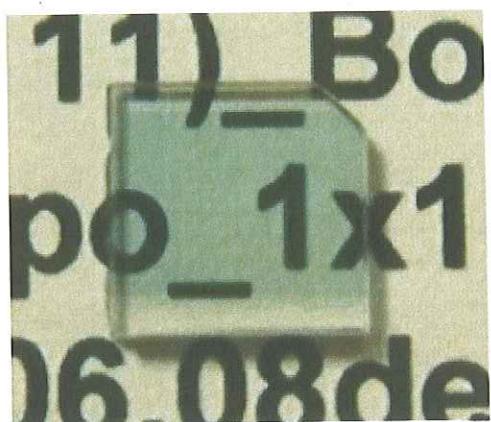


# ATI News

第 14 号



$\text{LiTi}_2\text{O}_4$  透明超伝導体

写真提供：東北大学 原子分子材料科学高等研究機構

＊＊目次＊＊

ページ

卷頭言：東日本大震災から学んだこと 前川 穎通	1
研究アラカルト：透明超伝導体 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ の開発 一杉 太郎	2
スピノと生命の融合/第 7 回合同研究会開催記 佐々木 裕次	7
コーヒーブレイク：国際結晶学連合 (IUCr) 理事会でのこと 大橋 裕二	10
電子が見る：第 7 回合同研究会 挨拶講演 理事長 伊達 宗行	11
2012 年度 ATI 研究助成選考報告 森田 清三	16
受賞紹介：前川氏 IUPAP Magnetic Award 大友氏 日本学士院学術奨励賞	18

## 東日本大震災から学んだこと

ATI 評議員 前川禎通

(日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター長)



平成23年3月11日(金)に東日本を襲った大震災から今日(平成25年2月3日)でほぼ3年が経ちます。先週、久しぶりに東北地方を訪問しましたが、まだまだ、震災の爪跡が見受けられました。以下では、震災当時の私の周りの状況とその後について、ご報告させていただきたいと思います。

私は、翌週(平成23年3月14日ー16日)に、茨城県東海村の日本原子力研究開発機構(原子力機構)でスピントロニクスに関する国際会議を予定していました。すでに、5名ほどの外国人研究者が来日しており、また、当センターには共同研究のために数名の外国人研究者も滞在していました。原子力機構及び東海村は、幸いにも津波の被害は受けなかったのですが、地震の被害は大きく、道路は陥没し、電気、ガスなどのライフラインは完全にストップてしまいました。

このような混乱した状況下での、滞在中の外国人研究者の行動は見事でした。全員が近隣の住民の人達と一緒に電気のない公民館で寝泊りし、近くの壊れた住宅の復旧を手伝い、お礼にもらった野菜などを用いて、ローソクの下でバーベキューをして周りの人達を和ませてくれました。

全ての通信手段、ライフラインがダウンした中で、私のオフィスの電話だけが利用できましたが、そこに海外から、私達の状況を心配する連絡をひっきりな

しに受けました。そして、アメリカの友人の一人が代表して、私達は大丈夫であることと、国際会議を中止する旨を関係者に知らせてくれました。中には、すでにパリの空港に向かっている途中で、携帯電話に中止の連絡が入った人もいたとの事です。

原子力機構は、世界に誇る大きな研究施設をいくつも持っています。しかし、震災で全てがダウンしてしまいました。現在は、ほぼ復旧しましたが、一部の施設や建物が正常に戻るまでにはまだしばらく時間がかかります。このような状況で、私が心配したことは研究の遅れです。日進月歩の最先端の研究では、一ヶ月(場合によっては一週間)の遅れが致命傷になります。しかし、本当に有難いことに、国内、国外の研究所、研究者から共同研究の提案が次々に届き、多くの研究者が復旧作業の合間に縫って共同研究に出かけて行きました。中には、新しい研究環境で大きな発見をした研究者もいます。

研究は世界中の仲間と協力しながら競争していくものであり、決して一人で行なうものではない、ということを改めて認識し、仲間の存在と、彼らから受けた励ましと親切は、私の貴重な財産になりました。今度は私達から励ましと元気を世界中に発信していきたい気持ちでいっぱいです。

## 透明超伝導体 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ の開発

界面ナノ科学研究会委員長 一杉 太郎  
(東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 准教授)



Li イオン電池関連の研究をしていたら、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  が透明な超伝導体であることを思いもかげず確認した。本稿では、透明超伝導体を理解するための透明導電体の概要、そして、予期せぬ発見に至った経緯を簡単に説明する。

### 1. はじめに

“透明な超伝導体”と聞くと、一瞬首をかしげる人もいるかもしれない。超伝導体といえば、まず思い浮かぶのが金属材料であり、金属光沢を有する不透明な物質である。また、酸化物高温超伝導体はどれも黒色をしており、可視光透明性と超伝導は相いれないものと思われてきた。

透明超伝導体を理解するためにはまず透明“導電体”について説明する必要がある。透明でありながら電気伝導性を有する材料は透明導電体と呼ばれ、液晶ディスプレイ、太陽電池、タッチパネル、白色発光ダイオードなど、光エレクトロニクスの分野では基幹材料である<sup>1</sup>。

もし透明性と超伝導性を併せ持った材料があれば、デバイスの大幅な省エネルギー化やセンサーの高感度化、量子コンピュータ等への応用が期待される。しかし、液体ヘリウム温度(4.2 K)以上の超伝導転移温度を示す透明超伝導体は、これまで報告されていなかった。4.2 K 以上の超伝導転移温度を実現することができれば、容易に冷却することが可能であり、透明超伝導体を用いたデバイス研究の飛躍的な進展が期待される。

上記の背景の中、我々は  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  超伝導体(超伝導転移温度  $T_c = 13.3$  K)のエピタキシャル薄膜合成に“たまたま”成功し、可視光透明性を確認した(図 1)<sup>2</sup>。この物質は従来、超伝導体として知られていたが、そのエピタキシャル薄膜合成の報告は一件に限られ<sup>3</sup>、光学的性質に関する報告は皆無であった。この薄膜が透明超伝導体となるメカニズムには、低いキャリア濃度と高い移動度が関与していると考えられているが、検証はこれからである。

本稿では、透明導電現象について説明したのちに、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  薄膜の透明超伝導現象について述べる。そして、上記で“たまたま”と示したことの由来となる、薄膜作製技術の要点について記述する。

### 2. 透明導電体と透明超伝導体

どのような金属でも薄くすれば透明性が増すので、透明導電体はありふれたもの

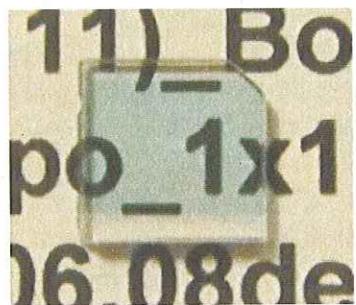


図 1  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  透明超伝導体の写真。試料の下の文字を読み取ることができる。エピタキシャル薄膜として最高の超伝導転移温度(13.3 K)を示す。



図 2 金属伝導性と可視光透明性は相反する現象である。透明導電性発現には、バンドギャップやプラズマ周波数が強く関与している。

と思われるかもしれない。しかし、実際にはそうではなく、透明導電体では、可視光に対する透明性と電気伝導性が絶妙なバランスで両立している<sup>4</sup>。

透明導電体と薄い金属を分ける重要な指標は、プラズマ波長である。金属ではプラズマ波長が可視光域にあり、この波長域の光を強く吸収するため、膜厚を薄くしなければ光を透過しない。しかし、それでは電気抵抗が高くなってしまい、透明性と電気伝導性は両立しない。

一方、透明導電体ではプラズマ波長が赤外領域にある。そのため可視光域では強い吸収は起きず、光を透過することができる。しかし、プラズマ波長が大きいということはキャリア密度が小さいということを意味し、高電気伝導性に不利となる。以上より、可視光透明性と高電気伝導性は相反する性質であるが(図2)、ちょうど  $10^{20}$ - $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリア濃度を持ち、移動度が数十  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  程度であれば、透明導電性が発現する。

このように、キャリア濃度と移動度の観点における材料設計のスイートスポットが小さいことから、透明導電性を示す物質数は限られている。現在実用化されている透明導電体は Sn ドープ  $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO)系、 $\text{SnO}_2$  系、 $\text{ZnO}$  系、そして IZO( $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZnO}$  の混晶)系に限られているのが現状である<sup>5</sup>。

透明導電体にはもう一つ特徴がある。それは 3 eV 強のバンドギャップを有する縮退半導体ということである。3 eV は波長 400 nm 程度に相当し、可視光領域全体を透過することが可能となる。このバンドギャップは Si や GaAs などと比べて大きいため、透明導電体はワイドバンドギャップ酸化物に分類される。以上を総括すると、ワイドバンドギャップ酸化物に適度にキャリアドープした縮退半導体において、高移動度を保つ場合に透明導電現象が発現する。

そして、透明“超伝導体”は、透明導電体の延長として理解することができる。すなわち上記の透明導電性発現条件に加え、低キャリア濃度で超伝導が発現する物質ということである。筆者が知る限り、以下の 3 つが透明超伝導体であるが、いずれも  $T_c$  は 4 K 以下である。

1.  $\text{SrTiO}_3$  ( $T_c \sim 0.4 \text{ K}$ )<sup>6,7,8</sup>
2.  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{73}]^{4+}(\text{O})_2$  (通称 C12A7) ( $T_c \sim 0.2 \text{ K}$ )<sup>9,10</sup>
3.  $\text{InO}_x$  ( $T_c \sim 4 \text{ K}$ )<sup>11,12</sup>。

### 3. $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 薄膜の透明超伝導性

この物質は超伝導現象を長年研究している研究者にとっては懐かしい材料であろう。Cu 系酸化物高温超伝導体が発見されるまでは、高い  $T_c$  を示す酸化物の代表格として、Bi 酸化物とともに多くの研究がなされていた。スピネル構造をとる酸化物として唯一、超伝導性を示す、という点からも興味を持たれている<sup>13</sup>。

$\text{LiTi}_2\text{O}_4$  に関する最初の報告では、バルク多結晶体の  $T_c$  が 13.7 K とされている<sup>14,15</sup>。これよりも低い値が  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  の  $T_c$  としてその後の文献に記述される例が散見されるが、それは、Li と Ti の原子数比(非化学量論性)に  $T_c$  が強く依存するからであろう。エピタキシャル薄膜に関しては、 $T_c = 11 \text{ K}$  を示す薄膜が、 $\text{MgO}$  や  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上に成長することが報告されている<sup>3</sup>。

冒頭で、透明超伝導体が“たまたま”得られたと述べた。これは当初、リチウムイオン電池の負極材料である  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の成膜を狙っていたが、様々な偶然が重なって良質な  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  薄膜が得られたからである。なぜ目的とした物質が得られずに透明超伝導体薄膜が合成されたのか。そのポイントは、リチウム含有量の制御である。

我々はパルスレーザー堆積法(pulsed laser deposition: PLD)<sup>16,17</sup>により、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ターゲットを用いて  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (111)基板上に成膜を行ったところ、ターゲット組成とは異なる  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ (111)エピタキシャル薄膜を得た。

ここでの大きな疑問は、ターゲット中の Li/Ti 原子数比は 0.8 なのに、なぜ  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ (Li/Ti 原子数比=0.5)ができるのかという点である。一般に PLD 法は、ターゲット組成に非常に近い組成の薄膜が得られると考えられているが、そうとはならない。

この点を探るために、基板に飛来する Li/Ti 原子数比を調べてみた。その結果、驚くべきことに、基板に供給される Li/Ti 原子数比は 0.5 であることが明らかになった。すなわち、ターゲット中の Li の 60% 程度しか、基板表面に到達しないのである。幸い、この Li/Ti 原子数比 0.5 は、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  を成膜するのに最適な値であり、これが良質な薄膜形成に寄与している。

以上の検証より、PLD 法を用いて Li を含む金属酸化物薄膜を作る場合、薄膜内に含まれる Li 原子量が狙い通りにならないということを定量的に示すことができた<sup>18</sup>。今後、様々な Li を含む酸化物を作る上で有用なガイドラインになることが期待できる。

では、なぜ Li/Ti 比はターゲットの仕込み組成からずれてしまうのだろうか。いくつかの理由が考えられるが、本稿では深入りせず、原著論文を見ていただきたい<sup>2</sup>。

#### 4. 薄膜物性

$\text{LiTi}_2\text{O}_4$  薄膜の電気抵抗温度依存性を図 3(a)に示す。室温から冷却していくと金属的な温度依存性を示し、13 K 付近で超伝導転移する。抵抗値が半分になる温度を  $T_{\text{c mid}}$  として定義すると、薄膜として最高値である  $T_{\text{c mid}} = 13.3 \text{ K}$  を示す薄膜が得られた。基板からのストレス等、基板-薄膜相互作用による更なる  $T_{\text{c}}$  の向上が期待されるが、極薄膜にすると超伝導性が失われると報告されている<sup>19</sup>。

薄膜は薄い青色であり、可視光透過性が確認できる(図 1)。そこで、透過率測定を行ったところ(図 3(b))、波長 500 nm 附近で 70% 程度、波長 800 nm 附近で 40% 程度の透過率を示し(室温測定)、透明性と超伝導性を示すことが明らかになった。図 3(a)の抵抗率温度依存性から考えると、低温では移動度が室温より高いことが予想される。したがって、超伝導状態では室温よりもさらに高い透過率が期待される。

この物質では可視光透過性と伝導性がなぜ共存するのだろうか。第一原理計算によると<sup>20,21</sup>、フェルミ準位付近に Ti 3d 軌道の寄与が大きいバンドと、それより 2.4 eV 低い位置に O 2p 軌道のバンドが存在する。フェルミ準位は Ti 3d バンドの下端にあるため、透明導電酸化物の顕著な特徴である縮退半導体に似たバンド構造になっていると考えられる。

この 2.4 eV は可視光全体を通して十分ではない、我々の実験値とは一致しない。図 3(b)からわかるように、この薄膜は波長 300 nm 附近まで透過率を維持し、バンドギャップは 4 eV 程度である<sup>22</sup>。そして、この物質のキャリア濃度は  $1.1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  と報告されており<sup>23</sup>、透明導電体としては若干大きな値である。これが青みがかった色の起源と推測できる。今

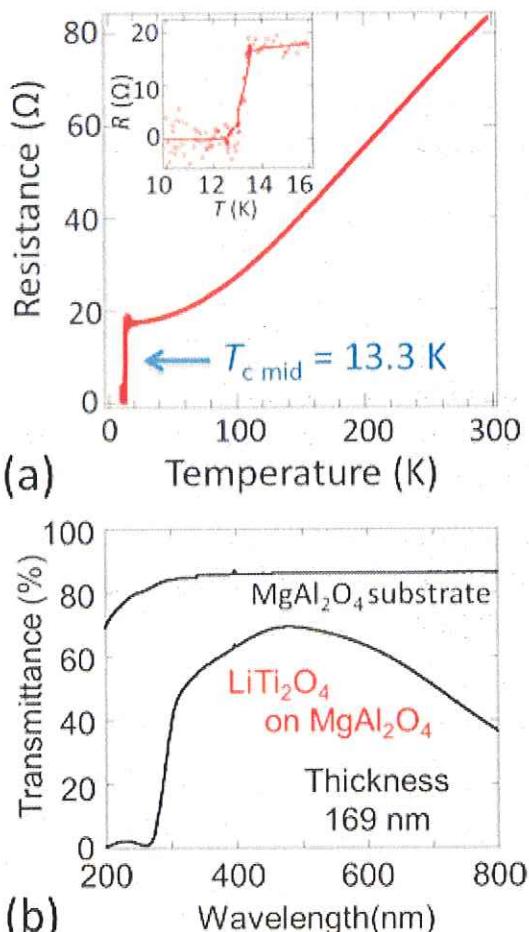


図 3 (a) 抵抗率の温度依存性。移動度が低温で大きくなることが予想され、超伝導状態では、より高い透過率が期待される。(b) 透明超伝導体の透過率(室温で測定)。高い透過率をもち、バンドギャップが約 4 eV、かつ長波長領域で電子の光吸収による透過率の低下が認められる。

後、移動度測定などを行っていく必要がある。実はこの物質の超伝導の起源はいまだに議論が続いている、一石を投じられればと、考えている。

### 5. おわりに

Li イオン電池関連の研究をしていたら、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  が透明超伝導体であることを思いもかけず確認した。超伝導体の研究者からみると、Li イオン電池用材料は扱う材料は全く異なることだろう。しかし、実は Li イオン電池材料の正極は遷移金属酸化物( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  等)が、負極には本稿で紹介した  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  が実用化されており、酸化物超伝導体研究者には多少は身近に感じることができるかもしれない。逆に、超伝導体研究から新しい酸化物が創製され、実はそれがすばらしい Li イオン電池用材料になる、などということを密かに願っている。

本研究では、透明超伝導性に加え、スピネル構造ということが極めて重要な要素である。この構造を有する酸化物は、強磁性体や金属絶縁体転移するもの、絶縁体など多彩であり、ペロブスカイト構造に匹敵するほど興味深い物質群である。ペロブスカイト酸化物( $\text{ABO}_3$ )ヘテロ構造で様々な現象が報告されているように、スピネル構造でもヘテロ構造作製による新物性探索への展開が期待される。たとえば、強磁性-超伝導-強磁性 all スピネルヘテロ構造の構築が可能となり、急峻な界面構築や結晶方位制御により、新物性開拓が期待される<sup>24</sup>。今後の展開が極めて楽しみである。

<sup>1</sup> 日本学術振興会透明酸化物光電子材料第 166 委員会編: 透明導電膜の技術, オーム社, (2006).

<sup>2</sup> A. Kumatani *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 123103 (2012).

<sup>3</sup> R. V. Chopdekar *et al.*, Physica C **469**, 1885 (2009).

<sup>4</sup> 一杉太郎, 応用物理 **77**, 1319 (2008).

<sup>5</sup> 近年では様々な光エレクトロニクスデバイスが開発され、それに応じた透明導電体が要求されている。それに伴い材料開発も活発化し、 $\text{TiO}_2$  系、 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 、 $\text{MoO}_x$ 、グラフェン、カーボンナノチューブ、金属ナノワイヤなどの実用化研究が進められている。

<sup>6</sup> J. F. Schooley *et al.*, Phys. Rev. Lett. **14**, 305 (1965).

<sup>7</sup> C. H. Ahn, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, Nature **424**, 1015 (2003).

<sup>8</sup> K. Ueno *et al.*, Nature. Mater. **7**, 855 (2008).

<sup>9</sup> M. Miyakawa *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 7270 (2007).

<sup>10</sup> 細野秀雄, 応用物理, **81**, p.0728-0739 (2012).

<sup>11</sup> N. Mori, J. Appl. Phys. **73**, 1327 (1993).

<sup>12</sup> K. Makise *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, 044208 (2008).

<sup>13</sup> 酸化物ではなくとも、スピネル構造を有する超伝導体の数は極めて少ない。

<sup>14</sup> D. C. Johnston *et al.*, Mater. Res. Bull. **8**, 777 (1973).

<sup>15</sup> D. C. Johnston, J. Low Temp. Phys. **25**, 145 (1976).

<sup>16</sup> 鯉沼秀臣編: 酸化物エレクトロニクス, 培風館, (2001).

<sup>17</sup> R. Eason, Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials, Wiley-Interscience, (2006).

<sup>18</sup> このように Li の量が敏感であるということは、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜作製においても確認している。

<sup>19</sup> R. V. Chopdekar, E. Arenholz, and Y. Suzuki, <http://arxiv.org/pdf/0707.0522v2.pdf>

<sup>20</sup> S. Satpathy and R. M. Martin, Phys. Rev. B, **36**, 7269 (1987).

<sup>21</sup> S. Massudda, J. Yu and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, **38**, 11352 (1988).

<sup>22</sup> ITO, ZnO,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  系透明導電体では波長 400 nm 以下の光を透過することができない。しかし、このように短波長まで透過性を示すのは大きな利点である。短波長を透過する透明導電材料として  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  が有名であるが、それには及ばない。

<sup>23</sup> T. Inukai and T. Murakami, Thin Solid Films **128**, 275 (1985).

<sup>24</sup> 透明ジョセフソン素子の作製にあたっては良好な絶縁体が必要である。LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同じスピネル構造のLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>は格子定数も非常に近い[LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 0.8405 nm, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: 0.8359 nm]。したがって、良好なトンネル障壁作製が期待できる。透明なのでトンネル接合平面をダイレクトに“見る”ことができる、何かおもしろいことはできないかと思案しているところである。

## =研究室紹介=



パルスレーザーデポジション装置  
(透明超伝導体の作製)



ラボの皆さん 総勢9名



ある日の私…

### 「スピノンと生命の融合」

#### 第7回 ATI 合同研究会開催記

バイオ单分子研究会委員長 佐々木裕次  
(東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授)



2012年11月27日（火曜日）の紅葉が見頃の東京大学本郷キャンパス内の新しい伊藤国際学術研究センターにおいて、「スピノンと生命の融合」バイオスピントロニクスの可能性を探るというテーマで第7回 ATI 合同研究会が開催された。先端科学領域間における積極的融合研究の開拓は ATI の1つの大きな目標である。現在5つの研究会は、交流を促進させナノサイエンスやナノテクノロジーにおいて、異分野研究の融合から新しい研究コンセプトの提案を目指している。この「融合」や「学融合」などの発想の重要さは、今まで多くが語られて来たが、どの時代においてもその聞きなれた言葉ほどに簡単に達成されるものではない。異分野の研究者を隣に連れてくれば、放っておいても異分野の交流が進むという事ではない。「融合研究」を科学史として見れば、その必要性を語ることができる。しかし、その時代を生きている進行形の研究者にとって、何を「融合」するのが必然かは明確では決してない。今までに多くの「融合研究」が期待され、そして敢えなく消えていった。1つ確実に言えることは、「融合」の後で初めて可能になった実験や理論展開がある場合、その灯火はすぐには消えないということだけかもしれない。

今回の融合は「スピノンと生命」。スピントロニクス研究会の方は「何と唐突に！？」そ

んなに私達は暇じゃない。スピノンだけで十分面白い！」と考えるだろう。しかし、バイオ单分子研究会の方は「はいはい！？」とその融合の可能性を理解できるかもしれない。各研究分野における「融合」への考え方やその研究分野の歴史の違いがそこに如実に現れる。これも「融合」を簡単な行為にできない1つの理由と思われる。

本合同研究会では6件の講演がなされた。伊達宗行理事長「電子が見る—ウイルスからクオークまでー」、佐々木裕次「融合研究の意義」、吉成洋祐氏（京都大）「少数スピノンの磁気共鳴計測技術」、白川昌宏氏（京都大）「磁気共鳴を使った原子振動解析手法を用いた細胞の動的挙動の解析」、安藤康夫氏（東北大）「スピノンによる心磁図・脳磁図計測—革新的スピントロニクス医療デバイスの創成ー」齊藤英治氏（東北大）「スピノンゼーベック効果と体温による発電の可能性」で、各講演とも非常に盛んな質疑がなされた。

最初の理事長のご講演では、電子をプロープとして人類はどこまで物質を見極めることができるかという歴史を振り返り、最新のヒッグス粒子発見も話題にされて、非常に示唆に富んだご講演をなさった。ヒッグス粒子の検出を決定つけたスペクトルを見ると、 $5\sigma$ か $10\sigma$ か知らないが、不慣れな人が見たら一言「ノイズ」と言ってしま

いそうな信号の S/N に今さらながらに驚かせられた。昨今の電顕の収差補正技術の躍進等「電子」はこれからも見逃せない。次の佐々木は今回の研究会テーマである「スピンド生命の融合」の提案意義の説明をし、「半導体工学と生命」に関する見事な最近の「融合」例を紹介した。最近話題になっている「量子ドット」というのは、デバイス的な進展をしてきたが、現在はバイオ標識ナノ粒子として市販され、多くの生物物理学者が当たり前のように利用して、細胞内の 1 分子計測を実現している。これは A. P. Alivisatos 教授 (UC バークレイ校) の 1998 年 Science の発表がきっかけとなっている。彼は半導体結晶学が専門だった。

続いて近年スピントロニクスの躍進が凄まじく、スピンド流を利用した新規ナノデバイスの創成は、今後多くの分野に影響を及ぼすに違いなと述べ、その応用先の 1 つにバイオ系が考えられ、バイオ材料におけるスピンド特性は、無縁であったが故に標識法の 1 つとして EPR 等で利用可能であることを説明した。この後の 4 件の講演において、飛躍的な進展期にあるスピントロニクスの応用先として、バイオへの利用という方向

を検討できる先端的研究の紹介とバイオスピントロニクスの今後の展望を、その後の 4 件の講演で紹介された。

最初の 2 件は、バイオ单分子研究会からの推薦で、バイオサンプルを対象にスピンドプローブを用いた研究を先駆的に展開している京大グループからお招きした。最初の吉成洋祐氏のご講演では、单一電子スピンドの計測を可能にする光検出磁気共鳴という計測技術を紹介された。この測定ではマイクロ波程度のエネルギーで発生する磁気共鳴現象を可視光のエネルギー領域で測定することができる。ナノダイアモンド結晶内に存在する窒素 - 空孔センター (Nitrogen-Vacancy Center) は稀な物質であるが、生物試料への毒性も低く、生きた生物試料への応用が可能である。現実的なバイオ計測が成されていることに非常に驚かされた。今後の一層の高感度化が期待される。

次の白川昌宏氏のご講演では、In-cell NMR 法の開発に成功したお話をされた。細胞内環境におけるタンパク質の構造・機能を理解するには、タンパク質が働く様子を細胞内で“その場 (in situ)”観察する必要が



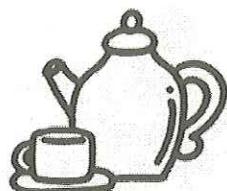
写真：伊藤国際学術研究センター 3 階の特別会議室にて白熱した議論がなされた。

ある、という基本原理を見事に実現できた希な成功例である。今後の細胞工学的な展開も出来そうであった。

次の 2 件はスピントロニクス研究会からの推薦で、最初の安藤康夫氏のご講演では、最先端のデバイス CoFeB/MgO/CoFeB 強磁性トンネル接合を用いることで、今までの脳磁計測装置が小型化し冷却不要で、装置自身が低価格になるという夢のようなお話がもうすでに実現しようとしていることをご講演いただいた。今後の生体磁場検出は今までの発想ではない身近でコンパクトな装置構成となり、新しい利用法が可能になるように思えた。

最後のご講演は齊藤英治氏で、温度差によって電圧が生じるという古典的なゼーベック効果を何とスピントロニクス研究会から用いて確認したという。このスピントロニクス研究会の発見は 2008 年に齊藤英治氏ご本人が発見し発表され話題となったが、今回は体温での発熱が可能であることをご講演なさった。逆スピントロニクス研究会との組み合わせは非常に単純で多くのアプリケーションが今後考案されていくような気配があった。素晴らしい。

この後半の 2 件は、バイオ系でもかなりマクロな系への適応を考えることもでき、今後より一層にナノバイオ系分子サイズへの適応が期待できる。素晴らしい 4 件の招待講演を聞いて、これから益々「バイオとスピントロニクス」の関係は深く融合されていくべき研究ジャンル



### 国際結晶学連合 (IUCr) 理事会のこと

ATI 評議員 大橋裕二

(いばらき量子ビーム研究センター 産業利用コーディネーター)

もうすでに 2 年近く過ぎてしまったが、私は結晶学研究者の国際組織である、国際結晶学連合(International Union of Crystallography)の理事を 2002 年から 2011 年まで 9 年間勤めた。理事会のメンバーは会長以下 10 名からなっていて、3 年毎の総会で選出される。理事会は毎年 1 回 3 日間朝から晩まで続く。とにかく様々ななまりの英語が飛び交い、話の途中から勝手に別の話題に変わることもあり、何が問題になっていて何が決まったかをフォローしているだけで終わってしまう。非英語国民の悲哀を最も痛感させられる機会である。何とか自分の意見も運営に反映させたいと努力しているうちに 1 期目の 3 年が過ぎてしまった。このときの会長の運営があまりにずさんであったために、次期会長候補が私に回ってきた。途中紆余曲折はあったが、総会で私が会長に選出された。Silent Japaneseにしておけば、少しはまともな運営をしてくれるという期待があったのかもしれないが、何しろ「口舌の徒」をどうやってまとめるかは最大の問題であった。会長になって最初の理事会が開かれると、予想通り意見が勝手に飛び交い、議長そっちのけで勝手に議論が始まってしまう。

であることを確認できた。今のところ、バイオ現象はそれほどスピントロニクスを利用していないように思われているが、検出系の高度化はバイオロジーの何か微弱なスピントロニクス信号の関与を明確化する可能もある。

今回の合同研究会の開催場所が昨年 4 月に開設された新しい施設である東京大学伊藤国際学術研究センターで開催されたためか、非常に今後の発展が期待できる 4 件の講演会であった。本講演会を是非聴講すべしという企業（日立？）ヘッドマネージャーの指令もあったという今回の合同研究会は、トライアルな内容ではあったが、スピントロニクスの今後の新たな挑戦の方向性を示唆できた内容となったと自負する。また、多くの「融合研究」が ATI 内で可能であることを日々考えていたが、より具体的に顔を向かい合わせて議論する場がもっと必要ではないかとも感じた。頭の中で考えている「融合研究」と討論した後に実現した「融合研究」は天と地までもの質的な差が生じるであろう。また、現実的に「共同研究」に進展した「融合研究」の中からどの程度が科学史上で生き残れるかは誰も今すぐには判断できない。しかし、「融合」を真剣に考えたその思考は、今までに展開している自分の研究分野に立ち返った「融合思考」後において、「はっ！？」とする何かが生まれ、専門研究に意外な展開として活用されるのではと大いに期待している。



窮余の策として考えたのが、「他人が話している最中には口を出さないこと、話したいときは手を挙げて、議長の許可を得てから話すこと」という小学生並みの会議のルールを持ちだした。最初のうちはもちろん無視されたが、無視された意見は絶対に採用しないことを続けているうちに、このルールは守られるようになった。この結果は私ばかりでなく、各委員も議論を理解しやすくなつたようで、結論に達する時間が短くなり、いつも予定時間内に議論が終了するようになった。また会長として新たな提案をする場合は、必ず事前に資料を各理事に送り、メールで事前に討議を行うことを実行した。このことは日本の会議では普通に行われていることである。

各理事からは批判されることを覚悟していたが、終わってみると意外なことに評判が良かった。とくに、非英語国民の理事からは安心して話せて、公平な運営であったとお褒めの言葉までいただいた。得意でない英会話が逆に役に立ったのである。意思の疎通は、会話能力の問題より、やり方次第だと痛感した。



ある日の会議後の打ち合わせ。左から Duax (米、2002-2005 会長)、Gilmore (英)、Colman (豪、2008-2011 副会長)、筆者 (2005-2008 会長)、Desiraju (印、2011-2014 会長) の各理事。

【第7回合同研究会 挨拶講演】

## 電子が見る

—ウイルスからクオークまで—

理事長 伊達 宗行

## 1. 序説

ナノテク分野の人は、微細な構造を見る時には照射光の波長が問題で、波長よりも細かな構造を読み出すことは出来ない、という常識を持っている。半導体素子のアーキテクチャーをはっきり見るにはどうしたらよいか、というのが大問題となる。

量子力学の発展で粒子と波動の関係が明らかになり、質量m、速度v、の電子の波長 $\lambda$ はhをプランクの定数としてド・ブロイの関係式、

$$\lambda = h / mv \quad (1)$$

で表される。この波を光に代えてものを見る、電子顕微鏡の登場である。(1)式を実務的に書き換えると、Vを加速電位差として

$$\lambda = \sqrt{150/V} \quad (2)$$

と、覚えやすい形になる。例えば電子を100ボルト加速すれば波長は約1.2オングストロームである。これは光よりもけたちがいに短い波長であるから、物質のけたちがいに微細な構造を見ることが出来る。光学顕微鏡は、肉眼では見えない細胞を見たが、電子顕微鏡は光学顕微鏡では見えない細胞内部構造やウイルスを直視出来るし、最新の電子顕微鏡は原子構造までを直視出来るまでになっている。

このようにして電子波は『ものを見る』ことに多大の貢献をしてきたが、これらに止まらず基礎物理学に重大な貢献をしているのである。しかしそれはナノサイエンチストの常識になっていない。今日の話はこれを我々の常識としようということである。

## 2. 電子の波長

電子の見る世界を通観するには、(1)式では不十分である。ド・ブロイの式は低エネルギーの場合のものであり、これを相対性理論で修正する必要がある。その式は

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV(1+eV/2mc^2)}} \quad (3)$$

となる(文献1)。ここで電子の電荷e、質量m、静止エネルギー $mc^2$ 、運動エネルギーeVである。eVは加速によって得たものである。括弧の中の第二項は両エネルギーの比となっており、これが1より充分に小さいと無視できてド・ブロイの式になる。eVがこの時 $mv^2/2$ と書けることに注意。そして(3)式はeVが静止エネルギーより充分に大きいと( $mc^2=0.511\text{MeV}$ )、括弧内の1が無視できて簡単になる。纏めると、

$$\lambda = ch/eV \quad (4)$$

となり、高エネルギーでは粒子の波長は質量に無関係で、加速エネルギーのみによることがわかる。図1に光・粒子の分散関係を対数表示で示す。

これらの公式を使って加速電子のエネルギーと波長を書き出すと次のようになる

エネルギー	波長(m)	備考
100 KeV	$3.70 \times 10^{-12}$	標準電子顕微鏡
1 MeV	$0.87 \times 10^{-12}$	高電圧電子顕微鏡
1 GeV	$1.24 \times 10^{-15}$	陽子サイズ
10~100 GeV	$1.24 \times 10^{-16-17}$	クオークサイズ
1 TeV	$1.24 \times 10^{-18}$	ILC

以上を眺めながら、電子がなにを見ているか順を追って述べる。

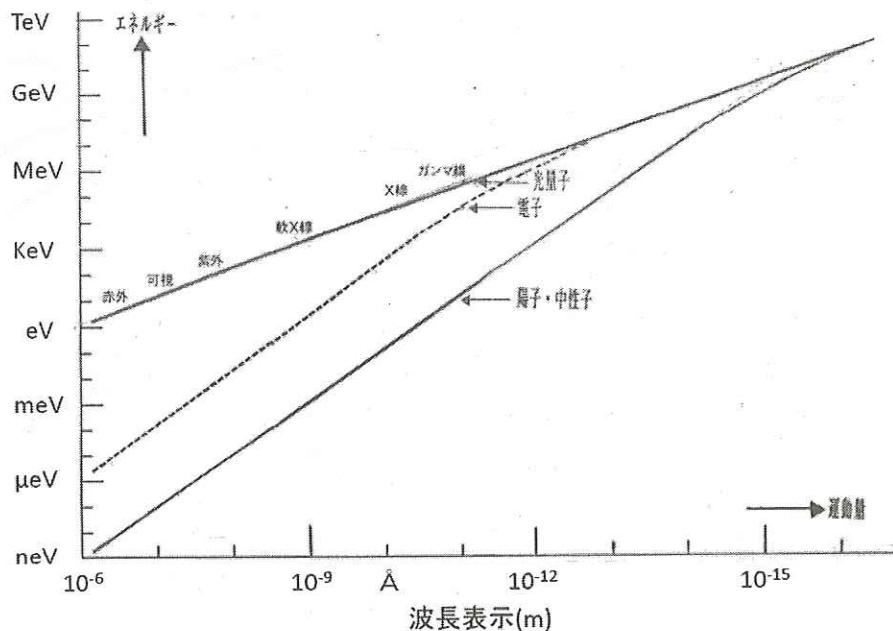


図1 光・粒子の分散関係

### 3. 電子顕微鏡

電子のド・ブロイ波を最初に、そして極めて有効に応用したのは電子顕微鏡であることは誰にも異存の無いところであろう。しかしそれが有効な情報を提供するようになったのは1950年ころからである。多くの技術的困難が乗り越えられた。例えば生物の場合、『するめの黒焼きがなんの役に立つ情報を探求するか』といった議論があった。つまり電子顕微鏡試料は真空中に置かねばならないから、生物試料は乾燥させねばならない。そして電子ビームを当てるわけだから黒こげになる。それを皮肉った表現である。また、電子と物質の相互作用が強いから、超薄片試料でないと明晰な像を得られない、など多くの困難があったのである。しかしそれらはクリヤされ、材料工学、医学、生物学などの分野で欠かせぬ装置となっている。光学顕微鏡がバクテリア(ミクロメートル)までを見たのに、電子顕微鏡はその三桁下、ナノメーターまでを見渡し、バクテリアの内部構造、例えばミトコンドリアなどの構造を明示し、ウイルスをも直視できるまでになった。図-2に大小ウイルスの代表例を示す。

材料工学における高分解像の例を図-3に示す。高温超伝導酸化物の例であるが、データ処理技術の進歩で各種の原子が識別されている。図の中にナノメーターのバーが示されているが、これよりも細かな情報が読み取れることから、解像力はさらに一桁下のオングストロームに迫っているといえるだろう。

興味のあることは、この時の電子波の波長である。400keV電子の波長は約1/100オングストローム、つまりド・ブロイの条件よりもはるかに短い波長領域にある。そこまでエネルギーを上げてすることは別な理由、例えば試料の深さ情報を取るために等によるのであって、ド・ブロイ的に言えば非常に安全なところで実験していることになる。

基礎物理学の分野で電子顕微鏡を独自の工夫で発展させ、証明困難と言われていたアハロノフ・ボーム効果を証明した日立製作所の外村彰さんが亡くなった。ノーベル賞候補といわれて久しいが、まだ若いのに残念なことである。かれはその実験のために極めて干渉性の良い電子線を作る必要があった。そのためには集中度の高い電子線が必要で、その目的に開発された電界放射型の極めてするどい電極がを作った。この電極を使うと、東京駅から発射されたとして、50キロメートル離れた日立の研究所に置かれた縫い針の穴を無事に通り抜けられる、ということである。そんな電子ビームを実現した技術力も高く評価される。

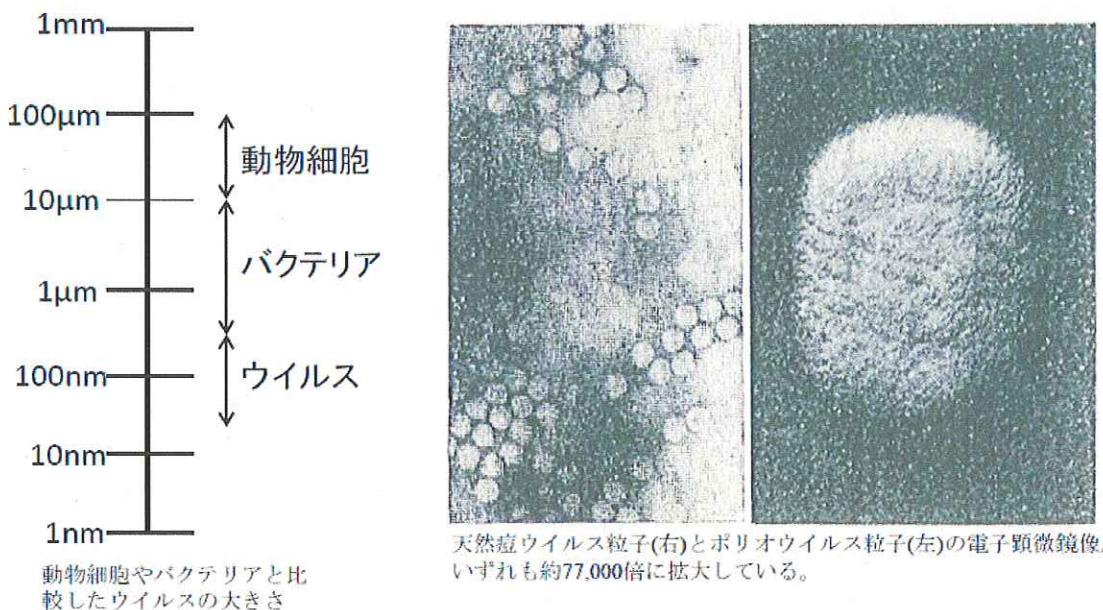


図-2 電子顕微鏡が見る(1)-文献2より-

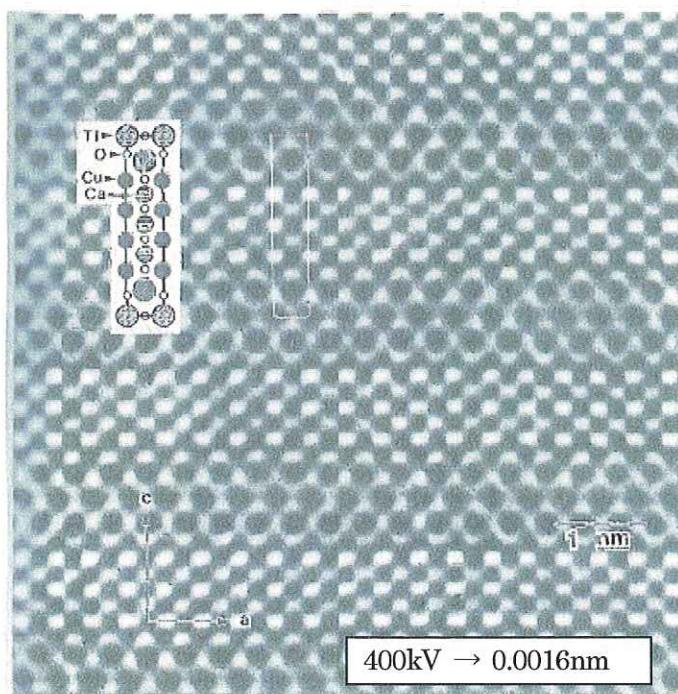


図-3 電子顕微鏡が見る(2) -文献1より-

#### 4. 陽子を見る

舞台はさらにミクロ化する。ナノメートルから三桁下がってピコメートル、そしてさらに三桁下がってフェムトメートル、 $10^{-15}\text{m}$ の世界に重要な発見がある。陽子、中性子のサイズがこのあたりにあるのだ。

1950年代、線型加速器が開発された。その一つ、長さ約100メートルの電子ライナック、加速エネルギーが約1GeV、ド・ブロイ波長が約1フェムトメートルの電子を使ってホップシュッター等は、

それまで点電荷と思われていた陽子が有限のサイズを持つことを確かめた。ここでサイズというのは、陽子の電荷分布半径のことである。電子を加速し、その波長が陽子のサイズオーダーとなつたので見えてきたのである。図-4にこの事情が示されている。そして得られた電荷分布曲線が、中性子を含めて図示されている。中性子は全体としては電荷ゼロだが、中心部はマイナス、外側はプラスで、全体でゼロなこともこれで明らかになった。今日では陽子の半径は、 $0.897 \times 10^{-15}$ mと求められている。また、これらの磁気構造も調べられているがここでは述べない。なお、1970年代に入り、東北大学電子ライナックが300MeVで原子核の巨大共鳴を発見したことは、2年前の挨拶講演『縦波の電磁波』でのべたが、この時の電子波長はほぼ原子核の直径と同等であった。それ故にマクロな共鳴が観測されたわけである。

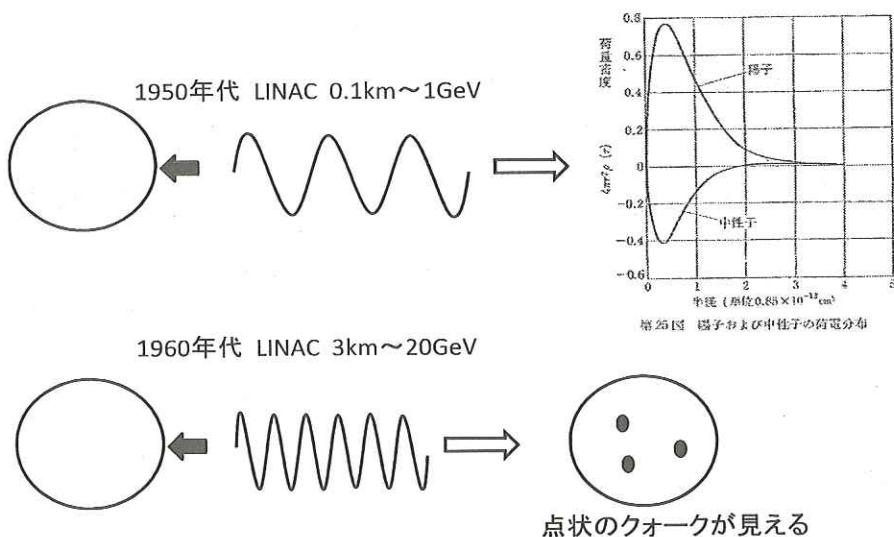


図-4 陽子・中性子に電子を打ち込む

### 5. クオーケを見る

1960年代、電子ライナックはさらに進歩し、長さ3kmに及ぶものが作られた。SLACの加速器である。これを用いてフリードマン等が陽子を調べた所、予想に反して陽子の中には固い粒子があることがわかった。加速電子のエネルギーは数十GeV、波長は陽子サイズの約1/10である。図-4にこの事情が示されている。予想では陽子の中では電荷が一様に分布しているから、固い粒子にぶつかるはあるまい、とのことだった。ところが予想に反して固いぶつぶつに当たって跳ね返って来たではないか。これこそまさにクオーケだ。それまでは、クオーケを引き出して見ようとの試みが皆失敗していた。クオーケどうしを引き離そうとしても、距離が離れるほど引力が強くなり、無理に引きちぎると、切れた所に別のクオーケ対が出来てしまう。しかし陽子の中ではクオーケ粒子は自由に走り回っている。こんな事実が明らかになったのである。陽子はuudだが、uddの中性子でもこの事情は同じである。クオーケは取り出せないが、電子を当てればこのように見える。これは量子色力学にとって重要な発見となり、フリードマン等はノーベル賞を得た。

### 6. LHCからILCへ

クオーケを見たところで、電子が見る役目は終わったように見える。これからはむしろ見るのはなく、巨大エネルギーの媒介者として期待されている。その電荷と、素粒子としての素姓の良さがねらいである。今、巨大化した加速器の最先端を行くのはセルンの国際共同開発陽子加速器LHC (Large Hadron Collider)であり、当面の課題、ヒッグス粒子の発見に全力を上げており、発見に成功したとの報道が2012年の7月4日になされたところである。図-5で一段落ではあるが、さらなる研究のためにはこの装置は限界がある。加速粒子を陽子としているために、衝突現象が複雑でノイズの山であり、精密な情報を取れない。

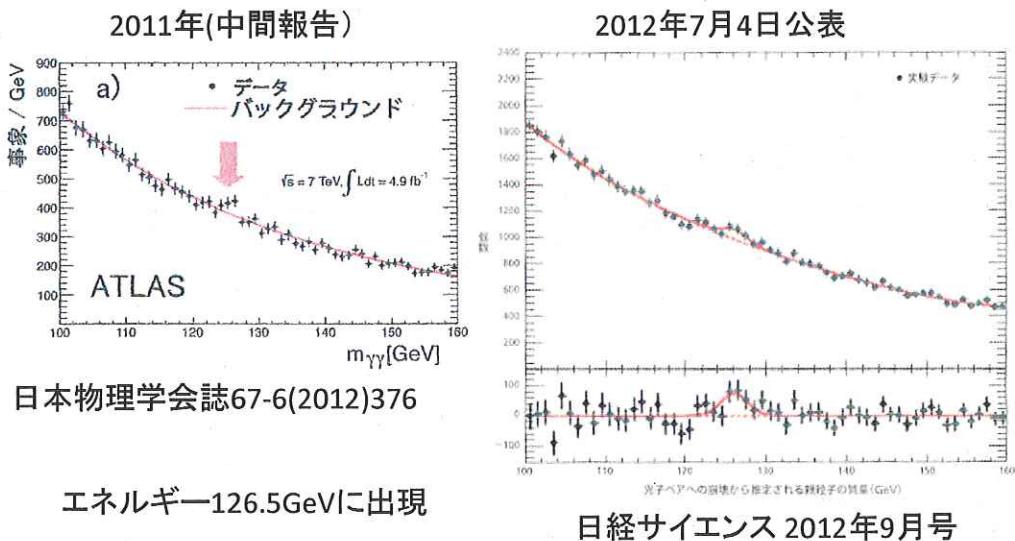
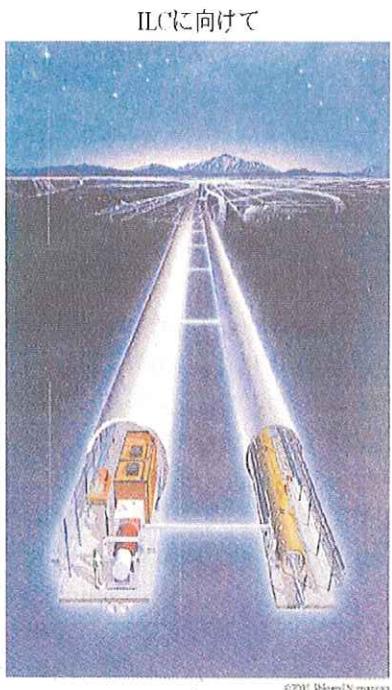


図-5 ヒッグス粒子は今



そこで登場するのが、素粒子として素性の良い電子である。これと陽電子を対向させて加速し衝突させ、そこで生じた巨大エネルギーが作り出すヒッグスを含む粒子群を研究しようと言うわけである。これをILC(International Linear Collider)と呼んでいる。図-6にその概念図が示されているが、加速直線部の長さが50キロメートル近く、エネルギーは1TeVクラス、その電子波長はアトメートル、陽子直系の約1/1000 という極限の世界である。

しかしこの計画は巨大な資金を必要とし、国際的な協議も大変である。日本誘致が実現した時の建設場所も色々検討されており、今後の進展を見守りたい。

図-6 希望を込めた想像図

## 文献

- (1)平賀他 高分解能電子顕微鏡 共立出版(1996).
- (2)日沼頼夫 新ウイルス物語 中公新書 789 (1986).
- (3)外村彰 量子力学を見る 岩波科学ライブラリー22(1995).
- (4)湯川他 素粒子 岩波新書430(1961).
- (5)橋本省二 質量はどのようにして生まれるのか 講談社ブルーバックスB-1 680 (2010).

## 2012 年度 ATI 研究助成選考報告

選考委員長 森田 清三

2009-2011 年度の間中断していた ATI 研究助成を、2012 年 4 月からの公益財団法人への移行に伴い、(公財)新世代研究所の重点公益事業として、2012 年度から再開した。

本研究助成では、新世代の科学技術研究を担う研究人材の育成を図るため、自然科学における萌芽的・独創的、かつ新しい研究領域を切り開く可能性のある研究を行う若手研究者への研究費助成を行った。募集要項では、「「萌芽的・独創的な研究」には、現時点では漠然としている研究アイデアを具体的に検証したり、従来にない研究方法を探し出したりする基礎・基盤的テーマを含みます。提案研究が本主旨に沿う意義をもつものであることを積極的にアピールして下さい。」と記載した。

(公財)新世代研究所では特徴ある研究事業を展開するため、今年度は、対象とする研究領域として、統一研究テーマ“ナノサイエンス”を設定した。“ナノサイエンス”は、ナノスケールの微細な材料やデバイスを学際的・融合的に研究する新しい科学技術分野です。ナノの領域での将来の新研究領域の形成につながる萌芽的研究、チャレンジングな研究、常識を覆す独創的研究と、ナノ領域の新探索手法となる革新的計測・分析・評価・加工方法等を含む。また、水和構造や生体単分子計測など、バイオナノサイエンスも対象としている。

今年度の募集期間は、2012 年 7 月 2 日から 7 月 20 日として、募集を行った結果、98

件の事前登録があり、93 件の申請書提出があった。応募資格は、「国内の大学、国公立研究機関の研究者（院生、学生を除く）であり、2012 年 9 月 30 日現在満 35 歳以下の方。国籍は問いませんが、助成期間中は主に国内での研究を継続する方を対象とします。」としていたが、申請書提出者に学生が 1 名含まれており、結局、92 件を審査した。

審査は、8 人の委員による第 1 次審査により各申請に順位を付けて、第 2 次審査の対象数を絞り込んで、その結果をベースとして、選考委員会の委員（外部選考委員 1 名を加えて 6 名：1 名は欠席）5 名で 9 月 14 日に新世代研究所で最終（第 2 次）審査を行った。

最初に、複数の 1 次審査委員から上位にランク付けされた 9 件を助成対象に選んだ。また、1 次審査に参加されなかった外部選考委員と 1 次審査委員 1 名の 2 名が上位にランク付けした 1 件を追加した。さらに、地域性や分野なども考慮して追加 2 件を加えて、選考前の 10 件の予定を最終的に 12 件採択した。大まかな分野分けだと、物理 3 件、化学 3 件、バイオ 2 件、薬学 1 件、光学 1 件、材料 1 件、環境 1 件である。薬学（分子創薬基盤）と環境（市販の逆浸透膜の簡易修復）が、目新しい分野からの採択となった。物理は低温 STM（1 次元量子ナノ構造磁性体）や 2 層グラフェン層間化合物や金属・絶縁体ドメイン壁の電流駆動、化学は計算（溶媒和構造の逆計算）や有機

単結晶トランジスタや 1 分子熱電性能評価デバイス、バイオは構造可変型 DNA ナノモチーフとイオンチャネルの 1 分子計測・操作、材料は界面反強磁性スピinn制御方法、光学は紫外ナノ顕微鏡である。所属別だと、東京大学 3 件、大阪大学 2 件、慶應義塾大学 1 件、東北大学 1 件、九州大学 1 件、理化学研究所 1 件、神戸大学 1 件、山口大学 1 件、光産業創成大学院大学 1 件となった。件数では、東京大学の 3 件が突出しているが、全て高く評価されたので、多くなっている。一般に、著名なグループからの応募に高く評価されたものが多く、予算も多いと思われる有力グループからの応募は採択したものの中でも上位のみに絞ったが、それでも、採択数は他より多くなった。採択時点で京大や名古屋大学に所属する申請者は居なかつたが、これらの大学での学歴や研究歴を有する採択者が複数名いた。ま

た、東京工業大学や筑波大学や金沢大学での学歴や研究歴を有する採択者もいた。12 件の採択された申請者のなかで海外での博士研究員体験者や博士取得者は 3 名であった。なお、女性からの申請の採択は残念ながら 1 件であった。この理由は、女性からの応募数が少ないと想定される。

今回は、2009-2011 年度の間中断していた ATI 研究助成を再開した最初の研究助成にもかかわらず、多数の応募が有ったことを関係者に感謝したい。今年は何とか再開にこぎつけたが、予算的に非常に苦しく、1 件 50 万円の研究助成で 12 件の採択が限界であった。来年は、ATI 研究助成を継続するだけでなく、応募数の増加と採択数の増加を期待する。将来的には、是非、1 件当たりの助成額の増額もお願いしたい。最後に、お忙しい中を選考に協力して頂いた 1 次選考委員と 2 次選考委員に感謝する。

#### 2012年度 ATI 研究助成 採択テーマ(全12件)

番号	研究題目	氏名	年齢	役職	所属研究機関
1	低温STMによる1次元量子ナノ構造磁性体の構築と局所磁性観察	吉田 靖雄	35	助教	東京大学
2	試料表面に形成される溶媒と構造の逆計算 "ナノスケールバンドエイド"による市販の逆浸透膜の簡易修復	天野 健一 鈴木 祐麻	28 33	学振特別研究員 助教	神戸大学 山口大学
4	2層グラフェン層間化合物の新規物性解明	菅原 克明	31	助教	東北大学
5	可視光と電界を利用した新しい界面反強磁性スピnn制御方法の開発	白土 優	34	講師	大阪大学
6	ナノ機能分子集積に基づく高速有機単結晶トランジスタの構築	安田 琢磨	34	准教授	九州大学
7	高速AFMによるナノ動態計測を用いた分子創薬基盤の開発	山下 隼人	31	学振特別研究員	慶應義塾大学
8	紫外ナノ顕微鏡の開発	田口 敦清	35	協力研究員	理化学研究所
9	1分子熱電性能評価デバイスの創製	筒井 真楠	34	助教	大阪大学
10	金属錯体形成を駆動力とした構造可変型DNAナノモチーフの構築	竹澤 悠典	31	助教	東京大学
11	酸化物ナノ細線における金属-絶縁体ドメイン壁の電流駆動ダイナミクス	守谷 賴	35	助教	東京大学
12	イオンチャネルの 1 分子 計測・操作による構造機能相関の解明	平野 美奈子	32	講師	光産業創成大学院

### ●前川氏 IUPAP Magnetic Award を受賞

前川禎通氏（ATI 評議員/日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター長）が磁気物理学分野において国際的に最も権威のある標記の賞を十倉好紀教授(東京大学)とともに受賞されました。この賞は IUPAP が 3 年に一度開催される ICM(磁気物理学国際会議)に合わせて授与するもので、「磁気伝導現象に関する先導的研究とスピントロニクスの基礎理論の構築」の功績によるものです。

授賞式は 7 月 9 日、ICM2012 の開催地 釜山で行われ、近代磁気物理学の創始者の一人である Louis Neel 博士を記念したメダルが贈呈されました。



ネールメダルと賞状

### ●大友明氏に日本学士院学術奨励賞

界面ナノ科学研究会委員の大友明氏（東京工業大学大学院理工学研究科）が標記の賞を受賞されました。この賞は日本学士院より、優れた研究成果をあげ今後の活躍が特に期待される若手研究者 6 名に対して授与されるもので、セラミックス材料から高純度単結晶とクリーンな界面形成により優れた電子材料が得られることを示した研究が評価されました。授賞式は 2 月 4 日、日本学士院で行われました。



#### 【事務所移転のお知らせ】

(公財)新世代研究所の事務所は昨年 11 月に下記所在地に移転しました。旧事務所より至近の場所です。土曜日、日曜日の利用も可能ですので諸会議や研究会等にご利用ください。

新事務所所在地：〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町 1-23-5 淡路町龍名館ビル 4 階

電話：03-3255-5922

最寄駅：JR 御茶ノ水駅 聖橋口 徒歩 5 分

丸の内線 淡路町駅 徒歩 3 分／千代田線 新御茶ノ水駅 徒歩 2 分



## 【編集後記】

## = 財団の資金状況と事業活動 =

2008年9月のリーマンショック後経済状況は極度に悪化し、スポンサー企業SIIからの寄附金により運営されている本財団もこの数年はその影響を大きく受けています。この間、研究助成の中止、研究会開催数の縮減、ATI公開フォーラムの年1回開催、さらに特定資産の一部取り崩し、事務所移転などの処置により費用の節減に努めていますが、従前のような規模での事業を行うことができず、事務局としても大変心苦しく思っています。

経済状況は急速には回復することはなさそうです。引き続き事業規模の縮小と諸費用の節減および資産の運用などにより事業活動を維持していく所存です。皆様にはぜひご理解をいただきますようお願いいたします。

(白石)



# ATI

公益財団法人 **新世代研究所**  
FOUNDATION ADVANCED TECHNOLOGY INSTITUTE

2013年3月