

平成 24 年度 低温センター研究交流会概要集

■日時： 平成25年3月7日（木）

10：00～18：30（講演会）

18：30～20：00（懇談会）

■場所： 小柴ホール（理学部1号館2階）

主催：東京大学低温センター

平成 24 年度 低温センター研究交流会 プログラム

- 日時： 平成 25 年 3 月 7 日 (木)
- 場所： 小柴ホール (理学部 1 号館 2 階)
- 講演時間： 20 分 (質疑応答 5 分を含む)

10:00-10:10 はじめに 福山 寛 (低温センター長)

セッション 1

座長： 下山 淳一 (工学系研究科)

- | | | |
|-------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10:10-10:30 | 伴 芳祐
O-01 | 工学系研究科・電気系工学専攻・D3 (田中・大矢研究室)
IV 族強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ における B(ボロン)ドーピングによるキャリア濃度の制御と磁性 |
| 10:30-10:50 | 関谷 毅
O-02 | 工学系研究科・電気系工学専攻・准教授 (染谷・関谷研究室)
自己組織化ナノ構造を用いたフレキシブル有機トランジスタの伝導物性評価と応用研究 |
| 10:50-11:10 | 片山 司
O-03 | 理学系研究科・化学専攻・M2 (長谷川研究室)
水素ドーブによる無限層構造酸化物 SrFeO_2 薄膜の金属絶縁体転移 |
| 11:10-11:30 | 古川 哲也
O-04 | 工学系研究科・物理工学専攻・D3 (鹿野田研究室)
有機伝導体 $\kappa\text{-ET}_2\text{X}$ におけるモット転移の量子臨界現象 |
| 11:30-11:50 | 金澤 直也
O-05 | 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (十倉・賀川研究室)
B20 型カイラル結晶におけるスキルミオン形成とトポロジカルホール効果 |
| 11:50-12:50 | 昼 食 | |

12:50-14:50 ポスターセッション

於：小柴ホール・ホワイエ

セッション 2

座長： 岡本 徹 (理学系研究科)

- | | | |
|-------------|---------------|----------------------------------------------------------------------|
| 14:50-15:10 | 焼田 裕之
O-06 | 工学系研究科・応用化学専攻・M2 (岸尾研究室)
Ca-RE-Fe-As 多結晶における超伝導相の解明 |
| 15:10-15:30 | 藤井 武則
O-07 | 低温センター・研究開発部門・助教 (朝光研究室)
空間反転対称性の破れた新超伝導体 LuPtBi の超伝導特性 |
| 15:30-15:50 | 中川 幸祐
O-08 | 理学系研究科・化学専攻・D3 (大越研究室)
シアノ架橋型金属錯体における高いプロトン伝導性 |
| 15:50-16:10 | 中村 顕
O-09 | 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・特任助教 (田之倉研究室)
磁気力場を利用した高効率・高品位タンパク質結晶生成システムの開発 |
| 16:10-16:30 | 上田 卓見
O-10 | 薬学系研究科・機能薬学専攻・助教 (生命物理化学教室)
NMR によるアドレナリン b2 受容体のシグナル制御機構の解明 |
| 16:30-16:50 | 休 憩 | |

セッション3

座長： 樽茶 清悟（工学系研究科）

- | | | |
|-------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 16:50-17:10 | 湯本 郷
O-11 | 理学系研究科・物理学専攻・M1（島野研究室）
グラフェンにおける量子ファラデー効果・量子カー効果 |
| 17:10-17:30 | 関原 貴之
O-12 | 理学系研究科・物理学専攻・D2（岡本研究室）
GaAs 劈開表面における空間反転対称性の破れた2次元超伝導 |
| 17:30-17:50 | 小塚 裕介
O-13 | 工学系研究科・物理工学専攻・助教（川崎研究室）
抵抗検出型電子スピン共鳴による MgZnO/ZnO 二次元電子系における Rashba スピン軌道相互作用の検出 |
| 17:50-18:10 | 長瀬 まさえ
O-14 | 工学系研究科・電気系工学専攻・研究補助員（関野研究室）
SQUID を検出器に用いた超低磁場 MRI の開発 |
| 18:10-18:30 | 國松 聡
O-15 | 医学系研究科・放射線医学講座・准教授
附属病院における MRI を用いた診療と脳科学研究の現況 |

18:30-20:00 利用者懇談会

於 小柴ホール・ホワイエ

参加費：2,000 円（講演会に参加者した学生は無料）

19:40- ベストプレゼンテーション・アワード、ベストポスター・アワード授賞式

研究交流会プログラム委員

- | | |
|--------|--------------------|
| 朝光 敦 | 低温センター・研究開発部門 |
| 岩佐 義宏 | 工学系研究科・物理工学専攻 |
| 岡本 徹 | 理学系研究科・物理学専攻 |
| 清水 敏之 | 薬学系研究科・薬学専攻 |
| 下山 淳一 | 工学系研究科・応用化学専攻 |
| 高木 英典 | 理学系研究科・物理学専攻 |
| 田之倉 優 | 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻 |
| 樽茶 清悟 | 工学系研究科・物理工学専攻 |
| 永田 宏次 | 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻 |
| 長谷川 哲也 | 理学系研究科・化学専攻 |
| 三田 吉郎 | 工学系研究科・電気工学専攻 |

- P-01 宗田 伊理也 工学系研究科・電気系工学専攻・D2 (田中・大矢研究室)
強磁性半導体 GaMnAs における強磁性: バンドとバンド
- P-02 佐藤 彰一 工学系研究科・電気系工学専攻・D2 (田中・大矢研究室)
強磁性金属/絶縁体/半導体トンネル接合における磁場依存伝導の解析
- P-03 レ デュック アン 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田中・大矢研究室)
強磁性半導体(InFe)As 量子井戸構造における量子サイズ効果および波動関数制御によるキュリー温度の変調
- P-04 ダマヤンティ トゥシャラ 工学系研究科・原子力国際専攻・研究員 (高橋研究室)
Development of bulk superconducting absorber coupled superconducting TES microcalorimeters
- P-05 笠原 裕一 工学系研究科・量子相エレクトロニクス研究センター・助教 (岩佐研究室)
ZnO 二次元電子系における電子有効質量
- P-06 WU SHI 工学系研究科・物理工学専攻・研究員 (岩佐研究室)
Transport of polymer semiconductors controlled by IL as a gate dielectric and a pressure medium
- P-07 吉田 将郎 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (岩佐研究室)
TaS₂ 薄膜単結晶デバイスにおける電子相転移
- P-08 高柳 良平 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (朝光研究室)
電気二重層トランジスタを用いた ZnO の熱電性能制御
- P-09 伊藤 正人 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (川崎研究室)
強誘電体をチャンネルとした電気二重層トランジスタ
- P-10 関 宗俊 工学系研究科・電気系工学専攻・助教 (田畑研究室)
室温フェリ磁性フェライト薄膜のキャリア型制御
- P11 高木 里奈 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (鹿野田研究室)
多軌道有機強相関系の圧力下電子状態の NMR 研究
- P12 竹原 陵介 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (鹿野田研究室)
低次元有機半導体におけるドメインウォール伝導
- P13 劉東 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (鹿野田研究室)
Interplay between charge-ordered insulator and Dirac Fermions in the organic conductor α -ET₂I₃

- P-14 尾崎 仁亮 理学系研究科・化学専攻・D1 (大越研究室)
機能光磁性を示す集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体
- P-15 井元 健太 理学系研究科・化学専攻・D2 (大越研究室)
類似ネットワーク構造を有するオクタシアノ集積型錯体における金属周りの幾何構造による磁気特性の変化
- P-16 岡村 嘉大 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (十倉・賀川研究室)
スキルミオン結晶物質 Cu_2OSeO_3 における マイクロ波非相反方向二色性
- P-17 樋口 卓也 理学系研究科・物理学専攻・特任研究員 (五神研究室)
光による反強磁性秩序の制御
- P-18 森本 和浩 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (樽茶・大岩研究室)
g-因子制御 GaAs 系量子井戸中の横型二重量子ドットにおける単一光子応答
- P-19 野入 亮人 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (樽茶・大岩研究室)
トンネル結合制御可能な横型4重量子ドット
- P-20 松井 朋裕 理学系研究科・物理学専攻・助教 (福山研究室)
グラファイト上に吸着した2次元クリプトン固体のSTM/S観測
- P-21 黒内 寛明 薬学系研究科・薬学専攻・D1 (薬化学教室)
超強酸中におけるアリルアセトアセテートの反応機構研究のための低温 NMR を用いた反応速度解析
- P-22 鈴木 浩典 薬学系研究科・薬学専攻・特任研究員 (蛋白構造生物学教室)
ライソゾーム病治療に向けた β -ガラクトシダーゼと新規リガンドとの複合体結晶構造解析
- P-23 所 裕子 理学系研究科・化学専攻・特任助教 (大越研究室)
RbMnFe ヘキサシアノ相転移錯体における零熱膨張特性
- P-24 中林 耕二 理学系研究科・化学専攻・助教 (大越研究室)
二次元コバルト-オクタシアノタングステン集積体の構築
- P-25 梅田 喜一 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室)
集積型銅-オクタシアノモリブデン錯体の室温近傍における光誘起電荷移動現象
- P-26 奈須 義総 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)
室温で光可逆金属半導体転移を示すラムダ型五酸化三チタンナノ微粒子の合成法開発

- P-27 宮本 靖人 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)
集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体の温度相転移現象における熱力学的特性
- P-28 戸田 亮 低温センター・技術職員
新しい液体ヘリウム供給申込システム・使用料金精算システムの紹介
- P-29 阿部 美玲 低温センター・技術専門職員
ヘリウムガス回収設備の拡充事業について

口頭発表

IV 族強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ における B(ボロン)ドーピングによるキャリア濃度の制御と磁性

工学系研究科 電気系工学専攻、田中・大矢研究室
伴 芳祐、秋山 了太、中根 了昌、若林 勇希、田中 雅明

我々のグループでは、過去に IV 族の強磁性半導体[1]として $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の結晶構造や磁気特性について報告しており[2,3]、磁気円二色性(MCD)や TEM 等の分析結果より、真性の強磁性半導体であると結論づけた。一般に強磁性半導体の磁性の起源は、キャリア誘起強磁性とされている。しかしながら、この $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の強磁性の起源は未だ解明されておらず、これを明らかにするために研究を行っている。具体的には、キャリア濃度を増加させる目的で $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ にアクセプターとして B (boron) ドーピングを行い、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁気伝導特性と磁性の起源に関して研究を行った。

次の層構造の試料を分子線エピタキシー(MBE)により作製し評価した： Ge (2nm) / $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ with B (100nm) / Si (3-8nm) / SiO_2 (50nm) / undoped Si (001)。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜は SOI(Si-on-Insulator)基板上に基板温度 $T_S=200^\circ\text{C}$ において、MBE によりエピタキシャル成長した。この数 nm の極薄 SOI 基板は、電気伝導測定時に基板との平行・コンダクションを防いで $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のみを測定する目的で用いている。ここで Fe 濃度は、 $x = 1.0\%$, 2.3% , 6.5% , 10.5% , 14.0% 、B のドーピング濃度は $4.4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, $4.8 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 0 (アンドープ)の条件で作製した。MBE 成長時の RHEED パターンは全ての試料において 2×2 のストリークを示し、単結晶のダイヤモンド構造を示唆し原子層レベルで平坦な成長表面である事が確認された。成膜した $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜はウエットエッチングにより $200\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ のホールバー形状に加工した。

$\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1.0\%$, 2.3%)について抵抗率の温度依存性を測定した結果、B ドープした試料は温度依存性の無い金属的な性質を示した。抵抗率に温度変化が無い場合、キャリア濃度にも温度依存がないと考えることができる。一方で、Hall 係数 R_H の温度依存性についてもほぼ一定値の測定結果が得られた。この R_H からキュリー温度以上での常磁性に由来する異常ホール効果を、Curie-Weiss フィッティングにより差し引く事で正常ホール効果を抽出する事が出来る。実際は、 $x = 1.0\%$, 2.3% では異常ホール効果は非常に小さく無視できることがわかった。実験結果から、 R_H は正常ホール効果のみに由来すると見なせるため、 $p = 1/eR_H$ からキャリア濃度 p を求める事ができる。この結果から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のキャリア濃度を B ドーピングにより $2 \times 10^{18} \sim 2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で制御できた事が分かった。

これらの試料についてキュリー温度等の磁気測定の評価を行ったが、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁性にはキャリア濃度の増加による有意な変化は見られなかった。この結果は $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁性の起源が、強磁性半導体において一般に磁性の起源とされているキャリア誘起強磁性ではない事を示唆する。発表では、その他の $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁気伝導特性についても詳細を述べる。

[1] Y. D. Park et al., Science **295**, 651 (2002).

[2] Y. Shuto, M. Tanaka, and S. Sugahara, J. Appl. Phys. **99**, 08D516 (2006).

[3] Y. Shuto, M. Tanaka, and S. Sugahara, Appl. Phys. Lett. **90**, 132512 (2007).

自己組織化ナノ構造を用いたフレキシブル有機トランジスタの伝導物性評価と応用研究

工学系研究科 電気系工学専攻 染谷・関谷研究室

関谷 毅、横田 智之、徳原 健富、染谷 隆夫

本研究では、優れた絶縁特性を示す自己組織ナノ材料（nオクタデシルホスホン酸）を用いて厚さ1.2ミクロンフィルム基材上に高性能フレキシブル有機薄膜トランジスタ（TFT）を作製し、低温センターにおいて物性評価装置（PPMS）を用いて低温 Hall 測定などの各種ナノ物性測定を行ったので報告する。具体的には、緻密かつ高濃度に自己配向する自己組織化ナノ材料をゲート絶縁膜に用いて、キャリア輸送が行われるこの有機半導体・SAM 界面微細構造を軌道放射光（NEXAFS）により評価するとともに、PPMS によりナノ材料/有機半導体界面でのキャリアトラップ現象および伝導現象を詳細に計測、評価した[1]。さらに、有機ナノ材料が持つ柔らかさ、生体親和性、電氣的・機械的機能を活かした新しいフレキシブル医療用デバイスの開発についてしたい[2,3]。

具体的には、1.2 μm 厚みプラスチック基材上に有機半導体をチャンネルとする TFT を作製した。ここでチャンネル層のキャリア輸送特性を評価するため、高分子をゲート絶縁膜とする TFT（図(a)）と表面エネルギーの極めて小さい自己組織化単分子（SAM）をゲート絶縁膜とする TFT の2種類を作製した。SAM ゲート絶縁膜上の有機半導体 DNTT（ジナフトチエノチオフェン）-TFT は2V 駆動において世界最高レベルの移動度 $2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 10^5 以上を示した（図(c)）。これら有機 TFT において Hall 効果を精密測定した[4]。有機半導体ペンタセンを用いた TFT では、多結晶半導体チャンネルに特有な Hall 電圧を確認し、キャリア輸送がホッピング伝導であることが示された。一方、DNTT を用いた TFT では、バンド伝導に由来する特性を示した。これは SAM の清浄界面により DNTT が単結晶伝導界面を形成したと考えられる。

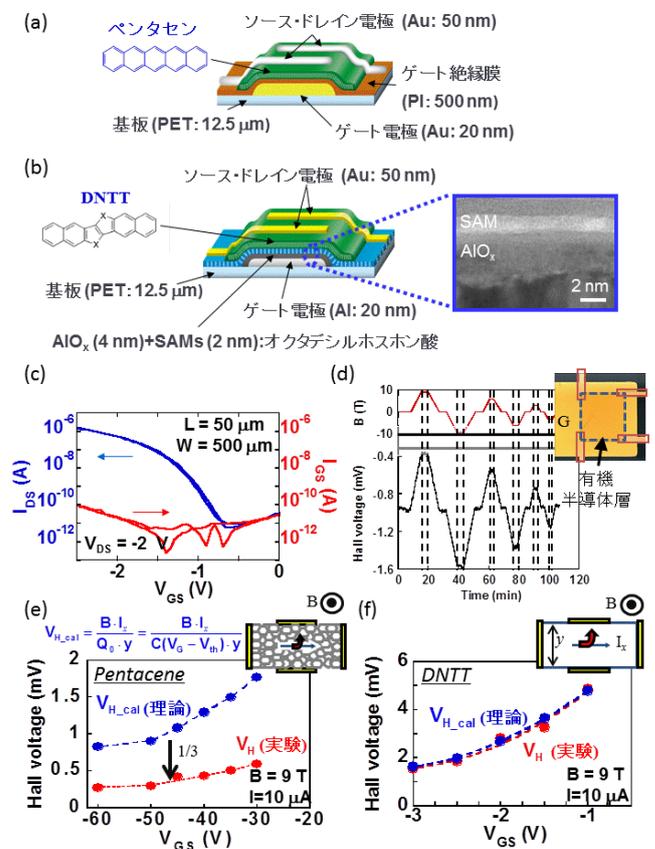


図. (a)有機半導体ペンタセンを用いた有機 TFT。(b)有機半導体 DNTT と SAM ゲート絶縁膜を用いた有機 TFT。(c)DNTT-TFT の伝達曲線。(d)有機 TFT の Hall 電圧。(e)ペンタセン TFT と(f)DNTT-TFT の Hall 電圧。

[1] K. Kuribara, T. Sekitani, T. Someya, et al., Nature Communications **3**, 723 (2012).

[2] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, T. Someya, et al., Nature Communications **3**, 770 (2012).

[3] T. Sekitani, T. Someya, et al., Nature Materials **9**, 1015 (2010).

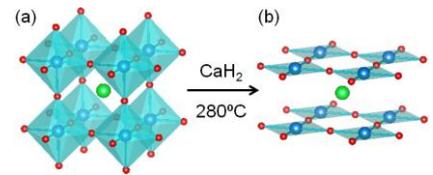
[4] T. Sekitani, et al., Appl. Phys. Lett., **88**, 253508 (2006).

水素ドーピングによる無限層構造酸化物 SrFeO₂ 薄膜の金属絶縁体転移

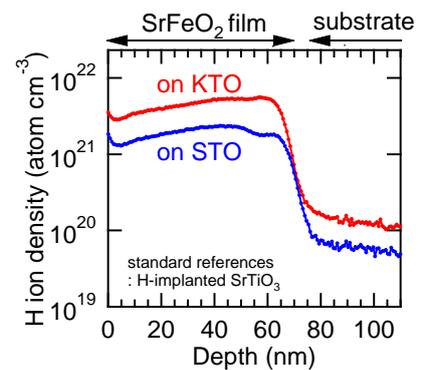
理学系研究科 化学専攻 長谷川研究室

片山 司、近松 彰、廣瀬 靖、福村 知昭、長谷川 哲也

【はじめに】近年、有機分子合成の分野で使われている反応剤を固体酸化物へ適用したトポタクティック合成法が新しい合成手法として注目されている。例えば、ペロブスカイト型構造の SrFeO₃ に CaH₂ 試薬を用いることで酸素を効率よく引き抜き、無限層構造 SrFeO₂ へと変化させることができる(図 1)[1]。SrFeO₂ は絶縁体であるが、高温超伝導体の母物質である SrCuO₂ と同構造であることからキャリア注入による特異な輸送特性の出現が期待されている。近年、SrFeO₂ の合成に使用する CaH₂ 試薬がヒドリドイオン(H)を導入し、伝導キャリアを生成するのに優れていることが報告された[2]。バルク体 SrFeO₂ 中に水素は注入されていないが[1]、反応が早く進む薄膜の場合は水素が膜内に含まれる可能性がある。そこで本研究ではキャリアドーピングを目的として水素イオンに着目し、水素ドーピングした SrFeO₂ 単結晶薄膜の作製を狙った。

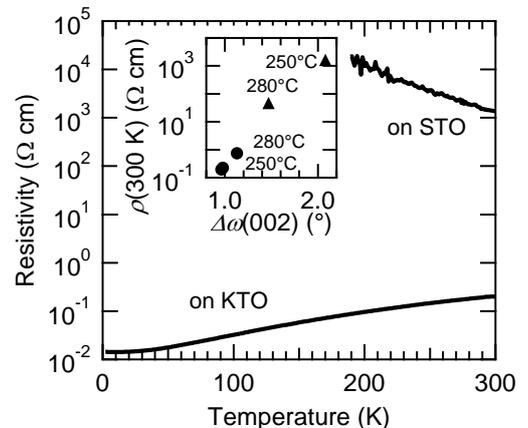
Figure 1. Crystal structures of (a) SrFeO₃ and (b) SrFeO₂.

【実験方法】PLD 法により前駆体 SrFeO_{3-δ} 薄膜を KTaO₃(KTO)、SrTiO₃(STO)基板上に成長させ、CaH₂ とアニール(240-280°C、24 時間)することにより、無限層構造を持つ SrFeO₂ 薄膜(膜厚~70 nm)を作製した。得られた薄膜の結晶構造は X 線回折により確認した。水素濃度は二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて測定した。

Figure 2. Dynamic SIMS depth profiles of H secondary ions in the SrFeO₂ films on KTO and STO prepared at 250°C.

【結果と考察】図 2 に 250°C アニールを行った SrFeO₂ 薄膜における水素濃度の深さ依存性を示す。バルク体 SrFeO₂ 中に水素が注入されていないにも関わらず[1]、SrFeO₂ 薄膜内には水素が存在し、SrFeO₂/KTO、SrFeO₂/STO では水素濃度がそれぞれ $\sim 5 \times 10^{21}$ 、 2×10^{21} atom cm⁻³ に達していることが明らかになった。また、280°C アニールを行った SrFeO₂/KTO の水素濃度は 250°C アニール薄膜の約 1/3 倍であった。これは高温では水素が膜内から抜けることを示している。

図 3 はそれぞれ SrFeO₂ 薄膜の抵抗率の温度依存性とその結晶性依存性を示している。結晶性が低い SrFeO₂/STO はバルク体 SrFeO₂ 同様に絶縁体であるのに対し、結晶性の高い SrFeO₂/KTO は金属的挙動を示すことを見出した。金属相での SrFeO₂ 薄膜のキャリアは *n* 型であった。キャリアの生成機構としては、(1)H⁺ の O²⁻ サイトへの置換、もしくは(2)H⁺ の挿入の 2 つが考えられる。キャリアドーピングによる SrFeO₂ の金属転移は今回が初めての報告であり、水素イオンがドーパントとして優れていることが明らかになった。

Figure 3. ρ - T curves for SrFeO₂ films annealed at 250°C on STO and KTO. The inset shows $\rho(300\text{ K})$ as a function of $\Delta\alpha(002)$ for SrFeO₂ films on STO (▲) and KTO (●).[1] Y. Tsujimoto *et al.*, Nature **450**, 1062 (2007).[2] Y. Kobayashi *et al.*, Nat. Mater. **11**, 507 (2012).

有機伝導体 κ -ET₂X におけるモット転移の量子臨界現象

工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室

古川 哲也、宮川 和也、鹿野田 一司

身の回りにある固体をそれらが持つ性質の違いで分類するとき、電気を流すか否かという点ほど、物質ごとにまったく異なる性質はない。この金属と絶縁体の違いは、 10^{23} 個にも及ぶ固体中の電子すべてが波としてふるまうか、あるいは粒子としてふるまうか、という量子力学的性質にその起源を持つ。両者のどちらが勝っているかは、ふつう物質ごとに決まっているが、圧力などの外部環境を変え、電子相関を弱めることで、単一の物質において金属と絶縁体（モット絶縁体）の間に相転移（モット転移）を起こすことができる（図1）。

この相転移の際、金属と絶縁体はどのようにうつり変わるのだろうか、というのが本研究のテーマである。起きうるもっとも面白い可能性は、モット転移が、量子力学的効果の大きくなる低温において金属と絶縁体の間を連続的だが、非解析的に移り変わる場合、すなわち量子臨界現象が存在する場合である[1]。そこで起きることは、「金属と絶縁体の境界だから、そこそこ電気が流れます」、というようなやさしいものではなく、量子的・熱的なゆらぎによって、あらゆる長さ、時間、エネルギースケールのゆらぎが存在するという劇的で荒々しいものであり、言うなれば電子集団における革命の有様を見ることに等しい。

本研究ではこのモット転移の量子臨界現象を、有機伝導体 κ -ET₂XCu₂(CN)₃を用いて、電気抵抗測定のスケールリングという方法で観測することに成功した。異なる温度 T 、圧力 P での電気抵抗値 $R(T,P)$ を測定し、そのすべてのデータが単一の関数で表すことで量子臨界現象を示すことができた。（図2）

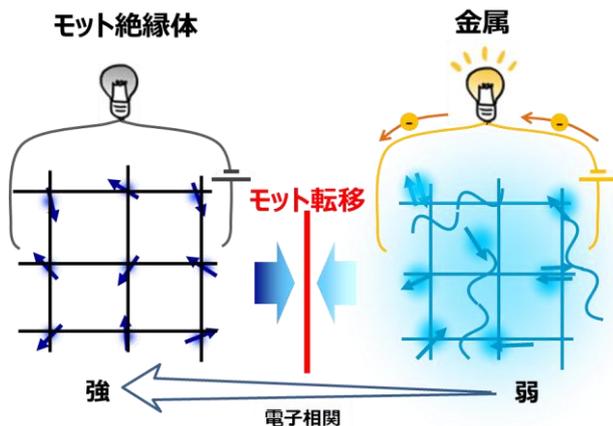


図1. モット転移の概要
電子相関が強いとモット絶縁体
弱いと金属となる。

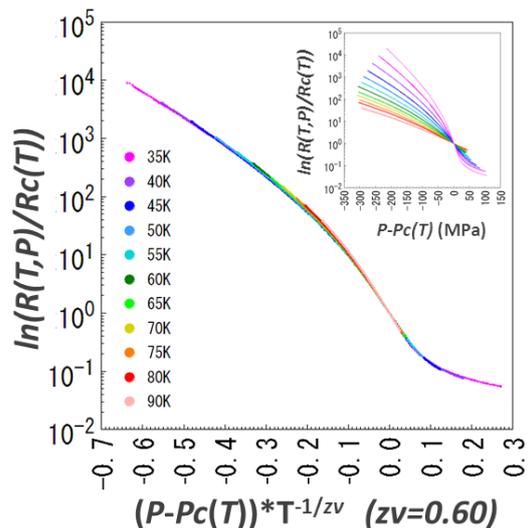


図2. スケールリングされた抵抗値
(inset) スケールリングされる前の規格化された
抵抗値の圧力 依存性

[1] H. Terletska *et al.*, PRL, 107, 026401 (2011)

B20 型カイラル結晶 MnGe における スキルミオン形成とトポロジカルホール効果

工学系研究科 物理工学専攻 十倉研究室
金澤 直也

B20型結晶 MnSi, Fe_{1-x}Co_xSi などにおいてスキルミオンと呼ばれる渦状のスピンの構造が観測された[1,2]。伝導電子が非共面的な磁気構造上を運動すると、スピンのカイラリティ $S_i \cdot (S_j \times S_k)$ に比例したベリー位相を獲得し、非自明な伝導現象を引き起こす。その一つがトポロジカルホール効果と呼ばれる現象であり、スキルミオン磁気構造においても観測されている[3]。

本発表では、広い温度・磁場領域でトポロジカルホール効果が観測されている B20 型 MnGe[4]の磁気構造を小角中性子散乱実験で調べた結果について報告する[5]。スキルミオン格子形成に対して特徴的な、磁場に対して垂直の磁気変調が観測された。また強磁場印加後にゼロ磁場に戻してもその変調は消えず、スキルミオン格子が基底状態として安定であることが示唆された。我々は、ベリー位相の計算や以前の高角中性子回折実験結果[4]から、スキルミオンの四角格子または立方格子状態が形成されている可能性を提唱する(図 1 参照)。本研究は Junghwa Kim 氏, Dmytro S. Inosov 氏, Jonathan S. White 氏, Nikola Egetenmeyer 氏, Jorge L. Gavilano 氏, 石渡晋太郎 氏, 小野瀬佳文 氏, 有馬孝尚 氏, Bernhard Keimer 氏, 十倉好紀 氏と共同で行われた。また本研究の一部は、日本学術振興会の最先端研究開発プログラムにより助成を受けたものである。

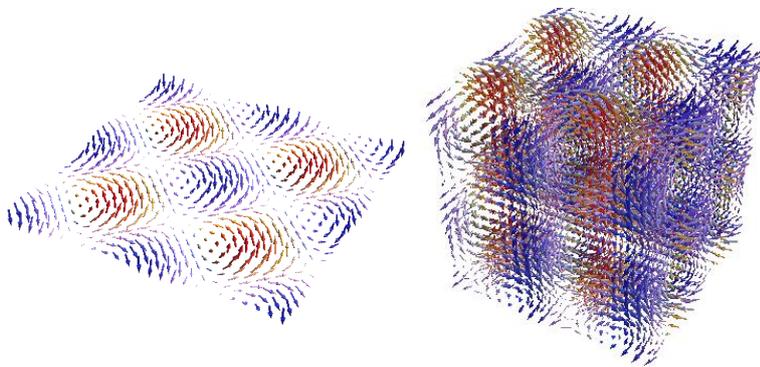


図 1. 四角格子スキルミオン(左図)
と立方格子スキルミオン(右図)

-
- [1] S. Mühlbauer *et al.*, *Science* **323**, 915 (2009).
 [2] X. Z. Yu *et al.*, *Nature* **465**, 901 (2010).
 [3] A. Neubauer *et al.*, *PRL* **102**, 186602 (2009).
 [4] N. Kanazawa *et al.*, *PRL* **106**, 156603 (2011).
 [5] N. Kanazawa *et al.*, *PRB* **86**, 134425 (2012).

Ca-RE-Fe-As 多結晶における超伝導相の解明

工学系研究科 応用化学専攻 岸尾研究室

焼田 裕之、荻野 拓、山本 明保、下山 淳一、岸尾 光二

2008年にLaFeAs(O,F)が臨界温度 $T_c = 26$ Kの超伝導転移を示すことが報告された[1]。これまでの超伝導体とは異なり磁性を持つFeを含む層が超伝導発現層であり、かつ高い T_c を有することから大きな注目を集め、鉄系超伝導体に関する研究が盛んに行われた。122系と称される組成式 $AEFe_2As_2$ ($AE =$ アルカリ金属)で表される物質は、構造が単純で電氣的磁氣的異方性が小さく、 AE サイトに対してKをドーピングすることにより $T_c \sim 40$ Kの超伝導が発現することから線材や薄膜への応用が期待されているが、大気中で不安定であることが問題である。ところが2011年に $CaFe_2As_2$ に対する RE ($RE =$ 希土類元素)ドーピングにより $T_c \sim 40$ Kを超える超伝導を示すことが報告され[2]、Kをドーピングした物質と比較し化学的安定性の面でより優れた材料候補として期待されている。しかし報告された単結晶試料は、試料中に存在する超伝導相の割合を示す超伝導体積分率の値が非常に小さく、 $(Ca,RE)Fe_2As_2$ 相とは異なる超伝導相が存在している可能性がある。そこで本研究ではCa-RE-Fe-As系の多結晶試料を作製し、生成相と超伝導特性を調べることによる、本系の超伝導相の解明を試みた。

多結晶試料は、Ar雰囲気下のグローブボックス中で原料粉末を混合、ペレット化したものを石英管に真空封入し、電気炉を用いて焼成を行い作製した。得られた試料に対してはXRDによる相同定やSQUID磁束計による磁化測定、透過型電子顕微鏡による微細組織の観察を行った。

様々な条件からの試料作製を行い、合成条件を検討したところ $(Ca,Pr)122$ 相を主相とする試料を作製できたが、この試料は超伝導に由来する反磁性をほとんど示さなかった。ところが図1に示したように仕込組成を $Ca_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{1.8}As_{2.3}$ とした試料からは既知物質では説明できない未知の相に由来するピークが観測され、図2に示すように $T_c \sim 20$ Kの超伝導転移を示した。さらに試料の大気中保存や蒸留水への浸漬により $T_c \sim 40$ Kの超伝導が誘起されることがわかった。また $(Ca,Pr)122$ 相をほとんど含まず、未知相とFeAs等の不純物のみを含む試料が超伝導転移を示すことを確認した。これらのことを考慮すると、この未知相が新規超伝導体である可能性が高い。そこで未知相の構造及び物性を解明すべく、単相を得ることを目的とし様々な合成条件で試料作製を試みている。

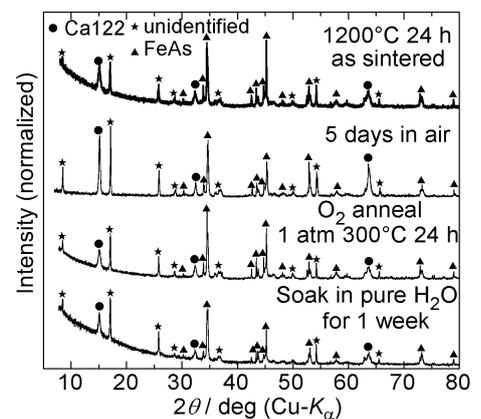


図1 $Ca_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{1.8}As_{2.3}$ の XRD パターン

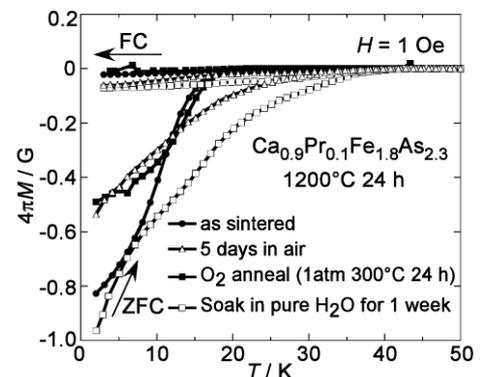


図2 未知相を含む試料の磁化率の温度依存性

[1] Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296

[2] Saha *et al.*, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 024525

空間反転対称性の破れた新超伝導体 LuPtBi の超伝導特性

低温センター 研究開発部門

藤井 武則、朝光 敦

Half-Heusler 構造を持つ LuPtBi は 2 つの意味で面白い物質である。1 つ目は、対称性の破れた超伝導体であるということである。そこでは、結晶構造が並進対称性を持たないため、その超伝導対称性はスピニングレット、もしくはトリプレットという量子数では表現できず、その混合状態が実現されていると考えられている。もう一つは、近年のバンド計算から予言されているように、強いスピン軌道相互作用のためにトポロジカルセミメタルになるということである。バンド計算においては、圧力を加え格子定数を減少させると、量子相転移を起こし通常の絶縁体になると予想されている。今回我々は、このような様々な量子現象を調べるために、LuPtBi 単結晶を作製し輸送特性の磁場依存性、圧力依存性を測定した。その過程で、世界で初めて LuPtBi が超伝導を示すことを発見した。

図 1 a に抵抗率の温度依存性を示す。通常の金属と異なり、抵抗率の温度依存性はあまり大きくない。また、比較的大きな残留抵抗を示す。ここでは示さないが、すべての温度領域で非常に大きな磁気抵抗を示し、これらのことは、典型的な半金属の振舞いと一致し、バンド計算の予測通りである。図の Inset には低温部分を拡大した抵抗率及び AC 磁化率の温度依存性を示す。1K において抵抗率と AC 磁化率にはっきりと超伝導の転移が見られ、LuPtBi がバルクで超伝導になっていることを確認できる。Half-Heusler 構造を持つ XPtBi(X は希土類)は X の種類によって、半導体、半金属、重い電子系、そして超伝導と様々な物性を示すが、その中でも、f 電子を持たない X=Y, La において超伝導が見いだされている。今回発見された LuPtBi も f 電子が閉殻になっていて、これらのことから、f 電子が伝導電子に寄与しないことが超伝導の発現に重要であることが分かる。

空間反転対称性の破れた超伝導(NCS) は、重い電子系の CePt₃Si において初めて発見された。この物質の面白い特徴の一つに上部臨界磁場 H_{c2} が非常に大きく、パウリリミット $H_p = \Delta / \sqrt{2} \mu_B$ を超えていることがあげられる。図 1 b に H_{c2} の温度依存性を示すが、 $H_{c2} \sim 1.6T$ と、パウリリミット $H_p \sim 1.85T$ を超えていない。同じ NCS でも f 電子を持たない Li₂(Pd,Pt)3B においてもパウリリミットを超えておらず、この特徴は重い電子系の NCS においてのみ実現するものと考えられる。

*この研究は、理学部の海外若手派遣プログラムの援助により、カナダのシャープルック大学との共同研究で行われた。

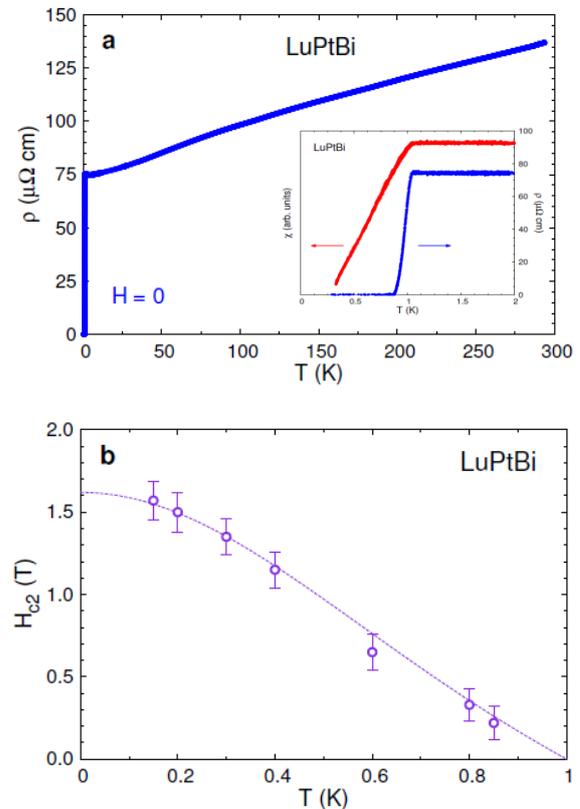


図 1. a:抵抗率の温度依存性、Inset:低温における抵抗率と AC 磁化率。b:上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性。

シアノ架橋型金属錯体における高いプロトン伝導性

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

中川 幸祐、井元 健太、所 裕子、大越 慎一

当研究室はこれまでに、磁気-電気の相関に着目し、強誘電-強磁性錯体など、新規機能性を有するシアノ架橋型金属錯体を報告してきた[1,2]。本研究では、湿度応答型磁性材料である $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ (**1**) ($T_C = 22-28 \text{ K}$) [3] および高い磁気相転移温度を示す $\text{V}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) ($T_C = 313 \text{ K}$) において、 $\sigma = 1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 及び $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という高い伝導性を見出した。また、**2** においてはイオン伝導性と磁気秩序間のカップリング現象を観測したので報告する[4]。

1 は、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に滴下し、吸引濾過することにより粉末試料として得た。**2** は、 $\text{V}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{V}^{\text{IV}}\text{OSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液を $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に滴下し、吸引濾過することにより粉末試料として得た。伝導度の測定はインピーダンスアナライザ (Agilent Technol. 4294A) を用いて行った。湿度は自作の湿度制御系で制御した。磁気測定には液体ヘリウムを用いた超伝導量子干渉素子計(SQUID)を用いた。

室温において **1** の複素インピーダンス測定および Cole-Cole プロットの解析を行った結果、湿度 100% RH での伝導度(σ)は $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と求められた。次に、温度を上げて測定すると σ は増加していき、308 K では $1.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という値を示した。この結果に基づく $\ln(\sigma T)$ 対 T^{-1} プロットより、活性化エネルギー(E_a)は 0.22 eV と見積もられた。また、湿度減少に伴って σ は著しく低下し、8% RH では $\sigma = 3.2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ という値を示した。一方、**2** において同様の測定を行った結果、湿度 100% RH の下、293 K において $\sigma = 1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という値を示した。 $\ln(\sigma T)$ 対 T^{-1} プロットを取ると、313 K ($= T_f$) において傾きが変化しており、低温側、高温側の E_a はそれぞれ 0.19、0.10 eV であった(図 1a)。SQUID 測定の結果、 $T_C = 313 \text{ K}$ となっており、 T_f は **2** の T_C と一致していた(図 1b)。

1 と **2** の高い伝導率は、超イオン伝導に分類される。結晶中の $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 欠損サイトに存在する配位水や結晶水からなる 3 次元水素結合ネットワークがプロトンの伝導経路を形成したと考えられる(Grotthuss 機構)(図 2)。**2** は合成条件の微妙な違いにより若干磁気相転移温度が異なることがあるが、そのような試料に関してもプロトン伝導性の活性化エネルギーは磁気相転移温度で変化した。したがって、**2** において観測されたプロトン伝導の活性化エネルギーが変化する現象は、磁気秩序が形成されることによりプロトン伝導が影響を受けているために起こっていると考えられる。このようなカップリング現象は本例が初めての観測例であり、“スピニオニクス”と名付けている。

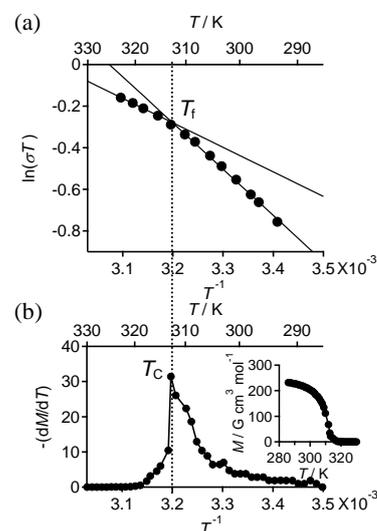


図 1 (a) **2** における $\ln(\sigma T)$ vs T^{-1} プロット。(b) **2** における磁化の微分曲線(10 Oe)。(挿図) **2** の磁化曲線(10 Oe)。

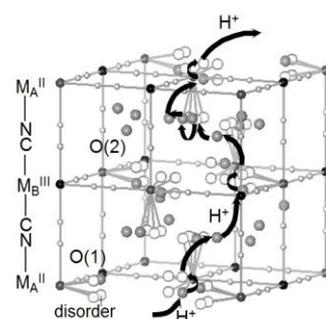


図 2 $\text{M}_A^{\text{II}}[\text{M}_B^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ におけるプロトン伝導経路の一例。

[1] S. Ohkoshi, H. Tokoro, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 3238 (2007). [2] K. Nakagawa, K. Imoto, H. Miyahara, S. Ohkoshi, *Polyhedron*, in press. [3] S. Ohkoshi, et al, *Nature Materials*, 3, 857 (2004). [4] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6621 (2010). (Highlighted at *Nature Asia Materials*)

磁気力場を利用した高効率・高品位タンパク質結晶生成システムの開発

農学生命科学研究科 応用生命化学専攻 食品生物構造学研究室
中村 顕、大塚 淳、田之倉 優

生命現象の担い手であるタンパク質の立体構造を精密に決定することは、構造と機能との相関を解明し、創薬や酵素の高機能化などに応用していくために必要不可欠である。X線結晶構造解析によってタンパク質分子の精密な構造モデルを構築するためには、高いX線回折能を有する高品質結晶を取得する必要がある。結晶品質を向上させる方法の一つとして、結晶化の過程で磁場・磁気力場を利用することが知られている[1]。本発表では、磁気力場中タンパク質結晶化法を用い、高品質なタンパク質結晶をより効率的に取得することを目的としたシステムの開発と研究実施例について紹介する。

「高効率・高品位タンパク質結晶生成システム」と称する本装置は、鉛直上向きに最大磁場 16.1 T を発生させ、磁場と磁場勾配の積 ($B_z dB_z/dz$) で表される磁気力場が最大 $-1510 \text{ T}^2/\text{m}$ となる超伝導磁石を主として、磁場中での結晶成長の様子を外部から“*in situ* 観察”可能な光学系、本システム専用開発した結晶化プレートとサンプルホルダー、さらに $4\sim 20^\circ\text{C}$ の温度設定が可能な温度調節装置から構成される (図 1)。

本装置を用いて複数のタンパク質について結晶化実験を実施し、結晶成長の様子を経時的に記録した (図 2)。いくつかの試料で結晶の磁場配向が確認された。また、磁気力場および磁場外 (コントロール) で得られた結晶に対し、実験室系 X 線あるいは放射光 X 線を用いて回折強度データを取得したところ、磁気力場で結晶化を行った場合に、コントロールよりも品質のそろった良質な結晶が得られることが分かった。

本装置ならびに低温センター共同利用研究室に設置させていただいている同様の装置 (ただし光学系を持たない) は、学内および学外研究者が利用できるよう共用化の体制を整えており、利用者を募って装置の有効活用を行う計画である。

なお、本システムの開発は独立行政法人科学技術振興機構「研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラム」の支援を受けて実施されたものである。

[1] A. Nakamura, J. Ohtsuka, K. Miyazono, *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 1141–1150 (2012).



図 1. 開発したシステムの外観



図 2. 磁気力場結晶化 “*in situ* 観察”

NMR によるアドレナリン β_2 受容体の活性制御機構の解明

¹薬学系研究科 薬科学専攻 生命物理化学教室

²塩野義製薬株式会社

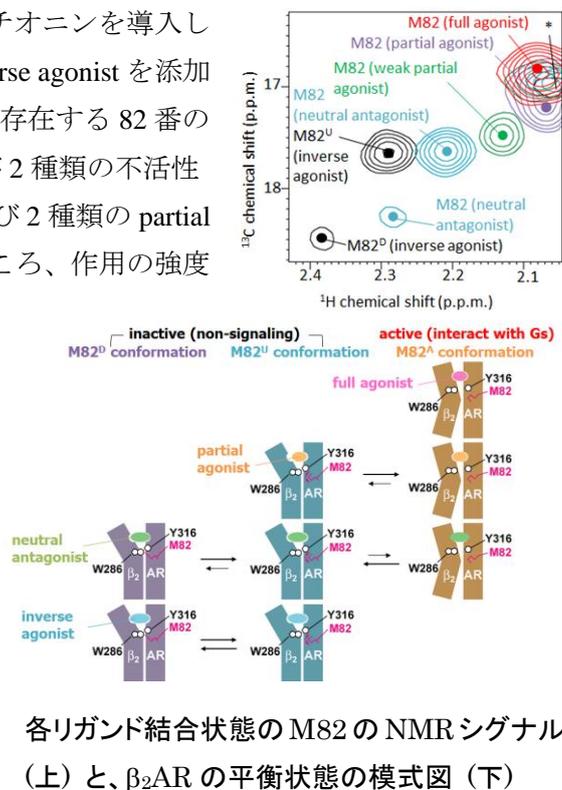
¹幸福 裕、¹上田 卓見、¹奥出 順也、¹白石 勇太郎、¹近藤 啓太、²前田 正洋、²辻下 英樹、
¹嶋田 一夫

【目的】 GPCR は、7 回膜貫通構造を有する膜タンパク質ファミリーの 1 つであり、リガンドの結合によって G タンパク質を介したシグナルを惹起して細胞内に伝達するが、シグナル伝達の強度はリガンドによって異なることが知られている。この現象は、他の受容体では見られない GPCR の機能的特徴と言える。リガンドとなる医薬品は、その作用の程度により、full agonist (完全作動薬)、partial agonist (部分作動薬)、neutral antagonist (阻害剤)、inverse agonist (逆作動薬) に分類され、これらは病態により使い分けられている。したがって、医薬品による受容体の機能調節の仕組みを理解することは、医薬品開発において極めて重要である。これまでに様々なリガンドに結合した GPCR の結晶構造が明らかになっているにもかかわらず、リガンドごとに作用の強度が異なる機構は不明であった。そこで、本研究では、溶液中のタンパク質の立体構造情報を取得可能な NMR を用いて、アドレナリン β_2 受容体を解析対象とし、そのシグナル調節機構を明らかにすることを目的とした。

【結果および考察】 昆虫細胞を用いて、安定同位体標識メチオニンを導入した β_2 -アドレナリン受容体を調製し、full agonist および inverse agonist を添加して NMR スペクトルを測定した。その結果、膜貫通領域に存在する 82 番のメチオニン由来の NMR シグナルは、GPCR の活性型および 2 種類の不活性型を反映することが判明した。さらに neutral antagonist および 2 種類の partial agonist の結合状態について、シグナルの変化を解析したところ、作用の強度依存的に、活性型と不活性型との中間の位置にシグナルが観測された。

さらに、温度変化実験およびシミュレーション等の結果を考えあわせた結果、(1)アドレナリン β_2 受容体の立体構造は、活性型と 2 種類の不活性型との動的平衡状態にある、(2) リガンドごとの作用強度の違いは、平衡状態での活性型の存在比率の違いに起因する、と結論した。

GPCR において、膜貫通領域でのシグナル伝達に関わる構造変化様式は共通しているため、本研究の成果は、多くの GPCR のシグナル制御機構を解明する上で普遍的な知見を与えるものと言える。



各リガンド結合状態の M82 の NMR シグナル (上) と、 β_2 AR の平衡状態の模式図 (下)

[1] Y. Kofuku, T. Ueda, J. Okude, Y. Shiraishi, K. Kondo, M. Maeda, H. Tsujishita, and I. Shimada, Nature Commun. 3 1045 (2012)

グラフェンにおける量子ファラデー効果・量子カー効果

理学研究科 物理学専攻 島野研究室 湯本 郷

炭素原子が蜂の巣状に二次元配列したグラフェン中の電子は、低エネルギー領域ではその運動エネルギー(E)が運動量(結晶運動量, k)に比例する。このため、グラフェン中の電子の運動は通常のシュレディンガー方程式ではなく質量ゼロのディラック方程式に従う。エネルギーゼロの点はディラック点と呼ばれ、電子のバンドと正孔のバンドが直線的に交差する。この特別な電子構造によって、グラフェンの電子物性には、従来の半導体界面の2次元電子系には見られない特異な現象が発現する。顕著な例は半整数量子ホール効果である。ホール効果とは、試料に電流(I)を流しながらその方向と垂直に磁場を印加したときに、電流と磁場に直交した方向の電圧端子間に電圧(ホール電圧)が発生する現象である。ホール電圧と電流の比例係数をホール抵抗(ρ_{xy})と呼ぶ。ホール抵抗は古典的には磁場に比例するが、強磁場下の2次元電子系ではこのホール抵抗が磁場の関数として見たときに、(物質に因らず!) h/e^2 ($\sim 25.8k\Omega$)の整数分の1倍という飛び飛びの値になる。スピンの縮重していれば偶数分の1倍になり、ホール伝導度(σ_{xy})でみれば e^2/h の偶数倍($2n$ 倍, n は整数)になる。これが整数量子ホール効果であり、今日では電気抵抗の標準になっている。グラフェンでも整数量子ホール効果が観測されているが、奇妙なことにホール伝導度(σ_{xy})は e^2/h の整数倍ではなく $4(n+1/2)$ 倍になる。この $1/2$ という因子はディラック点の存在によるもので、電気抵抗というマクロな物理量にディラック粒子としての性質が現れる。ホール抵抗が磁場の増加に伴い h/e^2 を単位として階段状の構造(プラトー構造)をとる起源は電子のアンダーソン局在という問題と深く関わっており、また h/e^2 を単位とすることはトポロジカルな理論により説明されている。では光領域でこの量子ホール効果は観測できるのだろうか。トポロジカルな理論は直流にしか適用できず、また電子局在の効果が光領域にまで現れるか否かは非自明であり、光領域でプラトー構造が観測されるかは未解明の問題であったが近年、通常の二次元電子系とグラフェンにおいてテラヘルツ (THz) 光の領域 (10^{12} Hz の交流) でもプラトー構造が観測されるという理論的な予想がなされ[1]、通常の二次元電子系 (GaAs/AlGaAs 系) においては実際に実験でも確かめられた [2]。しかし、ディラック粒子系であるグラフェンでは光領域での量子ホール効果(光学量子ホール効果)の観測は未だなされていなかった。

我々はテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) という手法を用いて、SiC 上にエピタキシャル成長した単層グラフェンによるファラデー回転、カー回転を数 mrad ($1 \text{ mrad} \sim 0.06^\circ$) の高精度で測定した。ファラデー回転(カー回転)とは、試料に磁場を垂直に印加した状態で光を垂直入射させたときに透過光(反射光)の偏光が入射光の偏光に対して回転する現象のことであり、回転角はホール伝導度に比例する。1 T 以下の弱磁場領域でのファラデー回転は古典的なドルーデモデルでよく再現されたが、強磁場 (3 T 以上) では回転角は磁場によらず一定の値に固定され、1 THz の光周波数に対応する回転角を磁場に対してプロットすると占有数 $\nu=2$ に対応するプラトー構造が明確に観測された。さらに、別のキャリア密度では $\nu=2$ (前述の $n=0$) に加え $\nu=6$ (前述の $n=1$) に対応するプラトー構造も明確に観測され、グラフェンに特有の半整数量子ホール効果の特徴が光領域でも現れることがわかった。また、カー回転角についても同様にプラトー構造が観測された。尚、本研究は、柳 済允、松永隆佑、島野 亮(以上、東大理)、森本高裕(理研)、青木秀夫(東大理)、田邊真一、日比野浩樹(以上、NTT 物性基礎研)、各氏との共同研究である。

[1] T. Morimoto, Y. Hatsugai, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 116803 (2009).

[2] Y. Ikebe, et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 256802 (2010).

GaAs 劈開表面における空間反転対称性の破れた 2 次元超伝導

理学系研究科 物理学専攻 岡本研究室

関原 貴之、三宅 貴大、一ノ宮 弘樹、柗富 龍一、岡本 徹

我々は、あらかじめ側面に金電極をつけた半絶縁性 GaAs 単結晶を低温・高真空中で劈開し、その表面に低温蒸着により形成した金属超薄膜に対して磁場中で 4 端子電気伝導測定を行っている。この手法により、単原子層に相当する膜厚の Pb 超薄膜において超伝導転移を観測した。

図 1 に Pb 超薄膜の抵抗の温度依存性をゼロ磁場の場合(点線)と、薄膜の面内方向に磁場を印加した場合(実線)で示す。面内方向に磁場を印加しても、超伝導転移にほとんど影響を与えないことが分かった。実際には、ごくわずかではあるが、図 2 のように面内磁場の 2 乗に比例して、超伝導転移温度が減少していた。また、抵抗の垂直磁場依存性においても、面内磁場成分がある場合と無い場合でほとんど違いは見られなかった。

従来型の超伝導体では、磁場を印加すると、2つの効果によって超伝導状態は破壊される。電子の軌道運動に対する効果と電子のスピンに対する効果である。単原子層の面内方向に磁場を印加した場合、2次元であるため前者による影響はなく、超伝導臨界磁場は後者のみで決定される。その場合、臨界磁場の計算値は超伝導転移温度に比例し、図 1 中の薄膜ではそれぞれ 1.7 T、4.8 T、6.1 T である。我々の実験結果では、それらの何倍もの磁場を印加してもほとんど壊れることなく、大きく矛盾する。

我々の系では、空間反転対称性が破れており、Pb はスピン軌道相互作用が強いので、Rashba 効果によって、フェルミ面がスピンの方向に従って 2 つに分裂していると考えられる。このスピン分裂した状態でクーパー対が形成されている場合、面内磁場をかけると超伝導秩序変数の位相が空間変調した特異な相が出現し、超伝導臨界磁場の増大につながる。理論的には、乱れの大きい空間反転対称性の破れた 2 次元超伝導の臨界磁場は、超伝導エネルギーギャップと電子の散乱時間であらわされる。図 2 の変化量から電子の散乱時間を見積もり、臨界磁場を計算すると、85 T 程になる。

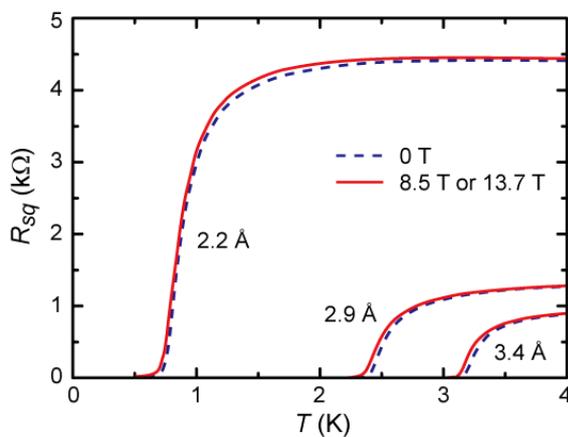


図 1 : Pb 超薄膜の抵抗の温度依存性

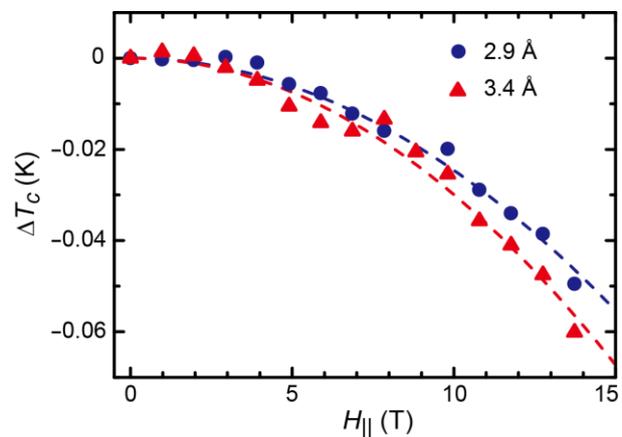


図 2 : 超伝導転移温度の変化量

抵抗検出型電子スピン共鳴による MgZnO/ZnO 二次元電子系における Rashba スピン軌道相互作用の検出

工学系研究科 物理工学専攻 川崎研究室

小塚 裕介, 寺岡 総一郎, ジョセフ フォルソン, 大岩 顕, 塚崎 敦, 樽茶 清悟,
川崎 雅司

【背景】半導体スピントロニクスにおいてスピンの生成、操作、検出は基本的な操作であり、様々な手法が実証されているが、有力な候補に Rashba スピン軌道相互作用を用いる方法がある。しかしながら、スピン軌道相互作用は一般に強すぎるとスピンのコヒーレンス時間が短くなるという問題があり、外部電圧によって強さが調整可能な Rashba スピン軌道相互作用が注目されてきた。このような研究は従来、GaAs や Si など作製・プロセス技術の確立した半導体が主に研究対象となっていた。近年、我々は ZnO 薄膜作製技術を向上させ、清浄な MgZnO/ZnO 界面に $700,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高移動度電子を形成することに成功した[1]。本研究では、この ZnO 界面における二次元電子のスピン特性を調べる目的で抵抗検出型電子スピン共鳴(ESR)を行い、Rashba スピン軌道相互作用の強さを見積もった。

【実験】MgZnO/ZnO ヘテロ構造は Zn 極性 ZnO 基板上に分子線エピタキシーを用いて作製した。また、ESR 測定は図 1(a)に示されるように、 ^3He 冷凍機中においてマイクロ波を試料に照射し、抵抗の変化を測定することで検出を試みた[2]。

【結果】図 1(b)に共鳴エネルギーと共鳴磁場の関係をプロットした。共鳴エネルギーは Zeeman 分裂に対応し、ほぼ直線的な関係を示したが、図 1(c)に示されるように、フィッティングとの誤差は磁場に大きく依存する。そこで、Rashba 項を入れフィッティングするとよく実験結果と合致し、そのゼロ磁場スピン分裂(ΔE)は $16 \mu\text{eV}$ と(In,Ga)As 系ヘテロ構造と比べ 2-3 桁低い値であることが明らかとなった[3]。

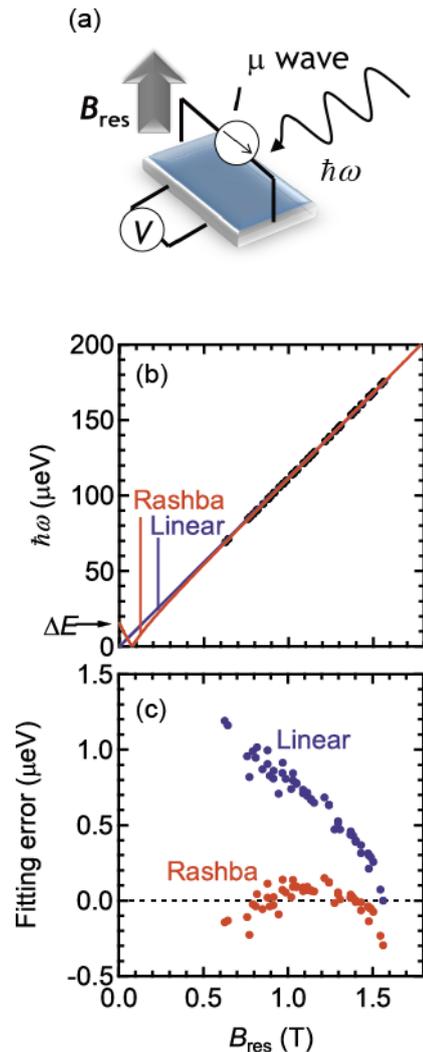


図 1. (a)ESR 測定の配置図。エネルギー $\hbar\omega$ のマイクロ波を試料に照射し、磁場 B_{res} で共鳴条件になった時、抵抗に大きな変化が現れる。(b)共鳴エネルギーと共鳴磁場の関係。線形フィッティングと Rashba 項を入れたフィッティングを示してある。(c)フィッティングとデータポイントの差。

[1] J. Falson *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 091101 (2011).

[2] S. Teraoka *et al.*, Physica E **21**, 928 (2004).

[3] Y. Kozuka *et al.*, submitted.

1. 背景と目的

医療現場で広く利用されている従来の MRI (magnetic resonance imaging) は、強い磁場を発生させ高周波を用いる。体内に金属 (心臓のペースメーカーなど) がある患者は、MRI 信号消失^[1]や発熱による周辺組織の障害などの問題があるため^[2]、利用することができない。本研究の目的は、金属の影響を受けずに MRI 信号を取得できる超低磁場 MRI を開発することである。超低磁場では、MRI 信号が微弱になるため、超電導を利用した高感度磁気センサ (superconducting quantum interface device) を検出器に利用する。

2. 方法

2-1. SQUID

SQUID は、フェムト (10^{-15}) T レベルの高感度を有する磁気センサであり、脳や心臓などから発生する微弱な磁界を検出することが可能である (生体が持つ磁気の強さは通常 10^{-15} T から 10^{-12} T に分布する。) SQUID は超電導状態で動作し、自己ノイズの低減も求められるため、プラスチック製のデュワーに液体ヘリウムを入れ、冷却しながら使用する。そのため、低温センターから冷媒の供給を受けている。

2-2. 実験装置の構成

超低磁場 MRI の構成を図 1 に示す。超低磁場 MRI は大きくわけて、信号を検出する SQUID を含むデュワーと、サンプルに磁場を与えるコイルシステムから構成される。コイルシステムは NMR (nuclear magnetic resonance) 信号を生成するための分極 (B_p) コイルと、静磁場 (B_0) コイル、NMR 信号に位置情報を付加して取り出すための傾斜磁場コイルから構成される。コイルは樹脂製ポビンに銅線を巻いて製作される。また、外来磁気ノイズの影響を抑えるため、2 層のパーマロイを有する磁気シールドの中で実験を行う。

2-3. 信号の検出方法

本研究での NMR 計測手順を図 2 に示す。NMR 信号は水素原子の歳差運動により発生する磁気信号であり、MRI 撮像の基礎となる。NMR 信号を検出するためには、測定対象に生じる磁化を歳差運動させる必要がある。分極コイルに電流を流し、数十 mT の磁場を印加すると、サンプル中に X 方向の磁化が生じる。ここで分極コイルに流れる電流を遮断し、静磁場コイルに電流を流すと磁化は Z 方向を軸として回転する現象が発生する。その際にサンプルから交流の磁場が生じ、この信号を SQUID で検出する。

3. 結果

3-1. SQUID の特性評価

SQUID の電流-電圧特性と電圧-磁束特性の測定を行った。SQUID の超電導リングに数 μA から数十 μA 程度の直流バイアス電流を流すと、磁束 Φ に対して、周期的な電圧がリングの両端に発生する。バイアス電流とその両端にかかる電圧を測定した結果、バイアス電流が小さい条件において、両端にかかる電圧がゼロである超電導電流が観測された。リングを貫く磁束を変える際の、リングの両端にかかる電圧の変化を観測した結果、振幅が周期的に変化する電圧-磁束特性が観測された。

3-2. NMR 信号と同様な磁場の検出

水をサンプルとして NMR 測定を行ったのと等価な磁場を、コイルから SQUID へ加えて、検出を行った結果を図 3 に示す。外部磁場の強度に比例した SQUID の出力が得られた。

4. 考察

SQUID を用いた超低磁場 MRI の開発を目的として、NMR の信号を模擬した磁場を SQUID によって検出できた。以上の結果から、本装置での超低磁場 MRI での NMR 信号検出は十分可能であると考えられる。

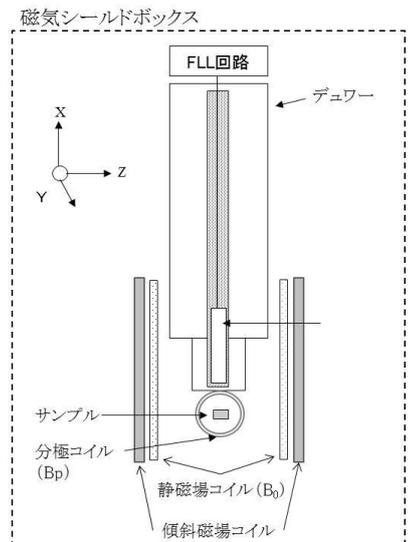


図 1. 実験装置の構成

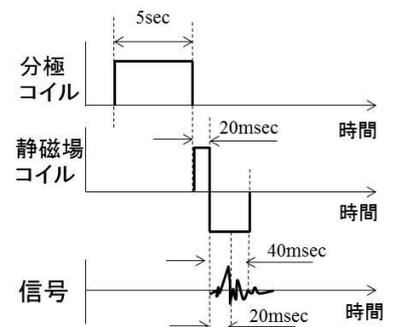


図 2. NMR 計測シーケンス

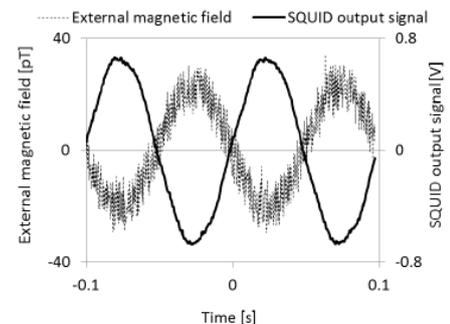


図 3. 外部磁場と SQUID 出力

[1] C.R. Camacho, D.B. Plewes, and R.M. Henkelmann: J. Magn. Reson. Imaging, Vol.5, No.1, pp.75-88 (1995)

[2] R. Klucznik, D. Carrier, R. Pyka, and R. Haid: Radiology, Vol.187, No.3, pp.855-856 (1993)

附属病院における MRI を用いた診療と脳科学研究の現況

医学系研究科 放射線医学講座・附属病院 放射線科

國松 聡*, 大友 邦

現在, 附属病院では6台の臨床用MRIと1台の研究用MRIが稼働している。うち, 3台は3T (=128 MHz) , 4台は1.5T (=64MHz) の静磁場強度を有する。これら臨床用MRI6台で, 2011年度は13849件のMRI検査を行っており, 2012年度はさらに約800件の増加が見込まれている。MRIの適応となる臓器や疾患は多岐にわたり, 肺以外のほぼ全ての臓器, 腫瘍や炎症, 動脈硬化性疾患など様々な病態が対象となる。

研究においては, 我々は早くから脳の diffusion-weighted imaging ならびに diffusion tensor imaging に着目し, その臨床応用への可能性を探ってきた [1]。Diffusion tensor imaging においては, 適切なモデル化により, 神経線維の走行を推定することが可能で (図1) [2], 脳神経外科手術の術前マッピング技術として現在では広く応用されるに至った [3]。また, 従来はMRI検査で目立った異常がないことがその所見とされた, アルツハイマー病に代表される認知症 (変性疾患) や統合失調症に代表される精神疾患などに関して, 近年, MRIを用いた研究が世界的に増加しつつあり, 我々も精神神経科や神経内科と協力して, 院内あるいは全国規模の多施設共同研究に参画している。これらの最近の研究がMRIに求めているのは, イメージングによるバイオマーカーの定量化であり, 古典的な症状が揃う以前の早期診断・早期介入を, その目的としている [4]。

今回の発表では, 上記のような, 附属病院でのMRI診療, および, 主に脳科学分野における当院でのMRIを用いた研究の現状について述べる。

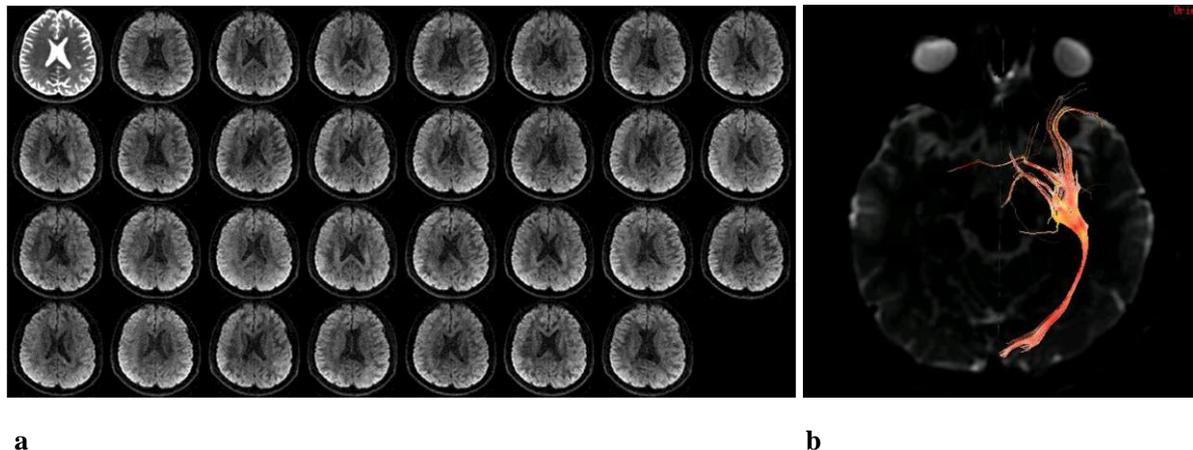


図1. Diffusion tensor imaging (a) を用いた視放線 (b) の描出

[1] Kunimatsu A, Aoki S, Masutani Y, et. al. *Neuroradiology*. 2003;45(8):532-5.

[2] Masutani Y, Aoki S, Abe O, et. al. *Eur J Radiol*. 2003;46(1):53-66.

[3] Kamada K, Todo T, Masutani Y, et. al. *J Neurosurg*. 2005;102(4):664-72.

[4] Jack CR Jr, Bernstein MA, Borowski BJ, et. al. *Alzheimers Dement*. 2010;6(3):212-20.

ポスター発表

強磁性半導体 GaMnAs における強磁性: バンドとバンド

工学系研究科 電気系工学専攻 田中・大矢研究室
宗田 伊理也、金木 俊樹、寺田 博、大矢 忍、田中 雅明

半導体スピントロニクスにおいては、電荷の自由度に加えてスピン自由度を積極的に活用し、これまでにない新しい半導体機能デバイスを創造することを目指している。半導体スピントロニクスを実現するための一つのアプローチが、半導体に磁性元素を添加し、半導体自体を強磁性にした強磁性半導体である。最も研究されている強磁性半導体の一つが、III-V 族半導体 GaAs に Mn を添加した GaMnAs である。GaMnAs における強磁性は、わずか数%の磁性元素を添加するだけで強磁性を示すキャリア誘起強磁性であることが広く受け入れられている。しかし、キャリアである正孔が価電子帯にあるか、あるいは、不純物である Mn に由来した不純物帯にあるのかが大きな問題となっている。価電子帯派の主張は、Mn 不純物を作るクーロンポテンシャルは数%の Mn 濃度においてはスクリーニングされて消失するために不純物準位は存在しなくなる、というものである。しかし、クーロンポテンシャルがスクリーニングされてもなお、*pd* 混成軌道が不純物準位を作り、不純物帯を形成するというのが不純物帯派である我々の考えである。*p* 軌道が主な成分ある価電子帯に *d* 軌道が摂動を与えるか、あるいは、*pd* 混成軌道が価電子帯とは別に不純物帯を形成するかが争点である。

我々は、これまで共鳴トンネル分光法により、フェルミレベルが価電子帯に位置しておらず、価電子帯に正孔がなく空であることを示している [1-3]。さらに、共鳴トンネル分光の Mn 濃度依存性から、Mn 不純物を作るクーロンポテンシャルはスクリーニングされるが、スクリーニングされ尽しても不純物帯が価電子帯とは別に存在することを示している [4]。最近、Mn 添加による摂動によって価電子帯の電子状態の規則性が乱されていくが、強磁性となる Mn 濃度を超えると規則性が回復することが共鳴トンネル分光法により分かった。この現象は、*pd* 混成軌道によるバンド形成の詳細を理解する手掛かりになると考えている。さらに最近、スピン依存トンネル分光法により、エネルギー分解したスピン依存伝導特性を測定している。GaMnAs の不純物帯にトンネルする場合は負の磁気抵抗効果が観測され、価電子帯にトンネルする場合は正の磁気抵抗効果が観測された。この現象は面直、及び、面内に磁場を印加しても同様であることから、ローレンツ力による磁気抵抗効果ではなく、状態密度の変化によると予想している。また、磁化方向に依存したトンネル異方性磁気抵抗効果も観測している。このトンネル異方性磁気抵抗効果においても、磁化方向に対する対称性が不純物帯をトンネルする場合と価電子帯をトンネルする場合で異なることが分かった。磁化方向依存性は、*pd* 混成軌道と *3d* 電子のスピン間のスピン軌道相互作用による状態密度の変化であると予想している。*pd* 混成軌道というコンセプトから出発し、バンドを導出することで強磁性の起源、及び、スピン依存現象を解明することが期待される。

[1] S. Ohya, P. N. Hai, Y. Mizuno, and M. Tanaka, Phys. Rev. B **75**, 155328 (2007).

[2] S. Ohya, I. Muneta, P. N. Hai, and M. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **104**, 167204 (2010).

[3] S. Ohya, K. Takata, and M. Tanaka, Nature Physics **7**, 342 (2011).

[4] I. Muneta, H. Terada, S. Ohya, and M. Tanaka, arXiv: 1208.0575 (2012).

強磁性金属/絶縁体/半導体接合における磁場依存伝導の解析

工学系研究科 電気系工学専攻 田中雅明研究室

佐藤 彰一、中根 了昌、田中 雅明

電子スピンを利用した半導体ベース新機能デバイス[1-3]の実現には、スピン偏極した電子を強磁性体から半導体チャンネルに注入すること（スピン注入）が必要である。こうした動機によって、近年では強磁性体と半導体の接合界面におけるスピン注入に関わる物理を解明する試みが盛んになされており、三端子ハンル効果[4-6]シグナルの解析はその代表的なものである。これによりスピン注入におけるスピン偏極率の保存率（スピン注入効率）とシリコンチャンネル中でのスピン偏極率の寿命（スピン緩和時間： τ_s ）といった重要なパラメータの定量評価は原理的には可能であると言われているものの、実際に実験において正しく評価できるか否かは不明である。特に、強磁性体から非磁性体に電子を注入した際に、強磁性体からの漏れ磁場が電子伝導シグナルに大きく影響を与えることは1990年代から指摘されており[7]、こうしたスピン注入以外の現象がシグナルを決定している可能性もある。

本研究ではFe (20nm) / SiO₂ (1nm) / Si (90nm)構造をもつデバイスにおいて三端子ハンル効果を測定して(図1)、その磁場角度依存性から漏れ磁場のシグナルへの影響と τ_s の定量評価を試みた。実験から得られた三端子ハンル効果を図2に示す。理想的な三端子ハンル効果は、漏れ磁場がない状態では図3(a)に示す曲線となりこの半値幅から τ_s が見積もられる。また、等方的な漏れ磁場が存在した場合は図3(b)に示す曲線となる[5]。どちらの曲線も本実験結果と形状が一致しない。そのためFe電極の磁化状態に依存する異方的な漏れ磁場を仮定して計算したところ、測定結果とほぼ一致する曲線が得られた(図3(c))。この曲線で実験結果をフィッティングすることにより、漏れ磁場の大きさと τ_s を評価した。その結果、シグナルの形状は漏れ磁場により決定づけられるため、半値幅による τ_s の定量評価は難しいと結論した。報告会では解析の詳細な議論をおこなう。

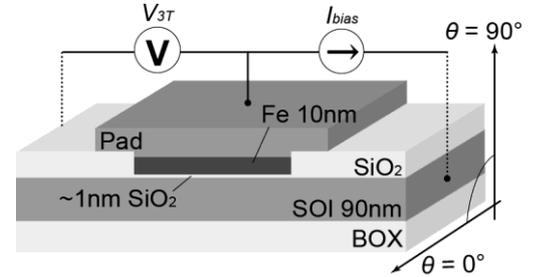


図1. デバイス構造、及び測定手法

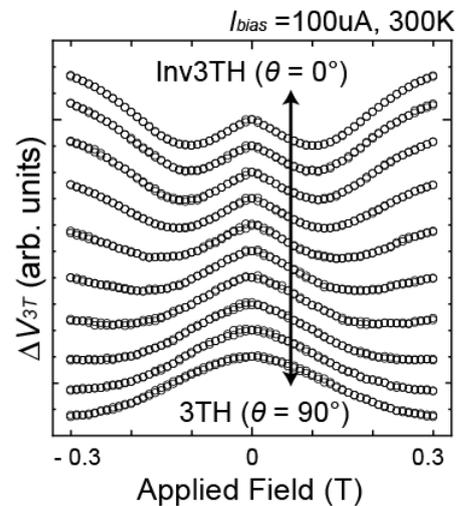


図2. 観測された三端子ハンル効果

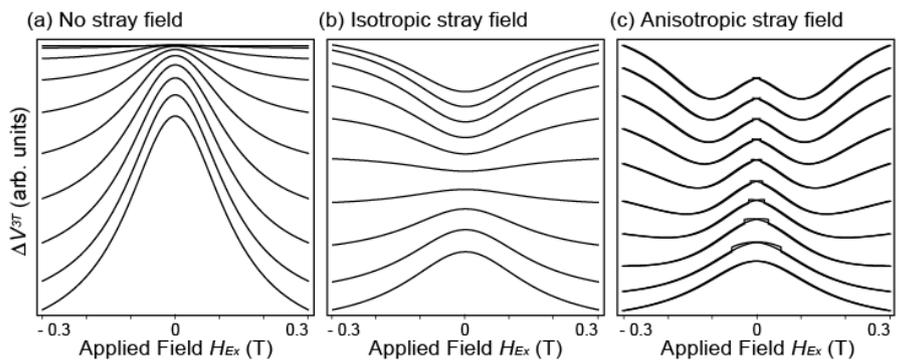


図3. 三端子ハンル効果の理論曲線。(a)漏れ磁場がない場合 (b)漏れ磁場が等方的な場合[5] (c)本研究で仮定した異方的な漏れ磁場の場合

[1] S. Sugahara and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett, **84**, 13 (2004). [2] S. Sugahara and M. Tanaka, ACM Transactions on Strage **2**, 197 (2006). [3] M. Tanaka and S. Sugahara, IEEE Trans. Electron Devices **54**, 961(2007). [4] S. P. Dash et al. Nature **462**, 491 (2009), [5] S. P. Dash et al. Phys. Rev. B **84** (2011). [6] Jeon K. R. et al., APL **98** 262102 (2011). [7] F. G. Monzon and M. L. Roukes, J. Magn. Magn. Matr. **198** 628 (1999).

強磁性半導体(In,Fe)As 量子井戸構造における量子サイズ効果 および波動関数制御によるキュリー温度の変調

工学系研究科 電気系工学専攻 田中雅明研究室
レ デウツク アイ、ファム ナム ハイ、田中 雅明

強磁性半導体は強磁性体と半導体両方の特徴を持ち、半導体スピントロニクス分野を実現するために極めて重要な材料である。我々は最近新しいFe系III-V族半導体(In,Fe)Asの開発に成功した[1-3]。この新しい強磁性半導体(In,Fe)Asにおいては、①Feが結晶中に3価の中性状態として存在し、局在スピンとキャリアを独立に制御可能であるため、n型強磁性半導体も作製できる、②伝導電子は不純物バンドでなく、有効質量が軽い伝導帯に存在する、③大きなs-d交換相互作用を示し、強磁性発現機構の解明やデバイス応用の面で大変有望である。我々は(In,Fe)As強磁性半導体の量子井戸において、量子サイズ効果を観測し、さらに電子の波動関数と局在スピンの重なり具合を制御することによって、強磁性を変調することに成功した。まず、我々はInAs 5 nm / Fe濃度5%の(In,Fe)As薄膜(2, 5, 10 nm) / InAs 5 nmの三層構造の量子井戸をMBE成長よりGaAs基板上にMBE成長し、量子サイズ効果を観測した。(In,Fe)Asの膜厚を薄くするに従って、磁気円二色性測定(MCD)スペクトルにおける E_1 と E_0' ピークのブルーシフトが明瞭に見られた。このブルーシフトは(In,Fe)As量子井戸における量子サイズ効果を反映している。さらに、この量子サイズ効果を系統的に評価するために、(In,Fe)As 5nmの試料においてウェットエッチングで三層構造の量子井戸の厚さを1.2 nmずつ変化させてMCDスペクトルの変化を観測した(図1(a))。量子井戸の幅が表面のInAs層および(In,Fe)As層のエッチングによって狭くなるにつれて、MCDスペクトルは系統的に高エネルギー側にシフトした。このことは、電子が伝導帯に存在しその波動関数がInAsまで広がっていることを示唆している。興味深いことに、エッチングで量子井戸の膜厚を薄くするに伴い(In,Fe)Asのキュリー温度は22Kから単調に下がった(図1(b))。これは量子井戸の全幅が変わると共に、電子の波動関数、すなわち量子井戸内の電子の分布が変調され、(In,Fe)As層にある局在スピンと伝導電子の波動関数の重なりが減少することによって生じたと考えられる。

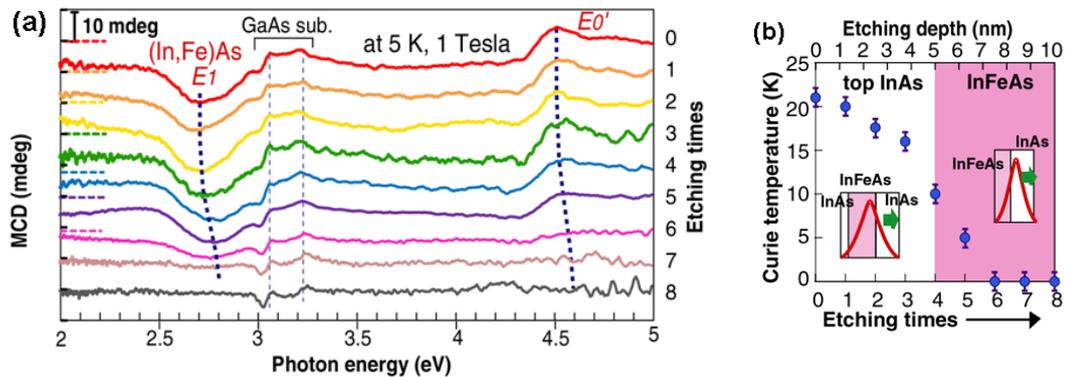


図 1. (a) InAs 5 nm / (In,Fe)As 5 nm / InAs 5 nm / GaAs の表面量子井戸を 1.2 nm ずつエッチングした時の磁気円二色性測定 (MCD) スペクトルのブルーシフト。 (b) エッチングによって変調されたキュリー温度。

[1] P. N. Hai, D. Sasaki, L. D. Anh, M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **100**, 262409 (2012). [2] P. N. Hai, L. D. Anh, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 182403 (2012). [3] P. N. Hai, L. D. Anh, M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **101**, 252410 (2012).

Development of bulk superconducting absorber coupled superconducting TES microcalorimeters

Takahashi Laboratory, Department of Nuclear Engineering and Management, Graduate School of Engineering, University of Tokyo

R. M. Thushara Damayanthi, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi

Superconducting transition edge sensor (TES) microcalorimeters are powerful, ultra-high energy-resolving detectors of single photons from the near infrared through gamma rays and sensitive detectors of photon fluxes out to millimeter wavelengths. The TES is a high sensitive thermal sensor operates ~100 mK that measures an energy deposition by the increase of resistance of a superconducting film biased within the superconducting-to-normal transition. Kilo-pixel arrays of TESs are successfully used in astrophysics applications.

We are interested to develop a high-resolution TES detector for hard X-ray and high energy gamma-ray measurements. Targeted applications are doing elemental analysis and nuclide identification to identify the Plutonium and Minor Actinides and high energy gamma ray spectroscopy for nuclear material analysis. We develop TES detectors coupled to a superconducting bulk absorber to stop hard X-ray and high energy gamma-ray photons. Our TES compound detectors composed by Ir/Au bilayer TES and epoxy coupled Sn or Pb absorber are cooled to <100 mK temperature and measure for radiation at cryogenic center of University of Tokyo. We have reported 4.7 keV full width at half maximum (FWHM) energy resolution at 662 keV (0.7%) with a bulk Pb absorber coupled TES [1]. Recently, we found Au bump attachment instead of the direct epoxy attachment in order to improve the count rate and the energy resolution. Here, an Au bump is created on the superconducting film and then using a small epoxy dot, bulk absorber is mounted onto it. Fig.1 is an illustration of the cross section of the compound detector.

For hard X-ray measurements, we have achieved FWHM energy resolution of **280 eV at 60 keV**, with this detector. This is better than the theoretical resolution limit of HPGe detector ~ 400 eV at this energy. We have also measured **526 eV FWHM energy resolution at 662 keV** (0.08%) from a Cs-137 source as spectrum is shown in Fig.2 [2]. This is the best energy resolution reported so far for any available detector at this photon energy. We expect further improvement of resolution by optimizing the cryogenic system in order to reduce mechanical vibrations.

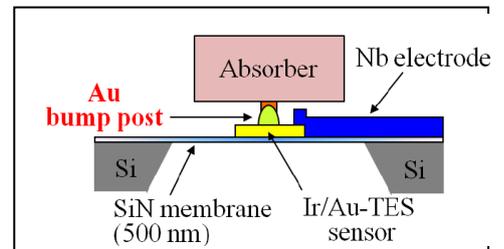


Fig1. Illustration of the detector

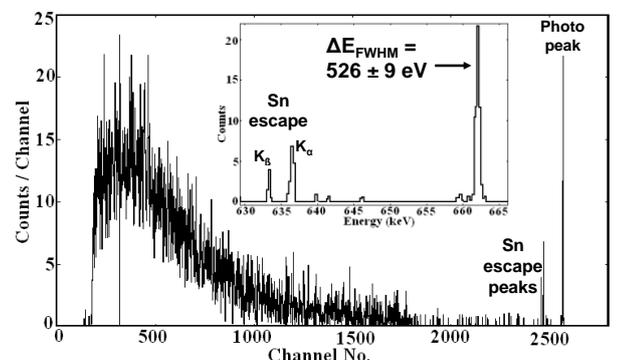


Fig.2 . Measured energy spectrum of ¹³⁷Cs

[1] R.M.T.Damayanthi et al., IEEE Trans . Appl. Supercond.

19,3 504 (2009)

[2] R.M.T.Damayanthi et al., IEEE Trans . Appl. Supercond.

23,3 2100304 (2012)

ZnO 二次元電子系における電子有効質量

工学系研究科 量子相エレクトロニクス研究センター 岩佐研究室

笠原 裕一、大島 勇吾、Joseph Falson、小塚 裕介、

塚崎 敦、川崎 雅司、岩佐 義宏

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ 酸化物ヘテロ接合界面に形成される二次元電子は、無機半導体に匹敵する高いキャリア易動度を示すだけでなく、低温では整数・分数量子ホール効果を示すなど、応用面および基礎物性研究において注目されている。基礎物性に着目すると、従来の無機半導体に比べて低い誘電率および高いバンド有効質量をもつことから、強い電子相関効果が期待され、二次元電子の新しい量子現象が実現する可能性がある。しかしながら、これまで電子相関効果の評価は主に電子輸送測定によって行われており、電子相関効果の定量的な議論は困難であった。

今回、我々は $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ 二次元電子系の電子輸送測定ならびにサイクロトロン共鳴測定を行うことで、二次元電子の電子有効質量を見積った。 Mg 濃度を調節することによって、約 $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ から $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の広範囲にわたってキャリア濃度を変化させた。その結果、面キャリア密度が $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以下の低キャリア濃度において、輸送電子有効質量は増大するものの、サイクロトロン共鳴によって見積られた電子有効質量はキャリア濃度に依存せず一定となることが明らかとなった。単純なバンド構造をもつ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ 二次元電子系では、両測定から見積られた電子有効質量の比較から電子相関の強さを定量的に見積ることができ、輸送電子有効質量の増大が純粋に電子相関効果に由来するものであることが明らかとなった [1]。

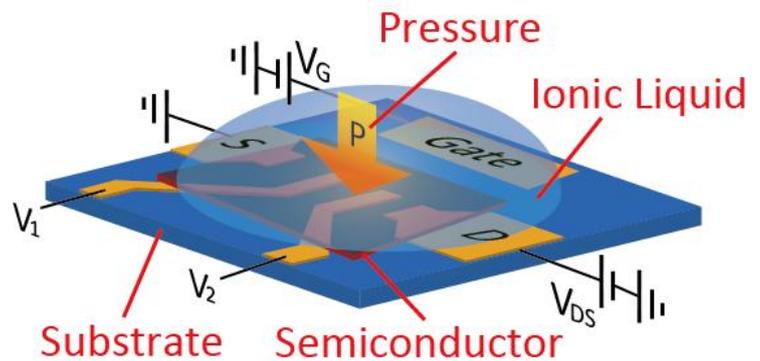
[1] Y. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 246401 (2012).

Transport Properties of Polymer Semiconductor Controlled by Ionic Liquid as a Gate Dielectric and a Pressure Medium

Wu Shi, Jian Ting Ye, Yoshihiro Iwasa

Quantum-Phase Electronics Center and Department of Applied Physics, The University of Tokyo

The realization of a truly metallic state over full temperature range in conjugated polymers has always been a big challenge and thus attracted a lot of interests since the first early report.^[1] In contrast to traditional chemical doping method, we present a new developed gating-while-pressurizing technique for the first time, which realizes a combined reversible control of electrical double layer (EDL) carrier doping and high pressure by using ionic liquid as a gate dielectric and a pressure medium. By using this technique, the transport properties of poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT-C14) thin polymer film with different voltage gates and pressures are investigated. At a gate voltage of -3 V and a pressure of 2 GPa, the polymer accesses a relatively high conducting state with a 300 K dc-conductivity of 180 Scm^{-1} in a transistor device. A crossover from Mott variable range hopping (VRH) to Efros-Shklovskii VRH is observed at low temperatures ($\sim 9.4 \text{ K}$ under the pressure of 2 GPa), which is a clear sign of entering the regime close to the Metal-Insulator (M-I) transition.^[2] The results clearly demonstrate an effective way to tune the transport of polymer semiconductors towards the metallic conduction via a combined reversible control of carrier doping and pressure.



[1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).

[2] C. Yoon, R. M. D. Moses, and A. Heeger, *Phys. Rev. B* **49**, 10851 (1994).

TaS₂ 薄膜単結晶デバイスにおける電子相転移

東大院工^A、JASRI/SPring-8^B、東北大金研^C

吉田 将郎^A、張 奕勁^A、叶 劍挺^A、今井 康彦^B、木村 滋^B、
藤原 明比古^B、西崎 照和^C、小林 典男^C、岩佐 義宏^A

2010年のノーベル物理学賞に輝くグラフェン研究は、超薄膜の物性がバルクとは劇的に異なるものになる可能性を示した。グラフェンの成功以来、様々な剥離性層状物質の超薄膜化による新奇物性の創出とその制御が盛んに研究されている。特に薄膜の物性制御には電界効果トランジスタ (FET) 構造を利用することが有効である。FET 構造においては、電界の印加によってチャンネル表面に電荷を蓄積することで、チャンネル物質の電子状態を変化させることができる。

例えば遷移金属カルコゲナイド (MX₂) は代表的な剥離性物質であり、とりわけ半導体の MoS₂ はポストグラフェン候補として注目されている。MoS₂ の興味深い薄膜物性の一つとして、バルク状態で間接ギャップ半導体であるが、単層膜にすると直接ギャップ半導体になり発光強度が著しく向上することが挙げられる[1]。また単層 MoS₂ の FET は優れた動作を示している[2]。一方で、金属 MX₂ の薄膜物性とその制御に関する研究はまだまだ少ない。しかしながら金属 MX₂ は電荷密度波 (CDW) や超伝導、Mott 絶縁体といった様々な電子相転移の舞台であり、バルク状態では格好の研究対象であり続けてきた[3, 4]。

そこで我々は、CDW 相を有する代表的な金属 MX₂ の一つ、2H-TaS₂ 単結晶に関して、スコッチテープ法を用いて 10nm オーダーの薄膜デバイスを作製し、その物性評価研究を行った。さらに FET 構造を用いて CDW 相の制御を試みた。大きく電荷数を制御するために、イオン液体を用いる電気二重層トランジスタ (EDLT) 構造を FET 構造に採用した。

バルク状態の 2H-TaS₂ は 76K 付近で CDW 状態へ相転移する。しかし本研究の薄膜群では、CDW 相転移温度がバルクの 100K 以上も上昇したり、ヒステリシスを伴う CDW 相転移が高温に出現したり、あるいは完全に CDW 秩序が消滅したりと、バルクと全く異なる振る舞いが観測された。加えて、これらの CDW 相転移が薄膜の結晶構造と明瞭な相関を有していることも明らかになった。また FET 構造を利用した電荷蓄積によって CDW 転移温度の変調も実現した。強調すべきは、電荷が蓄積されたのがチャンネル表面のみにもかかわらず薄膜全体の CDW 秩序が制御されたことである。

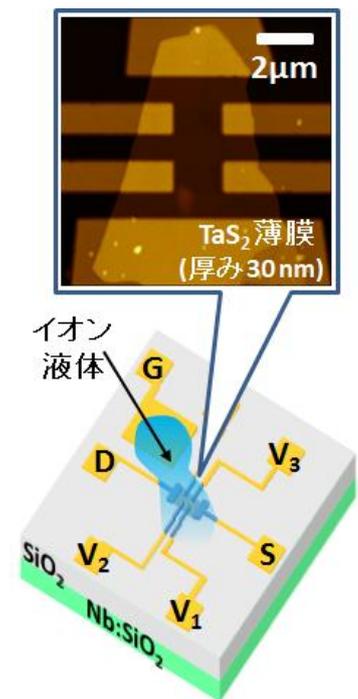


図 1. TaS₂ 薄膜デバイス

[1] K. F. Mak *et al.*, *PRL* **105**, 136805 (2010)

[2] B. Radisavljevic *et al.*, *Nature Nanotech.* **6**, 147 (2011)

[3] J. A. Wilson *et al.*, *Adv. in Phys.* **24**, 117 (1975)

[4] B. Sipoš *et al.*, *Nature Mater.* **7**, 960 (2008)

電気二重層トランジスタを用いた ZnO の熱電特性制御

工学系専攻科 物理工学専攻^A, 低温センター^B

高柳 良平^A, 藤井 武則^B, 朝光 敦^{A,B}

ゼーベック効果は試料に温度勾配があるときに試料の両端に起電力が発生する現象であり、これを応用し廃熱から直接電気エネルギーを取り出すことができると考えられている。効率よく電気を取り出すためには、大きな熱起電力 S と低い抵抗率 ρ が必要となるが、これらはキャリア濃度の関数であり、独立に制御することは難しい。しかし、キャリア濃度が最適値に固定された下では、有効質量を大きくすることによって S が増大し、移動度を大きくすることで ρ を小さくすることができる。

近年、MgZnO/ZnO ヘテロ界面において形成される二次元電子ガス (2DEG) が、大きな移動度と有効質量をもつことが報告されている [1]。そこで、今回我々は電気二重層トランジスタ (EDLT) を用いて ZnO の 2DEG 状態を実現することを試みた。EDLT は電界効果トランジスタ (FET) の絶縁層として電解液を用いたものであり、従来の FET よりも多い $10^{14} \sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の 2DEG を実現できる [2]。また、化学ドーピングと異なり不純物散乱なしにキャリアをドーピングできるため、さらなる熱電性能の向上が期待できる。

図 1 に、様々にゲート電圧 (GV) を変化させた時の、シート抵抗率と熱起電力を示す。GV を印可すると、2V~3V の間で金属-絶縁体 (M-I) 転移を起こし、大きく抵抗率が減少するとともに S の絶対値も減少する。これは、EDLT によりキャリア濃度が増加したためだと考えられる。SrTiO₃ の超格子においては、2DEG による熱起電力の増加が観測されているが [3]、今回は熱起電力の増加は見られず、2DEG が実現出来ているかどうかは今の所明らかでない。

一方、GV=4V でのホール測定から求めたキャリア面密度 $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ と、ZnO における M-I 転移の臨界キャリア密度 $4.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ を用いてキャリアの注入層の深さを見積ると 10nm 程度となる。これを用いて Power Factor ($PF=S^2/\rho$) を見積ると 300K で $10^{-3} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 以上となり、図 2 に示すように、化学ドーピングにより得られている値 [4, 5] よりも高い PF が EDLT により得られたといえる。

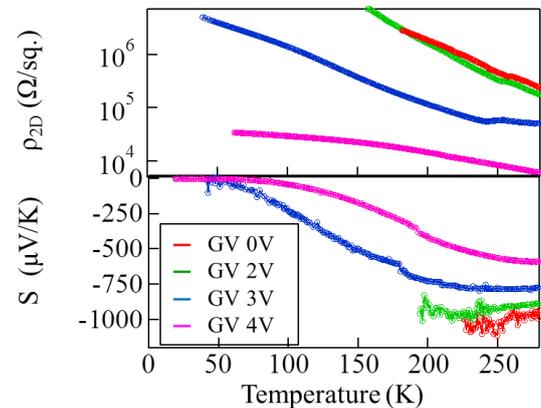


図 1 : 電界効果による ZnO 焼結体の ρ_{2D} , S の変化

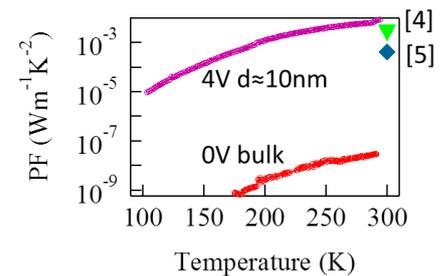


図 2 : 2DEG 層の PowerFactor

[1] A. Tsukazaki, et al., Nat. Mater. 9, 889 (2010)

[2] A. S. Dhoot, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 103, 11834 (2006)

[3] H. Ohta, et al., Nat. Mater. 6, 129 (2007)

[4] M. Ohtaki et al., J. Electron. Mater. 38, 1234 (2009)

[5] D. Berardan et al., J. Am. Ceram. Soc. 93, 2352 (2010)

強誘電体をチャンネルとした電気二重層トランジスタ

工学系研究科 物理工学専攻 川崎研究室

伊藤 正人, 松原 雄也, 高橋 圭, 小塚 裕介, J. T. Ye, 岩佐 義宏, 十倉 好紀, 川崎 雅司

電気二重層トランジスタ(Electric Double Layer Transistor: EDLT)は、電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor: FET)のゲート絶縁層に液体の電解液を用いた新しいデバイスである。半導体表面に形成される電気二重層は非常に高い絶縁耐圧を有し、高濃度キャリア蓄積が可能である。これまでに電界誘起による超伝導[1]や室温強磁性制御[2]が報告されており、近年注目を集めている。本研究では、代表的な強誘電体である BaTiO_3 単結晶および BaTiO_3 薄膜を半導体チャンネルとして用い、強誘電体表面における伝導性制御を試みたので報告する。

市販の BaTiO_3 単結晶、および分子線エピタキシー法により GdScO_3 (110)基板上に成膜した BaTiO_3 薄膜上にデバイスを作製した。電子線加熱蒸着装置によりソース・ドレイン電極として Ti (10 nm) / Au (100 nm) 電極を作製し、フォトリソグラフィによる微細加工を施してホールバーデバイスを作製した。白金線 (ϕ 0.05 mm)をゲート電極、イオン液体 DEME-TFSI を電解液として用いた。

図 1 に、ドレイン電流 I_D および漏れ電流 I_G のゲート電圧 V_G 依存性のグラフを示す。ゲート電圧印加に伴い、強誘電体表面に電荷が蓄積され、 BaTiO_3 表面が電気伝導性を示した。ゲート電圧 5 V 印加時に 100 μA 以上のドレイン電流が流れた。この典型的な n 型 FET 動作は、 BaTiO_3 では初めての報告である。また、ゲート電圧を印加した状態でチャンネル抵抗の温度依存性を評価したところ、温度降下とともに 276 K で抵抗が不連続に上昇、また温度上昇時は 283 K で抵抗が不連続に降下した。このヒステリシスを伴う抵抗変化は、強誘電体の構造相転移に起因すると考えられ、相反する強誘電性と導電性の両立を示唆する結果といえる。

表面形態や構造相転移をより精密に制御するために、分子線エピタキシー法で成長させた BaTiO_3 薄膜をチャンネルとしたトランジスタ作製も試みた。単結晶の場合と同様に n 型 FET 動作を示した。温度低下に伴い、チャンネル抵抗は上昇していき半導体的挙動を示した。各温度におけるホール測定により、電界効果で蓄積したキャリア面密度は 220 K において $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度であった。これらの結果は BaTiO_3 薄膜をチャンネルとした初めてのトランジスタ動作である。

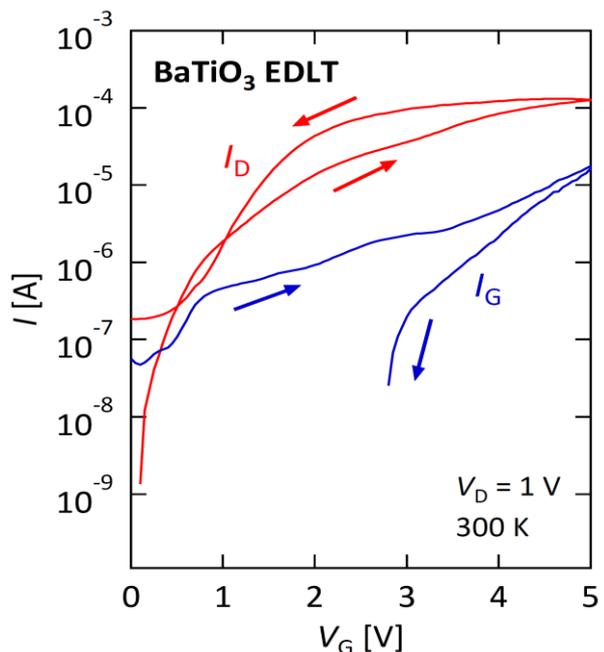


図 1 BaTiO_3 単結晶 EDLT の室温での伝達特性

[1] K. Ueno *et al.*, Nature Mater. **7**, 855 (2008), Nature Nanotechnol. **6**, 408 (2011)

[2] Y. Yamada *et al.*, Science **332**, 1065 (2011)

室温フェリ磁性フェライト薄膜のキャリア型制御

工学系研究科 バイオエンジニアリング専攻/電気系工学専攻

真下 達也、関 宗俊、田畑 仁

Fe_3O_4 (マグネタイト)は高い磁気転移温度(860 K)を有し、伝導電子のスピン偏極率が 100%となるハーフメタルであるため、スピントロニクス素子応用に向けて精力的に研究がなされている代表的な磁性酸化物材料である。 Fe_3O_4 とその関連のスピネル型フェライトの研究は 50 年以上の歴史があるが、p 型伝導に関する報告は殆ど無い。室温で伝導キャリアがスピン偏極を示す p 型フェライト薄膜が作製できれば、スピンを用いた演算素子の基礎的要素となりうる、完全磁性 pn 接合の実現につながると期待される。フェライトにおいては Fe イオンの価数状態によってキャリアタイプを制御することが可能である。 Fe_3O_4 においては、スピネル型構造の B サイトに位置する $\text{Fe}^{3+}(S = 5/2)$ と $\text{Fe}^{2+}(S = 4/2)$ の間の電子のホッピングにより高い電気伝導率が発現する。我々は Fe_3O_4 に Ge^{4+} を導入することを試みた。強い A サイト選択性を持つ Ge^{4+} を添加すると、電荷補償により B サイトのイオン比 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ が増大し、p 型伝導が実現すると思われる。試料はパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いて作製した。基板に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 単結晶を用い、基板温度は 700°C とし、真空中で製膜した。Ge 酸化物は 450 K 以上の温度領域で分解・蒸発してしまうという問題があるが、Ge 過剰のターゲットを用いて Ge 成分の蒸発を補償することにより、高品質なエピタキシャル薄膜を作製することに成功した。Ge 濃度が増加すると、ホール電圧が正となり p 型伝導が実現した。また 300 K において全ての試料がフェリ磁性および異常ホール効果を示し、室温でキャリアがスピン偏極していることが示唆された。また、ゼーベック係数および磁化の組成依存性を検証した結果、イオン分布はバルクの状態とは異なり、 Ge^{4+} は B サイトにも存在することが分かった。このため A-B サイト間の Fe イオンの超交換相互作用が残存し Ge-rich 組成の薄膜でも高い磁気転移温度が実現すると思われる。我々はこれまでに 20 種類以上の陽イオンを添加イオンとして用いたが、p 型化が実現したのは $\text{Ge}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜のみである。

[1] E. Verwey, *Semiconducting Materials* (London, 1951), p. 151.

[2] M. Seki et al., *Appl. Phys. Lett.* **99**, 242504 (2011).

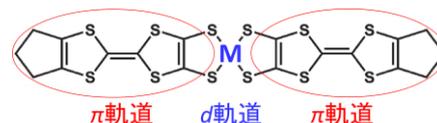
[3] F. Iwamoto et al., *J. Appl. Phys.* **112**, 103901 (2012).

[4] M. Seki et al., *Appl. Phys. Express*, **5**, 101805 (2012).

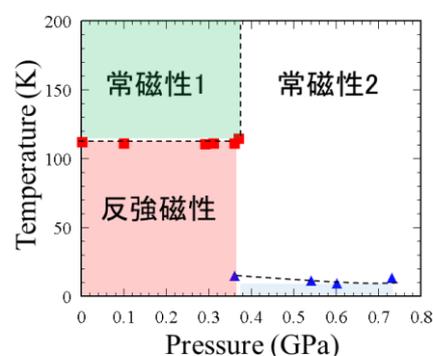
多軌道有機強相関係の圧力下電子状態の NMR 研究

工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室, 日本大学文理学部^A高木 里奈, 宮川 和也, 鹿野田 一司, 周 彪^A, 小林 昭子^A, 小林 速男^A

軌道自由度は、電子軌道の広がりや形状の違いを反映し、伝導性や相互作用の異方性など電子の性質を変える。多軌道系では、性質の異なる電子間の相互作用に由来して様々な電子相が現れる。単一の分子からなる有機導体[M(tmdt)₂] (図1) [1]は、金属 M の d 軌道と tmdt 分子の π 軌道が擬縮退した、有機導体として珍しい多軌道系であり、金属元素 M の置換や加圧によって伝導性・磁性が変化する。

図1. M(tmdt)₂分子

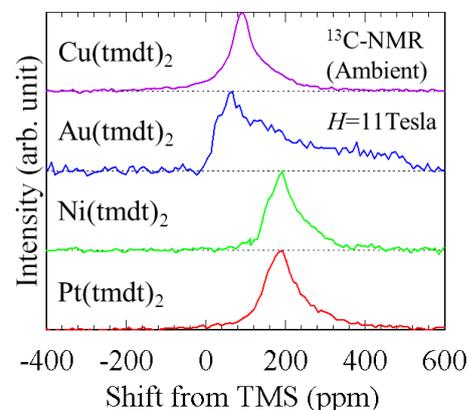
例えば、有機導体の中では非常に高い磁気転移温度 110K を有する反強磁性金属[Au(tmdt)₂][2,3,4]において、Au を Cu, Ni にするとそれぞれ反強磁性モット絶縁体[5,6]、常磁性金属[7]となる。また、我々が行った圧力下 NMR 測定の結果、110K における反強磁性転移は加圧によって一次転移的に消失することが明らかとなった (図2)。

図2. [Au(tmdt)₂]の圧力 - 温度相図

以上のように、[M(tmdt)₂]において金属元素の置換や加圧は、バンド幅や d 軌道エネルギーの変化を通じて、電子相関や π-d 軌道混成を制御していると考えられる。実際、tmdt 分子中の ¹³C 核で測定した NMR スペクトル (図3) は、M によって異なる形状、シフトを示している。これは、それぞれの物質の異なる軌道状態を反映していると考えられる。

本研究では、[M(tmdt)₂]という一連の系において、電子状態の統一的理解と圧力下における新たな電子相の発見を目指している。

発表では、これまでに行った ¹H-NMR、¹³C-NMR の結果を基に、主に M=Au, Cu の系におけるスピンや軌道の状態とその圧力変化からこの系の電子状態について議論する。

図3. ¹³C-NMR スペクトル (室温、常圧)[1] A. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75** 051002 (2006).[2] B. Zhou *et al.*, Inorg. Chem. **48** 10151 (2009).[3] B. Zhou *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128** 3872 (2006).[4] Y. Hara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** 053706 (2008).[5] B. Zhou *et al.*, Inorg. Chem. **49** 6740 (2010).[6] R. Takagi *et al.*, Phys. Rev. B **85** 184424 (2012).[7] H. Takana *et al.*, Science **291** 285 (2001).

低次元有機半導体におけるドメインウォール伝導

工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室
竹原 陵介

すべての物質は原子または分子から構成されているが、原子、分子が結晶を作るのはそれらを凝縮させるような相互作用が働いているためである。この相互作用には共有結合、イオン結合、金属結合、ファンデルワールス結合といったものがあり、原子や分子の組み合わせによって結合の種類は決まってくる。しかし一部の有機物質には1つの物質であるにもかかわらず、温度や圧力を変えることによってこれらの結合を変える相転移を起こす物質が存在する。この相転移を中性 - イオン性 (NI) 転移と呼び、化学結合を変える特殊な相転移となっている。しかし長い研究の中で NI 転移は単なる化学結合の相転移ではないことがわかってきた。物質の中には電子の持つ電荷やスピン、電子が動く舞台となる格子があり、これらの振る舞いによってマクロな物性は決まってくる。NI 転移系は通常物質と異なり、これらの自由度が独立に振る舞うのではなく電荷、スピン、格子が強く絡んだ系となっている。その結果 NI 転移系特有の現象が起きる。

NI 転移系の物質は、ドナー (D) とアクセプター (A) 2種類の分子が交互に積層した1次元チェーン構造を持っている。NI 転移とは、分子間力をファンデルワールス力とする中性結晶が、加圧または温度降下によって D 分子から A 分子に電子が移動し、分子間力をクーロン力とするイオン性結晶へと相転移するというものである。またこの系にはスピン起源の D、A 分子の2量体化という特徴もある。これら電荷移動と分子2量体化が NI 転移系の大きな特徴となっている。本研究で用いた TTF-CA は NI 転移系の典型物質として知られており、上記の2つの特徴により中性 (N) 相、イオン性常誘電相 (I_{para}) 相、イオン性強誘電 (I_{ferro}) 相の3つの相が存在する[1][2]。例えば I_{ferro} 相はスピン起源の有機強誘電体として知られており、この相にはソリトン(トポロジカルな粒子)の存在も示唆されている。また TTF-CA は光誘起相転移の発端となった物質でもある。このように NI 転移系は多くの特異な物理現象を内在しており、単なる化学結合の相転移系というよりも相互作用による新たな物理現象探索の対象として重要な系となっている。

しかし一方で特異な現象が起きているために、実験によるアプローチが難しくわかっていないことも多い。本研究の対象である NIドメインウォール(NIDW)もその1つである。NIDW とは1次元チェーン上にできた Nドメインと Iドメインの境界を指し、この系では NIDW による伝導が示唆されてきた[3]。これに対し本研究では NIDW による伝導が存在するのを示すことを目的として実験を行った。その結果電子を1つ動かすよりも低いエネルギーで伝導するメカニズム=NIDW 伝導を示唆する結果が得られたので、当日はこれについて研究発表をする。

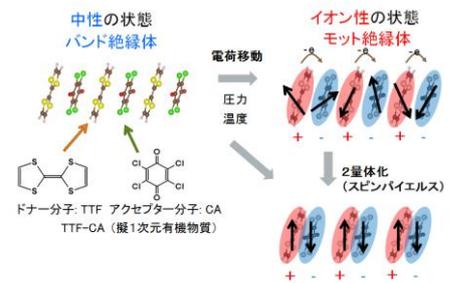


図 1. NI 転移の模式図

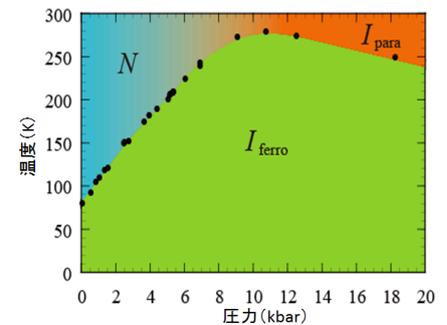


図 2. TTF-CA の相図

- [1] M. H. Lemée-Cailleau *et al.*, PRL. **79**, 1690 (1997) [2] F. Iwase *et al.*, PSJ 2008 Spring Meeting 26pTF-6
[3] N. Nagaosa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **55**, 2745(1986)

Interplay between charge-ordered insulator and Dirac Fermions in the organic conductor α -(BEDT-TTF)₂I₃

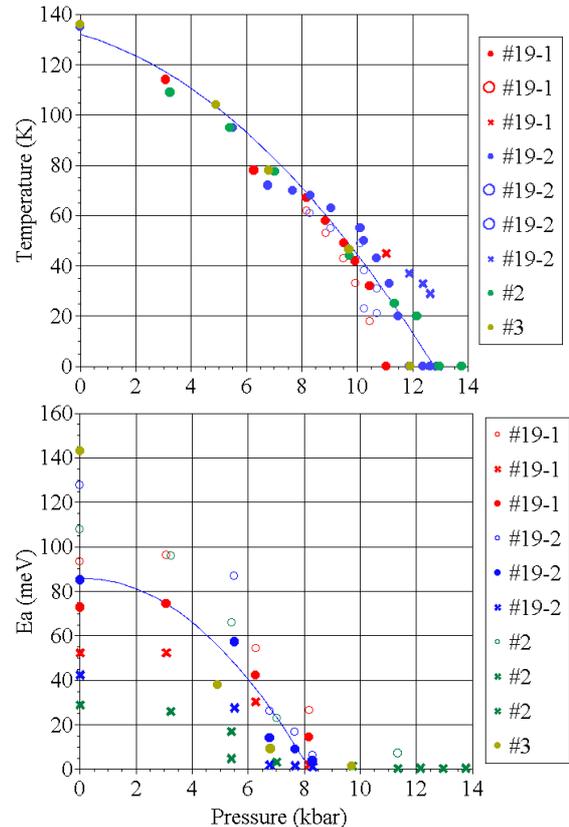
Department of applied physics, University of Tokyo, Department of Physics, Tokyo University of Science ^A,
Dong Liu, Michihiro Hirata, Ryousuke Takehara, Kazuya Miyagawa,
Masafumi Tamura^A & Kazushi Kanoda

Strongly correlated electrons and massless Dirac fermions (DFs) are both of current great interests in condensed matter physics. The interplay between the electron correlations and the massless nature of the charged carriers is, however, left to be discerned mainly because of the lack of real materials appropriate for this investigation. The 1/4-filled quasi-2D organic conductor, α -(BEDT-TTF)₂I₃, is probably the first material that possesses both strong electron correlations and DFs within the same phase diagram. It is shown that this material exhibits a charge-ordering (CO) transition at low pressure P due to strong interactions; however, the transition gets suppressed as increasing P and eventually disappears above a critical value, P_C , above which DFs emerge at low temperature T ^[1,2]. In the vicinity of the phase boundary, a novel quantum phase transition between CO and DFs phases might thus occur as one passes through P_C , which is accompanied by a spontaneous mass generation with inversion symmetry breakage (being reminiscent of the ‘‘Higgs’’ mechanism in particle physics).

In this work, the P - T phase diagram is reinvestigated through transport measurements with a focus on the phase boundary connecting the CO and massless DFs phases. The CO transition temperature, T_{CO} , is determined from the peak of $-d(\ln R)/dT$ versus T^{-1} curve and its pressure dependence is depicted in Figure 1, where R is resistivity. It is evident that T_{CO} gets suppressed upon increasing pressures and eventually disappears above ~ 12 kbar. Contrary, the CO gap E_a , derived from Arrhenius plots of R , does not survive above ~ 6 kbar (Figure 2). Comparison between these two behaviors indicates the possible emergence of a gapless but charge-ordered electronic phase between 6 and 12 kbar at low temperatures, which may be responsible for connecting the strongly correlated electrons and DFs. This is in line with the recent theoretical study predicting an unusual CO-metallic phase on the verge of the phase boundary with a nontrivial topological structure (i.e., massive DFs)^[3].

Fig. 1. (upper right) The metallic-CO transition temperatures determined from the peaks of $-d(\ln R)/dT$ versus T^{-1} curves under different pressures, measured from three samples numbered as 2, 3 and 19 respectively.

Fig. 2. (lower right) CO gap E_a , derived from Arrhenius plots of temperature dependent resistance under different pressures.



- [1] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio and K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 051010.
- [2] S. Katayama, A. Kobayashi and Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 054705.
- [3] A. Kobayashi, Y. Suzumura, F. Piechon and G. Montambaux, Phys. Rev. B **84** (2011), 075450.

機能光磁性を示す 集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体

理学系研究科 化学専攻 大越研究室
尾崎 仁亮、所 裕子、大越 慎一

近年、分子磁性体を用いて機能性の磁性体を合成する研究が盛んに行われており、中でも光磁性現象は、化学・物理、基礎・応用の観点から興味深い現象として注目されている [1]。本研究では、Co-W オクタシアノ金属錯体にピリミジンと4-メチルピリジンを導入した $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{ピリミジン})_2(4\text{-メチルピリジン})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) を合成し、その光磁気効果の検討を行った [2]。

1 は、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}^{\text{I}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、ピリミジン、4-メチルピリジンを水溶液中で混合することにより粉末として得た。**1** の結晶構造は、三斜晶系の $P\bar{1}$ であり、構造中では、シアノ基で架橋された Co-NC-W が2次元の層状構造を形成しており、これらの層は、別の Co イオンによって架橋されることで、3次元ネットワーク構造をとっていた(図 1a)。液体ヘリウムを冷媒として用い、磁化率かける温度($\chi_M T$)値および赤外吸収の温度依存性を調べることで、本錯体は $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}}(S=3/2)\text{-W}^{\text{V}}(S=1/2)$ (高温相) と $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{ls}}(S=0)\text{-W}^{\text{IV}}(S=0)$ (低温相) の間で、電荷移動型スピン転移(CTIST)に基づく相転移を示すことがわかった。また、2 K における紫外可視吸収スペクトルにおいて、750 nm 付近に、金属間電荷移動(MM'CT)に帰属される吸収が観測された。

1 の光磁気効果を検討した。図 1b に、2 K における 785 nm の光照射前後の磁場中冷却磁化曲線を示す。光照射後は、磁気相転移温度 48 K の自発磁化を示した。また、磁場-磁化曲線(図 1c)においては、27000 Oe という非常に大きな磁気保磁力を示した。こうした光磁気効果は、以下のように説明できる。すなわち、MM'CT を励起する光照射により、電荷状態が $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{ls}}(S=0)\text{-W}^{\text{IV}}(S=0)$ から $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{ls}}(S=1/2)\text{-W}^{\text{V}}(S=1/2)$ へと変化し、続いて $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{ls}}$ から $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}}(S=3/2)$ へと変化することで、自発磁化が生じた。

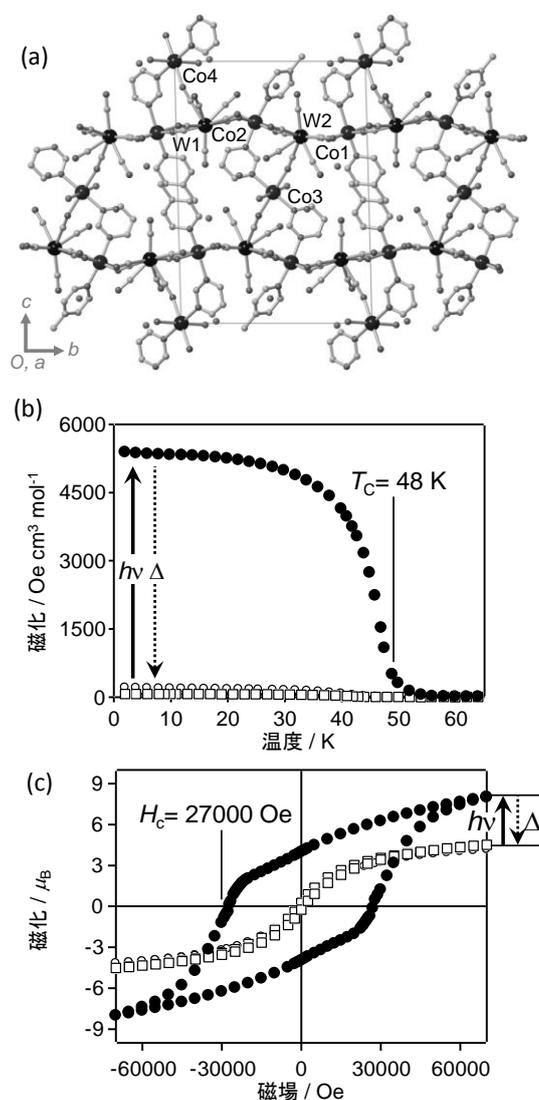


Figure 1. (a) **1** の結晶構造. (b) 磁場中冷却曲線および(c) 磁場-磁化曲線。白丸、黒丸、白四角は、それぞれ光照射前、後、および熱処理後を表す。

[1] S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Accounts Chem. Res.*, 45, 1749 (2012).

[2] N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2089 (2012).

類似ネットワーク構造を有するオクタシアノ集積型錯体における磁気特性と配位構造の相関

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

井元 健太、中川 幸祐、宮原 弘行、大越 慎一

当研究室ではシアノ架橋型金属錯体を構築素子としたさまざまな外場応答性磁性体を報告してきた[1-3]。特に周囲の化学的な環境に応じて様々な配位構造をとることが可能なオクタシアノ金属錯体は、構造の多様性や柔軟性といった観点から興味深い構築素子である。本研究では、オクタシアノ金属錯体の $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ と Mn イオン、有機配位子(L)の 3-aminopyridine または 3-pyridinemethanol を導入した分子磁性体(1), (2)を合成し、磁気特性と結晶構造の相関について検討した。

【実験】目的化合物(1, 2)は $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ と配位子の混合水溶液と $\text{K}_4[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ 水溶液の反応からそれぞれ黄色粉末(1)、黄色結晶(2)として得た。物性評価は元素分析、粉末 X 線回折(XRD)、単結晶構造解析、超伝導量子干渉計(SQUID)により行い、DV-X α 法を用いて分子軌道計算を行った。

【結果と考察】元素分析から 1, 2 の組成はともに $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_4]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L= 3-pyridinemethanol, 3-aminopyridine)であることが判った。1, 2 の空間群はそれぞれ正方晶 $I4_1/a$ 、単斜晶 $C2/c$ であることが XRD パターンの Rietveld 解析、単結晶構造解析から判明し、 $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ の 8 つの CN 基のうち 4 つが Mn と架橋し、Mn には CN 基の N 原子が 2 つ、および L の N 原子が 4 つ配位した同様のネットワーク構造をとっていた。磁気測定の結果、1 および 2 の磁気相転移温度(T_C)はそれぞれ 43 K、24 K と大きく異なっていた。また、2 K における飽和磁化値は $9.1 \mu_B$ (1)、 $8.7 \mu_B$ (2)であり、 $\text{Mn}^{\text{II}}(S=5/2)2$ つと $\text{Nb}^{\text{IV}}(S=1/2)$ の間に反強磁性的な相互作用が働きスピンの反平行に整列した時の計算値($9.0 \mu_B$)と近いことからともにフェリ磁性体と示唆された。1 と 2 では Nb の配位構造がそれぞれドデカヘドロン、スクエアアンチプリズムとなっており、 $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ の分子軌道計算の結果、1 の方が 2 よりも架橋 CN 基の N 原子の p 軌道の係数が大きいことがわかり、この係数により CN 基を介した Mn-Nb 間の磁気相互作用が影響を受け、同様の架橋構造をとっているにもかかわらず 1 と 2 の大きな T_C の差が生じた要因となったと示唆された。

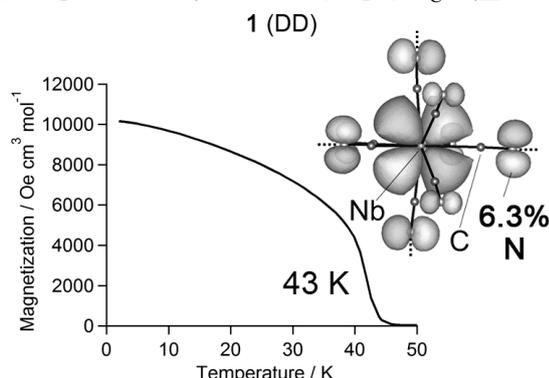


図1 1 の磁化温度曲線および分子軌道計算結果。

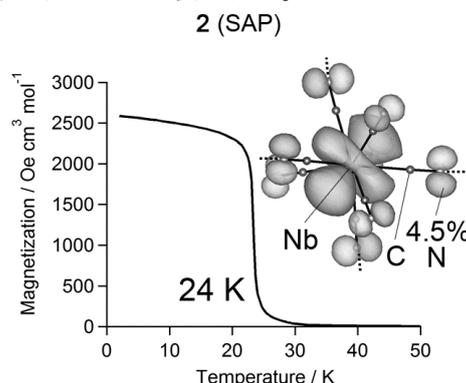


図2 2 の磁化温度曲線および分子軌道計算結果。

[1] S. Chorazy, K. Nakabayashi, K. Imoto, J. Mlynarski, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 16151 (2012). [2] Y. Tsunobuchi, S. Kaneko, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Cryst. Growth Des.*, 11, 5561 (2011).

[3] K. Imoto, M. Takemura, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2649 (2011). (Highlight Press Release Article, Chemistry Views)

スキルミオン結晶物質 Cu_2OSeO_3 における マイクロ波非相反方向二色性

工学系研究科 物理工学専攻 十倉研究室
岡村 嘉大

近年、スキルミオンと呼ばれる渦巻状のスピ秩序が周期的に配列したスキルミオン結晶状態がカイラル磁性体において実現することが明らかになり、大きな注目を集めている。特に最近、絶縁体のカイラル磁性体 Cu_2OSeO_3 においてスキルミオンが形成されるだけでなく、スピ軌道相互作用を介して電気分極が生じるマルチフェロイクスとしての性質をもつことが発見された^[1]。スキルミオンはトポロジカルホール効果、電流による駆動やマイクロ波による共鳴励起のような多彩な電気磁気応答を示すことが知られているが、特に共鳴励起はスキルミオンのダイナミクスや高速制御に対して重要な知見を与える可能性があるといえる^[2]。

本研究では、その重要な一歩としてスキルミオン相において動的電気磁気応答が引き起こすマイクロ波領域の非相反方向二色性の観測に成功した。一般に、強い電気磁気結合のある系においては、磁気励起は交流電場によっても引き起こされることが知られているが、交流磁場によって引き起こされる励起と交流電場によるものが干渉するとき、非相反方向二色性と呼ばれる電磁波の進行方向に依存した電磁波の吸収が見られる。(右図)講演では、選択則や電気磁気効果から明らかになる磁気共鳴の性質についても議論する。

本研究は、賀川史敬 氏、望月雅人 氏、久保田将司 氏、関真一郎 氏、石渡晋太郎 氏、川崎雅司 氏、十倉好紀 氏との共同研究によって行われた。また本研究の一部は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより助成を受けて行われた。

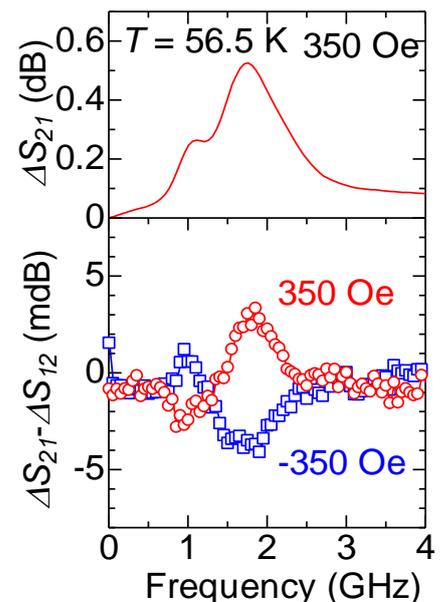


図. スキルミオン相における
マイクロ波非相反方向二色性

[1] S. Seki, *et al*, Science **336**, 198 (2012).

[2] Y. Onose., Y. Okamura, *et al*, Phys. Rev. Lett. **109**, 37603 (2012).

光による反強磁性秩序の制御

理学系研究科 物理学専攻 五神研究室
樋口 卓也、五神 真

磁性体中では、臨界温度以下でスピン配列の並進対称性が自発的に破れて秩序が生じる。このとき秩序変数が異なる部分が空間的に分布しドメインを形成することがある。この磁性体のドメインを空間的に制御することで、磁気メモリなどへの応用が可能であり、その効率的なメカニズムを見出すことは今日も重要な課題であり続けている。

反強磁性体では 2 つの副格子でスピンが逆向きに配列するため、全体の磁気モーメントが打ち消し合う。そのため、強磁性ドメインに比べて反強磁性ドメインの制御手法は限られている。例えば近年、強磁性体に円偏光のレーザーを入射することによって実効的な磁場を発生させて、強磁性スピン配列を局所的に制御したという報告が行われたが[1]、同様の光による反強磁性ドメインの制御はこれまで行われていない。

そこで本講演では、磁気直線二色性を用いた光ポンピング法によって反強磁性体 MnF_2 のドメイン分布を変化させられることを明らかにする。 MnF_2 結晶は反強磁性転移温度 T_N 以上では一軸性結晶である。しかし T_N 以下の温度でその[001]軸に平行に磁場を印加すると、[110]軸と[1-10]軸にそれぞれ沿った偏光の光に対して吸収係数に違いが生じる[1]。この直線二色性は特に波長 $\lambda=396.25$ nm の光に対して顕著であり、その符号は秩序変数である反強磁性ベクトル \mathbf{L} の符号を変えると反転する特徴がある。そこで T_N をまたいで MnF_2 結晶の温度を冷やす際に、0.5 T の磁場を印加しながらこの波長の直線偏光レーザー(CW, 11 mW)によるポンピングを行った。図 1 にこの光ポンプによるドメイン境界の空間分布の変化を示す。この光ポンプを行うことでドメイン境界が空間的に異なる場所に形成されることを実験的に確かめた。さらに偏光角を変化させると、ドメイン境界の位置が系統的に変化した。これらの結果は \mathbf{L} の符号の異なるドメイン間で、光吸収の効率が異なるために、選択的な光吸収とランダムな緩和を通じて、 \mathbf{L} の値を変化させるような交替的なスピンポンピングを起こした結果と考えることができる。

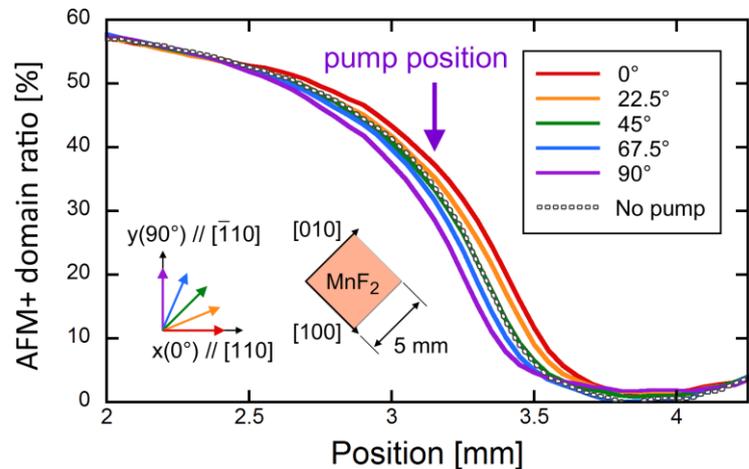


図 1 MnF_2 結晶中で正符号の \mathbf{L} を持つドメイン分布の光ポンプ偏光依存性。

[1] C. D. Stanciu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 047601 (2007).

[2] N. F. Kharchenko *et al.*, Low Temperature Physics, **31** 825 (2005).

g 因子制御 GaAs 系量子井戸中の横型二重量子ドットにおける単一光子応答

工学系研究科 物理工学専攻 樽茶・大岩研究室

森本 和浩, 藤田 高史, G. Allison, 寺岡 総一郎, S. Haffouz,
D. G. Austing, A. Ludwig, A. Wieck, 大岩 顕, 樽茶 清悟

二つの異なる量子情報媒体間における量子状態のコヒーレント転写は、将来の複合量子ネットワークの構築の基礎となる重要な研究である。特に光子偏光量子ビットから電子スピン量子ビットへの量子状態の転写については、電子及び軽い正孔の g 因子を制御した系においてコヒーレント転写が実現可能であることが理論的に提唱された[1]。先行研究においては、半導体中の電子 g 因子を制御した量子井戸系を用いてアンサンブル光子からアンサンブル電子スピンへのコヒーレント転写が実験的に示された[2]。本研究では g 因子制御量子井戸基板に作製された横型量子ドットを用い、単一量子間でのコヒーレント転写を実証することを目指した。はじめに量子井戸中の二次元電子系の g 因子を電子スピン共鳴の手法により測定し、井戸幅の変化に応じて g 因子がバルクの GaAs の値 0.4 程度から 0.12 まで制御出来ていることを示した。評価した基板を用いて単一量子ドットを作製し、従来の HEMT に比べ電子の g 因子が小さいことに起因して、6 T という高磁場においても近藤効果が観測された。次にレーザーパルス照射による単一光子検出の実験のために二重量子ドットを作製した。このデバイスにおいて二重量子ドットのドット間トンネル現象を用いた単一光子-単一電荷変換の検出に成功し、この単一光子応答の波長依存性から、重い正孔及び軽い正孔バンドの選択的な励起が実現出来ていることを示した。さらに、二重量子ドットのスピン閉塞領域において実時間電荷検出の手法を用い、光励起電子スピンの依存した単一光子応答を観測した。この結果は単一光子が生成した単一電子スピンを非破壊的に読み出すことに成功したことを示す。

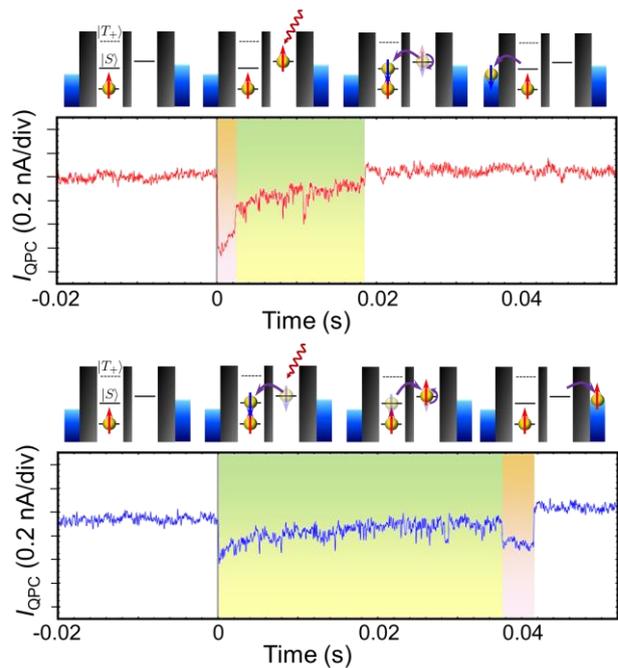


図 1. 光励起電子スピンの実時間読み出しの例。

[1] R.Vrigen, and E. Yablonovitch. *Physica E*. **10** 569 (2001)

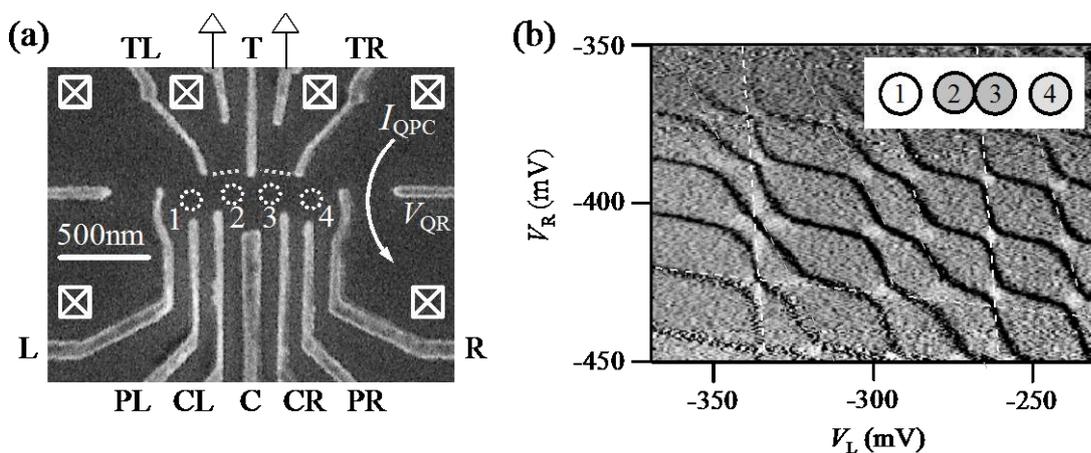
[2] H.Kosaka, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **100** 096602 (2008)

トンネル結合制御可能な横型4重量子ドット

工学系研究科 物理工学専攻 樽茶研究室

野入 亮人, 高倉 樹, 小幡 利顕, 大塚 朋廣, 米田 淳, 吉田 勝治, 樽茶 清悟

多重量子ドットは電子相関の舞台として興味深い対象であり、近年盛んに研究されている。しかしながら現在までのところ、互いの量子ドットをトンネル結合させることによる量子ドットの多重化は、その制御の難しさから3重までにとどまっており、4重以上の多重量子ドットは実現されていない。また操作性の高い多重量子ドットは、量子ドット中の電子スピンを量子ビットとして用い、拡張性のある量子計算に応用するという観点からも重要である。そこで、本研究では、4つの量子ドットを直線状に配置し、互いの量子ドットがトンネル結合した横型4重量子ドットデバイスを設計、作製し、その基本的な電気伝導特性の観測を行った。その結果、ドット電流測定および量子ポイントコンタクト(quantum point contact, QPC)を用いた電荷測定により電荷安定状態図を測定し、2重、3重、4重量子ドットが形成されたことを確認した。特に4重量子ドットの電荷安定状態図に関しては、本研究により初めて測定された。またソースドレイン電圧を大きくした高バイアス下でのドット電流測定により、様々な位置、大きさの2重量子ドットの帯電エネルギーを見積もった。これを互いに比較することで、各ドットの相対的な大きさがわかり、またこれと電荷安定状態図の各ドットに対応する直線の傾きから、設計通り意図した位置に量子ドットが形成されていることが示唆された。また、各ゲート電極に印加する電圧を調整し、ドット間のトンネル結合を制御することで、4つの量子ドットを組み合わせ、単一から4重までの様々な形状の量子ドット構造を形成することが可能であることを示し、デバイスの操作性の高さを実証した。



(a) 4重量子ドットデバイスの電子顕微鏡写真

(b) 電荷検出測定による4重量子ドットの電荷安定状態図

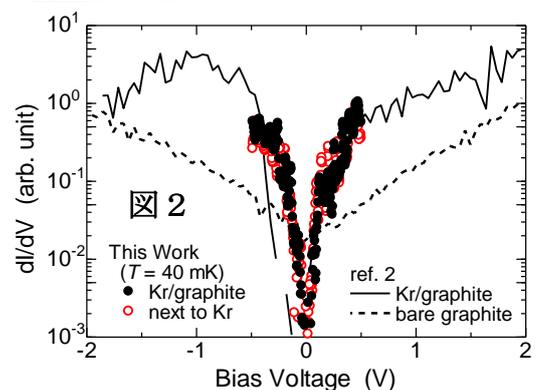
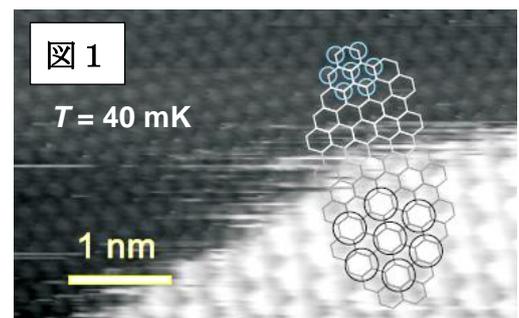
グラファイト上に吸着した 2 次元 Kr 固体の STM/S 観測

理学系研究科 物理学専攻 福山研究室
松井 朋裕、Jan Raphael Bindel、福山 寛

ハニカム状の結晶構造をつくる炭素原子の単原子層膜であるグラフェンは、室温でも安定な真の 2 次元シートで、伝導を担うキャリアがニュートリノと同じディラック・フェルミオンであるという基礎物理的興味に加えて、高い移動度を持ち、機械的にも強くてしなやかなので、将来のデバイス素材としても注目を集める物質である。しかしディラック点で線形に交わるエネルギー分散関係は、バンドギャップをもたないため高い消光比を得られないという電気デバイスとしては致命的な欠点でもある。グラフェンにバンドギャップを誘起する方法はいくつか提案されているが、そのひとつとして、原子や分子をグラフェンの格子に整合に吸着させることによってハニカム格子の対称性を破る方法が挙げられている。これまでもグラフェンが積層したグラファイト上に He、Kr、Xe といった希ガス原子を吸着させた試料において、走査トンネル顕微/分光法(STM/S)により、ギャップを想起させるフェルミ・エネルギー周りの状態密度の落ち込みが観測されている[1,2]。

本研究では Kr 原子をグラファイトやグラフェン表面に吸着させて 2 次元固体を形成し、その電子状態を我々が独自に開発した超低温走査トンネル顕微鏡(ULT-STM)を用いて調べている。ULT-STM は希釈冷凍機、超伝導マグネット、超高真空チャンバーを備え、 $T \geq 30$ mK の超低温、 $B \leq 13$ T の高磁場、 $P \leq 10^{-10}$ Pa の超高真空下で STM/S 実験を行える装置である。超高真空のチャンバー内で作成した試料や探針を短時間のうちに *in-situ* で測定室の STM に輸送できるので、ほとんど全ての導電性物質についての研究を歩留まりよく進めることができる。本実験では超高真空チャンバー内で試料の温度($T = 42$ K)と Kr の分圧($P_{\text{Kr}} = 1.1 \times 10^{-5}$ Pa)を制御して、グラファイト上にサブモノレイヤーの 2 次元 Kr 固体を作成した。

図 1 にその STM 像を示す。左上にグラファイトの炭素原子、右下に Kr 原子が観測されている。この測定から、Kr 原子はグラファイトのハニカム構造の中心に吸着し、低面密度では $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 整合相を成すことが実空間ではじめて確認された。一方、個々の Kr 原子はバイアス電圧に依存して、S 波や P 波の拡がりをもって観測されることも分かった。こうした結果はグラファイトの π 電子と Kr の $4p/5s$ 軌道との混成を考慮した DFT 計算[3]と定性的に一致する。また、2 次元 Kr 固体上およびその近傍では、先行研究[1,2]と同様、フェルミ・エネルギー近傍に ± 0.2 eV 程度の状態密度の落ち込みが観測された(図 2)。



- [1] N. Mori *et al.*, J. Low Temp. Phys. 110, 641 (1998).
[2] T. Matsui *et al.*, J. Low Temp. Phys. 126, 373 (2002).
[3] X.R. Chen *et al.*, Phys. Rev. B 67, 033408 (2003).

超強酸中におけるアリルアセトアセテートの反応機構 研究のための低温 NMR を用いた反応速度解析¹

薬学系研究科 薬科学専攻 薬化学教室

黒内 寛明、尾谷 優子、大和田 智彦

有機化学反応の基礎的な反応のひとつに芳香族求電子置換反応が挙げられる。芳香族求電子置換反応は、求電子化学種の最低空軌道(LUMO)と芳香族化合物の最高被占軌道(HOMO)との相互作用による結合形成と、それに続く脱水素による再芳香族化を経て進行する置換反応であり、芳香族化合物の修飾反応の反応形式として最も重要なものの一つである。本反応の多くはブレンステッド酸やルイス酸を用いることで求電子化学種の反応性を高める必要がある。その反応の際に生じる反応活性種の構造特定は、構造化学的な興味のみならず、新規反応開発に応用できる点においても有用であるため、今なお盛んに行われている。

1925年、Auwersらによってベンゼン環を持つアセトアセテート **1** の濃硫酸中における環化反応が報告されて以降²、その類似反応が散発的に報告されてきた。しかしながら本反応の適用限界やその反応機構についてはほとんど調べられていない。また、生成物がエステル体 **2** とカルボン酸体 **3** のどちらになるかについては文献によって様々であるが、その理由についても定かではない。そこで私は、超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸

(CF₃SO₃H)をブレンステッド酸触媒として用いて、それらの反応機構についての検討を行った¹ (図1)。

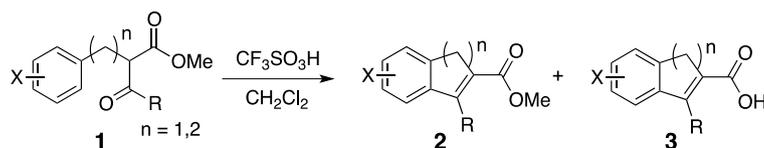


図1. CF₃SO₃H を用いた環化反応

本反応は、CF₃SO₃H を酸触媒として用い水で反応停止を行うと、エステル体 **2** とカルボン酸体 **3** の両方が得られる。その機構を調べるために無置換の基質 **1** を 10 等量の CF₃SO₃H に溶解し、-16°C に冷却した NMR 装置内で溶液中の化学種を観測したところ、基質 **1** の減少に従って環化生成物 **2** が生成すること、及び **2** が酸中で分解しアシリウムイオン型中間体 **4** を生成することを見出した (図2)。カルボン酸体 **3** は後処理の際に **4** と水との反応により生成することが明らかとなった。このことから、反応溶媒中のアシリウムイオン型中間体の生成しやすさが環化生成物のエステル/カルボン酸比を決定していることが示唆された。

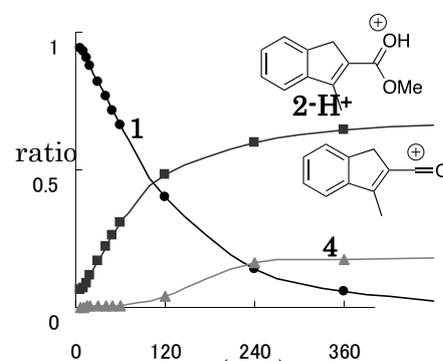


図2. 超強酸中での化学種の経時変化

酸度(ハメットの酸度関数 H_0)の変化に伴うカルボニル炭素の ¹³C NMR の化学シフトの変化により、基質 **1** の塩基性度を見積もったところ、 $-H_0 = 11.8$ よりも強い酸度では2つのカルボニル基がプロトン化されたジカチオンとなっていた。また、 $-H_0 = 11.8$ 以上の強酸度中の条件下における基質 **1** の反応速度と酸度との直線関係からジプロトン化された基質 **1** に対して、第3のプロトン化が起きており、それが真の活性化学種である事が示唆された。

[1] Kurouchi, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 807-815.

[2] Auwers, K. v. et al. *J. Prakt. Chem. (Leipzig)*, **1925**, *104*, 124-152.

ライソゾーム病治療に向けたヒト β -ガラクトシダーゼと新規リガンドとの複合体結晶構造解析

鈴木浩典(東京大学), 大戸梅治(東京大学), 難波栄二(鳥取大学), 檜垣克美(鳥取大学), Jose M. Garcia Fernandez(セビリア大学), 鈴木義之(国際医療福祉大学), 清水敏之(東京大学)

ヒト β -ガラクトシダーゼ(h β -Gal)は、G_{M1}-ガングリオシドやケラタン硫酸の非還元末端に β 結合したガラクトースを加水分解するライソゾーム酵素である。h β -Gal 遺伝子の変異によってその酵素活性が低下すると基質が蓄積し、代謝異常性疾患(G_{M1}-ガングリオシドーシス, Morquio B 病)が引き起こされる。ライソゾーム病に対しては骨髄移植や酵素補充療法が臨床応用されているものの、中枢神経障害に対する効果はほとんどなく、新たな治療法としてケミカルシャペロン療法の開発が進められている。ケミカルシャペロン療法は低分子化合物を用いて中枢神経障害を治療できる可能性のある治療法である。本研究では、ケミカルシャペロン候補化合物として糖誘導体低分子(NOEV、MTD118)を用い、野生型 h β -Gal およびその代表的変異体に対する生化学的解析を行い、さらに複合体の結晶構造解析により、両者の相互作用様式を原子レベルで明らかにすることを目的とする。

野生型および変異 h β -Gal を酵母 *P. pastoris* により発現し、精製した。精製標品を用いて、各 h β -Gal の酵素学的解析を行うとともに、安定性に対するケミカルシャペロンの効果を検討した。また、h β -Gal とケミカルシャペロンの複合体結晶を得て、放射光 X 線を用いて回折強度データを収集した。その際、X 線による放射線損傷を低減させるべく、結晶を 100 K の窒素気流中において測定を行った。

各 pH における野生型、変異 h β -Gal の安定性について検討したところ、野生型よりも変異体のほうが不安定であった。一方、反応速度論的解析の結果、野生型、変異体の酵素活性能に大きな差は認められない。NOEV、MTD118 の阻害形式は競合阻害であり、NOEV のほうが 50 倍程度強く結合する。ケミカルシャペロンを加えることによる h β -Gal の熱耐性について調べたところ、添加したケミカルシャペロンの濃度依存的に h β -Gal の残存酵素活性値の上昇が見られた。構造解析の結果、NOEV、MTD118 ともに活性部位に結合していた。糖部分は生成物であるガラクトースと類似の水素結合を形成し、さらに両ケミカルシャペロンに特徴的なアルキル鎖が h β -Gal と疎水性相互作用している。より長いアルキル鎖をもつ NOEV のほうが大きな接触面積をもつため、強く結合すると考えられる。

RbMnFe ヘキサシアノ相転移錯体における零熱膨張特性

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

所 裕子、中川 幸祐、井元 健太、箱江 史吉、大越 慎一

これまでに我々は、RbMnFe シアノ金属錯体において電荷移動型相転移や光磁性現象等、様々な新規機能性を見出し報告してきた [1-5]。今回、RbMnFe シアノ錯体における零熱膨張特性を見出すとともに、この錯体の薄膜化に成功したので報告する。

合成した RbMnFe シアノ錯体 $\text{Rb}_{0.97}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ (錯体 **1**) の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、長軸 700 nm 程度、短軸 200 nm 程度のプレート状の微結晶であった。液体 He を用いた超伝導量子干渉計 (SQUID) にて **1** の磁化率を測定すると、高温相 ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$) から低温相 ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$) への相転移温度は 176 K、低温相から高温相への相転移温度は 294 K であった。液体 He を用いた温度可変型 X 線結晶構造回折装置を用いて、XRD パターンおよびリートベルト法により高温相と低温相の結晶構造の温度依存性を詳細に調べると、高温相は立方晶系

($F\bar{4}3m$) であり熱膨張係数が $+1.17 \pm 0.05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、低温相は正方晶系 ($I\bar{4}m2$) であり熱膨張係数は $+1.40 \pm 0.12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (a, b 軸方向) および $+0.17 \pm 0.13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (c 軸方向) という結果が得られ、 $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ よりも小さな値であったことから、高温相および低温相は零熱膨張材料であることが分かった。特に、低温相は 15 K–約 300 K という広い温度範囲で零熱膨張特性を示した。

1 の分散溶液を用いてスピコート法で作成した薄膜試料の XRD パターンより、高温相は (200) および (400) に帰属される回折ピークが、低温相は (110) および (220) に帰属される回折ピークのみが観測された。このような零熱膨張を示す配向薄膜は、本例が初めてである。また、第一原理理論計算を用いた RbMnFe シアノ錯体のフォノンモード計算により、シアノ基の秤動モードおよび並進モードが負熱膨張の起源であることが示唆された。

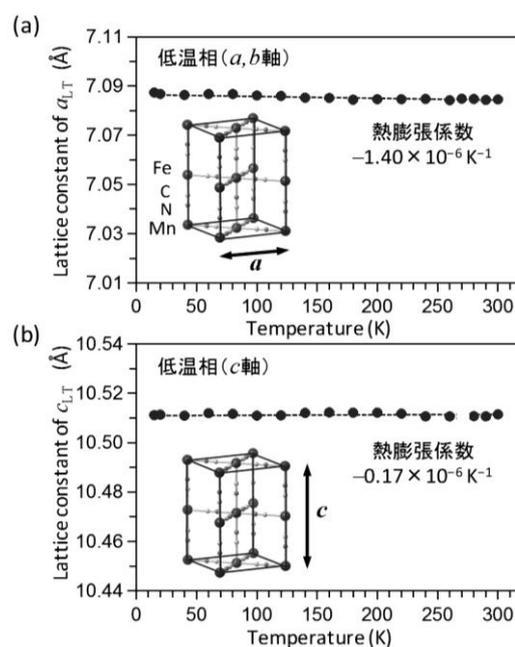


図 1. 錯体 **1** の低温相の結晶構造と格子定数の温度依存性. (a) a, b 軸方向. (b) c 軸方向.

- [1] S. Ohkoshi & H. Tokoro, *Accounts Chem. Res.*, 45, 1749 (2012). [2] H. Tokoro & S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 40, 6825 (2011). [3] H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Imoto, F. Hakoe, S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, 24, 1324 (2012). [4] H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E.D.L. Dangui, K. Boukheddaden, S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, 20, 423 (2008). [5] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 3238 (2007).

二次元コバルト-オクタシアノタングステン集積体の構築

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

中林 耕二、Szymon Chorazy、高橋 大祐、木下 敬皓、大越 慎一

シアノ架橋型金属錯体は、機能性磁性材料として近年盛んに研究されている化合物群である。例えば、当研究室では、光応答性を示す磁性体、プロトン伝導性を示す磁性体、キラリティを有する磁性体[1]等を報告している。シアノ架橋型金属錯体の構築素子として、最近では構造柔軟性を持つオクタシアノ金属錯体 $[M(CN)_8]$ ($M = Nb, Mo, W$) が注目されている。オクタシアノ金属錯体は、環境に応じて異なる立体配座をとることが可能であるため多様な構造体の構築が可能となる。本発表では、オクタシアノタングステン酸イオン $[W^V(CN)_8]^{3-}$ を構築素子として得られた、水分子を多量に有する高含水磁性体 $Co_3[W(CN)_8]_2(2\text{-Aminopyrimidine})_3(H_2O)_{15}$ (**CoW-2Aprm**)および溶媒分子を全く含まない無溶媒磁性体 $Cs_4Co[W(CN)_8]Cl_3$ (**CsCoW**)の構造、磁性および耐熱性について報告する。

CoW-2Aprm は、2-Aminopyrimidine と $Cs_3[W(CN)_8]$ の混合水溶液を $CoCl_2$ 水溶液と混合することにより単結晶として得られた。単結晶 X 線構造解析より、その構造は、Co と W がシアノ基で架橋された 2 次元シートが積み重なった層状構造であることが明らかになった (図 1)。層間には多量の結晶水が存在し、周囲の配位水、シアノ基、2-Aminopyrimidine を巻き込んで a 軸方向に連なった水素結合ネットワークを形成していることが明らかになった。磁気測定の結果から、キュリー温度 20 K、保磁力 1200 Oe を示す強磁性体であることがわかった。飽和磁化の値から、2 次元シート内の Co のスピンと W のスピンは強磁性的にカップリングしていると考えられる。

CsCoW は、 $Cs_3[W(CN)_8]$ 水溶液を $CoCl_2$ アセトン溶液中でゆっくり拡散させることにより単結晶として得られた。図 2 に示すように、**CsCoW** はシアノ基で架橋された Co と W からなる 2 次元シートが積み重なった層状構造を有しており、層間およびシート内に Cs^+ イオンが存在していた。結晶構造解析および組成分析の結果から、本錯体は、合成溶媒として用いた水やアセトンは一切含まない無溶媒化合物であることがわかった。熱分析を行ったところ、約 250 °C (523 K) まで重量変化のない優れた耐熱性を示した。また、2 K における磁場-磁化プロットから、約 20000 Oe において反強磁性から強磁性にスピンフリップするメタ磁性体であることが明らかになった。

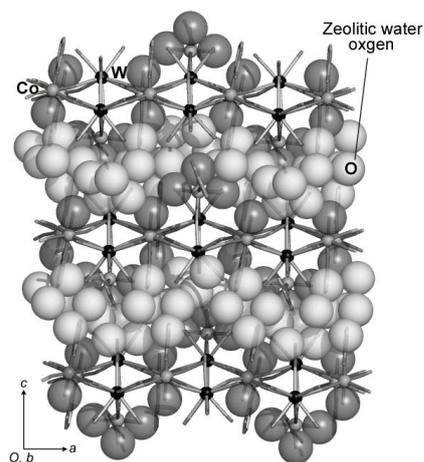


図 1. **CoW-2Aprm** の結晶構造。

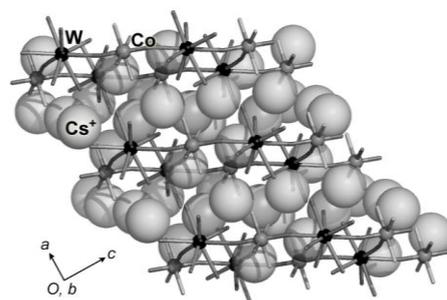


図 2. **CsCoW** の結晶構造。

[1] S. Chorazy, K. Nakabayashi, K. Imoto, J. Mlynarski, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 16151 (2012).

集積型銅-オクタシアノモリブデン錯体の 室温近傍における光誘起電荷移動現象

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

梅田 喜一、所 裕子、尾崎 仁亮、大越 慎一

当研究室では、シアノ架橋型金属錯体を用いて、様々な外部刺激に応答する物質を報告してきた。その中でも集積型銅-オクタシアノモリブデン錯体では、3次元集積体 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ において光誘起強磁性を[1]、2次元集積体 $[\text{Cu}(\text{cyclam})]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (cyclam = 1,4,8,11-テトラアザシクロデカン; **1**) において低温 (3 K)での光による可逆的な磁化率のスイッチング現象[2]を見出している。本発表では、**1**の室温近傍におけるCu-Mo間の光誘起電荷移動現象を観測したので、報告する。

液体ヘリウムを冷媒としたクライオスタットを用いて 273 Kで赤外吸収(IR)スペクトル測定を行った結果、**1**は 2080–2130 cm^{-1} にわたって $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NC-Mo}^{\text{IV}}$ のCN伸縮振動に帰属される吸収を示した(図1)。次に、**1**の金属間電荷移動(MMCT)を励起する波長 410 nmの半導体CWレーザー用い照射を行ったところ、IRスペクトルに変化が観測された(図1)。この変化は、 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NC-Mo}^{\text{IV}}$ に由来する吸収が減少する一方で、 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NC-Mo}^{\text{V}}$ 、 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NC-Mo}^{\text{V}}$ 、 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NC-Mo}^{\text{IV}}$ に帰属される吸収が生じたことによると考えられる。すなわち、 Mo^{IV} から Cu^{II} への電荷移動によって Mo^{V} と Cu^{I} が生成し、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_{2-x}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{cyclam})]_x[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{1-x}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_x \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (x は光誘起状態の割合; $0 \leq x \leq 1$)で表される光誘起状態に変化したと考えられる。また、照射終了後しばらく放置すると、照射前のスペクトルへの緩和が観測された(図2)。この緩和現象は、283 K、293 Kにおいても観測された。差分スペクトル解析を行うことにより、293、283、273 Kにおける x はそれぞれ 0.24、0.36、0.44 であると見積もられた。次に、緩和現象に関して、協同効果を織り込んだ緩和式である Hauser の式 $k = k_0 \exp[(E_a + E_a^* \gamma) / k_B T]$ (k_0 は頻度因子、 E_a は緩和反応の活性化エネルギー、 E_a^* は協同効果に基づく付加的な活性化エネルギー、 γ は光誘起状態の割合を示す)を用いて解析を行った。その結果、 $\ln k_0$ は 24.1 ± 3.8 、 E_a は $5600 \pm 740 \text{ cm}^{-1}$ 、 E_a^* は $280 \pm 250 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられた。この結果より、本系は緩和反応の活性化エネルギーが十分大きい

ため、室温近傍での光誘起電荷移動現象が観測できたと考えられる。

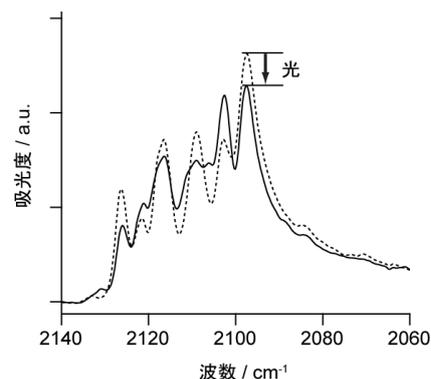


図1. 273 Kにおける**1**のIRスペクトル。破線が照射前、実線が照射後を表す。

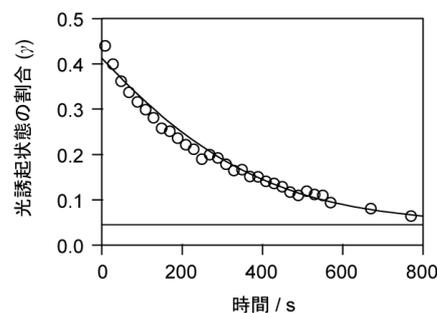


図2. 273 Kにおける**1**の光誘起状態の割合の時間発展。

[1] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. C. D. Moulin, and F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 270 (2006).

[2] H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, *Chem. Lett.*, 38, 338 (2009).

室温で光可逆金属半導体転移を示す ラムダ型五酸化三チタンノ微粒子の合成法開発

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

奈須 義総、田中 研二、箱江 史吉、生井 飛鳥、所 裕子、大越 慎一

【緒言】近年、当研究室では、逆ミセル法とゾル-ゲル法を組み合わせた化学的合成手法を用いて五酸化三チタン (Ti_3O_5) をナノ微粒子化することにより、新種の金属酸化物であるラムダ型五酸化三チタン ($\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$) ナノ微粒子の合成に成功した[1]。液体ヘリウムを用いた超伝導量子干渉計 (SQUID) での磁化測定により、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ がパウリ常磁性を示す金属的な相であることが示唆された。また、この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は、半導体的な性質を持つ $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ との間で、室温において可逆的な光誘起金属半導体転移を示した。本研究では、応用的展開を視野に入れ、逆ミセル法とゾル-ゲル法を組み合わせた化学的合成法よりも簡易な合成法である、塩化チタンを用いたゾル-ゲル法、二酸化チタンゾルを用いたゾル-ゲル法の2種類の合成法によって $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ナノ微粒子を合成したので報告する。

【実験および結果】塩化チタンを用いたゾル-ゲル法 (図1) では、塩化チタン ($\text{Ti}^{4+}\text{Cl}_4^-$) 水溶液にアンモニア (NH_3) 水溶液を滴下し、オルトケイ酸テトラエチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を加えて攪拌した。生じた白色沈殿を遠心分離により回収し、メタノール (CH_3OH) とクロロホルム (CHCl_3) で洗浄後、乾燥させた。得られた白色粉末を水素雰囲気下で 1143°C にて焼成し、深青色の粉末試料を得た。試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観測し、 SiO_2 に分散した粒径 $9.3 \pm 2.3 \text{ nm}$ のナノ微粒子の生成を確認した。粉末X線回折 (XRD) パターンの測定およびリートベルト解析により、観察されたナノ微粒子は、単斜晶系で、空間群 $C2/m$ の $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ であることが分かった。

一方、二酸化チタンゾルを用いたゾル-ゲル法では、粒径が約 30 nm のアナターゼ型二酸化チタン (TiO_2) ナノ微粒子ゾルとアンモニア水溶液を混合し、オルトケイ酸テトラエチルを添加して攪拌した。生じた白色沈殿を遠心分離によって回収し、メタノールとクロロホルムを用いて洗浄し、乾燥させた後、水素雰囲気下 1140°C にて焼成して深青色の粉末試料を得た。TEM による観察、粉末 XRD パターンの測定およびリートベルト解析の結果、 SiO_2 に分散した粒径 $48 \pm 13 \text{ nm}$ の $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ナノ微粒子が得られたことが分かった。

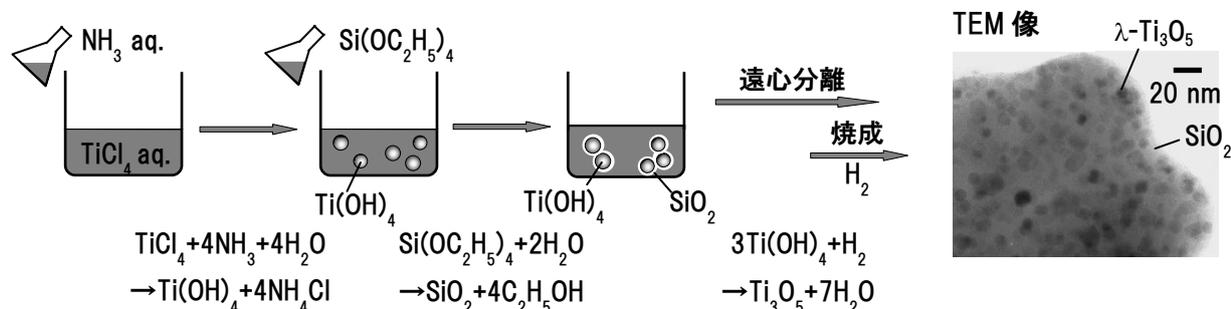


図1 塩化チタンを用いたゾル-ゲル法による $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ナノ微粒子の合成スキーム。

[1] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 2, 539 (2010).

集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体の 温度相転移現象における熱力学的特性

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

宮本 靖人、尾崎 仁亮、所 裕子、大越 慎一

当研究室では、シアノ架橋型金属錯体を用いて、温度相転移や光磁性などの興味深い機能性を示す錯体を合成してきた [1]。その中で、CoW オクタシアノ金属錯体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{ピリミジン})_2(4\text{-メチルピリジン})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ において、光磁性現象とともに、電荷移動型スピン転移(charge-transfer-induced spin transition: CTIST)に基づく温度相転移を報告している [2]。本研究では、示差走査熱量測定(DSC)を用いて、**1** の温度相転移の解析を行った。

液体ヘリウムを冷媒として用いた超伝導量子干渉素子計により、300 K から 2 K の間で錯体 **1** の磁化率の温度依存性を調べると、172 K 付近で高温相($\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}}\text{-NC-W}^{\text{V}}$)から低温相($\text{Co}^{\text{III}}_{\text{ls}}\text{-NC-W}^{\text{IV}}$)へ、241 K 付近で低温相から高温相への相転移現象が観測された (図 1a)。次に、DSC 測定を行った。試料を液体窒素により冷却し、153 K で 30 分間処理して低温相にした後、 $+5 \text{ K min}^{-1}$ で昇温しながら DSC 測定を行うと、240 K 付近に鋭い吸熱ピークが観測された。このピーク位置は、低温相から高温相への転移温度とおおむね一致しており、**1** の相転移に伴って現れたピークであると考えられる。得られた DSC 曲線より転移エンタルピー(ΔH)および転移エントロピー(ΔS)を求めると、それぞれ $\Delta H = 27.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 122 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となった。低温相および高温相の電子状態は、それぞれ $D_{4h}\text{Co}^{\text{II}}_3(4\text{E}_g)\text{-}D_{2d}\text{W}^{\text{V}}_2(2\text{B}_1)$ および $D_{4h}\text{Co}^{\text{III}}_2(1\text{A}_{1g})\text{-}D_{2d}\text{W}^{\text{IV}}_2(1\text{A}_1)\text{-}D_{4h}\text{Co}^{\text{II}}(4\text{E}_g)$ であるので、軌道の縮重度およびスピンの多重度よりスピンエントロピーを計算すると、高温相($S_{\text{spin,HT}}$)については、 $S_{\text{spin,HT}} = R \ln 2048 = 63.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、低温相($S_{\text{spin,LT}}$)については、 $S_{\text{spin,LT}} = R \ln 8 = 17.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (R : 気体定数)と計算された。これより、相転移にともなうスピンエントロピーの変化(ΔS_{spin})は $46.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、 ΔS への寄与は約 40% であった。残りの 60% はフォノンモードの寄与であると考えられる。

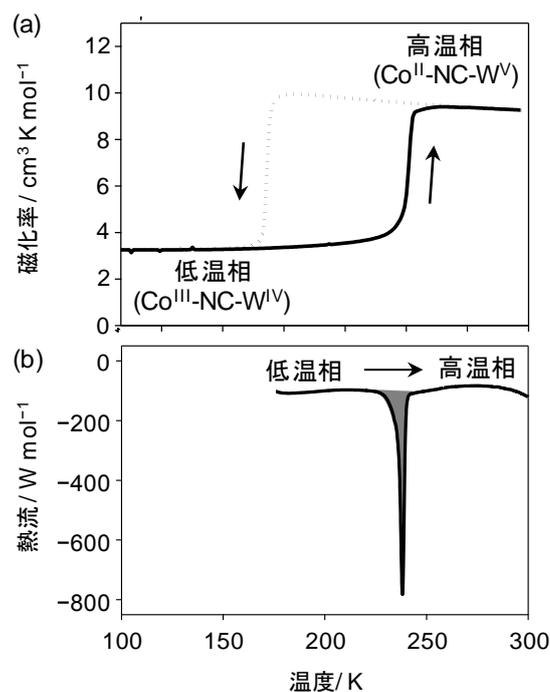


図 1. (a) **1** の磁化率の温度依存性。破線および実線は、それぞれ降温、昇温過程を表す。(b) **1** の昇温過程における DSC 曲線。

[1] H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 40, 6825 (2011).

[2] N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2089 (2012).

新しい液体ヘリウム供給申込システム・使用料金精算システムの紹介

低温センター

戸田 亮、加茂 由貴、阿部 美玲、河本 裕文、佐々木 陽子

低温センターでは、研究室からの供給申込に応じて液体ヘリウムの供給を行っている。ヘリウムは全量を輸入に頼る希少資源であるため、使用後の蒸発ガスを回収して再液化するリサイクル利用を行っている。液体ヘリウムの使用料金は、使用した液体の量（課金対象供給量）と研究室内でのヘリウムガス損失量（損失ガス量）から以下のように決定されており、毎月精算を行っている。

$$\begin{aligned} \text{液体ヘリウム使用料金} &= \text{液供給単価} \times \text{課金対象供給量} + \text{損失ガス単価} \times \text{損失ガス量} \\ \text{課金対象供給量} &= \text{液配達量} - \text{液回収量} \end{aligned}$$

$$\text{損失ガス量} = \text{期首在庫量} + \text{液配達量} - \text{液回収量} - \text{期末在庫量} - \text{ガス回収量}$$

課金対象供給量は容器配達・回収の際の重量測定からセンターで計算することができるが、損失ガス量の計算には研究室内の在庫量や、研究室や建物ごとに設置されている積算流量計の値が必要となるため、各研究室には毎月、液体在庫量と積算流量計の読み値を web 経由で報告してもらっている。

これまでは、建物ごとに異なる積算流量計の整備状況を考慮した建物・研究室ごとの計算シートに、必要な値を手入力して計算を行ってきた。このため、使用料金の決定に大きな労力と時間を要していた。また、料金の精算にあたっては、その都度支払経費の確認を行っており、精算プロセスにも大きな時間と労力がかかっていた。今年度、これらの問題を改善し、利便性を向上するために、液体ヘリウム供給申込システム・使用料金精算システムの変更を行った。

新しいシステムでは、液体ヘリウム使用料金の支払いに使用する可能性がある経費すべてを事前に登録しておき、供給申込ごとに料金の支払いに用いる経費を選択するシステムとした。これにより研究目的に即して、より細かく経費を使い分けることが可能になった。当月の供給量は、「ヘリウムデータ報告システム」内の「今月の供給状況」から随時参照することができる。これらの変更により、精算時の経費確認が不要となり、事務業務が軽減された。また、研究室からの報告がそろい次第、経費ごとに使用料金を自動計算することができるシステムを開発し、使用料金の決定までにかかる時間および労力を軽減した。これにより、より早く使用料金を各研究室に知らせることが可能になった。

本ポスターでは、この新しいシステムについての概要および使用方法、使用にあたって必要になる各種手続きについて説明する。

この業務改善により、2012年度業務改革総長賞「理事長賞」を受賞することができました。支払経費の一括登録や、研究室内の回収設備構造の確認などにご協力いただいた各研究室のみなさま、部局会計担当者のみなさまに感謝いたします。低温センターでは、今後もユーザーの皆様のニーズに応える業務改革に鋭意取り組んで参りますので、ご協力とご支援をよろしくお願いいたします。

ヘリウムガス回収設備の拡充事業について

低温センター 液化供給部門

阿部 美玲[○]、加茂 由貴、志村 芽衣、佐藤 幸一、戸田 亮

低温センターでは、本郷キャンパス内の各研究室へ供給した液体ヘリウムの蒸発ガスを回収・再液化してリサイクル利用している。研究室からの供給希望は年々増加の一途をたどっており、回収ガス貯蔵設備の増強とヘリウム保有数量の増量が大きな課題となっていたが、今年度から来年度上半期にかけて、長尺カードル増設を始めとするヘリウムガス回収設備の拡充事業と小分け容器保管場所整備が認められ、現在、工事を鋭意進めている段階である。本事業が完了すると回収ヘリウムガス貯蔵容量は現行の約 1.9 倍となり、様々な理由で頻発していた供給本数制限を回避できる見通しである。

今回の発表では、事業全体と進捗状況を紹介する。

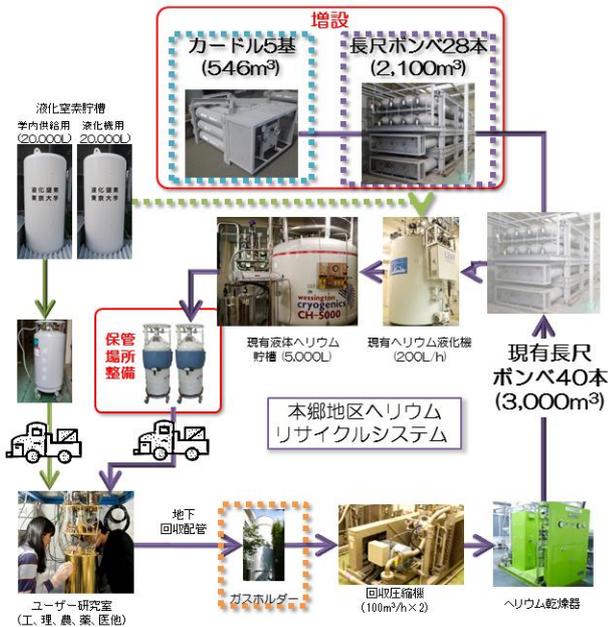


図1. 本郷地区ヘリウムリサイクルシステム

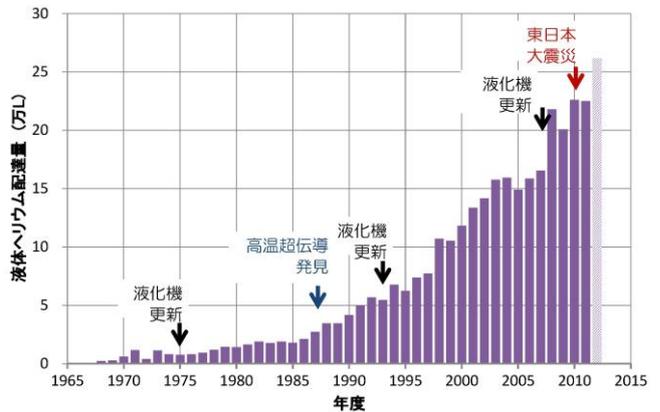


図2. 年度別液体ヘリウム配達量 (平成 24 年度は見込)

平成24年度
低温センター研究交流会
アブストラクト

アブストラクト・ダウンロード



お問い合わせ

東京大学低温センター

藤井 武則

電話：03-5841-2861（内線22861）

e-mail：conference@crc.u-tokyo.ac.jp

<http://www.crc.u-tokyo.ac.jp>

