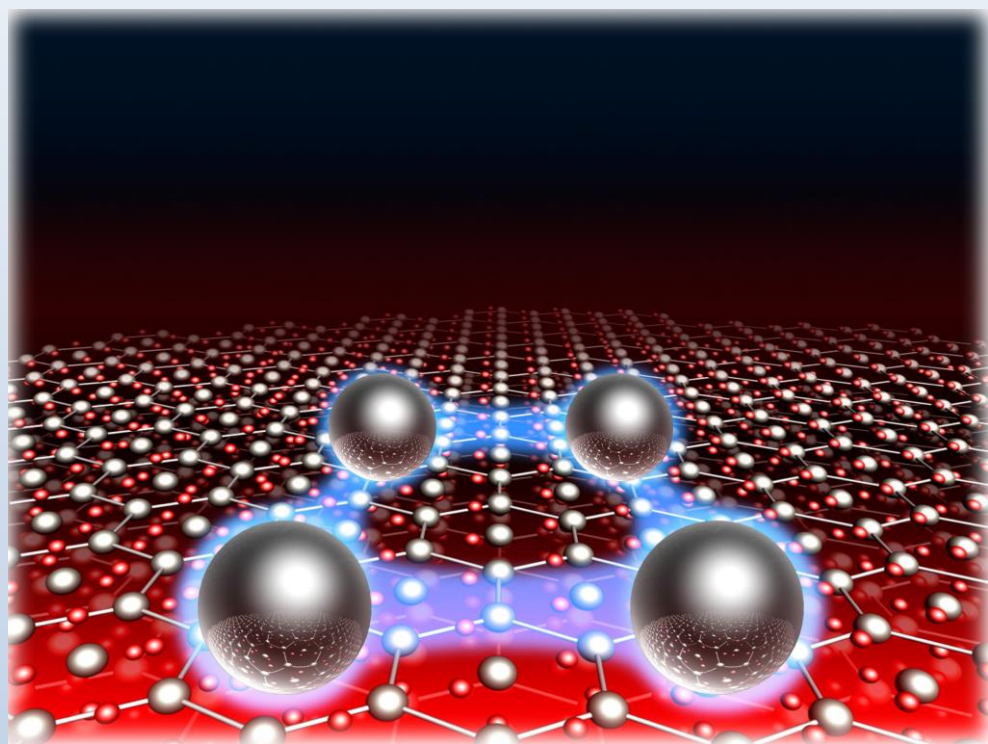


2012

Annual Report 2012

*Cryogenic Research Center
University of Tokyo*



平成 24 年度 低温センター一年報

東京大学低温センター



表紙

酸化亜鉛（背景の六角格子）中を流れる電子の概念図。これらの電子は静電気力により互いに強く相関しており、その集団的運動は非自明な伝導現象発現の舞台となる。

研究ノート P10 「酸化亜鉛高移動度二次元電子系におけるスピン物性」に関連記事掲載

巻頭言

低温センター長 福山 寛

平成 24 年度（2012 年度）の東京大学低温センター年報をお届けします。申すまでもなく、低温センターの重要なミッションは、低温寒剤を使った学内研究の支援と普及です。寒剤ユーザーあるいは共同利用研究室ユーザーによる読み応えのある研究ノートや研究成果、そしてセンター教職員の活動報告を収めたこの年報は、センターの存在意義を互いに定期的に再確認するための文通（死語？）のようなものだと思っています。



本年度は幸いヘリウム液化機に大きなトラブルはなく、年間液体ヘリウム供給量は 26 万 L と過去最高を記録しました。液体窒素供給量も 50 万 L と昨年度同様に過去最高水準でした。そうした中で、寒剤の液化供給体制における二つの懸案を解決することができました。まず、大変有り難いことに「ヘリウム回収設備の拡充」要求を大学本部に予算措置していただいたことで、回収ヘリウムガスの高圧貯蔵ボンベ（主に長尺カードル）の容量を 3,000 m³ から 5,646 m³ まで、ほぼ倍増できたことです。最近 10 年間で液体ヘリウムの学内供給量が倍増する中で、長尺カードルの容量不足すなわちガス不足のため、ユーザーの皆様のご要望に十分対応できない状態が続いていましたが、今回の工事で当面のこのボトルネックを解消することができました。これに併せて、ヘリウム回収ガスホルダーのダイヤフラム交換、液化機用液体窒素断熱配管の更新も実施しました。もう一つはソフト面での改革です。従来のヘリウム使用料金の課金額算定は、ユーザー研究室から毎月メール報告いただく残量やガスメータのデータを元に、センター職員が Excel を使って行っていました。これを、ユーザー報告を web 入力とし、その後の計算をシステム化することで、請求書の発行や移算請求までの迅速化と省力化を実現しました。この業務改革「液体ヘリウム使用料金精算業務フローの改善」には技術職員 3 名と事務職員 2 名が協力して取り組み、その成果に対して業務改革総長賞・理事賞を顕彰いただきました。

本年度は、低温センターとして新たな試みの一つ始めました。それはオープンキャンパスへの参加というアウトリーチ活動です。気体を液化するためのジュール・トムソン効果を簡単な実験装置でまず説明し、液化機の実物も見学した上で、液体ヘリウムを使った超流動・超伝導実験を見せるという内容です。参加した高校生・保護者からは大変好評をいただきました。

再び話しをヘリウムの液化供給業務に戻しますと、今年度の下半期は、かつてない規模と期間にわたって日本全体がヘリウム不足に見舞われました。我が国の場合、ヘリウムは 100% 外国から（うち 95% が米国から）の輸入に頼る稀少戦略物質です。米国の主要ガス田・備蓄基地の機器不良に端を発したこのヘリウム不足のため、全国で多数の大学・研究機関が液体ヘリウムの供給を大幅に縮減したり休止して、大きな問題となりました。液体ヘリウムに関しては、国内需要の 6 割を占める MRI（核磁気断層診療装置）やその他工業用途に優先的に供給されるため、液化回収設備をもたない大学は平成 25 年度も引き続き、事実上、極低温実験ができない状態が続いています。低温センターでも、2 割程度の供給制限を実施

せざるを得ない時期が一時ありましたが、先のヘリウム回収設備の拡充工事以降、ほぼ平常通りの液体ヘリウム供給を維持しています。損失ガスを補充する程度のヘリウムガス調達は確保できているためです。

今回のヘリウム危機は、東京大学のような巨大な研究教育機関では自前のヘリウム液化回収設備を維持することが死活的に重要であることを如実に示したばかりでなく、市場という外的要因に左右されずに安定供給を維持するには、長尺カードルと液体ヘリウム貯槽の容量をさらに拡充して学内に大量のヘリウム備蓄を行うことが必要であることを示しています。また、現在の学内需要の増加ペースが続くと、あと3～4年で現有液化機的能力が需要に追い付かなくなるので、もう1台液化システムを併設するか、能力のさらに大きな液化機への更新が避けて通れなくなります。当センターでは、これらの設備導入を概算要求事項として提案しており、学内的には十分にご理解を頂いておりますが、残念ながらまだ予算化には至っていません。引き続き関係各所への働きかけを続けてゆきたいと思っております。

最近では、GM冷凍機やパルス管冷凍機など液体ヘリウムを使用しない冷却手段も普及しており、特殊な研究用途や液化回収設備を持たない組織にとって、そしてヘリウム不足のときには有用性の高いものです。しかし、多くの場合、その維持費や使用電気量は低温センターのような集中型のリサイクルシステムを利用する場合に及びません。向こう10年20年を見据えた、低温センターの組織の見直しと強化が必要な時期にきているように思います。

目次

巻頭言	1
福山 寛 (低温センター長)	
研究ノート	
○医学における MRI の現在・未来：バイオマーカーの時代を迎えて	6
國松 聡 (医学系研究科・放射線医学講座、附属病院・放射線科)	
○酸化亜鉛高移動度二次元電子系におけるスピン物性	10
小塚 裕介、フォルソン ジョセフ、川崎 雅司 (工学系研究科・物理工学専攻 川崎研究室)	
○異方的格子歪みを受けたハーフメタルマンガン酸化物薄膜の Ru 置換による保磁力増大効果	16
重松 圭、近松 彰、長谷川 哲也 (理学系研究科・化学専攻 固体化学研究室)	
○ β_2 アドレナリン受容体のシグナル伝達機構の解明	21
幸福 裕、上田 卓見、奥出 順也、白石 勇太郎、近藤 啓太、嶋田 一夫 (薬学系研究科・薬科学専攻 生命物理化学教室)	
○NMR によるコーヒー豆抽出物の非破壊分析	25
魏 菲菲 ^{1,2} 、宮川 拓也 ¹ 、田之倉 優 ¹ (農学生命科学研究科・応用生命化学専攻 食品生物構造学研究室 ¹ 、日本学術振興会外国人特別研究員 ²)	
○鉄系超伝導体 Fe(Se, Te) の薄膜作製	31
今井 良宗、鍋島 冬樹、前田 京剛 (総合文化研究科・広域科学専攻 前田研究室)	
共同利用研究室 研究実績報告	
○励起子ポラリトン凝縮のフォトルミネッセンス分光・反強磁性秩序の光による制御	38
五神研究室 (工学系研究科附属光量子科学研究センター)	
○磁気力場を用いたタンパク質結晶化装置の開発	42
食品生物構造学研究室 (農学生命科学研究科・応用生命化学専攻)	
○シアノ架橋型 Eu - W 集積体における発光スイッチング	46
大越研究室 (理学系研究科・化学専攻)	
○IV族強磁性半導体におけるスピン依存伝導と磁性	50
田中・大矢研究室 (工学系研究科・電気系工学専攻)	
○SQUID 検出器を用いた MRI の研究	54
関野研究室 (工学系研究科・電気系工学専攻)	
○フレキシブル有機トランジスタの物性とフレキシブルエレクトロニクスへの応用	58
染谷・関谷研究室 (工学系研究科・電気系工学専攻)	
○超伝導転移端センサを用いた革新的硬 X 線 γ 線分光	62

高橋研究室（工学研究科・原子力国際専攻）

共同利用研究発表論文リスト.....66

低温センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告.....72

藤井 武則（低温センター・研究開発部門）

共同利用部門 業務報告.....75

戸田 亮（低温センター・共同利用部門）

液化供給部門 業務報告.....77

阿部 美玲（低温センター・液化供給部門）

その他の活動報告

研究交流会.....82

安全講習会.....88

オープンキャンパス.....89

業務改革：液体ヘリウム使用料金精算業務フローの改善.....90

職員研修.....92

1. 液化機及び精製器のトラブル事例（従事者対象 高圧ガス保安教育）

2. 国内液化関連施設（名古屋大学・京都大学）訪問

3. 酸素欠乏・硫化水素危険作業主任者技能講習 受講報告

4. 高圧ガス製造保安係員講習 参加報告

5. 平成 24 年度 技術職員研修（エレクトロニクス）参加報告

6. 玉掛け技能講習 受講報告

各種委員会・センター教職員名簿.....97

お知らせ.....102

編集後記.....103

藤井 武則（低温センター助教）

研究ノート

医学における MRI の現在・未来：バイオマーカーの時代を迎えて

医学系研究科・放射線医学講座、附属病院・放射線科
國松 聡

附属病院では6台の臨床用（診療用）MRIと1台の研究用MRIが稼働している。脳の領域ではMRIで取得される画像に基づく諸値を計測し、統計学的な検討を加えて、脳機能の解明や疾患の早期発見を目指した研究が世界的な潮流である。本稿ではその概要と、新たに判明した課題とを述べる。

1. はじめに

現在、附属病院では6台の臨床用（診療用）MRIと1台の研究用MRIが稼働している。うち、3台は3T、4台は1.5Tの超伝導型で、運転には多量の液体ヘリウムを必要とするため、寒剤供給の安定性は附属病院にとって重要である。これら臨床用MRI6台で、2011年度は13849件、2012年度は15123件のMRI検査を行っており、2013年度も件数のさらなる増加が見込まれている。MRIの適応となる臓器や疾患は多岐にわたり、肺以外のほぼ全ての臓器、腫瘍や炎症、動脈硬化性疾患など様々な病態が対象となる。臨床においては、MRIで得られる情報は定性的に扱われることが、今なお主流である。

研究においては、我々は早くから脳の diffusion-weighted imaging (DWI) ならびに diffusion tensor imaging (DTI) に着目し、その臨床応用への可能性を探ってきた。DTI (図 1a) においては、適切なモデル化により、神経線維の走行を推定すること (=トラクトグラフィ, tractography) が可能で (図 1b) [1]、脳神経外科手術の術前マッピング技術として現在では広く応用されるに至った [2]。また、従来はMRI検査で目立った異常がないことがその特徴とされた、アルツハイマー病に代表される認知症 (変性疾患) や統合失調症に代表される精神疾患などに関して、近年、MRIを用いた研究が世界的に増加しつつあ

り、我々も精神神経科や神経内科と協力して、院内あるいは全国規模の多施設共同研究に参画している。これらの最近の研究がMRIに求めているのは、生物学的指標 (=バイオマーカー) の計測や定量化であり、古典的な症状が揃う以前の早期診断・早期介入を、その目的としている [3]。

2. 脳科学領域での MRI を用いた研究動向

1) 日本国内での動向

2012年6月に、内閣官房から、「医療イノベーション5か年戦略」が発表された。その中では、①超高齢化社会に対応した最新の医療環境整備、②医療関連産業の活性化による我が国の経済成長、③日本の医療の世界への発信、を目標とすることが謳われている

(<http://www.kantei.go.jp/jp/singi/iryoku/5senryaku/siryoku02.pdf>)。医療産業において輸入超過となっている現状を打破し、国際競争力を強化して、最終的には日本を医療産業において輸出国とすることを目指すものである。創薬力の強化、日本の技術力を活かした医療機器の開発・再生医療の実現、個別化医療の実用化などがその課題に挙げられている。これらに関連する省庁がプロジェクトを連携して推し進めている。

このように国策としての大型プロジェクトが計画・実行される中で、MRIで得られた画像に対してバイオマーカーとしての役割がますます期待さ

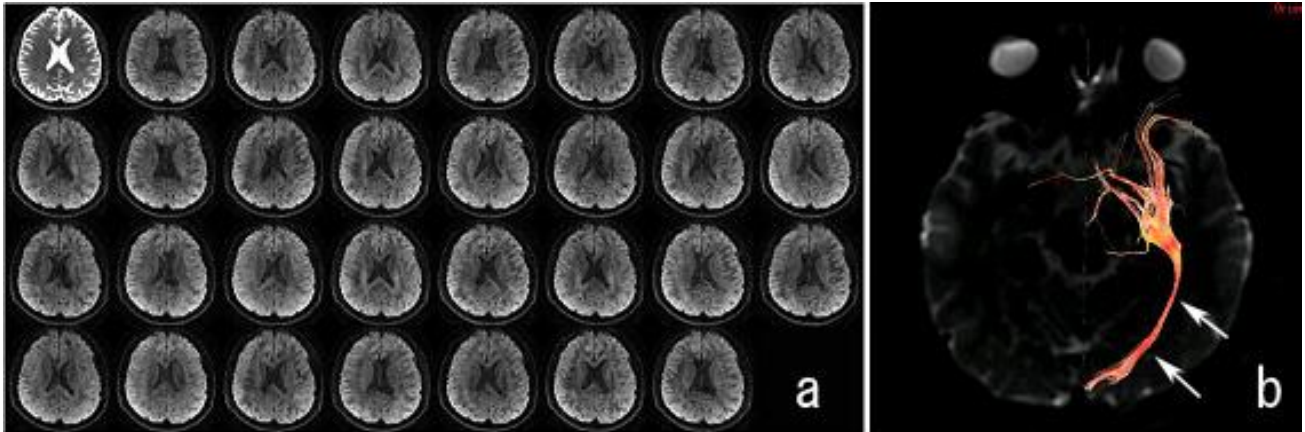


図1 正常脳 diffusion tensor imaging と得られた視放線の tractography

Diffusion tensor imaging においては、複数種類の motion probing gradient を印可した T2 強調系の画像を取得し、生体内組織の水分子の拡散方向を推定する。上の例では motion probing gradient を併用しない脳の画像と、30 種類の motion probing gradient を併用した脳の画像とを取得している (図 1a)。これらから神経線維の方向を推定することができ、抽出された神経線維束の画像は三次元データとして扱うことが可能で、脳神経外科手術の際にあたかも「カー・ナビゲーション」のように使用されることもある。橙色の線は眼球から後頭葉の一次視覚野に向かう視放線の推定結果 (tractography) を描出している (図 1b: →)。

れるようになってきている。言い換えれば、新薬や新規医療技術の介入効果を MRI 画像を用いて判定し、実効性を証明する機会が現在より増えてくることが予想される。そのために、多施設共同研究や経時的な縦断研究が今後さらに増加し、また、たとえ中央判定組織で品質が管理されているといえども定性評価や人の手による計測ではなく、ボクセルベースでの半自動解析が主流となってくるであろうことが容易に予測される。

それでは、MRI で計測できるバイオマーカーには何があるであろうか。これには、三次元 T1 強調像 (構造画像) (図 2) による容積、MR スペクトロスコピーによる脳代謝、arterial spin labeling (ASL) 法による脳血流、DWI あるいは DTI による組織拡散能や解剖学的連結性の解析、functional MRI (fMRI) による機能的連結性の解析などが挙げられる。これらの特徴のひとつは、定量的評価になじみやすいことである。特に脳科学研究の領域では、早くから、SPM (statistical parametric mapping)

(<http://www.fil.ion.ucl.ac.uk/spm/>) に代表されるボクセルベースでの画像統計解析のツールが登場し、肉眼的には検出し得ない微細な形状や血流の差を、画像統計学を駆使して検出する努力は他領域に比べて以前から強かった。そして、安定した定量を行うためには、局所磁場不均一性による画像の歪みやノイズは極力排除せねばならない。高い精度の静磁場 (B0) の均一性と、送信 RF パルス (B1) の不均一性の抑制とが求められる。

その発展の過程で、無視できない問題としてあぶり出されてきたのは、MRI の機器固有の系統的な誤差である。今までに、MRI 装置メーカーの違い、静磁場強度の違い、システム・ソフトウェアのバージョンの違い、が脳容積計測にランダムノイズで説明できない影響を与えうることが報告されている [4, 5]。困ったことに、同一被験者を異なる二機種で撮像して脳容積の計測値に差が生じてしまった場合、どちらが正しい値が判断するためのゴールドスタンダードがないし、どの MRI で真の値から一貫してこのくらいずれるというデ

ータもない。また、同一 MRI 機種においても個別の撮像条件によって差が生じる可能性があるため、正誤表的なテーブルを作成するのも現実的ではないであろう。さらには、MRI 機器だけでなく、サードパーティー性の解析ソフトウェアで採用するアルゴリズムの違いにより、解析結果に差を生じうる。様々なモデル化やアルゴリズムが必須となる DTI や ASL の解析では、機種間でより無視のできない差が生じてくるのが容易に想像される。MRI を用いて得られた知見には、使用した MRI のメーカーや機種、解析手法が暗示的な前提となっている。

このような MRI 機器固有の系統的誤差に対して、MRI 用ファントムをスキャン毎に撮像するなど、ユーザー側が精度管理を強化する動きも見られる。また、傾斜磁場の線形性からのズレは、MRI 機器固有の系統的誤差を生じるハードウェア要因のひとつであるが、ソフトウェア的に補正する手法も提案されている。ユーザー、メーカー双方にとって、MRI での計測精度の管理は、当面の重要な課題のひとつである。

2) 米国での動向

ヒトゲノム計画という世界的な一大プロジェクトが 2003 年に完遂したのち、米国では 2010 年に国立衛生研究所から、human connectome project と称されるヒトの脳内のネットワークを研究するプロジェクトが発表された。日本と比べ、より基礎科学的な興味に重点が置かれている。

コネクトーム (connectome) とは、生物の神経系の各要素 (神経細胞、細胞群、および細胞群から構成される領域)、およびその要素間の結合状態を包含する、一群のデータセットのことを指す [6]。2005 年に Sporns らにより提唱された。ヒト・コネクトームは、単純に見積もって、脳に含まれるおよそ 10^{11} 個の神経細胞と、これらに形成される 10^{15} 個の結合状態を含む膨大なデータで、ヒトゲノムの情報に比べデータ量は桁違いに大きいとさ

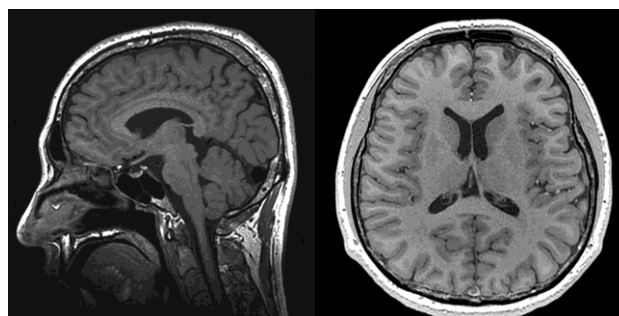


図 2 正常脳構造画像の例 (左：矢状断, 右：軸位段再構成像)

脳科学研究においては $1 \times 1 \times 1$ mm 程度の空間解像度を有する三次元 T1 強調画像が、構造画像 (解剖画像) として頻用される。脳容積の計量に用いられるほか、他の種類の画像 (例えば血流画像) を重ね合わせて表示するための位置画像として使用されることもある。

れる。このような要素および要素間結合経路を扱う数学的手法にグラフ理論があり、コネクトーム解析の中心を担っている。このような背景があり、コンピュータ神経科学、神経情報学を初めとする神経科学者がコネクトーム研究に続々と参入している。

コネクトーム解析に使用されるのは MRI、とりわけ fMRI と、DTI や diffusion spectrum imaging (DSI) である。また、fMRI のなかでも安静時 fMRI が脳内ネットワークの解析ツールとして注目されている。

安静時 fMRI では、安静時の脳内各領域の BOLD (blood oxygen level dependent) 信号の自発的なゆらぎの相関性を解析することにより、各領域間の結合の程度 (機能的結合) を、また DTI や DSI ではトラクトグラフィにおける連結の強さを解析することにより、各領域間の結合の程度 (解剖学的結合) を推定する。各領域間の結合の程度は correlation matrix と呼ばれるタイル状のグラフで表され、ある閾値を越えたものが有意な結合と判断される。そのようにして、関係性がありそうな結合と、その結合の両端である要素と抽

出し、さらにはグラフ理論に基づくネットワーク解析に進んで行くのが、コネクトーム解析の一連の流れである[7]。

安静時 fMRI では BOLD 信号の経時的ゆらぎという、信号としては大変微弱なものを扱う。また DSI ではきわめて高い b 値でも十分な信号を得ることが望まれる。これらの理由により、コネクトーム解析に使用される MRI には、なるべく高い S/N 比を実現する能力が要請される。実際に、上述の human connectome project には、通常の 2 倍量の傾斜磁場コイルを巻いて最大傾斜磁場強度をきわめて高くした実験機や、同じく 3 T ラージボア MRI を基本として 7T MRI 用の傾斜磁場コイルに差し替えた実験機が紹介されている (<http://www.neuroscienceblueprint.nih.gov/connectome/>)。傾斜磁場の能力が高くなることにより、被験者が神経刺激を訴える頻度が増加することが予想され、ただちに臨床機の一分野として一般化することはないと思われるものの、注目すべき流れである。

3. おわりに

今まで述べたように、脳科学の基礎研究や中枢神経領域での臨床研究において、種々のバイオマーカーの検出手段として、MRI は大きな位置を占めつつある。MRI で検出可能なバイオマーカーは定量値で表現されるものであり、MRI にはその数値を、正確に、かつ、安定して、算出することでできる画像を提供することが求められる。

一方で、微細な変化を効率よく検出しようとする定量的 MRI 研究において、MRI 機器固有の系統的誤差は無視できないことがわかってきている。現時点では限界を理解してその研究報告を解釈するとともに、今後は MRI でのバイオマーカー計測の精度を今までより細かく管理し向上させて行く必要がある。

(本稿は、平成 24 年度 低温センター研究交流会 (平成 25 年 3 月 7 日) での発表内容に、一部変

更・加筆を施したものである。)

参考文献

- [1] Masutani Y, Aoki S, Abe O, et. al. Eur J Radiol. **46** 53 (2003).
- [2] Kamada K, Todo T, Masutani Y, et. al. J Neurosurg. **102** 664 (2005).
- [3] Jack CR Jr, Bernstein MA, Borowski BJ, et. al. Alzheimers Dement. **6** 212 (2010).
- [4] Jovicich J, Czanner S, Han X, et al. MRI-derived measurements of human subcortical, ventricular and intracranial brain volumes: Reliability effects of scan sessions, acquisition sequences, data analyses, scanner upgrade, scanner vendors and field strengths. Neuroimage. **46** 177 (2009).
- [5] Takao H, Hayashi N, Ohtomo K. Effect of scanner in longitudinal studies of brain volume changes. J Magn Reson Imaging. **34** 438 (2011).
- [6] Sporns O, Tononi G, Kotter R. The human connectome: A structural description of the human brain. PLoS Comput Biol. **1** e42 (2005).
- [7] Kaiser M. A tutorial in connectome analysis: topological and spatial features of brain networks. Neuroimage. **57** 892 (2011).

著者紹介



氏名 國松 聡

専門分野 神経放射線診断学、MRI

現在は血管壁のイメージングを主に研究しています。

酸化亜鉛高移動度二次元電子系におけるスピン物性

工学系研究科・物理工学専攻 川崎研究室
小塚 裕介、フォルソン ジョセフ、川崎 雅司

半導体の表面や界面に閉じ込められた電子系は、二次元における理想的な電子ガスの理論を実現する舞台として、物理の1大分野を築いた。このような研究はSiの表面反転層の電子系で初めて実現され、以後GaAs中の二次元電子系においても盛んに研究されてきた。しかしながら、我々は近年セラミックス半導体である酸化亜鉛の薄膜作製技術を格段に発展させ、その品質は他の半導体と肩を並べるまでになった。ここでは非常に散乱の少ない清浄な二次元電子系における量子現象を、他の半導体にはない酸化亜鉛の物質的な特徴に焦点を絞って行った研究を紹介する。

1. 半導体中の二次元電子ガス

現在のエレクトロニクスの中心を担うトランジスタでは、半導体表面や界面に形成される二次元電子が重要な役割を果たしている。これらの電子は外部電圧によって容易に蓄積や空乏できるため、onとoffを区別できることが特徴である。一方、このような電子は物理的な見地から見ると、非常に特殊な状況が実現されていることになる。それは二次元空間内に置かれた電子ガスという理論上の考察を、実際に物理系として実現できる舞台となるからである。電子が存在する母体となる半導体は、その格子の影響を電子の有効質量 m^* とスクリーニングを記述する誘電率 ϵ を用いて繰り込むことで、真空とみなすことができる。また、スピン軌道相互作用の強さも真空中とは異なる。スピン軌道相互作用は相対論効果のため、通常非常に小さいが、半導体中では結晶の対称性とバンド構造を反映した物質に特徴的な値をとり、測定に明確に表れることがある。

上述のような理想的な二次元電子は非常に散乱体の少ない清浄な半導体中に形成される。その作製技術はエレクトロニクスの発展と相まって、SiやGaAsといった半導体中で主に研究されてきた。特に、GaAs中では図1(a)に示される「変調ドーピング」と呼ばれる方法によって電子をドーピン

グすることで、非常に散乱の少ない電子を形成することができる。この方法では、界面付近の(Al,Ga)As層に不純物(Si)を添加すると、電子親和力の高いGaAs層に一部の電子が移動する。電子の伝導は不純物から離れた場所でおこるため、非常に散乱されにくく、二次元電子系の研究において最もよく用いられてきた。電子の散乱の少なさを示す指標として移動度というパラメータが使用されるが、例えば液晶ディスプレイに使用されるアモルファスシリコンでは $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度、コンピューターのトランジスタに使用される単結晶シリコンの移動度は $1,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ほどであるが、GaAsの二次元電子系は低温で $10,000,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1,2]という非常に大きな値が実現されており、電子が散乱なく進む平均自由行程は $10\text{ }\mu\text{m}$ に達する。このような状況下では電子は波としての性質が顕著に表れ、平均自由行程以下の微細構造では干渉などの現象を電気測定で観測することができる。また、後述するように低温強磁場中で量子ホール効果という、mm以上のマクロな試料でも、電子の波としての性質が顕著に表れた、非自明な量子現象も発現する。さらに、近年ではその長い電子コヒーレンスを用いて量子情報デバイス素子として用いる応用研究が広く行われている。

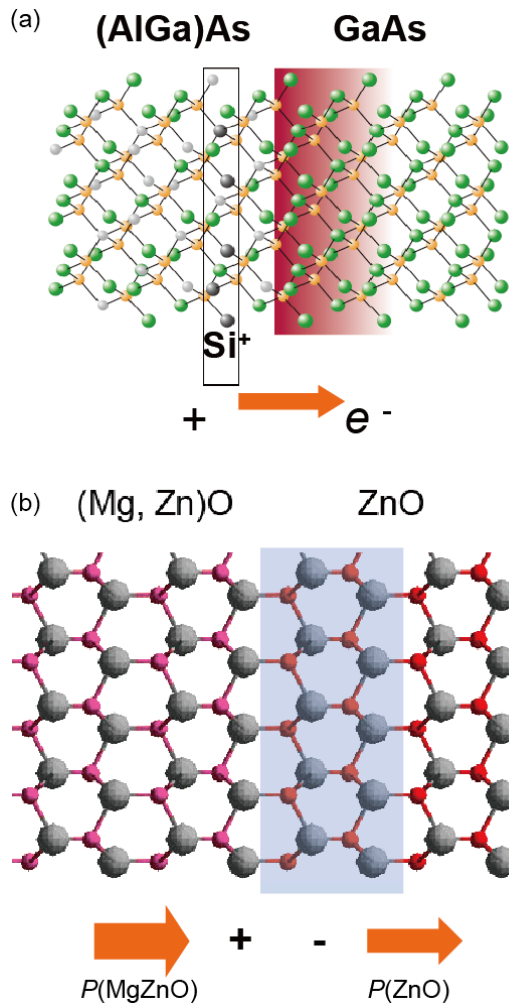


図1. (a) (Al,Ga)As/GaAs 界面への変調ドーピング。(b) MgZnO/ZnO 界面における分極不連続による電子ドーピング。

2. 酸化亜鉛二次元電子系

以上のように、Si や GaAs の二次元電子系は非常に清浄で、電子コヒーレンスを利用した実験に広く用いられてきた。それでは、他の物質系で同様の高移動度電子系の研究を進める意義はないのだろうか。物理学が求める普遍性からすれば、有効質量や誘電率などに物質固有の情報を繰り込むことで、単一の物質を研究すれば普遍的法則をすべて実験し尽せることが理想的である。しかしながら、一つの物質系で実現できる種々のパラメータは限られ、異なる物質系では定量的にだけでなく、定性的に異なる電子相が発現する可能性がある

る。ここでは本研究室で進めている、酸化亜鉛 (ZnO) を用いた二次元電子系の研究を紹介する。酸化亜鉛は 3.37 eV のワイドバンドギャップを持つ半導体であり、紫外線発光ダイオード作製を目的に極低不純物濃度の薄膜成長を行ってきた[3]。その作製技術を用いて、Mg を添加した ZnO と添加物のない ZnO の界面を作製すると界面に二次元電子ガスが蓄積していることが明らかとなった[4]。これは ZnO が反転対称性のない結晶構造を持つため、自発分極が発生し、MgZnO と ZnO の界面で分極量の不連続(ΔP)が生じるため、それを補償する量の電荷が自然に蓄積することに由来する。GaAs の変調ドーピングと異なり、キャリア生成に不純物のドーピングを必要としないため、より散乱体の少なく、清浄界面が作製できる可能性がある。我々の研究室では、薄膜作製技術を発展させ、きわめて不純物や欠陥の少ない MgZnO/ZnO 界面の作製が可能となった。図2に電子散乱時間(τ_r) および電子移動度($\mu = e\tau_r/m^*$) の温度依存性を年代別に示してある。2007年に 5,000 cm²/Vs 程度であった移動度は年々増加し、2011に 770,00 cm²/Vs まで達した[5,6]。この値は電子散乱時間の比較で GaAs の二次元電子系に迫

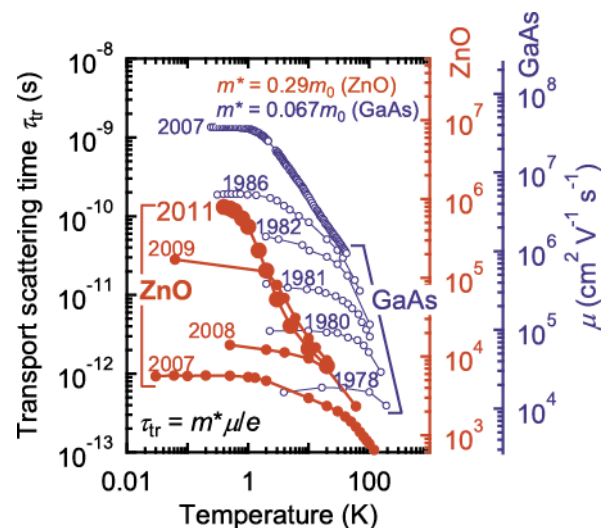


図2. ZnO および GaAs 二次元系の電子散乱時間の温度依存性。報告された年代別に示してある。右軸は各々の物質の移動度を示してある。

るものであり、ZnO 二次元電子系が十分に上述の二次元における電子相の研究に用いられることを示している。そこで、代表的な MgZnO/ZnO 試料の磁気輸送特性を、希釈冷凍機を用いて $T = 100$ mK で測定すると、図3で示されるように、量子ホール効果という現象が明瞭に観測された。量子ホール効果は磁場印加により、電子が円軌道を描く際、量子効果によって軌道が量子化されることに起因し、散乱が非常に少ない良質な試料でのみ観測される。量子ホール状態は電子濃度 n と磁束量子の数 $B(h/e)$ の比 $\nu = nh/eB$ (フィリングファクターと呼ばれる) が整数値のとき発現する (h : プランク定数、 e : 電気素量、 B : 磁場)。この量子ホール状態では縦抵抗 (R_{xx}) はゼロになり、ホール抵抗 (R_{xy}) は一定値を取ることが特徴である。 ν がいくつかの分数の値 (3.2, 4/3, 5/3 など) でも同様の現象がみられるが、電子相関に由来する分数量子ホール効果[7]という現象であり、ここでは詳細は省く。

以下では ZnO 二次元電子ガスの特徴に焦点を当てて行ったいくつかの研究を紹介する。本研究では ^4He 冷凍機、 ^3He 冷凍機、希釈冷凍機を目的に応じて使用し、いずれの実験においても液体 He および液体窒素の供給を低温センターより受けた。

3. 二次元電子系における電子相関

半導体の物理はバンド理論という 1 電子近似に立脚しており、デバイスの機能設計をしやすいこ

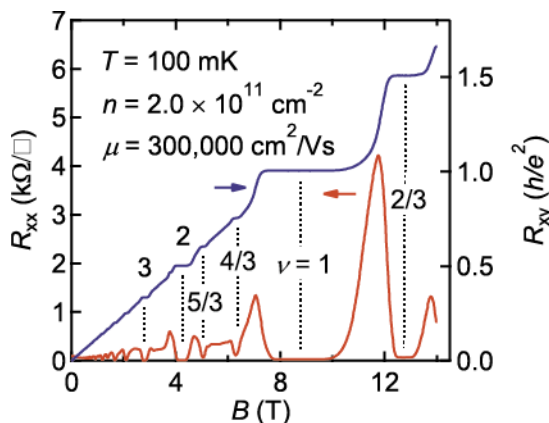


図3. MgZnO/ZnO 二次元電子系の $T = 100$ mK における磁気抵抗 (R_{xx}) とホール抵抗 (R_{xy})。

とが特徴である。一方、電子相関は理論的には非常に扱いづらいことが特徴であるが、非自明な現象を引き起こすことが多くある。二次元電子系における電子相関の強さ (r_s) は、電子の運動エネルギーであるフェルミエネルギー (E_F) に対するクーロンエネルギー (E_C) の比であり、 $r_s = E_C/E_F \propto m^*/(\epsilon n^{1/2})$ と表される。物質固有の有効質量と誘電率が決まれば、電子濃度が小さいほど電子相関が強くなるという、直観に反する形をしているが、これはフェルミエネルギーとの比を取ったためであり、物理現象の理解にはこの指標が正しい結果を与える。図4に種々の半導体における二次元電子系の電子散乱時間 (τ_r) と電子相関の強さ (r_s) の関係を示す。散乱時間では GaAs が最も長いですが、 $r_s \approx 10$ となる強相関的な領域では ZnO 二次元電子系の散乱時間が最も長く、相関の強い二次元電子の研究に ZnO が適していることが明らかである。これは有効質量がバルク値で GaAs は $0.067m_0$ (m_0 : 自由電子の質量) であるのに対し、ZnO は $0.29m_0$ と大きな値を取ることに起因する。

電子相関は古典的にはクーロン相互作用であり、引力や斥力のみを生じるが、量子論ではパウリの排他律によりさらに交換相互作用が生じ、磁性を発現する源となる。その兆候としてはスピン感受率の増大が代表的である。本研究ではコインシデ

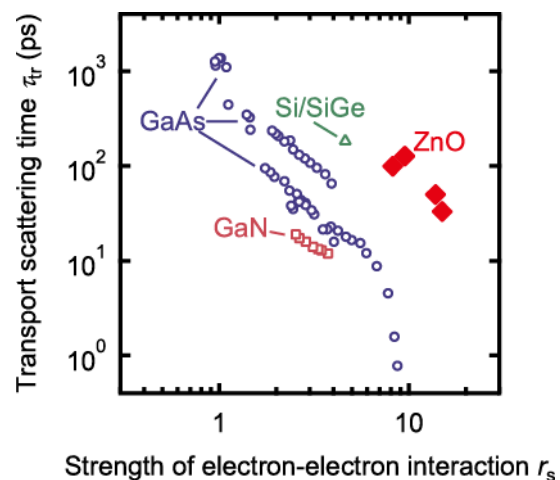


図4. 種々の半導体における高移動度二次元電子系の電子散乱時間 (τ_r) と電子相関の強さ (r_s) の関係。

ンスの方法という手法を用いて ZnO 二次元電子系のスピン感受率を測定した。測定の概要は以下のようになる。図 5 (a) に示されるように、試料面 (2 次元電子面) を磁場印加方向から θ 傾けた状態で磁気抵抗測定を行う。このとき、電子の軌道運動の量子化 (E_C) とスピン分裂 (E_Z) によるエネルギー準位は図 5 (b) のように描かれる。 E_Z は磁場の絶対値 (B_{tot}) に比例し、 E_C は磁場の 2 次元面に垂直な成分 ($B_{\perp} = B_{tot} \cos \theta$) に比例するため、 E_C を一定の状態に対し θ を変化させると図 5 (b) のように $1/\cos \theta$ に比例しスピン分裂が増大する。抵抗の磁気振動はある θ の位置で図 5 (b) の縦方向のエネルギーをスキャンすることに相当し、準位をよぎるごとに抵抗が振動する。ここで特定の角度において準位が交差し準位数が半分になる点があり、振動の周期は倍になる。この状況をコインシデンスと呼び、 $E_Z/E_C = g^* m^*/2 \cos \theta = i$ (integer) の条件を満たす時に起こるため、この角度からスピン感受率 $g^* m^*$ を求めることができる。実際に $n = 8.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の試料について磁気抵抗振動の θ 依存性を測定した結果を図 5 (c) に示す。ほとんどの角度の場合、すべての整数フィリングファクターの位置でディップを示すが、 $\theta = 57.12^\circ$ などある特定の角度においては振動周期が倍になることが観測された。この角度からスピン感受率 $g^* m^*$ を見積もった結果を電子濃度に対し図 5 (d) にプロットした。 10^{12} cm^{-2} を超える電子濃度ではバルク値 ($g_b m_b = 0.56$, $g_b = 1.93$, $m_b = 0.29$) の 2 倍程度であるのに対し、 $2.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ まで電子濃度を減少させるとバルク値の 4 倍程度まで増加した。有効質量を磁気抵抗振動の温度依存性より別途見積もると電子濃度に大きく依存せず、およそバルク値と同等であった。そのため、スピン感受率の増大は g 因子の増大に起因することが明らかとなった [8,9]。このような g 因子の増大は交換相互作用の増大に基づくと考えられ、さらに電子相関を強くすると自発的に強磁性転移を引き起こすことが計算により示唆されている。今まで二次元の希薄電子系で強磁性

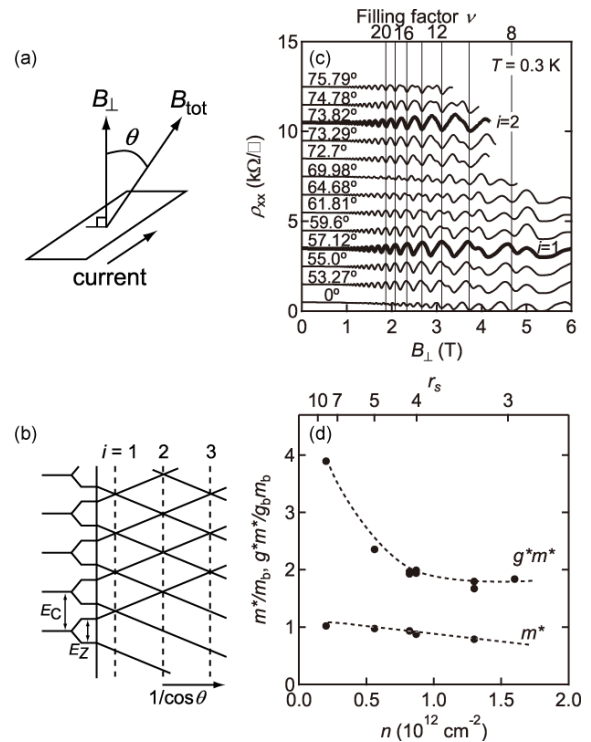


図 5. (a) コインシデンス測定のジオメトリ。(b) 試料を回転させた時の軌道運動の量子化 (E_C) とスピン分裂 (E_Z) のエネルギー準位を表している。(c) 試料を回転させながら測定した ZnO 二次元電子系の磁気抵抗振動。(d) コインシデンスの方法により求めたスピン感受率 ($g^* m^*$) と別途抵抗振動の温度依存性より求めた有効質量 m^* の電子濃度。ともにバルクの値 ($g_b m_b$ および m_b) との比でプロットしてある。

転移を示唆する結果は報告されているものの、まだ確証は得られていない状況である。ZnO 二次元電子系はこのような相関に由来する現状の観測には適しており、より高品質な二次元電子系を作製することで、より低濃度領域での測定も可能となり、電子相関に由来する新たな現象の発現が期待できる。

4. スピン緩和時間

酸化亜鉛二次元電子系の特徴として強い電子相関の他に、弱いスピン軌道相互作用があげられる。スピントロニクス応用においてはスピンの操作や生成、検出が主な課題であるが、スピン軌道相互

作用を用いることでそれらが可能であることが近年実証されており、代表的には(In)GaAs系の二次元電子系において研究されている。一方、スピン軌道相互作用は強すぎるとスピンの情報を緩和してしまうため、スピンの情報を転送したり蓄えたりする場合には、逆に阻害する要因になる。もう一つのスピン緩和を与える要因として核スピンと電子スピンの相互作用がある。核スピンの密度は元素の同位体に固有のものであり、GaAsは100%の同位体が核スピンをもつのに対し、ZnOはおよそ4%のZnの同位体のみ核スピンを持つため長いスピン緩和時間が期待できる。そこで我々は電子スピン共鳴を用いて酸化亜鉛二次元電子系のスピン緩和時間を実験的に求めることを試みた。特に、二次元電子系はバルクに比べ電子数が非常に少ないため、抵抗変化によって共鳴を検出する方法を採用した。この方法ではマイクロ波を試料に照射し、磁場を掃引することでスピン分裂とマイクロ波のエネルギーが一致した時、スピンフリップが引き起こされ、抵抗に変化が現れることを利用しており、共鳴磁場とその半値幅よりスピン緩和時間が求められる。本実験ではおよそ20 GHzから40 GHzのマイクロ波を用いたが、そのうちいくつかの測定例を図6(a)に示す。マイクロ波を照射し磁場を掃引すると、ちょうど共鳴を引き起こす磁場において抵抗のピーク又はディップが観測された(グラフにはマイクロ波が照射されていない時の抵抗と照射された時の抵抗の差を ΔR_{xx} としてプロットしてある)。この共鳴曲線をローレンツ曲線でフィッティングすることにより半値幅 ΔB を求め、

$$T_2 = 2\hbar / g^* \mu_B \Delta B$$

によりスピン緩和時間を求めた。ここで \hbar はプランク定数/2 π 、 g^* は有効 g 因子、 μ_B はボーア磁子である。図6(b)に T_2 を共鳴磁場に対してプロットした。磁場によってばらつきがあるものの、およそ10 ns程度、最長27 nsというスピン緩和時間

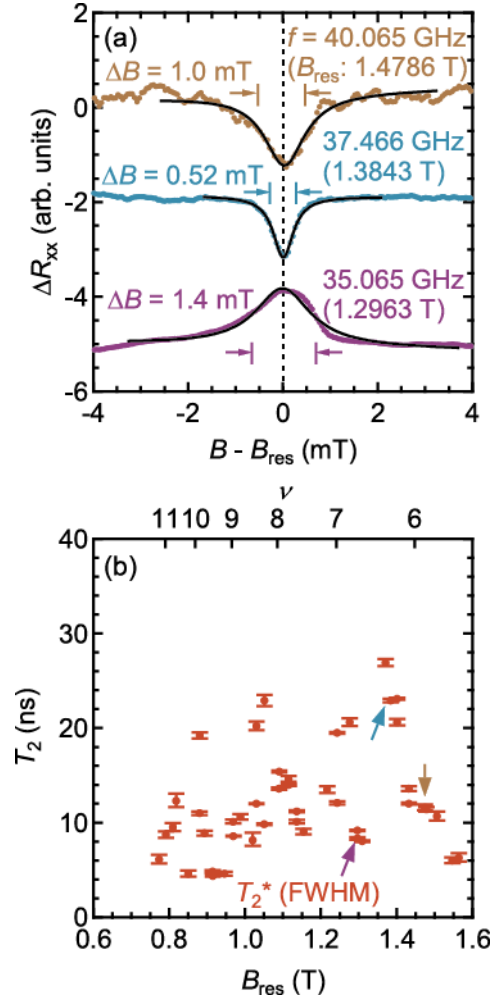


図6. (a) 酸化亜鉛二次元電子系に対する抵抗検出型電子スピン共鳴の測定例。(b)共鳴の半値幅より見積もったスピン緩和時間(T_2)の共鳴磁場依存性。矢印は(a)において得られたデータ点を示す。

が得られた[10]。この値を他の半導体と比較すると、GaAsの二次元電子系では同様の電子スピン共鳴の実験により7 nsというスピン緩和時間が得られている。一方、Siの二次元電子系では低電子濃度領域で最大100 nsという値が得られており、非常に長いスピン緩和時間を示す。しかしながら、ZnO二次元電子系もSiに次ぐスピン緩和時間を示しているため、今後電子濃度の最適化や外部電場に対する制御性も含めた検討が必要である。

5. 今後の展望

二次元電子系の研究はSiから始まりGaAsなど

化合物半導体で長く行われてきたが、近年グラフィエンやトポロジカル絶縁体絶縁体といった新たな物質系で新規現象が次々と発見されている。その中でも酸化亜鉛二次元電子系の特徴は上述の大きなスピン感受率や長いスピン緩和時間など、スピン機能性に富んでいることである。このようなスピンの効果は量子ホール効果の分野では今まで摂動として扱われてきたが、酸化亜鉛ではスピンの自由度が基底状態をも変えてしまう可能性をはらんでおり、新規量子現象観測が期待できる。一方、現在盛んに研究されているスピントロニクス分野においても、二次元電子系は重要な役割を果たしており、上述の研究結果に基づくと酸化亜鉛ではスピンの生成、転送やスピン情報の保存まで一つの物質で実現できる可能性があり、今後の発展が望まれる。

ここで紹介した研究はデニス・マリエンコ博士（理化学研究所）、塚崎敦博士（東北大学）、寺岡総一郎博士（低温センター）、大岩顕博士、樽茶清悟博士（工学系研究科物理工学専攻）との共同研究である。また、本研究は低温センターより供給された寒剤を使用しており、この場を借りて深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] L. Pfeiffer and K. W. West, *Physica E* **20**, 57 (2000).
- [2] V. Umansky, M. Heiblum, Y. Levinson, J. Smet, J. Nübler, and M. Dolev, *J. Cryst. Growth* **311**, 1658 (2009).
- [3] K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takmizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaiike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 013501 (2010).
- [4] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, and M. Kawasaki, *Science* **315**, 1388

(2007).

- [5] J. Falson, D. Maryenko, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Express*, **4**, 091101 (2011).
- [6] D. Maryenko, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Onoda, H. Aoki, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 186803 (2012).
- [7] A. Tsukazaki, S. Akasaka, K. Nakahara, Y. Ohno, H. Ohno, D. Maryenko, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *Nature Mater.* **9**, 889 (2010).
- [8] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, T. Gokmen, J. Shabani, and M. Shayegan, *Phys. Rev. B* **78**, 233308 (2008).
- [9] Y. Kozuka, A. Tsukazaki, D. Maryenko, J. Falson, C. Bell, M. Kim, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. B* **85**, 075302 (2012).
- [10] Y. Kozuka, S. Teraoka, J. Falson, A. Oiwa, A. Tsukazaki, S. Tarucha, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. B* **87**, 205411 (2013).

著者紹介



氏名：小塚 裕介

専門分野：酸化物エレクトロニクス



氏名：フォルソン ジョセフ

専門分野：酸化物エレクトロニクス



氏名：川崎 雅司

専門分野：酸化物エレクトロニクス

異方的格子歪みを受けたハーフメタルマンガン酸化物薄膜の Ru 置換による保磁力増大効果

理学系研究科・化学専攻 固体化学研究室
重松 圭、近松 彰、長谷川 哲也

ペロブスカイトマンガン酸化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) は、室温以上のキュリー温度を持つハーフメタル特性を持ち、トンネル磁気抵抗素子などへの応用が期待されているが、保磁力が極めて小さいという欠点がある。これに対して我々は、Mn サイトへの Ru 置換による効果と、斜方晶 NdGaO_3 基板から誘起される一軸磁気異方性の効果に着目し、これら両方の効果が LSMO の保磁力上昇に協力的に作用することを見出した結果を紹介する。

1. はじめに

近年の物質作製ならびに微細加工技術の進展により、ナノスケールのデバイスが研究・実用化の対象となっている。このような系ではしばしば、電子のもつ2つの自由度、すなわち電荷とスピンの相互に絡んだ現象が顕著になる。これら電荷とスピンを双方とも制御し、新たな電子機能を創出することを目的とするスピントロニクスが、精力的な発展を見せている。

スピントロニクス材料において最も関心をもたれる性質の一つに「ハーフメタル」が挙げられる。ハーフメタルとは、一方のスピンはフェルミ準位上に電子状態を有する金属的な電子状態を持つものに対して、もう一方のスピンのについてはフェルミ準位上に状態密度がない半導体的な電子状態を有する。このため、ハーフメタルから供給されるキャリアはすべて、片方のスピンだけを有することになり、電荷とスピンの双方を制御する際に利点となる。従って、ハーフメタル性を有する物質はスピントロニクスにおいて重宝される。

ハーフメタルはキュリー温度より高い温度では磁気秩序を失うので、ハーフメタル材料を使ってデバイスを実際に動作させるには、室温以上のキュリー温度を持つことが必要である。この条件を

満たす物質はあまり多くは知られていないが、この一例に本研究で着目するペロブスカイトマンガン酸化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) がある。LSMO は、La と Sr の組成比によって物性が顕著に変化し、Sr が 30–40%のときに最も高いキュリー温度 ($T_c \sim 370$ K) を示す[1]。またそのハーフメタル特性についてはスピン分解光電子分光法で検証されているほか[2]、デバイスに組み込まれた際に動作することをもって確かめられている[3]。

しかしながら、LSMO をスピントロニクス材料として活用するためには、その特性に解決すべき問題点が残っている。そのひとつが、LSMO の保磁力 (H_c) が極めて小さいことである。例えばペロブスカイト薄膜の基板として多く使用される SrTiO_3 (STO) (001) 上の薄膜においては、保磁力の大きさは $H_c \sim 30$ Oe (4 K) に留まる。このため、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 単独ではトンネル磁気抵抗素子のような保磁力差を要するデバイスへの応用が困難である。そこで我々は、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の格子歪みと元素置換の効果を利用し、薄膜そのものの保磁力を向上させることを目的とした。

2. 保磁力改善の方策・実験方法

LSMO の保磁力を向上させるため我々は、(1) Mn サイトへの Ru 置換効果、(2) NdGaO₃ (NGO) (110) 基板からの異方的歪みの利用、の 2 点に着目した。

まず、(1)の Mn サイトへの Ru 置換による保磁力増大効果について述べる。先行研究では、多結晶焼結体の試料 [4] や STO (001) 上の La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 薄膜において、Ru 置換による保磁力増大が報告された[5]。この起源は、類似の物質である La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_{2-y}Ru_yO₇ の X 線磁気円二色性分光の結果から示唆されるように、Mn-Ru 間の酸素を介した反強磁性的な相互作用にあると考えられる[6]。しかし、STO 基板上的 LSMO 薄膜について、スピン分解走査型電子顕微鏡で磁区構造を観測した結果、巨視的には[100]方向の容易磁化を持つにもかかわらず、より微視的には[110]方向へ磁化が含まれていることが観測された[7]。これは保磁力増強の観点からすると、異方性エネルギーによる寄与が取り込まれていないと解釈できる。

上記を踏まえ、我々はさらに(2)の格子歪みの効果に着目した。図 1 に、NGO (110) 基板と LSMO 薄膜との格子整合の様子を示す。NGO は斜方晶であることから、面内の 2 辺を成す[001], [1 $\bar{1}$ 0]の格子定数がわずかに異なるため、格子整合によって LSMO 薄膜の(001)面も正方形から長方形へと歪みを受ける。この異方的歪みに起因して、一軸磁気異方性が発現し保磁力も増大する[8]。この一軸磁気異方性により薄膜の容易軸を固定した上で Ru を導入することにより、保磁力増大の相乗効果を狙った。

薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法を用いた。薄膜の原料となる多結晶焼結体には La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}Ru_yO₃ (LSMRO) ($y=0, 0.05, 0.1$) を、基板には原子レベルで平坦な NGO (110)・STO (001)を準備し、超高真空チャンバーに導入した。

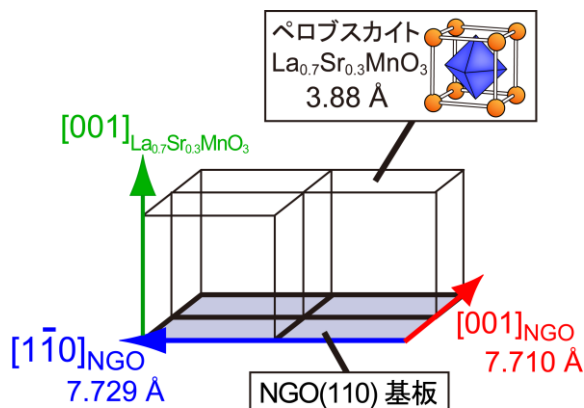


図 1 . ペロブスカイト LSMO と斜方晶 NdGaO₃(110)面の格子整合の模式図

酸素分圧、基板温度を制御した状態で、多結晶体にパルスレーザーを照射し、プラズマ化した原料を基板に堆積させ、膜厚 30 nm の Ru 置換 LSMO 薄膜を作製した。薄膜の結晶構造を X 線回折法 (XRD)、表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM)、電気抵抗率を 4 端子法によって評価した。薄膜の磁化特性の測定は超伝導量子磁気干渉素子 (SQUID) 磁束計によって行った。特に、NGO 基板上的薄膜の磁気ヒステリシスの測定については、Ru の置換量に対する保磁力・面内磁気異方性の変化を評価するため、外部磁場の印加方向を NGO[001], [1 $\bar{1}$ 0]と変えながら磁化測定を行った。

3. 結果と考察

まず、LSMO 薄膜の結晶構造と表面・電気特性について述べる。図 2(a)には $y=0, 0.05, 0.1$ のそれぞれにおける LSMRO / NGO(110)の 002 ピーク周辺の 2θ パターンを示す。NGO 基板の低角側に LSMRO 薄膜からの回折が現れており、 y の値が大きくなるにつれてピークの頂点が低角側にシフトしている様子が見取れる。このピークから LSMRO 薄膜の面直格子定数を算出すると、3.902 Å ($y=0$)、3.913 Å ($y=0.05$)、3.923 Å ($y=0.1$)であった。この格子定数の増大は、Mn サイトによりイオン半径の大きい Ru が置換されたこと

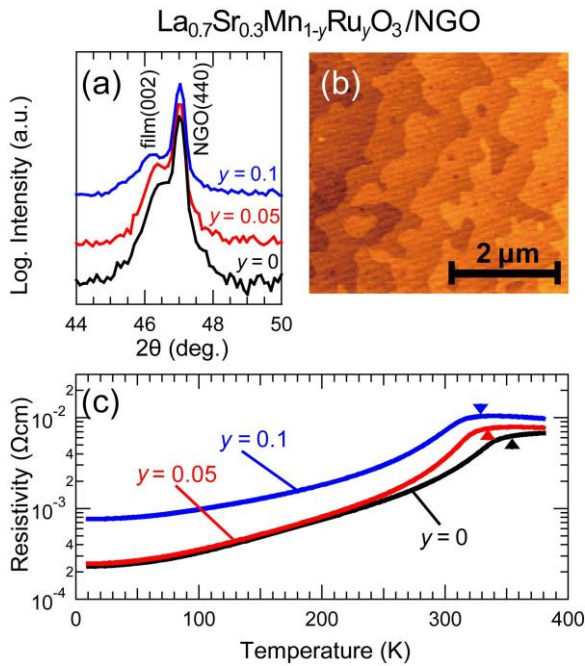


図 2. (a) LSMRO($y = 0, 0.05, 0.1$) / NGO(110) 薄膜の 002 ピーク周辺の XRD 2θ パターン (b) LSMRO($y = 0.1$) / NGO 薄膜の AFM 像 (c) LSMRO($y = 0, 0.05, 0.1$) 薄膜の電気抵抗率の温度依存性 [10]

の反映と考えられる。また 2 次元検出器を用いた 2θ 測定により、LSMRO 薄膜が基板上にコヒーレント成長していることも確認した。このことと格子定数の系統的な変化を合わせて考えると、今回の実験では LSMO 薄膜に Ru を 10% の範囲まで固溶させた単結晶薄膜が得られたと結論できる。

図 2(b)には $y = 0.1$ の薄膜の AFM 像を示す。表面に目立った析出は観察されず、明瞭なステップテラス構造が確認できる。1 ステップの高さは約 0.4 nm であり、LSMO の単位格子の大きさによく一致する。なお、同様の結果は $y = 0, 0.05$ でも確認された。

図 2(c)にはそれぞれの Ru 置換量に対する電気抵抗率の温度依存性 ($\rho \cdot T$) を示す。また、SQUID 磁束計による磁化の温度依存性から確定した T_c を三角で同じ図内に示す。 T_c と $\rho \cdot T$ のキック (金属絶縁体転移) に一致が見られるが、これは

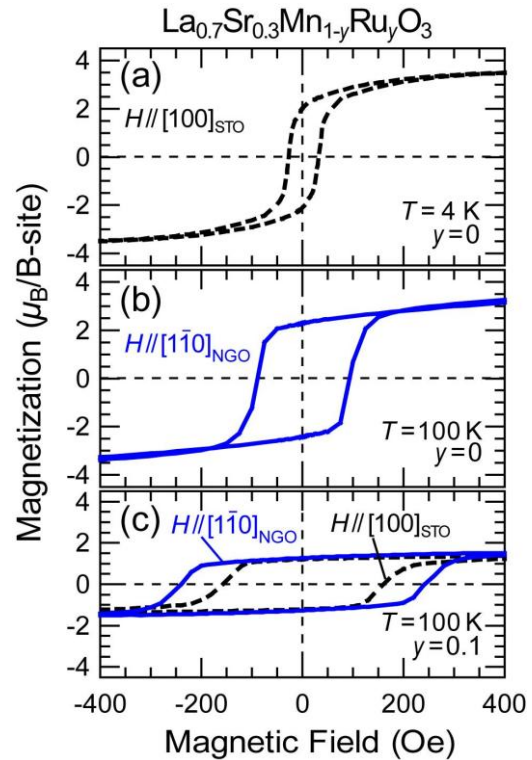


図 3. 面内磁化の外部磁場依存性: (a) LSMRO($y = 0$) / STO(001), 測定温度 4 K (b) LSMRO($y = 0$) / NGO(110), 測定温度 100 K, (c) LSMRO($y = 0.1$) / STO(001)ならびに LSMRO($y = 0.1$) / NGO(110), 測定温度 100 K [10]

Mn(Ru)サイト間の二重交換相互作用に由来しペロブスカイトマンガン酸化物に広く見られる性質である。Ru の置換量 y が増加するにつれて、電気抵抗率が上昇しキュリー温度がわずかに減少しているのは、Ru の導入により LSMO のホールが減少しているためと考えられる。しかし、Ru を 10% 導入した試料でも室温強磁性体は維持されている。

図 3 には、 $y = 0, 0.1$ における STO・NGO 基板上の磁化の外部磁場依存性 ($M-H$) を示す。NGO 基板におけるデータは、面直容易軸に対応する NGO $[1\bar{1}0]$ に平行に外部磁場を印加した結果を示している。まず $y = 0$ に対応する図 3(a)と図 3(b)を比較すると、STO 基板上の薄膜が保磁力 $H_c \sim 30$ Oe (4 K)であるのに比べて、NGO 基板上の薄膜では 90 Oe(100 K)を示した。後者の保磁力は、さら

に低温にした場合には増大すると予想されるが、NGO 基板中の Nd に由来する常磁性成分が巨大になるため測定はできなかった。この保磁力増大は格子ひずみに誘起された磁気異方性エネルギーに起因するものである。次に、図 3(b) と図 3(c) を比較すると、NGO 基板上的 LSMO 薄膜に Ru を 10% 置換することで保磁力が 90 Oe から 250 Oe に増大している。この保磁力増大は Mn-Ru 間の反強磁性相互作用の結果である。さらに、LSMRO ($y=0.1$) 薄膜について STO・NGO 基板で比較しても、NGO 基板上的薄膜のほうがより大きい保磁力を示した。以上のことから、異方性格子歪みと Ru 置換の 2 つの保磁力増大効果が LSMO に協力的に作用していることがわかる。一方、飽和磁化は 10% の Ru 置換により $3.6 \mu_B/\text{B-site}$ から $1.8 \mu_B/\text{B-site}$ へと減少している。これは電気抵抗率の上昇と同様に、Ru による電子ドーピングが飽和磁化の減少に影響していると考えられる。

Ru の置換に伴う LSMO/NGO の面内異方性の変化を確認するために、各 Ru 置換量 y について、外部磁場の印加方向を NGO[001], $[1\bar{1}0]$ と変えて磁気ヒステリシスを測定した。結果を図 4 に示す。ヒステリシス曲線からはいずれの y についても $[1\bar{1}0]$ (青) が容易軸に対応する。これは Ru を置換した LSMO も面内の一軸異方性を維持していることが見て取れる。すなわち、置換された Ru は Mn と同じく、結晶格子の面内長手方向に平行な容易軸を持っていると考えられる。この結果は、格子歪みを受けた SrRuO_3 の磁気異方性にて、磁化容易軸がつねに格子の長手方向に平行になった事例からも支持される[8]。また、容易軸・困難軸に対応する保磁力は Ru 置換量 y に対して単純な振る舞いではないが、図 4(b) のように容易軸と困難軸の保磁力比を取ると単調な増大が見て取れる。以上の挙動の説明として、Mn と Ru のスピンの容易軸が、NGO 基板からの格子歪みによって $[1\bar{1}0]$

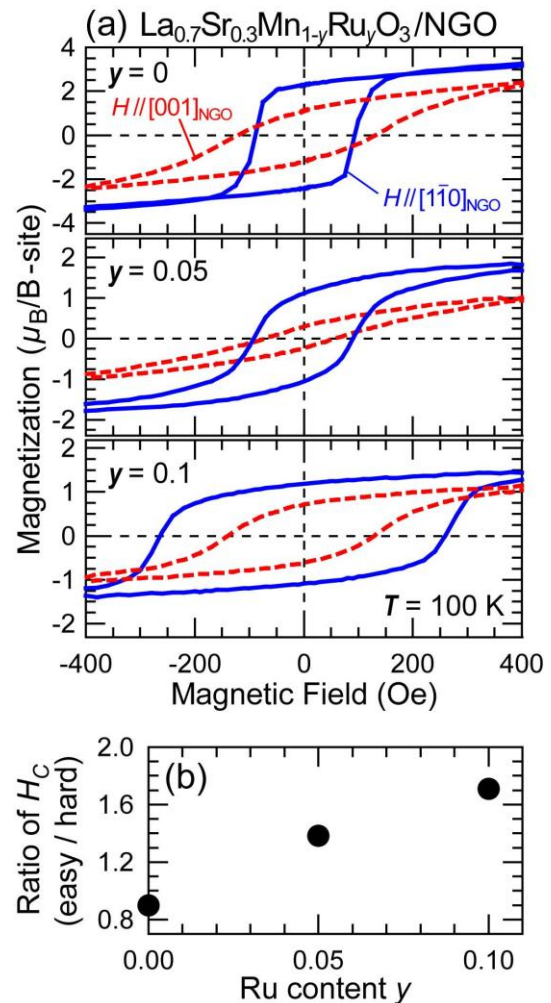


図 4. 100 K で測定した LSMRO ($y=0, 0.05, 0.1$) / NGO の面内磁化の外部磁場依存性：外部磁場の向きは、NGO $[1\bar{1}0]$ に平行 (青線) ならびに NGO $[001]$ に平行 (赤線) である。(b) Ru 置換量 y に対する保磁力比 (容易軸/困難軸) のプロット[10]

方向に平行に安定化された結果、両者の反強磁性的相互作用がさらに強まり、保磁力増大につながったと結論付けられる[9]。

4. おわりに

以上本稿では、LSMO 薄膜の非常に小さい保磁力を向上させる方策として、斜方晶 NGO 基板から異方的な格子歪みを受けた LSMO に Ru を置換した薄膜を作成し、その保磁力と磁気異方性について調べた結果を述べた。保磁力については、STO 基板上 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ が ~ 30 Oe であるのに対し、

NGO 基板上 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜では 100 K において保磁力が 250 Oe に達する結果を得た。また、NGO 基板からの異方的格子歪みに起因する面内一軸磁気異方性が、10%の Ru 置換によっても保たれていることがわかった。今回の結果では NGO の格子歪みの効果と Ru 置換効果が LSMO の保磁力向上に協力的に作用している点が重要である。

近年のスピン트로ニクスデバイスの研究では、登場する材料も金属／半導体、無機材料／有機材料の隔てが無くなりつつあり、それにあわせてデバイスの構造も多様な設計がなされるようになってきている。本薄膜の増強された保磁力と面内磁気異方性は、設計自由度が高い平面型デバイス構造に活用できるのではないかと考えられる。

最後になりましたが、本研究における電気抵抗率の温度依存性ならびに磁気特性の評価は、東京大学低温センターの共同利用装置を利用させていただいたほか、研究室内の装置運用に際しても平時より寒剤を供給していただいております。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [2] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [3] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J. P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [4] L. M. Wang, J. H. Lai, J. I. Wu, Y. K. Kuo, and C. L. Chang, *J. Appl. Phys.* **102**, 023915 (2007).
- [5] H. Yamada, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 192505 (2005).
- [6] F. Weigand, S. Gold, A. Schmid, J. Geissler, E. Goering, K. Dörr, G. Krabbes, and K. Ruck, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2035 (2002).
- [7] M. Konoto, H. Yamada, K. Koike, H. Akoh, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 252503 (2008).
- [8] H. Boschker, M. Mathews, E. P. Houwman, H. Nishikawa, A. Vailionis, G. Koster, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, *Phys. Rev. B* **79**, 214425 (2009).
- [9] C. U. Jung, H. Yamada, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2590 (2004).
- [10] K. Shigematsu, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **111**, 07B102 (2012).

著者紹介



氏名：重松 圭

専門分野：固体化学、酸化物エレクトロニクス



氏名：近松 彰

専門分野：固体化学、表面・界面物性、電子分光



氏名：長谷川 哲也

専門分野：固体化学

β₂ アドレナリン受容体のシグナル伝達機構の解明

薬学系研究科・薬科学専攻 生命物理化学教室

幸福 裕、上田 卓見、奥出 順也、白石 勇太郎、近藤 啓太、嶋田 一夫

Gタンパク質共役型受容体は、多くの重要な生理機能を担っており、現在市販されている医薬品の約1/3はGPCRを標的とする。リガンドが標的GPCRを活性化する程度はefficacyと呼ばれており、efficacyがリガンド毎に異なることは、GPCRを標的とした創薬の上で重要である。しかし、様々なリガンドが結合したGPCRの結晶構造が解かれているにもかかわらず、リガンドごとにefficacyが異なる機構は不明であった。本稿では、代表的なGPCRであるβ₂アドレナリン受容体(β₂AR)が、二つの不活性型と活性型の動的構造平衡状態にあり、結合するリガンドに応じて各状態の割合が異なっており、活性型の割合がefficacyを決定していることを、NMRにより明らかにした研究を紹介する。

Gタンパク質共役型受容体(GPCR)は、7回膜貫通型の構造を持つ、真核生物における最大の膜タンパク質ファミリーである。GPCRは、シナプスの神経伝達物質や血中のホルモン、および体外の光や感覚刺激物質の受容体であり、多くの重要な生理機能を制御する。また、現在市販されている医薬品の約1/3は、GPCRを標的とする。これらのリガンドは、GPCRを介して、Gタンパク質やβ-アレスチンをはじめとする様々な細胞内エフェクター分子を活性化または不活性化する。

GPCRリガンドが標的GPCRを活性化する程度はefficacyと呼ばれており、各リガンドのefficacyは以下のように異なることが知られている。GPCRは、リガンド非存在下でもGタンパク質を弱く活性化することが知られており、この活性はbasal activityと呼ばれている(Fig. 1)。basal activityを阻害するリガンドは逆アゴニストと呼ばれており、basal activityを変化させないリガンドはアンタゴニストと呼ばれている。また、標的GPCRを完全に活性化するリガンドは、完全アゴニストと呼ばれている。一方、標的GPCRを完全アゴニストよりも弱く活性化する、部分アゴニストと呼ばれるリガンドが存在することが知られて

いる。このようなefficacyの違いは薬効に影響することが知られている。例えば、代表的なGPCRであるβ₂アドレナリン受容体(β₂AR)の場合、完全アゴニストは部分アゴニストよりも急性の喘息に対してより有効である一方、より強い副作用を引き起こすと考えられている。

これまでに様々なリガンドに結合したβ₂ARの結晶構造が明らかになっている[1,2]。しかし、リガンドごとにefficacyが異なる機構は明らかではなかった。本稿では、我々が、β₂ARを解析対象として、シグナル伝達に直接関与する膜貫通領域の構造を、様々なリガンド存在下でNMRを用いて解析することで、efficacyの違いが生じる機構を明らかにした研究を紹介する[3]。

最初に、バキュロウイルス発現系を用いて、昆虫細胞にβ₂ARを発現させた。膜画分を調製した後、界面活性剤でβ₂ARを可溶化して、コバルトアフィニティーカラムおよびリガンドアフィニティーカラムにより精製した。SDS-PAGEおよびRIリガンド結合アッセイによる解析により、精製度は95%以上、活性割合は80%以上であることが示された。

β₂ARでは、9残基のメチオニンが分子全体に分

布しており、そのうち、M82、M215、M279は、逆アゴニストが結合した不活性化型の結晶構造と、完全アゴニストとGタンパク質が結合した活性化型の結晶構造では大きく異なるコンフォメーションを取っていた (Fig.1)。そこで、メチオニン残基のメチル基を利用して、各リガンドが結合した状態の β_2 AR の膜貫通領域の構造を NMR 解析することとした。

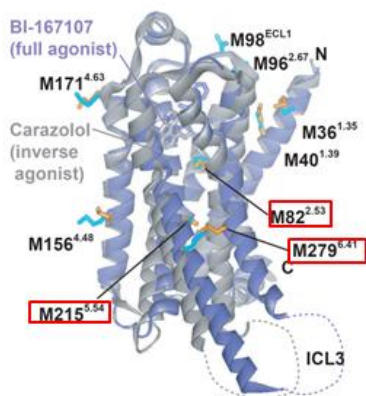


Fig.1 β_2 AR のメチオニン残基の分布。

逆アゴニストの carazolol が結合した状態の結晶構造 (PDB code: 2RH1) と、完全アゴニストの BI-167107 と G タンパク質が結合した状態の結晶構造 (PDB code: 3SN6) を、それぞれグレーと青色で表示して重ねあわせた。

逆アゴニスト結合状態のメチオニン選択標識 β_2 AR の NMR スペクトルでは、概ねメチオニン 9 残基に対応する数のシグナルが観測された

(Fig.2A)。このことは、 β_2 AR のメチオニン残基が、膜貫通領域を含めて観測可能であることを示している。完全アゴニスト結合状態のスペクトルでは、逆アゴニスト結合状態と比較して、いくつかのシグナルの化学シフト変化および消失していた (Fig.2B)。

次に、シグナルの重なりを解消するため、溶媒または膜に面した 4 残基のメチオニンを同時に変異した、4Met 変異体を作成した。この 4Met 変異体では、強度の大きい 4 個のシグナルが消失し、スペクトルが大きく簡略化された (Figs. 2C,D)。さらに、M82 に由来するシグナルを帰属するために、M82V 変異体のスペクトルを測定した (Figs.

2E, F)。逆アゴニスト結合状態の M82V のスペクトルでは、M82 変異を持たない β_2 AR のスペクトルと比べると、二つのシグナルが観測されなかった (Fig. 2C,E)。したがって、これら二つのシグナルが M82 に由来することが示された。以降では、これらのシグナルを M82^D および M82^U と呼ぶ (Fig.3)。また、完全アゴニスト結合状態の M82V のスペクトルでは、M82 変異を持たない β_2 AR のスペクトルと比べると、一つのシグナルが観測されなかった (Fig. 2D,F)。したがって、このシグナルが M82 に由来することが示された。この完全アゴニスト結合状態の M82 のシグナルの化学シフトは、逆アゴニスト結合状態の M82^D や M82^U とは異なっていた。以降では、完全アゴニスト結合状態の M82 のシグナルを M82^A と呼ぶ (Fig.3)。

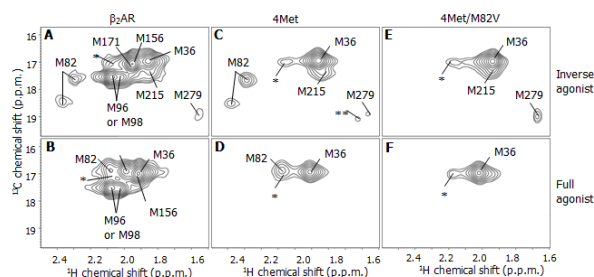


Fig.2 メチオニン選択標識 β_2 AR の NMR スペクトル。

A, C, E は逆アゴニスト (carazolol) 結合状態。B, D, F は完全アゴニスト (formoterol) 結合状態。C, D は 4Met 変異体, E, F は 4Met/M82V 変異体。アステリクスは、不純物および界面活性剤に由来する。

その他のシグナルも、同様にして帰属を行った。その結果、活性化状態と不活性化状態の結晶構造でコンフォメーションが異なる M82、M215、M279 (Fig.1) のシグナルにおいて、リガンド依存的に大きな化学シフト変化、またはシグナルの広幅化が生じていることが明らかとなった。このことは、活性化に伴う構造変化が観測されたことを示している。以降では、完全アゴニスト結合状態のシグナルが観測された、M82 に特に注目する。

メチオニン残基のメチル基の ^1H と ^{13}C の化学シフトは、それぞれ、環電流効果を含む周囲の環境と、 χ^3 -二面角に強く依存することが知られている [4] (Fig. 3)。M82^D および M82^U の化学シフトは、

逆アゴニストが結合した不活性型の結晶構造における M82 の周囲の環境や χ^3 -二面角と良く対応しており、M82^A の化学シフトは、完全アゴニストと G タンパク質が両方結合した活性型の結晶構造と良く対応していた。したがって、M82^U と M82^D は、G タンパク質と結合できない不活性な構造に対応して、M82^A は、G タンパク質と結合できる活性型に対応すると考えた。

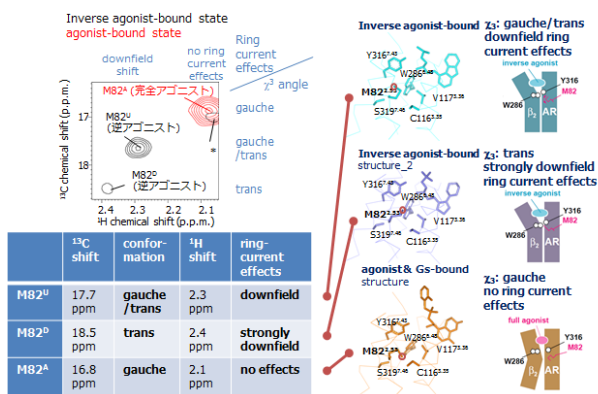


Fig.3 β₂AR の M82 の化学シフトと結晶構造の対応。

逆アゴニストの carazolol および timolol が結合した状態の結晶構造 (PDB ID: 2RH1, 3D4S)、および完全アゴニストと G タンパク質が結合した状態の結晶構造 (PDB ID: 3SN6) における M82 の周囲の環境と χ^3 -二面角は、それぞれ M82^U, M82^D, M82^A の化学シフトと良く対応する。

次に、β₂AR の構造と efficacy の関係を探るために、efficacy の異なる様々なリガンドが結合した状態の β₂AR の NMR スペクトルを取得した (Figs. 4A and C)。その結果、アンタゴニスト結合状態では、逆アゴニスト結合状態の M82^U および M82^D とは化学シフトが少し異なる二つのシグナルが観測された。弱い部分アゴニストや部分アゴニストが結合した状態では、M82^A と M82^U の中間の化学シフトを持つシグナルが一つ観測された。また、弱い部分アゴニスト結合状態の方が、M82^U に近い化学シフトを示した。

さらに、構造平衡の有無を調べるために、温度を 298 K から 283 K に下げて NMR 測定を行った。その結果、弱い部分アゴニストおよび部分アゴニストが結合した状態では、M82 のシグナルが少し

M82^U から遠ざかるように変化して、完全アゴニスト結合状態の M82^A シグナルは、M82^U から遠ざかるように変化した (Fig. 4B)。以上のような温度依存的な変化、および結合するリガンドの efficacy に対応した変化から、β₂AR が M82^D, M82^U, M82^A に対応する構造の間の平衡状態にあることが示唆された。

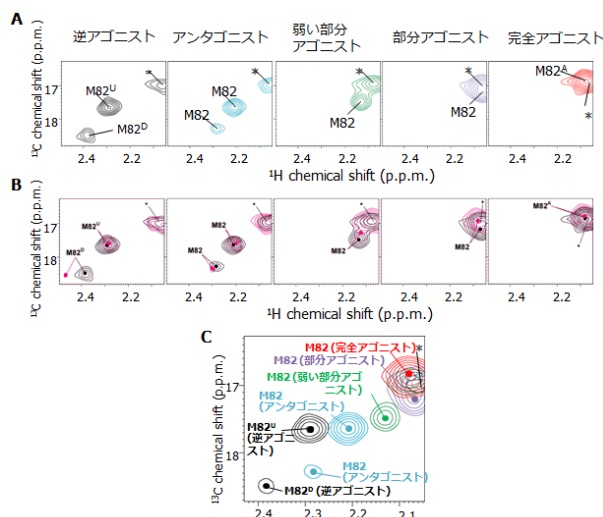


Fig.4 各リガンド結合状態の β₂AR の NMR スペクトル。

A. 298K における、逆アゴニスト (carazolol)、アンタゴニスト (alprenolol)、弱い部分アゴニスト (tulobuterol)、部分アゴニスト (clenbuterol)、完全アゴニスト (formoterol) が結合した状態の β₂AR の NMR スペクトル。B. 298 K におけるスペクトル (黒) と 283 K におけるスペクトル (赤) の重ねあわせ。C. A の重ねあわせ。

以上のことから、各リガンド結合状態において、β₂AR は、M82^D, M82^U に対応する不活性化型と、M82^A に対応する活性型の間の平衡にあり、活性型の割合が efficacy を決定していることが示された (Fig.5)。実際、NMR シグナルの線形解析により算出した、各リガンド結合状態における M82^A の割合と、各リガンド cAMP 濃度は良く対応していた。多くの Class A GPCR において、シグナル伝達に関わる、膜貫通領域の構造変化様式は共通していると考えられる。したがって、本研究の解析結果は、β₂AR を含む多くの GPCR のシグナル制御機構を解明する上で、普遍的な知見を与える。

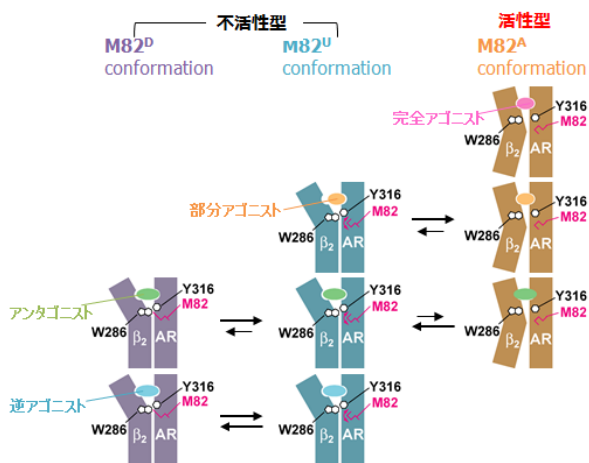


Fig.5 β_2 AR の efficacy を決定するメカニズム。

完全アゴニスト結合状態では、 β_2 AR は主に活性型の M82^A コンフォメーションを取る。部分アゴニスト結合状態では、 β_2 AR は主に M82^A と不活性型の M82^U コンフォメーションの平衡状態にある。アンタゴニスト結合状態では、 β_2 AR は少ない割合の M82^A と、二つの不活性型 M82^D および M82^U の平衡状態にある。逆アゴニスト結合状態では、 β_2 AR は主に M82^D と M82^U の平衡状態にある。

最後に、本研究の NMR 測定は、当研究室の Avance 800 (Bruker 社、磁場強度 18.7 T) を用いて行った。GPCR のような、濃度や安定性の低い試料の NMR 解析では、高感度、高分解能の NMR スペクトルを与える、本装置のような高磁場の NMR 装置が必須である。一方、本装置は、年間 4,000 L 近い多量の液体ヘリウムを必要とする。したがって、今回紹介したような研究では、大量の液体ヘリウムを安定かつ安価に供給することを可能とする低温センターが、必要不可欠である。

参考文献

- [1] D.M. Rosenbaum, V. Cherezov, M.A. Hanson, S.G. Rasmussen, F.S. Thian, T.S. Kobilka, H.J. Choi, X.J. Yao, W.I. Weis, R.C. Stevens, B.K. Kobilka, *Science* **318** 1266 (2007).
- [2] S.G. Rasmussen, B.T. DeVree, Y. Zou, A.C. Kruse, K.Y. Chung, T.S. Kobilka, F.S. Thian, P.S. Chae, E. Pardon, D. Calinski, J.M. Mathiesen, S.T. Shah, J.A. Lyons, M. Caffrey, S.H. Gellman, J. Steyaert, G. Skiniotis, W.I. Weis, R.K.

- Sunahara, B.K. Kobilka, *Nature* **477** 549 (2011).
- [3] Y. Kofuku, T. Ueda, J. Okude, Y. Shiraishi, K. Kondo, M. Maeda, H. Tsujishita, I. Shimada, *Nature Commun.* **3** 1045 (2012).
- [4] R.E. London, B.D. Wingad, G.A. Mueller, *J Am Chem Soc*, **130** 11097 (2008).

著者紹介



氏名 幸福 裕

専門分野 構造生物学

東京大学特別研究員（大学院薬学系研究科）。薬博。



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）。理博。

NMRによるコーヒー豆抽出物の非破壊分析

農学生命科学研究科・応用生命化学専攻 食品生物構造学研究室¹

日本学術振興会外国人特別研究員²

魏 菲菲^{1,2}、宮川 拓也¹、田之倉 優¹

核磁気共鳴法（NMR）は、簡単な前処理により穏やかな環境下での測定が可能なので、成分の変質、損失を最小限に抑えて、糖類、脂質、有機酸、アミノ酸等の化学的性質の異なる幅広い成分を1回の実験で測定できる手法である。NMR スペクトルは多くの情報を同時に含むことから混合物の「指紋」とも呼ばれ、食品科学においても様々な代謝物分析に応用されている。そこで、我々は世界で最も多くの国で飲用されている嗜好飲料であるコーヒーに注目し、NMR を用いてコーヒー豆抽出物の非破壊測定を行い、詳細なシグナル帰属を行った。さらに、品種・産地の異なる生豆および焙煎度の異なる焙煎豆の抽出物をプロファイリングし、NMR を用いてコーヒー豆抽出物の化学的特性を明らかにした。

1. はじめに

非破壊測定法という用語は、明確に定義されているものではないが、一般的には「対象とする試料に物理的・化学的処理を加えず、物質の組成・形状・機能が変化しない分析・測定法」として用いられている。非破壊分析法は、農業、食品科学及び医療など生物試料を扱う分野や化学分野では比較的新しい品質評価手法であり、従来の化学分析法と対比させて、物理的な手法を利用した分析・測定法に用いられることも多い。このため、分析・測定に際して切断や粉碎のような物理的前処理を施しても対象物の化学的特性が変化しない方法であれば非破壊分析法に位置づけられている。食品科学分野においては、機能性食品産業の発展に伴って、複雑な混合物に含まれている機能性成分の分析が注目されてきた。しかし、従来の分離や化学反応などを利用した一般的な分析法では、長い測定時間や複雑な測定方法のために、揮発性成分や不安定な成分の損失や変化などがなかなか避けられない。

核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance; NMR）は、核スピンをもつ核が磁場中でゼーマン

効果によりエネルギー準位の分裂を生じることにより、照射された電波を吸収する現象である。磁場中の原子核による電波の吸収・放出現象を利用し、原子・分子の運動状態やその環境についての情報を得ることができる。NMR でよく利用される核には¹H、¹³C、³¹P、¹⁵N などがあり、これらの NMR スペクトルを非破壊的に観測できる。NMR は、分子の化学構造に関する情報を得る手段として、有機化学、生物化学、食品科学分野において多く用いられ、極めて成熟した技術にまで発展している。NMR を利用した食品の非破壊分析では、この10年間で多くの応用の試みがなされてきた。

コーヒーは、世界中で愛飲されている代表的な飲料である。コーヒーの成分分析には、液体クロマトグラフィーや質量分析などの方法が適用され、これまでに多種多様な成分がコーヒーに含まれていることが報告されている。しかし、こうした従来の化学分析法では、対象物の成分を分離して解析を行うため、コーヒーの化学的特性がすでに失われた状態であることから、実際に口に入れるコ

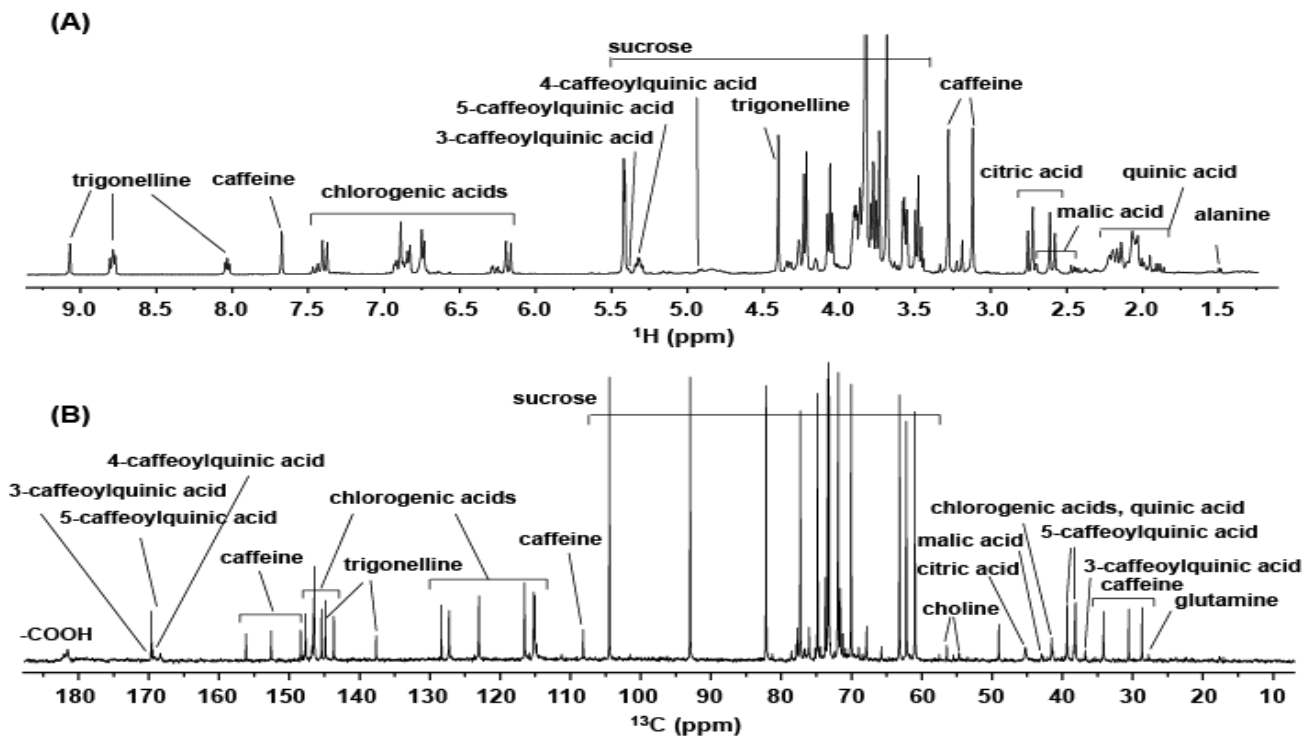


図 1. アラビカ種コーヒー生豆抽出物の(A) ^1H と(B) ^{13}C NMR スペクトル。

ーヒーとは成分情報が異なることが指摘されている。

Bosco ら[1]は NMR をコーヒーの成分混合物の分析に応用した。コーヒー豆を水で抽出して 1 次元 ^1H NMR スペクトルを観測した結果、水溶性成分のカフェイン、トリゴネリン、キナ酸などの主要成分の帰属に成功した。一方、Tavares ら[2]は 1 次元 ^1H , ^{13}C NMR 及び 2 次元 COSY, HSQC, HMBC スペクトルをコーヒーの成分混合物分析に応用し、カフェイン、トリゴネリン、キナ酸、クロロゲン酸の一種である 5-カフェオイルキナ酸 (5-*O*-caffeoylquinic acid; 5-CQA)、*N*-メチルピリジニウム、ギ酸などの 9 種類の成分帰属に成功した。これらの研究は NMR がコーヒーの混成成分分析に適用可能であることを示したが、コーヒーの NMR スペクトルで観測されたシグナルのうち 40~50%程度しか帰属されておらず、NMR による非破壊的なコーヒーの成分分析やコーヒーの品質管理などへの応用には、帰属が不十分だと考えられた。そこで、さらなるシグナル帰属により応用に向けた精度向上を目指し、我々は本研究を

開始した。

本研究では、前処理せずにそのままコーヒー豆抽出物の 1 次元・2 次元 NMR スペクトルを測定し、観測されたシグナルの帰属情報からコーヒー豆の成分を定性・定量的に分析するとともに、シグナルの緩和時間からコーヒー成分の状態を分析した。また、多変量解析法を適用することにより、コーヒーの化学組成に基づく焙煎変化を解明し、コーヒー豆の品種・産地などの非破壊鑑別法を確立することを目指した。これらの成果は、簡便かつ迅速なコーヒーの品質管理など将来的な産業界への応用のみならず、新規成分や栄養素の発見を伴うものであることから人々の健康への貢献も大いに期待できる。

2. NMR を用いたコーヒー生豆抽出物の成分分析

焙煎によりコーヒーの成分がどのように変化するかを明らかにするためには、コーヒーの出発点である生豆の成分組成が分かっているなければならない。また、生豆の成分情報は生豆の品種及び産

地を鑑別する際にも必要な最も基本的な情報である。そこで、我々はアラビカ種生豆抽出物の1次元及び2次元NMRスペクトルを測定・解析することで観測されたシグナルをほぼすべて帰属し、ショ糖、カフェイン、クロロゲン酸類、アミノ酸類など、16種類の生豆成分を定性・定量した(図1) [3]。とくに、クロマトグラフィーなどの従来の分析法では判別が難しいクロロゲン酸の異性体を混合状態のまま帰属することができた。さらに、クエン酸やリンゴ酸などの有機酸のシグナルにおいて、緩和時間の違いに起因するシグナルの広幅化が観測され、これらの有機酸が鉄やマンガンなどの金属イオンに配位した状態で存在することが明らかになった。こうして、コーヒー生豆抽出物のNMRスペクトルには生豆成分の種類・含量・存在状態に関する非常に多くの情報が同時に含まれることから、NMRスペクトルに基づいて生豆の化学的特徴を説明することが可能になった。

3. NMR を用いたコーヒー生豆の品種・産地の識別

コーヒーの品質は生豆の品種と産地に大きく影響される。世界中で流通しているコーヒー豆は、大きくアラビカ種 (*Coffea arabica*) とロブスタ種 (*C. canephora*) に分けられるが、生産量の7~8割はアラビカ種である。アラビカ種コーヒー豆は品質が高く、風味のバランスに優れ、レギュラーコーヒー用として主に使われる。ロブスタ種はアラビカ種に比べて耐病性が高いが、苦みやクセが強く、単独での風味はアラビカ種に及ばないとされるため、インスタントコーヒー用原料や、安いレギュラーコーヒーの増量用が主な用途となっている。

我々は、生豆の化学的特徴を説明するNMRスペクトルに基づいて各種キマメの品種及び産地の鑑別を試みた。NMRを用いて2品種6産地(アラビカ種生豆:ブラジル産、コロンビア産、タンザニア産、グアテマラ産;ロブスタ種生豆:イン

ドネシア産、ベトナム産)の生豆抽出物を測定し、各種生豆のNMRスペクトルに多変量解析を適用した。その結果、NMRがコーヒー生豆の品種・産地の鑑別に有効であることを示すことができた(図2) [4]。さらに、スペクトルの帰属情報から各品種や産地の特徴的成分を特定したところ、ア

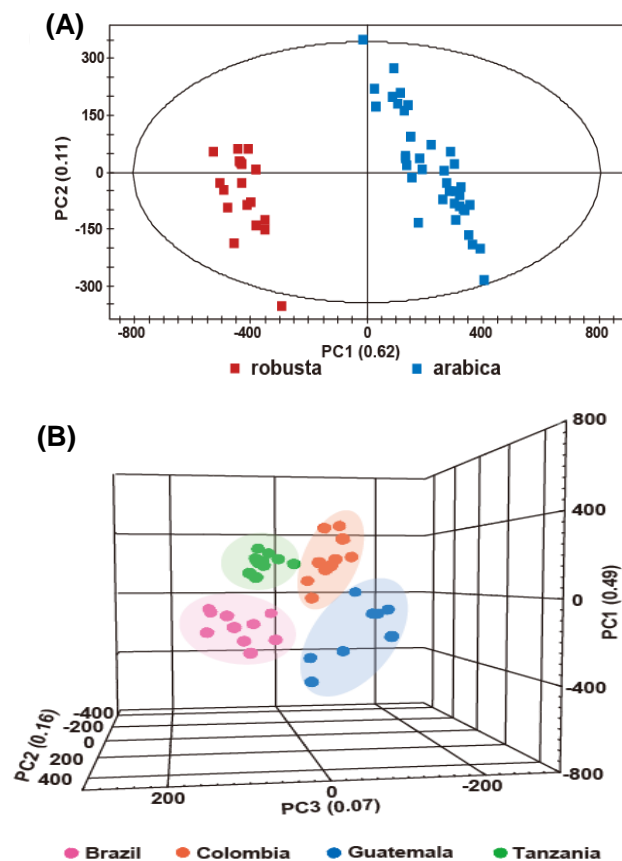


図2. 多変量解析を用いてコーヒー生豆が (A)品種、(B)産地ごとに分類された。

ラビカ種生豆にはショ糖、トリゴネリン、リンゴ酸、クエン酸がより多く、ロブスタ種生豆にはクロロゲン酸類、カフェイン、コリンが多いことが確認された。

さらに、同じアラビカ種であるが産地の異なる生豆に対してNMR測定と多変量解析を行った結果、図2Bで示したように産地を識別することにも成功した。産地識別に有効であるマーカー成分としては、ショ糖、カフェインなどの主要成分のほかに、微量成分のアミノ酸類も有効であること

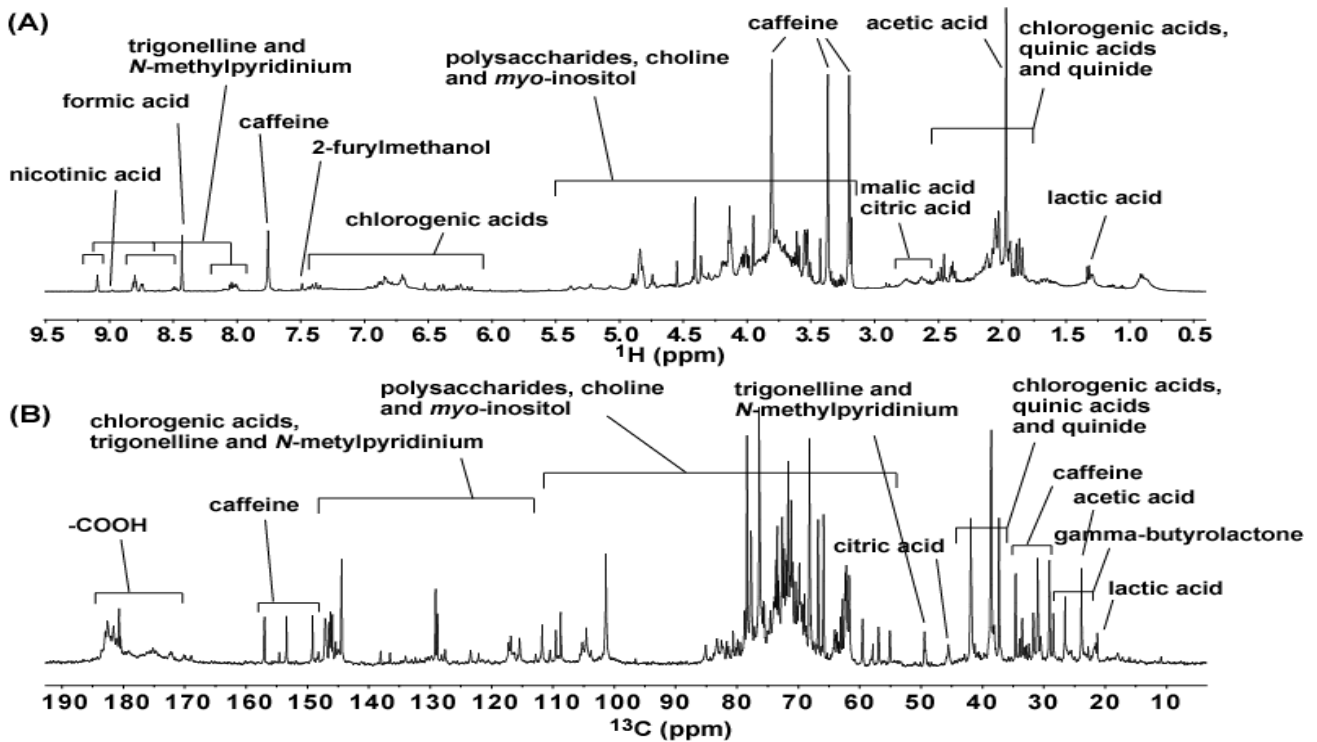


図 3. アラビカ種コーヒー焙煎豆抽出物の(A) ^1H と(B) ^{13}C NMR スペクトル。

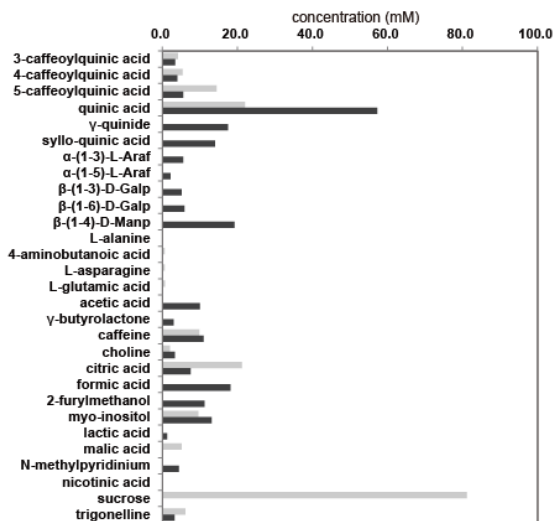


図 4. コーヒー生豆(□)および焙煎豆(■)抽出物中の成分の濃度 (単位 mM)。

が明らかになった。これらの結果は、NMR がコーヒー生豆の品種、原産地、偽和の有無の識別に有効な分析手法であることを示唆しており、今後さらなる産業利用に向けた展開が期待される。

4. NMR を用いたコーヒー焙煎豆抽出物の成分分析

コーヒー生豆は焙煎されて、口にするコーヒーの香りと味を生み出す。生豆を焙煎することによってコーヒー豆の化学成分も大きく変化する。焙煎の度合いを焙煎度といい、焙煎度の低いものを浅煎り、高いものを深煎りと呼ぶ。浅煎りされたコーヒー豆は薄い褐色であり、深煎りへと進行するにつれて黒褐色へと変化し、表面に油がにじみ出てくる。浅煎りと深煎りの中間にあたるものは中煎りと呼ばれる。一般に、浅煎りは香りや酸味に優れ、深煎りは苦味に優れる。

コーヒー生豆を一般的な焙煎度である中煎り程度まで焙煎し、抽出物の 1 次元及び 2 次元 NMR スペクトルを測定し、観測されたシグナルの帰属を行った。その結果、クロロゲン酸の熱分解産物であるキナ酸類や焙煎による分解で抽出されるようになった多糖類などの 24 種類の成分を帰属することに成功した (図 3) [5]。さらに、シグナルの分離がよい ^{13}C NMR スペクトルを用いて定量分析を行い、帰属した焙煎豆抽出物成分の濃度を求めた。その結果、焙煎後にはショ糖、アミノ酸類などが消失し、苦味を呈するシロキナ酸やキニ

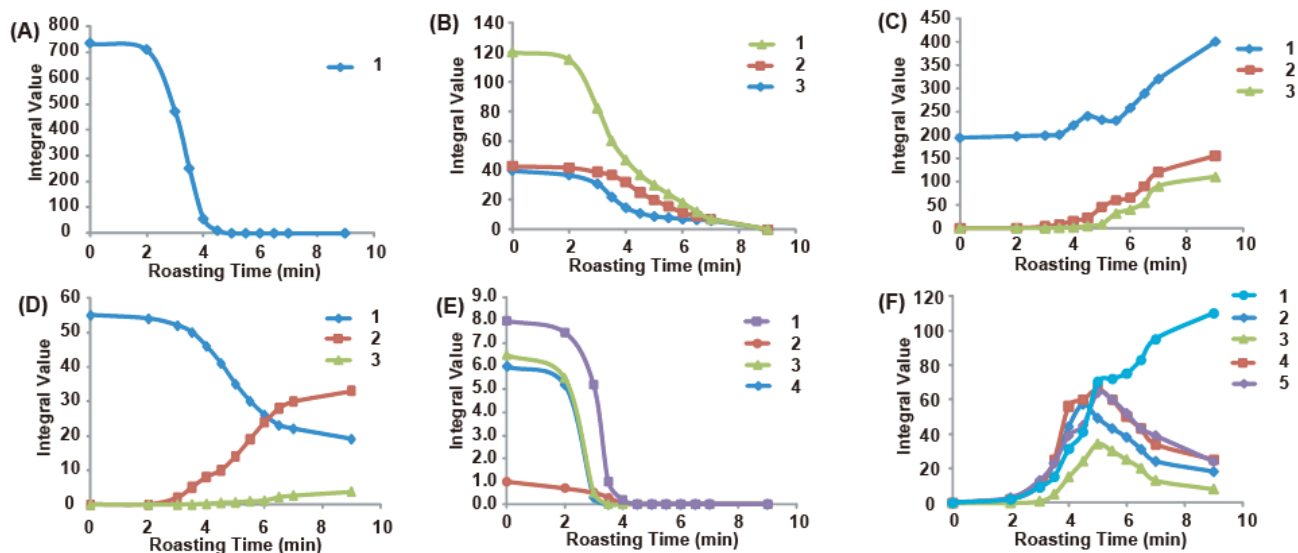


図 5. アラビカ種コーヒー豆抽出物成分の焙煎経時変化。(A) 1 sucrose; (B) 1 5-CQA, 2 4-CQA, 3 3-CQA; (C) 1 quinic acid, 2 γ -quinide, 3 *sylo*-quinic acid; (D) 1 trigonelline, 2 *N*-methylpyridinium, 3 nicotinic acid; (E) 1 L-glutamic acid, 2 L-alanine, 3 L-asparagine, 4 GABA; (F) 1 β (1-4)-D-mannopyranose, 2 α (1-3)-L-arabinofuranose, 3 α (1-5)-L-arabinofuranose, 4 β (1-3)-D-galactopyranose, 5 β (1-6)-D-galactopyranose.

ド成分が形成されることが明らかになった(図4)。また、成分の存在状態に関しては、 ^1H - ^1H ROESY スペクトルでクロロゲン酸とカフェイン分子の間の相関ピークが観測され、クロロゲン酸とカフェインが抽出液中で相互作用していることが証明された。

5. NMR を用いたコーヒー豆焙煎過程のモニタリング

焙煎度と成分の関係を明らかにするため、コーヒー生豆及び焙煎度の異なるコーヒー豆について1次元 NMR スペクトルを測定し、各成分のシグナル積分値の変化から焙煎経時変化曲線を求めた(図5) [6]。この変化曲線より、焙煎変化によって生じる化学組成の変化を解明し、各焙煎段階を特徴づけるマーカー成分を同定した(図5) [6]。ショ糖は焙煎によって急激に消失することが確認された(図5A)。また、クロロゲン酸類も焙煎により分解されることが示され(図5B)、クロロゲ

ン酸の分解産物であり苦味を呈するキナ酸類が徐々に増加することが確認された(図5C)。さらに、トリゴネリンの分解に伴って *N*-メチルピリジニウムとニコチン酸が形成される傾向が見られた(図5D)。アミノ酸はショ糖と同様に急速に減少し(図5E)、マンノース以外の多糖類の成分は焙煎の途中で最大値に達し、焙煎がさらに進むと減少する(図5F)ことが示された。こうして帰属情報を活用することにより、NMR で観測可能な30種類のコーヒー豆成分の焙煎経時変化を明らかにした。

以上のように、本研究ではコーヒー生豆・焙煎豆抽出物の特徴を示す NMR スペクトルを詳細に解析した。取得した帰属情報を活用することにより NMR で観測可能なすべてのコーヒー豆成分の含量、存在状態、品種・産地による成分の違いを明らかにし、焙煎過程の経時変化を解明することにも成功した。NMR はコーヒーの品質管理に適

用できるだけでなく、他の食品への応用も可能であり、産業応用に貢献できると考えられる。

本研究に重要な役割を果たした NMR 装置の運用に関しまして、低温センターの皆様大変お世話になっております。また、NMR 測定に関して降旗一夫博士に大変にお世話になりました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. Bosco, R. Toffanin, D. de Palo, L. Zatti, and A. Segre, *J. Sci. Food Agric.* **79** 869 (1999).
- [2] L. A. Tavares, and A. G. Ferreira, *Quim. Nova.* **29** 911 (2006).
- [3] F. Wei, K. Furihata, F. Hu, T. Miyakawa, and M. Tanokura, *Magn. Reson. Chem.* **48** 857 (2010).
- [4] F. Wei, K. Furihata, F. Hu, R. Kato, T. Miyakawa, and M. Tanokura, *J. Agric. Food Chem.* **60** 10118 (2012).
- [5] F. Wei, K. Furihata, F. Hu, T. Miyakawa, and M. Tanokura, *J. Agric. Food Chem.* **59** 9065 (2011).
- [6] F. Wei, K. Furihata, M. Koda, F. Hu, T. Miyakawa, and M. Tanokura, *J. Agric. Food Chem.* **60** 1005 (2012).

著者紹介



氏名 魏 菲菲

専門分野 食品の NMR



氏名 宮川 拓也

専門分野 構造生物学



氏名 田之倉 優

専門分野 構造生物学

食品の NMR

老化の分子機構

鉄系超伝導体 Fe(Se,Te)の薄膜作製

総合文化研究科・広域科学専攻 前田研究室

今井 良宗、鍋島 冬樹、前田 京剛

我々は、鉄系超伝導体の中で最も単純な構造を持つ FeSe および Fe(Se,Te)薄膜を、いくつかの基板上的に作製し、最適な基板材料を明らかにするための研究を行ってきた。その結果、非酸化物基板である CaF₂が鉄系超伝導体の薄膜作製における基板材料として、きわめて有効であることを初めて示した。CaF₂基板上に作製した FeSe および Fe(Se,Te)薄膜の超伝導転移温度は、最大で、バルク結晶の約 1.5 倍にも達する。本原稿では、非酸化物基板を着想する起源となった酸化物基板の結果とあわせて、紹介する。

1. はじめに

2008年2月東工大の神原、細野らによる LaFeAs(O,F)における超伝導の発見[1]以降、鉄を含む超伝導体（鉄系超伝導体）に関する研究が盛んに行われてきた。超伝導研究者にとって、最も驚きであったことは、超伝導の天敵である磁性の象徴のような元素である鉄を電気伝導の主要要素としていながら、高い超伝導転移温度(T_c)を示していることであろう。神原らによる発見から、わずか1ヶ月足らずで、LaをSmで置き換えることで、 T_c が約56 Kに達することが明らかとなり[2]、液体窒素温度を超える超伝導体の発見は時間の問題かと思われたが、鉄系超伝導体の発見から5年が経過した今でも、最高温度は更新されていない。鉄系超伝導体の構造的な特徴は、鉄と Pnictogen (Pn)、または、Chalcogen (Ch)からなる四面体からなる伝導を担う層と、様々なブロック層（スペーサー層）とが交互に積層した層状構造をとることである。アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、酸化物層、砒化物層が、スペーサー層となりうるものが、これまでに明らかとなっている[3]。また、鉄系超伝導体では、Feの複数のバンドが寄与したマルチバンド超伝導が実現しており、隣り合う電子面とホール面とで波動関数の符号が異なる全く新しい対称性 (s_{\pm} 波対称性) [4,5]が提案さ

れるなど、超伝導の物性研究の対象としても、興味深い舞台を提供している。

さて、この鉄系超伝導体を用

いたジョセフソン接合やセンサーなど超伝導デバイスへ応用展開させることを考えたときに、高品質なエピタキシャル薄膜の作製技術は、極めて重要なものである。ここ数年の鉄系超伝導体薄膜の作製技術の進展には目覚ましいものがある[3,6]が、我々は、鉄系超伝導体の中で、FeSe系[7,8]に着目して、薄膜作製を行ってきた。この系に着目した理由は、(1)図1に示すように、その結晶構造が、伝導面のみからなり、鉄系超伝導体の中でも最も単純であったこと、(2)構成元素が2-3種類と少ないこと、(3)有毒な砒素を含まないこと、(4)FeSeに4GPa程度の圧力を印加すると T_c が2倍以上上昇すること[9]、である。(1) — (3)は、良質な薄膜作製技術が確立した場合に応用上有利な点であり、(4)は基板歪みにより圧縮歪みを導入すれば、高い T_c を持つ薄膜が得られる可能性が高いと考えた。

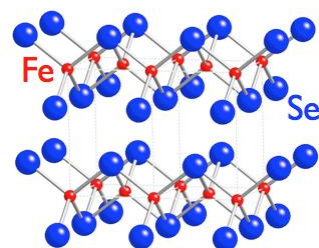


図1. FeSeの結晶構造.

そこで我々は、この系の薄膜作製における最適な基板材料の選定から研究を開始し、フッ化物基板 CaF_2 が鉄系超伝導体の薄膜作製に極めて有用であることを初めて示したので、それらに関して、できるだけ簡単に紹介したい。

2. 実験方法

$\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 薄膜の作製は、パルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 法を用いて行った[10]。この手法は、多結晶ターゲットに高出力のパルスレーザーを照射し、プルーム状になった材料が基板に輸送され、薄膜が成長するというものである。ターゲットを準備することができれば、酸化物、非酸化物問わず、さまざまな材料の薄膜を作製可能であるのが、この方法の利点の一つである。多結晶の FeSe 、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の多結晶ペレット (10 ϕ) を固相反応法により作製し、ターゲットとして用いた。薄膜作製は真空中 ($\sim 10^{-6}$ Torr) で行い、基板温度は 280-300 $^{\circ}\text{C}$ で行った。用いた基板材料は、酸化物基板 8 種類、フッ化物基板 CaF_2 である。これらをまとめて、表 1 に示す。

表 1. 本研究で用いた基板材料.

基板	$\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ に対する $M(\%)$
MgO	9.9
SrTiO_3 (STO)	2.8
$(\text{La},\text{Sr})(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$ (LSAT)	1.9
CaF_2	1.7
LaSrGaO_4 (LSGO)	1.2
LaAlO_3	-0.1
LaSrAlO_4 (LSAO)	-1.1
Y:ZrO_2 (YSZ)	-4.7
Al_2O_3 [hexagonal]	

3. 実験結果

3-1. 酸化物基板上に作製した $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜

$\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 薄膜を作製するために最適な基板材料を明らかにするため、表 1 に示した 8 種類の酸化物基板上に、できるだけ製膜条件をそろえて、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜を作製した。膜厚はすべて 50 nm 程度である。図 2 に電気抵抗率の温度依存性を示す[11, 12]。薄膜の超伝導特性は、基板の種類に強く依存しており、 LaAlO_3 や MgO 基板の場合に 10K 付近で、ゼロ抵抗を示しているのに対し、YSZ やサファイア基板では電気抵抗率の温度依存性は半導体的で、超伝導転移は全く確認できない。ここで、注目したいのは、基板の格子定数と超伝導特性の間に明瞭な関係はないということである。表 1 に示した、基板と薄膜との格子定数の差を表す格子ミスフィット M の値に着目すると、8 種類の基板の中で、最もミスマッチの小さな LaAlO_3 上の薄膜と最も大きなミスマッチを持つ MgO 上の薄膜は、ほとんど同じ温度でゼロ抵抗を示している。また、すべての薄膜で c 軸配向性は確認できる一方、面内配向性を調べてみると、ゼロ抵抗を示す 3 つの基板では、基板の [100] 方向と薄膜の [100] 方向が平行であり、エピタキシャル成長を示唆する結果を得たものの、その他の薄膜では、明

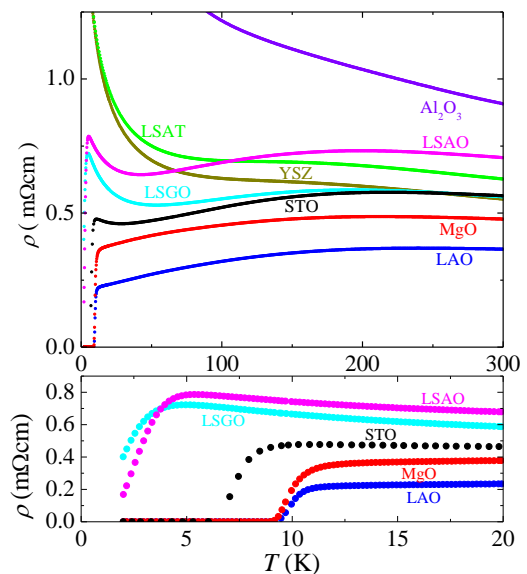


図 2. 8 種類の酸化物基板上に作製した $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性.

瞭な面内配向性を確認することはできなかった [11]。このような基板により、特性が大きく異なる原因を明らかとするために、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、試料断面の観察を行った。超伝導特性の良い LaAlO_3 上の薄膜では、基板と薄膜との界面がきわめてスムーズなのに対し、超伝導が観測できない YSZ 基板の場合には、基板と薄膜との間にアモルファス状の中間的な層がみられることが明らかとなった。さらに、組成分析を行ったところ、YSZ 上の薄膜の中には、多くの酸素が含まれていることが分かった。 LaAlO_3 上の薄膜には酸素がほとんど検出されないことから、YSZ 基板上の薄膜の中でみられる酸素は、基板から侵入しているものと考えられる。このような基板から薄膜への酸素の侵入や中間層の存在は、ゼロ抵抗を示していない 5 種類の基板で共通して見られた。これらの結果から、基板から薄膜への酸素の侵入を抑制することが、 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ の良質な薄膜作製にとって極めて重要であるといえる。

3-2. フッ化物基板上に作製した FeSe 薄膜、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜 [13,14]

我々は、基板からの酸素の侵入を防ぐことが可能な非酸化物基板に着目した。中でも、 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ と比較的マッチングが良い CaF_2 基板に注目した。

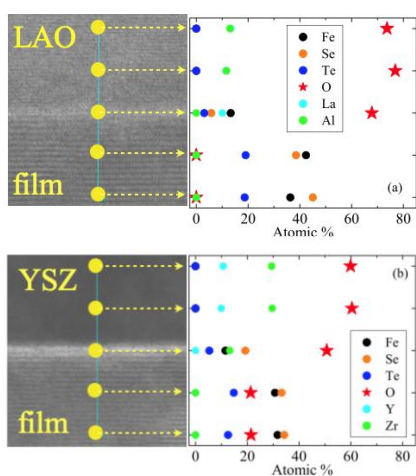


図 3. LaAlO_3 基板と YSZ 基板上に作製した $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の断面 TEM 像と組成分析の結果.

図 4(a)に、 CaF_2 基板上に作製した $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜 (膜厚: 36 nm) の X 線回折像を示す。 PbO 構造の $00l$ ピークのみ現れていることから、酸化物基板上の薄膜と同様、 c 軸配向していることがわかる。一方、面内の X 線回折実験の結果 (図 4(b)) を見ると、 CaF_2 基板の $[110]$ 方向と薄膜の $[100]$ 方向が平行で、酸化物基板で観測された面内配向性とは異なるものの、 ϕ スキャンは明瞭な 4 回対称性を示しており、エピタキシャル成長していることが確認できる。図 5(a)に、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。比較のために、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ バルク単結晶のデータ [15] を添付する。酸化物基板と比べると、非常に高い温度で超伝導転移しており、 T_c は、膜厚に依存している。酸化物基板の場合にも、 T_c が膜厚に依存することは他グループにより報告されている [16]。その報告によれば、バルク結晶よりも高い T_c を示すのは膜厚が 100 nm を超える場合で、膜厚が約 200 nm の時に 19 K 付近でゼロ抵抗を示す。これと比較して、 CaF_2 基板上に作製した我々の薄膜は、35 nm 程度の非常に薄い薄膜でも、バルク結晶を上回る T_c が得られており、約 70 nm の膜厚を持つ薄膜で 19 K 付近でゼロ抵抗を示す結果を得た。 CaF_2 基板上に作製した FeSe 薄膜においても、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の場合と同様、高い転移温度を持つ薄膜が得られた (図 5(b))。最高の T_c は約 12 K で、これはバルク結晶の約 1.5 倍という高い値である。 FeSe は、バルク単結晶作製が難しく、単結晶作製や単結晶を用い

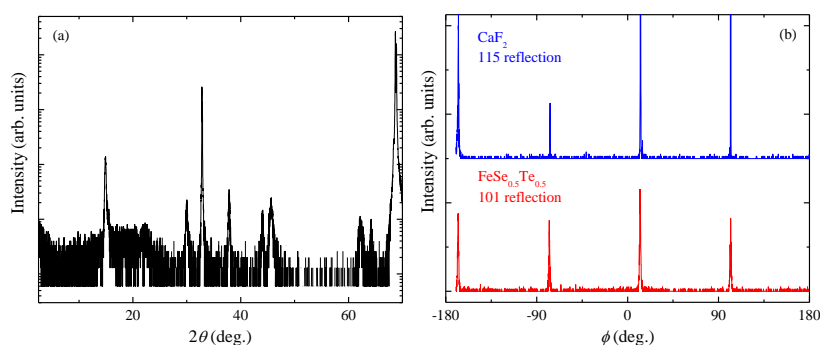


図 4. CaF_2 基板上に作製した $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の (a) X 線回折像と (b) ϕ スキャン像.

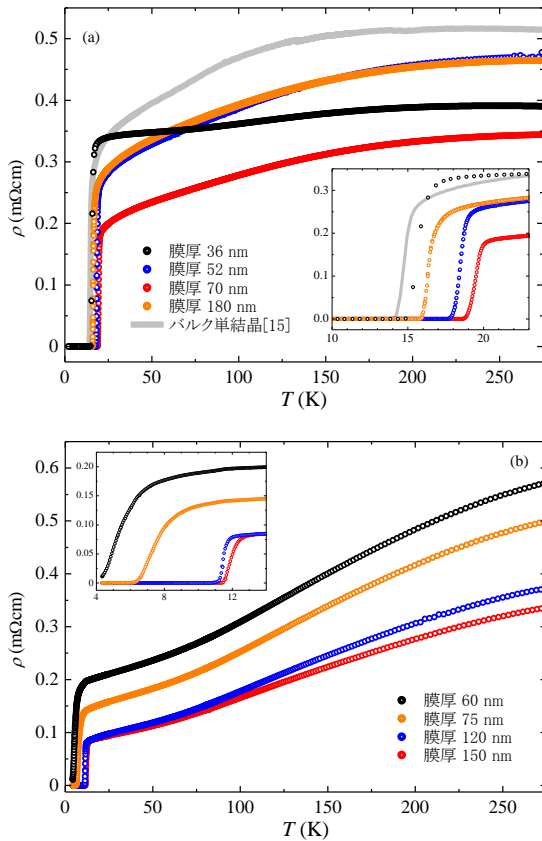


図 5. CaF₂ 基板上に作製した(a)FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜と(b)FeSe 薄膜の電気抵抗率の温度依存性.

た物性測定の結果は、Fe(Se,Te)と比べるとはるかに少ない。薄膜作製も同様で、これまでバルク結晶を上回る T_c を持つ FeSe 薄膜の報告はこれまでにない。

CaF₂ 上で、高い T_c が得られる要因について、現状わかっていることを整理しておきたい。鉄系超伝導体では、 T_c を説明するパラメータとして、Fe-*Pn(Ch)*-Fe 角[17]、あるいは、*Pn(Ch)* の Fe 面からの高さ[18]などが提案され、おおむね T_c の値をよく説明できることが知られている。しかし、薄膜では詳細な構造解析が困難であり、これらのパラメータを導出することは簡単ではない。我々は、薄膜の構造解析でも簡単に導出できるパラメータで、 T_c を比較的よく説明するパラメータとして、薄膜の格子定数の比 c/a を見出した。図 6 は、FeSe 薄膜(CaF₂ 基板)と FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜(酸化物、CaF₂ 基板)の格子定数、および、 T_c を格子定数の

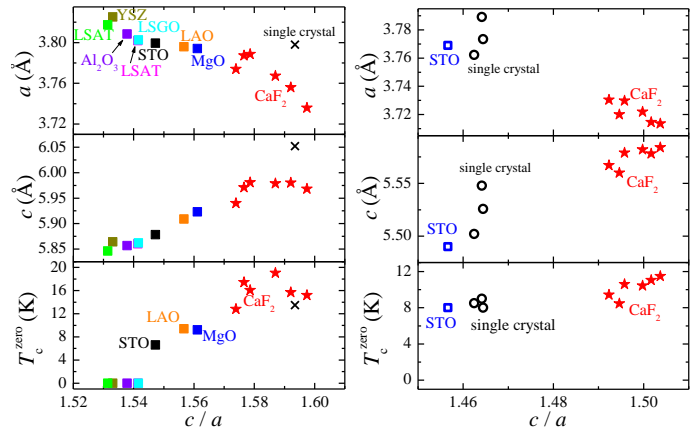


図 6. FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜 (左) と FeSe 薄膜 (右) の格子定数、および、 T_c^{zero} と c/a との関係。

比 c/a に対してプロットしたものである。比較のために、酸化物基板上に作製された FeSe 薄膜[19]と、FeSe[20]・FeSe_{0.5}Te_{0.5}[21]バルク結晶の結果を同時にプロットしてある。いずれの物質においても、薄膜、バルク結晶を問わず、 T_c は c/a でよく説明できる。CaF₂ 基板の薄膜で共通しているのは、非常に小さな a 軸長が実現しているという点である。つまり、CaF₂ 基板の薄膜は強い面内圧縮歪みを受けており、それが高い T_c の要因であると考えられる。ただし、ここで注意したいのは、この強い面内圧縮歪みは、単純な基板と薄膜のミスマッチにより、もたらされているものではないという点である。というのも、バルク結晶の格子定数を比較すると、CaF₂ の格子定数の方が、FeSe あるいは FeSe_{0.5}Te_{0.5} よりも大きいからである。この非自明な圧縮歪みの起源については、現在さらに研究を行っているところである。次に、図 5 の中で示した膜厚 36 nm の薄膜の臨界電流密度 J_c の磁場依存性を図 7 に示す。ゼロ磁場下の J_c の値はそれほど大きな値ではないが、10 T 程度の磁場中における J_c は、他の鉄系超伝導体[22,23]や MgB₂ ($T_c = 39$ K)[24]よりも高い。この結果は、Fe(Se,Te)の磁場中応用の高いポテンシャルを示している。実際、ごく最近、CeO₂ バッファー層上に作製した Fe(Se,Te)薄膜では 30 T の超高磁場中でも非常に大きな臨界電流密度を示すことが報告

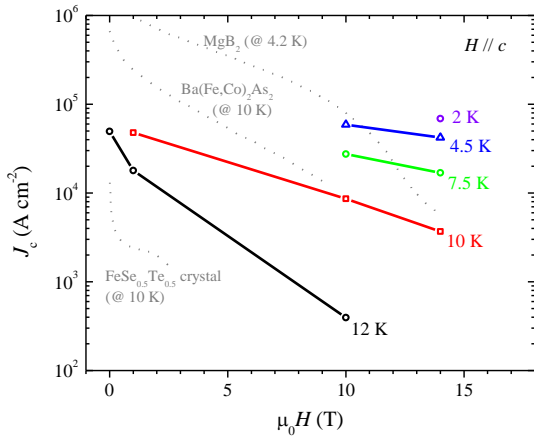


図 7. FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜の臨界電流密度の磁場依存性.

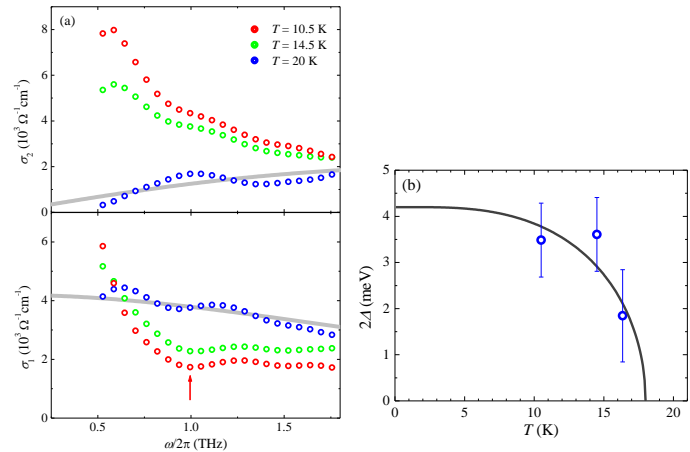


図 8. FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜の THz 伝導度スペクトル (左) と超伝導ギャップの温度依存性 (右).

されている[25]。CaF₂基板では膜厚が小さな薄膜でも高い T_c が得られるわけだが、これは透過型のスペクトロスコピーを行う場合に非常に有利である。図 8(a)に、FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜 (膜厚 : 52 nm、 $T_c \sim 18$ K) の THz スペクトロスコピーの結果を示す。常伝導状態のスペクトルは、単純な Drude モデルでよく説明できる (図 8(a)で灰色で示した曲線が、Drude モデルによるフィット曲線)。一方、超伝導状態では、超流体密度 n_s に比例する伝導度の虚部 σ_2 の増大が観測された。 σ_2 が極小になる周波数 (図 8(a)で矢印で示した周波数) は、超伝導ギャップ 2Δ に対応している。このようにして決定した超伝導ギャップの値を、図 8(b)に示す。0 K まで外挿して得られる $2\Delta(0)$ は 4.2 meV で、ギャップ比 $2\Delta(0)/k_B T_c$ は 3.5 であった。この値は光学伝導度の実験[26]で観測されている小さい方のギャップの値とほぼ一致している。

4. 終わりに

我々が CaF₂ 基板の有効性を示したあと、他の鉄系超伝導体の薄膜作製においても、CaF₂ 基板を利用され、バルク結晶を上回る高い超伝導転移温度を有する薄膜の報告がいくつかなされている [27-29]。その結果、現在では、鉄系超伝導体の薄膜作製において、最も適した基板の一つとして知られており、我々の結果がその先駆的な役割を果

たしたといえる。今後、この良質な薄膜を利用した人工超格子構造の作製や、ジョセフソン接合の作製にもチャレンジしていきたい。

謝辞：本研究の遂行に当たり、前田研究室の卒業生で、初期段階の研究を中心になって行った秋池孝則さん、田中遼さん、共同研究者で、透過型電子顕微鏡の測定などで協力いただいた電力中央研究所の花輪雅史博士、一瀬中博士、塚田一郎博士に感謝申し上げます。最後に、本研究は液体ヘリウムなくしては成り立たない。我々の無理な(?) 要求にもいつも快く応えていただき、円滑な液体ヘリウム供給にご尽力いただいている、教養学部低温センターの石坂彰技術職員にこの場をお借りして、御礼申し上げたい。

参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- [2] Z. A. Ren *et al.*, Chin. Phys. Lett. **25** (2008) 2215.
- [3] 前田京剛, 今井良宗, 高橋英幸, 固体物理 **46** (2011) 453.
- [4] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett., **101** (2008) 087004.

- [5] I. I. Mazin *et al.*, Phys. Rev. Lett., **101** (2008) 057003.
- [6] K. Tanabe, H. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 010005.
- [7] F. C. Hsu *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105** (2008) 14262.
- [8] M. H. Fang *et al.*, Phys. Rev. B **78** (2008) 224503.
- [9] S. Masaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 063704.
- [10] Y. Imai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 023101.
- [11] Y. Imai *et al.*, Appl. Phys. Express **3** (2010) 043102.
- [12] M. Hanawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 053101.
- [13] I. Tsukada *et al.*, Appl. Phys. Express **4** (2011) 053101.
- [14] F. Nabeshima *et al.*, Arxiv:1309.3454. (submitted to Appl. Phys. Lett.)
- [15] F. Nabeshima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 010102.
- [16] E. Bellingeri *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 102512.
- [17] C. H. Lee *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 083704.
- [18] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. B **79** (2009) 224511.
- [19] L. Chen *et al.*, Physica C **471** (2011) 515.
- [20] M. Souza *et al.*, Eur. Phys. J. B **77** (2010) 101.
- [21] T. Taen *et al.*, Phys. Rev. B **80** (2009) 092502.
- [22] K. Iida *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 172507.
- [23] V. Tsurkan *et al.*, Eur. Phys. J. B **79** (2011) 289.
- [24] C. B. Eom *et al.*, Nature **411** (2001) 558.
- [25] W. Si *et al.*, Nat. Commun. **4** (2013) 1347.
- [26] C. Homes *et al.*, Phys. Rev. B **81** (2010) 180508.
- [27] S. Ueda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 232505.
- [28] H. Uemura *et al.*, Solid State Commun. **152** (2011) 735.
- [29] H. Kruth *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102** (2013) 142601.

著者紹介



氏名 今井良宗
専門分野 超伝導



氏名 鍋島 冬樹
専門分野 超伝導



氏名 前田 京剛
専門分野 量子凝縮

共同利用研究室 研究実績報告

励起子ポラリトン凝縮のフォトルミネッセンス分光

反強磁性秩序の光による制御

1. 励起子ポラリトン凝縮のフォトルミネッセンス分光

半導体レーザーとして広く用いられている分布ブラッグ反射型の半導体マイクロ共振器光子とそこに埋め込まれた量子井戸中で発生する励起子のエネルギーが共鳴する場合、それら光-励起子の重ね合わせ状態は擬似的粒子（準粒子）と見なすことができ、励起子ポラリトンと呼ばれる。励起子ポラリトンにおいては、媒質の反転分布なしにレーザー動作をむかえる特徴があり、つまり電氣的励起を用いる半導体光源として考えた場合、低消費電力レーザーとして使用できる可能性がある

[1]。励起子ポラリトン用の半導体試料は以下のような構造をもつ。励起子発生用に我々の研究では、約9nmの厚さをもつガリウムヒ素 GaAs 量子井戸を形成する。その量子井戸中で発生した励起子と結合する光を用意するための共振器構造作成が必要となる。屈折率の異なる媒質による1/4波長の厚さのレイヤーを重ねることで、光の反射率を任意に高めることができるが（分布ブラッグ反射器）、その構造を向かい合わせれば光閉じ込めが可能になる。大きな光強度を持つ定在波が生じるように半波長の整数倍の長さに作成された共振器の最も大きな光強度を持つ部分に量子井戸を配置すると、光-励起子間のエネルギー交換が効率良く起き、励起子ポラリトンが生じる。

励起子ポラリトンが注目される理由として、先にも述べた低消費電力レーザーとしての応用可能性の他に、ボーズ・アインシュタイン凝縮(Bose Einstein condensation, BEC)研究への適用という側面がある。

励起子ポラリトン凝縮の特異な点は、その短寿命性に起因した非平衡性に現れる。マイクロ共振器中における共振器Q値は、10の4乗程度が現状であり、その結果ピコ秒オーダーのポラリトン寿命となる。その短寿命性のため、ポラリトンは励起されてから外部へ光として漏出し崩壊するまでの間に、熱平衡状態に達することができず従来の理論が単純に適用できないと考えられる。逆に非平衡系として非常に面白い系だと考えることもでき、実際に、弱い相互作用粒子のBECを扱う

Bogoliubov理論による、小さい運動量領域で分散関係が線形近似できるという予言がポラリトンでは必ずしも当てはまらないのではないかと予測する理論も発展している。

励起子ポラリトン凝縮実験において、ガリウムヒ素量子井戸励起子の束縛エネルギーはおおよそ10meVであるため、室温を含む高温では電子-正孔対の束縛がとけてしまう。よって液体ヘリウムクライオスタットにて低温まで冷却して実験を行う。試料からのフォトルミネッセンス(PL)光は、クライオスタット外部の光学系で集光され、分光器につながったストリークカメラにて検出される。ストリークカメラのピコ秒時間分解能によって、励起密度の高い時間のみを切り出して観測する事ができる。

弱い相互作用のあるボーズ粒子系でのBECを記述するBogoliubov理論では、凝縮体エネルギーに対して正負両方の励起スペクトルが存在し得る[2,3]一方、これまで直接PLによる観測はされてこなかった。高エネルギーへの励起が緩和し形成された凝縮体からの直接発光による観測は無く、

自発形成凝縮体からの depletion (粒子数の減衰) による励起スペクトル PL 観測が可能なのか確定した議論がなかった。

我々は、閾値より遙かに励起密度が高い領域までレーザー動作に遷移せずに到達できる試料を用いる事により、負のブランチの直接 PL 時間分解測定に成功した (図 1)。

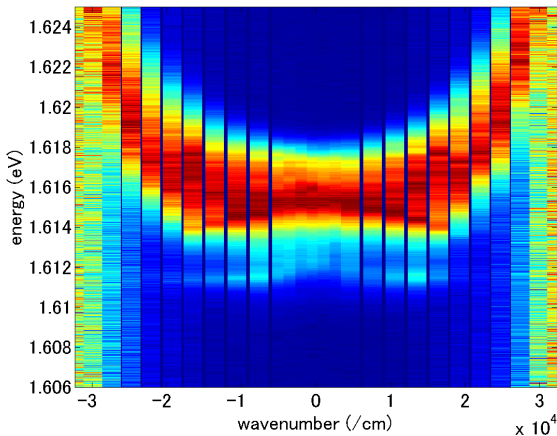


図 1. 10 K におけるポラリトン凝縮閾値の約 400 倍での PL 分散関係。

低励起領域においては凝縮体からの depletion は主にポラリトンとフォノンの散乱によって起きる。凝縮体から散乱によって蹴り出された粒子は正のブランチに乗りそこから PL として発光する。しかし高励起密度になると基底状態の凝縮体を構成する粒子同士の散乱確率が大きくなり、その場合エネルギー・運動量保存により片方の粒子は正のブランチに蹴り上げられる一方、もう片方は負のブランチに乗る事になる。そうして正負両方のブランチからの発光が可能になるが、正のブランチに関しては電子-正孔対に対して状態密度が存在し、その電子-正孔対は final state stimulation により再び凝縮体に戻る可能性がある。それが負のブランチの方が明るくなる理由であると考えている。図 2 に PL 強度の運動量依存性をプロットした。その結果 PL 強度は運動量の小さい領域では、運動量の逆数に比例して減少しており、Bogoliubov 理論から導かれる quantum depletion に対応する事がわか

り、2 対ポラリトン散乱を示唆している。一方運動量が大きくなると、Bogoliubov 理論においてそもそも逆数への比例といった近似が成り立たなくなる事、および励起エネルギーからの緩和粒子が緩和過程で直接発光している成分もあり得る事が逆数への比例からのずれを生じさせていると考えられる。

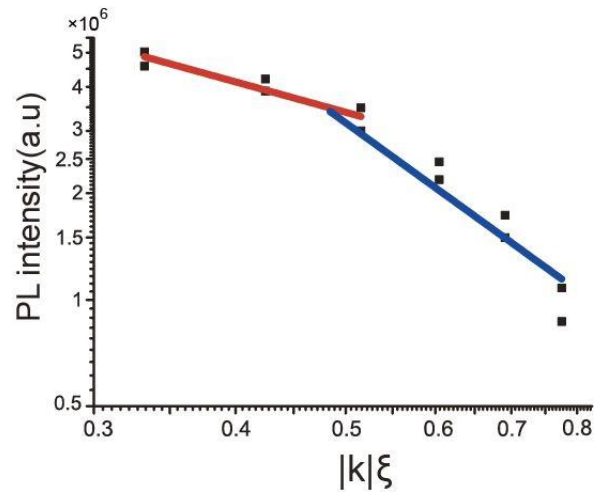


図 2. 負の分散があらわれている場合の、PL 強度の運動量依存性。両対数のため、傾きが指数を表す。赤：傾きマイナス 1 での近似。青：マイナス 2。

2. 反強磁性秩序の光による制御

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

反強磁性体では 2 つの副格子でスピンの逆向きに配列するため、全体の磁気モーメントが打ち消し合う。そのため、強磁性ドメインに比べて反強磁性ドメインの制御手法は限られている。例えば近年、強磁性体に円偏光のレーザーを入射するこ

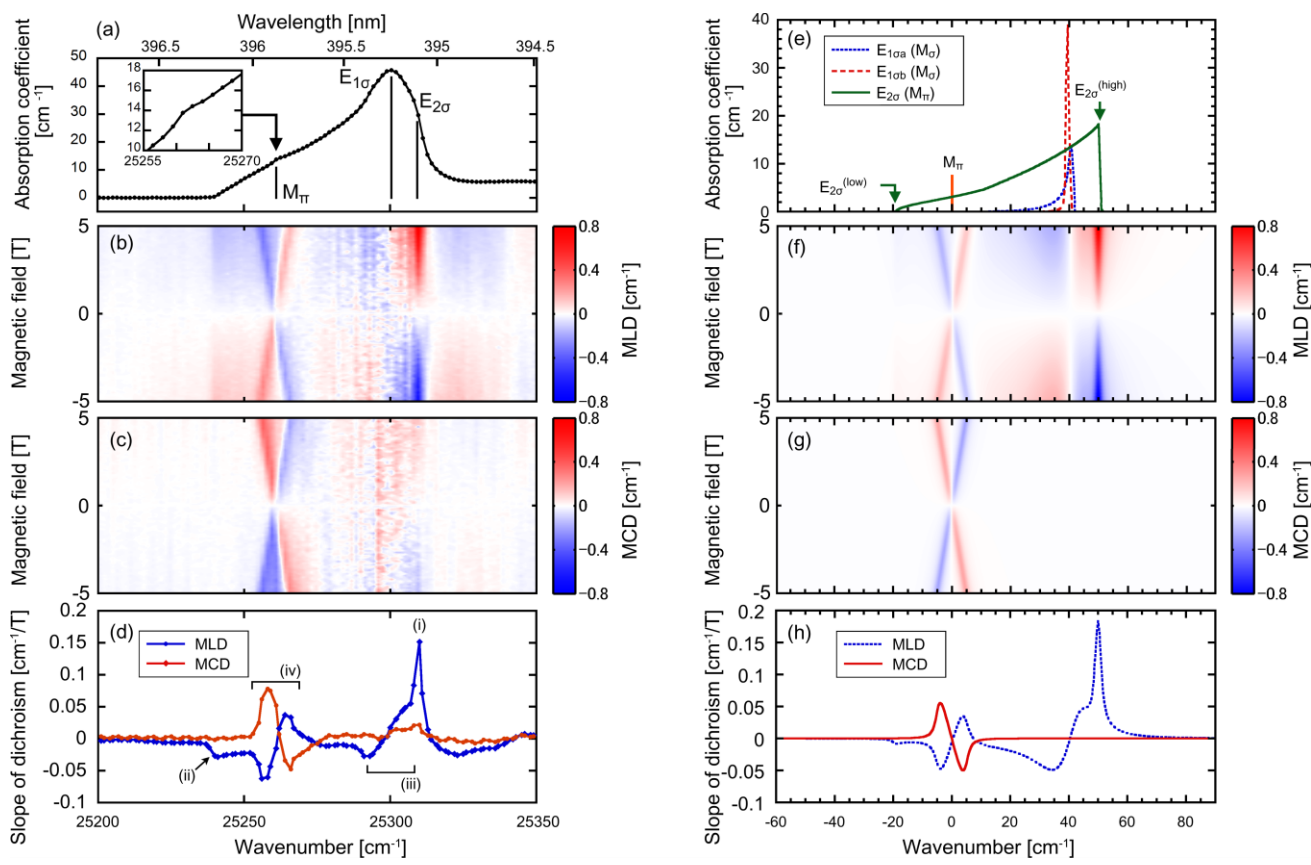


図 3. 実験的に得られた (a) 吸収スペクトル (b) 直線二色性 (c) 円二色性、及び (d) 二色性の磁場に対する傾きの波長依存性。(e)から(h)はそれぞれ対応する量の理論値。

とによって実効的な磁場を発生させて、強磁性スピンの配列を局所的に制御したという報告が行われたが[4]、同様の光による反強磁性ドメインの制御はこれまで行われていない。

そこで本研究では、磁気直線二色性を用いた光ポンピング法によって反強磁性体 MnF_2 のドメイン分布を変化させられることを明らかにした。

まず、 MnF_2 の磁気光学特性のうち、反強磁性ドメインの観察・制御に利用可能なプロセスのミクロスコピックな起源を明らかにした。磁気光学効果は磁性体の振る舞いを調べるために幅広く用いられている手法の1つである。特に磁性体を通過する光の進行方向に磁場を印加することで偏光回転および円二色性が見られるという現象はファラデー効果としてよく知られている。しかし結晶の対称性を考慮すると、磁場は必ずしも円偏光成分間のバランスを崩すだけではない。例えば Kharchenko らは典型的な反強磁性体である MnF_2

の反強磁性ドメインを揃えれば磁気直線二色性が観測されることを、マクロなテンソルの対称性の議論から導き、実験的にも示してきた[1]。しかし一方で磁気線二色性が生じるミクロなプロセスについての議論はなされていなかった。

そこで私たちは MnF_2 の磁気二色性の磁場依存性などを詳しく調べ、ミクロな視点に基づいて解釈した。図 3 に MnF_2 c 軸に沿って光を入射した場合の ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow ({}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g)$ 遷移に伴う吸収スペクトルと線二色性スペクトル・円二色性スペクトルを示す。この吸収スペクトルは主に励起子とマグノンの協調励起であるマグノンサイドバンド($\text{E}_{1\sigma}$ 、 $\text{E}_{2\sigma}$)と、スピン軌道相互作用によってスピン許容となった磁気双極子遷移 $\text{M}_{2\pi}$ から構成されている。

二色性測定の結果、以下の特徴的な振る舞いが観察された。(i) マグノンサイドバンドの高エネルギー端近くでは大きな磁気直線二色性が観察された一方、磁気円二色性は非常に弱かった。(ii) マ

マグノンサイドバンドの低エネルギー端近くではステップ状のスペクトルを持つ直線二色性が観察された。(iii) $E_{1\sigma}$ の付近にも弱い直線二色性が見られた。(iv) 磁気双極子遷移は磁場によってスプリットし、直線二色性と円二色性を示した。

これらの振る舞いをミクロスコピックな理論を元に説明した。ここでマグノンサイドバンドは励起子とマグノンのスピンの変化が打ち消しあうためにスピンの変化がないことに着目した。そのためこのマグノンサイドバンドの吸収の選択則は、結晶場によって決定される励起子の軌道の持つ対称性によって決定される。その結果、このマグノンサイドバンドは二重縮退しており、それぞれを光で励起するときの固有偏光が直交する2つの直線偏光であること、そしてそれらの縮退が磁場によってとけることによって、磁気直線二色性が生じることがわかった。このメカニズムであれば、マグノンサイドバンドが円二色性を示さなかったことも説明できる。一方磁気双極子遷移においてはスピン軌道相互作用が重要な役割を果たし、この時には直線・円両方の二色性が生じる。これは実験結果と一致している。この理論にもとづき計算した二色性スペクトルを図3に示す。この結果実験で見られた主要な特徴をすべて再現できた。

さて、磁気直線二色性は反強磁性転移温度 T_N 直下においても観測され、特に波長 $\lambda=396.25$ nm の光に対して顕著であった。その符号は秩序変数である反強磁性ベクトル \mathbf{L} の符号を変えると反転する特徴がある。そこで T_N をまたいで MnF_2 結晶の温度を冷やす際に、0.5 T の磁場を印加しながらこの波長の直線偏光レーザー(CW, 11 mW)によるポンピングを行った。図4にこの光ポンプによるドメイン境界の空間分布の変化を示す。この光ポン

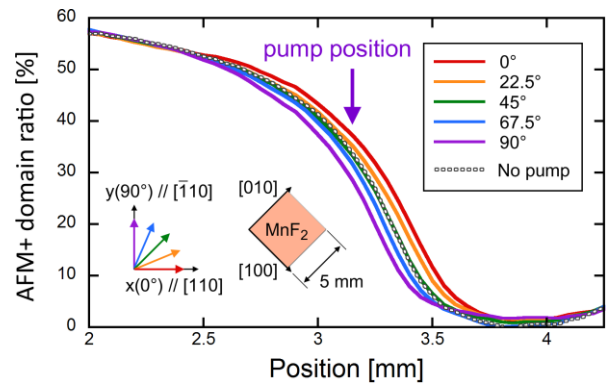


図4. MnF_2 結晶中で正符号の \mathbf{L} を持つドメイン分布の光ポンプ偏光依存性。

プを行うことでドメイン境界が空間的に異なる場所に形成されることを実験的に確かめた。さらに偏光角を変化させると、ドメイン境界の位置が系統的に変化した。これらの結果は \mathbf{L} の符号の異なるドメイン間で、光吸収の効率が異なり、2種類のドメインの生成エネルギーの間に違いが生じた結果と考えられる。

以上のように、反強磁性体において特徴的な磁気直線二色性のミクロスコピックな起源を明らかにし、その二色性を利用した光ポンピングによって反強磁性秩序を制御することに成功した。この結果は初めて光によって反強磁性秩序を制御できることを示した例であり、局所的な反強磁性秩序の制御の可能性を開いた結果である。

-
- [1] A. Imamoglu, R. J. Ram, S. Pau, and Y. Yamamoto, Phys. Rev. A 53, 4250 (1996).
 - [2] M. Wouters, M. and I. Carusotto, Phys. Rev. Lett. 99, 140402 (2007).
 - [3] J. Keeling, P. R. Eastham, M. H. Szymanska, and P. B. Littlewood, Phys. Rev. B 72, 115320 (2005)
 - [4] N. F. Kharchenko et al., Low Temperature Physics, 31, 825 (2005).

磁気力場を用いたタンパク質結晶化装置の開発

タンパク質は生体にとって非常に重要な機能性高分子である。20種類のアミノ酸が直鎖状に結合したタンパク質分子はそれぞれ固有の機能を持ち、その機能はアミノ酸配列だけでなく3次元立体構造と深く関連している。酵素では構成するアミノ酸残基が3次元的に適切な配置をとることによって反応が進行し、そのアミノ酸組成や配置は活性の程度にも影響を及ぼす。また、例えば300アミノ酸からなるタンパク質のわずか1つのアミノ酸が別のアミノ酸に変わることによって、機能が失われたり、全く別の機能を持つようになっていたりすることもある。このような現象やタンパク質分子の特徴を理解し、酵素の高機能化などに応用していくには、立体構造を精密に決定する必要がある。構造を決定する手段としては、電子顕微鏡、核磁気共鳴、X線回折を利用する方法があるが、中でもX線結晶構造解析は、解析対象の分子量に制限がなく、高分解能での立体構造情報が得られることから、最も汎用的に用いられている。

われわれは主にX線結晶構造解析の手法を用い、タンパク質の立体構造から機能を解析する構造生物学の研究を行っている。研究対象は基本的な生命現象に関わるタンパク質、産業上有用な酵素群、創薬のターゲットとなりうる膜タンパク質など様々である。これら標的タンパク質の結晶を確実に得るための方法は未だ確立されておらず、タンパク質の溶解度を低下させる沈殿剤の種類や緩衝液のpH、温度などを変えた数多くの条件を探索する以外にない。また、得られた結晶の品質は解析精度に相関するため、数多くの条件探索の結果として見出された結晶化条件であっても結晶の品質次第では再度条件をスクリーニングする必要がある。以上のように、タンパク質の立体構造解析

法として優れたX線結晶構造解析の律速段階は、良質な結晶を得る「結晶化」にあると言っても過言ではない。結晶化条件の初期スクリーニングを効率的に行う方法としては、市販されている様々な溶液組成のスクリーニングキットの利用、微量分注機などによる結晶化溶液セットアップの自動化がある。一方、結晶品質を向上させるため、結晶化条件の最適化、フェムト秒レーザーによる結晶加工、国際宇宙ステーションにおける微小重力環境の利用などが行われている。

われわれは結晶品質改善を目的として、超伝導マグネットが発生する強い磁場と磁気力場を利用し、溶液中の物質流動を制御した環境においてタンパク質結晶化実験を行っており、低温センター共同利用研究室に設置させていただいている高磁気力発生超伝導マグネットを利用することで、タンパク質結晶の品質向上が見られることをすでに報告している[1]。また、通常の場合と比較した場合、磁気力場条件においては溶液対流が抑制されることが計算機シミュレーションにより示されている[2]。

本稿では、上記の技術を利用して、良質なタンパク質結晶をさらに効率的に得るための『高効率・高品位タンパク質結晶生成システム(図1)』の開発について報告する。本システムは超伝導マグネットを主とした“磁場系”、結晶生成の場である“生成系”、結晶成長の様子を磁場内*in situ*観察可能な“観察系”から構成される[3]。

～開発システムの概要～

● 磁場系

鉛直上向きに最大磁場16.1 Tを発生させ、磁場と磁場勾配の積($B_z dB_z/dz$)で表される磁気力場が



図 1. 開発装置の外観

最大で $-1514 \text{ T}^2/\text{m}$ となる高磁気力発生超伝導マグネットを使用している。この超伝導マグネットでは、通常の Nb_3Sn コイルの上に逆向きの Nb_3Sn コイルを重ねており、二つの Nb_3Sn コイルの間で高い磁場勾配が形成される。そのため水滴を磁気浮揚させるほどの強い磁気力を生み出すことが可能である。室温ボア径は 50 mm であり、ここに生成系、観察系を収める。

● 生成系

本システム専用の結晶化プレートは、ドーナツ型をしており、その外周側に沈殿剤溶液、内周側に結晶化用液滴を入れるためのウェルを設け、蒸気拡散法による結晶化が可能である。現在は反磁性物質に対する上向き磁気力が大きい領域 ($|B_z dB_z/dz| > 1100 \text{ T}^2/\text{m}$) に、結晶化プレートを10段積層して実験を行なっている。この領域での純水に対する実効重力は $-0.1 \sim +0.15 \text{ G}$ 程度である。それぞれのプレートには、24ヶ所に結晶化用液滴を作成することができ、最大で240条件を同時に実

験可能である。また、結晶化プレートを安定に積層し、任意の液滴を観察系によって観察する際の位置決めのため、試料ホルダーと結晶化プレートには凹凸を設けている。

結晶化プレートを設置する空間は、乾燥空気発生装置・乾燥空気冷却装置・温度センサー・ヒーター・温度コントローラーで構成される温度調節装置により、 $4 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲（精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ）で任意の温度に設定可能である。

● 観察系

結晶が生成する液滴をドーナツ型の結晶化プレートの内周側面からペリスコープにより観察する機構であり、上下可動および水平方向に 360° 回転が可能のため、結晶観察時にプレートを動かす必要がない。また、位置情報を記憶させることで、指定した位置での自動観察（撮像）にも対応しているため、結晶成長の経時変化を追跡することが可能である。

～開発システムを利用した結晶化と品質評価～ <方法>

複数のタンパク質試料（蛍光タンパク質、亜鉛プロテアーゼなど）について本システムを利用した結晶化実験を実施した。同時に、タンパク質結晶化で一般的に使用される恒温インキュベータ内で、磁場・磁気力場以外は同じ条件での対照実験を実施した。システム内では、結晶成長の様子を経時的に記録した。得られた結晶については大きさ、形状などの外観比較を行い、実験室系 X 線あるいは Photon Factory における放射光 X 線を用いて回折強度データを取得し、データを比較した。

<結果・考察>

蛍光タンパク質については、結晶のサイズに大きな違いは見られなかったが、磁気力場中では三角錐状の結晶の一つの頂点が磁場方向と一致するような磁場配向が確認された。この磁場配向は X 線回折実験の結果から、三方晶系の空間群 $P3_121$

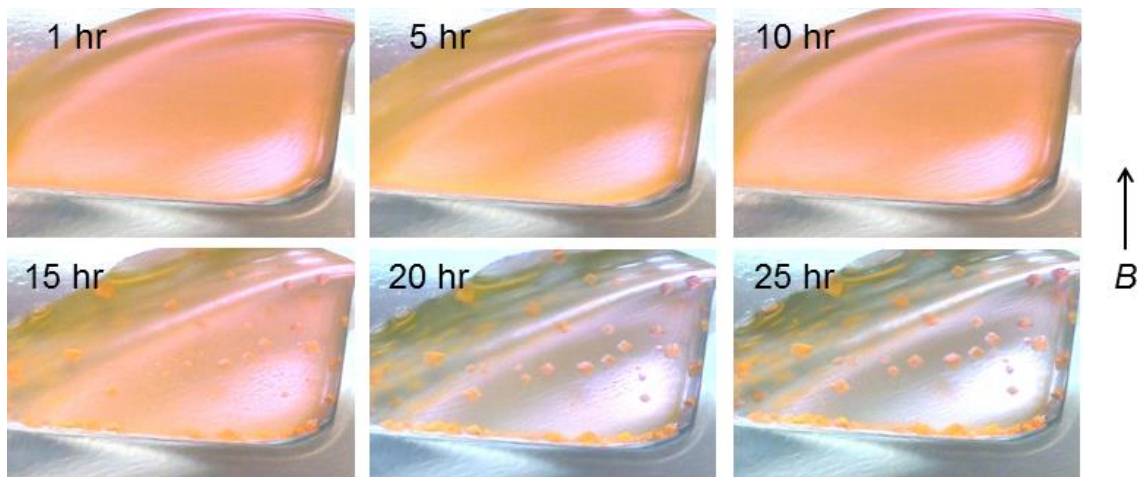


図 2. 蛍光タンパク質の磁気力場中結晶成長の様子

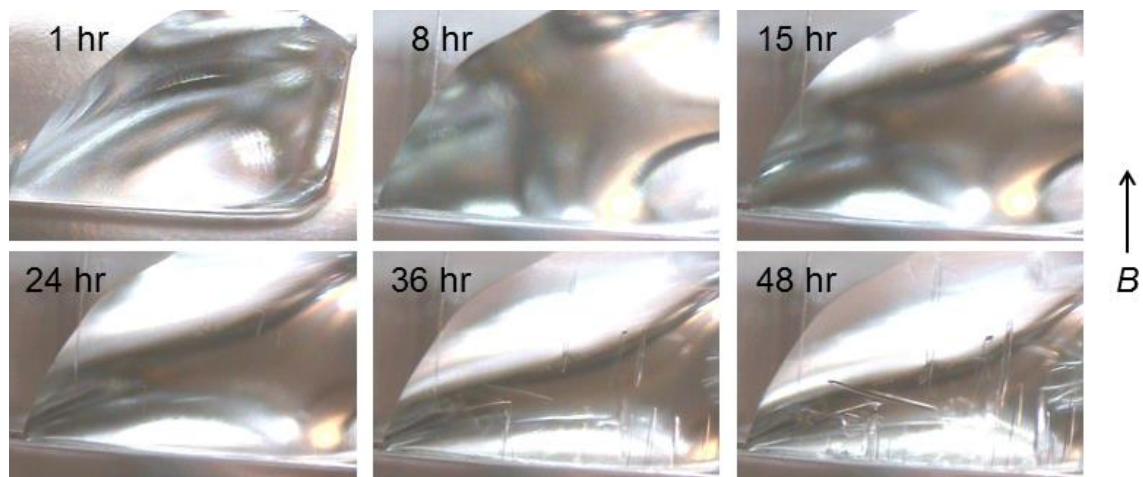


図 3. 亜鉛プロテアーゼの磁気力場中結晶成長の様子

に属する結晶の c 軸が磁場の向きと平行となっていることが分かった。また、構造解析の結果、蛍光タンパク質の β バレル構造中のペプチド結合を含む面が、結晶の c 軸を含む面と平行であることが分かった。この蛍光タンパク質結晶が磁場配向を示したのは、 β バレル構造によって揃えられたペプチド結合面による影響であると考えられる。また、磁気力場中での結晶成長のその場観察により、結晶化開始から約 12 時間までは溶液に何の変化も見られないが、その後、微結晶の生成から結晶成長まで 8 時間程度で急激に進行することが分かった (図 2)。

亜鉛プロテアーゼについては、柱状の結晶が長辺を磁場の向きと平行にするように、磁場配向す

ることが分かった。このときの配向軸は正方晶系の空間群 $P4_32_12$ に属する結晶の c 軸であった。また、対照実験で得られた結晶と比較して磁気力場中での結晶の方が太くなること ($10 \mu\text{m}$ vs $20 \mu\text{m}$) が分かった。これは磁場配向によって結晶成長のパターンが変化したことに起因すると考えられる。亜鉛プロテアーゼの結晶は、結晶化開始から約 24 時間で微結晶の生成が確認され、その後 24 時間程度をかけて、結晶が成長した (図 3)。

得られた結晶を X 線回折実験に供したところ、磁気力場中で得られた結晶に関して、最高分解能、S/N 比、等価な反射の一致度を示す R_{sym} の値がいずれも対照実験で得られた結晶の数値よりも有意に良い値を示していた (図 4)。この他、蛍光タン

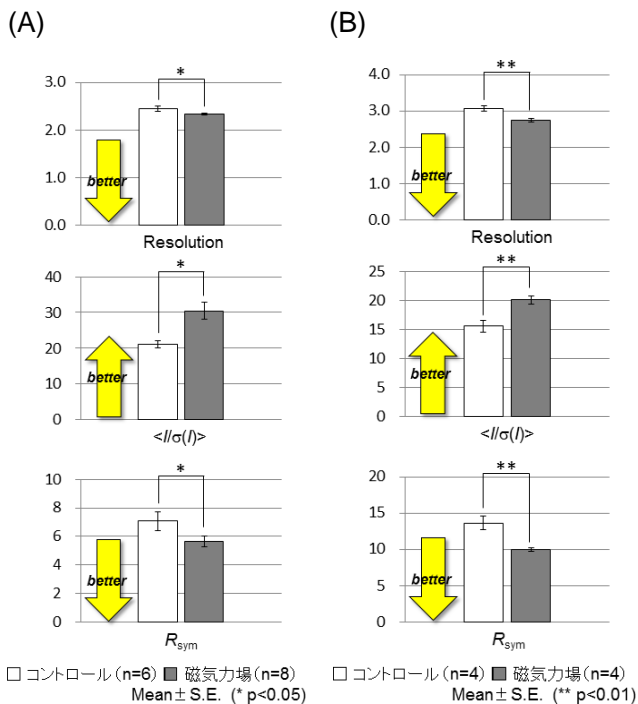


図4. X線回折データの比較。対照実験および開発装置内で得られた (A) 蛍光タンパク質、(B) 亜鉛プロテアーゼの結晶について、最高分解能、 $I/\sigma(I)$ 、 R_{sym} を比較した。

パク質については、結晶のモザイク性や総合温度因子についても、開発装置内で得られた結晶のほうが、数値が小さくなる（品質が良い）傾向を示していた。これは磁気力場中結晶化による良効果であると考えている。一方、亜鉛プロテアーゼの結晶では対照実験との間で、結晶のモザイク性や総合温度因子に差異が見られなかった。しかし最高分解能は平均値で 3.07 \AA から 2.75 \AA へ向上しており、これは磁気力場中結晶化での結晶の大型化による効果であると考えている。

本研究開発は独立行政法人 科学技術振興機構の研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラムの支援を受け、独立行政法人 物質・材料研究機構、株式会社 清原光学、東京大学、京都大学、味の素株式会社により実施されました。

[1] A. Nakamura, J. Ohtsuka, K. Miyazono, A. Yamamura, K. Kubota, R. Hirose, N. Hirota, M. Ataka, Y. Sawano, and M. Tanokura. *Cryst. Growth Des.* **12**, 1141–1150 (2012).

[2] H. Okada, N. Hirota, S. Matsumoto, and H. Wada. *J. Appl. Phys.* **113**, 073913 (2013).

[3] H. Okada, N. Hirota, S. Matsumoto, H. Wada, M. Kiyohara, T. Ode, M. Tanokura, A. Nakamura, and J. Ohtsuka. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 3700104 (2013).

シアノ架橋型 Eu-W 集積体における発光スイッチング

【諸言】

近年、有機分子や錯体を主体とする分子科学分野において、複数の機能性を持った材料の設計、合成が盛んにおこなわれている。当研究室では、シアノ架橋型金属集積体を中心とした新規機能性材料の研究をおこなっており、光磁性[1]、プロトン伝導性[2]、強誘電性[3]、湿度応答磁性[4]などの機能を併せ持つ磁性体をすでに報告している。機能性という観点から、キラリティーを有する化合物も興味深い。キラリティーを有する化合物では、磁化誘起第二高調波発生 (Magnetization-induced Second Harmonic Generation, MSHG) [5]、磁気不斉二色性 (Magneto-Chiral Dichroism, MChD) [6]、円偏光発光 (Circularly Polarized Luminescence, CPL) [7]などが期待できる。このような機能を持った材料を設計するには、強い磁気カップリング、顕著な発光、キラリティーを付与する構築素子が必要となる。オクタシアノ金属錯体とランタニドからなる異種金属集積体は、これらの要請を実現可能な化合物であると考えられる。オクタシアノ金属錯体は、8個のシアノ基を介した磁気カップリングが期待でき、また可視光領域においてほとんど吸収を持たないので蛍光材料の構築素子としても適している。ランタニド、特に Eu や Tb は、可視光域に強い発光を示すため、蛍光材料に適している。また、ランタニドにキラリティーを有する有機配位子を配位させることにより、キラリティーの導入も容易であると考えられる。本研究では、キラルな有機配位子を含むシアノ架橋型金属集積体 $\{[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{RR-Pr}^i\text{-Pybox})(\text{dmf})_4]_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3\}_n \cdot \text{dmf} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**EuW-RR**) および $\{[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{SS-Pr}^i\text{-Pybox})(\text{dmf})_4]_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3\}_n \cdot \text{dmf} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**EuW-SS**) ($\text{Pr}^i\text{-Pybox} = 2,2'-(2,6\text{-pyridinediyl})\text{bis}(4\text{-isopropyl-2-oxazoline})$,

$\text{dmf} = N,N'\text{-dimethyl formamide}$)を合成し、その磁気特性および発光特性を明らかにした。

【実験】

アセトニトリル、メタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミドの混合溶媒 (体積比 2:1:1) に、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および *RR*- $\text{Pr}^i\text{-pybox}$ を溶解させた。別途、 $\text{TBA}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ ($\text{TBA} = \text{tetrabutylammonium}$) を上述の混合溶媒に溶解させた後、その溶液を、先に調製した溶液に加え、さらにジエチルエーテルを層状に積層した。3日間静置後、針状結晶として目的化合物 **EuW-RR** を得た。**EuW-SS** についても同様の手法にて合成し、針状結晶を得た。

試料の組成分析は誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS, アジレントテクノロジー社製, HP 4500) および標準微量分析装置により行った。IR スペクトルは、FTIR-4100 分光器 (JASCO) を用いて測定した。UV-vis スペクトルは、UV-3100 分光器 (島津) を用いて測定した。単結晶 X 線回折装置 R-AXIS RAPID (リガク) により、回折データを収集した。解析は、SHELXL-97、Crystal Structure、WinGX を用いておこなった。粉末 X 線回折 (XRD) パターンは RINT2100 (リガク) により測定した。また、超伝導量子干渉素子計 (SQUID) 磁気計測器 (カンタムデザイン社製, MPMS-7) により磁気特性の測定を行った。SQUID の冷却には東京大学低温センターの液体ヘリウムを使用した。

【結果、考察】

単結晶構造解析より、**EuW-RR** および **EuW-SS** は、 Eu^{III} と W^{V} がシアノ基によって交互に架橋された 1 次元鎖構造を有しており、その 1 次元鎖はらせん構造を形成していることが明らかになった (図 1)。有機配位子のキラリティーを反映し、

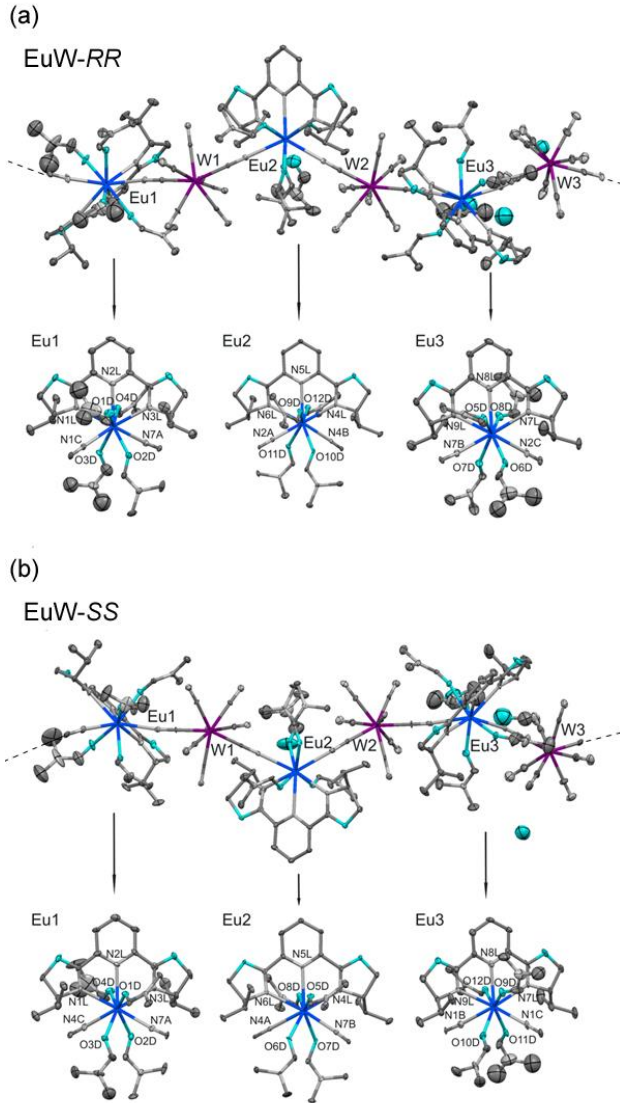


図 1. (a) **EuW-RR** および (b) **EuW-SS** の分子構造。それぞれ、下に Eu 周りの配位構造を示してある。

EuW-RR と **EuW-SS** は鏡像関係にある。円二色性スペクトルを図 2 に示す。スペクトルが鏡像関係にあることから、**EuW-RR** と **EuW-SS** はそれぞれホモキラルであることが明らかになった。自然円二色性 (NCD) シグナルが全ての吸収帯と対応していることから、配位子からのキラリティー伝搬が効率よくおこなわれていると考えられる。

図 3 に χT - T プロットを示す。室温における χT 値は $\text{Eu}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}_3$ ユニット当たり 4.8 (**EuW-RR**) および 4.6 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ (**EuW-SS**) であった。温度低下に伴い減少し、2 K においては 1.1 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ とな

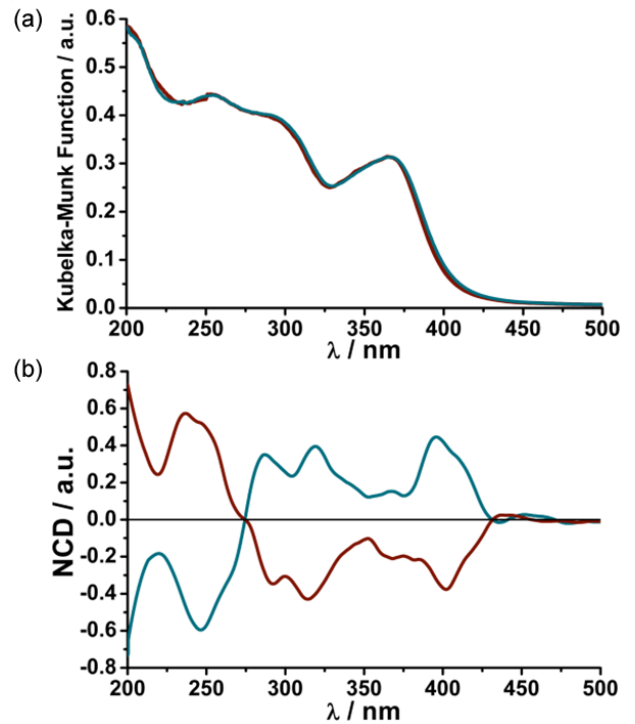


図 2. (a) 吸収スペクトル (b) NCD スペクトル。青線は **EuW-RR**、赤線は **EuW-SS** を表す。

った。室温における χT 値は、 W^{V} のみから期待される値より大きく、デカップリングした Eu^{III} を考慮した場合の値 23.6 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ よりかなり小さい。 Eu^{III} に着目すると、基底状態は ${}^7\text{F}_0$ であり全角運動量は消失しているが、励起状態 (${}^7\text{F}_J, J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) が近傍に存在しているため、熱励起によってこれらの状態もとることが可能になっていると考えられる。そのため、温度の上昇に伴い励起状態への占有が大きくなり、 χT 値の増加に寄与したと考えられる。以上を考慮した上で、スピン軌道カップリング定数 λ および g 値をフィッティングパラメータとして、次式により磁化曲線を再現した。

$$\chi_{\text{Eu}} = \frac{\sum_{J=0}^6 (2J+1) \chi(J) \exp[-\lambda J(J+1)/2k_B T]}{\sum_{J=0}^6 (2J+1) \exp[-\lambda J(J+1)/2k_B T]}$$

$$\chi(J) = \frac{N_A \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T} + \frac{2N_A \mu_B^2 (g_J - 1)(g_J - 2)}{3\lambda}$$

$$\chi_{\text{W}} = \frac{N_A \mu_B^2 g_W^2 S_W(S_W + 1)}{3k_B T}$$

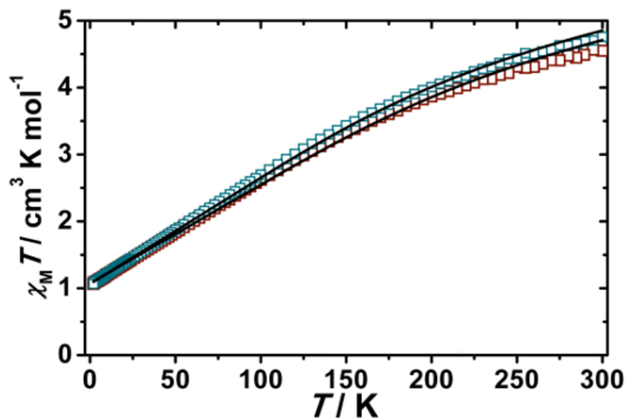


図3. $\chi_M T$ - T プロット。青は **EuW-RR**、赤は **EuW-SS**、黒線はフィッティング曲線を表す。

ここで、 λ はスピン-軌道カップリング定数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 N_A はアボガドロ数、 μ_B はボーア磁子、 S はスピン量子数を表す。

室温および低温における **EuW-RR** の蛍光スペクトルを図4に示す。室温においては、470 nm 付近に配位子由来の発光および 592, 614, 648, 693 nm に Eu^{III} に相当する弱い発光が観測された。これは、配位子から金属イオンへのエネルギー移動が小さいためであると考えられる。一方、低温下 (77 K) では、 Eu^{III} 由来の発光が顕著に観測された。これは、低温下においては無放射過程と Eu^{3+} から配位子への逆エネルギー移動 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow \text{T}_1$) が抑えられるため、効率よく Eu^{III} から発光が起こったと考えられる。この温度による発光の変化は可逆であり、青-赤の発光スイッチングが可能である。**EuW-SS** においても同様の発光挙動が観測されている。今後は、キラリティーを反映した非線形光学効果や円偏光発光の観測が期待される[8]。

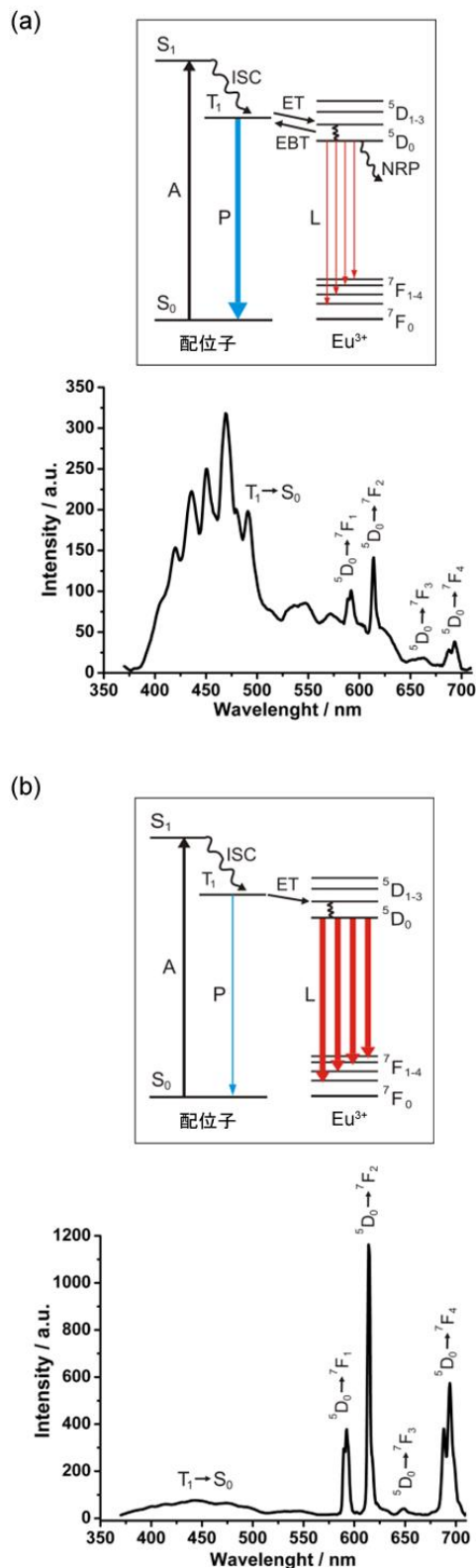


図4. (a)室温および(b) 77 Kにおける **EuW-RR** の発光スペクトル。励起波長 350 nm。添え字はそれぞれ、A = absorption, P = ligand phosphorescence, L = lanthanide luminescence, ISC = intersystem crossing, ET = energy transfer, EBT = energy back transfer, NRP = non-radiative processes を表す。

[1] (a) S. Ohkoshi, and H. Tokoro, Accounts Chem. Res., **45**, 1749 (2012) (b) S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, and H. Tokoro, Nature Chemistry, **3**, 564 (2011).

- [2] (a) E. Pardo, C. Train, G. Gontard, K. Boubekour, O. Fabelo, H. Liu, B. Dkhil, F. Lloret, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15328 (2011) (b) S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, and H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6620 (2010).
- [3] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, and K. Hashimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3238 (2007).
- [4] S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, and K. Hashimoto, *Nature Materials*, **3**, 857 (2004).
- [5] (a) D. Pinkowicz, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, A. M. Majcher, T. Nuida, S. Ohkoshi and B. Sieklucka, *Chem. Mater.*, **23**, 21 (2011) (b) T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, S. Sakurai, K. Hashimoto and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11604 (2005).
- [6] (a) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L. M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. Rikken, M. Gruselle and M. Verdaguer, *Nat. Mater.*, **7**, 729 (2008) (b) E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. M. Chamoreau, B. Dkhil, H. Boubekour, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. Ohkoshi and M. Verdaguer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **124**, 8481 (2012) (c) S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie and K. Hashimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3238 (2007) (d) N. A. Spaldin and M. Fiebig, *Science*, **309**, 391 (2005).
- [7] J. P. Riehl and F. S. Richardson, *Chem. Rev.*, **80**, 1 (1986).
- [8] S. Chorazy, K. Nakabayashi, N. Ozaki, R. Peřka, T. Fic, J. Mlynarski, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi *RSC Adv.*, **3**, 1065 (2013).

IV族強磁性半導体におけるスピン依存伝導と磁性

1. はじめに

電子やホールを持つスピンの自由度を積極的に活用し、新しいエレクトロニクスの創生を目指すスピネレクトロニクスの研究が近年盛んに行われている。特に半導体とスピン依存伝導の融合を目指すものは半導体スピネレクトロニクスと呼ばれる。スピン偏極電流の生成には一般的に、強磁性金属が用いられる。強磁性体においては、強磁性の局在スピンと伝導電子スピンとの交換相互作用により、スピン偏極電流が生成される。この強磁性金属を用いて非磁性の半導体へのスピン偏極電流を注入が試みられているが、コンダクティビティ・ミスマッチの問題がある。そのため、強磁性金属から半導体へのスピン注入は困難であり、この分野での、解決すべき課題である。

これを解決できると期待されている強磁性体として強磁性半導体がある。強磁性半導体は、半導体に数%~十数%の磁性不純物原子を添加した混晶の物質であり低温(ZnCrTe等の一部材料では室温)において強磁性を示す。これらは半導体とのコンダクティビティ・ミスマッチがない将来有望な材料として期待されている。強磁性半導体の磁性の起源はキャリアが仲立ちして磁性を発現するキャリア誘起強磁性と考えられており、キャリアの濃度を操作することで磁性を変化させることができる点で特異である。そのため、デバイス応用と物質科学の両面で新奇性のある材料として注目されている。

強磁性半導体は、III-V族半導体ベースのGaMnAsを中心に盛んに研究が行われて来たが、それに比較して、IV族半導体ベースの磁性半導体研究の例は多くない。その主な理由は、材料の作

製の困難さにあり、IV族ベースの主要な材料であるGeMnでは、金属の異相の析出が避けられないと考えられており、特に単結晶のIV族ベース強磁性半導体の作製は困難であった。われわれの研究室では、このIV族ベース強磁性半導体の創生を試み、先行研究にて単結晶の $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の作製に先行研究で成功した。作製した $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ について、磁気円二色性(MCD)等の測定により、バンドのスピン分裂に関する評価が行なわれた結果、単相の強磁性であることが明瞭に確認された。この結果、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ はIV族ベースの強磁性半導体と結論付けられている。

このIV族強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の研究の歴史は浅く、材料の特性は不明な部分があり、その研究が必要とされる段階にある。特に $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ におけるスピン依存伝導に関する研究は、まだ、ほとんど行われておらず、本研究では $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のスピン依存伝導特性や磁性の起源を明らかにすることを

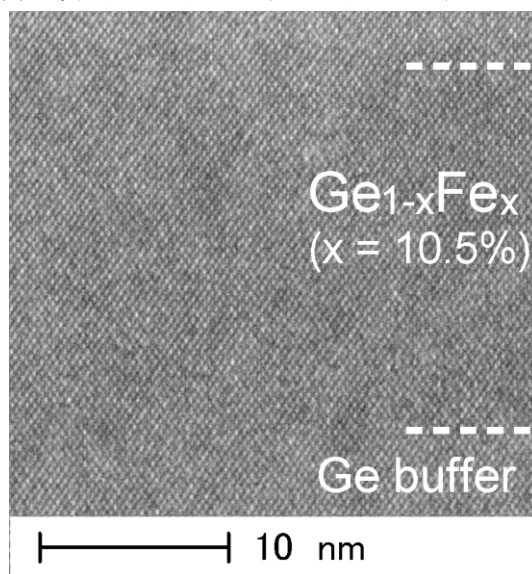


図.1 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ をGe基板上に結晶成長した試料の断面TEMによる格子像。結晶はGeと同様のダイヤモンド構造で、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 以外の異相の析出は見られない。

目的として研究を行っている。特に $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ においてキャリア誘起強磁性の検証を行う観点から、B(ボロン)のドーピング等によりキャリア濃度を操作し、その磁性の変化について調べている。

2. 強磁性半導体 GeFe の結晶成長

IV族の強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の試料は低温分子線エピタキシー(LT-MBE)法により作製した。Ge に対し数%~十数%の Fe を添加し、結晶成長温度としては比較的低い基板温度 $T_S=200^\circ\text{C}$ で基板にエピタキシャル成長し $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 膜を作製する。この $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ は、Ge(001)、Si(001)、SOI(Silicon on Insulator)(001)基板上に分子線エピタキシーにより結晶成長することが可能である。

図.2 に、作製した $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ on SOI(001)sub. の試料の基本的な層構造を示す。ここで、SOI 基板を用いている理由は、以下で述べる電気伝導特性を測定する際に基板との平行コンダクションを防ぎ、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 膜のみの性質を明らかにするためである。SOI 基板については、Si を数 nm まで薄くした基板を結晶成長に用いている。その作製方法は、100nm の Si を犠牲酸化してフッ化水素酸でエッチングすることで薄い Si の SOI 基板を作製した。この基板に $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ を 100nm 結晶した試料を作製することで、電気伝導測定に対する基板の影響は無視できる程度に低減できる。

この $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ は、結晶の全域に渡ってダイヤモンド構造の単結晶であり、Fe 濃度のゆらぎはあるものの、異相の析出はないことが、先行研究にて TEM や EDX 分析により示されている。

本研究では、キャリア誘起強磁性の検証と、電気伝導特性を明らかにする目的で、MBE で

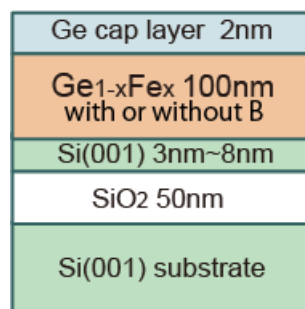


図.2 本研究で作製した試料の基本的な層構造。

Silicon on Insulator (001) 基板上に $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜 100nm を MBE により結晶成長した。

の結晶成長時に $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ に B (ボロン)のドーピングを行った試料を作製した。B のドーピング方法として MBE KOMPONENTEN 社の高温セルを使用し MBE 法によりドーピングした試料を作製した。

3. $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x\text{:B}$ のキャリア濃度の制御と磁性

$\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 1.0\%, 2.3\%$)について抵抗率の温度依存性を測定した結果、B ドープした試料は温度依存性の無い金属的な性質を示した(図. 3, 4)。抵抗率に温度変化が無い場合、キャリア濃度にも温度依存がないと考えることが出来る。一方で、Hall 係数 R_H の温度依存性についてもほぼ一定値の測定結果が得られた(図. 5, 6)。この R_H からキュリー温度以上での常磁性に由来する異常ホール効果を、Curie-Weiss フィッティングにより差し引く事で正常ホール効果を抽出する事が出来る。実際は、 $x = 1.0\%, 2.3\%$ では異常ホール効果は非常に小さく無視できることがわかった。実験結果から、 R_H は正常ホール効果のみに由来すると見なせるため、 $p = 1/e R_H$ からキャリア濃度 p を求める事ができる。この結果から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のキャリア濃度を B ドーピングにより $2 \times 10^{18} \sim 2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で制御できた事が分かった。

また、 $x = 6.5\%, 10.5\%, 14.0\%$ においても同様に抵抗率の温度依存性の測定を行った結果、Fe 濃度 x の増加とともに低温において抵抗率の大きな上昇が見られ、 x が大きい場合は、もはや金属的な振る舞いを示さないことが分かった(図. 9)。この結果は、Fe リッチ領域における、B の活性化率の低下を反映していると考えられる。しかし、測定した全ての Fe 濃度において、B をドープする事により抵抗率が低下しており、キャリア濃度が増えていると推測することが出来る。

4. $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のキャリア誘起強磁性の検証

これらの試料について磁気円二色性(MCD)や MPMS での磁化測定によりキュリー温度や磁化の

大きさ等の磁気特性の評価を行った。その結果、

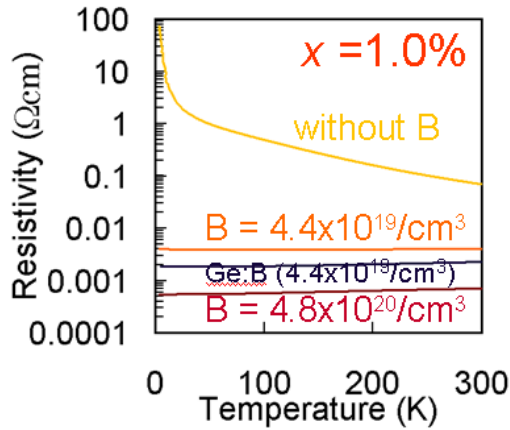


図.3 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=1.0\%$) の抵抗率の温度依存性

ング以外の手法でキャリア濃度を制御し検証する

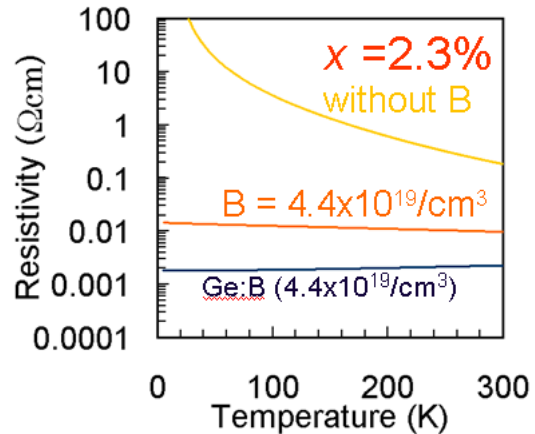


図.4 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の ($x=2.3\%$) の抵抗率の温度依存性

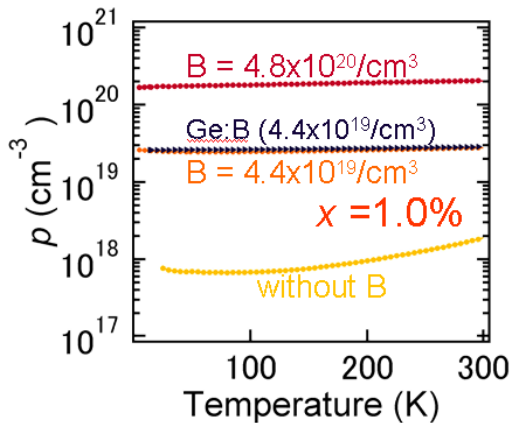


図.5 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=1.0\%$) のキャリア濃度の温度依存性

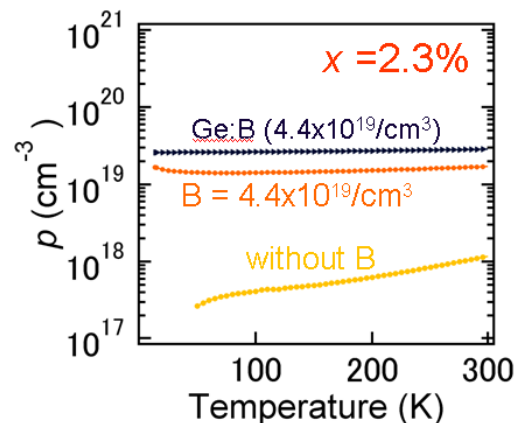


図.6 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=2.3\%$) のキャリア濃度の温度依存性

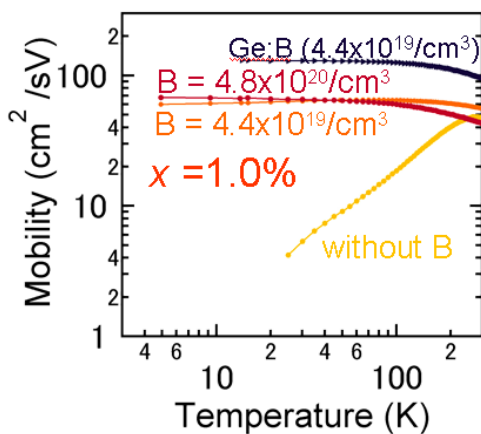


図.7 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=1.0\%$) の移動度の温度依存性

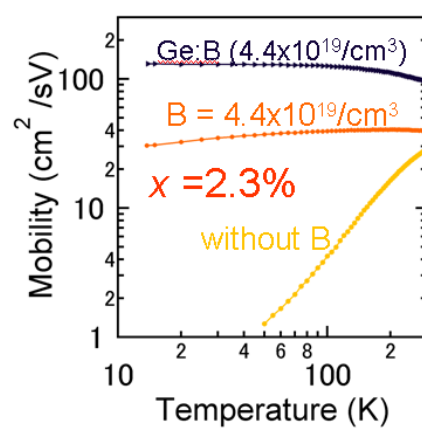


図.8 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x=2.3\%$) の移動度の温度依存性

$\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁性にはキャリア濃度の増加による有意な変化は見られなかった (図.11)。

さらなる $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のキャリア誘起強磁性の観点からの磁性の起源の検証を進めるために、ドーピ

事も行っている。強磁性半導体のキャリア濃度を変化させる手法としては、光の照射やゲート電圧の印加によるキャリア生成が挙げられる。このうち、これまでにレーザー光を照射しながら $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$

の異常ホール効果を測定する実験を試みている。

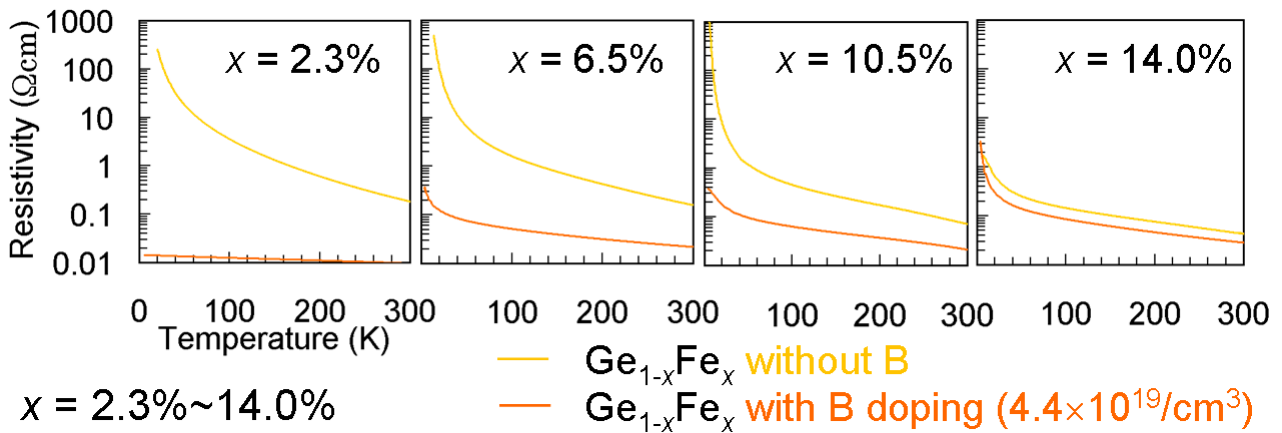


図.9 Ge_{1-x}Fe_x (x = 2.3 ~ 14.0%)の抵抗率の温度依存性。B アンドープの試料(黄色)と B ドーピング(4.4×10¹⁹/cm³)した試料(橙色)の比較。

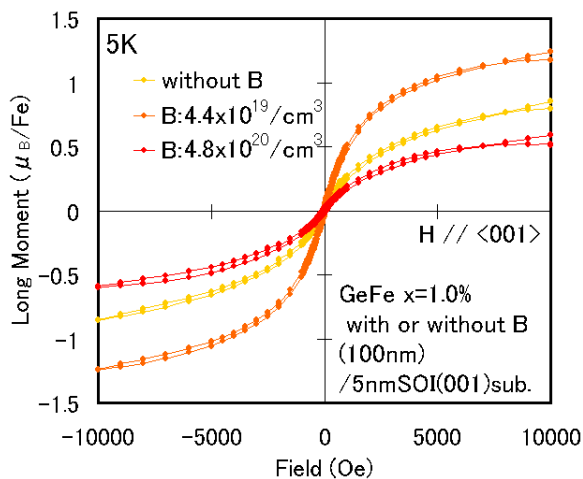


図.10 Ge_{1-x}Fe_x (x = 1.0%)の5Kでの磁化 M-磁場 H 曲線

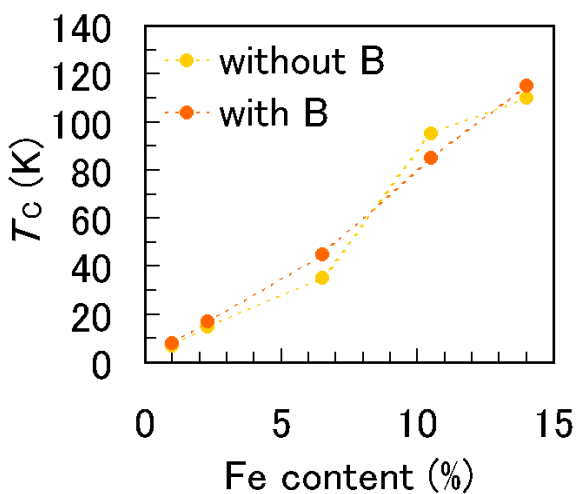


図.11 Ge_{1-x}Fe_xのキュリー温度 T_Cと Fe 濃度 x の関係。B アンドープの試料(黄色)と B ドーピング (4.4×10¹⁹/cm³)した試料(橙色)の比較。

現在までに得られている結果は、Ge_{1-x}Fe_xではレーザー照射による異常ホール効果の変化は観測されないというものである。この結果は、B ドープにおける測定結果を裏付けるものである。

これらの結果は Ge_{1-x}Fe_xの磁性の起源が、強磁性半導体において一般に磁性の起源と言われているキャリア誘起強磁性ではない事を示唆する。特に強磁性半導体の強磁性を説明する際に一般的に用いられている平均場 Zener モデルでは説明が出来ない。Ge_{1-x}Fe_xの強磁性を理解や、強磁性の起源を明らかにするためには、強磁性半導体の既存の理論の枠組みとは異なった、実験・理論の両面からのさらなる研究が必要と考えられる。

[1] Yoshisuke Ban, Ryota Akiyama, Ryosho Nakane, and Masaaki Tanaka, "Magnetic and transport properties of Group-IV based ferromagnetic semiconductor Ge_{1-x}Fe_x with Boron doping", SSDM 2012, Kyoto, K-7-2, Sep. 2012

[2] 伴 芳祐, 秋山 了太, 中根 了昌, 田中 雅明, "ボロンをドーピングした IV 族系強磁性半導体 GeFe における磁性と伝導特性", 応用物理学会, 松山大学, 14p-H6-6, 2012 年 9 月

SQUID 検出器を用いた MRI の研究

1. はじめに

1 T 以上の強磁場を用いることが多い従来の MRI 装置は、測定対象となる人体がインプラントやペースメーカーのような金属を含む場合、発熱によって周辺組織に障害を与える危険性があるほか⁽¹⁾、信号の消滅などの問題が生じる⁽¹⁾。信号の消滅を起こす原因は大きく二つに分けられ、一つ目は金属とその周辺の身体組織との磁化率の差異、二つ目は金属から発生する渦電流である。

金属とそれを囲む組織との磁化率が異なると、そこから磁場が不均一になり、画像の歪みが発生する。式(1)は二つの異なる物質の境界において空間歪みの最大値(Δx)を表す式として知られている⁽²⁾。

$$\Delta x \propto \Delta\chi B_0 / G_R \quad (1)$$

$\Delta\chi$ は金属と身体組織の磁化率の差、 B_0 は静磁場の強さ、 G_R は勾配を表す。したがって、ある磁化率の差に対して、磁場(B_0)を弱くする事によって、物質の境界での歪みを減らすことができる。

また、励起パルスを加えるときに、金属に誘導された渦電流によって、NMR (nuclear magnetic resonance)信号が遮蔽され、画像の歪みが発生する^(2~3)。金属の表皮厚さ δ は、周波数 f の電磁場について、次式のように表せる。

$$\delta = (\pi\mu_0\mu\sigma f)^{-1/2} \quad (2)$$

μ_0 は真空の透磁率、 μ と σ は金属の比透磁率と導電率を表す。測定対象に与える磁場を低く抑え、身体組織から発生する NMR 信号の周波数を低くすることによって、金属内へ浸透する深さが伸び、金属の影響を受けずに NMR 信号を取得できる^(2~3)。

本研究では、low- T_c SQUID を用いた MRI 用信号検出器と、磁気シールドボックスを開発した。小

動物などの MRI 測定を想定しており、ヒトの脳磁図計測用の磁気シールドルームに比べて、コンパクトな構成が特徴である。磁気共鳴信号を模擬した磁場を、外部コイルから SQUID 検出器に加えて、測定を行った。

2. 実験方法

〈2・1〉 SQUID およびデュワー SQUID は超電導状態で動作するため、液体窒素や液体ヘリウムなどの冷媒を断熱保持するデュワーの中に組み込まれて、使用される。

実験に用いたデュワーは、外板が繊維強化プラスチックで作られ、全ての部品を非磁性材料で構成するとともに、金属の使用量が可能な限り抑えられている。デュワーの構造図と写真を図 1 に示す。デュワーは 2 層構造の真空容器であり、その間に断熱のためのスーパーインシュレーションが施されている。真空引きは、油拡散ポンプによって行う。デュワーの下部にピックアップコイルが位置し、磁場を検出する。空の状態のデュワーの質量は 10 kg、デュワーに入る液体ヘリウムの容量は 7.5 リットルであった。

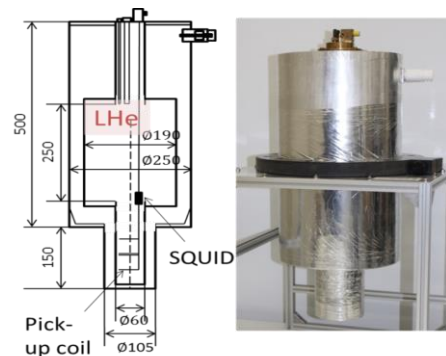


図 1 デュワーの構造と外観

SQUID は、ジョセフソン接合を有する超電導リングを利用して、鎖交磁束を電圧に変換する機能

を持つ。超電導体の特徴の一つである量子効果により、リングを貫く磁束 Φ と電圧 V との関係は周期的になる。

しかしながら、外部からの磁場に対して周期的な信号が出力される場合、SQUID の鎖交磁束と出力電圧の関係が 1 対 1 の対応にならないため、測定が困難である。そのため、増幅器と積分器で構成される回路からフィードバックをかけて、外部からの鎖交磁束と等しい大きさで逆向きの磁束を加え、超電導リングの磁束をゼロに維持する。この回路を FLL (flux locked loop) と呼び、結果的に、外部から印加される磁場に比例した電圧を出力する。

外来ノイズの影響を抑えるために、全ての実験を磁気シールドボックスの中で行った。シールドボックスは 2 層のパーマロイを有しており、床の鉄筋等の影響を防ぐために、アルミニウムで作られた非磁性架台の上に固定されていることが特徴である。

〈2・2〉 コイルの設計と製作 NMR 信号は、水素原子核の歳差運動によって発生する磁気信号であり、MRI 撮像の元になる信号である。NMR 信号を取得するために、磁気シールドボックスの中に一式のコイルを設置した。その様子を図 2 示す。

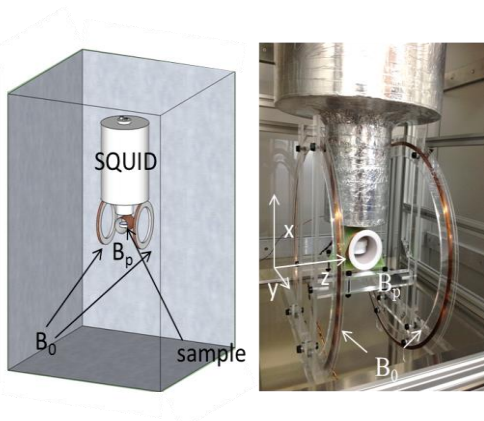


図 2 デュワーと分極コイル、 B_0 コイルの配置

SQUID センサのピックアップコイルの下にサンプル(水、10 ml)を収容可能な分極コイル B_p を設置

し、その両側に NMR 歳差運動を誘起する B_0 コイルを固定した。全てのコイルは、独自開発した回路を用いて駆動し、バッテリーから給電した。

B_0 コイルは半径が 15 cm のヘルムホルツ型であり、ボビンを非磁性の亚克力樹脂で製作した。NMR 信号を取得するためには、 B_0 コイルから均一度の高い磁場を発生することが求められる。そのため、サンプルが置かれる周辺の z 軸方向 4 cm の磁場分布の計算と均一度の計算を行い、コイルの間隔を 15.2 cm と決定した。

NMR 信号を取得するために、測定対象が含む水素原子を歳差運動させる必要があり、図 4 のようなパルスシーケンスを使用した。図 3 の y 方向に分極コイルから 20 mT を発生させた後に、 B_0 コイルから z 方向と $-z$ 方向に地磁気とほぼ等しい 50 μ T を発生させた。

また、図 3 ようなパルスが印加された条件でサンプルの磁化の計算を行った。サンプルの磁化の計算結果は 6.58×10^{-5} A/m であった。

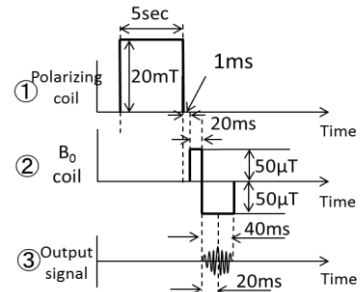


図 3 分極コイルと B_0 コイルのパルスシーケンス

磁化計算の結果から、サンプルから発生する磁束密度を式(3)を用い、見積もることができた。その磁場強度の約 10 倍に相当する約 30 pT の磁場を、 B_p コイルと B_0 コイルを外した条件で発振器と作成したコイルを用いて発生させた。図 5 のように、サンプルとピックアップコイル間の距離と等しく 5 cm 離れたところから SQUID に与えることによって、低磁場を用いた NMR 信号に対する出力信号の大きさを予測出来た。

$$B = \frac{\mu_0 M}{2} \left[\frac{d+h}{\sqrt{(d+h)^2 + r^2}} - \frac{d-h}{\sqrt{(d-h)^2 + r^2}} \right] \quad (3)$$

次に、 B_0 コイルと分極コイルを配置した後に、実際にサンプルを置く場所に、サンプルの容器と等しい大きさ(半径 16 mm、高さ 8 mm)のコイルを置いて、分極コイルの内部から磁場を発生した。磁場の強さはサンプルから発生すると予測される磁束密度と等しい強さ、また水素原子核のラーモア周波数と等しい 2 kHz の周波数で振動する磁場を与えた。この実験によって、分極コイルの遮蔽効果を評価した。その様子を図 4 に示す。

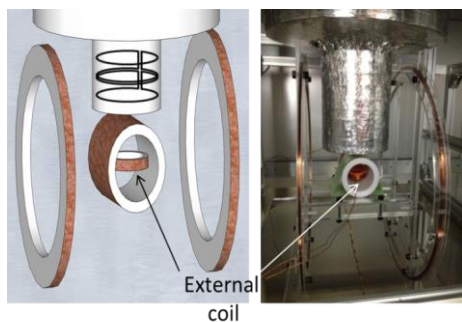


図 4 分極コイルの内部に置いたコイルからの磁場印加

3. 結果

<3.1> SQUID の特性 SQUID の電流-電圧特性と電圧-磁束特性の測定を行った。ジョセフソンリングを貫く磁束が存在しない場合(FLUX 0 Wb)と、約 7.25×10^{-15} Wb の磁束がリングを貫く場合(FLUX 7.25×10^{-15} Wb)について、ジョセフソンリングに流れるバイアス電流とその両端にかかる電圧を測定した結果を図 5 に示す。それぞれ約 $-16 \mu\text{A} \sim 16 \mu\text{A}$ と $-8 \mu\text{A} \sim 8 \mu\text{A}$ の間で、両端に生じる電圧がゼロとなる超電導状態が観測された。

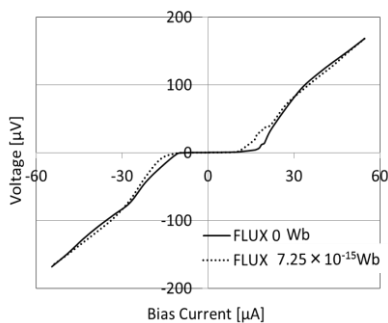


図 5 SQUID の電流-電圧特性

ジョセフソンリングに超電導電流の最大値よりも大きな一定のバイアス電流($17.54 \mu\text{A}$, $18.63 \mu\text{A}$, $19.18 \mu\text{A}$)を流した状態で、リングを貫く磁束を変えた場合の、リングの両端に生じる電圧の変化を測定した結果を図 6 に示す。図 5 から見ると、図 6 に相当する異なるバイアス電流値の FLUX 0 Wb と FLUX 7.25×10^{-15} Wb の間の電圧の値を取り、変化する磁束に対して、電圧は振幅が約 $35 \mu\text{V}$ で周期的に変化することが観測された。

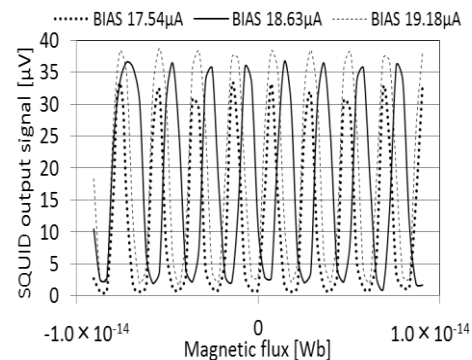


図 6 SQUID の磁束-電圧特性

<3.2> NMR 信号を模擬した磁場の検出 サンプルの磁化は、 6.58×10^{-5} A/m であった。この結果から、10 ml の水を含む半径 16 mm、高さ 8 mm の容器から SQUID のピックアップコイルにかかる磁束密度を計算すると、5 cm の距離において 3.08×10^{-12} T であった。

発振器とコイルを用いて、計算結果に相当する 10 Hz で振動する最大磁場強度は 3.0×10^{-11} T の外部磁場と、それを SQUID センサのピックアップコイルに与えたときの出力信号を、図 7 に示す。これは FLL 回路のフィードバックを動作させない場合の結果であり、外部磁場に対して、SQUID センサの出力信号は約 150 mV の振幅を持つ周期関数であったため、検出範囲内であると考えた。

続いて、FLL フィードバックを有効にして、等しい外部磁場を与えた結果を、図 8 に示す。外部磁場の強度に比例した SQUID の出力信号が得られ、出力電圧の最大値は 0.6 V であった。FLL フィードバックを有効にした場合、外部磁場に SQUID の出力信号が比例するため、3 pT の外部磁場を与

えた場合、30 mV の出力信号が発生すると考えられる。この結果はノイズレベルを考慮しても、十分に検出可能である。

分極コイルの中にコイルを入れ、水素原子核の NMR 周波数と等しい 2 kHz で振動する約 3 pT の磁場を与えた結果を、図 9 に示す。FLL フィードバックは有効であったため、変動する外部磁場に比例した出力信号が得られた。

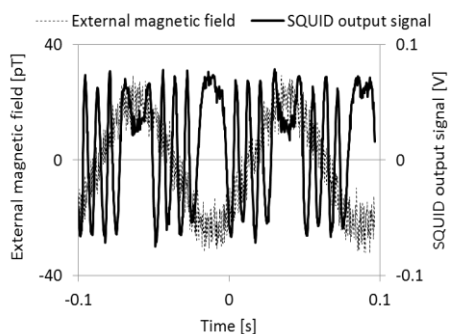


図7 外部磁場と SQUID 出力(FLL フィードバック off)

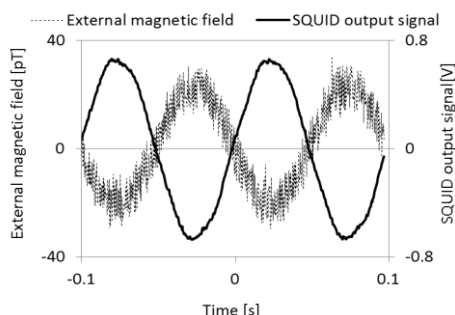


図8 外部磁場と SQUID 出力(FLL フィードバック on)

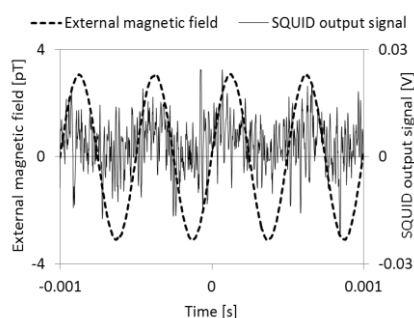


図9 分極コイルの内部に置いたコイルから発生させた磁場と SQUID 出力(FLL フィードバック on)

4. 考察

SQUID は極めて微弱な磁場に対して感度を有す

るので、ノイズをいかに抑制するかが重要である。今回の実験では、磁気シールドボックスへの収容、アルミ蒸着フィルムによるデューワーのシールド、コイル駆動回路のバッテリー給電等の様々な工夫を施した。しかし、目標としているフェムトテスラ単位の磁場の検出には、まだ到達していない。ノイズ混入に関与し得るのは、シールドボックスの外からコイルのケーブルを通して入る経路、シールドボックスの側面のコネクタ盤から入る経路等である。さらにノイズを低減するために、分極コイルと B_0 コイルの駆動回路をシールド材で覆うことや、ケーブルのシールド強化などを考えている。

5. 結論

本研究では、low- T_c SQUID と、分極コイルおよび B_0 コイルを用いた MRI 用信号検出器、ならびに磁気シールドボックスを開発した。91 ppm の高い均一度を持つ静磁場において、磁気共鳴信号と等価な周波数と磁束密度を持つ磁場を、発振器を用いて外部コイルから SQUID 検出器に加え、測定を行った。その結果、1 pT の微弱な磁場の検出に成功した。しかし、ノイズの影響がまだ相対的に大きいので、ノイズをさらに抑制する対策を行い、SQUID の検出感度を向上させるとともに、実際の NMR 信号の測定を行う予定である。

[1]Andrei Irimia, William O. Richard, and L. Alan Bradshaw Phys. Med. Biol, Vol.51, No.5 pp.1347-1360(2006).

[2]Vadim S. Zotev, Andrei N. Matlashov, Petr L. Volegov, Igor M. Savukov, Michelle A. Espy, John C. Mosher, John J. Gomez, and Rober H. Kraus Jr. J. Magn. Reson., Vol.194, pp.115-120(2008).

[3]S. P. Ahlfors, G. V. Simpson, A. M. Dale, J. W. Belliveau, A. K. Liu, A. Korvenoja, J. Virtanen, M. Huotilainen, R. B. H. Tootell, H. J. Aronen, and R. J. Ilmoniemi J. Neurophysiol., Vol.82 ,No.5 pp.2545-2555(1999).

フレキシブル有機トランジスタの物性とフレキシブルエレクトロニクスへの

応用

概要

本研究では、優れた絶縁特性を示す自己組織化ナノ材料（*n*オクタデシルホスホン酸）を用いて厚さ1.2ミクロンフィルム基材上に高性能フレキシブル有機薄膜トランジスタ（TFT）を作製し、低温センターにおいて物性評価装置（PPMS）を用いて低温 Hall 測定などの各種ナノ物性測定を行ったので報告する。具体的には、緻密かつ高濃度に自己配向する自己組織化ナノ材料の織り成すナノ微細構造を電子顕微鏡、軌道放射光により評価するとともに、ナノ材料/有機半導体界面でのキャリアトラップ現象および伝導現象を詳細に評価し、フレキシブル有機 TFT の高性能化、低電圧化に関する研究を行った[1]。また、有機ナノ材料が持つ柔らかさ、生体親和性、電氣的・機械的機能を活かした新しいフレキシブル医療用デバイスの開発を行った[2,3]。

研究背景

有機トランジスタは、本質的に柔らかい有機半導体をチャンネル層にもち、自由に折り曲げることが可能な新しいトランジスタである。近年の研究成果により、折り曲げ半径0.1mm以下にしても電氣的な特性が劣化しないことが、我々の研究室により実証されてきた[3,4]。移動度は $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、現在の ICT 技術を支えるシリコンを半導体としたトランジスタには遠く及ばないものの、シリコンにはない柔らかさを活かして、メモリや CPU といった既存の電子デバイスだけでなく、人工皮膚など柔らかさと大面積性を兼ね備えた新しいヒューマンマシンインターフェースとしての応用が期待されて

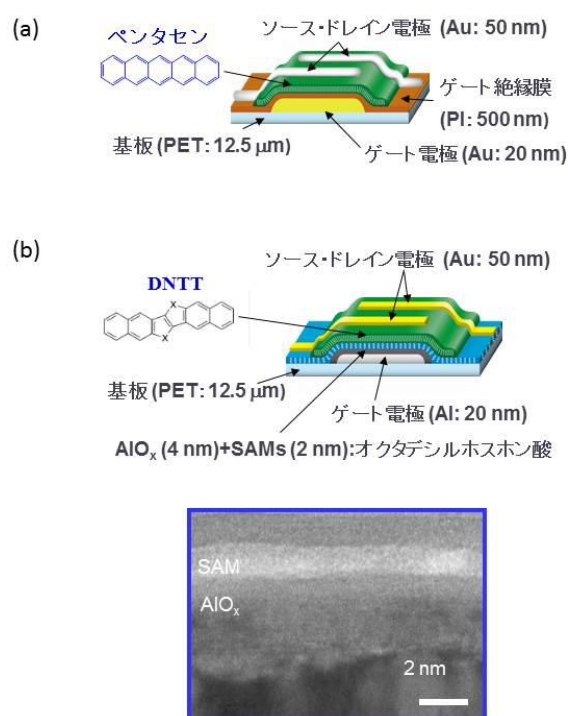


図1：フレキシブル有機トランジスタの構造模式図。(a)ゲート絶縁膜に高分子ポリイミド、半導体チャンネル層に低分子有機半導体ペンタセンを用いた従来型のフレキシブル有機トランジスタ。(b)ゲート絶縁膜に酸化アルミ層と自己組織化単分子（SAM）膜、半導体チャンネル層に低分子有機半導体ジナフトチエノチオフェン DNTT を用いた新型のフレキシブルトランジスタ。透過型電子顕微鏡写真から SAM 膜とアルミ酸化膜が均一に形成できていることが確認できる。

いる。このように、くじやくにゃと折り曲げられる有機トランジスタの電子状態は、多くの研究がなされていない。大阪大学（現：東京大学）の竹谷らは、世界に先駆けて単結晶ルブレンを用いた有機トランジスタの Hall 測定に成功しており、単結晶ルブレンによる有機トランジスタがバンド伝導をしていることを報告している[5]。これ用いられているルブレンは移動度が $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超え、ゲート絶縁膜に SiO_2 を用いていることからフレキシブルトランジスタではないものの政界で初めての有機トランジスタの Hall 測定の例である。同年に、我々のグループでペンタセンを半導体チャンネルに用いたフレキシブルトランジスタの Hall 測定が行われ、ペンタセントランジスタはバンド伝導ではなく、熱的な励起を伴うホッピング伝導であることを世界で初めて実証した[4]。

本研究ではペンタセンより移動度の優れる新しい有機半導体ジナフトチエノチオフェン DNTT を有機半導体層に、アルミ酸化膜と自己組織化単分子 (SAM) 膜をゲート絶縁膜に用いた新しいフレキシブル有機トランジスタの伝導機構を解明し、これを用いた低温駆動可能なフレキシブルセンサの開発を行ったので紹介する。

実験内容

作製プロセス

プラスチック基材上に有機半導体をチャンネルとする TFT を作製した。ここでチャンネル層のキャリア輸送特性を評価するため、高分子をゲート絶縁膜とする TFT (図 1 a) と表面エネルギーの極めて小さい自己組織化単分子 (SAM) をゲート絶縁膜とする TFT (図 2 a) の 2 種類を作製した。電極と有機半導体の製膜には真空蒸着法を用いた。従来型の有機トランジスタに用いたポリイミドのゲート絶縁膜の製膜は、ポリイミド前駆体をスピコートにより製膜したのち 120°C アニールすることでポリイミド絶縁膜を製膜した。一方、新型有機

トランジスタに用いたゲート絶縁膜の製膜は、プラズマ酸化法とディッピング法を用いて製膜した。アルミ酸化膜と SAM 膜の総合厚みは 6nm と極めて薄い、高い絶縁性と機械的特性を兼ね備えている。その結果、有機トランジスタを $2\sim 3\text{V}$ で駆動することができる。

電氣的測定

有機半導体 DNTT (ジナフトチエノチオフェン) -TFT は 2V 駆動において世界最高レベルの移動度 $2\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 10^5 以上を示した (図 2)。これら有機 TFT において Hall 効果を測定した[4]。多結晶有機半導体ペンタセンを用いた時、半導体チャンネルに特有な Hall 電圧を確認し、キャリア輸送がホッピング伝導であることを確認した (図 3)。

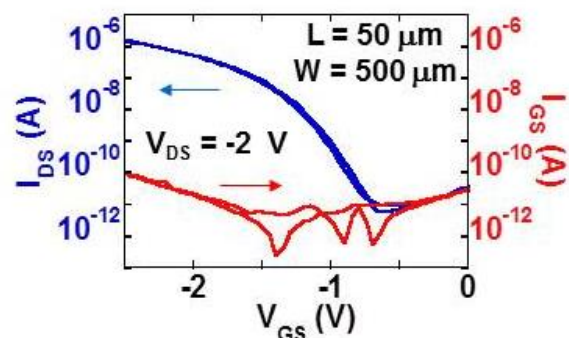


図 2 : 新型有機トランジスタの典型的なトランジスタ特性。 I_{DS} はチャンネルに流れる電流：ドレイン電流、 I_{GS} はゲート絶縁膜を通り抜けてくる電流：リーク電流を示している。 I_{DS} においてヒステリシスが見えておらず、チャンネル界面において不純部による効果が小さいことが分かる。またリーク電流が 100pA 以下の極めて小さい値であることが分かる。駆動電圧は $2\sim 3\text{V}$ 以内で、移動度は $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える。これは、低電圧駆動できる有機トランジスタとしては世界最高レベルの移動度である。

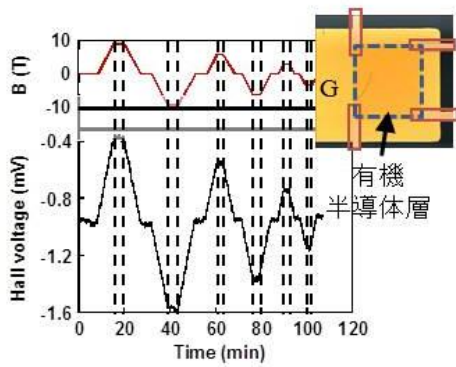


図3：従来型（半導体：ペンタセン）を用いたトランジスタの Hall 電圧。10T までの磁場印加により最大で 600 マイクロボルトの Hall 電圧を観測することができた。

図3に示す通り、有機トランジスタに垂直に磁場を印加することにより数百マイクロボルトレベルの Hall 電圧を得ることができた。この Hall 電圧を横軸ゲート電圧 V_{GS} 、縦軸 Hall 電圧でプロットしたものを図4の赤線に示した。

有機トランジスタは真性半導体であり、ゲート電圧を印加しない場合にはチャンネル層にはキャリアが存在しない。すなわち、キャリア数はゲート電圧によって制御することができる。そのため、有機トランジスタで見られる Hall 電圧は、バンド理論より見積もることができる。この理論から予測される Hall 電圧を図4の青色で示した。

ペンタセンを半導体層に用いた場合、理論的な Hall 電圧と、実際の Hall 電圧に3倍程度のずれがあることが分かる。その一方で、DNTT を半導体層に用いた場合、理論的な Hall 電圧と実際の Hall 電圧が一致することが確かめられた。

このことから、ペンタセンでは熱的な励起によりキャリアが伝導する、ホッピング伝導が支配的であるのに対して、DNTT ではバンド伝導が非はいたことが示された。この結果は、竹谷らによっても報告されているが、本研究においては、フレキシブルなプラスチックフィルム上にフレ

キシブルゲート絶縁膜を用いてもなお、DNTT トランジスタがバンド伝導を示すことが確かめられたことは意義深い。

熱的な励起を伴うホッピング伝導においては、トランジスタによる特性のばらつきが大きく、大規模な論理回路を形成する上での課題であった。今回新たに見出した有機半導体 DNTT および SAM をチャンネル界面に持つゲート絶縁膜の組み合わせにより、バンド伝導が実現できていることを確認し、大規模なフレキシブル論理回路を形成することが可能になった。

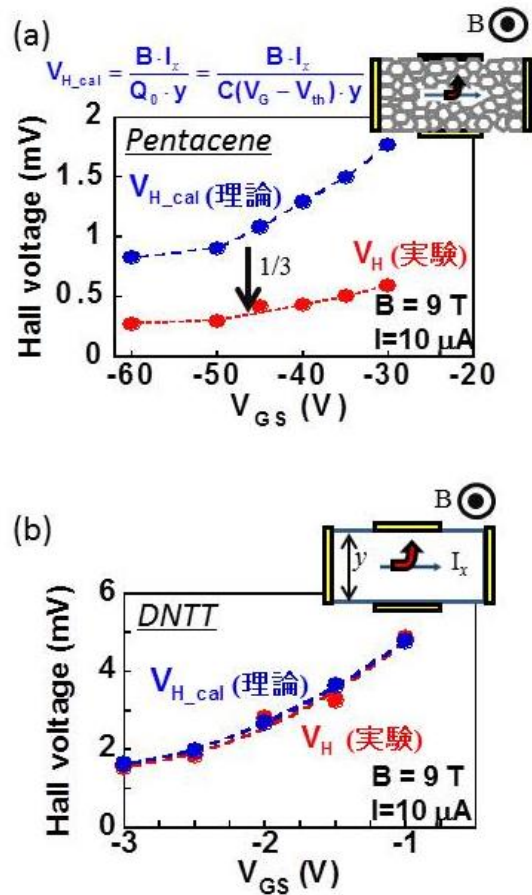


図4：フレキシブル有機トランジスタの Hall 測定。磁場の印加により発生する Hall 電圧のゲート電圧 V_{GS} 依存性。バンド理論より予測される Hall 電圧を青色、実験的に観測された Hall 電圧を赤色で示した。

参考文献

- [1] K. Kuribara, T. Sekitani, T. Someya, et al., *Nature Communications* **3**, 723 (2012).
- [2] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, T. Someya, et al., *Nature Communications* **3**, 770 (2012).
- [3] T. Sekitani, T. Someya, et al., *Nature Materials* **9**, 1015 (2010).
- [4] T. Sekitani, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 253508 (2006).
- [5] J. Takeya, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1393 (2005).

超伝導転移端センサを用いた革新的硬 X 線 γ 線分光

背景と研究目的

核物質から生じる硬 X 線や γ 線のエネルギーを高精度に検出し、核物質の元素、定量分析を行う新しい核物質計測システムは、非破壊検出が可能となるため、高効率かつ精密な核物質計測への応用が期待される。我々は、入射する硬 X 線や γ 線光子 1 個ずつのエネルギーを重金属製放射線吸収体において熱に変換し、この熱による温度上昇を超伝導転移端センサ (Transition Edge Sensor : TES) を適用したマイクロカロリメータにより精密に測定する検出技術の確立を目指している。

TES マイクロカロリメータは、極低温に冷却し比熱を極小化した物質に放射線を吸収させ、生じる比較的大きな温度上昇を、超伝導体の超伝導/常伝導転移領域における急峻な温度-抵抗変化を用いた高感度な温度センサにより電気信号に変換して放射線のエネルギーを測定するスペクトロメータであり、従来の半導体検出器と比較して、エネルギー分解能を 2 桁程向上させる事が可能となる。急峻な温度抵抗変化を示す超伝導転移領域中においてセンサを安定に動作させるためには、TES を定電圧バイアス下で駆動させ、この時生じる強い電熱フィードバックを利用する。TES に一定の電圧を印加すると TES の転移領域中の抵抗によりジュール加熱が生じ、これとセンサから外部へ逃げる熱量とが等しくなる点で熱的な平衡状態が生じる。このような系に放射線が入射されると TES の温度が上昇し抵抗値は転移曲線に沿って上昇するが、定電圧バイアスされているためにセンサを流れる電流が減少する。すると TES 内のジュール発熱量も減少し、系が冷却される方向に負の熱的なフィードバックが生じる。このような電熱フィードバック(ETF : Electro Thermal Feedback)を用いる

ことにより、元のバイアス点への帰還が促進され、バイアス点の安定化と応答時定数の高速化が図られる。光子入射による TES の電流減少は微小変化であるために一般的に超伝導量子磁束干渉素子(SQUID)を用いて低インピーダンスな電流増幅を行うことにより読み出され、これより入射した光子 1 個ずつのエネルギーが極めて高精度に検出されることとなる。

本研究では、硬 X 線、 γ 線に対し高吸収効率かつ高エネルギー分解能を有するスペクトロメータを実現するため、イリジウム(Ir)/金(Au)薄膜(超伝導転移温度 110~190mK 程度)を温度計として用いた超伝導転移端センサ(TES : Transition Edge Sensor)上に重金属バルク製硬 X 線 γ 線吸収体を搭載した検出器開発を進めている。我々はこれまでに、硬 X 線、 γ 線検出において高い吸収効率と高い検出感度を得られる鉛(Pb)や錫(Sn)バルクを放射線吸収体を用いた超伝導転移端センサの作成プロセスを確立している。本稿では、エネルギー弁別特性の向上を図るため、現在、我々が取り組んでいる錫吸収体を適用した検出素子の開発と寒剤フリーパルス管希釈冷凍機を用いた検出素子動作実証について報告する。

実験と結果

錫や鉛のような重金属バルクは硬 X 線や γ 線に対して高い吸収効率を得られる。とりわけ、錫は鉛に比べて熱容量が小さく、故にカロリメータの放射線吸収体として錫バルクを用いた場合、放射線入射に対し波高値の大きい検出信号を得ることが可能となり、優れた S/N 比を達成しうる。本研究では Ir/Au TES に錫バルクの放射線吸収体をエポキシポストあるいは金バンプポストで結合させ

た素子作成プロセスを確立した。特に金バンプポストを用いる手法は、金バンプの高い熱伝導特性を生かして、超伝導 Ir/Au 薄膜温度センサと重金属バルク放射線吸収体の間の熱コンダクタンスを高め、放射線吸収体で生じた温度上昇を速やかにロス無く温度センサに伝達することを可能にするものであり、熱伝導度に起因した熱揺らぎノイズの低減と、入射応答信号の立下り時間短縮を達成する独創的なアイデアに基づくものである。

Ir/Au TES はあらかじめ窒化シリコンを積層されたシリコンウエハ上にスパッタリングにて Ir/Au バイレイヤ(250 μm 角)を積膜し、BCl₃ ガスを用いたリアクティブイオンエッチングによりパターンニングを行うことにより作成する。この Ir/Au 薄膜上に金バンプポストをあらかじめ作製しておき、その後ウエハ裏面からヒドラジンを用いて Si を除去して、窒化シリコンメンブレン構造を完成させる。そしてこの Ir/Au 薄膜上に構築された金バンプポストの上に、フリップチップボンダを用いて錫バルク吸収体 (0.5mm 角 0.3mm 厚) を搭載し、エポキシで固定する。これにより、極薄い窒化シリコンメンブレン構造を破損せずに放射線吸収体と TES を高い熱伝導度で接続することが可能となる。作成した検出素子の構造及び作成素子の例を Fig.1 に示す。

本素子と dc-SQUID を用いた信号増幅回路 (Fig.2) をパルス管を搭載した寒剤フリー希釈冷凍機のコールドステージ上に搭載し、約 170mK まで冷却して、その検出特性を評価した。これまで、寒剤フリー極低温冷凍機では、パルス管等のプレクーリング装置駆動時に発生する機械的振動がノイズ源となり、とりわけ重金属放射線吸収体を搭載した TES を安定して動作させることは困難であったが、今回、我々は希釈冷凍機冷却機構部からパルス管を分離して浮かせた構造に改良することにより、大幅に機械的振動を抑制し放射線検出特性を改善させた。²⁴¹Am から放出される γ 線を用いて本素子実証を行い、60keV の γ 線入射に対

して、大きな波高値を有する信号応答の取得に成功した。これまでの研究により、金バンプポストにより放射線吸収体を TES 薄膜上に接続・固定した素子は、エポキシポストで放射線吸収体を接続

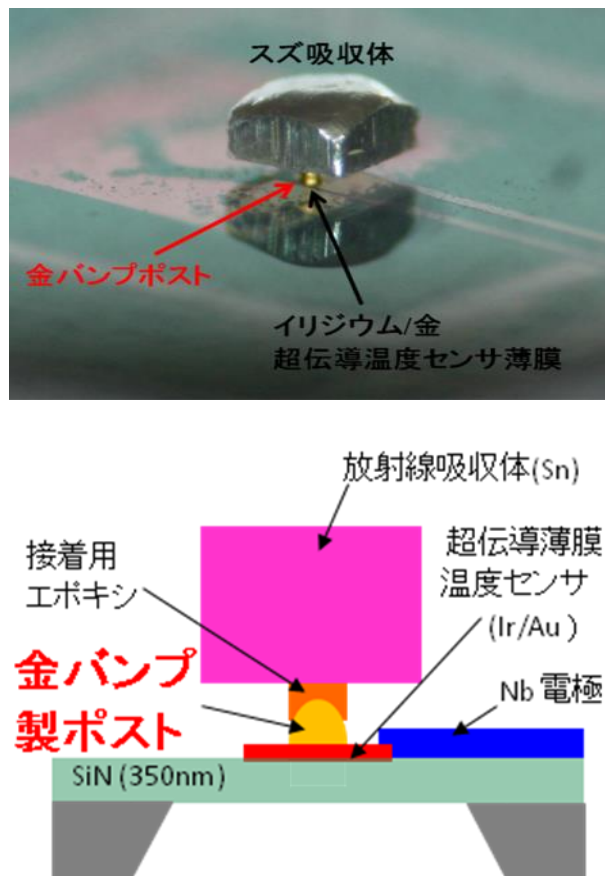


Fig. 1 Ir/Au 超伝導薄膜と錫バルク放射線吸収体を金バンプポストで接続した TES 検出素子の構造断面図 (上) と素子の顕微鏡写真 (下)

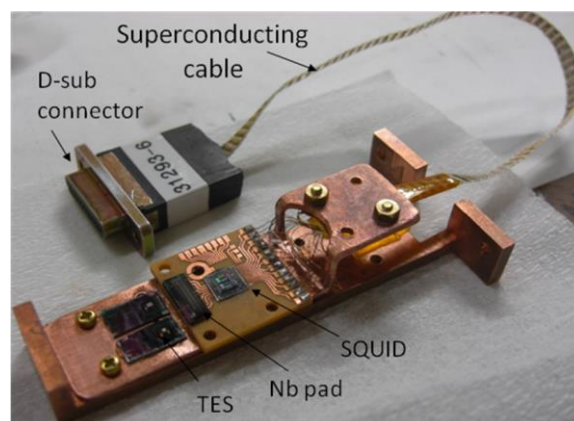


Fig. 2 重金属バルク放射線吸収体を取り付けた TES ピクセルと、dc-SQUID を用いた 2ch 同時信号読み出し回路

した素子に比べて、2.5 倍以上の波高値が得られると共に、信号立下り時の遅い成分について、立下り時定数が 3 分の 1 以下に短縮されることが明らか

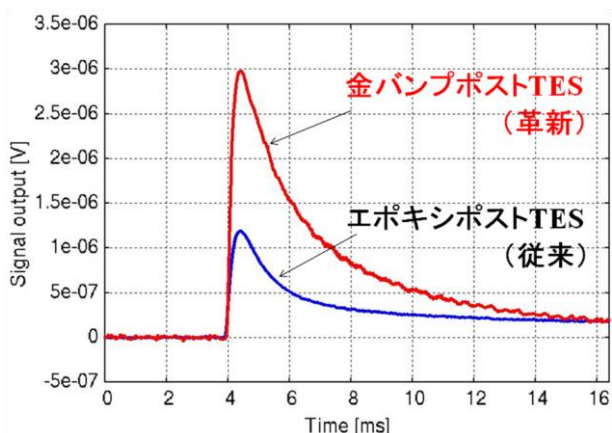


Fig. 3 金バンプポストにより放射線吸収体を接続した TES 素子とエポキシポストにより放射線吸収体を接続した TES 素子においての、 γ 線 (60keV) の入射応答波形の比較

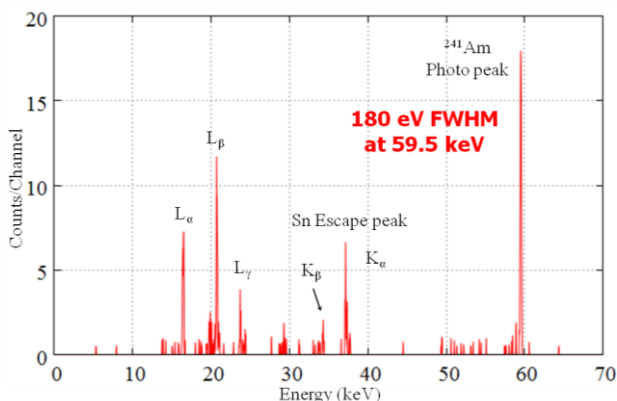


Fig. 4 TES により検出された ^{241}Am 線源からの γ 線スペクトル

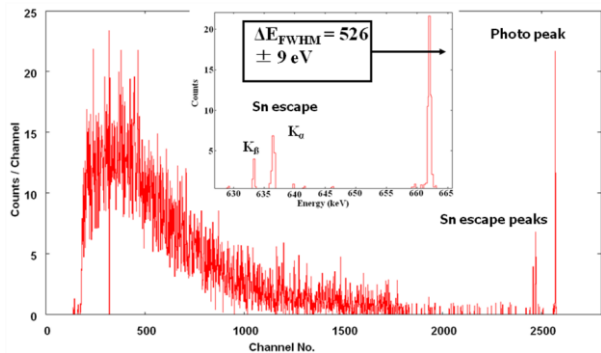


Fig. 5 TES により検出された ^{137}Cs 線源からの γ 線スペクトル

かになっている (Fig. 3 参照)。Fig.4 に ^{241}Am 線源からの γ 線エネルギースペクトルを示す。60keV 付近に見える γ 線のピークの他に 30keV 付近に錫の K_α 、 K_β に相当するエスケープピークが明瞭に確認され、エネルギー分解能は 180eV(FWHM) @ 59.5keV が得られている。このエネルギー分解能は、Ge 半導体検出器で得られる分光性能よりすでに 2 ~ 3 倍以上優れた値である。しかしながら、まだこの分光特性は冷凍機のパルス管プレクーリングヘッドで生じている機械振動がまだ完全に抑制できていないこと、さらには錫吸収体の表面の加工精度等に起因した熱的不安定性によるノイズによって制限されていると考えられる。

Fig.5 には、同じ TES を用いて ^{137}Cs 線源からの γ 線を検出して得られたエネルギースペクトルを示す。数 100keV 以上の γ 線に対して錫吸収体の吸収効率は低いものの、662keV の光電ピークおよび錫のエスケープピークが明瞭に確認でき、エネルギー分解能はおよそ 526eV @ 662keV (Ge 半導体検出器より 3 倍以上優れた値) が得られた²⁾。これは、TES による数 100keV 領域の γ 線において高精度なスペクトロスコピーを行った世界で初めての試みとして注目されている。

今後の研究方針

現在、検出システムのエネルギー分解能を大きく制限している寒剤フリー希釈冷凍機の機械的振動をさらに抑制するため、プレクーリング装置と希釈冷凍機本体部を完全に分離した新たな冷凍機システムをすでに導入したところであり、間もなく γ 線検出実験を実施する予定である。また、錫放射線吸収体表面の粗さを研磨等により改善し熱特性を向上させると共に、感度を犠牲にせず、より高い吸収効率を得るため、タンタルを用いた放射線吸収体の開発も進めている。

本研究は、JST 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】「超伝導転移端センサ

による革新的硬 X 線分光技術の開発」(平成 22 年採択)により実施されているものです。

-
- [1] S. Hatakeyama, M Ohno, R. M. T. Damayanthi, H. Takahashi, Y. Kuno, K. Maehata, C. Otani, and K. Takasaki, “Development of hard X-ray and γ -ray spectrometer using superconducting transition edge sensor”, IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIBILITY, Vol.23, no.3 2100804, 2013
- [2] R. M. T. Damayanthia, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi, and C. Otani, “Development of Bulk Superconducting-Absorber Coupled Transition Edge Sensor Detectors for Positron Annihilation Spectroscopy”, IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIBILITY, Vol.23, no.3 2100304, 2013

平成 24 年度共同利用成果発表リスト

理学系研究科・物理学専攻 五神研究室

1. Polariton condensation and photon lasing: photoluminescence features at low temperature and in high excitation regime
Tomoyuki Horikiri, Yasuhiro Matsuo, Yutaka Shikano, Andreas Loffler, Sven Hofling, Alfred Forchel, Yoshihisa Yamamoto
arxiv:1211.1753 (2012).
2. Microscopic origin of magnetic linear dichroism in anti-ferromagnetic MnF₂
Takuya Higuchi and Makoto Kuwata-Gonokami
Submitted to Phys. Rev. B

農学生命科学研究科・応用生命化学専攻 食品生物構造学研究室

3. 超伝導磁石の強力磁場を用いたタンパク質結晶の高品質化機器の開発
中村 顕、田之倉 優
超伝導現象と高温超伝導体、第 2 編、第 7 章、第 2 節、株式会社 NTS、2013 年 3 月

理学系研究科・化学専攻 大越研究室

4. "Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation",
A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi,
Nature Communications, 3, 1035 (2012).
5. "Conjunction of Chirality and Slow Magnetic Relaxation in the Supramolecular Network Constructed of Crossed Cyano-Bridged Co^{II}-W^V Molecular Chains",
S. Chorazy, K. Nakabayashi, K. Imoto, J. Mlynarski, B. Sieklucka, S. Ohkoshi,
J. Am. Chem. Soc., 134, 16151-16154 (2012).
6. "Synthesis and characterization of B-heterocyclic π -radical and its reactivity as a boryl radical",
Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, K. Nozaki,
J. Am. Chem. Soc., 134, 19989-19992 (2012).
7. "Multiferroics by rational design: implementing ferroelectricity in molecule-based magnets",
E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. M. Chamoreau, B. Dhkil, K. Boubekur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Verdager,
Angew. Chem. Int. Ed., 51, 8356-8360 (2012).
8. "Three-dimensional ordered arrays of 58×58×58 Å³ Hollow frameworks in ionic crystals of M₂Zn₂-substituted polyoxometalates"
K. Suzuki, Y. Kikukawa, S. Uchida, H. Tokoro, K. Imoto, S. Ohkoshi, N. Mizuno,
Angew. Chem. Int. Ed., 51, 1597-1601 (2012).

9. "4D visualization of a cathode catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell by 3D laminography-XAFS",
T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Hoshino, K. Uesugi, T. Uruga, S. Ohkoshi, T. Yokoyama, M. Tada,
Angew. Chem. Int. Ed., 51, 10311-10314 (2012).
10. "The active phase of Nickel/ordered Ce₂Zr₂O_x catalysts with a discontinuity ($x=7-8$) in methane steam reforming",
M. Tada, S. Zhang, S. Malwadkar, N. Ishiguro, J. Soga, Y. Nagai, K. Tezuka, H. Imoto, S. Ohtsuka-Yao-Matsuo, S. Ohkoshi, Y. Iwasawa,
Angew. Chem. Int. Ed., 51, 9361-9365 (2012).
11. "Light-induced magnetization with a high Curie temperature and a large coercive field in a Co-W bimetallic assembly",
N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S. Ohkoshi,
Adv. Funct. Mater., 20, 2089-2093 (2012).
12. "Thermal switching between blue and red luminescence in magnetic chiral cyanido-bridged Eu^{III}-W^V coordination helices"
S. Chorazy, K. Nakabayashi, N. Ozaki, R. Pelka, T. Fic, J. Mlynarski, B. Sieklucka, S. Ohkoshi,
RSC Advances, 3, 1065-1068 (2013).
13. "Photomagnetism in cyano-bridged bimetal assemblies",
S. Ohkoshi, and H. Tokoro,
Acc. Chem. Res., 45, 1749-1758 (2012).

他 21 編

工学系研究科・電気系工学専攻 田中研究室

14. "Spin-dependent tunneling transport in a ferromagnetic GaMnAs and un-doped GaAs double-quantum-well heterostructure",
Iriya Muneta, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka,
Appl. Phys. Lett. **100**, 162409/1-3 (2012).
15. "Crystalline anisotropic magnetoresistance with two-fold and eight-fold symmetry in (In,Fe)As ferromagnetic semiconductor",
Pham Nam Hai, Daisuke Sasaki, Le Duc Anh, Masaaki Tanaka,
Appl. Phys. Lett. **100**, pp.262409/1-5 (2012).
16. "Appearance of Anisotropic Magnetoresistance and Electric Potential Distribution in Si-based Multi-terminal Devices with Fe Electrodes",
Ryosho Nakane, Shoichi Sato, Shun Kokutani, and Masaaki Tanaka,
IEEE Magnetism Lett. **3**, 3000404/1-4 (2012).
17. "Valence-band structure of quaternary alloy ferromagnetic semiconductor (InGaMn)As",
Shinobu Ohya, Iriya Muneta, Yufei Xin, Kenta Takata, and Masaaki Tanaka,
Phys. Rev. B **86**, pp.094418/1-8 (2012).
18. Pham Nam Hai, Le Duc Anh, Shyam Mohan, Tsuyoshi Tamegai, Masaya Kodzuka, Tadakatsu Ohkubo,

- Kazuhiro Hono, and Masaaki Tanaka, "Growth and characterization of n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As", *Appl. Phys. Lett.* **101**, pp.182403/1-5 (2012).
19. "Iron-based n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor",
Pham Nam Hai, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka,
arXiv:1106.0561v1 (submitted on 3 June, 2011), arXiv:1106.0561v3 (submitted on 4 October, 2011),
<http://arxiv.org/abs/1106.0561v3>
20. "Effects of laser irradiation on the self-assembly of MnAs nanoparticles in a GaAs matrix",
Pham Nam Hai, Wataru Nomura, Takashi Yatsui, Motoichi Ohtsu, and Masaaki Tanaka,
Appl. Phys. Lett. **101**, pp.193102/1-4 (2012).
21. "Digging up Bulk Band Dispersions Buried under a Passivation Layer",
M. Kobayashi, I. Muneta, T. Schmitt, L. Patthey, S. Ohya, M. Tanaka, M. Oshima, and V. N. Strocov,
Appl. Phys. Lett., **101**, pp.242103/1-4 (2012).
22. "Electron effective mass in n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As: Evidence of conduction band transport",
Pham Nam Hai, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka,
Appl. Phys. Lett. **101**, pp.252410/1-5 (2012).
23. "Spintronics Materials and Devices - Ferromagnetic Semiconductors and Heterostructures -",
M. Tanaka,
Proceedings of the 2012 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices (COMMAD 2012), The University of Melbourne, Melbourne, Victoria, Australia, 11-14 December 2012. IEEE Catalog Number: CFP12763-PRT, ISBN: 978-1-4673-3045-9

工学系研究科・電気系工学専攻 関野研究室

24. A coupled FE phase-domain model for superconducting synchronous machine
L. Queval, M. Sekino, and H. Ohsaki,
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 22, pp. 5200804, 2012.
25. Electromagnetic design of 10 MW class fully superconducting wind turbine generators
Y. Terao, M. Sekino, and H. Ohsaki,
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 22, pp. 5201904, 2012.
26. Correction of chemical shift misregistration by images from two different bandwidths
H. Zhu, K. Demachi, C. Pei, M. Sekino, and M. Uesaka
Magnetic Resonance Imaging, vol. 30, pp. 583-588, 2012.
27. Electromagnetic characteristics of eccentric figure-eight coils for transcranial magnetic stimulation: A numerical study
T. Kato, M. Sekino, T. Matsuzaki, A. Nishikawa, Y. Saitoh, and H. Ohsaki
Journal of Applied Physics, vol. 111, pp. 07B322, 2012
28. Magnetic field distribution generated by screening current flowing in coated conductor arranged edge-by-edge and/or face-to-back,
Miyazoe, Y. Nakanishi, M. Sekino, T. Kiyoshi, and H. Ohsaki,

- IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 22, pp. 4400504, 2012.
29. Superconducting power cable application in DC electric railway systems,
H. Ohsaki, Z. Lv, N. Matsushita, M. Sekino, T. Koseki, and M. Tomita,
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 23, pp. 3600705, 2013.
30. Comparison of conventional and superconducting generator concepts for offshore wind turbines,
Y. Terao, M. Sekino, and H. Ohsaki,
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 23, pp. 5200904, 2013.
31. センチネルリンパ節を特定する磁気プローブの解析
関野正樹, 槻木孝亮, 日下部守昭, 大崎博之
日本生体磁気学会論文誌, vol. 23, 2012.5

工学系研究科・電気系工学専攻 染谷研究室

32. “Ultrathin, highly flexible, and stretch-compatible PLEDs”
Matthew S. White, Martin Kaltenbrunner, Eric D. Glowacki, Kateryna Gutnichenko, Gerald Kettlgruber, Ingrid Graz, Safae Aazou, Christoph Ulbricht, Daniel A. M. Egbe, Matei C. Miron, Zoltan Major, Markus C. Scharber, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, Siegfried Bauer, and Niyazi Serdar Sariciftci,
Nature Photonics, in press (2013).
33. “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics”
Martin Kaltenbrunner, Tsuyoshi Sekitani, Jonathan Reeder, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, Michael Drack, Reinhard Schwödauer, Ingrid Graz, Simona Bauer-Gogonea, Siegfried Bauer, and Takao Someya,
Nature, Vol. 499, pp. 458-463 (2013).
34. “Flexible Organic Transistors for Biomedical Applications”
Tsuyoshi Sekitani, Kazunori Kuribara, Tomoyuki Yokota, Takao Someya,
Material Matters Vol. 8, No. 1, pp. 8-16 (2013).
35. “Flexible low-voltage organic transistors with high thermal stability at 250 oC”
Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, Ute Zschieschang, Hagne Klauk, Kazuo Takimiya, Yuji Sadamitsu, Masahiro Hamada, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya,
Advanced Materials, published online DOI:10.1002/adma.201300941 (2013).
36. “Hydrogen-Bonded Semiconducting Pigments for Air-Stable Field-Effect Transistors”,
Eric Daniel Glowacki, Mihai Irimia-Vladu, Martin Kaltenbrunner, Jacek Gsiorowski, Matthew S. White, Uwe Monkowius, Giuseppe Romanazzi, Gian Paolo Suranna, Piero Mastrorilli, Tsuyoshi Sekitani, Siegfried Bauer, Takao Someya, Luisa Torsi and Niyazi Serdar Sariciftci,
Advanced Materials, Vol. 25, Issue 11, pp. 1563–1569 (2013).
37. “Large-Area, Ultra-Thin Photonics”,
Martin Kaltenbrunner, Matthew S. White, Tsuyoshi Sekitani, Niyazi S. Sariciftci, Siegfried Bauer, and Takao Someya,

IEEE Photonics Journal, Vol. 5, 0700805 (2013).

38. “Insole Pedometer With Piezoelectric Energy Harvester and 2V Organic Circuits”,
Koichi Ishida, Tsung-Ching Huang, Kentaro Honda, Yasuhiro Shinozuka, Hiroshi Fuketa, Tomoyuki Yokota, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Gregory Tortissier, Tsuyoshi Sekitani, Makoto Takamiya, Hiroshi Toshiyoshi, Takao Someya, Takayasu Sakurai,
IEEE Journal of Solid State Circuits, Vol. 48, pp. 255-264 (2013).
39. “Sheet-type Flexible Organic Active Matrix Amplifier System using Pseudo-CMOS Circuits with Floating-gate Structure”,
Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Takeyoshi Tokuhara, Naoya Take, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Kazuo Takamiya, Tsung-Ching Huang, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya,
IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 59, pp. 3434-3441 (2012).
40. “Ambient Electronics”,
Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya,
Japanes Journal of Applied Physics, Vol. 51, 100001 (2012).
41. “Flexible low-voltage organic thin-film transistors and circuits based on C10-DNTT”,
Ute Zschieschang, Myeong J. Kang, Kazuo Takamiya, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, Tobias W. Canzler, Ansgar Werner, Jan Blochwitz-Nimoth, and Hagen Klauk,
Journal of Materials Chemistry, Vol. 22, no. 10, pp. 4273-4277 (2012).

工学系研究科・原子力国際専攻 高橋研究室

42. Development of hard X-ray and γ -ray spectrometer using superconducting transition edge sensor
S. Hatakeyama, M Ohno, R. M. T. Damayanthi, H. Takahashi, Y. Kuno, K. Maehata, C. Otani, and K. Takasaki
IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIBILITY, Vol.23, no.3 2100804, 2013.
43. Development of Bulk Superconducting-Absorber Coupled Transition Edge Sensor Detectors for Positron Annihilation Spectroscopy
R. M. T. Damayanthia, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi, and C. Otani
IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIBILITY, Vol.23, no.3 2100304, 2013

低温センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告

低温センター・研究開発部門

藤井 武則

研究開発部門の現在の人員は朝光敦准教授と藤井武則助教の 2 名であり、朝光敦准教授は工学系研究科物理工学専攻の担当教官として大学院学生の指導にも当たっている。本年度は物理工学科の学生 3 名が所属し、「ノイズ測定による電荷秩序の観測」、「空間反転対象性の破れた超伝導体 LuPtBi の研究」、「電気 2 重層トランジスタを用いた熱電変換材料の研究」というテーマで研究を行った。

電気二重層トランジスタを用いた熱電変換材料の研究

ゼーベック効果は試料に温度勾配があるときに試料の両端に起電力が発生する現象であり、これを応用し廃熱から直接電気エネルギーを取り出すことができる。熱を電気に変換する効率は、ゼーベック係数 S 、抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ を用いて、 $Z=S^2/\rho\kappa$ と表される。熱電特性の向上のためには、大きな S と低い ρ 及び κ が必要とされるが、これらはすべてキャリア濃度の関数になっており、独立に制御することは難しい。しかし、最適なキャリア濃度の下では、大きな有効質量 m によって熱起電力が増大し、高い移動度 μ によって抵抗率を下げる事が出来る。近年、MgZnO/ZnO ヘテロ界面における 2 次元電子ガス(2DEG)において極めて高い移動度が報告されている[1]。また、SrTiO₃ / SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ の超格子においては、2DEG による熱起電力の増大が報告されており[2]、ZnO 上の 2DEG は熱電材料として有望であると考えられる。今回我々は 2DEG を実現するために、電気 2 重層トランジスタ(EDLT)を用いた。EDLT は電界効果トランジスタ(FET)の絶縁層として電解液を用いたものであり、従来の FET よりも多い $10^{14} \sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の 2DEG を実現できる[3]。また、化学ドーピングと異なり不純物散乱なしにキャリアをドーピングできるため、さらなる熱電性能の向上が期待できる。

図 1 にドレイン電流(I_D)、ゲート電流(I_G)、 S のゲート電圧(V_G)依存性を示す。 I_D 、 S は $V_G = 2\text{V}$ を閾値として大きく変化し、 $V_G = 4\text{V}$ を超えると飽和する振る舞いが見られた。このことは、キャリアドーピングによって抵抗率と熱起電力が減少していることを示す。また今回、2DEG による熱起電力の増加は見られなかった。

図 2 に、電気伝導率に対する熱起電力のプロットを示す。通常、熱起電力は伝導度に対して $|S| = -a \log \sigma + b$ の関係があり、その傾き a は 3 次元系の場合 $a = \ln 10 * k_B / e \sim 198 \mu\text{V/K}$ で表される。図に見られるよう

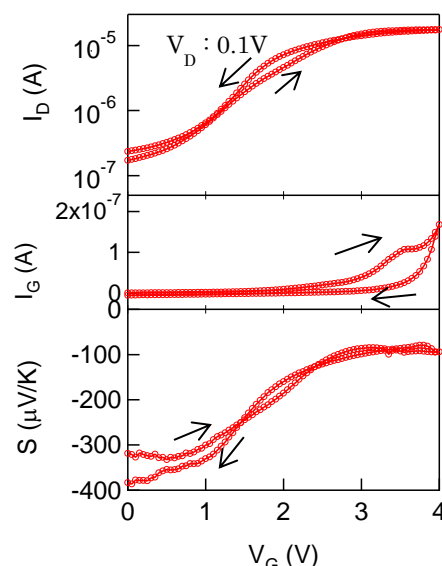


図 1 : I_D, I_G, S の V_G 依存性

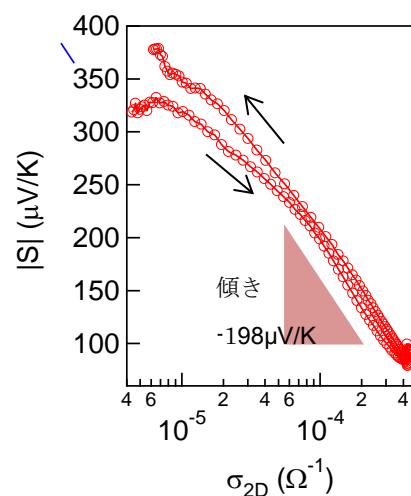


図 2 : σ_{2D} と $|S|$ の関係

に傾きは 3 次元のものと一致しており、現在のところ、熱起電力の 2 次元性による量子閉じ込め効果は見られていない。

次にシート抵抗率 ρ_{2D} および S の温度依存性を図 3 に示す。 V_G が閾値 (2V) 以下では ρ_{2D} は絶縁体的な温度依存性であるが、閾値より上では、金属-絶縁体転移が生じ、温度依存性の弱い金属的な振る舞いを示す。また、熱起電力も同様に V_G が閾値を超えると急激に減少する。電荷蓄積層の厚さは 10nm 程度であると推定されるが、得られた結果から Power Factor ($PF=S^2/\rho$) を見積もると 300K で $8 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 程度となり、化学ドーブにより得られている最適値[4]と比べると小さいが EDLT 動作を最適化すると同等の PF が実現出来ると思われる。

- [1] A. Tsukazaki, et al., Nat. Mater. 9, 889 (2010)
- [2] H. Ohta, et al., Nat. Matr. 6, 129 (2007)
- [3] K. Ueno, et al., Nat. Matr. 7, 855 (2008)
- [4] M.Ohtaki et al., J. Electron. Mater. 38, 1234 (2009)

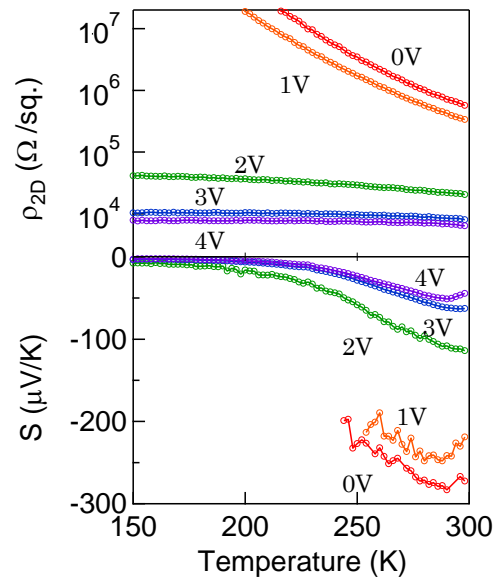


図 3 : ρ_{2D} と S の温度依存性

空間反転対称性の破れた新超伝導体 LuPtBi の研究

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

図1に抵抗率の温度依存性を示す。通常の金属と異なり、抵抗率の温度依存性はあまり大きくない。また、比較的大きな残留抵抗を示す。ここでは示さないが、すべての温度領域で非常に大きな磁気抵抗を示し、これらのことは、典型的な半金属の振舞いと一致し、バンド計算の予測通りである。図の Inset には低温部分を拡大した抵抗率及び AC 磁化率の温度依存性を示す。1K において抵抗率と AC 磁化率にはっきりと超伝導の転移が見られ、LuPtBi がバルクで超伝導になっていることを確認できる。

Half-Heusler 構造を持つ XPtBi (X は希土類) は X の種類によって、半導体、半金属、重い電子系、そして超伝導と様々な物性を示すが、その中でも、f 電子を持たない X=Y, La において超伝導が見いだされている[2,3]。今回発見された LuPtBi も f 電子が閉殻になっていて、これらのことから、f 電子が伝導電子に寄与しないことが超伝導の発見に重要であることが分かる。

空間反転対称性の破れた超伝導(NCS) は、重い電子系の CePt₃Si において初めて発見された[4]。この物質の面白い特徴の

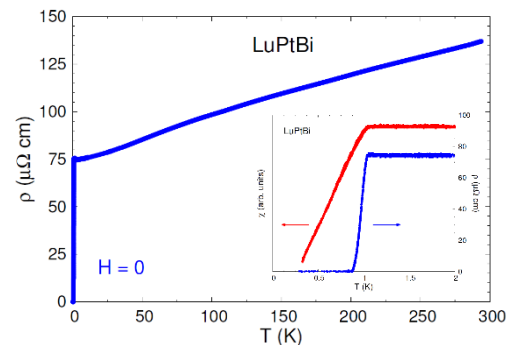


図 1 : 抵抗率の温度依存性

一つに上部臨界磁場 H_{c2} が非常に大きく、パウリリミットを超えていることがあげられる。図 2 に LuPtBi の H_{c2} の温度依存性を示すが、 $H_{c2} \sim 1.6\text{T}$ と、パウリリミット $HP \sim 1.85\text{T}$ を超えていない。同じ NCS でも f 電子を持たない $\text{Li}_2(\text{Pd,Pt})_3\text{B}$ においてもパウリリミットを超えておらず、この特徴は重い電子系の NCS においてのみ実現するものと考えられる。

[1] F. F. Tafti, et al., Phys. Rev. B 87, 184504 (2013)

[2] N. P. Butch, et al., Phys. Rev. B 84, 220504(R) (2011)

[3] G. Goll, et al., Physica B 403, 1065 (2008)

[4] N. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. 98, 197001 (2007)

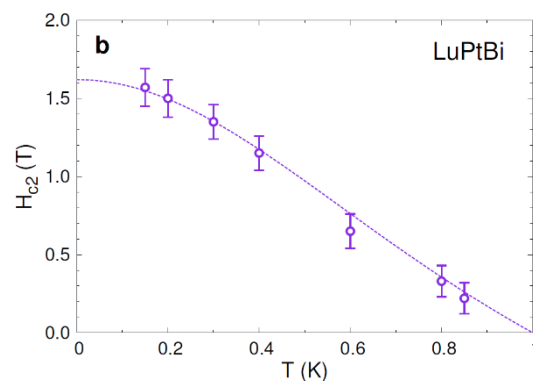


図 2 : H_{c2} の温度依存性

朝光研究室研究成果リスト

発表論文、著書等

1. Synthesis and Magnetic Properties of NiSe, NiTe, CoSe, and CoTe. N. Umeyama, M. Tokumoto, S. Yagi, M. Tomura, K. Tokiwa, T. Fujii, R. Toda, N. Miyakawa, and SI Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 053001 (2012)

学会発表、国際会議等

1. CaFe₂As₂ における Nernst 効果の圧力依存性

藤井武則, 朝光敦, Olivier Cyr-Choiniere, Nicolas Doiron-Leyraud, Louis Taillefer

日本物理学会 秋の分科会(横浜国立大学) 2012年9月

2. LuPtBi における圧力下での輸送特性

藤井武則, 朝光敦, F. F. Tafti, A. Juneau-Fecteau, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, Louis Taillefer

日本物理学会 第 68 回年次大会(広島大学) 2013年3月

3. 電気 2 重層を用いた 214 系高温超伝導体の電子物性制御

高柳良平, 藤井武則, 朝光敦

日本物理学会 第 68 回年次大会(広島大学) 2013年3月

1. Pressure Dependence on Nernst effect for High-Tc Superconductor:

藤井武則, 朝光敦, Olivier Cry-Choiniere, Nicolas Doiron-Leyraud, Louis Taillefer

10th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors: July 29-August 3, 2012 (Washington D. C., USA)

共同利用部門 業務報告

低温センター・共同利用部門

戸田 亮

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も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、低温センター建物内の共同利用研究室を貸し出している。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

本年度は、昨年度に引き続き 2,000 円/m²/月の使用料で貸し出しを行った。電気・水道についても、昨年度同様、実費を請求している。平成 24 年度の利用は 7 研究室、のべ 271 m²であった。今年度は、実験室の環境整備、安全対策として、要望があった実験室への換気扇の設置、すべての実験室への酸素濃度計の設置を行った。共同利用研究室は、内規および利用の手引きに従って、適切な利用をお願いしているが、近年、特に機器等の搬入出、設備の改修等の手続きについて変更を行ったため、周知を図るため、共同利用研究室の利用者向けの利用者説明会を開催した。

共同利用装置

本年度の装置使用料金は、昨年度と同じく PPMS と MPMS に関しては、1 日 5,000 円（液体ヘリウム使用料金を含む）、他の装置は 1 日 560 円（寒剤料金は別途請求）とした。平成 24 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 100%超、MPMS は 74%(土日祝日を除く全 240 日で計算)となった。なお、14T マグネットと極低温物性測定装置の利用はなかった。MPMS の利用率の低下はユーザーの研究状況の変化等に伴う一時的な減少と推測している。共同利用装置は老朽化が進んでおり、本年度も PPMS のサンプルチェンバーの修理、MPMS の RSO ギアボックスの交換などの修理作業を行った。

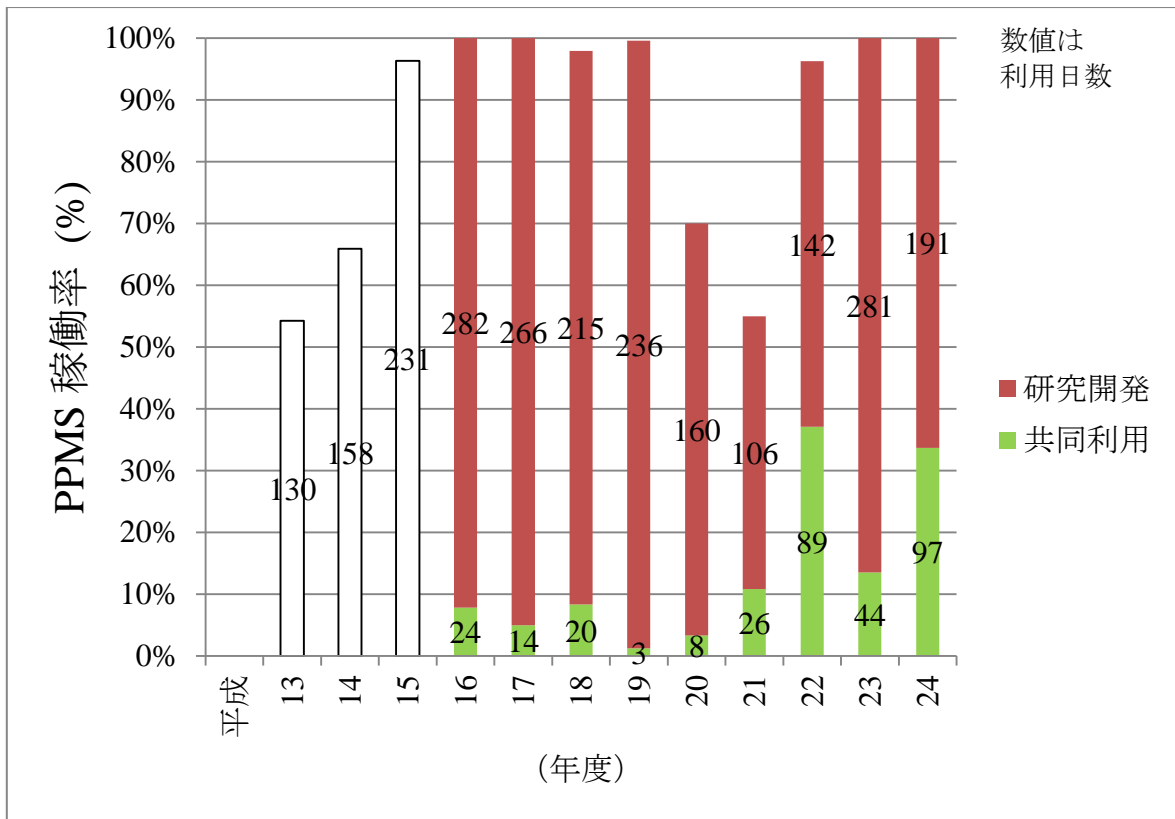


図1 物性評価システム(カンタムデザイン社 PPMS)の稼働率

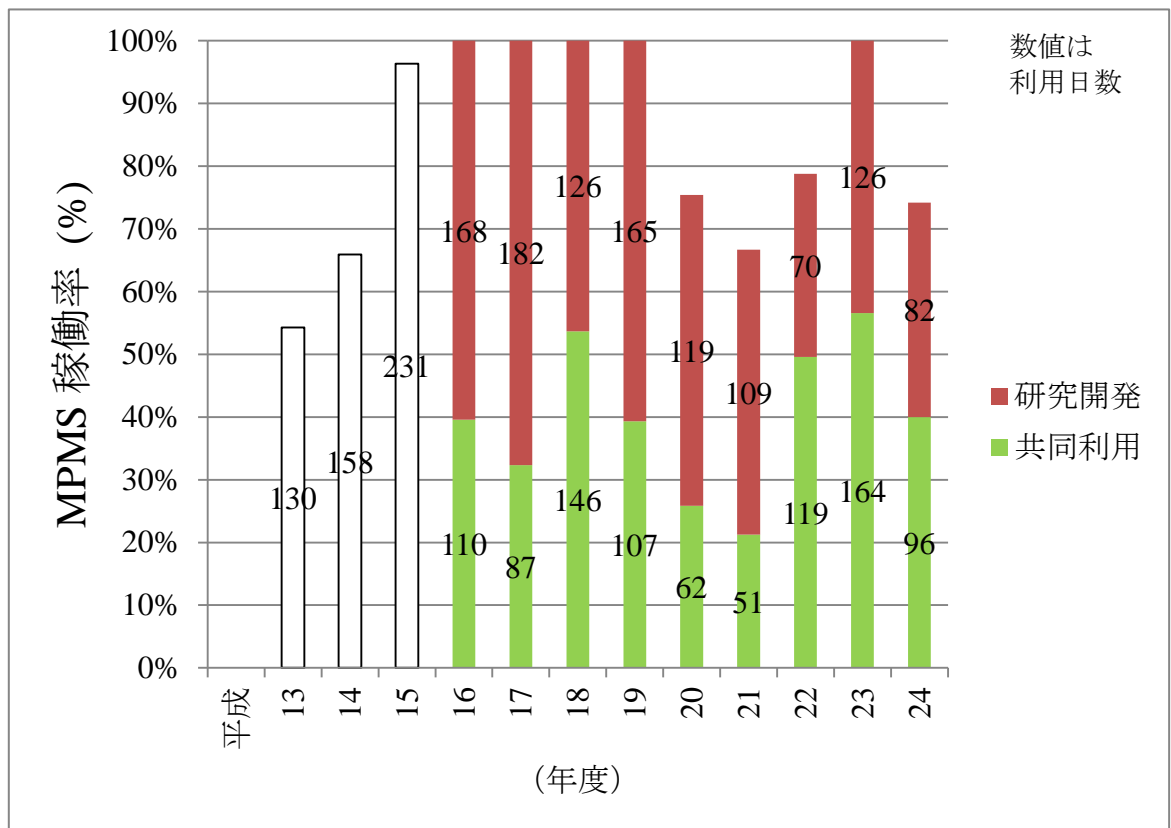


図2 SQUID 磁化測定装置(カンタムデザイン社 MPMS)の稼働率

液化供給部門 業務報告

低温センター・液化供給部門

阿部 美玲

1. 寒剤供給実績(本郷地区キャンパス)

平成 24 年度の液体窒素供給量は 496,353 L となり、高い水準を維持している(図 1)。また、液体ヘリウム供給量は、262,910 L と、前年度を大幅に上回った(図 2)。本郷地区キャンパスでの液体ヘリウム使用量は依然として増加傾向にある。

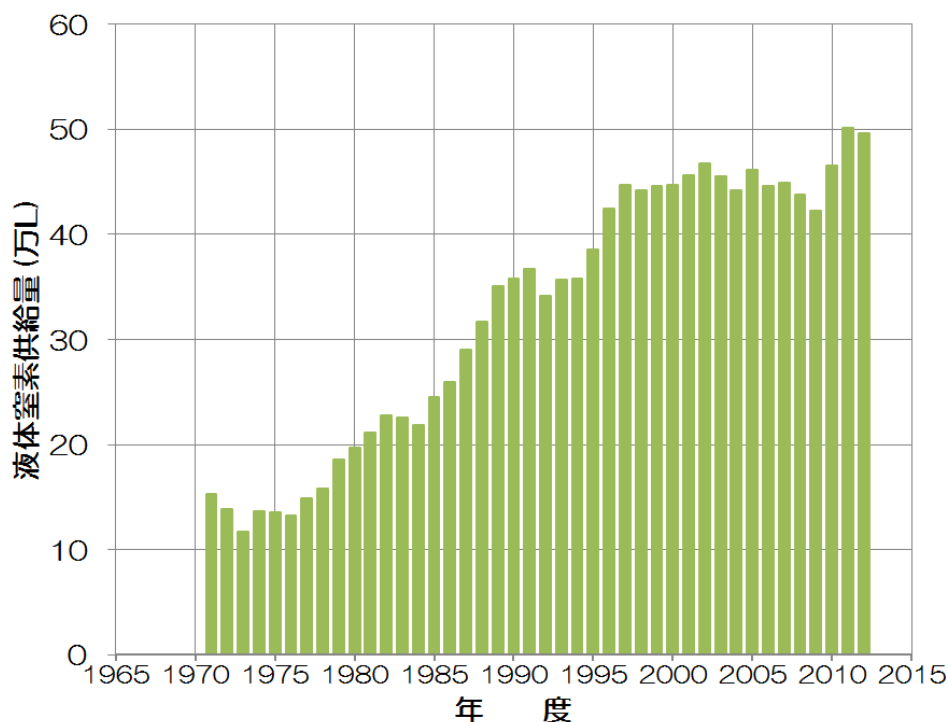


図 1 年度別 液体窒素供給量

表 1 平成 24 年度 液体窒素供給先

医学系研究科	40 研究室	新領域創成科学研究科	2 研究室
工学系研究科	94 研究室	生物生産工学研究センター	5 研究室
理学系研究科	62 研究室	先端科学技術研究センター	1 研究室
農学生命科学研究科	70 研究室	総合研究博物館	2 研究室
薬学系研究科	23 研究室	地震研究所	2 研究室
アイソトープ総合センター	4 研究室	医学部附属病院	90 研究室
アジア生物資源環境研究センター	1 研究室	分子細胞生物学研究所	22 研究室
環境安全研究センター	1 研究室	放射光連携研究機構	1 研究室
情報理工学系研究科	3 研究室	低温センター	1 研究室

合計

424 研究室

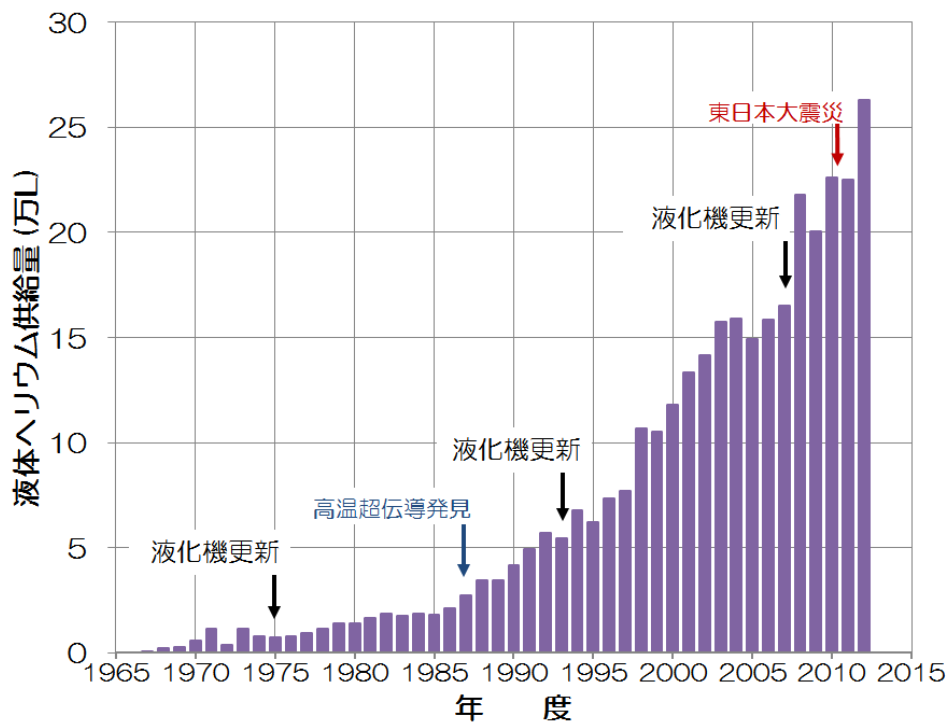


図2 年度別 液体ヘリウム供給量

表2 平成24年度 液体ヘリウム供給先

工学系研究科	24 研究室	薬学系研究科	6 研究室
理学系研究科	19 研究室	低温センター	1 研究室
農学生命科学研究科	3 研究室	合計	53 研究室

2. 寒剤供給料金

平成24年度の液体窒素使用料金を表3に、また、液体ヘリウム使用料金を式(1)に示す。

表3 平成24年度 液体窒素使用料金

容器内容積	供給単価 (円/L)
10L以上 15L以下	65
15L超 25L以下	60
25L超 35L以下	55
35L超 120L以下	50

【平成24年4月～平成25年3月】

$$\text{供給価格} = 229 \times \text{課金対象供給量 (L)} + 888 \times \text{損失ガス量 (m}^3\text{)} \dots (1)$$

3. 保安管理体制

低温センターは、高圧ガス保安法に定められた高圧ガス第一種製造者として東京都の許可を受け、研究室へ供給する液体窒素の大量貯蔵やヘリウムリサイクルシステム(回収・液化)の運転や設備維持管理の他、利用者や従業者を対象とした保安教育などの保安活動を行っている。平成24年度の保安管理体制を表4に示した。

今後も引き続き設備保安の維持に尽力しつつ、日常点検のみならず、各種研究会参加や各種資格・免許取得や講習受講などの活動も通じて、各人の技術向上や学内外の各部局との情報交換に努めていきたい。

表4 平成24年度 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	技術専門職員	阿部 美玲
保安係員代理者	助教	藤井 武則
	技術職員	加茂 由貴
	技術職員	志村 芽衣
	技術職員	戸田 亮

4. その他

平成24年度に学内措置によるヘリウム回収設備の拡充事業が認められ、2,100 m³相当の長尺カードル増設を始めとする事業を実施することができた。ヘリウムガス量の貯蔵容量は5,100 m³となり、今後の液体ヘリウム供給量の増加にも当面は余裕を持って対処できると考えている。本事業の実現に当たり、液体ヘリウム使用研究室の皆様には多大なご協力をいただきましたこと、また、ご尽力くださった関係各位に、この場を借りてお礼申し上げます。

また、センター内で部署を横断して寒剤供給・会計業務改善ワーキンググループが結成され、「液体ヘリウム使用料金精算業務フローの改善」として、液体ヘリウム使用料金計算の自動化・会計処理の効率化・複数経費への対応を平成24年9月から実施した。技術職員からは戸田(ワーキンググループ座長)・加茂・阿部が参加した。同ワーキンググループは本事業を業務改革課題として登録し、平成24年度12月に業務改革総長賞・理事賞を受賞した。

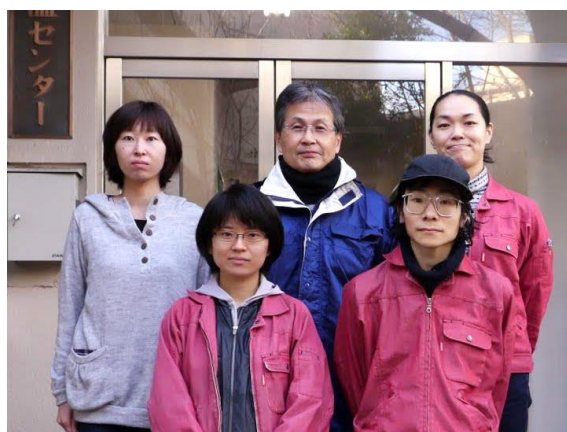


図3 低温センターの技術職員。
(後列)志村、佐藤、阿部。(前列)加茂、戸田。
(平成25年1月撮影)

その他の活動報告

研究交流会

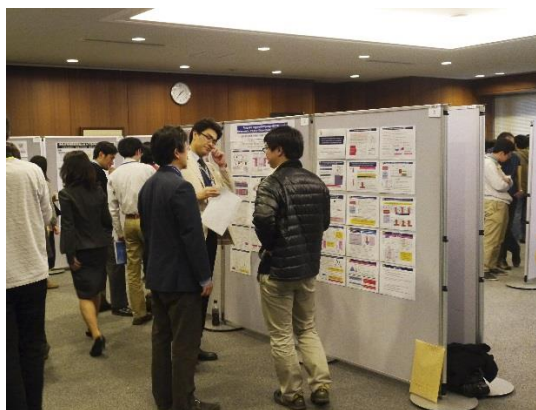
平成 25 年 3 月 7 日(木)に、小柴ホールにおいて「第 4 回 低温センター研究交流会」が開催された。この研究交流会は、低温センターが供給する寒剤や共同利用研究室・装置の利用研究室の中から、主に大学院生やポストドクなど若手研究者が、幅広い学問分野の聴衆に分かり易く成果発表する全学的な研究集会である。今年度は、工学系、理学系、農学生命科学系、薬学系、医学系の各研究科と低温センターの 6 部局から計 15 件の口頭発表と 29 件のポスター発表があり、活発な研究討論が交わされた。

優れた口頭およびポスター発表を行った若手研究者 1 名ずつに授与されるベストプレゼンテーション・アワードとベストポスター・アワードは、大学院工学系研究科・物理工学専攻の金澤直也さん(十倉・賀川研究室、博士課程 2 年)と大学院理学系研究科・物理学専攻の樋口卓也さん(五神研究室、特任研究員)がそれぞれ受賞した。

講演会終了後の懇談会では、アワード授与式が執り行われるとともに、利用者同士あるいは利用者とセンター教職員との間で有意義な情報交換や交流が行われた。



研究交流会の様子



ポスターセッションの様子



懇談会の様子



受賞者の金澤直也さん(左)、樋口卓也さん(右)
福山寛低温センター長(中央)

平成 24 年度 低温センター研究交流会 プログラム

- 日時： 平成 25 年 3 月 7 日 (木)
講演会： 10:00~18:30 懇談会： 18:30~20:00
- 場所： 小柴ホール (理学部 1 号館 2 階)
- 講演時間： 20 分 (質疑応答 5 分を含む)

10:00-10:10 はじめに 福山 寛 (低温センター長)

セッション 1

座長： 下山 淳一 (工学系研究科)

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

12:50-14:50 ポスターセッション

於：小柴ホール・ホワイエ

セッション 2

座長： 岡本 徹 (理学系研究科)

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

セッション3

座長： 樽茶 清悟（工学系研究科）

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

18:30-20:00 利用者懇談会

於 小柴ホール・ホワイエ

参加費：2,000 円（講演会に参加者した学生は無料）

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

研究交流会プログラム委員

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

- P-01 宗田 伊理也 工学系研究科・電気系工学専攻・D2 (田中・大矢研究室)
強磁性半導体 GaMnAs における強磁性: バンドとバンド
- P-02 佐藤 彰一 工学系研究科・電気系工学専攻・D2 (田中・大矢研究室)
強磁性金属/絶縁体/半導体トンネル接合における磁場依存伝導の解析
- P-03 レ デュック アン 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田中・大矢研究室)
強磁性半導体(InFe)As 量子井戸構造における量子サイズ効果および波動関数制御によるキュリー温度の変調
- P-04 ダマヤンティ トゥシャラ 工学系研究科・原子力国際専攻・研究員 (高橋研究室)
Development of bulk superconducting absorber coupled superconducting TES microcalorimeters
- P-05 笠原 裕一 工学系研究科・量子相エレクトロニクス研究センター・助教 (岩佐研究室)
ZnO 二次元電子系における電子有効質量
- P-06 WU SHI 工学系研究科・物理工学専攻・研究員 (岩佐研究室)
Transport of polymer semiconductors controlled by IL as a gate dielectric and a pressure medium
- P-07 吉田 将郎 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (岩佐研究室)
TaS₂ 薄膜単結晶デバイスにおける電子相転移
- P-08 高柳 良平 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (朝光研究室)
電気二重層トランジスタを用いた ZnO の熱電性能制御
- P-09 伊藤 正人 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (川崎研究室)
強誘電体をチャンネルとした電気二重層トランジスタ
- P-10 関 宗俊 工学系研究科・電気系工学専攻・助教 (田畑研究室)
室温フェリ磁性フェライト薄膜のキャリア型制御
- P11 高木 里奈 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (鹿野田研究室)
多軌道有機強相関系の圧力下電子状態の NMR 研究
- P12 竹原 陵介 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (鹿野田研究室)
低次元有機半導体におけるドメインウォール伝導
- P13 劉東 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (鹿野田研究室)
Interplay between charge-ordered insulator and Dirac Fermions in the organic conductor α -ET₂I₃
- P-14 尾崎 仁亮 理学系研究科・化学専攻・D1 (大越研究室)

機能光磁性を示す集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体

- P-15 井元 健太 理学系研究科・化学専攻・D2 (大越研究室)
類似ネットワーク構造を有するオクタシアノ集積型錯体における金属周りの幾何構造による磁気特性の変化
- P-16 岡村 嘉大 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (十倉・賀川研究室)
スキルミオン結晶物質 Cu_2OSeO_3 における マイクロ波非相反方向二色性
- P-17 樋口 卓也 理学系研究科・物理学専攻・特任研究員 (五神研究室)
光による反強磁性秩序の制御
- P-18 森本 和浩 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (樽茶・大岩研究室)
g-因子制御 GaAs 系量子井戸中の横型二重量子ドットにおける単一光子応答
- P-19 野入 亮人 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (樽茶・大岩研究室)
トンネル結合制御可能な横型4重量子ドット
- P-20 松井 朋裕 理学系研究科・物理学専攻・助教 (福山研究室)
グラファイト上に吸着した2次元クリプトン固体のSTM/S観測
- P-21 黒内 寛明 薬学系研究科・薬学専攻・D1 (薬化学教室)
超強酸中におけるアリルアセトアセテートの反応機構研究のための低温 NMR を用いた反応速度解析
- P-22 鈴木 浩典 薬学系研究科・薬学専攻・特任研究員 (蛋白構造生物学教室)
ライソゾーム病治療に向けた β -ガラクトシダーゼと新規リガンドとの複合体結晶構造解析
- P-23 所 裕子 理学系研究科・化学専攻・特任助教 (大越研究室)
RbMnFe ヘキサシアノ相転移錯体における零熱膨張特性
- P-24 中林 耕二 理学系研究科・化学専攻・助教 (大越研究室)
二次元コバルト-オクタシアノタングステン集積体の構築
- P-25 梅田 喜一 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室)
集積型銅-オクタシアノモリブデン錯体の室温近傍における光誘起電荷移動現象
- P-26 奈須 義総 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)
室温で光可逆金属半導体転移を示すラムダ型五酸化三チタンナノ微粒子の合成法開発
- P-27 宮本 靖人 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)
集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体の温度相転移現象における熱力学的特性

P-28 戸田 亮 低温センター・技術職員
新しい液体ヘリウム供給申込システム・使用料金精算システムの紹介

P-29 阿部 美玲 低温センター・技術専門職員
ヘリウムガス回収設備の拡充事業について

安全講習会

高圧ガス保安法で定める高圧ガス第一種製造者が行う高圧ガス保安教育の一環として、低温センターでは本郷地区キャンパス内で当センターが供給する寒剤を取り扱う者(学生、研究員、教職員、協力会社社員)を対象に「低温センター安全講習会」を毎年実施している。その講習内容を表1に示す。なお、最新の講習会資料は低温センターホームページに掲載している。

平成24年度は、春期2回、秋期1回の計3回開催し、開催周知を徹底したことで参加者数は前年度264名から435名に増加した。また、秋期には資料配布の英文化も試行した。今後も安全講習会の充実を通じて、寒剤及び高圧ガス関係の事故防止に一層努めていきたい。

表1 安全講習会のプログラムと内容

プログラム	主な内容
液体寒剤・高圧ガスの安全な取り扱い	寒剤容器の構造・取り扱い、事故防止、実演
高圧ガス保安法と本学での高圧ガス管理	高圧ガスの定義と規制対象、東京大学高圧ガス管理規程
低温センターの利用方法	ホームページ紹介、利用の手引き(寒剤編)紹介 他
液体寒剤の性質とその応用	液体ヘリウムの性質



図1 平成24年度 第1回安全講習会 風景 (於 理学部1号館 小柴ホール)。

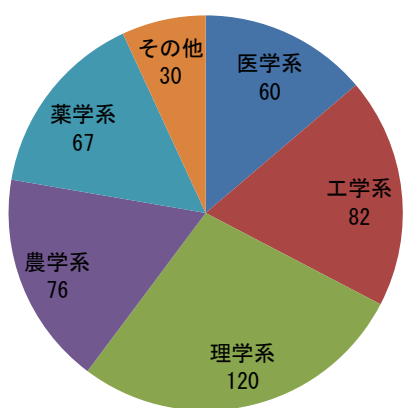


図2 参加者の所属部局(全3回の合計)。

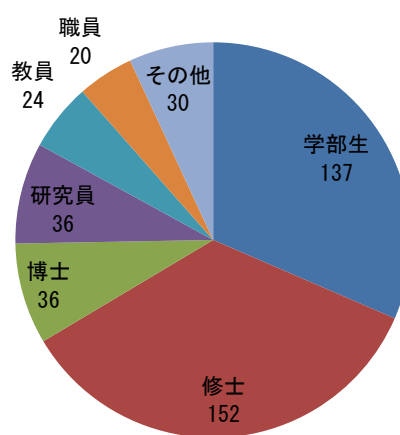


図3 参加者の身分(全3回の合計)。

オープンキャンパス

2012年8月7日(火)本郷地区キャンパスにおいて、「高校生のための東京大学オープンキャンパス2012」が開催された。低温センターは教育に直接関わっていないが、低温の研究環境を提供することで大学の教育活動に貢献しており、今回、アウトリーチの一環としてこれに参加した。

安田講堂の隣のブースでは、参加型実験「何でも凍らせよう」という企画を行い、液体窒素を用いて、バラやバナナ、カラーボールなど様々なものを凍らせた。低温に冷やすとあらゆる物の性質が大きく変わるので、今回参加者は低温の不思議な世界を身近に体験できたのではないかとと思われる。

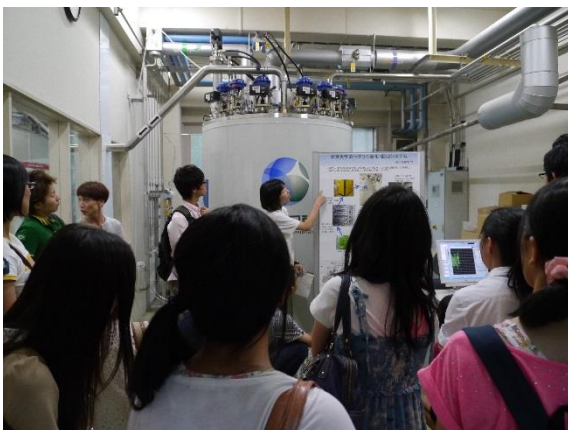
浅野キャンパスにある低温センターでは、液化の原理を、実験を交えながら分かりやすく説明する演示実験・施設ツアー「液体ヘリウム：どうやって液化するの？何に役立つの？」という企画を行い、予定していた定員を大幅に超える130名もの参加者で賑わった。特に、ジュールトムソン効果の実演と、転移温度100Kを超えるビスマス系高温超伝導体の超伝導実験は、他の施設ではなかなか見ることが出来ないものである。また、1時間当たり200リットルの液化能力をもつ、日本でも最大級のヘリウム液化機の見学も行い、参加者は興味深く職員の説明を聞いていた。



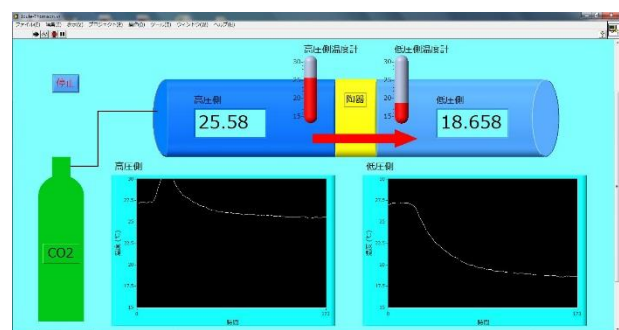
参加型実験「何でも凍らせよう」の様子



液化原理の演示実験の様子



液化機見学の様子



ジュールトムソン効果の実験

業務改革：液体ヘリウム使用料金精算業務フローの改善

低温センター

戸田 亮、加茂 由貴、阿部 美玲、河本 裕文、佐々木 陽子

液体ヘリウムの使用料金は、使用した液体の量（課金対象供給量）と研究室内でのヘリウムガス損失量（損失ガス量）から以下の式で決定される。使用料金の計算および精算は毎月行っている。

$$\text{液体ヘリウム使用料金} = \text{液供給単価} \times \text{課金対象供給量} + \text{損失ガス単価} \times \text{損失ガス量}$$

課金対象供給量は、センターから容器を配達する際の容器重量とセンターに容器を回収した際の容器重量の差から求められる。損失ガス量は、毎月の供給量と、月初めおよび月末（翌月初め）の研究室内の在庫量から計算される蒸発ガス量から、研究室や建物ごとに設置されている積算流量計の月初めおよび月末の値から計算される回収ガス量を差し引くことで求められる。研究室内の在庫量、積算流量計の値については、各ユーザーが web 経由で報告する。

損失ガス量の計算を行うためには、回収ガス量を計算する積算流量計ごとに、対応する蒸発ガス量（供給量・在庫量）を計算する必要がある。これを研究室ごとに合算、あるいは按分する必要がある。しかし、液体ヘリウムの利用者は様々な部局・建物にわたっており、それぞれで使用方法（装置の貸し借り）や、積算流量計の整備状況が異なっている。このため、これまでは積算流量計の整備状況を考慮した専用の計算シートを建物・研究室ごとに作成し、研究室の使用状況（液体を使用する場所）について不明な点、例外があれば、その都度ユーザーに問い合わせを行い、必要な集計値・報告値をシートに手入力して料金計算を行ってきた。このため、使用料金の計算に大きな労力と時間を要していた。また、料金の精算過程では、部局の会計担当者を通じて、その都度各研究室に当該月の料金の支払に用いる経費の確認を行っており、料金の計算と同様、大きな時間と労力がかかっていた。今年度、これらの問題を改善し、利便性を向上するために、液体ヘリウム供給申込システム・使用料金精算システムの変更を行った。

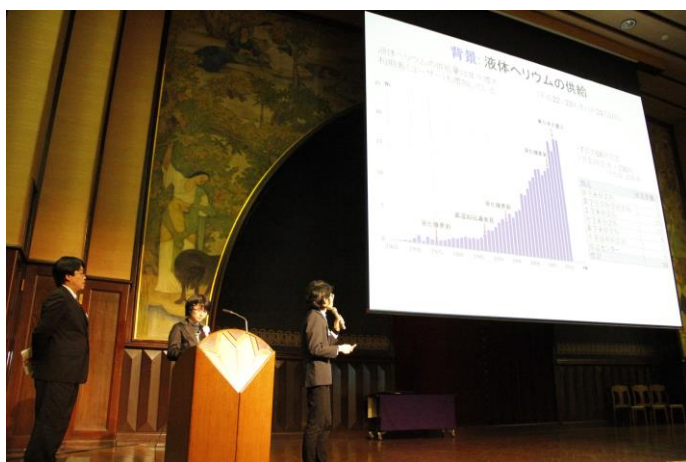
新システムでは、使用料金の支払いに使用する可能性がある経費すべてを事前に登録しておき、供給申込時に料金の支払いに用いる経費を選択するシステムとした。登録は部局の会計担当者を通じて行い、研究室、部局、センターで情報が共有されるシステムとした。これまでは、毎月の使用料金を一括で一つの経費から支払ってもらっていたが、新システムでは申込ごとに経費を選択できるため、研究目的に即して、より細かく経費を使い分けることが可能になった。当月の供給量は、「ヘリウムデータ報告システム」内の「今月の供給状況」から随時参照することができる。これらの変更により、精算時の経費確認が原則不要となり、事務業務が軽減された。経費の登録は年度ごとに必要となるため、年度末に一括照会を行って新年度に使用する経費を登録してもらう体制となっている。新たな資金の獲得など、使用する経費に変更がある場合は、随時受け付けている。

また、装置、積算流量計の整備状況をデータ化し、ユーザーが申込ごとに液体ヘリウムを使用する場所（回収設備に接続する場所）を指定することで、供給からガス回収までの流路が供給時に確定するシ

システムとした。このシステム変更により、研究室からの報告データがそろい次第、使用料金を自動計算することができるようになり、使用料金の決定までにかかる時間および労力が軽減され、より早く使用料金を各研究室に知らせることが可能になった。下の表は、新旧で変わった点をまとめたものである。

項目	従前	新システム
支払経費	使用料金決定後、毎月選択	事前に経費登録 供給申込ごとに選択
使用場所	自分の研究室内 例外はメール等で連絡	供給申込ごとに選択 選択した場所で使用
使用料金の計算	手入力	自動計算

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



業務改革総長賞 表彰式 プレゼンテーションの様子（左）と取り組みメンバー（右）。
前列左から河本、加茂、戸田、佐々木、阿部。

職員研修

1. 液化機及び精製器のトラブル事例 (従事者対象 高圧ガス保安教育)

日 時 平成 24 年 7 月 20 日 (金)

場 所 小池酸素工業(株) 先端機器事業所 (東京都 江東区)

講 師 小池酸素工業(株) 先端機器事業所極限グループ 木下 慎、佐々木 貴裕

参加者 加茂由貴、志村芽衣、戸田亮、阿部美玲 他 6名

今回の保安教育の目的は、ヘリウム液化機や内部精製器で過去に起こった故障と対処の事例についての講義を通じてトラブル時の正しい対処方法について考察することである。

前半の冒頭、講師の佐々木氏から、小池酸素工業(株)の会社概要説明を受け、引き続き「液化システムの基本」と題して、Linde 社製ヘリウム液化機のシステム概要、特に内部精製器の基本動作と液化プロセスの高圧ヘリウム系・低圧ヘリウム系の圧力調整に関する講義を受けた。

後半は、「故障から学ぶ安全管理」と題して、講師の木下課長から、研究機関に設置されたヘリウム液化設備で休止設備を再稼働させた事例と教訓や、大学の液化設備でのトラブル事例 2 件の説明とそれぞれの経過・対策について講義を受けた。トラブル対応を行うと設備全体への理解は極めて深まる、とのコメントは印象的だった。

普段、実際に設備を設置・調整された立場から具体的な事例をまとめて聞く機会はほとんどなく、今回は「自分たちの設備でもいつか同じことが起こるかもしれない」と危機意識を持ちながら聴講した。他の参加者たちからも、各自の設備や経験を交えた質問が活発に飛び交い、日々の点検・維持管理に一層努めたいと決意を新たにしたものと考えている。今回の保安教育でお世話になった小池酸素工業 先端機器事業所 関係各位、並びに、今回の企画に当たられた物性研究所 低温液化室 土屋光氏はじめ関係各位に心から感謝いたします。



図 1 極限グループ 木下課長 講義



図 2 参加者集合写真

(阿部 記)

2. 平成 24 年度 技術職員研修（エレクトロニクス）参加報告

日 時 平成 24 年 9 月 11 日(火)～13 日(木)

場 所 本郷キャンパス 理学部 1 号館

講 師 理学系研究科物理学専攻 八幡 和志、吉田 英人、佐伯 喜美子、南野 真容子

参加者 低温センター 志村 芽衣、他 7 名

平成 24 年度技術職員研修(エレクトロニクス)に参加した。この研修ではエレクトロニクス関係の基礎知識を学び、実習を通してその技術を習得することが目的である。

研修初日の午前は理学系研究科物理学専攻 八幡技術専門職員によるエレクトロニクスの基礎講義があり、電子回路部品の基礎知識から回路の原理・特徴について学んだ。午後は南野技術職員によるはんだ付けの基礎知識と安全教育を受け、テスターキットの組立を行った。二日目の午前は一日目に製作したテスターの電圧、電流、抵抗、コンデンサーについての較正を行った。午後に佐伯技術専門員により照度計の製作のため回路設計の基礎知識の講義を受け、最終日まで照度計の回路設計・製作を行った。照度計の製作においては、始めに回路図から紙面に照度計の回路を設計して描き起こし、それをもとにブレッドボードに回路を仮組した。この回路をテスターで動作確認をした後、穴あき基板に実装して、表示パネルなどの部品を配線し組み立てた。三端子レギュレータにつながる回路を組むことと、ロータリースイッチのレンジ切り替えについての仕組みを理解して配線をする作業は複雑で大変だった。完成した照度計は、市販の照度計と比較し較正を行った。最後に閉講式が行われ、修了証を授与されて研修を終えた。

製作実習を通じて、回路への知識と理解をより深めることができた。エレクトロニクス関係の知識は設備点検を始め業務の様々な場面で必要とされるので、今回学んだ知識・経験を今後の設備管理に活かしていきたい。今回の研修でお世話になった理学系研究科 八幡氏、吉田氏、佐伯氏、南野氏に心から感謝いたします。



図 1 組み立てたテスター



図 2 製作した照度計

(志村 記)

3. 国内液化関連施設(名古屋大学・京都大学) 訪問

日 時 平成 24 年 12 月 6 日(木)～7 日(金)

参加者 福山 寛、佐々木 陽子、河本 裕文、加茂 由貴、阿部 美玲

名古屋大学理学部 極低温実験室(東山キャンパス)との交流会・京都大学 低温物質科学研究センター(吉田キャンパス)との交流会へ参加した。各交流会では、参加メンバーの自己紹介と各センター紹介の後、教員・事務職員・技術職員のセクションに分かれ、液化供給部門では液化供給設備を見学し、実務や設備に関する情報交換を行った。また、それぞれ後半には懇談会が開催され、限られた時間ではあったが、より突っ込んだ意見交換を行った。

初日は、名古屋大学理学部 極低温実験室を訪問した。寒剤供給業務は、前任の専任だった職員が定年退職後、装置開発技術系第二技術班の職員 2 名が、別業務と兼任されている。一人職場からの業務引き継ぎの困難や、供給や設備運転管理の苦労など共通する話題は多数あり、予定時間を大幅に超過しても時間が足りないほどだった。また、名古屋大学技術組織の歴史と経緯や技術職員としての心構えの講演を受講した。戦後間もなくから始まった長い議論を経て 2004 年によりやく現在の全学技術組織(全学技術センター)の設置へ至ったとのことだった。東大でも今年度、全学的な技術職員組織が結成されたばかりであり、大いに刺激になった。

二日目は、京都大学物質科学研究センターを訪問した。液体ヘリウム供給規模や対象部局は本郷の低温センターと似ているが、液化回収設備の構成や、保安管理体制や担当者の職制構成など、相違点は多々あった。実務の見学として、トラックによる寒剤集配への同行と、ウェブシステムでの供給申込を実演していただいた。特に配達業務は、安全に対する高い意識と、学生や研究者とのコミュニケーション能力が必要不可欠であることを実感した。その一方で、吉田キャンパスの配達システムは低温センターのものをヒントに実現したとの経緯も教えていただき、日頃からの情報発信・収集が重要であることを再認識できた。

ご対応くださった名古屋大学 極低温実験室の皆様、京都大学 物質科学研究センターの皆様、これらの交流会参加の機会をくださった低温センター関係各位へ、深く感謝申し上げます。



図 3 名古屋大学 全学技術センター
河合課長 講演



図 4 京都大学 物質科学研究センター
との懇談会 (澤田副センター長 挨拶)

(阿部 記)

4. 高圧ガス製造保安係員講習 参加報告

日 時 平成 25 年 1 月 17 日(木)～18 日(金)

場 所 TKP 赤坂ツインタワーカンファレンスセンター(東京都港区)

参加者 加茂 由貴 他 約 120 名

日 時 平成 25 年 1 月 31 日(木)～2 月 1 日(金)

場 所 TKP 赤坂ツインタワーカンファレンスセンター(東京都港区)

参加者 志村 芽衣 他 約 100 名

平成 24 年度下期 高圧ガス製造保安係員講習を受講した。

高圧ガスの保安法令および学識・保安管理技術についての講習が行われた。初日午前の講義で最近の高圧ガス保安法令の改正状況等を保安法法規集と資料を用いて説明があった。初日および二日目の講義で高圧ガス製造保安係員講習テキストと資料を用いて学識・保安管理技術に関して、(1)保安係員の役割と心構え、(2)高圧ガスの危険性・有害性、(3)保安係員のための設備管理、(4)災害防止のための安全管理、(5)事故事例の分析と活用についての説明があった。

初日午後はグループディスカッションを行った。6 人グループを作り、(1)緊急停止等の保安措置訓練、(2)最近実施した事業所訓練について各々発表し、情報交換を行った。扱っているガスの分野や規模は様々だったが、防災訓練の仕方など、多くの例を聞くことができて参考になった。東日本大震災を経験し、最悪の場合として、どこまでを想定して防災のシナリオを作る必要があるかという議論になった。

今後も、講習会への参加を通して法令に関する理解や最新情報の収集に努め、高圧ガス設備管理業務を円滑に行えるように努めていきたい。

(志村 記)

5. 玉掛け技能講習 受講報告

日 時 平成 25 年 1 月 28 日(月)～29 日(火)、31 日(木)

場 所 日本クレーン協会東京支部教習センター(東京都江東区)

参加者 低温センター 戸田 亮、他 約 50 名

つり上げ 1t 以上のクレーン等に対して玉掛け作業を行う場合にその受講、修了が義務づけられている玉掛け技能講習を受講し、修了した。

初日および二日目はクレーンへの玉掛け作業に関する理論・学科および法令の教習があり、最後に学科試験が行われた。玉掛け作業者が十分な知識をもって、安全に気を配らなければ、クレーンの転倒などによる重大な事故が発生することが強調され、安全な玉掛け作業を行うために必要な知識、心がけについて解説があった。

三日目は実際に物体に玉掛け作業を行う実習を行った。玉掛けするものの質量の目測、ワイヤーロープの選定、実際の玉掛け作業およびクレーン運転者への指示作業の実習を行い、最後に検

定試験があった。

センターには、ヘリウムガス購入のためのミニカードルなどクレーンを用いた運搬が必要となる物品がいくらかある。本講習で学んだことを活かし、事故のない運用を行いたい。

(戸田 記)

6. 酸素欠乏・硫化水素危険作業主任者技能講習 受講報告

日 時 平成 25 年 3 月 12 日(火)～14 日(木)

場 所 産業文化センター(埼玉県朝霞市)

参加者 加茂 由貴 他 約 80 名

日 時 平成 25 年 3 月 25 日(月)～27 日(水)

会 場 日本産業技能教習協会 神田本部教室 (東京都千代田区)

参加者 阿部 美玲 他 約 60 名

業務改革総長賞理事賞の副賞として、平成 24 年度後期 埼玉 酸素欠乏・硫化水素危険作業主任者技能講習を受講した。

初日と二日目に酸素欠乏症・硫化水素中毒の基礎知識を始め、関係法令や保護具の扱い方に関する話を聞き、三日目に実地で救急蘇生法および酸素と硫化水素の濃度測定方法を学んだ。二日目の講義終了後に学科修了試験、三日目に実技試験を受験し、技能講習の受講を終えた。

講習中、酸素欠乏症は有毒ガスによる災害での死者数が最も多く、傍目には気が付きにくいことから救出に赴いた者も被災する二次被害も多いことが繰り返し強調され、作業現場においては入室前の換気、酸素濃度の測定、保護具の着用等安全衛生教育の徹底が重要だと改めて実感させられた。今回学んだことに留意し高圧ガス保安業務に活かしていきたい。

(加茂 記)

各種委員会・センター教職員名簿

低温センター運営委員会

第 115 回運営委員会（平成 24 年 6 月 5 日開催）

第 116 回運営委員会（平成 25 年 1 月 31 日開催）

第 117 回運営委員会（平成 25 年 2 月 26 日開催）

運営委員会 名簿

部 局 名	職 名	氏 名	任 期
大学院理学系研究科 物理学専攻 低温センター（兼務）	センター長 （委員長） 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛	23.1.1~25.3.31
大学院工学系研究科 物理工学専攻	教 授	たるちや せいご 樽茶 清悟	23.4.1~25.3.31
大学院工学系研究科 電気系工学専攻	准教授	みた よしお 三田 吉郎	23.4.1~25.3.31
大学院工学系研究科 応用化学専攻	准教授	しもやま じゅんいち 下山 淳一	23.4.1~25.3.31
大学院理学系研究科 物理学専攻	教 授	やまもと さとし 山本 智	23.4.1~25.3.31
大学院理学系研究科 物理学専攻	教 授	ふじもり あつし 藤森 淳	23.4.1~25.3.31
大学院理学系研究科 化学専攻	教 授	おおこし しんいち 大越 慎一	23.4.1~25.3.31
大学院農学生命科学研究科 応用生命化学専攻	准教授	ながた こうじ 永田 宏次	23.4.1~25.3.31

大学院総合文化研究科 広域科学専攻	教授	まえだ あつたか 前田 京剛	23.4.1~25.3.31
大学院薬学系研究科 機能薬学専攻	教授	しみず としゆき 清水 敏之	23.4.1~25.3.31
生産技術研究所 光電子融合研究センター	教授	ひらかわ かずひこ 平川 一彦	23.4.1~25.3.31
物性研究所 新物質科学研究部門	教授	さかきばら としろう 榊原 俊郎	23.4.1~25.3.31
低温センター 研究開発部門	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	23.4.1~25.3.31

低温センター専門委員会

第72回専門委員会（平成24年5月22日開催）

専門委員会 名簿

部 局 名	職 名	氏 名	任 期
大学院理学系研究科 物理学専攻 低温センター（兼務）	センター長 （委員長） 教授	ふくやま ひろし 福山 寛	22.4.1~24.3.31
大学院工学系研究科 物理工学専攻	准教授	ためがい つよし 為ヶ井 強 (22.4.1~24.3.31)	22.4.1~24.3.31
大学院理学系研究科 物理学専攻	准教授	おかもと とおる 岡本 徹 (22.4.1~24.3.31)	22.4.1~24.3.31
大学院薬学系研究科 薬科学専攻	助 教	うえだ たくみ 上田 卓見 (22.4.1~24.3.31)	22.4.1~24.3.31

低温センター 研究開発部門	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	
低温センター 研究開発部門	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則	
低温センター 液化供給部門	技術専門職員	あべ みれい 阿部 美玲	22.4.1~24.3.31

低温センター編集委員会

第1回編集委員会（平成24年2月3日開催）

編集委員会 名簿

部 局 名	職 名	氏 名	任 期
理学系研究科 物理学専攻 低温センター（兼務）	センター長 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛	
大学院理学系研究科 化学専攻	教 授	おおこし しんいち 大越 慎一	22.11.22~24.9.30
大学院理学系研究科 物理学専攻	准教授	おかもと とおる 岡本 徹	22.11.22~24.9.30
大学院工学系研究科 物理工学専攻	教 授	かのだ かずし 鹿野田 一司	22.11.22~24.9.30
大学院工学系研究科 応用化学専攻	准教授	しもやま じゅんいち 下山 淳一	22.11.22~24.9.30
大学院農学生命科学研究科 応用生命	准教授	あだち ひろゆき 足立 博之	22.11.22~24.9.30

大学院薬学系研究科 薬科学専攻	助 教	うえだ たくみ 上田 卓見	22.11.22~24.9.30
大学院総合文化研究科 広域科学専攻	教 授	まえだ あつたか 前田 京剛	22.11.22~24.9.30
低温センター 研究開発部門	(委員長) 准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	22.11.22~24.9.30
低温センター 研究開発部門	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則	22.11.22~24.9.30
低温センター 液化供給部門	技術専門職員	あべ みれい 阿部 美玲	22.11.22~24.9.30

低温センター教職員

教職員 名簿

センター長 (兼務)	理学系研究科 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛
研究開発部門	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦
	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則
共同利用部門	技術職員	とだ りょう 戸田 亮
液化供給部門	技術専門職員	あべ みれい 阿部 美玲
	技術職員	かも ゆうき 加茂 由貴

	技術職員	しむら めい 志村 芽衣
	技術職員	さとう こういち 佐藤 幸一
事務室	主 査	ささき ようこ 佐々木 陽子
	係 長	かわもと ひろふみ 河本 裕文
	事務職員	ひらの えいぞう 平野 榮三
	事務補佐員	あめみや はるこ 雨宮 はる子
	事務補佐員	はぎもと かほ 萩本 花穂

各種委員会・センター教職員名簿

低温センター運営委員会

第 115 回運営委員会（平成 24 年 6 月 5 日開催）

第 116 回運営委員会（平成 25 年 1 月 31 日開催）

第 117 回運営委員会（平成 25 年 2 月 26 日開催）

運営委員会 名簿

所 属	職 名	氏 名	任 期
大学院理学系研究科 物理学専攻 低温センター（兼務）	（委員長） センター長 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛	
大学院工学系研究科 物理工学専攻	教 授	たるちや せいご 樽茶 清悟	23.4.1~25.3.31
大学院工学系研究科 電気系工学専攻	准教授	みた よしお 三田 吉郎	23.4.1~25.3.31
大学院工学系研究科 応用化学専攻	准教授	しもやま じゅんいち 下山 淳一	23.4.1~25.3.31
大学院理学系研究科 物理学専攻	教 授	やまもと さとし 山本 智	23.4.1~25.3.31
大学院理学系研究科 物理学専攻	教 授	ふじもり あつし 藤森 淳	23.4.1~25.3.31
大学院理学系研究科 化学専攻	教 授	おおこし しんいち 大越 慎一	23.4.1~25.3.31
大学院農学生命科学研究科 応用生命化学専攻	准教授	ながた こうじ 永田 宏次	23.4.1~25.3.31

大学院総合文化研究科 広域科学専攻	教 授	まえだ あつたか 前田 京剛	23.4.1~25.3.31
大学院薬学系研究科 機能薬学専攻	教 授	しみず としゆき 清水 敏之	23.4.1~25.3.31
生産技術研究所 光電子融合研究センター	教 授	ひらかわ かずひこ 平川 一彦	23.4.1~25.3.31
物性研究所 新物質科学研究部門	教 授	さかきばら としろう 榊原 俊郎	23.4.1~25.3.31
低温センター 研究開発部門	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	23.4.1~25.3.31

低温センター専門委員会

第 72 回専門委員会（平成 24 年 5 月 22 日開催）

専門委員会 名簿

所 属	職 名	氏 名	任 期
大学院理学系研究科 物理学専攻 低温センター（兼務）	（委員長） センター長 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛	
大学院工学系研究科 物理工学専攻	准教授	ためがい つよし 為ヶ井 強	24.4.1~26.3.31
大学院理学系研究科 物理学専攻	准教授	おかもと とおる 岡本 徹	24.4.1~26.3.31
大学院薬学系研究科 薬科学専攻	助 教	うえだ たくみ 上田 卓見	24.4.1~26.3.31

低温センター 研究開発部門	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	
低温センター 研究開発部門	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則	
低温センター 液化供給部門	技術専門職員	あべ みれい 阿部 美玲	24.4.1~26.3.31

低温センター編集委員会

第1回編集委員会（平成24年2月3日開催）

編集委員会 名簿

所 属	職 名	氏 名	任 期
大学院理学系研究科 物理学専攻 低温センター（兼務）	センター長 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛	
大学院理学系研究科 化学専攻	教 授	おおこし しんいち 大越 慎一	22.11.22~24.9.30
大学院理学系研究科 物理学専攻	准教授	おかもと とおる 岡本 徹	22.11.22~24.9.30
大学院工学系研究科 物理工学専攻	教 授	かのだ かずし 鹿野田 一司	22.11.22~24.9.30
大学院工学系研究科 応用化学専攻	准教授	しもやま じゅんいち 下山 淳一	22.11.22~24.9.30
大学院農学生命科学研究科 応用生命工学専攻	准教授	あだち ひろゆき 足立 博之	22.11.22~24.9.30

大学院薬学系研究科 薬科学専攻	助 教	うえだ たくみ 上田 卓見	22.11.22~24.9.30
大学院総合文化研究科 広域科学専攻	教 授	まえだ あつたか 前田 京剛	22.11.22~24.9.30
低温センター 研究開発部門	(委員長) 准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	22.11.22~24.9.30
低温センター 研究開発部門	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則	22.11.22~24.9.30
低温センター 液化供給部門	技術専門職員	あべ みれい 阿部 美玲	22.11.22~24.9.30

低温センター教職員

教職員 名簿

センター長 (兼務)	理学系研究科 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛
研究開発部門	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦
	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則
共同利用部門	技術職員	とだ りょう 戸田 亮
液化供給部門	技術専門職員	あべ みれい 阿部 美玲
	技術職員	かも ゆうき 加茂 由貴

	技術職員	しむら めい 志村 芽衣
	技術職員	さとう こういち 佐藤 幸一
事務室	主 査	ささき ようこ 佐々木 陽子
	係 長	かわもと ひろふみ 河本 裕文
	一般職員	ひらの えいぞう 平野 榮三
	事務補佐員	あめみや はるこ 雨宮 はる子
	事務補佐員	はぎもと かほ 萩本 花穂

お知らせ

人事異動

佐々木 陽子	事務室主査	平成 24 年 4 月 1 日	異動（理学系研究科物理学専攻より）
萩本 花穂	事務補佐員	平成 24 年 10 月 1 日	採用
雨宮 はるこ	事務補佐員	平成 25 年 1 月 1 日	異動（環境安全研究センターへ）
佐藤 幸一	技術職員	平成 25 年 3 月 31 日	退職（再雇用任期满了）

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の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 藤井 (fujii@crc.u-tokyo.ac.jp) までお問い合わせください。

編集後記

2009年度から発刊している「低温センター年報」も本年度で第4号となります。初めは共同利用の研究報告と、低温センターの活動報告だけの簡単な報告書だったのですが、次年度からは、寒剤を利用しているユーザーに執筆をお願いし、「研究ノート」欄を新たに設けました。編集委員会も組織され、記事の書式や編集方針も定まり、年々読み応えのある年報に仕上がっています。本年度はセンター側の不手際で発刊が遅れましたが、次回からは編集作業もスムーズに進み、定期の発行が行えるものと考えております。

低温センターではこの年報を約400の国内主要機関に配布していますが、年を追うごとにその発信力は大きくなっているように感じております。年報を通じて寒剤を用いた研究者の交流を深めるとともに、情報を発信する場としてユーザーの皆様のお役に立てることが出来れば幸いです。

低温センターの第一の業務である液化業務に目を向けると、2012年度は、アメリカにあるヘリウム精製工場が定期修理後に機器が正常に復帰しなかったため、世界的にヘリウム供給事情が悪化しました。東京ディズニーランドでは風船の販売を中止するなど、ニュースでご覧になった方も多いと思います。にもかかわらず、本郷地区での液体ヘリウムの需要は増加し、前年度を大幅に上回る26万3千リットルを供給しました。複数の主要大学ではヘリウムの調達が困難になり、液体ヘリウムの供給が事実上停止したという話も聞きます。低温センターにおいては、一部供給をお断りする場合もありましたが、価格を変更することもなく、研究に必要な量は供給することが出来たと思います。これも偏にユーザーの皆様のご協力と、低温センターの技術職員の努力によるものだと考えております。御礼を申し上げますとともに、今後、今以上にヘリウムガスの損失を減らすようご協力お願いする次第で御座います。低温センター教職員も、回収率向上のため、少しでもユーザーの皆様に協力できるよう努力してまいります。

最後になりましたが、お忙しい中「研究ノート」をご執筆頂いた先生方と、原稿のとりまとめを行っていただいた編集委員の先生方にはこの場を借りて厚く御礼申し上げます。センター側の不手際で執筆依頼が遅れ、執筆期間が短くなりましたことをお詫び申し上げます。

今後とも低温センターをよろしく願いいたします。

低温センター・研究開発部門 藤井 武則

Annual Report 2012

(Cryogenic Research Center, the University of Tokyo)

平成 24 年度低温センター年報

東京大学低温センター

第 4 号 2013 年 12 月

Volume 4, December 2013

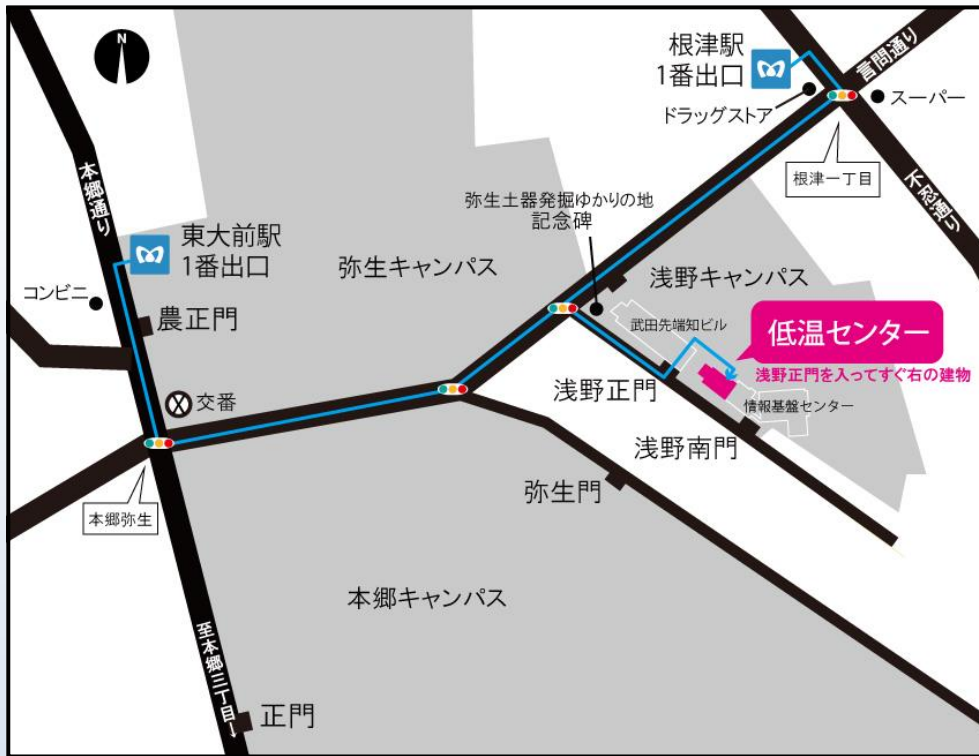
発行者：東京大学低温センター

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：大日本印刷株式会社

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 (液化供給部門)

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