

低温センター研究交流会

2011年3月3日(木)

弥生講堂アネックス・セイホクギャラリー

東京大学低温センター

平成 22 年度 低温センター研究交流会・利用者懇談会

■ 日 時 : 平成 23 年 3 月 3 日 (木) 10:10~17:40

■ 会 場 : 弥生講堂アネックス

アクセス : <http://www.a.u-tokyo.ac.jp/yayoi/map.html>

■ 講演時間 : 20 分 (質疑応答 5 分を含む)

10:10-10:20 はじめに 朝光 敦 (低温センター准教授)

セッション 1 (10:20-12:00) 座長: 足立 博之 (農学生命科学研究科・准教授)

10:20-10:40 長澤 寛道 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・教授 (生物有機化学研究室)
円石藻におけるココリス形成の分子機構

10:40-11:00 横田 知之 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (染谷研究室)
有機トランジスタの物性評価と応用

11:00-11:20 PHAM NAM HAI 工学系研究科・電気系工学専攻・特任助教(田中研究室)
単一 MnAs 微粒子におけるスピン緩和時間

11:20-11:40 関 宗俊 工学系研究科・電気系工学専攻・助教(田畑研究室)
スピネル型フェライト半導体薄膜のスピン偏極伝導と p 型化

11:40-12:00 所 裕子 理学系研究科・化学専攻・特任助教(大越研究室)
ヘキサシアノ金属錯体における光磁性現象

12:00-13:30 昼食

セッション 2 (13:30-15:30) 座長: 藤森 淳 (理学系研究科・教授)

13:30-13:50 畠山 修一 工学系研究科・バイオエンジニアリング専攻・M1 (高橋研究室)
鉛吸収体との接続部を改良した γ 線マイクロカロリメータの製作

13:50-14:10 平原 徹 理学系研究科・物理学専攻・助教(長谷川研究室)
 Bi_2Se_3 超薄膜の異常輸送

14:10-14:30 平田 倫啓 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (鹿野田研究室)
有機固体中に現れるゼロ質量ディラック・フェルミオン系の NMR 研究

14:30-14:50 松尾 貞茂 理学系研究科・物理学専攻・M2 (福山研究室)
超伝導体で修飾した多層グラフェンの伝導特性

14:50-15:10 荻野 拓 工学系研究科・応用化学専攻・助教(岸尾研究室)
新規鉄系超伝導体の開発

15:10-15:30 松山 敏也 理学系研究科・化学専攻・M2 (長谷川研究室)
Eu 置換した SrFeO_2 薄膜の作製と輸送・磁気特性

15:30-15:50 休憩

セッション3 (15:50-17:30) 座長: 下山 淳一 (工学系研究科・准教授)

- 15:50-16:10 金井 康 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (樽茶研究室)
自己形成 InAs 量子ドットジョセフソン接合における 近藤効果と超伝導電流の電気的制御
- 16:10-16:30 大間知 潤子 工学系研究科附属光量子科学研究センター・特任研究員
ダイヤモンドにおける低温電子正孔相の探索
- 16:30-16:50 高橋 聖典 工学系研究科・物理工学専攻(低温センター)・M2 (朝光研究室)
層状ペロブスカイト型マンガ氧化物における電荷・軌道ストライプ状態と電界誘起非線形伝導

技術交流セッション

- 16:50-17:10 阿部 美玲 低温センター・技術職員
低温センター寒剤供給 概要
- 16:10-17:30 土屋 光 物性研究所・低温液化室・技術専門職員
物性研究所低温液化室概要

17:30-17:40 おわりに 福山 寛 (低温センター長)

18:00-20:00 低温センター利用者懇談会

- 日時 : 平成 23 年 3 月 3 日 (木) 18:00~20:00
- 会場 : レストラン「アブルボア」(東京大学向ヶ丘ファカルティハウス内)
- アクセス : <http://www.abreuveoir.co.jp/2009/UT/>



円石藻におけるココリス形成の分子機構

¹ 大学院農学生命科学研究科生物有機化学研究室、² 大学院理学系研究科地球惑星科学専攻
長澤寛道¹、笠島大貴¹、遠藤博寿¹、長坂征治¹、猿渡和子²、小暮敏博²

下等な生物から高等な動植物まで幅広い生物が生体の内外に無機鉱物を主体とする硬組織を形成する。その作用をバイオミネラリゼーションとよぶ。また、そのような硬組織をバイオミネラルとよぶ。脊椎動物の骨や歯はその代表である。ここでは、海洋に棲息する単細胞の藻類である円石藻類を材料として行った結果を報告する。

円石藻は、細胞内の小胞（ココリス小胞という）の中でココリスとよばれる炭酸カルシウムの微細かつ精巧な構造物を作る。ココリスが完成すると、開口分泌という方法で細胞外に放出し、細胞の表面に配置する（図1）。ココリスの形態は、種固有のものであることから、遺伝的に決められている。すなわち、この形態は遺伝情報を反映したものであると考えられる。

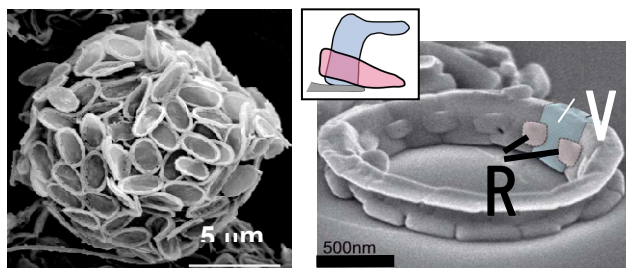


図1. 円石藻 (*Pleurochrysis carterae*) (左) とそのココリスの拡大図 (右)

ココリスは R と V の 2 つのユニットから成る。

円石藻類は主に高緯度地域で、時として大発生し、その様子は人工衛星から白いパッチとして捉えられる。円石藻類はサンゴ類とともに海洋の主要な二酸化炭素固定者として地球規模の炭素循環に重要な役割を果たしている。本研究は、ココリスがどのようにして形成されるかを生化学的・分子生物学的・鉱物学的観点から明らかにすることを目的にしている。

1. ココリスの形態観察

ココリスの SEM 観察（図1）から、ココリスは R と V の 2 つのユニットが交互に繰り返して環状構造を作っていることが示された[1]。また、この環状構造物の下には、楕円形のセルロースで作られていると考えられる有機基盤（ベースプレート）があり、ココリスはその有機基盤の縁に形成されると考えられている。高圧凍結法で作製した円石藻の切片を注意深く観察すると、ココリスの環状構造の内側部分には電子密度の低い物質が存在しており、ココリスの結晶形成の場所を規程している可能性が示唆された（図2）。

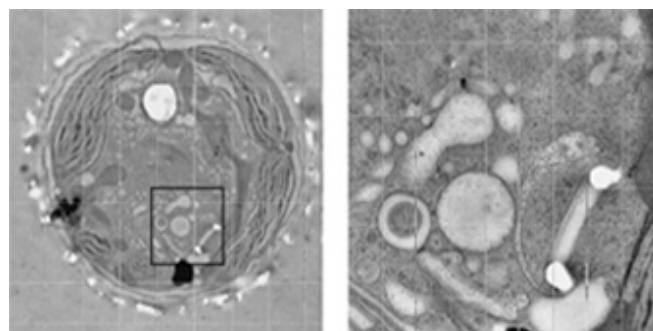


図2 円石藻 *P. carterae* の高圧凍結切片の電子顕微鏡写真。右図は左図の四角部分の拡大

2. ココリス形成を制御する有機基質

2-1 酸性多糖

炭酸カルシウム結晶と相互作用する能力を、過飽和炭酸カルシウムからの炭酸カルシウム沈殿形成を阻害する活性としてとらえ、この活性を指標にココリスの有機基質を探索した。

まず、培養した円石藻を遠心分離で集め、超音波処理を行い、さらに遠心分離することによってココリスを分離した。これを EDTA 溶液によって脱灰し、限外ろ過によって EDTA を除いた。得られた限外ろ過内液は強い石灰化阻害活性を示した。

この内液を DEAE-5PW を用いた陰イオン交換 HPLC に供し、NaCl の濃度勾配溶出を行ったところ、約 0.2 M NaCl で溶出されたピークに活性が認められた。この化合物を *Coccolith matrix acidic polysaccharide* (CMAP) と名付けた。

CMAP は NMR 解析によって図 3 に示すような擬似 2 糖を 1 単位とするポリマーであることが明らかになった[2]。CMAP に対する抗体を作製し、これを用いて免疫 SEM 観察を行ったところ、CMAP はココリスを覆うように局在していることがわかった。したがって、CMAP はココリスの形態を制御している可能性がある。

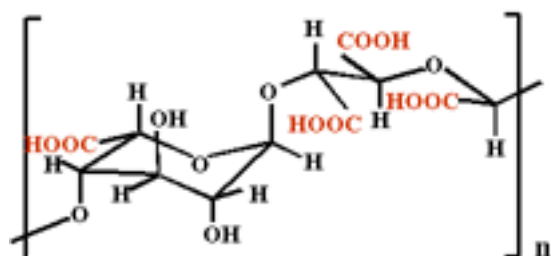


図 3 CMAP の化学構造

2-2 基質タンパク質の探索

他のバイオミネラルでは基質タンパク質がバイオミネラリゼーションを制御している例がほとんどである。そこで、有機基盤上にタンパク質が存在し、それがココリス形成を制御しているという仮説の基にタンパク質を探索した。すなわち、CMAP を EDTA 溶液で抽出した後の、主に有機基盤を含む残渣を SDS/DTT 溶液で熱抽出したところ、SDS-PAGE 上で 2 本のタンパク質のバンドが観察された。それぞれのバンドについて、N 末端アミノ酸配列解析および内部アミノ酸配列解析を行ったところ、両者に明確な差は認められなかった。これらの配列を基に cDNA をクローニングしたところ、この cDNA は 2 つの類似したタンパク質をコードしており、そのうち抽出して得られたタンパク質は 3' 側にコードされていた。これを *Coccolith scale associated protein* (CSAP)-1 と命

名した。CSAP-1 は既知のタンパク質との類似性がないことから新規のタンパク質と考えられる。現在、発現解析によって機能を探している。

一方、CSAP-1 を抽出した残渣をそのままトリプシン消化し、消化断片を分離してそのうち 2 つの断片からアミノ酸配列情報を得た。これらの配列を *P. carterae* と近縁の *P. haptonemophera* の EST データベースで検索したところ、ココリス形成時期に特に多く発現している遺伝子の部分配列に類似していた[3]。そこで、クローニングによってこの遺伝子の完全配列を得、コードしているタンパク質を CSAP-2 と命名した。CSAP-2 のアミノ酸配列は円石藻で唯一ゲノム解析が完了している *Emiliania huxleyi* の機能未知タンパク質と相同性を示したが、それ以外のタンパク質との類似性は見出せなかった。CSAP-2 についても発現解析等から機能を類推することを試みている。

CSAP-1 については、天然から得られる量はきわめて微量であることから、また CSAP-2 については完全長のタンパク質が得られていないので、それぞれ組換え体の作製を試みているところである。今後は、組換えタンパク質を用いて機能を探る一方、それぞれの抗体を作製し、免疫 SEM により、有機基板上の局在を解析したいと考えている。局在解析から両タンパク質の機能を推定することが可能になるかもしれない。円石藻類ではまだ外来遺伝子導入法が確立されていない。両タンパク質の機能を探る方法として、過剰発現、ノックダウン、ノックアウトなどの方法が使えれば、機能解析が大きく前進する。現在、これらの方法の確立も目指して、検討中である。

[1] K. Saruwatari et al., *Amer. Mineral.*, **91** 1937 (2006).

[2] N. Ozaki et al., *Biophys. Biochem. Res. Commun.*, **357** 1172 (2007).

[3] S. Fujiwara et al., *Mar. Biotechnol.*, **9** 550 (2007).

有機トランジスタの物性評価と応用

工学系研究科・物理工学専攻・染谷研究室

横田 知之, 関谷 毅, 染谷隆夫

有機トランジスタは、フレキシブル・軽量といった特徴に加えて、低コストで大面積なエレクトロニクスを印刷技術で実現できる可能性があるために、近年非常に研究が盛んに行われている。特に電子ペーパー、RFID タグ、大面積センサーといったフレキシブルな次世代デバイスの研究が盛んに行われている。

しかしながら、従来のインクジェット技術では数十 μm 程度までしか微細化することができないことや、インクの溶媒による半導体層へのダメージの影響[1]のために、高性能な有機トランジスタを作製することが非常に難しかった。また、多結晶有機薄膜トランジスタの伝導機構などの物性面に関しても、未解明なことが多く、デバイス応用を考えていく上でこれらの点を改善・解明することが非常に重要であると考えられる。

本研究では、サブフェムトリッターインクジェット装置を用いて有機トランジスタのソース・ドレイン電極の微細化を行った。従来のインクジェット装置では、液滴の大きさが 1 pl 程度と大きかったために、基板上に液滴が着弾する際には、数十 μm まで広がってしまう。一方で、サブフェムトリッターインクジェット装置は、図 1 のように液滴のサイズを 1 fl 以下に小さくすることで、基板上に着弾する際でも、 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ と非常に微細なドットを描くことが可能である。そのため、本研究で作製した有機トランジスタは、最小のもので線幅が $1\ \mu\text{m}$ 、チャンネル長が $1\ \mu\text{m}$ と非常に微細なデバイスになっている(図 2)。さらに、作製した有機トランジスタを集積化することで CMOS インバータとリングオシレータを作製することに成功した。

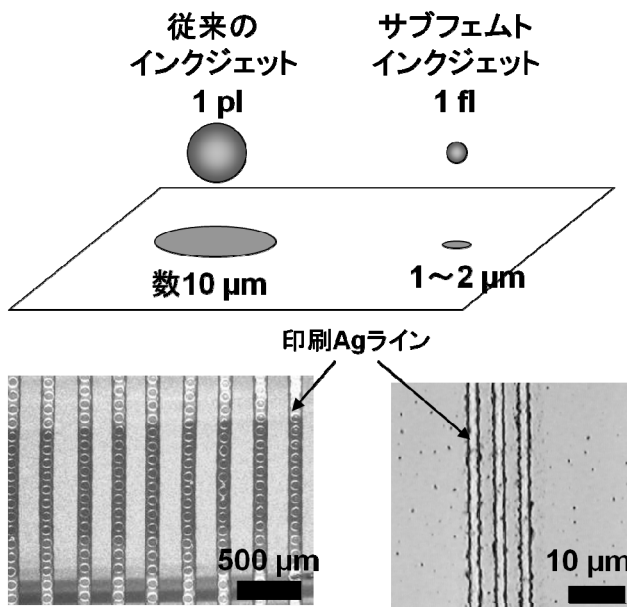


図 1 (上図) インクジェット装置の液滴の模式図 (下図) 印刷された銀のライン。左側は従来のインクジェット装置により印刷したもので右側はサブフェムトリッターインクジェット装置を用いて印刷した

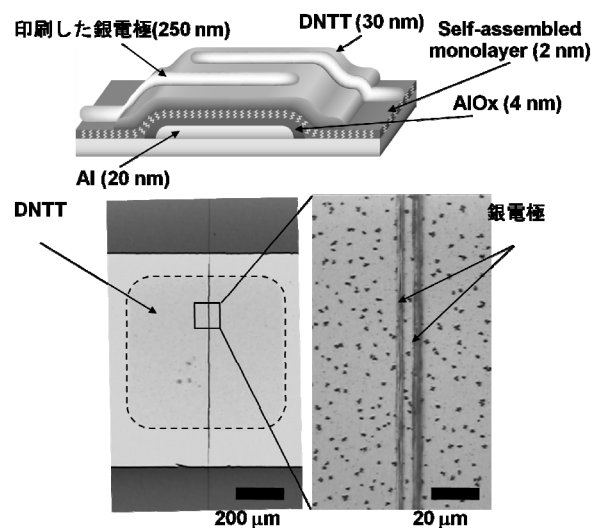


図 2 (上図) 作製した有機トランジスタの模式図 (下図) 作製した有機トランジスタのデバイス写真。線幅、チャンネル長は共に $1\ \mu\text{m}$ と非常に微細な有機トランジスタが作製できた

また、伝導機構を解明するために、プラスチックフィルム上に作製された多結晶ペンタセン薄膜トランジスタのホール測定を行った。まず、ホール電圧が磁場に対して線形に応答することを確認した(図 3)。これまでの過去の研究において、単結晶の有機物においてはホール電圧がきちんと確認されていた例があった[2, 3]。しかしながら、多結晶の有機物においてはこれまで報告が無く、世界で初めての報告となる(図 3)。

このホール測定の結果から求められる電荷密度は、ゲート電圧およびゲートキャパシタンスから見積もられる電荷密度の2~3倍となった。このことから多結晶ペンタセンの伝導機構はバンド伝導に極めて近いホッピング伝導であることがわかった。

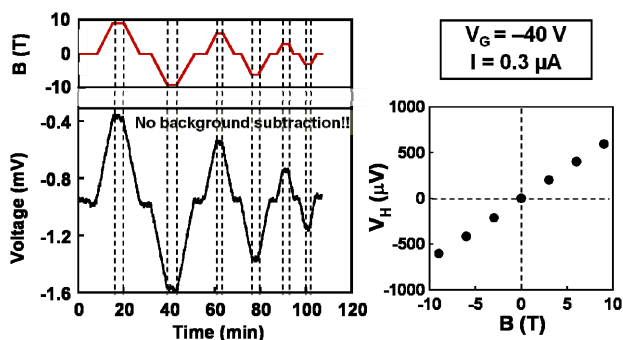


図 3 ホール測定の結果。磁場に対して対応したホール電圧を測定できていることが分かる。また、ホール電圧の大きさが磁場の大きさに比例していることも見て取れる

-
- [1] Y. Noguchi, T. Sekitani, T. Yokota, and T. Someya, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 043303 (2008).
 [2] J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **44**, L1393 (2005).
 [3] V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226601 (2005).

単一 MnAs 微粒子におけるスピン緩和時間

東京大学大学院工学系研究科・電気系工学専攻・田中研究室

ファム ナム ハイ、大矢 忍、田中 雅明

1. はじめに

金属のナノ微粒子において、量子サイズ効果によるエネルギーの離散化が生じるため、スピン緩和が強く抑えられることが予測されている[1,2]。そのため、金属ナノ微粒子においては、バルクや薄膜よりもはるかに長いスピン緩和時間が期待できる。粒子サイズが数ナノメートルと小さい時、量子サイズ効果によって伝導電子のエネルギー準位が離散化されている。そのため、スピンスピンフリップ散乱が起こる確率がバルクと薄膜よりも減るため、長いスピン緩和時間が得られる。この長いスピン緩和時間はスピンメモリやスピントランジスタ等のデバイスへの応用が期待できる。本研究は単一 MnAs 微粒子を含む単電子スピントランジスタ (Single electron spin transistor; SEST) 構造[3] を作製し、単一 MnAs 微粒子における長いスピン緩和時間を測定し、量子サイズ効果理論を実験的に検証した。

2. 実験結果

分子線エピタキシー法およびナノ微細加工技術により、単結晶 MnAs ソース電極(5 nm) / GaAs(5 nm) / GaAs:MnAs 微粒子(5 nm) / MnAs ドレイン電極(5 nm)からなる単電子スピントランジスタ構造 (図 1a) を作製した。ここで、GaAs:MnAs とは GaAs 格子中に直径 5 nm 程度の六方晶 MnAs ナノ微粒子が埋め込まれた構造である。図 1b に走査電子線顕微鏡による SEST の像を示す。ソース・ドレインのギャップが 25 nm で、粒子間隔とほぼ同じであるため、ギャップに 1 個の MnAs 微粒子が形成されていることが期待できる。図 2 中の挿入図に示すように単電子伝導の測定ではクーロン階段のステップが注入した電子数の線形関数

であるため、一個の MnAs 微粒子を介する伝導であることを確認した。図 2 にゼロ磁場と 10 kG の磁場を印加した際の抵抗の変化率 (トンネル磁気抵抗比; TMR 比) のソース・ドレイン電圧依存性を示す。TMR 比が振動しているのは、クーロン・ブロッケード効果およびスピン蓄積現象による。しかし、この TMR 振動の位相はクーロン階段と一致せず、微粒子にスピン蓄積が起こっていることを示した。このスピン蓄積効果を取り入れて[4]、スピン緩和時間 τ_s をパラメータとして TMR 振動の計算を行い、実験結果と計算結果を比較することによって、スピン緩和時間の見積もりを行った。図 3 に様々な τ_s の値における TMR 振動の計算結果を示す。 $\tau_s < 100$ ns の場合、TMR 振動がほとんど形を変えず、形と位相が実験結果を再現できなかった。それに対して、 $\tau_s > 100$ ns の場合には、TMR 振動の形と位相がより実験結果に近づく。 $\tau_s = 10$ μ s のときに、計算した TMR 振動が実験結果を完全に再現できた。この結果により、MnAs 微粒子にスピン緩和時間が 10 μ s 以上であることがわかり、この値は金属微粒子で報告したスピン緩和時間としては最も長い。この長いスピン緩和時間は、微粒子の量子サイズ効果と材料の観点からもよく説明できる[5]。この結果は、半導体結晶中に埋め込まれた強磁性グラニューラー材料が半導体スピントロニクスにおける有望な材料であることを示している。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金、科学技術振興調整費、FIRSTプログラム、グローバル COE から援助を受けた。本研究の電気伝導測定は東京大学低温センターの 14TeslaTron 装置を用いて行った。

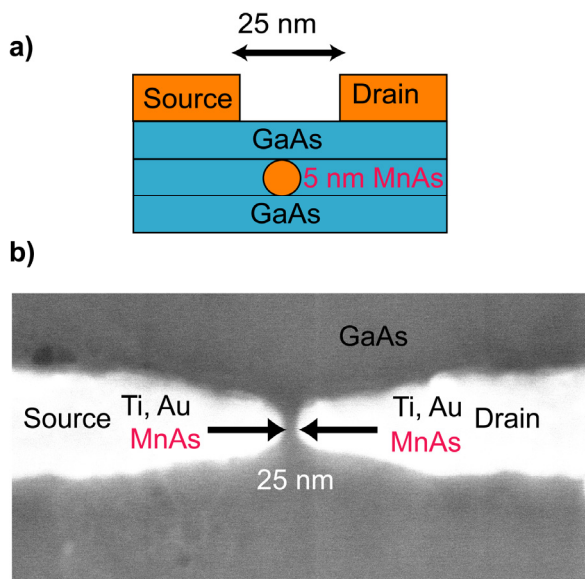


図 1. a) 単電子スピントランジスタの構造。b) 平面 SEM 像。

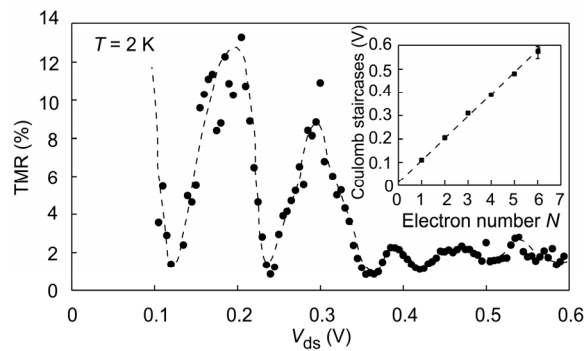


図 2. クーロン・ブロッケード効果による TMR 比の振動現象。挿入図はクーロン階段の注入電子数依存性。

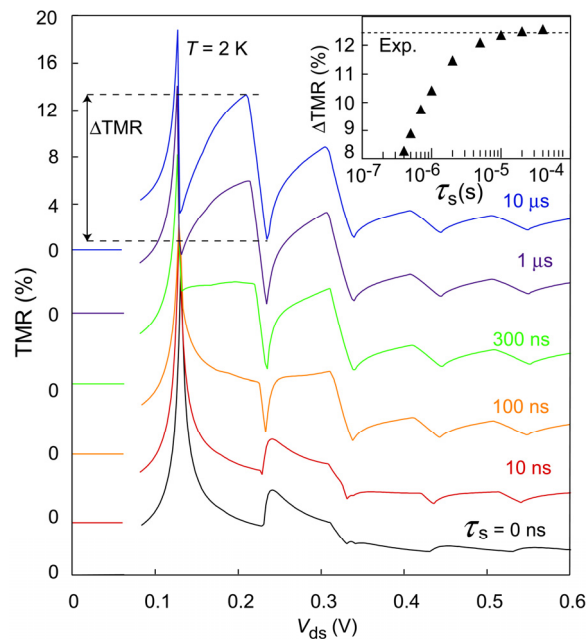


図 3. スピン蓄積を考慮したモデルによる TMR 振動の計算結果。挿入図は振動幅のスピンの緩和時間依存性。 $\tau_s = 10 \mu\text{s}$ として計算した TMR 振動が実験結果に良く一致する。

-
- [1] A. Kawabata, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 902 (1970).
 - [2] J. Buttet, R. Car and C. W. Myles, Phys. Rev. **B 26**, 2414 (1982).
 - [3] P. N. Hai, S. Sugahara and M. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 6579 (2007).
 - [4] J. Barnas and A. Fert, Europhys. Lett. **44**, 85 (1998).
 - [5] P. N. Hai, S. Ohya and M. Tanaka, Nature Nanotech. **5**, 593 (2010).

スピネル型フェライト半導体薄膜のスピンの偏極伝導と p 型化

工学系研究科 電気系工学専攻/バイオエンジニアリング専攻

関 宗俊, 岩本 藤行, 松井 裕章, 横田 紘子, 田畑 仁

遷移金属酸化物は電子スピンの相互作用が強く相互作用する強相関電子系であり、高温超伝導や室温強磁性あるいは巨大磁気抵抗などの多彩な物性が発現する。われわれは、異なる複数の副格子からなる自然超格子構造を用いて、一つの材料の中で光・磁気・電子物性が融合した新しい機能性酸化物材料の創出を目指し研究を行っている。本発表では、このような自然超格子型の結晶構造を有するスピネル型フェライトの薄膜形成およびその電気・磁気特性について述べる。

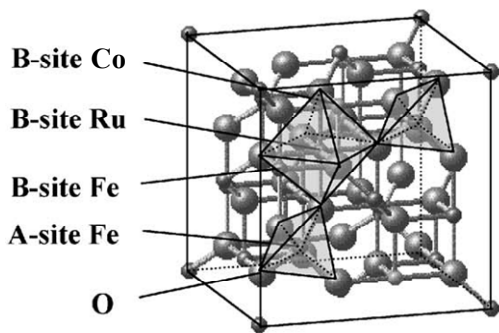


図1.スピネル型結晶構造

スピネル型フェライト(AB_2O_4)は室温を超える強磁性転移温度を示すが、その殆どは絶縁性のフェリ磁性体でありスピントロニクス応用に有望とは言えない。例外として、マグネタイト(Fe_3O_4)は比較的高い電気伝導性を持つことが知られており、バンド計算によりキャリアが完全にスピン偏極しているハーフメタル(スピン偏極率 100%)であることが示唆されている。しかしながら、 Fe_3O_4 はその化学的不安定性によって、ヘテロ接合を形成した際に界面が化学反応を起こして不純物層が形成されるために、スピン散乱が生じてスピン偏極率が減少

しまうことが指摘されている。また、その多大なキャリア密度($\sim 10^{22}cm^{-3}$)の制御が困難であることも Fe_3O_4 のデバイス応用を図る上で大きな障害となっている。さらに Fe_3O_4 は、低温($\sim 400^\circ C$)・還元雰囲気中(真空)でしか結晶成長せず、一般的に高温・酸素雰囲気中で作製される他の酸化物層との組み合わせに不向きでありデバイス化には適さない。本研究では安定な絶縁体スピネル型フェライトに遍歴電子系(4d 電子系)を持つ Ru イオンを導入することによって電気伝導性を付与し、母体材料の多彩な磁気特性を保持したまま、 Fe_3O_4 のような高いスピン分極率を発現する新規材料の創製を狙うという新しい物質設計指針に基づき、研究を推進した。

図 2 はフェリ磁性絶縁体 $CoFe_2O_4$ の Co サイトを Ru で一部置換したときの電子状態密度である。A-site と B-site の Fe イオンのスピンの反平行となり、一般的なスピネル型フェライトの超交換相互作用によるフェリ磁性の描像と一致する。また、フェルミ準位上のスピン偏極率は 82.5% という計算結果が得られた。フェルミ準位の Ru イオンの DOS の寄与により偏極率が若干下がっているが、一般的な強磁性金属(Fe:40%,Co:35%等)に比べて極めて高い値である。実験ではこのような Ru 置換スピネル型フェライト薄膜をパルスレーザー蒸着法(PLD 法)により作製した。図 3 は $Co_{0.5}Ru_{0.5}Fe_2O_4$ 薄膜のホール効果および磁化の測定結果である。 $CoFe_2O_4$ 特有の大きな保磁力を有するヒステリシスが室温において現われている。また、

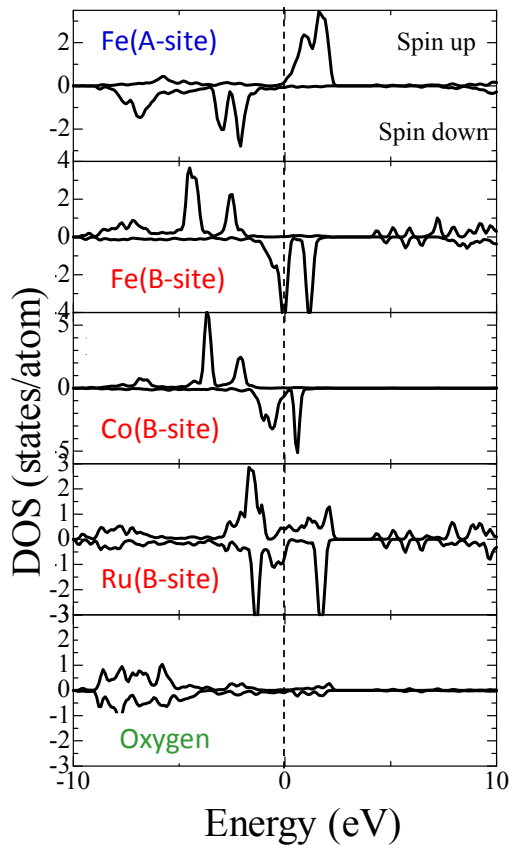


図2. 分子軌道法(DV-X α)を用いて計算されたスピネル型フェライト $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の各構成元素のエネルギー状態密度(0VはFermiエネルギー)

図のように室温における異常ホール効果の曲線と M-H 曲線の形が一致していることから、キャリアの高スピン偏極が示唆された。このように 4d 電子系の導入は、母体材料（絶縁体）の特徴的な磁気特性(室温フェリ磁性、保磁力、磁気異方性、耐酸化性等)を活かした新しい磁性半導体の創製に極めて有効な手段であると考えられる。

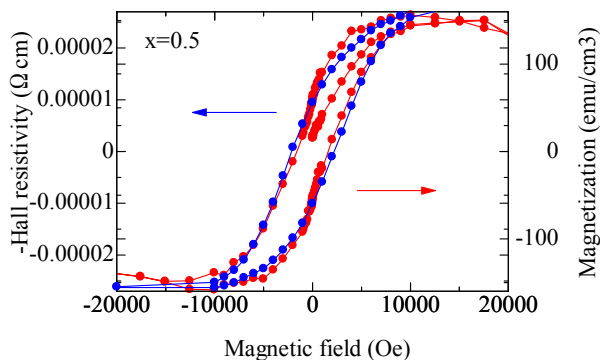


図3. $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜の300Kにおけるホール抵抗と磁化の磁場依存性

我々はまた、スピネル型フェライト半導体薄膜の p 型化も試みている。スピネル型フェライトの電気伝導においては、B サイトの $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ 間の電子のホッピングが支配的になる。この B サイトの Fe イオンの価数を制御し、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ イオン比を大幅に増加させることが極めて困難であるため、これまで p 型化に成功したという報告例はほとんどない。我々は、 Mo^{4+} および Ti^{4+} イオンを同時に B サイトに導入すると、 Fe^{2+} が安定して B サイトに配置し、p 型伝導が実現することを見出したので、詳細を報告する。

謝辞

本研究の実験では低温センターの共同利用装置(MPMS、PPMS)および 304B 号室の低温プローバー装置（電気系グローバル COE 共通装置）を使用させていただきました。ここに記して心より感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Seki, T. Konya, K. Inaba, H. Tabata, Appl. Phys. Express. **3** (2010) 105801
- [2] M. Seki, F. Iwamoto, Y. Ono, H. Tabata, J. Cryst. Growth. **312** (2010) 2273-2278
- [3] M. Kobayashi, M. Seki, H. Tabata, Y. Watanabe, I. Yamashita, Nano Lett. **10** (2010) 773-776
- [4] M. Seki et al., J. Cryst. Growth. *in press*

新規な磁気機能性を示すシアノ架橋型金属錯体の創製

東京大学大学院理学系研究科化学専攻・大越研究室

所 裕子、大越 慎一

【緒言】

近年、強磁性金属錯体の研究が盛んに進められている。その中でも強磁性シアノ架橋型金属錯体は、合成および磁気特性の制御が容易であり、高い強磁性転移温度を示すことから注目を集めている [1-7]。シアノ架橋型金属錯体の代表例としては、ヘキサシアノ金属酸イオンを構築素子としたプルシアンブルー類似体があげられる。プルシアンブルー類似体は金属イオンがシアノ基で交互に架橋した面心立方構造をしており、金属イオンの種類に依存して、フェロ磁性やフェリ磁性を示したりする。また、最近では、ヘキサシアノ金属酸イオン以外にも、ヘプタシアノ金属酸イオンやオクタシアノ金属酸イオンを構築素子としたシアノ架橋型金属錯体も多く研究されている。このような強磁性金属錯体には、光、電場、磁場、圧力といった種々の外場応答性が期待できるという特徴がある。本研究では、シアノ架橋金属錯体磁性体を用いた外場応答性磁性体として、RbMnFe ヘキサシアノ錯体と CoWprn オクタシアノ錯体における光磁性現象を報告する [5-7]。

【RbMnFe ヘキサシアノ錯体における光磁性】

プルシアンブルー類似体の一つである $\text{Rb}_{0.88}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 錯体は、強磁性を示す電荷移動型の相転移錯体である。この錯体は、高温相 $[\text{Mn}^{\text{II}}(S=5/2)-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{III}}(S=1/2)]$ から低温相 $[\text{Mn}^{\text{III}}(S=2)-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{II}}(S=0)]$ への電荷移動相転移に伴い、 Mn^{III} のヤーン-テラー歪に起因する立方晶系から正方晶系への構造相転移が発現する。ヘリウムフロー型のクライオスタットを使った赤外吸収スペクトルの温度依存性の結果より、高温相と低温相の電荷状態はそれぞれ $\text{Rb}_{0.88}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.96} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Rb}_{0.88}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.04}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.96}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.96} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ であることが分かった。300 K における高温相は格子定数 $a=$

10.547(7) Å の立方晶系 ($F\bar{4}3m$)、100 K における低温相は格子定数 $a=b=7.099(2)$ Å, $c=10.568(5)$ Å の正方晶系 ($I\bar{4}m2$) である。また、可視光領域における分光エリプソメトリーによる誘電率 (ϵ) スペクトルの測定では、高温相では 410 nm に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の配位子金属間電荷移動 (LMCT) 吸収帯と帰属されるピークが観測された。一方、低温相では金属間電荷移動 (MMCT) 吸収帯に帰属される強い吸収型のピークが 470 nm を中心に観測された。

このように、低温相の MMCT 吸収帯が 420–540 nm で観測されたので、低温相への光照射には CW グリーンレーザー光 ($h\nu_1$; $\lambda = 532$ nm) を用いた。また、磁化測定には、超伝導量子干渉素子磁力計 (SQUID) を用いた。外部磁場 200 Oe における磁化-温度曲線は、低温相がキュリー温度 (T_C) 12 K のフェロ磁性体であることを示していた。温度 3 K で低温相に $h\nu_1$ 光を照射すると、磁化は減少し、光誘起相に $h\nu_2$ 光 ($\lambda = 410$ nm) を照射すると、磁化が増加した。 $h\nu_1$ 光と $h\nu_2$ 光を照射した後の磁化曲線を図 1(上)に示す。このような光可逆性は $h\nu_1$ 光と $h\nu_2$ 光を交互に照射することにより繰り返し観測された。

この可逆光磁気効果は、図 1(下)に示すスキームで説明される。 $h\nu_1$ 光を照射すると MMCT 吸収 ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$) が励起され、低温相 ($\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$) は光励起状態 I を経て、高温相と同じ電子状態を持つ光誘起相 ($\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$) となる。一方、 $h\nu_2$ 光照射では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の LMCT 吸収 ($\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) が励起により、光励起状態 II を経て初期状態の低温相へと転移する。中性子回折の結果より、低温相は Mn^{II} のスピンの c 軸方向に整列したフェロ磁性体、光誘起相は層状反強磁性体であることが分かっている。このような強磁性と反強磁性の間の可逆的に光スイッチングを示す物質は、本例が初めてである。

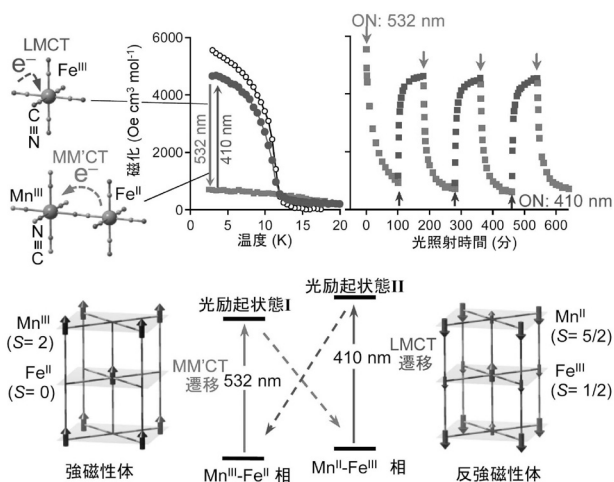


図 1. RbMnFe ヘキサシアノ錯体における可逆光磁気効果.

【CoWprm オクタシアノ錯体における光磁性】

オクタシアノ金属錯体は多様な配位構造をとるため、その集積型金属錯体は外部刺激に敏感に応答する可能性を秘めている。中でも、Pyrimidine(prm)を有機配位子とした3次元構造である $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{prm})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoWprm 錯体) (図 2(上))、温度誘起の電荷移動型相転移現象を示す [7,8]。これは、高温相 $[\text{Co}^{\text{II}}_3(S=3/2)-\text{W}^{\text{V}}_2(S=1/2)]$ と低温相 $[\text{Co}^{\text{III}}_2(S=0)-\text{W}^{\text{IV}}_2(S=0)-\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)]$ 間の電荷移動相転移に起因する。CoWprm 錯体における高温相→低温相と低温相→高温相の相転移温度は、それぞれ 208 K と 298 K であった。ヘリウムフロー型のクライオスタットを使った可視光吸収スペクトルの温度依存性の結果より、高温相では 500 nm 付近に $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{W}^{\text{V}}$ の MM'CT が存在し、低温相では 750 nm 付近に $\text{W}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ の MM'CT に帰属されるピークが観測されることが分かった。

次に、超伝導量子干渉素子磁力計(SQUID)を用い、光磁気効果の実験を行った。温度 3 K で常磁性を示す CoWprm 錯体の低温相に光照射 ($\lambda = 785 \text{ nm}$) を行ったところ、自発磁化が発現した。この光誘起相の T_C および保磁力 (H_C) は、 $T_C = 40 \text{ K}$ および $H_C = 12000 \text{ Oe}$ という値を示した(図 2(下))。また、785 nm 光照射直後に 532 nm 光を照射したところ、磁化が減少した。785 nm 光と 532 nm 光の交互の照射により、磁化の増減は繰

り返し観測された。この光磁性現象に関して赤外吸収スペクトルを測定し電子状態を検討した結果、この光磁性現象は $\text{Co}^{\text{III}}_2(S=0)-\text{W}^{\text{IV}}_2(S=0)-\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)$ [低温相] と $\text{Co}^{\text{II}}_3(S=3/2)-\text{W}^{\text{V}}_2(S=1/2)$ [光誘起相] 間の可逆的な電荷移動相転移に由来することが判明した。今回観測された $T_C = 40 \text{ K}$, $H_C = 12000 \text{ Oe}$ という値は、報告されている光磁性体の中で最高、最大の値である。

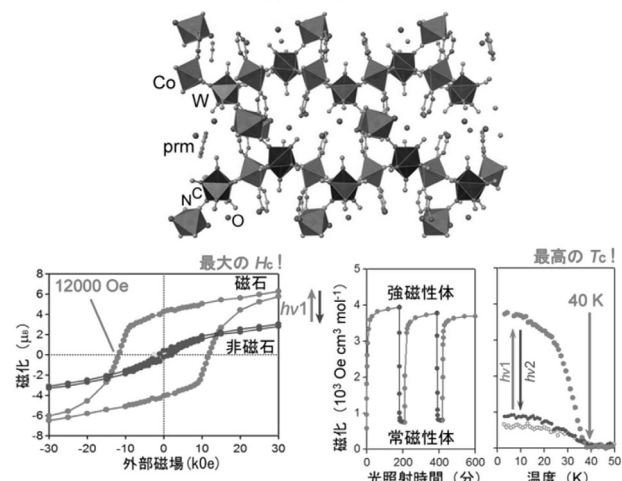


図 2. CoW オクタシアノ錯体における可視光可逆光磁性現象. ($h\nu_1$; 785 nm, $h\nu_2$; 532 nm)

- [1] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, J. Am. Chem. Soc., **132**, 6620 (2010).
- [2] T. Mahfoud, G. Molnar, S. Bonhommeau, S. Cobo, L. Salmon, P. Demont, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, J. Am. Chem. Soc., **131**, 15049 (2009).
- [3] M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, S. Ohkoshi, Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 6885 (2008).
- [4] S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, Nature Materials, **3**, 857 (2004).
- [5] H. Tokoro, and S. Ohkoshi, Appl. Phys. Lett., **93**, 021906 (2008).
- [6] H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E. L. Dangui, K. Boukheddaden, S. Ohkoshi, Chem. Mater., **20**, 423 (2008).
- [7] S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, Chem. Mater., **20**, 3048 (2008).

鉛吸収体との接続部を改良した γ 線マイクロカロリメータの製作

工学系研究科・バイオエンジニアリング専攻・高橋研究室

畠山修一、ダマヤンティトウシヤラ、大野雅史、伊予本直子、高橋浩之

1. はじめに

超伝導転移端センサ (Transition Edge Sensor : TES) 型マイクロカロリメータは、極低温における超伝導体の急峻な温度-抵抗変化を用いたスペクトロメータであり、従来の半導体検出器と比較して、エネルギー分解能が 2 桁程向上する事が可能となる。数 100keV の領域における TES を適用した γ 線検出器の開発は諸外国においても行われておらず、陽電子消滅法を用いた同時計測ドップラードロップ (Coincidence Doppler Broadening : CDB) や単一光子の検出が可能なコンプトンイメージングへの応用が考えられる。

2. TES マイクロカロリメータの動作原理

TES は極低温において急峻な温度-抵抗変化を有する超伝導体で構成され、超伝導転移温度領域に TES の温度を維持する事によって、放射線入射による温度上昇を非常に大きな温度感度で検出することが可能となる。また、TES にかけてきた定電圧バイアスにより、温度変化は TES を流れる電流変化として表れ、TES 部のジュール発熱量の変化によって再び元の温度に戻そうとする負のフィードバックが働く。これは電熱フィードバック (ElectroThermal Feedback : ETF) と呼ばれ、TES の温度を転移温度領域内に維持し、信号応答の高速化が可能となる。

3. 高計数率、高エネルギー分解能のための素子構造

これまでに我々は有感面積 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ の Ir/Au TES に鉛の放射線吸収体をエポキシで結合させた素子を製作し、662 keV の γ 線に対して 4.7 keV FWHM のエネルギー分解能を達成している [1]。これらの検出器はエポキシを直接 TES 上に接続する構造をしており、機械的応力の影響、吸収

体を載せたエポキシが基板に流出した場合の熱経路の変化がエネルギー分解能の劣化に繋がっていると考えられる。また、吸収体-TES 間の不十分な熱接触が、約 140 ms と長い応答時定数を招いている可能性がある。一方、NIST の R.D. Horansky らは、錫の吸収体に 8 つのポストを配置し、常伝導金属 Cu を介して熱を TES へ伝搬させる素子構造を用いて、5.3 MeV の α 線に対して 1.06 keV FWHM のエネルギー分解能を得ている [2]。この素子構造により、吸収体-TES 間の機械的応力の減少、吸収体の機械的安定性の向上、放射線吸収点の位置依存性の減少が働く事が期待されている。

本研究では高い計数率を得ながら、吸収体の均一性を維持しつつ優れたエネルギー分解能を実現するため、図 1 に示すように複数のポストと常伝導金属 Au を使用した TES マイクロカロリメータを製作中である。今後は各素子を完成させ、それぞれの特性を評価する。

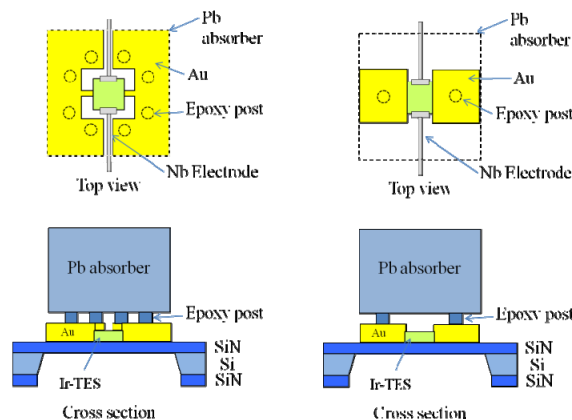


図 1. 製作中の TES マイクロカロリメータ概略

[1] R.M. Thushara Damayanthi et al : *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Vol. 19, No.3, (2009).

[2] R.D. Horansky et al : *Appl. Phys. Lett.*, 93, 123504 (2008).

Bi₂Se₃ 超薄膜の異常輸送

理学系研究科 物理学専攻 長谷川研究室
平原 徹、坂本裕介、長谷川修司

1. はじめに

トポロジカル絶縁体は量子スピンホール相とも呼ばれ、最近“新しい物質状態(a new state of matter)”として量子伝導、場の理論、表面物理などを中心に物性物理の研究分野全体に話題を提供している[1]。この相は2次元及び3次元系で実現されるもので、バルクが非磁性絶縁体であるのに対して、そのエッジ状態（2次元の場合）や表面状態（3次元の場合）はギャップレスである。このエッジ/表面状態はスピン流を運び、しかもこのエッジ/表面状態は非磁性不純物等による散乱からトポロジカルに保護されているなど新奇な物性が理論的に提唱されており、最近になってビスマス系化合物でその実験的観測が報告された。

上記のようにトポロジカル絶縁体の興味深い性質は表面状態が担っている。原理的にはバルクのバンド構造はギャップを持つために十分低温においてはその寄与をなくし、表面状態のみの特性を計測することが可能なはずである。しかし現実的には高純度で作成した結晶であっても種々の欠陥によってドーパされた絶縁体になっている。例えば代表的なトポロジカル絶縁体である Bi₂Se₃ や Bi₂Te₃ においては占有状態しかバンド構造を測定できない角度分解光電子分光法によってバルクバンドが明確に観察され、n型にドーパされていることが分かった。実際には価数の違う原子を結晶作成時に混ぜることでバルクの絶縁性を上げることが試みられている。しかし極低温・強磁場下で表面状態が測定された電気伝導度に寄与している割合は最高でも6%と報告されており[2]、まだまだ表面状態の輸送特性及びそこから予想されている新しい物理現象を観測するには至っていない。

このような状況を踏まえて、筆者らはトポロジ

カル絶縁体を超薄膜に成長し、表面/バルクの比を大幅に向上させて電子状態及び輸送特性を研究している。本研究ではシリコン上に80Åの厚さの Bi₂Se₃ 超薄膜を成長させそのバンド構造及び磁気抵抗測定を行ったのでその結果を紹介する[3]。

2. Bi₂Se₃ 超薄膜の電子構造

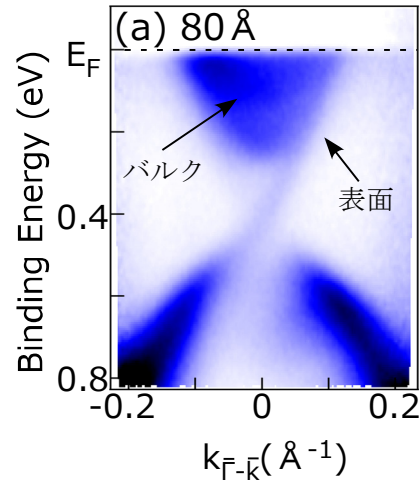


図1に角度分解光電子分光法によって測定された80Å厚さの Bi₂Se₃ 超薄膜のバンド構造を示す。フェルミ準位直下の強度が強い部分はバルクバンドを示している、これは Se サイトでの欠損によりバルクが n 型にドーパされていることを示している。このような n ドープの傾向はバルク半無限結晶でも見られており、上述のように表面状態の性質を調べる上で障害となっている。その脇に見られるやや強度が小さい直線的なバンドが表面状態で、スピン分解測定によりスピン分裂していることも直接示されており、ヘリカルディラックフェルミオンと呼ばれる。このように超高真空中で試料を作成し、その場で電子状態を測定することで単結晶試料同様なバルクと表面両方ともフェルミ

準位を横切る n ドープのトポロジカル絶縁体の Bi_2Se_3 超薄膜が形成されることが明らかになった。

3. Bi_2Se_3 超薄膜の磁気輸送測定

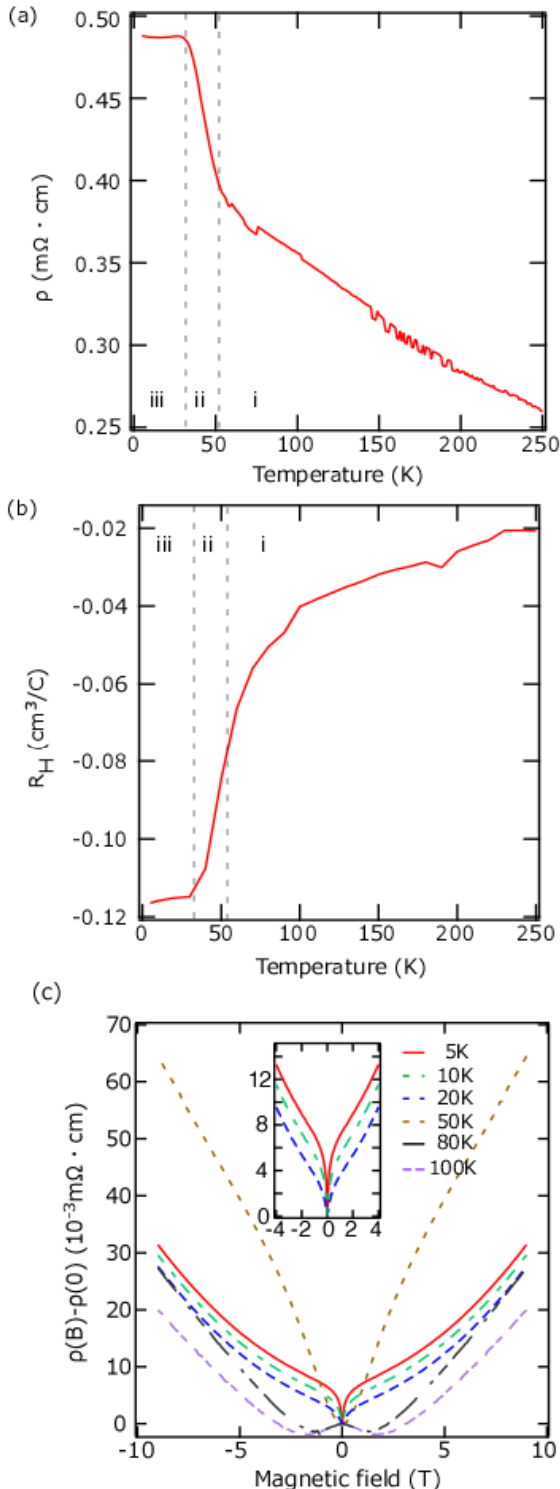


図2に超高真空中で作成した Bi_2Se_3 超薄膜を大気に出し、プローブを接着して電気抵抗率(a)及びホール係数(b)の温度依存性を測定したもの、さらに各温度で電気抵抗率の磁場依存性を測定したものの(c)を示す。抵抗率は温度の抵抗とともに増大し(i,ii)、30K以下ではほぼ一定になる(iii)絶縁体的な振る舞いを示す。一方ホール係数もこの変化に対応して増大しており、キャリア濃度が減少していることが分かる。これは図1に示した金属的なバンド構造と矛盾する結果であり、起源を説明することはできない。各温度領域でのキャリアの振る舞いをより詳細に調べるために磁気抵抗を測定したが、ここでも i, ii, iii それぞれの温度領域で磁場依存性に大きな違いが出た。比較的高温(i)では抵抗率が弱磁場で一度下がり、再び上昇する。温度領域 ii では 20%程度の大きな正の磁気抵抗が観測された。一方 30K以下の低温(iii)ではゼロ磁場付近でカスパが見られ、温度の低下とともに鋭くなっていく。このような傾向は二次元系の反局在効果と定性的には一致するが、定量的には既存の理論からは説明できない。実はこのような鋭いカスパ構造はバルク単結晶でも観測されている[4]。前述の通り、バルクの金属性を完全に排除できていないのでこの特徴が表面状態由来のものであるかは現時点でははっきりしない。将来的には磁気抵抗測定も大気に取り出さずにその場で行い表面状態の寄与を確かめる予定である。

謝辞：磁気輸送特性測定は低温センターの藤井武則博士に行っていただきました。この場で厚く御礼申し上げます。

[1] 村上修一、平原徹、松田巖、日本物理学会誌 Vol. 65, No. 11, 840 (2010). [2] Z. Ren *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 241306 (2010). [3] T. Hirahara *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 155309 (2010). [4] J. G. Checkelsky *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 246601 (2009).

加圧下・層状有機物質 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ における ゼロ質量 Dirac Fermion の ^{13}C -NMR 研究

工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室

平田 倫啓, 石川 恭平, 宮川 和也, 田村 雅史, 鹿野田 一司

【A. はじめに】 近年, 電子が実効的に質量ゼロの粒子のようにふるまう状態 — ゼロ質量 Dirac Fermion (DF) — が単層グラファイト (graphene) などで発見され, 量子状態の新規性や, 素粒子論とのアナロジーの観点から衆目をあつめる^[1]. そんな中, 層状有機物質 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ ($\alpha\text{-I}_3$) でも静水圧下で「DF」が出現することが, バンド計算^[2] や電気抵抗率測定^[3] から, 明らかになっている. 層状結晶・ $\alpha\text{-I}_3$ は, 磁化率などの熱力学量が測定できる数少ない「DF」の系であるため, いまだ解明されていない「DF」の <低温・高磁場下磁性 (スピン状態)> の理解に, 大きく貢献すると期待される. 今回, その第一歩として, $\alpha\text{-I}_3$ に 2.3 GPa の静水圧を印加し行った ^{13}C -核磁気共鳴 (NMR) 測定の結果を紹介する. 30 K 以下の低温で「DF」に特徴的な核磁気緩和率のふるまいを観測し, はじめて, 「DF」の存在をマクロな熱力学量測定から確認した. これにより, 今後, 「DF」の <スピン状態> を解明していく上での基盤が築かれたといえる.

【B. $\alpha\text{-I}_3$ の結晶構造】 $\alpha\text{-I}_3$ は, ドナー: $[\text{ET}^{+0.5}]$ 分子と閉殻非磁性のアクセプター: $[\text{I}_3^-]$ 分子が交互に積層した, 層状構造をもつ (図 1 上図). ET 分子 2 つあたり, I_3 分子へ電子が 1 つ受けわたされることで, $[\text{ET}^{+0.5}]$ 分子層内には実効的な正電荷 (ホール) が生じ, また $[\text{I}_3^-]$ 層は絶縁層となる. $[\text{ET}^{+0.5}]$ 分子層内に生じたホールは層内を自由に動けるため, 二次元的な伝導層が形成される. 伝導層内の単位胞中には, 独立分子が 3 つ (A, B, C; 図 1 下図) 存在する. 先行する圧力下での NMR 研究から, A, B, C 分子の間で「局所スピン磁化率」が不均一に分布する現象が報告さ

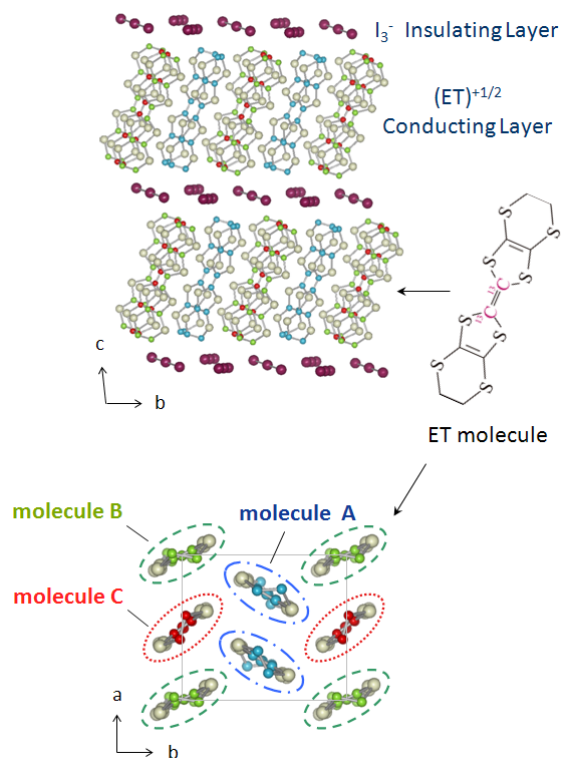


図 1 $\alpha\text{-I}_3$ の結晶構造. (上) 横からみた積層構造, (下) 上からみた伝導層内の分子配列 (独立分子 A, B, C). NMR 測定のため, ET 分子中心の ^{12}C 原子は ^{13}C 同位体 (核スピン $I = 1/2$) に置換してある.

れ,^[4] 「DF」との関連性が指摘されるが^[5] 詳細はまだよくわかっていない.

【C. 目的】 この先行研究をふまえ, 我々は「局所スピン磁化率」の不均一化と「DF」の関係性をより具体的にあきらかにすることを目指した. このため, 先行研究よりも「DF」が確実に安定化している 2.3GPa の静水圧のもと, より低温まで ^{13}C -NMR 測定をおこなった. 測定には ET 分子中心に導入した ^{13}C 核 (図 1 上図) の磁気共鳴を用い, 独立分子ごと「局所スピン磁化率」を評

価した。先行研究とは異なり、我々は全温度点において外部磁場を伝導面内で回転し、共鳴線シフトの角度依存性をしらべることで、「局所スピン磁化率」の大きさを決定している。

【D. 核磁気共鳴 - NMR】 ^{13}C -核磁気共鳴で測定できるのは、外部磁場中、電子スピンの ^{13}C 核位置につくる微小な磁場の大きさ（：「局所スピン磁化率」と、その揺動（：「局所スピンゆらぎ」）だ。「局所スピン磁化率」は Knight シフトから、また「局所スピンゆらぎ」は核磁気緩和率から、それぞれ求めることができる。A, B, C 独立分子は、NMR スペクトルから区別可能だ。

【E. 局所スピン磁化率】 図 2 には、上記のように評価した Knight シフトの温度依存性を A, B, C 独立分子ごとプロットしたものをしめす。先行研究同様、温度の低下とともに、独立分子間で「局所スピン磁化率」の差が発達する現象が確認された。特筆すべきは、(i) B 分子の「局所スピン磁化率」が温度の低下に対し急激に減少し、60 K 以下で消失すること、そして、(ii) 20 K 以下で A, B, C 分子間に「局所スピン磁化率」の差がほぼみられなくなることだ。

【F. 核磁気緩和率】 図 3 には、A, B, C 独立分子ごと測定した核磁気緩和率 ($1/T_1T$) の温度依存性と、その平均値をしめす。室温から 30 K まででは、非単調な温度依存性がみられたが、30 – 3 K の温度域で、「DF」に特徴的な核磁気緩和率の温度依存性 ($1/T_1T \propto T^2$) が観測された。E. (ii) でのべたとおり、この温度域では A, B, C 分子間に「局所スピン磁化率」の差がほとんど見られない。これはつまり、「局所スピン磁化率」・不均化の消失と「DF」安定化の間に、密接な関連性が存在することを示している。

【G. 今後の課題】 一方で、新たななぞも浮かび上がっている。とくに、(a) 30 K 以下で観測された $1/T_1T$ の絶対値は、バンド計算から期待される値より 100 倍大きく、電子間クーロン相互作用の非常に大きな「DF」が実現している可能

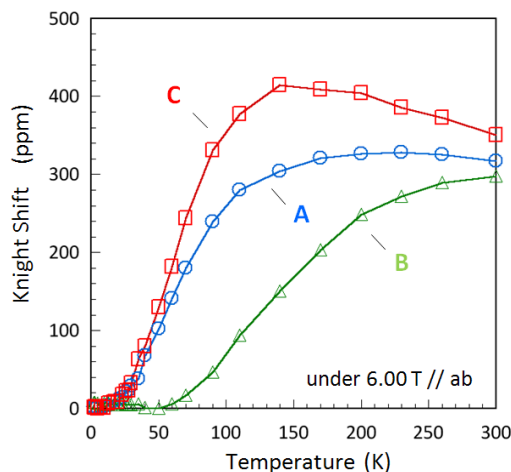


図 2 A, B, C 分子における Knight シフトの温度依存性。

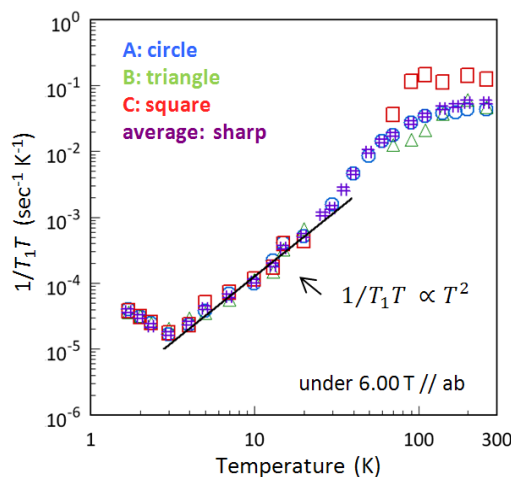


図 3 A, B, C 分子における核磁気緩和率の温度依存性。

性があること。また、(b) 3 K 以下で $1/T_1T$ に大きな増大が見られること。これらはいずれも、従来の一粒子描像にもとづく理論予測^[5]とは異なるふるまいであり、この系の「DF」に固有な、何らかの多体効果が存在することを示している。

【H. 参考文献】

- [1] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/#. [2] S. Katayama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054705 (2006). [3] N. Tajima *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051010 (2006). [4] S. Hirose *et al.*, *Phys. Rev.* **B82**, 115114 (2010). [5] A. Kobayashi *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 024309 (2009).

超伝導体で修飾した多層グラフェンの伝導特性

大学院理学系研究科・物理学専攻・福山研究室

松尾貞茂、折池雄太、松井朋裕、福山 寛

2次元系の超伝導転移は純粋な物理学的興味その他、超伝導薄膜の応用などの観点からも興味をもたれ、長い研究の歴史がある。例えば、互いにジョセフソン接合している微少超伝導体の2次元ネットワークでは、低温でKosterlitz-Thouless 転移 (KT転移) が観測される [1]。KT転移は、超流動⁴He薄膜などのように2次元XY モデルで記述される系に特徴的な相転移で、そこでは渦と反渦が束縛した渦対の形成とその解離が重要な役割を果たしている [2]。一方、2004年にグラファイトの単原子層シートであるグラフェンを単離する方法が発見され [3]、それ以降この新しい2次元伝導物質の基礎物性や応用の研究が活発に行われている。この物質の2次元伝導を担うパイ電子系の性質は、表面に異物質を吸着あるいは蒸着させることで容易に変えることができる。また、グラフェン層数が数層程度までの試料では、電界効果で電子密度をコントロールすることもできる。

最近、我々は2層から数十層に及ぶ多層グラフェン基板上に超伝導体であるスズ(Sn)の薄膜を蒸着した系を作成し、KT転移の有無などその超伝導特性を詳細に調べる研究を開始した。今回は低温磁場下での電気伝導度の測定結果を紹介する。Snはグラフェン表面を濡らさないで、表面でランダムな島(アイランド)状構造を自己形成することが知られている。 $T \leq 4$ Kで個々のSnアイランドが超伝導転移すると、直下のグラフェンへ近接効果でクーパ対が染み出して超伝導アイランド同士がジョセフソン接合することが期待できる。その場合、この系はKT転移を調べる上で理想的な

実験系となり、恐らく走査トンネル分光法を使った超伝導ギャップの観測も可能になると考えられる。

実験はまず、表面を285 nmの厚さで酸化させたシリコン基板上に10~20 μm の大きさの多層グラフェン試料をmicro-cleavage法で作成した。次に、この試料にフォトリソグラフィの手法で金/チタン(50 nmt/10 nmt)の微少電極を取り付け(図1挿入図)、その後、試料表面に平均膜厚を20~65 nmの範囲で変えながらSnの薄膜を蒸着した。図1は3層グラフェンの上にSnを平均膜厚30 nmで蒸着した試料表面の走査型電子線顕微鏡(SEM)像である。予想通り、直径500 nm程度の大きさの無数のSnアイランドが互いに50 nm程度の間隔をあけてランダムに分布した島状構造を形成していることが分かる。

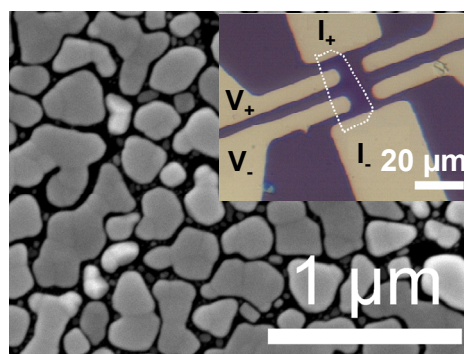


図1. 3層グラフェン上にSnを平均膜厚30 nmで蒸着した試料表面のSEM像。挿入図は3層グラフェン試料と電極の光学顕微鏡写真。

こうして作成した試料の電気抵抗を低温センターの物性評価システム(PPMS)を使って $T = 0.7$ Kの極低温まで測定した。図1のようにSnが島状構造を形成している試料では、図2

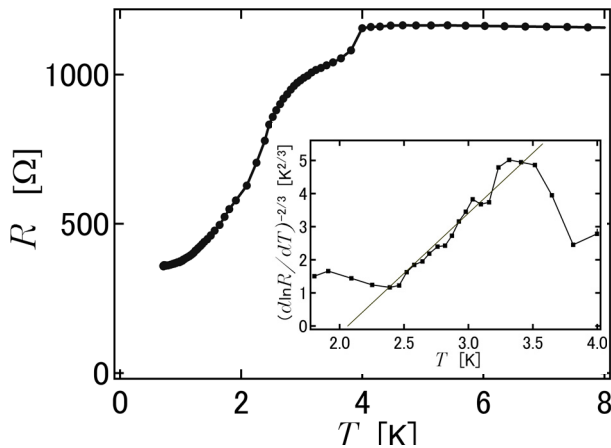


図2. 3層グラフェン上にSnを平均膜厚30 nmで蒸着した試料の電気抵抗の温度依存性。

に示すように、抵抗は $T = 3.8$ K以下で一旦急峻に減少し、その後最低温度まで比較的広い温度域に渡って緩やかに減少する2段階の転移を示すことが分かった。ここで、高温側の転移はSnアイランド自身の超伝導転移を反映しており、低温側の転移は近接効果でグラフェンを介してSnアイランド同士が連結した試料全体の超伝導転移に対応していると考えられる。後者がKT転移に由来するものであるかどうかを調べるため、 $(d \ln R / dT)^{-2/3}$ を温度に対してプロットしてみると(R は電気抵抗)、図2の挿入図のように $2.4 \leq T \leq 3.3$ Kの範囲で直線的な振る舞いを示すことが分かる。これはKT転移から期待される温度依存性である。この温度範囲では、渦対が熱解離して生じた自由渦によって電気抵抗が生じている。この直線的な振る舞いが温度軸と交わる点から、試料のKT転移点は 2.06 Kと評価される。以上の結果は、他グループの報告[4]ともよく一致しており、この系でKT転移が実現していることはほぼ確実と思われる。

次に、外部磁場(B)を印加して超伝導が壊れる様子(磁気抵抗)を調べてみると、ある臨界磁場($B_c \approx 85$ mT)を境に磁気抵抗の温度依存性が正から負に変わり、高磁場域では絶縁体的に振る舞うことが初めて分かった。これは、

granularな超伝導薄膜などにおいて観測される磁場誘起型の超伝導-絶縁体転移[5]がこの系でも生じていることを示唆している。

一方、 B_c より低磁場での抵抗の温度依存性はアレニウス型に近いことから、電気抵抗は熱活性型の物理現象に起因しているようである。これはMoGe薄膜[6]で報告されている磁束のクリープ現象によるものである可能性が高い。その場合、 $B \leq B_c$ の領域は磁束液体相と考えることができる。

以上、多層グラフェン上にスズ薄膜を蒸着することでランダムに連結したジョセフソン接合の2次元ネットワークを作成し、電気伝導測定からその超伝導転移がKosterlitz-Thouless型であること、磁場誘起の超伝導-絶縁体転移が起こることなどが分かった。今後は、 I - V 特性などさらに詳細な伝導度測定を行うと共に、走査トンネル分光測定も計画している。本研究は科学研究費補助金基盤(A)(課題番号22244042)の援助の元で行われました。また、PPMSを使った交流抵抗測定では、低温センターの藤井武則助教に大変お世話になりました。

-
- [1] H.S.J. van der Zant et al., Phys. Rev. B **50**, 340 (1994).
 - [2] J.M. Kosterlitz and D.J. Thouless, J. of Phys. **C6**, 1181 (1973); V.L. Berezinskii, Soviet Phys. -JETP **32**, 493 (1970).
 - [3] K.S. Novoselov et al., Science **306**, 666 (2004).
 - [4] B.M. Kessler et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 047001 (2010).
 - [5] A. Yazdani, and A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. **74**, 3037 (1995).
 - [6] D. Ephron et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 1529 (1996).

新規鉄系超伝導体の開発

東京大学・大学院工学系研究科・応用化学専攻・岸尾研究室

荻野拓、佐藤伸也、川口直登、清水保章、町田健次、山本明保、岸尾光二、下山淳一

東工大の細野グループによって発見された鉄系超伝導体はいずれも Fe の正方格子を構造ユニットとして持ち、ブロック層の構造により $REFeAsO$ (RE : 希土類) 系、 AFe_2As_2 (AE : アルカリ土類) 系、 $AFeAs$ (A : アルカリ金属) 系、 $FeCh$ (Ch : カルコゲン) 系、 AFe_2Ch_2 系などに分類される。よく知られているこれらの構造以外に、 $FeAs$ 層間がペロブスカイト類縁構造となっている物質が報告されている[1,2]。最近我々はこのペロブスカイトブロック層を持つ鉄ニクタイトにおいて、ペロブスカイト層の厚みが異なる一連の化合物を発見したので、その詳細について報告する。

ペロブスカイト酸化層とアンチフルオライト層が積層した化合物は、銅の酸硫化物などで数多く報告されている。我々は既知物質の傾向や過去の物質探索の経験から、この系の相生成においては構成元素のイオン半径・安定価数・カチオンアニオンの選択性などが重要であることを見出し、これらの指針に基づいて物質探索を進めた。その結果、図1に

あるように $FeAs$ 層の構造が共通でブロック層の構造と厚みが異なる一連の化合物の存在を見出した。岩塩ブロックの有無によって構造が二系統に分けられ、それぞれペロブスカイト層の積層枚数が異なる構造が複数存在する。表1にあるように、 $Fe-As-Ca-(Sc,Ti)-O$ 、 $Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O$ 、 $Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O$ と三系統の組成系が存在し、いずれも6元系でTiが入っていることが特徴である。 $(Fe_2As_2)(Ca_{n+1}(Sc,Ti)_nO_{3n-1})$ [3]の組成では、これまでに $n = 3 \sim 5$ に相当する、22438, 225411, 226514の三種の構造を発見している。22438は $FeAs$ 層間に三層のペロブスカイト酸化層が挟まれた形になっており、更に $n = 4, 5$ の物質はこの物質から $Ca(Sc,Ti)O_3$ のペロブスカイトブロックが一層ずつ増えた構造となっている。このような関係は銅酸化物高温超伝導体における $Bi2201-2212-2223$ などと類似している。ただし銅酸化物ではペロブスカイト層が超伝導層であるが、この物質では絶縁層であるため、この場合はペロブスカイト層が厚く

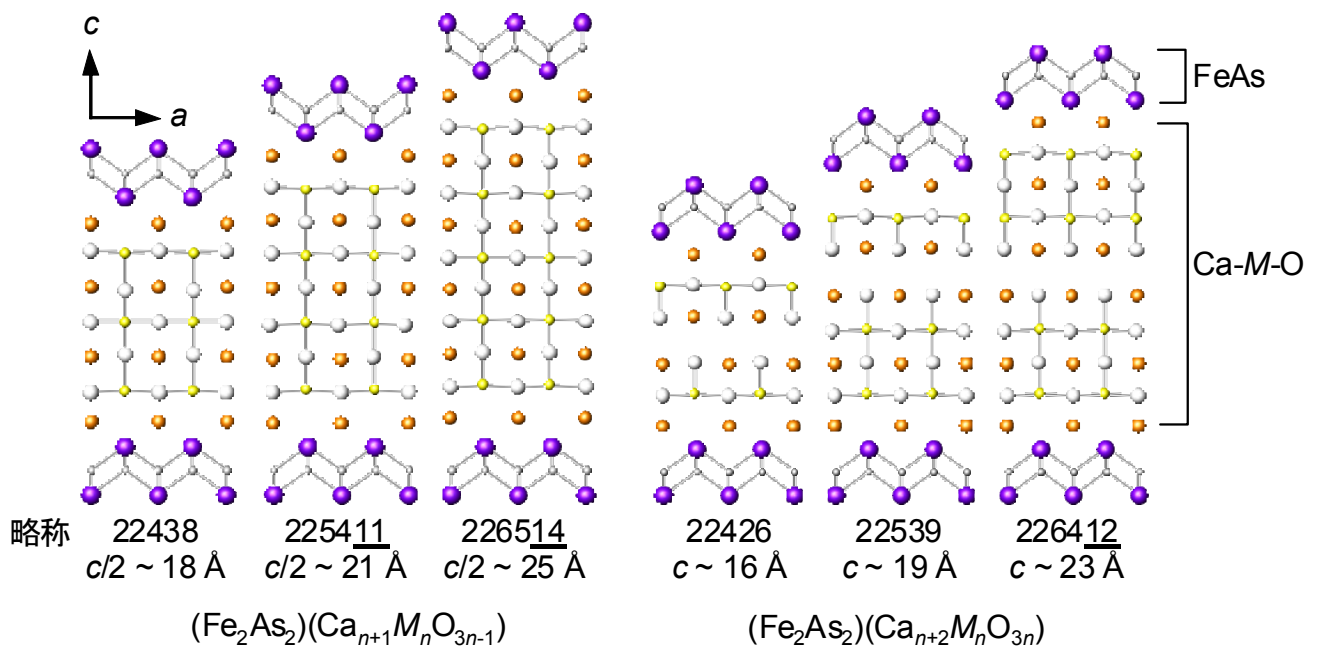


図1 発見した新物質の結晶構造

表1 発見した新物質の T_c

Fe-As-Ca-M-O					
M = (Sc,Ti)		M = (Mg,Ti)		M = (Al,Ti)	
構造	T_c	構造	T_c	構造	T_c
22438	33	22438	47	22426	~20
225411	41	225411	42	22539	~30
226514	42			226412	39

なると相対的に超伝導層が薄くなり、超伝導層間距離が長くなることになる。また一般的なホモログス相と異なり、(Sc,Ti)カチオンの形式上の価数が整数ではなく、またペロブスカイト層部分の厚みが変わると同時に価数も変化する。 $n = 3$ の $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Sc,Ti})_3\text{O}_8)$ では (Sc,Ti) の形式価数が +3.3 で理論上の Sc:Ti 比が 2:1 なのに対し、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Sc,Ti})_3\text{O}_8)$ では形式価数が +3.5 で Sc:Ti 比が 1:1 となる。今回発見した物質が $\text{Ca}(\text{Sc,Ti})\text{-O} \cdot \text{Ca}(\text{Mg,Ti})\text{-O} \cdot \text{Ca}(\text{Al,Ti})\text{-O}$ などのように、ペロブスカイトブロックの B サイトが複数のカチオンからなっているのはこのような理由による。厚いペロブスカイトブロックを反映して超伝導層間距離は $n = 4$ で約 20 Å、 $n = 5$ で約 24 Å となっており、これは Bi 系・Hg 系などいずれの銅酸化物高温超伝導体よりも大きい値で、無機の超伝導体中では最も長い値である。また Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O の組み合わせでも 22438, 225411 と (Sc,Ti)系と同一構造の化合物が二種類存在する[4,5]一方、Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O の組み合わせでは 22426, 22539, 226412 と、ペロブスカイト層間に岩塩ブロックが挿入された三種類の構造が存在しており[6]、この違いはペロブスカイト層の A サイト・B サイトカチオンのイオン半径比に由来すると考えられる。

これらの新物質の磁化率及び抵抗率を測定したところ、いずれも意図的なキャリアドーピングなしにバルクの超伝導を発現した。超伝導転移温度(T_c)は 20 ~ 40K 前後、うち最も T_c の高い $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg,Ti})_3\text{O}_8)$ は磁化で 42 K、抵抗率で 47 K で超伝導転移した (図 2)。この T_c は REFeAsO

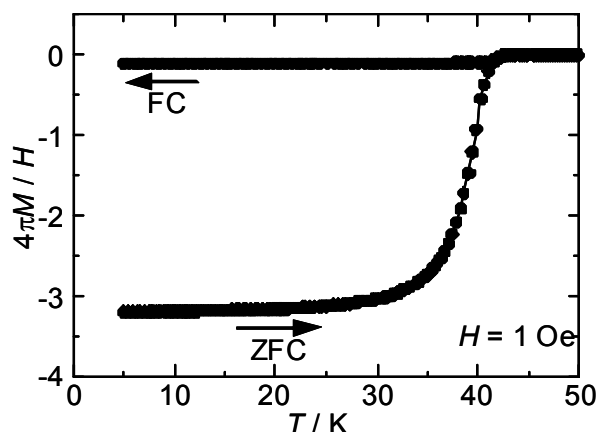


図2 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg,Ti})_3\text{O}_8)$ の磁化率の温度依存性[4]

系に次ぐものである。不純物が存在するためまだ詳細な構造解析が行えていないが、この高い T_c は Pnictogen height など従来提唱されている鉄系超伝導体の T_c 決定因子が最適値に近いと考えている。新物質の T_c の違いは基本的には a 軸長で整理でき、最も a 軸長の短い (Al,Ti)-22426 から a 軸長が伸びるにつれて T_c が上昇し、(Mg,Ti)系で極大を取ったのち (Sc,Ti)-22438 の 33 K まで徐々に低下していく傾向にあった。また今回発見した新物質の T_c とブロック層の厚みとの関係を調べたところ、 T_c と Fe 面間距離との間に大きな相関は見いだせなかった。これは鉄系超伝導体において構造の次元性は T_c 決定の主要な因子ではないことを示唆する結果で、さらなる T_c の向上には超伝導層自体の厚みの変更など、新たな方向性が必要と考えられる。

- [1] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **22** 075008.
- [2] X. Zhu *et al.*, *Phys. Rev. B* **79** 220512(R).
- [3] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506.
- [4] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 063103.
- [5] Y. Shimizu *et al.*, *arXiv*:1006.3769
- [6] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 115005.

Eu 置換した SrFeO₂ 薄膜の作製と輸送・磁気特性

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 固体化学研究室

松山敏也、近松彰、廣瀬靖、福村知昭、長谷川哲也

【緒言】近年 CaH₂ を用いた低温還元により平面四角形構造を持った鉄酸化物 SrFeO₂ が合成された[1]。この構造は無限層構造と呼ばれ、高温超伝導体銅酸化物の母構造 SrCuO₂ と同じことから元素置換等によるキャリア注入により特異な輸送特性の発現が期待されている。しかしながら、SrFeO₂ にキャリアを注入したという報告例はない。今回我々は Eu を少量置換することにより電気伝導性の発現に成功したので報告する[2]。

【実験方法】パルスレーザー堆積法により SrTiO₃ (001)基板上に堆積した Sr_{1-x}Eu_xFeO_{3-δ} 薄膜を、24 時間 280 °C で強還元剤 CaH₂ により処理することで Sr_{1-x}Eu_xFeO₂ 薄膜を作製した。結晶構造は X 線回折により評価し、いずれの試料も *c* 軸配向した無限層構造を有していることを確認した。これらの試料の評価はホール効果測定および X 線吸収分光(XAS)により行った。

【結果と考察】図 1 に Sr_{1-x}Eu_xFeO₂ の、300 K における抵抗率の Eu 量依存性を示す。Eu を置換す

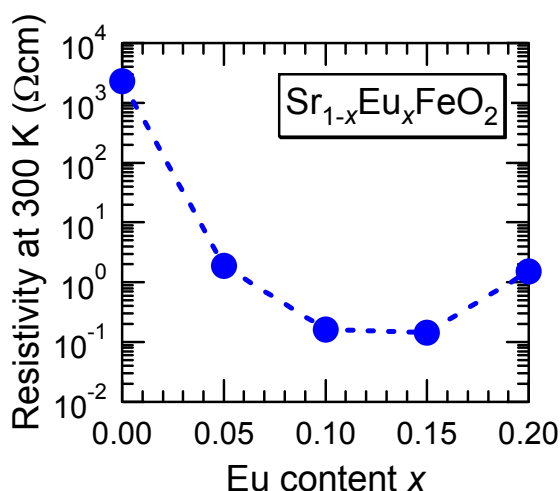


図 1. Sr_{1-x}Eu_xFeO₂ の 300 K における抵抗率の Eu 量依存性

ることにより抵抗率が大幅に低下する様子が見取れる。抵抗率は置換量 $x = 0.15$ の試料で最小値 $\sim 0.15 \text{ } \Omega\text{cm}$ となり、置換していない SrFeO₂ ($\sim 2 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$) と比較して約 4 桁減少することが明らかとなった。

次に、Sr_{1-x}Eu_xFeO₂ 薄膜の抵抗率の温度依存性 (ρ - T) を評価した。図 2 にその結果を示す。いずれの試料についても温度減少により抵抗率が上昇する半導体的挙動を示した。また、作製した試料のキャリアは、ホール効果測定により電子であることが明らかとなった。加えて、作製した試料中の Eu 価数は XAS 測定より 3 価と同定された。これらの結果は、Eu³⁺ が Sr²⁺ サイトを置換することで SrFeO₂ に電子がドーピングされ、抵抗率が低下したことを示している。

【参考文献】

- [1] Y. Tsujimoto *et al.*, Nature **450**, 1062 (2007).
- [2] T. Matsuyama *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 013001 (2011).

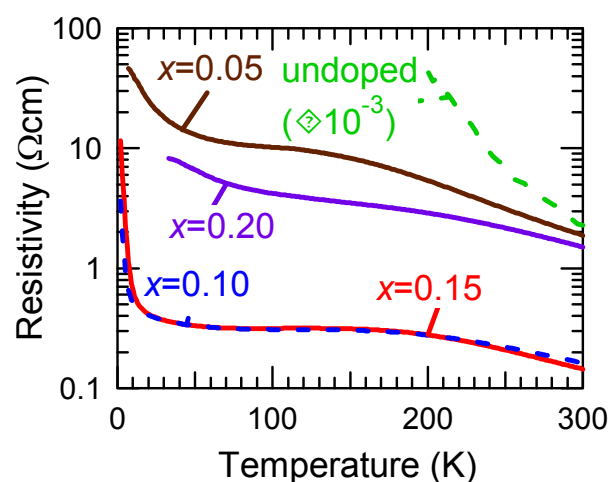


図 2. Sr_{1-x}Eu_xFeO₂ 試料における ρ - T 曲線

自己形成 InAs 量子ドットジョセフソン接合における 近藤効果と超伝導電流の電氣的制御

所属 工学系研究科 物理工学専攻 樽茶・大岩研究室

氏名 金井康, R. S. Deacon, 大岩顕, 吉田勝治, 柴田憲治, 平川一彦, 樽茶清悟

近年の半導体微細加工技術の発展によって、半導体中の数十ナノメートルスケールの領域に 0 次元的に電子を閉じ込めることが可能になった。このような領域は、一般に量子ドットと呼ばれ、その中の電子は、量子力学的な閉じ込めによる離散的な準位を持ち、また電子間にはクーロン相互作用が働く。特に量子ドットの閉じ込めポテンシャルが良い対称性を持つ場合には、ドット内の電子構造は原子に類似の基本則、即ち、殻構造やフント則に従う[1]。量子ドットには、電子数や閉じ込めの強さ、外部環境（電極や他の量子ドットなど）との結合の強さなどを変調できるという特徴があり、これを利用して、極低温で発現する様々な量子力学的な性質が調べられている[1]。その中で興味深い現象として、電子相関やスピン効果に関する性質で、パウリ効果、近藤効果などが代表的な例として挙げられる。近藤効果は磁性不純物を含む金属で良く知られた現象で、磁性不純物、即ち局在磁気モーメントと金属中の伝導電子の間のスピン 1 重項結合に起因する[2]。量子ドットに奇数個の電子がある場合、不對の電子が存在するので、これを単一の磁性不純物とみなすと、外部電極中の伝導電子との間のスピン 1 重項結合により、やはり近藤効果が発現する。加えて、量子ドットでは、ドット中の電子状態や外部電極との結合をパラメータとして、通常の金属では観測されなかったような、様々な近藤効果が観測されている。特に、最近では超伝導や強磁性といった異なる電子相関状態との競合（あるいは相互作用）現象が、新しい量子物理として注目されている。これらの現象は、半導体への超伝導電流やスピン電流の注入、及びこれらの電流の半導体を介した制

御を意味する点でも興味深い。また、量子ドットジョセフソン接合は超伝導磁束量子ビットやアンドレーエフ束縛状態による量子ビットへの応用が可能であり、新しい量子計算デバイスとして期待されている。

上記のような超伝導電流の観測に関しては、以前は理論による研究のみであったが、最近になってカーボンナノチューブ[3,6]や InAs ナノ細線ジョセフソン接合[4]などにおいて、徐々に実験が報告され始めている。我々のグループでは表面析出型の自己形成 InAs ドットを用いた研究を行っており、これまでの研究により、InAs-SAQD ジョセフソン接合において初めて超伝導電流を観測し、バックゲートによる制御を行った[5]。

現在、超伝導と近藤効果との競合に関して様々な研究報告[6]がなされているが、近藤温度の系統的な制御が困難であり、深い理解には至っていない。自己形成 InAs ドットジョセフソン接合において、近藤効果のパラメータである近藤温度の制御が実現できれば、近藤効果と超伝導の競合を深

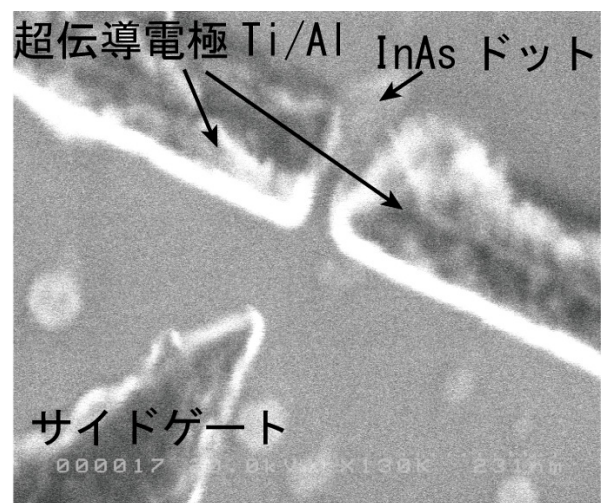


図 1. 走査型電子線顕微鏡写真

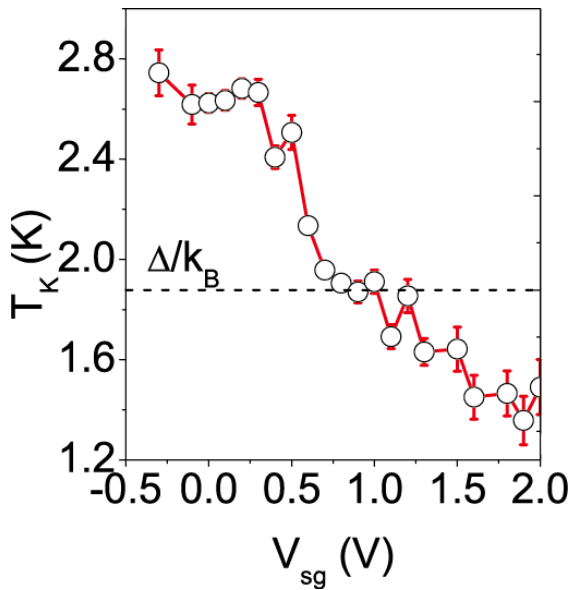


図 2. 近藤温度のサイドゲート依存性

く理解することが可能となる。それだけでなく、近藤効果と他の現象の競合などを測定することも可能となる。そのため、自己形成 InAs ドットにおいて近藤温度の制御の実現は量子ドット系における物理現象の新しい理解に繋がる。しかし、一般に InAs ドットのような表面析出型の量子ドットでは近藤温度の制御は難しく、量子ドットジョセフソン接合系では実現されておらず、その方法を確立する必要がある。

近藤温度は量子ドットとリードとの結合の強さに強く依存する。そのため、量子ドットとリードの結合の強さを制御することができれば近藤温度の制御が可能となる。本研究ではこれまでのバックゲートを持つ InAs ドットジョセフソン接合に新たにサイドゲートを付加したデバイスを考案し、作製した (図 1)。サイドゲートによって量子ドット内の静電ポテンシャルを変調させることにより、ドットとリードの結合を変化させ、近藤温度の制御を試みた。希釈冷凍機を用いて試料を約 30mK まで冷却し、ロックインアンプにより試料の微分電気伝導度の測定を行った。その結果、量子ドット内の電子数を固定した状態で、リードの結合の強さ、帯電エネルギー、近藤温度(T_K)をサイドゲートにより制御することに成功した(図 2)。また、

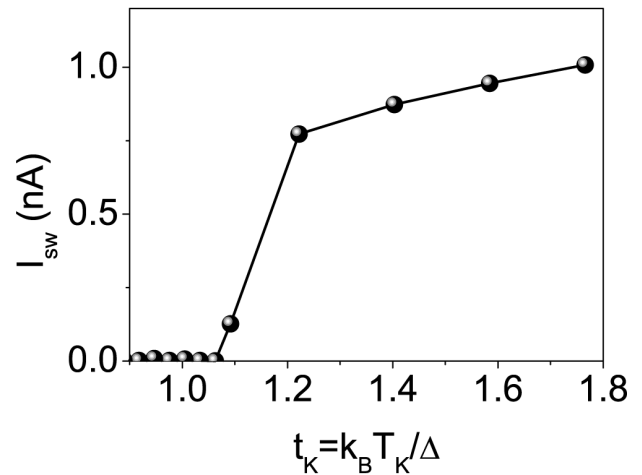


図 3. 臨界電流(I_{sw})の近藤温度依存性

超伝導状態において、サイドゲートによって近藤温度を制御することにより、ドットを流れる超伝導電流の臨界電流(I_{sw})の制御を行った(図 3)。 T_K が超伝導ギャップエネルギー(Δ)よりも十分小さい領域では、超伝導電流が抑制されているが、ある近藤温度を境にドットを流れる超伝導電流が増幅されていることがわかる。これは $T_K \ll \Delta$ の領域では量子ドット内の不対電子により、接合が π 接合になっており、逆に $T_K \gg \Delta$ の領域では不対電子の電子スピンの近藤効果により遮蔽されることで接合が 0 になっていることを示唆している。この結果からサイドゲートにより T_K を制御することで超伝導電流(0- π 接合)の制御に成功した。また、その 0- π 転移点は $T_K/\Delta \sim 1.1$ であることがわかった。

-
- [1] S. Tarucha et al., Phys. Rev. Lett 77, 3613 (1996)
 - [2] S. M. Cronenwett et al., Science, 540, 281 (1998)
 - [3] M. R. Buitelaar et al., Phys. Rev. Lett 89, 256801 (2002)
 - [4] Y. -J. Doh et al., Science 272, 309 (2005)
 - [5] Y. Kanai et al., J. Phys.: Conf Ser., 150, 022032 (2009)
 - [6] H. Ingerslev et al., Nano letters 2441, 7 (2007)

ダイヤモンドにおける低温電子正孔相の探索

工学系研究科附属光量子科学研究センター

大間知 潤子

半導体の光励起により生成される電子正孔系は、密度と温度によって多様な相を形成する。低密度側では電子と正孔がクーロン力によって束縛された励起子が観測される。高密度側では励起子がイオン化し、フェルミ粒子的な性質を顕した電子正孔プラズマが観測される。間接遷移型半導体では、低温・中間密度領域で電子正孔液滴が観測される。これは、励起子ガス中に高密度な電子正孔液体が空間凝縮したものである (図 1)。

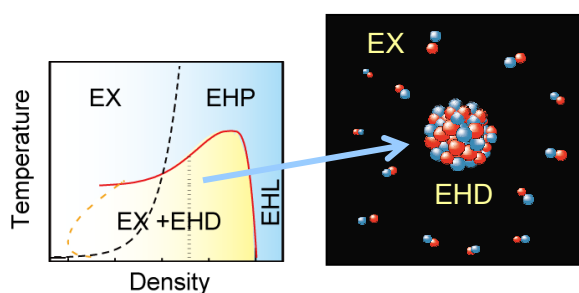


図 1. 電子正孔系の相図 (概略図) と励起子 (図中 EX) と電子正孔液滴 (EHD) の概念図。

ダイヤモンドは、シリコンと同様のバンド構造を持つワイドギャップな間接遷移型半導体である。近年の高品質な単結晶の成長技術とレーザー技術の進歩により、紫外の強力なパルス光源による高密度励起現象の探索が可能となった。紫外領域のフェムト秒光源でダイヤモンドを強く光励起すると、温度 165 K 以下において液滴由来の発光が観測される[1]。液滴内部の電子正孔対密度は 10^{20} cm^{-3} と極めて高く、低温高密度領域での多体相関現象を調べる舞台として注目されてきた。

これまで、時間分解発光測定により液滴の形成ダイナミクスが調べられてきた[2]。液滴形成は臨界温度以下の中間温度領域で促進され、励起子の

熱速度が小さくなる低温側では抑制されることが分かってきた[3]。低温領域では、液滴の有限サイズ効果により、従来の発光形状解析法による密度と温度の評価は困難になる。そこで、時間分解発光測定と同時に中赤外誘導吸収測定を組み合わせることで、液滴由来の金属応答を検出し、液滴サイズによらずに液滴密度を決定することに成功した。また、液滴内部において強い電子正孔相関が効いていることを明らかにした。

本講演では上記の詳細を述べると共に、さらなる低温・低密度領域において観測された多励起子状態についても発表する予定である。

謝辞

本研究は科研費 (20104002) 及び科学技術振興機構 (CREST) の助成を受けたものである。本研究成果は、鈴木理仁君、加藤宏平君、Nguyen Thanh Long 君、吉岡孝高助教、中暢子准教授 (京大)、五神真教授との共同研究によるものである。本研究で使用した試料は、角谷均氏 (住友電気工業株式会社) に提供いただいた。

参考文献

- [1] R. Shimano, M. Nagai, K. Horiuchi, and M. Kuwata-Gonokami: Phys. Rev. Lett. **88** (2001) 057404.
- [2] M. Nagai, R. Shimano, K. Horiuchi, and M. Kuwata-Gonokami: Phys. Rev. B **68** (2003) 081202 (R).
- [3] J. Omachi, N. Naka, K. Yoshioka, and M. Kuwata-Gonokami: J. Phys. Conf. Ser. **148** (2009) 012051

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物における 電荷・軌道ストライプ状態と電界誘起非線形伝導

工学系研究科・物理工学専攻（低温センター）・朝光研究室

氏名 高橋聖典、西原林太郎、藤井武則、朝光敦

強相関電子系においては、通常の金属・半導体などとは異なる様々な現象が観測されている。例えば、銅酸化物における高温超伝導体やマンガン酸化物における巨大磁気抵抗効果(CMR)などが挙げられる。これらの物性は、電荷・軌道秩序・格子・スピンなどの自由度が複雑に絡み合うことにより、劇的な現象が発現すると考えられている。今回我々が研究対象とした層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の結晶構造は、伝導層 MnO_2 面が 2 枚と絶縁層 1 枚(AE,RE)O(AE:アルカリ土類元素、RE:希土類元素)が交互に積層した構造をとっており、電子系は擬 2 次元的となり、通常の 3 次元ペロブスカイト型マンガン酸化物にはない物性の発現が期待できる。

最近になって Tokunaga らによりハーフドープ系層状マンガン酸化物 $\text{Pr}(\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (以下、PSCMO327 と略記)において電荷・軌道ストライプの回転現象と呼ばれる興味深い現象が観測された[1]。この物質は $295\text{K}(=T_{\text{CO}2})$, $370\text{K}(=T_{\text{CO}1})$ において 2 つの異なる電荷・軌道秩序相を示す。高温相の $\text{CO}1$ 相と低温相の $\text{CO}2$ 相では、温度によりそれぞれの軌道ストライプの方向が 90 度だけ回転することが TEM 測定等の結果からわかっている。さらに興味深いことは、 $\text{CO}2$ 相では、格子と軌道が結合することにより強誘電性を示すことである。

このような結果を受けて以前に我々は、これよりもバンド幅の大きい領域について研究を行い、電荷秩序状態について調べた。そこで今回、バンド幅を小さくした系、 $(\text{Eu},\text{Pr})\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ を作成し基本物性を調べた。

図 1 に $\text{RCMO}327(x=.50)(\text{R}=\text{Pr},\text{Sm},\text{Eu})$ の電気

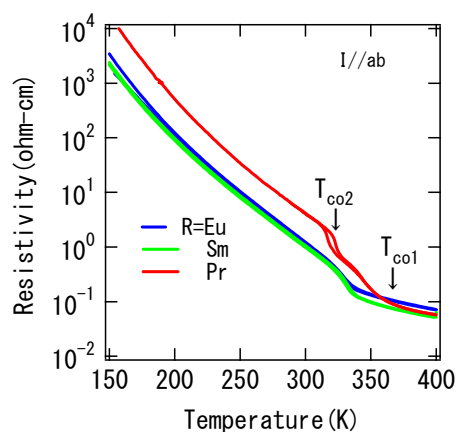


図 1. $\text{RCaMn}_2\text{O}_7(\text{R}=\text{Pr},\text{Sm},\text{Eu})$ における ab 面内の抵抗率の温度依存性

抵抗率の温度依存性を示す。 $\text{R}=\text{Pr}$ では 2 つの転移温度が確認できるがバンド幅を小さくし、 $\text{R}=\text{Eu}$ では 1 つしか確認できないことが分かった。その結果、最終的に $\text{EuCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ では 1 つの CO 相に収束することが観測された。そこで、その CO 相がどのような電荷秩序状態、であるのか

$\text{SmCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ に対して TEM 測定を行い、電荷・軌道ストライプに起因する超格子反射の観測を行った。図 2 にその結果を示す。転移温度以下では超格子反射が (010) 方向に走り、これは $\text{CO}2$ 相で観測されるパターンと一致する、また転移温度以上では超格子反射は観測されず、基本反射だけが観測された。

このような結果から、バンド幅を小さくすると $\text{CO}1, \text{CO}2$ 相は最終的に $\text{CO}2$ 相に安定化することがわかった。 $(\text{Eu},\text{Pr})\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の電子相図を図 3 に示す。今回作成した試料においては、 $T_{\text{CO}2}$ および T_{N} はほぼ一定であり、一方 $T_{\text{CO}1}$ はバンド幅を小さくすると急激に減少し、 $\text{CO}1$ 相が不安定化することがわかる。

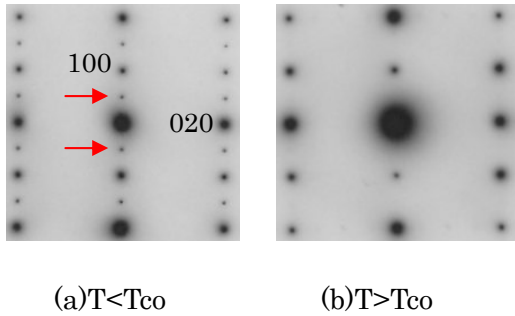


図 2. SCMO327(x=0.50)における TEM 測定

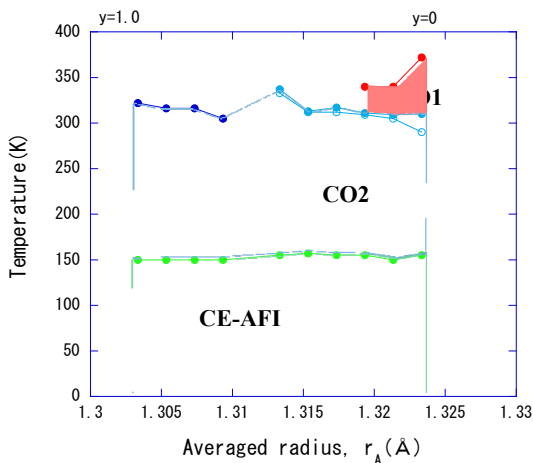


図 3. (Eu,Pr)Ca₂Mn₂O₇における電子相図

さらに、室温において結晶構造解析を行い、今回作成した試料はすべて orthorhombic 相であることがわかった。また、c 軸が a,b 軸と比較してどの程度収縮しているかをみるために $c/(a+b)$ というパラメータを平均イオン半径に対しプロットし、その結果、バンド幅減少に伴い CO1 相が不安定化すると同時に、その c 軸が a,b 軸と比べて大きく収縮しているということを観測した。過去の Okuyama らによる各電荷秩序相の軌道の形状に関する研究結果[2]を考え合わせると、格子系の変化に伴い軌道の形状が選択され、またその chain 方向は Mn の e_g 電子間の 2 重交換関係により短軸方向の b 軸方向に選択され CO2 相の安定化されるという結論に達した。

PrCa₂Mn₂O₇は、ちょうど室温付近に電荷整列転移（1次相転移）にともなうヒステリシスが電気伝導に現れることから、それを利用したメモリ効果の可能性を検討するために I-V 測定を行った。

図 4 に典型的な I-V 測定の結果を示す。

電流掃引速度 5mA/sec という低速では、y 軸に対称な非線形伝導性が観測されるが、300mA/sec の高速にすると非対称な電気伝導が観測される。これらの振る舞いは、熱的効果（ジュール熱）によるものと考えて矛盾がなく、残念ながら電子的な相転移にともなう本質的なメモリ効果は観測できなかった。また、400mA の電流ではバルクとして 100K 以上の温度上昇に相当する抵抗値変化が観測されたが、定量的な評価から、この抵抗値変化は試料全体として温度上昇してるのではなく、試料内部にフィラメント上の電流経路が形成され、それにより大きな抵抗値変化が生じたものと考えられる。ジュール熱により電流の流れやすい CO1 相が局部的に成長し、試料全体でそれを結ぶようにフィラメント上の電流経路が形成され、結果としてバルクとして 100K 以上に相当する抵抗値変化が起こったと考えることができる。

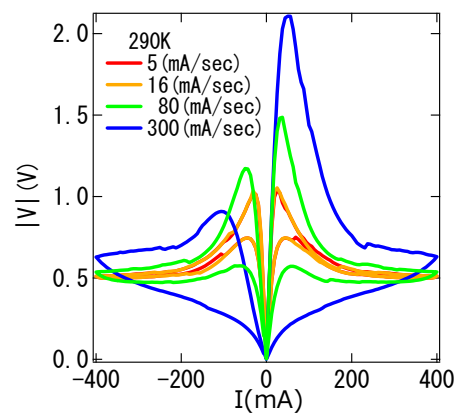


図 4. RCaMn₂O₇(R=Pr,Sm,Eu)における ab 面内の I-V 測定

[1]Y. Tokunaga et al, Nat. Mat. **5**, 937(2006)

[2]D. Okuyama et al, Phys. Rev. B, **80**, 064402(2009)

低温センター寒剤供給 概要

低温センター

阿部 美玲、市原 博、加茂 由貴、早坂 洋、佐藤 幸一

低温センターは極低温実験の研究活動を支援する部局として1967年に設立されて以来、業務として低温寒剤である液体窒素・液体ヘリウム供給やこれに伴う高圧ガス施設の管理などを行っている。この発表では寒剤供給業務と液体ヘリウムリサイクルシステムを紹介する。

【液体窒素供給】

液体窒素は、工業的には空気を原料として製造されている。低温センターではガス会社から購入した液体窒素をコールドエバポレータ(CE)に貯蔵して小分け容器に汲み出し、学内に45ヶ所ある集配場所へトラックで配達している。本数は1日に平均すると約110本以上になる^[1]。



図1. 液体窒素コールドエバポレータ(CE)
学内供給用 17,000 L

【ヘリウム液化システム】

液体ヘリウムは地球上でもっとも沸点の低い液体で、初めて液化されたのは1908年のことだった。空気液化・水素液化により原料ガスの温度を段階的に冷やしていく大掛かりな設備を用意し、

一晩がかりで数十cc程度の液体ヘリウムを手にした、という^[2]。現在では、2つの膨張タービンを備えた液化システムが主流となっている。

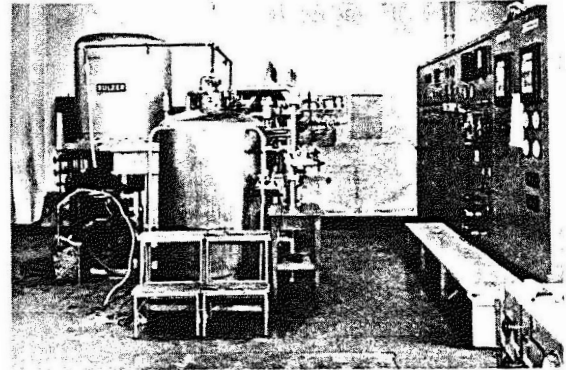


図2. 初代ヘリウム液化システム^[3]
1965年度導入、液化能力25 L/hour



図3. ヘリウム液化機 Linde 社製 L280
2008年度導入、液化能力200 L/hour
初代～現在の四代目は全て膨張タービン方式

【ヘリウムリサイクルシステム】

ヘリウムは日本では産出されず輸入に頼らざるを得ない貴重な資源である。本郷キャンパスでは、研究室で使用され蒸発したヘリウムガスを、共同溝内にはりめぐらされた配管で低温センターに回収して液化し、小分け容器に汲み出して再び研究室に配達している(図4)。

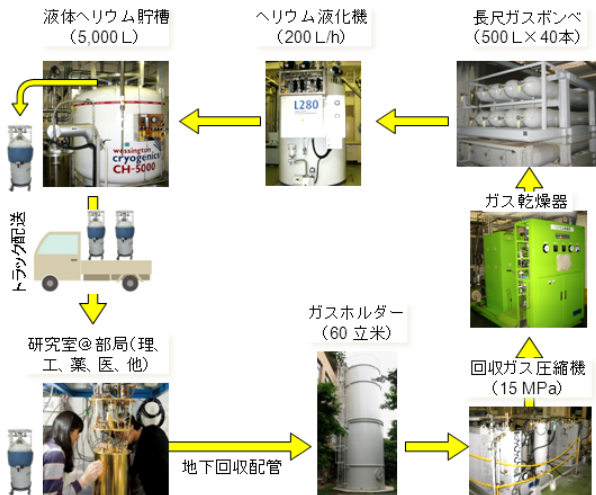


図4. 本郷キャンパス
ヘリウムリサイクルシステム

このリサイクルが円滑に回るためには

- ・回収率が良いこと
- ・回収ガスのヘリウム純度が良いこと
- ・小分け容器の回転が良いこと

などが必要である。

本郷キャンパスで年間20万リットル以上^[4]ものヘリウムを配達できるのは、貴重なヘリウムをリサイクルしているからである。もし大気に逃がしてしまうと保有量が減ってしまい、供給に悪影響を及ぼす。ヘリウム使用料金を回収率に応じて変動するルールとしている目的は回収率向上にある。

また、回収ガスに含まれる不純物は主に水分や空気と考えられ、ガス回収や再液化のプロセスで除去してはいるものの、とりきれなかった不純物が少しずつ液化機内部に蓄積して液化能力を損ねてしまう。低温センターのシステムはヘリウム純度99%のガスで運転すると液化能力は1割以上悪くなり、メンテナンスを行って汚れを除去しなけ

ればならないが、これには数日の液化運転停止が必要なためいつでも行えるわけではない。なるべく長い期間液化能力を維持するためには、日頃から純度を良好に保つことが最も重要である。

なお、低温センターでは純度が80%を下回るとガス回収を停止する。液化システムに極端に純度の悪いガスが入り氷の塊ができると、液化機内部を傷つける原因となり、場合によっては長期間の修理・供給休止につながりかねないためである。

さらに、近年の配達量急増に伴い、小分け容器のやりくりにも苦心している。低温センターでも毎年2~3本ずつ所有台数を増やしているが、特に学会前や長期休業前のように極端に申込が集中するピーク期にはやむなく配達延期をお願いすることもある。使用が終わった容器の速やかな返却にご協力をお願いしたい。

このように、小さな油断が不純物混入やガス漏失の原因になり、本郷キャンパスの研究活動全体をストップさせてしまう可能性すらあることを、研究室内でときどき思い起こしていただければ幸いである。

【最後に】

低温センターの寒剤供給業務で最大の特徴は、本郷キャンパスで行われている基礎から応用研究に至る実に幅広い分野に配達していることである。最近では液体窒素・液体ヘリウムとも供給量が増えており、今後も安定した寒剤供給を継続していけるよう、現在、種々の業務システムの見直しを図っている途上でもある。日頃からご理解とご協力をいただいている利用研究室各位にこの場を借りて感謝申し上げます。

[1]2010年度4月~1月の実績

[2]K.メンデルスゾーン、大島恵一訳 絶対零度への挑戦 講談社 ブルーバックス 181 (1971年)

[3]低温センターだより 第1号より抜粋

[4]2009年度実績

物性研究所低温液化室概要

物性研究所低温液化室

土屋 光、鷺山 玲子

1. はじめに

物性研究所低温液化室(以下、液化室)は、研究者への寒剤の安定供給を主業務としてきた。柏キャンパス移転後はキャンパスの特異性や時代の変化から、高圧ガス関連業務が増加している。以下、現在の業務内容を主に液化室の概要を紹介する。また、開発した装置やソフトウェアについても、簡単に紹介させて頂く。

2. 柏キャンパスでの仕事

液化室の主な業務は、①ヘリウム液化機設備等の保守管理及び研究者への寒剤供給、②柏キャンパス内の高圧ガス設備管理、③柏キャンパス内の高圧ガスボンベ(以下、ボンベ)管理、④ソフトウェア・装置等の開発・製作、⑤研究室所有液体窒素容器検査、⑥寒剤・高圧ガス関連の研究室支援、と実に様々である^[1]。これらの業務を常勤職員 2 名、技術補佐員 2 名、事務補佐員 2 名、計 6 名の体制で行っている。特に液体ヘリウムは供給量が多く、柏キャンパスに移転後、供給量が更に増加し 2007 年度には年間 22.8 万リットルもの供給^[2]があった。液化能力不足が懸念され、設備更新を

検討していたが、運良く 2009 年度の補正予算で液化機を中心とした設備更新の予算が認められ、2009 年度から 2010 年度に掛けて大幅な更新を行ったので、ヘリウム液化設備更新から述べる。

液化設備等主要機器は表 1 に示す。更新時のユーザーの一番の懸念事項は「供給停止期間」だが、通常は 2 ヶ月程度の供給停止期間が発生する。しかし、今回の更新では既存の液化機(1 号機)を残しつつ更新する設備の順番を工夫する事で長期供給停止を回避した。具体的には、供給停止期間が最も長くなる液体ヘリウム貯槽の更新を、工期を 13 日間に短縮した上で、例年供給停止する年末年始休暇中に行い、通常停止期間+3 日で更新をすませ、研究活動にほぼ支障なく更新する事が出来た。



図 1 10,000L 貯槽 搬入の様子

表 1 ヘリウム液化設備等主要機器一覧表

装置名	能力	備考
He 液化機 1 号機	200L/h	1999.3 設置
He 液化機 2 号機	233L/h	2011.3 設置
研究室供給用 C E	20,000L	A : 汲出用
	20,000L	C : 汲出用
	20,000L	D : 専用
	10,000L	E : 専用
液体 He 容器	10,000L	
He ガス貯蔵量	11,250m ³	長尺カート

近年の液化機は自動制御運転の為、起動後、安定すればほぼ全自動で液化運転するが、貯槽から小分けする作業は人が行う必要がある。1998 年度 of 設備更新時に遠心式ポンプと工夫されたトランスファーチューブを使用した汲出しシステムを導入したが、従来に比べ移送時間は大幅に短縮し、かつ供給業務も格段に楽になり、装置開発の時間を確保できるようになった。

液化関連以外の業務では、最近では高圧ガス関連業務が増加している。一つは柏キャンパス全体の

高圧ガス管理で、具体的には研究室の高圧ガス製造・貯蔵設備の許認可申請や、研究室内での使用ポンベの管理業務である。もう一つは、ポンベ管理を始めてから増加した研究室内でのトラブル対応である。例えば、ポンベのバルブが閉まらない。レギュレータの繋ぎ目からガスが漏れている。といった些細な事であるが、放っておくと大きな災害に繋がるので、液化室員が都度、研究室まで出向き、対応・指導をしている。

3. ソフトウェア・装置の製作

表 2 作成した主なソフトウェア(一部)

名 称	開発言語
液体ヘリウム供給申込システム	ASP
在庫量調査システム	ASP
高圧ガスポンベ管理システム	ASP
He 持出・返却システム	VB
He 管理システム	VB

表 3 製作・開発した装置(一部)

名 称	製作年
逆止弁(膜式・ボール式)	随時
簡易純度計(ピラニ式)	2000年
イーサネットシリアル変換マルチプレクサ	2002年
LHe 汲出制御システム	2005年

システム改善で確保できた時間を活用し、液化・供給業務の合間に様々な装置やソフトウェアを開発・製作してきたので簡単に紹介する。

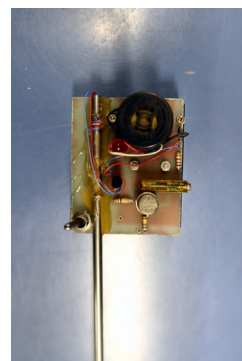
主なソフトウェアは表 2 に示す。柏キャンパス移転時に液体ヘリウム供給申込システム等を構築したのをはじめ、柏キャンパス内の研究室で使用するポンベを管理するシステム等を構築した。

最近では、ソフトウェアの開発が多いが、便利な装置の作成や開発も行っているので紹介する。表 3 に製作・開発した装置を示す。非常に便利なのが、スウェジロックを使った気柱振動式ヘリウム液面計^[3](図 2 左)である。外径 3mm のパイプとスウェジロックがあれば簡単に作成できる。但し、

液面の検知には慣れが必要で、その点、カーボン抵抗を利用した電子式液面計(図 2 右)であれば、誰でも簡単に測定可能である。



気柱振動式



電子式

図 2 液体ヘリウム液面計



(a)前面



(b)背面

図 3 シリアル変換マルチプレクサ

4. おわりに

我々が常に念頭に置いている事は「利用者にとって簡単で便利なサービスを提供し、液化室員にとっても簡単で便利なシステムを構築する」。とても単純で簡単な事だが、時として忘れてしまいがちで、業務を遂行する上で我々が忘れないよう、大事にしている事である。

今後も東大内の機関や全国の機関と技術交流を行い、技術発表会等へ積極的に参加し、新しい知識や技術を修得し、業務に役立てていきたいと考えている。

[1]液化室ホームページ

<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/cryogenic/>

[2]供給量=液持出量-液回収量

[3]平成 21 年度 高エネ研 技術研究会報告