



Annual Report 2023

Cryogenic Research Center The University of Tokyo



令和5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



表紙

「最高の冷却性能を示す固体冷媒」

最高の冷却性能を示す固体冷媒の結晶構造(左上図)。材料に圧力を印加したあと、断熱的に開放する過程の模式図(左下図)。本材料において、圧力開放時に85Kという 巨大な可逆的断熱冷却温度を示すことを見出した(右図)。

(理学系研究科・化学専攻・大越研究室より提供。詳細は研究開発部門研究実績報告 P68 「最高の冷却性能を示す固体冷媒の開発」に掲載。) 2023 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、本学で寒剤を利用して進められている広範な 研究の紹介として、工、農、医、薬、理、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。

2023 年度の液体ヘリウムの年間供給量は約 20 万 3 千リットル、 液体窒素は約 52 万 4 千リットルとなり、高い水準となりました。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 2023 年度は 96.4%という高いヘリウム回収率を達成しました。一昨年度より全国規模で深刻化 していたヘリウム不足が本年度も続き、損失ガスの補充調達に苦労しましたが、高い回収率 と液化機の効率的な運転に支えられて、大きな支障なく乗り切ることができました。ユーザ ーの皆様のご努力とご理解に感謝申し上げます。また日頃より液化業務に使命感を持って 従事している技術職員の皆様にこの場を借りて感謝いたします。

共同利用設備では、2022年度7月に本格運用を開始した極低温量子プラットフォームが 軌道に乗り、本年度は通年で約80%の利用率に達しました。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 るという稀有な試みですが、低温科学・低温技術の社会需要の広がりを受けて学外企業の利 用受付けも開始しています。従来から運用している低温物性計測装置の共同利用も使用率 は増加傾向にあります。ヘリウム価格の高騰により寒剤利用環境の維持が困難になる中で、 本共同利用設備の重要性は増していくものと思われ、ユーザーフレンドリーな設備として 今後も一層の安定的な運用を進めて参りたいと考えております。

研究開発部門、共同利用研究室では、超伝導、超流動をはじめとする低温量子物性、低温 物質科学に関する多彩かつ最先端の研究が展開されています。人事面では、研究開発部門に 関ロ文哉特任助教が 7 月より着任しました。また本年度も、寒剤を横串として学内の若手 研究者、大学院生が集う部局横断学術交流の場として研究交流会を開催し、ロ頭、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を支える寒剤を安定して学内に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。

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
0	Magnetic ordering, thermodynamics, and anisotropic transport of the van-der-Waals helimagnet
	DyTe ₃
	ヒルシュベルガー マックス、エサー セバスチアン、山田 林介(工学系研究科 物理工学専攻 ヒルシュベルガー研究室)
0	水素細菌の複合体タンパク質のクライオ電顕による構造解析 14
	廖 増威、伏信 信矢(農学生命科学研究科 応用生命工学専攻 酵素学研究室)
0	胸部単純写真における結節影の自動検出における最近の成果
	- 架空画像を用いた学習による性能向上の試み
0	サブテラヘルツ波がタンパク質と水の相互作用に与える影響の NMR 法による解析 22 徳永 裕二 (薬学系研究科 生命物理化学教室)
0	ディラック半金属におけるスピンホール効果
共同	利用研究室 研究実績報告
0	温度計測能を有する機能性磁性錯体の構築
0	分子線エピタキシー法を用いた GaAs(111)B 基板上に成長 Fe-As 薄膜の結晶構造および磁気特性
	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)
0	半導体・酸化物ヘテロ構造を利用した機能性素子の開拓 45
	ナノ物理・デバイス研究室(工学系研究科 電気系工学専攻)
0	超伝導転移端センサの研究
低温	科学研究センター 各部門報告
研究	究開発部門 部門報告
	島野 売、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)

共同利用設備・戸田 亮 (低温科学研究センター 共同利用部門)

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	86
研究交流会	88
その他	
職員研修	95
1. 高圧ガス保安係員(一般)講習(令和5年度第3回) 受講報告	
2. 日本物理学会 2024 年春季大会 参加報告	
3. 令和5年度 高圧ガス保安教育(従事者向け) 参加報告	
技術系職員 発表リスト	97

技術ノート

0	ミリケルビン抵抗温度センサの簡単な自作法	100
	福山 寛(低温科学研究センター 研究開発部門)	

各種委員会・センター教職員名簿	107
お知らせ	109
編集後記	110

研究ノート

Magnetic ordering, thermodynamics, and anisotropic transport of the van-der-Waals helimagnet DyTe₃

工学系研究科 物理工学専攻 ヒルシュベルガー研究室 氏名 ヒルシュベルガー マックス、エサー セバスチアン、山田 林介

In van-der-Waals materials, monolayer or few-layer sheets and novel interfaces can be realized to enable the development and design of next-generation optical and spintronics responses. Many such layered materials are collinear ferromagnets or antiferromagnets, and there are rather few materials with incommensurate helimagnetic orders. This is unfortunate, because helimagnets are heavily sought after for the design of multiferroics platforms: they naturally couple charge polarization and the magnetic texture. We use helium-temperature cryostats to reveal the phase diagram, transport anisotropy, and magnetic structure of DyTe₃, whose layered crystal lattice has highly metallic tellurium layers separated by dysprosium square net sheets. The characteristic behavior of this helimagnet includes the opening of a charge gap at the Fermi energy when entering the ordered magnetic phase.

1. Introduction

The discovery of magnetic ordering in monolayer devices of CrI3 has led to a rapid expansion of research into ferroand antiferromagnetism of layered materials, held together by weak van-der-Waals interactions [1]. Helimagnetic layered systems have been rather less explored. These helimagnetic structures have a fixed, left- or right-handed rotation sense, and when they are stacked in sheets, they may host complex spin textures [2] and realize multiferroics controllable platforms, with tunability of magnetism by applied external electric fields or charge currents [3]. It is thus a problem that most van-der-Waals magnets are commensurate ferro-, antiferro-, or ferrimagnets [1,4]. As for the helimagnets that are available almost always the magnetic in nature. modulation runs perpendicular to the layers, with a relatively simple spin arrangement in individual layers (Table 1).

With the aim of realizing helimagnetism in a



 \boxtimes 1. **a**, Crystal structure of DyTe₃ with alternating Te and DyTe layers. The magnetic Dy ion forms two types of bonds: covalent bonding to Te-B and weak van-der-Waals bonding to Te-A. **b**, the Dy ions form staggered square net patterns, which **c**, appear like a zigzag chain when seen along the *a*-axis. **d**, The helimagnetic texture in DyTe₃ determined from neutron scattering.

layered material, where sheets are weakly connected by van-der-Waals bonds, we target rare earth tritellurides RTe_3 (R rare earth element).

Compound	q - vector	Trans.	Mag.
DyTe ₃	$q_{\rm cyc} \sim (0, 1, 0.207)$	М	NCP
	$q_{\rm AFM} \sim (0, 1, 0.5)$		
Fe5-xGeTe2	$\pm 1/3 \cdot (1, 1, 3)$	М	NCP
	$\pm 3/10 \cdot (0, 0, 3)$		
AgCrSe ₂	(0.037, 0.037, 3/2)	Ι	CP
NiI_2	(0.138, 0, 1.457)	MIT	CP
NiBr ₂	(0.027, 0.027, 3/2)	Ι	CP
CoI ₂	(1/12, 1/12, 1/2)	-	CP
	(1/8, 0, 1/2)		
MnI_2	(0.181, 0, 0.439)	Ι	CP
Co1/3NbS2	(0.5, 0, 0)	М	NCP
Co1/3TaS2	(0.5, 0, 0)	М	NCP
$Cr_{1/3}NbS_2$	(0, 0, 0.025)	М	NCP
Cr1/3TaS2	(0, 0, 0.081)	М	NCP

表 1. Magnetic properties of van-der Waals systems with complex magnetic order. Electrical transport properties (Trans.) are categorized into metals (M), insulators (I), and materials with metal-to-insulator transition (MIT), and spin textures (Mag.) are classified into coplanar (CP) and noncoplanar (NCP).

The interplay of correlations and topological electronic states is being actively studied in these compounds [5] and their structure can be exfoliated down to the thickness of a few monolayers. RTe3 consist of tellurium Te2 bilayers and covalently bonded RTe slabs; both these blocks have characteristic square net motifs (Fig. 1a). Note that the tellurium 5pelectrons are localized in Te₂ bilayer sheets (within the *ac* plane), forming dispersive bands of high Fermi velocity $v_{\rm F}$ [6]. Correlation phenomena are enhanced by such twodimensional electronic structures: for example, wave (CDW) density order charge and superconductivity have both been observed in RTe₃. Although many such correlation phenomena have been realized in RTe_3 , their magnetic properties are largely unknown; it has proved challenging to develop a detailed spinstructure model, due to the complex interplay of layers structure, coupling of magnetism and a charge-density wave. Also, there are experimental challenges like the rapid oxidation of RTe_3 surfaces in air.

In this project [7], we investigate helimagnetic, cone-type orders of DyTe₃ using polarized elastic neutron scattering, thermodynamic, and transport experiments. We reveal the magnetic texture in real space, probe its evolution with temperature and magnetic field, and discuss its relationship to CDW formation. In DyTe3, dysprosium moments are arranged in square net bilayers, where each ion has neighbors within its own layer, and within the respective other layer (Fig. 1b). As all magnetic orders of DyTe₃ observed here are uniform along the crystallographic *a*-axis, it is reasonable to understand each square net bilayer as an effective zigzag chain of magnetic rare earth ions and to define magnetic interactions J_1 and J_2 in terms of nearest- and next-nearest neighbors on the zigzag chain, respectively. On such chains, our experiment shows that pairs of ions have cones pointing along the same direction, followed by a flip of the cone axis (Fig. 1d, which illustrates half a magnetic unit cell). The coupling between two DyTe bilayers, i.e., between two zigzag chains, is antiferromagnetic.

Despite this complex cone arrangement, the magnetic structure defines a fixed sense of

rotation, or helicity. It is also notable that helimagnetism of Dy rare earth moments with $4f^{9}$ magnetic shell emerges despite the naive expectation of easy-axis or easy-plane anisotropy for ${}^{2S+1}L_{J} = 6H_{15/2}$, with large orbital angular momentum L=5.

2. High quality single crystals

High quality single crystals were grown with a tellurium self-flux method in an alumina crucible enclosed in a quartz tube. The growth takes about two weeks and, after centrifuging, centimeter-sized plates with residual resistivity ratio (RRR) as large as 100-300 were obtained. Pristine crystals have a reddish orange sheen, but oxidize in air within a few hours and turn silvery or black. The red hue can be recovered by peeling off a few layers from the surface of the crystal with a razor blade (self-passivation). In our department, we characterized these crystals using energy-dispersive x-ray spectroscopy, single crystal x-ray scattering, and powder x-ray diffraction of crushed single crystals. Besides small remnants of tellurium flux on the surface, which can be removed by scratching, the crystals were found to be single-phase with sharp x-ray reflections of instrumental width. The high temperature space group is orthorhombic *Cmcm*, up to a weak symmetry breaking due to charge order, but the a and c-axes (Fig. 1) have nearly the same length, and so, are difficult to distinguish by Laue x-ray. To unambiguously align the crystal axes, we had to use a single crystal diffractometer and confirm the extinction rule in momentum space, corresponding to Cmcm.



 \boxtimes 2. Magnetic susceptibility of DyTe₃ for two directions of the magnetic field, as measured by a MPMS cryostat at U Tokyo. The data indicate weak anisotropy. Inset: anisotropy of the Curie-Weiss temperature and the temperature of maximum susceptibility for three directions of the field. **b**, Specific heat of DyTe₃ across the phase transition in zero field. A double-peak transition occurs around 3.8 K.

3. Susceptibility and specific heat

We used a Quantum Design MPMS cryostat in Building 6 of the School of Engineering to measure the magnetic susceptibility for different directions of the magnetic field (Fig. 2**a**). At higher temperature, the slope of χ^{-1} versus temperature is isotropic, but there is a slight offset between curves of various field directions due to magnetic anisotropy of Dy³⁺ with L = 5orbital angular momentum. The inset of Fig. 2**a** shows the Curie-Weiss temperatures for various **B** directions, suggesting the *ac* basal plane is the magnetic easy plane of this system.

At low temperatures, the strongest enhancement of χ occurs when the magnetic field H is along the *c*-axis, i.e., parallel to the zigzag direction defined in Fig. 1d. We deduce that the magnetic moments are aligned, predominantly, along the *a*- and *b*-axes. All susceptibility curves show maxima around $T_{\rm X}$ = 4.5 K, quite far above the onset of three-dimensional, long-range magnetic order, as detected by the specific heat (Fig. 2b).

The specific heat C(T) was measured using a modified AC technique with a semiconducting heater and a semiconducting thermometer attached to the sample placed on an insulating platform, in a PPMS cryostat at building 6. We applied an oscillating voltage U to the heater of resistance $R_{\rm H}$ at frequency $f_{\rm I} = 0.5$ Hz using lockin amplifier 1 (LI1), so that the deposited power, $P_{\rm H}$ = U²/ $R_{\rm H}$, decreases at low temperature. Further, we applied an oscillating voltage to the thermometer, at $f_2 = 549$ Hz via LI2, and measured the resulting current across the thermometer by a current amplifier connected to LI2. Again, this helps to suppress heating on the semiconducting thermometer when moving to low temperatures, and it is possible to conduct temperature scans between 2.3 K and 15 K without changing the voltage amplitudes, using these settings. The output of LI2 is fed into LI1, where it is referenced to the heater excitation at second-harmonic setting (2f). The addenda of the chosen thermometers (KOA RuOx) are so small at low temperatures that we can neglect them as compared to the giant magnetic signal of Dy³⁺. This was confirmed by comparing the measured AC specific heat signal to reference measurements in zero field using the relaxation technique, also measured in the PPMS cryostat.

4. Magnetic phase diagram for *B* // (101)

In zero magnetic field, C(T) of DyTe₃ shows a two-peak anomaly, sharply defining the transitions from the paramagnetic regime to Phase II at $T_{N2} = 3.85$ K and to Phase I at $T_{N1} =$ 3.6K. As compared to the non-magnetic analogue LaTe₃, C(T) is much enhanced due to the presence of magnetic degrees of freedom. We also detect a shoulder in the data around 4.2 K, suggestive of short-range correlations, within a single layer of the structure, at high temperatures.



🗵 3. a, Magnetic phase diagram of DyTe3 with field applied in the basal plane, \boldsymbol{B} // [101]. The colormap indicates the magnetic susceptibility dM/dH, and the data points taken from specific are heat and magnetization b. of measurements. Raw data magnetization as used to generate panel (a).

Using the AC specific heat method, we can obtain a detailed phase diagram rapidly by temperature scans at various magnetic fields (Fig. 3a, white symbols). In addition, magnetization measurements in high magnetic field were carried out by a MPMS magnetometer at cryogenic temperatures, to obtain this phase diagram. Indeed, a metamagnetic double-steptransition is evident in the data. Figure $3\mathbf{b}$ further assigns various magnetic phases to features in the *M*-*H* curve.

5. Magnetic structure from neutron diffraction

To ultimately confirm the magnetic order in the zero-field ground state and in the fieldinduced phases, we prepared a large single crystal for neutron diffraction at beamline PONTA-5G of JRR-3. The crystal was set on an Al plate and aligned carefully using the abovementioned Cmcm extinction rule. The sample set in a sealed can in a helium gas environment, to prevent oxidation of the crystal before the experiment. Fig. 4 shows the experimental geometry of incoming and outgoing neutron beam \mathbf{k}_{i} and \mathbf{k}_{f} , the separation of spin-flipped (SF) and non-spin-flipped (NSF) scattering intensity in polarized neutron and exemplary data scattering. for two characteristic reflections in momentum space. The Q positions of these reflections in momentum space are located nearly at a 90 degree angle with respect to each other (insets).

Therefore, the SF intensity detects the magnetic moment components m_b and m_c for Fig. 4c, d, respectively. In a more thorough analysis of many magnetic reflections, these two components are found to be of nearly equal weight. Combined with a second type of reflection, antiferromagnetic $q_{AF} = (0, 1, 0.5)$, the magnetic order in Fig. 1d is obtained by careful refinement of a magnetic structure model.



☑ 4. Polarized neutron scattering of DyTe₃ at beamline PONTA-5G of JRR-3. a, Beam geometry, where the blue plane, k_i / k_f , Q, SF, NSF denote the scattering plane, the incoming / outgoing beam wavevector, the momentum transfer. spin-flip scattering, and non-spin-flip scattering, respectively. b, sample mounted for experiments. c,d Representative diffraction data at two points in momentum space that probe different components of the magnetic moment (see text).

6. Coupled magnetism and charge order

In well-known strongly correlated materials, various ground state orders are in competition with each other. Copper oxide superconductors famous are one example, where antiferromagnetism, incommensurate magnetic order, charge order, and superconductivity all appear in the phase diagram. By chemical alloying, pressure, temperature, or magnetic field, one such phase can be transformed into a competing order. In contrast to cuprates, the present RTe3 family realizes closely interconnected magnetic and charge order instabilities. The energy scale of the charge order is large: Angle-resolved photoemission has shown a charge gap of up to 400 meV. In contrast, the energy scale of magnetic ordering is around

10 meV.

Our experiment reveals that helimagnetic order appears at the same period as the charge order, albeit at a much lower temperature. A spin model with nearest and next-nearest neighbor exchange, as defined in Fig.1, and local distortions of the crystal electric fields due to charge order, well explains the coupling of the order parameters [7].

6. Charge gap from magnetic order

Transport experiments are suitable to detect the interplay of the conduction electron gas and the magnetic texture. The helimagnetic spin pattern as in Fig. 1d is expected to promote unidirectional, or nematic, electronic properties. We carried out careful electronic transport experiments at cryogenic temperatures to



⊠ 5. Measurement of transport anisotropy by Montgomery method for single crystals of DyTe₃. **a**, Sample mounted for measurement, with four electrical contacts. **b**, Planar anisotropy of resistance over a wide temperature window, and **c**, planar anisotropy at low temperature with magnetic transitions around 3.8 K

investigate the conductivity anisotropy in DyTe₃.

Figure 5 shows a sample prepared for resistivity measurements in the Montgomery

technique. Four gold wires are attached to a square-shaped crystal and currents are alternatingly applied along two neighboring pairs of contacts (and voltage is measured on the respective other pair). Processing this data, the resistivity anisotropy of a single crystal can be determined with a high precision. Figure 5b shows the large enhancement of anisotropy by charge density wave (CDW) order ($T_{\rm C} = 320$ K) and its suppression below 30 K due to a secondary CDW instability, which largely restores isotropic transport. Then, at the lowest temperature, the magnetic order enhances the resistivity for *J*// *c* over that for *J*// *a*: a signature of partial gap opening at the Fermi surface. Clearly, the interplay of charge and magnetic order, and the effect of magnetic order on the motion of conduction electrons in this material, warrant further scrutiny.

7. Phase diagram in tilted field

In a magnetic field, antiferromagnetic order is destabilized and a complex phase diagram emerges as a function of magnetic field angle and amplitude. Fig. 6 shows this phase diagram for rotation of the field in the basal plane, where B = 1 T corresponds to the strength of the antiferromagnetic exchange interaction (or to a Zeeman energy on the order of T_{N1} , for $m_{Dy} = 10$ mu_B). Above 1 Tesla, it is expected that $DyTe_3$ loses the antiferromagnetic coupling between spins. A possible interpretation of the present phases is that charge order couples to the ferromagnetic spin component induced by the field, and creates a longitudinal cone structure for B//c and a transverse cone structure for B//ca. So far, we have only confirmed the hypothesis for B// c using small-angle neutron scattering [7]. Many details of the complex phase diagram of DyTe₃, and related rare earth ditellurides and tritellurides, remains for future materials exploration.



⊠ 6. Phase diagram of DyTe₃ for in-plane tilted magnetic field, from susceptibility measurements in Building 6, School of Engineering. A variety of magnetic phases are realized. Out of these, our neutron scattering experiments detected a longitudinal cone structure in phase VI.

8. Conclusion and summary

DyTe₃ was found to be one of the first, helimagnetic van-der-Waals metals by ล combination of magnetometry, AC calorimetry, transport measurements, and neutron diffraction. Various specialized experimental techniques were applied to combat the challenge of rapid oxidation of single crystals for this tritelluride material. Our research opens new avenues in the exploration of van-der-Waals heterostructures and devices, for example the twisting of helimagnetic layers to realize complex spin patterns in a controlled fashion [2], and also suggests that RTe_2 , RTe_3 , R_2Te_5 (R =rare earth) compounds are an exciting target for future materials exploration and search for unconventional spin and charge textures.

This research was supported by JST through the FOREST program, and by JSPS through a grant-in aid for young researchers, a grant-in aid for JSPS fellows and the "new research field" program. A close collaboration with RIKEN Center for Emergent Matter Science is acknowledged, particularly Y. Onuki, M. M. Hirschmann, and M. Nakano for support with experiments and theoretical interpretation. Further, we acknowledge neutron scattering collaborations with Prof. Taro Nakajima (ISSP) and Dr. Jonathan White (PSI), which were instrumental for the success of this study.

The thermodynamics and transport measurement at low temperatures, which played a central role in this study, were performed using helium supplied by the Research Center for Low Temperature Science. We would like to take this opportunity to express our sincere gratitude to the staff of the Research Center for Low Temperature Science who supported our daily research activities with a stable and continuous supply of helium.

参考文献

- Huang, B. *et al.* Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. Nature **546**, 270 (2017).
- [2] Shimizu, K. *et al.* Spin moiré engineering of topological magnetism and emergent electromagnetic fields. Phys. Rev. B **103**, 184421 (2021).
- [3] Jiang, N. *et al.* Electric current control of spin helicity in an itinerant helimagnet. Nat. Commun. **11**, 1601 (2020).
- [4] Gong, C. & Zhang, X. Two-dimensional magnetic crystals and emergent

heterostructure devices. Science **363**, aav4450 (2019)

- [5] Wang, Y. *et al.* Axial Higgs mode detected by quantum pathway interference in *R*Te₃. Nature **606**, 896 (2022).
- [6] Lei, S. *et al.* High mobility in a van der Waals layered antiferromagnetic metal. Sci. Adv. 6, eaay6407 (2020).
- [7] Akatsuka, S. *et al.* Nat. Commun. **15**, 4291 (2024)

著者紹介



エサー セバスチアン

薄膜デバイスおよび積層構造 量子技術の機能性開拓に向けて積層構造の設 計や薄膜デバイスの合成を行う。



山田 林介

強相関電子系

電子間の相互作用を顕在化させ、量子力学 効果を応用につなげることを目指す。



ヒルシュベルガー マックス

強相関電子系およびトポロジカル物質 電子の波動性を活用することで、基礎・応 用物理における問題解決に取り組む

水素細菌の複合体タンパク質のクライオ電顕による構造解析

農学生命科学研究科 応用生命工学専攻 酵素学研究室 廖 増威、伏信 進矢

好熱性の水素細菌が持つ2種類の複合体タンパク質の立体構造をクライオ電子顕微鏡により解 析した。動的なタンパク質がはたらく様子を捉えるには、どのような条件でサンプルを調製して冷 却するかが鍵となる。シャペロニン GroEL-GroES では、タンパク質のフォールディングを助ける ターンオーバーの中で複合体が形成される段階にあたる、非対称な状態の構造を決定した。CO₂を 固定する酵素 Rubisco では、活性化因子 CbbQO が阻害剤を活性部位から引き出して再活性化する 状態を捕捉することに成功した。

1. はじめに

水素細菌は、水素の酸化エネルギーを利用して、 独立栄養的に(二酸化炭素 CO₂を炭素源として) 生育できる一群の細菌であり、水素酸化細菌とも 呼ばれる。50℃以上の高温で生育する好熱性の水 素細菌は独特の代謝経路を持つ興味深い研究対象 である[1]。本研究では、農学生命科学研究科 応用 生命工学専攻 応用微生物学研究室で古くから研 究 されてきた2種類の好熱性水素細菌 *Hydrogenophilus thermoluteolus* TH-1(*Hp*1)[2] と *Hydrogenobacter thermophilus* TK-6(*Hb*6) [3]が持つ巨大タンパク質複合体を対象とした。

2. シャペロニン GroEL-GroES

タンパク質はポリペプチド鎖が正しい立体構造 に折りたたまれて(フォールディングして)はじ めて機能を持つ。しかし、細胞内の環境は複雑で あり、リボソームで合成されたばかりのタンパク 質(新生タンパク質)は間違った立体構造を形成 したり凝集したりすることがしばしば起こる。 シャペロニンは細胞内で様々なタンパク質(基質 タンパク質)が正しくフォールディングするのを 助けるタンパク質複合体であり、その中でも大腸 菌の GroEL-GroES 複合体がこれまで最も詳しく 研究されてきた。GroEL はホモ 7 量体のリング二 つで構成され、ふた状のタンパク質 GroES と結合 することによって、チャンバー(空洞)を形成する (図1)。チャンバーの中に入り込んだ基質タンパ ク質は、他のタンパク質で混み合った外側の細胞 内環境から隔離されることにより、正しいフォー ルディングが促進される。また、GroEL はアデノ シン三リン酸(ATP)をアデノシン二リン酸(ADP) に加水分解する ATPase 活性を持ち、そのエネル ギーを利用して GroEL の二重リングに GroES が 結合/解離するターンオーバーが引き起こされ、 二つのチャンバーの中で交互に基質タンパク質が フォールディングするモデルが提唱されている。 しかし、2分子の GroES が同時に結合した複合体 が形成されるステップも重要であると推測されて おり、それがどのように形成されるのかはこれま で詳しく分かっていなかった。



図1. GroEL-GroES のターンオーバー

我々は好熱性水素細菌の GroEL-GroES に着目 して、これまで捉えられてこなかった状態の構造 を捉えることを目指した[4,5]。まず、生育至適温 度が 52℃である Hp1 株由来の GroEL-GroES 複 合体のクライオ電子顕微鏡解析を行った。クライ オ電顕の単粒子解析では、カーボン膜が貼られた 金属グリッドの上でタンパク質溶液を液体エタン (または液体エタン/プロパンの混合液) で急速 に凍結することにより氷包埋してサンプルを調製 し、その後に液体窒素中で保管して電顕装置のあ るところまで移送する。Hp1 株の GroEL-GroES に常温でATPを加えた後に急速凍結すると、90% 以上の粒子が、GroEL の二重リングに 2 分子の GroESが対称に結合したフットボール型の複合体 として観測された(図2左)。大腸菌の GroEL-GroES では大部分の粒子が GroEL に 1 分子の GroESが結合した弾丸型複合体として観察されて おり、フットボール型複合体は、一般的な結晶構 造解析やクライオ電顕の手法では、ATP 結合部位 を破壊した変異体 GroEL か、加水分解されない ATP の類似化合物を用いることでしか観測されて いなかった。Hp1 株の GroEL-GroES の ATPase 活性の至適温度は65℃であり、常温では活性が半 分以下に低下するため、変異体を用いずに常温で ATP を加えることによりフットボール型複合体を 捕捉できたと考えている。



図2. 水素細菌の GroEL-GroES の構造

次に、生育至適温度が 70℃の Hb6 株のシャペ ロニン複合体の構造を解析した。しかし、Hb6株 は Hp1 株よりも生育温度が高く、その GroEL も 好熱性が高いために、常温での ATPase 活性はほ とんど検出できなかった。実際、常温で Hb6 株の GroEL と GroES を混合して調製したサンプルで 電顕測定を行ったところ、粒子のうちごく一部は 複合体を形成しているように見えたが、GroEL に 結合した ATP は未分解状態で、非常に不安定な構 造であることが判明した。そこで、グリッド作成 前の加熱温度と各種の ATP 類似体を検討した結 果、AMP-PNP(非加水分解性 ATP 類似体)を添 加して 45℃で調製した試料を用いることにした。 単粒子解析の結果、興味深いことに、これまで報 告されていた弾丸型複合体と半分に分かれたフッ トボール型複合体に加えて、GroEL の両側に GroESが結合しているが明らかに上下非対称の複 合体が存在していた(図2中、右)。我々はこれを 非対称フットボール型と名付けて、弾丸型複合体 とともに構造を精密化した。非対称フットボール 型複合体のうち、一般的な弾丸型複合体と似た構 造を持つ側のリング (cis リング) においては、弾 丸型と同様に GroES が安定に強く結合していた。 一方で、その逆側の trans リングでは、GroEL と GroESが相互作用する領域が安定な構造から大き く動いており、非常にフレキシブルな構造である ことが分かった。Trans リングの GroES の頂点に あたる部分は弾丸型に比べるとやや伸びており、 フットボール型で頂点ドメインが完全に伸びた状 態との中間にあたる構造を取っていた。すなわち、 非対称フットボール型は、弾丸型にもう1分子の GroESが結合してフットボール型になる中間の状 態をあらわしていると考えられた。GroESの結合 が起こっている時点では、trans リング内のチャン バーの体積は拡大する。このように、ゆるくふた を閉めるような GroES の結合様式は、基質タンパ ク質の収容に十分なスペースを提供できると予想 される。その後、対称性のフットボール型複合体 に構造変化していく段階ではチャンバーの体積の 収縮が起こり、これがタンパク質をフォールディ ングさせる物理的な力として働いていると推測さ れる。

3. Rubiscoの再活性化状態の構造

リブロース1.5-ビスリン酸カルボキシラーゼ/オ キシゲナーゼ (Rubisco) はカルビン・ベンソン回路 において炭酸固定反応に関与する唯一の酵素であ り、植物が光合成するにあたり、大気中の CO2を 固定して有機化合物を生合成するための鍵となる 酵素としてよく知られている。それと同時に反応 効率の悪い酵素としてもよく知られており、それ を補うために植物は大量の Rubisco を作っており、 地球上で最も量が多いタンパク質として知られて いる。Rubiscoの効率の悪さの原因としては、CO2 ではなく酸素分子 O2 が反応するオキシゲナーゼ 反応や、その他の間違った反応(ミスファイア反 応)を起こすことが挙げられる。 ミスファイア反 応で作られるいくつかの化合物は Rubisco の活性 部位に強く結合して解離しにくい阻害剤として、 失活を引き起こす。そのため、光合成生物や独立 栄養性生物は失活した Rubisco を再活性化する活 性化因子 (Rubisco activase, Rca) を持っている。 水素細菌はCO2を固定して唯一の炭素源にできる 独立栄養性の生物であり、 O_2 が存在する好気的な 環境で水素を酸化してエネルギー源にして生育で きるため、我々はその Rubisco と Rca に興味を持 ち、構造生物学的研究を行った[5]。

Hb6 株は還元的 TCA サイクルという特殊な代 謝経路で炭酸固定を行うために Rubisco を持たな いが、Hp1 株はカルビン・ベンソン経路で炭酸固定 を行い、Form I と呼ばれるタイプの Rubisco を 持っている。Form I Rubisco は 8 分子の大サブユ ニットと 8 分子の小サブユニットが会合して形成 されるヘテロ 16 量体の巨大な酵素である。また、 Hp1 株の Rca は CbbQO タイプと呼ばれるもので [6]、ATPase 活性を持つ CbbQ の 6 量体リングに

単量体の CbbO が結合したヘテロ7量体タンパク 質である。Rubisco に Rca が作用している状態を 捕捉してクライオ電顕で構造を解析するにはさま ざまな工夫が必要であった。まず、Rubiscoの反応 中間体の類似体であり強力な阻害剤である 2-カル ボキシアラビニトール-1,5-ビスリン酸 (CABP) を 合成した。その阻害剤に ATP を加えた条件で Rubisco と CbbQ/CbbO を再構成し、会合した複 合体をサイズ排除クロマトグラフィーによって分 離した直後にグリッド上で急速凍結したサンプル で、再活性化状態の構造を得ることに成功した(図 3)。CbbO は CbbQ の 6 量体リングの中に一部が 挿入されており、大部分は Rubisco に覆いかぶさ るようにして弱く相互作用していた。CbbO のリ ンカーと呼ばれる部分は、Rubisco の活性部位に 入り込んでおり、活性部位にふたをしている部分 を引っ張り出すような状態になっていた。CbbQ は AAA+と呼ばれるファミリーのタンパク質であ り、ATP が6量体にそれぞれ存在する活性部位で 順に加水分解されることにより、回転するような 動きを生み出すことが知られている。CbbQ の ATPase 活性は CbbO が Rubisco の活性部位を開 く動きを生み出すためのエネルギー源になってい ると推測された。



図3. Hp1 株の Rubisco-CbbQ/CbbO 複合体構造

4. まとめ

本研究では、好熱性水素細菌が持つ2種類の巨 大な複合体タンパク質が、ATPの加水分解にとも なって動くなかで重要なステップをスナップ ショットのように切り取って可視化することに成 功した。クライオ電顕は、これまでの構造生物学 でよく使われてきた X線結晶構造解析とは異なり、 急速冷凍で氷包埋する条件を検討することにより、 生体高分子が動く様子を捕捉するのに適した手法 である。生体内には他にも様々な巨大分子が働い ており、本手法により今後も多くの興味深い構造 生物学的知見が得られるであろう。

5. 謝辞

SPring-8 での電顕測定に関しては SPring-8 電 顕ユニット・重松秀樹博士、Gerle Christoph 博士、 Chai Gopalasingam 博士の協力、助言をいただき ました。KEK での電顕測定は千田俊哉博士、安達 成彦博士、川崎政人博士、守屋俊夫博士の協力を いただきました。また、一部のグリッド作成、電顕 でのスクリーニングは胡桃坂仁志教授、滝沢由政 博士、小笠原光雄博士の協力をいただきました。 シャペロニンの構造解析には荒川孝俊博士に助言 を頂きました。水素細菌のサンプルの提供および ディスカッションで、応用微生物学研究室の亀谷 将史博士、新井博之博士、石井正治教授にお世話 になりました。CABP の有機合成では有機化学研 究室の小倉由資博士、滝川浩郷教授にお世話にな りました。その他、多くの共同研究者の方々、実験 施設のサイエンティストの方々にこの場を借りて 感謝申し上げます。

また、ここで紹介したクライオ電顕以外にも、

我々はタンパク質のX線結晶構造解析を頻繁に 行っています。そのためには、サンプルの凍結保 存および回折データを収集する際に結晶の凍結等 を行う必要があります。我々の実験において、低 温センターより供給される寒剤は不可欠であり、 ここに改めて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 亀谷将史,新井博之,石井正治,極限環境生物学会誌 18 30 (2020).
- [2] H. Arai et al., Microbiol. Res. Announc. 7 e00857-18 (2018).
- [3] H. Arai et al., J. Bacteriol. 192 2651 (2010).
- [4] Z. Liao et al., Structure 32 679 (2024).
- [5] 廖增威 博士論文 (2024).
- [6] R. Hayashi, and Y. Igarashi Biochem. Biophys. Res. Commun. 290 1434 (2002).

著者紹介



廖 増威 (Zengewi Liao)
 構造生物学
 暑がりなので寒剤が好き。



伏信 進矢(Shinya Fushinobu) 酵素学、構造生物学 様々な酵素を研究しています。

胸部単純写真における結節影の自動検出における最近の成果

- 架空画像を用いた学習による性能向上の試み -

医学部附属病院放射線科 (画像情報処理解析研究室) 花岡 昇平

当研究室は、医学部附属病院内に立地する放射線科所属の研究室である。この研究室では医用画像を用いたさまざまな研究を行っている。本稿ではそのうち胸部単純写真(いわゆる胸部レントゲン写真)からの結節影自動検出の試みについて述べる。

1. 緒言

画像情報処理解析研究室は、医学部附属病院の 放射線科の下部組織であり、医用画像(いわゆるレ ントゲンや CT、MRI など)を対象としたコン ピュータ画像処理、最近の言い方では人工知能/深 層学習についての研究を行っている。メンバーは 放射線科スタッフのほか大学院生、工学系研究者 など含めて十余名であり、学際的な研究を日夜 行っている。なお本研究室と寒剤との関係は直接 にはないが、放射線科では日々MRIの超電導コイ ルの冷却に寒剤を使わせていただいているところ である。

本研究室ではさまざまな研究が走っている(付図1)が、



そのなかで本稿では、胸部単純写真(いわゆるレン トゲン写真)からの結節影の自動検出の試みにつ いて紹介する。



図1.パイプライン。

2. 背景

胸部単純写真は、肺癌や肺炎のスクリーニング 手段として重要である。しかし、胸部単純写真に おける肺結節/腫瘤の検出感度はX線CTに比べて 大幅に低いことが知られている。これは専門の放 射線科診断医が診断した場合でも同様であり、不 可避な『見逃し』が生じる。一方で、X線CTはよ り被ばく量が多い、コストがかかるなどの問題が あり、スクリーニングで全例に適用するのは難し い。実際に、一般の集団(喫煙者などの高リスク集 団ではない集団)に対して健診で胸部 X 線 CT を 行ったときに肺癌の予後が改善されるという証拠 は得られていない。このため、胸部単純写真で結 節検出をする際にコンピュータソフトウェアの支 援を得て感度を向上させたいという要求が生じる。

技術的には、胸部単純写真における結節影の自 動検出は長い間研究対象となってきた。しかしな がら、医師と同程度の感度・特異度を得られるよ うになってきたのは最近の深層学習が出現してか らのことである。一つだけ関連研究を紹介すると、 Li ら[1]は、我々と同じ JSRT のデータセット[2] を評価に用いて、画像あたりの偽陽性数(つまり、 偽物の結節の検出数) nFP=0.2 において結節の検 出感度 0.99 を達成した。これは放射線科医の検出 性能(nFP=0.076 のとき感度 0.77)[2]を大幅に超え る値である。われわれはこの結果に近づくべく、 約 13 万枚の架空画像を用いて結節検出のための 深層学習モデルを学習させ、評価したので紹介す る。

3. 手法

架空の胸部単純写真画像を作成する手法は、 Glow[3]というフローベースド深層生成モデルを 利用した。学習はNIHのデータベースの正常例の 胸部単純写真を約3万枚用いた。生成は乱数を用 いて131,072の単純写真を生成した。

そこに架空の結節を1個ずつ埋め込んだ。埋め 込む手法は、あえて深層学習手法を用いず、回転 楕円体をX線写真で撮像した場合の陰影を物理演 算により求め、これを前述の架空胸部単純写真に 埋め込むという方法を取った。

この架空データセットを用いて、胸部単純写真 における結節検出をU-net [4]ベースのアルゴリズ ムで行った。ただし、独自の工夫として、架空デー タセットを最大限利用できるように既存の Dice loss [4]を改良した。以下、改良点について述べる。

3-1. Dice loss

まずもともとの Dice loss について述べる。これ は主に領域抽出(segmentation)問題で用いられる 損失関数である。損失関数とは深層学習において 最小化されるターゲットとなる関数のことである。

Dice loss は以下の式で定義される:

$$l_{Dice}(f,t) = -\frac{2 \cdot \sum_{\mathbf{x} \in \Omega} f(\mathbf{x}) \cdot t(\mathbf{x}) + \epsilon}{\sum_{\mathbf{x} \in \Omega} f(\mathbf{x}) + \sum_{\mathbf{x} \in \Omega} t(\mathbf{x}) + \epsilon} \quad (1)$$

ここでfは深層学習モデルの出力となる尤度画像、 tは正解2値ラベル画像、Ωは画像全体の画素の集 合、εは小さな正の定数である。Dice loss は領域抽 出問題において、正解領域が小さくとも有効な学 習ができる損失関数として知られる。

3-2. Negaive case max output suppression (Necmos) loss

架空画像データセットを学習に用いるうえで特 記すべきこととして、結節埋め込み後の画像 (positive 画像)のほかに、埋め込み前の画像 (negative 画像)が自然に得られるという点がある。 この点を学習に生かすため、Dice loss に以下のよ うな項(Necmos loss)を追加する。

$l_{Necmos}(f_{-}) = \max_{\mathbf{x} \in \Omega} f_{-}(\mathbf{x}) \quad (2)$

ただしf-は negative 画像を深層学習モデルに入力 したときの出力となる尤度画像である。すなわち、 Necmos loss とは、negative 画像を入力したとき の出力尤度の(画像全体にわたる)最大値である。こ れを最小化することにより、偽陽性数を最小化す る方向に働くことが期待される。

3-3. Normal-abnormal contrastive (Nac) loss

さらに、結節埋め込み前後の画像を結節局所で 比較して評価する項である Nac loss を導入する。 これは

$$l_{Nac}(f_+, f_-, t) = -\min\left\{1, \left(\max_{\mathbf{x}\in R} f_+(\mathbf{x})\right) - \left(\max_{\mathbf{x}\in R} f_-(\mathbf{x})\right)\right\} (3)$$

と表される。ここで*f*+は positive 画像を深層学習 モデルに入力したときの出力となる尤度画像であ る。また*R* = {x|*t*(x) = 1}は埋め込まれた結節の占める領域(画素集合)である。

直感的に、Nac loss は埋め込まれた結節の局所 で尤度関数にどれだけ(positive image と negative image の間で)差が出たかを評価する関数である。 周りの構造によらず、結節部分の検出能を直接評 価する項であるといえる。1 で min を取っている 理由は、さもないと評価関数がマイナスの無限大 に発散する可能性があるからである。

3-4. 実装

以上の損失関数を最小化することにより、U-net を架空画像 131072 対を用いて学習した。フロー チャートを図2に示す。

学習した U-net は、JSRT データセット[2]で評価を行った。JSRT データセットは実際の患者の胸部単純写真のデータセットであり、結節はすべて CT で確認済みであり、結節の部位もデータ化されている。これを用いて、画像当たりの偽陽性数ごとに結節検出の感度を評価したグラフ

(FROC カーブ)を作成した。

4. 結果

結果を図3に示す。



図 3. 結果の FROC 曲線。

提案手法の感度(灰色)は既存手法である RetinaNet、SSDに対して提案手法は明らかに高



図2. 提案手法の学習フローチャート。

い感度を示した。Li ら[1]の手法の nFP=0.2 で感 度 99%には届かなかったが、より nFP の小さい領 域で相対的に高い感度を得ることができた。

提案手法をさらに leave one case out 法を用い て JSRT データセットで追加学習(fine tuning)し た結果が黄色の曲線である。このときでも Li らの 手法にはかなわなかったが、ほかの既存の手法 [5][6]と比べればほぼ同等の性能を得ることがで きており、提案手法の有用性が示されたと考えて いる。

5. 結論

胸部単純写真における結節検出手法を提案した。 結節検出は肺癌の診療において重要であり、すで に実用化されたソフトウェアも複数あるが、さら なる性能向上が期待されている分野である。本研 究がこれに資することを期待している。

なお本稿は英文論文[7]として発表済みの内容 である。

参考文献

- Li X, Shen L, Xie X, Huang S, Xie Z, Hong X, Yu J (2020) Multi-resolution convolutional networks for chest X-ray radiograph based lung nodule detection. Artif Intell Med 103:101744. https://doi.org/10.1016/j.artmed.2019.10174
 - <u>4</u>
- [2] Shiraishi J, Katsuragawa S, Ikezoe J, Matsumoto T, Kobayashi T, Komatsu K, Matsui M, Fujita H, Kodera Y, Doi K (2000) Development of a digital image database for chest radiographs with and without a lung nodule: receiver operating characteristic analysis of radiologists' detection of pulmonary nodules. AJR Am J Roentgenol 174:71–74.

https://doi.org/10.2214/ajr.174.1.1740071

- [3] Kingma DP, Dhariwal P (2018) Glow:
 Generative flow with invertible 1x1
 convolutions. In: Advances in neural
 information processing systems.
- [4] Milletari F, Navab N, Ahmadi S-A (2016) Vnet: fully convolutional neural networks for volumetric medical image segmentation.
 In: 2016 Fourth International Conference on 3D Vision (3DV). IEEE
- [5] Chen S, Han Y, Lin J, Zhao X, Kong P (2020) Pulmonary nodule detection on chest radiographs using balanced convolutional neural network and classic candidate detection. Artif Intell Med 107:101881.

https://doi.org/10.1016/j.artmed.2020.10188 1

[6] Chung M, Kong ST, Park B, Chung Y, Jung K-H, Seo JB (2022) Utilizing synthetic nodules for improving nodule detection in chest radiographs. J Digit Imaging 35:1061–1068.

https://doi.org/10.1007/s10278-022-00608-9

 [7] Hanaoka, S., Nomura, Y., Yoshikawa, T. et al. Detection of pulmonary nodules in chest radiographs: novel cost function for effective network training with purely synthesized datasets. Int J CARS (2024). https://doi.org/10.1007/s11548-024-03227-7

著者紹介



花岡 昇平 医用画像工学 博士(医学)、博士(工学)。放射線科診断専門 医。

サブテラヘルツ波がタンパク質と水の相互作用に与える影響の NMR 法による解析

大学院薬学系研究科 生命物理化学教室 徳永 裕二

タンパク質をはじめとする生体高分子の立体構造、およびこれに依拠した生理機能は、水の中で の折りたたみ構造の安定化と、これを取り巻く水和水との動的な相互作用により規定される。しか しながら、タンパク質表面の形状や電化分布は複雑であり、水和水の空間的な分布や動きの時間ス ケールも不均一であるため、これらを特異的かつ定量的に観測することは容易ではない。本研究で は、水とタンパク質の運動が室温付近においてサブテラヘルツ周波数で同調することに着目し、タ ンパク質水溶液に対してサブテラヘルツ周波数の電磁波を照射した影響を溶液 NMR 法を用いて 解析した。まず、サブテラヘルツ波の照射により、ユビキチンの主鎖アミド基と水の間の水素核交 換が、均一な温度上昇とは質的に反対の、非熱的な変化を示すことを見出した。さらに、リゾチー ム粉末を水に溶解した後に 1 日程度の長時間をかけて進行する水和状態の変化が、サブテラヘル ツ波の照射により加速されることを明らかとした。このような影響は特にリゾチームの疎水性の空 洞の近傍に顕著に見られたことから、サブテラヘルツ波が特徴的な表面構造に対する水の相互作用 に特異的に作用していることが示唆された。本知見を端緒として、水とタンパク質の相互作用がタ ンパク質の機能を規定する仕組みの理解が深まるとともに、このような相互作用を電磁波で摂動す ることによる酵素機能の制御や異常タンパク質の排除など、応用技術への展開も期待される。

1. 背景:水の中のタンパク質

医薬品の多くはタンパク質や DNA, RNA を含 む核酸などの生体高分子に結合し、そのはたらき を抑えたり、逆に強化することで、病気の治療や 健康の増進等の効果を発揮している。薬の標的と なる生体高分子は、血液中、細胞膜上、および細胞 内など体の中の様々な場所に分布しており、それ ぞれの環境のなかで固有の生物機能を担っている。 生体高分子が置かれる環境を構成する要素のなか でも、最も豊富かつ重要な物質が、ヒトの体の 60% 前後を占める水である。生体分子、特にタン パク質の機能は、水との関係を無視して考えるこ とはできない。タンパク質は数十から数千個のア ミノ酸が鎖状に連結された物質であり、ヒトでは 20 種類の異なるアミノ酸が決まった配列で繋が れることでひとつのタンパク質ができあがる。こ れらのアミノ酸の中には、水酸基やアミノ基など の水との相互作用に有利な官能基を持つもの(親 水性アミノ酸)もあれば、アルキル炭素鎖のみで 構成される疎水性のアミノ酸(疎水性アミノ酸) も含まれる。タンパク質が水溶液として安定に存 在するためには、原則的には親水性のアミノ酸を 表面に向け、疎水性のアミノ酸を水から遠ざける ように配置する必要がある。このようにして半ば 自発的に進む現象がタンパク質の折りたたみであ り、結果として形成される立体構造は、タンパク 質の生理機能に密接に関与している。したがって、 水は単にタンパク質の溶媒として働くだけでなく、 タンパク質の機能的構造を決定づけるという意味 において本質的に重要な因子である。タンパク質 の表面を取り巻く水和水は、場所によって相互作 用の強さや、水分子の動きの大きさ、時間スケー ルも異なり、このような不均一性がタンパク質機 能の特性や時間スケールを決める要因になると考 えられる。しかしながら、水和水の振舞いの観測 には難しさがあることに加えて、水和水の状態に 外部から摂動を加えることも容易でないことから、 水和状態が具体的にどのようなかたちでタンパク 質機能を制御しているのかについて、実験的な検 証はほとんどなされていない状態である。

sub-THz 波による水とタンパク質の相 互作用の変調の NMR 解析

筆者らは、室温付近の温度における水とタンパ ク質の集団的な運動が、サブテラヘルツ (sub-THz)の周波数領域で連動することに着目し[1]、 sub-THz 周波数の電磁波を用いることにより、こ の運動に対して外部から影響を与えることができ るのではないかと考えた。そこで、酵母ユビキチ ンの水溶液に sub-THz 波を照射した時の、タン パク質と水の相互作用の変化を、核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて解析した [2]。照射中に生じ る一過的な変化を、照射後に取得する NMR デー タに反映させるため、ユビキチンを重水 (D2O) 中 に溶解し、タンパク質の主鎖アミド基 NH の水素 原子が溶媒中の重水素原子と置き換わり ND と なる H/D 交換過程を利用した。H/D 交換中に sub-THz 波の照射をおこない、H/D 交換効率の 変化を NH シグナルの減少度として定量した。 Sub-THz 波は水に吸収されることで試料温度を 上昇させるため、最も想定しやすい sub-THz 波 照射の影響は、単純な試料の加熱と同質の変化で あった。しかしながら、実際には、sub-THz 照射

(図 1)。このことから、sub-THz 波の照射は、水 を均一に温めることで一様に熱運動を活発化する だけではなく、特定の水和水の運動を非熱的に変 化させることが示唆された。

はむしろ冷却に似た影響をユビキチンに誘発した



図 1. Sub-THz 波の照射によるユビキチン主鎖
 アミド基の H/D 交換過程の変化
 照射(左)または温度上昇(右)に伴い H/D 交換が加速または減速したアミド基の窒素原子を、
 それぞれ橙色および青色の球で表示している。

水の誘電率測定により明らかとなった sub-THz 波によるタンパク質水和構造 の安定化の促進現象

上述の研究では、sub-THz 波の照射により水と タンパク質の相互作用に非熱的な変化が生じるこ とは理解できたが、sub-THz 波が具体的に水にど のような状態変化を誘起しているのかは分からな かった。そこで、産業技術総合研究所の今清水正 彦博士をはじめとする我々の研究グループは、マ イクロ波帯の水の誘電率を利用して、水の集団的 な運動状態の変化を解析した。水分子の集団的な ネットワークが強化されると、水分子が動きにく くなるため、誘電率の低下として検出される。技 術的な詳細は文献 [3] に譲るが、タンパク質水溶 液に sub-THz 波を照射しながら、その誘電率の 変化をリアルタイムに観測するシステムを開発す ることにより、sub-THz 波照射が水の構造に与え る影響を解析した(図 2)。試料として、リゾチー ム粉末を水に溶解した直後の水溶液を用いた。こ の結果、まずリゾチームが水に溶解してから水和 構造が安定化するまでには、数時間から1日程度

の長い時間を要することが明らかとなった。驚く べきことに、sub-THz 波の照射は、この水和構造 の安定化に要する時間を、わずか数分にまで短縮 した。さらに、THz 分光法を組み合わせた解析か ら、溶解直後のリゾチームの周辺には、水素結合 の数が少なく、緩和時間が短い水の割合が多く、 水のネットワーク構造が十分に安定に形成されて いないことが示唆された。このような水は時間経 過および sub-THz 波の照射によって水素結合数 の多い、緩和時間の長い水に置き換わることが確 認された。



図 2. Sub-THz 波照射下のタンパク質溶液の誘電 率計測システム

タンパク質溶液試料の下方から、クライストロン 光源より発生させた 0.1 THz 周波数の電磁波を 照射し、上方からはベクトルネットワークアナラ イザから発生させたマイクロ波を同軸プローブを 介して試料に照射する。

NMR 法を用いたリゾチームの水和状態の変化の構造的な解釈

前項までに、リゾチーム水溶液への sub-THz 波の照射が、水和水のネットワーク構造が安定化 される過程を促進することが確認された。一方で、 初期の不安定な水和構造がリゾチーム上のどこで 形成されているのか、また、この水和構造が安定 化される過程と、結果として行きつく構造状態は、 長時間を経過する場合と sub-THz 波を照射した 場合で同等であるのかは不明であった。そこで、

これらの微視的詳細を調べるため、照射後のリゾ チームの NMR スペクトルを解析した。この際に、 側鎖メチル基の ¹H-¹³C 相関シグナルを対象とし て、その強度を解析することにより、タンパク質 全体の分子運動から独立した、各メチル基の運動 性の情報を得た。これにより、照射による水和状 態の変化が、タンパク質の局所のメチル基にどの ような変化を誘起したのかを知ることができると 期待した。この結果、照射直後のメチル基の運動 性は、照射をおこなわなかった場合と顕著に異 なっており(図3、中段)、単に試料の温度を上昇 させた場合とは質的に逆の変化を示すことが明ら かとなった(図3、下段)。興味深いことに、この sub-THz 波照射後の状態は、照射をおこなわな かった対照試料を1日静置した後の状態とよく類 似していた(図3、上段)。このことは、誘電分光 から示唆された、sub-THz 波照射がリゾチームの 周囲の水の状態変化を加速させる現象と対応して おり、この効果がリゾチームの構造ダイナミクス にも部位特異的な影響を与えていることを示唆す るものであった。さらに、顕著なシグナル強度の 変化を示したメチル基の分布に着目すると、特に 疎水性の空洞の周辺に位置するメチル基において、 顕著な運動性の変化が生じていた(図3)。このこ とから、sub-THz 波の照射による水和状態の変化 は、特にこの疎水性の空洞で起きていることが示 唆された。

5. **今後の展望**

本研究から、タンパク質の水溶液に対する sub-THz 波の照射により、タンパク質と水の相互作用 に摂動を与えられることが明らかとなった。特に、 リゾチームの研究では、酵素機能に深く関与する 局所の運動性に変調がもたらされていることが初 めて確認された。今後、このような構造ダイナミ クスの変化が、酵素活性等に与える影響を解析す ることにより、タンパク質の機能発現に対する水 和状態の寄与を明らかとしたい。さらに、電磁波



図 3. Sub-THz 波の照射によるリゾチームのメチ ル基のシグナル強度変化

対照試料の1 日経過後(上)、および照射(中) または温度上昇(下)試料の3 時間経過後のシグ ナル強度変化。それぞれ対照試料の3 時間経過 後のシグナル強度に対する相対値として、増大ま たは減少したものを、それぞれ赤色および青色の 球で示した。黄色は疎水性の空洞。

照射という物理的な摂動により、酵素の機能を高 める技術、細胞内におけるタンパク質の凝集を原 因とする神経変性疾患等を予防・治療する技術の 開発につながることが期待される。

6. 謝辞

本研究の NMR 測定には、当研究室の Avance 800 分光計(Bruker 社製、静磁場強度 18.7 T) を用いた。本装置の超電導状態の維持には、2 週 間毎に 100 L の液体ヘリウムを必要とする。他の NMR 装置に使用する分も含め、当研究室では年 間に 3,000 L を超える液体ヘリウムを使用して おり、このような研究環境を維持するうえで低温 科学研究センターからの液体ヘリウムの安定かつ 安価な供給は必要不可欠である。ここに深く感謝 を申し上げる。

参考文献

- Khodadadi, S. and Sokolov, A., P., *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* (2017), **1861**, 3546-52.
- Tokunaga, Y., Tanaka, M., Iida, H.,
 Kinoshita, M., Tojima, Y., Takeuchi, K.,
 Imashimizu, M., *Biophys. J.* (2021), **120**,
 2386-93.
- [3] Sugiyama, J., Tokunaga, Y., Hishida, M., Tanaka, M., Takeuchi, K., Satoh, D., Imashimizu, M., *Nat. Commun.* (2023), 14, 2825.

著者紹介



徳永 裕二

薬学、構造生物学 東京大学 大学院薬学系研究科 助教

ディラック半金属におけるスピンホール効果

理学系研究科物理学専攻

河口真志、林将光

グラフェンの発見以降、ディラック型のハミルトニアンを持つ「ディラック半金属」と呼ばれる物質 に対する関心が増している。ディラック半金属は波数空間にディラック点と呼ばれる特異点を持つた め、フェルミ面がその近傍にあると特異な電子物性を示す。本稿ではビスマスを中心としたディラッ ク半金属における「スピンホール効果」について記述する。スピンホール効果は電流をスピン流に変 換する現象であり、スピン流を効率よく生成できるため、工学的にも重要な現象である。スピンホー ル効果においてスピン流の生成効率を表すスピンホール伝導度がディラック半金属のどのような特性 に依存するのかについて議論する。

1. 背景

電子はスピンを有しているため、電子が動くこ とでスピンの流れが生じる。特に、逆向きのスピ ンを持つ電子がそれぞれ逆方向に向かう流れをス ピン流と呼ぶ。たとえば右向きスピンを持つ電子 が上方向に、左向きのスピンを持つ電子が下方向 に移動した場合、下から上にスピン流が生じたと いうことになる。

スピン流は様々な手段で生成できることが知ら れている。特によく用いられている(研究されて いる)手段は、「スピンホール効果」、「スピンポ ンピング効果」と「スピンゼーベック効果」の3 つである。1つ目のスピンホール効果 [1, 2, 3] は、 電流をスピン流に変換する現象であり、この後述 べる理由から磁気メモリに利用できるとして注目 されている。2つ目のスピンポンピング効果は歳 差運動する磁気モーメントがスピン流を生成する 現象であり、3つの効果の中で最も早く実験で見 つかった [4, 5]。3つ目のスピンゼーベック効果は 強磁性体に温度勾配を印加することでスピン流が 発生する現象であり [6, 7]、こちらは熱電応用を 視野に産業界から注目されている。

本稿ではスピンホール効果について議論する。 スピンホール効果によってスピン流が生成される 様子を図 1 に模式的に示した。物質に電流 (密度 *j*) を流すと、電流と直交する方向にスピン流 (密 度 *j*_s) が流れる。スピンホール効果で発生するス ピン流は以下のように書ける。

$$\boldsymbol{j}_{\rm s} = \theta_{\rm SH}(\boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{j}), \tag{1}$$

ここで左辺はスピン流におけるキャリアが移動す る方向を表すベクトルである、ここでは単位を電 流密度と同じとした。 θ_{SH} はスピンホール角と呼 ばれる物理量で、電流をスピン流に変換する効率 を表している。 θ_{SH} は物質に依存する物質定数で あるが、物質の電気伝導度 σ_{xx} に強く依存する。 電気伝導度は物質のエネルギーバンドだけでなく、 キャリアがどれだけ散乱されるかといった外因的 な要因も影響するため、スピン流を生成する能力 としてはスピンホール角ではなく、スピンホール 伝導度 σ_{SH} を用いた方が、特に理論計算と比較す るには都合が良い。スピンホール角と電気伝導度、 スピンホール伝導度の関係式は以下の通りである (図1も参照)。

$$\tan \theta_{\rm SH} = \frac{\sigma_{\rm SH}}{\sigma_{xx}}.$$
 (2)

スピン流は電流と同じように物質から物質に注 入することができる。スピンホール効果では電流



図1.スピンホール効果の模式図。

と直交する方向にスピン流が流れるので、例えば スピンホール効果が大きい物質に電流を流すとス ピン流が生成され、隣接する層にスピン流を流し 込むことができる。スピン流が実験で発見される 前から、強磁性体にスピン流を注入すると、強磁 性体の磁化の向きを制御できることが予言されて いた。これは「スピン移行トルク」と呼ばれる現 象 [8, 9, 10] を利用する。スピン流が強磁性体に 進入すると、スピン移行トルクは強磁性体の磁化 の向きをスピン流のスピンの向きに揃えようとす る。この現象は 2000 年初頭に実験で観測され、現 在は磁気メモリ技術に利用できるとして研究開発 が活発化している [11, 12]。

スピンホール効果が最初半導体で観測され[1]、 その後金属など様々な物質で発現することが報告 された [13, 14, 15]。これまでスピンホール角 θ_{SH} が大きい物質を明らかにする研究が盛んに行われ、 主にスピン軌道相互作用が大きい非磁性金属、つ まり重金属で大きくなる傾向にあることがわかっ てきた [16, 2, 17]。安定に存在する物質の中で最 もスピン軌道相互作用が大きいとされるビスマス (Bi) は大きなスピンホール角が発現することが期 待される。また、ビスマスはフェルミ面近傍にディ ラック型のエネルギーバンドを持つ「ディラック 半金属」に属することが知られている。キャリア のエネルギーと波数の関係が線形なディラック型 のエネルギーバンドは、波数空間に「ディラック 点」と呼ばれる特異点を有することが特徴である。 これまで主に理論面から、ディラック点近傍の状 態を占有するキャリアによるスピンホール効果が 議論されてきた [18, 19, 20]。そこで本稿はビスマ スにおけるスピンホール効果の実験結果について 紹介する。

2. 実験結果

2-1. スピン流の計測

実験でスピンホール伝導度を求める手段はいく つもある [21, 22, 23]。多くの場合、スピンホー ル伝導度を求めたい物質(おもに非磁性薄膜)と、 強磁性薄膜を組み合わせた2層構造を用いる。2 層膜の膜面水平方向に電流を流すと、非磁性層を 流れる電流はスピンホール効果によってスピン流 を生成する。スピン流は強磁性層に流入し、スピ ン移行トルクによって強磁性層の磁化の向きを、 スピン流のスピンの向きに揃えようとする。その ため、強磁性層の磁化の向きが電流を印加してい ない状態と比較して変化する。磁化の向きがどれ だけ、どの方向に動いたかを調べることで、強磁 性層に流入したスピン流の大きさと向きを決定で きる。強磁性層の磁化の向きは、磁気抵抗効果や ホール効果などを利用した電気測定や、磁気光学 効果を利用した光学測定を利用して求めることが できる。このようにして求めたスピン流の大きさ と、流した電流の大きさの比からからスピンホー ル伝導度を決定する。

2-2. ビスマス・アンチモン合金

本稿ではディラック半金属であるビスマス (Bi) にアンチモン (Sb) を混ぜたビスマス・アンチモ ン合金に着目する。アンチモンは周期表でビスマ スの上に位置する元素であり、価電子数はビスマ スと同じであるがスピン軌道相互作用が格段に小 さい。ビスマスとアンチモンの合金は、アンチモ ン濃度が 9-21%程度の時にトポロジカル絶縁体に なることが報告されている [24, 25, 26]。本研究 [27] ではスパッタ法を用いて合金を作製している ため、合金に欠陥が多く入っている。電気伝導度 の膜厚依存性などを調べた結果、バルクの電気伝



図 2. (a) 透過型電子顕微鏡を用いて観察したビスマス・アンチモン合金薄膜の断面図。図は 0.35 nm 厚 のビスマスと 0.35 nm 厚のアンチモンを 16 回交互積層したものである。組成分析を行うと、成膜時の原 子の拡散により多層膜は合金化していることがわかった。多層膜の総厚を t_{BiSb} と定義した (この場合は $t_{BiSb} = (0.35 + 0.35) \times 16 + 0.3 = 11.5 \text{ nm}$)。挿入図は多層膜部分の回折バターンであり、多層膜が結晶 化していることが見て取れる。(b,c) 電気伝導度 σ_{xx} (b) とスピンホール伝導度 σ_{SH} (c) の t_{BiSb} 依存性。 ビスマス・アンチモン合金の組成比は Bi : Sb = 0.53 : 0.47。(c) のシンボルの違いはスピン流を検出する ために積層した CoFeB 層の膜厚の違いを表す。線はスピン拡散モデルを使って計算した σ_{SH} の t_{BiSb} 依 存性。このフィッティングからスピン拡散長を求めた。

導が支配的であることがわかった。このような状 況下では、仮にトポロジカル表面状態が存在して いたとしても、バルクの電気伝導に埋もれて表面 状態の寄与は観測にかからないと推測される。ビ スマス・アンチモン合金のバルクのスピン輸送特 性は、ディラック半金属であるビスマスの特徴を 強く反映しており、アンチモンドープはビスマス のスピン軌道相互作用を小さくする効果を持つと 考えるとわかりやすい。また、本研究ではスピン 流の検出のために強磁性層 (コバルト鉄ホウ素合 金 CoFeB)をビスマス・アンチモン合金の上に積 層する。

図 2(a) にビスマス・アンチモン合金薄膜の断面 図を透過型電子顕微鏡を用いて撮影した結果を示 す。本稿ではビスマス超薄膜とアンチモン超薄膜 を交互に積層してビスマス・アンチモン合金を作 製した。手順としては多層膜を積層しているが、 成膜時の原子の拡散によりビスマスとアンチモン は合金化していることが透過型電子顕微鏡の元素 分析評価からわかった。そのため合金の組成はビ スマス層とアンチモン層の膜厚比で制御すること が可能である。図 2(a) の薄膜は 0.35 nm 厚のビス マスと 0.35 nm 厚のアンチモンを交互積層したも のであり、合金の組成を原子量比に換算すると合 金の組成は Bi:Sb=0.53:0.47 となる。

2-3. 膜厚依存性

ビスマス・アンチモン合金 (Bi_{0.53}Sb_{0.47}) の電気 伝導度 σ_{xx} の膜厚依存性を図 2(b) に示す。 σ_{xx} は 膜厚とともに増加する傾向にある。厚膜化により、 膜の結晶性が増加したことによって σ_{xx} が増加し たと推測される。この合金のスピンホール伝導度 $\sigma_{\rm SH}$ の合金膜厚 ($t_{\rm BiSb}$)依存性を測定した結果を 図 2(c) に示す。 σ_{SH} は t_{BiSb} に対し、低膜厚側で 増加し、10 nm 近傍で飽和する傾向にあることが 見て取れる。σ_{SH}が飽和する膜厚は「スピン拡散 長」と呼ばれる長さスケールで決まる。スピン拡 散長はスピン流がスピンの向きを変えずに伝搬で きる距離を表しており、通常の金属では数 nm 程 度、半導体では数 um 程度になることが知られて いる。図 2(c) の結果から、ビスマス・アンチモン 合金のスピン拡散長は10 nm 程度であることがわ かる。また、 $\sigma_{\rm SH}$ の飽和値は 500 ($\Omega^{-1}~{\rm cm}^{-1}$) 程



図 3. (a) ビスマス・アンチモン合金の電気伝導度の合金組成依存性。合金の膜厚 t_{BiSb} は 10 nm。(b) 下 地層が異なるビスマス・アンチモン合金 ($t_{BiSb} = 8.9$ nm)のX 線回折スペクトル。赤と青線は下地層が それぞれ 0.5 nm Ta/2 nm Te と 2 nm MgO の場合。()内の数字は hcp 構造のミラー指数。(c) ビスマス・ アンチモン合金 ($t_{BiSb} = 10$ nm)のスピンホール伝導度の合金組成依存性。赤と青四角は下地層がそれぞ れ 0.5 nm Ta/2 nm Te と 2 nm MgO の場合。文献 [27]より引用。

度である。大きなスピンホール効果を示す重金属 と比較すると、白金 (Pt) やタングステン (W) で は 2000 (Ω^{-1} cm⁻¹) 程度の σ_{SH} が報告されてお り [28, 29]、ビスマス・アンチモン合金はこれらに 次ぐ値である。

2-4. 組成依存性

次に、ビスマス・アンチモン合金の電気伝導度 σ_{xx} の合金組成依存性を図 3(a)に示す。 σ_{xx} はア ンチモン濃度とともに単調増加する。ビスマスは 半金属でフェルミ面の状態密度が小さいため、キャ リア数が小さい。一方、アンチモンのフェルミ面 はビスマスと比較すると格段に大きいため、キャ リア数も多く、電気伝導度も大きい。アンチモン 濃度が大きくなると σ_{xx} が大きくなるのは、電気 伝導に対するアンチモンの寄与が大きくなるから である。

ビスマス・アンチモン合金は hcp 構造を有する ため、電気伝導特性が大きな異方性を示すことが 知られており、その影響も調査した。ここではビ スマス・アンチモン合金を積層する前に積んだ下地 層の材料を変えることで、結晶の配向制御を行っ た。下地層に 0.5 nm Ta/2 nm Te を用いた場合 と 2 nm MgO を用いた場合の X 線回折測定の結 果を図 3(b) に示す。0.5 nm Ta/2 nm Te が下地 の場合、hcp 構造の (0003) 面が優先配向するのに 対し、下地が 2 nm MgO の場合は (0112) 面の配 向が大きくなる。

図 3(c) の挿入図に、下地層が異なるときのビ スマス・アンチモン合金の σxx のの合金組成依存 性を示した。(図 3(a) は下地層は 0.5 nm Ta であ り、ビスマス・アンチモン合金の (0112) 面配向が 強い。) 特にアンチモン濃度が小さい時に σ_{xx} が 下地層によって異なることが見て取れる。一方、 図 3(c) に示したスピンホール伝導度 σ_{SH} の合金組 成依存性を見ると、下地層の違いによる影響は小 さい。σ_{SH} はアンチモン濃度が 30%程度まで 500 Ω⁻¹cm⁻¹と一定の値を取り、アンチモン濃度を増 やすと σ_{SH} は単調減少する。この組成依存性は強 結合モデルと久保公式を使って計算した結果とよ く一致している [30]。モデル計算によると、スピ ンホール伝導度が大きくなるのはディラック型の エネルギーバンドにおいて、フェルミ面がディラッ ク点近傍にある時である [18, 19, 20, 31]。ディラッ ク点近傍のキャリアは大きな「スピンベリー曲率」 を有しているため、伝導への寄与が大きくなると スピンホール伝導度が大きくなる。σ_{SH}の組成依 存性が理論計算と良い一致をすることは、スピン 流がディラック点近傍のキャリアに支配されてい



図 4. (a-c) ビスマス・アンチモン合金における電気伝導度 σ_{xx} (a)、有効キャリア密度 Δn (b)、スピン ホール伝導度 σ_{SH} (c) の温度依存性。シンボルの違いはアンチモンのドープ量の違いを表す。文献 [27] よ り引用。

ることを示唆している。

2-5. 温度依存性

ここまでの実験結果は室温の測定に関するもの であった。次にスピンホール伝導度が温度に対し てどのように変化するかを調べた結果を図4に示 す。図4はビスマス・アンチモン合金の電気伝導 度 (σ_{xx}) 、有効キャリア密度 Δn とスピンホール伝 導度 σ_{SH} の測定温度依存性を示す。図 4(a,b) の結 果から、温度が上昇するにつれて有効キャリア密 度が増加し、電気伝導度も増える傾向にあること がわかる。これはディラック半金属の特徴であり、 状態密度がディラック点からのエネルギーに比例 して大きくなることに起因する [31]。低温では状 態密度が小さいエネルギー範囲しか占有できない ため、有効キャリア数は小さいが、温度をあげる と熱励起によってアクセスできる状態数が増える ため、キャリア数が増加する。なお、温度上昇に 伴ってキャリアの移動度は減少するが [31]、有効 キャリア密度の増加の影響の方が大きいため、図 4(a) に示したように電気伝導度は温度ともに増加 する。

図 4(c) にスピンホール伝導度 σ_{SH} の温度依存性 を示す。 σ_{SH} も温度ともに単調増加していること が見て取れる。これは金属で報告されている σ_{SH} と大きく異なる。例えば、金属系で最も広く研究 されている白金 (Pt) やタンタル (Ta) を例にとる と、 σ_{SH} は温度を変えてもほとんど変化しないか、 温度上昇とともに減少する傾向にある [32, 33]。ま た、ビスマス・アンチモン合金の σ_{SH} と温度の関 係は理論予測と合致しない。スピンホール伝導度 はスピンベリー曲率のエネルギー積分であるため、 温度上昇によってフェルミエネルギーに多少幅を 持たせたとしても、 σ_{SH} は大きく変化しないこと が予想される。一方、実験では低温 (10 K) と室温 (300 K) で σ_{SH} が2 倍以上異なる。現状、実験で 求めた σ_{SH} がなぜ強い温度依存性を示すのか、そ の理由はよくわかっておらず、今後の課題である。

3. 結論

本稿では、ディラック半金属とされるビスマス・ アンチモン合金のスピンホール効果について議論 した。電流をスピン流に変換する効率を表すスピ ンホール伝導度の膜厚依存性から、スピン拡散長 が 10 nm 程度であることがわかった。スピンホー ル伝導度と合金の組成依存性を調べたところ、ア ンチモン濃度が 30%程度まではスピンホール伝導 度は一定であり、以降はアンチモン濃度ともに単 調減少することがわかった。この傾向は久保公式 を使って計算したスピンホール伝導度の組成依存 性とよく一致しており、大きなスピンベリー曲率 を有するディラック点近傍のキャリアがスピンホー ル効果に寄与していることを示唆している。一方、 スピンホール伝導度の温度依存性は理論計算の予 測と異なり、温度ともに増加し、10 K と室温で 数倍大きさが違う。スピンホール伝導度が温度に 強く依存する理由は未解明であり、今後の課題で ある。

最近ではスピン流に加えて、軌道流と呼ばれる 軌道角運動量の流れも注目されている。軌道角運 動量をどのように観測するか、スピン流と同じよ うに強磁性の磁化制御に使えるか、といった疑問 に解を与える研究が活発化している。また、ディ ラック半金属やワイル半金属、トポロジカル絶縁 体などにおいて軌道流をどのように定義し、その 伝導度がどの程度大きいのか、も今後明らかになっ ていくと期待する。

参考文献

- Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, D. D. Awschalom, *Science* **306**, 1910 (2004).
- [2] C. F. Pai, et al., Appl. Phys. Lett. 101, 122404 (2012).
- J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, T. Jungwirth, *Rev. Mod. Phys.* 87, 1213 (2015).
- [4] S. Mizukami, Y. Ando, T. Miyazaki, *Phys. Rev. B* 66, 104413 (2002).
- [5] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, G. E. W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* 88, 117601 (2002).
- [6] K. Uchida, et al., Nature 455, 778 (2008).
- [7] K. Uchida, et al., Nat. Mater. 9, 894 (2010).
- [8] J. C. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. 159, L1 (1996).
- [9] L. Berger, *Phys. Rev. B* **54**, 9353 (1996).
- [10] M. D. Stiles, A. Zangwill, *Phys. Rev. B* 66, 014407 (2002).
- [11] L. Thomas, et al., J. Appl. Phys. 115, 172615 (2014).
- [12] B. Dieny, et al., Nature Electronics 3, 446 (2020).
- [13] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima,
 G. Tatara, Appl. Phys. Lett. 88, 182509 (2006).

- [14] S. O. Valenzuela, M. Tinkham, Nature 442, 176 (2006).
- [15] T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi,
 S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* 98, 156601 (2007).
- [16] T. Tanaka, et al., Phys. Rev. B 77, 165117 (2008).
- [17] A. Hoffmann, *IEEE Trans. Magn.* 49, 5172 (2013).
- [18] Y. Fuseya, M. Ogata, H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 093704 (2012).
- [19] Y. Fuseya, M. Ogata, H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 012001 (2015).
- [20] T. Fukazawa, H. Kohno, J. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 094704 (2017).
- [21] K. Ando, et al., J. Appl. Phys. 109, 103913 (2011).
- [22] L. Q. Liu, T. Moriyama, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 036601 (2011).
- [23] 林. 将光, 河口真志, まぐね 10, 186 (2019).
- [24] L. Fu, C. L. Kane, Phys. Rev. B 76, 17 (2007).
- [25] J. C. Y. Teo, L. Fu, C. L. Kane, *Phys. Rev.* B 78, 045426 (2008).
- [26] D. Hsieh, et al., Nature **452**, 970 (2008).
- [27] Z. Chi, et al., Science Advances 6, eaay2324 (2020).
- [28] C.-F. Pai, Y. Ou, L. H. Vilela-Leao, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, *Phys. Rev. B* 92, 064426 (2015).
- [29] J. Liu, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Hono, M. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 232408 (2015).
- [30] C. Sahin, M. E. Flatte, *Phys. Rev. Lett.* 114, 107201 (2015).
- [31] Z. Chi, et al., Phys. Rev. B 105, 214419 (2022).
- [32] L. Vila, T. Kimura, Y. Otani, *Phys. Rev. Lett.* 99, 226604 (2007).
- [33] J. Kim, et al., Phys. Rev. B 89, 174424 (2014).

著者紹介



林 将光 物性物理



河口 真志

スピントロニクス

共同利用研究室 研究実績報告

● 理学系研究科化学専攻 物性化学研究室

温度計測能を有する機能性磁性錯体の構築

金属錯体は構成要素である金属イオンおよび配 位子の種類により様々な機能性を示す。当研究室 ではこれまでにシアノ錯体やチオシアネート錯体 を主な構築素子として、それらを遷移金属イオン、 希土類金属イオンと組み合わせることで機能性錯 体を構築してきた[1-3]。本研究では、鉄イオンと チオシアノ金属酸イオンからなる錯体のスピンク ロスオーバー挙動を利用した温度計測機能[4]、希 土類金属イオンとシアノ金属酸イオンからなる錯 体の発光温度計機能、単分子磁石挙動、第二高調 波発生について調べた[5]。

スピンクロスオーバー現象を利用した温度計 測機能を示す二核金属錯体

 Fe^{2+} イオンとピラジン(pz)、さらに[Hg^{II}(SCN)4]²⁻ あるいは[Hg^{II}(SeCN)4]²⁻を水 - メタノール混合溶 液中で反応させることで、赤色の結晶{[Fe(μ -pz)₂] [Fe(MeOH)₂][Hg(μ -ECN)₃(ECN)₂]}·2H₂O (E = S, **FeHgS**, E = Se, **FeHgSe**)を合成した。単結晶 X 線構 造解析の結果から SCN⁻と SeCN⁻はどちらも Fe^{II}と Hg^{II}を架橋し、pz が 2 つの Fe^{II}を架橋することで、 **FeHgS** と **FeHgSe** は三次元のネットワーク構造を 形成していることを明らかにした(図 1)。結晶格



図1. a 軸からみた FeHgS の結晶構造

子中には独立な2つのFeサイト(Fel, Fe2)が存 在し、それらの配位環境は[Fel(µ-pz)₂(µ-NCE)₄]、 [Fe2(MeOH)₂(µ-pz)₂(µ-NCE)₂]である。一方でHgサ イトは1種類で、配位環境は[Hg(µ-ECN)₃(ECN)] である。温度を300Kから90Kに下げると、単位 格子の長さが短くなり、また、Felサイト周りの 結合長が短くなっていることがわかった。この温 度変化に対する結合長の変化は、Feサイトのス ピンクロスオーバーに起因し、Felサイトのみが 高スピン状態(HS)から低スピン状態(LS)にス ピン転移していることを示唆している。FeHgSと FeHgSeが示す温度依存性について、磁気特性と光 学特性の側面からも確認した。また観察された物 性を Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)に よる第一原理計算の結果と比較した。

モル磁化率 χ_M の温度依存性より、FeHgS と FeHgSe いずれも、 [Fel^{HS}(S = 2)—Fe^{2HS}(S = 2)] ↔ [Fel^{LS}(S = 0)—Fe^{2HS}(S = 2)]のように全 Fe サイトの 内半分が転移しており、そのスピン転移温度はど ちらも 191 K であった。FeHgS は 140-240 K の範 囲において FeHgSe と比べてより緩やかに変化し ており、Fel サイト間の共同効果がより小さいこ とによると予想される。第一原理計算によって求 めた状態密度(DoS)を図 2 に示す。フェルミエネル ギーの真下にある 300 K の価電子帯の上部は主 に Fel^{HS}、Fe^{2HS}、S、N、C、および Hg で構成さ れているのに対し、フェルミエネルギーより上の 伝導帯の下部は、N、C、Fel^{HS} および Fe^{2HS} で構 成されている。90 K では Fel^{LS} が価電子帯の最上 部を構成することが明らかになった。

温度変化紫外可視近赤外吸収スペクトルにおい て、**FeHgS** で 379 nm と 510 nm、**FeHgSe** で 387 nm と 510 nm 2 つのピーク強度が変化した。これらの


図2. **FeHgS**の低温相(上図)および高温相(下 図)の状態密度.

ピーク強度の変化のほとんどは 140-240 K の範囲 で起こり、最も変化量が大きい温度は約 191 K で あった。これは前述の磁化率の温度変化の挙動と 一致している。

赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルにおい ても、明瞭な温度依存性を示し、特に v(C=N)の伸 縮振動に帰属される領域では顕著であった(図3)。 赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルのどちら も 191 K 付近で変化が最も大きくなった。また、 ピラジン環の振動に帰属されるピークに関しても 同様の挙動を示した。温度変化に伴う振動ピーク の変化は、第一原理計算より求めた赤外活性ある いはラマン活性なフォノンモードによって説明さ れ、そのフォノンモードのいくつかは Fe1 に配位 している C=N に由来するものであるため、Fe1^{HS}



図3. **FeHgS**の*v*(C≡N)に帰属される領域での ラマンスペクトル(上図)および赤外吸収スペ クトル(下図)の温度変化.

から Fel^{LS} に変化することで新たな振動モードが 生成されている。

分光測定で得られたピーク強度あるいは吸光度 の比率から相対的な温度応答性(*S*_r)を算出した。 このパラメータは温度測定の精度を表す指標とな り、FeHgS と FeHgSe ともに高い値を示した(図 4)。また温度測定における不確かさも低い値をと り、特に191 K付近で小さい値となった。さらに 昇温・降温のサイクルを複数回測定したところ、 いずれの分光スペクトルも高い繰り返し性を示し た。これらの結果から、今回合成したスピンクロ スオーバーを示す錯体はスピン転移を示す領域に おいて、温度計測機能を有している。



図4. **FeHgS** と **FeHgSe** のラマンスペクトルに おける相対温度応答性.

温度計測機能、第二高調波発生、単分子磁石 挙動を示す希土類錯体

ネオジムとイッテルビウムの硝酸塩および 2,2'-bipyridyl-N,N'-dioxide (2,2'-bpdo)の混合水 溶液に、シアン化銅(I)カリウムおよび 3-pyridinecarbonitrileの混合水溶液を加えるこ とで錯体 [Nd1-x^{III}Yb^{III}x(2,2'-bpdo)₂(H₂O)][Cu₂ I (CN)₅]·5H₂O(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 (1-5))が白 色結晶として得られた。単結晶 X 線構造解析によ り、中心のランタノイドイオンは 8 配位の構造を 持ち、2 分子の 2,2'-bpdo に配位し、またシアン化



図 5 . [Nd^{III}1-x(2,2'-bpdo)₂(H₂O)][Cu^I₂(CN)₅] ·5H₂O(=**1**)の結晶構造.

銅によって隣接するランタノイドイオンと架橋さ れていることがわかった(図5)。

次に 1-5 の温度依存発光特性を調べると、Nd³⁺ を含む錯体(1-4)には 890 nm および 1057 nm に Nd³⁺の f-f 遷移に帰属される発光が、また Yb³⁺を 含む錯体(2-5)には 950 nm, 980 nm, 1023 nm に Yb³⁺の f-f 遷移に帰属される発光が見られた。ま た 300 K から 4 K までの冷却によって各ピーク強 度は大きくなったが、その上昇度合いはそれぞれ



図6. 錯体2(a),3(b),4(c)の温度相対感度(S_t).

のピークによって異なった。この性質を利用して、 錯体1に対しては1056 nmと895 nmのピークの 強度比を single center モデル、錯体 5 に対しては 1023 nm と 950 nm のピークの強度比を Hot band モデル、その他の錯体 2-4 に対しては 980 nm と 950 nm のピークの強度比、1057 nm と 950 nm のピークの強度比、1023 nm と 950 nm のピーク の強度比を Mott-seitz モデルに当てはめ、温度に 対する変数Δ(T)としてフィッティング計算を行っ た。また $S_{\rm r} = (\partial \Delta / \partial T) / \Delta \delta T$ 対感度、 $\delta T = (\delta \Delta / \Delta) / S_{\rm r}$ を温度不確かさパラメータとしてそれぞれ温度に 対する関数として計算を行った。ただし(δΔ/Δ)はΔ の相対誤差である。これらの計算により、錯体 3 は温度計として機能する温度領域が165 K-220 K とこれらの化合物の中で最も広いことがわかった。 錯体2-4は文献に見つかる Nd3+と Yb3+の混合系の 中では最も高い相対感度を有している。さらに、 すべての錯体において、100 K-300 K の温度昇降



図7. 錯体 3 の温度昇降の繰り返しに対するΔ の再現性.



図8. 錯体 **3**の SHG 強度および標準試料 (KDP) との比較.

を 3 回繰り返しても強度比∆は再現されることが わかった。

次にこれらの錯体の結晶構造の点群は Cc であ り、対称中心を持たず、また禁制遷移を除いて 450 nm から 1000 nm の範囲で吸収を持たないため、 1040 nm のレーザー照射に対する第二次高調波発 生(SHG)特性を調べた。SHG 強度が照射光の二乗 に比例するとして結果をフィッティングすると、 その比例係数は標準試料として用いたリン酸二水 素カリウムに比べて錯体 1-5 がそれぞれ 124%, 129%,138%,126%,119%であった。これらの数値 はこれまでに報告されているシアノ架橋錯体の中 で最も大きい。

錯体 1-5 の単分子磁性体としての磁気特性を調べた。交流磁場による 2-5.2K の範囲の磁化測定の Debye モデルによるフィッティングと第一原理計



図 9. 錯体 3 の交流磁場応答性. (a) 磁化率の実
 成分に対する複素成分プロット, (b) 緩和過程
 が Direct 過程および Raman 過程からなるとし
 たときの温度に対するフィッティング曲線.

算の結果、錯体**1-5**の磁気緩和は主にdirect過程、 Raman 過程、磁気量子トンネリングによってもた らされていることがわかった。

以上の結果より、錯体 **1-5** は温度計測機能、第 二高調波発生、単分子磁石挙動を示す新しい多機 能性材料であることが明らかになった。

- S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Imoto, H. Tokoro, Y. Shibata, K. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Komine, M. Yoshikiyo, and A. Namai, Nat. Chem., **12**, 338 (2020).
- [2] K. Kumar, O. Stefanczyk, S. Chorazy, K.

Nakabayashi, and S. Ohkoshi, Angew. Chem. Int. Ed., **61**, e202201265 (2022).

- [3] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, Y. Nagane, F. Jia, O. Stefanczyk, H. Tokoro, J. Wang, T. Sugahara, K. Chiba, K. Motodohi, K. Isogai, K. Nishioka, T. Momiki, and R. Hatano, Nat. Commun., 14, 8466 (2023).
- [4] G. Li, O. Stefanczyk, K. Kumar, K. Imoto, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, Chem. Mater., 35, 9613 (2023).
- [5] Y. Xin, K. Kumar, J. J. Zakrzewski, S. Chorazy, K. Nakabayashi, O. Stefanczyk, and S. Ohkoshi, J. Phys. Chem. C, **127**, 15500 (2023).

● 工学系研究科電気系工学専攻 半導体・スピントロニクス研究室

分子線エピタキシー法を用いた GaAs(111)B 基板上に成長した Fe-As 薄膜の結晶構造および磁気特性

1. 研究の背景

半導体上にエピタキシャル成長可能な高品質強 磁性薄膜は、半導体ベースのスピントロニクスデ バイスにおけるスピン注入器や検出器への応用が 検討されている。この中でZinc-blende (ZB)型 FeAs は、既存の化合物半導体と同一の結晶構造を持ち、 強磁性状態においてハーフメタルとなると予想さ れている[1,2]。しかし、同理論計算でZB型 FeAs では格子定数に関係なく反強磁性が基底状態とな ると予測されている。このためハーフメタルの性 質を持つと予測されたZB型 MnAs や CrAs とは異 なり[3-8]、ZB型 FeAs の成長は研究されてこな かったが、近年キャリアドーピングに等によって フェルミ準位が n 型または p 型にシフトした場合 に強磁性となる可能性が示されている[9]。

加えて近年注目が集まる鉄系超伝導体では、その超伝導性の起源は、四面体 Fe-As 結合を持つ原 子層にあると考えられている[10]。既知の FeAs 化 合物を含め、Fe-As 結合の電子構造が盛んに研究さ れている[1,11]。このため Fe-As 化合物のエピタキ シャル成長、結晶構造、および磁気特性を研究す ることの重要性が高まっている。

Fe-As の相図[12,13]によると、Fe₂As[14]、 FeAs[11,15,16]、FeAs₂[17]は800℃以下の幅広い成 長温度範囲で存在し、いずれも強磁性を持たない。 Fe₂As は反強磁性で正方晶(P4/nmm)、FeAs は反強 磁性で斜方晶(Pnma)、FeAs2 は反磁性で斜方晶 (Pnnm)である。とりわけ FeAs₂ は、Fe/III-V ヘテ ロ構造におけるスピン注入効率を低下させる要因 と考えられている[18]。本研究では、GaAs (111)B 基板上に、結晶方位の異なる表面を用い、As₄/Feの フラックス比γを変化させて Fe-As 薄膜を成長さ せ、Fe-As 化合物系の結晶構造と磁気特性を系統的 に調べた。既に GaAs(001)基板上に異なる温度で成 長させた Fe-As 薄膜の結晶構造が調べられている が、上記以外の相は報告されていない[19]。Fe2As、 FeAs、FeAs2 はいずれも3回対称性を持たず、一 般に立方晶の(111)面の表面エネルギーが最小であ ることから、他の結晶構造の成長が期待される。

2. サンプル作製手法

すべてのサンプルは分子線エピタキシー(MBE) を用いて成長させ、Ga と Fe はクヌーセンセルか ら供給し、As はバルブ付きクラッキングセルから 供給した。成長中 As セルのクラッキング温度は 600℃に保ち、AsはAs4の形で蒸発した。すべての フラックスは MBE 成長チャンバー内のサンプル 位置に設置されたビームモニターによって、ビー ム等価圧力 (BEP) として測定した。全てのサンプ ルは、semi-insulating justcut GaAs (111)B 基板上に、 厚さ 100 nm の GaAs バッファー層を Ts=590℃ の基板温度で成長し、GaAs バッファー層の上に Fe-As 膜を様々な As₄/Fe フラックス比(y)で 250℃ または330℃で成長させた。最後に、Fe-As 膜の酸 化を防ぐため、5 nm 程度のアモルファス As を室 温で蒸着した。Table 1 は成長したサンプルの Fe-As 膜の成長条件をまとめたものである。Fe の $BEP(P_{Fe})$ は、 5.0×10^{-6} Pa または 6.5×10^{-6} Pa で成長した。As4のBEP(PAs4)は、ニードルバルブ により2.0 × 10⁻⁶ Paから 1.2 × 10⁻⁴ Pa の範囲 で調整した。サンプルの結晶構造は、Cu Ka (λ = 1.542 Å)線源を用いた X 線回折装置及び走査型透 過電子顕微鏡 (STEM) を用いて調べた。

Sample	T _S (°C)	P _{Fe} (Pa)	P_{As_4} (Pa)	γ	t (min)	d (nm)	Magnetic properties	Crystal structures
A	330	6.5×10^{-6}	2.0×10^{-6}	0.3	60	28	FM, $T_C \gg 400 \text{ K}$	BCC
B1	250	6.5×10^{-6}	1.4×10^{-5}	2.7	120	75	FM, $T_{\rm C}$ > 400 K	Ni2In-type, DO3
B2	250	6.5×10^{-6}	2.7×10^{-5}	4.5	120	91	FM, $T_{\rm C} = 400 {\rm K}$	Ni ₂ In-type, DO ₃
B3	330	5.0×10^{-6}	2.2×10^{-5}	4.4	60	38	FM, $T_{\rm C} = 400 {\rm K}$	Ni ₂ In-type, DO ₃
С	330	6.5×10^{-6}	6.1×10^{-5}	8.5	60	60	PM	Hexagonal
D	330	6.5×10^{-6}	1.2×10^{-4}	15	60		PM	Hexagonal, FeAs ₂

Table. 1. X-ray diffraction θ -2 θ scans for the Fe-As samples grown at a flux ratio (A) γ =0.3, (B1) γ =2.7, (B2) γ =4.5, (B3) γ =4.4, (C) γ =8.5, and (D) γ =15.

3. 実験結果

X線回折 (XRD) の θ -2 θ 測定結果を Fig.1 に示 す。これらのピークのうち、ピーク(e1)とピーク(i1 と i2) が 既知の Fe と FeAs₂ に割り当てられる。 各サンプルの結晶構造の詳細と磁気測定について は、3.1~3.3 節で別個に説明する。



Fig. 1. X-ray diffraction θ -2 θ scans for the Fe–As samples grown at a flux ratio (A) γ =0.3, (B1) γ =2.7, (B2) γ =4.5, (B3) γ =4.4, (C) γ =8.5, and (D) γ =15.

3.1. Sample A

Fig.1 の XRD θ -2 θ スキャンデータにおける 2 θ = 137.0°のピーク el は、bcc Fe の(222)反射と一致する。相図からも一定量($\gamma \sim 0.3$)の As 割合までは Fe の bcc 構造が維持されていると考えられる。サンプル A の体積あたりの磁化と磁化の温度依存性は、バルクの bcc Fe とほとんど変わらない。

3.2. Sample group B

γ=4.5 のフラックス比で成長させたサンプル B2 の XRD データは、2θ=28.9°(f1), 33.3°(g1), 58.9°(f2), 69.9°(g2)にピークを持つ。Fig.2に、[Ī10] 軸に沿って電子ビームを入射して撮影したサンプ ル B2 の STEM 像を示す。Fe-As 層には 3 つの(I)、 (II)、(III)とマークした異なる領域が見られた(Fig.2 (b)参照)。領域(I)は、Fig. 1 の XRD 測定で観測さ れたピーク(g1,g2)に対応し、GaAs との界面に分布 する a=0.399 nm, c=0.536 nm の格子定数を持つ六 方晶である。この領域(I)の拡大格子像をそれぞれ Fig. 3(a)と(b)に示す。領域(I)の格子定数は、最近窒 素雰囲気下 800℃以上で XRD で確認された NiAs 型 FeAs の格子定数(a = 0.394 nm and c = 0.539 nm) とよく一致している[13]。エネルギー分散型 X 線 分光法(EDX)によってサンプル B2 の格子中の5 点 で測定された原子組成を Fig.2 (c)に示す。領域(I)の *1 における Fe と As の比は約 2 対 1 であり、結晶 構造は Fig. 3(c)に示すように、As 原子の対角位置 に Fe 原子が 2 個追加された Ni2In 構造のように追 加で Fe 原子が含まれていると考えられる。As 原 子の位置は、STEM 像の輝点と一致する。



Fig. 2. (a) Bright-field STEM image of sample B2 taken along the ["110] axis. (b) Magnified HAADF-STEM image taken at the location indicated by the black arrow in (a). The grown Fe– As compound layer is divided into three crystallographic regions marked by (I), (II), and (III). (c) Fe, As, and Ga atomic compositions estimated by energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy taken at five points marked by "*" in the STEM image of (b)..



Fig. 3. Cross-sectional scanning transmission electron microscopy (STEM) lattice images, transmission electron diffraction (TED) patterns, and corresponding schematic crystal structures of each region of the Fe-As thin film of sample B2. The lattice orientations are indicated by arrows. (a) Cross-sectional STEM of sample B2. White dots show the positions of the magnified plots of each region (I, II, and III) in Figs. 3(b), 3(d), and 3(g), respectively. (b) Magnified lattice image of region (I). (c) Schematic crystal structure of the corresponding Ni2In-type Fe-As compound in region (I). The left one is a projection along the electron incident direction of the STEM measure- ments. (d) STEM lattice image of region (II). (e) TED pattern taken in the same region (II). (f) Schematic crystal structure of the corresponding DO3 Fe-As compound. The left one is a projection along the electron incident direction of the STEM measurements. (g) STEM lattice image of region (III). (h) TED pattern taken in the same region (III).

Fig. 3 (d)と(e)はそれぞれ、サンプル B2 の調査領 域(II)の高角度環状暗視野(HAADF)-STEM 格子画 像と透過電子回折(TED)である。得られた像と回 折パターンは、Fe₃Si[20]や Fe₃Ga[21]に見られる DO₃構造(a = 0.522 nm)と一致する。Fig.3 (f)に DO₃の結晶構造を示す。これは、XRD の θ -2 θ ス キャン(Fig. 1 参照)で観測されたピーク(f1, f2, f3) に対応する。

Fig.3 (g)と(h)は、領域(III)の HAADF-STEM 格子 像と **TED** パターンを示している。観察された領域 (III)の逆格子点は、領域(II)の格子点と類似してい る。しかし、格子定数のわずかな変化に加えて、 FCC 格子の消滅則を満たす回折点(hkl:h+ k, k + l, l + h = 2n) も現れている。さらに、格子 像には[220]軸に平行な細い縞が観察され、これは (004)面間の距離の4倍に相当する。同様の縞模様 は、Ni-In-Mn ホイスラー合金の変態したマルテン サイト構造で報告されている[22,23]。領域(III)の縞 模様も結晶構造における同様の変態によって引き 起こされた可能性が考えられる。EDX で測定した 組成比は、Fe:Ga:As=62.4:1.2:36.4 および Fe:Ga:As =60.9:1.2:37.8 また、領域(II)の下部と上部では、そ れぞれ Fe:Ga:As = 62.6:1.0:36.4, Fe:Ga:As = 61.7:0.7:37.6 であった。これらの結果は、領域(II)と (III)の Fe-As 化合物が非化学量論的であることを 示している。

Fig.4 は、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁化計で 測定したサンプル群Bの3サンプルの磁気特性を 示している。すべてのサンプルが強磁性と面内磁 気異方性を示している。サンプル B3 では、XRD 測定では DO3 構造の Fe-As 化合物の回折ピー クが明瞭に示されなかったが、このサンプルの STEM 観察では、厚さ 5nm の NiAs 型 FeAs の 上に成長したことが明瞭に示された。大きな磁化 (サンプル B3 では約 800 emu/cc)と領域サイズの違 いを考慮すると、磁化は主に DO₃ Fe-As 化合物領 域から寄与していると考えられる。サンプル B3 が サンプルB2よりも磁化が大きい理由として、NiAs 構造領域の割合が少ないことが考えられる。しか し、各領域の正確な寄与を評価するためには、相 転移とそれに伴う磁化の変化についてさらなる検 証が必要である。サンプル B2 の磁化も電気抵抗 も、マルテンサイト変態の一部の例で見られるよ うな冷却条件下と加熱条件下で測定したデータの 間で、不連続な温度依存性の変化やヒステリシス を示していない[22,24,25]。



Fig. 4. Magnetic properties of sample group B measured by SQUID magnetometry. (a) Magnetization vs magnetic field (H \parallel GaAs [11 $\overline{2}$]) curve measured at 300K. (b) Magnetization vs magnetic field (H \parallel GaAs [111]) curve measured at 300K. (c) Magnetization vs temperature curve measured at 1000 Oe (H \parallel GaAs [11 $\overline{2}$]). The magnetization-per-unit-volume values were estimated by dividing the magnetic moment by the entire Fe-As film thickness and surface area of the chip measured.

3.3. Sample C and Sample D

ν=8.5 のフラックス比で成長させたサンプル C の XRD θ -2 θ スキャンは、 図1 に示すように、 2 θ =33.1°(h1), 69.4°(h2), 117.3°(h3)にピークを示し た。このサンプルの広域逆格子マッピングを図 6 に示す。 θ-2 θ スキャンで測定されたピークは、六 方晶の(0001)ピーク(1=2n)に対応し、3回螺旋軸が 存在することを示している。エピタキシャル関係 は、[1100] FeAs // [112] GaAs、[1120] FeAs // ["110] GaAs、(0001) FeAs // (111) GaAs である。NiAs と Ni2In 構造(P63/mmc)はこれらの条件を満たすが、 サンプルCのa軸の格子定数(a=0.691 nm、c=0.542 nm)は、サンプル群 B の NiAs 型 FeAs の格子定数 (a=0.399 nm、c=0.536 nm)よりもはるかに大きい。 このサンプルではわずかな強磁性が検出されたが、 温度依存性、磁気異方性がほとんどなく、以上ホー ル効果も見えないことから、局所的な強磁性の部 分を検出されたと考えられる。

サンプル D では、サンプル C と同じ回折ピーク に加えて、ピーク(i1、i2)が観測された(Fig.1 参照)。 これらのピークは FeAs₂の(200)と(600)のピークに 対応する。

4. まとめ

GaAs(111)B 基板上に様々な As4/Fe フラックス比 (γ)の Fe-As 化合物薄膜を MBE 成長させた。そ の結果、 $\gamma = 0.3$ で成長した FeAs 薄膜は bcc 構造を維持し、磁気特性は Fe と同様であった。 y=2.7、4.4、4.5 で成長させたサンプルでは、 GaAs 界面側に NiAs 型 Fe₂As が成長し、上部には DO3 構造(a=0.522 nm)の非化学量論的 FeAs が 成長し、部分的に変態した結晶領域が観察され た。この結晶領域は、マルテンサイト変態を起こ した Ni-Mn-In ホイスラー合金と同様に、STEM 格子像において[220]軸に平行な細いストライプが 現れる。NiAs型とDO3型の結晶構造はいずれも これまで知られていなかったものであり、新しい Fe-As 相である。この γ (=2.7-4.5)の範囲のサンプ ルは、強い面内磁気異方性を持つ強磁性を示し、 室温より高い 400K 以上のキュリー温度を示し た。この強磁性は DO3 層に起因すると考えられ るが、磁気特性への各層の寄与については検証が 必要である。 γ=8.5 で成長させたサンプルでは、 a 軸、c 軸の格子定数はそれぞれ 0.691nm と 0.542nm で、3回の螺旋軸を持つ非磁性の六方晶 が得られた。この結晶構造も Fe-As 化合物の既知 の構造と一致しない。GaAs 上にエピタキシャル 成長できる新しい強磁性 Fe-As 化合物は、スピン トロニクスデバイスへの応用が期待される。

References

- S. M. Griffin and N. A. Spaldin, Phys. Rev. B 85, 155126 (2012).
- [2]. G. Rahman, S. Cho, and S. Cheol Hong, J. Magn. Magn. Mater. 304, e146 (2006).
- [3]. H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1118 (2000).
- [4]. M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, M. Shirai, M. Yuri, H. J. Lin, H. H. Hsieh, and C. T. Chen, J. Appl. Phys. 91, 7917 (2002).
- [5]. M. Shirai, T. Ogawa, I. Kitagawa, and N. Suzuki, J. Magn. Magn. Mater. 177, 1383 (1998).

- [6]. S. Sanvito and N. A. Hill, Phys. Rev. B 62, 15553 (2000).
- [7]. T. W. Kim, H. C. Jeon, T. W. Kang, H. S. Lee, J.
 Y. Lee, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. 88, 021915 (2006).
- [8]. H. C. Jeon, T. W. Kang, S. U. Yuldashev, T. W. Kim, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. 89, 112517 (2006).
- [9]. T. Fukushima, H. Shinya, A. Masago, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Appl. Phys. Express 12, 063006 (2019).
- [10]. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Nature 453, 376 (2008).
- [11]. J. L. Niedziela, L. D. Sanjeewa, A. A. Podlesnyak, L. Debeer-Schmitt, S. J. Kuhn, C. De La Cruz, D. S. Parker, K. Page, and A. S. Sefat, Phys. Rev. B 103, 094431 (2021).
- [12]. H. Okamoto, J. Phase Equilib. 12, 457 (1991).
- [13]. A. Seitkan, G. I. Lampronti, R. N. Widmer, N. P. M. Casati, and S. A. T. Redfern, ACS Omega 5, 6423 (2020).
- [14]. H. Katsuraki and N. Achiwa, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 2238 (1966).
- [15]. K. Selte, A. Kjekshus, V. A. Drits, and V. V. Ilyukhin, Acta Chem. Scand. 23, 2047 (1969).
- [16]. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, and Z. Bukowski, J. Alloys Compd. 582, 167 (2014).
- [17]. A. K. L. Fan, G. H. Rosenthal, H. L. McKinzie, and A. Wold, J. Solid State Chem. 5, 136 (1972).
- [18]. B. D. Schultz, C. Adelmann, X. Y. Dong, S. McKernan, and C. J. Palmstrøm, Appl. Phys. Lett. 92, 091914 (2008).
- [19]. A. T. M. K. Jamil, H. Noguchi, and H. Munekata, Thin Solid Films 516, 3015 (2008).
- [20]. A. Paoletti and L. Passari, Il Nuovo Cimento 32, 25 (1964).
- [21]. N. Kawamiya, K. Adachi, and Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 33, 1318 (1972).
- [22]. D. D. Kuznetsov, E. I. Kuznetsova, A. V. Mashirov, A. S. Loshachenko, D. V. Danilov, V. I. Mitsiuk, A. S. Kuznetsov, V. G. Shavrov, V. V. Koledov, and P. Ari-Gur, Nanomaterials 13, 1385

(2023).

- [23]. D. D. Kuznetsov, E. I. Kuznetsova, A. V. Mashirov, A. S. Loshachenko, D. V. Danilov, G. A. Shandryuk, V. G. Shavrov, and V. V. Koledov, Phys. Solid State 64, 15 (2022).
- [24]. Z. H. Liu, M. Zhang, Y. T. Cui, Y. Q. Zhou, W. H. Wang, G. H. Wu, X. X. Zhang, and G. Xiao, Appl. Phys. Lett. 82, 424 (2003).
- [25]. A. Çakır, L. Righi, F. Albertini, M. Acet, and M. Farle, Acta Mater. 99, 140 (2015).

Publications in FY2023 (2023 年度発表論文)

- Yosuke Nonaka, Yuki K. Wakabayashi, Goro Shibata, Shoya Sakamoto, Keisuke Ikeda, Zhendong Chi, Yuxuan Wan, Masahiro Suzuki, Arata Tanaka, Masaaki Tanaka, and Atsushi Fujimori, "Origin of magnetically dead layers in spinel ferrites MFe2O4 grown on Al2O3: Effects of post-deposition annealing studied by XMCD", Phys. Rev. Mater.7, pp.044413/1-10 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.7.044413
- Ryo Okano, Tomoki Hotta, Takahito Takeda, 2. Kohsei Araki, Kengo Takase, Le Duc Anh, Shoya Sakamoto, Yukiharu Takeda, Atsushi Fujimori, Masaaki Tanaka, and Masaki Kobayashi, "Ferromagnetism induced by hybridization of Fe 3d orbitals with ligand InSb bands in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)Sb", Phys. B107, pp.205205/1-7 (2023). Rev. DOI: 10.1103/PhysRevB.107.205205
- Shingo Kaneta-Takada, Yuki K. Wakabayashi, Yoshiharu Krockenberger, Hiroshi Irie, Shinobu Ohya, Masaaki Tanaka, Yoshitaka Taniyasu, and Hideki Yamamoto, "Scattering-dependent transport of SrRuO3 films: From Weyl fermion transport to hump-like Hall effect anomaly", Phys. Rev. Materials 7, pp.054406/1-8 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.7.054406
- Tatsuro Endo, Shun Tsuruoka, Yuriko Tadano, Shingo Kaneta-Takada, Yuichi Seki, Masaki Kobayashi, Le Duc Anh, Munetoshi Seki, Hitoshi Tabata, Masaaki Tanaka, and Shinobu Ohya, "Giant Spin-Valve Effect in Planar Spin Devices 1 Using an Artificially Implemented Nanolength Mott-Insulator Region", Advanced Materials 35, 2300110/1-8 (2023). DOI:

10.1002/adma.202300110

- Miao Jiang, Hirokatsu Asahara, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka, "Electric Field Control of Spin–Orbit Torque Magnetization Switching in a Spin–Orbit Ferromagnet Single Layer", Adv. Sci.
 24, pp.2301540/1-7 (2023). DOI: 10.1002/advs.202301540
- Akhil Pillai, Shobhit Goel, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka, "Control of magnetic anisotropy by epitaxial strain in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)Sb", Phys. Rev. B 108, pp.014421/1-10 (2023). DOI:10.1103/PhysRevB.108.014421
- Le Duc Anh, Masaki Kobayashi, Takahito Takeda, Kohsei Araki, Ryo Okano, Toshihide Sumi, Masafumi Horio, Kohei Yamamoto, Yuya Kubota, Shigeki Owada, Makina Yabashi, Iwao Matsuda, and Masaaki Tanaka, "Ultrafast subpicosecond magnetisation of a two-dimensional ferromagnet", Advanced Materials 35, pp.2301347/1-8 (2023). DOI: 10.1002/adma.202301347
- Chenda Wang, Miao Jiang, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka, "Quantitative characterization of current-induced self-spin-orbit torques in a perpendicularly magnetized (Ga,Mn)As single thin film", Appl. Phys. Lett. **123**, pp.152402/1-6 (2023). Editor's Pick, DOI: 10.1063/5.0170652
- Seiji Aota, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka, "Growth, crystal structures, and magnetic properties of Fe–As films grown on GaAs (111)B substrates by molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. 134, pp.235104/1-7 (2023). DOI: 10.1063/5.0177679
- Takahito Takeda, Kengo Takase, Vladimir N. Strokov, Masaaki Tanaka, and Masaki Kobayashi, "Identification of Electronic Dimensionality

Reduction in Semiconductor Quantum Well Structures", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **270**, pp.147406/1-5 (2024). DOI: 10.1016/j.elspec.2023.147406

- Kohdai Inagaki, Keita Ishihara, Tomoki Hotta, Yuichi Seki, Takahito Takeda, Tatsuhiro Ishida, Daiki Ootsuki, Ikuto Kawasaki, Shin-ichi Fujimori, Masaaki Tanaka, Le Duc Anh, and Masaki Kobayashi, "Allotropic transition of Dirac semimetal α-Sn to superconductor β-Sn induced by focused-ion-beam irradiation" Appl. Phys. Lett. 124, pp.021602/1-6 (2024). DOI:10.1063/5.0177343
- Harunori Shiratani, Kosuke Takiguchi, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka, "Observation of large spin-polarized Fermi surface of a magnetically proximitized semiconductor quantum well", Communication Physics 7, 6/1-7 (2024). DOI; 10.1038/s42005-023-01485-6
- Takuma Arai, Shingo Kaneta-Takada, Le Duc Anh, Masaki Kobayashi, Munetoshi Seki, Hitoshi Tabata, Masaaki Tanaka, and Shinobu Ohya, "Reduced dead layers and magnetic anisotropy change in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ membranes released from an SrTiO3 substrate", Appl. Phys. Lett. **124**, pp.062403/1-6 (2024). DOI: 10.1063/5.0180288
- 14. Shinobu Ohya, Shun Tsuruoka, Masaya Kaneda, Hikari Shinya, Tetsuya Fukushima, Takahito Takeda, Yuriko Tadano, Tatsuro Endo, Le Duc Anh, Akira Masago, Hiroshi Katayama-Yoshida, and Masaaki Tanaka, "Colossal magnetoresistive switching induced by d0 ferromagnetism of MgO in a semiconductor nanochannel device with ferromagnetic Fe/MgO electrodes", Advanced Material **36**, pp.2307389/1-9 (2024). DOI: 10.1002/adma.202307389

工学系研究科電気系工学専攻ナノ物理デバイス分野研究室 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

ペロブスカイト酸化物材料系には、近い格子定 数をもちつつも様々な機能性を呈する材料が多数 存在し、大きな格子歪みを生じさせることなく、 それらを一つのヘテロ構造に組み込むことが容易 にできる。このことは、特にスピンデバイスの実 現においては大変好ましい特徴であるといえる。 このような材料系からなる高品質のコヒーレント 界面を用いれば、スピン散乱を抑制でき、高効率 のスピン注入・輸送・検出が可能になると考えら れる。スピントロニクスにおける次世代のデバイ スとして、MOSFETのドレイン電極とソース電極 に強磁性体を用いたスピントランジスタが注目さ れている¹。スピントランジスタを実現するために、 従来多くの研究が行われてきたが、現在のデバイ スの性能は現実的な応用レベルにはほど遠い状況 である。実用上100%以上の磁気抵抗(MR)比が 必要だと言われているが、これまでに報告されて いる MR 比の最高値は、定電圧条件下で測定した 場合、Si系デバイスで1%程度²、III-V族半導体系 を用いたデバイスで10%程度³である。 理論的に は、大きな MR 比を得るためには、強磁性電極/ 非磁性半導体界面の接合抵抗を狭い条件範囲内に 収める必要がある。電極と半導体の間にトンネル 障壁を挿入したり、拡散輸送の代わりに、短チャ ネルデバイスを用いて電子をバリスティックに輸 送できれば、この問題は解決される。しかし、短 いチャネル長を有するスピントランジスタを大学 の施設で作製することは難しい。トンネル障壁に より接合抵抗が大きくなりすぎることも問題であ り、この場合、非磁性半導体チャネルにおけるキャ リアの滞留時間が長くなり、スピンが反転してし まう。一般に、金属/半導体界面ではショットキー

障壁が自然に形成されるため、適切な接合抵抗を 得ることは難しいことが多い。このような界面設 計の柔軟性の低さは、半導体スピントロニクスデ バイスを実現する上での大きな障害となっている。

ペロブスカイト酸化物は様々な自由度を持ち合 わせている。(La_{1-x},A_x)MnO₃ (A=Sr、Ca) を例に挙 げると、A の組成 x、すなわち Mn³⁺と Mn⁴⁺の組成 比によって異なる特性が現れる。Mn⁴⁺の割合が増 加すると、(La_{1-x},A_x)MnO₃は反強磁性モット絶縁体 から強磁性モット絶縁体、強磁性金属相へと変化 する。また、Mn 価数の組成比は酸素欠損密度にも 依存する。金属状態の(La1-x,Ax)MnO3 を、酸素欠損 を導入することにより絶縁体に相転移させること もできる。酸素欠損からは電子が供給されるため、 酸素欠損が増えると、p型である(La_{1-x},A_x)MnO₃の 導電率は低減し、強磁秩序も抑制される。一方、 酸素欠損を意図した位置に導入することにより、 強磁性薄膜中の意図した位置に磁気的に不活性な 領域を作ることもできる。例えば、リソグラフィー を用いれば、薄膜中の意図した領域だけで相転移 を起こすことができ、所望の位置に絶縁体領域を 形成することができる。ペロブスカイト酸化物は 同じ結晶構造を保ったまま、ある程度の酸素欠損 を受け入れることができる。そのため、そのよう な相転移した領域においても、キャリアがバリス ティックに伝導できる可能性がある。

本研究では、SrTiO₃(STO) 基板上にエピタキシャ ル成長させた(La_{0.67},Sr_{0.33})MnO₃ (LSMO)層を用い て横型スピンバルブデバイスを作製した。我々は、 Ar イオン照射により、LSMO の 36 nm 幅の狭小領 域に酸素欠損を導入することにより、その領域を 半導体に転移させてチャネルを作製した。その結 果、最大 140%という極めて大きな MR 比を実現す ることに成功した⁴。この値は、これまで横型デバ イスで得られていた最高値よりも 10~100 倍ほど 大きな値である。電流のゲート変調にも成功した。

我々は、分子線エピタキシー (MBE)により、 TiO₂で表面を終端した STO 基板上に LSMO (12 nm) を基板温度 720℃で成長した。Fig. 1b に示す断面 高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM)像より、高い結晶性をもつ薄膜が 得られていることがわかる。LSMO 層の成長後、 電子線リソグラフィー用のアライメントマークを 作製するため、試料上に厚さ 10 nm の Al 層をス パッタ成膜した。その後、試料を Fig. 1c に示す 6 μm 幅の 2 端子デバイスの形に加工した。次に、Fig. 1d に示すように、LSMO の狭い範囲内に Ar プラ ズマを照射することで、この領域を半導体に転移 させた。チャネルの設計長が 10 nm (デバイス A)、20 nm (デバイス B)、30 nm (デバイス C) である 3 つのデバイスを作製した。走査型電子顕 微鏡 (SEM) で確認したところ、Fig. 1e に示すよ うに、現像処理後のレジストパターンの幅は、デ バイス B の例では 36 nm となっていた。設計した パターンのおおよそ 2 倍の長さのチャネル長が実 現できていることが分かった。次に、上記の工程 で生じた過剰な酸素欠損を補うため、酸素雰囲気 下1気圧 600℃でデバイスをアニールした。Fig. 1fh にデバイスの SEM 像を示す。LSMO 電極間の抵 抗の温度依存性を測定したところ、デバイスA は



Figure 1 a) Schematic cross-sectional illustration of the LSMO/STO heterostructure and the additional Al layer sputtered for lithography alignment used in this study. b) HAADF-STEM image of the LSMO/STO interface. c) Schematic illustration of the planar spin-valve device with a nanolength insulating region (yellow) created by the metal-seiconductor transition (MIT) of the LSMO layer. The crystallographic axes of LSMO and STO are also shown. d) Ar ion irradiation method to induce the MIT in the designated region defined by the lithography pattern. e) SEM image of the EB resist pattern defining the MIT region. f–h) SEM images and schematic illustrations of the processed devices with a length of the designed MIT region of 10 nm (device A) (f), 20 nm (device B) (g), and 30 nm (device C) (h). The yellow arrow indicates the location of the lithography pattern defining the MIT region. The yellow line represents the region exposed to Ar-ion irradiation. The broken line in device A indicates that the exposed region is not entirely transformed into an insulator, while the solid lines in devices B and C indicate that the entire region becomes insulating. One can see melted Al in the SEM images due to the annealing (white patterns on the electrodes), which is not crucial for the following measurements. T. Endo *et al.*, Adv. Mater. **35**, 2300110 (2023). (Ref. 4).

金属的な挙動を示したが、デバイス B と C は半導体的な挙動を示した。これらの結果は、Ar 照射の工程で、デバイス A はチャネル領域が完全には半導体化されなかったのに対して、デバイス B と C は、チャネル領域が完全に半導体化されていることを意味している。

測定では、外部磁場 H を薄膜面内の[100]方向に 沿って印加した。MR 比は[*R*(*H*) – *R*(0)]/*R*(0)と定義 する。*R*(*H*)は H を印加した時の強磁性電極間の抵 抗である。Fig. 2 に示すように、デバイス B と C では、明確なスピンバルブ信号が得られた。デバ イス B の MR 比は 115%であった。Fig. 2d に示す ように、明瞭なマイナーループも得られ、ゼロ磁 場でも反平行磁化状態を安定に保てていることが わかる。対照的に、デバイス A ではスピンバルブ 信号は得られなかった。Fig. 2e に示すように、デ バイスBでは、バイアス電圧をゼロに近づけると MR 比は 140%まで増大した。この値は横型スピン バルブ素子で報告されている値としては過去最大 値である。トンネル磁気抵抗効果(TMR)と同様 に、バイアス電圧が上昇するにつれて MR 比は単 調に減少した。しかし、バイアス電圧が 100 mV と 200 mV のときにも、MR 比はそれぞれ 46%と 23% という高い値を維持していた。スピン依存出 力電圧 $\Delta V = (MR 比) \times V は (V は印加電圧)、い$ ずれの場合も 46 mV となり、横型デバイスでは 最高値であった。デバイスBで得られた非対称な MR 曲線 (Fig. 2b) は、LSMO 電極の多磁区構造に 起因していると考えられる。LSMO 薄膜に対する 光電子放射顕微鏡による先行研究では、1 µm 程度 の大きさの磁区が存在することが示されている 5.6。 我々のデバイスでは幅が6μmであるため、LSMO



Figure 2 a–c) MR curves obtained at 3 K for device A with a bias voltage of 400 mV (a), device B with a bias voltage of 10 mV (b), and device C with a bias voltage of 1100 mV (c). All results are obtained with the magnetic field applied along the [100] direction of the STO substrate. d) Major and minor loops measured for device B with a bias voltage of 80 mV and the magnetic field applied along the [100] direction in the film plane at 3 K. e) Bias dependence of the MR ratio for device B. The solid line expresses the MR ratio obtained using the I–V data in the parallel (P) and antiparallel (AP) magnetization states (inset). The dots represent the MR ratios obtained from the MR curves for each bias voltage. T. Endo *et al.*, Adv. Mater. **35**, 2300110 (2023). (Ref. 4).

電極には複数の磁区が存在していると考えられる。 Fig. 2bの MR 比約 80%程度のところに存在する中 間的な抵抗状態も、このような複雑な磁区構造に 由来して出現しているものと考えられる。

観測された MR 特性がスピンバルブ効果に由 来することを確認するため、デバイス B の MR 曲線の磁場方位依存性を調べた。このデバイスは、 デバイスのチャネルの溝の方向である [100]に 沿った一軸性の磁気異方性を示した。STO 上に成 長したLSMO薄膜の磁化容易軸が一般に[110]方位 であることを考慮すると、この結果は、金属半導 体転移を起こした領域の形状が LSMO 電極の磁気 異方性に強く影響することを意味している。この 結果は、デバイス B (およびデバイス C) におけ る LSMO の 2 つの 強磁性電極が、 チャネル領域に より電気的にきちんと分離されていることを意味 している。デバイス B での磁場方位依存性の測定 結果では、全方位に対して正の MR 比が得られた。 この結果より、スピンバルブ信号の起源として トンネル異方性磁気抵抗(TAMR)を除外するこ とができる。TAMR では、磁場の印加方位によっ て MR 比の符号が変化することが知られている。 したがって、デバイス B (およびデバイス C) で 得られた大きな MR 比は、チャネル領域を挟む LSMO 電極の磁化配置、すなわちスピンバルブ効 果に起因すると結論づけることができる。

デバイス B とデバイス C では、非線形の電流電 圧特性(*I–V*特性)が得られた。デバイス B の *L-V* サ特性を解析した結果、トンネル電流モデルであ る Simmonsの式で良好にフィッティングすること ができた。このトンネル輸送の描像は、このデバ イスの抵抗の温度依存性が指数関数的ではないこ ととも整合しており、熱励起キャリアの影響は無 視でき、低バイアス領域ではトンネル輸送が支配 的であることを示している。

フィッティングで得られた障壁高さは非常に低 く、55.5 meVであった。半導体化したLSMOのチャ ネル領域の電子状態は、LMOの電子状態に近いと 考えられる。LMO は LSMO が金属半導体転移し た際の最も極端な場合、つまり Mn イオンの価数 が完全に3+であり、4+状態が存在しない場合に相 当する。LaMnO3 (LMO)のバンドギャップが 0.24 eV であることを考えると、本研究で得られた低い 障壁高さ(55.5 meV)は妥当と言える。この事実 は、キャリアが LSMO の半導体化した領域を通っ て輸送されていることを裏付けている。さらに、 この障壁高さの値は、光電子分光により報告され ている金属 LSMO と Nb:STO の界面に形成される ショットキー障壁の高さ(1.2±0.1 eV) よりもは るかに小さい ⁷。したがって、このデバイスでは、 金属LSMOから非磁性 STO 基板にキャリアが注入 されている可能性は否定される。我々はさらに本 試料に対して X 線光電子分光 (XPS) 測定を行っ た。LSMO/STO 界面における Ti の価数状態は、通 常の絶縁性 STO と同様に完全に 4+であることが 明らかになった。もし STO が導電性をもつ場合に は、Ti 2pの XPS スペクトルに Ti³⁺のピークが観察 されるはずである。従って、STO 基板はキャリア 輸送には寄与していないことが分かる。

I-V 特性に対するフィッティングから、トンネ ル領域の距離が 4 nm であることが明らかになっ た。これは、リソグラフィーパターンの 36 nm (Fig. 1e 参照) と比べてはるかに短い。この結果 は、チャネル形成時に用いた Ar イオン照射で生じ る熱が、LSMO 層の底部には部分的にしか伝わっ ていないことを意味している。したがって、半導 体転移した領域の幅が、基板表面から深さ方向に 対して徐々に狭くなっているものと考えられる。 キャリアは最も短い部分を選択的に透過すると考 えられる。そのため、有効的なトンネル領域長が 短くなったものと考えられる。トンネル距離が短 いもう一つの理由は、Ar の照射プロセスでビーム の入射角がわずかに傾いているためと考えられる。 レジストの現像後のリソグラフィパターンは、Fig. 1d に示すようにアスペクト比が高く、Ar ビームが 試料に照射されると、一部の領域がビームから遮 蔽されてしまう。このため、加工されたチャネル 長はリソグラフィパターンよりも小さくなる。



Figure 3 *I–V* data measured for device D under various back-gate voltages. The inset shows a schematic illustration of the structure of device D. T. Endo *et al.*, Adv. Mater. **35**, 2300110 (2023). (Ref. 4).

ここで注目すべきことは、トンネル輸送が支配 的な低バイアス電圧時に加えて、我々のデバイス は、Fig. 2e に示すように、トンネル障壁高さ 55.5 meV よりも高いバイアス電圧を印加している状況 においても、明瞭なスピンバルブ信号が得られて いることである。この結果は、スピン偏極したキャ リアが半導体チャネル領域の"バンド"領域に注 入されている状態でも、スピンバルブ効果が維持 されていることを意味している。このような"チャ ネル"輸送現象が、スピントランジスタの動作に は不可欠な要件である。

本実験では、電流のゲート変調にも成功した (Fig. 3)。ここではデバイスBの作製に用いたも のと同じプロセス工程を用いて、バックゲート電 極を持つ別のLSMOベースのスピンバルブデバイ ス (デバイス D) を作製した。デバイス D では、 ゲート電圧 (V_G) が正の方向に大きくなるにつれ て電流が減少した。この結果は、正孔キャリアが 輸送を支配していることを示している。LSMO の キャリアは正孔であるため、これは妥当な結果で ある。 $V_G = 100$ V における低バイアス領域の電流 電圧特性は、STO 基板の静電容量によるキャリア 密度の変調から推定されるトンネル障壁高さの変 化を考慮した Simmons の式によってよく再現でき ることも明かになった。V が負の領域での弱い ゲート変調の原因は不明であるが、金属半導体転 移領域の両側に意図しない非対称性が存在してい ることが示唆される。バックゲート電界によるこ のような電流変調現象は、スピンバルブデバイス をスピン MOSFET に応用する上で有望な結果で あると言える。

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・Anh・ 小林・新屋研究室の成果としては、強磁性半導体 GaMnAs 単層でのスピン軌道トルク磁化反転と反 転電流密度を電界で制御することに成功した成果 や⁸、ゼロ磁場でのスピン軌道トルク磁化反転⁹、 スピン軌道トルクの定量化に成功した成果¹⁰、 GaMnAs の抵抗率の温度依存性の特異な振る舞い の第一原理計算による定量的な再現¹¹、Fe/MgO電 極を有する Ge のナノチャネルデバイスにおける 低温での巨大磁気抵抗スイッチ効果の発見 ¹²など が挙げられる。2022 年度に得られた LaTiO₃/SrTiO₃ 界面の二次元電子ガスにおける巨大スピン流電流 変換の成果に関する招待講演なども行われている 13。また田畑・関研究室との共同研究成果として、 LSMO 薄膜を水溶性の酸化物バッファ層を利用し て STO 基板から剥がして磁化を増大させることに 成功した成果や 14、共鳴光電子分光を利用してこ のようなフレキシブル LSMO 薄膜での電子の遍歴 性の増大の起源を解明した成果 ¹⁵なども挙げられ る。高木・竹中・カシディット研究室では、荒い 表面における二次元電子ガスの基底状態の定式化 およびそれをn型 MOSFET における表面粗さ散乱 の非線形モデルへ応用した成果が論文出版され¹⁶、 極低温4Kまでの温度領域における Si MOSFET の サブスレッショルドスイングの定量的理解に関す る招待講演 ¹⁷などが行われている。田畑・関研究 室では、部分浮遊グラフェン表面弾性波皮膚ガス

センサを用いた大気雰囲気中の ppt レベルのアセ トンガス分子のリアルタイム検出¹⁸、SnO₂-CuOへ テロ構造ナノファイバーによる NH3 ガスセンシン グ性能の向上と呼気分析への応用検討¹⁹、確率共 振を利用した逐次比較アナログデジタルコンバー タにおける性能向上解析²⁰、非対称確率共鳴によ る畳み込みニューラルネットワークベースのてん かん脳波診断の性能向上²¹、エレクトロスピニン グを用いて作製したナノファイバーセンサーアレ イを用いた電子匂い検出器とガス種別検出への応 用²²、可変バリアポテンシャルを持つ双曲面1サ イト格子における再構成可能な論理確率共鳴²³な どの論文が出版されており、さらに、テラヘルツ プラズモニクスおよびハイパースペクトルイメー ジングによるバイオ医療応用や 24、低消費エネル ギー情報処理技術に向けた希土類鉄ガーネット膜 を用いたスピンフラストレーションおよびスピン 波/マグノンシステム²⁵等に関する招待講演が行 われている。(文責:大矢 忍)

<参考文献·外部成果報告等>

- ¹ S. Sugahara, and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **84**, 2307 (2004).
- ² H. Koike, S. Lee, R. Ohshima, E. Shigematsu, M. Goto, S. Miwa, Y. Suzuki, T. Sasaki, Y. Ando, and M. Shiraishi, Appl. Phys. Express **13**, 083002 (2020).
- ³ M. Oltscher, F. Eberle, T. Kuczmik, A. Bayer, D. Schuh, D. Bougeard, M. Ciorga, and D. Weiss, Nat. Commun. 8, 1807 (2017).
- ⁴ T. Endo, S. Tsuruoka, Y. Tadano, S. Kaneta-Takada, Y. Seki, M. Kobayashi, L. D. Anh, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, Adv. Mater. **35**, 2300110 (2023).
- ⁵ T. Taniuchi, H. Kumigashira, M. Oshima, Appl. Phys. Lett. 89, 112505 (2006).
- ⁶ F. Y. Bruno, M. N. Grisolia, C. Visani, S. Valencia, M. Varela, R. Abrudan, J. Tornos, A. Rivera-Calzada, A. A. Ünal, S. J. Pennycook, Z. Sefrioui, C. Leon, J. E. Villegas, J. Santamaria, A. Barthélémy, M. Bibes, Nat. Commun. **6**, 6306 (2015).
- ⁷ M. Minohara, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, Appl. Phys. Lett. **90**, 132123 (2007).
- ⁸ M. Jiang, H. Asahara, S. Ohya, and M. Tanaka, Adv. Sci. **10**, 2301540 (2023).
- ⁹ M. Jiang, X. Yang, S. Qu, C. Wang, S. Ohya, and M.

Tanaka, ACS Appl. Mater. Interfaces 16, 23497 (2024).

- ¹⁰ C. Wang, M. Jiang, S. Ohya, and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **123**, 152402 (2023).
- ¹¹ H. Shinya, T. Fukushima, K. Sato, S. Ohya, and H. Katayama-Yoshida, APL Materials **11**, 111114 (2023).
- ¹² S. Ohya, S. Tsuruoka, M. Kaneda, H. Shinya, T. Fukushima, T. Takeda, Y. Tadano, T. Endo, L. D. Anh, A. Masago, H. Katayama-Yoshida, and M. Tanaka, Adv. Mater. **36**, 2307389 (2024).
- ¹³ (招待講演) S. Ohya, The 25th International Conference on the Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS-25) and 21st International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS-21), World Trade Center Grenoble, Grenoble, France, 2023年7月10日.
- ¹⁴ T. Arai, S. Kaneta-Takada, L. D. Anh, M. Kobayashi, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, Appl. Phys. Lett. **124**, 062403 (2024).
- ¹⁵ T. Takeda, T. Arai, K. Yamagami, L. D. Anh, M. Tanaka, M. Kobayashi, and S. Ohya, Phys. Rev. Mater. 8, 054415 (2024).
- ¹⁶ K. Sumita, M.-S. Kang, K. Toprasertpong, M. Takenaka, and S. Takagi, IEEE J. Electron Device Society **11**, 216-229 (2023).
- ¹⁷ (招待講演) S. Takagi, M.-S. Kang, K. Toprasertpong, M. Takenaka, H. Oka, and T. Mori, 23rd IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2023), p.10-14, Jeju Island, Korea, July 2-5 (2023).
- ¹⁸ H. Zhou, S. Ganesh R., K. Ma, Md S. Sarker, Z. Liao, S. Tang, H. Yamahara, and H. Tabata, Nanoscale Advances 5, 6999–7008, (2023).
- ¹⁹ C. Zang, K. Ma, Y. Yano, S. Li , H. Yamahara, M. Seki, T. Iizuka , and H. Tabata, IEEE Sensors Journal 23, 17925–17931, (2023).
- ²⁰ R. Shibata, Y. Hotta, H. Tabata, and T. Iizuka, IEEE Transactions on Circuits and Systems--II: Express Briefs **70**, 4324-4328 (2023).
- ²¹ Z. Shi, Z. Liao, and H. Tabata, IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics **27**, 4228-4239, (2023).
- ²² C. Zang, H. Zhou, K. Ma, Y. Yano, S. Li, H. Yamahara, M. Seki, T. Iizuka, and H. Tabata, Frontiers in Sensors 4, 1–8 (2023).
- ²³ Z. Liao, K. Huang, S. Tang, H. Yamahara, M. Seki, H. Tabata, Results in Physics 49, 106469 (2023).
- ²⁴ (招待講演) H. Tabata, H. Sugimoto, Y. Hamada, 24th International Conference on Applied Electromagnetics and Communications - ICECOM 2023, Dubrovnik, Croatia, 2023 年 9 月 28 日
- ²⁵ (招待講演) H. Tabata, International Conference on Materials Science, Engineering and Technology, Singapore, 2023 年 9 月 8 日.

● 工学系研究科総合研究機構 高橋研究室

超伝導転移端センサの研究

光量子コンピューティングの要請においては、 近赤外領域の波長帯において、単一光子レベルの 感度を有し、光子数を正確に識別できる光検出器 (光子数識別器)が求められている[1]。光量子情 報処理の領域における光子数識別器においては、 光子数弁別能(エネルギー分解能)以外にも、100% に近い検出効率、数十光子ほどのダイナミック レンジ、そして高速動作特性が求められている。

従来より、光検出器としては半導体を用いたも のがよく用いられている。例えばガイガーモード のアバランシェフォトダイオード(APD)は、1 光子レベルの光の入射によって電子の雪崩増幅が 生じ、十分な信号レベルでそれを検知することが 可能である。一方で、ガイガーモード APD ではデ ジタル的な動作のため1光子レベルの光の検出で 出力は天井に張り付いてしまうので、2 光子以上 でも1光子レベルの信号と同じ出力となり、光子 数を識別することができない。そこで、光子数検 出を可能にするものとして、ガイガーモード APD として動作する微細なピクセルを二次元アレイと して配置したものが、シリコン光電子増倍管 (SiPM) である。SiPM では一つひとつのピクセ ルが光子1個レベルの光の入射に対してアクティ ベートされ雪崩増幅を生じて大きな信号を生じ、 これの総和が出力されるため、SiPM アレイのピク セル全体で検出した光子数に比例するレベルの信 号が得られる。しかしながら SiPM においても、2 光子以上の光が1ピクセルに入射してアクティ ベートされる場合があるため、真に光子数が識別 できるとは言えない。また、シリコンでは光量子 コンピューティングに用いられる波長(近赤外、 おもに通信波長帯)の光よりもそのバンドギャッ プが大きいため、そもそも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小さい InGaAs などの化合物半導体を用いた光検出器の 開発が盛んであるが、それでも量子効率の面では 課題が残る。

近年では超伝導体を用いた光検出器が着目を浴 びている。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、近赤外領域の光に おいても1光子でその超伝導性を破壊することに よって信号を形成することが可能であり、すなわ ち単一光子レベルでの光の検出が可能になってい る。近赤外の光検出においては、超伝導体を用い た光検出器としては、主に超伝導ナノストリップ 検出器 (SNSPD)、そして超伝導転移端センサ (TES) の2つが存在する。

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によって成る検出器であ る。SNSPD では超伝導の臨界電流に近いレベルで バイアス電流を印加した状態として、そこに光が 入射した際に、局所的に超伝導状態が破壊されて 高抵抗状態(ホットスポット)が形成される。こ れによって読み出し回路側にバイアス電流が流れ 込むことによって信号を形成する。初期の SNSPD は、APDのように光子数を識別できないON/OFF 型の検出器であると考えられており、光子数弁別 のためには SiPM と同様な方向性でアレイ化の方 策が取られてきた。一方で近年の研究では、SNSPD においても検出光子数に応じて信号波形が変化す ることを用いて 4 個程度までの光子数識別が可能 であるという報告がなされている[2]。また、線幅 についてはナノメートルオーダーではなく、近年 では、マイクロメートルオーダーでも単一光子検 出が可能であるため、微細加工技術への要求が大 きく緩和されてきているといった報告がなされて

51

いる。SNSPD の大きな利点はその応答速度の高速 性にある。一方で、先に述べたように高いダイナ ミックレンジでの光子数識別は現状では困難であ り、また、臨界電流に近いバイアス電流を印加す ることによって生じる暗計数率の問題もある。

もう一つの検出器である TES は、超伝導と常伝 導の間に存在する有限の幅を持つ転移端における 急激な抵抗値の変化を利用した「温度計」のよう な検出器である。TES は典型的には、転移温度が 数百 mK 程度の超伝導物質の薄膜による有感領域 を、転移温度がより高い別の超伝導体からなる電 極で挟んだ構造をしている。冷凍機による冷却と、 検出器素子のジュール発熱とがバランスする負の 電熱フィードバックを用いて、有感領域の薄膜を 巧みに転移端にバイアスする。この状態で薄膜が 光を吸収すると、1光子相当の微弱なエネルギー の吸収であっても、その温度変化によって大きな 抵抗値変化が生まれるため、TES に流れるバイア ス電流の変化が生じる。典型的には、このバイア ス電流の変化に伴う磁束の変化を、超伝導量子干 涉計 (Superconducting Quantum Interference Device; SOUID)によってピックアップし、電圧として増 幅して読みだす。我々のグループではこれまでに 0.464 eV の分解能を有する TES を開発し、通信波 長帯の光に対しての光子数識別を実現するなどの 成果を挙げている[3]。TESの欠点としては、その 低速な動作がアプリケーションの幅を制限すると いう点にあった。立ち上がり信号は SQUID アンプ の帯域による律速が大きく、立下がり信号は TES の熱の緩和の速度が遅いという点に課題がある。

信号の立下がり速度の高速化を目指して、今年 度は、電子・フォノン結合の向上を目指したデバ イスの作成と評価を実施した。近赤外光などの検 出を目的とした 10µm 角程度の TES では、TES の 材料内の電子系とフォノン系の間に大きな温度分 離が生じていることが知られている。この電子 系・フォノン系の間の熱コンダクタンス Gep と記 述することにする。一方で、一般に、密度の異な る物質同士の界面には Kaptiza 熱抵抗があること が知られており、すなわち TES 材料のフォノン系 と熱浴(ウェハ材料であるシリコン等)のフォノン 系の間にも熱抵抗が存在することが分かる。この 熱コンダクタンスを G_{PP}と記述する。この G_{ep}と G_{PP}を比較すると、G_{ep}が小さく、すなわち TES のマテリアル内部における熱コンダクタンスが、 熱緩和速度を律速することになっている。我々の グループではイリジウムを TES のマテリアルに用 いており、イリジウム内においても電子系とフォ ノン系の温度分離が生じていると考えられる。ま た、基板にシリコンを用いており、イリジウムの フォノン系とシリコンのフォノン系は強く結びつ いていると考えられる。

高温な電子系の熱をいかに熱浴に急速に排熱す るかについては、米国 NIST のグループにおいて、 タングステンを材料に用いた TES において、金の ヒートシンク構造をもったデバイスの研究が行わ れている[4]。ここでは、タングステンの電子系と 金の電子系が強く結びつき、金の内部においては 金の電子系とフォノン系との熱コンダクタンスは 高いため、金を経由して高速に排熱されるという 機構になっている。

本研究においても、イリジウム TES に対して同 様にヒートシンク構造を付与した構造の作成を実 施した。まずイリジウムを用いて TES の形状を、 フォトリソグラフィによって作成する。この工程 では、シリコンウェハにフォトレジストを塗布し、 レーザー直接描画装置を用いて TES の有感領域の 形状を描画した。これを現像することによって、 レジストにパターンが転写されたものが得られる。 このチップに対して、マグネトロン RF スパッタ 装置によってイリジウムを 20~30 nm ほど成膜す る。成膜されたチップは、有機洗浄プロセスに掛 けることで残っているレジストとその上にのった イリジウムを除去することができ(リフトオフ)、 レーザー描画と現像によって形成されたレジスト の開口部(つまり直接のシリコンウェハ部分)に 成膜されたイリジウムのみが残存することで、パ ターンが作られる。これによって作成された TES

に対して、ヒートシンク構造を付与した。ヒート シンクのマテリアルには、熱伝導に優れる金を同 様に選択した。イリジウム TES 中で、光子吸収の 生じた場所とヒートシンクの位置関係(距離)に よっては、排熱にかかる時間にばらつきが生じる 可能性があるため、そのような排熱のばらつきを 抑制するためにヒートシンクは複数箇所に作成す る設計とした。具体的には、まず1つとして、正 方形形状の TES 有感領域の四隅に配置するパ ターンを作成した。一方で、この方式では、金の ヒートシンク直下のイリジウムは近接効果によっ て超伝導秩序が抑制され、常伝導状態になってい ることが予想される。この場合、TES 内に抵抗分 布が生じることとなるため、電流の流れが複雑化 して検出器応答に影響する可能性が考えられた。 したがって、別のパターンとして、有感領域の上 下にバー状にヒートシンクを配置して電流の流れ を妨げない構造についても設計した。また、ヒー トシンク構造は厚みのある金によって作られるた め、金の体積によっては検出器全体の熱容量に顕 著な増加が生じてエネルギー分解能(光子数識別) 能)の劣化を招くという、速度と分解能のトレー ドオフの関係が考えられる。本研究では、熱容量 の増加をある程度までに留めるために、ヒート シンク構造の大きさは必要最低限となるように作 成した。実際のヒートシンク構造の作成方法は、 まずイリジウムで有感領域が形成されたチップに 対して、再びフォトレジストを塗布し、レーザー 直接描画装置によってパターンを転写した。これ を現像することでレジストのパターンが得られ、 ここに対して金をスパッタすることによってヒー トシンク構造を付与させた。金のスパッタ後は、 有感領域構造と同様に、有機洗浄によるリフトオ フプロセスによってヒートシンク構造を得た。図 1 および図 2 に、イリジウム薄膜上に金のヒート シンク構造を試作した結果を示す。この試作素子 は、実際の光検出器としてのTESよりも大きな500 μm 角程度の大きさで作成されている。図1では、 有感領域の四隅に金のヒートシンク構造を付与し

たものになっている。図2では、有感領域の上下 にバー状の金のヒートシンク構造を付与したもの になっている。いずれの形状も、素子のバイアス 電流は写真上で左右方向に流れるため、この金の ヒートシンク構造はバイアス電流を妨げない設計 となっている。このデバイス試作によって、実際 に金のヒートシンク構造を有するイリジウム TES の作成を確立した。



図 1.イリジウム薄膜上に金のヒートシンク構造 四隅に付与した構造の試作結果



図 2. イリジウム薄膜上に金のヒートシンク構 造を上下に付与した構造の試作結果

続いて、実際の光検出器としての大きさの TES に対して金ヒートシンクを付与する場合を想定し、 金ヒートシンクの大きさを設計するために、エネ ルギー分解能と熱緩和時間について理論的な計算 を実施した。まず、検出器の熱容量を算出した。 極低温下においては、格子比熱が大きく低下する ため、電子比熱のみを考慮すればよい。今回は、 超伝導状態の電子比熱として、 $c=2.43\gamma T$ を用いた。 γ は sommerfeld パラメータでありイリジウムにお いては 3.1 mJ/mole・K²、金においては 0.729 mJ/mole・K²である。また、本研究で用いたスパッ タ成膜装置において作成されたイリジウム薄膜は、 約 300 mK の転移温度を有していた。そこで温度 については、(常伝導である金の影響は考慮せず) 300 mK であるとして検出器の熱容量を求めた。こ れによって、エネルギー分解能を算出することが 可能になった。また、熱緩和の時定数については、 イリジウムと金の電子・フォノンカップリング強 度 Σ は、それぞれ 0.85 nW/ μ m³・K と 2.6 nW/ μ m³・ K である。これを用いて立下がり時定数の計算を 行った。TES の温度感度 α を 100、電流感度 β を 4 と仮定して、付与する金の体積を変化させた際の、 立下がり時定数とエネルギー分解能の関係を計算 したところ、イリジウムの厚さを 24 nm に対して、 金を 25 µm³程度付与することで、エネルギー分解 能ΔEの上昇は 1.1 倍程度で抑えられるものの立 下がり時定数が 300 ns を下回るような高速なデバ イスが可能であることが示唆された。

この結果を用いて、実際の光検出器としての大 きさの TES を作成し、ヒートシンク構造を付与し た。イリジウムは大きさを 20 µm 角、厚さを 24 nm の薄膜として作成した。そこに、2 µ m~8µm ほ どの大きさの金のヒートシンク構造を複数個付与 した。金の厚さは、60~180 nm として作成した。

完成した金ヒートシンク構造を有する光 TES に ついては、超伝導転移の特性を調べるために、極 低温冷凍機のコールドステージに設置して冷却し、 四端子法を用いた抵抗値測定によって、超伝導転 移の確認を行った。その結果、いずれの素子も、 180~190 mK で超伝導体に転移することが確認さ れた(図3)。もともとのイリジウム薄膜の転移温 度が300 mK 程度であったことから、金ヒートシン クとイリジウムとの近接効果によって転移温度が 低下していることも確認できる。

以上より、本年度は、TES の熱緩和速度の向上 による高速化を目指した、金のヒートシンク構造 を付与した TES の研究を実施した。付与する金の 体積によるエネルギー分解能の劣化の程度と高速 化の程度の関係を計算し、デバイス設計に用いた。 実際に作成したデバイスは超伝導転移することが 確認された。今後は、本素子などを用いて、実際 に光照射を行った際の信号減衰時間の評価、およ びエネルギー分解能の評価を実施する。



- R.N. Alexander, S. Yokoyama, A. Furusawa, N.C. Menicucci, Phys. Rev. A 97, 032302 (2018)
- [2] Di Zhu, Marco Colangelo, Changchen Chen, Boris A. Korzh, Franco N. C. Wong, Matthew D. Shaw, Karl K. Berggren, Nano Lett. 20, 3858– 3863 (2020)
- [3] Yuki. Mitsuya, Toshio. Konno, Sachiko. Takasu,
 Kaori. Hattori, Masashi. Ohno, Daiji. Fukuda,
 Hiroyuki. Takahashi, J. Low Temp. Phys. 210,
 498–505 (2023)
- [4] Ruslan Hummatov, Adriana E. Lita, Tannaz Farrahi, Negar Otrooshi, Samuel Fayer, Matthew J. Collins, Malcolm Durkin, Douglas Bennett, Joel Ullom, Richard P. Mirin, Sae Woo Nam, J. Appl. Phys. 133, 234502 (2023)

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は電荷やスピン、格子の 自由度が複雑に絡み合った系であり、その相図上 には超伝導と並んで電荷・スピン密度波といった 多彩な秩序相が現れる。これらの秩序と超伝導は 密接に関係していると考えられており、その関係 性を理解することは高温超伝導の機構解明に向け た重要課題の一つである。特に一部のランタン系 銅酸化物において見られる電荷・スピン密度波は ストライプ秩序と呼ばれており、超伝導に対する競 合秩序として知られている。近年、このストライ プ秩序を示す銅酸化物高温超伝導体に対して強い 光パルスを照射すると、超伝導転移温度以上である にも関わらず超伝導の発現を示唆する信号が得ら れることが報告され、「光誘起超伝導」現象として 関心を集めている。我々はこの現象の観測を通し て電荷密度波と超伝導との関係性を明らかにする ことを目的に研究を続けており、ストライプ秩序を 示す代表物質の1つであるLa_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO₄ (LNSCO)、および長距離の電荷秩序相関をもた ない La_{2-x}Sr_xCuO₄ (LSCO) を対象に、光励起状 態の検証を進めている。

昨年度までの研究により、LNSCOを超伝導転移 温度以上で光励起すると、試料 c 軸方向のテラヘル ツ帯反射率スペクトルにプラズマエッジが現れる ことが確認されていた。特にそのプラズマ周波数 は、LSCOが超伝導相で特徴的に示すジョセフソン プラズマ共鳴の周波数と一致しており、LNSCOの 光励起状態で現れるプラズマエッジが超伝導ジョ セフソンプラズマエッジである可能性が示唆され た。この現象はストライプ秩序が発達する温度域 でのみ観測されたため、ストライプ秩序の光によ る破壊で生じた現象であると考えられる一方で、 ストライプ秩序の性質が光励起状態に与える影響 については明らかになっていなかった。

本年度は光誘起プラズマエッジとストライプ秩 序の関係性をより詳細に調べるため、長距離相関 のストライプ秩序を示す LNSCO に加えて、短距 離の電荷密度波状態しかもたない LSCO も対象 に、それぞれ3種類のドープ濃度の試料を用いて 光励起状態の系統的な調査を行った。LNSCO で はいずれのドープ濃度の試料においても光誘起プ ラズマエッジが観測され、かつ、そのプラズマ周 波数は対応するドープ濃度の LSCO におけるジョ セフソンプラズマ共鳴と一致していた。この結果 は光誘起プラズマエッジが超伝導と関連している ものであることを示唆する。同様の実験を超伝導 転移温度以上の LSCO に対しても行ったところ、 長距離のストライプ秩序を持たないにも関わらず LNSCO と同様の光誘起プラズマエッジを示すこ とが明らかになった。このことは、光誘起プラズ マエッジの発現に長距離なストライプ秩序は必ず しも必要ないことを意味している。

さらに詳細な解析を行ったところ、LNSCO に 比べて LSCO では光励起状態の光学伝導度が低周 波側で抑制される振る舞いを示すことが分かった。 このスペクトル形状は光によって誘起された c 軸 方向にコヒーレントな伝導を示す領域が空間的に 不均一になっていると仮定する有効媒質モデルで 再現され、LSCOの光励起状態は LNSCO に比べ てより不均一性が強い状態になっていると解釈し た。このような不均一性は、光励起前に発達して いた電荷秩序の相関長が短距離であることに起因 すると考えられ、電荷秩序の長さスケールが光励 起状態のコヒーレント伝導にも反映されているこ とがわかった。

鉄系超伝導体 FeSe における低エネルギー集 団励起モードの観測

鉄系超伝導体 FeSe は BCS-BEC クロスオーバー 領域の超伝導など、さまざまな特異な超伝導状態 を示す可能性から多くの注目を集めている物質で ある。超伝導発現機構や超伝導の性質を理解する うえでは、その秩序変数を明らかにすることが必 須であるが、FeSe の超伝導秩序変数については未 だ明確な結論には至っていない。特に近年、時間 反転対称性の破れた (TRSB) 超伝導状態が実現し ている可能性が議論されており、最近ではμオン スピン緩和からも TRSB を示唆する結果が得られ ており、超伝導秩序変数を明らかにすることが重 要な課題となっている。時間反転対称性といった 超伝導秩序変数の対称性は、その揺らぎに対応する 集団励起モードの性質に反映されることが理論的 に指摘されている。その固有エネルギーは超伝導 ギャップエネルギーと同程度のテラヘルツ周波数 にあることが予想される。我々はこれまで、従来 型金属超伝導体に対して、第三高調波発生 (THz-THG)の測定からその集団励起モード、具体的に は Higgs モードの観測を行う手法を開拓してきた。 そこで、FeSe における集団励起モードの観測から その秩序変数に関する情報を得ることを目的とし て THz-THG の測定を行った。THz-THG の位相 の温度依存性と励起周波数依存性について系統的 な測定を行ったところ、超伝導ギャップ2∆より

も十分に低エネルギーの位置に、集団励起モード の存在を示唆する共鳴構造があることが明らかに なった。この低エネルギーモードの起源を明らか にするため、複素数のギャップ関数、具体的には*s* 波と*d* 波を含む2 ギャップ超伝導モデルを用いて 集団励起モードのエネルギーに関するシミュレー ションを行った。その結果、ギャップ間の相対位 相がπ/2、すなわち*s*+*id* 波の場合に集団励起モー ドのエネルギーがソフト化し実験で観測されたも のと同程度の値になることが明らかとなった。こ れは、FeSe において TRSB 超伝導状態が実現し ていることを示唆していると考えられる。

高強度テラヘルツ光渦の発生と超伝導 **Higgs** モード励起への応用

光渦は、自由空間を伝搬する光の横モードの一 つであり、螺旋状の波面を持つ。その大きな特徴 として、円偏光のヘリシティに由来するスピン角運 動量とは独立に、光渦を特徴づけるモード指数1に 比例した軌道角運動量を運ぶ。近年、光渦の軌道 角運動量を物性の制御や計測に応用しようという 研究が活発になっている。今回我々は、超伝導体 における集団励起モードの一つである Higgs モー ドの励起に光渦を適用することを試みた。Higgs モードの固有エネルギーは超伝導ギャップ2∆に 等しく、従来型超伝導体の場合、典型的には数 meV のエネルギースケールを持つ。また、Higgs モー ドは電磁場と線形に結合しないため、その観測は 電磁波と非線形相互作用を介することで可能にな る。このためには光子エネルギーが数 meV 程度 の高強度の THz 波が必要となる。そこで、高強 度のテラヘルツ光渦を発生し、その特性の評価を 行った。まず有機非線形結晶 BNA を用いて、電 場値 40 kV/cm 級の高強度 THz 波を発生させた。 発生直後の THz 波はガウシアンビームであるが、 螺旋位相板と呼ばれる、螺旋階段状の素子を光路 上に配置することで、光渦へとモード変換を行う ことが可能となる。発生させた THz 光渦は、結像

光学系で電気光学サンプリングを行うことで、強 度がドーナツ状の分布を持つこと、および位相が 方位角方向に一周して 2π 変化することを確認し、 螺旋位相板によってガウシアンビームから光渦へ とモード変換されることを確かめた。現在は、発 生させた THz 光渦を励起光として、s 波超伝導体 NbN を対象とした THz ポンプ-THz プローブ分光 を行っている。NbN における Higgs モードは通常 のガウシアンビーム THz 波によって系統的な測 定が行われてきたが、THz 光渦の軌道角運動量を 反映した新奇な非線形光学応答が現れる可能性を 模索している。

オンチップテラヘルツ分光系の開発

テラヘルツ分光法は、フォノンやマグノンといっ た素励起や超伝導ギャップなど、固体における特 徴的な低エネルギー応答を測定する手法として広 く普及している。しかし、自由空間を伝搬するテ ラヘルツ波を試料に集光した場合、テラヘルツ波 の波長以上の大きさのスポット径(典型的には1 mm以上)となり、分光には非常に大きな面積を もつ試料が必要となる。近年、この問題を回避す る手法として、オンチップテラヘルツ分光が注目 を集めている。これは、基板上に配線した微細な 導波路上を伝播するテラヘルツパルスを用いて分 光を行う手法であり、回折限界よりはるかに微小 な試料の測定が可能になるため、様々な物性現象 の測定に応用され始めている。

我々はこの手法を超伝導体の分光に適用するこ とを目指して装置開発を行っている。典型的な金 属超伝導体はテラヘルツ周波数帯のエネルギーに 超伝導ギャップをもち、Higgs モードなどの興味 深い集団モードがテラヘルツパルスによって励起 できるが、さらに試料に直流電流を流すことで集 団励起の電磁応答を増強できることを我々は過去 に報告した。しかし、大面積の試料の実験には大 きな電流量が必要になり、また電流の空間不均一 性も大きくなる。そこで、微小な超伝導薄膜につ いて制御性の高い実験を行うため、低温下で測定 が可能なオンチップテラヘルツ分光系の開発に取 り組んだ。半導体基板上に金薄膜による導波線路 をパターンし、基板をフェムト秒パルスにより光 励起することでテラヘルツパルスを発生させる。 さらに導波路を伝播した電圧パルスをもう一つの 光パルスを用いて時間分解検出する(図1参照)。 図下側に、実際に発生・検出したテラヘルツパル スの波形とスペクトルを示す。自由空間に放射さ れるテラヘルツ波と比較して、本セットアップで 得られたスペクトルは1THz以下の低周波数帯域 をカバーしていることが分かる。現在は、この導 波路上に超伝導薄膜を作製して分光を試みるとと もに、集団励起モードを敏感に検出できる実験系 への拡張を行っている。



図1. オンチップテラヘルツ分光系の概念図と、実際に発生・検出したテラヘルツパルスの波形 とパワースペクトラム。色の違いは異なる 伝送距離による波形およびスペクトラムの 変化を示す。

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

固体において時間あるいは空間反転対称性が破 れている場合、「ワイル半金属」と呼ばれる特殊 な半金属状態が実現することがある。このワイル 半金属中の電子は素粒子物理におけるワイルフェ ルミオンに類似した性質を持ち、非自明なトポロ ジーや巨大なベリー曲率双極子に起因するカイラ 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が発現する舞台と して現在盛んに研究されている。 このようなワ イル半金属状態を自在に作り出す方法として「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。このアプローチの最大の特徴は、 ワイル状態実現に必要な対称性の破れという性質 を、物質そのものではなく外部から照射する光な どの周期外場に担わせることができるという点で ある。これによって高い制御性でワイル状態を実 現できると期待されており、理論・実験の両面で 大変注目を集めている。 これまで我々は、3次元 ディラック電子を有する半金属であるビスマスの 単体を対象に、中赤外ポンプ・テラヘルツファラ デープローブ分光測定を行うことでフロッケエン ジニアリングによるワイル状態生成の実験的な実 証に取り組んでおり、光がディラック電子と共鳴 的に結合する場合は共鳴領域が異常ホール効果に 重要な寄与をもたらすことを見出してきた。また、 理論的考察を進めることによりこの共鳴領域にお いては「フロッケ二重ワイル状態」が実現すること を見出していた。 本年度はさらにこの考察を進 め、このフロッケ二重ワイル状態のディラック電 子の異方性や質量項に対する振る舞いを系統的に 調べた。その結果、異方的なディラック電子にお いてフロッケ二重ワイル点はさらに二つのワイル 点に分裂するなどの振る舞いが明らかになり、さ らに楕円偏光を使うことでこの分裂の度合いも制

御することができることが明らかになった。一方 で質量項の大きさはワイル点の性質を大きく変え ることはなく、3次元ディラック電子一般と光の 相互作用の根底にはワイル性があることを示唆し ているといえる。 共鳴領域のワイル点が楕円率 によって制御できるという知見を受け、実験的に もこの兆候を捉えることにも試みた。シリコン基 板上に MBE 成長させた単結晶ビスマス薄膜試料 に対して中赤外楕円偏光ポンプ・テラヘルツファ ラデープローブ測定を行った結果、光励起による ファラデー回転は楕円率に対して単調ではなく、 結晶方位によっては符号変化も含む複雑なものに なった。この振る舞いは共鳴領域のワイル状態を 取り入れたモデルで定性的に再現することができ、 楕円率を通した共鳴フロッケ・ワイル状態の制御 の片鱗を捉えることができたと考えている。



図 2. (a) 円偏光で駆動した質量のある 3 次元ディ ラック電子と、(b) 対応するフロッケ状態。 一光子共鳴領域に二つのノードが存在して いるが、これがフロッケ二重ワイル点ペアで ある。(c) 質量項が小さい場合のフロッケ状 態。前述のフロッケ二重ワイル点ペアとは 別に、ゼロエネルギー付近にもワイル点ペア が現れる。質量項の大きさに依らず普遍的 に共鳴領域に表れるのがフロッケ二重ワイ ル状態の特徴である。

$Co_3Sn_2S_2$ における円偏光誘起異常ホール効果

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3次元ディ ラック電子系であるカゴメ格子金属 Co₃Sn₂S₂ 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。Co₃Sn₂S₂ 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 ル半金属であるが、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すため、 この常磁性相を研究対象とした。

スパッタリング法によって成膜した室温の Co₃Sn₂S₂薄膜に円偏光の中赤外光パルス照射し、 フロッケワイル半金属状態となることで現れる異 常ホール効果を THz 波のファラデー回転を利用し て観測する実験を行った。昨年度までの研究で、 実際に光パルス照射中のみ誘起される即時的な異 常ホール効果を観測した。しかし、円偏光に誘起 される異常ホール効果の起源として、フロッケワ イル半金属状態をもたらすバンド変調由来のもの 以外にも、前節のビスマスに対する研究でも示唆さ れたような1光子共鳴点での Berry 曲率分布の寄 与や、電子正孔の実励起に起因する効果が考がえら れ、その切り分けは困難であった。今年度は光誘 起異常ホール効果の起源を解明するために、50-120 THz に及ぶ広い周波数帯域における駆動周波数依 存性を調べた。フロッケ状態における非共鳴なバ ンド変調と非ゼロの Berry 曲率分布に由来する異 常ホール効果は駆動周波数の -3 乗に従うことが 期待される。一方で、ビスマスの系でも指摘された 1光子共鳴点のフロッケ状態に由来する異常ホー ル効果は駆動周波数に鈍感である。また、実励起 に由来する効果は1光子共鳴励起に関わる電子状 態の吸収係数や群速度に依存するため、Co₃Sn₂S₂ に対する中赤外光励起のように複雑な多軌道バン ドの様々な共鳴が関わる場合においてその駆動周 波数依存性が1つの冪に従うとは考えにくい。実 験結果は、光誘起異常ホール伝導度が周波数の-3 乗に従うことを示した。これは、Co₃Sn₂S₂の常 磁性相において周期駆動によるフロッケ状態のバ

ンド変調と有限 Berry 曲率分布が実現しているこ とを示しており、フロッケワイル状態の実現にも 繋がる結果である。

時間分解磁気光学顕微鏡の開発 電流駆動磁壁移動ダイナミクスの可視化

フェリ磁性体は、大きさの異なる磁気モーメン トを持つ磁性原子が二つの副格子を形成し、互い に反対方向に向くために、反強磁性的に結合した 磁化を持ちながらも強磁性体のように正味の自発 磁化をもつ特徴がある。そのため、磁場による磁 化の制御が可能な上、反強磁性体同様に超高速な 磁化ダイナミクスが期待される。特に、スピント ロニクス材料として電流を用いた磁化制御が盛ん に研究され、電流駆動によるフェリ磁性体の磁壁 速度が、副格子の角運動量が打ち消し合う温度(角 運動量補償点温度TA)において高速になることが 知られている。しかし、このような磁性体を用い たメモリやロジックなどのスピントロニクスデバ イスを設計する上では、磁壁のデピニングや慣性 などを含めたダイナミクスを正確に理解し、制御 する必要がある。

そこで我々はシングルショット撮像が可能な時 間分解磁気光学イメージング法を開発し、フェリ 磁性体 GdFeCo における電流駆動磁壁移動を可視 化した。初期状態として全光学的磁化反転を応用 し、単一磁壁をワイヤー中に生成し、パルス幅1 ns 程度の電流パルス注入下の磁壁移動のストロボ 観察を実証した。約160 psの時間分解能と約0.15 μm の不確かさで磁壁の変位を決定することに成 功した。時間分解測定の結果、磁壁速度はパルス注 入中に時間変動していることが明らかになった。 特に、電流注入開始からおよそ1 ns 秒後に磁壁 の加速が顕著である。これは、電流注入で生じる ジュール熱により電流パルス注入中に温度が変化 しており、温度がTA 近傍のときに磁壁が高速化 した結果だと考えられる。この系における磁壁移 動が電流による温度ダイナミクスにも大きく支配 されていることを明らかにしたものであり、スピ ントロニクスデバイスの設計において重要な指針 になると考えられる。

受賞

- [1] 平井誉主在、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、2024年2月 16日
- [2] 平井誉主在、理学系研究科研究奨励賞、2024 年3月18日

報文

原著論文

- [3] Morihiko Nishida, Kota Katsumi, Dongjoon Song, Hiroshi Eisaki, Ryo Shimano: Lightinduced coherent interlayer transport in stripe-ordered $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$, Phys. Rev. B **107**, 174523 (2023).
- [4] Kota Katsumi, Morihiko Nishida, Stefan Kaiser, Shigeki Miyasaka, Setsuko Tajima, and Ryo Shimano, Phys. Rev. B 107, 214506 (2023).
- [5] Kazuma Ogawa, Naotaka Yoshikawa, Mio Ishibashi, Kay Yakushiji, Arata Tsukamoto, Masamitsu Hayashi, and Ryo Shimano, Ultrafast stroboscopic time-resolved magnetooptical imaging of domain wall motion in Pt/GdFeCo wires induced by a current pulse, Phys. Rev. Res. 5, 033151 (2023).
- [6] Sachiko Nakamura, Haruki Matsumoto, Hiroki Ogawa, Tomoki Kobayashi, Fuyuki Nabeshima, Atsutaka Maeda, Ryo Shimano, Picosecond Trajectory of Two-dimensional Vortex Motion in FeSe_{0.5}Te_{0.5} Visualized by Terahertz Second Harmonic Generation, arXiv:2401.07397.
- [7] Yoshua Hirai, Shun Okumura, Naotaka Yoshikawa, Takashi Oka, and Ryo Shimano, Floquet Weyl states at one-photon resonance: An origin of nonperturbative optical responses in three-dimensional materials, Phys. Rev. Res. 6, L012027 (2024).

会議抄録

[8] Ryo Shimano, Yoshua Hirai, and Naotaka Yoshikawa, Floquet Engineering of 3-Dimensional Dirac Semimetals, Nonlinear Optics 2023, Tu1B.1.

学位論文

[9] 平井誉主在, Terahertz anomalous Hall effect of light-driven three-dimensional Dirac electrons in bismuth (博士論文) [10] 西田森彦, Light-induced Josephson plasma resonance in high-T_c cuprate superconductors La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO₄ (博士論文)

学術講演

国際会議

一般講演

- [11] H. Matsumoto, S. Nakamura, H. Ogawa, T. Kobayashi, F. Nabeshima, A. Maeda, and R. Shimano, Superconducting pairing symmetry of FeSe studied by terahertz third-harmonic generation, International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids (LEES) 2023, Sankt Pölten, June 29, 2023. (poster)
- [12] K. Tanaka, F. Sekiguchi, N. Yoshikawa, R. Shimano, Nonlinear light-matter interaction in s-wave superconductor NbN with using terahertz vortex beam, Summer school - MPG-UBC-UTokyo Center for Quantum Materials, Max-Planck-Institute of Chemical Physics of Solids, Dresden, Sep. 27-28, 2023. (poster)
- [13] T. Tomiyasu, M. Nishida, N. Yoshikawa and R. Shimano, Exploring fingerprint of Floquet topological superconducting state by measuring Higgs mode in d-wave superconductors, Summer school - MPG-UBC-UTokyo Center for Quantum Materials, Max-Planck-Institute of Chemical Physics of Solids, Dresden, Sep. 27-28, 2023. (poster)
- [14] H. Matsumoto, S. Nakamura, H. Ogawa, T. Kobayashi, F. Nabeshima, A. Maeda, and R. Shimano, Observation of a low energy collective mode in FeSe by terahertz third-harmonic generation, MPI-UBC-UTokyo for Quantum Materials, Workshop 2023, ISSP, Kashiwa, Dec. 12, 2023. (poster)
- [15] K. Ogawa, N. Yoshikawa, K. Fujiwara, J. Ikeda, A. Tsukazaki, R. Shimano, Terahertz emission from paramagnetic 3D Dirac semimetal phase of topological Kagome magnet Co₃Sn₂S₂, MPI-UBC-UTokyo for Quantum Materials, Workshop 2023, ISSP, Kashiwa, Dec. 12, 2023. (poster)
- [16] K. Ogawa, N. Yoshikawa, K. Fujiwara, J. Ikeda, A. Tsukazaki, R. Shimano, Terahertz emission from paramagnetic 3D Dirac semimetal phase of Co₃Sn₂S₂ under circularly polarized light irradiation, The 2024 Gordon Research Conference on Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, Lucca, Italy, Feb. 7-8, 2024. (poster)

- [17] K. Ogawa, N. Yoshikawa, M. Ishibashi, A. Tsukamoto, M. Hayashi, R. Shimano, Stroboscopic magneto-optical imaging of current-induced domain wall dynamics in ferrimagnet GdFeCo, TSQS International Symposium on Quantum Electronics 2024, Itoh Hall, Tokyo, Feb. 13, 2024. (oral)
- [18] K. Tanaka, F. Sekiguchi, N. Yoshikawa, R. Shimano, Nonlinear optical response of a swave superconductor NbN with using terahertz vortex beam, TSQS International Symposium on Quantum Electronics 2024, Itoh Hall, Tokyo, Feb. 15, 2024. (poster)

招待講演

- [19] R. Shimano, Nonequilibrium dynamics of photoexcited cuprate superconductors in the stripe phase, International Workshop on Dynamical Control of Quantum Materials, Max Planck Institute for the Physics of Complex Systems, Dresden, May 23, 2023.
- [20] R. Shimano, Light-induced coherent caxis charge carrier responses in stripeordered cuprate superconductors, International Symposium on Ultrafast Dynamics and Ultrafast Bandgap Photonics, Hersonissos, Crete, Greece, June 4, 2023.
- [21] R. Shimano, Floquet Engineering of 3-Dimensional Dirac Semimetals 2023 Optica Nonlinear Optics Topical Meeting, Alohilani Resort Waikiki Beach, Hawaii, July 11, 2023.
- [22] R. Shimano, Light-induced superconductivity in $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$: Intertwining of charge order and superconductivity above T_c , Ringberg Symposium on Exotic States of Quantum Condensed Matter, Max Planck Institute, Nov.13, 2023.
- [23] N. Yoshikawa, Light control of Dirac/Weyl semimetal Co₃Sn₂S₂ using mid-infrared circularly polarized pulses, MPI-UBC-UTokyo for Quantum Materials, Workshop 2023, ISSP, Kashiwa, Dec. 13, 2023.
- [24] R. Shimano, Terahertz nonlinear responses of collective modes in conventional and unconventional superconductors, Workshop on new directions for nonlinear and nonequilibrium probes of many-body systems, Flatiron Institute Center for Computational Quantum Physics, Simons Foundation, New York, Jan. 22, 2024.
- [25] R. Shimano, Light-induced superconductivity emergent from charge order in $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$, Symposium on Nonlinear Optical Effects in Superconductors,

APS March Meeting, Minneapolis, Mar. 6, 2024,

[26] R. Shimano, Floquet engineering of threedimensional Dirac electron systems, ENS-UTokyo Workshop, Institute of Henri Poincaré, Paris, Mar. 26, 2024.

国内会議

- 一般講演
- [27] 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,テラヘルツ第三高調波発生を用いた鉄系超伝導体 FeSe の低エネルギー集団励起モードの観測,名古屋大学研究会「強相関電子系のフロンティア」,名古屋大学,坂田・平田ホール,2023年8月21日(ポスター)

•日本物理学会 第78回年次大会(2023年9月 16-19日、東北大学)

- [28] 西田森彦, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮, 銅酸化物高温超伝導体 La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO₄ の電荷ストライプ相における光誘起超伝導, 2023 年 9 月 16 日(口頭発表)
- [29] 吉川尚孝, 鳴坂潮, 松岡秀樹, 田中勇貴, 武藏 摩紀, 中野匡規, 岩佐義宏, 島野亮, 高強度テ ラヘルツ波パルスによる 3R-Ta_{1+x}Se₂ 電荷 密度波相の非熱的融解ダイナミクス, 2023 年 9月16日(口頭発表)
- [30] 小川和馬,吉川尚孝,石橋未央,薬師寺啓,塚本 新,林将光,島野亮,フェリ磁性体 GdFeCoの 電流駆動磁壁移動の時間分解シングルショッ ト磁気光学イメージング,2023 年 9 月 17 日 (口頭発表)
- [31] 平井誉主在,吉川尚孝,奥村駿,岡隆史,島野 亮,異方的な3次元ディラック電子の一光子 共鳴点におけるフロッケ・ワイル状態,2023 年9月19日(口頭発表)

第15回低温科学研究センター研究交流会 (2024年2月16日、東京大学)

- [32] 西田森彦, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮, ランタン系銅酸化物高温超伝導体の光誘起超 伝導(口頭発表)
- [33] 冨安泰成, 西田森彦, 吉川尚孝, 島野亮, 銅酸 化物高温超伝導体 La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄における コヒーレントフォノン分光(ポスター発表)
- [34] 関口文哉, 吉岡大地, 島野亮, 低温オンチップ テラヘルツ分光系の開発(ポスター発表)
- [35] 吉川尚孝, 鳴坂潮, 松岡秀樹, 田中勇貴, 武藏 摩紀, 中野匡規, 岩佐義宏, 島野亮, テラヘル ツ波励起による 3R-Ta_{1+x}Se₂ の電荷密度波 の非熱的融解(ポスター発表)
- [36] 小川和馬, 吉川尚孝, 藤原宏平, 池田絢哉, 塚 崎敦, 島野亮, カゴメ磁性体 Co₃Sn₂S₂ の常磁

性 3 次元ディラック半金属相における円偏光 誘起テラヘルツ放射(ポスター発表)

- [37] 平井誉主在,吉川尚孝,谷内息吹,秋山了太, 長谷川修司,奥村駿,岡隆史,島野亮,ビスマ スにおける楕円偏光誘起異常 Hall 効果 (ポス ター発表)
- [38] 田中康太郎, 関口文哉, 吉川尚孝, 島野亮, テ ラヘルツ光渦による s 波超伝導体 NbN の非 線形光学応答(ポスター発表)

●日本物理学会 2024 年春季大会(2024 年 3 月 18-21 日、オンライン)

- [39] 田中康太郎, 関口文哉, 吉川尚孝, 島野亮, テ ラヘルツ光渦による s 波超伝導体 NbN の非 線形光学応答, 2024年3月18日(口頭発表)
- [40] 小川和馬,吉川尚孝,藤原宏平,池田絢哉,塚 崎敦,島野亮,強磁性ワイル半金属 Co₃Sn₂S₂ の室温常磁性ディラック半金属相における円 偏光誘起テラヘルツ放射,2024 年 3 月 18 日 (口頭発表)
- [41] 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,テラヘルツ第3高 調波発生による鉄系超伝導体 FeSe の低エネ ルギー集団励起モードの観測,2024年3月20 日(口頭発表)

招待講演

- [42] 島野亮, 銅酸化物高温超伝導体の電荷・スピン ストライプ秩序と光誘起超伝導, 名古屋大学 研究会「強相関電子系のフロンティア」, 名古 屋大学 坂田・平田ホール, 2023 年 8 月 21 日
- [43] 島野亮,磁性ワイル半金属の光制御,日本物 理学会第78回年次大会シンポジウム「磁性 ワイル物質の最近の進展」,東北大学,2023 年9月17日
- [44] 吉川尚孝, 3 次元ディラック半金属 Co₃Sn₂S₂ における円偏光誘起異常ホール効果, 非平衡

固体物性の最前線,東京大学,2023年11月 14日

[45] 吉川尚孝, 中赤外円偏光パルスを用いた3次 元ディラック・ワイル半金属の光制御, レー ザー学会学術講演会第44回年次大会, 日本科 学未来館, 2024年1月18日

コロキウム、セミナー等

- [46] R. Shimano, Light-control of quantum materials, Sorbonne-UTokyo WS, Takeda Frontier Science Bldg, Oct. 4, 2023.
- [47] 吉川尚孝, 中赤外光パルスによる Co₃Sn₂S₂の ディラック・ワイル半金属相の物性制御, 物 性物理オンラインセミナー, 2023 年 7 月 29 日
- [48] R. Shimano, Hunting of exotic particles in quantum materials by terahertz light, Colloquium at collaborative research center Elasto-Q-Mat (Frankfurt-Karlsruhe-Mainz), Jan.11, 2024.
- [49] Y. Hirai, Terahertz anomalous Hall effect of light-driven three-dimensional Dirac electrons in bismuth, Angel Rubio Gr., Max Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter, QED & Materials Seminar, (online), 26 Feb. 2024.
- [50] Y. Hirai, Terahertz anomalous Hall effect of light-driven three-dimensional Dirac electrons in bismuth, Michael Schüler Gr., University of Fribourg, (online), 26 Feb. 2024.
- [51] R. Shimano, Dynamical Control of quantum materials by light, Riken-CEMS Colloquim, Riken, Wako, Feb. 28, 2024.
- [52] R. Shimano, Nonlinear optical responses of unconventional superconductors, Seminar at Physics Department, University Paris Cité, Mar. 27, 2024.

村川研究室

村川研究室は、村川と修士課程 3名、大学院研究生の計 5名で、4K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の液化供給部 門が本郷地区の様々な研究室に供給しているよう 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 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4.2K)ことを利用して いる。さらなる低温は、これを蒸発冷却すること で、1K程度の低温環境が容易に実現できる。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(³He) を用いることで、蒸発冷却により0.3K程度、

さらには液体 ⁴He 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 温環境が構築できる。それらの装置は昔は自作さ れていたが、今日では市販もされ幅広く使われて 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、最初に書いたが、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、4He はその後、さら なる冷却を行っても絶対零度まで飽和蒸気圧下で は固化せずに液体のまま存在する。通常の物質で は固化することで並進対称性が破れ、液体の持っ ているエントロピーを放出するのであるが、液体 ⁴He の場合それが存在しない。その代わりにボー ス粒子である ⁴He 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 ⁴He が粘性の無い超流動が現象として 現れる。この超流動は同位体でフェルミ粒子であ る ³He では超流動転移温度が数mK と非常に抑 制されており、⁴He 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通常の物質とは異なり、原子 が格子点に留まることなく頻繁に移動する。その ため、興味深い様々現象が現れるが、特に核スピ ン 1/2 をもつ ³He は多彩な磁性を示すことがわか っており、多くの研究が行われている。

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 子系の場合、原子核による格子ポテンシャルが必 ず存在し、それの乱れが物性を決めてしまうこと があるが、ヘリウムの場合には、格子ポテンシャ ルは存在しないために、純粋に粒子間の相互作用 のみを考慮すればよいのは大きな利点である。

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

本研究室では超流動³He とりわけ超流動³He B 相の表面状態やグラファイト上に吸着した 2 次元 ³He の磁性に注目して研究を行っている。

本研究室で興味を持っている現象は1mK以下 の超低温で興味深い物性を示すために、その温度 まで試料の³Heを冷却する必要がある。本研究室 では希釈冷凍機付き核断熱消磁冷凍機を保有して おり、そのような超低温環境を実現している。こ の冷凍機は本学理学系研究科物理学専攻福山研究 室にあったものを移設している。断熱真空管の漏 れや希釈冷凍機の³He⁻⁴He 混合ガスの比率のずれ などの不具合があったが、これらを修繕し、1mK 以下の超低温環境を本実験室で実現できるように なった。この核断熱消磁冷凍機は日本でも有数の パフォーマンスを持つものであり、今後の研究は この最高峰の低温環境を生かして行っていく。

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 ³He は大きなハード コア斥力があることに起因していると考えられて いる。p 波スピン三重項超伝導体の候補はいくつ かあるが、超流動 ³He のクーパー対が p 波三重項 を持ち、その対称性の詳細は NMR 実験などから 明らかになっている。この p 波 3 重項状態の詳細 が明らかになっていることは超流動 ³He を研究対 象とすることの大きな利点の一つである。その他 のバルクの性質もその不純物の少なさから詳細に 分かっているため[1]、表面に現れる新しい状態の 研究を行う上で理想的な舞台となっている。

超流動 ³He 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 S 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 BW 状態であ る最も対称性の良い相に着目している。

近年、トポロジカル物性の研究が盛んにおこな われており、超流動 ³He もトポロジカル物質であ ることが指摘されている[2]。トポロジカル物質の 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いうシンプルな考え から理解できる。一方、超流動³HeB 相では、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[3]、実験で確かめられている[4]。 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、理解が進んでいる。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³HeB 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 クーパー対を持つ超流動・超伝導体において、広

65

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 黒体輻射の方法で作成する。液体 ³He で満たされ た実験セル中に小さな容器をもう一つ用意し、そ れに直径 0.2 mm 程度の小さな穴を開け、そこか ら飛び出す準粒子をコリメーターに通すことでビ ームとして取り出す。過去に、一つの入射角でこ の測定は行われているが、本研究では、ビームの 射出方向を変え、表面にさまざまな入射角で準粒 子ビームを打ち込み、その反射率を小容器内部の 温度計で観測する。

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



図1:左上:黒体輻射体から表面に準粒子ビ ームが入射してるイメージ。左下:黒体輻射 体(BBR)が回転する概念図。右:実験セル の写真。赤枠の部分が溶接ベローズで伸び縮 みし、黒体輻射体を回転させる。

する準粒子を実現する。そのとき、入射角は需要 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。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、超低温では通常の物 質は固化してしまうため、この極限環境下でも圧 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。完成し たセルは核断熱消磁冷凍機に搭載し、希釈冷凍機 温度の約30mKにおいて動作させたところ、室温 からガスを導入することによる入熱や動きを伴う ことによる摩擦熱などによる大きな温度上昇も観



図 2: ベローズ内のヘリウム 4 ガスの圧力と 角度計のキャパシタンス。左下の低圧で約 4 pF の付近が入射角が 0 度に相当し、右上の約 11 pF の付近が 90°に相当する。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。

測されず、また、見積もり圧力と動作の関係も予 測通りであることが確認できた。

グラファイト上に吸着した薄膜ヘリウム

³He 原子はフェルミオンであるためにスピンを 持つ。具体的には核スピンである。そのために、電 子系などと同様に磁性の研究の舞台にもなり得る。 本研究室ではグラファイト上に³He 原子を吸着さ せ、2 次元系を作り、その物性に着目している。

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い う提案がされている。そのうえ、核磁性を持つへ 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[6]。本研究室では相の 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、 磁気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(T₂)を測定することを主眼としている。 T₂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。

本年度は信号を効率よく取り出すための回路設計を行った。NMR信号は背景の電気応答と比べて 非常に小さいために背景の電気応答を何らかの方 向で打ち消す必要がある。様々な方法があるが本 研究室は並列に入れる抵抗によって回路のインピ ーダンスの調整もできる非対称ブリッジ[7]を採 用して条件を探し、決定した。

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。

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

[7] K. R. Jeffrey and R. L. Armstrong, Rev. Sci. Instr. 38 634 (1967).

研究成果リスト

学会発表

- 超流動ヘリウム 3-B 相表面における Andreev 反射の角度依存性測定 吉田研介、村川智 第15回低温科学研究センター研究交流会 (東京大学) 2024年2月
- 超流動ヘリウム 3 における拡散的な表面の 観測装置の開発 荒井滉、吉田研介、村川智 第15回低温科学研究センター研究交流会 (東京大学) 2024年2月
- 3. 2 層 HD をプレコートしたグラファイト上

³He 単原子層膜の量子相
 梶貴晴、村川智
 第 15 回低温科学研究センター研究交流会
 (東京大学) 2024年2月

国際会議

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。

最高の冷却性能を示す固体冷媒の開発

冷却技術の多くは気体の蒸気圧縮サイクルを利 用しているが、最近では、外部刺激により熱量効 果を示す固体冷媒が次世代の冷却技術の一つとし て注目されている。固体における熱量効果は外場 の変化によって引き起こされ、圧力の変化によっ て生じる熱量効果はバロカロリック効果として知 られている。バロカロリック効果は、電荷状態、ス ピン状態、分子配向状態の圧力による変化に起因 し、室温付近で大きな温度変化を示す可能性があ る。固体冷媒を実用化するためには、実際の冷却 サイクルにおいて、一定の圧力印加または解放に より、周囲を繰り返し加熱または冷却しなければ ならない。可逆的バロカロリック効果の性能を評 価する指標としては、可逆的断熱温度変化 (|ΔT_{ad,rev}|)、温度窓(T_{span,rev})、可逆的等温エント ロピー変化(ΔSrev)、可逆サイクルの冷媒容量 (RCrev)などがある。スピンクロスオーバー相転移 物質、電荷移動相転移物質、金属・絶縁体転移物質 などの一次相転移固体は、その大きなエントロピ ー変化により、巨大な可逆バロカロリック効果を 示す可能性がある。さらに、相転移前後の相は、圧 力誘起エントロピー変化を介してバロカロリック 効果に寄与することが多い。バロカロリック効果 には、外部圧力(*p*)に敏感なだけでなく、圧力によ って転移温度(d*Tldp*)が大きく変化する相転移材 料が必要である。そのような観点から、構造柔軟 性を有するシアノ架橋金属集積体は有望である。 本研究では、ルビジウムシアノ架橋マンガン-鉄-コ バルト 三元 金属 集積体 RbMn{[Fe(CN)₆]0.92</sub>[Co(CN)₆]0.08}·0.3H₂O(1)を合 成し、可逆かつ非常に大きなバロカロリック効果 を示すことを明らかにした。

目的化合物は、塩化マンガンと塩化ルビジウム の混合水溶液を、ヘキサシアノ鉄酸カリウム、ヘ キサシアノコバルト酸カリウム、塩化ルビジウム の混合水溶液と反応させ、沈殿物をろ過し、乾燥 させることにより粉末試料として得た。走査型電 子顕微鏡(SEM)により、粉末試料は3.6±1.9 µmの 直方体の結晶の集まりであることが示された。ま

Quantum Phases of Helium Three on Graphite Plated with Bilayer of HD T. Kaji、S. Murakawa International Symposium on Quantum Electronics (Tokyo, Japan) 2024年2月



図1.1の(a) 結晶構造、(b) 磁化率温度積の温 度依存性、(c) 高温相および低温相の粉末X線 回折パターンおよびリートベルト解析結果。

た、サーモリフレクタンス法により、結晶の熱伝 導率を測定したところ、 $\lambda = 20.4 \pm 3.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と高い値を示した。

粉末X線回折測定とリートベルト解析から、300 Kにおける1の結晶は、格子定数a = 10.5589(2)Åを有し、空間群F43mの立方晶構造であること が示された(図1)。Mnサイトは6個のCN配位 子のN原子によって配位され、Fe/Coサイトは6 個のCN配位子のC原子によって配位されること により、3次元シアニド架橋金属ネットワークが 形成されている。Rb+イオンは立方格子の間隙に位 置し、その配置により中心対称性を持たない構造 となっている。

磁化率の温度依存性を測定したところ、冷却過 程では 192 K で急激な磁化率の減少が、加熱過程 では 248 K で急激な増加が見られ、温度ヒステリ シスを示すことが確認された。また、100 K にお ける粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析で は、格子定数 a = 7.1061(2) Å、c = 10.5292(5) Å の正方晶構造であることが示された。これら磁化 率温度変化と結晶構造変化の結果から、1 が示し た相転移は、 $Mn^{II}(S = 5/2)$ -NC-Fe^{III}(S = 1/2)の状 態を持った高温相と $Mn^{III}(S = 2)$ -NC-Fe^{III}(S = 0) の状態を持った低温相の間の電荷移動相転移で説 明できる。高温相から低温相への相転移では、低



図2. 圧力下における磁化測定より得られた 各圧力における高温相相分率の温度依存性。

温相の Mn^{III} にヤーンテラー歪みが同時に起き、 電荷移動誘起ヤーンテラー歪みにより、立方晶か ら正方晶に結晶構造が変化している。

圧力セルを用いた磁化率測定により、1 の電荷 移動相転移に対する圧力誘起効果を、p=0.1 MPa から 560 MPa の間の様々な圧力印加下で調べた (図2)。さまざまな圧力における XMTTプロッ トにおいて、低温相と高温相の比率は、常磁性金 属イオン間の超交換相互作用を考慮し、XMTTプ ロットをフィッティングして決定し、熱ヒステリ シスループを得た。降温および昇温における相転 移温度は圧力に依存し、圧力による転移温度シフ トを d77dpの値で評価すると、90 MPa 以下では 1100 K GPa⁻¹と著しく大きな値を示した。この値 は、他のバロカロリック効果材料の値を大きく上 回っている。圧力を解放すると、磁化率の値は瞬 時に回復し、この圧力による相転移は 20 回以上に わたって可逆的に観察された。

冷却サイクルにおける 1 の可逆的バロカロリッ ク効果の性能を評価するため、可逆断熱温度変化 (Δ*T*ad,rev)、可逆エントロピー変化(Δ*S*rev)、温度窓 (*T*span,rev)、および可逆サイクルの冷媒容量(*RC*rev) を計算した。バロカロリック効果には以下の過程



図 3.560 MPa における可逆断熱温度変化 (Δ*T*_{ad,rev})、可逆エントロピー変化(Δ*S*_{rev})、温度 窓(*T*_{span,rev})、および可逆サイクルの冷媒容量 (*RC*_{rev})の計算結果。

からなる。高温相に加えられた圧力は、等温加圧 過程を経て低温相を生成する。これは ΔS_{rev} に相当 する (図3のグラフの緑の矢印)。 次に断熱条件下 で圧力が解放される。これにより、エントロピー 一定の高温相が回復し、 $\Delta T_{ad,rev}$ に対応する T_{1} か ら T2 への温度低下を伴う(図3のグラフの青矢 印)。その後、系は周囲と熱交換することによって 元の高温相に戻る。図3の挿入図は、 $\Delta T_{ad,rev}$ (左 上) と ΔS_{rev} (右下)の温度依存性をプロットした ものである。Tspan,revは、可逆的バロカロリック効 果が観察される温度領域の幅であり、ΔTad,rev グラ フの幅から求められる。 RC_{rev} は ΔS_{rev} 曲線の面積 である (薄ピンクの部分)。 印加圧力が増加するに つれて、各バロカロリック・パラメー タは増加し、 p = 560 MPa $\mathcal{C} \mid \Delta T_{ad,rev} \mid = 85$ K, $T_{span,rev} =$ 142 K, $\Delta S_{rev} = -212 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, $RC_{rev} = 26000 \text{ J}$ kg⁻¹ に達した。温度 85 K のΔ*T*ad,rev 値は、固相-固相転移冷媒における熱量効果の中で最大のもの である。例えば、 $\Delta T_{ad,rev} = 74 \text{ K}$ の場合、本固体冷 媒はバロカロリック効果を利用して、Ti = 330 K (+57 °C)から T₂ = 256 K (-17 °C)まで系を冷却す



図4.(a) 加圧・開放時の温度変化直接測定シ ステム、(b) 440 MPa における圧力印加前後 の温度上昇および温度下降。(c) 様々な温度に おける 440 MPa 圧力印加・開放前後の温度上 昇および温度下降。(d) 30 °C 、560 MPa 圧力 印加・開放前後の温度上昇および温度下降の 繰り返し評価。

ることができる。低圧で可逆的なバロカロリック 効果を示すことは応用にあたって重要である。1は 90 MPa (0.9 kbar)でも $|\Delta T_{ad,rev}| = 21 \text{ K}, RC_{rev}$ = 3700 J kg⁻¹、 $T_{span,rev} = 38 \text{ K}$ という巨大な値を 示す魅力的な固体冷媒である。

加圧・解放時の温度変化(Δ*T*obs)を直接測定す るため、熱電対を用いた非断熱システムを自作し た(図4a)。このシステムでは、有機バインダーと 混合した粉末試料を圧力セルに入れ、インキュベ ーター内に設置する。油圧ポンプにより一軸圧力 を加えると、試料内部に挿入された熱電対により
試料温度が計測される。温度9℃において、440 MPaの圧力を印加すると53°Cまで温度が上昇し (*△T*_{obs} = +44 K)、圧力を解放すると温度が-22 °C まで低下する (ΔTobs = -31 K)。1 サイクルで 75 K (= +44 K + |−31 | K) という非常に大きな温度 変化を観測した。次に、開始温度(=動作温度)を -15 °C, -10 °C, -5 °C, 0 °C, 9 °C, 20 °C, 30 °C, 40°C、50°C、59°C、69°C、77°Cに設定し、そ れぞれの温度において圧力印加時および解放時の ΔTobsを計測した。これらを加圧下エントロピー曲 線に沿ってプロットしたものが図4cである。0°C 以下での圧力開放に伴う A Tobs 値の減少は、動作温 度が 0.1 MPa における昇温時の相転移温度 T₁に 近づいていることを示し、50°C 以上での圧力印 加に伴うΔTobs 値の減少は、動作温度が 440 MPa における降温時の相転移温度 TIに近づいているこ とを示す。この図から、可逆的バロカロリック領 域(赤色で塗りつぶされた領域)内の-22 ℃から 87 °C の温度範囲 109 K が可逆的バロカロリック 領域であることが実験的に確認された。固体冷媒 のもう一つの重要な性能は、圧力印加と解放のサ イクルに対する耐久性である。上記の非断熱温度 測定システムを用いて、繰り返し性能を評価した ところ、圧力開放時の温度変化は、最初の3サイ クルの平均値が-30.5±0.2 K であるのに対し、最 後の7サイクル(97~103サイクル目)の平均値 は-30.9±0.2 K であり、圧力印加・開放を 100 サ イクル繰り返しても性能に影響がないことが明ら かになった(図4d)。1 が相転移時の構造変化で 分解したり容易に壊れたりしない理由の一つは、 シアノ配位子が金属イオンを3次元的に連結して いることに起因すると考えられる。

研究成果リスト

発表論文

 Giant adiabatic temperature change and its direct measurement of a barocaloric effect in a charge-transfer solid, S. Ohkoshi, K. Nakagawa, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, Y. Nagane, F. Jia, O. Stefanczyk, H. Tokoro, J. Wang, T. Sugahara, K. Chiba, K. Motodohi, K. Isogai, K. Nishioka, T. Momiki, R. Hatano, Nat. Commun., 14, 8466 (2023).

- 2. Observation of a Pressure Effect on an Alsubstituted λ -Ti₃O₅ Heat-storage Material, Fangda Jia, Marie Yoshikiyo, Ryo Makuta, Koutarou Kawakami, Hiroko Tokoro, Shinichi Ohkoshi, Chem. Lett., 52, 748–751 (2023).
- Water-Solvation-Dependent Spin Transitions in Cobalt(II)-Octacyanidometallate Complexes, Q. Song, O. Stefanczyk, G. Li, K. Kumar, K. Nakamura, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, Eur. J. Inorg. Chem., e202300307 (2023).

学会発表

- Nonlinear Optical and Magnetic Properties of Thiocyanido-bridged Fe(II)-Hg(II) Isomers Guanping Li, Olaf Stefanczyk, Kunal Kumar, Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, 錯体 化学会第 73 回討論会(水戸市民会館) 2023 年 9月.
- Synthesis and properties of metalsubstituted lambda-Ti₃O₅ by arc melting method, 川上 航太郎, Fangda Jia, 吉清 ま りえ, 大越 慎一 第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023 (タワーホー ル船堀) 2023 年 10 月.
- Effect of divalent cobalt substitution on the transition temperature of a cyanido-bridged Mn-Fe assembly, Y. Tanaka, Y. Nagane, Y. Mineo, K. Nakamura, K. Imoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, 錯体化学会第 73 回討論会 (水戸市民会館) 2023 年 9 月.
- 1,3·di(4-pyridyl)propane によって鉄原子同士 が直接架橋された鉄ニオブ錯体,深川 樹、菅 野 武文、中林 耕二、井元 健太、中村 一輝、 峯尾 侑希、小林 将大、田中 良憲、大越 慎一, 日本化学会 第 104 春季年会(日本大学船橋キ ャンパス) 2024 年 3 月.
- 5. Zr 置換ラムダ型五酸化三チタンの合成および 蓄熱特性,大竹 登夢、Lidong Wang、吉清 ま りえ、Fangda Jia、大越 慎一,日本化学会 第 104 春季年会(日本大学船橋キャンパス)2024 年 3 月.

国際会議

1. Optical and Magnetic Studies of a Two-Dimensional Cyanido-Bridged Co-W Assembly, Kazuki Nakamura, Shota Kobayashi, Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, 18th International Conference on Molecule-based magnets (Nanjing, China) 2023 年 9 月.

- Development of heat-storage ceramics responsive to low pressure, Tomu Otake, Marie Yoshikiyo, Fangda Jia, Shin-ichi Ohkoshi, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials 2023 (PDSTM 2023) (Tokyo, Japan) 2023 年 11 月.
- Single-molecule magnet behavior of Dy complexes including [Fe(CN)₅NO]²⁻ moieties Tatsuya Ono, Koji Nakabayashi, Kazuki

Nakamura, Kunal Kumar, Shin-ichi Ohkoshi, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials 2023 (PDSTM 2023) (Tokyo, Japan) 2023 年 11 月.

 Development of Sub-Terahertz Absorption Materials Based on Fe(II)-Hg(II) Coordination Polymers, Guanping Li, Olaf Stefanczyk, Kunal Kumar, Yuuki Mineo, Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi 18th International Conference on Moleculebased magnets (Nanjing, China) 2023年9月.

本年度は、科研費補助事業、基盤 C に「きわめ て平坦な超伝導面を有する銅酸化物における位相 無秩序転移の検証」という課題で採択され、その 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。

アンダードープ Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Bi-2223) に おける位相無秩序転移の検証

通常の超伝導体においては、温度が T。を超え て上昇すると、通常の金属状態になる。そこでは、 超伝導の秩序変数Ψの振幅|Ψ|が消滅し、振幅の ない状態では位相0は意味を持たない。一方、銅酸 化物高温超伝導体においては、T。以上の常伝導状 態がどのようなものかは、未だ様々に議論されて いる。その解釈の一つに、秩序変数Ψの振幅|Ψ|は 有限であるが、位相0が破壊されて常伝導状態が現 れる、いわゆる「位相無秩序超伝導状態」が考えら れている。その典型例である KT 転移では、転移 温度(T_{KT})以上において、渦と反渦が熱的に励起 されるため超伝導の位相秩序が破壊され、「位相無 秩序超伝導状態」が実現していると考えられる。 しかし、KT 転移による超伝導は、これまで二次元 薄膜や、単原子層薄膜で観測されているが、バル クの高温超伝導体では、決定的に実証されていな い。超伝導発現機構の本質を議論するためには、 バルク試料での観測が必要である。

藤井 武則

ここでは、I-V 特性を測定し、V ∝ I^aの関係を 見出した。そのべき乗αは、ゼロ抵抗で定義した T。 = 78 K 以下で 3 を超える。このことは、超伝導転 移温度直下で KT 転移が起きていることを示して いる。同じ試料の磁気抵抗率とホール抵抗率を測 定したところ、磁気抵抗は高温超伝導体特有の裾 を引く振る舞いを示し、15K~30K まで有限の値 を示すが、ホール抵抗率は、50K 辺りで消失する ことが明らかになった。このことは、KT 転移によ り生成された渦と反渦の存在を示唆する。渦と反 渦が磁場印可によって生成される渦の数よりはる かに多く、渦と反渦がほぼ同数の時、磁気抵抗は これらの寄与の足し算になるが、ホール抵抗はキ ャンセルアウトされるため、有限の磁気抵抗率と、 ホール抵抗率の消失が観測されると思われる。

研究成果リスト

発表論文

- High Phase-Purity and Composition-Tunable Ferromagnetic Icosahedral Quasicrystal.
 Ryo Takeuchi, Farid Labib, Takafumi Tsugawa, Yuto Akai, Asuka Ishikawa, Shintaro Suzuki, Takenori Fujii, and Ryuji Tamura Phys. Rev. Lett. 130, 176701 (2023)
- 2. Onset Temperatures for Superconducting Fluctuations in Te-annealed FeTe_{1-x}Se_x Single Crystals: Evidence for the BCS–BEC Crossover.

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

JPS Conf. Proc. 38, 011023 (2023)

- Electronic Phase Diagram in Te-annealed Superconducting FeTe_{1-x}Se_x Revealed by Magnetic Susceptibility. Takenori Fujii1, Yu Uezono, Takumi Otsuka, Shotaro Hagisawa, Takao Watanabe JPS Conf. Proc. **38**, 011027 (2023)
- 4. Thermoelectric signature of quantum critical phase in a doped spin-liquid candidate.

K. Wakamatsu, Y. Suzuki, T. Fujii, K. Miyagawa, H. Taniguchi, K. Kanoda Nature Comm. **14**, 3679 (2023)

 Unveiling exotic magnetic phase diagram of a non-Heisenberg quasicrystal approximant. Farid Labib, Kazuhiro Nawa, Shintaro Suzuki, Hung-Cheng Wu, Asuka Ishikawa, Kazuki Inagaki, Takenori Fujii, Katsuki Kinjo, Taku J Sato, and Ryuji Tamura Materials Today Physics 40, 101321 (2023)

学会発表

- アンダードープ Bi-2223 における位相無秩序 転移の検証 藤井武則,山口隼平,木村あすか,渡辺孝夫, 掛谷一弘 日本物理学会 第78回年次大会、(東北大) 2023 年 9 月
 不足ドープ三層系銅酸化物高温超伝導体
- Bi2223の超伝導ギャップと擬ギャップ 出田真一郎,吉田鉄平,田中清尚,有田将司, 足立伸太郎,山口隼平,佐々木菜絵,渡辺孝夫, 藤井武則,野地尚,石田茂之,内田慎一, W. O. Wang, B. Moritz, T. P. Devereaux, T. K. LeeK, C. Y. Mou,藤森淳 日本物理学会 第78回年次大会、(東北大) 2023 年 9 月
- 3. Au-SM-La 系近似結晶の超伝導

小笠原俊輔,石川明日香,山本貴史,鈴木慎太郎,藤井武則,田村隆治 日本物理学会 第78回年次大会、(東北大) 2023 年 9 月

- 4. 超伝導と磁性が共存した FeTe1-xSex の低温 STM 観察 兼子裕矢,小畑龍之介,前川洋輝,下川貴也, 森山曉栄, Erlina Tik Man,小畑由紀子,藤井 武則,渡辺孝夫,吉田靖雄 日本物理学会 第78回年次大会、(東北大) 2023 年 9 月
- アンダードープ Bi-2223 における位相無秩序 転移の検証 藤井 武則,山口 隼平,木村 あすか,渡辺 孝 夫,掛谷 一弘 渦糸物理ワークショップ 2023 (東北大) 2023 年 12 月
- Te アニールされた FeTe1-xSex 単結晶における BCS-BEC クロスオーバー 渡辺孝夫,上薗優,大塚匠,萩澤翔太郎,谷口 晴香,松川倫明,藤井武則 渦糸物理ワークショップ 2023 (東北大) 2023 年 12 月

国際会議

- Non-linear electrical conductivity and Kosterlitz-Thouless(KT) transition in underdoped Bi-2223.
 T. Fujii, S. Yamaguchi, A. Kimura, T. Watanabe, I. Kakeya International Conference on Quantum Liquid Crystals 2023 (Sapporo, Japan) 2023 年 8 月
- BCS-BEC Crossover Observed in Teannealed FeTe_{1-x}Se_x Single Crystals
 T. Watanabe, Y. Uezono, T. Otsuka, S. Hagisawa, H. Taniguchi, M. Matsukawa, T. Fujii
 International Conference on Quantum Liquid Crystals 2023 (Sapporo, Japan)
 2023 年 8 月

福山 寛

サブ mK 連続冷凍機の開発

前年度は、磁気作業物質である増強核磁性体

PrNi₅ステージ2つを超伝導熱スイッチを介して 予冷段の希釈冷凍機まで直列接続した連続核断熱 消磁冷凍機(CNDR)を試作し、サブmK連続発 生(0.72mK)の実証実験に初めて成功した。続い て今年度は、CNDRの現実的な熱モデルを構築し た。これに別途測定した各部の熱伝導度の実測デ ータを入力し、実証実験で得られた実験データを 解析することで、試作機に対する最適な断熱消磁 プロセスやそのとき得られる最大冷凍能力を予測 できるようになった。これは自動運転プログラム 開発への第一歩である。ここまでの成果について 国際会議で招待講演し、当該分野の専門家への周 知を図った[成果 2,4,5,8]。

その後も室温とサブ mK の間の熱サイクルを繰 り返しテスト実験するうちに、CNDR 試作機の自 然入熱量が時刻によって 10 倍近く増大する (100 nW) 不具合が発生するようになった。原因を探っ たところ、外界及びパルス管冷凍機由来の機械振 動によって CNDR 内部で発生する摩擦熱が最も 疑われ、具体的には PrNi5 核ステージ固定用の糸 が熱サイクルによって緩んだためであろうと判断 した。そこで、核ステージを強固かつ断熱的に固 定するコンパクトで着脱可能な断熱支持機構を新 たに開発した。これを CNDR に装着したところ、 入熱量の異常増大の問題は大きく改善した。この 断熱支持機構は広く一般の低温機器への応用も期 待できるので、熱伝導率や振動伝達率といった基 礎データの測定を計画している。

以上は本センター共同利用部門の戸田技術専門 職員との共同研究の成果である。

吸着単原子層ヘリウムの放射光 X 線回折実 験と比熱測定

グラファイト表面に物理吸着した単原子層のヘリ ウム(フェルミ粒子の³He またはボース粒子の ⁴He)では、量子液晶や理論予測されていなかった 気液相転移など新しい量子相および量子現象が比 熱や帯磁率など熱力学量の測定から報告されてい る。その解明には構造解析が不可欠であり、 SPring-8の放射光 X 線を使った極低温 X 線回折 実験に取り組んでいる。昨年度までに、1.4 K の温 度で純良熱分解グラファイト基板上単原子層 He のX線回折実験ができる装置を開発し、吸着層の 垂直方向の高さ測定に成功した[成果 1,3,6]。今年 度は、最低到達温度やその保持時間に関する実験 装置の不安定性の原因究明を行い、熱シールドの 一部に高温部品との意図せぬ熱接触箇所があった ことを突き止め、これを修正することで安定的に 低温回折実験ができるようになった。

従来の熱力学測定では、単結晶子サイズが 10 nm と小さいグラファイト基板 (Grafoil) が主に 用いられてきたためサイズ効果が問題となってい た。そこで我々は、Grafoilより10倍以上単結晶 子が大きいグラファイト基板 (ZYX) を使って、 He 単原子層の整合-不整合転移領域の精密比熱測 定に着手した。従来、この領域には何らかのドメ イン壁構造が存在すると考えられてきたが、十分 解明されていなかった。今回、ZYX 基板を使用し た効果は目覚ましく、従来より格段に詳細な比熱 データが取得できるようになり、測定を続行中で ある。例えば、ストライプ型のドメイン壁整合固 体相と恐らくはこれが量子融解した未知の量子液 体相の存在などが明らかになってきた。これらは 新奇な量子固体と量子液体の可能性が高く、近い 将来、X線構造回折法による決定的な解明を目指 している。

以上は兵庫県立大学と高輝度光科学研究センタ ーのグループとの共同研究の成果である。

原著論文

 A. Kumashita, H. Tajiri, A. Yamaguchi, J. Usami, A. Sumiyama, Y. Yamane, M. Suzuki, T. Minoguchi, Y. Sakurai, and H. Fukuyama, "Simulations of Surface X-ray Diffraction from a Monolayer ⁴He Film Adsorbed on Graphite", JPS Conf. Proc. **38**, 011004 (2023).

紀要、総説、その他

 "サブミリケルビン連続発生冷凍機の試作(I)", 戸田亮, 瀧本翔平, 村川智, 福山寛, 2022 年東 京大学低温科学研究センター年報 (pp. 115).

学会発表

- "放射光によるヘリウム原子層薄膜の構造観測 の現状:極低温透過X線回折用実験装置と吸 着基板の評価",限下敦貴,田尻寛男,山口明, 宇佐美潤,住山昭彦,山根悠,簑口友紀,鈴木 勝,櫻井吉晴,福山寛,日本物理学会第78回 年次大会(東北大,2023年9月).
- "サブ mK 連続発生冷凍機の改良と性能評価", 戸田亮,福山寛,日本物理学会 2024 年春季大 会(オンライン,2024 年 3 月).

国際会議

- "Development of the Continuous Submillikelvin Refrigerator", R. Toda, S. Takimoto, S. Murakawa, and <u>H. Fukuyama</u> International Conference on Quantum Fluids & Solids (QFS2023) (Manchester, August, 2023). (招待講演)
- 8. "Structural study of two-dimensional helium

on graphite with synchrotron radiation Xrays", A. Yamaguchi, H. Tajiri, A. Kumashita, J. Usami, A. Sumiyama, Y. Yamane, T. Minoguchi, M. Suzuki, Y. Sakurai, and H. Fukuyama, International Conference on Quantum Fluids & Solids (QFS2023) (Manchester, August, 2023).

 "Search for the Gas-Liquid Critical Point in ³He Monolayer on Graphite", A. Kumashita, J. Usami, H. Fukuyama, K. Mori, Y. Yamane, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, International Conference on Quantum Fluids & Solids (QFS2023) (Manchester, August, 2023).

知的財産権の取得・出願

 10. "極低温用熱スイッチ、極低温用熱スイッチの 製造方法及び連続核断熱消磁冷凍ユニット", 福山寛,戸田亮,瀧本翔平,村川智(特願: 2023-150436)(出願日:2023年9月15日).

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、138m²の貸出を行った。使用料金は昨年度と同じく 2,000円/m²/月で、電気・水道・電話などの研究活動に伴うランニングコストは別途実費を請求している。 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、電気料金や寒剤費の上昇に伴い、7月1日以降 MPMS、MPMS3、PPMSの 使用については1日9,000円(6月末までは7,000円)、依頼測定料金については PPMS が1日19,000円 (同17,000円)、MPMS 及び MPMS3 が1日14,000円(同12,000円)、産学連携利用については1日 29,000円(同27,000円)、いずれも寒剤費込とした。14T 超伝導電磁石については、寒剤費別で1日 1,000円(同560円)としたが、こちらは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17 研究室から174日の共同利用があった。また、他大学からの利用希望(産学連携利用として受け入れ) が2件4日あった。利用日数は昨年度までに比べやや増加した。

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 6 部局 22 研究室から MPMS については 71 日、MPMS3 については 162 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、オーブン)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7部局27研究室の利用があった。



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)の使用日数

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、量子センサー、量子物質、極低温実験技術 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³He⁻⁴He 希釈冷凍機(BlueFors 社・LD400型、自主開発した 3T・ボア径 25mmの超伝導マグネット付)、ネットワークアナライザ(Keysight Technologies 社・E5063A型、14GHz) およびスペクトラムアナライザ(同・N9000B、13.6GHz)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。

中心設備である希釈冷凍機は最短使用期間が 1 週間であり、前後の実験装置の装着・取り外し期間ま で含めると最短でも 2 週間を 1 ユーザーが占有的に使用する。また、企業ユーザーの利用も始まろうと している。こうした利用形態から実験室のセキュリティ管理は重要であり、1 月に当該実験室の扉をオー トロックに替え、入退出をウェブ管理できる工事を行った。実験効率や利便性の観点からも扉のオート ロック化はユーザーから好評を得ている。

希釈冷凍機

2023年度は、本設備の共同利用が2022年7月に本格始動して以降、初めて通年で共同利用運用した 年である。通年度の利用実績は、期間日数302日に対して利用日数が242日と80%の利用率であった (図1)。この間、装置に大きなトラブルはなく順調に運転できたが、所定のメインテナンス時期が来た ため、3月にパルス管冷凍機のアドゾーバーを交換した。運用初年度の収支実績に加え、当初想定した電 力単価が60%近く高騰したことも踏まえ、6月からの使用料金を16~31%値上げした(第14回運営 委員会承認)。企業利用は、テスト運用した2021年度に3回あった後ここ2年間実績がなかったが、3 月以降、製品開発のための利用打診が増えてきた。来年度は一定数の利用が見込まれている。



図1 希釈冷凍機の利用日数(2022年度は2022年7月~2023年3月の9ヶ月間)。利用 日数は、希釈冷凍機温度で実験した日数、室温との間の冷却・昇温に要した日数、そして 試料・装置の交換に要した日数の総和である。各年度の棒グラフの最大値(期間日数) は、メインテナンスや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)。

マイクロ波エレクトロニクス

2023 年度通年の利用率は、ネットワークアナライザが 37%、スペクトラムアナライザが 29%であっ

た。これらの装置は、当プラットフォームの希釈冷凍機利用を前提としたユーザー利用に制限しており、 室温での予備測定や極低温でのマイクロ波測定に利用されている。

液化供給部門 活動報告

低温科学研究センター・液化供給部門 阿部 美玲

1 寒剤供給実績(本郷地区キャンパス)

2023 年度の液体窒素供給量は 524,257 L (図 1)、液体ヘリウム配達供給量は 202,843 L だった(図 2)。



図1 年度別 液体窒素供給量

医学系研究科	31 研究室	情報理工学研究所	2 研究室
工学系研究科	90 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	60 研究室	生産技術研究所	1研究室
農学生命科学研究科	84 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	26 研究室	総合研究博物館	2 研究室
医学部附属病院	51 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	4 研究室	定量生命科学研究所	15 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

表1 令和5年度 液体窒素使用研究室数

合計 20部局、383研究室

近年、液体窒素供給用の大型貯槽本体の経年劣化が顕著になったとともに液面計表示への不具合が生 じてタンクローリーによる液体窒素受入に支障を来していたことから、メンテナンスとして各バルブの 全数交換と大型貯槽本体の窒素ガスによる置換再生を実施した。これに伴い 2024 年 3 月 4 日(月)から同 年 3 月 19 日(火)までの計 12 日間、液体窒素供給を休止した。各使用者の皆様には多大なご不便をおか けすることとなりました。この場を借りてお詫び申し上げます。



図2 年度別 液体ヘリウム配達供給量

工学系研究科	32 研究室	薬学系研究科	8 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

表2 令和5年度 液体ヘリウム使用研究室数

合計 6 部局、63 研究室

ヘリウム液化回収設備のうちヘリウム液化システム4号機の大規模メンテナンスとしてバルブシート 交換、液化用圧縮機油水分離器の吸着剤交換、タービン交換、計装空気発生装置更新を2024年2月か ら3月にかけて実施した。その際、今回の交換対象となった部品以外にもバルブや本体の部品取り付け 部周辺などに多数の損傷個所が見つかったため、現在ヘリウム液化システム4号機の稼働を一時休止し ている。また、本郷キャンパス内の各サブセンター設備でも経年使用に伴う軽微な不具合が散見されて おり、解消に向けて対応を進めている。

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 96.4 % だった(図 3)。



3 寒剤供給料金

令和5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。



容器内容積	供給単価
	(円/L)
10L以上 15L以下	82
15L超 25L以下	75
25L超 35L以下	68
35L超 120L以下	64

双 0 110 千 皮 10 千 2 元 2 月 1 9 一	表 3	令和5年度	液体窒素使用料金
---------------------------------------	-----	-------	----------

令和5年度 液体ヘリウム使用料金

供給価格 = 329 × 課金対象供給量(L) + 4,390 × 損失ガス量(m³)・・・(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5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 5 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	島野 亮
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	中川 幸祐
	技術職員	加茂 由貴
	技術職員	金子(志村) 芽衣
	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、2023年度の検査台数は22台だった。低温科学研究センターから液体窒素供給を受ける研究室のみならず、部局の設備などから液体窒素汲み出しを行なう研究室の容器も受け付けている。

6 その他

リサイクルシステムへのヘリウム補充の必要性は低温科学研究センター年報 2021 (令和3年度)「液 化供給部門 業務報告 7.本郷キャンパスヘリウムリサイクルシステムとヘリウムガス補充」に記述した とおりである。2020年4月から2024年3月までの4年間の補充用ヘリウムガスは、企画競争公募事業 「ヘリウム・ゼロロスキャンパス事業の支援・技術開発業務」としての一環として入手された。なお、 この事業は本学4キャンパスの各ヘリウム・リサイクル施設が各々のキャンパス内の使用研究室に対し て予定量の液体ヘリウムを各施設のヘリウム在庫量を減らすことなく供給するために必要な業務支援で あった。

液化供給部門では本郷キャンパスの液体窒素供給と液体ヘリウム供給でのより詳しい利用案内として 「利用の手引き(寒剤編)」をホームページで公開しており、近年の業務内容の変化を踏まえて 2023 年度 に改訂した[1]。本郷キャンパス内の液体窒素集配場所の位置や、毎月月初のヘリウムデータ報告手順、 液体ヘリウム使用料金算出の考え方、よくあるご質問など多彩な話題を掲載しているので、新たにセン ターから供給を受ける研究室の方はもちろん長年センターの寒剤を使用されている皆様も今一度ご覧い ただければ幸いです。

参考

[1] 低温科学研究センター 利用の手引き(寒剤編) https://www.crc.u-tokyo.ac.jp/parts/tebiki-kanzai.pdf

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、寒材利用者に対して安全講習会を実施している。この講習会は、センター から寒剤の供給を受けている利用者は受講が必須であるが、寒剤講習を所属部局で行っていない寒材の 利用者も対象とした全学の安全講習会となっている。また、2020年度より環境安全本部が主催していた 高圧ガス講習会は、低温科学研究センターが行うことになり、現在は、「高圧ガス講習会」と「安全講習 会」の2つの講習会を行っている。例年、どちらの講習を受ければよいか分からない受講者が両方の講 習会を受ける事例が多くみられる。安全講習会は、高圧ガス講習会を含んでおり、安全講習会を受けた人 は高圧ガス講習会を受ける必要はない。寒剤を使う人は「安全講習会」を受けて、高圧ガスのみを使用す る人は「高圧ガス講習会」を受けてもらえればよい。本年度も講習会は UTOL を用いて elearning で 行った。講習は3つのパートに分けられた講習動画とそれぞれ3つのテストから構成されている。「高圧 ガス講習会」では、1.「高圧ガス保安法と本学での高圧ガス等管理」、2.「高圧ガスおよびガスボンベの安 全な取り扱い」の2つの動画を見てそれぞれ2つのテストを受験することになる。一方、「安全講習会」 は、上記の講習内容に、3.「液体寒剤の安全な取り扱い」とそのテストを付け足したもので、どちらの講 習会もテストをすべて合格することによって、講習の終了としている。

2023年度の合格者数は、安全講習会 488 名、高圧ガス講習会 149 名、医学部に進学予定の教養学部生 に対する講習会 123 名の合計 760 名であった。図1に年度別受講者数(合格者数)を示す。2016年度か らは、医学部の学部 2 年生は本安全講習会が必修となり、医学部用に講習会を開催している。ただし、 2016~2019年度の医学部用の講習は、鉄門記念講堂において一般の受講者と一緒に開催しているため、 図1では医学部の学生を分けて表示されていない。e-leaningを導入した 2020年度より、「安全講習会」 「高圧ガス講習会」「安全講習会(医学部対象)」の3つの講習を区別して開催している。2020年度はコロ ナ禍の影響で受講者は少ないが、その前後で比較してみると、高圧ガス講習会の分だけ 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。安全講習会の合格者数は、ここ数年 600 名前後で、 高圧ガス講習会の合格者も 150 名ほどで安定している。



本年度は、対面講習を試験的に再開し、10月31日に鉄門記念講堂で、11月22日に英語講習を理学部 1号館233教室で行った。鉄門記念講堂および理学部の講習会の参加者はそれぞれ22名、9名であった。 鉄門記念講堂での講習会に参加した医学部学生は僅か8名で、大半の学生がオンライン講習を受講して いた。アンケート結果にも、「e-learning で受講できるのがよいと思いました。」というような感想が寄せ られており、対面での講習を希望する人は少ないことが分かった。コロナ禍により思わぬ DX が進んだ 典型例の様に思える。

講習内容に関するアンケート結果は、「とても分かりやすかった」と「分かりやすかった」が、講習1 (高圧ガス保安法と本学での高圧ガス等管理)で82%、講習2(高圧ガス及びガスボンベの安全な取り 扱い)で78%、講習3(液体寒剤の安全な取り扱い)で80%と、これまで同様、好評であった。一方、 講習内容に言及されていないテスト問題があるとの指摘が数件あった。この点は来年度以降修正したい と思う。

最近の学内における寒剤事故は、安全講習会で紹介している事例が多く、安全講習会の受講の重要性が 確認できる。講習内容を充実し、一人でも多くの人に受講してもらうことによって防げる事故が多いと 思われる。



第1回安全講習会



第2回安全講習会(英語講習)

(藤井 記)

研究交流会

令和6年2月16日(金)、武田先端知ビル5階武田ホールにて「第15回 低温科学研究センター研究交 流会」が開催された。理学系、工学系、薬学系、農学生命科学の各研究科および低温科学研究センターか ら106名の参加があり、11件の口頭発表と59件のポスター発表が行われた。昨年度はコロナ禍が明け て初めての交流会ということもあり、参加者は若干少なかったが、本年度は、ほぼコロナ禍前の人数に 戻ったように思われる。



研究交流会参加者の推移

早いもので研究交流会も開催 15 回目となり、学内での認知度も上がってきていると思われる。一方、 参加研究室、受賞者の研究室が固定化してくるという弊害も出てきている様にも思う。そこで、研究交流 会の発表要件を、これまでは、「当センターから供給される寒剤を利用して得られた研究成果」としてい たところを、今回の研究交流会では、「低温科学に関連した研究成果」として、新たな参加研究室を募っ た。しかし、関連研究室への周知が行きわたらなかったせいか、参加研究室に大きな変化はなかった。次 年度は、理論系も含めた低温科学に関連した研究室への周知方法を工夫し、参加者のすそ野を広げてい きたいと思う。

本研究会は、「ヘリウム寒剤を用いた低温の研究」を対象にしていると思われがちであるが、低温科学 研究センターの利用者は、液体ヘリウムユーザーよりも液体窒素ユーザーの方が圧倒的に多く、「装置や 試料の保存、試料作成に寒剤を用いた幅広い研究」も対象にした研究会である。特に若手研究者にとって は、研究分野を横断した幅広い知識を得るために有用であり、自分の研究に結び付けて新しい発想が思 い浮かぶこともある。また、優秀な発表者に送られる「ベストプレゼンテーションアワード」、「ベストポ スターアワード」は、研究費の申請や就職活動等の実績にも使用されるようになってきており、本学の学 際研究交流の場として確立し、その重要性も高まってきているように感じられる。若手研究者には、是非 とも積極的な参加をお願いしたい。本年度は、ベストプレゼンテーションアワードが、中里 一星(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 博士2年)に、ベストポスターアワー ドが、平井 誉主在(理学系研究科・物理学専攻 島野研究室 博士3年)佐伯 崇寛(工学部・電気電 子工学科 田中・大矢研究室 4年)清水 蓮也(工学系研究科・物理工学専攻 高橋研究室 修士1年) 山口 大輝(工学系研究科・物理工学専攻 十倉・上田研究室 修士1年)林田 健志(工学系研究科・物

88

理工学専攻 木村研究室 助教)村田 好登(工学系研究科・物理工学専攻 高橋研究室 修士1年)平 田 裕也(工学系研究科・物理工学専攻 齊藤研究室 修士1年)の7名に送られ、3月21日(木)に 低温科学研究センターにて授賞式が行われた。

研究交流会の最後には、工学系・物理工学専攻の岩佐義宏教授による、「ナノマテリアルのデバイス物 性」 というタイトルで特別講演があり、微細加工によりデバイスを作製することで、その物質の物性研 究を行った多くの斬新な研究結果を拝聴することが出来た。世界的に著名な先生による講演を身近に聞 けることが、本研究交流会の特色でもあるので、次回以降も普段聞くことのできない著名な先生の講演 を企画したい。

本年度も、コロナ禍前には例年行われていた、懇談会は中止としたが、参加者の中からは、是非開催し てほしいという要望もあり、次回以降は開催できるよう進めていきたいと思う。

本年度は、利用者の方々の他、多数の方のご協力により盛況な研究交流会となった。 来年度以降も、 さらに多くの分野から研究発表がある様に、また、さらに多くの交流が行われる有意義な研究会となる 様に尽力したいと思う。





講演会の様子

ポスター発表の様子



アワード受賞者:左からベストポスターアワードの林田健志さん、清水漣也さん、山口大輝さん、島野亮低温科学研究センター長、ベストプレゼンテーションアワードの中里一星さん、ベストポスターアワードの佐伯崇寛さん、村田好登さん (藤井 記)

第15回 低温科学研究センター研究交流会 プログラム

口頭発	表	
O-01	西田 森彦	理学系研究科・物理学専攻・D3(島野研究室)
		ランタン系銅酸化物高温超伝導体の光誘起超伝導
\mathbf{O} 02		
0-02	月沢 冲布	上字糸研究科・物理上字専攻・切教(質藤研究室)
		超伝導体 MoGe における非線形熱電効果
O-03	浜野 晃太朗	」 工学系研究科・マテリアル工学専攻・M2(枝川・徳本研究室)
		Ta-Te 系 2 次元ファンデルワールス準結晶の作製と超伝導
0.04		
O-04	中里 一星	農字生命科字研究科・生産・境境生物字専攻・D2 (植物分子遺伝字研究室)
		葉緑体ゲノムと植物ミトコンドリアゲノムの標的一塩基置換
O-05	清水 幹斗	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)
		豆腐の凝固関連因子の同定および硬さに及ぼす影響
O-06	中野 遼太	工学系研究科・物理工学専攻・M1(ヒルシュベルガー研究室)
		ワイルらせん磁性体 GdAISi における異方性輸送現象
O-07	WANG Yuiu	n 理学系研究科・物理学専攻・D2(林研究室)
	·····j-	Scaling of the anomalous Hall effect of MBE-grown CraTea thin films
O-08	木内 健司	理学系研究科・物理学専攻・助教(日下研究室)
		Cryogenic technology on Cosmic Microwave Background Experiments
0-09	張 武飛工学	≥系研究科・物理工学専攻・D2(川﨑研究室)
0 0)		
		Lindo3(Lin - La, Fi, Nd, Sin, Lu, Su)手心的冷灰(Con) 多磁头的区符压
O-10	谷内 息吹	理学系研究科・物理学専攻・D2(長谷川修司研究室)
		原子層表面超構造(TI,Sn)/Si(111)における赤外円偏光誘起ヘリシティ依存光電流
O-11	金田 直悟	工学系研究科・雷気系工学専攻・D3 (田中・大矢研究室)
0 11		エナボッルー 電気ホエナリス 2000日 アノス かんしょう
		ハノー文圧とへてノ轨道相互作用により訪起これる同効率へてノ加・电加支換
ポスタ	ーセッショ	ン
P1 - 01	坂上 良介	工学系研究科・物理工学専攻・助教(為ヶ井研究室)
		前駆体を用いて準備した高純度(Ba,Na)Fe2As2丸形線材の作製と評価
D1 02	空리 1 千口 人	豊学生会科学研究科・古田生会化学再放・M2(食日生物構造学研究室)
1 1-02		展于生地科子切元科・応用生地化于导致・IML(良田生初博坦子切元主)
P1-03	金田 昌也	工学系研究科・電気系工学専攻・M1(大矢研究室)
		Giant spin-valve-like behavior via resistive switching in an Fe/MgO/Ge-based two-terminal
		device
D1 04	┍┿╸┿╼╃ ──╜ ^{╔═}	
14-04	中心一旗	理子糸研先科・化子専攻・D2(天越研先至)
		Photo-induced phase transition to metamagnet in a cyanido-bridged CoW assembly
P1-05	冨安 泰成	理学系研究科・物理学専攻・M1(島野研究室)
		銅酸化物高温超伝導体 La1.85Sr0.15CuO4 におけるコヒーレントフォノン分光

P1-06 清水 蓮也 工学系研究科・物理工学専攻・M1(高橋研究室)

極性磁性絶縁体 GaV4Se8 におけるトポロジカル磁気光学効果の観測

- P1-07 吉田 研介 理学系研究科・物理学専攻・大学院研究生(村川研究室) 超流動ヘリウム 3-B 相表面における Andreev 反射の角度依存性測定
- P1-08 張 晋嘉工学系研究科・マテリアル工学専攻・D3(枝川研究室)フェイゾン歪を導入した Ag-In-Yb 正 20 面体準結晶の熱電物性
- P1-09 武田 崇仁
 工学系研究科・電気系工学専攻・特任助教(大矢研究室)

 Enhancement of double-exchange interaction in a La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ membrane released from epitaxial strain
- P1-10中園 寛理学系研究科・物理学専攻・M1 (素粒子物理国際研究センター(ICEPP)/澤田研究室)
 - SQUID 型超伝導量子ビットによる周波数変調を用いたダークマターハロスコープ実験
- P1-11 黃驤 工学系研究科・物理工学専攻・D1(石坂研究室)

Ionic gate induced magnetism transition in a Cr1/4NbSe2 epitaxial thin film

- P1-12 関口 文 低温科学研究センター・研究開発部門・特任助教(島野研究室) 低温オンチップテラヘルツ分光系の開発
- P1-13 小口 尚志 工学系研究科・物理工学専攻・M1(井手上研究室) 層状遍歴磁性体 Cr_xTaSe₂エピタキシャル薄膜の作製と真空中熱処理による磁性の制御
- P1-14 張長宇農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・D3(食品生物構造学研究室)Molecular mechanism analysis for the inhibition of tooth surface adhesion of Streptococcus
mutans by lactoferrin
- P1-15 小林 将大 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室) スピンクロスオーバー現象を基盤とした光・圧力応答性を示すフェリ磁性体の開発
- P1-16
 石田 正雪
 工学部・電気電子工学科・B4(田中・大矢・アイン研究室)

 強磁性金属 Fe / トポロジカル・ディラック半金属 α-Sn ヘテロ接合におけるスピン流電流
 変換
- P1-17 AHAMED EMK IKBALL 工学系研究科・電気系工学専攻・D2(田畑・松井・関研究室) Strain dependent magnetization dynamics of tensile strained rare earth iron garnet thin films
- P1-18 福田 光
 工学系研究科・物理工学専攻・D2(十倉研究室)

 パイロクロア型 Eu2Mo2O7 における熱ゆらぎ誘起トポロジカルホール効果
- P1-19 三津谷 有貴 工学系研究科・総合研究機構・助教(高橋研究室) 超伝導転移端センサを用いた近赤外光子数識別器の研究
- P1-20
 平田 裕也
 工学系研究科・物理工学専攻・M1(齊藤研究室)

 非線形 Seebeck 効果の観測
- P2-01 梶 貴晴低温科学研究センター・研究開発部門・M1(村川研究室)2 層 HD をプレコートしたグラファイト上のヘリウム3単原子層膜の量子相

P2-02 加藤 喜大 工学系研究科・物理工学専攻・D3(高橋研究室)

テラヘルツ磁気光学分光を用いた Cr₃Te₄の特異な異常ホール効果の研究

- P2-03 末吉 七海工学系研究科・電気系工学専攻・M2(田畑・松井・関研究室)スピネル型 MgFe2O4 のスピングラス特性とメモリー効果
- P2-04 大小田 直史 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・D2(食品生物構造学研究室) 唐辛子の辛味調節に重要なアミノ基転移酵素 VAMT の結晶構造解析
- P2-05 新居 拓眞工学系研究科・電気系工学専攻・M2(大矢研究室)Enhanced Magnetization and Change in Magnetic Anisotropy in La2/3Sr1/3MnO3
membranes Released from a Substrate
- P2-06 大野 達也 理学系研究科・化学専攻・M2(大越研究室) Single-molecule magnet consisting of Dy³⁺ and [Fe(CN)₅NO]^{2−} showing photoresponsivity
- P2-07
 吉川 尚孝
 理学系研究科・物理学専攻・助教(島野研究室)

 テラヘルツ波励起による 3R-Ta1+xSe2の電荷密度波の非熱的融解
- P2-08
 土場優雅
 理学系研究科・物理学専攻・M2(高木・北川研究室)

 ハニカム格子磁性体 Cu₃SmTe₃におけるキャリアドーピング効果
- P2-09 Baisen Yu 工学系研究科・電気系工学専攻・D2(Tanaka-Ohya-Nakane lab) Spin injection through a Si-based ferromagnetic tunnel junction: a band diagram model
- P2-10
 小川和馬
 理学系研究科・物理学専攻・D1(島野研究室)

 カゴメ磁性体 Co₃Sn₂S₂の常磁性 3 次元ディラック半金属相における円偏光誘起テラヘル

 ツ放射
- P2-11
 山口 大輝
 工学系研究科・物理工学専攻・M1(十倉・上田研究室)

 高温らせん磁性体 LaMn2Ge2 における創発磁気輸送現象
- P2-12 高原 規行 工学系研究科・物理工学専攻・D2(川崎研究室) ガスソース分子線エピタキシー法による GdTiO₃/EuTiO₃ ヘテロ構造の非相反輸送特性
- P2-13 田中 良憲
 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)

 Tuning of transition temperature by metal substitution on a rubidium-manganese

 hexacyanidoferrate
- P2-14
 摂待 裕生
 工学系研究科・物理工学専攻・M2(関研究室)

 Altermagnet 候補物質 Fe(Sb1-xTex)2の磁気構造と物性
- P2-15 LI Wenjie 工学系研究科・物理工学専攻・客員研究員(為ケ井研究室)
 - Anomalous Peak Effect in Superconductor with Columnar Defects
- P2-16 江 錦燕農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・D2(食品生物構造学研究室)Structural and functional analysis of iron binding proteins from Vibrio species
- P2-17 堀田 智貴 工学系研究科・電気系工学専攻・D2(田中雅明研究室)
 - Quantum oscillations and odd-parity magnetoresistance in α-Sn/(In,Fe)Sb heterostructure

P2-18 吉永 啓人 工学系研究科・マテリアル工学専攻・M1(内田研究室)

極低温における pn 接合ダイオード特性の決定要因

- P2-19 上田 健太郎 工学系研究科・物理工学専攻・講師(十倉・上田研究室) ハーフホイスラー型 RAuSn におけるスピン偏極バンドの外場制御と超巨大磁気抵抗効果
- P2-20 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) アンダードープ Bi-2223 における位相無秩序転移の検証
- P3-01 金崎 隆心 理学系研究科・化学専攻・M1(大越研究室) 多機能光学特性を示す銅(I)-ベンゾキノリン錯体の合成
- P3-02
 平井 誉主在
 理学系研究科・物理学専攻・D3(島野研究室)

 ビスマスにおける楕円偏光誘起異常 Hall 効果
- P3-03 佐伯 崇寛 工学部・電気電子工学科・B4(田中大矢研究室) Topological Dirac semimetal α-Sn/ superconducting β-Sn in-plane heterostructures by laser lithography
- P3-04 Jessica MacDougall 理学系研究科·化学専攻·PD (大越研究室)

Synthesis and Characterisation of ϵ -Fe₂O₃@Prussian Blue Composite Nanoparticles and their Annealing Products

- P3-05 Tang Siyi 工学系研究科·電気系工学専攻·D2(田畑松井関研究室)
 - Fabrication of spinel-type γ -Fe₂O₃ epitaxial thin films and their spin-wave propagation properties
- P3-06 Zhou Jiaqiao 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)
 - Protein-protein interaction analysis of African swine fever virus multigene family proteins
- P3-07 佐藤 彰一 工学系研究科・電気系工学専攻・特任助教(田中・大矢)
 - Spin Polarization and Magnetoresistance in a Si-based Spin MOSFET
- P3-08
 正力健太郎
 工学系研究科・物理工学専攻・D1(高橋研究室)

 空間反転対称性が破れた強磁性ワイル半金属
 PrAIGe における巨大磁気光学応答
- P3-09 川上 航太郎 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室) アーク溶解法による金属置換型ラムダ酸化チタンの合成と熱および圧力誘起相転移
- P3-10 北山 沙笑 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) 尿酸トランスポーター高発現細胞の代謝物解析
- P3-11
 清水 翔太
 理学系研究科・物理学専攻・D1(長谷川研究室)

 トポロジカル超伝導 Fe(Se,Te)劈開薄片への軽元素修飾による影響
- P3-12
 西村 優平
 薬学系研究科・薬学系研究科・M1(生命物理化学教室)

 マイクロ RNA 前駆体 pre-miR-21の構造平衡が 成熟阻害剤 L50の活性に及ぼす影響の

 NMR 解析
- P3-13 林田 健志 工学系研究科・物理工学専攻・助教(木村研究室) 時間反転対称性の破れた反強磁性体における電場誘起トロイダルモーメントの観測

- P3-14
 田中康太郎
 理学系研究科・物理学専攻・M1(島野研究室)

 テラヘルツ光渦によるs波超伝導体 NbNの非線形光学応答
- P3-15 村田 好登 工学系研究科・物理工学専攻・M1(高橋研究室) らせん磁性ヘキサフェライトにおける磁気励起のモード間結合
- P3-16
 荒井 滉
 低温科学研究センター・物理学専攻・M1(村川研究室)

 超流動ヘリウム3における拡散的な表面の観測装置の開発
- P3-17 幸福 裕 薬学系研究科・薬科学専攻・助教(生命物理化学教室)
 - 膜タンパク質の機能解明に向けた 哺乳細胞発現系における安定同位体標識法の確立
- P3-18 板橋 勇輝
 工学系研究科・物理工学専攻・助教(岩佐研究室)

 NbSe₂系ミスフィット層状超伝導体における超伝導相図
- P3-19
 前田慶
 理学系研究科・化学専攻・M2(一杉研究室)

 La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Ir_{0.1}O₃薄膜の電子輸送特性

職員研修

1. 高圧ガス保安係員(一般)講習(令和5年度第3回) 受講報告

日 時 2024年2月9日-2024年3月1日

場 所 オンライン開催

主 催 高圧ガス保安協会

講 師 高圧ガス保安協会

参加者 低温科学研究センター 戸田 亮、中川 幸祐、加茂 由貴、金子 芽衣、

藤井 武則、他多数

高圧ガス保安協会が保安係員向けに実施する義務講習「保安係員講習」を受講した。コロナ禍以前は当 然に集合講習であったが、今回参加した講習はオンライン開催であった。講習では、近年の法令改正、事 故事例の紹介および高圧ガス保安業務に関する動画講義があった。保安活動にデジタル技術を取り入れ、 活用することが推奨されていたことが印象に残った。オフライン開催では、その日時に開催場所で受講 する必要があるため、他の業務が重ならないよう日程調整を行う必要があったが、オンライン講習となっ たことで、日常業務との日程調整が不要になった。一方で、いつでも「今すぐでなくてもよい」となって しまうために、日常業務による割り込みが多々発生し、講習だけに集中できる時間を確保するのが難し いというデメリットもあった。

(戸田 記)

2. 日本物理学会 2024 年春季大会 参加報告

日 時 2024年3月21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 2024 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 連続発生冷凍機の 改良と性能評価」と題し、現在開発中の連続冷凍システムの改良および各温度域での冷却力について発 表した。冷却力のさらなる向上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)

3. 令和5年度 高圧ガス保安教育(従事者向け) 参加報告

- 日時 2023 年 8 月 31 日 13 時 30 分~17 時 00 分
- 場所国立研究開発法人理化学研究所仁科加速器科学研究センター
- 主 催 東京大学 物性研究所 低温液化室
- 講 師 段塚知志氏 他(理化学研究所)

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 17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5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、前半に講義、後半に設備見学という形式で実施された。

前半は、理化学研究所研究安全課職員の方から、理化学研究所和光地区における安全管理について説明 を受けた。まず所内の安全管理組織について紹介していただき、続いて所内における高圧ガスの管理に ついて詳細を伺った。和光地区では14基の液体窒素 CE が使用されており、それぞれに保安係員が設定 されている。また、検査や液体窒素の納品立ち合いのために人員が配置されているとのことであった。徹 底した管理体制の構築と運用によって安全な状態が保持されていると感じられた。

後半は、段塚氏に RI ビームファクトリー (RIBF) を案内していただき、超伝導リングサイクロトロン、超伝導 RI ビーム生成分離装置の2つを中心に見学した。

超伝導リングサイクロトロンは直径 18m、高さ 7.7m の大型装置であり、複数の超伝導マグネットを 用いてイオンを加速させる。これらの超伝導マグネットの冷却に液体ヘリウムが用いられているが、サ イクロトロンの中心上部に液体ヘリウムを振り分ける「コントロールデュワー」が付帯しているとのこ とである。実際にリングの上に載って液体ヘリウム供給ラインを確認したほか、リングの横から内部の 装置を見せていただいた。

超伝導 RI ビーム生成分離装置は、サイクロトロンで加速されたビームを標的物質に衝突させ、原子核 を壊して生成した RI ビームを分離する装置である。RI ビームの分離には複数の超伝導四重極電磁石が 用いられており、これらの冷却に液体ヘリウムが使用されている。標的物質に近い位置の電磁石には大 型の冷凍機が付帯しており、直接液体ヘリウムを供給する構造となっている。今回の見学では、付帯冷凍 機も併せて案内していただいた。

ー部希望者は、和光地区の液体ヘリウム供給を担うヘリウム液化施設を段塚氏に追加で案内していた だいた。こちらはセンターで運用しているものと類似の構成であったが、建物全体で液体ヘリウム供給 に最適化されており、非常に整っていた。

寒剤管理・供給体制や実験機器付帯冷凍機など、学びが多い研修となった。本研修で得た知識を今後の 液化供給業務に役立てたい。

(中川 記)

技術系職員 発表リスト

国内会議 (一般講演)

「サブ mK 連続発生冷凍機の改良と性能評価」
 戸田 亮,福山 寛
 日本物理学会 2024 年春季大会(オンライン) 2024 年 3 月

国際会議 (招待講演)

 Development of the Continuous Sub-millikelvin Refrigerator Ryo Toda, Shohei Takimoto, Satoshi Murakawa, ○Hiroshi Fukuyama International Conference of Quantum Fluids & Solids QFS2023 (Manchester, UK) 2023 年 8 月

技術ノート

技術ノート

ミリケルビン抵抗温度センサの簡単な自作法

低温科学研究センター・研究開発部門 福山 寛

1. はじめに

近年、量子コンピュータ開発を中心とする量子技術研究が活発となり、市販の³He⁴He 希釈冷 凍機の自動運転の信頼性向上も相まって、物性研究以外の分野の研究者が1K以下のミリケルビ ン(mK)温度域の実験を行う機会が急速に増えている。当センターが運営する極低温量子プラッ トフォーム[1]の希釈冷凍機も、素粒子物理学や宇宙物理学の研究者が共同利用しており、企業の R&D 利用も始まろうとしている。こうした研究者から「沢山の温度センサを使いたいが、共同利 用できるセンサ数では足りない」、「単なる温度モニタなので10%程度の精度で測温できれば良い が、市販の温度センサは未校正品でもかなり値が張る」といった相談を受けることがある。筆者 はそうした場合、mK実験技術のバイブルとも言える教科書[2]を紹介しつつ、「この教科書にも書 かれている通り、実用的な性能をもつ抵抗温度センサは自作できますよ」と助言している。ただ、 新規ユーザーにとって mK は未体験ゾーンであり、自作には躊躇する向きもある。そこで、1K から 30 mK くらいまでの希釈冷凍機温度域をカバーする抵抗温度センサの簡単な自作法を本稿 で紹介することにした。これよって、少しでもそのハードルが下がれば幸いである。

抵抗温度計は、物質の電気抵抗の温度変化を利用した二次温度計で、最も手軽な低温温度計で ある。正の温度係数をもつ自金や自金合金の抵抗素子は、1 K 以下では温度変化が小さくなり過 ぎて、mK 温度計には使えない。逆に低温になるほど急速に抵抗が増加する負の温度係数をもつ 抵抗体を用いるのが普通で、例えば Ge 半導体、カーボンコンポジション抵抗器(以下、カーボ ン抵抗)、酸化ルテニウム(RuO₂)厚膜、窒化ジルコニウム系薄膜などがある[2]。このうち RuO₂ 厚膜のセンサには、今日のエレクトロニクス用固定抵抗器の de facto standard とも言える表面実 装形のメタルグレーズ厚膜チップ抵抗器をそのまま使うことができ、自作には最も適している。

2. RuO2厚膜チップ抵抗温度センサの自作手順

RuO₂厚膜チップ抵抗器(以下、チップ抵抗器)の抵抗素子は、直径が数十 nm の RuO₂微粒子 とガラス粉体を適当な割合で混合してアルミナ基板(厚みは約 0.5 mm)上にスクリーン印刷し、 高温で焼成した厚さ 10~20 µm の厚膜である。抵抗値は 1 Ωから 10 MΩ程度まで、大きさは 0.3 mm から 5 mm 角くらいまでさまざまなバリエーションがある。単価は購入数量にも依るが 数円から 100 円程度と安価な大量生産品である。こうした市販のチップ抵抗器が mK 域で有用な 抵抗温度センサとなることは、日本の研究グループが 1984 年にはじめて報告した[3]。それ以前 は、後述するようにカーボン抵抗器が主流であったが、RuO₂厚膜チップ抵抗器はより再現性が高 く、磁気抵抗変化も小さいなど優れた面が多いため、2000 年前後から急速に普及した。現在市販 されている希釈冷凍機の 100 mK 以下の温度計は、ほとんど全て RuO₂センサを使っている。



図1. RuO₂厚膜チップ抵抗器を利用した mK 抵抗温度センサの自作。(a)2 枚の金属フォイ ルでチップを挟み込む"ラビオリ"タイプの製作法。(b)完成写真の一例。こちらは1枚の金 属フォイルでチップを巻き込む"春巻き"タイプ。

これまで少なくとも8社の国内外の製造メーカーによる量産品チップ抵抗器がmK温度センサ として使えることが報告されている[2,4]。筆者の周辺で長年にわたり国産チップ抵抗器[5,6]を使 った抵抗温度センサを様々に自作してきた経験[7,8]を集約して、以下に具体的な製作手順を紹介 する(図1参照)。

- チップ抵抗器は製品のまま特に追加工の必要はない。はじめにビニール袋にヘリウムガスとともに封じて、液体窒素に浸漬し室温に戻すという熱サイクルを 10~20 回繰り返しておく。この aging によって温度センサとしての再現性が向上することが知られている[2]。なお、熱サイクルの前に、RuO2 厚膜側の面(おもて面:厚さ 10~15 µm のガラス膜で保護されている)をラッピングフィルムで研磨して平滑化したり、熱応答時間を短くするためアルミナ基板側の面(うら面)をサンドペーパーで削って薄くするなどの加工を施しても構わない。
- 2. チップ抵抗器の両端廻りにあらかじめハンダメッキされている電極のチップ「うら面」また は「側面」に、線径 0.1~0.2 mm の絶縁被覆付の銅線をリード線としてハンダ付けする。
- 3. 図 1 に示すように、リード線を付けたチップ抵抗器全体を上下から覆うための金属フォイル を用意しておく。金属フォイルは、適度な柔軟性と高い熱伝導性をもつ必要があるので、厚 さが 0.05~0.1 mm のできるだけ高純度(4N以上)の銀または銅フォイルとする。高純度金 属を適切な条件下で焼鈍する設備や委託先があれば金属フォイルは焼鈍した方が望ましいが、 高純度であれば必須ではない。ただし、全面を金メッキしておくことは重要である[9]。金属 フォイルでチップ抵抗器を包み込む方式は、図 1(a)のように 2 枚の金属フォイルで挟む"ラ ビオリ"型でも良いし、図 1(b)の写真のように 1 枚の長いフォイルでロールする"春巻き" 型でもよい。以下ではラビオリ型で説明する。大切なことは、チップ抵抗器全体を金属で完 全に覆うことで、rf ノイズあるいは輻射由来の自己発熱を低減できる。
- 4. 上下から金属フォイルでチップ抵抗器を挟む際、電気絶縁性を担保するため、間にタバコ紙 (厚みは 2~3 µm)を挿入し、できるだけ少量の接着剤で固定する。接着には GE7031 ワニ ス [10]かエポキシ樹脂(Stycast 2850FT [11]あるいは Stycast 1266 [12])を使う。チップお もて面と金属フォイルの間の熱伝導度はセンサの性能を左右するので、接着剤の量を最小限 にとどめて絶縁層はできるだけ薄くし、挟んだ後、上から指で適度な圧力を加える[13]。一方、

2 枚の金属フォイルの外周付近は、電磁シールドのため互いによく金属接触させたいので、接 着剤がそこまではみ出さないように気を付けて、より大きな力で圧着する。圧着の際はリー ド線の絶縁被覆を痛めないよう注意する。

5. 2 本の銅リード線は金属フォイルのすぐ外で絶縁被覆付の NbTi モノフィラメント超伝導線 (CuNi クラッド付き、外径は 0.1 mm 程度) [14]にハンダ付けし、超伝導の 4 端子リード線 に変換する。リード線はツイストペアあるいは平行フィーダーにしてノイズを拾いにくくす る (図 1(b)は紙テープで挟んだ平行フィーダーの例)。その先は、直近の温度ステージ(例え ば希釈冷凍機の混合器など)で銅ボビンに巻き付けワニス固定して熱アンカーする。熱アン カーの方法は、直径 10 mm くらいの銅ボビンにリード線を長さ 10 cm 以上巻き付けてワニス で固定する[15]。CuNi ではなく銅クラッドの超伝導線でも代用できるが、いずれの場合も、 クラッドを伝導する熱流入を防ぐため、途中で長さ数 cm 以上にわたって CuNi や銅を希硝酸 で溶かして除去する (ハンダ付けのため両端のクラッドは残しておく)。ただし、熱アンカー を置く温度ステージそれ自体の測温をしたい場合は、超伝導線に変換せず全てを銅線で製作 しても良い。ただ、この場合であっても、それより一段高い温度ステージまでの間のリード 線を超伝導線にして熱流入を防ぐことが肝要である。

測定上の注意点

以上の手順で製作した抵抗センサは交流抵抗ブリッジで 4 端子計測する。mK になると素子と 被測温体の間の熱抵抗 (R_T) が非常に大きくなるので、素子自体にわずかな熱 (\dot{Q}) が発生して も、両者に大きな温度差が生じてしまうので注意が必要である。 R_T の主体は絶縁体や異種物質間 の界面熱抵抗で、低温で $R_T \propto T^{-3}$ のように急増する。典型的には、温度 T(K)のとき $\dot{Q}(W)$ は10⁻⁶ T^4 以下に抑える必要があると言われている[2]。つまり、30 mK では pW レベルまで発熱・入熱を抑 えなければならない。 \dot{Q} には大別して (i)測定電流によるジュール発熱、(ii) 冷凍機の高温部から リード線を伝導して流入する熱、 (iii) rf 発熱の 3 種類ある。最後の rf 発熱は、素子とリード線 からなる伝送系がアンテナとなってクラオスタット内外から高周波を引き入れたり、この伝導系 が高温部からの黒体輻射を直接受けて吸熱する成分である。これらは実験室の環境や実験装置の 詳細でも変わるので評価や対策が難しく、一般的には各リード線に室温あるいは混合器ステージ にローパスフィルタを挿入する対策が推奨されている[2]。ただ、ブリッジ励起電圧を変えても抵 抗値が変化しない範囲の小電力で抵抗測定し ((i)対策)、前節で説明した方法でセンサを製作すれ ば ((ii)対策)、ローパスフィルタを全く設置しなくてもこの自作センサは 30 mK 程度まで測温可 能である。なお、センサ抵抗が低温でおよそ 100 kΩを越えると信頼のおける計測が難しくなるの で、チップを選択するときは留意したい。

本稿の趣旨からは少し外れるが、センサを納める金属容器内部に特殊な rf フィルタ兼熱アンカ ー (rf 吸収体)を組み込めば、ここで自作法を紹介した同じメーカーのチップ抵抗器を使って 10 mK 以下の計測も可能となることが最近報告されている[16]。

4. 自作した Ru02 抵抗温度センサの性能

自作した RuO₂抵抗温度センサを他の校正済み温度計に対して校正した結果を図 2 (a)に示す。 図 2 (b)はそのデータから求めた無次元感度(T/R) |dR/dT| である。緑色の実線が ALPS 社製 470Ω



図2. RuO₂厚膜抵抗温度センサの(a)電気抵抗の測定結果とそれから求めた(b)無次元感度。 緑色実線:ALPS 社製 470 Ω チップ[5]を使った自作センサのデータ[7]、青色太線:KOA 社製 2k Ω チップ[6]を使った自作センサのデータ[8]、黒色細線:Lake Shore Cryotronics 社製 RX-102A センサ [17]のカタログデータ。赤色破線は、比較のためプロットした Matsushita-68 Ω 抵抗器[20]を使った自作のカーボン抵抗温度センサのデータ[21]。

チップ[5]を使ったセンサの測定データ[7]で、青色の太線が KOA 社製 $2k\Omega$ チップ[6]を使ったセン サの測定データ[8]である。比較のため Lake Shore Cryotronics 社製の RX-102A センサ [17]のカ タログ値も黒色の細線で示す(このセンサの最低動作温度は 50 mK)。これらの図から、自作セ ンサでもチップ抵抗器を選べば市販センサの半分程度の感度をもち、20~30 mK まで十分実用に 耐えることがわかる。参考までに、KOA- $2k\Omega$ チップを包んだ銀フォイルに金メッキを施す前に 測定したデータを図 2 (a)に青色一点鎖線で示した。この場合、rf ノイズに起因する自己発熱のた め 50 mK 以下で抵抗の飽和傾向が顕著である。飽和領域では、感度が低下し、環境変化の影響を 受けて再現性が落ちるので信頼できる測温はできない。しかし、金メッキによって飽和現象はか なり改善され、30 mK 近くまで使用可能範囲が伸びることが分かる。図示していないが、ALPS-470 Ω チップでも、金属フォイルの密閉性を上げることで同様の変化が確認されている。いずれの 自作センサのデータも、地下 2 階のシールドルームのない実験室に設置した同じ希釈冷凍機を使 って計測し、リード線にローパスフィルタは設置していない。

これらの温度センサの *R*-*T* 関係式すなわち温度校正式は次式のような多項式で近似するのが 一般的である。

$$\log R = \sum_{i=0}^{n} a_i \left(\log T\right)^i \tag{1}$$

次数はデータ点数にもよるが、n = 4程度で大抵よく fitting できる。こうした経験式の他に、 RuO_2 厚膜センサに限らず、低温で大きい負の温度係数をもつタイプの抵抗温度センサの多くは、1 K 以下の低温で



図3. 図2(a)に示した RuO₂ 厚膜抵抗温度センサの電気抵抗を、式(2)に基づいて、横軸を (a) *T*-1/4 と(b) *T*-1/2の関数として再プロットした図。各データ線の色や太さは図2と同じ。

 $R = R_0 \exp(T_0/T)^{\alpha}, \quad 1/4 \le \alpha \le 1/2$ (2)

の温度依存性を示すことが知られている。式(2)で α =1/4 は、アモルファス半導体中の不純物準位 間の hopping 伝導を記述する Mott の variable range hopping (VRH) モデル[18]に対応する。 抵抗温度素子の場合、粒径や配置に分布をもつ金属微粒子が不純物準位に相当し、フェルミ準位 近傍の状態密度は一定と考える。一方、式(2)で α =1/2 は、各微粒子の帯電エネルギーを考慮して 状態密度にソフトなクーロンギャップが開いた場合の VRH モデルに対応すると考えられている

(ES-VRH モデル[19])。図3(a)に示すように、自作センサに使った2社のチップ抵抗器[5,6]は 概ね α = 1/4の温度依存性を示す。一方、図3(b)に示すように市販の温度センサ[17]は α = 1/2の タイプである。このように、係数 α そして T_0 はメーカーあるいは型番(室温抵抗値)によって異 なり、1/4 と 1/2の中間の指数を示す場合もある。また、一つの素子が温度域によって α = 1/4 か ら 1/2 へ移り変わることもある。こうした違いは、RuO₂とガラスの成分比やそれらの粒径が決め ているようである。いずれにせよ、低温伝導はバルクRuO₂の金属的な性質ではなく、RuO₂微粒 子間あるいはそのクラスター間のホッピング伝導が支配している。

5. 自作カーボン抵抗温度センサについて

図2と図3には、国産のカーボン抵抗器[20]を使って自作したセンサのデータ[21]も参考までに 赤色の破線で示した。mK温度計として利用できるエレクトロニクス用カーボン抵抗器[2]は今日 ではほとんど入手困難になってしまったが[22]、50 mK以下の温度域に限れば、RuO2抵抗セン サより感度が高く熱応答時間も短いという優れた特性をもつ。カーボン抵抗器の素子部は、カー ボンとフェノール系のバインダーの混合粉体を高温焼成したカーボンコンポジットなので、低温 伝導特性が RuO2厚膜素子と似た振る舞いになることは容易に想像がつく。実際、図3(b)に示す ように、Matsushita-68Ω抵抗器はα = 1/2 の依存性を示す。なお、このカーボン抵抗センサの場 合は、室温部に 10 kHz 程度のローパスフィルタを設置して計測した。

カーボン抵抗センサの自作法は RuO₂チップ抵抗器と基本的に同じであるが、違いは手順1で 必ず円筒形抵抗器をサンドペーパーで研磨して厚みが 0.6 mm 程度の直方体になるまで削る点で ある。厚みを 0.3 mm まで削って既設のリード線(直径 0.4 mm)の替わりに自分でリード線を取 り付ければ、熱応答時間を 10 mK でも 100 秒という現実的な長さにできることが報告されてい る[23]。RuO₂抵抗センサの 10 mK での熱応答時間は短いものでも 1000 秒なので、この温度域 まで抵抗温度計を使って比熱測定したい場合は、カーボン抵抗センサを自作する必要がある[21]。

6. おわりに

自作センサであれ市販センサであれ、抵抗温度センサを使えば手軽に 30~50 mK までの希釈冷 凍機温度の測温が可能である。しかし、それより低温になると、素子と外界との間の熱抵抗が急 速に大きくなるため、特別にノイズ対策を施したしたセンサや実験環境がないと、抵抗温度計で は信頼できる測温は難しい。ではどうやって希釈冷凍機メーカーは 10 mK 以下の最低温度を保証 できているかと言えば、より高性能なしかしあまり簡便とは言えない mK/サブ mK 温度計がす でに多数開発されており [2]、暫定版ではあるが 0.9 mK までの国際温度スケールも公表されてい るからである[24]。こうした背景のもと、抵抗温度センサの信頼性をより低温まで拡張する技術 開発は今後も必要であろう。また、rf ノイズに弱い性質を逆手にとって、10 mK で 10 fW レベル の発熱や入熱を関知できる鋭敏な電磁ノイズ検出器としての使い方もありそうである。

本稿で紹介した内容は、筆者が本学理学系研究科で主宰していた研究室において松本洋介氏、 中村祥子氏、宇佐美潤氏が大学院生として進めた研究に負うところが大きい。この場を借りてお 礼申し上げる。また、当センターの戸田亮氏には日頃の有益な議論に感謝します。

参考文献

- [1] 東京大学低温科学研究センター・極低温量子プラットフォーム: https://www.crc.u-tokyo.ac.jp/FSI/.
- [2] F. Pobell, Matter and Methods at Low Temperatures, 3rd edn. (Springer, Berlin, 2007).
- [3] H. Doi, Y. Narahara, Y. Oda, and H. Nagano, Proceedings of the 17th International Conference on Low Temperature Physics LT-17, 405 (1984).
- [4] 東京大学・橘高研究室ウェブページ: <u>https://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kittaka/contents/others/thermo/</u>.
- [5] RuO₂ thick-film chip resistor (470 Ω), ALPS Electric Co., Ltd.; 生産中止になって久しい.
- [6] RuO₂ thick-film chip resistor, RK73B1ETTP202J (2 kΩ, 0.1 W), KOA Corp.
- [7] 中村祥子,東京大学・福山寛研究室ミーティング発表資料(2013年6月18日).
- [8] Jun Usami, PhD thesis (Univ. of Tokyo, 2022).
- [9]時間の経過とともに銀の表面は硫化し銅の表面は酸化してしまうので、金属フィルムの表面は金メッキすることを強く勧める。金メッキの際は、装飾品のように Ni の下地メッキを施してはならない(界面熱抵抗が増してしまう)。下地メッキ(ストライクメッキ)にも金を用いる。最終的なメッキの厚みは、センサの着脱頻度が高い場合、1 µm 以上は欲しい。

- [10] GE7031 varnish;代理店:㈱アクシス.
- [11] LOCTITE STYCAST 2850FT, Henkel Adhesive Technologies (旧名 Stycast 2850FT, Emerson & Cuming Inc.).
- [12] LOCTITE STYCAST 1266J, Henkel Adhesive Technologies (旧名 Stycast 1266, Emerson & Cuming Inc.);代理店:㈱アクシス.
- [13] 接着剤は文献[10–12]のどれを使ってもよいが、個人的には熱接触が重要なチップ抵抗のおも て面の接着には GE7031 ワニスを使い、チップ全体を金属フォイル内で機械的にしっかり固 定する部分には Stycast 2850FT を使いたい。
- [14] Mono filamentary fine NbTi wire, type SW-M or T48B-M, Supercon Inc.
- [15] 市販の温度センサには、銅リード線を銅製のセンサケース自身に巻き付けて熱アンカーが取られている例がある。その目的は、素子と金属ケースとの熱接触を助けること、高温部からのリード線経由の伝導熱を低減することの二つであろう。ただ、詳細は省くが、本稿で紹介する構造のセンサには必ずしもこの種の熱アンカーは必要なく、計測結果もそれを示している。
- [16] S. A. Myers, H. Li, and G. A. Csáthy, Cryogenics 119, 103367 (2021).
- [17] RX-102A, Lake Shore Cryotronics, Inc.
- [18] N. F. Mott, Phil. Mag. 19, 835 (1969).
- [19] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, J. Phys. C 8, L49 (1975).
- [20] Carbon composition resistor (68 Ω, 1/8 W), Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
- [21] Yosuke Matsumoto, PhD thesis (Univ. of Tokyo, 2004).
- [22] 文献[23]で使用された Ohmite Manufacturing 社のカーボン抵抗器もすでに製造中止になっているが、本稿執筆時点で一部のオンラインショップではまだ在庫品が入手可能なようである。また、筆者は故楢原良正氏(筑波大学名誉教授)から Allen–Bradley 社、Speer 社、 Matsushita 社の各種カーボン抵抗器を譲っていただき保管しているので、興味のある方はご 連絡いただきたい。
- [23] N. Samkharadze, A. Kumar, and G. A. Csáthy, J. Low Temp. Phys. 160, 246 (2010).
- [24] R. L. Rusby et al., J. Low Temp. Phys. 126, 633 (2002).
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14回運営委員会(令和5年6月12日開催) 第15回運営委員会(令和6年1月26日開催)

運営委員会 名簿(任期 R5.4.1~R7.3.31)

(委員長)	島野	亮	センター長・教授	低温科学研究センター研究開発部門
	齊藤	英治	副センター長・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
	中辻	知	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・低温科学研究センター(兼務)
	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	穣	准教授	物性研究所凝縮系物性研究部門
	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5回専門委員会(令和5年5月19日開催)

専門委員会 名簿(任期 R4.4.1~R6.3.31)

(委員長)	島野	亮	センター長・教授	低温科学研究センター研究開発部門
	為ヶ夫	丰 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
	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 R5.4.1~R7.3.31)

	木村	岡川	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
	藤井	武則	助教	低温科学研究センター研究開発部門

低温科学研究センター教職員

教職員	名簿				
センター長					
	島野	亮	教授		
副セン	⁄ター∄				
	齊藤	英治	大学院工学系研究科物理工学専攻・教授		
研究開]発部	月			
	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		
	関口	文哉	特任助教(R5.7.1~)		
共同利	川用部門	月			
	戸田	亮	技術専門職員		
液化供		月			
	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		
	板垣	信則	学術専門職員		
事務室	ŝ				
	野呂	清隆	専門員(兼)事務室長		
	佐々木	、 陽子	特任専門職員		
	草島	葉子	係長		
	木下	みゆき	主任		

お知らせ

人事異動

教員

特任助教	関口 文哉	令和5年7月1日	採用
職員			
主任	木下 みゆき	令和5年4月1日	転入(附属図書館総務課より)
特任専門職員	佐々木 陽子	令和6年3月31日	退職

編集後記

低温科学研究センター・研究開発部門 村川 智

2023年の5月にいわゆる新型コロナウィルス感染症が5類に移行し、大分日常が戻っ てきたように思います。本センターの業務・行事においても、対面に戻せるものは戻し、オ ンラインの方が利便性が高いものはそのまま利用するという運用になってきました。安全 講習会は対面の方がこちらの伝えたいことが伝わるのではないかと思うところもあります が、事故事例をみましても本郷地区での高圧ガス寒剤関連の事故は少なく、オンラインで も効果的に伝えられているのかなと思います。中止になったままのセンター研究交流会 の懇談会も 2024 年度には復活させたいとセンターー同考えております。

さて、2022 年度から 2023 年度の前半にかけて、再びヘリウムの供給がタイトになり、 センターからの価格および供給量に関して、ユーザーの皆様にはご迷惑をかけることが あったかと思います。供給に関しては年度の後半からやや持ち直したものの、依然厳しい状 況には変わりなく、ヘリウムの輸入価格も高止まりした状況が続いています。ロシアの新プ ラントの状況や中国の経済動向などが不透明であり、見通しも難しいですが今後も注意深 く見て行こうと思っています。ユーザーの皆様もより一層の回収率の向上にご協力お願い いたします。

コロナ禍だけでなく、地震や台風などさまざまな災害などありますが、寒剤は理系研究 の血潮であるとの認識のもと、今後も液体窒素・液体ヘリウムの安定した供給を目指してお ります。その寒剤を用いた研究の一部を本年報でもご紹介させていただいています。今回の 表紙は研究開発部門の大越研のもので、長年様々な冷凍技術と向き合ってきた私としまし ても新しい冷凍技術の話はわくわくします。

今後とも、低温科学研究センターをよろしくお願い申し上げます。

	木村	岡山	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
	花岡	昇平	准教授	医学系研究科生体物理医学専攻
	徳永	裕二	助教	薬学系研究科薬科学専攻
	宮永	顕正	准教授	農学生命科学研究科応用生命工学専攻
(委員長)	島野	亮	センター長	
			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
	藤井	武則	助教	低温科学研究センター研究開発部門

低温科学研究センター 編集委員会

Annual Report 2023

(Cryogenic Research Center, the University of Tokyo)
令和5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15号 2024年10月 Volume 15, October 2024

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:	$\mp 113-0032$	
	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