

目 次

第 43 号 2023 年 12 月

研究ノート

- 非接触高空間分解能温度計測を可能とする蛍光体材料
..... 田部勢津久 … 3
- 内因的超伝導ダイオード効果の理論
..... 大同 暁人, 柳瀬 陽一 … 11

運営状況

- 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..... 20
- 寒剤供給関係業務担当者, ヘリウムガス回収中継所責任者 * 22
- 環境安全保健機構低温物質管理部門併任教員 23

投稿案内..... 24

編集長交代の挨拶..... 26

編集後記..... 27

* 42 号に掲載した 2023 年 4 月時点のヘリウムガス回収中継所責任者リストで No.6 の行の表記が誤っておりました。お詫びして、本号にて修正版を掲載いたします。

Table of Contents

Research Reports

Phosphor Materials Enabling Remote Temperature Measurement with High Spatial Resolution	Setsuhisa Tanabe ...	3
Theory of the Intrinsic Superconducting Diode Effect	Akito Daido and Youichi Yanase ...	11

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions: Yoshida, Uji, and Katsura Campuses		20
Staffs contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations*		22
Concurrent Staffs of the Low Temperature and Materials Sciences Division, Agency for Health, Safety and Environment		23

Call for Manuscript		24
----------------------------------	--	----

Message from Retiring Chief Editor		26
---	--	----

Editor's Note		27
----------------------------	--	----

* There was incorrect information in the list shown in the previous Number (No.42, 2023). Here we publish the correct list.

非接触高空間分解能温度計測を可能とする蛍光体材料

Phosphor Materials Enabling Remote Temperature Measurement with High Spatial Resolution

田部勢津久

京都大学 大学院人間・環境学研究科

Setsuhisa Tanabe

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

Luminescence thermometry using phosphor nanoparticles as temperature probes has various advantages over conventional thermometers, such as non-contact remote measurement, high spatial resolution, quick response, high accuracy, and so on. In this article, the principle of Boltzmann thermometry by phosphor materials with a single luminescent center such as lanthanoid ions is described and the discovery of Cr^{3+} doped new phosphor materials with superior functions than conventional materials are introduced. Due to the sensitivity of 3d electronic levels with crystal field, the Cr^{3+} doped phosphors can be a flexible luminescence thermometer for wide temperature ranges by choosing the host materials with various crystal field strengths.

1. はじめに

無機蛍光体材料は種々のカラーディスプレイ，放射線検出シンチレータ，蛍光灯照明，青色発光ダイオード(LED)の発明の直後に開発された白色LED照明など生活のあらゆるところで用いられる重要な要素材料であり，用途に応じた光物性を示す材料開発，機能発現研究が盛んに行われている[1]．例えばLED照明用の蛍光体においては，青～近紫外の窒化物LED光を効率よく長波長可視光に波長変換し白色スペクトルを実現する蛍光体が用いられるが，LEDチップ温度が 200°C 近くに達するため，室温での光吸収，発光特性のみならず，より高温において発光効率低下(温度消光)しない材料が求められる[2]．励起状態における電子占有率分布や発光にかかわる種々の物性パラメータの温度・組成依存性とそれに伴う温度消光原因およびその化学組成・電子構造依存性の調査が重要であり，これまでに局在発光中心の基底および励起状態の振動ポテンシャル放物線を用いた配位座標モデルなど何種類かのモデルによる光物性の理解と説明が行われてきた[1]．

明るく光るという性質を直接利用した応用以外に，蛍光体の光物性の環境変化を利用して，圧力センサーとして利用する応用がある．物質の化学ポテンシャル μ は，熱力学の基礎方程式によれば，Gibbsエネルギー G と同様に圧力 p と温度 T 双方の関数であり，その微分係数はそれぞれ体積 V とエントロピー S (正確にはマイナス S)である．すなわち G については，

$$dG = Vdp - SdT$$

が成立し，これを μ に拡張すると

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

となる．半導体や絶縁体のバンド構造において， μ に対応するフェルミエネルギー ε_F やその上

側と下側にそれぞれ位置する伝導帯と価電子帯は、同じく圧力印可によって上昇(係数であるモル体積 V_m は常に正)する。

かように圧力や温度は自然科学全般において重要な変数パラメータであり、物質の物性、電子状態も大きく依存しているため、精密評価が重要である。例えば固体物性物理学の分野ではダイヤモンドアンビルセル等の印加装置を用いて高圧下での物性探索研究が盛んに行われている [3]。この時に用いられる圧力評価法がルビー蛍光法であり、測定系に共存させた圧力センサーであるルビー結晶中の Cr^{3+} イオン ($3d^3$ 電子配置) の励起 2E 準位から基底 4A 状態 (= 4 重項) への、線幅の鋭いゼロフォノン電子遷移による R 線蛍光 ($\sim 693 \text{ nm}$) の波長シフトの圧力依存性から、印加圧力を見積もるという方法である。

本稿ではもう一方の重要な熱力学変数である温度を(主に常圧で)測定する蛍光サーモメトリについて紹介したい。

応答性が速く、空間分解能の高い方法による精密な温度分布計測は、生物学、医学、工学などあらゆる分野の技術プロセスにおいて必要不可欠である。測定対象に分散させたプローブナノ粒子からの蛍光を利用した温度計は蛍光温度計と呼ばれ、温度に対する発光強度、波長シフトや線幅、蛍光寿命、蛍光強度比などの変化から、逆に温度を測定できる温度計となる。一方で既存の熱電対や赤外放射計による温度測定は、IC チップや生体内での細かい空間分解能での温度分布測定を期待することは不可能であろう。蛍光温度計のなかでも、蛍光強度比 LIR (Luminescent intensity ratio) を利用した手法は、他の原理による蛍光温度計に比べ、高速で正確な測定評価が簡便であるという利点を有する。例えば、ホスト材料内に 2 種類の発光中心イオンを共存させ、両者間のエネルギー移動の温度依存性を利用して、各々の発光強度比から温度を推定することもできる。対して、単一発光中心元素内の熱的に結合された 2 つの励起状態から生じる発光の強度比は、多くの場合 Boltzmann 分布の原理により発光強度比を記述できるため、最も信頼できる手法の 1 つである [4,5]。

近年、無機固体中のエルビウム Er^{3+} やネオジム Nd^{3+} などのランタノイドイオンの $4f$ 電子遷移による蛍光スペクトル強度比を利用した Boltzmann 分布型蛍光温度計が活発に研究されている。例えば Er^{3+} イオンは 11

ケの $4f$ 電子に由来する図 1 のようなエネルギー準位を有しており、このうち $510 \sim 560 \text{ nm}$ の波長領域に観測される、 ${}^4S_{3/2}$ と ${}^2H_{11/2}$ 準位から基底状態への遷移に伴う 2 つの発光帯は紫外線や青色光のみならず、生体透過率の高い近赤外光レーザーダイオードでも多段階アップコンバージョン励起でき [6]、容易にスペクトル測定が

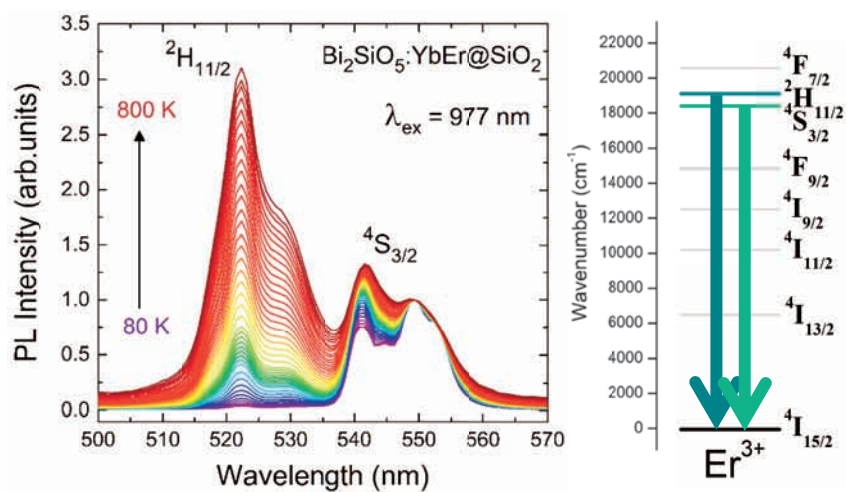


図 1. (a) Bi_2SiO_5 粒子中に添加した Er^{3+} イオンによる可視域アップコンバージョン発光スペクトルの温度変化. (b) Er^{3+} イオンの $4f$ 電子エネルギー準位と 500nm 帯域発光遷移 [7]

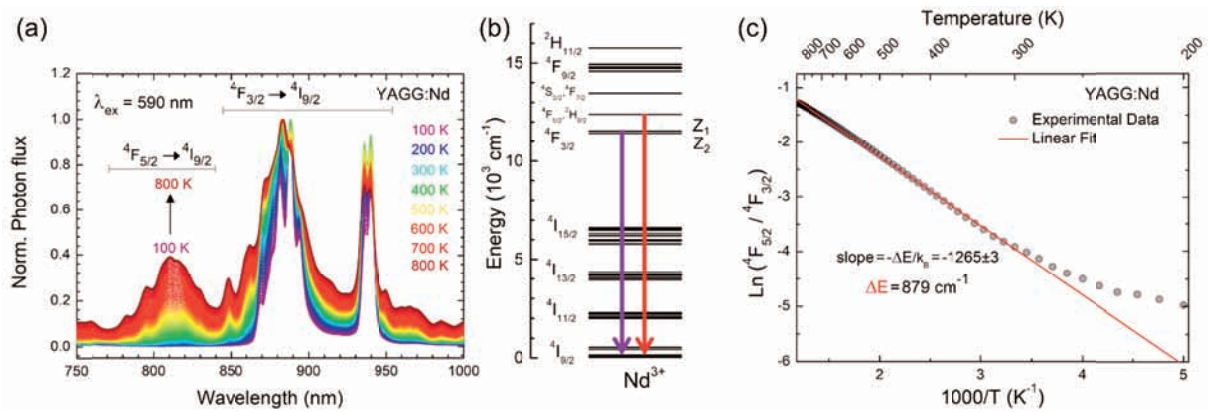


図 2. (a) YAGG 中に添加した Nd^{3+} イオンによる近赤外域発光スペクトルの温度変化. (b) Nd^{3+} イオンの 4f 電子エネルギー準位と発光遷移. (c) ${}^4\text{F}_{3/2}$ 発光に対する ${}^4\text{F}_{5/2}$ 発光強度比温度依存性の Arrhenius プロット [8]

できる発光中心イオンであるため、最初にサーモメトリの研究対象となった [4].

一方、 Nd^{3+} イオンの一例としてイットリウムアルミナガリウムガーネット (YAGG) ホスト中に添加した同イオンの 800 ~ 900 nm 波長域の蛍光スペクトルを図 2(a) に示す. Nd^{3+} では $950 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 程度のエネルギー差をもつ ${}^4\text{F}_{3/2}$ と ${}^4\text{F}_{5/2}$ 準位の 2 つの励起準位からの近赤外発光を利用できる. 主要発光遷移は下準位とのエネルギーギャップが大きく、量子効率の高い ${}^4\text{F}_{3/2}$ 励起準位を始準位とする発光でいくつもあるが、有名な Nd:YAG レーザの主要遷移は 1064 nm の ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 遷移であり、4 準位系励起発光が利用されている. サーマメトリでは終準位が基底状態 ${}^4\text{I}_{9/2}$ の 900 nm 帯発光 (図 2(b)) を用いることが多い. 主な理由は生体透過性が高い波長帯であること、検出器にシリコン CCD (感度波長域 < 1000 nm) を用いられること、上の ${}^4\text{F}_{5/2}$ 準位からの発光 (~ 800 nm) が他の遷移発光に重ならないため、温度評価のための積分強度比解析が容易に行えることが挙げられる. 図 2(c) には両発光帯の積分強度比 *LIR* の温度依存性を Arrhenius プロットした結果を示す. 発光強度は始準位の電子占有率に比例するため、広い温度範囲にわたる *LIR* の同プロットにおける直線性は電子占有率の Boltzmann 分布の成立を裏付けていると見なせるだろう. 300~800 K の温度範囲の傾きから見積もった準位間エネルギー差 ΔE は 880 cm^{-1} であった. 低温側における直線性からの逸脱の原因については、議論の余地があるが、本稿では割愛する.

2. Cr^{3+} 添加酸化物における蛍光温度計原理の発見と設計概念

1960 年に報告された史上最初のレーザー材料が、3d 遷移金属である Cr^{3+} イオンを発光中心とするルビーであるにも拘わらず、実用化されている固体レーザーや蛍光体材料の発光中心の 90% は 4f 元素であるランタノイド (希土類) イオンである. 事実、 Cr^{3+} イオンに関しては、ルビー、アレキサンドライトやエメラルドに代表されるように、ホスト中の局所結晶場に敏感に変化する多様な着色と発光特性を示す中心イオンであるものの、レーザー (と宝石?) 以外に実用蛍光体としての応用例は少ない.

$3d^3$ 電子配置に由来する、 Cr^{3+} の二つの励起準位 ${}^2\text{E}$ (R 線の始準位) と ${}^4\text{T}_2$ は熱的に結合しており、両準位から基底 ${}^4\text{A}_2$ 準位への遷移による発光は大きな温度依存性を示す. 我々は 2016 年以来、この発光帯強度比が蛍光温度計として利用でき、優れた性能を示すこと、および希土類蛍

光体を上回る利点があることを実証してきた [9-12]. この Cr^{3+} 添加蛍光体における (${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$)/(${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$) 発光強度比 $I_{\text{T}}/I_{\text{E}}$ は、始準位の電子占有率の比に比例するため、Boltzmann 分布に基づくと考えられ、以下のようにモデル化できる.

$$LIR = \frac{I_{\text{T}}}{I_{\text{E}}} = D \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{TE}}}{k_{\text{B}} T}\right).$$

ここで、 I_{E} と I_{T} はそれぞれ ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移と ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移の発光強度、 ΔE_{TE} は ${}^4\text{T}_2$ と ${}^2\text{E}$ の間のエネルギーギャップ、 k_{B} はボルツマン定数、前置指数項 D は次式で表され、

$$D = g_{\text{T}} h\nu_{\text{T}} A_{\text{T}}/g_{\text{E}} h\nu_{\text{E}} A_{\text{E}}$$

ここで、 h はプランク定数、 g_i は励起準位の多重度、 ν_i は遷移周波数、 A_i は自然放出確率で、添え字の T, E はそれぞれ ${}^2\text{E}$, ${}^4\text{T}_2$ 準位を示す. 四重項 (スピン量子数 $S=3/2$) 間の遷移の A_{T} は $\Delta S=0$ のスピン許容遷移であるため、 ${}^2\text{E}$ からのスピン禁制遷移の確率 A_{E} より 3 桁高い値を採る. その結果 Cr^{3+} イオンにおける D は大きな値を示す、という希土類蛍光体にはない特長を有する.

Cr^{3+} を利用した Boltzmann 分布型蛍光温度計の原理の概略図を図 3 に示す. 適切な結晶場を有する Cr^{3+} 蛍光体を選択すると、広い温度範囲でシャープな ${}^2\text{E}$ とブロードな ${}^4\text{T}_2$ からの発光両方が観測されるが、ピーク分離が容易であるだけでなく、第一生体窓波長域 (650-950 nm) に位置するため、生物学的プローブ応用に適している. 温度上昇とともに ${}^2\text{E}$ 発光強度は減少し、電子占有率上昇に伴い ${}^4\text{T}_2$ 発光は増加、結果として $I_{\text{T}}/I_{\text{E}}$ の LIR は温度と共に増加する (図 3a). 関連する 3 つの準位の振動ポテンシャルを配位座標で描くと図 3b となり、蛍光温度計の特性を決める ΔE_{TE} は、 ${}^2\text{E}$ のポテンシャル曲線の底から ${}^4\text{T}_2$ のポテンシャル曲線との交点までと定義される. LIR を温度に対して Arrhenius プロットを行うと、その傾きから Boltzmann 分布に従う ΔE_{TE} (および成立する有効温度範囲) が決定できる (図 3c). 実はルビー結晶は結晶場強度が強過ぎるため、R 線のみが室温および低温で観測され、レーザ母体としては優れているものの、 ${}^4\text{T}_2$ 発光が弱すぎて、観測スペクトルの LIR を利用した蛍光温度計としては 400 K 以下の温度では適さない.

希土類と異なり、遷移金属イオンの電子エネルギー状態は、局所的な周囲の結晶場 (CF) の影響を強く受ける. 田辺・菅野ダイアグラムでは、3d 電子エネルギー準位を、一般的に CF 強度 ($10Dq$) と Racah パラメータ (B, C) の関数として記述することができる. ホスト選択により Cr^{3+} 蛍光体を温度計として作動させるためには、任意の温度範囲において ${}^4\text{T}_2$ および ${}^2\text{E}$ の両準位からの発光が観測される必要がある. したがって、最初の要件は、田辺・菅野ダイアグラムにおいて、目的とする温度範

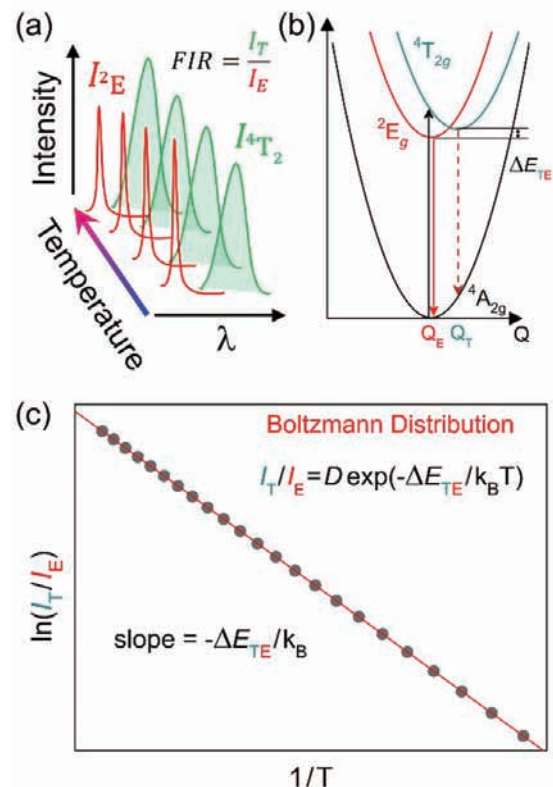


図 3. (a) Cr^{3+} イオン発光スペクトルの温度変化の典型例. (b) Cr^{3+} イオンのエネルギー準位の配位座標モデル, (c) 発光強度比の Arrhenius プロット. 図は M. Back 氏の作成による.

囲で熱的に平衡状態をとるように、中間的な結晶場のホストを選択し、 2E と 4T_2 のエネルギー差を小さくすることが求められる。図4aに示すように、このエネルギー差の調整は、二重項 2E 状態（電子配置 t_{2g}^3 ）のエネルギー位置が結晶場強度に対して鈍感であるのに対し、 4T_2 状態（電子配置 $t_{2g}^2 e_g^1$ ）のエネルギーは結晶場敏感（ $\propto 10Dq/B$ ）であるために可能である。[MO₆]八面体サイトにおいて、平均M-O結合長を R とすると、結晶場強度は R の5乗に反比例するため、 R が大きくなるとCr³⁺の 4T_2 エネルギーは低エネルギー化する。より良い理解のために、かつて小笠原らによって計算されたCr-O結合長に対するCr³⁺多重項エネルギーを図4bに示す[13]。この関係図は、結晶構造に基づき、蛍光温度計として適切なホストを選択するためのツールとして使用できる。

Cr³⁺イオンを固溶でき、かつ中間的な結晶場を実現可能な八面体サイトを有した酸化物の中で、ムライト型Bi₂M₄O₉ ($M = \text{Ga}$ および Al)化合物においては、Bi³⁺イオンの6s²孤立電子対によって誘発される特異な歪んだ八面体サイトがCr³⁺発光特性に興味深い影響を与える(図5a) [9]。Bi₂Al₄O₉とBi₂Ga₄O₉における八面体サイトの平均M-O結合距離は、それぞれ1.914 Åと1.993 Åである。両方のホストにおいて、室温において ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ スピン許容遷移と ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ スピン禁制遷移(R 線)が観測され(図5b, 5d)、結晶構造の特徴から予測したとおり、中間的な結晶場を有することが確認された。観測されたシャープな 2E 発光とブロードな 4T_2 発

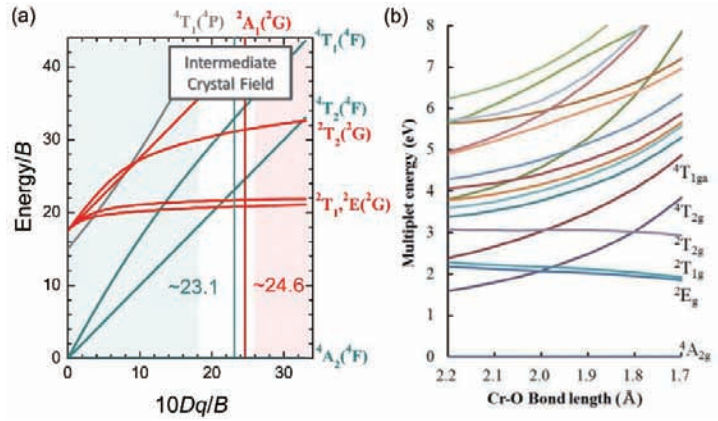


図4 (a) 3d³電子配置の田辺・菅野ダイアグラムと(b)第一原理計算に基づくCr-O結合長に対するCr³⁺多重項エネルギー。(b) is used from [13] with permission of IOP Publishing; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

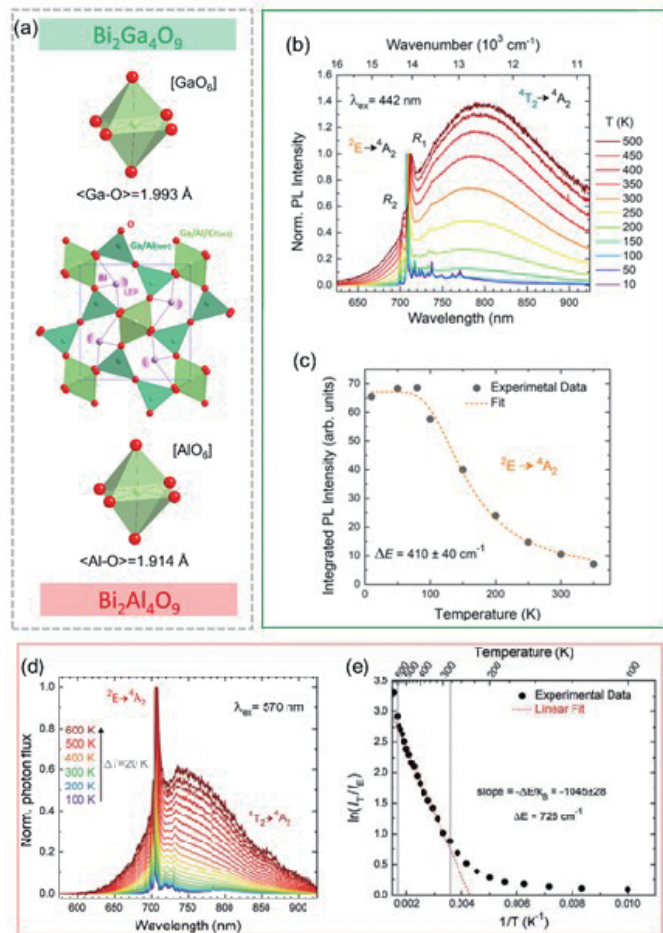


図5. (a) ムライト型Bi₂M₄O₉ ($M = \text{Ga, Al}$)結晶の構造、Bi₂Ga₄O₉:Cr³⁺の(b) PLスペクトルの温度依存性と(c) 2E 発光の積分強度の温度依存性[10]、Bi₂Al₄O₉:Cr³⁺の(d) PLスペクトルと(e) LIRの温度依存性[12].

光は、Racah パラメータ B で規格化された結晶場強度 $10Dq/B$ は、 $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ と $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ で、それぞれ 23.1 [9] と 24.6 [12] の値をとることがわかった。 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ における $[\text{AlO}_6]$ サイトにある Cr^{3+} は、 $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ の $[\text{GaO}_6]$ サイトと比較し、結晶場強度が強いことがわかり、これは図 4b の結合距離から予測されたエネルギー関係と合致する。発光スペクトルの温度依存性から、温度上昇とともに ${}^2\text{E}$ 発光強度は減少、 ${}^4\text{T}_2$ 発光は増加し、温度変化により ${}^2\text{E}$ と ${}^4\text{T}_2$ 準位の占有率が変化したことが反映されている。

Cr^{3+} を利用した蛍光温度計のランタノイド系の蛍光温度計に対する大きな違いの一つは、2つの励起準位間 (${}^2\text{E}$ と ${}^4\text{T}_2$) で配位座標オフセット (振動ポテンシャル放物線の極小座標 (= 平衡原子間距離) のズレ) が存在することである (図 3b)。したがって、光吸収スペクトルから、配位座標モデルにおける垂直遷移に対応する吸収エネルギー位置は決定できるが、格子緩和後の ${}^4\text{T}_2$ エネルギー位置を正確に決めることができない。なお、ランタノイドの $4f$ 準位は配位座標オフセットが全てゼロなので、吸収スペクトルから 2 準位間のエネルギー差を決定できる。 LIR の Arrhenius プロットから Boltzmann 則に従う蛍光温度計の信頼できる温度範囲と活性化エネルギーを決定することができる一方で、他の方法によってその活性化エネルギーが妥当であるか検証する必要がある。 $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ において、我々は ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 遷移のみの温度消光挙動を調べ (図 5c)、単一障壁モデルによるフィッティングによって、活性化エネルギーが $410 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ であることを明らかにした [10]。この値は、Arrhenius プロットから推定された $390 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ と良好な一致を示した [9]。活性化エネルギーの妥当性を確認する別の方法は、低温の発光・励起スペクトル分析から Hung-Rhys パラメータ S とフォノンエネルギー $\hbar\omega$ を見積もり、より正確な配位座標モデルを作成し、 ΔE を求めることである。導出説明は省くが、

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{(E_{\text{E}}^0 - E_{\text{T}}^0)^2}{4S\hbar\omega}$$

の関係式より、 ${}^2\text{E}$ 準位のポテンシャル曲線の底から ${}^4\text{T}_2$ のポテンシャル曲線との交点までのエネルギー差を見積もることができる [12]。ここで、 E_{E}^0 は R 線のエネルギー、 E_{T}^0 は ${}^4\text{T}_2$ 吸収のピークエネルギーである。 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ に対して計算された ΔE_{int} は 796 cm^{-1} であり、Arrhenius プロットから推定された $\Delta E_{\text{TE}} = 726 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ の値と良く対応している (図 5e)。

3. 低温、生理学的温度、高温域での蛍光温度計の性能

蛍光温度計の性能は、その LIR の温度に対する変化率として、相対感度 (S_r) および絶対感度 (S_a)、温度分解能 (ΔT) などのパラメータを使用して評価される。絶対感度と相対感度は次のように定義される。

$$S_a = \left| \frac{\partial LIR}{\partial T} \right|,$$

$$S_r = \frac{1}{LIR} \left| \frac{\partial LIR}{\partial T} \right| = \frac{\Delta E}{k_B T^2}$$

ここで、 S_a は温度による変化の程度の尺度であり、 S_r は絶対感度を LIR で規格化した値で、異なる手法を用いたレシオメトリック蛍光温度計との性能を比較できる性能指数である。また、 Cr^{3+} の結晶場制御による ${}^2\text{E}$ - ${}^4\text{T}_2$ 間の相対的なエネルギーギャップの調節は、生体温度内分布測定用途とは異なる測定範囲の温度計の設計を可能にする。

これまでに見出した両極端な 2 例として、スピネル型 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ は、広い高温域の温度範

囲での温度計としての可能性を有し [11], 反対にペロブスカイト型 $\text{CaHfO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ は低温域での蛍光温度計として有望である [12]. つまり, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ においては, CF が比較的強いため, ${}^2\text{E}-{}^4\text{T}_2$ 間のエネルギー差が 1744 cm^{-1} と大きく, 250 K から 700 K の広い温度範囲で Arrhenius プロットにおける直線性を示す (図 6). なお, 300 K において S_r は $2.8\% \cdot \text{K}^{-1}$ で, 700K まで S_r は $0.5\% \cdot \text{K}^{-1}$ より高い値を示した. ペロブスカイト型 CaHfO_3 においては Cr^{3+} が占有する B サイトの Hf^{4+} のイオン半径が大きいため, CF が弱く, ${}^4\text{T}_2-{}^2\text{E}$ 間のエネルギー差が $21 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ と狭くなり, Arrhenius プロットの直線性成立範囲は 40 K から 150 K の範囲であった (図 6). なお, 40 K において S_r は $1.9\% \cdot \text{K}^{-1}$ であった. この新しい極小 ΔE を有するホスト材料の光物性確認により, 低温でも作動する温度計材料群の可能性実証に成功したと考えている.

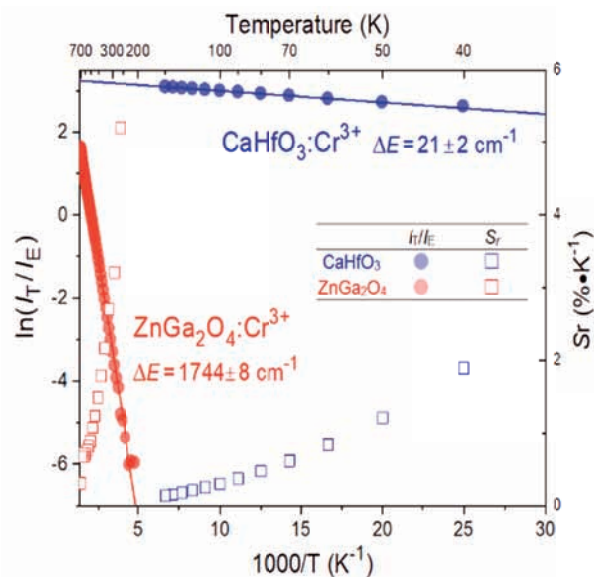


図 6. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ および $\text{CaHfO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 温度計の LIR の Arrhenius プロットと相対感度の温度依存性 [11,14]

謝辞：本研究は 2015 ～ 2019 年に当研究室に在籍した博士院生, のち博士研究員の Michele Back 博士 (現イタリア Ca'Foscari 大学助教) との共同研究であり, 同氏との研究は継続中である.

参考文献

- [1] 田部勢津久, 上田純平, 「光と物質の量子相互作用ハンドブック」(エヌ・ティー・エス出版, 荒川泰彦監修) 第 3 編 各物質・構造における量子相互作用, 第 18 章: 蛍光体材料, p.517 (2023).
- [2] 田部勢津久, 中西貴之, 「LED 照明の高効率化プロセス・材料技術と応用展開」(Science & Technology) 「第 5 章: 構成材料, 第 1 節: 白色 LED 用希土類蛍光体の発光特性とその評価」, p.142 (2010).
- [3] 例えば, 藤原直樹, 京都大学低温物質科学, **10**, 3 (2007).
- [4] E. J. McLaurin, L. R. Bradshaw and D. R. Gamelin, *Chem. Mater.* **25**, 1283 (2013).
- [5] C. D. S. Brites, S. Balabhadra and L. D. Carlos, *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1801239 (2018).
- [6] S. Tanabe, *et al.*, *Phys. Rev. B* **45**, 4620 (1992).
- [7] M. Back, S. Tanabe, *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**[3], 2594 (2020).
- [8] M. Back, J. Xu, J. Ueda, S. Tanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **131** [4], (2023) 57 (2023).
- [9] M. Back, E. Trave, J. Ueda and S. Tanabe, *Chem. Mater.* **28**, 8347 (2016).
- [10] M. Back, J. Ueda, M. G. Brik, T. Lesniewski, M. Grinberg and S. Tanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 41512 (2018).
- [11] J. Ueda, M. Back, M. G. Brik, Y. Zhuang, M. Grinberg and S. Tanabe, *Opt. Mater.* **85**, 510 (2018).
- [12] M. Back, J. Ueda, J. Xu, K. Asami, M. G. Brik and S. Tanabe, *Adv. Opt. Mater.* **8**, 2000124 (2020).
- [13] K. Ogasawara, F. Alluqmani and H. Nagoshi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5**, R3191 (2016).
- [14] M. Back, J. Ueda, M. G. Brik, and S. Tanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 38325 (2020).

著者略歴



田部 勢津久 (TANABE Setsuhisa)
京都大学人間・環境学研究科・教授

1990年4月 京都大学教養部助手

1993年3月 京都大学 博士(工学) 取得

1996年3月 Rutgers 大学セラミック材料工学科 博士研究員

2001年4月 京都大学総合人間学部 助教授

2008年4月より現職

2009年10月～2015年4月 JST さきがけ研究員

内因的超伝導ダイオード効果の理論

Theory of the Intrinsic Superconducting Diode Effect

大同暁人, 柳瀬陽一

京都大学 大学院理学研究科

Akito Daido and Youichi Yanase

Graduate School of Science, Kyoto University

The superconducting diode effect refers to the phenomenon where the critical current for the resistive transitions exhibits nonreciprocity. In this report, we discuss an intrinsic mechanism giving rise to this diode effect from both phenomenological and microscopic perspectives. Through the exploration of the Rashba-Zeeman model, we highlight the intimate link between the superconducting diode effect and a finite-momentum superconducting state, known as helical superconductivity. Our findings uncover the possibility of the superconducting diode effect for probing superconducting properties tied to the center-of-mass momentum of the Cooper pairs.

1. はじめに

近年, 空間反転対称性の破れが引き起こす現象に大きな注目が集まっている. 本稿の主題である非相反現象もその一例であり, これは粒子がある方向に進む様子とその逆方向に進む様子が異なることを意味する. 非相反現象の典型例は, 空間反転対称性の破れた物質が磁場 B の下で $R(j)=R_0(1+\gamma Bj)$ のような電気抵抗を示す磁気カイラル異方性である [1,2]. 空間反転対称性の破れた物質では γ が有限になり, 結果として電気抵抗 R が電流 j の向き (および大きさ) に依存する. このような整流効果は pn 接合ダイオードでも実現できるので, ありふれたものと思われるかもしれない. ここで重要な点は, 磁気カイラル異方性における非相反性が物質の内在的な性質に起因することである. マクロな構造非対称性による従来の非相反現象とは異なり, 物質のミクロな空間反転対称性の破れに誘起される非相反現象の発見と開拓が近年の大きな成果であり, 物質の機能性開拓やミクロ状態のプローブとしての活用を目指して精力的に研究が進められている.

さまざまな非相反現象の中でも特に注目を集めているのが超伝導ダイオード効果である. 確かに超伝導体といえども, 無限に大きな電流をゼロ抵抗で流せるわけではなく, 臨界電流と呼ばれる閾値を越えると電気抵抗が有限の状態に変化してしまう. この臨界電流が非相反になる現象を超伝導ダイオード効果と呼んでいる. 順方向の臨界電流の大きさを j_{c+} , 逆方向の臨界電流の大きさを j_{c-} とし, $j_{c-} < j_{c+}$ であるような超伝導ダイオードを考えよう. すると, $j_{c-} < j < j_{c+}$ の電流領域について, 系は順方向では超伝導相, 逆方向では常伝導相にあることになる (図 1). これは「方向性による量子相の制御」を実現した稀有な例であり, 大変興味深い. また, 省エネルギー電気回路等への応用も期待され, 工学的にも注目が集まっている.

超伝導ダイオード効果が試料端の非対称性といった外因的な要因から生じることは古くから指摘されていたが、物質特性としての非相反現象への興味の高まりを背景として、2020年頃から世界中で爆発的に研究されるようになった [3]。さまざまな実験研究と並行して、私たちを含む複数の理論グループが対破壊機構による

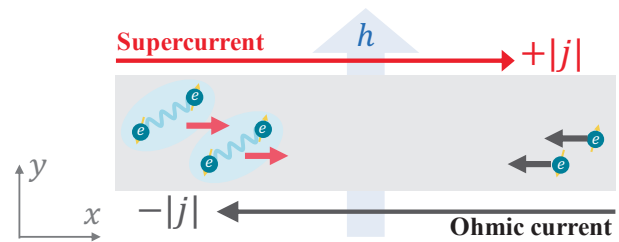


図1 超伝導ダイオード効果の概念図 [5].

臨界電流の非相反性を調べ、ミクロな空間反転対称性の破れが超伝導ダイオード効果を引き起こしうることを指摘した [4-6]。一方、実際の実験では渦糸の運動が先に述べた外因的な要素と組み合わせることで超伝導ダイオード効果が生じてしまう [7]。内因的な寄与を曖昧さなく観測するためには、注意深い試料作製と共に、幅の狭い試料を用いるなどして渦糸の侵入を抑制することが重要になる。内因的な超伝導ダイオード効果の解明に向けて、理論的にも実験的にも更なる研究が必要である。

本稿では超伝導ダイオード効果の内因的機構について、私たちが行った理論研究について解説する。第二節ではまず内因的機構について、Cooper 対の重心運動量との関係に注意しつつ概略を述べる。第三節では Ginzburg-Landau (GL) 理論を用いた現象論的な理解を提示する。第四節では Rashba-Zeeman モデルを平均場近似により解析し、内因的超伝導ダイオード効果のミクロな理解を与える。特に、磁場下の空間反転対称性の破れた超伝導体で現れる有限重心運動量超伝導状態 (ヘリカル超伝導と呼ばれる) との密接な関係を示す。第五節では全体の総括を行い、今後の展望について述べる。

2. 内因的超伝導ダイオード効果と Cooper 対重心運動量の概観

内因的超伝導ダイオード効果では、「対破壊電流」と呼ばれる臨界電流の機構に注目する。超伝導体に電流を流すと Cooper 対は重心運動量を獲得するが、あまりに大きな運動量を与えると Cooper 対は解離してしまう。この際に超伝導性が保たれる最大の電流値を対破壊電流と呼ぶ。実際の試料における臨界電流は渦糸の侵入や運動によって決まる場合が多く、対破壊電流に近い臨界電流を実現するためには幅の狭い試料を使うなどの工夫が必要になる [8]。

実験が容易でないにも関わらず対破壊電流に注目する理由は、それが超伝導物質に固有の物理量であるからであり、従ってミクロな超伝導状態、特に Cooper 対の重心運動量に関係した性質を直接反映すると期待されるからである。実際、超伝導体の自由エネルギー F において、超伝導電流 \mathbf{j} と Cooper 対の重心運動量 \mathbf{q} は $F \sim \mathbf{j} \cdot \mathbf{q}$ の形で結合している。このことから、例えば磁場が強磁性体の良いプローブであるのと同様に、超伝導電流も Cooper 対の重心運動量の良いプローブであることが自然と期待される。

対称性の観点から、超伝導ダイオード効果を実現するためには時間反転対称性および空間反転対称性の両方を破ることが必要とされる。従って、最も単純な設定は空間反転対称性の破れた二次元超伝導体に磁場を印加する状況であり、本稿では面直方向に極性軸を持つ超伝導薄膜に面内磁場をかけた系を考察する。対称性の観点から磁場と垂直な面内電流に非相反性が現れるので、以下ではこの状況を仮定する。磁場下の空間反転対称性の破れた超伝導体は 2000 年代から盛んに研究されている物質群であり、ヘリカル超伝導と呼ばれる有限の重心運動量を持つ

た超伝導状態が普遍的に実現することが理論的に知られている [9,10]. このように, 超伝導ダイオード効果が期待される状況は有限重心運動量超伝導が実現する状況と一致しており, 両者には深い関係があることが期待される.

ヘリカル超伝導の実験的検証はそれほど進んでおらず, 巨大な上部臨界磁場 [11] や温度 - 磁場相図における転移線のアップターン [12] など間接的なものにとどまっている. 内因的超伝導ダイオード効果の研究を進めることでヘリカル超伝導の実験的同定につながると期待される. 以下では特にヘリカル超伝導との関係に焦点を当てて, 内因的超伝導ダイオード効果について議論する.

3. 空間反転対称性の破れた超伝導体の GL 理論とダイオード効果

超伝導ダイオード効果の舞台である磁場下の空間反転対称性の破れた超伝導体について考えよう. 超伝導秩序変数 (Cooper 対) の振幅を ψ , Cooper 対の重心運動量を q としたとき, この系の GL 自由エネルギーは以下の形に書くことができる.

$$f(q,\psi)=\alpha(q)|\psi|^2+\frac{\beta(q)}{2}|\psi|^4 \quad (1)$$

ただし, ここでは面内磁場下の二次元超伝導体などを念頭に置き, 磁場はスピンに対する Zeeman 場としてのみ考慮されている. 式 (1) は $\psi(x)=\psi e^{iqx}$ という平面波秩序変数に対する GL 自由エネルギーであり, このような状態を考えるのは次の二つの理由による.

(A) 対破壊臨界電流を議論するために必要である. 実際, 超伝導体に電流 j を流すと Cooper 対が運動量 q を獲得する. 逆に, 様々な q を持つ超伝導状態を考えることで, 電流 j が流れている状態を考察できる.

(B) 磁場下の空間反転対称性のない超伝導体では, 電流を流していなくてもこのような秩序変数が安定化する. 自発的な重心運動量 $q_0 \neq 0$ を持つ状態はヘリカル超伝導と呼ばれる [9,10]. こうして, 式 (1) は対破壊臨界電流とヘリカル超伝導の両方を議論できるモデルになっている.

系の熱力学的な自由エネルギーは $f(q,\psi)$ を q と ψ の両方で最小化することで得られる. 特に, 先に ψ で最小化してその解 $\psi(q)$ を代入すれば, 自由エネルギーの重心運動量依存性を $f(q) \equiv f(q,\psi(q))$ のように求められる. Cooper 対重心運動量と超伝導電流は $(q/2) \cdot j$ のように結合するから, 重心運動量が q である超伝導状態が運ぶ超伝導電流は

$$j(q)=2 \frac{\partial f(q)}{\partial q}, \quad (2)$$

と求められる. 係数 2 は Cooper 対が二つの電子からなることに対応する.

一般に $j(q)$ には最大値 $j_{c+} \geq 0$ と最小値 $-j_{c-} \leq 0$ が存在する. $j_{c\pm}$ を超える強さの電流を支える超伝導解は存在しないため, これらが順方向・逆方向の対破壊臨界電流を与える. 具体的には

$$\Delta j_c = j_{c+} - j_{c-}, \text{ または } r = \frac{j_{c+} - j_{c-}}{j_{c+} + j_{c-}}, \quad (3)$$

が臨界電流の非相反性を表し, 内因的超伝導ダイオード効果はこれらが有限になることを意味する. r はクオリティファクターと呼ばれる Δj_c を無次元化した量である.

空間反転対称性のある通常の超伝導体では, GL 係数は以下のように取れば十分である:

$$\alpha(q)=\alpha_0+\frac{1}{2}\alpha_2 q^2, \beta(q)=\beta_0. \quad (4)$$

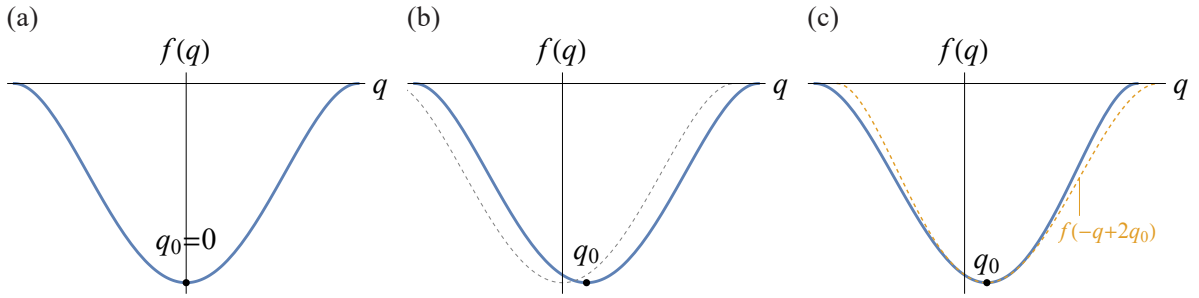


図2 自由エネルギーのクーパー対重心運動量依存性 [14]. (a) 空間反転対称な超伝導体における $f(q)$, (b) α_1 のみ考慮した場合の $f(q)$ とそれを q_0 だけシフトしたものを $[f(q + q_0)]$, (c) 空間反転対称性の破れた磁場下の超伝導体における $f(q)$ とそれを q_0 を中心に折り返したものを $[f(-q + 2q_0)]$.

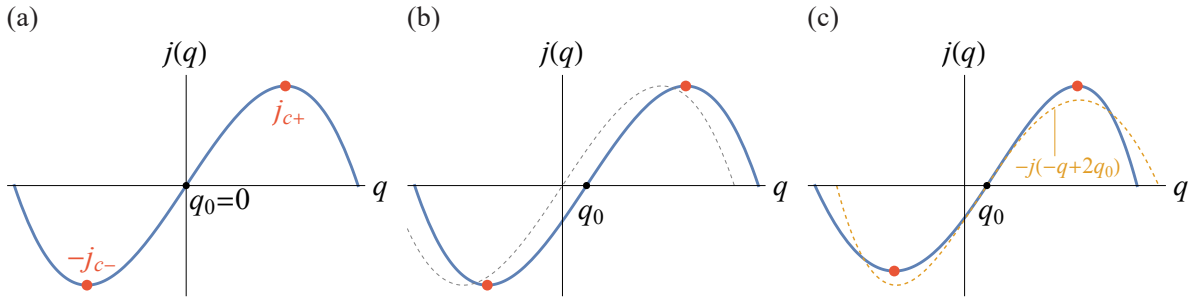


図3 超伝導電流のクーパー対重心運動量依存性 [14]. (a) 空間反転対称な超伝導体における $j(q)$, (b) α_1 のみ考慮した場合の $j(q)$ とそれを q_0 だけシフトしたものを $[j(q + q_0)]$, (c) 空間反転対称性の破れた磁場下の超伝導体における $j(q)$ とそれを q_0 を中心に反転したものを $[-j(-q + 2q_0)]$.

実空間では q^2 は ∇^2 であり, α_2 を $1/m$ と書けば運動エネルギー項 $|\nabla\psi|^2/2m$ に帰着する. この場合, 自由エネルギーの重心運動量依存性 $f(q)$ は図 2(a) のようにゼロ運動量状態 $q_0 = 0$ を最小に持つ. これが通常の BCS 状態である. この際, 超伝導電流 $j(q)$ は図 3(a) のような形をとり, 臨界電流は相反的である.

ここで式 (4) には q の奇数次が現れないことに注意したい. これは空間反転対称性か時間反転対称性のどちらかがあれば q と $-q$ が等価になるため, GL 自由エネルギーが偶関数になるからである. 逆に言えば, 磁場下の空間反転対称性のない超伝導体では q の一次や三次の項が現れる. 最低次の補正である q 線形項を取り入れると,

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \alpha_1 q + \frac{1}{2} \alpha_2 q^2, \beta(q) = \beta_0, \quad (5)$$

が得られる. α_1 の寄与は Lifshitz 項と呼ばれており, この場合の自由エネルギー $f(q)$ は $q_0 = -\alpha_1/\alpha_2$ で最小化される [図 2(b)]. 係数 α_1 は例えば Rashba 型スピン軌道相互作用と Zeeman 場の効果で有限になり, $q_0 \neq 0$ のヘリカル超伝導を安定化する. 誤解されやすい点だが, ヘリカル超伝導状態 $q = q_0$ では Cooper 対の重心運動量は有限だが電流は流れていない. 実際, $j(q_0) = 2\partial f(q_0)/\partial q_0 = 0$ である. ヘリカル超伝導体に外部電流を流すと, q_0 を基準として余分な運動量を与えることになり, 自由エネルギーは上昇する [図 2(b), 図 3(b)].

式 (5) に相当する GL 自由エネルギーは空間反転対称性の破れた超伝導体を記述する簡便なモデルとして盛んに研究されてきた [9,10]. 一方で, このモデルでは $\Delta j_c = 0$ となってしまうため,

超伝導ダイオード効果を記述するには不十分である [図 3(b)]. そこで、私たちは空間反転対称性の破れの高次項を考慮した GL モデル

$$\alpha(q) = \tilde{\alpha}_0 + \frac{1}{2} \tilde{\alpha}_2 \delta q^2 + \frac{1}{6} \tilde{\alpha}_3 \delta q^3, \beta(q) = \tilde{\beta}_0 (1 + \tilde{\beta}_1 \delta q) \quad (6)$$

を提案した [5]. 同時期に他二つのグループからも類似の提案があった [4,6]. ここで、磁場が大きくなると q_0 も大きくなることに注意して、 q ではなく $\delta q = q - q_0$ で GL 自由エネルギーを展開した. 超伝導ダイオード効果にとって本質的なのは、全体の運動量をシフトさせる以上の効果を持った $\tilde{\alpha}_3$ 項および $\tilde{\beta}_1$ 項であり、実際にこれらの係数の一次で

$$\Delta j_c = j_{c+} - j_{c-} = \left(\frac{16}{27 \tilde{\beta}_0} \tilde{\alpha}_3 - \frac{8}{9 \tilde{\beta}_0^2} \tilde{\beta}_1 \right) \tilde{\alpha}_0^2, \quad (7)$$

という有限のダイオード効果が得られる [5]. $\tilde{\alpha}_3$ 項および $\tilde{\beta}_1$ 項は、最安定運動量 q_0 の周りで自由エネルギーを左右非対称に歪ませる [図 2(c)]. この歪みが $j(q)$ を非対称に変形し、その結果 $j(q)$ とそれを q_0 を中心に反転したものが一致しなくなる [図 3(c)]. このようにして $j_{c+} \neq j_{c-}$ という超伝導ダイオード効果が実現する.

4. 内因的超伝導ダイオード効果のマイクロ理論

前節では内因的超伝導ダイオード効果について現象論的に考察し、転移温度近傍では自由エネルギーの最小点 $q = q_0$ まわりの「歪み」がその原因であることを明らかにした. では、具体的にどのような場合により大きな歪み、そして超伝導ダイオード効果が得られるだろうか? これを明らかにするために、マイクロなモデルを考察しよう.

最も簡単な問題設定として、Rashba 型スピン軌道相互作用がある二次元の超伝導体に面内磁場をかけた場合を考えよう [図 1]. 磁場の効果は Zeeman 場として取り入れ、引力 Hubbard 相互作用を平均場近似で取り扱うことで s 波超伝導を議論する. 理論的な定式化の詳細は論文をご参照いただきたい [5,13,14].

超伝導秩序変数をさまざまな温度 T , 磁場 h について数値的に決定し、電流演算子の期待値をさまざまな運動量 q について評価することで得られたクオリティーファクター $r(T, h)$ を図 4 に示した. ここで濃い赤色は大きな正の値を、薄い青色は小さな負の値を意味する. 転移温度のおおよその目安が黒の実線で示されており、低温・低磁場側が超伝導相である. 図 4 の結果から、高温・低磁場ではほとんどダイオード効果が生じないことがわかる. また、顕著な特徴として、ダイオード効果が中磁場・高磁場で増大し、符号反転も生じることがわかる.

このような結果を理解する上で、自由エネルギーを最小化する Cooper 対重心運動量 q_0 の振る舞いが大きなヒントになる. 図 5(a) に最安定重心運動量の温度・磁場依存性 $q_0(T, h)$ を示した. 重心運動量は低磁場では小さな負の値を、高磁場では大きな負の値を示す. 2 節で空間反転対称性と時間反転対称性の破れた超伝導体では Cooper 対の重心運動量が自発的に有限になることを GL 理論に

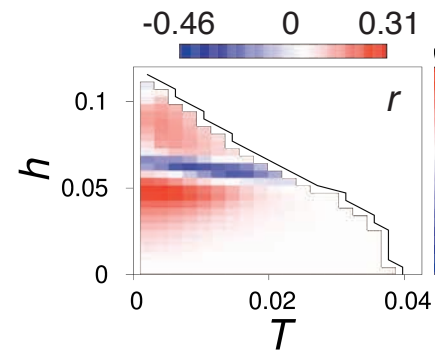


図 4 超伝導ダイオード効果のクオリティーファクター $r(T, h)$ の温度磁場依存性 (凡例の r は本稿の定義の二倍大きいことに注意) [5].

より見たが、Rashba-Zeeman モデルはまさにその例になっており、ヘリカル超伝導が磁場下の全域で実現していることがわかる。

ヘリカル超伝導の振る舞いをより詳しく見るために、図 5(b) に転移線上における最安定重心運動量 $|q_0| = -q_0$ の磁場依存性を示した。 q_0 の磁場依存性が $h \sim 0.06$ を境に急激に変化していることがわかる。このような振る舞いはヘリカル超伝導のマイクロな起源と関係している。Rashba 型スピン軌道相互作用が存在する系では Fermi 面は二つに分裂しており、電子のスピンは各運動量と直行する方向に偏極している [図 6(a)]。ここに面内磁場をかけると内側および外側の Fermi 面は互い違いにシフトすることが知られている [図 7(a)]。Fermi 面が δq だけシフトした場合、もともと $k, -k$ でペアを組んでいた電子は $k+\delta q, -k+\delta q$ でペアを組むことになり、自然と $2\delta q$ の有限重心運動量 Cooper 対が実現する。このような理解は実際に高磁場側で正しい描像を与えており、図 5(a)(b) の $|q_0|$ は $|2\delta q|$ に漸近する。なお、符号が $q_0 \sim -2\delta q$ となるのは負の方向にシフトする外側の Fermi 面の方が内側より大きな状態密度を持つためである。一方、低磁場では Fermi 面のシフトから予想されるよりかなり小さい値の $|q_0|$ が実現するが、これは外側の Fermi 面と逆向きにシフトする内側の Fermi 面の寄与が競合することにより起こる。以上の内容は Ref.[14] に詳しく解説したので、ご興味のある方はそちらをご覧ください。

重要なことは、 $h \sim T_c$ のオーダーでヘリカル超伝導の性質が急激に変わるクロスオーバーが生じることである。大変興味深いことに、 q_0 のクロスオーバー磁場 $h \sim 0.06$ と、超伝導ダイオード効果に増大や符号反転といった異常が見られる磁場が非常に良く一致する。このような振る舞いは低温でも T_c 近傍でも見られる。この比較から、Cooper 対の重心運動量についての系の性質が急激に変化する様子を超伝導ダイオード効果でプローブできることがわかる。これが本稿の中心的な結果の一つである。

以上の結果を GL 理論による現象論的な議論と比較するため、比較的 T_c に近い温度 $T = 0.02$ を固定し、磁場をさまざまに変化させた時の自由エネルギーと超伝導電流の重心運動量依存性を図 7 に示した [13]。自由エネルギー $F(q)$ は青線で示されており、低磁場側の $h = 0.04$ [図 7(a)] では小さな q_0 で最小値 $F(q_0)$ をとる。自由エネルギーは q_0 まわりでほぼ対称であり、その微分である超伝導電流 $j(q) = 2dF(q)/dq$ [赤線] の最大値 j_+ と最小値の大きさ j_- はそれほど変わらない。磁場を増加すると、 $h = 0.05$ [図 7(b)] ではほとんど変化は見られないが、 $h = 0.0585$ [図 7(c)] や $h = 0.06$ [図 7(d)] では様相が大きく変わる。 q_0 が大きな負の値を取るようになると同時に、自由エネルギーの q_0 まわりの非対称性が顕著になる。この歪みが $j(q)$ に継承されることで

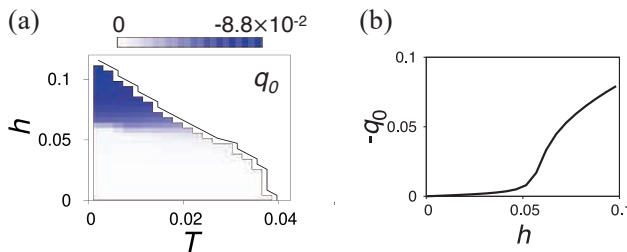


図 5 (a) ヘリカル超伝導の重心運動量 $q_0(T, h)$ の温度磁場依存性 [5]. (b) 転移線上における重心運動量の大きさ $-q_0(T_c(h), h)$ [14].

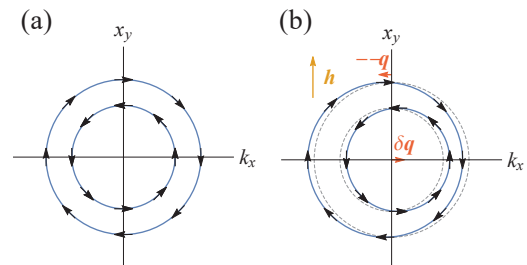


図 6 ラッシュバースピン軌道相互作用によって分裂したフェルミ面とスピン分極の概念図 [14]. (a) ゼロ磁場のフェルミ面. (b) y 方向磁場下のフェルミ面.

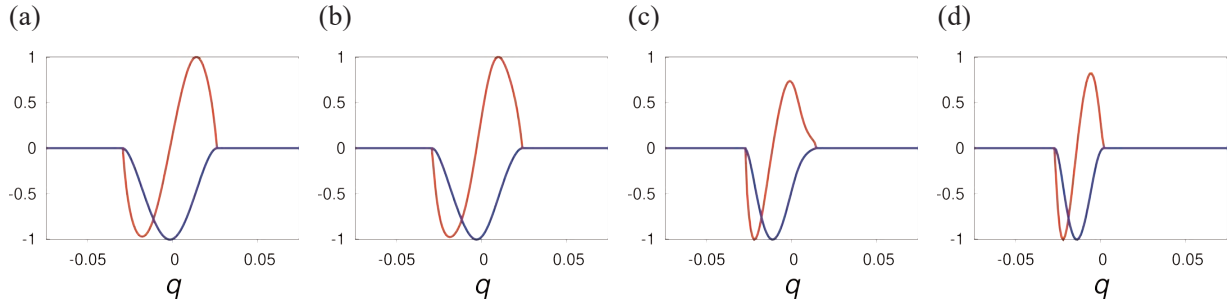


図7 自由エネルギー [青の実線, $F(q)$] と超伝導電流 [赤の実線, $j(q)$] のクーパー対の重心運動量依存性 [13]. $T = 0.02$ および (a) $h = 0.04$, (b) $h = 0.05$, (c) $h = 0.0585$, (d) $h = 0.06$ で計算した. 図中の $F(q)$ は $|F(q_0)|$ で, $j(q)$ は $j_{c\pm}$ の大きい方で規格化している.

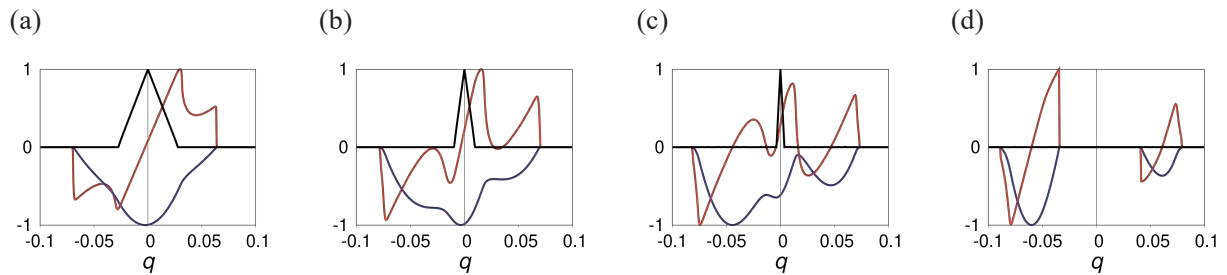


図8 低温 $T = 0.001$ における自由エネルギー $F(q)$, 超伝導電流 $j(q)$, 準粒子ギャップの最小値 $\Delta E(q)$ [5]. それぞれ青, 赤, 黒の実線で示されており, 絶対値の最大値を1にするように規格化されている. 各図の磁場は (a) $h = 0.043$, (b) $h = 0.058$, (c) $h = 0.063$, (d) $h = 0.075$ である.

大きなダイオード効果が得られる. このように, 最安定な重心運動量 q_0 が急激に移動することに伴い, q_0 周りの運動量依存性にも大きな歪みが生じ, 特徴的な非相反応答が実現する.

図7の(b)と(c)を見比べると Δj_c に符号反転が起きていることが確認できる. このようなヘリカル超伝導クロスオーバーに伴う内因的超伝導ダイオード効果の符号反転は一般的な振る舞いであり, 次近接ホッピングを導入したモデル [5] や d 波超伝導でも得られている [13] ほか, 準古典理論による解析 [15] でも再現されている.

符号反転を理解するために, 低温 $T = 0.001$ で磁場を変化させたときの自由エネルギーと超伝導電流を図8に示した [5]. 低温では, 低磁場側の重心運動量が小さな「弱い」ヘリカル状態と, 高磁場側の大きい重心運動量を持つ「強い」ヘリカル状態が独立の準安定状態として存在する. 低磁場では自由エネルギーは「弱い」ヘリカル状態に相当する単一の極小値を持つが [図8(a)], 高磁場側の図8(d)では内側・外側の Fermi 面シフトに相当する $\pm 2\delta q$ を持った強いヘリカル状態が (準) 安定状態として存在し, 二つの極小値がある [図8(d)]. 「クロスオーバー領域」に相当する中磁場ではこれら三つの (準) 安定状態が共存し, 図8(b)から図8(c)にかけて最安定 Cooper 対重心運動量が不連続に変化する一次相転移が生じる. これらの自由エネルギーの振る舞いに伴い, 超伝導電流 $j(q)$ にも巨大な非相反性が継承される. 特に準安定状態が切り替わる前後の図8(b),(c)では順方向と逆方向の臨界電流を別の準安定状態が担うといったことが起きており, これにより符号反転が生じている. 温度を上げると一次転移はクロスオーバーに変化するが, こういった低温での振る舞いが生き残り, 符号反転は転移温度近傍でも観測される.

5. まとめ

本稿では内因的機構による超伝導ダイオード効果について、Cooper 対が自発的に有限の重心運動量を持つヘリカル超伝導との関係に焦点を当てて解説した。GL 理論を用いた現象論的なダイオード効果の記述と、ミクロなモデルの解析結果について述べた。特に、ヘリカル超伝導のクロスオーバーに伴って内因的ダイオード効果の増強および符号反転が一般的に得られることがわかった。また、低温では電流誘起の一次相転移といったよりエキゾチックな超伝導現象が実現する可能性がある。これらの結果は、超伝導ダイオード効果をはじめとした超伝導電流によるプローブ法が、ヘリカル超伝導を検出する上で非常に効果的であることを意味している。ヘリカル超伝導を実験的に実証するのは一般に容易でないので、非相反応答を中心とした超伝導電流による制御・検出が、実験的同定に向けて重要な役割を果たすと期待している。

謝辞

本研究は京都大学大学院理学研究科の元大学院生である池田侑平氏との共同研究です。またご議論いただいた京都大学化学研究所の小野輝男教授に感謝申し上げます。本研究は科研費 (Grant Nos. JP18H01178, JP18H05227, JP20H05159, JP21K13880, JP21K18145, JP22H01181, JP22H04476, JP22H04933) および京都大学 SPIRITS 2020 の支援のもと行われました。

参考文献

- [1] Y. Tokura and N. Nagaosa. *Nat. Commun.* **9**, 3740 (2018).
- [2] T. Ideue and Y. Iwasa. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **12**, 201 (2021).
- [3] F. Ando, *et al.*, *Nature*, **584**, 373 (2020).
- [4] N. F. Q. Yuan and L. Fu, *PNAS* **119**, e2119548119 (2022).
- [5] A. Daido, Y. Ikeda, and Y. Yanase, *Phys. Rev. Lett.*, **128**, 037001 (2022).
- [6] J. J. He, Y. Tanaka, and N. Nagaosa, *New J. Phys.*, **24**, 053014 (2022).
- [7] Y. Hou *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **131**, 027001 (2023).
- [8] M. Tinkham, “Introduction to Superconductivity,” Courier Corporation, (2004).
- [9] E. Bauer and M. Sigrist, “Non-Centrosymmetric Superconductors: Introduction and Overview,” Springer Science & Business Media, (2012).
- [10] M. Smidman, *et al.*, *Rep. Prog. Phys.*, **80**, 036501 (2017).
- [11] T. Sekihara, R. Masutomi, and T. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 057005 (2013).
- [12] M. Naritsuka, *et al.*, *Phys. Rev. B* **96**, 174512 (2017).
- [13] A. Daido and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **106**, 205206 (2022).
- [14] 大同暁人, 柳瀬陽一, 小野輝男, *固体物理* **58**, 511 (2023).
- [15] S. Ilić and F. S. Bergeret, *Phys. Rev. Lett.*, **128**, 177001 (2022).

著者略歴



大同暁人 (DAIDO Akito)

京都大学理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助教

2020年3月 京都大学 博士(理学) 取得

2020年4月より現職



柳瀬陽一 (YANASE Youichi)

京都大学理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 教授

2000年9月 東京大学大学院理学系研究科 助手

2001年3月 京都大学 博士(理学) 取得

2007年4月 東京大学大学院理学系研究科 助教

2009年10月 新潟大学理学部准教授

2015年4月 京都大学大学院理学研究科准教授

2020年1月より現職

運 営 状 況

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

令和5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・物理学第一	4,505	3,949	4,785	4,355	4,600	3,765	25,959
理学研究科・化学	771	306	285	338	219	486	2,405
理学研究科・その他	0	0	0	0	54	0	54
理学研究科・低温物質科学研究支援室 SQUID	1,093	932	531	938	920	639	5,053
医学研究科	59	0	0	84	0	0	143
医学部附属病院	408	406	401	409	421	410	2,455
薬学研究科	96	0	303	0	0	290	689
工学研究科	0	192	0	0	0	0	192
農学研究科	203	28	67	16	30	70	414
人間・環境学研究科	0	574	100	0	124	0	798
高等研究院	0	0	50	0	0	0	50
物質－細胞統合システム拠点	0	0	104	0	0	92	196
環境安全保健機構・低温物質管理部門	1,917	1,149	992	609	1,047	1,250	6,964
合 計	9,052	7,536	7,618	6,749	7,415	7,002	45,372

液体窒素供給量

令和5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・物理学第一	1,335	1,763	1,553	1,684	1,706	1,770	9,811
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	3,409	4,040	3,780	3,660	3,598	3,211	21,698
理学研究科・その他	801	691	894	885	772	754	4,797
医学研究科	752	625	1,017	802	916	845	4,957
医学部附属病院	320	191	211	209	201	216	1,348
工学研究科	451	676	394	281	643	427	2,872
農学研究科	2,065	1,954	2,162	2,249	2,740	2,186	13,356
人間・環境学研究科	620	428	610	467	305	337	2,767
エネルギー科学研究科	248	186	313	259	191	293	1,490
生命科学研究所	764	715	619	670	689	799	4,256
地球環境学堂	45	13	30	17	14	14	133
医生物学研究所	1,981	1,678	1,578	1,948	2,238	1,588	11,011
放射性同位元素総合センター	200	200	218	196	192	225	1,231
国際高等教育院	63	64	31	30	0	29	217
高等研究院	9	0	0	10	0	0	19
フィールド科学教育研究センター	35	18	0	9	10	0	72
物質－細胞統合システム拠点	700	645	521	644	469	634	3,613
環境安全保健機構・低温物質管理部門	454	673	520	418	635	1,012	3,712
総合生存学館	22	19	13	22	17	22	115
合 計	14,274	14,579	14,464	14,460	15,336	14,362	87,475

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

令和5年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
エネルギー理工学研究所	569	548	415	646	460	600	3,238
産官学連携本部	136	124	72	128	140	76	676
化学研究所	1,532	1,443	1,267	1,661	1,577	1,456	8,936
生存圏研究所	69	0	82	0	84	0	235
合計	2,306	2,115	1,836	2,435	2,261	2,132	13,085

液体窒素供給量

令和5年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
農学研究科・農学部	338	273	250	263	243	205	1,572
防災研究所	3	0	0	0	0	0	3
工学研究科・工学部	7	32	88	46	199	363	735
エネルギー理工学研究所	1,154	1,337	1,459	1,239	1,158	1,406	7,753
産官学連携本部	39	76	49	38	37	26	265
化学研究所	2,040	2,120	2,199	2,384	1,881	2,308	12,932
生存圏研究所	175	189	195	194	170	166	1,089
合計	3,756	4,027	4,240	4,164	3,688	4,474	24,349

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

令和5年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・電気工学	0	0	29	117	0	0	146
工学研究科・電子工学	606	343	843	734	1,052	829	4,407
工学研究科・材料化学	30	44	168	27	75	44	388
工学研究科・物質エネルギー化学	538	304	442	442	418	466	2,610
工学研究科・分子工学	86	127	97	129	173	116	728
工学研究科・高分子化学	31	41	20	19	41	20	172
工学研究科・合成・生物化学	107	59	64	100	75	61	466
合計	1,398	918	1,663	1,568	1,834	1,536	8,917

液体窒素供給量

令和5年度

単位：リットル

	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	33	31	33	29	31	75	232
工学研究科・機械理工学専攻	6	36	44	32	26	20	164
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	61	69	42	47	56	50	325
工学研究科・電気工学	619	1,442	962	1,515	2,330	667	7,535
工学研究科・電子工学	17,434	9,267	10,701	11,183	10,148	11,069	69,802
工学研究科・材料化学	1,355	1,502	1,254	1,117	1,066	1,110	7,404
工学研究科・物質エネルギー化学	714	908	1,012	929	861	1,038	5,462
工学研究科・分子工学	449	482	582	672	582	456	3,223
工学研究科・高分子化学	96	150	116	188	237	133	920
工学研究科・合成・生物化学	837	1,093	993	1,209	840	1,013	5,985
工学研究科・化学工学	161	148	121	196	159	149	934
環境安全保健機構	6	8	12	9	10	4	49
地球環境学堂	125	167	123	157	133	165	870
合計	21,896	15,303	15,995	17,283	16,479	15,949	102,905

寒剤供給関係業務 担当者

キャンパス	施設設置場所	担当者 (電話)
吉 田	北部構内・極低温寒剤供給施設	佐々木 豊(3755)、大塚 晃弘(4062, 4055, 4058) 石川 学、五十嵐 聡、伊藤 薫、横山 幸治(4055, 4058) 寒剤配送トラック 090-5128-6769
	北部構内・理学部6号館 CE	化学専攻事務室(3965)、中濱 治和(7664)
宇 治	極低温物性化学実験室	玉野 健一(宇治 17-4551)、市川 能也(宇治 17-4550)
桂	A クラスター・液体窒素 CE	西崎 修司(桂 14-7407, 15-2136)
	B クラスター・極低温施設	多田 康平(桂 14-2881, 15-2136)、掛谷 一弘(桂 15-2265)
	C クラスター・液体窒素 CE	中村 武恒(桂 14-7353)、高津 浩(桂 15-2513)

吉田キャンパス ヘリウムガス回収中継所責任者 (2023年4月現在)

No.	部 局	中 継 所 名	設 置 場 所	責 任 者	所 属 電 話
1	大学院理学研究科	理 学 部 5 号 館	5号館地階 南西隅	北川 俊作	物理学・宇宙物理学 3752
2	放射性同位元素 総合センター	R I セ ン タ ー	R I センター 分館地階	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
3	大学院農学研究科	農 学 部	農学部総合館地階 S-014室	寺本 好邦	森林科学 6257
4	大学院理学研究科	理 学 部 6 号 館	6号館南校舎 地階B08室	道岡 千城	化学 3991
5	大学院理学研究科	総合研究5号館	総合研究5号館 地下B04室	佐々木 豊	物理学・宇宙物理学 3755
6	大学院 情報学研究科	総合研究9号館A棟	地階A-002室	佐藤 高史	情報学 4801
7	大学院工学研究科	材 料 工 学	工学部総合校舎地階 008号室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
8	大学院工学研究科	物 理 工 学	物理系校舎 地階015室	和氣 剛	材料工学 5486
9	工 学 部	工 学 部 R I 研 究 実 験 棟	1階ヘリウム回収室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
10	大学院人間・ 環境学研究科	吉 田 南 3 号 館	地階南端階段下	渡邊 雅之	物質科学 6797
11	総合人間学部	総合人間学部棟	地階1B02室	大槻 太毅	物質科学 6795
12	大学院人間・ 環境学研究科	人間・環境学研究科棟	地階東端階段下	小山田 明	物質科学 2916
13	大学院医学研究科	脳機能総合研究 センター	第3臨床研究棟 1階ガスバッグ室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
14	物質-細胞統合 システム拠点	iCeMS 研究棟 Complex2	iCeMS 研究棟 地階009号室	辻本 将彦	iCeMS 解析センター 9772
15	大学院薬学研究科	医薬系総合研究棟	地下1階B116 ヘリウム回収室	井貫 晋輔	医薬創成情報科学 9268
16	大学院医学研究科	M E G 検 査 室	中央診療棟 地下1階MEG室	松橋 眞生	てんかん・運動異常 生理学講座(病)3320

※42号に掲載した2023年4月時点のヘリウムガス回収中継所責任者リストでNo.6の行の表記が誤っておりました。お詫びして訂正いたします。

環境安全保健機構 低温物質管理部門 併任教員名簿

令和5年10月1日

氏名	職	部屋番号	所属・連絡先
佐々木 豊	教授	総合研究5号館307	TEL 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
寺嶋 孝仁	教授	総合研究5号館407	TEL 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松原 明	准教授	総合研究5号館311	TEL 3787 akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
大塚 晃弘	准教授	総合研究5号館403	TEL 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野 義明	助教	総合研究5号館310	TEL 4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp

「京都大学低温物質科学」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)"

米澤 進吾¹, 寺嶋 孝仁^{2,3}, 編集委員会³

¹京都大学 大学院工学研究科, ²京都大学 大学院理学研究科,

³京都大学 環境安全保健機構 低温物質管理部門

Shingo Yonezawa^{1,3}, Takahito Terashima^{2,3} and Editorial Committee³

¹ Graduate School of Engineering, Kyoto University,

² Graduate School of Science, Kyoto University,

³ Low Temperature and Material Sciences Division,

Agency for Health, Safety and Environment, 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 (通称: LTM 誌, 英文名: Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University))」では, 環境安全保健機構が提供する寒剤・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. 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ひ申し上げます.

投稿にあたっては, 以下第 2 章を御参照のうえ, MS-Word を用いて原稿作成してください. 初校刷りは電子ファイルより作成いたしますので, フォーマットを守っていただくようによろしくお願ひいたします.

完成した原稿は, docx または doc 形式の電子ファイルで yonezawa.shingo.3m@kyoto-u.ac.jp 宛にお送りください. また, pdf ファイルも併せてお送りください.

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 (35 mm (幅) × 40 mm (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 文字程度, 1 ページあたり 40 行程度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) を使用してください. 強調のためのボールドの使用は避けてください. 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半角スペースを 1 個入れてください. また, 章の間には空の行を 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。アクセプト後、印刷用に高解像度の画像ファイルを、Word ファイルとは分けて提出していただくことを推奨しております。

論文等の図を用いる場合は、引用情報を付すとともに、その掲載誌等の利用規約に則って用い、必要であれば著者ご自身の責任で使用の許諾をお取りください。ご自身の論文の図を用いる際でも、掲載誌からの許諾が必要な場合がありますのでご注意ください。

その他の細部については、本稿ならびに下記 Ref. [1]などのスタイルを参考にしてください。

参考文献

下の例のように、[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。

[1] 米澤進吾, 京都大学低温物質科学, **30**, 10 (2017).

[2] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).

著者略歴

こちらに顔写真を
貼り付けてください
35 x 40 mm 程度
(この枠は最終的に
削除してください)

米澤 進吾 (YONEZAWA Shingo)

京都大学工学研究科 電子工学専攻 教授

2008年3月 京都大学 博士(理学) 取得

2008年4月 京都大学大学院理学研究科 研究員

2008年7月 京都大学大学院理学研究科 助教

2019年2月 同准教授

2023年4月より現職

(複数の著者がいらっしゃる場合は全員分をお願いします)



編集委員長交代の挨拶

2006年度より前編集委員長の前野悦輝先生から引き継いで、これまで微力ながら編集の取り纏めをさせていただいてまいりました。この3月で定年になりますので、次号より編集委員長を米澤進吾先生に交代させていただきます。本誌は京都大学の寒剤を利用するユーザーの研究を紹介することはもとより、幅広い物質科学に関する最新の研究成果を発信することを目的に年2回発行してまいりました。現在の環境安全保健機構による寒剤供給体制の前身となる低温物質科学研究センターが発足したのが2002年で、2003年の3月に「低温物質科学研究センター誌」として本誌はスタートしました。以来、寒剤の供給体制の変更に伴って誌名も変わりましたが、内容は一貫して継続し、今回、43号を発行することができました。これまで研究ノート、技術ノートなどの記事をお書きいただいた皆様に感謝いたします。今後も本誌が京都大学のユニークな研究を発信する一環として、より発展していくことを期待しています。

寺嶋孝仁

編集後記

本号より LTM 誌の編集委員に加わり、本号の責任編集者をさせていただきました、工学研究科の米澤です。本年度3月までは理学研究科の物理学・宇宙物理学専攻で超伝導をはじめとする低温実験を行ってきました。4月より工学研究科の電子工学専攻に異動し、今度は桂キャンパスにて新しく研究をスタートしております。

この LTM 誌には私も学生時代から何度か記事を掲載していただいたことがあります。今振り返ると、研究者として駆け出しの時期に日本語の解説記事を多様な研究分野の方向けに書く機会をいただけたことは、特に貴重な経験でした。この度、このように思い出深い LTM 誌に編集委員に参画させていただき、大変光栄に思います。今度は編集側として、若手の方をはじめ低温実験やその関連研究をされている方々の研究発展の一助ができれば幸いに思います。

前ページにご挨拶をいただいたように、長らく編集長の重任を担ってこられた寺嶋先生は本年度末にてご定年です。寺嶋先生のご尽力に心から感謝いたします。先生の培ってこられた伝統を引き継ぎ、さらに発展させていただけるように、編集委員一同努力してまいりたいと思います。

S.Y.

京都大学低温物質科学 (LTM 誌)
Low Temperature and Materials Sciences
(Kyoto University)

第43号 2023年12月 Volume 43, December 2023

編集委員会：寺嶋 孝仁 (編集委員長)，石田 憲二，
中村 裕之，笠原 裕一，藤原 直樹，
前里 光彦，藤田 晃司，佐々木 豊，
米澤 進吾 (本号責任編集者)

事務局：〒 606-8501 京都市左京区吉田本町
京都大学環境安全保健機構 低温物質管理部門
Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

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

印刷：創文堂印刷株式会社