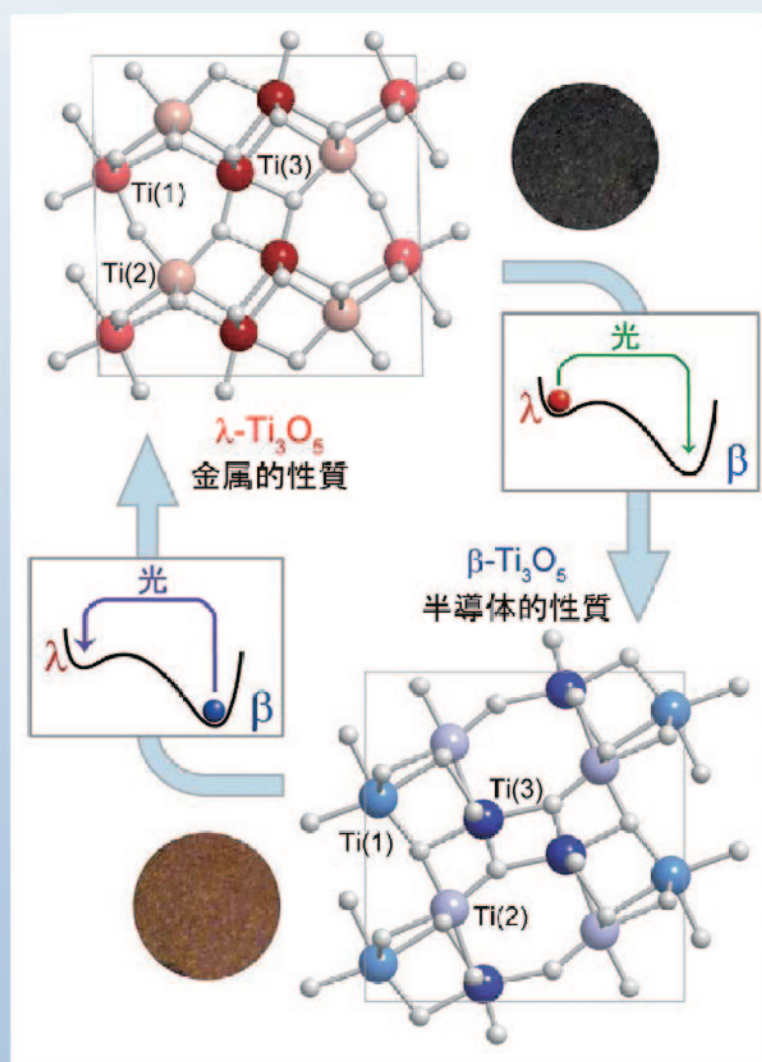


Annual Report

2010

*Cryogenic Research Center
University of Tokyo*



平成 22 年度 低温センター年報

東京大学低温センター



巻頭言

低温センター長 福山 寛

平成 22 年度（2010 年度）の低温センター年報（年次報告書）をお届けします。前年度から刊行を始めた本報告書ですが、今回から 11 名の委員からなる編集委員会が編集作業を分担しました。「研究ノート」欄を新たに設け、低温センターの供給する寒剤や共同利用装置・共同利用研究室を利用いただいている研究者に、ご自身の研究内容を異分野の研究者向けにできるだけやさしく紹介いただきました。読み応えのある年報となり、今後も「低温」をキーワードにしたさらなる研究交流の場となることを期待しています。

さて、低温センターの重要なミッションである寒剤供給業務ですが、幸い平成 22 年度は液化機に大きなトラブルはなく、液体ヘリウム配達量は過去最高の 22 万 6 千リットル、液体窒素配達量は例年通りの 46 万リットルとフル稼働しました。世代交代期にあるセンター技術職員が新旧力を合わせた結果だと思えます。そして、3 月末に、長年、液化業務に携わった市原技術専門職員が定年退職しました。11 月からは液体ヘリウム供給の web 申込の正式運用、2 月にはヘリウムデータの web 報告の試用をそれぞれ始めました。ユーザーの視点に立ったシステム整備を今後も継続してゆきます。

前年度から開始した「成果報告会」は「研究交流会」と改称し、3 月 3 日に第 2 回目を弥生講堂アネックスにて開催しました。ユーザーを中心に約 60 名の参加者があり、初回同様、大学院生を中心にポストドク・助教くらいまでの若手研究者 16 名に研究成果を発表いただきました。講演はいずれもハイレベルのもので、若手中心のプログラムでこれほど聴き応えのある学術集会を開催できるところは、本学ならではと思います。使いやすく安定した寒剤供給を通じて、現在だけでなく未来の我が国の基礎科学をサポートする。研究交流会はユーザー間の交流だけでなく、センター教職員にとってもユーザーとの絆を実感できる貴重な機会です。分野の違いを超えて参加者の好奇心にもっとも訴えた発表として、所特任助教（理学系研究科・大越研究室）がベスト・プレゼンテーション賞に選ばれました。ホップ・ステップときましたので、平成 23 年度は「ジャンプ」の年として、研究交流会のさらなる拡充を計画しています。

低温センターのもう一つ大切なミッションである学内共同利用ですが、共同利用研究室の利用料金を改訂し、同時に老朽化が進んだヘリウム回収ライン・ガスメータ、LAN、電話など諸設備の整備を進めました。共同利用装置（PPMS、MPMS）も予約状況が web 確認できるようにするなど、ユーザー本位の利便性向上を順次進めているところです。

低温センターはいま技術職員の急速な世代交代期にあり、ユーザーにご不便をおかけする場面もさまざまに生じていますが、この数年間が今後のセンターの姿を決める重要な時期ですので、引き続き皆様のご理解とご協力をお願い申し上げます。本郷地区の液体ヘリウム需要は過去 15 年間、急激な増加を示しています。この需要増に見合う諸設備の整備が急務です。特に回収ヘリウムガスを圧縮格納する長尺ポンベの容量不足は、ヘリウムという稀少な戦略資源のリサイクルシステムの中のボトルネックとして、深刻な障害を起こしていますので、その増設は焦眉の急です。概算要求の採択に向けて関係各所のご支援を切に望みます。

目次

巻頭言	1
低温センター長 福山 寛	
研究ノート	
「半導体スピントロニクスとその材料」	6
工学系研究科電気系工学専攻： 田中 雅明	
「磁気化学を基盤とした新規磁性物質の創製」	12
理学系研究科化学専攻： 所 裕子、大越 慎一	
「超伝導体/強磁性体2層膜におけるいくつかの現象の磁気光学イメージング」 ...	17
工学系研究科物理工学専攻：為ヶ井 強、中尾 吉男、S.Mohan、土屋 雄司、 仲島 康行	
「極低温での試料角度と温度の制御」	22
理学系研究科物理学専攻： 岡本 徹	
「新構造ブロック層を有する鉄系超伝導体の探索」	26
工学系研究科応用化学専攻： 荻野 拓、下山 淳一、岸尾 光二	
「天然物化学における有機合成」	32
農学生命科学研究科応用生命化学専攻： 石神 健	
「NMRを用いたケモカイン受容体のケモカイン認識機構の解明」	39
薬学系研究科機能薬学専攻： 上田 卓見、幸福 裕、吉浦 知絵、 嶋田 一夫	
共同利用研究室・装置使用報告	
「有機トランジスタの物性評価と応用」	46
工学系研究科電気系工学専攻： 染谷・関谷研究室	
「円石藻におけるココリス形成の分子機構」	48
農学生命科学研究科生物有機化学研究室：長澤 寛道、笠島 大貴、遠藤 博寿、 長坂 征治	
「遷移金属酸化物を用いた室温機能融合材料の創製」	50
工学系研究科バイオエンジニアリング専攻： 田畑研究室	
「イリジウムを用いた超伝導転移端センサの開発」	54

研究ノート

半導体スピントロニクスとその材料

東京大学 大学院工学系研究科電気系工学専攻、工学部電気電子工学科
田中 雅明

電子の電荷を主に用いていた半導体材料やデバイスの世界に、従来はあらわには関わってこなかった”スピン”という物理量を積極的に利用して、新しい物性や機能、デバイスを実現しようとする研究が盛んに行われている。この「半導体スピントロニクス」の研究は、現在では固体物理学、材料科学、電子工学、磁気工学などを横断する世界的に大きな研究の潮流になっている。本稿では、エレクトロニクスで重要な役割を担う半導体において、いかにスピンを生成し制御するかという観点から、スピン機能半導体材料とその物性や機能、応用可能性に焦点を当てつつ「半導体スピントロニクス」研究の進展と展望について概略を述べる。

1. スピントロニクス研究の概要

電子は「電荷」とともに自転の角運動量に相当する「スピン」を持っている。「電荷」の蓄積や流れを制御することによって、トランジスタや集積回路をはじめとするさまざまなデバイスが生み出され、20世紀後半以降、エレクトロニクスや情報・通信技術の大発展をもたらした。一方、「スピン」は磁性の源であり、磁石は古くから使われてきたが、磁性と電子の伝導がかかわる巨大磁気抵抗効果など新しい物理現象の発見を契機に応用技術も発展し、20世紀末頃から「スピントロニクス」といわれる新しい分野が形成された。ここでは固体中の「スピン」の生成、蓄積、流れ（スピン流）を理解し制御することが中心的課題の1つになっている。この「スピントロニクス」の研究は、固体物理、材料科学、電子工学、磁気工学およびそれらまたぐ諸領域において、今では世界的に大きな潮流となっている¹⁾²⁾³⁾。

「スピントロニクス」の中でも強磁性金属とその多層膜をベースとした分野は、最も応用が進んでいる。巨大磁気抵抗効果（GMR）⁴⁾やトンネル磁気抵抗効果（TMR）⁵⁾を用いた磁気センサはハードディスク装置の磁気ヘッドとして広く使われており、記録密度の大容量化に貢献してきた。ま

た、TMR素子を用いた磁気抵抗ランダムアクセスメモリ（MRAM）の開発が進み、近い将来の不揮発性固体メモリとして期待されている。このように金属をベースとしたスピントロニクスにおいては、厚さ数 nm の強磁性金属薄膜や多層膜、トンネル接合におけるスピン依存伝導現象、特に磁化が平行か反平行かで電気抵抗が大きく変わる磁気抵抗効果を用いたデバイスが開発され、すでに使われている。TMR素子ではMgOをトンネル障壁に用いることにより、室温で数100%という大きなTMR比が得られるようになった⁶⁾。これらのGMRおよびTMR素子は、基本的には二端子の受動デバイスであるが、これをトランジスタと組み合わせるなど三端子デバイスとして論理回路に応用しようとする研究も始まっている⁷⁾⁸⁾。

一方、半導体の分野においても、この十数年の間に、スピンの影響が顕著に現れる様々な新しい物質やヘテロ構造・ナノ構造が作製され、その物性が研究されるとともに、エレクトロニクスへの応用可能性も検討されつつある。半導体の特徴は、i) キャリア制御により物性を大きく変えることができる、ii) 結晶成長やプロセス技術が高度に洗練されておりバンドエンジニアリングやデバイス設

計ができる、iii) 電子デバイス・集積回路技術や光デバイス技術が確立している、という点にある。特に、トランジスタのように信号を増幅できる三端子の能動デバイスが作製でき、これをベースとした大規模で信頼性の高い情報処理システムを構築できるという点は、他の物質系にはない長所である。ここに「スピン」のもつ機能や自由度を融合させれば、新しいデバイスやエレクトロニクスを構築できるのではないかと、という期待が生じる。折しも、情報技術を支えてきたシリコン集積回路が過去 30 年以上にわたって辿ってきた微細化による高性能化のトレンドが、近く限界に到達することが予想され、新しい原理や機能を導入した次世代デバイスの研究開発が関心を集めている。スピントロニクスは、”More than Moore”あるいは”Beyond CMOS”とよばれる将来技術の 1 つとしても期待されるようになってきた。また、対象とする物質も、金属や半導体のみならず、強相関系を含む酸化物、グラフェンやカーボンナノチューブを含む有機物や分子にも広がっており、それらの物質系においても様々な興味深い現象が観察されている。

2. スピンの生成、注入、蓄積、輸送、操作、検出

前述のように、スピントロニクスの研究は、基礎から応用まで幅広く、両者が密接に関連しながら発展してきており、また、金属、半導体、酸化物、有機物も含めて横断的かつ多面的な広がりを

さまざまな物質(金属、半導体、酸化物、有機物...)における

スピン生成	←	強磁性物質、磁性イオン添加、円偏光、強磁場、電流(スピントロニクス効果)、核スピン
スピン注入	←	強磁性コンタクト(スピン偏極電流)、円偏光
スピン蓄積	←	スピン緩和(長)
スピン輸送	←	電場、拡散
スピン操作	←	磁場、ゲート電界、光
スピン検出	←	磁気抵抗(GMR, TMR)、磁気光学効果、発光

“スピン流”の制御

スピン自由度の活用
 キャリアスピン、磁性イオンスピン、磁壁、核スピン
 スピントロニクス・デバイス

図1 スピントロニクスにおける研究課題

見せている。その研究課題の概略を図1に示す。様々な物質系において多くの物理現象を通してスピンの「生成」、「注入」、「蓄積」、「輸送」、「操作」、「検出」を行うことで、スピン自由度の活用に向けた研究が進められている。物質中のスピンには、電子や正孔がもつキャリアのスピン、磁性元素がもつ局在スピン、磁壁、原子核がもつ核スピン、円偏光状態の光がもつスピンなどがあり、それらの間に相互作用があることに注意しなければならない。また、最近注目されているスピンの流れ(スピン流)²⁾の制御も重要な課題である。

3. スピンに関連する機能をもつ半導体材料

図1に示すスピンに関連するさまざまな機能を実現するためには、適切な材料を選ぶ、または創ることが必要である。材料研究の中でもエレクトロニクスや情報処理デバイスの中核材料である半導体と整合性のよいスピン機能材料の開発が特に重要であると考えられ、これまでに多くの研究がなされている。半導体でありながらスピンに関連する物性や機能をもつ材料研究の発展の概略をま

年代	磁性半導体 希薄磁性半導体(DMS)	強磁性金属/半導体 ヘテロ構造	グラニューラー構造 強磁性微粒子/半導体	デバイス
'60 ~'70	Eu-X (X=S, Se) CdCr ₂ Se ₄ 強磁性			
'80	II-VI族 DMS CdMnTe, ZnMnTe MBE成長、量子井戸 巨大ファラデー効果	MBE成長 Co/GaAs, Fe/GaAs 異種物質ヘテロ構造		
'90	IV-VI族 PbSnMnTe III-V族 強磁性半導体 InMnAs, GaMnAs等 キャリア誘起強磁性 ヘテロ接合 AHE, GMR, TMR スピン注入と検出	MnAl/AlAs, MnGa/GaAs MnAs/GaAs, MnAs/Si MnSb/GaAs 磁気異方性制御 異常ホール効果(AHE)	GaAs:MnAs GaAs:MnSb 巨大磁気光学効果 巨大磁気抵抗効果 磁気抵抗スイッチ効果	スピンFET 光アイソレータ スピンバルブTr スピンLED
'00~	ZnXO (X=Mn, Ni, Co) CdMnGeP ₂ , TiCoO ₂ (Ga,Mn)N, (ZnCr)Te (Ga,Cr)N スピノーダル分解 (Ga,Fe)N ワイドギャップ・酸化物 GeMn, GeFe IV族 強磁性半導体	ZB-CrAs, ZB-CrSb, ZB-MnAs GMR, TMR スピン注入と検出 ハーフメタル物質 スピンホール効果 逆スピンホール効果 Fe _x Si/GaAs, Fe _x Si/Si	スピン起電力 巨大磁気抵抗効果	磁気ハイボラTr スピンフィルターTr スピンMOSFET スピンHCT スピンPD 導波路型光アイソレータ 円偏光レーザ

図2. 半導体スピン機能材料の発展の歴史。□で囲んだものは関連する重要な現象を表す。右欄は提案・研究されている主なデバイスを示す。CBはクーロンブロッケード、FETは電界効果トランジスタ、Trはトランジスタ、HCTはホットキャリアトランジスタ、PDはフォトダイオード。

とめたものが図2である。半導体で磁性をもつ材料は、EuS, EuSe, CdCr₂Se₄などの磁性半導体に始まり、1960年代から長く研究されてきた。1980年代以降に、分子線エピタキシー(MBE)によって原子レベルで膜厚を制御された薄膜やヘテロ構造の成長が可能になり、多くの新しい薄膜、ヘテロ構造、ナノ構造が作製された。これらの材料系は、①磁性半導体または希薄磁性半導体(強磁性を示す物質は強磁性半導体とも呼ばれる)、②強磁性金属と半導体からなるヘテロ構造、③強磁性金属微粒子を半導体結晶中に埋め込んだグラニューラー構造、の3種に大別される。図2の右端にはこれらの材料に基づく様々なデバイスを記している。ここでは①の磁性半導体を中心にその発展の概略を

述べる。

磁性半導体として、80年代以降に研究が盛んに行われたのは、II-VI族の化合物半導体にMn, Co, Feなどの遷移金属元素を添加させた混晶半導体であり、希薄磁性半導体(DMS)⁹⁾とも呼ばれる。II-VI族DMSの代表的なものはCdMnTeであり、II-VI族DMSは一部の物質を除き強磁性にはなりにくく常磁性またはスピングラスであるが、室温で大きなファラデー効果を示し、ヘテロ構造やナノ構造も作製されている。1990年代にはCdMnTeやCdHgMnTeのバルク結晶を用いた0.98μm帯用の光アイソレータが実用化された¹⁰⁾。一方、90年代半ば以降、非常に活発に研究が行われるようになったのはIII-V族の磁性半導体である。代表

的な物質として(In,Mn)As¹¹⁾、(Ga,Mn)As¹²⁾、(In,Ga,Mn)As¹³⁾があり、低温 MBE 成長によって数~20%程度の Mn 濃度を含む混晶が作製され、強い p 型の試料については低温で強磁性を示す。最初の III-V 族強磁性半導体(In,Mn)As の強磁性転移温度 T_C は 7 K 程度であったが、現時点(2011 年 4 月)までに (In,Mn)As, (Ga,Mn)As, (In,Ga,Mn)As の T_C の最高値はそれぞれ 90K¹⁴⁾, 191K¹⁵⁾, 130K¹⁶⁾まで上昇した。さらに 2000 年以降、ワイドギャップ半導体および酸化物半導体などにおいて、室温を越える高い T_C を示す物質が相次いで報告された。但し、遷移金属を数%以上添加した物質においては、ナノスケールでの強磁性金属の析出物が存在する可能性があるため、多くの新物質について真に強磁性半導体であるのかどうか議論されている。最近になって一部の物質では強磁性半導体であることを示す信頼性ある実験結果が得られ始めており、今後の展開に期待したい。一方、シリコン技術と整合性がよいと期待される IV 族ベースの磁性半導体としては、2002 年以降、GeMn¹⁷⁾, GeCoMn¹⁸⁾, GeFe¹⁹⁾の作製と強磁性が報告されている。2000 年以降に作製されたこれらの新物質における強磁性のメカニズムは、まだ十分に理解されていない。

強磁性金属と半導体から成るヘテロ構造については、強磁性を示す代表的な元素金属である Fe、Co のエピタキシャル薄膜を GaAs 半導体基板上に成長させる試みが 1980 年頃から始められた²⁰⁾。1990 年代からは MBE 法によって MnAl/AlAs²¹⁾、MnGa/GaAs²²⁾、MnAs/GaAs²³⁾、MnAs/Si²⁴⁾など、 T_C が室温より高い Mn 化合物の強磁性金属を用いて、熱力学的に安定で急峻な界面をもつ強磁性金属と半導体から成るヘテロ構造が形成された。これらの構造は、エピタキシャル成長によって強磁性結晶の方位や磁気異方性が制御でき、異常ホール効果や磁気抵抗効果あるいはスピバルブ効果を利用した不揮発性メモリへの応用可能性が示された。最近では、強磁性金属から半導体へのスピ

ン注入の実験や、スピントランジスタ構造としての検討が行われている。

半導体を母体とするグラニューラー材料は、磁性半導体(Ga,Mn)As を 450°C 以上の高温で熱処理して形成されるもので、ナノスケールの強磁性金属 MnAs 微粒子が半導体 (GaAs) 中に埋め込まれた構造 (ここでは GaAs:MnAs と記す) であり、超常磁性を示す²⁵⁾。この種の材料は、室温で大きな磁気光学効果²⁶⁾²⁷⁾や磁気抵抗効果²⁸⁾²⁹⁾が観測されている。最近では、GaAs:MnAs を含む強磁性トンネル接合で明瞭な TMR が観測され、NiAs 型六方晶の MnAs 微粒子がスピン注入源あるいはスピン検出器として機能すること³⁰⁾、スピン依存単電子伝導と非常に長いスピン緩和時間を示すこと³¹⁾、また、閃亜鉛鉱型 MnAs 微粒子を含む磁気トンネル接合においては、スピン起電力と巨大な磁気抵抗効果を示す³²⁾など、様々な興味深いスピン関連現象が報告されている。

4. 筆者らの研究と今後の展望

以上、半導体関連の材料に重点をおいてスピントロニクスとその材料について述べた。筆者らの研究室では、前節で述べた①強磁性半導体、②強磁性金属と半導体からなるヘテロ構造、③強磁性金属微粒子を半導体結晶中に埋め込んだグラニューラー構造、の 3 種の材料およびそのデバイス応用について研究を行っている (詳細は前節までに挙げた参考文献および最近の論文などを参照されたい³³⁾⁻³⁷⁾。

スピンを用いることにより従来のエレクトロニクス・デバイスに加えることができる新たな機能を挙げるとすれば、①不揮発性、②低消費電力、③書き換え可能な柔軟性、④光の非相反性、⑤スピンの量子性であろう。スピントロニクス分野では、これらの機能性につながると期待される新しい物質や現象が次々に開拓・発見され、今後も意外性に富む研究が出現する可能性が高く、数ある学術・技術領域の中でも最も活力に満ちた分野の

1つである。関連する領域も広く、基礎研究と応用が密接に関係しているという特色がある。また、日本の研究機関に所属する研究者達の活躍がめざましく、「日本発」の優れた仕事がこの分野の発展に大きく貢献している。この流れを生かして更なるブレイクスルーを生み出し、社会に貢献する技術に大きく育てたいものである。

謝辞 日頃より議論していただく共同研究者の方々：大矢忍博士、中根了昌博士、ファムナムハイ博士および研究室の大学院生の諸氏に感謝申し上げます。また、筆者らのグループの研究の一部は東京大学低温センター共同利用研究室にて行われたものであり、寒剤供給や SQUID 測定など研究の遂行に不可欠な実験上のご協力をいただいている低温センタースタッフの皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Special Issue on Spintronics, IEEE Transactions on Electron Devices Vol. **54**, No.5 (2007); I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
- 2) 高梨弘毅、応用物理 **77** 巻 第 3 号 255 (2008).
- 3) 田中雅明、応用物理 **78** 巻 第 3 号, 205 (2009) ; 田中雅明、表面科学 **32** 巻, 120 (2011).
- 4) M. N. Baibich, J. M. Bruto, A. Fert, F. Nguyen, van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988); G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989); GMR の発見は 2007 年ノーベル物理学賞の対象になった。
- 5) M. Julliere, Phys. Lett., **54A**, 225 (1975); T. Miyazaki and N. Tezuka, Magn. Magn. Mat. **139**, L231 (1995); J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- 6) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, Nature Mat. **3**, 868 (2004); S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Ricei, B. Hughes, M. Samant, S-H Yang, Nature Materials **3**, 862 (2004).
- 7) S. Sugahara and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **84**, 2307 (2004); M. Tanaka and S. Sugahara, IEEE Transactions on Electron Devices **54**, 961 (2007).
- 8) 羽生貴弘, 応用物理 **76**, 1388 (2007); S. Matsunaga, J. Hayakawa, S. Ikeda, K. Miura, H. Hasegawa, T. Endoh, H. Ohno, and T. Hanyu, Applied Physics Express **1**, 091301 (2008).
- 9) J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- 10) K. Onodera, T. Matsumoto, and M. Kimura, Electronics Lett. **30**, 1954 (1994); 小野寺晃一、大場裕行、木村昌行、川村卓也、長山幸雄、OPTRONICS No.**195**, 134 (1998).
- 11) H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989); H. Ohno, H. Munekata, S. von Molnar and L. L. Chang, J. Appl. Phys. **69**, 6104 (1991); H. Munekata, H. Ohno, R.R. Ruf, R.J. Gambino and L.L. Chang, J. Cryst. Growth **111**, 1011 (1991); H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. von Molnar and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).
- 12) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and H. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996); T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya, and Y. Ootuka, J. Cryst. Growth **175/176**, 1063 (1997); A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A. S. van Steenbergen, P. J. Wellmann, B. Grietens, R. B. F. Herlach, and G. Borghs, Phys. Rev. B **56**, 13103 (1997).
- 13) S. Ohya, Y. Higo, H. Shimizu, J.M. Sun, and M. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L24 (2002); T. Slupinski, H. Munekata, and A.Oiwa, Appl. Phys. Lett. **80**, 1592 (2002).
- 14) T. Schallenberg and H. Munekata, Appl. Phys. Lett. **89**, 042507 (2006).
- 15) L. Chen, S. Yan, P. F. Xu, J. Lu, W. Z. Wang, J. J. Deng, X. Qian, Y. Ji, and J. H. Zhao, Appl. Phys. Lett. **95**, 182505 (2009).
- 16) S. Ohya, H. Kobayashi, and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **83**, 2175 (2003); *ibid* **83**,4450 (2003).
- 17) Y. D. Park, A.T. Hanbicki, S.C. Erwin, C.S. Hellberg, J.M. Sullivan, J.E. Mattson, T.F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B.T. Jonker, Science **295**, 651 (2002).
- 18) F. Tsui, L. He, L. Ma, A. Tkachuk, Y. S. Chu, K. Nakajima, and T. Chikyow, Phys. Rev. Lett. **91**, 177203 (2003).
- 19) Y. Shuto, M. Tanaka, and S. Sugahara, J. Appl. Phys. **99**, 08D516 (2006).
- 20) J.R. Waldrop and R.W. Grant, Appl. Phys. Lett. **34**, 630 (1979); G.A. Prinz and J.J. Krebs, Appl. Phys. Lett. **39**, 397 (1981).
- 21) T. Sands, J.P. Harbison, M.L. Leadbeater, S.J. Allen, G.W. Hull, R. Ramesh, and V.G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. **57**, 2609 (1990).
- 22) M. Tanaka, J.P. Harbison, J. De Boeck, T. Sands, B. Philips, T.L. Cheeks, and V.G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. **62**, 1565 (1993).
- 23) M. Tanaka, J.P. Harbison, T. Sands, T. L. Cheeks, V. G. Keramidas, and G. M. Rothberg, J. Vac. Sci & Technol. **B12**, 1091 (1994); M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, Y.S. Park, T. Shin, and G. M. Rothberg, Appl. Phys. Lett. **65**, 1964 (1994).

- 24) K. Akeura, M. Tanaka, M. Ueki and T. Nishinaga; Appl. Phys. Lett. **67**, 3349 (1995); K. Akeura, M. Tanaka, T. Nishinaga, and J. De Boeck, J. Appl. Phys. **79**, 4957 (1996).
- 25) J. De Boeck, R. Oesterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, and G. Borghs, Appl. Phys. Lett. **68**, 2744 (1996).
- 26) H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka, W. Van Roy, and K. Onodera, Appl. Phys. Lett. **76**, 97 (2000).
- 27) H. Shimizu, M. Miyamura, and M. Tanaka, J. Vac. Sci. & Technol. **B18**, 2063 (2000); M. Tanaka, H. Shimizu, and M. Miyamura, J. Cryst. Growth **227-228**, 839 (2001).
- 28) H. Akinaga, M. Mizuguchi, K. Ono, and M. Oshima, Appl. Phys. Lett. **76**, 357 (2000).
- 29) M. Yokoyama, T. Ogawa, A.M. Nazmul, and M. Tanaka, J. Appl. Phys. **99**, 08D502 (2006).
- 30) P. N. Hai, M. Yokoyama, S. Ohya, and M. Tanaka, Physica **E32**, 416 (2006); P. N. Hai, M. Yokoyama, S. Ohya, and M. Tanaka; Appl. Phys. Lett. **89**, 242106 (2006).
- 31) P. N. Hai, S. Ohya, and M. Tanaka, Nature Nanotechnology **5**, 593 (2010).
- 32) P. N. Hai, S. Ohya, M. Tanaka, S. E. Barnes, and S. Maekawa, Nature **458**, 489 (2009).
- 33) <http://www.cryst.t.u-tokyo.ac.jp/> ,
<http://www.u-tokyo.ac.jp/coe/english/achievements/report01.html> ,
<http://www.youtube.com/watch?v=YbU9-NxmS78&feature=channel> ,
- 34) Masaaki Tanaka, Masafumi Yokoyama, Pham Nam Hai, and Shinobu Ohya, *Semiconductors and Semimetals*, Volume **82**, pp.455-485, Elsevier, 2008.
- 35) Masaaki Tanaka and Shinobu Ohya, "Spintronic Devices Based on Semiconductors", *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Vol. **6**, pp.540-562, Elsevier (Amsterdam), February 2011.
- 36) M. Tanaka, S. Ohya, Y. Shuto, S. Yada, and S. Sugahara, "III-V and Group-IV Based Ferromagnetic Semiconductors for Spintronics", *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Vol. **4**, pp.447-462, Academic Press (Oxford), February 2011.
- 37) Shinobu Ohya, Kenta Takata, and Masaaki Tanaka, Nature Physics **7**, 342 (2011).

著者紹介



氏名 田中 雅明

専門分野 電子材料物性、デバイス

1980年代の半導体低次元量子ヘテロ構造から始まって、金属・半金属・磁性金属・磁性半導体を含む半導体エピタキシャル薄膜や多層膜・ヘテロ構造・ナノ構造の成長、物性探索、デバイス応用の研究に従事。1990年代初めから約20年にわたってスピン機能材料とスピントロニクスの開拓研究を行っている。Science (知的好奇心) と Engineering (社会のニーズ) の両方の視点を持ちたいと思っている。

磁気化学を基盤とした新規磁性物質の創成

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

本研究室では、スピン化学に着目し、磁気相転移、強誘電相転移、熱的相転移、光誘起相転移などを示す新規物質の創製を行い、光磁性および非線形磁気光学といった光と磁気の相関現象等に関する研究を推進してきた。また、化学的合成を駆使することで巨大な保磁力を示すイプシロン型酸化鉄(ϵ -Fe₂O₃)や光可逆金属 - 半導体転移を示すラムダ型五酸化三チタン (λ -Ti₃O₅)といった新規金属酸化物ナノ微粒子の合成を行ってきた。本稿では、分子設計に基づく新規磁性体の合成と光磁性の観測、巨大保磁力および高性能ミリ波吸収特性を示すイプシロン型酸化鉄、光可逆金属 - 半導体転移を示すラムダ型五酸化三チタンについて紹介する。

分子設計に基づく新規磁性体の合成と光磁性の観測

金属錯体は、スピン間の相互作用を考慮して、スピン源である金属イオンや配位子を選択することが可能であり、設計性に優れている。その中でも当研究室では、シアノ架橋型金属錯体を用いて、ゼロ次元ハイスピンクラスターから一次元、二次元、三次元構造をした金属錯体磁性材料を合理的に設計・合成してきた。また、金属イオンまわりの配位構造の多様性やシアノ基の持つ柔軟性に着目し、光・熱・圧力などの物理的刺激、および湿度・分子吸着・ガス吸着などの化学的刺激に対して応答する機能性金属錯体磁性体を創製してきた [1-12]。例えば、温度により磁化が二回反転する磁性体[1]、負の保磁力を示す磁性体[2]、湿度応答型磁性体[3]、溶媒蒸気に応答するポーラス磁性体[4]、光で磁極が反転する磁性体[5]、可逆的光磁性体 [6-9]、強誘電・強磁性金属錯体[10]、磁化誘起第二高調波発生(MSHG)[11]などの新規な磁性体を報告してきた [12]。以下に、RbMnFe ヘキサシアノ錯体、CuMo オクタシアノ錯体、CoW オクタシアノ錯体で観測された、可逆的な光磁性現象について紹介する。

RbMnFe ヘキサシアノ錯体の可視光可逆光磁性[7]

プルシアンブルー類似体の一種である RbMn[Fe(CN)₆]·0.5H₂O 錯体は、高温相 (Mn^{II}-NC-Fe^{III}) から低温相 (Mn^{III}-NC-Fe^{II}) への電荷移動相転移、およびそれに伴う 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を示す物質である (図 1a)。フェロ磁性体である低温相 (キュリー温度 (T_c) = 12 K) に、532 nm 光を照射すると磁化が減少し、さらに 410 nm 光を照射することによって磁化が回復する (図 1b)。この現象は、532 nm 光と 410 nm 光を交互に照射することにより繰り返し観測される。この光磁気効果は、図 1c に示すスキームで説明される。532 nm 光を照射することにより金属間電荷移動 (MM'CT) 吸収 (Fe^{II}→Mn^{III}) が励起され、低温相 (Mn^{III}-Fe^{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 (Mn^{II}-Fe^{III}) となる。一方、410 nm 光照射では [Fe(CN)₆]³⁻ の金属配位子間電荷移動 (LMCT) 吸収 (CN⁻→Fe^{III}) 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 *c* 軸方向に Mn^{II} のスピンの整列したフェロ磁性体、532 nm 光で生成した光誘

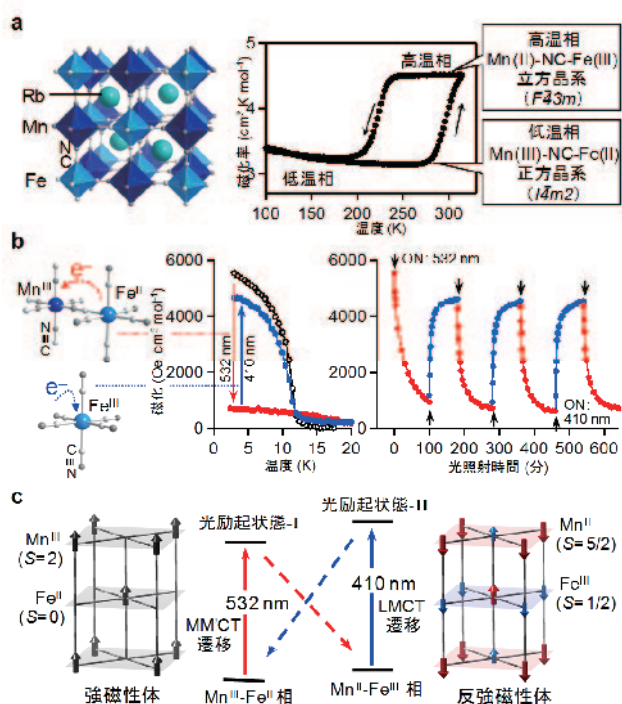


図 1. RbMnFe ヘキサシアノ錯体の可視光可逆光磁性. (a) 結晶構造と磁化率の温度依存性. (b) 光照射前後の磁化曲線と磁化の光照射時間依存性. (c) 反応スキームと磁気秩序.

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間の光スイッチングを示す物質は、本例が初めてである。

CuMo オクタシアノ錯体の可視光可逆光磁性[8]

オクタシアノ金属錯体 $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は可視部に MMCT 吸収を示す常磁性体である。この錯体に 3 K で 473 nm 光照射をすると自発磁化が誘起され、 $T_c = 25$ K のフェロ磁性体となる (図 2a)。これは Mo^{IV} からの Cu^{II} への光誘起電荷移動に起因している。全てのサイトが電荷移動したと仮定したときの組成は $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ であり、未反応の Cu^{II} が存在する。この残留した Cu^{II} (S= 1/2) と生成した Mo^{V} (S= 1/2) の間で超交換相互作用が生じ、強磁性が発現したと考えられる (図 2b)。一方、この強磁性状態に 520 nm 以上の光を照射した場合には、磁化の減少が観測される。図 2a に 658 nm, 785 nm, 840 nm レーザー光を照射した際の磁化減少の様子を示す。この可逆的光磁性を混合原子

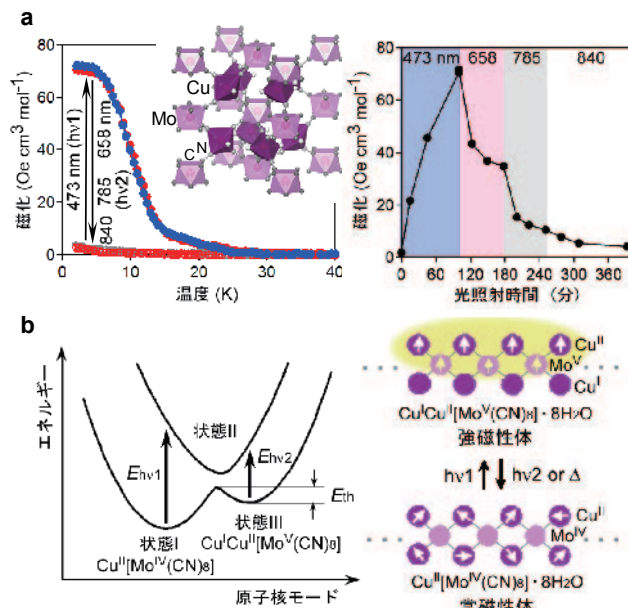


図 2. CuMo オクタシアノ錯体の可視光可逆光磁性. (a) 構造図と光照射前後の磁化曲線および磁化の光照射時間依存性. (b) クラス II 混合原子価錯体におけるエネルギーダイアグラムとメカニズム.

アグラムに照らして考察すると、金属間電荷移動吸収帯 ($E_{h\nu1}$) の光照射により原子価異性体が生成し、逆電荷移動吸収帯 ($E_{h\nu2}$) の光励起により初期状態に復元したと考えられる (図 2b)。最高の磁気相転移温度と最大の保磁力を示す CoW オクタシアノ錯体の光磁性[9]

$\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (図 3a) は電荷移動型相転移現象を示し、低温相 [$\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{S}= 0)-\text{W}^{\text{IV}}_2(\text{S}= 0)-\text{Co}^{\text{II}}(\text{S}= 3/2)$] では 750 nm 付近に強い $\text{W}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ の MMCT 吸収帯を持ち、高温相 [$\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{S}= 3/2)-\text{W}^{\text{V}}_2(\text{S}= 1/2)$] では 500 nm 付近で強い吸収帯を持つ。常磁性を示す低温相に光照射 (840 nm) を行ったところ、 $T_c = 40$ K, 保磁力 (H_c) = 12000 Oe を示す光強磁性相が生成した (図 3b)。この光強磁性相に 532 nm 光を照射すると磁化は減少した。この磁化の増減は 840 nm 光と 532 nm 光を交互に照射することにより繰り返し観測可能である (図 3c)。この可視光可逆な光磁性現象は、常磁性体の [$\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{S}= 0)-\text{W}^{\text{IV}}_2(\text{S}= 0)-\text{Co}^{\text{II}}(\text{S}= 3/2)$] と強磁性体の [$\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{S}= 3/2)-\text{W}^{\text{V}}_2(\text{S}= 1/2)$] の間の可逆的な電荷移動型相転

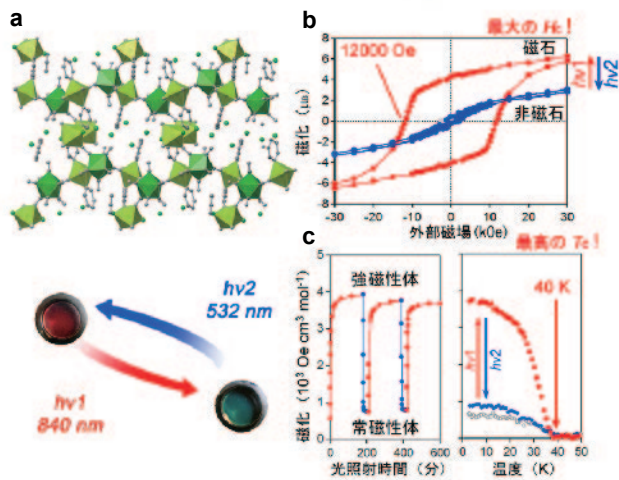


図 3. CoW オクタシアノ錯体の可視光可逆光磁性.
(a) 結晶構造および高温相と低温相の写真. (b) 光照射前後の磁気ヒステリシス. (c) 磁化の光照射時間依存性と光照射前後の磁化曲線.

価錯体のエネルギーダイ移に由来すると考えられる。 $T_C=40\text{ K}$ および $H_C=12000\text{ Oe}$ は報告されている同系列の光磁性体の中で最高、最大の値である。

巨大保磁力および高性能ミリ波吸収特性を示すイプシロン型酸化鉄

我々は、逆ミセルゾルゲル法という化学的合成手法を駆使することによってイプシロン型酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ナノ微粒子を単相で得ることに初めて成功し、この物質が室温で 20 kOe という金属酸化物で最大の保磁力を示すことを報告した (図 4) [13]。この $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では Fe^{3+} イオンを他種の金属イオンで置換することが可能であり、In、Ga、および Al 置換体などを合成し、磁気相転移温度や保磁力といった磁気特性の制御に成功している。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ磁性体は、次世代高密度磁気記録材料としての応用展開が期待されている。また、ガリウム置換型 $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ微粒子では置換量に応じて $30\text{ GHz}\sim 150\text{ GHz}$ 、アルミニウム置換型 $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ微粒子では $94\text{ GHz}\sim 182\text{ GHz}$ のミリ波領域 ($30\text{-}300\text{ GHz}$) で自然共鳴としては世界最高周波数の共鳴を示すことを見出した [14,15]。現在、大容量データを伝送するための次世代通信方式としてミリ波を用いた高速無線通信法が注目を集めており、金属置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ミリ

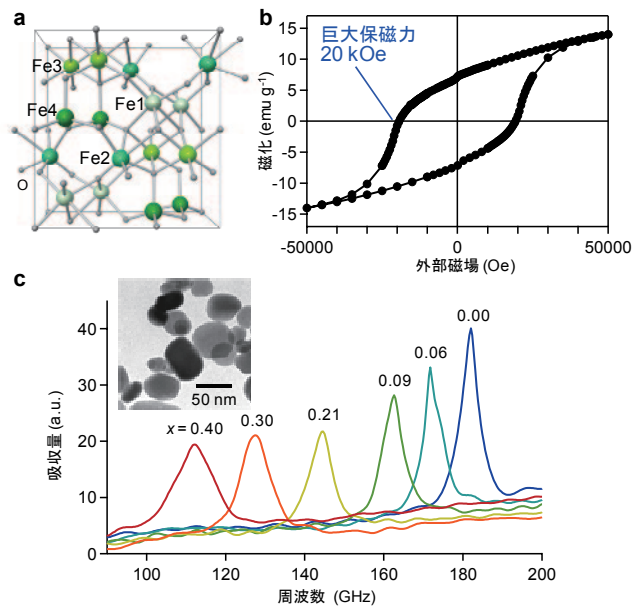


図 4. 巨大保磁力を示すイプシロン型酸化鉄.
(a) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造. (b) 室温における $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁気ヒステリシス. (c) $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の自然共鳴. 挿入図は $x=0.09$ の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真.

波吸収体は、将来のミリ波吸収材料やミリ波アイソレーターなどへの応用が期待される。

光可逆金属-半導体転移を示すラムダ型酸化チタンの創製

化学的なナノ微粒子合成手法により、既報の Ti_3O_5 バルク材料の結晶構造とは異なる結晶構造体である新種の金属酸化物・ラムダ型五酸化三チタン ($\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$) を合成することに成功した (図 5) [16]。この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は、光触媒材料として用いられている二酸化チタン (TiO_2) ナノ微粒子を焼成する簡易的な方法でも生成でき、一度に大量合成することも可能である。この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は金属的な性質を示す黒色の物質で、室温で 532 nm あるいは 355 nm パルスレーザー光を照射すると、ラムダ型からベータ型 ($\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$) へ光誘起相転移を示す (図 5)。次に、 410 nm レーザー光を照射すると逆方向への光誘起相転移を引き起こしラムダ型に戻ることが観測された。また、この可逆的な光誘起相転移は、適切な光強度条件下では 532 nm パルスレーザー光のみを繰り返して照射するだけでも、

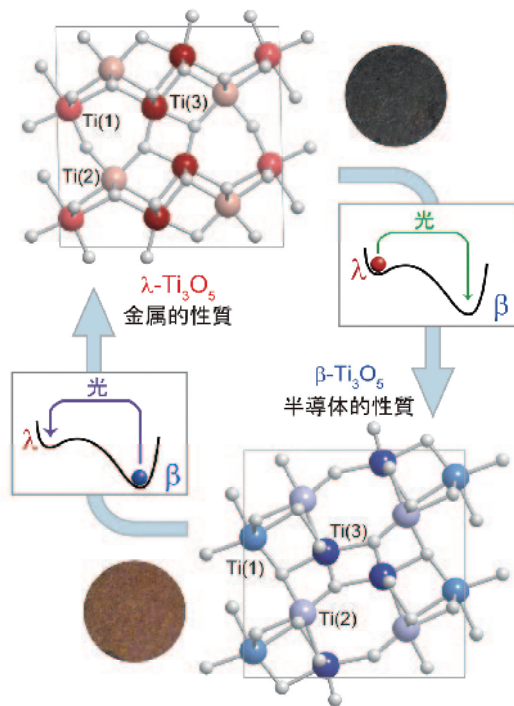


図 5. λ - Ti_3O_5 における光可逆な金属-半導体相転移. λ - Ti_3O_5 と β - Ti_3O_5 の結晶構造およびレーザー光照射による相転移の色相とメカニズム.

λ 相 \rightarrow β 相 \rightarrow λ 相 \rightarrow β 相 \rightarrow ... と繰り返し観測することが可能である。熱力学的な理論計算により、今回観測された光誘起金属-半導体相転移は、エネルギー的に準安定な状態にある λ - Ti_3O_5 と真の安定相である β - Ti_3O_5 とが、光により可逆的に相転移する現象であることが明らかとなった。室温で光誘起相転移を示す金属酸化物は、本物質が世界で初めてである。また、チタン原子と酸素原子という埋蔵量豊富なありふれた元素のみから構成される物質であり、 λ - Ti_3O_5 は環境に優しいサステイナブルかつ経済的コストが安価な超高密度光記憶材料としての可能性を秘めた材料であるといえる。

これまでに紹介してきた物質以外にも、最近では、光でスピントロニクス現象を引き起こし磁化を誘起するという新しい光磁性体 FeNb オクタシアノ金属錯体の創製に成功している[17]。このようなメカニズムにもとづいた光磁性体は本物質が

初めてである。金属錯体は、新規な機能材料を模索するためのモデル物質として優れた系である。これらの研究により得た知見を活かし、産業への応用という観点から金属酸化物系への展開を目標の一つとし、研究を行っていきたいと考えている。

謝辞：本研究において、寒剤を常に供給して下さいった東京大学低温センターに深く感謝いたします。本研究の一部は、科学技術振興機構 CREST プロジェクト、科学研究費補助金若手研究 S、最先端・次世代研究開発支援プログラム、旭ガラス財団、泉財団、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」の支援を受け一環として行われました。

参考文献

- [1] S.Ohkoshi, Y.Abe, A.Fujishima, and K.Hashimoto, Phys. Rev. Lett. **82**, 1285 (1999). (Nature “News & Views”).
- [2] S.Ohkoshi, T.Hozumi, and K.Hashimoto, Phys. Rev. B **64**, 132404 (2001).
- [3] S.Ohkoshi, K.Arai, Y.Sato, and K.Hashimoto, Nature Materials. **3**, 857 (2004).
- [4] S.Ohkoshi, Y.Tsunobuchi, H.Takahashi, M.Shiro, and K.Hashimoto, J. Am. Chem. Soc. **129**, 3084 (2007).
- [5] S.Ohkoshi, S.Yorozu, O.Sato, T.Iyoda, A.Fujishima, and K.Hashimoto, Appl. Phys. Lett. **70**, 1040 (1997).
- [6] 大越慎一, 化学と工業, **62**, 882 (2009).
- [7] (a)H.Tokoro, S.Ohkoshi, and K.Hashimoto, Appl. Phys. Lett. **82**, 1245 (2003). (b)H.Tokoro, S.Miyashita, K.Hashimoto, and S.Ohkoshi, Phys. Rev. B, **73**, 172415 (2006). (c)H.Tokoro, T.Matsuda, T.Nuida, Y.Moritomo, K.Ohoyama, E.D.L.Dangui, K.Boukheddaden, S.Ohkoshi, Chem. Mater. **20**, 423 (2008). (d)H.Tokoro and

- S.Ohkoshi, Appl. Phys. Lett. **93**, 021906 (2008).
- [8] S.Ohkoshi, H.Tokoro, T.Hozumi, Y.Zhang, K.Hashimoto, C.Mathoniere, I.Bord, G.Rombaut, M.Verelst, C.C.D.Moulin, and F.Villainet, J. Am. Chem. Soc. **128**, 270 (2006).
- [9] (a)S. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, and K. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc. **128**, 5320 (2006). (b)S.Ohkoshi, Y.Hamada, T.Matsuda, Y.Tsunobuchi, and H.Tokoro, Chem. Mater. **20**, 3048 (2008).
- [10] S.Ohkoshi, H.Tokoro, T.Matsuda, H.Takahashi, H.Irie, and K.Hashimoto, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 3238 (2007).
- [11] (a)T.Kanai, S.Ohkoshi, A.Nakajima, T.Watanabe, and K.Hashimoto, Adv. Mater. **13**, 487 (2001). (b)T.Nuida, T.Matsuda, H.Tokoro, S.Sakurai, K.Hashimoto, and S.Ohkoshi, J. Am. Chem. Soc. **127**, 11604 (2005). (c)C.Train, T.Nuida, R.Gheorghe, M.Grusselle, and S.Ohkoshi, J. Am. Chem. Soc. **131**, 16838 (2009).
- [12] (a)T.Mahfoud, G.Molnar, S.Bonhommeau, S.Cobo, L.Salmon, P.Demont, H.Tokoro, S.Ohkoshi, K.Boukheddaden, and A.Bousseksou, J. Am. Chem. Soc. **131**, 15049 (2009). (Nature Chemistry “News & Views”). (b)S.Ohkoshi, K.Nakagawa, K.Tomono, K.Imoto, Y.Tsunobuchi, and H.Tokoro, J. Am. Chem. Soc. **132**, 6620 (2010). (Nature Asia Materials “Research Highlight”)
- [13] (a)J.Jin, S.Ohkoshi, and K.Hashimoto, Adv. Mater. **16**, 48 (2004). (b)S.Ohkoshi, A.Namai, and S.Sakurai, J. Phys. Chem. C **113**, 11235 (2009). (c)S.Sakurai, A.Namai, K.Hashimoto, and S.Ohkoshi, J. Am. Chem. Soc. **131**, 18299 (2009).
- [14] S.Ohkoshi, S.Kuroki, S.Sakurai, K.Matsumoto, K.Sato, and S.Sasaki, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 8392 (2007).
- [15] A.Namai, S.Sakurai, M.Nakajima, T.Suemoto, K.Matsumoto, M.Goto, and S.Ohkoshi, J. Am. Chem. Soc. **131**, 1170 (2009). (New Scientist, BBC World News, BBC Radio)
- [16] S.Ohkoshi, Y.Tsunobuchi, T.Matsuda, K.Hashimoto, A.Namai, F.Hakoe, and H.Tokoro, Nature Chemistry, **2**, 539 (2010). (Nature Chemistry “News & Views”, Nature Materials “Commentary”)
- [17] S.Ohkoshi, K.Imoto, Y.Tsunobuchi, S.Takano, and H.Tokoro, Nature Chemistry, in press (2011).

著者紹介



氏名: 所 裕子

所属: 東京大学大学院理学系研究科
化学専攻 特任助教

専門分野: 磁性学、物理化学、固体物性



氏名: 大越 慎一

所属: 東京大学大学院理学系研究科
化学専攻 教授

専門分野: 磁性学、物理化学、磁気化学、
光化学

超伝導体/強磁性体2層膜におけるいくつかの現象の 磁気光学イメージング

東京大学・工学系研究科

為ヶ井強、中尾吉男、S. Mohan、土屋雄司、仲島康行

超伝導体と強磁性体は、それぞれ磁氣的に相反する特性を持つ系の代表格である。これら2種類の物質を貼り合わせたときに起こる現象が最近注目を集めている。本稿では、このような超伝導体/強磁性体2層膜で展開される興味ある現象のいくつかについて、磁気光学イメージング法により観察した例を紹介する。

1. はじめに

2011年はKamerlingh Onnesが超伝導を発見してから100周年に当たる[1]。良く知られているように、超伝導体はゼロ抵抗と完全反磁性で特徴づけられる。後者は、磁束の侵入をほぼ完全に排除する現象である。一方、対局にある物質群が強磁性体である。典型的には物質中のスピンがある一方向に揃い、試料内部だけでなく外部にも大きな磁場を発生する。実際には試料外部での漏れ磁場のエネルギーまで含めた全系のエネルギーを下げる為に様々な磁区構造をとることが知られている[2]。では、超伝導体と強磁性を貼り合わせたら何が起こるのだろうか？この状況はもう少し正確には、超伝導体と強磁性体とに電子のやり取りが有るかどうかで場合分けが必要となる。本稿では簡単のため、絶縁体の強磁性体を扱う。その中でも最も簡単な超伝導体/強磁性体2層膜における現象に焦点を当てる。具体的には以下の3つの現象を紹介する。すなわち、超伝導体/強磁性体2層膜における(1)反転磁区超伝導[3-5](2)磁区構造による磁束量子のガイド運動[6,7](3)磁区幅の縮小[8-12]、である。強磁性体が金属である場合には、そこにしみ出した超伝導波動関数の位相が交換磁場により変化するため、強磁性金属の厚さの関数として特徴的な振動現象を示すことが知られている。

2. 実験

本稿で紹介する実験では、全てにおいて超伝導体としてPb、強磁性体としてガーネットを用いている。Pb薄膜は高真空蒸着装置($p \sim 1 \times 10^{-8}$ Torr)を用いて真空蒸着により作製した。必要に応じて作製後アニールを施し、試料中の欠陥密度を減少させている。ガーネットは、液相エピタキシャル法により作製されたものを三菱ガス化学および東北大金研から提供を受けた。

超伝導体、強磁性体、または2層膜の磁化測定は通常のSQUID磁束計を用いて行った。また、超伝導体中における磁束の排斥、磁束の侵入、強磁性体における磁区構造の観察には磁気光学法を用いた[13]。この手法は試料とは別の磁性ガーネット膜中でのファラデー効果を用いたものである。また、取得された磁気光学像の質を向上し、照明の不均一性やガーネット膜の傷等を見にくくするため差像法を用いている[14,15]。試料の冷却にはHeフロー型クライオスタット(Microstat II, Oxford Instruments)を用い、約4Kまでの測定を行っている。また、磁場は手作りの小型磁石で800 Oe程度まで印加している。磁気光学像は冷却CCD(ORCA-ER, Hamamatsu)を用いて取得している。温度の設定、磁場の印加、磁気光学像の取得は全てLab Viewにより制御されている。

3. 結果

3.1 反転磁区超伝導

まず始めに、反転磁区超伝導の可視化について紹介する。反転磁区超伝導が存在すること自体は超伝導体/強磁性体2層膜における超伝導体の電気抵抗が臨界磁場を超える磁場範囲においても減少していることから確認されてきた[4]。また、その後、走査型レーザー顕微鏡を用いた観測でも何らかの兆候が得られている[5]。我々は Pb/ガーネット2層膜において磁気光学イメージングを行った。このとき、Pbを十分にアニールし、磁束の排斥(マイスナー効果)が見え易いようにすることが重要である。図1は6 Kにおける Pb/ガーネット2層膜の磁気光学像の磁場依存性である。磁場変化の範囲が狭いので、ガーネットの磁区も大きな変化をしていない。また、顕著な局所磁場の変化も無いように見える。しかし、詳しく見ると $H=70$ Oe 付近で、色の濃い反転磁区のごく近傍が明るくなり、それらの間が暗くなっていることが分かる。この変化をより明瞭に示すため、図1(a)の点線に沿って局所磁場プロフィールを示したのが図2で

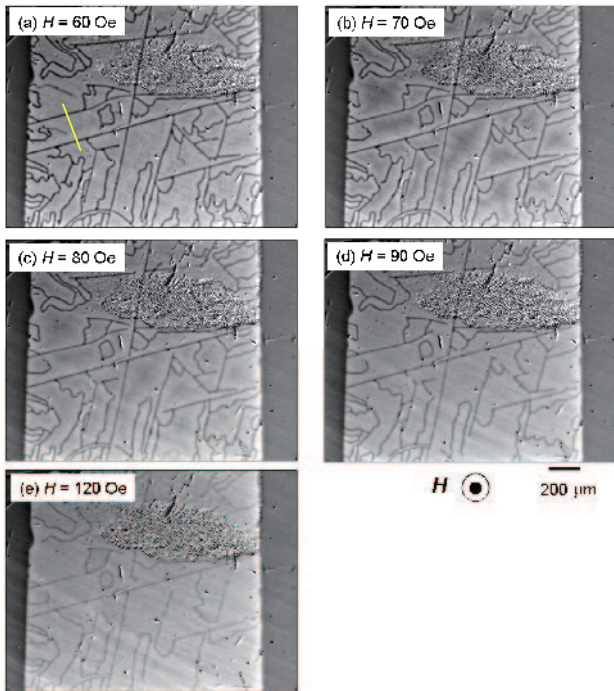


図1 Pb/ガーネット2層膜の $T=6$ Kにおける磁気光学イメージ： $H=(a)60$ Oe、 $(b)70$ Oe、 $(c)80$ Oe、 $(d)90$ Oe、 $(e)120$ Oe。

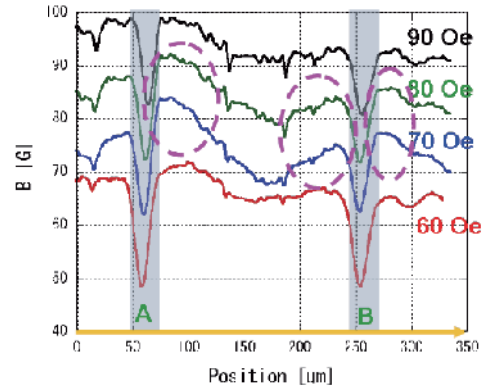


図2 図1(a)中の黄色の直線に沿った局所磁場プロフィール。

ある。 $H=70$ Oe, 80 Oeにおいて、反転磁区A, Bの両脇の磁束密度が高まっていることが分かる。これは、反転磁区上のPbの感じる局所磁場が臨界磁場を下回り、その部分でマイスナー効果が生じ磁束を排除したため、周囲の磁束密度が高まったと解釈される。さらに外部磁場が増加し $H=90$ Oeでは、再び局所磁場が正の臨界磁場を超えた為に、磁束の排斥が見られなくなったと考えられる。

3.2 磁壁に沿った磁束の運動

強磁性体の磁区構造が磁束の運動に与える影響を調べる為には、磁区構造が単純である方が良い。これまでにも、ストライプ磁区を示すパーマロイをNbSe₂単結晶に蒸着し、磁束侵入に異方性が現れることが報告されている[6]。我々は、強磁性体としてガーネットの代表であるYIG(イットリウム鉄ガーネット)を用い、その上にPb膜を成長し、磁束の運動に対する磁区構造の影響を調べた。このとき、膜厚は1000 Åであるので、Pbは第2種超伝導体として振る舞っていると考えられる。用いたYIGは、幅3 μm程度のストライプ磁区を持ち、その磁区構造は膜面に垂直に200 Oe程度の磁場を印加してもほとんど変化しない。一方、膜面と平行に磁場を印加すると10 Oe程度の磁場で、ストライプ磁区を印加磁場の方向に揃えることができる。この性質を用いて、Pbの T_c より上の温度で、弱い面内磁場によりストライプ磁区を制御した後、面内磁場を取り除き、

試料を T_c 以下に冷却した。その後、面垂直磁場を徐々に印加したときの磁束の侵入の様子を磁気光学イメージングにより捉えた。図 3 (a)(b) は $T=5.8$ K、 $H=16$ Oe における磁束侵入の様子である。面内磁場を矢印の方向に印加していたので、ストライプ磁区も矢印の方向に揃っている。これらのイメージで明るい領域は、正の磁束が侵入した領域を表す。明らかに、ストライプ磁区に沿った磁束の侵入が見られている。直感的には、正の磁化を持った磁区上に磁束が選択的に侵入しそうであるが、観測されたスジ状の磁束の侵入領域の幅は磁区幅の $\sim 3 \mu\text{m}$ よりもはるかに大きい。このような直線状(fingering)の磁束侵入は、単純な超伝導薄膜でも温度領域により見られることがある。しかし、その場合にはもっと密度の高い直線状の侵入が見られる。一方、熱不安定性が関与する樹枝状(dendritic)侵入の場合には、まばらでランダムな侵入が観測される[16]。図 3 (c)(d) に $T=5.8$ K と 6.6 K における磁束侵入の温度依存性を示す。どちらも、ほぼ磁束が試料の中心まで到達する磁場で比較をしている。この比較から明らかのように高温ほど、磁束侵入の異方性が大きくなっている。磁束に対しては、試料中に自然に存在するピン止めポテンシャルと、磁区構造によるポテンシャル

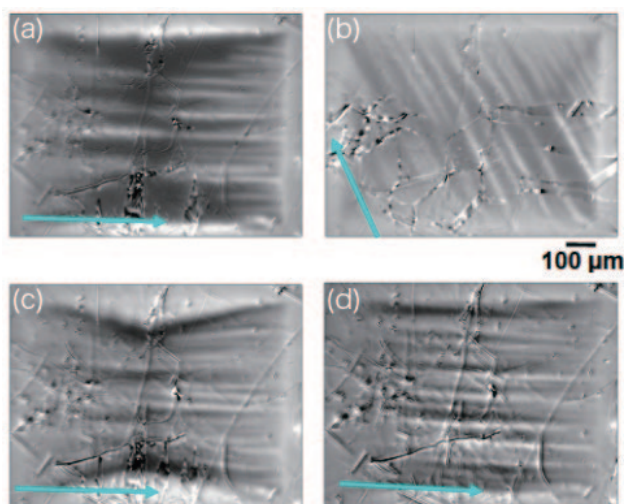


図 3 Pb/YIG 2 層膜における磁束侵入の磁気光学イメージ : (a)(b) $T=5.8$ K, $H=16$ Oe、(c) $T=5.8$ K, $H=40$ Oe、(d) $T=6.6$ K, $H=16$ Oe。YIG のストライプ磁区は全て矢印の方向に走っている。

が作用する。前者が大きな温度依存性を示すのに対し、後者は磁区構造が低温ではほぼ不変であり、その特徴的な長さが磁場侵入長よりはるかに長いことから、温度依存性が小さいと考えられる。このため、より高温で異方性が顕著になり、磁束侵入により大きな異方性が現れると考えられる。

3.3 磁区幅の縮小

強磁性体の磁区幅は漏れ磁場のエネルギーと磁壁のエネルギーの和が最小になるという条件で決定される。しかし、超伝導/強磁性体 2 層膜では、超伝導側への磁束の侵入がほぼ禁止されるため、漏れ磁場のエネルギーが増大する。そのため、磁区幅を減少させることにより全系のエネルギーが最小となる。理論的には、Bulaevskii により有限の磁場侵入長 λ を持つ超伝導体について磁区幅の縮小が計算された[8]。しかし、Sonin により計算が訂正され、最大でも $(2/3)^{1/2} \sim 0.82$ 程度までしか縮小しないことが明らかにされた[9]。しかし、実験的検証は全くなされて来なかった。我々は、Pb/ガーネット 2 層膜を用いてこの検証を試みた。

まず、ガーネットの半分のみ Pb を蒸着し磁気光学イメージングを行った所、確かに Pb の有無によりガーネットの磁区が影響を受けるものの、ガーネット自身の磁場履歴による効果の方がずっと大きいことが明らかとなった[17]。これは、ガーネット中の磁壁がピン止めを受けていることによる。実は、強磁性体中の磁壁のピン止めやダイナミクスは、超伝導体中の磁束や低次元導体中の電荷密度波の運動と関係している。しかし、低温における磁壁の振る舞いについてはほとんど研究されてきていないのが現状である。いずれにしろピン止め効果を実効的に弱めることで系を熱平衡に近づけることが必要なので、交流消磁によりこれを実現した。図 4 は、迷路状磁区を持つガーネットに膜厚の異なる Pb 薄膜を蒸着した試料の低温での交流消磁後の磁区構造である。Pb 膜厚が厚い程、磁区幅が縮小していることが明らかである。

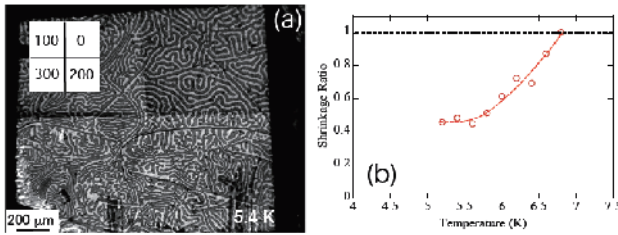


図4 (a) Pb/ガーネット2層膜の交流消磁後の磁区構造。左上の数字は各部分における Pb の膜厚 (nm)。(b)磁区幅縮小率の温度依存性。

ところが、その縮小率は、理論で予測される最小値 0.82 倍を超え、図 4 (b)に示すように低温でおよそ 0.5 倍にまで達している。その後の検討の結果、実は Pb 内での磁束のピン止めがまだ効いており、交流消磁をしても磁束がトラップされ、系が十分に熱平衡状態に達していないことが明らかになった[18]。実は、図 4 に示す状態は、強磁性体の磁区と磁束とが織りなす新しい状態であることが最近提案されている[19]。ここで、薄膜の Pb を用いることを諦め、高品質の単結晶の Pb にガーネットを密着させることにより、磁区幅縮小の観察を試みた。ここで用いた直径 5 mm の Pb の単結晶は、Ames 研究所の Prozorov 氏より提供を受けたものであり、最近第 1 種超伝導体の中間状態が泡状であることを証明したものと同一のものである[20]。図 5 (a)は Pb 単結晶のみを T_c 以下に冷却し、交流消磁を行った後のトラップされた磁束の分布である。高品質の単結晶と言えども、磁場を印加した後にそれを取り除けば、結晶中に磁束がトラップされる。しかし、結晶の端付近には大きな電流が流れ、磁束を試料中心に運ぼうとするので、磁束の存在しない領域ができる（黄色い矢印で示されるバンド状の領域）。すなわち、この領域は理想的なマイスナー効果を示す超伝導体と見なすことができる。この部分に迷路磁区を持つガーネットを密着させ、冷却・交流消磁の後、その磁区を磁気光学イメージングにより観察したものが図 5 (b)である。実線および破線は、Pb 結晶の端およびマイスナー領域の端を示す。一見すると分かり

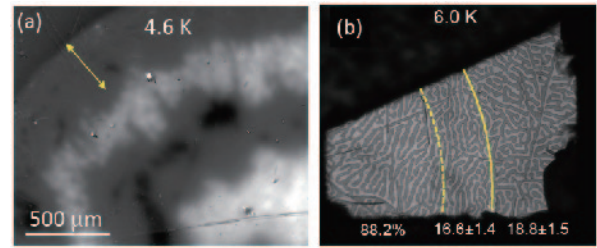


図5 (a)Pb 単結晶の交流消磁後のトラップされた磁束分布の磁気光学イメージ。(b)Pb 単結晶/ガーネット系における交流消磁後の磁区構造。図中の数字は各領域における磁区幅とその誤差(μm)。

にくい、マイスナー領域上の磁区幅が縮小している。定量的に評価するため、複数の箇所での磁区幅を計測し平均を取った数字(μm)が図中に示してある。マイスナー領域上にあるガーネットの磁区幅の縮小率はおおよそ 0.88 倍である。これは、理論的予測より大きい、Pb 単結晶とガーネットの間に有限の間隔が有ると考えることにより理解できる。Ref.[11]と同様の計算を、超伝導体と強磁性体との間に有限の間隔 d があいた場合に拡張することにより、磁区幅の縮小率を d の関数として計算できる[12]。その結果、 $d=4.5\mu\text{m}$ のときに、実験結果を説明できることが明らかとなった。

磁区幅縮小をより正確に理解するには、磁区の 3次元構造を考慮する必要がある。既存の理論では簡単のため、磁区はストライプ磁区であり、その幅はその高さよりも十分小さいと仮定している。しかし、実際の磁区幅はその高さよりも広い為、このことを考慮した理論と比較する必要がある。

4. まとめ

超伝導体/強磁性体 2層膜で見られる興味ある現象を 3種類紹介した。超伝導体と強磁性体を組み合わせた最も単純な系である 2層膜でさえ、このように多様な現象を示す。さらに層数を増やしたり、微細構造を導入することにより、発現する現象は飛躍的に多彩になると期待される。また、どの現象も磁気光学イメージングと言う単純であるが強力な手法により研究されていることを強調

してまとめとしたい。

参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 120b, 122b, 123a (1911).
- [2] A. Hubert and R. Schafer, “Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures”, Springer (1998).
- [3] A. Yu. Aladyshkin, A. I. Buzdin, A. A. Fraerman, A. S. Mel’nikov, D. A. Ryzhov, and A. V. Sokolov. Phys. Rev. B **68**, 184508 (2003).
- [4] Z. R. Yang, M. Lange, A. Volodin, R. Szymczak, and V. V. Moshchalkov, Nat. Mater. **3**, 793 (2004).
- [5] J. Fritzsche, V.V. Moshchalkov, H. Eitel, D. Koelle, R. Kleiner, and R. Szymczak, Phys. Rev. Lett. **96**, 247003 (2006).
- [6] V. Vlasko-Vlasov, U. Welp, G. Karapetrov, V. Novosad, D. Rosenmann, M. Iavarone, A. Belkin, and W.-K. Kwok, Phys. Rev. B **77**, 134518 (2008).
- [7] A. Belkin, V. Novosad, M. Iavarone, J. Pearson, and G. Karapetrov, Rev. B **78**, 180506 (2008).
- [8] L. N. Bulaevskii and E. M. Chudnovsky, Phys. Rev. B **63**, 012502 (2000).
- [9] E. B. Sonin, Phys. Rev. B **66**, 136501 (2002).
- [10] L. N. Bulaevskii, E. M. Chudnovsky, and M. Daumens, Phys. Rev. B **66** 136502 (2002).
- [11] M. Daumens and Y. Ezzahri, Phys. Lett. A **306**, 344 (2003).
- [12] T. Tamegai, Y. Nakao, S. Mohan, and Y. Nakajima, Supercond. Sci. Technol. **24**, 024015 (2011).
- [13] Ch. Joos, J. Albrecht, H. Kuhn, S. Leonhardt and H. Kronmüller, Rep. Prog. Phys. **65**, 651 (2002).
- [14] A. Soibel, E. Zeldov, M. Rappaport, Y. Myasoedov, T. Tamegai, S. Ooi, M. Konczykowski, and V. B. Geshkenbein, Nature **406**, 282 (2000).
- [15] M. Yasugaki, K. Itaka, M. Tokunaga, N. Kameda, and T. Tamegai, Phys. Rev. B **65**, 212502 (2002).

- [16] C. A. Duran, P. L. Gammel, R. E. Miller, D. J. Bishop, Phys. Rev. B **52**, 75 (1995).
- [17] T. Tamegai, Y. Nakao, Y. Tsuchiya, and Y. Nakajima, Physica C **468**, 1308 (2008).
- [18] Y. Nakao, T. Tamegai, and Y. Nakajima, Physica C **470**, S801 (2010).
- [19] V. Vlasko-Vlasov, U. Welp, W. Kwok, D. Rosenmann, H. Claus, A. A. Buzdin, and A. Melnikov, Phys. Rev. B **82** 100502 (2010).
- [20] R. Prozorov, A. F. Fidler, J. R. Hoberg, and P. C. Canfield, Nat. Phys. **4** 327 (2007).

著者紹介



氏名 為ヶ井強
専門分野 超伝導



氏名 中尾吉男 (現在:(株)フジクラ)
専門分野 超伝導



氏名 S. Mohan
専門分野 超伝導



氏名 土屋雄司
専門分野 超伝導



氏名 仲島康行
専門分野 超伝導

極低温での試料角度と温度の制御

理学系研究科物理学専攻

岡本 徹

希釈冷凍機を用いて得られる極低温領域において、磁場中におかれた半導体試料の角度と温度を高精度に制御するために自作したシステムを簡単に紹介する。

1. はじめに

我々のグループでは、極低温・強磁場の環境下で、半導体ヘテロ接合界面に閉じ込められた2次元電子系の研究を行っている。整数・分数量子ホール効果などの興味深い量子現象を観測するためには液体ヘリウム温度以下の低温環境は不可欠であり、また超伝導マグネットの冷却にも液体ヘリウムを用いている。つまり、低温センターのお世話になりっぱなしである。

磁場中におかれた電子は、ローレンツ力によりサイクロトロン運動と呼ばれる円運動をする。これが量子化されてランダウ準位と呼ばれる離散的な準位が形成されることにより、量子ホール効果などが観測されるのだが、平面に閉じ込められた電子の運動に対しては、平面に垂直な磁場だけが重要である。一方で、電子は磁気モーメントを持っている。磁気モーメントは自由な方向を向くことができるので、磁気モーメントのエネルギーは磁場の絶対値に比例する。電子の運動と磁気モーメントに対する磁場の効果を独立に制御するためには、2次元面に対する磁場の角度を変えてやればよく、多く場合、超伝導マグネット中におかれた試料を回転させることにより実現される。

我々のグループでは、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機[1]を用いて得られる1ケルビン以下の温度領域において、温度・磁場の大きさ・角度を系統的に制御して量子ホール状態間の相転移[2, 3]などの研究を行っている。そのために用いた装置は割と簡単に自作できるため、ひょっとしたら異分野の方々にも

も参考にしていただけるとはなないかと思ひ、この機会に紹介することにした。

2. 回転機構

試料台を回転させる方法は数多くあるが[4]、我々は最も単純なワイヤー方式を用いている。以前、ウォームギアを使用したこともあるが、回転時の発熱が大きく、極低温領域で温度を一定に保ったまま角度を変化させることはできなかった。ワイヤー方式は、回転時の発熱がほとんどないだけでなく、簡単でスペースを取らないため、既存の冷凍機にも後付で組み込めるといった長所がある。我々のグループでは半導体の劈開表面に作られた2次元電子系の研究も行っているが[5-7]、低温・超高真空中での結晶劈開にもワイヤーによる試料回転機構を利用している。

図1に回転機構の概念図を示す。また、図2は回転試料台の写真である。直径20 mmの試料台円板部を2本のワイヤーによって引っ張ることによって、我々の研究に必要な90度以上の回転角が確保されている。試料は、円板部と直交した平板部に装着されている。0.1 mmのステンレス製ワイヤーは、1本はリン青銅のパネにつながれている。もう1本はCuNiチューブによって上部にガイドされ、ネジにより上下する金属棒に4.2 Kフランジ直下で接続されている。振動や温度変化による伸縮による影響を避けるために、ワイヤーを室温部まで延ばさないことは重要だと考えている。ま

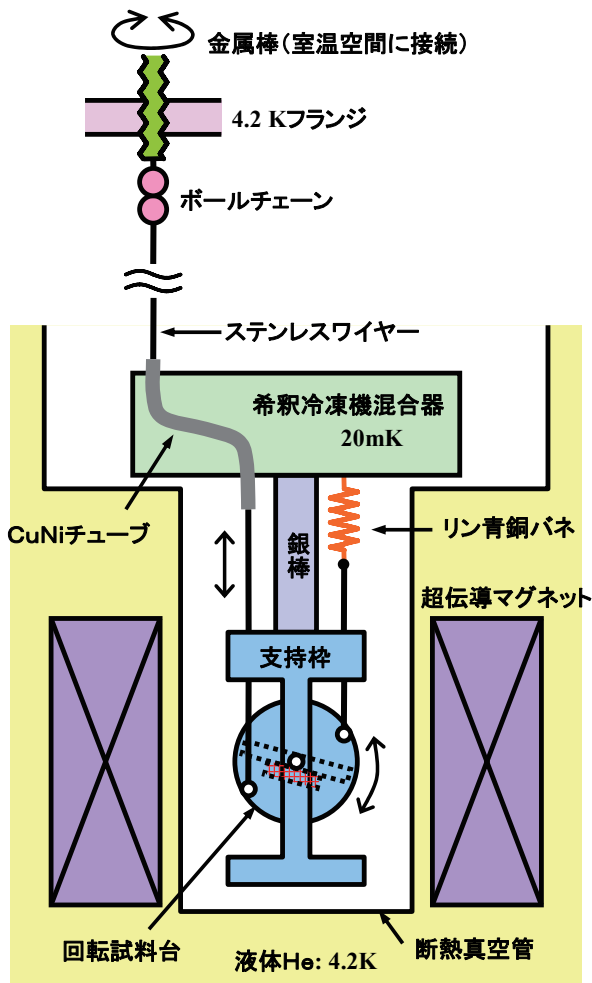


図1. 回転機構の概念図. 内径 52 mm の超伝導マグネットに収まる設計になっている.

た、金属棒の回転によってワイヤーがねじれないように、ボールチェーンあるいは釣りで使うサルカンが間に入られている。

磁場角度は、試料台に取り付けた GaAs ホール素子[8]により決定している。我々が使用しているものは、極低温領域でもホール係数がわずかに温度変化するため、電流を多めに流すことによりホール素子の電子温度を数ケルビン程度に保ち、試料台の温度変化による影響を小さくしている。

3. 冷却と温度制御

希釈冷凍機を用いて試料を冷却する方法としては、大きく分けて、試料を混合器内に入れて

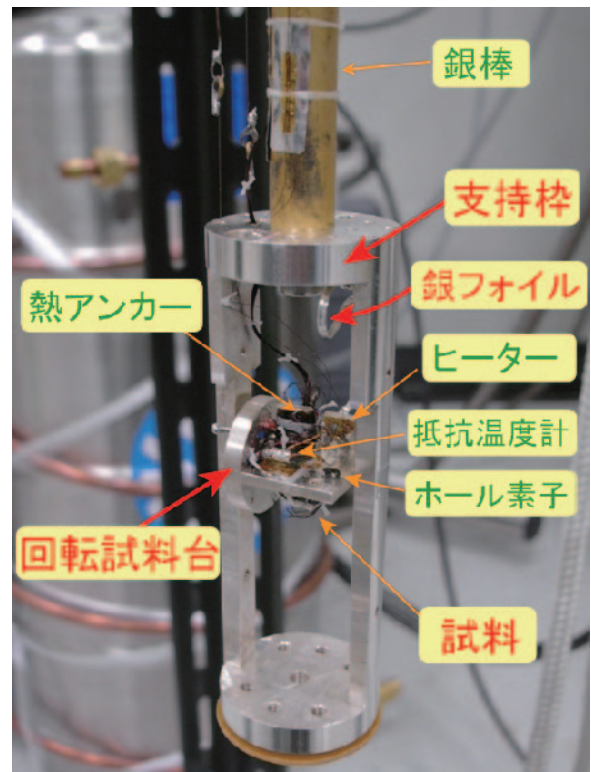


図2. 回転試料台. 半導体試料は平板部の下面に装着される. 平板部上面には、2本のポストが立っており、1本はマンガン線の熱アンカーのため、1本は熱リンク用銀フォイルのネジ止めのためのものである.

^3He - ^4He 混合液で直接冷やす方法と混合器の外壁から熱リンクを介して冷やす方法がある。前者の方が簡便で確実な冷却方法ではあるが、ヒーターを用いた温度制御の点から見ると後者の方が圧倒的に有利である。特に、試料台と混合器との間に熱抵抗がある場合には、混合器の温度をほとんど上げずに、試料の温度だけを変えることが可能である。熱リンクに電気抵抗 R の金属を用いた場合、Wiedemann-Franz 則を仮定すると、流れる熱量 Q は、高温側の温度を T_H 、低温側の温度を T_L として、

$$Q(\mu\text{W}) = 12.2 [T_H(\text{K})^2 - T_L(\text{K})^2] / R(\text{m}\Omega)$$

と表すことができる。ヘリウム温度以下の極低温領域では格子振動による電気抵抗は無視できるた

め、 R は温度によらないとしてよい。残留抵抗は合金で大きく、純金属では不純物や格子欠陥の密度で決まる小さな値になる。なお、希釈冷凍機の冷却能力は温度の自乗に比例し、中型の冷凍機で $Q(\mu\text{W}) \sim 10^4 T_{\text{H}}(\text{K})^2$ 程度であるので、 $1 \mu\Omega$ 程度の電気抵抗をもつ熱リンクで $T=0$ とつながれた熱浴と等価である。測定を行いたい温度範囲、希釈冷凍機の冷却能力、ヒーター以外の試料台への熱流入などにより R の適切な値が異なる。

我々の装置では、回転試料台と支持棒との間の熱リンクとして厚さ $50 \mu\text{m}$ の銀フォイルを細長く切ったものを用いており、フォイルおよびそのネジ止めによる接触が主要な熱抵抗となっている。 0.1 K から 5 K までの温度範囲を数分のオーダーで往復させ、PID 制御により任意の温度で保持することができる[9]。試料台の熱容量が小さく、試料台内部での熱伝達が良いために、温度が一定になるまでの時間は問題にならないくらいに短い。なお、フォイルは焼きなましにより曲がりやすくして、回転の妨げにならないようにしてある。

回転試料台および支持棒は、銀 97%+銅 3%の合金[10]から作られている。合金にしたのは、電気抵抗率が小さすぎると磁場掃引時の渦電流による発熱が大きくなるためである。また、主成分を銀にしたのは、極低温強磁場中の銅の核比熱が大きいことと表面酸化による接触部の熱抵抗の増大を嫌ったためである。試料台内部で温度勾配が生じないように、ヒーター ($1 \text{ k}\Omega$ 金属皮膜抵抗) は熱リンク用銀フォイルのネジ止め用のポストに接着している。また、半導体試料や抵抗温度計の測定には、直径 $70 \mu\text{m}$ のマンガニン線[11]を用いているが、試料台の熱アンカー用のポストに巻きつけている。

4. 測定例

図3に Si/SiGe ヘテロ構造 2 次元電子系に対する測定例[2, 12]を示す。磁場の絶対値を 6.4 T に固定した状態で試料を一定の速度で回転させるこ

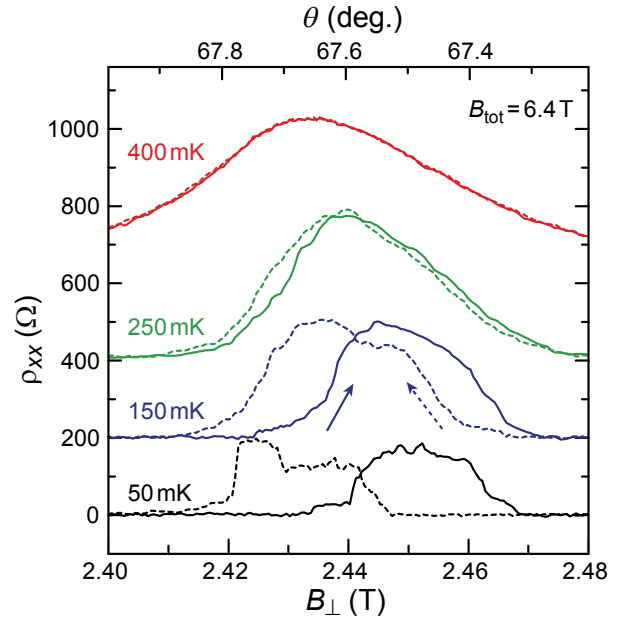


図3. Si/SiGe 2次元電子系における量子ホール状態間の1次相転移に伴うヒステリシスの観測例[2, 12]. 実線が磁場の垂直成分を増やした場合、破線が減らした場合のデータ. 見やすくするため、異なる温度に対する対角抵抗率に対して 200Ω ずつオフセットを加えている.

とにより磁場の垂直成分を変化させている[13]。これにより、サイクロトロンエネルギーとゼーマンエネルギーとの大小関係が逆転し、量子ホール状態間の相転移が生じている。片道 10 分程度の時間をかけているが、この間、温度は一定に保たれている。極低温のデータではヒステリシスが観測されているが、再現性があり、掃引速度にあまり依存しない。相転移の過程で磁区構造が形成されることによるものと考えられている。対角抵抗は、境界での後方散乱に帰着されている。

5. おわりに

半導体 2 次元電子系の研究を目的として自作した極低温用試料角度・温度制御システムを紹介した。特別なものを作ったつもりはなかったが、し

ばしばご質問をいただき、高い評価をいただくこともあったので、この機会に紹介させていただいた。何らかのご参考になれば幸いである。装置開発が直接の目的ではなかったために特性評価は十分には行っておらず、また市販装置等との比較調査も行っていないが、ご容赦願いたい。お気づきの点があればご指摘いただくと非常にありがたい。

冒頭にも記したが、我々の研究は低温センターからの寒剤供給がなくては成り立たない。この場をお借りして改めて御礼申し上げたい。また、金属加工は理学部試作室にお願いした。装置の組み立ておよび改良に関しては、大屋満明君、當山清彦君の寄与が大きい。ここに感謝したい。

参考文献

- [1] 小林俊一、大塚洋一: 低温技術、東大出版.
- [2] K. Toyama, T. Nishioka, K. Sawano, Y. Shiraki, and T. Okamoto: Phys. Rev. Lett. **101**, 016805 (2008).
- [3] T. Okamoto, K. Sasaki, K. Toyama, R. Masutomi, K. Sawano, Y. Shiraki: Phys. Rev. B **79**, 241302(R) (2009).
- [4] 家泰弘、八木隆多: 固体物理 **26**, 893 (1991).
- [5] Y. Tsuji, T. Mochizuki and T. Okamoto: Appl. Phys. Lett. **87**, 062103 (2005).
- [6] 岡本徹、辻幸秀、望月敏光: 固体物理 **41**, 339 (2006).
- [7] T. Mochizuki, R. Masutomi, and T. Okamoto: Phys. Rev. Lett. **101**, 267204 (2008).
- [8] Panasonic, OH10009.
- [9] 大屋満明、博士論文 (東京大学) .
- [10] 田中貴金属.
- [11] 東京ワイヤー製作所.
- [12] 當山清彦、博士論文 (東京大学) .
- [13] 磁場を同時に変化させることにより、垂直磁場を固定した状態で、全磁場を変化させることも可

能である[3].

著者紹介



氏名 岡本 徹

専門分野 物性物理学

新構造ブロック層を有する鉄系超伝導体の探索

大学院工学系研究科・応用化学専攻・岸尾研究室

荻野拓・下山淳一・岸尾光二

鉄系超伝導体は銅酸化物系超伝導体続く新たな高温超伝導体として現在非常に大きな注目を集めており、物質探索・超伝導メカニズムの解明及び実用化に向けた様々な研究が行われている。我々の研究グループでは、高 T_c の新超伝導体を発見すべく、鉄ニクタイト層を持つ新物質探索を行っている。鉄系超伝導体の超伝導転移温度が FeAs 層の局所構造に大きく依存すること、構造的な次元性と T_c との関係が明らかにされていないことなどから、特にブロック層の厚い鉄系超伝導体の探索を行った。その結果ペロブスカイト層と鉄ニクタイト層が積層した一連の新超伝導体を発見したので、その経緯及び詳細について報告する。

1. はじめに

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、その後の研究で様々な類縁化合物が発見され、銅酸化物に続く新たな高温超伝導の鉱脈として大きな注目を集めている[1]。鉄系超伝導体の構造的な特徴は Fe^{2+} の正方格子を有することで、銅酸化物と同じく様々なブロック層を導入することで新超伝導体を設計することが可能である。最初に高温超伝導が報告された $REFeAsO$ (RE : 希土類) 系に引き続いて、 AFe_2As_2 (A : 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 系などが次々と発見されている。また構造的な分類のほかに、アニオンの種類によっても物性が異なることが知られている。高温での超伝導が報告されていたのは $SmFeAs(O,F)$ 、 $(Ba,K)Fe_2As_2$ などいずれもアニオンが砒素の場合で、かつ母相にキャリアドープを行っていることが特徴である。一方 $LaFePO$ は母相自体が超伝導体であるが、 T_c は 4 K (フッ素ドープで 7 K) に留まっている。 $FeSe$ などカルコゲナイド系の T_c は当初 10 K 程度であったが、高圧下で 37 K まで上昇することが報告されており、また 2010 年末になって 30 K 前後の T_c を有する AFe_2Se_2 が発見されている。これら鉄系超伝導体の T_c は鉄系超伝導体発見後すぐに報告された $SmFeAs(O,F)$ などで約 55 K に達しているが、それ以降は更新さ

れていない。鉄系超伝導体の更なる高 T_c 化の条件として、実験的な面からは $FeAs_4$ 四面体の対称性が高いこと[2]が、理論的な面からは Fe 面からの As 原子の高さ(Pnictogen height: h_{pn})が高いこと[3]が挙げられている。また確証は得られていないものの、結晶構造の二次元性と T_c との相関を指摘する意見も存在する[4]。

鉄系超伝導体には、よく知られている上記の構造以外に FeAs 層間がペロブスカイト類縁構造となっている物質群 (以下、ペロブスカイト系鉄ニクタイト、ペロブスカイト系複合アニオン化合物等と略) が報告されている。この系はブロック層が厚いことから、相対的に薄い FeAs 層の局所構造の変化幅が大きく、また構造的な二次元性を制御できる可能性があり、構造と T_c との関連から高 T_c が期待できる。最近我々はペロブスカイト系鉄ニクタイトにおいて、ペロブスカイト層部分の化学組成や結晶構造の異なる様々な新物質を発見した。これらの T_c は高いもので 40 K 以上と $REFeAsO$ 系に次ぐ。本稿ではこれらの化合物の詳細について、類似構造を持つ物質における我々のこれまでの研究と合わせ報告する。

なお、ペロブスカイト系複合アニオン化合物は多元系のため研究グループにより様々な表記法があるが、ここでは層構造及び物質相互の関係が分かり易いよう以前から我々が用いている

$(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{AE}_4\text{M}_2\text{O}_6) \cdot (\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{AE}_4\text{M}_3\text{O}_8) \cdot (\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{AE}_6\text{M}_4\text{O}_{12})$ などの表記法を用いる。IUPAC の命名規則を用いると、これらの化学式はそれぞれ $\text{AE}_2\text{MFeAsO}_3 \cdot \text{AE}_4\text{M}_3\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{AE}_6\text{M}_2\text{FeAsO}_6$ などとなる。

2. ペロブスカイト層を有する鉄ニクタイト

ペロブスカイト系複合アニオン化合物は、図1にあるようにペロブスカイト層と逆蛍石型層が積層した構造を有しており、このうちペロブスカイト層の積層枚数の異なる構造や、岩塩ブロックが挿入された構造など様々な構造を有することが知られている。このような化合物は銅の酸硫化物で数多く報告されており、ペロブスカイト層のBサイト金属としてCoやInなど様々な元素が入りうる事が報告されている[5]。我々は以前この酸硫化物系の物質探索を行い、相生成には各元素のイオン半径、合成温度領域におけるカチオンの安定価数が重要であることを見出している。また元素の組み合わせによっては同じ元素の組み合わせでも複数の結晶構造を取りうる。これらを考慮することで $(\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_2\text{NiO}_2) \cdot (\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_2\text{CuO}_2) \cdot (\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5) \cdot (\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6) \cdot (\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ などの物質を発見してきた[6,7]。

一方ニクタイトにおいては、1979年には既に一層のペロブスカイト酸化物を持つ $(\text{Mn}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_2\text{MnO}_2)$ [8]が報告されている。2008年末にはWenらによりFeAs層を持つ化合物としては初めての $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ が報告された[9]。この物質は他の鉄系超伝導体と異なり磁気秩序も超伝導も示さなかった。我々は銅の酸硫化物における知見に基づき、この系での更なる新物質探索を試みた。鉄ニクタイトを銅の酸硫化物と比較すると、 Fe^{2+} の安定領域が狭いこと、Feの電気陰性度が比較的高いことが制約となる。 FeO の生成領域に見られるように、酸素との共存下では Fe^{2+} の安定領域は高

温・還元性雰囲気の下に限られる。そのため酸素と Fe^{2+} を共に含む鉄ニクタイトの合成温度は高くなることが予想され、酸化物層の金属元素もこの条件下で目的価数をとる必要がある。また複数のアニオンとカチオンが共存した場合、カチオン-アニオンの組み合わせが電気陰性度により予測できることを見出した。電気陰性度が高い元素ほど酸素と結合しやすく、Feニクタイト層と酸化物層が共存するためには、酸化物層はFeよりイオン化傾向の高い元素のみで構成する必要がある。これらの条件に基づき物質探索を行い、 $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{O}_6)$ を発見した[10,11]。また我々の報告以降、他のグループからも同一構造を持つ $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)$ などが相次いで報告された[12,13,14,15]。実は我々は十年ほど前に $(\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)$ の合成を試みているが、この場合は V^{+5} の不純物が生成して目的相が得られない。これは Cu^{+} と V^{3+} の共存領域がなく、 Cu^{+} に対応する条件下でのVの価数が+5であることから説明できる。ところが鉄ニクタイトでは Fe^{2+} が還元条件下で安定であることから、対応するVの価数は+3となる。残念ながら我々はCuS系での探索経験が頭にあったため、この物質について他のグループに先を越されることとなってしまった。

これらの化合物のうち $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ は元素置換なしにバルクの超伝導を発現し、 $T_c \sim 17 \text{ K}$ とFeP層を超伝導発現層とする物質で最も高い。一方 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6) \cdot (\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ は常磁性

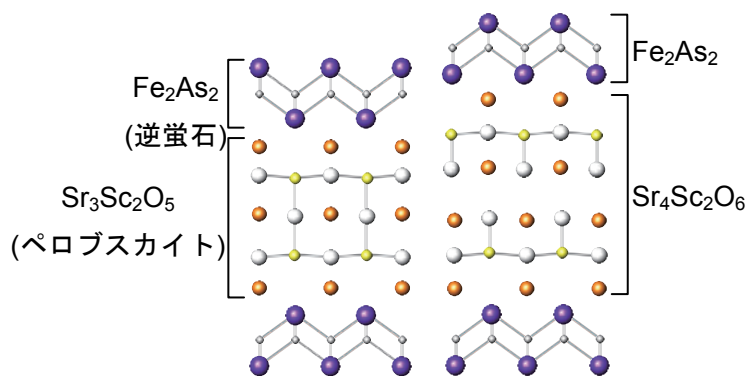


図1 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ (左) 及び $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ (右) の結晶構造

的な磁化率を示し抵抗も半導体的で、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{O}_6)$ では 60~80 K に磁化率と抵抗率の異常が見られるが、いずれも超伝導は示さない。 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{O}_6)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ はいずれも Fe サイトの磁気秩序が見られないと報告されており[11, 16]、また低温で構造相転移も起こさない。 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Cr}_2\text{O}_6)$ は中性子回折により Fe サイトへの Cr の固溶が観測されており、これにより超伝導が抑制されているとされる[17]。一方 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)$ は、意図的なドーピングを行わなくとも $T_c \sim 37$ K の超伝導を発現し、高圧下では 46 K まで上昇する[18]。更に我々は、ペロブスカイト系鉄ニクタイトの酸化物層として、一つの格子サイトに二種のカチオンの組み合わせを用いることで $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Mg}, \text{Ti})_2\text{O}_6)$ を発見した[19]。この物質は平均価数が 3 価であるペロブスカイト層の B サイトを Mg^{2+} と Ti^{4+} が 1:1 で占める、いわゆる”ダブルペロブスカイト”構造を有しており、複合アニオン化合物としては初めての例である。この物質は(Mg,Ti)サイトを Ti rich とすること、もしくは Fe サイトを Co, Ni で置換することでバルク超伝導が発現する。 T_c は最高で 39 K となっている。これまでのところ、ペロブスカイト系鉄ニクタイトでこのようにキャリア制御が可能なのは本物質のみである。

3. ホモロガス相を形成するペロブスカイト系鉄ニクタイト

上記のように我々は、様々な条件を満たす場合にペロブスカイト系鉄ニクタイトが生成すること、ペロブスカイト層としてダブルペロブスカイトのように元素を組み合わせ価数を調整することでも相が生成することを明らか

にしてきた。そこでこの知見を活かし、新たな構造ブロックを有する鉄ニクタイトの合成を目指した。

ペロブスカイト系鉄ニクタイトのペロブスカイト層の厚みを変えた場合、一般式は $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{AE}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n-1})$ となるが、この時ペロブスカイト層の M カチオンの価数は $(4n-2)/n$ となり、 $n \geq 3$ の場合価数が非整数となる。そこで我々は異なる原子価のカチオンを混合し、価数調整を行うことによりこれらの化合物の合成を試みた。その結果、Fe-As-Ba-Sc-O, Fe-As-Sr-(Sc,Ti)-O, Fe-As-Ca-(Sc,Ti)-O [20], Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O, Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O の組成系で $n \geq 3$ の相が生成することを見出した。特に Fe-As-Ca-(Sc,Ti)-O[21], Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O[22,23], Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O[24] の三種の組成系はペロブスカイト層の厚みが一層ずつ異なるホモロガス相を形成しており、鉄系超伝導体ではもちろん、ペロブスカイト系複合アニオン化合物としても初めての例である。結果として、ペロブスカイト系鉄ニクタイトは図 2 のように非常に多様な構造が存在することが分かった。

最初に発見したのは $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_{n+1}(\text{Sc}, \text{Ti})_n\text{O}_{3n-1})$ [21]で、これまでに $n = 3 \sim 5$ に相当する、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Sc}, \text{Ti})_3\text{O}_8)$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_5(\text{Sc}, \text{Ti})_4\text{O}_{11})$, $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_6(\text{Sc}, \text{Ti})_5\text{O}_{14})$ の三構造が生成することが分かっている。 n が増えるに従いペロブスカイト層が一層ずつ追加されて

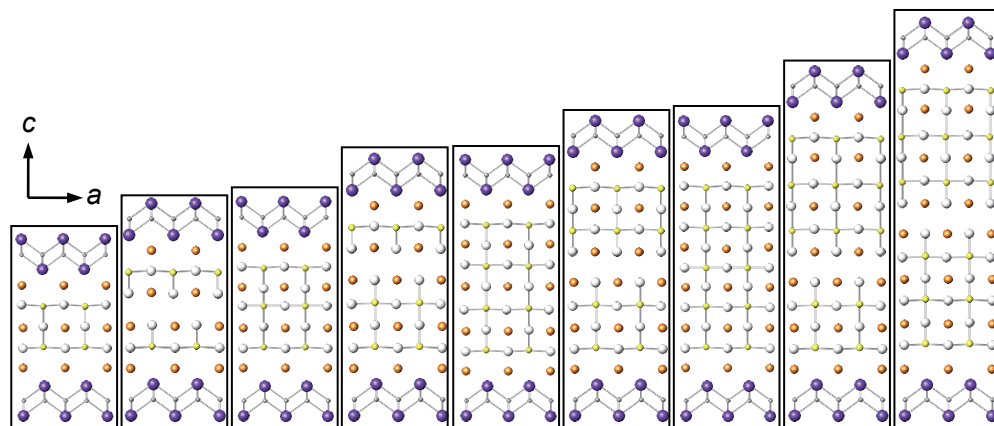


図2 ペロブスカイト系鉄ニクタイトの結晶構造

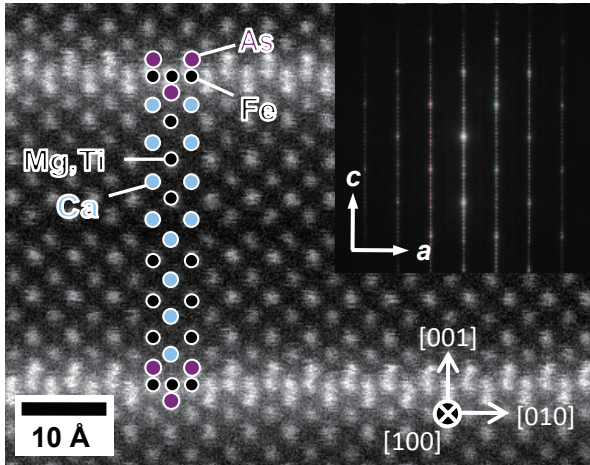


図3 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Ti})_6\text{O}_{18})$ のSTEM像及びEDパターン（総合研究機構構原研による）

おり、銅酸化物高温超伝導体における $\text{Bi}2201$ - 2212 - 2223 の関係と類似している。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、ペロブスカイト層が厚くなると相対的に超伝導層間距離が長く、かつ超伝導層が薄くなる。

$\text{Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O}$ の組み合わせでは、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Ti})_3\text{O}_8)$ 、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_5(\text{Mg},\text{Ti})_4\text{O}_{11})$ と (Sc,Ti) 系と同一構造の化合物が二種類存在する[22,23]一方で、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Ti})_6\text{O}_{18})$ のようにペロブスカイト層中に岩塩ブロックが挿入された構造が存在し、また $\text{Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O}$ 系では $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Al},\text{Ti})_2\text{O}_6)$ 、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_5(\text{Al},\text{Ti})_3\text{O}_9)$ 、 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_6(\text{Al},\text{Ti})_4\text{O}_{12})$ 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する[24]。このような構造の違いはペロブスカイト層の Ca-O 層と MO_2 層の格子整合性に由来すると考えられる。この場合 Tolerance factor が 1 に近いほど両層の格子整合性が高くなり、岩塩ブロックを含んだ構造が安定となりやすい。一方 Tolerance factor がほぼ 1 の Ca-Al-O の組み合わせでも、高压合成では岩塩ブロックを含まない $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_5)$ が合成できることが報告されており[25]、高压合成などを用いて層の厚みや積層形態を制御することで更なる新物質の探索も可能と考えられる。これらの化合物は厚いペロブスカイ

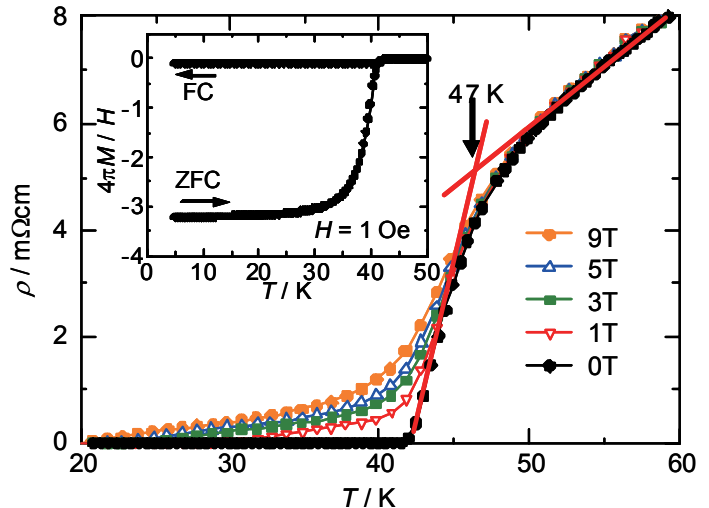


図4 $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Ti})_3\text{O}_8)$ の抵抗率及び磁化率の温度依存性

トブロックを反映して積層周期は全般的に大きく、特に $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Ti})_6\text{O}_{18})$ は 30 \AA と非常に大きい積層周期を持つ (図 3)。超伝導層間距離は Bi 系などの銅酸化物高温超伝導体よりもはるかに大きく、また層状無機化合物としても非常に異方性が高い構造である。いずれの組成系でもペロブスカイトブロックの積層枚数が多いほど合成温度が高温になっている。これは層が厚くなるほど積層周期が長く (結晶学的には複雑であるが) 熱力学的に単純な構造となるためであり、同様の関係は CaTiO_3 - $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ - Ca_2TiO_4 などにも見られる。

これら新物質の T_c は $30 \sim 40 \text{ K}$ 前後、うち最も T_c の高い $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Ti})_3\text{O}_8)$ は磁化で 42 K 、抵抗率で 47 K と、 REFeAsO 系に次ぐ高い T_c となっている (図 4)。またいずれの物質も意図的なキャリア量制御なしに超伝導となっており、非超伝導の試料や FeAs 層における磁気転移、低温での構造相転移は観測されていない。酸素欠損や仕込み組成からの組成ずれが生じている可能性もあるが、現時点では超伝導性の起源は不明である。ペロブスカイト系鉄ニクタイトにおいては FeAs 層の磁気転移の報告はほとんどなく、超伝導となる場合でも $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4(\text{Mg},\text{Ti})_2\text{O}_6)$ を除いていずれもキャリアドープは不要である。この系の物質の基底状態に関しては更なる研究が必要であろう。これらの化合物について、 Ca サイトの Sr 置換、 M サイトの Ti

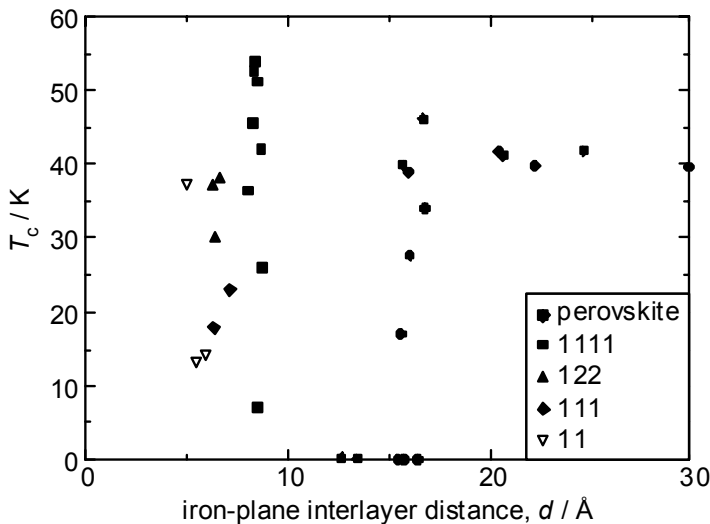


図5 鉄系超伝導体の T_c と Fe-Fe 面間距離 d

比の変更や仕込み酸素量の制御などにより、構造の最適化やキャリア量制御を試みたものの、ほとんどの場合不純物が増加するに留まっている。

ペロブスカイト系鉄ニクタイトは様々な元素をブロック層に導入できることから構造的自由度が高い。そこで今回発見した物質を含めて鉄系超伝導体における構造と T_c との関連を探った。鉄系超伝導体研究の初期には Fe 面間距離と T_c に正の相関が報告されたが[4]、面間距離と同時に FeAs 層の局所構造も変化するため、構造的次元性と T_c との関係には結論が出ていなかった。今回の物質を含め鉄系超伝導体の T_c と Fe 面間距離についてのプロットを図 3 に示す。1111 系に相当する層間距離 10 Å 弱の部分で T_c の高い物質が存在し、また 10~15 Å 程度まで空白地帯が存在するが、これらを除けばおおむねいずれの面間距離においても 30~40 K の T_c が報告されており、鉄系超伝導体の T_c は Fe 面間距離に大きく依存することはないようである。そのため T_c 向上には h_{pn} の最適化が第一となるが、既に h_{pn} の最適値が報告されている[26]ことから、これのみでは大幅な T_c の向上は難しいと考えられる。今後の物質開発の方向性としては、FeAs 層の構造を二層とするなど超伝導層の構造の変化、あるいは相対的に T_c の低い構造的に単純な系での、構造最適化などによる高 T_c の発現が挙げられる。

4. まとめ

ブロック層の厚いペロブスカイト系鉄ニクタイトの物質探索を行い、元素や構造の異なる様々な化合物を発見した。特に Fe-As-Ca-(Sc,Ti)-O, Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O, Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O の三種の組成系では、ホモログス相となる $(Fe_2As_2)(AE_{n+1}M_nO_{3n-1}) \cdot (Fe_2As_2)(AE_{n+1}M_nO_{3n-1})$ の $n \geq 3$ の相を発見した。これらの物質はいずれも意図的なキャリアドーピングなしに超伝導を発現し、 T_c が最も高い $(Fe_2As_2)(Ca_4(Mg,Ti)_3O_8)$ で 47 K に達した。またペロブスカイト系鉄ニクタイトを含む鉄系超伝導体全体について構造と T_c との関連を探った結果、構造的な次元性と T_c との間には大きな相関がないことが分かった。そのため T_c 向上には h_{pn} の最適化が第一となるが、既に h_{pn} の最適値が報告されていることから、今後は多層化など超伝導層自体を変えること、もしくは相対的に T_c の低い単純な系の高 T_c 化が目標となろう。

著者紹介



萩野拓

東京大学大学院工学系研究科 助教
東京大学大学院超伝導工学専攻卒
東北大学理学研究科 博士 (理学)
専門分野: 結晶化学・無機機能性材料



下山淳一

東京大学大学院工学系研究科 准教授
東京大学大学院工学系研究科化学エネルギー工学専攻修士課程修了
東京大学工学系研究科 博士 (工学)
専門分野: 固体欠陥化学・超伝導材料学



岸尾 光二

東京大学大学院工学系研究科 教授
東京大学低温センター長 (2003~2004)
Northwestern University, MS&E 修了, Ph.D.
専門分野: 固体欠陥化学、超伝導材料

参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [2] C.H. Lee, H. Eisaki, H. Kito, M.T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsushita, M. Braden, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 083704.
- [3] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, H. Aoki, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 224511.
- [4] C. H. Lee, 高圧力の科学と技術 **19** (2009) 119.
- [5] W.J. Zhu, and P.H. Hor, *J. Solid State Chem.* **130** (1997) 319.
- [6] K. Otszchi, H. Ogino, J. Shimoyama, K. Kishio, *J. low Temp. Physics*, **117** (1999) 729
- [7] H. Ogino, K. Ushiyama, Y. Katsura, S. Horii, J. Shimoyama, and K. Kishio, APS 2009 Spring meeting, J33.00010.
- [8] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schäfer: *Z. Naturforsch* **34** (1979) 777
- [9] X. Zhu, F. Han, G. Mu, B. Zeng, P. Cheng, B. Shen, and H.H. Wen, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 024516.
- [10] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 075008.
- [11] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 085001.
- [12] G.F. Chen, T.L. Xia, H.X. Yang, J.Q. Li, P. Zheng, J.L. Luo, N.L. Wang, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 072001.
- [13] Y. L. Xie, R. H. Liu, T. Wu, G. Wu, Y. A. Song, D. Tan, X. F. Wang, H. Chen, J. J. Ying, Y. J. Yan, Q. J. Li, X. H. Chen, *Europhys. Lett.* **86** (2009) 57007
- [14] M. Tegel, F. Hummel, S. Lackner, I. Schellenberg, R. Poettgen and D. Johrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** (2009) 2242
- [15] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng and H.H. Wen, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 220512(R).
- [16] M. Tegel, I. Schellenberg, F. Hummel, R. Poettgen, D. Johrendt, *Z. Naturforsch. B* **64** (2009) 815.
- [17] M. Tegel, F. Hummel, Y. Su, T. Chatterji, M. Brunelli, D. Johrendt, *Europhys. Lett.* **89** (2010) 37006
- [18] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Tou, K. Murata, H. Ogino, K. Kishio, and J. Shimoyama, *J. Phys. Soc. Jpn* **80** (2011) 014712.
- [19] S. Sato, H. Ogino, N. Kawaguchi, Y. Katsura, K. Kishio and J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 045001
- [20] N. Kawaguchi, H. Ogino, Y. Shimizu, K. Kishio, and J. Shimoyama, *Appl. Phys. Express* **2** (2010) 063007
- [21] H. Ogino, S. Sato, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei, Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506
- [22] H. Ogino, Y. Shimizu, K. Ushiyama, N. Kawaguchi, K. Kishio and J. Shimoyama, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 063103
- [23] H. Ogino, Y. Shimizu, N. Kawaguchi, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei, Y. Ikuhara, *submitted to Supercond. Sci. Technol.*
- [24] H. Ogino, K. Machida, A. Yamamoto, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei, Y. Ikuhara, *Supercond. Sci. Technol.* **23** 115005 (2010)
- [25] P.M. Shirage, K. Kihou, C.H. Lee, H. Kito, Y. Tanaka, H. Eisaki, A. Iyo, 日本物理学会 第66回 年次大会 26pEJ-8
- [26] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 054013.

天然物化学における有機合成

石神 健 (農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・有機化学研究室)

天然有機化合物の中には、ホルモンやフェロモンなど生物にとって不可欠な活性物質や、抗がん剤・抗生物質や香料などのように人類の生活に有用な活性物質が多く存在する。有機合成という手法を用いれば、天然物研究の基盤となる構造決定や、構造活性相関研究・生命現象の解明などが可能になる。最近の研究の中から、天然物化学における合成研究例をいくつか紹介する。

1. 天然物合成の発展と分析技術の発達

天然物化学とは天然有機化合物を取り扱う有機化学の一分野で、ホルモンやフェロモン、抗生物質をはじめとする生物由来の有機化合物を対象とし、その単離・構造決定・合成や、生合成・生理機能などを研究する分野である。生物に対して何らかの活性を有する天然物(天然生物活性物質)は、医療・農林水産業・微生物工業・食品工業などバイオテクノロジーに応用可能であるので、重要な化合物群である。しかしこうした活性物質は自然界から微量しか得られず、その立体化学を含めた構造の決定や生物試験などを通じた応用研究が困難であることが多い。その中で生物活性天然物の合成研究は、人工的な化学合成により天然物の構造を決定したり、活性物質を大量に供給したりできるので、応用研究の礎石として意義深い。

天然物合成の起源は1828年のWöhlerによる尿素合成に遡る。この尿素合成により、生物の作る物質は生物によってしか作れないという生氣論が打破され、様々な理論、反応、試薬などの開発とともに天然物合成は急速に発展し、現在では複雑な構造の天然物の立体選択的な合成が可能になった。しかし合成研究の発展は有機化学自体の発達のみに基づいたものではなく、分析技術の発達が不可欠な要因であった。言うまでもなく天然物化学は有機化合物を扱う学問であるので、その化合物がどんな構造をしているか正確に解析することが重要である。天然物合成においても、原料となる化合物から何工程もの反応を経て天然物を構築

していくわけであるから、各工程での反応生成物を一つ一つ解析せねばならない。現在では質量分析やX線結晶解析など様々な手法が使われるが、天然物化学の発達に対する最大の寄与はNMR(核磁気共鳴)装置の開発であろう。NMRが無い時代、1930年代に行われたWilliamsによるビタミンB₁の構造決定は、UVスペクトルと、分解実験による生成物の構造推定とその合成によって達成されており、数年の歳月が必要であったそうである^[1]。NMRが存在しない時代を知らない筆者にとっては想像できないような研究である。

私が学部生だった頃、恩師の森謙治先生(現東京大学名誉教授)にお聞きした話を紹介する。1960年、大学院生だった森先生はジベレリンの合成研究をされていた。当時日本にはNMR装置が2台しか存在せず、東海村の日本原子力研究所にあった連続波56.4 MHzのNMR装置を用いて、合成したラクトンの¹H NMRを測定したそうである。そこに現れた結合定数よりラクトンの相対立体配置を決定でき^[2]、とてもうれしかったのだとおっしゃった。その際のチャートを拝見したが、卒論学生だった筆者が知るNMRチャートとは明らかに異なり、非常に粗っぽいものだったので衝撃を受けたのを覚えている(図1)。しかし情報量が多いとは言えないそのチャートの中に、立体化学の決定に十分な2つの結合定数が確かに読み取れた。1992年当時、筆者は永久磁石を用いた90 MHzのFT-NMR装置を使っていたが、いつでも

手軽に測定でき、より沢山の情報を得られる自分の研究環境が如何に恵まれているのかと考えさせられた。現在では超伝導磁石を用いた高磁場で高分解能の FT-NMR 装置が当たり前に使われ、より詳細な化学構造の解析が可能になった。測定も容易で構造解析の道具としてあまりに便利のため、ブラックボックス的に使う学生も多く、一次元の測定で得られている情報を見逃し、より容易く情報が得られる二次元の測定に頼る者もいる。当研究室では数ヶ月に一度の NMR 装置への液体ヘリウム充填と週に一度の液体窒素充填とを学生持ち回りの当番制で行っているが、装置の仕組みや測定の意義を考えるきっかけになればと思っている。さて、多少雑談じみてきたので、以下に天然物化学における筆者の合成研究例をいくつか紹介する。

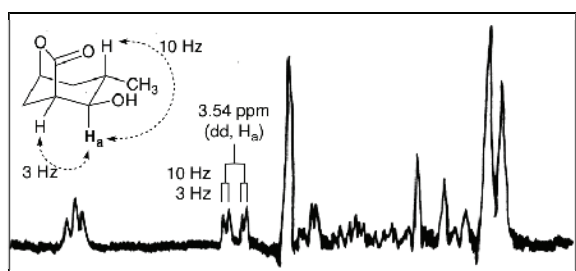


図1. ラクトンの ^1H NMR スペクトル (森謙治先生にご提供頂いた。56.4 MHz, CDCl_3 中, 1960年)

2. 天然物合成と構造決定

上述のように、分析技術の進化とともに天然物化学の分野は大きく進展し、複雑な構造を有する様々な天然物の構造決定は比較的容易に行われるようになった。しかし、様々な分析手法が利用可能な現在でも、天然生物活性物質の相対立体配置・絶対立体配置の決定は困難であることが多く、合成によって初めて明らかにされる例も多い。

Topsentolide A_1 (図2) は海綿の一種から単離され、癌細胞に対して毒性を示す化合物である^[3]。

構造的な特徴としては9員環ラクトンと側鎖のエポキシドが挙げられる。エポキシドの相対立体配置は、 ^1H NMR での結合定数が 4.0 Hz であるこ

とから *cis* であると決定されているが、8位との相対立体配置や絶対立体配置に関しては不明であった。エポキシドの相対立体配置のみが判明しているので、天然の Topsentolide A_1 は4種類の立体異性体 [($8R,11R,12S$)-体、($8R,11S,12R$)-体、($8S,11R,12S$)-体、($8S,11S,12R$)-体] のいずれかということになる。我々はまずこの中で互いにジアステレオマーの関係にある2つの($8S$)-体 (**A**および**B**) を合成した(スキーム1)。2つのジアステレオマーをそれぞれ一から作るのは手間も時間もかかるので、合成に際しては共通の中間体から両者を作り分ける効率的な経路を立案した。つまり**A**と**B**のエポキシドの立体化学は、共通中間体**C**における11位と12位の酸素官能基のどちらを脱離基にするかで制御でき、両者の作り分けが可能である。また共通中間体**C**は2つのユニット(**D**と**E**)のHWE(Horner-Wadsworth-Emmons)反応により合成できるが、これらを同一の原料**F**から調製することにより更なる効率化を図った。両異性体(**A**と**B**)を合成の後NMRスペクトルを比較した結果、両者の差異は僅かではあったが、($8S,11S,12R$)-体(**B**)が天然物と完全に一致することが判明した。一方比旋光度に関しては天然物と逆の符号 [**B**: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} -88$ (*c* 0.11, MeOH), 天然物: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} +59.4$ (*c* 0.11, MeOH)]を示したことから、天然の Topsentolide A_1 は**B**の鏡像体、つまり($8R,11R,12S$)-体であることを決定することができた(図2)^[4]。その後残る2つの異性体も同様に合成し、この構造決定が正しいことを確認するとともに、異性体間での生物活性差なども検討することができた。以上のように単離された天然物の分析から詳細な構造が決定できない場合には、合成による構造決定が重要な手法となる。

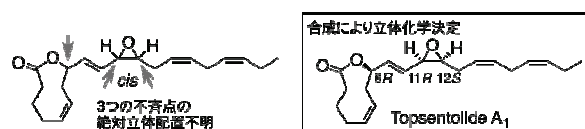
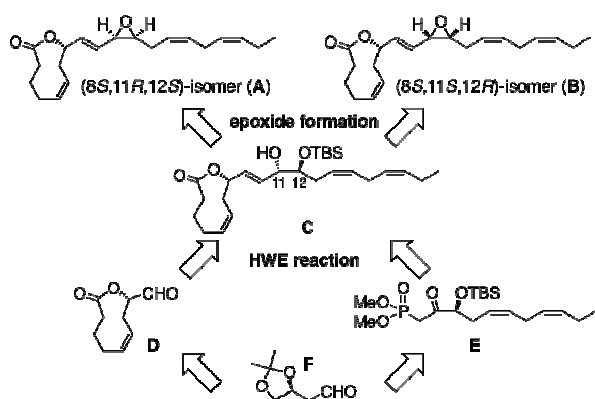


図2. Topsentolide A_1 の立体化学の決定



スキーム 1. Topsentolide A₁ の合成経路

また構造が完全に決定されていても、合成によりそれが間違いであると判明し、構造が訂正される場合もある。Tyroscherin (図 3) は微生物の培養菌体から単離され、IGF-1 依存的ながん細胞に対して選択的増殖抑制活性を示す化合物である。

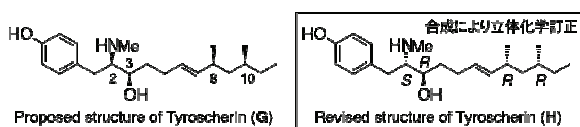
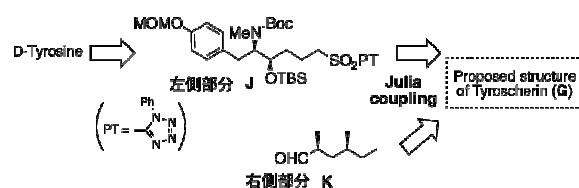


図 3. Tyroscherin の構造

本化合物が単離・構造決定された時点では図 3 に示した **G** の構造が提唱されていた⁵⁾。我々は活性に対する興味から、化合物の左右の構造をそれぞれ自在に変換した類縁体を合成し、構造活性相関研究を展開しようと考え、まずは天然物の合成に着手した。合成に際しては後の類縁体合成の効率化を指向し、分子を二重結合の部分で左右に分け、合成の終盤で結合させる経路を選択した (スキーム 2)。安価な原料である光学活性な Tyrosine に対して炭素鎖を導入し、左側部分に相当するスルホン **J** を合成した。続いて右側部分に相当するアルデヒド **K** との Julia カップリングを行い、*trans* 選択的な二重結合形成を経て、Tyroscherin の提唱構造 (**G**) の合成に成功した。しかし合成した **G** と天然物の NMR スペクトルを比較すると両者は一致しなかった⁶⁾。図 4 に ¹H NMR スペクトルの一部分を示すが、1 位から 3 位のシグナルが特に大きく異なっていた。ここで単離文献にお

ける立体化学の決定について見直してみた。



スキーム 2. Tyroscherin の合成経路

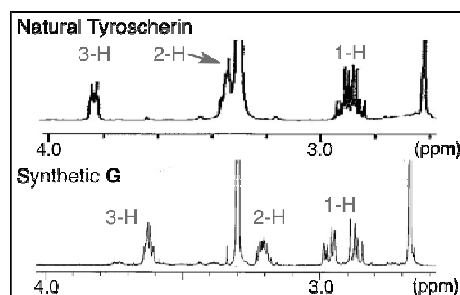


図 4. 天然物と提唱構造の ¹H NMR スペクトル (500 MHz, CDCl₃ 中)

Tyroscherin には 4 つの不斉点が存在するが、8 位と 10 位のジメチル基に関する立体化学は、分解実験による既知物質への誘導化後に NMR と比旋光度の符号を比較することにより決定されていた。一方、2 位と 3 位の立体化学に関しては、まず 3 位の水酸基の絶対立体配置を改良 Mosher 法⁷⁾により決定した後、NMR における C1-C4 の異種核間遠隔結合定数により 2,3-*syn* であると決定していた。合成品と天然物の間で 1 位から 3 位の NMR シグナルが大きく異なっていたことから、異種核間遠隔結合定数による 2 位と 3 位の相対立体配置の決定に誤りがあるのではないかと考えた。つまり天然物は 2,3-*anti* の立体化学を有するのではないかと推測し、2,3-*anti*-8,10-*syn* である 4 種の異性体を合成してみることにした。幸い今回の合成では、後の類縁体合成に対応し得る合成経路を選択していたため、こうした立体異性体群の合成も同様の手法で効率よく行うことができた。その結果、図 3 に示すような (2*S*,3*R*,8*R*,10*R*)-体 (**H**) の NMR スペクトルや比旋光度をはじめとする全ての物性データが、報告されていた天然物のものと一致し、

提唱構造の立体化学を訂正することができた^[8]。結果的に4つの不斉点のうち3つが逆であったと判明したが、構造確認・訂正における合成の重要性を示せたものと考えている。さて、本来目指していた構造活性相関研究からは道筋が少し外れたものの、この構造訂正の後に新たな類縁体なども合成し、活性試験を行った。その結果、本化合物が持つ選択的増殖抑制活性には2*S*,3*R*の立体化学が必須であり、右側のジメチル基の重要性は低いなどの知見を得ることができた^[8]。

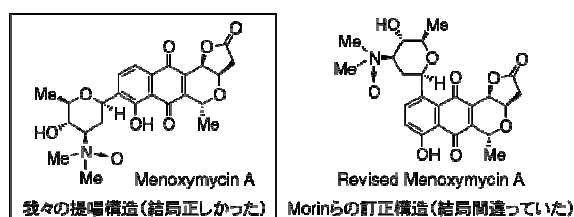


図5. Menoxymycin A の構造

余談になるが、こうした立体選択的合成における個々の反応では反応温度の設定が極めて重要になる。一般に高温であるほど反応速度は高くなり熱力学的な支配によって、逆に低温であるほど反応速度は低下し速度論的な支配によって反応が進行する。したがって必要に応じて反応容器を適当な温度に冷却し反応を行う必要がある。寒剤としてはドライアイスや液体窒素が一般的であるが、これらと組み合わせる冷媒により様々な冷却温度を実現できる。組合せの一例を表1に示す。

表1. 冷媒・寒剤の組合せと冷却温度

冷媒	寒剤	温度(°C)
水	氷	0
四塩化炭素	ドライアイス	-23
アセトニトリル	ドライアイス	-42
アセトン	ドライアイス	-78
メタノール	液体窒素	-98
ペンタン	液体窒素	-131

以上筆者らが「ものづくり屋」(化合物を合成する人のことをそう呼ぶ)の立場から構造決定・訂正した2つの例を示したが、逆に、筆者が単離・構造決定した化合物の構造が間違っていると指摘

されたこともある。筆者は修士課程時代「ものとり屋」(単離・構造決定をする人のことをそう呼ぶ)をしており、微生物の培養液からの抗腫瘍物質の探索研究を行っていた。その際に発見した新規活性物質 Menoxymycin A の構造を NMR などの手法で決定したが^[9]、数年後に、その構造を否定する論文が出された^[10]。幸い我々の構造決定は正しく、間違っているという指摘の方が誤りであることが第三者によって確認され^[11]、ほっとしたのを覚えている。こうした混乱を起こさないためにも、別の研究グループの報告を訂正する場合などには、特に細心の注意を払って考察せねばならない。

3. 天然物合成と生命現象

合成という手法を用いれば、天然には存在しない新たな化合物を作り出すことができる。この中で天然生物活性物質の誘導体合成は、化学構造と生物活性の相関研究や、天然物を凌ぐ高活性な化合物の創製、さらには生命現象の解明へとつながり得る。こうした研究には生物活性試験などが必要となるので、我々合成化学者単独では達成できず、生物学者・生化学者などとの連携が不可欠となる。以下に生命現象の解明を目指した合成研究を2例紹介するが、いずれも吉田稔先生(理化学研究所)のグループとの共同研究である。

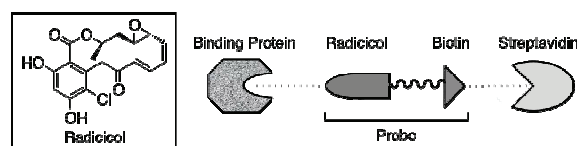


図6. Radicol の構造とプローブの模式図

カビの二次代謝産物である Radicol (図6)は、癌細胞の形態正常化誘導や細胞周期阻害など様々な活性を有し関心を集める化合物であるが、その活性発現機構は不明であった。化合物が特定の生物活性を誘起する際には、その化合物に対して特定の標的(結合タンパク質)の存在が示唆され、このタンパク質の同定が活性発現機構の解明の第

一步となる。結合タンパク質の同定に向け、Radicicol にビオチンを結合させたプローブを合成することとした。ビオチンはストレプトアビジンというタンパク質と強く結合するので、その性質を用いると、「ストレプトアビジン-ビオチン化プローブ-結合タンパク質」の結合を介して、細胞抽出液中に存在する結合タンパク質を釣り上げることができる。プローブの設計に際しては、Radicicol と結合タンパク質の本来の結合を妨げないように、ビオチン化可能な部位を検討する必要がある。ここでは省略するが、10数種類の誘導体の合成とそれらの活性評価により、構造活性相関の知見を集積し、最終的に2種類のプローブ (**L** と **M**) を設計、合成した (図7)。2種のプローブを用いて、SDS-PAGE (ポリアクリルアミドゲル電気泳動) により結合タンパク質の同定を試みた結果、分子の右側をビオチン化したプローブ **L** からは Hsp (Heat Shock Protein) 90 が、分子の左側をビオチン化したプローブ **M** からは ACL (ATP Citrate Lyase) が同定された^[12]。それぞれ別のタンパク質と結合し、他方のタンパク質とは結合していないことから、Radicicol が2つの結合タンパク質を持つとともに、Hsp 90 の結合にはフェノール性水酸基が、ACL の結合にはケトン部位が重要な役割を果たすことが示唆された。Hsp 90 は以前から結合タンパク質として考えられていたが、さらに ACL にも結合し阻害することが、Radicicol が様々な活性を持つ理由であると考えられる。

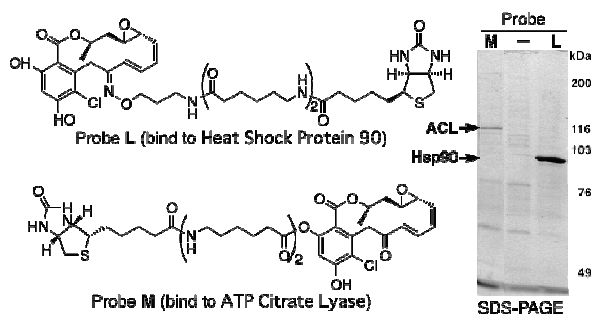


図7. Radicol のプローブと結合タンパク質 (資料は吉田稔先生にご提供頂いた)

次に微生物の培養液から抗がん剤、細胞周期阻害剤として単離された FR901464 に関する研究を紹介する。本化合物に関しても前述と同様の手法で活性発現機構の解明を目指した。当研究室では本化合物の全合成研究も行っており、その過程で、FR901464 のメチルアセタール体 (図8、後に Spliceostatin A と命名した) が天然物より高い安定性と活性を有することを見出した。つまり、合成により天然物を凌ぐ化合物を創成できたことになる。また構造活性相関の観点から考えると、この分子右端の水酸基は修飾しても活性発現に影響を与えず、ビオチンを導入する位置としても最適であることが判明した。そこでこの部分にビオチンを結合させたプローブを合成し^[13]、SDS-PAGE により結合タンパク質を同定した。その結果、「スプライシング」に必須なタンパク質複合体である SF3b 複合体 (SAP155, 145, 130 はその構成成分) に結合していることがわかった (図9)。

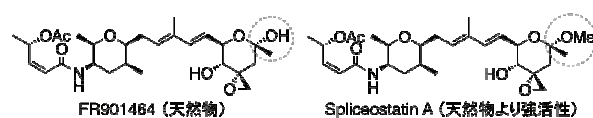


図8. FR901464 と Spliceostatin A の構造

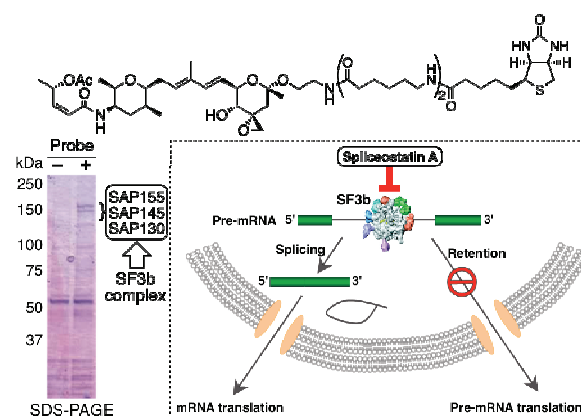


図9. Spliceostatin A のプローブと活性発現機構 (資料は吉田稔先生にご提供頂いた)

遺伝情報の伝達には mRNA (メッセンジャー RNA) が重要な役割を果たすが、その前駆体である未成熟な pre-mRNA には、必要な遺伝情報を持

たないイントロンと呼ばれる部分が含まれている。不必要なイントロンはスプライシングによって取り除かれて成熟した mRNA へと変換され、これが翻訳されて必要なタンパク質が作られる。

一方、Spliceostatin A を培養細胞に添加すると、細胞内に異常なタンパク質の蓄積が観察された。以上のことから、Spliceostatin A は SF3b 複合体への結合により、mRNA の編集作業に相当するスプライシングを阻害し、編集前の pre-mRNA のまま翻訳された異常なタンパク質を細胞内に蓄積させていると考えられる^[4]。これまでにスプライシングを阻害する抗がん活性物質の例はないことから、新たなタイプの抗がん剤開発の可能性も示せる結果となった。

以上、天然物化学における有機合成の一端を著者らの研究例を挙げて紹介した。がんや感染症などに対する新たな薬剤の開発は依然重要な課題である。活性物質の構造決定はその基盤となるが、その後の構造活性相関研究やより優れた化合物の創製、作用機構の解明においても「ものづくり」は強力な手法となる。また、生命現象には様々な有機化合物が関わっているが、化合物が関わる限り「ものづくり屋」が出る幕はあり、周辺分野との連携によって新たな発見へとつながるかもしれない。筆者はこうした「ものづくり」が有機化学自体の発展にとどまらず、生物学なども含めたサイエンスへの貢献ともなることを目指して研究を続けていくつもりである。

謝辞：本研究の遂行にあたり、北原武先生（東大名誉教授）、渡邊秀典先生（東大）、吉田稔先生（理研）をはじめ、共同研究者の皆様に感謝申し上げますとともに、資料をご提供頂いた森謙治先生（東大名誉教授）に御礼申し上げます。

参考文献

[1] R. R. Williams: *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1063

(1936).

[2] K. Mori, M. Matsui, and Y. Sumiki: *Agr. Biol. Chem.* **25**, 902 (1961).

[3] X. Luo, F. Li, J. Hong, C.-O. Lee, C. J. Sim, K. S. Im, and J. H. Jung: *J. Nat. Prod.* **69**, 567 (2006).

[4] M. Kobayashi, K. Ishigami, and H. Watanabe: *Tetrahedron Lett.* **51**, 2762 (2010).

[5] Y. Hayakawa, T. Yamashita, T. Mori, K. Nagai, K. Shin-ya, and H. Watanabe: *J. Antibiot.* **57**, 634 (2004).

[6] R. Katsuta, C. Shibata, K. Ishigami, H. Watanabe, and T. Kitahara: *Tetrahedron Lett.* **49**, 7042 (2008).

[7] I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, and H. Kakisawa: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4092 (1991).

[8] K. Ishigami, R. Katsuta, C. Shibata, Y. Hayakawa, H. Watanabe, and T. Kitahara: *Tetrahedron* **65**, 3629 (2009).

[9] Y. Hayakawa, K. Ishigami, K. Shin-ya, and H. Seto: *J. Antibiot.* **47**, 1344 (1994).

[10] P.-M. Leo, C. Morin, and C. Philouze: *Org. Lett.* **4**, 2711 (2002).

[11] R. T. Williamson, L. A. McDonald, L. R. Barbieri, and G. T. Carter: *Org. Lett.* **4**, 4659 (2002).

[12] S.-W. Ki, K. Ishigami, T. Kitahara, K. Kasahara, M. Yoshida, and S. Horinouchi: *J. Biol. Chem.* **275**, 39231 (2000).

[13] H. Motoyoshi, M. Horigome, K. Ishigami, T. Yoshida, S. Horinouchi, M. Yoshida, H. Watanabe, and T. Kitahara: *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **68**, 2178 (2004).

[14] D. Kaida, H. Motoyoshi, E. Tashiro, T. Nojima, M. Hagiwara, K. Ishigami, H. Watanabe, T. Kitahara, T. Yoshida, H. Nakajima, T. Tani, S. Horinouchi, and M. Yoshida: *Nature Chem. Biol.* **3**, 576 (2007).

著者紹介



氏名：石神 健

専門分野：有機化学

生物活性天然物の合成や、誘導体合成による構造活性相関や活性発現機構の解明

NMR を用いたケモカイン受容体のケモカイン認識機構の解明

薬学系研究科・機能薬学専攻・生命物理化学教室

上田 卓見、幸福 裕、吉浦 知絵、嶋田 一夫

当研究室では、NMR を用いて、様々な蛋白質について、運動性や標的分子との結合様式を原子レベルの分解能で解明する研究を進めている。本稿で紹介するケモカイン受容体 CXCR4 および CCR5 は、免疫・炎症反応に関与することに加えて、HIV 感染時の共受容体となることが報告されている。CXCR4 については、転移交差飽和法により、生理的リガンドである SDF-1 上の CXCR4 結合界面を同定した上で、その中の N 末端領域だけが阻害剤 AMD3100 の添加に伴って CXCR4 と結合しなくなることを示した。以上の結果から、二段階結合仮説を支持する実験的な証拠が初めて得られた。CCR5 については、再構成高密度タンパク質中に CCR5 を再構成することにより、NMR 測定の間活性を保持し続けることを可能とした。その上で、転移交差飽和法により、生理的リガンドである MIP-1 α の V59 と V63 が、CCR5 と近接することを示した。この結果から、MIP-1 α における E57D の一塩基遺伝子多型が HIV 抵抗性を示すのは、CCR5 との結合様式が変化するためである可能性が示された。

1. 低温センターと研究内容の関連

核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance, NMR) では、 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P 等の、化学および生物学の分野で重要な原子が観測可能である。また、化学的環境の相違による共鳴周波数の変化 (化学シフト) を利用して、多次元 NMR 測定により、タンパク質中の千個を越える水素原子を全て分離して観測することも可能である。そのため、NMR は、有機化合物の同定や、タンパク質等の生体高分子の構造解析といった、幅広い分野でさかんに使用されている。

当研究室では、NMR を用いて、本稿で紹介するケモカイン受容体をはじめとする様々な蛋白質について、運動性や標的分子との結合様式を原子レベルの分解能で明らかにする研究を進めている。また、薬学部の他の研究室も、有機化合物の同定のために、多くの NMR 装置を日常的に利用している。

NMR 装置では、超伝導マグネットを維持するために、蒸発し続ける液体ヘリウムおよび液体窒

素を定期的に補充し続けることが不可欠である。高い S/N や分解能を達成できる、高磁場の装置では、特に多量の寒剤が必要となる。したがって、学内の低温センターから、安定的に寒剤の供給を受けられることの意義は、非常に大きい。

2. ケモカイン受容体の生理的な役割

CXCR4, CCR5 をはじめとするケモカイン受容体は、G 蛋白質共役型受容体 (G-protein coupled receptor, GPCR) の一種である。単球、マクロファージなどの白血球細胞に発現し、免疫・炎症反応に関与する。ケモカイン受容体は、リガンドとして、低分子量タンパク質であるケモカインを認識する。CXCR4 と CCR5 は、それぞれ SDF-1, MIP-1 α というケモカインを認識する。ケモカインとの結合により活性化を受けると、ケモカイン受容体は、Gi 蛋白質へのシグナル伝達を介して、白血球の遊走反応を誘起する。

ケモカインおよびケモカイン受容体は、自己免疫疾患、がんなどの疾病に関与することが報告さ

れている。加えて、ケモカイン受容体の一種である CXCR4 および CCR5 は、HIV 感染時の共受容体となることが報告されている。したがって、CXCR4 および CCR5 のケモカイン認識機構を解明することにより、これらが関与する疾病に対する薬剤設計において有用な知見を得ることが期待できる。

しかし、GPCR には、発現量が低い上に、生体膜から可溶化した状態での安定性が非常に低いという問題があるため、CXCR4 および CCR5 の構造生物学的解析は行われていなかった。そこで本研究では、CXCR4 および CCR5 の構造生物学的解析を可能とする実験手法を確立した上で、ケモカイン結合様式を解明することを目的とした。

2-1. CXCR4 の SDF-1 認識機構の解明[1]

CXCR4 は、SDF-1 の結合する細胞外側に、N 末端に加えて、3 本の細胞外ループを持つ、352 アミノ酸残基の膜タンパク質である。一方、SDF-1 は、運動性に富む N 末端と、コア領域で構成される、68 アミノ酸残基のタンパク質である。先行研究における SDF-1 の変異体解析からは、SDF-1 の N 末端がシグナル伝達活性に必須である一方、受容体の親和性にはコア領域が重要であることがわかっていた。また、CXCR4 については、細胞外領域がリガンドとの親和性に重要である一方、膜貫通 (TM) 領域がシグナル伝達に関与すると考えられていた。このことから、CXCR4 と SDF-1 の間には、結合のみを担う相互作用 (SDF-1 コア領域-CXCR4 細胞外領域) と、シグナル伝達を担う相互作用 (SDF-1 N 末端-CXCR4 TM 領域) の、2 つの独立した相互作用が存在するという、2 段階仮説が提唱されていた。しかし、この 2 種類の結合状態を示した知見はなく、これらの相互作用に関する原子レベルでの情報も得られていなかった。そこで本研究では、SDF-1 上の CXCR4 相互作用部位の同定を行い、さらに、SDF-1 と CXCR4 との間には 2 つの独立した相互作用が存在するかを、

構造生物学的に解明することとした。

2-1-1. CXCR4 の調製および性状解析

CXCR4 を昆虫細胞に発現させ、ドデシルマルトシド (DDM) による可溶化後、C 末端に付加した 1D4 エピトープタグを利用した抗体アフィニティークラムにより精製した。SDS-PAGE 解析から、得られた CXCR4 の純度は 80 % 以上と見積もった。得られた CXCR4 について、N 末端から 2 番目の細胞外ループが正しくフォールドした CXCR4 を認識する構造認識抗体である 12G5、および FLAG エピトープタグに対する抗体との結合を、表面プラズモン共鳴 (SPR) 法により調べた。その結果、12G5 抗体の結合量は、FLAG 抗体のおよそ半分であったことから、得られた CXCR4 の約 50% が正しくフォールドしていることが明らかとなった (Fig.1)。また、この 12G5 の結合量から、正しくフォールドした CXCR4 の収量は、1.5 L 培養あたり約 100 μ g であることが示された。さらに、得られた CXCR4 が SDF-1 結合活性を有していることを、プルダウンアッセイにより確認した (Fig.1A)。

しかし、CXCR4 を 27 $^{\circ}$ C にて 48 時間インキュベーションした結果、大半が変性・凝集・沈殿し、上清中に CXCR4 は確認されなかった。そこで、CXCR4 の安定性が向上する条件を探索した。その結果、低温・グリセロール存在下であれば、48 時間後も 12G5 結合活性が保持されることが判明した (Fig.1B)。

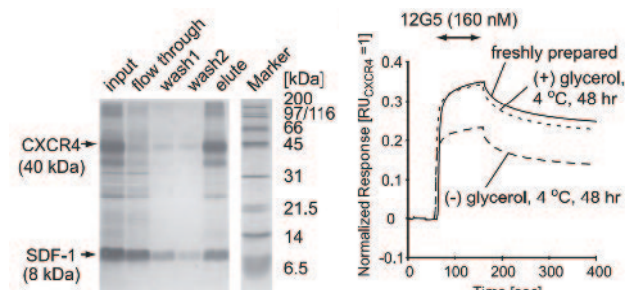


Fig.1 CXCR4 の性状解析。

(A) CXCR4 と SDF-1 のプルダウンアッセイの結果。CXCR4 を溶出させた画分に SDF-1 が共溶出したことから、両者の結合が示された。
(B) 精製直後および 48 時間インキュベートした後の CXCR4 と、12G5 抗体の結合の SPR レスポンス。

2-1-2. TCS 法による、SDF-1 上の CXCR4 結合界面の同定

上記の収量では、通常の NMR 解析に必要な試料濃度を達成するのは難しい。加えて、低温、グリセロール存在下では、ブラウン運動の速度低下によりシグナルが広幅化するため、NMR 解析はより困難になる。そこで、高感度検出に適したイソロイシン・ロイシン・バリンのメチル基を選択的に ^1H , ^{13}C 標識してプローブとした上で、当研究室で開発した転移交差飽和法 (transferred cross-saturation, TCS) を適用した[2, 3]。TCS 法では、CXCR4 を選択的に飽和させた上で、非結合状態の SDF-1 に転移した飽和を NMR シグナルの強度減少として観測することにより、SDF-1 上の CXCR4 結合界面を同定することが可能である。さらに、変性した CXCR4 や DDM ミセル、不純物との非特異的相互作用の影響を取り除くために、コントロール実験として、活性のある CXCR4 とほぼ等量の均一 ^2H 標識野生型 SDF-1 を加え、特異的な相互作用のみを阻害した条件で TCS 実験を行い、両者を差し引いた。

TCS 実験の結果、非特異的相互作用の影響を除いたシグナル強度減少幅が大きかった残基は、SDF-1 の N 末端 (V3, L5) に加えて、コア領域の半周にもおよぶ帯状の広い範囲 (V18, V23, L26, I28, L29, V39, V49, L55) に分布していた (Fig.2)。したがって、この領域が SDF-1 の CXCR4 相互作用部位であると結論した。

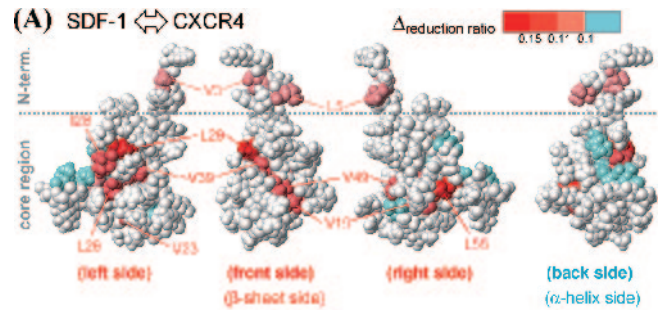


Fig.2 SDF-1 と CXCR4 の TCS 実験の結果。

非特異的相互作用の影響を除いた強度減少 ($\Delta_{\text{reduction ratio}}$) が大きい残基を、SDF-1 の立体構造上に濃い赤～薄い赤でマッピングした。N 末端領域とコア領域の境界を点線で示した。

2-1-3. アンタゴニスト AMD3100 が CXCR4 と SDF-1 の相互作用に与える影響

さらに、SDF-1 と CXCR4 との相互作用様式を明らかにするため、CXCR4 の特異的なアンタゴニストである AMD3100 を用いた解析を行った。AMD3100 は CXCR4 の TM 領域に結合することが示されており、その SDF-1-CXCR4 相互作用に与える影響を解析することで、TM 領域をブロックした状態でも SDF-1 が結合しうるか、などの知見を得ることを目指した。まず、AMD3100 存在下にて上述と同様の TCS 解析をおこなった。その結果、N 末端 (L3, V5) のシグナル強度減少はほとんど観測されなくなり、CXCR4 と相互作用しなくなったことが示された (Fig.3)。一方、SDF-1 のコア領域では、AMD3100 添加前と同等のシグナル強度減少が観測され、AMD3100 存在下でも、CXCR4 結合様式に大きな変化がないことが示された。

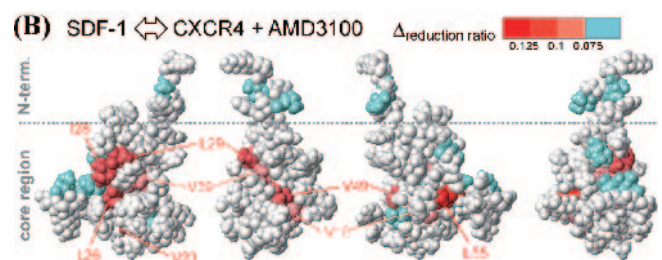


Fig.3 AMD3100 存在下における、SDF-1 と CXCR4 の TCS 実験の結果。

AMD3100 非存在下 (Fig.2) と比べると、N 末端領域では強度減少が観測されなくなった。一方、コア領域では同等のシグナル強度減少が観測された。

以上の結果と、AMD3100 が CXCR4 の TM 領域に結合することを考慮すると、SDF-1 のコア領域は CXCR4 の細胞外領域と、SDF-1 の N 末端は CXCR4 の TM 領域と、それぞれ独立に相互作用すると考えるのが妥当である。したがって、本研究では、2 段階仮説を支持する実験的な証拠が初めて得られたといえる。また、AMD3100 存在下における CXCR4 と SDF-1 の結合は、観測が困難な一段階目の結合様式を模したものであるといえる。

2-1-4. CXCR4 と SDF-1 の 2 段階結合様式の意義

近年、CXCR4 およびいくつかの GPCR について、低分子アンタゴニスト結合状態の X 線結晶構造が報告されており、低分子アンタゴニストは、GPCR の膜貫通領域に存在する入り口の制限された cavity に結合することが示された。しかし、このような構造はケモカインのような比較的分子量の大きいリガンドの結合には不利である。上述の 2 段階の相互作用は、このような性質をもつケモカイン-ケモカイン受容体の相互作用に適しているといえる (Fig.3)。SDF-1 コア領域のみの独立した相互作用は、CXCR4 細胞外領域への迅速な結合とともに、効率よく SDF-1 を CXCR4 上につなぎとめておくことを可能とする。SDF-1 の N 末端は、この状態においても運動性が高く、効率よく結合空間を探索し、比較的狭い TM 領域の cavity への結合を促進する。

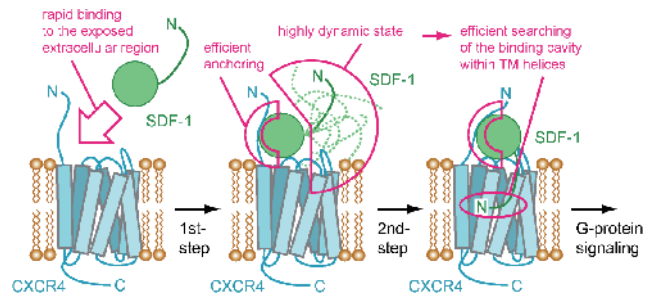


Fig.4 SDF-1 と CXCR4 の二段階結合の様式図。

SDF-1 のコア領域と CXCR4 の細胞外領域が迅速に結合して、両者が繋ぎ止められた一段階目の結合状態となる。この時、SDF-1 の N 末端は、高い運動性を持っていて、CXCR4 の膜貫通領域の cavity を効率良く探索する。その結果、CXCR4 の膜貫通領域と二段階目の相互作用を形成して、CXCR4 を活性化させる。

2-2. CCR5 の MIP-1 α 結合様式の解明[4]

もう一方のケモカイン受容体 CCR5 の生理的リガンドである MIP-1 α には、HIV 感染抵抗性を示す一塩基遺伝子多型 (single nucleotide polymorphism, SNP)である E57D が知られている。しかし、E57 近傍の領域が、CCR5 との結合および活性化においてどのような役割を果たしているかは不明であった。そこで、MIP-1 α 上の CCR5 結合部位の同定も行うこととした。

2-2-1. CCR5 の試料調製および性状解析

可溶化状態の CCR5 は、CXCR4 よりも安定性が低く、低温・グリセロール条件下においても、急速に失活した。そこで、CCR5 を再構成高密度リポタンパク質 (reconstituted high density lipoprotein, rHDL) 中の脂質二重膜に組み込む方法を開発した。rHDL は、脂質二重膜が、membrane scaffolding protein (MSP) の両親媒性ヘリックス二本に囲まれた構造を持つ、直径約 10 nm の構造体であり、中に膜タンパク質を再構成することが可能である。本研究で開発した rHDL 再構成法を Fig.5 に示す。この方法では、CCR5 を発現させた昆虫細胞から膜画分を調製して、界面活性剤で可溶化した後、すぐに MSP の

一種である MSPE3 と脂質を加え、界面活性剤を除去して、HDL を再構成する。その後、MSP に付加した His タグと CCR5 の C 末端に付加した 1D4 抗体を用いて、rHDL 再構成後の CCR5 (CCR5-rHDL) を精製する。この方法では、CCR5 が可溶化状態にある時間を最小限に抑えることにより、可溶化状態の膜タンパク質の変性および凝集を最小限にすることが可能である。

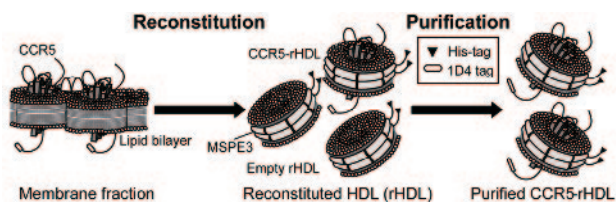


Fig.5 本研究で開発した rHDL 再構成法の模式図。

調製した CCR5-rHDL を Native PAGE で解析した。その結果、膜タンパク質を入れていない、空の rHDL と同じ位置にバンドが確認できたことから、CCR5-rHDL は、空の rHDL と同程度の大きさであり、同様に脂質二重膜を形成していると判断した。また、SDS-PAGE 解析により、得られた CCR5-rHDL の純度は約 80 % 以上であること、rHDL に含まれる CCR5 の収量は、昆虫細胞培養液 1 L あたり約 10 μg であること、rHDL1 粒子中には 1 分子の CCR5 が含まれることが明らかとなった。さらに、構造認識抗体 2D7 結合活性、およびその経時変化を、2D7 をアナライトとした SPR 解析により調べた。その結果、観測されたレスポンス上昇の大きさから、少なくとも 50 % の CCR5 が正しく折り畳まれていることが示唆された。また、可溶化状態では、4°C で 24 時間インキュベートした後の 2D7 結合量は 10 % 未満に低下したのに対し、CCR5-rHDL は、約 85 % の 2D7 結合量を保持しており、安定性が顕著に向上していることが示された (Fig.6)。

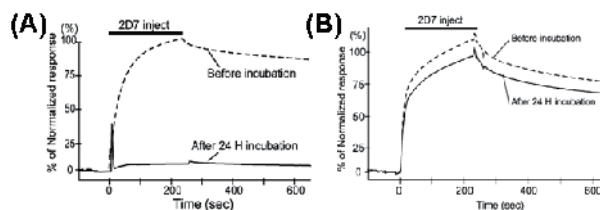


Fig.6 可溶化状態の CCR5 と CCR5-rHDL の安定性の比較。

(A) 可溶化状態の CCR5, (B) CCR5-rHDL それぞれについて、センサーチップ上に固定し、直後および 4°C で 24 時間インキュベートした後に、2D7 抗体をアナライトとして流した際のレスポンスを示した。

さらに、CCR5-rHDL が、リガンド刺激依存的にシグナル伝達活性を保持しているかを、蛍光標識 GTP を用いた GDP-GTP 交換アッセイにより調べた (Fig.7A)。その結果、CCR5-rHDL 存在下における、G タンパク質の α サブユニットに結合した蛍光標識 GTP の量が、CCR5 のリガンドである MIP-1 β の濃度依存的に増大した (Fig.7B)。一方、CCR5 のリガンドではない SDF-1 では、この蛍光増大は観測されなかった。したがって、CCR5-rHDL が、リガンド結合に伴って、G タンパク質の GDP-GTP 交換を促進することが示された。

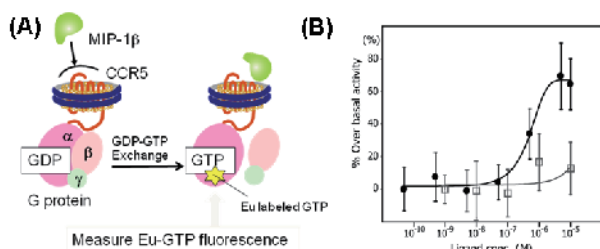


Fig.7 CCR5-rHDL のシグナル伝達活性。

(A) GDP-GTP 交換アッセイの模式図。MIP-1 β により rHDL 中の CCR5 が活性化されると、G タンパク質の α サブユニットから GDP が解離して、Eu 標識 GTP が結合する。この α サブユニットを His タグによりビーズに吸着させて、蛍光強度を測定する。(B) 観測された蛍光強度の、MIP-1 β (黒丸) および SDF-1 (白四角) 濃度依存性。

次に、CXCR4 の時と同様に、メチル基をプローブとした TCS 法により、MIP-1 α 上の

CCR5-rHDL 結合界面を同定した。rHDL への非特異的結合の影響を見積もるコントロール実験として、CCR5 を含まない rHDL を用いた TCS 実験も行い、両者を差し引いた。その結果、MIP-1 α の V59, V63 に、シグナル強度減少が観測された (Fig. 7)。

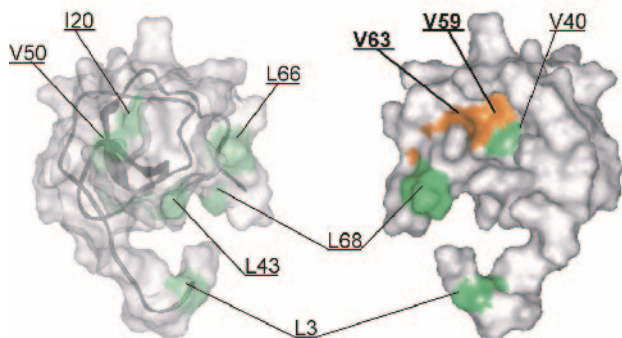


Fig.8 TCS 実験により同定された、MIP-1 α 上の CCR5 結合部位。

MIP-1 α と CCR5-rHDL の TCS 実験において、非特異的相互作用の影響を除いた強度減少が大きい残基をオレンジ色で、有意な強度減少が観測されなかった残基を緑色で、MIP-1 α の立体構造上にマッピングした。

HIV 抵抗性の SNP が報告されている、MIP-1 α の E57 は、本研究で CCR5 との結合界面であることが示された、V59 および V63 の近傍に位置する。したがって、この SNP が HIV 抵抗性となるのは、CCR5 との結合様式が変化することが原因である可能性があると考えた。また、V63 自身にも、SNP があることも報告されている。この V63 の SNP の解析は進んでいないが、HIV 感染に影響があるかもしれないと考えた。

参考文献

- [1] Y. Kofuku, C. Yoshiura, T. Ueda, H. Terasawa, T. Hirai, S. Tominaga, M. Hirose, Y. Maeda, H. Takahashi, Y. Terashima, K. Matsushima, and I. Shimada, *J. Biol. Chem.* **284** 35240 (2009)
- [2] H. Takahashi, M. Miyazawa, Y. Ina, Y. Fukunishi, Y. Mizukoshi, H. Nakamura, and I.

Shimada, *J. Biomol. NMR* **34** 167 (2006)

[3] I. Shimada, T. Ueda, M. Matsumoto, M. Sakakura, M. Osawa, K. Takeuchi, N. Nishida, and H. Takahashi, *Prog. Nuc. Magn. Reson. Spect.* **54** 123 (2009)

[4] C. Yoshiura, Y. Kofuku, T. Ueda, Y. Mase, M. Yokogawa, M. Osawa, Y. Terashima, K. Matsushima, and I. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6768 (2010)

著者紹介



氏名 上田 卓見

専門分野 構造生物学

東京大学助教 (大学院薬学系研究科)。薬博。



氏名 嶋田 一夫

専門分野 構造生物学

東京大学教授 (大学院薬学系研究科)。産業技術総合研究所バイオメディシナル情報研究センターセンター長。理博。

共同利用研究室・装置使用報告

研究テーマ：有機トランジスタの物性評価と応用

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。

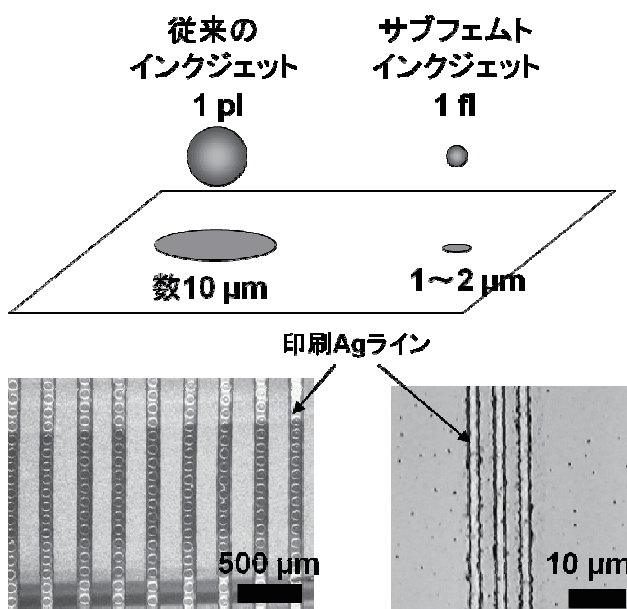


図 1 (上図) インクジェット装置の液滴の模式図 (下図) 印刷された銀のライン。左側は従来のインクジェット装置により印刷したもので右側はサブフェムトリッターインクジェット装置を用いて印刷した

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、1~2 μm 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 μm 、チャンネル長が 1 μm 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。

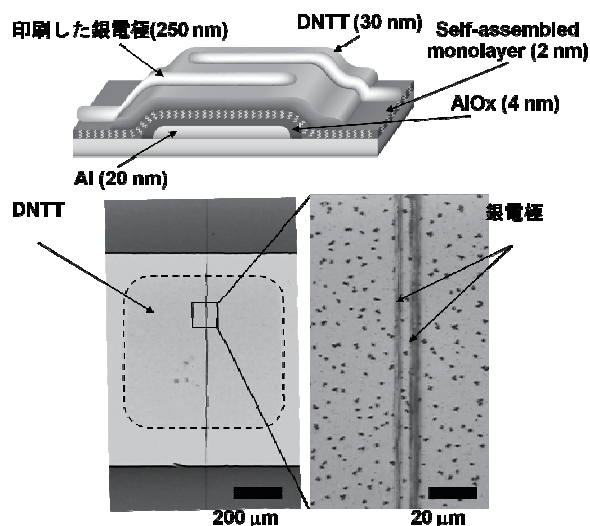


図 2 (上図) 作製した有機トランジスタの模式図 (下図) 作製した有機トランジスタのデバイス写真。線幅、チャンネル長は共に 1 μm と非常に微細な有機トランジスタが作製できた

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。

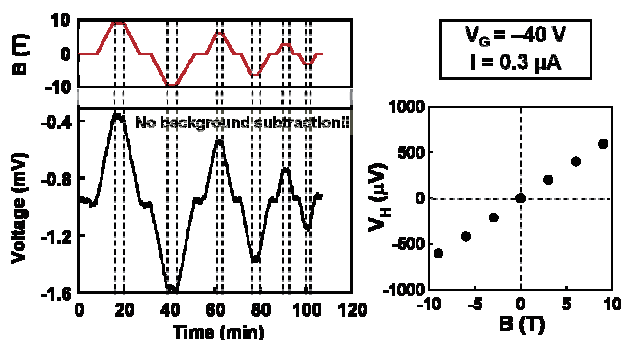


図3 ホール測定の結果。磁場に対して対応したホール電圧を測定できていることが分かる。また、ホール電圧の大きさが磁場の大きさに比例していることも見て取れる

これまでの技術紹介で示した有機材料、印刷技術を用いたエレクトロニクスの作製は、これまでシリコン系トランジスタでは不可能とされてきた全く新しいエレクトロニクスを切り拓くと考えられている。特にシリコン系エレクトロニクスは、フォトリソグラフィ技術を用いて作製してきたため、微細化において有利である反面、大面積化には不向きであった。

我々のグループでは、プラスチックフィルム上に印刷技術を用いて大面積エレクトロニクスを提案してきた。これまでに圧力と温度を感じ取るセンサシート[4]、シート型光センサ、点字ディスプレイ、電力伝送シート[5]など大面積かつフレキシブルを特徴とするエレクトロニクスの開発に成功してきた。また、最近ではフレキシブルの枠を超えて、伸縮自在なエレクトロニクスの開発を行っている。伸縮エレクトロニクスを実現する重要な技術は、ゴムのように高い伸縮性を有して、かつ金属のように高い導電性を有する“伸縮導体”の開発である。我々はカーボンナノチューブをゴムの中に均一分散する独自技術を開発し、伸縮率100%、導電率100S/cmを超える伸縮導体の開発に成功した[6]。さらにこの伸縮導体と有機トランジスタを印刷技術を用いて作製し、80%の伸縮率を超えるアクティブマトリクス型有機ELディスプレイを作製した[7]。

謝辞 一連の研究は、低温センターにおいて有機トランジスタの物性評価を精密に行い、この取り組みを結実した結果、成し遂げることができた成果です。低温センターの皆様にご心より御礼を申し上げます。

[1] Y. Noguchi, et. al., Appl. Phys. Lett. **93**, 043303 (2008).

[2] J. Takeya, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **44**, L1393 (2005).

[3] V. Podzorov, et. al., Phys. Rev. Lett. **95**, 226601 (2005).

[3] V. Podzorov, et. al., Phys. Rev. Lett. **95**, 226601 (2005).

[4] T. Someya, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. **102**,

12321 (2005).

[5] T. Sekitani, et al., Nature Mater. **6**, 413 (2007).

[6] T. Sekitani, et al., Science **321**, 1468 (2008).

[7] T. Sekitani, et al., Nature Mater. **8**, 1027 (2009).

円石藻におけるココリス形成の分子機構

大学院農学生命科学研究科生物有機化学研究室

長澤寛道、笠島大貴、遠藤博寿、長坂征治

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。

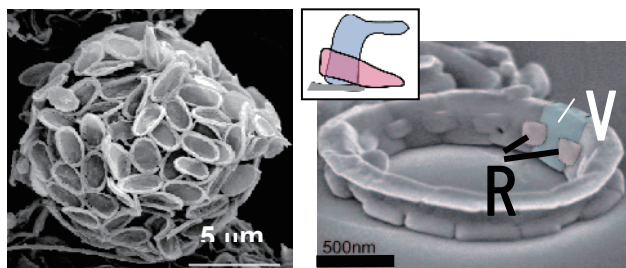


図1. 円石藻 (*Pleurochrysis carterae*) (左) とそのココリスの拡大図 (右)

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)。

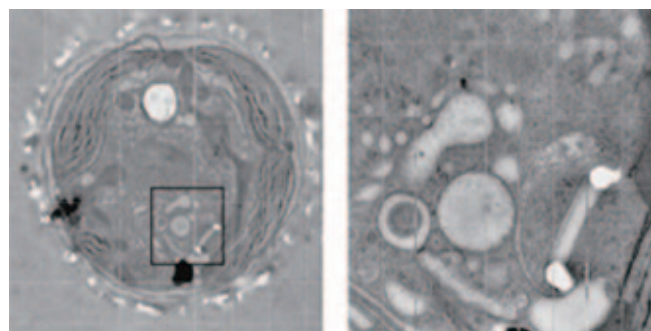


図2. 円石藻 *P. carterae* の高圧凍結切片の電子顕微鏡写真. 右図は左図の四角部分の拡大

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 に示すような擬似二糖を 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。

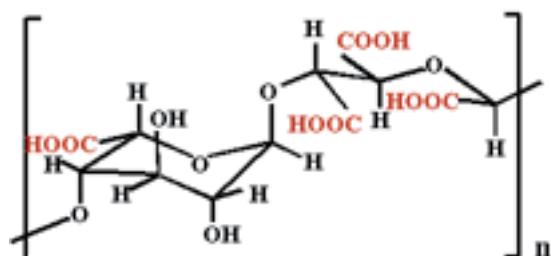


図 3 CMAP の化学構造

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. haptonephera* 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).

遷移金属酸化物を用いた室温機能融合材料の創製

遷移金属酸化物は電子スピンの相互作用が強く、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。

・室温スピントロニクス材料の創成

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

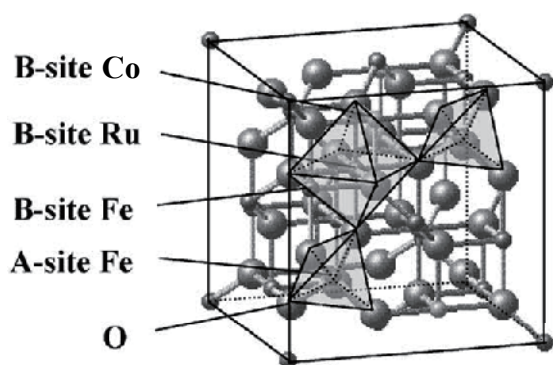


図1.スピネル型結晶構造

極率が減少して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($\sim 10^{22} \text{cm}^{-3}$)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°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

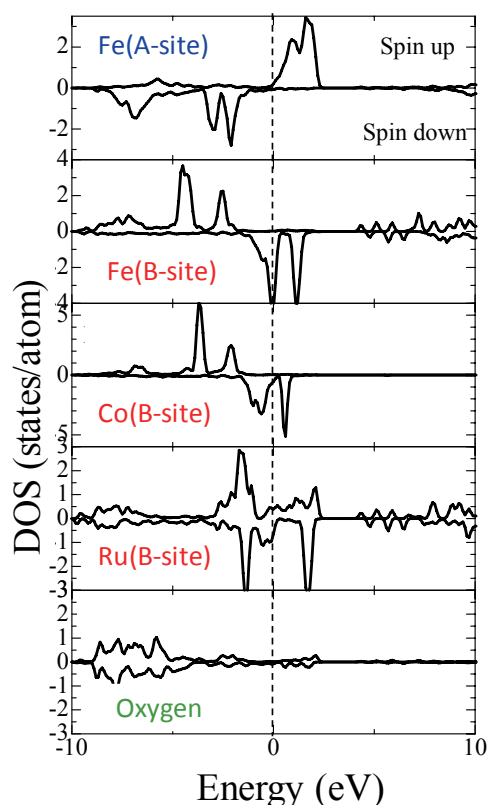


図2. 分子軌道法(DV-X α)を用いて計算されたスピネル型フェライト $Co_{0.5}Ru_{0.5}Fe_2O_4$ の各構成元素のエネルギー状態密度(0VはFermiエネルギー)

イオンのスピンの反平行となっており、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 $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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。

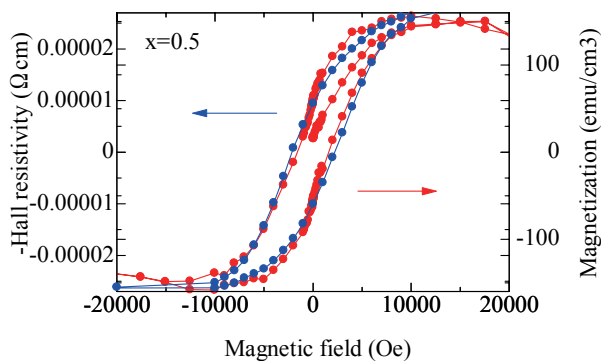


図3. $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜の300Kにおけるホール抵抗と磁化の磁場依存性

・自然超格子構造を用いた機能融合材料

RFe_2O_4 (R:Ho-Lu, In)は菱面体晶系(空間群 R3m)に属する層状酸化物であり、Feイオン混合原子価状態($\text{RFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$)をとるフェリ磁性体である。Feイオンは三角格子二層を単位とする積層構造を持ち、また電荷の配置に関してフラストレーションを実現するため、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の超格子構造が出現する。この超格子構造は強誘電性を引き起こ

すため、高温マルチフェロイック特性の発現が期待されている。このため近年、 RFe_2O_4 の研究が精力的に展開されてきたが、その研究対象は全てバルク物質であった。電子構造と磁氣的・誘電的性質の相関の解明、あるいは電子デバイスへの応用のためには、薄膜化が必須であるが、高品質な薄膜成長に関する報告はほとんど無い。本研究では、パルスレーザー蒸着法(PLD法)により(In, Ru) Fe_2O_4 (R=Yb, Lu)のエピタキシャル薄膜の作製に成功し、その電気磁気特性と結晶構造や電子状態との相関を詳細に調べた。

試料はすべてPLD法により作製した。原料の酸化粉末を混合して焼成したものをターゲット材料として用いた。また、基板にはZnO(001)単結晶またはYSZ(111)単結晶を用いた。製膜中の基板温度は700~800°C、酸素圧は 10^{-5}Pa 以下とした。製膜中のInの蒸発による組成ずれを考慮し、ターゲット組成は化学量論組成の150~200%のIn含有量となるように調整した(ターゲット組成: $\text{In}_{1+x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $x=0.0\sim 2.0$)。薄膜の磁気特性は超伝導量子干渉素子(SQUID)によって評価、メスバウアー分光測定により $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電荷整列について調べた。

図4に作製された InFe_2O_4 のXRDパターンを示す。図4のように、化学量論組成のターゲットを用いた場合($x=0.0$)、 Fe_3O_4 が析出する。これは蒸気圧の高いInが製膜中に蒸発したためと考えられる。In過剰のターゲット組成の場合、図のように Fe_3O_4 のピークは見られず、[001]方向に配向

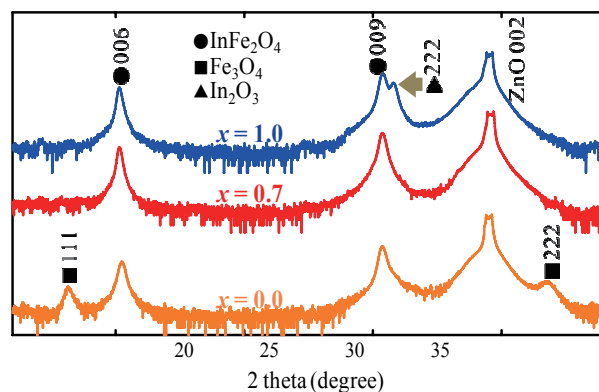


図4. $\text{InFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 薄膜のXRDパターン(ターゲット組成: $\text{In}_{1+x}\text{Fe}_2\text{O}_4$)

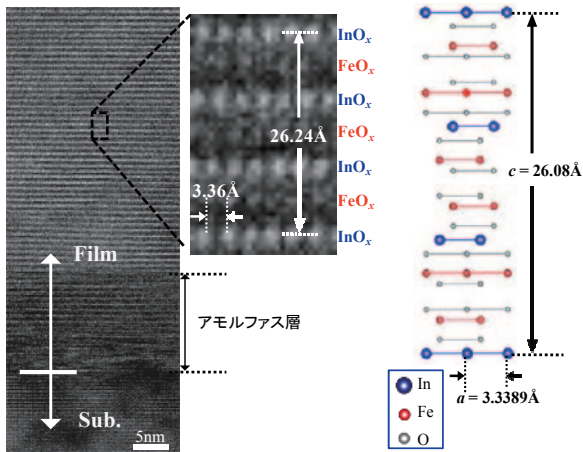


図5. InFe₂O₄/ZnO薄膜の断面TEM像と結晶構造

した InFe₂O₄ の単相のみが確認された。面内 XRD 測定および透過型電子顕微鏡(TEM)像(図 5)から、面内の結晶方位関係が InFe₂O₄[110]//ZnO[110] となって薄膜がエピタキシャル成長していることが分かった。薄膜の格子定数は $a = 3.362 \text{ \AA}$ 、 $c = 26.381 \text{ \AA}$ となり、バルクの報告値($a = 3.362 \text{ \AA}$ 、 $c = 26.051 \text{ \AA}$)よりも若干大きくなっている。これは酸素欠損による影響と考えられる。

図 6 に、InFe₂O₄/ZnO 薄膜の磁気特性を示す。一般的な磁性薄膜でみられるような形状異方性ではなく、RFe₂O₄ に特有な c 軸方向 (薄膜面直方向) に平行な磁化容易軸を持つ著しい一軸磁気異方性が発現していることが分かった。また、熱残留磁化(TRM)の測定結果から、磁気転移温度 T_N は約 260K となることが分かった。これは、これまで報告されている RFe₂O₄ の中でも最高の値となっ

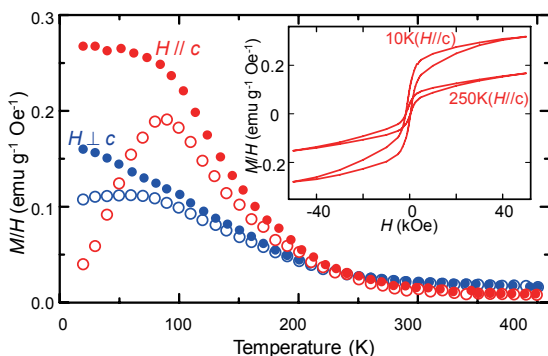


図6. InFe₂O₄/ZnO薄膜の磁化の温度依存性 (挿入図は磁化の磁場依存性)

ている。RFe₂O₄ においては、磁気特性は二次元三角格子面内の Fe イオン間の超交換相互作用に支配されると報告されている。InFe₂O₄ は他の RFe₂O₄ よりも a 軸長が短く、そのため Fe イオン間の磁気相互作用が大きくなり高い T_N が実現すると考えられる。

一方、電気特性は Fe イオンの価数状態に強く影響されるため、メスbauer分光測定によってその詳細を検証した。その結果、室温において、電荷整列前の Fe^{2.5+} の状態だけでなく Fe²⁺、Fe³⁺ のピークも観測され、電荷整列が起こり始めていることが分かった。バルク状態では電荷整列温度が 240K と報告されているのに対し、薄膜では室温付近で電荷整列することが示唆された。これは、上で述べた薄膜とバルクでの酸素欠損量の違いにより、イオン比 Fe²⁺/Fe³⁺ が異なっているためだと考えられる。これらの結果から、InFe₂O₄ 薄膜において高温マルチフェロイック物性の発現が期待されるが、電気測定の結果、電気抵抗率は他の RFe₂O₄ よりも小さく(室温で $\sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}^{-1}$)、半導体的特性を示すことが分かった。また、In サイトの一部を希土類イオン(Yb³⁺、Lu³⁺)で置換すると抵抗率が増加することを見出した。これらの結果より、InFe₂O₄ の電気伝導特性においては In³⁺ の 5s 軌道の寄与が大きいと考えられる。また、In³⁺ サイトの置換量が二次元三角格子のパーコレーション閾値(0.3)を超えると、異常ホール効果が現れることを見出した。この結果は、In-O 面内の伝導パスが消えて 5s 電子の伝導が抑制され、Fe-O 面内でのスピン偏極したキャリアの伝導のみが寄与していることを示唆している。In_{1-y}R_yFe₂O₄ (R=Yb, Lu) の希土類元素の添加量をさらに増やすと、 $y = 0.5$ で抵抗率は RFe₂O₄ と同程度(室温で $\sim 10^1 \Omega \text{ cm}^{-1}$)となるが、LuFe₂O₄ で報告されている巨大自発分極[1]は発生しなかった。分極発現には希土類元素の置換量をさらに増やす必要があるが、 $y = 0.6$ 以上になると、結晶化には 850°C 以上の基板温度が必要となり、その場合、Fe の蒸発も無視

できなくなるため、化学量論組成で欠陥フリーの薄膜を得ることは極めて困難となる。この問題を解決するため、低温(600°C)での蒸着後に薄膜にYSZ基板を被せて還元雰囲気中850°Cで熱処理するという手法を用いて薄膜構成元素の蒸発を抑え、 LuFe_2O_4 と同程度の電気抵抗率($\sim 10^1 \Omega \text{cm}^{-1}$)を有する $\text{In}_{0.3}\text{Yb}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜の作製に成功している。高温マルチフェロイック特性を発現する薄膜の創製に向け、今後はターゲット組成や熱処理条件の最適化が課題となる。

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一装置(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

研究テーマ：イリジウムを用いた超伝導転移端センサの開発

1. はじめに

超伝導転移端センサ(Transition Edge Sensor; TES)型 X 線マイクロカロリメータは、極低温下における超伝導体の転移を利用した X 線分光用検出器である。半導体検出器やシンチレータなどの従来型放射線検出器と比較して、2桁程度高いエネルギー分解能を実現することが可能である。そのため、1-2eV@5.9keV 程度の高分解能が要求されている放射光を適用した X 線分光や天体 X 線観測等の分野において、今後非常に有望な検出器とされている。

TES マイクロカロリメータの高エネルギー分解能化を考える際、TES において発生する固有ノイズについて検討する必要がある。TES の固有ノイズは、これまでにジョンソンノイズとフォノンノイズの 2 種類について理論化されている。しかし多くの実験において、これらとは別のノイズが存在することが確認されており、これは過剰ノイズと呼ばれている。この過剰ノイズの寄与は、特に 5.9keV に対して 10eV 以下の高エネルギー分解能領域で問題となる。

本研究では、過剰ノイズを抑制する電流経路制限型構造を持った TES マイクロカロリメータを製作し、数 eV のエネルギー分解能を実現することを目標としている。

2. 原理

2.1 TES マイクロカロリメータの動作原理

TES は超伝導転移温度領域に温度を維持されている超伝導体で、この領域の急峻な抵抗値変化ゆえに非常に大きな温度感度を持つ温度計として働く。TES 型マイクロカロリメータの基本構成は図 1 に示す通りで、X 線を吸収・熱化する吸収体と、その温度上昇を抵抗値変化として読み出す TES

部、熱を外部へ逃がすための弱い熱リンクから構成される。

TES には常に定電圧バイアス V がかけられており、

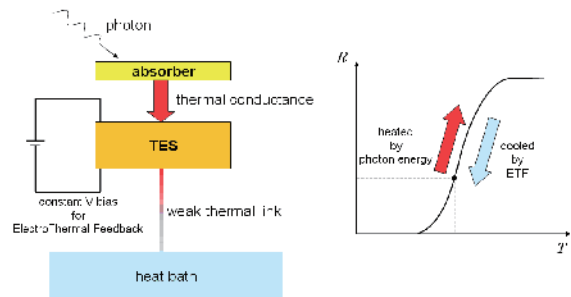


図 1 検出器の基本構成

定常状態では TES 部分のジュール発熱 $P=V^2/R$ と熱浴への熱流出量がつり合っている。 R は TES の抵抗値である。例えば X 線の入射などによって TES の温度が上昇した場合、抵抗値が急激に増大するのに対し、ジュール発熱量は反比例して減少する。そのため外部への熱流出量が相対的に大きくなり、TES に冷却作用が働くことになる。これは ElectroThermal Feedback; ETF と呼ばれ、TES を狭い転移温度領域に安定的に維持し、信号応答を高速化させる負のフィードバックである。図 2 に基本的な TES マイクロカロリメータの概形を示す。この図の場合、TES 部が吸収体を兼ねて

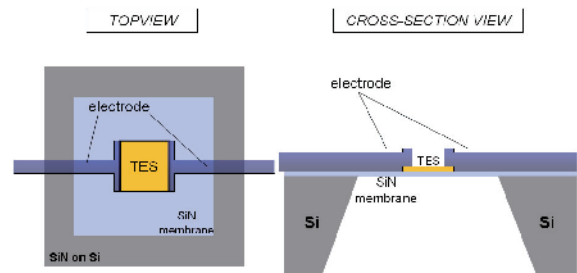


図 2 基本的な TES 検出器の概形

いる。典型的なパラメータとして、TES 部は 200 μm 角, 100nm 厚程度の超伝導金属薄膜で、400nm 厚程度の SiN 膜の上に配置されている。この薄い SiN 膜が弱い熱リンクとして働く。TES には Nb 超伝導体の電極が配線される。これらは全てフォトリソグラフィなどの微細加工技術で製作される。

2.2 固有ノイズとエネルギー分解能

TES マイクロカロリメータのエネルギー分解能は固有ノイズによって制限を受ける。既知の TES の固有ノイズとして、ジョンソンノイズとフォノンノイズがある。ジョンソンノイズは TES の抵抗内部における電子の不規則振動によるもので、電流性ノイズ密度は(1)式で与えられる。フォノンノイズは TES と熱浴の間の有限な熱コンダクタンスを通過するフォノン数の揺らぎによるもので、電流性ノイズ密度は(2)式で与えられる。

$$\delta I_J^2 = \frac{4k_B T}{R} \left(\frac{1}{L_0 + 1} \right)^2 \left| \frac{1 + i\omega\tau_0}{1 + i\omega\tau_{eff}} \right|^2 \quad (1)$$

$$\delta I_{ph}^2 = \frac{4\gamma k_B T^2 G}{V^2} \left(\frac{L_0}{L_0 + 1} \right)^2 \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_{eff}^2} \quad (2)$$

k_B はボルツマン定数、 T は TES の動作温度、 R は TES の抵抗値、 G は TES-熱浴間の熱コンダクタンス、 V は TES へのバイアス電圧、 γ はフォノンノイズスペクトル密度に関する係数、 L_0 は ETF の周波数ゼロにおけるループゲインである。TES の熱容量を C として、 $\tau_0 = C/G$ は TES の応答の固有時定数、 $\tau_{eff} = \tau_0/(1+L_0)$ は ETF によって高速化された応答の実効時定数である。

これらを想定した場合、半値全幅で定義されるエ

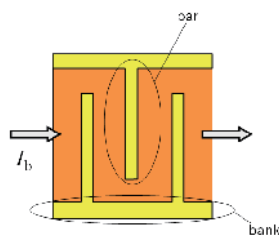


図3 過剰ノイズ抑制のための常伝導金属構造

ネルギー分解能は式(3)で与えられる。¹⁾

$$\Delta E_{FWHM} = 2.355 \sqrt{\frac{4k_B T^2 C}{\alpha L_0}} \sqrt{1 + \alpha L_0 \gamma} \quad (3)$$

α は $\alpha = d \log R / d \log T$ で定義される TES の温度感度である。

しかし、実際の TES マイクロカロリメータの実験において、ジョンソンノイズとフォノンノイズだけでは説明しきれない過剰ノイズの存在が多くの研究で確認されている。

SRON の Hoovers ら^{2) 3)}は、TES 内部の熱コンダクタンス G_{TES} に由来する温度揺らぎによるノイズ(Thermal Fluctuation Noise; TFN)を理論化し、過剰ノイズの説明を試みている。しかし G_{TES} の良い TES については、この理論でも説明しきれない部分が残る。

一方、NIST の Ullom ら⁴⁾は、図3のように TES 上に特定形状の常伝導金属構造を配置することで過剰ノイズが抑制されることを報告している。厚い常伝導金属と接している超伝導体は、近接効果と呼ばれる現象により著しく転移温度が低下し、実験温度環境下では常に常伝導状態となる。そのため、超伝導電流経路は常伝導金属構造が載せられていない部分(図3中でオレンジ色の部分)のみに制限される。その結果、過剰ノイズが抑制され、エネルギー分解能が向上することが分かっている。NASA/Goddard の Bandler ら⁵⁾は、図3の電流経路制限型 TES に入射位置依存性を解消するための吸収体を載せた素子で 1.8eV@5.9keV の分解能を得ている。

3. 超伝導電流経路制限型素子の製作

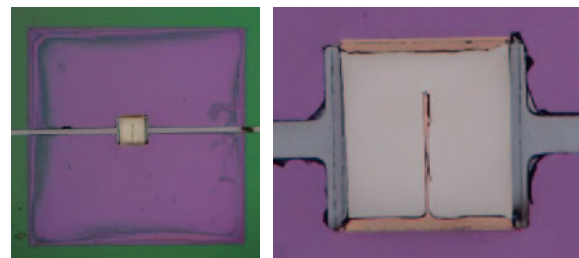


図4 製作した電流経路制限型素子

本研究ではこれまでに、図4に示された電流経路制限構造を導入したTESマイクロカロリメータを製作している。TES部分は250 μm 角、100nm厚のIrと18nm厚のAuの2重膜である。2重膜であるのは、超伝導体であるIr膜に常伝導体であるAu膜を接着させること、近接効果により転移温度(これはTESの動作温度となる)を低下させ、分解能を向上させるためである。またTES内部の熱伝達性を向上させるためでもある。これらはスパッタリングによって成膜し、Reactive Ion Etching; RIEでパターンを形成した。常伝導金属構造体は、電流経路制限用のバー1本と、製法の都合によりTESのエッジ部分に非理想的な超伝導電流が流れることを防ぐためのバンクからなる。常伝導金属にはAuを使用しており、スパッタリングで380nm厚を成膜し、リフトオフ法でパターン形成を行った。超伝導電極として500nm厚のNbをスパッタリングで成膜し、リフトオフ法でパターンを形成した。TESはSiN-Si基板上に形成されており、裏面からヒドラジンエッチングによってSiを削ることで、1.8mm角、400nm厚のSiN膜を形成している。

4. 実験結果

製作した素子を希釈冷凍機に搭載し、コールドステージ温度は82mKで安定させた。X線照射実験を行った。照射線源は ^{55}Fe (MnK α 線 5.9keV)を用いた。

4.1 IV特性

図5は素子のIV特性である。バイアス電圧約

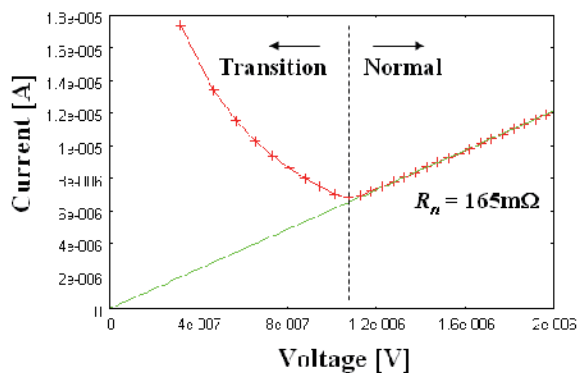


図5 IV特性

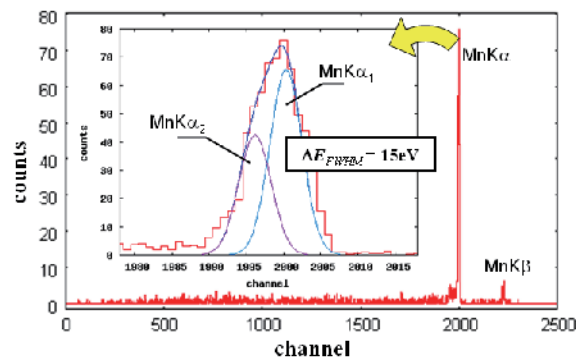


図6 エネルギースペクトル

1.08 μV より下から超伝導転移領域に入っている。この領域ではETFにより、ジュール発熱 P が一定となる。常伝導領域の傾きから、常伝導抵抗値は165m Ω と計算される。X線照射実験時のバイアス電圧は0.95 μV とした。

4.2 エネルギー分解能

図6がX線照射実験から得られたエネルギースペクトルである。MnK α 線内部のK α_1 線(5899eV)とK α_2 線(5888eV)をそれぞれ個別に正規曲線でフィッティングし、K α_1 線に対して15eVのエネルギー分解能が得られた。

4.3 ノイズ特性

図7は信号無入射時のベースラインノイズのスペクトルである。赤線が今回製作した素子で、緑線は過去に我々の研究グループが製作した。電流経路制限用のバーを持たずバンクのみ付いている素子($\Delta E_{FWHM} = 9.4\text{eV}@5.9\text{keV}$)である。⁶⁾ 過剰ノイズは一般的に中間周波数帯域におけるふくらみとして観測され、電流経路制限のない素子においてもそのような傾向が見られる。一方、今回製作した素子においては比較的ふくらみが抑制されている。これは電流経路制限構造により、過剰ノイズが抑制されたものと考えられる。

今回の素子のベースラインノイズは、エネルギー分解能で7.7eV分に相当する。今後冷凍機の冷却温度をさらに低く設定し、最適なバイアス点を探索することにより、さらにこのベースラインノイズは小さく抑えることができるものと思われる。

4.4 パルス波形のばらつき

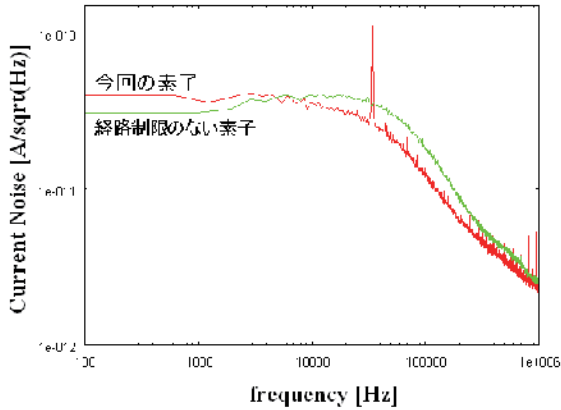


図7 ノイズスペクトル

ベースラインノイズが 7.7eV 相当であるのに対し、実際のエネルギー分解能は 15eV とかなりの差が生じている。これはパルス波形のばらつきの影響と考えられる。取得された波形データは最適フィルタと呼ばれるフィッティング処理を施されてから分解能を評価される。この処理は各パルスがエネルギーに比例した形状を持つことを前提としているため、パルス波形にばらつきがあると最適な効果が得られない。

今回の実験から得られた波形データを解析すると、立ち上がり時間について2種類の集団に分類されることが分かった。図8はそれぞれの集団の平均波形を並べたものである。高速波形(赤線)はピークにおいてわずかに尖った成分を持つことが分かる。それぞれの集団のパルス数比は、高速：低速 = (1.4~1.7) : 1 である。この波形のバラつきについては、Au 構造体を持つ TES 特有の現象と考えられるが、その成因の詳細については、今後さらなる検討が必要である。図8のピーク拡大図を見て分かる通り、高速波形はピークの尖っている分で低速波形よりも面積が大きく、波形面積から見積もられる入射エネルギーも低速波形より大きめに評価される。高速波形と低速波形の評価エネルギー差は、約 7eV となる。立ち上がり時間の違いについての弁別を行うと、スペクトルを形成するためのデータ数が不足してしまうため、図5のエネルギースペクトルは立ち上がり時間での弁別を行わずに作成している。そのためこの評価エ

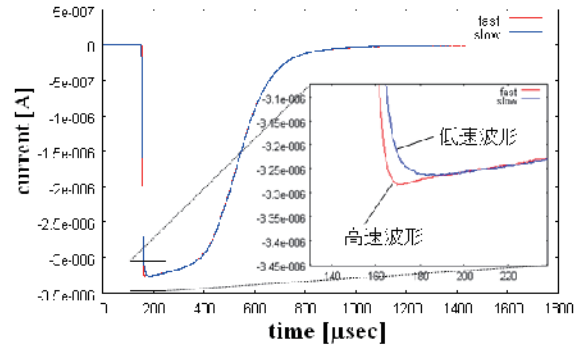


図8 立ち上がり時間の異なる平均波形

ネルギー差が分解能の劣化に寄与しているものと考えられる。

5. まとめ

本研究では TES マイクロカロリメータの高エネルギー分解能化を目標とし、過剰ノイズを抑制する常伝導金属構造を持った素子を製作している。これまでに電流経路制限用の Au バーを1本持った Ir/Au TES を製作し、実験の結果 5.9keV の X 線に対し 15eV のエネルギー分解能を得ている。この素子のノイズ特性を解析した結果、電流経路制限を行わない素子と比べて過剰ノイズの特徴が抑制されていることが分かった。今後はより成功率の高いケミカルエッチング法による Au 構造体構築法を模索し、様々な電流経路制限パターンを持った素子間の特性比較を行っていく。また Au 構造体に起因するパルス波形の入射位置依存性について検証し、さらなる高エネルギー分解能化のための対処法を検討していく。

- [1]K.D. Irwin, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, (1995), 1998-2000.
- [2]H.F.C. Hoevers, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, (2000), 4422-4424.
- [3]H.F.C. Hoevers, et al., *J. Low Temp. Phys.*, **151**, (2008), 94-99.
- [4]J.N.Ullom, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, (2005), 194103
- [5]S.R. Bandler, et al., *J. Low Temp. Phys.*, **151**, (2008), 400-405
- [6]國枝雄一, 修士論文, 東京大学, (2003)

平成 22 年度共同利用部門実績報告

低温センター 藤井 武則

共同利用部門では、低温寒剤を用いた研究を積極的に行う研究者、ヘリウムガス回収設備を持たない研究者に低温実験のためのスペースを提供するため、低温センター内に共同利用研究室を設け、貸し出しを行っている。また、SQUID 磁化測定装置（カンタムデザイン社 MPMS）・物性評価システム（カンタムデザイン社 PPMS）・14T 超伝導電磁石・極低温物性測定装置という 4 つの極低温実験装置の貸し出しを行い、極低温における学術研究のサポートを行っている。

共同利用研究室

共同利用研究室は、8 月に料金の改正を行い、1 m²あたり月 1, 500 とし、電気・水道料金は別途実費で徴収することとなった。そのため、全共同利用研究室に電気メーター及び水道メーターを整備した。また、センター内の LAN と電話の整備を行い、各共同利用研究室に情報コンセントおよび内線電話を設置した。

平成 22 年度の利用面積は全体で 211 m²であり前年と変わらないが、304A(40 m²) 実験室の利用者が、8 月に、理学研究科化学専攻、長谷川研究室から、工学系研究科電気系工学専攻、染谷研究室に変更された。

共同利用実験装置

8 月に共同利用装置の寒剤利用料金が改正され、PPMS と MPMS に関しては、装置ごとの回収率に応じて課金することとなった。それにともない、202 号室の He 回収ラインの整備を行い、装置ごとに回収メーターを設置した。

平成 22 年度の共同利用装置の利用状況は、図 1、2 に示したように、PPMS が稼働率 96%(土日祝除く 240 日で計算)、MPMS が 79%であった。平成 21 年度までは稼働率が減少傾向であったが、昨年度は、共同利用ユーザーへの利用の促進(ホームページでの予約状況の公開、メールでの利用の問い合わせなど)を行った結果、共同利用ユーザーの利用率が大幅に増えた。14T マグネットと極低温物性測定装置の利用はなかった。

共同利用部門の装置は老朽化が進んでおり、昨年度は PPMS のブレイズドリングアッセンブリーの修理、MPMS のセンタリング不良、マグネットの故障、RS0 モーターの交換などの修理を行った。

また、ユーザーの要望が多かった、低抵抗率が測定可能な AC レジスタンスブリッジを購入した。

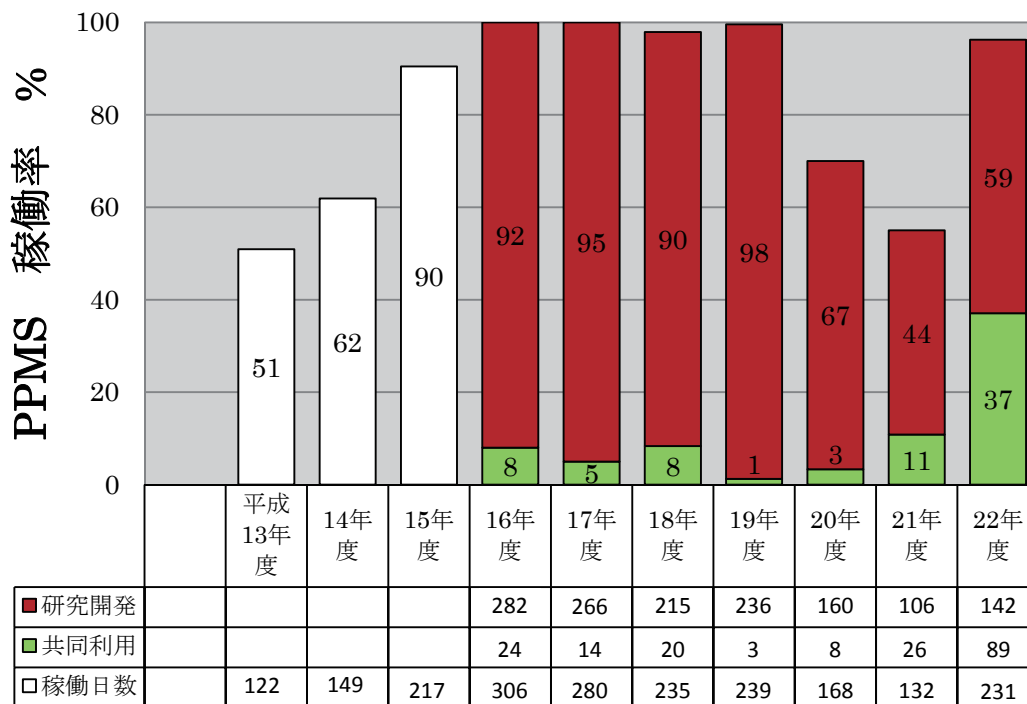


図1 物性評価システム(カンタムデザイン社 PPMS)の稼働率

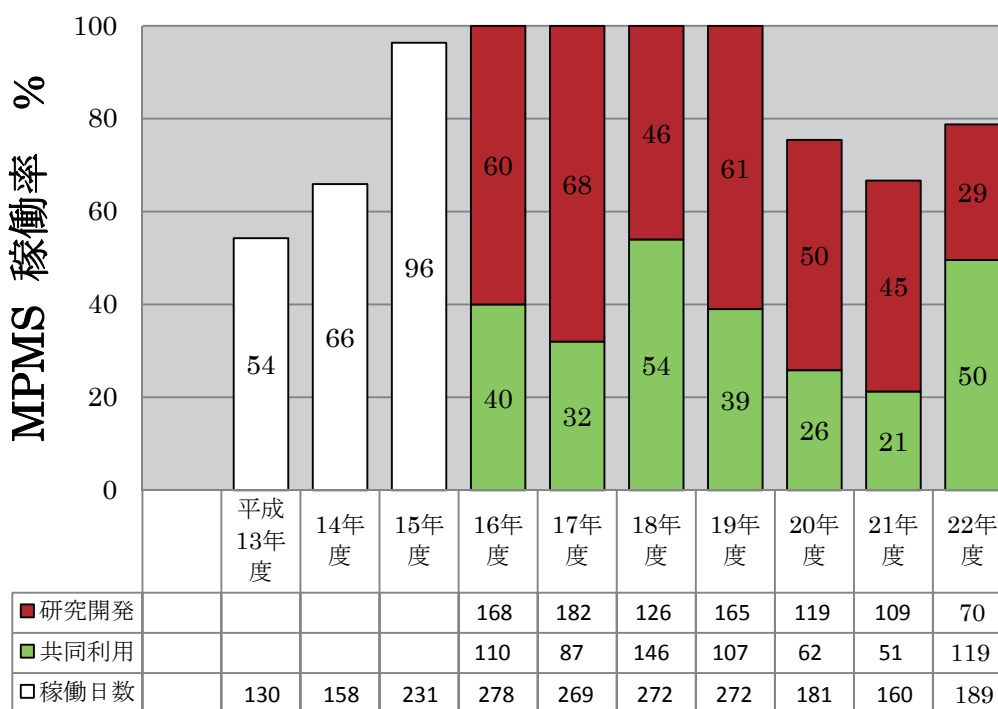


図2 SQUID 磁化測定装置(カンタムデザイン社 MPMS)の稼働率

研究開発部門報告

圧力下ネルンスト効果測定装置の開発

低温センター・研究開発部門

藤井 武則、朝光 敦

ネルンスト効果は、超伝導の Vortex の流れを観測するのに適した測定である。また、電荷秩序に敏感な測定であることが近年報告されている。高温超伝導体においては、超伝導転移温度 T_c よりも遥かに高温からネルンスト効果の増大が見られるが、この起源は未だわかっていない。我々は、圧力によって高温超伝導体のストライプ秩序(電荷秩序)の強さを変化させることにより、その起源が Vortex の流れなのか、電荷秩序によるものなのかを調べている。ここでは、ピストンシリンダ一型圧力セルを用いたネルンスト効果の測定装置の開発について述べ、その測定結果を示す。

1. Introduction

高温超伝導体では、超伝導転移温度 T_c よりもはるかに高温からネルンスト電圧が増大することが知られており[1]、これが高温超伝導の発現機構を解明するの一つの手がかりになると考えられている。

これまで、このネルンスト電圧の増大は Vortex が流れることによって起こると理解されてきた。この場合、 T_c より遥か高温から超伝導由来の電子対(超伝導の芽)が形成されると考えられ、そこでは超伝導ギャップが開いているけれども、超伝導波動関数の位相が揃っていないために超伝導にならないという解釈がなされてきた。

一方、電荷秩序(CDW)によっても大きなネルンスト効果が発現するという報告もあり[2]、その場合、競合する秩序状態が交わる量子臨界点付近で超伝導が起きていると考えることもできる。

そこで、高温超伝導体の T_c 以上におけるネルンスト効果の起源が、Vortex なのか、電荷秩序なのかを明らかにすることは重要である。

La 系高温超伝導体は、超伝導とストライプ秩序(電荷秩序とスピン秩序が同時に起こる)が共存する系として知られているが、Nd をドーピングすることによって、ストライプ秩序が安定化し T_c が減少することが報告されている[3]。我々はこれまで、 $\text{La}_{1.85-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の y を様々に変化させるこ

とによって、電荷秩序の強さを変化させたサンプルのネルンスト効果を測定してきた[4]。しかし、キャリア濃度を一定にしたまま、Nd のドーピング量を変化させたサンプルを作ることは難しい。一方、Nd をドーピングしたサンプルに静水圧をかけると逆にストライプ秩序が壊されるという報告があり[5]、今回我々は、圧力下におけるネルンスト効果測定装置を開発し、同一サンプルで電荷秩序の強さを変化させた一連の測定を行った。

2. 実験

ネルンスト効果とは、サンプルに熱流を流し、熱流と垂直方向に磁場をかけた時の、熱流と磁場に垂直な方向の電圧のことである。図1に、今回作成した直径 ϕ 4mm の圧力セルに入るようセットアップしたネルンスト効果測定装置の写真を示す。図の様に、2つの銅板の間にサンプルを張り付け、片方の銅板をヒーターで温め、サンプルに温度勾配をつける。磁場を紙面垂直方向にかけ、熱流に垂直な方向の電圧を測定する。その時の温度差は、両方の銅板に取り付けた Cernox 温度計で読み取る。今回は、圧力セルに Physical Property Measurement System (PPMS・カンタムデザイン社)に装着が可能なピストンシリンダ

一型の圧力セルを用い、圧力媒体にはダフニー7373を用いた。サンプルにかかる圧力の値は、サンプルの近くに取り付けたPbの抵抗を測定し、超伝導転移温度の変化から決定した。また、圧力によってCernox温度計の抵抗値も変化するが、それらは、各圧力下でネルンスト効果の測定前に校正している。

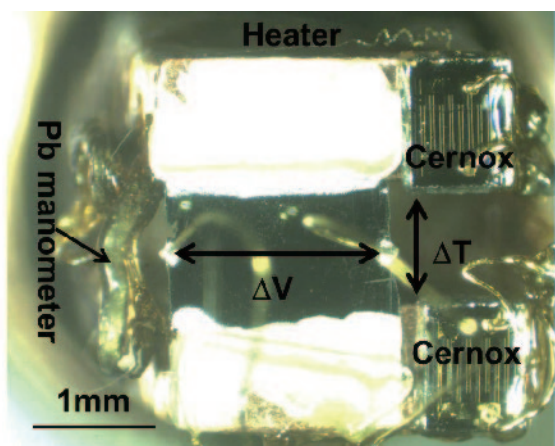


図1. 圧力下ネルンスト効果測定装置の写真

通常ネルンスト効果の測定は、真空中で行っており、熱流がサンプルのみに流れるようになっている。しかし、圧力セル中では圧力媒体がサンプルの周りを覆っているため、サンプルを流れる熱流が周りの雰囲気に変化する可能性がある。そこで、我々はまず、圧力セルに、圧力媒体を入れたときと、入れなかったとき(真空中)で同じサンプルを測定し、圧力媒体中でも正確に測定ができるかどうか確かめた。

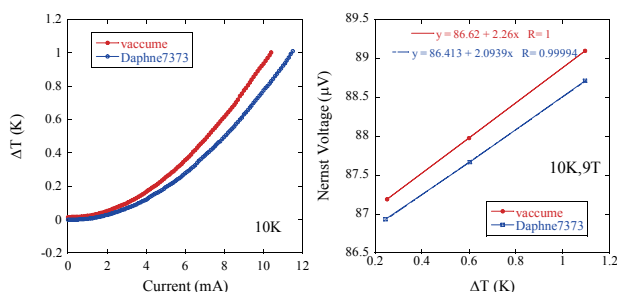


図2. 真空中とダフニーオイルを満たしたときの比較。左：温度差、右：ネルンスト電圧

ヒーターに与えた電流値に対する温度差 ΔT のグラフを図2に示す。同じ温度差 $\Delta T = 1K$ をつけるのに必要な電流値は、真空中よりもダフニーオイルを入れたほうが大きい。このことは投入した熱量の一部がダフニーオイルに逃げるためであると考えられる。10Kで約20%の熱量が逃げていることになるが、サンプルの温度差に対してネルンスト電圧をプロットすると、ほぼ一致し、その傾きから求められるネルンストシグナル e_y はサンプルの周りの雰囲気によらない。

図3に、ネルンストシグナルの磁場依存性を示す。ダフニーオイルを入れた時と入れない時ではほぼ一致している。また、同じサンプルを圧力セルを使用しないで測定しても、ほぼ同じ結果となった。そこで、ネルンスト効果は、圧力セルを用いて、ダフニーオイル中で測定しても、サンプルの温度差とネルンスト電圧が正確に測れれば、周りの雰囲気によらず測定できることが分かった。

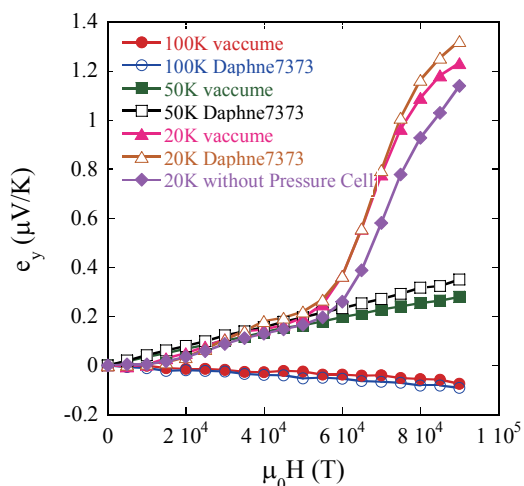


図3. 真空中とダフニーオイルを満たした時のネルンストシグナルの比較

3. 結果

圧力依存性の議論をする前に、Ndドーピング量依存性のグラフを図4に示す。Ndをドーピングしていくと超伝導揺らぎが発達し始める温度 $T_{sfc} \sim 50K$ (ネルンスト電圧が磁場依存性を示す温度で定義す

る。)以下でネルンストシグナルが劇的に減少する。これはNdをドーピングしたことによって、ストライプ秩序が安定化し、超伝導を壊すため、その超伝導揺らぎが減少したためだと考えられる。

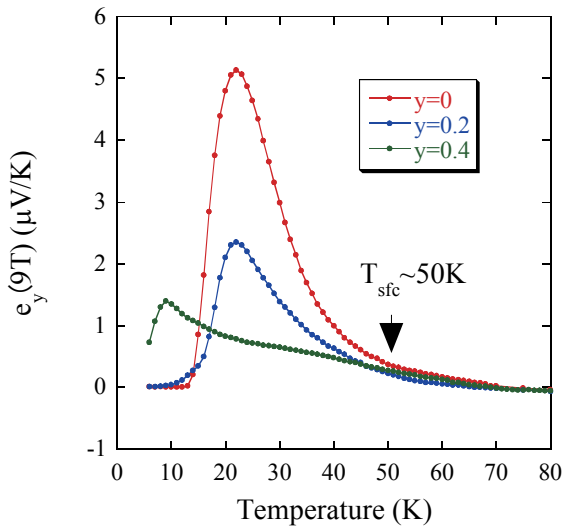


図4. 様々なNdドーピング量におけるネルンストシグナルの温度依存性

図5に、 $y=0.2$ (上図)と $y=0.4$ (下図)の圧力を2GPaかけた時と圧力をかけない時のネルンストシグナルを示す。比較のためにNdをドーピングしていないサンプル($y=0$)のネルンストシグナルもプロットしてある。図を見て分かるように、圧力をかけると、 $T_{sfc} \sim 50K$ 以下でネルンストシグナルが増大している。また、圧力をかけたものは、いずれの組成でも $y=0$ のネルンストシグナルとほぼ一致する。

Ndをドーピングしたサンプルに圧力をかけると、ストライプ秩序が壊されるということが知られており、上の結果は、Ndをドーピングしていった時と逆で、圧力をかけると、ストライプ秩序が壊され、超伝導揺らぎが増大するためにネルンストシグナルが大きくなると考えられる。

4. 考察

La系高温超伝導体のネルンスト効果には、4つ

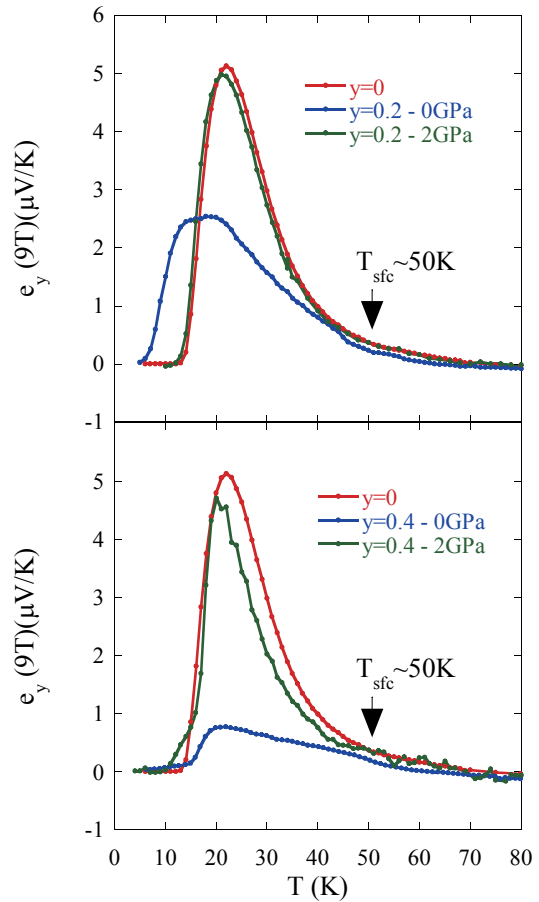


図5. 9Tにおけるネルンストシグナルの圧力依存性。上： $y=0.2$ 、下： $y=0.4$

の特徴的な温度が見られる。

それらは、①超伝導転移温度 T_c 、②電荷ストライプ秩序が起きる温度 T_{ch} 、③上の章で議論した超伝導揺らぎが発達する温度 $T_{sfc} \sim 50K$ 、④ネルンストシグナルが増加し始める温度 $T_{onset} \sim 150K$ である。イントロダクションでも述べたが、このネルンストシグナルが増大し始める原因 (T_{onset} の起源)を明らかにすることは重要である。この起源として現在議論されているのは、①超伝導揺らぎが起きる温度、②ストライプ秩序の揺らぎが発達し始める温度、である。この問題は置き換えると、超伝導揺らぎがどこから起きているかという問題になる。我々は上の章でも議論したように T_{sfc} が超

伝導揺らぎの起きる温度であると考えている。そのように考えると、この T_{onset} はストライプ秩序の揺らぎが発達し始める温度だと考えるのが自然である。確かに我々は、電荷ストライプ秩序の起きる温度 T_{ch} でネルンスト効果の増加を確認している。このことから、電荷ストライプ秩序の相境界付近で超伝導が起きているような相図が示唆される。

ここではデータを見せなかったが、4つの特徴的な温度は、ストライプ秩序の強さを大きくすると(Ndのドーパ量を増やす。もしくは圧力を減少する。)、① T_{c} は減少する。② T_{ch} は増加する。③ T_{sfc} と T_{onset} は変化しない。

このことは、高温超伝導体は本質的(自発的)に不均一であることを意味する。超伝導の芽が出来始める温度 T_{sfc} は同じでもそれらがつながる温度 T_{c} がストライプ秩序の強さを大きくすると減少するものと考えられる。

さらに、Ndドーパや圧力によって、ストライプ秩序の揺らぎが発達し始める温度 T_{onset} は変化しないが、構造相転移をおこしやすくなるために、 T_{ch} が高くなるものと考えられる。

5. まとめ

高温超伝導体のネルンスト効果の起源を調べるために、圧力を変化させてストライプ秩序の強さを制御し、ネルンスト効果にストライプ秩序が及ぼす影響について調べた。

圧力セル中の測定と、真空中の測定で、ほぼ同じデータが得られ、温度差とネルンスト電圧さえ正確に測定できれば、サンプルの周りの雰囲気(真空かダフニーオイルか)によらず測定ができることが分かった。

$y=0.2$ と $y=0.4$ のサンプルを測定し、圧力をかけると、 T_{sfc} 以下においてネルンストシグナルが劇的に増大することを確認した。このことは、圧力によって、ストライプ秩序が壊され、超伝導揺らぎが増大するためにネルンストシグナルが大きく

なると考えられる。

この結果から、超伝導揺らぎは T_{sfc} 以下で発達し、 T_{onset} はストライプ秩序の揺らぎが発達し始める温度と考えられる。超伝導の相図に関しては、電荷ストライプ秩序の相境界付近で超伝導が起きているような相図が示唆される。

参考文献

- [1] Z. A. Xu et al., Nature, 406 486 (2000).
- [2] R. Bel et al., Phys. Rev. Lett., 91 066602 (2003): Olivier Cyr-Choinière et al., Nature, 458 743 (2009).
- [3] N. Ichikawa et al., Phys. Rev. Lett., 85 1738 (2000).
- [4] T. Fujii et al., Physica C, 470 S21 (2010).
- [5] S. Arumugam et al., Phys. Rev. Lett., 88 (2002) 247001

著者紹介



氏名：藤井 武則

専門分野：固体物理（高温超伝導・酸化物熱電変換材料の研究）



氏名：朝光 教

専門分野：固体物理（強相関電子系）

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

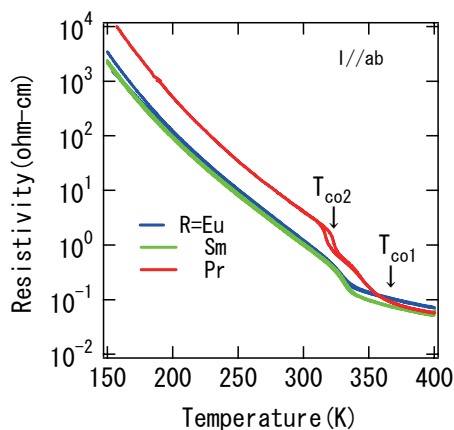


図1. $\text{RCaMn}_2\text{O}_7(\text{R}=\text{Pr},\text{Sm},\text{Eu})$ における ab 面内の抵抗率の温度依存性

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。

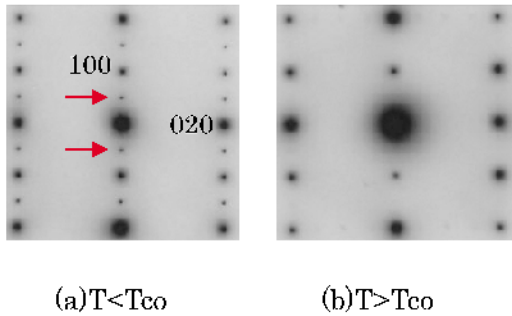


図 2. SCMO327(x=0.50)における TEM 測定

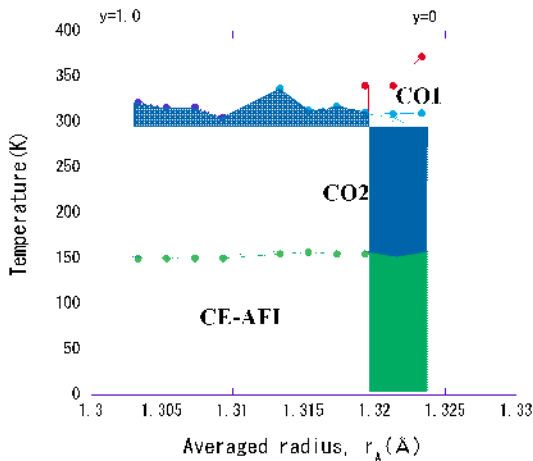


図 3. (Eu,Pr)Ca₂Mn₂O₇における電子相図

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ののではなく、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 相が局所的に成長し、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。

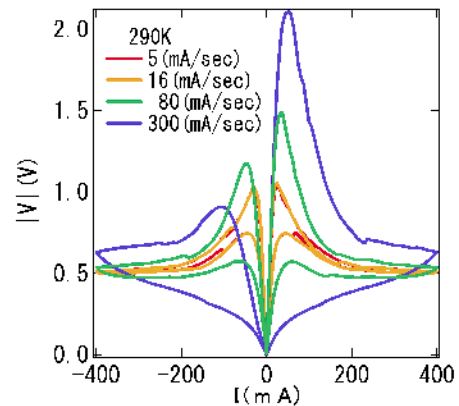


図 4. RCaMn₂O₇(R=Pr,Sm,Eu)における ab 面内の I-V 測定

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

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

2010 年度共同利用研究成果発表リスト

低温センター 朝光研究室

1. High-Tc superconductor near the S-I transition. T. Kasai, H. Nakajima, T. Fujii, I. Terasaki, T. Watanabe, H. Shibata, A. Matsuda, *Physica C* **469** 1016-1019 (2010)
2. Effect of stripe order strength for the Nernst effect in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single crystals. T. Fujii, T. Matsushima, T. Maruoka, and A. Asamitsu, *Physica C* **470** S21-22 (2010)
3. In-plane thermoelectric properties of heavily underdoped high-temperature Superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Y. Horiuchi, W. Tamura, T. Fujii, and I. Terasaki, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 065018 (2010)
4. Evolution of electronic structure from insulator to superconductor in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x(\text{Ca},\text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. K. Tanaka, T. Yoshida, K. M. Shen, D. H. Lu, W. S. Lee, H. Yagi, A. Fujimori, Z.-X. Shen, Risdiana, T. Fujii, and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **81**, 125115 (2010)
5. Evidence for transition of Fermi-surface topology in highly doped Na_xCoO_2 . T. Arakane, T. Sato, T. Takahashi, T. Fujii, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. B* **81**, 115132 (2010)
6. Field cooling memory effect in Bi2212 and Bi2223 single crystals. D Shaltiel, H-A Krug von Nidda, B Rosenstein, B Ya Shapiro, M Golosovsky, I Shapiro, A Loidl, B Bogoslavsky, T Fujii, T Watanabe and T Tamegai, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 075001 (2010)
7. Control of carrier concentration in Bi-2212. S. Yamashita, T. Kasai, T. Fujii, T. Watanabe, and A. Matsuda, *Physica C* **470** S170-172 (2010)

工学系研究科電気工学専攻 田中研究室

7. Shinobu Ohya, Iriya Muneta, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka, "Valence-Band Structure of the Ferromagnetic Semiconductor GaMnAs Studied by Spin-Dependent Resonant Tunneling Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 167204 (2010).
8. Pham Nam Hai, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka, "Long spin-relaxation time in a single metal nanoparticle", *Nature Nanotechnology* **5**, pp.593-596 (2010).
9. R. Nakane, T. Harada, K. Sugiura, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Spin-dependent transport of spin MOSFETs with ferromagnetic MnAs source and drain contacts: Spin injection and transport in a Si MOS channel", *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, pp.113001/1-3 (2010).
10. Shinsuke Yada, Ryohei Okazaki, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka, "Single-Crystalline Ferromagnetic Alloy Semiconductor $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ Grown on Ge (111)", *Applied Physics Express* **3**, pp.123002/1-3 (2010).
11. Masaaki Tanaka and Shinobu Ohya, "Spintronic Devices Based on Semiconductors",

- Comprehensive Semiconductor Science and Technology, Vol.6, pp.540-562, Elsevier (Amsterdam), February 2011.
12. M. Tanaka, S. Ohya, Y. Shuto, S. Yada, and S. Sugahara, "III-V and Group-IV Based Ferromagnetic Semiconductors for Spintronics", Comprehensive Nanoscience and Technology, Vol.4, pp.447-462, Academic Press (Oxford), February 2011.
 13. Shinobu Ohya, Kenta Takata, and Masaaki Tanaka, "Universal valence-band picture of the ferromagnetic semiconductor GaMnAs", Nature Physics 7 342 (2011); published online on 6 February, 2011. (DOI 10.1038/NPHYS1905).
 14. Shinobu Ohya, Kenta Takata, Iriya Muneta, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka, "Comment on 'Reconciling results of tunnelling experiments on (Ga,Mn)As' arXiv:1102.3267 by Dietl and Szentkiel", cond-mat arXiv:1102.4459.
 15. 田中雅明 "S2 群 2 編 ナノエレクトロニクス 第 5 章 スピントロニクス", 電子情報通信学会知識ベース 知識の森 http://www.ieice-hbkb.org/portal/doc_516.html
http://www.ieice-hbkb.org/files/S2/S2gun_02hen_05.pdf
 16. 白井正文、田中雅明、"半導体におけるスピン関連現象の物理と応用 (PASPS-VI)" 固体物理 Vol.46, No.2, pp.109-112 (2011).
 17. 田中雅明 (総合報告) "総論 スピントロニクスの現状と展望"、表面科学 Vol.32, No.3 (2011 年 3 月 10 日発行.)

工学系研究科バイオエンジニアリング専攻 田畑研究室

18. "Correlation between structural and luminescent properties of Eu³⁺-doped ZnO epitaxial layers", W. Badalawa, H. Matsui, T. Osone, N. Hasuike, H. Harima, and H. Tabata, J. Appl. Phys. **109**, 053502 (2011)
19. "Epitaxial Thin Films of InFe₂O₄ and InFeO₃ with Two-Dimensional Triangular Lattice Structures Grown by Pulsed Laser Deposition", M. Seki, T. Konya, K. Inaba, H. Tabata, Appl. Phys. Express. **3**, 105801 (3 pages) (2010)
20. "Growth of epitaxial TmFeCuO₄ thin films by pulsed laser deposition", M. Seki, F. Iwamoto, Y. Ono, H. Tabata, J. Cryst. Growth. **312**, 2273-2278 (2010)
21. "Carrier recombination process and magneto-photoluminescence in Zn_{1-x}Co_xO layers", Z.Y. Xiao, H. Matsui, K. Katayama, K. Miyajima, T. Itoh and H. Tabata, J. Appl. Phys. **108**, 013502 (6 pages) (2010)
22. "Antiferromagnetic interaction between paramagnetic Co ions in the diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Co_xO", M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, Y. Osafune, A. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Saeki, T. Kawai, and H. Tabata, Phys. Rev. **B 81**, 075204 (2010)
23. "In situ Measurement of Combustion Gas Using Terahertz Time Domain

- Spectroscopy Setup for Gas Phase Spectroscopy”, T. Uno and H. Tabata, JJAP49,(2010) 04DL17, DOI:10.1143/JJAP.49.04DL17
24. “Nano-scale resistivity reduction in single-grain of lead phthalocyanine”, S. Tabuchi, Y. Otsuka, M. Kanai, H. Habata, T. Matsumoto, T. Kawai, Organic Electronics **11**, 916-924 (2010)
25. “Band alignment and Excitonic localization in Cd_{0.08}Zn_{0.92}O/ZnO quantum wells”, H. Matsui, T. Osone and H. Tabata, J. Appl. Phys. **107**, 093523(7pages) (2010)
26. “Fabrication of Aligned Magnetic Nanoparticles Using Tobamoviruses”, M. Kobayashi, M. Seki, H. Tabata, Y. Watababe and I. Yamashita, Nano Lett., DOI:10.1021/nl902405s (2010)

工学系研究科原子力国際専攻 高橋研究室

27. X線イメージングを目指した超伝導検出器の開発
大野雅史、高橋浩之、R.M.T.Damayanthi, 伊豫本直子、Martin Lewker, Adiran Lee
応用物理学会放射線分科会誌「放射線」, **36**, 4,189-193 2010.
28. Characterization of Signal Response of Lead Absorber Coupled Transition Edge Sensor Gamma-Ray Microcalorimeters
Damayanthi, R. M. T. ; Ohno, M. ; Iyomoto, N. ; Takahashi, H.
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **99**, 掲載ページは未定, 2011.

工学系研究科電気系工学専攻 染谷研究室

29. “Pseudo-CMOS: A Design Style for Low-Cost and Robust Flexible Electronics”,
Tsung-Ching Huang, Kenjiro Fukuda, Chun-Ming Lo, Yung-Hui Yeh, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, Kwang-Ting Cheng, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. **58**, pp. 141-150 (2011).
30. “UCLP with organic sea of gate architecture and inkjet printed interconnect”,
K. Ishida, N. Masunaga, R. Takahashi, T. Sekitani, S. Shino, U. Zschieschang, H. Klauk, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, IEEE Journal of Solid State Circuits, Vol. **46**, pp.285-292 (2011).
31. “Organic electronics on banknotes”,
Ute Zschieschang, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takamiya, Hirokazu Kuwabara, Masaaki Ikeda, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, and Hagen Klauk, Advanced Materials, published on-line, DOI:10.1002/adma.201003374 (2010).
32. “Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability”,
Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Takao Someya, Nature

Materials, Vol. 9, 1015-1022 (2010), PUBLISHED ONLINE: 7 NOVEMBER 2010 | DOI: 10.1038/NMAT2896 (2010).

33. "A field-induced high-dielectric phase in ferroelectric copolymer", Koichiro Zaitzu, Sunghoon Lee, Kiyoshiro Ishibe, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, *Journal of Applied Physics* Vol. 107, 114506 (2010).
34. "Stretchable, Large-area Organic Electronics", Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya, *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 2228-2246 (2010).
35. "Large-area, flexible, ultrasonic imaging system with an organic-transistor active matrix", Yusaku Kato, Tsuyoshi Sekitani, Yoshiaki Noguchi, Tomoyuki Yokota, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 57, pp. 995-1002 (2010).
36. "Thermal stability of organic thin-film transistors with self-assembled monolayer dielectrics", Kenjiro Fukuda, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, and Takao Someya, *Applied Physics Letters*, Vol. 96, 053302 (2010).
37. "Flexible Low Voltage Organic Transistors and Circuits Based on a High Mobility Organic Semiconductor with Good Air Stability", Ute Zschieschang, Frederik Ante, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takamiya, Hirokazu Kuwabara, Masaaki Ikeda, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, Klaus Kern, Hagen Klauk, *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 982-985 (2010).
38. "A Stretchable EMI Measurement Sheet with 8×8 Coil Array, 2V Organic CMOS Decoder, and 0.18μm Silicon CMOS LSIs for Electric and Magnetic Field Detection", K. Ishida, N. Masunaga, Z. Zhou, T. Yasufuku, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, *IEEE Journal of Solid State Circuits*, Vol. 45, no. 1, pp. 249-259, (2010).
39. "A 107-pJ/bit 100-kb/s 0.18-μm Capacitive-Coupling Transceiver With Data Edge Signaling and DC Power-Free Pulse Detector for Printable Communication Sheet", Lechang Liu, Makoto Takamiya, Tsuyoshi Sekitani, Yoshiaki Noguchi, Shintaro Nakano, Koichiro Zaitzu, Tadahiro Kururoda, Takao Someya, Takayasu Sakurai, *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, Vol. 56, pp. 2511-2518 (2010).

農学生命研究科応用生命化学専攻生物有機化学研究室

40. Kazuko Saruwatari, Noriaki Ozaki, Seiji Nagasaka and Hiromichi Nagasawa (2011)
Morphological and crystallographic transformation from immature to mature
coccoliths, *Pleurochrysis carterae*. Mar. Biotechnol., in press.

「低温センター研究交流会及び利用者懇談会」開催報告

去る平成 23 年 3 月 3 日(木)、弥生講堂アネックス・セイホクギャラリーにおいて、「第 2 回低温センター研究交流会」が開催されました。昨年度から始めた「低温センター成果報告会」を、今年度からすべての寒剤ユーザーを対象を広げ、農学、工学、理学にまたがる計 16 件の発表が行われました。木の香りのする開放的な雰囲気の会場で、普段はあまり聞くことのできない異分野の研究内容に触れることができ、大変活発な質疑応答がなされました。また、「技術交流セッション」では技術職員から寒剤供給業務に関する発表も行われ、低温センターと利用者の相互理解を深める有意義な機会ともなりました。なお、専門的な研究を異分野の研究者に分かり易く説明する点で優れた発表を行った若手研究者に与えられるベストプレゼンテーション・アワードは、大学院理学研究科化学専攻の所裕子さん(大越研究室特任助教)が受賞されました。

研究交流会終了後に「低温センター利用者懇談会」が向ヶ丘ファカルティハウス内のレストラン「アブルボア」で開催されました。歴代センター長をはじめ低温センター利用者約 40 名が参加し、よりリラックスした雰囲気の中で情報交換や親睦を深めることができました。また、席上、ベストプレゼンテーション・アワードの発表と賞状・副賞の授与が行われました。



研究交流会の様子



受賞者の所裕子さんと福山寛センター長

当日のプログラムは以下の通りです。

2010 年度 低温センター研究交流会プログラム

- 日 程 : 2010 年 3 月 3 日 (木) 10 : 00~17 : 30
- 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 福山 寛 (低温センター・センター長)

10:20-10:40 長澤 寛道 (教授) 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・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 (D1) 工学系研究科・物理工学専攻・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 (特任助教) 工学系研究科・電気系工学専攻・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 (助教) 工学系研究科・電気系工学専攻・田畑研究室
室温強磁性 P 型マグネタイト薄膜の作製と電気磁気特性

11:40-12:00 所 裕子 (特任助教) 理学系研究科・化学専攻・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

13:30-13:50 畠山 修一 (M1) 工学系研究科・バイオエンジニアリング専攻・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 (助教) 理学系研究科・物理学専攻・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 (D2) 工学系研究科・物理工学専攻・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 (M2) 理学系研究科・物理学専攻・福山研究室
超伝導体で修飾した薄膜グラファイト

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

15:10-15:30 松山 敏也 (M2) 理学系研究科・化学専攻・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

15:50-16:10 金井 康 (D1) 工学系研究科・物理工学専攻・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
超伝導電流の電氣的制御

16:10-16:30 大間知 潤子 (特任研究員) 工学系研究科附属光量子科学研究センター
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 (M2) 工学系研究科・物理工学専攻(低温センター)・朝光研究室
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
- 16:50-17:10 阿部 美玲 (技術職員) 低温センター
低温センター寒剤供給 概要
- 16:10-17:30 土屋 光 (技術職員) 物性研究所・低温液化室
物性研究所低温液化室概要
- 17:30-17:40 おわりに 朝光 敦 (低温センター准教授)
- 18:00-20:00 低温センター利用者懇談会 (レストラン「アブルボア」)



寒劑供給部門報告

2010 年度技術職員活動報告

低温センター 業務担当

阿部 美玲[○]、市原 博、加茂 由貴、早坂 洋、佐藤 幸一

研究に不可欠な二大寒剤、液体ヘリウムと液体窒素を安価にかつ安定的に供給することは低温センターの重要な任務である。低温センター業務担当は、技術職員 5 名の体制で本郷キャンパス内への寒剤供給業務などを担当している。平成 22 年度の寒剤供給実績と技術職員の活動を報告する。

1. 寒剤供給実績(本郷キャンパス)

液体ヘリウムは昭和 42 年、液体窒素は昭和 46 年に供給を開始して以来、順調に需要が伸び続けている。2011 年 3 月の東日本大震災に伴う電力事情の変化を受け一時的に供給量が激減したものの、平成 22 年度トータルでは液体窒素・液体ヘリウムとも過去最高の供給量を記録した(図 1、図 2)。

【液体ヘリウム】

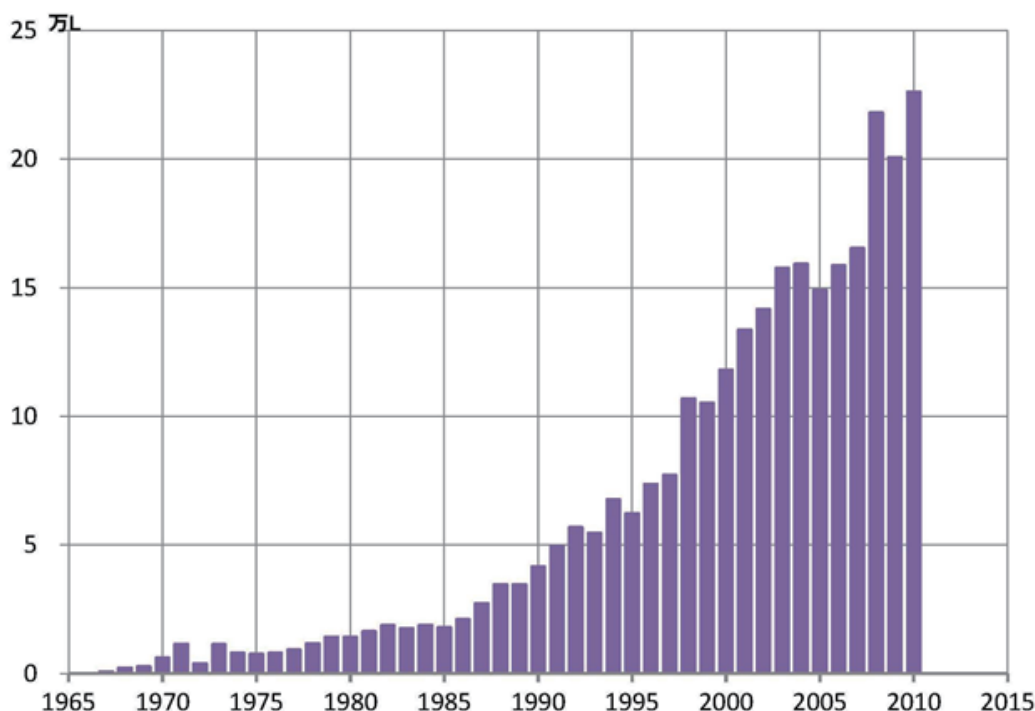


図 1 液体ヘリウム供給量(年度別)

表 1 平成 22 年度液体ヘリウム供給先

理学系研究科	18 研究室	工学系研究科	18 研究室
農学生命科学研究科	3 研究室	薬学系研究科	6 研究室
生産技術研究所	1 研究室	低温センター	1 研究室

合計 47 研究室

【液体窒素】

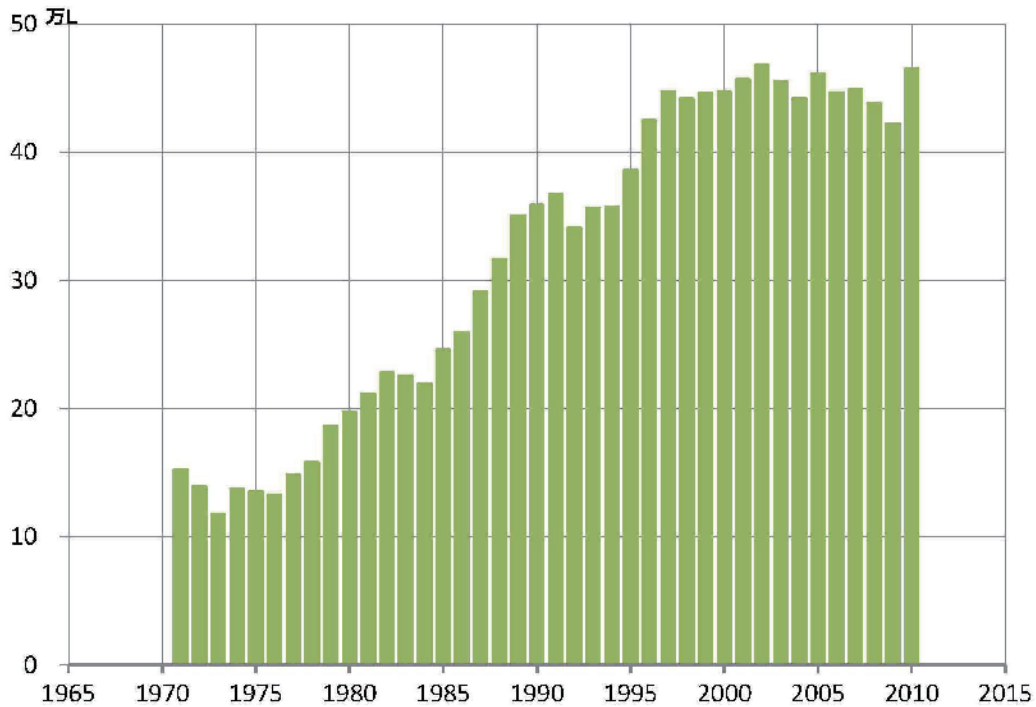


図2 液体窒素供給量(年度別)

表2 平成22年度液体窒素供給先

アイソトープ総合センター	6 研究室	総合研究博物館	2 研究室
アジア生物資源環境研究センター	2 研究室	地震研	3 研究室
医学系	37 研究室	農学生命科学	69 研究室
環境安全研究センター	2 研究室	附属病院	69 研究室
工学系	93 研究室	分生研	21 研究室
情報理工学系	3 研究室	放射光連携研究機構	1 研究室
新領域創成科学	2 研究室	薬学系	24 研究室
生物機能制御化合物ライブラリー機構	1 研究室	理学系	60 研究室
生物生産工学研究センター	4 研究室	低温センター	1 研究室

合計

400 研究室

業務担当では平成21年度から各研究室情報のデータベース化を進めており、液体ヘリウム供給申し込みのウェブシステム化を実施した^{[1][2]}。今後はヘリウムガスデータ報告のウェブシステム化を進めていく予定である。また、液体窒素供給業務では、長期間更新されず名寄せが不十分である研究室情報が存在することが判明したため、過去10年以上蓄積されたユーザ情報の見直しを計画している。

2. 業務担当の活動

本郷キャンパス内では、各研究室で使われた液体ヘリウムの蒸発ガスを回収・液化して供給している。また、研究室へ供給する液体窒素は大型の CE(貯槽)に貯蔵している。これらの業務は高圧ガス保安法に定められた高圧ガス製造行為に当たる。低温センターは高圧ガス第一種製造者として、高圧ガス製造の他、設備維持管理・利用者向け及び従業者向けの保安教育、環境安全本部など学内外への技術協力など、さまざまな活動を行っている。平成 22 年度の保安管理体制を表 3 にまとめた。

上述の他にも、環境安全研究センターが行っている実験系廃試薬排出など、各部局に求められる低温以外の各種業務にも可能な限り協力している。平成 22 年度の主な活動を表 5 にまとめた。今年度は東日本大震災の影響などもあり学外活動の幅が狭まったことが非常に心残りである。なお、来年度は人事の大幅な変更が予定されている。今後も、各種研究会等への参加を通じた情報交換、各種資格・免許取得や講習受講などを通じて、学内各部局への技術協力や各人の技術向上にも努めていきたいと考えている。

表 3 低温センター保安管理体制

保安統括者	センター長	福山 寛
保安統括者代理者	准教授	朝光 敦
保安係員	技術職員	阿部 美玲
保安係員代理者	助教	藤井 武則
	技術専門職員	市原 博
	技術職員	早坂 洋
	技術職員	佐藤 幸一

表 4 高圧ガス保安教育【低温講習会】

部局別参加人数 (全 2 回合計、順不同)			
研究科	人数	研究科	人数
医学系	2	工学系	94
農学系	44	理学系	77
薬学系	23	分生研	10
情報理工	3	その他	9
合計			262



図 3 【低温講習会】の様子

【人事について】

- 2010 年 4 月 1 日より早坂洋技術職員(再雇用)・佐藤幸一技術職員(再雇用)が着任した。
- 2011 年 3 月 31 日付で市原博技術専門職員が定年退職した。また、早坂洋技術職員が再雇用期間を終了した。

なお、早坂技術職員に低温センターの初代ヘリウム液化機(通称 1 号機)の思い出を執筆していただいた。今年度の技術職員活動報告とともに報告する。

表5 主な活動

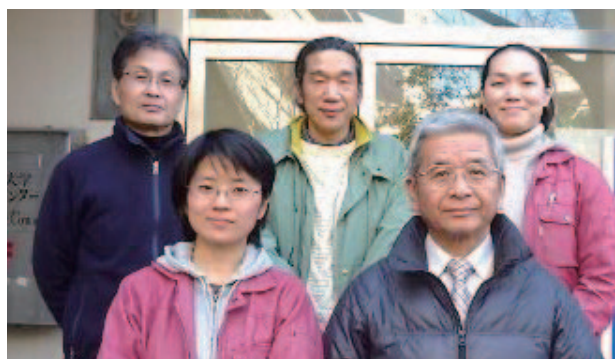
日程	活動	参加者	内容
4/8(木)	保安検査(法定)	センター長、准教授、職員 2 名	東京都より担当官 3 名が来所し、定例の立ち入り検査を実施。指摘事項なく合格。
5/18(火)、 5/20(木)	高圧ガス保安教育 【低温講習会】 (利用者向け)	低温センター 利用者 合計 262 名	低温センター利用者向けの講習会。今年度は計 2 回開催した(表 4、図 3)。 第一回会場：小柴ホール(理 1 号館) 第二回会場：武田ホール(武田先端知ビル)
10/18(月)	高圧ガス保安法令 セミナー ^[*]	職員 2 名	法令の基本的事項解説を目的として、高圧ガス保安協会が初開催したセミナー。 主催：高圧ガス保安協会
11/12(金)	高圧ガス保安教育 (従事者向け) ^[*]	合計 10 名 (うち低温センター職員 3 名)	ジャパンヘリウムセンター川崎工場・大陽日酸プラントエンジニアリングセンターを見学し、情報交換を行った。
12/1(水) ～ 12/3(金)	低温工学 ・超電導学会 ^[*]	職員 1 名(技術職員学外研修として)	低温工学の最新技術・情報収集のため参加。 主催：低温工学協会
3/17(木) 3/18(金)	熊本大学 総合技術研究会	職員 2 名	(東日本大震災対応のため参加キャンセル)

[*]の活動はそれぞれレポートを添付した。

3. 参考 URL 等

[1]液体ヘリウム供給申し込みシステム <http://kanzai.crc.u-tokyo.ac.jp/rs/>

[2]低温センター利用の手引き(寒剤編) <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/parts/tebiki-kanzai.pdf>



低温センター技術職員
(後列) 佐藤、市原、阿部
(前列) 加茂、早坂

1号機の思い出

低温センター 早坂 洋

現在のヘリウム液化機は、平成4年に設置された。昭和42年3月に設置された1号機から数えて4代目にあたる。現在の液化機を見ると、当初とは比べることができないくらいスマートになり、家庭で使われている家電製品と同じように、ボタン一つの簡単操作だけで、ヘリウムガスを液化してくれる（実際はそう簡単なことでもないが）。製品として完成された装置に見える。1台の圧縮機でガスの冷却と液化ができ、熱交換器、膨張タービンも高さ約2メートル、径が1.6メートル程のコールドボックスにスッポリ入ってしまうほどコンパクトになっている。250kW/hの消費電力で200l/hを超す液化量で効率も大幅にアップされている。10年一昔というが四昔も過ぎた今、隔世の感がある。

当センターに設置された1号機の液化機は、スルザー社（現在のリンデ社）であった。

液化機の概要

液化能力：250/h

冷凍能力：200W(4.5K)→冷凍機としても使用できた

構成機器

圧縮機K-1（タービンサイクル用）

吸入圧：1.8 kg/cm²

吐出圧：11.0 kg/cm²

消費電力：135kW/h

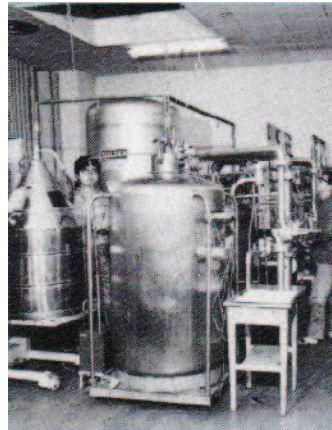
圧縮機K-2（液化サイクル用）

吸入圧：0.2 kg/cm²

吐出圧：11.0 kg/cm²

消費電力：95kW/h

液体ヘリウム貯蔵容器：5000



1号機

圧縮機が2台なのはK-1がヘリウムガス冷却担当、K-2がヘリウムガス液化担当と分担制?になっていたためである。この液化機の特徴は、大量の液化と連続運転が可能であるという優れた性能を持っていたことである。250/hの液化量で何が大量?と思うかもしれませんが当時の液化機は、液化量が5~100/h、しかもレシプロ型液化機のため、膨張エンジンのロッド交換等を必要としたため、連続運転は不可能であった。

このように大量の液を作り出すために、熱交換器も当然のことながら大型化した。直径が2メートル、長さ6メートル超のコールドボックスの中に窮屈そうに熱交換器が入っているのを見てさすが大型の装置と感心したのを覚えている。このコールドボックスを据え付けるために、1階の床をぶち抜き、地階の部屋をも占拠した。

”1年くらいは過渡期として、**trial and error** でゆかねばならないことが多いと思います。”

と、当時のセンター長だった久保亮五先生が低温センターだより第1号、”低温センターの発足に際して”の中で記しておられましたが、正しく現実のものとなりました。

昭和 42 年に据え付けられた液化機は、低温センターでの 1 号機でもあったが、スルザー社としても 1 号機であり、現地（スイス）で 1 年ほど試運転を重ねた後、センターに設置された。設置してからの 1 年はまさに試行錯誤の連続だった。当然のことながら自動で動く弁は一つもなく、総て手動。圧縮機を始動後、時間の経過とともに、ガスが冷却され吐出圧が降圧する。降圧した分だけ、直径が 20 センチメートルもあるバイパス弁を絞って、吐出圧を常に 11 kg/cm^2 に保つように操作する。このように吐出圧が下がったら、バイパス弁を絞るという操作を繰り返して温度を下げていく。同じように J T 弁、J T バイパス弁、タービンのスピード調整弁を、液化温度まで操作を繰り返すのである。このバルブの開閉は、液化機の状態（温度の下がり具合）を見ながら、タイミングを見計らった操作なので、タイミングを外すと温度が逆に上昇してしまったりと運転者泣かせの装置であった。が、こまめにバルブを操作する人、大雑把に操作する人等等、運転者によって、クールダウンタイムが違ってくるため、運転者の腕の違いを、ちっちゃく自慢できる、愛すべき装置でもあった。

設置当初の液化機は運転操作だけではなく、思いがけない故障が続き、ハード面でも駄々っ子であった。熱交換器のリーク、コンプレッサーのバルブ割れ、バネ折れ、クロスヘッドの調整、ピストンスリーブとシリンダーとの接触による摩耗等等いろいろあったが、その都度スルザーの技術者とセンターの職員で対処していた。精巧にクロスヘッドの調整をする会社が、広島にあったため、重いクロスヘッドを持って新幹線で広島を往復したこともあった。特に熱交換器のリーク探しとバルブの誤操作による熱交換器へのオイル進入の時には、2~3 ヶ月という長期にわたって、昼夜を問わず職員交代で作業を行い、リーク箇所の特定や熱交換器のオイル洗浄を行った。

多事多難な期間を経て、9 月より液体ヘリウムの生産を開始し、42 年度は 6440 の供給量だった。当時の実験用容器は、容量 1~30 のガラス製の容器で、50 容器を持っているユーザーは大口ユーザーとして扱っていた。もちろん液が逼迫しているときは、この大口ユーザーへの供給はご遠慮をいただいていた。容器は理学部、工学部の本郷地区から乳母車を改造した運搬車に積んで学生が自力で低温センターへ運んできた。その容器にリークがないかどうか、（ヘリウムガスは非常に高価で、貴重なガスであったため）真空引きをして、確認をした後、リークのない容器にだけ供給をした。ちなみに当時の液体ヘリウムの価格は、700 円/ℓ だった。その後、液体ヘリウムの供給は、理、工、教養学部内に、研究室の使用ガスを回収するために設けられたサブセンターで、装置の管理と共に専任の文部技官が行った。

現在設置されているヘリウム液化機は、J-T バルブ、エジェクター入りロバルブ等全てが自動で動いているが、その動くタイミングは、1 号機をガスの温度、圧力をみながら手動で操作したときと、さほど代わりがなく、今の液化機の動くタイミングがよくわかる。

この全自動タイプの液化機が、私の 1 号機という人は、運転時の一番ベストな状態の各部の値を覚えておくことが、突然の運転停止を、予測することが可能になる。液体ヘリウムの供給がスムーズに行われるのではないのでしょうか。

最後に私は、大勢の人に支えられて無事定年を迎えることが出来ました。皆様に感謝、感謝です。この場をお借りして、御礼を申し上げます。ただ私もまだまだ若輩者です。これからもご指導ご鞭撻の程をよろしくお願い申し上げます。

技術職員活動報告

長尺ポンベ増設工事 見学報告

低温センター 業務担当 加茂 由貴

日 時 平成 22 年 9 月 14 日(火)

場 所 東京大学物性研究所 (柏キャンパス)

参加者 加茂

物性研究所 低温液化室の長尺ポンベ増設工事を見学した。この工事は本年 2 月に基礎工事を開始し、3 月に長尺ポンベ 45 本を設置している。今回は更に長尺ポンベ 45 本を設置し、最終的に長尺カードル 90 本を増設した。

今回増設した長尺ポンベ 45 本は、クレーンに横付けしたトラックの荷台から長尺ポンベ 15 本組 1 基を吊り上げて所定の位置まで移動させ、その上に 15 本組 2 基を積み上げ縦 3 段にして設置された。地面と長尺ポンベ下段を留めたボルトは隙間から雨水などが侵入して錆びてしまうことを防ぐためシリコンゴム系のシーリング剤でシールを施し (図 1)、長尺ポンベ積み上げ時の微妙な位置のずれはチェーン荷締機を使用して調整された (図 2)。長尺ポンベ 3 基の設置終了後、クレーンのフックで傷つけた部分やシールしたボルト部分、埃等で汚れた部分の塗装を行い (図 3)、全ての塗装作業が終わると、養生用の鉄板をクレーンで回収して工事が終了した (図 4)。



(上)図 1. 長尺ポンベ下段と地面を留めるボルト部分を防水・防錆のためシールした



(右) 図 2. 長尺ポンベ 3 段組の内、下段と中段を設置し、下段・中段の位置調整を行っている。中段から下段にかけて中央で結んでいる黒い紐に見える部分がチェーン荷締機である

(右) 図 3. 長尺ボンベの塗装作業。クレーンで吊るしたゴンドラで作業員二人を運び、長尺ボンベ上に降ろした一人が長尺ボンベの塗装を行った。また、以前に設置したバッファタンクにも一部汚れがあったため、ゴンドラ上のもう一人(写真手前)が補修した。



図 4. 工事終了後の写真。今回設置されたのは写真右奥の長尺ボンベ 3 段組 45 本である。左側のカバーで覆われた長尺ボンベおよび手前の白いバッファタンクは 3 月頃に設置された。後の工事でエリア内を覆う屋根が設置される予定である。

当日は設置した長尺ボンベを既存のヘリウムガスラインに接続する工事も行われる予定だったが翌日に延期されたため見学できず残念だった。今回の工事では、長尺ボンベの底部や人を乗せるゴンドラなど興味深いものをたくさん見ることができた。中でも、長尺ボンベの位置調整に使われた荷締機については、低温センターで液体ヘリウム容器を集配するトラックの荷台に固定するため使用していることと、低温センターにある液体ヘリウム貯槽の三重管を取り外す際に使用されたこと以外の用途では見たことがなかったため、荷物の固定や吊り上げ以外にも扱い方で様々な用途に使えるものだと驚かされた。

昨年度は玉掛け講習を受講し、今年 7 月に床上式クレーン講習を受講したが、クレーンの運転者や周りの作業員の挙動、クレーンの動きを見ていると講習で学んだ適切な動作を無駄なくスムーズに行っており、長尺ボンベをトラック荷台から設置場所に移動させる際の細かい合図やつり荷の振れを考慮したクレーン操作、複数人がクレーン運転者に合図を行いながらクレーンで吊り荷を移動させるなど、間近で実際の流れを見ながら講習の復習をすることもできた。他にも、長尺ボンベ・バッファタンクの塗装において、カッターで汚れを落としてスプレーやブラシで塗装している点など塗装方法についてもとても勉強になり、今回の見学では設備工事に対する理解を深めることができた。

技術職員活動報告

高圧ガス保安法令セミナー 参加報告

低温センター 業務担当 阿部 美玲

日 時 平成 22 年 10 月 18 日(月)

主 催 高圧ガス保安協会

場 所 タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

講 師 高圧ガス保安協会 コンプライアンス推進室 室長 詫間 廣已 氏

教育事業部 山川 雅美 氏

参加者(敬称略) 阿部、加茂

低温センター業務担当者対象の高圧ガス保安教育として、高圧ガス保安協会(以下 KHK)主催の法令セミナーに参加した。KHK は高圧ガスによる災害の防止に資するための保安に関する調査・研究及び指導・検査等を行うために設立された法人で、主務官庁は経済産業省である。例年、さまざまなセミナーが開催されているが、法令の基本事項を解説するものはこれまであまり例がなかった。今回は、大学研究機関を始め、食品加工・半導体産業・官公庁など高圧ガスを取り扱う幅広い業種に渡って、全国から参加者が集まり、定員 300 名とされた会場はほぼ満席となった。前半は高圧ガス保安法、後半は一般高圧ガス保安規則(一般則)・液化石油ガス保安規則(液石則)・コンビナート等保安規則(コンビ則)をテーマに、法令の体系や規制対象などの詳細が解説された。

高圧ガス保安法は、それまでの高圧ガス取締法が平成 8 年に改正されてできた法律で、このとき、民間事業者による自主保安推進が明記され、また、国際化・技術革新への対応を図る単位系の変更が行われた。また、技術上の基準は「仕様規定」から「性能規定」へと改訂された。「仕様規定」の考え方では設備の具体的な構造、手法、係数・数値などが細かに規制されていたが、「性能規定」とすることで、安全確保を前提として、設備の仕様自由度を持たせることができるようになった。技術上の基準に適合する設備のより具体的な構造などは「関係例示基準」として定められ、都道府県やガス事業者など関係者へ通達されており、過去の事故災害を元に定められた内容が多い。特に昭和 40 年代には高圧ガス施設における事故災害が数多く発生し、その都度、法令が見直され、再発防止策として具体的な基準が追加されてきた。例えば、一般則では、バルブのハンドル操作において過大な力を加えない措置を取るよう定められているが、これは不適切なハンドル回しを使用したことで発生した毒性ガス設備でのバルブ損壊・死亡事故が教訓となったものである。その一方、近年発生した類似事故には、コンプライアンスが確保できていれば防げたとみられる事例も多数ある。高圧ガスを安全に取り扱うためには基本的な知識や技術の習得だけでなく、法令と関係例示基準、過去の失敗事例も学び、とにかく事故を起こさないことが最も重要であると痛感した。

東京大学では平成 22 年度 4 月より高圧ガス管理規程が施行され、学内での安全な高圧ガスの安全な使用について一層の努力が求められている状況の中、低温センターは高圧ガス製造従事者として、法令については資格取得のために丸暗記するだけではなくいつでも正しい内容を説明・実践できるよう十分理解していかなくてはならない。今回のような講習会への参加はコンプライアンス実現には不可欠な基礎練習と言えるもので、今後も折を見て最新情報を把握していくとともに、利用者対象高圧ガス保安教育などを通じて、低温センター利用者を始め学内全体へ伝えていきたいと考えている。

技術職員活動報告

ジャパンヘリウムセンター工場見学 報告

低温センター 業務担当 阿部 美玲

日時 平成 22 年 11 月 12 日(金)

場所 (株)ジャパンヘリウムセンター川崎工場 (神奈川県川崎市)

大陽日酸(株)オンサイト・プラント事業本部 (神奈川県川崎市)

講師 ジャパンヘリウムセンター 渡邊工場長

大陽日酸(株)プラント・エンジニアリングセンター 製作部 仁藤博幸部長

同 宇宙・低温機器統括部 営業部 猪俣甚悦氏

協力 大陽日酸(株) 亀戸営業所 宮田敏行氏

参加者(敬称略) 小田嶋豊^{a)}、吉本佐紀^{b)}、野村雄二^{c)}、土屋光^{d)}、鷺山玲子^{d)}、
北原直尚^{d)}、石坂彰^{e)}、佐藤幸一^{f)}、加茂由貴^{f)}、阿部美玲^{f)}

a) 理化学研究所、b) 千葉大学、c) 東京大学生産技術研究所、d) 東京大学物性研究所、

e) 東京大学教養学部、f) 東京大学低温センター

低温センター業務担当者対象の高圧ガス保安教育として、ジャパンヘリウムセンター川崎工場見学会を企画・開催した。この工場では、コンテナ(容積 36,000L)から小分け容器(10L から 250L まで)への液体ヘリウム充填作業を行っている。アメリカ合衆国でコンテナに充填され大井ふ頭で荷揚げされた液体ヘリウムは、陸路で運搬され、川崎工場の建屋に横付けされる(図 1)。建屋内には充填用 2 重管が備えられている(図 2)。

充填の工程は大まかに (1)液体窒素で小分け容器を予冷(一晚以上) (2)真空引きとガスヘリウムへの置換 (3) 差圧による液体ヘリウム汲出 の三段階である。当日は、窒素予冷中の容器(工程(1))と、その日午後に出荷予定だった製品 (工程(2)~(3)) を見学させていただいた。工程(3)は、60L 容器で概ね 20 分程度(注ぎ足しがあればそれ以上)かかるとのことだった。液体ヘリウム充填液量はロードセルでの計量と液面計で測定し、注文数量に満たない場合は注ぎ足していた。また、充填時の蒸発ガスは圧縮機を通じてドライエリアに設置された長尺ポンベ(図 3)に充填され、分析を経た後に高純度ガスとしてミニカードルへ充填される。以前は液化機(Linde TCF-50)による液化も行っていたが、シーケンサが故障した際、修理費用が大きすぎて設備の維持が困難と判断され、廃棄予定とのことだった。汲出し作業におけるガス損失への対策は簡単ではない様子が伺えた。

今回の見学会では、隣接する大陽日酸(株)川崎工場で大規模プラント設備製造現場も見学させていただくことができた。この工場では小型のものから大型のプラントに至るまで幅広い種類の高圧ガス設備の製造を行っていて、X 線撮影装置など高圧ガス設備製造に欠かせない各種検査場が設けられている。また、海に面した立地で専用ふ頭を有しているので、材料の入荷・大型設備の出荷を容易に行うことができる。見学では、空気液化分離設備塔槽の溶接現場や船着き場を見学させていただいた。また、図 1 のような液体ヘリウム用コンテナの中にもこの工場で製造したものがある。これらのコンテナは合衆国国内で流通に使用して容器を十分にクールダウンしてから日本への輸入用として使用しているとのことだった。各国内での海運・陸運や輸入に使う容器であるため、高圧ガス保安法その他、関連各国の諸法令に適合した仕様で製造や検査を実施しなくてはならないこと、さまざまな国際規格が数年単位で変わるため、コンプライアンス維持や技術面での

迅速な対応に気を遣うとのことだった。

今回の見学会を通じて日本へ輸入されてから市場流通するまでの流れを理解できた。また、製品を出荷する立場としての心構えは大いに刺激になった。今後、日常業務における具体的な改善活動に役立てていきたいと考えている。本企画へ快くご尽力くださった大陽日酸(株) 宮田氏、猪俣氏、ジャパンヘリウムセンター(株)渡邊工場長はじめ関係各位、並びに、参加者各位に感謝申し上げます。



図1 液体ヘリウム輸送用コンテナ



図2 充填用2重管と60L容器



図3 長尺ポンベ(右奥、20本×2段)
(奥中・奥左はローダー、手前はミニカードル)



図4 参加者集合写真

技術職員活動報告

2010 年度秋季低温工学・超伝導学会 参加報告

低温センター 業務担当 加茂 由貴

日 時 平成 22 年 12 月 1 日(水) ~ 12 月 3 日(金)

主 催 低温工学協会

場 所 かがしま県民交流センター (鹿児島県鹿児島市)

参加者 加茂

2010 年度秋季 低温工学・超電導学会に参加した。本学会に参加した目的は、低温工学に関する知識の習得と、最新の低温工学技術の情報を収集することである。

会場内は 1 階に A 会場、3 階に B~D 会場と 4 つに分かれ、1 階の A 会場入口付近では低温関係の諸企業・団体による学会併設展示としてスーパーインシュレーションやヘリウム、窒素を用いた実験機器の展示が行われた。

口頭発表では、冷凍機応用・低温基地や冷却要素技術などのセッションに分かれて様々な研究・技術発表が行われ、大阪大学低温センター百瀬英毅助教の発表では、高圧ガス管理体制の現状と課題について詳しく話を聞くことができた。高圧ガスの貯蔵所は高圧ガス保安法で貯蔵量に応じて規制されるため、法人化後の阪大はそれまで部局ごとに行っていた高圧ガス関連の法的手続きの窓口を一本化し、管理支援システムを構築して貯蔵量の管理を行っている。阪大低温センターは高圧ガス製造施設としてこの管理業務に携わっており、発表では貯蔵に重点を置いた高圧ガスの管理体制について触れ、保安法が大学での研究活動を想定しておらず大学の安全対策経費が実態に見合わない点などを指摘し、この問題に対応するためには各大学間の協力が必要だと提言した。この発表を聞いて、他大学の高圧ガス管理体制に対して理解を広げることが重要だと感じた。

この他の発表では筑波大学池田博准教授の発表が興味深く印象に残った。この発表では南極観測船しらせで小型超伝導重力計を南極昭和基地に輸送した際の輸送方法や、設置して立ち上げた後の観測結果が報告された。装置の輸送は、暴風圏通過時の船の揺れやラミング航行時の衝撃が装置に悪影響を及ぼさないように行わなくてはならない。ラミング航行とは、船を一度 200m~300m 後退させた後に全速前進で氷に乗り上げて船の重さで氷を砕いて進む砕氷方法の一つである。当時の氷厚は最大 4.3m で、到着するまでに 3000 回以上もラミング航行を繰り返しており装置への影響が懸念されたが、装置梱包時に非常に気を使って二重三重に施した防振対策を始め、輸送の効率化を実現して無事輸送したとのことで、南極への輸送がいかに大変だったか詳しく話を聞くことができた。装置立ち上げ後の連続観測では 2010 年 2 月に起きたチリ大地震の観測に成功しており、ダイヤフラムの材質を変えたことで装置を設置して 11 ヶ月メンテナンスなしで観測を続けている。

今回の研修で、高圧ガス管理体制や低温工学技術に対する知識・理解を深めることができた。これを今後の高圧ガス管理業務に活かしていくとともに、液体ヘリウム使用研究室への提供サービス向上に努めていきたいと考えている。



図 1 会場入口

技術職員活動報告 物性研究所新液化機見学 報告

低温センター 業務担当 加茂 由貴

日 時 平成 22 年 12 月 6 日(月)

参加者 加茂

物性研究所低温液化室に納入されるヘリウム液化機 L280 (Linde 社製) のコールドボックス内部を見学するため、エイシア工業株式会社白井工場(千葉県白井市)を訪問した。エイシア工業は低温容器を始め、高圧ガス特定設備や耐熱鋼製機器・装置などの設計および製作を行っており、白井工場は大型製品の製作工場である。

見学時のヘリウム液化機 L280 はカバーが外されており、図 1 のようにコールドボックスの内部が見える状態になっていた。既にコールドボックス内の配管には断熱材が巻かれていたが、一部の配管の断熱材を取り外して見る事ができた。

現在物性研で使用しているヘリウム液化機は図 2 の TCF50 (Linde 社製) である。TCF50 はコールドボックスの外に熱交換器が配管されている。これは不純ヘリウムガスを精製した際に取り除いた固形または液状の不純物を温めるための熱交換器で、不純物はこの熱交換器で常温に戻した後大気に放出している。一方、今回見学した L280 は全てコールドボックス内部に収まっており、この熱交換器が見当らなかった。L280 では不純物を一旦液溜めに溜めた後、液体窒素ラインと合流させて第一熱交換器に通して温め、窒素ガスとともに大気に放出している。このため、TCF50 にあったコールドボックス外の熱交換器が不要になっており、この点が 2 つの液化機の外観で大きく異なっていた。

ヘリウム液化機のコールドボックス内部はほぼ配管のみで構成されており、配管が複雑な形状で配置されてコンパクトにまとまっていた。コールドボックス内部は低温配管になるためその熱変化への対応として図 3 に示すように上部の配管はフレキシブルにしてあり、この部分や温度センサの取り付け位置などを間近で見ることができた。

現在低温センターで稼働しているヘリウム液化機も見学した液化機と同じ Linde 社製の L280 である。今回の見学では、これまで不明瞭なイメージしかもっていなかったヘリウム液化機の構造を理解し、設備に関する様々な知識を学ぶことができた。今回学んだことを念頭において今後の設備点検はじめ業務にあたっていきたい。



図1 ヘリウム液化機 L280 (左：内部、右：カバー)



図2 ヘリウム液化機 TCF50
(左：全体図、右：コールドボックス外部の熱交換器 拡大図)



図3 フレキシブルホース部分
(断熱材が巻かれていない配管)

委員会活動

・低温センター運営委員会

第 110 回低温センター運営委員会（平成 22 年 6 月 22 日）

第 111 回低温センター運営委員会（平成 22 年 10 月 19 日）

第 112 回低温センター運営委員会（平成 22 年 11 月 22 日）

東京大学低温センター運営委員会名簿

部 局 名	職 名	氏 名	専 攻
低温センター	低温センター長 (委員長) 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛 (21.1.1~25.3.31)	物理学専攻
大学院工学系研究科	教 授	たるちゃ せいご 樽茶 清悟 (21.4.1~23.3.31)	物理工学専攻
大学院工学系研究科	准 教 授	みた よしお 三田 吉郎 (21.4.1~23.3.31)	電気系工学専攻
大学院工学系研究科	准 教 授	しもやま じゅんいち 下山 淳一 (21.4.1~23.3.31)	応用化学専攻
大学院理学系研究科	教 授	やまもと さとし 山本 智 (21.4.1~23.3.31)	物理学専攻
大学院理学系研究科	教 授	ふじもり あつし 藤森 淳 (21.4.1~23.3.31)	物理学専攻
大学院理学系研究科	教 授	おおこし しんいち 大越 慎一 (21.4.1~23.3.31)	化学専攻
大学院総合文化研究科	教 授	まえだ あつたか 前田 京剛 (21.4.1~23.3.31)	広域科学専攻
大学院医学系研究科	准 教 授	あべ おさむ 阿部 修 (21.4.1~23.3.31)	放射線科

大学院農学生命科学研究科	准教授	あだち ひろゆき 足立 博之 (21.4.1~23.3.31)	応用生命
生産技術研究所	教授	ひらかわ かずひこ 平川 一彦 (21.4.1~23.3.31)	第3部
物性研究所	教授	さかきばら としろう 榊原 俊郎 (21.4.1~23.3.31)	新物質科学研究部
低温センター	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	研究開発部門

・低温センター専門委員会

第69回低温センター専門委員会（平成22年5月12日）

第70回低温センター専門委員会（平成22年5月23日）

東京大学低温センター専門委員会名簿

部局名	職名	氏名	専攻
低温センター	低温センター長 (委員長) 教授	ふくやま ひろし 福山 寛	物理学専攻
大学院工学系研究科	准教授	ためがい つよし 為ヶ井 強 (22.4.1~24.3.31)	物理工学専攻
大学院理学系研究科	准教授	おかもと とおる 岡本 徹 (22.4.1~24.3.31)	物理専攻
大学院薬学系研究科	助教	うえだ たくみ 上田 卓見 (22.4.1~24.3.31)	機能薬学専攻
低温センター	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	研究開発部門
低温センター	助教	ふじい たけのり 藤井 武則	研究開発部門

低温センター	技 術 職 員	あべ みれい 阿部 美怜	業務部門
--------	---------	-----------------	------

・低温センター編集委員会

第1回低温センター編集委員会（平成23年1月13日）

東京大学低温センター編集委員会名簿

部 局 名	職 名	氏 名	専 攻
低温センター	低温センター長 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛	物理学専攻
大学院理学系研究科	教 授	おおこし しんいち 大越 慎一 (22.11.22~23.5.31)	化学専攻
大学院理学系研究科	准 教 授	おかもと とおる 岡本 徹 (22.11.22~23.5.31)	物理学専攻
大学院工学系研究科	教 授	かのだ かずし 鹿野田 一司 (22.11.22~23.5.31)	物理工学専攻
大学院工学系研究科	准 教 授	しもやま じゅんいち 下山 淳一 (22.11.22~23.5.31)	応用化学専攻
大学院農学生命科学 研究科	准 教 授	あだち ひろゆき 足立 博之 (22.11.22~23.5.31)	応用生命
大学院薬学系研究科	助 教	うえだ たくみ 上田 卓見 (22.11.22~23.5.31)	機能薬学専攻
大学院総合文化研究科	教 授	まえだ あつたか 前田 京剛 (22.11.22~23.5.31)	広域科学専攻
低温センター	(委員長) 准 教 授	あさみつ あつし 朝光 敦	研究開発部門

低温センター	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則	研究開発部門
低温センター	技 術 職 員	あべ みれい 阿部 美怜	業務部門

お知らせ

・各種内規の改定

第110回、第111回低温センター運営委員会に於いて、「東京大学低温センター 液体ヘリウム・液体窒素使用内規」、「東京大学低温センター 学内共同利用研究装置使用内規」、「東京大学低温センター 学内共同利用研究室使用内規」の改定が行われました。

詳しくは低温センターホームページ <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp> をご覧ください。

・寒剤供給申込方法の変更

低温センターホームページから寒剤供給申込ができるようになりました。

詳しくは低温センターホームページ <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp> をご覧ください。

・共同利用研究室・共同利用実験装置の利用料金改定

第110回低温センター運営委員会に於いて、「共同利用研究室使用料金」、「共同利用装置使用料金」の改定が行われました。

詳しくは低温センターホームページ <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp> をご覧ください。

・人事異動

- ・平成23年3月31日付で、市原 博 技術専門職員が退職した。
- ・平成23年4月1日付で、技術職員2名（戸田 亮、志村 芽衣）が着任した。
- ・平成23年4月1日付で、平野 榮三 事務職員が着任した。
- ・平成23年4月1日より、早坂 洋 前技術職員を技術補佐員として採用した。

・投稿のご案内

低温センター編集委員会は、広く皆様からの投稿をお待ちしております。

テーマは自由ですが、多様な読者を念頭に、少なくとも本文のイントロダクションはできるだけ平易に書いて下さい。肩の凝らない読み物風原稿も歓迎いたします。

詳細は、低温センター研究開発部門准教授 朝光 敦 (asamitsu@crc.u-tokyo.ac.jp) までお問い合わせください。

編集後記

低温センター准教授 朝光 敦

2011年（平成23年）3月11日（金）午後2時46分、われわれ日本人にとって忘れ去ることのできない記憶となった未曾有の大震災が東日本を襲いました。被災された多くの方々に衷心よりお見舞い申し上げます。今何をなすべきか、未来に向かってどう進んでいくべきなのか、深く考えさせられる出来事でした。

震災後の電力事情の逼迫から、ここ東京大学でも電力削減を余儀なくされ、その結果、数ヶ月間、低温センターからの液体ヘリウム供給を制限せざるを得ない状況となりました。ユーザーの皆様には多大なご迷惑をおかけし、この場を借りてお詫び申し上げます。

2011年3月末日をもって、長年にわたり東京大学本郷キャンパスの寒剤供給を支えてこられた、早坂洋技術書専門職員、市原博技術専門職員が定年退職されました。ここに深く感謝の意を表します。代わって、志村芽衣、戸田亮2名の技術職員が4月より着任いたしました。研究における基盤的なインフラである寒剤供給を今後とも安定的に継続するという使命の下、センター職員一丸となって今後とも頑張っていきたいと存じます。

この年報から「研究ノート」というセクションを設け、寒剤を用いた最先端の研究成果を広く皆様にお伝えすることとなりました。お忙しい中ご執筆頂いた先生方にはこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

今後とも低温センターをよろしく願いいたします。

Annual Report 2010

(Cryogenic Research Center, University of Tokyo)

平成 22 年度低温センター年報

東京大学低温センター

第 2 号 2011 年 10 月

Volume 2, Oct., 2011

発行者：東京大学低温センター

編集：低温センター 准教授 朝光 敦

低温センター 助教 藤井 武則

印刷：よしみ工産株式会社

所在地



東京大学低温センター

住所： 〒113-0032

東京都文京区弥生2丁目11番16号

電話： 03-5841-2851 (事務室)

FAX： 03-5841-2859 (事務室)

E-mail： email@crc.u-tokyo.ac.jp (事務室)

openlab@crc.u-tokyo.ac.jp (共同利用部門)

teion-info@crc.u-tokyo.ac.jp (業務担当)

URL： <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/>

最寄り交通機関

千代田線 「根津駅」 谷中口 徒歩7分

南北線 「東大前駅」 徒歩10分