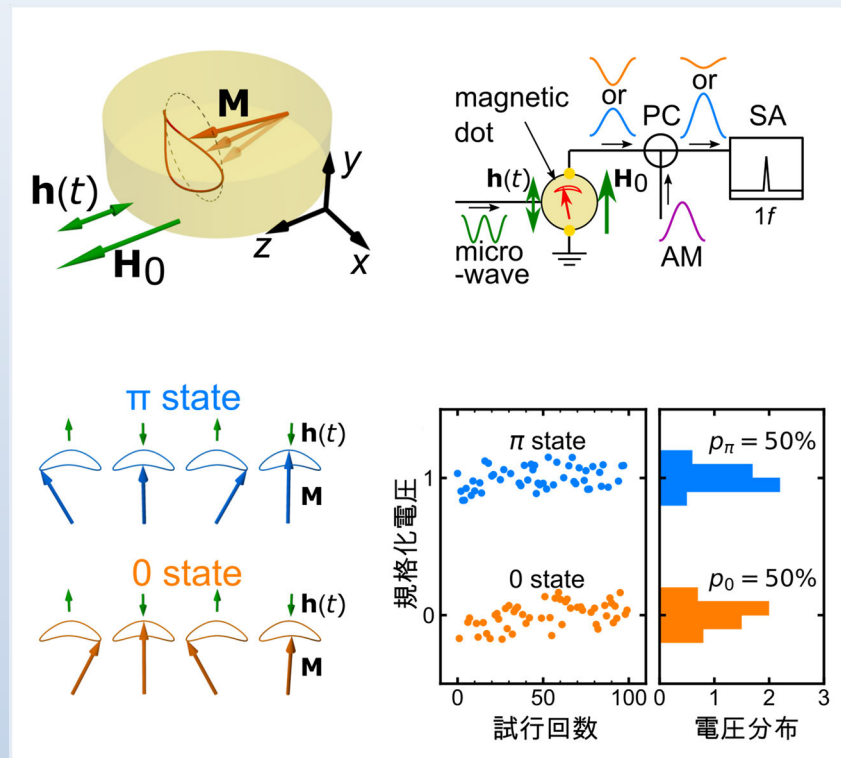


Annual Report 2020

*Cryogenic Research Center
University of Tokyo*



令和2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

「磁性体ドットパラメトロンの $0/\pi$ 位相状態」

パラメトリック励起した磁化ダイナミクスの位相自由度に関する物性と、情報ビットとしての可能性を紹介する。

左上：磁性体ドットパラメトロンの概念図。

右上：マイクロ波回路。磁化ダイナミクスの位相をAC電圧から測定する。

左下：周波数 $2f$ の外部磁場 $\mathbf{h}(t)$ で駆動された周波数 $1f$ の磁化歳差運動はエネルギー的に縮退した2つの初期位相のどちらかを取る。

右下： $0/\pi$ 位相状態に対応する電圧の測定結果。 $0/\pi$ 位相状態は等確率に現れた。

(工学系研究科 物理工学専攻 齊藤研究室より提供。詳細は研究ノートP6「磁性体ドットパラメトロンの $0/\pi$ 位相状態」に掲載。)

巻頭言

低温科学研究センター長 鹿野田 一司

2020年度のAnnual Reportをお届けします。1967年に設立された本学低温センターは2020年2月に低温科学研究センターと名称を変え、学内の寒剤供給と共に広く低温科学研究を支援する学際融合研究施設として新たなスタートをきりました。奇しくも時を同じくして新型コロナウイルス感染症が蔓延し、皆様におかれましても大変なご苦勞が続いていることと思いますが、センターの活動も、例年とはだいぶ違ったものになりました。感染拡大防止のために安全講習会はe-learningで、研究交流会もオンラインでの開催となりました。三密を避ける作業環境と在宅勤務が奨励される中、寒剤供給のための諸々の作業も難しいものになりましたが、センター職員の努力で何とか供給を維持できました（“コラム”をご参照ください）。今後、このような行動制限下での業務に難く対応できるよう操作のリモート化や動作補助装置を用いた作業の軽減を検討しているところです。また、寒剤の供給、特に我が国がその100%を輸入に頼っている液体ヘリウムには宿命的な課題があります。72ページに本センターの液体ヘリウム供給量の年次推移を示しておりますが、コロナ禍の2020年度よりもその前年度の供給量が落ち込んでいるのが分かります。希少資源であるヘリウムの輸入は、産出国の政治・産業経済・地政学的な事情で左右されることから、時に輸入量が制限され価格が高騰するという問題が起こりますが、2019年のヘリウム危機が正にこれでした。世界的なヘリウムの流通事情について、福山寛先生が本Reportの特別記事で解説されています。私も、「そうだったのか」の連続でした。是非お読みいただければと思います。いつ何が起こるか分からない不安定なヘリウム事情にあって私達にできることは2つあると考えます。国内でのヘリウムの調達の安定化と、ヘリウムの損失を極力低減したリサイクルシステムの整備です。本センターでは、この双方について、昨年度大越慎一前センター長と福山寛先生が中心となって新しい取り組みを始めています。これについても特別記事で紹介されていますので、ご一読いただければと思います。



共同利用装置についてお知らせします。2020年度末に新たに2つの装置を導入しました。ひとつは磁化物性評価システム(MPMS3)です（技術ノートをご参照ください）。既設の装置(MPMS-5S)との2台体制になりますが、それぞれに特徴のある磁化測定装置となっていますので、是非ご利用ください。もう一つは、10 mKの極低温環境をつくり出す希釈冷凍機です。この種の装置は低温物理学分野の限られた研究者が使用するものですが、極低温を専門としない研究者にも共同利用に供するという世界的にも例の無い試みです。2022年度の一般利用を目指して準備を進めています。

本Reportは、センターの2020年度一年間の活動を報告するとともに、寒剤を利用している方々の研究を紹介しています。著者の方々には、ご執筆の労を取っていただき深く感謝申し上げます。他分野の研究を垣間見る機会としてご覧いただけますと幸いです。センター教職員一同、本年も変わらず、東京大学における皆様の研究を強く支援する所存でございます。よろしくお願ひ申し上げます。

目次

巻頭言	1
鹿野田 一司 (低温科学研究センター長)	

研究ノート

○ 磁性体ドットパラメトロンでの $0/\pi$ 位相状態	6
巻内 崇彦、齊藤 英治 (工学系研究科 物理工学専攻 齊藤研究室)	
○ Evidence for the quadrupolar Kondo effect in the heavy fermion superconductor $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$	11
Mingxuan Fu、中辻 知 (理学系研究科 物理学専攻 中辻・酒井研究室)	
○ 超流動ヘリウム3の表面束縛状態	17
村川 智 (低温科学研究センター 研究開発部門 村川研究室)	
○ NMR を用いた GPCR の機能発現機構の解明	22
幸福 裕、上田 卓見 (薬学系研究科 薬科学専攻 生命物理化学教室)、 今井 駿輔、嶋田 一夫 (理化学研究所 生命機能科学研究センター)	
○ 乳酸菌による金ナノ粒子生成機構の解明	26
加藤 由悟、鈴木 道生 (農学生命科学研究科 応用生命化学専攻 分析化学研究室)	

共同利用研究室 研究実績報告

○ シアノ架橋型金属錯体を基盤とする発光単分子磁石と低周波電磁波吸収磁性錯体の構築	32
物性化学研究室 (理学系研究科 化学専攻)	
○ Efficient magnetization switching in a perpendicularly magnetized ferromagnet by spin-orbit torque	36
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	42
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確立	48
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	54
島野 亮、村川 智、藤井 武則、福山 寛 (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	69
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	71
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

安全講習会.....	78
第12回低温科学研究センター研究交流会.....	80
「ヘリウム液化システム見学会」開催報告.....	86
その他	
技術系職員 発表リスト	87

特別記事

○ ヘリウム危機の背景とゼロロス活動	88
福山 寛 (低温科学研究センター 研究開発部門)	

技術ノート

○ 磁化物性評価システム(MPMS3)の紹介	93
戸田 亮 (低温科学研究センター 共同利用部門)	

コラム

阿部 美玲 (低温科学研究センター 液化供給部門)	99
---------------------------------	----

各種委員会・センター教職員名簿	100
-----------------------	-----

お知らせ	102
------------	-----

編集後記	103
------------	-----

村川 智 (低温科学研究センター 准教授)

研究ノート

磁性体ドットパラメトロンの $0/\pi$ 位相状態

工学系研究科 物理工学専攻 齊藤研究室
巻内崇彦、齊藤英治

磁性体ドットにパラメトリック励起した磁化のダイナミクスを AC スピンポンピングおよび逆スピン Hall 効果を用いて調べた。パラメトリック励起によって 0 または π の位相を持つ Ising 的な位相状態が安定的に励起されることを観測した。これはドット中の磁化歳差位相がビットとして使用できる可能性につながる。さらに、高い励起パワーで $0-\pi$ 状態間の確率的遷移を観測し、この遷移による各位相状態の発生確率を補助マイクロ波によって制御することにも成功した。これは確率的ビット演算へ応用できる可能性がある。

1. はじめに

パラメトロンとは本学の後藤英一が発明した論理演算素子である[1]。パラメトロンは共振器であり、パラメトリック励起(パラメータ共鳴)した振動の位相の2つの自由度を0または1のビット情報に対応させる。この2つの位相状態はパラメトリック励起の振動外場に対する相対位相にちなんで 0 および π 位相状態と呼ぶことができ、2つの縮退した安定状態になっている。最初のパラメトロンは非線形なトロイダルコアを用いた LC 共振器で作られていた。パラメトロンを微細な磁性体ドットで実現すれば、高いスケラビリティ、汎用性、豊富な非線形性という磁性体の物性を活かした論理演算素子を作ることができると期待される。本研究では、作製した磁性体ドットパラメトロンにおいて確率的に実現する $0/\pi$ 位相状態を観測することに成功し、その発生確率を変調できることを実証した[2]。

2. パラメトリック励起の位相状態

図 1 に磁性体ドット中の磁化ダイナミクスに基づくパラメトロンの概念を示す。図 1(a)に示した磁性体ドットは強磁性体やフェリ磁性体の薄膜を微細加工したものである。面内に静磁場を加えて磁化歳差を誘起させると、面直方向の形状磁気異

方性による反磁場の影響で軌道が真円でなくなる[3-5]。この対称性の低下により、平行パラメトリック励起した磁化歳差運動では位相が 0 または π の状態がエネルギー的に縮退した安定点になる。

いま、静磁場の大きさ H_0 は周波数 $1f$ の強磁性共鳴(ferromagnetic resonance, FMR) が実現される条件、すなわち $f \approx \gamma\mu_0\sqrt{H_0(H_0 + M_0)}/2\pi$ に設定したとする (γ : 磁気回転比、 μ_0 : 磁気定数、 M_0 : 飽和磁化)。平行パラメトリック励起では、静磁場と同じ方向に FMR 周波数の2倍の周波数($2f$)のマイクロ波磁場を印加することで[図 1(a)]、パラメータ共鳴[6]の原理で周波数 $1f$ の磁化歳差運動を誘起する。このとき磁化に作用する有効磁場は

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = [H_0 + h_0 \cos(4\pi ft)]\hat{\mathbf{z}} - N_y M_y \hat{\mathbf{y}}$$

である。第一項は静磁場、第二項は周波数 $2f$ のマイクロ波磁場、第三項は面直方向の反磁場である(薄膜なので反磁場係数 $N_y = 1$)。楕円率 $A = \sqrt{H_0/(H_0 + M_0)}$ を用いて磁化の各成分を表すと、

$$M_x(t) = m_0 \cos(2\pi ft + \phi)$$

$$M_y(t) = Am_0 \sin(2\pi ft + \phi)$$

$$M_z(t) \approx M_0 - \frac{m_0^2}{2M_0} \left[1 + (1 - A^2) \frac{\cos(4\pi ft + 2\phi) - 1}{2} \right]$$

となる。ここで、 ϕ はマイクロ波磁場に対する初期位相である。 M_z の周波数が M_x 、 M_y の周波数の二倍

となっていて、外部磁場の周波数と一致していることに注意されたい。これらを磁化の運動方程式である Landau–Lifshitz 方程式

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}$$

に代入すると、エネルギーの観点から磁化の横振幅を最小にする条件により

$$\cos(4\pi ft) = \cos(4\pi ft + \phi)$$

となるため、Ising 的な 2 つの安定解

$$\phi = 0 \text{ or } \pi$$

が得られる[図 1(d,g)]。マイクロ波磁場と M_x の時間依存性については図 1(b,e,h)を参照していただきたい。

実験では磁性体ドットパラメトロンとしてフェリ磁性体であるイットリウム鉄ガーネット (YIG) をドット状に加工したものを用いた。まず、厚さ

370 nm の YIG 薄膜と厚さ 10 nm の Pt 薄膜をガドリニウムガリウムガーネット (GGG) 基板の (111)面上にスパッタで成膜した。Pt 層は磁化歳差運動を AC スピンポンピングと逆スピン Hall 効果

(inverse spin Hall effect, ISHE) [7–10]を用いて電氣的に読み出すためである。次にフォトリソグラフィと Ar イオンミリングによって直径 200 μm のドットを削り出した。最後にドット Pt 層の両端に生じる電圧を測定するための金パッドを成膜した。作製した磁性体ドットをマイクロ波磁場印加用のコプレーナ線路上に配置し、同時に金パッドを別のコプレーナ線路とグランドにインジウムで圧着した[図 1(c)]。すべての測定は室温で行った。

ドットに静磁場 $H_0 = 22.2 \text{ mT}$ を印加した。このときの FMR 周波数はおよそ $1f = 2.2 \text{ GHz}$ であるため、マイクロ波の周波数を $f_{\text{pump}} = 2f = 4.4 \text{ GHz}$ とした。マイクロ波のパワー P があるしきい値 P_{th} を超えたときパラメトリック励起が起きる[3–5]。 x - y 面内の周波数 $1f$ の磁化振動は、AC スピンポンピングと逆スピン Hall 効果を通じて、 z 方向に位相が 0 または π の AC ISHE 電圧(以下 AC 電圧)を生じさせる。

磁性体ドットの位相 (0 または π) を読み取るため、伝送されたドットからのマイクロ波と、周波数 $1f$ の補助マイクロ波 (auxiliary microwave, AM) とをパワーコンバイナで足し合わせ、シグナルアナライザで測定した[図 1(c)]。シグナルアナライザに入る AC 電圧の振幅は、足し合わさる AC 電圧の位相が同相のとき強め合い、逆相のとき弱め合う。0/ π 状態の決め方には任意性があるので、この記事では、図 1(f,i)および図 2 に示すように、低電圧状態を 0 状態、高電圧状態を π 状態と呼ぶことにする。

図 2(a)は、 $P = 17.6 \text{ dBm}$ および 16.6 dBm で AM がいないときの AC 電圧の周波数スペクトルである (dBm はデシベルミリワット)。16.6 dBm では無かった信号が 17.6 dBm で周波数 $1f$ を中心に

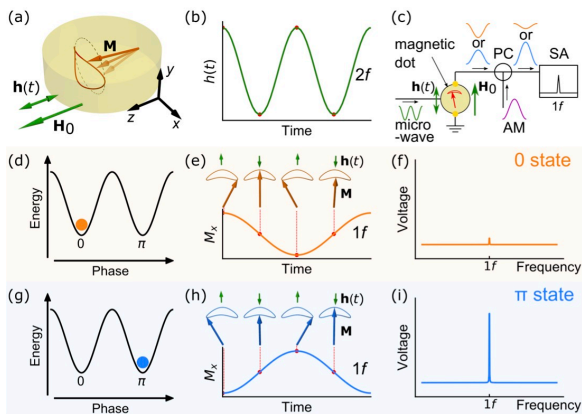


図 1. (a) 磁性体ドット中にパラメトリック励起された磁化 \mathbf{M} の歳差運動の概念図。(b) 強磁性共鳴の 2 倍の周波数 ($2f$) のマイクロ波磁場の時間依存性。(c) マイクロ波回路の模式図。位相が 0 または π のパラメトリック励起された $1f$ 歳差運動は、Pt 中の逆スピン Hall 効果により AC 電圧を生じる。磁性体ドットからの AC 電圧は、パワーコンバイナ (PC) を用いて補助マイクロ波 (AM) に重畳され、シグナルアナライザ (SA) で測定される。(d) から (f) は 0 状態、(g) から (i) は π 状態を示す：(d, g) 縮退した位相状態の概念図。(e, h) 磁化 x 成分の時間依存性。(f, i) 実験で予想される電圧スペクトル。

現れたことは、これがしきい値 ($P_{th} = 17.1$ dBm) を超えたときに現れるパラメトリック励起による AC 電圧であるためである。次に AM を加えると、図 2(b,c) に示すように、低電圧または高電圧の値がランダムに選ばれた。これらがパラメトリック励起の 0 位相状態と π 位相状態の観測である。

規格化した電圧として、

$$\bar{V} = \frac{V_{1f} - V_{1f}^0}{V_{1f}^\pi - V_{1f}^0}$$

を定義する。 V_{1f} は周波数 $1f = 2.2$ GHz の測定電圧、 V_{1f}^0 と V_{1f}^π はそれぞれ 0 状態と π 状態のときの電圧である。 $\bar{V} \approx 0$ であれば 0 状態、 $\bar{V} \approx 1$ では π 状態であることが判る。

0 状態と π 状態はエネルギー的に縮退しているので、環境のゆらぎ (熱ゆらぎ) を種としてパラメトリック励起される位相状態は 0 と π が等確率で現れると予想される。これを確認するため、パラメトリック励起のマイクロ波をはじめは切った状

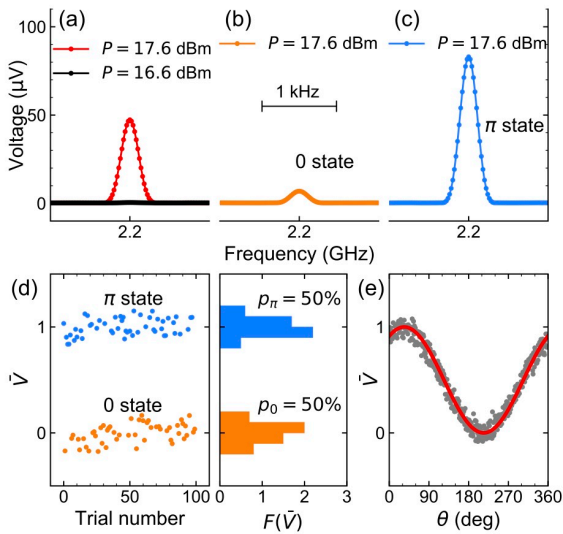


図 2. (a) マイクロ波パワー $P > P_{th} = 17.1$ dBm および $P < P_{th}$ の電圧スペクトル (AM なし)。 (b) 0 状態の電圧スペクトル (AM あり)。 (c) π 状態の電圧スペクトル (AM あり)。 (d) パラメトリック励起の試行を繰り返して取得した規格化した電圧 \bar{V} 。右図は電圧の分布密度 $F(\bar{V})$ 。 (e) AM の位相 θ に対する \bar{V} の変化。

態から入力して、その後に \bar{V} を測定することを複数回行った。結果を図 2(d) に示す。ひとつひとつの点が上記の試行の結果であり、0 状態または π 状態がランダムに実現されていることが判る。図 2(d) の電圧の分布密度 $F(\bar{V})$ を用いて 0 状態の確率を $p_0 = \int_{-\delta}^{\delta} F d\bar{V}$ 、 π 状態の確率を $p_\pi = \int_{1-\delta}^{1+\delta} F d\bar{V}$ と定義する。ただし $0 < \delta < 0.5$ であり、 $p_0 + p_\pi = 1$ になるように規格化した。図 2(d) の結果では $p_0 = p_\pi = 0.5$ であり、0 状態と π 状態がランダムに現れることが確認できた。

図 2(e) は電圧 \bar{V} の AM の位相 θ に対する変化である。 $\bar{V} = [1 - \cos(\theta - \theta_0 + \phi)]/2$ でよくフィッティングできた。これはシグナルアナライザで測定した AC 電圧が磁性体ドットパラメトロン AC 電圧と AM の AC 電圧の和であることを裏付ける。 θ_0 は位相オフセットである。この測定では位相状態は $\phi = \pi$ 、オフセットは $\theta_0 = -32$ deg だった。

マイクロ波パワーをさらに上げると ($P > P_{th2} \sim 20$ dBm)、0 または π 状態が不安定になった。この領域では磁化歳差運動が確率的に遷移していると考えられる。

V_{1f} のマイクロ波パワー依存性 (AM はオフ) を図 3(a) に示す。 $H_0 = 22.6$ mT におけるパラメト

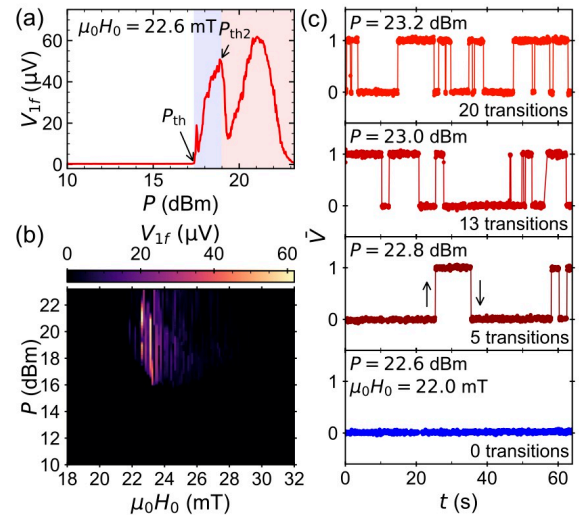


図 3. (a) 周波数 $1f$ の AC 電圧のパワー依存性。 (b) AC 電圧の静磁場とマイクロ波パワーに対する依存性。 (c) 複数のマイクロ波パワーに対する規格化電圧の時間変化。

リック励起のしきい値は $P_{th} = 17.4$ dBm であり、 V_{1f} は $P_{th} < P < P_{th2} = 18.9$ dBmの範囲で P とともに単調に増加したが、 P が P_{th2} を超えると非単調となり減少すらしした。これは磁化歳差運動の非線形な不安定性に起因すると考えられる。

図 3(b)に示した H_0 - P 面上の AC 電圧 V_{1f} (AM オフ) は、細い縦縞模様を描いている。スイープ方向を P -スイープから H_0 -スイープに変更しても、縦縞模様であることは変わらなかった。この特徴的な縞模様はドット内のスピン波定在波の形成に起因すると考えられる[11]。

$P > P_{th2} = 22.7$ dBmの領域では位相状態が頻繁に反転することが、AM を入れたときの \bar{V} の時間的変化から分かった[図 3(c)]。単位時間あたりの遷移 (\bar{V} の急激な変化) の数は、 P の増大に伴って増加した。 $P_{th} < P < P_{th2}$ は位相状態が安定な領域、 $P > P_{th2}$ は確率的な領域になる。確率的遷移はマイクロ波加熱による磁化歳差の熱活性化、または複数のマグノンモード間の相互作用による非線形効果に起因すると考えられる。

3. 確率的遷移

図 4(a)は、22 dBm の $2f$ マイクロ波を印加したときの $\bar{V} = 0$ と 1 (0 状態と π 状態) の間の1秒あたりの遷移数 n の確率分布を示している。ヒストグラムは70秒間の測定で得られ、その内の3秒間を図 4(a)の挿入図に示した。 0 - π 間の遷移がランダムプロセスであれば、ヒストグラムは

$$\Pr(n) = \frac{\lambda e^{-\lambda}}{n!}$$

の Poisson 分布関数になると考えられる。 λ は n の期待値である。図 4(a)の曲線は $\lambda = 4.4$ の Poisson 分布関数であり、実験的に得られたヒストグラムとよく一致している。

次に、バイアスマイクロ波を導入して、 0 または π 状態の発生確率を制御できることを示した。周波数が $1f$ のバイアスマイクロ波を、パラメトリック励起用の $2f$ マイクロ波と足し合わせて、コプ

レーナ線路に入力した。コプレーナ線路上に生じるマイクロ波磁場 $\mathbf{h}(t)$ の大部分は静磁場 \mathbf{H}_0 に平行な成分だが、コプレーナ線路の端では静磁場 \mathbf{H}_0 に垂直な成分(\mathbf{y} 成分)が存在する。 $1f$ で振動する $\mathbf{h}(t)$ の垂直成分は FMR を起こすので、適当な位相を選べば 0 状態と π 状態の縮退を解くことが可能である。従ってバイアスマイクロ波は 0 もしくは π バイアスとして機能する。実験で使用したバイアスマイクロ波のパワーは、パラメトリック励起の $2f$ マイクロ波のパワーよりもずっと小さく、それぞれ $P_{bias} = -30$ dBm および $P_{2f} = +22$ dBmとし

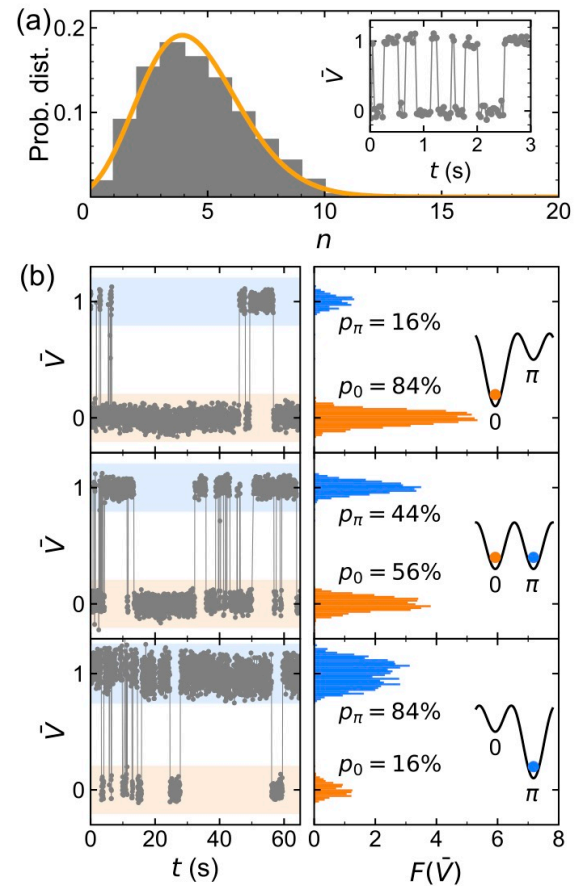


図 4. (a) 1秒あたりの 0 - π 遷移数 n の確率分布。実線はポアソン分布関数 $\Pr(n)$ のフィッティング。挿入図は元データの一部。(b) バイアスマイクロ波を使用した場合と使用しなかった場合の規格化電圧の遷移(左図)と、対応する分布密度 $F(\bar{V})$ (右図)。上から順に、 0 状態バイアス、バイアスなし、 π 状態バイアスの結果である。

た。図 4(b)は、0 または π 状態の発生確率がバイアスマイクロ波によって変調できたことを表している。0 状態と π 状態の発生確率はバイアスがなるとほぼ同じ ($p_0 = 56\%$ と $p_\pi = 44\%$) だが、バイアスマイクロ波を導入すると $p_0 = 84\%$ に増加する。さらに、バイアスマイクロ波の位相を π 変化させると、逆転して $p_0 = 16\%$ となる。このように、確率ビット[12,13]への応用に繋がる状態発生確率の制御をバイアスマイクロ波によって実行できることがわかった。

4. 結論

フェリ磁性体 YIG を加工した磁性体ドットパラメトロン磁化歳差運動の位相状態を、補助マイクロ波を使用したマイクロ波回路を使って観測した。エネルギー的に縮退した 0 および π 位相状態はパラメトリック励起の後にランダムに実現されることを確認した。マイクロ波パワーを更に大きくすると、位相状態は定常的な状態から確率的に遷移する状況に移行した。確率的に遷移する状況においてはバイアスマイクロ波を加えることで位相状態の発生確率を制御できることを実証した。

5. おわりに

低温ではこの記事で述べた磁化歳差の位相状態に量子効果が現れる可能性がある。今後は熱マグノンが抑制される極低温における磁化ダイナミクスの低温物性の研究に注力したい。

当研究室は常時複数の超伝導マグネットと冷凍機を運用しており、低温科学研究センターの液体ヘリウムと液体窒素の安定供給のおかげで計画的に実験を進めることができます。センターの方々の日々のご協力に深く感謝申し上げます。

参考文献

[1] E. Goto, Proc. IRE **47**, 1304 (1959).
 [2] T. Makiuchi, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **118**,

022402 (2021).

[3] T. Brächer, *et al.*, Phys. Rep. **699**, 1 (2017).
 [4] A. G. Gurevich and G. A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves* (CRC, New York, 1996).
 [5] S. M. Rezende, *Fundamentals of Magnonics* (Springer, Switzerland, 2020).
 [6] ランダウ, リフシツ, 力学 (東京図書, 1967).
 [7] E. Saitoh, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 182509 (2006).
 [8] Y. Kajiwara, *et al.*, Nature **464**, 262 (2010).
 [9] H. Jiao and G. E. W. Bauer, Phys. Rev. Lett. **110**, 217602 (2013).
 [10] C. Hahn, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 217204 (2013).
 [11] F. Guo, *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 104422 (2014).
 [12] R. P. Feynman, Int. J. Theor. Phys. **21**, 467 (1982).
 [13] W. A. Borders, *et al.*, Nature **573**, 390 (2019).

著者紹介



巻内 崇彦
 スピントロニクス、低温物理
 東京大学特任研究員 (大学院工学系研究科)



齊藤 英治
 スピントロニクス、量子物性
 東京大学教授 (大学院工学系研究科)

Evidence for the quadrupolar Kondo effect in the heavy fermion superconductor $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$

Faculty of Science & Graduate School of Science, Department of Physics,

Nakatsuji • Sakai lab

Mingxuan Fu and Satoru Nakatsuji

A critical challenge to our present understanding of metals is the non-Fermi liquid or strange metal associated with a collapse of the Landau quasiparticle paradigm. High-rank multipolar moments, characterizing anisotropic charge and magnetization density distributions offer an excellent platform for realizing novel non-Fermi liquid phases. The heavy-fermion superconductor $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ is a model system of this kind, which features a nonmagnetic ground-state doublet hosting electric quadrupoles and magnetic octupoles. Here, we report a comprehensive study of the non-Fermi liquid behavior in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ by combining electric transport and thermodynamic probes, revealing the critical role of the multipolar Kondo effect in driving the non-Fermi liquid behavior.

1. Introduction:

One of the most intriguing yet mysterious features of strongly correlated electron systems is the non-Fermi liquid (NFL) or strange metal phase, which emerges in a wealth of materials, such as high-temperature superconductors, heavy fermion metals, and twisted bilayer graphene [1–4]. The NFL phase is a many-body entangled electronic state in which the standard Landau quasiparticle description collapses. The origin of the NFL phase is, however, remains an open question despite decades of research effort. Owing to its close connection with the unconventional superconductivity, unlocking the NFL phase's driving mechanism represents a fascinating attraction in the field of condensed matter physics.

Many prototypical examples of the NFL have been found in magnetic heavy fermion materials, which are ideal platforms for realizing quantum

criticality due to their low and highly tunable characteristic energy scales [2]. By tuning a non-thermal parameter, such as magnetic field, hydrostatic pressure, or chemical doping, the quantum criticality arises from the competing interplay between the magnetic Kondo effect (i.e., screening of local magnetic moment by conduction electrons) and the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction among local dipolar moments. As a result, the NFL appears in a wide temperature regime at the verge of the long-range magnetic order and is attributed to dramatic damping of the quasiparticle lifetime driven by quantum critical fluctuations [2].

Heavy fermion metals hosting high-rank multipolar local moments entail a new route to novel NFL behavior [5]. In the case of quadrupolar systems, the conventional single-channel Kondo effect is replaced by a two-

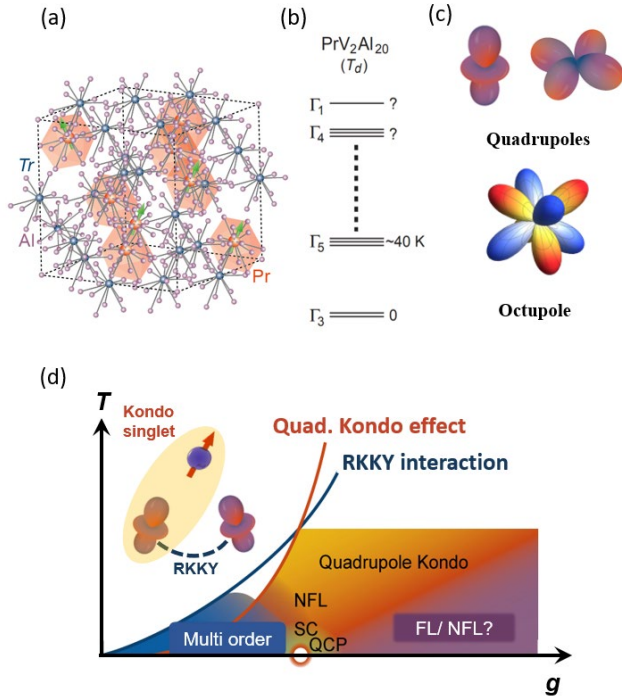


Figure. 1. (a) Crystal structure of $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($Tr = \text{Ti, V}$). (b) Crystalline-electric field (CEF) level scheme for $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ and (c) the multipolar moments of the nonmagnetic Γ_3 doublet. (d) Generic phase diagram of quadrupolar systems.

channel Kondo mechanism, known as the quadrupolar Kondo effect. Namely, the Kondo entanglement takes place between the quadrupolar moments and the orbital fluctuations of the conduction electrons, whereas the conduction electron spins are not involved in the scattering event but simply offer two separated scattering channels. This effect leads to novel NFL ground state without quantum criticality [6–7].

Here, we focus on a model multipolar system, $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$, in which the ground state properties are entirely governed by high-rank quadrupolar and octupolar moments without involving magnetic dipoles. Through magnetoresistance, magnetic susceptibility, and specific heat measurements, we comprehensively characterized

the NFL phase and identified the quadrupolar Kondo effect as its origin.

2. $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($Tr = \text{Ti, Al}$) systems

Among the family of multipolar moments, perhaps the most familiar is the magnetic dipole moment, which arises as a bar magnet that can stick to our fridges. These dipole moments are a macroscopic manifestation of the electron spins. In f -electron systems, the spin-orbit coupling and the local crystalline electric field (CEF) place strict constraints on the shape of the localized electron wave functions. As such, f -electron systems may host the more exotic multipolar moments that describe anisotropic charge and magnetization density distribution [5].

In the cubic heavy fermion compounds $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($Tr = \text{Ti, Al}$), the Pr^{3+} ions reside in a cage of Al atoms and are subject to a local tetrahedral (T_d) CEF (Fig. 1a, b). As a result, the spin-orbit coupled $J = 4$ multiplet of the f -electrons is split, leading to a nonmagnetic Γ_3 ground-state doublet in which magnetic dipolar moment is absent but higher-order multipolar moments are active (Fig. 1b, c). This ground-state doublet is well separated from the magnetic excited CEF state (by about 60 K in $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ and 40 K in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$), so that the low-temperature thermodynamics and transport properties are entirely governed by the multipolar moments and their interaction with the conduction electrons [8]. Moreover, the $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($Tr = \text{Ti, Al}$) systems exhibit strong hybridization of local multipolar moments with conduction electrons, as evident from the Kondo resonance peak observed through photoemission

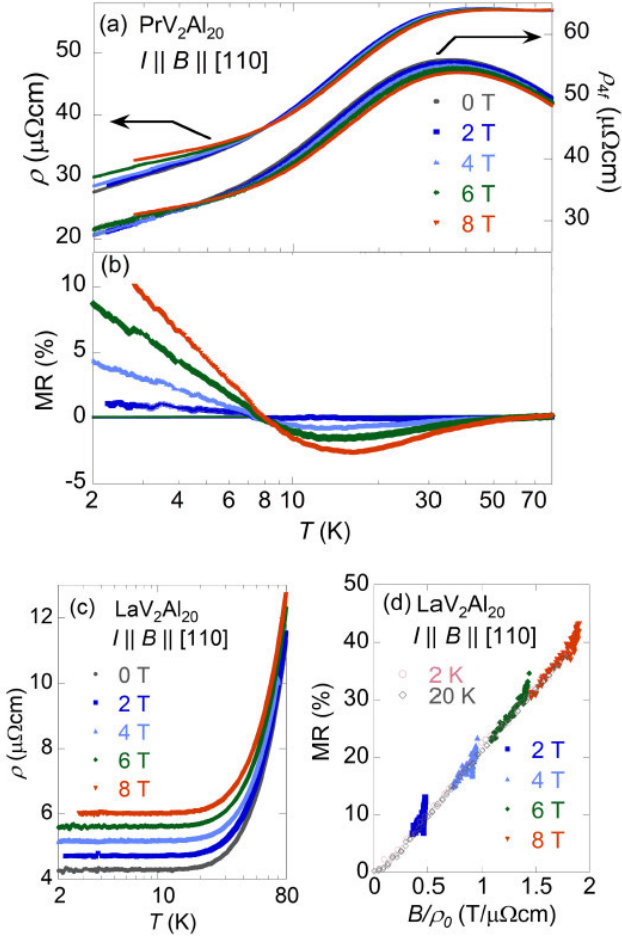


Figure 2. (a) The electric resistivity $\rho(T)$ (left-axis) and the $4f$ -electron contribution $\rho_{4f}(T)$ (right-axis) of $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ vs. temperature T measured at various $[110]$ magnetic fields. (b) T dependence of the magnetoresistance, with the solid line marking the zero value. (c) The resistivity $\rho(T)$ and (d) the Kohler's scaling plot for $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$.

spectroscopy [9]. Thus, these materials are exceptional settings for realizing the multipolar Kondo effect, which plays a dominant role in shaping the rich phase diagram featuring multipolar order, quantum criticality, and unconventional superconductivity.

The substitution of Ti by V leads to a compressed unit cell and additional conduction electrons, thereby, stronger hybridization effect

in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ than $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$. Accordingly, $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ displays novel NFL behavior above the antiferroquadrupolar ordering transition at ambient pressure, with $\sim \sqrt{T}$ dependent resistivity and $\sim -\sqrt{T}$ magnetic susceptibility, in contrast to the ordinary Fermi-liquid resistivity found in $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ [8]. Moreover, the specific heat measurements show that the entropy of $1/2 R \ln 2$ is not released until the antiferroquadrupolar transition, consistent with the realization of quadrupolar Kondo effect [8]. The observed NFL state is thus considered a manifestation of the quadrupolar Kondo effect. However, conclusive evidence is still lacking, bringing about a need for a direct comparison between experiments and theoretical models for understanding the nature of the NFL phase in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$.

3. Identifying the origin of the NFL behavior in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$

We conducted a systematic study of the NFL phenomena in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ single crystals based on magnetoresistance, magnetic susceptibility, and specific heat measurements over a wide temperature range from 80 K down to 2 K by pumping on liquid ^4He . These measurements are made possible with a stable supply of liquid helium and nitrogen. Our results allow a direct comparison of the observed NFL behavior with the theory of quadrupolar Kondo lattice.

Figure 2a shows the $4f$ -electron contribution $\rho_{4f}(T)$ to the resistivity measured under a $[110]$ magnetic field. The broad peak in $\rho_{4f}(T)$ at about 40 K represents the CEF splitting between the first-excited magnetic triplet state and the ground-state doublet [8, 10]. Above 40 K,

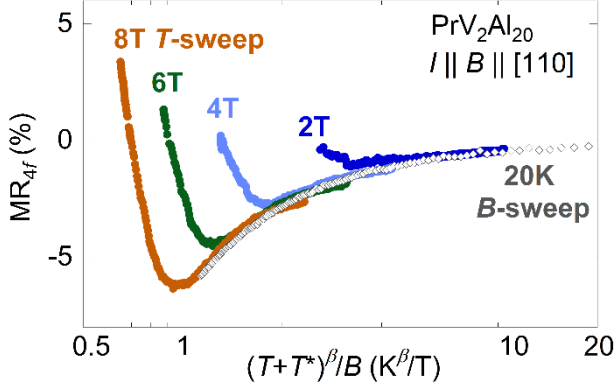


Figure. 3. Generalized Schlottmann's scaling relation for the $4f$ -electron contribution of the magnetoresistance.

the resistivity follows a logarithmic behavior $\rho(T) \sim -\ln T$ due to the magnetic Kondo effect induced by the CEF excited triplet state. On cooling below 40 K, $\rho_{4f}(T)$ enters the NFL regime, as the nonmagnetic ground state becomes more populated while the occupation of the magnetic excited states declines with decreasing temperatures. For magnetic fields $B > 2$ T, the longitudinal magnetoresistivity shows a negative minimum at ~ 15 K, and undergoes a sign change from negative to positive at ~ 8 K (Fig. 2b). Such behavior contrasts strongly with that of the nonmagnetic La-analogy $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$, for which the magnetoresistance remains positive in the entire measured temperature range and obeys the Kohler's scaling as expected for a conventional Fermi-liquid state (Fig. 2c, d). The sign change in magnetoresistivity in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ may suggest a crossover from an incoherent metal to a coherent heavy fermion liquid, like in the extensively studied Ce-based heavy fermion materials [11].

The magnetoresistivity of ordinary magnetic Kondo materials obeys the Schlottmann's scaling relation; namely, the temperature and

field dependences of the magnetoresistivity occur only through the ratio $(T + T^*)/B$, where the characteristic temperature T^* plays the role of the single-impurity Kondo temperature [12]. In contrast, the two-channel Kondo lattice model predicts a much smaller power exponent of 0.5 for the scaling relation, such that $(T + T^*)^{0.5}/B$ [13]. We, therefore, adopt a general form of Schlottmann's scaling to analyze our magnetoresistance data, such that

$$MR_{4f} \equiv \frac{\rho_{4f}(B,T) - \rho_{4f}(0,T)}{\rho_{4f}(0,T)} = F\left(\frac{B}{(T+T^*)^\beta}\right), \quad (1)$$

where MR_{4f} and $F(x)$ are the $4f$ -electron. As shown in Fig. 3, the best scaling gives $\beta = 0.6 \pm 0.1$, which deviates from the value for magnetic Kondo system and hints at the presence of quadrupolar Kondo effect.

We then analyze the NFL behavior of $\rho_{4f}(T)$ in the paraquadrupolar state based on the quadrupolar Kondo lattice model. The $4f$ -resistivity $\rho_{4f}(T)$ displays the $\sim \sqrt{T}$ behavior below a characteristic temperature T_0 , which is weakly dependent on the applied field (Fig. 4a inset). Figure. 4 shows the normalized resistivities $\rho_{4f}(T,B)/\rho_{4f}(T_0,B)$ as a function of T/T_0 . Notably, $\rho_{4f}(T,B)/\rho_{4f}(T_0,B)$ obtained at various fields collapses onto a single curve, indicating that a universal scaling relation holds in $\rho_{4f}(T)$. This scaling relation is in good agreement with the theoretical form of the two-channel Kondo lattice model [7]. Moreover, the expected scaling behavior of the normalized magnetic susceptibility $\chi_{4f}(T,B)/\chi_{4f}(T_0,B)$ occurs in the same temperature region. These results indicate that the quadrupolar Kondo effect is the primary driver of the observed NFL behavior.

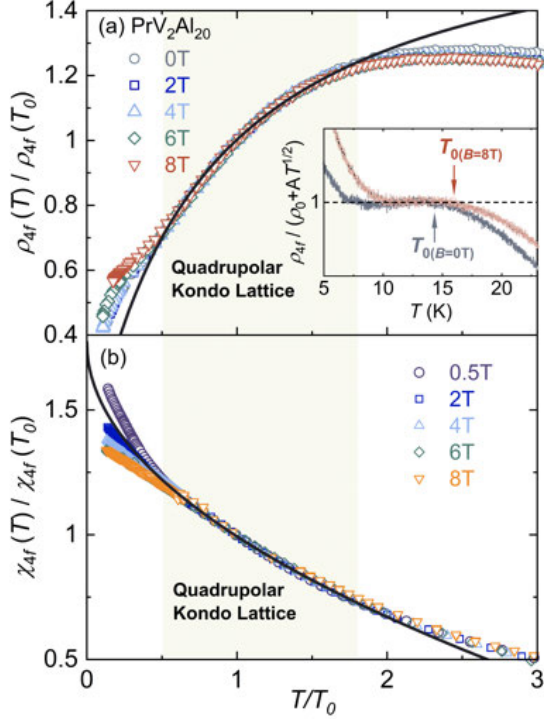


Figure. 4. Scaling plots for (a) the normalized resistivities $\rho_{4f}(T, B)/\rho_{4f}(T_0, B)$ and (b) the normalized magnetic susceptibility $\chi_{4f}(T, B)/\chi_{4f}(T_0, B)$ of $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ under [110] magnetic fields. The solid lines represent the universal scaling curves obtained in the quadrupolar Kondo lattice model. The inset of (a) shows the NFL behavior $\rho_{4f}(T) \sim \sqrt{T}$ below a characteristic temperature T_0 .

Nevertheless, a broad Schottky anomaly centered at ~ 12 K prevents us from conducting the scaling analysis for the specific heat. Below ~ 8 K, the specific heat shows a power law divergence following $\sim T^{-3/2}$, which is more singular than the logarithmic behavior expected for the two-channel Kondo lattice model [8]. In this low- T region, the magnetoresistance changes sign from negative to positive and the scaling relations in the resistivity and the magnetic susceptibility no longer hold. The nature of this low- T state is still an open question that awaits further investigations.

4. Summary

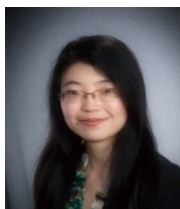
The studies on $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($Tr = \text{Ti}$ and V) systems may contribute key insights into the strange-metal behavior and quantum criticality driven by the multipolar Kondo effect, rendering essential new knowledge for an inclusive understanding of the orbital-induced quantum phenomena in strongly correlated electron systems. This work presents a comprehensive experimental investigation of the NFL phenomena in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$, which reveals universal scaling behavior expected for the quadrupolar Kondo lattice model. This finding points to the critical role of the quadrupolar Kondo effect in shaping the NFL behavior. Deviation from this scaling relation takes place in the low-temperature regime below ~ 8 K, accompanied by the sign change in the magnetoresistivity and the power-law divergence in the specific heat. The presence of this anomalous low-temperature state indicates that other mechanisms that are not included in the theory are at play, which deserves further exploration.

参考文献

- [1] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, and J. Zaanen, *Nature* **518**, 179 (2015).
- [2] P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich, *Nat. Phys.* **4**, 186 (2008).
- [3] Q. Si, R. Yu, and E. Abrahams, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16017 (2016).
- [4] Y. Cao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 076801 (2020)
- [5] Y. Kuramoto, H. Kusunose, and A. Kiss, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 072001 (2009).

- [6] D. L. Cox and A. Zawadowski, *Adv. Phys.* **47**, 599 (1998).
- [7] A. Tsuruta and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 114714 (2015).
- [8] A. Sakai and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 063701 (2011).
- [9] M. Matsunami, M. Taguchi, A. Chainani, R. Eguchi, M. Oura, A. Sakai, S. Nakatsuji, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **84**, 193101 (2011).
- [10] D. Okuyama, M. Tsujimoto, H. Sagayama, Y. Shimura, A. Sakai, A. Magata, S. Nakatsuji, and T. J. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 015001 (2019).
- [11] N. Kawakami and A. Okiji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2114 (1986).
- [12] P. Schlottmann, *Z. Phys. B* **51**, 223 (1983).
- [13] F. B. Anders, M. Jarrell, and D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2000 (1997).

著者紹介



Mingxuan Fu
Experimental Condensed Matter Physics
Postdoctoral Researcher
Department of Physics, Faculty of
Science & Graduate School of Science



Satoru Nakatsuji
Experimental Condensed Matter Physics
Professor
Department of Physics, Faculty of
Science & Graduate School of Science

超流動ヘリウム 3 の表面束縛状態

低温科学研究センター 研究開発部門 村川研究室
村川 智

近年、トポロジカル物質の理論の構築から、表面状態の研究が活発になっている。超流動ヘリウム 3 もトポロジカル物質の一つである。超流動ヘリウム 3 の中でも等方的にギャップの開く B 相といわれる相には、ギャップレスな表面状態が存在することが実験的に確かめられている。我々はトポロジカル物質に特徴的に現れる表面状態の分散関係を明らかにすべく研究を進めている。

1. はじめに

ヘリウムは低温科学研究センターが供給しているように広く寒剤として使われている。これは、ヘリウムが一番軽い希ガスであるために、原子間の相互作用が小さいために、沸点が非常に低い(大気圧下で 4.2 K) ためである。研究者はこれを蒸発冷却することで 1 K 程度の低温環境は現在、容易に得られるようになってきている。しかし、センターが供給しているヘリウムよりも沸点の低い物質が世の中には存在している。それは、ヘリウムの安定同位体の一つであるヘリウム 3 (^3He) である。通常、ヘリウムと言えば、ヘリウム 4 (^4He) であり、センターで供給しているヘリウムも ^4He である。一方、 ^3He は地球上における天然存在比が非常に少ないため(^3He の存在比は 1.4 ppm)、非常に高価であるが、沸点は大気圧下で 3.2 K と ^4He よりも低い。このため、1 K 以下のより低い温度環境が必要な研究者は、この ^3He を用いて、蒸発冷却で 0.3 K 程度、さらには ^4He に「蒸発」させる希釈冷凍法を用いて 10 mK 程度の温度までの極低温環境を構築している。

このように、ヘリウムは広く寒剤として用いられているが、ヘリウム自体の性質も非常に興味深いものである。それは、最初に書いてあるが、ひとえに、相互作用が非常に小さい軽い原子であることによる。ヘリウムはその軽さのために、量子性が非常に強くであるため、低温で顕著な振る舞いを

見せる。その筆頭ともいえるのが超流動である。図 1 に ^4He の温度圧力相図を載せる。前段落で大気圧下での沸点が非常に低いことを述べたが、 ^4He はその後、さらなる冷却を行っても大気圧下では固化せずに液体のまま存在する。通常物質では固化することで並進対称性が破れ、液体の持っているエントロピーを放出するのであるが、液体 ^4He の場合それが存在しない。その代わりに何が起こるかという ^4He はボース粒子でありためにボースアインシュタイン凝縮が起きる。その結果として、現象としては液体 ^4He が粘性の無い超流動になることが広く知られている。この超流動は同位体でフェルミ粒子である ^3He では転移温度が非常に抑制されており、超流動がボースアインシュタイン凝縮由来であることの証拠の一つと

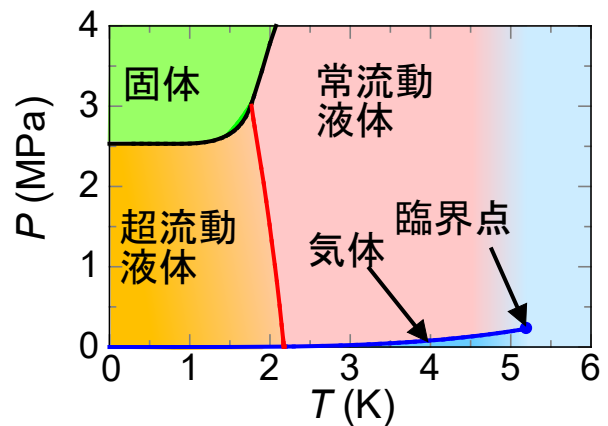


図 1. ヘリウム 4 の相図。

なっている。この超流動は電子系における超伝導と同じ現象であり、お互いが相補的に研究がすすめられ、超流動・超伝導の性質が明らかにされてきている。

また、圧力を上げるとヘリウムも固化するがその固体ヘリウムも原子が格子点に留まることなく頻りに移動する。そのため、興味深い様々現象が現れるが、特に核スピン 1/2 をもつ ^3He は多彩な磁性を示すことがわかっており、多くの研究が行われている。

ヘリウムを研究対象とすることの実験的な利点としては不純物がほとんどない非常にきれいな系であることがあげられる。不純物は全て容器の壁に固着してしまうからである。また、電子系のように原子核による格子ポテンシャルもないために、純粋に粒子間の相互作用のみを考慮すればよいのは大きな利点である。

このように、ヘリウムはただ単に寒剤としてだけでなく、さまざま物理現象の舞台となり、多くの研究者によって研究対象になってきた。その中でも超流動 ^3He は、近年のトポロジカル物質の研究が盛んになる中で、その物質の一つとしてあげられ、興味深い研究対象である。

2. 超流動ヘリウム 3

ヘリウム 3 はフェルミ粒子であるため、超流動になる機構は超伝導と同じく BCS 機構になる。しかし、そのクーパー対の対称性は通常の超伝導体の s 波スピン一重項のものとは異なり、p 波スピン 3 重項となることが明らかになっている[1]。これは、電子と異なり ^3He は大きなハードコア斥力があることおよびスピン間の相互作用が強磁性的であることに起因していると考えられている。p 波三重項超伝導体の候補はいくつかあるが、超流動 ^3He のクーパー対が p 波三重項を持つことは NMR 実験などから明らかになっており、このことは超流動 ^3He を研究対象とすることの大きな利点の一つである。その他のバルクの性質もその不純

物の少なさから詳細に分かっているため[1]、表面状態の研究を行う上で理想的な舞台となっている。

超流動 ^3He の相図を図 2 に示す。超流動 ^3He はクーパー対の対称性が p 波スピン 3 重項のため、軌道角運動量 L が 1、そしてスピン角運動量も 1 である。そのために $3 \times 3 \times 2 = 18$ の自由度を持つ。そのために、様々な状態を考えることができ、それを反映して複数の相を持つことが実験的に明らかになっている。低温低圧に現れる B 相と呼ばれる相は BW 状態という最も対称性の良い状態であり、図 3a に示すように等方的にギャップが開く。また、高温高压領域には A 相と呼ばれるフェルミ面上の北極と南極にギャップのポイントノードの現れる ABM 状態が現れる (図 3b)。この状態はスピン 3 重項の中でも $s_z = 1$ の $|\uparrow\uparrow\rangle$ と $s_z = -1$ の $|\downarrow\downarrow\rangle$ の状態のもののみで構成される状態と知られている。さらに、磁場中においては A 相が少しゆがんだ A_2 相と $s_z = 1$ の成分のみで構成される A_1 相という相が新たに現れる。2010 年代に入り、ネマティックエアロジェルという、一次元的な散乱体を用いた系でポーラー相という相が実験的に新たに確認された[2]。

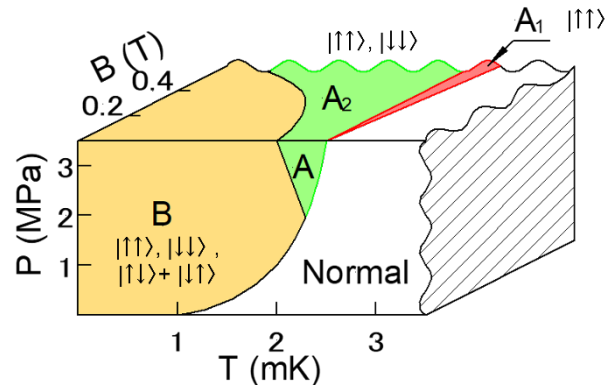


図 2. 超流動ヘリウム 3 の相図。

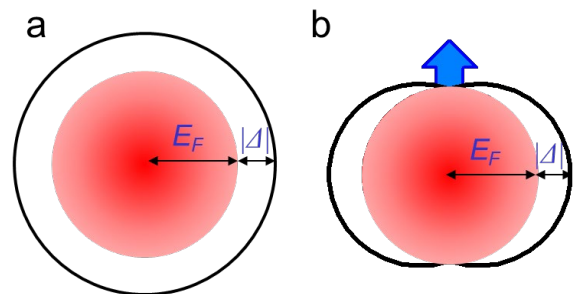


図 3. BW 状態 a と ABM 状態 b のギャップ。

3. 超流動ヘリウム3の表面状態

近年、トポロジカル物質の研究が理論・実験の両面から盛んにおこなわれている。トポロジカル物質は大きな特徴としてバルク部分ではギャップが有り、端には局在したギャップレスの状態が作られることが挙げられる。この特徴は、バルク・エッジ対応と呼ばれる。これは、トポロジカル物質のバルクのギャップが開いている部分で計算される有限のトポロジカル不変量が、界面を境に異なる値になるときに、トポロジカル不変量が整数という量子化された値しかとれないことから、界面でギャップが閉じ、不変量がうまく定義できなくなることが必要であるとシンプルに考えから理解できる。また、このギャップレスとなる表面状態の分散関係は運動量とエネルギーが比例するものになると指摘されている。

超流動 ^3HeB 相においても、かねてから表面で準粒子が散乱する際に秩序変数の符号が反転することを反映して、ギャップレスの表面アンドレーエフ束縛状態が存在することが理論により示されていた[3]。表面における準粒子の散乱が鏡面散乱

の条件では(図 4(e))、状態密度は δ 関数的になり、その壁に平行な運動量 p_{\parallel} とエネルギー ε との関係は、 $\varepsilon = cp_{\parallel}$ と比例関係になっている[4]。このことは、分散関係がトポロジカル物質の表面状態特有のコーン型になっていることを示している。この束縛状態のピークは鏡面散乱の度合いが減少するにつれ、ぼやけてくるが(図 4(a)~(e))、完全な散漫散乱条件でない限り、コーン型に近い分散関係を保っている。近年、このアンドレーエフ束縛状態もトポロジカル物質の議論の中に組み込まれ、超流動 ^3He もトポロジカル物質であることが指摘されている[5]。

さらに、この表面状態はマヨラナ・フェルミオンであると指摘されている。マヨラナ・フェルミオンは素粒子物理学の分野で提唱された粒子と反粒子とが同一視できるという粒子である[6]。クーパ対で記述できる超流動・超伝導のときの模式的な絵を図 5 に示す。赤丸が粒子、白丸が反粒子(ホール)であり、黒縁の楕円がクーパ対を表している。図の左側は粒子が一つ存在している状態であり、右側はホールが一つの状態である。右

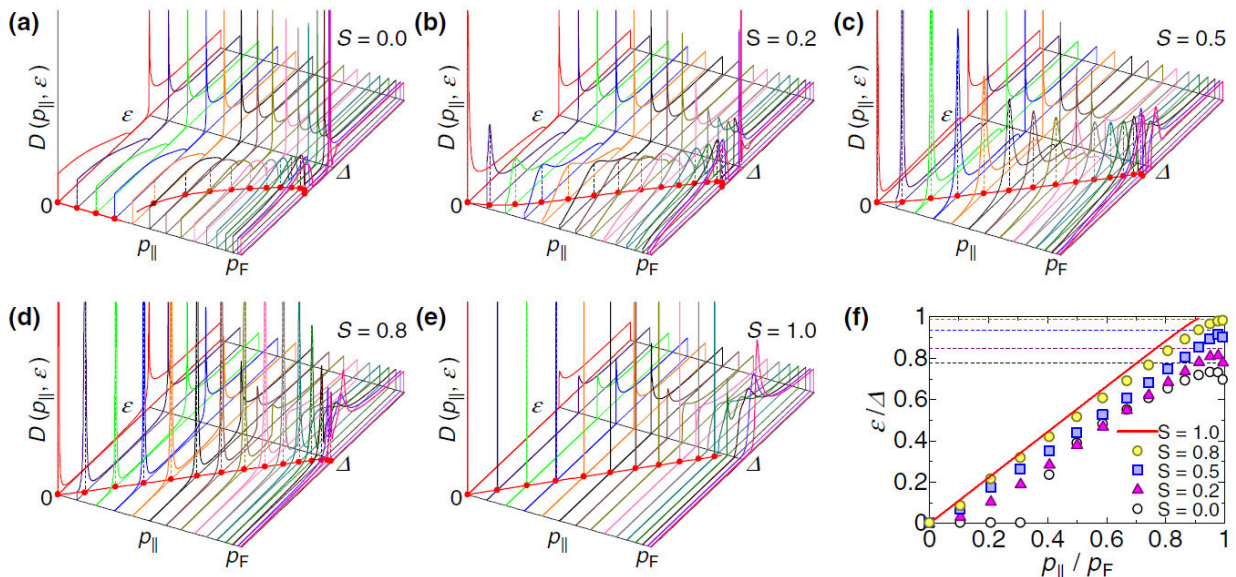


図 4. (a)~(e) さまざまな散乱条件下での超流動 ^3HeB 相の表面状態密度。S は散乱条件を表すパラメータで、鏡面散乱の割合を表している。(a)が $S = 0$ の準粒子の散漫散乱極限であり、(e)が $S = 1$ の鏡面散乱極限にあたる。(f)はそれぞれの表面状態密度がピークを持つときの壁に平行な運動量とエネルギー。これは、分散関係を示している[4]。

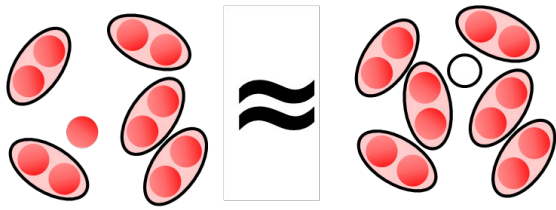


図 5. マヨラナ・フェルミオンの模式的な説明図。

図の一つのクーパー対とホールから粒子が一つ生成されると左の図になる。クーパー対の数は不定のため、この両方の状態は等価であることになる。超流動 ^3He はスピン 3 重項のクーパー対のためにスピンも含めて同一視できることが重要な点である。

この超流動 ^3He の表面状態は理論の指摘はあったものの、ヘリウムには電荷が無いために適当な測定方法が長らくなかった。しかし、2000 年代に入り、東工大の奥田グループにより、液体中の振動体との横波音響インピーダンス測定が行われ、超流動 ^3He の表面状態が明らかになった[4,7,8,9]。筆者も途中から奥田グループに参加し、この表面状態の研究に従事していた。この測定により、超流動 ^3HeB 相の表面状態はギャップレスの状態があり、その形状も理論計算と定性的に一致することが分かった。さらに、表面における散乱条件をヘリウム 4 の超流動薄膜を吸着させることで制御した測定を実施したところ[4,9]、その鏡面度を上げていくと、表面状態は線型の分散関係を持つとしたものと定性的に近づいていくことが明らかになった。

しかし、この研究で得られた結果は壁に平行な運動量について積分した結果である表面状態密度の形状を明らかにしたものであり、表面状態の特徴的な線型分散を直接観測したものではないことから、我々はその分散関係をより直接的に観測することを目指す研究を始めている。

4. 超流動ヘリウム 3B 相表面状態の分散関係の測定

分散関係を求めるには、壁に平行な運動量ひいては入射角を制御した実験が必要である。そこで、我々は黒体輻射体を用いて準粒子ビームを表面に向かって照射し、その反射率を観測することを試みている。超流動 ^3He の表面での散乱は表面状態密度とともに図 6 のように理論計算が行われており、通常の散乱のほかに粒子がホールとして同じ軌跡を通って戻ってくる量子アンドレーエフ反射がおこる[3]。このアンドレーエフ散乱により準粒子は黒体輻射体内部に戻ってくるため、実効的に黒体輻射体から射出されるエネルギーが減少する、つまり、黒体輻射体の温度が上昇することになる。その温度を測定することで反射率を導出する。この原理を使った量子アンドレーエフ反射の測定は過去に一つの入射角によって測定され、理論計算と一致したと報告されている[10]。現在進行中の計画ではこれを様々角度で行い、量子アンドレーエフ反射率の角度依存性を測定することを目標としている。最終的にはそこから表面状態の分散関係を明らかにしたい。

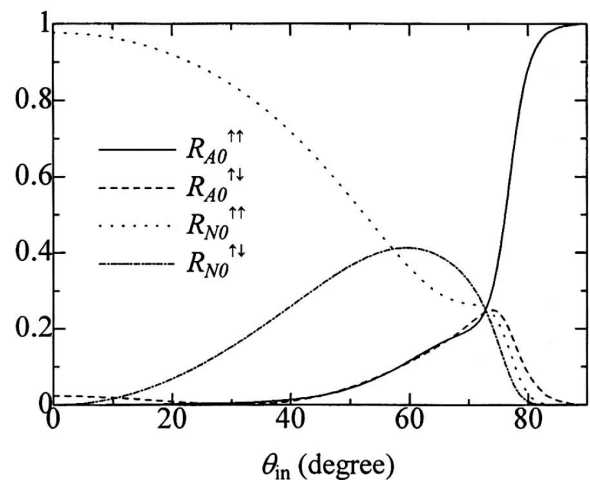


図 6. 超流動 ^3HeB 相の表面における準粒子の反射率の角度依存性。図中の実践（スピン保存）と破線（スピン反転）が量子アンドレーエフ反射率。点線（スピン保存）と一点鎖線（スピン反転）が通常反射率[3]。

参考文献

- [1] 主な教科書としては、D. Vollhardt, and P. Wölfle, “The Superfluid Phases of Helium 3”, 1990 (London, Taylor & Francis); E. R. Dobbs, “Helium Three”, 2000 (NY, Oxford University Press)
- [2] V. F. Dmitriev et al., Phys. Rev. Lett **115** 165304 (2016).
- [3] Y. Nagato et al., J. Low Temp. Phys. **103** 1 (1996).
- [4] S. Murakawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80** 013602 (2011).
- [5] R. Roy, 2008 arXiv: 0803.2868v1; S. C. Chan and S. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **103** 235301 (2009); A. P. Schnyder et al., Phys. Rev. B **78**, 195125 (2008).
- [6] E. Majorana, Nuovo Cimento, **14** 171 (1937).
- [7] Review として Y. Okuda and R. Nomura, J. Phys.: Condens. Matter **24** 343201 (2012).
- [8] Y. Aoki et al., Phys. Rev. Lett. **95** 075301 (2005).
- [9] Y. Wada et al., Phys. Rev. B **78** 214516 (2008); S. Murakawa et al., Phys. Rev. Lett. **103** 155301 (2009).
- [10] T. Okuda et al., Phys. Rev. Lett. **80** 2857 (1998).

著者紹介



村川 智

低温物理 特にヘリウム物性

東京大学准教授 (低温科学研究センター)

研究はヘリウム一筋です！

NMR を用いた GPCR の機能発現機構の解明

薬学系研究科 薬科学専攻 生命物理化学教室

幸福 裕、上田 卓見

理化学研究所 生命機能科学研究センター

今井 駿輔、嶋田 一夫

G タンパク質共役型受容体 (GPCR) にリガンドが結合すると、細胞内シグナル伝達強度が様々なに変調する、あるいは特定のシグナル伝達経路が選択的に活性化される。このような GPCR のシグナル伝達制御機構について、構造生物学的な観点から解明が求められている。核磁気共鳴 (NMR) 法は、原子レベルでのタンパク質の構造情報が取得可能な分光法であり、タンパク質の動的な性質が解析できる点が特徴的である。近年の NMR 解析により、作動薬のみが結合した GPCR は、G タンパク質などの細胞内シグナル伝達分子が結合した状態とは異なり、複数の構造間をダイナミックに遷移していることがわかってきた。様々なリガンドが結合することで、GPCR の動的平衡がシフトし、シグナル伝達の強度や経路選択性が変化することも明らかになっており、GPCR の動的な性質は、機能発現に重要な役割を果たしているといえる。

本研究室では、生命現象の解明と創薬研究への応用を目指し、構造生物学的手法の一つである、核磁気共鳴法を用いて、手法の開発および応用を行っている。本稿では、NMR 法を用いた、リガンド依存的な GPCR の活性化機構の解明を行った研究を紹介する。

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。

NMR 法は、生理的環境に近い水溶液中において、タンパク質の立体構造を原子レベルで解析可能な手法である。GPCR を含む膜タンパク質については、他の構造生物学的解析でよく用いられる界面活性剤ミセル可溶化状態に加えて、10 nm スケールの平面膜を膜骨格タンパク質により安定化したナノディスクでの解析も可能である。

他の構造生物学的手法と同様、NMR 解析においても、活性を保持した GPCR を少なくとも 0.1 mg 程度、異種発現などにより得る必要がある。NMR 解析では、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N などの NMR 感受性の原子核を観測する。そこで、GPCR を均一、あるいは部位選択的に ^{13}C または ^{15}N で標識し、 ^1H - ^{13}C または ^1H - ^{15}N の相関スペクトルを測定することが有効である (図 1)。特に GPCR は、界面活性剤ミセルやナノディスク中で高分子量となるため、NMR 測定感度が課題になることがある。このような場合に、観測するメチル基を選択的に ^1H - ^{13}C あるいは主鎖アミド基を選択的に ^1H - ^{15}N 標識した上で、その周囲を高度に ^2H (D) 標識することで高感度化が可能である (図 1)。

GPCR の NMR 解析においては、安定同位体標識を導入したメチル基の ^1H - ^{13}C あるいはアミド基の ^1H - ^{15}N など、「プローブ」の数に対応した NMR シグナルが観測される (図 2A)。各 NMR シグナルの観測周波数 (化学シフト) は、プローブ周辺の化学環境、すなわち立体構造を反映する。各種リガンドを添加した条件において、NMR 測定をおこない、その化学シフトを比較することで、リガンド結合の影響やそれにもなう構造変化が生じた部位を抽出できる (図 2A)。また、GPCR が複数の構造の間を交換している場合、その NMR シグナルの化学シフトやシグナル強度は、各状態の量比やその状態間の交換速度にしたがって、様々に変化する。逆に、様々なパラメータを仮定した NMR スペクトルの線形シミュレーションをおこない、それを実測の NMR スペクトルと比較することで、各状態の量比およびその間の交換速度を見積もることができる (図 2B)。

NMR 法を用いることで、GPCR の立体構造を可視化することも可能である。一般に、NMR 法を用いた低分子量タンパク質の構造決定では、核オーバーハウザー効果 (NOE) を利用して 7 Å 以内にある ^1H 原子核スピン間の距離を測定する手

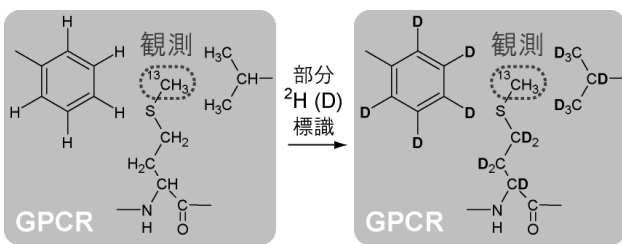


図 1 GPCR の NMR 解析で用いられる標識
NMR 解析では GPCR を部位選択的に ^{13}C または ^{15}N で標識し、 ^1H - ^{13}C または ^1H - ^{15}N の相関スペクトルを測定することが有効である。左図では、メチオニンのメチル基を選択的 ^{13}C 標識した例を示す。右図のように、観測する ^1H の周囲を選択的に ^2H (D) で標識することで高感度測定が可能になる。

法が一般的である。しかしながら、界面活性剤ミセル中の GPCR など、高分子量タンパク質では NOE の測定感度が不十分な場合がある。このような場合でも有効な方法として、システイン残基の側鎖に不対電子を含む官能基を導入し、常磁性緩和促進効果 (PRE) を用いて、電子スピンと ^1H 原子核スピンの距離を測定する方法がある。

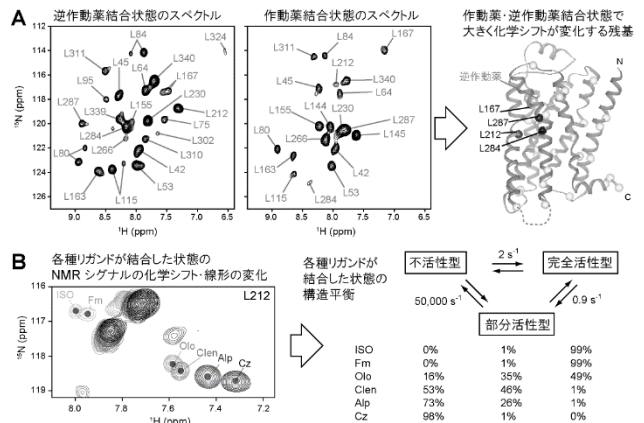


図 2 GPCR の NMR 解析で得られる情報
(A) 左図：ロイシンを選択的に ^{15}N および部分 ^2H 標識した β_2 -アドレナリン受容体 ($\beta_2\text{AR}$) の逆作動薬 (Carazolol)・作動薬 (Formoterol) 結合状態の ^1H - ^{15}N 相関スペクトル。右図：逆作動薬と作動薬で大きく化学シフトが変化したアミド基を $\beta_2\text{AR}$ の逆作動薬結合型構造 (PDB ID: 2RH1) にマッピングしたもの。逆作動薬と作動薬の違いにより、構造が大きく影響を受けた部位が抽出できる。
(B) 左図：ロイシンを選択的に ^{15}N および部分 ^2H 標識した $\beta_2\text{AR}$ の L212 由来 NMR シグナルについて、様々なリガンド結合状態のスペクトルを重ね合わせたもの。ISO: Isoproterenol, Fm: Formoterol, Olo: Olodaterol, Cle: Clenbuterol, Alp: Alprenolol, Cz: Carazolol。右図：NMR の線形シミュレーションにより最も確からしいとされた $\beta_2\text{AR}$ の 3 状態平衡モデル。下の数値は各リガンド結合状態での 3 状態の量比を示す。

この方法では、電子スピンから 20 Å 以内に存在する多数の核スピンの距離が同時に測定できるため、特に膜貫通ヘリックスの再配置をとまなうような分子全体の構造変化の検出に適している。我々は、様々な位置に電子スピンを導入した複数の試料を用いて PRE 解析をおこない、GPCR のグローバル構造を可視化できることを示した (図 3)。

逆作動薬が結合した不活性型の GPCR、および作動薬と G タンパク質が結合した GPCR については X 線結晶構造解析や極低温電子顕微鏡解析により、多くの構造生物学的知見が蓄積されている。一方で、作動薬依存的な GPCR のシグナル伝達機構を考える上で重要な、作動薬のみが結合した GPCR の構造については、活性に影響を与える熱安定変異や融合タンパク質が導入されていることが課題であった。我々は、上述の PRE の手法を用いることで、作動薬のみが結合した β_2 -アドレナリン受容体 (β_2 AR) の立体構造を解析した。従

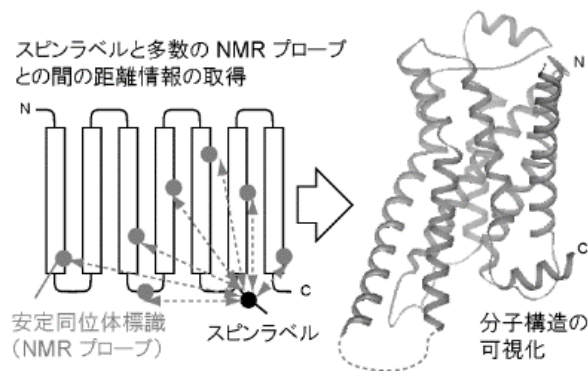


図 3 左図: PRE 解析にて取得できる距離情報の模式図。細胞内側の 1 箇所を導入した不対電子を含む官能基 (スピラベル; 黒●) と、膜貫通領域を含む多数の残基に導入した安定同位体標識 (NMR プロブ; 灰●) の距離情報を抽出できる。右図: PRE 解析により構築した β_2 AR の作動薬結合状態の構造 (PDB ID: 6KR8)。様々な位置にスピラベルを導入した複数の試料で PRE 解析をおこなうことで、GPCR のグローバル構造を可視化できる。

来解かれていた、作動薬と G タンパク質が結合した β_2 AR の構造では、第 6 膜貫通ヘリックス (TM6) が外側に大きく開いているのに対し、作動薬のみが結合した β_2 AR の構造では、TM6 は TM3 および TM5 と接する位置にとどまっていた (図 4A)。一方で、逆作動薬が結合した不活性型構造と比較すると、TM6 は細胞内側からみて時計回りに回転していた。これにより形成される TM3/5/6 の疎水性のクラスターを G タンパク質が認識することで、TM6 が外側へシフトし、G タンパク質複合体へと移行することがわかった。

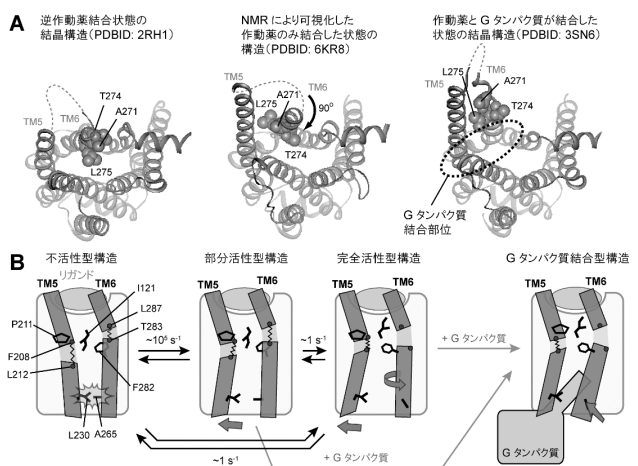


図 4 NMR 解析による β_2 AR 活性化機構の解明 (A) β_2 AR の逆作動薬結合状態、作動薬のみ結合状態、作動薬と G タンパク質結合状態の構造。いずれも β_2 AR 主鎖をリボンモデルで表示し、細胞内側からみたものを示す。大きく構造変化する TM5 と TM6 の位置を示すとともに、TM6 上の G タンパク質相互作用残基である A271・T274・L275 を CPK モデルで表示する。(B) NMR 解析から明らかになった β_2 AR の構造平衡。TM5 と TM6 の特徴的な構造変化を示す。TM5 と TM6 には、それぞれ F208-L212 と T283-L287 の位置に折れ曲がりが存在している。ロドプシン型 GPCR で保存された P/I/F モチーフを形成する P211・I121・F282 および TM5 と TM6 の構造変化で重要な L230 と A265 を示す。

また、GPCR はリガンド結合により、そのシグナル伝達活性が変調するが、その程度はリガンドにより様々に異なる。我々は、様々にシグナル伝達活性の異なるリガンドが結合した β_2 AR について、化学シフトやシグナル強度の変化を見出した。そこで、これらの構造平衡の詳細を NMR スペクトルの線形シミュレーションにより見積もった。その結果、シグナルを流さない不活性型構造に加えて、部分活性型構造と完全活性型構造の 2 状態が存在し、リガンドに応じてこれらの間の量比が変化することがわかった (図 4B)。この構造平衡を考慮することで、リガンドによる β_2 AR のシグナル伝達活性の違いも明確に説明できるようになった。

以上のように、NMR 法を用いた解析により、作動薬により活性化された GPCR の構造は、G タンパク質などの細胞内因子が結合した状態とは大きく異なっており、活性が異なる複数の構造間をゆれ動く、動的な平衡にあることが明らかになった。

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。

- [2] S. Imai, T. Yokomizo, Y. Kofuku, Y. Shiraishi, T. Ueda, I. Shimada, Nat. Chem. Biol. 16, 430 (2020)

著者紹介



幸福 裕

構造生物学

東京大学助教 (大学院薬学系研究科)。薬博。



上田 卓見

構造生物学

東京大学准教授 (大学院薬学系研究科)。薬博。



今井 駿輔

構造生物学

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 上級研究員。薬博。



嶋田 一夫

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。

参考文献

- [1] I. Shimada, T. Ueda, Y. Kofuku, M.T. Eddy, K. Wüthrich, Nat. Rev. Drug Discov. 18, 59 (2019)

乳酸菌による金ナノ粒子生成機構の解明

農学生命科学研究科 応用生命化学専攻 分析化学研究室

加藤由悟、鈴木道生

本研究では乳酸菌を用いて金ナノ粒子を生成し、生成における原因物質として、金イオンを還元する還元剤と粒子の凝集を抑える分散剤の2種類の成分の探索を行った。クライオ電子顕微鏡による観察から金ナノ粒子が菌体表面付近で合成されていることが分かったため、脂質成分と菌体外成分にそれぞれ着目して分析したところ、糖脂質、オリゴ糖、乳酸の3物質を原因物質として突き止めた。3物質を用いた *in vitro* での金ナノ粒子合成に成功したことから、乳酸菌において3物質が協調して金ナノ粒子合成を行っているという機構をはじめて突き止めた。

1. 微生物による金ナノ粒子合成について

金ナノ粒子とは 1 nm から 100 nm の大きさの金の粒子のことである。ナノサイズの無機材料では表面に存在する原子の影響が大きくなり、全体を構成する原子核と電子の数が有限となることで、量子サイズ効果と呼ばれる独特の物性を持つ[1, 2, 3]。例えば粒子表面の自由電子が特定の波長の光によって振動することで表面プラズモン共鳴 (SPR) が生じる。SPR によって粒子径に依存した色調の変化が観察されることが知られており、20 nm 程度の大きさの金ナノ粒子は 520 nm の光が吸収されることで赤色に見える[4]。このように特異的な特性を有することから、金ナノ粒子は医療や工学の分野で数多く利用されている[5, 6]。

現在、金ナノ粒子はクエン酸を用いて金イオンを還元する手法をはじめとした化学的・物理的な手法により合成されている[7]。しかし、これらの手法は高圧・高温条件であることや、有害な副産物が生じることから、環境負荷が高いと考えられている。環境的・経済的コストの低い新たな手法として、微生物による生物学的な合成手法が着目されている。微生物と金属ナノ粒子に関する研究は体内に磁気微粒子を持つ磁性細菌の発見に端を発する[8]。外部から金属イオンを添加することにより金属ナノ粒子を合成することができるのでは

ないかと考えられ、これまで細胞内外での金属ナノ粒子合成の報告が相次いでいる[9, 10, 11]。微生物を用いた金属ナノ粒子合成は有機溶媒を必要とせず、常温常圧下で最低限の副産物にて合成することができることから、環境にやさしい手法と考えられている。

金ナノ粒子を合成するには金イオンを還元する還元剤と、粒子の凝集を抑える分散剤が必要であるが、微生物において還元剤・分散剤として寄与する物質はほとんど解明されていない。金属ナノ粒子合成の効率を向上させるためには、還元剤や分散剤の同定が不可欠である。本研究では乳酸菌 *Lactobacillus casei* ATCC393 株 (乳酸菌) による金ナノ粒子生成機構の解明を目的に研究を行った。乳酸菌は培養が容易で、人体への害も少なく、処分も容易である。また、耐酸性を有することから、金ナノ粒子合成微生物として応用性が高いと考えられる。

2. 乳酸菌による金ナノ粒子合成

MRS 培地を用いて培養した乳酸菌を滅菌水にて洗浄することで培地成分を取り除いた。洗浄した乳酸菌を塩化金酸カリウム水溶液 (金酸) に懸濁させた。金酸を添加していない懸濁液 (Au(-))

は白色だったが、金酸を添加した懸濁液 (Au(+)) は金ナノ粒子の SPR 由来と考えられる紫色の呈色が観察された (図 1 a, b)。菌体を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、菌体上に黒い粒子が観察された (図 1 c)。ImageJ [12] を用いて粒子径を計測したところ、平均粒子径は 29.6 nm であった。金酸処理後のサンプルについて、X 線構造解析 (XRD) を行ったところ、 $2\theta = 38.2^\circ, 44.8^\circ, 65.1^\circ, 77.6^\circ$ においてピークが検出された (図 1 d)。これらのピークは Au 結晶の {111}, {200}, {220}, {311} 由来と考えられ、金ナノ粒子が合成されたことが示された。

乳酸菌により合成された金ナノ粒子が菌体のどの部分で合成されているかを確かめるために菌体の凍結切断を行い、断面をクライオ走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。二次電子像と反射電子像との比較から、金ナノ粒子が細胞膜上および菌体表面にて合成されている様子が観察された。このことから、金ナノ粒子合成に寄与している物質は細胞膜および菌体外に放出している成分 (菌体外成分) に存在していると考え、それぞれの物質の分析を行った。

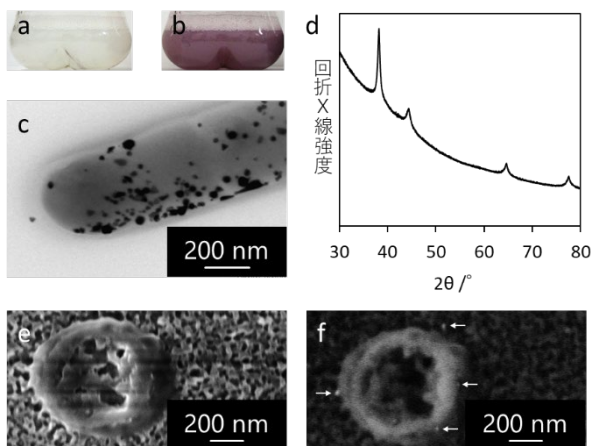


図 1. (a) 乳酸菌 Au(-)、(b) 乳酸菌 Au(+)、(c) Au(+) の TEM 像、(d) Au(+) の XRD スペクトル、(e, f) Au(+) の Cryo-SEM 像 ((e) 二次電子像、(f) 反射電子像) 図中の矢印は金ナノ粒子を示す。

Au(+) での金ナノ粒子合成が確認された。

3. 脂質成分の分析

細胞膜成分を得るために、金酸を添加していない乳酸菌 Au(-)と金ナノ粒子を合成した乳酸菌 Au(+) をそれぞれ超音波破碎したところ、Au(-) は白濁しメカニカスによる凹型の形状が観察された。一方、Au(+) は透明な紫色であった。このことから脂質成分である白濁成分が金ナノ粒子の合成に利用されていると考えられた。Bligh-Dyer 法を用いて脂質成分を抽出してプロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) に供したところ、Au(+)では Au(-)に比べて 5.35 ppm、1.94 ppm のピークが顕著に減少していることが分かった。1.94 ppm のピークは不飽和脂肪酸の $-\text{CH}=\text{CH}-$ に隣接するメチレンのプロトン (アリル位のプロトン) によるものであり、5.35 ppm のピークは $-\text{CH}=\text{CH}-$ に直接結合したプロトンに由来するものであると考えられ、炭素間二重結合を持つ脂質成分が還元に寄与していることが示唆された (図 2)。

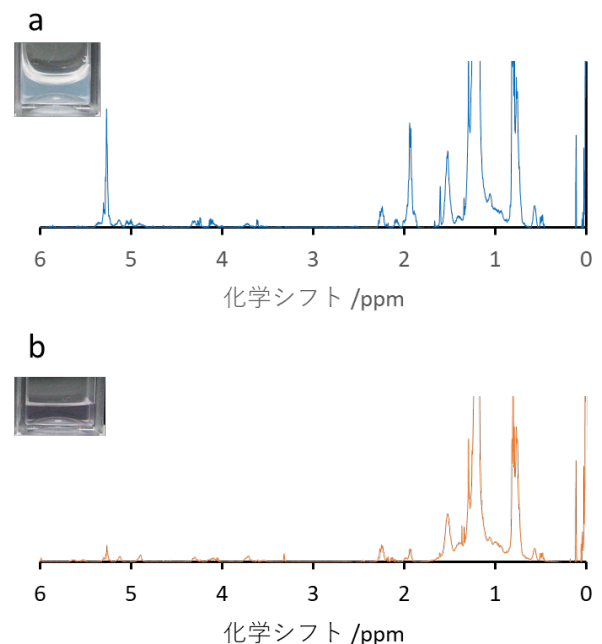


図 2. 乳酸菌(a) Au(-)、(b) Au(+)の超音波破碎液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (挿入図はそれぞれの溶液の写真)

溶液の状態から脂質性成分の減少が考えられ、炭素間二重結合を持つ脂質であることが考えられた。

それぞれの脂質を二次元薄層クロマトグラフィ（2D-TLC）で分離し、ヨウ素による検出を行ったところ、Au(+) では全体的に脂質の存在量が減少していることが分かった（図 3 a, b）。中でも、図中で丸く示したスポットは顕著に差が見られたため、TLC プレートからシリカゲルをかきとり、クロロホルム/メタノール溶液に溶解し、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析（MALDI-TOF/TOF-MS）に供した。 m/z 939.6, 953.6, 967.6, 981.6 と 14 マス毎にピークが見られた（図 3 c）。これらのピーク差はメチレン基由来のマス差であり、TLC で得られた脂質は脂肪鎖を

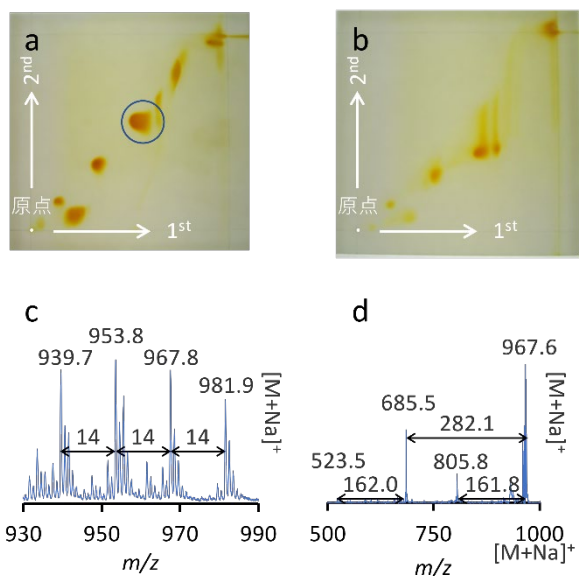


図 3. (a, b) 菌体抽出液の 2D-TLC ((a) Au(-)、Au(+)), (c) (a) 中丸で示した成分の MALDI-TOF/TOF-MS スペクトル、(d) (c) 中の m/z 967.8 の MS/MS スペクトル

金ナノ粒子合成により六炭糖と脂肪鎖を持つ脂質が減少したことが分かった。

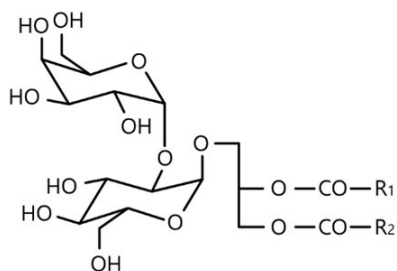


図 4. DGDG の構造 R₁、R₂ はそれぞれ不飽和結合を持つ炭化水素鎖を示す。

持つ物質であると考えられた。 m/z 967.6 の物質について MS/MS 測定を行ったところ、805.8, 685.5, 523.5 などにピークが見られた（図 3 d）。ピーク差は 162 および 282 であり、それぞれ脱水した六炭糖由来のフラグメントおよび不飽和脂肪酸由来のフラグメントの質量差であると推定された。また、ミリマス測定から組成式 C₅₁H₉₂O₁₅、不飽和度 6 であることが推定された。これらの結果から、このピークは二つの不飽和脂肪酸と炭化水素鎖の結合した糖脂質であるジグリコシルジアシルグリセロール（DGDG）であることが明らかになった（図 4）。各種二次元 NMR 測定から、 α 型のガラクトース、 α 型のグルコース、側鎖の順に結合していることが分かった。MALDI-TOF/TOF-MS で観察されたほかのピークについても炭素鎖の長さの異なる DGDG であると考えられた。

4. 菌体外成分の分析

菌体外成分を得るため、培養し、滅菌水で洗浄した乳酸菌を滅菌水中で振盪した。8 時間の振盪後、0.45 μ m フィルターにより菌体成分を除いた溶液を菌体外成分とした。菌体外成分に金酸を添加したところ、溶液は紫色に呈色した。TEM にて観察したところ、粒子径のそろった小さな粒子が観察された（図 5 a）。このことから、菌体外成分には粒子の凝集を抑える分散剤が豊富に存在して

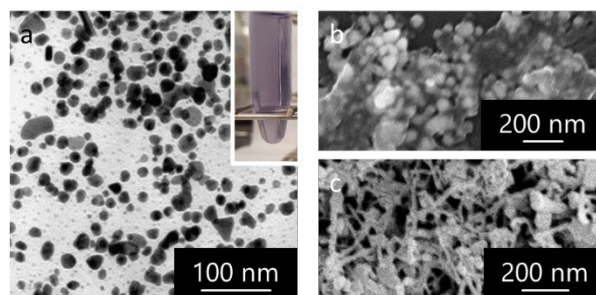


図 5. 菌体外成分により合成した金ナノ粒子の電子顕微鏡像

(a) TEM 像（挿入図は色の変化）、(b, c) SEM 像（加速電圧 (b) 20 kV、(c) 1.0 kV）

粒子径の小さな金ナノ粒子が繊維状の有機物質に覆われていた。

いることが示唆された。合成された粒子を SEM にて加速電圧を変えて観察した。低加速電圧では高加速電圧では観察できない有機物など軽い元素から構成される物質を観察することが可能である。加速電圧 20 kV で観察したところ、金ナノ粒子が明瞭に観察されたが、加速電圧 1.0 kV で観察すると、有機物と考えられる繊維状の物質が観察された (図 5 b, c)。また、菌体外成分は粘性をもっていたことから、糖のような性質を持った繊維状有機物質が分散剤成分であると考えられた。

菌体外成分の詳細な分析を行うため、アミドカラムを用いた高速液体クロマトグラフィ (HPLC)

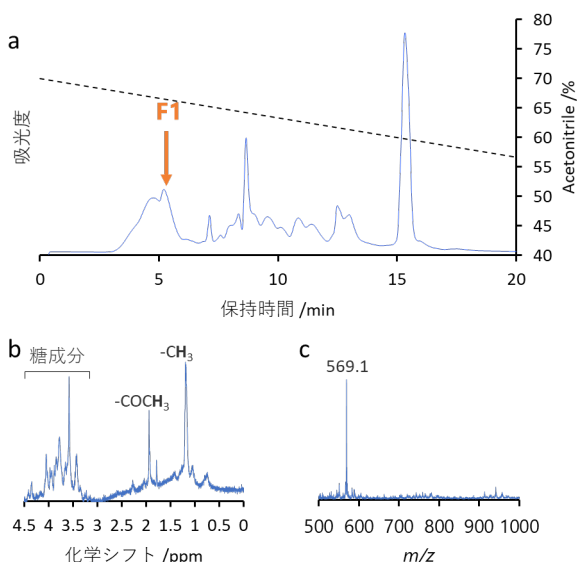


図 6. (a) 菌体外成分の HPLC クロマトグラム、(b) 画分 F1 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、(c) 画分 F1 の MALDI-TOF/TOF-MS スペクトル
F1 には m/z 569 のアセチル基を持つ糖が存在していると考えられた。

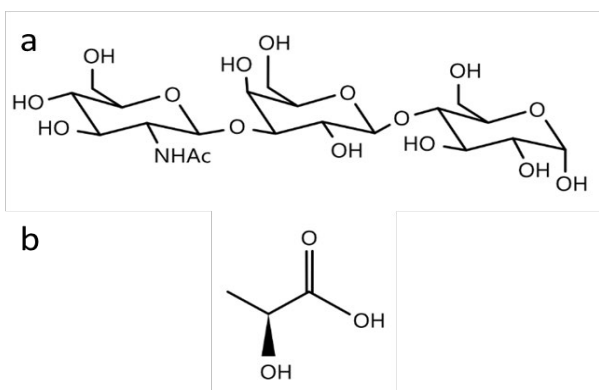


図 7. (a) LNtri (LNtri II) の構造、(b) 乳酸の構造

による成分の分離を行った (図 6 a)。金ナノ粒子合成に対する活性を確認するために、各ピークを分取して凍結乾燥器により乾固させて金酸を添加した。色の変化を観察したところ、図中矢印で示した F1 のピークにおいて再現よく色の変化が観察されたため、この成分の分析を行った。精製したピーク F1 を $^1\text{H-NMR}$ に供したところ、3.5~4.0 ppm 付近に糖に特徴的なピークと約 1.9 ppm にアセチル基のピークが観察された (図 6 b)。また、MALDI-TOF/TOF-MS に供したところ、 m/z 569 のシャープなピークが観察された (図 6 c)。この結果から、ピークには Lacto-N-triose (LNtri) のようなアセチル化された三糖が存在していると考えられた (図 7 a)。また、MS 分析からは明確なピークは観察できなかったが、 $^1\text{H-NMR}$ で約 1.2 ppm に現れたメチレン基のピークは乳酸菌が菌体外に多量に放出している乳酸由来のものであると考えられ、LNtri と乳酸が金ナノ粒子合成に寄与していると考えられた (図 7 b)。

5. *in vitro* での金ナノ粒子合成

これまでの分析から、乳酸菌の脂質成分から DGDG、菌体外成分から LNtri と乳酸が金ナノ粒子合成に寄与する物質であると特定された。各成分により実際に金ナノ粒子が合成できるか確かめるために、各成分の溶液に金酸を加えることで金ナノ粒子の *in vitro* 合成を試みた。DGDG および LNtri と乳酸の混合液それぞれから赤紫色の呈色が観察された (図 8 a, b)。TEM 観察を行ったところ、粒子が観察され、ImageJ を用いて粒子径の測定を行ったところ、平均粒子径はそれぞれ 59.6 nm と 66.7 nm であった。さらに DGDG、LNtri、乳酸の 3 物質の混合液に金酸を添加したところ、平均粒子径 21.7 nm の金ナノ粒子が合成された (図 8 c)。乳酸菌菌体を用いた際に合成された金ナノ粒子の粒子径と大きく変わらない粒子が合成されたことから、特定された 3 物質が菌体内でも合成に寄与している可能性が考えられた。

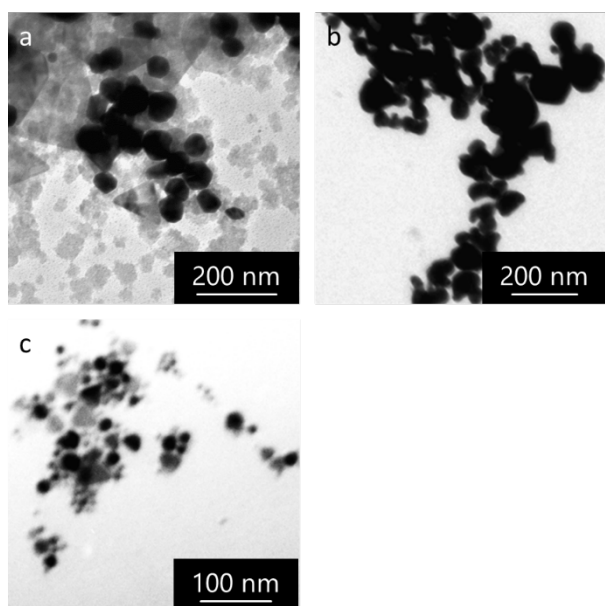


図 8. (a) DGDG、(b) LNtri II と乳酸の混合液、(c) 3 物質の混合液 による *in vitro* 金ナノ粒子合成実験の TEM 像

6. 金ナノ粒子合成メカニズム

以上の結果から考えられる金ナノ粒子合成モデル図を図 9 に示した。菌体外に添加された 3 種の金イオンは細胞膜に存在する糖脂質 DGDG によって還元される。還元された金は菌体表面付近にて菌体外の成分が結合し凝集が抑えられ、ナノ粒子として沈着すると考えられる。

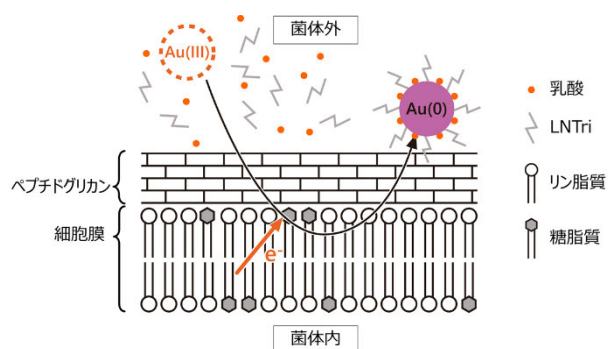


図 9. 乳酸菌による金ナノ粒子合成モデル図

7. おわりに

本研究では菌体の保存や乾燥などに液体窒素を使用しました。また、NMR 装置の運用には液体ヘリウムが欠かせません。本成果を得られましたの

は、低温科学研究センターからの寒剤の供給があつてのものです。この場をお借りして、深く御礼申し上げます。

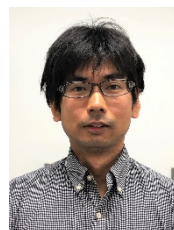
参考文献

- [1] Wen, D. et al. *Particuology* 7, 141–150 (2009).
- [2] Kaur, A. & Gupta, U. *J. Mater. Chem.* 19, 8279 (2009).
- [3] Lohse, S. E. & Murphy, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 15607–15620 (2012).
- [4] Haiss, W. & Thanh, N. T. K., *Anal. Chem.* 79, 4215–4221 (2007).
- [5] Jain, S. et al. *J. M. BJR* 85, 101–113 (2012).
- [6] Jimenez-Villacorta, F. et al. *Carbon* 101, 305–314 (2016).
- [7] Frens, G. *Nature Physical Science* 241, 20–22 (1973).
- [8] Blakemore, R. *Science* 190, 377–379 (1975).
- [9] Ahmad, A. et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 28, 313–318 (2003).
- [10] Kimber, L. et al. *Small* 14, 1703145 (2018).
- [11] Nadaf, Y. & Kanase, S. *Arabian Journal of Chemistry* 12, 4806–4814 (2019).
- [12] Schneider, A. et al. *Nat Methods* 9, 671–675 (2012).

著者紹介



加藤由悟
生物無機化学、分析化学
微生物を用いて無機イオンを自在に操りたい。



鈴木道生
生物無機化学、分析化学
バイオミネラリゼーション研究やってます！

共同利用研究室 研究実績報告

シアノ架橋型金属錯体を基盤とする発光単分子磁石と低周波電磁波吸収磁性錯体の構築

シアノ架橋型金属錯体は、磁気物性をはじめとする多様な機能性を示すことから広く研究されている[1–4]。シアノ架橋型金属錯体は、シアノ基を介した強い超交換相互作用により強磁性が発現した分子磁性体が期待できるだけでなく、磁気異方性の大きい金属イオンを用いることにより単分子磁石を構築することもできる。本研究では、シアノ金属酸イオンと遷移金属イオンまたは希土類イオンを構築素子として、高感度発光温度計機能を有する単分子磁石 $\{[\text{Ho}(\text{4-pyridone})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}(\text{CN})_6]\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}$ (1), Rh (2), Ir (3))[5]、および光・温度により制御可能な超低周波電磁波吸収を示す磁性体 $\text{Rb}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{3-cyanopyridine})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ を合成した[6]。

1. 高感度発光温度計機能を有する単分子磁石

Ho-Co 錯体(1)、Ho-Rh 錯体(2)、Ho-Ir 錯体(3)はそれぞれ、 $\text{Ho}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 4-ピリドンが溶解した沸騰水溶液と各へキサシアノ金属錯体 ($\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) が溶解した水溶液をそれぞれ混合し、生じた沈殿を除去後、ろ液を静置することで黄色の単結晶として得られた。単結晶 X 線構造解析により得られた錯体の構造を図 1 に示す。3 つの錯体の結晶構造は同形であり、直方晶系で空間群は $Cmcm$ に属していた。 Ho^{III} の配位構造は、4-ピリドンと水が配位した 7 配位双五角錐型であり、その構造から磁化容易軸は双五角錐の底辺に垂直な方向、すなわち、配位している 4-ピリドンの O2 原子の方向であることが示唆された。次に各錯体についての交流磁化測定を行い、単分子磁石挙動を評価した。ここでは、各 Ho 錯体をそのまま用いると量子トンネ

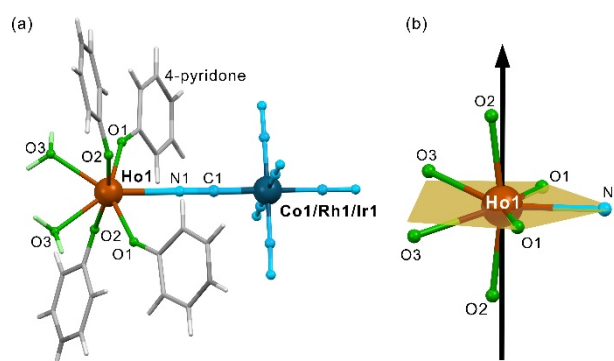


図 1. (a) 1–3 の結晶構造. (b) Ho^{3+} 周りの配位構造. 黒矢印は磁化容易軸.

ル効果による磁気緩和の影響が大きく、単分子磁石挙動の観測が困難であるため、 Y^{III} を導入し磁気希釈した錯体を用いて、その磁気緩和挙動を調べた。図 2 に 1 の交流磁化測定の結果を示す。2–15 K において交流磁場に対する磁化の遅れが観測され、デバイモデルを用いて磁気緩和時間を求めた。磁気緩和時間の対数($\ln(\tau)$)を温度の逆数でプロットし、以下の式を用いてフィッティングを行った。

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) + \tau_{\text{QTM}}^{-1} + C_{\text{Raman}} T^n$$

ここで第一項はオーバハ過程、第二項は量子トンネリング効果、第三項はラマン緩和を表している。その結果、1、2、3 におけるオーバハ過程のエネルギー障壁は、それぞれ 89.8 cm^{-1} 、 86.7 cm^{-1} 、 78.7 cm^{-1} であった。 Ho^{III} の結晶場における第一原理計算を行ったところ、 Ho^{III} の基底状態である $^5\text{I}_8$ 多重項のエネルギー分裂幅とオーバハ過程のエネルギー障壁の大きさが良く一致しており、 Ho^{III} の結晶場に変化をもたらす隣接金属イオン Co、Rh、Ir が磁気緩和挙動に寄与していることが明らかになった。

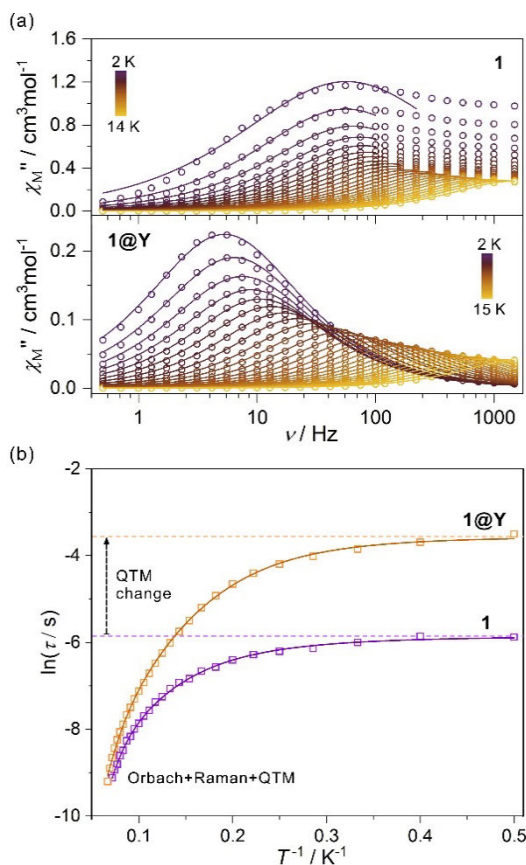


図 2. (a) **1** 及び Y^{III} 磁気希釈した **1@Y** の交流磁化測定. (b) $\ln(\tau)$ - T^{-1} プロット.

次に各錯体の紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトルを測定し、光学特性を調べた。紫外可視吸収スペクトルにおいては、270 nm の紫外領域に 4-ピリドンの π - π^* スピン許容遷移と各遷移金属由来の d-d 遷移が観測され、可視光領域には Ho^{III} 中心の f-f 遷移による鋭いピークが観測された。発光スペクトルにおいては、370 nm の励起光により、配位子からの発光が 430 nm 付近に観測され、その発光スペクトルには Ho^{III} の再吸収による強度減少が見られた (図 3)。さらに、300 K から 10 K までの温度領域で発光スペクトルを測定したところ、温度降下に伴い、配位子由来の発光強度が増加した。一方、 Ho^{III} の再吸収の温度変化は、446 nm のピークを基準とすると、456 nm、459 nm のピーク強度が温度変化に従って顕著に変化した。これは、456 nm、459 nm のピークが $^5\text{I}_8$ から $^5\text{G}_6$ への遷移にあたりこの遷移は熱の影響を受けやすいこと、また、 $^5\text{I}_8$ 多重項の励起状態のひとつから hot band 遷

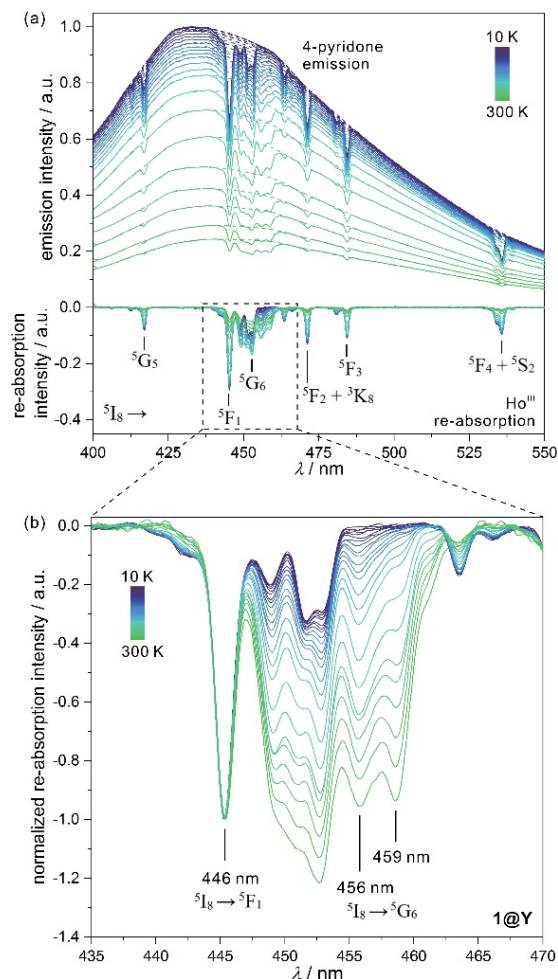


図 3. (a) **1@Y** の発光スペクトル温度変化. (b) Ho^{III} f-f 遷移による再吸収部分の拡大図.

移が起きていることが原因であると考えられる。

さらに、発光温度計としての機能性を評価するため、446 nm のピーク強度に対する 456 nm (or 459 nm) のピークの遷移強度として定義する発光温度計パラメータ $\Delta = \text{Int}(446 \text{ nm})/\text{Int}(456 \text{ nm})$ (or $\Delta = \text{Int}(446 \text{ nm})/\text{Int}(459 \text{ nm})$) を求め、さらに、相対温度感受率 (S_r)

$$S_r = \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right) / \Delta$$

および温度不確かさ ($\delta T(T)$)

$$\delta T = \left(\frac{\delta \Delta}{\Delta} \right) / S_r$$

を計算した (図 4)。その結果、25~200 K の広い温度範囲で、優れた発光温度計の指標となる $S_r > 1\%$ 、 $\delta T < 1 \text{ K}$ を満たしていることが明らかになった。また、この発光温度計としての性質は、繰

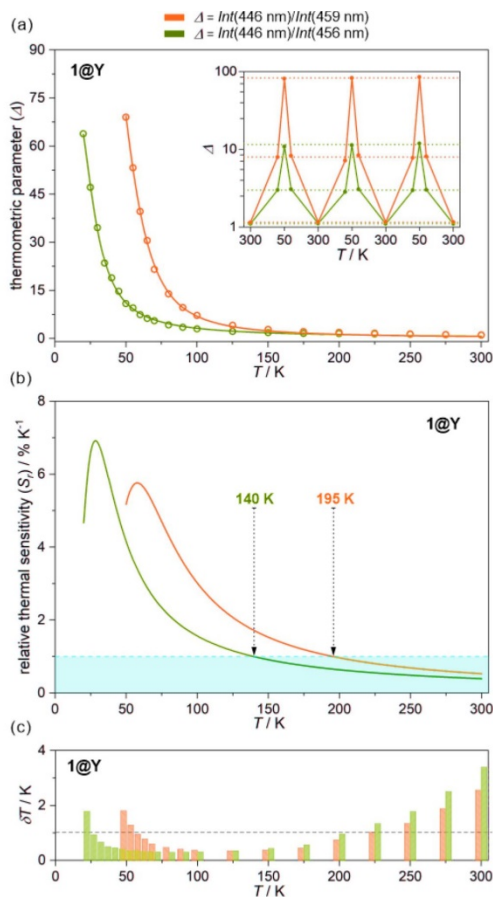


図4. 発光温度計 **1@Y** の機能評価. (a) 発光温度計パラメータ $\Delta = \ln(446 \text{ nm})/\ln(459 \text{ nm})$ (or $\Delta = \ln(446 \text{ nm})/\ln(456 \text{ nm})$) の温度依存性. (b) 相対温度感受率 S_r の温度依存性. (c) 各温度領域における温度不確かさ δT .

り返しの温度変化においても保持されており、優れた機能性を有していると考えられる。

2. 光・温度により制御可能な超低周波電磁波吸収を示す磁性体

シアノ架橋型金属錯体 $\text{Rb}[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-cyanopyridine})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ は、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 3-シアノピリジンと RbCl が溶解した水溶液と $\text{Rb}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と RbCl が溶解した水溶液を混合することによって得られた赤茶色の粉末または結晶を、真空下または Ar 雰囲気下で乾燥させることにより得た。単結晶 X 線構造解析より、本錯体の結晶は空間群 $P\bar{1}$ に属しており、 Co^{II} に 2 つの 3-シアノピリジンと 4 つのシアノ基が配位し、 W^{V} と架橋されることで 2 次元シート状の配位結合

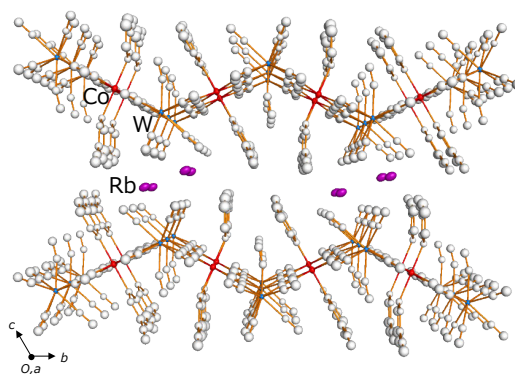


図5. シアノ架橋型金属錯体 $\text{Rb}[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-cyanopyridine})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ の結晶構造。

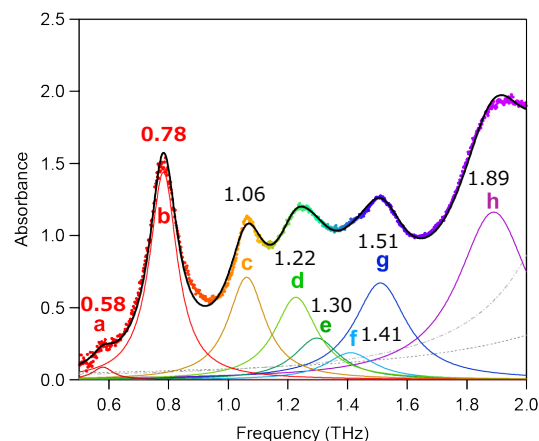


図6. シアノ架橋型金属錯体 $\text{Rb}[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-cyanopyridine})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ の THz 吸収スペクトル. 図中の数値は波形分解後の各ピークの周波数を表す。

ネットワークが形成され、その 2 次元シートの間には Rb^+ が挟まった層状構造を形成していることが明らかになった (図5)。

本錯体の結晶構造をもとに、第一原理計算を行い、0.883, 0.997, 1.136, 1.453, 1.682, 1.805, 1.923, 2.102 THz に光学フォノンモードが存在することが明らかになった。0.883, 0.997, 1.136 THz のフォノンモードは Rb^+ イオンの $\text{Co}\text{-W}$ 錯体の層に平行な振動、1.453 THz のフォノンモードは層の面に垂直な向きの Rb^+ イオンの振動であることがわかった。0.883, 0.997, 1.136, 1.453 THz の振動では Rb^+ イオンに加えて 3-シアノピリジンとシアノ基も振動しており、また、1.682, 1.805, 1.923, 2.102 THz のフォノンモードは架橋シアノ基の振動と 3-シアノピリジンの回転に起因していることが明らかになった。

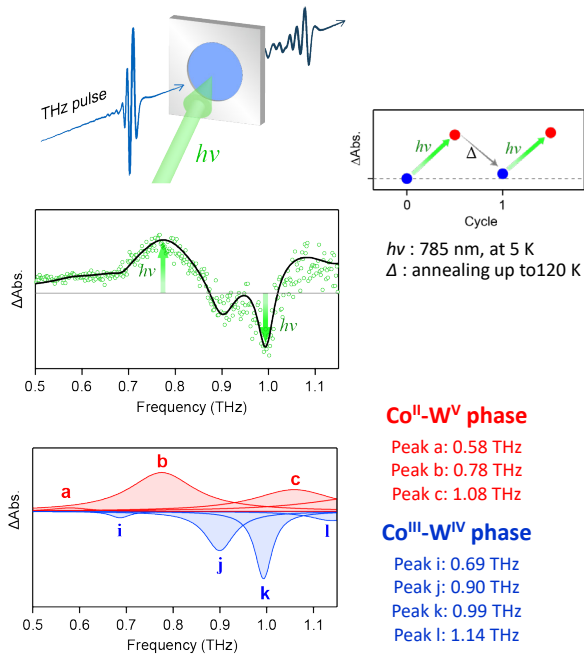


図7. 光照射による THz 吸収スペクトルの変化. 785 nm の光照射により Co^{II}-W^V 相由来のピーク a,b,c が増加し、Co^{III}-W^{IV} 相由来のピーク i, j, k, l が減少する.

本錯体の THz 領域の吸収スペクトルを測定したところ、図6に示すスペクトルが観測され、0.58, 0.78, 1.06, 1.22, 1.30, 1.41, 1.51, 1.89 THz にピークを持つ8つの波形に分解可能であった。これらのピーク周波数は、フォノンモード計算により求められる振動周波数と良い一致を示し、本錯体が層間の Rb⁺イオンの振動に由来する超低周波電磁波吸収を示すことが明らかになった。また、本錯体は、電荷移動誘起相転移を示し、154 K で高温相 Co^{II}($S = 3/2$)-W^V($S = 1/2$)から低温相 Co^{III}($S = 0$)-W^{IV}($S = 0$)へ相転移する。この相転移に伴い、結晶構造も変化するため、低温相では 0.69, 0.87, 0.91, 1.14, 1.31, 1.42, 1.58, 1.75 THz にピークを持つスペクトルが観測された。これは、低温相では、Co-W 錯体の層間距離が縮んで Rb⁺が強く束縛されることにより、高周波側に振動モードがシフトしたことによるものと考えられる。さらに、本錯体は、低温相 Co^{III}($S = 0$)-W^{IV}($S = 0$)に光照射すると Co^{II}($S =$

3/2)-W^V($S = 1/2$)の光誘起相に変化し強磁性を発現する光磁性体であるため、この現象を利用した光による THz 吸収のスイッチングを試みた。5 K において 785 nm の光を錯体試料に照射すると、0.78, 1.08 THz の吸収ピークが増加し、0.90, 0.99 THz のピークが減少した。ピーク変化量の解析から、これらのピークの増減は低温相 Co^{III}($S = 0$)-W^{IV}($S = 0$)が光誘起相 Co^{II}($S = 3/2$)-W^V($S = 1/2$)に転移したことによるものであることが明らかになった(図7)。この光誘起相は 120 K まで温度を上げることで元の低温相に戻り、再度 5 K で光照射を行うことで光誘起相となるため、光照射と昇温によって THz 吸収のスイッチングが可能である。以上、本錯体において、二次元層状構造の層間に Rb⁺イオンを導入した構造を構築することにより極低周波フォノンモードを実現し、さらに、Co-W 間の電荷移動誘起相転移を利用することにより温度および光によるテラヘルツ吸収のスイッチングに成功した。

- [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] M. Reczyński, D. Pinkowicz, K. Nakabayashi, C. Näther, J. Stanek, M. Kozieł, J. Kalinowska-Tłuścik, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, and B. Nowicka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 2330 (2021).
- [4] J. Wang, J. Zakrzewski, M. Heczko, M. Zychowicz, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Chorazy, and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 3970 (2020).
- [5] J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, V. Vieru, L. F. Chibotaru, K. Nakabayashi, S. Chorazy, and S. Ohkoshi, *Chem. Sci.* **12**, 730 (2021).
- [6] T. Yoshida, K. Nakabayashi, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, K. Chiba, and S. Ohkoshi, *Chem. Sci.* **11**, 8989 (2020).

Efficient magnetization switching in a perpendicularly magnetized ferromagnet by spin-orbit torque

1. Introduction

Spin-orbit torque (SOT) magnetization switching has been proposed to improve the performance of magnetic random-access memories (MRAM), one of the next-generation information storage technologies, on the readability, the access latency and the energy consumption by separating the read and write paths. In the conventional SOT systems, there basically are two functional layers, one of which is the ferromagnetic layer and the other one is the paramagnetic layer with a large spin Hall angle to generate spin current and inject it into the adjacent magnetic layer. Then the spin current exerts a torque on the magnetic moment and reverses it [1,2]. Therefore, the switching efficiency should be strongly limited by the interface quality between the two layers and the intrinsic character of the non-magnetic layer. In the typical metal systems, the critical switching current density is usually with a magnitude of 10^7 A/cm² [2–4]. To increase the switching efficiency, the achievement of interface-free SOT switching in a single layer is one of the options. Meanwhile, according to the Landau–Lifshitz–Gilbert (LLG) equation, the SOT is contributed by two parts; damping-like torque (DLT) and field-like torque (FLT). Although the DLT helps rotate the magnetization, the FLT hinders the full magnetization reversal by pushing the magnetization toward the in-plane direction. Hence, in the DLT-induced magnetization switching, the FLT limits the switching efficiency. To further increase the efficiency, suppressing the contribution from the FLT would be necessary.

In our work, we firstly report a highly efficient full SOT switching by applying a current with a density of 3.4×10^5 A/cm² in a single layer of perpendicularly magnetized ferromagnetic semiconductor GaMnAs [5]. The SOT strength in the GaMnAs single layer is evaluated with the equivalent magnetic field (H_{equi}), which is calculated to be 84.6 Oe and the efficiency is estimated to be 99 [Oe/(10^6 A/cm²)], which is almost two orders of magnitude larger than that in the Pt/Co bilayer system, indicating that very efficient magnetization switching is realized in GaMnAs. Secondly, we demonstrate a new way to artificially suppress the contribution of the FLT by inducing a current-induced Oersted field (H_{Oe}), which can be controlled by the film thickness. We further decrease the

switching current density to an extremely low value of 4.6×10^4 A/cm², which is the lowest value ever reported for SOT switching, in a GaMnAs single layer with perpendicular magnetic anisotropy (PMA) using Dresselhaus spin-orbit coupling [6].

2. Sample growth and characterization

The sample examined in this study is composed of (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As (7 nm)/In_{0.3}Ga_{0.7}As (500 nm)/GaAs (50 nm). Firstly, the (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As thin film was grown on a semi-insulating GaAs (001) substrate in an ultrahigh-vacuum Molecular Beam Epitaxy (MBE) system. After the removal of the surface oxide layer of the GaAs substrate at 580 °C, a 50-nm-thick GaAs buffer layer was grown to obtain an atomically smooth surface. After that, the substrate was cooled down to 450 °C for the growth of In_{0.3}Ga_{0.7}As with a thickness of 500 nm to induce a tensile strain on the (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As layer, giving rise to PMA. Then, the sample was cooled down to 243 °C for the growth of the 7-nm (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As s layer. The crystal structures of the low-temperature MBE grown samples during the growth process were monitored in situ utilizing reflection high-energy electron diffraction (RHEED). The diffraction pattern of the (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As layer was 1×2 as shown in Fig. 1a, the streaky pattern of which indicates that a high-quality zinc-blende-type single-crystal structure was obtained. Figure 1b shows the transmission electron microscopy (TEM) lattice image of the (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As/In_{0.3}Ga_{0.7}As thin film, which shows that the single crystalline (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As layer is epitaxially grown on the In_{0.3}Ga_{0.7}As buffer layer.

The perpendicular-magnetic-field dependence of

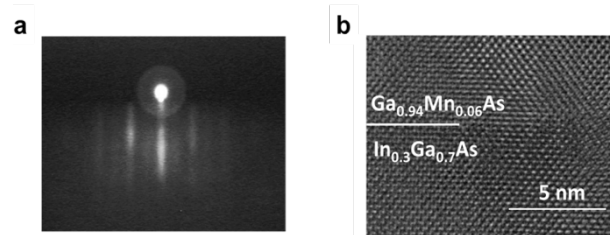


Figure 1 **a**, RHEED pattern of the (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As layer. **b**, Transmission electron microscopy (TEM) lattice image of the (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As/In_{0.3}Ga_{0.7}As thin film.

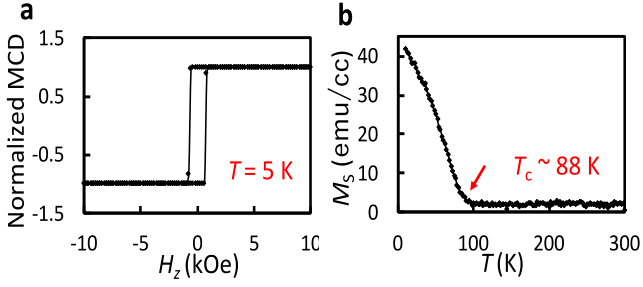


Figure 2 **a**, Perpendicular-magnetic-field H_z dependence of the magnetic circular dichroism (MCD) at 5 K. **b**, Temperature dependence of the saturation magnetization M_s with $H_z = 1000$ Oe.

the magnetic circular dichroism (MCD) of the $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ thin film at 5 K is shown in Fig. 2a. With the square-like curve, we can confirm that the $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ thin film shows PMA induced by the tensile strain applied by the 500-nm $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ layer underneath the $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ layer. Besides, the Curie temperature (T_c) of the $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ thin film is estimated to be around 88 K by the measurements of saturation magnetization M_s vs. temperature T with a magnetic field H_z applied perpendicular to the film plane using a superconducting quantum interference device (SQUID) as shown in Fig. 2b.

3. Device fabrication and electrical measurements

After the growth, the sample was patterned into a cross-bar device with a width of 5 μm and a length of 20 μm using photolithography and argon ion milling as shown in Fig. 3a. For the SOT measurements, a Keithley 2636A instrument was used as the current source for applying the direct current (DC) along the longitudinal direction. The transverse Hall voltage was measured with a Keithley 2400 apparatus. The measurements were carried out at 40 K.

With sweeping an out-of-plane magnetic field H_z , the Hall resistance R_H , which is dominated by the anomalous Hall effect (AHE), and the DC resistance R , which is dominated by the anisotropic magnetoresistance effect (AMR effect) were measured

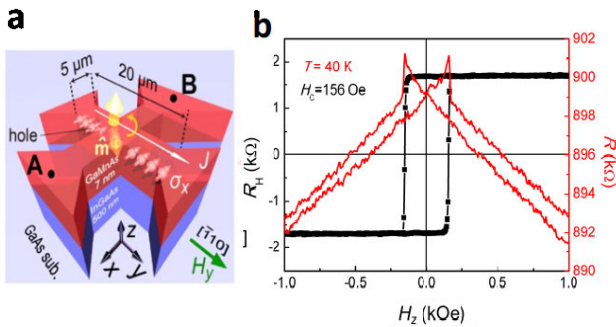


Figure 3 **a**, Schematic illustration of the cross-bar device structure. **b**, Out-of-plane magnetic field dependence of Hall resistance R_H and direct current DC resistance R of $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ at 40 K.

and the results are shown as Fig. 3b. The square-like R_H - H_z curve and obvious AMR effect indicate that the grown sample shows a good PMA, where the R_H varies between approximately ± 1.7 k Ω . This successful induction of the PMA is essential for achieving the SOT switching in the $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ single layer.

4. SOT Magnetization switching in a $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ single layer

The schematic illustration SOT switching characterization is shown in Fig. 3a, where the charge current (with a density denoted by J) is applied along the $+y$ direction. Through the intrinsic spin-orbit interactions, the spin of a hole in a $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ thin film is coupled with its momentum, which generates the effective magnetic field H_{eff} . Generally, the H_{eff} consists of two terms; the Dresselhaus-like field (H_D) and Rashba-like field (H_R). Basically, the H_D is induced by the intrinsic bulk inversion asymmetry of the $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$'s strained zinc-blende crystal structure and the H_R is from the structural inversion asymmetry induced by the heterostructure. Before inducing the SOT magnetization switching in the $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ single layer, a large external magnetic field H_{ext} of 10 kOe was applied along the $-z$ direction to align the initial magnetization M_0 in this direction. After that, the large H_{ext} decreases to zero and a small H_{ext} of 0.5 kOe was applied along the current direction to assist the magnetization reversal with a deterministic direction. With sweeping J along the $+y$ direction, the induced H_{eff} will generate a spin component along the x -axis σ_x , which exerts a SOT on the magnetization and switches it. Figure 4 shows the current-induced magnetization reversal in the $(\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ single layer. The R_H is measured by measuring the voltage between electrodes A and B shown in Fig. 3, sweeping a direct current J along the y direction in the order indicated by steps 1 to 5 on the black curve ($H_y = +500$ Oe) in Fig. 4. With this variation of J , R_H varies within approximately ± 1.6 k Ω , which is consistent with the R_H value of the AHE (see Fig. 3b, i.e., $\sim \pm 1.7$ k Ω), indicating that the magnetization is fully reversed between the $+z$ and $-z$ directions by the current. Here, the critical switching current density J_c is 3.43×10^5 A/cm 2 with $H_y = 500$ Oe at 40 K. This value of J_c is two orders of magnitude less than that in metal systems, which is usually on the order of 10^7 A/cm 2 .

5. Characterization of spin-orbit torque strength

In SOT switching process, the SOT strength can be quantitatively characterized by the equivalent magnetic field (H_{equi}), which can be confirmed by measuring the R_H by applying a current of ± 0.3 mA applied along the $[\bar{1}10]$ direction and a fixed H_{ext} of 500 Oe at an angle β from the $[\bar{1}10]$ direction in the y - z plane. This measurement was conducted at 40 K and the results are shown in Fig. 5. When the current is positive (see the

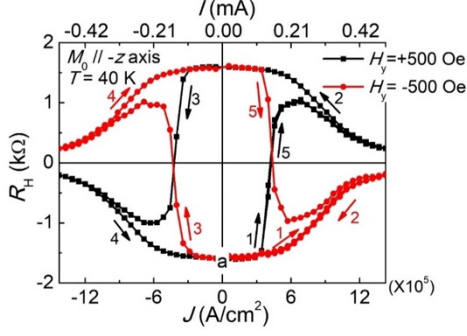


Figure 4. SOT switching with $J // [\bar{1}10]$ and $H_y = \pm 500$ Oe in a $(\text{Ga}_{0.94}, \text{Mn}_{0.06})\text{As}$ thin film.

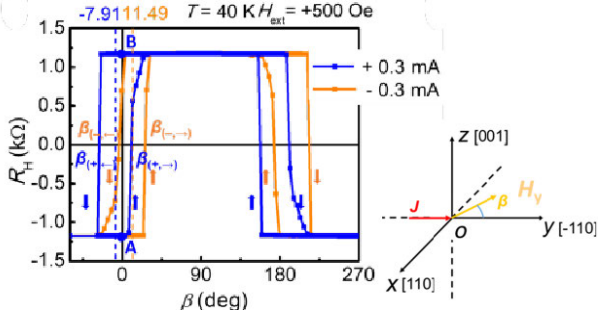


Figure 5. Characterization of spin-orbit torque strength in a $(\text{Ga}_{0.94}, \text{Mn}_{0.06})\text{As}$ thin film.

blue lines in Fig. 5), SOT assists the magnetization switching from the $-z$ to $+z$ direction. At point A in Fig. 5 with the magnetization in the $-z$ direction, the increase in β helps the magnetization rotate to the $+z$ direction, and thus the magnetization can easily rotate. However, at point B in Fig. 5 with the magnetization in the $+z$ direction, because the magnetic field direction is the opposite to the rotation direction of the magnetization, it does not rotate until the $-z$ component of the magnetic field becomes large when β is increased in the negative direction. Therefore, one can see that the asymmetry of the data around $\beta=0$ between the different sweep directions of β in Fig. 5 is related to the SOT. When the angle β is small, the effective magnetic field H_{equi} that is equivalent to the SOT strength is given by $H_{\text{ext}}\beta_{\text{av}}$. Here, β_{av} is the average of the β values at the magnetization switching with the different sweep directions of β for positive and negative current directions, which is estimated to be $(7.91^\circ + 11.49^\circ)/2 = 9.7^\circ$. Thus, H_{equi} is estimated to be $500 \times 9.7 \times \pi / 180 = 84.6$ Oe and the efficiency of the equivalent field, $\chi = H_{\text{equi}}/J_c$, is estimated to be $99 \text{ Oe}/(10^6 \text{ A/cm}^2)$, which is almost two orders of magnitude larger than that $[1.7 \text{ Oe}/(10^6 \text{ A/cm}^2)]$ in the Pt/Co bilayer system, indicating that very efficient magnetization switching is realized in $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$.

6. Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) simulation

The LLG equation is generally utilized to reproduce the obtained $R_H - J$ curves and understand the physical mechanism of SOT switching. Here, we consider that

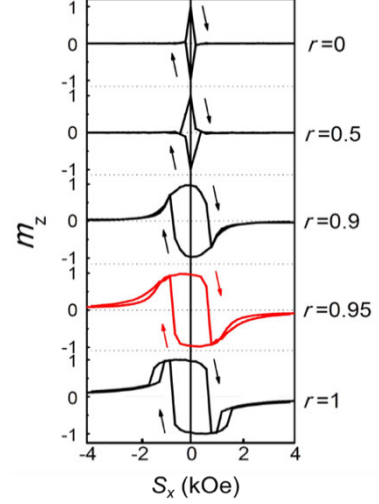


Figure 6. Simulated SOT switching with different r values of 0, 0.5, 0.9, 0.95 and 1.

the SOT switching is induced with applying the J and the H_{ext} along the y axis (*i.e.* $H_y // [\bar{1}10]$ direction). In this case, the spin component can be induced along the x direction and the LLG equation is expressed as

$$\dot{\hat{\mathbf{m}}} = -\gamma \hat{\mathbf{m}} \times \hat{\mathbf{H}} + \alpha \hat{\mathbf{m}} \times \dot{\hat{\mathbf{m}}} + \zeta_{\text{DLT}} (\hat{\mathbf{m}} \times \hat{\mathbf{e}}_x \times \hat{\mathbf{m}}) + \zeta_{\text{FLT}} (\hat{\mathbf{e}}_x \times \hat{\mathbf{m}}), \quad (1)$$

where $\dot{\hat{\mathbf{m}}}$ is the derivative of $\hat{\mathbf{m}}$ with respect to time; $\hat{\mathbf{H}}$ is the effective field consisting of the H_{ext} , the H_{an} , H_{D} and H_{R} ; γ is the gyromagnetic ratio; α is the damping constant; ζ_{DLT} is the DLT coefficient; and ζ_{FLT} is the FLT coefficient; $\hat{\mathbf{e}}_x$ is the x component of the spin polarization vector. By replacing the $\zeta_{\text{DLT}} \hat{\mathbf{e}}_x$ with $r\gamma \hat{\mathbf{S}}_x$, $\zeta_{\text{FLT}} \hat{\mathbf{e}}_x$ with $\frac{\gamma(1-r)}{\alpha} \hat{\mathbf{S}}_x$, and introducing

$$\hat{\mathbf{m}} = \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{S}}_x = \begin{pmatrix} S_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ H_{\text{an}} m_z \end{pmatrix}$$

to the Eq. (1), the LLG equation can be solved as

$$\begin{pmatrix} \Delta m_x \\ \Delta m_y \\ \Delta m_z \end{pmatrix} = \Delta t' \left[\begin{pmatrix} H_{\text{an}} m_y m_z - H_y m_z \\ \beta S_x m_z - H_{\text{an}} m_x m_z \\ H_y m_x - \beta S_x m_y \end{pmatrix} + (S_x m_x + \alpha H_y m_y + \alpha H_{\text{an}} m_z m_z) \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} S_x \\ \alpha H_y \\ \alpha H_{\text{an}} m_z \end{pmatrix} \right] \quad (2),$$

where $\Delta t' = -\gamma' \Delta t = -\frac{\gamma}{1+\alpha^2} \Delta t$, the $\hat{\mathbf{S}}_x$ is the effective magnetic field in the x direction and r expresses the strength of the DLT relative to the total SOT: when r is 0, only the FLT is present, and when r is 1, only the DLT is present. When $H_y = 500$ Oe, $H_{\text{an}} = 2.13$ kOe, and $\alpha = 0.05$, by solving the LLG equation for various r values, the quasi-static magnetization state was obtained in which $\dot{\hat{\mathbf{m}}}$ becomes zero for various S_x as shown in

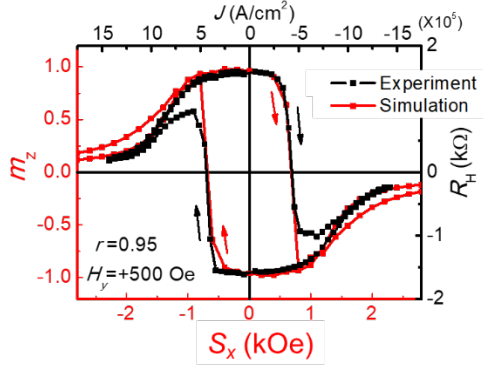


Figure 7. Simulated SOT switching at $r = 0.95$ and experimental results with $H_y = 500$ Oe.

Fig. 6. From the results, the switching process shows different performance with the different r values, indicating that the switching behavior strongly depends on the contribution of DLT and FLT. When r is 0, there is no DLT contribution and only the FLT is present, which makes the magnetization cannot be reversed with an angle of 180 deg and no switching occurs. With increasing r , the switching curve shows characteristics much more like those of the experimental results, especially when r is 0.95.

When $r = 0.95$, the experimental result can be well reproduced by the calculated data based on the LLG equation as shown in Fig. 7, indicating that both the DLT and FLT act on the magnetization of the (Ga,Mn)As but the DLT is dominant during the SOT switching. It is reasonable because the FLT is generally from the interfacial SOC phenomena. However, the interface effect is not obvious in the (Ga,Mn)As system since the current only flows in the single layer.

7. Thickness dependence of SOT switching in a (Ga,Mn)As single layer

As shown in Fig. 8, when the thickness t of the (Ga_{0.94}Mn_{0.06})As is 5 nm and 7 nm, the clear full (180 deg) SOT magnetization switching in the single (Ga,Mn)As thin films can be observed, where the current J is applied along the $[\bar{1}10]$ axis. Note that J_c increases from 1.6×10^5 A cm⁻² at $t = 5$ nm to 8.5×10^5 A cm⁻² at $t = 7$ nm.

When t is increased to 10 nm, the magnetization cannot be reversed by 180 deg, as shown in Fig. 9, where the maximum value of R_H is decreased to approximately half of the saturated value $R_{H,sat}$ (see the right axis in Fig. 4.11). As described below, this result is caused by the increase in H_{Oe} due to the enhancement of the non-uniform current distribution. This H_{Oe} exerts an additional Oersted torque, $\hat{\tau}_{Oe}$ with the same direction as $\hat{\tau}_{FL}$ on the magnetization, enhancing the field-like term contribution, as shown by the following equation of the total torque $\hat{\tau}$ on the magnetization:

$$\hat{\tau} = \tau_{DL}(\hat{m} \times \hat{e}_x \times \hat{m}) - (\tau_{FL} + \tau_{Oe})(\hat{m} \times \hat{e}_x) \quad (3).$$

Here, the field-like term consisting of $\hat{\tau}_{FL}$ and $\hat{\tau}_{Oe}$

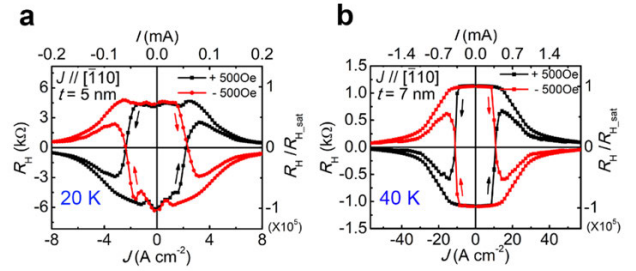


Figure 8. SOT switching for $J // [\bar{1}10]$ and $H_{ext} = \pm 500$ Oe when $t = 5$ nm (a), $t = 7$ nm (b).

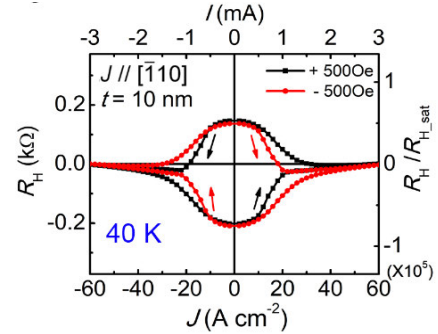


Figure 9. SOT switching for $J // [\bar{1}10]$ and $H_{ext} = \pm 500$ Oe when $t = 10$ nm.

hinders the magnetization switching process when \hat{e}_x exerts $\hat{\tau}_{DL}$ on the magnetization, which reverses it.

With a further increase in t ($t \geq 13$ nm), the field-like term becomes dominant, and the magnetization cannot be fully switched but can only be switched by an angle smaller than 90 deg towards the in-plane direction (*i.e.*, $R_H = 0$), as shown in Fig. 10. The switching polarity is determined by the relative strength between the DLT and the field-like term. In the thinner samples ($t < 10$ nm), the DLT is dominant, where a positive current reverses the magnetization from the $-z$ direction to the $+z$ direction under $H_{ext} = 500$ Oe, as shown in Fig. 8. However, in the thicker samples ($t \geq 13$ nm), a positive current switches the magnetization from $+z$ to the in-plane direction, where the field-like term starts to be dominant.

8. Suppression of the field-like term with Oersted field

In contrast, by changing the directions of J and H_{ext} from $[\bar{1}10]$ to $[\bar{1}\bar{1}0]$ (or $[110]$) for the thick (Ga,Mn)As thin films ($t \geq 13$ nm), H_{Oe} can be used to *suppress* the field-like term, and the DLT becomes dominant again. As shown in Fig. 11, the magnetization is switched by an angle larger than 90 deg and the switching behavior shows a DLT dominant character, which means that the field-like term can be suppressed by carefully designing the current flowing scenario. As shown in Fig. 12 (orange curve), when t is 15 nm, SOT magnetization switching occurs at $J_c = 4.6 \times 10^4$ A cm⁻², which is the lowest value until now among those reported for SOT magnetization switching. When $t < 15$ nm, suppression of the FLT is not as effective in comparison with the

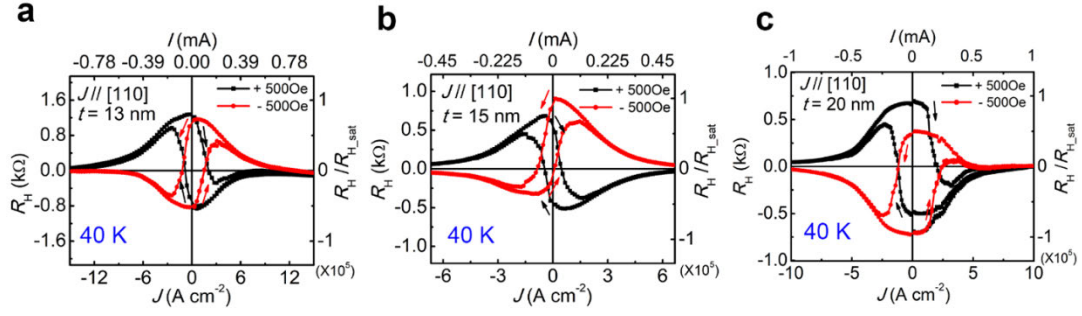


Figure 10. SOT switching when $J // [\bar{1}10]$ and $H_{\text{ext}} = \pm 500$ Oe for $t = 13$ nm (a), $t = 15$ nm (b) and $t = 20$ nm (c).

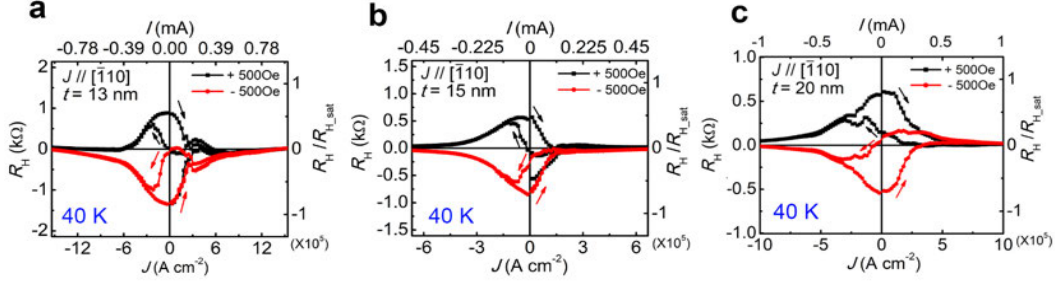


Figure 11. SOT switching when $J // [110]$ and $H_{\text{ext}} = \pm 500$ Oe for $t = 13$ nm (a), $t = 15$ nm (b) and $t = 20$ nm (c).

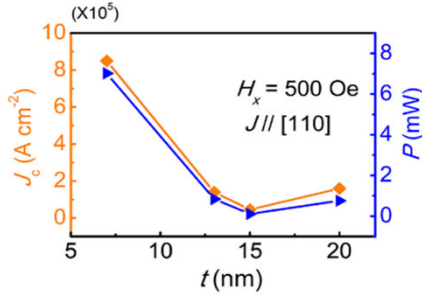


Figure 12. Thickness t dependence of the critical switching current density J_c (orange curve) and the switching power P (blue curve).

case of $t = 15$ nm, and thus, J_c decreases with increasing t . Additionally, when $t > 15$ nm, H_{0e} increases with increasing t , which makes the suppression of the FLT contribution excessively effective so that the magnetization switching barrier becomes larger, thus increasing J_c . Furthermore, the switching power $P = I_c^2 R$ shows the lowest value in the (Ga,Mn)As thin film with $t = 15$ nm, as shown in Fig. 12 (blue curve), making further elimination of the heating effect and reduction of the energy consumption possible. Here, I_c is the critical switching current, and R is the direct current resistance of (Ga,Mn)As. Therefore, by carefully adjusting H_{0e} , we can obtain ultra-efficient SOT magnetization reversal with ultra-low energy consumption.

9. Summary

- SOT switching can be achieved in a single-crystalline ferromagnet with a large spin polarization, the intrinsic bulk inversion asymmetry, and the strong spin-orbit interactions, which is the first time to achieve a full magnetization reversal in a perpendicularly magnetized ferromagnetic single layer.

- By suppressing the field-like term contribution with using an Oersted field, the SOT switching can be achieved with the lowest J_c of 4.6×10^4 A/cm².
- The results provide us with guidance in selecting appropriate materials and help in understanding the mechanism of magnetization switching from the view of the torque contribution, which will advance the development of memory technology with higher efficiency and lower energy consumption.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partly supported by Grants-in-Aid for Scientific Research by MEXT (No. 26249039, No. 17H04922, No. 16H02095, and 18H03860), CREST Program of JST (JPMJCR1777), Spintronics Research Network of Japan (Spin-RNJ), and China Scholarship Council (No. 201706210086). Also, we are especially thankful to the University of Tokyo Cryogenic Research Center for SQUID measurement by MPMS.

(文責：姜淼(Jiang Miao), 田中雅明(Masaaki Tanaka))

- [1] L. Liu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 096602 (2012).
- [2] L. Liu *et al.*, *Science* **336**, 555 (2012).
- [3] I. M. Miron *et al.*, *Nature* **476**, 189 (2011).
- [4] S. Fukami *et al.*, *Nature Nanotech.* **11**, 621 (2016)
- [5] M. Jiang *et al.*, *Nature Commun.* **10**, 2590 (2019).
- [6] M. Jiang *et al.*, *Nature Electron.* **3**, 751 (2020).

Publications in FY2020 (2020年度発表論文)

- [1] Takahito Takeda, Masahiro Suzuki, Le Duc Anh, Nguyen Thanh Tu, Thorsten Schmitt, Satoshi Yoshida, Masato Sakano, Kyoko Ishizaka,

- Yukiharu Takeda, Shin-ichi Fujimori, Munetoshi Seki, Hitoshi Tabata, Atsushi Fujimori, Vladimir N. Strocov, Masaaki Tanaka, and Masaki Kobayashi, "Hybridization between the ligand p band and Fe-3d orbitals in the p-type ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb", *Phys. Rev. B* **101**, pp.155142/1–7 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.155142
- [2] Pham Nam Hai, Munehiko Yoshida, Akihide Nagamine, and Masaaki Tanaka, "Inhomogeneity-induced high temperature ferromagnetism in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As grown on vicinal GaAs substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, pp.063002/1–8 (2020). DOI: 10.35848/1347-4065/ab9401
- [3] Shoichi Sato, Masaaki Tanaka, and Ryosho Nakane, "Spin transport in Si-based spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistors: Spin drift effect in the inversion channel and spin relaxation in the n⁺-Si source/drain regions", *Phys. Rev. B* **102**, pp.035305/1–14 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.035305
- [4] Le Duc Anh, Taiki Hayakawa, Kohei Okamoto, Nguyen Thanh Tu, and Masaaki Tanaka, "Transport and magnetic properties of co-doped ferromagnetic semiconductor (In,Fe,Mn)As", *Appl. Phys. Express* **13**, pp.083005/1–5 (2020). DOI: 10.35848/1882-0786/aba4d9
- [5] Ryota Suzuki, Yuriko Tadano, Masaaki Tanaka, and Shinobu Ohya, "Large tunnel magnetoresistance in a fully epitaxial double-barrier magnetic tunnel junction of Fe/ MgO/ Fe/ γ -Al₂O₃/ Nb-doped SrTiO₃", *AIP Advances* **10**, pp.085115/1–5 (2020). DOI: 10.1063/5.0002536
- [6] Ryosho Nakane, Shoichi Sato, and Masaaki Tanaka, "Enhancement of Room-Temperature Effective Spin Diffusion Length in a Si-based Spin MOSFET with an Inversion Channel", *IEEE Journal of the Electron Devices Society* **8**, pp.807–812 (2020). DOI: 10.1109/JEDS.2020.2993705
- [7] Kengo Takase, Le Duc Anh, Kosuke Takiguchi, and Masaaki Tanaka, "Current-in-plane spin-valve magnetoresistance in ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb heterostructures with high Curie temperature", *Appl. Phys. Lett.* **117**, pp.092402/1–5 (2020). DOI: 10.1063/5.0015358
- [8] Karumuri Sriharsha, Le Duc Anh, Yuji Shimada, Takuji Takahashi, and Masaaki Tanaka, "Growth and characterization of ferromagnetic Fe-doped GaSb quantum dots with high Curie temperature", *APL Materials* **8**, pp.091107/1–7 (2020). DOI: 10.1063/5.0017938
- [9] Kosuke Takiguchi, Yuki K. Wakabayashi, Hiroshi Irie, Yoshiharu Krockenberger, Takuma Otsuka, Hiroshi Sawada, Masaaki Tanaka, Yoshitaka Taniyasu and Hideki Yamamoto, "Quantum transport evidence of Weyl fermions in an epitaxial ferromagnetic oxide", *Nature Communications* **11**, pp.4969/1–12(2020). DOI: 10.1038/s41467-020-18646-8
- [10] Miao Jiang, Hirokatsu Asahara, Shoichi Sato, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka, "Artificial suppression of the field-like term and ultra-efficient magnetisation switching in a spin-orbit ferromagnet", *Nature Electronics* **3**, pp.751–756 (2020). DOI: 10.1038/s41928-020-00500-w
- [11] Yukiharu Takeda, Shinobu Ohya, Pham Nam Hai, Masaki Kobayashi, Yuji Saitoh, Hiroshi Yamagami, Masaaki Tanaka, and Atsushi Fujimori, "Direct observation of the magnetic ordering process in the ferromagnetic semiconductor Ga_{1-x}Mn_xAs via soft x-ray magnetic circular dichroism", *J. Appl. Phys.* **128**, pp.213902/1–11 (2020). DOI: 10.1063/5.0031605 This paper was selected as Editor's Pick, Featured Article, and Scilight.
- [12] Takahito Takeda, Shoya Sakamoto, Kohsei Araki, Yuita Fujisawa, Le Duc Anh, Nguyen Thanh Tu, Yukiharu Takeda, Shin-ichi Fujimori, Atsushi Fujimori, Masaaki Tanaka, and Masaki Kobayashi, "Evolution of Fe-3d impurity band state as the origin of high Curie temperature in p-type ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb", *Phys. Rev. B* **102**, 245203/1–8 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.245203
- [13] Masaaki Tanaka (invited review paper), "Recent Progress in Ferromagnetic Semiconductors and Spintronics Devices", *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, pp.010101/1–15 (2021). DOI: 10.35848/1347-4065/abcadc
- [14] Shingo Kaneta-Takada, Yuki K. Wakabayashi, Yoshiharu Krockenberger, Shinobu Ohya, Masaaki Tanaka, Yoshitaka Taniyasu, and Hideki Yamamoto, "Thickness-dependent quantum transport of Weyl fermions in ultra-high-quality SrRuO₃ films", *Appl. Phys. Lett.* **118**, pp.092408/1–6 (2021). DOI: 10.1063/5.0036837
- [15] Masaki Kobayashi, Le Duc Anh, Jan Minár, Walayat Khan, Stephan Borek, Pham Nam Hai, Yoshihisa Harada, Thorsten Schmitt, Masaharu Oshima, Atsushi Fujimori, Masaaki Tanaka, and Vladimir N. Strocov, "Minority-Spin Impurity Band in n-Type (In,Fe)As: A Materials Perspective for Ferromagnetic Semiconductors" *Phys. Rev. B* **103**, pp.115111/1–10 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.115111
- [16] Yuki K. Wakabayashi, Shingo Kaneta-Takada, Yoshiharu Krockenberger, Kosuke Takiguchi, Shinobu Ohya, Masaaki Tanaka, Yoshitaka Taniyasu, and Hideki Yamamoto, "Structural and transport properties of highly Ru-deficient SrRu_{0.7}O₃ thin films prepared by molecular beam epitaxy: comparison with stoichiometric SrRuO₃", *AIP Advances* **11**, pp.035226/1–7 (2021). DOI: 10.1063/5.0044272

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・目的

近年、スピン流と電流との相互変換現象が様々な物質で報告されており、これらの効果を応用することにより、スピン軌道トルク磁気ランダムアクセスメモリ(SOT-MRAM)を含めた次世代の高速スピントロニクスデバイスにおいて、大幅に消費電力が低減できるものと期待されている。スピン流電流変換は、スピン軌道相互作用の大きな特に重金属中で起こることが良く知られているが、最近の研究では、Ag/Bi、Fe/Ge、Ag/ α -Snなどの様々な異種物質間の界面でも起こることが分かっている。このような界面で誘起されるスピン流電流変換のことを、逆 Edelstein 効果 (IEE) と呼んでいる。物質の界面では、空間反転対称性の破れにより、Rashba 型のスピン軌道相互作用と呼ばれる相対論効果が誘起され、それによりフェルミ面がスピン分裂し、IEE が誘起される。IEE の変換効率を表すパラメータとして逆 Edelstein 長 λ_{IEE} が用いられる。これは「生成された 2 次元電流密度(A/m)」/「注入したスピン流密度(A/m²)」で定義され、長さの次元を持つ。

絶縁体であるペロブスカイト酸化物 LaAlO₃ (LAO)と SrTiO₃ (STO)の界面に、2 次元電子ガス (2DEG)が形成されることは良く知られている。最近この界面で、巨大な IEE が観測されるようになってきた。LAO/STO 界面においては強い Rashba 型のスピン軌道相互作用が存在しており、ゲート電圧でキャリア濃度を変調できる。そのため、この系は、ゲートで制御可能な効率的なスピン流電流変換を実現でき、非常に魅力的な系だと言える。しかし、これまで、LAO/STO では、研究機関によって異なる一貫性のない様々な測定結果が報告されており、この本質的なメカニズムの理解にはまだ

至っていない。例えば、文献[1]では 7 K の低温で最大-6.4 nm におよぶ巨大な λ_{IEE} が観測されている一方、文献[2,3]では、室温から温度を下げるにつれて変換信号は減少し、100~200 K で消失してしまうと報告されている。このように、全く異なる結果が得られている理由は、現時点では明らかではないが、我々は、スピン流の非弾性輸送の大きさが試料の作製方法によって異なっているのではないかと推測している。非弾性輸送が支配的で散乱等による外因性のスピン流電流変換が起こっている場合は、特に低温で変換信号が減少すると予測されている。これは、試料の結晶品質に関係していると考えられるが、これまでの LAO/STO におけるスピン流電流変換の研究では、強磁性層として、スパッタで成膜されたアモルファスまたは多結晶の強磁性膜が用いられており、特に強磁性層と LAO の界面で強いスピン散乱が生じている可能性がある。

本研究⁴では、LAO/STO 系で外因性ではない真性の IEE を誘起し、その本来の性質を理解すべく、分子線エピタキシー法を用いて、オールエピタキシャル単結晶からなる La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (LSMO)/LAO/STO ヘテロ構造を作製した。LSMO は強相関のハーフメタリック強磁性酸化物であり、STO との格子不整合が 0.8%と小さく、STO 上にエピタキシャル成長することができる。LSMO は、LAO/STO 界面での効率的なスピン注入と真性 IEE を実現する上で理想的な材料であると言える。

2. 実験結果

本研究では、TiO₂ 終端面処理を施した SrTiO₃ (001)基板上に La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (30 unit cell (u.c.)=12 nm) /La_{1- δ} Al_{1+ δ} O₃ (2 u.c.=0.8 nm)ヘテロ構造を

成長した[Fig. 1(a)].成長には、Kセルを用いてLa, Sr, Mn, Alのフラックスを供給し、1層ごとにシャッターを開閉して化学量論比を制御する方式を用いた。LAOおよびLSMO層は、酸素(80%)とオゾン(20%)の混合ガスによる 2×10^{-4} Paの雰囲気下で730°Cにて成長した。LAO/STO上に金属キャップ層がある場合、LAOの厚さが2 u.c.以上あれば、LAO/STO界面に2DEGが形成されることが知られている。Fig. 1(b)に示すように、単純な放物線状のバンド構造を仮定して、Rashba効果によってそれが分裂している場合を考える。強磁性

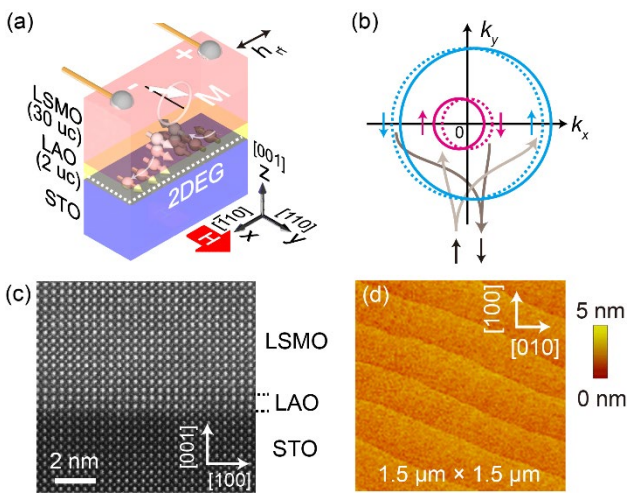


FIG. 1. (a) Schematic illustration of the (001)-oriented full-epitaxial multilayer structure of LSMO/LAO grown on an STO (001) substrate. The sample size is 2×1 mm. In the electron-spin-resonance system, a radio-frequency magnetic field h_{rf} was applied along the $[1\bar{1}0]$ ($\parallel x$) direction of the sample. The static magnetic field $\mu_0 H$ was applied along the $[110]$ (y) axis. Here, M represents the magnetization of LSMO. (b) Principle of spin-to-charge conversion via the inverse Edelstein effect; the spin current injected into the LAO/STO interface moves the outer and inner Fermi circles, generating a charge current in the x direction. Here, the dotted and solid lines are the original Fermi circles and the ones after a spin current is injected, respectively. (c) Scanning-transmission-electron microscope-lattice image of the LSMO (30 u.c.) / LAO (2 u.c.) / STO heterostructure (sample A) projected along the $[010]$ axis. (d) Atomic-force-microscope image of the surface of sample A, in which atomic steps are observed [S. Ohya *et al.*, Phys. Rev. Res. 2, 012014 (R) (2020)].

共鳴(FMR)条件下において LSMO から LAO/STO 界面に注入されたスピンの流れは、外側と内側のフェルミ面を逆方向に動かし、 $[1\bar{1}0]$ ($\parallel x$)方向の電子の流れを発生させる。この効果により、 $[1\bar{1}0]$ 方向の試料端に配置された電極間に起電力が発生する[Fig. 1(a)]。この起電力には、異常ホール効果やプレーナーホール効果など、マイクロ波の電界によって誘起される LSMO 単膜中で発生する信号も含まれているため、IEE の信号とは分離する必要がある。そのため、2DEG を有する LSMO/LAO/STO 試料 (試料 A) と、2DEG が存在しない LSMO/LAO/STO 試料 (試料 B) を成長した。LAO/STO の MBE 成長に関する過去の研究で示されているように、2DEG は、 $\text{La}_{1-\delta}\text{Al}_{1+\delta}\text{O}_3$ の La と Al の組成比 $c = (1-\delta)/(1+\delta)$ が 0.97 ± 0.03 以下の場合にのみ形成される。試料 A, B では c をそれぞれ 83%、101%とした。IEE は試料 A でのみ観測されるため、試料 A と B の結果を比較することにより、IEE に起因した信号成分を抽出することができる。Fig. 1(c)に示した試料 A (LSMO/LAO/STO)の走査型透過電子顕微鏡(STEM)像では、すべての層が単結晶であり、それらが STO 基板上にコヒーレントに成長していることが分かる。また、試料表面には単原子ステップが観測され、原子レベルで平坦であることも確認できる[Fig. 1(d)]。起電力は、原子ステップのエッジにほぼ沿った方向に対して測定した。(ちなみに、LAO/STO では、この方位での移動度が最も高い) [図 1(a)参照]。なお、LSMO 層のキュリー温度は室温以上である [図 2(a)]。

$c = 83\%$ と 101% の試料のうち、 $c = 83\%$ の試料にのみ 2DEG が形成されていることを確認するために、 $c = 83\%$ の参照試料 (参照試料 A) $\text{La}_{1-\delta}\text{Al}_{1+\delta}\text{O}_3$ (8 u.c. = 3.2 nm)/STO と、 $c = 101\%$ の参照試料 (参照試料 B) を、それぞれ試料 A, B と同じ成長条件で成長し、それらの伝導特性を測定した。予想通り、Fig. 2(b)に示すように、参照試料 A ($c = 83\%$) は 2DEG の存在を示す金属的な挙動を示し、参照試料 B ($c = 101\%$) は絶縁的な挙動を示した。ホール測定により、2DEG のシートキャリア密度 n_s は

$2.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、移動度 μ は 20 K で $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた[Fig. 2(c)]. Fig. 2(d)に示すように、試料 A は参照試料 A と同様の金属的な挙動を示し、試料 B は、STO 上に成長した単一の LSMO 層とほぼ同じシート抵抗の温度依存性を示した。これらの結果から、試料 A にのみ 2DEG が存在することが分かる。

電子スピン共鳴装置を用いて、マイクロ波周波数を 9.1 GHz に設定してスピンポンピング測定を行った。試料を $2 \times 1 \text{ mm}$ の大きさに切り出し、1.5 mm 離れた試料の両端の電極に金線を接続し、試料をキャビティーの中心に置いた。測定は、LSMO の磁化容易軸に相当する $[110](y)$ 方向に沿って静磁場 $\mu_0 H$ を印加して行った。一方、マイクロ波磁場 h_{rf} は、 $[1\bar{1}0]$ 方向に沿って印加した。マイクロ波の出力パワーは 30 mW に設定した。

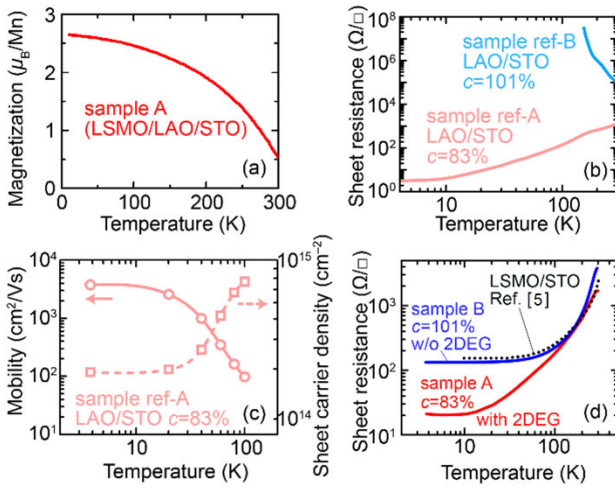


FIG. 2. (a) Temperature dependence of the magnetization of LSMO (30 u.c.)/ LAO (2 u.c.)/ STO (sample A). (b) Temperature dependence of the sheet resistance of the reference samples of LAO (8 u.c.)/ STO with the ratio c of La to Al of 83% (sample ref-A) and 101% (sample ref-B). (c) Temperature dependences of the mobility and the carrier density measured for sample ref-A ($c = 83\%$). (d) Temperature dependence of the sheet resistance of the LSMO (30 u.c.)/ LAO(2 u.c.)/ STO samples with a 2DEG (sample A, $c = 83\%$) and without a 2DEG (sample B, $c = 101\%$). The dotted curve is the sheet resistance reported for LSMO/STO, which is reproduced from Ref. [1] assuming the film thickness to be the same as that of our LSMO layer. [S. Ohya *et al.*, Phys. Rev. Res. **2**, 012014 (R) (2020)]

Fig. 3(a)と(b)に示すように、すべての測定温度において、強磁性共鳴(FMR)磁場で起電力のピークが得られた。従って、測定された起電力(EMF)はFMRによって誘起されていると言える。IEEは、EMFのシグナルのうち、共鳴磁場を中心としたときの対称成分 V_s に含まれることが知られている。そこで、EMF- H 曲線から $V_s - H$ 成分を抽出し、シート電流密度 $j_c^A = V_s/(wR)$ を算出した。ここで、 R は抵抗 [Fig. 2(d)参照]、 w は試料幅 (1 mm) である。Fig. 3(c)では、温度の低下とともに j_c^A が急激に増加していることがわかる。

このデータから、異常ホール効果等の LSMO に流れる電流によって生じる成分を分離するために、試料 B で得られたシート電流密度 j_c^B を j_c^A から差し引くことで、純粋に IEE により誘起されたと考えられるシート電流密度 j_c^{2D} を算出した。

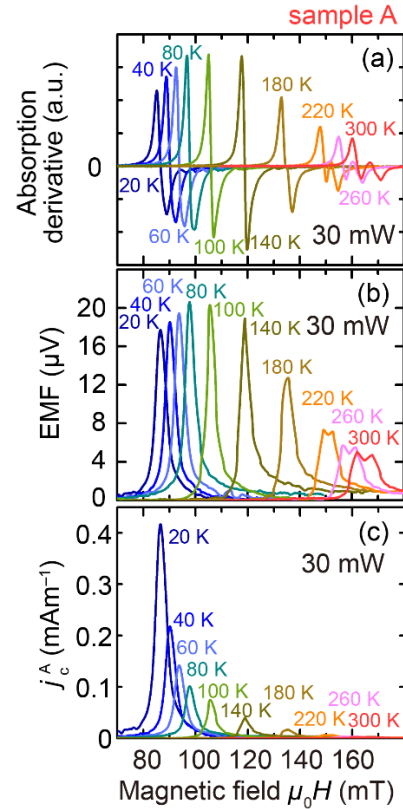


FIG. 3. (a)–(c) Magnetic-field $\mu_0 H$ dependences of the microwave absorption derivative (a), EMF (b), and j_c^A (c) measured for sample A (LSMO/LAO/STO with a 2DEG) at various temperatures. The used microwave power is 30 mW. [S. Ohya *et al.*, Phys. Rev. Res. **2**, 012014 (R) (2020).]

Fig. 4(a)に示すように、特に低温では j_c^A が j_c^B よりもはるかに大きく、 j_c^A はほとんど IEE に起因していると言える。

試料 A のスピン流密度 j_s を以下の方法で求めた。

$$j_s = \frac{g^{\uparrow\downarrow}\gamma^2(\mu_0 h_{rf})^2 \hbar (4\pi M_s \gamma + \sqrt{(4\pi M_s \gamma)^2 + 4\omega^2})}{8\pi\alpha_A^2 [(4\pi M_s \gamma)^2 + 4\omega^2]} \left(\frac{2e}{\hbar} \right) \quad (1)$$

ここで、 \hbar はディラック定数、 ω はマイクロ波の角周波数、 e は電気素量、 h_{rf} はマイクロ波磁場、 γ は LSMO の磁気回転比、 α_A はギルバートダンピング定数、 M_s は LSMO の飽和磁化である。 $g^{\uparrow\downarrow}$ は、次式で与えられるミキシングコンダクタンスの実部である。

$$g^{\uparrow\downarrow} = \frac{4\pi M_s d_{\text{LSMO}} (\alpha_A - \alpha_i)}{\hbar \gamma \mu_0} \quad (2)$$

ここで、 d_{LSMO} は LSMO の厚さ (12 nm)、 α_i はスピン流が発生していない状態における LSMO がもつ本来のギルバートダンピング定数である。試料 A では、LSMO でスピン流が発生しているため、 α_A は α_i よりも大きい。 α_A と α_i は次の式で得られる。

$$\alpha_\xi = \frac{\sqrt{3} g \mu_B}{2} \frac{1}{2\pi f \hbar} \Delta W_\xi \quad (\xi = A, i) \quad (3)$$

ここで、 f はマイクロ波の周波数、 μ_B はボーア磁子、 g は有効 g 因子 (LSMO の場合は 1.95) である。 ΔW_A と ΔW_i は、それぞれ試料 A と LSMO 本来の (スピン流がないときの) の FMR スペクトル線幅の実験値である。 α_i の値としては LSMO で報告されている中で最も小さな値である 1.57×10^{-3} を用いた [5]。

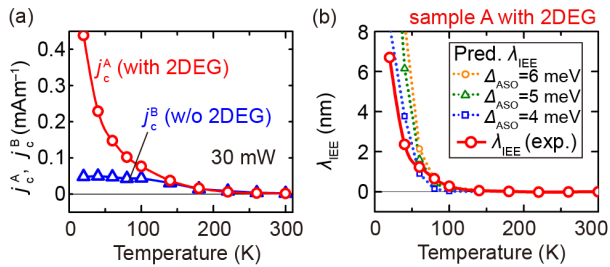


FIG. 4. (a) Comparison between j_c^A (with a 2DEG) and j_c^B (without a 2DEG) as a function of temperature. (b) Temperature dependences of experimental λ_{IEE} and predicted λ_{IEE} for the atomic spin-orbit splitting energy $\Delta_{\text{ASO}} = 4, 5,$ and 6 meV. [S. Ohya *et al.*, Phys. Rev. Res. 2, 012014 (R) (2020)].

以上の手順で、 $\lambda_{\text{IEE}} (= j_c^{2D} / j_s)$ の温度依存性 [Fig. 4(b)の赤丸] を求めたところ、 λ_{IEE} は温度の低下とともに急激に増加し、20 K で最大+6.7 nm に達した。この値は、LAO/STO の IEE としてはこれまでに報告された値の中では最大である。

以下に示すように、本研究で得られた λ_{IEE} の温度依存性は、バンド構造計算を用いて定量的に再現できることが分かった。LAO/STO 界面におけるバンド構造の計算には、Ti の 6 つの $3d$ - t_{2g} 軌道 (d_{yz} , d_{zx} 軌道のアップスピンとダウンスピン成分) を用いて、原子のスピン軌道結合と軌道間最近接ホッピングを考慮した有効質量ハミルトニアンにより計算した。

参照試料 A で得られた n_s の値 [Fig. 2(c)参照] とバンド計算から得られたキャリア密度を比較して、フェルミレベル E_F の位置を各温度に対して決めた。ボルツマン方程式から、フェルミ面 S_{F_n} について、2 次元電流密度 j_c^{FSn} と非平衡スピン密度 δs^{FSn} は、以下のように表される。

$$j_c^{\text{FSn}} = \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar} \int_{S_{F_n}} F_x(\mathbf{k}) dS_{F_n},$$

$$\delta s^{\text{FSn}} = \frac{e}{4\pi^2 \hbar} \int_{S_{F_n}} S_y(\mathbf{k}) dS_{F_n}, \quad (4)$$

ここで、 \mathbf{k} は波数ベクトル、 e は自由電子の電荷、 \hbar はディラック定数、 dS_{F_n} はフェルミ面の無限小の面積 (=2 次元系では長さ) である。ここで、 $F_x(\mathbf{k})$ と $S_y(\mathbf{k})$ は次のように定義される。

$$F_x(\mathbf{k}) = F \text{sgn}(S_y(\mathbf{k})) \tau(\mathbf{k}) v_x(\mathbf{k}) \frac{v_x(\mathbf{k})}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|}$$

$$S_y(\mathbf{k}) = F \tau(\mathbf{k}) \sigma_y(\mathbf{k}) \frac{v_x(\mathbf{k})}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|}, \quad (5)$$

ここで、 F は各電子状態に印加される有効電界の絶対値、 $v_x(\mathbf{k})$ は群速度 $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ の x 方向成分である。また、緩和時間 $\tau(\mathbf{k})$ は $|\mathbf{k}|$ に比例すると仮定した。 j_c^{2D} 、全非平衡スピン密度 δs 、 λ_{IEE} は次のように表される。

$$j_c^{2D} = \sum_n j_c^{\text{FSn}}, \quad \delta s = \sum_n |\delta s^{\text{FSn}}|,$$

$$\lambda_{\text{IEE}} = \frac{j_c^{2D}}{j_s} = \frac{\tau j_c^{2D}}{e \delta s}. \quad (6)$$

式(4)–(6)の導出と同様の方法で、図 2(d)に示す試料 A のシート抵抗のデータから、緩和時間 τ を求めることができる。計算で得られた $j_c^D/\delta s$ の値と τ を用いて、各温度における λ_{IEE} の値を理論的に導出した [Fig. 4(b)の点線の曲線]。得られた λ_{IEE} は、 λ_{IEE} の実験値と同様に、温度が下がるにつれて増加していることが分かる。計算結果は実験結果を良く説明できており、本研究で得られた λ_{IEE} がバンド構造に起因した真性の IEE に由来していることを明らかにすることができた。

LAO/STO における IEE の過去の観測例と我々の結果を比較すると、LAO の厚さが 2 u.c. と薄いことと、我々のサンプルが単結晶であることが、外因性効果を抑制し、大きな真性の IEE を得るために重要であったと考えられる。我々のバンド計算から、 E_F の位置をバンドの交点である Lifshitz 点付近に調整することができれば、 λ_{IEE} が劇的に向上することが示唆される。また、 λ_{IEE} を大きくするには τ を大きくすることが重要である。本結果は、高い移動度を持つ単結晶の二次元系が、効率的なスピン流電流変換を実現する上で、非常に有望であることを示している。

3. その他の成果

低温科学研究センター304B 室は、電気系工学専攻の 6 研究室で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 単層におけるスピン軌道相互作用を用いた世界最小電流密度でのスピン軌道トルク磁化反転⁶、フルエピタキシャル二重障壁磁気トンネル接合 Fe/MgO/Fe/ γ -Al₂O₃/Nb-doped SrTiO₃ における大きなトンネル磁気抵抗効果⁷、ホイスラー合金 Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/n-Ge ヘテロ構造における原子の層間拡散によるスピンホール角の増大現象の観測⁸、強磁性半導体 Ga_{1-x}Mn_xAs における軟 X 線磁気円二色性を用いた磁気オーダー過程の直接観測⁹などが挙げられる。また、最近の強磁性半導体におけるスピン軌道トルク磁化反転や、酸

化物系で観測された超低消費電力による磁化回転現象の観測、FeO_y/SrTiO₃ 界面における高移動度 P 型伝導の実現などのテーマを含めて、米国物理学会や SPIE Nanoscience + Engineering などの国際学会や国内学会での招待講演や基調講演（予定）を行っている^{10–15}。なお、上記の酸化物関連のテーマは、田畑仁先生および関宗俊先生との共同研究成果である。田畑・関研究室の成果としては、可視光・紫外光駆動型水分解のための二次元超格子を用いた InFeO₃ 光電極の実現¹⁶、Y₃Fe₅O₁₂ 薄膜におけるトポグラフィカル摂動によるスピン波の変調¹⁷、Co および Si 置換ガーネットフェライト薄膜の高温におけるスピクラスタガラス¹⁸、パルスレーザー堆積法で作製した磁性体 CoGa_{0.8}Mn_{1.2}O₄ 薄膜の自己組織化ナノ構造¹⁹ などの論文成果などが挙げられ、さらに、機能性金属酸化物薄膜およびナノ粒子の結晶構造を極限制御して実現した非侵入型超高感度センサーの開発²⁰、ニューロモルフィックデバイスに向けたスピンゆらぎ素子²¹に関する基調講演や、レーザー分子線エピタキシー法によるナノバイオデバイス創製²² に関する招待講演などを行っている。高木・竹中研究室では、InAs-on-insulator nMOSFET におけるチャネル膜厚のスケージングと(111)面方位の組み合わせによるサブバンドエンジニアリング^{23–25} に関する招待講演や、多数の学会発表を行っている。

(文責：大矢 忍)

<参考文献・外部成果報告等>

- ¹ E. Lesne *et al.*, Nat. Mater. **15**, 1261 (2016).
- ² Q. Song *et al.*, Sci. Adv. **3**, e1602312 (2017).
- ³ Y. Wang, R. Ramaswamy, M. Motapothula, K. Narayanapillai, D. Zhu, J. Yu, T. Venkatesan, and H. Yang, Nano Lett. **17**, 7659 (2017).
- ⁴ S. Ohya, D. Araki, L. D. Anh, S. Kaneta, M. Seki, H. Tabata, and M. Tanaka, Phys. Rev. Res. **2**, 012014 (R) (2020).
- ⁵ G. Y. Luo, M. Belmeguenai, Y. Roussigné, C. R. Chang, J. G. Lin, and S. M. Chérif, AIP Adv. **5**, 097148 (2015).
- ⁶ M. Jiang, H. Asahara, S. Sato, S. Ohya, and M. Tanaka, Nature Electronics **3**, 751–756 (2020).

- ⁷ R. Suzuki, Y. Tadano, M. Tanaka, and S. Ohya, *AIP Adv.* **10**, 085115 (2020).
- ⁸ S. Kaneta, M. Yamada, S. Sato, S. Arai, L. D. Anh, K. Hamaya, and S. Ohya, *Phys. Rev. Applied* **14**, 024096 (2020).
- ⁹ Y. Takeda, M. Kobayashi, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, S. Ohya, P. N. Hai, and M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **128**, 213902 (2020), selected as *Featured Article*.
- ¹⁰ (招待講演) S. Ohya, L. D. Anh, S. Kaneta, M. Tokunaga, M. Seki, H. Tabata, and M. Tanaka, The 6th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCM-SE2020), “Realization of a high-mobility two-dimensional hole gas at an FeO_y/SrTiO₃ interface”, Galaxy Hotel Iraklio (virtual), Heraklion, Crete, Greece, 2020年5月3日.
- ¹¹ (招待講演) 大矢忍、Le Duc Anh、金田真悟、荒井勝真、徳永将史、関宗俊、田畑仁、田中雅明, “オールエピタキシャル単結晶ヘテロ接合を用いた新スピン機能創成”, 日本物理学会, 12pD1-4, オンライン, 2021年3月12日.
- ¹² (招待講演) L. D. Anh, T. Yamashita, N. Okamoto, H. Yamasaki, D. Araki, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, “New functionalities at oxide interfaces: Ultralow-power magnetization switching by orbital selection and high-mobility two-dimensional hole/electron transport”, American Physical Society March Meeting 2021, E35.00001, Online, 2021年3月16日.
- ¹³ (招待講演予定) S. Ohya, L. D. Anh, T. J. Wijaya, S. Kaneta-Takada, M. Tokunaga, M. Seki, H. Tabata, and M. Tanaka, QUantum Oxide Research Online Meeting (QUOROM-4), “Observation of high-mobility two-dimensional hole gas at the FeO_y/SrTiO₃ interface and its applications”, online, 2021年6月24日.
- ¹⁴ (招待講演予定) S. Ohya, M. Jiang, H. Asahara, S. Sato, and M. Tanaka, “Efficient spin-orbit-torque magnetization switching in a spin-orbit ferromagnetic-semiconductor (Ga,Mn)As single layer”, SPIE Nanoscience + Engineering Spintronics XIV, OP111-54, Online, 2021年8月1-5日.
- ¹⁵ (基調講演予定) S. Ohya *et al.*, The 7th Quantum Science (QS) symposium, ICCMSE 2021 Computational Chemistry and Computational Physics, online, 2021年9月.
- ¹⁶ B. Zhang, M. Seki, H. Zhou, J. Chen, and H. Tabata, *APL Materials*, **8**, 051107 (2020).
- ¹⁷ Md S. Sarker, H. Yamahara, and H. Tabata, *AIP Advances*, **10**, 015015 (2020).
- ¹⁸ H. Yamahara, M. Seki and H. Tabata, *J. Mag. Mag. Mater.* **501**, 166437 (2020).
- ¹⁹ J. Chen, M. Seki, Md. S. Shamim, H. Yamahara, and H. Tabata, *J. Cryst. Growth* **563**, 126103 (2021).
- ²⁰ (基調講演) H. Tabata, “Ultimate control of the crystal structure of functional metal oxide thin films and nano-particles for non-invading and ultra-high sensitive sensors”, The 6th Conference of BCA(Bangladesh Crystallographic Association), 2021年1月14-16日, Web meeting.
- ²¹ (基調講演) 田畑 仁, “ニューロモルフィックデバイスに向けたスピンゆらぎ素子”, 日本金属学会 2021年春期第168回講演大会, 2021年3月16-19日, オンライン.
- ²² (招待講演) 田畑 仁, “レーザー分子線エピタキシー法によるナノバイオデバイス創製”, 一般社団法人レーザー学会学術講演会第41回年次大会, 2021年1月18-20日, オンライン.
- ²³ (招待講演) K. Sumita, K. Toprasertpong, M. Takenaka, and S. Takagi, “Subband engineering by combination of channel thickness scaling and (111) surface orientation in InAs-on-insulator nMOSFETs,” International Electron Devices Meeting (IEDM2020), 2.5, San Francisco, 13-18 December 2020.
- ²⁴ (招待講演) 隅田圭, トープラサートポン カシディット, 竹中充, 高木 信一, “チャネル薄膜化と(111)面方位の組み合わせによる InAs-On-Insulator nMOSFET のサブバンド制御”, 電子情報通信学会 SDM 研究会/応用物理学会 シリコンテクノロジー分科会共催1月研究会 (IEDM 特集), オンライン, 2021年1月28日.
- ²⁵ (招待講演) 隅田圭, カシディット トープラサートポン, 竹中充, 高木信一, “チャネル薄膜化と面方位の組み合わせによる InAs On Insulator nMOSFET のサブバンド制御,” 電気学会電子デバイス研究会, オンライン, 2021年3月3日.

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確立

1. 研究背景と目的

超伝導量子計測技術として、既存の高純度 Ge 半導体検出器の分光精度を大きく凌駕する超伝導転移端センサ(TES: Transition Edge Sensor :TES)を多数集積した X 線・ γ 線超エネルギー高分解能スペクトロメータを開発し、超精密な核物質同定を可能とする分析システムの開発を目指している。これが実現されれば、核燃料取扱での作業員の絶対的な安全性確保を目的とする肺モニタへの適用や高速炉内での長寿命核種の変換過程を逐次、正確に把握できる核種分析が可能となり、廃棄物減容、革新炉開発に資するものと期待される。

超伝導転移端センサ(TES)を適用した極低温マイクロカロリメータは X 線や γ 線等の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。これまで TES は主に X 線天文学での応用を目指した X 線エネルギー spektrometers として開発が進められ、特に 6 keV の X 線に対しては既存半導体検出器の理論的な到達限界より 50 ~100 倍程度優れた性能が達成され始めている[1]。

我々は超伝導温度センサとして超伝導イリジウム(Ir)薄膜を適用した TES 開発研究を行い、6 keV の X 線に対して 6.9 eV(FWHM)のエネルギー分解能を達成している[2]。本研究では、これまでの超伝導イリジウム薄膜を用いた TES 開発の知見をベースとし、硬 X 線 γ 線に対して高い吸収効率を得るべく、超伝導薄膜温度センサとスズやタンタル等の重金属バルクから成る硬 X 線 γ 線吸収体を組み合わせた spektrometers の開発を進めてきた。硬 X 線 γ 線検出用 TES 検出器は、極薄い窒化シリコンメンブレン(厚さ 500 ~

1000 nm 程度)上に積膜された超伝導薄膜温度センサ上に重金属製放射線吸収体を搭載・接続した構造を持つ。この窒化シリコンメンブレンは超伝導薄膜温度センサと外部の系との熱コンダクタンスを低減することにより、放射線入射により生じたフォノンがすぐに外部に流れ出ずに TES 内で熱化され十分に大きな温度上昇を引き起こし、信号パルスを生成させることが可能となる。

これまでに本研究実施者は、スズやタンタル等の重金属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。この金バンプを重金属製放射線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[3]、国内外の他研究グループで開発されている厚膜レジストやエポキシを用いて吸収体接続用極小ポストを超伝導薄膜上に作成し、その上に重金属製放射線吸収体を搭載する方式に比べて、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ことが実証されている[4]。本研究初期においては、この金バンプポストを超伝導薄膜上の中央に一つのみ配し、その上に重金属製放射線吸収体を搭載していた。これは、 γ 線光子の重金属製放射線吸収体内での吸収位置の生成パルスの信号形状への依存性を抑制するという点で優れており、高エネルギー分解能達成を可能としている。ただ

し、重い重金属製放射線吸収体を1個の金バンプポストで支えているゆえ、安定性、検出素子の耐久性という点で難があった。さらに素子作成における重金属製放射線吸収体搭載行程において、金バンプポスト上に少量のエポキシ接着剤を塗布してその上に重金属製放射線吸収体を搭載したのち、接着剤が乾固するまで、ピクセルの周囲からポストの高さに相当するスペーサを重金属製放射線吸収体の下に挟み込んで支えることが必要不可欠であり、接着剤乾固後、そのスペーサを引き抜かねばならず、ここで極薄い窒化シリコンメンブレンを破損するリスクが極めて高かった。それゆえ、一つのピクセルの周囲にスペーサの配置スペースが必要であること、またスペーサ引き抜き時の素子破損リスクにより、複数のピクセルを並べたアレイ素子作成プロセスの複雑化と歩留まり率低下が避けられず、我々が目標とする高密度かつ大規模なピクセルアレイ実現に向けて大きな障壁となっており、重金属製放射線吸収体搭載構造と作成手法の改善が急務であった。

2. γ 線吸収体の TES への実装手法の改善

前年度において、超伝導薄膜温度センサ上での γ 線吸収体の保持の安定性向上、さらには、超伝導薄膜温度センサと γ 線吸収体との間の高い熱伝導率を実現するため、超伝導薄膜温度センサ上に作成する金バンプポストの個数を増加させる素子構造の検討、試作を始めた。図1(左)に1ピクセルあたり金バンプポスト4個に増加したプロトタイプ試作素子の写真を示す。250 μm 角のIr/Au超伝導薄膜温度センサ上に4個の金バンプポストが辛うじて搭載できているが、1個の金バンプポストの径が最大100 μm 程度であり、超伝導薄膜温度センサのスペースに比べて金バンプの径が大きすぎではみ出しそうな状況である。このような素子においてまず考えられる懸念は、金バンプポストの体積が大きく、金は本検出素子で想定される動作温度においては常伝導状態を維持するため、電子比熱の寄与が大きくなり、検出器の熱容量を増大させ、TESの検出性能の著しい劣化を招くこととなる。しかも、

金バンプの直下のIr/Au薄膜の超伝導転移温度は金バンプと接しないIr/Au薄膜の領域の超伝導転移温度と比べて低下することも考えられるため、検出素子の安定した動作状態が得られない可能性もある。

そこで、本年度は金バンプ形成に用いる金ワイヤの径や材質、およびバンプ形成時のボンディングマシーンのパラメータの最適化やプロセスを見直し、最適化した結果、図1(右)に示す通り、200 μm 角のIr/Au薄膜上に形成される金バンプポストの径が50 μm 程度に納まるくらいの小型化を達成すると共に、金バンプ上部の平坦化をも実現した。これによりポスト上部の平坦面にガンマ線吸収体を搭載固定するためのエポキシ(スタイキャスト)の塗布が確実にできるようになり、さらに同一ピクセル内の4個のポストの高さの不均一性も排して、 γ 線吸収体と金バンプポストとの連結を強固にすることに成功した。

この1ピクセルあたり4個の金バンプポスト上に0.5mm \times 0.5mm \times 0.5mmのスズバルクからなる γ 線吸収体を搭載固定した試作素子の写真を図2に示す。この写真は素子のほぼ水平方向から横面を撮影したものであり、 γ 線吸収体を支える4個の小さな金バンプポストが確認できる。金バンプポストの個数増加に伴い、従来の1個のポストで大きな γ 線吸収体を支える構造において γ 線吸収体の保持状態が傾いたり、脱落したりするような不具合の発生を大きく抑制することにつながっている。

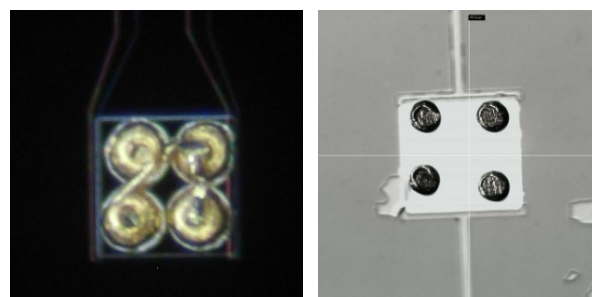


図1 改良前:100 μm 径の金バンプポスト4個を配した超伝導薄膜温度センサ(左)。改良後:50 μm 径の極小金バンプポスト4個を配したIr/Au超伝導薄膜温度センサ(右)

この4個の極小金バンプポストで1個のスズ製 γ 線吸収体ブロックを支える最新の作成プロセスを投入し、窒化シリコンメンブレン上に作成した TES ピクセルアレイ素子を図2(下)に示す。

3. スズ単結晶およびタンタル単結晶の γ 線吸収体を用いた検出素子の開発

図2で示したスズ製 γ 線吸収体を搭載した TES を、GM コールドヘッド分離型寒剤フリー希釈冷凍機のコールドステージ上に取り付け、冷却および ^{241}Am の γ 線源を用いた γ 線入射応答評価実験を行った。TESは $10\text{ m}\Omega$ のシャント抵抗と並列に接続し、疑似的な定電圧バイアスにより駆動され、 γ 線入射に伴う TES

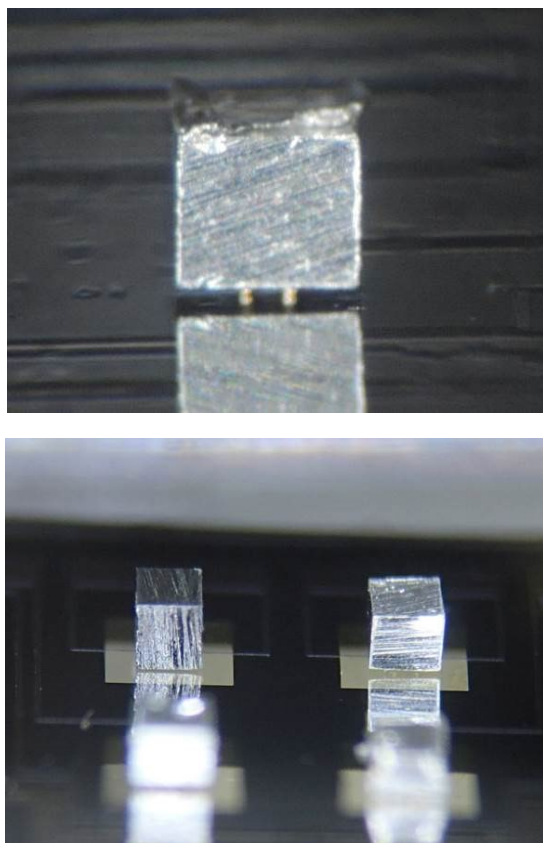


図2 Ir/Au 超伝導温度センサ薄膜上にて4個の金バンプポスト上にスズ製 γ 線吸収体を搭載したデバイスの顕微鏡写真。なお金バンプポストより下には、上の γ 線吸収体が素子の窒化シリコン層に反射した像が映り込んでいる(上)。スズ製 γ 線吸収体を実装した TES アレイ検出素子の写真(下)

の電流変化は冷凍機のコールドステージにある TES 近傍に搭載された dc-SQUID アレイを用いた電流増幅器により増幅されて読みだされる。なお室温に置かれた ^{241}Am 線源からの γ 線は希釈冷凍機デュワーの Be 窓、および冷凍機デュワー内の複数の熱輻射シールド側面に開けられた小さな開口部(アルミマイラで塞がれている)を通して、コールドステージ上の TES へ直接入射される。

検出素子を冷却したところ、 230 mK 付近において急峻な超伝導転移が確認されたが、これは本素子試作において想定していた 120 mK 程度の超伝導転移温度に比べて高い値となった。この理由については、現在調査中であるが、本素子の Ir/Au 薄膜の成膜において、 300 mK 程度の高い超伝導転移温度が確認されており(バルクの Ir の超伝導転移温度は Ir 薄膜の特性が影響していることが示唆される。TES において高エネルギー分解能を達成するには、低い超伝導転移温度にて素子を動作させることが必要不可欠であるため、現在、Ir 薄膜成膜条件の最適化、また Au 層の膜厚を増大させ、近接効果を高めることにより超伝導転移温度を低下させる等の対策を進めているところである。

図3にスズ単結晶の γ 線吸収体を搭載した TES により検出された ^{241}Am 線源からの 59.5 keV の γ 線の光電吸収イベントの応答波形を示す。応答波形において高い波高値が得られ、十分な S/N 比を達成でき

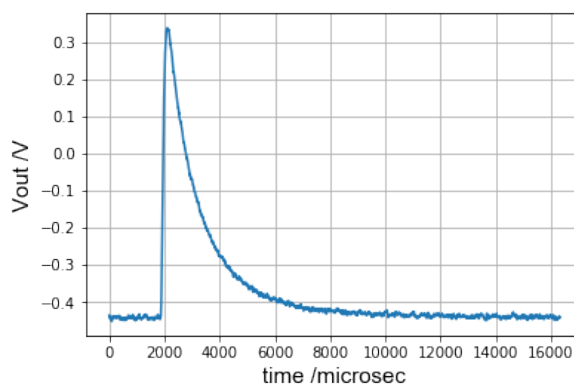


図3 スズ製 γ 線吸収体を4個の極小金バンプポスト上に搭載した TES による ^{241}Am (59.5 keV)の光電吸収イベントの応答波形

ていることが確認された。これより、金バンプポストの個数が増加したにもかかわらず、金バンプの小型化により検出素子の熱容量増大が十分に抑えられており、また、本検出素子の超伝導転移温度が比較的高い値に留まっていることを考慮すれば、良好な γ 線検出性能が得られているものと考えられる。今後、より詳細な波形データ解析を進めて、単結晶の重金属 γ 線吸収体の適用による検出素子の応答特性の特異性の評価、4個の金バンプポスト導入による γ 線吸収体の保持安定性が検出素子のノイズ特性に及ぼす影響等についてさらに精査していく予定である。

(文責：大野 雅史)

-
- [1] S. R. Bandler et al., “Performance of TES X-ray Microcalorimeters with a Novel Absorber Design”, *Journal of Low Temperature Physics*, Volume 151, Issue 1–2, pp 400–405 (2008).
 - [2] Y. Kunieda et al., “Microscopic observation of operating Ir/Au-TES microcalorimeter by low-temperature scanning synchrotron microscopy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 520(1): 267–269 (2004).
 - [3] M. Ohno et al., “Superconducting Transition Edge Sensor for Gamma-ray Spectroscopy”, *IEICE TRANSACTIONS ELECTRONICS*, Vol. E100.C, No. 3, 283–290 (Invited paper) (2017)
 - [4] S. Hatakeyama, et al. “Development of Hard X-Ray and Gamma-Ray Spectrometer Using Superconducting Transition Edge Sensor”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 23, 3, 2100804 (2013).

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

銅酸化物高温超伝導体の光励起非平衡状態

ヒッグスモードは超伝導秩序変数の振幅の振動に対応する集団励起であり、その観測は超伝導秩序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超伝導と競合する秩序相の存在が明らかとなってきており、ヒッグスモードは超伝導とそれら多重秩序相の関係を調べるプローブとなりうる。さらに、近年では多重秩序相などの光制御による超伝導コヒーレンスの発現や増強が模索されており、ヒッグスモードの観測はこれら非平衡超伝導を解明する大きな手がかりになることが期待されている。

我々は、銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi2212) を対象にヒッグスモードの研究を行ってきた。Bi2212に対してテラヘルツ (THz) ポンプ・近赤外光プローブ分光を行い、超伝導秩序変数の振幅の集団励起であるヒッグスモードの観測に成功した。さらに、ヒッグスモードの振幅のオンセット温度が超伝導転移温度 T_c よりもはるかに高温の局所的クーパ対形成温度と関連していることを示唆する結果が得られ、これを論文にまとめた。

今年度はヒッグスモードが超伝導秩序の超高速のプローブとなることを利用して、ヒッグスモードを用いた非平衡超伝導の解明を目指した。近年、

銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) に対して高強度の光を照射すると、 T_c 以上で THz 周波数帯の c 軸光学伝導度の虚部 $\sigma_2(\omega)$ が過渡的に増大する様子が観測され、光誘起超伝導と解釈された。しかし、 $\sigma_2(\omega)$ の増大は超伝導成分か準粒子励起によるドルーデ成分なのかを区別することができず、その解釈は定まっていない。さらに、過渡的な $\sigma_2(\omega)$ の増大は数ピコ秒程度で緩和してしまうことから、抵抗測定や磁化率測定といった手法では観測することができないという実験上の課題があった。今回我々は、不足ドーパ YBCO に対し高強度の近赤外光を照射し、誘起された非平衡ダイナミクスを THz 周波数帯の c 軸反射率変化を通して測定した。 T_c 以上において、THz 周波数帯の光学伝導度の虚部 $\sigma_2(\omega)$ の過渡的な増大を観測し、先行研究と整合する実験結果を得た。しかし、この T_c 以上の光励起非平衡状態において、高強度 THz 波パルスによって駆動されるヒッグスモードやジョセフソン電流に起因する非線形光学応答は観測されなかったことから、過渡的な $\sigma_2(\omega)$ の増大を示す光励起非平衡状態は平衡状態の超伝導とは異なると考えられると結論した。光励起による過渡反射率変化は擬ギャップ温度付近以下で発達することから、YBCO における光励起非平衡状態が擬ギャップと関連している可能性を示唆しており、現在その解明を進めている。本研究は大阪大学理学研究科物理学専攻 田島研究室との共同研究として行われました。

鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の光誘起超伝導増強

鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ はキャリアドーブや圧力印加等の外的要因によって超伝導転移温度 T_c が5倍以上に大きく変化することが知られている。これまでの研究により超伝導転移温度とフェルミ面の大きさと相関していることも明らかにされてきたが、超伝導発現の機構は依然未解明である。我々はこのような外部刺激によって超伝導転移温度が大きく変化する鉄系超伝導体に注目し、光による超伝導の制御、光誘起超伝導の発現を調べてきた。特に、光励起下での超伝導秩序変数のダイナミクスをピコ秒の時間分解能で捉える手法として、超伝導秩序変数の振幅モードであるヒッグスモードに注目した。これまでの研究により超伝導体では、ヒッグスモードが媒介して高効率のテラヘルツ波第三高調波 (THz-THG) が発生することを明らかにしており、この性質を利用して非平衡超伝導を調べることにした。まず、光励起を行わない平衡状態の鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ に対して、確かに転移温度以下で THz-THG が発生することを確認し、その強度が超流動密度を反映していることを明らかにした。次に、近赤外光パルスを照射すると、THz-THG の強度が過渡的に増し、超伝導秩序変数が増強することを示唆する舞いを観測した。一方、光パルスを照射したの非平衡状態の複素光学伝導度をテラヘルツ帯領域分光法により測定したところ、光学伝導度部に超流動密度の増加を示唆するスペクトル峰が現れることを見出した。この光学伝導度虚部ダイナミクスは THz-THG 測定の結果と非常に一致したことから、光励起によって超伝導が強化したと結論した。光学伝導度スペクトルを細に検討した結果、光照射によって、電子バンドと正孔バンド間のバンド間相互作用が増強し、超伝導増強現象が起こった可能性が高いことが明らかになった。電子-正孔バンド間のバンド間相互作用は鉄系超伝導体の超伝導発現機構において重要

な役割を果たしていることが指摘されている。今後は光励起が超伝導増強をもたらす微視的機構の解明を目指し系統的な測定を行っていく予定である。本研究は本学総合文化研究科広域科学専攻 前田研究室との共同研究として行われました。

二次元層状物質

二次元層状物質の光による集団モード励起と電子相制御

対称性の破れた量子相においてある物理パラメータを瞬時に変化させることを「量子クエンチ」という。我々は、特に多重の秩序が絡み合う強相関物質系において、量子クエンチによる電子相制御、新物質相の探索を進めてきた。特に、近年の超短パルス光源技術の発展によって低エネルギー・高強度の光源が得られるようになり、これを用いてフォノンや集団励起モードを大振幅駆動することによる量子クエンチの実現に注目した。本年度は、二次元層状物質を対象に高強度テラヘルツ波 (光子エネルギー ~ 4 meV) を用いて電荷密度波 (CDW) の秩序変数の振幅モードを励起すること

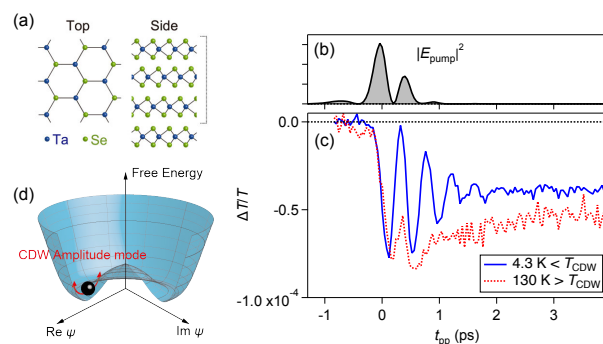


図 1. (a) $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ の結晶構造。(b) 高強度テラヘルツ電場の 2 乗波形。(c) (b) のテラヘルツ波励起による近赤外光の透過率変化: 青実線は $4.3\text{ K} < T_{\text{CDW}}$ 、赤点線は $130\text{ K} > T_{\text{CDW}}$ の結果。(d) CDW の秩序変数 ψ に対する自由エネルギーの概念図。両矢印は秩序変数の振幅方向の振動である CDW 振幅モードを表す。

層状遷移金属ダイカルコゲナイド $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ (図1(a))は超伝導およびCDW相を示すことが知られている。図1(b)に示す電場2乗波形を持つ高強度テラヘルツ波をCDW相の $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ に照射した際の近赤外光の透過率変化のダイナミクスを調べたところ、図1(c)に示すように、テラヘルツパルス励起後の透過率変化に振動数2.3 THzの明瞭な振動構造が観測された。この振動モードは温度上昇に伴ってソフトニングを示すこと、CDW転移温度以上では消失することから、図1(d)の矢印で示すような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)に相当することが明らかになった。その強度依存性から、この結果はテラヘルツ波パルスによりCDW振幅モードの二光子励起が起きていることを突き止めた。さらに、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、光学伝導度スペクトルにギャップ構造が現れることがわかった。失われたスペクトルウェイトは高周波へ移動することから、THz波励起によって平衡状態では到達できない、新たな絶縁体的な状態に相転移したと考えられる。ギャップ形成のダイナミクスを詳細に調べるとCDW振幅モードと同期した振動が観測され、新たな絶縁体状態と平衡状態のCDW秩序との結合が存在することを示すことに成功した。本研究は本学工学系研究科物理工学専攻 岩佐研究室、パリ大学物理学科 Gallais 研究室との共同研究として行われました。

トポロジカル非線形光学

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スピンベリ曲率によって高効率なスピン流・電流変換の性質を持つことが理論的に予測され、スピントロニクス観点からも注目を集めている。

最近、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輸送測定から確認され報告された。この光電流は励起光のヘリシティを反転に伴い符号が反転する性質を持つ。この円偏光によって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符号が反転するようなテラヘルツ波放射の観測に成功した。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。特に、励起光パルスのBi薄膜に対する侵入長より膜厚を大きくしても放射テラヘルツ波が増強することから、過渡的な光電流は光誘起逆スピンホール効果によるものであると結論付けた。これは光誘起スピン流とBiのスピン流・電流変換(逆スピンホール効果)の組み合わせによって光電流が生じる現象で、Biにおいて高速なスピン流を光で生成できる可能性を示唆している点で重要である。さらに温度依存性を測定したところ、膜厚によって光電流の大きさ、緩和頻度の振る舞いがいずれも大きく異なるなど、複雑な温度依存性がみられた。この温度依存性の振る舞いの原因について、今後光誘起スピン流の起源、バンドパラメータの温度依存性との関連性を含めて明らかにしていく予定である。本研究は本学理学系研究科物理学専攻 林研究室との共同研究として行われました。

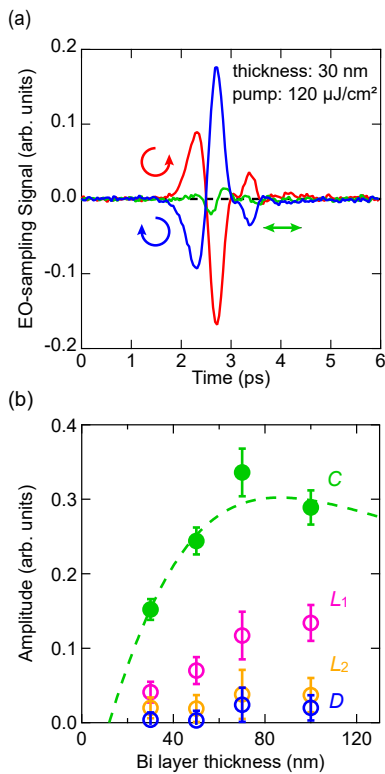


図 2. (a) 観測されたテラヘルツ波の時間波形。右円偏光(青)と左円偏光(赤)で符号が反転したテラヘルツ波が観測された。(b) 放射テラヘルツ波の膜厚依存性。励起光のヘリシティに依存する成分(緑)は励起光の侵入長(～15 nm)より膜厚を大きくしても膜厚に依存し増強する傾向にあることが分かる。

スピントロニックエミッターを用いたテラヘルツシンドリカルベーム発生

近年、典型的なガウシアンビームとは異なる伝播モードの光が応用されるようになってきている。中でも図 3 (a,b) に示すラジアルビームとアジマスビームの二つによって特徴付けられるシンドリカルベクトルビーム (CVB) は、その分光やイメージングなど様々な応用が期待されている。これらのビームは中心部に偏光特異点を持つ偏光渦を有することからトポロジカルな光波の一種としてみなされ、さらに集光部で縦電場・縦磁場成分が現れるという特徴を持つ。テラヘルツ領域においても様々な CVB の発生手法が提案されてきているが、

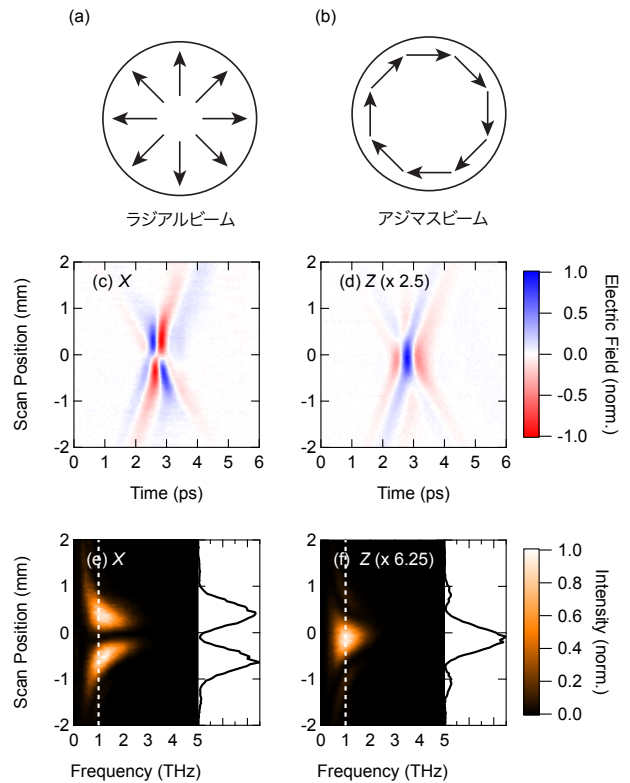


図 3. テラヘルツシンドリカルベクトルビーム発生。(a) ラジアル偏光と (b) アジマス偏光の時の偏光のビーム内空間分布。(c,d) スピントロニック素子を用いてラジアル偏光を発生させた際の集光部における (c) 横電場成分と (d) 縦電場成分の時間波形の空間マッピングと、(e,f) それを時間領域でフーリエ変換することにより得られる (e) 横電場成分と (f) 縦電場成分の周波数成分。見やすさのため縦電場成分に関しては括弧内に示す値でスケールしている。

今回我々はスピントロニックエミッターと呼ばれる近年登場したテラヘルツ発生素子を用いて、テラヘルツ領域において簡便に CVB 発生させる新規手法を考案した。

スピントロニックエミッターは非磁性金属・強磁性金属薄膜の二層ヘテロ構造からなり、逆スピンホール効果を利用することで、光励起により素子内で発生した過渡的なスピン流を電流へと変換することでテラヘルツ波が発生する。ここで、流れる電流の向きが強磁性層の磁化方向に依存する

という性質に着目すると、素子に印加する外部磁場により放射される偏光パターン制御が可能であることがわかる。同じ極の磁石を向かい合わせて素子を挟み込むような配置にすることにより、四重極的なビームパターンが得られることを利用し、得られたビームをさらに、 y -方向の偏光成分の位相を π 変化させる半波長変換を施すと、図 3 (a,b) に示すような CVB 発生が可能となる。

本研究ではまず、スピントロニックエミッターから出る偏光パターンと集光時の電場分布を数値計算により求め、集光部において縦電場・磁場成分が発生することを確認した。これらの結果を踏まえた上で、実際にスピントロニックエミッターを CoFeB/Pt の薄膜ヘテロ構造を用意し実証実験を行った。半波長変換はシリコン製の三角プリズムを用意し、プリズム内で光が 2 回全反射した際に s と p 偏光成分間で π 位相シフトが生じることを適用した。実際にラジアル偏光を発生させた際の実験結果を図 3 (c-f) に示す。空間的に電場成分を走査した際に、横電場成分 (図 3 (c,e)) は、軸中心を境に電場成分の符号が反転するラジアルビームの特徴を示している。同条件における縦電場成分を測定すると (図 3 (d,f))、横電場成分が消失する中心部分に縦電場成分が現れることが確認でき、数値計算によって得られる集光部での偏光パターンとよい一致を示している。この発生手法では素子の中心を軸として磁石ペアを回転させることによって連続的にラジアルビームからアジマスビームへと変換することが可能であり、かつ複雑な光学系を必要としないため、テラヘルツ領域における CVB をより利用しやすいものとし様々な応用の発展へ寄与するものと期待される。本研究は本学理学系研究科物理学専攻 林研究室との共同研究として行われました。

光パラメトリック増幅器を用いた高強度中赤外光源の開発

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強度かつ安定な超短パルス光源を得ることが難しかったが、近年の光源技術の発達に伴い、中赤外光で励起された固体の性質を調べることが可能になってきた。中赤外領域には固体の光学フォノンが存在するため、これらが駆動されることによる非平衡特有の現象が期待されるほか、近年注目集めている固体のフロク状態を実現するためにも中赤外光は重要な波長領域である。さらにパルスの包絡線に対する搬送波の位相 (キャリア–エンベロープ位相) が揃っている場合、電場に追従したコヒーレントな現象の観測が可能となる。このような新奇な量子現象の観測を目的とし、キャリア–エンベロープ位相の固定された中赤外光を得ることを目的として光源開発を進めている。

通常の中赤外光を得る上では、1 台の光パラメトリック増幅器から出射される 2 つの光を用いて差周波発生を行えばよい。一方でキャリア–エンベロープ位相の固定された中赤外パルスを得るためには、2 台の光パラメトリック増幅器の位相を同期させ、これらの出力光の差周波発生を行う必要がある。そこで本年度はまず 2 台の光パラメトリック増幅器を用いて高強度な中赤外光パルスを発生させることを目指した。差周波発生過程における群速度遅延の条件からそれぞれの光パラメトリック増幅器の出力波長として最適な値を計算し、その値をもとに調整を進めた結果、中心波長 7 μm の際に 10 μJ 以上の強度を得ることに成功した。今後は 2 つの光パラメトリック増幅器の同期に向け、中赤外光パルスの位相検出システムや光路長のフィードバック制御の開発に取り組む計画である。

受賞

- [1] 勝見恒太:「銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の光励起非平衡状態」、第12回低温科学研究センター研究交流会 ベスト・ポスター・アワード、2021年3月

報文

原著論文

- [2] Ryo Shimano and Naoto Tsuji: Higgs mode in Superconductors, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **11**, 103-124 (2020).
- [3] 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, Nilesh Awari, Igor Ilyakov, Bertram Green, Min Chen, Mohammed Bawatna, Georg Christiani, Genady Logvenov, Yann Gallais, Alexander V. Boris, Bernhard Keimer, Andreas Schnyder, Dirk Manske, Michael Gensch, Zhe Wang, Ryo Shimano, Stefan Kaiser: Phase-resolved Higgs response in superconducting cuprates, *Nature Communications*, **11**, 1793 (2020).
- [4] Kota Katsumi, Zhi Zhong Li, H el ene Raffy, Yann Gallais, Ryo Shimano: Superconducting fluctuations probed by the Higgs mode in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ thin films, *Physical Review B* **102**, 054510 (2020).
- [5] Sachiko Nakamura, Kota Katsumi, Hiro-taka Terai, and Ryo Shimano: Nonreciprocal Terahertz Second-Harmonic Generation in Superconducting NbN under Supercurrent Injection, *Physical Review Letters* **125**, 097004 (2020).
- [6] Yoshua Hirai, Naotaka Yoshikawa, Hana Hirose, Masashi Kawaguchi, Masamitsu Hayashi, and Ryo Shimano: Terahertz Emission from Bismuth Thin Films Induced by Excitation with Circularly Polarized Light, *Physical Review Applied* **14**, 064015 (2020). Editor's suggestion.
- [7] Hiroaki Niwa, Naotaka Yoshikawa, Masashi Kawaguchi, Masamitsu Hayashi, and Ryo Shimano: Switchable generation of azimuthally- and radially-polarized terahertz beams from spintronic terahertz emitter, *Optics Express*, in press.

学術講演

国際会議

一般講演

- [8] Morihiko Nishida, Kota Katsumi, Ryo Shimano: MIR pumping of Stripe-Ordered Phase in $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ (poster presentation), Summer School "Design and Synthesis of Quantum Materials", オンライン開催, 2020年9月

招待講演

- [9] Ryo Shimano: Superconducting precursor above T_c studied through the ultrafast spectroscopy of collective modes in $\text{Bi}2212$ and YBCO , Superstripes, オンライン開催, 2020年6月8日
- [10] Ryo Shimano: Higgs mode as a probe of superconducting order above T_c in high- T_c cuprate superconductors, Max Planck-UBC-UTokyo Center for Quantum Materials Workshop 2020, オンライン開催, 2021年3月2日

国内会議

一般講演

- 日本物理学会 2020年秋季大会 (2020年9月8-11日、オンライン開催)
- [11] 中村祥子, 勝見恒太, 寺井弘高, 島野亮: テラヘルツ第2高調波発生から見る超伝導 NbN における磁束量子ダイナミクス
- [12] 平井誉主在, 吉川尚孝, 廣瀬葉菜, 河口真志, 林将光, 島野亮: Bi 薄膜の光誘起逆スピンホール効果によるテラヘルツ波放射
- [13] 礒山和基, 吉川尚孝, 勝見恒太, Wong Jeremy, 色摩直樹, 崎下雄稀, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮: 鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ における光誘起超伝導増強
- [14] 勝見恒太, 西田森彦, 宮坂茂樹, 田島節子, 島野亮: 銅酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における光励起非平衡ダイナミクス
- [15] 吉川尚孝, 菅沼大貴, 松岡秀樹, 田中勇貴, 中野匡規, 岩佐義宏, 島野亮: 高強度テラヘルツ波による $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ 電荷密度波相の振幅モード励起と動的相転移
- 第12回低温科学研究センター研究交流会 (2021年3月11日、東京大学)
- [16] 勝見恒太, 西田森彦, 宮坂茂樹, 田島節子, 島野亮: 銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の光励起非平衡状態
- [17] 西田森彦, 勝見恒太, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮: 中赤外励起されたストライプ系銅酸

化物超伝導体 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のテラヘルツ分光

- [18] 吉川尚孝, 菅沼大貴, 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 $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ 電荷密度波相の非平衡ダイナミクス
- [19] 礒山和基, 吉川尚孝, 勝見恒太, Jeremy Wong, 色摩直樹, 崎下雄稀, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮: 鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ における超伝導秩序の光励起ダイナミクス
- [20] 平井誉主在, 吉川尚孝, 廣瀬葉菜, 河口真志, 林将光, 島野亮: Bi 薄膜からの励起ヘリシティ依存するテラヘルツ波放射
- [21] 中村祥子, 勝見恒太, 寺井弘高, 島野亮: 非相反テラヘルツ第2高調波発生から見る超伝導 NbN における磁束量子ダイナミクス

●日本物理学会 第76回年次大会(2021年3月12-15日、オンライン開催)

- [22] 勝見恒太, 西田森彦, 宮坂茂樹, 田島節子, 島野亮: テラヘルツ非線形光学応答による銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の光励起非平衡ダイナミクス
- [23] 西田森彦, 勝見恒太, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮: 銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電荷・スピンストライプ秩序相における中赤外光ポンプテラヘルツプローブ分光

招待講演

- [24] 島野亮: 超伝導及び電荷密度波系におけるヒッグスモードと相転移ダイナミクス, KEK 素核宇・物性 連携研究会, オンライン開催, 2021年3月29日
- [25] 吉川尚孝: 強相関物質のテラヘルツ光による研究, 2020年度第1回光機能研究会, オンライン開催, 2020年5月1日

村川研究室

村川研究室は、村川と修士課程 2 名、博士課程 3 名の大学院生の計 6 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っている。ヘリウムは最も軽い希ガスであり、相互作用が小さいため、量子現象が顕著に現れる物質であり、非常に興味深い物質である。また、不純物が少ないため実験研究をするにあたり非常に理想的な系である。本研究室では、物性物理学で対象となっている様々な現象をヘリウムという舞台を通じて研究を行う。また、その研究を行うための基盤として必要になる冷凍機の開発も行っている。

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、大気圧下では絶対零度まで固化しな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による。

本研究室では、そのヘリウムを、ただ寒剤として用いるだけでなく、物性分野において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。前段落で述べたように、ヘリウムは軽く相互作用が非常に弱いので、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であり、また、ヘリウム 4 (ボース粒子) とヘリウム 3 (フェルミ粒子) という異なる統計性を持つ粒子が安定同位体として存在する。超低温におけるヘリウムの液体はこの量子統計性を反映して、ヘリウム 3 ではフェルミ縮退したフェルミ液体に、ヘリウム 4 ではボースアインシュタイン凝縮を起こして超流動になる。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、統計性の異なる粒子が存在するためにその統計性が本質であるかの検証実験を行うことができることが大きな利点の一つとなっている。

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超流動 B 相の表面状態や吸着した 2 次元ヘリウム 3 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、コンパクトな新しいデザインの冷凍機の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開いているエネルギーギャップが、表面においてはバルク-エッジ対応のためにギャップレスになり、分散関係が線型の状態が現れることが大きな特徴としてあげられる。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) も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 波スピン 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、表面物性の研究につ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。クーパー対が p 波スピン 3 重項の対称性をもつ超流動

^3He には、内部自由度が存在するため、安定的に複数の相が実現する。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エネルギーギャップに二つのポイントノードが存在する 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 ^3He -B 相の表面にはバルクとは異なる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、従来は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 ^3He -B 相の自由表面に打ち込み、その反射の様子を観測する。超流動 ^3He の自由表面に準粒子を入射させた際には、表面量子アンドレーエフ反射と普通の鏡面散乱が起こる。それぞれの反射確率は表面の状態に大きく依存し、入射角によっても変化する。この反射確率の角度依存性を測定し、表面状態を明らかにする。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 0.2 mm 程度の小さな穴を開け、そこから飛び出す準粒子をコリメーターに通すことでビームとして取り出す。過去に、一つの入射角でこの測定は行われているが、本研究では、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が必要である。本研究では溶接ベローズを用いて往復運動を超低温部分ひいては実験セルに導入する。図 1 に実験セルの内部の様子を示す。上部にあるのが溶接ベローズであり、外の ^3He の飽和蒸気圧(超低温ではほぼ真空)と内部に導入するヘリウ

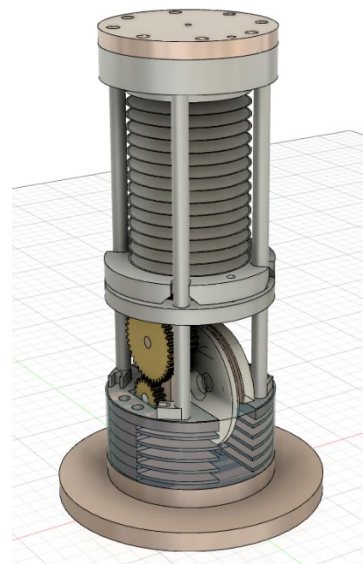


図 1 : ^3He 表面状態測定セルの内部構造

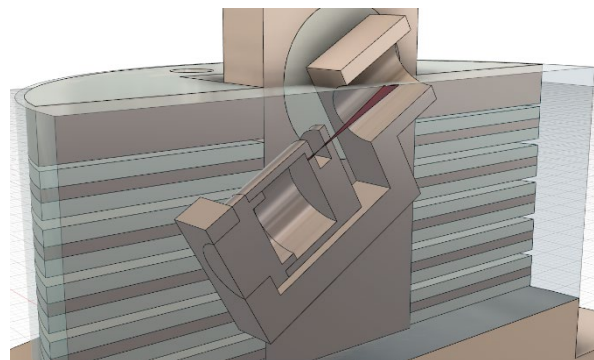


図 2 : ^3He 表面状態測定セルの黒体輻射体部分。薄水色部分に ^3He が入る。中央付近の赤いものが準粒子ビーム。

ム 4 の圧力差によってベローズを伸縮させ往復運動を実現する。往復運動は歯車を用いて回転運動に変更し、図 2 のように黒体輻射セル全体を傾ける。このようにすることで、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することなく入射角を変更できる点において優れており、結果の解析の際に準粒子ビームの減衰による効果を一律にすることができ、解釈の際の不定性の一つを除去できる。

グラファイト上に吸着した薄膜ヘリウム

グラファイトは原子レベルでフラットな平面を持つために、気体を吸着させ 2 次元系を作成させる基盤として広く用いられている。近年、熱容量測定より、グラファイト基板のヘリウム吸着第 2 層に相当する層に量子液晶相が存在するのではないかという提案がされている。さらに、核磁性を持つヘリウム 3 の場合、その相は、強いフラストレーションや相互作用の競合により、複雑な磁性を持つことが熱容量測定からも示されている。そこで、我々は相の微視的な情報を得るため、核磁気共鳴法 (NMR 法) による吸着第 2 層のヘリウム 3 の性質を調べるべく、実験セルの作成を行っている。本測定においてはパルス NMR 法によって、横緩和時間(T_2)を測定することを主眼としている。 T_2 はスピンの易動度と密接した関連性があ

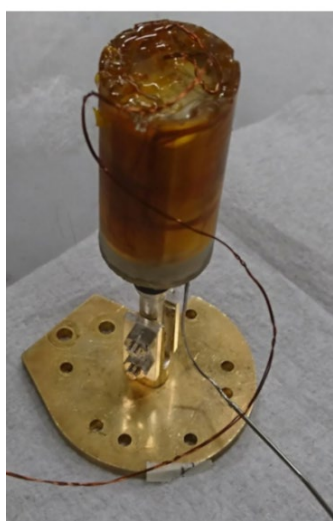


図 3 : 薄膜ヘリウム NMR 測定セル

り、これを測定することで相がリジットな固相、格子状には並んでいるが粒子交換が頻繁に行われている相、流動性を持つ液体相のどの相であるのかを明らかにすることができると考えている。従来は連続波 NMR 法により測定しており、その実験セルはパルス NMR 法での使用は念頭に置いていなかったために、問題点が多くあった。そのため、パルス NMR 法に適したセルを新規に作り直している (図 3)。主な改良点はパルスを打ち込んだ時の発熱の低減である。この改善により 1 mK 程度の超低温においても十分な信号強度を得るために必要な回数のパルスの打ち込みが可能になり、相の微視的な性質を明らかにできると計画している。

また、ヘリウム 4 の場合、その量子液晶相は超流動性を示すような実験結果が様々なグループによって得られている。しかし、吸着基板の不均一性などから、該当密度は各研究グループで一致しておらず、どの相が超流動性を示しているのか未解明である。そこで、相を決定する熱容量測定と超流動性を明らかにするねじれ振り子法による慣性モーメント測定ができる実験セルを用いて、熱容量と慣性モーメントの同時測定を行っており、量子液晶相においても有限の超流動性を示すことを明らかにした。

これらの研究は低温科学研究センターの福山寛氏との共同研究である。

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 程度までの極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核断熱消磁冷凍機の開発を行っている。

従来型の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、小さい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連続的に 1 mK 以下の超低温環境を維持することを目指している。

冷凍機の性能を大きく左右する熱スイッチ、消磁用超伝導マグネット、核ステージへの熱リンク法に関しては、事前の予備実験により 1 mK 以下を連続して作成させることに必要な条件を満たす方法が確立できたため、全体的な冷凍機的设计に着手し、図 4 のように縦 10 cm、横 15 cm、高さ 25 cm 以下という非常にコンパクトな核断熱消磁冷凍機のデザインとなった。これは、近年普及が進んでいる無冷媒型の希釈冷凍機に充分搭載できる大きさであり、非常に多くのユーザーへの拡張も期待できる。

この研究は、低温科学研究センター共同利用部門の戸田亮氏および研究開発部門の福山寛氏との共同研究である。

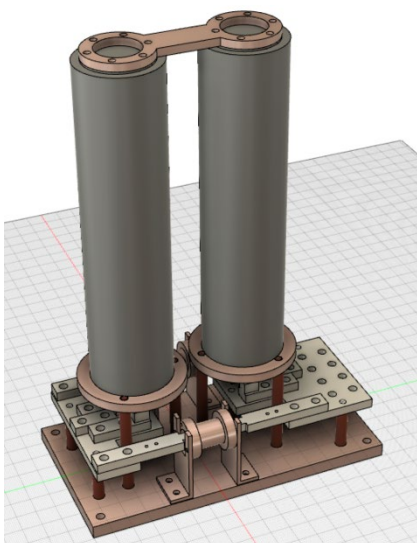


図 4：連続核断熱消磁冷凍機のデザイン

また、本学理学系研究科物理学専攻の福山研究室より核断熱消磁冷凍機の移設を行っている。この冷凍機は 400 μ W の冷凍能力を持つ希釈冷凍機と 9 T の超伝導マグネットを含む冷凍機で、一回の断熱消磁で 100 μ K 以下の超低温を数日にわたり維持することのできる非常に強力な日本でも有数の冷凍機であり、移設にともない、実験室及び実験環境の整備を行っている。この冷凍機を用いて前述の超流動 ^3He の表面状態の研究および薄膜ヘリウム 3 の NMR の研究を行う予定である。

他に、慶応義塾大学白濱研究室と共同でナノ多孔体中のヘリウム 4 の研究を行っている。

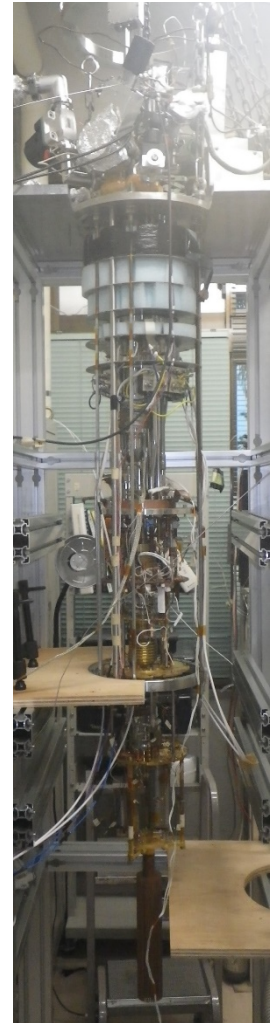


図 5：移設中の核断熱消磁冷凍機

研究成果リスト

発表論文

1. Study of Rotation Effect in Solid ^4He by an Elasticity-Sensitive Torsional Oscillator
Tomoya Tsuiki, Daisuke Takahashi, Satoshi Murakawa, Yuichi Okuda, Kimitoshi Kono, and Keiya Shirahama,
Journal of the Physical Society of Japan **89**, 094601 (2020).
2. Evidence for 4D XY Quantum Criticality in ^4He Confined in Nanoporous Media at Finite Temperatures
Tomoyuki Tani, Yusuke Nago, Satoshi

Murakawa, and Keiya Shirahama
Journal of the Physical Society of Japan **90**,
033601 (2021).

3. Superconducting Niobium Calorimeter for Studies of Adsorbed Helium Monolayers
J. Usami, K. Tokeshi, T. Matsui, and H. Fukuyama, Journal of Low Temperature Physics **203**, 1 (2021).

学会発表

4. 亜鉛はんだを用いた PrNi₅ 核ステージの性能評価
瀧本翔平, 戸田亮, 村川智, 福山寛
日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)
2020 年 9 月
5. 単原子層ヘリウム 4 における超流動と空間対称性の破れの共存
宇佐美潤, 戸田亮, 村川智, 福山寛

日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)
2020 年 9 月

6. ナノ多孔体 Gelsil 中へリウム 4 の流れ特性と超流動臨界指数
谷智行, 永合祐輔, 村川智, 白濱圭也
日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)
2020 年 9 月
7. 小型連続核断熱消磁冷凍機の開発
瀧本翔平, 戸田亮, 村川智, 福山寛
第 12 回低温科学研究センター研究交流会(オンライン) 2021 年 3 月
8. 単原子層ヘリウム 4 における超流動と空間秩序の共存
宇佐美潤, 戸田亮, 村川智, 福山寛
日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン)
2021 年 3 月
9. J. Usami, R. Toda, H. Fukuyama, "Possible coexistence of Superfluidity and Spatial Order in Monolayers of Helium-4", APS March Meeting 2021, online, March 2021.

藤井 武則

電気二重層トランジスタを用いた新しいコンセプトの熱電変換素子の作製

本年度より、科研費基盤 C の助成を受け「電気二重層トランジスタを用いた新しいコンセプトの熱電変換素子の作製」という研究課題で研究を行っている。そこでは、電気二重層トランジスタ(EDLT)の手法を用いて、p 型と n 型の熱電変換材料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することを試みている。具体的には、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を用いて、電気二重層キャパシタ構造の熱電変換素子、および、厚さ方向の温度差を面方向に変換するトランスバース型の熱電変換素子の作製を行うが、室温で素子を利用するためには、電荷を蓄積した状態で、室温で固化する電解質を用いる必要がある。そのため、室温以上に融点がある様々なイオン液体を用いて動作確認を行った。1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩 (mp. 58–62 °C)、1,3-Diethoxyimidazolium hexafluorophosphate (mp. 103 °C)、1-Butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate (mp. 75–

80°C) の 3 つのイオン液体を用いて、SWCNT に対してドレイン電流のゲート電圧による変化を観測した。これら 3 つのイオン液体は室温においては固体であるが、100–150°Cにすると液体となり、電界によってイオンが自由に動けるようになる。100–150°Cでは、通常 EDLT に用いられる DEME-TFSI や TMPA-TFSI などのイオン液体と同じようなゲート電圧依存性が観測され、p-型、n-型のキャリアを注入することが出来ることが確かめられた。しかし、これらのイオン液体を、電界をかけたまま室温に戻しても、液体のまま固化せず、一旦室温以下に温度を下げなければ固化しない。

その他、弘前大学の渡辺孝夫教授との共同研究で「クリーンな Bi₂212 を用いた真の電子相図の決定：超伝導機構の解明に向けて」という研究課題で科研費基盤 C の助成を受け研究を行っている。

研究成果リスト

発表論文

1. Demonstration of a thermoelectric device using electric double-layer gating:

Simultaneous control of the thermoelectric properties of p-type and n-type carbon nanotubes
 Takenori Fujii
 J. Appl. Phys. **129**, 045101 (2021)

学会発表

2. オーバードープ 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, 野地尚, 谷口晴香, 松川倫明, 三宅厚志, 石川孟, 金道浩一, 渡辺孝夫
 日本物理学会 秋季大会 (オンライン)
 2020年9月
3. Pb ドープ Bi-2212 単結晶におけるコヒーレント転移の観測
 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, 石川孟, 金道浩一, 渡辺孝夫
 日本物理学会 秋季大会 (オンライン)
 2020年9月

4. 単層 CNT 薄膜のホール効果計測における分子吸着の影響
 伊達 寛紀, 長友 実花, 小林 明香里, 井ノ上 泰輝, 藤井 武則, 丸山 茂夫, 千足 昇平
 応用物理学会 秋季学術講演会(オンライン)
 2020年9月
5. Pb ドープ Bi-2212 で観測された二つの擬ギャップについて
 原田圭市, 松田慎太郎, 寺本祐基, 臼井友洋, 伊高健治, 藤井武則, 谷口晴香, 松川倫明, 石川孟, 金道浩一, 渡辺孝夫, 野地尚
 日本物理学会 第 76 回年次大会 (オンライン)
 2021年3月
6. Te アニールされた $FeTe_{1-x}Se_x$ 単結晶の超伝導揺らぎの開始温度
 渡辺孝夫, 上菌優, 富取洋俊, 原田圭市, 谷口晴香, 松川倫明, 中西良樹, 吉澤正人, 藤井武則
 日本物理学会 第 76 回年次大会 (オンライン)
 2021年3月

福山 寛

ヘリウム低温吸着技術の開発研究

ヘリウムは産出国に限られた稀少天然資源である。ところが、使用されるヘリウムのほとんどが再利用されることなく使い捨てられており、使用後のリサイクル率を上げることが世界的な急務となっている。液体ヘリウムの使用後は、体積が 750 倍に膨張した希薄な常温常圧気体となる。大学キャンパスのように各機器が回収配管で液化機に直結されているような例外的なケースを除けば、回収ヘリウムガスをいかに簡便かつ安価に再液化施設に運搬できるかが重要な課題となる。例えば、15 MPa まで圧縮して鉄製高压ガスボンベに格納

する場合、同じモル数を運搬する液体ヘリウム容器に比べて、車載重量で 10 倍、体積で 3 倍の積載物になってしまう (図 1)。また、複数の装置からの回収ガスをバルーンに溜めた後、圧縮機で高压ボンベに格納する中間設備も必要となり、その運用には高压ガス保安法が適用される。次に、ガス体でヘリウムを使用する場合であるが、密閉空間でヘリウムのみが使用されるケースを除けば、回収ガスに空気など大量の不純物が混入していることが多く、これをリサイクルするには大規模な精製設備が必要になる。

我々は、貴重なヘリウム資源のリサイクル使用

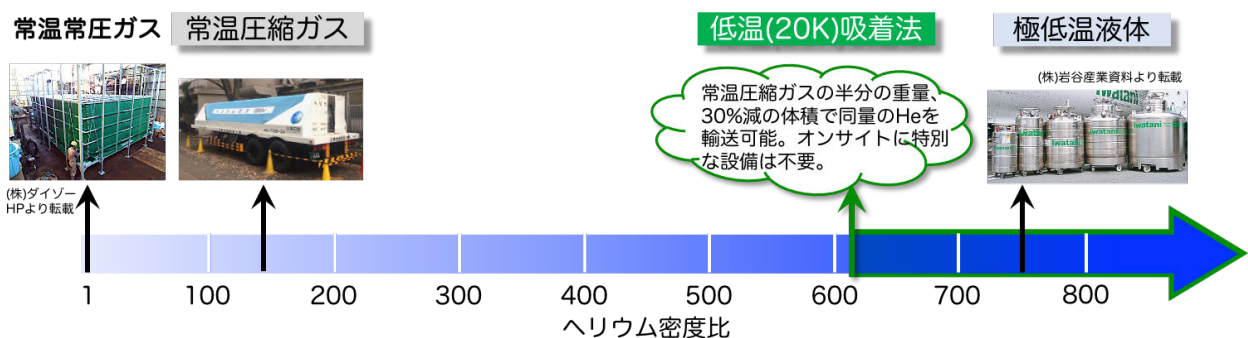


図 1 さまざまな状態にしたときのヘリウム密度の比較 (常温常圧ガスに対する密度比)。

を促進するため、「低温吸着」現象を利用した新しいヘリウム回収・貯蔵・運搬・精製技術の開発研究を始めた。原子・分子中で最も吸着されにくいヘリウム (He) であるが、ある程度の低温 (数十 K 以下) になると、適切な条件下でアルカリ賦活した活性炭 (AC) 表面には多量に吸着されるという報告がある。具体的には、温度 20 K、圧力 0.1 MPa のもとで、常圧下で沸騰する液体 He の約 80% の実効密度 (吸着剤の単位体積当りに吸着される He 質量) が得られるという報告である。そこで我々も市販のアルカリ賦活活性炭を使って He/AC や N₂/AC (N₂は窒素分子) の低温吸着特性を測定し、先行報告を確認した。常圧下の沸点 ($T = 4.2$ K) より 5 倍も高い温度で、液体と遜色ない高密度状態が実現できる理由は以下の 3 つだと考えられる。(1) 活性炭は nm サイズのギャップをもつスリットを多数内包しており、He に対して巨大な吸着表面積をもつ。(2) He-AC 相互作用は He-He 相互作用より数十倍強いいため、He にとってスリット内は実効的に 100 MPa の圧力下と同等の高圧環境となっている。(3) He は自然界で最も量子性が高い物質なので、大きな圧縮率をもつ。

この技術を社会で広く役立てるには、冷却に液体窒素が使えるくらい吸着エネルギーが大きい吸着剤の開発が不可欠である。今年度は、その開発を目指した物理化学的な研究戦略を立てるととも

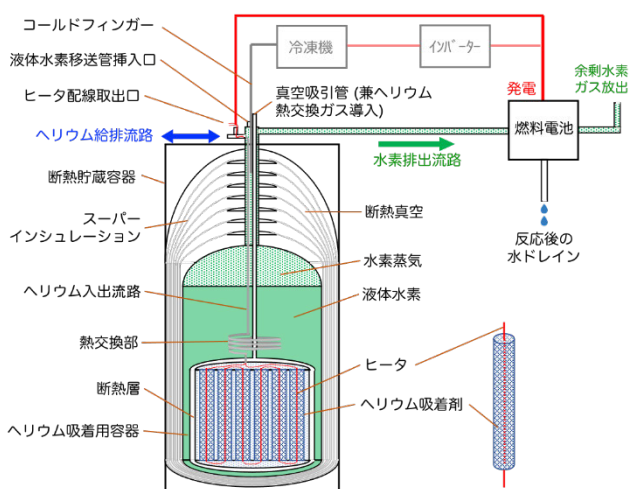


図 2 液体水素冷熱を利用した移動式ヘリウム吸着回収装置の考案。

に、現状で最も高性能なアルカリ賦活活性炭を使った社会実装も検討した。一例として、単価が 30 円/L と安価な液体水素の冷熱を利用した移動式ヘリウム吸着回収装置を考案した (図 2、業績 14)。常圧下で沸騰した液体水素 ($T = 20$ K) の大きな蒸発潜熱とガス状態での顕熱を利用して、回収すべき室温の He ガスを 20 K まで冷却し吸着熱も奪うことで吸着する。入れ替わりに蒸発する水素ガスは大気開放もできるが、燃料電池を搭載することで電力と水に変換して処理することもできる。予め充填しておく液体水素の体積は、回収すべき He の液体状態での体積の約 2 倍である。同じモル数の回収 He を 15 MPa 高圧ガス容器で運搬する場合に比べて、車載重量は半分で済み、体積も 30%軽量化が見込める。そして、高圧ガスの取り扱いが介在せず、動力電源も不要である。NMR 分析装置や MRI 診断装置など蒸発レートの比較的小さい装置が対象であれば現状で十分実用化できるが、より高性能な吸着剤が開発されればさらに広い応用が期待できるので、その利活用を検討している。低温吸着法は、He 精製の最終段階にあたる高純度化に大変適した手法でもある。本研究は、理学系研究科・大越研究室と共同で実施している。

低温物性研究

(1) グラファイト表面に吸着した第 2 層目の単原子層 He は、2 次元の量子物性研究の理想的なモデル物質である。ボソン系の単原子層 ⁴He で、低密度の量子液相と高密度の量子固相の中間域に我々が存在を提唱している「量子液晶」相が、極低温 (≤ 0.3 K) で超流動応答を示すことを、ねじれ振動応答と比熱の同時測定から曖昧さなくすることができた。フェルミオン系の単原子層 ³He を使った対照実験も行い、この新奇相ではグラファイト基板と単原子層 He の合成力化学系の剛性が増加する事実も見出した。これらは、同相が絶対零度でも流動性 (超流動性) と何らかの空間秩序 (例えば

回転対称性の破れなどを併せもつ新奇量子相(量子液晶)であることを強く示唆している。本研究は、科学研究費補助金(18H01170)のサポートのもと、当センター・戸田技術専門職員および村川研究室の協力も得て実施した。また、理学系研究科・物理学教室からのご協力なしには得られなかった成果であることを特に記す。

(2) 超伝導状態と電荷密度波状態が共存する層状物質 NbSe₂ の薄膜表面に、GHz 帯の高周波電場(表面弾性波)を照射すると、負抵抗が現れる現象を見出した。これは微分抵抗が負となる既知のトンネル負性抵抗現象ではなく、抵抗の絶対値が負となる、つまり印加した電場の向きと反対向きに電子が群速度をもつ新現象で、電荷密度波のソリトン対形成による局所的なジョセフソン接合状態として説明される。大阪大学大学院理学研究科・小林・新見研究室が主体となって進めた本研究では、我々は試料作成を担当した。

研究成果リスト

原著論文

1. M. Yokoi, S. Fujiwara, T. Kawamura, T. Arakawa, K. Aoyama, H. Fukuyama, K. Kobayashi, and Y. Niimi, “Negative resistance state in superconducting NbSe₂ induced by surface acoustic waves”, *Sci. Adv.* **6**, 1377 (2020). <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2020/6986/>.
2. J. Usami, K. Tokeshi, T. Matsui, H. Fukuyama, “Superconducting Niobium Calorimeter for Studies of Adsorbed Helium Monolayers”, *J. Low Temp. Phys.* **203**, 1 (2021).

学会発表

国際会議

3. J. Usami, R. Toda, and Hiroshi Fukuyama, “Possible coexistence of Superfluidity and Spatial Order in Monolayers of Helium-4”, APS March Meeting 2021, (online, March 15–19, 2021).

国内会議

4. 宇佐美潤、戸田亮、村川智、福山寛：単原子層

ヘリウム 4 における超流動と空間対称性の破れの共存、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン、2020 年 9 月 8–11 日)。

5. 瀧本翔平、戸田亮、村川智、福山寛：亜鉛はんだを用いた PrNi₅ 核ステージの性能評価、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン、2020 年 9 月 8–11 日)。
6. 花田尚輝、岩切秀一、浅野拓也、松井朋裕、福山寛、小林研介、新見康洋：エッチンググラフェンにおける弱局在効果の増幅、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン、2020 年 9 月 8–11 日)。
7. 花田尚輝、岩切秀一、浅野拓也、松井朋裕、福山寛、小林研介、新見康洋：エッチンググラフェンにおける弱局在効果の増幅、第 25 回半導体におけるスピン工学の基礎と応用(PASPS-25)(オンライン、2020 年 11 月 17–19 日)。
8. 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開発、第 12 回東京大学低温科学研究センター研究交流会(オンライン、2021 年 3 月 11 日)。
9. 大星和毅、花田尚輝、岩切秀一、松井朋裕、福山寛、小林研介、新見康洋：グラフェンアンチドット格子における弱局在効果の変調、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン、2021 年 3 月 12–15 日)。
10. 宇佐美潤、戸田亮、村川智、福山寛：単原子層ヘリウム 4 における超流動と空間対称性の破れの共存、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン、2021 年 3 月 12–15 日)。
11. 隈下敦貴、山口明、田尻寛男、山根悠、住山昭彦、簗口友紀、鈴木勝、福山寛、櫻井吉晴：表面吸着 He 層の観測に向けた放射光 X 線回折用冷凍機の製作、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン、2021 年 3 月 12–15 日)。

セミナー等

12. 福山寛：ヘリウムとグラファイトの狭間で、東京大学大学院理学系研究科・理学部物理学教室 談話会(最終講義)(東京大学、2021 年 3 月 10 日)。
13. 福山寛：最終講義 ～ Supplemental Information、ヘリウム・オンラインセミナー(オンライン、2021 年 3 月 26 日)。

産業財産権の出願・取得

14. 福山寛、大越慎一：ヘリウム回収装置およびヘリウム回収方法(特願 2020-063432)(2020 年 4 月 1 日出願)。

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低温科学研究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。本年度の年度初はコロナ禍への対応のため大学全体の活動が大きく制限された。共同利用研究室の利用者にも、制限に従って継続の必要性が高い研究に限定した利用にご協力いただいた。制限緩和の後は、入退館記録を取り、感染対策を行って研究活動を進めていただいている。

共同利用装置

本年度の装置使用料金は、昨年度に引き続き 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。

年度初の活動制限中は装置利用も停止したため、今年度の PPMS および MPMS(1)の稼働期間はおよそ 10 ヶ月間となった。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)でも可能な利用希望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 149 日、MPMS が 184 日であった。共同利用に占める依頼測定の割合は PPMS が 2%、MPMS が 8%であった。共同利用による PPMS の利用者は 3 部局 8 研究室、MPMS の利用者は 4 部局 15 研究室、全体では 5 部局 18 研究室であった。また、産学連携利用の利用日数は 1 日であった。稼働期間が短かったにも関わらず、学内共同利用日数は昨年度なみとなったが、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。

本年度、磁化物性測定システム(MPMS3, Quantum Design 社)及び、希釈冷凍装置(LD-400, Bluefors 社)がセンターに設置された。2021 年度から共同利用に供する予定である。MPMS3 は、導入後 20 年以上が経過し老朽化の進んだ MPMS の後継となる装置である。MPMS3 の MPMS との違いについては別稿でも紹介しているので是非ご参照いただきたい。

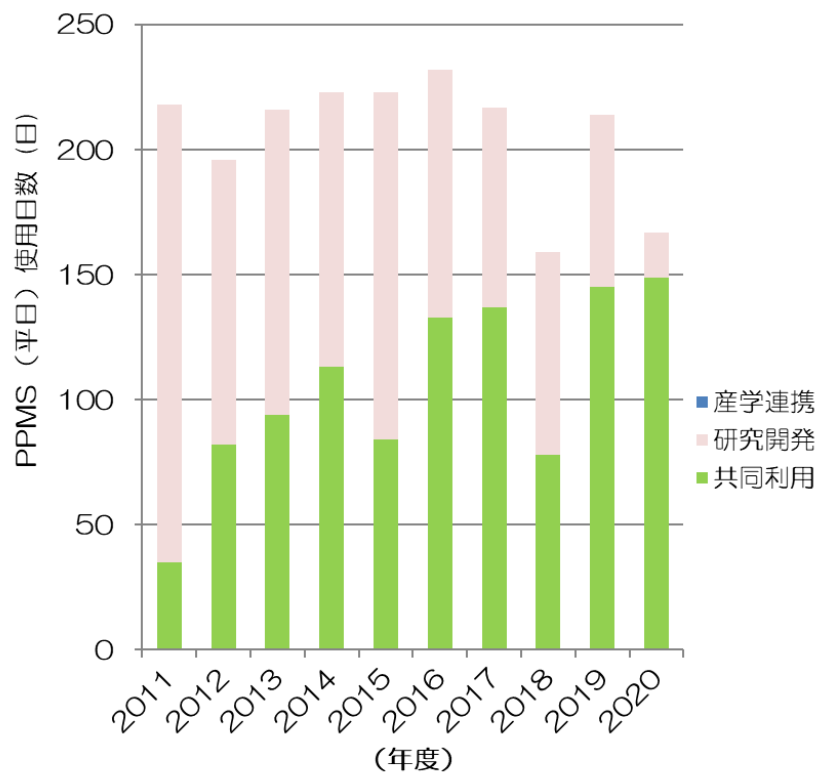


図1 物性評価システム(カンタム・デザイン社 PPMS)の使用日数

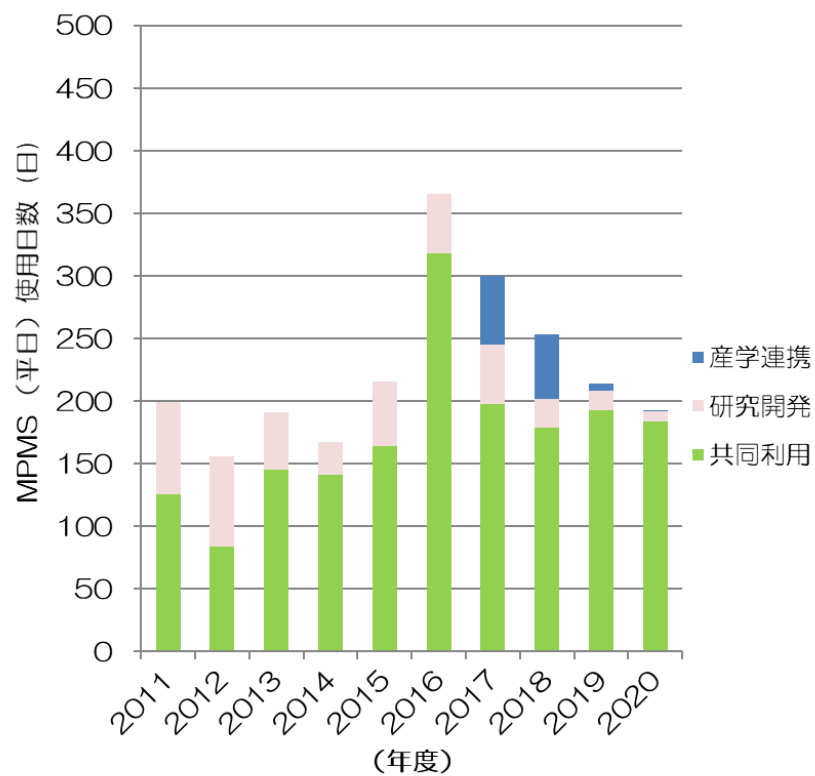


図2 SQUID 磁化測定装置(カンタム・デザイン社 MPMS)の使用日数

液化供給部門 活動報告

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)

2020年度の液体窒素供給量は436,682Lとなり前年度よりやや減少した(図1)。液体ヘリウム配達供給量は197,608Lとなり前年度より増加した(図2)。

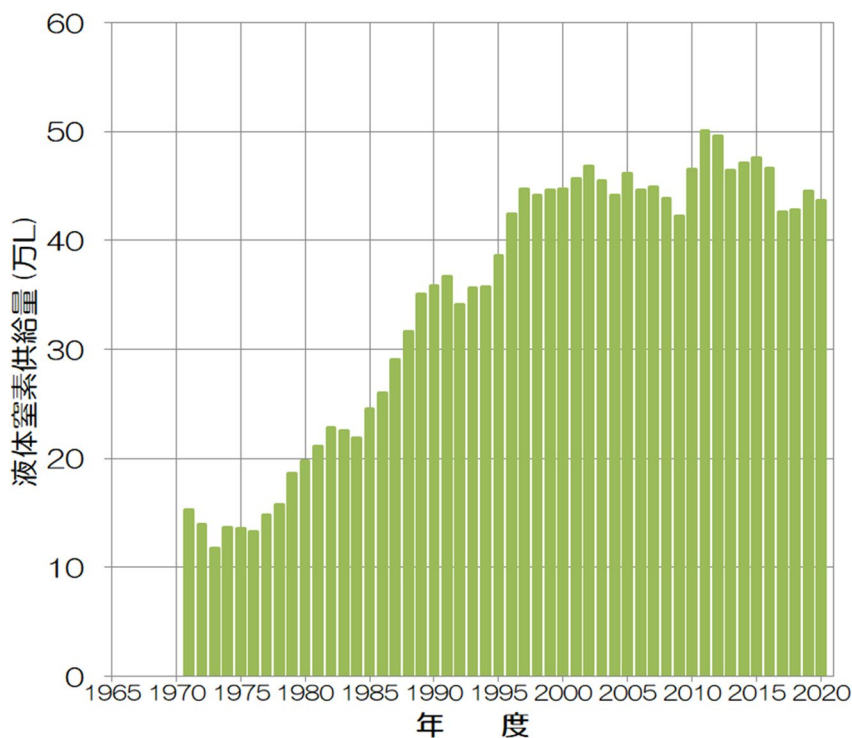


図1 年度別 液体窒素供給量

表1 令和2年度 液体窒素使用研究室 登録数

医学系研究科	34 研究室	国際高等研究所	2 研究室
工学系研究科	88 研究室	情報理工学研究所	2 研究室
理学系研究科	60 研究室	生物生産工学研究センター	3 研究室
農学生命科学研究科	84 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	28 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	55 研究室	総合研究博物館	2 研究室
新領域創成科学研究科	3 研究室	大気海洋研究所	1 研究室
アイソトープ総合センター	3 研究室	地震研究所	2 研究室
アジア生物資源環境研究センター	1 研究室	定量生命科学研究所	19 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	低温科学研究センター	3 研究室
環境安全研究センター	3 研究室	合計 21 部局、397 研究室	

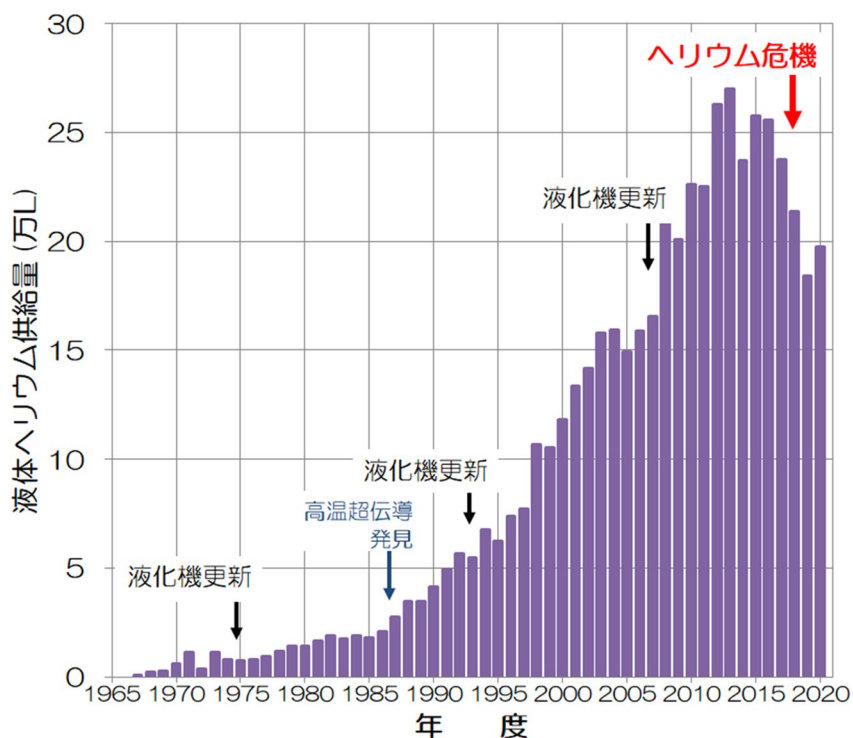


図2 年度別 液体ヘリウム配達供給量

表2 令和2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	30 研究室	医学部附属病院	1 研究室
理学系研究科	17 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、65 研究室			

2 ヘリウム回収率の向上への取り組み

低温科学研究センターでは 2019 年度からヘリウムゼロロスキャンパス事業として本郷キャンパス内のユーザへヘリウム損失の削減に協力を求めている。本郷キャンパスで蒸発ガスを回収して供給を受けている研究室全体でのヘリウム回収率は 95.7%で、前年度より 0.4 ポイント改善した。

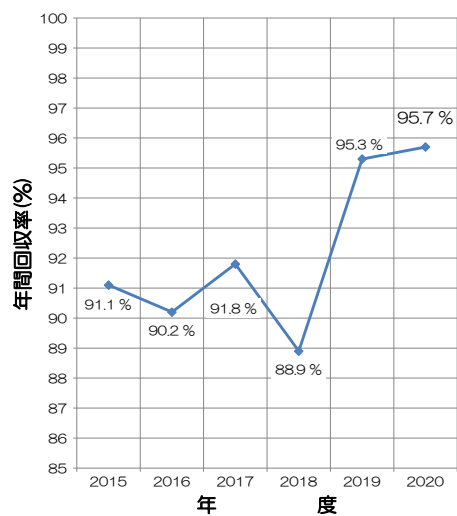


図3 本郷キャンパス蒸発ヘリウムガス回収率

3 寒剤供給料金

令和2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。

表3 令和2年度 液体窒素使用料金

容器内容積	供給単価 (円/L)
10L以上 15L以下	66
15L超 25L以下	60
25L超 35L以下	54
35L超 120L以下	50

令和2年度 液体ヘリウム使用料金

$$\text{供給価格} = 242 \times \text{課金対象供給量 (L)} + 2,497 \times \text{損失ガス量 (m}^3\text{)} \dots (1)$$

4 保安管理体制

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。令和2年度の保安管理体制を表4に示した。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 令和2年度 低温科学研究センター保安管理

保安統括者	センター長	大越 慎一
保安統括者代理者 兼 保安係員代理者	准教授	村川 智
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

5 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29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。

6 その他

2020年7月に附属病院にヘリウム回収設備が設置され、蒸発ヘリウムガス回収を開始した。また、工学部4号館の一研究室から要望があり、2020年9月から蒸発ヘリウムガス回収を開始した。

センター内の高圧ガス製造施設や周辺機器については、定期的な点検等作業を実施した他、2020年9月と2021年1月にヘリウム液化システム4号機用冷却塔ポンプ故障修理とメンテナンスをそれぞれ実施した。近年、軽微な不具合件数が増える傾向にある。

7 液体窒素容器 日常点検のポイント

使用研究室からの問い合わせやセンター内での充填業務中に液体窒素容器内部で水分が凍ったことによるトラブルが見つかることがある。このようなとき、センターでは氷が解凍するまで容器を保管し、解凍したら内部を十分乾燥させたあと使用を再開するようにしているが、解凍までには早くても3日以上、長いものだと1か月以上かかる。その間、使用研究室はいつもの容器使用を休止せざるを得ない[1]ばかりではなく、不測の事故にもつながりかねない。様々な場面で日常的な点検が推奨されているが、この項では特に水分による液体窒素容器のトラブルに備えた点検のポイントを提案したい。

7.1 開放型液体窒素容器の蓋

開放型液体窒素容器の中には蓋に長い芯を持つ製品がある。蓋の皿と芯は接着剤で固定されていて、万が一剥離しても芯が中に落下しないようにねじで止められている(図4、図5)。

芯と本体ネック部分の隙間に水分が流入して氷ができると、その氷で芯と本体が固く貼り付いて蓋を外せなくなることがある。2020年度はこのような事例に5件対応したが、すべてに共通したのは皿と芯の間の接着がはがれていたことと、蓋の皿に亀裂が入っていたことだった。このことから、この形の蓋は日常的に次の2点を点検すると水分の流入が予防できると考えている。

1. 蓋の皿と芯がきちんと接着されていることを確認する。皿が芯に対してくるくる回ったら接着ははがれている。皿中央のねじを必要以上に増し締めすると却って皿を傷つける恐れがある。
2. 皿に亀裂が無いことを確認する。皿の向こう側から懐中電灯などで照らすと亀裂を見つけやすい。

蓋に不具合が見つかったときはすみやかに蓋の交換品を購入することが望ましい。亀裂が見つかった位置や大きさによっては接着剤で一時的に補修できることもあるが、あらゆる場合に確実な方法とは言えない。また、蓋に不具合がなくても容器内部が冷えているときに蓋を開けたまま長時間放置すると本体のネック部内壁や蓋の芯の表面には空気中に含まれる水分によって結露や氷ができる。図6は液体窒素が入った状態で、取って蓋を外したまま放置してネック部内壁に氷が付着する様子を観察したものである。

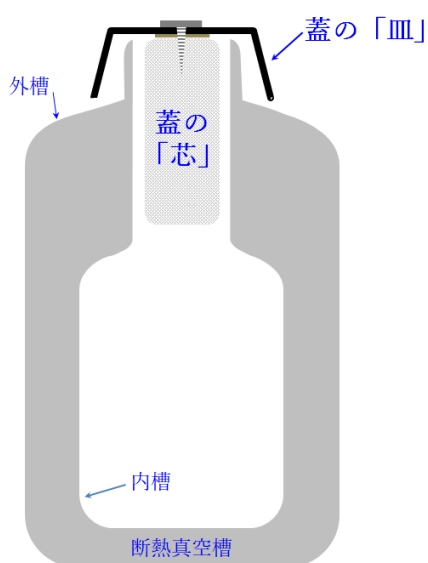


図4 開放型容器の断面 (模式図)



図5 開放型容器 蓋の例
※画像の一部を加工



図6 開放型容器 ネック部
内壁の水

7.2 自加圧式液体窒素容器の液取弁

自加圧式容器を使っている研究室から、加圧できない、あるいは、加圧できるのに液取口から窒素が出てこない、という問い合わせを受けることがある。容器内部を窒素ガスで乾燥させると復旧することから、何らかの理由で侵入した水分などが容器内部にある配管やその周辺で凍ったことが要因と考えられる。

図 7 に自加圧式容器の模式図を示した。水や空気などが外部から入る可能性があるのは、容器上部栓(または液面計)の取り付け口、液取出弁、ガス放出弁の 3 か所である。これらのうち容器へ液体窒素を充填するとき以外に容器上部栓を開けることは考えにくいので、この項での検討は割愛する。また、ガス放出弁はほぼすべての容器で適切に開放されている。

液取弁には容器内槽の底面近くにまで届く直管がつながっている。液体窒素はこの直管を通じて容器の外に取り出されるが、使った直後の配管は冷えているので、仮に液取弁を閉め忘れると大気が流入して配管内で水分が凍り配管が詰まる要因となる。手動バルブの閉め忘れを防ぐには、容器を使う前後に各バルブの状態を点検することが不可欠である。基本操作を習慣づけるための工夫としては指差確認や開閉札(図 8)が挙げられる。特に開閉札は研究室のメンバー間での状況共有にも役立つだろう。

センター安全講習会[2]でも説明されているとおり、液体窒素が入った状態の容器を保管するときは加圧弁と液取弁を閉止、ガス放出弁を開放した状態とすることが基本である。不具合を防止するためにも、適切な操作が為されているかどうか意識しながら日常的に点検いただければと思う。

(参考)

[1] 貸出容器により供給に対応可能。

低温科学研究センター 液化供給部門 貸出物品

<http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/gyomu/cryo/lend/index.html>

[2] 低温科学研究センター 安全講習会

<http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/gyomu/koshu/index.html>

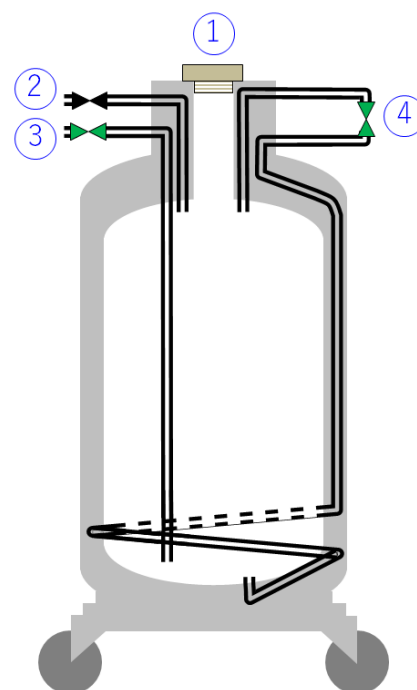


図 7 自加圧式容器の模式図
①容器上部栓、②ガス放出弁、
③液取出弁、④加圧弁。

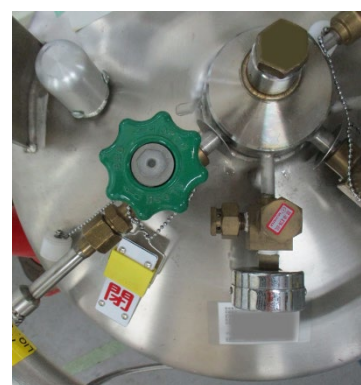


図 8 開閉札の例
※画像の一部を加工

全般的な活動報告

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保安教育（安全講習会）を行っている。センターが提供する液体窒素・液体ヘリウムのユーザーだけでなく、本郷キャンパス内で寒剤・高圧ガスを取り扱う全ての人を対象としている。昨年度までは、大学本部でも高圧ガスの取り扱い講習を行っており、寒剤を取り扱わない人の一部はそちらの講習会を受講していたが、今年度から、本郷キャンパス内の高圧ガス教育は、低温科学研究センター主催のものに一本化されることになった。

本年度は、新型コロナウイルス感染拡大防止のため、対面ではなく e-learning で開催した。講習動画、テスト、参考資料といったコンテンツは、島野教授、村川准教授、藤井助教、中村特任助教、阿部技術専門職員、戸田技術専門職員で協力して用意した。4月中旬から、緊急事態宣言による在宅勤務の期間を利用して講習資料（PowerPoint）とテストを作成した。宣言解除後、内容の調整と音声の吹き込みを行い、9月下旬に大学の学習管理システムである ITC-LMS 上で公開、10月1日に周知した。

講習は、高圧ガス保安法と本学での高圧ガス等管理、高圧ガスおよびガスボンベの安全な取り扱い、液体窒素の安全な取り扱い、の3章立てとし、各章についてテストを作成した。対面講習では説明していた低温科学研究センターの利用方法、液体窒素容器の取り扱い（動画）は参考資料とし、新たに、可燃性ガスと毒性ガスの一覧、液体ヘリウム容器の取り扱い（動画）の参考資料を作成した。動画は Google Drive、OneDrive、YouTube 上で学内者向けに公開し、視聴できない場合に備え PDF 版も掲載した。

受講登録者は 641 名（うち学生 423 名）、寒剤+高圧ガスの合格者は 504 名（学生 365 名）、高圧ガス部分のみの合格者は 15 名（学生 6 名）だった。開講期間が半年、日本語のみ、登録や視聴に認証が必要等の影響が懸念されたが、合格者の人数は前年の約 9 割に達した。合格者でない登録者の大半はテストを受検しておらず、5年以内に受講済、別のキャンパスの所属等で合格の必要が無い者も散見された。

合格者の所属と身分を表 1 に示した。教養学部の学部生 112 名は、全員、医学部進学予定の 2 年生で、必修科目として受講している。それを踏まえると、186 名（36%）が医学部・医学系・病院関係者であり、本年度も高い割合を占めている。過去 3 年の平均と比べると、理学系、薬学系が 3 割減、病院、定量研が 4～6 割増だった。身分別だと、学生（学部、修士、博士、その他）と研究員は、軒並み 70% 台まで減少していた。これらの減少に関しては、入進学や研究再開の直後の時期に公開が間に合わなかった影響が大きいと考えられる。一方、教員・職員は、それぞれ例年の 1.5 倍に増加した。e-learning 化により自由な

時間に受講できるようになったことで潜在需要が引き出されたと考えられる。

表 1 令和 2 年度安全講習会の合格者の内訳。()内は、高圧ガス講習会の合格者（内数）。

	学生				教職員等				合計
	学部	修士	博士	その他	研究員	教員	職員	その他	
工学系・情報理工学系等	53 (1)	37 (1)	17 (2)	1	9	7 (1)	6	2	132 (5)
教養学部等	112				1				113
理学系研究科等	8	32	3	4	1	11	5 (1)	2	66 (1)
農学系	18 (1)	9 (1)	1	2	7	11 (1)	4 (2)	1	53 (5)
医学部・医学系研究科	2	7	14		1	13	6 (3)	5	48 (3)
薬学部・薬学系研究科	27	3	2		7	4	1		44
医学部附属病院					1	9	7	9	26
定量生命科学研究所					2	6	7		15
新領域創成科学研究科		2	4			2			8
アイソトープ総合センター				1		1	2		4
その他					2	4	4 (1)		10 (1)
合計	126 (2)	175 (2)	57 (2)	7	29	72 (2)	42 (4)	17 (3)	519 (15)

講習内容の e-learning 化においては、受講者の閲覧環境（ネットワーク・PC 環境や、集中を乱すような雑音、確保できる時間等）に制約があっても必要な学習効果を得られるように、作成した動画を担当者で互いに視聴しながら試行錯誤を繰り返した。最終的には、15～20 分の音声付スライドを 3 本、アニメーションを多用する形式に落ち着いた。

テスト問題は、動画を視聴しなくても分かると思われぬように、やや難しめに設定した。

一方で、何らかの理由で視聴に制限がある可能性もあるので、解説を確認して3回前後受け直せば合格できるように、各章につき全8問からランダムで4問を出題、3問正答で合格という設定で開始したが、ITC-LMSは解答・解説の確認方法がわかりにくく、特に、第1章(法令)の正誤問題5問セット4本立ての得点が際立って低かったため、第1章は、2問正答で合格に変更した(医学部進学予定の2年生は変更なし)。各章の問題について、アンケート(回収率35%)における「ややむずかしい」と「むずかしい」を合計した割合は、法令、高圧ガス、寒剤の順に61%、28%、31%だった。

5問セット4本立てだと、20問中3問間違えれば不合格になりうる一方で、10問間違えても合格の可能性はある。アンケートでも指摘されており、第1章の得点の低さの原因だと考えていた。しかし、回答データを解析してみると、実際は、正答率が極めて低い特定の小問がセット全体の正答率を決めていた。図1の1問目は典型例で、合格者の正答率が46%の小問である。液体窒素は高圧ガスであることを確認する問題で、他の大問にも同様の小問が含まれていたため調べてみると、全体的に正答率が低く、かつ容器の種類、圧力等の記述に正答率が依存していた。法令上の高圧ガスかどうかと、容器検査の対象かどうかが混同されたようである。

法令上の高圧ガスの定義は、本来、高圧ガスとして相応の危険をはらむ物質を過不足なく含むべきものなので、取り扱う物質が高圧ガスかどうか、うっかり高圧ガスを製造していないかを判断できれば危険予知に役立つはずである。しかし、講習動画ではそのように説明していないこともあり、この問題のような法令上の高圧ガスかどうかを問う問題は受講者に極めて不評だった。曰く、法令は安全に直接関係しない、正確な数値は必要ない、ということで、それも事実である。そもそも安全講習会は安全教育で、高圧ガスの資格試験ではないので、たとえ同じ内容を問うにしても、知識を問うて終わりではなく、関連する危険を想像して安全な取り扱いに結びつけられるような出題をすべきだったと感じた。

2問目は高圧ガス分野の設問で、1気圧が約0.1 MPaであることの確認だが、1 MPaを1気圧とした誤答が、学生・教職員ともに約2割あった。MPaという単位が身近でない分野があるのかもしれない。

3問目は寒剤分野の設問で、液体窒素で空気を冷却・液化すると、純粋な液体酸素ではなく、酸素分率が高めの液体空気が得られるというマニアックな知識を訊いている。正答率の低さは予想していたが、想定していた液体酸素という誤答は14%で、正解の空気(41%)に次いで多かったのは、水の40%だった。自

正しいものを(すべて)選びなさい。

図 断熱容器中で圧力0.05 MPa(ゲージ圧)の状態にある液体窒素は、法令上の高圧ガスである。(正しい)

内容量47リットルの高圧ボンベに取り付けられた圧力調整器の一次圧が10 MPaを示していた。容器には大気圧で何リットルのガスが残っているか?

- 約47リットル
- 約470リットル
- 約4700リットル(正解)
- 約47000リットル

金属の直管に液体窒素を流していると、直管の表面から、液体が滴り落ちました。この液体は何でしょうか。液体窒素は、管の内側から外には漏れていないものとします。

- 空気中の酸素が液化された液体酸素
- 空気中の窒素が液化された液体窒素
- 空気が液化された液体空気(正解)
- 空気中の水蒸気が結露してできる水
- 空気中の二酸化炭素が液化された液体二酸化炭素

図1 各章で正答率が低かった問題。1問目は正誤問題の1小問、下の2問は選択問題。

加圧式容器で液体窒素を使っていると、液体窒素が流れる金属管を身近な物に感じていたが、本来全然身近でないで冬季の結露が想起されたようだ。深く反省した。

これらは例外で、全体的には易しい問題の割合が高く、講習を受けていれば合格するように作問していたが、アンケートで、せっかく動画を視聴したのにわからない問題があったという主旨の苦情があった。たとえ合格しても、全問正解でないとストレスになりうるということである。一方、現在は、感染症対策のために研究室内の人数や滞在時間が減り、ひとりひとりの知識の重要性が増している状況なので、単純に易化するのとは得策ではない。そこで、来年度は、より安全に直結する内容を、問題文に十分な誘導を含めて問うようにしたいと考えている。

(中村 記)

第 12 回低温科学研究センター研究交流会

令和 3 年 3 月 11 日 (木)、第 12 回低温科学研究センター研究交流会が開催された。令和 2 年度は、コロナウィルス感染拡大防止のため、オンライン方式でポスターセッションのみ行われた。理学系、工学系、農学生命科学、低温科学研究センターから 55 件の発表があり、午前のセッション 101 名、午後のセッション 96 名、延べ 118 名の参加者があった。センターの寒剤を利用した様々な分野の研究発表が行われ、若手研究者が、研究の視野を広げることに役立ったと思う。

午後には、理学系研究科・化学専攻の大越慎一教授 (H29~R2 年度 低温科学研究センター長) による特別講演があり、「固体物理化学に立脚した機能性相転移物質の研究」というタイトルで、化学合成を駆使して作り出された 500 種類以上の新物質や、それらに見いだされた新機能についてお話しいただいた。基礎研究を実用化まで発展させた数多くの研究を紹介していただき、先生の研究の視野の広さに驚嘆させられた。

交流会終了後にアワード審査が行われ、勝見恒太さん (理学系研究科・物理学専攻・博士課程 3 年)、遠山晴子さん (理学系研究科・物理学専攻・博士課程 2 年)、村瀬秀明さん (工学系研究科・物理工学専攻・博士課程 2 年)、高瀬健吾さん (工学系研究科・電気系工学専攻・修士課程 2 年) の 4 名にベストポスターアワードが贈呈された。コロナ禍のため贈呈式は行わず、賞状と受賞盾は後日各自に贈呈した。

令和 2 年度は、初めてのオンライン開催ということで、Zoom でオーラルセッションのみを行うことも考えたが、本研究会は、利用者同士の交流を目的としているため、お互いに直接会話できるポスターセッションを行うことにした。令和 2 年度は様々な会議がオンライン開催となり、各会議とも様々なポスターセッションの発表形式を模索している時期であったが、本研究会では、Zoom のブレイクアウトセッションを用いてポスターセッションを行うことにした。この方法は、①最大で 50 のブレイクアウトルームを作成できる。②1つのブレイクアウトルームに最大で 200 名が参加できる。③オーディオ・ビデオ・画面共有機能が利用できる。④各参加者は、ブレイクアウトルームに自由に入退室できる。といった利点がある。初めに Zoom のメインルームにて、2 分間のポスタープレビューを行った後、ブレイクアウトセッションを開始したので、参加者は、どのポスターを聞くかをあらかじめ決めることができた。また、

2021年3月11日(木) 13:30~14:20 低温科学研究センター研究交流会

固体物理化学に立脚した機能性相転移物質の研究

大越 慎一

東京大学低温科学研究センター長
東京大学大学院理学系研究科 化学専攻 教授
東京大学大学院理学系研究科・理学部 副研究科長
フランスCNRS国際共同研究所 IM-LED ディレクター

1. 研究背景(研究室紹介)
2. 機能性固体金属錯体
3. イプシロン型-酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
4. ラムダ型-五酸化三チタン ($\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$)

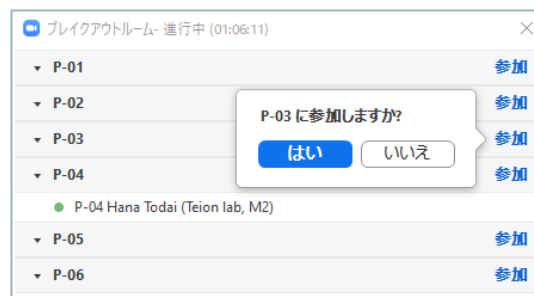
化学的合成を駆使した
相転移物質の創成

相転移 時間ダイナミクス

環境 エネルギー IoT
ビッグデータ SDGs

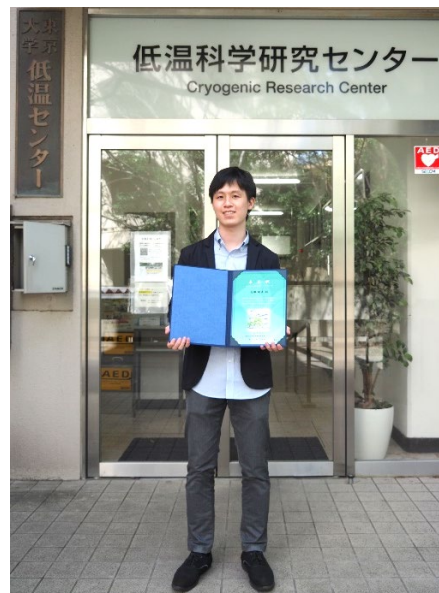
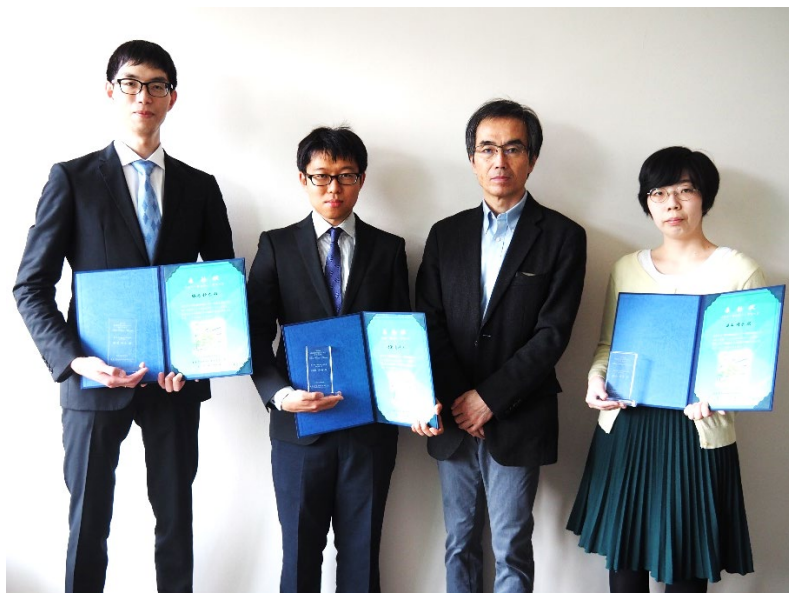
大越慎一教授による特別講演の様子

図に示すように、誰が、どのポスターに参加しているかも表示されるため、入室のタイミングを図るのにも役に立った。参加者を学内者限定とするために、大学の Zoom アカウントからのみ入室できるように制限したが、発表者全員が事前に接続準備を行ってくれて、懸念していた、発表者が接続できないというトラブルは起きなかった。改めて参加者のご協力に感謝いたします。



交流会後のアンケートでは、「会場を行き来しなくて良いので参加しやすかった。」「ポスター発表の概要を2分で説明してもらえるのが良かった。」「ブレイクアウトルームに分かれてポスター発表者とやり取りできたので、質疑などしやすく良かった。」「混雑を避けられた。」など良い意見が大半であった一方、「長時間誰も訪れないポスターセッションが複数あった。」という問題意見も寄せられた。

次年度は通常開催できることを願いつつも、オンライン開催でも十分に議論できることが分かったので、対面・オンラインのハイブリッド開催なども検討してみたいと思う。



受賞者の方々

(写真左：左から勝見恒太さん、村瀬秀明さん、鹿野田センター長、遠山晴子さん、写真右：高瀬健吾さん)

(藤井 記)

第12回 低温科学研究センター研究交流会 プログラム

ポスター発表

- P-01 峯尾 侑希 理学系研究科・化学専攻・M1(物性化学研究室 (大越研究室))
電荷移動誘起相転移を示すシアノ架橋型金属集積体のテラヘルツ光吸収特性
- P-02 真島 裕貴 工学系研究科・物理工学専攻・学術支援専門職員(岩佐研究室)
層状磁性体 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$ の MBE 成長と二次元磁性
- P-03 荒井 勝真 工学系研究科・電気系工学専攻・M1(田中・大矢研究室)
Influence of the quantization of the d_{xy} band on spin-to-charge conversion at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface
- P-04 吉持 遥人 工学系研究科・物理工学専攻・M1(関研究室)
反転対称性を有する新規スキルミオン物質における創発磁気輸送現象
- P-05 高城 拓也 理学系研究科・物理学専攻・D1(長谷川(修)研究室)
自己形成型強磁性トポロジカル絶縁体を含むサンドイッチ構造におけるスキルミオンの電氣的観測
- P-06 清水 康司 工学系研究科・物理工学専攻・M2(鹿野田研究室)
スピン液体物質 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ におけるスピノンフェルミ面の探索
- P-07 李 海寧 工学系研究科・電気系工学専攻・M1(田畑・松井・関研究室)
パルスレーザー堆積法による $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$ 固溶体薄膜の作製とその磁気特性
- P-08 岡村 嘉大 工学系研究科・物理工学専攻・助教(高橋(陽)研究室)
Giant magneto-optical responses in magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$
- P-09 Junhao Wang 理学系研究科・化学専攻・D3(物性化学研究室 (大越研究室))
Novel Approach Towards Luminescent Ratiometric Thermometry Based on the Re-Absorption Effect of Ho(III) Molecular Nanomagnets
- P-10 勝見 恒太 理学系研究科・物理学専攻・D3(島野研究室)
銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の光励起非平衡状態
- P-11 Theodorus Jonathan Wijaya 工学部・電気電子工学科・B4(田中・大矢研究室)
Gate-controlled 2-dimensional carrier transport at the $\text{FeO}_y/\text{SrTiO}_3$ interface
- P-12 増子 真 工学系研究科・物理工学専攻・D2(十倉・金澤研究室)
トポロジカル絶縁体 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ / 超伝導体 PdTe_2 接合における非相反輸送現象
- P-13 尾仲 柚香 理学系研究科・化学専攻・M2(物理有機化学研究室 (磯部研究室))
高性能有機発光デバイスを実現する直鎖連結型芳香族分子の開発
- P-14 板橋 勇輝 工学系研究科・物理工学専攻・D2(岩佐研究室)
 SrTiO_3 電界誘起超伝導における非線形応答
- P-15 Tang Siyi 工学系研究科・電気系工学専攻・M1(田畑・松井・関研究室)
Control of Magnetic properties of spinel ferrite thin film towards their application in magnonics
- P-16 張 灵飛 工学系研究科・物理工学専攻・M1(川崎研究室)
Pb ドープ SrRuO_3 薄膜における強磁性と異常ホール効果の相関

- P-17 塚本 聖哉 理学系研究科・化学専攻・D2(物性化学研究室 (大越研究室))
Magnetic properties of high Rh substituted epsilon iron oxide
- P-18 西田 森彦 理学系研究科・物理学専攻・M2(島野研究室)
中赤外励起されたストライプ系銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のテラヘルツ帯光学応答
- P-19 高木 寛貴 工学系研究科・物理工学専攻・M1(関研究室)
キラルな反強磁性体における巨大な異常ホール効果
- P-20 但野 由梨子 工学系研究科・電気系工学専攻・M2(田中・大矢研究室)
Fe/ MgO/ a-Ge/ MgO/ Fe からなる縦型スピバルブ素子における磁気抵抗効果の観測
- P-21 林 悠大 工学系研究科・物理工学専攻・D2(高橋(陽)研究室)
Large magneto-optical effect on chiral antiferromagnet CoNb_3S_6
- P-22 笠原 淳 理学系研究科・化学専攻・M2(固体化学研究室 (長谷川研究室))
マルチフェロイック六方晶 RFeO_3 の室温反強誘電性について
- P-23 若松 浩大 工学系研究科・物理工学専攻・D2(鹿野田研究室)
 ^{13}C -NMR study of superconductivity in a doped spin liquid candidate
- P-24 杉本 恭一 工学系研究科・マテリアル工学専攻・M2(枝川・徳本研究室)
 $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_4$ トポロジカル絶縁体の作製と電気抵抗測定
- P-25 菅野 武文 理学系研究科・化学専攻・D2(物性化学研究室 (大越研究室))
4,4'-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オクタシアニド金属磁性体
- P-26 吉川 尚孝 理学系研究科・物理学専攻・助教(島野研究室)
テラヘルツ波励起による $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ 電荷密度波相の非平衡ダイナミクス
- P-27 岩佐 義宏 工学系研究科・物理工学専攻・教授(岩佐研究室)
2次元BCS-BECクロスオーバーにおける磁束状態
- P-28 Akhil Pillai 工学系研究科・電気系工学専攻・M2(田中・大矢研究室)
Epitaxial strain dependence of the magnetic anisotropy of n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)Sb studied by ferromagnetic resonance measurements
- P-29 半田 光 工学系研究科・物理工学専攻・M1(高橋(陽)研究室)
 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ 薄膜におけるソフトフォノンのテラヘルツ分光
- P-30 寺崎 成哉 理学系研究科・化学専攻・M2(物理有機化学研究室 (磯部研究室))
固体内テラヘルツ回転を示す分子ペアリング
- P-31 関根 孝彦 工学系研究科・物理工学専攻・M2(鹿野田研究室)
線状に連なるディラック点を有する有機半金属のNMR研究
- P-32 寺尾 健裕 工学部・電気電子工学科・B4(田畑・松井・関研究室)
 Co^{2+} 置換希土類鉄ガーネット薄膜における格子欠陥導入によるスピン凍結温度の高温化
- P-33 松前 拓実 工学系研究科・物理工学専攻・M1(為ヶ井研究室)
トポロジカル超伝導体 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 単結晶の成長と超伝導転移に対するアニール効果
- P-34 楠林 和貴 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・M2(養生訓を科学する医食農連携寄付講座)
 $\text{TGF-}\beta$ シグナル主要転写因子 SMAD2/3 のMH2ドメインにおける特性評価

- P-35 高原 規行 工学系研究科・物理工学専攻・M1(川崎研究室)
磁性酸化物 $\text{GdTiO}_3/\text{EuTiO}_3$ ヘテロ構造における界面伝導
- P-36 LI Guanping 理学系研究科・化学専攻・M1(物性化学研究室 (大越研究室))
Design of Thiocyanido-bridged Fe-Hg Frameworks Revealing Chirality, Spin-crossover and Photomagnetism
- P-37 磯山 和基 理学系研究科・物理学専攻・D1(島野研究室)
鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ における超伝導秩序の光励起ダイナミクス
- P-38 CHEN YAO 工学系研究科・物理工学専攻・D3(齊藤研究室)
Triplon spin current in a spin-Peierls system CuGeO_3
- P-39 Karumuri Sriharsha 工学系研究科・電気系工学専攻・D3(田中・大矢研究室)
Growth and characterization of ferromagnetic Fe-doped InAs quantum dots with high Curie temperature
- P-40 加藤 喜大 工学系研究科・物理工学専攻・M2(高橋(陽)研究室)
反転対称スキルミオン物質 Gd_2PdSi_3 におけるトポロジカル磁気光学効果
- P-41 遠山 晴子 理学系研究科・物理学専攻・D2(長谷川(修)研究室)
フリースタンディング2層グラフェンにおけるCaインターカレート誘起超伝導
- P-42 WANG YUE 工学系研究科・物理工学専攻・D3(岩佐研究室)
Two dimensional ferromagnetism in Cr_3Te_4 epitaxial thin films grown by molecular beam epitaxy
- P-43 平井 誉主在 理学系研究科・物理学専攻・M2(島野研究室)
Bi 薄膜からの励起ヘリシティ依存するテラヘルツ波放射
- P-44 上土井 猛 工学部・システム創成学科・B4(高橋(浩)研究室)
超伝導転移端センサを用いた光子数識別向上の研究
- P-45 渡邊 竜太 工学系研究科・物理工学専攻・D1(十倉・金澤研究室)
内因的磁性トポロジカル絶縁体 $\text{Mn}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$ 薄膜の磁気輸送特性
- P-46 XIN Yue 理学系研究科・化学専攻・D1(物性化学研究室 (大越研究室))
Ratiometric thermometry based on dehydration-enhanced NIR photoluminescence in lanthanide(III)-copper(I) cyanido-bridged frameworks
- P-47 村瀬 秀明 工学系研究科・物理工学専攻・D2(鹿野田研究室)
有機導体 $\theta\text{-(ET)}_2\text{X}$ における電荷ガラスの粒子-波動クロスオーバー
- P-48 高瀬 健吾 工学系研究科・電気系工学専攻・M2(田中・大矢研究室)
単一元素トポロジカル絶縁体 $\alpha\text{-Sn}$ における表面状態とバルク状態の量子伝導
- P-49 安波 貴広 工学部・物理工学科・B4(川崎研究室)
 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 超格子における巨大エピタキシャル歪みと超伝導の制御
- P-50 佐藤 雅彦 理学系研究科・地球惑星科学専攻・助教(佐藤研究室)
Earth and planetary sciences using the superconducting quantum interference device magnetometers
- P-51 Jiachen Wang 工学系研究科・物理工学専攻・M1(為ヶ井研究室)
Anisotropic Critical Current Densities in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ with Splayed Columnar Defects

- P-52 瀧本 翔平 理学系研究科・物理学専攻・D1(村川研究室)
小型連続核断熱消磁冷凍機の開発
- P-53 荻野 槿子 工学系研究科・物理工学専攻・D2(高橋(陽)研究室)
(Eu,Y)MnO₃のエレクトロマグノン共鳴における電気磁気光学効果の全体像
- P-54 池田 侑典 理学系研究科・化学専攻・D1(物性化学研究室 (大越研究室))
強誘電的に分極が保持される銅-オクタシアノモリブデン錯体電気化学薄膜
- P-55 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)
非相反テラヘルツ第2高調波発生から見る超伝導 NbN における磁束量子ダイナミクス

特別講演

- 大越 慎一 理学系研究科・化学専攻・教授
低温科学研究センター長
固体物理化学に立脚した機能性相転移物質の研究

「ヘリウム液化システム見学会」開催報告

2020年11月27日(金)に低温科学研究センター ヘリウム液化設備見学会(従事者対象の高圧ガス保安教育)を開催した。当初はヘリウム液化システムを有する学内外の技術職員を対象として2020年夏ごろに企画したいと考えていたが、新型コロナウイルス感染症流行のため計画を変更し、見学者をヘリウム液化設備運転等高圧ガス製造業務に従事している本学内の担当職員に限定し、開催時間も90分間(13時から14時半)を厳守する形で実現した。当日は学内3部局から5名が参加し、マスク着用はもちろん密な状況を作らないために特に狭隘な場所では2グループに分かれて見学するなど感染症対策に十分留意して進行的した。

センター1階と地階のヘリウム回収設備ならびに液化窒素供給システムについて戸田技術専門職員と阿部が、センター地階のヘリウム液化システム5号機、特に液体ヘリウム小分け汲み出し設備について寺岡技術専門職員と板垣学術支援職員が、それぞれ講師を担当した。設備増強により製造能力が向上したことや設置時に苦心したところを実物の設備を目の当たりにしながら説明し、活発な意見交換につながることができた。出席者から好評を得たとともに、主催側としても自らの設備運転や日頃の安全な業務遂行への課題を振り返る良い機会となった。

開催直前には他大学の技術職員からオンライン見学会として開催できないかとの問い合わせを受けた。あいにく通信インフラの準備が間に合わず今回は断念したが、今後の可能性を模索したい。

(阿部 記)

技術系職員 発表リスト

国内会議（一般講演）

1. 「単原子層ヘリウム 4 における超流動と空間対称性の破れの共存」
宇佐美 潤, 戸田 亮, 村川 智, 福山 寛
日本物理学会 2020 年秋季大会・物性分野（オンライン）2020 年 9 月
2. 「亜鉛はんだを用いた PrNi₅ 核ステージの性能評価」
瀧本 翔平, 戸田 亮, 村川 智, 福山 寛
日本物理学会 2020 年秋季大会・物性分野（オンライン）2020 年 9 月
3. 「単原子層ヘリウム 4 における超流動と空間秩序の共存」
宇佐美 潤, 戸田 亮, 村川 智, 福山 寛
日本物理学会第 76 回年次大会（オンライン）2021 年 3 月
4. 「小型連続核断熱消磁冷凍機の開発」
瀧本 翔平, 戸田 亮, 村川 智, 福山 寛
第 12 回 低温科学研究センター研究交流会（オンライン）2021 年 3 月

国際会議（一般講演）

5. “Possible coexistence of Superfluidity and Spatial Order in Monolayers of Helium-4”
Jun Usami, Ryo Toda, Hiroshi Fukuyama
APS March Meeting 2021 (Online) 2021 年 3 月

特別記事

ヘリウム危機の背景とゼロロス活動

低温科学研究センター・研究開発部門

福山 寛

ヘリウム危機 2018–2019

2018年の暮れから2020年初頭にかけて、世界のヘリウム需給がこれまでになく逼迫し、報道を通じて広く国民も「ヘリウム危機」を知ることになった。今回の危機では、国内外で多数の大学や研究所がヘリウムを全く入手できなかつたり、入手できても価格高騰に悩まされるなど、我が国でも日本物理学会を中心に多くの学会や大学が共同で緊急声明を出し政府の対応を求める異例の事態となった[1]。

本学の場合、液体ヘリウムを基礎研究、教育、医療のために大量に使用するので、使用後の蒸発ガスは配管網を通じて回収し、4キャンパスに設置された液化設備で再液化して再生利用（リサイクル）している。1サイクルの回収率は9割に達するが、それでも相当量のヘリウムガスを補充する必要がある。そのため毎年、政府調達競争入札でガス供給業者と単価契約を結び、ヘリウムガスの安定調達を図ってきた。ところが、2019年度の調達入札は不調に終わり、2回目の入札でようやく7月からまとまった量のガス補充が再開できるという異常事態が発生した。本郷・弥生・浅野の本郷地区3キャンパスに液体ヘリウムを供給する低温科学研究センターの場合、6月までの3ヶ月間、何とかスポット購入で凌いだり、調達単価が高騰したため学内液体ヘリウム使用料金が2倍近くに跳ね上がり、研究教育に深刻な影響が出た。

この状況は、COVID-19パンデミックによる一部需要の蒸発という予期せぬ形で2020年3月以降、一応の収束をみた。そのため、問題の所在が一時的に見えづらくなったが、次節で述べるように今般のヘリウム危機は構造的なものであり、今後も継続あるいは再発することが懸念される。そして、先行きの不透明感から販売価格が高止まるという困難は依然として続いている。本学に限らず、日本の大学におけるヘリウムリサイクルには長い歴史があり、今回の危機を契機に欧米の主要大学でもこれに追随する動きが加速している。この優れて効率的なヘリウム利用法を今後も持続可能とするため、当センターでは「ヘリウム・ゼロロス」を標榜し、さまざま活動を行っている。本稿では、ヘリウム危機の背景にあるサプライチェーンの特殊性を詳しく解説し、その取り組みの一つである「ヘリウム・ゼロロスキャンパス事業の支援・技術開発業務」についても紹介する。

ヘリウムサプライチェーンの特殊性

ヘリウムは、高い熱伝導率をもつ不活性な気体として、あるいは極低温の液体寒剤として、先端産業や医療そして基礎研究に欠かせない重要な社会基盤の一つである（図1）[2]。しかし、産出国が限られた稀少天然資源であるため、日本をはじめ多くの国々が米国および中東からの輸入に100%その供給を頼っている。我が国の場合、ここ10年ほどは代用ガスへの切り替え、ヘリウムの再凝縮装置や液体ヘリウムを使わないクライオクーラーへの転換など省ヘリウム化が進み輸入量は減少しているが、中国を

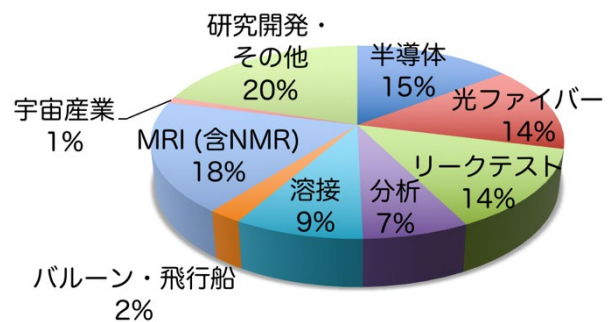


図1 2018年における我が国のヘリウム利用分野。データの出典は参考文献 [2]。

はじめアジア諸国で半導体産業の需要等が増えるなどして、世界のヘリウム需要は比較的安定している（図2）[3,4]。全世界の推定埋蔵量は需要の300年以上という試算[4]もあり、にわかには資源の枯渇が心配される状況にはない。それにも拘わらず、大学や研究機関にとってヘリウム危機は過去、何度か繰り返されてきたし、産業界にとっても2012–2013年危機に続いて今回の危機である。そして、何より輸入価格は2013年以降、急激な上昇に転じている（図2）。この背景には、ヘリウムのサプライチェーンがもつ特殊性、脆弱性がある。

ヘリウムのサプライチェーンは大凡次のようなものである。産出国のガス田近くのプラントで天然ガスから分離精製されたヘリウムは液化され、4万リットル規模の液体ヘリウムコンテナ容器に充填される。コンテナは港までトラックで運ばれ、コンテナ船で2~3週間かけて日本まで海上輸送される。到着後積み降ろされたコンテナは、ヘリウムセンターと呼ばれる処理施設までトラック輸送され、そこで内容積百~千リットルの大小の液体ヘリウム容器に小分け充填されて消費者の元に運送される。ガス体を必要とする消費者へは、コンテナから直接ガス取りするか、液体充填時に発生する気体をバラ瓶やチューブトレーラーなど大小の高圧ガス容器に圧縮充填(圧力15~20 MPa)して運送される。この一連のサプライチェーンの中で、例えば、液化プラントの定修時に頻発する機器故障、海外の港湾ストライキ、中東の政治情勢の変化などが原因となってヘリウム危機が発生してきた。ここで重要なことは、ヘリウムには有効な大量備蓄手段がほとんどなく、それがサプライチェーンをより脆弱にしているという点である[5,6]。つまり、途中にバッファ（在庫）を設けることが難しく、いわば鮮魚の流通のようなものである。

じつは例外的なヘリウムの大量備蓄方法が米国には存在する。中南部3州にまたがる全長700 km超の長大なパイプラインと、そのパイプラインの終端に位置する密閉性の高い天然のヘリウムガス田を利用した巨大貯蔵庫がそれである[5]。ブッシュドームと呼ばれるこの地下貯蔵庫は、最大で世界の年間需要の8年分にあたる12億立米もの粗ヘリウムガスを備蓄することができる。米国は60年以上にわたり国家戦略としてブッシュドームとパイプラインを管理運営し（現在は土地管理局（BLM）が運営）、自国の軍需や宇宙産業を支えてきた。そして、世界需要の約2割に当たる量の粗ヘリウムガスを民間に払い出すことで、供給源の不安定性を緩和するバッファの役目も果たしてきた。ところが、その米国がヘリウム管理

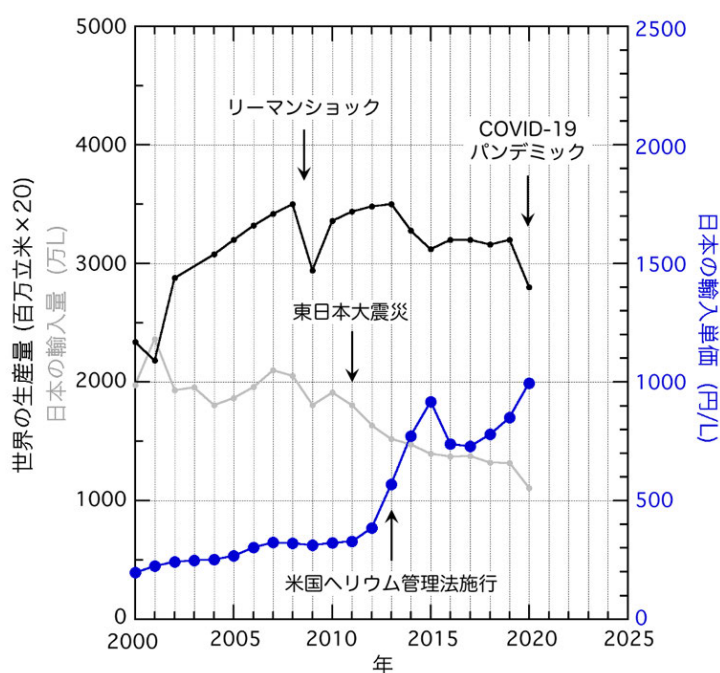


図2 世界のヘリウム生産量（黒色）、日本のヘリウム輸入量（灰色）、日本のヘリウム輸入価格（青色）の年推移。データの出典は参考文献[3,4]。輸入量および輸入価格の元データは質量単位であるが、ここでは液体ヘリウム密度を0.125 g/cm³として液体の体積単位に換算した。世界のヘリウム生産量は右縦軸の数字を20倍すると実数となる。

法 2013 [7]に基づき、2019 年リリース分を最後に備蓄ヘリウムの民間払い出しを終了してしまった。これがトリガーとなって近年ヘリウム価格が高騰していることは図 2 から明らかである。その一方で、新しいヘリウム供給拠点として今年中にカタール3プロジェクトと東シベリアのアムールプロジェクトの二つが加わることがアナウンスされている [8]。これらが予定通り立ち上がれば、当面、需給バランスは落ち着くと期待されるのだが、新プラントが予定供給能力を発揮するには数年かかるというのも経験的事実であり、予断を許さない。このような訳で、BLM の連邦ヘリウム備蓄という巨大バッファが市場から消えたインパクトは大きく、今後の世界需給の不透明感からヘリウムの供給価格は高止まりしている。

これは意外と知られていない事実であるが、ヘリウム危機真っ只中の 2019 年の我が国のヘリウム販売量はじつは前年比で 12%しか減っていない [2]。それにも拘わらず、ヘリウムを全く入手できず研究教育に大きな支障の出た大学や研究機関は多かった。その原因は調達契約の方式にあると考えられる [5]。政府機関による物品調達の単価契約の期間は、原則、単年度に限られており、国立大学法人もこれに準拠している。輸入販売業者からすれば、仕入れ量が減れば（あるいは減りそうならば）、長期契約者を優先しスポット購入や短期契約などの“新規”販売を止めざるを得ない。もちろん、単年度契約には競争を促進するメリットがあり、市場価格の振れ幅の大きい物品の場合、調達者側が過度な不利益を被るのを防止する意味もある。ところが、特殊なサプライチェーンに依存するヘリウムの場合、これが日本の大学が長年維持してきた模範的なリサイクル運用の維持を脅かす原因となっている。

ゼロロス支援業務

構造的なヘリウム危機の中にあって、回収率を上げる自助努力が第一義的に重要であることは論を待たない。低温科学研究センターの年間平均回収率は今般の危機直前の 2018 年度実績で 89%と、90%を割り込んでいた。そのため、当センターではさまざまな機会を捉えて回収率向上の重要性についてユーザーに注意喚起し、ポータブルリークディテクターを貸し出して研究室内回収配管の漏れ検査を励行するなど各種の“ゼロロス”キャンペーンを推進している。また、回収配管に未接続の機器を減らすべく、キャンパス内の回収配管網を拡充し補修する学内プロジェクト「ヘリウム・ゼロロスキャンパスプロジェクト」（2018 年度学内第三次配分）も進めている。2018 年度に実施した 2 台目液化機とこれに直結する大型液体ヘリウム貯槽の導入も、2 台体制とすることで機器故障時の回収ヘリウムガスの大気放出を防ぐゼロロス対策という側面がある [9]。ここでは最後に、これらの対策と相補的な関係にある「ヘリウム・ゼロロスキャンパス事業の支援・技術開発業務」（略して「ゼロロス支援業務」）について触れたい。

全学的な回収率を 100%にできるだけ近付ける有効な手段を探り、学外にも転用可能なゼロロスの技術開発を行うことは、大学の大切な役目であろう。本学では、これを企業と連携して進め、併せて需給バランスが崩れやすい不安定な時期にあって、ヘリウムリサイクル運営の安定化を図るためのゼロロス支援業務を 2020 年度から 4 年間業務委託することになった。ゼロロス新技術の提供あるいは本学との共同開発の提案を含み、この間、本学が液体ヘリウム供給量と回収率からなるリサイクル事業計画を達成できる、あるいはそれを上回るができる意欲的な支援内容の提案を 2019 年秋に企画競争公募した。特色ある複数の提案があった中から、書面審査、ヒアリング、契約交渉を経て最終的に 1 社と契約した。この業務委託はまだ始まって一年を経過したばかりであり、パンデミックという予期せぬ異常事態の中でのスタートとなったため、具体的な成果を述べるのは時期尚早である。しかし、回収率は確実に向上し、不安定なヘリウム市場の動向に翻弄されることなく学内需要をほぼ 100%充足できる液体ヘリウムのリサイクル供

給が実現できている。また、学内外で液化機と回収配管で結ばれていない液体ヘリウム使用機器からヘリウムを回収し再生利用するための技術の共同開発の検討が進んでおり、知的財産の創出だけでなく社会実装も見据えている。

まとめ

本稿では、近年繰り返される世界的なヘリウム危機（供給不足）の背景にあるヘリウムサプライチェーンの特殊性を中心に解説した。大量かつ長期間の貯蔵が難しいこと、米国の国家備蓄の粗ヘリウムが市場から撤退したことなど、そこには構造的な問題があることを指摘した。ヘリウムには代替がほとんど利かない用途も多い。大学のように、室温からの熱流入が少ないネック径の小さな装置が多く集積する場所では、液体ヘリウムを使うウェットタイプの装置から蒸発するガスを回収し再液化するリサイクル利用の方が、個々の装置にクライオクーラーを取り付けてドライタイプに換えるより経済的にずっと有利である [10]。そうであるならば、大学としてこのリサイクル運用をできるだけ維持する努力が必要である。続いて、その努力の一環として本学が始めたゼロロス支援業務委託についても紹介した。大学や研究機関を除けば、使用済みヘリウムの大部分が捨てられている現状で、これをリサイクルする技術開発は重要である。ヘリウムは未だ人類が人工的に量産することのできない天然資源なのだから。

最後に、ゼロロス支援業務委託を実現する上で、低温科学研究センターの事務および技術職員の方々には大変お世話になった。また、学内他部局の液化施設の教職員の方々からもご協力をいただいた。この場を借りてお礼申し上げる。企画競争公募を実施するにあたっては、大学本部財務部契約課と大越前センター長からの助言とご指導が大変心強かった。

参考文献

- [1] 日本物理学会他「ヘリウムリサイクル社会を目指して」：
<https://www.jps.or.jp/information/2019/12/helium.php>
- [2] (社) 日本産業・医療ガス協会：https://www.jimga.or.jp/statistics/r_he/
- [3] 財務省貿易統計：<https://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm?M=77&P=0>
- [4] Helium Statistics and Information, National Minerals Information Center, USGS (2021):
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-helium.pdf>
- [5] 福山寛「国家戦略としてのヘリウム備蓄 ～BLM を訪問して」(2019)：
<https://yamashita.issp.u-tokyo.ac.jp/ISSPWS191106/pp191106/fukuyamapp.pdf>
- [6] 液化は標準状態の気体の体積を 1/700 以下にするので大量輸送には最適である。しかし、液体ヘリウムは蒸発潜熱が非常に小さいので、断熱性能に優れた専用容器でも 0.2~1%/日の自然蒸発が避けられず、容器間を移送する際の蒸発ロスも大きい。そのため、隣接する液化機で蒸発ガスを再液化できる場合を除き、一般に長期間にわたる大量保管には向かない。ただし、海外からコンテナ船でヘリウムを輸入する際に使われている内容積 4 万リットルの液体ヘリウムコンテナについては、国内ヘリウムセンターにおけるその滞留基数を増やすことが、最も実効的かつ容易なヘリウム国家備蓄手段であることを筆者は提案している（文献[5]参照）。その理由は、膨大なコストのかかる巨大液体ヘリウム貯槽を国内に新た建設するまでもなく、液体ヘリウムコンテナはすでに運用されている非常に低蒸発率の大型液体ヘリウム容器であること。そして、ヘリウムセンターで一定期間滞留中のコンテナから蒸発するガスは、高压容器に圧縮充填してガス体需要者に無駄なく供給できるからである。

- [7] Helium Stewardship Act of 2013:
<https://www.congress.gov/113/plaws/publ40/PLAW-113publ40.pdf>
- [8] Phil Kornbluth, “Waiting for Amur – what’s next for helium markets?”, gasworld (Mar. 9, 2021):
<https://www.gasworld.com/waiting-for-amur-whats-next-for-helium-markets/2020612.article>
- [9] 村川智、阿部美玲「ヘリウム液化回収システムの増強」、2019年東京大学低温科学研究センター年報 (pp. 82–85)
- [10] 寺岡総一郎、戸田亮、福山寛「ウェットかドライか？低温センターの TSCP 活動」2015年東京大学低温センター年報 (pp. 120–125)

技術ノート

磁化物性評価システム(MPMS3)の紹介

低温科学研究センター・共同利用部門

戸田 亮

1. はじめに

今年度、低温科学研究センターに磁化物性評価システム（カンタム・デザイン社製 MPMS3、以下 MPMS3 という。）が導入された。これは、センター共同利用装置の 1 つである SQUID 磁気測定装置（カンタム・デザイン社製 MPMS-5S、以下 MPMS という。）と同じく、超伝導量子干渉計(superconducting quantum interference device, SQUID)を用い、高感度に磁気モーメントを測定することが可能な磁気測定装置である。

MPMS は、センターへの導入以来 20 年以上の長期に渡って共同利用に供され、様々な研究に利用されてきたが、近年では修理用部品の確保が難しいパーツが出てくるなど、運用の継続に不安が生じてきていた。今回、同じ物性を測定可能な本装置が導入され、磁気測定装置の共同利用を今後も安定的に継続できる見通しとなり、担当者として安堵している。本装置は納入後の動作テストなどを経て、2021 年度から共同利用装置として利用が可能になる。

本稿では、既設の MPMS のユーザー及び磁気測定を必要とするユーザーに向け、MPMS3 の特徴、既設の MPMS との違い、使用上の留意点などを紹介する。

2. MPMS3 の概要

MPMS3 では、試料空間の温度を 1.8 – 400 K、印加磁場を ± 7 T の範囲内で調整できる [1]。目的に応じて温度・磁場を変化させ、試料の磁気モーメントを測定することにより、その温度依存性、磁場依存性、履歴現象などを評価できる。既設の MPMS と比較すると、利用可能な温度範囲は同じであるが、磁場範囲は最大 5 T から 7 T へと広がっている。加えてノイズの低減、温度制御・磁場制御の改良によって、高感度に、短時間で同じ測定が可能になっているため、より効率的に測定を行うことができる。残念ながら、既設の MPMS に付いているオプション機能（超低磁場、交流磁化率など）については、今回センターに導入された MPMS3 に付いていない。将来追加で導入できる可能性もあるが、これらのオプション機能が必要な測定については、引き続き、既設の MPMS をご利用いただくこととなる。

3. 試料の準備

MPMS3 の基本的な測定原理は MPMS と同じである。2 次勾配型の検出コイル内で磁気モーメントをもつ試料を移動させ、試料の位置と、各位置において検出コイルを貫く磁束量との対応を測定し、試料の磁気モーメントを評価する [1, 2]。このため、MPMS3 への測定試料の導入は大枠として MPMS と同じであり、試料を動かすための駆動部と試料空間とを繋ぐ専用のロッドの先に、試料ホルダーに固定した試料を取り付ける形となる。

MPMS と同様、試料の固定の善し悪しは測定精度に影響するため、精密な測定を必要とする場合、特に注意が必要である。試料の周囲には磁氣的に均一な試料ホルダーのみが存在することが望ましく、固定

のために介在物を必要とする場合、磁気モーメントが小さく、その温度依存性、磁場依存性が単純なもの、測定時に位置移動させる方向である上下方向には対称に配置することが望ましいといったことも、従来と同じである [2]。

MPMS では、試料ホルダーとして主にプラスチックストローを使用していた。MPMS3 でも引き続きストローを使用可能であるが、より高い振動数で試料を振動させる VSM 測定を利用する場合、試料ホルダーの剛性や試料の固定強度がより高いことが望ましいため、専用の水晶製の試料ホルダー、真鍮製の試料ホルダーを使用することが推奨されている。それぞれのホルダーに試料をセットした様子を図 1 に示す。

水晶製のホルダーは、断面が半円の棒状で、半円の平面部分に試料を貼り付ける。面は磁場と平行な方向となるため、結晶試料や板状試料（面内に磁場を印加する場合）については、テープやニス等で簡単に貼り付けることができる。接着に用いるニスやテープには磁性不純物が含まれないよう慎重に取り扱う必要がある。また自身が使用する温度範囲で剥がれや重合、熔融といった問題を起こさない素材を選ぶ必要がある。ワニス(GE7031)やカプトンテープが用いられることが多い。試料はホルダーに強く接着されていることが望ましいが、水晶は割れやすいので、取り外しの際には無理な力をかけないように気をつける必要がある。取り外しの際には溶剤等で接着力を弱めて取り外すことが望ましく、また写真に移っているマウンティング用の専用台の上で作業する（ホルダーが専用台によって支えられる）ことが望ましい。

真鍮製のホルダーは一部分が切り取られた中空円筒状になっており、内径よりやや大きいものを詰め込むことによって、粉末をカプセルに入れて固定したり、板状試料を水晶の円柱状固定具で挟んで面直磁場方向に固定したりすることができるが、いずれの場合も試料以外の寄与が大きくなりがちなのが弱点である。填める際に変形することがあるので、最終的に試料を置く位置から遠い場所で詰め、スライ

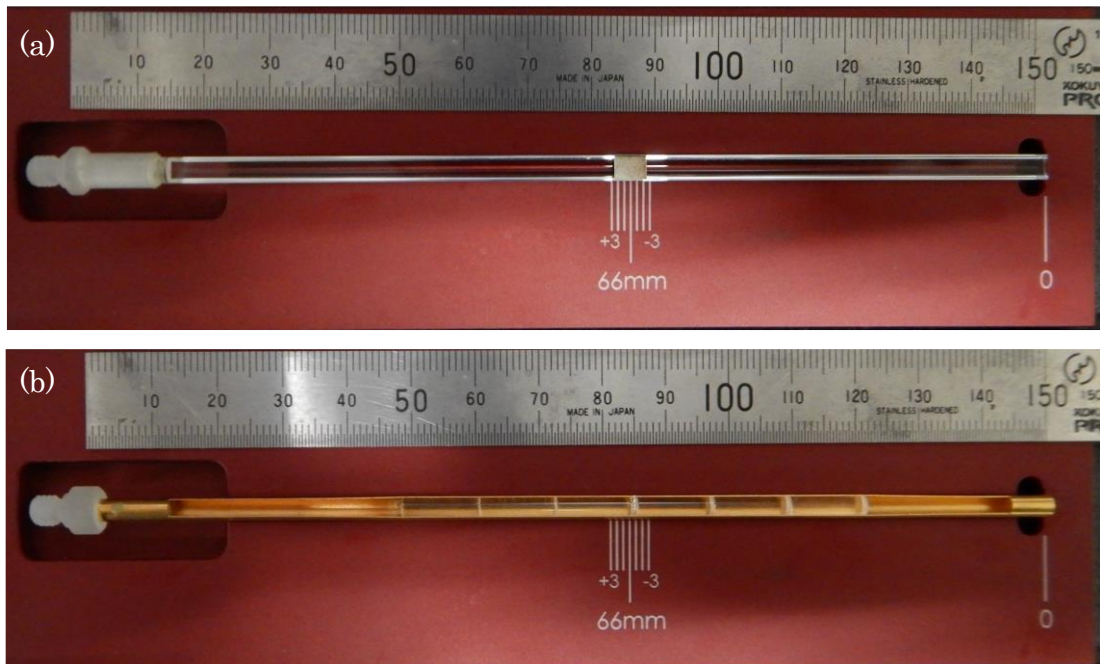


図 1: (a)は水晶製ホルダーに板状試料を取り付けたもの、(b)は真鍮製ホルダーに水晶製の固定具を用いて板状試料を挟んだものである。いずれも下端（図の右端）から 66 mm 付近に試料を固定する。

ドさせて使用する方がよい。また水晶の固定具は取り外すときに割れやすいので、原則として入れたままにし、スライドさせて試料のみを着脱する方がよい。こちらにも変形を防止するため、専用台の上で作業することが望ましい。

ストローは、VSM 測定で使用するには剛性に不安があるとされるが、実際にほぼ同じ大きさの標準試料を水晶製のホルダーとストローとで測定した結果を比べると、ストローを用いた場合であっても測定データのばらつきはあまり変わらなかった（図 2 も参照）。固定に問題がなければ測定感度への影響は大きくないものと考えられる。ストローは毎回新しいものを使用できるため、切り込みを入れて試料を差し込んだり、やや大きめの試料でストローを変形させて使ったり、切ったストローで試料を挟んだり、と試料に応じて様々な固定方法を使用できる。実際、MPMS の利用では様々な方法が使われていたが、ストローの変形や曲がりの程度によっては、測定時に試料空間の壁とストローが接触してしまうことがある。既設の MPMS では大きな問題にはならなかったが、MPMS3 において、特に VSM を利用した測定を行う場合、接触の摩擦熱によって希望の温度に安定しなかったり、試料の温度が表示値と乖離したりすることがあるので、注意していただきたい。また、やや厚手のストローを使用することにより、変形等によるリスクを下げることも可能である。

ここでは典型的な固定方法について紹介したが、試料の磁気モーメントの大きさや形状によって最適な方法が異なるため、あらゆる場面で使える万能な固定方法はない。メーカーの技術資料 [3] にも様々な例が紹介されているので参照しつつ、試料形状を調整したり、試料に合った固定法を工夫したりして欲しい。

4. 位置合わせ

MPMS3 でも既設の MPMS と同じく、測定の前に、試料位置が検出コイルの中心に来るよう位置合わせを行う必要がある。方法も同じで、試料の位置を変化させ、検出コイルの出力を見る方法が使われる。検出コイルの中心に試料がきたとき出力がピークを示すので、これを利用して位置合わせを行う。MPMS では、制御プログラムが表示する座標系が、現在の測定中心や振幅を基準とした相対座標であり、位置合わせを調整するたびに变化していた。また走査範囲によっては位置合わせの際に全容が見えないため、合わせるべき中央のピークではなく、左右にできる逆向きのピークを中央のピークと誤認して位置合わせしてしまい、希望の測定結果を得られないケースが時折見られた。MPMS3 では、試料ホルダーの下端を基準にした座標が表示される。このため、実際に自身がセットした試料位置と、検出された試料の中心位置との対応がわかりやすい。自身が試料を置いたはずの位置にピークがない場合、何かしら問題が発生しているので、磁場強度を変えて再度の位置合わせを試行したり、試料のセッティング、不純物の付着の有無などをチェックしたりして欲しい。

5. 測定感度

これまでセンターの MPMS 装置において標準的に使用されていた RSO 測定と、MPMS3 の DC 測定および VSM 測定について、Pd の標準試料を用い連続測定を行うことで、測定精度（測定結果のばらつき）を評価した。RSO 測定は振幅 3 cm、1 Hz、1 回測定、DC 測定は振幅 30 mm、測定時間 4 s、1 回測定、VSM 測定は振幅 5 mm、積分時間 2 s の条件で測定を行った。

図 2(a)は 2 Oe での測定結果、図 2(b)は 1 T での測定結果である。データのばらつきを比較しやすくす

るため、磁気モーメントの絶対値は実際の測定値から少しずらずらして表示している。このため、絶対値については精密な値ではなく、試料の磁気モーメントのおよその大きさを示していると考えていただきたい。RSO 測定では 6–7 秒間隔で、DC 測定は 10 秒間隔で、VSM 測定は 2 秒間隔でデータ点が得られた。磁気モーメントが小さい領域では、データのばらつきは磁気モーメントの大きさに依らず同程度となった。RSO 測定と DC 測定のばらつきは同程度（標準偏差で 3×10^{-8} emu 程度）であった。VSM 測定はこれらよりもばらつきが小さく、標準偏差で評価すると 7×10^{-9} emu 程度となった。VSM 測定の方が短時間で精度良く測定ができることがわかる。磁気モーメントが大きくなると、ばらつきは磁気モーメントの大きさにほぼ比例する結果となった。RSO 測定では他の測定よりばらつきが大きく、その標準偏差は磁気モーメントの 0.04 % 程度であった。DC 測定、VSM 測定においてはおよそ一桁改善され、磁気モーメントに対して 0.004–0.005% 程度となった。1 回の DC 測定と 2 s 積算の VSM 測定との間にはあまり差はなかったが、測定に要する時間を考慮するとやはり VSM 測定の方が効率的であることがわかる。MPMS3 の測定では、試料ホルダーとしてストローを使用した場合と、水晶製ホルダーを使用した場合の両方を測定したが、顕著な違いは見られなかった。RSO 測定、DC 測定の場合には測定回数を増やすことで、VSM 測定の場合、ばらつきが不満な場合、積分時間を延ばすことでばらつきを抑えることが可能であるが、相応に測定時間がかかる。自身が必要とする精度と相談して測定回数や積分時間を調整していただきたい。

VSM 測定は、DC 測定や RSO 測定のように試料を大きく移動させず、出力のピークとなる中央付近で振動させ、出力を Lock-in 検波することで精度を高めている [1]。DC 測定におけるピーク位置を中心に小さく振動していることを前提としているので、中心位置にズレが生じていると正しいデータが得られない。また、モーターの振動に合わせて試料が振動することを前提としているので、試料の固定が甘い場合にも正しい結果が得られなくなる。しかし、VSM 測定では DC 測定のような位置依存データを残すことはできないため、異常があっても見落としやすい。装置メーカーの技術資料 [4]にあるように、必ず“M. Quad. Signal”の大きさも評価して測定の正当性を確かめて欲しい。怪しい応答がある場合には DC 測定も併用して状況を確認するのも有効と考えられる。

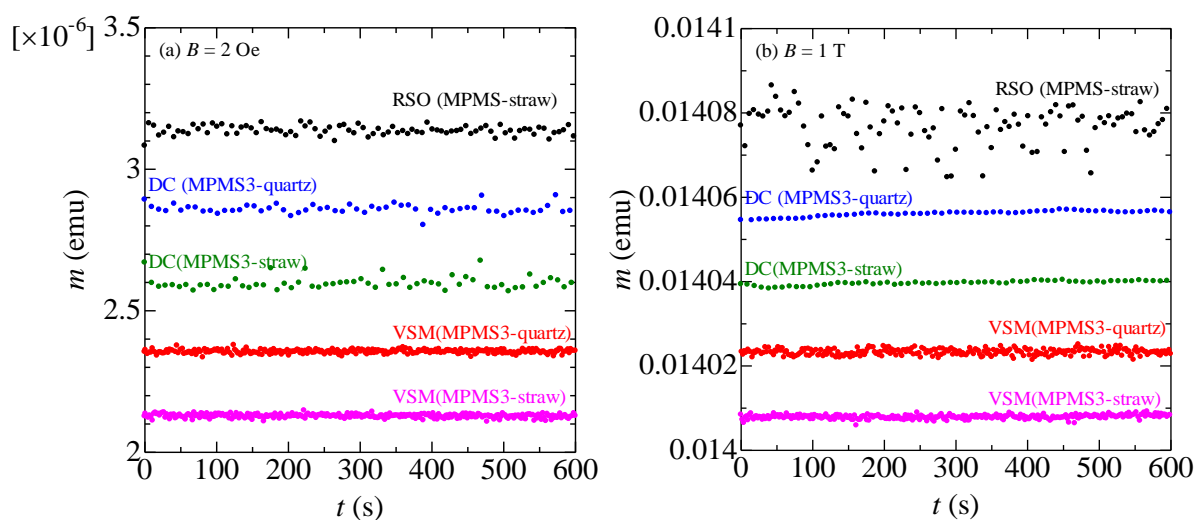


図 2: 測定ノイズの検証、(a)は外部磁場 2 Oe で、(b)は 1 T において、各測定方法で連続測定を行ったもの。縦軸の絶対値については、見やすさのため実測値に一定値を加算してある。

6. 温度制御と温度依存性の測定

MPMS3 で利用できる温度範囲は MPMS と同じであるが、MPMS3 では最大 50 K/min で試料空間の温度を変化させることができるため (MPMS では 10 K/min)、測定試料が急な温度変化に耐えないなどの制約がある場合を除き、目的の温度により早く到達することができる。特に 5 K 以下の低温に温度を安定させたい場合、MPMS では全体の冷却状況が定常状態に整うまで安定にならず、室温から冷却する場合には 2 時間以上を要することが多かったが、MPMS3 の場合には、室温から冷却した場合でも 30 分程度で最低温度に安定させることができた。

温度依存性の測定では、従来同様、温度を掃引しながらの測定が可能である。連続的に測定しながら温度を掃引する場合、従来であれば 1 K ごとの測定に対し、5 K/min 程度の掃引が限度であったが、VSM 測定 (積分時間 2 s) であれば、10 K/min であっても 0.33 K ごとの測定が可能で、かつ従来よりも精度良く測定することができる。必要な温度分解能、測定精度は場合によって異なると思うので、各自で掃引速度や積分時間を調整して使用していただきたい。

7. 磁場制御と磁場依存性の測定

MPMS3 では、使用可能な磁場範囲が 7 T までとなり、センターの既設の MPMS よりも広がった。掃引速度も最大 700 Oe/s と速くなったため、目標の磁場までより早く到達することができる。MPMS や MPMS3 では、磁気モーメントを評価する際に磁束の変化を測定するため、外部磁場の変動はごくわずかなものであっても重大な測定ノイズとなる。これを防ぐため、超伝導マグネットに超伝導ループを作成して外部磁場の変動を抑えるが、MPMS ではこの切り替え時間が長く、1 磁場あたり 2 分程度の測定時間を要していた。このため、細かい分解能で MH 測定をしたい場合など、1 試料で 1 日といった時間が掛かることも珍しくなかった。MPMS3 ではこの切り替えにかかる時間が大きく短縮されている。従来装置で 0 から 5 T, -5 T, 5 T という磁場依存性を 0.1 T ごとに測定 (251 点) すると、約 7 時間を要するが、MPMS3 の VSM 測定 (2 s) の場合、51 分程度で済んだ。試料の磁気モーメントが小さい場合などは、精度を確保するために積分時間を延ばしたり、磁場掃引後、測定までの待機時間を設定したりするため、これほどの劇的な差にはならないかもしれないが、どちらの場合も同じ待機時間を設定すると想定した場合、磁場 1 点あたり 1 分程度以上の測定時間の短縮が見込まれる。非常に効率よく測定可能になるので、多くの試料を測定したい場合や、より細かい依存性を測定したい場合に有利である。

超伝導マグネットには、超伝導線が磁束をトラップするために起こる非理想的振る舞いがある [1, 5]。このため、試料空間にかかる磁場は電流に完全に比例したものではなく、履歴によって異なり、この効果はとくに低磁場において問題となる。この効果の程度は履歴の詳細によるが、センターの MPMS の場合、最大磁場 5 T から 0 Oe まで No Overshoot モードで降ろすと、実際には -10 Oe 程度の磁場が試料室にかかる。一方 MPMS3 ではややこの効果が大きくなっており、同様に 5 T から 0 Oe まで No Overshoot モードで消磁した場合、-25 Oe 程度の磁場が試料室にかかる。このため、強磁場を印加した後に、低磁場の磁場依存性を評価する場合には、装置が表示する磁場と実際に試料が受けている磁場とのずれは従来機より大きい。このようなズレの発生を回避することは不可能であるため、試料にかかっている磁場をより正しく評価したい場合には、同じ磁場履歴で常磁性の標準試料の測定を行い、この標準試料の磁化から実際の磁場を推定する [5]。幸いにも磁場依存性の測定にかかる時間は減っているため、低磁場で磁場の絶対値が重要な測定をする場合は検討していただきたい。また、掃引前後の磁場や掃引方法にもよる

が、磁場を安定化させた後にも磁束の移動に伴う磁場変化が発生する。こちらも履歴や掃引方法に依存するため、試料の長時間にわたる応答を評価したい場合などは事前に常磁性試料で影響を検証するなどしていただきたい。

8. まとめ

今年度、当センターにカンタム・デザイン社の MPMS3 が導入され、2021 年度から共同利用装置として利用できることになった。この装置は既存の共同利用装置 MPMS の後継機として、試料の磁気モーメントの温度依存性、磁場依存性、履歴現象などを、MPMS とおおむね同様の操作で、より効率的に評価することができる。中でも、磁場依存性の測定効率は大きく向上しているので積極的にご活用いただきたい。従来の MPMS で使用できたオプション機能（超低磁場、交流磁化率など）については、残念ながら導入されていないため MPMS3 では利用できない。これらの機能を必要とする測定については MPMS を引き続きご利用いただきたい。

参考文献

- [1] “MPMS3 User’s manual”, Quantum Design
- [2] 戸田 亮、「MPMS を用いた微小磁気測定」、平成 28 年度低温センター年報 (2017)
- [3] “Application Note 1096-306, VSM Sample Mounting Techniques”, Quantum Design (2016).
- [4] “SVSM Application Note 1500-009, Mounting Samples Loosely Causes Moment Noise in VSM Measurements”, Quantum Design (2010).
- [5] “Application Note 1500-011, Using SQUID VSM Superconducting Magnets at Low Fields”, Quantum Design (2010).

コラム

液化供給部門 阿部 美玲

本学では 2020 年 4 月に新型コロナウイルス感染拡大防止のための東京大学の活動制限指針が設けられ、同年 5 月にかけて指針の中で 2 番目に厳しい活動制限が課されました。よくよく読むと最も厳しい制限の定義には「大学機能の最低限の維持のために、(中略)生物の世話、液体窒素の補充、冷凍庫修理、サーバー保持などを目的に、一時的に入室する研究スタッフのみの立ち入りが可能」と書かれていました。つまり、大学活動が一番制限された中でも研究スタッフが液体窒素を入手できることは暗黙の了解ということなのです。とはいえセンター関係者だってヒトですからこの感染症の大流行に巻き込まれないとは限りません。不測の事態に備えて、日々の寒剤供給業務、とりわけ液体窒素供給を続けるために本当に必要な要件は何かを考え続けた 1 年間でした。

センターの液体窒素供給業務で最大の特徴は、指定の集配場所から集められた容器にセンターでまとめて充填してそれぞれの集配場所へ配達していることです。集配場所は本郷キャンパス内に 50 か所余りあり、容器の本数は少ない日で約 80 本、多い日は 140 本以上に及びます。この業務を行なう要件は、集配場所にスムーズに近づけることと液体窒素を運ぶために使う容器があることの 2 点です。集配などのルーチン化できる作業は協力会社が担当していますが、想定外のできごとが起こったときはセンターの教職員が対応します。

周辺工事や装置搬入などで集配場所に近づけないのは比較的良好であることです。2020 年春以降はさらに厳格に施錠管理される建物が増え、今まで平日日中は自由に出入りできた扉なのに鍵がかかっている集配担当者が立ち往生したことが何度かありました。集配担当者がセンターへ連絡しているときにたまたま通りかかった建物の方が気を効かせて入館に立ち会ってくださったこともあれば、研究室側が建物の警備担当者を通じて事情を知り同じ建物内で活動する複数の研究室で曜日を取りまとめて集配を再開できたこともありました。試行錯誤は 2020 年 5 月の連休明けまで続きました。ご協力くださった皆様、その節はありがとうございました。

いざ容器を回収したものの、容器の断熱性能が劣化していたり、蓋と本体が氷で貼り付いていて外せなかったりして、液体窒素を充填できないときがあります。前者は数年に 1 度あるかないかですが、後者は年に数本は見受けられるし年々増えている気がします。容器を使えなければ液体窒素をお届けできないので、このような容器が見つかったときは内心大慌てで対応します。他の仕掛かり作業をいったん中断して、研究室にいつ使うつもりかを確認して、急ぎであれば代わりに使える容器を工面して、集配担当者が想定外の対応に戸惑わないように指示を出して……1 本の問い合わせでもきりきり舞いです。水分によるトラブルが増えたのは温暖化でじめじめした気候になったからかしら？ などとぼんやり考えるとときもあります。何はともあれ、容器の使用休止期間が生じないに越したことはありません。こんな背景から液化供給部門の活動報告の中に液体窒素容器の日常点検のポイントをまとめました。お役に立てば幸いです。

各種委員会・センター教職員名簿

低温科学研究センター運営委員会

第2回運営委員会（令和2年6月3日開催）

第3回運営委員会（令和2年8月4日開催）

第4回運営委員会（令和2年12月10日開催）

第5回運営委員会（令和3年1月7日開催）

運営委員会 名簿（任期 R2.2.1~R3.3.31）

(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）
鹿野田 一司	教授	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	教授	大学院工学系研究科化学システム工学専攻
小林 研介	教授(R2.4.1~)	大学院理学系研究科物理学専攻
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	大学院薬学系研究科薬科学専攻
岩本 敏	教授	先端科学技術研究センター極小デバイス理工学分野
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

低温科学研究センター専門委員会

第1回専門委員会（令和2年7月9日開催）

第2回専門委員会（令和2年7月29日開催）

専門委員会 名簿（任期 R2.4.1~R4.3.31）

(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
福山 寛	特任研究員	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
	渡谷 岳行	准教授 (R2.4.1~)	大学院医学系研究科生体物理医学専攻
	上田 卓見	准教授	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
村川 智 准教授
福山 寛 特任研究員
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
金子 芽衣 技術職員
寺岡 総一郎 技術専門職員
板垣 信則 学術支援職員
伊藤 誉文 技術補佐員 (~R2.6.30)

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

専門員（兼） 事務室長	柳澤 茂孝	令和3年3月31日	定年退職
一般職員	新川 恭弘	令和3年3月31日	再雇用任期満了により退職
技術補佐員	伊藤 誉文	令和2年6月30日	退職

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 村川 智

2020年度は低温科学研究センターも御多分に漏れずコロナ禍による激動の年でした。緊急事態宣言下において大学としての活動が制限される中でも、液体窒素および液体ヘリウムの供給希望は少なくなることはあってもなくなることはなく、寒剤をいかに安定して供給するか、しかも、職員の健康を守りつつという難しいミッションを無事に遂行できたのは、ひとえに液化供給部門の技術職員を中心として努力した結果だと思えます。自分もセンターの教員ではありますが、一ユーザーとして感謝したいと思います。

その他にも、コロナ禍による活動制限がされるなか、従来当たり前のようにやっていたことができなくなったことは多々あると思えます。センターの活動も対面で行ってきた安全講習会や研究交流会がオンラインで行うことになりました。初めてやることで、準備も手探りで、試行錯誤の繰り返しでした。不十分なところがあったかもしれませんが、皆様のお役に立てているならば幸いです。特に安全教育は、研究室の現場におけるOJTの機会が限られてしまうと思えますので、今回始めたe-learningに加えて何かできないか、考えていきたいと思っています。

このような厳しい研究環境においても、本学ではさまざまな工夫で感染拡大を避けつつ研究を行っています。寒剤の供給量もほぼ例年通りでした。その寒剤を用いた研究の一部を本年報でも研究ノートとしてご紹介させていただいています。共同利用研究室実績報告、部門報告とあわせてお読みいただけると幸いです。

今後とも、低温科学研究センターをよろしくお願い申し上げます。

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
奥田 傑	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 2020

(Cryogenic Research Center, the University of Tokyo)

令和2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12号 2021年8月

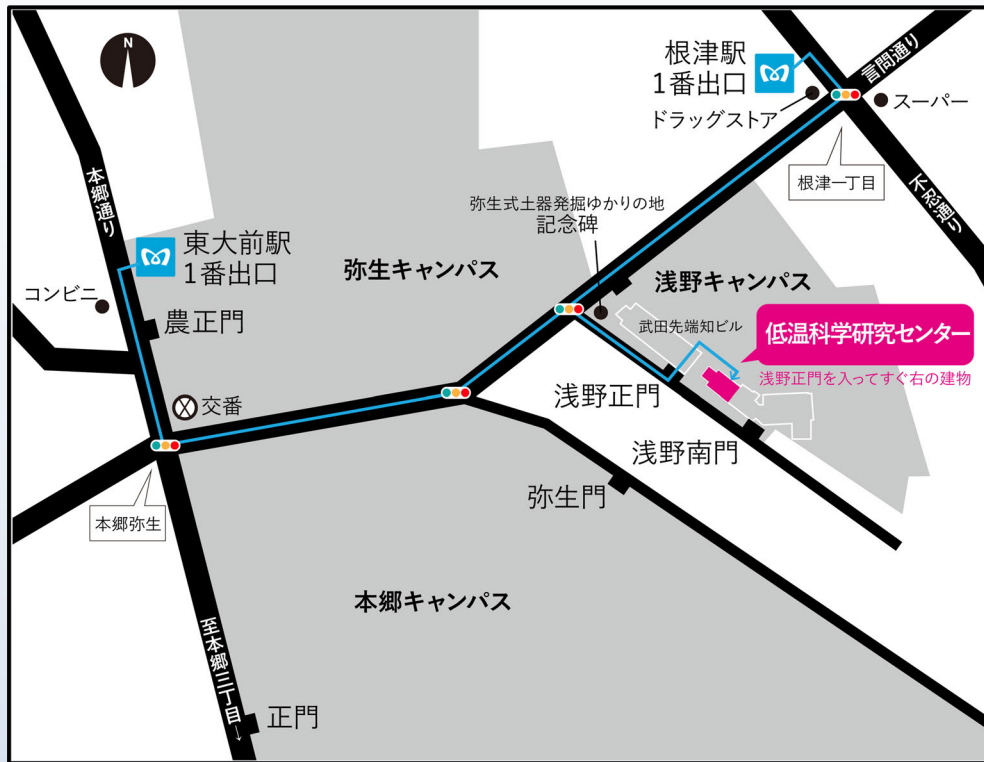
Volume 12, August 2021

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：明誠企画株式会社

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