

# 目 次

第 39 号 2021 年 12 月

## 研究ノート

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超薄膜の電子構造と電気伝導

..... 八田振一郎 … 3

光誘起電気二重層を用いた有機モット絶縁体における光誘起超伝導

..... 須田 理行 … 10

## 技術ノート

液体ヘリウムベッセル加圧用足踏みポンプ

..... 多田 康平 … 17

## 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..... 23

環境安全保健機構併任教員..... 25

投稿案内..... 26

編集後記..... 27

Table of Contents

**Research Reports**

Electronic structure and electrical conduction of ultrathin Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films  
..... Shinichiro Hatta ... 3

Light-induced Superconductivity in an Organic Mott Insulator  
utilizing a Photo-active Electric Double Layer  
..... Masayuki Suda ... 10

**Technical Note**

Foot Pump for Pressurizing a Liquid Helium Tank  
..... Kohei Tada ... 17

**From Organizing Committee**

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus  
..... 23  
Concurrent Staffs of the LTM Center ..... 25

**Call for Manuscript** ..... 26

**Editor's Note** ..... 27

### $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 超薄膜の電子構造と電気伝導

#### Electronic structure and electrical conduction of ultrathin $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ films

八田振一郎

京都大学大学院理学研究科

Shinichiro Hatta

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University

We have investigated electronic structure and electrical conduction of ultrathin (111)-oriented  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films epitaxially grown on Si (111). Layer-by-layer growth of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  was confirmed by electronic band structure depending on the number of quintuple layers (QLs). *In situ* four-point probe conductivity measurements showed metallic conduction of the films at 1–5 QL. A large increase in conductivity from 1 to 2 QL is related to a bulk-like conduction band (CB) state. Although the partial occupation of the CB is attributed to antisite defects at the Bi site, scattering by the defects is expected to be insignificant because the CB electrons are localized at the Te atoms forming the van der Waals interface.

#### 1. はじめに

近年、種々の層状物質の単層、超薄膜およびヘテロ構造などの物性が盛んに研究されている。層状物質は強い化学結合（主に共有結合による）によって構成される二次元構造が、ファン・デル・ワールス (vdW) 相互作用に例えられる弱い結合によって積層した構造をもつ。この異方的な結合様式は結晶成長にも影響し、原子層数の均一な結晶性薄膜が容易に得られる。さらに、格子整合や配向の制約をあまり受けることなくヘテロ構造が作製できる。この高い自由度が、新規な物性や機能を創成する上でとても役立つ。一方、低次元物性の観点からは、層数を明確に作り分け可能な点が興味深い。対称性や強い電子相関の効果によって、わずか1層の違いでも物性が大きく変化しうるからである。

本稿では、最近筆者らが行った  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  超薄膜の研究成果について紹介する [1]。  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  はナローギャップ半導体や熱電材料として半世紀以上前からよく研究されてきた層状物質である。2000年代以降でも、人工格子による熱電能の向上 [2] や特異なスピントクスチャをもつ表面状態（トポロジカル表面状態：TSS） [3] といった、界面や表面に関わる新しい物性が見出されている。しかし、機械的剥離などによる単層分離には向いておらず、数 nm 以下の極めて薄い膜の実験研究はあまり行われていない。我々は、Si (111) 基板上に分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  超薄膜を結晶成長させ、電子バンド構造や電気伝導特性をその場測定した。また、電気伝導度の層数変化について第一原理計算を用いて解析し、この超薄膜の高い電気伝導性と vdW 界面に由来する電子状態の関係を考察する。

#### 2. $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の結晶構造と電子バンド構造

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造を図 1 (a) に示す。各元素はそれぞれ二次元三角格子を構成しており、それら

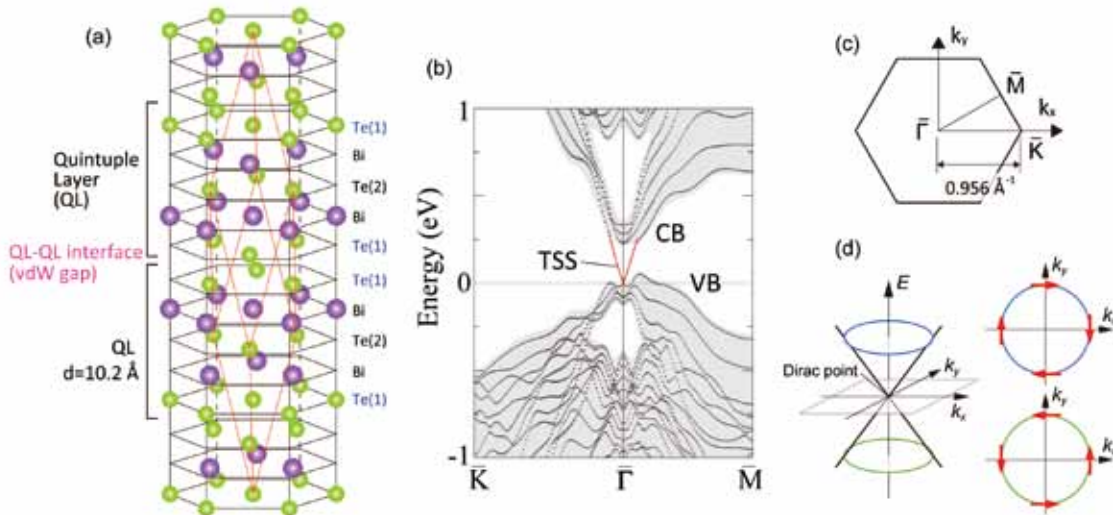


図1  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の (a) 結晶構造と (b) フェルミ準位近傍のバンド構造 (膜厚 5 QL の理論計算, [111] 方向への射影図). (c) (111) 面のブリルアンゾーン. (ここまで [1] より引用) (d) トポロジカル表面状態の分散関係, 等エネルギー面 (水色, 緑色) とスピン (赤矢印) の模式図.

が菱面体格子 (図中の赤線の平行六面体) の [111] 方向に積層している. 積層は Te-Bi-Te-Bi-Te の 5 層 = quintuple layer (以下, QL) を単位としており, 外側の Te (図中の Te (1)) が隣接する QL との接合面 (vdW 界面) を構成する. 劈開を行うと, この Te 原子面が (111) 表面として露出する. 1 QL は約 1.0 nm の厚みがあり,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜の厚みはこの QL を単位として表すことも多い.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は三次元トポロジカル絶縁体であるため, 結晶表面には金属的な電子状態 (TSS) が形成される. これはバルクの電子構造によって決まるため, 原理的には結晶面によらないが, 実験的には (111) 表面の TSS に限られる. 図 1 (b) は 5 QL の薄膜についてのバンド計算の結果である (対称性の高い点を示す記号は図 1 (c) を参照のこと). 有限の厚みのためバルクバンドは離散的になっているが, 上下の灰色のトーンをかけた範囲のフェルミ準位に近い電子状態が伝導帯バンド (CB) の下端と価電子帯バンド (VB) の上端を構成している. TSS はこれらをつなぐバンド (赤線) である. 直線的な分散のバンドが交差する点はディラック点と呼ばれる.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の場合, ディラック点が VB 側に偏っているため, V 字型の印象になる. 等エネルギー面上で TSS のスピンは接線方向に右回りもしくは左回りしている (図 1 (d)). このため  $180^\circ$  後方散乱 ( $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ ) はスピン禁制となる. この禁制の効果は走査トンネル顕微鏡による準粒子干渉の観察によって確認されている [4]. この後方散乱の抑制は高い電気伝導性を予測させる. しかし, バルク試料では狭いバンドギャップ ( $\sim 0.2$  eV) や欠陥由来のキャリアによってバルクの伝導度が高いため, 表面伝導の寄与が隠されてしまう. その有力な解決策として薄膜化がある. しかし, 4 QL 以下では両面の相互作用によってギャップが生じ, もはや TSS ではなくなることが理論的に予想された [5]. そのため, 5 QL 以上ではたくさんの実験報告がある一方, それより薄い薄膜についてはその数が非常に限られる [5,6].

### 3. MBE 法による $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 薄膜の作製と評価

MBE 法による  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜の作製は, ビスマスとテルルをそれぞれ基板上に蒸着し, 反応+結晶成長させる方法がよく用いられている [5]. しかし, テルルは脱離しやすい性質があるため, この成膜方法ではテルル過剰な条件が必須である. そのようなレートを得るにはテルルを高温に加熱

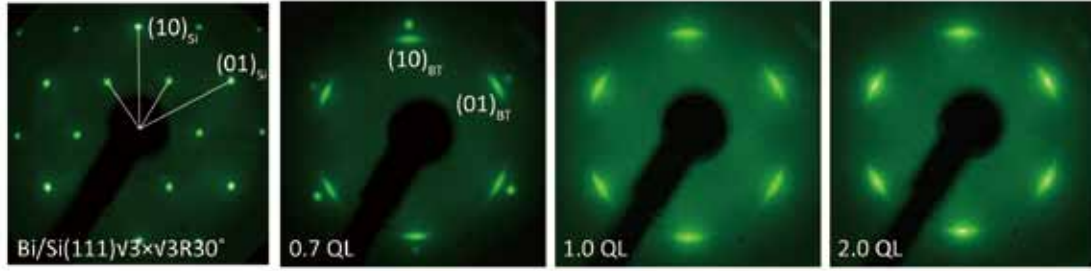


図2 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜の成長による LEED パターンの変化 (E<sub>p</sub>=75 eV) .

する必要があり、結果的に、テルルはガス状に近い形で供給される。これにより試料以外の部分にも堆積する。成膜専用真空槽を用意すればこの問題は回避できるが、既存の測定機器の利用が難しくなることや、試料移動機構を含む実験設備の複雑化・大型化というデメリットがある。本研究では、合成した多結晶 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を真空中で昇華させる方法での成膜を試みた。るつぼの温度を 700 K 以上に加熱すると、雰囲気ガス中に熱分解もしくは合成時の余剰によると考えられる、テルルの増加が確認されたため、700 K を上限温度とした。また、4 端子法による測定を前提として、膜厚の偏りが 10 × 4 mm<sup>2</sup> の基板表面において無視できるほど小さくするため、蒸着源の開口 (φ3) から基板表面まで約 50 mm の距離をとった。実際、るつぼ温度 700 K で、蒸着中の真空度が 5 × 10<sup>-8</sup> Pa 以下を維持したまま、約 0.2 QL/min の膜成長速度を得た。

基板には、テラス幅が広い結晶面を得ることが容易なうえ、室温以下ではほぼ絶縁体的である高抵抗 Si (111) 基板を用いた。ただし、清浄シリコン表面は、表面再構成による原子レベルの凹凸及びダングリングボンド (未結合手) があるため、均一な膜成長には不利と考えられた。そこで、ビスマス単原子層による表面終端 (√3 × √3 超構造 [7], 図 2 左端) を前処理として行った。蒸着中、基板は室温のままとし、蒸着後に約 370 K でアニールを行った。

作製した Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜からの低速電子回折 (LEED) パターンを図 2 に示す。膜厚 0.7 QL では、Si (111) 基板と Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (111) の (1 × 1) スポットがどちらも確認できる。スポットは円弧上に伸びているので、面内方位には ± 5° 程度の分布がある。しかし、中心に鋭いピークがあることから、Si 基板に方位をそろえたドメインが支配的である。また、面内格子定数はバルク結晶の 4.38 Å と測定精度の範囲で一致した。1 QL 以上の膜厚では Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (111) のスポットが徐々にシャープになる以外の顕著な変化はなかった。

作製した薄膜の QL 数およびその均一性は、QL 数に敏感な電子バンド構造から検証した。図 3 に角度分解光電子分光法 (ARPES) を用いたバンド分散測定の結果を示す。この図は、[111] 結晶軸に対して 30° 回転させて測定した 2 本のデータを、二次元ブリルアンゾーンの対称性の高い点 (図 1 (c) 参照) を結ぶ線上に沿って再構成している。また、光電子強度のピークを強調するため、スペクトルをエネルギーに沿って二回微分し、白い帯としてバンド分散の視認性を高めている。重ねて示した破線は、第一原理計算によるバンドである。1 QL および 2 QL、どちらの膜厚でもブリルアンゾーン全体で実験と計算がよく一致する。また、それぞれの膜厚のバンド構造の特徴が明確に異なるため (特にフェルミ準位近傍)、膜厚の混在がないことも分かる。LEED 観察において 1 QL で Si 基板からのスポットが見えないことも考慮すると、今回の作製法において Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜は 1 QL から QL-by-QL 成長し、正確に QL 数を制御して作製可能なことが確認された。

図 3 からフェルミ準位を横切る金属的なバンドが 2 つあることが分かる。一つはバルク結晶表面



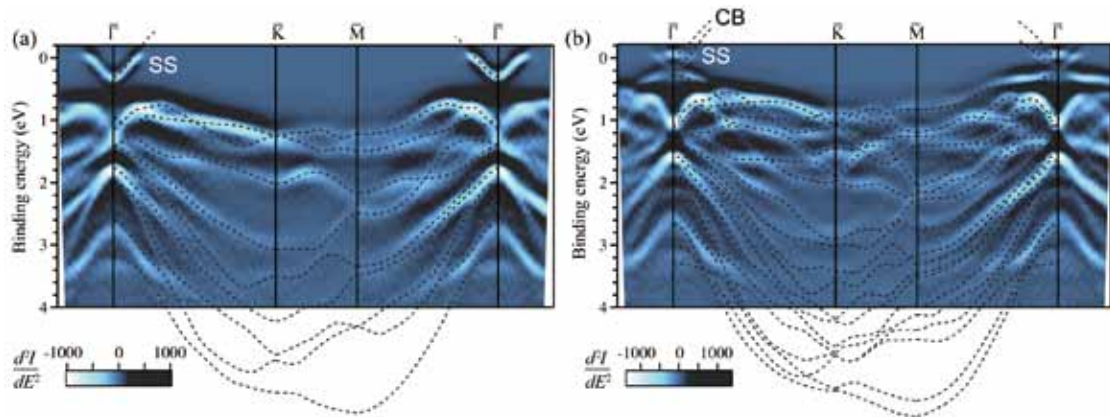


図3 (a) 1 QL および (b) 2 QL の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  超薄膜のバンド分散 (ARPES). 破線は理論計算により得たバンド. ([1] より引用)

において TSS に帰属される表面状態 (SS) であり, この膜厚では VB との間にはギャップが存在する. もう一つは伝導帯バンド (CB) であり, 2 QL 以上の膜厚で観測されている. バルクの研究によって, ビスマスサイトにテルルが入るアンチサイト欠陥の生成エネルギーが低く [8, 9], この欠陥から n 型キャリアが生成され, CB を部分占有すると考えられる.

#### 4. $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 薄膜の電気伝導度の膜厚変化

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜を作製した真空装置には 4 つの電極端子 (タンタル製) を薄膜に接触させる機構が備わっており [10], これを用いて 1, 2, 3 および 5 QL の超薄膜について電気伝導度測定を行った. 図 4 (a) にシート抵抗率  $\rho$  の温度変化をまとめた. どの膜厚においても, 50 K 以上で  $\rho$  が温度に比例して増加する一方, 低温側では温度変化が小さくなるという金属伝導の特徴が見られる. ここに示した低温域では Si 基板の抵抗率は 3 桁以上高い. 実際,  $\rho$ -T 曲線には温度低下による Si 基板のキャリア数減少の影響が見られない. したがって, 測定された抵抗率は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜のものである. 最低測定温度 (9 K) における  $\rho$  を残留抵抗とし, その逆数を残留伝導度  $\sigma_0$  とする. 図 4 (b) に,  $\sigma_0$  の膜厚変化をプロットした.  $\sigma_0$  は膜厚増加によって単調に増加しているが, 1-2 QL かけての変化 (0.67 mS) がもっとも大きい.

図 4 (c) に 1 QL および 2 QL で測定したフェルミ面測定の結果を示す. 1 QL における SS バンドのフェルミ面は正六角形に近いが, 2 QL では辺の部分が  $\Gamma$  点に向けて引っ張られたように変形している. これは Dresselhaus 型スピン軌道相互作用の効果 (hexagonal warping effect [11]) に対応する. この歪みによってフェルミ面のサイズは少し縮小したように見えるが, 伝導に寄与する状態密度の減少は高々 3% と見積もられた. 一方, CB のフェルミ面はその半径が小さいため円盤状に見える. この図では相対的に強度の弱い SS バンドを強調した階調で色づけしているので分かりにくいですが, 分散測定からフェルミ波数を  $0.034 \text{ \AA}^{-1}$  と見積った. ボルツマン方程式に基づいた二次元電気伝導度の表式と, 得られたバンド分散および電気伝導度を用いて緩和時間  $\tau$  および平均自由行程  $l$  を, それぞれのバンドに対して計算した. SS バンドについては  $\tau=17 \text{ fs} / l=7.4 \text{ nm}$ , CB については  $\tau=120 \text{ fs} / l=49 \text{ nm}$  であった. この大きな差は, SS バンドに特異的な散乱要因があることを示している.

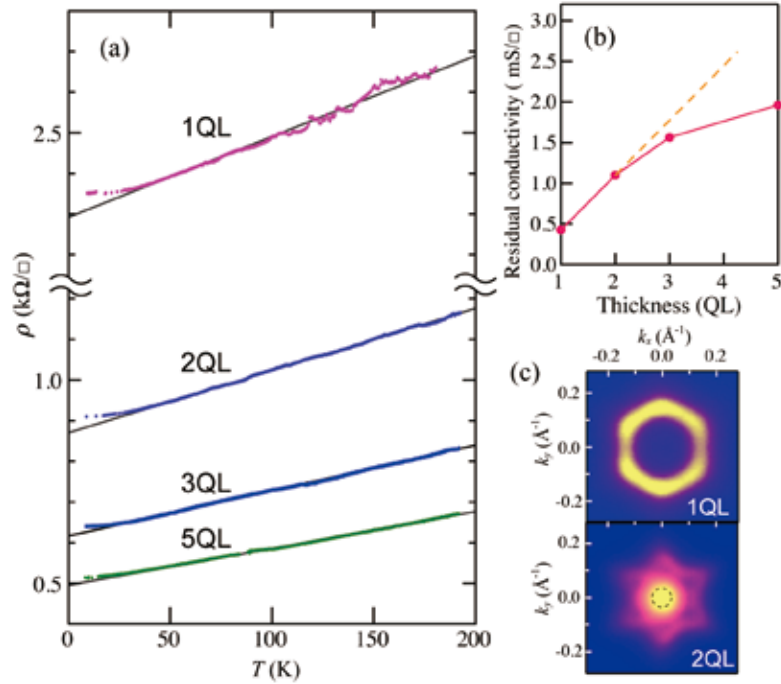


図4 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超薄膜の (a) 抵抗率の温度依存性, (b) 残留伝導度の膜厚依存性, および (c) 1 QL と 2 QL のフェルミ面の比較 (ARPES). ([1]より引用)

## 5. 表面状態電子の散乱因子と CB 電子状態の vdW 界面への局在

図5に第一原理計算による各膜厚における SS (TSS) と CB 下端の状態の電子密度分布を示す。5 QL の TSS は、中間の QL においてほぼ密度を持たず、最外の QL に局在している。最外 QL の内部で電子はビスマスとテルルのどちらかに偏ることなく分布している。一方、CB の電子状態は、vdW 界面 (Te (1) 原子) に集中しつつ複数の QL をまたいで広がる、バルク状態らしい分布を示している。図 1 (b) において CB バンドは 4 本あるが ( $\Gamma$  点から離れると分離されて分かりやすい)、それぞれどの vdW 界面に集中するかが異なるだけである。QL 数が増えればこれらはいずれバルクの [111] 方向のバンド分散を再現する。逆に、QL 数が減ると CB は 1 本ずつ減る。2 QL の電子分布では、vdW 界面は 1 つとなり、CB の電子はそこに強く局在する (図 5 (c))。SS の電子は 2 QL 膜全体に広がっているため、「バルク的な」CB の方がより二次元的という逆転が生じている。また、1 QL の金属状態は、明らかに TSS と同じ軌道構成をもつ。

3 節で述べたように、CB を占有しているのはアンチサイト欠陥からの電子と考えられる。測定された  $\rho$ - $T$  曲線において CB のキャリアが凍結するような温度依存性は見られないことから、この欠陥は 9 K においてもイオン化したままである。これはドナー準位がギャップ中ではなく、CB 下端と重なるエネルギー範囲にあるという最近の理論研究と整合する [8]。SS の電子分布はビスマスにも広がっていることから、イオン化したドナーによる散乱を強く受ける。その一方、CB の電子はテルル原子で構成される vdW 界面に集中しているため、アンチサイト欠陥による影響は小さい。アンチサイト欠陥の密度は CB の電子占有が全てそれによると仮定して、ブリルアンゾーンに対する CB のフェルミ面の面積比から  $n_D = 1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  と推定できる。均一に分布するとすれば、アンチサイト欠陥は  $\sqrt{(1/n_D)} \sim 7 \text{ nm}$  の平均距離で存在することになる。この距離は、実験から定量的に評価した平均自由行程 (7.4 nm) にとても近い。電気伝導測定から得られる平均自由行程はドメ

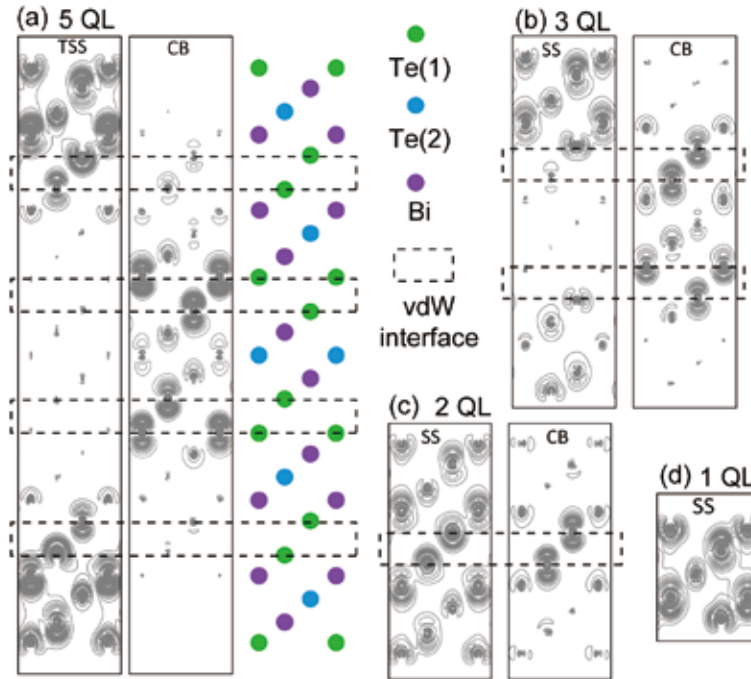


図5 第一原理計算によるSS(TSS)およびCB下端の電子状態の電子密度分布. ([1]より引用)

インやステップによる境界散乱など他の効果も含んでいるため直接対応するわけではないが、アンチサイト欠陥がSSの伝導電子の主要な散乱要因の一つであることは間違いない。

一方、CBの伝導電子はvdW界面に集中し、電子密度は小さいながらも高い電気伝導性を示す。その移動度は $\mu=2300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ になる。近いキャリア密度の高品質の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 薄膜(厚さ500 nm)について計測された移動度( $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [12])と比べると、2 QL超薄膜のCBの移動度はかなり高い。バルク単結晶のn型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を用いた測定でも(111)面内の高い伝導性が示されているが[13]、面外方向についてもCBは分散( $\sim 0.1 \text{ eV}$ )がある。膜厚が大きくなれば、伝導度にはその寄与が含まれ、平均化される。しかし、2 QLの薄膜では完全に二次元状態であるため、今回得られた移動度は純粋な(111)面内成分に相当すると考えられる。

厚さわずか2 nmの超薄膜に存在するこのCBの電子状態は両側のQLによって“保護”されているため、吸着物質などによる外因性の散乱を受けにくいことが予測される。このような性質は金属の超薄膜にはない。今回の成果は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ に限らずvdW界面をもつ層状物質薄膜の微細配線や極薄導電シートへの応用に活かせる知見かもしれない。

## 6. まとめと今後の展望

以上の実験結果および解析から、vdW界面に局在した伝導パスの存在とその高い電気伝導性が明らかになった。この研究は当初、膜厚を1 QLずつ増やし、4 QL以上で急激に伝導度が増加することを検知できれば、TSSによる伝導を捉えたことになるのではないかと、という別(本来?)の狙いもあった。しかし、期待したような結果ではなかった。今回の薄膜試料はLEEDパターンが6回対称であることから、ダブルドメイン、すなわち積層が逆のドメインが共存している。TSSのスピンの向きは表裏で反転しているため、逆積層ドメイン間の境界を伝導電子が通過するとき、スピンの向きが反転しなければならない。そこで起こる強い境界散乱によって、TSSによる伝導度の向上が捉え



られなかった可能性が高い。このことを踏まえ、シングルドメインの  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜が成長する基板および成長条件を探ってきた。実際の実験は、昨年3月コロナ禍が始まった頃に開始したが、幸いなことにこちらは光明が見えている。新しい成果を対面でご紹介できる機会を待ち遠しく思う。

## 謝辞

本研究は、理学研究科化学専攻表面化学研究室の有賀哲也教授、奥山弘准教授、大林嵩氏との共同研究です。蒸着源に用いた多結晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  試料の作製には、同じ化学専攻の金相学研究室のご協力と、施安路氏および飯田龍氏の貢献がありました。この場を借りて感謝申し上げます。また、本研究は JSPS 科研費 (No. 15H03675, 15K21112, 18K03491, 19H01825) の助成を受けて遂行されました。

## 参考文献

- [1] S. Hatta, K. Obayashi, H. Okuyama and T. Aruga, *Sci. Rep.* **11**, 5742 (2021).
- [2] R. Venkatasubramanian *et al.*, *Nature* **413**, 597 (2001).
- [3] Y. L. Chen *et al.*, *Science* **325**, 178 (2009).
- [4] T. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).
- [5] Y.-Y. Li *et al.*, *Adv. Mater.* **22**, 4002 (2010).
- [6] Y. Liu *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 195442 (2012).
- [7] T. Kuzumaki *et al.*, *Surf. Sci.* **604**, 1044 (2010).
- [8] A. Hashibon and C. Elsässer, *Phys. Rev. B* **84**, 144117 (2011).
- [9] D. Scanlon *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 2154 (2012).
- [10] 八田振一郎, 有賀哲也, *応用物理学会誌* **88**, 613 (2019).
- [11] L. Fu, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009).
- [12] S. Cho *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1401 (1999).
- [13] R. Delves, A. Bowley, D. Hazelden and H. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 838 (1961).

## 著者略歴



八田振一郎 (Shinichiro Hatta)

2005年 京都大学大学院理学研究科化学専攻 博士課程修了, 博士(理学)取得

2005年 京都大学大学院理学研究科 助手(2007年より助教)

# 光誘起電気二重層を用いた有機モット絶縁体における光誘起超伝導

## Light-induced Superconductivity in an Organic Mott Insulator utilizing a Photo-active Electric Double Layer

須田理行

京都大学大学院工学研究科

M. Suda

Graduate School of Engineering, Kyoto University

Band-filling control of strongly correlated electron systems has been a persistent challenge over the past three decades in condensed matter science. Especially, recent efforts have been focused on electrostatic carrier doping of Mott insulators, utilising field-effect transistor (FET) or electric double layer transistor (EDLT) structures to find novel superconductivity. We found the first field-induced superconductivity in an organic-based material in 2013 and has been developing various types of superconducting organic FETs. In this paper, our recent results on the development of novel photo-active superconducting organic FETs utilizing a photo-active electric double layer are summarized. We believe that the techniques and knowledge described here will contribute to advances in future superconducting electronics as well as the understanding of superconductivity in strongly correlated electron systems.

### 1. はじめに

高温超電導体の母物質であるモット絶縁体に対するキャリアドーピング(バンドフィリング制御)は、この30年間、固体物性科学における最重要テーマの一つであった[1-3]。金属中の自由電子は互いの電場を遮蔽しあうことにより、電子間のクーロン相互作用は無視することができるのに対し、電子密度が1サイト当たり奇数となり、オンサイトクーロンエネルギーがバンド幅より大きくなった場合、電子は各サイトに局在化し、系は絶縁化する。このような特殊な絶縁体をモット絶縁体と呼ぶ。

分子性導体、 $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩 (BEDT-TTF; bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene) の中には、モット絶縁体に属する物質が多く知られている(図1)。この物質は  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の組成を持ち、HOMO バンドは 1/4-filled となるが、伝導層内では BEDT-TTF がダイマー構造を形成するため、実効的には 1/2-filled のモット絶縁体となる。同じモット絶縁体として

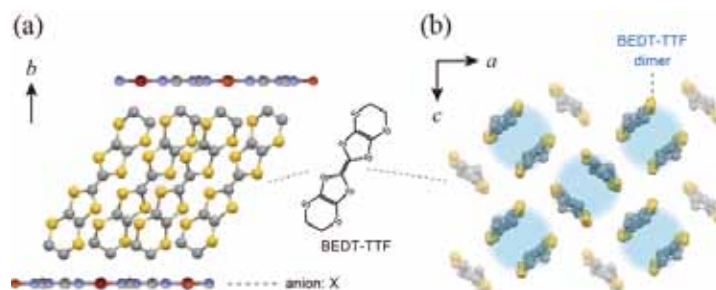


図1  $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩の結晶構造. BEDT-TTF 分子による伝導層とアニオンによる絶縁層が交互積層構造を形成し (a), 伝導層内では BEDT-TTF がダイマー構造を形成する (b).

知られる銅酸化物において、不純物ドーピング、格子欠陥の導入によるバンドフィリング制御による超伝導転移が精力的に研究されてきたのとは対照的に、 $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩においては格子の柔軟性を生かした圧力印可によるバンド幅制御型の超伝導転移が研究の中心とされてきた [4-5].

しかしながら、同じモット絶縁体を母物質とする銅酸化物高温超伝導体から類推すれば、 $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩においても、キャリアドーピングが実現できればフィリング制御型超伝導が実現可能であろうことは想像に難くない。加えて、 $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩の半充填電子密度(伝導面上の不对電子密度) (約  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) は銅酸化物高温超伝導体 (約  $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) と比較して遥かに低いため、僅かなフィリング制御による超伝導転移が期待出来るであろう。にもかかわらず、分子性結晶に対する連続的な不純物ドーピングが困難であるため、 $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩におけるフィリング制御に関する報告例はいくつかの稀有な例 [6] のみに留まっていた。

こうした観点から、筆者らのグループでは  $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩に対するフィリング制御の手段として電界効果トランジスタ (FET) 構造を利用した静電キャリアドーピングの可能性に着想し [7-11], 実際に  $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩におけるフィリング制御および電子系相転移の観測に成功している [12-15]. 本稿では、「光誘起電気二重層」という新概念により、 $\kappa$ 型 BEDT-TTF 塩への光キャリアドーピングおよび光誘起超伝導転移を実現した研究例 [14-15] について紹介する。

## 2. 光誘起電気二重層

近年、無機化合物の分野においては多様な物質において電気二重層トランジスタ (Electric-double-layer Transistor: EDLT) を用いた電界誘起超伝導転移が実現されている [16-20]. EDLT においては、電界効果トランジスタで用いられる固体絶縁層の代わりにイオン液体を始めとする電解液を用いてゲート電圧を印加する。この時、イオン液体と試料の界面に、イオンの層とそれによって誘起された反対符号の電荷の層が生じる。これは電気二重層と呼ばれ、EDLT では、これをナノキャパシタとして利用することで、チャンネル層に高密度のキャリアをドープすることが可能となる。しかしながら、EDLT に用いられるイオン液体は一般に 200 K 付近にガラス転移点を持つため、極低温における連続的な電荷注入および電子系相転移は実現されていない。そこで筆者らは、イオン液体に代わる

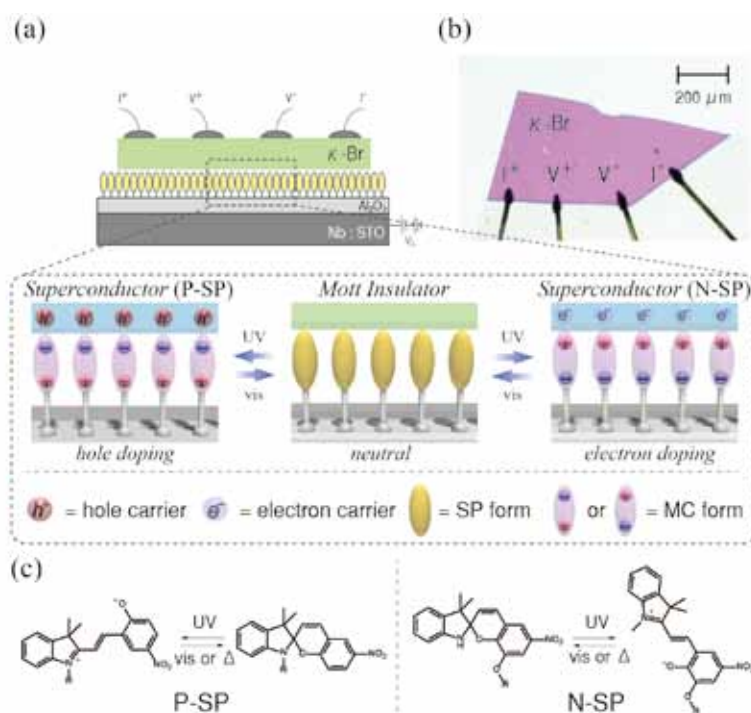


図2 光誘起電気二重層を用いた光駆動型超伝導トランジスタの模式図 (a) および  $\kappa$ -Br 薄片単結晶の光学顕微鏡像 (b). 界面には N-SP, P-SP 二種のスピロピランによる自己組織化単分子膜が形成されている。

新たな分子性キャパシタとして有機単分子膜が持つ界面双極子に着目した。FET 構造におけるゲート絶縁膜とチャネル層の界面に双極子を有する有機単分子膜を修飾した場合、単分子膜の界面双極子が内部電界として働き、チャネル層へのキャリア注入効果や閾値電圧のシフトが観測される [21]。この時、有機分子の双極子とチャネル層 - ゲート電極間に生じる内部電界の関係は Helmholtz の式 [22,23] を用いて、

$$E_{in} = N (\mu_{mol} / \epsilon d_{mol}) \quad (1)$$

で表される ( $N$ ,  $\mu_{mol}$ ,  $d_{mol}$  および  $\epsilon$  はそれぞれ単分子膜内の分子密度、双極子モーメントの界面法線方向成分、膜厚、誘電率を表す)。すなわち、有機単分子膜内の有機分子の双極子を制御することができれば、内部電界も同時に制御することが可能になるであろう。

これを実現するための手法が、フォトクロミック分子の利用である。フォトクロミック分子の一種であるスピロピランは通常中性の閉環体 (SP 体) として存在するが、紫外光励起により巨大な双極子を持つ双性イオン開環体 (MC 体) へと異性化する。また、可視光または熱により戻り異性化する [24]。従って、スピロピランを用いて有機単分子膜を形成し光による界面双極子変化を起こせば、光駆動型分子性ナノキャパシタとして働くことが期待される。

本研究では、二種のスピロピラン誘導体単分子膜 (P-SP-SAM, N-SP-SAM) を  $\kappa$  型 BEDT-TTF 塩の一種である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br (以下、 $\kappa$ -Br) の単結晶トランジスタ界面に導入した光駆動型超伝導トランジスタを作製した (図 2)。

### 3. 光誘起超伝導転移

デバイスは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート絶縁膜 (30 nm) を被覆した Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板上にスピロピラン単分子膜を製膜した後、 $\kappa$ -Br の薄片単結晶 (厚さ: ~ 200 nm) を液相中で貼り付けることで作製した。

はじめに P-SP-SAM を修飾した  $\kappa$ -Br デバイス (P-SP- $\kappa$ -Br デバイス) の結果について述べる。P-SP- $\kappa$ -Br デバイスを 5 K まで冷却し、光照射に伴う電気抵抗の変化を 4 端子法にて測定した。デバイスの初期状態においては、 $\kappa$ -Br が基板からの二次元引っ張り歪み効果によりモット絶縁体状態となっているが、紫外光の照射により抵抗値は劇的に減少し、180 秒後にほぼ一定値となった。この減少した抵抗値は光照射を止めても持続し、続く可視光の照射によりほぼ初期値へと回復した。この抵抗値の光応答は P-SP-SAM を修飾していないデバイスでは観測されておらず、P-SP-SAM の光異性化に起因するものである。

紫外光照射後の低抵抗領域における電子相を調べるため電気抵抗の温度依存性を確認した (図 3 (a))。  $\kappa$ -Br の初期状態は絶縁体であったが、紫外光の照射により次第に金属的となり、最終的に、転移温度 7.3 K での急激な抵抗値の減少が

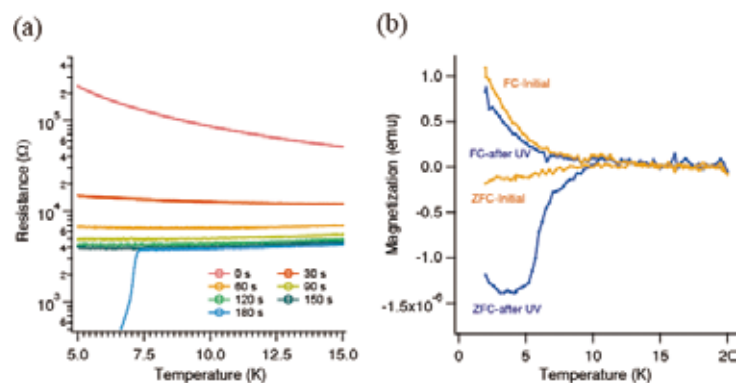


図 3 紫外光照射前後における P-SP デバイスの電気抵抗 (a) および磁化率 (ZFC-FC 測定) の温度依存性 (b)。



観測された。更に、磁場冷却 (field-cooled: FC) および零磁場冷却 (zero field-cooled: ZFC) 磁化測定を行ったところ、紫外光照射に伴ってシーリングフラクションの著しい増加が確認されたことから、低温での抵抗値の減少が  $\kappa$ -Br の絶縁体から超伝導体への光誘起相転移に基づくものであることが裏付けられた (図 3 (b))。

この光誘起超伝導転移の起源を明らかにするため、光照射を途中で止めてボトムゲート電圧をスキャンし、各照射時間における抵抗値のカラープロットを行った (図 4)。外部ゲート電圧のスキャンにおいてデバイスは p 型の電界効果を示したが、紫外光の照射と共に次第にカラープロットの正電圧方向へのシフトが観測された。これは、紫外光照射により電極から  $\kappa$ -Br 結晶の界面にキャリア (正孔) が注入されていることを意味する。これに伴いデバイスはモット絶縁相から金属相、超伝導相へと次第に正孔ドーピングが進み、キャリア密度の変化によって相転移していることが分かる。最終的に観測されたゲート電圧シフトは約  $-9$  V であり、内部電界変化に換算すると  $-4.3$  MV/cm に相当する。

ここで再び (1) 式を考えると、P-SP-SAM 中の内部電界変化は分子の双極子モーメント変化に比例する。P-SP は紫外光照射により正の双極子モーメント変化  $\Delta\mu = -7.5$  Debye (閉環体:  $-6.4$  Debye, 開環体:  $-13.9$  Debye) を示すため、負の内部電界変化を誘起し、結果的に  $\kappa$ -Br への正孔ドーピングが実現したと考えることが出来る。実際に、得られた内部電界変化 ( $-4.3$  MV/cm) は P-SP-SAM 中におけるスピロピランの双極子変化に基づき (1) 式より求めた内部電界の計算値:  $-(5.0 \sim 7.5)$  MV/cm と同程度の値を示しており、P-SP-SAM の光異性化に基づく内部電界変化が相転移の起源であることを裏付ける結果である。

以上の結果を踏まえれば、正の光誘起双極子変化を示す分子を用いれば、正の内部電界変化を誘起し、光誘起「電子」ドーピングおよびこれに伴う n 型超伝導の誘起も可能となることが期待される。そこで、新たなスピロピラン誘導体 N-SP を設計・合成した。N-SP は、DFT 計算によれば負の双極子変化:  $\Delta\mu = 5.9$  Debye (閉環体:  $-6.7$  Debye, 開環体:  $-0.8$  Debye) を示す。

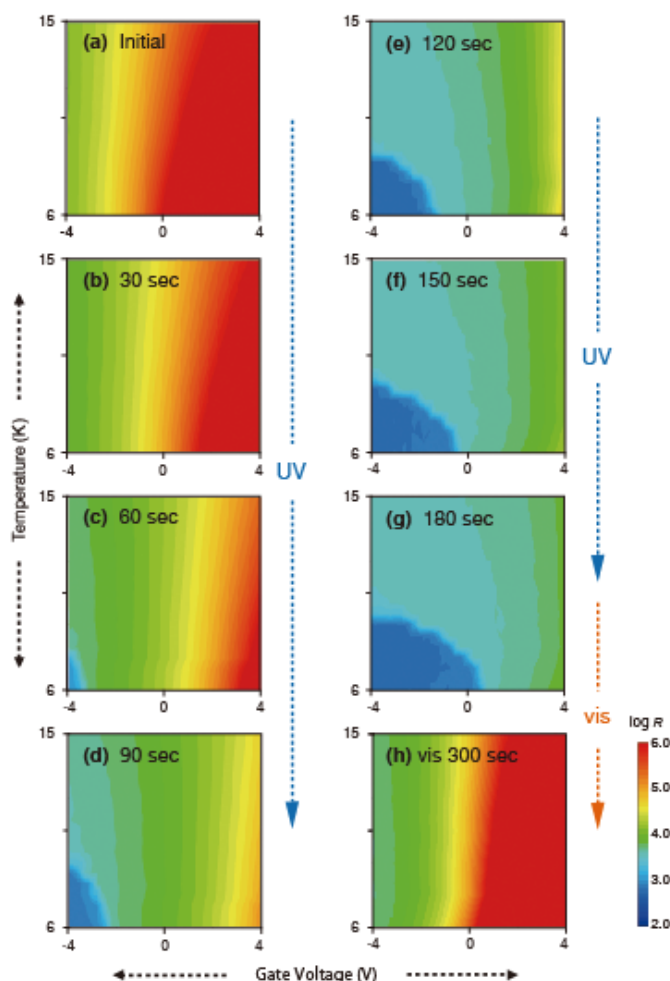


図 4 光照射およびボトムゲート電圧のデュアルゲートスキャンによる電気抵抗地のカラープロット。(a) 初期状態から、(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 90 秒、(e) 120 秒、(f) 150 秒、(g) 180 秒の紫外光照射後および、続く (h) 可視光 300 秒照射後。



N-SP を用いて同様にデバイスを作製し (N-SP- $\kappa$ -Br デバイス), 電気抵抗の温度依存性を確認した (図 5 (a)). P-SP の系と同様に N-SP- $\kappa$ -Br デバイスの初期状態は絶縁体であったが, 紫外光の照射により次第に金属的となり, 最終的に, 転移温度 4.7 K での急激な抵抗値の減少が観測された. また, FC および ZFC 磁化測定を行ったところ, 紫外光照射に伴ってシーリングフラクションが次第に増加していく様子が確認され, 紫外光照射に伴って超伝導フラクションが次第に成長する様子が確認された (図 5 (b)).

N-SP- $\kappa$ -Br デバイスにおける光誘起キャリアの極性を調べるため, 再び光照射を途中で止めてボトムゲート電圧をスキャンし, 各照射時間における抵抗値のカラープロットを行った (図 6). 外部ゲート電圧のスキャンにおいてデバイスは n 型の電界効果を示したが, 紫外光の照射と共に次第にカラープロットの負電圧方向へのシフトが観測された. これは, 紫外光照射により正の内部電界が発生し,  $\kappa$ -Br 結晶の界面に電子キャリアが生成していることを意味する. これに伴いデバイスは, モット絶縁相から金属相, 超伝導相へと次第に正孔ドーピングが進み, キャリア密度の変化によって相転移していることが分かる. 最終的に観測されたゲート電圧シフトは約  $-11$  V であり, 内部電界変化に換算すると  $-5.2$  MV/cm に相当する.

繰り返しになるが, この光誘起内部電界の方向と誘起キャリアの極性は P-SP- $\kappa$ -Br デバイスとは反対符号であることを再び強調したい. この結果は, 分子構造や単分子膜中の分子配向を設

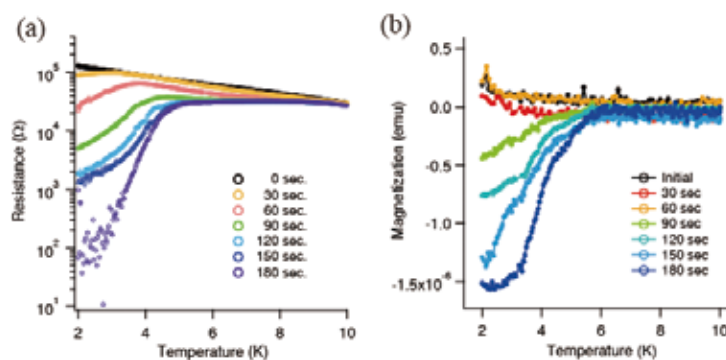


図 5 紫外光照射前後における N-SP デバイスの電気抵抗 (a) および磁化率 (ZFC 測定) の温度依存性 (b).

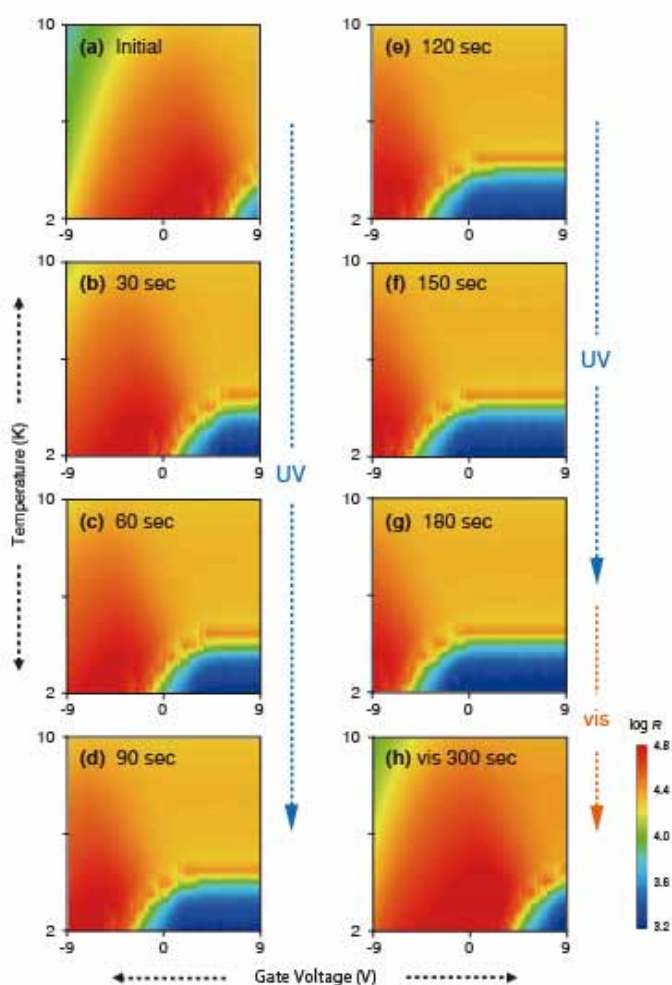


図 6 光照射およびボトムゲート電圧のデュアルゲートスキャンによる N-SP デバイスの電気抵抗地のカラープロット. (a) 初期状態から, (b) 30 秒, (c) 60 秒, (d) 90 秒, (e) 120 秒, (f) 150 秒, (g) 180 秒の紫外光照射後および, 続く (h) 可視光 300 秒照射後.

計することによって、光誘起キャリアの極性や密度を制御可能であることを意味している。

#### 4. まとめと展望

本稿で示したように、著者らは強相関電子系分子性導体をデバイス化し、FET 構造による静電キャリアドーピング手法を確立することで、これまで分子性導体では困難であったバンドフィリング制御を可能とすると共に、バンドフィリング制御型超伝導転移の観測に成功してきた。

また最近では、デバイス構造を用いずに単結晶表面に直接光誘起電気二重層を作製することにも成功しており、分子性導体のみならず様々な物質表面に対する光キャリアドーピングが可能となりつつある。これは固体物性研究において、従来不純物の添加や格子欠損の導入、デバイス構造の作製という手法によって行われていたバンドフィリングというパラメータ制御が容易に可能となったことを意味しており、超伝導のみならず様々な物質における未知の電子相の探索が可能となることが期待される。

#### 謝辞

本研究は、分子科学研究所・山本浩史(分子科学研究所)、加藤礼三(理化学研究所)、塚越一仁(NIMS)、三成剛生(NIMS)、櫻井英博(大阪大学)、高品直人(大阪大学)、Supawadee Namuangruk(タイ国立ナノテクノロジー研究センター)、Nawee Kungwan(チェンマイ大学)各氏との共同研究の成果である。また本研究は、科学研究費補助金(20H05870, 19H02584, 19K22133, 17H05168, 16H06058, 15H01005)の助成を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039-1263 (1998).
- [2] C. H. Ahn, J. M. Triscone, J. Mannhart, *Nature* **424**, 1015-1018 (2003).
- [3] K. Ueno et al. *J. Phys. Soc. Jpn* **83**, 032001 (2014).
- [4] K. Kanoda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051007 (2006).
- [5] H. H. Wang et al., *Synth. Met.* **42**, 1983 (1991).
- [6] T. Komatsu et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1340-1354 (1996).
- [7] Y. Kawasaki et al. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 243508 (2008).
- [8] Y. Kawasaki et al. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 116801 (2009).
- [9] Y. Kawasaki et al. *Phys. Rev. B* **84**, 125129 (2011).
- [10] Y. Kawasaki et al., *Nat. Commun.* **7**, 12356 (2016).
- [11] Y. Sato et al. *Nano Lett.* **17**, 708-714 (2017).
- [12] H. M. Yamamoto et al. *Nat. Commun.* **4**, 2379 (2013).
- [13] M. Suda et al. *Adv. Mater.* **26**, 3490-3495 (2014).
- [14] M. Suda, R. Kato, H. M. Yamamoto, *Science* **347**, 743-746 (2015).
- [15] M. Suda et al. *Adv. Mater.* **29**, 1606833 (2017)
- [16] K. Ueno et al. *Nat. Mater.* **7**, 855-858 (2008).
- [17] J. T. Ye et al. *Nat. Mater.* **9**, 125-128 (2010).
- [18] A. T. Bollinger et al., *Nature* **472**, 458-460 (2011).
- [19] K. Ueno et al. *Nat. Nanotec.* **6**, 408-412 (2011).
- [20] J. T. Ye et al. *Science* **338**, 1193-1196 (2012).
- [21] S. Kobayashi et al. *Nat. Mater.* **7**, 317-322 (2008).

- [22] G. Ashkenasy et al. *Acc. Chem. Res.* **35**, 121-128 (2002).  
[23] I. H. Campbell et al. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3528-3530 (1997).  
[24] N. Tamai and H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **100**, 1875-1890 (2000).

#### 著者略歴



須田理行 (SUDA Masayuki)

- 2005年3月 慶應義塾大学工学部化学科 卒業.  
2007年3月 慶應義塾大学大学院理工学研究科修士課程 修了.  
2008年4月 日本学術振興会特別研究員 DC2.  
2009年3月 慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程 修了.  
2009年4月 日本学術振興会特別研究員 PD.  
2010年4月 理化学研究所・特別研究員.  
2011年4月 理化学研究所・基礎科学特別研究員.  
2012年9月 分子科学研究所・助教.  
2019年10月 科学技術振興機構・さきがけ研究者 (兼任・現職).  
2020年4月 京都大学大学院工学研究科・准教授 (現在に至る).

## 液体ヘリウムベッセル加圧用足踏みポンプ Foot Pump for Pressurizing a Liquid Helium Tank

多田 康平<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 京都大学 環境安全保健機構 低温物質管理部門,

<sup>2</sup> 京都大学 大学院工学研究科 附属桂インテックセンター

Kohei Tada<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Division for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University;

<sup>2</sup> Katsura Int'tech Center, Graduate School of Engineering, Kyoto University.

A manual for the fabrication of a foot pump employed for the pressurization of a liquid helium tank is described with photographs. Brief descriptions of how to use the foot pump and the maintenance are also given.

### 1. はじめに

可搬型液体ヘリウム容器(以下, 単に, ベッセルと呼ぶ.) から研究室等に設置してある NMR 等の実験装置へと液体ヘリウムをトランスファーする際, 効率の良いトランスファーのためにはベッセルを加圧する必要がある. この加圧には, ヘリウムガスボンベを使う方法と, ゴム製のバルーンを使う方法がよく用いられる.

ヘリウムガスボンベを使う方法は作業が楽な反面, ベッセル内の液体ヘリウムが空になっても気付かずにボンベのガスを送り込み続けてしまう恐れがある. その結果, 温かいヘリウムガスが実験装置内に流れ込み, 装置内に溜まっている液体ヘリウムを不必要に蒸発させてしまったり, 最悪の場合, 超伝導マグネットのクエンチを引き起こしてしまったりする危険性がある. また, 今世紀に入り何度も生じている, 「ヘリウム危機」[1-3] と呼ばれる, 世界的なヘリウムの需給バランスの崩れが生じると, ガス販売業者から満足にヘリウムガスボンベを購入できない可能性すらある.

バルーンを使う方法は, ベッセル内の液体ヘリウムが蒸発して得られるガスをバルーンを通じて外気で温めたのちベッセルに戻して加圧するため, ヘリウムガスボンベやレギュレータが不要となる. また, 液体ヘリウムがなくなると蒸発ガスも得られず, バルーンで加圧できなくなるため, 誤って温かいガスを実験装置に送り込むミスも起きにくいと考えられる. この方法では, 通常, 直径数十センチメートル程度のバルーンを使い, トランスファーに適当な圧力に保ちながらベッセルを加圧する. しかし, 膨らんだバルーンを内圧に対抗しながら手で繰り返し押しつぶす操作のために, 手や腕にかなりの疲労を伴う. そこで楠田は, このような疲労を軽減するために, 海水浴の浮き輪などに空気を入れるための市販のポンプを流用して, 足踏み式の加圧ポンプを開発した [4, 5]. 足踏みポンプはすでに, 京都大学の, 宇治・吉田・桂の各キャンパスで利用されている. 本稿では, 読者が自ら製作や修理ができるように, 写真を多用しながら, 足踏みポンプの詳しい製作法を紹介する. 加えて, 使用方法とメンテナンスについても簡単に紹介したい.

## 2. 必要な材料および工具

ここでは、本稿執筆時点(2021年8月)で購入可能な、足踏みポンプの標準的な材料を挙げる。必ずしもこれらの物品でなくてはならないわけではなく、同等品や後継のものを用いてもよいし、読者ご自身で工夫してもよいと思われる。

- 株式会社ロゴスコーポレーション 特大ベローポンプ 3000 (型番 69927615) 1 個.
- アズワン ガス採集袋(天然ゴム製) 2L 片口 (品番コード 9-083-01) 2 個.
- アズワン チューブコネクタ (品番コード 5-4042-31) 1 個.
- アズワン 二方活栓 (品番コード 6-679-02) 1 個.
- シリコンホース (内径 12 mm, 外径 16 mm, 長さ約 5 cm) 1 本.
- ブレードホース (内径 9 mm, 外径 15 mm, 長さ約 2 m) 1 本.
- 結束バンド 4 本.

上記の物品の他に、工具、工作機械として、プラスドライバ、マイナスドライバ、ニッパ、ボール盤、ドリル(直径 10 mm 程度)、金やすり、カッターナイフが必要である。

## 3. 製作法

ここでは前章で挙げた標準的な材料から足踏みポンプを製作する手順を紹介する。標準的なものでなく、同等品や後継のものなどから足踏みポンプを製作する場合には、そのものの形状などに応じて適宜作業内容に修正が必要となると思われる。

### 3-1. ベローポンプ

まずベローポンプを分解する。ベローポンプ上面前部に取り付けられている青色のカバー(図 1)をマイナスドライバ等で外し、中にあるボルト(図 2)をプラスドライバで緩めて、ベローポンプの黄色の布を押さえている外周の金属リング(図 3)を外す。金属リングを外すのは片側(上面)だけで良い。図 4 のようにベローポンプの後部からマイナスドライバを青色の板と黄色の布の間に差し込み、布の一部を剥がし、ベローポンプを開ける。

もともとベローポンプ内部には大きなスプリング(図 5)が入っているが、今回の足踏みポンプには不要なので、取り外しておく。このスプリングは比較的強力で、跳ねると危ないので注意して作業する。ベローポンプの空気弁(図 2)も、足踏みポンプには不要であり、付けたままにしておくで使用時に音が鳴ることがあるので、取り外しておく。

ガス採集袋のホース部を通す穴を、ボール盤で、ベローポンプ上面に開ける(図 6)。穴の位置は、ベローポンプ内部のヒンジと干渉しないように、ベローポンプの前寄りとする。ガス採集袋のホース部の外径は約 9 mm なので、穴の直径は 10 mm 程度とする。ベローポンプはボール盤に固定しづらいため、怪我をしないように慎重に穴開けする。開けた穴のふちにはバリができることがある。ガス採集袋のホース部がバリで傷まないように、金やすりで面取りしておく。

ベローポンプ上面に穴を開けずに、空気弁の穴(図 2)を通してガス採集袋のホース部を出してもよい。この場合も、空気弁の穴でホース部を傷めないよう、穴の内側やふちをニッパや金やすりなどで整えておく。

ベローポンプの上下の板の内面にガス採集袋を傷める恐れのある突起などがある場合には、やすりがけをして削っておく。





図1 ポンプ上面前部のボルトのカバー.



図2 ボルトと空気弁.



図3 ポンプ側面の金属のリング.



図4 ポンプを開けているところ.



図5 ポンプに入っているスプリング(中央).



図6 ポンプ上面にドリルで開けた穴.



図7 ガス採集袋の切断箇所.



図8 ガス採集袋を切断したところ.

### 3-2. ガス採集袋

前章でガス採集袋を2個用意しているのは、この袋を二重に重ねて補強することで、ガス採集袋を破れにくくするためである。まず、外側の、カバーとなる袋をつくる。ガス採集袋のひとつを、ホースの根本付近で、カッターナイフで切る(図7,8)。その際、ホース根本付近の、ゴムが重なって厚くなっている部分を残すように切る。この重なっている部分をすべて取り除いてしまうと、切断箇所が弱くなり、ガス採集袋が破れやすくなる恐れがある。

内側となる、切断していないもう一方のガス採集袋を、切断したほうの袋の中に収める。その際、中に入れるほうの袋を縦に丸めて細くすると、挿入しやすくなる(図9)。こうして袋を二重にした後、ホースから乾燥窒素ガスを入れるなどの方法により内側の袋を数回膨らませて、袋どうしを馴染ませる(図10)。最後に、シリコンホースをガス採集袋のホース部の根元に通しておく(図11)。

### 3-3. 取り付け

ガス採集袋をベローポンプの中に置き、ベローポンプ上面に開けた穴を通して、ガス採集袋のホース部をベローポンプの外に出す。この時、ホース部をヒンジの手前から穴に通すとホース部の曲率が大きくなる恐れがあるため、ヒンジの下を迂回してホース部を外に出すようにする(図12)。この写真を見て分かるように、先の工程でガス採集袋のホース部の根元に通しておいたシリコンホースは、ヒンジがホース部に直接接触して傷めてしまうのを防ぐ役割を担っている。ホース部を穴から出すとき、ホース先端に細いドライバを差し込んで引っぱり出すようにするとやりやすい(図13)。



図9 ガス採集袋を二重にしている最中。



図10 窒素ガスで膨らませたガス採集袋。



図11 シリコンホース。

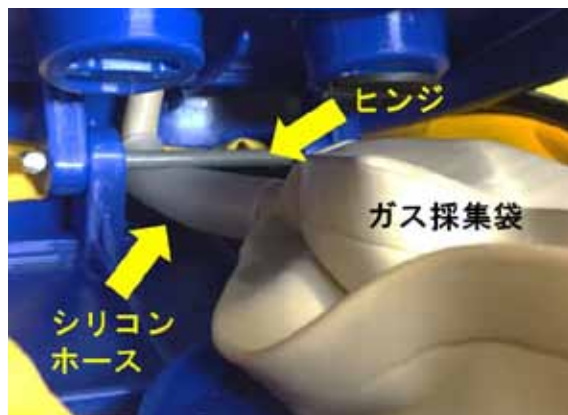


図12 ポンプ内部のホース部の通し方。



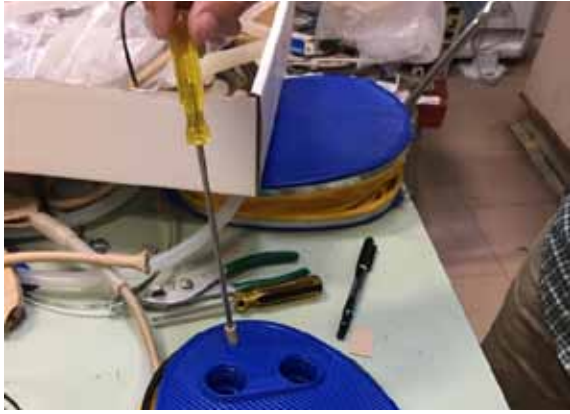


図 13 ガス採集袋のホース部を引き出すところ。



図 14 ブレードホース・コネクタ・活栓の取付け。

空気弁の穴を通してガス採集袋のホース部を外に出す場合は、ホース部はヒンジの下を迂回させなくてよい。この場合もシリコンホースは、空気弁の穴の内側でホース部を傷めないために、有用である。

ベローポンプの黄色い布、外周の金属リングおよびリングを固定するボルト等を元通り取り付ける。これで足踏みポンプそれ自体は完成となる。

ガス採集袋のホース部の先にチューブコネクタを取り付ける。また、ブレードホースを長さ 1.8-1.9 m 程度と 0.1-0.2 m 程度となるように切断し、前者をチューブコネクタと二方活栓の間、後者を二方活栓の先に取り付けるようにして接続する(図 14)。ブレードホースの長さをこのように設定する理由は、100 L のベッセルの典型的な高さ(1.0-1.5 m 程度)を考慮すると、ベッセルと足踏みポンプを接続した時に(図 15)、トランスファー時に立ったまま(屈まずに)二方活栓の操作ができ、便利だからである。チューブコネクタ・二方活栓とブレードホースの接続箇所はすべて結束バンドで緊結し、ホース類の抜けやヘリウムガスの漏洩を防止する。



図 15 足踏みポンプとベッセルを接続した様子。

#### 4. 使用方法とメンテナンス

使用前にガス採集袋内をヘリウムガスに置換しておく。その後、図 15 のように足踏みポンプとベッセルを接続する。

ベッセルの内圧が大気圧まで下がっていると足踏みポンプが膨らまないため加圧できない。その時は、ベッセルの圧抜き弁を閉止して少し待つか、トランスファーチューブを差し込むときにヘリウムが蒸発して生じる圧力で、足踏みポンプを膨らませる。ポンプを足で複数回踏み、ベッセル内圧をトランスファーに適当な圧力(0.01-0.02 MPa, 0.1-0.2 bar, 1-2 psi 程度)まで上昇させる。適当な圧力まで上昇したら足踏みポンプを踏みつぶした状態にして二方活栓を閉めておく。(二方活栓を開けて足踏みポンプを膨らませたままにしておくと、ベッセル内圧によっては、ガス採集袋が膨

らみすぎて破裂する場合がある。)ベッセル内圧が低下してきたら、再度、二方活栓を開け、ポンプを膨らませて複数回踏み、ベッセル内圧を適当なところまで上昇させ、ポンプを踏みつぶし、二方活栓を閉める。この一連の流れをトランスファーのあいだ必要なだけ繰り返す。使用後は、ガス採集袋がヘリウムガスで膨らんだままだと張力がかかり続けて劣化を早めたり破裂したりする可能性があるため、足踏みポンプを踏みつぶした状態で二方活栓を閉めて保管する。(二方活栓を開けたまま保管すると、ガス採集袋内に空気が混入する恐れもある。)

ゴムの疲労および劣化のため、約2万リットルの液体ヘリウムのトランスファー、または約2年の使用でガス採集袋が破れる。(破れる箇所はホース部の根本周辺であることが多い。)そのため、内側のガス採集袋については、定期的に劣化の様子をチェックしたり、早めに交換したりする必要がある。内側のものとして使用したのち交換したガス採集袋は、外側のカバーとして再利用できる。

#### 参 考 文 献

- [1] W. P. Halperin, *Nature Physics*, **10**, 467 (2014).
- [2] 山下穰, *固体物理*, **55**, 215 (2020).
- [3] 勝本信吾, 鷺山玲子, 土屋光, 山下穰, *低温工学*, **56**, 119 (2021).
- [4] 楠田敏之, 平成26年度北海道大学総合技術研究会, 04-11 (2014).
- [5] 楠田敏之, 平成27年度高エネルギー加速器研究機構技術研究会, O-4-1 (2016).

#### 著者略歴



多田 康平 (Kohei Tada)

京都大学 大学院工学研究科 附属桂インテックセンター 技術職員

京都大学 環境安全保健機構 低温物質管理部門 兼務

2010年神戸大学理学部卒業。2015年神戸大学大学院理学研究科博士課程修了。神戸大学大学院理学研究科, 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター, 京都大学低温物質科学研究センター(センター改組前)を経て現職。博士(理学)。

## 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3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	6,284	6,411	5,894	5,606	5,420	5,082	34,697
理学研究科・化学	509	381	733	790	446	884	3,743
理学研究科・その他	0	0	0	62	0	0	62
医学研究科	0	84	0	84	0	0	168
医学部附属病院	649	431	427	430	437	430	2,804
薬学研究科	126	150	34	47	0	96	453
工学研究科	0	0	0	0	34	0	34
農学研究科	100	0	142	0	0	81	323
人間・環境学研究科	311	361	1,015	228	430	166	2,511
物質－細胞統合システム拠点	0	0	92	0	0	0	92
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	865	2,033	2,296	1,564	1,158	9,744
合 計	9,807	8,683	10,370	9,543	8,331	7,897	54,631

### 液体窒素供給量

令和3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	2,529	2,725	2,297	2,163	2,113	1,998	13,825
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	4,676	4,782	5,825	5,142	4,010	4,257	28,692
理学研究科・その他	710	800	759	832	747	910	4,758
医学研究科	1,068	1,046	1,148	1,039	1,002	1,001	6,304
医学部附属病院	126	55	89	111	113	72	566
工学研究科	737	524	523	524	565	434	3,307
農学研究科	1,974	2,125	2,266	2,355	2,029	2,232	12,981
人間・環境学研究科	1,105	921	739	1,472	1,146	1,116	6,499
エネルギー科学研究科	291	342	648	656	505	338	2,780
情報学研究科	0	0	0	0	10	0	10
生命科学研究所	983	842	980	962	863	975	5,605
地球環境学堂	44	20	64	31	34	26	219
ウイルス・再生医科学研究所	1,946	1,608	1,893	2,107	1,794	2,254	11,602
放射性同位元素総合センター	207	202	232	272	209	188	1,310
環境科学センター	0	0	10	8	0	0	18
国際高等教育院	33	91	64	0	0	31	219
高等研究院	5	10	0	0	0	0	15
フィールド科学教育研究センター	76	0	28	0	0	0	104
物質－細胞統合システム拠点	677	765	607	722	667	676	4,114
外部機関との連携研究室	117	117	114	116	116	0	580
環境安全保健機構・低温物質管理部門	273	232	915	508	322	331	2,581
合 計	17,577	17,207	19,201	19,020	16,245	16,839	106,089



宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

令和3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	1,667	1,572	1,611	1,581	1,532	1,472	9,435
エネルギー理工学研究所	395	248	92	413	136	340	1,624
生存圏研究所	0	0	225	0	0	0	225
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	144	70	136	67	135	141	693
合計	2,206	1,890	2,064	2,061	1,803	1,953	11,977

液体窒素供給量

令和3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	2,093	2,103	2,311	2,136	1,953	2,188	12,784
エネルギー理工学研究所	1,466	1,254	1,644	1,566	1,215	1,395	8,540
生存圏研究所	216	242	285	222	215	231	1,411
農学研究科	168	252	234	350	265	184	1,453
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	39	212	115	289	125	344	1,124
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	19	20	10	11	16	0	76
合計	4,001	4,083	4,599	4,574	3,789	4,342	25,388

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

令和3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	433	211	413	446	404	388	2,295
工学研究科・材料化学	508	503	481	565	460	249	2,766
工学研究科・物質エネルギー化学	418	358	410	417	390	450	2,443
工学研究科・分子工学	185	64	132	91	106	161	739
工学研究科・高分子化学	31	26	45	38	69	29	238
工学研究科・合成・生物化学	148	57	66	101	124	83	579
合計	1,723	1,219	1,547	1,658	1,553	1,360	9,060

液体窒素供給量

令和3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	4	22	15	13	25	32	111
工学研究科・機械理工学専攻	16	34	22	2	29	32	135
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	29	32	31	24	30	46	192
工学研究科・原子核工学専攻	80	75	24	100	144	96	519
工学研究科・電気工学	2,327	2,341	1,855	300	1,023	610	8,456
工学研究科・電子工学	18,156	9,726	12,760	11,711	10,698	12,778	75,829
工学研究科・材料化学	1,075	1,298	1,175	1,375	1,306	1,704	7,933
工学研究科・物質エネルギー化学	1,018	741	941	990	683	1,038	5,411
工学研究科・分子工学	501	603	630	522	678	689	3,623
工学研究科・高分子化学	383	335	586	510	236	182	2,232
工学研究科・合成・生物化学	1,606	1,566	1,572	1,176	1,267	1,818	9,005
工学研究科・化学工学	190	216	193	195	115	158	1,067
環境安全保険機構	0	0	4	0	0	0	4
地球環境学堂	327	142	207	239	455	466	1,836
合計	25,712	17,131	20,015	17,157	16,689	19,649	116,353

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3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<sup>1,2</sup>, 編集委員会<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院理学研究科, <sup>2</sup>京都大学物性科学センター

K. Yoshimura<sup>1,2</sup> and Editorial Committee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University,

<sup>2</sup>Research 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<sup>†</sup>宛にお送りください。また，併せて印刷原稿も<sup>†</sup>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).

<sup>†</sup> 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](mailto:terashim@scl.kyoto-u.ac.jp) (寺嶋孝仁) .

## 編集後記

昨年からのコロナ禍は環境安全保健機構・低温物質管理部門の活動、特に「物性科学センター講演会・研究交流会」をはじめとした、寒剤利用者間の情報共有、研究交流などの活動にも大きな影響を与えてきました。そのような中で、この「物性科学センター誌」は皆様のご協力により、寒剤利用者の幅広い研究を紹介することなど、一定の役割を担えてきたのではと考えております。

今年度の後期になって、やっと対面授業が再開されるなど、大学の本来の姿が取り戻しされつつあります。来年度こそは「物性科学センター講演会・研究交流会」の再開をはじめとして、従来のような寒剤利用者間の活発な交流が行われることで、本学の寒剤利用者コミュニティの発展につながればと願っております。

T. T.

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39号 2021年12月 Volume 39, December 2021

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](mailto:terashim@scl.kyoto-u.ac.jp) (寺嶋孝仁)

印刷：創文堂印刷株式会社