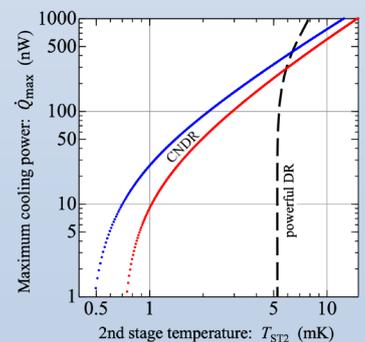
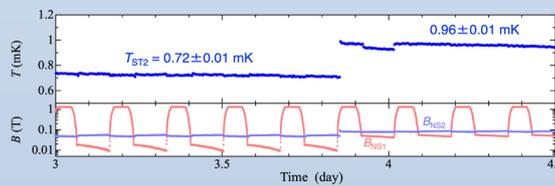
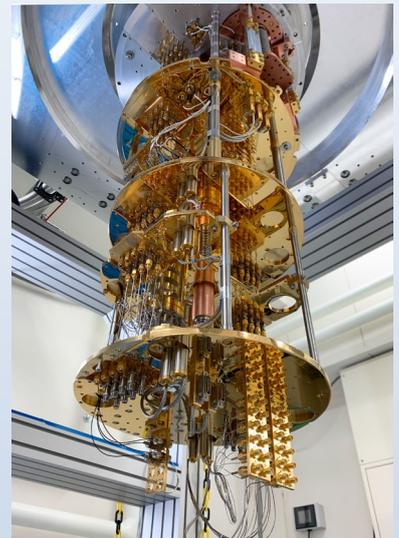
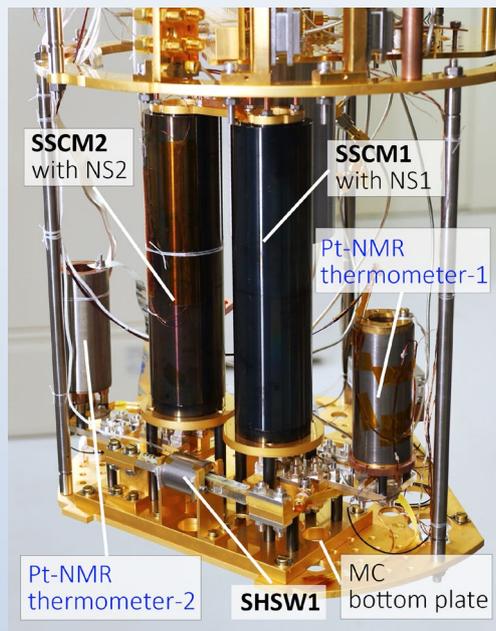


2022

# Annual Report 2022

*Cryogenic Research Center  
University of Tokyo*



令和4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

### 「世界初のサブmK連続発生装置」

(写真左上) サブ mK 温度 ( $T < 1$  mK) を連続発生できる小型で取り扱いが簡便な連続核断熱消磁冷凍機 (CNDR) を開発した。増強核磁性体  $\text{PrNi}_5$  を磁気作業物質とする 2 つの冷却ステージを、2 つの Zn 超伝導熱スイッチを介して予冷段の希釈冷凍機の混合器に直列接続する構成をもつ。2 本の黒い円筒形磁気シールド内に  $\text{PrNi}_5$  ステージがあり、それらの両脇に 2 つの Pt-NMR 磁気温度計が付加されている。(図左下)  $T = 0.72 \pm 0.01$  mK を制限なく連続維持できることを実証できた。(図右下) CNDR と希釈冷凍機の冷却力の比較。(写真右) CNDR の実証実験に用いた低温科学研究センター・ミリケルビン量子プラットフォームの希釈冷凍機 (共同利用装置)。

(詳細は技術ノートP115「サブミリケルビン連続発生冷凍機の試作(D)」に掲載。)

# 巻頭言

低温科学研究センター長 島野 亮

2022年度の低温科学研究センター年報をお届けします。

本年報は、センターの活動報告、センター内の共同利用研究室で行われた研究報告に加えて、寒剤を利用して進められている本学での広範な研究の紹介として、工、理、薬、農、医、各部局の研究室に寄稿頂いた研究ノートで構成されています。ご高覧頂けましたら幸いです。

2022年度の液体ヘリウムの年間供給量は約23万5千リットル、液体窒素は約49万9千リットルとなり、概ね昨年度と同様の高い水準となりました。2020年1月に新しく導入されたヘリウム液化機の稼働環境が改善し、その液化能力が如何なく発揮された年でした。液体窒素供給では事前申込制を10月から導入したことで、集配業務の効率化が図られました。

本年度はコロナ禍による世界的な海上物流の停滞が続いたことに加え、米国ヘリウムガスプラントの定期修理のトラブル、見込まれていたロシアプラントの稼働の遅れも重なり、全国規模で昨年度より一層深刻なヘリウム不足に見舞われました。幸い本学では、損失ガスの補充調達に苦勞しながらも昨年度並みの供給量を維持し、広範にわたる研究活動に大きな支障をもたらすことを避けることができました。コロナ禍で使命感を持って液化業務に従事された技術職員の皆様に感謝いたします。ヘリウムの調達環境が厳しくなる中で、高い学内ヘリウムリサイクル効率の維持、改善が一層重要となりました。本センターでは、2019年度より開始したヘリウムゼロロスキャンパスプロジェクトのもとで老朽化配管や回収設備の更新を進めて参りましたが、ユーザーの皆様のご協力もあり2022年度は95.9%という高い回収率を達成しました。皆様のご努力に感謝申し上げます。

共同利用設備では、昨年度に試験運用として開設した極低温量子プラットフォームの本格稼働が始まりました。10ミリケルビン(mK)という超低温を必要とする量子技術や低温科学一般の研究者のために希釈冷凍機を共同利用に供するという初の試みです。同プラットフォームが量子技術の発展に資することができれば幸甚です。

研究開発部門では、超流動、超伝導をはじめとする低温量子物性、低温科学に関する最先端研究が展開されています。本センターはヘリウムリサイクルシステムに資する技術開発プロジェクト「ゼロロスジャパン」事業にも取り組んでいます。ヘリウム液化機の安定運転にとって大敵となる不純物を簡便に検出する技術の開発や、ヘリウムの新しい貯蔵、運搬、回収技術を可能にする新規He吸着材を利用した低温吸着法の開発を進めています。

人事面では、福山寛先生が今年度から特任教授に就任されました。中村祥子特任助教が九州大学准教授として転出されました。また長くセンター液化供給業務にご尽力されてきた寺岡総一郎学術専門職員が退職されました。

コロナ禍でオンライン開催となっていた研究交流会は、実に4年ぶりに対面形式で開催することができました。今回で第14回となる本研究交流会は学内の若手研究者、大学院生にとっての部局を越えた貴重な学術交流の場となっており、口頭、ポスター発表を通して活発な研究討論が行われました。

低温科学研究センターでは、学際融合研究施設として世界に伍する低温科学の推進を目指すとともに、東京大学の学術基盤として引き続き学内に安定して寒剤を供給できるよう努め、本学における研究活動を強く支援する所存でございます。

皆様のご協力、ご支援をよろしくお願い申し上げます。



2023年9月



# 目次

巻頭言.....	1
島野 亮 (低温科学研究センター長)	

## 研究ノート

○ 柱状欠陥を導入した超伝導体における磁束状態 .....	6
為ヶ井 強、李 文杰、加藤 幹太 (工学系研究科 物理工学専攻 為ヶ井研究室)	
○ 希釈冷凍機温度で実現したバルク半導体中励起子のボース・アインシュタイン凝縮 .....	12
森田 悠介 (理学系研究科 フォトンサイエンス研究機構)	
○ リザーブコンピューティングに向けたスピクラスタガラスの磁気緩和と短期記憶の相関 ..	18
山原 弘靖、Liao Zhiqiang、Sarker Md Shamim、関 宗俊、田畑 仁 (工学系研究科 電気系工学専攻/バイオエンジニアリング専攻 田畑研究室)	
○ GPCR とリガンドの滞在時間を規定する構造基盤の解明 .....	23
上田 卓見、土田 知輝、栗田 政稔、水村 拓也、幸福 裕、竹内 恒 (薬学系研究科 薬科学専攻 生命物理化学教室)	
今井 駿輔、白石 勇太郎、嶋田 一夫 (理化学研究所 生命機能科学研究センター)	
○ シロイヌナズナの葉緑体とミトコンドリアのゲノム編集 (標的一塩基置換) .....	28
中里 一星、有村 慎一 (農学生命科学研究科 生産・環境生物学専攻 植物分子遺伝学研究室)	
○ WHO 中枢神経系腫瘍分類 2021 (WHO CNS5) に関連した脳腫瘍の画像診断 .....	34
黒川遼、黒川真理子 (医学部 放射線医学講座)	

## 共同利用研究室 研究実績報告

○ チオシアノ金属酸イオンを構築素子とする錯体のサブテラヘルツ光吸収特性と発光温度計機能	42
物性化学研究室 (理学系研究科 化学専攻)	
○ シリコンベース・スピン電界効果型トランジスタにおける電子スピン輸送 .....	46
半導体・スピントロニクス研究室 (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 .....	52
ナノ物理・デバイス研究室 (工学系研究科 電気系工学専攻)	
○ 超伝導転移端センサによる光子数識別器の研究 .....	58
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 部門報告 .....	64
島野 亮、村川 智、福山 寛、大越 慎一、藤井 武則 (低温科学研究センター 研究開発部門)	

共同利用部門 部門報告 .....	84
共同利用設備・戸田 亮（低温科学研究センター 共同利用部門）	
極低温量子プラットフォーム・福山 寛（低温科学研究センター 研究開発部門）	
液化供給部門 部門報告 .....	88
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.....	96
研究交流会.....	98
その他	
職員研修 .....	104
1. 高圧ガス保安教育令和4年度 高圧ガス保安教育（従事者向け）参加報告	
2. 2022年度分子科学研究所技術研究会 参加報告	
3. 日本物理学会 2023年春季大会 参加報告	
技術系職員 発表リスト.....	106

## 技術ノート

○ 電気伝導測定～端子付けの基本～ .....	108
藤井 武則（低温科学研究センター 研究開発部門）	
○ サブミリケルビン連続発生冷凍機の試作(I) .....	115
戸田 亮、瀧本翔平、村川 智、福山 寛（低温科学研究センター ・共同利用部門、研究開発部門）	

## コラム

液体窒素申し込み制の導入.....	121
阿部 美玲（低温科学研究センター 液化供給部門）	

各種委員会・センター教職員名簿 .....	123
-----------------------	-----

お知らせ .....	126
------------	-----

編集後記 .....	127
藤井 武則（低温科学研究センター 助教）	

# 研究ノート

# 柱状欠陥を導入した超伝導体における磁束状態

工学系研究科 物理工学専攻 為ヶ井研究室

氏名 為ヶ井 強、李 文杰、加藤 幹太

超伝導体の磁場下の電磁気特性は、エネルギー散逸を生む磁束量子の運動により大きな影響を受ける。高エネルギー粒子線照射により生成される柱状欠陥は、磁束量子の運動を効率的に抑制し、超伝導体の臨界電流密度を大きく増大させることができる。臨界電流密度の柱状欠陥による増大の仕方はその密度・配置に大きく依存し、中間磁場で増大する場合があります、異常ピーク効果として知られている。この研究ノートでは、鉄系超伝導体、 $2\text{H-NbSe}_2$  に様々な配置の柱状欠陥を導入した場合の異常ピーク効果の振る舞いについて紹介する。

## 1. はじめに

第2種超伝導体に侵入した量子化された磁束（磁束量子）の運動は、本来ゼロ抵抗であるはずの超伝導体に抵抗を生じさせる。特に、電流下では、ローレンツ力により磁束量子の運動が誘起されるため、何らかの方法で運動を抑制する必要がある。超伝導体中に自然に存在する不純物や欠陥は、磁束量子に対し短距離の引力相互作用を持ち、運動の抑制に有効である。一方、物理的、化学的手法により欠陥を導入することも可能である。中でも、高エネルギー粒子線照射による欠陥導入は、制御性の優れた欠陥導入方として注目されている[1,2]。超伝導体においてエネルギー散逸無しに流すことのできる電流密度の最大値である臨界電流密度は、通常、磁場の増大と共に単調減少をするが、様々な条件下で、非単調な変化を示すことがあり、“ピーク効果”と呼ばれている。高エネルギーの重イオンを照射した場合に生成される

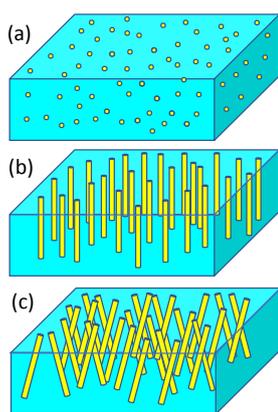


図1. 粒子線照射により導入される欠陥の例：(a) 点状欠陥、(b) 柱状欠陥、(c) スプレー柱状欠陥。

柱状欠陥（図1(b)）は、磁束量子と似た形状を持つため、磁束量子のピン止めに非常に有効であることが知られている[3]。プロトン照射等で生成される点状欠陥（図1(a)）では、その密度のみがパラメーターとなるが、柱状欠陥の場合には、導入方向を変化させることにより多様なピン止めポテンシャルを導入することができる（図1(c)）。さらに、柱状欠陥に対する印加磁場の向きによっても異なるピン止め機構が期待される。この研究ノートでは、層状の非従来型超伝導体である鉄系超伝導体[4,5]と従来型超伝導体  $2\text{H-NbSe}_2$ （以下  $\text{NbSe}_2$ ）[6-8]に様々な配置で柱状欠陥を導入した場合に観測される“異常ピーク効果”について紹介する。

## 2. 実験

粒子線照射実験では、照射方向に沿って試料中に均一に欠陥を導入する必要がある。照射粒子は試料中を進むにつれ、そのエネルギーを失い、ある距離進んだ時点で完全に停止する。停止するまでの距離は射影飛程（Projected range）と呼ばれ、本実験で用いた高エネルギー粒子の場合、数十  $\mu\text{m}$  である。試料の厚さが射影飛程の半分程度の厚さであれば、導入される欠陥はほぼ均一であると考えられる。そのため、照射実験に用いる試料は、10

$\mu\text{m}$  程度の厚さにする必要がある。このとき、3次元的な物質では、試料の研磨が必要となるが、層状超伝導体では、劈開により試料を薄くすることが容易である。本研究では、試料として層状超伝導体である鉄系超伝導体の $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 38\text{ K}$ ) と従来型超伝導体である $\text{NbSe}_2$  ( $T_c \sim 7.2\text{ K}$ ) を用いた。 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  単結晶は $\text{FeAs}$  フラックスを用いたフラックス法で、 $\text{NbSe}_2$  単結晶は、ヨウ素を用いた気相成長法で作製した。粒子線照射は、照射粒子に応じて、 $800\text{ MeV}$  の $\text{Xe}$  照射は放医研のHIMACで、 $320\text{ MeV}$  の $\text{Au}$  照射は原研のタンデム加速器で、 $2.6\text{ GeV}$  の $\text{U}$  照射は理研のRIBFを用いて行なった。柱状欠陥密度は、マッチング磁場 ( $B_\Phi$ ) で表される。例えば、 $B_\Phi = 1\text{ T}$  は、 $\sim 5 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  の柱状欠陥密度に対応し、 $1\text{ T}$  の磁場を印加したときの磁束量子の密度と同じである。臨界電流密度の測定は、低温センターから供給される液体ヘリウムで冷却することにより機能するSQUID磁束計を用いて磁氣的に評価している。測定された不可逆磁化と臨界電流密度 ( $J_c$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )) は、直方体形状の超伝導体の場合、次の式で結ばれている。

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a(1-a/3b)} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta M$  ( $\text{G} = \text{emu}/\text{cm}^3$ ) は磁化ヒステリシス曲線の幅であり、 $a$  ( $\text{cm}$ )、 $b$  ( $\text{cm}$ ) ( $a \leq b$ ) は試料の超伝導面内の大きさである ( $H \parallel c$  の場合)。

### 3. 実験結果および考察

柱状欠陥を導入した系においては、欠陥密度 ( $B_\Phi$ )、欠陥方向 ( $\theta_{\text{CD}}$ :  $c$  軸からの角度)、磁場印加方向 ( $\theta_H$ :  $c$  軸からの角度) がパラメータとなる。また、複数の方向から柱状欠陥を導入したスプレー照射系では、上記に加え、各照射方向の欠陥密度・欠陥方向を考慮する必要がある。

図2(a)に、鉄系超伝導体 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  に $2.6\text{ GeV}$  の $\text{U}$  イオンを $c$  軸に平行に ( $\theta_{\text{CD}} = 0^\circ$ ) 照射することで柱状欠陥を導入した場合の臨界電流密度の磁場依存性を示す[9]。磁場は $c$  軸に平行に印加して

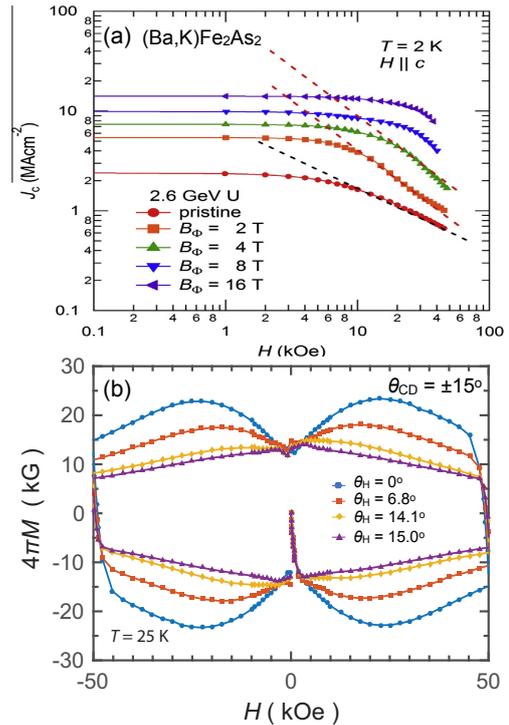


図2. 様々な柱状欠陥を導入した $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  における(a)臨界電流密度の磁場依存性 ( $\theta_{\text{CD}} = 0^\circ$ ,  $H \parallel c$ ) と(b)磁化曲線 ( $\theta_{\text{CD}} = \pm 15^\circ$ ,  $H \parallel c$ ,  $B_\Phi = 4\text{ T} + 4\text{ T}$ )。

いる。未照射試料と比べ、照射量  $B_\Phi$  が増大するにつれ臨界電流密度が増大し、 $B_\Phi = 16\text{ T}$  において低磁場での臨界電流密度は  $15\text{ MA}/\text{cm}^2$  に達している。一方、測定された  $50\text{ kOe}$  以下の全ての磁場領域で、臨界電流密度は磁場の増大と共にほぼ単調に減少している。図2(b)に、 $c$  軸から  $15^\circ$  傾いた対称な2方向 ( $\theta_{\text{CD}} = \pm 15^\circ$ ) に柱状欠陥をそれぞれ  $B_\Phi = 4\text{ T}$  で照射した場合の  $25\text{ K}$  における磁化曲線を示す。複数の曲線は磁場印加方向  $\theta_H$  を変化させたものであり、青丸が  $c$  軸方向に磁場を印加した場合である。式(1)から  $J_c$  を求めることができるが、増磁過程と減磁過程でほぼ対称なので、基本的には第1象限が臨界電流密度の磁場依存性を与えると考えて良い。図2(a)の  $c$  軸平行な柱状欠陥の場合と異なり、臨界電流密度の磁場依存性が非単調となり、 $H_p \sim 25\text{ kOe}$  で極大値を示すことがわかる。これが“異常ピーク効果”である[4]。異常ピーク効果の発現の様子は、 $\theta_H$  にも依存し、磁場を  $c$  軸から傾けていくと急激に異常ピーク効果は抑制される(図2(b))。図2(a)で見たように、 $c$

軸に平行な柱状欠陥方の照射の場合には、そもそも異常ピーク効果は生じない。図 2 (b) の例では、異常ピーク効果のピーク磁場は、全  $B_{\Phi}$  (スプレー照射の場合、以降断りのない限り全照射料を単に  $B_{\Phi}$  と呼ぶ) の約 1/3 ある。ピーク磁場が  $B_{\Phi}$  と共にどう変化するかは興味ある所であるが、2つの要因から鉄系超伝導体でそれを調べることは容易ではない。鉄系超伝導体の臨界状態では、試料中に非常に大きな電流が流れているため、その電流が発生する磁場 (自己磁場) のため、試料の場所により磁束密度が異なる。自己磁場は  $J_c \cdot t$  ( $t$ : 試料の厚さ) で与えられるが、 $10 \mu\text{m}$  程度の薄い試料でも、照射後の臨界電流密度が大変大きい ( $\sim 10 \text{ MA/cm}^2$ ) ため、自己磁場は 1 T 程度になる。この自己磁場とピーク磁場が同程度になると、試料内の場所ごとに異なる外部磁場のときに異常ピーク効果が生じるため、ただでも幅広い異常ピーク効果がさらに磁場方向に広がる。したがって、 $B_{\Phi}$  が  $\sim 3 \text{ T}$  以下では異常ピーク効果の観測が難しくなる。一方、臨界電流密度の測定に用いている SQUID 磁束計で印加可能な最大磁場が 5 T であるため、 $B_{\Phi} = 15 \text{ T}$  を超えると、ピークが測定可能な範囲を超えてしまう。後者の測定装置による制限を避けることが難しいが、前者の自己磁場の問題は、臨界電流密度が小さな超伝導体を用いることにより調査することが可能となる。このために、未照射状態で臨界電流密度が非常に小さな NbSe<sub>2</sub> を対象に同様な測定を行なった。

NbSe<sub>2</sub> の  $c$  軸に平行に柱状欠陥を導入した場合には、(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の場合と同様に、ピーク効果は見られない [7]。一方、各方向に  $B_{\Phi} = 2 \text{ T}$  で対称なスプレー照射を行った場合には、 $\theta_{\text{CD}} = \pm 2.5^\circ$  でピーク効果が現れ始める。ピーク効果が最も強く見られる  $\theta_{\text{CD}} = \pm 10^\circ$  で、広い範囲にわたり 2.6 GeV U イオンの  $B_{\Phi}$  を変化させたときの異常ピーク効果の様子を図 3(a) に示す。 $B_{\Phi}$  が 3 T+3 T  $\sim$  5 T+5 T で、ピーク磁場は最大となり、 $B_{\Phi}$  がそれ以上では、超伝導特性が悪くなると共にピーク磁場も減

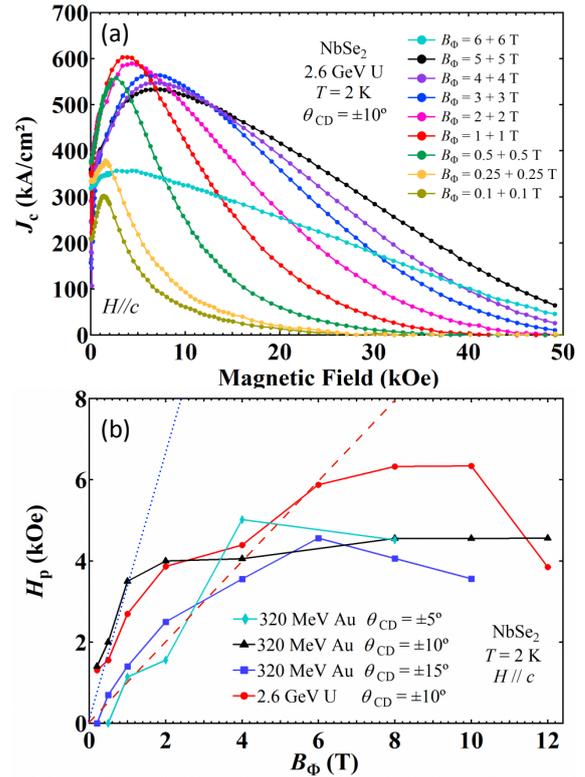


図 3. 様々な配置でスプレー柱状欠陥を導入した NbSe<sub>2</sub> における (a) 臨界電流密度の磁場依存性と (b) ピーク磁場の  $B_{\Phi}$  依存性。

少する。図 3(b) に  $\theta_{\text{CD}} = \pm 10^\circ$  試料のピーク磁場  $H_p$  の  $B_{\Phi}$  依存性を示す (●)。この図には、同じ条件での照射を 320 MeV の Au イオンを用いた場合の  $H_p$  の変化もプロットしている (▲)。この両者は、 $H_p$  の大きさの僅かな違いを除けば、ほとんど同じ振る舞いを示していることが分かる。図 3(b) の青の点線と赤の波線はそれぞれ、 $H_p/B_{\Phi} = 1/3$  と  $1/10$  を示している。 $\theta_{\text{CD}} = \pm 10^\circ$  の試料では、 $B_{\Phi} < 1 \text{ T}$  でほぼ  $H_p/B_{\Phi} = 1/3$  に従って変化している。このとき注目すべき点は、 $H_p$  が  $B_{\Phi} \rightarrow 0$  の極限で有限の切片を持つように見える点である。未照射試料 ( $B_{\Phi} \rightarrow 0$ ) ではピーク効果が観測されず  $H_p = 0$  と考えられることから、 $B_{\Phi}$  が 0.2 T 以下の領域で  $H_p$  は  $B_{\Phi}$  に対し非線形な変化を示していることになる。一方、320 MeV Au イオン照射試料で  $\theta_{\text{CD}} = \pm 5^\circ$  および  $\theta_{\text{CD}} = \pm 15^\circ$  とした場合の  $H_p$  の  $B_{\Phi}$  依存性もプロットしてあるが、これらの試料では  $B_{\Phi}$  がゼロになる前に異常ピーク効果が見られなくなる。 $\theta_{\text{CD}} = \pm 10^\circ$  の

試料の低磁場での  $H_p$  の特異な振る舞いの原因は明らかではないが、臨界電流密度が  $\theta_{CD} = \pm 10^\circ$  で最大となることと関係している可能性がある[7]。

次に対称スプレー照射を行なった NbSe<sub>2</sub> における異常ピーク効果の磁場角度  $\theta_H$  依存性を調べた。 $\theta_{CD} = \pm 15^\circ$ 、 $B_\Phi = 2\text{ T} + 2\text{ T}$  で 320 MeV の Au イオンを照射した試料に対し、異なる方向に磁場を印加しながら測定を行なった。この測定では、SQUID 磁束計の代わりにホール素子を用いた局所磁場測定から、臨界電流密度に比例する量 ( $B - H\cos\theta_H$ ) の磁場依存性を決定した。これは、SQUID 磁束計を用いた測定では、 $\theta_H$  を変化する度に試料を室温に戻し、角度を変える必要があるためである。2つのホール素子を MPMS 用の水平試料ローターの上にセットし、1つのホール素子で試料からの局所磁場を、別のホール素子で外部磁場を測定した。磁化測定と局所磁場による測定が同じ結果を与えることは確認済みである[10]。図4に試料の  $B - H\cos\theta_H$  の磁場依存性を様々な  $\theta_H$  で測定した例を示す。この試料では異常ピーク効果は  $\theta_H = 0^\circ$  の時に最も顕著である。 $\theta_H$  を大きくするにつれ、異常ピーク効果は抑制され、 $\theta_H = \theta_{CD} = 15^\circ$  では、完全に異常ピーク効果が抑制されている。これは、NbSe<sub>2</sub> に傾斜柱状欠陥を導入した先行研究において、 $\theta_H = \theta_{CD}$  のときに顕著なピーク効果が観測されていることと対照的である[6]。一方、スプレー柱状欠陥の場合には、一方の柱状欠陥に平行に磁場

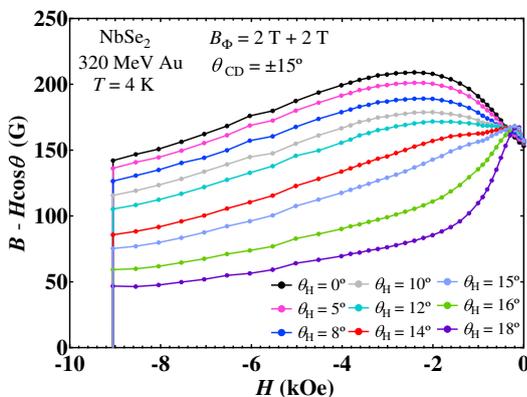


図4. 対称スプレー柱状欠陥を導入した NbSe<sub>2</sub> において様々な方向に磁場を印加したときの臨界電流密度に比例する  $B - H\cos\theta_H$  の磁場依存性。

を印加しているにも関わらず、異常ピーク効果が全く見られないということは、この異常ピーク効果が、傾斜柱状欠陥の場合の異常ピーク効果とは異なる起因を持つことを示唆している。

ここで、NbSe<sub>2</sub> に傾斜柱状欠陥を導入した先行研究に関して、もう少し詳しく紹介しておく[6]。この先行研究では、 $\theta_{CD} = 30^\circ$  で 1.4 GeV の Pb イオンを  $B_\Phi = 3\text{ T}$  で照射した NbSe<sub>2</sub> において、臨界電流密度の大幅な増大に加え、顕著な異常ピーク効果が報告されている。この論文の著者らは、観測されたピーク効果は自己磁場の効果[2]によるものであるとしているが、ピークの位置は自己磁場よりも 5 倍程度大きい。我々も同様な傾斜柱状欠陥を導入した NbSe<sub>2</sub> を準備し、類似の (異常) ピーク効果の存在を確認している。ここで再度問題となるのは、スプレー柱状欠陥と傾斜柱状欠陥を導入した場合の異常ピーク効果は、同じ機構によるものであるかという点である。この両者の関係を調べるため、両者を繋ぐ一連の試料を準備して実験を行なった。ここでは、(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に関するデータを示す。

図5(a)は、320 MeV の Au イオンを用いて傾斜柱状欠陥 ( $\theta_{CD} = 20^\circ$ 、 $B_\Phi = 4\text{ T}$ ) を導入した (Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の磁化曲線である。 $\theta_H = \theta_{CD} = 20^\circ$  のときに、ブロードではあるが顕著な異常ピーク効果が見られている。 $\theta_H$  を減らしていくとピーク磁場は急激に減少し、 $\theta_H = 0^\circ$  及び  $\theta_H = -20^\circ$  では、低磁場に自己磁場効果によると考えられる小さなピークが残るのみである。次に、 $\theta_{CD} = 20^\circ$ 、 $B_\Phi = 4\text{ T}$  に加え、対称な  $\theta_{CD} = -20^\circ$  方向に  $B_\Phi = 1\text{ T}$  の柱状欠陥を加えた試料の磁化曲線を図5(b)に示す。この試料でも異常ピーク効果は観測され、その形状は図2(b)の対称スプレー照射の場合と類似のものである。ただし、 $\theta_H = 20^\circ$  のときのピークは若干低くなり、最大のピークは  $\theta_H = 10-15^\circ$  に移動する。既に説明したように、対称スプレー照射の場合には、 $\theta_H = 0^\circ$  で最も顕著な異常ピーク効果が観測される。図5(c)に図5(a)、(b)の試料に加え  $\theta_{CD} = \pm 20^\circ$  の対

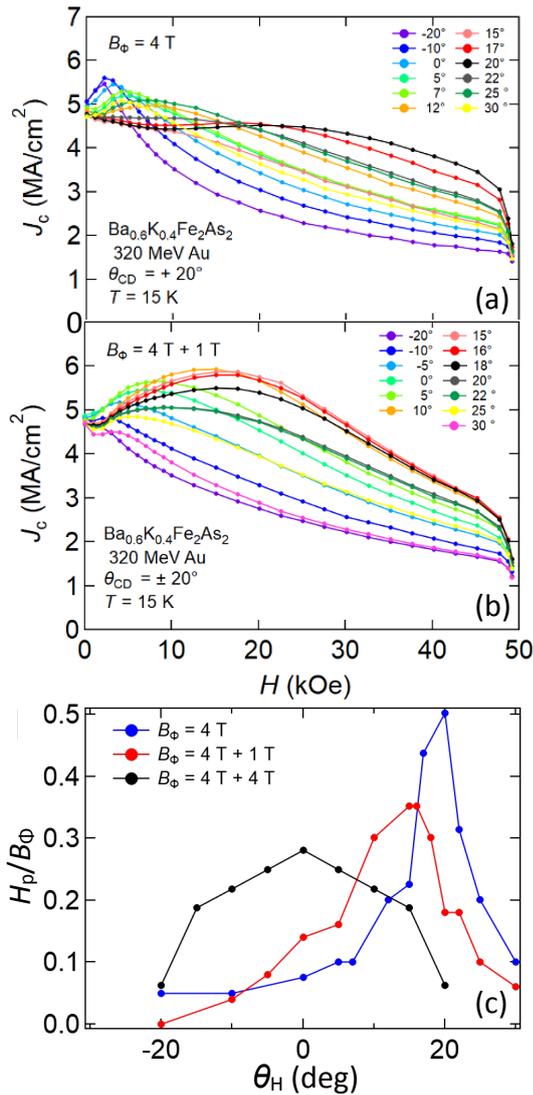


図5. (a)傾斜柱状欠陥 ( $\theta_{CD}=20^\circ$ ,  $B_\Phi=4\text{ T}$ ) 及び (b)非対称スプレー柱状欠陥 ( $\theta_{CD}=\pm 20^\circ$ ,  $B_\Phi=4\text{ T}+1\text{ T}$ ) を導入した(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>における臨界電流密度の磁場依存性。(c) 3種類の柱状欠陥を持つ(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>における  $H_p/B_\Phi$  の  $\theta_H$  依存性。

称スプレー照射試料を含めたピーク磁場の  $\theta_H$  依存性を示す。ピーク磁場の最大値は、スプレー照射試料で  $H_p/B_\Phi \sim 1/3$  あるのに対し、傾斜柱状欠陥の試料では  $H_p/B_\Phi \sim 1/2$  である。また、2方向に異なる密度で柱状欠陥を導入した場合には、その中間の値をとる。これらの実験結果のみから明確な結論を引き出すことは難しいが、スプレー柱状欠陥と傾斜柱状欠陥の場合の異常ピーク効果の発生機構は異なるものと考えられるのが自然である。

最後に、異常ピーク効果の発生機構に関して重

要と思われる点をまとめておく。まず、 $c$  軸に平行な柱状欠陥のみの場合には、異常ピーク効果は観測されない。一方、スプレー柱状欠陥や傾斜柱状欠陥の場合には、条件によって観測される。従って、その起因を  $c$  軸に平行な柱状欠陥に無くしてスプレー柱状欠陥や傾斜柱状欠陥に有るものに求めるのが自然である。スプレー柱状欠陥の場合、図6(a)に示すような2つの異なる方向に走る柱状欠陥の交点の存在がユニークである。これらの交点が、磁束量子のダイナミクスに特異な影響を与えると考えることもできる。しかし、傾斜柱状欠陥の場合には、交点は存在しないにも関わらず類似の異常ピーク効果が観測される。一般に、磁場印加方向や柱状欠陥方向に寄らず、磁束量子は常に試料表面と垂直に交わらなくてはならない。従って、スプレー柱状欠陥および傾斜柱状欠陥を導入した系では、図6(b)に示すような柱状欠陥に捕捉されないキンクが表面付近に必ず生じる。このようなキンクのダイナミクスが、磁束のダイナミクスを支配する可能性がある。このようなキンクの運動の磁束侵入や臨界電流密度の異方性に与える効果については、既に傾斜柱状欠陥やスプレー柱状欠陥を導入した銅酸化物高温超伝導体の磁気光学イメージングによる観察を説明するために、検討されている[11]。しかしながら、臨界電流密度の大きさおよびその磁場依存性に関する議論はされていない。磁束量子系は多様な自由度をもった磁束量子が、その形態を時々刻々ピン止めポテンシャルに対し最適化し、運動していく複雑な系である。異常ピーク効果の真の理解には、この現象の元となる素過程の抽出とその時間発展の定量的理解が重要となろう。

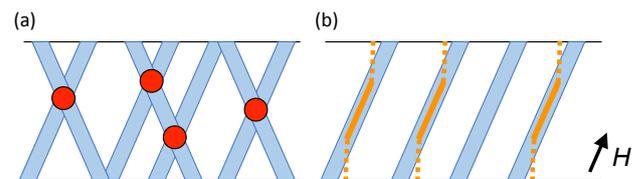


図6. (a)スプレー柱状欠陥を導入した系における交点 (赤丸)。(b)傾斜柱状欠陥を導入した系における磁束 (橙の実線)と磁束キンク (橙の点線)。

## 4. まとめ

高エネルギー粒子線を超伝導体に照射することにより生成される柱状欠陥を様々な配置で導入することにより発現する臨界電流密度の異常な増大(異常ピーク効果)について紹介した。複雑な構造をもちうる磁束量子の集団と人工的に導入した柱状欠陥との相互作用で決定される新奇な現象であり、その起因の本質には未だに迫っていない。しかし、より洗練された実験的な探究に加え、現実の系を模した系の時間依存 GL 方程式による大規模シミュレーションの助けによりその起因が明らかとなると共に、その知見が現実的な超伝導線材の特性改善に寄与することを願っている。

## 5. 謝辞

本研究は、大型加速器を用いた長年に渡る長時間の粒子線照射実験により可能となったものである。実験を根気強く続けてきてくれた研究室のメンバーに感謝したい。また、照射実験では、岡安悟氏(原研)、北村尚氏(放医研)、神原正氏、吉田敦氏(理研)から技術援助を受けている。加えて、欠陥構造の観察は、一瀬中氏(電中研)にお願いしている。本研究は科研費(17H01141)や二国間共同研究(日本-イタリア)によりサポートされている。

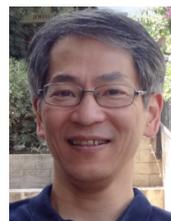
## 参考文献

- [1] L. Civale, *Supercond. Sci. Technol.* **10**, A11 (1997).
- [2] T. Tamegai, T. Taen, H. Yagyuda, Y. Tsuchiya, S. Mohan, T. Taniguchi, Y. Nakajima, S. Okayasu, M. Sasase, H. Kitamura, T. Murakami, T. Kambara, and Y. Kanai, *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 084008 (2012).
- [3] L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 648 (1991).
- [4] A. Park, S. Pyon, K. Ohara, N. Ito, T. Tamegai,

T. Kambara, A. Yoshida, and A. Ichinose, *Phys. Rev. B* **97**, 064516 (2018).

- [5] A. Takahashi, S. Pyon, T. Kambara, A. Yoshida, and T. Tamegai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 094705 (2020).
- [6] S. Eley, K. Khilstrom, R. Fotovat, Z. L. Xiao, A. Chen, D. Chen, M. Leroux, U. Welp, W. K. Kwok, and L. Civale, *Sci. Rep.* **8** 13162 (2018).
- [7] W. J. Li, S. Pyon, S. Okayasu, and T. Tamegai, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1975**, 012003 (2021).
- [8] T. Tamegai, W. J. Li, J. Wang, Y. H. Zu, A. Takahashi, S. Pyon, S. Okayasu, and A. Ichinose, *JPS Conf. Proc.* **38**, 011026 (2023).
- [9] F. Ohtake, T. Taen, S. Pyon, T. Tamegai, S. Okayasu, T. Kambara, and H. Kitamura, *Physica C* **518**, 47 (2015).
- [10] T. Tamegai, L. Krusin-Elbaum, P. Santhanam, M. J. Brady, W. T. Masselink, C. Feild, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. B* **45**, 2589 (1992).
- [11] Th. Schuster, H. Kuhn, M. Indenbom, M. Leghissa, M. Kraus, and M. Konczykowski, *Phys. Rev. B* **51**, 16358 (1995).

## 著者紹介



為ヶ井 強

超伝導

超伝導が身近になる日を願っています。



李文杰

超伝導

実験物理学の手法を用いて、未解決の物理問題の解明に向けて研究しています。



加藤 幹太

超伝導

超伝導体に対する粒子線照射効果を研究しています。

# 希釈冷凍機温度で実現したバルク半導体中励起子のボース・アインシュタイン凝縮

理学系研究科フォトンサイエンス研究機構

森田 悠介

バルク半導体中に生じる励起子のボース・アインシュタイン凝縮体の直接観測は1962年に理論予測されて以来、長年の未解決問題であった。著者らは希釈冷凍機を用いた極低温実験と精緻なレーザー分光技術の融合により初めてこの未解決問題を解決し、励起子ボース・アインシュタイン凝縮体の直接観測とその特徴の抽出に成功した。

## 1. はじめに

半導体に光を照射することによって生成される、伝導帯に存在する電子と価電子帯に存在する正孔は、クーロン引力を通じた相互作用をもとに様々な基底状態を取る。これらは固体の“真空中”に生じた粒子と反粒子が作り出す物質相として捉えることができ、電子正孔系と呼ばれる。今回紹介する励起子系も電子-正孔系がガス温度や密度などの実験的に制御可能なパラメータに応じて形成する、豊富な種類の物質相の一つである。励起子は、電子と正孔が一個ずつクーロン引力によって引き合い、水素原子様の束縛状態によって作られる準粒子であり、半導体が有するバンドギャップエネルギー以上の光で励起することで生成される。過去の研究ではその他の物質相である電子-正孔プラズマや電子-正孔液滴など、他の相も観測されている。しかし、バルク半導体中の励起子ボース・アインシュタイン凝縮体(BEC)の直接観測は、1962年に提案されて以来、光物性物理学の「聖杯」として長く探し求められてきた。

著者らは、希釈冷凍機を用いた極低温実験技術とレーザーを用いた光学実験技術を組み合わせた世界的にもユニークな手法で励起子 BEC の直接観測を実現し、60年続いた未解決問題を解決するに至った[1]。

## 2. 過去の研究

励起子がボース統計性を有する準粒子として記述されていることに着目し、ボース・アインシュタイン凝縮の実現を理論的に予測されたのが1962年であった[2]。この理論予測以降、世界的に実験的な検証が進められた。励起子系は冷却原子など他の系と比較しても、質量が小さく期待されるBEC転移温度が比較的高いという特徴がある。さらに、結晶を励起する光の強度で密度を容易に制御できる点や、結晶の冷却を通じて励起子系も冷却が可能という点で制御性の高い系であるのが、BECを目指す上で有利な点とされてきた。一方で励起子は有限寿命であるために、冷却過程と寿命の競合で到達温度が制限されるのが難点である。そのためBEC実現の一番の有力候補とされてきたのが、特異的な長寿命を有する亜酸化銅バルク結晶中の励起子であった。

亜酸化銅中の励起子の基底状態は、一番低いエネルギーの伝導帯の電子と一番高いエネルギーの価電子帯の正孔からなる黄色系励起子の、 $1s$ 束縛状態である。この $1s$ 束縛状態は電子と正孔のスピンに応じてオルソ励起子、パラ励起子に分類される。高密度 $1s$ オルソ励起子の発光スペクトルがボース統計分布に従った形状を示すことが明らかになった実験[3]を皮切りに、液体ヘリウム温度

( $\sim 2$  K)でのオルソ励起子の高密度状態観測の実験が進められていった。しかしながら“量子飽和”と呼ばれる現象が観測され[4]オルソ励起子がBEC転移条件に到達しないと議論された。その後1sオルソ励起子より12.1 meV低いエネルギー準位に位置する1sパラ励起子がBEC実現の候補として注目を集めた。1sパラ励起子の光学遷移はスピン禁制であるために再結合過程が制限を受けて例外的な長寿命( $\sim \mu$ s)を有し[5]、いくつかの実験によりパラ励起子のBECに関する報告がなされた。[6]

ところが、1990年代に報告された励起子数を定量的に求める実験[7]から、オルソ励起子間の二体の非弾性散乱の頻度が理論予想[8]より3桁以上高い( $\sim 10^{-16}$  cm<sup>3</sup>/ns)ことと、生成されるオルソ励起子の密度が発光スペクトルの解析から推定される量より低いことが明らかになった[9]。この結果により、当初の予想であった液体ヘリウム温度( $\sim 2$  K)での励起子BECの実験的な検証は困難なものと思われるようになった。

その後パラ励起子間の非弾性散乱のレートについても実験的に評価がなされ[10]、 $10^{-16}$ cm<sup>3</sup>/nsであるということが明らかになった。このレートより、目標とされてきた液体ヘリウム温度( $\sim 2$  K)でのBEC転移密度 $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>の下、実効的な寿命がpsオーダーまで減少し、十分な冷却が行えない条件であるということが判明した。先行研究[11]ではこの結果を踏まえて、<sup>3</sup>He冷凍機を用いて結晶を300 mKまで冷却してパラ励起子をサブ K領域まで冷却し、転移密度を下げる( $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>)ことで非弾性散乱の影響を減らす実験が行われた。この際低温ではパラ励起子の拡散係数が非常に大きくなり、結晶中で高密度状態を作るのが難しいという問題点が存在していた。そこで採用されたのが結晶中に非一様な歪みを形成することで生まれるトラップポテンシャルを利用した手法[12]である。本手法でパラ励起子が結晶全体に拡散することなくポテンシャルの底に収集される。その結果励起パワーをあげずに高密度状態を作ることが可能と

なる。また3次元ポテンシャル中に集めることでBEC転移時に運動量空間のみならず、実空間での凝縮も期待される。そこで観測されたのは高密度状態でBEC転移を示唆する特有の現象であった。

“緩和爆発”と呼ばれるこの現象[13]は、BEC転移に伴うボース誘導散乱と非弾性散乱ロスが組み合わさった結果であり、水素原子のBEC[14]でも非弾性衝突に起因して観測された現象である。このように励起子温度800 mKでの実験結果は、BEC転移を実現することに成功したものの、非弾性散乱に起因する緩和爆発から凝縮体は安定せず、直接的な観測はできなかった(図1)。

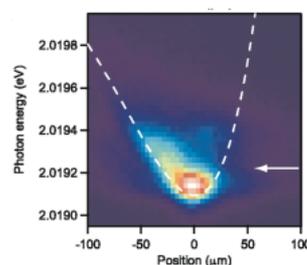


図1 励起子発光空間分解スペクトル

白線が歪み誘起トラップポテンシャルの形状を示す。BEC転移を迎える条件で“緩和爆発”が生じ、白矢印より高エネルギーな位置に励起子信号が現れている[11]。

### 3. 希釈冷凍機を用いた極低温光学実験

先行研究では、励起子BEC転移を示唆する“緩和爆発”が観測された。しかし安定した凝縮体の形成とその観測のためには、より非弾性散乱を抑えた条件でのBEC転移を実現する必要があると明らかになった。このことからパラ励起子BECを対象とした研究は、より低密度( $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>)でのBEC転移が可能な極低温領域( $\sim 100$  mK)での実験が中心となっていった[15]。

<sup>3</sup>He冷凍機での温度領域より更なる極低温での実験を行うために希釈冷凍機を用いた光学実験を著者が所属していた五神研究室が開始した。五神研が導入したのはoxford instruments社製の無冷媒冷凍機(DR400)であった。無冷媒であることか

らほぼメンテナンスフリーで数ヶ月単位の長時間運転が可能となり、数日に渡る長時間測定を必要とする本研究で重要な役割を果たした。

希釈冷凍機の運転を維持する上で必要なメンテナンスは、運転中に混入する不純ガスを回収するためのLN<sub>2</sub> trapを保つことである。ここで低温科学研究センターから供給を受けてLN<sub>2</sub>を専用のタンクに貯蔵して運用した。

本研究では、導入した希釈冷凍機を元に実験系を組んだ。その特徴を取り上げる。一つ目の特徴は可視光を通す窓を取り付けていることである。これは励起子を生成するための励起光をサンプルステージに導入し、かつ励起子からの発光を観測するためであった。しかし光学窓が取り付けられることは熱輻射がサンプルステージに到達することを意味するため、希釈冷凍機温度( $\leq 100$  mK)を保つことが困難になる。本研究で用いた無冷媒希釈冷凍機はmixing chamber 温度100 mKで冷却能力400  $\mu$ Wを有する装置であったが、さらに光学窓の材質・大きさを入念に設計することでmixing chamber 温度38 mKを実現した。二つ目の特徴はサンプルステージ内にピエゾ駆動レンズステージを設置したことにある。先行研究同様、結晶に局所的な歪みを加えることで励起子をトラップさせることが低温での高密度状態を作る上で重要である。そこで結晶に歪みを加えるための加圧用レンズをサンプルステージ内に取り付けている。このレンズをピエゾ駆動で希釈冷凍機のシールドを開けることなく外部制御できるようにした。さら



図2 希釈冷凍機内のサンプルステージの様子。中央の赤黒い結晶が亜酸化銅結晶である。結晶の後ろに集光レンズ、下に加圧レンズが配置されている。

に、亜酸化銅中のパラ励起子発光は微弱であるため極力集光する必要があった。そこでサンプルのすぐ近くに、極低温下でも位置をサブミクロンスケールで微調整できるピエゾ駆動のレンズホルダー機構を設置して集光レンズによって発光を集光できるようにした。

このような実験系を組み上げて亜酸化銅結晶を冷却し、パラ励起子を生成する実験を行なった。安定した凝縮体を生成するために励起子温度を先行研究で報告された800 mKより低下させることを目指し、結晶を38 mKまで冷却している。しかしながら、励起子温度がどの程度まで低下するかは決して自明ではないものであった。初めに述べたとおり、励起子はその寿命のうちに熱浴である格子系との相互作用(フォノンの放出)によって冷却される。著者らは、LAフォノンと励起子の相互作用のみでは冷却に制限があり、励起子温度は800 mKまでしか低下しないことを発見した。さらに、結晶に歪みをかけることでパラ励起子と相互作用が可能になるTAフォノンの役割に着目し、結晶に応力をかけるほど励起子の到達温度が結晶温度に近づくことを確かめた。その結果、励起子温度としては世界でも前人未到の最低温である97 mKを実現することに成功した[15]。

#### 4. 励起子凝縮体の観測

3章で紹介した通り希釈冷凍機を用いた実験系を立ち上げ、励起子温度としては前人未到の97 mKという極低温を実現した。この結果により、安定した凝縮体の生成と観測への期待が高まった。

著者らは従来手法である励起子発光分光をファイバーラマンレーザーによる高強度励起の下行った。その結果、希釈冷凍機温度において初めて観測されたのが“励起子が発光しなくなる”という現象であった[1]。図3の青点で示されているのはトラップ中心からのパラ励起子発光強度と励起パワーの関係である。Mixing chamber 温度は64 mKで測定した(後述する通りこの際励起子温度は

170 mK であった)。この結果から励起パワーが大きくなると、励起子の発光強度が強くなり飽和する様子が観測されている。一般に励起子の密度が上昇すれば発光に寄与する励起子の数も増え、発光強度が増えることが期待される。しかしながら極低温高密度で観測された強い飽和は、発光強度がほぼ増えないという不思議な結果を示している。この結果は、下に説明する通り、ボース統計性に起因する量子縮退を示唆した現象と言える。

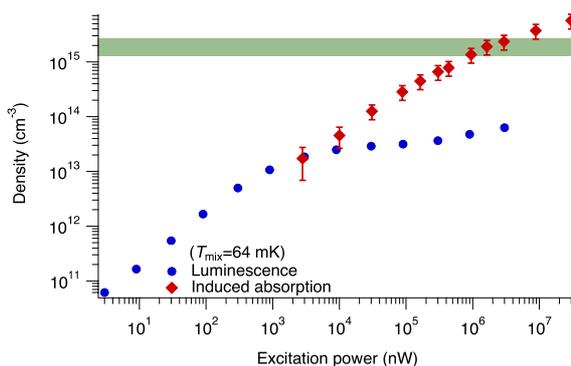


図 3 トラップ中心における励起子発光強度(青丸)と中赤外誘導吸収量(赤点) mixing chamber 温度 64 mK。横軸は発光強度と密度が比例関係であると仮定した場合に求められた密度、中赤外誘導吸収量から求められた密度を示す。緑線は励起子温度 170 mK での BEC 転密度[1]。

従来、普遍的な実験手法である発光分光は、励起子の直接遷移発光とフォノンサイドバンド発光を対象として行う。本研究ではパラ励起子の直接発光を対象に観測を行った。その際注意する必要があるのが放出される光子と励起子との間の運動量保存則である。光子は非常に速度が大きいため基本的には運動量ゼロと見做した垂直遷移という想定をすることが多い。しかしながら、厳密に考えると運動量はゼロではない。放出される光子と同じ運動量を有する励起子の運動エネルギーは温度に換算すると 120 mK に相当し、本研究で到達した励起子温度と同程度である。よって低温高密度になり密度が増えるとボース統計性に由来する量子縮退でエネルギー低い状態がより埋まることになる。その結果、励起子密度上昇のわりに発光

に寄与する励起子の数は増えずに飽和が生じることとなる。とりわけ凝縮体ができただけの場合には、励起パワー上昇に伴い増加した励起子は全く光らない状態に遷移するため強い飽和が起きると推測される。これらが本測定で観測された強い飽和と関連していると考えられる。

このように従来の発光分光を極低温領域で行ったことで BEC 転移を示唆する結果が得られた。しかしながら、上記の考察により直接遷移発光に凝縮体は寄与せず直接観測は行えないことも明らかになった。そこで著者らは新たに中赤外吸収イメージング法を適用することにした。これは水素原子様の束縛状態を有する励起子において、 $1s$  状態から  $2p$  状態への双極子遷移に相当するエネルギーの光を入射すると吸収過程が生じることを利用した手法である。励起光が導入された時とされていない時の中赤外プローブ光の強度の差分と双極子遷移モーメントから励起子密度を正確に決定できる。さらに直接遷移発光分光と異なり、運動量保存則の要請から凝縮体の観測ができないといった制限を受けないという特徴がある。

著者らは、希釈冷凍機を使用した実験系で中赤外吸収イメージングを試みた。しかしパラ励起子の  $1s$  状態から  $2p$  状態への遷移波長が  $9.8 \mu\text{m}$  という波長に相当し、室温の黒体放射のピークと重なるという問題点があった。希釈冷凍機に中赤外光を透す窓を取り付けると、外界の熱線が大量に

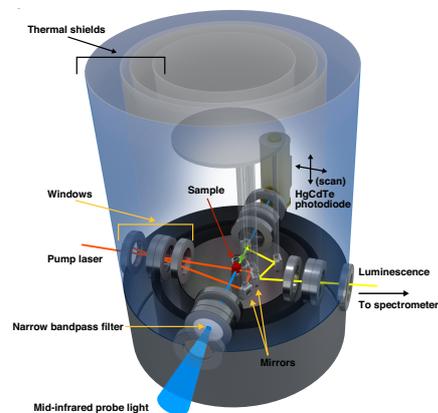


図 4 希釈冷凍機を用いた中赤外イメージングの概略図。シールドに中赤外光と可視光を通す窓を取り付けている。

流入する。これは極低温実験の常道に反するような実験となる訳である。そこで我々は光学窓材の開口を制限し、なおかつ狭帯域のバンドパスフィルターを適用することで熱線の流入を極力防ぎ、結晶温度 64 mK でのイメージングを実現した。この時の励起子は中赤外プローブ光を導入した状態でも 170 mK まで冷却された状態となっていた。

この実験系の下、励起パワーを変えながら行ったトラップ底の励起子密度測定した結果が図 3 の赤点で示されている。この結果から、励起子密度は上昇するものの、発光に寄与する励起子の数は増加しないという上記の考察を支持する結果が得られた。さらに励起子密度が BEC 転移密度を超えることが確認された。

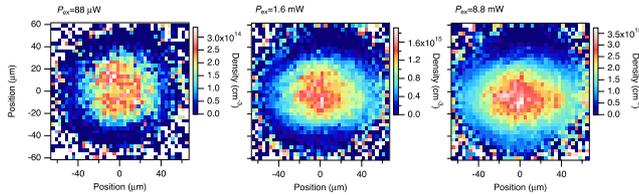


図 5 中赤外誘導吸収イメージングによって得られた励起子密度分布。左から励起パワー 88  $\mu$ W、1.6 mW、8.8 mW の結果。

さらに吸収イメージングを行い、励起子密度分布が得られた(図 5)。励起パワー 1.6 mW を超えると励起子分布の中心に局所的な高密度信号が現れている。このとき局所的な高密度信号が現れる閾値となる密度 ( $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) は励起温度 170 mK の BEC 転移密度と一致している。さらに、凝縮体の実空間上での大きさは理論上、トラップポテンシャル中の基底状態の波動関数の広がりとなる。ここで現れた局所的高密度信号は中赤外イメージングの分解能極限で得られる基底状態の波動関数の広がりとは一致している。よってこの局所的な高密度信号は凝縮体であると考えられる。

この励起子分布を密度分布の中心からの距離で動径方向分布として書き表したのが図 6 となる。この図からも明らかな通り、励起パワーが 940  $\mu$ W 以下では密度分布はガウス分布で表される熱的な分布となり、励起パワーが 1.6 mW 以上では熱

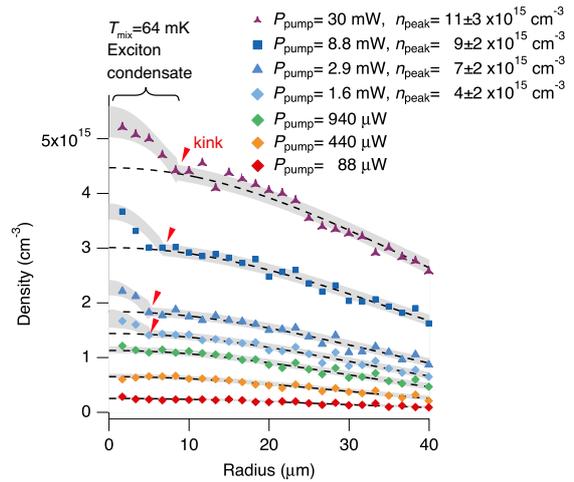


図 6 パラ励起子の動径方向密度分布。黒破線は、熱分布に対応したガウス分布関数。励起パワー 1.6 mW 以上では kink が生じている。

的な分布に加えて凝縮体分布が中心に現れる。このようにして著者らはついに凝縮体の直接観測を実現した。

さらにこの局所的な高密度信号が凝縮体であることを確認するために mixing chamber 温度を変えながら実験を行った。励起パワー 1.6 mW の場合 mixing chamber 温度 400 mK 以上で高密度信号が消失した。この際、凝縮体の密度と高密度信号出現の閾値温度から計算される転移密度が一致した。

このようにして励起子の凝縮体観測に成功したが、さらに凝縮体の特徴を抽出するような解析を行った。図 6 ではトラップ中心の凝縮体の広がりが密度の上昇とともに大きくなっていることを示している。粒子密度上昇に伴う凝縮体の膨張は、斥力相互作用する冷却原子系ではよく知られた現象である。斥力相互作用する冷却原子系の解析手法に倣って、Gross-Pitaevskii 方程式を適用し励起子間相互作用の大きさを見積もると、 $s$  波散乱長 4 nm が得られた。この結果はモンテカルロシミュレーションを用いた過去の数値計算[16]と矛盾しない結果となっている。

さらに全粒子数に対しての、凝縮体を形成している粒子の数の割合 (condensate fraction) の温度依存性について評価した(図 7)。condensate

fraction の最大値は励起パワー1.8 mW の時 0.013 であり、励起パワー8.8 mW の場合は 0.016 であった。上記の通り励起子間相互作用は斥力であると推察されている。しかしながら、斥力相互作用を有する典型的な冷却原子系と異なり、condensate fraction の最大値が大きく 1 を下回った。冷却原子系では見られなかったこの特徴的な結果は、有限寿命である励起子が常に励起光によって生成されている系である、すなわち非平衡開放系の複合ボソンであるという特徴を反映している可能性がある。

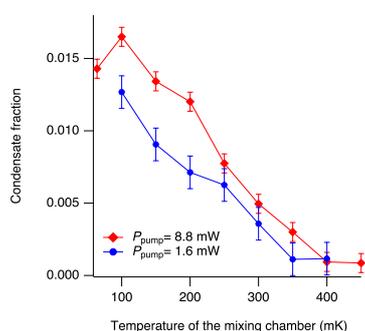


図 7 Condensate fraction と mixing chamber 温度の関係。青丸が励起パワー1.6 mW の時の結果、赤丸が励起パワー8.8 mW の時の結果を示す。

これらの成果は、60 年来の理論予想を検証し懸案が解決しただけでなく、非平衡解放系における新たな量子凝縮体の発見でもある。今後もその性質を調べるべく極低温実験を進める予定である。

## 参考文献

[1] Y. Morita, K. Yoshioka and M. Kuwata-Gonokami, *Nat. Commun.* **13**, 5388 (2022).  
 [2] J. M. Blatt, K. W. Böer and W. Brandt, *Phys. Rev.* **126**, 1691 (1962).  
 [3] D. Hulin, A. Mysyrowicz and C. B. á la Guillaume, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1970 (1980).  
 [4] D. Snoke, J. P. Wolfe and A. Mysyrowicz, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 827 (1987).  
 [5] A. Mysyrowicz, D. Hulin and A. Antonetti,

*Phys. Rev. Lett.* **43**, 1123 (1979).

[6] D. Snoke, J. P. Wolfe, and A. Mysyrowicz, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2543 (1990).  
 [7] K. E. O'Hara, J. R. Gullingsrud and J. P. Wolfe, *Phys. Rev. B* **60**, 10872 (1999).  
 [8] G. M. Kavoulakis, and G. Baym, *Phys. Rev. B* **54**, 16625 (1996).  
 [9] K. E. O'Hara and J. P. Wolfe, *Phys. Rev. B* **62**, 12909 (1999).  
 [10] K. Yoshioka, T. Ideguchi, A. Mysyrowicz, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. B* **82**, 041201 (R) (2010).  
 [11] K. Yoshioka, E. Chae and M. Kuwata-Gonokami, *Nat Commun* **2**, 328 (2011).  
 [12] D. P. Trauernicht, J. P. Wolfe and A. Mysyrowicz, *Phys. Rev. B* **34**, 2561 (1986).  
 [13] T. W. Hijmans, Y. Kagan, G. V. Shlyapnikov and J. T. M. Walraven *Phys. Rev. B* **48**, 12886 (1993).  
 [14] D. G. Fried, T. C. Killian, L. Willmann, D. Landhuis, S. C. Moss, D. Kleppner, and T. J. Greytak, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3811 (1998).  
 [15] K. Yoshioka, Y. Morita, K. Fukuoka and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. B* **88**, 041201 (R) (2013).  
 [16] J. Shumway and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **63**, 165209 (2001) A. E. Golomedov, Y. E. Lozovik, G. E. Astrakharchik and J. Boronat, *Low Temp. Phys.* **189**, 300 (2017)

## 著者紹介



森田 悠介

光物性物理学

現在は、励起子のボース・アインシュタイン凝縮体の研究と共に、光励起状態を対象とした光電子分光実験に取り組んでいる。

# リザーバーコンピューティングに向けた スピングラスの磁気緩和と短期記憶の相関

工学系研究科 電気系工学専攻/バイオエンジニアリング専攻 田畑研究室  
山原 弘靖, Liao Zhiqiang, Sarker Md Shamim, 関 宗俊, 田畑 仁

リザーバーコンピューティング (RC) は時系列データのパターン認識に代表される、時系列情報処理に適した機械学習の枠組みの一つで高速な学習が可能となり、学習性能はシステムの非線形性と短期記憶に依存する。物理実装において、スピントロニクス RC は不揮発性・小型化・低消費電力化が期待されているが、そこで用いる磁性材料の短期記憶性能に着目した研究は少ない。様々な磁性材料の中で、スピングラスは遅い磁気緩和を示し、優れた脳型機能模倣（例えば、短期記憶性能）を示すことが期待される。本研究ではスピングラスの短期記憶容量を一般的なベンチマークに基づいて定量的に評価した。その結果、スピングラス挙動を示す Co,Si 置換  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜は非置換フェリ磁性薄膜と比べて優れた短期記憶容量を示すことが明らかとなった。スピングラスは短期記憶性能の観点から、RC の性能向上に寄与することが期待される。

## 1. はじめに

リザーバーコンピューティング (RC) は時系列パターン認識に適した機械学習手法の一つである。RC は図 1(a)に示すように入力層・リザバ・出力層で構成される。時間  $t$  におけるリザバの状態は次式で表される。

$$\vec{x}(t) = f[W_{in}\vec{u}(t) + W\vec{x}(t-1)] \quad (1)$$

ここで $\vec{x}$ 、 $\vec{u}$ はリザバの状態ベクトルと入力ベクトル、 $W_{in}$ 、 $W$ 、 $W_{out}$ はそれぞれ「入力層とリザバの間」、「リザバ内」、「リザバと出力層の間」の結合重み行列、 $f$ は活性化関数である。 $\vec{x}(t)$ を含む状態行列を $X$ とすると出力行列 $Y$ は

$$Y = W_{out}X \quad (2)$$

で与えられ、 $W_{out}$ が学習パラメータである。

リザバ部をハードウェア実装に適した物理系で実現するシステムを物理 RC と呼び、物理リザバには非線形性と短期記憶が要求される (図 1(b))。物理リザバには水の波面、電子回路、ナノ材料、光、ソフトロボット、培養細胞、強誘電体デバイス、スピントロニクスなど、様々な物理系が報告

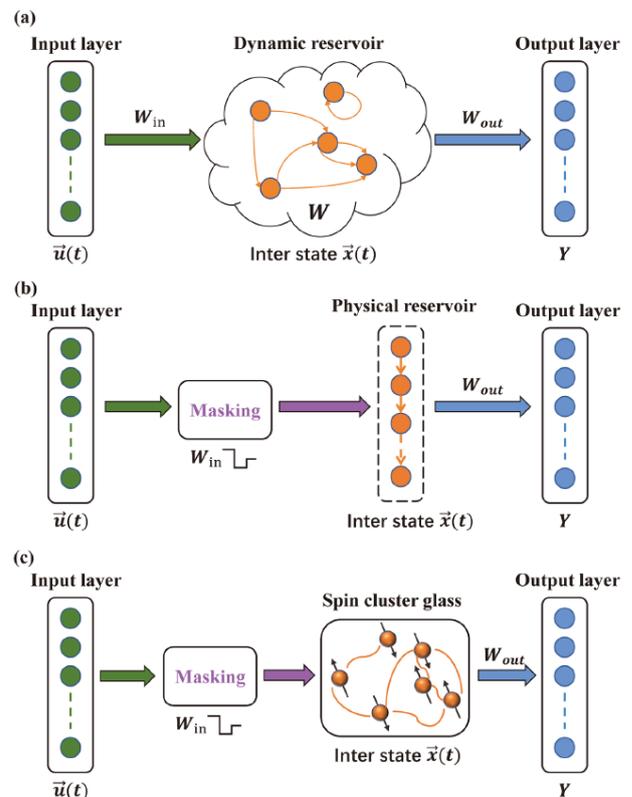


図 1. (a)典型的な RC の概要図、(b)物理 RC の概要図、(c)スピングラスを物理リザバとして用いた物理 RC の概要図。

されている[1]。本研究では物理リザバとしてスピングラスに着目した(図1(c))。スピングラスはランダムネスとフラストレーションのspin相互作用によってspin凍結温度( $T_g$ )以下の低温でspinが凍結した状態をとる物質である。スピングラス状態では遅い磁気緩和に基づいて温度や磁場の履歴を記憶するエージングメモリ効果を示すが、RCの短期記憶容量への影響は議論されていない。本研究ではスピングラス材料Lu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>Co<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>(LFCS)薄膜の短期記憶性能をRCの性能評価で一般に用いられる短期記憶タスクを用いて定量的に評価し、フェリ磁性Lu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LuIG)と比較した[2]。

## 2. 実験方法

spin波伝搬において低い Gilbert ダンピング定数を示すフェリ磁性体ガーネットフェライトLuIGに対して、磁気異方性の強いCo<sup>2+</sup>および非磁性Si<sup>4+</sup>を置換することによりランダムネスとフラストレーションを導入したLFCSスピングラスを作製した[3]。試料はパルスレーザー堆積法によって、非磁性Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG)(111)基板上に成膜した。磁気特性は東京大学低温科学研究センターの共同利用装置SQUID磁化測定装置MPMS-5Sを用いて評価した。図2(a)にLFCS薄膜のDC磁化率温度依存性を示す。スピングラスの特徴であるゼロ磁場冷却(ZFC)-磁場中冷却(FC)過程の分岐が顕著にみられる。 $T_g$ はZFC過程におけるカスプの温度で決められ、50 Oe、200 Oeの磁場でそれぞれ220 K、150 Kである。図2(b)に10、80、150、225、300 Kにおける磁気緩和を示す。緩和過程は拡張指数関数 $M(t) = M_0 + M_1 \exp[-(t/\tau)^\beta]$ ( $\tau$ は時定数)でフィッティングされ、0~1の範囲に規格化した $\tau$ の温度依存性を図2(c)に示す。 $\tau$ はspin凍結温度直下の150 K付近で最大値を示し、高温ではフェリ磁性相、低温ではspinが強固に凍結した状態を取るため減少する。

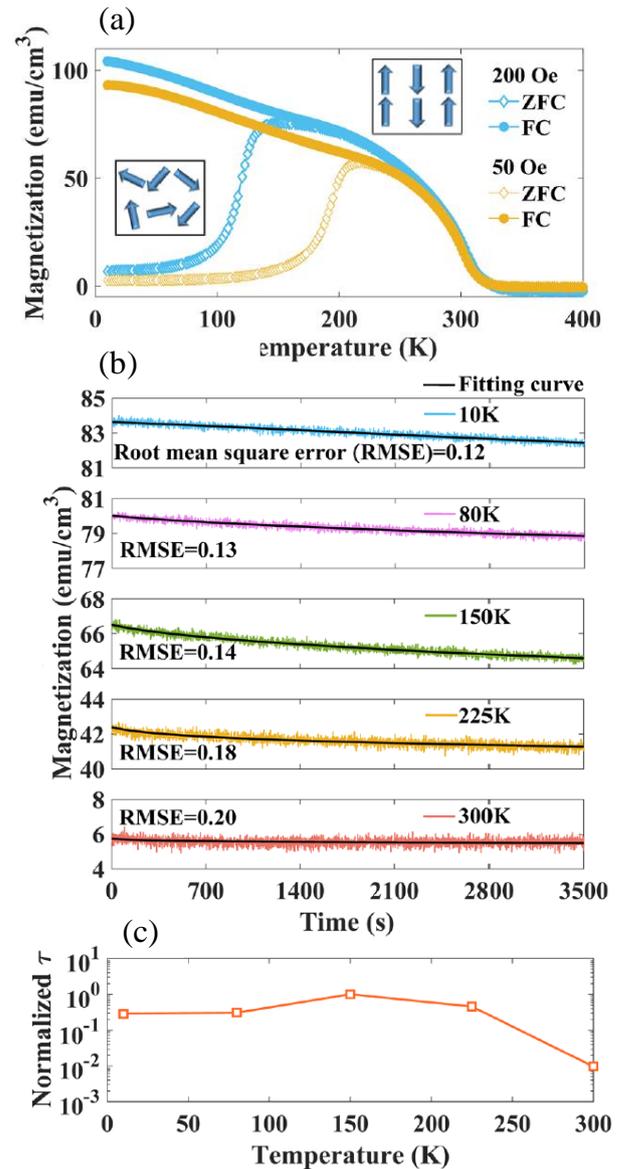


図2. (a)LFCS 薄膜の ZFC-FC 過程の磁化温度依存性、(b)各温度における磁気緩和(磁化時間依存性)、(c)規格化した時定数の温度依存性。

図3はLFCS、LuIG薄膜の短期記憶試験の概要図を示す。LFCS、LuIG薄膜の磁化時間依存性はPPMS-VSM(振動試料型磁力計)で測定した。入力数列 $\vec{u}(t)$ と入力重み行列 $W_{in}$ はコンピュータで生成され、マスク処理した $W_{in}\vec{u}(t)$ に従って時間変化する印加磁場に変換される( $\{0, 1\} \rightarrow \{0, A \text{ Oe}\}$ )。各2値コードに対して、PPMS-VSMで100 s、面内に印加する磁場として入力される。磁化は $\vec{x}(t)$ としてすべての時間ステップで測定し、状態行列 $X$

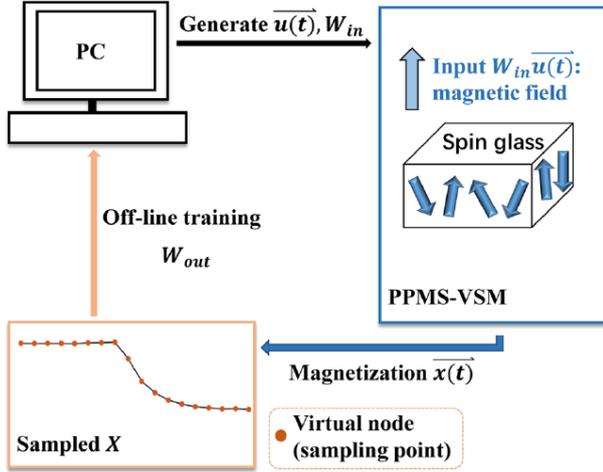


図 3. スピングラスをリザバに用いた物理 RC の実験概要図。

を得る。出力行列  $Y$  と  $X$  から  $W_{out}$  を学習する。

短期記憶は以下の手順で評価する。2 値数列  $s_{in} \in [0,1]$  をランダムに生成する。 $s_{in}$  は Bernoulli 分布に従って、0, 1 はそれぞれ  $p=50\%$ ,  $1-p=50\%$  の確率をとる。 $N$  番目、遅延長  $d$  の理想値（教師データ）は  $y(N, d) = s_{in}(N - d)$  で表される。本研究では  $s_{in}$  は 200 のランダム生成された 2 値コードで、安定するまでの最初の 30 を削除し、130 を訓練データ、40 を検証データに用いた。 $W_{out}$  の学習にリッジ回帰を用い、下記を計算式とした。

$$W_{out} = (X^T X + \lambda I)^{-1} X^T Y \quad (3)$$

ここで  $I$  は単位行列、 $\lambda$  は  $10^{-8}$  の定数である。予測出力  $y_p(N)$  は式(2)によって得られ、 $y_p(N)$  と  $y(N, d)$  の一致度は次式の決定係数で計算される。

$$r_{STM}(d)^2 = \frac{Cov[y_p(N), y(N, d)]^2}{Var[y_p(N)] \times Var[y(N, d)]} \quad (4)$$

ここで  $Cov[y_p(N), y(N, d)]$  は  $y_p(N)$  と  $y(N, d)$  の共分散、 $Var[\cdot]$  は分散を示す。 $r_{STM}(d)^2 \in [0,1]$  であり、遅延系列を予測出力として復元できていれば、 $r_{STM}(d)^2$  は 1 に近い値をとる。短期記憶容量は次式で与えられる。

$$C = \sum_{d=1}^{d_{max}} r_{STM}(d)^2 \quad (5)$$

本研究の実験系では  $d_{max} > 20$  のとき  $r_{STM}(d)^2$  の値は 0.01 より小さいため、 $d_{max} = 20$  とした。

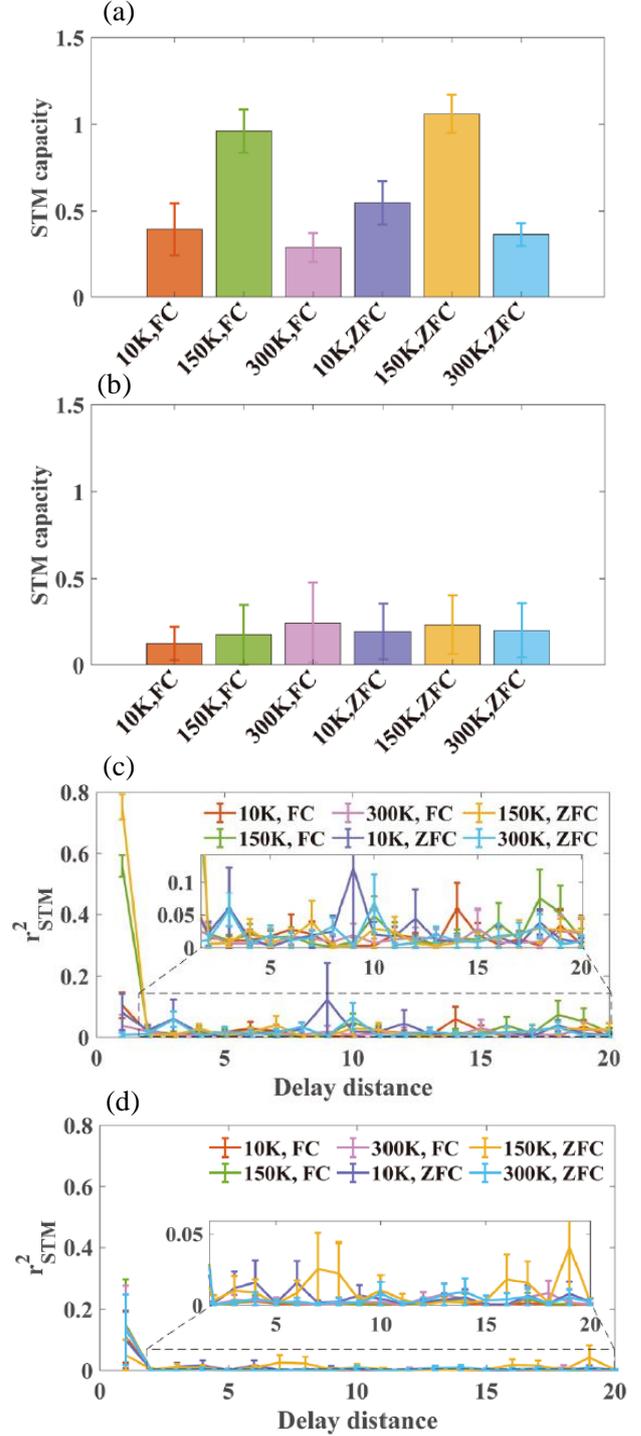


図 4. (a)LFCS 及び(b)LuIG の短期記憶容量、(c)LFCS 及び(d)LuIG の  $r_{STM}(d)^2$ 。入力 2 値数列  $\{0, 1\}$  は印加磁場  $\{0, 100 \text{ Oe}\}$  に変換された。

### 3. 結果と考察

$A=100 \text{ Oe}$  における LFCS、LuIG 薄膜の短期記憶容量を実験的に評価した。図 4(a,b)はそれぞれ

LFCS、LuIG 薄膜の冷却過程と各温度における短期記憶容量、図 4(c,d)は遅延長  $d$  に対する  $r_{\text{STM}}(d)^2$  変化(忘却曲線)を示す。LFCS 薄膜において、ZFC、FC 冷却ともに 150 K で短期記憶容量は最大値を示した。短期記憶容量の温度依存性は前述の磁気緩和によって得た時定数  $\tau$  を反映している。定性的にはスピングラスの多谷ポテンシャル構造における障壁高さの温度変化で理解でき、低温 (10 K) ではスピンの凍結し、ポテンシャル障壁が高いため磁気緩和が制限される。一方、高温 (300 K) ではスピン凍結が融解し、フェリ磁性相において多谷ポテンシャル構造の準安定状態が消失する。従って、短期記憶容量は 10 K 及び 300 K では短期記憶容量が減少したと考えられる。スピン凍結温度直下の 150 K において LFCS 薄膜はスピングラス挙動を示し、準安定状態を遷移する遅い磁気緩和によって短期記憶容量は増加する。遅延長  $d=1$  は PPMS-VSM における測定間隔 100 s を意味しており、LFCS は秒単位の短期記憶性能を有している。スピン波遅延線を用いたリング共振器 RC の短期記憶はマイクロ秒のオーダーであり[4]、スピングラスは優れた短期記憶性能を有することを示唆している。一方、LuIG 薄膜は有効な短期記憶容量を示さなかった。図 4(d)に示すように各遅延長  $d$  において  $r_{\text{STM}}(d)^2$  のエラーバーが大きく、LFCS と同じ測定系でもフェリ磁性 LuIG の短期記憶容量は非常に小さいことがわかる。

LFCS 薄膜は短期記憶を示す一方、拡張指数関数の磁気緩和に基づいてシミュレーションした短期記憶容量は約 2 であり、実験系では短期記憶性能が低下している。図 5(a,b)はランダム生成された 2 値数列と 2 値数列に従って PPMS-VSM で印加した入力磁場を示す。理想的には図 5(a)のように 2 値数列は即座に 0, 1 間を切り替わるが、実際には図 5(b)のように遷移過程が生じる。さらに図 5(c)の磁化曲線のようにスピングラスの磁化過程はノイズを含んでいる。従って、入力情報とは独立したランダムな緩和が導入される。図 5(d)に磁場入力と

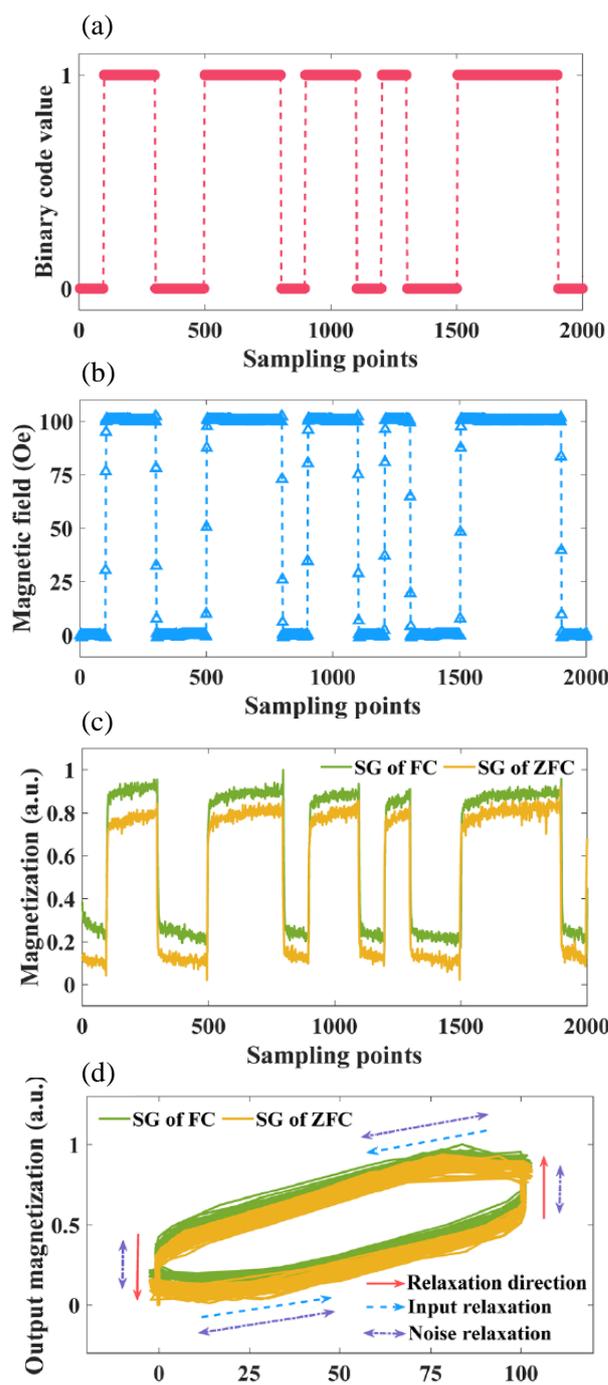


図 5. (a)ランダムに生成された 2 値数列、(b)2 値数列に従って PPMS-VSM で印加した入力磁場、(c)150 K における LFCS 薄膜の磁化応答と磁気緩和、(d)磁場入力と磁化出力の相関曲線。

磁化出力の相関曲線とともに入力及びノイズによる緩和方向を示す。入力による緩和は図 5(b)から 3-4 s が見積もられ、2 値数列の期間 (100 s) と比べて明らかに短い。さらに先行研究では物理 RC の

短期記憶容量はノイズによって約 1 減少する例が報告されている[5]。従って、短期記憶を抑制する主な原因はノイズによって導入されるランダムな緩和に起因し、測定系のノイズを抑制することにより短期記憶容量の増加が期待される。

#### 4. おわりに

短期記憶ベンチマークに基づいてスピנקラスタガラスの短期記憶性能を評価した。数値シミュレーションと実験結果からスピנקラスタガラス LFCS 薄膜の短期記憶容量はフェリ磁性体 LuIG 薄膜よりも高いことを示した。LFCS 薄膜の遅い磁気緩和に基づくシミュレーションでは、2 値入力{0,1}を{0, 100 Oe}の印加磁場に変換し、動作温度を  $T_g$  直下の 150 K に設定したとき、約 2 の短期記憶容量が見積もられた。一方、LuIG 薄膜は有効な短期記憶を示さなかった。LFCS 薄膜の実験結果では計測系のノイズのため、シミュレーションと比べて短期記憶容量が低下する一方、LuIG 薄膜と比べて明確な短期記憶を示した。スピנקラスタガラスの遅い磁気緩和と短期記憶の相関が明らかとなり、短期記憶に着目した物理 RC の材料選択への応用が期待される。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は東京大学低温科学研究センターの共同利用装置 SQUID 磁化測定装置 MPMS-5S を使用して行いました。また、PPMS-VSM の低温測定において寒剤（液体ヘリウム及び液体窒素）の供給を受けて実施しております。心より御礼申し上げます。

#### 参考文献

[1] G. Tanaka, T. Yamane, J. B. Héroux, R. Nakane, N. Kanazawa, S. Takeda, H. Numata, D. Nakano, A. Hirose, Neural Network 115, 100 (2019).

- [2] Z. Liao, H. Yamahara, K. Terao, K. Ma, M. Seki, H. Tabata, Sci. Rep. 13, 5260 (2023).
- [3] H. Yamahara, M. Seki, H. Tabata, J. Magn. Magn. Mater. 501, 166437 (2020).
- [4] S. Watt, M. Kostylev, Phys. Rev. Appl., 13, 034057 (2020).
- [5] S. Tsunegi et al., Appl. Phys. Lett. 114, 164101 (2019).

#### 著者紹介



山原 弘靖

専門分野：酸化物エレクトロニクス

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻 助教



Liao Zhiqiang

専門分野：ニューモルフィックエンジニアリング

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻博士課程



Sarker Md Shamim

専門分野：マグノクスニューロモルフィックコンピューティング

東京大学大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻 特任研究員



関 宗俊

専門分野：機能材料科学

東京大学大学院工学系研究科附属スピントロニクス学術連携研究教育センター 准教授



田畑 仁

専門分野：バイオエレクトロニクス

東京大学大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻/電気系工学専攻 教授

# GPCR とリガンドの滞在時間を規定する構造基盤の解明

薬学系研究科 薬科学専攻 生命物理化学教室

上田 卓見、土田 知輝、栗田 政稔、水村 拓也、幸福 裕、竹内 恒

理化学研究所 生命機能科学研究センター

今井 駿輔、白石 勇太郎、嶋田 一夫

G タンパク質共役型受容体 (GPCR) は、様々な神経伝達物質やホルモン等の受容体であり、重要な生理機能を担っている。リガンドが GPCR から解離するまでの滞在時間を決定する機構を理解することは、望ましい薬効を持つ薬物を開発する上で重要である。本研究では、代表的な GPCR であるアデノシン A<sub>2A</sub> 受容体のリガンド結合部位に由来する NMR シグナルを、滞在時間が様々な異なる条件において観測した。その結果、滞在時間が減少する変異体や、滞在時間が短いリガンドが結合した状態では、E169 と H264 の塩橋の構造が乱れており、この塩橋の構造が滞在時間を規定することが明らかとなった。

## 1. 序

G タンパク質共役型受容体 (GPCR) は、様々な神経伝達物質やホルモン等の受容体であり、重要な生理機能を担っている。GPCR は、生理的リガンドや薬物と結合・解離を繰り返しながら、細胞内シグナルを制御する。

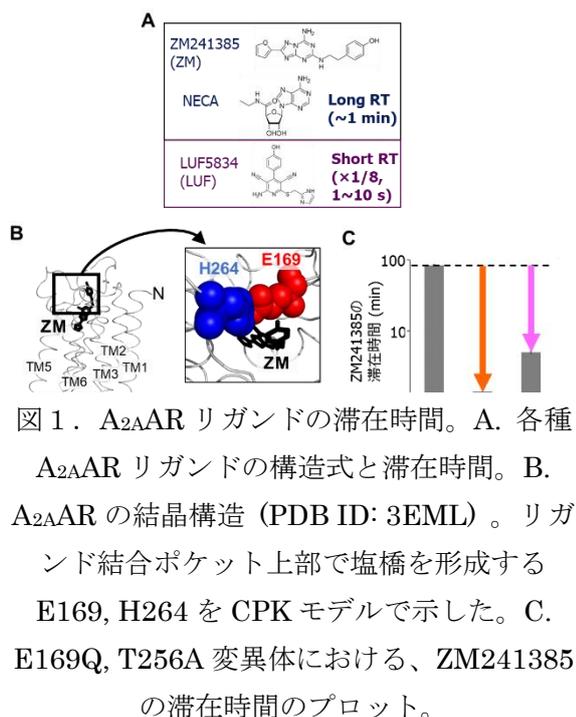
リガンドが GPCR から解離するまでの滞在時間が、生理機能上重要であることが近年明らかになっている。例えば、ムスカリン M<sub>3</sub> 受容体のリガンドでは、滞在時間が、平衡状態における結合定数よりも薬効度と良く相関すると報告されている。

アデノシン A<sub>2A</sub> 受容体 (A<sub>2A</sub>AR) は、血流調節やドパミン神経伝達の制御、炎症反応などを司る、代表的な GPCR であり、A<sub>2A</sub>AR のリガンドは心筋イメージングやパーキンソン病における運動機能低下の改善に利用されている。A<sub>2A</sub>AR のリガンドには、ZM241385 や NECA のような、滞在時間が 1 分程度比較的長いものと、LUF5834 のような、滞在時間が 1~10 秒程度と比較的短いものが存在する[1](図 1A)。また、心筋イメージングに用いられる A<sub>2A</sub>AR リガンドは、滞在時間が短い方が副作

用を防ぐ上で望ましい一方、パーキンソン病の運動機能低下の改善に用いる A<sub>2A</sub>AR リガンドは、滞在時間が長い方が、長時間効果が持続する点で望ましいと考えられる。したがって、A<sub>2A</sub>AR リガンドの滞在時間を決定する機構を理解することは、効果的な薬物を開発する上で重要である。

これまでに、ZM241385 等の滞在時間が比較的長いリガンドが結合した A<sub>2A</sub>AR の立体構造が決定されている。これらの構造では、リガンドは細胞外側を向いたポケットに結合した上で、E169 と H264 の塩橋に覆われている(図 1B)。この塩橋を構成する E169、および塩橋に近接する T256 への変異導入により、リガンドの滞在時間が顕著に減少することが報告されている[2](図 1C)。したがって、E169 と H264 の塩橋がリガンドの滞在時間に影響すると考えられている。

以上のように、A<sub>2A</sub>AR リガンドの滞在時間は、リガンドの種類や変異の導入により多段階で変化する。このメカニズムを定量的に理解する上では、

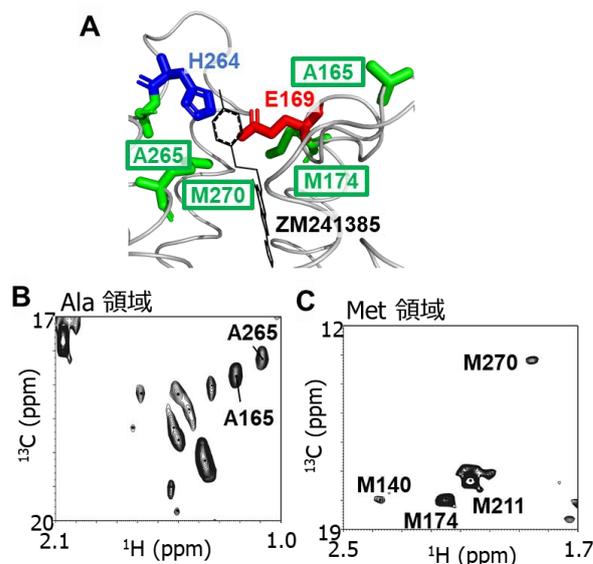


各状態における A<sub>2A</sub>AR のリガンド結合部位の立体構造が重要である。しかし、滞在時間が短い状態における A<sub>2A</sub>AR の立体構造の知見が不足しているため、リガンドの滞在時間が多段階で制御される機構は不明である。

滞在時間の短い複合体の立体構造を解析したり、様々な変異体やリガンド結合状態の構造を比較したりする上では、NMR 法が有効である。また、我々は、脂質が、通常のリガンドとは異なる様式で、A<sub>2A</sub>AR のシグナル伝達活性を制御することを、NMR を用いて明らかにした[3]。そこで本研究では、NMR を用いて、滞在時間が様々に異なる条件における、A<sub>2A</sub>AR のリガンド結合部位周辺の構造を明らかにして、薬物の滞在時間を多段階に制御するメカニズムを解明することを目的とした。

## 2. A<sub>2A</sub>AR のリガンド結合部位に位置するメチル基の NMR シグナルの観測

A<sub>2A</sub>AR のリガンド結合部位には、A165, A265, M174, M270 といった残基が存在する (図 2A)。アラニンおよびメチオニン残基のメチル基は、活性を保持した GPCR の発現が可能な昆虫細胞発現



系を使って安定同位体標識した上で、NMR シグナルを比較的高感度で観測することが可能である。そこで本研究では、A<sub>2A</sub>AR のアラニンおよびメチオニン残基の NMR シグナルを観測することとした。

アラニンおよびメチオニン残基のメチル基を <sup>13</sup>C 標識した A<sub>2A</sub>AR を調製した上で、まず滞在時間が比較的長い ZM241385 が結合した状態で NMR スペクトルを観測した。次に、シグナルを帰属するために、各残基に変異を導入した A<sub>2A</sub>AR の NMR スペクトルを観測して、野生型と比較することで、A265, A165 および 4 種類のメチオニン残基のシグナルを帰属した (図 2B,C)。シグナルを帰属できた残基は、リガンド結合部位に十分分布しており、リガンド結合部位周辺の構造解析が可能となった。

アラニンおよびメチオニン残基のメチル基を <sup>13</sup>C 標識した A<sub>2A</sub>AR を調製した上で、まず滞在時間が比較的長い ZM241385 が結合した状態で NMR スペクトルを観測した。次に、シグナルを帰属するために、各残基に変異を導入した A<sub>2A</sub>AR の NMR スペクトルを観測して、野生型と比較することで、A265, A165 および 4 種類のメチオニン残基のシグナルを帰属した (図 2B,C)。シグナルを帰属できた残基は、リガンド結合部位に十分分布しており、リガンド結合部位周辺の構造解析が可能となった。

## 3. 滞在時間が異なる条件下の NMR 解析

次に、滞在時間が最も大きく 1/60 まで低下することが報告されている、E169Q 変異体(図 3A)の

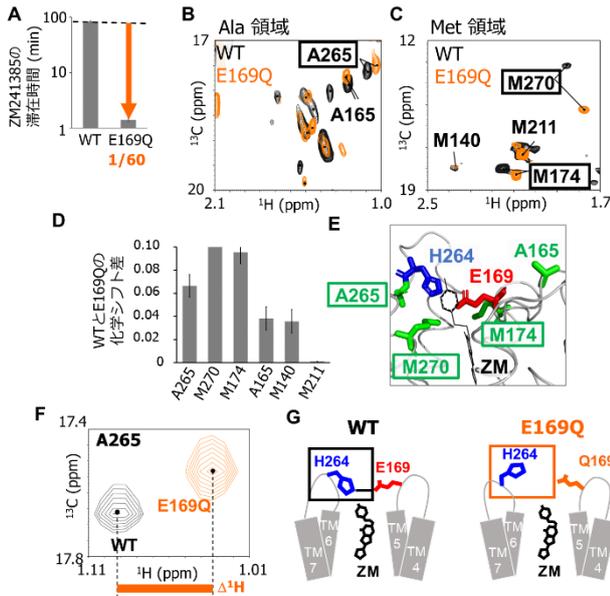


図 3. E169Q 変異体の解析。A. E169 変異体と ZM241385 の滞在時間のプロット。B, C: 野生型 (黒) と E169Q 変異体 (オレンジ) の  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC スペクトルの重ね合わせ。B, C はそれぞれ Ala, Met 領域。D: 各シグナルにおける、野生型と E169Q 変異体の化学シフト差のプロット。E. 結晶構造 (PDB ID: 3EML) における、化学シフト差が大きかった A265, M270, M174 の分布。F. 野生型および E169Q 変異体の、A265 に由来するシグナルの重ね合わせ。G. 野生型および E169Q 変異体における、リガンド結合ポケットの構造の模式図。

NMR スペクトルを測定して、変異を導入していない A<sub>2A</sub>AR と比較した。その結果、A265, M270, M174 の化学シフトが、変異導入に伴い顕著に変化した(図 3B-D)。これらの残基は、E169 と H264 の塩橋に近接しているため(図 3E)、塩橋近傍の構造が変異に伴い変化したことが示された。

このうち、A265 の  $^1\text{H}$  化学シフトは、構造上近接する H264 の側鎖による環電流シフトで規定されると考えられる(図 3E)。この A265 のシグナルは、E169Q 変異導入に伴い  $^1\text{H}$  高磁場シフトした(図 3F)。この結果は、E169Q 変異体において H264

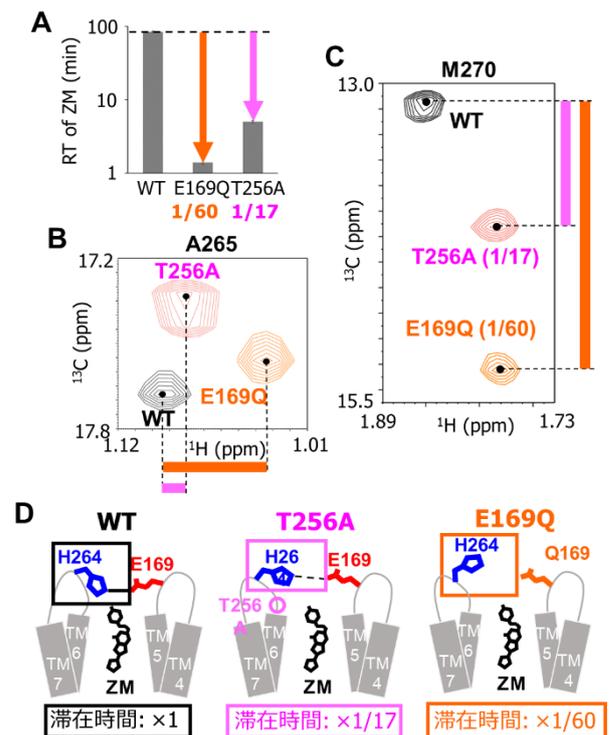


図 4. T256A 変異体の解析。A. E169Q, T256A 変異体と ZM241385 の滞在時間のプロット。B, C: 野生型 (黒), E169Q (オレンジ), T256A (マゼンタ) 変異体の  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC スペクトルの重ね合わせ。B, C はそれぞれ A265, M270 の領域。D. 野生型および T256A, E169Q 変異体における、リガンド結合ポケットの構造の模式図。

の配置が変化していること、すなわち塩橋が形成していないことを示唆している(図 3G)。

次に、滞在時間の減少度が E169Q より小さい(図 4A)、T256A 変異体の NMR 解析を行った。T256A 変異体では、A265 の  $^1\text{H}$  化学シフトが、野生型と E169Q 変異体の中間的な値を示した(図 4B)。A265 だけでなく、M270 等の化学シフトも、T256A 変異体では、野生型と E169Q 変異体の中間的な値となったことから、観測された化学シフトの違いは、リガンド結合部位の十分な範囲にわたる構造の違いを反映することが示唆された(図 4C)。したがって、T256A 変異体では、E169 と H264 の塩橋が形成された野生型と形成していな

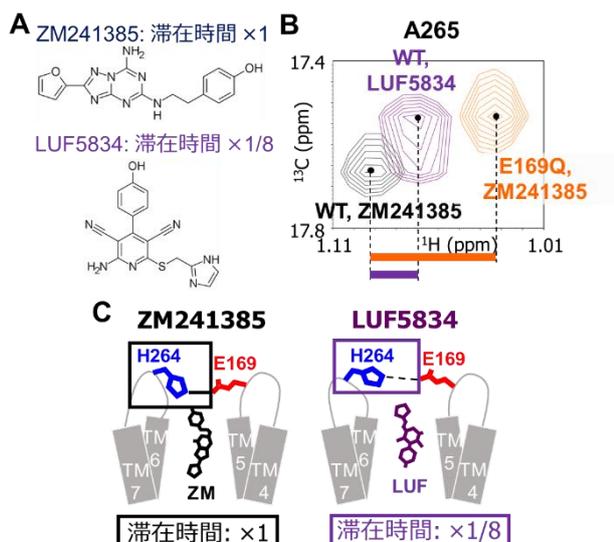


図5. LUF5834 結合状態の解析。A. ZM241385 および LUF5834 の化学構造と滞在時間。B. 野生型の ZM241385 結合状態 (黒), E169Q 変異体の ZM241385 結合状態 (オレンジ), 野生型の LUF5834 結合状態 (紫) における、A265 の NMR シグナルの重ね合わせ。C. ZM241385 および LUF5834 結合状態における、リガンド結合ポケットの構造の模式図。

い E169Q 変異体の中間的な状態にあり、滞在時間と良く対応する構造的特徴を持つと考えた (図 4D)。

次に、A<sub>2A</sub>AR への滞在時間が ZM241385 の 1/8 と短いことが報告されている (図 5A)、LUF5834 が結合した A<sub>2A</sub>AR の NMR スペクトルを測定した。LUF5834 結合状態では、A265 の <sup>1</sup>H 化学シフトが、ZM241385 結合状態の野生型および E169Q 変異体の中間的な値を示した (図 5B)。この結果は、LUF5834 結合状態においても、E169 と H264 の塩橋が十分に形成されていないことを示しており、LUF5834 の滞在時間が短いことを説明している (図 5C)。LUF5834 はイミダゾール環を持つため、H264 と競合的に E169 に相互作用することで、塩橋を不安定化すると考えた。今後、滞在時間と相関する構造を反映することが本研究で示された A265 のシグナルを、新規の A<sub>2A</sub>AR リガンドが結

合した状態で観測することで、滞在時間が望ましい薬物を合理的に探索することが可能となることが期待される。

#### 4. 低温センターとの関連

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。GPCR のような、濃度や安定性の低い試料の NMR 解析では、高感度、高分解能の NMR スペクトルの取得を可能とする、本装置のような高磁場の NMR 装置が必要不可欠である。一方、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 4,000 L 近い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センターが、必要不可欠である。

#### 参考文献

- [1] D. Guo, T. M-Krieger, A. P. IJzerman, L. H. Heitman, *Br. J. Pharmacol.* 166, 1846 (2012)
- [2] D. Guo, A. C. Pan, R. O. Dror, T. Mocking, R. Liu, L. H. Heitman, D. E. Shaw, A. P. IJzerman, *Mol. Pharmacol.* 89, 485 (2016)
- [3] T. Mizumura, K. Kondo, M. Natsume, S. Imai, T. Ueda, I. Shimada, *Sci. Adv.* 6, eaay8544 (2020)

#### 著者紹介



氏名 上田 卓見

専門分野 構造生物学

東京大学准教授 (大学院薬学系研究科)。  
薬博。



**氏名 幸福 裕**

専門分野 構造生物学

東京大学助教（大学院薬学系研究科）。薬博。



**氏名 竹内 恒**

専門分野 構造生物学

東京大学教授（大学院薬学系研究科）。薬博。



**氏名 嶋田 一夫**

専門分野 構造生物学

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

# シロイヌナズナの葉緑体とミトコンドリアのゲノム編集（標的一塩基置換）

農学生命科学研究科 生産・環境生物学専攻 植物分子遺伝学研究室  
中里 一星、有村 慎一

葉緑体とミトコンドリアの中に存在する遺伝情報（オルガネラゲノム）は、植物の生存や成長に不可欠であり、作物の収穫量やバイオマス生産量にも影響するため、オルガネラゲノムの改変手法を発展させることには大きな意義がある。本研究ではゲノム編集技術を応用し、モデル植物シロイヌナズナのオルガネラゲノム上の特定の塩基を別の種類へ書き換えること（標的一塩基置換）に挑戦したところ、標的塩基が一細胞に多数コピー存在するオルガネラゲノムの全てで置換された植物体を作成することに成功した。また、標的領域外に生じる「ハズレの塩基置換」が総じて少ないことや、置換型の塩基を有するゲノムが次世代に安定して受け継がれることも明らかとなった。本手法は、植物オルガネラゲノムの基礎研究の高速化に寄与し得る他、オルガネラゲノムを活発に利用した作物の品種改良の基盤技術となることが期待される。

## 1. はじめに

植物細胞では、遺伝情報が3か所の細胞小器官（核、葉緑体、ミトコンドリア）の中に保持される。遺伝情報のほとんどは核ゲノムが有する一方で、葉緑体とミトコンドリアのゲノム（オルガネラゲノム）には、生物の生存や成長に不可欠な遺伝子が存在するため、オルガネラゲノムの改変によって作物の収穫量やバイオマス生産量が向上する可能性がある。しかし、現在のところオルガネラゲノムは作物の品種改良にほとんど利用されてこなかった。この要因として、(i) 多くの植物種で雌親のオルガネラゲノムのみが子に遺伝する [1] こともあり、自然界でオルガネラゲノムが改変されにくいこと、(ii) オルガネラゲノムを人為改変する手法が少ないこと、(iii) 人為改変する既存の手法には適用可能な植物種が限定される（葉緑体ゲノムへの遺伝子導入法 [2]）あるいは望ましくない副次的な結果を伴う（ミトコンドリアゲノムの標的配列切断 [3]）という難点があることなどが挙げられる。このような背景か

ら、植物のオルガネラゲノムの改変技術を発展させることは、基礎研究だけでなく作物の品種改良にとっても重要であると言える。本研究では、ゲノム編集技術を応用し、モデル植物シロイヌナズナのオルガネラゲノムの特定の塩基を別の種類の塩基に書き換えること（標的一塩基置換）に挑戦した。

## 2. 標的一塩基置換の方法

本研究ではまず、葉緑体またはミトコンドリアに輸送されて標的一塩基を行う酵素 [ptpTALECD（葉緑体行き）ならびに mitoTALECD（ミトコンドリア行き）] の設計図となる DNA を作製し、これをシロイヌナズナの核ゲノムに組み込んだ。これらの酵素は、葉緑体（またはミトコンドリア）移行シグナル配列、DNA結合ドメイン（認識配列は任意に設計可能）、塩基置換ドメインなどから構成されるもので、2020年に米国のグループから報告されたヒトミトコンドリ

アゲノムの標的一塩基置換酵素 [4] を、植物のゲノム編集に適するように改変したものである。核ゲノムに設計図 DNA を持つ個体（形質転換体）では、細胞内で作られた ptpTALECD や mitoTALECD が、自身に有する葉緑体移行シグナル配列やミトコンドリア移行シグナル配列の情報に従って葉緑体またはミトコンドリアの内部へ輸送される（図 1A）。その後、ptpTALECD や mitoTALECD は葉緑体ゲノムまたはミトコンドリアゲノム上の標的 DNA 配列に結合し、その近傍のシトシン（C）という塩基がチミン（T）という塩基に置換される（図 1B）。

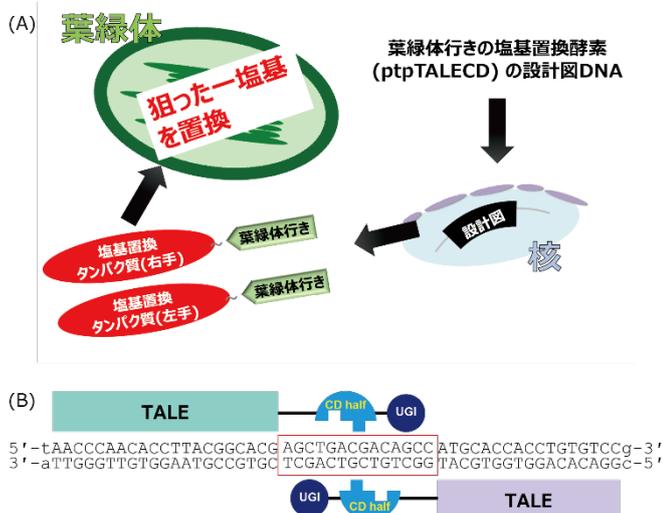


図 1. オルガネラゲノムの標的一塩基置換が達成されるまでの概略図。(A) 核ゲノムに組み込まれた ptpTALECD の設計図 DNA の情報を基に、細胞内で ptpTALECD タンパク質が作られる。ptpTALECD タンパク質は、自身の有する葉緑体移行シグナルの情報に基づき葉緑体内部へ輸送され、その後標的塩基を置換する。ミトコンドリアゲノムの塩基置換の場合も同様。(B) 塩基置換酵素と標的 DNA 配列との相互作用。一对の DNA 結合ドメイン (TALE) が標的 DNA 配列に特異的に結合すると、その間の配列（赤色の四角形で囲われた配列）に存在する C が T へと塩基置換ドメイン (CD) によって置換される。UGI はこの塩基置換に重要なドメイン。Nakazato *et al.*, 2021 を改変。

### 3. 葉緑体ゲノムの標的一塩基置換

ptpTALECD の設計図 DNA を核ゲノムに導入した形質転換体において、葉緑体ゲノムの標的塩基が置換されたかどうかを検証した。形質転換体の葉から抽出した DNA から、葉緑体ゲノム上の標的配列を含む配列を PCR 法によって増幅し、精製した PCR 産物の塩基配列をサンガー法によって解読した。形質転換体 82 個体のうち 51 個体で標的塩基の置換が検出され、このうち 35 個体では細胞内に数百から数千コピー存在する葉緑体ゲノムの全てで標的塩基が置換されたように見えた（図 2A）。これらの結果から、ptpTALECD を用いて葉緑体ゲノムの標的塩基を置換できることが示された。

一般にゲノム編集技術を用いる際には、標的領域外も編集されてしまう「ハズレ変異」が問題になることがある。そこで、葉緑体ゲノムの標的領域外の部分に「ハズレの塩基置換」が導入されたかどうかを調べるために、形質転換体 17 個体の葉緑体ゲノムの全配列を Illumina 社の次世代シーケンサーを用いて解読した。17 個体中 15 個体ではが 10%以上の頻度の「ハズレ変異」が検出されなかった。さらに、17 個体中 10 個体では標的塩基が 100%の頻度で置換されていた。以上の結果から、精確かつ効果的な標的一塩基を達成できたことが確認された。

次に、置換型の塩基を有する葉緑体ゲノム（編集型の葉緑体ゲノム）が次世代の個体に遺伝するかどうかを検証した。標的塩基が 100%の頻度で置換された 6 個体および 99.9%の頻度で置換された 1 個体の次世代の個体において、葉緑体ゲノムの標的配列の塩基配列を調べたところ、調べた全ての個体（1 つの親個体につき 8 以上の次世代個体を調べた）が編集型の葉緑体ゲノムを有していた。また、この中には親個体が核ゲノムに有していた ptpTALECD の設計図 DNA が交配によって分離除去されたと予測される個体（ヌルセグリガントである可能性の高い個体）が含まれた。ヌル

セグリガントのゲノム編集個体は、日本では遺伝子組換え生物として扱われず、担当省庁への適切な情報提供後に開放系での生育が可能であるため、実用上の利点がある。以上より、**ptpTALECD** を用いて遺伝可能な塩基置換を達成できることが明らかとなった [5]。

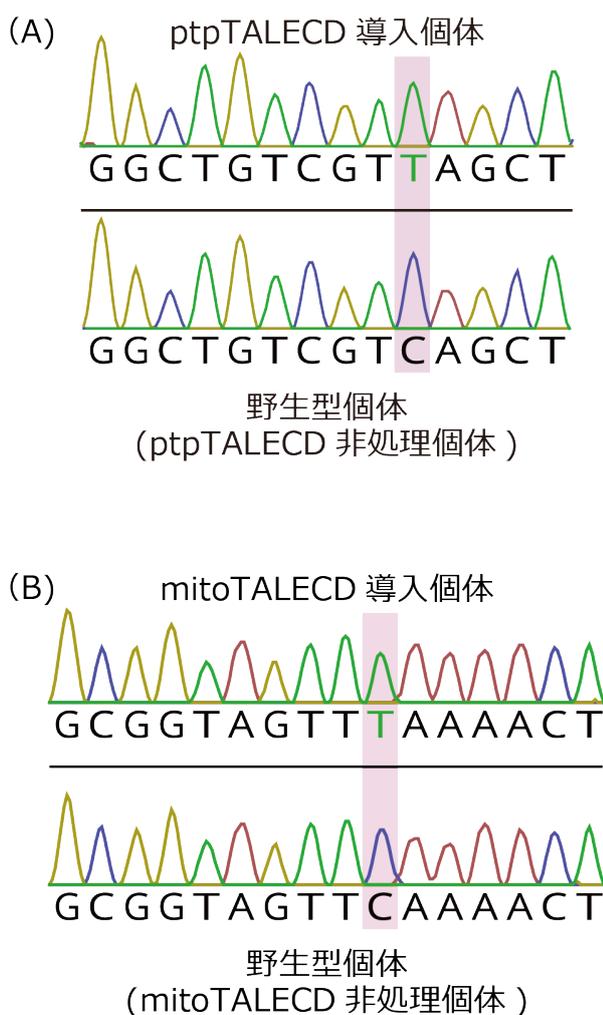


図2. オルガネラゲノムの標的一塩基置換。  
(A) 葉緑体ゲノムの標的一塩基置換。(B) ミトコンドリアゲノムの標的一塩基置換。いずれの場合もピンクでハイライトされたCがTへ置換された。C(シトシン)、G(グアニン)、A(アデニン)、T(チミン)。

#### 4. ミトコンドリアゲノムの標的一塩基置換

mitoTALECD の設計図 DNA を核ゲノムに導入した形質転換体において、ミトコンドリアゲノムの標的塩基が置換されたかどうかを検証した。形質転換体の葉から粗抽出した DNA から、ミトコンドリアゲノム上の標的配列を含む配列を PCR 法によって増幅し、精製した PCR 産物の塩基配列をサンガー法によって解読した。形質転換体 78 個体のうち 36 個体で標的塩基の置換が検出され、このうち 33 個体では細胞内に数十から百コピーほど存在するミトコンドリアゲノムの全てで標的塩基が置換されたように見えた (図 2B)。塩基置換の頻度を定量的に調べるために、上記の 33 個体のうち 17 個体の PCR 産物の配列を次世代シーケンサーで解読したところ、16 個体で標的塩基が 99.90% 以上の頻度で置換されていた。mitoTALECD の設計図 DNA を核ゲノムに持たない野生型植物では、当該塩基の置換頻度が 0.03~0.09% だったことを踏まえると、上記の 16 個体では細胞内のミトコンドリアゲノムコピーの全てで標的塩基が置換された可能性が高い。以上の結果から、mitoTALECD を用いてミトコンドリアゲノムの標的塩基を置換できることが示された。

次に、置換型の塩基を有するミトコンドリアゲノム (編集型のミトコンドリアゲノム) が次世代の個体に遺伝するかどうかを検証した。標的塩基がミトコンドリアゲノムコピーの全てで置換されたように見えた 4 個体の次世代の個体において、ミトコンドリアゲノムの標的配列の塩基配列を調べたところ、調べた全ての個体 (1 つの親個体につき 8 つの次世代個体を調べた) が編集型のミトコンドリアゲノムを有していた。また、この中には親個体が核ゲノムに有していた mitoTALECD の設計図 DNA が交配によって分離除去されたと予測される個体が含まれた。以上より、mitoTALECD を用いて遺伝可能な塩基置換を達成できることが明らかとなった。

陸上植物のミトコンドリアゲノムの標的配列の安定改変は、当研究室を含むグループによって2019年に世界で初めて報告された。この方法は、ミトコンドリアに局在するDNA切断酵素 mitoTALEN を用いてミトコンドリアゲノム上の標的配列を切断する方法で、ミトコンドリアゲノムが有する遺伝子を破壊できるという利点がある一方で、ミトコンドリアゲノムの構造を大きく変えてしまうという難点もあった [3]。そこで、mitoTALECD がそのようなミトコンドリアゲノム構造の変化を引き起こしたかどうか、またミトコンドリアゲノムの標的領域外に「ハズレの塩基置換」を導入したかどうかを検証するために、全段落で述べた「置換型のミトコンドリアゲノムを有し、かつ核ゲノムに mitoTALECD の設計図 DNA を持たない」個体のうち8個体からDNAを抽出し、そのミトコンドリアゲノムの配列を、Illumina社の次世代シーケンサーを用いて解読した。8個体全てでゲノム構造の変化は検出されず(図3)、また7個体では10%以上の頻度の「ハズレの塩基置換」は検出されなかった。以上の結果から、mitoTALECD を用いて精確なミトコンドリア

ゲノム改変を達成できたことが確認された [6]。

## 5. 高活性型の塩基置換酵素を用いた、葉緑体ゲノムの標的塩基置換

ptpTALECD を用いた塩基置換では、チミンやアデニンの直後のシトシンを置換できることは確認されたが、グアニンやシトシンの直後のシトシンを置換するのは酵素の性質上難しいとされており、置換できるかどうかはきちんと確認されていなかった。筆者らは、ptpTALECD に加えて、改良型の ptpTALECD (ptpTALECD\_v2、高活性型の塩基置換ドメイン [7] を有する) を用いて、酵素活性が実際に向上するかどうか、並びにこれまで置換されたという報告がなかった、グアニンやシトシンの直後のシトシンを置換できるかどうかを検証した。

ptpTALECD\_v2 (以下 v2) は ptpTALECD (以下 v1) と同様に、チミンやアデニンの直後のシトシンを、細胞内の葉緑体ゲノムコピーの全てで置換できることが示された。さらに、標的配列のいくつかでは、v1 はグアニンやシトシンの直後のシトシンを葉緑体ゲノムコピーの一部で置換したが、

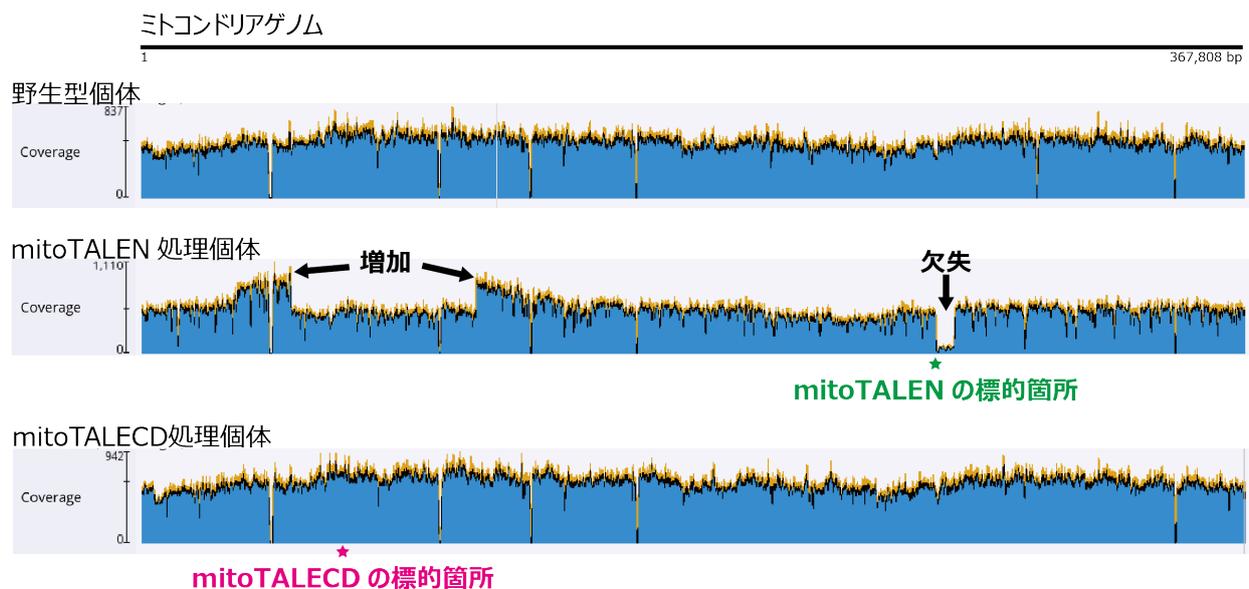


図3. ゲノム編集に伴うミトコンドリアゲノム構造変化の有無。mitoTALENによる標的DNA切断では、標的領域周辺で数百～数千塩基対が欠失し、またゲノムの別の箇所が増加した。これに対し、mitoTALECDによる塩基置換ではこのような変化は生じず、野生型個体と同様の結果となった。

v2 はこれらのシトシンを葉緑体ゲノムコピーの全てで置換した。ただし、v1 も別の標的配列ではグアニンやシトシンの直後のシトシンを葉緑体ゲノムコピーの全てで置換することができた。これらの結果から、v1 と v2 はともに、アデニン、チミン、グアニン、シトシンの直後のシトシンを、葉緑体ゲノムコピーの全てで置換できることが明らかとなった。

次に、v2 が v1 と比べて高い塩基置換活性を持つかどうかを調べた。葉緑体ゲノムの 8 つの標的領域において置換された 32 個の全てについて、v1 よりも v2 の方が置換された形質転換体の割合（形質転換体の数全体に対する、塩基置換された個体の数の割合）が高かった。また、これら 32 個の塩基のうち 15 個は v2 によってのみ置換された。これらの結果から、v1 と比べて v2 は塩基置換活性が高いものの、真の標的塩基の近傍に望まない塩基置換を導入してしまう可能性も高いことが示唆された。

v2 が葉緑体ゲノムの標的領域外に「ハズレの塩基置換」を導入したかどうかを調べるために、v2 の設計図 DNA を核ゲノムに有する形質転換体 9 個体の葉緑体ゲノムの全配列を Illumina 社の次世代シーケンサーを用いて解読した。その結果、調べた 9 個体全てで頻度 10%以上の「ハズレの塩基置換」が検出された。9 個体のうち 3 個体については、同一領域を標的とした v1 の設計図 DNA を有する形質転換体 6 個体でも同様の実験を以前行っており、6 個体中 4 個体では頻度 10%以上の「ハズレの塩基置換」が検出されなかった [5]。以上より、v2 は v1 と比べて葉緑体ゲノムの標的領域外に「ハズレの塩基置換」を導入しやすい可能性が示唆された。しかし、その後の解析によって、形質転換体の次世代の個体の中には、親個体が有する「ハズレの塩基置換」を受け継がなかった一方で標的領域の塩基置換を受け継いだ個体があることが明らかとなった、すなわち、v2 を用いて標的領域の塩基のみが置換された植物体を作成でき

る可能性があることが示唆された。

以上より、v2 は v1 と比べて塩基置換活性が高い一方で、本当に置換したい塩基だけでなく標的以外の塩基も置換しやすいことが示された。そのため、標的塩基のみが置換された植物体を得るためには、まず ptpTALECD によって標的塩基の置換を試み、それでも標的塩基を置換できなかった場合に ptpTALECD\_v2 を用いるのが良いと考えられ、ゲノム編集酵素の選択肢を広げることができた [8]。

## 6. おわりに

本手法の適用は核ゲノムへの遺伝子導入が可能な植物種に限られるが、葉緑体ゲノムへの遺伝子導入法と比べて広範な植物種の葉緑体ゲノムを改変できることが期待される。本手法は、多様なアミノ酸置換、未成熟終止コドンの導入、遺伝子発現調節領域の改変が可能であるため、植物オルガネラゲノムの基礎研究の高速化に寄与し得る。また、本手法は現在のところ情報の乏しい、作物の形質に影響する塩基多型を同定するための貴重な手段になる可能性があり、ひいてはオルガネラゲノムを利用した作物の品種改良を実現するための基盤技術になることが期待される。

本研究では植物組織から DNA を抽出したが、これには液体窒素によるサンプル凍結が極めて重要であった。液体窒素を提供してくださった低温科学研究センターにこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

---

## 参考文献

- [1] Q. Zhang, and Y. Liu, *Plant and Cell Physiology*. 44, 941-951 (2003).
- [2] Q. Rascón-Cruz, C. D. González-Barriga, B. F. Iglesias-Figueroa, J. C. Trejo-Muñoz, T. Siqueiros-Cendón, S. R. Sinagawa-García,

- S. Arévalo-Gallegos, and E. A. Espinoza-Sánchez, *Electronic Journal of Biotechnology*. 51, 95–109 (2021).
- [3] T. Kazama, M. Okuno, Y. Watari, S. Yanase, C. Koizuka, Y. Tsuruta, H. Sugaya, A. Toyoda, T. Itoh, N. Tsutsumi, K. Toriyama, and S. Arimura, *Nature plants*. 5, 722–730 (2019).
- [4] B. Y. Mok, M. H. de Moraes, J. Zeng, D. E. Bosch, A. V. Kotrys, A. Raguram, F. Hsu, M. C. Radey, S. B. Peterson, V. K. Mootha, J. D. Mougous, and D. R. Liu, *Nature*. 583, 631–637 (2020).
- [5] I. Nakazato, M. Okuno, H. Yamamoto, Y. Tamura, T. Itoh, T. Shikanai, H. Takanashi, N. Tsutsumi, and S. Arimura, *Nature Plants*. 7, 906–913 (2021).
- [6] I. Nakazato, M. Okuno, C. Zhou, T. Itoh, N. Tsutsumi, M. Takenaka, and S. Arimura, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 119, e2121177119 (2022).
- [7] B. Y. Mok, A. V. Kotrys, A. Raguram, T. P. Huang, V. K. Mootha, and D. R. Liu, *Nature Biotechnology*. 40, 1378–1387 (2022).
- [8] I. Nakazato, M. Okuno, T. Itoh, N. Tsutsumi, and S. Arimura, *The Plant Journal*. Published online (in press) (2023). <https://doi.org/10.1111/tpj.16311>

## 著者紹介



中里 一星

植物分子遺伝学

東京大学 大学院農学生命科学研究科 生産・環境生物学専攻 博士課程 2 年, 幼少期からプロ野球・埼玉西武ライオンズのファン



有村 慎一

植物分子遺伝学

東京大学 大学院農学生命科学研究科 生産・環境生物学専攻 准教授, IPA ビール愛好下戸

# WHO 中枢神経系腫瘍分類 2021 (WHO CNS5) に関連した 脳腫瘍の画像診断

東京大学医学部放射線医学講座  
黒川遼、黒川真理子

脳腫瘍の学術的分類は主に病理学的知見に基づいた WHO 分類であり、2021 年に 5 年ぶりに改訂された WHO CNS5 が新たな国際標準となった。しかしながら MRI を中心とした画像診断の進歩は一步遅れているのが現状である。我々は WHO CNS5 に準拠した脳腫瘍について、診断・予後予測における新たな知見を見出し、発表してきた。以下にその成果の一部を報告する。

## 1. はじめに

### WHO CNS5 とは？

2021 年に出版された WHO 中枢神経系腫瘍分類第 5 版 (WHO CNS5) は、2016 年の改訂第 4 版以来 5 年ぶりの中枢神経系腫瘍分類の大きな改訂であり、組織学的所見よりも分子遺伝学的所見を重視した診断・Grading の発展や、DNA メチル化解析を診断に活用していることなどが主な特徴であり、既知の腫瘍の診断・grading 基準の変化に加え、新たに 22 種の中枢神経系腫瘍が掲載された [1]。WHO 分類は主に病理学的知見に基づいて改訂されるため、MRI などの画像診断学的知見の集積が WHO 分類改訂に追いついていないのが実情である。

### MRI を用いた脳腫瘍画像解析

MRI は脳腫瘍の診療において不可欠の非侵襲的画像診断法であり、脳腫瘍の診断、鑑別、治療反応評価、予後予測に有用であることが知られている。我々は WHO CNS5 に新規掲載された脳腫瘍を含め、さまざまな脳腫瘍について主に MRI を用いた画像診断の研究を行ってきた。なお MRI の強い磁場を発生させる超伝導体コイルを冷却するためには液体ヘリウムが必須である。

## 2. 各論 1. Systematic review を用いた臨床・画像的特徴の抽出

### 2-1. Diffuse hemispheric glioma, H3G34-mutant (DHG) [2]

DHG は WHO CNS5 で小児型びまん性グリオーマの高グレード型に分類される腫瘍であり、ヒストン遺伝子 H3F3A の変異に伴う 34 番のグリシンのアルギニンまたはバリンへの置換 (G34R/V) を特徴とする。組織学的には CNS grade 3 または 4 の astrocytoma や胎児性腫瘍に類似するため、組織学的所見のみでは診断することができない。我々は自験例 3 例に加え、systematic review によって抽出された 12 論文 56 症例を合わせた計 59 症例の臨床・画像・病理所見をまとめ、以下のことなどを発見した：

- 年齢中央値 19 歳 (6-66 歳), 男女比 31:28
- 全例でテント上に腫瘤がある (100%)
- 軟髄膜 (92.3%) や上衣 (87.5%) への接触の頻度が高い
- 初回手術からの 1 年, 2 年生存率はそれぞれ 66.7%, 40.0%
- 境界不明瞭な腫瘍は境界明瞭な腫瘍よりも生存予後不良

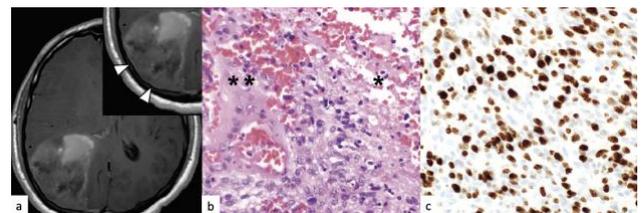


図 1. DHG. 右頭頂葉に壊死を伴い不均一に増強さ

れる腫瘍があり、軟髄膜に接触している (a)。組織学的に壊死(\*)や微小血管増殖(\*\*)を認める (b)。Ki-67 染色で 20%以上の細胞が陽性を示し、高い分裂能が示唆される (c)。

## 2-2. Astroblastoma, *MNI*-altered [3]

Astroblastoma は WHO CNS5 で Circumscribed astrocytic glioma に分類される脳腫瘍であり、*MNI* 遺伝子変異が近年判明したが、実臨床ではしばしば組織学的所見に基づいて低・高グレードに分類される。我々は自験例 8 例に加え、systematic review によって抽出された 65 論文 71 例の計 79 例の臨床・画像的特徴を解析し、以下のことなどを発見した：

- 主に4種類の形態に分類される
- 典型的な2形態(図2のI, II)ではその他の2形態(III, IV)に比べて高グレードの腫瘍である頻度が高い (33/58 vs. 2/13,  $p < 0.05$ )

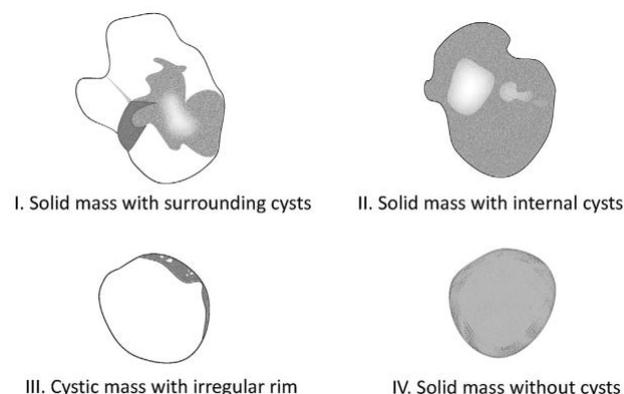


図 2. Astroblastoma の 4 形態

## 2-3. Angiocentric glioma [4]

Angiocentric glioma は WHO CNS5 で小児型びまん性グリオーマの低グレードタイプに分類される脳腫瘍であり、長期間の難治性痙攣・てんかんの原因となることが多いが、稀に脳幹部に生じることもある。我々は自験例 3 症例に systematic review により抽出された 38 論文 47 例を加えた計 50 症例について臨床・画像的特徴を解析し、以下のようなことを発見した：

- 腫瘍内のT1強調像での高信号域 (23/50)
- 腫瘍から側脳室方向に進展するT2WI/FLAIR高信号域 (Stalk-like sign) (10/50)
- 腫瘍近傍の脳実質の萎縮 (14/50)
- 脳幹部angiocentric glioma症例では、テント上症例で高頻度に認められる痙攣・てんかんは1例もなく、また発症年齢が有意に低い (中央値 5歳 vs. 13歳,  $p < 0.001$ )

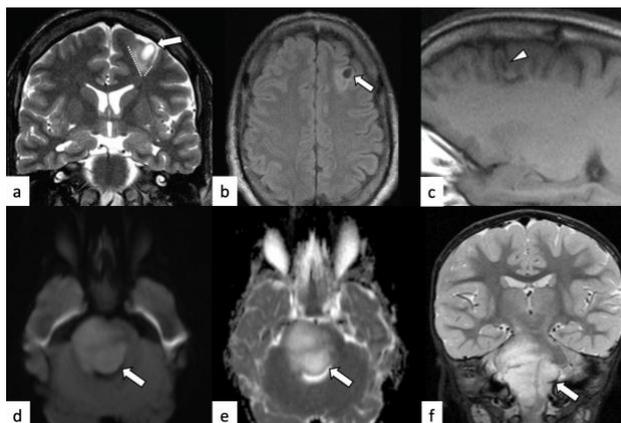


図 3. Angiocentric glioma

テント上症例 (a-c, 40 代男性、35 年前からの難治性てんかん)：左前頭葉皮質に主座を置く腫瘍から側脳室方向に進展する T2WI/FLAIR 高信号域 (stalk-like sign) が認められ (a, b)、腫瘍内に T1WI 高信号域が見られる (c)。

脳幹部症例 (d-f, 2 歳男児、右顔面筋力低下)：橋～延髄にかけて腫脹を伴う DWI/T2WI 高信号・ADC 高値を示す腫瘍を認め、Diffuse midline glioma, H3K27-altered に類似する (d-f)。

## 2-4. Polymorphous low-grade neuroepithelial tumor of the young (PLNTY) [5]

PLNTY は WHO CNS5 で小児型びまん性グリオーマの低グレードタイプに分類される脳腫瘍であり、その名称が示すように若年者に生じやすく、長期間の難治性痙攣・てんかんの原因となる。我々は自験例 5 症例に systematic review により抽出された 9 論文 19 症例について臨床・画像的特徴を解析し、以下のようなことを発見した：

- 年齢中央値は15.5歳だが幅広い年齢に出現し

(5-57歳)、女性に多い(62.5%)

- 全腫瘍がテント上、そのほとんどが皮質または皮質下白質に発生(95.8%)
- 石灰化(83.3%)、境界明瞭(72.7%)、solid and cystic(66.6%)などの画像的特徴
- 病変周囲から側脳室に進展するT2WI/FLAIR高信号(transmantle-like sign)のある症例では癱瘓歴が有意に長く、cortical dysplasia 合併率が有意に高い( $p < 0.05$ )

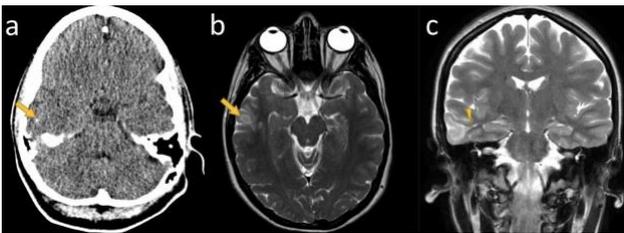


図4. PLNTY. 右側頭葉に石灰化(a)を伴う T2WI 高信号を主体とする腫瘍があり(b)、transmantle-like signを示す(c)。

#### 2-5. CNS neuroblastoma, *FOXR2*-activated (CNS NB-*FOXR2*) [6]

CNS NB-*FOXR2* は WHO CNS5 で Other (※髄芽腫以外の、という含意) embryonal tumors に分類される腫瘍の1つであり、神経芽細胞ないし神経細胞への様々な程度の分化を示し、*FOXR2* の活性化を特徴とする。我々は自験例 3 症例に systematic review で抽出された 6 論文 31 症例を加えた計 37 症例について、臨床・画像的特徴を解析し、以下のようなことを発見した：

- 主に2-6歳(67.6%)の小児に嘔気・嘔吐または癱瘓で発症する(100%)
- 脳皮質に比してCTで高吸収(80%)
- 内層の辺縁に沿った石灰化(80%)
- 石灰化または出血を示す磁化率アーチファクト(53.6%)

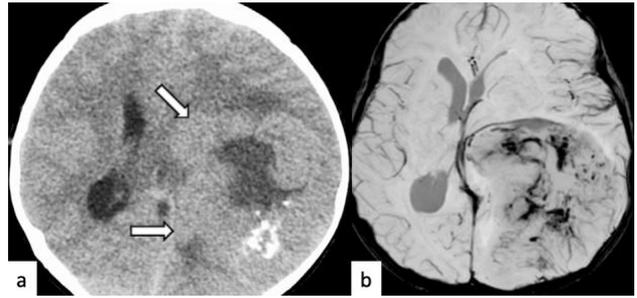


図5. CNS NB-*FOXR2*.

左前頭葉から頭頂葉にまたがる大きな分葉状腫瘍があり、単純CTでは脳皮質と等吸収で、内層の辺縁に沿った石灰化を示す(a)。磁化率強調像では石灰化や出血を反映した低信号を呈している(b)。

### 3. 各論 2. Diffusion-weighted imaging (DWI) や Perfusion-weighted imaging (PWI) による脳腫瘍の画像診断

#### 3-1. Diffuse midline glioma, H3K27-altered (DMG) と高グレードの正中脳グリオーマの DWI・PWI 所見の違い [7]

DMG は DHG と同様に WHO CNS5 で小児型びまん性グリオーマの高グレードタイプに分類される腫瘍であり、その名称が示唆する通り正中脳(視床・橋・脊髄など)に発生しやすい。一方で、成人型びまん性グリオーマのうち高グレードのもの(HGG)も正中脳に発生しうるが、両者のMRIによる鑑別方法は確立していない。DMG は脳幹部など生検の危険な領域に生じやすいが、一方で近年分子標的治療の開発が進んでいる腫瘍である。MRI で非侵襲的に診断することができれば、危険な侵襲を加えることなく特異的な治療を行える可能性があり、意義が高い。我々は 20 症例の DMG と 17 症例の HGG に対して DWI, 造影 PWI (dynamic susceptibility contrast MRI; DSC-MRI), T2-FLAIR mismatch sign を組み合わせ、両者を高性能に鑑別できることを報告した。具体的には、

- DSC-MRIのパラメータであるrCBF・rCBV(それぞれ脳血流量・脳血液量を示す)はDMGが有意に低い( $p < 0.01$ )

- 最大ADCはDMGで有意に高い(p=0.02)
- T2-FLAIR mismatch signはDMGで有意に高頻度(p<0.01)
- 「標準化rCBF<1.11」「標準化最大ADC≥2.48」「T2-FLAIR mismatch sign陽性」のうち2つ以上あれば正診率0.81でDMG

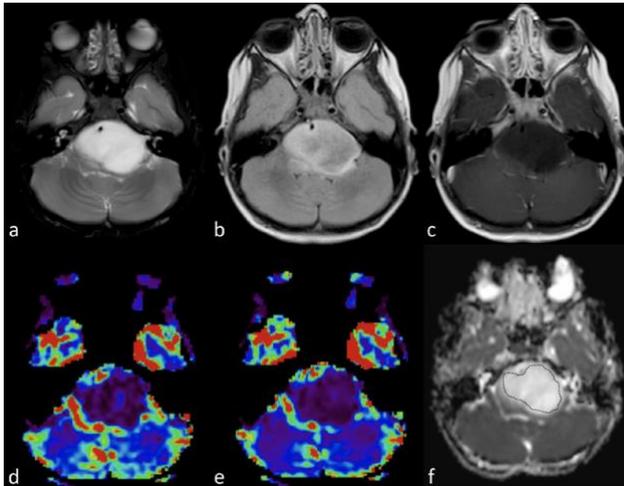


図 6. DMG. 橋に腫脹を伴う T2WI 高信号(a)かつ FLAIR 低信号(b)、すなわち T2-FLAIR mismatch sign 陽性の腫瘍を認める。造影後に増強効果は認められず(c)、rCBF(d)・rCBV(e)ともに低値(青～紫色)であり、ADC 高値(f)を示す。

### 3-2. Bevacizumab 治療前の再発 Glioblastoma における術前 ADC ヒストグラム解析値の予後予測における有用性(systematic review/meta-analysis) [8]

Glioblastoma (GBM)は CNS WHO grade 4 の成人型びまん性グリオーマであり、手術・化学療法・放射線治療を組み合わせても生存予後の中央値は8-14ヶ月と不良である。治験によって結果は異なるものの、Beverizumab 単体あるいは化学療法との併用療法は再発 GBM 患者の無増悪生存期間・全生存期間を延長すると報告されており、治療前の ADC 値と予後との相関も散発的に報告されていたが、systematic review/meta-analysis はなかった。我々は systematic review により 1344 論文の中から 6 論文 578 症例を抽出し、ADC ヒストグラム解

析で得られる ADC low (ADC<sub>L</sub>)と生存予後との相関について解析したところ、以下の結果を得た：

- Bevacizumab治療前の再発GBMでは、cutoff値未満のADC<sub>L</sub>を示したときの無増悪生存期間・全生存期間へのpooled hazard ratioはそれぞれ1.89 (95%CI, 1.53-2.3), 1.98 (95%CI, 1.54-2.55)
- Bevacizumab治療を行わなかった再発GBMにおいては、cutoff値未満のADC<sub>L</sub>を示したときの全生存期間へのpooled hazard ratioは1.20 (95%CI, 1.08-1.34)
- 結論：治療前ADC<sub>L</sub>は生存予後と相関する。ただしBeverizumab治療群・非治療群の両方でADC<sub>L</sub>と全生存期間との相関があったので、Beverizumabの効果は予測しているとは言いきれない。

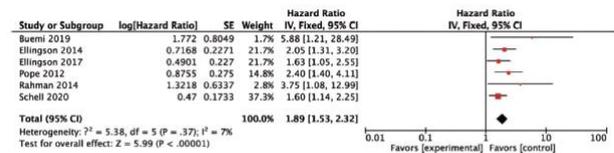


FIG 2. A forest plot summarizing the HR of OS in patients treated with bevacizumab with the ADC<sub>L</sub> lower than the cutoff values compared with those with the ADC<sub>L</sub> higher than the cutoff values. SE indicates standard error; IV, instrumental variable.

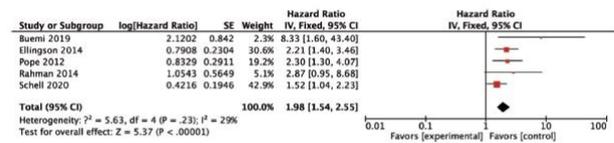


FIG 3. A forest plot summarizing the HR of PFS in patients treated with bevacizumab with the ADC<sub>L</sub> lower than the cutoff values compared with those with the ADC<sub>L</sub> higher than the cutoff values. SE indicates standard error; IV, instrumental variable.

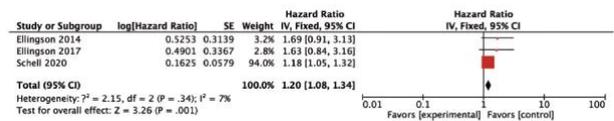


FIG 4. A forest plot summarizing the HR of OS in the bevacizumab-free cohort with the ADC<sub>L</sub> lower than the cutoff values compared with those with the ADC<sub>L</sub> higher than the cutoff values. SE indicates standard error; IV, instrumental variable.

### 3-3. 組織学的に CNS WHO grade 2 or 3 の成人型びまん性グリオーマにおける分子遺伝学的 grade 4 基準の有無と ADC との関連 [9]

WHO CNS5 では、成人型びまん性グリオーマの分子遺伝学的診断基準・グレード基準が改訂されたこ

とに伴い、組織学的所見にかかわらず、

- IDH変異型AstrocytomaにCDKN2A/B共欠失があればgrade 4
- IDH野生型Astrocytomaに+7/-10, TERTプロモーター変異, EGFR増殖のいずれか1つでもあればgrade 4

と診断されることとなった。このため、従来のWHO分類ではgrade 2または3とされていた腫瘍の多くがWHO CNS5ではgrade 4と診断されることとなり、過去に蓄積されてきた画像所見によるgrading方法の再構築が求められている。我々は組織学的にgrade 2 or 3と診断された成人型びまん性グリオーマの成人例 63 症例のうち、分子遺伝学的grade 4 基準を満たす群(Mol-4)と満たさない群(Mol-2/3)の間での全腫瘍 ADC ヒストグラム値を解析し、以下のようなことを発見した：

- 90パーセンタイル, 中央値, 平均値, 10パーセンタイル, entropyはMol-4で有意に低い
- kurtosis, skewnessはMol-4で有意に高い
- 多変量解析ではentropyと患者年齢の2つが独立したMol-4の予測因子であり、組み合わせたモデルによる診断能はAUC 0.92

#### 4. その他

WHO CNS5 に収載されている脳腫瘍関連では、

- 小児後頭蓋窩のPilocytic astrocytomaとMedulloblastomaのDWI・PWIによる鑑別と予後予測[10]
- 治療前かつ生検前 vs. 治療前かつ生検後の高グレード成人型びまん性グリオーマにおけるDWI・PWI所見の違い[11]
- 正中部に発生するPilocytic astrocytomaとDiffuse midline glioma, H3K27-altered (H3.3, H3.1 variants) のDWI・PWI所見の違い[12]
- Ectopic PitNETの画像診断の症例報告[13]
- WHO CNS5の主な変更点と新規収載脳腫瘍の画像診断のReview[14]

などを行った。

#### 5. 著者紹介



**黒川遼 (右)**：東大放射線科助教。北米放射線学会 (RSNA) の教育展示筆頭 12 本発表 (7 本受賞) を 2 年間で達成したのは恐らく日本人史上最多記録。

**黒川真理子 (左)**：東大放射線科大学院生。北米放射線学会 (RSNA) の教育展示 (筆頭) のすべての賞をわずか 2 年間で総ナメにしたのは恐らく日本史上初。

**黒川ノエル憬 (中)**：0 歳 7 ヶ月男児。米国で生まれたのは恐らく親戚史上初。

1. Louis DN, Perry A, Wesseling P, Brat DJ, Cree IA, Figarella-Branger D, et al. The 2021 WHO Classification of Tumors of the Central Nervous System: a summary. *Neuro Oncol.* 2021;23: 1231-1251.
2. Kurokawa R, Baba A, Kurokawa M, Pinarbasi ES, Makise N, Ota Y, et al. Neuroimaging features of diffuse hemispheric glioma, H3 G34-mutant: A case series and systematic review. *J Neuroimaging.* 2021;32: 17-27.
3. Kurokawa R, Baba A, Kurokawa M, Ota Y, Hassan O, Capizzano A, et al. Neuroimaging of astroblastomas: A case series and systematic review. *J Neuroimaging.* 2022;32: 201-212.
4. Kurokawa R, Baba A, Emile P, Kurokawa M, Ota Y, Kim J, et al. Neuroimaging features of angiocentric glioma: A case series and systematic review. *J Neuroimaging.* 2022;32: 389-399.

5. Kurokawa M, Kurokawa R, Capizzano AA, Baba A, Ota Y, Pinarbasi E, et al. Neuroradiological features of the polymorphous low-grade neuroepithelial tumor of the young: five new cases with a systematic review of the literature. *Neuroradiology*. 2022;64: 1255-1264.
6. Shimazaki K, Kurokawa R, Franson A, Kurokawa M, Baba A, Bou-Maroun L, et al. Neuroimaging features of FOXR2-activated CNS neuroblastoma: A case series and systematic review. *J Neuroimaging*. 2023;33: 359-367.
7. Kurokawa R, Kurokawa M, Baba A, Ota Y, Kim J, Capizzano A, et al. Dynamic susceptibility contrast-MRI parameters, ADC values, and the T2-FLAIR mismatch sign are useful to differentiate between H3-mutant and H3-wild-type high-grade midline glioma. *Eur Radiol*. 2022;32: 3672-3682.
8. Kurokawa R, Baba A, Kurokawa M, Capizzano A, Hassan O, Johnson T, et al. Pretreatment ADC Histogram Analysis as a Prognostic Imaging Biomarker for Patients with Recurrent Glioblastoma Treated with Bevacizumab: A Systematic Review and Meta-analysis. *AJNR Am J Neuroradiol*. 2022;43: 202-206.
9. Kurokawa R, Hagiwara A, Kurokawa M, Ellingson BM, Baba A, Moritani T. Diffusion histogram profiles predict molecular features of grade 4 in histologically lower-grade adult diffuse gliomas following WHO classification 2021. *European Radiology*.
10. Kurokawa R, Umemura Y, Capizzano A, Kurokawa M, Baba A, Holmes A, et al. Dynamic susceptibility contrast and diffusion-weighted MRI in posterior fossa pilocytic astrocytoma and medulloblastoma. *J Neuroimaging*. 2022. doi:10.1111/jon.12962
11. Kurokawa R, Baba A, Kurokawa M, Capizzano A, Ota Y, Kim J, et al. Perfusion and diffusion-weighted imaging parameters: Comparison between pre- and postbiopsy MRI for high-grade glioma. *Medicine (Baltimore)*. 2022;101: e30183.
12. Kurokawa R, Kurokawa M, Baba A, Kim J, Srinivasan A, Moritani T. Dynamic susceptibility contrast perfusion-weighted and diffusion-weighted magnetic resonance imaging findings in pilocytic astrocytoma and H3.3 and H3.1 variant diffuse midline glioma, H3K27-altered. *PLoS One*. 2023;18: e0288412.
13. Usui Y, Kurokawa R, Fukushima T, Fujita R, Hosoi R, Miyawaki E, et al. Ectopic pituitary neuroendocrine tumor arising in the sphenoid sinus with an avid 18F-fluorodeoxyglucose uptake masquerading as malignancy: A case report. *Radiol Case Rep*. 2023;18: 2943-2947.
14. Kurokawa R, Kurokawa M, Baba A, Ota Y, Pinarbasi E, Camelo-Piragua S, et al. Major Changes in 2021 World Health Organization Classification of Central Nervous System Tumors. *Radiographics*. 2022;42: 1474-1493.



# 共同利用研究室 研究実績報告

## チオシアノ金属酸イオンを構築素子とする錯体のサブテラヘルツ光吸収特性と発光温度計機能

金属錯体に様々な金属イオンや配位子を導入することで、その錯体の性質を変化させ、新しい機能性やクロスオーバー現象を発現させることができる[1]。シアノ金属酸イオンと同様に、チオ / セレノシアノ酸金属イオンは、他の金属イオンと組み合わせて多様な構造体を合成するのに優れた構築素子である [2, 3]。本研究では、チオ / セレノシアノ金属酸イオンと  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンまたは希土類イオンおよび有機配位子を構築素子として、サブテラヘルツ光吸収を示す水銀(II)-鉄(II)配位高分子[4]および発光温度計機能を示す金(I)錯体多量体[5]を合成した。

### 1. サブテラヘルツ光吸収を示す水銀(II)-鉄(II)配位高分子

$\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンと  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{XCN})_4]^{2-}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) アニオンを phenazine (Phen)、quinoxaline (Qxn)、4,4'-trimethylenepyridine (Tmp) の存在下で反応させることで、6つの化合物  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})][\text{Hg}^{\text{II}}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}\}_n$  (**1**),  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Qxn})_2][\text{Hg}^{\text{II}}(\text{SCN})_4]_2 \cdot 2\text{Qxn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**),  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Qxn})_2][\text{Hg}^{\text{II}}(\text{XCN})_4]_2\}_n$  ( $\text{X}=\text{S}$ , **3**;  $\text{X}=\text{Se}$ , **3-Se**),  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tmp})][\text{Hg}^{\text{II}}(\text{XCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{X}=\text{S}$ , **4**;  $\text{X}=\text{Se}$ , **4-Se**) を合成した。単結晶 X 線構造解析により **1**, **2**, **3**, **4** の結晶構造が明らかになった。嵩高い Phen を含む **1** では、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  に NCS と溶媒分子のみが結合し、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCS-Hg}^{\text{II}}$  が 2 次元ネットワークを形成している。また Phen は 2 次元ネットワークの層間において  $\pi\text{-}\pi$  相互作用を介して柱状に積層している (図 1-1)。立体障害のより小さい Qxn を用いた **2** は 2 つの  $\text{Fe}^{\text{II}}$  サイトを持ち、一方の  $\text{Fe}^{\text{II}}$

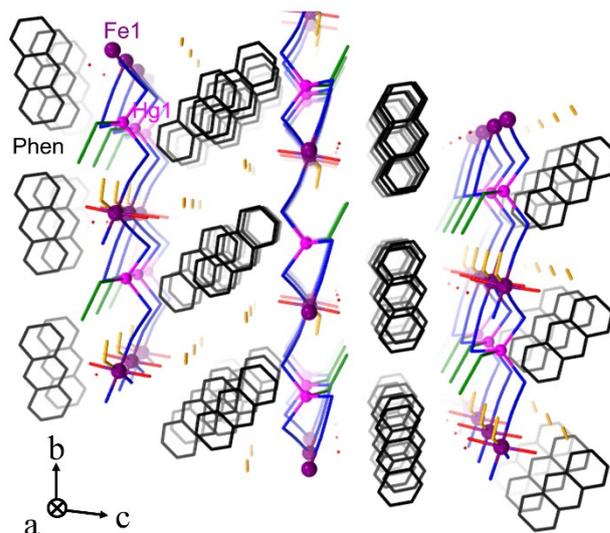


図 1-1.  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})][\text{Hg}^{\text{II}}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}\}_n$  (**1**) の結晶構造。

のアキシャル位に Qxn の配位が見られる。また **1** と同様に 2 次元ネットワークを持ち、配位している Qxn と配位していない Qxn の双方が柱状に積層している。Qxn を **2** の半量にして合成した **3** は配位していない Qxn を欠き、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCS-Hg}^{\text{II}}$  の 3 次元ネットワークが形成されている。架橋配位子である Tmp を用いて合成された **4** は  $\text{Fe}^{\text{II}}$  のアキシャル位に Tmp が配位し、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  が Tmp と  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2+}$  の双方に架橋された 2 次元ネットワークを持つ。また、**3**, **4** の Se 類似体である **3-Se**, **4-Se** は粉末として得られ、粉末 X 線構造解析によってそれぞれ **3**, **4** と同一の構造を取ることが明らかになった。

各化合物の光学フォノンモードを調べるためテラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) 測定を行った。全ての錯体がサブテラヘルツ領域に吸収を示したが、特に **1**, **3**, **3-Se** においてそれぞれ 0.63 THz, 0.62 THz, 0.61 THz に強い吸収ピークが観測された。

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) による第一原理計算により、**1** の 0.63 THz ピークに対応するフォノンモードは Phen と Fe<sup>II</sup> に配位したメタノールの振動に帰属された (図 1-2)。また **3**, **3-Se** の 0.62 THz, 0.61 THz ピークに対応するフォノンモードは Fe<sup>II</sup> に配位したメタノールの振動に帰属された。SCN を SeCN に置換したことによって、**3** の 0.62 THz ピークは **3-Se** の 0.61 THz と 0.68 THz に分裂し、全体として高周波数側にシフトした。これは重い元素による置換で SeCN が振動できる体積が減少し、3 次元ネットワーク内での束縛が強まったためだと考えられる。一方 **4**, **4-Se** は 2 次元構造を持ち運動の自由度が高いため、**4** の 0.96 THz ピークに対応する吸収が **4-Se** では低周波数側

の 0.91 THz に見られた。さらにインピーダンス整合解析により、**3** における 0.62 THz ピークは適切な厚み (389  $\mu\text{m}$ ) にすることで反射損失 -43.0 dB を達成できることが明らかになった。

各化合物のラマン散乱スペクトルを測定したところ、全ての錯体においてサブ THz 領域から 3800  $\text{cm}^{-1}$  までの幅広い周波数帯でラマン活性の振動モードが観測された。特に **1**, **4**, **4-Se** はそれぞれ 0.44 THz, 0.51 THz, 0.53 THz の非常に低い周波数のサブ THz 帯域におけるラマン散乱を示した。第一原理計算により、**1** の 0.44 THz におけるラマン散乱は Phen と Fe<sup>II</sup> に配位したメタノールの振動に帰属され、**4**, **4-Se** の 0.51 THz, 0.53 THz におけるラ

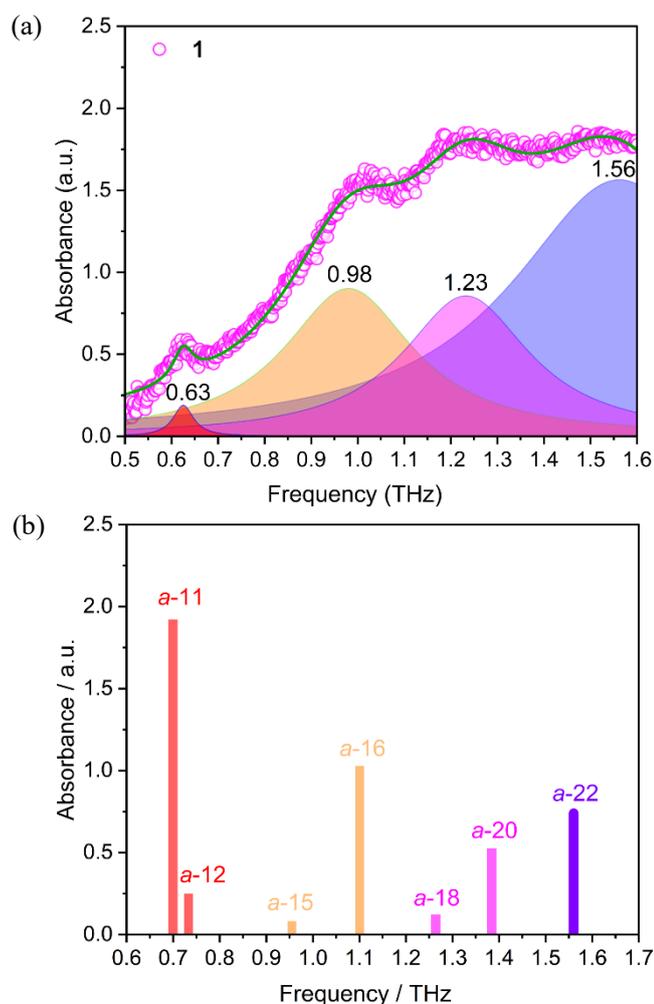


図 1-2. (a) **1** の THz-TDS 吸収スペクトルとローレンツ関数によるフィッティング. (b) 第一原理計算による THz-TDS 吸収スペクトル.

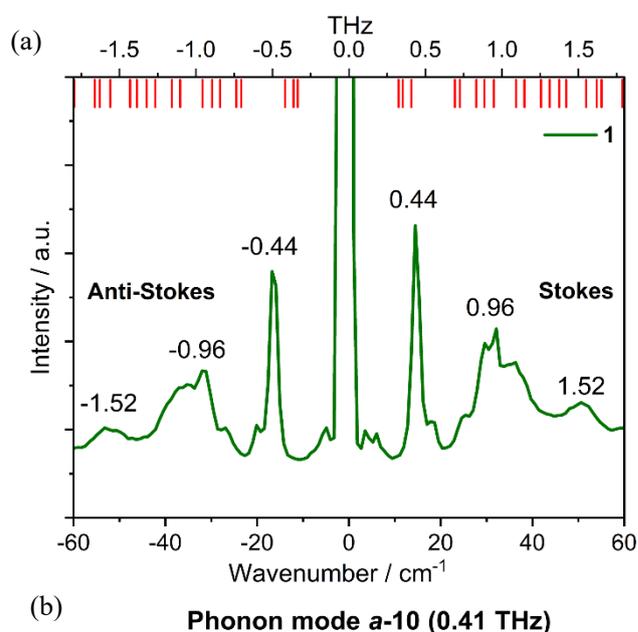


図 1-3. (a) **1** の低周波数領域におけるラマン散乱スペクトル. 上部の赤いバーは第一原理計算によるピーク位置予測を示す. (b) **1** のフォノンモード *a*-10 (0.41 THz) における原子運動. 緑色は主要な運動を示す.

マン散乱は XCN と Tmp の振動に帰属された (図 1-3)。SeCN 置換の効果は THz-TDS と同様に **3** では青方偏移、**4** では赤方偏移として現れた。

各化合物について磁気測定を行ったところ、全ての錯体が常磁性の挙動を示した。室温における  $\chi_{MT}$  の値は  $3.5\text{--}4.0\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$  の範囲内であり、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  が高スピン状態 ( $S=2$ ,  $g_{\text{Fe}}=2.1\text{--}2.3$ ) であると仮定して計算した値および第一原理計算の結果と整合する。この特徴は、用いた有機配位子と XCN の配位子場が弱いことに起因する。

以上、水銀(II)-鉄(II)配位高分子を合成し、そのサブテラヘルツ光吸収特性が THz-TDS、ラマン散乱スペクトルおよび第一原理計算によって明らかになった。

## 2. 発光性金錯体多量体を用いた光学温度計

金チオシアネート塩  $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$  のアセトニトリル溶液と 1,10-phenanthroline (phen) のアセトニトリル溶液、および各金属塩化物  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$  のアセトニトリル・水混合溶液を混合することで  $[\text{RE}^{\text{III}}(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Au}^{\text{I}}(\text{SCN})_2]_2\cdot\text{phen}\cdot 0.5\text{ MeCN}\cdot 0.5\text{ H}_2\text{O}$  (RE = Gd, **GdAu2**; RE = Y, **YAu2**) が箱状の結晶として得られた。また  $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$  のアセトニトリル溶液と 2,2'-bipyridyl-N,N'-dioxide (bpdo) アセトニトリル・水混合溶液、および各金属塩化物  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$  のアセトニトリル・水混合溶液を混合することで  $[\text{RE}^{\text{III}}(\text{bpdo})_4][\text{Au}^{\text{I}}(\text{SCN})_2]_3\cdot\text{MeCN}$  (RE = Gd, **GdAu3**; RE = Y, **YAu3**) が針状の結晶として得られた。**GdAu2**, **YAu2** は  $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$  の二量体を、**GdAu3**, **YAu3** は  $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$  の三量体を含んでいる(図 2-1)。金原子間距離は 300 K において  $3.081\text{--}3.171\text{ \AA}$  であり、 $3.6\text{ \AA}$  以下であったことから金原子間相互作用が働いていると考えられる。また金原子間距離は温度低下に伴い減少することが明らかになった。金錯体多量体が形成されて金原子間相互作用が働いていることを確かめるために、得られた単結晶を用いて低周波数ラマン散乱スペクトル測定とその温度依存性を測定した。第一原理計算の結果から  $110$

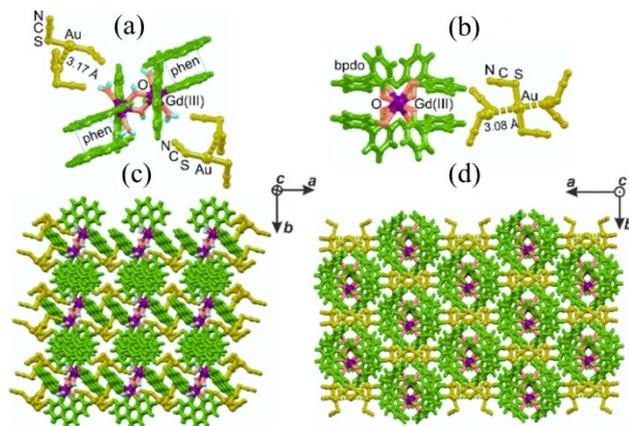


図 2-1. **GdAu2** (a), (c), **GdAu3** (b), (d)の結晶構造。

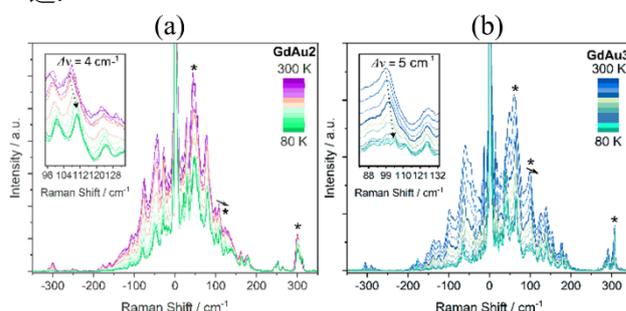


図 2-2. **GdAu2** (a), **GdAu3** (b) の低周波数ラマン散乱スペクトルとその温度依存性。

$\text{cm}^{-1}$  付近に金原子間の振動によるピークが現れると予測された。この振動は有機配位子由来の振動と重なっているため、金原子間の振動であることを確かめるためにラマン散乱スペクトルの温度依存性を測定したところ、 $110\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは温度低下に伴い高エネルギー側へと移動した。これは金原子間距離が温度低下に伴い短くなることと整合するため、金多量体の形成が明らかになった(図 2-2)。

次に、光学温度計特性を評価するために可視光領域発光を測定した。**GdAu2**, **YAu2** においては、高エネルギー領域では  $460\text{ nm}$  に、低エネルギー領域では  $480\text{ nm}$ ,  $510\text{ nm}$ ,  $575\text{ nm}$  に発光ピークが現れた。 $510\text{ nm}$  の発光について励起スペクトルを測定した結果、 $275\text{ nm}$  に一重項一重項遷移が、 $375\text{ nm}$  に一重項三重項遷移が現れた(図 2-3. (a), (b))。  $375\text{ nm}$  の励起光による発光について温度依存性を測定したところ、室温から  $250\text{ K}$  までは青色発光が観測され  $225\text{ K}$  から  $65\text{ K}$  まで下げるにつれ明る

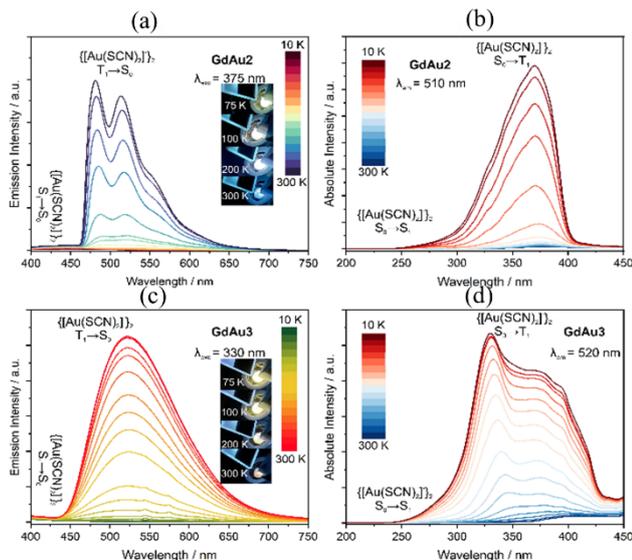


図 2-3. **GdAu2, GdAu3** の発光スペクトル(a), (c) と励起スペクトル(b), (d)の温度依存性。

い青、薄い青、シアン、そして緑へと変化した。このことから 225 K 以下で励起二量体が形成されていることがわかる。**GdAu3, YAu3** についても同様に発光スペクトルを測定した。高エネルギー領域では 425 nm に、低エネルギー領域では 520 nm に発光ピークが現れた。425 nm の発光ピークについて励起スペクトルを測定したところ  $[\text{Au}(\text{SCN})_2]_2$  の二量体、三量体由来の遷移が観測された。520 nm の発光を最大にする 330 nm の励起光を用いて発光の温度依存性を測定したところ、300 K から 125 K にかけて橙色から黄緑色へと変化した(図 2-3. (c), (d))。

**GdAu2, YAu2, GdAu3, YAu3** の発光において、高エネルギー領域と低エネルギー領域での強度が温度によって変化するため、高エネルギー領域と低エネルギー領域の発光強度の比率  $\Delta$  を計算したところ、 $\Delta$  は特に低温領域において強い温度依存性を示した (図 2-4. (a), (c))。  $\Delta$  を用いた温度計の温度感受率を  $S_r = (\partial\Delta)/(\partial T)/\Delta$  として計算すると、**GdAu2, YAu2** は最大  $S_r$  として 510 nm と 460 nm の発光強度比率において 6.65, 2.78 %  $\text{K}^{-1}$  の感受率をそれぞれ 71 K, 56 K で記録した。また **GdAu3, YAu3** は最大  $S_r$  として 520 nm と 425 nm の発光強度比率に

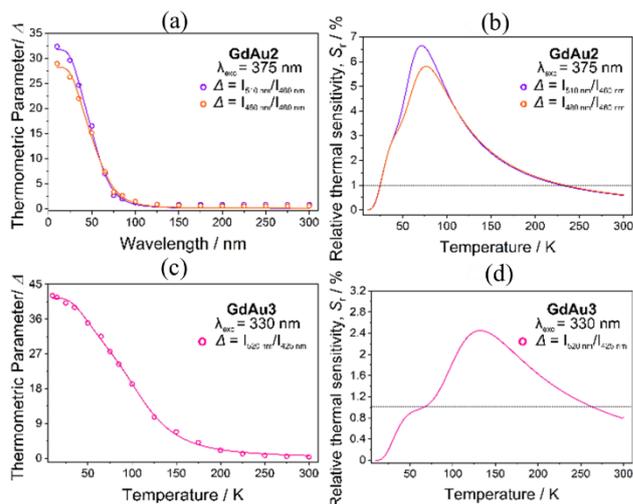


図 2-4. **GdAu2, GdAu3** の発光強度比率の温度依存性 (a), (c). 温度感受率の温度依存性 (b), (d).

において 2.45, 4.49 %  $\text{K}^{-1}$  の感受率をそれぞれ 133 K, 89 K で記録した(図 2-4. (b), (d))。温度不確かさ  $\delta T$  を  $\delta T = (\delta\Delta/\Delta)/S_r$  として求めたところ 50 K から 225 K までの温度領域で 0.2 K を下回り、以上の結果から今回得られた分子集積体は 50 K から 225 K の間で高感度の光学温度計として機能することが明らかになった。今回このような優れた光学温度計特性が示されたのは励起多量子形成に伴う三重項状態の変化が原因だと考えられる。

- [1] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nat. Chem.* **3**, 564–569 (2011).
- [2] K. Kumar, O. Stefanczyk, K. Nakabayashi, K. Imoto, Y. Oki, S. Ohkoshi, *Adv. Optical Mater.*, **10**, 2101721 (2022).
- [3] G. Li, O. Stefanczyk, K. Kumar, K. Nakabayashi and S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, **62**, 7, 3278–3287 (2023).
- [4] G. Li, O. Stefanczyk, K. Kumar, Y. Mineo, K. Nakabayashi and S. Ohkoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202214673 (2023).
- [5] K. Kumar, O. Stefanczyk, S. Chorazy, K. Nakabayashi and S. Ohkoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202201265 (2022)

## シリコンベース・スピン電界効果型トランジスタにおける電子スピン輸送

### 1. 研究の背景

シリコン (Si) MOS 電界効果型トランジスタ (MOSFET) の二次元(2D)反転チャンネル中での電子スピン輸送は、その物理機構の解明とデバイス応用に向けて近年盛んに研究されている [1-9]。応用の一つとして提案されている「スピン電界効果型トランジスタ (Spin MOSFET) [1-3]」は、不揮発性に出力特性を変化することによって電子回路の超低消費電力化が可能であり、また既存の CMOS 技術との整合性も高いことから実用化に向けて注目が集まっている。

Si はスピン軌道相互作用が比較的小さく、バルクでのスピン寿命 (spin lifetime:  $\tau_s$ ) が比較的長いことが知られている。しかしながら Si-2D チャンネルのスピン寿命については実験的報告が限られており、スピン緩和の物理的機構や電子の運動量緩和時間との関係は明らかにされていない。本研究では強磁性 Fe/Mg/MgO/ $n^+$ -Si トンネル接合をソースとドレイン電極に用いた Spin MOSFET を作製し、Si-2D チャンネルにおける電子スピン輸送について詳細な解析を行った。[6-9]

### 2. デバイス構造・実験手法

Figure 1 に本研究で作製した Spin MOSFET の構造を示す。チャンネル層は 8 nm 厚の  $p$ -Si ( $N_A \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) である。埋め込み酸化膜 (BOX) をゲート絶縁体として利用し、 $p$ -Si の下部に電子反転チャンネルが形成されることでトランジスタとして動作する。チャンネル長  $L_{ch}$  は 0.4  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  の二種類を用意した。電子スピンの注入と検出を行うため、ソース (S)・ドレイン (D) 電極として強磁性 Fe/Mg/MgO/ $n^+$ -Si トンネル接合を電子線蒸着等により作成した。電極幅は S と D でそれぞれ 0.7  $\mu\text{m}$ 、2.0  $\mu\text{m}$  とすることによって保持力に差を持たせてあり、外部磁場の掃引によって相対磁化

方向を平行 (P)・反平行 (AP) と制御することができる。なお spin MOSFET と同様のチャンネル構造を持つホール測定用のデバイスも同一基板上に作成した。

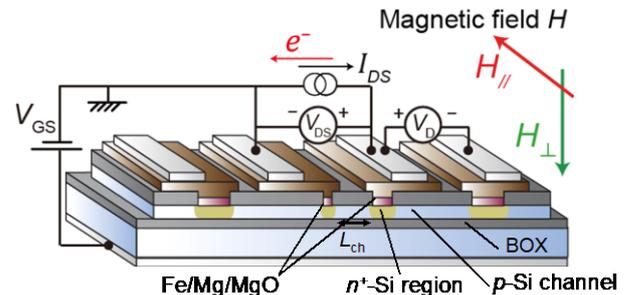


Fig. 1 Schematic illustration of our spin MOSFET device structure and measurement setup. All the top electrodes were Fe/Mg/MgO/ $n^+$ -Si ferromagnetic tunnel junctions with a lateral length  $L_S = 0.7 \mu\text{m}$  for the S and  $L_D = 2.0 \mu\text{m}$  for the D. A 8-nm-thick  $p$ -Si channel with a boron doping concentration  $N_A = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  has a length  $L_{ch} = 0.4 \mu\text{m}$  or 10  $\mu\text{m}$  and a width  $W_{ch} = 180 \mu\text{m}$ . The BOX layer is used as the gate dielectric.

伝導電子のスピン輸送の物理の解明には Hanle 効果の測定が用いられる [9-11]。これは電子スピンに対して垂直方向の外部磁場を印加してスピンの歳差運動を誘起することで、外部磁場の強さに比例して輸送スピンの位相角が変化し、その結果出力電圧が外部磁場に対して振動的に変化する現象である。この信号はスピン寿命  $\tau_s$  やスピン輸送長  $\lambda_{eff}$  の評価・解析に非常に有効である。本研究では反転チャンネルでの横方向電界によるスピンドリフト効果を取り入れた独自のスピン輸送方程式を導き [7-9]、得られた Hanle 信号を解析した。Si-2D チャンネルの電子散乱機構は温度やゲート電圧によって大きく変化するため、様々な条件での Hanle 信号を測定することで運動量緩和機構とスピン散乱の関係を系統的に解析することが可能である。またデバイスを水素中でアニールすることにより電子移動度  $\mu_e$  が向上することが知られている

[12]. アニール処理前後での Hanle 信号の変化を解析することで、 $\mu_e$  の向上により  $\tau_S$  と  $\lambda_{\text{eff}}$  が共に増大することを確認した。

### 3. 測定結果・信号解析

Figure 1(a), 1(b)に室温において得られた  $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$  特性、および  $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$  特性を示す。測定はチャンネル長  $L_{\text{ch}} = 0.4 \mu\text{m}$  のデバイスで行った。ゲート電圧  $V_{\text{GS}}$  の印加によって  $I_{\text{DS}}$  が  $10^6$  程度変化しており、良好なトランジスタ特性を有することを確認した。また一定の  $I_{\text{DS}}$ 、 $V_{\text{GS}}$  を印加した状態で面内外部磁場  $H_{\parallel}$  を掃引し、 $V_{\text{DS}}$  の変化  $\Delta V_{\text{DS}}$  を測定した。Figure 2 に示すように、 $\Delta V_{\text{DS}}$  は強磁性電極の相対磁化状態に対応して変化した (spin-valve 効果)。これらの特性は本デバイスが室温においても Spin MOSFET として動作していることを示している。

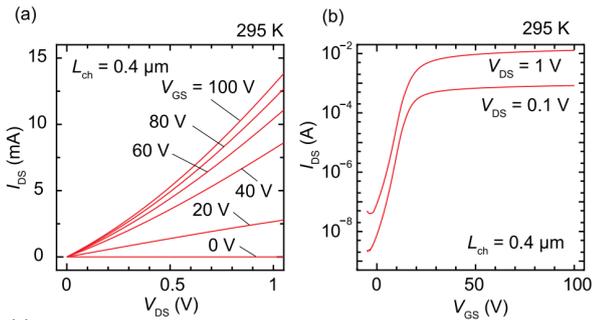


Fig. 2 (a)  $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$  and (b)  $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$  characteristics of the spin MOSFET device with  $L_{\text{ch}} = 0.4 \mu\text{m}$  at 295 K.

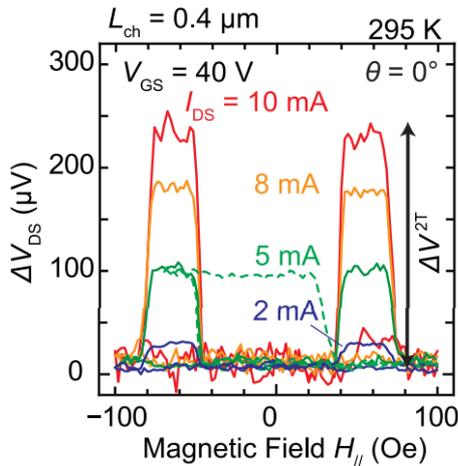


Fig. 3 Change in  $\Delta V_{\text{DS}}$  as a function of in-plane magnetic field  $H_{\parallel}$  (spin-valve signals) obtained at 295 K with  $V_{\text{GS}} = 40 \text{ V}$  and constant  $I_{\text{DS}}$ . Red, orange, green, and blue curves are those obtained with  $I_{\text{DS}} = 10, 8, 5,$  and  $2 \text{ mA}$ , respectively.

次にスピン寿命  $\tau_S$  を評価するため、Hanle 効果の測定を行った。振動を明瞭に観測するため  $L_{\text{ch}} = 10 \mu\text{m}$  のデバイスを用いた。一定の  $V_{\text{GS}}$ 、 $I_{\text{DS}}$  を印加した状態で面直磁場  $H_{\perp}$  を掃引し、 $\Delta V_{\text{DS}}$  を測定した。測定は平行、反平行の両方の磁化条件で行った。得られたシグナルを Fig. 4 に実線で示す。赤実線は相対磁化方向が平行、青実線は反平行状態での信号である。磁場の増加に伴い輸送されるスピンの位相が  $0, \pi, 2\pi, 3\pi \dots$  と回転することに対応して、シグナルが正、負、正... と振動していることが明瞭に観測された。また磁化状態に対応して位相が  $\pi$  ずれるため、シグナルの正負が反転している。高磁場において振幅が小さくなっているのはスピンの拡散による位相緩和に由来する。また、 $I_{\text{DS}}$  が小さくなるにしたがって振動周期が短くなっている。これは  $I_{\text{DS}}$  が小さくなるにつれ電子の輸送にかかる時間が長くなり、同じ回転角に必要な外部磁場の大きさが小さくなることと対応している。

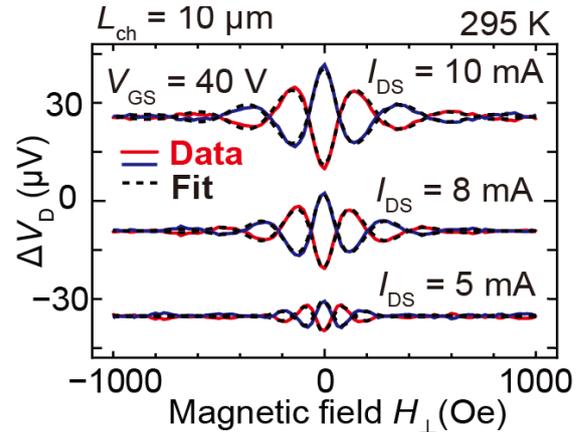


Fig. 4 Hanle signals obtained at  $V_{\text{GS}} = 40 \text{ V}$  with various  $I_{\text{DS}} = 10, 8,$  and  $5 \text{ mA}$  at 295 K. Red and blue solid curves are obtained in parallel and anti-parallel magnetization configurations, respectively, and dashed curves are fittings.

これらのシグナルを反転チャンネルでの横方向電界  $E_L$  によるスピンドリフト効果、およびデバイス構造を正確に考慮した独自の解析式で評価を行った。[7-9]

$$\Delta V^{2T}(H_{\perp}) = \pm \text{Re} \left[ \frac{P_S^2 I_{\text{DS}}}{X} \left( \frac{1}{r_{\text{ch}}^u} + \frac{1}{r_{\text{ch}}^d} \right) \exp \left( -\frac{L_{\text{ch}}}{\lambda_{\text{ch}}^d} \right) \right] \quad \dots(1)$$

ただし、

$$X = \left( \frac{1}{r_{NL}^{(S)}} + \frac{1}{r_{ch}^d} \right) \left( \frac{1}{r_{NL}^{(D)}} + \frac{1}{r_{ch}^u} \right) \dots(2)$$

$$- \left( \frac{1}{r_{NL}^{(S)}} - \frac{1}{r_{ch}^u} \right) \left( \frac{1}{r_{NL}^{(D)}} - \frac{1}{r_{ch}^d} \right) \exp \left( -\frac{L_{ch}}{\lambda_{ch}^u} - \frac{L_{ch}}{\lambda_{ch}^d} \right),$$

$$r_{ch}^{u(d)} = R_S \hat{\lambda}_{ch}^{d(u)} / W_{ch}, \dots(3)$$

$$r_{NL}^{S(D)} = \frac{r_{ch} + r_n \tanh(L_{S(D)} / \lambda_n)}{r_n + r_{ch} \tanh(L_{S(D)} / \lambda_n)} r_n, \dots(4)$$

$$\hat{\lambda}_{ch}^{d(u)} = \left[ -\frac{\mu E_L}{2D_e} + \sqrt{\left( \frac{\mu E_L}{2D_e} \right)^2 + \left( \frac{1}{\lambda_{ch}} \right)^2} \right]^{-1}, \dots(5)$$

$$r_{ch} = \frac{R_S \hat{\lambda}_{ch}}{W_{ch}}, \quad r_n = \frac{\rho_n \hat{\lambda}_n}{t_n W_{ch}}, \dots(6)$$

$$\hat{\lambda}_n = \sqrt{\frac{D_n \tau_n}{1 + i\gamma H_{\perp} \tau_n}}, \quad \hat{\lambda}_{ch} = \sqrt{\frac{D_e \tau_s}{1 + i\gamma H_{\perp} \tau_s}}, \dots(7)$$

である。式(1)の復号は平行・反平行に対応し、 $P_S$ は強磁性電極のトンネルスピン分極率、 $\gamma$ は電子の磁気回転比、 $D_{ch}$ 、 $\tau_s$ 、 $R_S$ はそれぞれ Si-2D チャンネルでの電子拡散定数、スピン寿命、シート抵抗率、 $D_n$ 、 $\tau_n$ 、 $\rho_n$ 、 $t_n$ はそれぞれ  $n^+$ -Si 領域の電子拡散定数、スピン寿命、抵抗率、膜厚である。また  $r_{ch}^d$ 、 $r_{ch}^u$ 、はそれぞれ S 電極から D 電極向き(down stream)、D 電極から S 電極向き(up stream)の Si-2D チャンネルでの実効スピン抵抗を表し、 $r_{NL}^S$ 、 $r_{NL}^D$ はそれぞれ S 電極、D 電極の外側(非局所領域)の実効スピン抵抗、そして  $r_{ch}$ 、 $r_n$ はそれぞれ Si-2D チャンネルおよび  $n^+$ -Si 領域のスピン抵抗である。導出においては、境界でのスピン流と各スピン電子の電気化学ポテンシャルの一致を仮定し、伝導は一次元スピンドリフト拡散モデルに従うとした。フィッティングの結果を Fig.4 に黒破線で示した。異なる  $I_{DS}$  で得られたシグナルの変化が同一のパラメータによって再現できており、また Hanle 信号のフィッティングから得られた電子移動度  $\mu$  が電気的なホール測定の結果と一致したことから、本デバイスでのスピン輸送が式(1)によって精度よく記述できていると結論付けた。同様の測定を様々な  $V_{GS}$ 、温度下で行い  $\tau_s$  を

得た。その後デバイスを希釈水素中で 30 min アニールし、同様の測定を繰り返し  $\tau_s$  の変化を評価した。得られた結果は 4 節、5 節に詳しく示す。ホール測定用のデバイスも同時にアニールすることで移動度と運動量緩和時間の変化を測定した。

#### 4. スピン寿命と運動量緩和時間の関係

Figure 5 に Hanle 信号のフィッティングにより得られ  $\tau_s$ (左軸)と温度の関係をしめす。白四角、黒四角はそれぞれアニール前、後の  $\tau_s$  である。アニール前は室温でおおよそ  $\tau_s \sim 1$  ns 程度であり、温度低下とともに緩やかに上昇した。一方アニール後は室温で  $\tau_s \sim 2$  ns 程度であり、温度低下とともに急激に上昇し 4.2 K において  $\tau_s \sim 9$  ns 程度の値が得られた。これらの変化を解析するため、同グラフに電気的なホール測定によって決定された電子運動量緩和時間  $\tau$  を右軸にプロットした。白丸、黒丸はそれぞれアニール前、後の  $\tau$  であり、それぞれ実線、破線でデータ点を繋いでいる。なお右軸は左軸に対して 1/25000 倍スケールしてプロットしている。アニール前の  $\tau$  が温度に対して緩やかに変化していることから、全温度領域にわたってクーロン散乱が支配的である。そしてアニール後は強い温度依存性があることから、室温ではフォノン散乱、低温ではクーロン散乱が支配的である [13]。Figure 5 上で  $\tau_s$  と  $\tau$  がおおよそ一致していることから、 $\tau/\tau_s = 1/25000$  の比例関係が温度変化やアニール前後で変化しないことが分かる。これはすなわちフォノン散乱とクーロン散乱によって  $\tau/\tau_s$  の比が変化しないことを意味する。また同様の解析を様々なゲート電圧条件でも行い、 $\tau/\tau_s = 1/25000$  の比例関係がおおよそ保たれることが分かった。これは界面ラフネス散乱においても  $\tau/\tau_s$  の比が変化しないことを意味する。以上の結果から、2D-Si チャンネル中では運動量散乱時のみに電子スピン反転が起こるといふ EY 機構[14,15]に従うこと、そして一回の運動量散乱に伴うスピンの反転確率が散乱機構によらずおおよそ 1/25000 であることが明らかとなった。

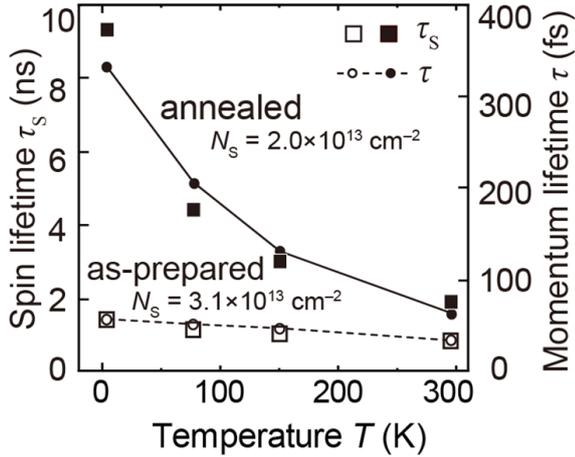


Fig. 5  $\tau_s$  and  $\tau$  plotted as a function of the temperature  $T$ , where open circles/squares and closed circles/squares were estimated values for the as-prepared and annealed devices, respectively. Left and right vertical axes represent the scales for  $\tau_s$  and  $\tau$ , respectively.

## 5. スピン輸送距離と輸送効率

スピン輸送距離は以下の式で計算される。

$$\lambda_{\text{eff}} = \text{Re} \left[ \hat{\lambda}_{\text{ch}}^{\text{d}} \Big|_{H \perp = 0} \right] = \frac{\lambda_{\text{drift}}^2 + \sqrt{\lambda_{\text{drift}}^2 + 4\lambda_{\text{diff}}^2}}{2} \quad \dots(8)$$

ここで  $\lambda_{\text{diff}} = (D_e \tau_s)^{0.5}$  はスピン拡散長、 $\lambda_{\text{drift}} = \mu E_L \tau_s$  はスピンドリフト長であり、横方向電界  $E_L$  に比例して増大する。Figure 6 に式(8)と実験から得られたパラメータを用いて見積もった Si-2D チャネルにおける  $\lambda_{\text{eff}}$  を、 $E_L$  に対してプロットした。丸印は実験的に Hanle 効果を測定したバイアス点での  $\lambda_{\text{eff}}$  の値を表し、実線は様々な  $E_L$  について式(8)を用いて計算した結果である。破線がアニール前、実線がアニール後の  $\lambda_{\text{eff}}$  であり、色は温度の違いを表している。 $\lambda_{\text{eff}}$  が  $E_L$  に対して直線的に増加している領域はドリフトが支配的であり、測定点はおおよそこの領域に入っていることが分かる。Si 反転チャネル中のスピン輸送が、アニール前においては室温で  $\sim 10 \mu\text{m}$ 、4.2 K においては  $\sim 20 \mu\text{m}$ 、アニール後には室温で  $\sim 15 \mu\text{m}$ 、4.2 K においては  $\sim 160 \mu\text{m}$  という長い距離に達することが示された。スピンの輸送効率  $\eta_s$  はおおよそ  $\sim \exp(-L_{\text{ch}}/\lambda_{\text{eff}})$  の関係で評価することができ、仮にチャネル長が  $0.4 \mu\text{m}$  とした場合、アニール後のデバイスにおいては室温においても 97% を超える輸送効率が見積もられた。

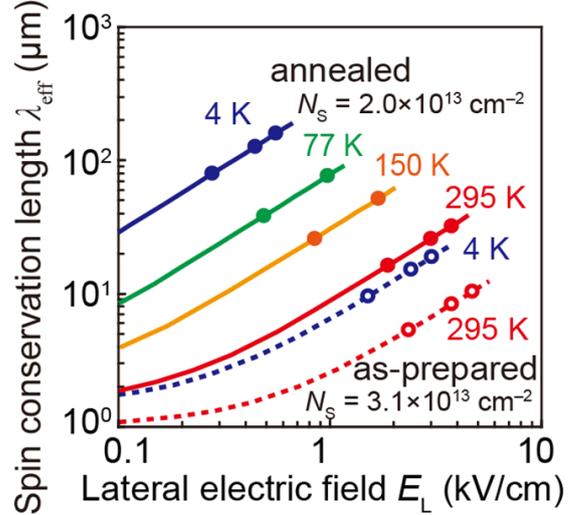


Fig. 6 Effective spin transport length  $\lambda_{\text{eff}}$  calculated using Eq. (8) and the experimentally determined parameters;  $\tau_s$ ,  $\mu$ , and  $D_e$ , plotted as a function of  $E_L$ . The dashed and solid lines are values calculated using Eq. (8), and open and closed circles represents the experimental bias points. Blue, green, orange, and red colors denote  $T = 4, 77, 150$ , and  $295$  K, respectively.

## 6. まとめ

本研究では強磁性 Fe/Mg/MgO/ $n^+$ -Si トンネル接合をソースとドレインに用いた Spin MOSFET を作製し、Si-2D チャネルにおける電子スピン輸送について Hanle 効果を用いて詳細な解析を行った。様々なゲート電界や温度条件下で  $\tau/\tau_s = 1/25000$  の比例関係が変わらなかったことから、2D-Si チャネル内での電子スピン反転が EY 機構支配であること、そしてスピンの反転確率が運動量散乱機構によらずおおよそ  $1/25000$  であることが明らかとなった。またアニールによる移動度向上に伴って  $\tau_s$  も上昇し、低温において  $\sim 160 \mu\text{m}$  という非常に長いスピン輸送距離が得られた。2D-Si チャネルは室温においても高効率なスピン輸送 ( $\sim 97\%$ ) が実現でき、デバイス応用可能な特性を持つことが実験的に示された。

(文責：佐藤彰一、田中雅明)

謝辞 本研究は低温科学研究センターの共同利用実験室、および寒剤(液体 He、N<sub>2</sub>)供給を利用して行われた。また JST CREST (No. JPMJCR1777), Spin-RNJ, 科学研究費 (No. 20H02199) から支援を受けた。

---

## References

- [1] S. Sugahara and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **84**, 13 (2004).
- [2] S. Sugahara and M. Tanaka, ACM Transactions on Storage **2**, 197 (2006).
- [3] M. Tanaka and S. Sugahara, IEEE Trans. Electron Devices **54**, 961 (2007).
- [4] H.-J. Jang and I. Appelbaum, Phys. Rev. Lett. **103**, 117202 (2009).
- [5] T. Sasaki, Y. Ando, M. Kameno, T. Tahara, H. Koike, T. Oikawa, T. Suzuki, and M. Shiraishi, Phys. Rev. Applied **2**, 034005 (2014).
- [6] S. Sato, M. Ichihara, M. Tanaka, and R. Nakane, Phys. Rev. B **99**, 165301 (2019).
- [7] S. Sato, M. Tanaka, and R. Nakane, Phys. Rev. B **102**, 035305 (2020).
- [8] R. Nakane, S. Sato and M. Tanaka, IEEE J. Electron Devices Soc. **8**, 807 (2020).
- [9] S. Sato, M. Tanaka, and R. Nakane, Phys. Rev. Appl. **18**, 064071 (2022).
- [10] F. J. Jedema, H. B. Heersche, A. T. Filip, J. J. A. Baselmans, and B. J. van Wees, Nature (London) **416**, 713 (2002).
- [11] F. J. Jedema, M. V. Costache, H. B. Heersche, J. J. A. Baselmans, and B. J. van Wees, Appl. Phys. Lett. **81**, 5162 (2002).
- [12] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (Wiley, New York, 1982), Chapter 15.
- [13] S. Takagi, A. Toriumi, M. Iwase, and H. Tango, IEEE Trans. Electron Devices **41**, 2363 (1994).
- [14] R. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 266 (1954).
- [15] Y. Yafet, g factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons, in Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1963), Vol. 14.

**Publications in FY2022 (2022 年度発表論文)**

Mater. **7**, pp.102/1-12 (2022). DOI: 10.1038/s41535-022-00511-0

- [1] Masaki Kobayashi, Munetoshi Seki, Masahiro Suzuki, Ryo Okano, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Atsushi Fujimori, Masaaki Tanaka, and Hitoshi Tabata, "Intervalence charge transfer and charge transport in the spinel ferrite ferromagnetic semiconductor Ru-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ", Phys. Rev. B **105**, pp.205103/1-6 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.205103
- [2] T. Takeda, S. Sakamoto, L. D. Anh, Y. Takeda, S.-I. Fujimori, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Tanaka, and M. Kobayashi, "Development of magnetism in Fe-doped magnetic semiconductors: Resonant photoemission and x-ray magnetic circular dichroism studies of  $(\text{Ga,Fe})\text{As}$ ", Phys. Rev. B **105**, pp.195155/1-10 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.195155
- [3] M. Kobayashi, N. H. D. Khang, T. Takeda, K. Araki, R. Okano, M. Suzuki, K. Kuroda, K. Yaji, K. Sugawara, S. Souma, K. Nakayama, K. Yamauchi, M. Kitamura, K. Horiba, A. Fujimori, T. Sato, S. Shin, M. Tanaka, and P. N. Hai, "Rhombic Fermi surfaces in a ferromagnetic  $\text{MnGa}$  thin film with perpendicular magnetic anisotropy", Phys. Rev. Materials **6**, pp.074403/1-7 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.6.074403
- [4] Kosuke Takiguchi, Kyosuke Okamura, Le Duc Anh and Masaaki Tanaka, "Gate-controlled proximity magnetoresistance in  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$  bilayer heterostructures", Phys. Rev. B **105**, pp.235202/1-7 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.235202
- [5] S. Kaneta-Takada, M. Kitamura, S. Arai, T. Arai, R. Okano, L. D. Anh, T. Endo, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Kobayashi, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, "Giant spin-to-charge conversion at an all-epitaxial single-crystal-oxide Rashba interface with a strongly-correlated metal interlayer", Nature Commun. **13**, pp.5631/1-8 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-33350-5
- [6] Shingo Kaneta-Takada, Yuki K. Wakabayashi, Yoshiharu Krockenberger, Toshihiro Nomura, Yoshimitsu Kohama, Sergey A. Nikolaev, Hena Das, Hiroshi Irie, Kosuke Takiguchi, Shinobu Ohya, Masaaki Tanaka, Yoshitaka Taniyasu, and Hideki Yamamoto, "High-mobility two-dimensional carriers from surface Fermi arcs in magnetic Weyl semimetal films", npj Quantum Mater. **7**, pp.102/1-12 (2022). DOI: 10.1038/s41535-022-00511-0
- [7] Kosuke Takiguchi, Le Duc Anh, Takahiro Chiba, Harunori Shiratani, Ryota Fukuzawa, Takuji Takahashi, and Masaaki Tanaka, "Giant gate-controlled odd-parity magnetoresistance in one-dimensional channels with a magnetic proximity effect", Nature Commun. **13**, pp.6538/1-7 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-34177-w
- [8] Shoichi Sato, Masaaki Tanaka, and Ryosho Nakane, "Electron Spin Transport in a Metal-Oxide-Semiconductor Si Two-Dimensional Inversion Channel: Effect of Hydrogen Annealing on Spin-Scattering Mechanism and Spin Lifetime", Phys. Rev. Applied **18**, 064071/1-11 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.18.064071
- [9] Shobhit Goel, Nguyen Huynh Duy Khang, Yuki Osada, Le Duc Anh, Pham Nam Hai, Masaaki Tanaka, "Room-temperature spin injection from a ferromagnetic semiconductor", Scientific Reports **13**, pp.2181/1-9 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-29169-9

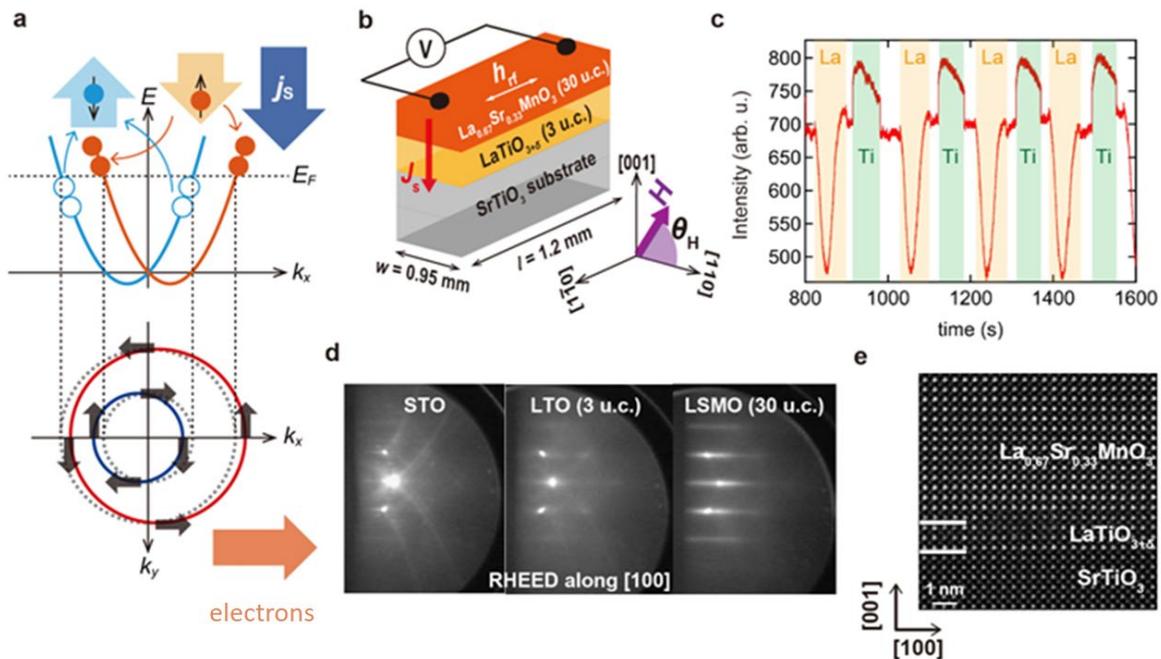
## ● 工学系研究科電気系工学専攻 ナノ物理・デバイス研究室

### 研究テーマ: 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

物質界面における電流とスピン流の相互変換現象は、次世代のスピン軌道デバイスの実現に向けて、新規の高効率磁化制御技術への応用が期待され、注目を集めている。界面におけるスピン流-電流変換現象、いわゆる逆 Edelstein 効果 (IEE: Inverse Edelstein effect) は、主に界面の空間反転対称性の破れによって引き起こされる Rashba 型スピン軌道相互作用 (RSOI: Rashba spin orbit interactions) に由来している。IEE は、さまざまな物質を組み合わせた界面を用いて人工的に設計・制御できる点が大きな利点である。物質界面では、

バンドは RSOI によってスピン縮退が解消され、アップスピンバンドとダウンスピンバンドに分離する。Fig. 1a に示す放物線バンドにおいて、フェルミ面は大きな円と小さな円に分かれる。これらのバンドにスピン流を注入すると、アップスピン電子の化学ポテンシャルは上昇し、ダウンスピン電子の化学ポテンシャルは低下する (Fig. 1a)。そのため、大小のフェルミ面が逆方向に移動し、電子は全体として右方向に移動する (Fig. 1a)。そのため、スピン流から電流への変換が起こる。IEE は、トポロジカル絶縁体や重金属や酸化物のヘテロ構造で観測されている。中でも、ペロブスカイト酸化物 SrTiO<sub>3</sub> (STO) と LaAlO<sub>3</sub> (LAO) や AlO<sub>x</sub>



**Fig. 1:** Sample structure and characterizations. **a** Schematic illustration of the inverse Edelstein effect in a single parabolic-band model. RSOI resolves the spin degeneracy of the electronic band and splits it into up- and down-spin bands (orange and blue curves). The Fermi surface splits into large and small circles with opposite spin chirality (arrows). When a spin current is injected into these bands, the chemical potential of the up-spin electrons increases (filled orange circles), while that of the down-spin electrons decreases (open blue circles) (top figure of a). Thus, the large and small Fermi surfaces shift in opposite directions. Due to the difference in the size of the circles, the movement of the outer circle is dominant, and in total, the electrons move toward the right side (bottom of a), resulting in spin-to-charge conversion. **b** Schematic structure of the LSMO/LTO/STO sample used for spin pumping measurements. **c** RHEED oscillation obtained by monitoring the (10) spot during the MBE growth of LTO. The orange and green regions are the time periods during which the shutters of the La and Ti cells are open, respectively. **d** In situ RHEED patterns of the STO substrate, LTO (3 u.c.) and LSMO (30 u.c.) taken along the [100] direction of the substrate. **e** STEM image of LSMO (30 u.c.)/LTO (3 u.c.)/STO. [S. Kaneta-Takata *et al.*, Nat. Commun. **13**, 5631 (2022).]

などの酸化物との界面に形成される二次元電子ガス (2DEG: Two-dimensional electron gas) では、極めて高効率のスピンの流電流変換が起こる<sup>1-4</sup>。これまで、 $\text{AlO}_x/\text{STO}$  界面では、最大で 60 nm という大きな逆 Edelstein 長 ( $\lambda_{\text{IEE}}$ ) (=スピンの流電流変換効率) が報告されている。これは、STO 界面におけるトポロジカル的な性質を持つ量子化した多軌道バンド構造に起因していると考えられる。しかし、LAO と  $\text{AlO}_x$  はともに絶縁体であり、スピンの流電流変換を妨げる要因にもなっている。

一方、極性金属である  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$  (LTO) と非極性絶縁体である STO 界面に形成される 2DEG は、この目的において極めて理想的な系である。LTO は、もともとは  $\text{Ti}^{3+}$  ( $3d^1$ ) 状態を持つ反強磁性強相関モット絶縁体であるが、わずかな過剰酸素や格子歪みにより常磁性金属に転移する。LTO のこの金属的な性質は、スピンの流電流変換を効率よく輸送するためには非常に望ましい。さらに、 $s,p$  電子が遍歴する通常の金属とは異なり、LTO はフェルミレベルにおいて、Ti 原子に局在した  $d$  軌道のアップスピン電子しか存在しない。ダウンスピン状態は、オンサイトクーロン斥力により、フェルミレベルのはるか上に存在している。そのため、スピン散乱が著しく抑制されることが期待される。

LTO/STO 界面のもう一つの顕著な特徴は、 $1.8 \times 10^{-11}$  eVm に及ぶ巨大な Rashba 係数  $\alpha_R$  である。この値は、LAO/STO で報告されている値 ( $3.4 \times 10^{-12}$  eVm) よりも一桁大きく、強い LTO のイオン性と LTO の 2.59 eV という小さな仕事関数に由来している (LAO では 3.25 eV)。 $\lambda_{\text{IEE}}$  は  $\alpha_R$  ( $=\lambda_{\text{IEE}}\hbar/\tau_e$ ) に比例し、ある波数におけるアップスピンとダウンスピンバンド間のエネルギー分裂に比例する。ここで、 $\hbar$  は Dirac 定数、 $\tau_e$  は電子の運動量/スピン緩和時間である。単結晶の LTO は、ペロブスカイト酸化物と相性が良く、ヘテロ構造への組み込みが可能である。しかし、LTO は成長条件によってはより安定な  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相に容易に変化してしまうため、高品質の LTO を成長することは一般に難しい。我々は、分子線エピタキシー (MBE: Molecular

beam epitaxy) 法により、高品質のオールエピタキシャルの  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) /LTO/STO ヘテロ構造を成長し、スピンのポンピング測定により LTO/STO 界面で最大 190 nm におよぶ巨大な  $\lambda_{\text{IEE}}$  を実現することに成功した<sup>5</sup>。

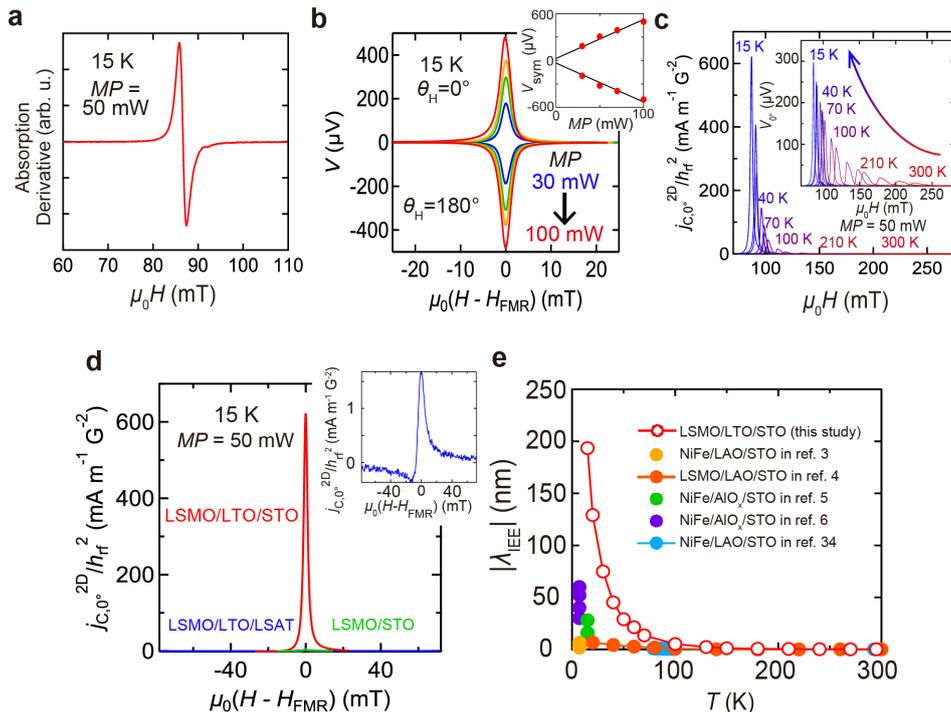
## 2. 実験結果

まず、 $\text{TiO}_2$  を終端面とする STO (001) 基板の上に、LSMO (30 unit cell (u.c.)  $\approx$  12 nm) /LTO (3 u.c.  $\approx$  1.2 nm) からなる単結晶ヘテロ構造を MBE を用いて成長した (Fig. 1b)。LTO の膜厚を 3 u.c. としたのは、この膜厚では LTO 層の伝導よりも 2DEG の伝導が支配的になることが知られているためである<sup>6</sup>。成長はシャッター成長法 (Fig. 1c, d) を用いて行い、反射高エネルギー電子回折 (RHEED) の振動をモニターすることにより、各層の膜厚を正確に制御した。LTO は酸素が過剰になると  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に容易に変化するため、酸素圧を  $\sim 10^{-7}$  Pa と極めて低くして成長を行った。一方、LSMO の成長には、はるかに高い酸素圧が必要である。LTO の相転移を防ぐため、LSMO の成長を 3 段階に分け、酸素 (20% のオゾンを含む) 圧力を低圧 ( $10^{-7}$  Pa) から高圧 ( $10^{-4}$  Pa) まで段階的に変化させた。STO 上に成長した LTO は、STO から LTO への酸素原子の拡散により、過酸化状態となる。走査透過型電子顕微鏡 (STEM) および X 線解析から、LSMO/LTO/STO 試料には、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相は存在せず、高品質単結晶でかつ急峻な界面が形成されていることがわかる (Fig. 1e)。さらに、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0.7}$  (LSAT) (001) 基板の上の LSMO (30 u.c.) /LTO (3 u.c.) と STO (001) 基板の上の LSMO (30 u.c.) からなる参照試料を LSMO/LTO/STO 試料と同様の成長条件で作製した。LSMO/LTO/LSAT には 2DEG は存在しないため、LTO 層自体の IEE への影響がないことをこの試料を用いて確認することができる。LSMO/LTO/STO および LSMO/LTO/LSAT 試料の LTO 層は、LSMO の成長に使用した高い酸素圧力により金属的な性

質を示す。また LSMO/STO 参照試料を用いて、スピンポンピング測定時の、LSMO の整流効果の影響を排除した。共鳴角度分解光電子分光 (R-ARPES: Resonant angle-resolved photoemission spectroscopy) 測定用に、LTO (3 u.c.) /STO の参照試料を成長した。

LTO/STO 界面の 2DEG における  $\lambda_{\text{IEE}}$  を得るために、強磁性共鳴 (FMR: Ferromagnetic resonance) を用いたスピンポンピング測定を行った (Fig. 2a)。LSMO から注入されたスピン流は、2DEG 領域で電流に変換される。ここで、 $\theta_H$  を面内[110]軸に対する磁場  $H$  の面外の角度とする (Fig. 1b)。15 K において  $\theta_H = 0^\circ$  と  $180^\circ$  で測定した起電力  $V(H)$  の  $\mu_0 H$  依存性 (Fig. 2b) に示すように、 $V$  は共鳴磁場  $\mu_0 H_{\text{FMR}}$  で急激に増大している。純粋な IEE 信号を抽出するために、 $V$  を IEE の信号を含む対称成分  $V_{\text{sym}}$  と、非対称成分  $V_{\text{asym}}$  に分解した。マイクロ波

パワーMP と  $V_{\text{sym}}$  の間に線形関係が見られるが (Fig. 2b)、これは IEE 信号が MP と線形関係にあるスピン流に比例するため、妥当な結果と言える。ゼーベック効果の寄与を排除するため、二次元電流  $j_c$  の見積もりには、 $V_{\text{sym,ave}} = (V_{\text{sym,}0^\circ} - V_{\text{sym,}180^\circ})/2$  で得られる電圧の平均値を用いた。ここで、 $V_{\text{sym,}0^\circ}$  および  $V_{\text{sym,}180^\circ}$  は、それぞれ  $\theta_H = 0^\circ$  および  $180^\circ$  の  $V_{\text{sym}}$  の値である。Fig. 2b に示すように、 $V_{\text{sym,}0^\circ}$  と  $V_{\text{sym,}180^\circ}$  のデータはほぼ対称であり、ゼーベック効果は無視できるほど小さいことが分かる。本研究で用いた LSMO/LTO/STO 試料 (Fig. 2a) と LSMO/STO 試料のダンピング定数  $\alpha$  の差から、スピン流密度  $j_s^0$  を見積もった。LSMO/STO 試料の減衰定数としては、報告されている中でも極めて低い値を有する高品質の LSMO 薄膜で得られている報告値 ( $1.57 \times 10^{-3}$ ) を利用した<sup>7</sup>。ダンピング定数は結晶の品質に依存するため、この選択により、



**Figure 2** | **a** Magnetic field  $\mu_0 H$  ( $\parallel$  [110] of the STO substrate) dependence of the microwave absorption derivative for the LSMO/LTO/STO sample at 15 K with  $MP = 50$  mW. **b** Magnetic field  $\mu_0 H$  dependencies of  $V$  at 15 K measured for the LSMO/LTO/STO sample with various  $MP$  values ranging from 30 to 100 mW. In the electron-spin resonance system, a microwave magnetic field  $h_{\text{rf}}$  is applied along the  $[1\bar{1}0]$  direction of the STO substrate. The inset shows the linear relation between the microwave power  $MP$  and  $V_{\text{sym}}$ . **c**  $H$  dependence of  $j_{c,0}{}^{2D}/h_{\text{rf}}^2$  measured for the LSMO/LTO/STO sample at various temperatures ranging from 15 to 300 K with  $MP = 50$  mW. The inset shows the  $\mu_0 H$  dependence of  $V_0$ . **d** Comparison of  $j_{c,0}{}^{2D}/h_{\text{rf}}^2$  between LSMO/LTO/STO, LSMO/LTO/LSAT and LSMO/STO measured with  $MP = 50$  mW. The measurements are conducted at 15 K. The inset shows an enlarged figure of the  $\mu_0 H$  dependence of  $j_{c,0}{}^{2D}/h_{\text{rf}}^2$  measured for the LSMO/LTO/LSAT sample. **e** Summary of the temperature dependences of  $\lambda_{\text{IEE}} (= j_{c,\text{sym}}{}^{2D}/j_s^0)$  in various material systems. [S. Kaneta-Takata *et al.*, Nat. Commun. **13**, 5631 (2022).]

$j_s^0$  を大きく見積もる可能性があり、その結果として  $\lambda_{IEE}$  が実際よりも小さめに見積もられる可能性がある。

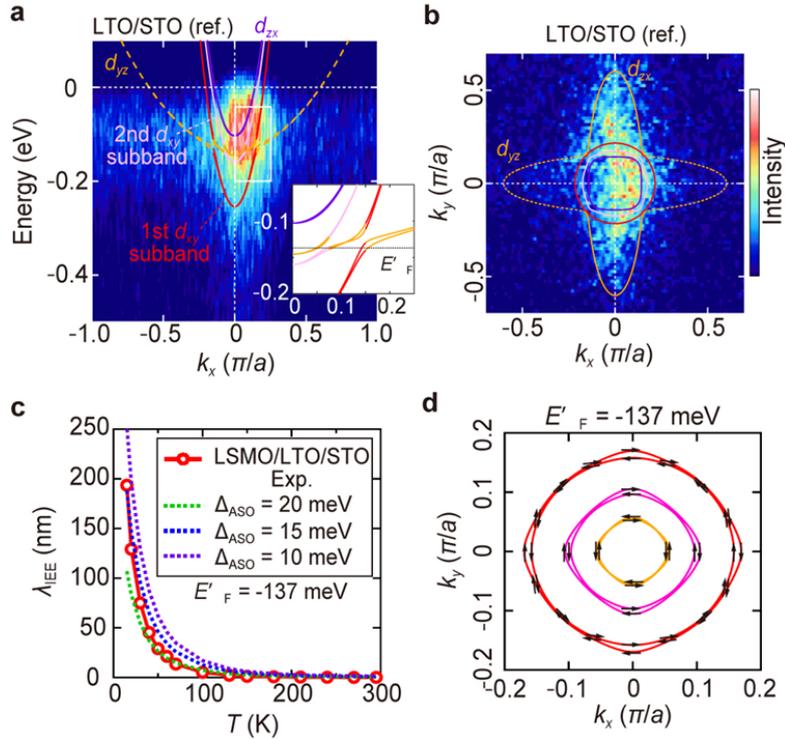
Fig. 2c に示すように、マイクロ波磁場の 2 乗あたりの二次元電流と  $\theta_H = 0^\circ$  で得られた起電力（それぞれ  $j_{C,0^\circ 2D}/h_{rf}^2$ 、 $V_0$  と定義）は温度の低下とともに急激に増加している。この挙動は、面内ホール効果のような LSMO 薄膜内の電流磁気効果とは全く異なる。 $\rho$  を LSMO の抵抗率、 $n$  を 1~2 の定数とすると、これらの効果は  $\rho^n$  に比例するので、温度の低下とともに大きく減少するはずである。従って、電流磁気効果は無視できる。 $j_{C,0^\circ 2D}/h_{rf}^2$  の値は 15 K で  $655.1 \text{ mA m}^{-1}\text{G}^{-2}$  に達し、IEE でこれまでに報告されてきた値 ( $50 \text{ mA m}^{-1}\text{G}^{-2}$  程度以下) よりはるかに大きいことから、LTO/STO では巨大なスピン流-電流変換が起こっていることがわかる。Fig. 2d に示すように、2DEG の存在しない LSMO/LTO/LSAT で得られた  $j_{C,0^\circ 2D}/h_{rf}^2$  の値はほぼゼロであり、LSMO/LTO 界面と LTO 層でのスピン流-電流変換は無視できるほど小さいと言える。また、LSMO/STO 試料で得られた  $j_{C,0^\circ 2D}/h_{rf}^2$  もほぼゼロであり、LSMO における整流効果の影響も無視できる。以上より、得られた信号は LTO/STO 界面の二次元電子ガスにおけるスピン流-電流荷変換に起因していると言える。

Fig. 2e に、温度 ( $T$ ) の変化に対する  $\lambda_{IEE}$  ( $= j_{C,\text{sym}2D}/j_s^0$ ) の変化のデータを、他の材料と STO との界面で報告されている  $\lambda_{IEE}$  の値と合わせて示す。 $T$  の減少に伴う  $\lambda_{IEE}$  の大幅な増加は、STO の誘電率が温度の減少により大きく増加することによるクーロン相互作用の減少に起因した  $\tau_e$  の増加に起因している。LTO/STO 試料では、15 K で  $193.5 \text{ nm}$  という非常に大きな  $\lambda_{IEE}$  が得られた。この結果は、LTO/STO 系がスピン流電流変換機構として非常に優れていることを示している。一方、バルク材料で観測されるスピンホール効果においては、 $\theta_{\text{SHE}}\lambda_S$  が  $\lambda_{IEE}$  と等価であるとみなすことができる。ここで、 $\theta_{\text{SHE}}$  はスピンホール角、 $\lambda_S$  はスピン拡散長である。Pt や W などの金属では、 $\theta_{\text{SHE}}\lambda_S$  の典型的な

値は  $1 \text{ nm}$  以下であり、LTO/STO 系における変換効率の高さが理解できる。

IEE における多軌道バンド構造の役割を明らかにするため、有効強束縛近似モデルに基づくバンド計算を実施した。計算で用いたバンドパラメータは、R-ARPES により得られた参照試料 LTO (3 u.c.)/STO のバンド分散の測定結果 (Fig. 3a,b) を再現するように最適化した。得られたフェルミ面の異方的な形状 (Fig. 3b) は、 $\text{SrVO}_3$  や LTO などの  $3d^1$  電子配位で見られるフェルミ面とは大きく異なり、STO 界面の特徴を反映している。Ti の  $d$  軌道 ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) はバルク STO では縮退しているが、LTO/STO 界面では二次元閉じ込めにより分裂している。 $d_{yz}$  および  $d_{zx}$  バンドは、 $z$  方向の波動関数の広がりにより、この方向の有効質量は小さく、量子化エネルギーが大きいため、 $E_F$  以下には最低準位のサブバンドのみが観測される。一方、 $d_{xy}$  バンドは、波動関数が薄膜面内に強く閉じ込められ、 $z$  方向の有効質量が大きいため、Fig. 3a に示すように、量子化エネルギーが小さくなり、最低準位のサブバンドと第 2 サブバンドが観測される。ここで、 $x$  方向、 $y$  方向、 $z$  方向を、それぞれ面内  $[100]$ 、面内  $[010]$ 、膜面に垂直な方向 ( $// [001]$ ) と定義した。スピン軌道相互作用に加えて、これらのバンドの混成により、複雑なスピン分裂が生じている (Fig. 3a の挿入図)。キャリア密度を  $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  としてフェルミレベルの位置を設定した時のバンド分散とフェルミ面の計算結果は、R-ARPES の結果と良く一致する (Fig. 3a,b)。

この計算結果から、スピン軌道相互作用の大きさ  $\Delta_{\text{ASO}}$  を  $15 \text{ meV}$  に固定して、空間反転対称性破れの度合いを表す  $\Delta_z$  を変化させた場合の  $\lambda_{IEE}$  を理論的に導出した (Fig. 3c)。両パラメーターは実質的にスピン分裂の大きさに影響を与える。ここでは、すべての  $T$  について  $E_F$  を  $E_F = -102 \text{ meV}$  (Fig. 3a) に設定した。Fig. 3c において、計算結果は  $\lambda_{IEE}$  の実験値をよく再現している。 $E_F (= -102 \text{ meV})$  では、フェルミ面は大きな Rashba 分裂を示しており (Fig. 3d)、これが大きな  $\lambda_{IEE}$  の原因のひとつと



**Figure 3| R-ARPES measurement results for the band dispersion and Fermi surface with the theoretical curves and spin orientations, and a comparison between the experimental  $\lambda_{IEE}$  and theoretical  $\lambda_{IEE}$ .** **a**, Band dispersion of a reference sample LTO (3 u.c.)/STO along the [100] direction measured by R-ARPES. The 2DEG states are observed using the resonant photon energy for the Ti  $L_3$  absorption edge of the  $Ti^{3+}$  component ( $h\nu = 459.7$  eV). In this measurement, energy dispersion along the  $k_x$  direction is observed. The curves represent the band dispersions calculated by the effective tight-binding model. The inset is the enlarged band dispersion near the crossing point of the  $d_{xy}$  and  $d_{yz}$  bands. The dotted line of the inset corresponds to the Fermi level in the LSMO/LTO/STO sample ( $E_F = -137$  meV). Here,  $E_F$  and  $E'_F$  are the Fermi levels of LTO/STO and LSMO/LTO/STO obtained by the R-ARPES measurement and calculation, respectively. The value of  $E'_F$  is based on the  $E_F$  of LTO/STO. **b**, Fermi surface of the reference sample LTO (3 u.c.)/STO obtained by R-ARPES. In this measurement, the Fermi surface elongated in the  $k_y$  direction is visible, but the surface elongated in the  $k_x$  direction is not, due to the experimental geometry of ARPES measurements. The curves are the Fermi surfaces calculated by the effective tight-binding model at  $E_F = 0$  meV. **c**, Temperature  $T$  dependence of experimental  $\lambda_{IEE}$  for the LSMO/LTO/STO sample and calculated  $\lambda_{IEE}$  for  $\Delta_{ASO} = 10, 15$  and  $20$  meV. **d**, Calculated Fermi surface and spin expectation values (arrows) at  $E'_F = -137$  meV by the effective tight-binding model. [S. Kaneta-Takata *et al.*, Nat. Commun. **13**, 5631 (2022).]

なっている。Fig. 3dから、 $\alpha_R = \hbar^2 \Delta k / (2m)$  は  $1.0 \times 10^{-11}$  eVm と見積もられる。ここで、 $\Delta k$  は第1  $d_{xy}$  サブバンドにおける  $k_y = 0$  における  $k_x$  方向のスピンスプリットである。この  $\alpha_R$  の値は、我々のスピンプンピング測定で得られた  $\alpha_R$  の実験値 ( $8.4 \times 10^{-12}$  eVm)、LTO/STO の弱反局在と理論計算で得られた  $\alpha_R$  の報告値 ( $\sim 1.8 \times 10^{-11}$  eVm) にほぼ一致する。

以上のように、高品質の LSMO/LTO/STO オールエピタキシャル単結晶ヘテロ構造における 2DEG を用いて最大約 190 nm の大きなスピンスピン変換効率  $\lambda_{IEE}$  を得ることができた。本系ではスピンスピン散乱が大きく抑制されているものと考えられる。

スピンスピン変換系とは対照的に、IEE の場合、高品質試料において高いスピンスピン変換効率を得られることが、この実験から示唆される。また、物質の界面や表面における Rashba 効果は、用途に応じて適切な材料を組み合わせることにより、人工的に設計することが可能である。LTO/STO は、高効率スピンスピン変換とスピンスピン変換を同時に実現することができるため大変有望である。この高効率のスピンスピン変換現象は、将来のスピントロニクスデバイスによる超低消費電力コンピューティングやストレージデバイスの実現への道を拓く結果だと言える。

### 3. その他の成果

低温センター304B室は、電気系工学専攻のナノ物理デバイス分野の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・小林研究室の成果としては、強磁性半導体 GaMnAs からなる磁気トンネル接合において、印加したバイアスによって異なる2相の磁気異方性が発現することを発見した成果や<sup>8</sup>、LAO/STOの二次元電子ガスにおける逆スピン流電流変換の理論計算手法の開発<sup>9</sup>などの成果が得られている<sup>10,11</sup>。田畑・関研究室では、リザーバーコンピューティングに向けたLu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>Co<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>をベースとしたスピントラスタガラスの短期記憶容量解析の成果や<sup>12</sup>、オンチップダイナミック波長変換を用いた再構成可能なマグノン干渉の実現<sup>13</sup>、大きなノイズレベルで動作する4状態論理確率共鳴ベースの再構成可能なブル演算の実現<sup>14</sup>、CoFeB/Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>共振器を利用した磁気センサーの感度向上<sup>15</sup>、時間遅延フィードバックによる過減衰双安定確率共鳴システムベースの物理リザーバーコンピューティングモデルの学習能力の向上<sup>16</sup>、確率共鳴効果を備えた非双安定整流線形単位ベースの利得散逸イジングスピンネットワーク<sup>17</sup>、スピネルフェライト強磁性半導体RuドーパCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における異なる価電子状態間遷移と電荷輸送<sup>18</sup>、微細構造イットリウム鉄ガーネット薄膜を使用した並列データ処理のための多周波数スピン波伝播<sup>19</sup>、カラーガウスノイズによって駆動される利得散逸型イジングマシンの量子アナログアニーリングの実現<sup>20</sup>、過減衰双安定確率共鳴システムに基づく低消費電力物理リザーバーコンピューティングモデルの実現の成果や<sup>21</sup>、関連の基調講演、招待講演なども行われている<sup>22,23,24</sup>。高木・竹中・カシディット研究室では、低温でのC-V特性を使用したInAs MOS界面の界面トラップ密度の正確な評価や<sup>25</sup>、4Kの極低温におけるSi<sub>n</sub>チャンネルMOSFETのサブスレッショルドスイングに対する基板不純物濃度の影響評価

<sup>26</sup>、4K~300Kの温度範囲にわたるSi<sub>n</sub>チャンネルMOSFETのサブスレッショルドスイングに対するテール状態と界面束縛状態の影響を検証した成果<sup>27</sup>などが得られており、多数の国際学会発表等も行われている<sup>28,29</sup>。(文責：大矢 忍)

#### <参考文献・外部成果報告等>

- <sup>1</sup> E. Lesne *et al.* Nat. Mater. **15**, 1261 (2016).
- <sup>2</sup> S. Ohya *et al.* Phys. Rev. Res. **2**, 012014(R) (2020).
- <sup>3</sup> D. C. Vaz *et al.*, Nat. Mater. **15**, 1187 (2019).
- <sup>4</sup> P. Noël *et al.*, Nature **580**, 483 (2020).
- <sup>5</sup> S. Kaneta-Takada *et al.*, Nat. Commun. **13**, 5631 (2022).
- <sup>6</sup> M. Veit *et al.*, Nat. Commun. **9**, 1458 (2018).
- <sup>7</sup> G. Y. Luo *et al.*, AIP Adv. **5**, 097148 (2015).
- <sup>8</sup> H. Terada, S. Ohya, and M. Tanaka, Appl. Phys. Express **15**, 033001 (2022).
- <sup>9</sup> S. Arai *et al.*, Appl. Phys. Express **15**, 013005 (2022).
- <sup>10</sup> S. Ohya (invited), The 8th Quantum Science (QS) symposium, ICCMSE 2022 -Computational Chemistry and Computational Physics, Galaxy Hotel, Heraklion, Greece, 2022年10月26-29日.
- <sup>11</sup> 大矢忍 (招待講演), 第83回応用物理学会秋季学術講演会 シンポジウム, 22p-B101-1, 東北大学, 仙台, 2022年9月22日.
- <sup>12</sup> Z. Liao *et al.*, Sci. Rep. **13**, 5260 (2023).
- <sup>13</sup> Md S. Sarker *et al.*, Sci. Rep. **13**, 4872 (2023).
- <sup>14</sup> Z. Liao *et al.*, Results Phys. **42**, 105968 (2022).
- <sup>15</sup> Md S. Sarker *et al.*, Sci. Rep. **12**, 11105 (2022).
- <sup>16</sup> Z. Shi, Z. Liao, H. Tabata, Chaos Solitons & Fractals **161**, 112314 (2022).
- <sup>17</sup> Z. Liao *et al.*, J. Comput. Sci. **62**, 101722 (2022).
- <sup>18</sup> M. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. B **105**, 205103 (2022).
- <sup>19</sup> Md S. Sarker *et al.*, IEEE Transactions on Magnetics, **58**, 4300706 (2022).
- <sup>20</sup> Z. Liao *et al.*, Adv. Theory Simul. **5**, 2100497 (2022).
- <sup>21</sup> Z. Liao *et al.*, Neurocomputing **468**, 137 (2022).
- <sup>22</sup> H. Tabata (keynote), 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2022), JR Clement Tokushima, Tokushima, Japan, 2022年11月8-11日
- <sup>23</sup> H. Tabata (invited), 25th Congress of the International Commission for Optics / International Conference on Optics Within Life Sciences (ICO-25 and OWLS-16), Technische Universität Dresden, Germany, 2022年9月5-9日.
- <sup>24</sup> H. Tabata (keynote), "Nano Structural Controlled Functional Oxide Thin Films Learning from Bio-systems", ISPlasma2022/ IC-PLANTS2022, 2022年3月6-10日 (Online).
- <sup>25</sup> R. Yoshizu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SC1055, (2023).
- <sup>26</sup> M.-S. Kang *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **62**, SC1062 (2023).
- <sup>27</sup> M.-S. Kang *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SC1032 (2022).
- <sup>28</sup> K. Sumita *et al.*, G-1-02, 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), Makuhari, Chiba, September 26-29, 2022.
- <sup>29</sup> M.-S. Kang *et al.*, G-1-01, 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), Makuhari, Chiba, September 26-29, 2022.

## 超伝導転移端センサによる光子数識別器の研究

光量子コンピューティングにおいては、非ガウス状態の生成のために、光子数を正確に識別できる光検出器、すなわち光子数識別器が求められている[1][2]。光子数識別器には、100%に近い検出効率、数十光子までの測定ダイナミックレンジ、そして高速応答性が求められている。このような究極の光子検出器は、いまだかつて実現されていない。

光子検出器としては、半導体を用いたものが広く世の中では用いられている。しかしながら、Siを用いた光子検出器は、光量子コンピューティングに用いる波長（主に通信波長帯）の光に対しては、その光子のエネルギーがSiのバンドギャップを超えないことから、検出することができない。近年では、よりバンドギャップの低いInGaAsなどの半導体を用いた光検出器の開発が盛んであるが、量子効率などにおいて課題が残っている。一方で、近年注目を浴びているのが、超伝導体を用いた光検出器である。超伝導体ではギャップエネルギーがmeV程度と非常に小さいため、赤外領域の波長の光子であってもその超伝導性を破壊することが可能であり、すなわち単一光子レベルでの検出が可能である。

超伝導を用いた光子検出器としては主に、超伝導ナノストリップ検出器（Superconducting Nanostrip Single Photon Detector, SNSPD）、そして超伝導転移端センサ（Transition Edge Sensor, TES）の2つがある。前者のSNSPDは、ナノメートルオーダーの幅を有するメアンダ状のストリップからなる検出器である。これに臨界電流に近いバイアス電流を流した状態として、そこに光子が入射すると、超伝導状態が破れて局所的に高抵抗状態が発生し（ホットスポットの形成）、これによって読み

出し回路側に電流が流れ込むことによって信号を形成する。SNSPDは非常に高速に動作する点に特長がある。また、近年では共振器構造内に作成したSNSPDで90%以上の検出効率を達成するなどの進展がある。一方で、基本的にはON/OFF型の検出器であるため、光子数識別能は持たない。しかしながら近年の研究では、同時入射した光子数による信号波形の違いなどの情報から、数光子程度までは見分けられるようにはなっている。

一方でTESは、入力した熱量を測定するいわば超高感度な温度計のような検出器である。TESでは、超伝導と常伝導の間に存在する有限の転移幅を利用する。TESの有感領域である薄膜は、定電圧バイアスによる負の電熱フィードバックによって、巧みに転移端の状態にバイアスされた状態で保持される。この状態で光子が入射すると、微弱的な温度上昇が生じるが、転移端では急激な抵抗値の上昇が生じるため、バイアス電流の変化による信号を生じる。TESはコイルと直列に接続されており、コイルに流れる電流の変化が磁場の変化となり、これが超伝導量子干渉計（Superconducting Quantum Interference Device, SQUID）によって読み出される。TESはSNSPDに比べて速度は遅い。しかしながら、マイクロカロリメータとして動作するために原理的に光子数識別能を有しており、ダイナミックレンジも高い。また、光子が薄膜内に吸収された場合に信号を形成する確率である量子効率は100%である。暗計数率がほとんど0である点も、SNSPDに比した特長であると言える。TESの動作原理については、図1に示す。

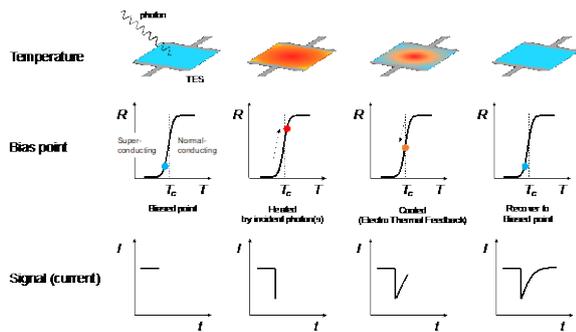


図 1. TES の動作原理

我々は TES を利用して光子数識別器の開発を行っている。TES を用いた光子検出器は、世界的にも注目を集めている。特に米国 NIST などでは W を用いた検出器の開発が盛んである[3]。日本でも産業技術総合研究所では Ti を用いた光子検出器の研究が精力的に行われている[4]。我々のグループでは、歴史的には X 線・ガンマ線計測を行ってきたが、その中で Ir を用いた TES の開発を実施してきた[5]。Ir は超伝導転移温度が 112 mK 程度と低く、したがって TES の動作温度が低くなるため、TES のエネルギー分解能が良くなるという利点がある。我々はさらにこの Ir を用いた TES を、赤外・通信波長帯における光子検出器へと発展させている[6][7]。

特に、光量子コンピュータの応用においては、先に述べたように、100%に近い検出効率、数十光子までの測定が可能なダイナミックレンジ、そして高速応答性が求められている。我々のグループでは、これらの性能を達成することを目標として、研究を実施している。

TES 検出器の素子は、武田スーパークリーンルームにおいてすべて作成している。光子検出器のための TES の有感領域は、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  前後の極小サイズである。したがってこれは、様々な微細加工技術・特性評価技術を駆使して作成する必要がある。主として TES は、リフトオフ工法によって作成する。まず、Si ウェハ上にフォトリソを塗布する。このレジストに、レーザー直接描画装置によってパターンを照射し、現像する。これによって、作成したいパターンのレジストパ

ターンを作ることができる。この上に、RF スパッタ装置によって、イリジウムを 20~30 nm 程度積層する。最後に、有機溶剤等を用いてレジストを洗い流す（リフトオフ）ことによって、TES の有感領域部分のパターンを形成することができる。また、TES にバイアスを供給するための電極を同様の方法で形成する。電極材料としては Nb を用いている。これによって作成した TES に対して、次に、シリコンウェハの深堀エッチング加工を実施する[8]。これによってシリコンウェハを丸形に加工し、光ファイバのスリーブ内径にマッチするようにすることができる。このようにすることで、光ファイバのコア（シングルモード光ファイバであればモード径が  $10 \mu\text{m}$  程度）が、TES 有感領域に自動的にアライメントされるようになる。これによって完成したデバイスの例を図 2 に示す。また、その有感領域部分の拡大図を図 3 に示す。



図 2. 作成した検出器素子

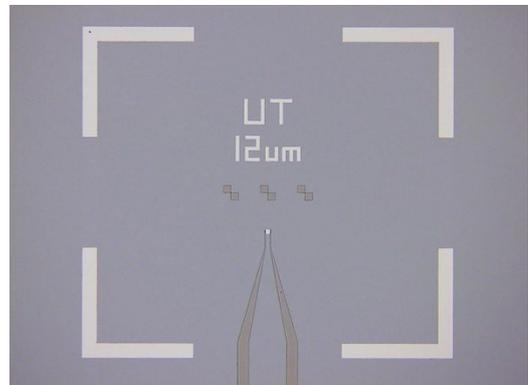


図 3. 検出器有感領域の顕微鏡写真

このようにして作成された TES 検出器は、台座にマウントされてシングルモード光ファイバとカップリングされたのち、冷凍機のコールドステージ上にマウントされる。冷凍機は、低温科学研究センター内に設置している研究室所有の GM 分離型希釈冷凍機を用いた。本冷凍機内には、シングルモード光ファイバが配線しており、この光ファイバには真空フィードスルーを介して室温領域からアクセスできる。そのため、この光ファイバにパルスレーザーをファイバカップリングすることで、極低温環境下にある TES 検出器に光を照射することができる。入射光の強度は、アッテネータによって、TES において 1 パルスあたり数光子～数十光子程度が検出される程度に調整する。このようにして得られた信号波形を図 4 に示す。これは、Ir と Au のバイレイヤー構造を持つ TES で測定されたものである。この信号は、855 nm の近赤外のレーザーの照射によって得られたものである。TES の信号波形の波高値は、TES に付与されたエネルギーの大きさに比例する。すなわち、検出された光子数に応じて、それに比例する波高値の信号が生じる。この信号波形を取得して、最小二乗法に基づいた波形の波高値推定処理を行って波高値を取得し、それをスペクトルとして描いたものが図 5 である。各  $n$  光子のピークはガウシアン状になっており、これは検出器の有限のエネルギー分解能によるものである。ガウシアンの高さが各  $n$  光子イベントの生起回数であると考えられるが、そうすると、それはポアソン分布に従っていることが見て取れる。実際、パルスレーザーの各パルスに含まれる光子数は、平均光子数が数個の領域ではポアソン分布に従うため、これに一致している。

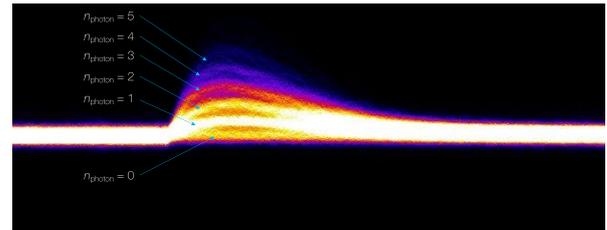


図 4. TES 信号波形の例  
(各イベント波形のオーバーレイ表示)

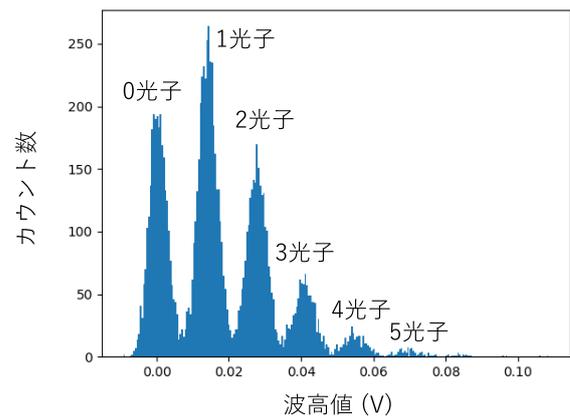


図 5. TES によって計測された光子数スペクトルの例

先に述べたように、TES 検出器には、100%に近い検出効率、数十光子程度までのダイナミックレンジ、そして、高速応答性が求められている。特に検出効率に関しては、Ir に対して実際に反射防止膜コーティングを行い、その反射率の評価を行った。反射防止膜は、1550 nm の波長に対して最適化されて作成されている。反射防止膜は、SiO<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> の多層膜によって作られている。反射率測定の結果、1550 nm の光子に対して、2%を切るような反射率となり、低反射率の構造の設計・製作を行うことができた。反射防止膜に加えて、Ir 薄膜の下部に、Au などの材質を用いたミラーを形成することで、反射防止膜と合わせて共振器構造を作ることができる。これによって共振器構造内に光を閉じ込めることによって、検出器全体として高い検出効率が期待できる。

また、ダイナミックレンジに関しては、これまでに 855 nm の波長を用いて、十数光子程度までの

光子数測定を行うことに成功している。TES はマイクロカロリメータであるため、入射した熱量での換算を行うとすると、1550 nm の波長の場合は光子のエネルギーが約 0.55 倍になるため、およそ 20~30 光子までの測定を行うことができると考えられる。このように、広いダイナミックレンジでの光子数測定を行うことに成功している。

現在は、高速応答性に関する研究を推進している。特に TES の有感領域のさらなる極小化や、有感領域形状の変化によって、その応答速度の向上を図っている。特に、従来のプロセスであるフォトリソグラフィに限らず、電子ビーム描画プロセスや、集積イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) を用いた薄膜の直接のマスキング加工などを取り入れている。これによって作成された高速化型素子の評価を随時実施する予定である。

また、光子数識別器の研究のみならず、従来より継続してガンマ線・X 線の TES の研究も実施しており、近年では特にアレイ化とその読み出しに関する研究を推進している。

- [1] R.N. Alexander, S. Yokoyama, A. Furusawa, N.C. Menicucci, *Phys. Rev. A* **97**, 032302 (2018)
- [2] N. Namekata, Y. Takahashi, G. Fujii, D. Fukuda, S. Kurimura, S. Inoue, *Nat. Photonics* **4**, 655 (2010)
- [3] A.E. Lita, A.J. Miller, S.W. Nam, *Opt. Express* **16**, 3032 (2008)
- [4] D. Fukuda, G. Fujii, T. Numata, K. Amemiya, A. Yoshizawa, H. Tsuchida, H. Fujino, H. Ishii, T. Itatani, S. Inoue, T. Zama. *Opt. Express* **19**, 870 (2011)
- [5] S. Hatakeyama, M. Ohno, R.M.T. Damayanthi, H. Takahashi, Y. Kuno, K. Maehata, C. Otani, K. Takasaki, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 2100804 (2013)
- [6] T. Jodoi, Y. Mitsuya, R. Smith, T. Sakura, M. Ohno, H. Takahashi, *J. Low Temp Phys.* (2022).  
<https://doi.org/10.1007/s10909-022-02757-1>
- [7] Yuki Mitsuya, Toshio Konno, Sachiko Takasu, Kaori Hattori, Masashi Ohno, Daiji Fukuda, Hiroyuki Takahashi, *J. Low Temp Phys.* (2022).  
<https://doi.org/10.1007/s10909-022-02928-0>
- [8] A.J. Miller, A.E. Lita, B. Calkins, I. Vayshenker, S.M. Gruber, S.W. Nam, *Opt. Express* **19**, 9102 (2011)



# 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誘起超伝導

銅酸化物高温超伝導体では電荷、スピン、格子の自由度が複雑に絡み合っており、超伝導の他にも電荷密度波やスピン密度波といった秩序相が現れる。特にランタン系銅酸化物に見られる電荷・スピンのストライプ秩序は3次元的なバルク超伝導と競合する秩序として知られている。一方、ストライプ秩序相においても2次元的な超伝導が発達していることが示唆されており、ストライプ秩序と超伝導との関係を明らかにすることは銅酸化物における高温超伝導発現機構を理解するうえでも重要である。近年では、超伝導転移温度以上のストライプ相に強い光パルスを照射すると、超伝導が発現することを示唆する研究が報告され、「光誘起超伝導」現象として関心を集めている。我々はこのストライプ秩序と超伝導との関係を解明することを目的として、ストライプ系超伝導体の代表ともいえる  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LNSCO) を対象に、光誘起超伝導現象の検証を進めている。

昨年度までの研究により、正孔ドーピング濃度  $x = 0.12$  の LNSCO において超伝導転移温度以上で、光誘起超伝導の一つの証拠となるジョセフソンプラズマ共鳴を示唆する振る舞いが光励起後に  $c$  軸テラヘルツ帯反射率スペクトルに現れることを確認していたが、本年度はその詳細な検証を行った。まず、光励起状態の緩和時間(典型的に 2 ps 程度)よりも長いパルス幅をもつ近赤外光を用意し、そ

れを励起光として用いた場合の応答を調べたところ、光励起状態がパルス幅に応じて長寿命化し、励起パルスの包絡線に応じてプラズマ周波数が変化する振る舞いが観測された。この結果は、ストライプ秩序を励起光で破壊し続けることで、抑制されていた超伝導が持続的に回復するという描像で解釈できる。また、ストライプ秩序が飽和的に破壊された状態で生じるプラズマ周波数が、励起光のパルス幅によらず 4 meV という同一の値に漸近する様子が観測された。この値は、静的なストライプ秩序を示さない Nd 置換のない超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) の同じ正孔ドーピング濃度において、平衡状態の超伝導相で観測されるジョセフソンプラズマ周波数とほぼ一致する。これは、LNSCO における光誘起状態が超伝導であることを強く示唆する。図1に示すように、この光誘起超伝導を示唆する応答は電荷ストライプが発達する温度 (67 K) まで明瞭に観測され、ストライプ秩序と超伝導発現が密接に関連することを示している。続いて、ストライプ秩序が最も発達する  $x = 0.12$  から正孔ドーピング濃度を減らした  $x = 0.10$  の試料での実験を行った。その結果、光誘起プラズマ周波数は  $x = 0.12$  の試料よりも低エネルギー側にシフトし、2 meV の位置に現れた。静的ストライプのない LSCO の平衡超伝導相では正孔ドーピング濃度の減少に伴ってジョセフソンプラズマ周波数が低下することが知られており、LNSCO の光励起状態も同様の傾向に従うことが確かめられた。

以上の結果は、ストライプ秩序と超伝導発現が

密接に関連すること、ストライプ秩序を光で破壊することで光誘起超伝導が現れることを強く裏付けるものである。現在、ストライプ形成と超伝導の相関についてより深い理解を得ることを目指しさらに系統的な測定を続けている。

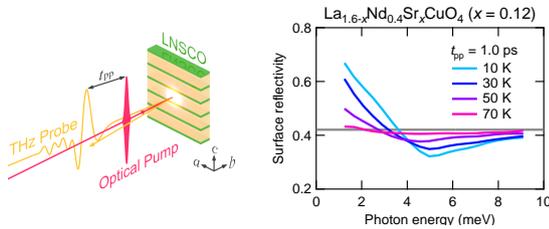


図 1. (左) 近赤外励起-THz プロブ分光の実験セットアップ。(右) 近赤外光パルス励起から 1.0 ps 後のテラヘルツ帯  $c$  軸反射スペクトルの温度依存性。灰色の実線は光励起前の平衡状態での反射スペクトルを表す。超伝導転移温度は 3.2 K。超伝導転移温度よりはるか高温、電荷ストライプのオンセット温度 (67 K) まで、超伝導に由来するジョセフソンプラズマ共鳴と解釈されるスペクトル構造が現れる。

### 集団励起モードの観測による鉄系超伝導体のペアリング対称性の研究

鉄系超伝導体 FeSe は強く異方的な 2 回回転対称性を有する超伝導ギャップを持つことがトンネル分光法や角度分解光電子分光法などの手法によって示されているが、その起源については未だ明らかになっていない。FeSe における異方的なギャップ構造がどのような対称性のペアリング相互作用に起因しているかは鉄系超伝導体の超伝導発現機構とも密接に関係しており、多くの議論がなされている。

さて、ペアリング相互作用が複数の対称性成分を持つ場合、ギャップ関数の副次的な対称性成分の揺らぎに対応する集団励起モードである Bardasis-Schrieffer モード (BS モード) が発現する。このため、FeSe における BS モードの存在を実験的に示すことによって超伝導のペアリング相互作用に関

する知見が得られると期待される。特に、最近理論的に提唱された BS モードに起因する THz 第三高調波発生 (THz-THG) に着目し、FeSe の BS モードの観測を試みた。

THz-THG の温度依存性を測定したところ、超伝導転移温度以下で発生効率が大きく増加した。この THz-THG の位相について解析を行ったところ、超伝導のヒッグス (Higgs) モードよりも低エネルギー側に共鳴構造が存在することを示唆する位相のとびが観測された。その振る舞いは理論研究によって指摘されている BS モードの特徴と整合することから、観測結果は THz-THG が FeSe における BS モードの存在を示唆するものであると推定した。現在、より明確な BS モードの証拠を捉えるために、周波数依存性などの系統的な測定を進めている。

### ヒッグスモードの量子干渉測定

超伝導体においては、超伝導転移に伴って超伝導秩序変数の振幅揺らぎに相当するヒッグスモードと呼ばれる集団励起モードが現れる。これまでに我々は特に従来型  $s$  波超伝導体において 2 つの方法でヒッグスモードの観測に成功してきた。1 つは高強度 THz 波パルスの照射による超伝導の超高速クエンチを利用したものであり、この非断熱的クエンチによってヒッグスモードの自由振動が誘起される。もう 1 つは超伝導体に狭帯域マルチサイクル THz 波パルスを照射したときに、入射 THz 波の 3 倍の周波数を持つ THz 波が放射される、THz 第 3 高調波発生 (THG) と呼ばれる現象である。これは THz 波とヒッグスモードの非線形結合の結果、超伝導秩序変数が THz 波の周波数の 2 倍の周波数で振動することに由来する。本研究では、ヒッグスモードのコヒーレント制御を通じた超伝導秩序変数のコヒーレント増幅を試みた。測定には  $s$  波金属超伝導体 NbN 薄膜試料 ( $T_c = 15$  K、 $2\Delta = 5$  meV (= 1.3 THz)) を用い、これに高強度・広帯域の THz 励起パルスと、それに

直交する偏光をもつ高強度・狭帯域の THz プローブパルス (中心周波数  $\omega/2\pi = 0.5$  THz) を時間差 (遅延時間  $t_{pp}$ ) をつけて照射した。試料から透過してくるプローブ THz 波にはヒッグスモードの振幅を反映した THG 信号が含まれているが、 $t_{pp}$  を変えながら THG 信号の大きさ  $I_{TH}$  を測定したところ、 $I_{TH}$  が  $t_{pp}$  に対して振動すること、その振動の周波数はプローブ THz 波の周波数の 2 倍である 1.0 THz であることが明らかになった。THG 信号の振動は 2 つの異なる過程によって励起されたヒッグスモード振動 (励起パルスが誘起する自由振動とプローブパルスによる強制振動) が、両者の時間差によって強め合ったり弱め合ったりする、ヒッグスモードの量子干渉効果として解釈が可能であり、フェルミオン凝縮系の物質波の増幅現象とみなすことができる。現在その詳細なメカニズムや超伝導準粒子に由来する非線形過程の影響などについて考察を進めている。

## 第二高調波発生による鉄系超伝導体の磁束量子の運動の可視化

最近、我々は、「汚れた極限」の s 波超伝導体 NbN において、超伝導電流を注入しながら高強度・狭帯域の THz 波パルスを照射すると、磁束量子の運動に起因する巨大な THz 第 2 高調波 (THz-SHG) が発生することを見出した。THz-SHG の共鳴から求められた磁束量子の質量が、超伝導秩序変数のトポロジカル欠陥の運動エネルギーとして計算される磁束コアの理論的な質量とよく一致することから、THz-SHG を用いると、磁束量子間の相互作用の影響を受けることなく、磁束コアの運動特性を観測できることが明らかになった。そこで、磁束コアの「クリーン度」による運動特性の変化を調べるために、クリーンなコアを持つと考えられている  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  の薄膜に対して、THz-SHG の観測実験を行った。SHG に必要な空間反転の破れをもたらす超伝導電流の導入は、転移温度以下の低温で微小な面直磁場を印加することで生じる

遮蔽電流を利用し、同時に希薄な磁束量子系を生成させた。

発生した THz-SHG の偏光・強度を、入射波の偏光と、サンプルの中での集光位置、すなわち遮蔽電流の向きを変えながら測定した。磁束量子が発する THz 電場について偏光と強度の時間変化を観測することで、磁束量子の 2 次元的な運動の軌跡を抽出することに成功した。電流によって傾いた 2 次元ガウシアン型のピン止めポテンシャルに束縛された磁束の運動を仮定して運動方程式を解くことにより、観測された磁束の 2 次元運動を再現することに成功した。

クリーンな磁束コアが運動すると、準粒子散乱による高い粘性抵抗が生じることが予想されるが、THz-SHG の強度から評価した粘性抵抗は、想定される値より 2~3 桁小さく、汚れた極限の NbN のときとほぼ同程度の大きさだった。これらの結果から、コア内の準粒子散乱が磁束量子の運動にほとんど影響していないこと、言い換えればコア内に束縛されていた準粒子は、高強度 THz 波によって駆動された磁束コアの高速運動に追従できていないことを明らかにした。

## 原子層物質

### 遷移金属ダイカルコゲナイドの電荷密度波の非熱的相転移ダイナミクス

遷移金属とカルコゲン元素が二次元的に結合した原子層物質である遷移金属ダイカルコゲナイドは、低次元性を反映して低温で超伝導や電荷密度波 (CDW) など多様な秩序相を発現するものが存在する。この電荷密度波 (CDW) 相に光照射をすると、電子相の高効率な非熱的融解現象や、平衡状態では出現しない隠れた秩序相への相転移といった現象が生じることが報告されており、光による電子相制御の対象として活発な研究が進められている。最近我々は、MBE 成長した  $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$  薄膜に高強度テラヘルツ (THz) 波パルスを照射すると、CDW 振幅モードが二光子励起され、さら

に平衡状態にない絶縁体的な状態が現れることを見出した。今年度は、高強度 THz 波パルス照射によって平衡状態の CDW 秩序がどのように抑制されていくか、その動的な融解過程のメカニズムを明らかにすることを目標に実験を行った。

高強度 THz 波を CDW 相の  $3R\text{-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$  薄膜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、駆動力としての THz 波が過ぎ去った後も CDW 振幅モードに由来する減衰振動が観測された。励起 THz 波の強度を上げていくと、一定の強度以上で急激に振動のソフトニングやダンピングの増加が顕著になっていき、最終的には振幅モードが消失する振る舞いが観測された。この実験結果は、Ginzburg-Landau (GL) モデルに基づく秩序変数の時間発展のシミュレーションで再現され、振幅モードのソフトニングがポテンシャルのピコ秒スケールでの動的な変化を反映していることを突き止めた。さらに、CDW 融解に必要な THz 波による注入エネルギーの温度依存性を調べると、系を CDW 転移温度まで上昇させるために必要なエネルギーより 1 桁以上小さく、CDW の凝集エネルギーの温度依存性とよく一致することがわかった。つまり、THz 波励起によって CDW を形成する電子系と CDW 形成に寄与する格子系のみに対して選択的にエネルギー注入することで、非常に高効率な非熱的電子相融解を実現したと考えられる。

## ディラック、ワイル半金属

### ディラック電子系 Bi におけるフロッケディラック-ワイル変換

ワイル半金属は時間反転対称性あるいは空間反転対称性の破れに伴って発現するトポロジカルに非自明な半金属である。ワイル半金属中の電子は質量のないカイラルな「ワイルフェルミオン」として振る舞い、非自明なトポロジエーや巨大なベリー曲率双極子に起因してカイラル異常、フェルミアーク表面状態、巨大な異常ホール効果など様々な特

徴的な物性を示す。

このようなワイル半金属状態を外場で作り出し、自在に制御する方法として「フロッケエンジニアリング」と呼ばれる枠組みが注目を集めている。中でも、3次元ディラック電子を円偏光で周期駆動することでディラック電子がワイルフェルミオンのペアに分裂する「フロッケワイル半金属」が実現することが理論的に提唱されて以来、フロッケエンジニアリングによるトポロジエー制御は理論・実験の両面で大変注目を集めている。

このフロッケディラック-ワイル変換の実現を目指して、我々は3次元ディラック電子系であるビスマスの薄膜試料に波長  $4\ \mu\text{m}$  の円偏光を照射し、誘起される異常ホール効果をテラヘルツ波の偏光回転を通して測定する実験を行った。その結果、広い強度領域で異常ホール伝導度が光の電場強度に比例 (光の強度の  $1/2$  乗に比例) するという興味深い性質を見出した。

この結果の解明を目指し、共鳴的な光駆動によって実現するフロッケディラック-ワイル変換の性質について理論的な考察を進めた。その結果、等方的かつ質量のない3次元ディラック電子の模型から出発しフロッケ理論を適用することで、円偏光の1光子共鳴点で新しいワイル点のペアが生成されていることがわかった。通常ワイル点はモノポール数が  $\pm 1$  だが、今回見出されたワイル点はモノポール数が  $\pm 2$  の「フロッケ二重ワイル状態」とも表現すべき状態になっていることがわかった。

### $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ における円偏光誘起カイラルゲージ場生成

前節でも述べたように、フロッケエンジニアリングによって電子系のトポロジエーを制御する試みが注目を集めており、3次元ディラック半金属を円偏光で駆動した際に現れるフロッケワイル半金属状態の実現が望まれている。我々はカゴメ格子金属  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  のディラック電子相に着目して、フロッケワイル状態の実現を目指して実験を進めて

いる。 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ は、キュリー温度(およそ 185 K)以下で強磁性を発現する磁性ワイル半金属である。一方でキュリー温度以上の常磁性相では3次元のディラック半金属状態を示し、3次元ディラック電子系の研究にも適した物質である。

我々はスパッタリング法によって成膜した室温の $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 薄膜に、円偏光の中赤外光パルス(波長  $4 \mu\text{m}$ 、パルス幅 100 fs)を照射することでフロッケワイル半金属状態の実現を目指した。円偏光によるワイル半金属相への転移は異常 Hall 効果として現れることが期待され、実際に光照射中のみ誘起された異常ホール伝導度を低エネルギーの THz 波のファラデー回転を利用して観測した。最近、円偏光に誘起される異常 Hall 効果の起源として、カイラルゲージ場以外にも1光子共鳴点での Berry 曲率分布や電子の実励起による効果など様々な寄与が考察されている。それぞれの寄与を切り分けるために重要な性質として、駆動周波数依存性が挙げられる。フロッケワイル状態の特徴としてワイル点間の距離が光電場の2乗と周波数の-3乗に比例するカイラルゲージ場によってもたらされることが知られており、誘起される異常ホール伝導度も同じスケールに則して従うと考えられる。我々は73 THz から 120 THz の範囲にわたる複数の駆動周波数に対して測定を行い、カイラルゲージ場から期待される周波数の-3乗と整合する結果が得られた。今後はさらに $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ に即した有効モデルによる理論との定量性を含めた議論を進めていく予定である。

## $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ における全光学的磁化・カイラリティ反転

磁性ワイル半金属は、運動量の3次元方向に線形な分散を持つ特殊なバンド構造を持ち、バンドの交差点であるワイル点が波数空間内で磁気単極子のように振る舞うことで異常ホール効果や異常ネルンスト効果などの特殊な物性を示す。異常ホール効果や異常ネルンスト効果の符号は磁気単極子の

符号に対応するワイル粒子のカイラリティによって決まるため、このカイラリティを制御することで磁性ワイル半金属が示すこれらの特異な応答を制御することが可能である。磁性ワイル半金属においてはカイラリティと磁化が結合しており、磁場や電流を用いた制御法が報告されている。

我々は、巨大な異常ホール伝導度を示す $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 薄膜のワイル強磁性相にサブ  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度の円偏光の中赤外光パルス(波長  $4 \mu\text{m}$ 、パルス幅 100 fs)を照射した。その結果、この物質のテラヘルツ帯における非常に大きな異常ホール効果を光の偏光によって選択的かつ不揮発的に繰り返し反転できることが判明した(図2(a))。これは、 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の磁化、およびカイラリティを全光学的に反転することに成功したことを意味する。磁気光学イメージングを用いて反転現象を詳細に調べたところ、この反転を実現するには適切な光強度のパルスを複数回照射する必要があることや温度がキュリー温度から遠ざかるほど必要な光強度が大きくなるといった傾向を観測した。適切な光強度で磁化反転が起こるといった性質を利用すると、光の照射位置をスイープすることで自在に磁化領域を制御できる(図2(b))。得られた実験結果から、磁気円二色性に起因して光照射により一方の磁化ドメインが選択的に熱化し冷却する過程が繰り返される過程により磁化反転に至っていることを明らかにした。また、同機構に基づいたモデルでのシミュレーションを行い、実験結果を再現できることを示した。

今回観測した全光学的磁化反転象の起源は磁性ワイル半金属に普遍的な性質である磁気円二色性に基づくため、他の磁性ワイル半金属にも適用できることが期待でき、磁性ワイル半金属の大きな異常ホール効果を用いた次世代の光記録デバイスへの応用が考えられる。また、電流を用いた磁性ワイル半金属の磁化制御とは異なり、光は任意の空間パターンに磁化/カイラリティを書き込むことが可能であるため、複雑な磁気テクスチャーを

再現することが可能になった。

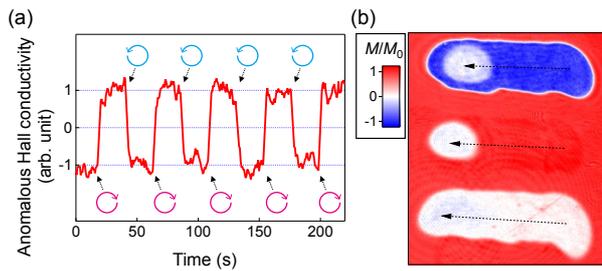


図 2. (a) 円偏光のヘリシティ (右回り・左回り) を繰り返し反転しながら光パルスを照射した際の、異常ホール伝導度の時間変化。(b) 単一磁化状態の薄膜試料に、上から左回り円偏光、右回り円偏光、直線偏光を照射しながら矢印に沿って照射位置をスイープした後の磁気光学イメージング像。

## 受賞

- [1] 吉川尚孝: 日本物理学会若手奨励賞 (領域 5)
- [2] 平井誉主在: 2nd International Symposium on Trans-Scale Quantum Science, poster award
- [3] 小川和馬: 2nd International Symposium on Trans-Scale Quantum Science, poster award
- [4] 松本陽行: 第 14 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
- [5] 鳴坂潮: 第 14 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
- [6] 小川和馬: 理学系研究科研究奨励賞

## 報文

### 原著論文

- [7] Kota Katsumi, Morihiko Nishida, Stefan Kaiser, Shigeki Miyasaka, Setsuko Tajima, Ryo Shimano: Absence of the superconducting collective excitations in the photoexcited nonequilibrium state of underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , arXiv.2209.01633.
- [8] Naotaka Yoshikawa, Yoshua Hirai, Kazuma Ogawa, Shun Okumura, Kohei Fujiwara, Junya Ikeda, Takashi Koretsune, Ryotaro Arita, Aditi Mitra, Atsushi Tsukazaki, Takashi Oka, Ryo Shimano: Light-induced chiral gauge field in a massive 3D Dirac electron system, arXiv.2209.11932.

- [9] Naotaka Yoshikawa, Kazuma Ogawa, Yoshua Hirai, Kohei Fujiwara, Junya Ikeda, Atsushi Tsukazaki and Ryo Shimano: Non-volatile chirality switching by all-optical magnetization reversal in ferromagnetic Weyl semimetal  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ , Communications Physics **5**, 328 (2022).
- [10] Yoshua Hirai, Naotaka Yoshikawa, Masashi Kawaguchi, Masamitsu Hayashi, Shun Okumura, Takashi Oka, Ryo Shimano: Anomalous Hall effect of light-driven three-dimensional Dirac electrons in bismuth, arXiv.2301.06072.
- [11] Morihiko Nishida, Kota Katsumi, Dongjoon Song, Hiroshi Eisaki, Ryo Shimano: Light-induced coherent interlayer transport in stripe-ordered  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , arXiv.2303.01961.
- [12] Takuya Matsuda, Tomoya Higo, Takashi Koretsune, Natsuki Kanda, Yoshua Hirai, Hanyi Peng, Takumi Matsuo, Naotaka Yoshikawa, Ryo Shimano, Satoru Nakatsuji, and Ryusuke Matsunaga: Phys. Rev. Lett. **130**, 126302 (2023).

### 学位論文

- [13] 磯山和基: 光励起された超伝導体からのテラヘルツ第 3 高調波発生の研究 (博士論文)
- [14] 丹羽宏彰: Study of a generation method and spectroscopic applications of terahertz cylindrical vector beams (博士論文)
- [15] 小川和馬: 円偏光照射による強磁性ワイル半金属  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  における磁化及びカイラリティ制御の研究 (修士論文)
- [16] 鳴坂潮: 高強度テラヘルツ波励起による 2 次元物質  $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$  の電荷密度波相の融解ダイナミクスに関する研究 (修士論文)

### 学術講演

#### 国際会議

#### 一般講演

- [17] M. Nishida, K. Katsumi, D. Song, H. Eisaki, R. Shimano: Transient Terahertz Optical Response of Stripe-ordered Superconductor  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , M2S, Vancouver Convention Centre, Jul. 19, 2022. (poster)
- [18] K. Ogawa, N. Yoshikawa, Y. Hirai, K. Fujiwara, J. Ikeda, A. Tsukazaki, R. Shimano: All-optical switching of magnetization and chirality in ferromagnetic Weyl semimetal, Gordon Research Seminar on Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, Ventura, Oct. 8-9, 2022. (oral)

- [19] K. Ogawa, N. Yoshikawa, Y. Hirai, K. Fujiwara, J. Ikeda, A. Tsukazaki, R. Shimano: All-optical switching of chirality in magnetic Weyl semimetal  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  using mid-infrared laser pulses, Gordon Research Conference on Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, Ventura, California, Oct. 9-14, 2022. (poster)
- [20] Y. Hirai, N. Yoshikawa, M. Kawaguchi, M. Hayashi, S. Okumura, T. Oka, R. Shimano: Terahertz anomalous Hall effect in the light-driven Dirac electrons in bismuth, 2022 Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems (Gordon Research Conference), Ventura, California, Oct. 9-14, 2022. (poster)
- [21] N. Yoshikawa, Y. Hirai, Kazuma Ogawa, S. Okumura, K. Fujiwara, J. Ikeda, T. Koretsune, R. Arita, A. Mitra, A. Tsukazaki, T. Oka, R. Shimano: The observation of chiral gauge field in the Floquet state of 3D Dirac semimetal  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ , 2nd International Symposium on Trans-Scale Quantum Science (TSQS2022), Tokyo, 8-11 Nov. 2022 (poster)
- [22] K. Ogawa, N. Yoshikawa, Y. Hirai, K. Fujiwara, J. Ikeda, A. Tsukazaki, R. Shimano: All-optical switching of chirality and magnetization in ferromagnetic Weyl semimetal  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ , 2nd International Symposium on Trans-Scale Quantum Science (TSQS2022), Tokyo, 8-11 Nov. 2022 (poster)
- [23] Y. Hirai, N. Yoshikawa, M. Kawaguchi, M. Hayashi, S. Okumura, T. Oka, R. Shimano: Circularly polarized light-induced terahertz anomalous Hall effect of three-dimensional Dirac electrons in bismuth, 2nd International Symposium on Trans-Scale Quantum Science (TSQS2022), Tokyo, 8-11 Nov. 2022 (poster)
- [24] H. Matsumoto, S. Nakamura, H. Ogawa, T. Kobayashi, N. Shikama, F. Nabeshima, A. Maeda, and R. Shimano: Collective modes in iron chalcogenide superconductors  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  studied by terahertz third-harmonic generation, Spectroscopies of Novel Superconductors 2022, Indian Institute of Science, Dec. 13, 2022. (poster)
- [25] M. Nishida, K. Katsumi, D. Song, H. Eisaki, R. Shimano: THz Spectroscopy of Optical Pumped Cuprate Superconductor, FoPM International Symposium, Hongo, Feb. 6-8, 2023. (oral)
- [26] Y. Hirai, N. Yoshikawa, M. Kawaguchi, M. Hayashi, S. Okumura, T. Oka, R. Shimano: Three-dimensional Dirac electrons driven by circular polarized light, FoPM International Symposium, Hongo, Feb. 6-8, 2023. (oral)
- [27] H. Matsumoto, S. Nakamura, H. Ogawa, T. Kobayashi, F. Nabeshima, A. Maeda, and R. Shimano: Terahertz third harmonic generation in superconductors, FoPM International Symposium, Hongo, Feb. 6 – 8, 2023. (oral)
- [28] M. Nishida, K. Katsumi, D. Song, H. Eisaki, R. Shimano: Photo-induced c-axis terahertz response of stripe-ordered cuprate superconductor  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , APS march meeting 2023, Las Vegas Caesars Forum Convention Center, Mar. 8, 2023. (oral)
- [29] N. Yoshikawa, Y. Hirai, K. Ogawa, S. Okumura, K. Fujiwara, J. Ikeda, T. Koretsune, R. Arita, A. Mitra, A. Tsukazaki, T. Oka, R. Shimano: Chiral gauge field in light-driven Dirac electrons in  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ , APS March Meeting 2023, Las Vegas, 6-10 Mar. 2023. (oral)
- 招待講演
- [30] R. Shimano: Inhomogeneous superconducting-like terahertz response of photoexcited stripe-ordered phases in  $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , Superstripes2022 (online), June 20, 2022
- [31] R. Shimano: Higgs Mode Responses in Photoexcited Unconventional Superconductors, M2S, Vancouver Convention Centre, July 19, 2022.
- [32] R. Shimano: Light-induced anomalous Hall effect in three dimensional Dirac electron systems, Workshop on New trends in Nonequilibrium Many-Body Systems: Methods and Concepts, MPI-PKS, Dresden, Aug. 4, 2022.
- [33] Y. Hirai, N. Yoshikawa, M. Kawaguchi, M. Hayashi, R. Shimano: Helicity-dependent terahertz-wave emission from the Dirac electrons in bismuth, SPIE Optics + Photonics 2022, San Diego, Aug. 21-25, 2022.
- [34] R. Shimano: Study of superconductivity from nonequilibrium, MPi-UBC-UTokyo PI Meeting, UBC, Vancouver, Sept. 20, 2022.
- [35] R. Shimano: Amplitude Mode-Driven Phase Transition in a Charge Density Wave Phase of Transition Metal Dichalcogenide, Gordon Research Conference on Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, Ventura, California, Oct. 11, 2022.
- [36] R. Shimano: Floquet Engineering in 3D Dirac and Weyl Semimetals, Pan Pacific

Workshop on Topology and Correlation in Exotic Material, Moorea, French Polynesia, Oct.24-27, 2022.

- [37] R. Shimano: Light-induced Josephson plasma resonance-like response without long range order in cuprate superconductors, The 13th TOYOTA RIKEN International Workshop on Integrated Spectroscopy for Strong Electron Correlation -Theory, Computation and Experiments(ISSCE), Koshiba Hall, Univ. of Tokyo, Dec. 5, 2022.
- [38] R. Shimano: Coherent c-axis charge carrier responses in photoexcited cuprate superconductors above  $T_c$ , Spectroscopies of Novel Superconductors 2022, Indian Institute of Science, Dec. 14, 2022. (online)

## 国内会議

### 一般講演

● 日本物理学会 2022 年秋季大会 (2022 年 9 月 12-15 日、東京工業大学)

- [39] 小川和馬, 吉川尚孝, 平井誉主在, 藤原宏平, 池田絢哉, 塚崎敦, 島野亮: 強磁性ワイル半金属  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  の中赤外円偏光照射による全光学的磁化反転 (口頭発表)
- [40] 松本陽行, 中村祥子, 小川浩生, 小林友輝, 色摩直樹, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮:  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  薄膜におけるテラヘルツ第 3 高調波発生 (口頭発表)
- [41] 松田拓也, 肥後友也, 是常隆, 神田夏輝, 平井誉主在, Hanyi Peng, 松尾拓海, 吉川尚孝, 島野亮, 中辻知, 松永隆佑: ワイル反強磁性金属  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  における高密度励起による有効質量の軽いキャリアの出現 (口頭発表)
- [42] 中村祥子, 松本陽行, 小川浩生, 小林友輝, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮: 超伝導遮蔽電流存在下の  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  薄膜によるテラヘルツ第 2 高調波発生

● 京都大学基礎物理学研究所研究会「非自明な電子状態で発現する超伝導現象の新しい潮流」(2022 年 12 月 21-23 日、京都大学)

- [43] 松本 陽行, 中村 祥子, 小川 浩生, 小林 友輝, 色摩 直樹, 鍋島 冬樹, 前田 京剛, 島野 亮: テラヘルツ第三高調波発生を用いた鉄系超伝導体  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  における集団励起モードの観測 (ポスター発表)
- [44] 西田森彦, 勝見恒太, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮: 銅酸化物超伝導体  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  のストライプ秩序相における光励起 c 軸テラヘルツ分光 (ポスター発表)

● 第 14 回低温科学研究センター研究交流会 (2023 年 2 月 16 日、東京大学)

- [45] 平井誉主在, 吉川尚孝, 河口真志, 林将光, 奥村駿, 岡隆史, 島野亮: 円偏光駆動した 3 次元 Dirac 電子系ビスマスの異常 Hall 効果 (口頭発表)
- [46] 西田森彦, 勝見恒太, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮: 銅酸化物高温超伝導体  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の光励起 c 軸テラヘルツ分光 (ポスター発表)
- [47] 松本陽行, 中村祥子, 小川浩生, 小林友輝, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮: 鉄系超伝導体  $\text{FeSe}$  のネマティック超伝導状態におけるテラヘルツ第三高調波発生 (ポスター発表)
- [48] 鳴坂潮, 吉川尚孝, 松岡秀樹, 田中勇貴, 武蔵摩紀, 中野匡規, 岩佐義宏, 島野亮: テラヘルツ波を用いた  $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$  の電荷密度波相の非熱的融解とそのダイナミクス (ポスター発表)
- [49] 礒山和基, 辻直人, 寺井弘高, 島野亮: s 波超伝導体 NbN における Higgs モードの量子干渉測定 (ポスター発表)
- [50] 小川和馬, 吉川尚孝, 平井誉主在, 藤原宏平, 池田絢哉, 塚崎敦, 島野亮: 中赤外円偏光パルスを用いた強磁性ワイル半金属  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  の磁化及びカイラリティの反転 (ポスター発表)

● 日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月 22-25 日、オンライン開催)

- [51] 奥村駿, 平井誉主在, 吉川尚孝, 島野亮, 岡隆史: 3 次元 Dirac 電子系の 1 光子共鳴点における Floquet 二重 Weyl 状態 (口頭発表)
- [52] 平井誉主在, 吉川尚孝, 河口真志, 林将光, 奥村駿, 岡隆史, 島野亮: 3 次元 Dirac 電子系ビスマスの円偏光誘起異常 Hall 効果と Floquet 二重 Weyl 状態 (口頭発表)
- [53] 吉川尚孝: (若手奨励賞) 高強度中赤外光・THz 波を用いた光駆動電子系の研究

### 招待講演

- [54] 島野亮: 光励起された銅酸化物高温超伝導体のコヒーレント c 軸伝導, 京大基研研究会「非自明な電子状態で発現する超伝導現象の新しい潮流」, 2022 年 12 月 19 日
- [55] 島野亮: 3 次元ディラック及びワイル半金属のフロッケエンジニアリング, 日本物理学会 2023 年春季大会 一般シンポジウム, 2023 年 3 月 23 日, オンライン開催

### セミナー

- [56] 吉川尚孝: 3 次元ディラック物質  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  における光誘起カイラルゲージ場, 物性研 LA-SOR セミナー, 2022 年 12 月 19 日

[57] 吉川尚孝：強磁性ワイル半金属  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  の全光学磁化反転による不揮発的カイラリティスイッチング, 2022年度第9回光機能研究会, 2023年2月24日

[58] 西田森彦, 勝見恒太, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮: Nd-LSCO 単結晶試料における光励起-THz 分光の実験的研究, 産業技術総合研究所つくばセンター, 2023年3月30日.

## 村川研究室

村川研究室は、村川と修士課程1名、博士課程2名の大学院生の計4名で、4 K以下の温度でヘリウムの凝縮体を研究の舞台とした量子液体および固体の研究を行っている。本研究室で研究対象とし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に実験研究をするにあたり非常に理想的な系となっている。本研究室では、物性物理学で対象となっている様々な基底状態や励起状態から現れる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ことから、質量が小さいだけでなく、原子間の相互作用が小さいため、沸点が非常に低くなる（大気圧下で4.2 K）ことを利用している。さらなる低温を目指してこれを蒸発冷却することで、1 K程度の低温環境は容易に実現できる。また、これ以上の低温環境が必要な場合は、ヘリウムの安定同位体の一つであるヘリウム3 ( $^3\text{He}$ ) を用いることで、蒸発冷却により0.3 K程度、さらには液体 $^4\text{He}$ 中に「蒸発」（希釈）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でき、それらの装置は市販もされている。

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。量子性はより軽くより低温でより強く現れるため、軽いヘリウムは低温で量子性が現れ、興味深い振る舞いを見せる。その筆頭ともいえるのが超流動である。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、 $^4\text{He}$ 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 $^4\text{He}$ の場合それが存在しない。その代わりにボース粒子である $^4\text{He}$ はボースアインシュタイン凝縮する。そ

の結果として、エントロピーは減少し、液体 $^4\text{He}$ が粘性の無い超流動になることが現象として現れる。この超流動は同位体でフェルミ粒子である $^3\text{He}$ では超流動転移温度が非常に抑制されており、 $^4\text{He}$ の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なっている。この超流動は電子系における超伝導と同じところを由来とする現象であり、お互い相補的に研究がすすめられ、超流動・超伝導の性質を明らかにしてきた歴史がある。

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 $^3\text{He}$ 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。

さらに、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 $^3\text{He}$ 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、大きな注目を集めている。

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 の磁性に注目して研究を行っている。本年度は実験装置の立ち上げを行うほか、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

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広義の 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  $^3\text{He}$  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  $^3\text{He}$  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  $^3\text{He}$  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  $^3\text{He}$  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。本研究室では低温低圧に現れる 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に着目している。

この超流動  $^3\text{HeB}$  相は、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[2]、実験で確かめられている[3]。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  $^3\text{He}$  もトポロジカル物質であることが指摘されている[4]。トポロジカル物質は理論・実験の両面からの研究が盛んにおこなわれており、大きな特徴としてバルク部分ではフェルミ面にギャップが有り、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。

本研究室では超流動  $^3\text{HeB}$  相ひいてはトポロジカル物質の表面状態の詳細を明らかにするために、表面アンドレーエフ反射率の角度依存性を明らかにする研究を進めている。アンドレーエフ反射は広義にはオーダーパラメータが空間変化している領域に準粒子が侵入した際にその反粒子が同経路を辿って反射する量子力学的な反射である。この反射確率は表面の状態に大きく依存するため、入射角によって変化することが理論計算によって示されている。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。

測定は過去の研究[5]にならい、準粒子ビームは黒体放射の方法で作成する。液体  $^3\text{He}$  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

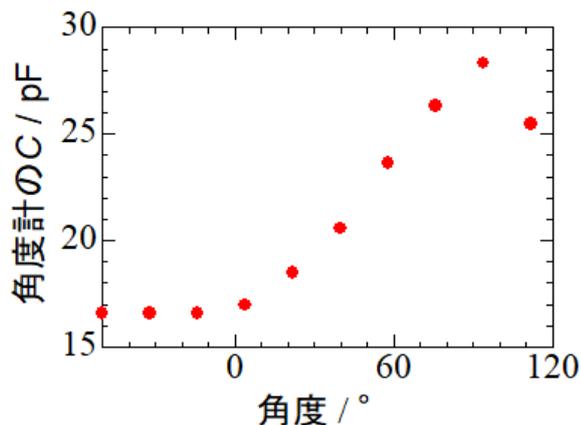


図 1：黒体輻射体の角度と角度計のキャパシタンス。0 度より左側は極板が全く重なっていないため、変化がない。また、90° 以上では、極板の大きさが 90° のために、重なる部分の面積が減少することがみられている。

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。

本研究では準粒子ビーム発生装置である黒体輻射体を回転させることで様々な角度で表面に入射する準粒子を実現する。そのとき、入射角は必要なパラメーターであるため、正確に知る必要がある。本研究では 1/4 円状の電極を二枚用意し、それを対向させ、片方を固定、もう片方を黒体輻射体と同一に動くようにし、その二枚の電極間のキャパシタンスを測定することでその重なる面積を導く。その面積は角度に比例するのでそこから角度を決定する。図 1 に角度と測定されたキャパシタンスの関係を示す。また、一般的に超低温装置に「動き」というものを導入するには困難がともなう。本実験セルでは圧力によって長さを変化させることができる溶接ベローズを実験セル内に導入し、その伸び縮みを歯車を用いて回転運動に変化させる。実験セルの写真を図 2 に示す。溶接ベローズの伸縮は圧力でコントロールするが、超低温では通常物質は固化してしまうため、この極



図 2：実験セルの写真。上部の赤い点線に囲まれた部分が溶接ベローズでここが伸び縮みする。

限環境下でも圧力を伝達できる物質はヘリウムのみとなる。本実験ではヘリウム 4 ガスで圧力を制御する。

### 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、気体原子を吸着させ 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 層に相当する層に綺麗に格子を組んだ固相ではない、量子液晶相が存在するのではないかと提議がされている[6]。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多体交換相互作用の競合により、複雑な磁性を持つことが期待される。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、準備を行っている。

グラファイト上に吸着させたヘリウムは下地のポテンシャルの影響を大きく受ける。そのために、吸着第2層のヘリウム3の構造は、吸着第1層の種類に大きく依存し、量子液晶相および固相の面密度は異なる。面密度が異なると各多体交換相互作用の大きさおよびその比が異なってくるため、磁氣的性質も大きな影響を受ける。従来の研究では第1層として、ヘリウム3、ヘリウム4、重水素化水素(HD)と様々なもので研究が行われているが、本研究では一番密度の小さい量子液晶相ができると考えられている重水素化水素を下地に選定している。

測定物理量としては、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。

この研究は低温科学研究センターの福山寛特任教授との共同研究である。

## コンパクトな冷凍機の開発

温度とはエネルギーに対する指標である。そのため、低温環境は基底状態やその励起状態である低エネルギーの領域を対象とする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。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および慎重な取り扱いを要することなどから、一部の専門的な研究者の使用にとどまっている。そこで、本研究

室ではより多くの研究者に気軽に使用できる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。

今年度は各部品の組み立てを行い、低温科学研究センターの極低温量子プラットフォームの大型無冷媒希釈冷凍機に搭載し、冷却性能テストを行った。二つの核ステージと二つの熱スイッチを用いて、交互に予冷、断熱消磁を繰り返すことに安定的に1 mK以下の超低温環境を作り出すことに成功した。今後、この小型連続型核断熱消磁冷凍機は極低温量子プラットフォームで共同利用装置として利用できることを目指している。

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。

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にともない、実験室及び実験環境の整備を行っている。窒素温度における断熱真空管の漏れの修繕は難航しているが、修繕の目途が立った。また、希釈冷凍機の各部位の温度を調べた結果、運転に必要なヘリウム3・ヘリウム4混合ガスの量が所定の値と異なっていることが分かり、ヘリウム4ガスを追加することで、バランスよく冷却できるようになった。修繕が終わり次第、この冷凍機を用いて前述の超流動 $^3\text{He}$ 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。

[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] Y. Nagato et al., J. Low Temp. Phys. **103** 1 (1996).
- [3] S. Murakawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80** 013602 (2011).
- [4] 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).
- [5] T. Okuda et al., Phys. Rev. Lett. **80** 2857 (1998).
- [6] 鎌田雅博 東京大学 博士論文 (2018)

## 研究成果リスト

### 学会発表

- 1. 角度分解型量子 Andreev 反射観測装置を用いた超流動ヘリウム 3-B 相表面状態の研究  
吉田研介, 村川智  
日本物理学会秋季大会 (東京工業大学) 2022 年 9 月
- 2. 小型連続核断熱消磁冷凍機の開発と性能評価  
瀧本翔平, 戸田亮, 村川智, 福山寛  
第 14 回低温科学研究センター研究交流会 (東

京大学) 2023 年 2 月

### 国際会議

- 1. Study of Surface States in Superfluid Helium 3-B Phase by Using an Angle Resolved Quantum Andreev Reflection Detector  
Kensuke Yoshida and Satoshi Murakawa  
International Conference on Ultra Low Temperature Physics (Otaru, Japan) 2023 年 8 月
- 2. Development of Angle Resolved Quantum Andreev Reflection Detector in Superfluid Helium 3  
Kensuke Yoshida and Satoshi Murakawa  
The 29th International Conference on Low Temperature Physics (Sapporo, Japan) 2023 年 8 月

### 受賞

- 1. 第 14 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  
瀧本翔平  
第 14 回低温科学研究センター研究交流会 (東京大学) 2023 年 2 月

## 福山 寛

### サブ mK 連続冷凍機の開発

専門知識をもつセンター内教職員と共に開発を進めてきた 2 段式の連続核断熱消磁冷凍機の実証実験で、0.72 mK を発生維持することに成功した。これはサブ mK の連続発生に成功した世界初の例である。詳細は本年報・技術ノート(p.115)に記す。

### 極低温での放射光 X 線回折実験

単色性やビームスポットの細さに優れる放射光を利用した X 線散乱実験を 1 K 以下の極低温に拡張するプロジェクトが SPring-8 で進んでおり、このうち表面物理吸着した単原子層膜の構造解析実験に参画している。今年度は、グラファイト表面に吸着した単原子層  $^4\text{He}$  の表面からの距離 (高さ:  $z$ ) を決定すべく、 $T=1.4$  K で Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱データを取得し、シミュレーション結果との定量的な比較から  $z=0.285$  nm の結果

を得た。これは量子モンテカルロ計算の結果[1]とも良く符合する。

[1] P. Corboz et al., Phys. Rev. B **78**, 245414 (2008).

### 2 次元ヘリウム 3 の気液相転移

量子性の強い  $^4\text{He}$  や  $^3\text{He}$  であっても、それぞれ 5.2 K と 3.3 K の臨界点以下の温度になると粒子間のファン・デル・ワールス引力のため液化する。しかし、これらを 2 次元空間に閉じ込めると、幾何学効果のため引力相互作用が減少して、 $^4\text{He}$  の臨界点は 0.8 K まで下がる。 $^3\text{He}$  の場合は、量子性がより強くフェルミ圧力も有するので臨界点は消失し、絶対零度まで気体にとどまる (量子気体) と理論的に考えられてきた。我々は以前、グラファイト表面に吸着した単原子層  $^3\text{He}$  が mK 域では気液相分離していることを報告し[2]、この問題に一石を投じた。これが正しければ、2 次元  $^3\text{He}$

の臨界点は  $90 \leq T \leq 800$  mK の範囲で見つかるはずである。これを直接観測するための精密比熱測定装置を開発し [3]、今年度から本格的な観測実験を兵庫県立大学のグループと共同で開始した。

[2] D. Sato et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 235306 (2012).

[3] J. Usami, et al., J. Low Temp. Phys. **203**, 1 (2021).

## ヘリウムゼロロスプロジェクト

He 液化機の安定運転にとって不純物 (典型的には空気や水) の固化による閉塞トラブルは大敵である。ところが、液化運転に支障は出ないが、そこから供給された液体 He を使って減圧法で 4 K 以下を得る実験装置 (例えば PPMS や MPMS、1 K ポットを有する各種冷凍機) が閉塞するトラブルが稀に発生する。これは循環再利用する He ガス中の水素不純物濃度が 0.1-1 ppm 以上となったとき、実験装置の減圧流路 (キャピラリー) の低温端で固体水素が析出し閉塞するためだと考えられている [4]。水素に限らず様々な不純物を ppb レベルで簡便に検出できる装置があれば、産業界の He リサイクルを推進する上でも有用である。この種の市販品は非常に高価であることが多く、四重極質量分析管とバリアブルリークバルブを使った安価な He 専用不純物検出器の開発を進めている。

[4] M. Gabal et al., Phys. Rev. Appl. **6**, 024017 (2016).

## 原著論文

1. S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa, and H. Fukuyama, “Construction of Continuous Magnetic Cooling Apparatus with Zinc-Soldered PrNi<sub>5</sub> Nuclear Stages”, J. Low Temp. Phys. **208**, 492-500 (2022).

## 学会発表

2. 隈下敦貴, 田尻寛男, 山口明, 宇佐美潤, 住山昭彦, 山根悠, 蓑口友紀, 鈴木勝, 櫻井吉晴, 福山寛, “単原子層 <sup>4</sup>He 薄膜の表面 X 線回折シミュレーション”, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (岡山理科大, 2022 年 9 月).
3. 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性能評価”, 日本物理学会

2022 年秋季大会 (岡山理科大, 2022 年 9 月).

4. 田尻寛男, 山口明, 隈下敦貴, 宇佐美潤, 山根悠, 住山昭彦, 鈴木勝, 蓑口友紀, 福山寛, 櫻井吉晴, “超低温における表面 X 線回折法の開発”, 日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン, 2023 年 3 月).
5. 戸田亮, 瀧本翔平, 村川智, 福山寛, “サブ mK 連続発生装置の開発と性能評価”, 日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン, 2023 年 3 月).

## 国際会議

6. J. Usami and H. Fukuyama, “New Results and Analyses for Superfluid Liquid-Crystal State in <sup>4</sup>He Monolayer”, International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (Sapporo, August, 2022).
7. A. Yamaguchi, H. Tajiri, A. Kumashita, J. Usami, A. Sumiyama, Y. Yamane, T. Minoguchi, M. Suzuki, Y. Sakurai, and H. Fukuyama, “X-ray structural analysis of adsorbed helium films on graphite”, International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (Sapporo, August, 2022).
8. A. Kumashita, H. Tajiri, A. Yamaguchi, J. Usami, A. Sumiyama, Y. Yamane, T. Minoguchi, M. Suzuki, Y. Sakurai, and H. Fukuyama, “Simulation of surface X-ray diffraction for submonolayer helium films on graphite”, International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (Sapporo, August, 2022).
9. H. Fukuyama, “Current Perspective of Nuclear Spin-liquid State in <sup>3</sup>He Monolayers”, International Conference on Ultra Low Temperature Physics (ULT2022) (Otaru, August, 2022).
10. H. Tajiri, A. Yamaguchi, A. Kumashita, J. Usami, Y. Yamane, A. Sumiyama, M. Suzuki, T. Minoguchi, H. Fukuyama, and Y. Sakurai, “Development of surface X-ray diffraction at low temperatures”, International Conference on Ultra Low Temperature Physics (ULT2022) (Otaru, August, 2022).
11. A. Kumashita, H. Tajiri, A. Yamaguchi, J. Usami, A. Sumiyama, Y. Yamane, T. Minoguchi, M. Suzuki, Y. Sakurai, and H. Fukuyama, “Simulation of Surface X-ray Diffraction for Submonolayer Helium Films on Graphite”, International Conference on Ultra Low Temperature Physics (ULT2022) (Otaru, August, 2022).

## 大越研究室

大越研究室では、光と電磁波に応答する新物質および環境・エネルギーの諸問題を解決する新物質の開発を行っている。金属錯体、金属酸化物、合金まで多様な物質を研究対象として、化学的な合成手法を駆使して新規物質を創成している。光・電磁波と磁気の相関現象という観点から、光磁性や非線形磁気光学に関する研究を進める一方で、高周波ミリ波領域の電磁波を吸収するイプシロン型酸化鉄の開発、室温で光誘起金属 - 半導体転移を示すラムダ型酸化チタンの創出、長期的に熱エネルギーを保持できる新しい概念の蓄熱材料の創成に取り組んでいる。さらには、新しい冷却方式の提案に関する研究を推進している。本年度は、以下の研究を進めた。

### 長期蓄熱セラミックスにおける圧力効果

蓄積された熱エネルギーを長期保存できれば、廃熱エネルギーを有効利用できるが、レンガやコンクリートなどの代表的な顕熱蓄熱材も、水やポリエチレングリコールなどの潜熱蓄熱材も、長期間熱エネルギーを蓄えることはできない。本研究開発項目では、ラムダ型酸化チタン  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  を一部マグネシウムで置換した  $\lambda$ - $\text{Mg}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_5$  を合成し、その結晶構造、圧力応答性、蓄熱特性について調べた。

Mg 置換  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  を以下の手法で合成した。まず、ルチル型- $\text{TiO}_2$  粒子の分散液と酢酸マグネシウム水溶液の混合溶液にアンモニア水溶液を加えて、Mg イオン被覆  $\text{TiO}_2$  前駆体を調製した。この前駆体を水素雰囲気下、 $1300^\circ\text{C}$  で焼成した。Mg の添加比率と  $1300^\circ\text{C}$  での焼結時間を変えて 4 つの試料を合成し、各試料 **Mg1** ( $[\text{Mg}]/[\text{Mg}+\text{Ti}]=1.5\%$ 、焼結時間=6 時間)、**Mg2** (1.5%、2 時間)、**Mg3** (3.0%、6 時間)、**Mg4** (4.0%、6 時間) を得た。元素分析は蛍光 X 線 (XRF) を用いて行い、各試料の組成式は  $\text{Mg}_{0.015}\text{Ti}_{2.985}\text{O}_5$  (**Mg1**)、 $\text{Mg}_{0.022}\text{Ti}_{2.978}\text{O}_5$  (**Mg2**)、 $\text{Mg}_{0.043}\text{Ti}_{2.957}\text{O}_5$  (**Mg3**)、および  $\text{Mg}_{0.053}\text{Ti}_{2.947}\text{O}_5$  (**Mg4**) となった。粉末 X 線回折パターンをリートベルト解析することにより、結晶構造を明らかにした (図 1)。試料 **Mg1**-**Mg4** は全て  $\lambda$  相 100% からなり、その  $\lambda$  相の格子定数はそれぞれ、**Mg1**:  $a = 9.8286(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.7875(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.9676(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.173(4)^\circ$ ; **Mg2**:  $a = 9.8357(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.78584(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.9712(2)$

$\text{\AA}$ ,  $\beta = 91.1946(11)^\circ$ ; **Mg3**:  $a = 9.8284(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.78733(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.9709(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.094(2)^\circ$ ; **Mg4**:  $a = 9.8155(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.78565(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.9680(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.950(2)^\circ$  となった。

圧力印可に伴う  $\lambda$  相から  $\beta$  相への相変化を確認するため、圧力  $P = 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 30, 45, 60, 230, 600 \text{ MPa}$  または  $2 \text{ GPa}$  を加えた後、圧力を解放した際の粉末 X 線回折パターン

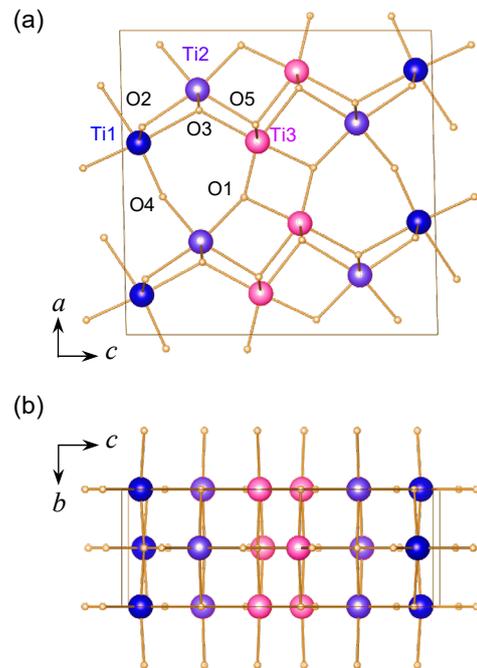


図 1.  $\lambda$ - $\text{Mg}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_5$  の結晶構造. (a)  $ac$  平面図, (b)  $bc$  平面図.

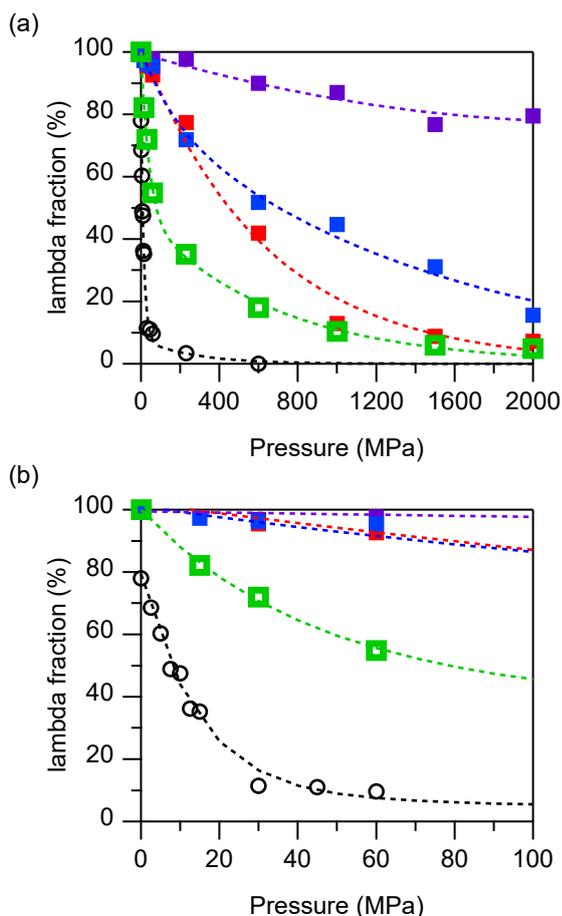


図 2. (a) **Mg1** (緑)、**Mg2** (赤)、**Mg3** (青)、**Mg4** (紫)、ブロック型  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (黒) における  $\lambda$  相フラクションの圧力依存性. (b) 低圧領域の拡大図.

を測定した。 $\lambda$  相と  $\beta$  相の割合が等しくなる転移圧力( $P_{1/2}$ )は、**Mg1** では 79 MPa と低い。一方、その他の試料の  $P_{1/2}$  は 450 MPa (**Mg2**)、700 MPa (**Mg3**)、2 GPa 以上 (**Mg4**) であった (図 2)。

圧力誘起相転移で放出される熱エネルギーを視覚的に測定するため、サンプルの温度変化をサーモグラフィーで測定した (図 3)。圧力を加える前のサーモグラフィー画像は青色であり、白または赤の部分はハンマーで瞬間的に圧力を加えて押し込んだ位置に対応している。圧力印可後、75 ms 以内に最高温度に到達し、その温度は **Mg1-Mg4** でそれぞれ 89.8 °C、79.1 °C、76.1 °C、66.8 °C であった。放出熱エネルギーを断熱条件下で見積もったところ、203  $\text{kJ L}^{-1}$  (**Mg1**)、177  $\text{kJ L}^{-1}$  (**Mg2**)、

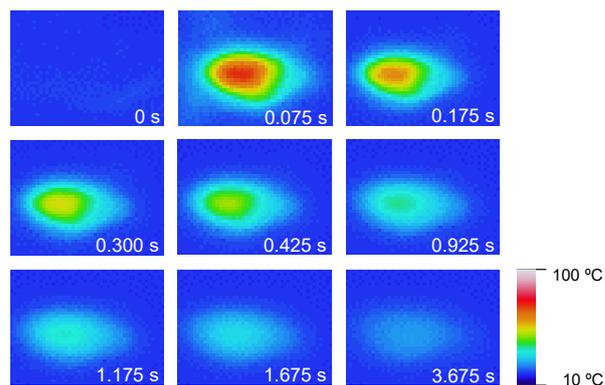


図 3. 圧力印加による  $\lambda$ - $\text{Mg}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_5$  の熱放出. **Mg3** のサーモグラフィー.

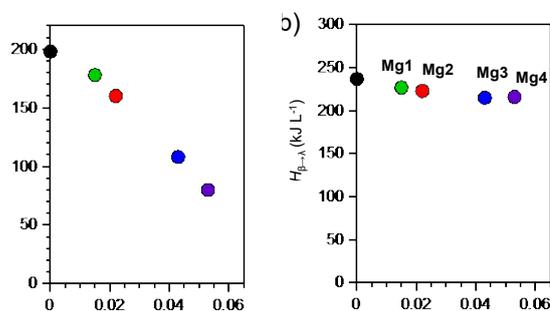


図 4.  $\lambda$ - $\text{Mg}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_5$  の蓄熱特性. (a) **Mg1**(緑)、**Mg2**(赤)、**Mg3**(青)、**Mg4**(紫)の転移温度の x 依存性. (b) 遷移エンタルピーの x 依存性. 黒丸はブロック型  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  を表す.

167  $\text{kJ L}^{-1}$  (**Mg3**)、142  $\text{kJ L}^{-1}$  (**Mg4**) であった。

圧力によって生成した  $\beta$  相について、示差走査熱量測定(DSC)を用いて転移温度 (蓄熱温度) と蓄積熱エネルギーを測定した。全ての試料は、 $\beta$  相から  $\lambda$  相への転移時に吸熱し、その蓄熱温度は **Mg1-Mg4** でそれぞれ 178 °C (451 K)、160 °C (433 K)、108 °C (381 K)、80 °C (353 K) であった (図 4)。吸熱ピークの面積から求めた遷移エンタルピー ( $\Delta H_{\beta \rightarrow \lambda}$ ) は、**Mg1** から **Mg4** の順番で、それぞれ 227  $\text{kJ L}^{-1}$ 、223  $\text{kJ L}^{-1}$ 、215  $\text{kJ L}^{-1}$ 、216  $\text{kJ L}^{-1}$  となった。以上より、Mg 置換によって転移温度( $T_{\beta}$ )は 198 °C ( $x = 0$ )から 80 °C ( $x = 0.053$ )に低下することが明らかになった。一方、発熱ピークは観察されず、冷却過程でも  $\lambda$  相が維持される

ことを示している。また、液体ヘリウム冷媒使用料削減に向けて、固体材料を利用した新しい冷却方式の提案に関する研究を推進している。



### 革新的なヘリウム吸着剤の開発

ヘリウムを有効活用するための新しい貯蔵、運搬、回収技術を可能にする新規ヘリウム吸着材を利用した低温吸着法を提案している。従来の炭素材料のヘリウム吸着量を超える新規炭素材料を見出し、様々な温度下における吸着性能について測定、解析を進めている。また化学的な物質同定の観点から、誘導結合プラズマ質量分析法による組成分析および粉末 X 線回折測定を行った。誘導結合プラズマ質量分析では、後処理で使用されたアルカリ金属イオンの定量を行い、本炭素材料に有意な量のアルカリ金属イオンは含まれないことが示唆された。また、粉末 X 線回折測定では、非常にブロードな回折パターンが観測された。これは、炭素材料の後処理によりアモルファスな構造となったと考えられる。今後は、より詳細な組成分析を進めるとともに、化学修飾による炭素材料の改良を検討する。なお、本研究開発項目は、福山 寛教授との共同研究により推進している。

以上、エネルギー有効利用、現代社会に必要な不可欠な資源である液体ヘリウムの効率的な回収・利用、新しい冷却技術の提案に関する研究を進め、SDGs 達成および FSI 活動に貢献していく。

### 研究成果リスト

#### 受賞

12. 日本セラミック協会 第 38 回関東支部研究発表会 最優秀賞, Dielectric properties of  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  in the sub-terahertz wave region and their applications, 続麻優菜, 日本セラミック協会第 38 回関東支部研究発表会 (大宮ソニックシティ市民ホール) 2022 年 9 月

#### 発表論文

13. Pressure effect on long-term heat storage ceramics based on Mg-substituted  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , S. Ohkoshi, F. Jia, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, K. Nakagawa, Y. Maeno, A. Namai, R. Harada, K. Hattori, K. Kojima, K. Sugiura, T. Suganuma, Mater. Adv., 3, 4824–4830 (2022).
14. Integration of Trinuclear Triangle Copper(II) Secondary Building Units in Octacyanidometallates(IV)-based Frameworks, O. Stefanczyk, K. Kumar, T. Y. Pai, G. Li, S. Ohkoshi, Inorg. Chem., 61, 23, 8930–8939 (2022).
15. Aluminum-titanium-cobalt substituted epsilon iron oxide nanosize hard magnetic ferrite for magnetic recording and millimeter wave absorption, M. Yoshikiyo, Y. Futakawa, R. Shimoharai, Y. Ikeda, J. MacDougall, A. Namai, S. Ohkoshi, Chem. Phys. Lett., 803, 139821/1-7 (2022).
16. Crystal structure, photomagnetic and dielectric properties of a cyanido-bridged Cu-Mo assembly film, Y. Ikeda, D. Matsumura, T. Tsuji, A. Namai, K. Imoto, H. Tokoro, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, Inorg. Chim. Acta, 550, 121434/1-6 (2022).

#### 学会発表

17. Cyanido-bridged Co-W assembly with two stable phases at room temperature, K. Nakamura, K. Nakabayashi, K. Imoto, S. Ohkoshi, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学伊都キャンパス) 2022 年 9 月
18. Research on sub-terahertz and low-frequency Raman scattering in thiocyanido-bridged  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Hg}^{\text{II}}$  networks, G. Li, O. Stefanczyk, K. Kumar, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学伊都キャンパス) 2022 年 9 月
19. シアノ架橋型  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Nb}^{\text{IV}}$  二元金属錯体における、光と圧力によるフェリ磁性の制御, 小林 将大, 中村 一輝, 井元 健太, 中林 耕二, 大越 慎一, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学 柏キャンパス) 2023 年 3 月
20. 重アルカリイオン置換によるシアノ架橋型金属錯体の電荷移動型転移に伴うテラヘルツ光吸収への影響, 峯尾 侑希, 中林 耕二, 井元 健太, 中川 幸祐, 吉清 まりえ, 大越 慎一, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学 柏キャンパス) 2023 年 3 月

#### 国際会議

21. Basic Science and Applications of External Stimuli Responsive Phase Transition Materials, IRL DYNACOM “Dynamical Control of Materials” (東京大学) 2023 年 2 月
22. Phonon mode calculations of functional metal oxides, M.Yoshikiyo, IRL DYNACOM “Dynamical Control of Materials” (東京大学)

- 2023 年 2 月
23. Bistability at room temperature in Cyanido-bridged Co-W assembly, K. Nakamura, K. Nakabayashi, K. Imoto, S. Ohkoshi, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (オンライン) 2022 年 8 月

## 藤井 武則

本年度は、2つの科研費補助事業、「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」および、弘前大学、渡辺孝夫教授が研究代表者の「クリーンな Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 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」の研究を行った。その他、東京理科大の田村隆治教授と「準結晶および近似結晶における低温物性の研究」の共同研究をも行っている。

### 鉄系超伝導体 Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>における電子相図と Orbital-Selective Mott Phase

Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> におけるドーピング(x)–温度(T)の電子相図を明らかにすることは、その超伝導機構を解明するうえで重要である。近年、角度分解光電子分光の実験において特定の軌道にモットギャップが生じる Orbital-selective-Mott Phase が見いだされ、注目を浴びている[1]。これまで我々は、磁気抵抗、およびホール効果の測定により、特徴的な温度  $T^{**}$ ,  $T^*$ ,  $T^{bcf}$  を詳細に観測し、電子相図を調べてきた[2]。ここでは、Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> の Te アニールにより、過剰鉄を十分に取り除いた良質な単結晶を用いて、常伝導状態の磁化率を測定した。

温度を下げると  $T^{**}$  において磁化率は減少しはじめ、 $T^*$  以下でわずかに上昇する。さらに  $T_c$  直上の  $T^{bcf}$  以下において再び減少する振る舞いが観測された。磁気輸送特性の結果と比較して考察すると、 $T^{**}$  以上では、面内抵抗率は負の温度依存性を示し、Mott ギャップによる Incoherent な伝導となっていると考えられる。一方、磁化率は局在スピンのようなキューリーワイス的な振る舞いから、 $T^{**}$  以下で Coherent な伝導になるため、パウリ常磁性的な振る舞いになると考えられる。一方、

$T^*$  以下では、電子キャリアが励起されるために状態密度が増加すると考えられる。

- [1] J. Huang et al., Commun Phys **5**, 29 (2022).  
[2] T. Otsuka et al., Phys. Rev. B **99**, 184505 (2019).

## 研究成果リスト

### 発表論文

24. Emergence of long-range magnetic order from spin-glass state by tuning electron density in a stoichiometric Ga-based quasicrystal approximant  
Farid Labib, Shintaro Suzuki, Asuka Ishikawa, Takenori Fujii, Ryuji Tamura  
Phys. Rev. B **106**, 174436 (2022)

### 学会発表

25. Eu 系 Tsai 型近似結晶における磁性探索  
鈴木慎太郎, 霜崎結太, 竹内涼, 石川明日香, 藤井武則, 田村隆治  
日本物理学会 2022 年秋季大会 (東工大)  
2022 年 9 月
26. Au-SM-La(SM=Sn, Si)系 1/1 近似結晶の合成と電子物性  
須藤佐介, 鈴木慎太郎, 石川明日香, 室裕司, 藤井武則, 田村隆治  
日本物理学会 2022 年秋季大会 (東工大)  
2022 年 9 月
27. Au-SM-La(SM=Al, Ga)系ハイパーマテリアルの合成と電子物性  
小笠原俊輔, 鈴木慎太郎, 石川明日香, 室裕司, 藤井武則, 田村隆治  
日本物理学会 2022 年秋季大会 (東工大)  
2022 年 9 月
28. 常伝導状態の磁化率から見た Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> の電子相図  
藤井武則, 上藺優, 大塚匠, 渡辺孝夫  
日本物理学会 2022 年秋季大会 (東工大)  
2022 年 9 月
29. Au-Al-La 系ハイパーマテリアルの合成と超伝

導

小笠原俊輔, 鈴木慎太郎, 石川明日香, 藤井武則, 田村隆治

日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン)  
2023 年 3 月

30. Bi2223 のアンダードープ領域における非線形伝導と Kosterlitz-Thouless(KT)転移  
藤井武則, 山口隼平, 木村あす, 渡辺孝夫, 掛谷一弘

日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン)  
2023 年 3 月

31. ミュオンสปิน回転法を用いた  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  における時間反転対称性の破れの検証  
小河弘樹, 六本木雅生, Yipeng Cai, Guoqiang Zhao, Mohamed Oudah, Supeng Liu, 今村薫平, Marta-Villa de Toro Sanchez, Cyrus Young, Jinsong Zhang, Igor Markovic, 渡辺孝夫, 藤井武則, 松浦康平, 石原滉大, 橋本顕一郎, Douglas A. Bonn, 小嶋健児, 植村泰朋, 芝内孝禎

日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン)

2023 年 3 月

### 国際会議

32. Electronic phase diagram in Te-annealed superconducting  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  revealed by magnetic susceptibility.

Takenori Fujii, Yu Uezono, Takumi Otsuka, Shotaro Hagiwara and Takao Watanabe

29<sup>th</sup> international conference on Low Temperature Physics (Sapporo, Japan) 2022 年 8 月

33. Onset Temperatures for Superconducting Fluctuations in Te-annealed  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  Single Crystals: Evidence for the BCS–BEC Crossover

Yu Uezono, Takumi Otsuka, Shotaro Hagiwara, Haruka Taniguchi, Michiaki Matsukawa, Takenori Fujii, Takao Watanabe

29<sup>th</sup> international conference on Low Temperature Physics (Sapporo, Japan) 2022 年 8 月

# 共同利用部門 部門報告

## 共同利用設備

### 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）、磁化物性評価システム（カンタム・デザイン社 MPMS3）、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 m<sup>2</sup>の貸出を行った。使用料金は昨年度と同じく 2,000 円/m<sup>2</sup>/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。それぞれの研究室の活動内容については、共同利用研究室研究実績報告に掲載されているため、参照いただきたい。

#### 共同利用装置

本年度の装置使用料金は、昨年度と同じく MPMS、MPMS3、PPMS 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 及び MPMS3 が 1 日 12,000 円、産学連携利用については 1 日 27,000 円（いずれも寒剤費込）とした。14T 超伝導電磁石は寒剤費別で 1 日 560 円であるが、本年度の利用はなかった。

図 1 は、主に電気・熱特性の評価に使用される PPMS の使用日数の推移である。本年度は 5 部局 13 研究室から 145 日の共同利用があった。ここ数年の共同利用使用日数は横ばいとなっている。

図 2 は磁化測定を行う MPMS、MPMS3 の使用日数の推移である。本年度は 4 部局 17 研究室から MPMS については 139 日、MPMS3 については 184 日の共同利用があった。MPMS3 への移行が進んだため、MPMS の利用は MPMS3 に未装備のオプション（AC 測定、超低磁場、オープン）を使用するユーザーや、長期の連続利用が必要なユーザーに限られており、維持コスト削減のため、需要が少ない時期は稼働を停止している。

共同利用装置全体では 6 部局 22 研究室の利用があった。また産学連携利用はなかった。

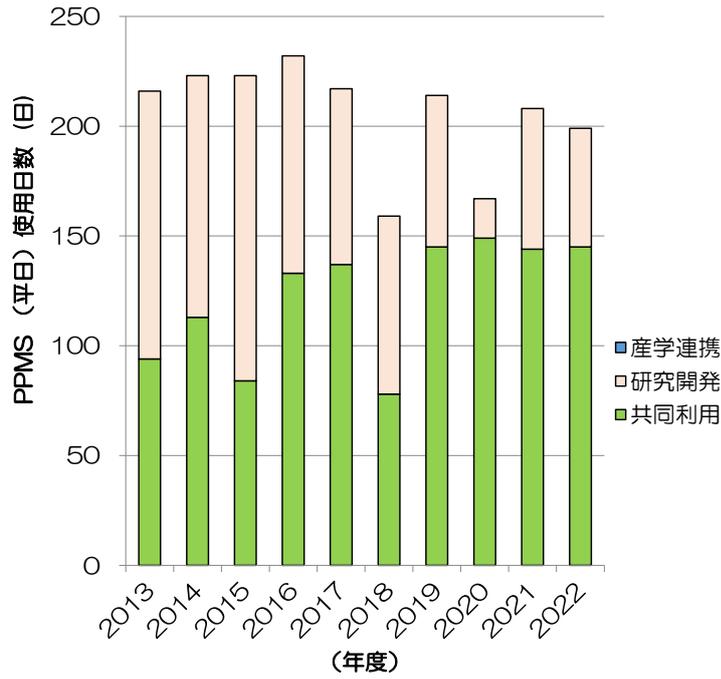


図1 物性評価システム(カンタム・デザイン社 PPMS)の使用日数

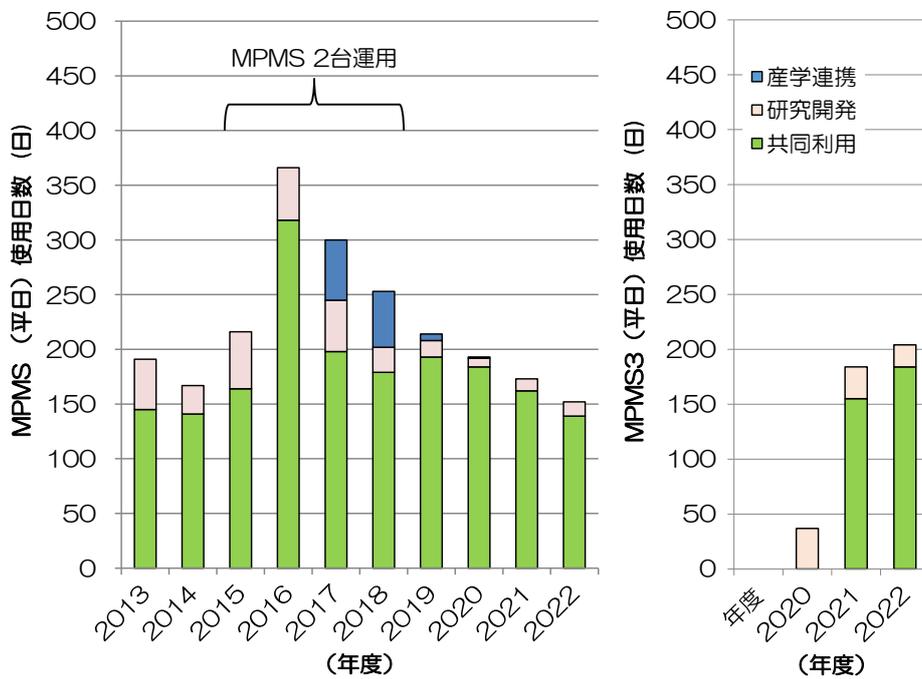


図2 磁化測定装置(カンタム・デザイン社 MPMS, MPMS3)の使用日

# 極低温量子プラットフォーム

## 低温科学研究センター・研究開発部門

福山 寛

当プラットフォームでは、量子コンピューターの周辺技術、次世代量子ビット、量子センサー、量子物質など幅広い量子科学技術の基礎研究を支援するため、10 ミリケルビン (mK) の極低温下でマイクロ波測定や各種の物性測定が可能な  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機 (BlueFors 社・LD400 型) を共同利用装置として運用している。学内だけでなく学外の公的研究機関や企業も利用できる (装置の詳しいスペックや当プラットフォーム開設の経緯については[1]を参照)。また、ネットワークアナライザ (Keysight Technologies 社・E5063A 型、14GHz) とスペクトラムアナライザ (同・N9000B、13.6GHz) も共同利用できる。以上の装置は、2021 年 6 月から約 1 年間の試行期間を経て、2022 年 7 月から本格的な共同利用を開始した。また、これに合わせて利用案内を掲載した専用 webpage も立ち上げた[2]。

[1] 福山寛「ミリケルビン量子プラットフォームの開設」2021 年低温科学研究センター年報 (pp.71-74)

[2] <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/FSI/>

### 希釈冷凍機

2022 年 7 月から 2023 年 3 月末までの利用実績は、期間日数 250 日に対して使用日数は 213 日と 85% の使用率であった (図 1)。この間、装置にトラブルはなく順調に稼働した。ここで「使用日数」とは、希釈冷凍機温度を維持した日数 (測定日数)、室温からの冷却と室温への昇温に要した日数 (冷却・昇温日数: この間も測定は可能)、そして測定試料・装置を交換するのに要した日数 (準備日数) の総和である。また「期間日数」は、メンテナンスや 5 月連休・夏季休暇・年末年始などユーザーが利用できなかった日を除いた期間中の総日数である (土日祝を含む)。なお、ユーザーに使用料金を課す日数 (課金対象使用日) は、測定日数と冷却日数の和である。これは主要電力を使うパルス管冷凍機 (希釈冷凍機の予冷段) の稼働期間に該当する。



図 1 希釈冷凍機の使用日数 (2022 年 7 月~2023 年 3 月の 9 ヶ月間)

一例として実際の利用の流れを図 2 に示す。準備期間の週の金曜午後に真空槽・各熱シールドを装着して室温からの冷却を開始する。翌週の月曜から金曜までの間、希釈冷凍機温度 ( $T \geq 10$  mK) の測定を実施する。その週の金曜日午後に室温に向けて昇温を開始し、翌週月曜に真空槽・各熱シールドを取り外して、次のユーザーが利用できるような試料・装置を交換する。このように、最も短いサイクルで稼働した場合、1 ヶ月に 2 ユーザーが利用できる。また、同一ユーザーがもっと長い期間連続使用することもできる (1 週間単位)、互いの干渉がなければ複数ユーザーの測定装置を同時搭載して、準備・冷却・昇温

日数を節約して稼働率を上げる運用も行っている。

	日	月	火	水	木	金	土
第1週	準備	準備	準備	準備	準備	準備	冷却
第2週	昇温	測定	測定	測定	測定	測定	昇温
第3週	準備	準備	準備	準備	準備	準備	冷却
第4週	昇温	測定	測定	測定	測定	測定	昇温

図2 希釈冷凍機の典型的な利用サイクル

### マイクロ波エレクトロニクス

2022年7月から2023年3月末までの使用率は、ネットワークアナライザが36%、スペクトラムアナライザが35%であった。これらの装置は汎用装置ではあるが、本プラットフォームの希釈冷凍機利用を前提としたテスト計測や本測定での利用に制限しているため、他所への貸し出しは行っていない。

# 液化供給部門 部門報告

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)

2022年度の液体窒素供給量は498,669 L(図1)、液体ヘリウム配達供給量は235,228 Lだった(図2)。

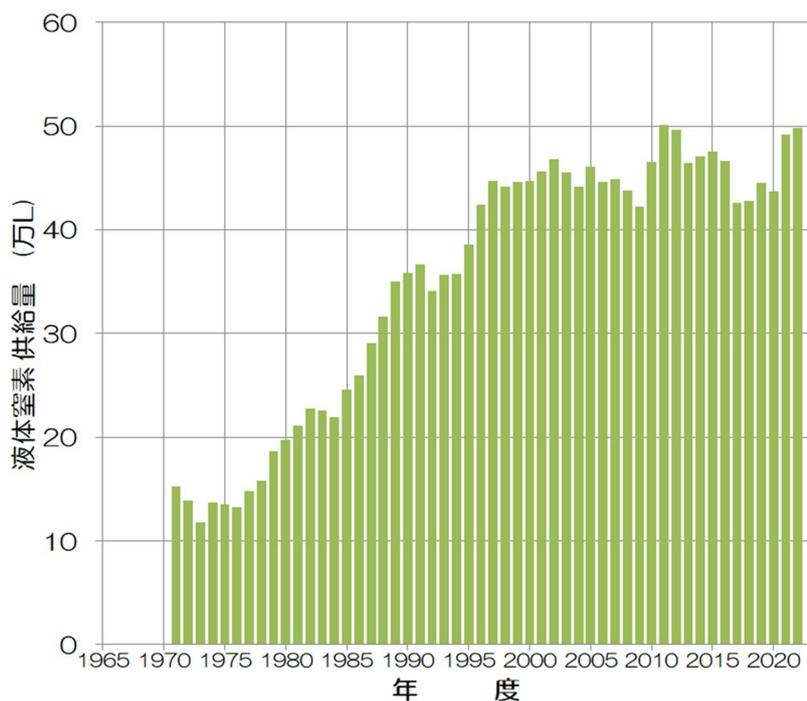


図1 年度別 液体窒素供給量

表1 令和4年度 液体窒素使用研究室数

医学系研究科	34 研究室	情報理工学研究所	2 研究室
工学系研究科	93 研究室	先端科学技術研究センター	1 研究室
理学系研究科	61 研究室	生産技術研究所	1 研究室
農学生命科学研究科	88 研究室	素粒子物理国際研究センター	2 研究室
薬学系研究科	27 研究室	総合研究博物館	2 研究室
医学部附属病院	53 研究室	大気海洋研究所	1 研究室
新領域創成科学研究科	3 研究室	地震研究所	2 研究室
アイソトープ総合センター	3 研究室	定量生命科学研究所	17 研究室
環境安全研究センター	2 研究室	フォトンサイエンス機構	1 研究室
国際高等研究所	2 研究室	低温科学研究センター	3 研究室

合計 20 部局、398 研究室

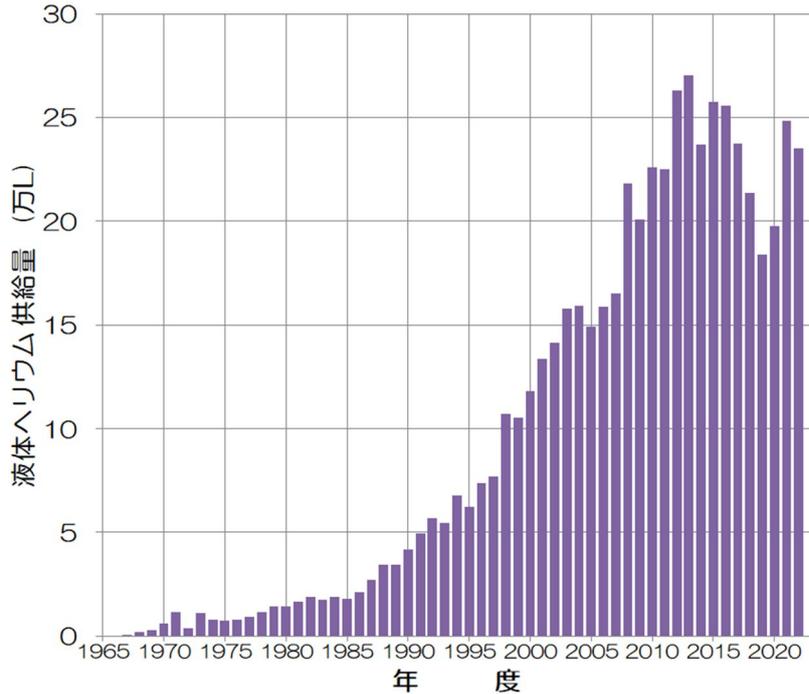


図2 年度別 液体ヘリウム配達供給量

表2 令和4年度 液体ヘリウム使用研究室数

工学系研究科	31 研究室	薬学系研究科	9 研究室
理学系研究科	15 研究室	医学部附属病院	1 研究室
農学生命科学研究科	4 研究室	低温科学研究センター	3 研究室

合計 6 部局、63 研究室

液体ヘリウム容器回収を従前の電話による事前申込制から 2022 年 5 月後半にウェブシステムによる事前申込制に変更した。また、液体窒素容器集配は原則として事前申込不要だったが 2022 年 10 月からウェブシステムによる事前申込制に変更した。

## 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 95.9%だった。

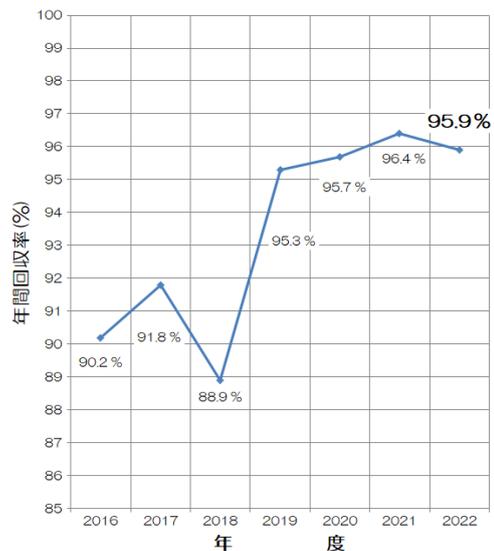


図3 本郷キャンパス蒸発ヘリウムガス回収率

### 3 寒剤供給料金

令和4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4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	70
15L超 25L以下	64
25L超 35L以下	58
35L超 120L以下	54

令和4年度 液体ヘリウム使用料金

$$\text{供給価格} = 244 \times \text{課金対象供給量 (L)} + 2,490 \times \text{損失ガス量 (m}^3\text{)} \dots (1)$$

### 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4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たい。

表4 令和4年度 低温科学研究センター保安管理体制

保安統括者	センター長	鹿野田 一司
保安統括者代理者 保安係員代理	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	助教	藤井 武則
	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)を対象とした容器再検査等サービスでの、2022年度の検査台数は53台だった。

## 6 液体窒素供給（容器集配）への事前申込制導入

当センター液化供給部門が担当する液体窒素供給は本郷キャンパス構内約 50 か所の建物入口付近にある「集配場所」までトラックで赴いて各使用研究室の容器を回収し、センター内の大型貯槽からまとめて汲み入れ当日のうちに配達する体制となっている。容器への充填および容器集配業務は外部業者(集配業者)に委託している。供給本数は例年延べ 20000 本を超えるが、そのうち 95%以上を使う各研究室では長年にわたり事前申込不要で液体窒素を受け取ることができた。建物の立地など特に事情があるごく一部に限り電子メールによる事前申込が求められていた。

事前申込不要で供給する方法は、使用研究室にとって所定の場所に容器を置くだけで液体窒素を受け取ることができ、液化供給部門には申込管理業務がほぼ無いというメリットがあった。一方、集配担当者がすべての集配場所を一通り巡回するまで当日の業務量全体(本数やそれぞれの容器の大きさ、走行経路など)を誰にも予見できないというデメリットもあった。

近年、委託業務の作業時間が極端に長くなる傾向がみられたため供給状況を見直したところ、比較的大きな容器(容器内容積 70L 超)への供給が、数年前までは供給量全体の約 2 割だったのに対し、令和 3 年度には全体の 3 割を超えていた(図 4)。多数の大きな容器が同時に出されるような業務集中日は連続作業時間が 4 時間を超える日が多かった。また、経験的な予想よりも早く業務集中日が起こってセンターの大型貯蔵設備への液体窒素補充が間に合わなくなる恐れが生じ、タンクローリーによる補充日を直前の前倒しを依頼するといった業務混乱が何度か生じた。さらに、当日の充填集配作業中に容器の不具合が見つかったなどの理由で突発的に使用研究室と液化供給部門との間で個別の連絡対応が生じる場合がある[2]が、使用研究室と連絡が取れなかったり、連絡が取れても当日の液体窒素使用予定者ではなくやり取りに時間を要したりして充填の開始やトラックの巡回が滞る要因のひとつとなっていた。このようなセンター業務の混迷は、使用研究室とセンター側(液化供給部門および集配業者)が、いつどの容器に供給希望がある、という具体的な情報を共有することで改善が期待されたので、事前申込制の導入を決断した。

表 5 にこれまでの供給体制と事前申込制の比較を示した。従前と同様に平日毎日同じ時間帯に配達する体制を維持するとしても、大半の使用研究室にとって事前申込は利便性の低下であり、センター側も日々の作業手順や確認項目が増えることになる。制度の検討時はそれぞれの負担増をなるべく抑えるように特に心がけた。

■ 10～15L ■ ～35L ■ ～70L ■ ～120L

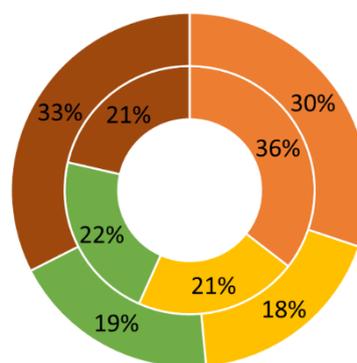


図 4 容器内容積の内訳[1]

年間供給量を 100%としたとき。

内側は平成 28 年度、外側は令和 3 年度。

表 5 従前の供給体制と事前申込制の比較

ポイント	これまで	事前申込制（2022年10月～）
供給体制	<ul style="list-style-type: none"> <li>・平日毎日、午前中に集配。</li> <li>・原則申込無し。当日朝までに集配場所に容器を置く。</li> <li>・一部の集配場所は電子メール申込。受付切は配達希望日直前の平日 16:30。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・平日毎日、午前中に集配。</li> <li>・ウェブシステムから「容器集配」を申し込む（供給希望とみなす）。</li> <li>・申込期間 配達希望日の 4 週間前から当日午前 7 時まで。</li> <li>・申込キャンセルは当日午前 7 時まで受付。</li> <li>・ウェブシステムは既存「液体窒素供給管理システム」に機能追加（イントラネット限定）。</li> </ul>
容器の出し忘れ 容器直接持ち込み	<ul style="list-style-type: none"> <li>・当日の業務進捗に間に合うかどうかセンターが個別に判断する。間に合えば当日供給する。間に合わなければ次の供給日を案内。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・次の供給日とウェブシステムを案内する。</li> <li>・申込があるのに容器が出ていないことをセンターから通知しない。</li> </ul>

図 5 に容器区分ごとの一日当たりの供給量の年度推移を示した。事前申込制の導入に伴う供給量の大きな変化は見られなかった。また、図 6 に平成 28 年度、令和 3 年度、令和 4 年度の供給一日当たりの作業時間の分布をそれぞれ示した。令和 4 年度後半の本運用開始直後に作業時間の増加がみられたものの、集配場所での作業手順を十分に習得した 12 月ごろから時間短縮の効果が現れはじめ、令和 4 年度通年で作業時間分布は図 6(下)のように 201 分から 210 分に収まる日を増やすことができた。この時短を実現した主な要因は当日立ち寄る集配場所を減らせたことであると考えている。

以前は前述したような容器に不具合があったときの連絡だけでなく使用研究室からセンター側への当日供給状況や長期休業前後の休業日確認など多彩な問い合わせを電話や電子メールを通じて月に何度も受けていたが、事前申込制の運用がほぼ徹底された 2023 年 1 月以降はその頻度も格段に減った。詳細な分析は難しいものの、もし事前申込制の導入をきっかけに各使用研究室で液体窒素容器をより意識的に使う方向に行動が変容したという理由だとしたら申込制に移行した効果のひとつと言えるかもしれない。

年度途中の供給体制変更となったにも関わらずご理解ご協力いただいた液体窒素使用研究室の皆様には厚くお礼申し上げます。

本項は 2022 年度分子科学研究所技術研究会での発表[1]を当センター年報のために改訂し、図を追加更新したものです。

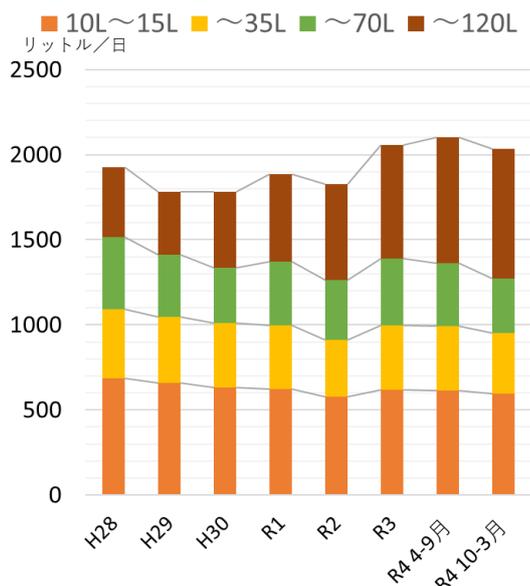


図 5 容器区分ごとの一日当たりの供給量 (年度推移)

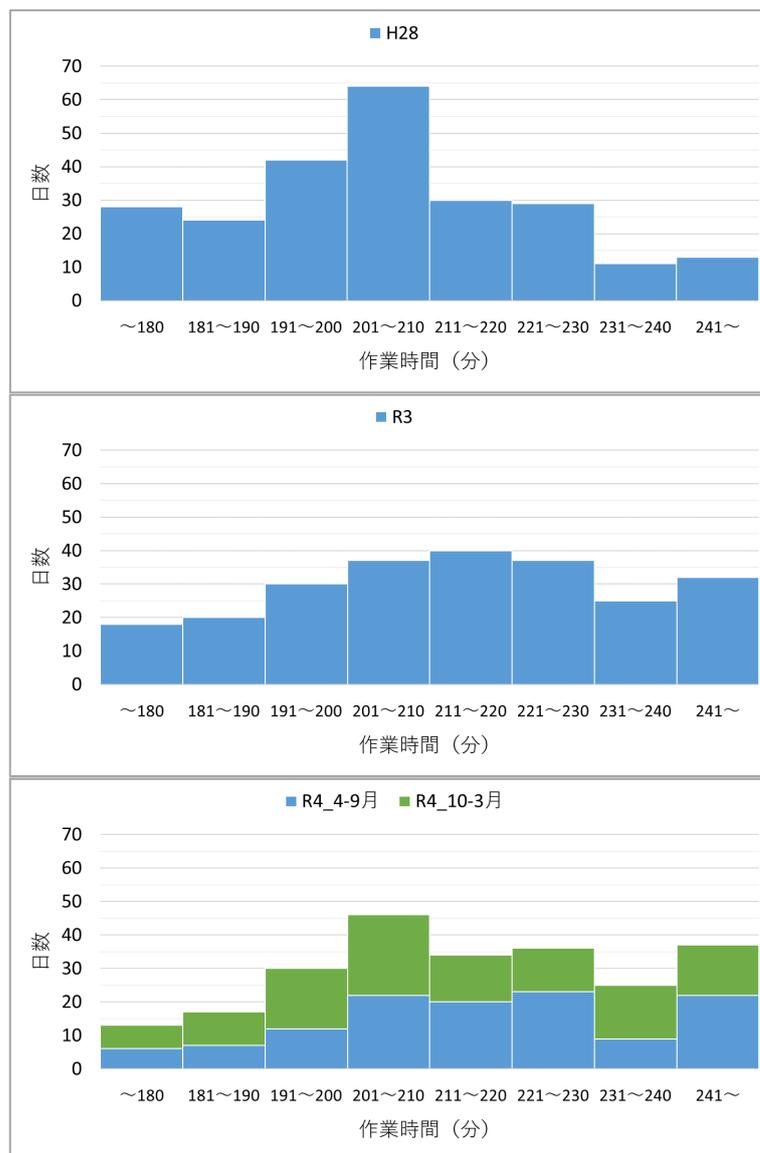


図6 液体窒素供給業務の作業時間の分布

(上)平成28年度。(中)令和3年度。

(下)令和4年度。青は4月から9月、緑は10月から3月(年末の3日間を除く)。

## 参考

[1] 2022年度分子科学研究所技術研究会 ショート発表、「液体窒素供給業務の近況～事前申込制の導入～」、阿部

[2] 東京大学低温科学研究センター 年報2020、p99、コラム、阿部



## その他の活動報告

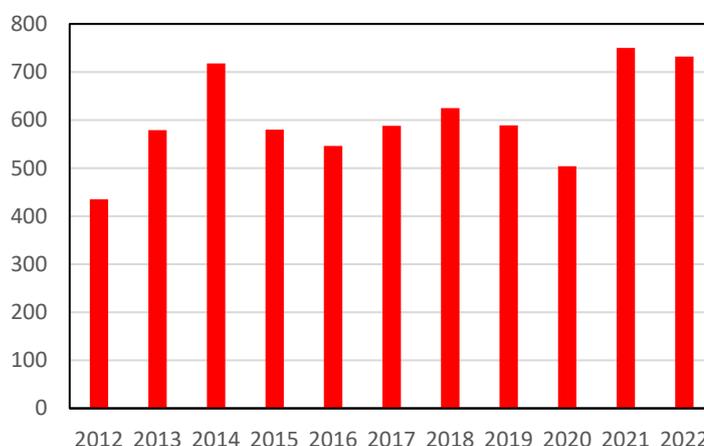
## 安全講習会

低温科学研究センターでは、センターから寒剤の供給を受けている利用者のみならず、所属部局において高圧ガス、寒剤の講習を行っていない、全学の高圧ガス、寒材利用者に対する安全講習会を行っている。本年度も、対面の講習会は行わず、全て e-learning で行った。教材は昨年度と同様に ITC-LMS で 3 つの講習動画を見てもらい、それぞれのテストをすべて合格することによって、講習終了とした。

ITC-LMS への登録者数及び合格者数（カッコ内）は安全講習会 582（498）名、高圧ガス講習会 186（144）名、医学部に進学予定の教養学部生に対する講習会 110（90）名であった。すべての講習会の登録者は、878 名と、昨年度の 866 名より若干増加したが、合格者は 732 名と 750 名から若干減少した。図 1 に年度別受講者数（合格者数）を示す。2020 年度はコロナ禍の影響で受講者は減少しているが、2020 年度より環境安全本部の高圧ガス講習会を低温科学研究センター主催で行うようになり、その分 2021 年度以降の受講者数（合格者数）は増加しているように思われる。

e-learning 導入により時間の制約がないため、受講しやすくなっていると考えられる一方、登録のみ行い、試験に合格していない人数がかなり多く、「後で受講しよう」と思っているうちに忘れてしまう人がかなりいると思われる。潜在的な需要を取りこぼしていることになるので、登録後 1 か月後に合格していない人にはリマインドを送るなどのシステムを構築したい。

図1：年度別受講者数(合格者数)



安全講習会のアンケートによると、表 1 に示すように、講習動画についての感想は、「分かりやすかった」、もしくは、「とても分かりやすかった」と回答した割合が、講習会の 3 つのパートすべてにおいて 76%であり、昨年度の 80%以上より評価が下がっている。このことは、受講者が、コロナ禍でオンライン講習に慣れてきたため、同じ教材でも評価が厳しくなっていると考えられる。一方、表 2 にあるように、テストについての感想から見ると、おおむね適切な難易度であったと考えられるが、例年通り、「高圧ガス保安法と本学での高圧ガス等管理」が難しかったようである。

表 1：講習動画についての感想（%）

	とても分かりやすかった	分かりやすかった	どちらでもない	やや難しかった	難しかった
講習動画 1	32	44	12	9	1
講習動画 2	26	50	15	6	1
講習動画 3	28	48	17	3	1

講習会の感想については、「動画が分かりやすく、勉強になった。」という意見が多かった。また、「オンデマンド形式なので、他の授業と重なることがなく受講しやすかった。」という意見も多かった。

表 2：テストについての感想（％）

	とても 易しかった	易しかった	普通	やや難しかった	難しかった
テスト 1	0	5	48	31	12
テスト 2	1	10	70	13	4
テスト 3	2	16	61	14	5

一方、学内では同様の講習を行っている部局、およびキャンパスがあるため、「どの講習を受講すればよいか分かりにくい。」という意見も例年度々いただいている。そこで、以下において、学内で行われている高圧ガス、寒剤講習について少し整理してみたいと思う。

まず、低温科学研究センターでは「低温科学研究センター高圧ガス講習会」と「低温科学研究センター安全講習会」の2つの講習会を行っているが、この2つの講習のうちどちらか1つを受講すればよい。

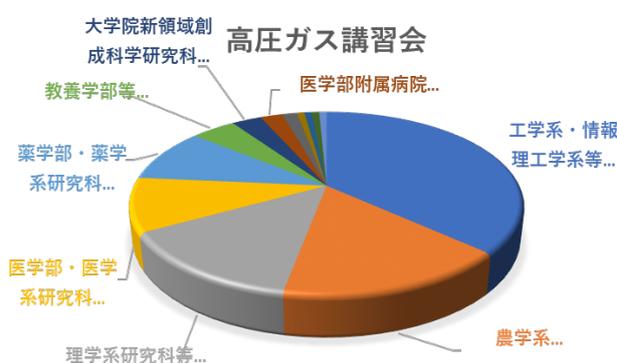
“液体窒素や液体ヘリウムなどの寒剤の取り扱いを行う教職員、学生は、「低温科学研究センター安全講習会」を受講し、“高圧ガスボンベ(高圧ガス保安法で定められている高圧ガス)のみを取り扱う人は、「低温科学研究センター高圧ガス講習会」を受講していただきたい。

工学系では独自に「高圧ガス安全講習」を行っているため、工学系・情報理工学系等にて高圧ガスボンベを取り扱う人は、この講習を受講すれば、「低温科学研究センター高圧ガス講習会」を受講する必要はない。ただし、寒材を利用する人は「低温科学研究センター安全講習会」を受講しなければならない。この場合、工学系の「高圧ガス講習」は免除される。図2の「低温科学研究センター高圧ガス講習会」の所属別受講者数を見ると、工学系の受講者が最も多く、重複して受講している人がいるのではないかと推測される。

その他、本郷キャンパスの理学系、農学系、医学系、薬学系、病院において高圧ガス及び寒剤を取り扱う人は、「低温科学研究センター安全講習会」または「低温科学研究センター高圧ガス講習会」を受講していただきたい。

気を付けてほしいのは、柏キャンパスで高圧ガス、寒材を取り扱う場合である。柏キャンパスで高圧ガスもしくは寒剤を利用する人は、物性研究所、低温液化室の行う「高圧ガス利用講習会」を受講し、利用講習会修了証を発行してもらわないと、ガスボンベ、および寒剤の供給を受けることが出来ない。図2を見ると、新領域創成科学研究科の受講者が見られ、ここにも重複して受講している人がいると推測される。

図2：高圧ガス講習会の受講者の所属



(藤井 記)

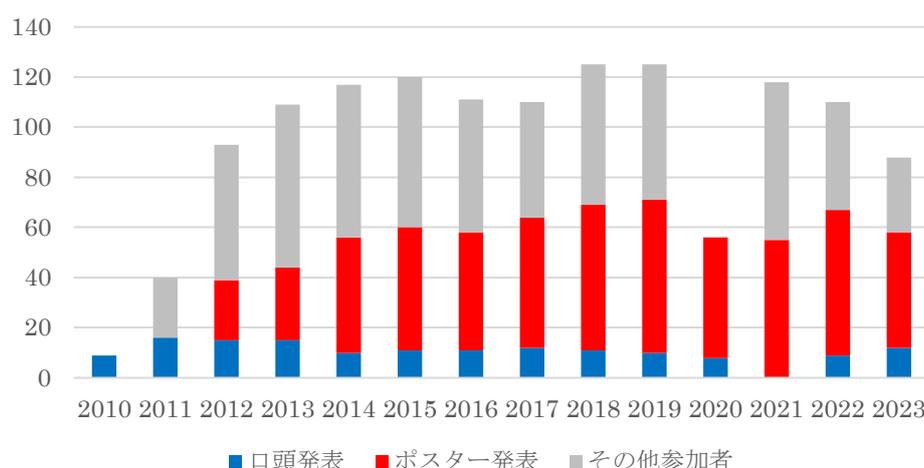
## 研究交流会

令和5年2月16日(木)、理学部1号館小柴ホールにて「第14回 低温科学研究センター研究交流会」が開催された。長いコロナ禍でオンライン開催を余儀なくされていたが、本年度は、4年ぶりの対面での開催であった。学生の中には、オンライン発表しかしたことがない人も多いと思われるが、最近是对面での発表会も増えてきており、対面発表の練習という意味でも学生にとってよい機会になったのではないと思われる。例年、交流会の後に開催される懇談会は、本年度もコロナ対策のため中止とした。センター職員と利用者の交流を行う良い機会となるので次年度はぜひ開催したいと思う。

本年度は、理学系、工学系、農学生命科学、薬学系、低温科学研究センターから88名の参加があり、コロナ前よりは2割ほど少ない参加者であった。発表者は、口頭発表12とポスター発表46件となっており、例年よりポスター発表が若干少ないが、どちらかというと聴講者の方が減少しているように見られる。オンライン開催では、好きな時間に好きな場所で聴講できるという利点があるが、それに慣れたため、対面開催には参加する障壁が高くなっているように感じる。対面での利点をもっと生かせる研究会にする必要があると思う。

低温科学研究センター研究交流会は、異分野の研究者同士の交流が特徴であるが、これまで、工学系、電気系工学専攻や物理工学専攻、理学系、物理学専攻のような物性研究の分野での交流は活発に行われているが、全く違う分野の農学生命科学や薬学系、医学系との交流が思うように機能していないように思われる。その理由は、低温科学研究センターの利用研究室が少ないため、発表者および参加者が少ないためと考えられるが、これらの研究科が注目を浴びるようなイベントを企画してもよいと思う。また、現在は、「低温科学研究センターが供給する寒剤、共同利用装置、共同利用研究室を利用して得られた内容が含まれる」という条件を付けているために、理論の研究者や、異分野の研究者が参加しにくいのではないかと考えられる。次年度以降は、このような条件を無くし、より広い領域の低温に関する（もしくは低温を用いた）研究発表会にしたいと考えている。

### 研究交流会参加者の推移



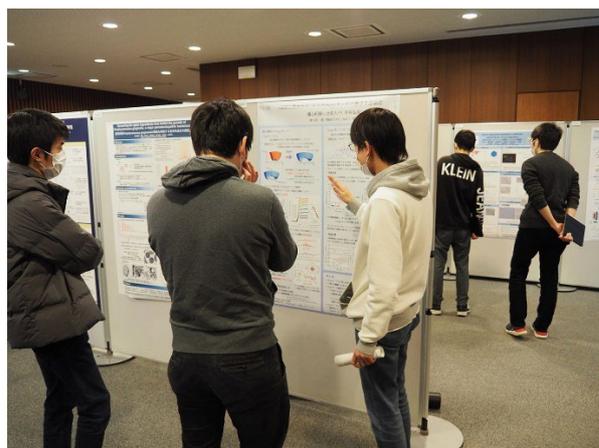
次ページに示すプログラムに見られるように、本研究交流会においては、低温における物性測定の研究のみならず、寒剤を必要とする測定装置を用いた研究や、極低温を作り出す技術、サンプル作製など、様々な研究成果を聞くことが出来た。

また、本年度はポスター発表を3グループに分け、発表者も他の発表を聞く時間を十分に取れるようにした。グループに分けることにより、1グループあたりの発表者数が減るので、聴講者にとっては、聞きやすくなる一方、1つの発表者に多くの聴講者が集中してしまい、時間が無くて聞けなかったという弊害も見られた。グループ分けによる発表者と聴講者の割合の最適化は難しく、1グループあたりの聴講者に対する発表者の割合を増やすと、発表者の待ち時間が長くなるなどの問題が出てくる。今回のグループ分けは比較的良かったと思われるが、もう少し、聴講者に対して分散するようにアナウンスを行えばよかったと思う。

交流会後には、アワード審査が行われ、ベストプレゼンテーションアワードに吉川 貴史さん（工学系研究科 物理工学専攻 齊藤研究室 助教）、ベストポスターアワードに、石原 奎太さん（工学系研究科 電気系工学専攻 田中・大矢研究室 博士2年）吉野 貴大さん（工学系研究科 電気系工学専攻 田畑・松井・関研究室 修士2年）瀧本 翔平さん（理学系研究科 物理学専攻 村川研究室 博士3年）澤村 駿さん（工学系研究科 物理工学専攻 高橋（陽）研究室 修士2年）松本 陽行さん（理学系研究科 物理学専攻 島野研究室 博士1年）鳴坂 潮さん（理学系研究科 物理学専攻 島野研究室 修士2年）池田 直樹さん（工学系研究科 物理工学専攻 関研究室 修士2年）の7名が受賞し、3月28日（火）に低温科学研究センターにて授賞式が行われた。



口頭発表の様子



ポスター発表の様子



ベストプレゼンテーションアワード

吉川 貴史（齊藤研究室・助教）

ベストポスターアワード

石原 奎太（田中・大矢研究室 博士2年）

吉野 貴大（田畑・松井・関研究室 修士2年）

瀧本 翔平（村川研究室 博士3年）

澤村 駿（高橋（陽）研究室 修士2年）

松本 陽行（島野研究室 博士1年）

鳴坂 潮（島野研究室 修士2年）

池田 直樹（関研究室 修士2年）

（藤井 記）

# 第14回 低温センター研究交流会 プログラム

## 口頭発表

- O-01 吉川貴史 工学系研究科・物理工学専攻・助教（齊藤研究室）  
核スピンを利用した低温熱電変換
- O-02 平井誉主在 理学系研究科・物理学専攻・D2（島野研究室）  
円偏光駆動した3次元 Dirac 電子系ピスマスの異常 Hall 効果
- O-03 佐藤彰一 工学系研究科・電気系工学専攻・PD（田中・大矢研究室）  
Si-ベーススピン電界効果型トランジスタ(Spin MOSFET)における電子スピン輸送
- O-04 磯前貴央 新領域創成科学研究科・物質系専攻・D3（中辻・酒井研究室）  
四極子近藤格子系 PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の巨大線形磁気抵抗とその異方性
- O-05 中村一輝 理学系研究科・化学専攻・D1（大越研究室）  
Synthesis and thermodynamic properties of cyanido-bridged Co-W assembly with room temperature bistability
- O-06 高原規行 工学系研究科・物理工学専攻・D1（川崎研究室）  
ガスソース分子線エピタキシー法による SrVO<sub>3</sub> 二重量子井戸構造の絶縁体金属転移
- O-07 濱尾 智 工学系研究科・物理工学専攻・M2（石坂研究室）  
単結晶薄膜 Cr<sub>1/4</sub>NbSe<sub>2</sub> における新奇的な低温電子状態の解明
- O-08 江錦燕 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・D1（食品生物構造学研究室）  
Structural and functional analysis of iron binding proteins from Vibrio species
- O-09 渡邊竜太 工学系研究科・物理工学専攻・D3（十倉・金澤研究室）  
(Cr,In,Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> における磁性ワイル半金属相の探索
- O-10 川合淳也 工学系研究科・マテリアル工学専攻・M2（枝川・徳本研究室）  
Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> トポロジカル絶縁体の In ドープによるバルク絶縁体化
- O-11 荒井 悠太郎 理学系研究科・物理学専攻・M2（高木・北川研究室）  
MnP の圧力誘起磁気量子臨界点と超伝導
- O-12 関根 孝彦 工学系研究科・物理工学専攻・D2（鹿野田研究室）  
有機物質におけるラインノード上のゼロ質量電子の新奇的な磁性

## ポスターセッション

- P1-01 石原奎太 工学系研究科・電気系工学専攻・D2（田中・大矢研究室）  
Nanofabrication of Sn-based superconductor / topological Dirac semimetal planar heterostructures
- P1-02 升谷 颯 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・M2（食品生物構造学研究室）  
アフリカ豚熱感染における宿主応答解析
- P1-03 峯尾侑希 理学系研究科・化学専攻・D1（大越研究室）  
Electromagnetic wave absorption properties of Prussian blue analogues with Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> ions

- P1-04 張灵飛 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (川崎研究室)  
LnRuO<sub>3</sub>単結晶薄膜におけるLnサイトに依存した電気磁気輸送特性の変化
- P1-05 吉野 貴大 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田畑・松井・関研究室)  
Al置換Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>薄膜における高温スピングラス特性
- P1-06 Guo Yuxiao 理学系研究科・物理学専攻・D3 (長谷川研究室)  
Two-dimensional superconductivity in  $\alpha$ -Sn/SnTe(111) heterostructure
- P1-07 相原孝広 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (高橋(陽)研究室)  
マルチフェロイクスRMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>におけるエレクトロマグノンシフト電流の観測
- P1-08 瀧本 翔平 理学系研究科・物理学専攻・D3 (村川研究室)  
小型連続核断熱消磁冷凍機の開発と性能評価
- P1-09 上土井猛 工学系研究科・原子力国際専攻・M2 (高橋(浩)研究室)  
光量子コンピュータへの応用に向けた超伝導転移端センサの開発
- P1-10 Zu Yuhang 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (為ヶ井研究室)  
Unusual Transport Properties with In-plane Magnetic Field in Sr<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Single Crystals
- P1-11 遠藤 幹大 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (岩佐・中野研究室)  
層状金属TaSe<sub>2</sub>を用いた磁性ファンデルワールスヘテロ構造の作製と磁性変調
- P1-12 徳本有紀 生産技術研究所・マテリアル工学専攻・講師 (枝川・徳本研究室)  
Ta-Te系二次元層状準結晶の超伝導特性
- P1-13 小林将大 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)  
光・圧力誘起スピングロスオーバーを示すオクタシアニドニオブ(IV)酸系機能性フェリ磁性体
- P1-14 上田健太郎 工学系研究科・物理工学専攻・助教 (十倉・金澤研究室)  
ハーフホイスラー型HoAuSnの単結晶育成と負の巨大磁気抵抗効果
- P1-15 西田 森彦 理学系研究科・物理学専攻・D2 (島野研究室)  
銅酸化物高温超伝導体La<sub>1.6-x</sub>Nd<sub>0.4</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の光励起c軸テラヘルツ分光
- P2-01 大野 達也 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)  
可視光領域の蛍光と遅い磁気緩和を示すジスプロシウム-鉄2核錯体
- P2-02 川本 知輝 工学部・物理工学科・B4 (岩佐・中野研究室)  
二次元極性イジング超伝導体における非相反輸送特性
- P2-03 澤村 駿 工学系研究科・物理学専攻・M2 (高橋(陽)研究室)  
強誘電半導体SbSIにおけるフォノン励起の光起電力効果
- P2-04 Wenjie Li 工学系研究科・物理工学専攻・D3 (為ヶ井研究室)  
Peak Effects in 2H-NbSe<sub>2</sub> Single Crystals with Columnar Defects Introduced by Heavy-ion Irradiation
- P2-05 高林 里香 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・M1 (食品生物構造学研究室)  
歯周病菌Porphyromonas gingivalisの増殖を抑制する香辛料成分の探索

- P2-06 金田 昌也 工学部・電気電子工学科・B4（田中・大矢研究室）  
Magnetic-field-controllable resistive-switching and spin-valve-like behavior in an Fe/MgO/Ge-based two-terminal device
- P2-07 浦井 瑞紀 工学系研究科・物理工学専攻・PD（鹿野田研究室）  
格子点上に内部電荷自由度を有する有機三角格子系で発現するスピクラスタ状態
- P2-08 巻内 崇彦 工学系研究科・物理工学専攻・PD（齊藤研究室）  
キャント反強磁性体  $\text{MnCO}_3$  のマイクロ波分光
- P2-09 松本 陽行 理学系研究科・物理学専攻・D1（島野研究室）  
鉄系超伝導体  $\text{FeSe}$  のネマティック超伝導状態におけるテラヘルツ第三高調波発生
- P2-10 大野 瑞貴 工学系研究科・物理工学専攻・D2（川崎研究室）  
層状超格子構造を有する  $[\text{BiOn}]-[\text{RhO}_2]$  ( $n = 2, 3$ ) 新物質薄膜における p 型導電性
- P2-11 新居 拓真 工学系研究科・電気系工学専攻・M1（田中・大矢研究室）  
Change of the band structure in a freestanding  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin film
- P2-12 鳴坂 潮 理学系研究科・物理学専攻・M2（島野研究室）  
テラヘルツ波を用いた  $3\text{R-Ta}_{1+x}\text{Se}_2$  の電荷密度波相の非熱的融解とそのダイナミクス
- P2-13 寺尾 健裕 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（田畑・松井・関研究室）  
Co-Si 共置換による YIG 薄膜におけるゆらぎ制御と スピン波によるスピングラスの電気的検出
- P2-14 池田 直樹 工学系研究科・物理工学専攻・M2（関研究室）  
極性構造を持つ室温強磁性体  $\text{Gd}_7\text{Pt}_3$  における Neel 型磁気スキルミオンの観測
- P2-15 幸福 裕 薬学系研究科・薬科学専攻・助教（生命物理化学教室）  
昆虫細胞発現系における安定同位体標識法の開発
- P3-01 Wu Wenxi 工学系研究科・物理工学専攻・M2（為ヶ井研究室）  
Trapping Magnetic Field in Bulk Iron-based Superconductor Sintered under High Pressure
- P3-02 スミスライアン 工学系研究科・原子力国際専攻・D2（高橋(浩)研究室）  
重粒子検出のための超伝導転移端センサの開発
- P3-03 清水翔太 理学系研究科・物理学専攻・M2（長谷川研究室）  
探針制御用走査電子顕微鏡を備えた in situ 4 探針電気伝導測定装置による  $\text{SrTiO}_3$  上の原子層構造の測定
- P3-04 青木俊太 工学系研究科・物理工学専攻・M1（岩佐・中野研究室）  
層状反強磁性体  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  における第二次高調波発生
- P3-05 礒山和基 理学系研究科・物理学専攻・D3（島野研究室）  
s 波超伝導体  $\text{NbN}$  における Higgs モードの量子干渉測定
- P3-06 高田幸之介 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・M2（食品生物構造学研究室）  
アフリカ豚熱ウイルスのチミジル酸キナーゼ (pA240L) の発現、精製、活性測定および阻害剤探索

- P3-07 坂口 大輝 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）  
Photo-induced change in polarization of SH light emitted from Ln-[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] complexes
- P3-08 小川和馬 理学系研究科・物理学専攻・M2（島野研究室）  
中赤外円偏光パルスを用いた強磁性ワイル半金属 Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> の磁化及びカイラリティの反転
- P3-09 遠藤 達朗 工学系研究科・電気系工学専攻・M2（田中・大矢研究室）  
Gate modulation of current in the metal-insulator transition region of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>
- P3-10 本田裕佳 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・M2（食品生物構造学研究室）  
NMR と GC-MS を用いた蜂蜜試料のメタボローム解析解析
- P3-11 下拂瞭太 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）  
Structural transformation of a nanochannel molecule-based magnet leading to magnetic anisotropy changes
- P3-12 正力健太郎 工学系研究科・物理工学専攻・M2（高橋(陽)研究室）  
カゴメ格子磁性体における質量ディラック電子由来の非従来型磁気光学共鳴応答
- P3-13 伊藤嵩真 工学系研究科・物理工学専攻・M1（為ヶ井研究室）  
(Ba,Na)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> テープ線材の電流電圧輸送特性
- P3-14 Li Guanping 理学系研究科・化学専攻・PD（大越研究室）  
Development of Low-Frequency Sub-Terahertz Absorption Based on Coordination Polymers
- P3-15 藤井 武則 低温科学研究センター・研究開発部門・助教（研究開発部門）  
鉄系超伝導体 Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> における電子相図と Orbital-Selective Mott Phase
- P3-16 戸田 亮 低温科学研究センター・共同利用部門・技術専門職員（共同利用部門）  
ミリケルビン量子プラットフォームの紹介

# 職員研修

## 1. 令和4年度 高圧ガス保安教育（従事者向け） 参加報告

日時 令和4年11月18日（金） 13時15分～16時00分

場所 東京大学 物性研究所（柏の葉キャンパス）本館6階第1会議室

主催 東京大学 物性研究所 低温液化室

講師 高野陽一、水島隆士（日本スウェージロック FST）

参加者 低温科学研究センター 中川幸祐、他本学および国内大学・研究機関の教職員 約20名

物性研究所低温液化室により主催された、高圧ガス製造業務従事者対象の令和4年度保安教育に参加した。本保安教育は、高圧ガス製造や関連製品に関する講義・事例紹介を通じて情報を得るとともに、参加者間の情報交換や議論によって理解を深め、今後の保安活動に活かすことを目的としている。今回の保安教育は実技演習を含んでおり、対面形式のみで実施された。参加者は約20名であった。

前半は、高野氏よりハンドチューブベンダーの構造およびハンドチューブベンダーを使用した金属チューブ曲げの概要について説明を受けた後、チューブ曲げ加工の実技演習を行った。配管に用いるチューブを自ら成型する際は、使用する部位に設置して都度曲げながら位置を決めるのではなく、設計図に基づいて曲げ加工を行ってから設置するほうが良いとのことであった。曲げ加工の実技演習では、加工を始める前にチューブに印をつけ、基準端および曲げ位置を明瞭にするように強調されていた。その際、設計図上の流路より実物のチューブが描く曲線のほうが短いため、曲げ角度等に応じて調整した位置に印を施す点に注意する必要がある。加工手順について詳細な説明を受けた後、設計図に基づいて曲げ加工を実施し、意図通りに加工できたことを確認した。

後半は、水島氏よりホースの構造と選定方法に関して解説を受けた。ホースは、流体を運搬する柔軟な配管ということができるが、使用環境が過酷であることが多く、安全性・生産性の観点から、適切な構造や材質のものを選定することが肝要である。ホースは通常3層構造となっており、内側からコア、ブレード、カバーと呼ばれる。コアは流体と直接接触するため、用途や流体の種類に応じて金属製や樹脂製のものが用いられている。使用時の注意点としては、無理な配置によるキックの発生について強調されていた。また、帯電しやすいフッ素樹脂製コアを持つホースを使用する場合、静電気による穴の発生に注意が必要であるとのことであった。続いて、“STAMPED”を紹介していただいた。これは、サイズ(size)、流体および環境温度(temperature)、用途(application)、流体の種類(media)、流体の圧力(pressure)、両端の継手(end connection)、入手性(delivery)の頭文字を並べた語であり、ホースの選定においては、これら7つの観点から適切なものを探すと良いとのことであった。

流体を取り扱う上で配管は重要な要素であり、今回の保安教育は配管について学ぶ良い機会となった。今後は学んだことを活かして、日常業務に取り組みたい。

(中川記)

## 2. 2022年度分子科学研究所技術研究会 参加報告

日時 2023年3月9日(木)～3月10日(金)

場所 オンライン開催

**主 催** 自然科学研究機構 分子科学研究所

**参加者** 全国の大学および研究機関の技術系職員 約 140 名

2023 年 3 月 9 日から 3 月 10 日の 2 日間、2022 年度分子科学研究所技術研究会がオンライン開催された。当センターからは阿部が「液体窒素供給業務の近況～事前申込制の導入～」の題名で、液体窒素供給に事前申込制を導入した動機とその効果に関する約 4 分間のショート発表を行ない、発表後のブレイクアウトルームで 20 名が参加し日々の業務状況や設備管理に関する約 20 分間の活発な質疑応答が行われた。また、他事業所でのヘリウム液化システム運転の様子や液体窒素供給業務上の工夫などの口頭発表並びにショート発表を聴講した。寒剤供給業務にも事業所ごとに多様な運用があることを再発見できたとし、他所で行われている用具や器具の使い方のような一見些細と思われる新たなアイデアの数々も大いに参考になった。今後の日常業務に役立てていきたい。

(阿部記)

### 3. 日本物理学会 2023 年春季大会

**日 時** 2023 年 3 月 24 日

**場 所** オンライン開催

**主 催** 日本物理学会

**参加者** 低温科学研究センター 戸田 亮、他多数

日本物理学会 2023 年春季大会に参加し、領域 6 のセッションにおいて「サブ mK 連続発生装置の開発と性能評価」と題し、開発、試運転を行った連続冷凍システムについて発表した。当該セッションの参加者には、サブ mK の温度領域において実験研究を行っている人も多くいるが、このような連続発生の実現は本研究が初めてである。連続発生のための制御の詳細や、温度安定性の改善方法などについて議論を行い、今後の改良に向けて知見を得た。

(戸田記)

## 技術系職員 発表リスト

発表論文、著書等

1. “Construction of Continuous Magnetic Cooling Apparatus with Zinc-Soldered PrNi<sub>5</sub> Nuclear Stages”  
S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa, and Hiroshi Fukuyama  
Journal of Low Temperature Physics **208**, 492-500 (2022).

国内会議（一般講演）

1. 小型連続核断熱消磁冷凍機の性能評価  
瀧本翔平, 戸田亮, 村川智, 福山寛  
日本物理学会 2022 年秋季大会（東京工業大学・大岡山キャンパス）2022 年 9 月
2. 小型連続核断熱消磁冷凍機の開発と性能評価  
瀧本翔平, 戸田亮, 村川智, 福山寛  
低温科学研究センター研究交流会（東京大学小柴ホール）2023 年 2 月
3. ミリケルビン量子プラットフォームの紹介  
戸田亮, 福山寛  
低温科学研究センター研究交流会（東京大学小柴ホール）2023 年 2 月
4. サブ mK 連続発生装置の開発と性能評価  
戸田亮, 瀧本翔平, 村川智, 福山寛  
日本物理学会 2023 年春季大会（オンライン）2023 年 3 月

セミナー・講習等（ショート発表）

1. 液体窒素供給業務の近況～事前申込制の導入～  
阿部 美玲  
2022 年度自然科学研究機構分子科学研究所技術研究会（オンライン開催）2023 年 3 月

## 技術ノート

# 技術ノート

## 電気伝導測定 ～端子付けの基本～

低温科学研究センター・研究開発部門

藤井 武則

### 1. はじめに

低温科学研究センターでは、電気伝導を測定するための物性評価システム(カンタム・デザイン社 Physical Property Measuring System (PPMS))を全学に共同利用装置として貸し出しており、温度 0.5K-400K、印可磁場±9T における電気伝導を比較的簡単に測定することが出来る。PPMS の利用者の多くは、低温の物性研究をしている研究者で、使用方法や、サンプルの準備方法については熟知しているようであるが、専門外の利用者からは、「電気伝導測定を全くしたことがないが、自身の研究している物質の物性値として抵抗値やホール係数の測定を行いたい。」という相談を受けることも多い。そのような利用者にとって一番の問題は、「どのように試料を準備するか？」ということである。電気伝導度測定は、試料に電流を流しその時の電圧を測定するだけの事であるが、どのように試料を準備するかは、試料によって異なるため、初めて測定する試料に関しては、試行錯誤して最適解を見つけなければならない。そこで、低温科学研究センターでは、経験のあるスタッフが相談を受けている。PPMS による電気伝導測定方法および、測定の注意点については、低温科学研究センター共同利用部門の戸田から 2017 年の年報に「電気伝導測定～四端子測定でも接触抵抗には注意を～」[1]という記事が書かれているが、ここに書かれているように、適切な端子付けは重要である。ここでは、実際に試料に端子をつける方法を紹介する。初めて電気伝導度を測定する利用者の問題解決に役立てばよいと思う[2]。

### 2. PPMS のサンプルパックへの試料の取り付け

図 1 に PPMS の電気伝導率測定用のサンプルパックの写真を示す。3 つの測定チャンネルがあり、3 つの試料の 4 端子測定が出来るようになっている。それぞれのチャンネルには左側から順に I+, V+, V-, I- の端子が付いており、そこから金線等で試料に接続する。試料を置く部分は、13.5×11.5 mm の大きさで、熱伝導をよくするために、銅に金メッキされている。そのため、バルク試料(直方体に成型した固体の試料)を直接置くと、試料とサンプルパックが導通してしまうので、絶縁体を試料の下に敷く必要がある(図 1 ではガラス板)。温度計は PPMS 本体の、サンプルパックを取り付ける部分に設置されているため、なるべく熱伝導率の良い絶縁体を用いるのが良いが、経験的に、試料につけた配線からの熱流入のほうが大きいので、よほど熱容量の大きな試料(サイズの大きい試料)でない限り気にする必要はないと思われる。個人的には、厚さ 0.5 mm のサファイア基板を用いているが、手軽に測る時は、ガラス板(顕微鏡用のカバーガラス)を用いている。ガラスエポキシなどの基板を用いるケースもある。He3 オプションを用いて極低温の測定を行うときはサファイア基盤を使う方がよい。サファイア、ソーダガラス、石英ガラス、ガラスエポキシの熱伝導率は、室温で、それぞれ、40, 0.55-0.75、1.4、0.3 W/mK である。一方、

金線の熱伝導率は、 $295 \text{ W/mK}$ である。よほど正確に試料の温度を測る必要がある場合は、サンプルと同じ位置に抵抗温度計を設置し、空いているチャンネルでその抵抗を測定すればよい。実際には、サンプルパックとサファイアやガラスの間は、アピエゾングリスで固定し、その上に、試料をワニスで接着する。ちなみに、アピエゾングリスは酢酸ブチル、ワニスは、トルエンエタノール(トルエンとエタノールを1:1で混ぜたもの)で綺麗に落とせる。絶縁体基板の上に作製した薄膜試料では、以上のことは気にすることなく、直接基板をアピエゾングリスかワニスでサンプルパックに張り付ければよい。

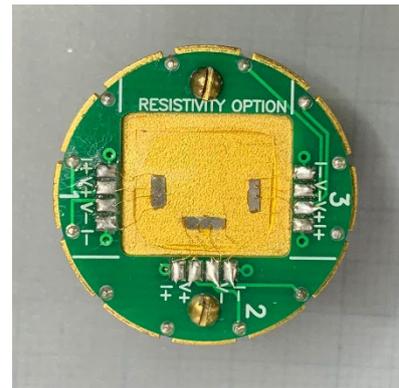


図 1 : PPMS のサンプルパック

### 3. PPMS のサンプルパックの配線方法

通常の4端子法による伝導度測定であれば、図1の様に、4つの電極パッドに電流端子と電圧端子をそれぞれ2端子ずつ接続すればよいが、Hall測定の場合、図2aの模式図の様に、2チャンネル用いて測定する。2つのチャンネルはスイッチで切り替えながら測定する(すなわちチャンネル1を測定するときは、チャンネル2は測定器から絶縁されている)ので、それぞれの電流端子を短絡し、電流方向(抵抗測定)と、それと垂直方向に付けた端子間の電圧(ホール測定)を行う。PPMSの磁場は、サンプルパックの上向きが正の方向なので、図のように電流を右方向に流すと、ホールが手前方向に曲げられる。そのため、チャンネル2のV+とチャンネル1のV-端子を短絡すると、キャリアがホール(hole)の時にホール(Hall)電圧は正になり、キャリアが電子の時にはホール電圧が負になる。

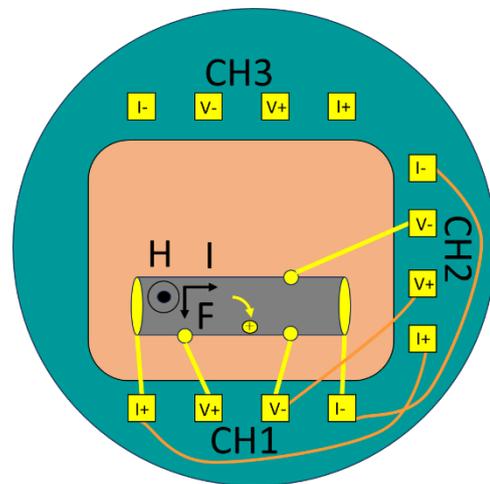


図 2a : Hall 測定の配線方法  
オレンジの線が短絡する配線。

PPMSにはACトランスポート測定オプション(交流伝導度測定)にHall効果を測定する機能がある。現実には電流に対して完璧に垂直方向にHall端子を付けることが出来ないため、Hall電圧間には幾何学的(電流方向の)ずれによって、どうしても取り除けない浮遊の電圧(抵抗成分)が乗る。ACトランスポートオプションでは、図2bの様に $100\Omega$ の可変抵抗でV-に対してVa+とVb+が等しくなるようにバランスを調整し、Hall電圧の浮

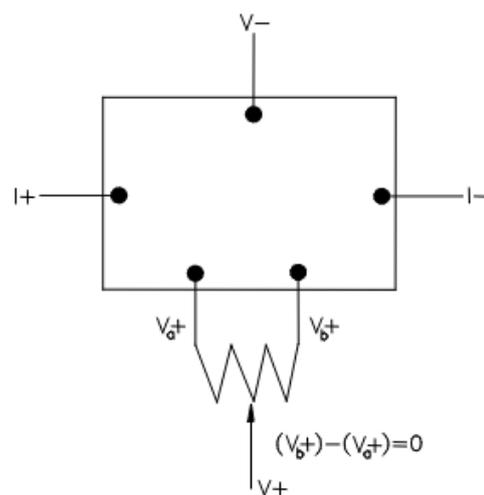


図 2b : AC トランスポートオプションによる浮遊電圧の除去。[3]

遊成分を取り除く機能があるが、 $V_{a+}$ と $V_{b+}$ 端子間の抵抗が $100\Omega$ よりも十分に小さい抵抗のサンプルしか測定できない。(例えば、 $1\mu\text{m}$ の厚さの場合、おおよそ $100\mu\Omega\text{cm}$ のサンプルで $V_{a+}$ と $V_{b+}$ 端子間の抵抗は $1\Omega$ となる。) 薄膜試料ではかなり金属的なサンプルでないと測定できないと思われる。そこで、上記の配線方法を用いて、磁場をプラスとマイナス逆向きで測定し、プラスのHall電圧からマイナスのHall電圧を引いて2で割れば、磁場に対して週関数の抵抗成分は除去することができる。

#### 4. バルク試料の端子付け

端子付けの方法は、大きく分けて、バルク試料と薄膜試料で異なる。バルク試料にも、様々な種類があり、金属、半導体、絶縁体(絶縁体でも高周波では電気を流す)など、物性的な違い、単結晶、アモルファス、焼結体など、物質の状態の違い、有機導体、酸化物(セラミックス)、金属・合金、金属間化合物など物質的な違い、など様々な特徴があり、それぞれに適した端子付けの方法がある。

比較的端子付けが簡単なのは、金属・合金の単結晶もしくはアモルファスで、ハンダや室温で固化するペースト類で端子を付けられる。ハンダは機械的強度が強く接触抵抗も低いので理想的ではあるが、大きな試料が必要で、半田の乗りが悪いことも多く、適用できる試料は多くない。ハンダによる端子付けは、温度調節機能が付いた細いこて先のもので行うのが良い。温度をあまり上げたくない場合は低融点のインジウムハンダなどを用いる。まず、端子をつけたい部分に、フラックス(低温科学研究センターでは、乳酸を用いている)を塗り、ハンダこてのこて先に少量のハンダを付け、フラックスを塗った部分に軽く触れる程度でハンダを流し込む。次に、金線を付ける場合は、金線の先にフラックスを極少量つけて、試料につけたハンダに金線を押し当てながらそこにこて先を軽く触れる。試料が動いて作業が難しい場合(試料が小さいときはハンダの表面張力で試料がハンダこてに引っついてしまうことがある)は、ワニスで仮止めしたり、xタイプのピンセットに挟んで固定するとよい。ハンダこての熱で金線が溶けてしまうことがあるので、ハンダこての温度は $50\mu\text{m}$ の金線で $275^\circ\text{C}$ ぐらい、それ以下の太さでは $235^\circ\text{C}$ ぐらいに設定するとよい。

ペースト類での端子付けは、もっとも一般的に用いられており、金属だけでなく、ほぼすべての試料に用いることができる。しかし、試料によって適切なペーストがあり、初めて測定する試料に対しては試行錯誤する必要がある。ここでは、一般的なペーストでの端子付けについて詳しく説明する。

金属・合金試料にペースト類で端子付けする場合は、基本的に室温で固化する銀ペーストもしくは金ペーストを用いる。銀ペーストはデュポンの4922N、金ペーストは徳力のシルベスト8560を

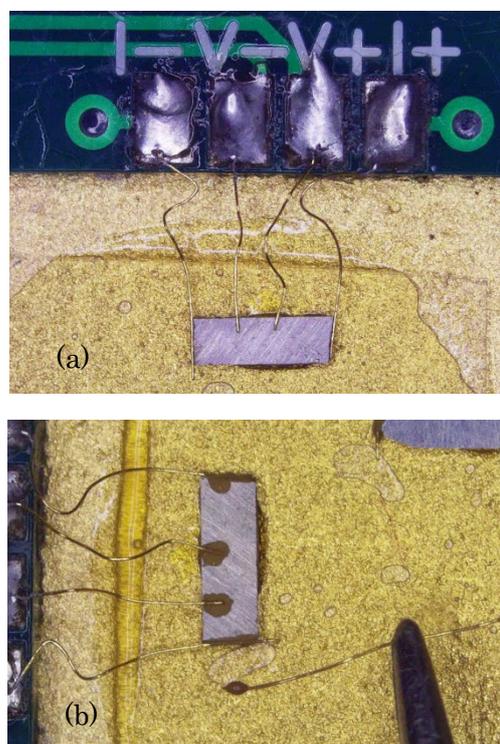


図 3(a) : 金線を配置したところ。

(b) : ペーストを塗るところ。

使っているが、金ペーストはメーカー廃番になったので現在代替品を探している。

図 3(a)の様に、金線はあらかじめ PPMS の電極パッドにハンダで付けておき、金線の反対側の端を試料の端子をつける部分に接触させる。金線は、変形させても元の形状に戻す性質があり、なかなか思うように試料に接触させることができない。そこで、金線をあらかじめ試料の近くに配置し、最後に電極パッドに近い根元付近を少し押しと、元の形状に戻ることなく接触させることができる。試料によってはこの地点できちんと接触していないと接触抵抗が大きくなることがあるので、なるべく金線と試料が接触した状態で、その上にペーストをつけて押さえつけるイメージで端子付けを行ったほうが良い。

ペーストは、大きな試料であれば、4922 を酢酸ブチルで薄めて用いる。酢酸ブチルは揮発性が高いので乾くのが早い、大きめの試料の場合はペーストもある程度の量をつけるので塗っているうちに乾くことはない。実際には、0.1mm ぐらいの銅線の先にペーストを少量つけ、試料と金線の接触している部分に流し込む。小さな試料(おおむね 2mm 以下)では、図 3(b)の様に、50 $\mu$ m 程度の金線を筆として用いるが、酢酸ブチルでは塗っている間に乾いてしまうので、乾きの遅い酢酸 2-ブトキシエチルを用いる。金ペースト(シルベスト 8560)も乾きが遅いので小さな試料への端子付けに適している。一般的に、焼結体試料では、デュボンの 4922、有機導体では、カーボンペースト(フジクラ XC-12、メーカー廃番)や、金ペースト(シルベスト 8560)がよく用いられる。

銅酸化物高温超伝導体や、マンガン酸化物などの、酸化物の単結晶は、焼き付け用のペーストを用いる。特に、銅酸化物高温超伝導体では焼き付けでなくうまく導通が取れないことが多い。ペーストは、デュボンの 6838 を用いているが、価格が高騰し、入手も困難になりつつある。その他、フジクラのドータイト FA705BN は、比較的安価で入手しやすい。このペーストの硬化条件は比較的低い温度(150 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C)であるが、実際には 550 $^{\circ}$ C から 600 $^{\circ}$ C で焼き付けを行っている。

PPMS のサンプルパックをその様な高温にすることはできないので、ガラスや、サファイア基板を用いてサンプル台を作製し、その上に試料を載せて端子付けしたものをサンプル台ごと電気炉に入れ焼き付けを行う。サンプル台は図 4(a)の写真の様にあらかじめ金ペーストで金線を焼き付けておく。ここでは、田中貴金属工業のガラス基板用金ペースト TR-1404 や、アルミナ基板用金ペースト TR-1531 を用いている。ガラス基板に付けるときは 560 $^{\circ}$ C~600 $^{\circ}$ C で焼き付け、サファイア基板に付けるときは 800 $^{\circ}$ C~850 $^{\circ}$ C で焼き

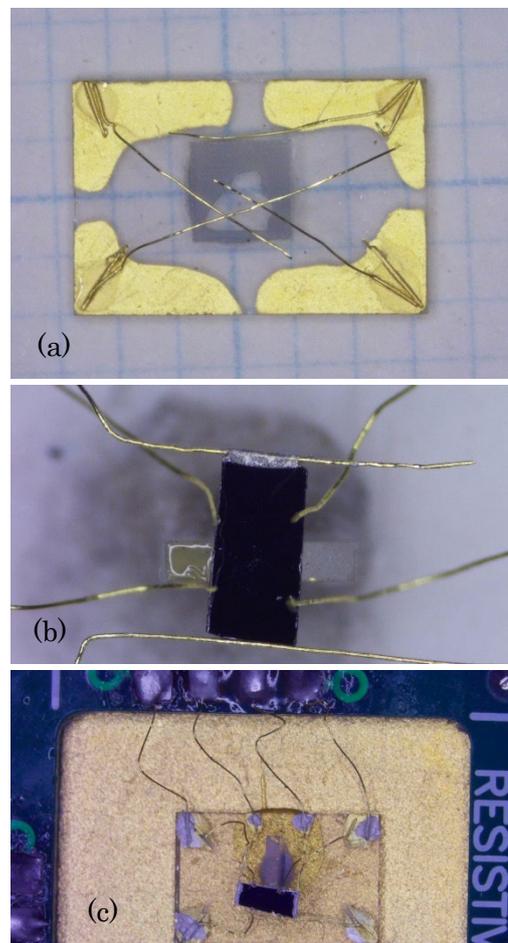


図 4(a) : サファイアのサンプル台。  
(b) : サンプル台に試料を貼り付け、銀ペーストを塗るところ。  
(c) : サンプル台を PPMS のサンプルパックに配線した写真。

付ける。図 4(a)の写真では、試料の側面に端子を付けるために、小さめのサファイア基板をガラスペースト LS-653 で貼り付けて試料を浮かせるようになっている。このように作製したサンプル台に、試料をワニス等で貼り付け、上記と同様に金線を試料に接触させた状態で焼き付け用ペーストを塗り(図 4(b))、電気炉で焼き付けを行う。

この様に作製したサンプル台と試料を図 4(c)の様に、PPMS のサンプルパックに乗せ、PPMS の電極パッドとサンプル台に焼き付けた金ペースト部分を金線で接合する。この時 PPMS の電極パッドには半田で付け、サンプル台の金ペーストを焼き付けた部分は、室温用の銀ペースト 4922N で付ける。この様にサンプル台に試料を乗せたものを用意しておく、PPMS のサンプルパックから取り外しても、試料に端子がついたまま保存することが出来、次回に再測定するとき再現よく測定することが出来る。

#### 4. 薄膜試料の端子付け

筆者は、薄膜試料を作ったことがないので、それほど詳しくはないが、依頼測定や共同研究において薄膜試料の測定を行うことがある。キャリア濃度の大きな半導体や金属薄膜の場合は薄膜に直接室温用のペーストで金線を付けられることが多い。その場合は、バルク試料の場合と同様に、金線を薄膜に接触させ、その部分にペーストを流し込む。薄膜試料は、試料の平坦性が良いので、試料によっては、ペーストの接着性が悪くすぐに剥げてしまうことがある。ペーストを溶媒でなるべく薄く溶かすと、接触抵抗も下がり接着強度も増すが、薄い塗りにくいので、塗っては乾かしを繰り返し、数回重ね塗りをするとよい。

その他、薄膜の電極付けには、蒸着が用いられることが多い。メタルマスクやフォトリソグラフィーを用いて電極パターンを作り、金などの電極を蒸着する。直接金が付きにくい試料は、ニッケルやチタン、クロムなどを  $20\sim 50\text{\AA}$  蒸着した上に金を蒸着するとよい。金電極を形成できれば、上記のペースト付けやワイヤーボンダーによる配線が可能になる。

半導体試料については、後述するようにショットキー接合が出来ないように気を付けなければならない。接触抵抗の低い電極を作る手段としては、電流端子の面積を大きくする、後述するように電極付近にのみ不純物や欠陥を導入する、などの方法がある。東大内では、マテリアル先端リサーチインフラの微細加工部門においてこれらの電極加工が出来るので、こちらで相談してもよいと思う。

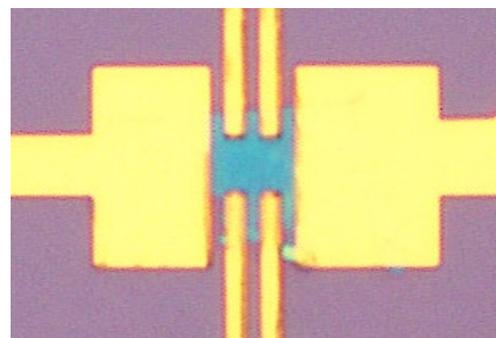
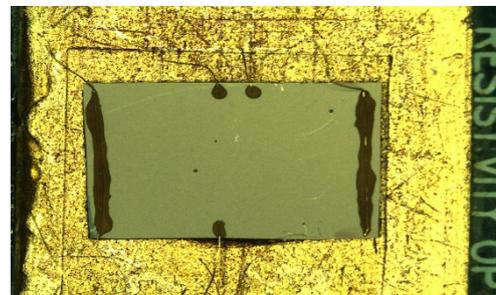


図 5(a) : キャリア濃度の大きな半導体薄膜に金ペーストで配線。

(b) : 金蒸着による端子付け。

## 5. ショットキー接合

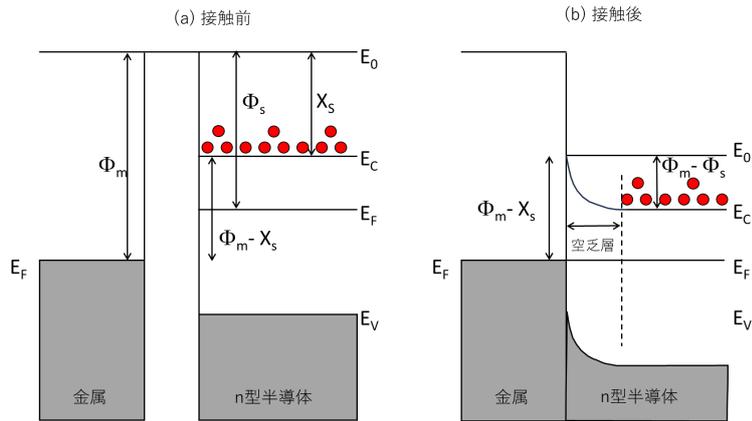


図 6 : 金属・半導体接合のバンド図。(a) : 接触前  
(b) : 接触後

図 6 に金属と n 型半導体のバンド図の例を示す。E<sub>0</sub> は真空順位で、電子のポテンシャルエネルギーの基準になる。Φ は仕事関数で真空順位とフェルミエネルギーの差、χ<sub>s</sub> は電子親和力で真空順位と伝導帯下端のエネルギーの差である。金属と n 型半導体を接触させると、n 型半導体の伝導帯の電子がエネルギーの低い金属に向かって流れ込み、界面付近に空乏層ができる。この空乏層によって、接合面に半導体側の障壁（拡散電位：半導体から金属への電子の流れに対する障壁）Φ<sub>m</sub> - Φ<sub>s</sub> と、金属側の障壁（金属から半導体への電子の流れに対する障壁）Φ<sub>m</sub> - χ<sub>s</sub> を生じる。一方、仕事関数の関係が逆になった場合、すなわち、金属と n 型半導体の接合では Φ<sub>m</sub> < Φ<sub>s</sub>、金属と p 型半導体の接合では Φ<sub>m</sub> > Φ<sub>s</sub> の場合は整流特性は示さず、オーミック接合となる。図 7 に、様々な物質の仕事関数を示す[5]。n 型半導体の場合は、仕事関数の小さな In, Ti, Al などの金属がオーミック接合を作りやすく、p 型半導体の場合は、仕事関数の大きな Ni, Au, Pt などの金属がオーミック接合を作りやすい。

しかし、実際には、金属半導体の界面には界面準位というエネルギー準位がある。そのために、オーミックかショットキーになるかは、仕事関数と電子親和力の関係だけでは決まらない場合が多い。

## 6. トンネル現象を用いたオーミック接合

上記の様に、仕事関数の大きさを適切に組み合わせた金属を用いることで、ショットキー接合を回避することが出来るが、そのような組み合わせを探すのは容易ではない。実際の半導体デバイスでは、接合界面付近の不純物濃度を高くした場合に生じるトンネル現象を利用している。

金属と半導体が接触すると、整流作用を示す場合と示さない場合があり、前者を「ショットキー接合」、後者を「オーミック接合」という[4]。この違いは、金属の種類と半導体の種類(p 型 n 型、不純物濃度)に依存する。金属の仕事関数を Φ<sub>m</sub>、半導体の仕事関数を Φ<sub>s</sub> とすると、金属と n 型半導体の接合では Φ<sub>m</sub> > Φ<sub>s</sub> の場合、金属と p 型半導体の接合では Φ<sub>m</sub> < Φ<sub>s</sub> の場合ショットキー接合になる。図 6 に金属と n 型半導体の

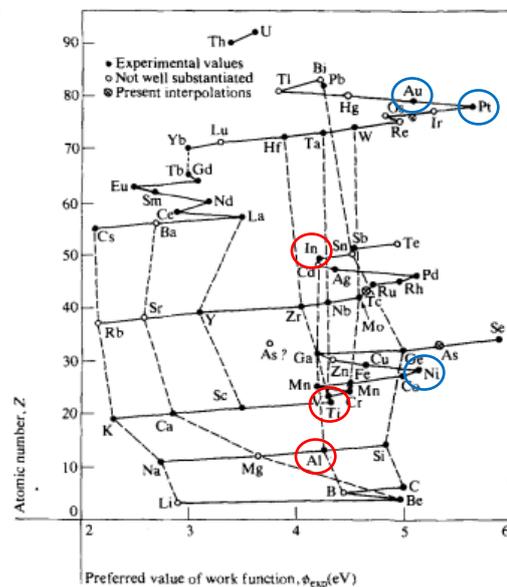


図 7 : 様々な物質の仕事関数

イオン注入や不純物の熱拡散により、半導体中の不純物濃度を、 $10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup> (=原子濃度の～1/100) 程度まで増加させてやれば、障壁の幅が電子やホールがトンネリング出来る程薄くなって、事実上オーミック接触となる。ただ、実際には、不純物濃度の上限があるために障壁の幅が完全にはゼロにならない。そのため、この方法では、抵抗値はそれなりの大きさの有限のある値を必ず持っており、界面抵抗がゼロにはならないという欠点がある。

一般的に集積回路においてはイオン注入が用いられているが、集積化されない大きなデバイスについては、不純物拡散による方法が用いられることが多い。この場合は、最初に堆積する金属にドーピングのための不純物原子を混ぜておいて、加熱で界面を合金化する方法が一般的である。

## 5. まとめ

以上のように、電気伝導率測定における端子付けの実際の方法を紹介した。この記事を書いていて、現在使っているペースト類の多くがメーカー生産終了していることに気づいた。量産される製品の端子付けには、蒸着やはんだ付け等、端子付けの機械化(自動化)技術が開発され、ペースト類が使われなくなっているためだと思われる。現在入手可能なペースト類を改めていろいろ試してみる必要がある。今回紹介した方法は著者自身が扱った試料に対しての経験であり、実際には、測りたい試料一つ一つに対して、個別のオーミック形成方法を職人芸的に編み出す必要があるのが現実である。この技術ノートが、その手助けになると幸いである。

## 参考文献

- [1] 戸田 亮 平成 29 年度、低温センター年報 技術ノート P104
- [2] 輸送特性の全般については、大塚洋一・小林俊一「輸送現象測定」(丸善実験物理学講座 11) 丸善 を参照.
- [3] Quantum Design AC Transport Option User's Manual
- [4] ショットキー接合については、様々な半導体の教科書に書かれているが、ここでは、霜田光一、桜井 捷海 「エレクトロニクス基礎」(裳華房)を参考にした。
- [5] Herbert B. Michaelson: J. Appl. Phys. 48, 4729–4733 (1977)

# サブミリケルビン連続発生冷凍機の試作(I)

低温科学研究センター・共同利用部門<sup>1</sup>、研究開発部門<sup>2</sup>

戸田 亮<sup>1</sup>、瀧本翔平<sup>2</sup>、村川 智<sup>2</sup>、福山 寛<sup>2</sup>

## さらなる低温を目指して

近年、10 mK（ミリケルビン）の極低温を連続発生するヘリウム3-ヘリウム4希釈冷凍機が、物性研究だけでなく、超伝導式量子コンピューター開発や高感度粒子検出器をはじめとする量子センサー開発など最先端の量子科学技術分野に広く普及してきた。ある調査結果[1]をもとに概算してみると、2021年時点で年間400台以上の無冷媒希釈冷凍機が世界で販売されたようで、その市場規模は今後も増え続けると予想されている。mKという極限的な低温を作り出す高価な基礎実験装置としては、これは相当な規模と言える。半世紀以上前の1966年に、ヘリウム3やヘリウム4の量子液体相の研究をしていた英国のグループ[2]と偏極核による原子核実験を行っていた旧ソ連のグループ[3]がほぼ同時に希釈冷凍機を初めて作り出したとき、今日の活況をどれだけの人が予想できたろう。

極低温を必要とする理由には、その温度域ではじめて発現する特異な量子現象を研究したいという物質科学的興味や、その量子現象を精密測定手段（例えば、超伝導量子干渉磁束計）として利用したい、などが従来からある。それらに加えて最近では、暗黒物質探索やX線観測衛星などのようにできる限り小さいエネルギー変化を検出したい、そのために熱雑音のできるだけ少ない静寂な環境つまり「極めて低い絶対温度」自体への需要が高まり、これが市場規模を拡大させている。こうした新たな分野では、原理的に温度は低ければ低いほど有利だし、連続観測時間は数ヶ月から数年のオーダーになることも多く、衛星搭載用途に限らずできるだけ軽量かつ小型である方が望ましい。

こうした背景のもと我々は、近未来の基礎研究の温度フロンティアを10 mKから1桁以上低温に拡張したサブmK温度（ $T < 1$  mK）を連続発生し、既存の希釈冷凍機に後付けできるほど小型で取り扱いも簡便な連続核断熱消磁冷凍機（CNDR：Continuous Nuclear adiabatic Demagnetization Refrigerator）の開発を進めてきた。この技術ノートでは、CNDRの着想、概要、動作原理を詳しく解説し、続いて最近完成した試作機による実証テストの第一報を紹介する。テスト結果は良好で、 $T = 0.72 \pm 0.01$  mKを連続発生することに成功した。これは、レーザー冷却のように研究対象そのもの（希薄原子気体など）を冷却する直接冷却法や微小チップだけを冷却できるマイクロ冷凍ではなく、ほとんどのような試料でも、あるいはマイクロ波キャビティなどbulkyな装置でも冷却できる間接冷却（以下、冷凍と記す）装置として、サブmK温度を制限なく連続的に維持できることを実証した初めての冷凍機である。

## サブmK連続発生冷凍機（CNDR）の着想

断熱消磁冷凍には、電子スピンの自由度を利用するADR（Adiabatic Demagnetization Refrigerator）とモーメントが3桁小さい核スピン自由度を利用するNDR（核断熱消磁冷凍機）がある。ADRは製品化されており、その最低発生温度は100 mK前後である。一方、NDRは製品化されていないが研究室レベルでは多数製作例があり、Cuを磁気作業物質として0.1~0.6 mKを発生できるものが多い[4]。断熱消磁型の冷凍機は単発式であり、外来の熱リークや測定発熱のためにいつかは予冷段の温度まで昇温してしまう。これを利用した経験のある研究者なら一度は、2つの磁気ステージ（磁気作業物質とこれに直結し

た熱リンクの総称。NDR の場合は核ステージ) を使えば最低発生温度を連続的に維持できるのではないかと考えるに違いない。実際、ADR にはそうした連続冷凍機が実例は少ないが存在し[5]、ごく最近製品も現れた。しかし、NDR の場合、使用する超伝導マグネットが最大発生磁場 7~9 テスラ (T) ・ボア径 70~100 mm と大型であり、その磁場補償空間 (実験空間) も含めれば、予冷段の希釈冷凍機の下にすでに 1 m 近い空間を占有している。これを 2 段にすれば、装置全体の長さ (高さ) は 3 m 以上と長大にならざるを得ず、なかなかハードルが高い。そのため、連続型 NDR がこれまで建設されたことはない。

これに対して我々は、磁気作業物質として印加磁場が実効的に 12 倍に増強される特殊な増強核磁性体 PrNi<sub>5</sub> [6] を少量小型超伝導マグネットに納めて全体を磁気シールドで覆えば、核ステージが相当小型化できるので、これを 2 つ隣接して設置すればコンパクトな CNDR を作れるのではないかと発想した[7]。ただ、増強核磁性体とは言え少量 (10 cm<sup>3</sup> 程度) であり、マグネット直近で磁気シールドできるほど低い磁場 ( $B \approx 1$  T) からの断熱消磁で本当に実用的な冷却力が得られるか必ずしも自明ではない。そこで熱モデルを立ててシミュレーションしたところ、100 mK での冷却力が 100  $\mu$ W で最低維持温度 (ベース温度) が 15 mK の比較的小型の希釈冷凍機を予冷段として使っても、外部からの熱リークが 10 nW のもとでベース温度 0.8 mK のコンパクトで実用的な CNDR が実現可能だと分かった[8]。

10 nW という小さな冷却力で本当に実用性があるのか疑問に思うかも知れないが、そもそも冷凍機とは、対象とする温度域で自由度の温度変化が大きい物質を選んでそのエントロピーを外部制御し低温を得る仕掛けなので、仮に同程度のエントロピー変化  $\Delta S$  を制御すると考えれば、低温になるほど冷却力が小さくなるのは当然である ( $\because \Delta Q = T\Delta S$ )。そして冷凍機は通常、それぞれ適切な作業物質を使った複数の冷却段が 300 K  $\rightarrow$  4 K  $\rightarrow$  0.7 K  $\rightarrow$  0.01 K  $\rightarrow$  0.0008 K のように 1~2 桁の温度比でカスケード接続されている (ウェットタイプの希釈冷凍機の例)。各冷却段は、次の低温段を予冷するとともに低温側への外来熱リークを遮断する役目も果たす。熱絶縁体の熱伝導率 ( $\kappa_T$ ) は  $T \leq 1$  K の極低温下で  $\kappa_T \propto T^\alpha$  ( $\alpha = 2 \sim 3$ ) のように温度の冪乗で急低下するので、注意して設計すればサブ mK 段への熱リークを 10 nW まで落とすのはそれ程難しくない。このように、低温になるほど冷凍機の冷却力は減少するが、そもそもより小さい (熱) エネルギー変化の検出を求めて低温にするのであればそれは問題ではなく、その環境を維持できる断熱性も自然に得られるので、さらなる低温を目指すことは本質的に有意義である[9]。

ただし、2 つの核ステージ間のエントロピーの受け渡し (ポンピング) は熱伝導の形で行われるので、両者の間の熱伝導性が十分良くないとステージ間の温度差を大きくする必要があり、CNDR の性能は劣化してしまう。熱伝導は不可逆過程であり、温度差が大きくなると準静的変化からのずれ (不可逆性) によるエントロピー増大が大きくなり、ポンピングできるエントロピー量が減ってしまうのである。具体的には、両ステージ間の全熱抵抗 ( $K_T$ ) は  $T = 4$  K での残留電気抵抗 ( $R_0$ ) で表して 200 n $\Omega$  以下とする必要がある (後述する熱スイッチ 2 が閉状態の時) [10]。もう一つ、低温になればそれだけ測定に付随した発熱も押さえる必要がある。ただ、現状でもサブ mK 実験環境に適合した測定手段は多数ある。

## CNDR の概要と動作サイクル

図 1 は、実際に試作した CNDR の構成を横方向に展開した模式図である。CNDR には 2 つの核ステージを並列接続するタイプと直列接続するタイプの 2 種類あるが、試作機では、冷却力は劣るが熱スイッチの数が少なく構造がより単純な直列型をまずは採用した。磁気シールドされた小型超伝導マグネットに収

めた 2 つの  $\text{PrNi}_5$  核ステージ (NS1、NS2) のうち、NS2 は常時試料と熱接触しており、エントロピーポンピング過程を除き常にゆっくりと消磁することで外来熱リークや測定発熱を吸熱し(吸熱によって核スピン系のエントロピーは上昇する) 試料温度を一定に保つ役割を担う。これに対して、NS1 は NS2 に蓄積したエントロピーを自身に移しこれを予冷段の希釈冷凍機に吐き出すサイクルを担う。希釈冷凍機と NS1、NS1 と NS2 の間にはそれぞれ Zn の超伝導熱スイッチ (HSW1、HSW2) を設け、各過程での熱のやり取りを遮断 (開)・導通 (閉) する。実際には、主要構成要素の核ステージ、磁気シールド付き小型超伝導マグネット、Zn 超伝導熱スイッチを図 2(a)のように U 字型に配置し、装置全体ができるだけコンパクト (156W×84D×240H : 単位は mm) になるよう工夫してある。図 2(b)の写真にあるように、実験空間を広く取れる最近の無冷媒希釈冷凍機であれば、十分後付けできるサイズである (この写真には冷却テストで暫定的に使った 2 つの Pt-NMR 温度計[4]も CNDR の両端に写っている)。試作機の全重量は約 5 kg であるが、1 kg は減量できそうな余地がある。

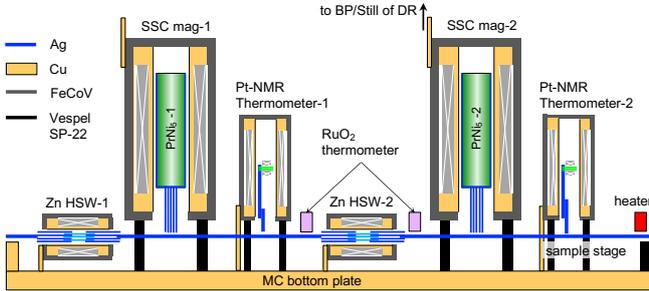


図 1 CNDRの概念図。中央の第2熱スイッチの右が第2核ステージ (NS2 : 試料ステージ) 側で、左が第1核ステージ (NS1) 側。最底部は希釈冷凍機の混合器温度で、断熱消磁用超伝導マグネットは断熱支持棒 (黒色) で最底部に固定されている。

各構成要素の製法と性能評価の結果は文献[11-13]で詳述したので割愛するが、いくつかのポイントを挙げておく。磁気作業物質 ( $\text{PrNi}_5$ ) と熱リンク (アニールした高純度 Ag 線) は Zn ハンダで接続した。その接触熱抵抗 (4 nΩ) は Ag 線や  $\text{PrNi}_5$  自身の抵抗より 1 桁小さくできた[11]。超伝導マグネットの磁気シールドは、逆巻き超伝導コイルで囲うアクティブシールド方式ではなく、飽和磁束密度の高い高透磁率材  $\text{Fe}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{V}_{0.02}$  で囲う方式とした。この方が中心磁場の大きさや均一度を高くできる[12]。超伝導マグネットの線材 (NbTi) は第 II 種超伝導体なので、磁場掃引するとき磁束量子の不可逆運動に伴って発熱する。単位体積当たりの発熱量はマルチフィラメント線材のフィラメント径にほぼ比例して増加することが分かったので、細いフィラメント径 (10 μm φ) の線材を使った[12]。超伝導熱スイッチは閉から開への切替時に発生する磁気潜熱が臨界磁場の 2 乗に比例する一方、転移温度の 1/10 以上の温度になると閉時の熱漏れが顕著になる。Zn を超伝導エレメントに使うことで、これら相反する要求を十分満たす設計ができる[13]。

CNDR の動作サイクルは次の 4 つの熱過程からなり [8]、これらを図 3 のエントロピー図で説明する。

- ① 1.2 T の磁場中で NS1 (体積 10 cm<sup>3</sup> の  $\text{PrNi}_5$ ) を 24 mK から 17 mK まで予冷し、NS1 の核スピン系がもつエントロピーを希釈冷凍機に吐き出す過程。この間、HSW1 は閉、HSW2 は開。
- ② NS1 を 0.7 mK ( $T_f$ )・30 mT まで断熱消磁する過程で、最終温度  $T_f$  は、維持したい試料温度  $T_s$  (0.8

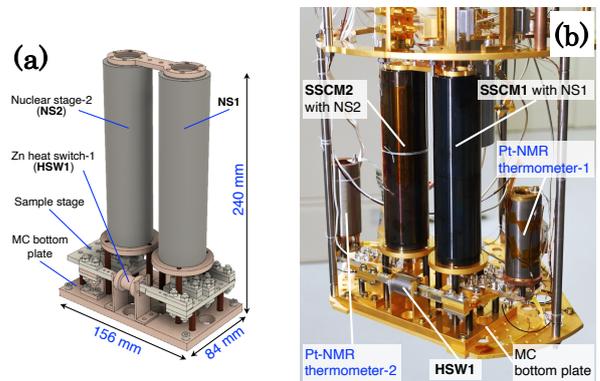


図 2 CNDRの(a)組立図と(b)希釈冷凍機に搭載した写真(暫定的に両ステージには2つのPt-NMR温度計が取付けられている)。

mK：図中緑点線）より若干低い温度とする。この間、HSW1もHSW2も開。

①②そして④の間、NS2はゆっくり消磁して $T_S$ より若干低い温度に保ち、外来熱リークや測定発熱を吸熱して試料温度を $T_S$ に保つ（上向き青矢印はこの間のNS2の核スピントロピーの増加）。

③ NS2からNS1へのエントロピーポンピングの過程で、NS2は等温励磁（下向き青矢印）しNS1は6 mTまで等温消磁（上向き赤矢印）する。この間、HSW1は開、HSW2は閉で、エントロピーを熱流として移行するため、NS2の温度は逆に $T_S$ より若干高く保つ。

④ NS1を24 mK・1.2 Tまで断熱励磁する過程。この間、HSW1もHSW2も開。なお、NS1の温度が希釈冷凍機のベース温度に到達した時点でHSW1は閉じるので、そこから先は断熱過程ではない。

①～④のサイクルを繰り返すことで（この例では4.5時間/サイクル）、無制限に長時間 $T_S$ を一定に保つことができる。なお、図中橙色点線は同体積のCu核スピンス系に8 Tを印加したときのエントロピー変化で（核スピン $I$ が異なるため高温極限でPrNi<sub>5</sub>の値と合わせた）、1.2 T中の増強核磁性体PrNi<sub>5</sub>と同じエントロピー変化を得るには8 Tを印加しなければならないが分かる。

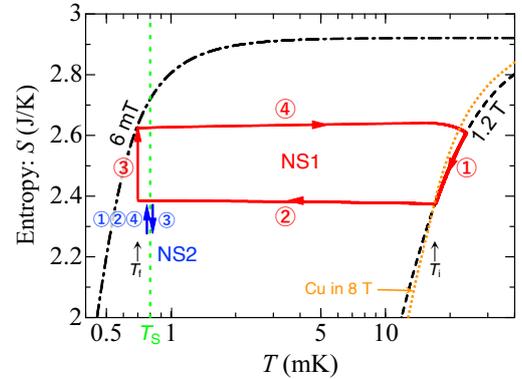


図3 CNDRの熱サイクルのシミュレーション結果[8]。赤線と青矢印はそれぞれNS1とNS2のエントロピー変化。橙色点線は同体積のCu核スピンス系に8 Tを印加したときのエントロピー変化。

## テスト冷却の結果

図4に試作機の冷却テスト結果の一例を示す。ここでは1.5日間・9サイクルにわたり、前半 $T \approx 0.7$  mK、後半 $T \approx 1.0$  mKを連続発生させたときのNS2ステージ（試料ステージ）に固定したPt-NMR温度計の読み（ $T_{ST2}$ ）とNS1とNS2に印加した磁場（ $B_{NS1}$ と $B_{NS2}$ ）の時間推移を示した[14]。テスト冷却では、各構成要素間の熱抵抗や各要素への熱流入を実測すること、そして複数回の一定熱サイクルのもとで温度がどのように時間推移するかの実測が目的だったので、必ずしも $T_S$ を正確に一定に保つ努力（例えば電気ヒーターによる試料ステージへの入熱）はしていない。それでも $T_{ST2} = 0.72 \pm 0.01$  mKそして $0.96 \pm 0.01$  mKと高い精度で試料ステージの温度を固定できている。希釈冷凍機のヘリウム3循環経路の閉塞や停電など外的要因がない限り、無制限にサブ mK 温度を発生・維持できることが実証できた。なお、この冷却テストは当低温科学研究センターのミリケルビン量子プラットフォームに設置された希釈冷凍機[15]（公称値でベース温度10 mK、100 mKでの冷却力400  $\mu$ W）を共同利用して実施した。

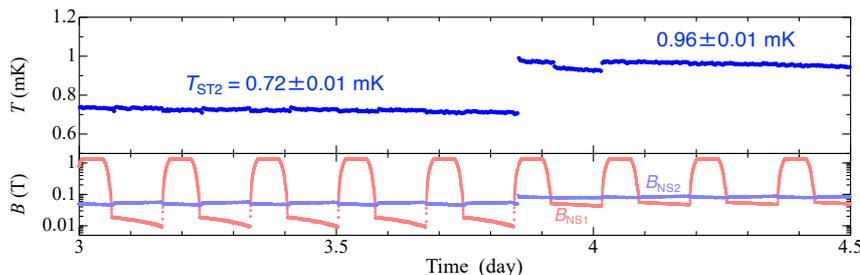


図4 CNDR試作機の冷却テストの一例[14]。図が煩雑になるのを避けるため $T_{ST1}$ のデータは省略した。

図5は、上記冷却テストで決定した熱抵抗値や熱流入値を使い、熱シミュレーションで予測した最大冷

却力 ( $\dot{Q}_{\max}$ ) の温度変化である (赤点)。ここで  $\dot{Q}_{\max}(T_{ST2})$  とは、ある  $T_{ST2}$  を維持するとき持ち得る最大の冷却力のことで、このとき熱サイクルのパターン (NS1 の予冷時間、NS2 から NS1 へのエントロピーポンピングの際の  $T_{ST1}$  と  $T_{ST2}$  の値そしてポンピングにかかる時間) はユニークに定まる (最適サイクル)。あるいは単純化して言えば、 $T_{ST2}$  を所望の温度に固定したいときは、最適サイクルで運転した上でこの図で決まる一定の熱量をヒーターで与えれば良い。 $T=1, 2, 3$  mK における最大冷却力は 9, 50, 100 nW となるはずである。

一般に希釈冷凍機は温度の二乗に比例する大きな冷却力をもつが、10 mK 以下では液体ヘリウム 3 循環に伴う粘性発熱のため冷却力が急減する。図 5 の黒破線は最もベース温度が低い製品の実測値である [4]。本機を追加すれば、サブ mK 温度を発生・維持できるだけでなく、市販の希釈冷凍機では到達不可能な  $1 \leq T \leq 5$  mK の温度域が簡単に手に入る事が分かる。なお、このシミュレーションは冷却テストに使った希釈冷凍機の場合について行った。

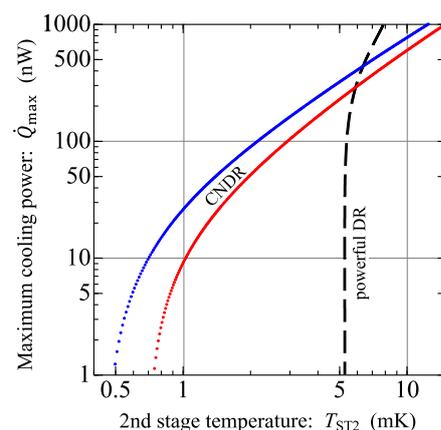


図5 CNDR試作機の最大冷却力のシミュレーション結果。赤丸は現状、青丸は本文に記した改良を施した場合。黒破線は最も高性能な市販の希釈冷凍機の冷却曲線[4]。

## 今後の展望

今後はまず、図 5 のシミュレーション (赤点) と実測の一致を調べる実験を行いたい。続いて数々の装置改良の計画がある。まず、(i) 暫定使用している Pt-NMR 温度計は連続的な測温ができず (1 mK で約 100 秒の測温間隔をあける必要あり)、それなりの大きさ (32φ × 90L) があるので CNDR 本来のコンパクトさを損ねている。そのため、新しい小型連続測温サブ mK 温度計を開発したい。次に、(ii) 1 核ステージ当り 4 nW の残留熱リークを 1 桁減らしたい。冷却テストを通じて、熱リークの主成分が希釈冷凍機の予冷段に使われているパルス管冷凍機の機械振動由来だと分かったので、核ステージのより強固な断熱支持法を開発する。そして、(iii) 両核ステージ間の全熱抵抗を現行の 270 nΩ から 140 nΩ 以下に半減したい。いくつかの改善策の腹案がある。(ii) と (iii) を改良できれば、この CNDR 試作機は最終的にベース温度 0.5 mK、 $T=1, 2, 3$  mK における冷却力 26, 90, 150 nW の能力を発揮するはずである (図 5 青点)。また、より大きな冷却力が期待できる並列型 CNDR も将来試してみたい。とは言え、現状の試作機はベース温度 0.7 mK を発生維持しており、 $T=1, 2, 3$  mK での冷却力は 9, 50, 100 nW と評価できるので (図 5 赤点)、すでに実用機と呼んで差し支えない性能をもっている。元々、本開発に成功した暁には、これをミリケルビン量子プラットフォームの新たな共同利用装置として全国的な共同利用に供する計画を温めていたので、サブ mK 温度の実験にご興味のある研究者はご相談下さればと思う。

最後に、本開発はミリケルビン量子プラットフォームを共同利用できたことで、格段にスピードアップしました。同プラットフォームの開設をバックアップ下さった歴代低温科学研究センター長の大越慎一教授 (大学院理学系研究科)、鹿野田一司教授 (現 University of Stuttgart)、そして現センター長の島野亮教授に感謝いたします。装置部品の大部分は理学系技術部・装置試作室に、一部は生産技術研究所・試作工場に加工いただきました。本研究の一部は科学研究費補助金 (15K13398) の援助のもとで行いました。執筆者の一名 (瀧本) は本学リーディング大学院 MERIT の援助を受けて本研究に従事しました。

## 参考文献

- [1] IndustryARC, “Cryogen Free Dilution Refrigerators Market – Forecast (2023–2028)” :  
<https://www.industryarc.com/Report/18092/cryogen-free-dilution-refrigerators-market.html>
- [2] H. E. Hall, P. J. Ford, and K. Thompson, *Cryogenics* **6**, 80 (1966) : ベース温度は 65 mK.
- [3] B. Neganov, N. Borisov, and M. Liburgu, *Sov. Phys. JETP* **23**, 959 (1966) : ベース温度は 56 mK.
- [4] F. Pobell, “Matter and Methods at Low Temperatures”, Third Edition, (Springer, Berlin, 2007).
- [5] P. J. Shirron et al., *Cryogenics* **74**, 2 (2016).
- [6] van Vleck 常磁性体である  $\text{PrNi}_5$  中  $\text{Pr}^{+3}$  イオンの電子スピン系の基底状態は一重項非磁性だが、外部磁場を印加すると非一重項励起状態と混合して有限のモーメントが現れ、それが超微細相互作用を通じて Pr 核スピン ( $I = 5/2$ ) 位置に外部磁場が 12.2 倍に増強された実効磁場として働く。こうした一連の増強核磁性体が NDR の有効な磁気作業物質となることや、中でも  $\text{PrNi}_5$  が 0.6 mK までは核磁気秩序しないなど最も優れた性質をもつことは、Bell 研の K. Andres による精力的な研究で明らかになった : K. Andres, S. Darack, and H. R. Ott, *Phys. Rev. B* **19**, 5475 (1979)。続いて、F. Pobell のグループが Pr 核スピン系が転移温度 0.40 mK で強磁性磁気秩序することを見出し : M. Kubota, et al., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1812 (1980)、転移温度直下の 0.3 mK 程度まで発生できる NDR が各地で製作された。こうした NDR 開発の歴史は Ref. [4] に詳しい。
- [7] 戸田亮, 福山寛 「超小型サブミリケルビン連続冷凍システムの開発 I」、第 70 回日本物理学会年会 (2015 年 3 月、早稲田大学) 講演番号 22pAA.
- [8] R. Toda, S. Murakawa, and H. Fukuyama, *J. Phys. Conf. Ser.*, **969**, 012093 (2018).
- [9] 最後は、宇宙線や環境由来の  $\gamma$  線が冷凍機の構成物質と相互作用する際放つエネルギーが熱リーク量 ( $\sim 0.1$  nW) を決めるとされ、これが律則となる場合、NRD のベース温度の最下限は  $\mu\text{K}$  域になる。例えば、P. Schiffer et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 120 (1992); E. Nazaretski et al., *J. Low Temp. Phys.* **137**, 609 (2004) を参照。
- [10] 極低温下での熱の良導体は Cu や Ag などの純金属であり、そこでは熱伝導度 ( $K_T$ ) と残留電気抵抗 ( $R_0$ ) の間に Wiedemann-Franz 則 :  $K_T = \mathcal{L}_0 T / R_0$  ( $\mathcal{L}_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$  は Lorenz 数) が成り立つ。極低温で温度をさまざまに変えて  $K_T$  測定するより、1 つの標準温度 ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) で  $R_0$  を測定する方がずっと容易なので、通常この法則を利用して、測定した  $R_0$  値から  $K_T(T)$  を推定する方法が取られる。なお、有名な Ref. 4 の教科書には、数 K の温度域で Ag や Al で異常に低い  $\mathcal{L}_0$  値 (1/2 から 1/20 : つまり  $\mathcal{L}_0$  が定数でない) を示す研究が紹介されており混乱があるが、我々は最近、Ag と Zn に関しては少なくとも 1 K 以下では  $\mathcal{L}_0$  値に異常がないことを実測して確認した (Ref. 13 参照)。
- [11] S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa, and H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **208**, 492 (2022).
- [12] S. Takimoto, R. Toda, S. Murakawa, and H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **201**, 179 (2020).
- [13] R. Toda, S. Takimoto, Y. Uematsu, S. Murakawa, and H. Fukuyama, arXiv:2209.08260v1.
- [14] 瀧本翔平, “Development of Compact and Continuous Nuclear Demagnetization Refrigerator”, 博士論文、東京大学 (2023) .
- [15] 福山寛 「ミリケルビン量子プラットフォームの開設」、2021 年東京大学低温科学研究センター年報 (pp. 71) ; <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/FSI/index.html>

## コラム

### 雑感

液化供給部門 阿部 美玲

低温科学研究センターの寒剤供給では、規模や立地などの制約から、容器を各建物入口にある「集配場所」までトラックでまとめて配達または回収して、集配場所から実験室までは使用者が各自で移動する体制をとっています。液体窒素の集配場所は約 50 か所、液体ヘリウムの集配場所は約 10 か所が本郷キャンパス内に点在しています。雨の日も風の日も容器を運んでくださる委託業者の皆さんには頭が下がります。いつもありがとうございます。

平日の午前中は液体窒素の集配業務が行われています。委託業者のトラックはセンターと各集配場所の間を空容器の回収と充填容器の配達で合わせて 8 往復またはそれ以上の回数を走行します。その途中、委託業者の皆さんが集配場所に出されたままの液体ヘリウム容器を見つけてセンターに知らせてくださることがあります。連絡を受けるとセンターから使用研究室に、すみやかに容器を実験室に引き上げる、または、もし回収希望の容器であれば容器回収を申し込む、いずれかの対処を依頼しています。

寒剤容器を長時間にわたり集配場所に出したままにすることは防災や防犯の面で好ましくありません。さらに液体ヘリウム容器の場合、容器の中で自然蒸発したヘリウムが多少なりとも大気に逃げてしまいかねません。もし配達したその日のうちに容器を実験室に引き上げて回収配管につなげたなら自然蒸発したヘリウムをもっとリサイクルできたのに…研究室のヘリウム回収量も増えて液体ヘリウム使用料金を安く抑えられたかもしれなかったのに…などと個人的には毎回気を揉んでいます。

日本国内で使用されているヘリウムはすべて海外からの輸入品です。そのため産出国での生産状況や国際的な物流情勢などの影響をもろに受けてしばしば入手困難な状況に陥ります。各使用研究室のヘリウム回収率が良好なおかげで日々の供給を維持できているものの、現時点では本郷のリサイクルシステム内のヘリウム増量はかなり厳しいと言わざるを得ません。

液化供給部門では申込状況と手元の容器保管状況を見比べてどの順番でどの容器に汲み入れるのが最善となるか熟考しながら汲み出し作業を行なっています。それでも申込が集中した日にはやむなく配達本数を削る判断をせざるを得ないこともあります。理由は複数ありますが、大型貯槽のヘリウム液量が極端に少ないとき、すぐに使える冷えた容器が足りないとき、午後トラックが出発する時間までに汲み終えることができないときなどです。もしヘリウムをもっとたくさん持っていたなら汲み置き容器を数多く用意できて今日も配達できたのかもしれないのに…ない袖は振れぬとはいえ心苦しいばかりです。

平日の午後は液体ヘリウム容器集配が行われます。集配場所ごとに「配達はあるが容器回収は無い」「配達は無いが容器回収はある」「両方ともある」「両方ともない」の 4 つのパターンが考えられます。また、本数や種類の組み合わせ次第によってはトラックの荷台にすべての容器が載

らないときがありセンターと各集配場所の間を複数回にわたり往復する日もあります。

液体ヘリウムは配達だけでなく返却容器の回収も事前申込制となっています。昔は申込を電話で受け付けていましたが、近年は繁忙などのため電話に即応できない日も増えました。そこで2022年春からウェブシステムによる申込に変更しました。トラックに載せる本数や巡回するルートをより具体的にイメージできるようになったので委託業者の皆さんにはおおむね好評のようです。液化供給部門としても翌日以降の汲み出しできる本数を以前より見通せるようになりました。使用研究室の皆様には引き続きご利用いただければと思っています。

ところで、半年ほど前までは、夕方になってから「液体窒素の容器がなくなった」という電話での相談を受けることが月に何度かありました。配達先の集配場所を間違えた可能性も考慮して、まずは探している容器の容器番号と集配場所に置いた日を質問するのですが、中には「容器を置いたのは1週間前ですがなくなったことに気付いたのはついさっきです」あるいは「大きさも容器番号も建物名もいつ置いたのかもわからないです、白いつもの容器がいつもの場所にないんです」といったこちらも困惑してしまったお答えも多々ありました。

液体窒素の供給規模が近年急増して日常業務に混迷がみられるようになったため、2022年10月から液体窒素容器集配もウェブシステムによる事前申込制に移行させていただきました。背景や主な効果を「液化供給部門 活動報告」に記述しましたのでご高覧いただければ幸いです。ちなみに、前述のような「容器がなくなった」という電話相談は事前申込制へ移行したあとの半年間でわずか2件にとどまりましたことをここに追記させていただきます。どちらも自研究室の別の方が先に容器を持ち帰っておられたケースでした。

## 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10回運営委員会（令和4年7月4日開催）

第11回運営委員会（令和4年12月5日開催）

第12回運営委員会（令和5年1月19日開催）

第13回運営委員会（令和5年3月6日開催）

#### 運営委員会 名簿（任期 R3.4.1~R5.3.31）

(委員長) 鹿野田 一司	センター長・教授	大学院工学系研究科物理工学専攻 ・低温科学研究センター（兼務）
齊藤 英治	教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
三田 吉郎	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総合研究機構
小林 研介	教授	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
大越 慎一	教授	大学院理学系研究科化学専攻
奥田 傑	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・生産技術研究所（兼務）
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4回専門委員会（令和4年6月3日開催）

#### 専門委員会 名簿（任期 R4.4.1~R6.3.31）

(委員長) 鹿野田 一司	センター長・教授	大学院工学系研究科物理工学専攻 ・低温科学研究センター（兼務）
為ヶ井 強	准教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
岡本 徹	准教授	大学院理学系研究科物理学専攻
大戸 梅治	准教授	大学院薬学系研究科薬学専攻

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

## 低温科学研究センター編集委員会

### 編集委員会 名簿 (任期 R3.4.1~R5.3.31)

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	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
奥田 傑	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 (～R4.10.31)

## 低温科学研究センター教職員

### 教職員 名簿

#### センター長

鹿野田 一司 大学院工学系研究科物理工学専攻・教授 (兼務)

#### 研究開発部門

島野 亮 教授  
 大越 慎一 大学院理学系研究科化学専攻・教授 (兼務)  
 福山 寛 特任教授  
 村川 智 准教授  
 藤井 武則 助教  
 中村 祥子 特任助教 (～R4.10.31)

#### 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  
 中川 幸祐 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 学術専門職員

板垣 信則	學術専門職員
事務室	
野呂 清隆	専門員（兼）事務室長
佐々木 陽子	特任専門職員
油井 聡	上席係長
細野 久美	係長（～R4.6.31）
草島 葉子	係長（R4.7.1～）

# お知らせ

## 人事異動

### 教員

特任教授	福山 寛	令和4年4月1日	役職変更
特任助教	中村 祥子	令和4年11月1日	転出（九州大学へ）

### 職員

学術専門職員	寺岡 総一郎	令和4年4月1日	採用
係長	細野 久美	令和4年7月1日	転出（農学生命科学研究科 附属生態調和農学機構へ）
係長	草島 葉子	令和4年7月1日	転入（農学生命科学研究科 附属生態調和農学機構より）
上席係長	油井 聡	令和5年3月31日	定年退職
学術専門職員	寺岡 総一郎	令和5年3月31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 藤井 武則

昨年まで 8 年間編集・校正担当を行ってきた中村祥子特任助教が九州大学に栄転されたので、本年度から私が編集を担当することになりました。中村さんのようなきめ細かい校正は出来ないと思いますが、迅速かつ正確な編集作業を心がけてまいりますので、今後ともよろしくお願いたします。

2022 年度はコロナ禍も概ね収まり、あらゆることが正常化してきました。低温科学研究センターでは、コロナ禍で皆がリモートワークを行う中においても、大学機能の最低限の維持のために、技術職員の方々によって、液化運転、ヘリウムガス回収作業等の業務が続けられました。職員の中からコロナ感染者が出たら、センター内が立ち入り禁止になり、液化業務も続けられませんが、自分自身のためだけでなく全学のためにも体調管理を行わなければならない。という重圧の中、奇跡的に感染者が出ることなく寒剤供給を行うことが出来ました。改めて、学内で低温研究が出来るのは、センター技術職員の方々の弛まぬ努力のおかげだと痛感いたしました。一方、2020,2021 年度とリモートで行ってきた研究交流会が完全対面形式になり、コロナ禍前に肩を並べる発表件数でにぎわいました。また、センターの重要な任務の一つである安全講習会は、コロナ禍で e-learning を立ち上げましたが、オンデマンドで講習を受けられることが好評で、今後も続けることとなりました。これによって日程調整や会場の設定などの業務が無くなり、教職員の負担が軽減されました。コロナ禍によって DX 化が進んだ典型例のように思います。

このように、コロナ禍において、変わった点、変わらぬ点がありますが、全体的には良い方向に向かっているような気がします。今後も、寒剤供給をとおして学内の研究活動を支えることが出来るよう努力してまいりますので、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

木村 剛	教授	工学系研究科物理工学専攻
田中 雅明	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



## Annual Report 2022

(Cryogenic Research Center, the University of Tokyo)

令和4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14号 2023年10月

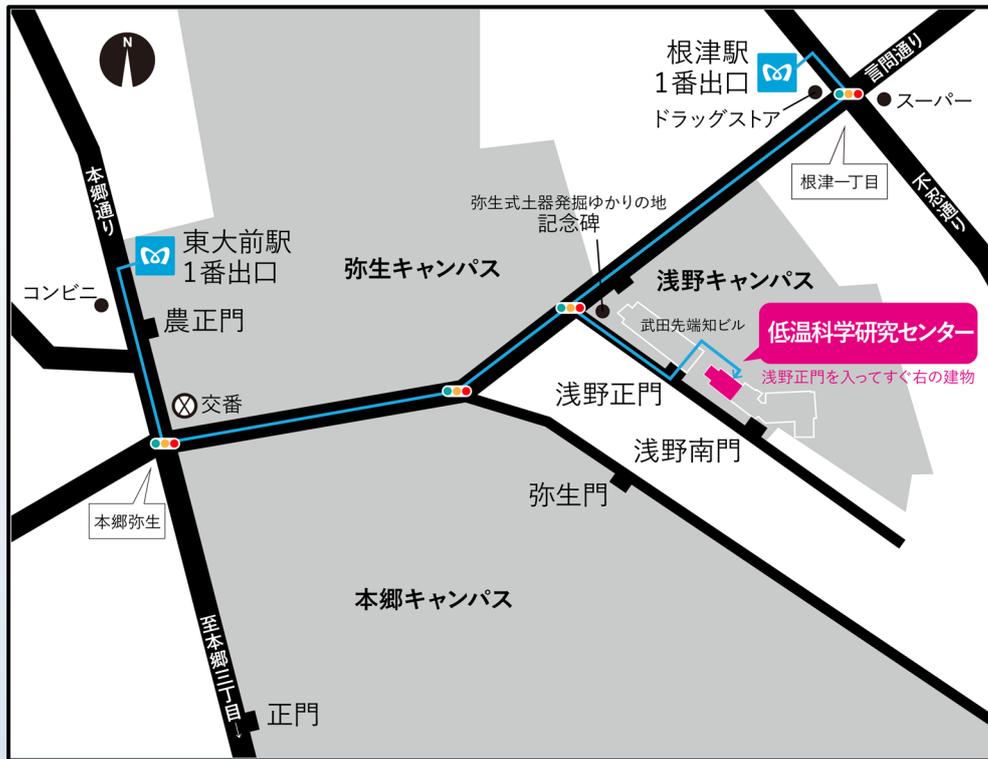
Volume 14, October 2023

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