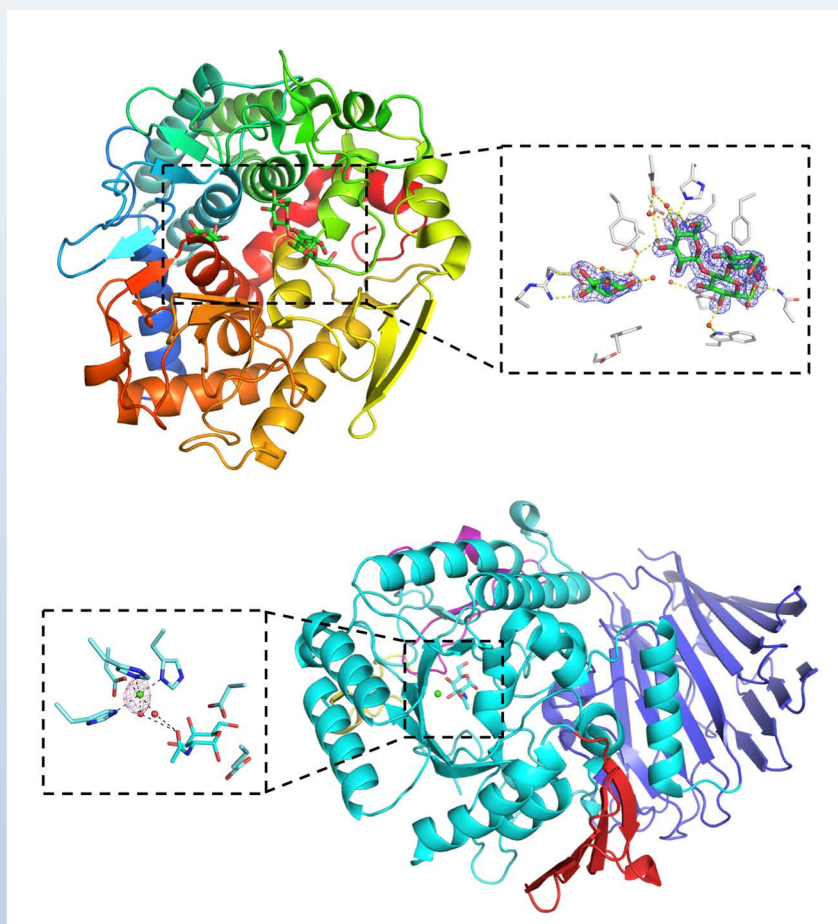


2016

Annual Report 2016

*Cryogenic Research Center
The University of Tokyo*



平成28年度 低温センター一年報

東京大学低温センター



表紙

「新規な糖質分解酵素の立体構造を決定して分かったこと」

微生物は様々な糖質を分解して生きているが、近年、新しいタイプの糖質分解酵素が続々と見つかっている。

上：Chitinophaga属細菌のエンド- β -1,2-グルカナーゼ (CpGH144) の立体構造 (左) とその活性部位 (右)。 β -1,2-グルカンは、病原菌が感染に利用するだけでなく包接作用を示すために薬学、食品産業への応用が期待される。その分解酵素が初めて発見され、立体構造も解明された。

下：ビフィズス菌の α -N-アセチルガラクトサミニダーゼ (NagBb) の立体構造 (右) とその活性部位 (左)。腸内細菌の中でも善玉菌として知られるビフィズス菌は、ヒトの腸管粘膜の糖タンパク質 (ムチン) を分解してエネルギー源としている。この酵素の立体構造から、新しい糖質認識のメカニズムが明らかになった。

(農学生命科学研究科 応用生命工学専攻 伏信研究室より提供。詳細は研究ノート P26 「新規な糖質分解酵素の立体構造を決定して分かったこと」に掲載。)

巻 頭 言

低温センター長 大越 慎一

平成 28 年度の東京大学低温センター年報をお送り申し上げます。

本年、低温センターは発足して五十周年を迎えます。長きにわたり低温センターが運営されてきたのも学内ユーザーの皆様並びに共同利用研究室の皆様のご愛顧と、当センターの歴代のセンター長、教員、技術職員、事務職員の努力の賜物と思っております。今後も、寒剤ユーザーの皆様への液体窒素および液体ヘリウムの安定供給に努めて参ります。本センターでは将来に向けて、理学系研究科、工学系研究科、農学生命科学研究科、医学系研究科、薬学系研究科、附属病院等の皆様と連携して、全学的なネットワークを構築すると共に、海外大学の研究者らとの積極的な共同研究の場を提供したいと考えております。その取り組みの一貫として本年 6 月には、フランスの大学および CNRS から多数の研究者の訪問を受けるとともに、研究開発部門には客員研究員としてフランスの研究者が常駐して研究を進めています。また、国内最大規模の寒剤供給施設を学びの場とした教育活動を、サマースクール等を通じて、国内外の高校生や大学生などの若い方々に実施していきたいと考えており、8 月には、国内の高校生の見学会を実施し、寒剤に興味を持っていただきました。東京大学が目指している産学協創という観点から、センターが所有する学内共同利用機器を、民間企業にもご利用いただけるように制度を拡充し、磁化率測定装置をはじめとする機器の利用を可能としました。現在、民間企業の研究者が定期的に磁化率測定装置の使用を行っております。五十周年を迎え、国際化および産学連携といった取り組みを新たに推進し、将来にわたりユーザーの皆様に寒剤を安定供給していくことにより、東京大学の研究の学術基盤を支えていきたいと思っております。



低温センターでは、本年度よりヘリウム液化回収システムの改修工事が始まります。ある一定期間ユーザーの皆様にご不便をおかけすることもあるかと存じますが、センター教職員一丸となり、皆様のご研究の妨げにならないよう努力して参る所存です。ご理解の程、何卒宜しくお願い申し上げます。本改修工事により、液体ヘリウムをユーザーの皆様に持続的かつ安定的に供給できるものと思っております。何卒宜しくお願い致します。

なお、五十周年記念式典並びに講演会の計画を現在進めております。是非ご参加いただき、ご意見を賜われれば幸いです。

目次

巻頭言	1
大越 慎一（低温センター長）	

研究ノート

○ ZnO 極性面上に直接製膜した Co 超薄膜の構造と磁性	6
千葉 大地（工学系研究科 物理工学専攻 千葉研究室）	
○ 鉄カルコゲナイド超伝導体 FeSe を用いた超格子薄膜の育成	10
鍋島 冬樹、前田 京剛（総合文化研究科 広域科学専攻 相関基礎科学系）	
○ 酸化物クラスターガラスの磁気来歴記憶と脳型記憶素子への応用	16
山原 弘靖、足立 真輝、関 宗俊、田畑 仁（工学系研究科 電気系工学専攻 田畑研究室）	
○ SmgGDS による RhoA 認識機構解明に向けた構造生物学的研究	21
清水 光、藤間 祥子、清水 敏之（薬学系研究科 薬科学専攻 蛋白構造生物学教室）	
○ 新規な糖質分解酵素の立体構造を決定して分かったこと	26
阿部 紘一、佐藤 真与、荒川 孝俊、伏信 進矢（農学生命科学研究科 応用生命工学専攻 酵素学研究室）	
○ 波打ち際で、総ての波をやり過ごし、あるいは溺れ	32
森 壘（医学系研究科 生体物理医学専攻 放射線医学講座）	
○ 理学系研究科 化学専攻内の共用 NMR 装置の紹介	36
理学系研究科 化学専攻 NMR 委員会	

共同利用研究室 研究実績報告

○ ディラック半金属 Cd_3As_2 薄膜の量子輸送特性	42
川崎研究室（工学系研究科・物理工学専攻）	
○ 和牛肉の肉質・熟成評価のための NMR メタボロミクス	46
田之倉研究室（農学生命科学研究科・応用生命化学専攻）	
○ シアノ架橋型錯体における磁気機能性	50
大越研究室（理学系研究科・化学専攻）	
○ High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb	54
田中・大矢研究室（工学系研究科・電気系工学専攻）	
○ 強磁性半導体 GeFe を利用した磁気トンネル接合	58
田中・田畑・高木・大矢研究室（工学系研究科・電気系工学専攻）	
○ 超伝導転移端センサによる γ 線超精密分光	62
高橋研究室（工学系研究科・原子力国際専攻）	
共同利用研究発表論文リスト	66

低温センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告	76
島野 亮、村川 智、福山 寛、藤井 武則、中村 祥子（低温センター・研究開発部門）	
共同利用部門 業務報告	95
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	97
阿部 美玲（低温センター・液化供給部門）	

全般的な活動報告

第8回低温センター研究交流会.....	102
安全講習会.....	107
静岡東高校見学.....	109
その他	
職員研修	110
1. 第93回2016年度春季(学会50周年記念)低温工学・超電導学会 参加報告	
2. 平成28年度 高圧ガス保安教育 参加報告	
3. Swagelok チューブ継手安全講習会 参加報告	
4. 総合技術研究会 2017 東京大学 参加報告	
5. 低温センター液化設備見学会 開催報告	
6. 日本物理学会「第72回年次大会(2017年)」 参加報告	
技術系職員 発表リスト	115

技術ノート

○ ヘリウムガス回収配管気密試験の高精度化	118
寺岡 総一郎 ¹ 、加茂 由貴 ¹ 、志村 芽衣 ¹ 、阿部 美玲 ¹ 、戸田 亮 ² （低温センター液化供給部門 ¹ 、共同利用部門 ² ）	
○ MPMS を用いた微小磁気測定.....	124
戸田 亮（低温センター共同利用部門）	
○ 極低温用小型電気ヒーターとしての金属薄膜チップ抵抗器	130
中村 祥子 ¹ 、藤井 武則 ¹ 、戸田 亮 ² （低温センター研究開発部門 ¹ 、共同利用部門 ² ）	

各種委員会・センター教職員名簿	134
-----------------------	-----

お知らせ	136
------------	-----

編集後記	137
島野 亮（低温センター教授）	

研究ノート

ZnO 極性面上に直接製膜した Co 超薄膜の構造と磁性

工学系研究科 物理工学専攻 千葉研究室
千葉 大地

強磁性金属と酸化物の積層体は、スピントロニクスデバイスの性能を決定付ける重要な構造であるが、酸化物の電氣的極性が、隣接する強磁性層の磁氣的特性に及ぼす影響は調べられてこなかった。我々は原子レベルに平坦な ZnO 基板の Zn 極性面と O 極性面に Co 超薄膜を直接製膜し、磁氣的特性と構造的な特性を調べた。その結果、両者の磁性や結晶性が全く異質であることが分かった。極めてシンプルな構造でありつつも、自然界では存在しえない構造を人工的に作り出すことで、新たな機能をもつ磁石が得られる可能性が示された。

1. はじめに

強磁性金属と非磁性材料の組み合わせは、スピントロニクスデバイスにおける核心的な構造と言えるだろう。例えば、ハードディスクの読み出しヘッドや不揮発性磁気メモリでは、巨大な磁気抵抗効果を示す素子が用いられているが、そこでは主に単結晶 MgO を 3d 強磁性遷移金属でサンドイッチした構造が利用されている[1,2]。このような強磁性/酸化物ヘテロ構造は、我々を含め世界中のグループで精力的に研究が進められている金属強磁性体における電界効果[3-8]や、構造反転対称性が破れた積層構造におけるラッシュバ効果やジャロシンスキー-守谷相互作用などのスピンに絡む物理現象[9,10]、また室温でのスキルミオン構造[11,12]を観測する舞台としても大いに活躍している。しかしながら、極性酸化物と強磁性金属の組み合わせを詳細に調べた例は著者が知る限り存在せず、このような新奇な系では、例えこれまで十分に研究がし尽くされてきた身近な 3d 強磁性遷移金属といえども、新たな物性を示す可能性が十分に残されている。

著者と共同研究者は ZnO の極性表面(図 1 (a))と Co の組み合わせに注目した[13]。ZnO は青色 LED で用いられている窒化ガリウムなどと同じく極性物質として知られており、読者の皆様はご存知の

通り可視光に対して透明であり紫外線を吸収する特性があることから、日焼け止めなどにも用いられている安価な材料である。また、学術的にも ZnO/MgZnO 極性界面に出現する高移動度二次元電子ガスにおける量子ホール効果[14,15]や異常ホール効果[16]など興味深い物理現象も報告されている。一方、Co はハードディスクの磁気記録媒体などに用いられている代表的な強磁性金属の一つである。ZnO の極性表面と Co 薄膜との積層界面には内部電界があるはずであり(図 1 (b))、ビルトインされたバックゲート効果により、極性の符号に応じた Co の磁性の違いなどが期待される。実験の結果、Zn 極性面と O 極性面上に製膜された Co 超薄膜は、同じ材料同士の組み合わせにも関わ

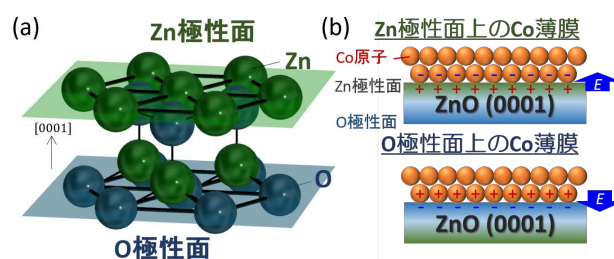


図 1. (a) ZnO の結晶構造と極性表面の模式図。(b) ZnO 極性表面上に製膜した Co 超薄膜と、期待される内部電界のイラスト。

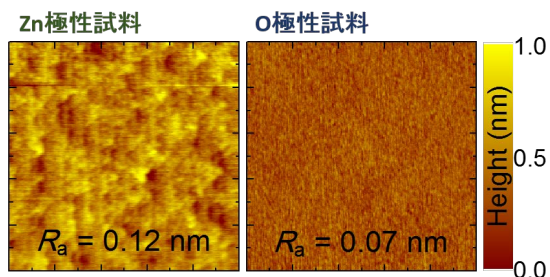


図2. Zn と O 両極性面上に製膜した Co 超薄膜 + Pt キャップ構造の原子間力顕微鏡像。生基板と遜色ない平坦性を維持していることが分かった。

らず、全く異質な結晶性と磁性を有することが分かった。同構造は、ビルトインされた電界を利用した物理的基礎研究や応用研究の舞台となる系を提供するという意味でも期待がもたれる。

2. 試料構造

まず、試料作製について述べる。東京電波製の ZnO(0001)基板の O 極性面と Zn 極性面に、Co の超薄膜(0.4–3.6 nm)を直接スパッタ製膜し、酸化防止のため Pt (2.4 nm)でキャップした。O 極性面と Zn 極性面は基板の表裏に存在するため、1.5 cm 角の ZnO 基板を二等分し、それぞれの表と裏に Co/Pt を同時に製膜した。X 線回折により、Co 層は fcc(111)もしくは hcp(0001)配向していることを確認した。原子間力顕微鏡により、試料表面は基板表面にもとから存在する原子ステップ&テラスがそのまま残っているほど平坦であることを確認した(図2)。

3. 磁気特性

磁気特性には基板の極性に応じて劇的な違いが見られた。まず、Zn 極性面上の Co は膜面に平行な方向に磁化しやすく(図3(a))、垂直方向に磁化させるには 3 T 程度の大きな磁界が必要であることが分かった。磁性薄膜は反磁界により膜面内を向きやすいが、3 T という値は反磁界(<2 T)を上回る値であり、面内に付加的な磁気異方性が存在していることを強く示唆する。一方、O 極性面上の

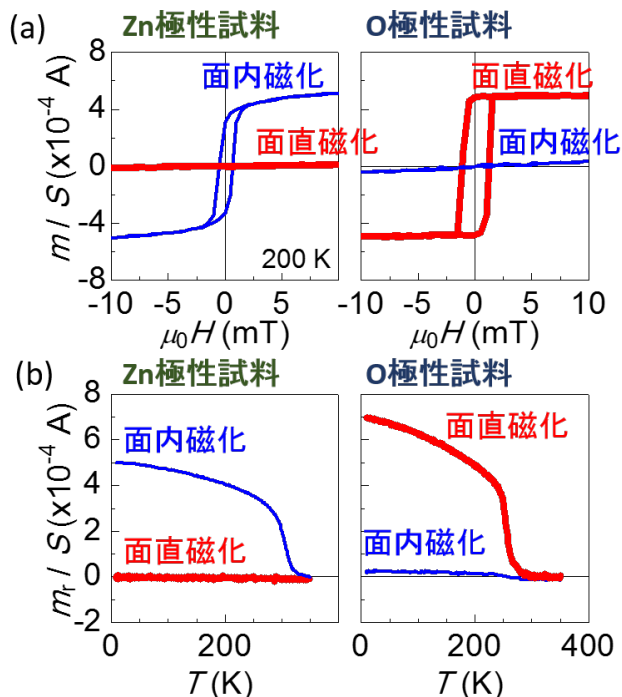


図3. (a) Zn と O 両極性表面上に製膜した 0.4 nm の Co の磁化特性(200 K)。Co は Pt キャップしている。(b) 両試料の残留磁化の温度依存性。

Co は膜面垂直方向に容易軸があることが分かった(図3(a))。これは Pt キャップと Co との界面での電子軌道混成に由来した界面磁気異方性によるものであると考えられる。読者にとっては後者が異常に思われるかもしれないが、実は Co/Pt の積層構造は垂直磁気異方性を示すことでよく知られており、Zn 極性面上の Co が、Co/Pt の垂直界面磁気異方性に打ち勝って余りある安定性で面内を向いていることが驚きである。詳細な解析から、Zn 極性面と Co との間には、Co の磁化を面内に向けようとする比較的強い界面磁気異方性が存在することが分かった。また、Co のバルクの磁気異方性も Zn と O 極性面上で異なることも明らかとなった。

キュリー温度にも大きな差が開いた。Co の膜厚が 2 原子層程度であるため、用いた試料のキュリー温度は図3(b)に示すように室温よりやや低いところにある。膜厚を増やすとキュリー温度も上昇するが、どの膜厚においても、Zn 極性面上の Co

試料の方が O 極性面上のそれに比べて 60 K 程度高いことが明らかになった。Zn 極性面上の Co 原子層には内部電界により電子が蓄積していると想像されるが、外部電界によって故意に電子を蓄積した際にもキュリー温度は上昇することが著者らの過去の研究により分かっており[5]、本実験で用いた試料はそれと同様の傾向を示すことが分かった。

4. 構造解析

透過電子顕微鏡を用いて ZnO 極性面と Co の界面付近の構造同定を行ったところ、Zn 極性面上に製膜した試料は極めて良好な界面を有していることが分かった(図 4 (a))。また、驚くべきことに Zn 極性面直上の Co の 1 原子層の面内の原子間隔は ZnO の a 軸の格子定数と全く同じ(~ 0.32 nm)であった。これは、Co のバルクの原子間隔より 30%程度も大きな値である。つまり、この界面原子層はバルクの Co と異なる電子構造を有している可能性が高い。これが Co の磁化を面内に向けようとする界面磁気異方性の起源である可能性が高い。透過型電子顕微鏡像から Zn 極性面は Zn 終端されている様子が見て取れ、界面の Co 原子の位置を同定すると、図 4 (b)に描かれたようになっていることが分かった。その上に続く Co は、2-3 原子層目で急速に格子緩和が起り、バルクの格子定数に近づくことが、透過型電子顕微鏡像のフーリエ画像解析から明らかになった。また、2 次元フーリエ画像解析により、6 原子層以降はほぼ完全な fcc(111) 配向を示していることが分かった。一方で O 極性面上の Co は ZnO 基板との混じりあいが生じていることがエネルギー分散型 X 線分析により見出され(図 4 (c))、その構造は多結晶もしくはアモルファス状であった(図 4 (a))。Co は O の直上に位置しやすいと考えられ、表面エネルギーが安定化するように構造を再構成し、そのために混じりあいが生じている可能性がある。O 極性面上の試料では、Co/Pt の界面も明瞭ではなく、かつ結晶性も劣

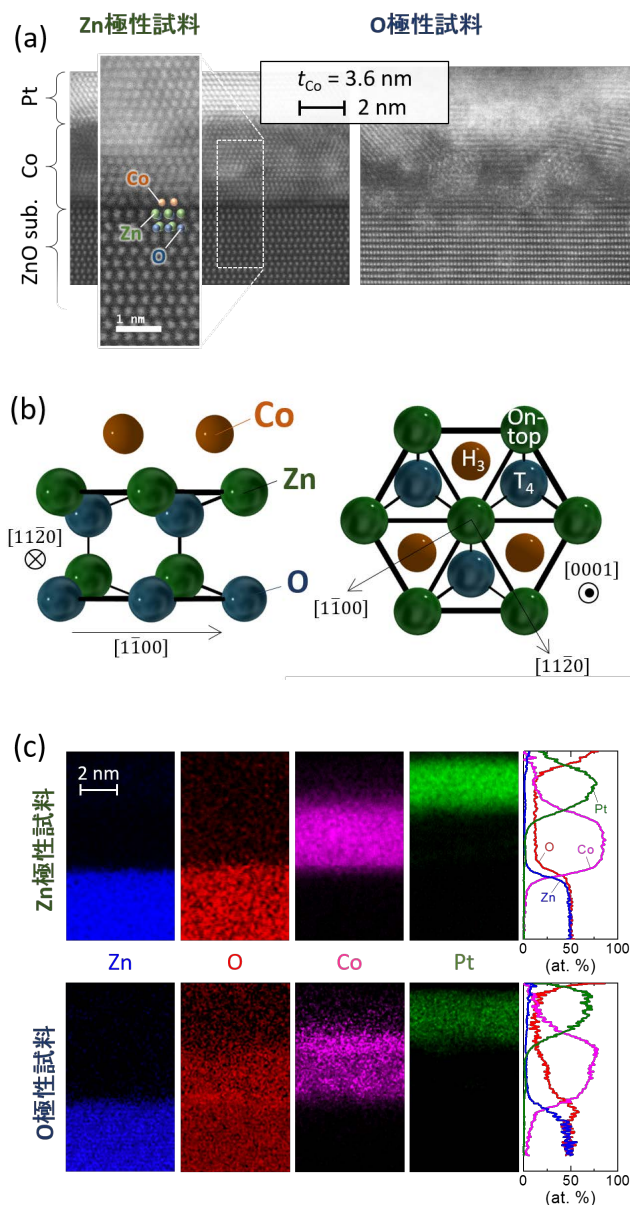


図 4. (a) Zn 及び O 極性表面と Co 層の界面付近の透過型電子顕微鏡像。(b) 同定された Zn 極性面上の Co の位置の模式図。(c) エネルギー分散型 X 線分析による、同界面付近の元素マッピング。

るにも関わらず、明瞭な垂直磁気異方性が確認されたことは実は興味深い。Co は弱酸化により垂直磁気異方性が強まるという報告[17]もあり、これが少なからず影響しているものと推察される。

5. まとめ

極性酸化物と金属の界面では、極性面によって金属側の構造・磁性に大きな影響が出ることが明らかとなった。本研究は、磁気記録やスピントロニクスの研究分野で広く用いられている酸化物と金属磁石の組み合わせをデザインする上で、極めて重要な指針を与える。当初の目論見(ビルトインバックゲート)が機能しているかどうかまでを完全に理解するには至っていないが、Zn 極性面上の ZnO/Co の美しい界面は、ビルトインされた電界の存在を強く感じさせるものである。ビルトイン電界は電子の運動に対して実効的な磁界を与えることが知られており、スピン軌道相互作用を介して局所磁化にトルクを与える効果(スピン軌道トルク)に関連した研究などへ理想的な舞台を提供するものともなりうるかもしれない。また、極性の符号が製膜そのものに与える影響についても実はよく分かっていない点が多く、本系に関する研究はまだ最初の一步を踏み出した段階にあると言えるだろう。

本研究は、東北大学金属材料研究所の塚崎敦教授と東京大学総合研究機構の柴田直哉准教授との共同研究である。本研究の一部は科研費挑戦的萌芽研究及び基盤研究(S)の支援を受けて行われた。また、我々が対象としている磁性超薄膜の非常に小さい磁気モーメントを感度良く観測するためには、SQUID 磁化測定装置(MPMS)の利用が欠かせない。同装置への液体ヘリウム供給を継続的に安心して行うことができたことは、研究の遂行にあたって大きな支えとなった。低温センターの皆様は心より感謝申し上げたい。

参考文献

- [1] S.S.P. Parkin *et al.*, *Nature Mater.* **3**, 862 (2004).
- [2] S. Yuasa *et al.*, *Nature Mater.* **3**, 868 (2004).

- [3] M. Weisheit *et al.*, *Science* **315**, 349 (2007).
- [4] T. Maruyama *et al.*, *Nature Nanotechnol.* **4**, 158 (2009).
- [5] D. Chiba *et al.*, *Nature Mater.* **10**, 853 (2011).
- [6] K. Shimamura and D. Chiba *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122402 (2012).
- [7] D. Chiba *et al.*, *Nature Comm.* **3**, 888 (2012).
- [8] Y. Shiota *et al.*, *Nature Mater.* **11**, 39 (2012).
- [9] M. I. Miron *et al.*, *Nature Mater.* **9**, 230 (2010).
- [10] S. Emori *et al.*, *Nature Mater.* **12**, 611 (2013).
- [11] O. Boulle *et al.*, *Nature Nanotechnol.* **11**, 449 (2016).
- [12] S. Woo *et al.*, *Nature Mater.* **15**, 501 (2016).
- [13] D. Chiba *et al.*, *Scientific Rep.* **6**, 38005 (2016).
- [14] A. Tsukazaki *et al.*, *Science* **315**, 1388 (2007).
- [15] A. Tsukazaki *et al.*, *Nature Mater.* **9**, 889 (2010).
- [16] D. Maryenko *et al.*, *Nature Comm.* **8**, 14777 (2017).
- [17] A. Manchon *et al.*, *J. Appl. Phys.* **104**, 043914 (2008).

著者紹介



千葉 大地

東京大学大学院工学系研究科 准教授

専門：スピントロニクス、磁性

研究の興味：電界や応力を利用した磁性の制御と、その舞台となる材料系の開拓

鉄カルコゲナイド超伝導体 FeSe を用いた超格子薄膜の育成

総合文化研究科 広域科学専攻 前田研究室

鍋島冬樹、前田京剛

層状化合物である鉄カルコゲナイド超伝導体 FeSe は、鉄系超伝導体の最小構成要素である伝導層のみからなっている。我々は FeSe と異種物質との超格子に着目し、新奇物性開拓を目指し超格子薄膜育成の研究を行なっている。本稿ではその研究の第一歩として行なった、FeSe と FeTe からなる超格子薄膜の育成に関する研究について紹介する。

1. はじめに

2008 年に東工大の神原らによって LaFeAs(O,F) の超伝導が発見 [1] されて以来、鉄を含む超伝導体（鉄系超伝導体）に関する研究が盛んに行われている。超伝導の天敵である磁性の象徴のような元素である鉄を含みながら、高い超伝導転移温度 (T_c) を有していることは多くの超伝導研究者を驚かせた。鉄系超伝導体の結晶構造的な特徴は、Fe とニクトゲンあるいはカルコゲン (Ch) からなる四面体からなる電気伝導を担う層と、様々なブロック層 (スパーサー層) とが交互に積層した層状構造をとることである。現在では異なる積層構造を持つ物質群が多数発見されている [2]。

鉄系超伝導体の一つである鉄カルコゲナイド超伝導体 FeSe [3] はブロック層を持たず、鉄系超伝導体の最小構成要素である伝導層のみからなっている。FeSe の T_c は、他の鉄系超伝導体に比べて低い ($T_c \sim 9$ K) が、様々な方法で T_c を上昇させることが可能である。例えば、静水圧下では T_c は急激に上昇し、4 GPa で T_c^{onset} は 30 K を超える [4, 5]。このことは FeSe の T_c が格子の歪みに非常に敏感であることを意味しており、我々はこれを利用して、バルクより高い T_c を持つ FeSe 薄膜を作製することに成功している [6, 7]。

様々な原子や分子を層間にインターカレートすることによっても T_c は最大で 40 K 程度にまで上昇する [8–13]。このとき T_c は FeSe 層間距離に依

存して変化するという指摘がある。さらに、分子線エピタキシー (MBE) 法で SrTiO₃ (STO) 基板上に FeSe 単層膜を作製すると、60 K を超える T_c が実現するという報告もある [14–16]。しかも、2 層目以降の FeSe 層では超伝導が観測されず¹、界面特有の超伝導増強機構の存在が示唆される。これらの結果は、FeSe の積層構造を変えたり、異種物質との界面を意図的に作り出すことで、さらなる T_c 上昇の可能性があるということを示唆している。さらに、異種物質界面のように空間反転対称性の破れた環境は、臨界磁場の極端な増大、パリティ混成、マヨラナ粒子やペア密度波の出現など、非常に多くの新奇現象の宝庫である [20]。その上 Fe(Se,Te) は、超伝導ギャップ、フェルミエネルギー及びスピン軌道相互作用が同程度という非常に稀有な物質である [21–24]。従って、Fe(Se,Te) と異種物質との界面では、これまでにない新奇な超伝導状態が実現している可能性がある。

以上から、 T_c のさらなる上昇や新奇物性開拓という観点から、FeSe をベースとした超格子の作製は非常に興味深い。FeSe と非超伝導物質を交互に積層することで、積層構造を自由にデザインでき、また異種物質界面を多数作り出すことができる。

¹高い T_c を示す STO 上の FeSe 単層膜は電子ドーピングされており、FeSe 多層膜でも、十分に電子ドーピングをすれば、40 K 程度まで T_c は上昇する [17–19]。

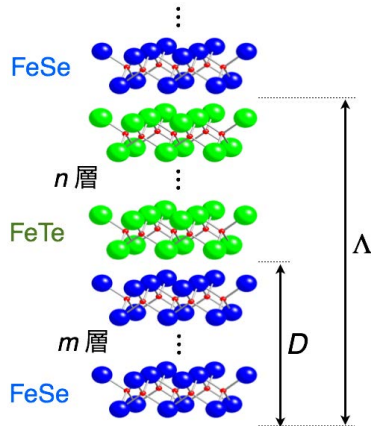


図 1. FeSe/FeTe 超格子の概略図。

我々は超格子作製による FeSe の新奇物性開拓の研究の第一歩として、非超伝導体である FeTe に着目し、FeSe と FeTe の超格子薄膜 (FeSe/FeTe 超格子) を作製した [25] ので、本稿ではその結果について紹介したい。FeTe は低温で反強磁性転移を示す金属であるが、FeSe と同じ結晶構造を持ち、以前の研究から FeSe とほとんど同じ条件での成膜が可能であることがわかっていたため [26]、作製の容易さからこの物質を選択した。

2. 実験方法

$[(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n]_N$ 超格子薄膜はパルスレーザー堆積 (PLD) 法で成膜した。ターゲットには FeSe 及び FeTe の多結晶を用い、また基板には、以前の研究で FeSe に最適なことがわかっている CaF_2 [6,27] 及び LaAlO_3 (LAO) [28] を用いた。基板温度は 300°C 、成長速度は約 1 nm/min とし、真空中 (約 10^{-7} Torr) で成膜した。この成膜条件で単相膜を作製すると、 c 軸配向した FeSe 及び FeTe 薄膜が得られる。 CaF_2 及び LAO 基板を同時にセットし、表 1 に示すように、積層構造を変えた 3 種類の薄膜を作製した。各層の厚みは成膜時間を変えることで制御した。超格子薄膜の第一層目は FeSe で、全体の厚みは約 100 nm となるように繰返し数を決めた。作製した超格子薄膜の高速電子線回折 (RHEED) 像はストリークパターンであり、表面が平坦であることを示唆している。また原子間

力顕微鏡 (AFM) により表面粗さを評価したところ、 $R_{\text{rms}} \sim 1\text{--}2\text{ nm}$ であった。

3. 実験結果

図 2 に作製した薄膜の X 線回折 (XRD) パターンを示す。各層の厚みが最も小さい C1 及び L1 を含むすべての薄膜で、 $00l$ 基本反射とその衛星反射が見られており、周期的な積層構造を持つことを示している。さらに積層構造について詳細に調べるために、この XRD パターンをシミュレーションと比較した。シミュレーションには、界面での拡散を無視した単純なステップモデルを用い、FeSe

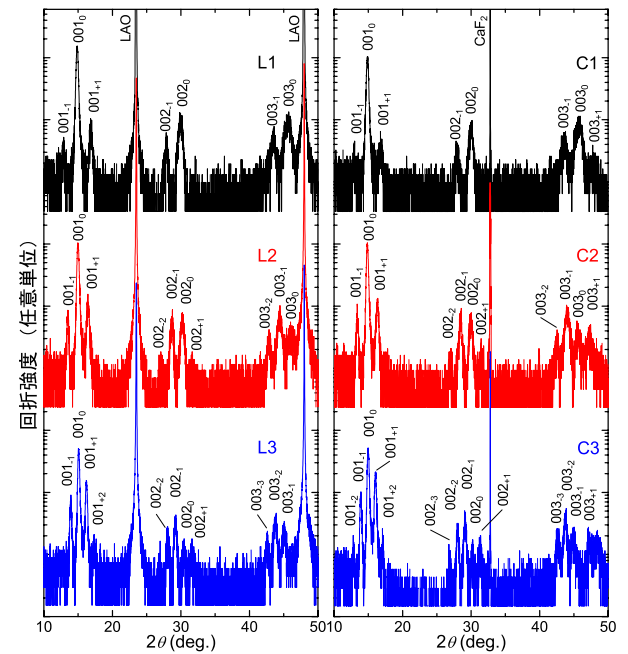


図 2. 作製した FeSe/FeTe 超格子の XRD パターン。

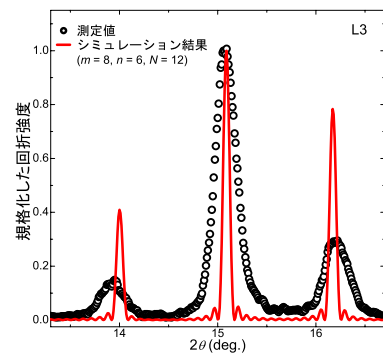


図 3. 試料 L3 の 001 反射付近の XRD パターンとシミュレーションとの比較。

表 1. 作製した超格子薄膜 $[(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n]_N$ の特性評価。

試料名	基板	N	仕込み		シミュレーション結果		a (Å)	T_c^{50} (K)
			m	n	m	n		
L1	LaAlO ₃	25	4	4	4	4	3.76	12.8
L2	LaAlO ₃	18	6	6	5	5	3.77	11.8
L3	LaAlO ₃	12	8	8	8	6	-	8.7
C1	CaF ₂	25	4	4	4	4	3.73	15.8
C2	CaF ₂	18	6	6	5	5	3.77	13.4
C3	CaF ₂	12	8	8	8	6	3.75	13.7

及び FeTe の格子パラメータはバルクの値を用いた。図 3 は超格子 L3 の XRD パターンとシミュレーション ($m = 8, n = 6, N = 12$) の比較である。ピークの位置はほぼ再現されている。シミュレーションとの比較から予想される各薄膜の m, n 値を表にまとめた。おおむね狙い通りに超格子構造を変化させた薄膜の作製に成功したことがわかった。一方、衛星反射の相対強度は、シミュレーションと比べてかなり低いことがわかる。これは界面における Se と Te の元素拡散、または m, n 値の空間不均一を示唆している。

そこで超格子薄膜の界面状態を調べるため、薄膜断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行なった。図 4 は試料 L3 の断面 TEM 像である。FeSe 層と FeTe 層が交互に積層していることを示す、縞状のコントラスト変化は確認できるが、それぞれの界面ははっきりせず、Se と Te の元素拡散が示唆される。

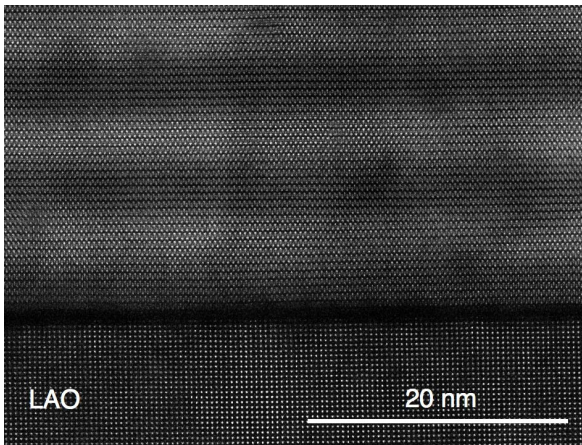


図 4. 試料 L3 の断面の TEM 像。

この TEM 像をよく見ると、FeSe と FeTe が格子を揃えて積層していることがわかる（誌面を傾けてみるとわかりやすい）。これを確認するために XRD の逆格子マップ測定を行った。図 5 は試料 C3 の 204 反射近傍の逆格子マップである。薄膜の回折ピークが複数観測されるが、これらは薄膜の超周期に由来する。注目すべきなのは、これらは面内方向に同じ波数を持つことである。すなわち超格子薄膜は単一の a 軸長を持つのである。超格子膜の a 軸長は FeSe の a 軸長に近いことから、第一層目の FeSe 層に格子を揃えるように FeTe 層が成長（エピタキシャル成長）したと考えられる。FeCh 膜がエピタキシャル成長したという事実は非常に興味深い。というのも、鉄カルコゲナイド超伝導体薄膜におけるエピタキシャル成長の

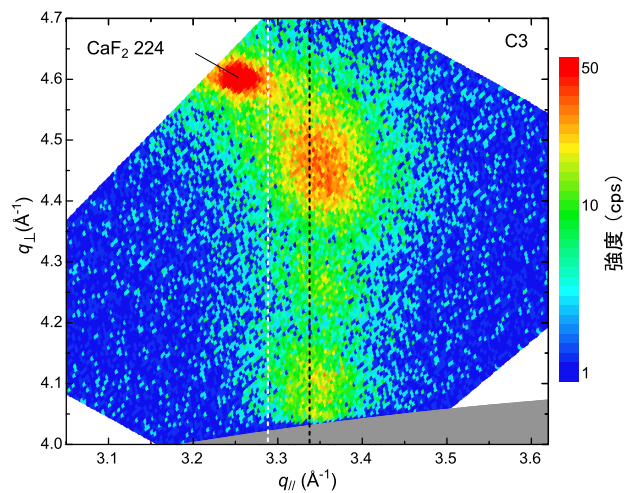


図 5. 試料 C3 の 204 反射付近の逆格子マップ。黒破線（白破線）はバルクの FeSe（FeTe）の a 軸長から期待される $q_{\parallel}$ 値を示す。

報告は、LAO 基板上的 FeSe 薄膜や MBE 法で育成した STO 基板上的 FeSe 単層膜のみであったからである。始めにも述べたが、FeCh の T_c は格子の歪みに非常に敏感なため、FeCh 薄膜の超伝導特性の向上には格子歪みを制御する必要がある。薄膜の格子歪みを制御する一番の方法は、基板との格子ミスマッチを利用したエピタキシャル歪みを利用する方法であるが、FeCh 薄膜の面内格子定数は、バルク結晶に比べ最大で数%程度も歪むにもかかわらず、それは基板の格子定数には全く無関係²であり、さらに非単調な膜厚依存性を示すということが、これまでの研究で明らかになっている。この非自明な格子歪みの振る舞いの原因としては、FeCh 薄膜の成長モードや、基板-薄膜界面での化学反応・元素拡散などが指摘されている。FeSe/FeTe 超格子の結果は、FeCh 薄膜の格子歪み制御の新しい手法となるかもしれない。

作製した薄膜の直流電気抵抗率の温度依存性を図 6 に示す。すべての薄膜は低温で超伝導転移を示す（それぞれの T_c は表 1 に示す）。全体の傾向として、 T_c は CaF_2 上の超格子膜のほうが LAO よりも高く、各層の膜厚が薄いほど T_c が高くなっている。試料 C1 において最も高い $T_c \sim 12$ K が観測されるが、興味深いことに、この値は FeSe バルク結晶や FeSe だけを成膜したときに比べて高い。超格子薄膜における T_c の上昇の原因としては、以下の要因が考えられる。すなわち、(1) 面内格子歪み、(2) 界面における Se/Te 拡散、(3) FeSe/FeTe という高い T_c を持つ新物質の生成（FeSe を薄くした効果 + FeTe 層を挿入した効果 + 界面の効果等）である。

図 7 は超格子薄膜の T_c を a 軸長依存性である。 a 軸長が短くなるほど T_c が増大するという傾向は FeSe 薄膜と共通している。これは、面内格子歪みの違いが、超格子薄膜における T_c の違いに関連し

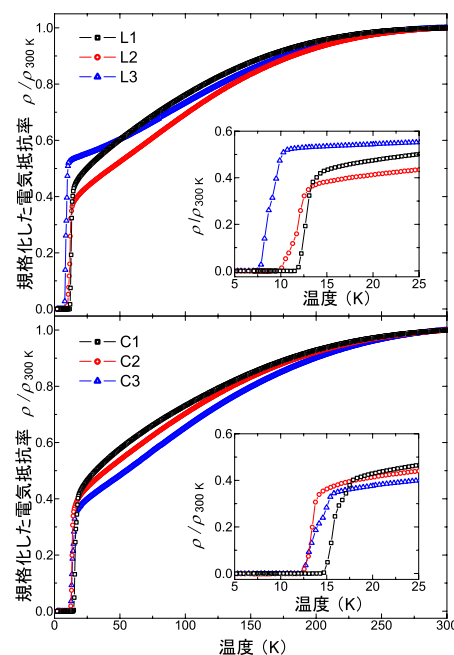


図 6. 作製した超格子薄膜の直流電気抵抗率の温度依存性。

ていることを示唆するかもしれない。一方、単相の FeSe 薄膜と比較すると、同じ a 軸長でも超格子薄膜の方が FeSe 薄膜に比べて T_c は高い。すなわちこれは、超格子薄膜では、面内格子歪み以外の要因によっても T_c が上昇しているということを意味する。

FeSe は Se サイトを Te で部分置換することで T_c は最大で 14 K [29] まで（薄膜では 21 K [30] まで）増大するため、界面における Se/Te 拡散によって

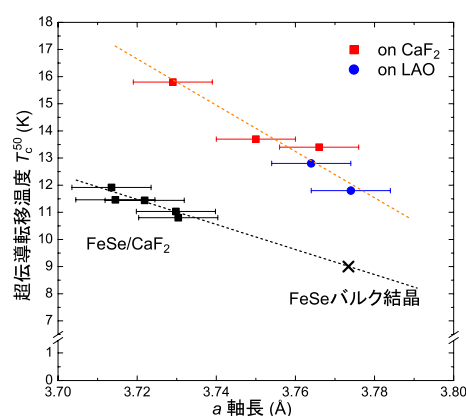


図 7. 作製した超格子薄膜の面内格子定数（ a 軸長）と T_c の関係。

²図をみても、 CaF_2 基板の格子定数はバルク FeSe（または FeTe）よりも a 軸長は大きい、薄膜の a 軸長はバルクよりも縮んでいることがわかる。

も T_c は上昇すると考えられる。実際、XRD 及び TEM 観察から Se/Te 元素拡散が示唆されており、界面で生成した Fe(Se,Te) が超伝導の起源である可能性は否定できない。

どの層が超伝導の起源であるかを明らかにするには、超伝導特性の異方性を調べるのが有効であるかも知れない。単純には、超伝導層が薄くなるほど、またはスペーサー層が厚くなるほど、異方性は増大すると予想される。そこで我々は、磁場中で電気抵抗率測定を行い、超格子薄膜 C1-C3 の上部臨界磁場 B_{c2} を評価した (図 8 挿入図)。 B_{c2} の温度依存性の立ち上がりの傾きから、印加磁場角度による異方性 $\gamma = B_{c2}^{B\parallel ab} / B_{c2}^{B\parallel c}$ を評価したところ図 8 のような結果が得られた。異方性は m 及び n の値が増加するほど大きくなっており、しかもその値はバルクの FeSe に比べて大きくなっている。バルク値に対して異方性が増大していることは、薄膜全体が均一に超伝導となっているのではなく、超伝導層とスペーサー層の積層構造をしていることを示唆している。 m 及び n の値が増加するほど異方性が増大していることは、FeSe 層と FeTe 層の界面が超伝導となっているというシナリオを排除できない。残念なことに現時点では FeSe 層の厚み (m) と同時に FeTe 層の厚み (n) も変えた試料しかないため、超伝導が起きている層を特定するには、 m または n の一方を系統的に変化させ

た試料を作製し、同様の実験を行う必要があるが、これは今後の課題である。

4. おわりに

鉄カルコゲナイド超伝導体 FeSe を用いた超格子作製による新奇物性探索の第一歩として、FeSe/FeTe 超格子薄膜をパルスレーザー堆積法で作製した。XRD や TEM 観察から、作製した薄膜が周期的な積層構造を持つことを確認できた。作製した超格子薄膜の T_c は FeSe バルク結晶または FeSe 薄膜に比べて高いことがわかったが、この T_c 上昇の原因は、超格子構造によるものではなく、界面での Se/Te 元素拡散であるという可能性が否定できない。しかしながら T_c 上昇の原因が何であれ、XRD や B_{c2} の異方性の結果は単位胞数層程度の厚みにまで超伝導を薄くすることができたことを意味しており、しかも、この超伝導が比較的高い T_c を示すという事実は非常に興味深いことである。今回の結果から界面での Se/Te 元素拡散を完全に抑制することは非常に困難であろうと予想されるので、理想的な超格子の作製には、スペーサー層として FeTe 以外の元素拡散が起きにくい物質を見つけることがまず第一だと考えている。この問題をクリアし、FeSe を用いた超格子薄膜を作製することで、異種物質界面における超伝導の新しい物理が開けるのではないかと期待している。

謝辞

共同研究者である前田研究室の今井良宗 (現 東北大理) と浅見大亮の両氏に感謝致します。作製した薄膜の断面 TEM 観察は、電力中央研究所の塚田一郎、一瀬中の両氏に行なっていただきました。この場を借りて感謝申し上げます。本研究は教養学部低温サブセンターが供給する液体ヘリウムを使用している。液体ヘリウムの安定供給にご尽力いただいている技術職員の松葉健氏にここに改めて御礼申し上げます。

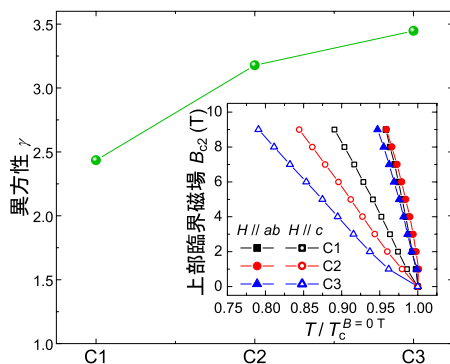


図 8. 作製した超格子薄膜 (C1-3) の上部臨界磁場の異方性 $\gamma = B_{c2}^{B\parallel ab} / B_{c2}^{B\parallel c}$ 。挿入図は上部臨界磁場の温度依存性。

参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] 前田京剛, 今井良宗, 高橋英幸, 固体物理 **46**, 453 (2011).
- [3] F. C. Hsu, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 14262 (2008).
- [4] S. Masaki, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 063704 (2009).
- [5] S. Medvedev, *et al.*, *Nat. Mater.* **8**, 630 (2009).
- [6] F. Nabeshima, Y. Imai, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 172602 (2013).
- [7] A. Maeda, *et al.*, *Appl. Sur. Sci.* **312**, 43 (2014).
- [8] T. P. Ying, *et al.*, *Sci. Rep.* **2**, 426 (2012).
- [9] T. Hatakeda, T. Noji, T. Kawamata, M. Kato, Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 123705 (2013).
- [10] A. Krzton-Maziopa, *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 382202 (2012).
- [11] M. Burrard-Lucas, *et al.*, *Nat. Mater.* **12**, 15 (2013).
- [12] E. W. Scheidt, *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **85** (2012).
- [13] X. F. Lu, *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 020507 (2014).
- [14] Q.-Y. Wang, *et al.*, *Chinese Physics Letters* **29**, 037402 (2012).
- [15] D. Liu, *et al.*, *Nat. Commun.* **3**, 931 EP (2012).
- [16] S. He, *et al.*, *Nat. Mater.* **12**, 605 (2013).
- [17] J. Shiogai, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, A. Tsukazaki, *Nat. Phys.* **12**, 42 (2016).
- [18] B. Lei, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 077002 (2016).
- [19] K. Hanzawa, H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, H. Hosono, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 3986 (2016).
- [20] 吉田智大, 丸山大輔, 柳瀬陽一, 固体物理 **49**, 109 (2014).
- [21] Y. Lubashevsky, E. Lahoud, K. Chashka, D. Podolsky, A. Kanigel, *Nat. Phys.* **8**, 309 (2012).
- [22] K. Okazaki, *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 4109 (2014).
- [23] S. Kasahara, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111**, 16309 (2014).
- [24] S. V. Borisenko, *et al.*, *Nat. Phys.* **12**, 311 (2016).
- [25] F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichinose, I. Tsukada, A. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 020308 (2017).
- [26] I. Tsukada, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 023712 (2011).
- [27] I. Tsukada, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **4**, 053101 (2011).
- [28] Y. Imai, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **3**, 043102 (2010).
- [29] M. H. Fang, *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 224503 (2008).
- [30] Y. Imai, Y. Sawada, F. Nabeshima, A. Maeda, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 1937 (2015).

著者紹介



鍋島冬樹

超伝導

助教 (東京大学大学院総合文化研究科)



前田京剛

量子凝縮

教授 (東京大学大学院総合文化研究科)

酸化物クラスターガラスの磁気来歴記憶と脳型記憶素子への応用

工学系研究科 電気系工学専攻 田畑研究室
山原 弘靖、足立 真輝、関 宗俊、田畑 仁

スピングラス（クラスターガラス）はスピンの強制的秩序と反強制的/非磁性的相互作用が競合することで、低温でスピン凍結状態をとる物質である。スピン凍結状態ではメモリ効果や光誘起磁性などのスピングラスに特徴的な磁気記憶を示す。さらにそのモデル式はニューラルネットワークと同じハミルトニアンで表現できることを知られている。本研究ではスピン波/電圧変換材料として優れた特性を示す希土類鉄ガーネットを対象とし、元素置換により $\text{LuFe}_{5-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{12}$ 薄膜において、クラスターガラス相を実現した。クラスターガラスにおける磁気来歴記憶現象（メモリ効果）、光誘起磁性、逆スピンホール効果を用いることで脳神経模倣素子の実現への試みを紹介する。

1. はじめに

スピングラスとは微量の磁性不純物の添加によって、そのスピン配列に「ランダムネス」と「フラストレーション」を導入し、低温でスピンの乱雑に凍結した状態をとる物質である。このような物質は非磁性金属に微量（1-2%）の磁性元素を添加することで合成され、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ や $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ が代表的な物質として知られている。1970年代に交流磁化率の計測によってスピングラス相への相転移が証明されて以降、主要な研究領域の一つになっている[1]。1975年には Edwards-Anderson によってスピングラスの理論モデルが定式化され[2]、1980年代には情報統計力学の分野で精力的な研究が為され、連想記憶モデルや画像復元、最適化問題への応用に発展することになる[3]。ここで興味深いのは、Hopfield によって示されたニューラルネットワークのモデル式がスピングラスと同じハミルトニアンで表現できる点であり[4]、これまでにスピングラスの脳型記憶素子への応用研究が提案されているが、実現には至っていない。

スピングラス材料を実用化デバイスに適用するにあたっての問題は、まず、スピン凍結温度 (T_g) が前述の金属スピングラスの場合、20~30 K 以下の低温に限られた現象である点である。一般に T_g は、 $T_g \sim J(D/J)^{1/4}$ （ここで J は最近接スピンの交換

相互作用、 D は異方性因子）で示される。室温を超える T_g を実現するには、強い交換相互作用に基づく磁性体にランダムネスとフラストレーションを導入することが鍵となる。そこで我々のグループでは、500 K を超える高いネール温度（強い超交換相互作用 J に基づく）を有するスピネル型及びガーネット型フェライト酸化物に着目している。フェリ磁性を担う Fe サイトに、非磁性あるいは高磁気異方性イオンを置換することで、室温を超える高い T_g を有するクラスターガラスが報告されている[5]。さらに、スピングラス相においては光照射によって磁化を増大させる光誘起磁性や、熱来歴を記憶するメモリ効果と呼ばれる特徴的な磁気記憶現象が報告されている[5-7]。デバイス化へのもう一つの問題は、如何にしてスピングラスの磁気情報を電気信号として取り出すかである。我々のグループではこれまでにスピネル型フェライトを用いた室温磁性半導体特性について報告してきた[7-9]一方、スピン波を用いた磁気情報の電気検出を報告している[10]。希土類鉄ガーネット ($\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, RIG ; R は希土類原子) はフェリ磁性絶縁体で、低いダンピング定数を有することが知られている。Pt のように強いスピン軌道相互作用を有する物質とのヘテロ構造を作ること、マイ

クロ波照射によるスピン波励起（スピンポンピング）と Pt/RIG 界面における逆スピンホール効果による起電力検出によって磁気情報の電気信号検出が可能となる[11]。

本研究ノートでは、脳機能を模倣した素子作製を目的として、希土類鉄ガーネットを母体としたクラスタースピングラスで見られる磁気記憶現象とスピンポンピング・逆スピンホール効果によるスピン波を介した情報検出を紹介する。

2. 希土類ガーネットクラスターガラス

希土類ガーネットは $R_3A_2B_3O_{12}$ の化学構造式で表現され、12 面体の R サイト、4 面体の A サイト、8 面体の B サイトから構成される。A=B=Fe³⁺ のとき、 $R_3Fe_5O_{12}$ (RIG) を希土類鉄ガーネットと呼び、A-B サイト間の超交換相互作用により、ネール温度 $T_N=530\sim 570$ K のフェリ磁性を示す。本研究では R サイトイオンに低スピンドampingを示す Lu を選択し、Fe サイトには異方性の強い Co²⁺ 及び非磁性 Si⁴⁺ を置換することによりランダムネスとフラストレーションを導入した $Lu_3Fe_{5-x}Co_xSi_xO_{12}$ (LFCS; $x=0-0.5$) クラスタースピングラスを作製した。試料の作製は PLD 法 (Pulsed Laser Deposition) 法によって行い、Y₃Al₅O₁₂ (YAG) (111) 基板上に堆積した。LuIG/YAG の格子ミスマッチは 2.3% であり、LuIG/GGG (Gd₃Ga₅O₁₂) の -0.69% に対して結晶性の低下が懸念されるが、GGG は常磁性体であるため磁化測定への影響を考慮して YAG 基板を選択している。X 線結晶構造解析の結果、(111) 配向した単結晶薄膜のエピタキシャル成長を確認した。磁気特性は超電導量子干渉計 (SQUID; 低温センター共同利用装置) により DC 磁化率及び AC 磁化率を計測した。

図 1(a)–(c) に LFCS 薄膜 ($x=0-0.5$) の DC 磁化率温度依存性を示す。置換量 x の増加に伴い、ゼロ磁場冷却 (Zero Field Cooling: ZFC) – 磁場中冷却 (Field Cooling: FC) 過程の分岐が顕著に

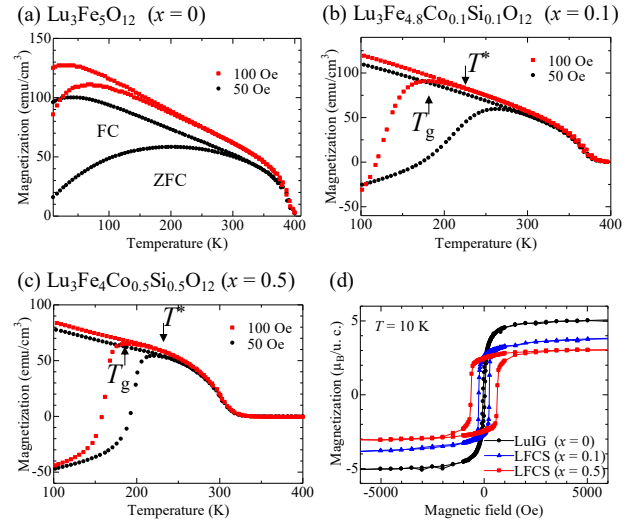


図 1. LFCS 薄膜 (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.5$ の印加磁場 $H=50, 100$ Oe での ZFC-FC 曲線。 (d) LFCS 薄膜の 10 K における M-H 曲線。

みられる。これは図 1(d) の M-H 曲線で示すように、 x に伴う保持場の増加に対応している。 T_g は ZFC 過程においてカスプを示す温度で決められ、LFCS ($x=0.5$) において $H=100$ Oe の磁場印加下では $T_g=186$ K である。 T_g は印加磁場の増加に伴い、低温にシフトする傾向を示しており、スピングラスの特徴と一致する[12]。さらに ZFC-FC 過程において分岐が始まる温度 $T^*=227$ K であり、 T_g と一致しない。これは短距離相関の存在を意味しており、クラスターガラスであることを示している[13]。

スピングラス相の存在は交流磁化率の測定でも確認している。図 2(a)–(c) に LFCS 薄膜 ($x=0-0.5$) の $H_{dc}=50$ Oe, $H_{ac}=4$ Oe における AC 磁化率温度依存性を示す。LuIG 薄膜 ($x=0$) では計測した 30–400 K の範囲でカスプが見られなかった。一方、LFCS 薄膜 ($x=0.1, 0.5$) では 180–200 K 付近で x の増加に伴い鋭いカスプを示した。このカスプを示す温度がスピン凍結温度 T_g に対応する。図 2(d) に示すように、交流磁化測定で得た T_g は Vogel-Fulcher 則 ($f = f_0 \exp(-E_a/(T_g - T_0))$) に従う周波数依存性を示す。ここで、周波数に対するシフト量は $k = \Delta T_g / T_g \Delta(\log f) = 0.01$ を得た。超常

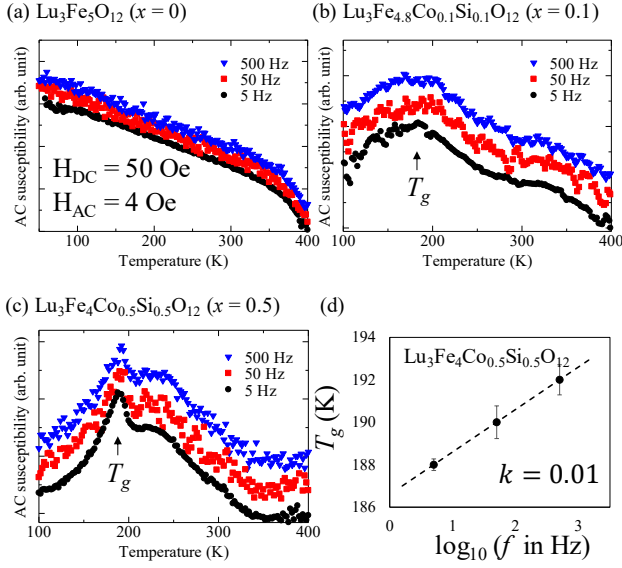


図 2. LFCS 薄膜(a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.5$ の $H_{DC}=50$ Oe, $H_{AC}=4$ Oe における AC 磁化率の温度依存性。(d) LFCS 薄膜($x=0.5$)における T_g の周波数依存性。

磁性体においては $k \sim 0.3$ カスプ温度の周波数依存性が知られている一方、スピングラスでは $k=0.005-0.08$ が報告されており[14]、LFCS 薄膜においては超常磁性と区別できる。

次に、スピングラスの特徴的な磁気記憶現象であるメモリ効果を示す。測定は Sun らによって報告された方法で実施した (図 3(a)) [15]。まず $H=100$ Oe の磁場印加下で 400 K から 30 K の FC 過程を計測し、これをリファレンス (M_{ref}) とする。次に同じ計測において、180 K で温度掃引と磁場印加を停止し、160 分磁化緩和させる (図 3 挿入図)。緩和過程は Stretched exponential function ($M(t) = M_0 + M_1 \exp[-(t/\tau)^\beta]$) に従う。緩和過程の後、磁場を再び印加し、30 K まで冷却する。その後、30 K から 400 K まで加熱過程の磁化を計測し、これを記憶磁化 (M) とする。温度掃引速度はすべての過程において、5 K/min である。記憶磁化における変化を明確にするために、リファレンスとの差分 ($M - M_{ref}$) および温度微分 (dM/dT) を図 3(a) 下図に示す。 M は緩和温度 (180 K) において立ち上がりを示し、メモリ効果と呼ばれる過去の熱履歴を記憶していることを示している。

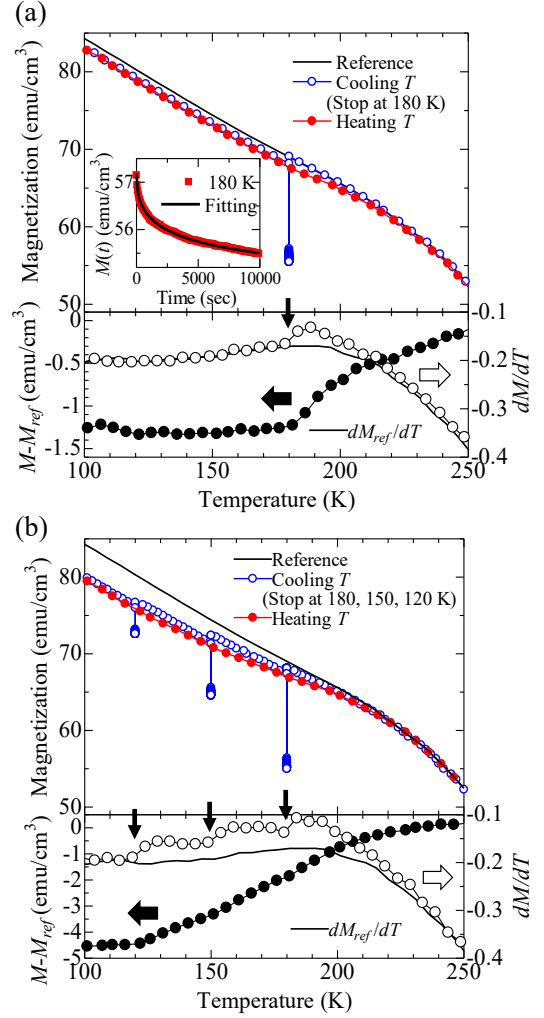


図 3. LFCS 薄膜($x=0.5$)のメモリ効果 (熱履歴記憶)。(a) 180 K、(b) 180 K, 150 K, 120 K で緩和過程を加えた。

ここでリファレンスに対する変化量 $(M - M_{ref})/M_{ref}$ は -1.75% である。同様の測定を 180 K, 150 K, 120 K の 3 点の緩和過程を加えた場合 (図 3(b))、加熱過程において各温度で磁化変化を示しており、多値記憶を実現している。以上の結果はスピングラスにおける多数の準安定状態と疑似的に縮退したエネルギー状態に起因する現象である[16]。

3. 脳神経模倣素子への試み

図 4(a)に LFCS 薄膜($x=0.05$)の強磁性共鳴 (FMR: Ferromagnetic Resonance) の測定結果を示す。ピーク間線幅 ΔH_{pp} は Pt 薄膜堆積前後で増加している。これは LFCS 内部で発生したスピン歳差運動のスピン角運動量が Pt 薄膜内の伝

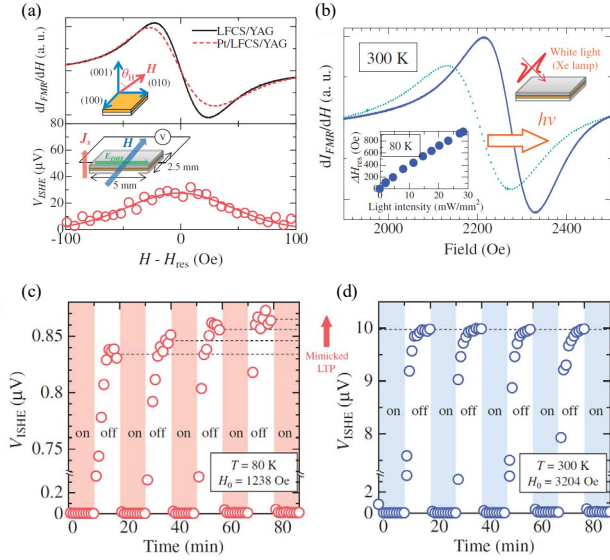


図 4. (a) LFCS 薄膜($x=0.05$)の FMR 信号と逆スピホール効果電圧。(b) 300 K における LFCS 薄膜($x=0.1$)の光照射前後の FMR スペクトル。挿入図は共鳴磁場シフト量の光入射強度依存性。(c) 80 K、(d) 300 K における LTP 模倣逆スピホール効果電圧。

導電子に散逸された結果を反映しており、正常にスピンプンピングが行われていることを示している。逆スピホール効果によって得られた電圧 V_{ISHE} は 30 μV 程度であった。

クラスターガラス相においては、光の照射によりスピン間の凍結を溶解し、準安定状態間の遷移を制御することが可能である。図 4(b)に光照射前後の FMR スペクトルを示す。光照射(入射光強度: 29 mW/mm^2)によって共鳴磁場 H_{res} の高磁場側へのシフトと ΔH_{pp} の尖鋭化が確認された。一部熱による影響は存在するが、光照射によって $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ の原子価間電荷移動(Intervalence Charge Transfer: IVCT)に伴う光誘起磁性の存在を示している。

これまでに紹介したクラスターガラス相における準安定状態に起因する記憶現象を利用することで、脳のシナプスにおける長期増強(Long-term potentiation: LTP)を模倣した電気特性を実現することができる。印加磁場を基底状態の共鳴磁場に固定し、10 分毎の光照射/停止サイクルを繰り返

したときの V_{ISHE} の時間発展を図 4(c),(d)に示す。ここで図 4(c)はクラスターガラス相である 80 K、図 4(d)はフェリ磁性相である 300 K における測定結果を示す。クラスターガラス相では LTP に似た階段状の増強が見られた。これはスピン凍結温度より低温のクラスターガラス相でのみ見られる現象である。光照射による V_{ISHE} の増強は Co^{2+} とその周囲の Fe^{3+} の磁気モーメントの揺らぎに由来することが示唆される[10]。光照射を入力信号、 V_{ISHE} をシナプス電位ととらえると、LFCS 薄膜は光履歴の学習機能を持つ脳型記憶素子として機能することを実証した。

4. おわりに

本研究ノートでは、スピングラス(クラスターガラス)を用いた脳型記憶素子について、我々の近年の取り組みを紹介した。現在の CMOS 型 FET に代表されるエレクトロニクスデバイスは、微細化と集積化によって高速情報処理が進められてきたが、一方、エネルギー消費量は今後ますます増加することが見込まれている。従来のエレクトロニクスデバイスは十分に高いエネルギーを投入することで、高速かつ正確な演算を実現しているが、一方、生体系における情報処理は、熱雑音(ゆらぎ)を活用することで、処理速度は低速ながらも超低消費エネルギーで動作している。我々のグループでは、生体機能に学び、ゆらぎを有効活用することで、超低消費デバイスの実現を目指しており、本研究ではスピンのゆらぎを内包するスピングラス(クラスターガラス)を対象として生体機能を模倣した記憶現象を実証している。これを発展させることで、新しい低消費デバイス(情報処理、メモリ、センサなど)の実現が今後、期待される。

5. 謝辞

本研究の一部は東京大学低温センター共同利用装置を使用して行いました。心より御礼申し上げます。

参考文献

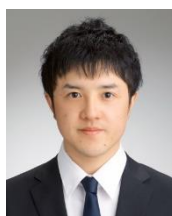
- [1] J. A. Mydosh, Rep. Prog. Phys., 78 052501 (2015).
- [2] S. Edwards and P. W. Anderson, J. Phys. F, 5 965 (1975).
- [3] 西森秀稔, スピングラス理論と情報統計力学 (岩波書店, 1999).
- [4] J. J. Hopfield, Proc. Natl. Acad. Sci. 79, 2554 (1982).
- [5] Y. Muraoka et al., J. Appl. Phys. 88, 7223 (2000).
- [6] M. Seki et al., Solid State Commun. 133, 791 (2005).
- [7] H. Yamahara et al., J. Appl. Phys. 118, 063905 (2015).
- [8] M. Seki et al., Appl. Phys. Lett. 99, 242504 (2011).
- [9] M. Seki et al., Appl. Phys. Lett. 103, 212404 (2013).
- [10] M. Adachi et al., Appl. Phys. Express, 8 043002 (2015).
- [11] Y. Kajiwara et al., Natute, 464, 262 (2010).
- [12] M. Seki et al., J. Appl. Phys. 97, 083541 (2005).
- [13] N. Marcano et al. Phys. Rev. Lett. 98, 166406 (2007).
- [14] J. A. Mydosh, SPIN GLASSES: An Experimental Introduction (Taylor and Francis, 1993).
- [15] Y. Sun et al., Phys. Rev. Lett. 9, 167206 (2003).
- [16] A. Samarakoon et al., PNAS, 113, 11806 (2016).

著者紹介



山原 弘靖

専門分野：酸化物エレクトロニクス
東京大学工学系研究科 助教



足立 真輝

専門分野：THz フォトニクス
東京大学工学系研究科



関 宗俊

専門分野：機能材料科学
東京大学工学系研究科 特任准教授



田畑 仁

専門分野：バイオエレクトロニクス
東京大学工学系研究科 教授

SmgGDS による RhoA 認識機構解明に向けた構造生物学的研究

薬学系研究科 薬科学専攻 蛋白構造生物学教室

清水 光、藤間 祥子、清水 敏之

SmgGDS は RhoA や RhoC に対する guanine nucleotide exchange factor (GEF) として知られており、既存の GEF にみられる活性ドメインを持たず、新規の GEF 機構を持つと考えられている。SmgGDS は armadillo repeat motifs (ARMs) からなり、異なる生理学的役割を持つ二つのアイソフォーム (SmgGDS-607, SmgGDS-558) で構成される。今回我々はヒト SmgGDS-558 の結晶構造を世界で初めて決定した。SmgGDS-558 は全体を通して ARMs から成る螺旋型の構造をしていた。結晶構造と X 線小角散乱による RhoA との複合体溶液構造との比較から、SmgGDS は凹面に Small GTPase を結合することが示唆された。複合体界面と予想された SmgGDS-558, -607 のアミノ酸残基変異体を複数作成し、RhoA に対する GEF 活性測定を行うと、野生型に比して GEF 活性と結合能が低下した。また、SmgGDS-558 は脂質修飾された RhoA を、SmgGDS-607 は未修飾の RhoA を強く認識し GEF 活性を発揮することを明らかにした。構造情報と生化学実験の結果を通じて我々は SmgGDS による Small GTPase の認識には 2 つの結合領域が関わり、SmgGDS はアイソフォームに応じて Small GTPase の脂質修飾状態を認識した異なる結合様式を持つことを提唱した。

1. イントロダクション

低分子量 G 蛋白質は GTP 結合型の活性型と GDP 結合型の不活性型とを行き来することで分子スイッチとして働く。低分子量 G 蛋白質は 5 つのファミリー (Ras、Rho、Rab、Arf および Ran) に分類され、これらは細胞増殖や骨格形成をはじめ実に多様な細胞機能の制御を担う。低分子量 G 蛋白質は GTP 加水分解能を持つ GTPase ドメインとアミノ酸鎖の翻訳後に脂質修飾を受けるシステイン残基を含む CAAX モチーフからなる (図 1)。低分子量 G 蛋白質の活性は GTP の加水分解を促進する GTPase 活性化蛋白質 (GAP: GTPase activate protein) と GDP/GTP の交換を促進する GEF によって厳密に制御されている。SmgGDS は GEF の一つであり、RhoA や RhoC に対して GEF 活性を持つ RhoGEF である [1]。RhoGEF はこれまでに Dbl family 蛋白質、Dock family 蛋白質、SmgGDS の 3 タイプが報告されている。前者 2 つの GEF 活性を持つドメイン (それぞれ DH ドメイ

ン、DHR2 ドメイン) の結晶構造はすでに明らかにされている [2][3] 一方で SmgGDS の構造についてはこれまで 1 つの報告例もなかった。SmgGDS は分子全体を通して armadillo-repeat motifs (ARMs) からなる蛋白質で Rho 以外にも CAAX モチーフの上流に正電荷を帯びた poly basic region (PBR) をもつ多様な低分子量 G 蛋白質と結合できる [4] (図 1)。SmgGDS は低分子量 G 蛋白質の C 末端部分 (PBR-CAAX) を認識して結合すると考

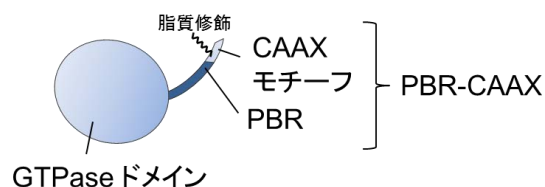


図 1. 低分子量 G 蛋白質のドメイン図

ここでは SmgGDS と結合できる低分子量 G 蛋白質のドメイン図を表した。実際には PBR を持たない低分子量 G 蛋白質も存在する。

えられているが、構造が分かっている他の 2 タイプの RhoGEF に見られたような活性ドメインを一切有していない。このことから SmgGDS はこれら 2 つとは異なる GEF 作用機序を持つことが期待される。

本研究では SmgGDS の構造解析を通じ SmgGDS の GEF 活性化機序および生理機能を解明することを目指とした。

2. SmgGDS のアイソフォームによる違い

SmgGDS は主に二つのスプライスバリエーションアイソフォーム (SmgGDS-558、SmgGDS-607) からなり、SmgGDS-607 では SmgGDS-558 の ARM B と D の間に ARM C が挿入された形をとると考えられている (図 2)。ARM 1 つだけの違いであるが、これらのアイソフォームは低分子量 G 蛋白質の C 末システイン残基に対する脂質修飾状態を認識し、異なる生理学的役割を担うと示唆されている[5]。

本研究[6]では、表面プラズモン共鳴法 (SPR) を用いて SmgGDS の両アイソフォームが RhoA の脂質修飾の有無によってどのような違いを示すのか相互作用解析を行った。各実験には大腸菌から脂質未修飾の RhoA を調製し、*in vitro* で脂質修飾を施したものを用いた。相互作用解析の結果、SmgGDS-558 は脂質修飾を受けた RhoA に対してより強く結合する一方で、SmgGDS-607 は未修飾の RhoA に対してより強い結合を示した (図 3)。これらの結果はのちに示す GEF 活性試験の結果

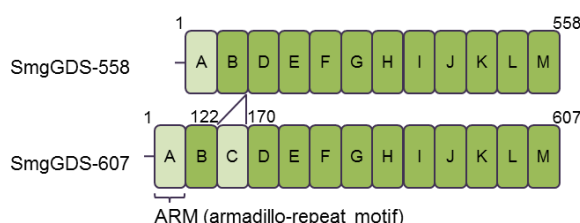


図 2. SmgGDS のドメイン構成

A-M は ARM の通し記号。図中の数字はアミノ酸番号を表す。

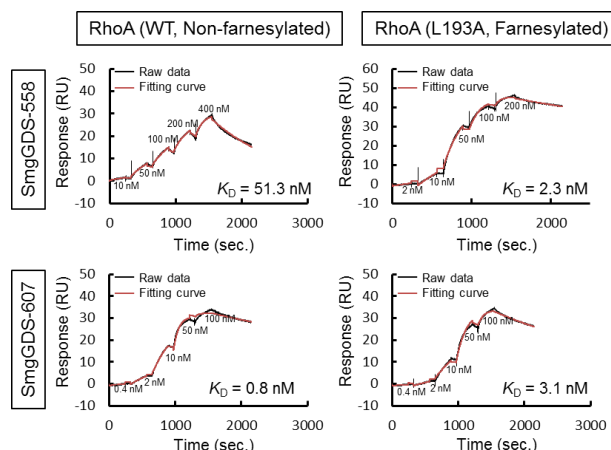


図 3. SPR による分子間相互作用解析

SmgGDS をセンサーチップ上に固定し、チップを濃度の異なる RhoA 溶液に暴露した際の表面プラズモン共鳴を検出する。そこから曲線のフィッティングを行うことで解離定数 (K_D) や速度論的変数を算出できる。

とも一致しており、SmgGDS はアイソフォーム依存的に RhoA の脂質修飾を認識して作用するということが明らかとなった。

3. SmgGDS-558 の結晶構造、溶液構造

SmgGDS と RhoA の相互作用を構造生物学的に明らかにするため、SmgGDS の結晶構造解析を行った。SmgGDS の両アイソフォームについて結晶化スクリーニングを実施したところ、SmgGDS-558 でのみ結晶を得ることができた。得られた結晶に対して大型放射光施設 (Photon Factory、SPring-8) で X 線回折データを取得し、SmgGDS-558 の単体構造を決定した。また、SmgGDS-558 単体および RhoA との複合体について X 線小角散乱法 (SAXS) を用いて溶液構造を決定した。SAXS は蛋白質溶液に X 線を照射することで溶液中を自由回転する分子の平均的な散乱を取得する手法である。SAXS で得られた散乱曲線をもとにダミーアトムモデルを作成し分子の大まかな形状を知ることができる。

SmgGDS-558 の結晶構造は全体を通じて ARM で構成された超螺旋型の構造だった (図 4a)。こ

の構造は既に報告されたとの GEF と異なる新しいものだ。SmgGDS-558 の表面には特徴的な負に帯電した領域 (負領域) と小さな正に帯電した領域 (正領域) が存在していた (図 4b)。先行研究における変異体解析により負領域のいくつかの酸性残基は低分子量 G 蛋白質の PBR との結合に重要であり、正領域とその近傍のいくつかの残基は RhoA への GEF 活性に重要であることが示唆されていた[1][7]。また、SmgGDS-558 と RhoA の複合体溶液構造では SmgGDS-558 の凹面に RhoA がはまり込むことが示唆された (図 4c)。これらの事実から SmgGDS の負領域は PBR との相互作用、正領域は GTPase ドメインへの相互作用および GEF 活性を担う可能性がある。

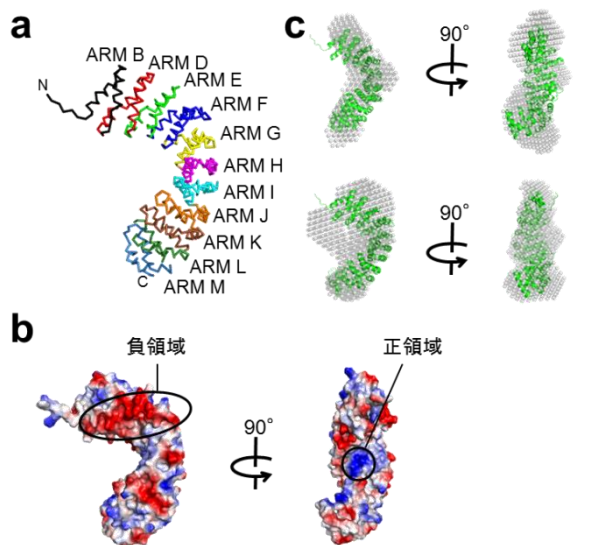


図 4. SmgGDS-558 の結晶構造と溶液構造
(a) SmgGDS-558 の全体構造。各 ARM を別色で塗り分けた。(b) 結晶構造の静電ポテンシャル図。負に帯電した部分は赤で、正に帯電した部分は青で表示した。本研究で正領域、負領域と定義した部分を丸で囲んだ。
c) 結晶構造とダミーアトムモデル (灰色) を重ね合わせた図。ダミーアトムモデルは上図が SmgGDS-558 単体、下図が SmgGDS-558/RhoA 複合体。

4. SmgGDS 変異体解析

SmgGDS の正領域が実際に GEF 活性に重要なのかを調べるため、SmgGDS の正領域にある表面残基のアラニン変異体を作成し、GEF 活性試験

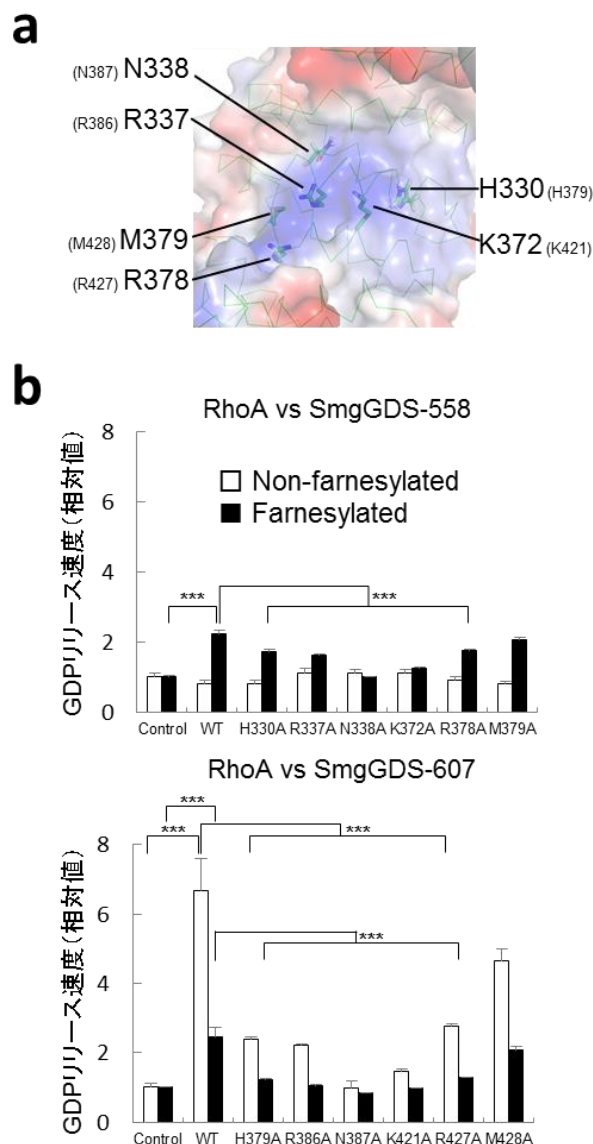


図 5. SmgGDS 変異体解析

(a) 正領域の拡大図。本研究で変異体を作成した残基をスティックで示した。ラベルはアミノ酸の種類と SmgGDS-558 での残基番号を表す。カッコ内は SmgGDS-607 における残基番号。
(b) GEF 活性測定試験 (GDP リリース試験) 結果。RhoA のみでのリリース速度 (Control) を 1 とした時の相対速度を縦軸に表した。白棒は未修飾 RhoA、黒棒は脂質修飾 RhoA に対するリリース速度の相対値。***は $p < 0.001$ を表す。

を行った。蛍光標識された GDP を予め付加した RhoA を用意し、SmgGDS 添加による 510 nm の蛍光強度をモニターすることで GDP のリリース速度を比較した (図 5a)。野生型 SmgGDS の添加時と未添加時を比較すると、SmgGDS-607 は未修飾の RhoA に対して大きな GEF 活性を持っている一方で、SmgGDS-558 は全く活性を示さなかった。脂質修飾された RhoA に対して両 SmgGDS アイソフォームが同程度の GEF 活性を持っており、これらの結果は SPR における相互作用解析結果と一致していた (図 5b)。正領域の変異体 SmgGDS では 6 つ中 5 つの変異体で、顕著な GEF 活性の低下が見られた。このことから SmgGDS 正領域は GEF 活性に重要な部位であることが示唆された。また、GEF 活性の減少は脂質修飾の有無や SmgGDS のアイソフォームに依存せずに起きたことから、脂質修飾認識と GEF 活性は独立の現象であることが示唆された。

5. まとめと今後の展望

本研究ではこれまで構造の未解明であった SmgGDS の結晶構造を世界で初めて決定し、諸実験により SmgGDS がアイソフォーム依存的に RhoA の脂質修飾状態を認識していること、SmgGDS の凹面にある正領域が GEF 活性に重要であることを明らかにした。GEF 活性測定試験において脂質修飾の認識と GEF 活性は独立な現象である示唆を得た。このことから我々は SmgGDS には 2 つの RhoA 認識部位があるとするモデルをたてた (図 6)。1 つ目はアイソフォームによって異なる SmgGDS の N 側部分に存在し RhoA の PBR-CAAX および脂質修飾を認識する相互作用面である。2 つ目は凹面部分に存在し RhoA の G domain を認識し GEF 活性を担う。SmgGDS-558 ではおそらく RhoA の脂質修飾を認識する構造が ARMB と D の間に存在するのであろう。今回我々が行った構造解析は SmgGDS 単体についてのものであるため、RhoA との相互作用界面の同定や、

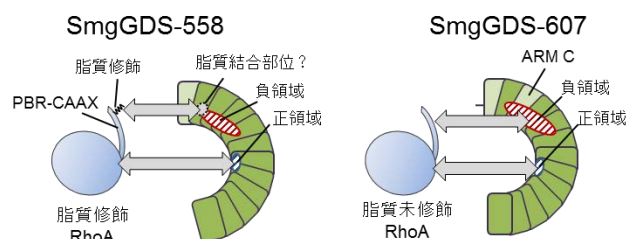


図 6. SmgGDS/RhoA 相互作用モデル図

現在提唱しているモデル図。SmgGDS-558 は脂質修飾された PBR-CAAX を認識する一方で、SmgGDS-607 は脂質未修飾の PBR-CAAX を認識する。GEF 活性に重要な凹面の相互作用面は両アイソフォームで共通の正領域付近であろう。

GEF 活性の詳細な作用機序を明らかにするには至っていない。今後は SmgGDS/RhoA 複合体の結晶構造解析により、これらの課題をクリアするつもりだ。

本研究における蛋白質試料の凍結保存および X 線回折データ取得時の結晶の凍結に際し、低温センターからの寒剤供給は不可欠であり、日頃より大変お世話になっている。

参考文献

- [1] Hamel, B. et al., J. Biol. Chem. 286; 12141–12148, (2011)
- [2] Rosssman K. L. et al., EMBO. 21.6, 1315–1326, (2002).
- [3] Yang, J. et al. Science. 325; 1398–1402, (2009).
- [4] Williams, C. L., Cell. Signal. 15; 1071–1080, (2003).
- [5] Berg, T. J. et al., J. Biol. Chem. 285; 35255–35266, (2010).
- [6] Shimizu, H. et al., J. Biol. Chem. 292; 13441–13448, (2017).
- [7] Wilson, J. M. et al., J. Mol. Biol. 428; 4929–4945, (2016)

著者紹介



清水 光

構造生物学



藤間 祥子

構造生物学



清水 敏之

構造生物学

「低温センターの運営委員時代は
お世話になりました」

新規な糖質分解酵素の立体構造を決定して分かったこと

農学生命科学研究科 応用生命工学専攻 酵素学研究室

阿部 紘一、佐藤 真与、荒川 孝俊、伏信 進矢

糖質のグリコシド結合を加水分解する酵素(Glycoside Hydrolase, GH)は現在 140 を超えるファミリーからなるが、そのどれもが生命が生きていく上で重要な役割を担う、ユニークな機能と構造を持った酵素群を含む。GH144 には細菌が感染に利用している多糖である β -1,2-グルカン分解する酵素が、GH129 にはビフィズス菌がヒトの腸内の糖鎖を分解するために利用している酵素が含まれており、いずれもごく最近発見された新規なファミリーである。本稿では、これらの酵素の立体構造と、糖質を結合・切断するメカニズムについて紹介する。

1. はじめに

生体は様々な糖質を合成して、エネルギーの貯蔵物質、細胞に強度を与える構造材料、あるいは細胞の情報を外に伝える情報性分子などとして利用している。自然界に存在する糖質の種類の高さに呼応して、それを分解する酵素も驚くほど多く存在する。糖質関連酵素を網羅しているデータベース Carbohydrate-Active enZyme (CAZy) において、糖質加水分解酵素(Glycoside Hydrolase, GH) のファミリーは 140 を超え、その数は年々増加している (<http://www.cazy.org/>)。我々はそのうち、GH144 と GH129 に属する酵素の立体構造を新規に決定した。

2. GH144 に属するエンド- β -1,2-グルカナーゼの同定と機能構造解析

β -1,2-グルカン (図 1) はグルコースが β -1,2-結合という珍しい結合様式で連なった多糖であり、還元末端と非還元末端が結合した環状構造のものがよく研究されている。環状 β -1,2-グルカンは根粒菌や *Brucella* 属の細菌が生産し、浸透圧の調節や人などの宿主への感染に利用することで知られる [1]。また、環状 β -1,2-グルカンは疎水性の化合物と複合体を形成し、その化合物の溶解度を上げるなどの性質があることから薬学、食品産業にお

いても興味を持たれている [2]。しかし、 β -1,2-グルカンは同様にグルコースからなる多糖であるデンプンやセルロースなどとは異なり、入手困難であるため、その代謝に関わるタンパク質の研究はほとんど進んでいなかった。特に、 β -1,2-グルカンをエンド様式 (内部のグリコシド結合を切断する様式) で加水分解し、 β -1,2-グルカンよりも短鎖のソホロオリゴ糖 (図 1) を生成するエンド- β -1,2-グルカナーゼは、約 30 年前に活性が報告され、部分精製されたものの、そのアミノ酸配列は未知であった [3]。

しかし、近年、我々の研究グループは β -1,2-グル

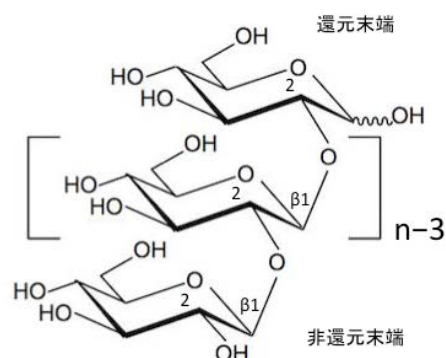


図 1. β -1,2-グルコオリゴ糖 (ソホロオリゴ糖)・ β -1,2-グルカンの構造。 $n \geq 3$ である。一般的に二糖から十糖程度のものをオリゴ糖と呼び、それより大きいものを多糖と呼ぶことが多い。

カン、ソホロオリゴ糖に作用する酵素（1,2- β -オリゴグルカンホスホリラーゼ）を発見し [4]、さらにこの酵素の糖鎖合成反応を利用して安価な原料から直鎖状の β -1,2-グルカンを大量調製することに成功した [5]。これにより、 β -1,2-グルカン関連酵素研究への突破口が開かれた。そこで、本研究ではこの β -1,2-グルカンを基質として用い、エンド- β -1,2-グルカナーゼの同定と機能構造解析に着手した。

3. GH144 の創設

はじめに、活性既知の細菌 *Chitinophaga arvensicola* を β -1,2-グルカンを炭素源として培養し、その細胞抽出液からエンド- β -1,2-グルカナーゼを精製した。そして、そのアミノ酸配列の分析結果をもとに類縁種 *Chitinophaga pinensis* からエンド- β -1,2-グルカナーゼ (CpGH144) の遺伝子を同定することに成功した。CpGH144 のアミノ酸配列はこれまでに知られている糖質加水分解酵素とは全く異なっていたことから、新しいファミリー番号 (GH144) が付与された [6]。また、系統学的解析から、GH144 に属する酵素は全て細菌 (特にグラム陰性細菌) に分布していることが明らかとなった。その中には環状 β -1,2-グルカン生産菌も含まれており、GH144 酵素は β -1,2-グルカンの分解だけでなく、合成にも関与しているのかもしれない。興味深いことに、GH144 酵素は土壌細菌だけでなく、バクテロイデスなどの腸内細菌にも分布していることから、ヒトの腸内でも β -1,2-グルカンの分解代謝が行われていると考えられる。

次に、CpGH144 の生化学的な解析を行ったところ、CpGH144 は五糖以上の β -1,2-グルカンに特異的であった。また、ソホロヘプタオース (七糖) を基質とした際の反応産物を ESI-MS により調べたところ、CpGH144 は七糖を切断し主に非還元末端から四糖を遊離することが示された。さらに、CpGH144 の反応機構を $^1\text{H-NMR}$ により調べたところ、その反応機構は立体反転型 (β 結合糖を分解

し、 α アノマー糖を生成する) であることが明らかとなった。

4. CpGH144 の結晶構造

CpGH144 とソホロトリオース (三糖) とグルコースとの複合体構造を X 線結晶構造解析により決定することに成功した。CpGH144 の全体構造は、グルコアミラーゼなどの一部の糖質加水分解酵素と少し似ていたが、活性中心は大きく異なっており、 β -1,2-グルカンの構造と相補的なクレフト状の構造を有していた (図 2AB)。また、活性中心には、触媒残基の候補となる六つの酸性アミノ酸残基が局在していた。これらのアミノ酸残基に関して点変異体による解析を行ったところ、一部の酸性アミノ酸残基は酵素活性に重要であることが示された (図 2C)。

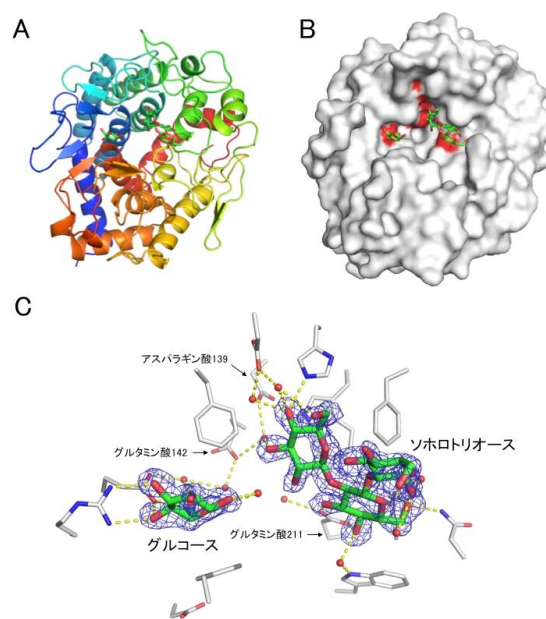


図 2. CpGH144 の立体構造

(A)と(B) CpGH144 の全体構造。それぞれ cartoon モデル (虹色)、surface モデル (白) で表している。保存性の高い酸性アミノ酸残基は赤で示している。(C) 活性部位の構造。活性に重要なアミノ酸残基を矢印で示している。糖を囲む青の mesh は電子密度を表している。

β -1,2-グルカン関連タンパク質に関する知見は依然として少ないが、本研究は他の新たな β -1,2-グルカンの代謝・輸送に関わるタンパク質の発見につながると考えられる。また、 β -1,2-グルカンにエンド- β -1,2-グルカナーゼを作用させることで、ソホロオリゴ糖を容易に調製することが可能となった。ソホロオリゴ糖は β -1,2-グルカンよりも希少で、その機能はほとんど知られていない。今回決定した立体構造は、エンド- β -1,2-グルカナーゼを利用する上でも重要な基礎的情報になると考えられる。

5. GH129 に属するビフィズス菌のヒト腸内糖鎖分解酵素の構造解析

近年、人の健康と腸内細菌との関係に非常に高い社会的関心が集まり、中でもビフィズス菌は最も主要な善玉菌、プロバイオティクスとして広く親しまれている。その効果には整腸作用をはじめ免疫力向上作用、炎症抑制作用などが知られ、このような種々の健康促進効果を持つことから人類最良の共生細菌とも言われている[7]。ビフィズス菌の生息する小腸下部から大腸にかけては、デンプンなどの利用しやすい糖質源、すなわち易消化性糖質がほとんど届かない。そのため、ビフィズス菌は、ヒトや他の菌が分解しにくい構造を有する、難消化性の糖質や食物繊維などを分解して利用するためのユニークな仕組みを持っていることが明らかにされてきた。例えば、乳児の腸管においては、ビフィズス菌は、母乳に特異的に含まれるヒトミルクオリゴ糖により優先的に増殖し、乳児の腸内細菌叢の 90%以上を占めることが知られている[8]。これも、他の菌が利用できない構造を持つオリゴ糖を、ビフィズス菌が分解して栄養源として利用するための機構を持っているために起こりうることである。

近年、腸内細菌はヒトの腸管粘膜の上皮に存在する糖タンパク質である、ムチンの糖鎖もエネルギー源として生育に利用できることが明らかに

なってきた[9]。ムチンはアポムチンと呼ばれるコアタンパクに多数の糖鎖が結合した構造物で、腸管の上皮を覆うように粘膜を形成している。ムチンに結合している糖鎖は複数種の糖が様々な結合様式によりつながった複雑な構造を取っているが、タンパクと糖との結合部位は、*N*-アセチルガラクトサミン (GalNAc) がタンパク質中のセリン (Ser) またはスレオニン (Thr) に α -*O*-グリコシド結合した構造 (GalNAc α 1-*O*-Ser/Thr) となっており、この構造は Tn 抗原と呼ばれる。

共同研究者らによる先行研究により、ビフィズス菌 *Bifidobacterium bifidum* において Tn 抗原の分解に関わる酵素である α -*N*-アセチルガラクトサミニダーゼ (NagBb) が発見、同定された[10]。NagBb は菌体内で GalNAc α 1-*O*-Ser/Thr を GalNAc とペプチドに加水分解する酵素である。この酵素の発見によりビフィズス菌のムチン糖鎖に対する代謝経路が推定された (図 3)。

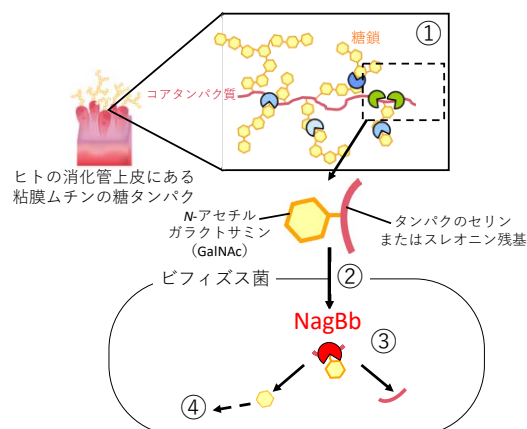


図 3. ビフィズス菌がヒトの腸内粘膜の糖タンパク質（ムチン）を利用するしくみ

①ビフィズス菌が菌体外に放出する様々な酵素により、糖鎖やタンパクが分解される、②切断された断片 (GalNAc とタンパク断片がつながった糖ペプチド) がトランスポーターにより菌体内に取り込まれる、③NagBb により GalNAc α 1-*O*-Ser/Thr の糖・ペプチド間の結合が加水分解され、糖とペプチドに分かれる、④それぞれ下流の代謝経路に入りエネルギーとして利用される。

NagBb は糖質加水分解酵素 (GH) であり、既存の GH とアミノ酸配列の相同性を示さなかったため、新規ファミリーとして GH129 が設立され、そこに分類された。以来このファミリーに属する酵素の立体構造は解明されておらず、詳しい反応機構も不明であった。本研究では、NagBb について、X 線結晶構造解析を行い、基質認識や反応機構の詳細を明らかにすることを目的とした。

6. NagBb の結晶構造

構造決定に際しては、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の千田俊哉教授らのグループと共同研究を行い、S-SAD 法により位相を決定した。S-SAD 法では、タンパクを構成するアミノ酸に含まれる硫黄原子の異常分散効果を構造決定に利用する。本研究では、長波長領域の高輝度の X 線ビームが可能なビームライン BL-1A において X 線データの測定を行なった。

NagBb の全体構造は 3 ドメインからなっており、N 末端、C 末端には β -シートから成るドメイン、中心には触媒部位を有するバレル状のコアドメインが位置していた (図 4A) [11]。反応生成物である GalNAc との複合体構造では、バレルの中心に糖が、その近傍に Asp435 と Glu478 という 2 つの酸性アミノ酸残基が存在し、その位置関係から、これらの残基がそれぞれ、求核触媒、酸/塩基触媒であることが明らかになった (図 4B)。

NagBb の活性中心の特筆すべき特徴として、GalNAc の *N*-アセチル基を認識する金属イオンと、それを 6 配位する 4 つのアミノ酸残基 (His271、His320、Asp322、His366) と 2 つの水分子が存在していた (図 4B)。これらの残基をアラニンに変異させた変異体、H271A、H320A、D322A、H366A の活性を測定したところ、野生型酵素の活性に対して、それぞれ 3.0%、3.0%、0.50%、0.41% の活性しか示さなかった。さらに、これら全てを同時に変異させた四重変異体では、酵素活性は 0.09% まで低下した。これらにより金属イオンの活性における重要性が明示された。

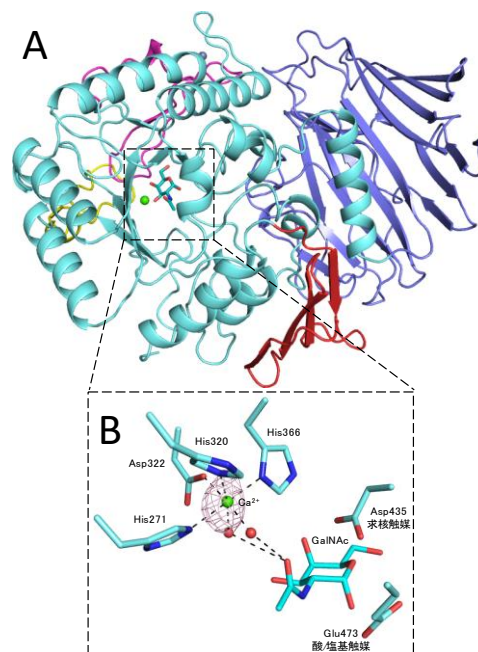


図 4. NagBb の全体構造と活性中心の構造 (A) 全体構造は N 末ドメイン (青)、バレルドメイン (シアン)、C 末ドメイン (赤) から成っていた。(B) 反応生成物 GalNAc と周辺残基の様子。カルシウムイオン (緑の球) と水分子 (赤い球) が基質認識に関わっている。Ca 原子の異常分散効果をピンクの網目で表している。

金属イオン同定のため X 線による金属の異常分散効果を測定したところ、Ca 原子の吸収端 (3.07 Å) よりも短波長側では異常分散を示すピークが観測されていた (図 4B) が、長波長側の 3.15 Å ではピークが消失した。これよりこの金属は Ca^{2+} であることが示唆された。GH に属する酵素で触媒反応に金属が関わる例は多数知られているが、NagBb のように糖の *N*-アセチル基の認識に金属が関与している例は初めての知見である。

7. NagBb の構造比較

NagBb の構造決定により、GH129 における初めての立体構造が明らかとなり、触媒残基の同定がなされた。同ファミリー内では、求核触媒、酸/塩基触媒ともに保存されていた。しかし、金属イオンの配位に関わる残基はビフィズス菌由来の近

縁酵素以外ではほぼ保存性が見られなかったことから、ファミリー内のその他の酵素では基質特異性が異なる可能性が示唆された。

また、NagBbの全体構造は、GH101に属するエンド- α -*N*-アセチルガラクトサミニダーゼの一部[12]に構造的相同性を示した(図5A)。GH101にはビフィズス菌由来の酵素も存在しており[13]、これとも高い構造相同性を示した。しかし、NagBbはペプチドに結合したGalNAc単糖を基質とするのに対し、GH101に属する酵素はGalNAcの非還元末端側にさらにガラクトース分子が結合したGal β -1,3-GalNAcという二糖がペプチドに結合したものを基質として加水分解する。この相違に伴い、基質認識に重要なトリプトファン残基の数をはじめ、基質ポケットの構造的な違いが見られた(図5B)。

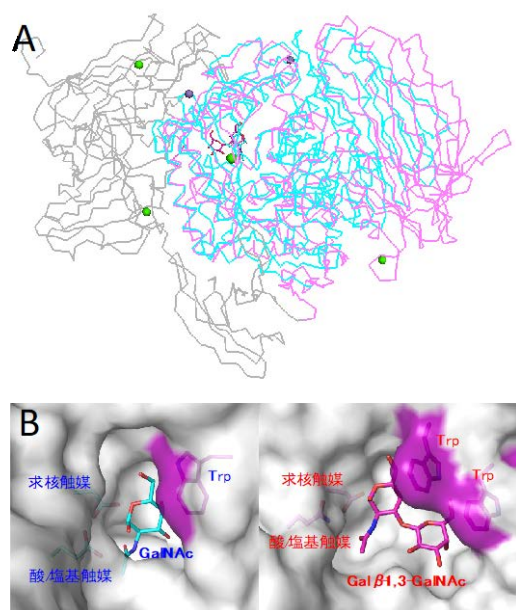


図 5. NagBb (GH129) と GH101 酵素の構造比較

(A) NagBb (シアン) と GH101 酵素 (マゼンタ (重なる部分) + 灰色 (重ならない部分)) の全体構造比較。(B) NagBb (左、青文字) と GH101 酵素 (右、赤文字) の活性中心ポケットの比較。

今回、NagBbの立体構造を解明することにより、ビフィズス菌が腸内の糖鎖を利用して定着・増殖する仕組みの一端がより明確になった。また、ビフィズス菌由来の他のファミリーの酵素との関連や相違点、そして特徴的な金属の関与する反応機構が明らかになったことから、ビフィズス菌はヒトとの共生の過程でこのようなユニークな酵素を進化させてきたことが示唆される。本研究は、ヒトと腸内細菌に関する研究において重要な知見を提供しただけでなく、今後、新たなプレバイオティクスの開発につながることも期待される。

8. 謝辞

本研究だけでなく、一般的に、タンパク質のX線結晶構造解析には、サンプルの凍結保存および回折データを収集する際に結晶の凍結等を行う必要があります。本研究の実験において、低温センターより供給される寒剤は不可欠であり、ここに改めて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. P. Bohin, FEMS Microbiol. Lett. 186 11 (2000).
- [2] L. Xu, and J. Zhang, Appl. Microbiol. Biotechnol. 100 9023 (2016).
- [3] N. S. Mendoza, and A. Amemura, J. Ferment. Technol. 61 473 (1983).
- [4] M. Nakajima et al., PLoS One. 9 e92353 (2014).
- [5] K. Abe et al, J. Appl. Glycosci. 62 47 (2015).
- [6] K. Abe et al, J. Biol. Chem. 292 7487 (2017).
- [7] C. Picard, et.al., Aliment. Pharmacol. Ther. 22 495 (2005).
- [8] T. Yatsunenko, et.al., Nature 486 222 (2012).

- [9] M. S. Desai, et.al., Cell 167 1339 (2016).
- [10] M. Kiyohara, et.al., J. Biol. Chem. 287 693 (2012).
- [11] M. Sato et al., J. Biol. Chem. 292 12126 (2017).
- [12] K. Gregg., et.al., J. Biol. Chem. 290 25657 (2015).
- [13] R. Suzuki, et.al., J. Biochem. 146 389 (2009).

著者紹介



阿部 絃一

酵素学、構造生物学



佐藤 真与

ビフィズス菌由来糖質関連酵素、構造生物学



荒川 孝俊

蛋白質構造科学、農芸化学、医化学



伏信 進矢

酵素学、糖質関連酵素

波打ち際で、総ての波をやり過ごし、あるいは溺れ

医学系研究科 生体物理医学専攻 放射線医学講座

森 壱

磁気共鳴画像（MRI）装置には液体ヘリウムが不可欠です。液体ヘリウムを用いて超電導状態を維持しており、これによってはじめて高磁場環境を利用した、さまざまな医用画像検査が可能となります。今回は、その MRI 装置を用いて何をしてきたのか、自分史を振り返ってみました。

1. 初めに

MRI（magnetic resonance imaging；磁気共鳴画像）装置（図 1）にとって液体ヘリウムは、欠くことのできない構成要素です。MRI では高磁場を必要としますが、普通に電磁石を利用すると膨大な電気代が掛かってしまいます。そこで液体ヘリウムによりコイル全体を冷やして超電導状態にすれば電気代が節約できるのです。昔は液体ヘリウムの密閉が不完全で気化損失が大きく、数か月に 1 回は補充しなければいけませんでした。最近では器械を止めてメンテナンスする手間も大幅に減りました。ありがたいことです。

以下は、その MRI 装置を使って今まで何をしてきたか、の備忘録です。



図 1. MRI 装置

MRI は電磁波を用いて体内の水の分布（プロトン密度）を画像化しています。ただし、水分子の水素原子核（プロトン）の置かれている状況によって物理学的性質（ラーモア周波数、縦緩和時間や

横緩和時間など）が異なるので、その差異を取り出すことで生体組織の病理学的違いを反映した画像を得ています（組織分解能と言います）。単純には、パルス状の電磁波を体当てて励起し、一定時間後に体から反響してきた電磁波を捉えて解析しています。波を扱っているので、タイトルにあるように波打ち際で遊んでいる（仕事をしている）イメージです。タイトルでは世情といいますか、学界の大きな流れやトレンドという意味での「波」にも掛けてみました。学問的な潮流に如何に乗り遅れてしまったのかという反省記でもあります。

私の実質的な専門修練は筑波大学で始まりました（もちろん、それまでに廻った東京大学、都立墨東病院救命救急センター、聖母病院や関東労災病院でも多くのことを学んでおり、決して蔑にするつもりはありません）。当時の筑波大学には吉岡大先生（カリフォルニア大学教授）、新津守先生（埼玉医科大学教授）や、阿武泉（茨城県立医療大学教授）といった MRI の申し子のような伝説の偉人たちがキラ、星のごとく在籍しておられました。

2. 肝特異的造影剤

この筑波の MRI 集団と、板井悠二教授（当時）の得意とする肝臓（図 2）が融合して、臨床応用に入っばかりの SPIO（super-paramagnetic iron oxide）に関する研究が盛んでした。「せっかく筑波に来たからには何か書いたら」という吉岡先生の

軽いお誘いから始まった論文執筆は、SPIO ネットで英文原著 2 編[1,2]、英文共著 2 編[3,4]、別ネットで齋田幸久先生（聖路加国際病院特別顧問）や田中優美子先生（筑波大学講師）のご指導によって和文 2 編[5,6]となり、約 1 年間の筑波在籍中に 6 編の論文に結実しました。ただし SPIO に関しては、早期の肝血行動態、遅延相での血管内プーリングや肝組織取り込みの組み合わせをもう少し突き詰めれば、新知見がもっと得られたのではないかと残念です。



図 2. 元気な肝臓

3. 拡散強調像、PROPELLER

筑波から東京大学に戻った頃、ようやく安定して拡散強調像が得られるようになり、特定の病変の ADC (apparent diffusion coefficient) を計測したり[7,8]、拡散強調像を施行する上でのピットフォールを見つけるだけで[9,10]論文にすることができ、のどかな時代でした。このため、必然的に私の興味の対象は肝臓から中枢神経系 (図 3) へ移りました。体動の強い患者用に PROPELLER

(periodically rotated overlapping parallel lines with enhanced reconstruction) も実装され、基礎的検討のまねごと[11]や臨床応用[12,13]を行っていました。この時にもっと多くの論文を執筆しておくべきだったと悔やまれます。



図 3. 脳

4. MRDSA、parallel imaging

臨床ではガンマナイフ治療[14,15]や頭頸部悪性腫瘍の動注療法[16]に関連して脳血管造影も数多く施行しており、血管造影手技に伴う合併症の危険性をひしひしと感じていました[17]。折しも山梨大学から青木茂樹先生（順天堂大学教授）が、脳血管造影よりはるかに低浸襲な MRDSA (magnetic resonance digital subtraction angiography) を引っ提げて戻って来られた頃でした。そこで、脳血管造影の代替検査とすべく、勃興中の高速撮像法である parallel imaging 技術や TRICKS (time-resolved imaging with contrast kinetics) と組み合わせて MRDSA を発展させました[18–20]。これらは学位論文の一部となっています。

5. DTI、QSI

工学部から増谷佳孝（広島市立大学教授）がスタッフに加わり、青木先生や阿部修先生（東京大学教授）と強力なタグを組むと、拡散強調像の延長上で DTI (diffusion tensor imaging) があれよあれよと発展しました。これまでは T2 強調像

での微妙な信号強度から神経線維の走行を推定せざるを得なかったものが、(計算上のものではありませんが) くっきりと線維連絡が描出され[21,22]、とても興奮したのを憶えています(図4)。

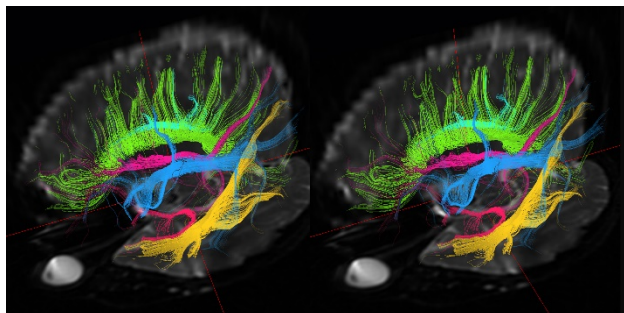


図4. 私の脳みそ(交差法による立体視)

しかし、感動はしたもののDTI研究の中心地に座して居ながら、なぜか論文を量産できていません。非ガウス分布で計算したQSI(q-space imaging)に関しても、完全に後輩の後塵を拝しています[23]。

6. IDEAL、T2 map、磁化率強調画像

その他にも、IDEAL(iterative decomposition of water/fat using echo asymmetry and least-squares estimation)[24]、T2 map[25]や磁化率強調画像[26]など、新しいMRI技術が臨床応用されるたびに論文は出していますが、今一つ構造的な量産体制には至っていないのは忸怩たるものがあります。

7. 造影剤、NSF

腎不全患者にMRI造影剤を推奨していた時代も過去にはありました。しかし、NSF(nephrogenic systemic fibrosis)の存在が知られた現在では、MRI造影剤の安易な使用を控えるのが常識です[27]。そんな逆境の中、土屋一洋先生(埼玉医科大学総合医療センター教授)らと倍量投与の有効性を検討する研究を行ったのは挑戦的とも言えます[28]。

8. 丹念に所見を拾う

時には他人の上げ足を取るような卑劣なこともしており[29,30]、師匠である青木先生に「日本人同士で足の引っ張り合いをするな」と諭されたこともあります。それでも、私の持ち味は画像所見を丹念に拾い、それを臨床に役立てることではないかと考えています[31–33]。

9. 終わりに

恥を承知で、ざっと自分の研究史を振り返ってみました。今さらながら、MRI発展途上における大波を、まさにその本流でいくつも経験していながら、どれにも乗り切れなかった感が否めません。というか、これからは自分で波を作り出すべきでしょう。

参考文献

- [1] Mori H et al, J Comput Assist Tomogr 24(4): 648–651 (2000).
- [2] Mori H et al, Radiat Med 20(3): 69–76 (2002).
- [3] Mori K et al, AJR Am J Roentgenol 175(6): 1659–1664 (2000).
- [4] Yoshioka H et al, Magn Reson Imaging 18(9): 1079–1088 (2000).
- [5] Mori H et al, Nihon Igaku Hoshasen Gakkai Zasshi 60(12): 702–704 (2000) (Japanese).
- [6] Mori H et al, Rinsho Hoshasen 45(3): 393–401 (2000) (Japanese).
- [7] Mori H et al, J Comput Assist Tomogr 25(4): 537–539 (2001).
- [8] Mori H et al, Acta Radiol 45(7): 778–781 (2004).
- [9] Mori H et al, Acta Radiol 43(6): 563–566 (2002).
- [10] Mori H et al, Rivista di Neuroradiologia

- 15(6): 763–768 (2002).
- [11] Mori H et al, Nihon Igaku Hoshasen Gakkai Zasshi 62(6): 287–289 (2002) (Japanese).
- [12] Mori H et al, Rivista di Neuroradiologia 17(1): 13–16 (2004).
- [13] Mori H et al, Rivista di Neuroradiologia 17(5): 659–660 (2004).
- [14] Mori H et al, Rivista di Neuroradiologia 15(6): 737–743 (2002).
- [15] Mori H et al, Rivista di Neuroradiologia 15(6): 769–772 (2002).
- [16] Mori H et al, Nihon Igaku Hoshasen Gakkai Zasshi 62(1): 32–34 (2002) (Japanese).
- [17] Mori H et al, Rinsho Hoshasen 47(3): 441–447 (2002) (Japanese).
- [18] Mori H et al, Radiat Med 20(5): 223–229 (2002).
- [19] Mori H et al, Neuroradiology 45(1): 27–33(2003).
- [20] Kunishima K et al, J Neurosurg 110(3): 492–499 (2009).
- [21] Mori H et al, Rivista di Neuroradiologia 17(2): 135–144 (2004).
- [22] Mori H et al, AJR Am J Roentgenol 184(3 Suppl): S4–6 (2005).
- [23] Katsura M et al, J Magn Reson Imaging. 40(5): 1208–1214 (2014).
- [24] Murakami M et al, J Comput Assist Tomogr 35(1): 16–20 (2011).
- [25] Hori M et al, Magn Reson Imaging 28(4): 594–598 (2010).
- [26] Kunitatsu A et al, Magn Reson Med Sci 11(3): 205–211 (2012).
- [27] Mori H: Int J Urol 19(9): 812 (2012).
- [28] Tsuchiya K et al, Magn Reson Med Sci 12(2): 87–93 (2013).
- [29] Mori H et al, Magn Reson in Med Sci 3(4):215–217 (2005).
- [30] Mori H et al, Magn Reson Med Sci 6(3): 183–185 (2007).
- [31] Mori H et al, AJNR Am J Neuroradiol 28(8): 1511–1516 (2007).
- [32] Mori H et al, Neuroradiology J 25(2): 163–171 (2012).
- [33] Mori H et al, J Clin Neurosci 19(8): 1182–1184 (2012).

著者紹介



森 壘

放射線診断学

毎日毎日、日常診療での見落としや誤診に戦々恐々としています。浜の真砂は尽きるとも世に見落としの種は尽きまじ。

理学系研究科 化学専攻内の共用 NMR 装置の紹介

理学系研究科 化学専攻 NMR 委員会

理学系研究科 化学専攻には共用装置として NMR が 8 台設置され、随時、講習会を開催することで関係者に開放している。本稿では、その中でも使用頻度の高い 3 台の NMR 装置(JNM-ECS400、JNM-ECX600、および AVANCE500) について、特徴、原理、装置の構成などを紹介し、NMR の測定事例を解説する。

1. 序

核磁気共鳴 (NMR) とは、強い磁場の中に試料を置き、核スピンの向きを揃えた分子にパルス状のラジオ波を照射し、核磁気共鳴させた後、分子が元の安定状態に戻る際に発生する信号を検知して、分子構造を解析する手法である。NMR の磁場には液体窒素、液体ヘリウムにより冷却した超伝導磁石を用いている。

一般的には、有機分子並びに錯体分子の化学構造の決定 (H, C, N などの結合状態、隣接原子との関係) に用い、試料を非破壊測定できることが特徴である。最近では、400 MHz 以上の高磁場 (高分解能) を有する装置を使用するのが普通になってきている。また、化学以外でも様々な分野に応用されており、例えば NMR イメージングが、MRI として医療分野で画像診断に欠かせない装置となっている。

理学系研究科 化学専攻には共通 NMR が 8 台設置され、随時、講習会を開催することで関係者に開放している (詳しくは化学専攻共用機器一覧表 <https://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/facility/list/index.html> を参照のこと)。本稿では、3 台の NMR (JNM-ECS400、JNM-ECX600、および AVANCE500) の特徴、原理、装置の構成などを紹介し、NMR の測定事例について解説する。なお、NMR については様々な書籍が出版されているので、興味がある方はそちらを参照して頂きたい [1,2]。

2. JNM-ECS400

JEOL RESONANCE 社製 JNM-ECS400 は、化学東館地下 1 階 0009 号室にある高分解能核磁気共鳴装置である。本装置は、プロトン (^1H) の共鳴周波数が 400 MHz になるような磁場強度 (9.4 テスラ) を持つ超伝導磁石、分光計、制御 PC から構成されている。また、本装置の特長として、上記構成の他、液体窒素再凝縮装置及びオートサンプラーが備わっていることが挙げられる (図 1)。

液体窒素再凝縮装置は、超伝導磁石に必要な液体窒素の蒸発を抑制するための装置である。超伝導磁石を利用するためには極低温状態にする必要があり、低温センターから供給される液体窒素及び液体ヘリウムの定期的な補給が必須である。しかしながら、装置の稼働に伴う蒸発のため、特に液体窒素に関しては通常の装置では 1 週間に 1 度の補給作業が必要となる。液体窒素再凝縮装置は、この煩わしい液体窒素補給作業の負荷を軽減する



図 1. JNM-ECS400 (JEOL RESONANCE 製)

ものである。これによって本 NMR 装置は、基本的に数ヶ月から半年に 1 回の液体窒素及び液体ヘリウム補給作業のみで安定な稼働が可能になっている。

また、本 NMR 装置にはオートサンプラーが備わっており、30 サンプルまで自動的に連続測定することが可能である。測定操作の多くの部分も自動化されているため、初心者でも簡単に NMR スペクトルを測定することができる。また、 ^1H 核のみならず ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P 核などの多核測定、 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ から $+150\text{ }^\circ\text{C}$ までの温度可変測定、二次元 NMR 測定も可能であり、目的に応じた多様な測定ができるようになっている。

本 NMR 装置の主な用途として、反応物の構造解析の他、興味の対象となる有機化合物の配座・動的挙動の解析が挙げられる。

化学専攻の研究室では、合成反応を行い、その反応物を NMR 装置によって分析・構造解析することが日常的に行われている。図 2 に ^1H 核を対象とした NMR 測定によって得られたスペクトル (^1H NMR スペクトル) と、構造解析プロセスを示す。図 2 では、5 本の信号が観測されているが、それぞれが化学的な環境の異なる ^1H 核由来の信号に由来する。これに加え、信号の位置 (化学シフト) からその ^1H 核がどのような化学環境にいるのか、信号の面積強度 (積分値) から H の数、信号の割れ方 (多重度、カップリング定数) から他の H の位置関係などの情報が得られる。このような情報をもとに、得られた反応物がどのような構造を持っているのか決定できる。本 NMR 装置は、初心者でも手軽に数分程度で測定するこ

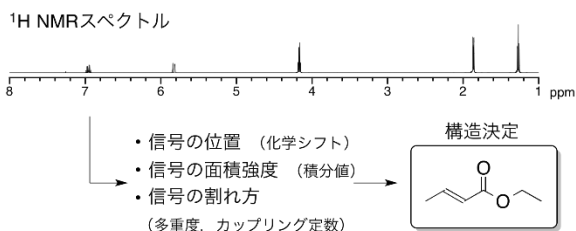


図 2. ^1H NMR スペクトルによる構造解析

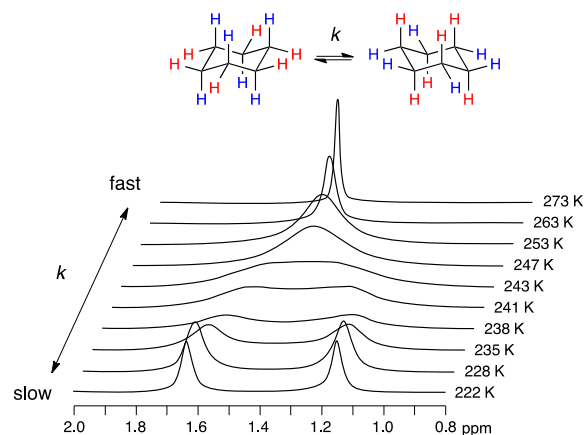


図 3. 温度可変 ^1H NMR スペクトルによるシクロヘキサンの配座・動的挙動の解析

とができるため、反応物の構造解析のための主力装置となっている。

$-100\text{ }^\circ\text{C}$ から $+150\text{ }^\circ\text{C}$ までの温度可変測定が可能であるという本 NMR 装置の特長により、有機化合物の配座・動的挙動の解析も主な用途の 1 つとなっている。図 3 にその一例を示す。シクロヘキサンは、化学的に環境の異なる 2 つの H を有する (図 3 中には、それらの H を赤と青で示した)。しかしながら、室温では配座が速やかに相互に変換することによって、それらの環境が入れ替わるため、 ^1H NMR スペクトル上では 1 本の信号として現れる。一方で、温度を下げていくことによって、配座の相互変換が遅くなっていき、化学的に環境の異なる 2 つの H 由来の 2 本の信号が観測できるようになる。このような温度可変測定によって、配座変換の速度定数などを実験的に求めることができる。化学専攻内で行われている実際の研究の一例として、有限長カーボンナノチューブ分子のベアリング運動の研究が挙げられる。有機合成化学的手法による合成された有限長カーボンナノチューブ分子が、フラーレン C_{60} を包接することを見出し、温度可変 NMR でその動的挙動が解析された。その結果、内部のフラーレン C_{60} が有限長カーボンナノチューブ分子の滑らかな筒内で自由に回転する「分子ベアリング」として振る舞うという興味深い結果が得られている。

3. JNM-ECX600

JNM-ECX600 は日本電子社製のフーリエ変換核磁気共鳴装置(FT NMR)で、最大高周波(RF)ソース 10 チャンネル、パワーアンプ 6 チャンネル、磁場勾配電源 3 チャンネルの拡張性を備えており、全ての RF チャンネルには専用のプログラマブルシーケンサが組み込まれている(図 4)。これにより、各チャンネルの動作を同期・非同期に関わらず自由に制御することが可能となる。複雑で長大なパルスプログラムを走らせる場合でも制限が生じない。RF 発生回路を大幅に集積化することによって、分光計の長期信頼性が高められ、RF の位相、強度の高い安定度を誇っている。1 GHz に達する高磁場 NMR の展開を前提に設計された高性能・高機能分光計は、分子構造解析や材料評価といった従来の NMR の応用分野にとどまらず、新たな創薬、ポストプロテオミクス研究、新素材開発など、将来の科学技術の発展にも対応する先進性を備えている。

医薬品や化成品といったファインケミカル製造は社会を豊かにするものの、常に土壌や水質汚染といった環境問題と背中合わせである。合成の過程で排出される廃棄物の量は医薬品の場合、生成する医薬品の実に 20 倍から 100 倍以上にも上ると言われており、環境への負荷は決して無視できるものではない。化学の抱える負の側面を払拭すべく、グリーンケミストリーが叫ばれている。グ



図 4. JNM-ECX600 (JEOL RESONANCE)

リーンケミストリーとは、化学物質を合成する際に発生する廃棄物を減らし、消費するエネルギーや資源、人体や環境への影響をなるべく抑えようとする環境調和型の化学を指す。いうまでもなく環境負荷低減は 21 世紀の主要課題で、国内外から多くの注目が集まっている。グリーンケミストリーを担う一つの主要なテーマが、溶媒に溶けない不均一系触媒の開発である。通常、触媒は原料と一緒に有機溶媒に溶かされるため回収は難しく、反応後は溶媒ごと廃棄される。それに対して、溶媒に溶けずに機能を発揮する不均一系触媒は、回収して再利用できる。

NMR は広く化学反応の結果得られる有機化合物の同定に使われているが、本装置は単なる有機化合物の同定に留まらず、研究開発において目覚ましい進展を支えている。新しく開発した触媒は、その反応機構を解き明かすために分子構造を原子レベルで理解する必要がある。しかし、不均一系触媒は、固体であるがゆえに測定が困難であった。有機合成化学研究室では、1997 年には SR-MAS (Swollen-Resin Magic Angle Spinning) という測定方法の開発に至った[3]。マジックアングルと呼ばれるスペクトルが平均化されやすい角度に傾けたまま試料を高速回転させることで、信号がブロードになる固体特有の問題を解決し、さらに、固体触媒の表面をゲル状にすることで、分子の動きを速くし、固体でありながら液体同様のシャープな信号を測定することに成功した。現在では発展型の FG (Field Gradient)-MAS が高性能触媒の開発に一役買っており[4]、最先端分析技術の貢献は非常に大きいということがよくわかる。一方、反応機構解明には、反応中の触媒や生成物の状態をリアルタイムで測定する技術も必要とされていた。そこで、MICCS (Micro Channeled Cell for Synthesis monitoring) という手法(図 5)を導入したリアルタイム反応追跡にも成功している[5,6]。これらは、プローブに検出用のマイクロチップを挿入し、別々のポンプを使って原料を流し込むこ

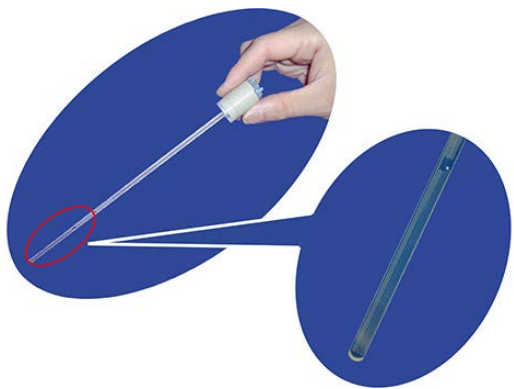


図 5. MICCS

とで、NMR 内部で反応を検出するアプリケーションである。時間とともに変化するプローブ内部の物質の分子構造が常に測定できる。

いずれの例においても、最新の分析技術を絡め本装置をフル活用することで生まれた成果であり、今後も世界最先端の研究開発の一助となることが期待される。

3. AVANCE500

Bruker 社製 核磁気共鳴分光装置 (NMR) AVANCE500 は化学東館 0225 号室に設置されていた同社製 NMR DRX500 の老朽化に伴う更新により、2014 年に化学西館 2107 号室に設置され



図 6. AVANCE500 (Bruker 社製)

た (図 6)。11.8 T (^1H 核 500 MHz) の超伝導マグネットを用いることで、高分解能の測定を可能としている。超伝導マグネットの維持のため、液体ヘリウム (2~3 ヶ月に 1 回)、液体窒素 (毎週水曜日) を低温センターより供給している。

DRX500 からの更新により大きく改善したのは以下の三点である。

① UltraShield マグネット

DRX500 が非遮蔽のマグネットであったのに対し、AVANCE500 では UltraShield マグネットを導入した。磁場 5 ガウスラインが 1.3 m とマグネット周辺のごく限られた範囲となり、磁気製品や周辺機器への影響が抑えられるだけでなく、内部マグネット周辺の磁気環境が大幅に安定化された。

② オペレーションソフト TopSpin

GUI ベースの TopSpin へと更新されたことで、機器の操作性が向上した。また、測定を Spool できるようになったため、連続測定の効率も向上している。

③ オートチューニング機能 TopShim

上記 TopSpin へと更新することで、オートチューニング機能 TopShim が利用可能となった。手動での shim 調整に比べ短時間に、非常に高精度の shim 調整が可能となり、得られるスペクトルの質が大幅に改善した。特にスペクトルの分裂が多い ^1H 核の測定において威力を発揮している。

現在は ^1H , ^{13}C などの一次元測定、二次元測定による有機化合物の構造同定や、運動解析などに用いられている。また ^{11}B や ^{29}Si といった多核測定も可能で、測定者の希望により測定可能核種を増やすことも可能である。また、図 7 のような液体窒素 (低温センターより供給) を用いた低温測定により、短寿命化学種の測定や、分子の運動解析なども行われ、多くの研究成果が生まれている。



図 7. AVANCE500 による低温測定

著者紹介



化学専攻 NMR 委員会

NMR を使用する化学専攻の研究室から 1 名以上選出され、保守・管理、講習会などを担当している。(文責：平成 29 年度 NMR 委員長 山野井 慶徳)

参考文献

- [1] 安藤喬志, 宗宮創, これならわかる NMR—そのコンセプトと使い方, 化学同人 (1997)
- [2] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle 著, 岩澤伸治, 豊田真司, 村田滋 訳, 有機化合物のスペクトルによる同定法 (第 8 版) 東京化学同人 (2016)
- [3] S. Kobayashi, R. Akiyama, T. Furuta, M. Moriwaki, *Molecules* **2**, 35 (1998).
- [4] J.-F. Soulé, H. Miyamura, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10602 (2013).
- [5] J. Nakano, K. Masuda, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 9525 (2012).
- [6] Y. Yamashita, K. Minami, Y. Saito, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **11**, 2372 (2016).

共同利用研究室 研究実績報告

ディラック半金属 Cd_3As_2 薄膜の量子輸送特性

ホール伝導度が普遍定数のみから成る定数 e^2/h のみで量子化される量子ホール効果の発見は、その新奇性に加えて、電気標準抵抗や微細構造定数の決定に飛躍的な向上をもたらした。これは 1985 年に von Klitzing がノーベル物理学賞を受賞する対象ともなったが、バンド構造や波動関数に幾何学的位相（トポロジー）の概念を導入することで理解できる物理現象の初めての例である点においても、大変意義深いものであった。

これ以降、トポロジーの観点による分類は凝縮系における新たな量子状態・量子現象の探索な指針として益々注目を集め、トポロジカル絶縁体・トポロジカル結晶絶縁体・トポロジカル超伝導体などの新たな量子相の提案・発見にもつながった。2016 年のノーベル物理学賞はトポロジカル相の理論的な発見に対して贈られ、固体物理学における 21 世紀最大の発見との称賛も受けている。

一方、トポロジカル相は純粋な物理学的な観点だけでなく、トポロジカルに保護された特有の量子現象を応用し、既存の系にはない新機能の利用を視野に入れた研究も精力的に展開されている。特にトポロジカル相に典型的に内在するディラッ

ク電子系は、高い移動度やスピン・運動量ロッキングによる長いスピン緩和長などの性質を持ち、次世代の省エネルギーデバイスの有力な材料候補として期待されている。

その中で、本稿では、近年新たに発見されたトポロジカル相であるトポロジカルディラック半金属 Cd_3As_2 に焦点を当てて、高品質な薄膜の実現によって明らかになってきた Cd_3As_2 の量子輸送特性について簡単に報告する。トポロジカルディラック半金属は、3 次元的なバンド交差点を持ち、図 1 に示すようなグラフェンの 3 次元的な拡張版とも呼べる特異な電子状態を持つ[1–4]。これらの電子構造は実際に角度分解光電子分光等により直接観測されている[5–9]。特に、3 次元のディラック点は波数空間内で単磁化（モノポール）が存在する状態に等しく、それに付随した新しい物理現象を発現する可能性を秘めている。

また、トポロジカルディラック半金属は、トポロジカル絶縁体[10]・ワイル半金属[11]・量子スピンホール絶縁体[12]をはじめとした他のトポロジカル相へ相転移できる母物質になると予想され、トポロジカル相転移現象の研究舞台としても強く

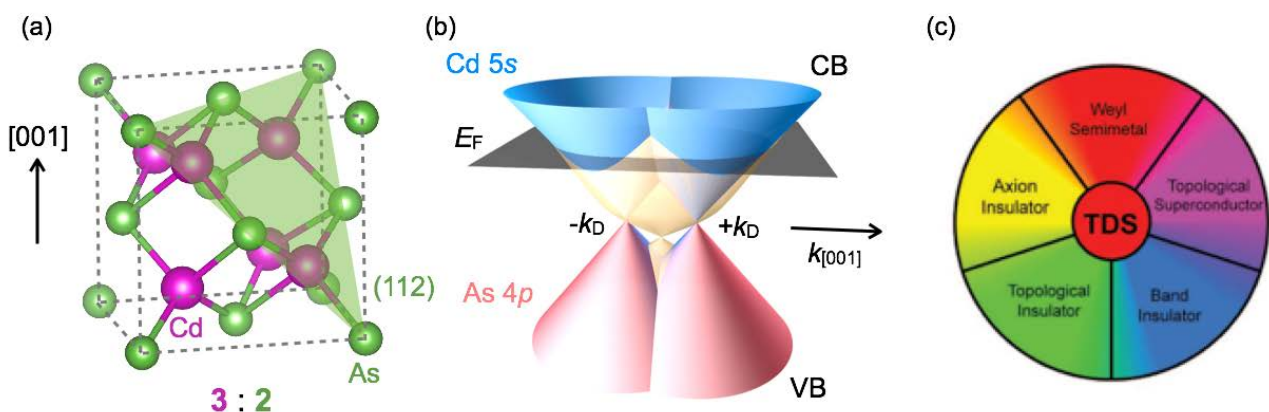


図 1. トポロジカルディラック半金属 Cd_3As_2 の(a)結晶構造、(b)電子構造、(c)関連トポロジカル相[7]。

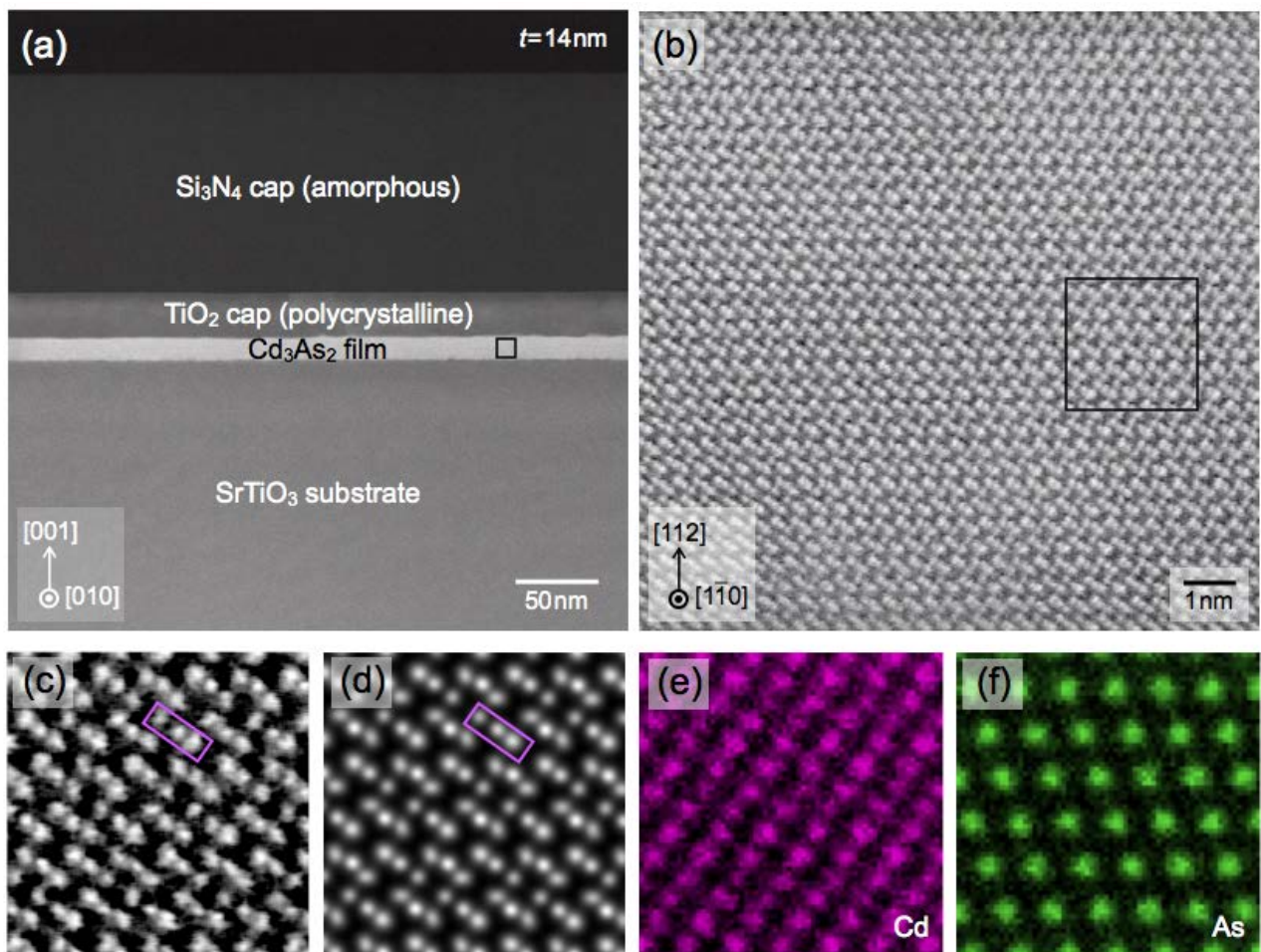


図 2. 走査型透過電子顕微鏡により観察された Cd_3As_2 薄膜の(a)全体像と(b)拡大図。(c)さらに高倍率の像と(d)シミュレーション及び(e,f)エネルギー分散型 X 線分析により得られた原子マップとの比較。

期待されている[7, 13]。さらに、後述するカイラル異常やワイル軌道と呼ばれる全く新しい量子輸送現象を示す系としても注目を集めている。

Cd_3As_2 は古くから高移動度半導体としても知られてきた物質であるが、高品質な薄膜作製が非常に困難であった[14–18]。これは、 Cd_3As_2 自体が非常に高い蒸気圧をもち、成膜がごく低温に限られてきたためである。また、As 欠損による電子ドーピングによってフェルミレベルがディラック点から大きく離れてしまうという問題点もあった。このような状況を踏まえて、我々は、パルスレーザー堆積法と高温アニール法を組み合わせる手法に到達した。これにより、高い移動度と結晶性をあわせもつ高品質な Cd_3As_2 薄膜の作製に成功し、量子ホール効果をはじめとする量子輸送現象の系統的

な研究が可能になった。

先述の通り、パルスレーザー堆積法による加熱した基板上への通常の成膜では、 Cd_3As_2 の蒸発により結晶性の高い Cd_3As_2 薄膜は得られなかった。そこで、キャップ層を上からかぶせることによって薄膜の蒸発を防ぎ、高温でのアニールを可能とする手法を探った。試行錯誤の結果、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ という二つのキャップ層を順に導入することによって、600 度という非常に高温でのアニールが可能となった。この「ダブルキャップ法」によって、図 2 の透過電子顕微鏡像に示すように、既報のバルク試料を超える非常に高い結晶性をもつ薄膜試料が作製できるようになった。また、これらの薄膜試料のキャリア濃度はバルクで報告されている最低キャリア濃度に匹敵するほど低く、そこ

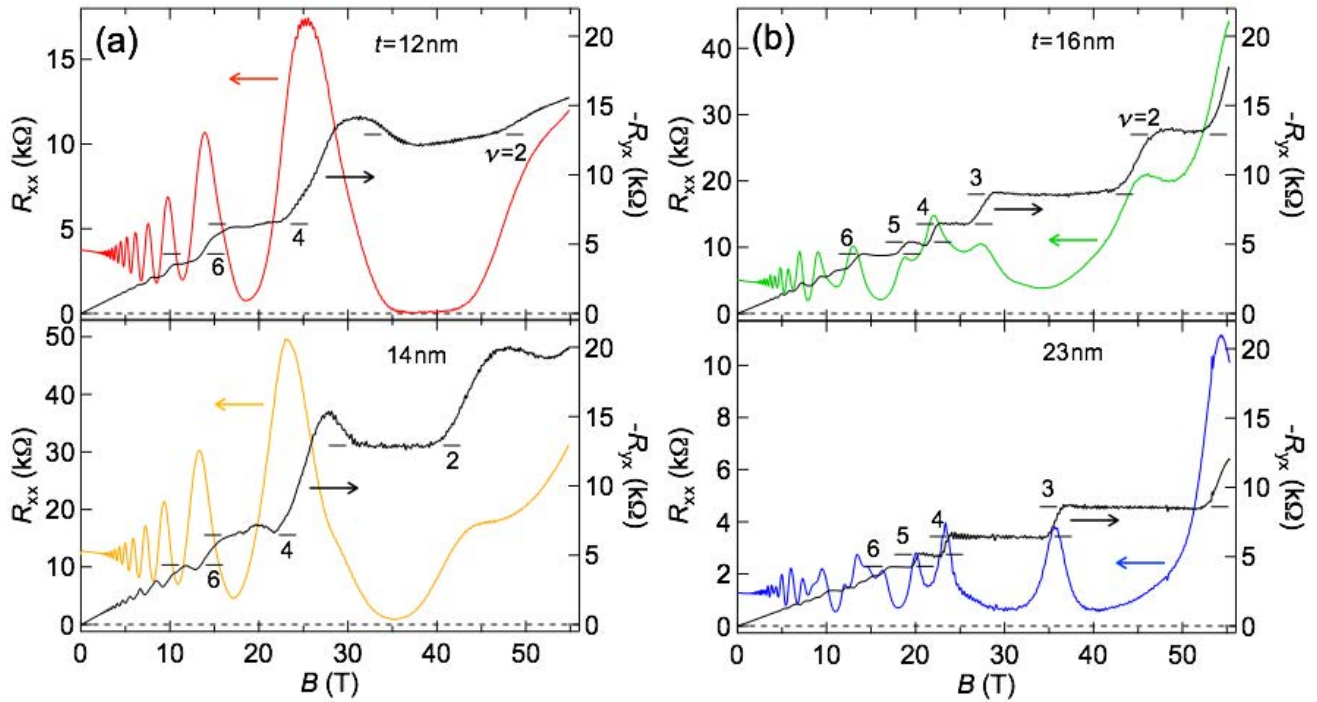


図 3. Cd_3As_2 薄膜において観測された量子ホール効果。(a,b)膜厚に応じて異なる縮退度を示す。

での移動度はバルクと同程度に十分高いことも明らかになった。

輸送測定では、まず高移動度に由来する Shubnikov-de Haas 振動が低磁場から観測された。加えて、図 3 に示すように、55 T までの高磁場下での輸送測定において、量子ホール状態を観測した。これは、薄膜の膜厚を変えることによって、フェルミ面の次元性を制御し、量子閉じ込め効果が効いた 2 次元的な試料まで作製できることを示している。 Cd_3As_2 において初めての観測であり、高移動度を保った状態での薄膜化に成功したために得られた結果であるといえる。

特に、12, 14 nm という薄い試料と 16, 23 nm という厚い試料では量子ホール状態の見え方及び縮退度が全く異なっていることが分かる。詳細な量子輸送解析により、この急激な量子ホール状態の変化は、非常に速いディラック分散に由来するスピン縮退度の変化に由来していることが明らかになった。また、その非常に速いディラック分散のために、かなり厚い膜厚まで量子ホール状態が残って現れ、特に 23 nm ほどの膜厚ではディラッ

ク点の内側に閉じ込められたバンドが形成されることで量子スピンホール絶縁体状態が実現していることも分かってきた。

現在は、Zn を用いた化学置換によりキャリア濃度を制御し、量子ホール状態をより低磁場で実現することにも成功している。 Cd_3As_2 に対して Zn_3As_2 を混合してアニールすることにより、結晶化と同時に $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ の固溶体が作製できることを実験的に見出し、キャリア濃度依存性を系統的に調べることが可能となった。本手法で作製した薄膜試料では、Zn のドーパ量に対して先行研究よりも効果的にキャリア濃度が低減しており、トポロジカルに非自明な領域に留まりながら低キャリア濃度を達成することに成功している。

最後に、カイラル異常効果に由来する負性磁気抵抗の観測について述べる。図 4 に示すように、20 nm 程度までの試料では、磁場方位の変化に対して量子振動が二次元的なシフトを示すのに対して、100 nm 程度の十分な膜厚をもつ試料では振動がシフトしない三次元的な挙動を示す。この次元性の変化にあわせて、100 nm の試料では、トポロ

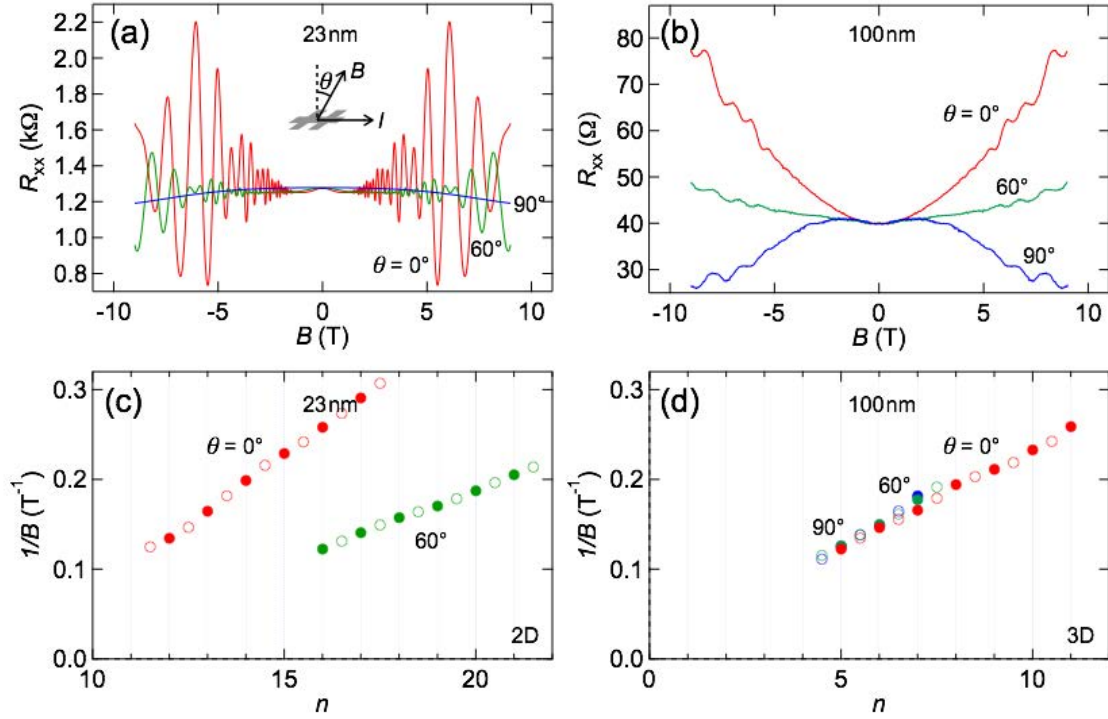


図 4. (a,b)磁場と電流の相対角を変化させた場合における量子振動の変化。(c,d)膜厚に応じて異なる次元性を持ち、三次元状態でのみカイラル異常による負性磁気抵抗が観測される。

ジカル半金属に特有のカイラル異常効果に由来する負性磁気抵抗が観測されていることが分かる。

今後、例えば、基板をゲート絶縁層としたバックゲート構造での電界効果を利用することにより、量子ホール状態の縮退度・有効質量・フェルミ速度などの変化を連続的に解明することが出来るようになると期待される。また、種々のドーピングの手法と組み合わせることにより、よりディラック点に近づいていく領域におけるカイラル異常・ワイル軌道などのトポロジカル半金属特有の量子輸送現象や、トポロジカル絶縁体・磁性トポロジカル絶縁体へのトポロジカル転移に伴う輸送特性の変化も追えるようになると期待される。

[1] S. Murakami, New J. Phys. **9**, 356 (2007).
 [2] Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, and Z. Fang, Phys. Rev. B **88**, 125427 (2013).
 [3] Z. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 195320 (2012).
 [4] S. M. Young *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 140405 (2012).
 [5] Z. K. Liu *et al.*, Nat. Mater. **13**, 677–681 (2014).

[6] M. Neupane *et al.*, Nat. Commun. **5**, 3786 (2014).
 [7] Z. K. Liu *et al.*, Science **343**, 864–867 (2014).
 [8] S.-Y. Xu *et al.*, Science **347**, 294–298 (2015).
 [9] S. Jeon *et al.*, Nat. Mater. **13**, 851–856 (2014).
 [10] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045–3067 (2010).
 [11] S.-Y. Xu *et al.*, Science **349**, 613–617 (2015).
 [12] M. König *et al.*, Science **318**, 766–770 (2007).
 [13] B.-J. Yang and N. Nagaosa, Nat. commun. **5**, 4898 (2014).
 [14] W. Zdanowicz, L. Zdanowicz, J. C. Portal, and S. Askenazy, Thin Solid Films **61**, 41–50 (1979).
 [15] J. J. Dubowski and D. F. Williams, Can. J. Phys. **63**, 815–818 (1985).
 [16] Y. Liu *et al.*, NPG Asia Mater. **7**, e221 (2015).
 [17] B. Zhao *et al.*, Sci. Rep. **6**, 22377 (2016).
 [18] T. Schumann, M. Goyal, H. Kim, and S. Stemmer, APL Mater. **4**, 126110 (2016).

和牛肉の肉質・熟成評価のための NMR メタボロミクス

黒毛和種は、世界中の多くの牛の品種の中でも、極めて脂肪交雑（霜降り）の高い品種で、それに起因する肉の軟らかさ、好ましい食味によって特徴付けられる。脂肪組織は他の構造体よりも物理的な強度が小さいため、脂肪交雑が高いほど肉質は軟らかくなる[1]。このため、和牛肉の肉質評価のうち、日本国内で広範に実施されているのが、牛肉の脂肪交雑などによる外観評価に基づく牛枝肉の格付評価である。一方、不飽和脂肪酸などの脂肪の質を改良する育種や肥育の技術が近年注目され、鳥取県ではオレイン酸を 55%以上含む牛を選抜し、「鳥取和牛オレイン 55」としてブランド化している。

赤身そのものの肉質を軟らかくする方法として、「熟成」と呼ばれる加工法が利用される。熟成は一般に 4℃ 以下の冷蔵保存下で進行し、その過程で筋タンパク質などが分解されて赤身に含まれる呈味成分に変化が生じる。食肉は熟成を経て初めて食品素材として利用が可能となる[2]。牛肉の多くが屠畜 10–14 日後に市販されるが、和牛肉では 1–2 ヶ月の長期熟成でおいしさを十分引き出したものもある[1]。また、近年はドライエイジングなどの長期熟成技術にも注目が集まっている。

これまで述べた脂肪の質や熟成による肉質の変化を多面的かつ簡便に評価する分析技術は、育種改良や加工による肉質の状態を客観的に把握し、消費者ニーズを指向した食肉生産につながることで期待される。食品の評価法として、食品を構成する低分子化合物の網羅的分析を行う“メタボロミクス”がある。メタボロミクス手法の一つである核磁気共鳴（nuclear magnetic resonance, NMR）法では、得られるスペクトルが試料中の低分子有機化合物の種類と濃度を反映したパターンを示す。こ

のため、試料間の化学組成の差異を比較することに NMR メタボロミクスが利用され、様々な観点で食品の評価に用いられている[3,4]。我々は NMR メタボロミクスを黒毛和種の牛肉に適用し、脂質成分と赤身に由来する水溶性成分の NMR スペクトルから肉質と熟成過程を解析し、和牛肉評価のための種々の指標の導出を検討した。

1. NMR スペクトルによる組成分析

本研究では、山形県農業総合研究センター畜産試験場家畜改良部より提供を受けた和牛肉を用いた。和牛肉は、27.7 から 39.6 月齢で出荷された黒毛和種雌のサーロイン（腰最長筋）である。和牛肉 5 g 程度をミンチにして均質化し、ミンチ肉 0.25 g に重水（D₂O）と重クロロホルム（CD₃Cl）を各 1.5 mL 加え、マルチビーズショッカーにより 2500 rpm, 30 秒で抽出した。遠心分離後の重水抽出液にはリン酸緩衝液（pH 7.0）と内部基準の 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate-*d*₆ sodium salt（DSS-*d*₆）を加えて NMR 測定試料とした。一方、重クロロホルム抽出液には内部基準の hexamethyldisiloxane（HMDS）を加えて NMR 測定試料とした。

和牛肉の重水抽出液の¹H NMR スペクトルを図 1 に示した。重水抽出液には 25 種類の水溶性成分が観測された[5]。アミノ酸は、アラニン（Ala）、カルニチン、クレアチン（Cr）、グルタミン酸（Glu）、グルタミン（Gln）、グリシン（Gly）、イソロイシン（Ile）、ロイシン（Leu）、フェニルアラニン（Phe）、チロシン（Tyr）、バリン（Val）の 11 種類であった。一般にアミノ酸は様々な呈味を有する。また、クレアチンは、加熱によって糖類の分解物であるメチルグリオキサールとアミノカルボニル反応によ

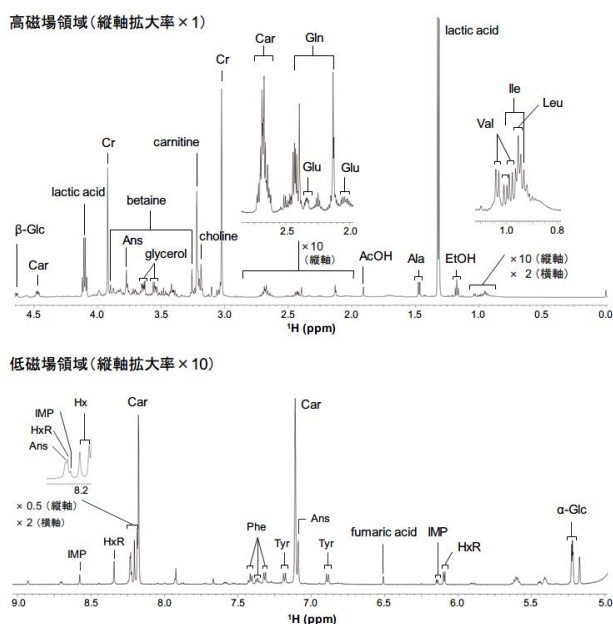


図 1. 和牛肉重水抽出液の ^1H NMR スペクトル

り結合し、「あつみのある酸味」を示す、*N*-(4-methyl-5-oxo-1-midazolin-2-yl)sarcosine を生じさせることが知られている[6]。

核酸としては、イノシン (HxR)、イノシンーリン酸 (IMP)、ヒポキサンチン (Hx) が同定された。IMP はうま味物質として鰹節などに多く含まれる成分である。和牛肉にはグルタミン酸も検出されているため、相乗作用によるうま味の増強に寄与していることが示唆される。検出された核酸は畜肉の保存過程で生じることが知られ、全核酸中のイノシンとヒポキサンチンの割合により算出される *K* 値は鮮度の指標として利用される[7]。NMR 測定は、DSS- d_6 などの濃度既知の基準物質を試料に添加すれば、内部基準と測定対象の NMR シグナルのピーク強度比より、検出されたすべての成分の同時定量が可能である。この定量 NMR (quantitative NMR; qNMR) 法により、和牛肉の重水抽出液の ^1H NMR スペクトルから *K* 値を容易に求めることができる[5]。

その他の成分として、酢酸 (AcOH)、アンセリン (Ans)、ベタイン、カルノシン (Car)、コリン、エタノール (EtOH)、フマル酸、グリセロール、グルコース (α -Glc 及び β -Glc)、乳酸が同定された。ベタインは、貝類や甲殻類の筋肉と内蔵に多く含ま

れ、甘味に関与する成分として知られる。また、味に濃厚感や複雑さなどを付与する効果がある[8]。乳酸は検出された成分で最も高濃度の物質 (2.70 $\mu\text{mol/g}$ 牛肉) であり、牛肉の酸味の主因物質であることが知られている[1]。

カルノシンのイミダゾール環 C2 位の ^1H の化学シフトは pH 変化に伴って大きく変化することが知られている[9]。実際に重水抽出液の ^1H NMR スペクトルを用いることで、和牛肉の pH を測定できることが示された[5]。屠畜後の牛肉は、筋グリコーゲンがグルコース、乳酸へと分解され、pH は 5.5 付近の極限 pH (ultimate pH) まで低下する。極限 pH は、軟らかさや保水性に影響することが知られているため[10]、pH は食肉評価上重要な指標であり、重水抽出液の ^1H NMR スペクトルは pH センサーとして利用できる。

図 2 には和牛肉の重クロロホルム抽出液の ^1H NMR スペクトルが示されており、トリアシルグリセロール (TAG) に由来するシグナルが検出された[5]。TAG は、グリセロール骨格とそれにエステル結合する 3 つの脂肪酸鎖からなる化合物であり、グリセロールの何位のヒドロキシ基にどのような脂肪酸が結合するかで構造が異なる。しかしながら、和牛肉の重クロロホルム抽出液は、TAG の構造によらず、脂肪酸末端のメチル基の ^1H 、二重結合を構成する ^1H 、二重結合の隣の炭素の ^1H 、二重結合と二重結合に挟まれた活性メチレン基の ^1H に対応するシグナルを与えた。

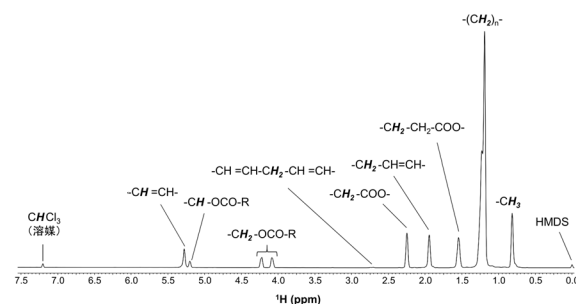


図 2. 和牛肉重クロロホルム抽出液の ^1H NMR スペクトル

2. 脂質成分組成に基づく和牛肉の肉質評価

和牛肉の特徴である脂肪の質に基づく肉質の評価指標を検討するため、我々は和牛肉の重クロロホルム抽出液で検出される TAG のシグナルパターンに着目した。TAG に共通のグリセロール骨格に由来するシグナル ([TAG], 4.22 ppm または 4.09 ppm) と二重結合に由来するシグナル ([CH=CH], 5.28 ppm) の強度比より、式 1 で示す不飽和度 ($N_{C=C}$ 値) を導出した[5]。

$$N_{C=C} = [CH=CH] / [TAG] \quad (\text{式 1})$$

和牛肉の $N_{C=C}$ 値を gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) で解析した不飽和脂肪酸の割合と比較した結果、両者は強い相関 ($R^2 = 0.944$) を示し (図 3)、NMR を用いて混合状態の脂質成分から算出した $N_{C=C}$ 値が不飽和脂肪酸の割合として妥当な値であることが示された[5]。黒毛和種の牛肉は他品種の牛肉に比べ不飽和脂肪酸の割合が高いことを特徴とする。このため、 $N_{C=C}$ 値の大きさが和牛を特徴付けることが期待され、和牛のさらなるブランド化への活用や海外産牛肉と和牛を区別する判別マーカーとしての利用が期待される。

一般に、脂肪酸の二重結合数は脂肪酸の融点に影響することから、我々は不飽和度 $N_{C=C}$ 値とキャピラリー温度上昇法で測定した牛脂の融点を比較

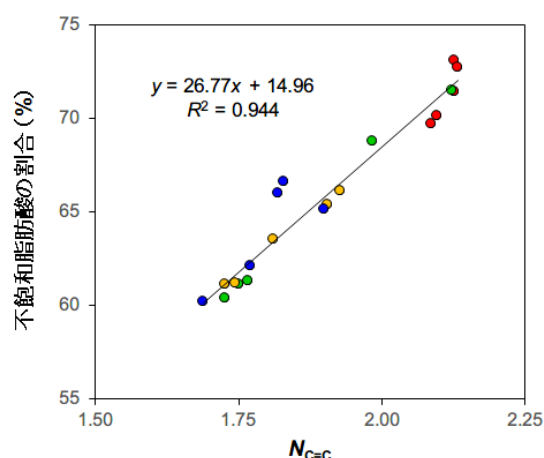


図 3. $N_{C=C}$ 値と不飽和脂肪酸割合 (GC-FID 測定) の相関

した。その結果、 $N_{C=C}$ 値は脂肪の融点とも強い相関 ($R^2 = 0.871$) が認められた (図 4) [5]。脂肪の融点は口どけ感や牛肉の軟らかさに関与する肉質評価上の重要な項目であり、みえ (三重) 黒毛和牛などのように牛脂融点を、「脂肪酸融点履歴」として公開している例もある。このため、 $N_{C=C}$ 値は和牛肉の食味の評価指標としての利用が期待される。

3. 赤身に含まれる水溶性成分の組成変化に基づく熟成進行度の評価

和牛肉の成分プロファイルに基づく熟成過程の解析のために、一般に長期熟成に用いられるリブローズ肉 (胸最長筋) を 2 週から 10 週まで熟成した試料を用いた。第 1 節で述べた方法で調製した重水抽出液の ^1H NMR スペクトルを測定し、多変量解析法により解析した。

重水抽出液の ^1H NMR スペクトルの PCA (principal component analysis) スコアプロットにおいて、PC1 軸と PC2 軸の寄与率はそれぞれ 58.6% と 15.3% であり、累積寄与率は 73.9% であった。熟成サンプルは PC1 軸の正から負に向かって経時的に変化し、水溶性成分のプロファイル変化によって熟成の進行度が予測できることが強く示唆された[5]。そこで、OPLS (orthogonal partial least squares) 回帰分析を行い、成分プロファイルに基づく熟成進行度の予測モデルを構築した (図 5) [5]。予測モデルは R^2 値が 0.951、 Q^2 値が 0.934 の良好な精度を示した。

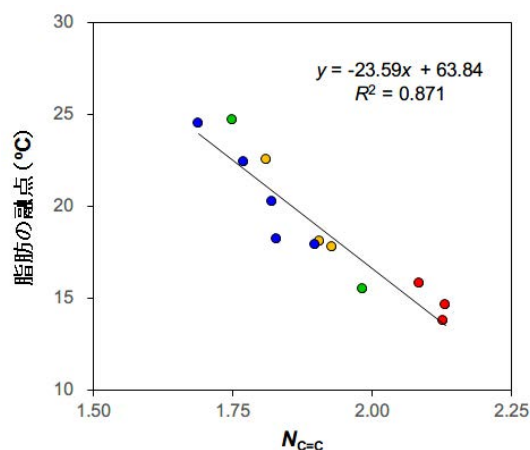


図 4. $N_{C=C}$ 値と脂肪融点の相関

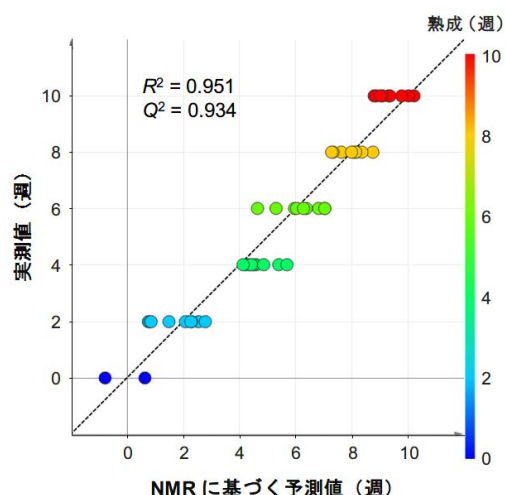


図5．熟成期間の異なる和牛肉重水抽出液の
OPLS 回帰分析

構築した OPLS 回帰モデルに寄与する成分を S プロットで解析し、ロイシン、イソロイシン、バリン、アラニン、酢酸が熟成の進行度と強い正の相関を示した。一方、熟成の進行度と強い負の相関を認めた成分は、クレアチン、乳酸、カルニチンであった。また、相関係数が最も高いロイシンとクレアチンの濃度比は熟成週数と強い相関 ($R^2 = 0.844$) を示すことが明らかとなった (図 6) [5]。

ロイシン (Leu) を含む比を用いた長期熟成 (Long-term aging) 評価式として、我々は式 2 で示す値を L 値と名付けた。

$$L = [\text{Leu}] / [\text{Cr}] \quad (\text{式 2})$$

これまでに生肉の鮮度の指標として核酸の割合から算出される K 値が利用されているが、熟成

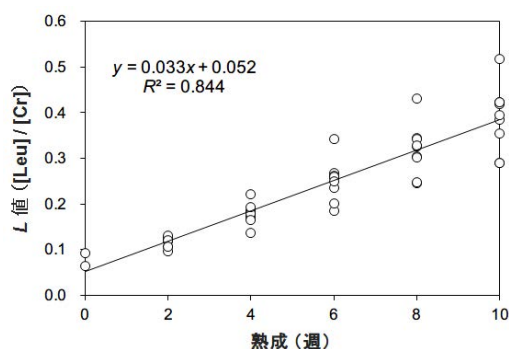


図6． L 値と熟成期間の相関

2 週から 10 週までで K 値はほとんど変化しなかった。したがって、牛肉の熟成においては新たに導出した L 値が有効な指標であると考えられる。

本研究は、和牛肉の脂質成分と赤身に由来する水溶性成分を抽出するための簡便な方法を確認し、これまで異なる分析法が適用されていた、和牛肉の肉質評価の複数指標 ($N_{C=C}$ 値 (脂肪の融点)、pH 値、 K 値) を ^1H NMR スペクトルから一度に得られることを明らかにした。また、熟成の進行度を評価する新たな指標として L 値を導出した。これらの指標を得ることができる NMR メタボロミクスは、不飽和脂肪酸などの脂肪の質を改良する育種・肥育技術や赤身の肉質を改良する熟成法などを迅速評価することに応用が期待される。

(文責：宮川 拓也、田之倉 優)

- [1] 松石昌典, 西邑隆徳, 山本克博, 肉の機能と科学 (2015)
- [2] 石谷孝佑, 食品と熟成 (2008)
- [3] F.Hu, K.Furihata, M.Ito-Ishida, S.Kaminogawa, and M.Tanokura, J. Agric. Food. Chem. **52**, 4969 (2004).
- [4] F.Wei, K.Furihata, T.Miyakawa, and M.Tanokura, Food Chem. **152**, 363 (2014)
- [5] Y.Kodani, T.Miyakawa, T.Komatsu, and M.Tanokura, Sci. Rep. **7**, 1297 (2017)
- [6] K.Shima, N.Yamada, E.Suzuki, and T.Harada, J. Agric. Food Chem. **46**, 1465 (1998)
- [7] T.Saito, K.Arai, and M.Matsuyoshi, Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. **24**, 749 (1959)
- [8] K.Michikawa, T.Ohno, K.Watanabe, K.Yamaguchi, and S.Konosu, J. Jap. Soc. Food Sci. Technol. **42**, 1019 (1995)
- [9] M.Tanokura, and K.Yamada, FEBS Lett. **171**, 165 (1984)
- [10] N.F.Gault, Meat Sci. **15**, 15 (1985)

シアノ架橋型錯体における磁気機能性

金属錯体は設計性が高く、金属イオンや有機配位子の選択により、様々な機能性を実現することが可能である。中でも、シアノ架橋型金属錯体は、シアノ基を介した磁性金属イオン間に比較的大きな超交換相互作用が働くため、機能と磁気特性のカップリング効果の発現が期待できる。このような観点から当研究室では、これまでに光応答性、イオン伝導性、スピン転移現象、などを示す強磁性錯体を報告してきた[1-4]。特に、コバルトイオンとオクタシアノタングステン酸イオンを組み合わせたシアノ架橋金属錯体においては、電荷移動誘起スピン転移現象による相転移現象や光応答磁性を見出している。これまでに報告してきた系では、室温において Co^{II} (高スピン(HS), $S=3/2$)- W^{V} ($S=1/2$)の電子状態をとるが、温度を下げると Co から W への電子移動と、Co のスピン転移が起こり、 Co^{III} (低スピン(LS), $S=0$)- W^{IV} ($S=0$)となる[5-7]。本研究では、コバルトとオクタシアノタングステンを組み合わせた系において室温で Co^{III} (LS, $S=0$)、 W^{IV} ($S=0$)の電子状態を有する化合物(H_5O_2^+)[Co(4-bromopyridine)₂{W(CN)₈}]を初めて見出し、低温で光応答磁性を観測した。また、第一原理計算から光学遷移に関する考察を行い、電荷移動誘起スピン転移現象に関する知見を得た[8]。

目的化合物は $\text{Na}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4-ブロモピリジン塩酸塩を反応させることにより得られた。放射光を用いた単結晶構造解析結果から、本化合物は空間群 $P2_1/c$ 、格子定数は $a = 13.0471(10) \text{ \AA}$, $b = 13.5910(10) \text{ \AA}$, $c = 14.6790(10) \text{ \AA}$, $\beta = 106.3410(10)^\circ$ であることがわかった。非対称単位は1つのコバルトイオン、1つのオクタシアノタングステン、2つの4-ブロモピリジン分子、そしてオキソニウムカチオン1つから構成されてい

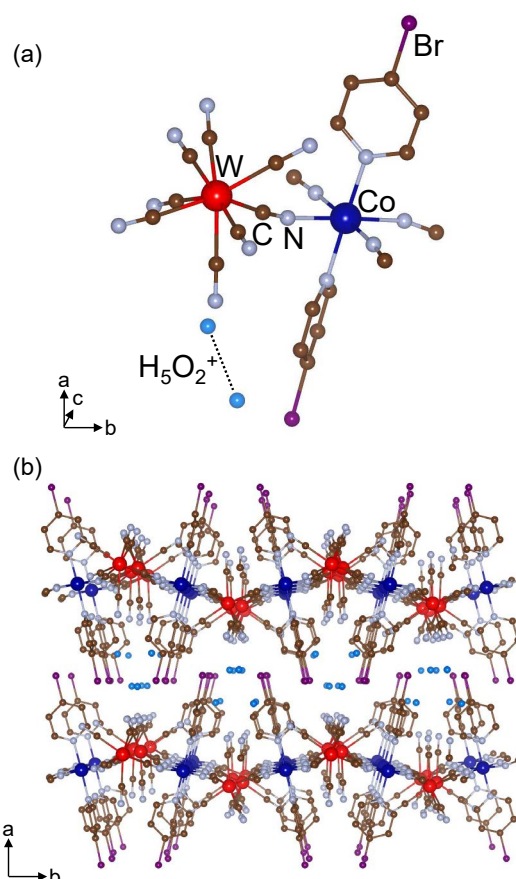


図 1. 本化合物の結晶構造. (a) 金属イオン周りの配位構造. (b) c 軸方向から投影した 3 次元ネットワーク構造.

た(図 1a)。コバルトサイトの配位環境は六配位八面体型であり、2つのアキシアルサイトは4-ブロモピリジンの N 原子、4つのエクソリアルサイトはオクタシアノタングステンの N 原子によって占められていた。2つの4-ブロモピリジン分子の二面角はほぼ 90° となっていた。Co-N の平均結合長は $1.92 \text{ \AA}$ となっており、Co が三価の低スピン状態をとっていることが示唆された。

一方、タングステンサイトの配位構造はスクエアアンチプリズム型となっており、W に配位した

8つのCN基のうち4つがCoと架橋し、残りの4つは非架橋となっていた。CN基により架橋されたCoおよびWイオンは、*bc*平面上に二次元層状構造を形成し、オキソニウムカチオンの H_5O_2^+ が層間に挿入されていた(図1b)。4つの非架橋のCN基とオキソニウムカチオンの間には水素結合が存在していた。単結晶の顕微紫外可視吸収スペクトルの測定結果から、700 nm付近に、光学吸収が存在することが示唆された。磁化測定を行った結果、本化合物の磁化率温度積($\chi_M T$)は2 Kから390 Kの間でほぼゼロとなっており、この温度領域で電子状態が $\text{Co}_{\text{LS}}^{\text{III}}(S=0)\text{-W}^{\text{IV}}(S=0)$ となっていることが示唆された。熱重量測定の結果、本化合物は390 Kまでは重量の変化を示さず、 H_5O_2^+ とCN基間の水素結合により水分子の脱離が抑制されていると考えられる。このように、2 Kから390 Kの広範囲な温度領域で $\text{Co}_{\text{LS}}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ の電子状態をとる化合物は初めての報告である。広範囲な温度領域で $\text{Co}_{\text{LS}}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ の電子状態が安定化した原因を理解するために、 $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-/3-}$ の酸化還元電位のpH依存性の測定を行った。サイクリックボルタンメトリの測定結果から、pHが低下すると $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-/3-}$ の酸化還元電位が上昇することがわかり、酸性条件において $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ がより安定化することが示唆された。従って、 $(\text{H}_5\text{O}_2^+)[\text{Co}(\text{4-bromopyridine})_2\{\text{W}(\text{CN})_8\}]$ では、オキソニウムイオンによって $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ が安定化し、 $\text{Co}_{\text{LS}}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ の電子状態を390 Kまで保ったと考えられる。

続いて、 $(\text{H}_5\text{O}_2^+)[\text{Co}(\text{4-bromopyridine})_2\{\text{W}(\text{CN})_8\}]$ の光学遷移に関して解明するために、本化合物の第一原理計算を、VASPプログラムを用いて行った。周期構造の計算は、単結晶X線解析により得られた結晶構造を使用した。バンド構造と状態密度図から、フェルミエネルギー直下の価電子帯上端の軌道は、主に W^{IV} とNから構成されていたのに対し、フェルミエネルギー直上の伝導帯下端の軌道は、主に Co^{III} とNの寄与であった(図2)。また、計算された光学スペクトルは、実験により得られた紫外可視吸収スペクトルをよく再現した(図3)。

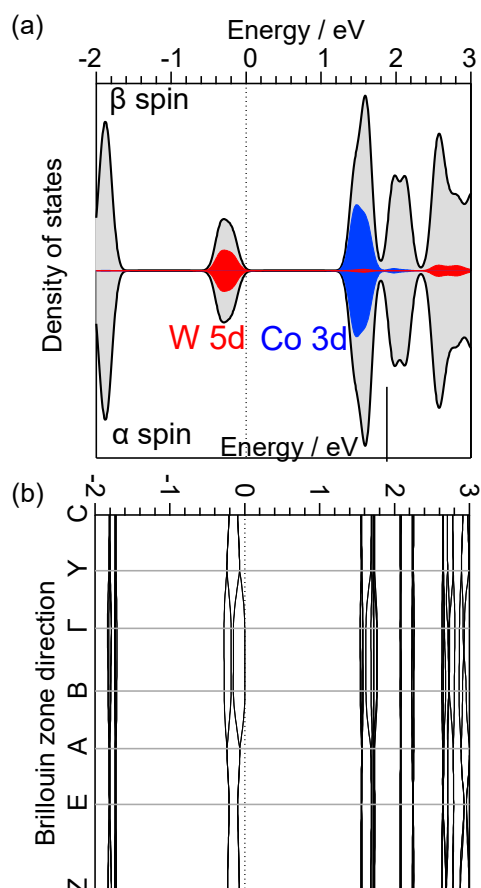


図2. (a) 第一原理計算より得られた状態密度図、(b) バンド分散。

最低エネルギーの遷移は、主に W^{IV} の d_{z^2} 軌道とN原子のp軌道からなる価電子バンドから、 Co^{III} とN原子のsp軌道から主に構成される伝導バンドへの遷移であった(図4)。Bader電荷解析の結果、価電子帯における電荷密度分布はCo 0%、W 63%、N 36%、およびC 0%、伝導帯はCo 63%、W 1%、N 29%、およびC 5%であることが判った。このことから、最低エネルギーの遷移は、 W^{IV} から Co^{III} への電荷移動遷移であることが示唆された。また、両方のバンドにおけるN原子の寄与が比較的大きいことから、この遷移においてN原子が関わっていると考えられる。実際に、p軌道とsp軌道のパリティが異なるため遷移許容となり、電荷移動過程が促進されることになる。従って、本化合物の電荷移動が架橋CN基の軌道を介して起こることが示唆された。なお、 Co^{III} が寄与する価電子バンドは-3.5 eVに位置しているため、 Co^{III} のd-d遷移

は可視光領域には観測されないと考えられるため、可視光を照射しても Co^{III} の d-d 遷移は励起されないと考えられる。

本化合物における光応答性の検討を 4 K において行った。本化合物には W^{IV} から Co^{III} への電荷移動遷移が 700 nm 付近に存在することから、785 nm

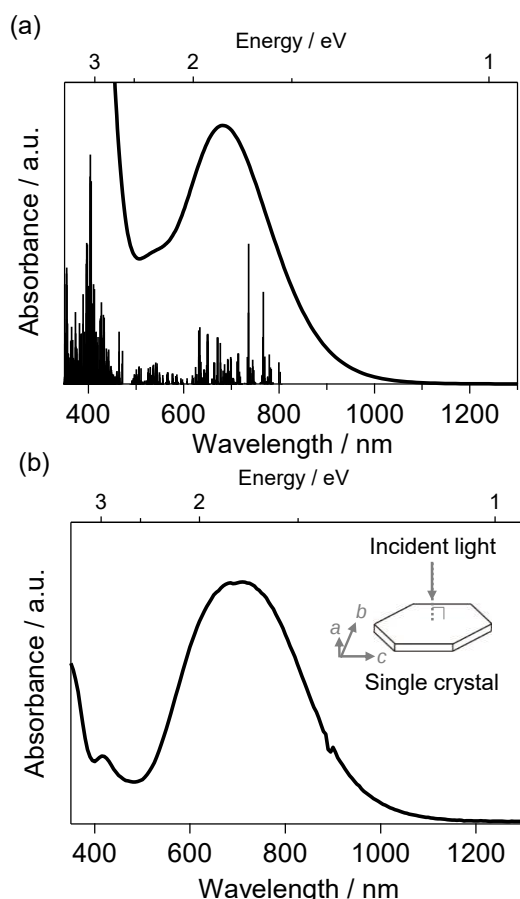


図 3. (a) 第一原理計算より得られた光学スペクトル. (b) 実測の紫外可視吸収スペクトル.

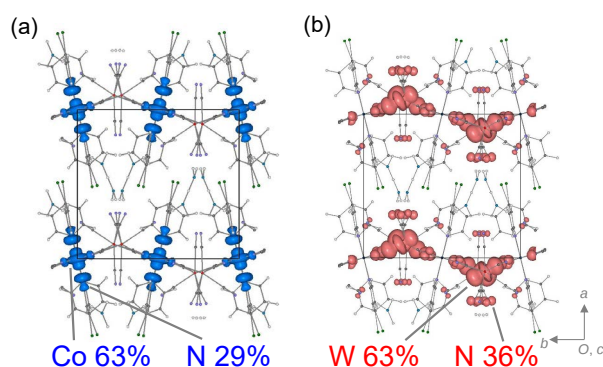


図 4. (a) 伝導帯の下端の軌道の電荷密度図、および、(b) 価電子帯の上端の軌道の電荷密度

の連続光(240 mW cm^{-2})を粉末状のサンプルに照射した。UV-vis スペクトルの測定を行った結果、700 nm 付近の吸収が減少し、540 nm 付近の吸収が増大した。これまでの知見より、540 nm 付近の吸収は Co^{II} から W^{V} への電荷移動遷移に対応することが判り、光照射により $\text{Co}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ から $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ へ電荷移動相転移が誘起されたことが示唆された。

そして、光磁気効果の検討を行った。785 nm の光を 3 K において照射した結果、自発磁化が発現した。磁化温度曲線を測定した結果、磁気相転移温度は 27 K であった(図 5)。磁化磁場曲線の測定の結果、2 K における保磁力は 2000 Oe であった。 Co^{II} が低温においては基底のクラマース二重項のみ占有することを考慮すると、 $\text{W}^{\text{V}}(S=1/2, g=2)$ と $\text{Co}^{\text{II}}(S=1/2, g=13/3)$ の間に強磁性的な超交換相互作用が働いたときの飽和磁化計算値は $3.2 \mu_{\text{B}}$ となり、この値は実測の飽和磁化値 $3.0 \mu_{\text{B}}$ とよく一致する。80 K まで温度を上げる熱処理を行うことにより、光照射前の状態に緩和し、再び光照射することで繰り返し光磁気効果が観測されることがわかった。

光照射後の結晶構造の決定のために、13 K において光照射後の粉末 X 線回折パターンを測定を行った。光照射後の X 線回折パターンの Rietveld 解析の結果、光誘起相が空間群 $P2_1/c$ に属し、格子定数が $a = 13.193(10) \text{ \AA}$, $b = 13.949(11) \text{ \AA}$, $c = 15.040(12) \text{ \AA}$, $\beta = 107.35(9)^\circ$ であることが判った。

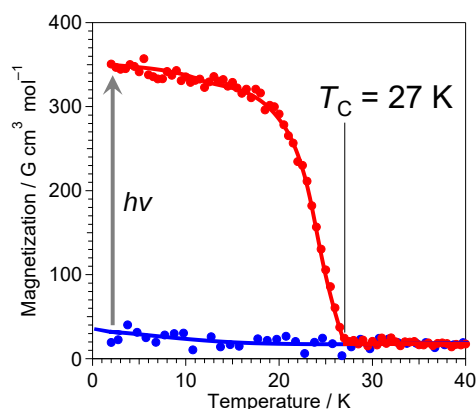


図 5. 光照射前(青丸)および光照射後(赤丸)の磁化温度曲線.

光誘起相の2次元レイヤーの格子定数は、光照射前と比べて約3%大きくなっていることが判明した。光誘起相のCo-Nの平均結合距離は2.05 Åとなっており、光照射前の1.91 Åと比べて長くなっていた。これらの結果は、Coイオンの価数が+3から+2に変化したことを示唆している。60 Kまでの熱処理により、光照射前のX線回折パターンに戻った。

これらの結果から、本化合物における光誘起相転移は、次に示すような電荷移動誘起スピン転移現象に基づくと考えられる。まず、光照射により金属間電荷移動が起こり、 $\text{Co}_{\text{LS}}^{\text{III}}(S=0)\text{-W}^{\text{IV}}(S=0)$ から $\text{Co}_{\text{LS}}^{\text{II}}(S=1/2)\text{-W}^{\text{V}}(S=1/2)$ へと変化する。そして、Coスピン転移現象が起こり、 $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}(S=3/2)\text{-W}^{\text{V}}(S=1/2)$ へと変化する。磁気相転移温度以下では、CN基を介した $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}(S=3/2)$ と $\text{W}^{\text{V}}(S=1/2)$ の間の超交換相互作用により、自発磁化が生じる。

以上のように、本研究では、2 Kから390 Kの広範囲な温度領域で $\text{Co}_{\text{LS}}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ の電子状態をとる化合物を合成し、その成因がプロトンを含むオキソニウムイオンが $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ を安定化することによることを明らかにした。また、第一原理計算により光学遷移の由来が電荷移動遷移であることを示し、実際の光照射により光誘起相転移を観測した。光照射後の磁気相転移温度は27 K、保磁力は2000 Oeであり、光照射後の結晶構造を初めて明らかにした。

- [5] Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9240 (2003).
- [6] S. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5320 (2006).
- [7] N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, and S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2089 (2012).
- [8] Y. Miyamoto, T. Nasu, N. Ozaki, Y. Umetsu, H. Tokoro, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, *Dalton Trans.* **45**, 19249 (2016).

-
- [1] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro, *Nature Photonics* **8** 65 (2014).
 - [2] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, and H. Tokoro, *Nature Chemistry* **3** 564 (2011).
 - [3] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6620 (2010).
 - [4] S. Chorazy, J. Stanek, W. Nogas, A. Majcher, M. Rams, M. Koziel, E. Juszynska-Galazka, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, and R. Podgajny, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1635 (2016).

High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb

Fe を多量に添加した強磁性半導体(Ga,Fe)Sb における高温強磁性

1. Introduction

Carrier-induced ferromagnetic semiconductors (FMSs) are promising materials for future spintronic devices since they exhibit both properties of semiconductors and magnetic materials [1–4]. For applications to realistic devices, the Curie temperature (T_C) of FMSs is required to be higher than room temperature. So far, however, the maximum T_C of well-studied Mn-doped FMSs, such as (In,Mn)As (90 K) and (Ga,Mn)As (200 K), is still much lower than room temperature despite intensive and long efforts [5,6]. The realization of room-temperature ferromagnetism in Mn-doped FMSs remains a challenge.

Recently, we have successfully grown a new p-type Fe-doped FMS (Ga_{1-x}Fe_x)Sb ($x = 3.9 - 20\%$) thin films by low-temperature molecular beam epitaxy (LT-MBE) [7,8]. (Ga,Fe)Sb is a FMS with zinc-blende-type crystal structure, whose intrinsic ferromagnetism was confirmed by various characterizations including magnetic circular dichroism (MCD) spectroscopy, anomalous Hall effect (AHE), and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry measurements. We also showed that T_C of (Ga,Fe)Sb followed the relation $T_C \propto xp^{1/3}$ as expected in a carrier-induced FMS. Remarkably, T_C of (Ga_{1-x}Fe_x)Sb keeps increasing as x increases and reaches 230 K at $x = 20\%$ as shown in Fig. 1(a), which is the highest T_C value reported in III-V FMSs so far [8]. Since no saturation of T_C with increasing x is observed, we expect that even higher T_C can be realized by further increasing x . By extrapolating the T_C - x trend in Fig. 1(a), we expect that T_C reaches room temperature (300 K) at $x = 23\%$ and 340 K at $x = 25\%$.

The advantage of (Ga,Fe)Sb comparing with (Ga,Mn)As may be understood by considering the change of the lattice constant as a function of x . Figure 1(b) shows the (Ga_{1-x}Fe_x)Sb lattice constant $a_{(\text{Ga,Fe})\text{Sb}}$ vs. Fe concentration x (red circles) and its best linear fit (red-dashed line) [7]. For comparison, the (Ga_{1-x}Mn_x)As lattice constant $a_{(\text{Ga,Mn})\text{As}}$ vs. Mn concentration x (blue circles) and its best linear fit (blue-dashed line) is also shown in the same figure [2]. One can see that the change of $a_{(\text{Ga,Fe})\text{Sb}}$ with increasing x is about a half of that of (Ga,Mn)As. This suggests that heavy doping of Fe in GaSb is much easier than heavy doping of Mn in GaAs without degradation of the crystal structure and quality.

In this letter, we have grown and investigated heavily Fe-doped (Ga_{1-x}Fe_x)Sb thin films with $x = 23\%$ and 25% to realize high-temperature ferromagnetism. The studied (Ga_{1-x}Fe_x)Sb samples were grown on semi-insulating GaAs(001) substrates by LT-MBE.

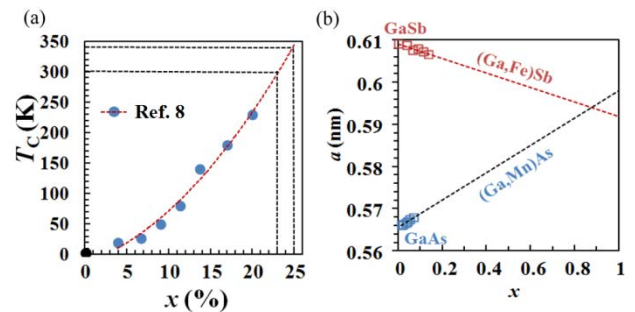


Fig. 1 (a) Curie temperature T_C vs. Fe concentration x of (Ga_{1-x}Fe_x)Sb (Ref. 8). (b) x -dependence of the lattice constant of (Ga_{1-x}Fe_x)Sb (red circles) (Ref. 8) and (Ga_{1-x}Mn_x)As (blue circles) (Ref. 2).

2. Experiment

Figure 2(a) shows the schematic structure of our samples. First, a 50 nm-thick GaAs buffer layer was grown at a substrate temperature (T_S) of 550°C. Then, a 10 nm-thick AlAs layer was grown at the same T_S . After that, T_S was lowered to 470°C, at which a 100 nm-thick AlSb buffer layer was grown to relax the lattice mismatch between (Ga,Fe)Sb and GaAs. Finally, a 10 nm-thick $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ layer and a 5 nm-thick GaSb cap layer were grown at a typical growth rate of 0.5 $\mu\text{m/h}$ at 250°C. Here, the Fe flux was calibrated by secondary ion mass spectroscopy and Rutherford back scattering. The thickness of the $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ layers was reduced to 10 nm to avoid strain built up in the layers during MBE growth.

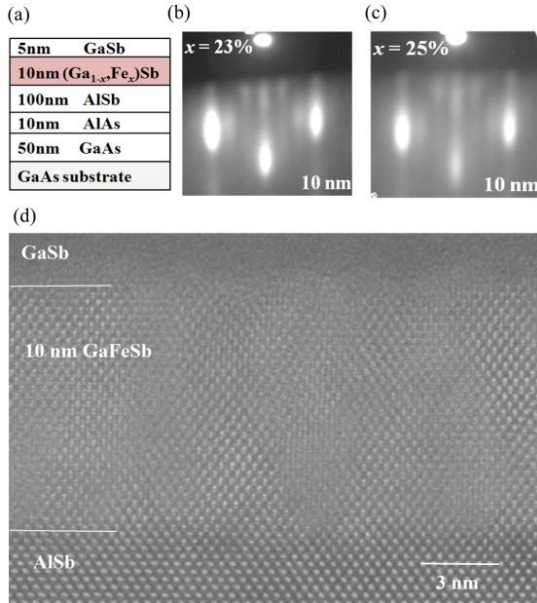


Fig. 2 (a) Schematic sample structure. (b) and (c) RHEED patterns taken along the $[\bar{1}10]$ azimuth after the MBE growth of the $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ layers for samples A and B ($x = 23\%$ and 25% , thickness $d = 10$ nm), respectively. (c) Cross-sectional scanning transmission electron microscopy (STEM) image of the 10 nm-thick $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ layer in sample B ($x = 25\%$). The STEM image indicates that the crystal structure of sample B ($x = 25\%$) is of zinc-blende type.

3. Result

3-1. Crystal structure analysis

Figures 2(b) and 2(c) show the reflection high energy electron diffraction (RHEED) patterns taken along the $[\bar{1}10]$ azimuth of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ layers of samples A and B ($x = 23\%$ and 25% , respectively) after the MBE growth. The RHEED patterns of $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ were streaky with surface reconstruction of (1×3) , which is similar to those of GaSb. This suggests that these $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ layers grown by LT-MBE maintain the zinc-blende crystal structure of the host semiconductor and have a nearly atomically smooth surface. Figure 2(d) shows the scanning transmission electron microscopy (STEM) lattice image of the representative sample B ($x = 25\%$) projected along the $[110]$ axis. The $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ / GaSb cap and $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ / AlSb buffer interfaces are nearly atomically smooth, which is in good agreement with the in-situ RHEED observation. The STEM image indicates that the crystal structure of the $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ layer is of zinc-blende-type and there is no detectable precipitation of other types of crystal structure.

3-2. Magneto-optical properties.

In order to prove the intrinsic ferromagnetism, we investigate the magneto-optical properties of the $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ thin films by MCD spectroscopy in a reflection configuration. Figures 3(a) and 3(b) show the MCD spectra of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ samples A and B ($x = 23\%$ and 25%) at 5 K and 300 K, respectively, with a magnetic field of 1 T applied perpendicular to the film plane. As a reference, the MCD spectrum of an undoped GaSb with very small MCD intensity is also shown in Fig. 3(a). The MCD spectra of samples A and B show a strongly enhanced peak at E_1 (2.2 eV) corresponding to the optical critical point energy of the GaSb band structure [9]. These spectra are very similar to those of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ samples with lower x [7,8]. In addition, we see no broad background, which would be observed

if metallic Fe or Fe-related precipitates exist. Thus, this result indicates that the band structure of the heavily Fe-doped (Ga,Fe)Sb samples is of zinc-blende-type and is consistent with the crystal structure observed in the STEM image.

In order to characterize the magnetic properties in more details, we analyze MCD intensity vs. magnetic field (MCD- H) characteristics measured at different

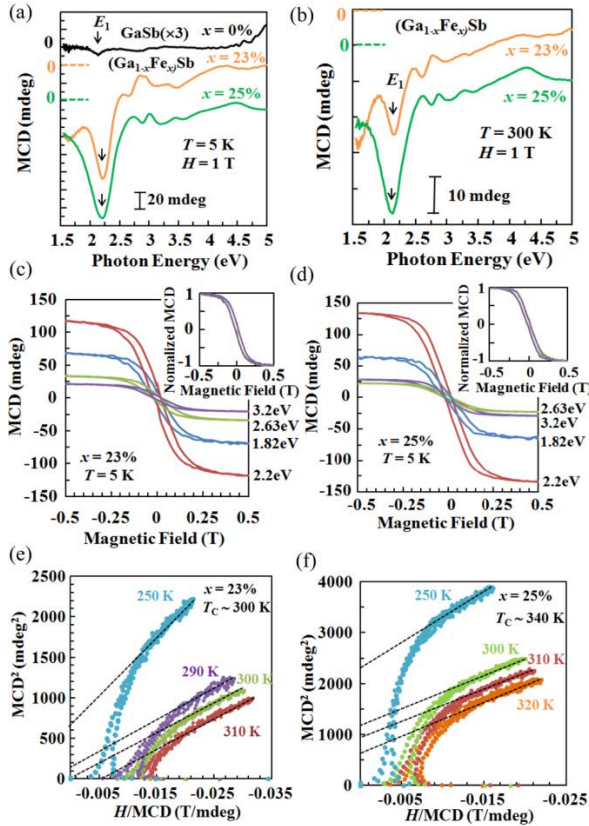


Fig. 3 (a) and (b) Reflection MCD spectra measured at 5 K and 300 K under a magnetic field of 1 T applied perpendicular to the film plane for (Ga_{1-x}Fe_x)Sb samples A ($x = 23\%$) and B (25%). The MCD spectrum of a reference undoped GaSb sample is also shown in (a). (c) and (d) MCD- H characteristics measured at various photon energies at 5 K of samples A and B, respectively. The insets show normalized MCD- H characteristics by the MCD intensity at 0.5 T. (e) and (f) Arrott plots of the MCD- H characteristics measured at different temperatures of sample A ($x = 23\%$) and B (25%), respectively.

photon energies. The main graphs of Figs. 3(c) and (d) show the MCD- H characteristics of samples A and B, measured at 5 K at several photon energies (1.82, 2.2, 2.63, and 3.2 eV). Clear hysteresis curves were observed at all the photon energies, demonstrating the presence of ferromagnetic order. The insets show the normalized MCD- H curves by their MCD intensity at 0.5 T, which agree well with each other. This result indicates a single phase ferromagnetism in (Ga,Fe)Sb thin films.

Next, we estimate T_C of our samples by using the Arrott plots of the MCD- H characteristics measured at different temperatures, as shown in Figs. 3(e) and 3(f) (here, we cannot obtain the Arrott plots at $T > 320$ K due to the limitation of our MCD measurement system). T_C is found to be 300 K for sample A ($x = 23\%$), and 340 K for sample B ($x = 25\%$). The observed T_C values are consistent with those extrapolated from the T_C vs. x relation (see Fig. 1(a)), implying that the ferromagnetism of samples A and B has the same trend and origin as those of (Ga_{1-x}Fe_x)Sb with lower Fe concentrations ($x \leq 20\%$). These results indicate that the observed high-temperature ferromagnetism in our heavily Fe-doped samples is intrinsic and comes from the zinc-blende (Ga,Fe)Sb phase.

3-3. Magneto-transport properties

Next, we carried out the magneto-transport measurements on these samples by using patterned Hall bars (length 200 μm , width 50 μm). The color curves in Figs. 4(a) and 4 (b) show Hall resistance vs. magnetic field ($R_{\text{Hall}}-H$) characteristics of samples A and B measured at 5 K and 300 K, respectively. One can see that the $R_{\text{Hall}}-H$ characteristics of these samples are dominated by the anomalous Hall effect and show clear hysteresis at 5 K. For comparison, the black curves in Figs. 4(a) and 4(b) show the normalized MCD- H characteristics of the same samples. The shape of the $R_{\text{Hall}}-H$ curves perfectly agree with the MCD- H

characteristics. Moreover, we see clear hysteresis in $R_{\text{Hall}}-H$ characteristics of sample B even at 300 K (see Fig. 4(b)), which is in good agreement with the MCD- H characteristic at 300 K. These results support intrinsic ferromagnetism in our samples.

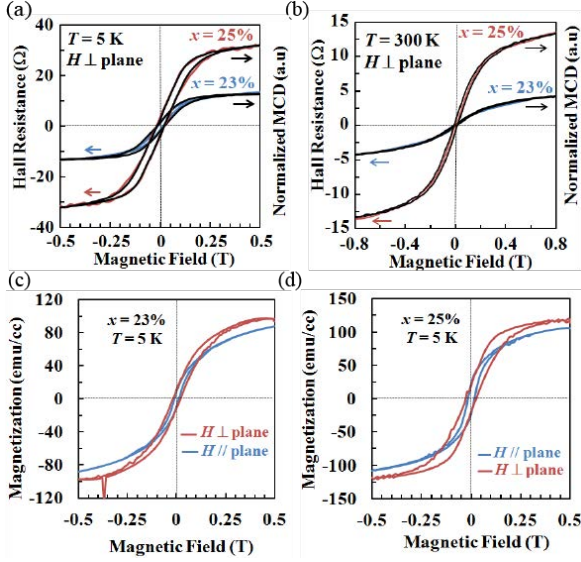


Fig. 4 (a) and (b) Hall resistance vs. magnetic field ($R_{\text{Hall}}-H$) of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ samples A ($x = 23\%$) and B (25%) measured at 5 K and 300 K (color curves), respectively. For comparison, the normalized MCD- H characteristics at the same temperatures are also shown (black curves). (c) and (d) Magnetization curves ($M-H$) of sample A ($x = 23\%$) and B (25%) measured at 5 K when the magnetic field was applied in plane along the $[110]$ axis (blue curve) and perpendicular to the plane (red curve).

3-3. Magnetization

In order to further investigate the magnetization (M) in samples A ($x = 23\%$) and B (25%), we measured the $M-H$ curves of these samples at 5 K with a magnetic field applied in the film plane along the $[110]$ axis and the perpendicular to the film plane along the $[001]$ axis. As shown in Figs. 4(c) and 4(d), perpendicular magnetization saturates at around 0.3 T, while the in-plane magnetization saturates at around 0.5 T.

Furthermore, the coercive force of the perpendicular $M-H$ curves is larger than that in-plane. This suggests that the perpendicular axis is the easy axis of magnetization, which is similar to the $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ thin films with lower Fe concentrations ($x \leq 20\%$) [8].

4. Conclusion

In summary, we have grown $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ thin films with high Fe concentrations ($x = 23\%$ and 25%). STEM and MCD spectroscopy characterizations indicate that $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ maintains the zinc-blende crystal structure. High T_C (340 K) was observed in $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ with $x = 25\%$. The anomalous Hall effect and MCD- H characteristics indicate that the high-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ thin films is intrinsic and originates from the zinc-blende $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$. Our result indicates that $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ is a promising FMS material which may be used for semiconductor spintronics devices operating at room temperature.

References

- [1] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989).
- [2] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
- [3] T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya, and Y. Otuka, J. Cryst. Growth **175-176**, 1063 (1997).
- [4] M. Tanaka, S. Ohya and P. N. Hai, Appl. Phys. Rev. **1**, 011102 (2014).
- [5] T. Schallenberg and H. Munekata, Appl. Phys. Lett. **89**, 042507 (2006).
- [6] L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, and S. von Molnar, Nano Lett. **11**, 2584 (2011).
- [7] N. T. Tu, P. N. Hai, L. D. Anh and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **105**, 132402 (2014).
- [8] N. T. Tu, P. N. Hai, L. D. Anh and M. Tanaka, Phys. Rev. B **92**, 144403 (2015).
- [9] R. R. L. Zucca, Y. R. Shen, Phys. Rev. B. **1**, 2668 (1970).

強磁性半導体 GeFe を利用した磁気トンネル接合

1. 背景

革新的な半導体デバイスとして、電子が持つ電荷に加えてスピンを利用したデバイスを開発することを目指す研究分野は、半導体スピントロニクスと呼ばれている。強磁性半導体は、半導体スピントロニクス材料として期待されている材料のひとつである。強磁性半導体は、半導体に磁性不純物をドーピングすることにより、半導体の性質を保ちながらも、単一の強磁性を示す非常にユニークな材料である。IV 族半導体をベースにした強磁性半導体としては、Ge に Fe を数%~十数%ドーピングした $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ (GeFe)の研究が行われてきている[1,2]。GeFe は、IV 族半導体である Si や Ge 上にエピタキシャルに成長することができ、また B のドーピングにより抵抗率を大きく変調できることが分かっており、Si、Ge 上でスピン注入/検出デバイスへの応用が期待されている[3,4]。一方、こうした応用のためには、トンネル伝導に寄与するキャリアがスピン偏極している必要がある。キャリアのスピン偏極とは、フェルミレベルにおける状態密度が、磁化に平行なスピンを持つキャリアと反平行なスピンを持つキャリアとで異なっている状態のことである。GeFe においては、今までは、キャリアのスピン偏極を確認したという研究報告例はなかった。

2. 原理

2-1. トンネル磁気抵抗効果(TMR : Tunneling Magneto Resistance)

トンネル磁気抵抗効果 (TMR; Tunneling Magneto Resistance) は、2つの強磁性体とそれらの間の薄い絶縁膜によって形成される磁気トンネル

接合 (MTJ : Magnetic Tunnel Junction) において、強磁性体同士の磁化の相対的な向きでトンネル抵抗が大きく変化する現象である。この現象は、強磁性体におけるキャリアのスピン偏極によって生じる現象で、ハードディスクドライブの磁気ヘッドなどに応用されている。

2-2. トンネル障壁材料 MgO におけるスピントルター効果

単結晶 MgO は、MTJ 素子のトンネル障壁材料として良く利用されている。Fe などとエピタキシャルな界面を作製することが可能で、それらの強磁性金属薄膜中の 100%スピン偏極したバンド (Δ_1 バンド)を選択的にトンネルさせることが可能である[4,5]。そのため、高い TMR 比が得られる。

3. 目的

本研究では、Fe/MgO/GeFe からなる MTJ 素子を作製し、IV 族強磁性半導体を用いた MTJ において TMR を観測することを目指とした。TMR の観測は、GeFe においてキャリアがスピン偏極していることの証明ともなり、GeFe がスピン注入/検出源として利用できる可能性を示している。

4. 実験

$p^+\text{Ge}(001)$ 基板を洗浄したのち、分子線エピタキシー法によりその上に薄膜成長を行った。図 1 (a) に示すように、サンプル構造は Fe (18 nm) / MgO (d nm) / $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ (60 nm) / Ge:B (85 nm) / $p^+\text{Ge}(001)$ 基板である。Ge:B 層はバッファ層であり、ホール濃度は $4.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。GeFe の Fe 濃度 (x) は 6.5 %で、成長中の基板温度は 240°C である。

MgO の成長中にメインシャッターを動かすことで、ひとつの基板上で MgO 層の膜厚を 3 nm から 9 nm まで変化させた。また、各層の結晶性は、高速電子線回折 (RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction)、透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscopy) によって確認した。図 1(b) に各層のエピタキシャル関係を示してある。成長後の試料を取り出し、100 nm 程度の Al 膜厚を蒸着した後、フォトリソグラフィと Ar イオンミリングによって、一辺 700 μm の正方形型のメサ構造を作製した。この試料について、3.5 K において、抵抗の膜厚依存性とバイアス依存性を調べた。次に、低温における磁気抵抗と、その温度依存性を測定した。さらに、磁化過程から磁気抵抗の形状を計算し、実験的に得られた磁気抵抗効果との比較を行った。

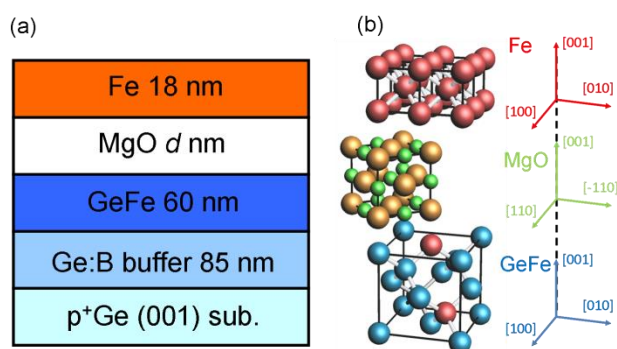


図 1 : (a) 作製したサンプル構造。 (b) サンプルのエピタキシャル関係。

図 2 に、結晶成長中にその場観察して得られた RHEED 像を示す。ここから、Fe/MgO/GeFe の各層が図 1(b) のエピタキシャル関係に従って、成長していることが確認できる。図 3 には、 $x = 6.5 \%$ 、 $d = 4 \text{ nm}$ のサンプルの TEM 画像を示す。MgO 層において、結晶軸のずれや結晶性の悪化した個所が存在するものの、全体としては、Fe/MgO/GeFe 構造がエピタキシャルに成長していることが確認できる。

図 4 に、3.5 K、バイアス電圧 5 mV における、 RA (Resistance Area product : 抵抗と面積の積) の膜厚依存性を示す。この結果から、抵抗が膜厚に対して指数関数的に抵抗が増大していることが確認できる。また、3.5 K における RA のバイアス電圧依存性 (図 5) からは、低バイアスで抵抗が増大する非線形性が確認できる。膜厚依存性、バイアス依存性は共に、典型的なトンネル抵抗の特徴を示していると言える。また室温においては、抵抗がメサの面積に対して系統的に変化していることも確認されている。これらの結果から、MgO がトンネル障壁として機能していると考えられる。一方、 RA の膜厚依存性から、WKB 法によってバリアハイト V_b と電子の有効質量 m^* の積を見積もると、 $V_b m^* = 0.035 m_0 (\text{eV} \cdot \text{kg})$ となる。ここで m_0 は、自由電子の質量である。この値は Fe/MgO/Fe 構造で同様に計算された値 ($0.4 m_0$ [7]) に比べて小さい値となっている。MgO 中の酸素欠損や、図 3 にみられるような MgO 層中のアモルファスの個所などが影響している可能性が挙げられる。

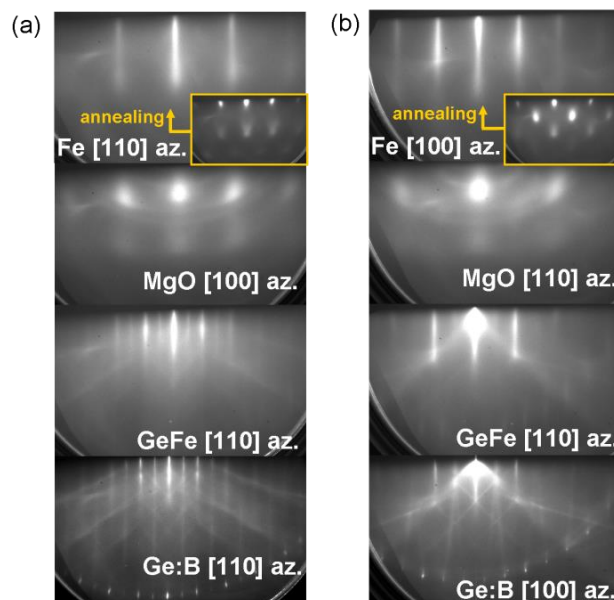


図 2 : (a) Ge[110]方向からの RHEED 像。 (b) Ge[100]方向からの RHEED 像。Fe 層は成長後スポット状になり、アニールによってストリーク状に回復している。

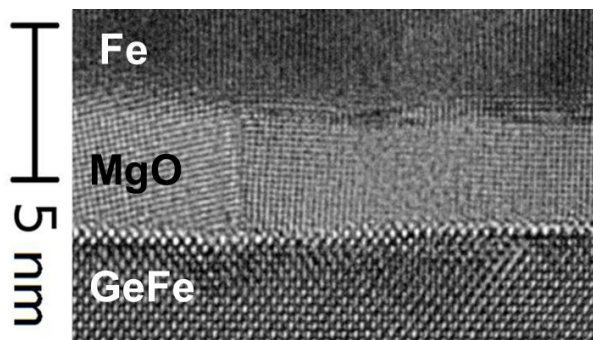


図3：試料のTEM像。観測方向はGe基板の試料[110]方向

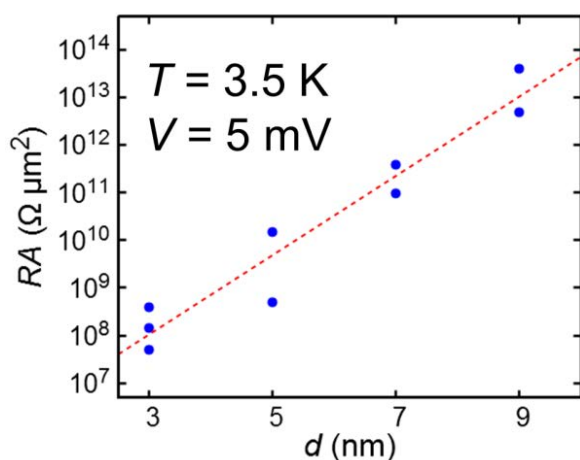


図4：RAのMgO膜厚(d)依存性。

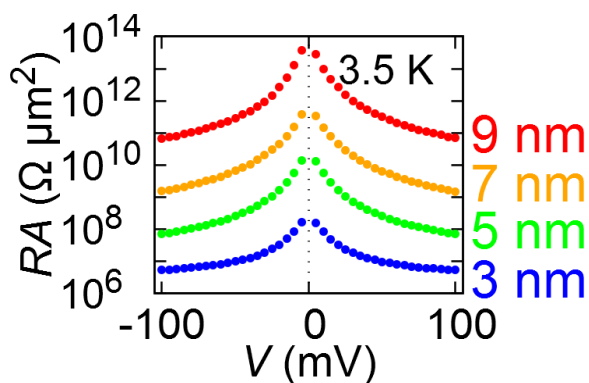


図5：各MgO膜厚(d)の素子におけるRAのバイアス電圧依存性。

図6に、 $d = 3$ nmの素子について、3.5 K、バイアス 50 mV、磁場印加方向 Ge[110]方位の条件で測定した磁気抵抗を示す。 ± 2 mTにおいて、Feの磁化反転を反映していると考えられる抵抗値の

急峻な上昇がみられる。また、マイナーループ(緑線)では、ゼロ磁場において抵抗が高いまま保持されている。これは強磁性体同士の相対的な磁化方向を反映したTMRに見られる典型的な振る舞いである。図7に、図6と同様の素子において様々な温度で得られた磁気抵抗曲線を示す。温度が上がるほど、磁気抵抗比は小さくなり、曲線のヒステリシスは小さくなっていく様子が確認できる。これは、GeFeのヒステリシスの温度依存性と整合する結果である。

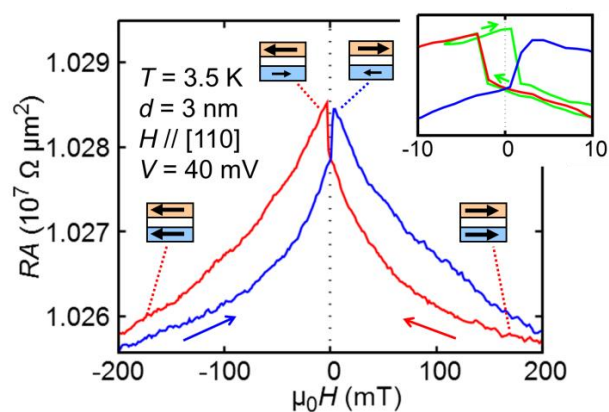


図6：得られた磁気抵抗曲線。赤色の曲線では右から左へ、青色の曲線では左から右へ外部磁場を掃印している。挿入図はゼロ磁場付近の拡大図で、緑色の曲線は、外部磁場を -7 mTで折り返した時のマイナーループを示している。

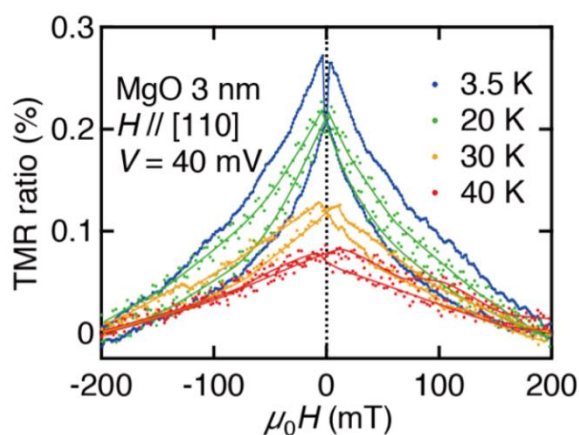


図7：様々な温度における磁気抵抗曲線。縦軸はゼロ磁場における抵抗値で規格化したTMR比。

図 6 の磁気抵抗効果の起源が TMR であることを示すために、磁気抵抗効果の計算を行った。図 8(a)に、GeFe と Fe に対して仮定した磁化曲線を示す。GeFe の磁化曲線には磁気円二色性の測定データを用いており、Fe の磁化曲線には 5 mT の保磁力を持つ矩形のヒステリシスを仮定している。ここで、以下の数式を用いて TMR 比を計算した [8,9]。

$$\text{TMR} = \frac{P_{\text{Fe}}P_{\text{GeFe}}(1 - \cos \theta)}{1 + P_{\text{Fe}}P_{\text{GeFe}} \cos \theta}$$

$P_{\text{Fe}}, P_{\text{GeFe}}$ はそれぞれ Fe と GeFe のスピン偏極率であり、 $P_{\text{Fe}}P_{\text{GeFe}} = 0.5$ を仮定している。 $\cos \theta$ は Fe 層の磁化と GeFe 層の磁化の相対的な角度に相当し、それぞれの飽和磁化を $M_s^{\text{Fe}}, M_s^{\text{GeFe}}$ としたとき、 $\cos \theta = M_s^{\text{Fe}}M_s^{\text{GeFe}} / M_s^{\text{Fe}}M_s^{\text{GeFe}}$ で計算される[9]。計算された磁気抵抗効果(図 8(b))は、実験的に得られた磁気抵抗効果(図 6)の形状を極めて良く再現していることがわかる。

以上の結果より、得られた磁気抵抗は TMR であると結論付けることができる。

5. 結論

Fe/ MgO/ GeFe からなる三層構造のエピタキシャル成長と、その MTJ 素子における TMR の観測に成功した。これは IV 族強磁性体を用いた TMR の初の観測結果であり、GeFe のキャリアのスピン偏極を実証する結果でもある。GeFe におけるキャリアのスピン偏極の存在は、この材料がスピン注入/検出デバイスとして応用可能であることを示している。

(文責：岡本浩平、田中雅明、大矢忍)

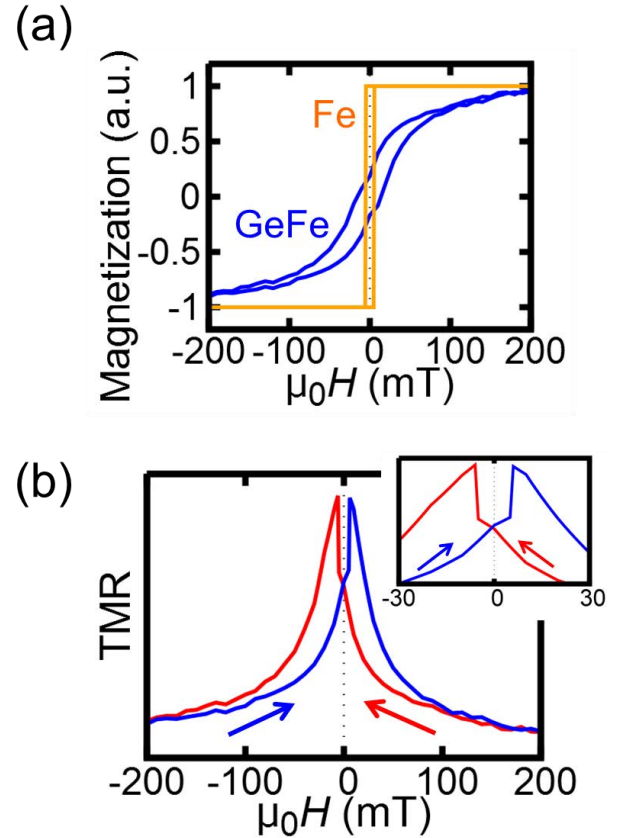


図 8 : (a) GeFe 層と Fe 層において、それぞれ想定される磁化過程。(b) (a)から計算される TMR の形状。インセットは、0 磁場付近の拡大図。

- [1] Y Shuto *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 08D516 (2006).
- [2] Y. K. Wakabayashi *et al.* Phys. Rev. B **90**, 205209 (2014).
- [3] Y. Shuto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7108 (2008).
- [4] Y Ban *et al.*, AIP Adv. **4**, 097108 (2014).
- [5] W. H. Butler *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 054416 (2001).
- [6] J. Mathon *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 220403 (2001).
- [7] S. Yuasa *et al.*, Nat. Mater. **3**, 868 (2004).
- [8] W. Shen *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 014418 (2009).
- [9] M. Julliere, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975)

超伝導転移端センサによる γ 線超精密分光

1. 研究背景

高濃縮ウラン(U)やPu等、軍事転用可能な核物質の厳格な計量管理は、原子力の平和利用を担保するために必要不可欠であり、我が国においても国際社会が許容しうる高精度かつ透明性の高い保障措置を自らが確立することが強く望まれている。特に軍事転用監視の観点からは、Pu、Uの精密な濃度確認はもちろん、Np、Amの代替核物質としての確認、中性子計測を利用し廃液流系のPuをトレースする際に必要となるCm/Pu比などの計測項目において、アクチニド元素の精密な定量分析が必須となる。しかしながら最近では世界的な原子力発電量の増加により、国際原子力機関IAEAの保障措置業務量は増加しており、限られた人的および機器設備環境のリソースで如何に有効な査察を行うかが課題になりつつある。一方、原子力施設は益々自動遠隔操作化が進み、従来の近接して測定し、また員数を確かめるなどの査察関連業務の実施がますます困難になっている。さらにPu粉末や混合酸化物燃料(MOX燃料)を大量に取り扱う施設では、従業員のみでなく査察官の放射線被ばくも考慮する必要が生じている。これらの問題を解決する手段として保障措置のための高度な技術開発の必要性が益々増大しており、査察対象となる核物質の探知・測定技術の精度向上、測定作業の効率化と測定時間の短縮化、査察作業の安全性確保が急務となっている。

核物質の測定法は、核物質から発生する硬X線、 γ 線や中性子線検出を主な手法とする非破壊測定と、化学分析を主とする破壊測定に大別される。破壊測定法におけるアクチニド元素分析では溶媒抽出、沈殿回収等の化学的手法を用いて精密な定

量分析が可能となる。しかしながら、このような化学分析手法は長時間にわたる煩雑かつ危険な作業を要して極めて非効率であり、しかも用いる溶媒等は大量の放射性廃棄物として事後処理を余儀なくされることとなるなど、大きな問題を抱えている。一方、 γ 線測定による非破壊測定法では、NaIシンチレーション検出器やGe半導体検出器を用いて得られた γ 線スペクトルから核物質の組成、定量を行うため、破壊測定法に比べて迅速で、測定効率、作業の安全性に優れている。ただし、既存の放射線スペクトロメータでは最も分光特性に優れるGe半導体検出器を用いてもPuやAm等の核種に起因した γ 線エネルギーピークの分離が不完全であり、正確な核種同定、定量は極めて困難である。

したがって、有効かつ健全な核物質保障措置を堅持するためには、高効率、高精度、高信頼性、リモートモニタリング可能といった、高度な非破壊分析技術の確立が必要であり、それを確実に成し遂げる計測基盤技術として、Ge半導体検出器の検出性能を大きく超える超高エネルギー分解能硬X線 γ 線スペクトロメータを適用した革新的な核種同定分析手法の構築が強く望まれている。このような精密核種同定分析手法は福島第一原子力発電所における事故炉の燃料デブリ調査、計量管理にも威力を発揮し、さらに次世代原子炉における燃焼(核反応)の直接モニタリングをも可能にする等、原子力分野における諸課題の解決と新規技術開拓に大きく貢献するものと考えられる。

本研究では、核物質から発生する硬X線や γ 線を極めて高いエネルギー分解能を有する超伝導転移端センサ(TES: Transition Edge Sensor)により

分析し、プルトニウム(Pu)やマイナーアクチニド全元素を精密に弁別、分析しうる革新的な核種同定分析技術の確立を目指している。TES は放射線入射による温度上昇を超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計により検出する革新的なスペクトロメータであり、原理的には高純度ゲルマニウム半導体検出器に比べて2桁以上優れたエネルギー分解能を実現しうる。我々は、これまでにスズや鉛等の重金属バルク放射線吸収体を超伝導薄膜温度センサ上に搭載したTESの研究を行い、およそ100 mKの極低温にて安定に動作させ、半導体検出器の分光性能を大きく超える優れたエネルギー分解能を達成し、Pu試料の分析や世界で初めてとなるTESを用いた核分裂生成物(FP)の元素、核種同定に成功している。そして、現在、Puのピーク弁別性能のさらなる向上を図るべくTES検出器のより一層の分光特性の向上に取り組んでいる。

2. これまでの研究成果

TESを用いて100 keV領域の γ 線を高効率に検出するには、検出器に入射する γ 線を高効率に吸収、熱化して、その熱を超伝導薄膜温度センサ部に伝達することが必要となる。一方、温度センサを担う超伝導薄膜部では、センサに定電圧バイアスを印加することにより機能する電熱フィードバックを駆使して、超伝導転移領域内にある動作温度において素子内のジュール発熱と検出器外部の系へ逃げる熱量が等しくなるところで平衡状態を維持させる。このようなTES検出器の動作環境を作り出すためには、検出器外部の系と超伝導温度センサ薄膜が熱的に弱い結合を保つことが必要不可欠であり、そのため超伝導薄膜が極薄い窒化シリコンメンブレン上に積膜された構造を採用することにより、超伝導薄膜温度センサ部を熱的に浮かせ、外部との熱コンダクタンスを低減させている。ゆえにこの薄い窒化シリコンメンブレンに支えられた超伝導薄膜温度センサは構造的にかなり弱いと言わざるを得ないが、 γ 線に対して高吸

収効率を有するTESマイクロカロリメータを実現するためには、この強度が弱い超伝導薄膜温度センサ部の上に、さらに重量のかさむ重金属バルクで構成された放射線吸収体を搭載するという、機械強度的には非常に弱く、また不安定な構造が余儀なくされる。

本研究では、イリジウム/金温度センサ薄膜上に金バンプのポスト(台座)を形成し、窒化シリコンメンブレン構造を壊さずに0.5 mm×0.5 mm×0.3 mm以下の小さな重金属バルクの放射線吸収体を摘み、少量のエポキシを用いて、その金バンプポスト上に正確に位置制御しながら搭載、固定する、独自の重金属放射線吸収体と超伝導薄膜センサの結合法を適用した γ 線TESマイクロカロリメータの素子構造を提案し¹⁾、その作製プロセスを確立して、素子作製の歩留まり率を向上させるノウハウを蓄積してきた。試作した γ 線検出用TES素子を顕微鏡で観察した写真の例を図1に示す。本素子では250 μ m角、約100 nm厚の超伝導Ir/Au薄膜が約1 μ m厚のSiNメンブレン上(1.5 mm角)に製膜され、Ir/Au薄膜上には直径約60 μ mのAuバンプ製ポストを介して約0.5 mm角、約0.3 mm厚の重金属製Sn放射線吸収体が搭載されている。試作したTES検出素子をSQUID電流増幅器と接続し希釈冷凍機のコールドステージ上に搭載して、コールドステージ(熱浴)の温度を115 mKにて一定に保ち、TESに定電圧を印加して動作させる。TESを流れる電流はSQUID増幅器チップ上にて磁束に変換され、dc-SQUIDアレイを用いてその磁束変化を検出することにより電流増幅を行い、 γ 線入射に対する信

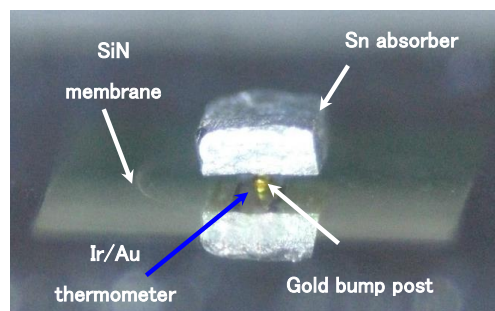


図1：錫バルク吸収体搭載TES検出素子の顕微鏡写真

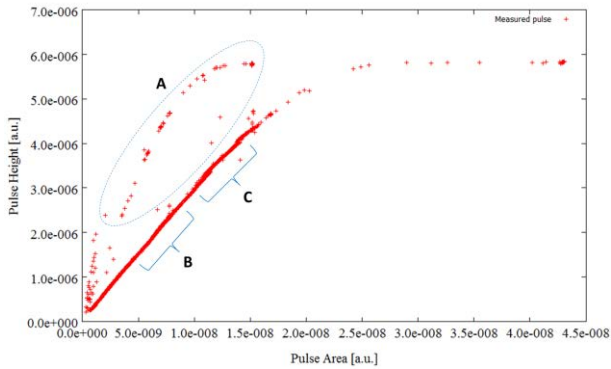


図 2 : ^{241}Am と ^{57}Co 放射線源から得た放射線入射イベントの信号波高値と波形積分値の関係

号応答を計測した。

金バンプ製ポスト γ 線 TES の分光特性を評価するため、 ^{241}Am と ^{57}Co 密封放射線源を用いて γ 線照射実験を行った。信号波高値と波形積分値の関係を図 2 に示す。波形は大別して 2 つのトレンドを持つことが分かる。図中 A では速い立ち上がり時間と高い信号波高値を持った信号を確認し、金バンプ製ポスト及びイリジウム/金超伝導薄膜中での検出イベントであると考えられる。また、信号波形の積分値は入射放射線のエネルギーを表しており、エネルギーが高くなるにつれて波高値が一定となることから信号波形が飽和していることが分かる。これは、TES の動作点が転移領域を越えて常伝導領域に達していることを意味し、常伝導領域に近づくほど転移曲線の傾きが減少するため線形性が低下している。信号波高値を用いてエネルギースペクトルを構成する場合、エネルギーレンジと S/N 比はトレードオフの関係にある。波形が飽和し始めるエネルギー E_{sat} は吸収体内部の温度上昇すなわち吸収体の熱容量に依存し、本研究では 100 keV 付近の硬 X 線・ γ 線を高感度に検出するため E_{sat} は約 200 keV 程度としている。

図 2 中の B、C 部の拡大図を図 3 に示す。図 3 (B) に示す 60 keV 付近においては ^{241}Am (59.5 keV) の γ 線光電吸収によるピークと錫のエスケープピークの集団が連続的に一曲線上に乗る傾向が確認できる。一方、図 3 (C) に示す 100 keV 付近では並行した二つの傾向を示しており、モードが移行して

いる様子が分かる。なお図 3 (C) の図中に見える錫のエスケープピークは ^{57}Co の γ 線吸収に起因するものである。これは、超伝導薄膜を流れる電流経路のスイッチングが生じることに起因すると考えられ、米国 NIST では精密に測定した IV 特性中に同様のモード移行が生じることを報告している²⁾。

IV 特性中の特定電流値で生じるスイッチングは生成される信号波形中のねじれとして観測されることが明らかになった。例えば、図 4 に示すように熱浴温度 110 mK、バイアス点 28% R_n (素子の常伝導抵抗値 R_n を 100% して、その 28% の抵抗値においてバイアスした状態) においては ^{241}Am (59.5 keV) の波形の立ち上がりとしち下がりにねじれが確認されている。

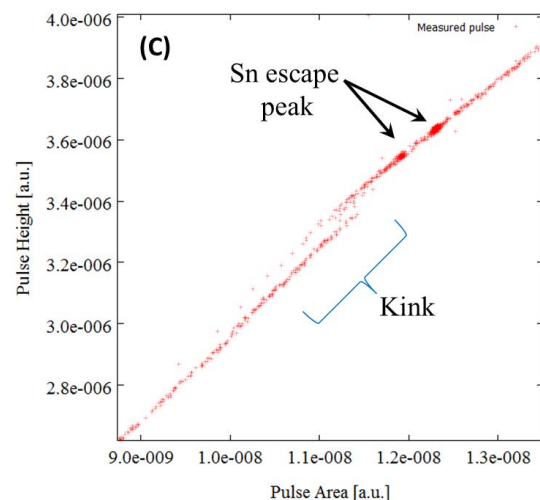
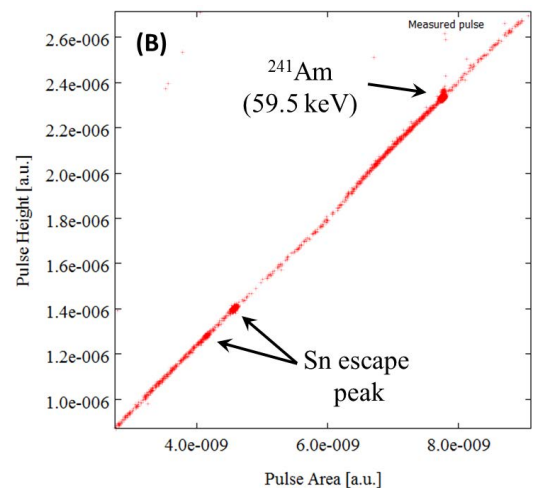


図 3 : 60 keV 付近(B)と 100 keV 付近(C)の信号波高値と波形積分値の関係

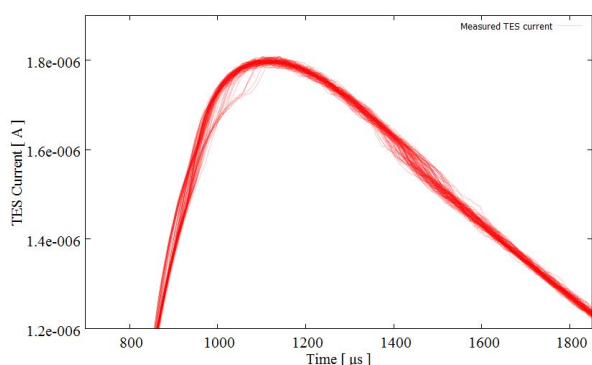


図 4 : ^{241}Am (59.5 keV) からの γ 線入射応答波形に見られるキンク部 (波形のねじれ)

このような、特に波形立下り部に生じるキンク部については、エネルギー分解能の劣化の主要な要因になりうるため、このキンク部の発生する原因とその抑制は分光特性の向上を目指す上で極めて重要な課題と言える。信号立下りのキンク部の発生メカニズムの詳細についてはまだ解明されていないが、例えば低エネルギーX線検出用の超伝導薄膜のみで構成させる (超伝導薄膜温度センサが放射線吸収体の役割も兼ねる) 素子においては

確認されず、重金属バルク放射線吸収体を搭載した TES に見られる特有の現象であることから、我々はこのようなキンク発生が、放射線吸収体と超伝導薄膜温度センサ間の熱的な結合状態に起因しているのではないかと考えている。今後、キンクの発生を抑制するべく、超伝導薄膜温度センサと放射線吸収体の間の熱コンダクタンスをより一層向上させるような素子構造を実現し、さらなる高エネルギー分解能化を目指す。

(文責：大野 雅史、入松川 知也)

-
- [1] Masashi Ohno, Tomoya Irimatsugawa et al., “Superconducting Transition Edge Sensor for Gamma-ray Spectroscopy”, IEICE TRANSACTIONS ELECTRONICS, INVITED PAPER, E100-C No.3, 2017, 283–290
 - [2] Robert D. Horansky et al., “Identification and elimination of anomalous thermal decay in gamma-ray microcalorimeters” Appl. Phys. Lett. 103, 212602 (2013)

平成28年度共同利用成果発表リスト

工学系研究科・物理工学専攻 川崎研究室

1. Observation of the quantum Hall effect in δ -doped SrTiO_3
Y. Matsubara, K.S. Takahashi, M.S. Bahramy, Y. Kozuka, D. Maryenko, J. Falson, A. Tsukazaki, Y. Tokura, M. Kawasaki
Nature Communications **7**, 11631 (2016)
2. Evolution of Insulator-Metal Phase Transitions in Epitaxial Tungsten Oxide Films during Electrolyte-Gating
S. Nishihaya, M. Uchida, Y. Kozuka, Y. Iwasa, M. Kawasaki
ACS Appl. Mater. **8**, 22330–22336 (2016)
3. MgZnO/ZnO heterostructures with electron mobility exceeding $1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
J. Falson, Y. Kozuka, M. Uchida, J. H. Smet, T. Arima, A. Tsukazaki, M. Kawasaki
Scientific Reports **6**, 26598 (2016)
4. Direct observation of anisotropic magnetic field response of the spin helix in FeGe thin films
N. Kanazawa, J. S. White, H. M. Rønnow, C. D. Dewhurst, Y. Fujishiro, A. Tsukazaki, Y. Kozuka, M. Kawasaki, M. Ichikawa, F. Kagawa, Y. Tokura
Phys. Rev. B. **94**, 184432 (2016)
5. Topological Oxide Electronics
M. Uchida, M. Kawasaki
J. Phys. D-Appl. Phys. **49**, 433001 (2016)
6. Interface-driven topological Hall effect in SrRuO_3 - SrIrO_3 bilayer
J. Matsuno, N. Ogawa, K. Yasuda, F. Kagawa, W. Koshibae, N. Nagaosa, Y. Tokura, M. Kawasaki
Science Advances **2**, e1600304 (2016)
7. A magnetic heterostructure of topological insulators as a candidate for axion insulator
M. Mogi, M. Kawamura, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, Y. Kozuka, N. Shirakawa, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, Y. Tokura
Nature Materials in press (2017)
8. Observation of anomalous Hall effect in a non-magnetic two-dimensional electron system
D. Maryenko, A.S. Mishchenko, M.S. Bahramy, A. Ernst, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, N. Nagaosa, M. Kawasaki
Nature Communications **8**, 14777 (2017)
9. Hall field-induced resistance oscillations in MgZnO/ZnO heterostructures
Q. Shi, M. A. Zudov, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, K. von Klitzing, J. Smet
Phys. Rev. B **95**, 041411 (2017)
10. Alloy disorder modulated electron transport at $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterointerface
A. Vishnuradhan, Y. Kozuka, M. Uchida, J. Falson, A. Tsukazaki, M. Kawasaki
AIP Advances **7**, 015029 (2017)
11. Observation of quantum Hall effect in Cd_3As_2 thin films
M. Uchida, Y. Nakazawa, S. Nishihaya, K. Akiba, M. Kriener, Y. Kozuka, A. Miyake, Y. Taguchi, M. Tokunaga, N. Nagaosa, Y. Tokura, M. Kawasaki
CEMS-QPEC Symposium on Emergent Quantum Materials Jan.18–20 2017 Tokyo, Japan
12. Quantum Hall effect in Cd_3As_2 films
M. Uchida, Y. Nakazawa, S. Nishihaya, K. Akiba, M. Kriener, Y. Kozuka, A. Miyake, Y. Taguchi, M. Tokunaga, N. Nagaosa, Y. Tokura, M. Kawasaki
APS March Meeting 2017 Mar.13–17 2017 New Orleans, U.S.A
13. Advances and prospects of high-mobility 2D electrons in ZnO heterostructures
Y. Kozuka
45th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors Jun.18–24 2016 Szczyrk, Poland
14. Metallic Domain Wall at All-in-all-out Pyrochlore Iridate Heterointerface

T.C. Fujita, M. Uchida, Y. Kozuka, W. Sano, A. Tsukazaki, T. Arima, M. Kawasaki
WOE23 (International Workshop on Oxide Electronics 23) Oct.12–14 2016 Nanjing, China

15. ZnO 高移動度二次元電子系の発展と展望
小塚 裕介
応用物理学会応用電子物性分科会研究例会「酸化物材料の基礎物性とその応用」2016.7.2 東京
16. $\text{SrIrO}_3 / \text{SrRuO}_3$ ヘテロ構造における異常ホール効果・トポロジカルホール効果の電場変調
大内 祐貴, 松野 丈夫, 小川 直毅, 小塚 裕介, 打田 正輝, 十倉 好紀, 川崎 雅司
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016. 9.13–16 新潟
17. High Mobility Oxide Semiconductors Hosting Unusual Quantum-, Anomalous- and Topological-Hall Effects
M. Kawasaki
ISCSI-VII/ISTDM2016 June7–11 2016 Nagoya, Japan
18. Interface driven topological functionalities in quantum materials
M. Kawasaki
Spin Orbit Coupling and Topology in Low Dimensions Jun.26–Jul.3 2016 Island of Spetses, Greece
19. Topological phenomena in novel quantum materials
M. Kawasaki
The Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics and Nanotechnology (HMF-22)
Jul.24–29 2016 Sapporo, Japan
20. Topological properties and functionalities at oxide interfaces
M. Kawasaki
2016MRS Fall Meeting Nov.27–Dec.2 2016 Boston, U.S.A
21. 平成 28 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞、「酸化亜鉛ヘテロ接合における新しい分数量子ホール状態の研究」、2016.04.22、川崎雅司
22. 平成 28 年度工学系研究科長賞、「ディラック半金属 Cd_3As_2 薄膜の量子輸送制御」、2017.03.23、西早辰一
23. 平成 28 年度田中昭二賞（物理工学優秀修士論文賞）、「ディラック半金属 Cd_3As_2 薄膜の量子輸送制御」、2017.03.23、西早辰一
24. Science Poster Prize in CEMS-QPEC Symposium、「Observation of quantum Hall effect in Cd_3As_2 thin films」、2017.01.19、打田正輝
25. 第 2 回「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」領域研究会ポスター賞金賞、「ディラック半金属 Cd_3As_2 薄膜における量子ホール効果の観測」、2016.12.17、中澤佑介
26. 日本経済新聞、「高品質な酸化亜鉛が磁性伝導電子を持つことを発見 ——半導体における磁性と高速制御の両立へ道——」、川崎雅司、2017.03.16

(他、発表等 27 件)

農学生命科学研究科・応用生命化学専攻 田之倉研究室

1. NMR-based metabolomics for simultaneously evaluating multiple determinants of primary beef quality in Japanese Black cattle.
Kodani Y, Miyakawa T, Komatsu T, Tanokura M.
Sci. Rep., 7, 1297, 2017.
2. Crystal structure of dibenzothiophene sulfone monooxygenase BdsA from *Bacillus subtilis* WU-S2B.
Okai M, Lee WC, Guan LJ, Ohshiro T, Izumi Y, Tanokura M.
Proteins, 85, 1171–1177, 2017.
3. Insight into the transition between the open and closed conformations of *Thermus thermophilus* carboxypeptidase.
Okai M, Yamamura A, Hayakawa K, Tsutsui S, Miyazono KI, Lee WC, Nagata K, Inoue Y, Tanokura M.
Biochem. Biophys. Res. Commun., 484, 787–793, 2017.
4. Structure and polymannuronate specificity of a eukaryotic member of polysaccharide lyase family 14.

- Qin HM, Miyakawa T, Inoue A, Nishiyama R, Nakamura A, Asano A, Sawano Y, Ojima T, Tanokura M. *J. Biol. Chem.*, 292, 2182–2190, 2017.
5. Crystal structure of a crustacean hyperglycemic hormone (CHH) precursor suggests structural variety in the C-terminal regions of CHH superfamily members.
Tsutsui N, Sakamoto T, Arisaka F, Tanokura M, Nagasawa H, Nagata K.
FEBS J., 283, 4325–4339, 2016.
 6. Tetrameric structure of the restriction DNA glycosylase R.PabI in complex with nonspecific double-stranded DNA.
Wang D, Miyazono KI, Tanokura M.
Sci. Rep., 6, 35197, 2016.
 7. Structural basis of unique ligand specificity of KAI2-like protein from parasitic weed *Striga hermonthica*.
Xu Y, Miyakawa T, Nakamura H, Nakamura A, Imamura Y, Asami T, Tanokura M.
Sci. Rep., 6, 31386, 2016.
 8. Use of NMR-based metabolomics to chemically characterize the roasting process of chicory root.
Wei F, Furihata K, Zhang M, Miyakawa T, Tanokura M.
J. Agric. Food Chem., 64, 6459–6465, 2016.
 9. Crystal Structure of human leukocyte cell-derived chemotaxin 2 (LECT2) reveals a mechanistic basis of functional evolution in a mammalian protein with an M23 metalloendopeptidase fold.
Zheng H, Miyakawa T, Sawano Y, Asano A, Okumura A, Yamagoe S, Tanokura M.
J. Biol. Chem., 291, 17133–17142, 2016.
 10. Complex mixture analysis of organic compounds in yogurt by NMR spectroscopy.
Lu Y, Hu F, Miyakawa T, Tanokura M.
Metabolites, 6, 19, 2016.
 11. *In-situ* observation of protein crystal growth under magnetic quasi-microgravity conditions on earth
Masaru Tanokura, Akira Nakamura, Noriyuki Hirota, Hitoshi Wada
16th International Conference on the Crystallization of Biological Macromolecules (ICCBM-16) (ポスター発表)、2016年7月2–7日、Hotel Pyramida, Prague, Czech Republic
 12. 強磁場・高磁気力環境を利用したタンパク質結晶化装置の開発とその利用
中村 顕
日本学術振興会 回折構造生物169委員会 第51回研究会（口頭発表）、2016年11月8日、東京大学山上会館

(他、著書等3件)

理学系研究科・化学専攻 大越研究室

1. Mesoscopic bar magnet based on ϵ -Fe₂O₃ hard ferrite
S. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umetsu, K. Nakagawa and H. Tokoro
Scientific Reports, 6, 27212/1–10 (2016).
2. Multi-substituted epsilon-iron oxide ϵ -Ga_{0.31}Ti_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.59}O₃ for next generation magnetic recording tape in the big data era
S. Ohkoshi, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Tamasaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida and T. Miyazaki
Angew. Chem. Int. Ed., 55, 11403–11406 (2016).
3. Historical pigment exhibiting ammonia capture beyond standard adsorbents with two kinds of adsorption sites
A. Takahashi, H. Tanaka, D. Parajuli, T. Nakamura, K. Minami, Y. Sugiyama, Y. Hakuta, S. Ohkoshi and T. Kawamoto
J. Am. Chem. Soc., 138, 6376–6379 (2016).
4. Photo-induced magnetization and first-principles calculations of a two-dimensional cyanide-bridged Co–W bimetal assembly
Y. Miyamoto, T. Nasu, N. Ozaki, Y. Umetsu, H. Tokoro, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi
Dalton Trans., 45, 19249–19256 (2016).

5. 4-Bromopyridine-Induced Chirality in Magnetic $M^{II}-[Nb^{IV}(CN)_8]^{4-}$ ($M = Zn, Mn, Ni$) Coordination Networks
T. Ohno, S. Chorazy, K. Imoto and S. Ohkoshi
Cryst. Growth Des., 16, 4119–4128 (2016).
6. SHG-active $Ln^{III}-[Mo^I(CN)_5(NO)]^{3-}$ ($Ln = Gd, Eu$) magnetic coordination chains: a new route towards non-centrosymmetric molecule-based magnets
M. Komine, S. Chorazy, K. Imoto, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi
CrystEngComm, 19, 18–22 (2017).
7. First-principles calculations and optical absorption spectrum of a light colored Al-substituted epsilon iron oxide magnet
T. Nasu, M. Yoshikiyo, H. Tokoro, A. Namai, S. Ohkoshi
Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 531–534 (2017).
8. Phonon-mode calculation, Far- and Mid-infrared, and Raman spectra of an ϵ - $Ga_{0.5}Fe_{1.5}O_3$ magnet
S. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, Y. Umeta, M. Komine, R. Fujiwara, H. Tokoro, K. Chiba, T. Soejima, A. Namai, Y. Miyamoto, T. Nasu
J. Phys. Chem. C, 121, 5812–5819 (2017).
9. Electronic structure and correlation in β - Ti_3O_5 and λ - Ti_3O_5 studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy
K. Kobayashi, M. Taguchi, M. Kobata, K. Tanaka, H. Tokoro, H. Daimon, T. Okane, H. Yamagami, E. Ikenaga, and S. Ohkoshi
Phys. Rev. B, 95, 085133 (2017).
13. Dehydration of octacyanido-bridged $Ni^{II}-W^{IV}$ framework towards negative thermal expansion and magneo-colorimetric switching
M. Reczyński, S. Chorazy, B. Nowicka, B. Sieklucka and S. Ohkoshi
Inorg. Chem., 56, 179–185 (2017).
14. “熱エネルギーを長期保存できる蓄熱セラミクス”
大越慎一
Techno-frontier2016 技術シンポジウム「第16回 熱設計・対策技術シンポジウム」, 幕張メッセ, 2016/4/21.
15. “High frequency millimeter wave absorption and unique functionalities in ϵ - Fe_2O_3 nanomagnets”
Shin-ichi Ohkoshi
IEEE International Conference on Microwave Magnetism 2016 (ICMM 2016), Tuscaloosa (USA), June 7th, 2016. (**Plenary Lecture**)
16. “Novel functional materials based on cyanido-bridged metal assemblies and metal oxides”
Shin-ichi Ohkoshi
European Chemistry Congress, Rome (Italy), June 18th, 2016.
17. “From the world smallest ferrite magnet to flexible light-induced spin-crossover magnets”
Shin-ichi Ohkoshi
Renaissance of Iron in Functional Materials, Hannover (Germany), June 20th, 2016.
18. “From the world smallest ferrite magnet to flexible light-induced spin-crossover magnets”
Shin-ichi Ohkoshi
FERRUM Symposium, Hannover (Germany), June 22nd, 2016.
19. “Novel optical functionalities in cyano-bridged metal assemblies”
Shin-ichi Ohkoshi
42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC42), Brest (France), July 6th, 2016.
20. “Photo-Functional Cyanido-Bridged Metal Assemblies”
Shin-ichi Ohkoshi
The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016), Sendai (Japan), September 7th, 2016.
21. “Novel phenomena and functionalities based on metal complexes and metal oxide materials”
Shin-ichi Ohkoshi
International Conference Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials (PDSTM2016), Valencia (Spain), November 29th, 2016.

22. “New phenomena and functionalities on metal complexes and metal oxide materials”
Shin-ichi Ohkoshi
New Trends in Multifunctional Magnetic Molecular Materials (NTM4), Zaragoza (Spain), December 1st 2016. (Opening keynote Lecture)
23. “New functionalities in nano-sized metal oxides”
大越慎一
第 26 回日本 MRS 年次大会, 横浜, 2016/12/19. (基調講演)
24. 日本化学会第 96 春季年会優秀講演賞(学術), 2016 年 5 月 19 日, シモンホーラジー.
25. Interdisciplinary Workshop on Science and Patents 2016 ポスター賞, 2016 年 9 月 2 日, 川畑慎太郎.
26. The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets(ICMM2016) Materials Horizons poster award, 2016 年 9 月 8 日, マテウス レジンスキー.
27. The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets(ICMM2016) Student poster prize, 2016 年 9 月 8 日, 小峯誠也.
28. 第 32 回井上研究奨励賞, 2017 年 2 月 3 日, 井元健太.
29. ナノテク 2017 国際展示会にて 「秀でた利用 6 大成果賞」を受賞.
30. ナノテク 2017 国際展示会にて 「ナノテク大賞 産学連携賞」を受賞.
31. 科学新聞 2017.3.10 (8 面) “高性能ハードフェライト磁石「 ϵ 型酸化鉄」の基礎研究から市場展開までを確立”
32. 日刊工業新聞 2017.2.17 (3 面) “ナノテク大賞 産学連携賞受賞”
33. EETimes 2017.2.17 “ナノ酸化鉄、100GHz 以上のミリ波も吸収”
34. 化学工業日報 2017.2.13 (8 面) “ナノ素材事業化に力 イプシロン型-酸化鉄 ミリ波制御用期待”
35. nano tech 2017 特集記事 “IoT を支える高性能ハードフェライト磁石 ナノ酸化鉄 ϵ -Fe₂O₃” が掲載されました.
36. 科学新聞 2016.9.2 (4 面) “東大 イプシロン型-酸化鉄を磁性層に高性能磁気テープを実現”
37. 日刊工業新聞 2016.8.25 (21 面) “東大がナノ磁性材料 高容量磁気テープ開発 ノイズ 10 分の 1 に”
38. 化学工業日報 2016. 8.25 (5 面) “東大、ノイズ 10 分の 1 次世代磁気テープ開発”
39. 科学新聞 2016.6.24 (6 面) “東大・大越教授開発のイプシロン型酸化鉄 ロンドン国立科学博物館展示へ”
40. 科学新聞 2016.6.24 (4 面) “東大グループ フェライト棒磁石開発”
41. 日経産業新聞 2016.6.15 (12 面) “強磁場の中で磁気測定 磁気力顕微鏡用プローブ開発”
(他、論文等 14 件、発表等 48 件、報道等 12 件)

工学系研究科・電気系工学専攻 田中・大矢研究室

1. N. T. Tu, L. D. Anh, P. N. Hai, and M. Tanaka,
"High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb",
Appl. Phys. Lett. **108**, pp.192401/1–4 (2016). DOI: 10.1063/1.4948692
2. Y. K. Wakabayashi, S. Sakamoto, Y. Takeda, K. Ishigami, Y. Takahashi, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, M. Tanaka, and S. Ohya,
"Room-temperature local ferromagnetism and its nanoscale expansion in the ferromagnetic semiconductor Ge_{1-x}Fe_x",
Sci. Rep. **6**, 23295 1–9 (2016). DOI: 10.1038/srep23295.
3. T. Ishii, T. Kawazoe, Y. Hashimoto, H. Terada, I. Muneta, M. Ohtsu, M. Tanaka, and S. Ohya,
"Electronic structure near the Fermi level in the ferromagnetic semiconductor GaMnAs studied by ultrafast time-resolved light-induced reflectivity measurements",

- Phys. Rev. B **93**, 241303(R) 1–4 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.241303.
4. Iriya Muneta, Shinobu Ohya, Hiroshi Terada and Masaaki Tanaka,
"Sudden restoration of the band ordering associated with the ferromagnetic phase transition in a semiconductor",
Nature Communications **7**, pp.12013/1–7 (2016). DOI: 10.1038/ncomms12013
 5. Toshiaki Kanaki, Tomohiro Koyama, Daichi Chiba, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka,
"Spin-dependent transport and current modulation in a current-in-plane spin-valve field-effect transistor",
Appl. Phys. Lett. **109**, pp.152403/1–4 (2016). DOI: 10.1063/1.4964419
 6. Yuki Wakabayashi, Kohei Okamoto, Yoshisuke Ban, Shoichi Sato, Masaaki Tanaka, and Shinobu Ohya,
"Tunneling magnetoresistance in trilayer structures composed of group-IV ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$, MgO , and Fe ",
Appl. Phys. Express **9**, pp.123001/1–4 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.123001
 7. Duong Dinh Hiep, Masaaki Tanaka, and Pham Nam Hai,
"Spin transport in nanoscale Si-based spin-valve devices",
Appl. Phys. Lett. **109**, 232402 (2016). DOI: 10.1063/1.4971351
 8. Le Duc Anh, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka,
"Observation of spontaneous spin-splitting in the band structure of an n-type zinc-blende ferromagnetic semiconductor",
Nature Communications **7**, 13810/1–8 (2016). DOI: 10.1038/ncomms13810
 9. Yuki K. Wakabayashi, Ryota Akiyama, Yukiharu Takeda, Masafumi Horio, Goro Shibata, Shoya Sakamoto, Yoshisuke Ban, Yuji Saitoh, Hiroshi Yamagami, Atsushi Fujimori, Masaaki Tanaka, and Shinobu Ohya,
"Origin of the large positive magnetoresistance in $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ granular thin films",
Phys. Rev. B **95**, pp.014417/1–6 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.014417
 10. S. Sakamoto, Y. K. Wakabayashi, Y. Takeda, S.-i. Fujimori, H. Suzuki, Y. Ban, H. Yamagami, M. Tanaka, S. Ohya, and A. Fujimori,
"Origin of robust nanoscale ferromagnetism in Fe-doped Ge revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy and first-principles calculation",
Phys. Rev. B **95**, pp.075203/1–5 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.075203
 11. S. Ohya and M. Tanaka (invited),
"Spin transistors and novel spin-related quantum phenomena obtained with ferromagnetic semiconductors",
13th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, The MET Hotel, Thessaloniki, Greece, April 22, 2017.
 12. Nguyen Thanh Tu, Pham Nam Hai, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka
"High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ "
The 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS), 2016 Compound Semiconductor Week (CSW2016), Toyama, June 26–30, 2016.
 13. Masaaki Tanaka (invited)
"Epitaxial Ferromagnetic Semiconductor Heterostructures: Control of Ferromagnetism by Wavefunction Engineering",
18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), Tu3-G01-1, Nagoya, August 7–12, 2016.
 14. Nguyen Thanh Tu, Pham Nam Hai, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka
"High-Temperature Ferromagnetism in Heavily Fe-doped Ferromagnetic Semiconductor $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ "
9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids, O-25, Kobe International Conference Center, Kobe, August 8–11, 2016.
 15. T. Nakamura, Y. Iwasaki, L. D. Anh, Y. Hashimoto, S. Ohya, M. Tanaka, and S. Katsumoto
"Josephson effect in $\text{Nb}/(\text{In,Fe})\text{As}/\text{Nb}$ junctions"
9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids, P1-9, Kobe International Conference Center, Kobe, August 8–11, 2016.
 16. Nguyen Thanh Tu, Pham Nam Hai, Le Duc Anh, and Masaaki Tanaka
"High-Temperature Ferromagnetism in Heavily Fe-doped Ferromagnetic Semiconductor $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ "
19th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Tu-C4, Montpellier, France, September 4–

- 9, 2016.
17. Masaaki Tanaka, Le Duc Anh, Nguyen Thanh Tu, Pham Nam Hai, Shinobu Ohya (invited)
 "Recent Progress in Ferromagnetic Semiconductors and Heterostructures: Control of Ferromagnetism by Material Growth and Wavefunction Engineering"
 EU-JAPAN Workshop on Computational Materials Design and Realization for Spintronics, Moltronics, Quantronics, Superconductivity and Topotronics,
 Peter Grünberg Institute, Jülich Research Centre, Jülich, Germany, September 18–30, 2016.
 18. Iriya Muneta, Shinobu Ohya, and Masaaki Tanaka (invited)
 "Sudden restoration of the band ordering associated with the ferromagnetic phase transition in a semiconductor"
 2016 EMN Meeting on Spintronics, Las Vegas, USA, October 10–14, 2016.
 19. Le Duc Anh, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka (invited)
 "N-type carrier-induced ferromagnetic semiconductor and electrical control of ferromagnetism by wavefunction engineering"
 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (2016 MMM), New Orleans, USA, October 31–November 4, 2016
 20. 大矢 忍, 宗田伊理也, 金木俊樹, 寺田 博, 田中雅明 (招待講演),
 "GaMnAs において観測された強磁性転移に伴う正孔のコヒーレンスの復活",
 第 21 回スピン工学の基礎と応用(PASPS-21), I-4, 北海道大学, 札幌, 2016 年 12 月 12–13 日
 21. Masaaki Tanaka (invited)
 "Recent topics in semiconductor spintronics and ferromagnetic semiconductors"
 Spintronics and Core-to-Core Workshop 2017, Osaka, March 21–22, 2017.
 22. Masaaki Tanaka (invited)
 "Recent progress and topics in semiconductor spintronics and ferromagnetic semiconductors"
 Sweden-Japan International workshop on Quantum Nanophysics and Nanoelectronics, PACIFICO Yokohama, Japan, March 23 and 24th, 2017.
 23. Young Researcher Best Poster Award, 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (PASPS), 受賞日 2016 年 8 月 11 日, 下記発表に対して
 S. Sakamoto, Y. K. Wakabayashi, Y. Takeda, S.-i. Fujimori, H. Suzuki, Y. Ban, H. Yamagami, M. Tanaka, S. Ohya and A. Fujimori,
 "Electronic structure of the ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ revealed by soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy",
 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (PASPS), P2-6, Kobe International Conference Center, Kobe, Hyogo, Japan, August 10, 2016.
 24. Young Researcher Best Poster Award, 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (PASPS), 受賞日 2016 年 8 月 11 日, 下記発表に対して
 Yuki K. Wakabayashi, Ryota Akiyama, Yukiharu Takeda, Masafumi Horio, Goro Shibata, Shoya Sakamoto, Yoshisuke Ban, Yuji Saitoh, Hiroshi Yamagami, Atsushi Fujimori, Masaaki Tanaka, and Shinobu Ohya,
 "Origin of the large positive magnetoresistance in $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ granular films",
 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (PASPS), P2-15, Kobe International Conference Center, Kobe, Hyogo, Japan, August 10, 2016.
 25. Young Researcher Best Poster Award, 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (PASPS), 受賞日 2016 年 8 月 11 日, 下記発表に対して
 T. Nakamura, Y. Iwasaki, L. D. Anh, Y. Hashimoto, S. Ohya, M. Tanaka, and S. Katsumoto,
 "Long range supercurrent in ferromagnetic semiconductor $(\text{In,Fe})\text{As}$ ",
 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (PASPS), P1-9, Kobe International Conference Center, Kobe, Hyogo, Japan, August 8, 2016.
 26. 日経プレスリリース 2016 年 6 月 28 日
 東大、半導体の基礎物理学で新たな発見
<http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?relID=416898&lindID=5>
 27. UTokyo-research 2016 年 6 月 28 日
 半導体の基礎物理学における新たな発見
<http://www.u-tokyo.ac.jp/ja/utokyo-research/research-news/new-discovery-in-semiconductor->

physics.html

28. マイナビニュース 2016 年 6 月 30 日
東大、GaAs 半導体に添加した Mn の濃度増加で物理学の常識と異なる現象を発見
<http://news.mynavi.jp/news/2016/06/30/033/>
29. 日経プレスリリース 2016 年 12 月 19 日
東大など、強磁性半導体で大きなスピン分裂をもつ電子のエネルギー状態を観測
<http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?relID=431628&lindID=5>
30. 日刊工業新聞 2016 年 12 月 26 日
東大など、スピン分裂持つ電子のエネルギー状態を観測
<https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00411523>
31. 日経テクノロジーonline 2016 年 12 月 26 日
東大と東工大、スピン自由度利用の半導体デバイスに向け成果
<http://techon.nikkeibp.co.jp/atcl/news/16/121905534/?rt=nocnt>

(他、論文等 1 件、発表等 42 件)

工学系研究科・電気系工学専攻 田畑・高木研究室

1. “A low-cost portable electrical sensor for hydroxyl ions based on amorphous InGaZnO₄ thin film at room temperature”,
D. Sun, H. Matsui, H. Yamahara, C. Liu and H. Tabata,
Sensor and Actuators B:Chemical, **239**, 679–687 (2017) DOI:<http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.060>.
2. “Asymmetric plasmon structures on ZnO: Ga for high sensitivity in the infrared range”,
H. Matsui, A. Ikehata, and H. Tabata,
Appl. Phys. Lett. **109**, 191601(1–5) (2016) DOI: 10.1063/1.4966598.
3. “Plasmonic-Field Interactions at Nanoparticle Interfaces for Infrared Thermal-Shielding Applications Based on Transparent Oxide Semiconductors”,
H. Matsui, S. Furuta, T. Hasebe, and H. Tabata,
ACS Appl. Mater. Inter. **8**(18), 11749–11757 (2016). DOI:10.1021/acsami.6b01202.
4. “Evaluation of hydration in a water-soluble polymer by terahertz spectroscopy”,
S. Kawabe, M. Seki, and H. Tabata,
Applied Physics Letters. **108**, 081103 (1–4) (2016) DOI: 10.1063/1.4942411.
5. “Highly sensitive SERS analysis of the cyclic Arg-Gly-Asp peptide ligands of cells using nanogap antennas”,
A. Portela, T. Yano, C. Santschi, O.J.F. Martin, H. Tabata, and M. Hara,
J. Biophotonics, **10**(2), 294–302 (2017). DOI:10.1002/jbio.201500327.
6. H. Tabata, S. Kawabe and M. Seki (Invited),
“Investigation of the Hydration States of Water Solved Bio-Medical Polymers Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy”,
EMN Meeting on Terahertz 2016, 2016.5.14–18, San Sebastian, Spain
7. H. Tabata (Invited),
“Hydration state of biocompatible water-soluble polymers observed by terahertz spectroscopy”,
7th International Symposium on Terahertz Nanoscience, 2016.10.2–8, Porquerolles, France
8. H. Tabata (Keynote),
“Ferrite Engineering for Spintronics and Energy Harvesting”,
12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), 2016.10.14–19, Changsha, China
9. H. Tabata (Keynote),
“Energy harvesting from solar light by nano structural controlled iron oxide thin films”,
11th International Conference and Expo on Nanoscience and Molecular Nanotechnology, 2016.10.20–22, Rome, Italy
10. H. Matsui (招待講演),

“Surface plasmons on phase-changed oxides”,
The 28th symposium on Phase Change Oriented Science (PCOS) November 24, 2016, Atami, Japan

11. M. Seki (招待講演),
“Nanostructured iron oxide photoelectrodes for solar energy harvesting,”
The 5th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2016 (Nano S&T 2016) October 27, 2016, Singapore, Singapore.
12. M. Seki (招待講演),
“Enhanced photoelectrochemical properties of V-substituted Fe_2O_3 thin films fabricated by pulsed laser deposition,”
Energy, Materials, Nanotechnology Workshop on Solar Cells and Photocatalysts, June 21, 2016, Prague, Czech Republic.
13. 田畑 仁 (招待講演)
「鉄系酸化物半導体ヘテロ構造による光電極特性」、
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.15、朱鷺メッセ (新潟)

(他、論文等 3 件、発表等 29 件)

工学系研究科・原子力国際専攻 高橋研究室

1. “Superconducting Transition Edge Sensor for Gamma-ray Spectroscopy”,
Masashi Ohno, Tomoya Irimatsugawa, Hiroyuki Takahashi, Chiko Otani, Takashi Yasumune, Koji Takasaki, Chikara Ito, Takashi Ohnishi, Shin-ichi Koyama, Shuichi Hatakeyama, R.M. Thushara Damayanthi,
IEICE TRANSACTIONS ELECTRONICS, INVITED PAPER, E100-C No.3, 283–290, 2017
DOI : 10.1587/transele.E100.C.283
2. “TES マイクロ波読出による γ 線光子検出”、
入松川知也、平山文紀、佐藤昭、山森弘毅、永沢秀一、福田大治、日高睦夫、佐藤泰、神代暁、大野雅史、高橋浩之
第 64 回応用物理学会春季学術講演会、
2017 年 3 月 14 日～2017 年 3 月 17 日、パシフィコ横浜、神奈川県
3. “Heavy ion detection by superconducting transition edge sensor”,
Masashi Ohno,
Internatinal Workshop on Superconducting Sensors and Detectors,
2016 年 11 月 14 日～2016 年 11 月 17 日, AIST, Tsukuba, Ibaraki, Japan
4. “Study of Nb and NbN Resonators at 0.1 K for Low-noise Microwave SQUID Multiplexers”
T. Irimatsugawa, F. Hirayama, S. Kojiro, A. Sato, S. Nagasawa, D. Fukuda, M. Hidaka, Y. Sato. M. Ohno, H. Takahashi
Applied Superconductivity Conference 2016,
2016 年 9 月 4 日～2016 年 9 月 9 日、コロラド州、米国
5. “超伝導転移端センサを用いた γ 線超精密分光の開拓”、
大野雅史
日本学術振興会第 146 委員会第 95 回研究会 (招待講演)
2016 年 4 月 21 日、学士会館、東京
6. “超伝導転移端センサによる γ 線超精密分光”、
入松川知也、平山文紀、神代暁、大野雅史、高橋浩之、安宗貴志、高崎浩司、伊藤主税、
日本原子力学会北関東支部若手研究者発表会、
2016 年 4 月 15 日、茨城県東海村学士会館、東京

低温センター 各部門報告

研究開発部門 研究実績報告

島野研究室

島野研究室では、超高速レーザー・テラヘルツ分光の手法を用いて、凝縮系における光と物質の相互作用の解明、光励起によって発現する多体の量子現象、量子凝縮相の探求、光による量子凝縮相の制御を目指して研究を進めている。本年度は、以下に挙げる研究を進めた。

半導体高密度電子正孔系

励起子共鳴励起でのモット転移

半導体中に光励起された電子と正孔の系はその密度、温度に依存して励起子ガス、電子正孔プラズマ、電子正孔液体といった多彩な相を示すことが知られている。極低温下では励起子ボース-アインシュタイン凝縮 (BEC) および電子正孔バーディーン-クーパー-シュリーファー (BCS) 状態という量子凝縮相が発現すると考えられている (図 1 (a))。電子正孔対密度の増加に伴う絶縁的な励起子気体相から金属的な電子正孔プラズマ相への転移 (あるいはクロスオーバー) は励起子モット転移と呼ばれ、モットの思考実験に始まり古くから研究がなされてきた。しかし、モット転移密度近傍の中間密度領域では電子相関の効果を理論的に扱うことが難しく、実験的にもどのようにクーロン相互作用が遮蔽されて励起子が不安定化し金属相に至るのかは明らかになっていなかった。長距離クーロン相互作用が働く系では (電子正孔気体のような連続自由度の系であっても) モット転移が低温で 1 次相転移になる可能性はランダウやモットによって議論されていたが、励起子モット転移が 1 次相転移なのかどうかという点も未解明であった。我々はこの問題に、テラヘルツ (THz) 時間領域分光法という新たな手法で取り組んできた。これは多くの半導体では励起子の束縛エネルギーが THz 周波数帯にあるため、電子正孔系が主に励起子により構成されているのか、自由な電子正孔気体になっているのかを THz 帯の誘電関数や光学伝導度のスペクトルから明確に判別できるからである (図 1 (b))。加えて、金属状態における電子密度と有効質量の比や、散乱時間といった物理量を THz 帯の光学スペクトルの解析から定量的に評価することができることも大きな利点である。

実験では、励起子を共鳴励起し光強度を変えてその密度を増加させることで、実効的に極低温の励起子モット転移を実現できることに着目した。これによりモットの思考実験での問題設定、即ち、一価の原子集団の原子間距離の変化に伴う金属絶縁体転移という問題に近い状況を実現した。この手法を用いて直接遷移型半導体 GaAs を対象として励起子共鳴励起でのモット転移を観測した結果、モット転移密度を超えた高密度領域において、電子相関の強い異常金属的な状態が過渡的に発現することが明らかになった。異常金属状態の光学伝導度スペクトルの特徴は、ドルーデ型のスペクトルに比べて低エネルギー領域が抑制されその分のスペクトル重みが高エネルギー側に移動した形となって現れる。このスペクトルを拡張ドルーデモデルを用いて解析すると、電子有効質量の増大と周波数とともに増大する電子散乱係数が得られる (図 1 (c))。この振る舞いは相互作用の効果を繰り込んだ電子の自己エネルギーの実部と虚部を反映していると考えられる。異常金属状態は高温超伝導体の転移温度以上の常伝導相において典型的に観測されているが、半導体電子正孔系で観測されたのは初めての例である。興味深いことに半導体電子正孔系の異常金属状態は、励起子共鳴励起による励起子モット転移を経て得られた金属状態でのみ過渡的に現れ、バンド間光励起により得られた高温の電子正孔プラズマ相の場合には観測されない。これは観測された異

常金属状態が低温でのみ発現することを意味し、電子正孔 BCS 状態の前兆現象である電子正孔クーパ対の形成を示唆している。ダイナミクス測定からは、この異常金属状態が、光励起された高密度過飽和励起子状態から有限の潜伏期間を経て発現することも明らかになった。この振る舞いについて、クーロン相互作用の遮蔽効果に、励起子がひとたび解離し自由な電子正孔対ができると遮蔽が強まり励起子の解離が加速的に進むという正のフィードバック効果と、励起子と自由な電子正孔対との間の詳細釣合いの条件を課したレート方程式による数値シミュレーションを行い、1 次転移性や潜伏期間の発現など、実験結果と整合する結果を得ることに成功した。

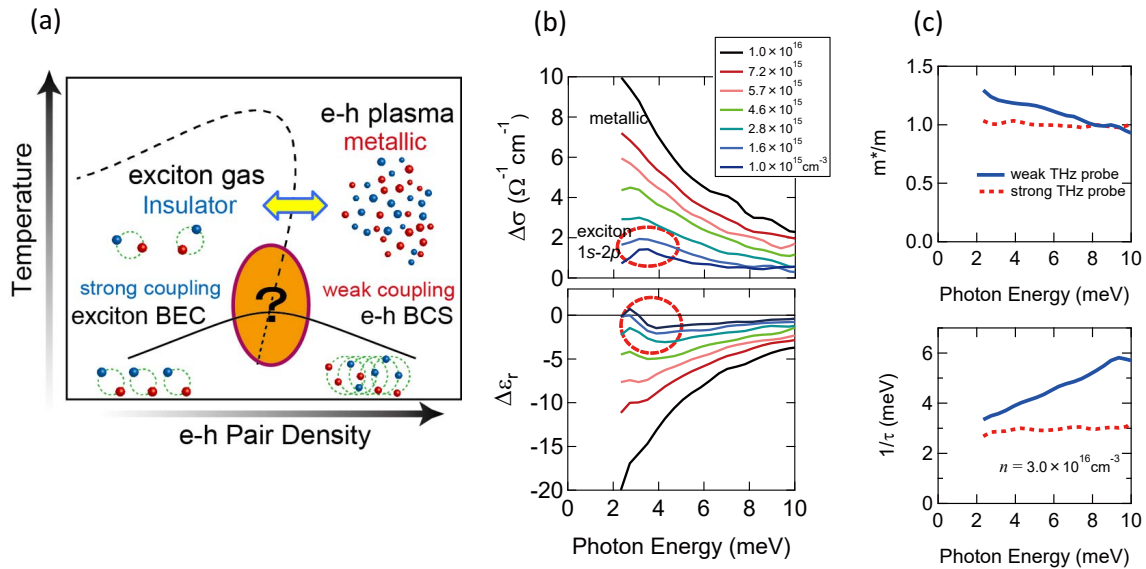


図 1. (a) 半導体の電子正孔系で想定されている相図の模式図。(b) 励起子モット転移密度前後での光学伝導度 (上) と誘電関数スペクトル (下)。密度の増加とともに励起子内部遷移 (1s-2p 遷移) の構造が消失し、金属的ななだらかなスペクトルに変化する。(c) モット密度以上での光学スペクトルに対し拡張ドルーデモデルによる解析から求めた電子の有効質量 (上) と散乱係数 (下) の周波数依存性 (青線)。相互作用を繰り込んだ電子の自己エネルギーの実部と虚部を反映する。強い THz 波をプローブに用いた場合、電子正孔対相関が強 THz 電場によって消失し相関のない金属状態となるため、有効質量の増大と散乱係数の周波数依存性が消失する (赤点線)。文献 [7] より。

励起子間相互作用の定量評価

近年、励起子と微小共振器光子が結合した共振器ポラリトン系で、斥力相互作用を反映したポラリトン凝縮状態の基底エネルギーのシフトが観測され、冷却原子系の BEC における平均場エネルギーシフトとの類似性が議論されている。励起子 BEC の場合も同様に、励起子間相互作用に起因する基底エネルギーのシフトが現れると考えられ、その観測に向けて励起子間相互作用の定量的評価を進めた。高品質の直接遷移型半導体 GaAs を用いて近赤外光ポンプ-プローブ分光を行い、励起子共鳴励起下でのエネルギーシフトの定量評価と、THz 分光測定による励起子密度の定量評価を同時に行うことで、密度に依存する励起子間相互作用の決定が可能になった。円偏光励起により初期状態としてスピン偏極した軽い正孔 1s 励起子を高密度に生成すると、軽い正孔 1s 励起子と重い正孔 1s 励起子の吸収ピークがともに高エネルギーシフトする様子が観測された。一般に励起子実励起に伴う吸収ピークの高エネルギーシフトは、励起子を

構成する電子および正孔のパウリの排他効果が主要因であると解釈されてきた。しかし、本研究で観測されたピークシフトは、その偏光依存性からパウリの排他効果では説明することができず、低温高密度の励起子系の特徴を反映した励起子間相互作用に起因することを示唆する結果を得た。

超伝導体

我々はこれまでに非線形光学結晶 LiNbO_3 による光整流発生過程を利用した高強度 THz 波パルス光源の開発に成功し、THz 波による物質相制御に向けた研究を行ってきた。そしてこの開発した光源を用いて、 s 波超伝導体 $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ における秩序パラメーターの振幅の振動に相当する集団励起モード、いわゆるヒッグスモードの観測に成功したことをこれまでに報告してきた。

本年度は、超伝導体からの第三高調波発生においてヒッグスモードがどの程度寄与するかを明らかにするために偏光分解 THz 高次高調波分光を行った。さらに、研究を非従来型超伝導体に拡張し、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体に対して高強度 THz 波を用いた時間分解測定を行い、非平衡ダイナミクスを調べた。また銅酸化物高温超伝導体において、強い光励起が超伝導にどのような影響を与えるかを、 CuO 間ジョセフソン結合に起因する c 軸ジョセフソンプラズマ共鳴の観測から調べた。

超伝導体からの第 3 高調波発生におけるヒッグスモードの寄与の定量評価

超伝導ギャップ 2Δ より低い周波数の強い電磁波 (THz 波) を超伝導薄膜に入射すると、その第三高調波 (THG) が発生し、さらに入射波の周波数の 2 倍が超伝導ギャップ 2Δ と一致したとき THG 強度が最大になる¹。この結果は非線形感受率に現れるヒッグスモードと電磁波の共鳴効果として解釈することができる。最近、この THG にはヒッグスモードに加えて個別励起である電荷密度揺らぎの効果が寄与すること、BCS 平均場近似の範囲ではむしろ電荷密度揺らぎの寄与の方が大きいことが理論的に指摘された。しかし、現実の系では電子-格子相互作用の遅延効果や不純物散乱のように平均場近似では取り扱われない機構があり、この場合、平均場近似ではヒッグスモードの寄与を何桁も過小評価してしまうことも最近理論的に明らかになった。そこで多体効果の近似方法に依らず 2 つの機構の寄与を明確に区別するため、我々は結晶の対称性と THz 波の偏光を用いた実験手法に着目した。

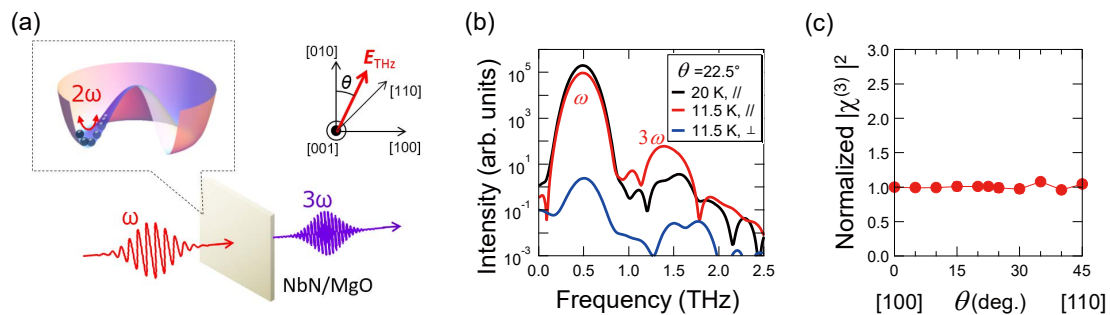


図 2. (a) ヒッグスモード共鳴に因る超伝導体からの第三高調波発生の様式図。(b) 試料透過後の THz 波のスペクトル。超伝導転移温度 (15 K) 以下では第三高調波が発生する。第三高調波は入射基本波と平行な偏光成分のみを持つことを示す。(c) 第三高調波発生を与える非線形感受率の入射偏光角依存性。結晶方位に依存しないことがわかる。これらの結果は第三高調波発生の起源としてヒッグスモードが支配的であることを意味する。文献 [8] より。

¹R. Matsunaga *et al.*, Science **345**, 1145 (2014).

単結晶 (100)NbN 薄膜試料を用いて、入射電場の偏光方向を結晶軸に対して回転させながら非線形 THz 透過測定を行い、THG を観測した。電荷密度揺らぎに起因する非線形感受率はバンド分散に大きく依存するため、電荷密度揺らぎの寄与が支配的であれば、fcc 構造を持つ NbN において入射電場の偏光が [100] から [110] に変わると THG 強度は大きく増強することが予測された。しかし図 2 に示すように、実験では入射 THz 波の偏光の変化に対し、THG 強度はほぼ一定であった。これは s 波秩序パラメーターの等方性を反映してヒッグスモードが THG に大きく寄与していることを意味している。さらに入射電場と垂直な偏光方向における THG が全く観測されないことから、ヒッグスモードの寄与が支配的であるという結論を得た。この結果は、NbN のように電子-格子相互作用が強く働く場合の超伝導体の THz 帯非線形感受率の計算においては、ペアリング相互作用の遅延効果を無視する BCS 平均場近似が破綻していることを意味する。

銅酸化物高温超伝導体におけるヒッグスモードの観測

s 波超伝導体のヒッグスモードの観測が一つの契機となり、銅酸化物高温超伝導体のように d 波のペアリング対称性 (チャンネル) を持つ超伝導体でヒッグスモードがどのように現れるかが議論となっている。例えば、 $d_{x^2-y^2}$ チャンネルに加えて、他のチャンネルが混在する場合には複数のヒッグスモードが存在しうることが理論的に予測されているが、その存在は明らかではない。 d 波ペアリングの場合、超伝導ギャップにノードがあるためヒッグスモードは個別励起への強い緩和により過減衰となることも予測され、実験による検証が待たれている。そこで我々は d 波超伝導体におけるヒッグスモードの観測を目指し、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ 単結晶を対象として高強度 THz 波パルス照射による超伝導秩序変数のダイナミクスを可視光の反射率変化を通して測定した。

その結果、反射率変化には転移温度以下で THz 波パルス照射中に電場の 2 乗に追従するコヒーレントな信号成分と、THz 波パルス通過後も残存するインコヒーレントな信号成分が現れることがわかった。インコヒーレントな信号は温度に依存して符号が変化し、可視光で励起した際のダイナミクスと類似していることから、THz 波パルスによる準粒子励起であると考えられる。一方でコヒーレントな信号は、転移温度以下で急速に発達することから超伝導秩序を反映するものと結論された。ポンプとプローブの電場の偏光を結晶軸に対して様々な組み合わせで測定したところ、ポンプとプローブの電場の偏光に依存しない全対称な成分が見出された。この信号は、非共鳴条件で励起されたヒッグスモードの強制振動である可能性が高いと考えられる。今後はドーパ濃度の違いによるダイナミクスの違いを詳細に解析し、非平衡ダイナミクスの起源を明らかにしていく予定である。

光励起非平衡状態における c 軸ジョセフソンプラズマ共鳴

銅酸化物高温超伝導体では、転移温度以下で THz 周波数帯の c 軸方向反射率に明瞭なプラズマエッジが現れる。これは超伝導を担う CuO 面間のジョセフソン結合を介した集団励起モードであり、超伝導のマクロな位相コヒーレンスを直接反映するためその振る舞いが詳しく研究されてきた。我々は銅酸化物高温超伝導体を光強励起したときにどのような電子相が実現するかを調べるために、光励起後のジョセフソンプラズマ共鳴の振る舞いを光ポンプテラヘルツプローブ分光により調べた。最適ドーパの $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 結晶に近赤外のフェムト秒パルスを照射すると、ジョセフソンプラズマ周波数が低エネルギー側にシフトする様子が観測された。さらに、 1 mJ/cm^2 を超えるほどの励起密度で強励起すると、高エネルギー側から新たな反射率のピークが現れることがわかった。複素誘電率解析から損失関数スペクトルと光学伝導度

スペクトルを求めると、元々の縦モードのジョセフソンプラズマ共鳴に加えて、もう一つの縦モードが出現し、それに付随して新たに横モードも出現したことを示していた。これは光励起によって超伝導状態が c 軸方向に周期的に変調を受け、超周期構造が発現したことを意味している。現在、その詳細な解析を進めている。

鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ における超伝導揺らぎの観測

フェルミオン系の対凝縮現象である BCS 超伝導・超流動状態は、フェルミオン間の引力相互作用を強めていくと、やがてボース系の凝縮現象である BEC 状態へと連続的に接続するとされ、この現象は BEC-BCS クロスオーバーと呼ばれている。弱結合極限の BCS 領域ではクーパ対形成と同時に凝縮状態へと相転移するが、中間のクロスオーバー領域では対形成が転移温度より高温から始まる。このような BEC-BCS クロスオーバーの物理は近年冷却原子系で盛んに研究されてきた。固体電子系でも、近年発見された鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ では、フェルミエネルギーと超伝導ギャップがともに数 meV 程度と同程度であることからこのクロスオーバー領域に位置する特異な系であることが示唆され、その性質の解明が待たれている。

我々はこの系の特徴、特に超伝導揺らぎの振る舞いや競合する秩序を明らかにすることを目的として、パルスレーザー堆積法により作成された CaF_2 基板上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜 ($x = 0.2, 0.4$) に対して THz ポンプ-THz プロブ分光を行った。その結果、転移温度 T_c 以下では、THz ポンプ光による超伝導対の破壊とその回復のダイナミクスを観測することに成功した。一方、 T_c 以上においてもポンププロブ信号が現れ、その温度依存性は電子ネマティック秩序との相関を示唆する結果を得た。この結果を受けて現在、超伝導揺らぎ、磁気揺らぎ、ネマティック秩序とそれらの競合を明らかにするために、Te ドープ濃度を変化させながらポンププロブ分光の系統測定を進めている。

ランダウ量子化したグラフェンにおける光と電子の非摂動論的相互作用

炭素原子が蜂の巣格子状に 2 次元配列したグラフェン中の電子は、その運動エネルギーが結晶運動量に比例するという特異な性質を持ち、質量ゼロのディラック粒子とみなすことができる。このため、グラフェンに垂直に磁場を印加すると、通常の 2 次元電子系では磁場 B に比例するサイクロトロン周波数の間隔でランダウ準位が等間隔に形成されるのとは異なり、準位間隔が $B^{1/2}$ に比例し、かつ非等間隔なランダウ準位が形成される。ランダウ準位間の双極子モーメントは磁気長程度の距離で決定される非常に巨大な値を持つため、ランダウ準位間エネルギーに相当する THz 帯や中赤外領域においてディラック電子系のランダウ準位における非調和性に基づいた大きな非線形光学効果が発現することが予測される。さらに、高強度 THz 波パルスを用いると、ラビ周波数が相互作用する THz 波のキャリア周波数を大きく上回る非摂動論的な強結合領域に到達できると期待される。

この強結合領域での光と物質との相互作用を調べるために、我々は 4H-SiC(0001) 基板上にエピタキシャル成長した単層グラフェンを対象に磁場下での THz ポンプ THz プロブ分光を行った。観測されたポンププロブ信号から、右（左）回り円偏光に対する光学伝導率スペクトルを抽出したところ、直線偏光 THz 波ポンプ下では、右回り円偏光に対して吸収飽和が、左回り円偏光に対して誘導吸収が生じることがわかった。実験で観測された非線形光学応答の起源を定量的に理解するため、回転波近似を用いずに密度行列の運動方程式を数値的に解くことによってシミュレーションを行った。電子の緩和機構として電子-

不純物散乱に加え、電子-格子相互作用行列を数値的に計算することによって電子-格子散乱も考慮した。得られた数値シミュレーション結果は、右（左）回り円偏光に対して観測された吸収飽和（誘導吸収）をよく再現した。実験と理論との比較により評価したラビ周波数は実際に THz 波のキャリア周波数を大きく上回っていることも確認され、THz 波パルスの励起強度依存性から、電磁波との相互作用が非摂動論的領域に達していることを明らかにした。

研究成果リスト

受賞

1. Kaito Tomari: Best Poster Award at International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids 2016 (2016 年 6 月)

プレスリリース

2. 光照射した極低温の半導体で異常な金属状態を発見
島野亮, 関口文哉, 秋山秀文, 2017 年 2 月 7 日

論文、著書等

学位論文

3. 湯本郷
Ultrafast nonlinear optical responses of Landau-quantized graphene in the terahertz range
(博士論文)
4. 泊開人
高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光励起非平衡状態におけるテラヘルツ分光
(修士論文)
5. 室谷悠太
過渡吸収分光による GaAs 中に光励起された低温電子正孔系の研究
(修士論文)

原著論文

6. Nonlinear terahertz spectroscopy of Higgs mode in s-wave superconductors
Ryusuke Matsunaga and Ryo Shimano
Phys. Scr. **92**, 024003 (2017).
7. Anomalous metal phase emergent on the verge of an exciton Mott transition
Fumiya Sekiguchi, Toshimitsu Mochizuki, Changsu Kim, Hidefumi Akiyama, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West, and Ryo Shimano
Phys. Rev. Lett. **118**, 067401 (2017).
8. Polarization-resolved terahertz third-harmonic generation in a superconductor NbN: dominance of Higgs mode beyond the BCS approximation
R. Matsunaga, N. Tsuji, K. Makise, H. Terai, H. Aoki, and R. Shimano,
arXiv:1703.02815 (Phys. Rev. B, Rapid Communication, in press)

会議抄録

9. Higgs mode excitation in superconductors by intense terahertz pulse
Ryusuke Matsunaga and Ryo Shimano
Proceedings of SPIE 9835, Ultrafast Bandgap Photonics, 98351G (2016).
10. Exciton Mott transition in GaAs studied by terahertz spectroscopy
Fumiya Sekiguchi, Changsu Kim, Hidefumi Akiyama, and Ryo Shimano
Proceedings of SPIE 10102, Ultrafast Phenomena and Nanophotonics XXI, 101020T (2017).

学会発表

国内会議（一般講演）

日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016 年 9 月 13–16 日、金沢大学)

11. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単結晶におけるテラヘルツ波パルス誘起超高速コヒーレント非線形光学応答
濱田裕紀, 富田圭祐, 泊開人, 松永隆佑, 李祈願, 宮坂茂樹, 田島節子, 島野亮
12. 光ポンプ-テラヘルツポンプ-光プローブ分光による励起子モット転移ダイナミクスの観測
室谷悠太, 高山正行, 松永隆佑, 関口文哉, 金昌秀, 秋山英文, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West, 島野亮
13. 強磁場下单層グラフェンの非等間隔ランダウ準位に基づく超高速非線形テラヘルツ応答
湯本郷, 松永隆佑, 日比野浩樹, 島野亮

第 7 回東京大学低温センター研究交流会 (2017 年 2 月 23 日、東京大学)

14. 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光励起非平衡状態における c 軸ジョセフソンプラズマの観測
泊開人, 濱田裕紀, 松永隆佑, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮
15. 単層グラフェンにおける非等間隔ランダウ準位の超高速非線形テラヘルツ応答
湯本郷, 松永隆佑, 島野亮
16. バルク GaAs における低温高密度励起子状態での励起子間相互作用の研究
高山正行, 室谷悠太, 金昌秀, 秋山英文, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West, 島野亮
17. THz 電場によるイオン化を用いた励起子モット転移ダイナミクスの観測
室谷悠太, 高山正行, 金昌秀, 秋山英文, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West, 島野亮
18. 超伝導体 NbN の非線形感受率における Higgs モードと電荷密度揺らぎの寄与
松永隆佑, 島野亮
19. 高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+x}$ 単結晶におけるテラヘルツ波励起非平衡ダイナミクス
勝見恒太, 濱田裕紀, 松永隆佑, R.D. Zhong, J. Schneeloch, G.D. Gu, Y. Gallais, 島野亮
20. 鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の THz ポンププローブ分光
富田圭祐, 松永隆佑, 川合将敬, 浅見大亮, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮

日本物理学会第 72 回年次大会 (2017 年 3 月 17–20 日 大阪大学)

21. THz ポンププローブ分光による $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜における超伝導ゆらぎの観測
富田圭祐, 松永隆佑, 川合将敬, 浅見大亮, 鍋島冬樹, 前田京剛, 島野亮
22. 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光励起非平衡状態におけるジョセフソンプラズマの観測
泊開人, 濱田裕紀, 松永隆佑, Dongjoon Song, 永崎洋, 島野亮
23. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+x}$ 単結晶におけるテラヘルツ波励起非平衡ダイナミクス
勝見恒太, 濱田裕紀, 松永隆佑, R.D. Zhong, J. Schneeloch, G.D. Gu, Y. Gallais, 島野亮
24. バルク GaAs における低温高密度励起子状態での励起子間相互作用のダイナミクス
高山正行, 室谷悠太, 金昌秀, 秋山英文, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West, 島野亮

国際会議（招待講演）

25. Higgs mode excitation in superconductors by intense terahertz pulse
Ryusuke Matsunaga and Ryo Shimano,
SPIE: Ultrafast Bandgap Photonics, Baltimore, USA, April 20, 2016.
26. Nonlinear THz spectroscopy of collective modes in superconductors
Ryo Shimano,
Low Energy Electrodynamics in Solids 2016, Shiga, Japan, June 2, 2016.
27. Ultrafast Nonlinear Terahertz Spectroscopy of Quantum Condensates in Solids
Ryo Shimano,
CLEO:2016, San Jose, USA, June 7, 2016.
28. Study of nonequilibrium responses in quantum matter - from QHE to superconductor
Ryo Shimano,
International Symposium on New Horizons in Condensed Matter Physics, Tokyo, Japan, June 18, 2016.

29. Higgs amplitude mode in superconductors studied by nonlinear terahertz spectroscopy
Ryusuke Matsunaga and Ryo Shimano,
Spectroscopies in Novel Superconductors, Stuttgart, Germany, June 21, 2016.
30. Ultrafast spectroscopy of Higgs modes in superconductors
Ryo Shimano,
International Research School: Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts IMPACT 2016, Corsica, France, Aug. 26, 2016.
31. Exciton Mott transition in GaAs studied by terahertz spectroscopy
Fumiya Sekiguchi, Changsu Kim, Hidefumi Akiyama, and Ryo Shimano,
Ultrafast Phenomena and Nanophotonics XXI, San Francisco, USA, Jan. 28, 2017.
32. Nonlinear optical responses of non-equidistant Landau levels in graphene in terahertz frequency range
Go Yumoto and Ryo Shimano,
The 6th International Workshop on Far-Infrared Technologies and The 2nd International Symposium on Development of High Power Terahertz Science and Technology, Fukui, Japan, Mar. 9, 2017.

国際会議（一般講演）

33. Photoexcited nonequilibrium dynamics of c-axis Josephson plasma in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
Kaito Tomari, Yuki I. Hamada, Ryusuke Matsunaga, Hiroshi Eisaki, and Ryo Shimano,
Low Energy Electrodynamics in Solids 2016, Shiga, Japan, May 30, 2016.
34. Terahertz nonlinear response in an optimally-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystal
Yuki I. Hamada, Keisuke Tomita, Kaito Tomari, Ryusuke Matsunaga, Lee Jiang Hao Kegan, Setsuko Tajima, and Ryo Shimano,
Low Energy Electrodynamics in Solids 2016, Shiga, Japan, May 30, 2016.
35. Ultrafast terahertz nonlinear effect of Landau level transition in graphene
Go Yumoto, Ryusuke Matsunaga, Hiroki Hibino, and Ryo Shimano,
CLEO:2016, San Jose, USA, June 7, 2016.
36. Mott transition in excitonic system
Fumiya Sekiguchi, Changsu Kim, Hidefumi Akiyama, Loren N. Pfeiffer, Ken W. West, and Ryo Shimano,
International Symposium on New Horizons in Condensed Matter Physics, Tokyo, Japan, June 19, 2016.

セミナー等

37. グラフェンの量子ファラデー効果 (招待講演)
島野亮,
学振第 182 委員会, 2016 年 4 月 14 日, 東北大学東京分室
38. Optical control of superconductors
Ryo Shimano,
Superconducting Colloquium and Series Lecture of Frontiers of Condensed Matter Physics, broadcasted to Columbia, UC Berkeley, and U Oregon Eugene, 東京大学, 2017 年 3 月 9 日

村川研究室

村川研究室は立ち上げ 2 年目であり、現在、村川と大学院生 1 名の計 2 名で、4 K 以下の温度でヘリウムを用いた量子液体の研究を行うための予備実験及び準備を進めている。

ヘリウム原子は一番軽い希ガスであるため、相互作用が非常に弱く、さらにはその質量の小ささから量子性が顕著に現れる物質である。沸点はどの物質より低く、常圧下では固体にならずに液体のまま存在し、超流動と呼ばれる状態になることがよく知られている。この超流動は粒子の波動性と量子統計性が重要な役割を果たしており、超伝導が同じ機構で実現しているため、相互に補完しながら研究が進んでいる。また、ヘリウムには中性子が一つのヘリウム 3 (^3He) と中性子が 2 つのヘリウム 4 (^4He) という二つの安定同位体がある。各々、フェルミ統計に従うフェルミ粒子とボース統計に従うボース粒子となっており、量子統計性の違いを意識した実験が容易に行えるのも大きな特徴として挙げられる。さらに、液体ヘリウムは非常に不純物の少ない系であり、実験の舞台として理想的である。

本研究室では超流動ヘリウムとりわけ表面やナノスケール構造物中の超流動ヘリウムに注目して研究を行っている。本年度は実験室の立ち上げを行いつつ、測定方法の検討を行っているほか、他グループとの共同研究を行っている。

超流動ヘリウム 3-B 相の表面マヨラナ状態

近年の物性物理学の分野でホットな話題の一つがトポロジカル物質についてである、超流動ヘリウム 3 (^3He) はトポロジカル超流体の一つとしてあげられていて大きな注目を集めている。トポロジカル物質は表面にバルク-エッジ対応のためにギャップレスの状態が現れることが理論で指摘されており、その表面状態の研究が盛んに行われている。超流動 ^3He はクーパー対の対称性 p 波であることが実験的に確立している唯一の系であり、またバルクの物性も詳細に知られているため、トポロジカル物質の表面物性の研究の試料としては理想的である。そのクーパー対の対称性は p 波スピン 3 重項であるため、内部自由度が存在し、複数の相が実現することが知られている。その中で低温低圧で現れる B 相と呼ばれる相は 3 次元ヘリカルトポロジカル物質で、高温高圧で現れる A 相は 2 次元カイラルトポロジカル物質であることが理論的に示されている。本研究室では特に 3 次元ヘリカルトポロジカル超流動の超流動 ^3He -B 相に着目している。

超流動 ^3He -B 相の表面には表面アンドレーエフ束縛状態が存在し、ギャップレスになっている。その低エネルギー励起である準粒子は粒子と反粒子が同等であるマヨラナフェルミオンとみなすことができると考えられている。理論的には表面鏡面度の高い自由表面において、そのエネルギー分散関係がマヨラナコーンと呼ばれる線型分散になると予測されているが、それを直接指示する実験結果は得られていない。本研究室では表面状態の分散関係を明らかにする実験に着手している。

手法としては準粒子ビームを超流動 ^3He -B 相の表面に打ち込み、表面量子アンドレーエフ反射の確率の角度依存性を測定する。過去に超流動 ^3He -B 相の自由表面での量子アンドレーエフ反射が生じることが報告されているが、この実験では入射角は一つであった[1]。理論計算によって準粒子の入射角とエネルギーによる量子アンドレーエフ反射率が計算されているため[2]、これを実験で再現できれば、分散関係を明らかにすることができる。

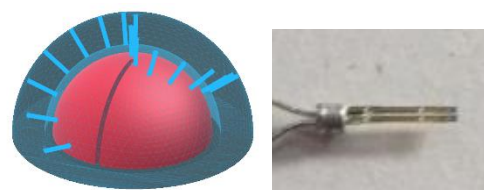
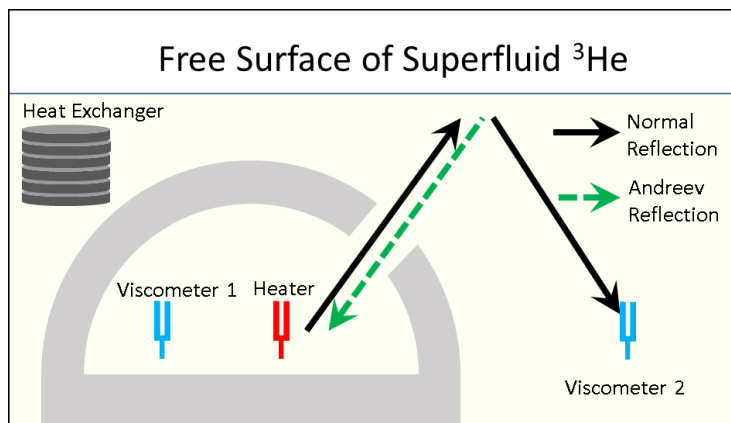


図 1: 左: 黒体輻射実験セルの模式図。上左: 二重スリットのビーム発生容器の模式図。赤いものが内側の半球で水色の部分に孔が空いている。上右: 音叉型水晶振動子。

準粒子ビームは黒体輻射の方法で作成する。液体 ^3He で満たされた実験セル中に半球型の内部容器を設置し、そこに穴を開け、内部と外部に温度差をつけることで穴から準粒子ビームを取り出す(図 1 左)。内部容器は二重にし、内側にはスリット、外側にはさまざま角度に穴を開け、片方を回転させ穴とスリットが重なったところからのみ準粒子ビームが射出することにより、さまざまな角度の表面に対する入射角を持った測定を行うことができる(図 1 上左)。この黒体輻射セルは 3D プリンタで模型を作成した。内部に光源を入れて光線が出てくるところを観察したところ、 10° 刻み程度であれば充分独立したビームを作成できることが確認できた。低温で半球を動かすためには低温高真空中で動作するモーターが必要であるが、その選定を行い、本研究の条件にあったものを見つけており、そのテストの準備も進めている。

この反射率は反射してくる準粒子の数を粘性によって検出する。これらのセットアップで重要な役割を果たすのが粘性計とヒーターである。本研究では、それに音叉型水晶振動子[3]を用いる。音叉型水晶振動子を本研究室で使用するのは初めてのため、まず室温で振動子の共鳴特性の圧力依存性を調べた。購入した水晶振動子は真空容器の中に密閉されているためにカバーをはずして使用する。図 1 上右の写真はカバーを取ったものである。振動子の腕の長さは 3 mm 程度、断面は $100\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。共鳴曲線はよく知られたローレンツ型になり、その特性は共鳴周波数と Q 値で表すことができる。室温における共鳴曲線の圧力依存性を図 2 に示す。圧力の減少とともに共鳴周波数は大きくなり、 Q 値

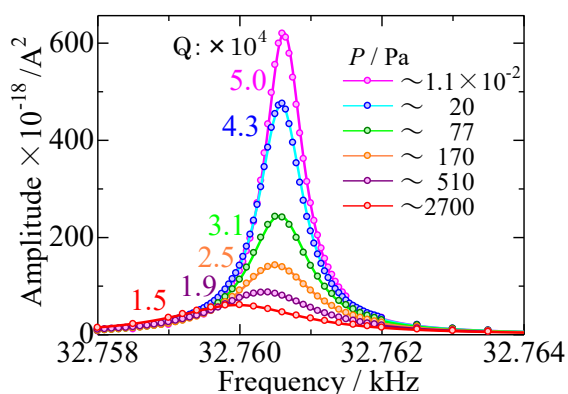


図 2: 室温における振動子の共鳴曲線の圧力依存性。ピークの左の数字は書く圧力における共鳴曲線の Q 値。

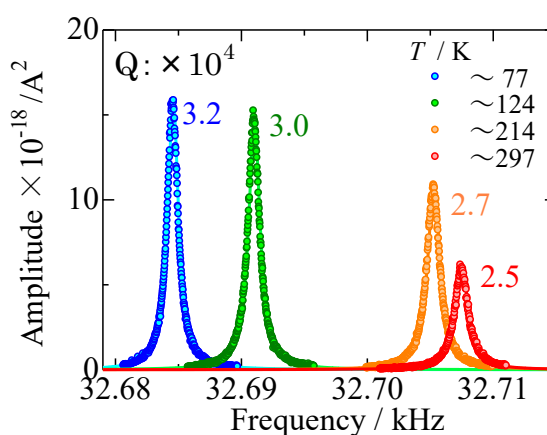


図 3: 真空中における振動子の共鳴曲線の室温から窒素温度までの温度依存性。図中の数字は共鳴曲線の Q 値。温度変化では共鳴周波数は大きく変化する。

は大きくなっていることが分かる。大気中の3から4倍程度になり、最終的にはQ値は 5×10^4 に達したのもあった。これらは気体の密度の圧力依存性などと定性的に一致する振る舞いである。

さらにこれを真空中で液体窒素温度まで冷却した結果を図3に示す。冷却するとともにQ値は上昇し、共鳴周波数は減少している。通常は温度を下げると「硬くなる」つまり、弾性率は大きくなるため共鳴周波数は大きくなるが、今回の測定では逆の振る舞いとなった。ほかの実験でも見られている現象でもあり[4]、理由は不明ではあるが、実用上は問題ない。Q値は通常通り、温度の低下とともに増大しているため、この製品は低温実験に適していることが確認できた。

現在、カバーの取り外しの際の影響が个体差が大きくなってしまっているため、その方法の改善等を含めて安定した振動子の作成が課題となっている。

超流動ヘリウム 3-A 相のカイラルトポロジカル性の検証

超流動 $^3\text{He-A}$ 相はカイラルトポロジカル超流動と理論で指摘されているが、それを実験的に明らかにするため $1\ \mu\text{m}$ 程度の大きさのスリットの中の超流動 $^3\text{He-A}$ 相の流れを検出する装置開発を東京大学超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点の武田先端知ビルスーパークリーンルームの微細加工装置を利用して慶應義塾大学白濱研究室との共同研究で行っている。2次元カイラルトポロジカル物質に流れるエッジカレントがスリットの中の超流動の流れに及ぼす影響を測定する。

回転下におけるヘリウム 4

超流動における回転は超伝導における磁場と影響が同じである。慶應義塾大学白濱研究室と共同で $1.5\ \text{K}$ まで冷却可能な回転冷凍機の開発及びそれを用いた超流動 ^4He の量子渦の研究をおこなっている。また超固体とも言われた固体 ^4He の弾性率の回転による影響を調べる研究も行っている。

また、兵庫県立大学山口グループおよび慶應義塾大学白濱研究室と共同で超流動 $^3\text{He-A}_1$ 相中におけるスピン流と電場の相関現象の探索、センター技術職員の戸田亮さんと共同研究で小型の核断熱消磁冷凍機の開発といった研究も行っている。

[1] T. Okuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2857 (1998).

[2] Y. Nagato, M. Yamamoto, and K. Nagai, J. Low. Temp. Phys. **110**, 1135 (1998).

[3] 今回はセイコーエプソン社製 C-005R を用いた。

[4] 齋藤広大「極低温走査プローブ顕微鏡の開発とナノスケール非接触摩擦の研究」慶應義塾大学、博士論文(2011).

研究成果リスト

発表論文、著書等

1. A Compact Rotating 1K Cryostat for Helium 4 Studies
Takahiko Makiuchi, Satoshi Murakawa, Keiya Shirahama
Journal of Low Temperature Physics, **187**, 633 (2016)

学会発表

1. 超小型サブミリケルビン連続冷凍システムの開発 II

戸田亮、村川智、福山寛

日本物理学会 第 72 回年次大会 (大阪大学) 2017 年 3 月

2. 低温における音叉型水晶振動子の共鳴特性の温度依存性
吉田研介、村川智
第 8 回低温センター研究交流会 (東京大学) 2017 年 2 月
3. 小型超低温連続冷凍システムの開発
戸田亮、村川智、福山寛
第 8 回低温センター研究交流会 (東京大学) 2017 年 2 月
4. 擬 2 次元トポロジカル超流動 ^3He 研究用多重マイクロスリット構造の作成
谷智行、村川智、和田龍馬、山田快斗、伊藤公平、三田吉郎、白濱圭也
日本物理学会 秋季大会 (金沢大学) 2016 年 9 月

国際会議

1. Development of Experiment for Direct Observation of Majorana Cone at Surface of Superfluid Helium Three B Phase
S. Murakawa, and K. Yoshida,
International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2016), (Prague, Czech Republic)
2016 年 8 月.
2. Microfabrication of Multi-Slit Structures for Studies of Quasi-2 Dimensional Topological Superfluid ^3He
T. Tani, S. Murakawa, R. Wada, K. Yamada, K. Itoh, Y. Mita, and K. Shirahama
International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2016), (Prague, Czech Republic)
2016 年 8 月.
3. Solid helium study using elasticity-sensitive torsional oscillator under DC rotation
T. Tsuiki, T. Daisuke, S. Murakawa, K. Kono, and K. Shirahama
International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2016), (Prague, Czech Republic)
2016 年 8 月.
4. Circulation and Vortices in Rotating Superfluid Helium 4 Confined in a Ring
T. Makiuchi, S. Murakawa, and K. Shirahama
International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2016), (Prague, Czech Republic)
2016 年 8 月
5. Compact 1K Rotating Cryostat for Helium 4 Experiment
T. Makiuchi, S. Murakawa, and K. Shirahama,
International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2016), (Prague, Czech Republic)
2016 年 8 月

福山研究室

1. 2次元ヘリウムで見出した新しい量子相

量子固体は、剛体球斥力を避けながら零点振動エネルギーをより下げようとして局在する（量子局在）。そのため質量数の小さい同位体の方が大きい同位体より安定であり、融点も高い。これは、固体ヘリウムでも固体水素でも、次元性に依らず成り立つ一般則である。ところが最近我々は、この関係が逆転した例外的な量子局在相を、グラファイト上吸着2層目の低密度局在相（C2相と仮に命名）の比熱測定で見出し、その性質を詳しく調べた[1,4,12-14]。この系を特徴付けるパラメータは面密度で、量子力学的運動エネルギーと相互作用エネルギーの大小関係に対応する。C2相は、図1(上)に示すように、低密度の量子液相（L2相）と高密度の量子固相（IC2相）の中間密度に存在する。約1割の密度幅にわたって安定に存在することから、有限の圧縮率をもつ。これは、あたかも KTHNY (Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young) モデルで2次元固体が2段階の2次相転移を経て融解するときの中間層であるヘキサティク相の量子版に見える。この場合、温度ゆらぎで融解する逐次相転移ではなく、絶対零度での量子ゆらぎで融解する逐次量子相転移が観測されたと考えられる。この考えに沿えば、C2相の正体は6回対称のボンド配向の準長距離秩序はもつが、並進対称性は短距離秩序に止まる“量子ヘキサティク相”ということになる（図1(下)）。今後、C2相の構造の直接的な同定が重要課題となる。いずれにしても、本研究で見出した新たな量子相は、並進対称性の部分的な破れと絶対零度での流動性が共存した物質の新しい状態と考えられ、これを“量子液晶”と名付けた。

ボソン系の ^4He -C2相の近傍密度では、以前より複数のねじれ振子実験で超流動レスポンス（吸着基板の回転振動にHe膜が追従しない）が約0.4 K以下で観測されている。この性質が本当にC2相のものであるかの確認は焦眉の急である。これが確認されれば、“超固体”（あるいは、“超液晶”）実現の可能性が一段と高まる。

本研究は、低温センター研究開発部門の中村祥子特任助教との共同研究であり、実験の遂行とデータ解析は同氏に負うところが多い。

2. 低熱損失・低振動伝達の液体ヘリウム移送管の開発

極低温走査型プローブ顕微鏡（LT-SPM）にパルス管冷凍機を使ったヘリウム再凝縮装置を低熱損失・低振動伝達の液体ヘリウム移送管で接続して循環冷却するシステムの構築を目指している。移送管には、SPM側で蒸発するヘリウムガスの一部を帰還させて送液管を囲む熱シールドを冷却し、送液管への輻射熱と伝導熱を低減するシンプルで断熱二重管方式を採用している。

今年度は、試作した液体ヘリウム移送管の熱損失量の本格的な測定を行い、熱計算の結果[3]と詳しく

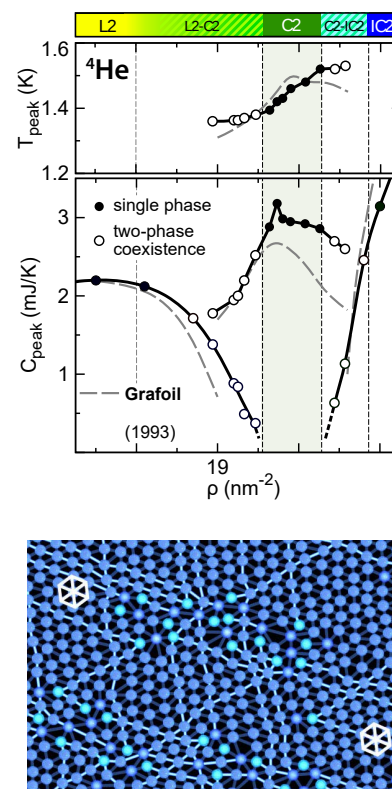


図1. (上)グラファイト上2層目 ^4He の量子相図。データは熱容量異常のピーク温度(T_{peak})とピーク値(C_{peak})の密度依存性。横軸は1層目の密度(12.05 nm^{-2})も含めた全密度。(下)C2相の有力候補である量子ヘキサティク相の模式図。

比較した。実験は、送液側に 60 L の液体ヘリウムベッセル、受液側にガラスデュワーを使い、はじめに移送管を接続しない状態での送液側と受液側の自然蒸発量を測定した。次に、受液側の液面を一定に保つような定常流のもとで、送液側、受液側、帰還の 3 系統からの蒸発ヘリウムガス量を計測した（それぞれ 0.063 L/h、0.187 L/h、0.041 L/h）。その結果、入熱のため移送管内で蒸発する液体ヘリウム量は 0.29 ± 0.06 L/h であることが分かった。これは市販の移送管の蒸発量（3～6 L/h）と比べて 1 桁小さい。したがって、この移送管は一般のフロックライオスタットなどに単独で使用しても、液体ヘリウム消費量をかなり低減できる。図 2 に示すように、定常状態でのシールド温度の実測値は熱計算の結果とかなり良く一致する。ただし、今回実現できたのは、10 分間液体ヘリウムが注入された後、次の 30 分間はガスのみが流れるという準定常状態であった。今後は、この間欠サイクルのメカニズムを理解し純粋な定常状態を実現することと、移送管の振動伝達率を実測するのが目標である。

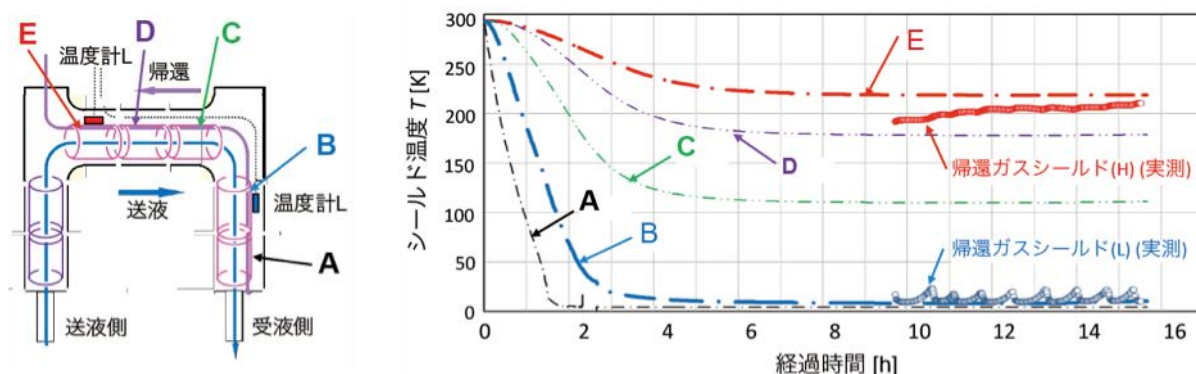


図 2. (左)低熱損失移送管の熱解析モデル。熱シールドを A～E の 5 要素に分割した。(右)準定常状態 ($10 \leq t \leq 15$ h) で実測した熱シールド B と E 付近の温度計の読みとシミュレーション結果の比較。ただし、 $T \leq 10$ h の時間帯のシミュレーションは、仮に常にヘリウム流量が準定常状態での実測値で一定だったとした場合のもので、実際には初期段階で流量を増やしてもっと短時間で冷却している。

本研究は、(株)ユニソクとの民間等共同研究「高効率ヘリウム移送管等の設計および試作品評価」(プロジェクト番号: 172200000008) として進め、実験の遂行とデータ解析は液化供給部門の寺岡氏に負うところが大きい。

3. 小型超低温連続冷凍システムの開発

近年、試料の高品質化が進んだ物質科学研究や高感度な X 線・赤外線検出器開発など様々な分野で、50～100 mK までのミリケルビン温度域の利用が盛んである。我々は、次世代の応用を見据えて、より低いサブミリケルビン温度域 ($T < 1$ mK) の実験環境を簡便に作り出せる連続冷却式の小型核断熱消磁冷凍機を開発を進めている。構造の概略は、市販の希釈冷凍機をベースに、増強核磁性体 PrNi_5 からなる核ステージと 1 T 級の磁気シールド付小型超伝導マグネットを組み合わせたコンパクトな核ステージユニットを 2 段直列接続したものである。被冷却試料に直結する 2 段目ステージは普段はゆっくり消磁して外部からの流入熱を吸熱し試料温度を一定に保つ。初段は、Zn の超伝導熱スイッチの開/閉を調節して、2 段目ステージに溜まったエントロピーを一定のサイクルで除去し希釈冷凍機に受け渡すエントロピー

ポンプの役目を担う[2]。

設計時の熱計算で、異種金属間の接触熱抵抗が、維持できる最低温度を大きく左右することが判明した。そこで今年度は、最も熱的ボトルネックになると予想される熱スイッチの「閉」時の熱伝導度を上げるため、構成部品である Zn フォイルと Ag フォイル間の熱拡散接合の最適処理条件を探った[7,8,11]。実測の結果、熱処理温度が 220℃ のとき、合成抵抗が電気抵抗換算で 50~100 nΩ という我々の目的に合致した熱スイッチを製作できることが分かった。

本開発は、共同利用部門の戸田亮技術専門職員、研究開発部門の村川智准教授との共同研究であり、実験の遂行とデータ解析は戸田氏に負うところが大きい。また、科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究「超小型サブミリケルビン連続冷凍システムの開発」（課題番号 15K13398）の援助のもとで進めた。

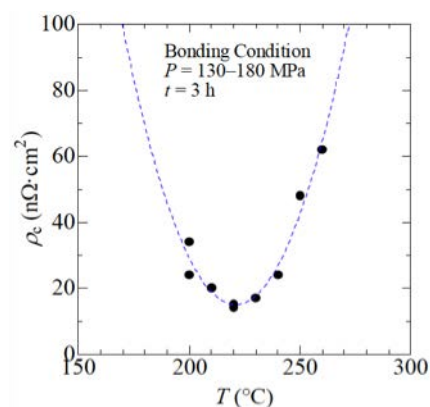


図 3. 熱拡散接合した Zn フォイルと Ag フォイル間の $T = 4.2$ K における接触電気抵抗と熱処理温度の関係。抵抗値は単位接触面積当たり。

4. カーボンナノチューブ・ランダムネットワークの電気伝導特性

ガスセンサー、FET、ナノ配線など、新素材としてカーボンナノチューブ（CNT）の応用が期待される分野は広い。その際、基礎的な電子物性の理解が不可欠であることは言うまでもない。我々は、近年、高純度な金属型試料が入手できるようになった 2 層 CNT ロープのランダムネットワーク試料（buckypaper）を使って、その電気伝導特性を $T = 0.4$ K の極低温まで調べている。個々の CNT の外径は 1.4 nm、半導体型との分離度は 99% 以上である。厚みが 10~20 μm、大きさは数 mm 角もあるこのバルク試料の電気伝導度 G が、 $2 \leq T \leq 100$ K の広い範囲で温度の冪乗に比例する朝永-Luttinger 液体（TLL）から期待される振る舞いを示すこと（ $G \propto T^\alpha$ ）、さらにその冪が TLL 理論に基づく第一原理計算の値と非常に近い（ $\alpha \approx 0.24 \pm 0.01$ ）ことなどを昨年度見出した。この性質は、電極金属の種類やその接合方法、あるいは試料個体に依らない。

今年度は、buckypaper 試料がなぜ 1 次元金属伝導を示すのかを探るため、 $T \leq 30$ K の温度域で 9 T までの磁気抵抗を詳しく測定した。3 次元弱局在効果による負の磁気抵抗成分から位相緩和長（Thouless 長）を求めたところ、 $T \geq 1$ K の範囲では位相緩和長が CNT-CNT 接合間の平均距離（100~200 nm）より短く、低温で両者が同程度になるとしだいに弱局在効果が顕わになってくることが分かった。これは、接合抵抗が金属伝導を妨げない弱い散乱体として働いていることを示している。このことは、接合部に残留する表面活性剤の量を増やすと、電気伝導度が低温で急速に減少する 3 次元的な variable range hopping 伝導に変化することからも確認できた。

本研究は、信州大学環境材料科学研究所の藤森利彦准教授と金子克美教授、理学系研究科物理学専攻博士課程の中山和貴氏と同専攻の松井朋裕助教、低温センター共同利用部門の戸田亮技術専門職員との共同研究である。

研究成果リスト

原著論文

1. S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui, and H. Fukuyama, Phys. Rev. B **94**, 180501(R) (2016).

学会発表

2. 小型超低温連続冷凍システムの開発 I
戸田 亮、村川 智、福山 寛
2016 年度春季第 93 回春季低温工学・超電導学会（東京都、2016 年 5 月 30 日-6 月 1 日）
3. 走査プローブ顕微鏡用ヘリウム循環冷却システムの熱解析
寺岡総一郎、横田統徳、佐々木徹、宮武 優、福山 寛
2016 年度春季第 93 回春季低温工学・超電導学会（東京都、2016 年 5 月 30 日-6 月 1 日）
4. 2 次元ヘリウムにおける量子液晶状態の可能性
福山 寛、中村祥子、鎌田雅博、中村龍司、松井朋裕
日本物理学会 2016 年秋季大会（金沢大学、2016 年 9 月 13-16 日）
5. シアネートエステル樹脂の低温物性
中村祥子、藤井武則、松川将治、片桐誠之、福山 寛
日本物理学会 2016 年秋季大会（金沢大学、2016 年 9 月 13-16 日）
6. シアネートエステル樹脂の低温物性
中村祥子、藤井武則、松川将治、片桐誠之、福山 寛
第 8 回低温センター研究交流会（東京大学、2017 年 2 月 23 日）
7. 小型超低温連続冷凍システムの開発
戸田 亮、村川 智、福山 寛
第 8 回低温センター研究交流会（東京大学、2017 年 2 月 23 日）
8. 小型超低温連続冷凍システムの開発
戸田 亮、村川 智、福山 寛
総合技術研究会 2017 東京大学（東京大学、2017 年 3 月 8-10 日）
9. ヘリウムリサイクルの優位性 低温センターの TSCP 活動
寺岡総一郎、戸田 亮、福山 寛
総合技術研究会 2017 東京大学（東京大学、2017 年 3 月 8-10 日）
10. 液体ヘリウムの第二音波の学生実験教材開発(II)
八幡和志、松井朋裕、中村祥子、福山 寛
日本物理学会第 72 回年次大会（大阪大学、2017 年 3 月 17-20 日）
11. 超小型サブミリケルビン連続冷凍システムの開発 II
戸田 亮、村川 智、福山 寛
日本物理学会第 72 回年次大会（大阪大学、2017 年 3 月 17-20 日）
12. 単原子層量子液晶ヘリウム 4 における超流動性の検証実験
中村祥子、戸田 亮、青木隆明、鈴木基己、福山 寛
日本物理学会第 72 回年次大会（大阪大学、2017 年 3 月 17-20 日）
13. 単原子層ヘリウムの新奇量子相～量子液晶、超結晶、マヨラナ磁気素励起～
福山 寛
日本物理学会第 72 回年次大会（大阪大学、2017 年 3 月 17-20 日）、招待講演

国際会議発表

14. A possible quantum-liquid-crystal phase in helium monolayers adsorbed on graphite,
H. Fukuyama, S. Nakamura, M. Kamada, R. Nakamura, and T. Matsui,
International Conference on Quantum Fluids and Solids 2016 (QFS2016), (Prague, Czech Republic, Aug. 10-16, 2016), **invited talk**

セミナー等

15. 絶対零度への道とその風景

福山 寛

東京大学理学部高校生のための春休み講座 2016（東京大学、2016 年 4 月 4 日）

16. 宇宙の未来： 極低温の世界

福山 寛

静岡東高校・研究室見学会講義（東京大学、2016 年 8 月 5 日）

上記に加えて、平成 28 年度は研究開発部門 藤井武則助教、中村祥子特任助教により以下の研究が進められた。

藤井 武則

鉄系超伝導体 FeSe の圧力下における熱起電力およびネルンスト効果

鉄系超伝導体 FeSe は約 90 K で正方晶から直方晶へ構造相転移を起こし、更に約 9 K で超伝導状態に転移する。FeSe は他の鉄系超伝導体とは異なり、構造相転移に伴う反強磁性転移を示さないため、超伝導と反強磁性との関係を明らかにする上で重要な物質であると考えられる。これまでに、FeSe の超伝導転移温度が高圧下で顕著に増大することは知られていたが、それ以外の秩序相についてはよくわかっていなかった。近年、純良単結晶を用いた圧力下における様々な物性が測定され、約 1 GPa 以上の圧力領域で磁性相の存在が報告されている。この磁性相は、反強磁性転移によるものであると考えられているが、その詳細はいまだ明らかになっていない。ここでは、磁性相と超伝導の関係を明らかにするために、熱起電力とネルンスト効果の圧力依存性を測定した。

熱起電力は構造相転移温度でマイナス方向に増大し、約 1 GPa 以上で現れる磁性相では正に大きく増大する。このことは磁性相ではフェルミ面の再構築によりホールが励起されることを示唆する。また、通常の金属ではネルンスト係数は非常に小さいが、FeSe においては常伝導状態において、ディラックコーン的なキャリアーによる巨大なネルンスト効果が見られる。残念ながら超伝導 Vortex によるネルンスト効果はこの巨大な常伝導ネルンスト効果によって観測することが出来なかったが、1 GPa 以上で磁性相によるネルンスト効果の異常がはっきり観測された。

研究成果リスト

発表論文、著書等

1. Measurement of the thermopower anisotropy in iron arsenide
T. Fujii, T. Shirachi, and A. Asamitsu
Physica C **530**, 31–34 (2016).

学会発表

2. Au-Al-Gd 系 1/1 近似結晶の磁性
石川明日香, 常盤和靖, 藤井武則, 田村隆治
日本物理学会 2016 年秋季大会（金沢大学） 2016 年 9 月
3. 有機超伝導体 κ -(ET)₄Hg_{2.89}Br₈ のネルンスト効果
鈴木悠司, 藤井武則, 宮川和也, 谷口弘三, 鹿野田一司

- 日本物理学会 2016 年秋季大会（金沢大学） 2016 年 9 月
4. 鉄系超伝導体における熱起電力の面内異方性 II
藤井武則
日本物理学会 2016 年秋季大会（金沢大学） 2016 年 9 月
 5. シアネートエステル樹脂の低温物性
中村祥子, 藤井武則, 松川将治, 片桐誠之, 福山寛
日本物理学会 2016 年秋季大会（金沢大学） 2016 年 9 月
 6. プロテクトアニール法によるアンダードープ Bi-2223 単結晶の作製
佐々木菜絵, 足立伸太郎, 小杉健太, 高橋航平, 藤井武則, 木村尚次郎, 伊藤利充, 渡辺孝夫
日本物理学会 2016 年秋季大会（金沢大学） 2016 年 9 月
 7. 鉄系超伝導体 FeSe の圧力下における熱起電力およびネルンスト効果
藤井武則
第 8 回東京大学低温センター研究交流会（東京大学） 2017 年 2 月
 8. 有機導体 κ -(ET)₄Hg_{2.89}Br₈ の熱起電力
鈴木悠司, 藤井武則, 宮川和也, 谷口弘三, 鹿野田一司
日本物理学会 第 72 回年次大会（大阪大学） 2017 年 3 月
 9. Au-Al-RE 系 1/1 近似結晶の作製と磁性 II
石川明日香, 常盤和靖, 藤井武則, 竹内恒博, 田村隆治
日本物理学会 第 72 回年次大会（大阪大学） 2017 年 3 月
 10. 面内・面間抵抗率から観た Bi-2223 の擬ギャップと超伝導揺らぎ：Bi-2212 との比較
佐々木菜絵, 小杉健太, 足立伸太郎, 藤井武則, 木村尚次郎, 伊藤利充, 渡辺孝夫
日本物理学会 第 72 回年次大会（大阪大学） 2017 年 3 月

中村 祥子

極低温で利用できる新しい樹脂素材 シアネートエステル樹脂の物性測定

シアネートエステル樹脂は、200℃付近で硬化する強靱な熱硬化性樹脂で、高いガラス転移温度（300℃付近）と、熱サイクルに対する機械的耐性を特徴とする。現在は、繊維強化プラスチック（FRP）のマトリックス樹脂としての、電子基板や航空宇宙分野における利用が中心だが、実験室で注型・硬化できる樹脂なので、低温実験でも、エポキシ樹脂の Stycast 1266 [1] に替えて活用できる可能性がある。そこで、3 種類のシアネートエステル樹脂と、その混合物について、比熱(0.5–300 K)、熱伝導率(2–300 K)、帯磁率(2–400 K)、ヘリウムの透過率(77–300 K)、吸水特性(298–353 K)を測定した。

他の樹脂と比較すると、低温の比熱は大きめ、熱伝導率は低めなので、熱拡散係数が小さく温度変動を伝えにくい素材であることが分かった。帯磁率は、温度に依存しない反磁性と低温で増大する常磁性の足し合わせで、その絶対値は Stycast 1266 と同程度に小さかった。ヘリウムの透過率はエポキシ等に比べると少し高いが、拡散的な透過であり、低温では指数関数的に低下して 130 K 程度で He リークディテクターの検出限界に達した。吸水による質量増加は、空気中でも水中でも 1%未満で非常に小さかった。樹脂中の水の拡散係数は非常に小さいので、樹脂を室温の真空中に置いたとき、その脱ガスは、空気中からの透過ではなく、吸水の脱離が主体となる。そのため、表面の清浄性に敏感な実験で用いる樹脂は、高温でベーキングし、水分を追い出しておく必要がある。低吸水性と高耐熱性を併せ持つシアネートエステル樹脂は、そのような実験における電気・熱絶縁素材として、明確な優位性があると考えられる。

[1] Emerson & Cuming, Inc. (present: Henkel AG & Co)

研究成果リスト

原著論文

1. S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui, and Hiroshi Fukuyama, “Possible quantum liquid crystal phases of helium monolayers”, Phys. Rev. B **94**, 180501(R) (2016).

学会発表

国内会議（一般講演）

2. 2次元ヘリウムにおける量子液晶状態の可能性
福山 寛、中村祥子、鎌田雅博、中村龍司、松井朋裕
日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年 9 月
3. シアネートエステル樹脂の低温物性
中村祥子、藤井武則、松川将治、片桐誠之、福山寛
日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年 9 月
4. シアネートエステル樹脂の低温物性
中村祥子、藤井武則、松川将治、片桐誠之、福山寛
第 8 回低温センター研究交流会、東京大学、2017 年 2 月
5. 液体ヘリウムの第二音波の学生実験教材開発 (II)
八幡和志、松井朋裕、中村祥子、福山寛
日本物理学会 第 72 回年次大会、大阪大学、2017 年 3 月
6. 単原子層量子液晶ヘリウム 4 における超流動性の検証実験
中村祥子、戸田亮、青木隆明、鈴木基己、福山寛
日本物理学会 第 72 回年次大会、大阪大学、2017 年 3 月

国際会議（招待講演）

7. A possible quantum-liquid-crystal phase in helium monolayers adsorbed on graphite,
H. Fukuyama, S. Nakamura, M. Kamada, R. Nakamura, and T. Matsui,
International Conference on Quantum Fluids and Solids 2016 (QFS2016), (Prague, Czech Republic) 2016 年 8 月

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センター建物内の共同利用研究室を貸し出し、低温実験のためのスペースを提供している。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 種類の極低温実験装置の貸し出しを行い、極低温における学術研究のサポートを行っている。

共同利用研究室

本年度は、工、理、農の 3 部局に対し、全 7 研究室の貸出を行った。使用料金は昨年度と同じく 2,000 円 /m²/月とした。電気・水道・電話など、研究活動に伴うランニングコストについては別途実費を請求している。共同利用研究室の全面積は昨年度と同じく 234 m²であった。

共同利用装置

本年度の装置使用料金は、昨年度と同じく PPMS と MPMS に関しては 1 日 5,000 円（液体ヘリウム使用料金を含む）、依頼測定料金については PPMS が 1 日 15,000 円、MPMS が 1 日 10,000 円、他の装置については 1 日 560 円（寒剤は別途ユーザーが注文）とした。

本年度は、通年冷却状態にある PPMS および MPMS（以下 MPMS(1)という。）に加え、2011 年度末に学内他部局より譲り受けた MPMS（以下、MPMS(2)という。）についても、必要な時期のみ冷却を行い共同利用に供した。本年度の稼働率は PPMS が 96%、MPMS(1)が 89%であった。過去からの稼働率を図 1、2 に示した。本年度は、駒場キャンパスに本拠を置く研究室からも定期的な利用があり、特に PPMS の共同利用が増加した。共同利用に占める依頼測定の割合は PPMS が 1%、MPMS(1)が 2%であった。共同利用による PPMS の利用者は 4 部局 15 研究室、MPMS(1)の利用者は 4 部局 14 研究室であった。MPMS(2)については、年間で 141 日の利用があった。MPMS(2)は、従来から提供してきた MPMS(1)に比べると利用可能な機能が少なく、感度もやや低くなるが、比較的磁化の大きい試料の MH 測定などを行う場合大きな差はない。現在は、1 ヶ月程度以上の連続的な期間、まとまった需要がある場合に冷却している。短期間にまとまった量の試料を測定したい場合などは、お気軽にご相談ください。

MPMS(1)は導入後 21 年、PPMS は同 18 年が経過し、老朽化が進んでいる。今年度は、断熱不良が発生していた MPMS(1)のデュワーについて、交換修理を行った。交換後は良好な状態となり、装置非使用時（0 Oe, 4.2 K）における液体ヘリウム蒸発量は約 0.8 L/h であった。これは過去の同状態の蒸発量と同じである。

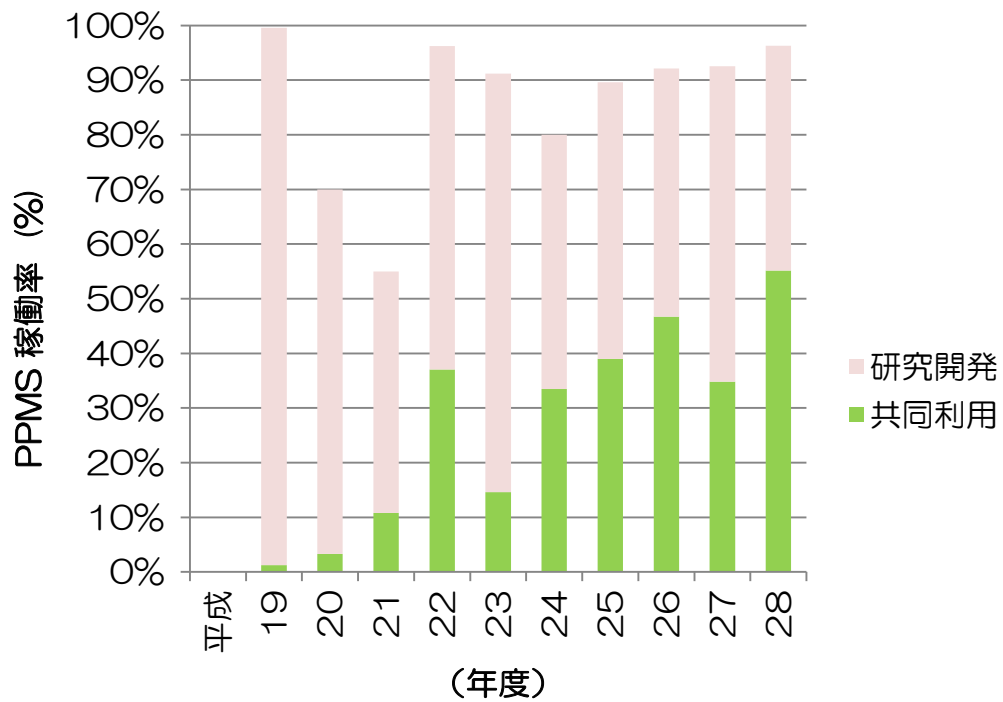


図 1 物性評価システム(カンタム・デザイン社 PPMS)の稼働率

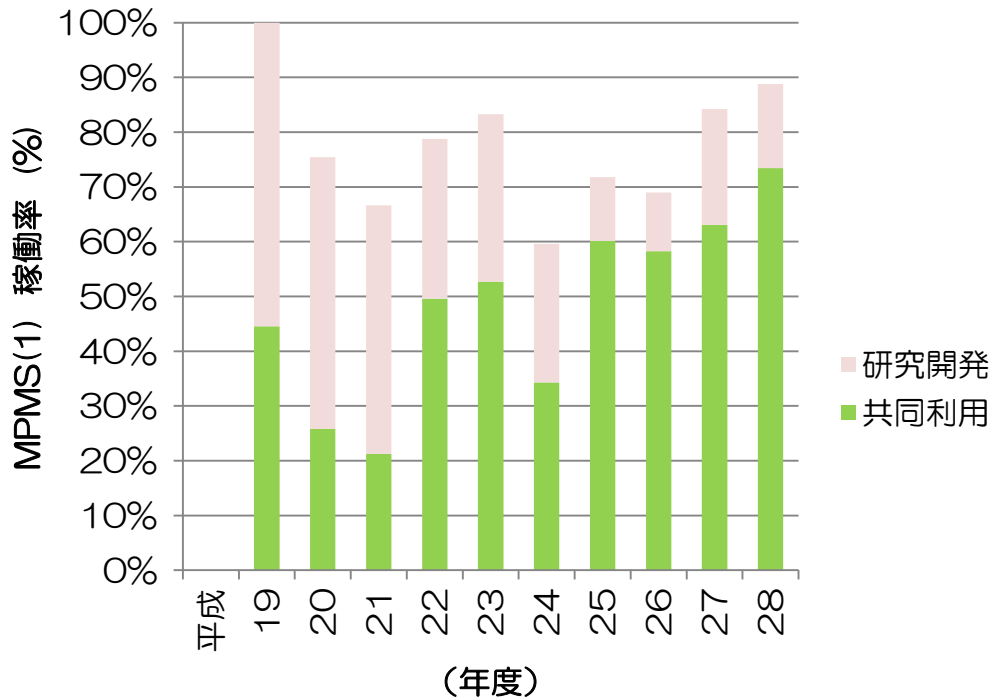


図 2 SQUID 磁化測定装置(カンタム・デザイン社 MPMS)の稼働率

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 28 年度の液体窒素供給量は 466,497 L となり、前年度よりやや減少した(図 1)。また、液体ヘリウム供給量は前年度とほぼ同じ 255,655 L だった(図 2)。4 月から新たに附属病院脳磁図室への液体ヘリウム供給を開始した。

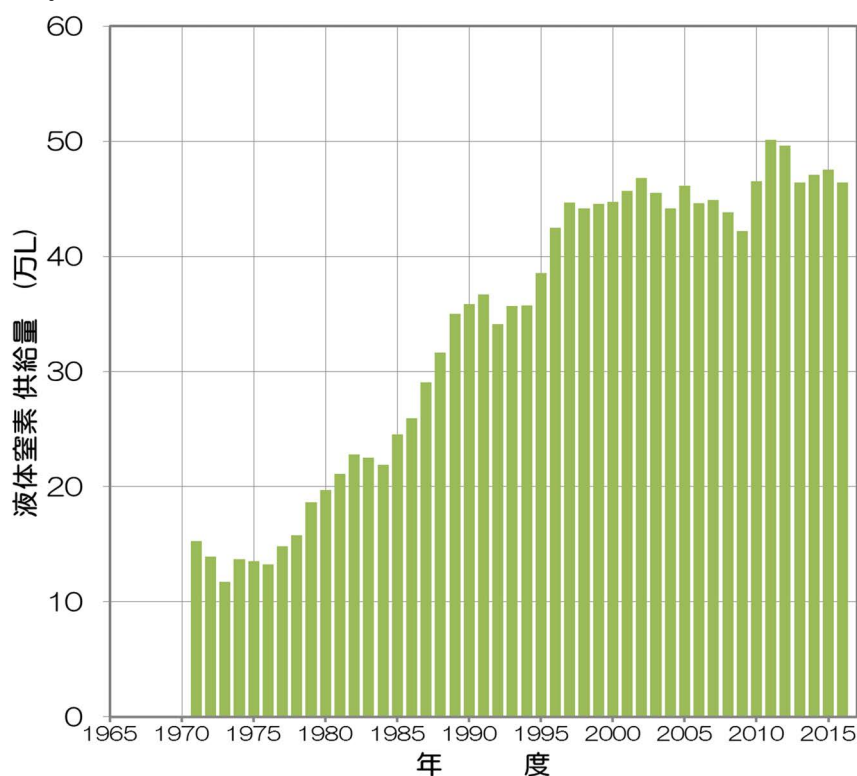


図 1 年度別 液体窒素供給量

表 1 平成 28 年度 液体窒素使用研究室 登録数

医学系研究科	38 研究室	生物生産工学研究センター	5 研究室
工学系研究科	93 研究室	先端科学技術研究センター	1 研究室
理学系研究科	59 研究室	総合研究博物館	2 研究室
農学生命科学研究科	76 研究室	大気海洋研究所	1 研究室
薬学系研究科	25 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	59 研究室
アジア生物資源環境研究センター	1 研究室	分子細胞生物学研究所	16 研究室
環境安全研究センター	2 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	2 研究室	VDEC	1 研究室
新領域創成科学研究科	1 研究室	低温センター	3 研究室

合計 20 部局、394 研究室

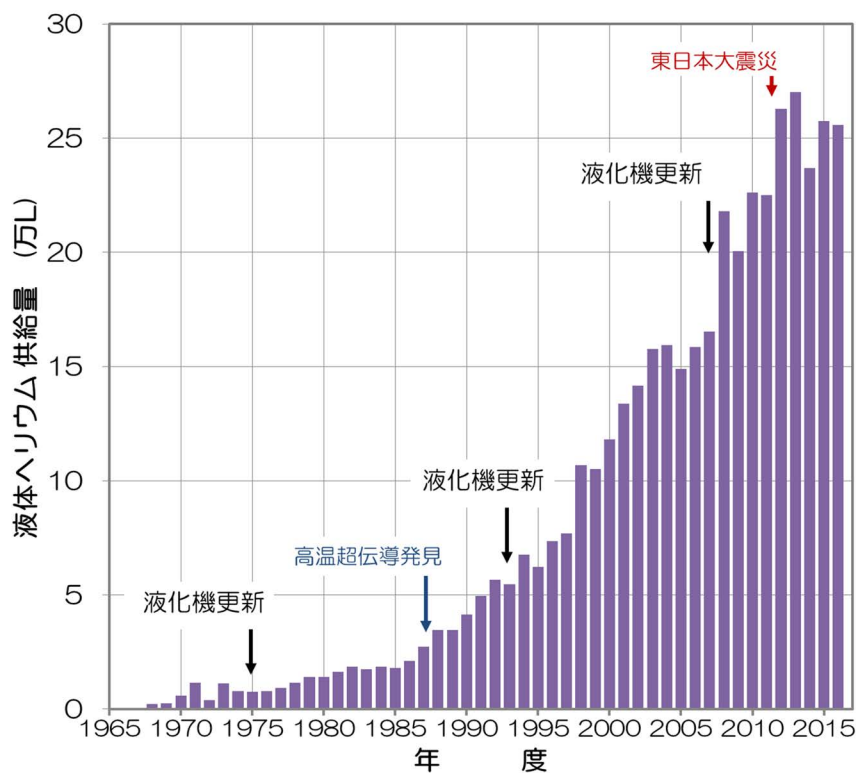


図2 年度別 液体ヘリウム供給量

表2 平成28年度 液体ヘリウム使用研究室 登録数

医学系研究科	1 研究室	薬学系研究科	8 研究室
工学系研究科	27 研究室	附属病院	1 研究室
理学系研究科	17 研究室	低温センター	3 研究室
農学生命科学研究科	3 研究室	合計 7 部局、60 研究室	

2. 寒剤供給料金

平成28年度の液体窒素使用料金を表3に、また、液体ヘリウム使用料金を式(1)に示す。

表3 平成28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	52
15L 超 25L 以下	46
25L 超 35L 以下	40
35L 超 120L 以下	36

【平成28年4月～平成29年3月】

$$\text{供給価格} = 207 \times \text{課金対象供給量 (L)} + 1,218 \times \text{損失ガス量 (m}^3\text{)} \cdots (1)$$

3. 保安管理体制

低温センターは、高圧ガス保安法に定められた高圧ガス第一種製造者として東京都の許可を受け、研究室へ供給する液体窒素の大量貯蔵やヘリウムリサイクルシステム(回収・液化)の運転や設備維持管理の他、利用者や従業者を対象とした保安教育などの保安活動を行っている。平成 28 年度の保安管理体制を表 4 に示した。今後も日常点検を始めとする通常業務に加え、法定義務講習や各種講習会への参加などを通じて保安技術の習得・向上に努め、設備保安の維持に尽力していきたい。

表 4 平成 28 年度 低温センター保安管理体制

保 安 統 括 者	センター長	樽茶 清悟
保安統括者代理者	准教授	村川 智
保 安 係 員	技術専門職員	阿部 美玲
保安係員代理者	助教	藤井 武則
	技術職員	加茂 由貴
	技術職員	志村 芽衣
	技術職員	寺岡 総一郎
	技術専門職員	戸田 亮

4. 容器等再検査サービス

本学内で使用する液体窒素用超低温容器(通称、自加圧式容器)を対象とした容器等再検査サービスの検査台数は 33 台だった。低温センターから液体窒素供給を受ける研究室のみならず、部局の設備などから液体窒素汲み出しを行う研究室の容器も受け付けている。

5. その他

平成 28 年度は以下の 4 件の寒剤供給設備修繕を実施した。

- ・電源が突然落ちる現象が頻発したことによるヘリウム液化システム制御用端末の更新(平成 28 年 10 月)。
- ・ヘリウム回収用圧縮機 1 号機 3 段吸吐弁の動作不良による圧力異常が確認されたことによる、吸吐弁の予備品との交換、および不具合品の整備(平成 29 年 1 月)。
- ・ヘリウム液化システム冷却塔の架台の錆と腐食を抑制するための再塗装(平成 29 年 2 月)。
- ・液化窒素をタンクローリーから大型貯槽へ差圧補充するときの騒音軽減のため、ガス放出弁に消音器を設置(平成 29 年 3 月)。

また、平成 29 年 1 月に、ヘリウム液化システム停止中に液化用圧縮機の吐出側(HP 側)の圧力が吸入側(LP 側)に抜けてガスホルダーへ逃げってしまう現象が見られた。この現象を解消するため、HP 側と LP 側を仕切る制御弁のシート交換を平成 29 年度に計画している。作業前にシステムを常温まで昇温して作業後に再度冷却する必要がある、大型連休直後に 2 日間程の供給休止日を計画している。

現在のヘリウム液化システム導入から 10 年、液体窒素供給設備も導入後 27 年以上がそれぞれ経過し、その間に寒剤供給量も増大した。一方で、経年劣化が主原因とみられる大小さまざまなトラブルが増えつつあることを実感した 1 年でもあった。今後の設備修繕や更新の機会には使用研究室の皆様への影響を極小にすべく尽力したいと考えている。寒剤使用研究室、センター各部門の教職員、学内関係者の皆様からのご理解とご協力にこの場を借りてお礼申し上げます。

全般的な活動報告

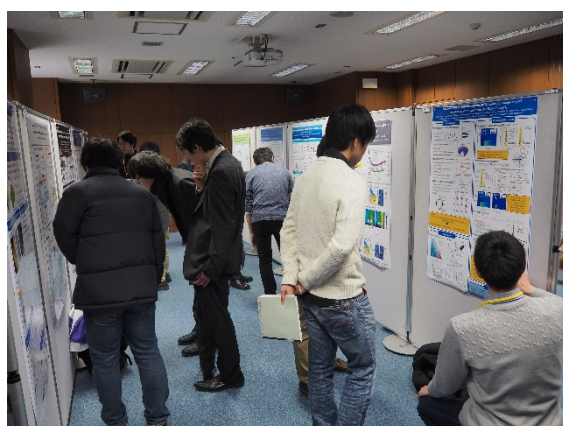
第 8 回低温センター研究交流会

平成 29 年 2 月 23 日(木)、理学部 1 号館、小柴ホールにて「第 8 回 低温センター研究交流会」が開催された。講演会では、理学系、工学系、農学生命科学、薬学系、低温センターから、110 名の参加者、12 件の口頭発表と 52 件のポスター発表があり、低温における物性研究だけでなく、広く寒剤を利用した、エレクトロニクス、材料工学、食品工学、薬学、建築学など、多様な分野の研究成果を聞くことが出来た。講演会の最後には、工学系研究科・応用化学専攻の岸尾光二教授（H15-16 低温センター長）より、「低温センターと超伝導工学専攻」というタイトルで特別講演が行われた。低温センターと超伝導工学専攻の歴史を振り返り、高温超伝導の発見の経緯と工学への展開についてユーモアを交えて話され、低温科学研究の重要性と低温センターの役割を改めて感じる事が出来る講演であった。

研究交流会後の利用者懇談会では、アワード授賞式が行われ、佐藤拓朗さん（工学系研究科・物理工学専攻・博士課程 3 年）にベストプレゼンテーション・アワード、恩河大さん（工学系研究科・物理工学専攻・修士課程 2 年）と大出千恵さん（理学系研究科・化学専攻・修士課程 2 年）にベストポスター・アワードが贈呈された。本年度も、寒剤利用者の皆様のご理解、ご協力によりスムーズな交流会の運営が行えた。来年度以降も、さらに多くの分野からの研究発表がありますよう、よろしくお願い致します。



講演会の様子



ポスターセッションの様子



懇談会の様子



受賞者の方々(左から恩河大さん、大出千恵さん、樽茶センター長、佐藤拓朗さん)

(藤井 記)

第8回 低温センター研究交流会 プログラム

口頭発表

- O-01 井元 健太 理学系研究科・化学専攻・特任助教（大越研究室）
FeNb シアノ架橋金属錯体における多段転移および光可逆スピנקロスオーバー強磁性
- O-02 堀尾 眞史 理学系研究科・物理学専攻・D3（藤森研究室）
ARPES と XMCD で調べる $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3.6}$ における強磁性と超伝導の共存
- O-03 Nguyen Thanh Tu 工学系研究科・電気系工学専攻・Postdoc（田中・大矢研究室）
High-temperature ferromagnetism in both n-type and p-type Fe-doped ferromagnetic semiconductors
- O-04 増田 英俊 工学系研究科・物理工学専攻・D1（石渡研究室）
多層ディラック電子系 EuMnBi_2 における磁気秩序が誘起する特異な量子伝導現象
- O-05 打田 正輝 工学系研究科・物理工学専攻・助教（川崎研究室）
ディラック半金属 Cd_3As_2 薄膜における量子ホール効果
- O-06 濱崎 拓 工学系研究科・マテリアル工学専攻・D1（枝川・徳本研究室）
Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の評価と電気伝導
- O-07 井手上 敏也 工学系研究科・物理工学専攻・助教（岩佐研究室）
反転対称性の破れた物質における非相反電荷輸送現象
- O-08 泊 開人 理学系研究科・物理学専攻・M2（島野研究室）
高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光励起非平衡状態における c 軸ジョセフソンプラズマの観測
- O-09 盧 翌 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・農学特定研究員（食品生物構造学研究室）
NMR による発酵乳の非破壊分析
- O-10 佐藤 拓朗 工学系研究科・物理工学専攻・D3（鹿野田研究室）
幾何学的フラストレート系有機伝導体における電子ガラス相
- O-11 遠藤 由大 理学系研究科・物理学専攻・M2（長谷川研究室）
SiC 結晶上 2 層グラフェンの輸送特性および Li インターカレートによる影響
- O-12 馬場 翔二 工学系研究科・物理工学専攻・D3（樽茶研究室）
InAs 二重ナノワイヤー接合におけるクーパー対分離実験

ポスターセッション

- P-01 宇佐美 潤 理学部・物理学科・B4（福山研究室）
超流動フィルムフローのフロー速度と基板表面粗さの関係
- P-02 長田 美咲 工学系研究科・建築学専攻・M2（建築材料研究室）
発泡断熱材を中心とする建築材料の熱伝導率の測定と温度依存性・含水率依存性に関する研究
- P-03 澤野 拓也 理学系研究科・物理学専攻・M1（島野研究室）
黒リンの光ポンプテラヘルツプロブ分光
- P-04 中村 祥子 低温センター・研究開発部門・特任助教
シアネートエステル樹脂の低温物性

- P-05 Andre E. B. Amend 理学系研究科・物理学専攻・M2（福山研究室）
STS Studies of Graphene Edges Produced by Hydrogen-plasma Etching
- P-06 吉田 将郎 工学系研究科・物理工学専攻・D1（岩佐研究室）
Nonvolatile current switching of electronic structures in a two-dimensional material
- P-07 湯本 郷 理学系研究科・物理学専攻・D3（島野研究室）
単層グラフェンにおける非等間隔ランダウ準位の超高速非線形テラヘルツ応答
- P-08 川崎 賢人 工学系研究科・物理工学専攻・M2（樽茶・山本研究室）
Hamiltonian estimation of a single-electron spin qubit in nuclear spin bath
- P-09 高山 正行 理学系研究科・物理学専攻・D1（島野研究室）
バルク GaAs における低温高密度励起子状態での励起子間相互作用の研究
- P-10 恩河 大 工学系研究科・物理工学専攻・M2（岩佐研究室）
単層 MoS₂ における励起子ホール効果
- P-11 室谷 悠太 理学系研究科・物理学専攻・M2（島野研究室）
THz 電場によるイオン化を用いた励起子モット転移ダイナミクスの観測
- P-12 西早 辰一 工学系研究科・物理工学専攻・M2（川崎研究室）
(Cd_{1-x}Zn_x)₃As₂ 薄膜における電界効果を用いたキャリア制御
- P-13 末次 祥大 理学系研究科・物理学専攻・M2（高木・北川研究室）
アンチペロブスカイトにおける三次元ディラック電子の電磁応答
- P-14 中澤 佑介 工学系研究科・物理工学専攻・M1（川崎研究室）
ディラック半金属 Cd₃As₂ 薄膜における膜厚に依存した電子構造と量子輸送特性
- P-15 服部 裕也 工学系研究科・マテリアル工学専攻・M2（枝川・徳本研究室）
Pb(Bi,Sb)₂Te₄ トポロジカル絶縁体の作製と電気伝導
- P-16 寺田 博 工学系研究科・電気系工学専攻・D3（田中・大矢研究室）
Spin dependent transport in GaMnAs-based tunnel junctions
- P-17 大内 祐貴 工学系研究科・物理工学専攻・D2（川崎研究室）
SrRuO₃ / SrIrO₃ ヘテロ接合によるスキルミオン形成と電界制御
- P-18 佐藤 彰一 工学系研究科・電気系工学専攻・研究生（田中・大矢研究室）
Analysis of 3-terminal and 4-terminal spin signals in Si-based vertical and lateral devices
- P-19 丸山 敬裕 理学系研究科・化学専攻・M1（長谷川研究室）
パルスレーザー堆積法により作製した EuNbO₃ 薄膜の物性評価
- P-20 大日方 絢 工学系研究科・物理工学専攻・D1（千葉研究室）
Co 層上に積層された Pd に誘起された磁気モーメントの電界効果
- P-21 李 為東 工学系研究科・マテリアル工学専攻・M2（喜多研究室）
CoFeB/酸化物界面へのフッ化物と窒化物導入による垂直磁気異方性の変化
- P-22 日比野 有岐 工学系研究科・物理工学専攻・D1（千葉研究室）
Pt/Co と Pd/Co 系におけるスピン軌道トルクの温度依存性

- P-23 伴 芳祐 工学系研究科・電気系工学専攻・研究生（田中・大矢研究室）
IV 族強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ における不純物バンド伝導と磁性
- P-24 芝田 悟朗 理学系研究科・物理学専攻・助教（藤森研究室）
角度依存 XMCD による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の磁気異方性と電子分布異方性の観測
- P-25 若林 勇希 工学系研究科・電気系工学専攻・D3（田中・大矢研究室）
Origin of the large magnetoresistance in $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ granular thin films
- P-26 阿部 紘一 農学系研究科・応用生命工学専攻・D2（酵素学研究室）
ソホロオリゴ糖結合タンパク質の X 線結晶構造解析
- P-27 清水 光 薬学系研究科・薬科学専攻・D1（蛋白構造生物学教室）
新規グアニンヌクレオチド交換因子 SmgGDS の X 線結晶構造解析
- P-28 佐藤 真与 農学系研究科・応用生命工学専攻・D1（酵素学研究室）
ビフィズス菌由来ヒト糖鎖代謝酵素 NahK の X 線結晶構造解析
- P-29 隣 真一 工学系研究科・電気系工学専攻・専門職員（関野研究室）
低侵襲がん診断磁気機器の研究
- P-30 中川 幸祐 理学系研究科・化学専攻・特任助教（大越研究室）
シアノ架橋型金属錯体におけるイオン伝導性
- P-31 中田 耕平 工学系研究科・物理工学専攻・M2（鹿野田研究室）
擬 2 次元フラストレート系有機導体の金属・絶縁体転移近傍におけるスピン励起の NMR 研究
- P-32 大出 千恵 理学系研究科・化学専攻・M2（西原研究室）
特異な低温磁気特性を示す新規分子性磁性体の開発
- P-33 山原 弘靖 工学系研究科・電気系工学専攻・バイオエンジニアリング専攻・特任研究員（田畑研究室）
Co, Si 置換 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ クラスターストラス薄膜における熱履歴記憶
- P-34 小峯 誠也 理学系研究科・化学専攻・D1（大越研究室）
第二高調波発生を示す 1 次元配位高分子
- P-35 橋本 凌 工学系研究科・物理工学専攻・M2（鹿野田研究室）
 ^{13}C NMR による電荷フラストレート系 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ における動的不均一性の研究
- P-36 荻野 拓 工学系研究科・応用化学専攻・特任講師（岸尾研究室）
層状構造を持つ新規酸フッ化物の合成と物性
- P-37 中川 裕治 工学系研究科・物理工学専攻・M2（岩佐研究室）
層状窒化物 HfNCI におけるイオンゲート法とトンネル分光法を用いた超伝導ギャップ測定
- P-38 松永 隆佑 理学系研究科・物理学専攻・助教（島野研究室）
超伝導体 NbN の非線形感受率における Higgs モードと電荷密度揺らぎの寄与
- P-39 鈴木 悠司 工学系研究科・物理工学専攻・M2（鹿野田研究室）
有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ の熱電効果
- P-40 勝見 恒太 理学系研究科・物理学専攻・M1（島野研究室）
高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 単結晶におけるテラヘルツ波励起非平衡ダイナミクス

- P-41 松岡 秀樹 工学系研究科・物理工学専攻・M1（岩佐研究室）
電解質ゲートを用いた電子ドープ型銅酸化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ における電子相の探索
- P-42 輿石 佳佑 理学系研究科・物理学専攻・D1（藤森研究室）
Te アニールした低 Se ドープ 11 型鉄系超伝導体 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ の角度分解光電子分光
- P-43 藤井 武則 低温センター・研究開発部門・助教
鉄系超伝導体 FeSe の圧力下における熱起電力およびネルンスト効果
- P-44 富田 圭祐 理学系研究科・物理学専攻・D1（島野研究室）
鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の THz ポンププローブ分光
- P-45 舘野 瑞樹 工学系研究科・物理工学専攻・M2（樽茶・山本研究室）
コルビノ型ジョセフソン接合の電子輸送特性に関する実験的研究
- P-46 庭田 正人 理学系研究科・物理学専攻・M2（岡本研究室）
磁性体を吸着した Pb 超薄膜における平行磁場による超伝導の増強
- P-47 斎藤 優 工学系研究科・物理工学専攻・D2（岩佐研究室）
 MoS_2 電界誘起超伝導における巨大な臨界磁場と非相反伝導
- P-48 吉田 研介 理学系研究科・物理学専攻・M1（村川研究室）
低温における音叉型水晶振動子の共鳴特性の温度依存性
- P-49 秦 峰 工学系研究科・物理工学専攻・D1（岩佐研究室）
Chiral superconducting transport in WS_2 nanotube
- P-50 戸田 亮 低温センター・共同利用部門・技術専門職員
小型超低温連続冷凍システムの開発
- P-51 志村 芽衣 低温センター・液化供給部門・技術職員
自加圧式窒素容器再検査の工程と現状の課題
- P-52 加茂 由貴 低温センター・液化供給部門・技術職員
寒剤使用研究室 登録情報更新システムの紹介

特別講演

- 岸尾 光二 工学系研究科・応用化学専攻・教授
低温センターと超伝導工学専攻

安全講習会

低温センターでは、高圧ガス製造所として、高圧ガス保安法に定められる安全教育（安全講習会）を行っている。この講習会は、本郷地区キャンパス内で寒剤を取り扱う全ての人を対象としており、環境安全本部からも受講を義務付けられている全学の安全講習会である。本年度も、昨年度に引き続いて年6回、キャンパス内の複数の会場を用いて開催した（表1参照）。参加者の総数は昨年度とほぼ同程度（94%）の546名、身分は、学部生が42%、修士23%、博士8%、教職員23%、その他2%であった。近年、図1に示すように、学部生のうちに受講する傾向が進んでおり、有期の研究員の受講者数も高い水準を保っている。これらは、キャンパス全体の安全のために喜ばしいことである。

参加者の所属は学内14部局から外部の業者と、多岐にわたった。各開催会の参加者構成には、図2に示すような偏りがあった。これは、数回分の開催スケジュールをまとめて告知したことで、各参加者が、より都合のよい開催会を選択できた結果だと考えられる。また、本年度は、医学部から、学部生に安全講習会を受けさせたいという要請があったため、医学部の学部生向け講義が行われていない遅い時間帯に、医学部の講堂で、第5回の講習会を開催した。その回は、医学系の受講者が全体の7割を占めた。

表1 平成28年度 安全講習会の開催概要

	日時	場所	受講者数
第1回	4/27(水) 10:25-12:10	理学部1号館・小柴ホール	147
第2回	5/26(木) 13:00-14:45	武田先端知ビル・武田ホール	182
第3回	6/29(水) 13:00-14:45	農学部・弥生講堂一条ホール	65
第4回	9/29(木) 14:55-16:40	工学部2号館・213講義室	56
第5回	11/2(水) 16:50-18:35	医学部教育研究棟・鉄門記念講堂	67
第6回	2/6(月) 13:00-14:45	理学部1号館・206号室	29
計			546

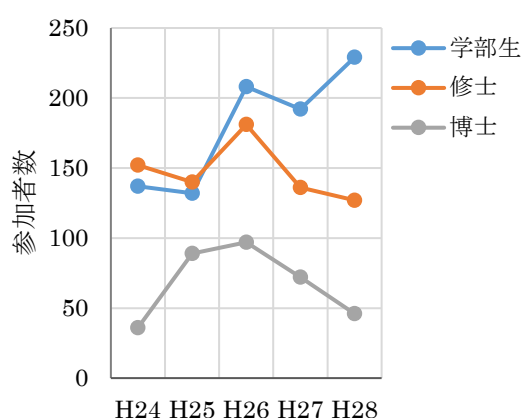


図1 直近5年間における課程別学生参加者数の推移。（横軸のH2Xは、平成2X年度を示す。）

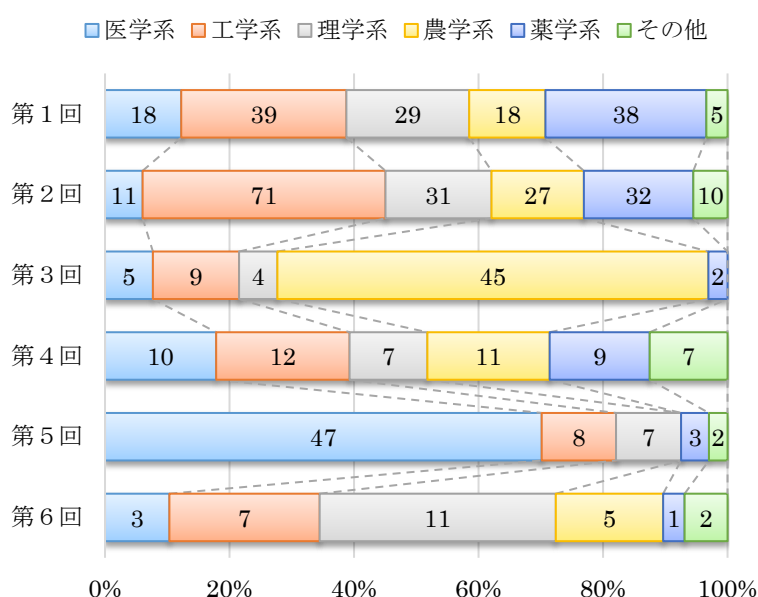


図2 各開催回の参加者の所属部局（数値は人数）



図 3 液体窒素自加圧式容器の実演（第 4 回）



図 4 講習風景（第 3 回）

講習内容は、「高圧ガス保安法と本学での高圧ガス等管理」、「寒剤・ガスボンベの安全な取り扱い」、「低温センターの利用方法」、および「寒剤の性質とその応用」となっており、説明は、島野教授、村川准教授、藤井助教、中村特任助教が分担して行った。特に、液体窒素の自加圧式容器やガスボンベの操作方法については、実演や動画を交えて詳細に説明している（図 3 参照）。受講者が講習後にも見返せるように、配布資料には操作手順を逐一紹介しており、操作方法の動画も web で公開している（学内のみ）。外国人の受講者も散見されるので、希望に応じて英語の資料を配布しており、2 画面に投影できる会場では、片方の画面に英語スライドを表示している（図 4 参照）。講習終了後には、理解度確認のミニテストを課し、合格者には修了証と回答例を送付している。

近年、本学で報告された、寒剤に関連する主要な事故事例は、不適切な保護具の利用による凍傷、寒剤容器の運搬中の転倒、酸素濃度計の発報の 3 つに大別される。昨年の安全講習会から、軍手の危険性と低温用手袋の機能を周知するために、ソーセージの指に見立てて各種の手袋を装着し、低温や液体窒素に曝してソーセージの表面温度の変化を調べたデモ実験の結果を紹介している。アンケート等からは、わかりやすいと好評である一方で、寒冷物に触る際に、いまだに軍手やキムワイプを用いている研究室があることもうかがえるので、引き続き、適切な保護具の着用を呼びかけていきたい。

寒剤容器の運搬中の転倒は、道路表面の数センチの小さなくぼみでも引き起こされることから、大学本部からも、各部局に、容器の移動経路の道路の舗装・整備の呼びかけが行われている。しかし、車両も通行する学内道路では、一度舗装しても、容易に凹凸が生じてしまうことが分かってきた。そのため、2 人以上での丁寧な運搬という基本を徹底することが必要である。

酸素濃度計の発報は、窒息事故の予兆という重大な事象の可能性がある一方で、実際に報告されている事例は、酸素濃度計の整備不良や、不適切な配置に起因するものが多い。そのような発報に慣れて本当の危険を見過ごしてしまわないように、適切な設置と整備をお願いしていきたい。

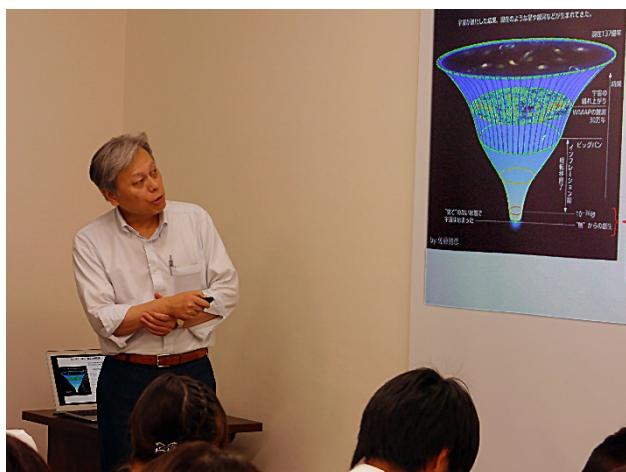
本年度は、アンケートの自由記述欄や講習後の質問に、保護具や酸素濃度計をはじめとした寒剤関連物品の購入方法や具体的な商品名に対する問い合わせが多く見られ、講習内容を実際の研究現場に活かそうという安全意識の高まりが感じられた。今後も、安全講習会の充実を通じて、寒剤および高圧ガス関係の事故防止に、いっそう努めていきたい。

（中村 記）

静岡東高校見学

平成 28 年 8 月 5 日(金)、静岡県立静岡東高校の二年生の生徒 38 名と引率教諭 5 名が低温センターの見学に訪れた。

まず、センターのセミナー室にて福山教授による低温科学の紹介を全員で受講し、その後二つのグループに分かれて、順番に液化供給部門によるヘリウムガスリサイクルシステムの紹介、およびセンター寒剤を用いた研究を行っている研究開発部門の島野研究室、村川研究室およびセンター長の研究室である樽茶研究室の実験室の見学を行った。講義、見学ともに、多くの質問が活発に出るなどし、時間を大幅に超過してしまったことを忘れるほど白熱し、充実した見学となった。後日、生徒から感想をもらうことができたが、生徒の皆さんには、大学における研究が見られたという通常の大学見学だけでなく、東京大学が希少なヘリウムガスをリサイクルしていることと低温センターが提供する低温実験環境がバラエティーに富んだ研究の舞台になっていることが伝わっているようであったため、我々としては非常にうれしく思う。



福山教授による講義の様子



ガスホルダーを見学する様子



島野研を見学する様子



樽茶研を見学する様子

(村川 記)

職員研修

1. 第 93 回 2016 年度春季(学会 50 周年記念) 低温工学・超電導学会

日 時 平成 28 年 5 月 30 日(月)～6 月 1 日(水)

場 所 船堀タワーホール (東京都江戸川区)

主 催 公益社団法人 低温工学・超電導学会

参加者 戸田 亮(5/31)、寺岡 総一郎(6/1)、他多数

「小型超低温連続冷凍システムの開発 I」と題して、現在開発を行っている小型連続核断熱消磁冷凍機の動作原理、理論計算および現在の開発状況について発表した。断熱消磁を用いた連続冷凍機は、50 mK 程度までを実現する電子スピン断熱消磁によるものがすでに実用化され、衛星搭載観測機の冷却に使われている。本セッションには電子スピン断熱消磁の運用経験がある人も参加していたため、本システムを電子スピン断熱消磁と接続して衛星に搭載することが可能かなどの質問があった。また同セッションでは、「磁気冷凍用磁性体の磁場中熱伝導率測定」と題し、市販装置 PPMS で使用できる熱伝導測定プローブを独自に開発し、熱伝導測定を行ったことについて発表があった。PPMS にはメーカーが開発した熱伝導測定オプションがあり、低温センターでもその機能を提供しているが、汎用性が高い反面、特定の目的に対して必ずしも最適化されたものではないため、場合によっては使いにくい。当該講演で発表されたものは、小さな温度計と試料をくさび形の銅で挟む構造で、試料の形に制限はあるが、測定長を高精度に決めることができる利点がある。低温センターでも、メーカー標準のものだけでなく、独自に開発したカスタムプローブを開発、提供していくことができれば、利用の幅を広げることができるのではないかと考えている。

(戸田 記)

液体水素応用・数値熱解析のセッションで「走査型プローブ顕微鏡用ヘリウム循環冷却システムの熱解析」という題目で口頭発表を行った。極低温化で原子レベルの空間分解能を持つ走査プローブ顕微鏡 (SPM) は基礎研究分野で広く使われており、液体ヘリウム浸漬式冷却が主流である。これをパルス管冷凍機で置き換えることができれば極低温 SPM の応用範囲が広がり、長時間連続測定のメリットもある。開発中のヘリウム循環冷却方式のプロトタイプについて概要を紹介するとともにフィージビリティスタディとして数値熱解析の結果を紹介した。講演後の質疑応答では循環量確保のためにヒータ加熱を想定している点に関心集中した。聴講では液体水素のスロッシング計測(鈴木 他, NIMS)、液体水素を対象とした熱伝達解析プログラムの報告(塩津 他, 鯉沼 他, 原子力機構, JAXA)など超電導機器の液体水素冷却が既に開発段階にあることはこのセッションに参加して得た知見であった。今後、冷却技術全般の推移に注目し、液体ヘリウム冷却の優位性が発揮される分野について見識を深める機会としたい。

(寺岡 記)

2. 平成 28 年度 高圧ガス保安教育 参加報告

日 時 平成 28 年 7 月 29 日(金)

場 所 ジャパンファインプロダクツ 川崎工場 (神奈川県川崎市)

日本移動式水素ステーションサービス 南六郷 (東京都大田区)

主 催 東京大学 物性研究所 低温液化室

参加者 低温センター 寺岡 総一郎、戸田 亮、加茂 由貴、他

平成 28 年度 高圧ガス保安教育に参加した。今回の目的は二つあり、一つ目は高圧ガス充填工場と水素ステーションを見学して高圧ガスの製造に対する理解を深めること、二つ目は高圧ガス設備を持つ他大学・研究機関との交流を通して保安管理に関する情報・意見交換を行うことである。

午前はジャパンファインプロダクツ(以下、JFP)の川崎工場を訪問した。冒頭の会社概要で川崎工場の特長・保安管理体制、特殊ガスの製造方法、ガスボンベの容器検査フローなどを聴いた。その後工場内を回り、高圧ガス製造設備・ガスボンベ充填所を見学した。

JFP が持つ四工場の中では、川崎工場のみが零位調整標準ガスの製造認定工場であり、特殊ガス「ジクロロシラン」や「硫化カルボニル」、高圧ガス(最高圧力 41.2 MPa)の製造・充填を行っている。各ガスの主な用途は、ジクロロシランがシリコン半導体の材料ガス、硫化カルボニルがシリコンプロセスのエッチング用、高圧ガスが気密試験などである。

川崎工場は 28 名が勤務しており、保安統括者の下で保安係員・保安係員代理が日勤で操業している。工場は 2 棟に分かれており、特殊ガスの製造工場と、その他ガスの製造工場がある。工場所有のボンベはおおよそ 6 万本に及び、出荷本数の月間平均は約 9 千本である。充填所では数えきれない程のガスボンベが整然と並んで管理されており壮観だった。また、参加者の戸田(低温センター)は、工具や関連備品がきちんと整理されているのが印象的だったとのこと。高圧ガスの製造や貯蔵には相応のリスクがある。安全管理の面からも、整理整頓は重要事項であり、センターの日常業務においても注意しておかなければならないと再認識したとのことだった。

特殊ガスのボンベはユーザーから回収した後、残ガス放出・真空排気して再充填している。一方、一般ガスのボンベは、真空排気せずに増充填している。圧力を残さずに返却された場合、真空排気をしてから再充填しているが、余分にコストがかかる。度重なると供給価格の上昇に繋がるため、ガスボンベを使うときは大気圧以上での返却を心がけて欲しい、と最後にコメントがあった。これはヘリウムガスカードルでも同じことが言える。日頃から大気圧以下まで使わないよう、より一層気を付けていきたい。

午後は日本移動式水素ステーションサービスの南六郷ステーションを訪問した。始めに製造設備の構造や充填作業のフロー、安全対策などの概要を聴いた。その後、トヨタ製水素自動車「MIRAI」の試乗と充填作業を見学した。

南六郷ステーションはトラックに水素充填装置を積載した移動式製造設備である。設備は各機器を一つのパッケージに集約しているため、設備を降ろして定置式に切り換えることも可能である。ガソリンスタンドのような定置式と比較すると非常にコンパクトで、住宅街の一区画に水素ステーションがあったことに驚かされた。

製造設備から水素自動車への充填は、圧縮水素 70 MPa を差圧で移送している。移送ホースは水素に対応した断熱仕様で、車との接続部には水素漏洩検知センサーを実装している。他にも安全対策として、水素発火に対応した火災検知器や振動検知器などがトラックに搭載されている。ホース自体にも、万が一ホースを外し忘れたまま自動車が発進した場合、ホースが根元で設備から切り離せるようにカプラが取り付けられている。水素の充填価格は、ガソリンを満充填した価格と変わらない金額に設定している。赤字覚悟の価格設定を始め、水素ステーション普及に意欲的に取り組んでいる様子が窺えた。

今年 2 月に高圧ガス保安法が一部改正され、移動式製造設備に対して関連規則がいくつか制定された。今後はその制定内容にも対応していくとのことだった。

この保安教育では日常業務における容器の取り扱いや、特殊ガスを始めとする各種ガスへの知識、移動式製造設備の実態と関連する法体制など多くのことを学ぶことができた。また、他大学・研究機関の方々とも活発な意見交換ができた。今回学んだ知識を日々の保安管理業務に活かしていきたい。

今回お世話になった日酸 TANAKA 株式会社 佐藤 文憲氏、大陽日酸株式会社 安井 修一氏、並びに本保安教育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。



(加茂 記)

3. Swagelok チューブ継手安全講習会 参加報告

日 時 2016 年 11 月 29 日(火)

場 所 東京大学 柏キャンパス 物性研究所（千葉県柏市）

主 催 東京大学 物性研究所 低温液化室

参加者 低温センター 志村 芽衣、加茂 由貴、他

Swagelok 社のチューブ継手安全講習会に参加し、チューブや継手の基礎知識・よくあるトラブル事例について学んだ。会場では各人に銅管と真鍮継手が用意され、実際に継手の増し締めやチューブの脱着を体験した。

始めに、チューブとパイプの違いはネジの有無が大きな判断基準であると話があった。パイプは継手と接続するためネジを切っているが十分な肉厚を取る必要があり、チューブより太くて重くなる。また、曲げ加工が容易なチューブと異なり、曲げることができないため継手を用いて向きを変える必要がある。しかしその分施工に時間がかかってしまうため、チューブの方が圧倒的に早く施工できるとのことだった。関節部が多いほど漏れるリスクも高まるため、安全性・コスト・取り扱いの面から利点が多いチューブを勧めていると伺った。

耐圧以上の圧力がかかった場合、継手の破損を心配するユーザーは多いが、実際には先にチューブが裂けて内圧を逃がすようになっていると説明があった。実際に水圧試験でチューブ継手を加圧していくと徐々にチューブが膨張し、縦に亀裂が入って破断した。この水圧試験の他にもチューブ継手の適切な扱い方やトラブルの実例など写真を見ながら話を聴いた。特に頻発するトラブルは、継手を使用前に分解して戻す際に組立順序を誤ってしまったため正しく機能せず漏れが生じたケースで、この講習会でも継手を使用する前は分解しないように繰り返し注意された。実際に大事故一步手前になった事例も聞き、継手を使用する際は今回注意された点を肝に銘じた上で取り扱っていこうと思った。

この講習会では、日頃扱っているチューブや継手を始めとして配管に関する理解を大きく深めることができた。トラブル事例ではうっかりやっと思いがちミスが大事故に繋がった様々なケースを聞き、

同じミスを犯さないように今回学んだことを活かして安全かつ円滑な高圧ガス保安業務を維持していきたい。



図 1 チューブ継手の講義



図 2 チューブ継手の水圧試験

(加茂 記)

4. 総合技術研究会 2017 東京大学 参加報告

日 時 平成 29 年 3 月 9 日（木）、3 月 10 日（金）

場 所 東京大学 本郷キャンパス（東京都 文京区）

主 催 東京大学 総合技術本部

参加者 低温センター 阿部 美玲、他

総合技術研究会は文部科学省所管の大学、高等専門学校および共同利用研究機関の技術職員が集まって日常業務で生じた様々な技術的事項や成果を発表し意見交換する研究会であり、隔年で開催されている。本郷キャンパスでの開催は平成 14 年度以来 2 回目である。今回は内容ごとに 12 の分野に分かれて開催され、ポスターと口頭を合わせて 400 件近くの題目が発表された。3 月 9 日の開会式では五神真総長からご挨拶をいただいた後、梶田隆章特別荣誉教授による特別講演が行われた。また、開会式に先立ち 3 月 8 日に分野別の技術交流会が開催された。

低温センター技術職員は主に第 4 分野(極低温)のポスターと口頭の各セッションに参加した。第 4 分野では 3 月 9 日にポスター 4 件、3 月 10 日に口頭 9 件の全 13 件が発表され、口頭セッション中は最大で約 50 名の聴講者が集まる盛況となった。また、分野独自の企画として液化設備情報交換会が開催され、ヘリウム液化設備への不純物混入を主テーマに参加者各自の機関での経験をざっくりと議論した。

阿部は分野担当の実行委員として前年から準備に参加し、学内他部局の技術職員と協力しながら発表プログラム検討や座長依頼、当日の会場設営などを担当した。液化供給部門の日常業務を通じて身につけたキャンパス内での土地勘が会場設営や当日の道案内などの場面で大いに役立ったことが個人的には印象的だった。

研究会全体としては 900 名を優に超える参加者を集め、東京大学総合技術本部が平成 24 年度に設立されてから初めての一大行事は成功だったと言える。主催側スタッフとしての貴重な経験を今後の様々な行事開催に役立てていきたい。

(阿部 記)

低温技術のセッションにおいて「ヘリウムリサイクルの優位性 低温センターの TSCP 活動」という題目で口頭発表を行った。本郷地区キャンパスの低温センターから液体ヘリウム供給を受けている装置

を個別冷凍機に置き換えた場合の消費電力と維持費用の試算結果を紹介し、現状のヘリウムリサイクルが地球環境負荷軽減、経費削減の何れも圧倒的に優位であることを示した。試算の重点は装置をカテゴリーに分類し、キャンパス全体についてのカテゴリー別平均装置稼働率の推定である。講演後の質疑応答では連続フロックライオスタットの稼働率はもっと高いのではないかと指摘があった（東大物性研 鷲山氏）。本郷地区では柏キャンパスと異なり 250L 容器での供給をしていないことの反映と思われる。聴講では外国製品のトランスデューサーに不具合があった場合、国内製品で代替する場合の諸問題（琉球大 宗本氏）、液体ヘリウム容器の転倒による断熱性能の劣化の事例（千葉大 吉本氏）など参考となる報告がなされた。（寺岡 記）

5. 低温センター液化設備見学会 開催報告

日 時 平成 29 年 3 月 10 日（金） 15:30～16:30

場 所 東京大学 低温センター（東京都 文京区）

主 催 低温センター 液化供給部門

平成 28 年 12 月に、翌 3 月に総合技術本部主催で開催される総合技術研究会 2017 東京大学の参加予定者から低温センターヘリウム液化設備の見学希望があった。そこで低温センター液化供給部門主催として総合技術研究会参加者を対象とした設備見学会（事前申込制）を開催した。学内外から計 22 名の参加があった。当日は低温センター技術職員が同行して低温センター建物内の高圧ガス設備とヘリウム回収設備を順に回りながら紹介してその場で質疑応答や議論を行い、参加者には好評であった。

（阿部 記）

6. 日本物理学会「第 72 回年次大会(2017 年)」

日 時 平成 29 年 3 月 17 日（金）～平成 29 年 3 月 20 日（月）

場 所 大阪大学 豊中キャンパス

主 催 一般社団法人 日本物理学会

参加者 低温センター 戸田 亮、他

日本物理学会の 2 日目(18 日)、3 日目(19 日)に参加し、2 日目には「超小型サブミリケルビン連続冷凍システムの開発 II」と題して、現在開発中の小型連続冷凍機について理論計算や開発状況を報告した。本セッションでは、大型の核断熱消磁冷凍機を運用している研究者が多く参加しているため、核断熱消磁冷凍機の実運用を踏まえた専門的な見地から議論を行うことができた。本セッションでは、「低温技術の物理学教育への応用」と題した講演があり、低温分野の研究者が、それほど特別な意識をもつことなく行っている日常的な技術の中に、大学の初等教育などでの実演教育に利用可能なものがあることを紹介され、興味深かった。（戸田 記）

技術系職員 発表リスト

セミナー・講習等（依頼講演）

1. 平成 28 年度高圧ガス講習会
阿部 美玲
平成 28 年度 化学物質・UTCRIIS・高圧ガス・レーザー取り扱い講習会（東京大学）2016 年 6 月

国内会議（一般講演）

2. 走査型プローブ顕微鏡用ヘリウム循環冷却システムの熱解析
寺岡 総一郎，横田 統徳，佐々木 徹，宮武 優，福山 寛
第 93 回 2016 年度春季(学会 50 周年記念)低温工学・超電導学会（タワーホール船堀）2016 年 5 月
3. 小型超低温連続冷凍システムの開発 I
戸田 亮，村川 智，福山 寛
第 93 回 2016 年度春季(学会 50 周年記念)低温工学・超電導学会（タワーホール船堀）2016 年 5 月
4. 寒剤使用研究室 登録情報更新システムの紹介
加茂 由貴，志村 芽衣，寺岡 総一郎，戸田 亮，阿部 美玲
第 8 回 低温センター研究交流会（東京大学）2017 年 2 月
5. 自加圧式窒素容器再検査の工程と現状の課題
志村 芽衣，阿部 美玲，加茂 由貴，寺岡 総一郎
第 8 回 低温センター研究交流会（東京大学）2017 年 2 月
6. 小型超低温連続冷凍システムの開発
戸田 亮，村川 智，福山 寛
第 8 回 低温センター研究交流会（東京大学）2017 年 2 月
7. 自加圧式容器への液体窒素充填方法
阿部 美玲，加茂 由貴，志村 芽衣，寺岡 総一郎，戸田 亮
総合技術研究会 2017 東京大学（東京大学）2017 年 3 月
8. 液体窒素供給情報管理システムの改良
加茂由貴，志村芽衣，寺岡総一郎，戸田亮，阿部美玲
総合技術研究会 2017 東京大学（東京大学）2017 年 3 月
9. 自加圧式窒素容器再検査の工程と現状の課題
志村 芽衣，阿部 美玲，加茂 由貴，寺岡 総一郎
総合技術研究会 2017 東京大学（東京大学）2017 年 3 月
10. ヘリウムリサイクルの優位性 低温センターの TSCP 活動
寺岡 総一郎，戸田 亮，福山 寛
総合技術研究会 2017 東京大学（東京大学）2017 年 3 月
11. 小型超低温連続冷凍システムの開発
戸田 亮，村川 智，福山 寛
総合技術研究会 2017 東京大学（東京大学）2017 年 3 月
12. ヘリウムガス回収ガスのオンライン純度管理
八幡 一志，笹尾 愛，阿部 美玲，土屋 光
総合技術研究会 2017 東京大学（東京大学）2017 年 3 月
13. 超小型サブミリケルビン連続冷凍システムの開発 II
戸田 亮，村川 智，福山 寛

日本物理学会第 72 回年次大会（大阪大学豊中キャンパス） 2017 年 3 月

14. 単原子層量子液晶ヘリウム 4 における超流動性の検証実験

中村 祥子，戸田 亮，青木 隆明，鈴木 基己，福山 寛

日本物理学会第 72 回年次大会（大阪大学豊中キャンパス） 2017 年 3 月

技術ノート

技術ノート

ヘリウムガス回収配管気密試験の高精度化

低温センター・液化供給部門¹、共同利用部門²

寺岡 総一郎¹、加茂 由貴¹、志村 芽衣¹、阿部 美玲¹、戸田 亮²

1. はじめに

日本ではヘリウムは 100%輸入に頼る希少資源であり、そのリサイクルには世界的にいち早く取り組み 1956 年以来 65 年の歴史がある。再液化設備のある大学・研究所は全国に 47 以上分布しており、世界で最もヘリウムリサイクルが普及している国であろう。大学のように極低温装置が大規模に集約した事業所では、液体ヘリウム使用研究室のある建物と再液化施設を結ぶ回収配管はリサイクルシステムの不可欠な構成要素である。本稿では最近導入したヘリウムガス回収配管の高精度な気密試験方法について紹介する。既設の回収設備(低圧)に若干の配管を追加するだけで、従来より 2 桁の精度向上を実現でき、これまで見逃していたレベルの漏洩も検知できるようになった。これによって、損失ガス量を定量的に評価できるようになり、例えば、老朽化した設備時期の予測などにも役立つ。以下、高精度化の具体的な方法と併せて、試験結果から年間損失ガス量を評価する方法についても詳述する。

2. 学内回収配管と従来の気密試験の概要

図 1 は本郷地区キャンパスのヘリウムガス回収施設を模式的に示したものである。液体ヘリウムを使用する研究室のある建物には回収設備があり、そこから回収配管にヘリウムガスを送気している。従来ヘリウムガス回収配管(低圧)の気密試験は、各回収設備の出口弁を締切った後、ヘリウムガスを 0.1 MPaG 程度充填して、一定時間放置し、回収設備 B の出口側圧力調整器 B' の圧力計の読みが低下しないことで確認していた。ここで「G」はゲージ圧(大気圧からの差分圧力)を示す。この試験方法でこれまで回収配管に漏洩は検知されていなかった。しかし、各建物の回収設備での回収ガス量の合計と低温センターでの流量計の値に有意な不一致が続いており、後者の方が前者より年間で 840~3600 m³ 少なく、回収配管に漏れがあるのではないかという疑義はながら

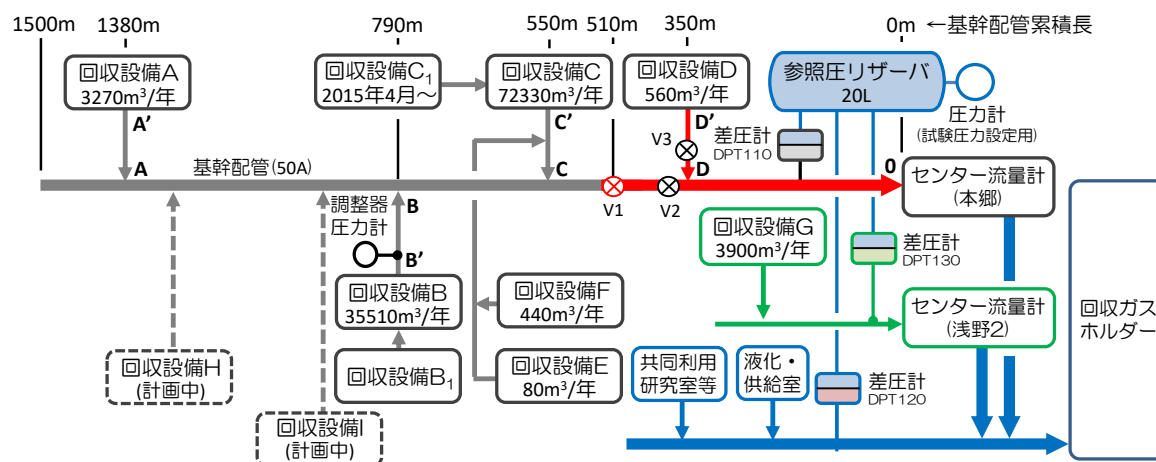


図 1: 本郷地区キャンパスヘリウムガス回収配管の模式図。回収量は 2012~2016 年度参照

くあった。そこで、まず、低温センター側の回収流量計の較正を行い、次に回収ガス温度、純度、大気圧の補正をそれぞれ考慮したところ、季節にもよるが差異は 1800 m³ 程拡大することがわかった。

こうしたこともきっかけとなって気密試験の精度を再検討することにした。試験精度を上げるには、大別して以下の 3 つの方法がある。

- 1) 試験時間を長くする。
- 2) 試験圧力を高くする。
- 3) 精度の良い圧力トランスデューサを用いる。

まず 1)については、充圧作業と試験時間を合わせて 2 時間～半日が上限である。その理由は、試験中は各建物からの蒸発ヘリウムガスの回収を停止するので、各建物の回収設備のガスバッグが満杯になって保安設備(オイルバブラーなど)が作動してヘリウムガスが大気放出されないようにする必要があるからである。また被試験体である回収配管には屋外の露出配管部分もあるので、あまり試験時間が長くなると、気密試験中の温度変化による圧力変化が無視できなくなる。2)については低圧配管にむやみに高压のガスを導入したくないので、試験圧力は 0.1 MPaG 位に止めたい。また試験圧力を高くすると充圧に時間を要するため、その分試験時間が削られてしまう。そこで 3)を改善するのが最も現実的であろう。

従来、試験に用いていた回収設備 B の出口側にある圧力調整器のブルドン管圧力計(図 2 右)は圧力レンジ -76 cmHg ～ 0～10 kg/cm² (-0.1013～0～0.98 MPaG)の連成計で精度は 1.5%FS (フルスケール)である。試験圧力 0.1 MPaG、試験時間 1 時間、回収配管容積 3.5 m³ とした時の漏れ検出感度は、ガス圧と漏れ量が比例すると仮定すれば、常用圧力 (+1 kPaG)に換算した 1 年間の漏出ガス量 33 m³/年に相当する(表 1)。次にこの精度を上げるためより高精度の圧力計に交換することを考えると、もう少しレンジの狭い圧力計の方が有利で、例えば JIS7505-1:2015 対応の圧力計のうちレンジ最大値が試験圧力の 1.3 倍以上で、精度も JIS1.0 級(φ150 以上で指定可)のものが考えられる。その場合現行のものより 10 倍測定精度が上がるので、漏れ検出感度も 10 倍高い 3.3 m³/年となる。これらを使った場合の検出精度を表1 に比較する。



図 2：従来用いていた調整器圧力計(右), と新たな気密試験で利用した差圧計(左)

表 1：各種気密試験用圧力計の比較

	差圧計 (新方式用,既存)	絶対圧計	
		連成計(現行用)	試験用圧力計(新規)
圧力レンジ	-10～+10 kPa	-76 cmHg～10 kgf/cm ² (-0.1～0.98 MPaG)	0～0.16 MPaG
最小目盛り	0.1 kPa	0.2kgf/cm ² (19.6 kPa)	2 kPa
精度	0.1 kPa (0.5%FS)	16 kPa (1.5%F.S.)	1.6 kPa (1.0%F.S.)
アナログ出力分解能	0.02 kPa	—	—
検知可能損失ガス量下限*)	0.2 m ³ /Year	33 m ³ /Year	3.3 m ³ /Year

*) 試験圧力 0.1 MPaG で 1 時間、回収配管容積 3.5 m³、常用圧力+1kPaG とした場合の試算

3. 新しい気密試験方法とそのための追加措置

前章で述べたように、気密試験用の圧力計をより高精度のものに交換することで、現行より1桁漏れ検出感度を向上できることがわかった。しかし圧力変化の測定には、絶対圧計を使うより、差圧計を使う方が一般的により高感度化できるはずである。じつは、低温センターの回収流量計入口側には差圧計(図3中の「DPT110」および図2左)[1]が既設されており、通常はその参照側を大気開放して回収ヘリウムガスと大気圧の差圧をモニターしている。またそのアナログ出力をデータロガーで取得可能である。しかし参照側を大気開放したまま測定側に0.1 MPaGの試験圧力を印加してしまうと最大差圧レンジ(±10 kPa)を超えてしまい差圧計を損傷してしまう。そこで参照側にも同じ試験圧力を導入して封止し、その後の差圧変化を計測できるよう、図3に青色で示す配管を追加した。表1に示したように、この差圧計 DPT110 は現行の気密試験に用いているブルドン管連成計に比べ2桁以上精度が高いので、これを利用した気密試験では0.2 m³/年という高い検出感度が得られるはずである。この方法のメリットは以下の通りである。

- A) 十分な試験圧力の下で微小圧力変化の計測が可能となる。
- B) 絶対圧測定と比較すると差圧計は設置場所の温度ドリフトの影響を受けにくい。

新しい気密試験の作業手順は以下の通りである。差圧計 DPT110 の参照側に3方弁 TWV112 を介して参照圧用のリザーバを接続、リザーバと回収配管は均圧弁 V114 でバイパスする。通常回収時は V114 は“閉”で TWV112 は大気側に開放してある。試験を実施する時は流量計入出口弁 V115, V116 を閉じ、TWV112 をリザーバ側に切り替え、V114 を“開”の状態にして回収管と差圧計の参照側を試験圧力まで加圧する。系の圧力平衡が達成された後に V114 を閉じて回収配管とリザーバを縁切りする。もし回収配管側に漏洩があれば、その後両者には差圧が生じる。

次に追加配管の施工の具体について少し触れる。リザーバタンクはトラック等の車両部品として市販されている容量20 Lのアルミ合金製のエアタンク[2]である(図4)。標準化されており発注に際しては容量とポートの個数、接続の規格(管ねじ等)、取り付け位置を指定すればよい。事前に1.47 MPaで漏洩検査されて出荷され、価格は研究開発用の真空チャンバーや圧力容器と比べるとずっと安価である。ボールバルブ、継手類は1/4"の食い込み継手または管用ねじを用い、現場での配管は内製した。本試験に先立って追加配管部分の単体加圧放置試験を0.15 MPaGにて183日間に亘って行い、気密性は 1.5×10^{-5} [Pa・m³/s]であっ

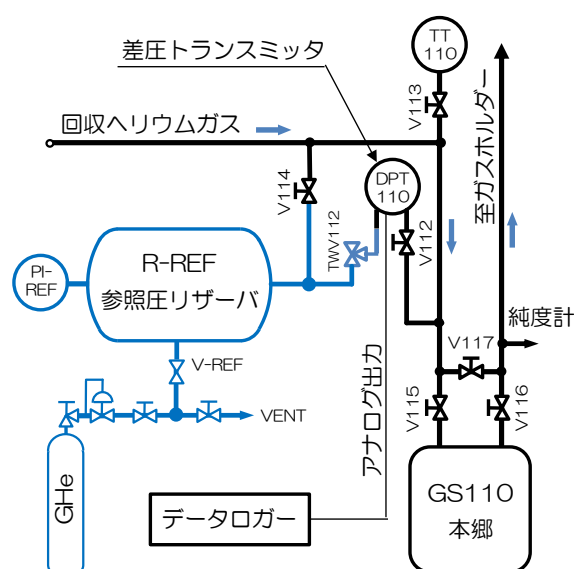


図3: 低温センター内の差圧計(本郷)参照側のフローダイアグラム。青色の線が追加配管部分

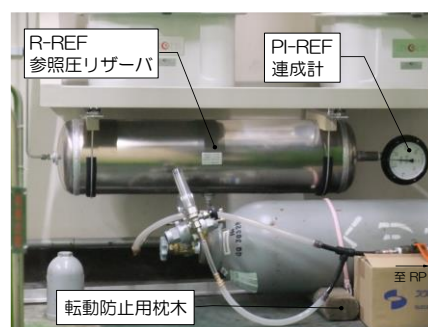


図4: 差圧計参照側の参照圧リザーバ、追加配管部分の気密試験中

た。試験圧力 0.1 MPaG で参照側圧力のドリフトは 0.002 kPa/h と見積もられ試験に支障のない値である。

4. 気密試験の事例

新しい試験方法による最初の気密試験は 2014 年 5 月 15 日に行われ、圧力降下が検出された。図 1 の基幹弁 V1 の開閉操作により漏洩箇所は図 1 に赤で示す範囲に絞り込まれた。図 5(左)は、同日および 2014 年 5 月 27 日に行った追加気密試験の結果で異なる 4 つの試験圧力のもとでの圧力降下データである。試験圧力を変える目的は次節で議論する常用圧力におけるヘリウムガス流出量の推定である。試験区間は基幹締切弁 V1 から低温センター流量計(本郷)入口 “0” までである。なお、このとき基幹弁 V2 および分枝弁 V3 の開閉操作を併せて行い、漏洩箇所は区間 D-D' に絞り込まれた。また、図 5(中)は約 3 年後の 2017 年 4 月 13 日に行った同試験区間における圧力降下データである。これらの圧力域では漏洩は粘性流と期待できるので、漏洩箇所を内径 $2a$ 長さ L のピンホールからの粘性流と仮定して気密試験時の圧力降下率 dP_T/dt を次式で Fit する(図 5(右))。

$$\frac{dP_T}{dt} = \frac{1}{V_T} \frac{\pi a^4}{16\eta L} (2P_0 + \Delta P) \Delta P \quad 1)$$

ここで V_T は試験区間(図 1 に赤で示した範囲)の容積で、配管の寸法から 1.2 m^3 と見積もられる。 η はヘリウムの粘性係数($=1.96 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 常温・大気圧), P_0 は大気圧($=101325 \text{ Pa}$), ΔP は管内圧と大気圧との差圧である。漏洩箇所の管肉厚 $L = 3.5 \text{ mm}$ の場合、ピンホール相当径 $2a$ は 2014 年と 2017 年の試験時でそれぞれ $250 \text{ }\mu\text{m}$, および $380 \text{ }\mu\text{m}$ と推定される。

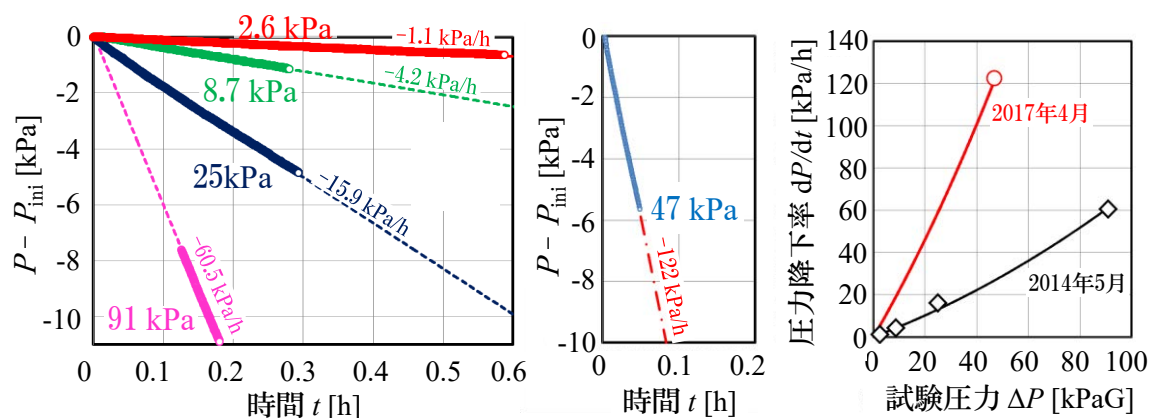


図 5：試験圧力の時間推移(左), (中), 圧力降下率の試験圧力依存性と(1)式による解析(右)

試験圧力降下率 dP_T/dt と試験区間容積 V_T が判れば試験圧力 P_T におけるガス流出率 Q_T は $(dP_T/dt)V_T$ で与えられる。試験圧力 2.6 kPa の場合 Q_T は $0.37 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ である。これをそのまま一年分積算しても 114 m^3 で、年間損失ガス量より 1 桁小さい。従って分枝 D'-D 区間の漏れは年間損失ガス量の主要原因ではない。しかしその漏れ量が 3 年間で 5 倍も増加したという従来の方法では検知できなかった経年変化をとらえることができるようになったのは、今後の設備更新の計画立案上は有益である。

5. 年間損失ガス量の推定

じつは上記の準平衡圧力下での気密試験で計測した漏洩率を時間積算するだけでは、配管漏洩による年間損失ガス量を推定するには少し正確さを欠いている。それは回収配管網の各支管は、それぞれ固有のガス流量とインピーダンスを持ち、回収圧縮機の間欠的な作動により送気は一樣でない。(1)式より通常回収時における漏洩率は試験圧力降下率 dP_T/dt と試験圧力 P_T を用いて

$$Q_N = \frac{dP_T}{dt} V_T \frac{(2P_0 + \Delta P)\Delta P}{(2P_0 + P_T)P_T} \quad (2)$$

と求まる、 ΔP は漏洩箇所における回収ガス圧力と大気圧との差圧である。回収側(図 1 “0”)を大気圧 P_0 とすれば、 ΔP は配管を流れる回収ガスの圧力降下に等しい。以下、時系列の回収流量を推定して年間損失ガス量を試算し、平均回収流量を用いて試算した場合と比較してみる。

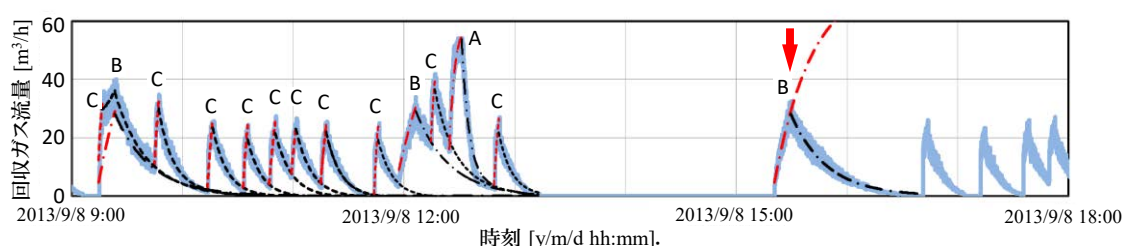


図 6：低温センター流量計(本郷)による回収ガス瞬時流量の時間推移(実測・指数関数近似)。

図 6 に低温センター流量計(本郷)による瞬時流量の実測例を示す。データは通年で取得しており、複数の回収設備からの送気が累積している。これから任意の区間における差圧を推定するには各ピークがどの回収設備に由来するものかを割り当て、重なったピークを分離して基幹配管の各区間の累積流量を求めて、次に累積圧力降下を試算する必要がある。そこで以下のようにシミュレーションで圧力降下を推定した。まず、設備点検による停電で回収設備 C が停止していた時間帯を利用して回収設備 B 単独の流量曲線(図 6 の矢印)を指数関数で起動時、停止時ともに近似する(図 6 一点鎖線)。これらをバックグラウンドにして回収設備 A, C による幅の狭いピークも同様に指数関数で近似する(図 6 二点鎖線、点線)。回収設備 D は後日、漏洩箇所探索の際にサージタンク圧の時間推移を計測したのでそれを用いる。こうして得られた初期振幅、時定数等を用いて流量曲線を描き、それらで囲まれる面積がその回収設備の年間回収量に一致するようにサイクルを繰り返す。これを回収設備 A, B, C, D について行い、基幹配管 D-0 区間の累積流量を求める(図 7)。年間回収量は 2012～2016 年度の値を参照し、A, B, C, D がそれぞれ 3270 m³, 35510 m³, 72330 m³ および 560 m³、(E: 80 m³ と F: 440 m³ は C に加算)を用いた。次に各区間における圧力降下を次式を用いて求める。

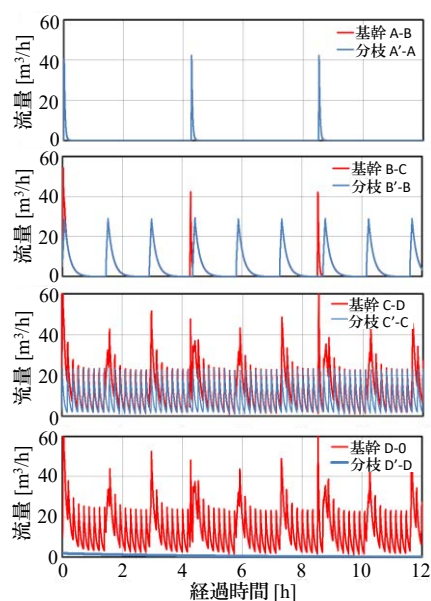


図 7：分枝配管と基幹配管各区間における回収ガス流量(数値計算)

$$\Delta P = \sqrt{P_0^2 + Q_R \left(\frac{16\eta L}{\pi a^4} \right) - P_0}, \quad \left[= 0.0791 Re^{-1/4} \rho \left(\frac{Q_R}{P_0} \frac{1}{\pi a^2} \right)^2 \frac{L}{a} \right] \quad 3)$$

ここで [] 内の式は乱流の場合で、基幹回収流量が 41 m³/h を超える場合にはこちらを用いた。 Q_R [Pa・m³/s] と ρ はそれぞれ回収配管を流れるガスの流量と密度、 a は配管の内半径、 L は配管長さで基幹 D-0 が 50A, $L = 350$ m 分枝 D'-D は 25A, 140 m を参照した。図 8(上)は(3)式で求めた基幹 D-0、分枝 D'-D および D'-0 間の圧力降下の試算結果で、図 8(下)は 2)式で求めた D'における漏洩率 Q_L を積算した推定損失ガス量 V_L の時間推移である。なお回収設備 D の時定数は 9.2 時間と長く、ここで示す V_L は過渡的なものである。挿入図に示す 2 サイクル分の V_L から年間損失ガス量を推定すると 2014 年度と 2017 年度でそれぞれ年間 5.7 m³ と 29 m³ である。基幹 D-0 区間平均流量 12.8 m³/h を用いた試算(それぞれ年間 5.5 m³ と 28 m³)に対する補正量は+3.5%程度である。

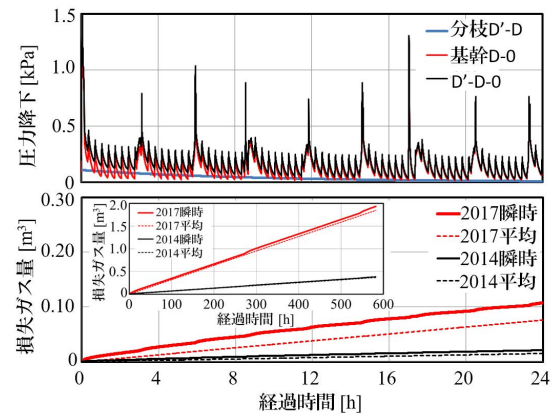


図 8：基幹 D-0、分枝 D'-D および D'-0 の各区間における差圧の時間推移(上)、2)式を積算した推定損失ガス量の推移、点線は平均流量による試算(下)、(数値計算)

6. まとめ

本稿の試験方法は従来の方で検知限界以下の漏洩を見つけることを初期の目的として導入され実際に漏洩が確認された。本郷地区キャンパスでの回収配管からの漏洩量は現時点では微小であるが、漏洩が検出されても回収配管の漏洩箇所の特特定は困難な場合が多く、より詳細な調査が不可欠である。とはいえ、回収配管の気密試験は各方面との事前調整ならびにご協力を要し、加えて天候の制約もあり実施はハードルが高いが、定期的な高精度のデータ記録により劣化の進行を把握して、年間損失量の上限を定量的に推定しうることの意義は試験の労力を補って余りあるものがある。今後とも不断の自主点検を続けていく所存である。

謝辞

差圧計を使った漏洩試験の高精度化は、平成 25 年度に、当時の福山寛センター長が推進していたヘリウムガス回収率向上運動の一環として実施したもので、本稿を執筆する上でも、一部助言をいただきました。ここに感謝致します。本試験の実施に当たって研究室各位、寒剤管理連絡担当の皆様のご理解、ご協力を頂きました。深く感謝致します。また試験中は技術補佐員の板垣信則氏の助力を頂きました。感謝致します。

脚注・参考文献

- [1] 差圧トランスミッタ GC52-212 長野計器(株).
- [2] AIR TANK 第一プレス工業(株).

技術ノート

MPMS を用いた微小磁気測定

低温センター・共同利用部門

戸田 亮

1. はじめに

低温センター共同利用装置の1つである SQUID 磁気測定装置(カンタム・デザイン社製 MPMS-5S、以下 MPMS という。)は、超伝導量子干渉計(superconducting quantum interference device, SQUID)を用いて高感度な磁気モーメント測定を行うことが可能な磁気測定装置である。試料室の温度は 1.9 – 400 K、印加磁場は ± 5 T の範囲で調整でき、試料磁化の温度依存性や磁場依存性、履歴現象などを評価することができる。測定可能な最小の磁気モーメントは 10^{-7} emu (10^{-10} J/T) (印加磁場 1 T 以下の場合) と大変高感度である [1]。

試料温度や印加磁場の調整、磁気測定の実行は、制御用パソコン上の専用アプリケーションから簡単に行うことができる。必要な操作を希望の実行順序に並べて記述した `sequence` ファイルの作成も簡単で、これを使用して自動で一連のデータを取得するのが一般的である。簡便な操作で目的の物理量を自動測定できるため、温度調整や磁場印加の具体的な手法はもちろん、磁気測定の原理についての知識がなくともデータを取得することが可能であるが、装置の構造や測定原理への不理解が、意図とは異なる測定の実行や、結果の誤解釈に繋がってしまうケースも散見される。

本稿では、MPMS における磁気測定の原理に立ち返り、実際に見られた失敗事例を紹介するとともに、正しい測定結果を得るために必要な注意点を説明する。測定原理や試料固定法については、装置のマニュアルや、カンタム・デザイン社が公開している技術資料 [2,3,4,5] にも詳細な記述があるので、特に微小な磁気モーメントを測定する必要がある方には一読をお勧めする。

2. 磁気モーメントの測定原理

MPMS では、磁気モーメントが作る磁束を検出することによって磁気モーメントの大きさを得ている。磁束の検出には、図 1(a)に示したような中央($z=0$)に 2 turn の円コイル、両端($z \sim \pm 1.5$ cm)に中央とは逆巻の各 1 turn の円コイルからなる 2 次勾配型の検出コイル [2,3,4] が用いられており、検出磁束量は SQUID によって電気信号に変換されている。2 次勾配型コイルを使用することで、超伝導マグネットが作る印加磁場由来の磁束やその揺らぎ、緩和などの影響や、遠方に配された磁気モーメントの影響を低減することができる。

図 1(b)は、検出コイルの中心軸上の位置 z に点磁気モーメントを置いた場合の検出磁束量である。現実には、周囲に存在するあらゆる磁気モーメントからの寄与が重畳するため、その絶対値から試料の磁気モーメントの大きさを求めることは不可能である。そこで、試料の位置 z を検出コイルの中心付近(典型的には ± 1.5 cm 内)で変化させ、その試料位置依存 (raw データ) を取得する。これは、図 1(b)の依存性を試料の磁気モーメントの大きさをスケールした信号となるため、データをフィットしてその大きさを評価することにより、試料の磁気モーメントの大きさを得ることができる。

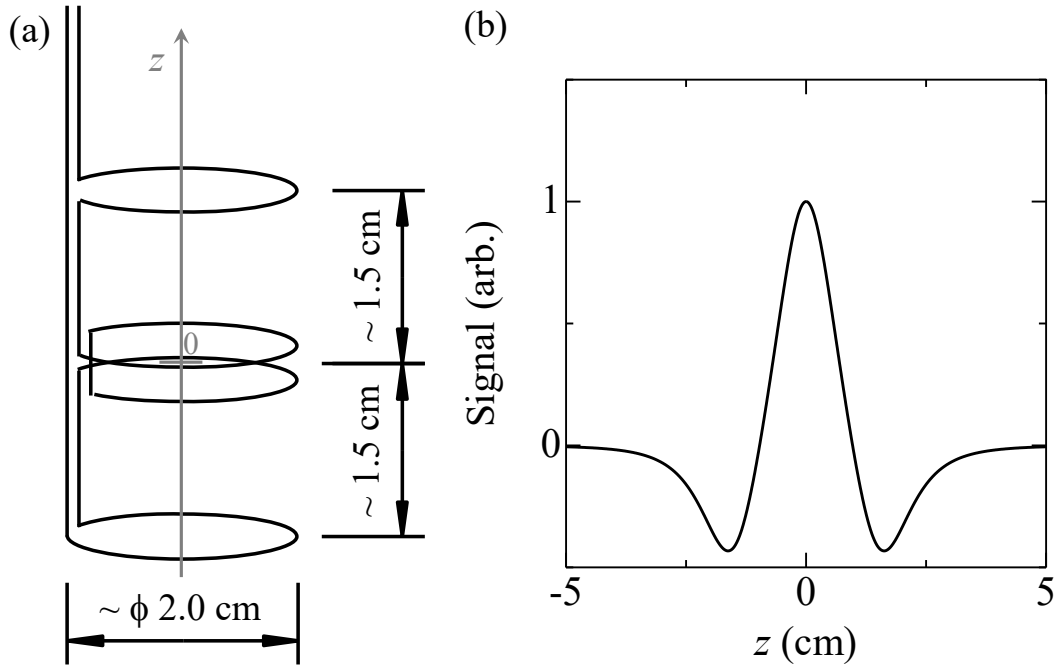


図 1. (a): 2 次勾配型検出コイル、(b): 試料位置 z と出力信号

試料を移動させ変化を取ることで、多くの静置された構造物からの影響を無視することが可能になるが、試料移動のための駆動機構と接続される必要から試料は試料ホルダーに固定されるため、試料ホルダーや固定に要した補助物質の磁気モーメントも検出コイルに拾い上げられる。また現実の試料は有限の広がりをもっているため、点磁気モーメントとは厳密には異なっている。空間上の各点への検出コイルの感度が $f(z, \vec{r})$ 、ホルダー等を含む試料系の磁気モーメントの分布が試料とともに z 軸方向に移動する座標系 z' において $\rho_m(z', \vec{r})$ であるとする、得られる信号は、試料座標系の原点が位置 z にあるとき、

$$\text{Signal}(z) = \iiint \rho_m(z', \vec{r}) f(z + z', \vec{r}) dz' d\vec{r}$$

となる。実際の測定では、興味の対象である試料の中心を試料座標系の原点とし、 $z=0$ 付近で試料（試料座標系）を移動させて得た信号から、オフセットやドリフトを取り除き、 $\text{Signal}(z) = m_0 f(z + \delta, 0)$ にフィットして磁気モーメントの大きさ m_0 を得る [3,5]。 δ は測定された信号のピーク位置で、実験上発生する検出コイルと試料中心とのずれを吸収するためのフィッティングパラメータである。測定試料の形状やその固定方法によっては、この評価方法がよい近似とならず測定誤差が大きくなるため、試料を適切に固定することは高精度測定にとって非常に重要である。

3. 試料固定のポイント

測定試料は、点磁気モーメントとみなせる小さくて均一なものが望ましい。検出コイルの感度からくる絶対値の誤差は、3 mm 程度までの試料であれば数%以内であるため、その程度までのサイズが適当である。検出コイルの感度は z 軸方向に対して特に変化が大きい。求める精度にもよるが、 z 軸方向に 10 mm を超えるような試料は避けた方がよい。

測定試料を固定する試料ホルダーとしては、通常、直径 5 mm、長さ 20 cm 程度のストロー（カ

ンタム・デザイン社が販売している）が用いられる。試料ホルダーは試料と共に移動するが、検出コイルの感度が小さくなる十分遠方まで均一に存在している場合には、その影響を無視することができる。このストローの中心に試料を固定した場合、その両端は検出コイルの中心から 10 cm 程度離れるため、ホルダーの寄与は無視できると考えてよい。試料固定時の都合から、下半分をカットして試料を取り付けるケースが見られるが、ホルダーの一様性が失われ、その磁気モーメントが検出にかかるため望ましくない。

このストローは単純なプラスチック円筒であるため、ちょうど大きさがフィットする試料でない限りは、試料を支えたり、貼り付けたりするなどの固定用補助具が必要になる。補助具のもつ磁気モーメントも raw データに寄与するため、ホルダー同様に十分な長さにわたって均一なもの、試料に比べて帯磁率が十分小さいものが望ましい。図 2 に、試料固定の方法をいくつか示した。最も簡便な方法は、同じストローを 5 mm 程度の長さで切断したもの（ストロー片）に試料を挿入し、これをホルダーとなるストローの中心まで移送してストロー片の弾性で固定する方法である（図 2a）。同様の発想で、ストロー片で試料の上下を押さえて固定する方法もある。簡便であるが、raw データにストロー片の寄与が入るため、解析時には注意が必要である。ストロー壁面に切り込みをいれて折り曲げ、ごく少量のグリスやニスで貼り付ける方法もある（図 2b）。グリスやニスは raw データに寄与するが、一般にストロー片よりも少量で済むため影響がより小さい。ただし、使用するグリスやニスは、強磁性粉末などの混入がないよう管理しておく必要がある。また、試料にグリス等が付着するため、同じ試料を別の用途にも利用する場合などは注意が必要である。ホルダーとなるストローを変形させたことによる寄与も発生するが、これは検出コイルの径方向の感度変化程度であるため、新しく固定用のストロー片を追加する場合に比べるとその寄与は数%程度以下まで小さくなる。他に、ストローに切り込みをいれ、板状の試料を差し込む方法（図 2c）や、両側から長く均一なガラス棒等で押さえるといった方法もある。どちらの場合も、

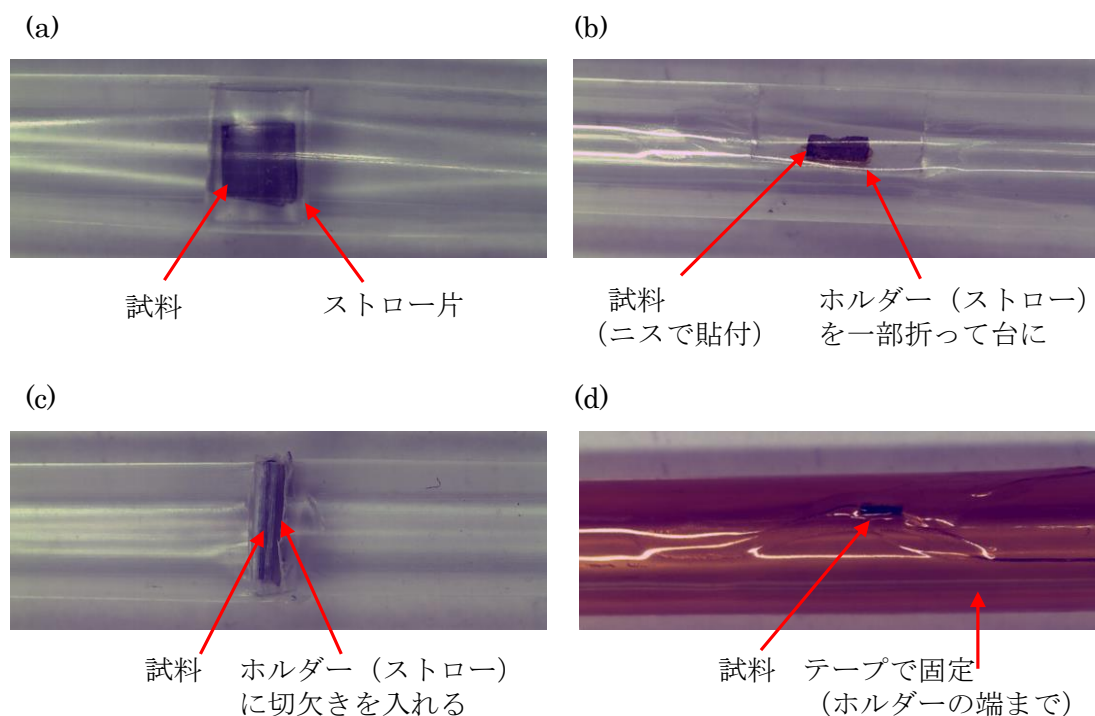


図 2. 試料固定の例

ホルダーや押さえに試料の厚み分のギャップができることに起因する寄与が残ることに注意が必要である。均一な補助具は影響が出ないことを利用し、試料をストロー全体にわたる長いテープで貼り付ける（図 2d）という方法もある。試料以外からの寄与をほとんど排除できるが、テープの粘着剤に付着した不純物や閉じ込められた空気などによって思わぬ結果を得る場合もあるので、テープの管理や作業環境には注意が必要である。また、ストローの外周に固定することになるため、絶対値の誤差は少し大きくなる。低温に冷やす場合は、粘着力が弱まってはがれることがあるので、テープはストローの周方向にも全体に貼り付けることが望ましい。

粉末状試料や液体試料は、試料空間で飛散しないように密閉することが必須である。試料が置かれる位置は、内径 1 cm、長さ 1 m 強の筒（行き止まり構造）の先端付近であるため、飛散した粉末を完全に除去するのは困難である。残留粉末は、試料を出し入れするたびに移動し、それ以降の測定時に再現不可能な誤差を発生させるため、十分注意しなければならない。簡便な方法として、市販の薬用カプセルに封入し、前後をストロー片で押さえて固定する方法があるが、固定具からの寄与は相応に大きいものとなる。

4. 不均一試料の測定

MPMS による測定では均一な試料が前提である。しかし、試料と固定具からなる試料系は一般には均一でない。強磁性、常磁性、反磁性が混在し、それぞれが異なる温度依存性、磁場依存性を示す。目的とする試料の磁性が常に支配的であれば、特段の注意を払わずとも誤差の比較的小ないデータを取得することが可能であるが、そうでない場合、試料の磁性を得るために、様々な補正が必要となる。

図 3(a)は強磁性体と反磁性体の両方を含む試料系でよく見られる MH 測定の結果である。同じ試料であるが固定方法が異なり、その結果、A は強磁性体と反磁性体の中心位置のずれが 0.1 cm 程度以下と小さいが、B は 0.5 cm 程度離れたものとなっている。グラフからわかるように、B は $M=0$ 付近で測定値に大きなトビが出ている。このトビは適切でない試料固定に起因して現れるもので、試料の性質を反映したものではない。

図 3(b)–(d)は、強磁性または常磁性点磁気モーメント（大きさ 0.95）と反磁性点磁気モーメント（大きさ -1.0）が存在する系において得られる raw データを計算したものである。双方の中心位置が揃っている場合(b)では、合計の磁気モーメント -0.05 に相当する信号が得られ、フィッティング結果も正しくなる。しかし、双方の中心位置が少しずれている場合(c)には、中心から離れた位置にピークができ、これを機械的にフィットすると、合計の磁気モーメント値とは異なる値が測定値として導出される。位置の違いがより大きい場合(d)、正しい値からのずれもより顕著なものとなる。導出される M の符号は、左右にできるどちらの山を中心とみなしてフィットするかに依存しており、それが切り替わったときに値のトビが現れる。いずれにせよ、トビを含めて周辺の測定値は大きな誤差を持ってしまう。

基板上に形成される薄膜試料など、複数の磁性が試料空間に混在することを避けられないケースも多い。複数の磁性が混在するケースにおいて、少しでも誤差の小さいデータを得るためには、目的となる試料の中心 ($z' = 0$) を中心として対称な配置（すなわち $\rho_m(z', \vec{r}) = \rho_m(-z', \vec{r})$ ）となるように固定具を配置し、どの成分が支配的になっても中心位置がずれない（すべての構成要素の中心位置が等しくなる）ようにするとよい。

お互いの中心位置がずれてしまう場合、分布の広がりや差がある場合などは、試料ありの測定結果（磁気モーメント値）から試料なしの測定結果を単純に差し引いても正しく試料の磁気モーメント値を得られない。複雑な構成となってしまう場合には、試料のある、なし両方の **raw** データを取得し、**raw** データ時点で差し引いた後にフィッティングを行って磁気モーメントを評価することが必要となる。これは、事前に試料なしのデータを取り、MPMS の **Auto Background Subtraction** 機能を使うことによって自動的に実行することが可能であるが、後から自分で計算することも可能である [3]。**raw** データはデフォルトの測定設定では保存されないが、測定命令を出す際に **raw** データを保存するオプションのチェックを入れておけば保存される。昨今は記憶容量がネックになることは少なくデメリットはないため、常に保存しておくことを推奨する。

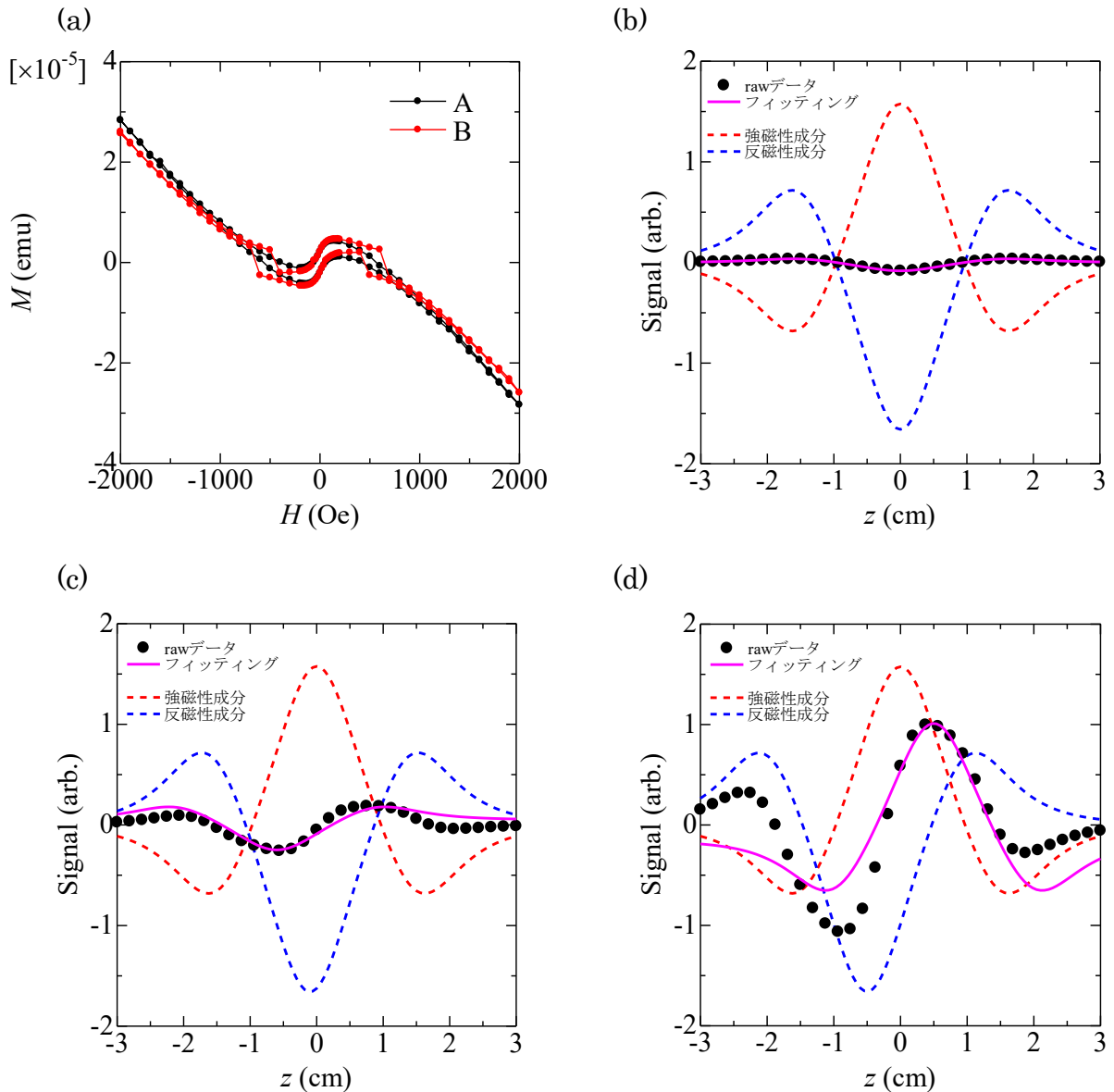


図 3. (a) 強磁性体と反磁性体からなる試料系における MH 測定。(b)–(d) 強磁性または常磁性と反磁性が競合する系で得られる raw データ（シミュレーション）。(b) 中心位置が一致している場合、(c) 中心位置が 0.1 cm 異なる場合。(d) 中心位置が 0.5 cm 異なる場合。

Background Subtraction は固定具等の寄与を差し引いて微小な磁気モーメント測定を可能にする強力な手段であるが、固定具等のセッティングが再現性に乏しい場合や、適用時にその位置座標がずれてしまった場合などは、計算上のバックグラウンドと真のバックグラウンドのずれが図 3 で示したような系と同様に誤差を生むため、注意が必要である。筆者は、バックグラウンドを測定した際の試料セッティングをストローごとそのまま保管しておき、試料を入れたストローの固定具が同じ配置になるように合わせている。

5. まとめ

低温センター共同利用装置の一つである SQUID 磁化測定装置 (MPMS) について、磁気測定の原理と測定上の注意点を、これまでの装置利用で見られた失敗事例も踏まえて解説した。MPMS は非常に簡便に磁気測定を行える装置であるが、測定原理を理解して正しく使用しないと、意図した測定を行えなかったり、結果の誤解釈につながったりする。試料の固定方法が適切でないために正しい結果を得られない事例や、固定具の影響を無視した結果、解析、解釈を誤る事例が見られるので、測定原理を考慮し、試料固定やデータの取り扱いを適切に行うよう注意して欲しい。本記事が、利用者の円滑な研究の遂行の一助となれば幸いである。

謝辞

本記事を執筆するにあたり、議論におつきあいいただいた低温センター助教の藤井武則氏、同特任助教の中村祥子氏、本記事を執筆するきっかけとなった測定誤差問題について質問いただいた共同利用装置の利用者のみなさまに感謝いたします。

参考文献

- [1] “Magnetic Property Measurement Systems”, Quantum Design.
- [2] “MPMS Application Note 1014-201, Sample Mounting Considerations”, Quantum Design (2000).
- [3] “MPMS Application Note 1014-213, Subtracting the Sample Holder Background from Dilute Samples”, Quantum Design (2002).
- [4] M. McElfresh, “Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements”, Quantum Design (1994).
- [5] “MPMS Application Note 1014-203, Outline of Data Regression Routines”, Quantum Design (2000).

技術ノート

極低温用小型電気ヒーターとしての金属薄膜チップ抵抗器

低温センター・研究開発部門¹、共同利用部門²

中村 祥子¹、藤井 武則¹、戸田 亮²

1. 背景

極低温で温度調節や熱物性測定に用いる電気ヒーターの発熱体には、電気抵抗の温度変化が小さく、また、外部との熱接触が良好であることが求められる。古くは、マンガンや PtIr のような合金の巻き線抵抗が用いられてきた。昨今では、小型化のため、希土類酸化物等の厚膜チップ抵抗器や、高分子フィルムに挟んだ NiCr や SUS 合金箔の変形を抵抗変化として検出するひずみセンサーが流用されており、ひずみセンサーと類似した構造の専用ヒーターも、やや高価だが市販されている。しかし、酸化物を用いた厚膜チップ抵抗器は極低温で急激に抵抗が増大することが知られており、ひずみセンサーは被加熱物の熱収縮ひずみに追従して抵抗変化を生じる。

そこで我々は、アルミナ基板の表面に合金の薄膜を形成して抵抗体とする面実装薄膜抵抗器を極低温用ヒーターとして使用することを計画し、強磁場下での使用も視野に入れつつ、その電気抵抗の温度・磁場依存性と帯磁率を測定した。

2. 実験方法

測定したチップ抵抗（進工業 RG シリーズ）は、アルミナ基板上に形成した合金薄膜を抵抗体とする、図 1 の写真のような素子で、サイズは、最小の 1005 で $1.0 \times 0.5 \times 0.35 \text{ mm}^3$ 、最大の 3216 でも $3.2 \times 1.6 \times 0.4 \text{ mm}^3$ と、非常に小さい。このようなチップ抵抗が一般に磁石に吸い付くのは、電極部分に強磁性体であるニッケルをメッキしていることが原因だが、ニッケルメッキは、非晶質化することで非磁性化できるので、非晶質ニッケルメッキを用いた非磁性チップも販売されている。低温・高磁場という複合極限環境の実験、特に、核磁気共鳴のように磁場の一様性が重要な実験では、ヒーター素子の磁性も問題になる可能性があるので、通常の磁性チップに加え、非磁性チップについても測定を行った。

低温・磁場下の電気抵抗は、低温センターの共同利用装置である PPMS (Quantum Design 社) を用いて、温度 2~300 K、磁場 0~50 kOe の範囲において 4 端子法で測定した。同じく低温センターの共同利用装置である MPMS (Quantum Design 社) を用いて、複数の温度で磁化曲線を測定し、2 kOe を印加した際の磁化の温度依存性も測定した。MPMS では、測定試料をストローに固定する必要がある。微小な磁化を測定する際には、試料付近の 10 cm 程度でバックグラウンドが一様である必要があるので、本実験では、10 cm 程度に切断したストローの外側に試料をポリイミドテープで貼り付けて、それをストローの内側に挿入することで固定した。

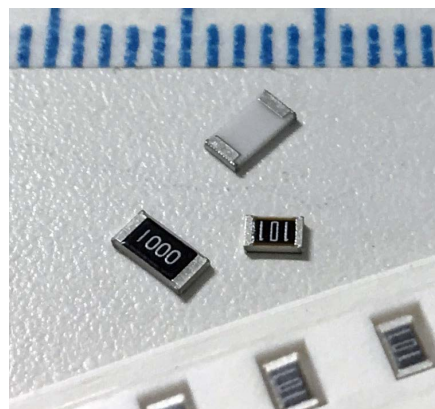


図 1．使用した金属皮膜チップ抵抗器（大きいものは 3216 サイズ、小さいものは 2012 サイズ）。

3. 結果・考察

電気抵抗の温度・磁場依存性

測定した電気抵抗の温度依存性を、チップサイズ別に図2にプロットした。2012 サイズでは、高抵抗品 (51 k Ω ～) と低抵抗品 (～10 k Ω) で合金薄膜の種類が異なるため、温度依存性も異なっている。高抵抗品は全温度域で負の温度係数を示したが、低抵抗品は $T > 10$ K で正、 $T < 10$ K で負の温度係数を示した。300 K から 2 K までの抵抗変化は、高抵抗品で 5%、低抵抗品は 1%未満だった。同じロット・同じ公称抵抗値の異なる素子間では、0.05%程度の個体差が存在した。

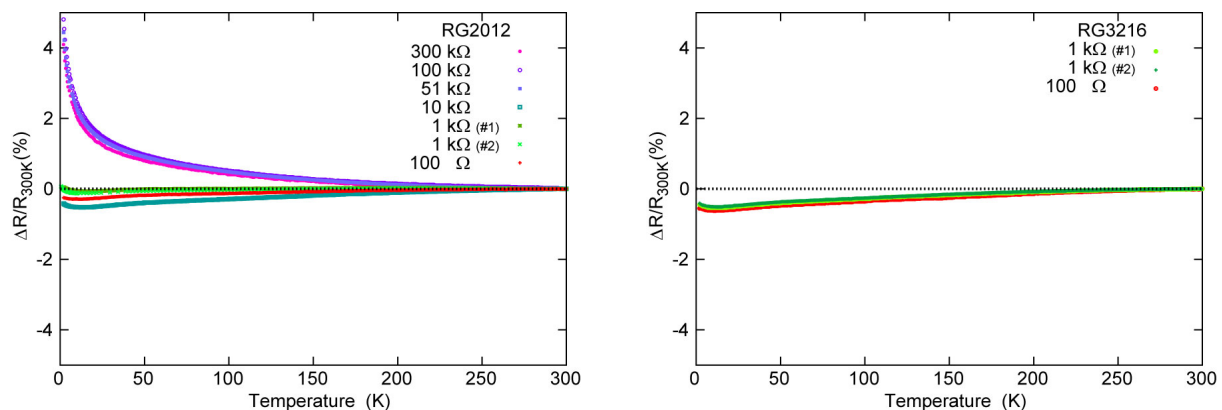


図2. 薄膜チップ抵抗器 (進工業 RG シリーズ) の温度特性。温度 300 K での値を基準とした。左図に 2012 サイズ、右図に 3216 サイズの結果を示す。測定条件は、ゼロ磁場 (1 Oe 以下) で、励起電圧は 94 mV。同じロット・同じ公称抵抗値の異なる素子は、#1、#2 として示している。

磁気抵抗効果は極めて小さく、室温では、50 kOe の強磁場を印加しても、誤差の範囲内 ($\approx 0.01\%$) でしか変化しなかった。合金薄膜の詳細は不明だが、組成としては非磁性だそうなので、妥当な結果だと考えられる。 $T < 20$ K の低温では、高抵抗品も低抵抗品も、図3に示したように、磁場 $H > 20$ kOe で、通常の、ローレンツ力に由来する、 H の 2 乗に比例する正の磁気抵抗効果を示したが (図は高抵抗品)、その寄与は、2 K, 50 kOe でも 0.1%程度と極めて小さかった。

図4は、低抵抗品に対する、ゼロ磁場中と強磁場中 (50 kOe) での温度特性の測定結果である。この測定は、 ^3He 冷凍機オプションを用いて $T = 0.6$ K の低温まで行った。温度特性に極小点が現れる $T \approx 20$ K を境に磁気抵抗効果が現れていることが見て取れる。

なお、非磁性チップや、より小さいチップサイズの素子も、合金薄膜の組成は共通なので、ほぼ同様の温度・磁場特性を示した。

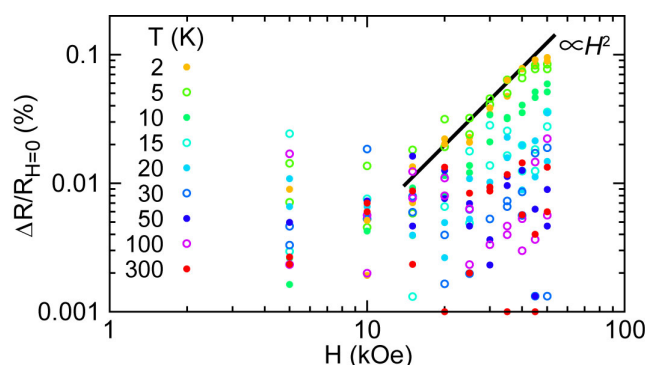


図3. 薄膜チップ抵抗器 (RG2012 300 k Ω 、高抵抗品) の磁気特性。

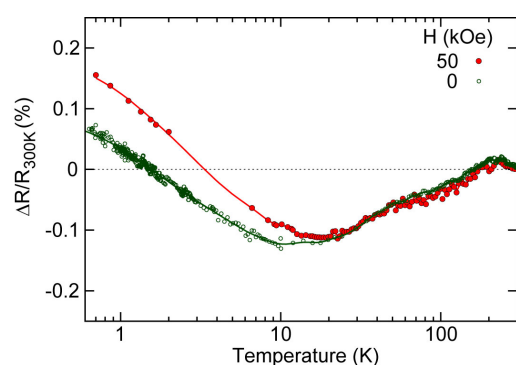


図4. 薄膜チップ抵抗器 (RG2012 1 k Ω 、低抵抗品) の強磁場・ゼロ磁場中での温度特性。

磁化曲線と帯磁率の温度依存性

3216 サイズの非磁性チップと通常のチップについて、 $T=300\text{ K}$ と 2 K での磁化曲線を図 5 に示した。非磁性チップは、先述のように、電極表面のスズメッキ層の下地となるニッケルメッキを非磁性メッキにしたものである。実測値には僅かな強磁性が現れたが、その飽和磁化は磁性チップの $1/100$ 以下で、極めて小さかった。抵抗薄膜から電極への接合部付近で用いられているニッケル合金の寄与だと考えられる。この強磁性応答は十分小さいため、 $T=2\text{ K}$ の磁化曲線には、 300 Oe 以下の弱磁場で、スズメッキの超伝導転移に由来する反磁性が確認された。

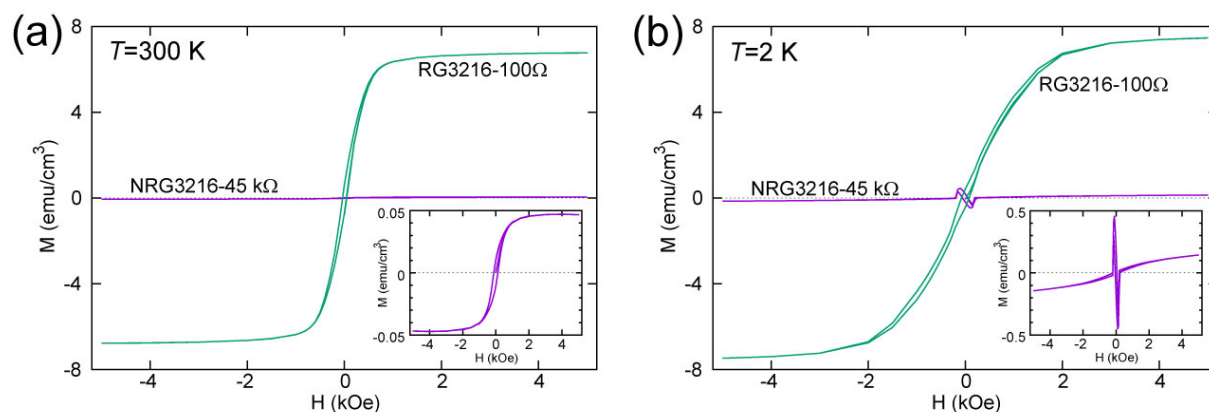


図 5. 3216 サイズの非磁性チップ (NRG3216, 45 kΩ) と通常のチップ (RG3216, 100 Ω) の磁化曲線。(a)は $T=300\text{ K}$, (b)は 2 K 。インセットは非磁性チップの磁化曲線を拡大したもの。

非磁性チップの測定において、同じロットのチップを 2 つ同時に測定すると、測定される磁化は 2 倍になった。一方で、同じサイズで異なるロットのチップは 2 割程度異なる磁化を示した。また、大きなサイズのチップが必ずしも大きな強磁性応答を示すわけでもなかったため、非磁性チップの強磁性応答は、不純物等の制御しにくい要因によって左右されていると考えられる。

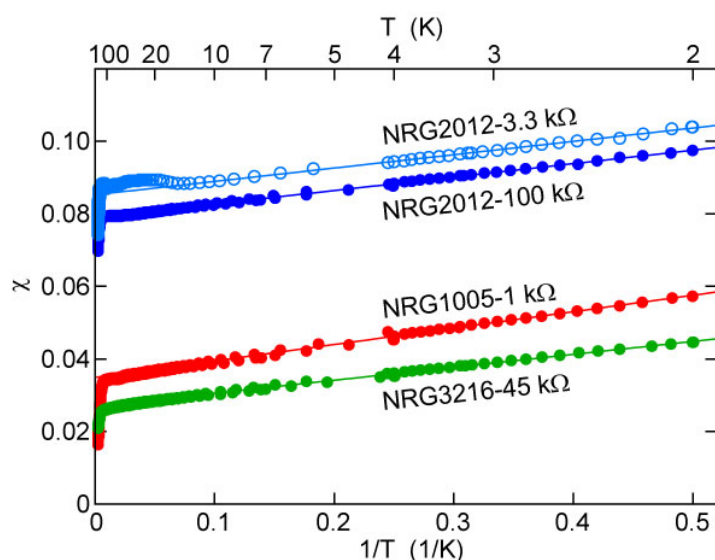


図 6. サイズや抵抗値の異なる非磁性チップについて $H=2\text{ kOe}$ で測定した帯磁率。

図 6 は、 2 kOe の磁場を印加したときの磁化を磁場で割り、基板の体積で規格化したときの帯磁率を示したものである。低温で、温度の逆数に比例する常磁性応答が確認できる。この強度 (図中での傾き) は試料によらないので、基板の主成分に由来するものだと考えられる。

なお、NRG2012 3.3 kΩ の試料の $T=20\sim 100\text{ K}$ に見られるうねりは、試料を貼付固定した長いポリイミドテープが熱サイクルでところどころ剥がれ、たわんでしまったことに起因する。他の試料の測定では固定法を変えたので、同様の問題は生じなかった。

4. まとめ

市販の面実装薄膜抵抗器（通常タイプと電極が非磁性のタイプ）について、極低温・強磁場環境における電気抵抗と磁化を測定した。

電気抵抗について、磁気抵抗効果は 50 kOe で 0.1%程度、2～300 K の温度変化は、低抵抗品で 1 %、高抵抗品で 5 %以内と極めて安定しているので、配線の数に限られる実験系においては、極言すれば電流線 1 本とグラウンドのみでも、ヒーターとして使用することが可能である。

3216 サイズの抵抗器の飽和磁化は、2～300 K において、通常タイプでは 7 kA/m、電極が非磁性のタイプでは 0.05～0.1 kA/m 程度だった。これらは、それぞれ、ニッケル 0.26 mg、2～4 μg に相当し、非磁性タイプであれば、核磁気共鳴のような磁場の均一性を重視する実験の付近でも使用できると考えられる。それに加え、最小で $0.5 \times 1.0 \times 0.35 \text{ mm}^3$ という省スペース性は、小さな試料の熱測定に用いられるだけでなく、点熱源としての使用等、新たな実験の可能性を拓くと考えられる。

謝辞

測定に使用した抵抗素子をサンプル提供してくださった進工業さんに、深く感謝申し上げます。

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126回運営委員会（平成28年6月16日開催）

第127回運営委員会（平成29年1月13日開催）

第128回運営委員会（平成29年2月17日開催）

運営委員会 名簿（任期 27.4.1～29.3.31）

（委員長）樽茶 清悟	センター長・教授	大学院工学系研究科物理工学専攻・低温センター（兼務）
川崎 雅司	教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
三田 吉郎	准教授	大学院工学系研究科電気系工学専攻
新谷 亮	准教授	大学院工学系研究科化学生命工学専攻
福山 寛	教授	大学院理学系研究科物理学専攻・低温センター（兼務）
藤森 淳	教授	大学院理学系研究科物理学専攻
大越 慎一	教授	大学院理学系研究科化学専攻
永田 宏次	准教授	大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻
前田 京剛	教授	大学院総合文化研究科広域科学専攻
清水 敏之	教授	大学院薬学系研究科薬学専攻
岩本 敏	准教授	生産技術研究所光電子融合研究センター
榊原 俊郎	教授	物性研究所新物質科学研究部門
島野 亮	教授	低温センター研究開発部門
村川 智	准教授	低温センター研究開発部門

低温センター専門委員会

第76回専門委員会（平成27年5月20日開催）

専門委員会 名簿（任期 26.4.1～28.3.31）

（委員長）樽茶 清悟	センター長・教授	大学院工学系研究科物理工学専攻・低温センター（兼務）
為ヶ井 強	准教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
岡本 徹	准教授	大学院理学系研究科物理学専攻
大戸 梅治	講師	大学院薬学系研究科薬学専攻
島野 亮	教授	低温センター研究開発部門
村川 智	准教授	低温センター研究開発部門
藤井 武則	助教	低温センター研究開発部門
中村 祥子	特任助教	低温センター研究開発部門
阿部 美玲	技術専門職員	低温センター液化供給部門

低温センター編集委員会

編集委員会 名簿（任期 27.4.1～29.3.31）

岩佐 義宏	教授	大学院工学系研究科物理工学専攻
田中 雅明	教授	大学院工学系研究科電気系工学専攻
岡本 徹	准教授	大学院理学系研究科物理学専攻
國松 聡	准教授	大学院医学系研究科生体物理医学専攻
上田 卓見	助教	大学院薬学系研究科薬科学専攻
永田 宏次	准教授	大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻
小野瀬 佳文	准教授	大学院総合文化研究科広域科学専攻
（委員長）島野 亮	教授	低温センター研究開発部門
村川 智	准教授	低温センター研究開発部門
中村 祥子	特任助教	低温センター研究開発部門

低温センター教職員

教職員 名簿

センター長

樽茶 清悟 大学院工学系研究科物理工学専攻・教授（兼務）

研究開発部門

島野 亮 教授

福山 寛 大学院理学系研究科物理学専攻・教授（兼務）

村川 智 准教授

藤井 武則 助教

中村 祥子 特任助教

関口 文哉 特任研究員（～H28.12.31）

Yann Gallais 客員共同研究員（H28.8.16～）（パリ・ディドロ大学教授）

共同利用部門

戸田 亮 技術専門職員

液化供給部門

阿部 美玲 技術専門職員

加茂 由貴 技術職員

志村 芽衣 技術職員

寺岡 総一郎 技術職員

板垣 信則 技術補佐員

事務室

河本 裕文 主査（～H28.10.31）

柳澤 茂孝 主査（H28.11.1～）

佐々木 陽子 特任専門職員

細野 久美 係長

新川 恭弘 一般職員

お知らせ

人事異動

教員

関口 文哉	特任研究員	平成 28 年 4 月 1 日	採用
		平成 29 年 1 月 1 日	転出（ドイツ ケルン大へ）

職員

河本 裕文	事務室主査	平成 28 年 11 月 1 日	転出（高大接続研究開発センターへ）
柳澤 茂孝	事務室 専門員（兼務）主査		
		平成 28 年 11 月 1 日	着任（法学政治学研究科等より）
細野 久美	事務室係長	平成 29 年 3 月 3 日	産休
新川 恭弘	一般職員	平成 28 年 4 月 1 日	着任
辻 仁佳子	事務補佐員	平成 29 年 2 月 16 日	採用

投稿のご案内

低温センター編集委員会では、広く皆様からの投稿をお待ちしております。テーマは自由ですが、多様な読者を念頭に、少なくとも本文のイントロダクションはできるだけ平易に書いて下さい。肩の凝らない読み物風原稿も歓迎いたします。詳細は、低温センター・編集委員会 委員長 島野 亮（shimano@crc.u-tokyo.ac.jp）までお問い合わせください。

編集後記

低温センター・研究開発部門 島野亮

先日、国際会議でシンガポールを訪問する機会がありました。会議後、知己の南洋理工大学の先生が研究室を案内してくれることになりました。実験室の見学と研究討論が目的だったのですが、真っ先に案内してくれたのができたばかりのヘリウム液化室でした。シンガポール初とのことで、大変ご満足の様子。気になるリッター単価は約 2000 円、主なコストは損失ガス補充費とのことです。ヘリウムの輸入コストが高価であることが主な理由だそうで、回収率の改善が課題とのこと。ともあれ、液体ヘリウムリサイクルシステムの導入が世界的な潮流となっていることを実感した次第です。

さて、低温センターは今年で設立 50 周年を迎えています。学内の液体ヘリウムの需要は増加の一途を辿っていて、その中で安定かつ安価な液体ヘリウム供給環境を実現することは設立以来のセンターの使命ですが、一方で寒剤をキーワードとして多岐に亘るユーザーの皆様の学際交流に役立てていただけるよう様々な取り組みも進めています。この年報もその一つで、センターの活動報告、共同利用研究室からの研究報告に加えて、「研究ノート」では、学内で行われている寒剤を利用した最先端の研究を紹介いただいています。液体ヘリウムを使った研究、と聞くと全く異なる分野でも親近感が湧いてきて、わからないながらも入口のバリアが下がった気になってしまうから不思議です。無論、これは実は執筆者の先生方が非専門家に配慮してわかりやすく解説頂いているからに他ならないのですが。お忙しい中「研究ノート」をご執筆いただいた先生方、原稿のとりまとめを行っていただいた編集委員の先生方にはこの場を借りて厚く御礼申し上げます。共同利用研究室からの報告書も優れた研究成果で読み応えのあるものばかりです。ところで年報の源流はセンター設立当初から発行されていた「低温センターだより」に遡ります。これ全号、センターホームページの「刊行物」の頁に掲載されていること、ご存知でしょうか？ 設立当初のセンターの様子など、ご興味のある方はお手すきのときには是非ともご覧くださいませ。

今後とも、低温センターをよろしく願い申し上げます。

低温センター 編集委員会

岩佐 義宏	教授	工学系研究科物理工学専攻 附属量子相エレクトロニクス研究センター
田中 雅之	教授	工学系研究科電気系工学専攻
岡本 徹	准教授	理学系研究科物理学専攻
森 壘	准教授	医学系研究科生体物理医学専攻 医学部附属病院放射線科
上田 卓見	助教	薬学系研究科薬科学専攻
永田 宏次	准教授	農学生命科学研究科応用生命化学専攻
小野瀬 佳文	准教授	総合文化研究科広域科学専攻
(委員長) 島野 亮	教授	低温センター研究開発部門
村川 智	准教授	低温センター研究開発部門
中村 祥子	特任助教	低温センター研究開発部門

Annual Report 2016

(Cryogenic Research Center, The University of Tokyo)

平成 28 年度低温センター年報

東京大学低温センター

第 8 号 2017 年 10 月

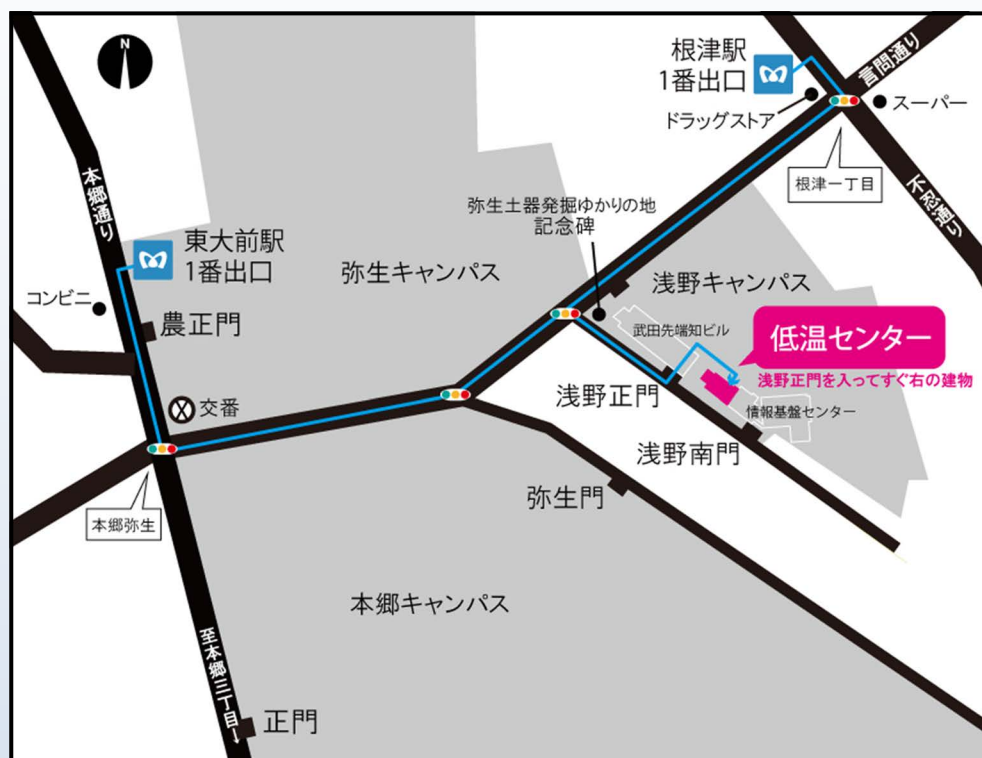
Volume 8, October 2017

発行者：東京大学低温センター

編集：低温センター 編集委員会

印刷：河北印刷株式会社

所在地



東京大学低温センター

住所： 〒113-0032
東京都文京区弥生 2 丁目 11 番 16 号

電話： 03-5841-2851 (事務室)

FAX： 03-5841-2859 (事務室)

E-mail： email@crc.u-tokyo.ac.jp (事務室)
openlab@crc.u-tokyo.ac.jp (共同利用部門)
teion-info@crc.u-tokyo.ac.jp (液化供給部門)

URL： <http://www.crc.u-tokyo.ac.jp>

最寄り交通機関

千代田線	「根津駅」	1 番出口	徒歩 7 分
南北線	「東大前駅」	1 番出口	徒歩 10 分