

目 次

第 37 号 2020 年 12 月

研究ノート

- 非共型な結晶対称性に保護されたディラック・ラインをもつ
トポロジカル物質 CaSb_2 における超伝導の発見
..... 池田敦俊 … 3
- 低エネルギー水素イオンを用いて水素化された二酸化チタンの
水素分布と電子状態
..... 長塚直樹 … 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..... 19
- 環境安全保健機構併任教員..... 21

投稿案内..... 22

編集後記..... 23

Table of Contents

Research Reports

Discovery of superconductivity in CaSb_2 , a topological material
with Dirac lines protected by a non-symmorphic symmetry
..... Atsutoshi Ikeda ... 3

Hydrogen Distribution and Electronic Structure of TiO_2 Hydrogenated
with Low-Energy Hydrogen Ions
..... Naoki Nagatsuka ... 11

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus
..... 19

Concurrent Staffs of the LTM Center 21

Call for Manuscript 22

Editor's Note 23

非共型な結晶対称性に保護されたディラック・ラインをもつ トポロジカル物質 CaSb_2 における超伝導の発見

Discovery of superconductivity in CaSb_2 , a topological material with Dirac lines protected by a non-symmorphic symmetry

池田敦俊

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

Atsutoshi Ikeda

Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

We discovered superconductivity in CaSb_2 with a transition onset of 1.8 K. This compound crystallizes in a non-symmorphic structure and is predicted to have topologically protected Dirac lines in its bulk electronic band structure. The Dirac-line material is the topological material of the next generation, following the topological insulator, the topological crystalline insulator, and the Dirac/Weyl semimetal. We hope that this discovery will trigger further experimental and theoretical investigations into unconventional superconductivity in Dirac-line materials.

1. はじめに

超伝導は1911年の発見以来、多くの研究者の興味を集めてきた。おもしろいことに、ある物質で超伝導が発見されるとその周辺物質に研究が波及し、時として新しい分野を作り出してしまふことさえある。銅酸化物における超伝導の発見 [1] が高温超伝導探索を切り開いたことは有名だが、ウラン系超伝導体 [2] は転移温度の低さにもかかわらず強磁性と超伝導の共存状態の研究という一大領域を、鉄系超伝導体 [3] は電子ネマティック状態という超伝導を超えた新しい領域を築いている。新種の発見が重要な役割を果たすのは、おそらくどの自然科学の分野でも共通であろう。

我々は最近、 CaSb_2 という物質が超伝導を示すことを発見した [4]。この物質は非共型と呼ばれる特殊な結晶構造を持っており、それによって電子が特定の方向にだけ相対論的な運動をするという特別な性質を示すと考えられている。このような性質が予想されている物質は数えるほどしかなく [5-8]、さらにその中で超伝導を示すものとなるとさらに数が限られる [9]。本稿ではこの特別な性質の起源と超伝導を示すデータについて解説する。

2. 対称性とトポロジー

近年の物性物理学において、「トポロジー」という言葉がキーワードの一つになっている。2016年のノーベル物理学賞が「トポロジカル相転移および物質のトポロジカル相の理論的発見」に対して贈られたのは記憶に新しい [10]。トポロジーとは、「一般的なモノの形」を分類する数学の概念である。物性物理学においては物質内の電子状態の「一般化された意味での形」をトポロジカ

ル不変量と呼ばれる整数で表し、その不変量に基づいて物質を分類する。トポロジカル物質は散乱に対して安定な表面状態やスピン流などをもち、基礎科学だけでなく応用面でも期待が大きい物質である [11,12,13]。トポロジーによる物質の分類は絶縁体に対して始まったが、現在はバンドギャップを持たない半金属(ゼロギャップ半導体) [14-18] や超伝導体 [19,20,21] にまで拡張されている。

トポロジカル不変量を定義するうえで重要となるのが物質の持つ対称性である。初期のトポロジカル絶縁体を分類するうえで重要な役割を果たしたのが時間反転対称性だった。のちに結晶の持つ鏡映あるいは回転対称性に基づいて新しいトポロジカル不変量を定義できることがわかり、「トポロジカル結晶絶縁体」[22] や「トポロジカル・ディラック半金属」[23] という言葉が生まれた。現在でも様々な対称性のもとで物質を分類し、その特異な性質を理解または予測する研究が進められている。

3. 非共型対称性とディラック・ライン

CaSb_2 では、非共型な結晶対称性に保護されたディラック・ラインが存在する。この章では「非共型」と「ディラック・ライン」という言葉やそれらの関係性について述べる。

非共型な対称性とは中途半端な並進を含む対称性で、具体的には映進対称性とらせん対称性のことである。映進操作はある方向に平行移動したのちに鏡映することであるが、 CaSb_2 ではらせん対称性が重要となるのでこちらを詳しく説明する。図1は CaSb_2 の結晶構造を示している。この結晶を b 軸方向に伸びているらせん対称軸の周りに 180° 回転し、さらに b 軸方向に単位胞の半分だけ並進させてみる。すると、たとえば左下奥の Ca 原子は回転によって左上手前に移動し、さらに並進によって右上手前の Ca 原子と同じ位置に移動する。もともと右上手前にあった Ca 原子は隣の単位胞の左下奥の Ca 原子と重なる。これがらせん対称性である。このように中途半端な並進を含む非共型対称性は点群では考慮されておらず、空間群で初めて現れる。

次に、らせん対称性が CaSb_2 のバンド構造にどのように影響するか考える [25]。 CaSb_2 の結晶が属する空間群は $P2_1/m$ (No. 11, C_{2h}^2) であり、可能な対称操作は b 軸周りのらせん操作 2_1 , $b = 1/4$ 面での鏡映操作 m , 単位胞中心での空間反転操作 $\Gamma = m2_1$ である。ブリュアン域境界の $k_y = \pi/b$ では $2_1 m = -m2_1$ という交換関係が成り立つ。したがって、ある n 番目のエネルギー固有状態 $|k_x, \pi/b, k_z\rangle_n$ とそれにらせん操作を施した $2_1|k_x, \pi/b, k_z\rangle_n$ では、鏡映操作を施す演算子 m の固有値の正負が異なる。つまり $|k_x, \pi/b, k_z\rangle_n$ と $2_1|k_x, \pi/b, k_z\rangle_n$ は異なるバンドということになる。一方、 $|k_x, k_y, k_z\rangle_n$ とそれを空間反転した状態 $m2_1|k_x, k_y, k_z\rangle_n$ が波数空間の (k_x, k_y, k_z) と $(-k_x, -k_y, -k_z)$ で同じエネルギーを持つように、 $|k_x, \pi/b, k_z\rangle_n$ と $2_1|k_x, \pi/b, k_z\rangle_n$ も $(k_x, \pi/b, k_z)$ と $(-k_x, \pi/b, -k_z)$ で同じエネルギーを持つ。このため図2のように、波数空間で $(k_x, \pi/b, k_z)$ から $(-k_x, \pi/b, -$

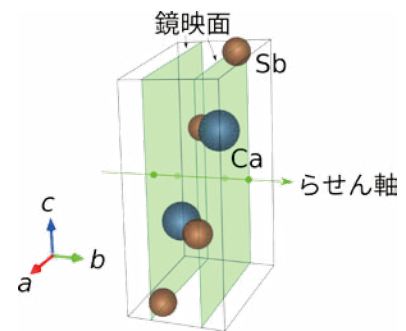


図1. CaSb_2 の結晶構造。青色の大きな球が Ca 原子、茶色の小さな球が Sb 原子を表す。VESTA により作成 [24]。

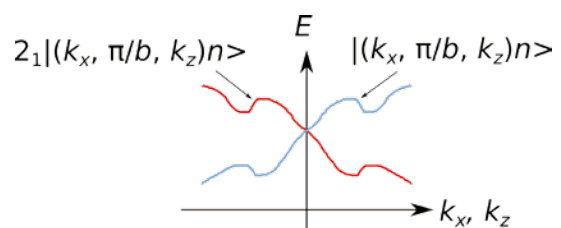


図2. CaSb_2 のバンド構造の模式図。バンドが交差している点がディラック・ラインの一部である。

k_z)に移動する間に、必ず $|(k_x, \pi/b, k_z)n\rangle$ が属するバンドと $2|(k_x, \pi/b, k_z)n\rangle$ が属するバンドがエネルギー的に交差しなければならない。らせん対称性によって、CaSb₂ のバンド構造ではバンド交差が約束されるのである。

このバンド交差はトポロジカル不変量を用いて記述することもできる。あるエネルギー以下のバンドの m の固有値を足しあわせて $N(k_x, k_z) = \sum_n \langle (k_x, \pi/b, k_z)n | \text{im} | (k_x, \pi/b, k_z)n \rangle$ という整数値の量を定義すると、 $N(k_x, k_z) = -N(-k_x, -k_z)$ となる。 $N(k_x, k_z) \neq 0$ のときにはトポロジカル数が増えるので、 $(k_x, \pi/b, k_z)$ と $(-k_x, \pi/b, -k_z)$ の間でエネルギーギャップが閉じなければならない。そのようにギャップが閉じている点でバンドが交差している。波数空間の $k_y = \pi/b$ 面上を動く限り、どのような経路を通ってもトポロジカル数は変化しない。つまり図3のようにバンド交差は線状に連なっており、その線が $N(k_x, k_z)$ が異なる領域の境界になっている。

このような線状に連なったバンド交差はディラック・ラインと呼ばれる。この名前は相対論的量子力学におけるディラック方程式を考案した物理学者ポール・ディラックに由来する。ディラック方程式によると粒子のエネルギー E は $E = \pm c(m_0^2 c^2 + \hbar^2 k^2)^{1/2}$ で与えられ、とくに質量 $m_0 = 0$ のときは $E = \pm \hbar c k$ という線形分散になる。3次元のどの方向にも線形の分散を持つバンドはディラック・コーンと呼ばれ、ある方向にはエネルギー正負の縮退が解けずに残り2次元に線形な分散を持つものはディラック・ラインと呼ばれる。CaSb₂ はまさにこのディラック・ラインを持っているため、本稿の表題にあるとおり CaSb₂ は「非共型な結晶対称性に保護されたディラック・ラインをもつトポロジカル物質」なのである。

4. CaSb₂ の超伝導の発見

我々が CaSb₂ で超伝導を発見したのは、まったくの偶然だった。というのも、我々はずっと別の物質 Ca₄Sb₂O において超伝導を探索していた。我々の研究室は、カンタム・デザイン社製の汎用測定装置 PPMS と断熱消磁冷却オプションを所有している。試料をセットすれば全自動で約 0.1 K まで到達でき、測定にかかる時間は準備を含めて半日以下という優れたものである [26]。この装置を武器に、質の悪い試料でもとりあえず測って超伝導性を確かめるという作業を繰り返していた。今思えば、質の悪い試料を測っていたことが功を奏した。

2019年の1月ごろ、Ca₄Sb₂O のつもりで作った試料が超伝導のような振る舞いを示した。しかし当時の試料には Ca₄Sb₂O 以外にも不純物が多く含まれ、実際にどの物質が超伝導体なのか特定できなかった。そこで我々はあえて不純物を合成し、それらが超伝導を示すか調査した。すると、CaSb₂ が約 1.8 K で超伝導を示すことがわかってしまった。残念ながら Ca₄Sb₂O は超伝導体ではなかったようだ。この結果が 2019年の9月のことだった。しかし、肩を落としたのもつかの間(という表現は奇妙だが)、論文やデータベースを検索してみると CaSb₂ が超伝導を示すことは今まで知られていなかったのである。

CaSb₂ が新超伝導体だと判明してからは、論文執筆まで時間との戦いだった。先に紹介したとおり、CaSb₂ は理論的に大変興味深く、ディラック・ラインによる特異な電子の振る舞いを

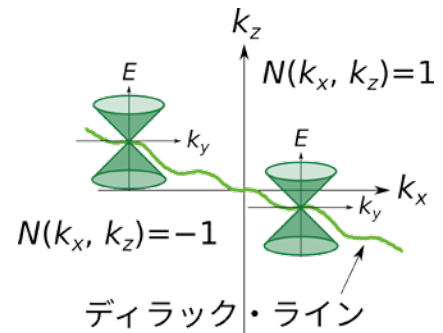


図3. 波数空間でのディラック・ラインの模式図。ディラック・ラインを挟んで $N(k_x, k_z)$ の正負が異なる。ディラック・ラインに沿わない方向に波数を変化させると線型のエネルギー分散となっている。

観測したと主張する実験結果も 2019 年に報告されていた [25]. すでにどこか別の研究室でも超伝導を発見して論文を書いているかもしれないと思った。(余談だが、筆者は当時博士課程 3 回生で、博士論文審査までに論文を投稿しなければならないという意味でも時間との戦いだった。) 超伝導性の確認は交流磁化率測定で行っていたが、科学的に説得力を持って超伝導を主張するには電気抵抗測定によるゼロ抵抗の確認が不可欠である。試料の質の向上に若干手間取ったが、無事に 2019 年 10 月にゼロ抵抗を観測できた。また、わずかな不純物ではなく試料の大部分が超伝導になっていることを確かめるため、 ^3He 冷凍機を用いて 0.5 K までの直流磁化率と 0.4 K までの比熱も測定した。すべてのデータがそろったのは 2019 年 12 月 10 日だった。これらのデータをもとに論文を執筆し、2020 年 1 月 3 日に投稿、2020 年 2 月 25 日に米国物理学会 *Physical Review Materials* 誌の *Rapid Communication* として受理された [4]. *Rapid Communication* とは、特に重要な成果として出版作業を優先的に処理してもらえらる区分である。

5. CaSb_2 における超伝導の性質

図 4 は CaSb_2 の直流磁化率 M/H の温度依存性である。この測定には京都大学環境安全保健機構低温物質管理部門の ^3He オプション付き汎用 SQUID 磁束計を共同利用させていただいた。1.8 K 以下で、超伝導の特徴である強い反磁性を示していることがわかる。超伝導体では、 M/H は -1 になる。実際のデータでは試料の形状の影響で見かけの反磁性が -1 より大きくなっているが、わずかな不純物ではなく試料の大部分が超伝導になっていることが確認できた。 $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$ の磁場をかけると、反磁性は大きく抑制されている。これより、超伝導の下部臨界磁場 $\mu_0 H_{c1}$ は 5 mT 以下であることが分かった。

様々な磁場下での電気抵抗率の温度依存性を図 5 (a) に示す。直流磁化率と同じくゼロ磁場下では 1.8 K から電気抵抗が減少し始め、1.2 K 以下で電気抵抗がゼロになっている。まぎれもない超伝導の証拠である。磁場を大きくすると超伝導転移温度が下がっていき、 $\mu_0 H = 240 \text{ mT}$ 以上では超伝導転移がほとんど抑制されている。

「超伝導転移温度」を「電気抵抗が磁場下での値の 5%, 50%, 95% になる温度」と定義して描いた相図が図 5 (b) である。この相図より、0 K における上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}$ は 0.17 ~ 0.26 T と見積

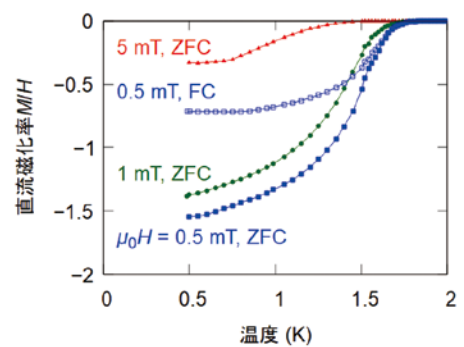


図 4. CaSb_2 の直流磁化率の温度依存性。グラフ上の数値は外部磁場 $\mu_0 H$ の大きさを示す。また、Zero Field Cooled (ZFC) はゼロ磁場下で冷却してから磁場をかけて測定したデータ、Field Cooled (FC) はあらかじめ磁場をかけた状態で冷却して測定したデータである。1.8 K 以下でマイスナー効果 (強い反磁性) を示していることがわかる。

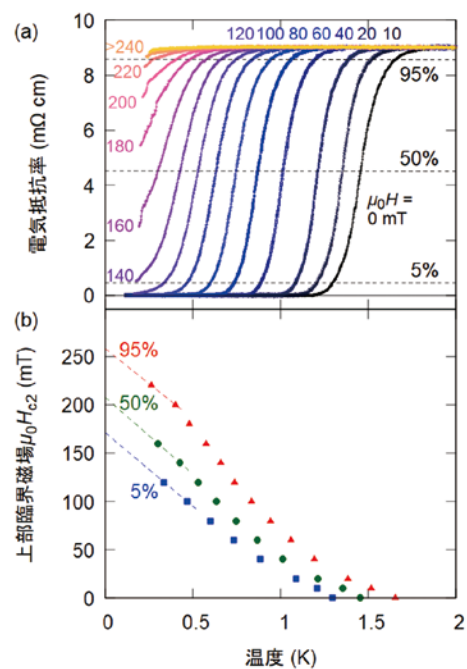


図 5. CaSb_2 の (a) 電気抵抗率と (b) 上部臨界磁場の温度依存性。ゼロ磁場下では 1.2 K 以下でゼロ抵抗を示し、外部磁場 $\mu_0 H$ を大きくすると転移温度が下がっている。絶対零度における上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}$ は 0.17 ~ 0.26 T と見積もられる。

もられた. $\xi_{GL}^2 = \Phi_0 / (2\pi\mu_0 H_{c2})$ を用いてギンツブルク-ランダウ・コヒーレンス長 ξ_{GL} に換算すると, ξ_{GL} は約 40 nm となる. 直流磁化率測定から見積もられた H_{c1} の上限と組み合わせると, 磁場侵入長は $\lambda > 240$ nm, ギンツブルク-ランダウ・パラメーターは $\kappa > 5.4$ と推定される.

ところで, 図 5 (b) にあるような H_{c2} の温度依存性は「教科書的」なものではない. Werthamer-Helfand-Hohenberg の理論 [27] によると, $\kappa^2 > 1/2$ である第二種超伝導体の H_{c2} は多くの場合, 温度に対して上に凸である. ところが図 5 (b) では, ある温度範囲で H_{c2} が下に凸になっている. はっきりとはわからないが, おそらく粒子間で超伝導が弱く結びついていることが原因ではないかと考えている. そもそもこれらの測定は, CaSb₂ の粉末を押し固めたペレットを用いて行った. それぞれの粉末粒子が超伝導になる温度と, 粒子同士の境界も含めてペレット全体が超伝導になる温度がずれていることで, 図 5 (b) のような複雑な温度依存性を示している可能性がある.

粒子間の境界の影響がはっきり見て取れるのが図 6 の交流磁化率である. 上のパネルが交流磁化率の実部に対応し, 一般的には直流磁化率と似た振る舞いを示す. 1.7 K 以下で反磁性を示しているのは図 4 と同じだが, 交流磁化率では 1 K 以下で反磁性が強くなっている. 下のパネルが交流磁化率の虚部に対応し, 転移に伴うエネルギー散逸を表している. 1.7 K でのピークの何倍も大きなエネルギー散逸が 1 K 付近で起こっていることがわかる. この 1 K での反磁性の増大が, 粒子間の超伝導転移を示している. 交流磁場 H_{AC} を大きくすると, 1.7 K で起きるそれぞれの粒子の超伝導はほとんど影響を受けないが, 粒子間の超伝導は転移温度が下がって反磁性も小さくなっている. このように, それぞれの粒子と粒子間の超伝導転移は磁場に対して異なるふるまいを示す. これが図 5 (b) の相図における H_{c2} の複雑な温度依存性の原因と考えられる.

バルク超伝導を決定づけるのが図 7 (a) の比熱データである. 1.5 K 以下で相転移に伴う明確な異常を示している. 細かく見ると, この比熱の温度依存性も超伝導に典型的なものではない. Bardeen-Cooper-Schrieffer 理論 [28] によると, 超伝導転移温度において比熱は不連続に変化する. 実験データでみられる幅広い異常は, 転移温度の異なる超伝導転移がいくつも重なったものと解釈できる. その「重み」を示したのが図 7 (b) である. 試料の大部分が 1.4 ~ 1.5 K で超伝導転移するが, 低温まで転移が続いているのが分かる. この「重み」を積算することで, 0 K での超伝導体積分率は 65% と見積もられた.

以上のデータから, CaSb₂ は 1.8 K でバルク超伝導を示すと結論付けられる.

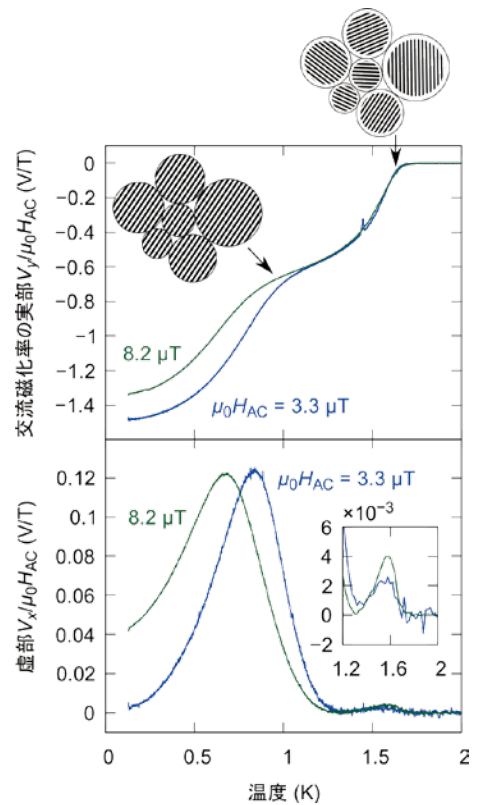


図 6. CaSb₂ の交流磁化率の温度依存性. 交流磁場の大きさ $\mu_0 H_{AC}$ を大きくすると, 1.7 K での超伝導転移はほとんど影響されないのに対し, 約 1 K 以下での反磁性は転移温度が下がって大きさが小さくなっている. このことから, 約 1 K での反磁性は粒子境界の超伝導転移であることがわかる. 模式的には, 試料粒子を表す円の斜線部が超伝導になっている.

6. トポロジカル超伝導の可能性

CaSb₂ ではディラック・ライン上に非共型な対称性によるエネルギー縮退が存在する。京都大学基礎物理学研究所の佐藤教授の研究室と共同研究を行い、ディラック・ライン周辺の異なる軌道間でクーパー対を作れば、ブリュアン域の境界にライン・ノードを持つ奇パリティの超伝導が可能であることが分かった [4]。しかしながら、CaSb₂ という特定の物質において非共型の対称性がどのように超伝導状態に影響するか、詳細はわかっていない。そこで我々は現在、CaSb₂ におけるトポロジカル超伝導の可能性を理論的にさらに詳しく調査する共同研究を行っている。

7. まとめと今後の展望

本稿では CaSb₂ を舞台として、非共型な対称性とディラック・ラインの関係についての理論を説明したのち、超伝導発見を示す実験データを紹介した。「トポロジー」や「非共型」という言葉、あるいは超伝導という現象に少しでも親しんでいただけたらどうか。

新しい超伝導体が見つかり、その詳しい性質を明らかにしようといろいろな共同研究が生まれる。CaSb₂ では現在、可能な超伝導状態を理論的に分類する研究 [29] や、超伝導対称性を明らかにするための核磁気共鳴 [30] と超伝導の圧力依存性を調べる実験 [31] が進行中である。また、試料の質を向上することも課題である。現在の試料では比熱の異常が幅広だが、良質の試料で鋭い超伝導転移が見られれば、比熱の温度依存性から超伝導ギャップ関数のノード構造を明らかにできる。そこで我々は CaSb₂ の単結晶育成に挑戦している [32]。単結晶を用いれば比熱の温度依存性のほかにさまざまな物理量の角度依存性や表面状態を調査できるので、トポロジーについての直接的な情報が得られる。これらの一連の研究をとおして、CaSb₂ のみならず非共型な結晶対称性を持つ超伝導体についての研究が理論・実験の両面から進展することを願う。

謝辞

本成果は京都大学理学研究科の川口真世氏、鯉淵駿氏、米澤進吾准教授、前野悦輝教授、京都大学基礎物理学研究所の橋本樹博士と佐藤昌利教授、大阪大学理学研究科の川上拓人助教との共同研究により得られたものです。また、北川俊作助教や石田憲二教授をはじめとする固体量子物性研究室の皆様にも多くの助言をいただきました。さらに、本研究には京都大学環境安全保健機構低温物質管理部門による液体ヘリウムと液体窒素の供給が不可欠でした。直流磁化率測定では同部門の汎用 SQUID 磁束計を共同利用させていただきました。この場をお借りして皆様にお礼申し上げます。

この研究は、科学研究費補助金新学術領域研究「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」

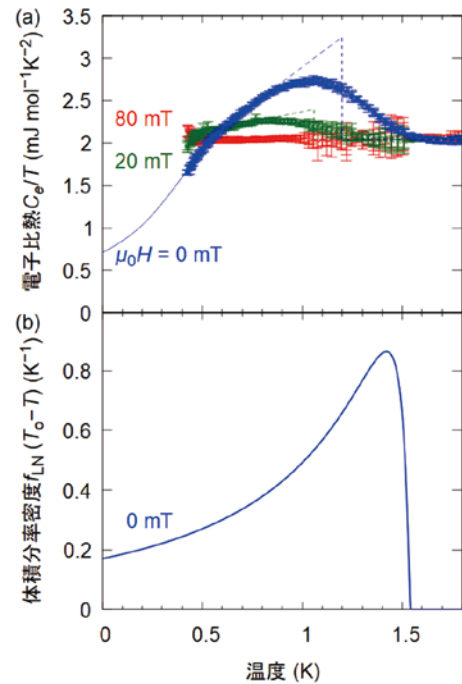


図 7. CaSb₂ の (a) 比熱と (b) 超伝導体積分率密度の温度依存性. ゼロ磁場下では約 1.5 K 以下で幅広な超伝導転移を示す. ゼロ磁場下での体積分率密度 $f_{LN}(T_c - T)$ を見ると、ある温度で試料の全部が超伝導転移するのではなく、低温まで試料の一部が転移を続けていることがわかる。

(KAKENHI JP15H05851, JP15H05852, JP15H05855, and No. JP15K21717), 基盤研究 (B)「対称性と相関によって生じる多様な量子秩序相の研究」(JP17H02922), 若手研究 (A)「ネマティック超伝導とトポロジカル超伝導の制御」(JP17H04848), 特別研究員奨励費「逆ペロブスカイト酸化物の新超伝導体と関連物質の研究」(JP17J07577), 研究拠点形成事業 (A. 先端拠点形成型)「酸化物超伝導体・強磁性体界面と微細構造素子での新奇超伝導開拓の国際ネットワーク」, 公益財団法人泉科学技術振興財団の平成 28 年度研究助成 (H28-J-146) の支援を受けました。

参 考 文 献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] S. S. Saxena *et al.*, *Nature* **406**, 587 (2000).
- [3] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [4] A. Ikeda *et al.*, *Phys. Rev. Materials* **4**, 041801(R) (2020).
- [5] J.-M. Carter, V. V. Shankar, M. A. Zeb, and H.-Y. Kee, *Phys. Rev. B* **85**, 115105 (2012).
- [6] Y. Chen, Y.-M. Lu, and H.-Y. Kee, *Nat. Commun.* **6**, 6593 (2015).
- [7] Q.-F. Liang *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 085427 (2016).
- [8] Y. Sun *et al.*, *Phys. Rev. B* **95**, 235104 (2017).
- [9] J. J. Neumeier and M. G. Smith, *Physica C* **542**, 1 (2017).
- [10] 日本物理学会『2016 年ノーベル物理学賞は, 「トポロジカル相転移および物質のトポロジカル相の理論的発見」の業績により, David J. Thouless 教授 (ワシントン大学, アメリカ合衆国), F. Duncan M. Haldane 教授 (プリンストン大学, アメリカ合衆国), J. Michael Kosterlitz 教授 (ブラウン大学, アメリカ合衆国) の 3 氏が受賞することに決定。』<https://www.jps.or.jp/information/2016/10/2016david-j-thoulessf-duncan-m-haldanej-michael-kosterlitz3.php>
- [11] M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [12] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011).
- [13] Y. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 102001 (2013).
- [14] B. Yan and C. Felser, *Annu. Rev. Condens. Matter. Phys.* **8**, 337 (2017).
- [15] N. P. Armitage, E. J. Mele, and A. Vishwanath, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015001 (2018).
- [16] C. Fang, Y. Chen, H.-Y. Kee, and L. Fu, *Phys. Rev. B* **92**, 081201(R) (2015).
- [17] A. Yamakage, Y. Yamakawa, Y. Tanaka, and Y. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 013708 (2016).
- [18] S. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **95**, 245208 (2017).
- [19] Y. Tanaka, M. Sato, and N. Nagaosa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011013 (2012).
- [20] M. Sato and S. Fujimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 072001 (2016).
- [21] M. Sato and Y. Ando, *Rep. Prog. Phys.* **80**, 076501 (2017).
- [22] L. Fu, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 106802 (2011).
- [23] Z. K. Liu *et al.*, *Science* **343**, 864 (2014).
- [24] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [25] K. Funada, A. Yamakage, N. Yamashina, and H. Kageyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 044711 (2019).
- [26] S. Yonezawa *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 093903 (2015).
- [27] N. Werthamer, E. Helfand, and P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
- [28] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [29] T. Hashimoto *et al.*, in preparation.
- [30] 高橋秀光ら, 日本物理学会 2020 年秋季大会 11pD2-10 (2020).
- [31] 北川俊作ら, 日本物理学会 2020 年秋季大会 11pD2-11 (2020).
- [32] 川口真世ら, 日本物理学会 2020 年秋季大会 11pD2-9 (2020).

著者略歴



池田敦俊 (IKEDA Atsutoshi)

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 特定研究員

2020年3月 京都大学理学博士

2020年4月より現職

低エネルギー水素イオンを用いて水素化された二酸化チタンの 水素分布と電子状態

Hydrogen Distribution and Electronic Structure of TiO₂ Hydrogenated with Low-Energy Hydrogen Ions

長塚直樹

京都大学大学院理学研究科

Naoki Nagatsuka

Graduate School of Science, Kyoto University

Hydrogenation of TiO₂ enhances its visible photoabsorption, leading to efficient photocatalytic activity. However, the role of hydrogen has not been fully understood. I introduce recent our studies on the hydrogenation of the rutile TiO₂ (110) surfaces and the anatase TiO₂ (101) surfaces. On the rutile TiO₂ (110) surfaces, an in-gap state (IGS) was formed at ~ 0.8 eV below the Fermi level, and the bands were downward bent by 0.5 eV with hydrogen irradiation. The H depth profile showed a maximum at about 1 nm, extending to ~ 30 nm with an average concentration of 5.6 at. %. On the anatase TiO₂ (101) surfaces, hydrogen irradiation induces an in-gap state 1-1.6 eV below the Fermi level and a downward band bending of 0.27 eV. The H depth profile at 300 K shows a surface peak with little concentration in a deeper region. At 200 K, on the other hand, the H depth profile shows a maximum at about 1 nm below the surface along with a broad distribution extending to 50 nm. These results show that H diffusion in anatase TiO₂ is much faster than in rutile TiO₂.

1. はじめに

二酸化チタンはエネルギー変換や2次電池、医療など多くの分野での応用が期待されている。特に、光触媒のモデル物質としてよく知られており、構造異性体間で触媒活性が異なることが知られているが、その起源は明らかとなっていない。図1に、主に研究対象とされているルチル型とアナターゼ型の結晶構造を示す。この2つの構造異性体間で、ドーピングや格子欠

陥により、電子数を増加させた際に誘起される電子状態の変化が大きく異なることが明らかとなってきた。この電子状態は欠陥によって誘起される局所的な歪みに関連しており、同じ結晶構造であっても欠陥種によって異なることから、どのような電子状態が形成されるかを予想することは困難となっている。筆者はこれまで、二酸化チタン表面に形成される格子欠陥の位置や量を制御することで、欠陥が誘起する電子状態の変化を明らかにする研究を行ってきた。

近年、二酸化チタンナノ粒子を高圧の水素ガスや、水素プラズマ中で還元することで、可視光応答を示し、光触媒活性が向上することが報告された [1]。この物質は黒色を呈することから

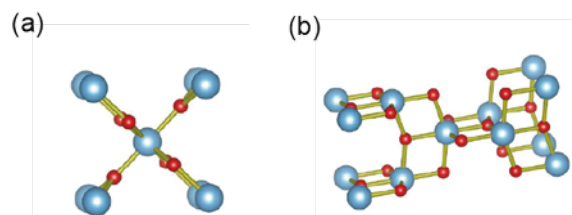


図1. 二酸化チタンの結晶構造. (a) ルチル型. (b) アナターゼ型. 元素の色: 青; チタン, 赤; 酸素

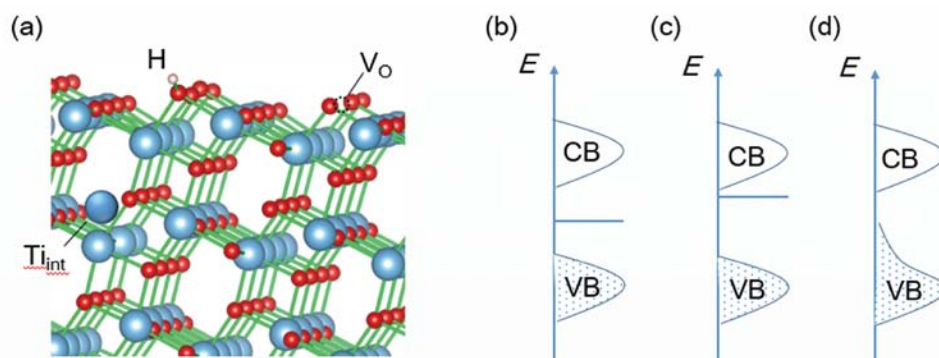
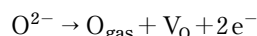


図 2. (a) 二酸化チタンに見られる点欠陥の模式図. H は水素原子, VO は酸素欠損, Ti_{int} は格子間チタンを表す. 元素の色: 青; チタン, 赤; 酸素. (b), (c), (d) 格子欠陥が誘起する電子状態変化. それぞれ, (b) スモールポーラロンと (c) ラージポーラロン, (d) ブラックチタニアに対応する.

ブラックチタニアと呼ばれ, レアメタルを用いずに水分解による水素発生を可能とする物質として注目されている. 水素処理によってナノ粒子表面層のみが不規則な構造をとることが黒色の起源とされているが, その構造と電子状態や水素との関係は明らかとなっていない. 本稿では, 筆者が最近行ったルチル型二酸化チタンとアナターゼ型二酸化チタンの水素化に関する研究について紹介する.

2. 二酸化チタンにおける格子欠陥と電子状態変化

金属酸化物は, 一般的に酸素欠損 (V_o) ができやすい. 酸化物結晶中では酸素は O^{2-} の状態にあり, 酸素欠損が生成されると新たに 2 つの電子を物質に供与する. すなわち,



である. 図 2 に酸素欠損の模式図を示す. 酸素欠損は結晶中から酸素原子が抜けた場所に形成される空孔のことである. この他にも, 典型的な欠陥として格子間チタンや酸素と結合した格子間水素などがある. これらの欠陥はいずれも電子を供与することが知られている [2-5].

二酸化チタンは 3 eV 程度のバンドギャップを有する半導体であり, 価電子帯は主に $O2p$ 軌道, 伝導帯は主に $Ti3d$ 軌道からなる. 図 2 (b), (c) に二酸化チタンにドーパされた電子がとり得る電子配置を示す. この図では, VB が価電子帯, CB が伝導帯を表している. 二酸化チタンの価電子帯は完全に占有されているので, ドーパされた電子は, 電子 - 格子相互作用がなければ伝導帯の底を占有し, 空間的に非局在化した状態をとる. しかし, 余剰電子と格子の間に電子 - 格子相互作用が働いていると, 電子の結合エネルギーが安定化し, (b) や (c) のようにギャップ中に準位を形成する. このとき, 電子は周りの格子歪みと結びつき, 空間的にも局在化する. 伝導帯の底からどれだけエネルギー的に安定化し, 空間的にどれだけ局在するかは, 電子 - 格子相互作用によるエネルギー利得と格子歪みによるエネルギー損失のバランスによって決まる. 電子 - 格子相互作用により, 格子歪みと結びついた電子は 1 つの粒子とみなされる. この準粒子はポーラロンとよばれ, 空間的な局在の度合により分類されている [6]. 余剰電子が局在している原子位置の再隣接原子の歪みと結びつき, 空間的に局在している状態はスモールポーラロンと呼ばれている. スモールポーラロンは, 結晶中の等価なサイトをホッピングすることにより電気伝導に寄与する. これに対して, 電子が数ユニットセル分の歪みと結合した状態も存在し, この状態はラージポーラロンと呼ばれる. ラージポーラロンは, 数ユニットセル内を比較的自

由に移動することができる。どのようなポーラロンが形成されるかは、余剰電子近傍の局所的な領域でおこる電子 - 格子相互作用によるため、予測は困難を極める。電子 - 格子相互作用は、電子密度にも左右されると考えられ、欠陥から供与された余剰電子か光励起による余剰電子かでもその振る舞いが変わることが予想される。二酸化チタン中のポーラロンの状態についての研究が盛んに行われているが、ラージポーラロンの状態が観測されたのはアナターゼ型二酸化チタン中のみである [7-9].

一方で、ブラックチタニアの電子状態を観測すると、ギャップ中準位は観測されず価電子帯に肩を持つ電子構造が得られた [1]. この結果として、バンドギャップが狭まり、可視光吸収を示すようになる。透過電子顕微鏡による観測から、表面から数 nm の領域にわたってアモルファス構造をとっていることが報告されたが、このような構造や電子状態と水素の関係は明らかとなっていない。そこで、筆者らは低エネルギーイオンを用いて二酸化チタンの水素化を試み、そのときの電子状態と水素分布を調べた。試料にはルチル型二酸化チタンとアナターゼ型二酸化チタンの単結晶を用い、それぞれの最安定面に対して研究を行った。

3. ルチル型二酸化チタン (110) 面における電子状態変化と水素分布 [10]

図 3 に 300 K において 0.5 keV の水素イオンをルチル型二酸化チタン (110) 面に照射した際の電子状態変化を示す。清浄表面の価電子帯は -9 から -3 eV の範囲に観測され、これより低いエネルギー範囲には 2 次電子の大きなピークが観測された。一方で、フェルミ準位に対応する 0 eV から -3 eV までのバンドギャップ中には準位が観測されなかった。この表面に水素イオンを照射すると、価電子帯が下方へシフトする様子が観測された (図 3 ((a))). これは電荷蓄積層の形成に伴うバンドベンディングとして知られ、価電子帯の下方へのシフトは表面にあらたに電子が供給されたことを示唆している。このとき、フェルミ準位から 0.8 eV 下に新たに準位が観測された。この準位は先行研究において酸素欠損を導入した表面や水素原子曝露により水素を吸着させた表面 (以下、水素吸着表面とする) において観測された準位とよく一致している [2,3].

バンドベンディングの大きさやギャップ中準位 (IGS) の強度は、水素イオンの照射量とともに変化した。その様子を図

4 に示す。価電子帯のシフトは、水素イオン照射を開始してから 10 分程度で飽和することがわかる。また、ギャップ中準位は照射量とともに連続的に変化した。これらの傾向は、水素吸着表面で観測された変化と一致している。しかし、変化の程度は異なり、水素吸着表面では価電子帯のシフトは 0.2 eV であったのに対し、水素イオンを照射した表面では 0.5 eV であった。さらに、ギャップ中準位の面積強度は水素吸着表面に比べて 10 倍程度大きかった。表面付近の水素量を調べるために X 線光電子分光法により O1s の準位を観測し、O のピークと OH 誘起のピークの強度比から表面付近の水素量を見積もった。検出深さを 1 nm と仮定すると、水素量は $(5.6 \pm 0.2) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (1.1 ML) であった。ここで、1 ML は表面のユニットセルの密度である $5.17 \times$

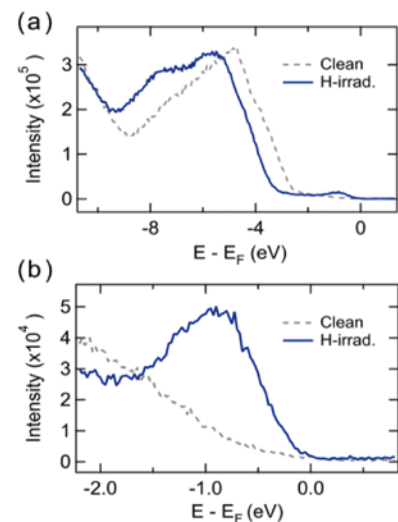


図 3. 紫外光電子分光法によるルチル型二酸化チタン (110) 面に水素を照射した際の電子状態変化. (a) 価電子帯付近と (b) フェルミ準位近傍のスペクトル.

10^{14}cm^{-2} を基準としている．先行研究の水素吸着表面の飽和吸着量は $(3.3 \pm 0.3) \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ であり，両者を比較から，ギャップ中準位の強度は水素のみでは説明できないことがわかる．このことから，水素イオン照射により，ギャップ中準位を誘起する酸素欠損や格子間チタンといった格子欠陥が形成されることを見出した．

このような状況下で水素の分布はどうなっているであろうか．シミュレーションソフト (SRIM-2013) により，0.5 keV の水素分子イオンと水素原子イオンの侵入長を計算すると，結果はそれぞれ 6.4 nm と 6.1 nm であった．図 5 に共鳴核反応法によって測定した水素分布を示す．図 5 (a) に示すように，水素イオン照射表面では，表面から 1 nm で最大値をとる非対称なピークが観測された．このピークは表面から 30 nm 程度まで有限の強度をもち，水素イオンの侵入長より 20 nm 以上深いところまで水素が拡散している様子がわかる．また，照射時間の比較から，水素イオンを 10 分間照射した時点で，水素量が飽和していることがわかる．侵入した水素の量を見積もると， $(4.2 \pm 1.4) \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ($8.2 \pm 2.6 \text{ ML}$) であった．

水素量が飽和した後に，673 K まで昇温すると水素分布の変化が観測された．図 5 (b) にその様子を示す．試料を昇温すると表面のピーク強度は半減し，対称なピークとなった．水素量を見積もると， $(7.2 \pm 0.4) \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ($1.4 \pm 0.2 \text{ ML}$) であった．このとき，ギャップ中準位の強度は半減していた．また，5-30 nm かけても水素は減少し， $(1.5 \pm 0.6) \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の一様な濃度を示した．水素吸着表面の飽和吸着量との比較から，水素は最表面のみならず，サブサーフェス領域にも分布していることがわかる．また，加熱による分布の変化から，表面付近には水素の結合状態が複数あり，673 K においても水素の拡散が起こらない強い結合が存在することがわかった．

SRIM-2013 により，0.5 keV の水素原子イオンおよび水素分子イオンの酸素欠損と格子間チタンの生成確率を計算すると 0.1 % であった．つまり，水素イオンとの衝突による格子欠陥の生成はほとんど起こらない．それにも関わらず，表面には格子欠陥が生成されている．これはおそらく，水素イオン照射中に表面に拡散してきた水素が表面の酸素と反応し，水分子として脱離しているためだと考えられる．先行研究でも，表面に吸着した水素が水分子として脱離し，酸

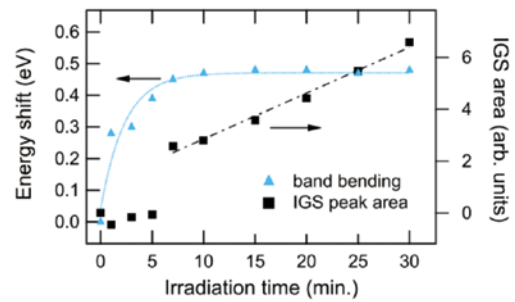


図 4. 水素イオン照射によるバンドベンディングとギャップ中準位 (IGS) の面積強度の変化

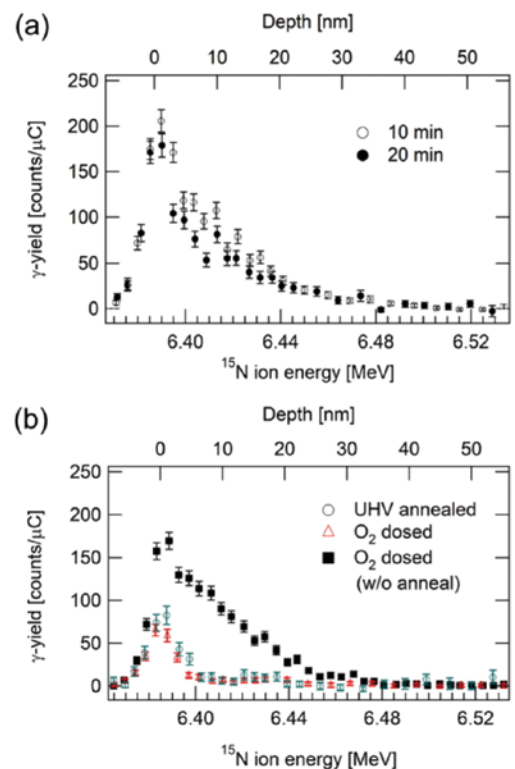


図 5. (a) 共鳴核反応法による水素イオン照射後のルチル型二酸化チタン (110) 面における水素分布. (b) 超高真空 (UHV) アニール後と 100 L 酸素暴露後の水素分布. Δ : UHV アニール後に酸素暴露, \blacksquare : 水素照射後に酸素暴露. 酸素暴露による水素分布の変化は見られなかった.

素欠損を生成するという報告がなされている [11,12]. 一方で, 加熱により脱離した水素は, 主に水素分子として脱離していると考えられる. もし, 水素が表面の酸素を伴って水分子として脱離すると, 欠陥が新たに増えることになるので, ギャップ中準位の強度は増加するはずである. しかし, 加熱によりギャップ中準位の強度は減少していた. これは, ギャップ中準位を誘起する新たな格子欠陥を生成せずに吸着水素が減少したと考えると理解できる.

4. アナターゼ型二酸化チタン (101) 面における電子状態変化と水素分布 [13]

図 6 に 300 K において 0.5 keV の水素イオンをアナターゼ型二酸化チタン (101) 面に照射した際の電子状態変化を示す. ルチル型二酸化チタン (110) 面の結果と同様に, 清浄表面の価電子帯は 9 から 3 eV の範囲に観測され, フェルミ準位に対応する 0 eV から 3 eV までのバンドギャップ中には準位が観測されなかった. この表面に水素イオンを照射すると, 価電子帯が下方へシフトし, フェルミ準位から 1.2 eV 下に新たに準位が観測された. このエネルギー位置は先行研究で酸素欠損が形成する準位と一致している [8,14].

バンドベンディングの大きさやギャップ中準位の強度も, ルチル型二酸化チタン (110) 面と同様の傾向を示した. その様子を図 7 に示す. 価電子帯のシフトは, 水素イオン照射を開始してから 10 分程度で飽和することがわかる. また, ギャップ中準位は照射量とともに連続的に変化した. ルチル型二酸化チタン (110) 面の結果と比較すると, ギャップ中準位の変化を照射時間 0 分へ外挿したときの値が異なっていることがわかる. アナターゼ型はギャップ中準位の強度はちょうど 0 になるが, ルチル型では正の値をとる. 照射時間 0 分で正の値をとることは, ルチル型二酸化チタンには, 照射前から表面上に欠陥が存在していることを示唆している. これは, 両物質で酸素欠損の振舞いが異なることに起因している. 酸化物は一般に酸素欠損が生成されやすく, 劈開した表面でさえ酸素欠損が観測されている [15]. ところが, アナターゼ型二酸化チタン (101) 面上では, 室温において酸素欠損が観測されていない. 酸素欠損生成時の試料温度を制御した実験から, この表面では酸素欠損はサブサーフェス領域で安定に存在し, 室温では表面から内部へ拡散することが明らかとなった [14]. 本研究においても, アナターゼ型二酸化チタン (101) 面の清浄表面に酸素欠損が存在せず, その違いが両物質の電子状態変化に現れたと考えられる.

電子状態変化とは対照的に, 水素分布はルチル型二酸化チタン (110) 面と異なる結果が得られた. 図 8 に室温においてアナターゼ型二酸化チタン (101) 面に水素イオンを 25 分照射した後

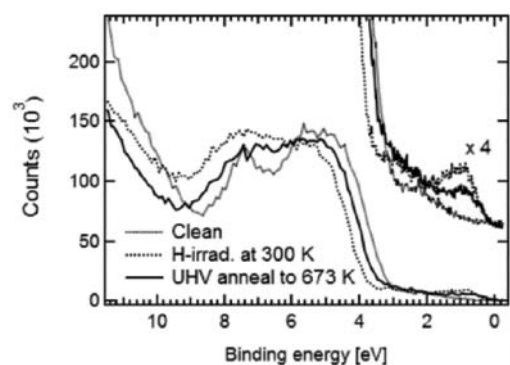


図 6. 紫外光電子分光法によるアナターゼ型二酸化チタン (101) 面に水素を照射した際の電子状態変化.

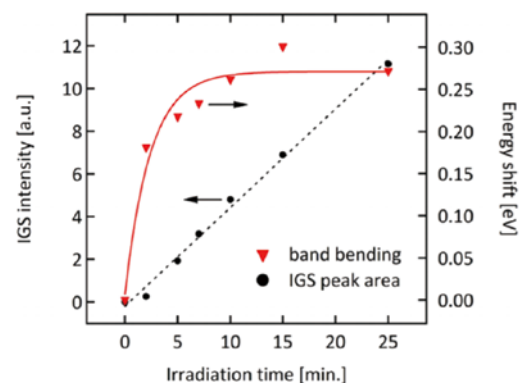


図 7. 水素イオン照射によるバンドベンディングとギャップ中準位 (IGS) の面積強度の変化

の水素分布を示す。表面 0 nm を中心とした対称なピークが観測されており、表面付近に水素が集中して分布していることがわかる。その水素量を見積もると、 $(2.9 \pm 0.3) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($4.0 \pm 0.5 \text{ ML}$) であった。共鳴核反応法の深さ分解能では、この水素がすべて表面に存在するのか、サブサーフェス領域にも存在するのかを判別することはできない。表面一層分の飽和量は前述の通り、0.5 ML である。X 線光電子分光法により OH の量を見積もると $1.2 \pm 0.2 \text{ ML}$ であった。共鳴核反応法と X 線光電子分光法の比較から、OH を形成していない水素が表面付近に存在していると考えられる。一方で、10 nm より深い領域にも水素は観測されており、その濃度は $(5.4 \pm 5.0) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

水素を照射した表面を 673 K まで加熱すると、表面の水素量は $0.32 \pm 0.17 \text{ ML}$ まで減少した。これはルチル型二酸化チタン (110) 面における $1.4 \pm 0.2 \text{ ML}$ に比べて少なく、ルチル型の表面付近の方が水素が強く結合しているサイトが多いことがわかる。水素量が 1/10 になった一方で、673 K まで加熱した後のギャップ中準位の強度は、清浄表面の半分に減少した。変化量から考えると、水素はギャップ中準位に寄与していないようである。5 nm より深い領域では水素が観測されなかった。これらの振舞いを総合すると、水素は 300 K においてさえ拡散し、バルク中へ取り込まれるか、真空側へ脱離していると考えられる。

さらに水素の拡散について調べるために、試料温度を 200 K に保った状態で水素イオンを照射した。図 9 にその様子を示す。300 K で水素を照射したときと比べて、表面ピークの強度が増加し、バルク方向へピーク位置がシフトしていることがわかる。この表面ピークから水素量を見積もると、 $(6.1 \pm 0.3) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($11.8 \pm 0.6 \text{ ML}$) であった。水素量が増加していたにも関わらず、ギャップ中準位の強度は 673 K 加熱後より小さく、上述の水素がギャップ中準位に寄与していないという議論を支持する結果が得られた。それに加えて、200 K で水素を照射下表面では、5 nm より深い領域の水素量が増加しており、60 nm を超えて存在していた。水素の侵入長を考慮すると、この結果は、200 K であっても水素が内部へ拡散していることを示している。

半無限系の一次元拡散を仮定して水素の拡散定数を見積もった。表面で水素濃度 C_s を持つとき、表面からの距離 x 、時間 t における水素濃度は誤差関数 (erf) を用いて、

$$C = C_s \left(1 - \text{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \right)$$

で与えられる。ここで D は拡散定数である。図 9 の実線は上式と表面ピークをガウス関数でフィッティングした結果であり、測定データをよく再現している。フィッティングから得られた拡散

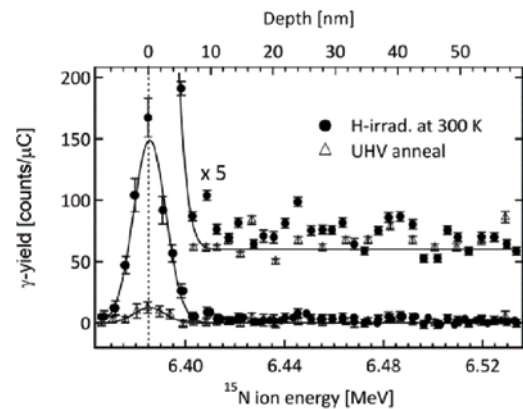


図 8. 共鳴核反応法による水素イオン照射後のアナターゼ型二酸化チタン (101) 面における水素分布。

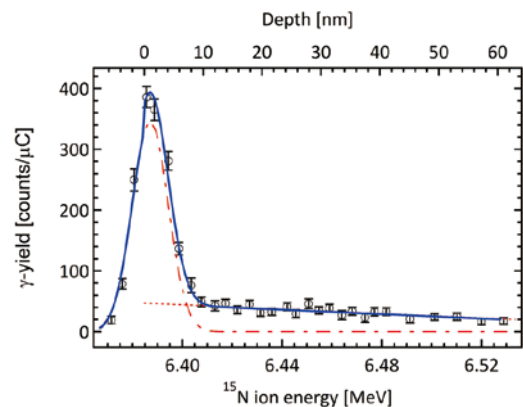


図 9. 200 K において水素イオン照射した後のアナターゼ型二酸化チタン (101) 面における共鳴核反応法による水素分布。

定数は $(2.7 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。測定時間を考慮し、 $t = 900 \text{ s}$ とした。温度 T における拡散定数は、 $D = \frac{a^2}{2} \nu_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$ と与えられる。ここで、 a は原子の最近接距離であり、 ν_0 は頻度因子、 E_d は活性化障壁である。頻度因子を 10^{13} と仮定すると、拡散定数は $0.27 \pm 0.21 \text{ eV}$ と見積もられた。これは、ルチル型二酸化チタンで報告されている $0.57\text{-}1.28 \text{ eV}$ と比べて明らかに低く [16-18]、アナターゼ型二酸化チタン中の方が水素の拡散が速いことがわかる。

最後に、電子状態の議論に戻る。今回得られた結果では、水素量とギャップ中準位の間に相関がみられなかった。例えば、試料を 673 K に加熱した後の水素量は 10% まで減少したにもかかわらず、ギャップ中準位の強度は半分までしか減少しなかった。また、 200 K において水素イオン照射した試料には、 300 K で行ったものと比べて4倍の水素量が存在したが、ギャップ中準位は 300 K の試料の半分にも満たなかった。一方で、バンドベンディングの大きさは 200 K と 300 K の試料で一致していた。このことは、これら2つの表面に同程度の電子が供給されていることを示唆している。つまり、水素はギャップ中準位ではなく、今回の測定では見えない隠れた準位に寄与していると考えられる。このような準位の候補としてラージポーラロンが考えられるが、この点については放射光での光電子分光の測定によるさらなる研究を期待している。

5. おわりに

筆者がこれまで行ってきた二酸化チタンの水素化に関する研究を紹介した。本研究では、ブラックチタニアでみられるアモルファス構造や特異な電子状態は観測されなかった。このことは、水素を試料に導入するだけでは、構造変化が起こせないことを意味している。この点については、現在、試料を加熱しながら水素化をすることにより単結晶試料を黒色化することに成功しており、その電子状態と水素分布や原子構造を調べているところである。二酸化チタンの光触媒活性の起源については、未だ明らかになっていない点が多い。基礎研究の観点では、格子欠陥の定量や構造決定が困難であるため、研究が進まない場合が多いと感じている。本研究のように、欠陥量や分布を評価しながら、電子状態を観測することは大変意義深く、さらなる研究が望まれる。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究は、東京大学生産技術研究所の福谷研究室で行われたものである。その際、福谷克之教授や Markus Wilde 准教授には実験の協力や数々の有益なコメントを頂いた。また、当時の助教である小倉正平氏や修士2年生の大橋由季氏には実験や解析を手伝っていただいた。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

参考文献

- [1] X. Chen *et al.*, *Science* **331**, 746 (2011).
- [2] C. M. Yim, C. L. Pang and G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 036806 (2010).
- [3] M. Setvin, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 086402 (2014).
- [4] Z. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2**, 3059 (2010).
- [5] K. Fukada, M. Matsumoto and K. Takeyasu, *J. Phys. Soc. Jap.* **84**, 064716 (2015).
- [6] J. T. Devreese and A. S. Alexandrov, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 066501 (2009).
- [7] H. Berger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 196403 (2013).
- [8] T. C. Rödel *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 041106(R) (2015).

- [9] R. Yukawa *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 165428 (2018).
[10] Y. Ohashi *et al.*, J. Phys. Chem. C **123**, 10319 (2019).
[11] M. Nandasiri *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4627 (2015).
[12] Y. Du *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 3066 (2012).
[13] N. Nagatsuka *et al.*, J. Chem. Phys. **152**, 074708 (2020).
[14] P. Scheiber *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 136103 (2012).
[15] O. Dulub and U. Diebold, J. Phys.; Condens. Matter **22**, 084014 (2010).
[16] G. Caskey, Mater. Sci. Eng. **14**, 109 (1974).
[17] O. W. Johnson *et al.*, J. Appl. Phys. **46**, 1026 (1975).
[18] J. V. Cathcart *et al.*, J. Appl. Phys. **50**, 4110 (1979).

著者略歴



長塚直樹 (Nagatsuka Naoki)

2018年 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士課程修了
博士(工学)取得

2018年 東京大学生産技術研究所 特任研究員

2020年 京都大学大学院理学研究科 助教

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2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	5,054	4,334	4,734	5,957	5,062	5,695	30,836
理学研究科・化学	647	245	512	725	762	318	3,209
理学研究科・その他	57	0	0	0	0	64	121
医学研究科	88	0	0	84	0	0	172
医学部附属病院	422	408	416	414	426	424	2,510
薬学研究科	108	84	0	164	141	0	497
農学研究科	84	72	0	199	80	30	465
人間・環境学研究科	744	880	844	972	595	258	4,293
物質－細胞統合システム拠点	0	0	102	0	0	98	200
環境安全保健機構 (低温物質管理部門及び物性科学センター)	1,828	1,265	1,093	1,172	2,241	1,206	8,805
合計	9,032	7,288	7,701	9,687	9,307	8,093	51,108

液体窒素供給量

令和2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	2,500	1,807	2,606	2,460	2,441	2,916	14,730
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	4,459	3,564	4,516	5,041	4,167	4,392	26,139
理学研究科・その他	520	437	604	585	602	650	3,398
医学研究科	631	713	689	846	609	933	4,421
医学部附属病院	36	33	148	68	70	85	440
工学研究科	287	338	615	544	524	647	2,955
農学研究科	1,784	1,819	2,259	2,532	2,141	2,183	12,718
人間・環境学研究科	245	137	446	545	436	545	2,354
エネルギー科学研究科	259	141	814	790	495	300	2,799
生命科学研究所	828	800	937	986	881	1,176	5,608
地球環境学堂	9	42	32	21	26	26	156
ウイルス・再生医科学研究所	1,192	1,480	1,428	1,521	1,559	1,627	8,807
放射性同位元素総合センター	181	238	198	180	150	194	1,141
国際高等研究院	0	0	0	0	31	0	31
物質－細胞統合システム拠点	418	319	501	585	477	476	2,776
外部機関との連携研究室	0	116	113	344	115	231	919
環境安全保健機構・低温物質管理部門	663	192	1,072	731	1,068	596	4,322
合計	14,012	12,176	16,978	17,779	15,792	16,977	93,714

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

令和2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	1,432	763	1,769	1,581	1,700	1,657	8,902
エネルギー理工学研究所	333	86	148	399	174	332	1,472
生存圏研究所	0	57	0	0	0	262	319
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
産官学連携本部	140	89	120	87	59	137	632
合計	1,905	995	2,037	2,067	1,933	2,388	11,325

液体窒素供給量

令和2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	1,736	1,605	2,447	2,485	2,114	2,560	12,947
エネルギー理工学研究所	1,274	1,104	1,394	1,441	1,305	1,167	7,685
生存圏研究所	177	207	252	203	396	234	1,469
農学研究科	413	253	323	359	369	327	2,044
防災研究所	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	28	5	101	212	238	197	781
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	0	0	0	30	20	15	65
合計	3,628	3,174	4,517	4,730	4,442	4,500	24,991

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

令和2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	44	98	344	365	390	295	1,536
工学研究科・材料化学	89	137	251	276	264	241	1,258
工学研究科・物質エネルギー化学	220	308	483	441	447	404	2,303
工学研究科・分子工学	141	111	158	124	103	96	733
工学研究科・高分子化学	89	54	43	50	33	27	296
工学研究科・合成・生物化学	100	96	79	104	80	111	570
合計	683	804	1,358	1,360	1,317	1,174	6,696

液体窒素供給量

令和2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	7	0	0	27	22	26	82
工学研究科・機械理工学専攻	47	18	101	73	89	57	385
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	69	33	31	32	26	38	229
工学研究科・原子核工学専攻	0	0	88	97	87	95	367
工学研究科・電気工学	625	415	1,436	0	1,282	931	4,689
工学研究科・電子工学	13,618	12,768	11,822	13,945	11,577	12,083	75,813
工学研究科・材料化学	837	750	1,648	1,691	1,342	1,723	7,991
工学研究科・物質エネルギー化学	631	822	1,107	965	700	1,110	5,335
工学研究科・分子工学	652	584	701	1,056	766	831	4,590
工学研究科・高分子化学	450	598	762	651	509	569	3,539
工学研究科・合成・生物化学	1,434	1,314	1,572	1,351	1,175	1,532	8,378
工学研究科・化学工学	60	45	74	89	252	127	647
合計	18,430	17,347	19,342	19,977	17,827	19,122	112,045

環境安全保健機構 低温物質管理部門 / 附属物性科学センター 併任教員名簿

令和2年4月1日

氏名	職	部屋番号	所属・連絡先
吉村 一良	教授	理学研究科 6号館 281	TEL 3989 kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp
佐々木 豊	教授	総合研究 5号館 307	TEL 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢持 秀起	教授	総合研究 5号館 410	TEL 4069 yamochi@kuchem.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	ダークマター実験棟	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
北川 俊作	助教	理学研究科 5号館 140	TEL 3752 kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

「京都大学物性科学センター誌 (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, ²京都大学物性科学センター

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

「京都大学物性科学センター誌 (通称: LTM センター誌, 英文名: Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University))」では、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。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, 京都大学物性科学センター誌 **30**, 26 (2016).

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

[†] 京都大学物性科学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

2020年も残すところ2か月を切り、多くの方は博士論文や修士論文の実験に向け忙しくされていることと思います。ただ今年は新型コロナウイルスのため、当初の実験計画からの変更を余儀なくされた方も居られるかもしれません。今年1月に中国で新型ウイルスが流行していることをテレビやinternetで見っていたものの、どこか「対岸の火事」のような気持でいましたが、3月になって日本でも流行の兆しが表れ、ついには大学閉鎖に近い処置までに追い込まれる未曾有の状況に陥りました。その対応に追われた際も、本学の低温センターでは関係者の御尽力により、寒剤の大きな供給制限等も行なうことなく継続的な供給を行って頂きました。この場を借りて低温センターとその関連部署の職員の方々には利用者の立場から厚く感謝の意をお伝えします。今後の感染第三波に備えての予防の徹底に努め、早く平穏な日々に戻ってほしいものです。今年度の物性科学センター講演会で皆さんとお会いできることを願っています。

K. I.

京都大学 物性科学センター誌 (LTM センター誌)

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第37号 2020年12月 Volume 37, December 2020

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, 藤田 晃司

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 物性科学センター
Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

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

印刷：創文堂印刷株式会社