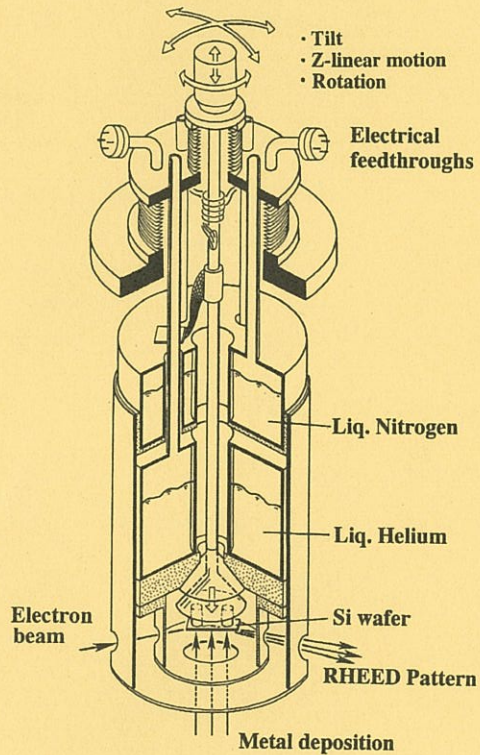


低温センターだより

第 20 号

1995 年 8 月



東京大学

低温センター

目 次

	教養学部	
駒場地区の寒剤供給事情とヘリウム液化機	和田信雄, 小田嶋豊	1
	低温センター	
大地震と低温研究室	島田宏, 内山隆司	6
	広島大学	
	理学部 物理学科	
銅を含まない層状酸化物の超伝導	藤田敏三, 前野悦輝	12
	理学系研究科 化学専攻	
低温分子吸着系の表面XAFS	太田俊明	17
	理学系研究科 物理学専攻	
低温領域での表面物理	長谷川修司	23
	北海道大学	
	理学部	
重い電子系物質の極低温磁化測定	榊原俊郎	32
	理学系研究科 物理学専攻	
低温実験におけるノイズ低減法	神田晶申	39
	低温センター	
ヘリウムガス純度計	土屋光, 早坂洋, 大塚洋一	43

駒場地区の寒剤供給事情とヘリウム液化機

教養学部 和田 信雄

(内線 93-6525)

小田 嶋 豊

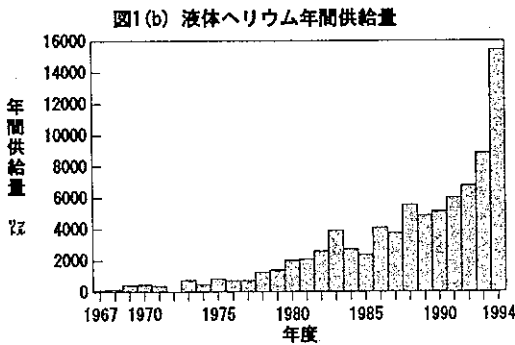
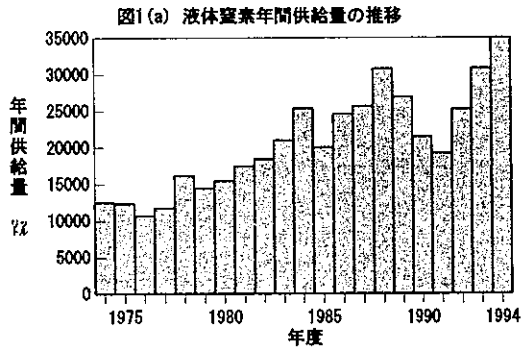
(内線 93-6063)

本郷の低温センターが作られた1965年ごろの低温センターたよりには、液体ヘリウムを自らが使える喜びと研究への意気込みが読み取られる。それから30年経た現在では、利用する分野も多岐多彩となるとともに、液体ヘリウムや液体窒素の使用量が桁違いに増加している。

ここでは、先ず駒場地区の教養学部における最近の寒剤利用の増加の様子を紹介し、予算要求に至った経緯をのべる。次に、1993年度に予算が認められた低温設備についての概要紹介を行う。

1. 寒剤の使用者と使用量

液体窒素や液体ヘリウムの寒剤は、今日では多くの実験教育・研究において利用されている。教養学部(大学院化により総合文化研究科広域科学専攻)でも、液体窒素の利用者は物理、化学および生物の全ての分野にわたり、実験系研究室のおよそ2/3に達している。これら研究室の一回の汲みだし量は、多様な利用の仕方ゆえに、0.1%の場合も



あれば100%の場合もある。図1(a)は教養学部での年間の液体窒素供給量の推移を示す。供給量は平均して、毎年10%近くの割合で増加している。最近では、液体窒素を寒剤としてだけでなく純粋窒素ガスを使う目的での需要も増している。

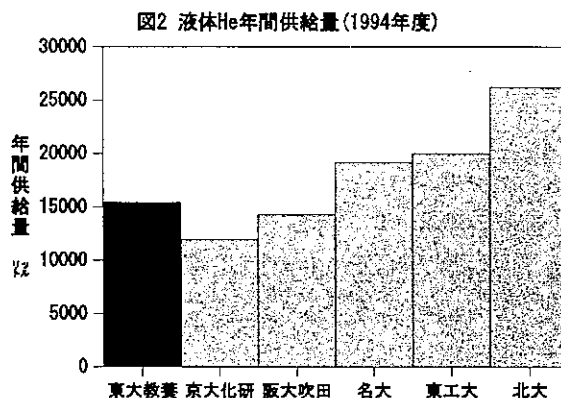
液体ヘリウムにおいては、最近の利用状況は急激な変化を来している。これまでの主なユーザーは物質科学での低温物性の研究者であったが、超伝導磁石や冷凍機の大規模化で彼らの使用量が増加している。また、

高分解能NMRなど、液体ヘリウムを使用する各種の分析装置や計測機が設置されてきた。更に生体試料の急速冷凍など、これまで液体ヘリウムに縁遠い分野の研究者の利用がふえてきた。このため教養学部での液体ヘリウムの供給量は、図1(b)に示す様に、ここ数年極めて急激な増加を示している。そして1994年度には1万5千ℓにも達した。この量は1994年度に本郷低温センターが供給した全供給量の23%に相当し、現在の他の大学や研究所の低温センターの供給量と同じレベルにある。(図2)しかしながら前年度までの教養学部への液体ヘリウムの供給体制は、30年前の機械も使ったヘリウム回収装置をも使い、回収ガスと液体ヘリウムを、駒場と本郷の間でピストン輸送してきた。これらの業務は本郷低温センターの全面的なバックアップのもとで行ってきたが、ここ数年は週3回の輸送もしばしばとなり、もはや供給制限を行う必要が生じていた。

装置の老朽化や寒剤使用量の急増の対策として、教養学部では低温装置の予算要求を数年前から行い、幸いにして1993年度に液体窒素貯槽とヘリウムガス回収装置の更新とヘリウム液化装置の新設が実現した。

我々はこれまでの経験から、新しい寒剤供給装置は出来る限りコンピュータによる自動運転、液体の供給、ガス管理など省力化出来るように計画した。そして、1995年4月末までに全ての装置の設置を終え、5月から運用を開始した。

液体ヘリウムの供給量に関して述べるならば、この2ヶ月間で3,300ℓを越えている。



2. 液体窒素貯槽と自動供給・管理

新しい液体窒素貯槽は、5,000ℓの容量である。液体窒素の小口の汲み出しは、5ℓから100ℓ容器に対して各研究室に磁気カードを貸し出し、自動供給・停止と供給量の自動計量を行えるようにした。各容器への供給量はコンピュータのファイルに自動記録し、研究室ごとに月及び年度の集計をして事務処理の簡素化を行った。また、ヘリウム液化装置にも同時に供給を行っている。

この液体窒素貯槽からは液体窒素だけでなく窒素ガス(純度99.999%)の供給も行っている。このガスは貯槽から自然蒸発したガスを一旦中圧タンク(常用圧力7kgw/cm²・容積5m³)に貯め、配管で固体高分解能NMR装置に供給を行うと共に、建物全体に配管をして窒素ガスを各研究室に供給を行っている。この貯槽への液体窒素の補給は、現在のところ週1回である。

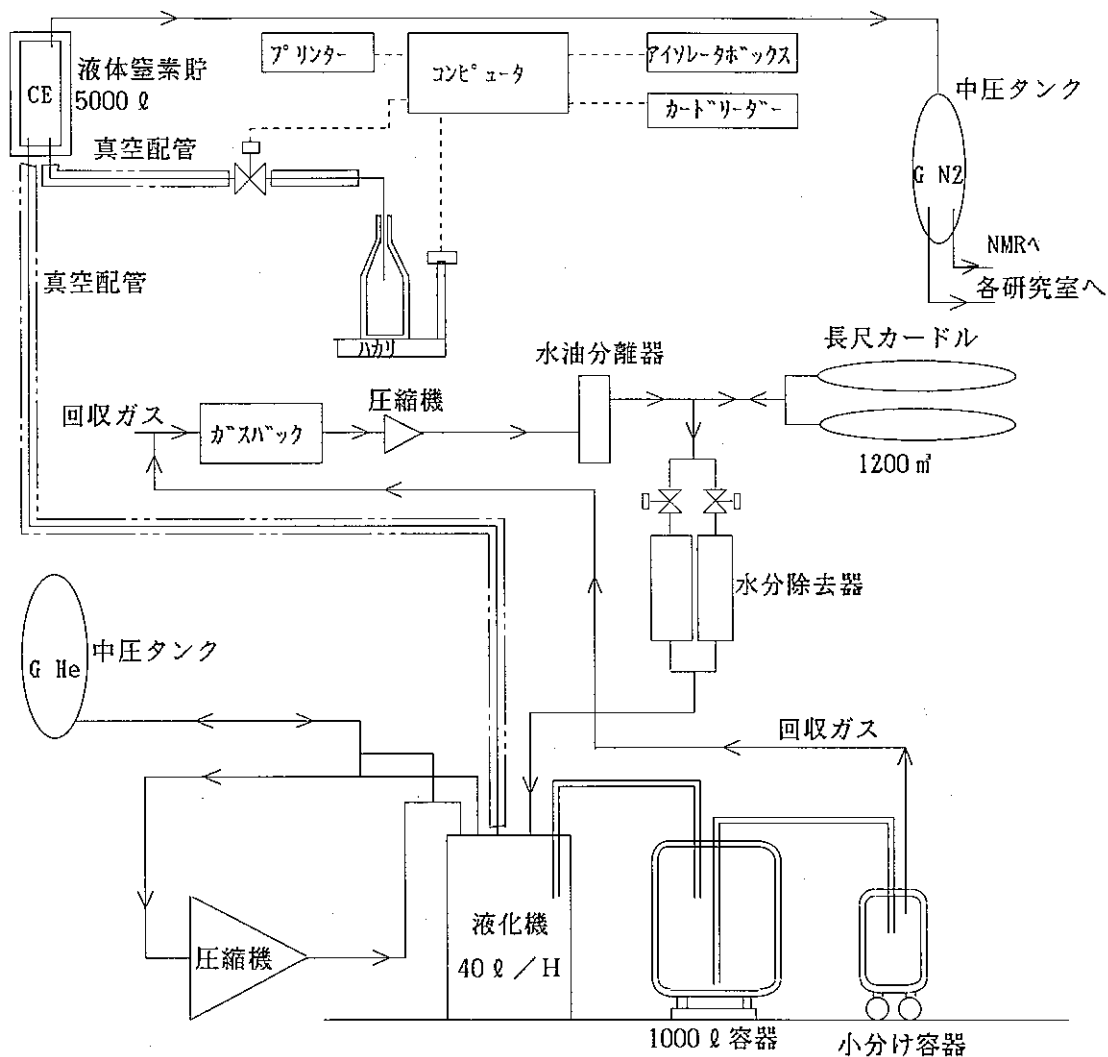


図3 ヘリウム液化・回収装置。

3. 新しいヘリウムガス回収装置と液化機

ヘリウム液化・回収装置のブロック図を図3に示す。研究室から蒸発したヘリウムガスはサブセンター内のガスバック（容積 15m^3 ）に回収される。回収圧力は、大気圧力に比べて水柱で 10mm の正圧である。ガスバックが 80% をこえると、回収圧縮機（常用圧力 150kgw/cm^2 ・処理能力 40Nm^3 ）が自動的に起動し、長尺ボンベ（常用圧力 150kgw/cm^2 ・貯蔵能力 1200Nm^3 ）に充填される。研究室からの回収ガスは常時純度計で監視しており、今までの様子では、その純度はほぼ 100% に近い数値を指示している。また、各研究室には

純度計¹と逆止弁²を設置し、純度が90%以下になるとアラームが鳴るようになっている。

回収ヘリウムガスはタービン式の液化機（Linde TCF-20）で再液化する。液化機は精製機を内蔵しており、液体窒素を使用した場合、純度99%のヘリウムガスで43ℓ/時の液化能力を持つ。純度85%のガスでも30ℓ/時の比較的高い液化率を保つ。回収ヘリウムガスは2筒自動切り替え式水分除去装置を通して液化機内に供給される。コンプレッサーなど、液化機の制御はかなり自動化され、故障や事故がなければ連続運転可能である。また各計器のモニターはパソコンにオンライン集計できるようにして、管理の省力化を行っている。

液化したヘリウムは100ℓ容器に貯め、50、60あるいは100ℓの小容器にそれぞれ小分けする。この時の作業を省力化し、かつ安全に行うため、自動供給・停止を行えるようにした。これは、トランスファーチューブのエアバルブを開いて移送を開始し、小容器がいっぱいになって回収ガス量が増加すると、配管内の圧力が増加しそれを検知して自動的にエアバルブを閉じる。また、このトランスファーチューブはセパレートタイプなのでリフトを必要としない。

各研究室への液体ヘリウムの供給量、回収量、月及び年度の集計、ガス管理などについては、管理プログラムを本郷低温センターの土屋技官に作って頂き、事務処理の簡素化を図っている。

4. 設備の運営

これまでの窒素やヘリウム寒剤の供給には、教養学部においては技官1名、非常勤職員1名が携わってきた。しかし前年度までは、職員の超過勤務等によって辛うじて供給が維持されてきた。新しい低温設備ができ、現在のところ突然の故障等は全く生じていないが、これからの運営には幾つかの課題がある。

寒剤供給量は、もはや教養学部だけでも、12年前の本郷低温センターや、現在の他の大学や研究所の低温センターの供給量に相当している。通常これらの低温センターは、高圧ガス取締法上2名以上の専任職員と維持予算で運営が行われている。教養学部の低温装置（高圧ガス設備を含む）は、運転や管理がかなり自動化されているが、1名の技官に通常の勤務時間で対応してもらうには不可能な現状である。このため専任技官2名以上での設備の運営を目指さなければならない。いまのところ、寒剤のユーザーが事務処理や供給の役割を分担して、技官と非常勤職員への過度の負担を出来るだけ減らす努力を行っている。またヘリウム利用では、各研究室にヘリウム容器購入の負担等もお願いしている。

駒場地区には教養学部のほかに先端科学技術研究所があり、将来は生産技術研究所の移転も予定されている。教養学部での寒剤事情はこれまでに述べたように格段に改善されたが、先端科学技術研究所でのヘリウム事情は依然として本郷とのピストン輸送による供給である。先端研から教養学部へヘリウムガス回収配管を敷設する可能性も検討したが、敷地は私有地で隔てられており、容易には敷設できない。駒場地区の低温サービス体制をいかに作るかは今後の課題である。

¹ 純度計は本郷低温センターで開発され1992年度技術研究会で発表。

² 逆止弁は京大化研で開発され1989年度技術研究会で発表。

5. まとめ

教養学部での寒剤供給は、液体ヘリウムについてはこれまで本郷低温センターから直接供給を受ける形で恩恵をうけてきた。また、今回のヘリウム液化・回収装置など低温設備の設置においては、技官の派遣や技術的援助をいただき、現在のところほぼ問題なく設置を完了することができた。

新しい低温装置の導入で、教養学部では研究者や学生が必要な量の寒剤を利用できるようになった。そのおかげで、以前は購入をあきらめていた実験装置を設置できるようになった研究室、他に間借りして置いていた実験装置を駒場に設置して利用できるようになった研究室など、この低温装置の恩恵は計り知れないものがある。

最後に、この低温装置の導入に当たって予算獲得などに努力をしていただいた教養学部や事務局の方々にこの場を借りてお礼を申し上げる。

大地震と低温研究室

低温センター 島田 宏

内山 隆司

(内線2861, 2853)

去る3月23、24日、1月17日の兵庫県南部地震にみまわれた神戸大学、神戸商船大学の低温施設を訪れた。このレポートでは、これらの大学の低温研究室での被害をもとに、寒剤を使用している研究室で、大規模な地震に備えてどのようなことに注意しておく必要があるかをまとめてみたい。

神戸を訪れた3月末にはJR、阪急、阪神の3つの鉄道とも、大阪神戸間に不通区間が未だにあり、途中代替バスに乗ることを余儀なくされた。バスの車窓から見る街は、至る所土木工事が行われており、震災前にはそれなりに秩序を保っていたであろう街並みの面影すらも伺えず、思うように進まないバスに揺られてそこを通過しているだけでも息苦しくなり、気持ちが重くなってしまうような光景であった。

神戸商船大学は、神戸市東灘区の大坂湾に面したところ、1月17日早朝のテレビ画面に無惨に崩壊した高速道路の橋桁が映し出された、その場所から目と鼻の先の海岸に面したところにある。低温関係では、以前は超伝導船の研究で知られ、現在は極低温輸送という観点からの研究が進められている。そのキャンパスは一部埋め立て地に立地しているため、今回の地震では地盤の液化化により、多くの建物が沈下するなどの被害が出た。特に、海岸に接して建っていた、小型ヘリウム液化機を備えた極低温実験棟は海岸側の地盤が陥没して傾き、建物に亀裂が入って立ち入り禁止建物とされてしまっていた(写真1)。一方の神戸大学は、その隣灘区の高台にあり、比較的堅固な地盤の上に立地している。低温センターは、月間400-500リットル程度の液体ヘリウムを学内に供給している。今回の地震では低温センターの施設には実質的には大きな被害はなく、研究室についても神戸商船大学に比べると地震による被害は小さかったようだ。

地震に際して予想される危険や被害は多様であり、これをうまくまとめて述べるのはむずかしいが、ここでは、便宜的に

- ・寒剤を使用した実験に特有のもの
- ・実験室一般に共通のもの

というように分けて述べることにする。

1) 寒剤を使用した実験に特有の注意点

液体窒素や液体ヘリウムを使用した実験をおこなっている時に、大きな地震に襲われクライオスタットやデュワーが転倒、破損した場合、寒剤の流出、急激な蒸発による危険が

予想されよう。今回の地震は、午前5時46分という早い時間に起きたため、神戸大学、神戸商船大学とも幸いこの種の事故による人的被害はなかったらしい。私たちは、常時クライオスタットに液体ヘリウムを汲み入れた状態にしてある、NMR装置を使用している研究室を訪れ、状況を聞くことができた。

神戸大学理学部にある高分解能NMR装置の場合、担当教授は地震直後、大学院生が徹夜で実験をしていた場合、超伝導磁石がクエンチし、またクライオスタットが転倒して液体ヘリウムが急激に蒸発し、密閉された部屋で実験者が窒息する可能性があることを最も心配して大学に駆けつけたという。幸い、このとき学生はおらず、NMR装置も除振台ははずれたものの、たまたまクライオスタットの下に入っていた木ぎれなどで辛うじてバランスを保って転倒は免れ、磁場も出力された状態にあったという。ただし、液体ヘリウムは急激な沸騰状態でデュワーの内圧はかなり上がっていたようだ。しかし、神戸薬科大学にあるNMR装置では超伝導磁石がクエンチし、民間研究施設や他の大学では、転倒したNMR装置もあるという話だった。一方別の研究室では、キャスター付きの自己昇圧型液体窒素デュワーが動き回って机にぶつかり損傷し、液体窒素が急激な沸騰状態になっていたという例もあった。

液体ヘリウムの場合、大気圧下沸点にある液体が同じ温度の気体になるとその体積は7.4倍、また、液体窒素の場合には174倍の体積膨張を起こす。これが300Kの気体になるとそれぞれ769倍(He)、709倍(N₂)の体積にもなることを考えると、クライオスタットやデュワーの転倒や破損が、いかに危険な状況を作り出すかということがわかる。さらに、転倒したデュワーから流れ出した大量の寒剤を直接浴びてしまう危険もある。したがって、寒剤を使用して実験を行っている場合には、できる限りクライオスタットやデュワーが転倒、破損しないような措置を施しておく必要があるだろう。(この点については次項で述べる。)さらに、比較的狭い部屋で実験を行っている場合には、換気に十分注意を払う必要がある。しかも、今回のような大きな地震の場合、閉めたままにしてあるドアは人の力では開かなくなる可能性がある。また、換気扇のように電気に頼った換気は機能しない可能性があるということも頭に置いて於かなくてはいけない。

2) 実験室一般に共通の注意点

< 貴重な機器の転倒の防止 >

今回の地震では、強い縦揺れに続く横揺れで、実験室や低温施設内でも様々なものが転倒している。たとえば、神戸大学の低温センターでは、まさかと思われた回収ヘリウムガスの外部精製機(これは相当な重量がある:写真2)も倒れている。研究室では、たとえばOxford社の超伝導磁石クライオスタット(写真3)ほか、ガラスデュワー類、光学関係の研究室のレーザー、各種測定器等々。また、教官や学生の居室の本棚類。2段式のス

チール棚（書庫）は横揺れの方向と底面の短辺の方向が一致した場合には落ちている場合が多かった。まだまだ数え切れないほどあるのだが、これらに共通して言えるのは、倒れたり落ちたりした物は特別な手だてをせず、床や台の上にそのまま置かれていたものがほとんどだということである。

地震後よく耳にしたことに、キャスターのついたパソコンデスクにのったパソコン類はほとんど破損を免れたという話がある。これは、訪れた二つの大学でも実際にそうであったようだ。このことは、クライオスタットその他の機器の転倒防止の措置のヒントにもなっているようだ。実際、神戸商船大学では、キャスターの付いたキャリアの上にのせて固定されていたヘリウムベッセル（写真4）は被害を受けなかった。また、神戸大学の低温センター内の共同利用研究室では、キャスター付きの機器や、キャスター付きのラックに乗せられた測定器などは転倒や落下を免れている。同大共同開発研究センターのキャスター付きの高分解能NMR装置は、地震後担当教授が部屋に入ったときには、ほぼ地震前の状態で立っていたという（写真5）。このように、高さに対して比較的広い底面をもつキャスター付きの台に固定されたものは、地震の際、うまくバランスをとりながら動き回り、転倒を免れる。しかし、先ほどの自己昇圧式液体窒素デュワーの例でもわかるように、周りにいろいろ物品があって、台座より先に本体が周りにぶつかるような場合には、破損の可能性があるし、狭い室内で日常的に人が機器と隣合わせで作業をしているような場合には、これら動き回るものたちは逆に危険でもある。

一方、床や壁に適当な方法で固定されていたものも、壊れずに済んだものが多かったようだ。たとえば、神戸大学低温センターの希釈冷凍機（ガスシステムとデュワーがアングル製の枠で壁に固定されていた）は被害を受けずに済んだ。神戸商船大学では、デュワーを吊るタイプの比較的高さのある³He用のガス・システムも、アングル枠が床に固定されていたものは損傷がなかった。また、床に固定されたアングル枠にひもで固定されていたガラスデュワーのストックなども一つも割れずに済んでいる（写真6）。このように、床や壁にしっかりとアンカーをとってしまうのも、ひとつの方法だろう。ただし、この場合には、固定したものは建物と共に揺れることになるので、その中に可動部分がある場合には注意が必要になる。例えば壁に固定したアングル枠に吊った状態のガラスデュワーなどは、ガラスデュワーのみが枠に対して相対的にぶらぶら揺れることになるだろう。場合によっては、まわりの物にぶつかって割れてしまうことになるかもしれない。

<壊し屋対策>

次に、そのもの自体の破損はたかが知れているが、それが転倒、倒壊することによって副次的に被害を広げることが予想されるもの――言ってみれば壊し屋――がある。その代表がガスボンベだろう。今回話を聞くことができたどの先生方もガスボンベのことを口に

された。

重量あるガスポンベはそれが倒れること自体危険であり、また周りにある機器や、配管してある機器を倒したり落したり、また潰したりして壊すことになる。さらに、恐ろしいのは、元弁が開いたままのガスポンベが倒れ、減圧弁が折れたり、もげたりすると、 150 kgf/cm^2 近い圧力のガスが一気に吹きだし、ポンベが室内をロケットのように飛び回ったり、ものすごい勢いで回転したりする可能性があることだ。その様は思い描くだけでも恐ろしい。今回訪れた研究室では、後者の事故は幸いなかったとのことであるが、減圧弁が破損したケースはあった。ガスを使用していない時には、忘れずに元弁を閉めておくこと。このような当たり前のことがいざという時の被害を小さく抑えることにつながる。

ガスポンベは、通常研究室では、壁にくくりつけてあったり、ポンベ立てに立ててあったりするものだが、このポンベ立てがそのままでは地震に際してはあまり用をなさないようだ。訪れた研究室では次のようなことを指摘していた。

壁などに固定していないポンベ立てはポンベごと倒れてしまう。

さらに、ポンベ立てを壁に固定してあっても、たいていの場合

ポンベをポンベ立てに固定している鎖のフックがそのままでは浅すぎる。

今回の地震のような直下型の場合、はじめの縦揺れで鎖がフックからはずれてしまうらしい。こういう点など、実際に経験してみないと気づかない点だと思う。神戸大学の場合には、むしろ、壁にひもでくくりつけてあったポンベの方が転倒を免れている。しかし、神戸商船大学では、そのようなポンベも倒れてしまっている。

書類キャビネット、工具キャビネットなど、一見安定に見えるものも、地震の際には引き出しがそろって出てしまい、前のめりに転倒してしまう。これらも重量があるため、周囲に貴重な機器があるとそれらを壊してしまう。

”引き出しもの”の前や横には貴重な実験器具を置かない方がよい。

<速やかな復興のために>

そのほか、研究室の復興をいち早く行うには、どういうことに注意しておく必要があるだろうか？まず、廊下に置かれたロッカーや棚、物品などに対する措置があげられよう。これらは、そのまま放置されていると、今回のような地震の場合には倒れたり動いたりして研究室への通路を塞いでしまう。これは研究室に人が閉じこめられたり、寒剤を使用した機器が室内にありいち早い手だてが必要な場合には、大きな障害になる。

また、内開きのドアは物品の倒壊で開かなくなってしまうことも予想される。実際神戸商船大学では、そのために研究室の復興に手間取ることになったという。この点などは日頃の注意で防げるというものではないが、研究室内の物品の配置に際して頭に置いておくと、いざというとき速やかな対応がとれることになるだろう。

以上述べてきたように、日頃大規模な地震が起こるかも知れないということを頭に置いて注意を払うことが、地震に際しての危険を減らし、また研究室のいち早い復興を可能にする、とすることができるだろう。神戸大学、神戸商船大学いずれを訪れた際にも、「東京の人なら、備えをしているのでしょうか、こちらでは地震などまったく頭になかったもので．．．」と言われた。果たして、各研究室ではどうであろうか？ 筆者は、こう言われて答えに窮してしまった。地震大国の日本で実験を行うのであれば、どこにいても地震への備えは必要なことであろう。それを頭に置いた日頃の配慮を習慣づけたいものである。

今回の訪問で、お忙しい中、施設を案内していただき、貴重な体験をお話頂いた神戸大学低温センターの戎健男先生、神戸商船大学の西垣和先生、武田実先生に感謝します。



写真1 神戸商船大学極低温実験棟付近の様子
(左の白い建物が実験棟)

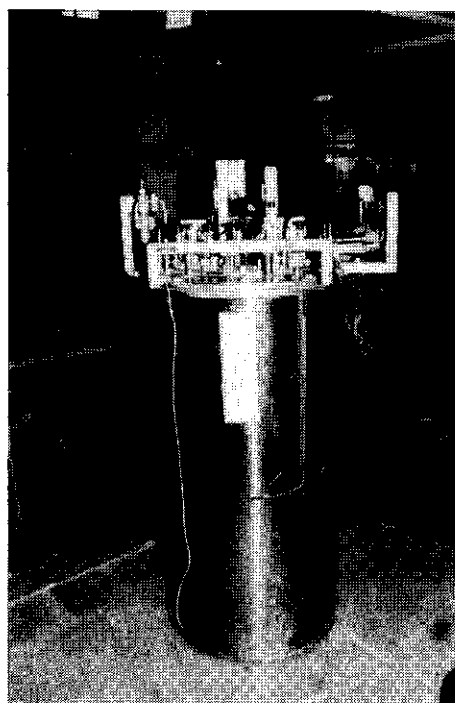


写真2 転倒したヘリウムガス外部精製機
(神戸大学)

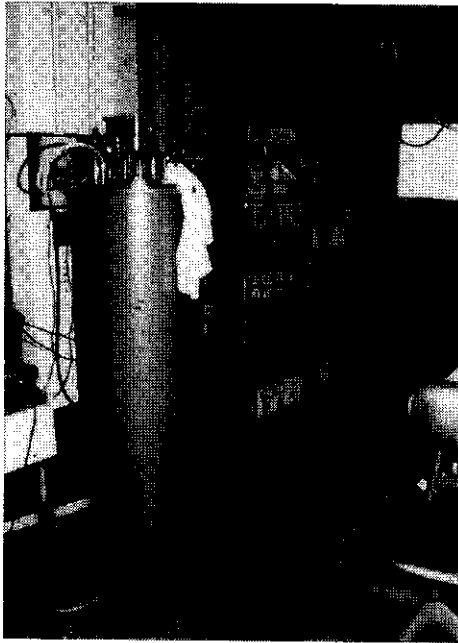


写真3 転倒した超電導磁石クライオスタット
(神戸大学)



写真4 キャリアに固定されて損傷を免れた
ヘリウムベッセル。台座が本体より
広がった(神戸商船大学)

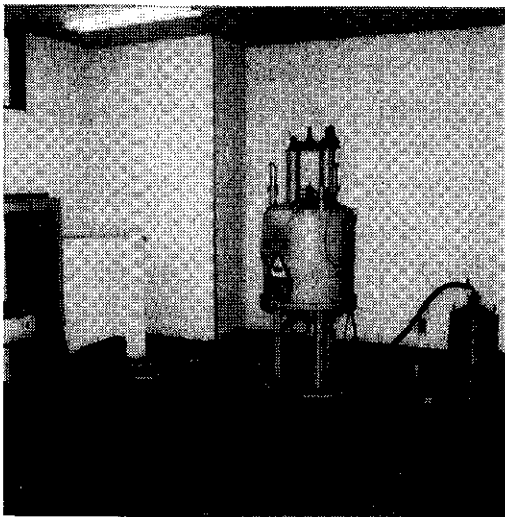


写真5 地震前とほぼ同じ状態で立っていた、
キャスターのついた高分解能NMR装置
(神戸大学)

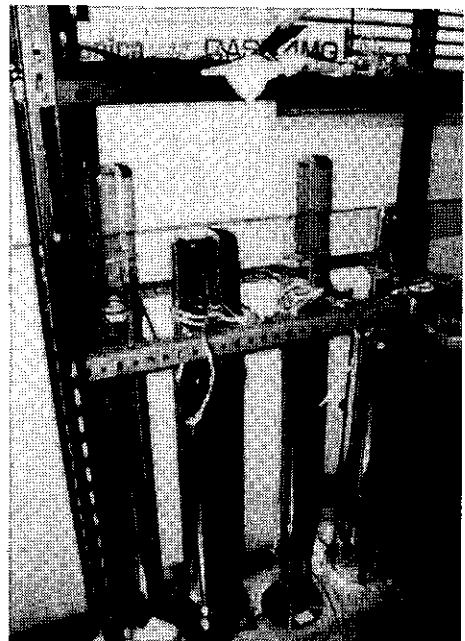


写真6 床に固定されたアングル枠にひもで
くくりつけられていたガラス・デュワー
のストックは1つも割れずに済んだ。
(神戸商船大学)

銅を含まない層状酸化物の超伝導

広島大学理学部物理学科 藤田敏三
前野悦輝
(TEL 0824-24-7367)

1. はじめに

私どもの低温物理学研究室は、藤田敏三（教授）、前野悦輝（助教授）、鈴木孝至（講師）、中村文彦（助手）の4名のスタッフと大学院生（本年度は13名）、学部4年生（3名）から構成されており、最近は次に挙げるような主に超伝導と重い電子系関連の実験研究を行っている。

- (1) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の良質大型単結晶育成と異方性の研究
- (2) La-214 系高温超伝導体のLa位置へのNd等の第3元素部分置換効果
- (3) 銅を含まない層状酸化物の新超伝導体 Sr_2RuO_4 の研究
- (4) 超伝導体 CeRu_2 の異常な磁気特性とエキゾチックな超伝導混合状態の可能性
- (5) UNiSn における電気四重極子秩序と磁気秩序の関係
- (6) アクチナイド系三元化合物の強相関電子状態

本稿では以下、この中から特に(3)のテーマについて紹介することにする。

2. Sr_2RuO_4 の超伝導

銅酸化物における高温超伝導が発見されてから早くも9年以上が経過した。その間、類似の物質で数多くの高温超伝導体が開発され、臨界温度 T_c が150Kを越えるものも知られるようになった。それらは全て、銅と酸素から構成される平面構造を含んだ層状ペロフスカイトと呼ばれる一群の結晶構造をもつ物質である。この構造が超伝導にとって特に有利な電子状態を与えているならば、銅以外の遷移金属を用いた層状ペロフスカイト酸化物のなかにも超伝導体が存在するだろうと考えるのが自然である。ところが、これまでそのような超伝導体はひとつとして知られていなかったのである。これに対して、我々は昨年、銅のかわりにルテニウムを用いた Sr_2RuO_4 が $T_c \approx 1\text{K}$ の超伝導体であることを発見した[1]。以下では銅酸化物との比較と、この物質の超伝導・常伝導状態の特徴について簡単に紹介したい。

まず図1に示したように、 Sr_2RuO_4 は最初にみつかった銅酸化物高温超伝導体の $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ と基本的に同じ K_2NiF_4 型の構造をとる。銅酸化物では

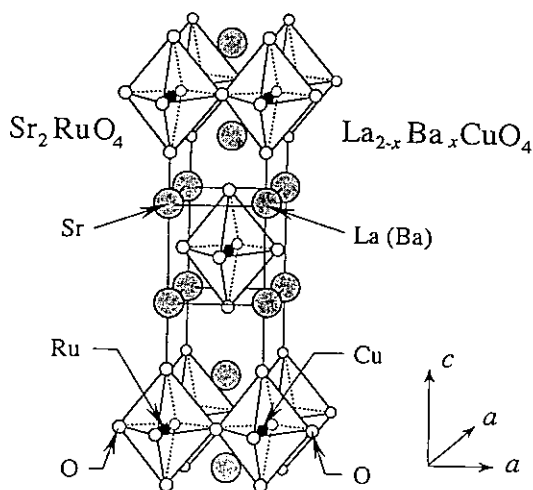
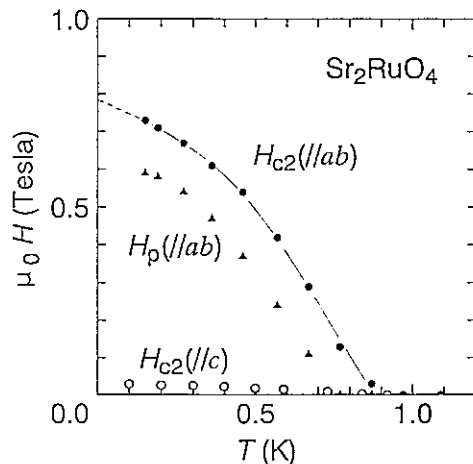
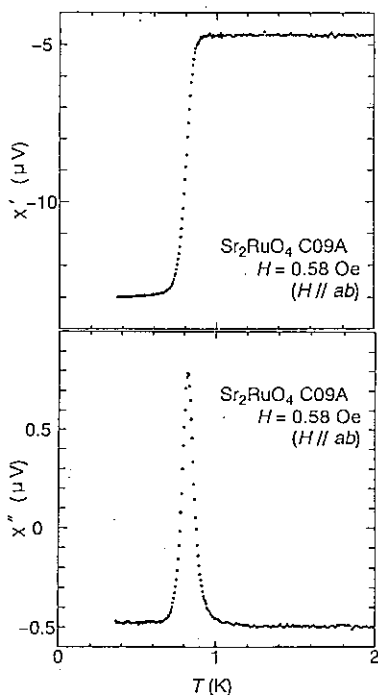


図1 Sr_2RuO_4 と $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造

銅の2価イオン ($3d^9$, スピン $S=1/2$) の状態が基本になるのに対して、この物質では、ルテニウムの4価イオン ($4d^4$, $S=1$) の状態が基本となる。両者に共通して、フェルミ準位近傍の状態は遷移金属の d 軌道と酸素の p 軌道とが強く混成したものと考えてよい。しかし、その状態は銅酸化物では反結合シグマ軌道 ($pd\sigma^*$) であるのに対して、ルテニウム酸化物では反結合パイ軌道 ($pd\pi^*$) である点が異なる[2]。銅酸化物の母体 (例えば La_2CuO_4) では、クーロン斥力に基づく強い電子相関によってフェルミ準位にエネルギーギャップが形成されモット絶縁体 (正確には電荷移動型絶縁体) となる。 Sr_2RuO_4 でもその痕跡を示す状態が光電子分光スペクトルにはっきりと現れている[3]。また、電子相関の効果は後に述べる常伝導状態の性質にも強く反映されている。このように、 Sr_2RuO_4 は銅酸化物高温超伝導体の電子状態を理解する上で重要となった基本要素を兼ね備えており、この物質自体に対する興味に加えて、比較対象としても有効な超伝導物質となるであろう。

3. 異方的な超伝導状態

層状の結晶構造を反映して、 Sr_2RuO_4 の超伝導パラメータも強い異方性を示すことが分かった。まず図2は交流磁化率 (実部 χ' と虚部 χ'') でみた超伝導転移で $T_c \approx 0.9\text{K}$ を示している。試料は赤外線加熱炉を用いたFZ法 (浮遊帯域法) で育成した単結晶で、交流磁場 h_{AC} は RuO_2 面に平行に印加している。上部臨界磁場の異方性は図3にあるとおりで、 $\mu_0 H_{c2, // ab}(0) = 0.78\text{T}$ 、 $\mu_0 H_{c2, // c}(0) = 0.030\text{T}$ が得られた。これらの値は直流磁場 H_{DC} を磁化率測定で h_{AC} に平行に印加して測定したものであるが、磁場中の電気抵抗率測定からも



↑ 図3 Sr_2RuO_4 の上部臨界磁場の異方性

⇐ 図2 Sr_2RuO_4 の交流磁化率 (周波数: 1kHz、
磁場振幅: $0.58 \text{ Oe}_{\text{RMS}}$)

同様の結果を得ている。これより超伝導のコヒーレンスの長さは $\xi_{ab}(0)=105\text{nm}$ 、 $\xi_c(0)=4.0\text{nm}$ となる。層間距離 0.64nm に比べて $\xi_c(0)$ が十分に長い点は高温超伝導体と質的に異なるが、異方性 $\xi_{ab}/\xi_c \approx 26$ は同じ構造の高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4(x=0.14)$ の異方性 ≈ 10 と同程度である。なお、コヒーレンスの長さから見積もったフェルミ速度は、バンド計算の結果[2]と比べると、 ab 面内で 0.30 倍、 c 軸方向で 0.10 倍と顕著に小さくなっている。

磁場中での交流磁化率測定 ($H_{\text{DC}}/h_{\text{AC}}$) において、磁場が ab 面に平行なとき、 χ'' には H_{c2} 直下でのピーク (図2参照)に加えて、図3の相図で H_p で示した磁場でも散逸ピークが現れる。一方、磁場が c 軸に平行な場合には、第二の散逸ピークは現れない。この現象は異なる結晶での測定でも再現性がある。高温超伝導体でも同様の「ピーク効果」が知られているが、その原因については磁束格子の融解、depinning、結晶格子とのマッチング、有効なピン止め中心への再配列が同時に起こるsynchronization、また場合によっては試料の形状効果等、様々な機構が議論されている。 Sr_2RuO_4 の場合、 H_{c2} 直下のピーク位置は測定交流磁場の周波数に依存し、熱励起型の機構を仮定するとピンニングポテンシャルの深さとして 0.7meV が得られた。これと対照的に、 H_p は $10^2\text{--}10^4\text{Hz}$ の範囲で測定周波数に全く依存しない。我々は今のところ、層状構造を反映したこの物質に固有の異方的な磁束ピンニング機構でこの現象が説明できるものと考えているが、直流・交流磁場が互いに直交している場合の実験結果との照合も必要である。

4. 異方的なフェルミ液体状態[4]

Sr_2RuO_4 の常伝導相の性質にも強い異方性が現れている。図4に 300K 以下での電気抵抗率を示す。面に沿った方向の ρ_{ab} は全温度域で $d\rho/dT > 0$ の金属的振る舞いをするのに対して、面に垂直な方向の ρ_c は低温では金属的であるが、 $T_M \approx 130\text{K}$ 以上の高温では $d\rho/dT < 0$ の非金属的振る舞いに転じる。つまり低温での3次元金属状態から高温での2次元金属状態へのクロスオーバーがみられる。 ρ_c の温度依存性は、面に垂直な方向へのコヒーレントな準粒子のトランスファーが高温では熱的散乱によって阻害されることで説明できそうであるが、まだ定量的な理解は得ていない。高温超伝導体では、2次元金属状態が超伝導状態に転移するケースが多く、「電荷の面内閉じ込め」が高温超伝導にとって本質的に重要であるとする考えもある。 Sr_2RuO_4 では、低温で3次元的な金属状態が実現しているわけだが、物質制御によって面間の非金属性を低温まで維持するような試みも意味があるだろう。

さて、低温での電気抵抗率は図5に示したとおり、面に平行・垂直の両方向とも約 25K 以下では $\rho = \rho_0 + AT^2$ でよく記述できる。ここで $A_{ab} = 7.3\text{ n}\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ 、 $A_c = 4.0\text{ }\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ で、その異方性は実に約 550 に達する。また、 ρ_c の絶対値が $1\text{m}\Omega\text{cm}$ を越えても、 T^2 の温度依存性がかなり正確に成り立っている。電子間相互作用による散乱が低温で支配的であるとすれば、超伝導の対形成機構を考える上で重要な事実を与えることになる。

常伝導相の磁化率は 700K の高温までほとんど温度に依存しない大きな値 ($\chi_0 = 0.9\text{--}$

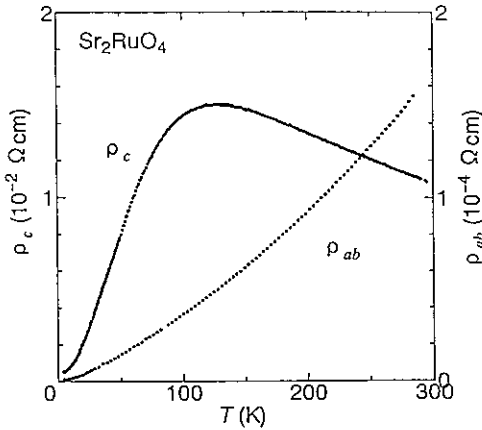


図4 Sr₂RuO₄の室温までの電気抵抗率

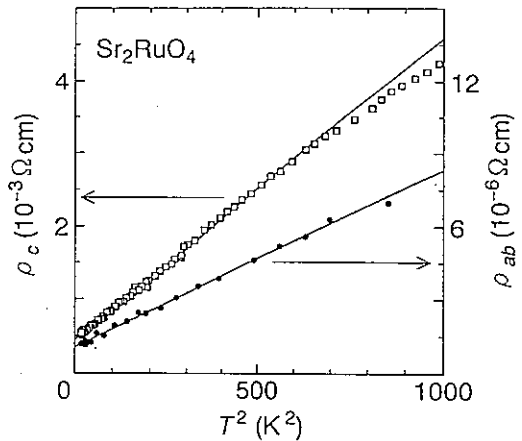


図5 Sr₂RuO₄の電気抵抗率の低温での T²依存性

$1.0 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$) をとり、異方性も10%程度と小さいことから増強されたパウリ常磁性が支配的であるとして理解できる。これは、例えば $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.14$) の磁化率には主にバン・ブレック常磁性に起因すると考えられる2倍程度の大きな異方性があるのと同対照的で、また磁化率の絶対値も Sr_2RuO_4 の方が一桁大きい。また比熱は、低温では $c_p/T = \gamma + \beta T^2$ ($\gamma = 37.5 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$, $\beta = 0.191 \text{ mJ/K}^4\text{mol}$; デバイ温度 $\theta_D = 410 \text{ K}$) でよく記述できるが、電子比熱係数 γ はバンド計算による予想[2]の約4倍にまで大きくなっている。

これらの結果は、強い電子相関に基づくフェルミ液体の振る舞いとして統一的に理解できる。一般に、ウィルソン比 $R_W = (\pi^2 k_B^2 / 3 \mu_B^2) (x_0 / \gamma)$ は自由電子ガスで1、強相関極限では2となるが、 Sr_2RuO_4 では1.7–1.9まで増強されている。電気抵抗率と比熱の関係を表すKadowaki-Woodsの比 A/γ^2 は、強相関電子系物質でほぼ $a_0 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}/(\text{mJ/Kmol})^2$ となることが経験的に知られているが、この物質では面内伝導に対して $A_{ab}/\gamma^2 = 0.52a_0$ となり従来の異方性の小さなフェルミ液体系に対する経験値とよく一致する。しかし面間伝導については $A_c/\gamma^2 = 280a_0$ となって経験則から大きくはずれている。したがって、増強された電子比熱係数やパウリ常磁性磁化率を反映した重い準粒子が面内の伝導を担っており、面間伝導は同じ準粒子のフェルミ速度の異方性によって記述できるであろう。

キャリアーの性質についてはこのほかにも有用な情報が得られている。単結晶に対する面内のホール係数[5]は室温付近では僅かに負となるが降温とともに緩やかに正に転じ約50Kにおいて最大値 $R_H = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ をとる。さらに低温に向かって急速に負となり、1.8KではRuイオン当たり4.3個の電子に対応する $-1.4 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ に達する。このような温度変化の原因としては、まずマルチバンドの存在を考慮する必要がある。バンド計算[2]の予想では、フェルミ面は層状構造を反映したほぼ円筒状の3つの面から成り、2つ

は Γ 点まわりの電子面、もうひとつは X 点まわりのホール面である。ド・ハース-ファン・アルフェン効果の実験[6]からはバンド計算とよく一致する3つのフェルミ面に対応する磁気量子振動(振動数3.0、13、18.5kT)が観測されたが、電子の平均サイクロトロン質量(それぞれ3.4、6.6、 $12m_e$)は電子比熱係数と同様、バンド計算の結果より顕著に大きくなっており、電子相関の効果を反映している。

5. まとめ

銅酸化物の高温超伝導と同様、ルテニウム層状酸化物の超伝導には強い電子相関の効果が重要であり、モット転移の近傍にある低次元金属状態、あるいは異方性の著しい3次元金属状態がその舞台となっている。モット絶縁体を金属化する手法については、銅酸化物の「キャリアドーピング」に対してルテニウム酸化物では「エネルギーギャップ制御」を行ったとみることができるだろう。

高温超伝導体のクーパー対の対称性の決定についてはアイデアを駆使した実験が多数行われているが、 Sr_2RuO_4 は低温超伝導体ゆえに、低温での比熱の温度依存性からも有効な情報が引き出せるものと期待される。また関連のルテニウム層状酸化物のなかにさらに新たな超伝導物質があることを予期して、物質探索を進めている。

謝辞：本稿でご紹介した成果の多くは、吉田宏二、橋本博明、西崎修司、池田伸一の各氏らとの共同研究によるものです。筆者らに有意義なご指摘を頂いた多くの方々にもこの場を借りてお礼申し上げます。また、いくつかの実験は広島大学低温センターで行いました。なお、本研究は文部省科学研究費重点領域研究「超伝導の科学」(平成4-6年度)、中国電力技術研究財団、および倉田記念科学技術振興会からの助成金の援助によって行いました。

文献

1. Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J.G. Bednorz and F. Lichtenberg: *Nature* **372**, 532 (1994).
2. T. Oguchi: *Phys. Rev. B* **51**, 1385 (1995).
3. I.H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, Y. Haruyama, Y. Nishihara, A. Fujimori, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, F. Lichtenberg, and J.G. Bednorz: to be published in the proc. International Conference on Physical Phenomena at High Magnetic Field (6-9 May 1995, Tallahassee, USA).
4. Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, M. Nohara, T. Fujita, J.G. Bednorz, F. Lichtenberg, A.P. Mackenzie and N.E. Hussey: preprint.
5. N. Shirakawa, K. Murata, Y. Nishihara, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, J.G. Bednorz, F. Lichtenberg and N. Hamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1072 (1995).
6. A.P. Mackenzie, S.R. Julian, A.J. Diver, G.G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita: preprint.

低温分子吸着系の表面XAFS

大学院理学系研究科化学専攻 太田 俊明

(内線4331)

1. はじめに

金属表面に吸着した分子がどのように配向するか、また、どのように解離し、脱離していくかという問題は、特に触媒化学の観点から重要な課題であり、これまでもいろいろな手法で研究がなされてきた。この分子吸着系の面白さは、分子と分子の相互作用、分子と金属の相互作用が被覆率、温度、あるいは、金属の表面修飾によって様々に変化するところにある。一般に、分子の表面吸着力は弱いので、イオンや電子をプローブとすると分子の表面脱離や解離を促してしまい、正確な描像を得ることが出来ない。その点、X線はそのような心配は殆ど無く、分子吸着系の構造研究には適したプローブといえよう。

我々の研究室では、放射光軟X線を光源にした表面XAFS法を用いて金属表面に吸着したいろいろな有機分子の構造を調べることを行っている。多くの分子は室温では金属表面で容易に解離してしまうため、低温冷却が不可欠である。とは言っても、これまでは、専ら液体窒素冷却での実験で十分であった。しかし、最近、それでも金属表面上で次第に解離が起こる系を対象にすることになり、液体Heクライオスタットを用いた低温冷却系での実験を始めるようになった。この低温センター便りで紹介されている研究に比べると、我々の実験ははるかに高温ではあるが、液体Heを用いた研究の一例としてここに紹介したい。

2. 表面XAFSから何が分かるか

XAFSとは、X線吸収スペクトルの微細構造であり、吸収端近傍をXANES、50 eV以上の高エネルギー領域をEXAFSと呼んでいる。このXAFSは検出法をいろいろ工夫することによって幅広い応用が可能になってきた。特に、表面敏感な検出法を用いたものが表面XAFSであり^{1, 2)} 図1に示したように電子分光器や電子倍增管を用いてオージェ電子や全電子収量を測定するもの、また、比例計数管を用いて蛍光X線収量を測定するものである。

2. 1 表面XANES

XANESが可視紫外吸収スペクトルと異なるのは始状態が原子に局在していることである。そして、K吸収は1sからp性空軌道への遷移であり、放射光が直線偏光しているので、ピーク強度はその偏光方向とp性軌道への遷移モーメントの方向余弦によって決められる。今問題にしている有機分子の場合、p性軌道に σ^* 、 π^* があり、それぞれ、結合

軸に平行、垂直の遷移モードを持っている。分子が特定の配向で吸着した場合、XANESスペクトルの入射角依存性を調べることによって、その基板に対する吸着分子の配向角を決定することが出来る³⁾。

2. 2 表面EXAFS

EXAFSは吸収する原子の周りの局所構造を調べる手段として放射光の利用によって飛躍的に発展した方法である。その解析法は

既に確立していて、吸収係数の振動部分をフーリエ解析することによって動径分布関数を求め、周囲原子との距離を求める。その振幅は周囲原子の散乱の程度を反映しているが、直線偏光した放射光光源でK吸収のEXAFSの場合、入射角度に依存して変化する。その依存性の解析から吸着配位構造を求めることができる。

XANESとEXAFSは一つのX線吸収スペクトルで一緒に測定できるから、両者を併せて解析すれば、分子がどのように吸着し、金属基板に対してどのように配位しているかという情報が得られることになる。

3. 分子吸着系への応用 - C₄H₄S/Ni(100)

ここでは、硫黄を含む簡単な分子、チオフェンを例にとり、単分子吸着状態でどのように吸着しているかをXANESとEXAFSで調べた結果を紹介する。このチオフェンは石炭に含まれる含硫不純物の代表的なもので、NiやMoを触媒に用いた脱硫が行われている。

(1) 実験

EXAFS実験は、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設の二つの実験ステーションで行った。一つはBL-11B(軟X線二結晶分光ライン)^{4, 5)}でInSb(111)を分光結晶として用いたもので、表面EXAFSの実験を行った。もう一つは、高分解能でXANES領域の測定を行うためにBL2A(アンジュレーター、軟X線2結晶分光ライン)⁶⁾でSi(111)を分光結晶とした実験を行った。試料の調整は、まず清浄なNi(100)をArスパッタリングとアニーリングの繰り返しによって作り、これを液体ヘリウムで冷却した後、ドーズ量を制御しながらチオフェンをNi表面に吹き付けて吸着させた。吸着量は吸収端の立ち上がりの程度からかなり正確に見積もることができる。単分子層吸着以下であることを確認し、

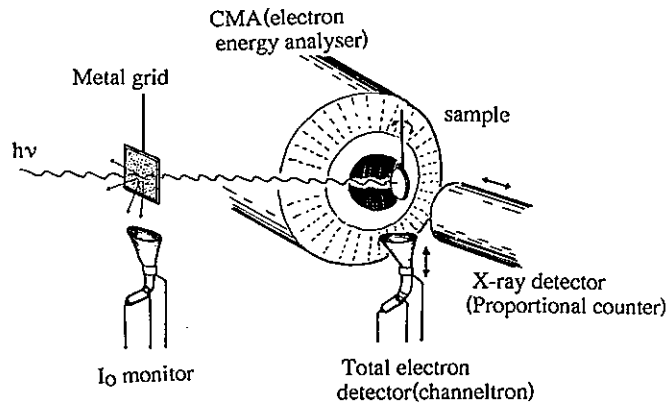


図1 表面EXAFS検出法

基板温度をいろいろ変えて、S K-XANES、EXAFSを蛍光X線収量法で測定した。また、S 1s、基板金属の内殻電子のXPSも適宜測定した。これを数回繰り返して再現性をチェックしたものである。

液体ヘリウム冷却用試料ホルダー⁷⁾を模式的に図2に示した。室温から最終到達温度40 Kにまで冷却するのに約5分かかり、ヘリウム消費量は1.2 lit/hである。最終到達温度は液体ヘリウム溜から銅、0.5mmφ、長さ15mmのNiワイヤーを通しての熱伝導であること、そして、特に熱輻射シールドを施していないためと考えられる。しかし、当面、この温度でも十分実験が可能である。

(2)表面XANES^{8, 9)}

チオフェンは液体窒素温度でNi(100)表面に吸着させると徐々に解離し、S原子が表面の活性サイトを埋めることが知られている¹⁰⁾。そこで、42 Kにまで冷却して清浄なNi(100)面上に吸着したチオフェンのS K-XANESの測定を行った。比較のために、酸素で活性サイトをブロックした表面についても同様の実験を行った。表面を酸素修飾した系では、図3に示したように主ピークは遷移の方向が互いに垂直な2つのピークからなることが明らかになった。理論計算からエネルギーが低い方のピークが π^* 遷移、高い方が σ^* 遷移に帰属され、その偏光依存性からチオフェン分子は基板に寝ていることが分かった。一方、清浄表面上の場合は偏光依存性から、やはり基板に寝た構造をとることが確かめられたが、 π^* ピークはかなり低エネルギー側にシフトし、強度が減少している。その減少の度合いから、基板から空いた π^* 準位へ約0.7 eの電荷移動が起こっていることが分かった。基板と相互作用が大きいことを示唆しているが、42 Kでは数時間放置してもスペクトルに変化が無く解離は殆ど起きていない。この状態で温度を次第に上昇させたときのスペクトルの変化を図4に示した。100 Kで原子状のS特有のピークが現れ始め、温度の上昇とともにそれが支

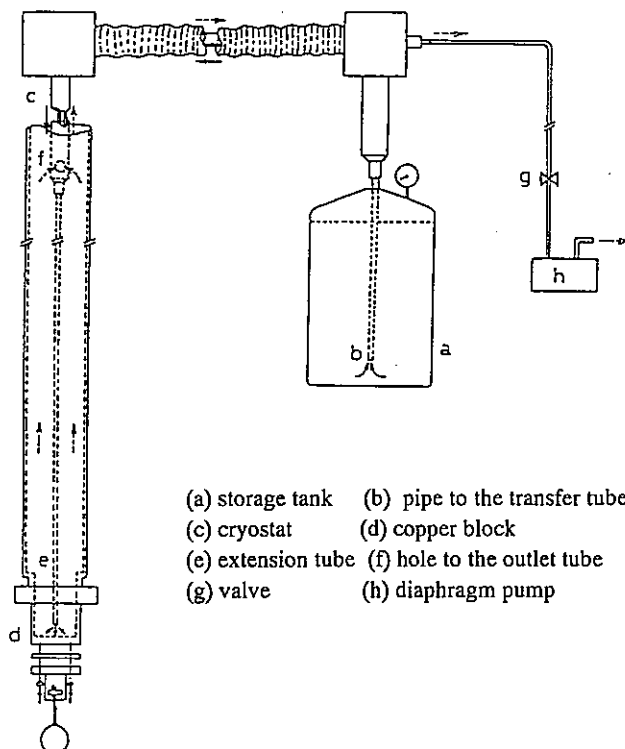


図2 液体ヘリウム冷却試料ホルダーと循環系⁷⁾

配的になり、200 Kでは完全に解離が終了していることを示している。

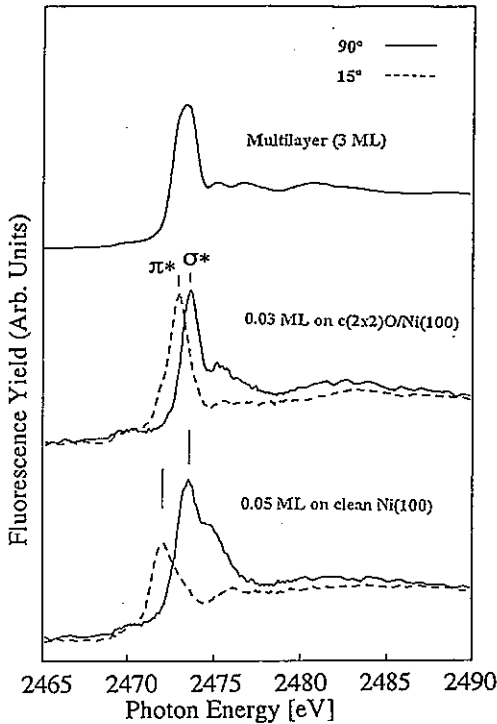


図3 多層吸着、 $c(2 \times 2)O/Ni(100)$ 面上、 $Ni(100)$ 面上のチオフェンのS K-XANESスペクトル (測定温度 42 K)

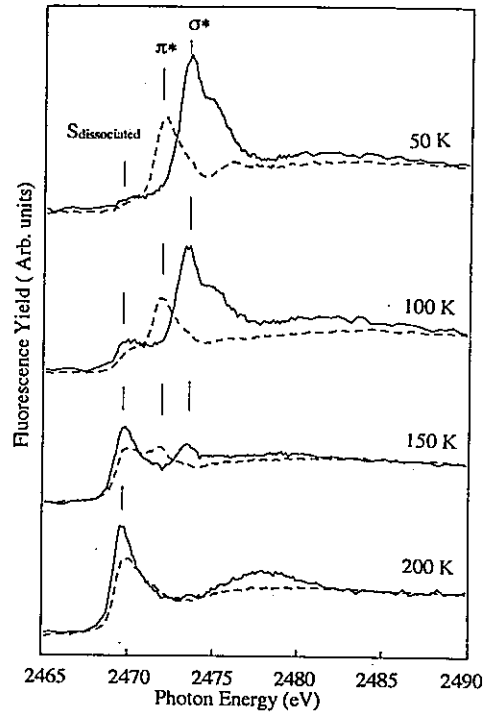


図4 $Ni(100)$ 面少量吸着チオフェンのS K-XANESスペクトルの基板温度依存性

(3)表面EXAFS⁷⁾

0.04 MLの C_4H_4S を40 Kに冷却した清浄な $Ni(100)$ 面に吸着させ、そのS K-EXAFSのスペクトルを蛍光収量法で測定した。その結果を図5に示した。この振動部分を抽出し、フーリエ変換したものが図6である。1 Å近傍のピークがS-C結合によるもので、1.8 Å付近のピークがS-Ni結合によるものに帰属される。このスペクトルの解析から、S-C結合は基板にほぼ平行でXANESの結果と一致すること、S原子の吸着サイトはbridge siteであることが分かった。また、 $R(S-C)=1.83 \text{ \AA}$ 、 $R(S-Ni)=2.20 \text{ \AA}$ と決定された。気体チオフェンの $R(S-C)=1.71 \text{ \AA}$ であり、結合距離が0.12 Åの伸びていることが分かる。このことはXANESで観測された、基板から反結合性 π^* 準位へ電荷移動とも良く対応している。チオフェンの吸着構造を模式的に図7に示した。

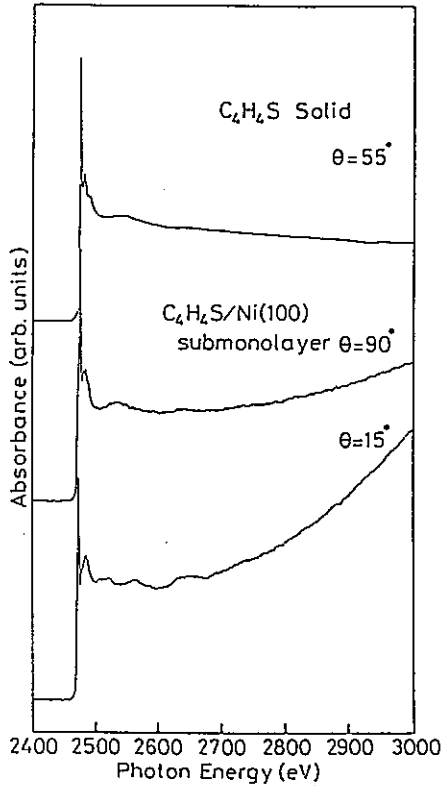


図5 Ni(100)面少量吸着チオフェンのS K-EXAFSスペクトル偏光依存性

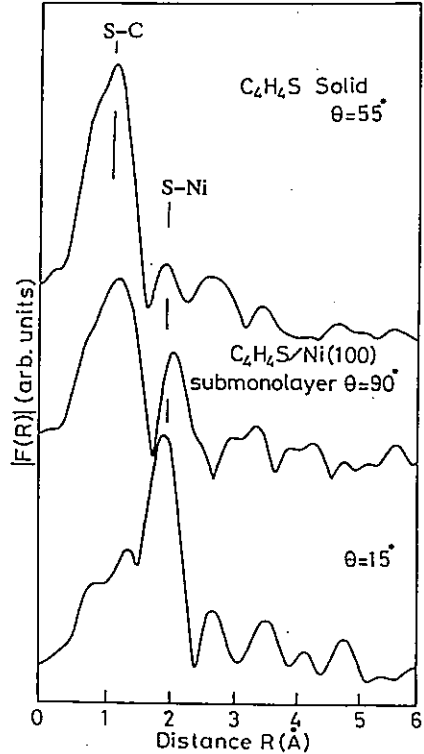


図6 図5スペクトルのフーリエ変換スペクトル

4. 将来の展望

これまでの実験は40 Kで安定な系に限られていたが、反応性の高い分子吸着を対象にするには、もっと低温に下げる必要があり、いろいろ工夫がいるであろう。ともあれ、分子吸着状態は金属の種類、表面の結晶構造、基板温度、被覆率などのいろいろなパラメーターによって様々に変化し、系統的な描像を得るためにはより多くのデータを蓄積しなければならない。また、XAFS以外の手法、例えば、XPSや軟X線定在波法、LEELS等との併用も必要となるであろう。

分子吸着系の化学は、さらに、2種類の分子の競合吸着の振る舞い、表面に特定の配向をさせた後の光化学反応など、興味あるテーマがいくつもあり、この分野の研究の今後の発展が期待される。

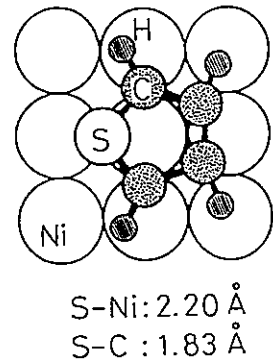


図7 Ni(100)面上少量吸着チオフェンの構造の模式図

References

- 1) J. Stohr: "X-ray absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES" edited by Koningsberger and Prins (Wiley-Interscience 1988), p.443
- 2) T. Ohta, Y. Kitajima, P.M. Stefan, M.L. Stefan, N. Kosugi, and H. Kuroda: *J.Phys.(Paris)* 47(1986)C8-503
- 3) D.A. Outka and J. Stohr: "Chemistry and Physics of Solid Surface" vol.7 (Springer, Heidelberg, 1988)
- 4) T. Ohta, P.M. Stefan, M. Nomura and H. Sekiyama: *Nucl.Instr.Methods*, A246(1986)373
- 5) M. Funabashi, M. Nomura, Y. Kitajima, T. Yokoyama, T. Ohta and H. Kuroda: *Rev.Sci.Instr.*60(1989)1983
- 6) Y. Kitajima, Y. Takata, A. Toyozawa and H. Maezawa: *ibid*,63 (1992) 886
- 7) S. Yagi: Doctor Thesis (Hiroshima University, 1995)
- 8) Y. Takata, Y. Kitajima, H. Aga, S. Yagi, T. Yokoyama and T. Ohta: *Jpn.J.App.Phys.,Suppl.*32-2,380(1993)
- 9) T. Ohta: *Physica B* 208&209 (1995) 427
- 10) J. Stohr, E.B. Kollin, D.A. Fischer, J.B. Hastings, F. Zaera, and F. Sette: *Phys.Rev.Lett.* 55(1985)1468

低温領域での表面物理

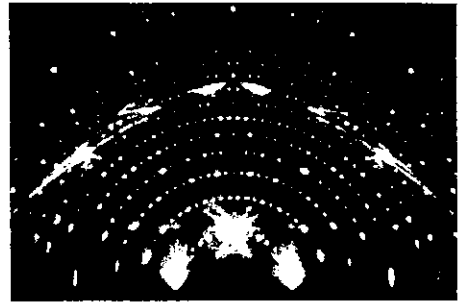
大学院理学系研究科 物理学専攻 長谷川 修司

(内線4167)

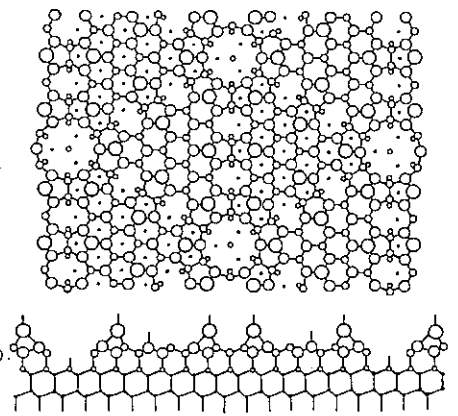
1. はじめに

半導体・金属・酸化物などの単結晶表面やエピタキシャル（コヒーレント）超薄膜では、通常のバルク結晶には見られない特異な原子配列構造と電子状態が形成される。そのような表面構造は大気中では汚されて破壊されることが多く、超高真空中でのみ制御性良く作ることができる。わたしたちは表面構造を原子レベルで解析・制御して、通常の状態では現れない特異な物性を見出し、その発現機構を解明し、さらにはそれらの制御をめざして研究を行なっている。例えば、シリコン表面の僅か1、2原子層に形成される表面超構造が電気伝導にどのような影響を与えるのか、というような研究を行っている。そのために、表面超構造の解析・制御を反射高速電子回折（RHEED）や走査トンネル顕微鏡（STM）で、電子状態の解析を光電子分光法や走査トンネル分光法（STS）で行ない、さらにその電気特性の測定を超高真空中で同時に「その場」で行う実験をしている。

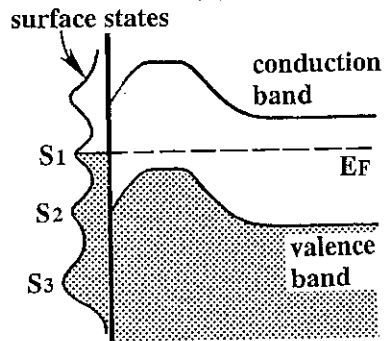
表面の酸化膜や汚染物質を除去するため、超高真空中で試料を高温に加熱したり、表面原子の並び換えを引き起こすために高温アニーリングをする必要がある。そのため今までの表面物理の研究は主に室温以上の高温領域で行うことが多かった。しかし、最近、室温以下の低温領域での表面構造の相転移が発見されたり、様々な物性の測定が低温で行なわれるようになり、観測温度範囲が広がってきた。そのため、超高



(a)



(b)



(c)

図1. Si(111)-7x7 清浄表面。(a) RHEEDパターン。(b) 原子配列の模式図（平面図と断面図）。コーナーホールと呼ばれる4つの穴を結ぶ菱形が単位胞となる。(c) バンド図。最上原子層にある原子（アドアトム）にはダングリング・ボンドがあり、その電子状態 S1 がバンドギャップの中程に位置し、半分だけ電子に占有された金属的な電子状態となっている。フェルミ準位はこの表面電子状態にピン止めさる。

真空、高温、低温という三つの実験技術が必要になってきている。井野・長谷川研究室では低温領域の実験を始めて間もないが、ここでは、それに関連する研究の一端を紹介したい。第2節では、導入として表面構造とは何なのか、を典型的な例で紹介し、第3節で、表面上での原子層の成長を RHEED で観測した例を示し、第4節で、表面構造と電気伝導の関連を探った実験を紹介する。

2 表面超構造の STM 観察

Si(111) 清浄表面には有名な 7×7 超構造が形成される。その表面の原子配列の模式図を図1に示す。この構造の解明には四半世紀以上かかり、また、解明されてからすでに10

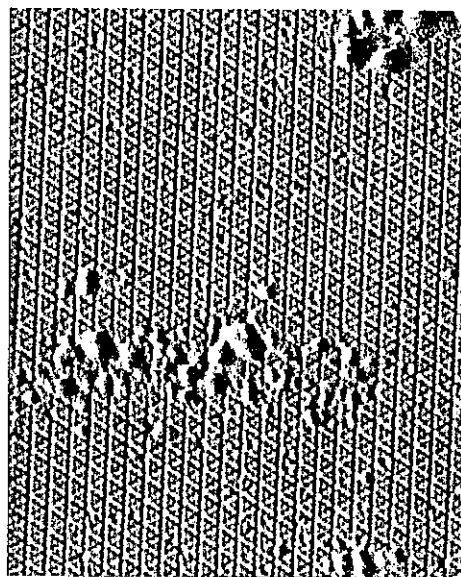


図2. Si(111)-7x7 清浄表面の STM 像。

年が経つが、その魅力は現在でもいささかも衰えていない。その表面の STM 像を図2に示す。図1の菱形が単位胞になって、それが美しく表面上に並んでいるのがわかる。この表面を 500°C 程度の高温に保って Au 原子を蒸着すると、表面の Si 原子が並び換えを起こして Au 原子とともに 5×2 という新しい表面超構造を作る。図3(a)は 7×7 清浄表面の領域と 5×2 構造の領域が共存している表面の STM 像である。 5×2 構造では、5倍周期に直線状の畦が見え、それぞれの畦の上に輝点がランダムに散らばっているように見える。この構造の原子配列はまだ解明されていず、色々議論されている。Au を 0.5 原子層程度蒸着すると、 7×7 構造の領域が消えて表面全体がこの 5×2 構造に覆われる。さらに Au の蒸着量を増やすと、今度は 5×2 領域の一部が徐々に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造という別の表面超構造に変化していく。その時の STM 像を図3(b)に示す。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 領域では、一見その超周期と無関係な曲線的なコントラストが見える。この領域を拡大してコントラストを上げて観察してみると、図3(c)のように、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期に対応する規則的な輝点の配列が見えてくる。しかし、そのほかに不規則な大きなコントラストが常に見える。この STM 観察は室温の試料で行われたものだが、試料温度を 500°C 程度に保ったまま $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面領域を STM 観察すると、図3(d)のような像が得られる。(c)で観察された不規則な大きなコントラストはもはや観察されず、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期の規則的な像になっている(しかし、単純な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期ではない)。この表面超構造もまだ解明されていず、室温で観察された不規則なコントラストの正体もよくわかっていない。

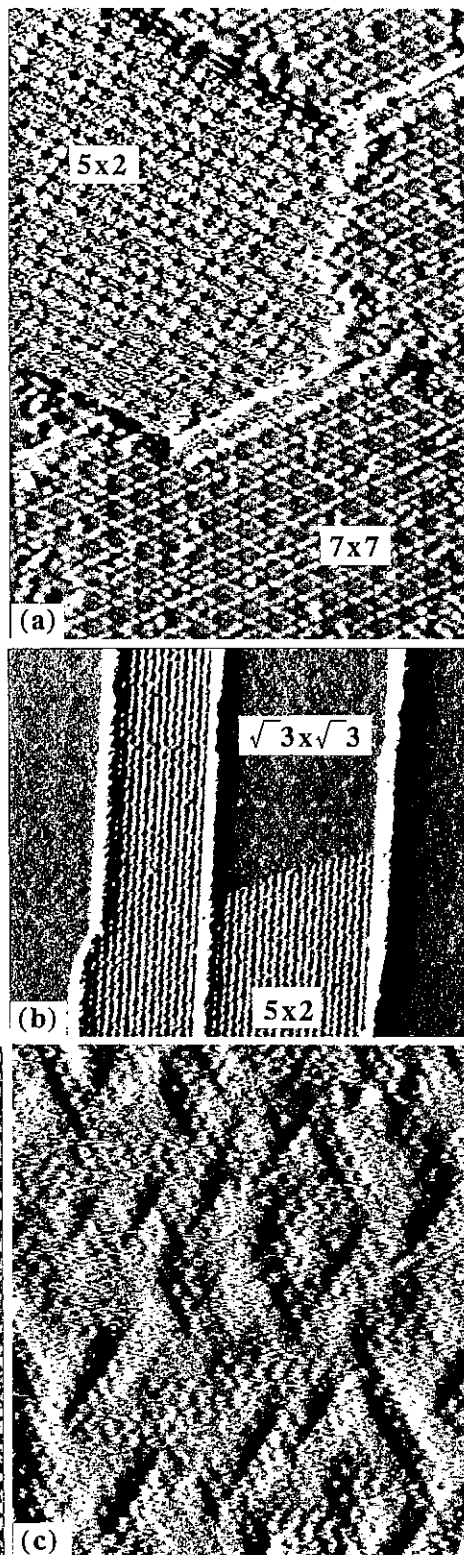
このように、1原子層程度の異種原子の吸着によって、表面原子配列が劇的に変化し、具体的な原子配列まではわからないが、その様子が STM 観察によって直接的に観察できる。表面の僅か1、2原子層といえども、このような劇的な変化が起こっているならば、

様々な物性、例えば表面電気伝導にもなんらかの影響を及ぼしているのではないだろうか？という素朴な疑問が湧いてくるのは自然である。それについては第4節で紹介する。

3 RHEED 強度振動

ここで RHEED を簡単に説明しよう。図4に示すように Si ウエハ表面に電子線（エネルギー；7~15keV程度、ビーム径；0.1mm程度）をすれすれに（視射角 0.5~5° 程度）入射させ、前方散乱された電子を前方に置かれた蛍光スクリーンで検出し、パターンとして観察する。図1(a)に示す RHEED パターン中のスポットのうち、強いスポットがバルク Si のダイヤモンド構造に起因する回折点で基本格子反射点と言う。その間を7等分する細かいスポットが7×7構造に由来する超格子反射点である。この超格子反射点の並び方から、表面超構造の周期性がわかる。

図3. Au を蒸着して新しい表面超構造を作った Si(111) 表面の STM 像。(a) 7x7 清浄ドメインと 5x2-Au 超構造ドメインが共存している表面 (Au の吸着量が平均で 0.2 原子層程度)。(b) 5x2-Au ドメインと $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au ドメインが共存している表面 (Au の吸着量が平均で 0.6 原子層程度)。(c) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au ドメインの拡大像。(d) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au ドメインを 500℃ 程度で観察した STM 像。



RHEED には表面超構造の周期性を見るだけでなく、他の重要な利用法がある。図 1 (a) の基本格子反射点のうち、真ん中の点は、電子線が表面で正反射した（つまり、入射角と反射角が等しい）点で、鏡面反射点と呼ばれている。この鏡面反射点の強度、つまり、電子線の反射率が表面状態によって変化する。例えば、原子レベルで平坦な表面の場合の反射率は高いが、表面上で原子層が 1 原子層ずつ成長していく途中では、表面が 1 原子層の段差で凸凹している

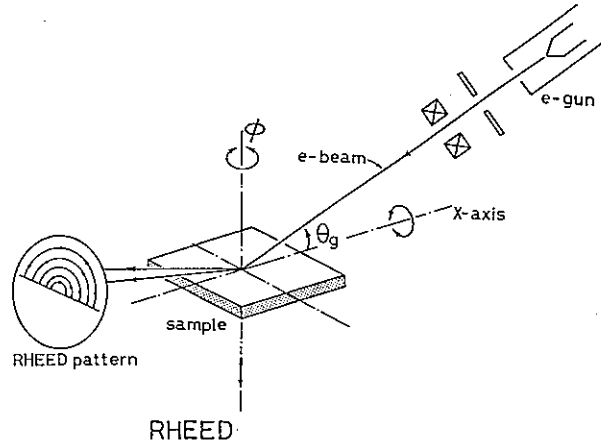


図 4. RHEED 観察のための実験配置図。上下逆に描いてある。

ことになり、そのときの反射率は低くなる。しかし、1 原子層の成長が完成すると再び表面が平坦になるので反射率が回復する（鏡面または粗面による光の反射率の差と直観的には同じ現象）。つまり、鏡面反射点の強度は、1 原子層の成長毎に振動することになる。表面に物質を蒸着しながら、この強度振動を観測していれば、層状成長する場合、何原子層成長したかを測定したり、制御したりできる。

図 5 (a) は、室温に保った清浄な Si(111)-7x7 表面上に Ag を蒸着し続けながら測定した鏡面反射点の強度変化である。2 回しか強度振動が見えないことから、最初の 2 原子層だけ Ag 層が層状に成長

し、その後は 3 次元的な島成長に変わったことを意味している。同じ測定を 160K の低温で行うと、図 5 (b) のように多数回の振動が観察され、層状成長がより長く持続することがわかる。温度を下げると、蒸着された Ag 原子の基板表面上での拡散距離が短くなり、また、臨界核サイズが小さくなって、あちこちに 2

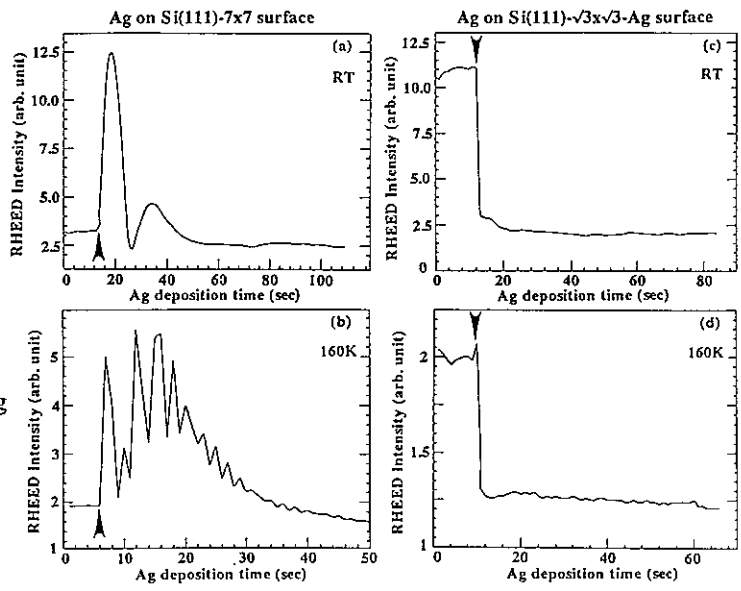
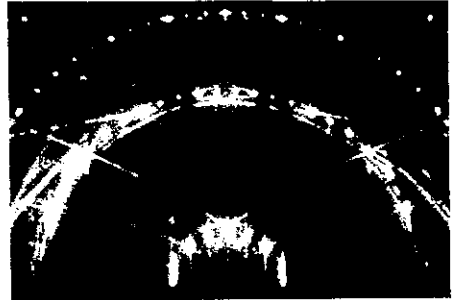


図 5. Si 表面に Ag を蒸着しながら測定した RHEED 鏡面反射点の強度変化。(a) (b) 基板表面が Si(111)-7x7 清浄表面の場合。(c) (d) 基板表面が Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合。基板の温度が、(a) (c) 室温、(b) (d) 160K。

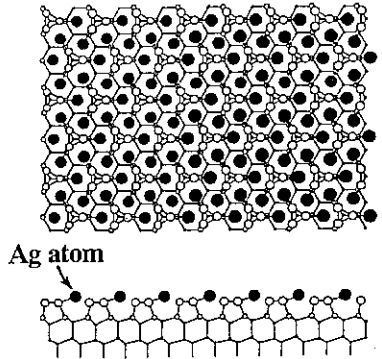
次元島形成のための核が形成される。これによって3次元島の形成が抑えられ、層状成長モードが続くことになる。

一方、400℃程度の高温に保ったSi(111)-7×7清浄表面上にAgを1原子層蒸着すると $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期の表面超構造が形成される。この表面に関してここ数年間でコンセンサスの得られる原子配列構造モデルが得られた。それを図6に示す。図1の7×7構造と見比べると、表面の1、2原子層の原子だけが並び変わっていることがわかる。また、7×7表面原子にあったダングリング・ボンド（不對結合）はすべてAg原子によって飽和されており、表面エネルギーが著しく低くなっているのが特徴である。この表面を室温にもどして、上と同様にこの表面にAgを蒸着しながらRHEED鏡面反射点の強度を測定した。その結果が図5(c)である。蒸着開始直後に強度が落ち、それ以後振動せずに一定値を保つ。Siウエハを160Kに冷却した場合でも結果は同じである(図5(d))。これは、室温でも低温でも、蒸着されたAg原子は全く層状成長せず、3次元的な微結晶となることを意味している。実際、RHEEDパターン中に、3次元的Ag微粒子からの透過回折スポットが観察される。このように、蒸着されたAg原子の成長様式が、7×7基板表面(a)(b)と全く異なる。

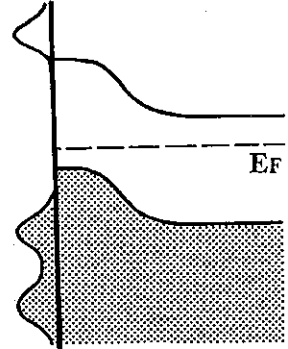
これは、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面は7×7表面より著しく表面エネルギーが低く、また、飛来したAg原子の表面拡散のための活性化エネルギーも非常に小さいので、拡散長が長くなり、3次元島成長様式となるためである。つまり、7×7表面上には、ダングリング・ボンドやコーナーホール、アドアトムと呼ばれる原子的な凸凹があって、それらが蒸着されたAg原子の表面拡散を妨げるが、一方、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面は飛来したAg原子にとってスケートリンクのようにツルツルに



(a)



(b)



(c)

図6. Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面。(a)RHEEDパターン。(b)原子配列の模式図(平面図と断面図)。●がAg原子、○がSi原子を表す。Ag原子と結合することによって、表面Si原子のダングリング・ボンドは無くなっている。(c)エネルギー・バンド図。表面電子状態にもバンドギャップが存在し、半導体的な表面となっている。フェルミ単位はピン止めされていない。超高真空中での高温処理によってSiウエハの表面近傍の不純物の分布が変化し、バルクがn型でも表面近傍は常にp型になっていると言われている。

見えるという訳である。RHEEDでは、このように表面原子のダイナミクスに関する情報を得ることができ、STM と相捕的な実験手法といえる。

図7は低温観測に使われた RHEED 試料ホルダーである。低温用といっても、Si 表面をクリーニングするためには、その場でSi ウエハを1200℃まで加熱しなければならないので、高温にも耐えなければならない。もちろん超高真空チャンバー中で使われるので、200℃程度の長時間ベーキングにも耐える材質でなければならない。RHEED パターン観察には試料の回転、傾斜、平行移動が可能である必要もある。液体窒素素槽と液体ヘリウム槽の二槽式になっている。液体ヘリウムを入れて40K程度まで試料を冷却することができる。ここで述べた RHEED 強度振動の実験と次節で述べる電気抵抗の低温での測定は、液体窒素素だけを使って行った。最近、**図7**、低温試料ホルダー。RHEED 観察と同時にヘリウム回収ラインを実験室に取り付けたので、今後、液体ヘリウム温度領域に観測温度範囲を広げる予定である。

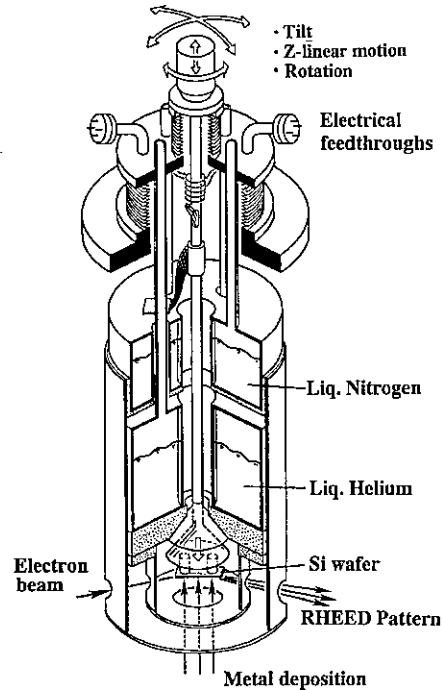


図7、低温試料ホルダー。RHEED 観察と同時にヘリウム回収ラインを実験室に取り付けたので、今後、液体ヘリウム温度領域に観測温度範囲を広げる予定である。

4 表面電気伝導

前節で述べたように、表面超構造の違いによって、その上に成長する原子層の構造が著しく異なるわけだが、それでは、そのような差異が電気伝導にどのような影響を与えているのだろうか？ 私たちは表面に沿った方向の電気伝導を主に研究しているので、ここではそれに焦点を絞り、表面に垂直方向の電気伝導（ショットキー障壁高の表面構造依存性など）については別の機会にゆずる。実験に使われるSiウエハは厚さ0.5mm程度で、それはおよそ100万原子層が積み重なっているわけだから、表面の僅か1、2原子層の原子の並び方が変わっても大した影響は出ないだろう、というのが素朴な考え方であろう。

半導体表面近傍の電気伝導現象は次の三つのタイプに分類できる。

(1) 半導体基板の表面空間電荷層での伝導

蓄積層、空乏層、反転層の違いによって電気伝導度が異なるが、そういったバンド湾曲は表面電子状態と密接に関連する。すなわち、(a) 表面超構造の違いによって表面下でのバンド湾曲が異なる、また、(b) 異種原子の吸着によって引き起こされるバンド湾曲の変化、(c) 表面電子状態による Fermi 準位のピン止め効果によってバンド湾曲が固定される、(d) 電界効果は表面に誘起される電荷がどのような準位に入るかに依存するので表面構造によって異なる、(e) 表面構造によってキャリアの表面散乱の diffusivity が異なっ

易動度が変化する、(f) 表面準位を介した励起が関与する光伝導、などの現象を通して表面構造が電気伝導度に影響するはずである。

(2) 表面電子準位を介した伝導

表面電子状態が二次元バンドを形成すれば、それによる伝導が出てくるはずである。もちろん、その伝導度は表面バンドが金属的か半導体的かに依存する。このタイプの伝導の実験的証拠と思われる報告があるが確定的ではない。

(3) 吸着した原子層の伝導

例えば、半導体表面上に成長させた金属原子層がある臨界値より厚くなると、2次元 percolation 伝導が始まる。この種の報告例として、低温での金属層の層状成長に伴い、RHEEDの強度振動と同時に、金属層の伝導度も振動的に変化するという観測例がある。これは、成長表面の粗さと伝導電子の表面散乱の specularity factor の周期的な変化に起因するが、これも原子層の成長様式とカイネティクスに密接に関連する。

私たちは、表面構造や原子層の成長構造を RHEED で確認し、超高真空中で Ag を蒸着しながら、Si ウエハの電気抵抗とホール係数を同時に「その場」で測定するため、図8のような試料ホルダーを作った。4 探針法に似せ、電圧降下測定のために、Ta ワイヤの点接触端子を表面上に付けた。電気的な測定中は RHEED 電子線を止める。

図9は、室温に保った (a) Si(111)-7×7 清浄表面および (b) Si(111)-√3×√3-Ag 表面上に Ag を蒸着しながら測定した Si ウエハの電気抵抗の変化である。(a) では、Ag の蒸着量が3原子層程度まで抵抗はほとんど変化しないが、その後急激に減少し始める。この時、Ag は層状成長から3次元島成長に近い様式で成長し、その金属 Ag 島が繋がって伝導性の高いパーコレーション経路ができ始めたと解釈できる。それに対して (b) では著しく異なった振舞を示す。Ag 蒸着開始直後に急激に抵抗が減少し (Ag の蒸着量がわずか 0.1 原子層程度で電気抵抗が 10 % 以上も激減する!)、その後、穏やかに減少し続ける。この過程で、前節でのべたように、RHEEDでは Ag の3次元島の生成を示す透過スポットが観察されたが、√3×√3 表面超構造のスポットの強度はほとんど減少しなかった。これは、蒸着された Ag 原子が容易に表面拡散して3次元核に取り込まれてしまい、√3×√3 表面をほとんど覆わないためである。また、蒸発源のシャッターを閉じて蒸着を止めると、抵抗が急激に回復する。これは、蒸着された Ag 原子の nucleation 過程に対

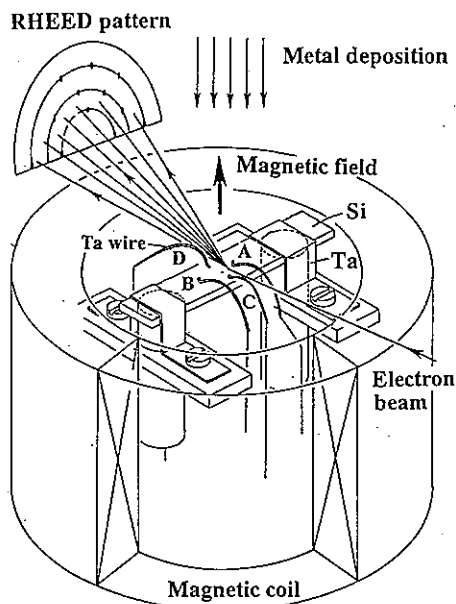


図8. 室温での電気抵抗とホール効果の同時測定が可能な RHEED 試料ホルダー。Si ウエハの両端の Ta クランプから一定電流を流し、Ta ワイヤ接点 AB 間の電圧降下から電気抵抗を測定する。測定電流にほぼ直角方向に取り付けられたもう一組の Ta ワイヤ接点 CD 間でホール電圧を測定する。金属を蒸着しながら連続的に磁場を反転させて測定する。

応している。この現象は、図9(c)に示すように、Ag 蒸発源のシャッターの開閉に対応して繰返される。つまり、抵抗を下げる原因は、蒸着された Ag 原子のうち、3次元 Ag 島に取り込まれる前に表面上を動き回っている孤立原子であり、蒸着を止めるとその孤立原子が速やかに3次元 Ag 島に取り込まれてしまうので抵抗が回復するのである(図9(d))。このような電気抵抗の変化は、蒸着された Ag 孤立原子が基板表面との間

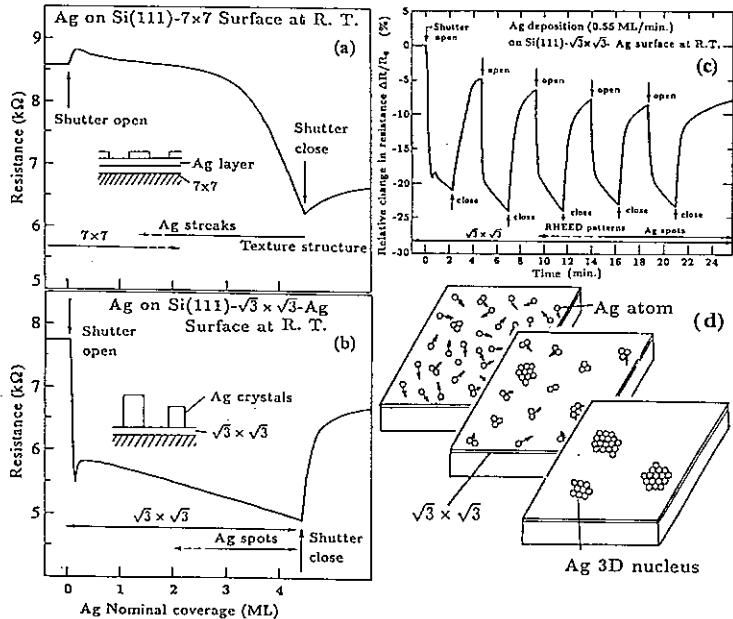


図9. 室温のSi表面にAgを蒸着しながら測定したSiウエハの電気抵抗の変化。基板表面が(a) Si(111)-7x7 清浄表面、(b) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の場合。(c) (b)でAgの蒸着を中断した場合。(d) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面上に蒸着されたAg原子が3次元核に取り込まれていく様子を描いた模式図。

で電荷をやり取りして、表面近傍のバンドを湾曲させてキャリアを増加させ、半導体に不純物をドーピングした時と同じメカニズムで伝導度を変化させるものと考えられている。7x7清浄表面でこのような現象が観測されないのは、表面原子のダングリング・ボンドの金属的な表面電子状態によって表面フェルミ準位がピン止めされているためと考えられている。このように、同じSiとAgの組合せでも、基板表面の僅か1、2原子層の構造に敏感に依存してエピタキシャル成長の様子が異なり、さらに電気伝導も著しく影響を受けることがわかった。その他の元素との組み合わせでも、子細は異なるが、やはり表面構造が電気伝導に敏感に影響することが見いだされている。

表面を低温に冷やすとどうなるか？ 表面上に飛来したAg原子の動きが多少なりとも抑えられるはず---。図5(c)(d)のRHEED鏡面反射点の強度変化では、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の場合、室温と160Kで違いが見られなかった。しかし、RHEEDパターンの超格子反射点を見ると、低温にした時のみ、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ や 6×6 周期を示す新しい表面超構造が0.1~0.3原子層のAgの蒸着によって現れる。これは、室温の場合、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面は飛来したAg原子にとってスケートリンクのようなものなので、図9(d)のように3次元微結晶にAg原子が速やかに集まってしまったが、実はそのスケートリンクには浅い窪みが周期的に並んでおり、低温にすると飛来したAg原子がその窪みにトラップされて超周期構造ができるのである。そのトラップから逃れるための活性化エネルギーが室温の熱エネルギーより小さいと考えられる。しかし、これらの新しい超構造の具体的な原子配列は

まだ解明されていない。

低温の Si ウエハに Ag を蒸着しながら電気抵抗を測定すると、図 10 に示すように、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ や 6×6 構造の出現とともに電気抵抗が特徴的に変化する。低温では、バルクの電気伝導の寄与が少なくなるので、表面状態の変化が電気伝導の変化に相対的にさらに大きく効いてくるわけだが、それにしても、わずか 1 原子層以下の微量な Ag 原子の吸着によってかくも著しく電気抵抗が変化するのは驚きである。この変化は表面空間電荷層の変化だけでは説明できず、今のところわからない。

5 おわりに

いわゆるメゾスコピック物理では、伝導電子のフェルミ波長程度の寸法の微細構造が舞台となる。一方、上述のように表面物理では原子レベルの構造を常に意識する。だから、現段階では両者は接点がほとんど無いように見える。しかし、上述の表面電気伝導の研究は、メゾスコピック物理的な物性研究と表面

物理的な構造制御を融合した内容を含んでおり、「ナノスコピック物理」とでも呼べる新しい分野に発展するのではないかと期待している。例えば、Si(111)- 7×7 清浄表面領域と Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面領域を同一 Si ウエハ表面上に隣接して作ることができるが、その境界は電気特性にどう作用するのだろうか？片や金属的電子状態を持つ表面であり、片や半導体的電子状態の表面なので、ある意味で金属/半導体接合になるはずである。そのような特性を評価するには、どうしてもバルクからの信号を抑えるために冷却する必要がある。これからの表面物理は室温以下の低温領域がおもな舞台となるのは必至である。私たちの研究室でも、6K まで冷える超高真空 STM/STS 装置を購入し、現在立ち上げ中で（第 2 節で示した STM 像はその装置で撮ったもので、高温でも観察可能である）、それを使って本格的に低温表面に挑戦していく計画である。

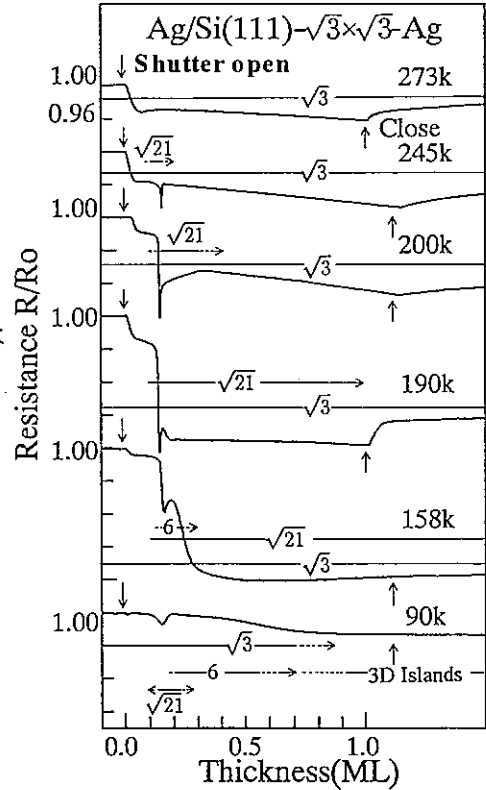


図 10. 低温の Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に Ag を蒸着しながら測定した Si ウエハの電気抵抗の相対的な変化。

重い電子系物質の極低温磁化測定

北海道大学理学部 榊原俊郎

(TEL 011-706-3551)

1. はじめに

CeやUを含む金属間化合物の中に、いわゆる重い電子系と呼ばれる物質がある。これらの物質中では4f, 5f電子が伝導電子と混成することにより遍歴的となって大きな有効質量を持ったフェルミ液体状態が低温で実現しており、それが種々の磁気転移や超伝導転移を起こすことで興味もたれている。このような重い電子系物質ではその特徴的溫度スケール（有効フェルミ溫度）が低いために、その基底状態の挙動を探るためには1K以下の低温と数テスラ以上の比較的強い磁場が必要になることがある。ところが基本とも言える磁化測定に関しては極低温下の実験はそれほど容易ではなく、これまで国内では³He溫度以下での強磁場下の測定がほとんどなされていなかったようである。そこでわれわれは約3年前より極低温用の汎用磁化測定装置の開発を始め、現在最低溫70mK、最大磁場9Tまでではあるが一応の成果があげられるに至ったのでその概要を紹介したい。

2. 極低温ファラデー法磁化測定装置

通常、超伝導マグネットを用いた磁化測定手段としては引き抜き法や振動試料法が標準的である。これらの方法では機械的に試料を運動させる必要があるため極低温下では振動や摩擦による発熱の問題を避けることは容易ではない。この点については引き抜き型のSQUID磁束計でも同じである。また磁場変調法はドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果等磁化の微細構造の検出には適しているが、ヒステリシスのある磁化過程など不可逆的な現象には向かない。そこでわれわれは全く別のアプローチとしてファラデー法に着目した[1,2]。ファラデー法は不均一磁場中に置かれた磁性体が受ける力 $F=(M\nabla)H$ を測ることにより磁化を求めるものである。力の測定では試料を運動させる必要が無く、この特徴を生かせば極低温下で発熱の問題のない磁化測定が可能である。しかし一方で磁場勾配のかけ方と力の検出機構に工夫が必要である。これらについて以下に説明する。

2.1 マグネット

まず磁場勾配としては、最も簡単にはマグネットの磁場中心から外れた点における磁場の自然勾配を利用することができる。しかしこの場合の欠点としては、(1) 磁場勾配が空間的に一様でないので試料をセットする位置により感度が大きく変わる、(2) 磁場勾配が磁場と同時に変化するため弱磁場と高磁場とで同じ感度の測定ができない、(3) 磁

場勾配が磁場と独立に変えられないので磁場勾配に比例した力だけを分離することが困難な場合がある、等が挙げられる。そこでわれわれは独立の磁場勾配発生コイルを設けた専用のマグネットを用いることにした。このマグネットは高均一度 ($10^{-5}/10\text{mmDSV}$) の主コイルと一対の勾配コイルから構成され、最高磁場9T発生時に最大1000Oe/cmまでの任意の磁場勾配を発生させることができるものである。

2.2 力の検出法

本装置の開発で最も苦心したのがこの力の検出法である。普通ファラデー法では天秤が用いられるが、極低温用には明らかに不向きである。そこでわれわれはキャパシタンス式荷重計を採用することにした。キャパシタンス式荷重計（以下ロードセルと呼ぶ）とは、板バネなどの弾性体で支えられた可動電極を持つ平行板コンデンサーである。外力による可動電極の微小変位が対向する固定電極との間の静電容量の変化として検出できるので、微小力の測定が電氣的に行える。いわば超小型高感度の“バネばかり”である。板バネや金属蒸着したガラス薄板をそのまま可動電極として使う方式が最も簡単であり、過去に使用された例がある。われわれも当初この構造のロードセルを試したが、感度は良いものの、試料に磁気異方性のあるときには正しい信号が得られなかった。その原因は試料が異方的な場合に生じるトルク ($M \times H$) が電極のねじれを起し静電容量を余分に变化させるためであることがわかった。

そこで可動電極の構造に工夫をこらし、電極の変位を磁場の軸方向のみに制限することで大幅に性能を改善することが出来た。図1に改良されたロードセルを示す。可動電極（直径10mm、スタイクキャスト#1266で作成し銀ペーストで電極形成）は上下二段のリン青銅ワイヤーで四方から支えられている。軸方向の変位はワイヤーのたわみ変形によって起こるので軸方向の力 F に対しては可動電極はよく応答する。一方、横方向の力やトルクに対しては電極はほとんど変位しないようになっている。詳細は文献[1,2]に譲るが、ワイヤーの径を選ぶことである程度感度を変えることができる。現在使用中のロードセルは0.15mm径のワイヤーを用い、加重1gwに対して電極変位は $3\mu\text{m}$ 程度である。このときの静電容量の変化は0.5pF程度であるが、キャパシタンスブリッジ (Andeen-Hagerling, 2500A) で 10^6pF の桁まで読めるので加重の検出感度としては高感度天秤なみのマイクログラムのオーダーの感度を得られている。

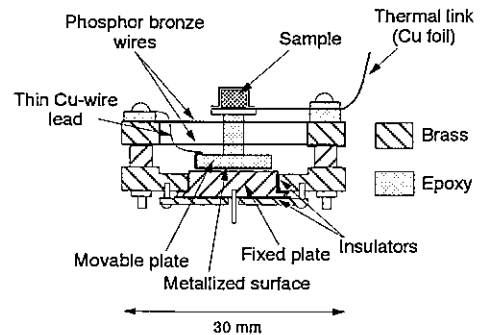


図1 ロードセルの断面図

2.3 希釈冷凍機への取り付け

ロードセルを希釈冷凍機に取り付けた様子を図2に示す。用いた希釈冷凍機はOxford社製で、冷凍能力は $100\mu\text{W}@100\text{mK}$ のものである。ロードセルはステンレスの支柱で支え、混合器とロードセルとの間(約20cm)の熱伝導には、0.1mmの銅線を束ねたものを使った。ロードセルから試料へのヒートリンクは厚さ $10\mu\text{m}$ 、幅5mmの銅箔リボンを数枚重ねたものを使用した。感度の較正はヒートリンクをつけた状態で行っているが、測定時におけるロードセル可動電極の変位は高々数ミクロンであるためヒートリンクの弾性力が測定に与える影響は無視できる程度である。三端子容量の測定には同軸シールド線を使用しなければならないので、熱流入を抑えるためにステンレス極細同軸線(Lake Shore, type S1)を使った。三端子容量の測定自体は高インピーダンス計測であるため冷凍機とのマッチングは極めて良い。なお混合器とロードセルとにそれぞれ酸化ルテニウム温度計(SI社製、RO-600)を取り付けて温度モニターを行っている。

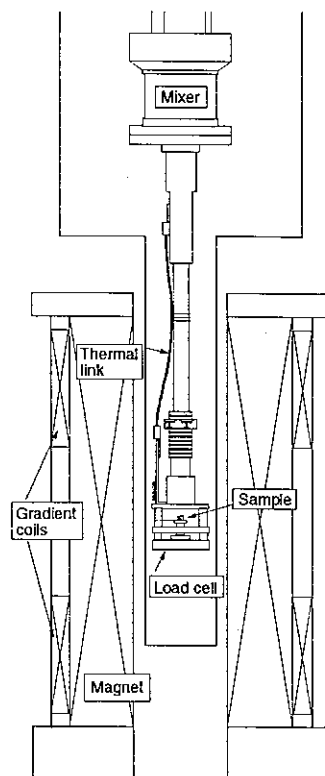


図2 極低温磁化測定装置

磁場掃引の実験を行うと装置の金属部分には磁束変化に伴う誘導電流が流れ、これにより極低温下では温度上昇が引き起こされる。この影響をできる限り抑えるため装置各部の材質の選定や磁場の掃引速度には注意が必要である。このためロードセルの構造部分には黄銅を使用した。また定常状態を維持するために磁場スキャンの速度および計測のタイミングは一定に保

つ必要がある。計測システムはマグネットの電流およびヒータースイッチのコントロールを含め全てプログラム制御としている。図3に装置のブロック図を示す。

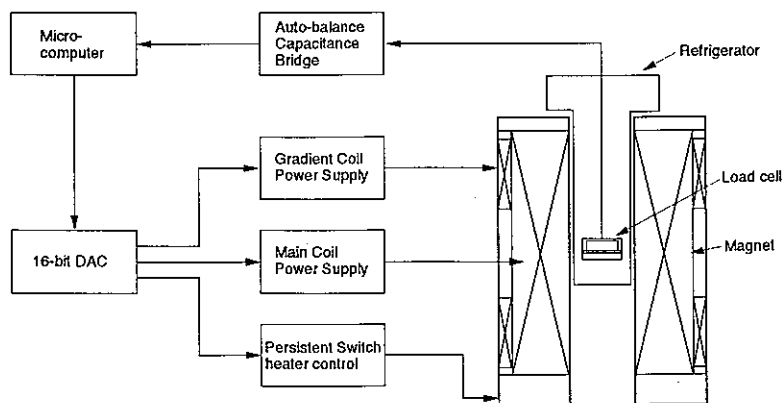


図3 極低温磁化測定装置ブロック図

3. 重い電子系化合物における実験例

以下にこの装置を用いて最近行った主な実験を紹介する。

3.1 CeRu₂Si₂のメタ磁性

正方晶化合物CeRu₂Si₂はT~0まで磁気秩序や超伝導を示さない常磁性の重い電子物質として知られている。この物質は低温でc軸方向に磁場をかけると磁化過程にB_M~8Tでメタ磁性的な振る舞いが見られることで有名である。CeRu₂Si₂がなぜメタ磁性を示すかについては様々な議論がなされてはいるが、理論的解釈はまだ確立されていない。このメタ磁性は最近、dHvA効果の実験[3]に関連して特に注目されている。それによると、B<B_Mでは4f電子は遍歴していることがほぼ確実なのに対してB>B_Mでは4f電子の無いLaRu₂Si₂と似たdHvA振動が観測された。これを文字通りに解釈すればB>B_Mでは4f電子は局在的であることになる。このような遍歴から局在への変化が事実だとすれば、フェルミ面総和則からその境界 (B=B_M) において少なくともT=0の極限で相転移 (1次転移) があることになる。

しかしこれまでの実験ではCeRu₂Si₂のメタ磁性が1次転移であるかどうかのはっきりした結論は得られていない。その理由は、この物質が格子歪みや不純物に対して非常に敏感であること、さらにT=0の振舞いを予想するためには希釈冷凍機温度領域の磁化測定が必要で、これまで困難であったためである。そこでわれわれはCeRu₂Si₂の磁化過程を極低温下で詳しく調べることにした[4]。実験結果に試料依存性が無いことを確認するために2個の単結晶試料#1,#2について測定を行った。#1は北大で引き上げたもので残留抵抗比が約100、#2は大貫氏(阪大理)らにより作成された高純度試料で同約400である。以下では#2の結果を主に示すが、#1についてもほぼ同じデータが得られている。ファラデー法の磁場勾配は3T/mに設定した。これによる試料内(長さ3mm)の磁場不均一は9mTである。

図4に0.09K~4.2KにおけるCeRu₂Si₂の磁化過程 (B//c) を示す。8T弱のところ磁化が急に立ち上がっているところがメタ磁性である。挿入図は90mKにおけるメタ磁性付近の磁化の様子を拡大したものである。磁化は滑らかに変化しており、また磁場の上げ下げで磁化にヒステリシスは見られない。このことから、少なくとも90mK以上では1次の転移は無いことが言える。図5に微分磁化率を示す。磁化の立上りに対応して微分磁化率にはピークが現れる。このピークの幅は図に示すように極めて大きく温度変化し、ピークの先鋭化とピーク高の増加が1K以下まで続いている。

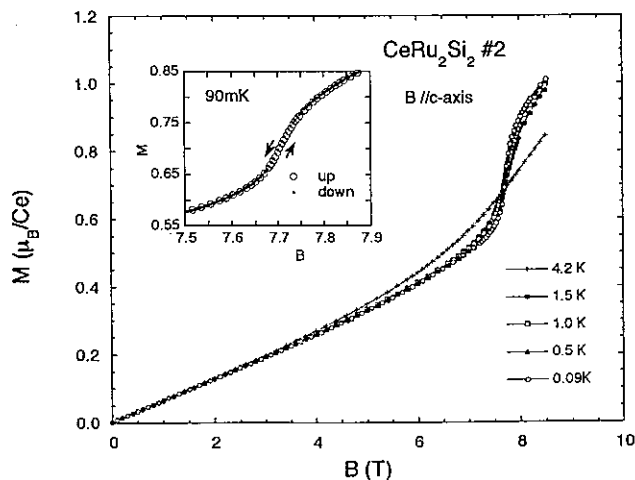


図4 CeRu₂Si₂の磁化過程

る。問題はさらに低温で微分磁化率が発散に向かうか否かである。

これを調べるためにピーク高の逆数 $(\Delta\chi)^{-1}$ の温度変化をプロットしたのが図6である。この図には試料#1の結果も示した。ここでピーク高については反磁場補正 (10%以下) を行い、また磁場不均一の影響も考慮した。 $(\Delta\chi)^{-1}$ は1K以上では顕著に温度変化しているが、図から明かなように1K以下では一定値に漸近し、発散の傾向はない。重要な点は純度の少し異なる2個の試料で同じ結果が得られていることである。これより、これらの試料が既に clean limitにあること、すなわち微分磁化率の飽和が本質的であることが結論される。挿入図は低温部を T^2 プロットしたもので、約0.5K以下で T^2 依存性が見られる。これは、 $B \sim B_M$ においても系がフェルミ液体に留まっていることを強く示唆する。これらの結果から $B=B_M$ において $T=0$ まで相転移がないことはほぼ確実であり、弱磁場の $4f$ 遍歴状態は連続的に $B > B_M$ の高磁場までつながっていると考えられる。この結果を踏まえて、今後dHvA効果の結果をどう解釈していくかに大変興味もたれる。

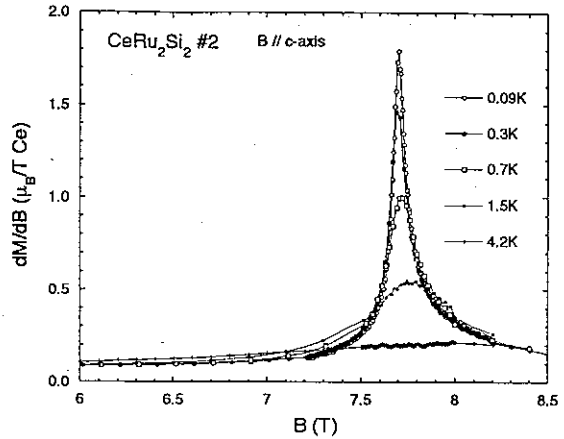


図5 CeRu₂Si₂の微分磁化率

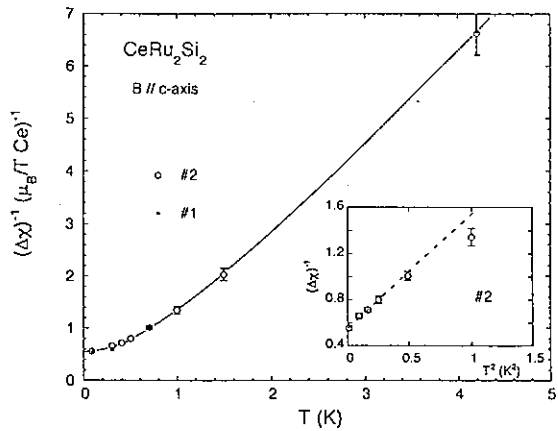


図6 $(\Delta\chi)^{-1}$ の温度変化

3.2 UPt₃超伝導相の磁化

重い電子系超伝導体のなかで現在最も注目されているのが六方晶化合物UPt₃である。UPt₃の超伝導相は $T_c \sim 0.55$ K以下で温度・磁場によってA、B、Cの3つの異なる相に分かれており、超伝導オーダーパラメーターが内部自由度を持っていることが確実である。これまでUPt₃の超伝導相については様々な実験がなされているが、磁化を調べた例はあまり無い。そこで我々は残留抵抗比が540 (j/c) というきわめて高純度のUPt₃単結晶試料を用いて磁化測定から超伝導相図を調べてみた[5]。磁化測定は磁場勾配300Oe/cmのもとで行った。また各測定ごとに一度 T_c 以上まで試料を昇温したのちゼロ磁場冷却した。

図7に $H // a$ 軸、 $T=80$ mK の磁化過程の例を示す。この系の H_{c1} は100Oe程度と低いためこの

測定ではよく見えない。混合状態における超伝導磁化のヒステリシスは小さく、磁場とともに緩やかに減少していくが、 H_{c2} (~ 2.5 T) 直下で再び増大し、明瞭なピークを示すことがわかる。ただし、ヒステリシスあるいはシールドイングが完全に消失する磁場を H_{c2} とした。このヒステリシスのピークは $H//c$ 軸でも観測された[5]。いずれの場合もピークの大きさは温度とともに減少し、 $T \sim 400$ mK以上では消失した。 H_{c2} 以上の磁場で

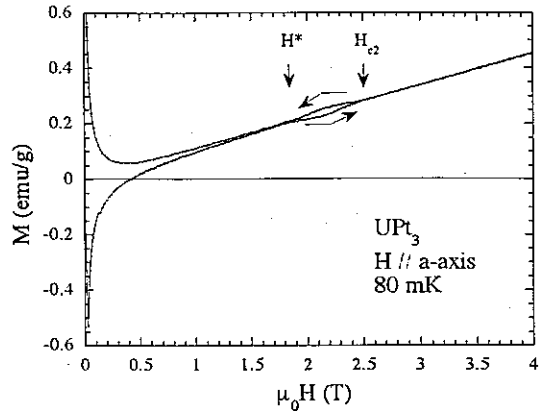


図7 UPt₃超伝導相の磁化

磁化が直線的に増大しているのはノーマル状態におけるパウリ常磁性によるものであり、この系のスピンの磁化率が大きいことをあらわしている。一方、この温度では $0.7 \sim 0.8$ T付近においてB相-C相の境界を横切っていると予想されるが、磁化には明確な異常は見られない。磁気熱量効果などの実験からB-C転移は2次転移と考えられているので磁化に折れ曲がり期待されるが、その異常はかなり小さいものと思われる。

図8に得られた相図を示す。 $H_{c2}(T)$ の値は比熱などから求めた他のデータと比較してもよく一致しているので、上述の H_{c2} の定義は悪くはないようである。UPt₃の $H_{c2}(T)$ の特徴は、スピン磁化率の大きい $H//a$ -軸に対して図のように低温まで直線的に増大を示すことである。これは通常のBCS超伝導体の場合常磁性効果により $H_{c2}(T)$ が低温で抑制されるのと明らかに異なる振る舞いである。一方、図の H^* が H_{c2} 直下のヒステリシスピークの始まる位置を示す。通常の超伝導体においても H_{c2} 近傍で磁化ヒステリシスにピークが生じることがある(いわゆるピーク効果)。普通、磁化ヒステリシスの大きさは磁束のピンニング力に比例するのでそのようなピーク効果はピンニング力の非単調的な磁場変化を意味し、その場合の機構も幾つか考えられてはいる。しかし大抵の場合ピンニング力は H_{c2} でスケールされる振舞いとなることが期待され、従ってピーク効果も $H_{c2}(T)$ に沿って $T \sim T_c$ まで観測されると考えられる。これに対して、UPt₃の「ピーク効果」は相図に示すように低温高磁場領域でのみ見られ、これまでのピーク効果とは異なる起源のものである可能性が高い。

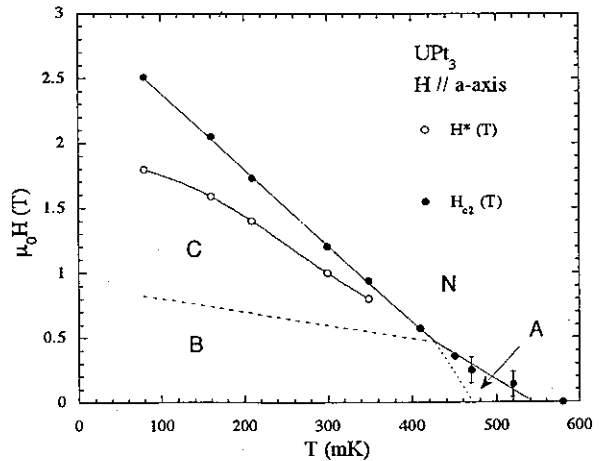


図8 UPt₃の超伝導相図 ($H//a$)

同様な磁化ヒステリシスの異常は最近CeRu₂やUPd₂Al₃等でも報告されている[6]。これらはいずれもスピン磁化率の大きい強相関系超伝導体である。このような系ではその異常の原因としてH₂近傍での新しい超伝導状態、いわゆるFFLO (Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov) 相の可能性が議論されている。FFLO相ではスピンのゼーマンエネルギーを下げるように電子対が形成され、オーダーパラメーターが実空間でノードを持つ。このような相の存在は常磁性磁化率の大きな第2種超伝導体で理論的に予想されているものの、これまで実験で確認されては無い。最近の理論的考察によるとFFLO相ではピニング力が増強される可能性が指摘されており、その場合、実験結果を定性的によく再現する相図が得られる。しかし理論では均一BCS状態からFFLO相への転移が一次と予想しているのに対し、実験ではそれが明確でない等の問題点があり、このヒステリシスの異常の起源が何であるかは今後に残された課題である。

4. おわりに

極低温下で磁化を測るという最近のわれわれの試みを紹介した。開発を始めた当初はどこまで実用になるのか危惧もあったが、試行錯誤の結果、現在では安定して測定できるようになり、ここで紹介した以外にも(Ce_{1-x}La_x)B₆やSm₃Te₄などで新しいデータが得られつつある。極低温という特徴以外にも本装置では試料をほとんど空間的に固定したままで磁化が測れるので引き抜き法などに比べて試料にかかる磁場の揺らぎの問題が無く、超伝導磁化ヒステリシスなど不可逆的な現象の観測にも適していると思われる。

CeRu₂Si₂ およびUPd₃の実験結果については大貫惇睦、摂待力生、木村憲彰（以上阪大理）および前沢邦彦（富山県立大工）諸氏との共同研究によるものである。また、本装置の製作や測定に関しては当研究室の網塚 浩、天谷健一および大学院生の三田村裕幸、田山 孝、松平和之、池田昌隆らの協力による。

参考文献

- 1) 榭原俊郎、三田村裕幸、田山孝、網塚浩：固体物理28 (1993) 919.
- 2) T. Sakakibara, H. Mitamura, T. Tayama and H. Amitsuka: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5067.
- 3) H. Aoki, S. Uji, A.K. Albessard and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2110.
- 4) T. Sakakibara, T. Tayama, K. Matsuhira, H. Mitamura, H. Amitsuka, K. Maezawa and Y. Onuki: Phys. Rev. B 51 (1995) 12030.
- 5) K. Tenya, M. Ikeda, T. Tayama, H. Mitamura, H. Amitsuka, T. Sakakibara, K. Maezawa, N. Kimura, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 1063.
- 6) K. Gloos, R. Modler, H. Schimanski, C.D. Bredl, C. Geibel, F. Steglich, A.I. Buzdin, N. Sato and T. Komatsubara: Phys. Rev. Lett. 70 (1992) 32.

低温実験におけるノイズ低減法

大学院理学系研究科 物理学専攻 神田 晶 申¹

(内線4162)

1. はじめに

実験とノイズ対策は切っても切れない関係にあります。ノイズによって、S/N比が悪くなるのも問題ですが、ノイズが物理現象自体を変えてしまう可能性がある場合は事態はさらに深刻です。

筆者はこれまで、主に希釈冷凍機を用いた低温 (<0.05K) で、高抵抗微小トンネル接合の電気伝導に関する実験をしてきました。微小トンネル接合では、接合にかかる電圧が小さな場合、電子のトンネルによる帯電エネルギーの増加が熱エネルギー $k_B T$ よりも十分大きくなり、そのトンネルは阻止されるという現象が起こります。(クーロン・ブロッケイド)しかし、もし、バイアス電圧にノイズによるAC電圧が重畳すると、クーロン・ブロッケイドが起こるべきバイアス電圧であっても電子のトンネルが起こり、接合に電流が流れてしまいます。すなわち、クーロン・ブロッケイドの観測には、ノイズの削減が本質的な役割を果たすのです。

このようなわけで、筆者はノイズ削減について以前から悩まされてきました。試行錯誤の繰り返しでしたが、その中で、手軽で、かつ、割と効果があったと感じたものをいくつかご紹介したいと思います。

2. 測定方法

ノイズ対策の話をする前に、筆者がどのような測定をしてきたかについてご紹介しておきます。前述のとおり、筆者は、微小トンネル接合の電気伝導を測定してきました。具体的には、微小トンネル接合を含んだ素子に4本のリードをつけ、その2本に電流を流し、そのときの電圧を測定するという単純なものです。試料が高抵抗なので、測定は直流あるいは数10Hzまでの交流で行ないました。

しかし、ここでただ単に試料から室温部にのびるリード線に電流計をつなぎ、電圧計で電圧を測っても、クーロン・ブロッケイドに起因する現象はほとんど見えません。ノイズが多すぎるのです。

3. ノイズの原因

実験におけるノイズは主に、

- 1) 測定機器の発するノイズ
- 2) 外来ノイズ

の2つに分類できます。例えば、あるデジタルボルトメーターをつなぐと信号が小さくなる、というのが1)の場合、近くでパソコンの電源をいれると低温部の温度が上昇する、というのが2)の場合になります。筆者の実験では1)、2)の両方があったように思います。ノイズ対策としては、1)、2)の拾い込みを小さくすることと、一度拾ってしまったこれらのノイズを減衰させる、ということが中心となります。

¹現在の所属：理化学研究所 ナノ電子材料研究チーム (TEL:048-462-1111内線6318)

4. 室温部分のノイズ対策

室温部分に関しては、一般のノイズ対策の参考書（例えば、文献1）に書かれていることがそのまま当てはまります。そのなかでも特に重要なものに関して以下で述べていきます。

1) 低レベルの信号はなるべく早く増幅する

同じ大きさのノイズが乗るにしても、低レベルの信号に乗ると、高レベルの信号に乗るとのではS/N比が全然違います。したがって、信号はできるだけ早く増幅しなければなりません。われわれの場合、クライオスタットの直上にプリアンプを置いています。それも、AC電源からのノイズ混入を防ぐために、電池駆動のものを用いました。これは、もちろん売ってはいますが、自作した差動増幅器（オペアンプ3つでできる通常のもの）で十分です。また、自作すると、低バイアス電流や、高精度など実験の目的に応じたものがつくれるのでお勧めです。この実験では、ピコアンペア程度の微小電流を扱っていたので、低バイアス電流のオペアンプ

AD549（アナログデバイセス）を初段に用いました。（図1）ただし、回路を自作する際には、ガード（guarding）や、次に述べるグラウンドループに気を配る必要があります。

さらに、このプリアンプは、ノイズを発生する測定機器と試料とを分離（isolate）する意味も持っています。

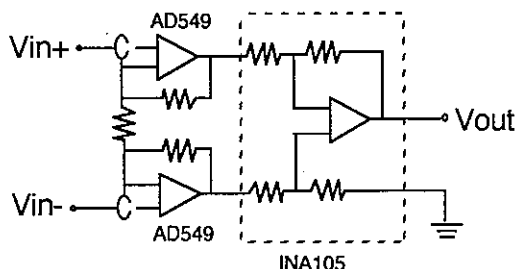


図1：プリアンプの回路図

2) グラウンドループを作らない

測定中に人が動くとき値が不安定になる、ひどいときには、試料が駄目

になる、というのは多くの場合、グラウンドループが原因です。グラウンドループとは、字のとおり、グラウンドされた導体がループ（輪）になっていることです。人の移動などによりこのループを貫く磁束が変化すると電磁誘導によってループに電流が流れ、ノイズの原因になります。特に、同軸ケーブルで結ばれた装置がそれぞれ接地されている場合、2つの装置が2本以上の同軸ケーブルで結ばれている場合などはグラウンドループを作りやすいので注意が必要です。

3) シールドの効果

シールドルームがあり、その中が外部と完全に分離されていればベストなのですが、現実にはなかなかそのようにはいきません。一番簡単なシールドは、クライオスタット全体を銅の金網で覆ってしまうことです。ただし、できるだけ、すき間を作らないことが重要です。また、同軸ケーブルも、その上から金属の編線などで覆ってやると意外と効果があります。さらに、自作の回路などは、1つ1つシャーシに入れ各々をケーブルで結ぶのでは

なく、1つのシャーシにまとめてしまうと良いでしょう。

4) フィルター

一度混入してしまったノイズを除去するためには、ローパスフィルターを用品です。筆者のような低周波を扱う場合には、抵抗とコンデンサーで作るT型、II型のものが簡単でいいのですが、普通のコンデンサーで作ると、せいぜい数10MHz程度までしか効果がありません。これは、コンデンサーにつながるリード線がインダクタンスを持ち、LC共振をおこすためです。その影響をなくすには、3端子コンデンサーや貫通型（フィードスルー型）コンデンサー（図2）を用品です。

また、最近では、高周波専用のローパスフィルターが、EMI(Electromagnetic interference)フィルターとして各種製造されています。²これは、コイルやフェライトビーズとコンデンサーを1つにまとめたもので、チップタイプのももあります。自作したローパスフィルターとEMIフィルターを共用するのがいいでしょう。

5) その他

上記のほかにも、ノイズ対策として有効なものはたくさんあります。例えば

リード線を束ねる（できればツイストペアにする）

パソコンと測定機器を光ケーブルで結ぶ

フォトカプラで試料と測定機器を分離する

などです。また、極めてノイズに敏感な実験では、パソコンやデジタル機器を使わずに、電池駆動のプリアンプの出力を直接アナログのレコーダーに出力することが必要になります。

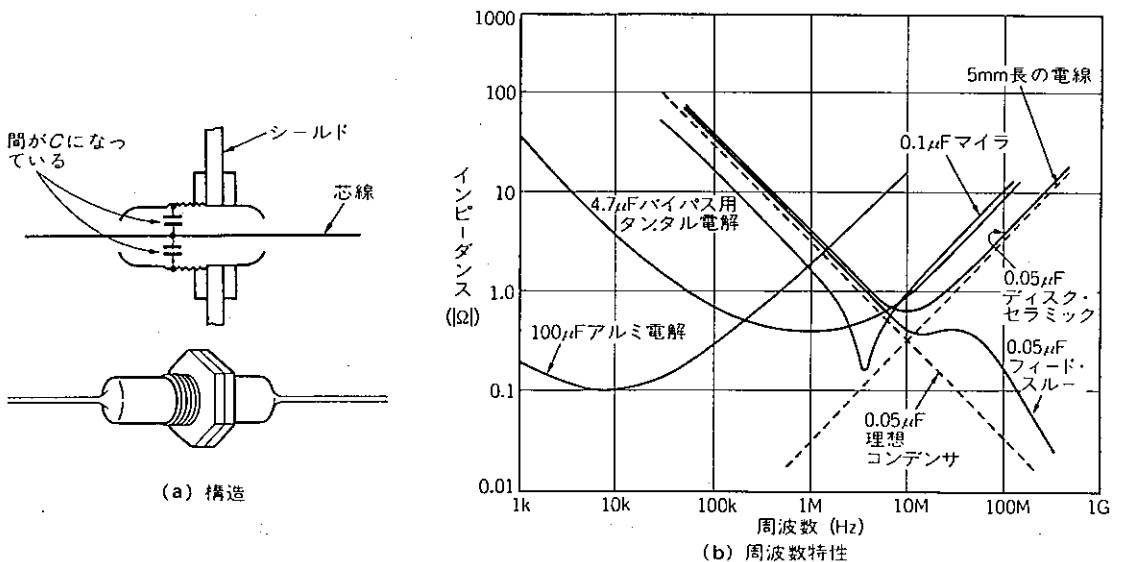


図2：貫通型コンデンサーの構造と特性（文献1より）

²例えば、TDKや村田製作所で作られている。1つあたり100円前後。

5. 低温部のノイズ対策

低温でできるノイズ対策としては、フィルターの利用が中心になります。低温で信号を増幅できれば申し分がないのですが、低温できちんと動作する素子はなかなか見つからないようです。（最近低温で動作するオペアンプが報告されましたが（文献2）、安定した動作をさせるのは困難なようです。）

低温部のフィルターで注意すること、それは、必ずしも室温と同じ特性を示す訳ではないということです。例えば、カーボンや酸化テニウムでできた抵抗は値が大きく上昇しますし、チップコンデンサーは、その値にかかわらず、4.2Kでは数pFになります。そのなかで、低温でも特性が安定しているのは、金属被膜抵抗とフィルムコンデンサーです。金属被膜抵抗はチップタイプのものも出ているので³、低温部でたくさん挿入することが可能なのですが、フィルムコンデンサーは一番小さな1000pFのものでも、5ミリ角位あり、狭い最低温部にいれるのは困難です。ただし、クライオスタットのケーブル間には、100pF程度の浮遊容量があるので、最低温のリード線にチップタイプの金属被膜抵抗を挟むだけでもある程度の効果は得ることができます。

次に、高周波用のフィルターについてですが、上で紹介したEMIフィルターは、コンデンサー部分の電気容量が大きく減少するので、低温での利用は困難と考えられます。最近のこの種の実験では、図3に示すようなリード線を銅粉の中に通したものがよく用いられています。

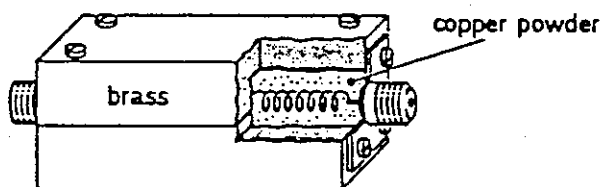


図3：低温でも使える高周波フィルター
（文献4より）

6. 終わりに

本稿では、筆者が微小トンネル接合の実験で用いてきたノイズ低減法について書いてきました。ノイズ対策は、測定系や観測しようとする現象によって違ってくるもので、その分、実験する人の創意工夫が必要とされる分野でもあります。本稿がその際のご参考になれば幸いに思います。

本稿を書くにあたって、有益な助言をしていただいた、小林俊一先生、大塚洋一先生、八木隆多氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 岡村 勉夫：解析ノイズメカニズム（CQ出版社、1987）
- 2) K. W. Ng: "Operation of an Opamp at Liquid Helium Temperature", Physica B 194-196 (1994) 157.
- 3) A. N. Clerand, J. M. Schmidt and J. Clarke: "Influence of the environment on the Coulomb blockade in submicrometer normal-metal junctions", Phys. Rev. B45 (1992) 2950.
- 4) H. Pothier: "Coulomb Blockade and Transfer of Electron One by One", (University of Paris 6, 学位論文、1991年)

³例えば、KOAのRK73シリーズ。1つあたり10円前後。

ヘリウムガス純度計

低温センター 土 屋 光
早 坂 洋
大 塚 洋 一
(内線2853)

§ 1 はじめに

ヘリウムガスは貴重な資源であり、東京大学をはじめ多くの大学・研究所ではリサイクルで使われています。しかし100%リサイクルすることは事実上不可能であり、ガスの幾分かはサイクルの途中で大気へ放出されてしまいます。現在低温センターから供給される液体ヘリウムの使用料金の大半はこの損失を補うヘリウムガス購入費によって占められています。従って、損失量が増えると当然使用料金も上がることになり、できる限りガスを逃がさないようにすることは利用者にとっても大切です。

回収率を上げると同時に大切なことは、空気などの不純物を含まないきれいなヘリウムガスを返すことです。なぜなら、低温センターで用いている内部精製方式の液化機では、原料ガスの純度により液化率が直接影響を受け、最悪の場合液化ができなくなってしまうからです。このため低温センターやサブセンターでは回収ガスの純度を常時監視し、純度が低下した場合には自動的に回収を停止する仕組みになっています。回収が停止するとその原因を作った研究室のみならず他の研究室にまでその迷惑が及ぶこととなります。

回収ガス純度が低下する原因のほとんどはバルブの閉め忘れなどの単純なミスですが、回収ガスの純度モニターはサブセンターにしかないため、純度が低下していることを発見しても、その位置と原因を特定するのはなかなか手間と時間のかかる仕事でした。さらに最近では定員減によりこのような部署に人手を振り向けることが不可能になっています。このような状況では、各研究室の回収口にヘリウムガスモニターを取り付け、利用者サイドで純度を監視してもらうのがもっとも確実で現実的な方法ですが、市販のヘリウム純度測定器は高価で、しかも大がかりであるため簡単には導入できませんでした。

今回低温センターではこのような用途に最適な簡易型のヘリウムガス純度モニターを開発することができました。さらに低温関連装置の専門メーカーである東理社の協力によって、比較的安価にこれを製作してもらえらることになりました。本稿では、この純度計の原理とその利用法について説明します。

§ 2 原理

ヘリウム純度の測定にはいくつかの方法が考えられますが、ここでは市販のヘリウムガス純度計と同じようにピラニ式を用いることにしました。これはガスの種類による熱伝導度の差を利用して純度を調べるものです。同様に熱伝導を利用した測定法ではピラニ式真空計が有名です。そこで今回のセンサーにはピラニ真空測定子（日本真空機WP-01型）をそのまま応用することにしました。測定子の中には極めて細い白金線が張られています。ここに電流を流すとジュール熱が発生し線が暖められますが、その温度は線の電気抵抗によって検知することができます。

実際に雰囲気ガスによって電気抵抗がどのように変わるかを調べた結果が第1図です。図が示すように、白金細線に流す電流を変えると、100mAくらいまでは空気中でもヘリウム中でもほぼ電流に比例した同じような電圧変化が見られますが、それ以上の電流を流すと空気中の方が電圧変化が激しく、200mAではヘリウム中の約2倍の電圧を示します。ヘリウムが空気より熱伝導がよく、発生する熱を速やかに周囲に伝えるのに対し、空気では伝熱が悪いため白金線の温度が上昇してしまうからです。200mA程度の電流を測定子に流す簡単なバイアス回路（第3図）を作り、測定子両端電圧の変化をヘリウムガス純度に対して詳しく測った結果（第2図）、この条件での測定子の感度は80~100%のヘリウム純度領域で、約13.3mV/%になりました。測定子の電圧は、ヘリウム純度だけでなく周囲の温度の変化にも影響されます。これは純ヘリウムガスの場合、0~50℃の範囲で約7.13mV/℃となることがわかりました。

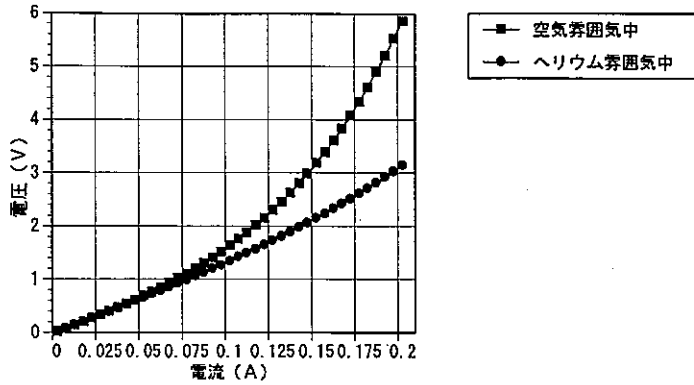
以上をまとめると、用いたバイアス条件下で素子両端電圧 V (mV) は不純物（空気分）濃度 X (%)、周囲温度 T (℃) の関数として

$$V = 3211 + 7.13T + 13.3X \quad (1)$$

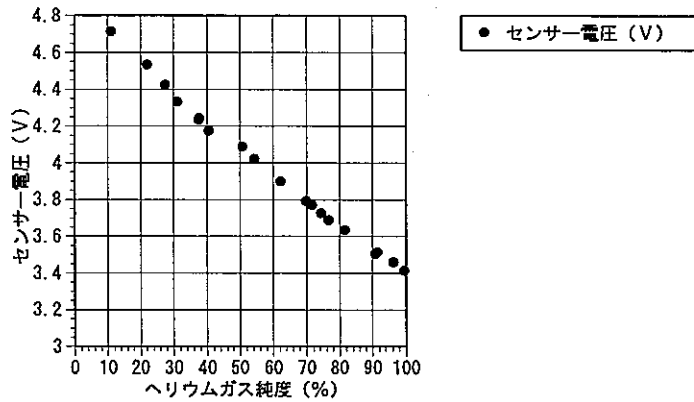
のように変化することになります。このうち温度変化の影響は適当なサーミスタを使って補正することができます。ここでは

$$R [\Omega] = 500 + 1.8T [^\circ\text{C}] \quad (2)$$

という特性を持つ白金薄膜抵抗測温センサー（多摩電子 SDT-101A, 500 Ω ）を使うことにしました。



第1図 ヘリウム及び空気雰囲気中の電流・電圧特性



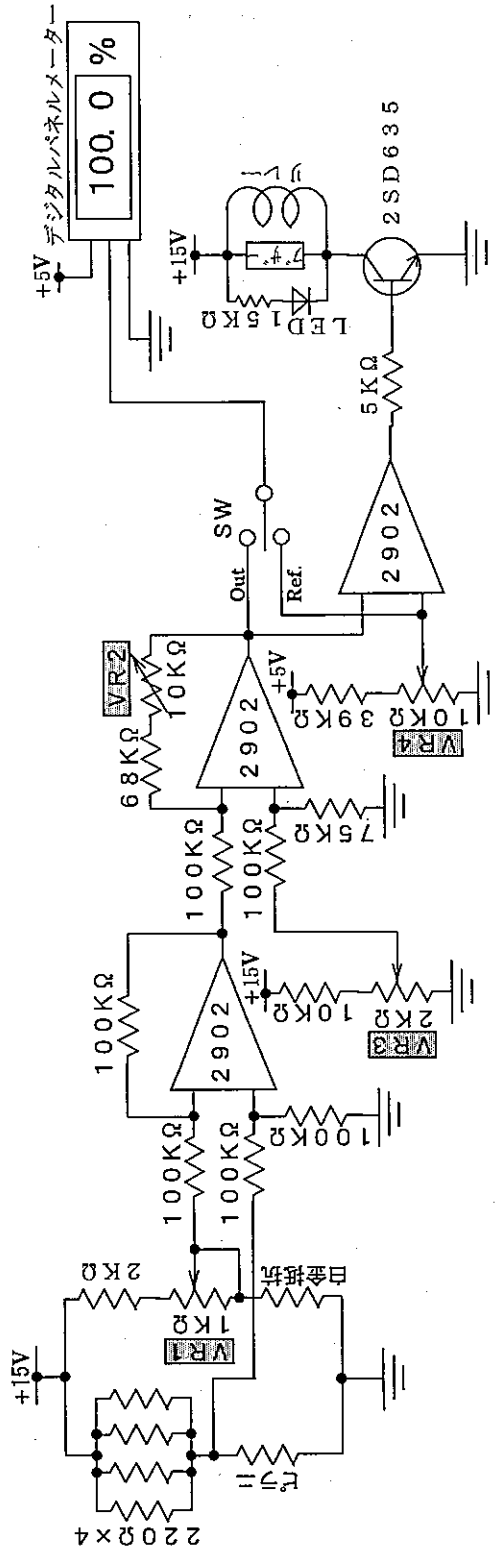
第2図 ヘリウム純度に対する測定子出力の変化

§ 3 回路と性能

製作した純度計の回路図を第3図に示します。

センサーは15V電源から抵抗（55Ω）を介してバイアスされています。バイアス抵抗でのジュール発熱は約2.4Wと大きいので、セメント抵抗（220Ω）を並列に4本つないで作り、放熱のためにシャーシに止めました。また、温度係数を補正するための測温センサーは、式(1)と同じ温度係数を持つようにバイアスし、測定子の外面にテープで貼りつけ、さらにこの周りを発泡プラスチックでおおうことによって、外気の急変の影響を緩和しました。（ただし、東理社の製作品では測定子の交換が容易に行えるように測温センサーを

第3図 図へリウム純度計回路図



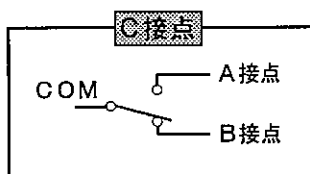
部品規格

ピラニ	WP-01
白金抵抗	SDT-101A
リレー	G2VE-217P
アザー	EB2112
LED	DB-2R
デジタルパネルメーター	SDP-100-03
スイッチ	8A1061

測定子用コネクタの中に埋め込むことにしました。このため以下に述べる結果と比べると、温度補正は幾分甘くなっているものと考えられます。)

電源回路を簡単にするために信号処理には単電源(+15V)オペアンプ(LM2904、2回路入り)を使うことにしました。初段アンプは増幅度1の差動アンプであり、ここで温度係数の補償を行なった後、2段目に対濃度感度とフルスケールが決められます。0~1Vのデジタル電圧計(Shinyei Electric Work Ltd. model SDP-100-03)を使って0~100%の純度表示を行なうために、2段目の増幅度を $10\text{mV}/13.3\text{mV}=0.75$ としました。第2図からわかるように、測定子出力と純度のあいだの直線性は必ずしも良くなく、従って広い純度範囲で使うには非線形回路を使うなどして、これを補正する必要があります。しかし今回の使用目的からすると、例えば80%以下の純度を正しく知ってもあまり意味のないことであると考え、そのような補正は行っていません。

純度低下の検出にはコンパレータを使用しています。VR4で決定する設定値と純度出力とを比較して、純度が設定値以下に悪化した場合、ブザーとリレーが作動します。リレーにはC接点を2回路もっているもの(オムロン G2VE-217P)を使用し、端子を本体背面から外に出しています。各研究室において、この端子に電磁弁などを接続することにより純度低下時に回収配管を閉めることなどに利用してください。本体背面には純度のアナログ出力(0~1V)もあります。これを記録計に入力し記録を取ることもできます。



第4図 C接点

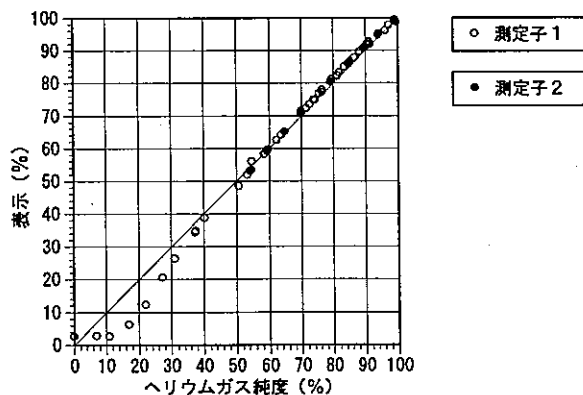
回路の調整は以下の手順で行ないます。

- (1) センサー部の温度変化に対して表示値が変化しないようにVR1を設定する。(温度係数の補正)
- (2) VR2を使って100%~80%に対して正規の感度(10mV/%)を持つように調整する。(感度の補正)
- (3) 純ヘリウムガスに対して100%(1.00V)を表示するように、VR3を調整する。(オフセットの補正)
- (4) VR4で、アラーム設定値を決める。

式(1),(2)から求まる各可変抵抗の設定値は VR1 : 0.69 k Ω 、VR2 : 7k Ω 、VR3 : 1.76k Ω です。VR1、VR2については製作時にこの値で設定済みであり、測定子を交換しても調整の必要はありません。しかし、VR3については、測定子の交換により表示にずれが生じるので、再調整が必要です。

このようにして調整した装置の性能例を第5図に示します。60%以上のヘリウム純度領域では約1%の精度が得られています。また気温の影響も 0.05%/ $^{\circ}\text{C}$ 以下に抑えられました。これらは、回収ラインのモニターとしては十分実用的な数字です。測定子のばらつきが気になるところですが、測定子を交換し VR3のみを再調整した結果、第5図の黒丸に示されているように対濃度曲線はよく一致し、調整はこの1カ所で十分であることがわかりました。

測定子の構造上、センサーとガス流路は一つの口でつながただけであり、流路のガス純度が変わってもセンサー内のガスが入替わるには時間が必要です。ガス温度を急変させたときの応答を調べた結果、約50秒の時定数で変化することがわかりました。熱の放散を使う本センサーではガスの流速の影響を受けやすいと考えられますが、本センサーでは流路からはずれていることが逆に有利に働くと思われれます。感知するガス圧は大気圧であり、熱は対流によって運ばれます。素子内の白金線は管の中心線に沿って張られており、素子を横にした時と縦にした時では放熱の度合いに違いがあっても不思議ではありません。取り付け角度の影響を調べた結果、この影響は案外小さく、素子を垂直においた場合と水平においた場合とで高々純度1%相当の違いしか認められませんでした。なお、バイアス電流の値は真空計として使う場合と比べるとずっと大きいので誤って真空中で使うと簡単に焼切れてしまうので注意が必要です。



第5図 較正例

測定子2は、フルスケールのための再調整を行った場合の結果である

§ 4 おわりに

市販のピラニ真空計用センサーを利用して実用的な簡単なヘリウムガス純度モニターを作りました。低温センターでは既に2年半以上にわたって回収ラインに組み込んで使用していますが経時変化や断線などのトラブルもなく安定して動作しています。

最近、ヘリウムガスの損失が大幅に増えています。低温センターでは今年は回収率向上を年間目標と定め、ガス損失を減らすことに力を入れることになりました。同時に、先日開かれた低温センター運営委員会では、ヘリウム利用者は回収率向上のための必要装置としてガス積算流量計とヘリウムガス純度計を各ヘリウム回収口に取り付けなければならないことが決められました。損失が増えている原因は未だはつきりしていませんが、各研究室でもこの純度計や流量計を活用して、損失を減らすための一層の努力をお願いいたします。

参考文献

早坂洋、大塚洋一 固体物理 28 (1993) 230.

付録

- ・ヘリウムガス純度計 型番 TU-1530
製作 株式会社 東理社 (Tel 0482-55-2012)
- ・ピラニ真空計 型番：WP-01 (18φ)
購入先：アルバック東日本株式会社 (Tel 03-3352-6611)
- ・白金抵抗 型番：SDT-101A 500Ω (東理社製は100Ω)
温度係数 3500ppm/°C

低温センターだより編集委員会

(1995.8現在)

編集委員長

鹿兒島誠一センター長 養・基礎科 I (93-6737)

編集委員

蓑 輪	眞	理・物理	(4133)
藤 森	淳	理・物理	(4126)
古 川 行 夫		理・化学	(4328)
為ヶ井	強	工・物工	(6846)
柴 田 浩 司		工・金属材料	(7147)
阿波賀 邦 夫		養・基礎科 I	(93-6750)
永 田	敬	養・化学	(93-6602)
湯 本	昌	医・解剖	(3335)
西 沢 直 子		農・農芸化学	(5107)
大 塚 洋 一		低温セ	(2860)
島 田	宏	低温セ	(2861)