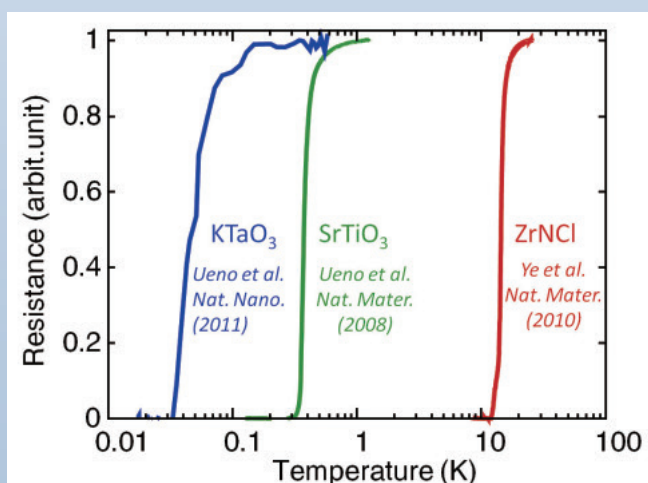
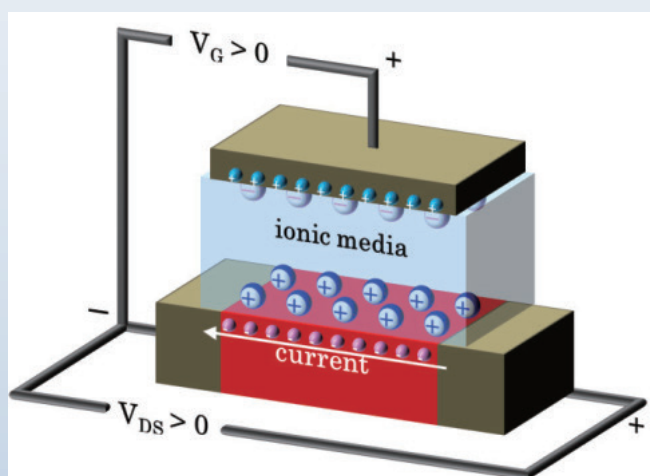


Annual Report 2011

*Cryogenic Research Center
University of Tokyo*



平成 23 年度 低温センター年報

東京大学低温センター



表紙

上：電気二重層トランジスタ（EDLT）の模式図

下：EDLT による電界誘起超伝導

研究ノート P23「層状物質による電気二重層トランジスタの研究」
に関連記事掲載

巻 頭 言

低温センター長 福山 寛

平成 23 年度（2011 年度）の東京大学低温センター年報をお届けします。言うまでもなく、本年度の低温センターの活動に最も影響を与えたのは、平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災後の電力危機でした。ヘリウムの液化に必要な電力の大部分は回収ヘリウムガスおよび液化機用の圧縮機に使う電力で、節電は液体ヘリウム供給量の低下に直結します。5 月下旬から 8 月上旬までの間は、これに大型貯槽から小型容器に液体ヘリウムを効率よく移送するための汲み出しポンプの故障が重なったことで、7 月は通常の 4 割減もの供給制限を行わざるを得ませんでした。ヘリウムユーザーの皆様には



多大なご迷惑をおかけしたことを、この場を借りてお詫びします。そうした困難の中でユーザーの皆様が出された研究成果が、研究ノートや共同利用研究室研究実績報告として、この年報に収められています。そのうちのいくつかは、平成 24 年 3 月 5 日に開催された低温センター研究交流会の席でも、若手研究者によって発表されました。その研究交流会では、2 年連続で女性若手研究者がベストプレゼンテーション・アワードを受賞したことも、グローバルな大学を標榜する本学に相応しい出来事だったと思います。なお、今年度からはポスターセッションを設け、ベストポスター・アワードも新設しました。

さて、低温センターの技術職員にとって、電力危機と設備の不調に振り回された 7 月まででしたが、少しでも多くの液体ヘリウムをユーザーの手元に届けようと、休日出勤も厭わず最善の努力を続けてくれたと思います。その中で、ヘリウム液化機の運転パラメータの最適化が進むという業務改善がなされました。現在の液化機は、平成 19 年の後半から本格運用を始めたものですが、その後すぐに職員の急速な世代交代時期が始まったこともあり、その能力を引き出し切れていなかった部分があったようです。ヘリウムの液化回収システムは巨大な低温実験装置のようなものですから、職員の技術の継承とさらなる向上が、寒剤の安定供給には欠かせない要素であることを再認識しました。また、9 月からは、液体ヘリウム使用料金を算定するための課金方式を、長年採用してきたものからより合理的で受益者負担の原則に立ったものに改訂しました。この改訂は、今後、当センターが学内寒剤需要に应运て事業を発展させてゆく上で財務の礎を与えるものと思います。下半期には、ユーザーの旺盛な需要に応える体制が整い、平成 23 年度全体の液体ヘリウム供給量は前年度とほぼ同じ 22 万 5 千リットルとなりました。平成 24 年度は恐らくこれを大きく上回るものと予想されます。

一方、液体窒素の方は、外部業者から当センターが一括購入した液体窒素を小分け・配達するので、供給制限などの混乱はありませんでした。むしろ、5～6 月期には需要が伸びて、ここ 10 年間以上にわたり飽和傾向にあった年間供給量が 1 割以上増加しました。電力危機の影響で、学内電力に頼らない冷却方法として液体窒素が見直された結果ではないかと思われます。ところで、学内では建物工事などに伴い、寒剤集配場所が一定期間使用できなくなることがよく起こります。あるいはヘリウム回収純度が急減したときなど回収配管の漏れ探しのために、緊急に各部局の建物内に入る必要も出てきます。こうしたトラブル時や各ユーザーと当センターの間を取り持っていただく役割を期待して、建物毎に計 54 名の寒剤管理連絡担当者を決め委嘱しました。

共同利用部門では、今年度から地下の 2 室（それぞれ 27.5 m²）を整備して共同利用研究室としたことで、平成 20 年度までの 149 m² から 271 m² へと総面積は倍加しました。また、3 階の旧図書室を改修して、共同利用者が気軽にセミナーや打ち合わせ、あるいは休憩ができるよう、共同利用セミナー室と同談話室を新たに整備しました。実験装置の PPMS と MPMS は、購入後それぞれ 13 年と 16 年が経過し、性能的には時代遅れの感が否めませんが（更新を概算要求中）、装置の修理と整備が行き届いたためか平日の利用率は 100%となりました。こうした一連の整備も、昨年度そして今年度と 2 段階で利用料金の改定を運営委員会でお認めいただいたことで、整備費用が確保できるようになったためです。全学センターへ配分される運営費交付金が毎年定額で減額されている現状では、こうした受益者負担の方向性は避けられないと思います。

研究開発部門では、藤井助教が平成 24 年 1 月半ばから 3 月末までの 2 ヶ月半、日本学術振興会・組織的若手研究者等海外派遣プログラム(主たる実施部局は理学系研究科物理学専攻)の援助を得て、高温超伝導に関する在外研究をカナダ・シャープブルック大学にて行いました。今後の研究に資するところが大きく期待します。

今年度は、定年退職及び再雇用期間満了に伴う補充人事で、4 月 1 日に 2 名の技術職員(共同利用部門とは液化供給部門の担当)が新たに着任しました。また、事務室では、4 月 1 日に再雇用職員 1 名の着任と 7 月 1 日に 1 名の人事異動がありました。職員の交代が進む中で、低温センターは着実にその中身を一新しつつあると思います。

目次

巻頭言	1
福山 寛 (低温センター長)	
研究ノート	
○高密度励起半導体における電子正孔系の相転移ダイナミクス	6
鈴木 剛、島野 亮 (理学系研究科・物理学専攻)	
○超低温走査トンネル顕微鏡でみるグラファイトの表面量子物性	12
松井 朋裕、福山 寛 (理学系研究科・物理学専攻)	
○半導体を用いた励起子ポラリトン凝縮の研究	18
堀切 智之、山本 喜久、五神 真 (国立情報学研究所、理学系研究科・物理学専攻、工学系研究科・光量子科学研究センター)	
○層状物質による電気二重層トランジスタの研究	23
張 奕勁、叶 劍挺、岩佐 義宏 (工学系研究科・物理工学専攻、工学系研究科・量子相エレクトロニクス研究センター)	
○磁気力場を用いたタンパク質結晶化	29
中村 顕、大塚 淳、宮園 健一、田之倉 優 (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)	
○区分標識法によるマルチドメインタンパク質の NMR 解析	34
湊 雄一、上田 卓見、町山 麻子、嶋田 一夫、岩井 秀夫 (薬学系研究科・生命物理化学教室、Institute of Biotechnology・University of Helsinki)	
共同利用研究室 研究実績報告	
○イプシロン型酸化鉄ナノ微粒子の相転移現象における形状依存性	42
大越研究室 (理学系研究科・化学専攻)	
○植物ホルモン受容体の信号伝達制御に関する研究	45
生物制御化学研究室 (農学生命科学研究科・応用生命化学専攻)	
○Fabrication of n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As	47
田中研究室 (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伝導と応用	51
染谷・関谷研究室 (工学系研究科・電気系工学専攻)	
○機能性酸化物材料を用いたバイオセンシングデバイス	55
田畑研究室 (工学系研究科・バイオエンジニアリング専攻)	
○ γ 線検出用超伝導転移端センサの開発	57
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	61
研究開発部門 研究実績報告	68
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	71
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	73
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・利用者懇談会	78
安全講習会	83
技術ノート	
○内部精製器の設定条件と精製ガス中の不純物濃度	85
戸田 亮（低温センター・共同利用部門）	
職員研修	
○「高圧ガス保安法令における許可・届出のポイント」説明会	90
阿部 美玲（低温センター・液化供給部門）	
○生産技術研究所流体テクノ室見学、第 4 回 冷凍部会例会 ～空気分離装置講習会・液酸プラント見学会～、技術職員研修（旋盤初級コース）	91
志村 芽衣（低温センター・液化供給部門）	
○技術職員研修（エレクトロニクス）、第 18 回 分子科学研究所 技術研究会	97
加茂 由貴（低温センター・液化供給部門）	
各種委員会・センター教職員名簿	99
お知らせ	103
編集後記	104
朝光 敦（低温センター准教授）	

研究ノート

高密度励起半導体における電子正孔系の相転移ダイナミクス

理学系研究科・物理学専攻

鈴木 剛、島野 亮

半導体中に光励起された電子正孔系は、温度・励起密度に応じて、励起子ガス・電子正孔プラズマ・電子正孔液体（液滴）といった多様な相を形成する。本稿では、これらの相の発現機構や相転移ダイナミクスを、テラヘルツ周波数帯の時間分解分光を用いて調べた研究を紹介する。

1. 半導体電子正孔系の多様な電子相

半導体に適当な波長の光を照射すると、伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が同数生成される。この電子正孔系は、温度と密度に応じて励起子気体、電子正孔プラズマ、電子正孔液体（液滴）といった多彩な相を形成することが知られている[1-3]。一例として Si の電子正孔系の相図を図 1 に示す。横軸が電子正孔対密度、縦軸が温度を表す。密度が十分低い領域では、電子と正孔はクーロン引力により互いに引き付けあい、励起子と呼ばれる束縛状態を形成する。励起子は水素原子と同様に 1S、2P といったエネルギー準位を持ち、結晶中を動くことができる有限の寿命を持つ粒子（準粒子）である。励起子は電氣的に中性なので、励起子気体の相は絶縁体である。密度が高くなると、励起子を構成する電子と正孔間のクーロン引力は周りの電子正孔に遮蔽され、励起子は乖離して電子正孔プラズマという金属状態になる。この密度上昇に伴う絶縁体金属転移を**励起子モット転移**と呼ぶ。

一方、温度が十分低くなり、系の状態が相図の赤実線の内側の領域に入ると、空間的に一様な電子正孔プラズマが、密度の非常に高い電子正孔液滴と励起子ガスに相分離することが知られている。これを電子正孔系における**気相液相転移**と呼ぶ。

半導体の光励起現象は、光・電気光学デバイスの観点からも、以上に述べた量子多体系の物理としても非常に興味深いため、精力的に研究されてきた。近年、テラヘルツ時間領域分光法と呼ばれる低エネルギー領域(1 THz~4 meV)の分光技術が

発展し、固体物理に留まらず広い分野で応用が進んでいるが、半導体の電子正孔系の研究するうえでも大変有効な手法であることがわかってきた[4-6]。本稿では、我々がこのテラヘルツ時間領域分光法を用いて行った Si 中に光励起された電子正孔系の相転移現象の研究について紹介したい。

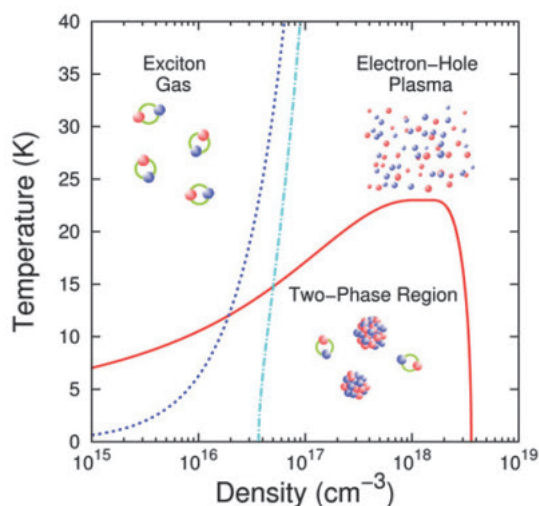


図 1. Si における光励起された電子正孔系の温度-密度相図。青の点線がデバリーヒュッケル近似による励起子モット転移曲線を表し、水色の点線が乱雑位相近似による励起子モット転移曲線を表す[7]。赤い実線は気相液相の二相共存曲線 [8]。

2. 励起子形成ダイナミクス

Si は間接遷移型半導体であるため、電子正孔の輻射寿命が低温では約 2μs と長い。このため、光パルス励起された電子と正孔は対消滅する前に結晶格子と準熱平衡状態に至ることができ、前述の相図上で精緻な議論をするのに適している。Si の

励起子束縛エネルギーは、14.4 meV であり、励起子の 1S 状態から 2P 状態への遷移は約 12 meV (~3 THz) にある。図 2 (a) にパルス幅 30 fs の光パルスを用いてバンド間光励起した場合の、光励起後の各時刻におけるテラヘルツ帯誘電率実部 $\Delta\epsilon_r$ 、光学伝導度 $\Delta\sigma$ の時間変化を示す。格子温度は 30 K、電子正孔対の密度は $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。励起直後の 10 ps のスペクトルは、自由キャリアの応答を古典的に記述するドルーデモデル (図中実線) により再現されており、光励起直後は電子系は自由キャリアとなっていることが分かる。 $\Delta\sigma$ のスペクトルを見ると、光励起後 10 ps から 400 ps にかけて、このドルーデ応答成分が小さくなり、代わりに約 12 meV にピーク構造が現れてくる。このピークは、励起子の 1S-2P 遷移に対応しており、光生成された自由キャリアから励起子が形成される様子を示している。400 ps 以降ではスペクトル形状が変化しなくなるが、この時間では励起子の形成が完了し、系が準熱平衡状態に達したことを示している。

Si で励起子形成のダイナミクスを観測した実験はこれが初めてであるが、意外だったのは、励起子の形成に数百ピコ秒と非常に長い時間を要していることである。その理由はなんだろうか？過去の研究から電子-電子散乱の時間スケールは約 1 ps という非常に短いことが知られているので、観測された長い励起子形成時間は、電子電子散乱により電子系が準熱平衡に至る時間では説明できない。そこで考えられるのは、格子振動 (フォノン) とのエネルギーのやり取りである。このことを確かめるため、我々は、実験・理論両面から、電子系の冷却ダイナミクスを求め、比較した。

実験データから冷却ダイナミクスを求める方法として、まず、各時刻でドルーデモデルによるフィッティング (図 2 (a) 実線) により、過渡的な自由キャリア密度を求める。次に Saha の方程式 (文末注) を適用し、自由キャリア密度から過渡的な電子温度に変換した。この結果を図 2 (b) の点で示し

た。一方、理論計算では、電子・フォノン相互作用を 2 次の摂動として取り扱い、電子・正孔それぞれが関与するフォノンを取り込みモデル化した。電子と各フォノンとの相互作用の強さを示すパラメータは文献値を用いてシミュレーションを行った結果 (図 2 (b) 実線)、アジャスタブルパラメータを用いることなく実験結果をよく再現できることが示された。この理論計算との比較から、電子系のフォノン緩和過程として、高温では、電子にはバンド間のフォノンが、正孔にはバンド内の無極性光学フォノンが主に寄与し、低温では、電子正

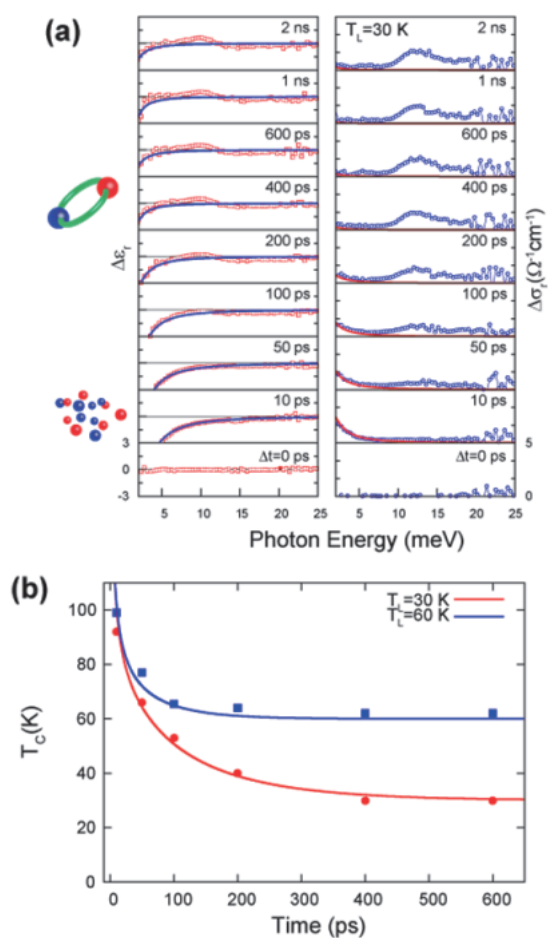


図 2. (a) 格子温度 30 K、励起密度 $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ における、誘電率実部 (左) と光学伝導度 (右) の時間変化。実線は、ドルーデモデルによるフィッティングを表す。(b) 格子温度 30 K、60 K における電子温度の冷却ダイナミクス。点が実験、実線が理論計算結果を表す。

孔共にバンド内の音響フォノンが寄与することが定量的に明らかになった。このようにテラヘルツ分光を用いた誘電関数計測と理論シミュレーションの比較を行い、フォノン緩和の素過程を考慮した微視的な観点から電子系の冷却ダイナミクスを明らかにすることができた。さらに励起子形成に長い時間を要する原因がフォノン緩和による電子系の冷却時間を反映していることがわかった[9]。

3. 気相液相転移

電子(正孔)気体には、量子力学的な多体の交換相互作用、クーロン相互作用（交換相関相互作用）が働いており、この相互作用による電子気体のエネルギーは密度が高い方が小さくなる。一方、電子気体にはパウリの排他律に起因する圧力（フェルミ圧力）が存在し、これは電子気体の密度を下げる方向に働く。通常は後者が勝るのだが、Siのように価電子帯及び伝導帯それぞれが縮重している系ではバンド縮重がない場合に比べて同じ電子密度でもフェルミ圧力が相対的に低下し、交換相関相互作用による密度増加と拮抗して、ある密度で安定化する場合がある。さらに、このときの電

子正孔系の全エネルギーは励起子の束縛エネルギーよりも低くなることが理論的に示されている。この場合、電子系は希薄な励起子気体でいるよりも、乖離してより高密度の状態になった方が得である。この状態を電子正孔液体と呼ぶ。通常は実空間での凝縮が起こり電子正孔液滴を形成する。励起子気体、あるいは高温高密度の電子正孔プラズマ相からこの低温高密度の電子正孔液滴相への相転移は、水蒸気から水滴ができる様子になぞらえて電子系の気相液相転移と呼ばれる。この電子正孔液滴の形成ダイナミクスの観測を行った。図3(a)に格子温度 5 K、電子正孔対密度 $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の比較的低密度のダイナミクスを示す。図3(a)を見ると、励起直後はドルーデモデル（実線）でよく再現される自由キャリア応答が見られ、その後、励起子が形成される。これは前述の高温 30 K での結果(図2)と同じである。600 ps には、10.4 meV と 11.4 meV の二つのピークが現れるが、これは 2P 励起子の微細構造に対応し、微細構造分裂が見える程度に励起子系が冷却していることを示している[10]。その後 2 ns では、この励起子吸収ピークが減少し高エネルギー側に向かって僅

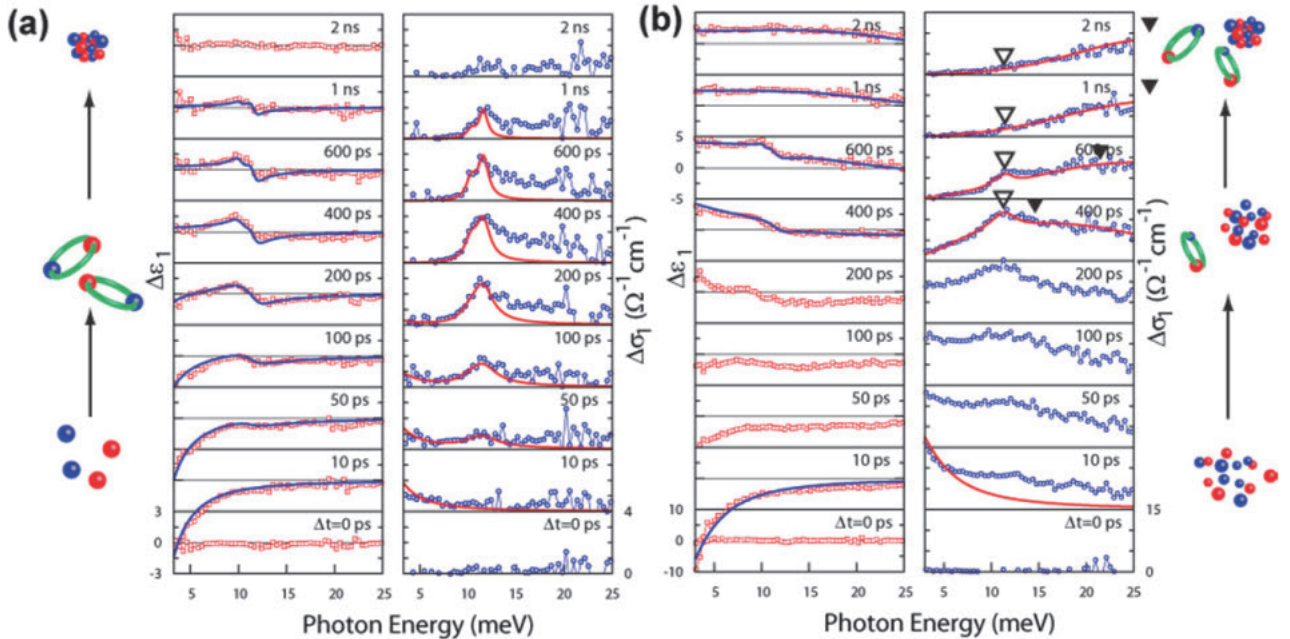


図3. 格子温度 5 K における誘電率実部と光学伝導度の時間変化。(a)低密度領域（励起密度 $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ）(b)高密度領域（励起密度 $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ）における結果。▽は励起子の 1S-2P 遷移の共鳴を表し、▼は電子正孔液滴の表面プラズモン共鳴を表している。

かに裾を引くようなスペクトル形状になるが、これは後述するように、電子正孔液滴の表面プラズモン共鳴の裾野に対応している。つまり、比較的低密度の条件では、自由キャリアから一端、過冷却状態である励起子ガスの状態を経由してから最も安定な状態である電子正孔液滴に移る。この場合の電子正孔液滴の形成は、核生成と呼ばれる機構であると考えられる。一方、図 3 (b)には、同じ格子温度 5 K で、電子正孔対密度 $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の比較的高密度の条件でのダイナミクスを示した。励起直後では、最初に自由キャリアのドルーデ応答が現れる。その後、50-200 ps にかけて自由キャリアの応答が減少していく様子が観測された。400 ps 以降には、励起子の 1S-2P 遷移に対応する鋭いピーク(白▽)と電子正孔液滴の表面プラズモン共鳴に対応するブロードなピークの両方が現れた。このブロードなピーク (黒▼) は、金属的な電子正孔液滴形成に伴う表面プラズモン共鳴である。この表面プラズモンのピークは時間とともに高エネルギーシフトしていく。表面プラズモン共鳴エ

ネルギーは電子正孔対密度の平方根に比例するため、プラズモン共鳴の高エネルギーシフトは、光励起直後の空間的に一様な電子正孔プラズマから、結晶空間中に不均一に分散した比較的低密度の電子正孔液滴ができて、さらに液滴内の密度が増加して凝縮が進行し、熱平衡状態での液滴の密度へと収斂していく様子を示している。このように、初期に与える電子正孔対密度に依存して、電子正孔液滴の形成ダイナミクスは、全く異なる振る舞いを示すことが初めて明らかになった[11]。

4. 励起子モット転移

励起子モット転移は、電子正孔対密度の上昇に伴って生じる電子正孔系の金属絶縁体転移であり、電子間相互作用のみに起因して生じる。電子正孔対密度は光励起の強度により連続的に変化させられる。電子正孔系はほぼ等しい質量の、正負の電荷をもつ粒子の集合体であり、それが絶縁体になるか金属になるかという問題は多体問題の基礎として大変興味深い。他方で励起子モット転移は、

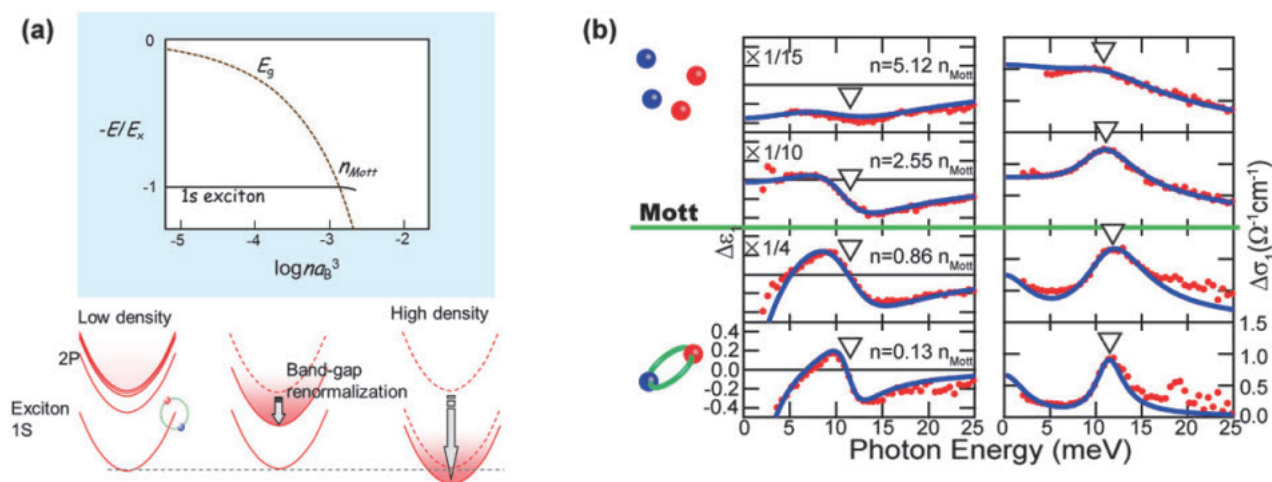


図 4. (a)プラズマ遮蔽効果から予想される、電子正孔対密度の増加に伴うバンドギャップおよび励起子 1S エネルギーの変化の理論計算。縦軸はエネルギーを表し、励起子束縛エネルギー(E_x)を単位としている。横軸は電子正孔対密度を表し、励起子ボーア半径(a_b)を単位としている。 E_g がバンド端、1s exciton が 1S 励起子エネルギーを表す[12]。下の図は、従来の励起子モット転移を模式的に表したもの。バンド端が 1S 励起子エネルギーを下回るところで励起子モット転移は起こると考えられてきた。(b) 格子温度 30 K、遅延時間 4 ns における誘電率実部と光学伝導度の励起密度依存性。 n_{Mott} は乱雑位相近似理論から計算された 30 K におけるモット転移濃度を表し、 $n_{\text{Mott}}=7.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である[7]。

励起子がボース粒子として安定に存在できる密度の原理的上限を与えるため励起子ボース・アインシュタイン凝縮の研究にとっても重要である。従来、励起子モット転移は乱雑位相近似と呼ばれる理論により説明されてきた。図 4 (a)に R.

Zimmerman らの理論計算の結果を示す[12]。これによると、電子正孔対密度の増大に伴い、バンドギャップは多体効果によって収縮する(バンドギャップリノーマリゼーション効果、BGR)。一方、1S 励起子のエネルギー準位は、クーロン力の遮蔽に伴う束縛エネルギーの減少と BGR が相殺してほとんど変化しない。密度が増加し、バンド端と 1S エネルギー準位が交差するところで、励起子束縛エネルギーが消失し、励起子モット転移が起これと考えられてきた。しかし、この振る舞いを実験的に観測した例はなく、励起子モット転移が実際にどのようにして生じるのかは未解明の問題であった。そこで、我々は、励起子の 1S-2P 遷移の観測を通して、励起子束縛エネルギーの振る舞い、及び、励起子モット転移濃度近傍でのキャリアのダイナミクスについて調べた。

図 4 (b)に格子温度 30 K、光励起後の遅延時間を 4 ns に固定し、励起密度を変化させた場合の誘電関数、光学伝導度スペクトルを示す。第 2 章の結果から遅延時間 4 ns では、電子系の温度は格子温度と等しいとみなせ、また、30 K なので電子正孔液滴は形成されない。励起密度は、乱雑位相近似から推定される励起子モット転移濃度との比で表してある。低密度 $n=0.13n_{\text{Mott}}$ (図 4 (b)最下段)の光学伝導度スペクトルを見ると、励起子の 1S-2P 吸収ピークに加えて、5 meV 以下に自由キャリアの応答を示すドルーデ成分が見えており、対応して誘電関数は低周波領域で負になっている。これは 30K と高温なので、低密度でも励起子が熱的に一定の割合イオン化していて自由な電子と正孔ができていたためである。さて、図から明らかなようにモット転移濃度以上の高密度領域でも、励起子モット転移濃度以上でも、励起子の 1S-2P の応答

が残存し、そのエネルギーは密度に依存せずほぼ一定となっていることがわかる [13,14]。これは、乱雑位相近似に基づく従来の理論の予想とは全く異なる振る舞いであった。さらに、スペクトルの詳細な解析から[14]、モット転移濃度直上で、自由キャリアの散乱確率が著しく増大し、強い相関を持つ金属相が出現していることが明らかになってきた。詳細は文献[14]に譲るが、図 4 のスペクトルから損失関数スペクトル $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ を求めることができる。一般に、損失関数は電子系の密度-密度相関関数と対応していて、そのスペクトルのピークから電荷密度の縦波の集団モードであるプラズモンの共鳴を知ることができる。面白いことに、モット転移近傍でこのスペクトルを調べると、縦波の集団モードであるプラズモンに加えて、励起子のピークが存在していて、さらにそれらが結合した新しい結合モードが生じていることが本研究で初めて明らかになった。つまり、モット転移濃度付近では、電子系の集団運動に相当する電荷の長波長密度揺らぎ(プラズモン)と励起子分極が結び付いて集団運動しているということを意味している。この実験結果は、多電子系の静電遮蔽で一般に用いられているシングルプラズモンポール近似が成り立たないことを意味しており、励起子モット転移におけるクーロン力の遮蔽の取り扱いに再考を迫るものである。

以上、本稿では半導体 Si 中に高密度に光励起された半導体電子正孔系の気相液相転移、絶縁体金属転移(励起子モット転移)をテラヘルツ時間領域分光法を用いて調べた最近の研究を紹介した。テラヘルツ帯にある Si の励起子の 1S-2P 遷移エネルギーや、電子正孔液滴の表面プラズモン共鳴の超高速時間分解測定、複素誘電関数測定から、電子正孔液滴の形成ダイナミクスや励起子形成ダイナミクス、フォノン緩和の素過程、さらに励起子モット転移におけるクーロン力の遮蔽の様子など、多くのことが明らかになった。一方、未解明の興

味深い問題も残っている。例えば、電子正孔系では十分低温では電子正孔 BCS 状態 (励起子絶縁体) と呼ばれる量子凝縮相が存在することが(少なくとも平均場理論の範囲内では)予測されている。この電子正孔 BCS 状態が本当に存在するかどうかということは、半導体の電子正孔系の真の基底状態は何かを理解することに他ならないが、これは長年に亘る懸案問題であり、理論実験ともに未解決である。この量子凝縮相が発現すると、励起子束縛エネルギーに相当するテラヘルツ帯の光学伝導度スペクトルにギャップが生じることが理論的には予測されている。目下、テラヘルツ分光技術と低温技術の融合によりこの懸案問題の解決を目指している。

(注) Saha 方程式とは、元来、気体の電離度を気体の温度、密度、イオン化エネルギーの関数として求めたものである。本研究では、これを励起子とプラズマの関係に適用した。

参考文献

- [1] H. Haug and Schmitt-Rink, Prog. Quantum Electron **9**, 3 (1984).
- [2] R. Zimmermann, Many-particle theory of highly excited semiconductors, (Teubner, Leipzig, 1988).
- [3] H. Haug and S. W. Koch, Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors, (World Scientific, Singapore, 2005).
- [4] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer, Nature **414**, 286 (2001).
- [5] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. Hagele, R. Lovenihc, and D. S. Chemla, Nature **423**, 734 (2003).
- [6] S. W. Koch, M. Kira, G. Khitrove, and M. Gibbs, Nature Material **5**, 523 (2006).

- [7] G. B. Norris and K. K. Bajaj, Phys. Rev. B **26**, 6706 (1982).
- [8] A. Forchel, B. Laurich, J. Wagner, W. Schmid and T. L. Reinecke, Phys. Rev. B **25**, 2730 (1982).
- [9] T. Suzuki and R. Shimano Phys Rev. B **83**, 085207 (2011).
- [10] D. Labrie, M. L. W. Thewalt, I. J. Booth and G. Kirczenow Phys Rev. Lett. **61**, 1882 (1988).
- [11] T. Suzuki and R. Shimano, Phys. Rev. Lett **103**, 057401 (2009).
- [12] R. Zimmermann K. Kilimann, W. D. Kraeft, D. Kremp and G. Röpke, Phys. Status Solidi (b) **90**, 175 (1978).
- [13] R. Shimano and T. Suzuki, Phys. Status Solidi (c) **8**, 1153 (2011).
- [14] T. Suzuki and R. Shimano, arXiv: 1203.5179

著者紹介

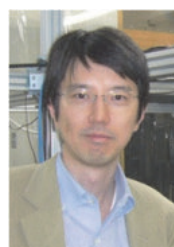


氏名： 鈴木 剛

東京大学理学系研究科物理学専攻博士3年

専門分野：光物性物理

興味： 半導体電子正孔系



氏名： 島野 亮

東京大学理学系研究科物理学専攻准教授

専門分野：光物性物理、テラヘルツ電磁

波を用いた量子物性研究

超低温走査トンネル顕微鏡でみるグラファイトの表面量子物性

理学系研究科 物理学専攻 福山研究室

松井 朋裕、福山 寛

1981年にG. Binnig, H. Rohrerによって開発された走査トンネル顕微鏡 (STM) では、固体表面の電子状態を原子レベルの空間解能で観測することができる。そのため、STM を低温で活用することで、超伝導や超流動、量子ホール効果など、低温で実現する新奇な物性のミクロスコピックな理解が可能となる。我々は 30 mK に至る超低温、13 T の高磁場、そして 10^{-8} Pa 以下の超高真空という多重極限環境下で安定して動作する超低温 STM を開発し、固体表面で起こる量子現象を研究している。本稿では、その超低温 STM 装置について紹介し、研究の一例として、グラファイト表面に観測される量子物性を紹介する。

1. はじめに

物質を冷却すると、乱雑な熱運動によって覆い隠されていた物質の個性が露わになる。例えば、フェルミ面上で符号の異なる波数をもつふたつの電子は格子振動を介して引力を及ぼしあいクーパ対を作るが、ある温度(転移温度 T_c)以下で、ようやくそれが露わになり超伝導が発現する。低温で実現するこうした新奇な物性は、古典力学の枠内では理解することができないもので、原子や電子に対する基本法則、すなわち量子力学を適用することによってはじめて解明し得る現象である。低温で現れる量子現象は、これまで電気伝導率や熱伝導率、比熱、帯磁率などマクロな物質に対するマクロな測定を通して盛んに研究されてきた。しかし、そうした量子現象の本質は、原子や電子の振る舞いにあり、ナノスケールの物性の直接観測が重要である。本稿で扱う走査トンネル顕微/分光法 (STM/S) はそれを可能にする測定手法のひとつである。

先端の鋭く尖った導電性の探針を電位差 V の導電性試料表面に 1 nm 以下の距離まで近づけると、両者の間にはトンネル電流が流れるようになる。このトンネル電流の空間分布をマッピングすることで、表面の電子状態を原子レベルの空間解能で測定するのが走査型トンネル顕微鏡 (STM) であ

る。このときトンネル電流は探針と試料の局所状態密度を、フェルミエネルギー (E_F) から eV まで積分して得られる。そのため、仮に探針側の局所状態密度がエネルギーに対して一定であるとする、微分トンネルコンダクタンス dI/dV は試料の局所状態密度に比例する。この方法で局所状態密度をマッピングする方法を走査トンネル分光法 (STS) と呼ぶ。これまで状態密度の測定には、光電効果によって試料が放出あるいは吸収する電子を観測する光電子分光や逆光電子分光が主に用いられてきたが、これらの方法では、空間分解能は励起光のスポットサイズ(数 μm 程度)に限られ、フェルミ・エネルギー (E_F) 以下(荷電子帯)あるいは以上(伝導帯)の情報しか得ることができない。また磁場中での測定も原理的に不可能である。STM/S では、原子スケールで局所的な E_F 前後の電子状態密度を磁場中でも測定することができる。

ここで注意が必要なのは、STM/S で測定されるのが物質の「表面」であるということである。従来の物質科学ではバルク(3次元)としての固体を主な対象としてきた。しかし物性を支える立役者ともいえる電子は、周囲の原子や分子の種類、空間的な配置によって受ける力が異なるため、バルク結晶における並進対称性、空間的な一様性を破

ると、バルクとは異なる新たに面白い物性が姿を現す。

一方、磁場中では、電子は磁場に垂直な面内(xy 面内)でサイクロトロン運動と呼ばれる円運動をする。その運動が量子化(ランダウ量子化)する結果、エネルギーはランダウ準位に分裂する。通常の3次元系では電子の運動に z 方向の自由度もあるので、ランダウ準位は覆い隠されてしまうが、電子を xy 面内に閉じ込めた場合、ランダウ量子化の効果ははっきりと表れる。量子ホール効果はそうした量子現象のマクロスコピックな表れである。量子ホール効果は、電流と磁場に垂直な方向の抵抗(ホール抵抗)が磁場に対して階段状に変化する現象であるが、これは試料の端や不純物などの局所的なポテンシャルのために、ランダウ準位以外のエネルギーでは電子が局在し伝導に寄与しなくなるために生じる。ここでランダウ準位は、シュレディンガー方程式で表現される通常の電子系(シュレディンガー・フェルミオン：SF)の場合、 $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$ と表現される。 $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ は電荷 e 、有効質量 m^* のキャリアに対する磁場 B 下のサイクロトロン周波数であり、 $\hbar$ はプランク定数、 n はランダウ指数と称される整数である。この場合にはランダウ準位 E_n は B と n に比例しているのが分かる。一方、後述するようなグラファイトの単原子層シートであるグラフェン中の電子や正孔(ディラック・フェルミオン：DF)はディラック方程式に従うことが知られている。そのときランダウ準位は $E_n = \text{sgn}(n)\sqrt{2e\hbar v_F^2|n|B}$ と表され、SFと異なり、ランダウ準位は $\sqrt{|n|B}$ に比例する。

2. 超低温走査トンネル顕微鏡

低温・磁場中で発現する多彩な量子現象の原子スケールでの実験的解明を目標に、我々は超低温、高磁場で動作するSTM装置である超低温走査トンネル顕微鏡(ULT-STM)を開発し、研究に用いている[1]。この装置では室温の超高真空(UHV)チャンバーを極低温の実験空間と接続することで、

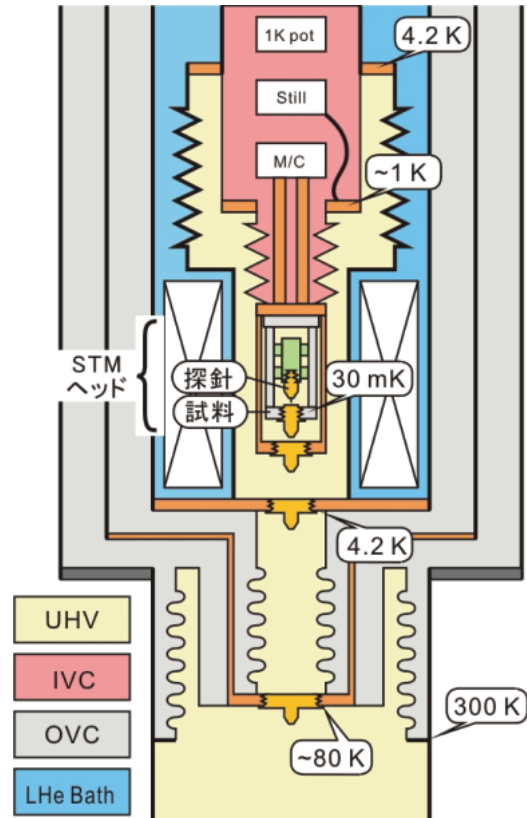


図1. ULT-STM の概念図。超高真空(UHV)の実験空間に加えて、IVC、OVC、液体ヘリウム(LHe)バスの4つの空間が、液体ヘリウムに浸かった4.2 Kの部分から30 mKに至る最低温度まで、熱勾配をもって隔てられている。

*in situ*で試料や探針の作成、評価、交換を行うことができる。図1に装置の概念図を示す。探針、試料を含むSTMヘッドは銅の籠状構造を通じて ^3He - ^4He 希釈冷凍機の混合室(M/C)に接続され、試料ステージはおよそ30 mKまで冷却される。トンネル分光のエネルギー分解能は、電流として流れる電子の温度や装置の振動、電気的なノイズも影響し、およそ100 peVである。STMの探針、試料に加えて、熱輻射を抑えるためのバップルは冷凍機下部から出し入れする。このようなボトム・ローディング方式を採用することで、室温から超低温のSTMヘッドまでをおよそ30 cmという短距離でアクセスできるため、試料や探針を予め30 K程度まで予冷しておくことで、およそ3時間のうち

に試料や探針を STM ヘッドへ導入し、30 mK の低温まで冷却することができる。STM ヘッドの外側には液体ヘリウムに浸かった超伝導マグネットを有し、試料面に垂直に最大 13 T の磁場を印加できる。このように本装置では、ほとんど全ての導電性物質についての STM/S 実験を、30 mK に至る超低温、13 T の高磁場、そして 10^{-8} Pa 以下の超高真空という多重極限環境下で歩留まりよく進めることが可能である。

こうした特性を実現するためには、実験のための UHV 空間、希釈冷凍機のための断熱真空空間 (Inner Vacuum Can; IVC)、液体ヘリウム空間 (LHe Bath)、液体ヘリウムのための断熱真空空間 (Outer Vacuum Can; OVC)、という 4 つの空間を隔離しつつ、室温と mK に至る STM ヘッドをよりコンパクトに接続しなくてはならない。言い換えると、空間を隔てる壁が必要であるが、4 ケタに渡る温度差の熱絶縁を同時に確保するために、その壁は薄く、長くなくてはならない。本装置ではそのために薄肉ステンレスの折り返し構造や溶接および成形ベローズのひだ状構造を利用している。希釈冷凍機そのものを UHV に対応するように設計したり、冷凍機を縦に貫くアクセス経路を設けることで希釈冷凍機自体の熱勾配を利用して試料をトップ・ローディングしたりする工夫もあるが、そうした方法では特注の希釈冷凍機が必要になり、また STM ヘッドへのアクセス長が長くなるので、装置はより大型化し、試料交換に要する時間も長くなる。それに対して本装置ではデュワーの底が取り外し可能である点以外は、市販品の希釈冷凍機を用いている。

図 2 はこれまでに報告されている主な 1 K 以下の低温で動作する STM 装置の最低温度と磁場についてまとめたものである。UHV としているのは、試料作成のための UHV チャンバーを有し、*in-situ* で試料交換が可能なもの、HV としているのは、UHV 環境での試料作成ができないもので、試料は室温大気中でも安定な試料や、劈開性のあるもの

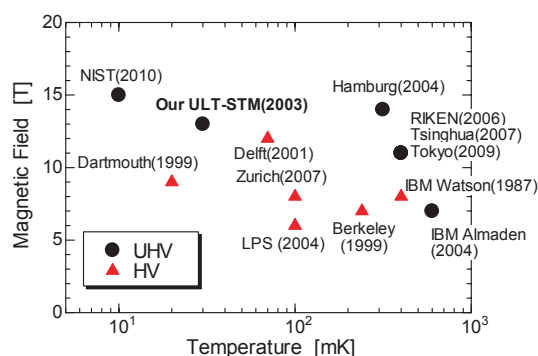


図 2. これまで建設された主な低温 STM 装置。超高真空(UHV)での試料作成に対応した装置を●で、低温環境で実現する高真空(HV)のみ利用したものを▲で示す。我々の ULT-STM[1]で印加可能な最高磁場は、建設当時は 6 T であったが、2010 年に 13 T に拡張した。参考文献：NIST(2010)[2], Hamburg(2004)[3], RIKEN(2006)[4], Tsinghua(2007)[5], Tokyo(2009)[6], IBM Almaden(2004)[7], Dartmouth(1999)[8], Delft(2001)[9], Zurich(2007)[10], LPS(2004)[11], Berkeley(1999)[12], IBM Watson(1987)[13].

に限られる装置である。我々の装置が世界的にみても高性能であることが分かる。

3. グラファイトの表面量子物性

ULT-STM で観測された低温・磁場中の量子物性の一例として、ここではグラファイト表面の STM/S 観測について紹介する。グラファイトは炭素原子の sp^2 軌道が強く共有結合したハニカム格子シート、すなわちグラフェン、が van der Waals 力で弱く積層した構造をしている。グラフェンのハニカム格子は本質的に不純物を含まず、表面は化学的に不活性であるため、グラフェンやグラファイトでは室温大気中ですら原子レベルで清浄な(擬)2次元電子系を最表面に得ることができる。そのため表面を探索する STM のテスト物質として最適な物質といえる。

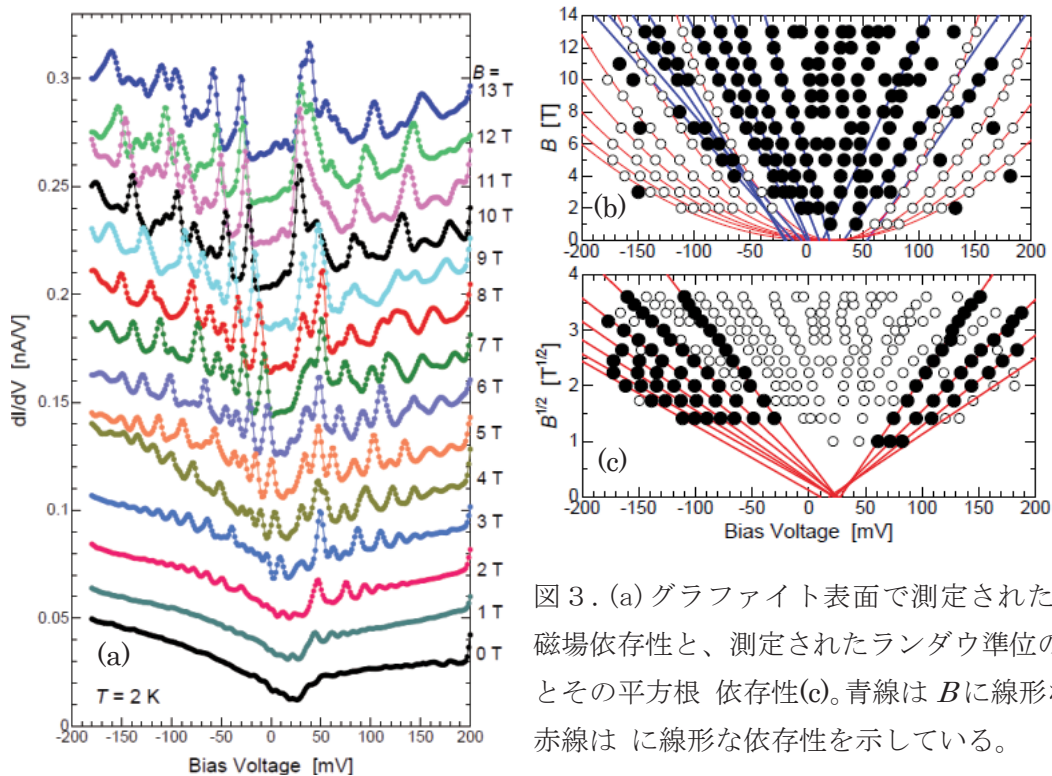


図 3. (a) グラファイト表面で測定された状態密度の磁場依存性と、測定されたランダウ準位の磁場 B (b) とその平方根 依存性(c). 青線は B に線形な依存性を、赤線は に線形な依存性を示している。

この表面でトンネル分光を行ったところ、図 3 (a)に示すような電子状態密度が得られた。縦軸は電子状態密度に比例する微分トンネルコンダクタンス dI/dV 、横軸は探針に対するグラファイト試料の電位差であり、 $V=0$ mV を E_F とするエネルギーに対応している。このとき、ゼロ磁場ではゆるやかな V 字型の状態密度が得られるが、磁場中ではピーク構造が現れているのがわかる。このピーク構造は高磁場ほど顕著になり、各ピークのエネルギーは E_F を基準に磁場と共に大きくなる。また E_F 近傍に磁場によってそのエネルギーがほとんど変化しないピークも存在する。理論計算の結果、磁場中で現れる電子状態密度のピーク構造はグラファイトのランダウ準位に対応していることが分かった。しかもそれは、バルク状態に計算されるものではなく、“有限の厚さをもった”グラファイトの“最表面”についてはじめて再現される。このことは、STM/S で観測された状態がバルクではなく最表面の状態であり、グラファイトの厚さというバルクの物性も反映している、という点で興味深い。実際、グラファイト試料の実効的な厚さの違いを反映して、異なる試料では異なるピー

ク構造が観測される。積層欠陥を多く含み、実効的な厚さの薄いグラファイトの方が、ランダウ準位のピーク数は多く、そのスペクトルも複雑であるが、結晶性が高く無限の厚みをもつと期待される単結晶グラファイト表面ではピーク数は少なく、状態密度の構造もシンプルになる。また、 E_F 近傍で磁場によってエネルギー値があまり変化しない準位は、ランダウ指数が $n=0, -1$ と表現されるグラファイトに固有のランダウ準位と考えられる。これは巨大な反磁性などグラファイトの特徴的な物性の起源としても古くから提案されてきたが、STM/S を用いた本研究によってはじめて実験的に観測された[14]。

状態密度に現れるピークがランダウ準位に対応していることは、電子状態の空間分布にも観測される。図 4 は $B=6$ T の磁場下でランダウ準位のエネルギー(a)とその中間のエネルギー(b)で観測された、原子スケールの欠陥周りの dI/dV の空間分布である。明るい部分がより高い dI/dV 値、すなわち状態密度に対応している。このようにランダウ準位(a)では電子が局所的なポテンシャルに関係なく広がっているのに対して、ランダウ準位

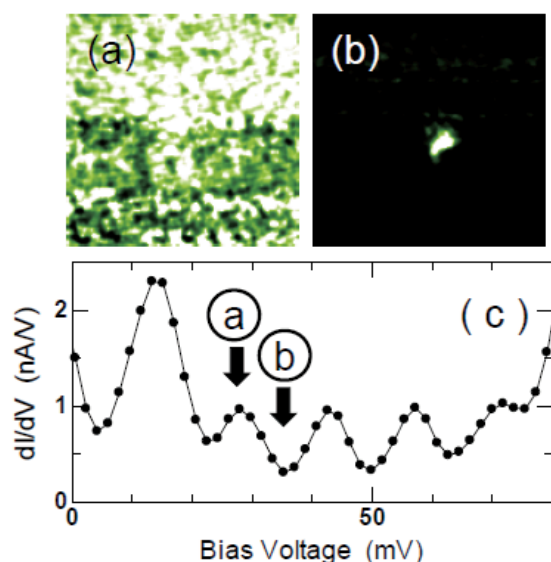


図4. $B = 6$ Tにおけるグラファイト表面の状態密度スペクトル(c)と、 $V = 28$ mV (a)、 35 mV (b)における表面の欠陥周辺 80×80 nm²の状態密度の空間分布。(a)はランダウ準位のエネルギー、(b)はその谷のエネルギーにおける状態密度の分布に対応し、表面欠陥のつくるポテンシャル周りへの局在(b)と、それが解けた状態(a)を示している。

の谷間のエネルギー(b)ではポテンシャルを感じて局在する。この局在は電子の磁気長程度の大きさをもっており、磁場を大きくすると局在半径は小さくなる。こうしたエネルギーや磁場で変化する局在の様子は、量子ホール効果のミクロなメカニズムとして提案されている局在状態と拮がった状態に対応していると考えられる[15][16]。バルク物質であるグラファイトでは電気伝導度すなわちマクロな物性としては、量子ホール効果は観測されていないが、STM/Sを用いた表面の局所的な測定においては、その痕跡をつかむことができる。

また興味深いことに、測定されたランダウ準位の磁場依存性を詳細に検討すると、ランダウ量子化するグラファイト表面のキャリアには少なくとも3種類存在することが分かる。一つ目は磁場に対して明確な依存性をもたないキャリアで、バルクのグラファイトの複雑なバンド構造を反映したものと考えられる。二つ目は磁場に線形な依存性

を示すキャリア(図3(b))で、これは通常のSFとして理解できる。それらに対して、もうひとつは磁場の平方根に対して線形な依存性を示す(図3(c))。傾きから求まるフェルミ速度 v_F やランダウ指数 n 依存性も含めて、このキャリアは単層グラフェンにおけるDFと同じ性質をもつことが分かる。このDFは無限の厚さをもつと考えられる単結晶グラファイト表面にも観測されるので、DFがグラファイト表面に本質的に存在していることが示唆される。バンド構造からは、グラファイト中にはSFと共にDFが共存していることが分かるが、グラファイトが2層周期の積層構造をもつために、表面ではDFが優先的に局在する。STM/Sによる測定でグラファイト表面にDFが観測されたのは、やはり表面固有の物性といえる。

4. 最後に

このようにグラファイト表面で量子ホール効果につながる2次元電子物性や、グラフェンにおけるDFの性質が観測されることは非常に興味深い。しかしグラファイトはあくまで擬2次元物質であり、観測されたのは表面という特殊なトポロジにおける物性である。2次元系における量子物性の直接観測のためには、グラフェンについての物性測定が望まれる。量子ホール効果をはじめ、これまで盛んに研究されてきた2次元電子系は、電子親和力の異なる半導体を積層したヘテロ界面における電子の束縛状態を用いたもので、電子の供給源として本質的に不純物を含むことに加えて、表面から100 nm程度深いところに形成されるので、STM/Sによる局所的な測定はほぼ不可能であった。それに対して炭素の単原子層シート = グラフェンは文字通りの2次元系であり、基板表面に安定して得られるので、基礎科学の対象としても、また将来の電子デバイスへの応用としても、非常に有望な物質である。グラファイトに関する知見をベースに、我々は現在、グラフェンを舞台とした新奇な物性のSTM/S測定、伝導度測定を行って

いる。

ここで紹介した ULT-STM の建設、グラファイトの表面電子状態の測定は、神原 浩 博士(信州大学)、新見 康洋 博士(物性研究所)らとの共同で進めたものである。また本研究は液体ヘリウムなくしては到底成り立たない。最後になったが、寒剤の安定供給に尽力して下さっている東京大学低温センター教職員の皆様に、この場を借りて改めて御礼申し上げたい。

参考文献

- [1] H. Kambara, T. Matsui, Y. Niimi, and H. Fukuyama: Rev. Sci. Instrum. **78**, 073703 (2007); T. Matsui, H. Kambara, I. Ueda, T. Shishido, Y. Miyatake, and H. Fukuyama: Physica B **329**, 1653 (2003); 神原浩、松井朋裕、福山寛: 固体物理 **41**, 25 (2006); 松井朋裕、神原浩、新見康洋、福山寛: 真空 **49**, 659 (2006).
- [2] Y. J. Song, A. F. Otte, V. Shvarts, Z. Zhao, Y. Kuk, S. R. Blankenship, A. Band, F. M. Hess and J. A. Stroscio: Rev. Sci. Instrum. **81**, 121101 (2010).
- [3] J. Wiebe, A. Wachowiak, F. Meier, D. Haude, T. Foster, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger: Rev. Sci. Instrum. **75**, 4871 (2004).
- [4] T. Hanaguri: J. Phys.: Conf. Series **51**, 514 (2006).
- [5] Y-S. Fu, S-H. Ji, X. Chen, X-C. Ma, R. Wu, C-C. Wang, W-H. Duan, X-H. Qiu, B. Sun, P. Zhang, J-F. Jia, and Q-K. Xue: Phys. Rev. Lett. **99**, 256601 (2007).
- [6] N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, N. Takagi, Y. Takada, J. Miyawaki, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, and M. Kawai: Phys. Rev. Lett. **102**, 167203 (2009).
- [7] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, D. M. Eigler: Science **306**, 466 (2004).

- [8] D. V. Pelekhov, J. B. Becker, and G. Nunes, Jr.: Rev. Sci. Instrum. **70**, 114 (1999).
- [9] M. D. Upward, J. W. Janssen, L. Gurevich, A. F. Morpurgo, L. P. Kouwenhoven: Appl. Phys. A **72**, S253 (2001).
- [10] A. E. Gildemeister, T. Ihn, C. Barengo, P. Studerus, and K. Ensslin: Rev. Sci. Instrum. **78**, 013704 (2007).
- [11] K. R. Brown, L. Sun, and B. E. Kane: Rev. Sci. Instrum. **75**, 2029 (2004).
- [12] S. H. Pan, E. W. Hudson, and J. C. Davis: Rev. Sci. Instrum. **70**, 1459 (1999).
- [13] A. P. Fein, J. R. Kirtley, and R. M. Feenstra: Rev. Sci. Instrum. **58**, 1806 (1987).
- [14] T. Matsui, H. Kambara, Y. Niimi, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama: Phys. Rev. Lett. **94**, 226403 (2005).
- [15] Y. Niimi, H. Kambara, T. Matsui, D. Yoshioka, and H. Fukuyama: Phys. Rev. Lett. **97**, 236804 (2006), Physica E **34**, 100 (2006).
- [16] Y. Niimi, H. Kambara, and H. Fukuyama: Phys. Rev. Lett. **102**, 026803 (2009), Physica E **40**, 1298 (2008).

著者紹介



氏名： 松井 朋裕

専門分野：表面量子物性



氏名： 福山 寛

専門分野：低温物理学

半導体を用いた励起子ポラリトン凝縮の研究

国立情報学研究所¹、理学系研究科・物理学専攻²、

工学系研究科・光量子科学研究センター³

堀切 智之^{1, 3}、山本 喜久^{1, 3}、五神 真^{2, 3}

現在の高度な微小デバイス製造技術によって、半導体微小光共振器と量子井戸などのナノ構造が基礎物理研究で用いられている。共振器光子と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、擬似的に新しい粒子（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。励起子ポラリトンは励起子単体と比較した場合、光成分による非常に軽い有効質量をもつため、ボーズ・アインシュタイン凝縮（BEC）の臨界温度が高くなり容易に凝縮体の生成を達成できる利点を持つ。また半導体試料外部に漏れ出すフォトルミネッセンスは、内部ポラリトンを直接反映するため、凝縮体の性質を強いフォトルミネッセンス光の測定で行える。ここでは、最近の励起子ポラリトン凝縮に関する我々の研究概略を述べる。

1. 励起子ポラリトン

DVDやBlu-rayディスクの読み出し用に使われている半導体レーザーが示すように、半導体は光の発生装置として広く現代社会で用いられている。レーザーは、電気的もしくは光学的な手法で伝導帯に励起された電子が価電子帯に落ちる際にそのエネルギー差に等しい波長の光を放出するが、励起状態にある粒子数が増加し基底状態数よりも大きくなる反転分布が達成されると閾値をむかえ、レーザー発振を起こす。励起子ポラリトンにおいては、そのような反転分布が不要なくレーザー動作をむかえる、つまり電気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。励起子ポラリトンとは、励起子と光とが共鳴し互いにエネルギーを遣り取りしあう重ね合わせ状態を擬似的に粒子と見なした場合の名前であるが、その励起子と結合する光を用意するために、共振器構造を作成する必要がある。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（distributed Bragg reflector）、その構造を向かい合わせれば、光の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、先にの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)という基礎物理研究への適用という側面がある。

2. 励起子ポラリトン凝縮

BECはその名に冠されているように、二人の物理学者にその起源がさかのぼる。ボーズ粒子（例、光子、 4He ）、フェルミ粒子（例、電子、 3He ）というように素粒子のカテゴリの1つに名前を残す Bose と、Bose 統計を適用すると基底状態への

巨視的数の粒子集中（凝縮）が起きることを予言した Einstein である。このボーズ・アインシュタイン凝縮は 1995 年に原子物理の分野で達成された[2,3]。次いで、21 世紀に入ってから励起子ポラリトン系においても凝縮体の生成が実現した[4,5]。

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て現れる。マイクロ共振器中における共振器 Q 値（およそ何回光が外部に漏れる前に共振器内を周回できるか示す値）は、10 の 3 乗から 4 乗であり、共振器内光寿命はピコ秒オーダーとなりポラリトンも同程度になる。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ないとの議論もあり、熱平衡 BEC の理論が単純に適用できないと考えられる。凝縮を達成した系の分布を測定し、熱平衡に達すると主張する論文もあるのだが[5]、依然として懐疑的な見方もある。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[6,7]。以下では、最近の我々のポラリトン凝縮研究について述べる。

3. 励起子ポラリトン実験

ガリウムヒ素量子井戸励起子の束縛エネルギーはおよそ 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[8,9,10]。試料から発生する光は、クライオスタット外部の光学系で集光され、分光器とそれに付属した CCD カメラにて検出される。図 1 に凝縮閾値より励起密度が下の領域で測定したフォトルミネッセンス (PL) エネルギー温度依存性をプロットする。低温 10K においては、励起子-共振器間のエネルギー差（デチューニング）がほ

ぼ 0 になっており、それによって新しい状態上方

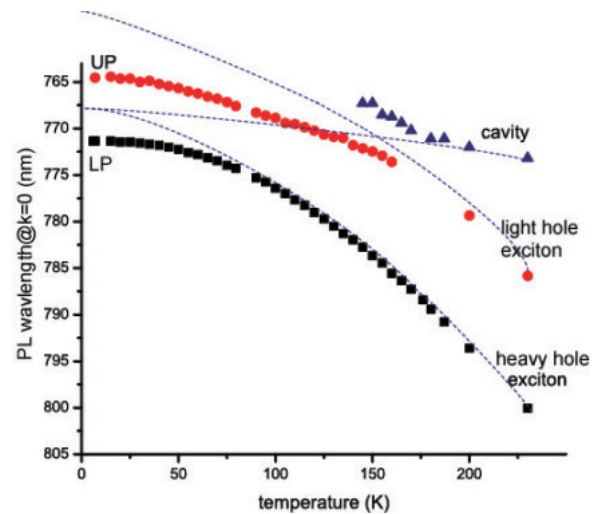


図 1. PL エネルギー温度依存性。

ポラリトン (upper polariton) と下方ポラリトン (LP, lower polariton) が形成されている。ガリウムヒ素量子井戸は 1 枚ではおよそ 4meV のエネルギー分裂を起こすのだが、この試料では 12 枚の量子井戸を用いており結果として枚数の平方根に比例した分だけエネルギー分裂が大きくなり、約 14meV (約 7nm) となっている。

温度上昇させていくと、励起子、共振器ともにエネルギーレッドシフトが起きるが、励起子のシフト量がより大きい結果的にデチューニングが大きくなる。150K では、デチューニングは 20meV 以上でありポラリトンはもはや形成されていないと考えられる。一方でこのくらいの温度では軽い正孔による励起子と共振器との強結合が見られているようだが、それも 200K に達するまでには弱結合へと至る。この弱結合領域とは、共振器-励起子の強結合によるポラリトン形成が起きないで、共振器エネルギーは完全に分離している。この温度で励起密度を上昇させていくとある点で閾値をむかえ、レーザー動作を始める(図2)。つまり同じ試料を用いても、温度を変化させることで低温でのポラリトン凝縮（ポラリトンレーザー）から高温での通常のレーザーといった両方の振舞いを観察することができる。

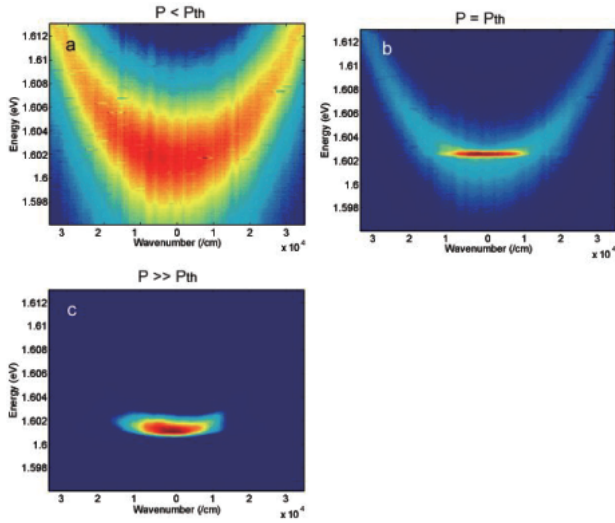


図 2. 200 K におけるレーザー動作の PL 分散関係。a: 閾値下。b: 閾値。c: 閾値遙か上。閾値上でもエネルギーは基底状態にほぼ留まり、ブルーシフトを起こすポラリトン凝縮と対照的な振舞いを示す。

4. 負の分散の観測

これまでポラリトン凝縮では、超流動[11]、量子渦[12]、渦-反渦対形成[10]、Bogoliubov 励起スペクトル[9]、高次相関関数のインコヒーレンス[13]など様々な特徴が観測されてきた。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[6,7]一方、これまで直接 PL による観測はされてこなかった。最近凝縮体エネルギーにレーザー光を打ち込み、もう一つのレーザーとの散乱過程を導入して間接的に負のブランチを観測する研究は報告されたのだが[14]、高エネルギーへの励起が緩和し形成された凝縮体による観測は無く、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 測定に成功した (図 3)。

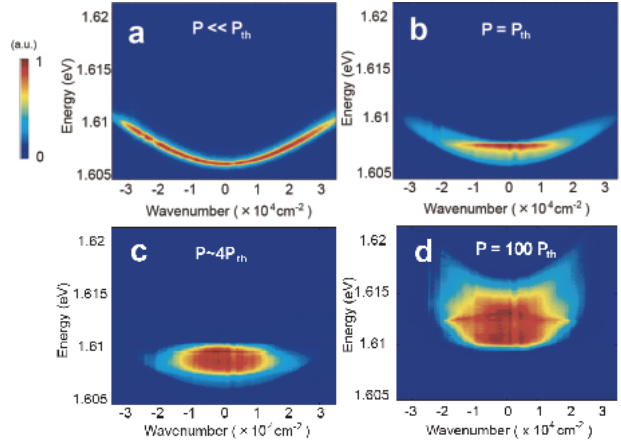


図 3. 10 K におけるポラリトン凝縮の PL 分散関係。a: 閾値下。b: 閾値。c: 閾値の 4 倍。d: 閾値の約 100 倍。励起密度上昇と共にエネルギーブルーシフトを示している。d では明確な負の分散が現れている。

図 3a は閾値下の LP ブランチの PL であり (図 2 の共振器モードと比較して曲率が小さく有効質量が大きい、従って共振器質量よりも遙かに重い励起子との強結合状態にあることがわかる)、基底状態への分布の集中がまだ起きていない。図 3b が閾値での PL 分散図であるが、ここで基底状態への分布の集中が起き、PL 強度がそこだけ極端に大きくなっている。グラフ毎に PL 強度を色で規格化しているが、実際には図 3a と比較して、非線形な強度増加が起きている。励起密度を上げていくと (図 3c)、ポラリトン同士の反発相互作用により系のエネルギーは増加する一方、パルスレーザーによる高エネルギーへの励起から徐々に緩和したポラリトンが基底状態に貯まるため密度が時間変化する事で、凝縮体のエネルギースペクトルが広がって観測される。更に密度を増加させ続けると、クリアな負の分散が現れる (図 3d)。

負の分散が高励起領域でのみ観測される理由としては、次のように考えられる。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。しかし遙かに高い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る。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。

5. まとめ

励起子ポラリトン凝縮は、その短寿命による非平衡性のために取り扱いの難しい研究対象であるが、近年の理論研究で例えば平衡 BEC において Bogoliubov 理論での取り扱いにより線形近似できる励起スペクトルは、非平衡開放系を取り扱う Gross-Pitaevskii 方程式では必ずしも線形にならず、平坦な領域や二次曲線近似できる領域がありえる事が示されるなど進展が見られる。熱平衡でない BEC（それがポラリトン凝縮を BEC と呼ぶとしばしば批判される理由と考えるが）という事実が、欠点ではなく、非平衡系の豊富な物理の研究対象としてのおもしろさを備えていると考えることも出来る。このような状況下で、電子-正孔-光系における様々な相のクロスオーバー理論研究など[15,16]の進展が出始めており、実験検証との比較はとても興味深いトピックである。

参考文献

[1] A. Imamoglu, R. J. Ram, S. Pau, and Y. Yamamoto, Phys. Rev. A 53, 4250 (1996).
 [2] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell,

Science, 269, 198 (1995).

[3] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, and W. Ketterle, Phys. Rev. Lett. 75, 3969 (1995).

[4] H. Deng, G. Weihs, C. Santori, J. Bloch, and Y. Yamamoto, Science, 298 199 (2002)

[5] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymanska, R. Andre, J. L. Staehli, V.

Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and Le Si Dang, Nature 443, 409 (2006)

[6] M. Wouters, M. and I. Carusotto, Phys. Rev. Lett. 99, 140402 (2007).

[7] J. Keeling, P. R. Eastham, M. H. Szymanska, and P. B. Littlewood, Phys. Rev. B 72, 115320 (2005)

[8] C. W. Lai, N. Y. Kim, G. Roumpos, H. Deng, M. D. Fraser, T. Byrnes, P. Rechter, N. Kumada, T. Fujisawa, and Y. Yamamoto, Nature 450, 529 (2007)

[9] S. Utsunomiya, L. Tian, G. Roumpos, C. W. Lai, N. Kumada, T. Fujisawa, M. Kuwata-Gonokami, A. Löffler, S. Höfling, A. Forchel, and Y. Yamamoto, Nature Physics 4, 700 (2008).

[10] Georgios Roumpos, Michael D. Fraser, Andreas Löffler, Sven Höfling, Alfred Forchel and Yoshihisa Yamamoto, Nat. Phys. 7, 129 (2010)

[11] A. Amo, D. Sanvitto, F. P. Laussy, D. Ballarini, E. del Valle, M. D. Martin, A. Lemaitre, J. Bloch, D. N. Krizhanovskii, M. S. Skolnick, C. Tejedor, and L. Vina, Nature 457, 291 (2009)

[12] K. G. Lagoudakis, M. Wouters, M. Richard, A. Baas, I. Carusotto, R. André, Le Si Dang and B. Deveaud-Plédran Nat. Phys. 4, 706 (2008)

- [13] T. Horikiri, P. Schwindmann, A. Quattropani, S. Hofling, A. Forchel, and Y. Yamamoto, Phys. Rev. B 81, 033307 (2010).
- [14] V. Kohnle, Y. Leger, M. Wouters, M. Richard, M. T. Portella-Oberli, and B. Deveaud-Pledran Phys. Rev. Lett. 106, 255302 (2011).
- [15] K. Kamide, T. Ogawa, Phys. Rev. B 83, 165319 (2011)
- [16] M. Yamaguchi, K. Kamide, T. Ogawa, and Y. Yamamoto, New journal of Physics 14, 065001 (2012)

著者紹介



氏名 堀切 智之

専門分野：量子光学、量子情報

国立情報学研究所山本研研究員、

東京大学工学系研究科光量子科学研究セ

ンター連携研究員



氏名 山本 喜久

専門分野：量子光学、量子情報

国立情報学研究所教授

スタンフォード大学応用物理学科・電気
工学科教授

東京大学工学系研究科光量子科学研究セ
ンター連携研究員

最先端プログラム量子情報処理プロジェ
クト中心研究者。本プログラムにおいて、
一部を光量子科学研究センターで五神グ
ループと共同実施。



氏名 五神 真

専門分野：光物性、量子エレクトロニク
ス、量子光学

東京大学理学系研究科物理学専攻教授

同、工学系研究科附属光量子科学研究セ
ンター、センター長

層状物質による電気二重層トランジスタの研究

工学系研究科・物理工学専攻、工学系専攻科・量子相エレクトロニクス研究センター
張 奕勁、叶 劍挺、岩佐 義宏

電界効果トランジスタとは、電圧によって固体表面でのキャリア数を変化させることで、電流をスイッチングしたり増幅したりする、現代 IT 社会の基幹デバイスである。この素子が初めて発明されたのは、半世紀以上前の 1960 年のことであったが、その時から物理学者は、電界効果トランジスタの原理を使って、単なるスイッチングを超えた機能を創出できないかと夢見てきた。最近、半導体・電解質界面に自己組織的に形成される電気二重層をゲート絶縁膜の代わりに用いる電気二重層トランジスタによって、半導体を超伝導に転移させるなどの電界誘起相転移が可能になってきた。本稿では、電気二重層トランジスタの原理と関連する最近の研究成果について報告する。

1. 電界効果トランジスタ

パーソナルコンピュータや携帯電話をはじめとする電子機器の心臓部は集積回路であるが、集積回路は無数の電界効果トランジスタ(FET)から構成されている。FET は電流の流れやすさ(伝導度)を電圧によって制御するスイッチング素子である。FET の構造は図 1 のとおりであり、チャンネル半導体材料とゲート電極でキャパシタ構造を実現している。このキャパシタに電圧を印加することによってチャンネル中に電荷を蓄積し、チャンネルの伝導度を変化させることでスイッチの ON と OFF を切り替えている。

従来の FET は、半導体チャンネル材料は Si を、ゲート絶縁膜材料は SiO_2 を中心とした材料で構成されているが、高性能化、低消費電力を目的として様々な材料が導入されてきた。中でも、高い誘電率を有するいわゆる high- k 材料や、メモリー機能を目的として検討されている強誘電材料は、蓄積電荷量の増加をもたらすため、これによって半導体の新たな機能を創出できるのではないかと期待されてきた。

実際、2000 年前後には、これらの材料をゲート絶縁膜として用いることにより、チャンネル材料に使用した銅酸化物の電界誘起超伝導を実現した報告が相次いでなされた[1]。これらは、化学的なド

ーピングにより超伝導直前のキャリア数を持つ状態を実現し、そこに電界効果によってわずかなキャリアを加算し超伝導を実現したものであった。しかし、この方法は化学的なドーピングが可能な物質に限られており、この手法を様々な物質に展開したり新規超伝導の探索に用いるという方向にはなかなかつながらない。したがって、従来の FET の機能を超えた電界による電子相制御を目的とする場合、絶縁体材料の根本的な革新が必要である。

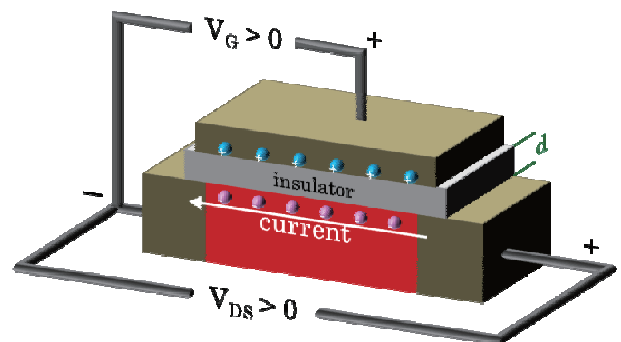


図 1: 電界効果トランジスタの模式図

チャンネル半導体(赤)の両端に二つの金属(黄土色)電極(ソース、ドレインと呼ぶ)と、上部に誘電体を挟んで一つの金属電極(ゲートと呼ぶ)が繋がっている。上部電極と半導体をキャパシタとみなすことができ、両者の間に電圧を印加することで半導体表面に電荷誘起をして伝導度を大幅に変化させることができる。

2. 電気二重層トランジスタ

そこで我々が注目しているのは電気二重層キャパシタで、これは二次電池の電極表面に形成されているものと同じである。このキャパシタはイオンを含む液体(電解液やイオン液体)と固体の界面に形成される電気化学的なキャパシタであり、イオンの半径が極板間距離に対応し、数Å~1 nm という非常に狭い極板間距離を持つキャパシタである。電気二重層トランジスタ(EDLT)と呼ばれる FET は、この二次電池の電極の一方を半導体に置き換えた構造をしている(図 2)が、これにより静電容量が飛躍的に増大した。図 3 は、様々なゲート絶縁膜を用いて作製した有機半導体ルブレ単結晶 FET における、伝導度のゲート電圧依存性をまとめたものである。”This work”と記された EDLT では、特性がほぼ垂直に立っており、既存の FET よりもはるかに小さなゲート電圧で高い伝導度を実現できることがわかる[2]。

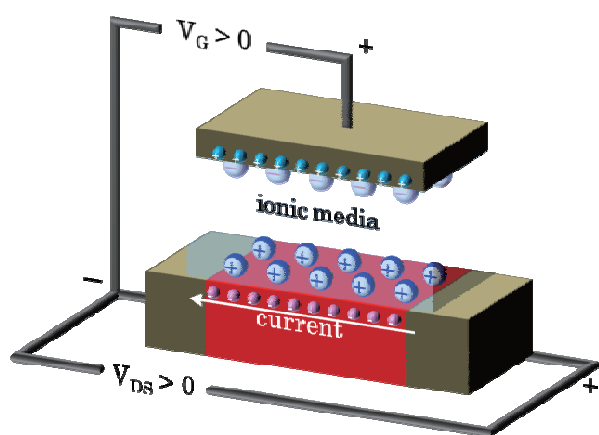


図 2：電気二重層トランジスタの模式図

誘電体としてイオンを含む液体(電解液やイオン液体)を使用した FET である。キャパシタ部分に電圧を印加すると液体中のイオンが半導体表面に移動し、電気二重層キャパシタを形成する。このキャパシタの極板間距離はイオン半径程度と非常に小さいため、わずかな電圧印加でも半導体の伝導度を劇的に変化させることができる。

3. 電気二重層トランジスタの新機能

EDLT の巨大な静電容量がもたらす電荷の密度

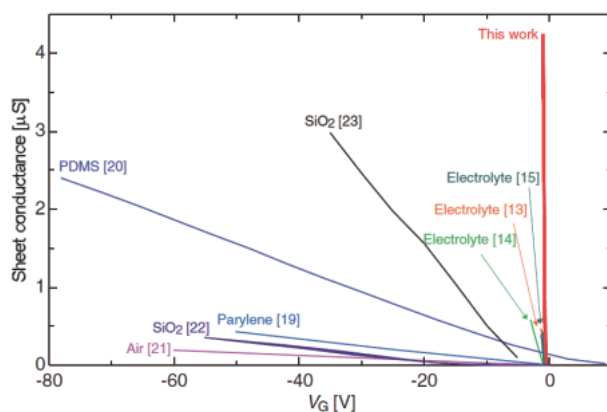


図 3：ルブレ FET の伝導度の電圧依存性

参考文献[2]より引用。電解質やイオン液体を使用することでわずかな電圧でも大きな伝導度の変化を引き起こすことができる。

は従来の FET の最高値よりも更に 1 桁以上高い。具体的には、最も普及している誘電体に SiO₂ を使用したものは ~ 10¹² /cm²、高誘電体 HfO₂ では ~ 10¹³ /cm² であるが、EDLT では 10¹⁴ /cm² を優に超えることができる。これらの値がどのような意味を持つのであろうか？図 4 は様々な物質の電荷密度を変化させ、その物質が絶縁体・半導体・金属へ変化してゆく過程で、超伝導を含めた特異な電子状態がどのように現れるのかをまとめたものである[1]。10¹² ~ 10¹³ /cm² 程度では一様に半導体的な電子状態であるに対し、10¹⁴ /cm² を超えるあたりから各物質特有の特異な電子相が出現することがわかる。これは非常に重要なことを示唆して

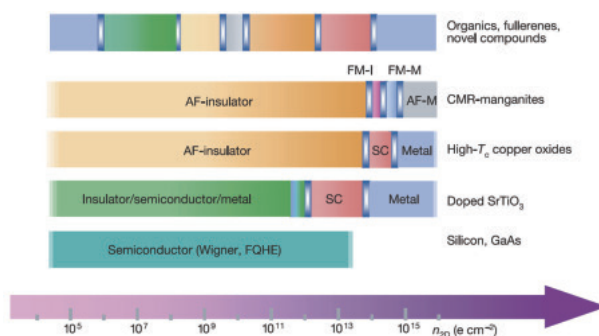


図 4：多様な物質の電子相の電荷密度依存性
参考文献[1]より引用。様々な物質において 10¹⁴ ~ 10¹⁵ /cm² 程度の電荷密度で異なる電子相が出現できることがわかる。

いる：EDLT 構造を用いて電荷を誘起すれば電界効果相転移が実現できる。元来電荷密度を介した電子相の制御は化学ドーピングによって結晶に“不純物”を導入することで実現されてきた。しかし、不純物が存在していることに加え結晶構造自体が変化する、といった問題点が必然的に発生する。電界効果を用いればそのような心配はなく純粋に電荷密度だけを変化させることができる。EDLT は相転移の研究に非常に有効な新手法であると言える。

EDLT を用いた電界効果相制御の研究は既に始まっている。最初の成功は酸化亜鉛(ZnO)の絶縁体–金属転移である[3]。その後チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)や窒化塩化ジルコニウム(ZrNCl)の超伝導転移が観測され、最近になって化学ドーピングでは超伝導を示さないタンタル酸カリウム(KTaO_3)が電界効果によって超伝導体転移することも発見された[4]。また、超伝導のみならず強磁性相[5]やモット絶縁体相[6]の制御も実現されており、今後様々な物質の多様な電子相への応用が期待されている。

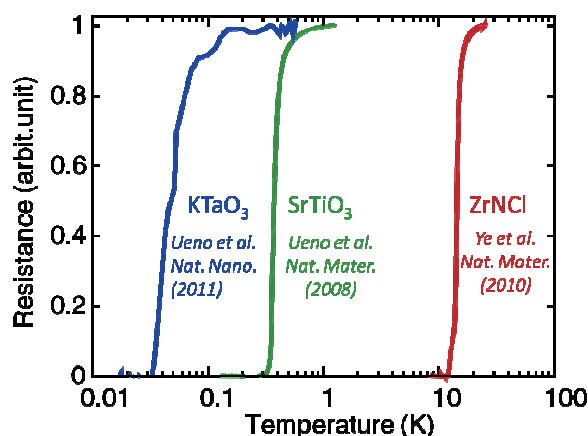


図 5：EDLT による電界誘起超伝導
化学ドーピングによって超伝導を示す物質(SrTiO_3 や ZrNCl)のみならず、超伝導体として認識されていなかった KTaO_3 でも電界誘起超伝導転移が観測された。

4. 新たなチャネル物質の候補

これまで述べたように、EDLT は低電圧駆動と

高蓄積電荷量を実現するデバイスとして期待がかかるだけでなく、電子相制御へも応用できる。それなら、この二つの方向性を同時に満足してくれるチャネル物質はないだろうか？

EDLT のチャネル物質に要求される性能は何であろうか？チャネルに蓄積される電荷はチャネル物質表面の極めて薄い領域 ($\leq 1 \text{ nm}$) にだけ存在するため、この表面が原子レベルで平坦であればある程好ましいと考えられる。平坦面を得ることは通常では必ずしも容易でないが、層状物質は、比較的簡単に原子平坦面が得られる物質として知られている。特に、グラファイト結晶をスコッチテープによって劈開して、単層グラフェンが得られることが確立した現在[7]、この手法をグラファイトと同様ファンデルワールスギャップを持つ様々な層状物質に適用するのは、チャネル物質探索の第一歩ではないだろうか。

そこで我々は、遷移金属カルコゲナイド(TMD)と呼ばれる一群の物質に着目した。TMD に属する物質は構成元素の種類に依らず図 6 のような層状構造をしている。おもしろいことに、構成元素をちょっと変えるだけで半導体から金属に変わったり、更には多様な電子相(電荷密度波や超伝導等)が互いに競合しあったり共存したりするため、相制御を行うにも持って来いである。

数ある TMD の中でまず注目したのは二硫化モリブデン(MoS_2)である。相制御の観点からすると、この物質は化学ドーピングによって超伝導を示す[8]。また、バンドギャップ(1.3eV)が存在するためにスイッチング素子としても使用することができる[9]。この MoS_2 という物質、実はグラフェン同様身近な物質である。固体の潤滑剤として 100 年近い歴史があり、現在でも建設機械の摺動部や車のブレーキ材料、エンジンオイルやブレーキオイルの分散剤に使用されている。エンジンオイルから取り出した成分に乾電池を繋いだら計算機の代わりになったり超伝導を示したりする、ちょっとワクワクしたりしないだろうか？

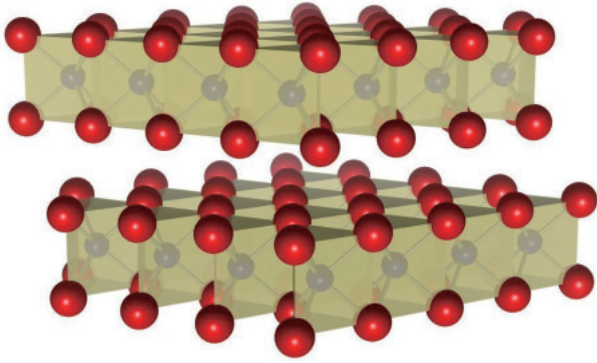


図 6：遷移金属カルコゲナイドの構造
赤と青の球はそれぞれ遷移金属原子とカルコゲン原子を表す。「単層」はカルコゲン－遷移金属－カルコゲンの 3 平面からなっている。単層内では共有結合、層間はファンデルワールス結合で結ばれている。

5. 二硫化モリブデンのデバイス特性

少し話が遡るが、二次電池とのアナロジーから想像されるように、EDLT で形成される電気二重層キャパシタにかかる電圧が大きくなると極板・イオン間で電気化学反応が生じてしまい、これが EDLT に印加できる電圧の上限を決めている。この電圧のことを電位窓と呼び、活性化エネルギーと関係している。温度を下げると活性化エネルギーが小さくなるので、電位窓が大きくなりより大きな電圧を印加することができる。室温では 1V～2V しか印加できないのに対し、200 K 程度まで冷却すると 3V 程度まで印加できるようになる。高々 1V しか変化していないが、室温に比べて倍近くになっているとみると、その変化は大きい。

上述のように温度を下げることで活性化エネルギーが低下するため、試料と液体の反応も抑制できる。基礎研究の段階では、これら余計な因子は排除できることが好ましい。そのため、私たちの研究は液体窒素や液体ヘリウムといった寒剤を用いて試料を冷却し測定している。

我々は、グラフェンで用いられている方法によって MoS_2 をチャンネル半導体に用いた EDLT を作製した。まず、購入した単結晶から 20 nm 程度の厚みまで劈開した単結晶を、絶縁性基板に貼り付

け、そこに、電子線描画装置を用いて Ti/Au の電極を作製した。そこにイオン液体を滴下することによって EDLT が完成する。

MoS_2 -EDLT の典型的な伝達特性（伝導度とゲート電圧の関係）を図 7 に示す。ゲート電圧 V_G を正に印加すると電子が、負に印加すると正孔が蓄積するが、両方とも MoS_2 のシート伝導度が立ち上がっていることがわかる。すなわち、 MoS_2 は、電子・正孔どちらのキャリアを蓄積してもチャンネルをスイッチ ON することができることがわかる。このような特性を両極性（Ambipolar）伝導と呼ぶ。 MoS_2 が半導体として研究された例は決して多くないが、これまでの研究はすべて n 型特性に関するもののみに限られており、正孔伝導が報告されたのは今回の例が初めてである[10]。イオン液体を垂らして電圧をかけるだけで、これまで観測されたことがなかった正孔電流が簡単に観測されたことは、本手法の利点を明確に示す例の一つであろう。両極性については、すでに有機半導体 FET の両極性動作を発光デバイスへの応用する研究も進められている[11]。 MoS_2 については、特有のバンド構造を生かしたバレートロニクスへの展開も期待される[12]。

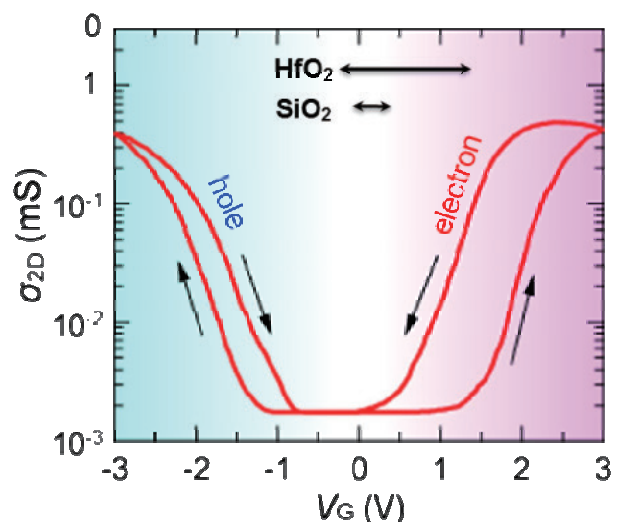


図 7： MoS_2 -EDLT の動作特性

参考文献[10]より引用。電子誘起、正孔誘起いずれの場合にもスイッチを ON できる。 MoS_2 の正孔による伝導を確認したのは本研究が初めてである。

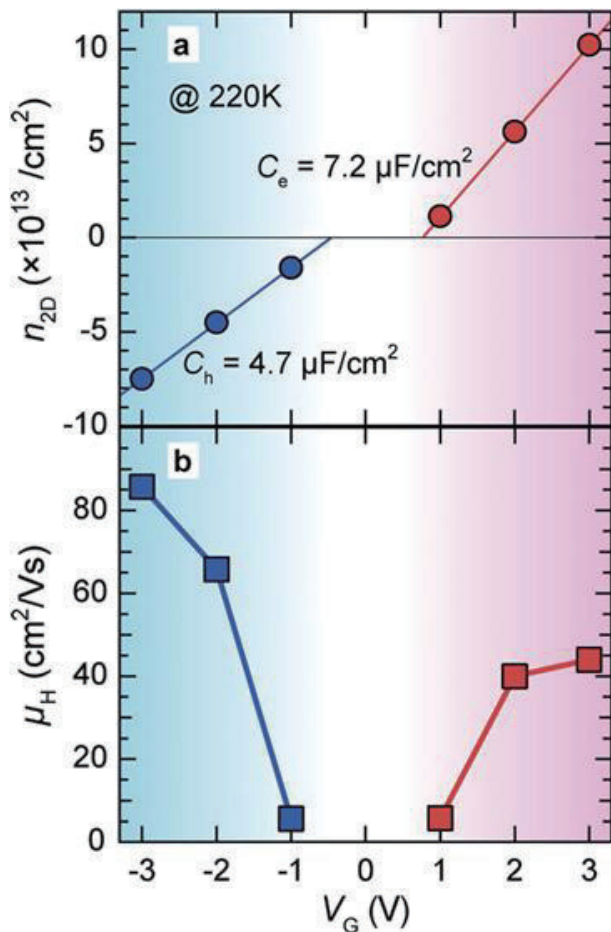


図 8 : MoS₂-EDLT のホール効果測定
参考文献[10]より引用。液体ヘリウムで冷却した超伝導磁石を使用して測定を行った。(a)電荷密度、(b)電荷の易動度の電圧依存性。赤が電子、青が正孔を表す。

ホール効果によって得られたキャリア数と易動度の V_G 依存性を図 8 に示す。キャリア数と V_G の線形の関係から EDL の静電容量が求められるが、電子蓄積と正孔蓄積に異なっているという特徴がみられる。これは、電子と正孔の蓄積に主要な役割を果たすのが、イオン液体のカチオンとアニオンと異なるために現れる EDLT 特有の現象と考えられる(図 8 a)。易動度は、電子、正孔ともに有機物と比べて 2 桁大きい値が確認された(図 8 b)。

3V 程度の V_G でも予想通り $10^{14} /\text{cm}^2$ という非常に大きな電荷密度を示しており(図 8 a)、相転移が期待できる。実際に電荷を誘起した状態で試料を冷却したところ、図 9 のように印加電圧が高い時、すなわち電荷密度が高い時に温度低下に伴っ

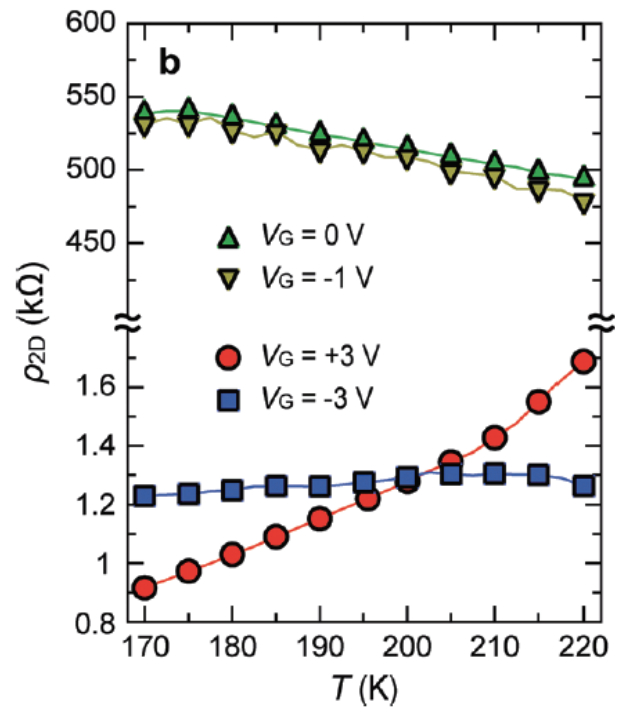


図 9 : MoS₂ の電界誘起絶縁体－金属転移
参考文献[10]より引用。 V_G の正負に関係なく高電圧時に金属的な振舞が観測された。

て抵抗値が減少する金属的な振舞が観測された。

6. 今後の展開

最近、EDLT 素子の安定性を向上させ測定装置の最低温(2K)までの冷却が可能になったため、正の V_G により電子蓄積した状態で冷却しながら抵抗値の温度依存性を測定したところ、オンセット 11 K、ゼロ抵抗 8 K の超伝導が現れた。この T_c はアルカリ金属をドーブした MoS₂[8]よりも高い値で、電界効果は、化学的な手法で得られる T_c よりも高い値を得られることを示している。キャリア数の詳細な調整により、電子相図を作製したところ、化学的な手法ではアクセスできないキャリア数領域に T_c の最高値があることが明らかになっている。一方、正孔蓄積によっても金属状態が実現されており(図 9)、正孔ドーブによる超伝導も大いに期待される。

EDLT は、 10^{12} cm^{-2} 程度のキャリア数制御で実現可能な電流スイッチなどの半導体機能と、 10^{14} cm^{-2} 程度あるいはそれ以上のキャリア数が必要と

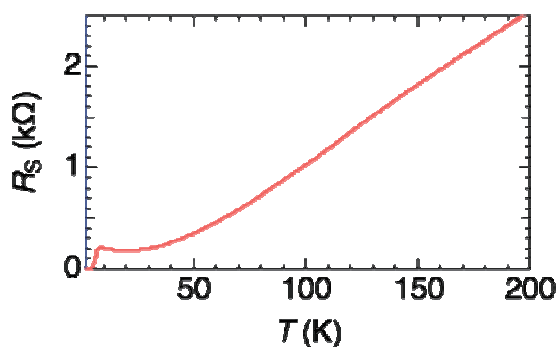


図 10 : MoS₂ の電界誘起超伝導

10¹⁴ /cm² 程度の電子電荷密度を蓄積した状態のまま、試料を冷却。11 K 程度で超伝導が発現した。

される超伝導を、電圧を変えるだけで実現する革新的なデバイスである。まずは、化学的な方法では到達が困難な電子状態・機能の実現、新規超伝導体の発見などへの展開が期待されるとともに、将来的には、電圧による電子相制御を電子デバイスに応用する可能性を検討したい。

参考文献

- [1] C. H. Ahn, J. -M. Triscone, and J. Mannhart: Nature **424** 1015 (2003).
- [2] H. Shimotani, H. Asanuma, and Y. Iwasa.: Jpn. J. Appl. Phys. **46** 3613 (2007).
- [3] H. Shimotani, H. Asanuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and Y. Iwasa: APL **91** 082106 (2007).
- [4] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki: Nat. Mater. **7** 855 (2008), J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, and Y. Iwasa: Nat. Mater. **9** 125 (2010), K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki: Nat. Nanotechnol. **6** 408 (2011).
- [5] Y. Yamada, K. Ueno, T. Fukumura, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, L. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, and M. Kawasaki:

Science **332** 1065 (2011).

- [6] M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa and Y. Tokura, Nature **487**, 459 (2012).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: Science **306** 666 (2004).
- [8] J. A. Woollam, and R. B. Somoano: Phys. Rev. B **13** 3843 (1976).
- [9] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis: Nature Nanotechnol. **6** 147 (2011).
- [10] Y. J. Zhang, J. T. Ye, Y. Mastuhashi, and Y. Iwasa: Nano Lett. **12** 1136 (2012).
- [11] S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, H. Shimotani, T. Yamao, S. Hotta, and Y. Iwasa: Adv. Funct. Mater. **19** 1728 (2009).
- [12] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, J. Feng, Nat. Comm. (2012) doi:10.1038/ncomms1882

著者紹介



氏名：張 奕勁

専門分野 固体物理学



氏名：叶 劍挺

専門分野 固体物理学



氏名：岩佐 義宏

専門分野 固体物理学

磁気力場を用いたタンパク質結晶化

農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・食品生物構造学研究室

中村 顕、大塚 淳、宮園 健一、田之倉 優

生命現象の担い手であるタンパク質の立体構造を精密に決定することは、構造と機能との相関を解明し、創薬や酵素の高機能化などに応用していくために必要不可欠である。X線結晶構造解析によってタンパク質分子の精密な構造モデルを決定するためには、高いX線回折能を有する高品質結晶を取得する必要がある。結晶品質を向上させる方法の一つとして、結晶化の過程で磁場・磁気力場を利用することが知られている。本稿では、強磁場・磁気力場環境下でタンパク質を結晶化させることにより高品質な結晶を得ることを目的とした我々の研究を紹介する。

1. はじめに～タンパク質結晶化とは

生体内反応においてはゲノム DNA などから翻訳されたタンパク質分子がその主たる担い手となっている。タンパク質の機能はその立体構造と強い相関があり、機能を深く理解する上で、各タンパク質の3次元構造を決定することは必要不可欠である。タンパク質は20種類のアミノ酸分子が直鎖状に結合したポリマーであるが、その配列情報（一次構造）から立体構造を正確に予測することは非常に難しい。したがって、X線結晶構造解析や核磁気共鳴などにより実験的に構造決定する必要がある。これまでに立体構造が決定されたタンパク質の情報はPDB（Protein Data Bank）に登録されているが（原稿執筆時の登録数は約8万）、このうち約9割はX線結晶構造解析によるものである。したがって、タンパク質立体構造解析においてはX線結晶学が主流といえる。言うまでもなく、X線結晶構造解析ではタンパク質の結晶が必要となる。良質な結晶は高分解能のX線回折像を与え、高精度な立体構造解析を可能にする。しかし、高品質なタンパク質結晶を得るのは難しく、構造解析のボトルネックとされている。例えば、超高分解能解析と呼ばれるような1 Åを超える分解能の結晶構造は500個に満たない。タンパク質の立体構造を高精度に決定することは、タンパク

質の機能を理解することにおいて非常に有用であると同時に、創薬や酵素の高機能化などの応用研究に重要な基盤情報を提供することとなり社会的な貢献度が高い。そのため、タンパク質結晶の高品質化を目的として、これまでに様々な手法が開発されてきた。

タンパク質結晶化実験には、液体カラムクロマトグラフィーなどにより高純度に精製された標品が用いられる。また、過飽和溶液中から結晶を析出させるため、可能な限り溶液中のタンパク質濃度を高くすることが望ましい。この高濃度タンパク質溶液に対し、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウム、様々な重合度のポリエチレングリコールなどの沈殿剤と呼ばれる化合物を含む溶液（沈殿剤溶液）を混合することで、タンパク質の溶解度を低下させて過飽和タンパク質溶液を作り出し、結晶核の形成と結晶成長を促す。研究対象とするタンパク質ごとに溶解度低下および結晶成長を引き起こしうる沈殿剤の種類・濃度は異なるため、目的タンパク質の結晶を得るには、幅広い結晶化条件の探索が必要となる。そこで、様々な沈殿剤、緩衝液などが混合された市販の結晶化条件スクリーニングキットやタンパク質溶液と沈殿剤溶液との混合に特化した結晶化ロボット（微量分注装置）

を利用し、数千もの条件を探索することが多い。このようにして見出した沈殿剤溶液組成を元にして結晶化条件を最適化し、X 線回折実験に供することのできる結晶を作成する。一般的には一辺が 50~200 μm の大きさを持つ結晶を X 線回折実験に用いる。結晶のサイズが大きくなれば結晶を構成する分子数が多くなり、X 線の回折強度も強くなるため、高分解能の回折像を得るには結晶をできるだけ大きくすることが望ましい。しかし、サイズが大きくなると不均質性が増大する可能性が上がったり、低温回折実験を行う場合の結晶凍結処理時に歪みが発生しやすくなったりすることも考慮する必要がある。結晶化の過程を工夫し、高品質なタンパク質結晶を得る方法としては、アガロースゲル中での結晶化[1]、国際宇宙ステーションでの微小重力環境を利用した結晶化[2]などが知られている。上記の例はいずれも結晶が生成される溶液中の対流を抑制する手法である。ゲル中ではその網目構造からタンパク質分子の移動が制限されている。国際宇宙ステーションでは、物質にかかる重力を遠心力が相殺しており、微小重力環境のもとで密度差に起因する対流が抑制される。物質流動が速い場合、タンパク質分子どうしの衝突が頻発することで結晶核が多量に形成され、結果として小さな結晶が多数析出することになる。その他、誤った分子配向のままタンパク質分子が結晶中に取り込まれやすくなったり、不純物が取り込まれやすくなったりすると考えられる。これらは現在、タンパク質の結晶を低下させる主な要因の一つに挙げられる。したがって対流等の物質移動が抑制された環境では、物質の移動は拡散支配となり、結晶核形成が少なくなることによって単結晶が得やすく、結晶が大型化しやすいと考えられる。さらに、タンパク質分子が正しい配向に修正されながら結晶へと取り込まれることにより、均質な結晶の成長が予想される。以上のようにタンパク質・沈殿剤混合溶液中で物質流動が抑制された環境では、高品質結晶の生成が期待される。

2. 磁場を利用したタンパク質結晶化

この 20 年の間に、微小重力環境を地上において実現し、理想的な結晶成長環境をより簡便に利用するため、重力を磁気力で相殺する方法が開発されてきた[3]。また、タンパク質結晶化における磁場の効果に関しては、(i) 結晶核形成の抑制[4]、(ii) 微結晶の磁場配向[5-7]、(iii) 結晶成長速度の低下[8]、(iv) 結晶品質の向上[9-11]といった報告があり、タンパク質の結晶化への強磁場応用が進められている。均一磁場環境においては、ローレンツ力による対流抑制効果と磁場による溶液の粘性上昇効果があり、勾配磁場環境では、上向き磁気力による自然対流の抑制効果がこれに加わると考えられている[12]。

我々は、物質流動を制御し良質なタンパク質結晶を得ることを目的に、結晶化過程で超伝導磁石が発生する強い磁場と磁場勾配に起因する磁気力を積極的に利用している。本稿で紹介する研究において使用した超伝導磁石 JMTC-15T40 (JASTEC 社製) は、鉛直上向きに最大磁場 15.3 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は最大 1500 T^2/m となる (図 1)。通常は、この超伝導磁石における直径 40 mm の室温ボア内の純水に対する実効重力が $-0.1\text{G} \sim +0.1\text{G}$ となる領域 ($B_z dB_z/dz \leq -1200 \text{ T}^2/\text{m}$) を使用してタンパク質結晶化実験を行っている。以下、磁気力場を利用したタンパク質結晶の高品質化について、最近の研究成果[13]を紹介する。

3. 磁気力場利用によるタンパク質結晶の高品質化

3-1. 実験方法

実験には、当研究室で結晶化条件を決定済みの 15 種類のタンパク質試料を用い、シッティングドロップ蒸気拡散法による結晶化を磁場中および磁場外 (対照実験) において実施した。結晶化温度は 20°C である。磁場中で得られた結晶は対照実

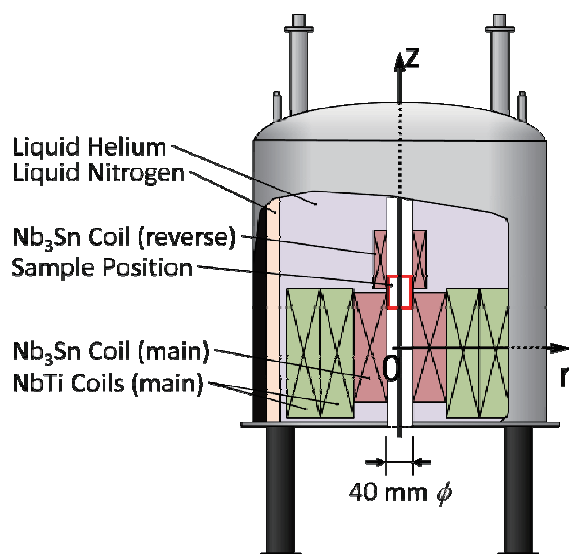


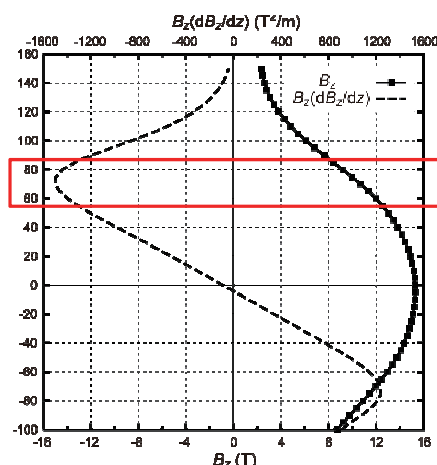
図1. 実験装置概要. タンパク質結晶化実験を行った領域を赤枠で示した。

験で得られた結晶との間で、形状、大きさなどの外観比較を行った。また、結晶をX線回折実験に供し、下記の3つの指標によりその品質を評価した。1つ目は、回折強度データの統計処理後に一定の基準によって決定する『最高分解能』であり、これは構造解析の精度を表す。2つ目は、結晶の『モザイク性』であり、これは結晶が複数の「モザイクブロック（良く配向した領域）」から構成されていると仮定した場合のブロック間のズレの程度を表す。3つ目は、『統合温度因子』であり Wilson 温度因子とも呼ばれる。これは結晶中の分子配列の静的な不規則性の程度を表し、結晶サイズには依存しない値とされている。いずれの指標も数値が小さいほど良質な結晶であることを示している。

3-2. 結晶の外観比較

対照実験の結果と比較すると、磁場中で得られた結晶では、結晶表面での核形成に起因するようなクラスター化が抑制され、大型化する傾向が見られた（図2、表1）。これらの特徴は宇宙空間における微小重力環境下での結晶化においても報告されている。本研究の実験環境においては、超伝導磁石による磁気力がタンパク質溶液に対する実効重力を低減させたことで、自然対流が抑制され

超伝導磁石室温ボア中心軸上の
磁場と磁気力場分布



た結果を反映していると考えられる。また、幾つかの試料については、磁場方向と平行に配向した結晶が観察された（図2）。このような磁場配向がある場合には、結晶の大型化が顕著であった。

3-3. X線回折実験による品質評価

X線回折実験により収集した回折強度データを統計処理し、上述した3つの指標を比較した。その結果、15種類の試料のうち5種類について、磁場中で得られた結晶が対照実験の結晶よりも高品質化していることがわかった（表1）。これらの事例では、磁気力場での自然対流抑制による結晶核形成の抑制、不純物の取り込み抑制、結晶内分子配列の均質化などの効果が品質改善の主な要因であると考えられるが、特に磁場配向した結晶に関しては、微結晶状態での規則正しい分子整列や結晶成長方向の変化も結晶の高品質化に寄与したと推測される。磁場配向を示した結晶では、配向していない結晶や対照実験で得られた結晶と比較して明らかに品質が改善されていた。この他、強磁場中で生成された結晶で、磁場配向を示していても品質が向上している事例があった。例えば、ST0811の結晶は磁場中において、特定の配向は確認されず、クラスター化も抑制されていなかった。

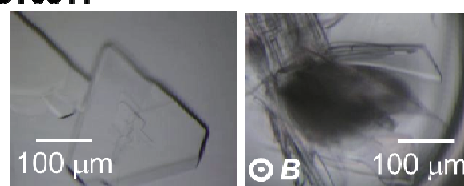
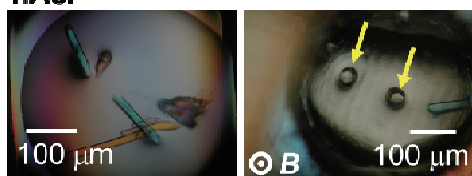
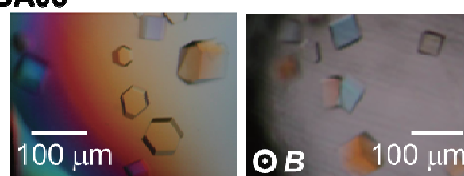
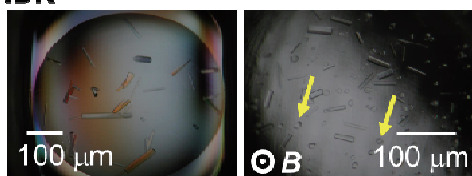
MSOX**ST0811****PhAcP****DA06****NDK^q**

図 2. 磁気力場結晶化における高品質化の事例。
各試料について、左側が対照実験で取得した結晶、
右側が磁気力場結晶化で取得した結晶。磁場の向
きは紙面に垂直であり、磁場配向した結晶を黄色
の矢印で示した。

表 1. 磁気力場結晶化における高品質化の事例.

	平均サイズ (μm)	磁場 配向	最高分解能 (Å)	モザイク性 (°)	統合温度因子 (Å ²)
MSOX	30×30×220 → 60×60×280	○	2.70 → 1.95	0.337 → 0.309	21.3 → 19.7
PhAcP	20×20×130 → 40×40×200	○	1.70 → 1.50	0.236 → 0.172	22.3 → 17.7
NDK ^q	15×15×100 → 10×10×50	○	2.61 → 2.16	0.741 → 0.202	53.2 → 32.6
ST0811	300×300×25 → 300×300×25	-	1.59 → 1.10	0.752 → 0.238	19.4 → 8.4
DA06	70×70×30 → 70×70×30	-	1.90 → 1.85	0.389 → 0.300	28.4 → 25.9

たが、最高分解能は 1.1 Å であり非常に高品質な結晶であった。一方で、結晶のクラスター化が抑制されるとともに大型化したような結晶であっても、X 線回折データから判断した場合に、有意な品質改善には至らなかった事例もあった。これらについては、タンパク質分子中に存在する特定の立体構造を持たない領域に起因した構造の不均質性が磁気力場の良効果を打ち消したと考えている。ただし、その場合も対照実験で得られた結晶と同等の X 線回折能を有していたことから、磁気力場がタンパク質結晶化に対して負の影響を及ぼす可能性は低いと言える。

本研究では、約 3 割の確率で磁気力場結晶化による高品質結晶の取得に成功した。特に、磁場配向を示した結晶はすべて品質向上していることが分かった。この点から、強磁場環境と微小重力環境を併用できる磁気力場結晶化の有効性が強く示唆される。

本稿で紹介した超伝導磁石は低温センターの共同利用研究室に設置させていただいており、寒剤供給などによる装置運用に関しまして、低温センターの皆様には大変お世話になっております。この場を借りて深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] H. Matsumura, S. Sugiyama, M. Hirose, K. Kakinouchi, M. Maruyama, R. Murai, H. Adachi, K. Takano, S. Murakami, Y. Mori, and T. Inoue. *J. Synchrotron Radiat.* **18**, 16-19 (2011).
- [2] L.J. DeLucas, C.D. Smith, H.W. Smith, S. Vijay-Kumar, S.E. Senadhi, S.E. Ealick, D.C. Carter, R.S. Snyder, P.C. Weber, F.R. Salemme, D.H. Ohlendorf, H.M. Einspahr, L.L. Clancy, M.A. Navia, B.M. McKeever, T.L. Nagabhushan, G. Nelson, A. McPherson, S. Koszelak, G. Taylor, D. Stammers, K. Powell, G. Darby, and C.E. Bugg. *Science* **246**, 651-654 (1989).
- [3] N.I. Wakayama, M. Ataka, and H. Abe. *J. Cryst. Growth* **178**, 653-656 (1997).
- [4] G. Sazaki, E. Yoshida, H. Komatsu, T. Nakada, S. Miyashita, and K. Watanabe. *J. Cryst. Growth* **173**, 231-234 (1997).
- [5] M. Ataka, E. Katoh, and N.I. Wakayama. *J. Cryst. Growth* **173**, 592-596 (1997).
- [6] J.P. Astier, S. Veesler, and R. Boistelle. *Acta Crystallogr. D* **54**, 703-706 (1998).
- [7] S. Sakurazawa, T. Kubota, and M. Ataka. *J. Cryst. Growth* **196**, 325-331 (1999).
- [8] S. Yanagiya, G. Sazaki, S.D. Durbin, S. Miyashita, K. Nakajima, H. Komatsu, K. Watanabe, and M. Motokawa. *J. Cryst. Growth* **208**, 645-650 (2000).
- [9] S.X. Lin, M. Zhou, A. Azzi, G.J. Xu, N.I. Wakayama, and M. Ataka. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **275**, 274-278 (2000).
- [10] T. Sato, Y. Yamada, S. Saijo, T. Hori, R. Hirose, N. Tanaka, G. Sazaki, K. Nakajima, N. Igarashi, M. Tanaka, and Y. Matsuura. *Acta Crystallogr. D* **56**, 1079-1083 (2000).
- [11] D.C. Yin, N.I. Wakayama, K. Harata, M. Fujiwara, T. Kiyoshi, H. Wada, N. Niimura, S. Arai, W.D. Huang, and Y. Tanimoto. *J. Cryst. Growth* **270**, 184-191 (2004).
- [12] N.I. Wakayama. *Cryst. Growth Des.* **3**, 17-24 (2003).
- [13] 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).

著者紹介



氏名：中村 顕

専門分野：構造生物学



氏名：大塚 淳

専門分野：構造生物学



氏名：宮園 健一

専門分野：構造生物学



氏名：田之倉 優

専門分野：構造生物学

区分標識法によるマルチドメインタンパク質の NMR 解析

薬学系研究科・生命物理化学教室

湊 雄一、上田 卓見、町山 麻子、嶋田 一夫

Institute of Biotechnology, University of Helsinki

岩井 秀夫

区分標識法は、マルチドメインタンパク質を解析する上で有効な手法である。しかし、技術的なハードルが高いため、適用例が少ない。本稿では、代表的な区分標識法である expressed protein ligation (EPL) 法および protein trans-splicing (PTS) 法の原理を簡単に説明した上で、両手法を用いてダイマーで分子量 14 万のマルチドメインタンパク質である CheA を区分標識した研究を紹介する。この結果は、今後新たに区分標識を試みる研究者の参考となると考える。

1. マルチドメイン蛋白質の NMR 解析

細胞内シグナリングを司るタンパク質の構造生物学的解析は、作用機序の解明や、変異導入による機能改変、さらには立体構造に基づく薬のデザインを可能とする。細胞内シグナリングを司るタンパク質の多くは、マルチドメインと呼ばれる、局所的に構造を形成したドメインが、リンカーで多数つながった構造を形成する。

従来型の構造生物学的解析では、限定分解や一次配列の解析により、ドメインを同定した上で、単離したドメインの立体構造を決定していた。しかし、近接効果や立体障害のため、マルチドメイン全体と単離したドメインでは、標的分子との結合様式に違いが生じる可能性が高い。また、複数のドメインが協奏的に作用することにより、初めて標的分子に作用する場合もある。したがって、マルチドメイン全体の構造を解析することがきわめて有用である。

マルチドメインタンパク質は、運動性に富むリンカー領域を複数含む点が特徴的である。したがって、結晶化が不要で、生理的条件と同じ溶液中での解析が可能である上、動的構造の解析も可能である NMR 法は、マルチドメインタンパク質の構造解析における主要な手法となることが期待さ

れる。

多数の原子から構成されるマルチドメインタンパク質の NMR 解析では、シグナルの縮重が大きな問題となる。これを解消するためには、特定の原子を選択的に安定同位体標識することにより、機能上重要な原子のシグナルを選択的に観測することが必須である。現在までに、ポリペプチド鎖の一部のみを標識する区分標識法、特定のアミノ酸残基のみを標識するアミノ酸選択的標識法、特定の一残基のみを標識する残基選択的標識法が多数開発されている。また、甲斐荘らにより、立体選択的に重水素化したアミノ酸を用いて、タンパク質全体にわたって水素原子を減らす

Stereo-Array-Isotope Labeling (SAIL) 法が開発されている [1]。

区分標識法をマルチドメインタンパク質に適用すると、機能上重要なドメインのシグナルを網羅的に観測しながら、他のドメインのシグナルを除去することが可能となる。したがって、区分標識法は、マルチドメインタンパク質を解析する上で有効な手法である。区分標識法には、主に二つの手法がある。一つは、Expressed Protein Ligation (EPL) 法[2]、もう一つは Protein Trans-Splicing (PTS) 法[3]である。いずれも、プロテインスプラ

イシングとよばれる現象を利用している。また、本稿では詳細は割愛するがプロテアーゼ (Sortase A, Subtiligase 等)を利用した方法も最近開発されている[4]。

2. プロテインスプライシングの原理 [5]

最初に発見されたプロテインスプライシング反応である、*cis*-splicing の模式図を Fig.1a に示す。最初に、**extein** とよばれるタンパク質が、システイン残基で始まりアスパラギン残基で終わる **intein** とよばれる特定のタンパク質により、N 末端フラグメントとシステイン残基から始まる C 末端フラグメントに分断された状態で翻訳される。次に、**intein** が立体構造を形成すると、一連の反応により **intein** が切り出され、同時に N 末端と C 末端フラグメントが繋がった **extein** 全長が出来る。また、図 1b に示すように、**extein** と **intein** の N 末端フラグメントが繋がったポリペプチド鎖と、**intein** と **extein** の C 末端フラグメントが繋がったポリペプチド鎖が別々に翻訳された上で、両者が出会って **intein** の立体構造が形成されると、**intein** の切り出しおよび **extein** 全長の形成が進行する、という現象も発見された。この現象を *trans*-splicing と呼ぶ。

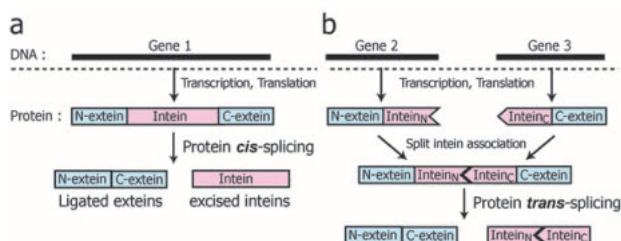


Fig.1 プロテインスプライシング反応の模式図。 (a) *cis*-splicing. (b) *trans*-splicing.

3. Expressed Protein Ligation (EPL)の原理 [6]

EPL の模式図を Fig.2 に示す。C 末端にチオエステル基を持つペプチドと、システイン残基で始まるペプチドは、化学選択的にペプチド結合を形成する。このような現象を Native Chemical

Ligation (NCL)と呼ぶ。生化学的手法で NCL の反応条件を達成することを、EPL と呼ぶ。EPL では、標識するタンパク質を、N 末端フラグメントと、システイン残基から始まる C 末端フラグメントに分けた上で、前者の C 末端には、C 末端のアスパラギン残基をアラニンに変異した **intein** 変異体を、後者の N 末端には、N 末端のシステイン残基をアラニンに変異した **intein** 変異体を付加したコンストラクトを作製して、別々に調製する。この際、一方にのみ安定同位体標識を施す。次に、両者を還元剤存在下で混合すると、**intein** 変異体による切断反応が進行して、C 末端にチオエステル基を持つ N 末端フラグメントと、システイン残基で始まる C 末端フラグメントが生成する [6]。続いて、*trans*-esterification および S-N acyl shift が進行して、N 末端フラグメントと C 末端フラグメントが繋がる。以上により、部位特異的の標識が達成される。なお、各フラグメントを固相合成したり、N 末端にシステイン残基を持つ C 末端フラグメントをプロテアーゼ分解により調製することも可能である。

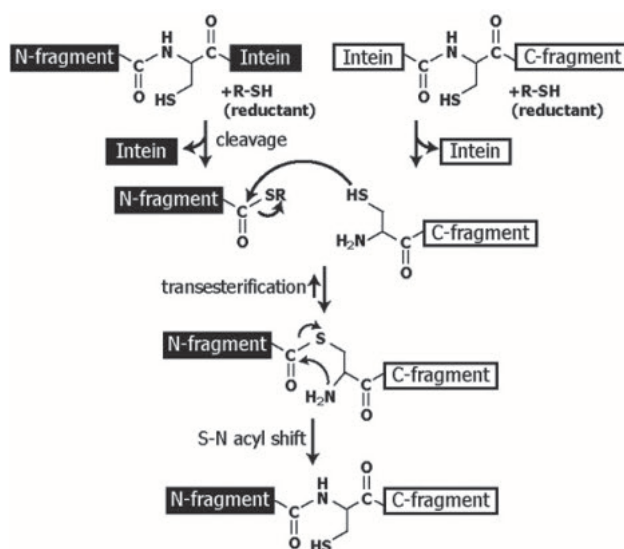


Fig.2 EPL の模式図。

4. Protein Trans-Splicing (PTS)の原理 [7,8]

PTS の模式図を Fig.3 に示す。標識するタンパ

ク質を、N 末端フラグメントと、システイン残基から始まる C 末端フラグメントに分けた上で、それぞれ C 末端と N 末端に、intein の N 末端フラグメントと C 末端フラグメント付加したものを、別々に調製する。この際、一方にのみ安定同位体標識を施す。次に、両者を混合すると、intein の構造形成に伴って *trans*-splicing 反応が進行して、標識するタンパク質の N 末端フラグメントと C 末端フラグメントが繋がる。以上により、部位特異的標識が達成される。

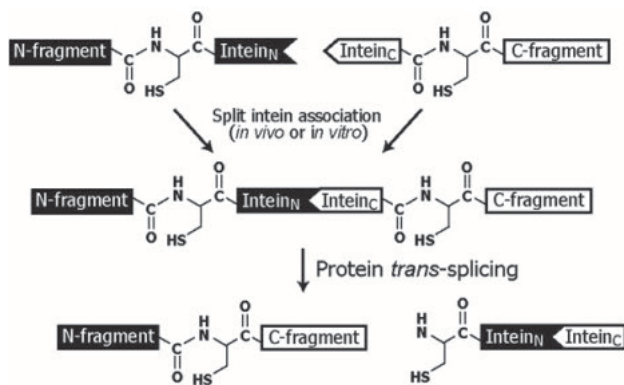


Fig.3 PTS の模式図。

Fig.4 に示すように、PTS による選択標識を、発現大腸菌の中で進行させることも可能である [9]。この方法では、PTS に必要な二種類のポリペプチド鎖をコードする遺伝子を、プロモーター及び抗生物質耐性が異なる別々のプラスミドに組み込んだ上で、二つのプラスミドを同じ大腸菌に導入する。次に、一番目の培地で一方のプロモーターの誘導をかける。さらに、二番目の培地に交換した上で、もう一方のプロモーターの誘導をかける。この際、一方の培地のみを安定同位体標識する。その結果、両ポリペプチド鎖の一方のみに標識が施され、さらに大腸菌の中で PTS 反応を進行する。以上により、選択標識が達成される。この方法を、*in vivo* PTS 法と呼ぶ。

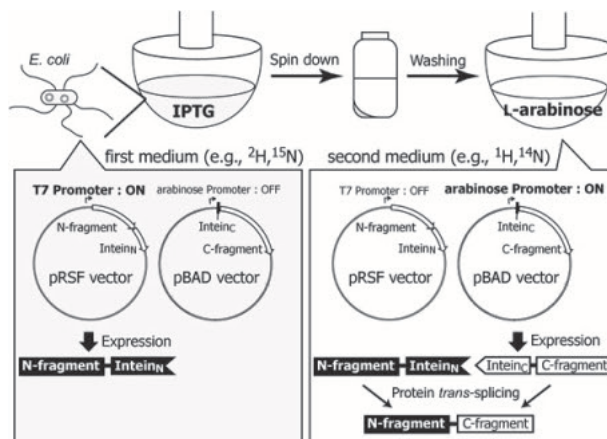


Fig.4 *in vivo* PTS 法の一例。

5. CheA の区分標識

以上で述べたように、様々な区分標識法が報告されている。しかし、技術的なハードルが高いため、いずれの方法も適用例が少ない。そのため、どの方法を選択するのが良いかという指針は出されていない。我々は、ダイマーで分子量 14 万のマルチドメインタンパク質である CheA について、反応機構の解明を目指して、EPL と PTS の両手法を用いて区分標識を施した [10]。この結果は、今後新たに区分標識を試みる研究者の参考となると考えて、以下紹介する。

CheA は、原核生物の走化性における細胞内シグナリングを制御するタンパク質である。P1 から P5 の 5 つのドメインから構成されるマルチドメイン蛋白質であり、P3 ドメインを介してダイマーを形成する。本研究では、リン酸化を受ける His48 が存在する P1 ドメインを選択的に標識することとした。

5-1. EPL 法

最初に、New England Biolab 社より市販されている pTWIN system を用いて、EPL 法を適用した。pTWIN system では、intein 変異体に Chitin binding domain (CBD) が付加している。これにより、各フラグメントを Chitin ビーズに固定化した上で、不純物を洗浄した上で、還元剤を含むバッファーを添加することにより、intein 変異体の切断と除去を一度に行うことが可能である。

目的タンパク質を分断・接合する部位およびその近傍の配列は、各フラグメントの収量や安定性に大きく影響する。加えて、フラグメントの末端の配列は、ライゲーション反応および intein 変異体による切断反応の効率に大きく影響することが知られている。さらに、通常接合部位に変異を導入することが必要となるが、この変異が、最終産物の活性に影響しないことも重要である。したがって、接合部位の位置および配列を最適化することが重要である。

本研究では、分断する部位の C 末端側をシステイン残基にする必要があることも考慮して、ライゲーション部位として、P1, P2 ドメイン間のリンカー上に位置する、K146–S147, Q153–S154, R155–S156, Q157–S158 の 4 箇所を検討した。P1 ドメインの C 末端に *Mxe* GyrA インテインを付加した発現系を構築し、大腸菌にて発現させた。その結果、P1(Q153)については、チオエステル化された P1 ドメインを 1L 培養あたり 40 mg 得ることができた。また、システイン残基から始まる P2–5 ドメインの調製のため、C 末端側の P2–5 ドメインの N 末端の Ser 残基を Cys に置換し、さらにその N 末端に *Ssp* DnaB インテインを付加した発現系を構築し、発現させた。その結果、(S154C)P2–5 については、1L 培養あたり 20 mg の、システイン残基から始まる (S154C)P2–5 を得ることができた。それ以外のコンストラクトでは、インテインの切断が培養中に生じてしまったため、CBD を利用したアフィニティー精製ができないという問題が生じた。

次に、ライゲーション反応条件を検討した。0.8 mM の P1(Q153)および 0.1 mM の (S154C)P2–5 を、還元剤である 2-mercaptoethanesulfonic acid を 200 mM 添加した条件で混合し、2 日間反応させた。しかし、ライゲーション効率は 10%程度にとどまった (Fig.5a, レーン 1-4)。そこで、チオエステル化された、N 末端フラグメントの C 末端のアミノ酸残基の種類が反応効率に重要であると

いう報告[11]に基いて、P1 の Q153 に Gly 変異を導入した。その結果、P2-5(S154C)とのライゲーション反応効率を 40%程度までは向上させることができた (Fig.5a, レーン 5)。そこで、ライゲーション反応液から、ゲルろ過クロマトグラフィーで未反応の P1(Q153G)を除去した上で、陰イオン交換クロマトグラフィーで未反応の (S154C)P2–5 を除去した。その結果、最終的に得られた全長 CheA ダイマーの収量は、1L 培養あたり 0.2 mg であった。未反応の (S154C)P2–5 が、P3 ドメインを介して、生成した全長 CheA とヘテロダイマーを形成することが原因で、全長 CheA ダイマーの収率が著しく低下していたが、精製を繰り返せば、NMR 測定が可能な量の試料を一つ調製することは可能であると考えた。そこで、P1 ドメインを ^2H , ^{15}N 標識、P2–5 ドメインを非標識とした試料を調製し、 ^1H - ^{15}N TROSY-HSQC スペクトルを測定した。その結果、均一標識体よりも、縮重が大幅に改善されたスペクトルが得られた (Figs.6a and b)。しかし、構造解析を行う上では、さらなる収量の増大が望まれた。

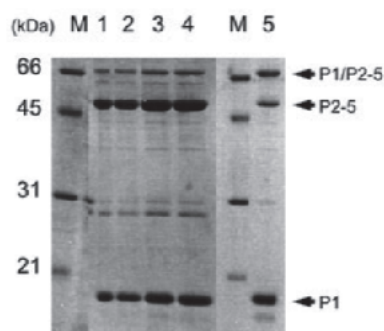


Fig.5 EPL 法によるライゲーション反応。

レーン 1–4 : P1(Q153)と(S154C)P2–5 のライゲーション反応の結果。反応時間や温度などを検討したが、反応効率は向上しなかった。

レーン 5 : P1(Q153G)と(S154C)P2–5 のライゲーション反応の結果。レーン 1–4 と比べ、未反応の P2–5 に対して、P1/P2-5 のバンドが濃くなっており、反応効率が増大したことが示された。

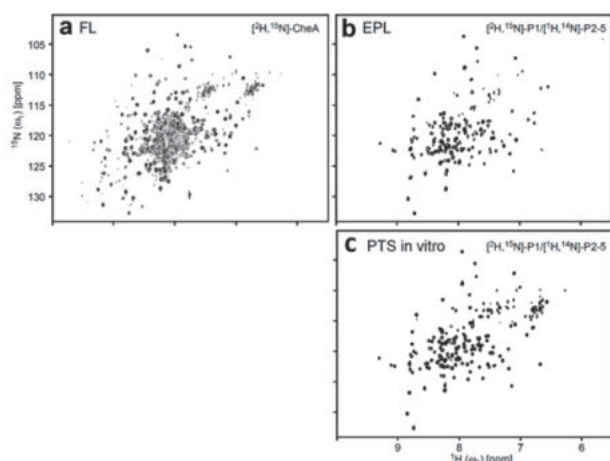


Fig.6 EPL 法、PTS 法により調製した、区分標識 CheA の ^1H - ^{15}N TROSY-HSQC スペクトル。

(a) CheA 全長のスペクトル。 ^1H の化学シフト値 8 ppm 付近のシグナルが著しく縮重している。
 (b) EPL 法により調製した、 ^{15}N -P1(Q153G)/ ^{15}N -(S154C)P2-5 のスペクトル。
 (c) *in vitro* PTS 法により調製した、 ^{15}N -P1/ ^{15}N -P2-5 のスペクトル。

5-2. *in vivo* PTS 法

次に我々は、*in vivo* PTS 法を検討した。PTS 法では、用いる split intein の性質が、フラグメントの発現量や安定性、およびライゲーション効率に大きく影響する。本研究では、岩井らが開発した *Npu* DnaE インテインを用いた[12]。*Npu* DnaE インテインは、既存の split intein と比較して、リフォールディングが不要であること、インテインの C 末端フラグメントが 15 残基と短く、これを付加したタンパク質のフラグメントの可溶性を損ないにくい点が特徴である。加えて split intein 間の親和性が強いこと (Kd = 3 nM)、ライゲーション反応が進行しやすいことが期待される。なお、*Npu* DnaE インテインの遺伝子を持つプラスミドは、Addgene 社より購入することができる (http://www.addgene.org/Hideo_Iwai)。

PTS 法では、切断部位の検討は行わず L141-S142 とした。P1(L141)の C 末端 2 残基に Gly-Ser、(S142)P2-5 の N 末端 5 残基に Cys-Phe-Asn-Gly-Thr の変異を導入した。このうち、Cys-Phe-Asn は、*Npu* DnaE インテインのス

プライミング活性を担保するために導入したものであり、残りの 4 残基は cloning artifact である。P1 を、IPTG 誘導性の T7 promoter を有する RSF ベクターに、P2-5 を、RSF ベクターとは異なる複製起点と抗生物質耐性を有する、アラビノース誘導性の BAD ベクターにそれぞれ導入した。

両発現系を大腸菌細胞内に導入し、発現誘導を行ったところ、IPTG では P1 が、アラビノースでは P2-5 が誘導され、両方で誘導すると、両者のライゲーション産物が生成した (Fig.7a, レーン 3,4)。精製後の収量は、2-20 mg 程度と、EPL 法と比べて顕著に増大した。

また、cloning artifact である P1 の Gly-Ser、P2-5 の Gly-Thr を元の配列に戻した発現系を構築し、ライゲーション反応を行った。その結果、収量に大きな影響を与えずに、変異導入残基を 3 残基まで縮小できることが明らかとなった。また、3-7 残基の変異が導入された、いずれのライゲーション産物についても、野生型と同等のシグナル伝達活性を有していることを確認した。

本手法で実際に区分選択標識を行った結果、EPL と同様、スペクトルの縮重は解消された。しかし、質量分析法と ^1H -1D スペクトルから、非標識のライゲーション産物が、50 %程度混在していることが明らかとなった。これは、IPTG によって発現した T7 RNA polymerase が培地中に残ることにより、T7 promoter が培地交換後にも完全には遮断できないためであると考えた。このような非標識体の混入は、NMR シグナルを観測するだけの実験であれば問題ないが、転移交差飽和法[13]のような、高い標識率が要求される実験では問題となる。

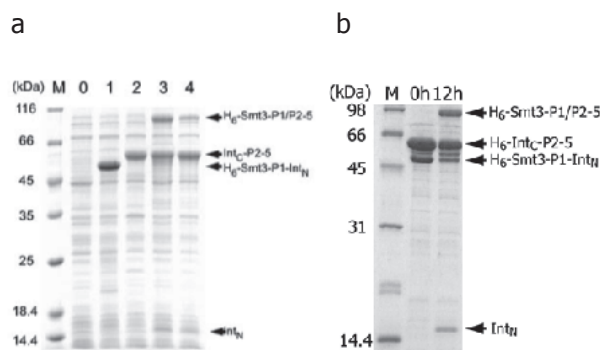


Fig.7 PTS 法によるライゲーション反応。

(a) *in vivo* PTS 反応。レーン 0：誘導前、1：IPTG 誘導、2：アラビノース誘導、3, 4：両方で誘導。3, 4 では、ライゲーションされた P1/P2-5 に由来する、高分子量のバンドが観測された。

(b) *in vitro* PTS 反応。12 時間の反応で、70%程度の効率でライゲーションが進行した。

5-3. *in vitro* PTS 法

そこで次に、*in vitro* PTS 法を検討した。*in vitro* PTS 法では、二つのフラグメントを別々に発現させた上で、*in vitro* で混合する。そのため、*in vivo* PTS とは異なり、標識率の低下が生じない。

in vivo PTS で構築したコンストラクトをそのまま使用して、P1, P2-5 の各フラグメントを発現・精製し、0.5 mM TCEP 存在下で反応させた。その結果、12 時間後には 70%程度の反応効率でライゲーション産物が生成した (Fig.7c)。収量は、1L 培養あたり 3.6 mg であった。P1 ドメインを ^2H , ^{15}N 標識、P2-5 ドメインを非標識とした試料の ^1H - ^{15}N TROSY-HSQC スペクトルは、EPL 法で調製した試料のスペクトル (Fig.6b) と、リンカー部分を除いてほぼ一致した (Fig.6c)。

6. 考察とまとめ

我々は、EPL 法、PTS 法という 2 種類の異なる方法を用いて、CheA のドメイン区分選択標識体の調製および NMR スペクトルの取得に成功した。

CheA では、未反応フラグメントがライゲーション産物とヘテロダイマーを形成して、収量を低下させるため、特に高いライゲーション反応効率が要求された。EPL 法では、P1(Q153)の C 末端

に Gly 変異を導入することで、反応効率を 40%程度まで向上させることができたものの、これ以上の反応効率を達成することはできなかった。これは、CheA の構造的特徴や、高分子量タンパク質であるために、反応時のフラグメント濃度を高めるのが難しかったことが原因であると考えられる。また、ライゲーション反応の効率を最適化するためには、反応時間、温度、ライゲーション部位、フラグメント濃度、還元剤や添加物の濃度など多岐にわたる条件検討が必要であった。加えて、市販の pTWIN system を用いた EPL では、CheA の切断部位によっては、インテインの切断により精製ができなかったため、複数の切断部位を試みることが必要であった。

一方、PTS 法では、*in vivo*, *in vitro* の双方において、高い反応効率と収量で全長 CheA を調製することができた。さらに、フラグメントの精製が不要な *in vivo* PTS 法では、調製にかかる時間および労力が少なかった。*in vivo* PTS 法では、標識率が低い点が問題となったが、*in vitro* PTS 法により代替することができた。したがって、現在は、CheA の区分標識体の調製には PTS 法を用いている。

しかし、PTS 法では、インテインが立体構造を形成しないとライゲーション反応が進まないため、*in vitro* PTS 法では両方、*in vivo* PTS 法でも少なくとも一方のフラグメントが可溶でないと適用が困難である。一方、EPL 法では、変性剤存在下で不溶性のフラグメント同士をライゲーションさせた上で、全長を巻き戻すことが可能である。また、いずれの方法でも、分断・接合部位に変異を導入することが通常必要であるが、PTS より EPL の方が、必要な変異導入残基数が少ない。したがって、今度新規ターゲットを区分標識する場合は、今回の知見を参考にしながら、最適な方法を考慮することが必要である。

今後、区分標識法の適用をより容易にするためには、PTS 法では、より少ない変異導入残基数で

もライゲーションが進むようなインテインの開発が必要であり、EPL 法では、C 末端にチオエステル基を持つフラグメントを確実に調製できる方法の開発が必要である。

7. 低温センターとの関連

当研究室では、NMR を用いて、様々な蛋白質を対象として、運動性や標的分子との結合様式を原子レベルの分解能で明らかにする研究を進めている。また、薬学部の他の研究室も、有機化合物の同定のために、多くの NMR 装置を日常的に利用している。

NMR 装置では、超伝導マグネットの維持のために、液体ヘリウムおよび液体窒素を定期的に補充し続けることが不可欠である。特に、高い S/N や分解能を達成できる、高磁場の装置では、多量の寒剤が必要となる。したがって、学内の低温センターから、寒剤の供給を安定的に受けられることの意義は、非常に大きい。

参考文献

- [1] M. Kainosho, T. Torizawa, Y. Iwashita, T. Terauchi, A. Ono, P. Güntert, *Nature* **440** 52 (2006)
- [2] T.W. Muir, S. Dolan, and P.A. Cole: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **95** 6705 (1998).
- [3] T. Yamazaki, T. Otomo, N. Oda, Y. Kyogoku, K. Uegaki, N. Ito, Y. Ishino, H. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **120** 5591 (1998)
- [4] Y. Kobashigawa, H. Kumeta, K. Ogura, F. Inagaki, *J. Biomol. NMR* **43** 145 (2009)
- [5] Y. Anraku, Y. Satow, *Proc. Japan Acad. Series B* **85** 409 (2009)
- [6] R. David, M. P. O. Richter, A. G. Beck-Sickinger, *Eur. J. Biochem.* **271** 663 (2004)
- [7] M. Muona, A. S. Aranko, V. Raulinaitis, H. Iwai, *Nature Protocols*, **5** 574 (2010)
- [8] G. Volkmann, H. Iwai, *Mol. Biosyst.* **6** 2110 (2010)
- [9] S. Züger and H. Iwai, *Nature Biotech.* **23** 736 (2005)
- [10] Y. Minato, T. Ueda, A. Machiyama, I. Shimada, H. Iwai *J. Biomol. NMR* (2012) in press.
- [11] T.M. Hackeng, J.H. Griffin, P.E. Dawson: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **96** 10068 (1999)
- [12] M. Muona, A.S. Aranko, H. Iwai: *ChemBioChem* **9** 2958 (2008).
- [13] I. Shimada, T. Ueda, M. Matsumoto, M. Sakakura, M. Osawa, K. Takeuchi, N. Nishida, H. Takahashi, *Prog. Nuc. Magn. Reson. Spect.* **54** 123 (2009)

共同利用研究室 研究実績報告

イプシロン型酸化鉄ナノ微粒子の相転移現象における形状依存性

【諸言】

磁性材料は現代社会の様々なところに利用されており、現在の我々の社会活動を支えている。現在、広く用いられている磁性材料を大別すると、磁性フェライト（鉄酸化物をベースとした金属酸化物磁石）と、希土類磁石がある。磁性フェライトは、豊富に存在する元素からなり、安価で化学的安定性に優れ、絶縁性を有しているという特徴を備えているため、広く活用されてきた。代表的な磁性フェライトとしては、四酸化三鉄 (Fe_3O_4) と三酸化二鉄 (Fe_2O_3) が有名である。後者の Fe_2O_3 の場合、自然界に鉱物として産出される $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (マグヘマイト) と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) があり、それぞれ磁気記録媒体や赤色顔料などに広く用いられてきた(図 1a,b)。当研究室では近年、化学的なナノ微粒子合成法により、三酸化二鉄の希少相であるイプシロン型 - 酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を単相として得ることに初めて成功し、この物質が室温で 20 キロエルンステッド (kOe) という従来の磁性フェライトの 3 倍の大きさの保磁力（磁場磁化を反転させるのに必要な外部磁場）を持つことを見出した(図 1c,d)。また、これまでに、この $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の鉄イオン (Fe^{3+}) を他種の金属で置換することが可能であり、アルミニウム、ガリウムといった金属置換によって、保磁力を初めてとする磁気特性が大きく制御可能であることを見出している^[1,2]。その中でも、インジウム置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) ナノ磁性体は、焦電体としては強磁性-反強磁性転移を示す初めての例であることを報告している^[3]。

本研究では、 $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ磁性体の形状制御を試み、相転移に及ぼす影響を調べた。ロッド長 (l) の増大に伴って相転移に伴う温度ヒステリシスの幅が、6 K ($l = 25$ nm) から 47 K ($l = 170$ nm) と

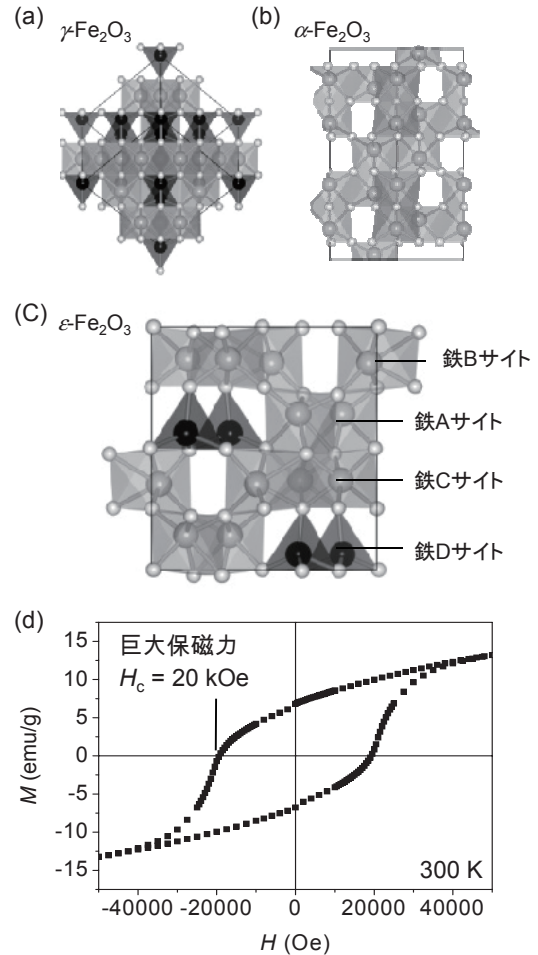


図 1 : (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (c) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造. (d) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の室温における磁気ヒステリシスループ.

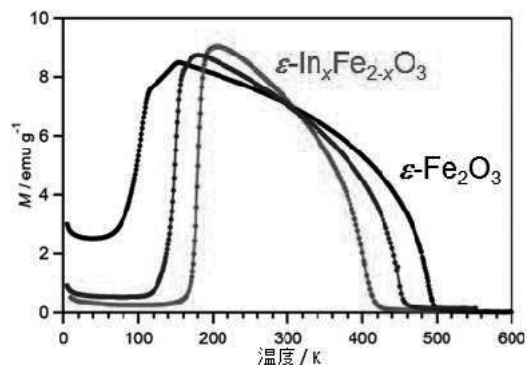


図 2 : $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ磁性体の磁化-温度曲線.

増大することを見出した．この 47 K という値は絶縁性磁性体としては最大級の値である^[4]．

【実験】

$\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノロッド合成と形状制御

$\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x \approx 0.04$) ナノロッドを，逆ミセル法とゾルゲル法の組み合わせにより合成した．図 3 に合成の概要を示す．2 種類の逆ミセル溶液(I および II)を，臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB)，1-ブタノール，オクタン，水を混合することにより調製した．逆ミセル溶液 I の水相は，硝酸鉄，硝酸バリウム，硝酸インジウムの混合水溶液からなっており，逆ミセル溶液 II の水相はアンモニア水からなっていた．逆ミセル溶液 I を激しく攪拌しているところに逆ミセル溶液 II を滴下し，反応終了後にテトラエチルオルトシランを滴下し，24 時間攪拌したのち，分離・洗浄・乾燥することにより，前駆体を得た．得られた前駆体を，1075 °C あるいは 975 °C で 4 時間焼成し，シリカマトリックスを水酸化ナトリウム水溶液でエッチングすることによって，試料を得た．

ここで，硝酸バリウムは形状制御材として働き，ナノロッド状の結晶成長を促進することをすでに見出している．そこで，逆ミセル溶液 I の硝酸バリウムの濃度を変えることにより，4 種類の異なるロッド長の $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x \approx 0.04$) ナノロッド (試料 1～4) を合成した．

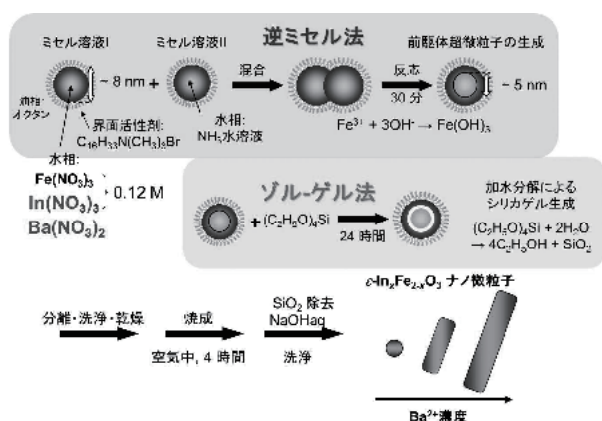


図 3：逆ミセル法とゾルゲル法を組み合わせた $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノロッド合成法．

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), 試料の形態観察は透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子社製, JEM 2000EXII) により行った．粉末 X 線回折 (XRD) パターンはリガク RINT2100 により測定し，RIETAN-2000 program を用いた Rietveld 解析により結晶構造解析を行った．また，超伝導量子干渉素子計 (SQUID) により磁気特性の測定を行った (カンタムデザイン社製, MPMS-7)．超伝導量子干渉素子計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】

試料の形状および結晶構造

図 4 に試料の TEM 像を示す．TEM 像からは球状あるいはロッド状のナノ微粒子が観察され，試料の平均長さ (l) および幅 (w) は，25×25 nm (試料 1), 40×20 nm (試料 2), 80×20 nm (試料 3), 170×70 nm (試料 4) となっており，逆ミセル溶液 I に含まれる Ba^{2+} イオンの濃度の増加に伴い，ロッド長が大きくなった．

組成分析および試料の XRD パターンから，得られた試料は $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x \approx 0.04$) であることが分かった．また Rietveld 解析の結果から，インジウムイオンは結晶構造中に 4 つある非等価鉄サイト (鉄 A, B, C, D サイト) のうち，選択的に鉄 A サイトと鉄 B サイトを置換していることが分かった．

試料の磁気特性

図 5 a に磁化－温度曲線を示す．温度の低下に伴い，キュリー温度 ($T_C \approx 485$ K) 以下で磁化が増大したが，ある温度で急激に減少した．一方，温度の上昇に伴って磁化は増大し，わずかに高い温度で元の値に回復し，相転移に伴う温度ヒステリシスが観測された．降温・昇温過程における相転移温度を $T_{1/2\downarrow}$ および $T_{1/2\uparrow}$ ，ヒステリシス幅 ΔT を $\Delta T \equiv T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ と定義した．ここで， $T_{1/2\uparrow}$ および $T_{1/2\downarrow}$ は高温相と低温相が同じ割合となる温度である．試料のロッド長が長くなるのに伴ってヒステリシスは大きく開き， $\Delta T = 6$ K (試料 1), 14 K (試料 2),

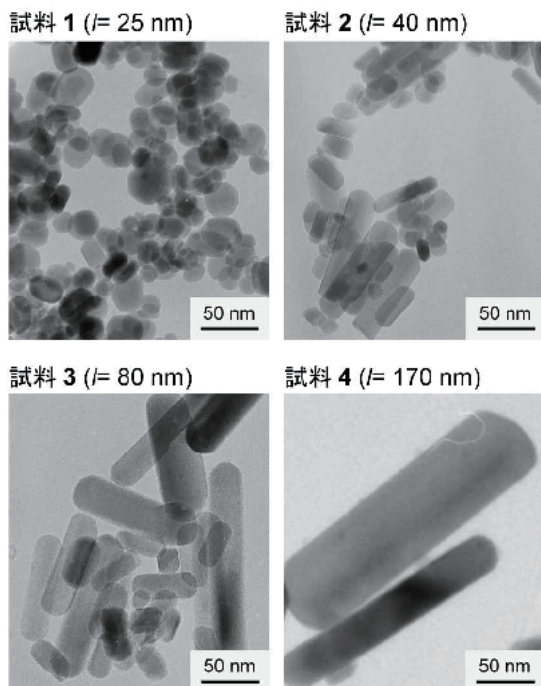


図 4 : ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノロッドの TEM 像.

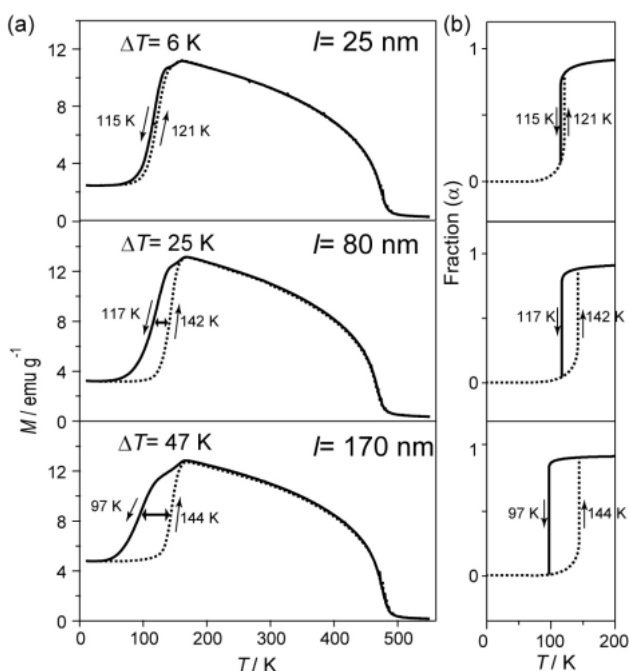


図 5 : (a) 試料 1,3,4 の磁化-温度曲線および、(b) Slichter-Drickamer モデルを用いて算出した温度ヒステリシスループ.

25 K (試料 3), 47 K (試料 4)となった. この 47 K というヒステリシス幅は, 絶縁性強磁性体としては最大級であった.

熱力学的解析

観測された温度ヒステリシスループについて, 平均場モデルの一つである Slichter-Drickamer (SD) モデルを用いて熱力学的解析を行った. このモデルでは, 相転移におけるギブス自由エネルギー(G)は, 高温相の割合 (α) で次のように記述される.

$$G = \alpha\Delta H + \gamma\alpha(1-\alpha) + T\{R[\alpha\ln\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)] - \alpha\Delta S\}$$

ここで, γ は転移サイト間の弾性相互作用パラメーター, ΔH は転移エンタルピー, ΔS は転移エントロピー, R は気体定数である. ここでは, ΔH の値を 3000 J mol^{-1} と仮定し, それぞれの試料の温度ヒステリシスループを SD モデルによって計算したところ (図 5 b), ΔS は, いずれの試料でもほぼ一定であったのに対し, γ はロッド長の増加に伴い, $\gamma = 2260 \text{ J mol}^{-1}$ (試料 1) から 3130 J mol^{-1} (試料 4) まで増加した. これは, ΔT が ΔS ではなく γ に依存していることを表しており, 温度ヒステリシスがこの系の弾性的相互作用により主に支配されていることを示している.

【まとめ】

今回, ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノロッドにおいて, ロッド長が長くなるに伴って温度ヒステリシスが大きくなり, 絶縁性磁性材料としては最大級の 47 K というヒステリシスを持つことを見出した. ロッド長と弾性的相互作用の間には相関があることが示唆されたが, このような相関の報告は珍しい.

【参考文献】

- [1] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 8392 (2007).
- [2] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8392 (2007).
- [3] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1170 (2009).
- [4] K. Yamada, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, T. Yorinaga, A. Namai, and S. Ohkoshi, *J. Appl. Phys.* in press

植物ホルモン受容体の信号伝達制御に関する研究

成長調節剤として広く農業的に利用されている植物ホルモン・ジベレリンは、種子発芽や茎の伸長促進、花芽の形成など植物の生活環における様々なプロセスを制御する。このため、ジベレリンの内生量が低下した植物では背丈が低い形質(矮性)や、花器官・種子の形成異常を伴う。このジベレリンに対する受容体 Gibberellin Insensitive Dwarf1 (GID1)は最初、イネのジベレリン非感受性突然変異体の原因遺伝子産物として同定された[1]。続いて、双子葉植物のシロイヌナズナから、イネ GID1 のオルソログとして 3 種(GID1a, b, c)が同定され、いずれも受容体として機能していることが明らかとなった[2]。

これまでの知見から、ジベレリンの信号伝達に関する主要経路は以下のようにまとめられる。すなわち、1).DELLA と称される核内常駐因子が、通常はジベレリンからの信号伝達を抑制している。そして、2).ひとたびジベレリンが存在すると、受容体はこれと選択的に結合する。そして、この段階において新たに受容体 GID1 は、DELLA 因子に対する親和性を示すように性状が変化する。3).ジベレリンを介して受容体 GID1 と複合体を形成した DELLA 因子は、自身の持つ信号伝達抑制機能を失う。4).機能を維持した DELLA 因子が減少し、その結果、信号の伝達を開始される。

シロイヌナズナでは受容体 3 種に加え、DELLA 因子が 5 種存在する。つまり、計算上は 15 通りの組合せが想定できる。我々は、この複数の分子種が介在し得る制御機構に興味を持ち、シロイヌナズナにおけるジベレリンの信号伝達制御機構の解明に取り組んでいる。端緒として、受容体 GID1 の機能欠失型変異体を作成し、解析したところ、各単一の変異体[*gid1a-KO* (*KO*は *knock-out*

mutant の意), *gid1b-KO*, *gid1c-KO*]では、いずれも明瞭な形質が現れなかった。ところが、掛け合わせにより作出した二重変異体のうち、*gid1a gid1c-2KO* のみに花茎の矮化傾向を認めた。他方、異なる組合せの *gid1a gid1b-2KO* のみで稔実率の低下を認めた。詳細な解析の結果、*gid1a gid1b-2KO* の雄しべは、野生型株(正常種)や他の二重変異体(*gid1a gid1c-2KO* および *gid1b gid1c-2KO*) の雄しべと比べて、明らかな伸長不良を生じていることが判明した[3]。

このような、組合せに応じて異なる器官に異常形質が現れた点に関して、3 種のうち 2 種の受容体機能を欠失させたのであるから必然的に、残る 1 種が正常に機能しないと想像される。そこで、各 *GID1* 遺伝子プロモーターの制御下でレポーター遺伝子 *GUS* と *GID1* 遺伝子との融合物を発現させる形質転換体(*pGID1::GID1-GUS*)を作成し、*GID1* 遺伝子の発現部位と *GID1-GUS* 融合酵素の存在部位を把握した。結果、*gid1a gid1c-2KO* 花茎の矮化原因と考えられる *GID1b* に関して、*GID1b-GUS* 遺伝子発現個体の花茎に *GID1b* 遺伝子の発現が認められるものの、*GUS* 酵素の活性は認められず、花茎において *GID1b* が安定して存在しないことが判明した。従って、このケースは正常な受容体の量的欠乏に拠ると結論した。他方、*gid1a gid1b-2KO* 雄しべの伸長不良を引き起こしたと考えられる *GID1c* について、先述の花茎矮化のケースと事情が異なり、*GID1c-GUS* 遺伝子発現個体の雄しべにおいて明瞭な *GUS* 活性が確認された。すなわち、*gid1a gid1b-2KO* 雄しべの伸長不良は残る受容体 *GID1c* の量的欠乏には拠らず、他に要因があると判断した[4]。

上記のとおり、ジベレリンの信号伝達は受容

体の性状変化に伴い、受容体-DELLA 間で複合体を形成することが端緒となる。そこで、*gid1a gid1b-2KO* 雄しべの伸長不良は GID1c における何らかの質的要因、具体的には GID1c-DELLA 間の親和性が関連するのではないかと予想を立て、分子間の親和性評価を計画した。簡易評価系として、酵母を用いるシステムを利用した。詳細は省くが、1 種の DELLA 因子に対し 2 種の受容体を競合させ、一方の受容体が選択的に DELLA 因子と複合体を形成する場合、酵母の生育変化からそれを判断できるシステムとなっている。

酵母を用いて全 15 通りの GID1-DELLA 間の親和性を解析した結果、分子により様々に異なる親和性パターンを示すことが判明した(図 1)。

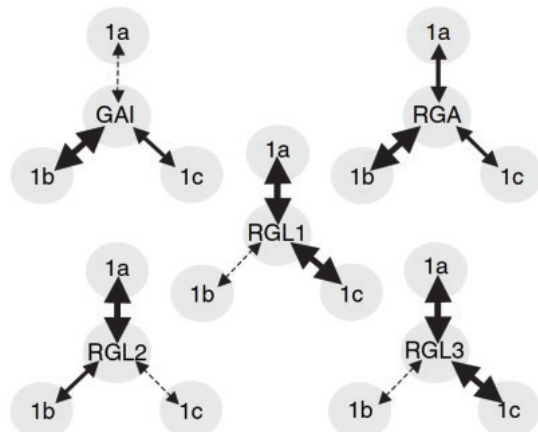


図 1 シロイヌナズナにおけるジベレリン受容体と DELLA 因子間の親和性に関する模式的パターン

3 種の受容体(1a, 1b, 1c はそれぞれ GID1a, GID1b, GID1c の意)と 5 種の DELLA 因子(GAI, RGA, RGL1~3 で構成される)について、酵母を用いた評価系において相対的に高い親和性を示す組合せを太い両矢印で、低い親和性を示す組合せを細い波線両矢印で示す。様々なパターンの存在が確認された。

さらに、雄しべを含む花器官で主要に存在する DELLA 因子 2 種のいずれに対しても、他と比べて GID1c は相対的に低い親和性しか示せず、それら特定 DELLA 因子との結合機能の劣性が、*gid1a gid1b-2KO* のみで異常形質が現れた原因と考えて矛盾しない結果を得た。上記検討より、

組合せに依存して一部の器官限定で現れる形質は、残る正常な受容体の量的・質的な制御機能の低下が関与することを明らかにした[4]。

ジベレリン受容体の構造的特徴として、DELLA 因子との相互作用時に、受容体分子内 N 末端側の lid(フタ)と呼ばれる領域の関与が 2008 年に報告された[5,6]。そこで、DELLA 因子に対する親和性決定領域はこの lid のみで十分であるかを明確にすべく、lid 領域と受容体分子内残りの領域とをスワップさせたキメラ受容体を作製し、親和性の傾向変化を調べた。その結果、大半は予想どおり lid 領域のみに依存して親和性の強弱が決まる傾向を認めたが、特定の組合せではその予想に沿わない結果を得た。これは、lid 以外の領域も親和性制御に関与することを強く示唆する。なお、酵母の試験結果を解釈するための前提として、対象タンパク質が全て安定して酵母内に存在しなくてはならない。この確認のため、当センターから寒剤の提供を受け、多検体の一斉破碎操作を行う際に頻繁に利用した。この場を借りてお礼申し上げる。

今後の展開として、これら酵母を用いて得た情報を植物体に戻し、期待される変化が生じるかを確認したい。

- [1] M. Ueguchi-Tanaka, M. Ashikari, M. Nakajima, H. Itoh, E. Katoh, *et al.*, *Nature* **437**: 693 (2005).
- [2] M. Nakajima, A. Shimada, Y. Takashi, Y.-C. Kim, S.-H. Park, *et al.*, *Plant J.* **46**: 880 (2006).
- [3] S. Iuchi, H. Suzuki, Y.-C. Kim, A. Iuchi, T. Kuromori, *et al.*, *Plant J.*, **50**: 958 (2007).
- [4] H. Suzuki, S.-H. Park, K. Okubo, J. Kitamura, M. Ueguchi-Tanaka, *et al.*, *Plant J.*, **60**: 48 (2009).
- [5] K. Murase, Y. Hirano, T.-P. Sun and T. Hakoshima, *Nature*, **456**: 459 (2008).
- [6] A. Shimada, M. Ueguchi-Tanaka, T. Nakatsu, M. Nakajima, Y. Naoe, *et al.*, *Nature*, **456**: 520 (2008).

Fabrication of n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As

1. Introduction

All of semiconductor devices, including pn junction diodes, field effect transistors or semiconductor lasers, require a pair of n-type and p-type semiconductor materials to work. Semiconductor spintronics devices are no exception. Despite the extensive studies on magnetic semiconductors, n-type carrier-induced FMSs are still missing. In fact, most studies on FMSs are concentrated on III-V semiconductor doped with Mn, such as (In,Mn)As [1] or (Ga,Mn)As [2,3], which are always p-type with hole densities as high as 10^{20} - 10^{21} cm⁻³. In those materials, Mn atoms work not only as local magnetic moments but also as acceptors providing holes that mediate ferromagnetism. This behavior, however, creates a severe drawback; it is difficult to control the ferromagnetism and carrier type (in other words, Fermi level) independently. This problem makes it difficult to utilise the Mn-based FMSs for practical devices, as well as to understand the mechanism of carrier-mediated ferromagnetism in which controlling the Fermi level is very important. On the other hand, II-VI semiconductor based FMSs, such as ZnCrTe [4], are too insulating and there is no effective method for carrier doping.

In this study, we show that by introducing iron (Fe) atoms into InAs, it is possible to fabricate a new FMS with the ability to control ferromagnetism by both Fe and independent carrier doping. We demonstrate that (In,Fe)As doped with electrons behaves as an n-type electron-induced FMSs, that is, finding the missing counterpart of p-type FMSs.

2. Sample growth and structure analysis

The studied (In_{1-x}Fe_x)As layers are 100 nm-thick

and were grown by low-temperature molecular-beam epitaxy (LT-MBE) on semi-insulating GaAs substrates (see Method summary for sample preparation). Two series of (In_{1-x}Fe_x)As samples were grown as summarized in Table I. Series A with a Fe concentration of $x = 5.0\%$ and series B with a higher Fe concentration of $x = 8.0\%$ (except for B0 with $x = 9.1\%$) were grown at a substrate temperature of 236°C, with and without electron doping. Figure 1a shows a transmission electron microscopy (TEM) image of sample B0, which is undoped (In_{0.909}Fe_{0.091})As. Figure 1d shows a high-resolution TEM image of an area close to the buffer layer, indicated by the rectangular in Fig. 1a. Despite low-temperature growth, the whole (In,Fe)As layer shows zinc-blende crystal structure and no visible inter-metallic precipitation. We further thinned the TEM sample down to ~ 10 nm and found no evidence of such inter-metallic precipitated particles, proving that it is possible to grow zinc-blende (In,Fe)As of good quality by LT-MBE. Figure 1b shows the In, Fe and As atomic concentrations obtained by energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy. It is observed that the As atomic concentration is close to the sum of In and Fe atomic concentrations, revealing that most of the Fe atoms reside at the In sites. The fluctuation of Fe concentration results in superparamagnetic zinc-blende clusters with high Fe concentrations, as will be described later.

At In sites, the Fe ions have two possible states; acceptor state (Fe²⁺) and neutral state (Fe³⁺). If the Fe²⁺ states were dominant, (In,Fe)As layers would be p-type and the hole concentration would be close to the doped

Fe concentration at room temperature, similar to the case of (In,Mn)As. In reality, however, sample B0 (and all the other undoped samples) shows n-type with a maximum residual electron concentration of $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ at room temperature, which is four orders of magnitude smaller than the doped Fe concentration. Our analysis of the temperature dependence of the electron mobility of sample B0 shows that the neutral impurity scattering, rather than the ionized impurity scattering, is the dominant scattering mechanism in this undoped sample up to room temperature (Fig. 1c). All of these facts indicate that the Fe atoms in (In,Fe)As are in the neutral state (Fe^{3+}) rather than the acceptor state (Fe^{2+}). This result is similar to that obtained in the previous work on paramagnetic (Ga,Fe)As, in which Fe atoms were found to reside at the Ga side and in the Fe^{3+} state [5]. The residual electrons in sample B0 probably come from the As anti-site defects acting as donors due to the LT-MBE growth [6].

We then tried doping (In,Fe)As layers with donors to see the carrier-induced ferromagnetism. After trying several doping methods, we found that Beryllium (Be) atoms doped in (In,Fe)As at a low growth temperature of $T_S = 236^\circ\text{C}$ work as good double donors, not as acceptors as in the case of Be-doped InAs grown at $T_S > 400^\circ\text{C}$. For these electron doped (In,Fe)As layers, we investigate their ferromagnetism by using magnetic circular dichroism (MCD), superconducting quantum interference device (SQUID), and anomalous Hall effect (AHE) measurements. Despite the general belief that the tetrahedral Fe-As bonding is antiferromagnetic [7], all of our data show striking evolution of ferromagnetism in (In,Fe)As with increasing both the Fe concentration ($x = 5 - 8\%$) and electron concentration ($n = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ to $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), indicating that (In,Fe)As is an intrinsic n-type FMS, and that we can control the ferromagnetism of this

material independently by Fe doping and electron doping.

1. Magnetic circular dichroism measurements

MCD is a technique that measures the difference between the reflectivity of right ($R_{\sigma+}$) and left ($R_{\sigma-}$) circular polarisations:

$$\text{MCD} = \frac{90}{\pi} \frac{(R_{\sigma+} - R_{\sigma-})}{2} \sim \frac{90}{\pi} \frac{dR}{dE} \Delta E ,$$

where R is the reflectivity, E is the photon energy, and ΔE is the spin-splitting energy (Zeeman energy) of a material. Since the MCD spectrum of a FMS directly probes its spin-polarized band structure induced by the $s,p-d$ exchange interactions and its magnitude is proportional to the magnetisation ($\Delta E \sim M$), MCD is a powerful and decisive tool to judge whether a FMS is intrinsic or not. Figure 2 shows the MCD spectra of sample series A (A1 - A4) and sample series B (B1 - B4), measured at 10 K under a magnetic field of 1 Tesla applied perpendicular to the film plane. With increasing the electron density and Fe concentration, the MCD intensity shows strong enhancement at optical critical point energies E_1 (2.61 eV), $E_1 + \Delta_1$ (2.88 eV), E_0' (4.39 eV) and E_2 (4.74 eV) of InAs, which show the magnetic “fingerprints” of (In,Fe)As. For sample B4, $(\text{In}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})\text{As}$ with $n = 2.8 \times 10^{19}$, the MCD peak at E_1 already reaches 100 mdeg at 10 K, which is two orders of magnitude larger than the MCD caused by the Zeeman splitting of InAs (~ 1 mdeg/Tesla) [8]. For a reference, we show in Fig. 2i the MCD spectrum of a 44 nm-thick Fe thin film grown on a GaAs substrate at 30°C . The MCD signals of Fe in the 1.5 – 3.0 eV range are, although quite large, always negative and very broad. Furthermore, there is a very large negative broad peak (-460 mdeg) at around 5.0 eV. In contrast, the MCD signals of (In,Fe)As at 5.0 eV are nearly zero, and there is no broad-spectrum offset background that is the signature

of metallic Fe. Furthermore, in (In,Fe)As, the MCD peaks at $E_1 + \Delta_1$ (2.88 eV) and E_0' (4.39 eV) are positive, which are consistent with those of (In,Mn)As. All of the above features clearly indicate that the MCD spectra of our (In,Fe)As samples are different from that of Fe, thus eliminating the possibility of metallic Fe particles. These results indicate that (In,Fe)As maintains its zinc-blende structure, and that its spin-split band structure is governed by the $s,p-d$ exchange interaction between the electron sea and the Fe magnetic moments. Samples A4, B3 and B4, whose electron concentrations are about 10^{19} cm^{-3} , are ferromagnetic, while other samples with lower electron concentrations are paramagnetic. The facts that the ferromagnetic properties of (In,Fe)As depend on the electron concentration n , and that (In,Fe)As can be ferromagnetic only at $n > \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ while paramagnetic at $n < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, also eliminate the possibility of embedded metallic Fe and intermetallic Fe-As compound particles.

2. Conclusions

In conclusion, we have grown new n-type electron-induced FMS, (In,Fe)As. MCD, SQUID, and magnetotransport data show clear evolution of ferromagnetism in (In,Fe)As when increasing the electron density by chemical doping with a fixed Fe concentration. Development of such n-type Fe-based FMS will open the way to fabricate all-FMS spintronic devices, as well as help understanding the physics of carrier-induced ferromagnetisms in FMS.

Acknowledgments

This work was partly done at the Cryogenic center, the University of Tokyo.

References

- [1] H. Ohno *et al.*, Phys. Rev. Lett. 68, 2664 (1992).
- [2] H. Ohno *et al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
- [3] T. Hayashi *et al.*, J. Cryst. Growth **175–176**, 1063 (1997).
- [4] Saito *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 207202 (2003).
- [5] S. Haneda, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L9 (2000).
- [6] M. Takushima *et al.*, Phys. Stat. Sol. (c) 5, 2781 (2008).
- [7] Haneda, S. *Binary Alloy Phase diagrams* (ASM International, Ohio) Massalski, T. B. ed., 279 (1990).
- [8] K. Ando and M. Munekata, J. Magn. Magn. Mat. **272–276**, 2004 (2004).

Table I. List of (In_{1-x}Fe_x)As samples.
All samples were grown at 236°C. x is Fe concentration, and n is electron concentration.

Sample	x (%)	n (cm ⁻³)	Non-magnetic dopants
A1	5.0	1.8×10^{18}	Be
A2	5.0	2.9×10^{18}	Be
A3	5.0	6.2×10^{18}	Be
A4	5.0	1.8×10^{19}	Be
B0	9.1	1.6×10^{18}	None
B1	8.0	1.3×10^{18}	Be
B2	8.0	1.5×10^{18}	Be
B3	8.0	9.4×10^{18}	Be
B4	8.0	2.8×10^{19}	Be

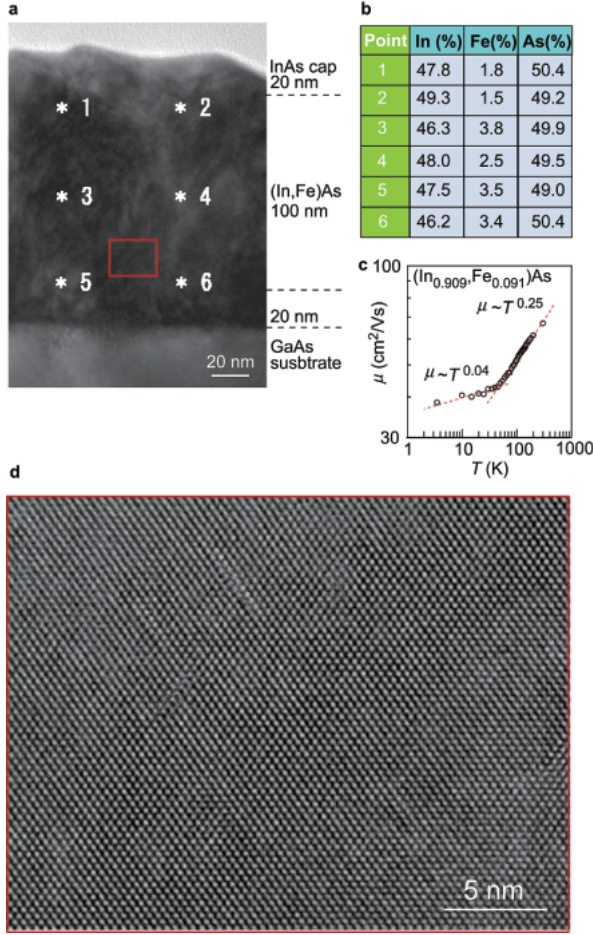


Figure 1. **a**, Transmission electron microscopy (TEM) image of sample B0, taken from the GaAs[110] direction. **b**, In, Fe and As atomic concentrations obtained by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) taken at 6 points marked by * in the above TEM image. It is observed that the As atomic concentration ($\sim 50\%$) is close to the sum of the In and Fe atomic concentrations, revealing that Fe mostly reside at the In site. **c**, Temperature dependence of the mobility of sample B0, which indicates the neutral state of Fe impurities on In sites. Dashed line is the fitting $\mu \sim T^\gamma$. **d**, High-resolution TEM (HRTEM) lattice-image taken at an $(\text{In}_{0.92}, \text{Fe}_{0.08})\text{As}$ area close to the substrate (marked by the rectangular in Fig. 1a). The $(\text{In}, \text{Fe})\text{As}$ lattice shows zinc-blende crystal structure only.

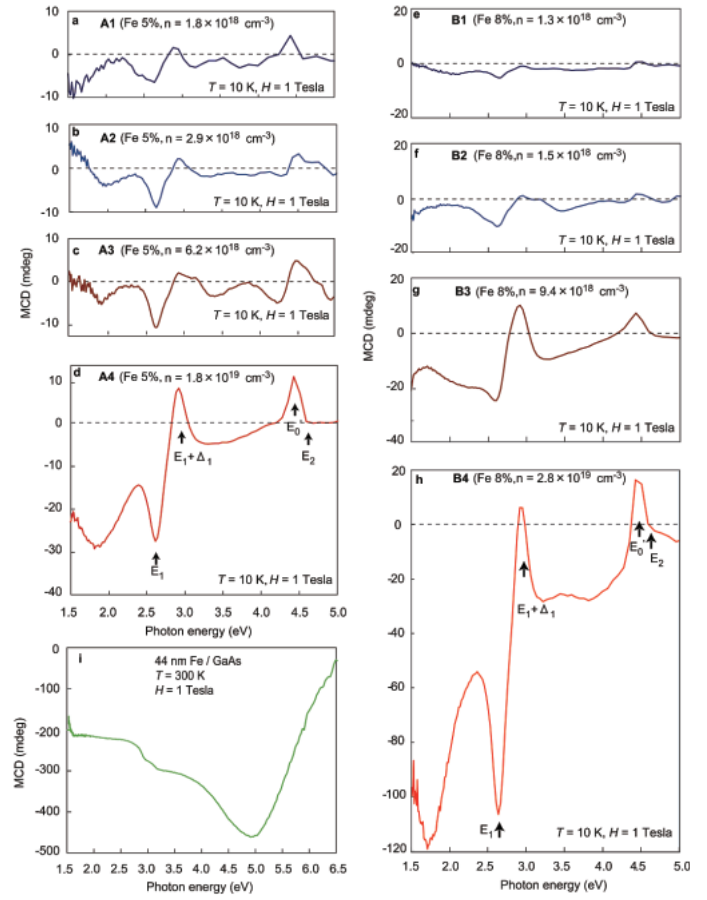


Figure 2. Magnetic circular dichroism spectra (MCD) of **a-d**, $(\text{In}_{0.95}, \text{Fe}_{0.05})\text{As}$ samples (A1 - A4 in table I) with electron concentrations of 1.8×10^{18} , 2.9×10^{18} , 6.2×10^{18} , $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectively, measured at 10 K and under a magnetic field of 1 Tesla applied perpendicular to the film plane, and **e-h**, $(\text{In}_{0.92}, \text{Fe}_{0.08})\text{As}$ samples (B1 - B4 in table I) with electron concentrations of 1.3×10^{18} , 1.5×10^{18} , 9.4×10^{18} , $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectively. With increasing the electron and Fe concentrations, the MCD spectra show strong enhancement at optical critical point energies E_1 (2.61 eV), $E_1 + \Delta_1$ (2.88 eV), E_0' (4.39 eV) and E_2 (4.74 eV) of InAs. **i**, MCD spectrum of a 44 nm-thick Fe thin film grown on a GaAs substrate at 30°C. The spectrum is clearly different from those of $(\text{In}, \text{Fe})\text{As}$.

● 工学系研究科・電気系工学専攻 染谷・関谷研究室

フレキシブル有機トランジスタの伝導と応用

はじめに

新しいエレクトロニクス潮流として日々発展を続ける分子性電子材料の薄膜トランジスタの物性と応用に焦点をあて、有機材料をチャネルとする有機トランジスタの特異な伝導とフレキシブルエレクトロニクス開発の研究成果を紹介する。

研究背景

固体中の電子を能動的に制御するエレクトロニクスは、半導体材料の活用により、20 世紀に大きく発展し、人類の生活や社会に不可欠な基盤技術となった。21 世紀になり、地球環境との調和やそこで暮らす人類との親和性を実現するために、さらに多様な発展がエレクトロニクスに求められている。例えば、演算速度や記憶容量を向上して機械の性能を上げるだけでなく、いかにして高齢者や子供を含むユーザーにとって機械を使い易くするかが重視されている。さらに、単なる性能の向上やコストの削減だけでなく、CO₂ 排出量削減を同時に達成することが求められている。

このため、シリコンなどの無機半導体材料に加えて、それと相補的な特徴をもつ新しい電子性機能材料の開拓を進めることが重要性を増している。特に、炭素を中心に構成される有機分子材料ならびにグラフェンやカーボンナノチューブなどのナノカーボン材料は、豊富な元素を活用できることや、環境負荷の小さな印刷プロセスで加工できるため、大きな期待が寄せられている。ナノテクノロジー関連分野の集中的な研究開発も後押しして、有機エレクトロニクスは、近年飛躍的に発展している。例えば、有機半導体は、電子写真用感光体（OPC）への応用に加え、有機エレクトロルミネ

センス（EL）素子への応用も実用化されるに至る。有機太陽電池については、研究レベルでは効率 8% に達しており、既に複数の企業でサンプルの頒布が始まっている。さらに実用化に向けて、高効率化はもちろんのこと、信頼性、安定性向上をめざし、材料からシステムまで幅広い研究開発が進められている。しかし、有機半導体材料の応用可能性は巨大であり、その片鱗が示されたに過ぎない。実際に、有機半導体をチャネル層に用いた薄膜トランジスタ（TFT）の登場と高性能化に伴い、有機物が本来持つ柔らかさを生かした新たな応用分野への期待も高まりを見せている。

有機材料のトランジスタ応用については、単一分子を使って超高密度メモリなどの実現を目指したいわゆる分子エレクトロニクスが活発に研究されていた。その後、様々な分子性材料を使った薄膜トランジスタが登場すると、高集積化や高速化と言ったシリコンが得意な性能指標ではなく、シリコンとは相補的な特徴を活かそうとする動向が主流となる。

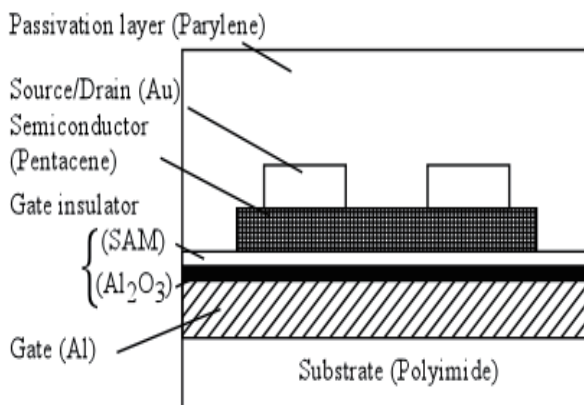


図 1. 有機半導体のデバイス構造

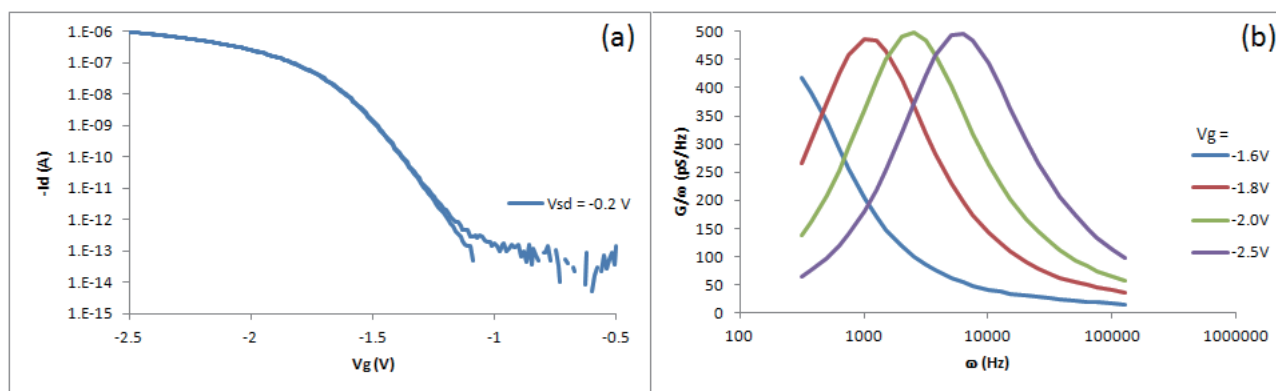


図 2. (a) 有機薄膜トランジスタの伝導特性。(b)コンダクタンス成分 G/ω の周波数依存性。

では、シリコンとは相補的な特徴とは、一体何であろうか？有機トランジスタの場合には、以下のようにまとめられる（有機半導体以外の分子性電子材料にもほとんど共通する）。すなわち、①プラスチック基材上に低温プロセスで製造できるため、軽量性・曲げやすさ、耐衝撃性、大面積性（大面積基材への製造の容易さ）を有する。②印刷プロセスによって、低環境負荷でかつ高スループットに製造できる。この特徴を活かした新しい技術領域は、それぞれ①フレキシブルエレクトロニクス、②プリントエレクトロニクスと呼ばれ、新たな応用分野の発展への期待も高まりを見せている。

では、シリコンと相補的な特徴を活用すると、どのようなアプリケーションが実現できるのか？有機物の柔らかさを活かして、どのように機械を人にとって使い易く出来るのか？分子性電子材料を使って、どのように地球環境と調和するエレクトロニクスを実現するのか？今、これらの問いに解を求めるための研究活動が世界中で競争となっている。

本研究では、日々発展を続ける分子性電子材料の薄膜トランジスタの物性とその応用に焦点をあて低温物性から医療応用まで幅広く研究を進めた。

有機トランジスタの特異な伝導現象

有機薄膜トランジスタは印刷技術を応用して容易に大面積化することが可能であり、かつ柔軟で伸張性に富むという特徴を有するために工学応用が期待されている。そこで本研究ではゲート絶縁体界面トラップに関する情報を得るためにペンタセン有機薄膜トランジスタのアドミッタンス測定を行った。

図 1 に実験に用いた有機薄膜トランジスタの構造を示す。酸化アルミニウム(膜厚 5 nm)と *n*-tetradecylphosphonic acid の単一分子膜(膜厚 2.1 nm)の二重膜をゲート絶縁層として用いた[1]。ペンタセン薄膜(膜厚 50 nm、面積 0.5 mm x 0.5 mm)とその上のソース・ドレイン電極はシャドーマスクを用いて真空蒸着した。最後に保護膜としてパリレンでコーティングした。

まず始めにこのデバイスの線形領域($V_{sd} = -0.2$ V)における伝導特性を測定した(図 2a)。ドレイン電流 $-I_d$ はゲート電圧 V_g が -1.2 V 付近から指数関数的に増大し、 -2.0 V 以下ではゲート電圧に対してほぼ線形に増加するという典型的な FET 特性を示すことがわかった。次にキャパシタンスブリッジを用いてソース・ゲート間のアドミッタンス測定を行った。図 2b は周波数で規格化したコンダクタンス成分 G/ω を周波数の関数としプロットしたグ

ラフである。一般に Si MOS キャパシタのアドミッタンス測定から、 G/ω のピーク値は Si/SiO₂ 界面のトラップ準位の状態密度に比例し、またピーク位置はキャリア濃度に比例することが知られている[2]。それと同様に図 2b に見られる G/ω のピークはペンタセン/単一分子膜界面のトラップ準位に関連すると推察される。伝導特性や G/ω の温度依存性などを今後進めていく予定である。

フレキシブル有機トランジスタの柔らかさとその応用

有機物は本質的に柔らかい素材であり、優れた曲げ特性が期待される。2003 年、我々は、プラスチック基材上にポリイミドゲート絶縁膜、低分子系有機半導体ペンタセンをチャネル層に用いることで高性能な有機トランジスタの作製に成功した[3]。このフレキシブル有機トランジスタを折り曲げることから、機械的特性に関する研究をスタートさせた。実際に、有機トランジスタをくによく曲げることで、曲げ歪みが電気伝導特性にもたらす効果を系統的に調べたところ、折り曲げ方向により 1% 程度の歪み量で移動度を 10% 以上増加させたり、減少させたりすることがわかった[4]。歪みの印加に伴うチャネル電流の変化は、電流方向と歪み方向の関係には依らず、多結晶有機半導体の特異な伝導現象であることを示した。さらに、2005 年には、有機トランジスタにかかる歪を緩和させる“歪中間”構造を用いることで、折

り曲げ半径の限界は 1 mm 以下にも達し、大きな曲げ歪みに対して、トランジスタ特性の劣化が見られないことがわかった。繰り返しの折り曲げ試験において、100,000 回以上でも動作することを確認した[5]。これは、折り曲げというより、くしゃくしゃに丸めても、折りたたんでも、落としても踏みつけても容易には壊れないことを意味しており、有機エレクトロニクス of the 新たな可能性を感じさせてくれた。

2010 年には、くしゃくしゃに丸めても電気的特性が変化しない極薄シート状の 2 V 駆動有機トランジスタや有機 CMOS 集積回路の作製に成功した[6] (図 3)。この極薄シート状の集積回路は、室温で製膜できる自己組織化単分子膜をゲート絶縁膜 (SAM 膜) として用いることで実現された (SAM 膜については後の章で詳述する)。より具体的には、12 μm の極めて薄いプラスチックフィルムの表面を原子レベルで平滑化する独自のプロセスを用いて、2 V 駆動ながら高い移動度を有する有機トランジスタの作製を実現した。さらに有機半導体にダメージを与えない有機高分子を使った歪み中間構造を構成することにより、曲率半径 0.1 mm まで折り曲げても特性に変化なく動作する集積回路を作製できるようになった。この技術を用いて、直径 1 mm の医療用カテーテルの表面にトランジスタアクティブマトリックスと感圧導電ゴムをらせん状に巻きつけて集積化することで、血管内で

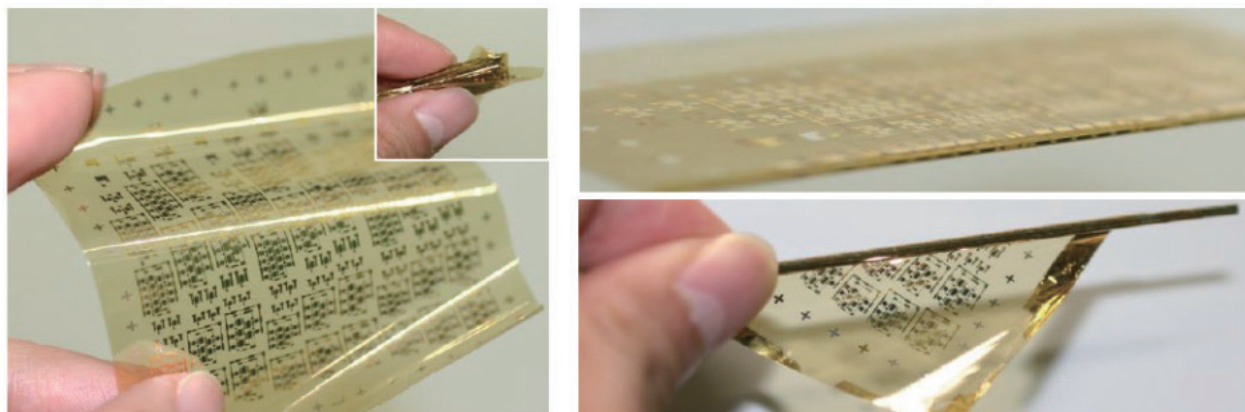


図 3. 薄膜フィルム上に作製したウルトラフレキシブル有機トランジスタと CMOS 回路

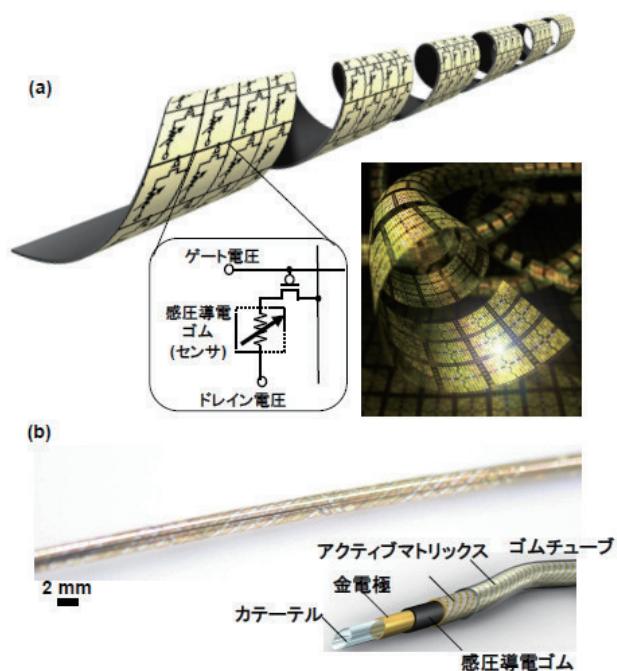


図 4. らせん構造のトランジスタアクティブマトリックス。(a)回路模式図、(b)カテーテル表面に圧力センサを集積化した細径型エレクトロニクスの写真と構造模式図。

圧力分布を計測することができる“表面を電子回路化したカテーテル”の応用例を示した[6] (図 4)。シリコンやナノチューブなど、様々な半導体をチャネル層に用いたトランジスタがそれぞれ特徴を活かした使い方をされているため、電気性能や機械性能において一概に優劣をつけることはできない。有機トランジスタの特徴は、材料の多種多様性があることに他ならない。特に、高性能な p 型有機半導体と n 型有機半導体を低温プロセスで製膜することができる。その結果、プラスチックフィルム上に容易に高性能 Complementary (CMOS) 回路を作製することができるため、結果として低消費電力でフレキシブルな大規模高度集積回路を構成できる可能性を秘めている。実際に、有機 CMOS 回路を用いた大規模なデコーダ、セレクタ、論理回路アレイが試作されている[7, 8]。

既述の通り、有機半導体は低温プロセスで高品質薄膜を形成できることから、プラスチックフィルム上に高性能有機 CMOS を作製することが示された。一方、無機半導体を用いてプラスチックフィルム上に CMOS 回路を作製する場合には有機 CMOS とは状況が異なる。カーボンナノチューブ半導体は p 型チャネルであり、高性能 n 型チャネルのカーボンナノチューブ半導体の作製は極めて困難とされている。最近、北京大の Y. Zhou らが、n 型チャネルのカーボンナノチューブトランジスタを報告している[9]が、プラスチックフィルム上での作製は報告例がない。同様に金属酸化半導体やアモルファスシリコンは n 型チャネルであり、高性能 p 型チャネルの開発が現在盛んに行われ、高性能化するための試みがなされているが 200 度以上のプロセス温度が必要である。このため、プラスチックフィルム上に実現することの難しさが報告されている[10]。

-
- [1] H. Klauk, et al., Nature 445, 745 (2007).
 - [2] E. H. Nicollian and A. Goetzberger, Appl. Phys. Lett. 7, 216 (1965).
 - [3] Y. Kato et al., Appl. Phys. Lett., 84, 3789 (2004).
 - [4] T. Sekitani et al., Appl. Phys. Lett., 86, 073511 (2005).
 - [5] T. Sekitani et al., Appl. Phys. Lett., 87, 173502 (2005).
 - [6] T. Sekitani, et al. Nature Materials, 9, 1015 (2010).
 - [7] K. Ishida, et al., IEEE Journal of Solid State Circuits, 45, 249 (2010).
 - [8] K. Ishida, IEEE Journal of Solid State Circuits, 46, 285 (2011).
 - [9] Y. Zhou, et al., Nano Letter, 4, 2031 (2004).
 - [10] L. Han et al., Appl. Phys. Lett., 94, 162105 (2009).

機能性酸化物材料を用いたバイオセンシングデバイス

背景と研究目的：

Ga_2O_3 は 4.8eV のワイドギャップ半導体として知られ、ガスセンサー、透明導電体、オプトエレクトロニクスデバイスへの応用が期待される代表的な透明酸化物材料の一つである。また、熱蒸着成長、レーザーアブレーション、CVD 法など様々な方法によってナノワイヤ状の成長が報告されており、その比表面積の大きさを利用したセンサーの高感度化に向けた研究が精力的に進められている。中でも PLD 法による非平衡ナノワイヤ成長プロセスは磁性不純物元素やキャリアドーピングにより多機能を付加させることに適しているが、これまで PLD 法によるナノワイヤの成長の報告ほとんどされていない。本研究では、高感度・多機能なバイオセンシングデバイスとして応用することを目指して、PLD 法により Ga_2O_3 ナノワイヤを作成し、その形状、結晶構造、発光特性を評価した。また、我々はさらにバイオミネラリゼーション法を用いて作製した CoPt ナノワイヤの構造・電気特性を評価した。近年、加工技術の微細化トレンドが限界を迎えつつあり、従来のトップダウン型のプロセスに加えてボトムアップ型のプロセスも組み合わせる利用することが望まれているが、ボトムアッププロセスの一つとして提唱されているのがバイオミネラリゼーションを利用した方法である。バイオミネラリゼーションとは生体が無機物質を作る働きのことであり、真珠やサンゴの骨格など自然界に広く見られる。この働きを利用して、あらかじめ設計したタンパク質をテンプレートにして表面に無機物質を堆積させることでナノオーダーの部品を作製する事が出来る。バイオミネラリゼーションを用いて部品を作製した例としてはフェリチンを利用したものやタバコモザイクウイルス

ス(TMV)を利用したものが報告されている。今回はバイオミネラリゼーションが行いやすいように遺伝子を改変されたトマトモザイクウイルス内部に Co/Pt を堆積させて作製した磁性体ナノワイヤの電気特性について詳細を調べた。

実験：

Ga_2O_3 ナノワイヤはパルスレーザー堆積法 (PLD 法) により作製した。まず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上にナノワイヤ形成の触媒層となる Au を約 1nm の厚さでスパッタリングにより蒸着した。この上に基板温度 700-850°C、酸素圧 0.1 Pa の条件下でレーザーアブレーションを行い、 Ga_2O_3 ナノワイヤを VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長させた。作製したナノワイヤは SEM 及び TEM により観察した。また CL による発光特性を測定した。Co-Pt ナノワイヤは下記の手順で作製した。NaCl 溶液中の ToMV に $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ 及び K_2PtCl_4 溶液を滴下し、超音波処理を行う。還元剤として NaBH_4 を加え、再び超音波処理を行う。この処理を 3 サイクル繰り返した。作製した Co-Pt ナノワイヤは走査型電子顕微鏡による 2 次電子像 (SEI : Secondary Electron Image) 及び反射電子像 (BEI : Backscattered Electron Image) で観察した。エネルギー分散型 X 線分光 (EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy) の測定結果から、ZAF 法により簡易的に Co-Pt の組成を算出した。

結果と考察： 図 1 の SEM 像に示すように、基板温度 700-850°C の全ての条件において、均一な Ga_2O_3 ナノワイヤの成長が確認された。図 2 の TEM 像によると、6-27nm 径分布が見られ、格子間隔は約 5.62 Å であった。これは $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(001)$ の面間隔 5.65 Å (JCPDS41-1103) にほぼ一致するため、

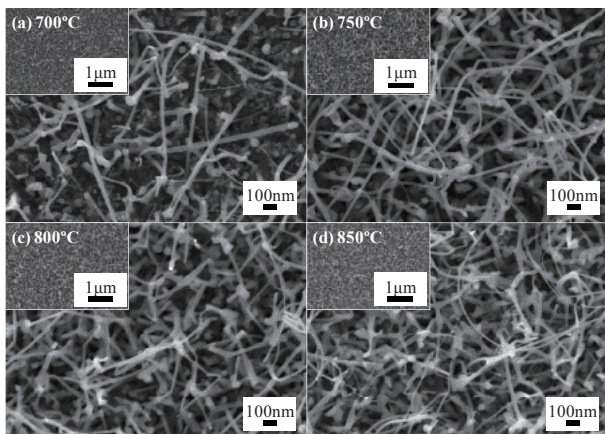


Fig. 1. FESEM images of Ga_2O_3 nanowires grown on 1 nm thick gold catalyst at the growth temperature of (a) 700, (b) 750, (c) 800 and (d) 850 °C, respectively.

得られた Ga_2O_3 ナノワイヤは $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相であると考えられる。作成したナノワイヤの CL スペクトルを図 3 に示す。850°C で成長したナノワイヤにおいて 359, 411, 512, 696 nm にピークを持つ発光が見られ、それぞれ過去に報告のある UV、Blue、Green、Red の発光に対応する。ナノワイヤの成長温度の上昇と共に Blue、Green、Red 発光の相対強度が減少し、また、大気アニール処理により同様の効果が得られた。以上の結果、これらの発光は酸素欠陥に起因していることが推測される。

また、バイオミネラリゼーション法により作製した CoPt ワイヤ材料は粒径 3nm 程度のグラニューが構成単位となっていることが分かった。CoPt はバルク及び薄膜で強磁性を示すことから、外部から磁場を加えることでスピンの配列を制御

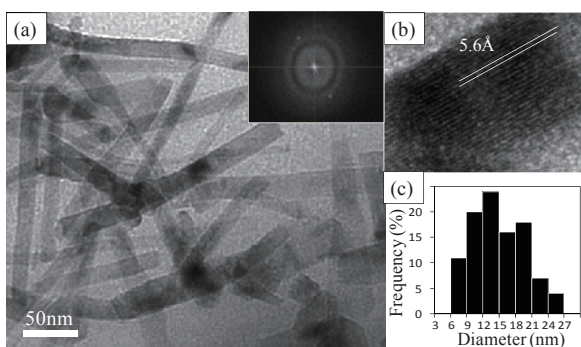


Fig.2. (a) TEM image of Ga_2O_3 nanowires. The inset is SAED image. (b) enlarged TEM image of single Ga_2O_3 nanowire. (c)

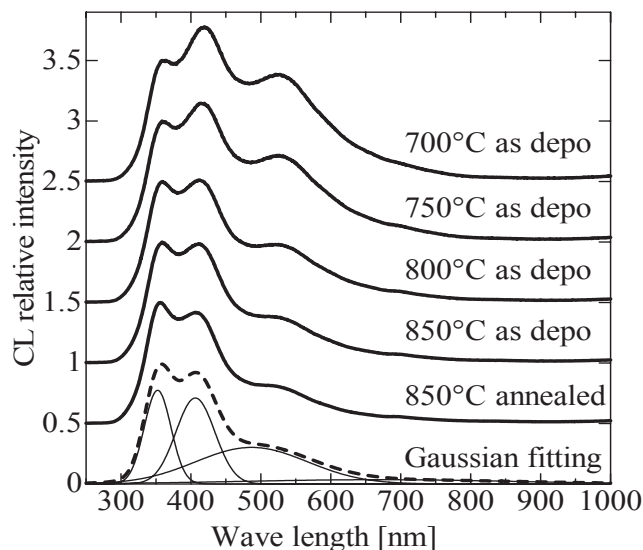


Fig.3. CL spectra measured for Ga_2O_3 nanowires grown at 700-850 °C as deposition and at 850 °C after annealing.

し、電流スイッチとなるナノスケールの磁気抵抗 (MR) 効果が期待できる。そこで電気特性測定のためにナノギャップ電極を用いた試料構造を収束イオンビーム (FIB) によって作製し、そこから電気特性を評価した結果、電流特性がナノグラニューモデルで説明できることが分かった。また、得られたナノワイヤはワイヤの成長方向に垂直な方向に磁化しやすいことも見出した。

今後の課題：

高感度バイオセンシングに向けて、作製したナノ構造とバイオ材料（細胞、タンパク質分子）との相互作用を解明する。また、バイオデバイスとして利用するために、作製したナノワイヤを目的とする場所に精密に配列する加工技術を確立する。

参考文献

- [1] J. Zhang et al. J. Phys. Chem. Sol. **67**, 2448 (2006).
- [2] M. Kobayashi et al., Nano Lett.

γ線検出用超伝導転移端センサの開発

1. 背景と研究目的

核物質から生じるγ線や硬X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、高効率かつ精密な計測が求められる核廃棄物検査、さらには保障措置技術等への応用が期待される。従来、核物質検出のためのX線γ線のエネルギー測定ではGe半導体検出器やシンチレータ等が用いられてきたが、核分裂生成物等の多元素混在下においては、各種元素のγ線、あるいは蛍光X線のエネルギーピークが近接し、既存放射線検出器の低いエネルギー分解能に制限されて、測定されたエネルギースペクトル上でのエネルギーピークが分離できず、核物質の元素、核種同定は極めて困難であった。本研究では、既存放射線検出器とは全く異なる検出原理を有し超高エネルギー分解能を有する超伝導転移端センサを導入し、目的元素、核種の弁別、同定、さらには核物質の極微量分析をも可能にする重元素微量元素分析の実現を目指している。

超伝導転移端センサ (Transition Edge Sensor : 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こととなる。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。

これまで国内外のTES開発研究の多くは数keV程度のX線検出を目的としたものであり、我々もイリジウム(Ir)系の超伝導体を温度センサに用い

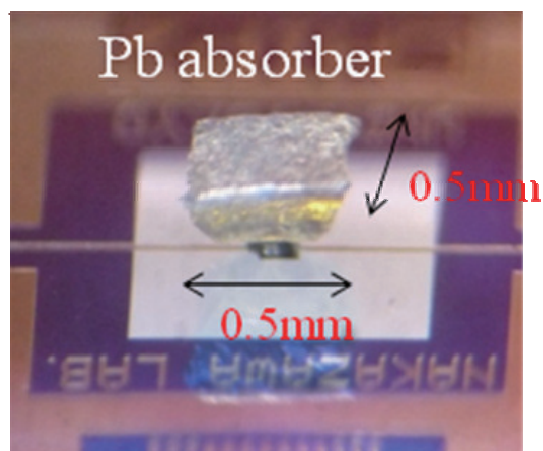


図1 400nm 厚窒化シリコンメンブレン上に形成されたγ線TES試作素子

た X 線用 TES の開発を進め、6keV の X 線に対し 6.9eV の優れたエネルギー分解能を達成するに至っている(1)。本研究では、この Ir 系 TES をベースに、特に核物質から放出される数 10keV から数 100keV 領域の硬 X 線および γ 線を高精度に分光しうるスペクトロメータの開発に着手した。とりわけ透過力の高い γ 線を TES で検出するためには、 γ 線を高効率に吸収し、そのエネルギーを熱に変換する放射線吸収体が必要不可欠となるため、鉛(Pb)や錫(Sn)のような重金属バルクをこの放射線吸収体に適用することが理想的である。そこで、まず我々は Pb バルク放射線吸収体を Ir 系超伝導温度センサ上に固定したセンサの開発に着手し、試作した γ 線 TES により数 100keV 以上の高いエネルギーを有する γ 線スペクトロスコピーの実証に成功した。

2. 実験と結果

Ir/Au-TES に鉛の放射線吸収体をエポキシで結合させた素子作成プロセスを確立した。Ir/Au-TES は両面研磨済みシリコンウエハの両面に LPCVD で窒化シリコンが積膜された基盤上にスパッタリングにて Ir/Au バイレイヤを製膜し、 BCl_3 ガスを用いたリアクティブイオンエッチングにより 250 μm 角にパターニングを行うことにより作成する。次にニオブ電極も同様にスパッタリングで製膜しリフトオフ法を用いて形成する。そして裏面からヒドラジン水和物を用いて Ir/Au-TES の下にあるシリコン基板をエッチングして除去することにより、窒化シリコン薄膜(400nm 厚)上のみに Ir/Au-TES が支えられるメンブレン構造を完成させる。この窒化シリコンメンブレンは、TES と外部の冷浴との間の熱コンダクタンスを低く抑え、TES に X 線や γ 線光子が入射した時にそのエネルギーが熱に変換され、TES 薄膜全体を温め十分な温度パルス形成させるための重要な役割を担っている。この窒化シリコンメンブレン上の Ir/Au-TES 薄膜上に 0.5mm 角、厚さ 0.3mm の Pb

バルク製放射線吸収体をエポキシで固定する。重い Pb 吸収体をごく薄く壊れやすい窒化シリコンメンブレン上の TES に搭載することはかなり困難であるが、本研究では、フリップチップボンダを駆使して、TES 薄膜上で精密に位置制御を行い、接続時の放射線吸収体と TES 薄膜の間にかかる力をも制御しながら、メンブレン構造を破損せずに Pb 吸収体を TES 薄膜上に搭載する手法を考案した。作成した検出素子の構造及び作成素子を顕微鏡で観察した写真を図 1 に示す。

この試作素子を希釈冷凍機のコールドステージ上に取り付け、TES の動作抵抗値より十分小さな抵抗値を持つシャント抵抗を TES と並列に接続することで疑似的に定電圧バイアスを実現する回路を作製した。なお、TES の抵抗値変化は TES と直列に超伝導配線で接続されたインプットコイルにて磁束に変換され、これを dc-SQUID200 個からなる SQUID 増幅器で読み出される(図 2 参照)。これまでの我々の研究において用いる Ir/Au 近接 2 重層薄膜はそれぞれの膜厚比を制御することで、近接効果により超伝導転移温度を 60mK 付近から 130mK の任意の値で制御しうることが確認されている。本素子では Ir が 100nm 厚、Au が 25nm 厚製膜されたバイレイヤを用い転移温度 110mK を実現している。冷凍機のコールドステージの温度を 80mK で安定に保ち、TES 素子に定電圧バイアスを印加すると、TES を流れる電流と印加する電圧が反比例するバイアス状態が実現された。これは超伝導転移領域内において ETF が働き TES 内で



図 2 2つの検出素子と 2ch dc-SQUID 信号増幅器を組み込んだ信号検出システム

生じるジュール発熱と TES から窒化シリコンメンブレンを介して流れ出る熱量が等しくなる点で平衡状態に保たれていることを示しており、Pb 吸収体付き TES が超伝導転移領域内において ETF の働きにより安定して動作することが実証された。

希釈冷凍機の外部近傍に ^{137}Cs 線源を置き、発生する γ 線を試作 TES に照射したところ、図 2 上で示すような γ 線入射信号の取得に成功した。検出パルスの立下り時間は数 100msec 以上と非常に遅いものであるが、この立下り時定数はおおまかには 2 つの成分に分かれ、パルスのピークから 4.4msec の比較的早い成分で立ち下がった後、140msec の非常に遅い成分での立下りが続くことが確認される。この立下り成分の由来については、早い成分は Ir/Au-TES 薄膜内での ETF 効果によるものに対し、遅い成分は Pb 吸収体と TES の間の不十分な熱接触による小さな熱コンダクタンスに起因するものと考えられる。

さらに本 γ 線検出実験により、我々は世界で初めて TES による γ 線スペクトロスコピーに成功した。図 2 下に、本 γ 線検出実験により得られたエネルギースペクトルを示す。662keV において光電ピークが明瞭に観察され、これより低いエネルギー領域において鉛のエスケープピークと考えられる $K\alpha$ 、 $K\beta$ の各ピークが分離して確認されている。なお、662keV の光電ピークから算出されるエネルギー分解能は 4.7keV(FWHM)であった(2)。この値は理論的に達成可能なエネルギー分解能に比べ非常に悪い。このエネルギー分解能著しい劣化の原因として、エポキシを直接 TES 上に接続している素子構造に起因した機械的応力が超伝導薄膜の転移特性に及ぼす影響や、吸収体を載せたエポキシが超伝導薄膜温度センサをはみ出して基板上に流出した場合の熱経路の変化が考えられる。特にエポキシにて放射線吸収体を超伝導センサ上に固定する際、使用するエポキシの量を加減しても超伝導センサの外側にエポキシがはみ出してしまうことが避けられず、これは放射線吸収体内で X 線吸

収により発生する熱がはみ出したエポキシ部を介して、センサ外部に漏洩することとなり、これは応答時定数や分光特性の劣化に大きく影響していると我々は考えている。

そこで、このような応答性能の劣化を改善すべく、現在、我々は Pb 吸収体と TES 薄膜の接続法の改善を試みている。一例として、Pb 吸収体と超伝導温度センサを接続する前段階において、Pb 放射線吸収体上と超伝導 Ir/Au 温度センサあるいは放射線吸収部の Au 薄膜上にあらかじめ、スタイキャストで素子の大きさと比較して十分に小さな極小ポストを形成し、これら極小ポスト上にエポキシを塗布することにより、エポキシが超伝導センサ外部にはみ出すことを防ぎ、熱の漏洩を抑制する新たな手法を確立した。本手法により 0.5mm 角の Pb 吸収体を固定した Ir-TES 素子にお

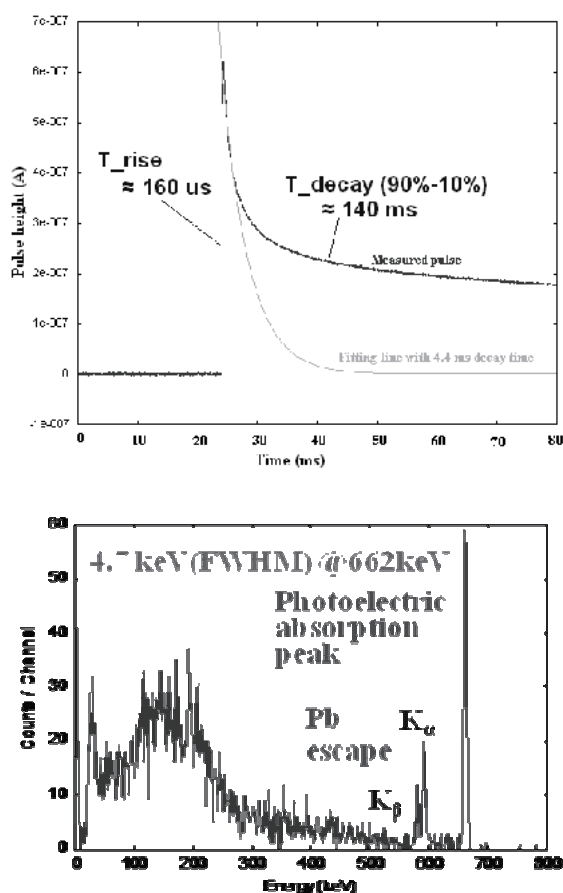


図 3 ^{137}Cs 線源からの 662keV の γ 線入射により発生した典型的な応答波形(上図)と、得られた光電ピークを示す γ 線エネルギースペクトル

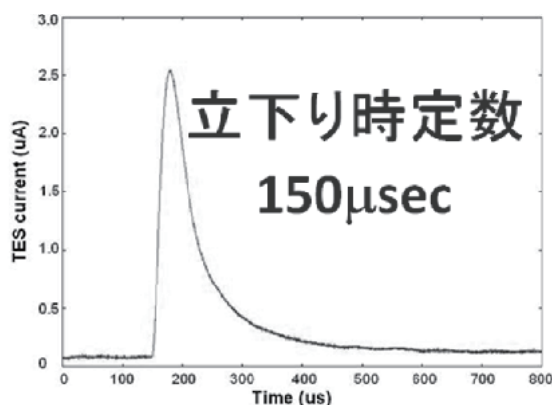


図 4 放射線吸収体接続構造を改善した TES 素子で確認された非常に速い応答を示す 662keV の γ 線入射信号

いて ^{137}Cs の γ 線源を用いた動作実証を行ったところ、図 3 に示すとおり、662keV の γ 線入射に対し、応答速度 150 μsec 以下の極めて速い γ 線検出信号が得られ、応答速度の大幅な改善に成功した (3)。これは従来の応答速度 (数 100msec 以上) に比べて桁違いに速く、国内外の超伝導転移端センサにおける硬 X 線、 γ 線検出信号と比較しても類を見ない優れた値である。ゆえに重金属放射線吸収体と TES 検出素子の接続法の改良は重金属吸収体と超伝導センサ間の熱コンダクタンスの増加にも寄与し、検出器の高計数率特性実現の鍵を握ることが明らかになった。

3. まとめと今後の方針

核物質試料から放出される硬 X 線や γ 線を高感度かつ高いエネルギー分解能で検出し、試料の元素分析を行いうる硬 X 線 γ 線エネルギー spektroskopie の実現を目指し、重金属放射線吸収体と TES を組み合わせた高性能 spektrometers の開発研究に着手した。これまでに Ir/Au-TES 上に高い γ 線吸収効率を有する Pb バルク吸収体をフリップチップボンダを用いて搭載する γ 線 TES 素子作製プロセスを確立し、TES による 662keV の γ 線エネルギー spektroskopie に世界で初めて成功した。また、新たにスタイキャスト製ポス

トを導入し、Pb 吸収体と TES 間の接続法の改善を図ることにより、硬 X 線 γ 線 TES としては類を見ない 150 μsec 以下の超高速応答をも実現している。

今後は、現在、検出器の大きなノイズ源となっている無冷媒希釈冷凍機の機械振動の抑制を図ると同時に、新たに Sn 吸収体の開発を行い、さらに重金属放射線吸収体と TES との接続手法の改善も進めて、分光特性のさらなる向上と高速応答の両立を目指す。

本研究開発の一部は、独立行政法人科学技術振興機構の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】要素技術プログラム「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] Y. Kunieda, D. Fukuda, H. Takahashi, M. Ohno, M. Nakazawa, M. Ohkubo, F. Hirayama, M. Koike, “Microscopic observation of operating Ir/Au-TES microcalorimeter by low-temperature scanning synchrotron microscopy”, Nucl. Instr. and Meth. A520 (1-3): 267-269 (2004)

[2] R. M. T. Damayanthi, S. W. Leman, H. Takahashi, M. Ohno, Y. Minamikawa, K. Nishimura, and N. Iyomoto, “Development of a Gamma-Ray Detector with Iridium Transition edge sensor coupled to a Pb Absorber” IEEE Trans. Appl. Supercond. 19 (3), 540 (2009).

[3] R. M. T. Damayanthia, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi, K. Maehata, T. Yasumune, N. Iyomoto, “Observation of very fast response signals from Pb absorber coupled transition edge sensor gamma-ray microcalorimeter”, Nucl. Instr. and Meth. A (投稿中)

平成 23 年度共同利用成果発表リスト

工学系研究科・電気系工学専攻 田中研究室

1. Nearly non-magnetic valence band of the ferromagnetic semiconductor GaMnAs.
Shinobu Ohya, Kenta Takata, and Masaaki Tanaka.
Nature Physics, **7**, 342, (2011).
2. Phase decomposition diagram of magnetic alloy semiconductor.
P. N. Hai, S. Yada and M. Tanaka.
J. Appl. Phys., **109**, 073919/1-9, (2011).
3. Structural and magnetic properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ thin films grown on Ge (001) substrates.
S. Yada, P. N. Hai, S. Sugahara, M. Tanaka.
J. Appl. Phys., **110**, 073903/1-8, (2011).
4. Magnetoresistance enhanced by inelastic cotunneling in a ferromagnetic MnAs nanoparticle sandwiched by nonmagnetic electrodes.
R. Akiyama, S. Ohya, P. N. Hai, and M. Tanaka.
J. Appl. Phys., **111**, 063716/1-5, (2012).
5. Comment on 'Reconciling results of tunnelling experiments on (Ga,Mn)As.
Shinobu Ohya, Kenta Takata, Iriya Muneta, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka.
arXiv:1102.3267 by Dietl and Szentkiel", cond-mat arXiv:1102.4459, <http://arxiv.org/abs/1102.4459>.
6. 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).
7. スピントロニクスとその材料
田中雅明
未踏科学技術 451 号 pp.8-11 (2011)
8. ナノテクノロジー・材料分野 科学技術・研究開発の国際比較 2011 年版
田中雅明
「磁性材料」 科学技術振興機構研究開発戦略センター、2011 年 6 月発行

工学系研究科・電気系工学専攻 田畑研究室

9. Epitaxial strain-induced magnetic anisotropy in $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films grown by pulsed laser deposition.
H. Yamahara, M. Mikami, M. Seki, H. Tabata.
J. Mag. Mag. Mat., **32**, 3143-3146, (2011).
10. Label-free THz sensing of living body-related molecular binding using a metallic mesh.
T. Hasebe, Y. Yamada, and H. Tabata.
Biochem. Biophys. Res. Comm., **414**, 192-198, (2011).
11. Optical dynamics of energy transfer from a CdZnO quantum well to a proximal Ag nanostructure.
H. Matsui, W. Nomura, T. Yatsui, M. Ohtsu, and H. Tabata.
Optics Letters, Vol. **36**, 3735-3737, (2011).
12. Surface plasmon modes guided by Ga-doped ZnO layers bounded by different dielectrics.
W. Badalawa, H. Matsui, A. Ikehata, and H. Tabata.
Appl. Phys. Lett., **99**, 011913, (2011): DOI:10.1063/1.3608313 (3 pages).
13. In-plane light polarization in nonpolar m-plane $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ quantum wells.

H. Matsui, H. Tabata.

Appl. Phys. Lett., **98**, 261902, (2011) :DOI:10.1063/1.3603931 (3 pages).

14. Correlation between structural and luminescent properties of Eu³⁺-doped ZnO epitaxial layers.

W. Badalawa, H. Matsui, T. Osone, N. Hasuike, H. Harima, and H. Tabata.

J. Appl. Phys., **109**, 053502, (2011).

工学系研究科・物理工学専攻 岩佐研究室

15. Liquid-Gated Ambipolar Transport in Ultrathin Films of a Topological Insulator Bi₂Te₃.

H. T. Yuan, H. W. Liu, H. Shimotani, H. Guo, M. W. Chen, Q. K. Xue, Y. Iwasa.

Nano Lett., **11**, 2601-2605, (2011).

16. Hole reduction and electron accumulation in YBa₂Cu₃O_y thin films using an electrochemical technique: Evidence for an n-type metallic state.

T. Nojima, H. Tada, S. Nakamura, N. Kobayashi, H. Shimotani, Y. Iwasa.

Phys. Rev. B **84**, 020502, (2011).

17. Accessing the transport properties of graphene and its multilayers at high carrier density.

J. T. Ye, M. F. Craciun, M. Koshino, S. Russo, S. Inoue, H. T. Yuan, H. Shimotani, A. F. Morpurgo, Y. Iwasa.

Proc. Natl. Acad. Sci., **108**, 13002-13006, (2011).

18. Emergent phenomena at oxide interfaces.

H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura.

Nature Mater., **11**, 103-113, (2012).

19. Ambipolar MoS₂ thin flake transistors.

Y. J. Zhang, J. T. Ye, Y. Matsushashi, Y. Iwasa.

Nano Lett., **12**, 1136-1140, (2012).

20. Tunable Spin-Orbit Interaction in Trilayer Graphene Exemplified in Electric-Double-Layer Transistor.

Z. Y. Chen, H. T. Yuan, Y. F. Zhang, K. Nomura, T. Gao, H. Shimotani, Z. F. Liu, Y. Iwasa.

Nano Lett., accepted.

理学系研究科・化学専攻 大越研究室

21. Light-induced spin-crossover magnet.

S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, and H. Tokoro.

Nature Chemistry, **3**, 564-569, (2011).

22. 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, and S. Ohkoshi.

Adv. Funct. Mater., published online. (Back cover に掲載予定)

23. A Cyano-bridged vanadium-niobate bimetal assembly exhibiting a high Curie temperature of 210K.

K. Imoto, M. Takemura, H. Tokoro, and S. Ohkoshi.

Eur. J. Inorg. Chem., published online. (Highlight Press Release 記事ならびに表紙に選ばれました)

24. Zero thermal expansion fluid and oriented film based on a bistable metal-cyanide polymer.

H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Imoto, F. Hakoe, and S. Ohkoshi.

Chem. Mater., **24**, 1324-1330, (2012).

25. Magnetic dimensional crossover from two- to three-dimensional Heisenberg magnetism in a Cu-W cyano-bridged bimetal assembly.

R. Yamada, H. Tokoro, N. Ozaki, and S. Ohkoshi.

Cryst. Growth Des., **12**, 2013-2017, (2012).

26. High thermal durability of water-free copper-octacyanotungsten-based magnets containing halogen bonds.

- Y. Tsunobuchi, S. Kaneko, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi.
Cryst. Growth Des., **11**, 5561-5566, (2011).
27. The phase transition of ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanomagnets with a large thermal hysteresis loop.
 K. Yamada, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, T. Yorinaga, A. Namai, and S. Ohkoshi.
J. Appl. Phys., **111**, 07B506/1-3, (2012).
28. Optical control of magnetization-induced second harmonic generation of $\text{Fe}_{0.52}\text{Rh}_{0.48}$ films.
 T. Nuida, T. Yamauchi, and S. Ohkoshi.
J. Appl. Phys., **110**, 063516/1-4, (2011).
29. Anomalous behavior of high-frequency zero-field ferromagnetic resonance in aluminum-substituted ϵ - Fe_2O_3 .
 M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, T. Suemoto, and S. Ohkoshi.
J. Appl. Phys., **111**, 07A726/1-3, (2012).
30. Mössbauer study of ϵ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanomagnets.
 K. Yamada, M. Yoshikiyo, A. Namai, and S. Ohkoshi.
Hyperfine Interact., **205**, 117-120, (2012).
31. Synthesis of a Chiral Magnet based on Cyano-Bridged Co-W Complex.
 K. Orisaku, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi.
Chem. Lett., **40**, 586-587, (2011).
32. Poly[decaaquabis- 2,2'-bipyridyl-tetra- μ -cyanido-tetracyanido-dimanganese(II) tungstate(IV)].
 N. Ozaki, R. Yamada, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi.
Acta Cryst. E, **67**, m702-m703, (2011) .
33. 磁気化学を基盤とした新規磁性物質の創製
 所裕子, 大越慎一
 平成 22 年度低温センター年報, vol.2, pp.12-16, 2011 (表紙に掲載されました)
34. 磁気化学を基盤とした新規磁性体のボトムアップ合成
 大越慎一, 所裕子
 化学工業, 2012 年 2 月号, vol. **63**, No. 2, pp.28-35, 2012
35. 光磁性体
 所裕子, 大越慎一
 固体物理, 1 月号, pp15-23 (表紙に掲載されました)
36. 光スイッチング磁石
 所裕子, 井元健太, 大越慎一
 工業材料, vol. **60**, No.1, pp.17-19, 2012
37. イプシロン型 - 酸化鉄磁性体の高周波ミリ波吸収
 大越慎一, 生井飛鳥
 機能材料, vol.31, pp.27-32, 2011
38. Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs
 H. Tokoro and S. Ohkoshi
Dalton Trans., vol. **40**, No. 26, pp.6825-6833, 2011(Hot article に選ばれ, 裏表紙に掲載されました)
39. 新規な高機能を発現する金属酸化物微粒子
 大越慎一
Newton 3 月号, vol. **32**, p.4, 2012

工学系研究科・電気系工学専攻 染谷研究室

40. A 100-V AC Energy Meter Integrating 20-V Organic CMOS Digital and Analog Circuits With a Floating Gate for Process Variation Compensation and a 100-V Organic pMOS Rectifier.
 Koichi Ishida, Tsung-Ching Huang, Kentaro Honda, Tsuyoshi Sekitani, Hiroyoshi Nakajima, Hiroki Maeda, Makoto Takamiya, Takao Someya, and Takayasu Sakurai.
Journal of Solid-State Circuits, **27**, 301-309, (2012).

41. Contact Resistance and Megahertz Operation of Aggressively Scaled Organic Transistors.
F. Ante, D. Kälblein, T. Zaki, U. Zschieschang, K. Takimiya, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, J. N. Burghartz, K. Kern, H. Klauk.
Small, **8**, 73-79, (2012).
42. Spatial control of the threshold voltage of low-voltage organic transistors by microcontact printing of alkyl- and fluoroalkyl-phosphonic acids.
Ikue Hirata, Ute Zschieschang, Frederik Ante, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, Hagen Klauk, Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya.
MRS Communications, **1**, 33-36, (2011).
43. Human-frendly organic integrated circuits.
Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya.
Material Today, **14**, 398-407, (2011).
44. Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) thin-film transistors with improved performance and stability.
U. Zschieschang, F. Ante, D. Kälblein, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, J. Blochwitz-Nimoth, H. Klauk.
Organic Electronics, **12**, 1370-1375, (2011).
45. A 4 V operation, flexible Braille display using organic transistors, carbon nanotube actuators, and organic SRAM.
Kenjiro Fukuda, Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Kazunori Kuribara, Tomoyuki Yokota, Takushi Sugino, Kinji Asaka, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, Takao Someya.
Advanced Functional Materials, **21**, 4019-4027, (2011).
46. Organic Pseudo-CMOS Circuits for Low Voltage, Large Gain, High-Speed Operation.
Kenjiro Fukuda, Tsuyoshi Sekitani, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Tsung-Ching Huang, Takayasu Sakurai, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Kwang-Ting Cheng, and Takao Someya.
IEEE Electron Device Letters, **32**, 1448-1450, (2011).
47. Low-voltage organic transistor with subfemtoliter inkjet source-drain contacts.
Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, Yu Kato, Kazunori Kuribara, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Tatsuya Yamamoto, Kazuo Takimiya, Hirokazu Kuwabara, Masaaki Ikeda, and Takao Someya.
MRS Communications, **1**, 3-6, (2011).
48. Study of organic thin-film transistors under electrostatic discharge stresses.
Wen Liu, Juin J. Liou, Kazunori Kuribara, Kenjiro Fukuda, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, and Zhixin Wang.
IEEE Electron Device Letters, **32**, 967-969, (2011).
49. Control of threshold voltage in low-voltage organic complementary inverter circuits with floating gate structure.
Tomoyuki Yokota, Takashi Nakagawa, Tsuyoshi Sekitani, Yoshiaki Noguchi, Kenjiro Fukuda, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Ken Takeuchi, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya.
Applied Physics Letters, **98**, 193302, (2011).
50. Contact doping and ultrathin gate dielectrics for nanoscale organic thin-film transistors.
Frederik Ante, Daniel Kalblein, Ute Zschieschang, Tobias W. Canzler, Ansgar Werner, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, and Hagen Klauk.
Small, **7**, 1186-1191, (2011).
51. Pentacene thin film transistor with low threshold voltage and high mobility by inserting a thin metal phthalocyanines interlayer.
Yi Li, Qi Liu, XiZhang Wang, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya and Zheng Hu.
SCIENCE CHINA Technological Sciences, Volume 53 / 2010 - Volume 55 / 2012, December 29, 2011, (DOI) 10.1007/s11431-011-4693-5.

52. Flexible low-voltage organic thin-filtransistors and circuits based on C10-DNTT†.
Ute Zschieschang, Myeong Jin Kang, Kazuo Takimiya, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya, Tobias W. Canzler, Ansgar Werner, Jan Blochwitz-Nimothd and Hagen Klauka.
Journal of Materials Chemistry, **22**,4273, (2012) .
53. 伸縮自在な有機エレクトロニクス
関谷毅、染谷隆夫
ゴム学会誌 総説 平成 24 年 3 月刊行
54. 大面積エレクトロニクス
関谷毅、染谷隆夫
高分子、高分子学会、2012 年 3 月号 刊行
55. Emergin Applications and Future Prospects of Printed Transistors and Memories.
Takao Someya, Tsuyoshi Sekitani.
Printing Science and Technology (日本印刷学会誌) , Vol. 48, pp.41-43 (2011).
56. アンビエント・エレクトロニクス
関谷毅、染谷隆夫
応用物理学学会誌 「フレキシブルエレクトロニクス」総合報告記事, 2011 年 6 月号
57. Stretchable and conformable organic electronic systems.
Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya.
Topics: Materials for Stretchable Electronics, MRS Bulletin, to be published at March 2012.
58. Organic electronics”, Book chapter of “Flexible electronics.
Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya.
Edited by Ali Javey, to be published in 2011.

工学系研究科・原子力国際専攻 高橋研究室

59. Observation of very fast response signals from Pb absorber coupled transition edge sensor gamma-ray microcalorimeter.
R. M. T. Damayanthia, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi, K. Maehata, T. Yasumune, N. Iyomoto.
Nucl. Instr. and Meth. A (投稿済)
60. Development of Hard X-ray and Gamma-ray Spectrometer Using Superconducting Transition Edge Sensor.
Shuichi Hatakeyama, Masashi Ohno, R. M. Thushara Damayanthi, Hiroyuki Takahashi, Yusuke Kuno, Naoko Iyomoto, Keisuke Maehata, Chiko Otani, Koji Takasaki.
Radiation measurements (投稿済)

理学系研究科・物理学専攻 五神研究室

61. Negative Bogoliubov dispersion in exciton-polariton condensates.
Tim Byrnes, Tomoyuki Horikiri, Natsuko Ishida, Michael Fraser, and Yoshihisa Yamamoto.
Phys. Rev. B **85**, 075130, (2012).

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

62. Improvement in Quality of Protein Crystals Grown in a High Magnetic Field Gradient.
Akira Nakamura*, Jun Ohtsuka*, Ken-ichi Miyazono*, Akihiro Yamamura, Keiko Kubota, Ryoichi Hirose, Noriyuki Hirota, Mitsuo Ataka, Yoriko Sawano, and Masaru Tanokura.
Crystal Growth and Design, **12**, 1141–1150, (2012).

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

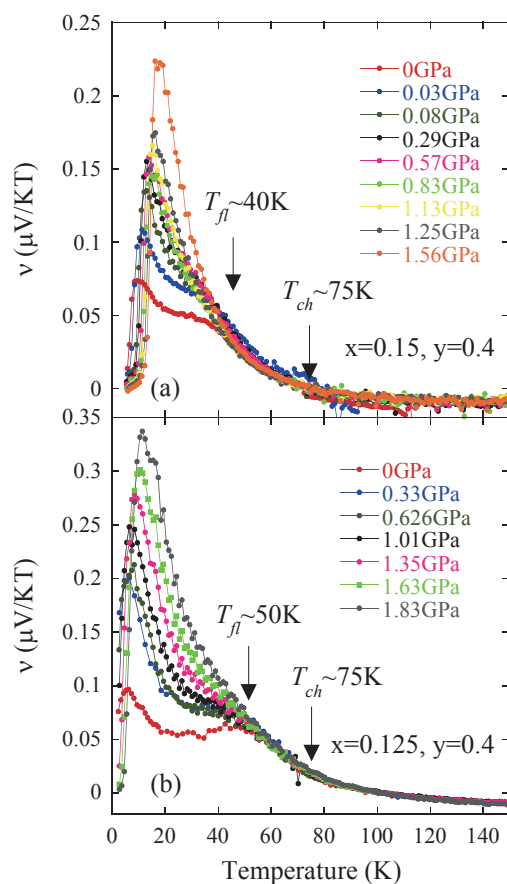
研究開発部門の現在の人員は朝光敦准教授と藤井武則助教の 2 名であり、朝光敦准教授は工学系研究科物理工学専攻の担当教官として大学院学生の指導にも当たっている。本年度は物理工学科の学生 2 名が所属し、高温超伝導体の研究を行った。また、平成 24 年 1 月から 3 月まで、理学系研究科物理学専攻が実施する学振・組織的若手研究者等海外派遣プログラムの援助を得て、藤井助教がカナダ・シャープルック大学の Louis Taillefer 教授の下で、鉄系超伝導体の圧力下でのネルンスト効果測定の研究を行った。共同研究では東北大学の高橋隆先生のグループと Na_xCoO_2 の角度分解光電子分光の研究を行っている。

銅酸化物高温超伝導体におけるストライプ秩序のネルンスト効果への影響

銅酸化物高温超伝導体においては超伝導転移温度 T_c よりはるかに高温からネルンスト効果が増大することが報告されている[1]。これは *vortex* が流れることによって起きると解釈されており、すなわち T_c 以上において超伝導由来の電子対が形成されることを意味する。一方、電荷秩序(CDW)によっても大きなネルンスト効果が発現するという報告もあり[2]、その場合、競合する秩序状態が交わる量子臨界点付近で超伝導が起きているというシナリオも考えられる。

La 系高温超伝導体は、超伝導とストライプ秩序が共に観測される系として知られているが、Nd をドーピングすることによって、ストライプ秩序が安定化し T_c が減少することが報告されている[3]。一方、Nd をドーピングしたサンプルに静水圧をかけると逆にストライプ秩序が壊されるという報告がある[4]。我々は、圧力下におけるネルンスト効果測定装置を開発し、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電荷秩序の強さを変化させながらネルンスト効果の測定を行った。

圧力下におけるネルンスト効果の測定には、Physical Property Measurement System (PPMS・カンタムデザイン社)に装着が可能なピストンシリンダー型の圧力セルを用い、圧力媒体にはダフニー 7373 を用いて行った。サンプルにかかる圧力の値は T_c の超伝導転移温度の変化から決定した。また、圧力によって Cernox 温度計の抵抗値も変化するが、



$\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における
ネルンストシグナルの圧力依存性

それらは、各圧力下でネルンスト効果の測定前に校正している。

図に $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ((a) $x=0.125$ $y=0.4$, (b) 0.15 , $y=0.4$) の 9T におけるネルンストシグナルの圧力依存性を示す。圧力を増加させると T_H 以下でネルンストシグナルが増加する。このことは圧力によってストライプ秩序が抑えられ、超伝導揺らぎが大きくなっているためだと考えられる。一方、 T_H 以上ではネルンストシグナルは圧力依存性がなく、 T_{onset} も圧力によって変化しない。これらの結果から、超伝導揺らぎは T_H 以下で発達し、 T_{onset} はストライプ秩序の揺らぎが発達し始める温度と考えられる。

[1] Z. A. Xu et al., Nature, 406 486 (2000).

[2] R. Bel et al., Phys. Rev. Lett., 91 066602 (2003): Olivier Cyr-Choini`ere et al., Nature, 458 743 (2009).

[3] N. Ichikawa et al., Phys. Rev. Lett., 85 1738 (2000).

[4] S. Arumugam et al., Phys. Rev. Lett., 88 (2002) 247001

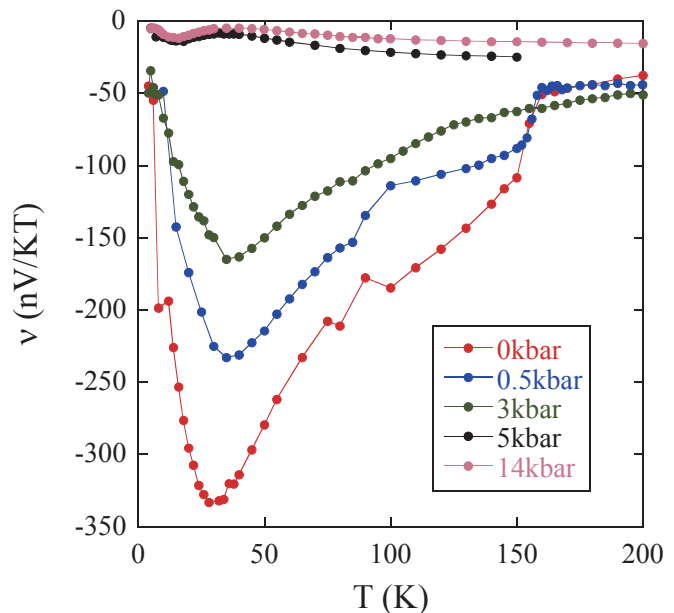
CaFe₂As₂ における Nernst 効果の圧力依存性

鉄系超伝導体 CaFe₂As₂ においては、約 170K において正方晶-斜方晶転移が起こり、この温度において、反強磁性秩序が起こることが知られている。さらに、圧力をかけると、この反強磁性秩序が抑えられ、超伝導が発現することが報告されている[1]。ネルンスト効果は、電荷秩序や超伝導 vortex に敏感なプローブであることが近年明らかになっており、今回我々は、圧力下でのネルンスト効果の測定を行い、どのように反強磁性秩序が超伝導に発達していくかを調べた。

図に CaFe₂As₂ の 5T におけるネルンストシグナルの圧力依存性を示す。大気圧では 170K 以下において、ネルンストシグナルが増大し、電荷秩序によってネルンストシグナルが大きくなっていることが分かる。圧力をかけると反強磁性秩序が抑えられていき、5kbar 以上では、ネルンストシグナルの絶対値は非常に小さくなる。このことは、電荷秩序が抑えられることによって超伝導が発現することを示唆するが、ネルンストシグナルには明らかな超伝導の兆候が見られなかった。抵抗率では 5kbar 以上において超伝導が確認されているが、磁化率の測定では超伝導が見られていない[2]、そこで、バルクの超伝導が起きていないために今回の測定では超伝導による Vortex のシグナルが見られなかったのだと考えられる。

[1] M. S. Torikachvili et al., Phys. Rev. Lett. 101, 057006 (2008).

[2] W. Yu et al., Phys. Rev. B 79, 020511(R) (2009).



CaFe₂As₂ におけるネルンストシグナルの圧力依存性

朝光研究室研究成果リスト

1. Three-dimensional electronic structure in highly doped Na_xCoO_2 studied by angle-resolved photoemission spectroscopy.
T. Arakane, T. Sato, T. Takahashi, T. Fujii, and A. Asamitsu
J. Phys. Chem. Sol. 72, 552-555 (2011)
2. Angle-resolved photoemission study of the doping evolution of a three-dimensional Fermi surface in Na_xCoO_2 .
T. Arakane, T. Sato, T. Takahashi, T. Fujii, and A. Asamitsu
New Journal of Physics 13, 043021 (2011)

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

共同利用研究室は、本年度から使用料金を 1 m²あたり月 2,000 円とした。電気・水道料金については別途実費で徴収している。本年度は、地下 004 室に設置されていた近年利用のない X 線装置の撤去を行い、7 月より同室を新たに共同利用研究室として貸し出した。平成 23 年度の利用は 8 研究室、のべ 271 m²と前年に比べて 60m²増となった。なお、301A 室については、使用者からの希望により、12 月末で今年度の使用を終了した。

共同利用装置

本年度は共同利用装置の使用料金の改正を行い、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）とした。平成 23 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、MPMS とともに 100%超（土日祝日を除く全 240 日で計算）となった。共同利用ユーザーからは特に MPMS の利用希望が多かった。平成 21 年度までは稼働率が減少傾向であったが、22 年度以降に行った、ホームページ上での予約状況の公開、メールでの利用の問い合わせなどが一定の効果をあげていると考えられる。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。

これらの共同利用装置は老朽化が進んでおり、本年度も PPMS の制御用 PC の交換、サンプルチェンバーの修理、マグネットコントローラーの修理を行った。

本年度末、学内他部局より廃棄予定であった MPMS の移譲を受け、これを使用可能な状態に整備した。既設の装置よりもさらに旧型の装置ではあるが、使用者のニーズにあわせて今後、利用提供を行っていく予定である。

共同利用セミナー室・談話室

本年度、新たに共同利用研究室、共同利用装置使用者向けにセミナー室・談話室を整備した。ミーティング等が簡単に行えるようセミナー室にはスクリーンとプロジェクターを設置した。談話室は、安全衛生上の配慮から設定した部屋であり、使用者の休憩や食事等に利用されることを想定している。

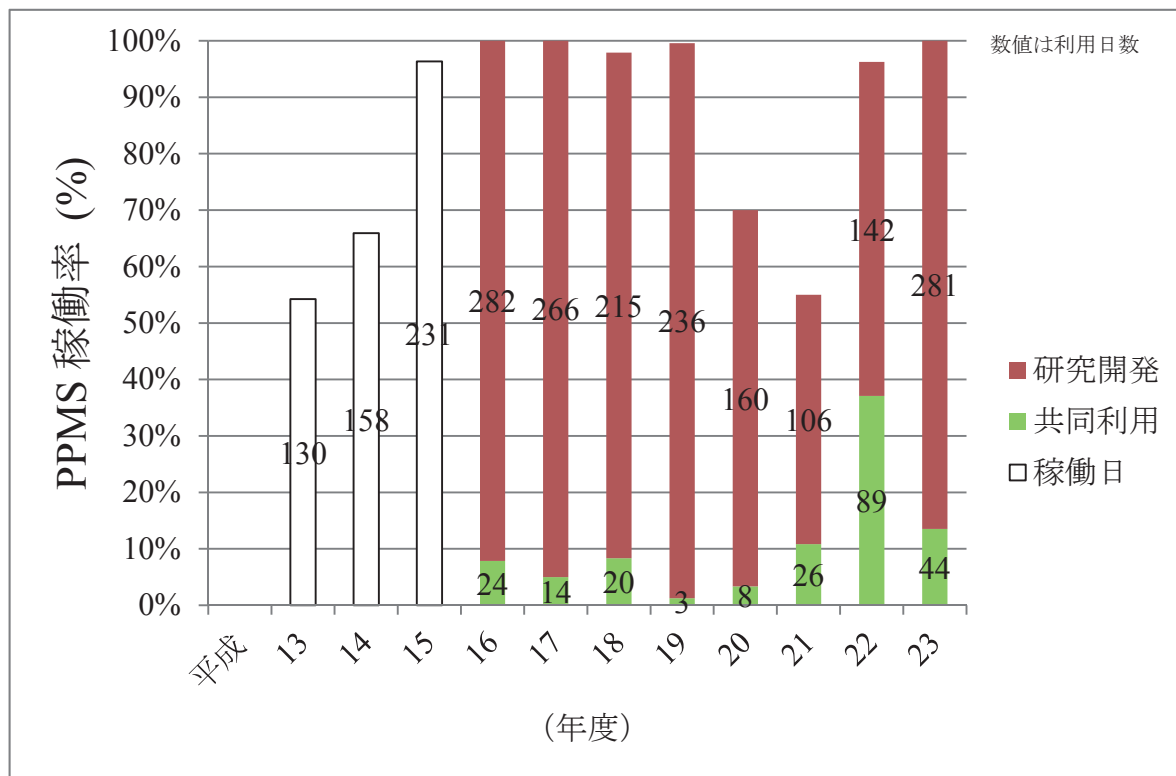


図1 物性評価システム(カンタムデザイン社 PPMS)の稼働率

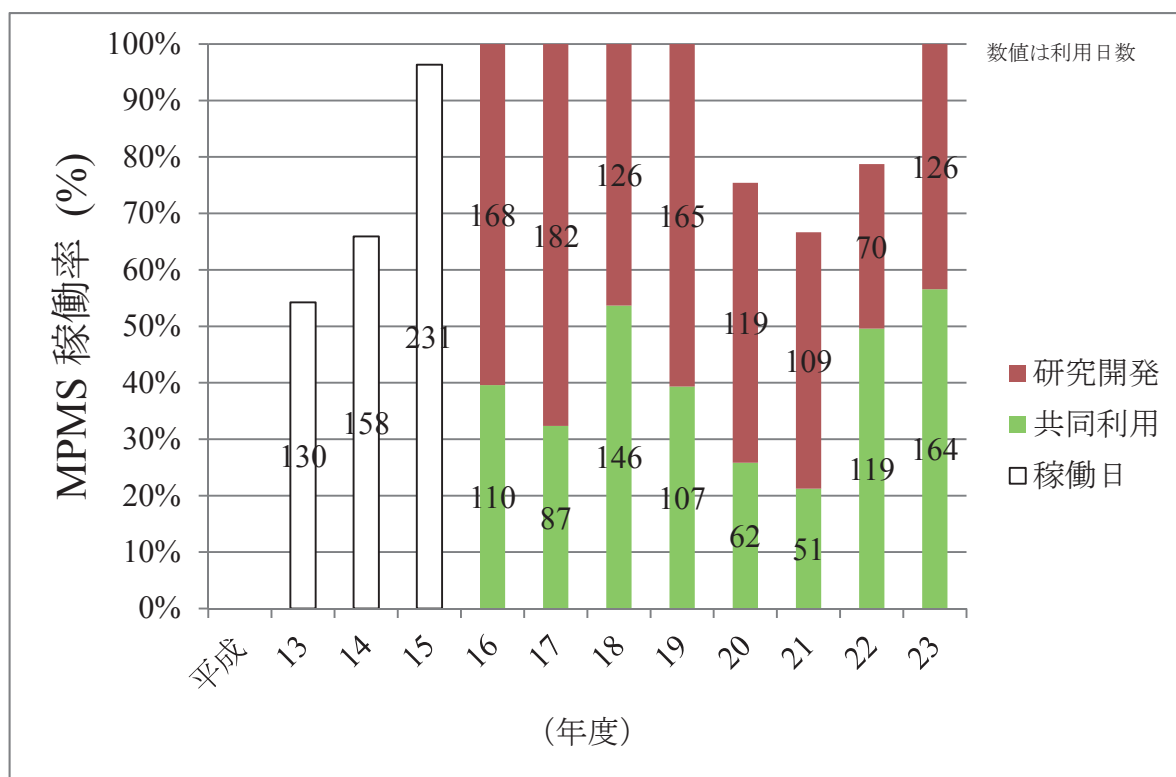


図2 SQUID 磁化測定装置(カンタムデザイン社 MPMS)の稼働率

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 23 年度液体窒素供給量は 500,939L、液体ヘリウム配達量は 225,123L であった。上半期に実施された全学的な電力使用制限などにも関わらず、液体窒素・液体ヘリウムとも需要は増加傾向であった(図 1、図 2)。

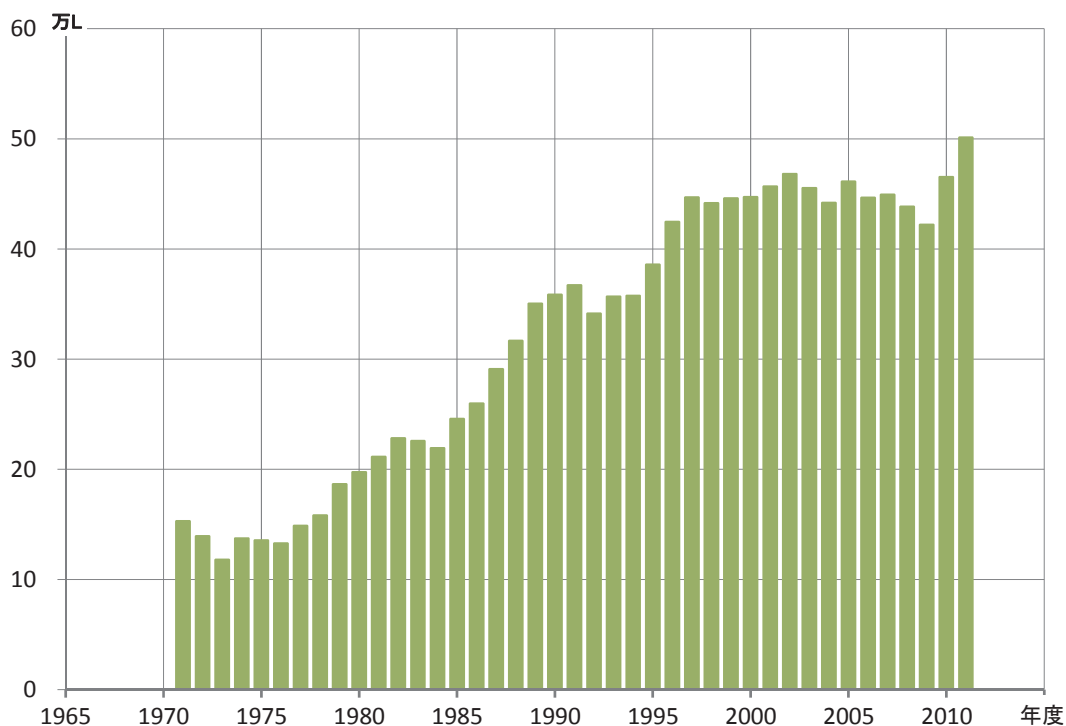


図 1 年度別 液体窒素供給量

表 1 平成 23 年度液体窒素供給先

医学系研究科	37 研究室	新領域創成科学	4 研究室
工学系研究科	85 研究室	生物機能制御化合物ライブラリー機構	1 研究室
理学系研究科	56 研究室	生物生産工学研究センター	4 研究室
農学生命科学研究科	71 研究室	総合研究博物館	2 研究室
薬学系研究科	26 研究室	地震研究所	3 研究室
アイソトープ総合センター	5 研究室	附属病院	67 研究室
アジア生物資源環境研究センター	2 研究室	分子細胞生物学研究所	17 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

386 研究室

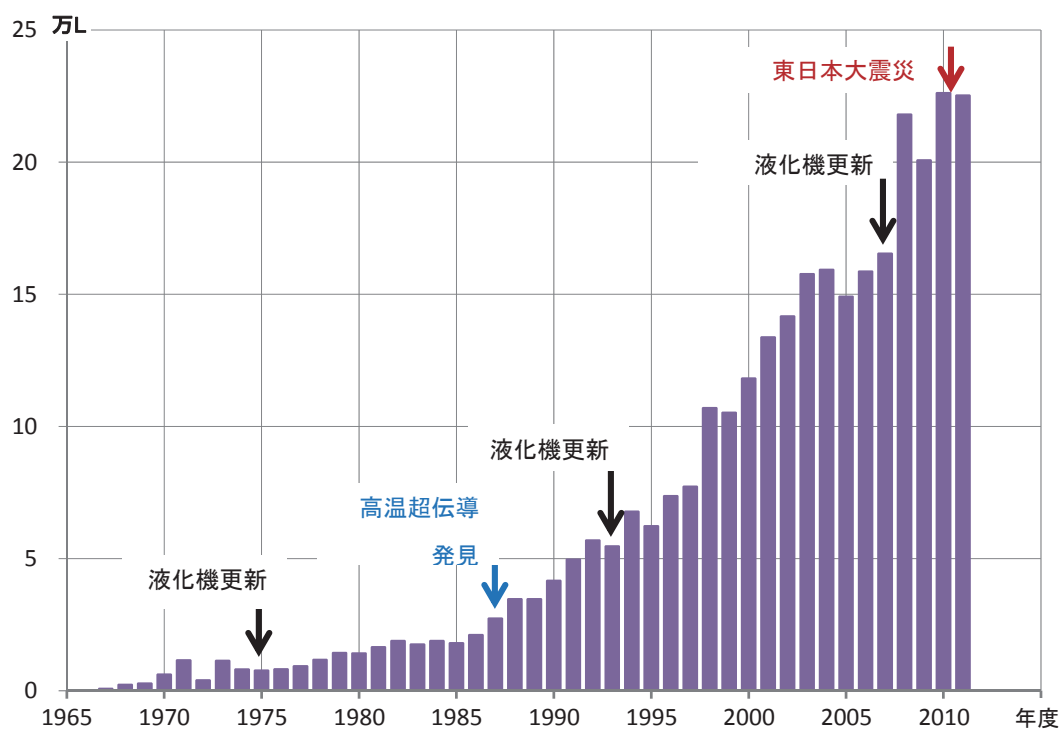


図2 年度別 液体ヘリウム配達量

表2 平成23年度液体ヘリウム供給先

医学系研究科	1 研究室	農学生命科学研究科	3 研究室
工学系研究科	18 研究室	薬学系研究科	5 研究室
理学系研究科	18 研究室	低温センター	1 研究室
合計			46 研究室

2. 寒剤供給料金

平成23年度の液体窒素使用料金を表3に示す。

表3 平成23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	75
15L 超 25L 以下	70
25L 超 35L 以下	65
35L 超 100L 以下	60
総重量 100kg 以上	50

また、液体ヘリウム使用料金を式(1)～(3)に示す。平成23年9月から、課金方式の簡明化と精度向上を目的として、従来の損失率に応じた算出方法から、損失ガス量に課金するシステムへ変

更した。

【平成 23 年 4 月～8 月】

$$\text{供給価格} = \{178 + 13.6 \times Z(\%) \} \times \text{課金対象供給量(L)} \quad \dots (1)$$

$$\text{損失率 } Z(\%) = 100 - \text{回収率}(\%) \quad \dots (2)$$

【平成 23 年 9 月～平成 24 年 3 月】

$$\text{供給価格} = 230 \times \text{課金対象供給量(L)} + 1,135 \times \text{損失ガス量(m}^3\text{)} \quad \dots (3)$$

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 23 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、学内外の各部局との情報交換や各人の技術向上に努めていきたい。

表 4 平成 23 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	佐藤 幸一

4. その他

液体ヘリウムの供給業務では、液体ヘリウム申込及びガスデータ報告の web システム化が完了した。今後は、ユーザーからの問い合わせが多いヘリウム使用料金について、算出フローの迅速化を図っていく予定である。また、液体窒素供給業務では、長年蓄積され更新が遅れていたユーザー情報の見直しが概ね完了した。

設備面では、年度の前半には液体ヘリウム汲出ポンプのコントローラ故障や液化機(内部精製器)の性能低下が発生し、後半はヘリウム回収設備での経年変化が原因とみられる不具合が発生した。いずれも対応を終えているものの、引き続き原因の追究と未然防止の対策を進め、安定した液体寒剤供給を継続できるよう努力していきたい。



図 3 低温センターの技術職員。(後列) 早坂、阿部、佐藤。(前列) 加茂、志村、戸田。
(平成 23 年 9 月撮影)

その他の活動報告

研究交流会・利用者懇談会

平成 24 年 3 月 5 日(月)、小柴ホールにおいて「第 3 回低温センター研究交流会」が開催され、93 名の参加者がありました。

工学、理学、農学にまたがる広い分野の若手研究者 15 名(うち大学院生 8 名)による口頭発表が行われ、普段はあまり聞くことのできない異分野の研究内容に触れることができ、大変活発な質疑応答がなされました。今回から設けられたポスターセッションでは、若手研究者を中心に計 24 名(うち大学院生 18 名)の発表があり、1 時間 30 分にわたって活発な議論が行われました。

専門的な研究を異分野の研究者に分かり易く説明する点で優れた発表を行った大学院生やポストドクなどの若手研究者に与えられるベストプレゼンテーション・アワード(口頭発表)とベストポスター・アワード(ポスター発表)は、大学院理学研究科・化学専攻の生井 飛鳥さん(大越研究室特任助教)と大学院工学系研究科・物理工学専攻の張 奕勁さん(岩佐研究室修士 1 年)がそれぞれ受賞されました。来年度以降もさらに充実した講演会に発展するよう、皆様のご協力をお願いします。

研究交流会終了後に「低温センター利用者懇談会」を同ホールホワイエにて開催しました。歴代センター長をはじめ低温センター利用者約 50 名が参加し、よりリラックスした雰囲気の中で情報交換や交流を深めることができました。また、席上、両アワードの発表と賞状・副賞の授与が行われました。



図 1 研究交流会の様子

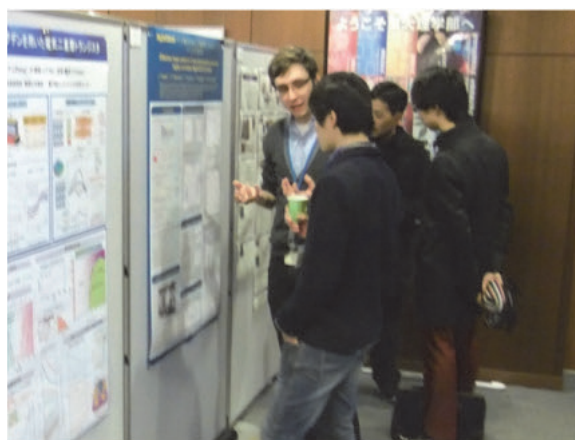


図 2 ポスターセッションの様子

第3回 低温センター研究交流会・利用者懇談会

■ 日 時 : 平成24年3月5日(月) 10:00 ~ 17:55

■ 会 場 : 小柴ホール(理学部1号館、中央棟2F)

■ 講演時間 : 20分(質疑応答5分を含む)

10:00-10:10 はじめに 朝光 敦 (低温センター准教授)

セッション1 (10:10-12:10) 座長: 下山 淳一 (工学系研究科・准教授)

10:10-10:30 中嶋 正敏 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・准教授(生物制御化学研究室)

O-01 植物ホルモン受容体の信号伝達制御に関する研究

10:30-10:50 生井 飛鳥 理学系研究科・化学専攻・特任助教(大越研究室)

O-02 金属置換型イプシロン酸化鉄の合成と高周波ミリ波領域における磁気光学効果の観測

10:50-11:10 樋口 卓也 工学系研究科・物理工学専攻・D3(五神研究室)

O-03 ZnO 量子井戸中の残留キャリアによる内部電場遮蔽長の測定

11:10-11:30 鈴木 剛 理学系研究科・物理学専攻・D2(島野研究室)

O-04 高密度励起半導体における電子・正孔系の相転移ダイナミクス

11:30-11:50 宗田 伊理也 工学系研究科・電気系工学専攻・D1(田中・大矢研究室)

O-05 強磁性半導体 GaMnAs 量子井戸二重障壁構造における共鳴トンネル分光法を用いたフェルミ準位の観測

11:50-12:10 加地 弘樹 工学系研究科・バイオエンジニアリング専攻・M2(田畑研究室)

O-06 バイオミネラリゼーションを利用したナノスピントロニクス材料の作製とその物性に関する研究

12:10-13:00 昼食

ポスターセッション (13:00-14:30)

セッション2 (14:30-15:50) 座長: 島野 亮 (理学系研究科・准教授)

14:30-14:50 畠山 修一 工学系研究科・バイオエンジニアリング専攻・M2(高橋研究室)

O-07 超伝導転移端センサを用いた硬X線・γ線スペクトロメータの開発

14:50-15:10 重松 圭 理学系研究科・化学専攻・M2(長谷川研究室)

O-08 面内異方的格子歪みを受けたペロブスカイトマンガン酸化物薄膜に対するルテニウム置換効果

15:10-15:30 平田 倫啓 工学系研究科・物理工学専攻・D3(鹿野田研究室)

O-09 質量ゼロの電子がおりなす特異な磁場応答と対称性に関する有機物結晶をもちいた核磁気共鳴研究

15:30-15:50 中村 顕 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・特任助教(食品工学研究室)

O-10 強磁場利用によるタンパク質結晶高品質化の試み

15:50-16:10 休憩

セッション3 (16:10-17:30) 座長：鹿野田 一司 (工学系研究科・教授)

16:10-16:30 佐藤 大輔 理学系研究科・物理学専攻・D3 (福山研究室)

O-11 2次元平面に束縛したヘリウム3は液化するか？

16:30-16:50 荻野 拓 工学系研究科・応用化学専攻・助教 (岸尾研究室)

O-12 厚いブロック層を有する層状鉄ニクタイトの化学組成と超伝導特性

16:50-17:10 小塚 裕介 工学系研究科・物理工学専攻・助教 (川崎研究室)

O-13 MgZnO/ZnO ヘテロ界面における高移動度二次元電子ガスの量子ホール状態

17:10-17:30 林 稔晶 NTT 物性科学基礎研究所・社員 (工学系研究科・電気電子工学専攻・染谷・関谷研究室)

O-14 ペンタセン有機薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁体界面トラップの研究

技術セッション (17:30-17:45) 座長：朝光 敦 (低温センター・准教授)

17:30-17:45 戸田 亮 低温センター・技術職員

O-15 低温センター共同利用部門紹介

17:45-17:55 おわりに 福山 寛 (低温センター長)

18:00-20:00 低温センター利用者懇談会 会場：小柴ホール ホワイエ

19:00- アワード授賞式

ポスター一覧 (13 : 00-14 : 30)

- P-01 田中 裕也 工学系研究科・応用化学専攻・M2 (岸尾研究室)
高温焼結 ex-situ 法による MgB_2 超伝導バルク体の作製と臨界電流特性
- P-02 レ デウック アイン 工学系研究科・電気系工学専攻・M1 (田中・大矢研究室)
n 型強磁性半導体 $(\text{In,Fe})\text{As}$ の成長と物性
- P-03 伴 芳祐 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 GeFe における異常ホール効果とキャリア誘起強磁性の検証
- P-04 佐藤 彰一 工学系研究科・電気系工学専攻・D1 (田中・大矢研究室)
磁性体電極を持つ半導体デバイスの磁気伝導特性
- P-05 西川 哲郎 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (鹿野田研究室)
中性 - イオン性転移物質 TTF-CA の圧力下スピン状態
- P-06 竹原 陵介 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (鹿野田研究室)
中性 - イオン性転移物質 TTF-CA の NI クロスオーバーにおける電気伝導機構の研究
- P-07 石川 恭平 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (鹿野田研究室)
有機導体 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の圧力下ディラック電子相における ^{13}C NMR 測定
- P-08 杉山 一生 工学系研究科・総合研究機構・M2 (幾原研究室)
 NiO 単結晶薄膜における局所磁性
- P-09 竹内 裕紀 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (岩佐研究室)
フラレン超伝導体の比熱
- P-10 張 奕勁 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (岩佐研究室)
二硫化モリブデンを用いた電気二重層トランジスタ
- P-11 Joseph Falson 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (川崎研究室)
 MgZnO/ZnO ヘテロ接合における強相関二次元キャリアの有効質量解析
- P-12 塚崎 敦 工学系研究科・附属量子相エレクトロニクス研究センター・特任講師 (塚崎研究室)
Co 添加 ZnO 系ヘテロ構造における異常ホール効果の観測
- P-13 金井 康 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (樽茶・大岩研究室)
自己形成 InAs 量子ドットにおける g-テンソルの電氣的制御
- P-14 大塚 朋廣 工学系研究科・物理工学専攻・特任研究員 (樽茶・大岩研究室)
半導体量子ドット中の単一スピン操作の高速化
- P-15 藤田 高史 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (樽茶・大岩研究室)
2 重量子ドットでの単一光励起電子のドット間トンネリング検出

- P-16 吉見 龍太郎 工学系研究科・物理工学専攻・M1（十倉研究室）
PLD 法による Bi_2Se_3 単結晶薄膜の作製とキャリア制御
- P-17 Raphael Jan Bindel 理学系研究科・物理学専攻・研究員（福山研究室）
Towards the Band Gap Opening in Graphene
- P-18 尾崎 仁亮 理学系研究科・化学専攻・M2（大越研究室）
集積型コバルト-オクタシアノタングステン金属錯体の光磁性現象
- P-19 中川 幸祐 理学系研究科・化学専攻・D2（大越研究室）
プルシアンブルー類似体における高プロトン伝導の観測
- P-20 箱江 史吉 理学系研究科・化学専攻・D1（大越研究室）
ラムダ型五酸化三チタンにおける光可逆金属—半導体転移
- P-21 関原 貴之 理学系研究科・物理学専攻・D1（岡本研究室）
GaAs 劈開表面上に形成した金属超薄膜の超伝導
- P-22 桑原 直之 薬学系研究科・蛋白構造生物学教室・特任助教
繊維化疾患治療に向けた核内レセプターリガンドの創製とその複合体の構造科学的解明
—液体窒素温度と室温で測定された構造をもとに—
- P-23 阿部 美玲 低温センター・技術職員
平成 23 年度 低温センター寒剤供給業務
- P-24 秋山 了太 工学系研究科・電気系工学専攻・D3（田中・大矢研究室）
 $\text{Ge}(111)$ 基板上 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 磁性半導体における構造と磁性： 構造的均一性と不均一性の影響

安全講習会 報告

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、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23年度は、春期の2回に加えて初めて秋期にも1回行い、計3回開催した。参加者数の合計は昨年度と同程度だったものの、日程の選択肢が広がった分、参加者の利便性は上がったと考えている。今後は告知方法を改善することでより参加者数を増やしていきたい。

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
高圧ガス保安法と低温センター	目的、高圧ガスの定義、規制対象
高圧ガスの安全な取り扱い	事故統計、寒剤など高圧ガス容器や機器の取り扱い方法
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
高圧ガス等の管理について	東京大学高圧ガス等管理規程に基づく講習



図1 平成23年度 第3回安全講習会 風景
(於 武田先端知ビル内 武田ホール)。

図2～4は、11月10日に実施した第3回安全講習会(参加者数54名、アンケート回答数49名)の際の受講者アンケートの集計結果である。大多数の回答者が内容についても時間の長さについても満足していることがうかがえるが、以下に抜粋したような意見要望も寄せられているので、今後の運営に活かしたい。

- 「高圧ボンベは圧が0になる前に交換しないといけないかどうかよく知らないので、決まっているのであれば教えてください。」
- 「一般的な知識について広く知ることができ、良かったです。講習会場も適切で画面が見やすかったです。」
- 「申し訳ないのですが、ねむくなってしまったので午後すぐの時間をさけても良いのではないのかと思いました。すみません。」
- 「ボンベの圧力計の取り付けを実際に教えていただきたいです。」

■学部生
 ■博士
 ■教員
 ■その他

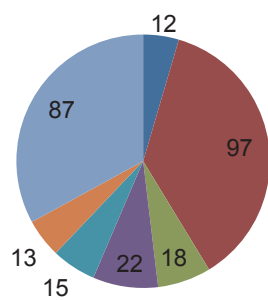


図 2 参加者の身分

■わかりやすかった ■どちらでもない
 ■難しかった ■未回答

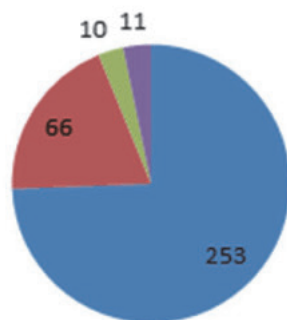


図 3 講習内容に関する感想
(参加者アンケートより)

■短かった ■ちょうどよかった
 ■長かった ■未回答

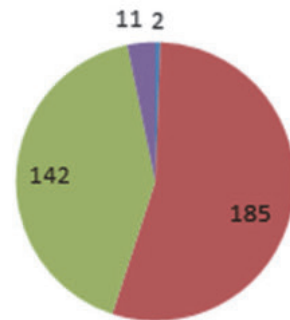


図 4 講習時間に関する感想
(参加者アンケートより)

技術ノート

内部精製器の設定条件と精製ガス中の不純物濃度

低温センター・共同利用部門¹、低温センター・液化供給部門²

戸田 亮¹、加茂 由貴²、阿部 美玲²

1. 背景

低温センターでは、寒剤として使用され蒸発したヘリウムガスを回収、再液化し、供給している。液体ヘリウムの供給を安定して行うためには、液化装置が安定して稼働する必要があるが、センターの液化装置では、時間あたりの液化量（液化効率）が日々大きく変動するというトラブルが発生していた。これは、液化機本体内に不純物が相当量混入し、配管の部分的な閉塞が起こっている可能性を示唆している。液化機本体内の温度は運転を停止している夜間の間に上昇し、配管壁に固着した不純物は一旦気化するため、日によって閉塞具合が変わり、液化効率変動しているものと推測される。液化機本体内に入ってしまった不純物は、メンテナンス（昇温真空引き）で除去するが、本年度 6 月には、メンテナンスを実施しても、1 週間程度という非常に短い期間で同じ状況に陥るようになってしまった。

回収したヘリウムガスには、一時的な容器の開放、回収系の気密性の低下、操作ミスなどにより混入した少量の不純物が含まれている。この不純物が液化運転の障害とならないよう、回収ガスを液化機本体に導入する前には不純物の除去（精製）を行う。センターの液化装置には、回収ガス中の不純物を取り除くための内部精製器が備えられており、これが正常に稼働していれば、回収ガス中の不純物は液化機本体内にほとんど侵入しない。日々の液化効率の変動からは、内部精製器が正常に働かず、回収ガス中の不純物を十分に取り切れていないことが示唆される。そこで、内部精製器によって正常に不純物を取り除かれているか分析装置を用いて確かめ、必要に応じて内部精製器の運転条件を変えることにした。本稿では、内部精製器で精製されたガスの不純物濃度を分析した結果と、内部精製器の運転条件調整について報告する。

2. 内部精製器の動作

図 1 に、液化装置(Linde L280)の内部精製器部分のフロー図を示す。図 1 中に赤色で示した配管が、精製されるヘリウムガスが通る配管である。内部精製器の運転状態には、実際に精製を行う精製モードの他に、精製器を昇温して精製器中に蓄積した固体不純物を取り除く再生モード、その結果、気化して精製器に残っている不純物を取り除くパージモード、精製器を精製に必要な温度まで冷却する冷却モードが存在し、精製器の状態に応じて自動的に切り替えられる。

精製モードでは、高圧で貯蔵されている回収ガスを適切な温度（内部精製器の温度は TI3465 および TI3475 でモニター）に冷却された内部精製器に導入して精製を行う。内部精製器の冷却は、図 1 中に青色で示した内部精製器冷却用配管に、液化機本体で生成されている低温のヘリウムガスを流すことによって行われる。冷却力は精製器冷却バルブ(CV3430)の開度に依存する。精製器を適切な温度に維持することにより、ガス中の不純物（主として空気）は液体空気貯槽に分離され、大気放出される。液体として分離できなかった微量の不純物は、精製器の冷端部分（図 1 中に緑塗りで示した熱交換器のうち右端のもの）までの配管壁に順次固着する。精製器の動作が適

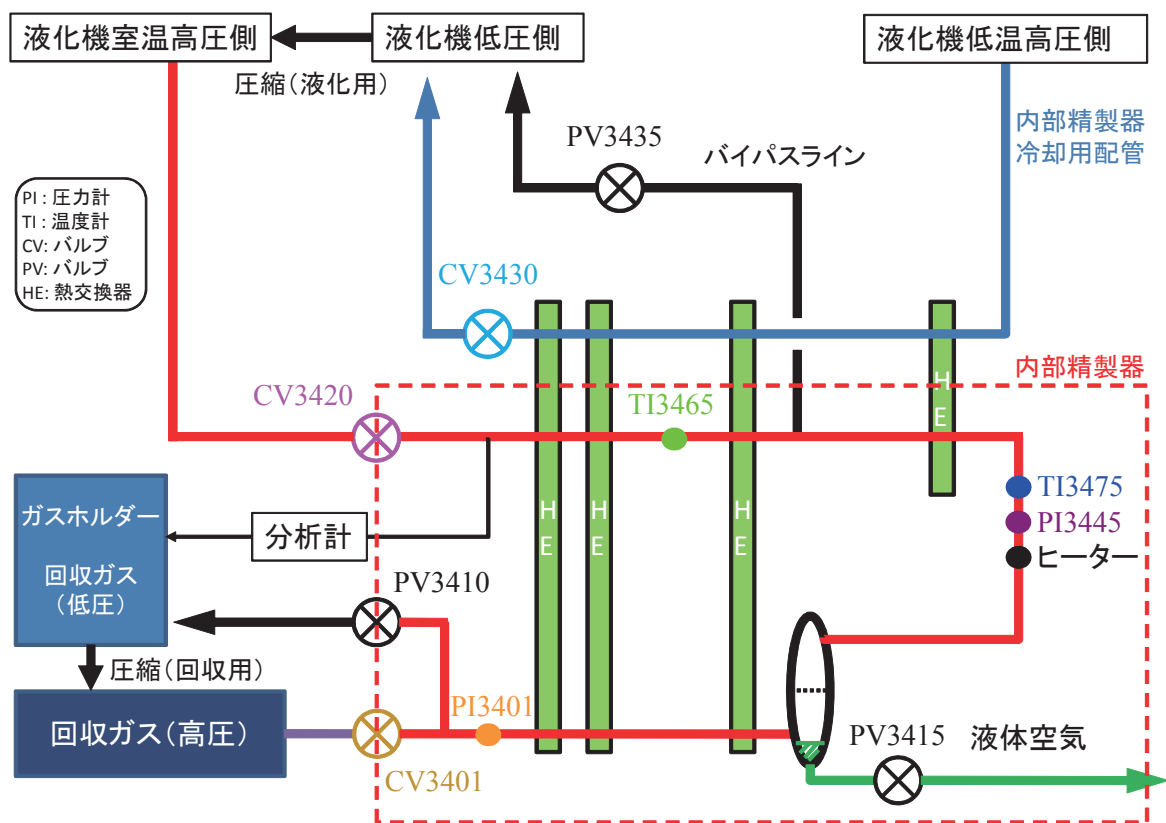


図 1: 内部精製器配管図

切であれば、冷端部を通り過ぎた気体は純ヘリウムガスになっており、最終的に精製器出口弁（CV3420）を通して液化機本体（室温高圧側）に導入される。

精製を続けていると、精製器内の配管に不純物が蓄積し、精製効率が低下してくる。不純物が蓄積すると入口と内部の差圧（圧力はPI3401とPI3445でモニター）が大きくなるため、これが設定値以上になったところで内部精製器の運転モードは再生モードへと移行変わる。再生モードでは、精製器冷却バルブ（CV3430）、回収ガス導入バルブ（CV3401）を閉じ、精製器を暖めて精製器内に固着した不純物を取り除く。系の昇温は、先ほどとは逆に、液化機本体側から室温の純ヘリウムガスを精製器内に流すことで行う。効率よく暖めるため、低温部にはヒーターが備えられている。液化機本体側からのヘリウムガスのうち、精製器中のきれいな部分（出口側）を通ったガスはバイパス弁（PV3435）を通して液化機本体側へ戻される。これは効率よく昇温するために必要なものである。一部はガスホルダーへの出口弁（PV3410）を通り、再度回収ガスとなる。これは精製器から気化した不純物を含むヘリウムガスが液化機本体に入らないよう精製器から押し出すために必要なガス流である。精製器の温度があらかじめ設定されている温度（不純物が十分気化する温度）まで上昇したら再生モードは終了し、パージモードへと移行する。パージモードでは、PV3435を閉じ、液化機本体側からガスホルダーへと純ヘリウムガスを流し、内部精製器に残ったガスをガスホルダーへと押し流す。パージは30秒持続し、その後は自動的に冷却モードへと移行する。冷却モードではCV3430を開いて精製器を冷却する。CV3430を通る冷却ガスでは熱交換器しか冷やされないの、系全体を冷却するために液化機本体側からガスホルダーに向かって純ヘリウムガスを流すようになっている。このため、CV3420、PV3410は開いたままである。十分に精製器が冷却されたら、PV3410を閉じ、精製モードに移行する。液化運転中、内部精製器ではこの

サイクルを繰り返し、液化の原料となる回収ガスの精製を行っている。

3. 分析方法

精製ガスの成分分析には、物性研究所・低温液化室の備品である Linde Multi-Component Detector (WE34DM-3) を借用して用いた。この分析器では、交流放電によってガス分子を励起し、励起されたガスの発光放射の波長と強度を観測することで、不純物濃度を測定する。ガス分子に特有の放射を利用して測定するため分析可能なガス分子の種類が限られるが、液化機のラインに直接接続し、ヘリウムガス中に含まれた不純物濃度をリアルタイムに測定することができる。測定に必要なガスの流量は 30L/h 程度である。今回は、図 1 に示したように、内部精製器の出口にあるポートからヘリウムガスを分析器に導入し、分析を行った。

4. 精製条件と精製ガス中の不純物濃度

従来の運転条件における運転状態と、検出された不純物濃度を図 2 に示した。精製時の冷却流は、冷端温度 TI3475 が 30 K になるよう制御されている。CV3401 が開き、PI3401 および PI3445 が 2.5 MPa 程度以上の圧力となっているところが精製モードである。精製のはじめに 20 ppm 弱程度（図中 A）、定常状態で 6 ppm 前後（図中 B）の N_2 不純物が検出された。精製開始時は、回収ガスの導入によって精製器の熱負荷が急に増大するが、冷端温度 TI3475 は精製中の設定温度より低い状態にあるため、一度冷却弁は絞られ、冷端温度が上昇する。A のピークが始まるところに注目すると、不純物濃度が増えてくる時点で、冷端温度はまだ 20 K 程度であることがわかる。このことから、冷端温度を少なくとも 20 K 以下に保つことができれば、この不純物流入を防ぐことはできないものと推測される。定常状態では不純物濃度は落ち着くが（図中 B）、液化機本体からきれいなガスが流れてきている状態（図中 E）に比べると不純物濃度が高い。このことから、この運転条件では、定常状態においても不純物を完全に排除するために必要な温度になっていないことがわかる。

精製モードから再生モードへと移行した直後には、測定計が振り切れるほど多量の不純物が検出されている（図中 C）。このピークは、再生モードに切り替わり、一度閉じた CV3420 が再び開いたところから現れている。これは、再生モードになったときに開くバイパス PV3435 を通って液化機本体（低压側）に不純物が流れ、それが液化用の圧縮機で圧縮されて液化機本体の高圧側へ移動し、CV3420 が開いた後、CV3420 を通して精製器側に戻ってきて分析計に入るためと考えられる。再生モードでは、液化機本体（高圧側）から CV3420 を通して精製器側に純ヘリウムガスが流れるのが定常状態である。しかし、再生モードに移り変わった直後は、精製器入口および精製器内の圧力 (PI3401, PI3445) が液化機本体高圧側よりも高いため、精製ガスは、PV3435 の分岐より精製器出口側のものも、精製器の入口に近い側のものも PV3435 を通って液化機本体側に流れる。

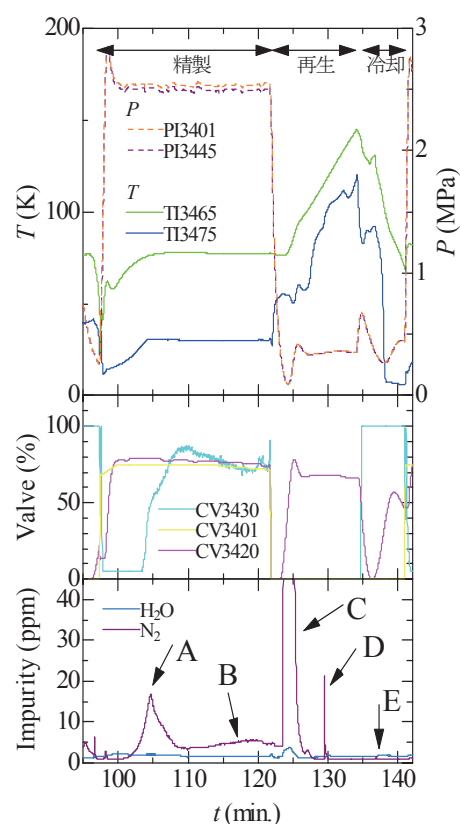


図 2: 従来設定での運転

PV3435 は冷端部よりも出口側にあるため、精製器が十分低温であればそのガスは純ヘリウムガスとなっており問題は起こらないが、実際には、精製器内の圧力が下がって液化機本体側から純ヘリウムガスが流れてくるタイミングよりも早く精製器の冷端温度が上昇しており、その条件は満たされていない。冷端温度が上昇した結果、精製器内の配管に固着していた不純物が一部気化し、液化機本体側に流入してしまっているものと考えられる。

これらを抑制するために、精製中の TI3475 の目標値を下げ、12 K として運転を行った結果を図 3 に示す。この設定変更の結果、これまで見られていた A のピークはなくなり、また精製中の不純物濃度（図中 B）は冷却中の不純物濃度（図中 E）とほぼ変わらない水準となった。このことから、この温度設定で運転することで、十分に不純物を除去できることがわかる。また、精製モードから再生モードに切り替わる際に見られた C のピークもほぼみられなくなっている。精製から再生に切り替わり、冷却弁が閉じられても、初期温度が以前に比べて低いため、精製器内のガス圧が下がるまでのあいだに気化して流入する不純物量が減ったものと考えられる。

再生中に見られたピーク（図中 D）は、従来の設定の場合よりも長く続いている。この間、精製器の冷端温度 TI3475 が停滞していることから、精製器内は、ヒーターやガス流がもたらす熱と配管に固着した不純物の気化熱とがバランスしている状態にあるものと考えられる。精製器内に蓄積された不純物は再生中に順次気化し、液化機本体側からの純ヘリウムガスによってガスホルダー側へと押し流されるのであるが、不純物の蒸発量が多い場合、これを押し流すための風量が足りず、不純物が PV3435 側に逆流して液化機本体に流入してしまう。ここではそれを捉えているものと考えられる。精製中に流入する不純物量が少なくなった代わりに、精製器中に蓄積される不純物が増加し、結果として再生中の風量が足りないという状況になったものと推測される。これを改善するため、再生時の精製器の内部圧力の目標値を可能だけ引き上げ、押し出し用の風量を上げる試みを行ったが、あまり変化は見られなかった。今の再生速度を維持したまま、気化した不純物をすべて回収ガスホルダー側に押し込むためには、ガスホルダーへ向かう出口のインピーダンスを下げる必要があるものと思われる。

今回試した精製器冷端部の温度設定 12 K は、メーカーの標準仕様である 30 K と比較すると非常に低い温度である。精製器の熱負荷が小さい冷却時には、冷端温度は 5.6 K といった非常に低い温度を示しており、これは他の施設に納入されている同型の液化装置と比べて非常に低い。この事実から、これは温度設定についてのメーカーの仕様が間違っているのではなく、本センターに納入された液化装置に付いている温度計の較正が、何らかの原因でずれてしまったものと推測している。

図 4 に示したのは、液化機本体、内部精製器の真空引きを行い、新しい設定で内部精製器を運

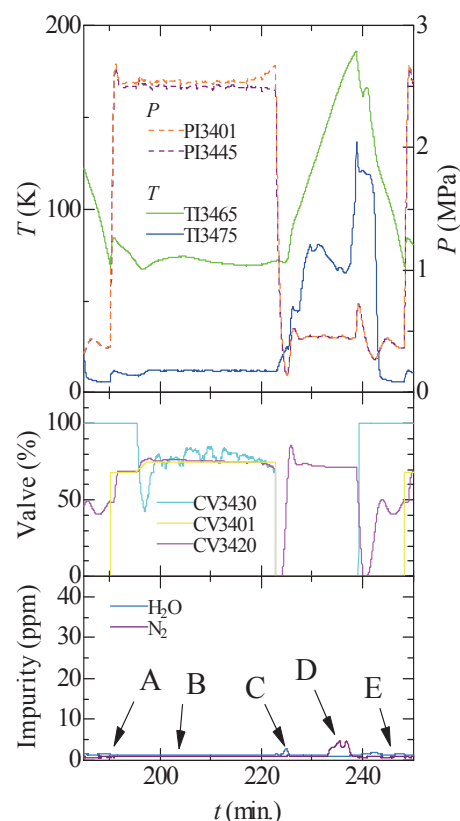


図 3: TI3475=12K で運転

転するようになってから1ヶ月程度が経過した後の運転データである。液化機は良好な運転状況を保っており、液化効率が日々変動するようなことも起こっていない。この改善により最大で3ヶ月程度、液化機の昇温真空引きなしで運転を継続することができるようになった。図3で示した運転時と温度設定は同じであるが、精製量を増加させるため、回収ガス導入バルブ(CV3401)の開度を変更されている。その影響かC,Dの位置に現れるピークはやや大きくなっている。Cのタイミングでの不純物流入をなくすため、再生モードに切り替わったとき、精製器内の圧力が下がるまで冷却を持続させるという変更を行うとよりよい状態になるものと考えられる。Dの不純物流入をなくすためには、ガスホルダーに向かう弁のインピーダンスをより小さくし、ガス流を増やす、再生中のヒーターを弱め不純物の蒸発速度を抑えるなどの方法が考えられるが、純ガスをより多くガスホルダーに流すことになる、再生時間が長くなるなどにより実効的な精製効率を落とすため、液化装置全体の運転がベストな状態になるよう値を決めるためには、いくらかの試行錯誤が必要であろうと思われる。

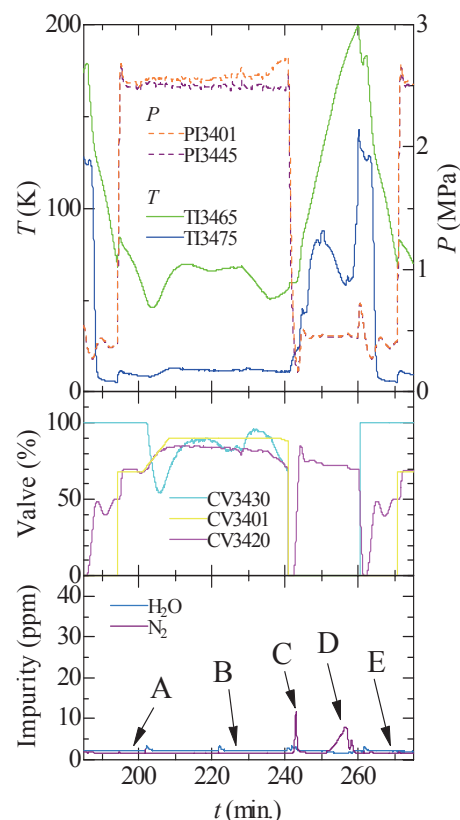


図 4: メンテナンスから1ヶ月後の運転状況

5. まとめ

今回、回収ガスを精製する内部精製器の運転状態を評価するため、Linde Multi-Component Detector (WE34DM-3)を用いて精製ガスの不純物濃度をモニターした。従来の運転条件では精製時の温度設定が高すぎ、精製ガス中に常に数 ppm 以上の N_2 ガスが含まれてしまうこと、モードの切り替え時に非常に多量の不純物が液化機本体側へ流入してしまうことがわかった。精製時の温度設定を 12 K とより低い温度に設定することで、精製ガス中の不純物濃度が下がり、良好な運転状態を保持できることがわかった。このような低い設定温度にする必要が生じたのは、温度計の較正がずれてしまったためである可能性が高いと推測している。内部精製器は液化機本体と密接に関連しているので、精製器の性能だけでなく液化装置全体の運転状態に留意する必要があるが、より不純物流入の少ない運転状態にするために、モード切り替え時のシーケンスの変更や系のインピーダンスの変更を行うとよいと考えている。

謝辞

今回、ガス分析のために分析装置を貸してくださった物性研究所・低温液化室のみなさま、とくに使用方法についてサポートしてくださった物性研究所・低温液化室の土屋光氏に感謝いたします。また日々液化機の起動、運転、停止を行い、議論にお付き合いくださった低温センター・液化供給部門の志村芽衣氏、佐藤幸一氏、早坂洋氏に感謝いたします。

職員研修 阿部 美玲（低温センター・液化供給部門）

1. 「高圧ガス保安法令における許可・届出のポイント」説明会

日 時 平成 23 年 10 月 12 日(水) 13:00~16:30

場 所 タワーホール船堀（東京都江戸川区）

主 催 高圧ガス保安協会

講 師 元山口県職員(高圧ガス担当官) 鈴木 則夫 氏

参加者 阿部 美玲 他 約 200 名

今回の保安教育の目的は、高圧ガス保安法令に基づく監督官庁への許可・届出等の手続きについて理解を深めることである。冒頭の主催者挨拶では、大学研究機関を始め、食品加工・半導体産業・消防署など高圧ガスを取り扱う幅広い業種に渡って、定員を超える 200 名以上の参加者が全国から集まったとの説明があった。

講習では、鈴木講師が企業のコンプライアンスと社会的責任について触れた後、許可や届出の間違えやすいポイントを長年のご経験からの具体的な事例も交えて説明した。同講師は、山口県庁に在職した約 37 年間にわたり継続して高圧ガス保安法を扱ってきたとのことだった。高圧ガス保安法令の中で最も厳しく規模の大きいのはコンビナート保安規則(コンビ則)であるが、山口県にはコンビ則適用事業所の数が多く、過去には高圧ガス変更工事を会社ぐるみで隠ぺいした事例で県として営業停止処分を下したこともあったという。

高圧ガス保安法は複雑な構造をした法令といわれており、「新規」「変更工事」「開始・廃止・承継」「危害予防規程・保安責任者等」「容器」などについての申請や届出があるが、その事業所に適用される法令や区分、ガスの取り扱い方法(法令上の製造・貯蔵・販売など)に応じて必要な手続きが異なる。また、事業所の所在地に応じて監督官庁が都道府県だったり消防署だったりとなっている。手続き漏れを防ぐためには、各事業所がコンプライアンスの意識を高く持つことと、高圧ガス保安担当者が法令を熟知した上で事業所での法令相談窓口として行政機関と良好な連携体制を保つことが重要とのことだった。

質疑応答にも多くの時間が割かれた。例えば「開放型デュワーに入っている液体窒素は高圧ガスかどうか」という質問があったが、「液体窒素そのものが高圧ガスである。開放型容器は高圧ガス容器ではないので、その容器に対しての規制はない。仮に移し替えを行う場合、移し替える先の容器が『高圧ガス容器』にあたる場合に高圧ガスの製造行為と考えられる」との見解が示された。この他、輸入や販売、高圧ガスの監督担当官からの質問もあり、講習会は予定時間を約 30 分オーバーして終了した。

低温センターでは、保安検査や定期自主検査に伴う軽微変更申請など年に数回は高圧ガス保安法令に関連する申請や届出を行っている。万が一不備があれば、第一種製造者としての義務を果たせないばかりか、本学全体の教育研究活動へ支障を来す事態にもつながりかねない。今後も今回のような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、コンプライアンスに対し細心の注意を払いながら、業務を円滑に遂行していきたい。

職員研修 志村 芽衣（低温センター・液化供給部門）

1. 生産技術研究所 流体テクノ室 見学

日 時 平成 23 年 7 月 22 日(金) 13:30~17:00

場 所 東京大学・生産技術研究所・流体テクノ室（東京都目黒区）

講 師 金子 和行（生産技術研究所・流体テクノ室 技術専門員）

参加者 小田嶋 豊^{a)}、吉本 佐紀^{b)}、野村 雄二^{c)}、土屋 光^{d)}、鷺山 玲子^{d)}、北原 直尚^{d)}、
石坂 彰^{e)}、加茂 由貴^{f)}、志村 芽衣^{f)}、戸田 亮^{f)}、阿部 美玲^{f)}（敬称略）

^{a)}理化学研究所、^{b)}千葉大学、^{c)}生産技術研究所、^{d)}物性研究所、^{e)}教養学部、^{f)}低温センター

今回の保安教育の目的は、生産技術研究所流体テクノ室のヘリウム液化設備を見学して液化機に対する理解を深めることと、液化設備を持つ他機関の技術職員との交流を通して高圧ガスの取り扱いや保安管理に関する情報・意見交換を行うことである。

流体テクノ室では 2010 年 11 月に液化機が更新されたばかりである(図 1)。また、不純ガスカードルも従来の 2 系統 (1,635m³) に新たに 1 系統分 (450m³) 増設された(図 2)。初めに、同室の金子氏からヘリウム液化装置系統図を使って新しい液化設備の概要説明を受けた後、設備と液化運転の様子を見学した。長尺ボンベ内に貯蔵した回収ヘリウムガスは、液化機の内部精製器で不純物(主に空気)を除去した精製ガスとして一部は液化プロセスへ、一部はバッファタンクへ送られる。また、除去された不純物は「液空溜め」に集められた後、大気放出される。この液化システムの場合、バッファタンクの圧力が設定値を超えたら内部精製器が自動的に精製モードから再生モードに切り替わるように制御されている一方で、不純物パージの回数が極端に少ないという特徴があることから、参加者から回収ガス純度が十分に高いと推測されるので、バッファタンク圧力を一定に保ったまま精製モードを長く続ける制御の方が液化プロセスの効率をより向上できるのではないか、という意見が出された。

流体テクノ室での液体ヘリウムの供給申込は、1 週間に 100 リットル容器 5~6 本程度で、汲出



図 1 (右)ヘリウム液化機 Linde 社製 L140、
(中央)Wegissington 社製貯槽（容量 2,500L）、
(中央手前)小分け汲出用オイルバブラー。



図 2 長尺ボンベ(手前)増設分 6 本、(奥)既設分のうち 9 本。残る 1 系統は屋内に設置。

し作業はおおむね週 2 回行っているとのことだった。見学当日はあいにく汲出し作業は無かったが、作業手順は貯槽と小分け容器との差圧(貯槽圧 0.025MPa)を利用して汲み出しており、100 リットル容器 1 本分の汲出しに 50 分間程度、供給ロスは 30%程度とのことだった。小分け容器が満充填になると容器内圧力が高くなることを利用して、回収配管に設置したオイルバブラーが作動し満充填の合図としていた(図 1、中央手前)。他にも、日常作業の効率化や安全管理での数々の工夫が紹介された。

また、液化機導入時の話を聞くこともできた。当初、異種金属のナットが取り付けられていたためメンテナンス時に支障を来すようなバルブが設置されていたり(図 3)、フロー図と現場配管が異なったりしたとのことである。細かい部品やバルブ一つ一つのメンテナンスまで協力会社ときちんと情報を共有し、管理を徹底する必要があることがわかった。

今回の見学を通じて液化設備の技術を学ぶことができ、人員が少ないからこそそれを補うための工夫を数多く見ることができ、大変参考になった。また、他機関の低温関連職員と予定時間を大幅に超えるほど活発な討論ができた。今後は、今回の見学を通じて学んだ知識を高圧ガス保安関連の業務に生かしていきたい。

今回の保安教育でお世話になった生産技術研究所流体テクノ室 金子和行氏、野村雄二氏、並びに本見学会を企画された物性研究所低温液化室 土屋光氏に心から感謝いたします。

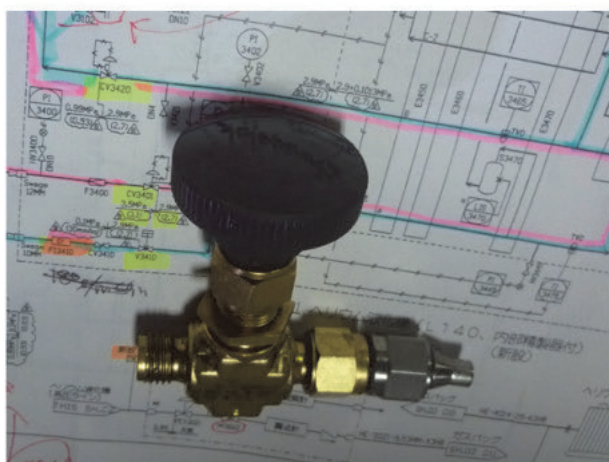


図 3 不備のあったバルブの例。真鍮のねじ山にステンレスのナットが使用されており、ねじ山のつぶれや異種金属の接触による早期の腐食などが懸念される。

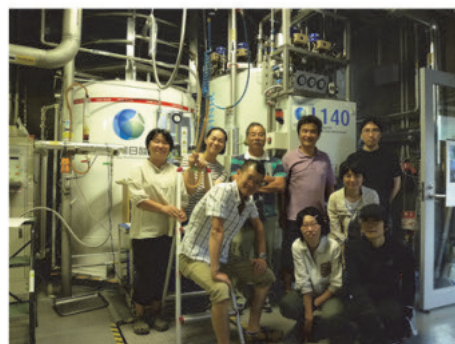


図 4 集合写真。

2. 2011 年度第 4 回冷凍部会例会空気分離装置講習会・液酸プラント見学会～

日 時 平成 23 年 9 月 7 日(水) 13:30～16:00

場 所 新相模酸素(株) 小山工場

主 催 低温工学協会 冷凍部会

参加者 加茂 由貴、志村 芽衣 他 約 10 名

2011 年度低温工学協会冷凍部会主催の第 4 回冷凍部会例会に参加した。今回の冷凍部会例会では、空気分離装置の最新の技術動向に関する講演および液化酸素プラントの見学会が企画された。本例会への参加の目的は、空気分離装置に対する理解を深めること、また、低温設備を持つ他機関の技術職員との交流を通して、保安全管理や最新の設備に関する情報収集を行うことである。

初めに、(株)大陽日酸の山本伸一郎氏から空気分離装置の技術動向について講演があった。空気分離装置は原料空気を圧縮し、酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガスといった複数のガスに分離し、さらに液体酸素 (図 5)、液体窒素へと液化する装置で、その多くに深冷分離法が使われている。深冷分離法は、原料である空気を飽和温度付近まで冷却し、低温蒸留によって酸素、窒素等に分離する技術である。特に、酸素製造技術には約 100 年の歴史があり、精留塔、凝縮器および圧縮機の改良、さらには運転および制御の進歩といったプロセスの改良や要素技術の開発がなされてきた。その結果、ここ 30 年ほどの間で 20%以上の原単位 (一定量生産するのに必要な生産要素の量) が低減した。産業界では、酸素は純度に応じて幅広い分野で利用されており、医療用ガスや、また近年の地球温暖化防止対策、エネルギー問題などを背景にして Oxyfuel (酸素燃焼技術) や IGCC (石炭ガス化複合発電) などの革新技术が注目されている。さらに、食品・化学・半導体製造の分野で酸化防止のために用いられる窒素ガスや、鉄鋼・金属加工・半導体製造の分野で用いられるアルゴンガスなど、産業ガスの需要は増加しており、今後も需要拡大は続くと考えられる。そのため、これらの需要に応えるためにも、さらなる改良・改善が必要であり、省エネルギー・低設備コスト化の推進が今後の課題であるとのことであった。

次に、(株)新相模酸素小山工場の概要説明があった。小山工場は、関東地区と南東北地区を供給エリアとする生産拠点であり、従業員は 20 名である。最新鋭設備である空気分離装置は平成 22 年 1 月より稼働を開始した。装置は 24 時間稼働のため運転班 8 名は 3 交替で勤務し、異常時にすぐに駆けつけられるように、職場の近くに住んでいるとのことであった。また、需要の変動に応じて、原料である空気量を調整して容易に生産量を調整できるような設備の仕様となっていた。

最後に、小山工場の施設見学をした。物流面では、ローリー車載式重量計を用いて、供給前後の重量を計測していた (図 6)。また、そのデータはすべて管理室のモニターで管理されており、いつ、どのローリーにどのくらい積まれたかという情報をすべて把握できるシステムとなっていた (図 7)。このシステムの導入によって、ローリー車の集配前後に立ち会いの必要性がなくなることから、少ない従業員でも十分対処できる体制となっていた。

本施設見学で最も注目した最新設備は、液化窒素と液化酸素の貯槽が一体化したマルチ貯槽である。このマルチ貯槽は、図 8 のような大型の外槽の中央部分に 3 基の液体酸素貯槽、それを取り囲むように 9 基の液体窒素貯槽が配置されている構造で、真空パライト断熱式液化ガス貯槽と呼ばれ、小型貯槽に比べて 1 基の貯蔵量が多く、据付面積を節約できるという利点がある。

今回の冷凍部会例会を通して低温分野の知識を学ぶことができ、また、工場見学を通して、高まるガス需要に応えるべく、企業側では様々な開発や工夫をしていることが分かった。今後は、今回学んだ知識を生かして高圧ガス保安関連の業務に生かしていきたい。今回の見学会でお世話になった(株)大陽日酸平井寛一氏はじめ関係各位に心から感謝いたします。

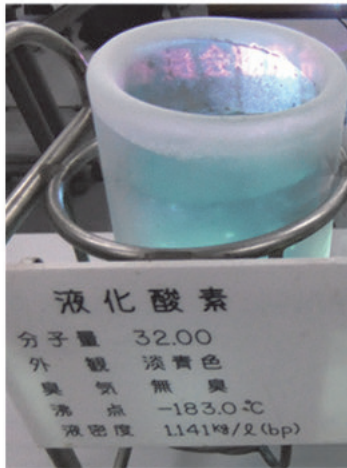


図 5 液体酸素



図 6 ローリー車載式重量計



図 7 管理室



図 8 マルチ貯槽

3. 平成 23 年度 技術職員研修（旋盤初級コース）参加

日 時 平成 24 年 2 月 1 日(水)～3 日(金) 9:00～17:00

場 所 東京大学・生産技術研究所・試作工場

主 催 東京大学・生産技術研究所・試作工場（東京都目黒区）

講 師 池田 博一、葭岡 成(生産技術研究所・試作工場 技術専門職員)、岡本 伸英（助手）

参加者 志村 芽衣 他 2 名

平成 23 年度東京大学技術職員研修旋盤初級コースに参加した。本研修の目的は、旋盤に関する専門的知識および基本的な加工技術を修得し、技術の向上を図ることである。そのため、本研修では、実験用器具・部品等の製作に必要な専門的実技・演習を行った。

初めに、機械工作において安全な作業を行うために、機械操作ならびに作業を行う上での注意点の説明があった。また、安全作業マニュアルを作成し、作業前に各項目のチェックを行っていた。寒剤を扱う低温センターでも、このように怪我や事故を防ぐために、安全作業マニュアルの

チェック項目リストを作成しユーザーへの管理を徹底させる必要性を感じた。

実習では段付きシャフトとそれにはめるリングの製作を行った。製品図を図 9、図 10 に示す。まず初めに、グラインダーを用いて、端面の仕上げ削りや段付け部の切削をするときに用いる片刃バイトを研磨した。グラインダーの砥石にあてるバイトの向きによって削られる刃の傾斜が変わり、このあて方の調整が難しかったため、理想の片刃バイトの形にはなかなかできなかった。

次に旋盤を使って段付きシャフトの製作を行った。初めて使用したので最初は操作に手間取ったが、取り扱い方や作業手順、操作の仕方などを一つ一つ丁寧に教えていただいた。まず初めに丸棒の端面を削り、その後、製品図のような形にするために丸棒の外径段付け削りをした。一度に深く削ると表面がガタガタになってしまうため、薄い厚さで丁寧に何度も繰り返し削る地道な作業だが、削る厚さを計算して考えながら作業していくのは大変だった。また、旋盤に取り付けられた丸棒の長さや厚さをノギスで測るときに当て方によって値の誤差が大きく出てしまい、削る厚さがずれて、製品図の長さよりやや小さく仕上がってしまった。続いて、リングの製作を行った。段付きシャフトでは鉄を使用したけど、リングではジュラルミンを使用したため、鉄よりかなり滑らかに軟らかく切れた。リングの表面にはローレット加工を行った。ローレットは手で握って操作する部分に滑り止めの目的でかけるものであり、同時に装飾の役割も兼ねている。刻み目をきれいに付けるために、油をかけながら、切りくずが刻み目に入り込まないようにブラシで落とし、慎重に作業した。さらに穴ぐりバイトを使用し円筒の内面を切削した後、突切りバイトを使用し丸棒を切断しリングにした。完成品を図 11 に示す。リングの内径を少しずつ削ってシャフトにはめ合わせる作業を繰り返し行い、シャフトにしっかり合うようにリングの内径を調節するのは大変であった。初めて自分でこのような機械加工を行い、数ミリ単位でのオーダーを受けて製品を仕上げるのがこれほど大変なものであるということを実感した。

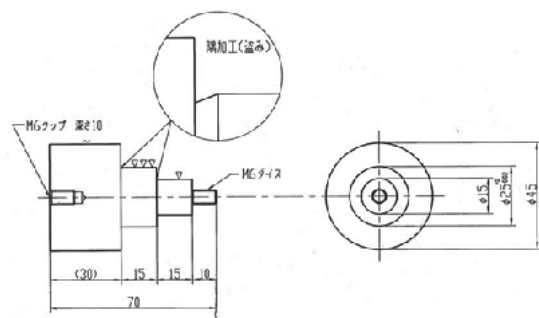


図 9 段付きシャフト 製品図

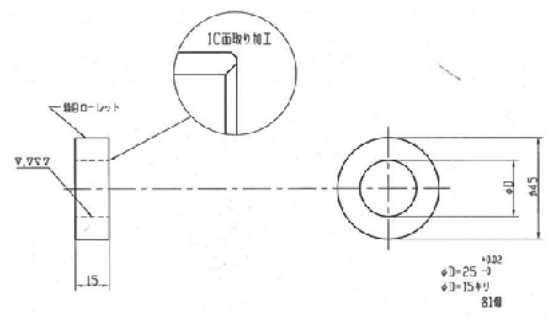


図 10 リング 製品図



図 11 段付きリング及びシャフト 完成品

最後に試作工場を見学した。試作工場では、研究実験用機械・装置、器具、試験用供試体などの設計・製作を行っており、機械加工、ガラス加工、木工加工の作業場で職員が各々専門の仕事を担当していた。15名ほどの少人数で、多種多様かつ先進的な機械・装置・部品の試作をし、要求される高度の設計・製作に対して独自の加工・組立技術の開発によって研究者の要望に応じていると聞き驚いた。また、研究者との緊密な連携を保ちつつ、外注加工では得られない多くの成果を挙げていると伺い、職人の長年の経験と技術が大学の研究を支えているということを実感した。

今回の旋盤研修を通して機械加工の基礎知識を学ぶことができた。また、実際に機械を使った製作や試作工場での見学を通して、試作工場の技術力の高さ、経験によって培われた技術者の腕の凄さを実感することができた。この研修を生かして、今後センターの工作室の機械を自力で使いこなせるようにしていきたい。本研修でお世話になった生産技術研究所 試作工場 池田博一氏、葭岡成氏、岡本伸英氏に心から感謝いたします。

職員研修 加茂 由貴（低温センター・液化供給部門）

1. 平成 23 年度 技術職員研修（エレクトロニクス）参加

日 時 平成 24 年 2 月 22 日（水） 9 : 15 ~ 17 : 00

23 日（木）、24 日（金） 9 : 00 ~ 17 : 00

場 所 理学部 1 号館、(株)日本トリガ・多摩川工場(神奈川県川崎市多摩区)

講 師 高エネルギー加速器研究機構 平松 成範 名誉教授

理学系研究科物理学専攻 八幡 和志 技術職員

参加者 加茂 由貴、他 8 名

平成 23 年度技術職員研修(エレクトロニクス)に参加した。この研修では基盤的な技術である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。

研修初日の午前は高エネルギー加速器研究機構の平松名誉教授によるエレクトロニクスの基礎講義があり、電子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(株)日本トリガの多摩川工場を見学した。今回は窒素リフロー装置による基板製作の流れに沿って、(1)メタルマスクで基板へのクリームはんだ塗布、(2)マウンターによる部品配置、(3)窒素リフロー装置で窒素ガスを噴きかけながらのはんだ付け、(4)X線検査装置でののはんだブリッジ確認などの工程を見学した。その後、菅谷工場長からはんだ付けの実地指導を受けた。二日目は理学系研究科物理学専攻の八幡技術職員によるの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。三日目はまとめとして、照度計の回路設計・製作を行った。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、それを元にブレッドボードに回路を仮組した。二日目に組み立てたテスターで動作の確認をした後、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。この実習後、閉講式が行われ、西原教授から修了証を授与されて研修を終えた。

工場見学と製作実習を通じて、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はじ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・経験をもとにより一層スキルの向上に励み、今後の設備管理や低温機器製作に活かしていきたいと考えている。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、佐伯氏に心から感謝いたします。



図 1 窒素リフロー装置



図 2 組み立てたテスター



図 3 製作した照度計

2. 第 18 回 分子科学研究所 技術研究会 参加

日 時 平成 24 年 3 月 8 日 (木) 13:00 ~ 18:00

9 日 (金) 9:00 ~ 15:00

場 所 自然科学研究機構・岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市)

主催 自然科学研究機構・分子科学研究所・技術課

参加者 加茂 由貴、戸田 亮、志村 芽衣、他 約 50 名

この技術研究会に参加した目的は、大学・大学共同利用機関等技術者の発表を聞き、最新の極低温技術及びヘリウム液化設備に関する情報を収集することと、学外諸機関の技術職員との交流を図ることである。研究会では 5 分野の口頭発表が行われ、極低温技術分野の発表では 2011 年 3 月 11 日に起きた東日本大震災から約 1 年ということもあり、震災によるヘリウム液化機・ガス回収設備への影響に関する報告や、配管誤接続による回収ガスバックへの水混入事故、外気温の低下により冷却水配管に亀裂が生じて水漏れが発生など設備トラブルの報告が多かった。

二日目の口頭発表後、分子研・機器センターの高山氏により明大寺地区のヘリウム液化機見学が企画された。明大寺地区には、2009 年 5 月に故障した KOBELCO 製の液化機に代わって、2011 年 11 月に新しく Linde 製 L280 が設置されている(図 4)。この液化機は低温センターの液化機と同じ型だが、液体窒素貯槽から液化機第一熱交換器へのラインに液化機をバイパスするバルブが設置され、液化機内の配管予冷時間短縮化が図られている点や、システム画面で液化機系統図とともに主要な回収設備のデータを表示して一画面で設備状況を確認できる点などユーザビリティをより考慮したシステムになっている。また、同時に回収用圧縮機 (図 5)や、液体ヘリウム貯槽など周辺設備も更新され、中でもヘリウム低透過率を実現したアルミ蒸着製のガスバック(図 6)は、低温センターのガスバックとの違いなどの点で大変興味深かった。

この研究会で、各大学・研究所における震災後の状況やトラブル発生時の対応について詳しく話を聞くことができた。施設見学では、差圧式汲み出しシステムや回収用圧縮機のオイルドレーン方法など低温センターの設備にも取り入れたい工夫等が多くみられた。今回得られた知識・経験を今後の高压ガス設備の管理業務に活かしていきたいと考えている。今回の研修でお世話になった分子科学研究所・機器センターの高山氏と水川氏に心から感謝いたします。



図 4 液化機 L280 (Linde)



図 5 回収ガス圧縮機

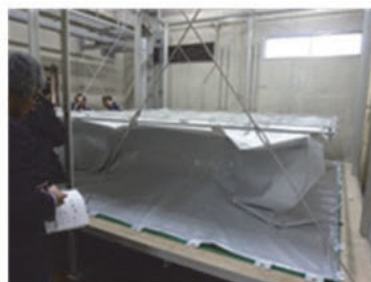


図 6 回収ガスバッグ

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 113 回運営委員会（平成 23 年 5 月 30 日開催）

第 114 回運営委員会（平成 23 年 10 月 6 日開催）

運営委員会 名簿

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

大学院薬学系研究科	教 授	しみず としゆき 清水 敏之 (23.4.1~25.3.31)	機能薬学専攻
生産技術研究所	教 授	ひらかわ かずひこ 平川 一彦 (23.4.1~25.3.31)	第 3 部
物性研究所	教 授	さかきばら としろう 榊原 俊郎 (23.4.1~25.3.31)	新物質科学研究 部門
低温センター	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	研究開発部門

低温センター専門委員会

第 69 回専門委員会（平成 23 年 5 月 12 日開催）

第 70 回専門委員会（平成 23 年 5 月 23 日開催）

第 71 回専門委員会（平成 23 年 9 月 8 日開催）

専門委員会 名簿

部 局 名	職 名	氏 名	専 攻
低温センター	低温センター長 (委員長) 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛	物理学専攻
大学院工学系研究科	准教授	ためがい つよし 為ヶ井 強 (22.4.1~24.3.31)	物理工学専攻
大学院理学系研究科	准教授	おかもと とおる 岡本 徹 (22.4.1~24.3.31)	物理専攻
大学院薬学系研究科	助 教	うえだ たくみ 上田 卓見 (22.4.1~24.3.31)	機能薬学専攻
低温センター	准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	研究開発部門

低温センター	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則	研究開発部門
低温センター	技術職員	あべ みれい 阿部 美玲 (22.4.1~24.3.31)	液化供給部門

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	専 攻
低温センター	低温センター長 教 授	ふくやま ひろし 福山 寛	物理学専攻
大学院理学系研究科	教 授	おおこし しんいち 大越 慎一 (22.11.22~24.9.30)	化学専攻
大学院理学系研究科	准教授	おかもと とおる 岡本 徹 (22.11.22~24.9.30)	物理学専攻
大学院工学系研究科	教 授	かのだ かずし 鹿野田 一司 (22.11.22~24.9.30)	物理工学専攻
大学院工学系研究科	准教授	しもやま じゅんいち 下山 淳一 (22.11.22~24.9.30)	応用化学専攻
大学院農学生命科学研究科	准教授	あだち ひろゆき 足立 博之 (22.11.22~24.9.30)	応用生命
大学院薬学系研究科	助 教	うえだ たくみ 上田 卓見 (22.11.22~24.9.30)	機能薬学専攻
大学院総合文化研究科	教 授	まえだ あつたか 前田 京剛 (22.11.22~24.9.30)	広域科学専攻

低温センター	(委員長) 准教授	あさみつ あつし 朝光 敦	研究開発部門
低温センター	助 教	ふじい たけのり 藤井 武則	研究開発部門
低温センター	技術職員	あべ みれい 阿部 美玲	液化供給部門

低温センター教職員

教職員 名簿

センター長 (兼務)	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	たかの てつろう 高野 哲郎
	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

お知らせ

人事異動

戸田 亮	技術職員	平成 23 年 4 月 1 日	採用
志村 芽衣	技術職員	平成 23 年 4 月 1 日	採用
平野 榮三	事務職員	平成 23 年 4 月 1 日	採用（再雇用）
早坂 洋	技術補佐員	平成 23 年 4 月 1 日	採用（平成 23 年 9 月 30 日任期満了）
田部 久仁生	事務室主任	平成 23 年 6 月 31 日	異動（本部博物館事業課へ）
河本 裕文	事務室係長	平成 23 年 7 月 1 日	異動（本部資産課より）
佐々木 友博	事務補佐員	平成 23 年 12 月 1 日	採用（平成 24 年 3 月 31 日任期満了）

各種内規の改定

第 113 回低温センター運営委員会に於いて、「東京大学低温センター 学内共同利用研究装置使用内規」と「東京大学低温センター 学内共同利用研究室使用内規」の一部を改定し、使用料金の改正と支払経費の多自由度化を実施しました。詳しくは以下の URL をご覧ください。

http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/openlab_HP/documents/naiki_souchi.pdf

http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/openlab_HP/documents/naiki_room.pdf

液体ヘリウム課金方式の改定

第 114 回低温センター運営委員会に於いて、「液体ヘリウム課金方式」を改定しました。詳しくは以下の URL をご覧ください。

http://www.crc.u-tokyo.ac.jp/gyomu/cryo/info/he_kaishu.html

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

2011 年度は震災の影響によって電力事情が逼迫する中、さらに液化機・くみ出しポンプの不調などが重なり、寒剤供給制限をせざるを得ない厳しい状況でスタートしました。ユーザーの皆様には多大なご迷惑をおかけし、この場を借りてお詫び申し上げます。しかしながら、年度後半からは液体ヘリウム供給量が徐々に増加し始め、最終的には前年並みの総供給量（約 22 万 5 千リットル）となりました。

2011 年 4 月より 2 名の技術職員が着任いたしました。職員の世代交代が進み、低温センターも新たに生まれ変わりつつあります。寒剤供給を今後とも安定的に継続するという使命の下、センター職員一丸となって頑張っていきたいと存じます。

お忙しい中「研究ノート」をご執筆頂いた先生方と、編集委員会にご協力頂いた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。センター側の編集担当者の不手際で発刊が遅れ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お願いいたします。

低温センター・研究開発部門 朝光 敦

Annual Report 2011

(Cryogenic Research Center, University of Tokyo)

平成 23 年度低温センター年報

東京大学低温センター

第 3 号 2013 年 3 月

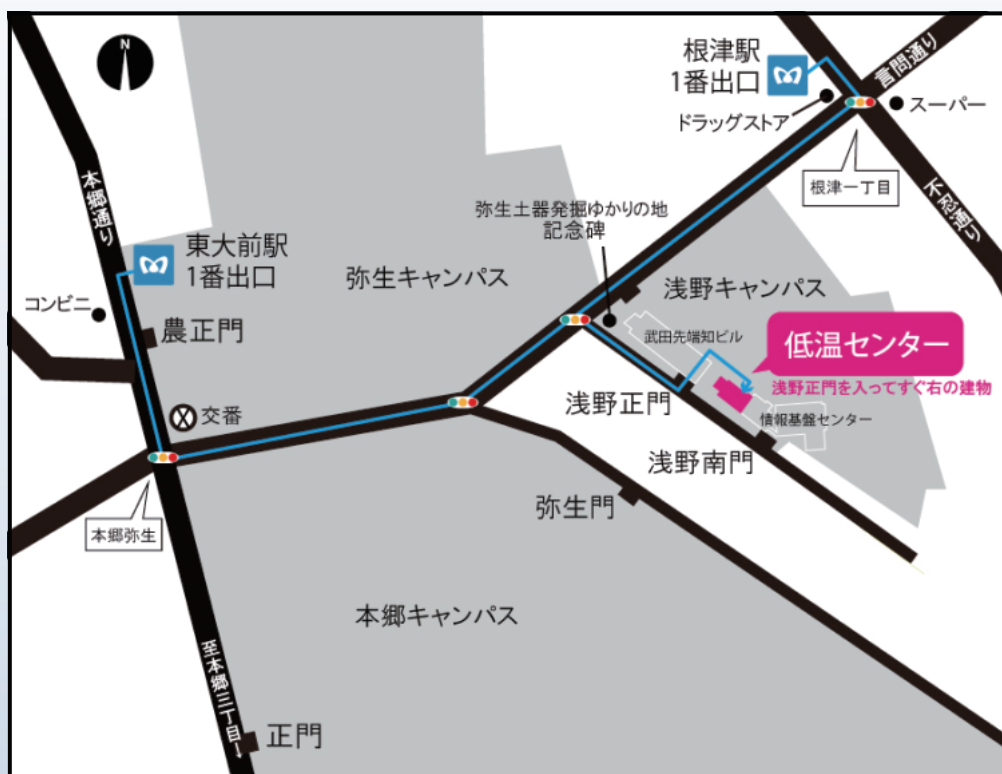
Volume 3, March 2013

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

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