

目 次

第 27 号 2015 年 12 月

研究ノート

- CdSeマジックサイズクラスターの固体核磁気共鳴法による表面構造の解析
..... 野田泰斗...3
- 高温超伝導体からのコヒーレントな連続テラヘルツ波の発生..... 辻本 学...10
- 3次元トポロジカル絶縁体表面状態における電流誘起スピン偏極の
ゲート制御に関する研究..... 熊本涼平...19

運営委員会より

- 寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス27
- 専任教員名簿.....29

投稿案内.....30

編集後記.....31

Table of Contents

Research Reports

Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Surface Structures on CdSe
Magic-Sized Cluster..... Yasuto Noda ...3

Coherent terahertz emission from high-temperature superconductors
..... Manabu Tsujimoto ...10

Gate-voltage manipulation of spin polarization in the surface state of three
dimensional topological insulator..... Ryohei Kumamoto ...19

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus.... 27

Research staffs of the LTM center..... 29

Call for Manuscript.....30

Editor's Note.....31

CdSeマジックサイズクラスターの固体核磁気共鳴法による表面構造の解析

Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Surface Structures on CdSe Magic-Sized Clusters

野田泰斗

京都大学大学院理学研究科

Yasuto Noda

Graduate School of Science, Kyoto University

A CdSe magic-sized cluster showing a sharp photoabsorption peak at 350 nm was synthesized in a solution by adding octylamine into a $(\text{CdSe})_{34}$ solution at low temperature. Solid-state NMR spectra of ^{113}Cd and ^{77}Se showed a single narrow peak with large chemical shift anisotropy relating to low symmetry compared with that of bulk CdSe. These results indicate that the constituent atoms of the 1 nm CdSe nanoparticle locate on the surface, and the atomic arrangement deforms from the bulk CdSe structure into an assembly consisting almost entirely of equivalent vertexes.

1. はじめに

物質をバルクから細分化していくと、「ナノ粒子」、「クラスター」を経て最終的には原子にいたる。ナノ粒子はバルクを切り出した構造を保ち、物性を直径などからスケーリングして予測できる場合が多い。一方、大きさ 1 nm 台のクラスターはバルクやナノ粒子とは本質的に異なる幾何構造を持ち、バルクにはない機能や構成原子数に鋭く依存する物性を有することが孤立気相系の実験的研究や理論的研究から明らかとなっている。[1-3] 近年、炭素のクラスター（フラーレン）を皮切りに、貴金属の金や化合物半導体である CdSe において、溶液中でもクラスターが特定の構成原子数（サイズ）で顕著な安定性を示すことが質量分析より明らかとなった。[2,4,5] このようなクラスターはマジックサイズクラスター（magic-sized cluster, 以下 MSC）とよばれている。フラーレンや金 MSC の一部では単結晶 X 線解析により構造が決定されているが、CdSe MSC では数値計算から籠状と提案されている[4] ものの実験的にはほとんど不明である。

構成原子のほとんど全てが表面に顔を出しているクラスターでは、表面構造を求めることはクラスター全体の構造を求めることに相当するだけではなく、発光や光化学反応といった表面の電子励起にかかわる物理的・化学的な反応過程の解明にも密接に関わっている。[6,7] CdSe は小さくしていくと量子閉じ込め効果により発光波長が赤から紫と変わり、励起子の電子と正孔の波動関数が再結合する確率が増すため発光効率が向上する。[6-10]しかし、クラスターサイズの領域まで小さくすると表面の無輻射サイトにトラップされる確率が増して逆に発光効率が数%まで急激に低下する。[11] 発光に適した表面電子状態を決定している結合様式や構造の全容はナノ粒子の大きさの領域でも未だ明らかになってはいない。

ナノメートルサイズの大きさの物質は構成原子数が少なく、単結晶が作製できない限りは回折を利

用した測定手法から表面構造を解析することは極めて困難である。これまでに核磁気共鳴 (NMR) 測定により大きさ 2 nm 以上の CdSe ナノ粒子の表面原子が調べられてきた[12-14]が、大きさに不均一性があり ^{77}Se と ^{113}Cd の信号は両方とも幅広化している。したがって詳細な解析には単純で原子レベルでよく規定された表面構造を持つナノ粒子が必要であろう。大きさが 1 nm に迫る MSC では構成原子数は更に少なくなり、各原子の取れる自由度が下がるために構造は単純化すると予想される。本稿では CdSe MSC の表面構造を固体 NMR により明らかにした研究[15]について紹介する。

2. CdSe MSC の合成と成長

原料となる $(\text{CdSe})_{34}$ トルエン溶液を以前報告した方法[4,5]で合成した。簡潔にその方法を以下に記す。蒸留水 19 ml とメタノール 10 ml の混合液に、0.15 M の CdSO_4 水溶液 1 ml と 0.05 M の Na_2SeSO_3 水溶液 10 ml、そして界面活性剤であるオクチルアミン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$) 2.5 ml を添加して振り混ぜた。そこにトルエン 30 ml を加えてさらに振り混ぜた後、室温で暗所に静置すると $(\text{CdSe})_{34}$ がトルエン中に 1 日かけて生成した。 $(\text{CdSe})_{34}$ トルエン溶液を分液して分離し、同体積のオクチルアミンを加えて冷蔵庫内で静置すると、黄色く透明な $(\text{CdSe})_{34}$ トルエン溶液が白く濁っていき、一日経つと透明な上澄み液と新しい CdSe ナノ粒子を含む白い沈殿物が生じた。

トルエン中の粒子の成長を HITACHI-U2000 を用いて吸光測定で追跡した。オクチルアミンを添加すると粒子が沈殿するため、超音波で分散させてから測定した。図 1 に $(\text{CdSe})_{34}$ トルエン溶液にオクチルアミンを加えた直後から数時間おきに測定した吸光スペクトルを示す。オクチルアミンを添加する前の $(\text{CdSe})_{34}$ トルエン溶液は 415 nm と 382 nm、352 nm に吸光ピークを現した。これらのピークはそれぞれ $(\text{CdSe})_{34}$ の第一、第二、第三励起状態への遷移に対応する。オクチルアミンを添加すると、415 nm の $(\text{CdSe})_{34}$ からの吸光ピークが減少するとともに 340 nm と 350 nm に新しいダブルレットの吸光ピークが増大した。どちらの吸光ピークも減少・増大する際にピーク位置が変わっていない。 $(\text{CdSe})_{34}$ は、その安定性が構成原子数に極めて選択的なマジックサイズクラスターであるので、415 nm のピーク位置が変わらずに減少していくことは妥当である。このことは、位置を変えずに増大する 350 nm のダブルレットピークを示す CdSe ナノ粒子が新しい CdSe マジックサイズナノ粒子であることを示唆している。吸光ピーク位置と CdSe ナノ粒子の大きさを様々な実験結果[16, 17]と一致するように対応させる多項式[18]を用いて、新たに生成した CdSe ナノ粒子の大きさを見積もると 1.1 nm 程度となった。

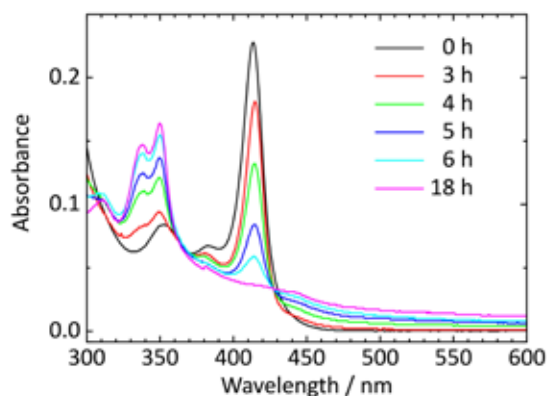


図 1 界面活性剤添加後の吸光スペクトルの時間変化。

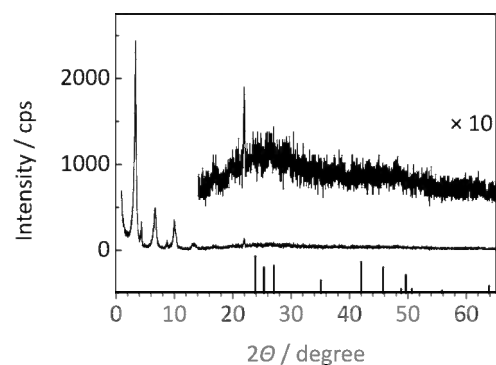


図 2 CdSe MSC の粉末 X 線回折パターン。

3. CdSe MSC の粒径評価

構造解析を行うために CdSe ナノ粒子をトルエンと余分なオクチルアミンから遠心分離を用いて分離した。メタノールを加えて遠心分離を行って上澄みを捨てて残りを回収する操作を2回繰り返して洗浄して mg オーダーの粉末を得た。

まず粉末 XRD を RIGAKU RINT を用いて Cu K_{α} により測定した。図2に粉末 X 線回折パターンを示す。低角側に鋭いピークが何本か観測され、高角側にブロードな構造が観測された。高角側を10倍に拡大した粉末 XRD パターンを挿入図に示したが、オクチルアミン結晶由来の 22° 付近のピーク以外に特徴を持った構造は見られず、生成したナノ粒子が極めて小さいことを示している。

低角側には 3.39° , 6.78° , 10.1° と特徴的なピークが出現し、ナノ粒子とオクチルアミンの複合体がラメラ状に並んでいることが示唆される。そこで(100)面からの回折ピークと帰属して面間隔を計算すると 2.61 nm となった。伸びきったオクチルアミンの炭素鎖の長さの2倍は約 1.5 nm であるから、ナノ粒子の大きさは約 1.1 nm と求まる。この値は吸光ピーク位置を経験式に入れて求めた粒径とよい一致を示した。

4. 固体 NMR による CdSe MSC の構造解析

粉末 XRD から粒径を求めることができたが、構造に関して得られた知見は殆ど無かったため、固体 NMR による表面構造の解析を試みた。固体 NMR の測定を 9.4 T の磁場と BRUKER DRX400 分光計、そして 4 mm 二重共鳴プローブを用いて行った。 ^1H と ^{77}Se 、 ^{113}Cd への照射ラジオ波周波数はそれぞれ 400.1 MHz と 76.3 MHz, 88.8 MHz であった。標準物質として ^{113}Cd には 0.1M $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液を用い、 ^{77}Se には $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ を第二標準物質 (標準物質の $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ に対して 1040 ppm) として用いた。CP/MAS 測定では繰り返し時間を 6 s, シングルパルス測定では 2000 s とした。

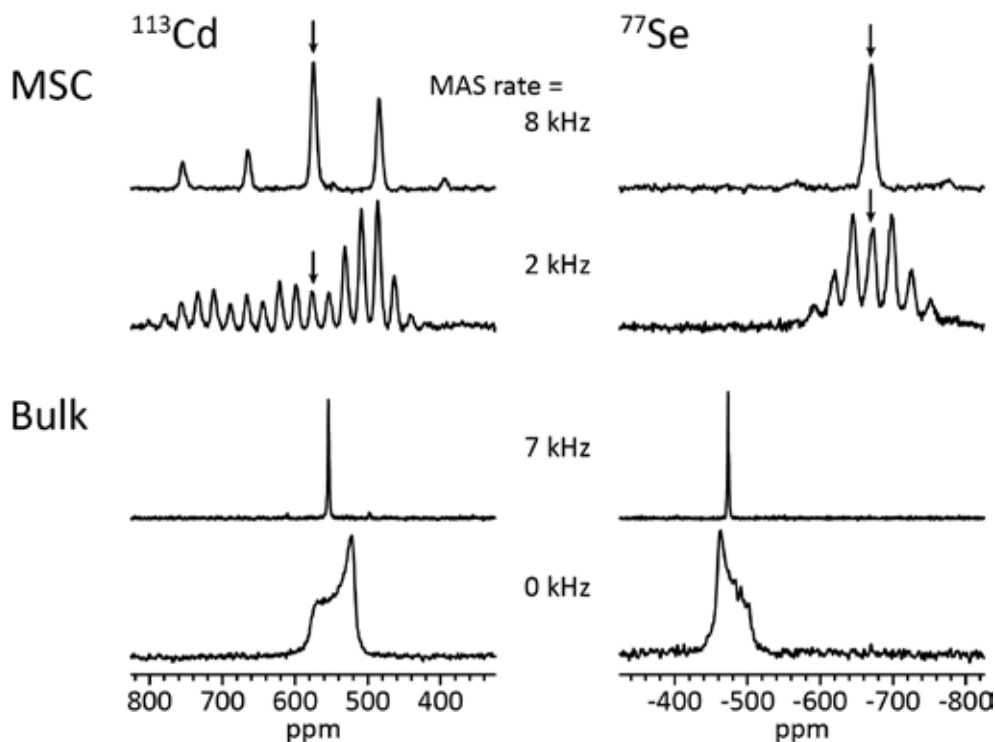


図3 CdSe MSC (上段) とバルク CdSe 粉末の ^{113}Cd (左欄) と ^{77}Se (右欄) の NMR スペクトル。

ここで、固体 NMR になじみのない読者諸賢のために CP/MAS 法を簡単に説明したい。核スピンの感じる内部相互作用は一般に外部磁場に対して異方的である。固体 NMR では溶液 NMR と異なり分子は激しく運動していないため相互作用の異方性が平均化されない。したがって結晶子が磁場に対してあらゆる方向を向いている粉末試料ではスペクトルは幅広くなる。MAS (Magic-Angle Spinning) 法は試料を磁場に対して 54.7° 傾いた軸の周りで高速回転させることにより、人為的に相互作用を平均化して高分解能なスペクトルを得る手法である。CP (Cross Polarization) 法は、豊富に存在し共鳴周波数の高い核 (^1H) から希薄で共鳴周波数の低い核 (^{77}Se , ^{113}Cd) へ磁化を移動させ、NMR 信号の測定時間を短縮する技術である。[19] 測定時間が短縮 (または測定時間が同じなら感度が向上) される理由の一つは磁化の移動により低共鳴周波数の核の信号強度が増大するためであり、もう一つは積算の繰り返し時間が共鳴周波数の低い核のときよりも短縮できるためである。CP は熱力学的には、ラジオ波を冷たい ^1H スピンと熱い X 核スピンの同時に照射することにより両者を熱的に接触させ、X 核スピンを ^1H スピンで冷やしていると説明できる。 ^1H スピンと X 核スピンの間で磁化は双極子相互作用を介してやり取りされるため CP による磁化の移動効率は距離に依存する。高分解能固体 NMR の測定では MAS と組み合わせて使用されることが多く、まとめて CP/MAS とよばれる。

図 3 にバルク CdSe の $^{77}\text{Se}/^{113}\text{Cd}$ シングルパルス NMR スペクトル(下段)と、ナノ粒子の $^1\text{H}-^{77}\text{Se}/^{113}\text{Cd}$ CP/MAS NMR スペクトル (上段) を示す。ナノ粒子のスペクトルでは沢山のピークが見えているが、矢印で示した等方化学シフトのピーク以外は全てスピニングサイドバンドである。

バルク CdSe では、静止試料の粉末スペクトルと 7 kHz の MAS による高分解能スペクトルを測定した。高分解能スペクトルから ^{113}Cd と ^{77}Se の等方化学シフトがそれぞれ 554 ppm と -473 ppm と求めた。この値と整合するように粉末スペクトルをフィッティングし、化学シフト異方性の主値を求めた (表 1)。これらの値は文献値[14]とよい一致を示した。

ナノ粒子では S/N が悪いので静止試料の粉末スペクトルは測定せず、MAS 速度を 2 kHz と 8 kHz に変えた CP/MAS で測定した。その結果、 ^{113}Cd と ^{77}Se の両方とも等方化学シフトピークは一本のみであった。等方化学シフト値は、 ^{113}Cd ではバルクから 22 ppm 高周波数側 (低磁場側) へシフトして 576 ppm, ^{77}Se では 198 ppm 低周波数側 (高磁場側) へ大きくシフトして -671 ppm であった。また、半値全幅はそれぞれ 6.6 ppm と 12.5 ppm であった。

NMR では化学シフト値に測定核種周りの局所構造が反映される。Lee らは $[\text{ECd}_8(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ (E = S, Se, Te) の ^{113}Cd 溶液 NMR を測定した (Ph はフェニル基を表す)。[20] この錯体の骨格構造は図 4 に示すように四面体構造をしていて、中心に据えられた E に Cd が四つ配位し、その Cd と四隅の Cd を SePh が架橋し、四隅の Cd は SePh で終端されている。全ての Cd にカルコゲン元素が四つ配位しているが、内側の Cd (Cd_i) と四隅の Cd (Cd_o) は別サイトである。E を S と Se, Te にしたときの化学シフトは

表 1 バルク CdSe と CdSe ナノ粒子の $^{77}\text{Se}/^{113}\text{Cd}$ NMR スペクトルの等方化学シフト値と化学シフト異方性の主値, 化学シフト異方性パラメータ, ならびに半値全幅。

	$\delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$	FWHM / ppm	δ_{xx} / ppm	δ_{yy} / ppm	δ_{zz} / ppm	Δ / ppm	η
$^{113}\text{Cd}_{\text{NP}}$	576	6.6	464	475	789	213	0.05
$^{77}\text{Se}_{\text{NP}}$	-671	12.5	-588	-669	-756	-85	0.95
$^{113}\text{Cd}_{\text{Bulk}}$	554	2.0	534	534	594	40	0
$^{77}\text{Se}_{\text{Bulk}}$	-473	1.8	-457	-457	-504	-31	0

それぞれ Cd_i では 582 ppm と 553 ppm, 461 ppm であり, Cd_o では 522 ppm と 513 ppm, 526 ppm であった. 四つの配位元素のうち一つが置き換わると ^{113}Cd NMR では少なくとも 29 ppm の差が生じ, また四つとも同じ元素でも 9 ppm の差が生じ得ることが分かる. Dean らは $[(\mu-SePh)_6(CdSePh)_4]^2-$ の ^{77}Se 溶液 NMR を測定し, 18 ppm と -62 ppm に現れた信号それぞれを Cd が一つ配位した終端 Se (SePh) と Cd が二つ配位している架橋 Se ($\mu-SePh$) と帰属した. [21] このことから, ^{77}Se NMR では配位数が一つ変わると 80 ppm の差が生じ得ることが分かる. 我々が得た CdSe ナノ粒子の半値全幅は, 錯体で報告された配位数が一つ違うときや元素が一つ置き換わったときに生じ得る化学シフト差よりも狭い. これらのことは, CdSe ナノ粒子は Cd サイトと Se サイトがそれぞれ単一であることを強く示唆している.

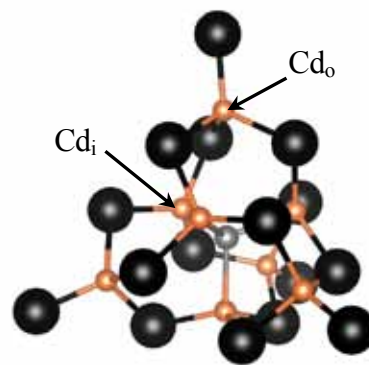


図4 $[ECd_8(SePh)_{16}]^{2-}$ の骨格図. 見やすくするためにフェニル基を除いた. 灰色は中心に存在するカルコゲン E, 黒は Se, オレンジは Cd である. 内側と外側の Cd をそれぞれ Cd_i と Cd_o で表した.

このサイトの異方性を決定するために, バルクと同様にスピニングサイドバンドパターンをフィッティングした (表 1). 化学シフト異方性の大きさと軸性パラメータはそれぞれ, ^{113}Cd では 213 ppm と 0.05, ^{77}Se では -85 ppm と 0.95 であった. どちらの核種でもバルクと比べると異方性が増している. 軸性パラメータから Cd サイトは一軸対称性をほとんど保っているが Se サイトは一軸性を失っている. これらのことから, Cd サイトは一軸対称性を保ったまま引き伸ばされ, Se サイトは対称性が低下していると考えられる.

Cd サイトと Se サイトのどちらがより表出しているか調べるために, CP の接触時間依存性から表面を保護しているオクチルアミンのプロトンからの相対距離を求めた. ^{113}Cd と ^{77}Se の信号強度を接触時間 τ に対してプロットしたのが図 5 である. 1H 間の相互作用が強く 1H が熱浴として働く場合, 接触時間 τ での X 核の正味の磁化は

$$I = I_0 \frac{\exp(-\tau/T_{1\rho}^H) - \exp(-\tau/T^{HX})}{1 - T^{HX}/T_{1\rho}^H}$$

に従うことが知られている. [19] ここで, I_0 は定数, $T_{1\rho}^H$ は 1H の回転座標系における縦緩和時間, T^{HX} は交差分極の時定数で核間距離と核種に依存する. 上式で最小二乗フィッティングすると, 交差分極の時定数 T^{HX} が 1H - ^{113}Cd では 2.58 ms, 1H - ^{77}Se では 2.24 ms と求めた. T^{HX} を具体的に書き下すと $1/T^{HX} = AM_{2,HX} / \sqrt{M_{2,HH}}$ となる. ここで A は定数, $M_{2,HX}$ と $M_{2,HH}$ はそれぞれ 1H による X 核のスペクトルの二次モーメント, 1H による 1H のスペクトルの二次モーメントである. 1H と X_1 核と X_2 核の 3 つの核種からなる系を考え

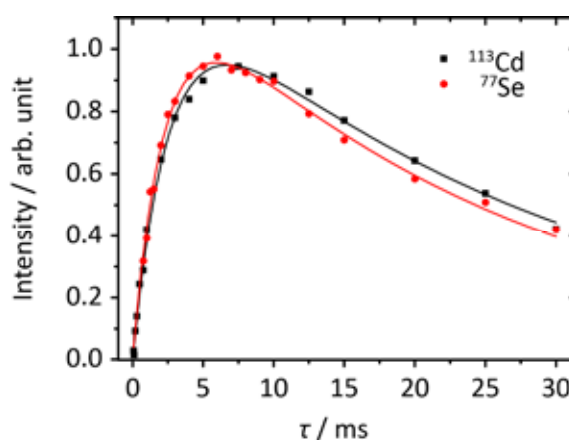


図5 1H - ^{113}Cd / ^{77}Se CP/MAS NMR スペクトル強度の接触時間依存性. 実線は理論式を最小二乗法でフィッティングして得た曲線.

よう. 比をとると $T^{\text{HX1}}/T^{\text{HX2}} = M_{2,\text{HX2}}/M_{2,\text{HX1}}$ となる. ここで ^1H と X_i 核との距離を r_i , X_i 核の磁気回転比を γ_i とすると, 二次モーメントは $M_{2,\text{HX}_i} = A^2\gamma_i^2 r_i^{-6}$ と表わされる. したがって, $T^{\text{HX1}}/T^{\text{HX2}} = (\gamma_2/\gamma_1)^2 (r_1/r_2)^6$ であるから, X_i 核それぞれの交差分極の時定数が得られれば ^1H からの相対距離が求められる. ^{113}Cd と ^{77}Se の磁気回転比 (それぞれ $-5.96 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$ と $5.125 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$) を使うと, 水素—セレン間距離に対する水素—カドミウム間距離の比は 1.08 と計算され, Seの方がCdよりも水素に近いことが判明した. これより Se サイトが突き出ていると考えられ, サイトの対称性が Se サイトの方が低下していることと整合している.

Berettinira ら[13]はヘキサデシルアミンで保護された 2 nm-CdSe ナノ結晶で同様の測定を行い, ^{113}Cd に関しては半値全幅が 50 ppm 程度ある一本のピークを 565 ppm に観測した (化学シフトの標準が 0.5 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液のため論文の値から -30 ppm して補正した. 補正值の -30 ppm はバルク CdSe の値から求めた). ^{77}Se に関しては主に 4 本のピークが -508 ppm と -550 ppm-, 592 ppm, そして -636 ppm に観測され, それぞれをバルクに似た粒子内部サイト, 結晶面の頂点にあるサイト, 稜にあるサイト, そして面内にあるサイトと帰属されている. 半値全幅は全て 30 ppm 以上であった.

我々の得た大きさ 1 nm の CdSe ナノ粒子の ^{77}Se のピーク位置は, 2 nm の CdSe 微結晶の結晶面内のサイトと帰属されたサイトのピーク位置に最も近いが, 直ちに結晶面内のサイトであるとは帰属できないであろう. 粒子が小さくなると構成原子も少なくなり, 究極的には面や辺が消失し頂点のみが残ることとなる. 1 nm の CdSe ナノ粒子では $^{113}\text{Cd}/^{77}\text{Se}$ NMR の両方でピークが一本のみ観測され, 一つのサイトのみで粒子表面が構成されていると考えられる. したがって, 1 nm の CdSe ナノ粒子の表面サイトは全て頂点を占めていると考えられる.

CdSe は二元化合物であるから隣り合う原子は違う種類の原子でなければならないため, 表面の原子は偶数員環の配置をとると予想される. 表面原子配置が偶数員環となり, その頂点が等価となるような多面体の一つに切頭八面体がある (図 6). これは立方体の八つの角を対角線に垂直な面で切り落として得られる多面体で, 四員環 (正方形) 6 つと六員環 (正六角形) 8 つから成り立ち, 頂点の数は 24 個である. 本研究で作製した吸光ピークを 350 nm に示す大きさ 1 nm の CdSe ナノ粒子は, Se サイトが突き出た切頭八面体のような表面構造を持っていると推察される. 最後に, 切頭八面体の中に CdSe 対が 1 つ入れれば CdSe 対の数は 13 となり, 質量分析で見ついている魔法数 CdSe クラスターの一つである $(\text{CdSe})_{13}$ と構成原子数は一致することを指摘しておきたい.

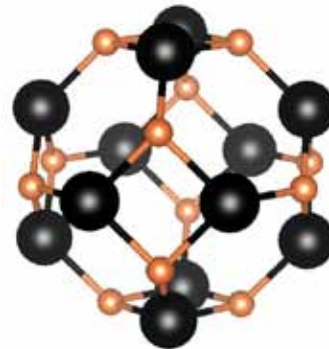


図 6 四員環—六員環から成る切頭八面体の模式図.

5. まとめ

$(\text{CdSe})_{34}$ のトルエン溶液にオクチルアミンを添加し低温で反応させると, より小さな CdSe ナノ粒子が生成することを見出した. 吸光測定で観測された 350 nm の鋭いピークは選択的に単一なナノ粒子が生成したことを示唆している. $^{113}\text{Cd}/^{77}\text{Se}$ NMR で観測された極めて細い一本のピークはナノ粒子表面が単一サイトで構成されていることを強く示唆した. このナノ粒子表面サイトの化学シフト異方性を定量的に解析し, バルクに比べて異方性が増大し対称性が低下していることを明らかにした. これらの実験結果は, 大きさ 1 nm のナノ粒子は結晶面内のサイトや稜サイトが存在するには小さすぎる

ため、全ての表面サイトが同一の頂点サイトのみであるとするとよく説明できる。

参考文献

- [1] T. P. Martin, Phys. Rep. **273**, 199 (1996).
- [2] Y. Negishi, N.K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, and T. Tsukuda, J. Am. Chem. Soc. **129**, 11322 (2007).
- [3] G. Seifert, P. W. Fowler, D. Mitchell, D. Porezag, and Th. Frauenheim, Chem. Phys. Lett. **268**, 352 (1997).
- [4] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. A. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Sundararajan, and Y. Kawazoe, Nat. Mater. **3**, 99 (2004).
- [5] A. Kasuya, Y. Noda, I. Dmitruk, V. Romanyuk, Y. Barnakov, K. Tohji, V. Kumar, R. Belosludov, Y. Kawazoe, and N. Ohuchi, Eur. Phys. J. D **34**, 39 (2005).
- [6] J. Jasieniak, and P. Mulvaney, J. Am. Chem. Soc. **129**, 2841 (2007).
- [7] D. J. Norris, and M. G. Bawendi, Phys. Rev. B **53**, 16338 (1996).
- [8] C. Landes, M. Braun, C. Burda, and M. A. El-Sayed, Nano Lett. **1**, 667 (2001).
- [9] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. H. Foitzik, and E. Langer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102**, 85 (1998).
- [10] Z. A. Peng, and X. Peng, J. Am. Chem. Soc. **124**, 3343 (2002).
- [11] L. Qu, and X. Peng, J. Am. Chem. Soc. **124**, 2049 (2002).
- [12] A. M. Thayer, M. L. Steigerwald, T. M. Duncan, and D. C. Douglass, Phys. Rev. Lett. **60**, 2673 (1988).
- [13] M. G. Berrettini, G. Braun, J. G. Hu, and G. F. Strouse, J. Am. Chem. Soc. **126**, 7063 (2004).
- [14] C. I. Ratcliffe, K. Yu, J. A. Ripmeester, Md. B. Zaman, C. Badarau, and S. Singh, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 3510 (2006).
- [15] Y. Noda, H. Maekawa, and A. Kasuya, Eur. J. Phys. D **57**, 43 (2010).
- [16] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
- [17] V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, and U. Banin, J. Am. Chem. Soc. **123**, 2354 (2001).
- [18] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, Chem. Mater. **15**, 2854 (2003).
- [19] W. Kolodziejski, and J. Klinowski, Chem. Rev. **102**, 613 (2002).
- [20] G. S. H. Lee, K. J. Fisher, D. C. Craig, M. L. Scudder, and I. G. Dance, J. Am. Chem. Soc. **112**, 6435 (1990).
- [21] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, and N. C. Payne, Inorg. Chem. **26**, 1683 (1987).

著者略歴



野田 泰斗 (Yasuto Noda) 京都大学大学院理学研究科 助教

2007年 東北大学 博士 (工学) 取得

2007年 東北大学 産学官連携研究員

2009年 東北大学 研究支援者

2009年 京都大学 産学官連携研究員

2013年より現職.

日本物理学会, ナノ学会, 日本核磁気共鳴学会所属.

高温超伝導体からのコヒーレントな連続テラヘルツ波の発生

Coherent terahertz emission from high-temperature superconductors

辻本 学

京都大学大学院工学研究科

Manabu Tsujimoto

Graduate School of Engineering, Kyoto University

Since the first demonstration of intense, continuous, coherent terahertz emission from a stack of intrinsic Josephson junctions (IJJs) in high transition temperature superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, terahertz generation utilizing IJJ stacks has become a major topic of research, both in terms of experiment and theory. In this Research Report, the author reviews basic research on the superconducting IJJ terahertz sources. The author will present a couple of recent topics: For example, direct imaging of local temperature distributions in the emitting IJJ stack using a fluorescent technique.

1. はじめに

電磁波を周波数で分類すると、光波と電波の間には未開拓の領域「テラヘルツ帯」が存在する。今、そのテラヘルツ波を使った最先端の技術が研究分野のみならず、産業界においても大いに注目されている。テラヘルツ波の具体的な応用例を次に示そう。

まず、テラヘルツ ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) が水素結合などの分子間相互作用の固有振動数と同程度であることからわかるように、テラヘルツ波を使えば物質の構造解析や分光学的同定を簡単に行うことができる。このことは分子分析、薬学、医学、環境計測などへの応用につながる。光子のエネルギーで考えると X 線などに比べて圧倒的にエネルギーが小さく、分析試料へのダメージがほとんどない。このことは生体材料など従来では取り扱いにくかった試料の分析に役立つ。さらに、テラヘルツ波は高い透過性とレンズやミラーによって空間を自由に回り回せる性質を持っているため、セキュリティ利用、工業材料の検査、美術品の非破壊検査などのイメージング応用が可能である。空港のセキュリティ検査ではパッシブ方式のテラヘルツボディスキャナーが導入され始めている。情報通信工学分野ではテラヘルツ帯の超高速無線通信が注目されている。テラヘルツ通信では大容量のデータを数十～百 Gb/s の超高速かつシームレスに伝送でき、映像中継の非圧縮伝送、災害復旧のための暫定的ネットワークインフラ、遠隔医療など社会的なニーズも高まっている。

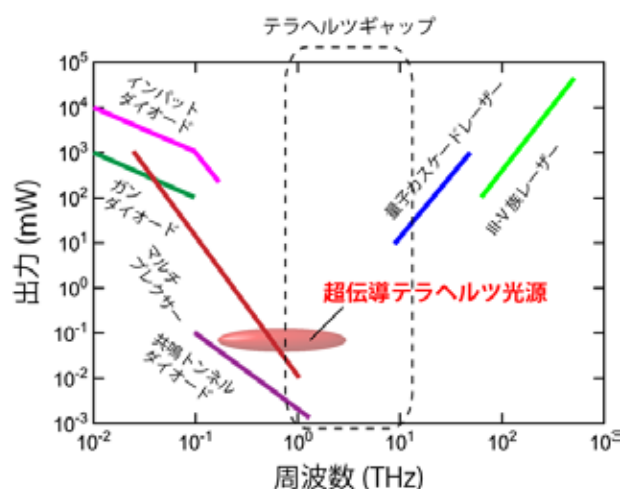


図1 連続テラヘルツ光源の種類。

テラヘルツ技術はまさに夢のような技術として期待されている一方、信頼できる連続テラヘルツ光源と検出器の不足がその発展を阻害する原因となっている [1]。テラヘルツ帯の技術的なギャップはテラヘルツギャップと呼ばれ、かなり古く認識されている。図 1 では代表的な連続テラヘルツ光源の出力を周波数に対してプロットしているが、1 THz 付近にギャップが存在することがわかる。現在一部で実用化されている自由電子レーザーやジャイロトロンなどの連続発振器は装置が大型なためにほとんど普及しておらず、その利用は電波天文学やフーリエ・ラマン分光法などの特殊な計測用途に限られる。

テラヘルツ帯の光源開発は、レーザー発振原理に基づいた光デバイスとダイオードやトランジスタを用いた電子デバイスの双方向から進められている。現在もっともよく知られている代表的な光源は、量子カスケードレーザー (Quantum Cascade Laser: QCL) と共鳴トンネルダイオード (Resonant Tunneling Diode: RTD) 発振器の二つである。

周波数 3 THz 以上で超高出力発振が実証されている QCL の場合、熱励起による出力の落ち込みを防ぐためにデバイスは 37 K まで冷却する必要がある [2]。また、原理的な制約によって 3 THz 以下の発振が難しいこともネックである。

室温動作と省電力・小型デバイスとして実用化にもっとも近いとされる RTD 発振器の場合、サブテラヘルツ発振が実証されてから 20 年以上経過した現在も出力が微弱であることが課題である。

2007 年、銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212 と略記) からコヒーレントな連続テラヘルツ波が発生するという報告が筑波大学と米アルゴンヌ国立研究所の共同研究によってなされ、主要な結果をまとめた論文が *Science* 誌に掲載された [3]。この発見によって高温超伝導体の研究に携わっていた研究者はもちろん、遠赤外レーザー光学あるいは電波工学といった幅広い領域を巻き込んで「超伝導テラヘルツ発振」の研究がスタートした。本稿では、著者がこれまで取り組んできたこの現象に関する基礎研究について紹介する。

2. 超伝導テラヘルツ光源の特徴

本節では超伝導テラヘルツ光源のデバイスとしての特徴をまとめる。まず、この光源だけが持つ最大の長所として広範囲の周波数連続可変性を紹介したい。2015 年 9 月現在、単一デバイスで 0.5~2.4 THz の連続チューニングが実証されており、可変周波数範囲は今も拡大し続けている。同型の半導体光源である RTD 発振器では可変周波数範囲が中心周波数の 5%ほど [4]であることを考えると、比較にならないほど広範囲である。バイアス制御だけで周波数を連続的にチューニングできることは、応用上極めて重要な意味を持つ。例えば、分子分析では特定の分子間相互作用やターゲット分子の情報をピンポイントで抽出することができるし、コヒーレント通信応用では一つの発信器で広帯域の通信をカバーできる。局部発振器としての利用でも連続可変性が強力な武器となる。

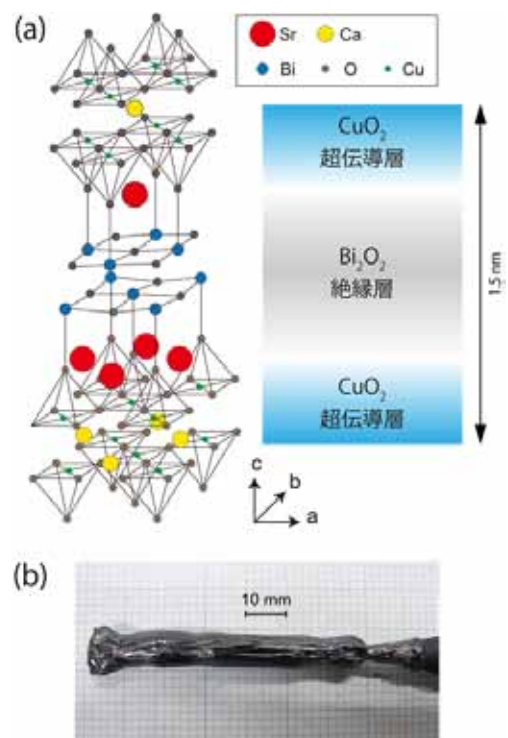


図 2 (a)Bi-2212 の結晶構造 (左) と固有ジョセフソン接合の模式図 (右). (b) 浮遊帯域溶融法で育成した Bi-2212 の単結晶.

超伝導テラヘルツ光源のさらに目を引くポイントは、そのデバイス構造の単純さである。再び例として挙げる RTD 発振器場合、デバイスを作製する際に原子スケールの量子井戸構造を分子線エピタキシー法など高精度の調整を必要とする手法を用いる。さらに十分な性能を引き出すためには外部スロットアンテナ、寄生発振の抑制機構、出力をかせぐための反射器などをチップ上に作製する工程が不可欠であり、これら外的要因がデバイスの性能にも直結している。一方、超伝導テラヘルツ光源の作製に必要な材料は高温超伝導体 Bi-2212 の単結晶のみである。しかも、Bi-2212 は数十種類ある銅酸化物系の中でもっとも育成が容易な物質である。入手しやすい原料を電気炉に入れて大気中で加熱するだけでも育成できる。一つの単結晶から数十個のデバイスをリソグラフィプロセスで一斉に作製することもできるので、量産性にも富んでいる。作製コストを大幅に下げられることは工業的にも重要である。

最後に超伝導テラヘルツ光源の短所について触れておこう。超伝導を発現するためには当然、デバイスの冷却が不可欠である。ただし高温超伝導という恩恵にあやかり、動作温度は比較的高めの 30～50 K である。最近スターリング冷凍機などの小型冷凍器が手に入りやすく、電源があればこの温度域はそれほど苦勞せずに到達できる。液体窒素温度 77 K を上回る動作温度が実証されたことも注目に値する [5]。

3. 固有ジョセフソン接合

テラヘルツ発振の基本原理解であるジョセフソン効果について簡単に説明しよう。ジョセフソン効果は、弱く結合した 2 つの超伝導体間で電子対がトンネルして超伝導電流が流れる現象である。1962 年に B. D. Josephson によって理論的に予言され [6]、その後ベル研究所の P. W. Anderson と J. M. Rowell によって実験的に検証された [7]。弱く結合した 2 つの超伝導体と障壁からなる接合はジョセフソン接合と呼ばれ、その種類としてはトンネル接合、ブリッジ接合、ポイントコンタクト接合などがある。ジョセフソン効果では波動関数の位相というマイクロな量をマクロに観測できるので、超伝導現象の量子力学的な性質をもっとも端的に示す現象として知られている。

ジョセフソン接合に直流電圧 V_0 を印加すると、波動関数の位相差 ϕ は速度 $\partial\phi/\partial t = (2e/\hbar)V_0$ で変化する。このとき障壁をトンネルして流れるジョセフソン電流 $J_c \sin \phi$ は交流電流になり、その周波数（ジョセフソン周波数）は次のジョセフソン関係式を満たす。

$$f_J = \frac{2e}{h} \cdot V_0$$

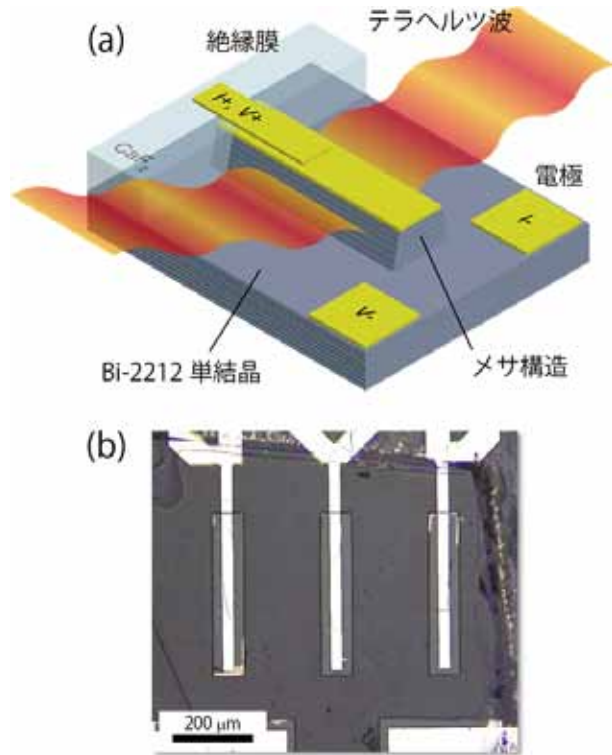


図3 超伝導テラヘルツ光源の(a)模式図と(b)光学顕微鏡写真。

この関係は材料や接合の種類に依存せず素電荷 e とプランク定数 h だけで決まる。完全な電圧周波数変換機構であり、ジョセフソン効果は電圧標準として用いられている。2014年 CODATA 推奨値によれば、電圧 1 mV の印加で 0.4835978525(30) THz の発振が生じる。

ジョセフソン接合から高周波の電磁波を発生させた先行研究をいくつか紹介しよう。Yanson ら [8] と Langenberg ら [9], Dayem と Grimes [10], Zimmerman ら [11] は、空洞共振器を使った測定によってジョセフソン接合から放出される微弱マイクロ波の観測に成功した。のちに効率の改善や接合の集積化などが試みられ、二次元アレイ状に配置した接合からはマイクロワットレベルの発振を検出している [12]。磁場を印加することで発生するジョセフソン磁束を電流駆動させる磁束フロー型発振器もこの頃研究されている [13]。

1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体は、従来の金属系超伝導体よりはるかに高い超伝導臨界温度 (T_c) を持つことから新しい材料として大いに研究された。すべての銅酸化物高温超伝導体は超伝導性を担う CuO_2 層が絶縁性を担うブロック層を挟み込んだ構造を有しており、異方性が大きい物質では CuO_2 層同士の結合が弱く、層に垂直な方向の物性にジョセフソン効果が現れる [14]。結晶構造に由来したジョセフソン接合は固有ジョセフソン接合と呼ばれている。なかでも T_c が 90 K の Bi-2212 は極めて異方性が大きく、固有ジョセフソン効果をもっとも顕著に現れる物質である。図 2(a) に Bi-2212 の結晶構造、図 2(b) には浮遊帯域溶融法によって育成した単結晶の写真を載せた。結晶の c 軸に沿って 1.5 nm の周期で固有接合が存在している。

本研究でテラヘルツ波を発生させるために固有ジョセフソン接合に着目した理由を次に示そう。まず先行研究ではスズ ($\text{Sn-SnO}_2\text{-Sn}$) などの金属系接合が用いられることが多かったが、発振周波数の上限が超伝導ギャップエネルギー Δ で決まることから、せいぜい数十〜百 GHz の発振しか観測できない。一方、高温超伝導体の Δ は一桁以上大きいので、テラヘルツ帯の電磁波が散逸されずに安定に存在できる。さらに先行研究の知見によれば、放出される電磁波の出力はコヒーレントに動作する接合数の二乗に比例するので、単結晶内部に高密度かつ均一に積層している固有接合を使えば都合が良い。自然由来のこの構造は最先端の多層成膜技術でも到底実現し得ない領域にある。

4. デバイス作製とテラヘルツ波検出系

本節では、デバイス作製などの実験手法について説明する。図 3(a) と 3(b) ではデバイスの模式図と光学顕微鏡写真を示した。まず、図 2(b) の as-grown 単結晶に還元アニール処理を施すことで結晶を弱アンダードープに調節し、後述の電流電圧特性 (I - V 特性) を決める c 軸抵抗率 ρ_c や臨界電流値 I_c を調節する。次に薄くへき開した結晶片をエポキシ樹脂でサファイア基板に固定し、フォトリソグラフィ技法とアルゴンイオンミリングによってメサ (台地) 状の構造を結晶表面に削り出す。電極は真空蒸着法で成膜した銀を用いることが多い。典型的なサイズは矩形メサの場合、幅 60-100 μm 、長さ 400 μm 、高さ 1 μm などである。半導体 IC の作製などにも用いられるリソグラフィ技法では、デバイスのアレイ化や形状・配置制御を簡単に行うことができる。図 3(b) の写真では独立した 3 つのメサが隣接して作製されている。テラヘルツ波はメサ短辺方向に直線偏波しており、強度はメサ直上方向がもっとも強い。これら放射指向性や偏波特性などは後述するパッチアンテナモデルでよく理解されている。

特性評価では、デバイスを光学窓付き液体ヘリウムフロー型クライオスタットに封入する。ファンクションジェネレーターなどで電流バイアスし、 I - V 測定、テラヘルツ検出、分光測定を行う。テラヘルツ波の検出は高感度シリコンボロメーターを用いる。受光部の直前には 1 THz の高周波遮断フィルターを設置してスプリアス放射によるノイズを軽減させている。光学チョッパーを使ったロックイ

ン測定では高感度の検出を行うことができる。分光測定では自作したフーリエ変換型遠赤外 (FT-IR) 分光器を使用する。空気に含まれる水蒸気によるテラヘルツ波の吸収を防ぐためには、光学系の雰囲気窒素ガスを置換することが望ましい。

5. テラヘルツ発振の基本的性質

ファンクションジェネレーターで三角波を印加すると、図 4(a)の挿入図に示したヒステリシスをもたう非線形な I - V 特性を得ることができる。 $I_c = 35$ [mA] 以下の電流値では $V = 0$ と $V \neq 0$ の二つの電圧状態を取りうる。このような振る舞いはアンダーダンプト（不足減衰）なジョセフソン接合に見られる特性である。ジョセフソン接合は並列抵抗と並列キャパシタンスを使って簡単な等価回路で表すことができ、回路方程式を位相差と電圧の関係 $\partial\phi/\partial t = (2e/\hbar)V_0$ で書き直すと、摩擦による制動トルクを受ける振り子の運動を記述するニュートン方程式と数学的に等価になる（ジョセフソン接合の力学モデル）。 $V = 0$ と $V \neq 0$ の状態はそれぞれ、振り子が停止している状態と印加トルクを受けて回転をしている状態に対応している。その回転速度が、ジョセフソン周波数 f_J というわけである。

図 4(a)は I - V 特性の高電圧側を抜き出したもので、同じパネルに表示したオレンジのデータがボロメーター出力を示す。縦軸を電流、横軸をボロメーター出力とした。これを見ると、 $I = 14 \sim 24$ [mA] と $I = 3 \sim 5$ [mA] の範囲で強いテラヘルツ波の発生が確認できる。これら二つのバイアス域を「高バイアス域」、「低バイアス域」と呼んで区別する。高バイアス域ではジュール発熱による発振の抑制 [15] によって、低バイアス域と比較して強度が 1/3 ほどに落ち込んでいる。今、メサの高さは $1.1 \mu\text{m}$ とわかっており、固有接合長を 1.5 nm とすると $1.1[\mu\text{m}]/1.5[\text{nm}] \sim 730$ 層の固有接合がメサに含まれている。図 4(a)では $I = 3.8$ [mA]、 $V = 1.1$ [V] のバイアス点ボロメーター出力が最大だが、このとき接合一層あたりには $1.1[\text{V}]/730 \sim 1.5$ [mV] の電圧がかかっている。この電圧が (1) 式によって $f_J = 0.483[\text{THz/mV}] \times 1.5[\text{mV}] \sim 0.725$ [THz] の高周波電流を発生させる。交流は直流に重畳しているので I - V 特性には現れないが、この高周波電流がテラヘルツ波の放射源となっているわけである。

ボロメーターでは 0.15 から 1.0 THz の範囲をフラットな周波数特性でモニターしている。発振周波数を調べるためにはテラヘルツ波を分光すればよい。図 4(b)では、FT-IR 分光器で測定した発振スペ

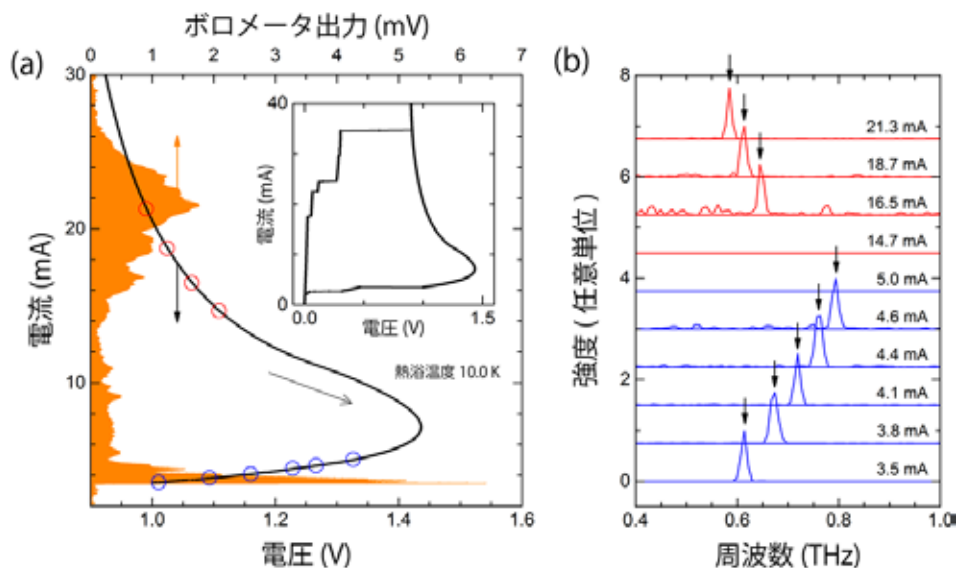


図 4 (a) I - V 特性 (黒) とボロメーター出力 (オレンジ). 挿入図は I - V 特性の全体像. (b) FT-IR 分光器で測定した発振スペクトルの電流依存性.

クトルの電流依存性を示した. この図では図 4(a)の中抜き赤丸 (高バイアス域) と青丸 (低バイアス域) の点で測定したスペクトルを並べて表示している. 上の簡単な計算で得られた周波数帯にピークが存在することが確認できる. ピーク線幅は分光器の周波数分解能 15 GHz よりもずっと小さく, 数十~百 MHz 程度である [16].

発振周波数がバイアス掃引に追従して連続的に変化していることはジョセフソン効果を如実に表している. 図 5 では図 4(b)スペクトルの中心周波数を電圧 V に対してプロットした. エラーバーは分光器の周波数分解能を表す. 青の実線は低バイアス域の実験データを最小二乗フィットして得られたジョセフソン関係式(1)を示す. 確かに, 低バイアス域では誤差の範囲内でジョセフソン関係が満たされている. 一方, 高バイアス域の結果は赤の破線で示されているように下方にずれており, 高電流側 (低電圧側) ほどずれは大きい. このずれは固有接合の積層方向の温度不均一性 [17]を反映していると考えられる. 高バイアス域の大きなジュール発熱によって c 軸方向にわずかでも温度勾配が生じると, Bi-2212 の c 軸抵抗率の負性温度係数 $-d\rho_c/dT$ が極めて大きいため電圧が分布する. 数値シミュレーションでは真空中に接しているメサ上部の方が下部よりわずかに高温であることが示されている [18]. そしてメサ上部では接合あたりの f_j が小さいので, 発振周波数を全体に印加されている電圧 V に対してプロットすると下方にずれるのである. テラヘルツ波を発生させている接合は位相同期したクラスターとなってメサ上部に凝集していると考えられる [19].

ボロメーター出力が最大値となる周波数は高低いずれのバイアス域でも 0.61 THz 付近である. この特徴的な周波数を決める要因を探るために, 著者はさまざまな形状・サイズのメサを作製して分光測定を行った. ここでは円盤メサと矩形メサから得られた結果を紹介しよう. 図 6(a)と 6(b)ではボロメーター出力が最大値を示す発振周波数のサイズ依存性を示した. ここで a は円盤メサの半径, w は矩形メサの短辺長である. サイズと周波数には反比例の関係があり, これはレーザー発振における空洞共振効果と同じモデルで理解できる. 今, メサをパッチアンテナとみなしたときの横磁場 (Transverse magnetic: TM) モードの共振周波数 f^c は次式で表される [20].

$$f_{11}^c = \frac{\chi_{11} c_0}{2\pi\sqrt{\epsilon}a} \quad (\text{円盤メサ})$$

$$f_{10}^c = \frac{c_0}{2\sqrt{\epsilon}w} \quad (\text{矩形メサ})$$

ここで $\chi_{11} = 1.841$ は 1 次のベッセル関数の微分 $J_1'(x)$ の 1 番目の根, $\epsilon = 17.6$ は Bi-2212 の誘電率である. この f^c が(1)式で表されるジョセフソン周波数 f_j がちょうど一致したときに, 強いテラヘルツ波が発生するのである. 矩形メサを例に考えてみると, 上の f_{10}^c を変形して波長が $\lambda = 2w$ となることからわかるように, TM₁₀ モードでは半波長がメサ幅にちょうど等しい定在波が励起している. これまでの実験では円盤と矩形以外にも正方形 [21]や三角形 [22]が調べられており, TM₁₀ 以外のモード同定も行われている.

ここまでをまとめると, 固有ジョセフソン接合からのテラヘルツ波発生の基本原理として, 発振源

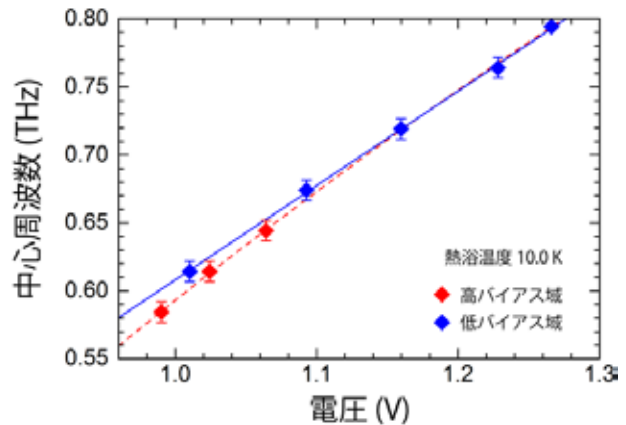


図 5 発振周波数の電圧依存性. 青の破線はジョセフソン関係式.

である固有ジョセフソン効果と、アンテナの役割を担うメサ空洞共振効果の二つが重要である。超伝導テラヘルツ光源のメサ構造がパッチアンテナと似た性質を示すということは、工学的には重要な意味を持つ。なぜなら、このモデルを使えば任意の周波数で強い発振が起こるデバイスを設計できるし、放射指向性や偏波特性を自在に制御できるからである。

6. 自己発熱の抑制と高出力化

最後に超伝導テラヘルツ光源の高出力化に関する研究を紹介しよう。利用価値の高い光源としては1 mWを上回る高出力発振が望まれるが、報告されている最大出力は0.6 mWと目標値をやや下回る。最大出力は固有接合数の二乗に比例する [3]ということなので、高出力化をねらって接合数を2,000層よりも多くすると、それに付随してジュール熱が大きくなりデバイスの温度が急激に上昇し、Bi-2212の低い熱伝導率も相まって超伝導状態が破壊されてしまう。この自己発熱の問題が光源の最大出力を決める要因である。排熱効率を高める工夫としてメサ下部の結晶基板を取り除いた構造などが提案されている [23,24]。

デバイスの自己発熱に関してはさらに、いくつか興味深い報告がある。低温走査レーザー顕微鏡装置を用いた電磁界および温度分布イメージング実験 [25]の結果から、高バイアス域で発生している局所的な温度上昇（ホットスポット）が常伝導のシャント抵抗として働くことで、固有接合同士の位相同期をむしろ助長しているという主張がなされた [26]。これを裏付けるように、ホットスポット形成による発振線幅のナローイングも観測されている [16]。しかし、線幅測定の結果は別の手法で得られている結果 [27]とは定量的に一致しないし、レーザー顕微鏡像に写り込んでいる定在波構造の起源は明らかでない。ホットスポットは発振の起源とは無関係であるという主張もある [28]。自己発熱に関する議論はいまだに収束しておらず、不均一な温度分布が同期現象を誘発している可能性は否定できない。

著者らはデバイス表面の温度分布を計測しながらテラヘルツ波強度をモニターし、ホットスポットや不均一な温度分布が発振に与える影響を調べる実験を進めている [15]。極低温環境でしかもサブミリ領域の温度分布を計測することは通常困難であるが、蛍光イメージング法 [29]を応用した温度分布イメージング装置を自作して高解像度の温度分布像を得ることに成功した。この手法では蛍光強度が低温で強い温度依存性を示す Eu-TFC という Eu(III)錯体を含んだ高分子ポリマーを用いる。このポリマーをデバイス表面に薄くスピコートし、励起光である紫外線を照射して蛍光像を冷却カメラで撮影し、較正曲線を使って PC 上で処理すれば温度分布像を得ることができる。実験では、メサ上部に取り付けた2つの電極から注入する電流量を分流回路によって調節して温度分布を変化させることで、温度分布とテラヘルツ波強度の関係を調べた。実験結果を図7に示す。詳細は省略するが、ホットスポット径が大きくなったときに発振強度が抑制される様子を観測でき、超伝導領域と強度に正

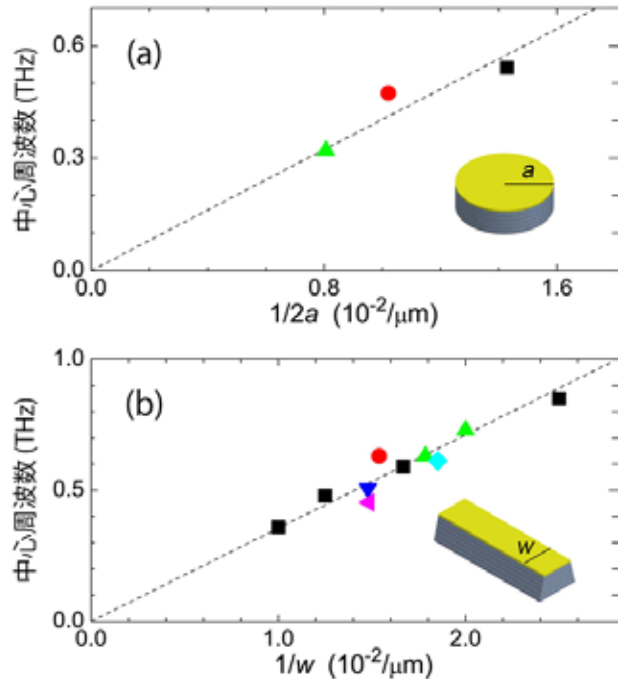


図6 発振周波数のサイズ依存性. (a)円盤メサ, (b)矩形メサの結果. 破線は(2)式を使って計算した空洞共振周波数.

の相関があることを見出した。また数値シミュレーションによって銀電極を介した排熱を定量的に評価した結果、外部伝熱経路を付与することで冷却が促され高出力化が実現できることがわかった。

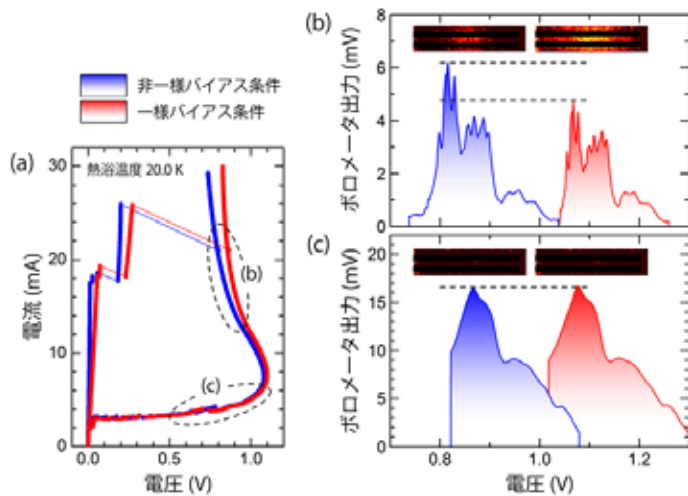


図 7 (a) I - V 特性のバイアス条件依存性. (b)高バイアス域および(c)低バイアス域におけるボロメータ出力の電圧依存性. 青がホットスポット径の小さい非一様バイアス, 赤がホットスポット径の大きい一様バイアス. 挿入図はメサ表面の温度分布.

7. 終わりに

本稿では、高温超伝導体からコヒーレントな連続テラヘルツ波が発生する基本原理と小型連続光源の実現に向けた研究状況について、現象発見以前の先行研究も踏まえて概観した。超伝導テラヘルツ光源の実現に向けて解決すべき問題をまとめよう。まず、光源の高出力化、高周波化、および動作温度の向上が求められる。高出力化には排熱の改善、構造の最適化、アレイ化、複数デバイスの協調動作がキーワードとなるだろう。テラヘルツ帯の外部共振器を用いた放射効率の改善や放射指向性制御などの技術も使えそうである。Bi-2212 の一部を他の元素で置換する手法も、デバイス設計に新しい概念を創出する可能性がある。最近では光源の普及促進をめざしてテラヘルツ波の発生源を銅製ブロックに埋め込んだ小型パッケージ部品の製作も進めている。パッケージ化によって LED 光源のように取り扱いが簡易化され、構成部品の化学的・物理的性質の変化を防ぐことができる。この光源を実装した透過型テラヘルツイメージング装置も開発されている [30]。

本研究の意義は、これまで半導体光源に頼って発展してきたテラヘルツ技術に超伝導テラヘルツ光源という新しい概念を登場させることで、我が国のみならず世界の科学技術の発展につながる新しい技術に、革命的な進歩をもたらすことである。超伝導テラヘルツ光源はまだ開発年月が浅く、実用的な光源としてのポテンシャルは未知数である。したがって、今後の研究によって実用レベルまで性能を引き上げることが強く求められている。また、未解明の問題を多く含む高温超伝導体を舞台としたテラヘルツ発振の機構が完全に理解されれば、この分野に与える影響は計り知れない。基礎研究と応用研究の両面で将来性のある本研究を、今後も発展させていきたい。

謝辞

本研究は、東北大の立木昌名誉教授、筑波大学の門脇和男教授、南英俊講師、柏木隆成講師、門脇研究室の皆様、ウルム大学の山本卓博士、東京大学の為ヶ井強教授、産業技術総合研究所の浅井栄大博士、チュービンゲン大学の Kleiner 教授、Gross 博士、セントラルフロリダ大学の Klemm 教授との協力で行われています。この場をお借りして厚くお礼申し上げます。最後になりましたが、研究環境の提供をはじめ、日々有意義な議論をさせていただいている学振特別研究員受入研究者の京都大学掛谷一弘准教授と、京都大学集積機能工学講座の皆様へ深く感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Tonouchi, Nat. Photonics **1**, 97 (2007).
- [2] S. Kumar, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **17**, 38 (2011).
- [3] L. Ozyuzer *et al.*, Science **318**, 1291 (2007).
- [4] M. Asada *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 4375 (2008).
- [5] L. Y. Hao *et al.*, Phys. Rev. Appl. **3**, 1 (2015).
- [6] B. D. Josephson, Phys. Lett. **1**, 251 (1962).
- [7] P. P. Anderson and J. Rowell, Phys. Rev. Lett. **10**, 230 (1963).
- [8] I. Yanson *et al.*, Sov. Phys. JETP **21**, 650 (1965).
- [9] D. Langenberg *et al.*, Phys. Rev. Lett. **15**, 294 (1965).
- [10] a. H. Dayem and C. C. Grimes, Appl. Phys. Lett. **9**, 47 (1966).
- [11] J. E. Zimmerman *et al.*, Appl. Phys. Lett. **9**, 353 (1966).
- [12] P. Barbara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1963 (1999).
- [13] T. Nagatsuma *et al.*, J. Appl. Phys. **44**, 441 (1983).
- [14] R. Kleiner *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2394 (1992).
- [15] M. Tsujimoto *et al.*, Phys. Rev. Appl. **2**, 044016 (2014).
- [16] M. Li, J. Yuan *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 060505 (2012).
- [17] T. M. Benseman *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **26**, 085016 (2013).
- [18] A. Yurgens, Phys. Rev. B **83**, 184501 (2011).
- [19] M. Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 4618 (1999).
- [20] M. Tsujimoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 037005 (2010).
- [21] M. Tsujimoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 1 (2012).
- [22] K. Delfanazari *et al.*, Opt. Express **21**, 2171 (2013).
- [23] M. Ji, J. Yuan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 122602 (2014).
- [24] T. Kitamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 202603 (2014).
- [25] H. Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 017006 (2009).
- [26] B. Gross *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 014524 (2013).
- [27] T. Kashiwagi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 010113 (2011).
- [28] H. Minami *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 054503 (2014).
- [29] P. Kolodner and J. A. Tyson, Appl. Phys. Lett. **40**, 782 (1982).
- [30] M. Tsujimoto *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 123111 (2012).

著者略歴



辻本 学 (Manabu Tsujimoto)

京都大学工学研究科電子工学専攻 日本学術振興会特別研究員 SPD

2011年 日本学術振興会特別研究員 DC2 (筑波大学)

2013年 筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻 博士(工学)

2013年 日本学術振興会特別研究員 SPD (京都大学) 現職

2014年 ドイツ Tübingen 大学 研究滞在

3次元トポロジカル絶縁体表面状態における電流誘起スピン偏極のゲート制御に関する研究

Gate-voltage manipulation of spin polarization in the surface state of three dimensional topological insulator

熊本涼平

京都大学大学院工学研究科

Ryohei Kumamoto

Graduate School of Electrical and Electric Engineering, Kyoto University

The surface state of three-dimensional topological insulators represents a new quantum state characterized by topologically protected metallic state. In the surface state of topological insulators, it is expected that the spin direction of the carriers is perpendicularly locked to the carrier momentum (spin-momentum locking). Due to the spin-momentum locking, a charge current naturally induces spin polarization. Recently, we reported successful detection of the local magnetoresistance due to the spin-momentum locking by using a ferromagnetic $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(\text{Py})$ film / a bulk-insulating TI, $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ (BSTS) interface. Here we report on gate-voltage manipulation of the local magnetoresistance.

1. はじめに

現代社会の急速な発展はエレクトロニクス技術の発展に支えられてきました。エレクトロニクスデバイスの代表例としてはトランジスタが挙げられますが、当該デバイスでは電子が演算・情報輸送を担います。即ち、電子の“電荷”という情報の流れ(=電流)を利用し、電流の流れやすさ(伝導度)や電荷の多寡等を情報としてきました。しかし電子は“電荷情報”以外に、スピンという情報も有しています。スピンは角運動量を単位とする物理量であり、電子の内部自由度です。現在、“スピン情報”を積極的に

表1 電流, スピン偏極電流, 純スピン流の違い

		電荷 輸送	スピン 輸送
電流		6	0
スピン偏極電流		6	2
純スピン流		0	6

に利用しようとする研究が積極的に進められています。このような研究分野はスピンを利用するエレクトロニクスという意味でスピントロニクス(スピン+エレクトロニクス)と呼ばれています。スピントロニクスデバイスは省エネルギーデバイスや多機能デバイスの実現が期待されているほか、新しい物理現象も数多く発見されており、基礎学理的にも非常に魅力的な研究分野の一つと言えます。ここでスピン情報の流れの代表例を表1に示します。電子のスピンは $\pm 1/2\hbar$ (\hbar はディラック定数)の角運動量を有しますが、ここではそれらを区別して↑(アップ)スピンと↓(ダウン)スピンと呼ぶことにします。まずエレクトロニクスで重要な流れである“電流”ですが、これは同数の↑スピンと↓ス

ピンが同じ方向に輸送される流れです。このような流れは正味のスピンの輸送はゼロです。従って、電荷情報は輸送しますが、スピン情報は輸送しません。輸送される↑スピンと↓スピンの数に偏りが生じると、このような流れは電荷情報以外にスピン情報をも輸送することができます。このような流れを「スピン偏極電流」と呼びます。また、同数の↑スピンと↓スピンが反対方向に輸送される流れというのも考えられます。この場合、電荷情報の輸送は伴いませんが、スピン情報は輸送されます。このような流れは「純スピン流」と呼ばれます。純スピン流はその流れ自体に時間反転対称性（時刻 t を $-t$ に代えた時に運動の記述が変わらない性質）を有しており、そのような性質を有する流れは理想的にはエネルギー損失が無いと言われています。このような純スピン流は机上の空論の産物というのではなく、実際に生成することも可能です。スピントロニクス分野においては純スピン流を用いた情報輸送や強磁性体の磁化方向情報制御、発電なども研究されており、スピントロニクスの中心的技術の一つと言っても過言ではありません。純スピン流に関する物理現象で近年特に注目を集めているのが“スピンホール効果”および“逆スピンホール効果”です[1,2]。スピンホール効果とはある物質に電流（スピン偏極していない単なる電流）を印加すると、そのホール（垂直）方向に純スピン流が生成されるという現象です。半導体のP型N型判定に用いられるいわゆるローレンツ力を起源としたホール効果と幾何配置が同じですのでスピン“ホール”効果と呼ばれていますが、その起源は全く異なります。通常ホール効果では面直方向に外部磁界を印加する必要があり、面直磁界によるローレンツ力で電子もしくは正孔が曲げられホール起電力を発生します。一方、スピンホール効果では外部磁界は必要なく、その代わりに重要となってくるのは“スピン軌道相互作用”と呼ばれる効果です。スピン軌道相互作用とは電子のスピン角運動量と、軌道角運動量との相互作用であり、軌道運動がスピンに依存することを意味します。スピン軌道相互作用が強い物質では電子が散乱される際、↑スピンと↓スピンの散乱される方向が反対方向になります。これにより、例えば↑スピンは進行方向右側に、↓スピンは左側にと曲げられ、ホール方向におけるスピンの流れに注目すると同数の↑スピンと↓スピンが反対方向に流れている状態になります。“逆スピンホール効果”とはその逆過程であり、純スピン流をある物質に流すと↑スピンと↓スピンの同方向に散乱され（進行方向が反対向きである為）電流が生成される現象です。スピンホール効果、逆スピンホール効果は強磁性体を用いずに単一の物質中で純スピン流を生成できるという利点があり、近年精力的な研究が行われています。このようにスピントロニクス分野においてはスピン偏極電流や純スピン流に関連する新しい物理現象を発見することが一大潮流となっています。

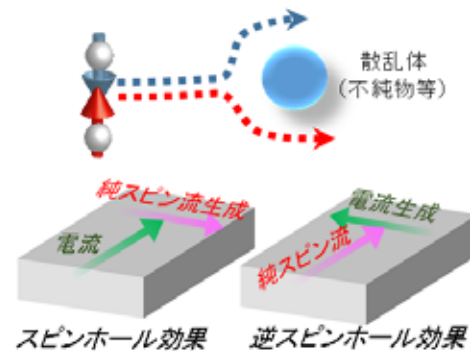


図1 スピンホール効果、逆スピンホール効果の原理

2. トポロジカル絶縁体とは

ここで本研究で着目するトポロジカル絶縁体について説明します[3]。トポロジカル絶縁体とはごく最近発見された物質であり、一般の絶縁体では見ることのできない特異な性質を有しています。まず何が“トポロジー”なのかについて説明します。通常物質とトポロジカル絶縁体の表面のバンド構造を図2(a)に示します。通常物質ではフェルミレベルを横切るバンドの数は $4n$ ($n=0,1,2,3,\dots$) になります。しかしトポロジカル絶縁体はこれが $4n+2$ ($n=0,1,2,3,\dots$) となる物質群です。その起源として

は幾つか提案されていますが、主に強いスピン軌道相互作用によるバンド反転と時間反転対称性に起因します。また、トポロジカル絶縁体と通常物質（真空も含む）の接合界面には必ずトポロジカル表面状態と呼ばれる金属層が形成されるという特徴があります。これはトポロジーが異なる量子相に変化する際には必ず一度バンドギャップを閉じないといけないという要請から来ます。（トポロジカル絶縁体には2次元トポロジカル絶縁体と3次元トポロジカル絶縁体があります。後者では3次元バルク部分が絶縁体であり、2次元表面が金属層となります。前者では2次元面内が絶縁体であり、その1次元エッジ部分に金属状態が現れます。本研究では3次元トポロジカル絶縁体を対象とします。）

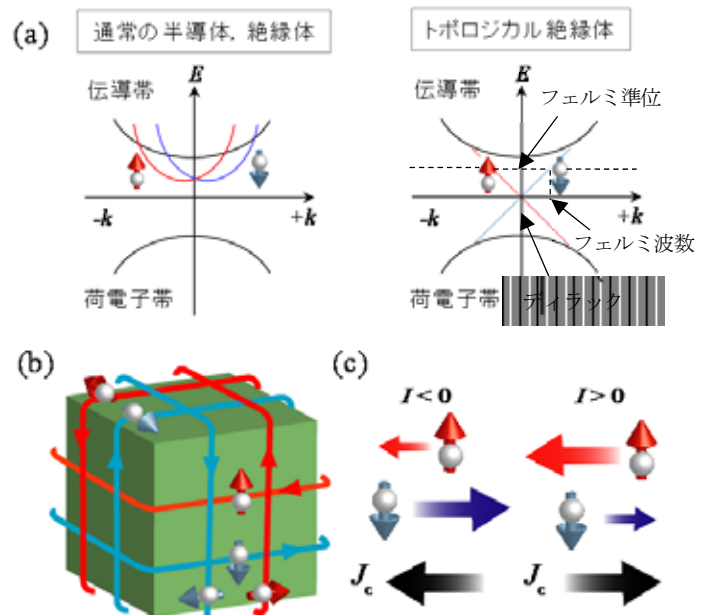


図 2 (a)通常の絶縁体とトポロジカル絶縁体の表面状態のバンド図. (b)スピン—運動量ロッキングの模式図. (c)表面に電流を印加した時の↑スピン, ↓スピンの運動の様子.

このトポロジカル表面状態の特長としては①有効質量ゼロのディラック電子系であり、電子の移動度が極めて高い、②面直磁界（時間反転対称性を破ることに相当）により表面状態を金属⇔絶縁体と切り変えることが出来る。③スピンの向きがキャリアの運動方向により一意に決定され、常に運動方向に垂直になる（スピン運動量ロッキング、図 2(b)参照）などが挙げられます。このため、熱平衡状態のトポロジカル表面状態には純スピン流（ヘリカルカレントと呼ばれる）が存在するほか、電流を印加することによって電流と垂直の方向にスピン偏極したスピン偏極電流を生成することが可能であると予想されています（図 2(c)参照）。

3次元トポロジカル絶縁体においてはスピン・角度分解光電子分光法により、表面にディラックコーンが存在しており、スピン縮退が解けていることが確認されました[3]。光電子分光法は表面敏感な測定手法であり、3次元トポロジカル絶縁体の評価に適していると言えます。一方、一般的な電気伝導特性の評価には少し工夫が必要になります。表面状態の電気伝導特性を評価するには、表面状態のみに電流を印加することが必要となります。しかし、代表的なトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 (以下, BS) は Se 空孔が形成されやすく、これが電子ドーピングを引き起こすことが知られています。従って、バルク部分も縮退半導体の振る舞いを示し、電気伝導に寄与します。一般的には 100 nm 以下の比較的薄い BS 膜でも表面状態の伝導の寄与は僅かに数%です。この問題を解決するため、キャリアを制御したトポロジカル絶縁体が作製されました。例えば $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ (以下, BSTS) ではバルク部分のキャリア生成を十分に抑制することができ、絶縁的な振る舞いを示すことが報告されました[4,5]。また、量子振動の2次的振る舞いも観測され、トポロジカル絶縁体の電気伝導特性評価におけるマイルストーンとなる結果が数多く報告されています。

3. トポロジカル絶縁体表面状態のスピン偏極電流の検出

ここで表面状態のスピン特性に着目します。スピン・角度分解光電子分光法により、表面のディラ

ックコーンでは1つのバンドが↑スピン，もう一つのバンドが↓スピンで形成されていることが明らかとなりました。しかし，本当に表面状態には純スピン流が流れているのか？表面状態に電流を流すとスピン偏極電流が生成されるのか？生成されたスピン偏極電流はトポロジカル絶縁体の外に取り出すことは可能なのか？など未解明なことが山積しています。我々の研究グループも2012年からこのような疑問に取り組む研究をスタートさせました。

スピン偏極電流の検出方法について説明します。トポロジカル絶縁体と強磁性体の接合を形成します。強磁性体とは鉄 (Fe) やコバルト (Co) など所謂“磁石”と呼ばれる材料ですが，強磁性体の中では↑スピンと↓スピンの数に偏りが生じています。(このスピンの偏りが巨視的に表れたものが磁石の性質) 強磁性体にはもう一つ大きな特徴があります。それは↑スピンの伝導率と↓スピンの伝導率が異なっているということです。伝導率は単純には(電子の移動度) × (フェルミレベル近傍の電子の数) に比例しますが，強磁性体ではフェルミレベル近傍の電子の数が↑スピンと↓スピンで異なっている為，各々の伝導率が異なります。ここで強磁性体の外部からスピン偏極電流を流すことを考えてみます。説明を単純化するために↑スピンもしくは↓スピンのどちらかだけで構成される完全スピン偏極電流を想定し，スピンは強磁性体を通る時に向きを変えないとします。前述の通り，強磁性体中では↑スピンと↓スピンの伝導率が異なります。そのため，↑スピンで構成される完全偏極スピン流と↓スピンだけで構成される完全偏極スピン流では強磁性体での伝導率が異なります。具体的には強磁性体において↑スピンの伝導率が↓スピンよりも大きい場合，強磁性体の磁化の向きと完全スピン偏極電流のスピンの向きが反平行の時に伝導率が高く，平行の時に伝導率が低くなります。(スピンと磁化の向きは反対であるため) この原理を用いてトポロジカル表面状態のスピン偏極電流を検出します。デバイス構造を図3に示します。中心の電極は強磁性体(本研究ではNi₈₀Fe₂₀(Py)を使用)であり，両端の電極は非磁性体(本研究ではAu/Tiを使用)で作製します。図3の電極1-2間に電流を流し，電極2-3間で電圧の測定を行います。この場合，強磁性体電極/トポロジカル絶縁体接合の界面抵抗を測定することが出来ます。もし，電流1-2間に流れる電流が表面状態のスピン運動量ロッキングの影響でスピン偏極電流になっているとすれば，電極1から2に向かって流れる電子は+y方向に揃っていることが予想されます。このようなスピン偏極電流が強磁性体中にそのスピン状態を維持したまま流れ出ることが出来るとすれば，強磁性体の向きが+y方向を向いているか，-y方向を向いているかで抵抗が異なることが予想されます。即ち，強磁性体の磁化の向きを+yと-y方向と切り替えた時に界面抵抗が変化すればスピン偏極電流を検出したと言えます。実際の測定では強磁性体の磁化の向きを反転させる為に，電磁石等を用いて静磁界を掃引します。図4にy方向の外部磁界と界面抵抗の関係を示します。-y方向から+y方向に磁場を掃引すると反転磁界(強磁性体が反転する磁界) +H_{sw}，で強磁性体の磁化の向きが+y方向に変わります。その時に急峻な抵抗変化が生じると予想されます。また+y方向

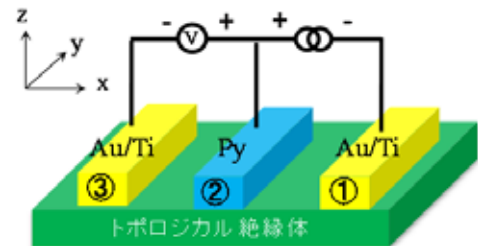


図3 トポロジカル表面状態のスピン偏極電流を検出する素子

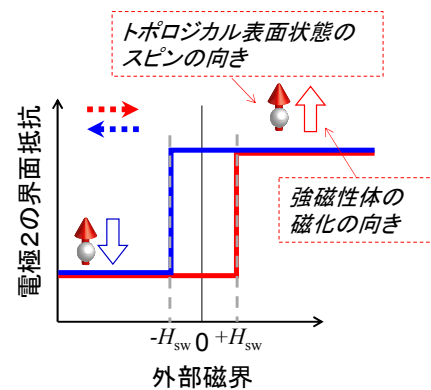


図4 電極2の磁気抵抗測定で予想される信号

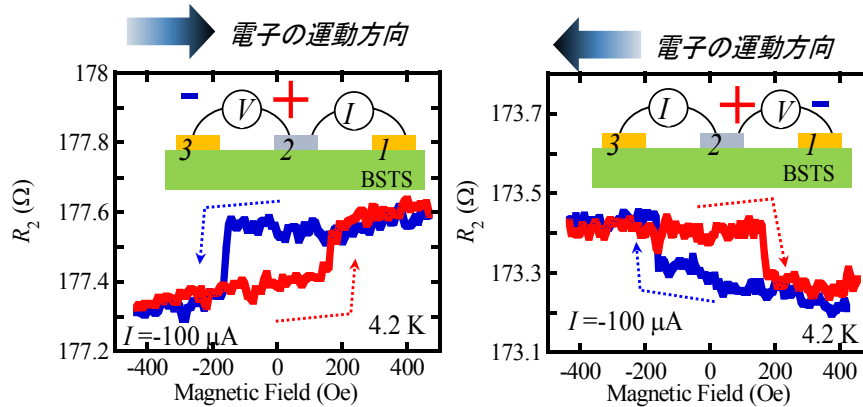


図5 トポロジカル絶縁体のスピン運動量ロッキングに起因するスピン信号。電子の運動方向が反転するとスピン信号も反転する。 [6]

から $-y$ 方向に掃引すると $-H_{sw}$ で磁化反転が起き、抵抗が元に戻ります。従って、図4に示すような矩形の信号が検出されると予想されます。我々のグループはバルクの絶縁性が極めて高いBSTSを用いてこのような磁気抵抗測定を行った処、4–150 Kにおいて図5に示すような明瞭な矩形信号を得ることに成功しました[6]。また電流の向きを反転（電極2–3間に電流印加、1–2間で電圧測定）すると矩形信号の極性が反転していることが判ります。これは強磁性体に流れてくる電流の運動量の方向が反転したため、スピンの向きも反転したことを意味しており、得られた矩形信号がスピン流に起因していることを強く示唆しています。また同様の実験をバルクの導電性が高いBSを用いて行ってみると、矩形の信号は得られませんでした。このことは矩形信号の起源となったスピン偏極電流はトポロジカル絶縁体のバルク部分で生成されたわけではなく、表面状態から生成されていることを示唆しています。

トポロジカル表面状態のスピン特性の大きな特長は、ディラック点より低エネルギー側にフェルミレベルを制御すればスピンと運動量の関係が反転することです。図5に示すようなスピン偏極電流の電気的検出に関する研究は我々の研究グループを含め、数グループからの報告があります[6-8]。しかしながら、フェルミレベルの制御によるスピン偏極電流の制御は、未だ報告がなく、非常に興味深い研究対象と言えます。現在、我々の研究室ではゲート制御によってフェルミレベルを制御し、スピン偏極電流の実現を目標に研究を行っております。

4. トポロジカル絶縁体と強磁性体界面における磁気抵抗効果

ここで上記の磁気抵抗効果についてもう少し定量的な議論をしてみます[9]。トポロジカル絶縁体表面に強磁性体の電極と非磁性体の電極を長さ L だけ離して作製したものを考えます。x軸、y軸を図6の様にします。強磁性体側の電極から非磁性体側の電極に電流 I を流したとします。y方向だけの1次元輸送を仮定するとスピン輸送方程式は下記の(1),(2)のようになります。(通常の輸送方程式を↑スピンと↓スピンを独立に取り扱ったもの。)

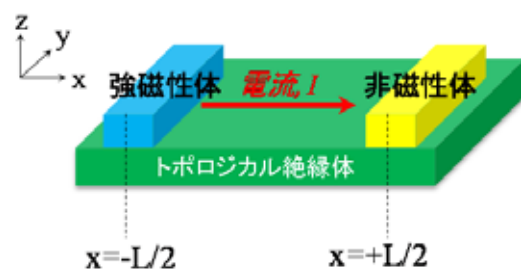


図6 トポロジカル絶縁体の磁気抵抗効果の計算に用いる素子構造

$$D \frac{d^2 N}{dx^2} + 2\Gamma \frac{dS^y}{dx} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{3D}{2} \frac{d^2 S^y}{dx^2} - \frac{S^y}{\tau} + \Gamma \frac{dN}{dx} = 0 \quad (2)$$

ここで、 D は拡散定数、 N は電荷密度、 τ は緩和時間、 S^y は y 軸方向のスピン密度を表しています。また、 $\Gamma = v_F^2 \tau / 2$ であり、 v_F はフェルミ速度を表しています。トポロジカル絶縁体表面中のスピン拡散長 $l = v_F \tau$ と L の関係が $L \gg l$ である状況において、非磁性体電極から強磁性体電極へのスピン輸送はないと考えられるので、境界条件は次の(3)~(5)のようになります。

$$J|_{x=\pm L/2} = \frac{I}{e} \quad (3)$$

$$-\frac{3D}{2} \frac{dS^y}{dx} \Big|_{x=-L/2} = \frac{I\eta}{e} \quad (4)$$

$$\frac{dS^y}{dx} \Big|_{x=+L/2} = 0 \quad (5)$$

と出てきます。ここで、 J は $+x$ 方向の粒子の流れを、 η は注入されたスピン偏極電流の偏極率 ($= [\uparrow$ スピンの数 $- \downarrow$ スピンの数] / [\uparrow スピンの数 $+ \downarrow$ スピンの数]) を、 $-(3D/2)dS^y/dx$ はスピン偏極電流を担うスピン数を表しています。(3)式はトポロジカル絶縁体に注入した電子と引き抜かれる電子の数が同じであること、(4)(5)式はそれぞれ、強磁性体、非磁性体におけるスピン流の境界における条件により求められます。(1)~(5)式によりトポロジカル絶縁体中の y 方向のスピン密度は次式のようになります。

$$S^y(x) = \frac{I\eta}{ev_F} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\cosh[(2x-L)/\sqrt{3/2}l]}{\sinh(2L/\sqrt{3/2}l)} - \frac{I}{2ev_F} \quad (6)$$

従って、強磁性体電極から非磁性体電極への電圧降下は

$$V = \frac{2\pi l L}{e^2 k_F l} + \frac{4\pi l \eta}{e^2 k_F} \quad (7)$$

と求めることができます。ここで、 k_F はフェルミ波数を表し、 $k_F = 2\epsilon_F / \hbar v_F$ です。(7)式の第1項はチャンネル抵抗における電圧降下の項で、第2項がトポロジカル絶縁体と強磁性体の界面において生じる磁気抵抗効果です。

5. BSTS のチャンネル抵抗と磁気抵抗効果のゲート電界依存性

式(7)において矩形のスピン信号の大きさを決めているのは第2項ですが、分母にフェルミ波数 k_F が含まれていることが判ります。トポロジカル絶縁体の表面状態では k_F とエネルギーは線形関係にあるため、フェルミレベルを変調すれば信号自体が変調されることが予想されます。即ち、フェルミレベルがディラック点に近づけば信号が増大し、ディラック点を境に信号の極性が反転することが予想されます。本研究ではバックゲートによるフェルミレベルの制御を行い、スピン信号の変調を試みました。スコッチテープ法により単結晶 BSTS を剥離し、熱酸化 Si(001)基板(SiO₂: 膜厚 500 nm)上に配置します。BSTS 薄膜は基板に分子間力で固定されます。レーザー顕微鏡を用いて膜厚 30~100 nm 程度の BSTS を選択し、その上に強磁性体電極(Py)、非磁性体電極(Au)を電子線描画装置および電子線蒸着装置を用いて作製しました。

まず、バックゲートによるトポロジカル絶縁体のフェルミレベル変調の可否を判断する為、4端子法による抵抗率測定を行いました。チャンネル抵抗のゲート電圧依存測定のためのセットアップおよび100 Kにおける測定結果を図7に示します。ゲート電界が -400 MV/m から大きくなるにつれて、トポロジカル絶縁体薄膜の抵抗率は単調に減少しています。これは、正(負)のゲート電圧により、フェルミレベルが高(低)エネルギー側にシフトしたことを示唆しており、バックゲートによりトポロジカル絶縁体のフェルミレベル制御が可能であることが明らかとなりました。

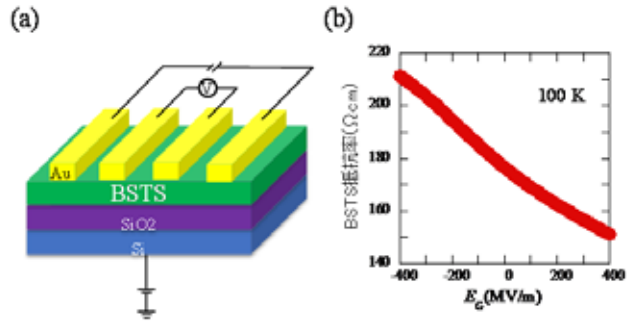


図7 (a)バックゲートの実験に用いた素子構造と(b)トポロジカル絶縁体BSTSの抵抗率のゲート電界依存性

次に界面抵抗の磁気抵抗測定を行いました。その結果を図8(a)に示します。まずゲート電界が 0 MV/m の測定ですが(図8(a)), $\pm 200 \text{ Oe}$ 近傍で急峻な抵抗変化を示す矩形の信号が得られていることが判ります。これは図5の結果と一致しており、本試料でもトポロジカル表面状態に生成されたスピン偏極電流を検出していることが判ります。次にゲート電圧を印加し、同様の測定を行いました。矩形信号の大きさ ΔR_{int} とゲート電界の関係を図8(b)に示します。まず、正のゲート電界における挙動について着目します。ゲート電界を0から正の方向に大きくしていくと、 ΔR_{int} は小さくなっていることが判ります。これは式(7)に示した挙動で説明がつかず、即ち、正の電界によりフェルミレベルが高エネルギー側にシフトした結果、 k_F が増加し、 ΔR_{int} が減少したと理解することが出来ます。一方、負のゲート電界における挙動は不明瞭であり、 ΔR_{int} の変化はほとんどない様子も見えます。この挙動は式(7)から予想される挙動とは異なります。現在、ゲート電界により ΔR_{int} が変化した起源として2つの可能性を考えています。1つ目は、本研究の目的であるゲート電界によってトポロジカル表面状態のフェルミレベルが変調されたという事です。もう1つの可能性は、ゲート電界を印加することで、BSTSバルク部分のフェルミレベルは変調されたがBSTS表面のフェルミ準位の変調はされていない可能性です。この場合、バルク部分のキャリア濃度が増加する為、バルクの伝導率が増加します。その結果、トポロジカル表面状態を流れる電流の比率が低下するため、 ΔR_{int} の低下が予想されます。ゲート変調の起源を解明するには、より大きなゲート電界が印加できる素子の作製、若しくはトップゲートによるフェルミレベルの制御を行い、スピン信号の極性反転までを確認することが非常に重要になると考えています。

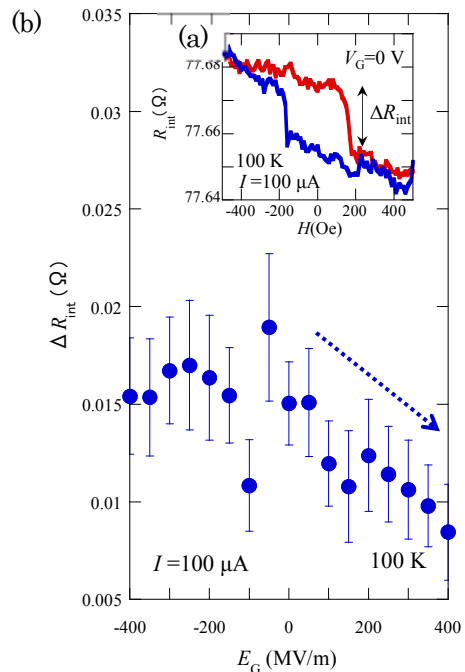


図8 矩形信号のゲート電界依存性

6. おわりに

近年注目を集めているトポロジカル絶縁体の特にスピン流特性に関する我々の研究グループの成

果について報告させていただきました。最終目標はトポロジカル絶縁体を用いたスピndeバイスの実現ですが、その中でスピン信号のゲート変調は非常に重要な技術の一つと言えます。今回スピン信号のゲート電界制御に関する報告をしましたが、その起源は不明です。より効率的にゲート電界を印加する手法、トップゲート機構、および電界印加前のフェルミレベルの制御等が必要となるかもしれません。

謝辞

本研究は、白石誠司教授、安藤裕一郎助教、濱崎嵩宏氏との共同研究です。トポロジカル絶縁体に関する理論、研究方針などに対する様々なご助言、ご協力をいただきました。また、京都大学工学研究科白石研究室のメンバーの皆様には装置の原理や測定方法などをご教授頂きました。本研究に用いた三次元トポロジカル絶縁体、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ は大阪大学産業科学研究所所長の安藤陽一教授にご提供いただきました。また、本実験には液体 He、液体窒素が欠かせず、京都大学低温物質科学研究センターの方々からご提供頂くことなしに成り立つことのないものでした。この場を借りて、本研究にご協力して頂いた皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. **83**, 1834(1999).
- [2] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, Appl. Phys. Lett. **88**, 182509(2006).
- [3] Y. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 102001 (2013).
- [4] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, Phys. Rev. B **82**, 241306(R) (2010).
- [5] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, Phys. Rev. B **84**, 165311(2011).
- [6] Y. Ando, T. Hamasaki, T. Kurokawa, F. Yang, M. Novak, S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ando, and M. Shiraishi, Nano Lett., **14**, (11), 6226 (2014).
- [7] C. H. Li, O. M. J. van 't Erve, J. T. Robinson, Y. Liu, L. Li, and B. T. Jonker, Nature Nanotech. **9**, 5(2014)
- [8] J. Tang, L-T Chang, X. Kou, K. Murata, E. S. Choi, M. Lang, Y. Fan, Y. Jiang, M. Montazeri, W. Jiang, Y. Wang, L. He, and K. L. Wang, Nano Lett., **14**, (9), 5423 (2014)
- [9] A. A. Burkov and D. G. Hawthorn, Phys. Rev. Lett., **105**, 066802 (2010).

著者略歴



熊本 涼平 (Ryohei Kumamoto)

1990年 神奈川生まれ

2015年 京都大学工学部電気電子工学科卒業

2015年 京都大学工学研究科電子工学修士課程入学(現在)

運営委員会より

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成27年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
理学研究科・化学	972	477	986	1,039	877	643	4,994
理学研究科・物理学第一	6,629	5,145	6,594	6,750	6,128	5,640	36,886
理学研究科・その他	0	0	63	0	0	0	63
人間・環境学研究科	123	339	502	665	214	923	2,766
工学研究科	289	403	650	559	483	372	2,756
医学研究科	840	455	448	438	444	451	3,076
農学研究科	47	105	46	152	99	27	476
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	260	0	260
物質－細胞統合システム拠点	123	101	128	73	166	203	794
低温物質科学研究センター・研究部門	1,492	2,042	1,769	2,164	2,921	2,271	12,659
同センター・共同利用装置	1,051	705	774	997	935	788	5,250
合計	11,566	9,772	11,960	12,837	12,527	11,318	69,980

液体窒素供給量

平成27年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	4,476	4,181	4,620	4,442	4,500	5,100	27,319
理学研究科・物理学第一	2,592	1,876	2,240	1,885	2,246	2,270	13,109
理学研究科・その他	673	888	910	767	552	733	4,523
人間・環境学研究科	370	621	503	638	480	787	3,399
工学研究科	1,366	1,196	1,267	1,485	1,231	1,314	7,859
医学研究科	1,332	1,225	1,347	1,208	1,165	1,173	7,450
農学研究科	2,258	2,114	2,762	2,558	2,451	2,382	14,525
エネルギー科学研究科	342	518	779	514	600	379	3,132
情報学研究科	10	0	0	0	0	10	20
生命科学研究所	1,191	1,104	1,108	943	1,017	961	6,324
地球環境学堂	23	7	0	29	20	13	92
再生医科学研究所	208	318	420	237	311	325	1,819
ウイルス研究所	1,218	1,399	1,114	1,137	1,507	1,177	7,552
国際高等研究院	174	61	234	107	116	159	851
学術情報メディアセンター	0	39	23	51	15	52	180
放射性同位元素総合センター	307	233	333	294	268	323	1,758
物質－細胞統合システム拠点	751	794	1,166	822	1,035	644	5,212
低温物質科学研究センター・研究部門	1,103	562	708	783	732	693	4,581
合計	18,394	17,136	19,534	17,900	18,246	18,495	109,705

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成27年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	1,588	1,525	1,397	1,613	1,525	1,520	9,168
エネルギー理工学研究所	495	294	362	389	231	333	2,104
生存圏研究所	0	0	62	0	0	0	62
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	0	0	0	0	0	0	0
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	124	66	152	80	81	142	645
合計	2,207	1,885	1,973	2,082	1,837	1,995	11,979

液体窒素供給量

平成27年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	2,627	2,596	3,172	3,020	2,607	2,728	16,750
エネルギー理工学研究所	1,159	1,434	1,261	1,564	1,277	1,179	7,874
生存圏研究所	242	339	264	255	206	308	1,614
農学研究科	200	199	189	294	260	284	1,426
防災研究所							0
理学研究科							0
工学研究科	64	149	382	214	202	390	1,401
エネルギー科学研究科	30	35	16	31	25	24	161
低温物質科学研究センター							0
産官学連携センター	22	585	0	0	18	9	634
合計	4,344	5,337	5,284	5,378	4,595	4,922	29,860

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成27年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・電子工学	460	591	863	685	666	492	3,757
工学研究科・材料化学	93	53	54	36	56	84	376
工学研究科・物質エネルギー化学	342	353	465	337	304	431	2,232
工学研究科・分子工学	142	147	75	0	304	109	777
工学研究科・高分子化学	57	59	48	77	54	0	295
工学研究科・合成・生物化学	129	73	0	272	0	48	522
物質-細胞統合システム拠点	0	36	0	0	32	0	68
合計	1,223	1,312	1,505	1,407	1,416	1,164	8,027

液体窒素供給量

平成27年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・都市環境工学	23	9	61	29	52	55	229
工学研究科・機械理工学専攻	51	60	66	43	86	37	343
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	52	33	87	50	59	43	324
工学研究科・原子核工学専攻	160	106	113	134	24	144	681
工学研究科・電気工学	30	752	482	2,107	1,020	2,062	6,453
工学研究科・電子工学	14,956	14,691	7,461	10,243	8,083	7,469	62,903
工学研究科・材料化学	1,874	1,945	2,660	2,518	1,993	1,937	12,927
工学研究科・物質エネルギー化学	832	878	917	1,112	735	901	5,375
工学研究科・分子工学	415	280	348	390	641	769	2,843
工学研究科・高分子化学	990	872	1,256	1,003	894	805	5,820
工学研究科・合成・生物化学	1,988	1,871	1,918	2,377	1,840	2,105	12,099
工学研究科・化学工学	75	104	148	165	129	157	778
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	81	81	55	120	32	101	470
学際融合教育研究推進センター・先端医工学研究ユニット	215	276	144	138	152	88	1,013
物質-細胞統合システム拠点	50	85	56	76	29	43	339
地球環境堂	0	0	5	11	0	29	45
合計	21,792	22,043	15,777	20,516	15,769	16,745	112,642

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成27年4月1日

氏名	職	部屋番号	連絡先
佐々木 豊	教授	総合研究5号館307	T E L 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢持 秀起	教授	総合研究5号館410	T E L 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋 孝仁	教授	総合研究5号館407	T E L 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松原 明	准教授	ダークマター実験棟	T E L 3787 akirai@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤 智	准教授	総合研究5号館303	T E L 7755 sbsato@ltm.kyoto-u.ac.jp
大塚 晃弘	准教授	総合研究5号館403	T E L 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野 義明	助教	総合研究5号館310	T E L 4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
春日井 昇	助手	総合研究5号館311	T E L 4068 kasugain@scphys.kyoto-u.ac.jp

「京都大学低温物質科学研究センター誌（LTMセンター誌）」への投稿の
お誘い並びに原稿の作成要領

Call for Manuscripts for
"Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

吉村一良^{1,2}, 編集委員会²

¹京都大学大学院理学研究科, ²京都大学低温物質科学研究センター

K. Yoshimura^{1,2} and Editorial Committee²

¹Graduate School of Science, Kyoto University,

²Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

所属の後にAbstractを数行、英文で書いてください。

1. はじめに

「京都大学低温物質科学研究センター誌（通称：LTMセンター誌，英文名：Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)）では，低温物質科学研究センターが提供する寒剤・共通機器の利用者の皆様や関係者の皆様より「研究ノート」，「技術ノート」，「サロン」への投稿を歓迎いたします。投稿されました原稿は，編集委員会で審議のうえ掲載の可否を決定いたします。投稿にあたっては，電子ファイルを下記✦宛にお送りください。また，併せて印刷原稿も✦宛に郵送または持参いただきますようお願いいたします。初校刷りは電子ファイルより作成しますので，以下第2章を御参照のうえ MS-Word を用いて作成してください。 InDesign または QuarkXPress のファイルでも結構です。また，pdf ファイルも併せてお送りください。なお，編集委員会からの原稿依頼も行いますので，依頼させていただいた際にはよろしくお願い申し上げます。

2. 原稿の作成要領

A4用紙（レターサイズではありません）の上下左右に25 mm ずつマージンをとって，和文表題，英文表題，和文著者・所属，英文著者・所属，アブストラクト（英文），本文，参考文献，著者写真（35mm（幅）×40mm（高さ）），著者略歴の順に記述してください。1 ページ目は，必ず上から5 cm程度余白を空けて表題を書いてください。本文1行あたり全角45文字，1ページあたり40行を基準にしてください。漢字・かな・カナにはMS明朝，英字・数字には必ずTimes New Roman，本文中の見出しにはMSゴシック（またはこれらに準じる書体にしてください。ボールドは避けてください。）を使用してください。表題は14 point，著者・所属は12 point，本文は10.5 point，図・表のキャプションは10 point の文字を用いてください。本文中，物理記号を表す記号は斜体（イタリック），単位記号は立体（ローマン）で表記し，物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを1個入れてください。また，章の間にもスペースを1行設けてください。句読点は「.,,」に統一してください。

図は高解像度のものを本文中に貼り付けてください。カラー印刷が可能ですので，できるだけカラーの図を使用してください。印刷原稿の右下に鉛筆でページ番号を振ってください。その他の細部については，本稿ならびに下記Ref. [1,2] のスタイルを参考にしてください。

参考文献

[引用番号] 著者名，雑誌名，巻数，最初のページ番号，年の順でお願いします。
例)

[1] 寺嶋孝仁，京都大学低温物質科学研究センター誌 **8**, 26 (2005).

[2] K. Mibu, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) **1**, 13 (2003).

✦ 京都大学低温物質科学研究センター誌編集委員会，〒606-8501京都市左京区吉田本町，
TEL : 075-753-9521, FAX: 075-753-9521, E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp (寺嶋孝仁)。

編集後記

私の力不足のため、本センター誌もこの名前で発行するのは本号が最後となってしまいました。と言いますのも、予てより京大本部の企画担当理事から、我々の研究センターの統廃合のことを言われて来たわけですが、いよいよ研究センターとしては、今年度（2015年度）いっぱい廃止となり、来年度（2016年4月）より、寒剤供給部門と一部の共同利用部門が全学の環境安全保健機構に「低温物質管理部門」を新たに設けて、そこに移設することになりました。また、現・専任教員は全員理学研究科に移籍となり、機構に移す以外の共同利用部門は、理学研究科にしかるべき部所を新設してもらい移設することとなりました。とは言え、これまで三位一体で行ってきた研究・共同利用・寒剤供給は、当然京大にとっても非常に重要であり、改組するとは言っても何とか前向きな実の有る改組となるべく努力して行く所存でして、現在、大寫機構長、森脇理学研究科長ら（理学では改組対策のワーキンググループが立ち上がり今後について議論中です）と改組について細かい議論を詰めているところであります。このセンター誌も名前や形は変わるかもしれませんが、これまで以上に活発な研究報告の場となればと希望して止みません。今後とも、皆様方の暖かいご支援・ご協力を賜りたいと存じます。どうぞよろしくお願い致します。

LTMセンター長 吉村一良

京都大学 低温物質科学研究センター誌

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第27号 2015 年 12 月 Volume 27, December 2015

編集委員会：寺嶋 孝仁（編集委員長）、吉村一良、
矢持 秀起、石田 憲二、中村 裕之、
笠原 裕一、藤原 直樹、前里 光彦

事務局：〒606-8501京都市左京区吉田本町
京都大学 低温物質科学研究センター

Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp (寺嶋孝仁)

印 刷：創文堂印刷