研究室)
Photoinduced Inverse Spin Hall effect on Bi₂Se₃ thin film

- P-10 土井 雅人 理学系研究科・化学専攻・M1（長谷川研究室）
非晶質酸硫化亜鉛($\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$)の伝導帯下端のポテンシャル揺らぎ
- P-11 菅野 武文 理学系研究科・化学専攻・D1（大越研究室）
ジピリジルジスルフィドおよびシアニド配位子を用いた三次元構造を有する二元金属錯体
- P-12 塚本 聖哉 理学系研究科・化学専攻・D1（大越研究室）
高口ジウム置換型イプシロン酸化鉄の合成
- P-13 田畑 智弘 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）
スピנקロスオーバーを利用した光磁石における光可逆ファラデー効果
- P-14 Qinyu Song 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）
Magnetic Transition in Indium-Substituted Epsilon-Iron Oxide
- P-15 清水 翔馬 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）
ガリウム置換型イプシロン酸化鉄におけるミリ波吸収特性の粒子サイズ依存性
- P-16 高橋 和希 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）
セシウムカチオンを含む2次元層状シアノ架橋型 Mn-W 金属集積体のテラヘルツ波吸収特性
- P-17 安達 真樹 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）
ラムダ五酸化三チタンの合成と蓄熱特性の評価
- P-18 Jessica MacDougall 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）
Synthesis methods of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ using $\text{FeO}(\text{OH})$ and Fe_3O_4 nanoparticles
- P-19 二川 優平 理学系研究科・化学専攻・M1（大越研究室）
AlTiCo 共置換型のイプシロン酸化鉄の合成と物理的性質
- P-20 染谷 真希 理学系研究科・化学専攻・M1（大越研究室）
エントロピー損失を伴う van der Waals 錯体内部における炭素性ゲストの単軸回転
- P-21 松岡 秀樹 工学系研究科・物理工学専攻・D2（岩佐研究室）
二次元 NbSe_2 薄膜における異なる極限に起因する臨界磁場のクロスオーバー
- P-22 板橋 勇輝 工学系研究科・物理工学専攻・D1（岩佐研究室）
Nonreciprocal transport in electric field induced 2D superconductor MoS_2
- P-23 田中 勇貴 工学系研究科・物理工学専攻・M2（岩佐研究室）
3R-TaSe₂ エピタキシャル薄膜における超伝導物性
- P-24 真島 裕貴 工学系研究科・物理工学専攻・M2（岩佐研究室）
分子線エピタキシー法を用いたバレー物質への磁性不純物ドーピング
- P-25 村田 大輝 工学系研究科・物理工学専攻・M2（高橋研究室）
らせん磁性体におけるカイラルドメインダイナミクス
- P-26 村本 丈 工学系研究科・物理工学専攻・M2（高橋研究室）
磁性 Weyl 半金属における巨大磁気光学応答
- P-27 村瀬 秀明 工学系研究科・物理工学専攻・D1（鹿野田研究室）
Spatiotemporal observations of charge crystallization in an organic system
- P-28 若松 浩大 工学系研究科・物理工学専攻・D1（鹿野田研究室）
Pressure dependence of superfluid density in organic superconductor $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$
- P-29 清水 康司 工学系研究科・物理工学専攻・M1（鹿野田研究室）
スピン液体物質 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の磁場下輸送特性

- P-30 関根 孝彦 工学系研究科・物理工学専攻・M1（鹿野田研究室）
 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いた単一分子性導体 $\text{Pt}(\text{dmdt})_2$ 中の Dirac nodal line の検証
- P-31 藤田 貴啓 工学系研究科・物理工学専攻・助教（川崎研究室）
 PbRuO_3 薄膜における磁気輸送特性
- P-32 稲垣 宗太郎 工学系研究科・物理工学専攻・M1（川崎研究室）
分子線エピタキシー法による強誘電半導体 SbSI 薄膜の作製
- P-33 大野 瑞貴 工学系研究科・物理工学専攻・M1（川崎研究室）
磁性トポロジカル半金属 EuSb_2 薄膜における低温量子輸送
- P-34 Wenjie Li 工学系研究科・物理工学専攻・D2（為ヶ井研究室）
Effects of 320 MeV Au Irradiation on 2H-NbSe₂ Single Crystals
- P-35 Bruno Kenichi Saika 工学系研究科・物理工学専攻・M1（石坂研究室）
Electronic structure of TaTe₂ thin films grown via molecular-beam epitaxy
- P-36 大柳 光一 工学系研究科・物理工学専攻・D3（齋藤研究室）
常磁性絶縁体 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ におけるスピン流輸送の観測
- P-37 隣 真一 工学系研究科・電気系工学専攻・学術支援専門職員（関野研究室）
がん手術にて用いる医療用磁気デバイスの磁性評価
- P-38 佐藤 彰一 工学系研究科・電気系工学専攻・博士研究員（田中・大矢・中根研究室）
Si-based Spin Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors (MOSFET) with an Inversion Channel
- P-39 鈴木 亮太 工学系研究科・電気系工学専攻・D2（田中・大矢・中根研究室）
Large tunnel magnetoresistance in a fully epitaxial $\text{Fe} / \text{MgO} / \text{Fe} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Nb:SrTiO}_3$ double-barrier magnetic tunnel junction
- P-40 麻原 遥平 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（田中・大矢・中根研究室）
縦型スピントランジスタの実現に向けたペロプスカイト酸化物ベース三端子磁気トンネル接合におけるスピン依存電流変調
- P-41 木藤 宇宙 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（田中・大矢・中根研究室）
Current perpendicular to plane giant magnetoresistance in ferromagnetic semiconductor $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ heterostructures with high Curie temperature
- P-42 高瀬 健吾 工学系研究科・電気系工学専攻・M1（田中・大矢・中根研究室）
Epitaxial growth and characterizations of quaternary alloy ferromagnetic semiconductor $(\text{In,Ga,Fe})\text{Sb}$
- P-43 堀田 智貴 工学系研究科・電気系工学専攻・B4（田中・大矢・中根研究室）
四元混晶強磁性半導体 $(\text{In,Ga,Fe})\text{Sb}$ におけるインジウムとガリウムの組成比の変化によるキャリアタイプ制御
- P-44 作田 政大 工学系研究科・電気系工学専攻・M1（田畑・松井・関研究室）
強磁性鉄酸化物 BaFeO_3 の結晶薄膜成長とその磁気特性の制御
- P-45 三浦 義隆 工学系研究科・原子力国際専攻・D3（高橋研究室）
赤外単一光子検出器 Ir-TES の開発
- P-46 鹿内 勇佑 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻（植物栄養・肥料学研究室）
シロイヌナズナの低カルシウム感受性変異株の解析
- P-47 中村 祥子 低温科学研究センター・研究開発部門・特任助教（島野研究室）
電流注入下の s 波超伝導体 NbN における非相反テラヘルツ第2高調波発生
- P-48 戸田 亮 低温科学研究センター・共同利用部門
小型連続核断熱消磁冷凍機実現に向けた超伝導熱スイッチの開発

低温センター見学

令和元年度は液化機導入の工事もあり、センターの見学は年明けの1月以降に限定していたため、件数は例年と比べると減少しているが、令和元年度も北海道立室蘭栄高校からの訪問を受け入れた。

令和2年1月9日(木)に北海道立室蘭栄高校の1年生の生徒8名と引率教諭2名が低温センターの見学に訪れた。室蘭栄高校はスーパーサイエンスハイスクール指定校でもあり、本センター見学はその事業の一環であった。

見学は最初に福山教授による低温科学の講義を受講し、その後、金子技術職員によるヘリウムガスリサイクルシステムの紹介・実際の設備の見学、および本センターが提供する寒剤を用いた研究を行っている研究開発部門の島野研究室、村川研究室および兼任教員である福山教授の福山研究室(理学系研究科物理学専攻)の実験室の見学を行った。もとより科学を重点的に教育している学校でもあるため、参加した生徒たちの意識も高く、熱心に説明に聞き入り、各研究室で行われている最先端の研究および装置を非常に興味深そうに見学していた。生徒に対して良い刺激になったようなら幸いである。[1]

低温科学研究センターでは、高校生という若い世代や海外の研究者などに向けた見学を常時受け入れている。本センターは、改組はしたが、主要な業務は、最先端の研究に必須な低温実験環境を容易に実現する低温寒剤である液体ヘリウムを、希少なヘリウムガスをリサイクルすることで安定的に供給することにある。その大切さを、今後もこのような見学会を実施することで今後も広く伝えていきたい。

[1] <http://www.muroransakae.hokkaido-c.ed.jp/index.php?key=jopj2pcvg-114>

(村川 記)

職員研修

1. 令和元年度 保安係員講習 受講報告

日 時 2019年7月30日(火)、7月31日(水)

場 所 タワーホール船堀(東京都江戸川区)

主 催 高圧ガス保安協会

講 師 高圧ガス保安協会 山川 雅美氏、島田 隆氏、元産業技術総合研究所 堀口 貞茲氏、
千葉県高圧ガス保安協会 江藤 治敏氏

参加者 低温センター 阿部 美玲、他、約130名

令和元年度保安係員講習(東京1)を受講した。保安係員に選任されると5年に1度、本講習の受講が法令で義務付けられている。内容は座学、グループワーク、修了調査(ミニテストとアンケート)だった。

1日目は「高圧ガス保安法令の改正状況」「高圧ガスの危険性、有害性」「保安係員の役割と心構え」について、配布資料とテキストからの説明を受けた。近年、高圧ガスを使用した新たな形状・用途の製品が次々と生まれている。例えば、燃料電池車や空調機用の新冷媒、自転車に乗るときに身体に装着するエアバッグなどである。このような変化に対応しつつ迅速かつ柔軟に保安水準の維持、向上をしていくために、ここ数年の間に20を超える件数の高圧ガス保安関連の法令改正が行われた。興味深い改正内容を3点、挙げる。1つ目は液化ガスの解釈である。平成28年11月の通達(内規)で液化ガスのうち圧力(飽和蒸気圧)が1MPa未満で沸点が40℃を超える液体は漏えい後も液体のままリスクが低いことから高圧ガスの規制対象外と解釈されるように通達に明記された。これにより法律の条文だけではやや不明瞭だった水蒸気(水)に対する解釈が明示されたことになる。2つ目は処理量合算規定の変更である。同一敷地内にある独立・非連結設備で処理能力100m³/日(第一種ガスは300m³/日)未満を合算しなくてよいこととなった。なお、非連結設備も第二種製造者としての規制は受ける。3つ目は貯蔵量合算規定の変更である。障壁が設けられていない場合は22.5m以内を合算することとなり、同一構造物内の合算規定が削除された(従来は同一建物内の30m以内を合算)。学内のガスボンベ保管場所選定が従来よりも容易になったと言える。すべてを網羅することは容易でないが、自業務以外の改正内容にも留意して有資格者として大学全体の活動にも協力できるように努めていきたい。また、東京会場では10年ほど前から「グループ活動」も実施される。今回は「保安係員の役割と心構え」の中で、5~6名のグループに分かれて自事業所の簡単な紹介やヒヤリハットを各自から説明し質疑応答を行なった。

2日目は「災害防止のための安全管理」「保安係員のための設備管理」「事故事例の分析と活用」の3テーマについての座学だった。「事故事例の分析と活用」では、近年製造事業所における軽微なヒューマンエラーや老朽化が要因となった事故件数が増加傾向にあること、人・組織・設備が三位一体となって公共の安全確保に努める義務があること、保安係員職務と職責の重要性が説明された。事故事例として高圧ガスはもちろん、社会的影響の大きかった交通機関での事故事例を取り上げられた。リスクに対する意識や思考を鍛える機会はどこにでもある。修了調査として(○×式のミニテスト全6問およびアンケート)が行われ、最後に講師から各設問の回答と解説があった。

運営面でも2日間確実に出席したことを確認しやすくする工夫がなされていた。まず、事前に郵送された受講票に写真貼付したものを当日持参する。1日目の朝に受付で捺印を受け、昼に写真への割り印(捺印)を受ける。2日目の朝に受付で再び捺印を受けるとともに、製造保安責任者の免状を受付に預けて

午後まで受講する。午後の最後に受講票と記入済みの修了調査を提出すると、引き換えに修了印を捺印された免状が返却される。

今回の講習会では近年の法令改正など最新の情報を体系的に得ることができた。また、可燃性ガスや毒性ガスなど低温センターの日常業務では扱う機会がほとんど無い物質に関する学識を振り返ることができた。さらに、保安係員に課せられた責任の大きさとそれに合う心構えを新たにした。知識や情報はもちろん、グループワークや受付手順など講習会運営のヒントも、今後の高圧ガス保安管理業務や学内諸業務に生かしていきたい。(阿部 記)

2. 令和元年度 高圧ガス保安教育 参加報告

日 時 令和元年7月31日(水)

場 所 東京大学 物性研究所(千葉県 柏市)

主 催 東京大学 物性研究所 低温液化室

講 師 (株)コイケテック 新津氏、ブルックハルトジャパン(株) 河部氏

参加者 低温センター 戸田 亮、寺岡 総一郎

他、本学他部局および他大学の高圧ガス取扱業務従事者

令和元年度の高圧ガス保安教育に参加した。本保安教育の目的は、高圧ガス設備の管理・点検や、基本的な高圧ガス製造設備である圧縮機の動力となるモーターおよび圧縮機の稼働に伴う振動について理解を深めるとともに、他機関の技術者との交流、情報交換を行い、今後の高圧ガスの製造、保安業務に活かすことである。

最初に、コイケテックの新津氏より「高圧ガス検査の際に注意すること」と題して講義があった。コイケテックでは、物性研究所のヘリウム液化回収設備の定期自主検査などの検査業務を行っている。講義では、その中で発生した様々な事例について紹介があった。圧力气密検査の際、高圧を封入する検査部分と、より低圧での運用が前提となっている検査範囲外とを仕切るバルブのシート漏れ(スルーリーク)により、検査範囲外に予定外の圧力がかかり、計器の保護板が破裂してしまった事例が紹介された。気密検査の際は、継手の不良など、当該範囲から配管外に対する漏れに注意が行きがちであるが、バルブ不良に伴う配管内リークもある。隣接部の許容圧力が異なる場合、バルブの不良も念頭に置き、低圧部への適切な安全弁の設置や大気開放等の措置が必要であるという教訓が得られた。吸着塔内の吸着剤の交換作業では、塔内に固着した吸着剤が取れなかったため、ガスによる加圧で除去を試みたところ、盛大に吸着剤が噴出して周囲に飛散してしまったという事例が紹介された。実際の作業ではときに予定外のトラブルが発生し臨機応変な対処が必要となるが、思わぬ結果を招くこともある。一刻を争う状況など、十分な検討時間を取ることが不可能である場合もあるが、通常と異なる作業が必要となった際には、時間の許す限り慎重な検討を行うようにしたい。

ブルックハルトジャパンの河部氏からは「モーターについて」および「振動について」と題した講義があった。電力を用いてモーターを回転させ、それをピストンの往復運動に変換して圧縮を行うのがレシプロコンプレッサーである。圧縮機では、ある程度の振動が発生することは避けられないが、往復型圧縮機の非回転部の振動には基準(ISO20816-8)があり、配管の共振点、流体の脈動などに注意し、この基準を満たすように設計されているとのことであった。圧縮機を使用していると、軸受け等の可動部が摩耗し、それによって振動が増大したり、異音が発生したりすることがある。日々の点検によって異常に早期に気づくことが大切であることを再認識した。今後の業務に活かしていきたい。(戸田 記)

技術系職員 発表リスト

発表論文、著書等

1. “Performances of a Compact Shielded Superconducting Magnet for Continuous Nuclear Demagnetization Refrigerator”
S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa, H. Fukuyama
J. Low Temp. Phys. (2020). <https://doi.org/10.1007/s10909-019-02331-2>

セミナー・講習等（依頼講演）

2. 平成 31 年度 化学物質等（化学物質・レーザー・高圧ガス）取扱い者安全講習会
阿部 美玲
高圧ガス講習会（薬学部総合研究棟 2 階講堂）2019 年 6 月

国内会議（一般講演）

3. 「2 次元ヘリウム 4 における比熱と非古典的回転慣性の同時測定 III」
宇佐美 潤, 戸田 亮, 松井 朋裕, 福山 寛
日本物理学会 2019 年秋季大会・物性分野（岐阜大学）2019 年 9 月
4. 「小型連続核断熱消磁冷凍機実現に向けた超伝導熱スイッチの開発」
戸田 亮, 瀧本 翔平, 村川 智, 福山 寛
第 11 回 低温科学研究センター研究交流会（東京大学）2020 年 3 月（現地開催中止）
5. 「理想的な 2 次元ボソン系における超流動と空間秩序共存の可能性」
宇佐美 潤, 戸田 亮, 松井 朋裕, 福山 寛
第 11 回 低温科学研究センター研究交流会（東京大学）2020 年 3 月（現地開催中止）
6. 「小型連続核断熱消磁冷凍機の実現のための磁気シールド付超伝導マグネットの開発」
瀧本 翔平, 戸田 亮, 村川 智, 福山 寛
第 11 回 低温科学研究センター研究交流会（東京大学）2020 年 3 月（現地開催中止）
7. 「小型連続核断熱消磁冷凍機実現に向けた超伝導熱スイッチの開発 II」
戸田 亮, 瀧本 翔平, 村川 智, 福山 寛
第 3 回東京大学技術発表会（東京大学）2020 年 3 月（現地開催中止）
8. 「小型連続核断熱消磁冷凍機用超伝導熱スイッチの開発」
戸田 亮, 瀧本 翔平, 村川 智, 福山 寛
日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学）2020 年 3 月（現地開催中止）
9. 「亜鉛はんだを用いた PrNi₅ 核ステージの製作」
瀧本 翔平, 戸田 亮, 村川 智, 福山 寛
日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学）2020 年 3 月（現地開催中止）
10. 「グラファイト上単原子層ヘリウム 4 の超流動相図」
宇佐美 潤, 戸田 亮, 松井 朋裕, 福山 寛
日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大学）2020 年 3 月（現地開催中止）

国際会議（一般講演）

11. “Simultaneous Measurements of Superfluidity and Heat-capacities of Novel Phases in ⁴He Monolayers”
Jun Usami, Ryo Toda, Sachiko Nakamura, Tomohiro Matsui, Hiroshi Fukuyama
International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2019) (Alberta, Canada) 2019 年 8 月
12. “Performances of a Compact Shielded Superconducting Magnet for Continuous Nuclear Demagnetization Refrigerator”
S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa, Hiroshi Fukuyama
International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2019) (Alberta, Canada) 2019 年 8 月

技術ノート

技術ノート

クライオ サポートツール

低温科学研究センター・液化供給部門

寺岡総一郎

1. はじめに

液体寒剤に関するトラブルのうち窒素容器への落下物と、空気の混入によるヘリウム容器の閉塞は比較的頻度が高い。これらは予防措置が大切であるが、それにも関わらず起きてしまった場合の解消の一助となるツールとその使い方について本稿で解説する。

2. 凍結保存容器内落下物の回収

低温科学研究センター(以下センター)には「液体窒素容器内に試料を落とした」という相談が年に数件ある。研究室を訪問して回収作業、または道具のみ貸出して研究室メンバーによる作業で対応している。落下物は、試料そのものではなく、試料を入れたクライオバイアル(樹脂製の小瓶)を多数収納したフリーズボックスと呼ばれる小箱である。このフリーズボックスを複数個ラックに納めたストッカーを(本稿では1つのラックと収納物一式をストッカーと記す)、6組程度デューワー内に吊るし、試料を収納保存する。フリーズボックスがデューワーの底に落ちていると、ストッカーを所定位置に復帰させることができなくなる。とりあえずデューワー中心に置いておくことはできるが、そうするとデューワーの蓋が入らない。そのまま長時間放置すると、デューワー内部に着霜、着氷の懸念がある。図1の模式図に示すように、デューワー内槽はフラスコ状になっており、ネック部はストッカー1組が通れる内径に作られている。内槽底にはストッカーサポートという振れ止めがあって、中央部がステージ状に高くなっている。ストッカーの出し入れは、こうした構造物をおろしながら行う。その際、ストッカーを前傾させてもフリーズボックスが滑り出さないよう、ラックには縦通棒などのロック機構が備えられているが、掛け忘れて、内部に結氷などがあって出し入れに手こずるうちに外れたり、ということがあるのかもしれない。

図2に、落下したフリーズボックスをすくい上げる道具を示す。ステンレスの薄肉管にφ4のアルミ丸棒を曲げて取り付けただけの簡素な造りである。容器の寸法情報もないまま訪問先にて現物合わせで作ったものを使い続けているので、

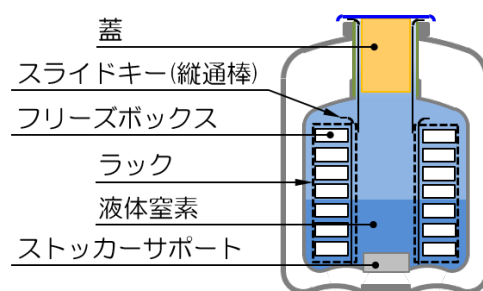


図1. 凍結保存容器の模式図。

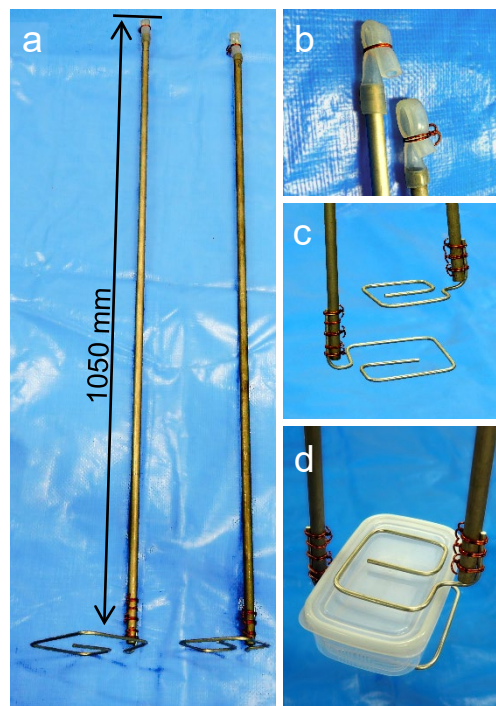


図2. ピックアップツール。a) 全体像。b) 上部。液体窒素が吹き出さないように、パイプの先端をシリコンチューブで封じている。c) 下部。d) フリーズボックスに見立てたタッパーを、2本のツールで挟んで拾う様子。

特にこの構造が推奨というわけではない。大切なのは使い方のコツで、鉛直方向にゆっくりと降ろして「ここが高い」とフリーズボックスの所在を触診で確かめること、焦ってガシャガシャかき回さないことである。液体窒素中のフリーズボックスは浮力を受けているので「重量」は軽く、底面との摩擦はほとんどない。反面、内部に液体窒素が満たされているので「質量」は大きく、一旦動き始めるとなかなか停まらない。所在が確認できて油断すると行方不明になる。この傾向は、特に厚手のペーパー製のボックスで顕著である。樹脂成型品でクライオバイアルを収納するグリッド状のボックスは比較的比重が大きいようで、こちらの方が扱いは幾分易しい。首尾よくすくい面上に載せても引き上げる過程で横に逃げてしまうことが多いので、それを防ぐために、2本目のツールで上から押さえてボックスを挟み付けて引き上げる。液面から引き上げると急に重く感じるので心して作業し、デューワーの口元まで引き上げたらクライオグローブを装着した別の作業者に受け取ってもらうのが確実である。

3. ヘリウム可搬容器閉塞時のヘッド抜き取りツール

液体ヘリウム可搬容器は、ヘッドのフランジにガラスエポキシのパイプが取り付けられている(図3)。流路を内外2系統にして冗長性を持たせているものと思われる。センターで可搬容器に液体ヘリウムを補充する際には、設備の関係で、このヘッドを外す必要がある。誤操作等による大気の影響でパイプの外側に固体空気による閉塞、もしくはそれに近い状況が生じると、ヘッドは容易には取れない。力任せに引き抜くと容器を傷める恐れがある。ここは、ガラスエポキシパイプ越しに入熱させて、周囲の固体空気を融かす必要がある。そのために銅チューブ等を挿入して内壁を撫でまわすのであるが、これだと入熱がスポット的なので、固体空気は局所的にしか融けない。さらに容器内の気相ヘリウムが熱交換ガスとなって液相への入熱が増大し、蒸発ガスの顕熱によって、先に融かした箇所が再び凍結するので、全周に亘って融かすことができずヘッドは外れない。もっと効率よく伝熱するために試作したのが、図4のツールである。銅チューブに4か所縦スリットを切って、各辺を外側に湾曲させて膨らまし、電気計測に用いるバナナプラグのような形状にすることで、ガラスエポキシパイプと四方で確実に接触するようにする。このチューブを適切な高さで挿入して数秒待つと、ヘッドはあっけなく抜ける。その後、外側の固体空気を丁寧に取り除く。試作品は4分割だが、分割数を増やせばさらに熱伝達効率が良くなると思われる。

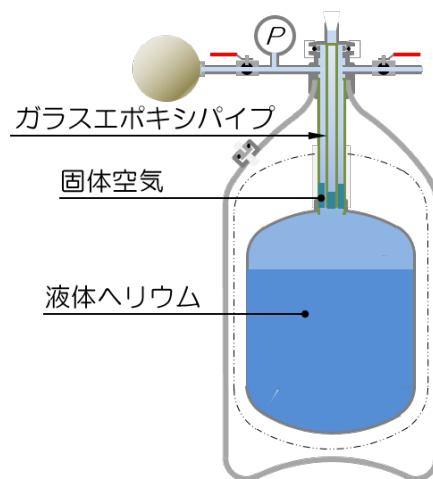


図3. 固体空気で閉塞した液体ヘリウム可搬容器の模式図。

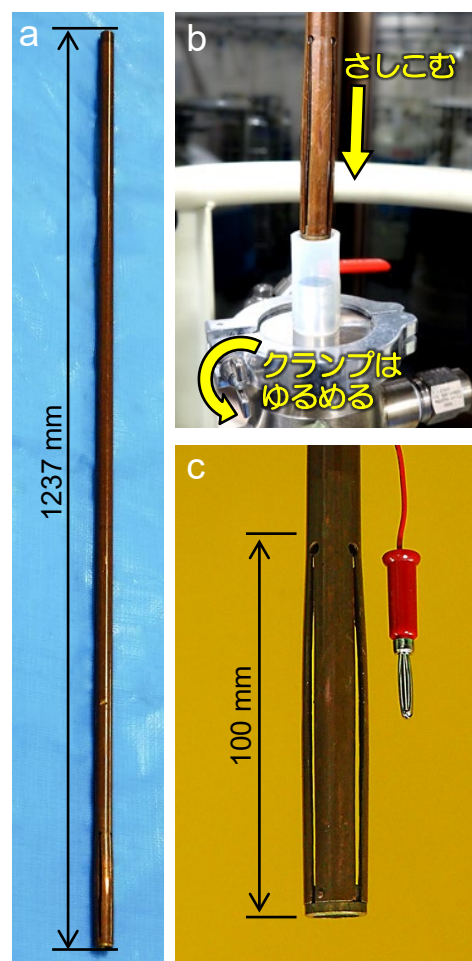


図4. 液体ヘリウム容器ヘッド抜き取りツール。a) 全体像。b) 使用方法。液体ヘリウム容器の上部から挿入する。c) 先端部の拡大。右は、比較のために並べた、電気計測用のバナナプラグ。

4. まとめと展望

第2章のピックアップツールは簡素な造りであるが、ユーザー自身による作業も含めて、これまでのところフリーズボックスを100%拾えている。これには、作業者のスキルに加えて、一部のボックスをラックの空きスペースに移し替えたり一時的に電気式フリーザーに退避させたりなどの措置が可能で、デュワー内に十分な作業スペースが確保できたことが大きい。回収作業のハードルが高いのは、デュワー内に霧が掛かって中が見えないことである。デモ用のガラスデュワーのようにアクリルボックスで覆ってパージガスを流せば霧や曇りは除去できる。しかしデュワー上方からの視野は限定されること、グローブボックス(またはバッグ)越しの操作になるため作業性の低下が課題として残る。ファイバースコープの利用は有望なように思われる。落下物回収の目的で液体寒剤中の物体可視化の取り組みをされている同業の方がいらっしゃれば、ご指導いただければ幸いである。

第3章のヘッド抜き取りツールは、どちらかといえばヘリウムの液化供給に従事する同業者向けの話題かもしれない。固体空気による液体ヘリウム容器の閉塞は、学内ではおそらくセンター内が最も起こりやすい状況にある。それはガスホルダーによる負圧回収(-0.5 kPa)を行っているためで、そのため、液体ヘリウム汲出し作業の前に、全数、固体空気の有無を、ガラスエポキシパイプを介して触診でチェックし、見つければ除去している。閉塞に至らない軽微な付着も含めて月間7本程度、除去作業を行なっている。本ツールを必要とするような重症例は少数ではあるが、月間1~2回の使用頻度である。各部局の回収設備(サブセンター)のガスバッグでは、そこまでの負圧は生じないので、研究室の回収配管は比較的好条件である。しかし、連続フロークライオスタットは、ポンプによる減圧を行うので固体空気による閉塞が起きやすい。この場合トランスファーチューブが抜けなくなってしまうので、残念ながら本ツールは入らない。また液体ヘリウム容器の機種によって、ガラスエポキシパイプが同心の2重管になっているヘッドを使用しているものがある。内外の管壁の間隙に加圧用バルーンを接続することによって有効に加圧できるのが特長であるが、このタイプが閉塞すると、本ツールでも外管の外側までは熱が有効に伝わらず、ヘッドは外れない。仕方なく残液を追い出して昇温させてヘッドを外している。以上2件の解消は今後の課題である。本ツールもピックアップツールと同様、必要に応じて学内向けの貸出に供して円滑な液体ヘリウム移送作業の一助となることを願っている。

各種委員会・センター教職員名簿

低温センター運営委員会

第135回運営委員会（令和1年6月13日開催）

第136回運営委員会（令和2年1月21日開催）

低温科学研究センター運営委員会

第1回運営委員会（令和2年2月17日開催）

運営委員会 名簿（任期 H31.4.1~R2.3.31）

(委員長) 大越 慎一	センター長・教授	大学院理学系研究科化学専攻・ 低温科学研究センター（兼務）
川崎 雅司	教授（~R2.1.31）	大学院工学系研究科物理工学専攻
鹿野田 一司	教授（R2.2.1~）	大学院工学系研究科物理工学専攻
三田 吉郎	准教授	大学院工学系研究科電気系工学専攻
脇原 徹	准教授	大学院工学系研究科化学システム工学専攻
福山 寛	教授	大学院理学系研究科物理学専攻・ 低温科学研究センター（兼務）
長谷川 修司	教授	大学院理学系研究科物理学専攻
磯部 寛之	教授	大学院理学系研究科化学専攻
神谷 岳洋	准教授	大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻
上野 和紀	准教授	大学院総合文化研究科広域科学専攻
山本 希美子	准教授	大学院医学系研究科生体物理医学専攻
上田 卓見	准教授（R2.2.1~）	大学院薬学系研究科薬科学専攻
岩本 敏	教授	生産技術研究所光電子融合研究センター
山下 穰	准教授	物性研究所凝縮系物性研究部門
島野 亮	教授	低温科学研究センター研究開発部門
村川 智	准教授	低温科学研究センター研究開発部門

低温センター専門委員会

第79回専門委員会（令和1年5月28日開催）

専門委員会 名簿（任期 H30.4.1~R2.3.31）

(委員長) 大越 慎一	センター長・教授	大学院理学系研究科化学専攻・ 低温科学研究センター（兼務）
為ヶ井 強	准教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
岡本 徹	准教授	大学院理学系研究科物理学専攻
大戸 梅治	准教授	大学院薬学系研究科薬学専攻
島野 亮	教授	低温科学研究センター研究開発部門

村川 智	准教授	低温科学研究センター研究開発部門
阿部 美玲	技術専門職員	低温科学研究センター液化供給部門

低温科学研究センター編集委員会

編集委員会 名簿 (任期 H31.4.1~R3.3.31)

岩佐 義宏	教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
田中 雅明	教授	大学院工学系研究科電気系工学専攻
岡本 徹	准教授	大学院理学系研究科物理学専攻
森 壘	准教授 (～R2.3.31)	大学院医学系研究科生体物理医学専攻
上田 卓見	助教	大学院薬学系研究科薬科学専攻
神谷 岳洋	准教授	大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻
(委員長) 島野 亮	教授	低温科学研究センター研究開発部門
村川 智	准教授	低温科学研究センター研究開発部門
中村 祥子	特任助教	低温科学研究センター研究開発部門

低温科学研究センター教職員

教職員 名簿

センター長

大越 慎一 大学院理学系研究科化学専攻・教授 (兼務)

研究開発部門

島野 亮 教授
 福山 寛 大学院理学系研究科物理学専攻・教授 (兼務)
 村川 智 准教授
 藤井 武則 助教
 中村 祥子 特任助教

共同利用部門

戸田 亮 技術専門職員

液化供給部門

阿部 美玲 技術専門職員
 加茂 由貴 技術職員
 志村 芽衣 技術職員
 寺岡 総一郎 技術専門職員
 板垣 信則 技術補佐員
 伊藤 誉文 技術補佐員 (R2.3.1～)

事務室

柳澤 茂孝 専門員兼事務室長
 佐々木 陽子 特任専門職員
 細野 久美 係長
 新川 恭弘 一般職員

お知らせ

人事異動

職員

技術補佐員 伊藤 誉文

令和2年3月1日 採用

投稿のご案内

低温科学研究センター編集委員会では、広く皆様からの投稿をお待ちしております。テーマは自由ですが、多様な読者を念頭に、少なくとも本文のイントロダクションはできるだけ平易に書いて下さい。肩の凝らない読み物風原稿も歓迎いたします。詳細は、低温科学研究センター・編集委員会 委員長 島野 亮 (shimano@crc.u-tokyo.ac.jp) までお問い合わせください。

編集後記

低温科学研究センター・研究開発部門 島野 亮

2018年の年末頃から顕在化した我が国のヘリウム供給不足の直撃を受ける中で2019年度はスタートしました。ヘリウム需要全体の中では小口利用に分類されてしまう大学等研究機関への影響は深刻で全国各所でヘリウムの利用が困難になる中、当センターも例外ではなく2019年度のヘリウム調達に困難が生じ、またヘリウム単価は高騰しました。この難局を乗り切るためにヘリウムゼロロスキャンペーンを開始し、不明損失ガス量の低減、回収率の向上に向けて様々な取り組みをユーザーの皆様のご協力のもとに進めてきました(2018年度年報技術ノート参照)。ヘリウム液化機も老朽化により故障が頻発していましたが、2020年1月には新しい液化機が導入され(表紙写真)、ようやくヘリウム危機も乗り切れそうな見通しとなってきたところで、新型コロナウイルス感染症の流行が始まりました。2020年4~6月は感染拡大防止のため本学に於いても大幅な活動制限措置がとられましたが、それでも平時と比べて液体窒素は約7割、液体ヘリウムは約3割の需要があり、寒剤は大学活動のライフラインであることを実感した次第です。コロナ禍において寒剤の安定供給に日々尽力されてきた液化供給部門の技術職員の方々には頭が下がる思いです。新ヘリウム液化機は現在フル稼働状態、獅子奮迅(?)の活躍中です。寒剤を利用して得られた研究成果は多岐に亘りますが、本年報ではその一部を研究ノートとしてご紹介させて頂いています。共同利用研究室実績報告、部門報告とあわせましてお届けします。ご高覧頂けますと幸いです。

低温科学研究センター 編集委員会

岩佐 義宏	教授	工学系研究科物理工学専攻 附属量子相エレクトロニクス研究センター
田中 雅之	教授	工学系研究科電気系工学専攻
岡本 徹	准教授	理学系研究科物理学専攻
渡谷 岳行	准教授	医学系研究科生体物理医学専攻 医学部附属病院放射線科
上田 卓見	准教授	薬学系研究科薬科学専攻
神谷 岳洋	准教授	農学生命科学研究科応用生命化学専攻
(委員長) 島野 亮	教授	低温科学研究センター研究開発部門
村川 智	准教授	低温科学研究センター研究開発部門
中村 祥子	特任助教	低温科学研究センター研究開発部門

Annual Report 2019

(Cryogenic Research Center, the University of Tokyo)

平成 31 年度/令和元年度 低温科学研究センター年報

東京大学低温科学研究センター

第 11 号 2021 年 2 月

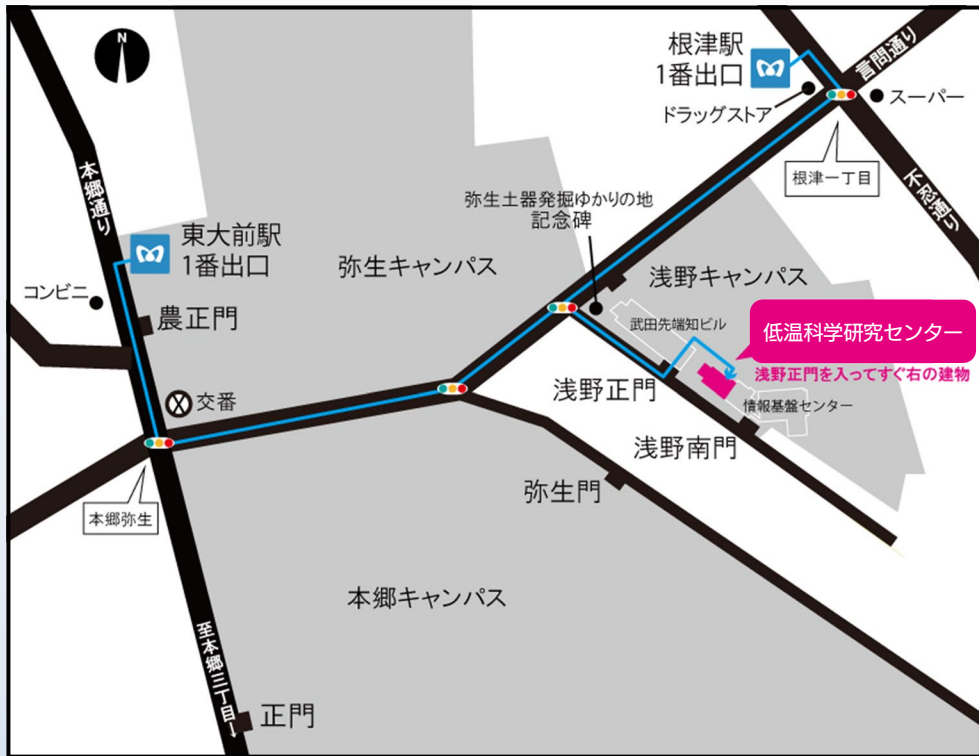
Volume 11, February 2021

発行者：東京大学低温科学研究センター

編集：低温科学研究センター 編集委員会

印刷：大日本印刷株式会社

所在地



東京大学低温科学研究センター

住所： 〒113-0032
東京都文京区弥生2丁目11番16号

電話： 03-5841-2851 (事務室)

FAX： 03-5841-2859 (事務室)

E-mail： email@crc.u-tokyo.ac.jp (事務室)
openlab@crc.u-tokyo.ac.jp (共同利用部門)
teion-info@crc.u-tokyo.ac.jp (液化供給部門)

URL： <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp>

最寄り交通機関

千代田線 「根津駅」 1番出口 徒歩 7分
南北線 「東大前駅」 1番出口 徒歩 10分