

独立行政法人 科学技術振興機構

戦略的創造研究推進事業

予一ム型研究 (CREST)

追跡評価用資料

(追跡調査報告書)

研究領域 「極限環境状態における現象」

(1995～2002)

研究総括 立木 昌

## はじめに

科学技術振興機構は、平成 19 年度より「国の研究開発評価に関する大綱的指針」を受け、「戦略的創造研究推進事業のそれぞれの研究領域に対し、領域終了後、一定期間を経過した後に追跡評価を行うことになった。研究領域の追跡評価の目的は、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況等を明らかにし、事業及び事業運営の改善等に資することとされているが、主な評価項目は(ア)研究成果の発展状況や活用状況、および(イ)研究成果から生み出された科学技術的、社会的及び経済的な効果・効用及び波及効果である。

本評価用資料は、CREST「極限環境状態における現象」領域（1995-2002：研究総括 立木昌）について、上記追跡評価のために行った追跡調査の結果を報告書としたものである。追跡調査は平成 19 年 4 月から 20 年 3 月にかけて研究領域の全課題について行った。調査項目は、上記追跡評価の評価項目に対応して、（1）研究成果の継続・発展の状況、（2）研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用及び波及効果について、（3）研究成果から生み出された社会的、経済的な効果・効用及び波及効果について、の 3 項目である。

（1）については課題の発足時に世界的に見て課題を取り巻く研究水準・技術水準、発想の独創性と課題の必然性、研究領域のねらいに対する研究終了時の課題の目標の達成度についての調査を行い、さらに研究終了後の基礎研究としての継続・発展状況を研究発表、特許、研究助成金および名誉ある賞の受賞等で統計的に調査した。（2）と（3）については（1）の調査結果を踏まえて科学技術および社会・経済的効果効用の視点から領域の代表的な課題を 5 課題選択し、詳細調査を行った。詳細調査の対象とした 5 課題は「極限環境を用いた超伝導体の臨界状態の解明（研究代表者：門脇和男）」「反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性（研究代表者：高野幹夫）」「極限ストレス土壌における植物の耐性戦略（研究代表者：森敏）」「準結晶の創製ととその物性（研究代表者：蔡安邦）」「銅酸化物超伝導体単結晶を用いる超高速集積デバイス（研究代表者：山下努）」である。詳細調査は、それぞれの課題について研究代表者と面談して上記項目についての聞き取り調査を行った。

本資料は 3 章で構成し、巻末に添付資料を付す。第 1 章に調査概要を示す。この章では調査の対象、調査の方法および調査の経緯を示す。第 2 章に調査結果の概要を示す。この章では本領域の研究代表者全員について、主として研究期間中の達成度および、研究期間中と研究期間後の原著論文発表と特許出願の統計分析をから、全研究課題の研究期間中の狙いと達成度および終了後の継続・発展の様子を示す。第 3 章に詳細調査結果を示す。この章では本領域を代表する典型的なケースとして 5 件の研究課題についての分析から、科学技術や、社会・経済に与えた影響あるいはその展望を示す。添付資料として、研究代表者の研究領域終了後の論文発表、研究助成金、特許出願の一覧を示す。

## 目次

1. 調査概要.....	1
1.1. 調査対象.....	1
1.1.1. 研究領域の概要.....	1
1.1.2. 参加研究者と研究課題一覧.....	2
1.1.3. 研究総括・領域アドバイザー.....	5
1.1.4. 有識者.....	6
1.2. 調査方法と経過.....	6
1.2.1. 事前検討.....	6
1.2.2. 研究代表者聞き取り調査.....	7
1.2.3. 有識者聞き取り調査.....	8
2. 調査結果概要.....	10
2.1. 研究課題のねらいと研究期間での達成度.....	10
2.1.1. 超高压下における水素結合の量子力学現象の創出と発見（研究代表者：青木 勝敏）.....	10
2.1.2. 超高純度ベースメタルの科学（研究代表者：安彦 兼次）.....	12
2.1.3. 極限環境を用いた超伝導体の臨界状態の解明（研究代表者：門脇 和男）.....	13
2.1.4. 電子波の位相と振幅の微細空間解像（研究代表者：北澤 宏一）.....	14
2.1.5. 衝撃波面形成過程と新化学反応プロセス（研究代表者：近藤 建一）.....	16
2.1.6. 反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性（研究代表者：高野 幹夫）.....	17
2.1.7. 画素の小さい X 線検出用 CCD の開発（研究代表者：常深 博）.....	20
2.1.8. 極限ストレス土壌における植物の耐性戦略（研究代表者：森 敏）.....	21
2.1.9. 低次元金属・超伝導体の超異方性強磁場効果（研究代表者：石黒 武彦）.....	24
2.1.10. 複合極限の生成と新現象の探索（超高压・超強磁場・極低温）（研究代表者：遠藤 将一）.....	25
2.1.11. 準結晶の創製とその物性（研究代表者：蔡 安邦）.....	26
2.1.12. 低次元異常金属の開発（研究代表者：佐藤 正俊）.....	31
2.1.13. 合金クラスター集合体の極限構造・磁性制御（研究代表者：隅山 兼治）.....	32
2.1.14. 銅酸化物超伝導体単結晶を用いる超高速集積デバイス（研究代表者：山下 努）.....	34
2.1.15. 超高压プロセスによる天然ダイヤモンド単結晶・多結晶体の成因解明（研究代表者：赤石 實）.....	36
2.1.16. 磁気力を利用した仮想的可変重力場におけるタンパク質結晶成長（研究代表者：安宅 光雄）.....	37
2.1.17. 深度地下極限環境微生物の探索と利用（研究代表者：今中 忠行）.....	39

2.1.18. 新しい量子自由度・軌道の動的構造の解明（研究代表者：遠藤 康夫） .....	41
2.1.19. 超過冷却状態の実現と新機能材料創製（研究代表者：戸叶 一正） .....	42
2.1.20. 局所高電界場における極限物理現象の可視化観測と制御（研究代表者：藤田博之） .....	45
2.1.21. 強磁場における物質の挙動と新素材の創製（研究代表者：本河 光博） .....	46
2.2. 統計資料に見た科学技術へのインパクト .....	49
2.2.1. 発表論文 .....	49
2.2.2. 出願特許 .....	69
3. 詳細調査結果 .....	76
3.1. 極限環境を用いた超伝導体の臨界状態の解明（研究代表者：門脇 和男） .....	76
3.1.1. プロジェクト発足時の背景 .....	76
3.1.2. 期間中の成果概要 .....	77
3.1.3. 終了後の研究テーマ継続・発展状況 .....	80
3.1.4. 研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果 .....	83
3.1.5. 研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果 .....	86
3.2. 反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性（研究代表者：高野 幹夫） .....	93
3.2.1. プロジェクト発足時の背景 .....	93
3.2.2. 期間中の成果概要 .....	94
3.2.3. 終了後の研究テーマ継続・発展状況 .....	98
3.2.4. 研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果 .....	102
3.2.5. 研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果 .....	106
3.3. 極限ストレス土壌における植物の耐性戦略（研究代表者：森 敏） .....	108
3.3.1. プロジェクト発足時の背景 .....	108
3.3.2. 期間中の成果概要 .....	109
3.3.3. 終了後の研究テーマ継続・発展状況 .....	110
3.3.4. 研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果 .....	114
3.3.5. 研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果 .....	118
3.4. 準結晶の創製とその物性（研究代表者：蔡 安邦） .....	121
3.4.1. プロジェクト発足時の背景 .....	121
3.4.2. 期間中の成果概要 .....	122
3.4.3. 終了後の研究テーマ継続・発展状況 .....	125
3.4.4. 研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果 .....	127
3.4.5. 研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果 .....	132
3.5. 銅酸化物超伝導体単結晶を用いる超高速集積デバイス（研究代表者：山下 努） .....	136
3.5.1. プロジェクト発足時の背景 .....	136
3.5.2. 期間中の成果概要 .....	137

3.5.3.終了後の研究テーマ継続・発展状況.....	138
3.5.4.研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果.....	139
3.5.5.研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果.....	142

## 1. 調査概要

### 1.1. 調査対象

#### 1.1.1. 研究領域の概要

##### (1) 戦略目標

「大きな可能性を秘めた未知領域への挑戦」

我が国が、長引く景気の停滞や国内産業の空洞化を克服し、活力ある社会を維持・発展させていくためには、既存の概念にとらわれず、新たな分野・領域を開拓し、独創的・革新的な技術の創生を通じて、新技術・新産業を創出していかなければならない。また、我が国の国際的立場に鑑みれば、それ自身が価値を有するものとしての、人類の新しい知的資産の拡大にも積極的に貢献していく必要がある。

このような観点から、多くの新たな知見の獲得が期待されているが、未だ知られていないことが多い領域、例えば、複雑で多様な生命現象の解明、分子・原子単位の極微細な領域の解明及び超高圧・超高真空等の極限的な状態における現象の解明、新たな情報技術の探索を通じて、革新的な技術の確立を目指す研究を進めることが不可欠である。

したがって、戦略目標を、以上のような多くの未知を抱えた領域の現象の解明等により知的資産を拡大するとともに、新技術・新産業の創出を目指す「大きな可能性を秘めた未知領域への挑戦」とする

##### (2) 領域名称

「極限環境状態における現象」

##### (3) 概要

極限環境下における物質についての研究を対象とするものである。具体的には超高温、極低温、超高圧、超高磁場、極高真空、微小重力場などの極限状態において特異な物理・化学的現象を示す物質を分子・原子・電子のレベルで解明することなどが含まれる。また、新物質の創製、極限環境の創出技術、実用材料の開発へ道を拓くような先端的研究や特殊環境下における生物の機能についての先端的研究も対象とする。

### 1.1.2. 参加研究者と研究課題一覧

表 1～表 3 に各研究課題の研究代表者と研究課題一覧を示す。研究課題は平成 7 年度、平成 8 年度、および平成 9 年度採択分に分かれる。研究期間は各々平成 7～12 年度、平成 8～13 年度、平成 9～14 年度である。表中の No. は(研究採択年度)-(各年度における研究代表者の通し番号)であり、本報告書中で便宜的に付けたものである。

表 1 研究代表者と研究課題一覧 (平成 7 年度採択分)<sup>1</sup>

No.	氏名	研究課題名	所属
7-1	青木 勝敏	超高圧下における水素結合の量子力学現象の創出と発現	当時) 物質工学工業技術研究所 主席研究官 現) (独)日本原子力研究開発機構 関西光科学研究所 放射光科学研究ユニット 放射光高密度物質科学研究グループ グループリーダー
7-2	安彦 兼次	超高純度ベースメタルの科学	当時) 東北大学金属材料研究所 助教授 現) 東北大学金属材料研究所 客員教授
7-3	門脇 和男	極限環境を用いた超伝導体の臨界状態の解明	当時) 筑波大学物質工学系 教授 現) 筑波大学大学院数理物質科学研究科 教授

<sup>1</sup> <http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/intro/kadai/kkjj.html> 表 2、表 3 についても同じ。

7-4	北澤 宏一	電子波の位相と振幅の 微細空間解像	当時) 東京大学大学院新領域創成科学研究所 教授 現) (独)科学技術振興機構 理事長
7-5	近藤 建一	衝撃波面形成過程と新 化学反応プロセス	当時) 東京工業大学応用セラミックス研究所 教授 現) 東京工業大学総合理工学研究科 教授
7-6	高野 幹夫	反強磁性量子スピン梯 子化合物の合成と新奇 な物性	当時) 京都大学化学研究所 教授 現) 京都大学物質-細胞統合システム拠点 特定拠点 教授
7-7	常深 博	画素の小さいX線検出 用 CCDの開発	当時) 大阪大学大学院理学研究科 教授 現) 大阪大学大学院理学研究科 教授
7-8	森 敏	極限ストレス土壌にお ける植物の耐性戦略	当時) 東京大学大学院農学生命科学研究科 教授 現) NPO 法人植物鉄栄養研究会(WINEP) 理事長

表 2 研究代表者と研究課題一覧 (平成 8 年度採択分)

No.	氏名	研究課題名	所属
8-1	石黒 武彦	低次元金属・超伝導体 の超異方性強磁場効果	当時) 京都大学大学院理学研究科 教授 現) 同志社大学ヒューマン・セキュリティ研 究センター 専任フェロー (教授)
8-2	遠藤 将一	複合極限の生成と新現 象の探索 (超高压・超強 磁場・極低温)	当時) 大阪大学極限科学研究センター 教授 現) 千葉科学大学危機管理学部 教授
8-3	蔡 安邦	準結晶の創製とその物 性	当時) (独) 物質・材料研究機構材料研究所 チームリーダー 現) 東北大学 多元物質科学研究所 教授
8-4	佐藤 正俊	低次元異常金属の開発	当時) 名古屋大学大学院理学研究科 教授 現) 名古屋大学大学院理学研究科 教授
8-5	隅山 兼治	合金クラスター集合体	当時) 名古屋工業大学工学部 教授

		の極限構造・磁性制御	現) 名古屋工業大学大学院物質工学専攻 教授
8-6	山下 努	銅酸化物超伝導体単結晶を用いる超高速集積デバイス	当時) 東北大学未来科学技術共同研究センター 教授 現) 東北大学 名誉教授

表 3 研究代表者と研究課題一覧 (平成 9 年度採択分)

No.	氏名	研究課題名	所属
9-1	赤石 實	超高压プロセスによる天然ダイヤモンド単結晶・多結晶体の成因解明	当時) (独) 物質・材料研究機構物質研究所超高压グループ ディレクター 現) (独) 物質・材料研究機構
9-2	安宅 光雄	磁気力を利用した仮想的可変重力場におけるタンパク質結晶成長	当時) (独) 産業技術総合研究所人間系特別研究体 グループリーダー 現) (独) 産業技術総合研究所セルエンジニアリング研究部門 細胞分子機能研究グループ グループ長
9-3	今中 忠行	深度地下極限環境微生物の探索と利用	当時) 京都大学大学院工学研究科 教授 現) 京都大学大学院工学研究科 教授
9-4	遠藤 康夫	新しい量子自由度・軌道の動的構造の解明	当時) 東北大学金属材料研究所 教授 現) 国際高等研究所 フェロー
9-5	戸叶 一正	超過冷却状態の実現と新機能材料創製	当時) (独) 物質・材料研究機構超伝導センター 技術参事 現) (独) 物質・材料研究機構
9-6	藤田 博之	局所高電界場における極限物理現象の可視化観測と制御	当時) 東京大学生産技術研究所 教授 現) 東京大学生産技術研究所 教授
9-7	本河 光博	強磁場における物質の挙動と新素材の創製	当時) 東北大学 名誉教授 現) 東北大学 名誉教授

### 1.1.3. 研究総括・領域アドバイザー

表 4 研究総括<sup>1</sup>・領域アドバイザー<sup>2</sup>一覧（敬称略）

氏名	所属（当時）	所属（現）	CREST との関係
立木 昌	（独）物質・材料研究機構 特別研究員	東京大学新領域創成科学 研究科 産学連携研究員	研究総括
浅井 彰二 郎	（株）日立製作所 常務、研 究開発本部長	（株）リガク 取締役副社 長	領域アドバイザー
鈴木 智雄	宇都宮大学 農学部 教授	（財）化学・バイオつくば 財団 理事	領域アドバイザー
坂東 尚周	京都大学 名誉教授	京都大学 名誉教授	領域アドバイザー
藤田 敏三	広島大学 大学院先端物質科 科学研究科 教授	早稲田大学 IT 研究機構 客員教授	領域アドバイザー
前田 弘	北見工業大学 教授	（独）物質・材料研究機構 特別名誉研究員	領域アドバイザー
山岡 信夫	無機材質研究所 総合研究 官	（独）物質・材料研究機構 物質探索領域 特別主幹研 究員	領域アドバイザー
加茂 睦和	物質・材料研究機構 理事	（独）物質・材料研究機構	領域アドバイザー

<sup>1</sup> 研究総括：研究領域の運営の責任者として研究課題および研究代表者の事前評価（選考）、中間評価、事後評価を行う。中間評価、事後評価は、次の URL 参照。http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/eval/eval.html

<sup>2</sup> 領域アドバイザー：研究総括に協力し、研究課題・研究者の事前評価（選考）、中間評価、事後評価、及び研究推進に関するアドバイスを行う。

		名誉顧問	
--	--	------	--

#### 1.1.4. 有識者

本件調査において協力いただいた有識者の一覧を表 5 に示す。

表 5 有識者一覧 (50 音順、敬称略)

氏名	現所属・役職※
内田 慎一	東京大学大学院理学系研究科 教授
岡田 道哉	(株) 日立製作所 材料研究所 NMR 研究プロジェクト プロジェクトリーダー
佐藤 謙一	住友電気工業 (株) 材料技術研究開発本部 超電導担当技師長フェロー
竹内 伸	東京理科大学 学長
馬 建鋒	岡山大学資源生物科学研究所 教授

※ 所属・役職はインタビュー時のもの

## 1.2. 調査方法と経過

### 1.2.1. 事前検討

#### (1) 領域の概要等の理解とポイントの抽出

調査対象研究領域に関する公開データ、即ち中間課題評価報告書、課題事後評価報告書、各研究課題の研究終了報告書、研究実施報告書、および領域事後評価報告書等の資料について調査し、研究実施期間中および終了時の研究状況、研究成果を把握した。

#### (2) 各研究課題における成果の追跡調査

研究成果、発展状況等に関する情報収集のため、以下の項目で調査対象研究領域の全研究課題ごとにデータを整理した。

A. 課題研究期間中の研究実績

- ① 各課題の終了報告書に記載された全論文の被引用件数
- ② 各課題の終了報告書に記載された主要特許の概要と成立状況

(3) 課題研究終了から現在に至るまでの研究状況、研究成果の概要

A. 研究状況・研究実績

- ① 課題研究の成果に基づく、論文およびその被引用件数
- ② 課題研究の成果に基づく、特許の概要および成立状況

B. 競争的資金獲得状況

- ① 課題研究期間中の研究成果に基づいて課題研究終了後に獲得した、もしくは現在実施中の競争的資金制度名

これらのうち、論文および被引用件数については Thomson Scientific 社の Web of Science および Google Scholar を用いて調査を実施し、特許検索については、基本的には日本国特許庁の電子図書館 および欧州特許庁の esp@cenet を用いて、平成 19 年 10～11 月に調査を実施した。また競争的資金獲得状況については、内閣府の競争的研究資金制度一覧表 をベースとして平成 18 年 10～11 月時点での各制度のホームページを閲覧することにより研究資金獲得者のリストを作成した上で、研究代表者および共同研究者の獲得した競争的研究資金を抽出した。

### 1.2.2. 研究代表者聞き取り調査

「1.2.1.事前検討」の調査結果を踏まえて、聞き取り調査対象研究代表者を 5 名選定した。これらの研究代表者に対して、専門調査担当者が面談式の現地聞き取り調査を行うことにより、個別の研究課題まで踏み込んだ調査を実施した。調査時期は平成 19 年 12 月～平成 20 年 1 月である。聞き取り調査に当たっては、それまでの調査結果を整理した資料および質問事項を事前に送付して効率化を図った。全般的な質問項目は以下の通りであり、その他に課題ごとに個別の質問も用意した。

(1) 研究成果とその後の継続・発展の状況

A. 研究課題のねらいと CREST 期間の達成度

- ① プロジェクト発足時における、世界的に見た研究課題に関する研究水準・技術水準。
- ② 発想の独創性と研究課題とその各研究テーマの必然性。
- ③ 研究課題のねらい（プロジェクト期間中の変更も含めて）の達成度。

B. 継続・発展状況

- ① 各研究テーマがどのように発展したか。またどのような人、機関に引き継がれているか。
- ② 中断あるいは当初のねらいと異なった展開をしている研究テーマがあれば、その理由。
- ③ プロジェクト終了後にどのようなファンドを獲得したか。
- ④ 参加研究者の育成状況
- ⑤ CRESTらしさを示す「人と予算を集中して重要な目的基礎研究を大きく推進・発展できた」状況と結果。

(2) 研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用及び波及効果

A. 『学術上の新発見や発明』『新理論・概念の構築』『新領域・潮流の創出』のような科学技術の進歩に貢献する成果、他の研究グループによる関連の研究。

B. プロジェクト終了後、大学やその他公的研究機関において、プロジェクトの成果が応用に向けて継承された例、発展した例（プロジェクト関係者以外による場合も含める）。

(3) 研究成果から生み出された社会的、経済的な効果・効用及び波及効果

A. プロジェクトの成果の社会的、経済的な効果・効用に繋がる芽及び可能性、研究の成果に興味を持つ企業の存在。

B. 成果を利用して企業等においてすでに始まっている応用・実用化の取り組み事例

### 1.2.3. 有識者聞き取り調査

本調査対象研究領域の研究総括、および聞き取り調査対象の研究代表者から推薦していただき、表 5 (6 ページ) に示す方々を有識者として選定し、平成 20 年 2 月に面談式の

現地聞き取り調査を実施した。CREST 研究期間終了後現在に至るまでの、CREST 研究課題に関連する、あるいは派生する研究成果、科学技術への貢献等について客観的なコメントを得ることが目的である。聞き取り調査に当たっては、1.2.2.までの調査を整理した資料および質問事項を事前に送付して効率化を図った。一般的な質問項目は以下の通りであり、その他に個別の質問を用意したのは 1.2.2.と同様である。

- ① 各研究課題の学術的な意義および位置づけ
- ② 各研究課題の発展状況
- ③ 各研究課題の特筆すべき科学技術への貢献
- ④ 各研究課題の研究成果の具体化例（研究課題およびその後の関連研究から得られた成果が、産業的・社会的に波及効果を及ぼしている例またはその展望）
- ⑤ 各研究課題の参加研究者の活動状況

## 2. 調査結果概要

### 2.1. 研究課題のねらいと研究期間での達成度

#### 2.1.1. 超高压下における水素結合の量子力学現象の創出と発見 (研究代表者: 青木 勝敏)

##### 2.1.1.1. 研究課題のねらい

水素結合は物質の構造と性質・機能を支配している重要な化学結合の一つであり、小さな水分子から DNA のような巨大分子まで多くの物質において、主要な役割を果たす。水素結合は柔軟性、指向性、プロトン移動で特徴付けられる。水素結合の柔軟性とは、水素結合の距離は広い分布を取ることが知られていて、これは結合の強さの広い分布と共に、水素原子の運動の多様性も意味する。加圧によって水素結合距離を制御し、その結果発現する相転移、化学反応の機構を解明することは水素結合の理解を深めることである。水素結合ポテンシャルが W 型の 2 極小型から U 型の 1 極小型に変形 (対称化転移) するには数 10 万～100 万気圧が必要との理論予測が数 10 年前からなされていた。本研究では、100 万気圧に及ぶ超高压下において、水素結合物質に出現する相転移、プロトン量子効果について、その発現機構を実験的ならびに理論的に究明することを目標とした。

##### 2.1.1.2. 研究期間での達成度

(1) 超高压下における水素結合の対称化転移を中心に、その過程で観測された振動状態間の共鳴・干渉現象、さらには固相中でのプロトン脱離反応を、振動分光測定、X 線回折測定を用いて観察した。そのためのガス駆動型並びにクランプ型各種ダイヤモンド・セルを作製し、またそれを低温高压下で用いる状態測定装置 (赤外吸収・反射スペクトル測定用、並びに粉末・単結晶 X 線回折用) を世界に先駆けて開発した。

その具体的な成果としては、氷 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$ ) 及びハロゲン化水素 ( $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ ) の水素結合対称化転移を観測することに成功した。また対称化転移に至る過程で、フェルミ共鳴現象 (ソフト化するプロトン伸縮振動モードと他の振動モードとの共鳴) を  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  で、またファノ干渉現象 (プロトン伸縮振動モードと連続的エネルギー帯との干渉) を  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$  で観測した。

この他の成果として、氷の水素結合対称化の観測と相図の決定、高压氷の相転移機構解明、氷のⅧ相の状態方程式の決定、蟻酸の高压構造解明、酢酸の高压構造と赤外振動数の変化の関係解明、固体ハロゲン化水素 (HBr、HCl) の構造、及び固体硫化水素 H<sub>2</sub>S の室温高压下の I'、IV、V相の構造の解明、固体硫化水素 H<sub>2</sub>S の低温高压相Ⅲ'、IV' の発見、高压下における硫化水素 (H<sub>2</sub>S、D<sub>2</sub>S) の分子解離の機構解明があげられる。

(2) ラマンスペクトル、ブリルアン散乱、紫外・可視領域光吸収スペクトル測定により、ハロゲン化水素の相図作成、および種々の水素化合物の弾性的性質を解明した。そのためのダイヤモンド・アンビル・セル、気体試料封入装置、超高压ブリルアン散乱測定装置、超高压力下の分子性固体弾性的性質決定法、超高压ラマン散乱測定システム、超高压可視紫外吸収分光システムの開発を行なった。

その具体的な成果としては、20~293 K、0.1 MPa~20 GPa の低温高压領域で、ラマンスペクトル測定によりハロゲン化水素 HCl、HBr の高压相転移を究明し、圧力-温度相図を作成した。これらの水素化合物では、冷却あるいは加圧による分子配向の秩序化過程が観測された。ブリルアン散乱測定により、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、HCl、HBr、CH<sub>4</sub> の弾性的性質の圧力依存性を明らかにした。超高压下の H<sub>2</sub>S に関しては、紫外・可視領域で光吸収スペクトル測定を行い、分子配向秩序化に伴って S-S 結合が形成されることを示唆する結果を得た。また、H<sub>2</sub>S の超高压相転移における超高压有色化現象を発見し、機構解明を行なった。この他、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、Ar 等の水和化合物 (ガスハイドレート) の高压相転移及び弾性的性質の解明を行なった。

当グループが行なった 70 万気圧下のブリルアン散乱実験は世界記録であり、この技術は水素結合物質の弾性的性質の研究に有用である。

(3) 水の 4°C における密度極大、密度の異なる非晶質氷の存在など、水と氷の特異な振る舞いは液相-液相 1 次相転移と臨界点の存在仮説によって説明が与えられている。この仮説を実証することを目的に、0~1 GPa の圧力範囲で水と氷の温度-圧力状態図の作成を行なった。高压水の非晶質化に成功するなど、水の臨界点仮説を支持する実験的証拠を種々得ることができて、30 年来の懸案問題に決着を付けた。

(4) 第 1 原理分子動力学法、更には経路積分法を組み込んだ第 1 原理経路積分分子動力学法を用いて、高压下の水素結合物質の原子レベルの挙動に関する理論計算を行なった。

上記理論計算法を以下の研究対象に適用した。

- ① 固体 HBr の高圧下での相転移と分子解離過程、水素原子の動力学、固体振動モードの圧力依存性、臭素原子の析出過程
- ② 固体 H<sub>2</sub>S の高圧下での相転移の原子的過程
- ③ 水素分子クラスターイオン(H<sub>2n+1+</sub>)の安定構造と量子効果
- ④ ゼオライトにおけるメタノールからガソリン生成初期の原子的過程
- ⑤ 超臨界水における水分子クラスターの挙動

## 2.1.2. 超高純度ベースメタルの科学 (研究代表者：安彦 兼次)

### 2.1.2.1. 研究課題のねらい

産業上重要なベースメタルと呼ばれる鉄、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、チタン及びそれらの合金等が有する本来の性質を明らかにする基礎実験研究を行なった。その目的は、超高純度ベースメタルと既存ベースメタルの性質の違いを明らかにすることを基点とし、その違いの生じる原因を探索・体系化して、飛躍的特性を有する金属材料の発掘に資することである。具体的な研究項目は、①ベースメタル（合金を含む）の超高純度化と組織制御、②超高純度ベースメタルの特性解明、③極微量不純物元素の定量、④特性に及ぼす不純物元素の効果の解明等である。そのために、超高真空技術を駆使した溶解装置、実験装置等を作製し、「超高純度ベースメタル科学」の基盤技術の確立を行なった。

### 2.1.2.2. 研究期間での達成度

(1) 超高真空コールド・クルーシブル溶解装置や超高真空浮遊帯熔融生成装置を開発し、市販の高純度ベースメタル（鉄、クロム、ニッケル、アルミニウム、チタン）の超高純度化を行った。また、それらの超高純度合金を試作して金属学的性質、化学的性質、機械的性質等を調べた。

鉄については、純度 99.9995% (5N5) の 10 kg 級純鉄インゴットを作製した。これは質・量ともに世界に類のないものである。得られた超高純度鉄は従来の鉄(3N)と比較して、引張強度、延性、変形様式、再結晶の温度と挙動、耐食性等の機械的性質、金属学的性質、化学的性質が著しく異なっていることがわかった。超高純度鉄は極めて高い耐食性を示すこと、従来の鉄とは異なる圧延組織、および再結晶挙動を示すことがわかった。超高純度

鉄は極めて柔らかく、降伏応力は 22MPa で、市販の鉄に比べて約 1/8 であり、引張応力に対して 55%延伸した後、ナイフエッジ状に破壊することがわかった。

(2) Fe - Cr 合金は Cr 量を増すと耐食性、耐酸化性、強度は向上するが、加工硬化が激しく、また脆化が著しくなる。また  $\sigma$  相が析出するため、Cr の添加量は従来の製品では 30% が限界であったが、超高真空技術を使った本研究では、Cr 量を最高 70%まで高めることができた。Cr 量 50%の合金 (4N) は室温の圧延加工が可能であり、700°Cに 6000hr 保持しても  $\sigma$  相は形成しない。Cr 量が増すほど強度が向上し、純度が上がるほど可塑性に富むことがわかった。本研究プロジェクトで得られた高純度の高 Cr - Fe 合金は、21 世紀のエネルギー産業や航空機産業を支える高温合金となる可能性を秘めている。

(3) ベースメタルの純度に関する最良の定量法を確立するために、40 種あまりの金属・非金属元素について極微量定量分析法の研究を行い、その定量限界、再現性、信頼性を調べた。不純物元素としてベースメタルの特性に大きな影響を与える C、N、O、S、H 等のガスについて 0.1wtppm 以上、P、B についても同程度の極微量定量法を確立した。

### 2.1.3. 極限環境を用いた超伝導体の臨界状態の解明 (研究代表者：門脇 和男)

#### 2.1.3.1. 研究課題のねらい

酸化物高温超伝導体は 21 世紀のエレクトロニクス素材として大きな期待を持たれているが、試料の不完全性に由来して謎が多く超伝導機構が未解明であることから、高温超伝導の基本概念の構築及び超伝導工学のシーズ育成のための研究を行なった。具体的には、研究の鍵を握る大型・高品質単結晶の育成に注力し、得られた単結晶を用いて超伝導機構の解明の鍵を担うと考えられる諸課題、特に超伝導体に特有の量子磁束系の相図作成及び臨界状態における磁束系の静的・動的挙動と、マイクロ波領域における超伝導と電磁場との強結合現象に関する詳細な研究を推進した。

#### 2.1.3.2. 研究期間での達成度

(1) 単結晶育成に関して蓄積した経験と新型単結晶育成装置の導入により、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  (BSCCO) を始め、 $\text{RuSr}_2\text{RECu}_2\text{O}_8$  (RE: 希土類元素)、 $\text{RuSr}_2\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 、 $\text{MgB}_2$ 等の単結晶を育成した。特にBSCCOでは長さ数cm、幅8mm、厚さ約0.2mmの大型板状の高品質単結晶の育成に成功した。大型高品質単結晶により、各種中性子散乱実験が可能になり、また光電子分光、走査型トンネル顕微鏡観察、電気抵抗測定等で信頼の出来る実験的成果を挙げることができた。また欠陥のない結晶によって、磁束に関する詳細な測定が出来るようになった。

(2) BSCCO や  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)の良質単結晶を用いて、高温超伝導体に内在するジョセフソン結合の本質に関わる実験、すなわち直流ジョセフソン効果の観測、ジョセフソン・プラズマの発見とその縦モード・横モードの分離、Anderson-Higgs-Kibble 機構の実験的検証、磁束線格子融解現象に伴うC軸結晶面間の超伝導位相差の測定等を行った。高温超伝導体中のジョセフソン・プラズマに関する研究は、ギガヘルツ・テラヘルツ級の発振器の開発に繋がる可能性がある。

(3) 高精度の電気伝導、ホール効果、磁化測定、マイクロ波吸収・表面インピーダンス、比熱、熱伝導度測定などを行ない、多彩な磁束系の相の存在や相転移を検証した。また、磁束格子融解過程を直接観察するための磁気光学的手法を開発した。

(4) 低温・磁場中走査型トンネル顕微鏡を開発して、YBCO 結晶で原子像を観察し、原子位置を特定したエネルギーギャップの測定を行なった。

(5) BSCCO の良質大型単結晶を用いて国際共同研究を広く行い、STMによる超伝導ギャップの観測、正常状態の擬ギャップの検証、角度分解光電子分光による超伝導ギャップのd波対称性の検証、中性子小角散乱を用いた磁束線格子の観察、磁束線格子融解現象の直接的検証、中性子非弾性散乱による磁気励起の実験等を行なって、高温超伝導体の物性の理解に貢献した。

#### 2.1.4. 電子波の位相と振幅の微細空間解像 (研究代表者: 北澤 宏一)

##### 2.1.4.1. 研究課題のねらい

メゾスコピック系素子においては、コヒーレントな電子波の振る舞いが本質的であり、それを高精細に解像する観察技術は必須の基盤技術となる。電子波の位相と振幅は同時に精密に決めることが出来ない相補的な量であるが、それぞれを精密に測定するための手段として、位相観測のための電子線干渉顕微鏡と振幅観測のための原子位置指定トンネル分光装置の極限的な性能開発を目指した。電子線干渉顕微鏡については、従来の3倍の加速電圧を有する1MV型の開発を推進した。また原子位置指定トンネル分光装置は分解能の限界を極め、また極低温・超高真空・強磁場下での観測を可能とすることを目指した。

それに並行して、より高温で高臨界電流性能を示す超伝導材料開発を進めた。

#### 2.1.4.2.研究期間での達成度

(1) 1MV電子線干渉型電子顕微鏡を開発した。これにより0.35MVの既到達レベルから一挙に3倍の性能に引き上げ、高輝度、高分解能、高コントラストを得た。2000年に分解能の世界記録49.8 pm（線分解能）を達成した。この干渉型電子顕微鏡を用いて、高温超伝導体の磁束が高コントラストで動的観察することが可能になり、従来の磁束ピン止めの様子との違いが観察された。

(2) 原子位置指定トンネル分光装置（AST）を完成させた。微細メッシュ位置でトンネル分光を行い、それを合成して任意バイアスでのSTM像が得られる。振動を極限的に除去するという困難を解決し、超高真空・300mKの極低温・強磁場のもとで劈開と試料交換ができる。類似の装置は課題終了時点では未だ他で達成されていない。この装置を原型とする装置の市販が国内で開始された。

(3) 開発途上のAST装置を用いて、高温超伝導体に含まれる不純物個々の原子の解像と、ミクロなピン止め中心となる析出物界面をよぎっての超伝導ギャップスペクトル変化の観測を行うことに成功した。

(4) 高温超伝導体の磁束相図における相境界線の一般則を提唱した。あらゆる銅酸化物系高温超伝導体を特徴付ける磁束格子融解線、不可逆磁場境界線、磁束構造の2次元-3次元クロスオーバー境界線のいずれもが結晶格子定数と異方性定数によってユニバーサルにスケールされることを実験的に示したもので、この一般則から臨界電流特性の特性予測が

異方性定数に基づいてできる。この知見から、異方性を低減した上で、有効なピン止めセンターを導入するという開発方針が導かれる。

(5) 高濃度鉛ドーブ・ビスマス系 2212 とレニウムドーブ・水銀系 1223 の二つの新物質を見出した。前者の  $T_c$  は 90K 以上、後者は 133K であった。銅酸化物系以外の物質開発では、 $C_{60}$  を主鎖に含むホモポリマー及びダイマーの  $C_{121}$ 、 $C_{122}$  を創製した。

(6) 上記の研究成果に基づき、「電子波の位相と振幅の微細空間解像手法の応用展開」として、基礎的研究発展推進事業の平成 12 年度研究課題に採択された。

### 2.1.5. 衝撃波面形成過程と新化学反応プロセス（研究代表者：近藤 建一）

#### 2.1.5.1. 研究課題のねらい

衝撃により物質に圧力を加える衝撃圧縮はパルス的で、その圧縮波面近傍は超高压、超高温、超加速度、さらにはそれらの空間的にも時間的にも大きな勾配を持った反応場になっており、未開拓の極限環境場である。本研究では、レーザー衝撃によってテラパスカル（TPa、1000 万気圧）台におよぶ圧力を実現するとともに、衝撃波面における励起機構・緩和機構を解明するために、赤外光から X 線域にわたる新しい短時間・単発現象の診断技術の開発を行なった。また、極限環境を的確に理論的に表現する方法を確立し、その上に立つ新物質創製の新しい方法論の構築を目指した。

#### 2.1.5.2. 研究期間での達成度

(1) 衝撃圧縮に伴う極短時間変化過程の微視的描像を得るための、フェムト秒テラワットレーザーを用いたピコ秒パルス X 線源を開発した。爆薬等を用いる従来の大掛かりな実験手法から、レーザーを用いる卓上型のしかも繰り返し実験が可能な手法を開発した意義は大きい。

(2) レーザー衝撃圧縮と同期するピコ秒時間分解(ps)X 線回折法を開発した。これは高出力フェムト秒レーザー光を分岐して、一方を衝撃波発生のための励起（ポンプ）光とし、も

う一方を金属に集光照射してピコ秒パルス X 線を発生しプローブ光とする、独自のポンプ・プローブ型時間分解 X 線回折法である。これによって衝撃圧縮下の物質の格子定数が測定できる。同様にレーザー衝撃圧縮技術と同期する、X 線ラジオグラフィ、ナノ秒ラマン分光、ナノ秒赤外放射測定などによって新しい時間分解型測定技術を開発した。

(3) 衝撃波発生と同期した X 線回折の実例として、Si 結晶の衝撃波面形成と緩和の空間的変化・進行を 9 ps の時間分解能で観察することが出来た。ラマン分光では、ナノ秒 YAG レーザービームを分岐させて、一方は衝撃波発生、もう一方は 2 倍高調波のラマン光源用として、テフロン分子の過渡的結合切断やベンゼン分子の過渡配向と応力緩和を観察した。レーザー光は 10~40 μm φ に集光できるので、微小領域の照射・切断が出来ることから、物質化学におけるメゾスコピック・ドメイン・ダイナミクス研究への道が開かれた。

(4) 大阪大学レーザー核融合研究センターの巨大レーザーを Ta 固体に当てて、1.7TPa の衝撃圧力の発生と圧力計測を行った。レーザー照射により衝撃圧力発生用の Ta 箔飛翔体を 23km/s まで加速させ、世界記録を打ち立てた。

(5) 従来の衝撃銃を用いる衝撃実験も行ない、8.9 km/s を記録した。これは世界第 2 位である。超高压衝撃圧縮実験の試料回収は通常困難であるが、円筒爆縮法により 1 TPa に圧縮した物質 (Maraging Steel) 試料の回収に成功した。

(6) 大規模の衝撃波シミュレーション技法を確立した。これにより実験データの内挿及び外挿ができ、また衝撃波面近傍における励起・緩和の挙動の詳細を推測することが可能になる。

#### 2.1.6. 反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性 (研究代表者: 高野 幹夫)

##### 2.1.6.1. 研究課題のねらい

1986 年に 3d 遷移金属酸化物で高温超伝導が発見されたが、超伝導機構はまだ十分解明されておらず、未開拓な部分が多かった。本研究では先ず、出来るだけ単純でしかも将来の方向を示唆するモデル物質と考えられた量子スピン梯子系銅酸化物を取り上げ、3d 遷移金属酸化物 (特に低次元系) を舞台とする新規な量子物性 (エキゾチックな磁性や超伝導など) の発見、機構の解明を目指し、後に多様な 3d 金属酸化物へと対象を拡大した。種々

の物質作製に高圧合成法・薄膜作製法・微細加工技術・パルスレーザー等を駆使し、その物性を磁化・NMR・比熱・光電子分光・中性子散乱・ $\mu$ SR等の測定により調べた。その傍ら、新産業の芽の発見のため、微細加工を加えた薄膜試料を作製し、新規な磁性（特に巨大磁気抵抗効果）の探索を行なった。

#### 2.1.6.2.研究期間での達成度

(1) 研究代表者らは高圧合成法によって、新規のスピン梯子化合物  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  など多くの高温超伝導体を合成した実績を持つ。しかし、一般的に高圧安定相の単結晶化は困難である。Spring-8を用いた粉末 X 線回折で高温高圧下での化学反応を直接観察し、その情報を基にフラックス法で単結晶を育成する方法を確立した。これによって、1/2 ボンド交代一次元反強磁性化合物  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  高圧相、オキシクロライド高温超伝導体  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 、異常高原子価状態である  $\text{Fe}^{4+}$ を含むペロブスカイト  $\text{CaFeO}_3$  の単結晶化に成功し、各種物性測定を進めた。

(2) 2本脚スピン梯子酸化物  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  では、スピン自由度の消滅してしまった一重項スピン液体状態とスピン自由度が一部復活した励起状態との間に約 400K の大きなスピングャップを持つ。しかし、 $\text{Cu}^{2+}$ を僅か 1%程度非磁性の  $\text{Zn}^{2+}$ で置換すると、一転して全ての  $\text{Cu}^{2+}$ イオンが磁気モーメントを持ち、反強磁性秩序が基底状態になってしまうという新奇な現象を発見した。

(3) 酸化物高温超伝導体 Bi2212 は超伝導線材用材料として期待される材料であるが、異方性が大きいため高温高磁場下で熱揺らぎの効果が顕著になり、 $J_c$  は 30K 以上でゼロになる。Bi サイトを高濃度 (~0.6%) の鉛 (Pb) で置換して、高温域での臨界電流密度を大幅に向上させた。鉛濃度に数百 Å の周期の不均一性が見いだされ、その不均一性が特性の向上を生んでいる可能性を指摘した。

(4)  $\text{MgB}_2$  が金属化合物系では 20 年ぶりの記録更新となる  $T_c = 40$  K の超伝導体であることを発見した。Mg、B は安価で軽量で、加工性も良いので、実用的な超伝導送電材料として期待されている。

(5) キャリアドーピングした梯子型酸化物  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の合成に成功し、圧力下で超伝導が発現することを見出した。これは高温超伝導の発現機構が磁気的な原因によることを示唆するものである。

(6) 水熱合成法の手段を用い、エキゾチックな物性を示す量子磁性体、特に低次元系や電子強相関係の物質探索を行なった。銅酸化物では、擬 1 次元銅酸化物  $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$  の異常な磁性の発現機構を反強磁性 1 次元鎖とダイマー状態が共存した 2 副格子モデルで説明した。また、これまで全く報告のないスピン  $1/2$  ハイゼンベルク型カゴメ格子のモデル物質として、鉱物  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に着目し、その物性を究明した。

(7) 薄膜作製法により、 $\text{Fe}^{4+}$ 酸化物  $\text{CaFeO}_3$  等、高品質単結晶膜を作製した。酸素ホールのダイナミクスにより、金属-絶縁体転移 (例:  $\text{CaFeO}_3$ ) や室温を超える高いキュリー温度と大きい磁化を持つ p 型金属強磁性状態 ( $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$ ) など、多彩な物性が生じることを明らかにした。

(8) 量子スピン梯子化合物に不純物や荷電担体を導入することによって発現する新奇な量子物性現象、特に不純物によって誘起された異常量子磁性、ホールドーピング系の磁性と電子遍歴効果を核磁気共鳴によって解明した。

(9) 1 次元金属鎖  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$  における磁場誘起次元クロスオーバー現象、3 次元三角格子を形成するスピネル型酸化物の重い電子状態、幾何学的フラストレーションと電荷整列の関係、ペロブスカイト型酸化物の量子誘電性と磁性の結合、高温超伝導体の 2 次元  $\text{CuO}_2$  面の電子状態とキャリアダイナミクス、1 次元磁束内の電子状態などを基本的物性測定によって解明した。

(10) エネルギー分解能を従来の  $0.1\text{eV}$  から  $2.4\text{ meV}$  にまで高めた世界最高の性能を持つ角度分解光電子分光装置を開発した。それを用いて銅酸化物高温超伝導体、量子スピン梯子化合物、 $\text{MgB}_2$  等における新規な物性発現の基盤となる電子状態、銅酸化物の超伝導ギャップの異方性やスピンと電荷の分離を直接観察することに成功した。

## 2.1.7. 画素の小さい X 線検出用 CCD の開発 (研究代表者: 常深 博)

### 2.1.7.1. 研究課題のねらい

ロケットに搭載される天体観測のための X 線観測装置としての CCD 検出器には、従来から欧米において検出効率を改善するためのさまざまな工夫が行われてきた。しかしいずれも画素サイズが大きいものであった。本研究では、入射 X 線の位置・時刻・強度・エネルギー・偏光を同時に測定できる小画素の X 線用 CCD 素子の開発を目指した。小画素であれば、位置分解能が上げられるとともに偏光が測定できる利点がある。可視光用と異なり 1 個の X 線光子の光電吸収によって多数の 1 次電子を発生し、その電子数を測定することにより、入射 X 線のエネルギー (波長、あるいは カラー) が分かる。X 線用 CCD には厚い空乏層を持つ良質のシリコン素材を用い、低雑音化を図って、偏光測定やエネルギー測定の精度を高めることができる。これらの技術を総合して効率の良い CCD カラー X 線撮像装置の作製を目指した。また、宇宙環境で使用する上で必須となる放射線損傷を回復させる対策を検討した。

### 2.1.7.2. 研究期間での達成度

(1) 試作した小画素の X 線用 CCD の特性を、直線偏光単色ビームで調べた。開発した X 線光源では対陰極型 X 線発生装置を用いて高い偏光成分が得られる。画素内部の状況を調べるのに画素よりも細かい X 線ビームでスキャンする目的から、 $2\sim 3\mu\text{m}\phi$  の孔が等間隔に開いた銅メッシュを CCD の上に載せ、それを通して入射 X 線を感じることにより、入射位置が  $0.6\sim 0.7\mu\text{m}$  の精度で決定できる「メッシュ法」を開発した。メッシュ法は欧米の衛星に搭載する CCD にも応用され、X 線に対するレスポンス測定の標準的な方法になった。

(2)  $8\sim 10\mu\text{m}^2$  の X 線 CCD 素子を作製した。雑音レベルは、電子個数換算で 3~4 個であり非常に低く、エネルギー分解能は 6 keV 付近で 135 eV を達成した。従来の X 線 CCD の最小画素は  $24\mu\text{m}^2$  であるが、「メッシュ法」の発明により、 $10\mu\text{m}^2$  程度のもので充分であることになった。

(3) メッシュ法により、X線光子が画素のどこに入ったか、また、電荷がどのように周辺画素に拡がるかを測定できるようになった。そのデータから電荷雲の大きさそのものを測定でき、このような信号の広がりを基に入射位置を推定する手法を研究した。最終的な位置推定精度の誤差（標準偏差）は  $0.6\sim 0.7\mu\text{m}$  であった。

(4) 現在X線によってCCD内に作られる電荷雲のイベント解析に広く採用されている「グレード法」に替わる、より優れた方法として「フィッティング法」を開発した。この方法により、空乏層で吸収されたイベントと中性領域で吸収されたイベントを区別することが可能となり、空乏層でのイベントを全て拾い上げることが出来る。また、バックグラウンドの除去にも有効である。

(5) 空乏層の厚さが  $50\mu\text{m}$  のシリコン素材を開発した。雑音レベルが低く、エネルギー分解能も優れている。

(6)  $24\mu\text{m}^2$  の CCD を  $1024\times 1024$  個並べた  $25\text{mm}^2$  の素子では、その3側面が隣と結合できる設計になっているので、4個以上繋げることによって  $50\text{mm}^2$  以上の大面積のものにできる。

(7) タンデム加速器を使い、試作したX線用CCDの放射線に対する性能劣化、及びそれに関する対策を研究した。宇宙環境でCCD素子に損傷を与えるのは主に入射して来るプロトンで、素子中に電子トラップのサイトを作る。このトラップサイトを別の電荷で埋めておけば良いという発想から、X線露出に先立ってCCDに設けた電荷注入ゲートから電荷を注入しサイトを埋める方法を考案した。実際に損傷を受けたCCDの性能が、この方法によりかなり回復することを証明した。CCDの損傷を回復させる方法の発明は、天体観測におけるX線CCDの有用性を高めた。

## 2.1.8. 極限ストレス土壌における植物の耐性戦略（研究代表者：森 敏）

### 2.1.8.1. 研究課題のねらい

食糧増産のため、世界の陸地の67%を占める不良土壌のうち、石灰質アルカリ土壌または酸性土壌でも生育する穀物を遺伝子工学の手法で創製することを研究の主目的とした。

石灰質アルカリ土壌に関する鉄欠乏耐性研究では、イネ科以外の植物が有する鉄獲得機構に関わる遺伝子を草本や樹木に導入すれば、単に食糧問題ばかりでなく、砂漠の緑化や地球温暖化防止にも寄与することから、アルカリ土壌耐性双子葉植物の創製を目指した。また、遺伝子導入系統の作出以外に、作物の鉄欠乏を解消する普遍的な技術として、ムギネ酸アナログ葉面散布剤の開発、鉄系コーティング肥料の開発も目的とした。酸性土壌に関しては、アルミニウム過剰が植物に及ぼす毒性・症状について調べ、また Al 過剰耐性を有するイデユコゴメの耐性機構を究明した。

#### 2.1.8.2.研究期間での達成度

(1) イネ科の持つ鉄欠乏耐性機構の構成物質で 3 価鉄イオンのキレーターであるムギネ酸の生合成機構を明らかにするとともに、メチオニンからデオキシムギネ酸生成までの生合成経路に関わる遺伝子を全てクローニングした。またメチオニンサイクル周辺の鉄欠乏で誘導される遺伝子をクローニングした。

ニコチアナミンアミノ基転移酵素遺伝子をアルカリ土壌では育たないイネに導入して、石灰質アルカリ土壌耐性イネを創製した。これらの成果は何れも世界の先陣を切って成功したものである。

(2) 酵母の 3 価鉄還元酵素遺伝子を進化工学的手法で改変して、これを双子葉植物の代表として選定したタバコに遺伝子導入して石灰質アルカリ土壌耐性タバコの作出に成功した。これは、他種の 3 価鉄還元酵素遺伝子を導入して成功した、世界で最初の作物創製の例である。

(3) アルミニウム過剰耐性研究では、ソバがシュウ酸を出して Al 耐性であることを見出した。またシロイヌナズナとタバコの遺伝子で Al によって誘導される遺伝子をクローニングし、これを酵母に遺伝子導入して Al に対する耐性の遺伝子をクローニングした。

酸性河川に存在するムラサキヒシャクゴケはアルミニウムや重金属を細胞外壁に沈着することによってアルミニウム耐性を示すことがわかった。また草津温泉に生息するイデユコゴメが 200mM という高濃度の Al に耐性があることを発見して、その理由を明らかにした。

根端細胞原形質膜の Al 結合度合いの少ないことが植物の Al 耐性の構成的支配要因であることを明らかにした。また、これを決めるのが膜の脂質組成であることを示唆した。

各種養分欠乏のうち、リン欠乏条件下で Al 耐性が明らかに強くなった。リン欠乏条件下は、根内部のフェノール性化合物は培地中で Al イオンと錯体を作り、Al 毒性をある程度軽減できることが Al 耐性強化の一つの理由であることを明らかにした。

## 2.1.9. 低次元金属・超伝導体の超異方性強磁場効果（研究代表者：石黒 武彦）

### 2.1.9.1. 研究課題のねらい

近年著しい発展を遂げつつある超伝導体など電子機能性物質の多くは低次元的な性質を有している。低次元的な電子系に磁場をかけると、その特性は磁場方位により著しく変化する。磁場に電子系を低次元化させる働きがあるため、それが物質本来の低次元的な金属・超伝導性と相乗すると、電子系に対する超異方的な磁場環境が実現される。

本研究は、固体物性に於ける低次元機能性の解明と探索のため、層状構造を持つ分子性物質と準 2 次元酸化物である  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  を対象として、高い精度で強い磁場を低次元軸に合わせた時に見られる極限的な異方性環境下での物理現象（超異方性強磁場効果）に着目して、低次元機能性の解明と探索また応用への基礎づくりのための研究を進めた。

### 2.1.9.2. 研究期間での達成度

(1)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の世界第一級の純良な単結晶育成技術を確立し、国内外 60 余ヶ所に結晶を送って共同研究を進展させた結果、本研究チームは  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  研究の世界的な中核に位置することになった。また、本研究において、高い精度で強い磁場を低次元軸に合わせたときに見られる極限的な異方性環境下での現象を、超異方性強磁場効果（Exact Angle Effect：ぴったり角度効果）と名付けて課題を展開したことによって、世界の強磁場施設でこの方面の研究が発展し始めた。

(2) 良質の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  試料を用いた精密な測定によって、従来の超伝導が合成スピン 0 のスピン 1 重項電子対によって担われていたのに対して、この物質の超伝導が合成スピン 1 の 3 重項超伝導であることを見出した。また、時間反転対称性が自発的に破れた超伝導状態になっていることが明らかにされ、超伝導の秩序変数を決めるに当たっての重要なデータを与えた。

(3) 磁場方向を制御しつつ磁化率、比熱、熱伝導を測定する実験により、その異方性とそれに係わる超伝導ギャップ構造がフェルミ面上で線状にゼロとなるラインノード状態に近

いこと、また、準 2 次元面に 1 度以内の角度に磁場方向を設定したとき、上部臨界磁場付近に超伝導 2 段転移が誘起されることを見出した。

(4) 超異方性強磁場効果の研究のために開発した、極低温・強磁場中で回転可能な真空カプセル、並びにピエゾ素子を使ったバックラッシュが無く微調整に適する回転機構は、今後強磁場中において活用されるものと思われる。

(5)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と Ru 金属との共晶系で発見された  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  では、1.5K であった Tc が倍増して 3K に達することが分った。

(6) 当研究チームの研究設備は数週間にわたる高精度実験が可能であり、また、比熱、熱伝導、圧力効果測定用のセルをセットできる点において極めてユニークなものになっている。この特徴を活かして、現在知られている分子性超伝導体の主要なものについての強磁場極限下における超伝導状態についてのデータベースを構築した。この取り組みの中で、1964 年に理論的にその可能性が指摘されたものの、未だ明確な実験的検証のない FFLO 状態（超伝導の秩序変数が空間的に振動している状態）を分子性超伝導体  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$  において熱伝導による実験で確認した。

#### 2.1.10. 複合極限の生成と新現象の探索（超高圧・超強磁場・極低温）（研究代表者：遠藤 将一）

##### 2.1.10.1. 研究課題のねらい

極限環境を生成しその条件下で研究を行なうことは自然を深く理解する上で必要不可欠である。従来超高圧、超強磁場、極低温等の極限生成技術並びに測定技術の開発は、それぞれ単独で行われることが多かった。本研究では、これら圧力、磁場、低温の 3 つの極限条件を複合化することにより、多様な物性研究を展開し、物質の本性を多元的に追求することを目的とした。そのため複合極限環境の生成および測定新技术を開発して実験、理論面で、複合極限環境下の物性研究を行った。

##### 2.1.10.2. 研究期間での達成度

(1) 極低温・超高压複合極限の生成:

$^3\text{He}/^4\text{He}$  希釈冷凍機と超高压発生用ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を組み合わせることで  $30\text{mK}\cdot 100\text{GPa}$  ( $1\text{GPa}\doteq 1$  万気圧) 級の複合極限環境の生成に成功した。その下での高感度電気・磁気測定技術の開発に成功した。

(2) パルスマグネットの開発とそれを用いた複合極限条件下の物性研究:

銅銀合金線で作ったコイル部分を基礎にした 18 層マグネットで発生した  $80.8\text{T}$  は世界記録である。このマグネットを用いて  $60\text{mK}$  で  $60\text{T}$  まで、ヘリウム温度で  $70\text{T}$  までの測定が可能となった。一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体において、そのスピンの 1 である時に現れる非磁性基底状態の解明とそのエネルギーギャップの振る舞いを明らかにした。また  $1\text{GPa}$  の圧力下で  $60\text{T}$  までの測定が可能となった。強相関伝導電子系物質において磁場中で観測される相転移現象に対する圧力と磁場の相関を明らかにした。

(3) 複合極限下の超伝導探索:

複合極限技術を駆使し、元素物質 (Ca, I, Br, O, S, Fe)、イオン結晶 (CsI, BiI)、有機分子結晶 ( $\text{C}_6\text{I}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{I}_6$ )、および重い電子系として注目を集めている Ce 化合物、U 化合物などについて、極低温・超高压下の圧力誘起超伝導の観測に成功した。また、低圧下で示される酸素や鉄の反強磁性及び強磁性が圧力で抑止されたところで、超伝導性が出現するという結果が得られた。固体酸素、鉄などでの超伝導転移の実現は本研究チームが観測に初めて成功した。

(4) バナジウムの超伝導転移温度の圧力効果:

V の超伝導転移温度  $T_c$  を、SQUID 振動コイル型磁束計を用いて  $160\text{GPa}$  付近まで測定した。 $T_c$  は  $120\text{GPa}$  付近まで  $0.1\text{K/GPa}$  の割合で増加し、その後はほぼ一定になることがわかった。 $120\text{GPa}$  での超伝導オンセット温度  $17.2\text{K}$  は単体金属元素では最高の値であった。

### 2.1.11. 準結晶の創製とその物性 (研究代表者: 蔡 安邦)

#### 2.1.11.1. 研究課題のねらい

本研究の目的は、結晶でもなく非晶質でもない第 3 の物質群としての準結晶の本質を解明し、その物性の特徴を明らかにするとともに、実用材料としての可能性を見極めることにある。この目的を達成するべく新しい準結晶合金の開発を行うとともに、良質で大型の種々の単準結晶を育成した。それらの新準結晶および単準結晶を用いて構造解析、電子物性、原子振動等の研究を行い、諸物性について総合的に解明することに努めた。

## 2.1.11.2.研究期間での達成度

### (1) 新準結晶合金の開発

Cd-Yb系とCd-Ca系の2元安定準結晶をはじめCd-Mg-REなどの3元系安定準結晶を新しく開発し世界の注目を集めた<sup>1</sup>。特筆すべきは、その数が5年間で20種以上にのぼり、既知の準結晶の数より多かったことである。特に2元素からなる安定準結晶合金は従来の3元系準結晶と異なるクラスターから構成されており、準結晶の基本構造に関する探究に大きな一石を投じることになった。またCd-Yb系およびCd-Ca系のCdを周期律表上でCdを挟む位置にあるInとAgで置換することによって、新たな準結晶In-Ag-Yb系およびIn-Ag-Ca系を発見した。これは準結晶が普遍的な電子化合物の一種であるということの検証となった。

### (2) 単準結晶の育成

既知の準結晶の単結晶（単準結晶）の育成では、Al-Ni-Co正10角形（2次元）準結晶およびZn-Mg-RE正20面（3次元）体準結晶でcmオーダーの良質な単準結晶を得る事ができ、構造解析と物性測定に適する良質大型の単準結晶の育成技術を確立した。

### (3) 構造解析

---

<sup>1</sup> Day C

Binary quasicrystals discovered that are stable and icosahedral  
Physics Today, 54(2), 17-18, 2001

<http://ptonline.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=PHTOAD000054000002000017000001&idtype=cvips&gifs=Yes>

準結晶の構造は極めて複雑なクラスターから構成されるので、X線回折のみでは構造解析は困難で、電子顕微鏡による局所構造の情報も併用した。準結晶用のイメージングプレートワイゼンベルグカメラを作製し、その回折データを迅速に収集するソフトウェアシステムを開発した。この解析システムを用いて Al-Pd-Mn 正 20 面体準結晶の構造を明らかにした。また比較的重い原子のコントラストが強調される電子顕微鏡の高角度環状暗視野法を Al-Ni-Co 準結晶に適用し、局所的構造を決定した。この例では準結晶を構成するクラスター内部の対称性が準結晶としての対称性と異なることがわかった。

Zn-Mg-Ho 正 20 面体準結晶には、大きな原子クラスターをもった近似結晶（クラスターの構造では準結晶と同様であるが、クラスター自身の配置は周期的になっている結晶）が無いので、従来の構造解析法を用いることができない。そこで低密度消去法を準結晶に初めて適用した。Ho は原子番号が大きいことから、準結晶構造中の Ho の占有位置が何等仮定を用いることなく決定された。

#### (4) 電子物性の解明：

一連の Al-Pd-TM (遷移金属) の準結晶および近似結晶の電子輸送現象を明らかにした。準結晶の中で最大の抵抗値を示す Al-Pd-Re 単準結晶については、低温において絶縁体-金属転移が観測されないことからモット転移では説明できないことが分かった。新しく発見された Cd 系 2 元準結晶と近似結晶は抵抗値が小さく、その温度依存性は正で、電子比熱係数が大きく、デバイ温度が低いことがわかった。これらは、それまで考えられてきた準結晶の電子輸送機構では説明がつかない結果である。

#### (5) 磁気物性の解明：

磁氣的性質については、磁性を有する Ho を含む Zn-Mg-Ho 正 20 面体単準結晶について中性子磁気散乱実験を行い、長距離秩序の磁気相関が存在せず、約 1nm の短距離秩序が存在することを観測した。

(6) 力学的物性の解明：

力学的性質では、準結晶中の転位の挙動を実験とシミュレーションの両面から調べ、準結晶は融点近傍でもきわめて高い破壊応力値を示すことを発見した。また原子移動に関して、理論的に予測されていた Phason ダイナミクス（特定の原子が2つの位置を可逆的に行き来するという現象）が高温高分解能電子顕微鏡によって直接観測され、注目を集めた<sup>1</sup>。

---

<sup>1</sup> Quasicrystal caught in the act  
Physical Review Focus, 6, 15 Aug., 2000, (story 6)  
<http://focus.aps.org/story/v6/st6>

## 2.1.12. 低次元異常金属の開発（研究代表者：佐藤 正俊）

### 2.1.12.1. 研究課題のねらい

本研究課題では銅酸化物高温超伝導体を強相関の低次元電子系がもたらす典型的異常金属として捉え、その物性および超伝導発現機構に対する理解を深めるとともに、その理解に基づいた多元の遷移金属化合物系の探索を行い、新しい異常金属・異常物性を創出することを目的とした。

### 2.1.12.2. 研究期間での達成度

(1) 高温超伝導体の実験的相図の提案および理論による再現：

高温超伝導銅酸化物の  $T-\delta$  相図（縦軸温度  $T$ 、横軸  $\delta$ （モット絶縁相にドーブされた正孔濃度））を提案し、3つの特徴的な温度、 $T_0$ （帯磁率が最大となる温度）、 $T_{SG}$ （NMR緩和率に関連した量  $1/T_1T$  が最大になる温度）、 $T_C$ （超伝導転移温度）によって超伝導発現の物理描像を明確にした。すなわち温度の降下に沿って、 $T_0$  付近から超伝導電子対と同じ対称性を持つスピン一重項が形成されはじめ、結果としてスピン擬ギャップをもった異常金属相が現れ、 $T_{SG}$  付近ではそのスピン一重項対相関が反強磁性相関を凌駕する。さらに温度を下げるとこのスピン一重項対相関が  $T_C$  で超伝導秩序へと成長する。この描像形成のために、La214系やY123系などの銅酸化物、新たに発見した低次元スピンギャップ系  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  や  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ 、パイロクロア化合物  $\text{R}_{2-x}\text{BixRu}_2\text{O}_7$  や  $\text{R}_{2-x}\text{CaxRu}_2\text{O}_7$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Sm}$  等) 等を対象とする多様な研究をおこなった。さらに、 $d-p$  モデルのバンド的描像で、その相図を再現した。これは、反強磁性相関と擬ギャップ形成とが銅酸化物の高温超伝導を含めた異常物性の出現に本質的であることを示すものである。

(2) “ストライプ” の超伝導発現に対する役割研究：

La214系に見られる“ストライプ”秩序もしくはそのゆらぎの高温超伝導発現に対して果たす役割についての議論が盛んであるが、Y123系やBi2212系でも超伝導や低エネルギー物性に現れるか否かを調べた結果、“ストライプ”秩序もしくはそのゆらぎの効果の存在に対して否定的な結果を得た。

(3) 高温超伝導体のラマン散乱：

Y123、La214、Bi2201、Bi2212 系の電子励起、磁気励起、格子振動の総合的理解を得る目的で高温超伝導体のラマン散乱を研究し、超伝導ギャップのコヒーレントピークの対称性におけるキャリア濃度依存性について興味ある振舞いを見出した。

(4) 物質および物性開拓：

上記の研究の中で、多くの新物質系（低次元量子スピン系、低次元モット金属・絶縁体転移系、フラストレーションによる磁気揺らぎを持つ系、特異な異常ホール効果をもつ系など）を開発し、それらの物性についての検討を進めた。

### 2.1.13. 合金クラスター集合体の極限構造・磁性制御（研究代表者：隅山 兼治）

#### 2.1.13.1. 研究課題のねらい

物質をナノサイズ制御することによる機能性の飛躍的な向上や、量子効果などの特異な性質の発現などへの期待が高い。サイズ 10nm 以上の微粒子や構成原子数が数 10 個の自由マイクロクラスターについての基礎ないし応用研究が国内外で行われてきた。一方、微粒子とマイクロクラスターの狭間の 1~5nm オーダー領域に物質の機能発現の最小単位(素機能単位)があること、それに匹敵するサイズのクラスターの構造や性質が特異なサイズ依存性を示すことはある程度理解されていたが、表面に位置する原子の割合が大きく、構造・物性の揺らぎが大きく不安定であるため、殆ど研究がなされていなかった。本研究課題の目標は「サイズ特有の高機能性ナノサイズクラスター（サイズ 1~5nm、構成原子数 100~10,000 個）を部品として作り集合させる」ことを基本構想とする新しい物質合成にあった。本研究では、サイズの揃った 5nm オーダーあるいはそれ以下のクラスター的大量合成、クラスターの安定化、サイズ特有の性質の探索、クラスターを素材とした物質創製・応用を研究課題とした。

#### 2.1.13.2. 研究期間での達成度

(1) プラズマガス中凝縮クラスター堆積装置の設計・試作

平均サイズ 3~15nm の範囲で、サイズ分布偏差 10%以下のサイズの揃ったクラスターの気相合成が可能なプラズマガス中凝縮クラスター堆積装置を設計・試作し、形成プロセス、生成条件 (Ar ガス圧、Ar 流量、成長室温度、スパッタリング電力、成長室容積等) のクラスターサイズ、サイズ分布、生成量に及ぼす影響を明らかにした。

#### (2) 自由クラスターの基板堆積とサイズ変化

- ・ 飛行時間型質量分析計を設計・試作し、クラスター生成領域の滞在時間がサイズ制御のカギを握ること、自由クラスターのサイズ約 5nm を境に、それ以下のものは基板上で大きくなり、それ以上のものはサイズが保持されることを明らかにした。

- ・ 数 10 個の原子で構成される遷移金属クラスターにも構造特有のマジックナンバーが存在し、遷移金属酸化物クラスターでは表面に酸素原子が配置した準安定構造が存在する。機能性の観点では、サイズ単分散化により、クラスター集合体の物性のサイズ依存性や遷移温度が明瞭になることが判明した。

#### (3) 基板担持 Co クラスターにおける超常磁性/強磁性遷移がほぼ 8nm で生じ、理論的予測とほぼ一致することが明らかになった。単純にサイズ 8nm の強磁性 Co クラスターに 1 個の情報を記録できると仮定すると、現時点での記録密度に比べて 2 桁増加する。

#### (4) クラスターの機能性を高めるためには合金化が重要である。2 種類のターゲットを独立にスパッタ蒸発させて合金クラスターが生成可能になった。本研究で開発したビーム状クラスター生成・堆積装置で、基板を移動させて組成や磁気特性の異なる合金クラスターを複合堆積することにより、階段状磁化曲線を有する磁気多値記録媒体が実現され、記録密度が向上すると期待される。

#### (5) クラスター集合グラニューラー物質

クラスターと原子状金属を同時堆積できるホローカソードターゲットを用いたガスフロースパッタリング装置を開発した。この装置により低磁場での磁気抵抗変化が顕著なグラニューラー膜が作製できた。

#### (6) 半導体クラスター集合体による薄膜光触媒の作製と光反応過程

- ・ 直径約 1nm の安定な II-VI 族化合物 (ZnS や CdSe 等) クラスタを大量に合成、単離できる技術を確認した。それまでカーボン系に限られていたクラスタの単離を化合物一般に拡張した意味を持ち、化学組成の選択肢が飛躍的に増大したことになる。

- ・ ZnS や CdS クラスタを電析法で Ti 電極の上に薄膜状に堆積させ、Pt を対向電極として、ポリ硫化物溶液および酸性溶液中での電気化学的特性、触媒機能の変化を調べた。光照射により試料電極に酸化反応、対向電極で還元反応が生じ、 $H_2S$  が  $H_2$  と S に分解する。更に、ストラティファイト構造 (粒径が数 10 nm、内壁が ZnS で覆われて殻の厚さが約 100 nm の中空殻構造) をもつ CdS クラスタ集合体が、 $Na_2S$  溶液中で極めて高効率に水素を発生することを見出した。太陽光に対する水素生成のエネルギー変換効率は 10% 以上であり、2 層の試料は 1 層の試料に比べて 1 桁以上効率が向上する。

- ・  $H_2S$  の分解反応の逆過程を太陽光で効率よく進行させるナノクラスタ集合体光触媒の創製を試み、チタン酸化物等による予備実験の結果から実際に逆反応が進行することを確認した。これらの結果から大気汚染の環境修復やエネルギー源獲得への実用化が期待できる。

(7) 理論・シミュレーション研究では、第一原理計算手法としての全電子混合基底法の開発、タイトバインディング法の近似精度の向上、モンテカルロ直接法によるクラスタ生成過程のシミュレーション等を行った。シミュレーション計算に基づき、人工格子やクラスタ集合体制御をベースにした超高密度の 3次元構造磁気記録媒体実現の可能性を示した。

## 2.1.14. 銅酸化物超伝導体単結晶を用いる超高速集積デバイス (研究代表者 : 山下 努)

### 2.1.14.1. 研究課題のねらい

高温で動作する銅酸化物高温超伝導体は、良好なジョセフソン接合を作るのが困難だったためデバイス応用の開発が遅れていたが、単結晶を用いたジョセフソン接合素子の実験が進歩しつつあった。

銅酸化物高温超伝導体はその大きな超伝導ギャップのため、通常の金属のジョセフソン接合よりも 2 桁高いプラズマ振動数と、2 桁短い磁界侵入長を有することに着目し、この優れた特性を活用した超伝導デバイスの開発を目的とした。銅酸化物超伝導体単結晶を素

材に用いて、ゲート長が短く、密度集積化、超高速動作が可能な、低消費電力の電子素子の開発を目指した。

#### 2.1.14.2.研究期間での達成度

##### (1) サブミクロンサイズの固有ジョセフソン接合プロセスの開発と新電子素子の実現

- ・ 高品位の高温超伝導体単結晶の微細加工技術を確立して、 $1\text{ mm}^2$  以下の接合面を持つ微小な素子の作製に成功した。この結果、単結晶積層構造に由来し、実用可能な液体ヘリウム（絶対温度  $4\text{K} = -269^\circ\text{C}$ ）温度で作動する単一超伝導電子トンネル効果を見いだした。また、固有ジョセフソン効果における量子サイズ干渉効果を初めて観測した。
- ・ 単結晶積層構造を用いる単電子トンネル素子は、サブミクロンの大きさで電子 1 個を出し入れするメモリー素子となりうることを明らかにした。単結晶の積層数を約 1000 にすると、 $77\text{K}$  程度で動作する超伝導単電子素子が実現できると予想される。
- ・ 結晶中を運動する磁束量子の速度が  $5 \times 10^6\text{m/s}$  という高速であることを確認し、テラヘルツ波帯周波数が発生することを理論的に予測し、省電力のテラヘルツ帯動作の電子素子を提案した。

##### (2) 固有ジョセフソン接合の両側加工プロセスの開発

- ・ 超伝導体単結晶から固有ジョセフソン接合を作製する新しい単結晶両面加工プロセスの開発と、これによる超伝導集積回路を作製した。この開発では、素子となる領域を両側から加工しボウタイ・アンテナとチョークがついた  $200\text{nm}$  厚の孤立型  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  固有ジョセフソン接合を作製している。
- ・ この新プロセスは接合層中の層の数が制御できること、および作製された固有接合は単結晶内部に作られるために臨界電流は均一となり、二次元集積回路が作製できるためアンテナや rf チョーク回路と共に固有接合が集積できるなどの特徴を有し、例えば接合数が 18 個の接合にサブミリ波を照射することにより、明確なテラヘルツ帯のシャピロステップの観測に成功した。この成果は、テラヘルツ帯超伝導レーザーの可能性に繋がるものである。
- ・ 新プロセスは容易に製造レベルのものに移行できる。実際に  $150\mu\text{m} \times 170\mu\text{m}$  の領域に 256 個直列接続した積層スタックを作製し、積層スタック数が 10,000 以上もの固有ジョセフソン接合を形成することに成功した。 $2.5\text{THz}$  まで観測された零交差ステップは、より高温動作が可能な電圧標準器に近い将来実現可能であることを示している。

## 2.1.15. 超高压プロセスによる天然ダイヤモンド単結晶・多結晶の成因解明

(研究代表者：赤石 實)

### 2.1.15.1. 研究課題のねらい

人工ダイヤモンド合成技術の歴史は古く、主として遷移金属を用いた合成触媒が種々開発されており、合成過程も詳しく研究されている。しかしながら、天然ダイヤモンドの成因や結晶化過程の詳細は知られていない。2つの成因が考えられている。一つはマントル起源で地球深部の火山岩によって地表近傍に運ばれてくるという説で、もう一つは超高压変成岩とともに産出するもので、海洋底に堆積した有機物が地下深く沈み込み分解して変換したという説で、いずれの生成環境にも高温・高压とともに C-O-H 流体の存在が考えられている。本研究では天然ダイヤモンドの成因を解明するほか、優れた研磨剤の開発を目的として、新しいダイヤモンド触媒によるダイヤモンド合成法の開発、および新規触媒中からの焼結助剤を探索した。

### 2.1.15.2. 研究期間での達成度

(1) 天然ダイヤモンドの第1の成因と考えられる、マグマ中におけるダイヤモンドの生成を明らかにするために、C-O-H 流体を還元剤に用いて、カルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) からのダイヤモンド合成を試みた。その結果、7.7GPa、1500°Cの条件でダイヤモンドが合成されることを確認して、マントルにおけるダイヤモンド生成プロセスの全容をほぼ明らかにした。

(2) 天然ダイヤモンドの第2の成因を実証するために C-O-H 流体からのダイヤモンドの結晶化研究を行い、超高压実験によって天然ダイヤモンドと同様の八面体のモルフォロジーを持つダイヤモンド結晶を高い再現性で得た。またグルコースをモデル物質として、7.7GPa、1500°Cの条件で高压高温処理して、再現性良く八面体形状のダイヤモンドを合成した。これによって、沈み込み帯におけるダイヤモンドの生成プロセスの全容をほぼ解明した。

(3) 天然ダイヤモンド単結晶の成因解明研究で明らかになった C-O-H 流体触媒の中からダイヤモンド焼結助剤を探索して高純度ダイヤモンド多結晶体の超高压合成を目指した。最終的には高純度ダイヤモンド多結晶体の超高压合成に成功し、特許を申請した。高純度ダイヤモンド多結晶体は透光性を持ち、X線回折でダイヤモンド以外の回折線は全く認められない。

(4) 炭酸塩-超臨界 C-O-H 流体を焼結助剤に用い、粒子径数  $\mu\text{m}$  から数百 nm のダイヤモンド多結晶体の合成に成功した。粒子径 100nm 以下のダイヤモンド多結晶体およびナノダイヤモンド多結晶体の合成にも取り組み、粒子径 90nm の高硬度ダイヤモンド多結晶体の低温合成に成功した。

(5) 天然ダイヤモンド結晶内部にしばしば観察される複雑な縞状構造が示唆する成長・溶解を明らかにする目的で天然ダイヤモンド結晶の包有物について研究した。その結果、炭酸塩メルトの還元によるダイヤモンドの結晶化を初めて確認し、珪酸塩-炭酸塩メルト中におけるダイヤモンドの溶解速度とダイヤモンドの形態変化を明らかにした。

(6) サブミクロンの微粒ダイヤ多結晶体工具を用いて、実用材料の 1 つであるアルミ合金の超精密切削性を評価した結果、単結晶より優れた耐摩耗性および同等の面粗度を示した。また石油・天然ガス掘削ビットへの適用可能性を調べるため、花崗岩の切削を行い評価した結果、従来の同じ助剤系の多結晶体製工具にくらべ欠損体積が 1/3 と優れた耐欠損性を示した。

(7) ダイヤモンド結晶の同位体比は、カーボンソースの同位体比と触媒の同位体比および両者の量比により決定されると結論した。これは天然ダイヤモンドの成因解明の一環として検討した結果である。

#### 2.1.16. 磁気力を利用した仮想的可変重力場におけるタンパク質結晶成長 (研究代表者：安宅 光雄)

##### 2.1.16.1. 研究課題のねらい

タンパク質の結晶成長において重力パラメーターが結晶品質を支配する例が知られており、宇宙環境で起る対流と沈降の抑制がタンパク質結晶の良質化に役立つ場合があると考えられてきた。宇宙実験の場合に遠心力が果たす働きを磁気力（磁場と磁場勾配の積  $\mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{H} / \delta z$  に比例、 $z$  は軸方向の座標）に行わせること、磁気力を利用して重力値が連続的に変化することに相当する極限環境を創生し、その中でタンパク質を結晶化し、重力値の変化が結晶成長に及ぼすメカニズムを解明するとともに、良質の結晶の合成に役立てることを目指した。

#### 2.1.16.2.研究期間での達成度

(1) 磁気物質や物体に及ぼす作用について磁場の効果と磁気力の効果を分けて考える必要があり、試料に均一磁気力を発生させるマグネットの設計方法を開発した。1cm 立方程度の空間に軸方向の均一磁気力が発生できることを計算上示し、試作機で実証した。タンパク質等の反磁性物質に働く均一磁気力で、重力と重ね合わせることで仮想的な可変重力場の実現が可能になった。

(2) 強磁性体を用いてマグネット内の磁気力をさらに増強する「磁気力ブースター」を発明した。均一磁気力マグネットと磁気力ブースターとの共用で発生する強い磁気力は、水などを磁気浮上させることができる。またタンパク質等の反磁性物質を重力に抗して浮上させることができる。それが実現すればスペースシャトル等で宇宙に行かずに実験が可能となる。

(3) 結晶化溶液内の対流や成長する結晶の周囲の環境を知る目的で、流体力学の基礎方程式を用い、コンピューター・シミュレーションと実験とで磁場および均一磁気力場下における流体の挙動を調べた。その結果、次のような結果を得た。

従来磁場による対流抑制法としてはローレンツ力を利用するものが知られていたが、対象が電気良導体に限られる。汎用の対流抑制法として上向き磁気力が使えることが分かった。即ち、電気伝導性の良否に依らず全ての反磁性体および常磁性体の流体に、上向きの磁気力を印加した場合に対流が抑制される。上向き磁気力が重力と同じ大きさであれば対流の完全な抑制ができるが、それ以下でも対流を減少させる。この新たに見出された汎用の方法は種々の製造プロセスに使用でき、磁気力均一マグネットの用途拡大にも役立つと考えられる。

磁気力場を印加する場合は同時に磁場も印加される。結晶化を起こさせるためのタンパク質過飽和溶液中では、磁場中で粘度上昇が起きていることが発見された。溶液の粘度上昇は対流抑制の観点から良質の結晶成長にとってプラスの効果である。

(4) 磁気力場および磁場がタンパク質の結晶成長に及ぼす効果を調べ、それで得た結晶を用いてタンパク質の構造解析に結びつけた。医学的・薬学的に重要な3つのタンパク質、アデノシン・デアミナーゼ、17 $\beta$  ヒドロキシステロイド脱水素酵素、フルクトース・ビスホスファターゼについて、結晶成長が容易になるとともに、結晶構造解析に耐える結晶品質にすることができた。

(5) 磁場配向、粘度上昇、上向き磁気力による対流や沈降の抑制が結晶品質向上に効果を発揮したと考えられ、総合的にはマグネットの使用がタンパク質結晶の品質向上に果たす効果は大きいと判断された。

## 2.1.17. 深度地下極限環境微生物の探索と利用 (研究代表者：今中 忠行)

### 2.1.17.1. 研究課題のねらい

本研究グループの研究目標は、浅い地下から深度地下、例えば深さ数百 m から 1km の地下の無酸素状態、熱水、油田、岩盤といった極限環境から新規な微生物を採取・分離して、それらが有すると期待される特殊な酵素、代謝系や環境適応戦略を解析し、それによって地下微生物生態系の解明、生命進化過程の理解、遺伝子資源の確保、工業利用や環境改善を目指すことにある。

### 2.1.17.2. 研究期間での達成度

#### (1) 新規極限環境微生物の分離同定と特性解析

−10℃という生物にとっての極限的な低温でも増殖する SN16A 株や KB700A 株、マレーシア沖海底油田 (海拔・5000m) より分離した新規地下微生物 M4 株や MAL1 株、フィリピンの温泉から好気条件で生育する好気性超好熱始原菌 VA1 株などを分離した。また、静岡県相良油田より分離した石油分解合成菌 HD-1 株を生理学的・遺伝学的に同定した。

(2) 鹿児島県小宝島の硫気孔より分離した超好熱始原菌 KOD1 についての詳細な解析

- ・ KOD1 株の 100 種類以上の遺伝子およびそれらの発現産物を解析し、各たんぱく質の生化学的性質を明らかにした。興味深い特性を有する酵素としては、異なる基質特異性を示す 2 つの機能ドメインを有する新型 Chitinase、新規な 4 次構造を持つ新型 Rubisco、既存酵素と異なる補酵素特異性を示す DNA ligase などがあげられる。
- ・ KOD1 株から有用な酵素を多数同定した。中でも KOD1 株由来の DNA polymerase は特に優れた酵素特性を示したので、東洋紡社はじめ欧米各社から販売された<sup>1</sup>。他に、遺伝子組み換え技術の中で不可欠な酵素である DNA ligase、水素生産を触媒する hydrogenase、デンプンなどの  $\alpha$  (1,4) 結合を切断する  $\alpha$ -amylase など、多数の酵素の産業利用が期待される。
- ・ KOD1 株の全ゲノム解析を行った。ゲノムは 2,089,377 塩基対という極めて短いものであり、遺伝子数も 2,300 という少ないものであった。
- ・ KOD1 株ゲノム上の任意の遺伝子を特異的に破壊できる技術を開発した。これにより機能未知遺伝子を破壊してその影響を解析することにより、その生理的役割を明らかにすることが可能になった。

---

<sup>1</sup> 東洋紡株式会社 KOD-Plus シリーズ、  
[http://www.toyobo.co.jp/seihin/xr/lifescience/products/product/pcr/archives/2006/09/kod\\_plus\\_kod\\_plus\\_ver2.html](http://www.toyobo.co.jp/seihin/xr/lifescience/products/product/pcr/archives/2006/09/kod_plus_kod_plus_ver2.html)

Life Technologies 社、Platinum™ Pfx DNA polymerase  
<http://tools.invitrogen.com/search/index.cfm?fuseaction=search.simplesearch&searchterm=dnase&navFilter=category:References&page=4>

Novagen 社、HiFi KOD DNA HiFi polymerase  
[http://www.merckbiosciences.com/html/NVG/KOD\\_Hifi2.htm](http://www.merckbiosciences.com/html/NVG/KOD_Hifi2.htm)

・ 超好熱菌由来たんぱく質に普遍的な現象「熱熟成」を発見した。耐熱性たんぱく質が正しい立体構造をとる成熟化のためには熱が重要であり、この変化は不可逆的な構造変化であることを明らかにした。また多数の KOD1 株由来たんぱく質を結晶化し立体構造を明らかにすることにより、たんぱく質に耐熱性をもたらす機構を明らかにした。

## 2.1.18. 新しい量子自由度・軌道の動的構造の解明（研究代表者：遠藤 康夫）

### 2.1.18.1. 研究課題のねらい

多様な物性を示す遷移金属酸化物のスピン、軌道、電荷、格子の協調もしくは競合の起源を探求するためには、性質の異なるプローブを駆使することによって複雑な現象を理解することが必要である。この目的を達成するためには、これまで実績のある中性子散乱による電子スピン自由度の観測に加えて、Spring8に軌道の動的構造を観るための放射光 X線非弾性散乱装置を建設し、軌道の揺らぎを直接観測する。この研究を実施する上で、強相関現象を示す物質を自ら探索し、その物質の動的構造解析研究に必須の単結晶を自ら供給することを重要な方針とした。

### 2.1.18.2. 研究期間での達成度

(1) 共鳴非弾性散乱装置を Spring8・BL11 ビームラインに設置し、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の共鳴 X線非弾性散乱による Mn 電子励起の新しい実験法を示した。

(2) Mn 酸化物で進めてきた共鳴散乱法を他の遷移金属酸化物、4f 電子化合物に拡張し、放射光 X線を使った軌道秩序状態の構造解析法を確立した。

(3) 軌道状態、電子励起による共鳴散乱理論の導出並びに実験で得られたスペクトルの解析を行い、モット絶縁体の電子状態の理論的なモデルの構築に低エネルギー電子励起の重要性を指摘した。

(4) 中性子、X線散乱実験による動的解析を行うために自ら物質探索と単結晶育成を行い、実験試料の自給体制を確立した。本プロジェクトが先導したこのような研究戦略は今や世界の主流になりつつある。

(5) 遷移金属磁性体の軌道と他の自由度との協調・競合関係の系統的探索と、中性子、放射光 X線散乱研究から、軌道状態の転移が新奇な伝導現象の原因となることを明らかにした。

(6) Cu 酸化物中の強い電子相関が反強磁性相互作用と超伝導状態との競合が高温超伝導の発現機構とするモデルを支持する動的磁気構造の変化を捕らえた。最近、注入した電荷量の特徴的な値 (Magic number of 1/8) の結晶で反強磁性スピンオーダーと超伝導の共存相の存在を中性子、放射光 X線散乱で確認され注目されている。

(7) 遷移金属酸化物の強相関効果の研究によって、従来のバンド電子の反強磁性あるいは絶縁体・金属の電子相転移の見直しが必要になる。広い範囲の反強磁性金属に共通した現象として強い電子相関効果が見られる。その中で、NiS<sub>2</sub>は単純なモットハバード転移ではなく、強相関と共に、fcc 結晶構造が導くスピンフラストレーション効果が複雑な結晶、伝導、磁気相転移現象を生む原因であることを明らかにした。

## 2.1.19. 超過冷却状態の実現と新機能材料創製 (研究代表者：戸叶 一正)

### 2.1.19.1. 研究課題のねらい

本研究の目的は、人為的に大きな過冷却状態を実現し、そこからの非平衡凝固によって通常では得られない新しい相や新機能を持った物質・材料を創製することである。大きな過冷却を得るには、坩堝壁に接触しない状態で浮遊させながら溶解・凝固を行い、不均一核生成を抑止する必要がある。本研究では先ず浮遊溶解によって大きな過冷却を効果的に得るための技術開発を行ない、さらに各種の機能材料を対象にして組織制御による機能特性の向上を行った。

### 2.1.19.2. 研究期間での達成度

(1) 世界でも例がない、帯電させた試料を電界中で浮遊させながら溶解する静電浮遊溶解技術を開発した。この技術の特徴はあらゆる材料に適用できること、攪拌の無い静かな浮

上のため大きな過冷却が実現できること、および熔融液体の正確な熱物性測定が可能であることである。レーザー加熱との併用により、静電浮遊溶解としては融点がこれまでで最も高い Mo (融点: 2622°C) の浮上溶解と過冷却実験に成功した。静電浮遊溶解では、多くの材料が凝固後真球状になる。固相変態のない Nb と Mo では、球状試料が単結晶であることを確認した。Nb の真球状単結晶の超伝導性を評価したところ、ほぼ理想的な第 2 種超伝導体の挙動を示したことから、欠陥の極めて少ない高品質の単結晶であることを確認した。

(2) Pb 添加した  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi2212) 高温超伝導体について、非平衡状態を利用した特性改善や機能発現を試みた。無容器凝固によって一旦非晶質化した Pb 添加の Bi2212 を結晶化させることで、Pb が効果的に Bi2212 結晶の中に取り込まれ、その結果、高温での不可逆磁場が向上して、Bi2212 の欠点である高温磁場中での特性が改善されることがわかった。

(3) 2 ゾーンの浮遊溶解帯域を持つ過冷却装置を開発して、非線形光学材料として有望視されている  $\text{Ba}(\text{B}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$  を対象に有効性を実証した。この物質の固体状態は高温相と低温相が存在し、通常の溶解・凝固によっては目的とする低温相のみの材料を作製することは困難であった。本研究の過冷却装置を用いると、液相を低温相の安定温度まで大きく過冷却させることができ、液相から直接低温相結晶を合成することが出来た。

(4) 単相化が困難視されていた包晶系材料で、過冷却液相からの包晶相の直接晶出について検討した。Nd123 系 ( $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ) 超伝導体については、大きな過冷却液体からの自発的な核生成・成長によって調和成長が起こり、ほぼ単相の化学量論組成に近い Nd123 超伝導相 ( $T_c=95.1\text{K}$ ) を生成させることに成功した。

(5) 同じく包晶系材料である  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) および  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  では、過冷却液体からの自発的な核生成・成長あるいは種付けのみでは包晶反応の抑制は困難であったが、過冷却状態から高速急冷 (スプラットクール) することによって、単相を直接調和成長させることに成功した。とくに YIG では体積率がほぼ 100% の凝固組織が得られた。

(6) 半導体材料の球状結晶の表面に集積回路を形成する開発が行われていることから、球状結晶の成長プロセスを検討した。浮遊過冷却液体から板状結晶をエピタキシャル成長さ

せる条件を維持することによって、極めて高品質な半導体球状単結晶を創製する指針を得た。

## 2.1.20. 局所高電界場における極限物理現象の可視化観測と制御(研究代表者:藤田 博之)

### 2.1.20.1.研究課題のねらい

本研究の目的は原子レベルで先鋭化されている一対の針状電極系の作る数 nm から数百 nm 級のナノ構造や空間に電圧を加え極高電界を生じさせ、その空間で、分子、原子、電子などがどう振る舞うかを解明することである。このための現象の観察には主として電子波位相差検出型電子顕微鏡で可視化するという手法を用いることとし、電子顕微鏡の試料室の中でその場観察できる装置をマイクロマシンの技術を用いて作ることとした。さらに第一原理に基づく計算方法を開発し、局所高電界場における新規の現象の予測と、実験結果の正しい解釈を可能にすることとした。

### 2.1.20.2.研究期間での達成度

(1) マイクロマシングループでは、シリコンチップの微細加工技術を拡張して、単結晶シリコンの結晶異方性エッチングと局部酸化法を組み合わせた新しいナノマシニング技術を開発した。これを用いて、超高分解能電子顕微鏡の試料室内に収まる数 mm 角のチップ中に、ナノ構造とその動きを nm の精度で自在に制御するアクチュエーター、外部への接続端子などを全て集積化したデバイスを世界に先駆けて製作した。

(2) 電子顕微鏡の資料室に収まる数 mm 角のチップの上に、2つの鋭い針が百 nm 程度のギャップを隔てて対向する構造のナノ冷陰極電子銃を作り、電界電子放出実験を電子顕微鏡で観察しながら行なった。シリコン針先に金を薄く付加したデバイスに電界を印加することにより、金の原子層がナノ粒子となって針状を移動する現象と、金のエレクトロマイグレーションによる電子銃針端の破壊と見られる現象を始めてリアルタイムで観測することに成功した。

(3) 複数のプローブを 100nm 以下の近傍に集め、各々のプローブはマイクロアクチュエーターで独立に駆動できるマルチナノプローブの製作に世界で初めて成功した。二本のプローブが直角に向き合い、その間隔を nm 単位で制御できるデバイスを作り電子顕微鏡中で良好な動作を確認した。また、互いに向き合ったナノ探針も製作し、そのギャップ間にナ

ノ物体を捕獲して操作したり、評価したりするデバイスを製作した。特記すべきこととして、水中に溶けた DNA 分子をナノ探針に加えた交流電界で捕獲し大気中に取り出した実験は他に類例が無い。

(4) 真空トンネル現象観測用のマイクロ STM デバイスについては、先端曲率が 5~10nm 程度までに針先を先鋭化し、またアクチュエーターのバネ剛性を数 100N/m と強化することによって、試料表面との間に働く原子間力に打ち勝って安定な動作を確保しトンネル電流を安定に制御するデバイスを実現した。

(5) 可視化グループで製作した超高真空位相検出型透過電子顕微鏡は単原子レベルの分解能をもっているだけでなく、マイクロマシン試料の構造・動作を観察するために、試料に電圧を与え、電流を読み出すことのできる 9 接点を有する特殊な試料ホルダや、位相シフト干渉法を可能にするために、電子線軸の周りに回転可能でかつ電子線軸に直交する方向に 0.1 $\mu$ m の微動が可能な電子線干渉計を備えている。当グループのオリジナルな装置である。

(6) 電子干渉計測法の精度向上や画像処理法などの原理実験用として用いていたレーザ干渉光学系は、サブ $\mu$ m 領域の微小な屈折率分布を高精度に可視化定量計測出来る顕微干涉顕微鏡へと応用され製品化された。光ファイバーや光導波路など光デバイス分野、生体物質の研究者から注目されている。

(7) 理論解析グループでは、第一原理に基づく「密度汎関数法」を用いて、電極内と表面間の電子電流を計算する「半無限電極法」と、電流が無視できる系を計算する「空間分割法」という、2つの方法を開発した。

## 2.1.21. 強磁場における物質の挙動と新素材の創製 (研究代表者：本河 光博)

### 2.1.21.1. 研究課題のねらい

本研究の目的は、東北大学金属材料研究所附属の強磁場超伝導材料研究センターに設置されている 30T ハイブリッド磁石と無冷媒型超伝導磁石を用いて、磁気浮上効果および磁場配向効果によって、強磁場中での従来にない新規な物質の合成、結晶成長、反応を行

うことである。磁気浮上効果は原子分子一つ一つに力が掛かるという点から、宇宙で実現される無重力状態に非常に近い状態を低コストで実現できる。しかし、純粹の無重力状態と異なって、多くの分子に見られるように反磁性帯磁率に異方性があると、配向効果が伴う。従って、宇宙の無重力とはひと味違う特殊環境が得られ、容器なしの結晶成長や坩堝なしの熔融技術が開発されれば工学的な意義も大きい。

#### 2.1.21.2.研究期間での達成度

(1) この研究に必要なマグネットの開発を行った。高強度 Nb<sub>3</sub>Sn ワイヤを開発し超電導磁石が半分以下の体積と重量とすることに成功した。また、ヘリウムフリー(無冷媒型)超伝導磁石の開発は本プロジェクトが始まる前から行われていたが、本研究のハイブリッド磁石の外側に用いられたが、この実績は世界で初めてのものである。

(2) 結晶育成などによる新物質合成方法を開拓し、特に高純度でかつ理想的な形状や表面を持つ高融点材料を作製するために、宇宙環境の代替として磁気浮上状態での物質の溶解・冷却を行う技術を開発した。磁気浮上した水を容器なしで熔融凝固することに成功した。また、容器を用いても容器の壁と非接触の状態では結晶を成長させることが可能になり、ひずみのない良質の単結晶成長技術への応用が可能になった。

(3) 磁気浮上という擬似的微小重力環境での新規ガラス材料の創製を目指し、いくつかのガラスについて浮遊溶解実験を行い、真球からのズレが約 0.7%の球状ガラスの作製に成功した。さらに Na<sub>2</sub>O·2TeO<sub>2</sub> ガラスを用いて蒸発・凝縮によるガラス微粒子の創成を行った。強力レーザーを数秒間照射すると、ゼロ磁場の時はガラス微粒子は熱対流によって情報に流れるが、磁気力 0.8G(中心磁場 23T)が作用する場合、ガラスの微粒子雲は熱対流が抑制されてほぼ同心球状に拡がり、さらに通常の蒸発・凝縮過程では不可能であった原料組成とほぼ同じ組成比の Na イオンを含むガラス微粒子が形成されることを見いだした。Ce<sup>3+</sup>を含有する AlF<sub>3</sub>系ガラス微粒子形成を強磁場中で行ったところ、原料のガラス成分をすべて含むサブミクロンサイズのガラス微粒子が形成されていることがわかった。これは微少重力の方法にない特徴である。

(4) 高温超伝導体の特性改善として、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(Y123)バルク材料を強磁場中シード法により作製した結果、結晶粒に含まれる常伝導相 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>x</sub>(Y211)の粒径や密度が、磁場の

影響を受けることがわかり、臨界電流密度は単結晶並みに向上した。磁場中化学気相法により作製された Y123 テープ材では、大幅な臨界電流低下をもたらす結晶粒間角度のずれが改善された。磁場による組織制御と配向性制御を利用した高性能な Y123 線材合成プロセスの開発に見通しが得られた。

(5)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212) の線材全体に流れる臨界電流  $I_c$  を上げるために超伝導コア層を厚くすると結晶配向性が乱れて臨界電流密度  $J_c$  が著しく低下する。しかし磁場を用いるとコア層が厚くなっても一様に結晶が配向し  $J_c$  の向上をもたらした。Bi2212 バルク試料に関し、磁場を印加すると 3 T でかなり結晶配向が進み、9 T 以上では均一な高配向化が得られた。一方、 $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$  (Bi2223) 結晶の磁場配向育成は Bi2212 のように直接行うことが出来ないため、Bi(Pb)2212 を磁場中で部分熔融・徐冷凝固法によって結晶配向育成させ、その後無磁場中で従来の Bi2223 相生成熟処理法を行い、Bi2212 の配向をそのまま維持した形で Bi2223 バルク材を育成することに成功した。

(6) 次世代エレクトロニクス材料として応用が期待されるポリピロールの磁気電解重合を行った。得られた重合膜は 50nm 程度のポリマー粒子が緻密に凝集しており、磁場による膜の組織制御が膜の特性制御につながることを初めて明確に示した。また重合膜を電極にすると 5T 膜では水素イオンの還元が極めて起こりにくいことを見出した。磁気電解重合膜を電極に用いることにより、新しい化学反応制御の方法を開発できる見通しがついた。

(7) 物理的蒸着法による Fe-O 系薄膜作製では、次世代のスピンエレクトロニクス材料の一つとして重要視されているマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の薄膜が磁場中で容易に得られた。Fe-N 系では、 $\alpha'$ -FeN 相が大きな飽和磁化を有するため、磁気ヘッド材料として注目されている。 $\alpha'$ -FeN の生成は非平衡相であるために従来困難であったが、磁場中では  $\alpha'$ -FeN 相が得られることがわかった。

## 2.2. 統計資料に見た科学技術へのインパクト

### 2.2.1. 発表論文

本研究領域における研究課題毎の発表論文について、発表論文数、各論文の他論文による引用状況を調査した。結果を CREST 研究期間中、CREST 研究期間終了後に分類して表 6 に示す。

表 6 研究課題毎の発表論文<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>研究期間中については研究終了報告書に記載されていた全論文（研究代表者以外の論文を含む）について調査したが、研究期間終了後については研究代表者が著者となっている論文のみについて調査した。

No.	代表研究者	原著論文											
		研究期間の論文						期間終了後の研究代表者の論文					
		論文数	被引用 件数/ 年の 平均	平均被 引用件 数	最高被 引用件 数	被引用 件数 ≥100 の論文 数	50≤被 引用件 数<100 の論文 数	論文数	被引用 件数/ 年の 平均	平均被 引用件 数	最高被 引用件 数	被引用 件数 ≥100 の論文 数	50≤被 引用件 数<100 の論文 数
7-1	青木 勝敏	73	2.82	26.8	449	2	4	21	1.53	8.9	38	0	0
7-2	安彦 兼次	79	0.50	4.4	24	0	0	14	0.19	1.4	6	0	0
7-3	門脇 和男	201	3.43	32.8	854	11	21	104	1.27	6.1	88	0	2
7-4	北澤 宏一	203	1.75	16.4	184	4	7	20	1.52	9.2	54	0	1
7-5	近藤 建一	78	0.99	8.6	45	0	0	49	0.72	3.3	19	0	0
7-6	高野 幹夫	238	3.85	32.1	2141	9	19	74	2.07	7.5	73	0	3
7-7	常深 博	88	1.68	15.5	103	1	6	55	1.65	4.8	57	0	1
7-8	森 敏	66	2.53	23.5	132	2	5	46	1.70	7.5	49	0	0
8-1	石黒 武彦	206	3.29	27.7	390	12	19	23	0.77	4.4	30	0	0
8-2	遠藤 将一	219	1.20	10.2	101	1	5	35	0.47	2.4	16	0	0
8-3	蔡 安邦	90	2.16	18.7	117	1	9	94	1.03	5.0	39	0	0
8-4	佐藤 正俊	167	1.26	10.2	66	0	2	66	2.73	6.8	56	0	1
8-5	隅山 兼治	244	1.43	13.2	170	3	8	42	0.76	3.4	21	0	0
8-6	山下 努	146	1.24	10.1	259	1	3	44	0.87	5.3	56	0	1
9-1	赤石 實	21	2.02	15.8	42	0	0	9	0.81	4.0	10	0	0
9-2	安宅 光雄	46	1.44	10.9	46	0	0	17	0.61	2.4	11	0	0
9-3	今中 忠行	94	1.69	13.0	65	0	2	54	1.17	3.9	45	0	0
9-4	遠藤 康夫	182	3.14	26.0	480	8	11	49	2.16	12.6	104	2	1
9-5	戸叶 一正	99	1.44	10.3	178	1	0	85	1.31	5.6	52	0	1
9-6	藤田 博之	77	1.36	10.2	56	0	2	52	1.38	5.1	42	0	0
9-7	本河 光博	100	0.91	7.3	31	0	0	85	0.75	3.4	25	0	0

### 2.2.1.1. 発表論文数

#### (1) 課題研究期間中における発表論文数

CREST 研究期間中における発表論文としては、研究終了報告書に掲載された論文を取り上げた。全発表論文数は 2,717 件、1 研究課題当りの平均は 129.4 件（図中赤線）であり、研究期間を 5 年間とすると、1 年当り 1 研究課題当りの平均では 25.9 件となる。論文数を研究の生産性を示す指標と見れば、十分な値と考えられる。研究課題毎の発表論文数を図 1 に示す。発表論文数が最も多かったのは隅山研究代表者の研究課題の 244 件であり、200 件以上の多くの論文を発表した研究課題は全 21 課題中、隅山、高野、遠藤(将)、石黒、北澤、門脇研究代表者の 6 課題に上っている。最も少なかったのは赤石研究代表者の課題の 21 件であった。

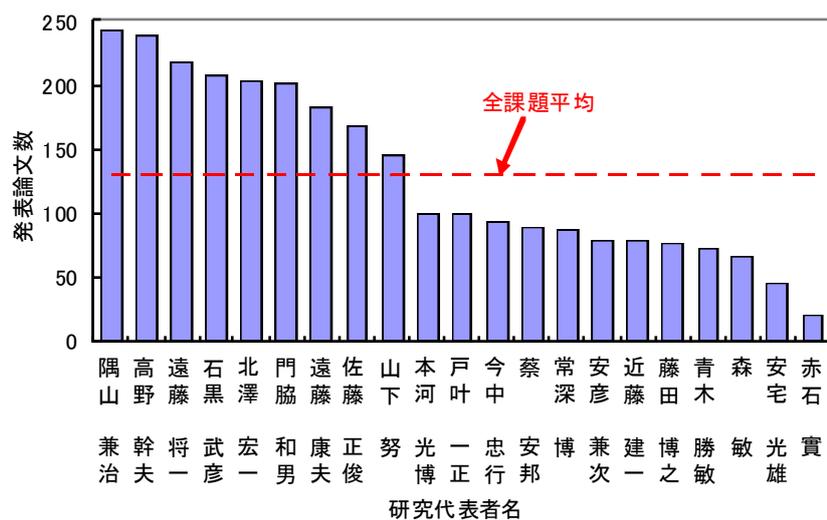


図 1 CREST 期間中における研究課題毎の発表論文数

発表論文数を 25 件毎に区切って度数分布を見た。結果を図 2 に示す。発表論文数 75～99 件が 7 課題と最も多く、200～224 件が 4 課題とそれに次いでおり、全体として 2 モードの分布を示している。

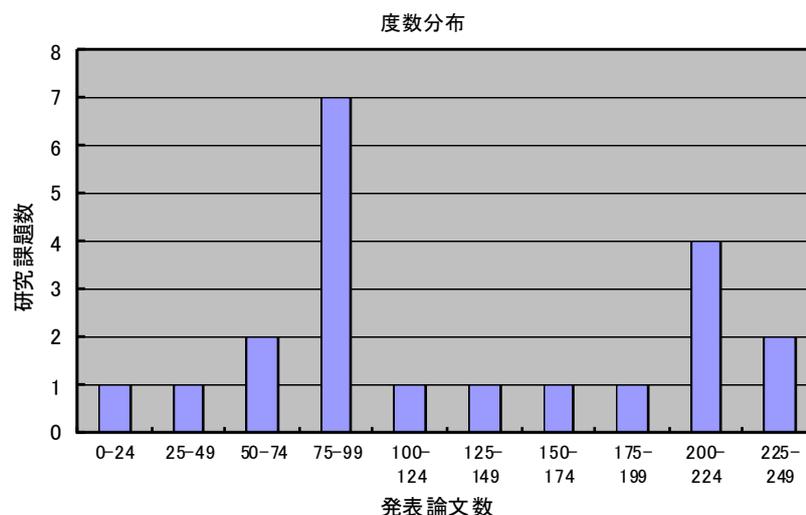


図 2 CREST 期間中における研究課題毎の発表論文数(度数分布)

## (2) 課題研究期間終了後の発表論文数

CREST 研究期間終了後の論文としては、研究代表者が著者に含まれているものの内から、CREST 研究期間中の研究課題に関連のあるキーワードを含むものを抽出した。検索条件（検索日、検索式）は巻末の付録資料（付表 1）に示した。対象期間は研究期間終了後から検索を行った 2007 年 10 月初旬までであるが、検索に当たっては CREST 研究最終年も含めて検索を実行し、研究終了報告書に掲載されている CREST 研究期間中に属する発表論文を個別に削除した。

CREST 研究期間終了後における全発表論文数は 1,038 件、1 研究課題当りの平均は 49.4 件である。対象が研究代表者を著者として含む論文であること、対象期間が研究課題の採択年度によって異なることなど、CREST 研究期間中の結果と単純に比較するには難しい面もあるが、CREST 研究課題に関連すると考えられる発表論文数は減少していると考えられる。研究課題毎の発表論文数を図 3 に示す。

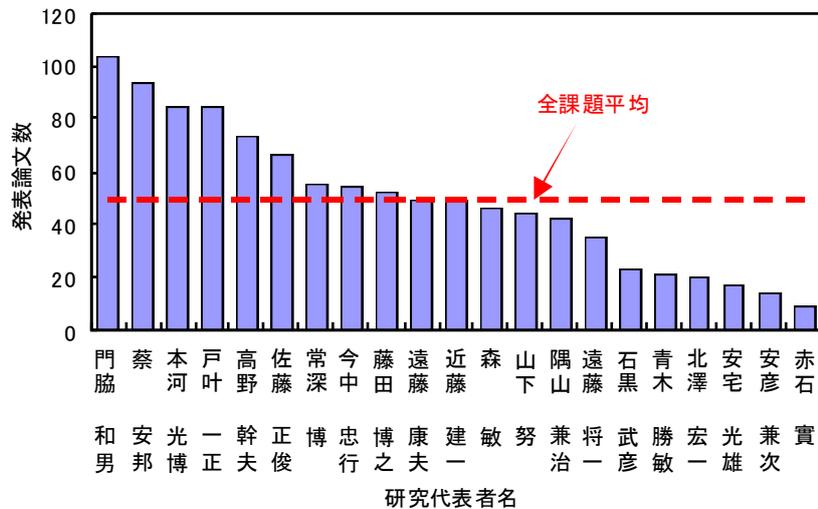


図 3 CREST 期間終了後における研究課題毎の発表論文数

発表論文数が最も多かったのは門脇研究代表者の 104 件であり、100 件を越えたのはこの研究課題のみであった。最も論文数が少なかったのは CREST 研究期間中と同様、赤石研究代表者であり 9 件であった。

発表論文数を CREST 期間中の図 2 と同様の区切りで度数分布を見た。結果を図 4 に示す。発表論文数 0~24 件および 25~49 件が各々 6 件と最も多くなっており、CREST 研究期間中と比較すると明らかに論文数は少なくなっている。

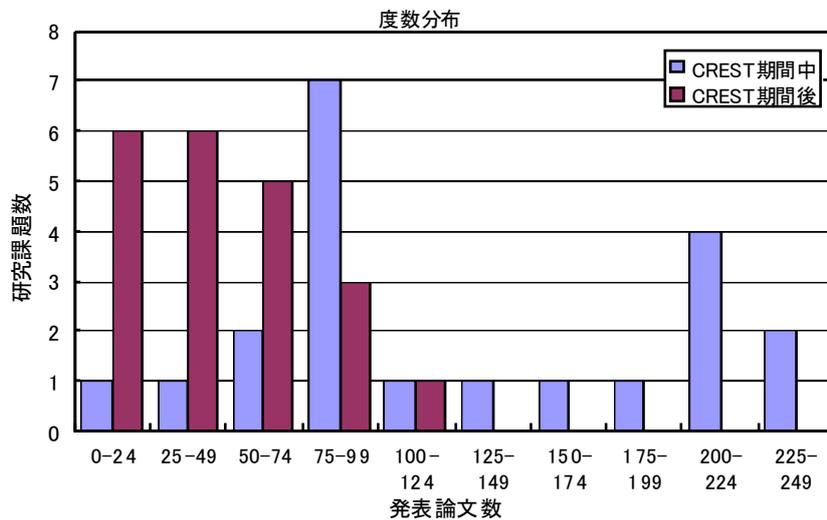


図 4 CREST 期間終了後における研究課題毎の発表論文数(度数分布)

CREST 研究期間中および CREST 研究期間終了後の発表論文を、個々の論文の発表年で集計した結果を図 5 に示す。CREST 研究開始とともに発表論文数は増加し、2000 年に最高値を示している。2000 年は第 1 期（1995 年）採択課題の終了年に相当し、翌 2001 年からは発表論文数が減少している。2003 年にも若干数の論文が発表されているのは実際の研究と論文発表とのタイムラグを示していると考えられる。CREST 研究期間終了後の関連論文数を見ると、2003 年に最高値を示した後徐々に減少している。CREST 研究課題に関連する研究が次第に収束して来ていることを示すと考えられる。

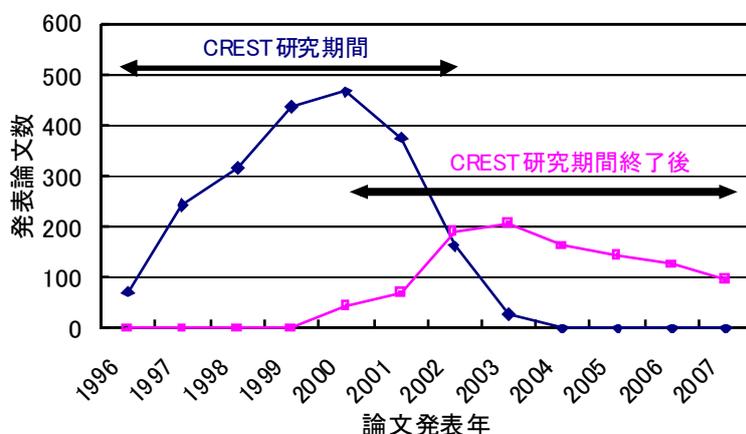


図 5 論文発表年毎の全研究課題の発表論文数

次に、研究課題毎の発表論文数を、CREST 研究期間中を横軸(x 軸)に、CREST 研究期間終了後を縦軸(y 軸)にプロットした。結果を図 6 に示す。CREST 期間中よりも CREST 期間終了後の発表論文数が増えている(図中  $y = x$  の直線よりも上にプロットされている)のは、蔡研究代表者 (No.8-3) のみである。論文発表の点から見ると、蔡研究代表者は CREST 終了後も引き続き関連の研究を活発に行っていると考えられる。また、全研究課題の CREST 期間中および CREST 期間終了後の平均発表論文数で、グラフ全体を 4 つの領域に分割した(図中の赤線)。図中右上の領域は CREST 期間中および CREST 期間終了後の何れでも平均値以上の論文を発表している領域であり、門脇、高野、佐藤および遠藤(康)研究代表者がこの範囲に入っている。

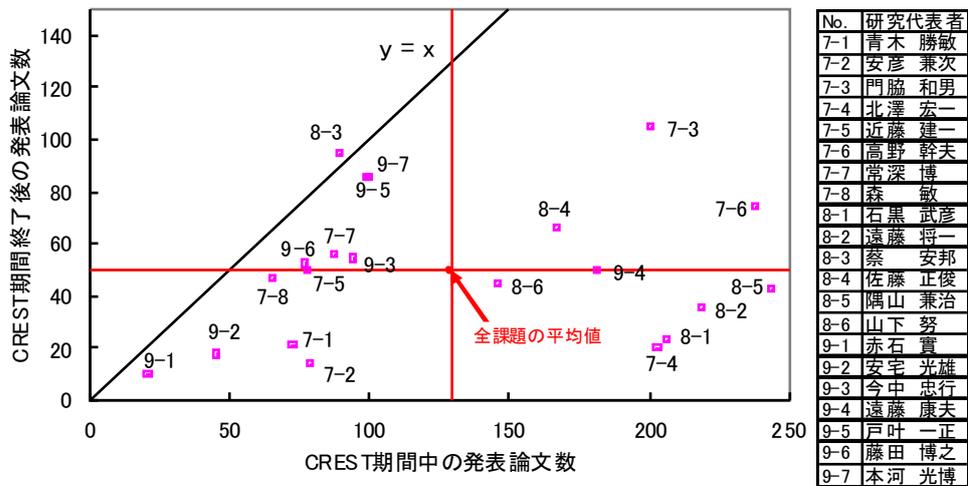


図 6 研究課題毎の発表論文数

### 2.2.1.2.論文の被引用状況

#### (1) 課題研究期間中における論文の被引用状況

##### A. 平均被引用件数

評価項目として発表論文の被引用状況を取り上げたのは、ある研究成果に基づく論文内容が、後続の他の論文に引用される状況を調査することで、元になる論文内容が及ぼす学術的な波及効果や、注目度を測る指標の一つとなると考えられるためである。CREST 研究期間中の全発表論文について被引用件数を調査し、研究課題毎に平均値を求めた。結果を図 7 に示す。図中、赤破線で示したのは、全研究課題の平均被引用件数(16.4 件)である。なお被引用検索において、論文掲載雑誌がデータベースに登録されていないこと等により被引用状況が不明であったものは、統計処理から除外している。

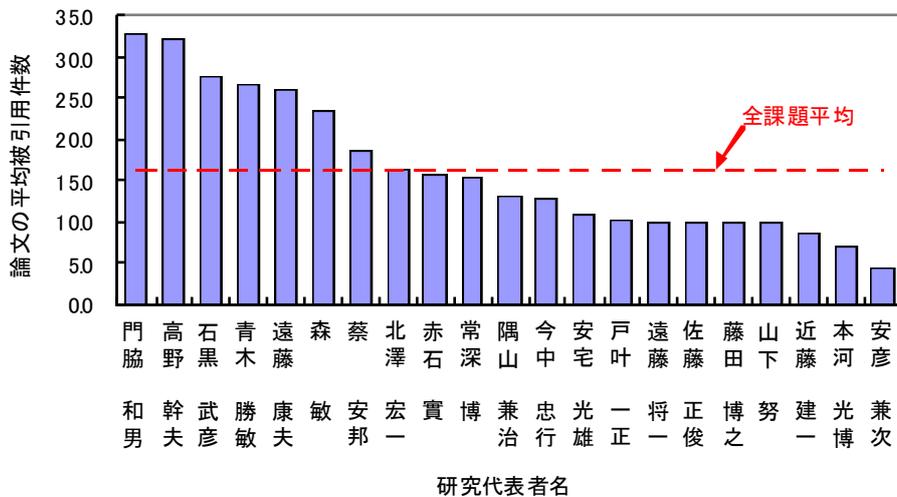


図 7 CREST 研究期間中における研究課題毎の平均被引用件数

平均被引用件数が最も多かったのは門脇研究代表者の 32.8 件であり、以下、高野研究代表者が 32.1 件、石黒研究代表者が 27.7 件、青木研究代表者が 26.8 件、遠藤(康)研究代表者が 26.0 件の順となっている。

これらのうちトップ 3 の研究課題は発表論文数も 200 件を越えており (図 1)、200 件以上の論文の平均被引用件数がこのように高い数値を示していることは、注目に値すると考えられる。また門脇、高野、遠藤(康)の 3 課題は、CREST 研究期間中および CREST 研究終了後の各々の論文発表数が領域全体の平均値を超えている (図 6) ことも指摘される。

### B. 1 年当りの被引用件数

論文の被引用件数は発表年次が古いほど高い値を示す傾向があると考えられる。この影響を除くために、各論文の被引用件数を発表年からの経過年数で除した、1 年当たりの被引用件数と呼ぶべき数値を求め、さらに研究課題毎にそれらの平均値を求めた。結果を図 8 に示す。図中の赤破線は、図 7 と同様全研究課題についての平均値(1.91 件)である。(被引用件数/年) の平均値で見た場合に、図 7 と比較して順位が変動しているのは、上位では高野研究代表者と門脇研究代表者、遠藤(康)研究代表者と青木研究代表者が入れ替わっている程度であるが、それ以下では隅山研究代表者、遠藤(将)研究代表者の順位が比較的大幅に変動している。隅山、遠藤(将)研究代表者が、他の研究代表者と比較して、研究の早期に引用件数の多い論文を発表したことを反映していると考えられる。

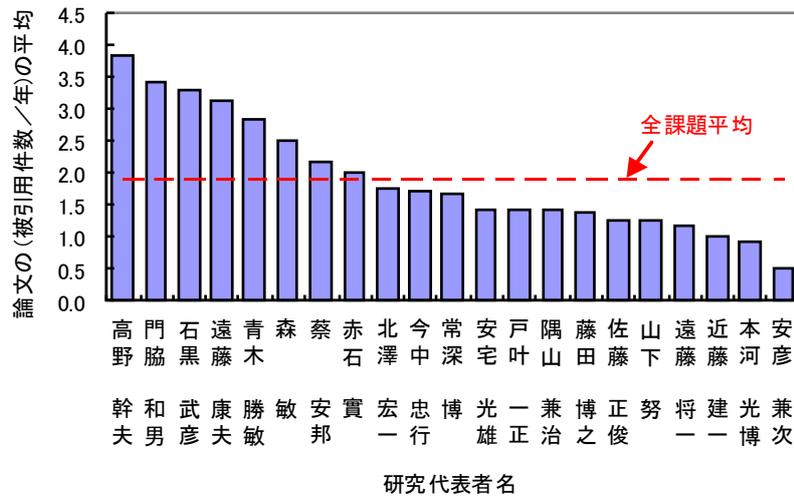


図 8 CREST 研究期間中における研究課題毎の (被引用件数/年) の平均値

### C. 最高被引用件数

CREST 研究期間中の発表論文で、被引用件数が最も高かった論文を研究課題毎に抽出し、その被引用件数をプロットした。結果を図 9 に示す。図中の赤破線は、各研究課題の最高被引用件数の平均値(282.5 件)である。高野研究代表者の 2141 件がずば抜けて高い引用を受けているが、その他の研究課題でも 854 件(門脇研究代表者)、480 件(遠藤(康)研究代表者)、449 件(青木研究代表者)、390 件(石黒研究代表者)、259 件(山下研究代表者)など、被引用件数の高い、即ち学術的な波及効果や、注目度が高いと考えられる論文が生産されている。

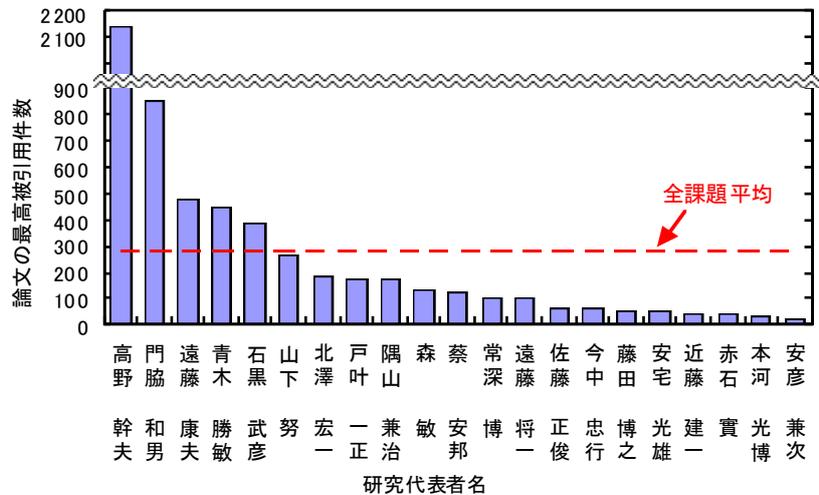


図 9 CREST 期間中の研究課題毎の最高被引用件数

(2) 課題研究期間終了後の論文の被引用状況

A. 平均被引用件数

CREST 研究期間終了後の研究代表者を著者として含む論文中、CREST 研究期間中の研究課題に関連があると考えられる論文について被引用件数を調査した。研究課題毎に平均値を求めた結果を図 10 に示す。図中、赤破線で示したのは、全研究課題の平均被引用件数(5.39 件)である。遠藤(康)研究代表者の平均被引用件数が 12.6 件と最も高い。10 件を超えているのはこの課題のみである。その他で平均被引用件数が高いのは、北澤研究代表者(9.2 件)、青木研究代表者(8.9 件)、森研究代表者(7.5 件)、高野研究代表者(7.5 件)、佐藤研究代表者(6.8 件)、門脇研究代表者(6.1 件)、戸叶研究代表者(5.6 件)である。

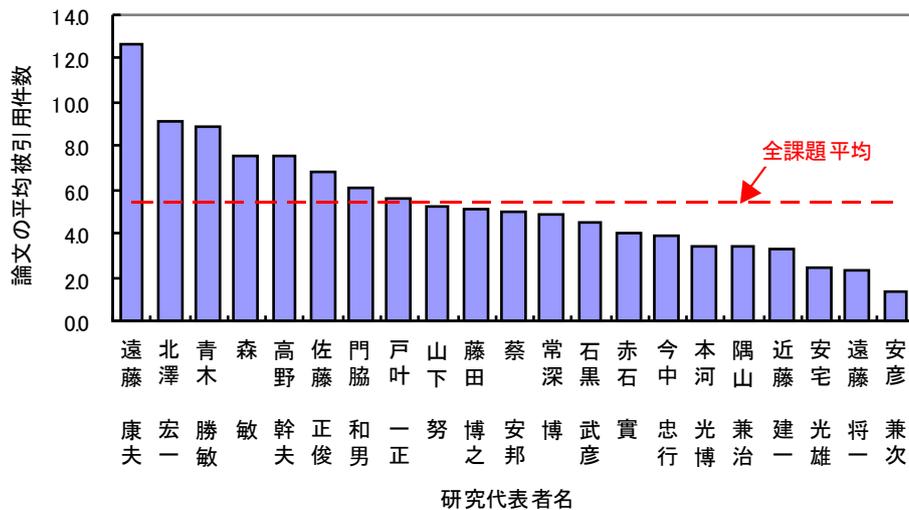


図 10 CREST 期間後の研究課題毎の平均被引用件数

研究課題毎の平均被引用件数を、図 6 と同様 CREST 研究期間中を横軸(x 軸)に、CREST 研究期間終了後を縦軸(y 軸)にプロットした。結果を図 11 に示す。CREST 研究期間終了後の平均被引用件数が CREST 研究期間中の平均被引用件数を超えている (図中  $y = x$  の直線よりも上にプロットされている) 課題は無い。論文発表からの経過年数が少ないことを反映している可能性もある。また、全研究課題の CREST 期間中および CREST 期間終了後の平均被引用件数で、グラフ全体を 4 つの領域に分割した (図中の赤線)。図中右上の領域は CREST 期間中および CREST 期間終了後の何れでも平均値以上の被引用件数を示している領域であり、青木、門脇、高野、森、遠藤(康)および北澤研究代表者の 6 課題がこの条件を満足した。

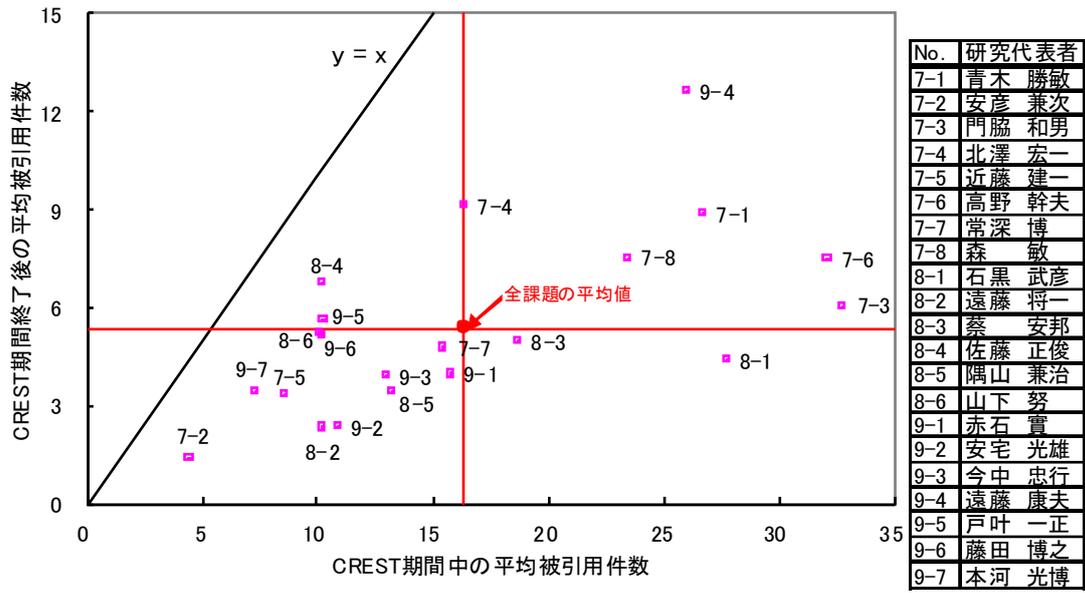


図 11 研究課題毎の平均被引用件数

本研究領域の研究課題は、物理、化学、生物等多岐の分野にわたっており、また図 8 で取り扱ったごとく論文発表からの経過年数の影響も考えられるため、単純に被引用件数を比較することには問題があると考えられる。研究分野・文献のタイプ・出版年などが引用統計に与える要因に関して標準化を図るために、各論文の Crown 指標<sup>1</sup>を求め、課題ごと

<sup>1</sup>—論文あたりの被引用回数を、その論文の同分野（同タイプ、同発表年）における一論文あたりの引用回数の平均で割った値として定義される。従って、Crown指標=1は、当該論文が同分野の平均被引用件

にその平均値を算出した。この指標は、研究グループ、研究機関の活動評価の指標としてオランダで考案されたものであり、研究グループの評価に有効と言われている。各研究課題の発表論文について CREST 期間中および CREST 期間終了後の平均 Crown 指標をプロットした結果を図 12 に示す。図中 2 本の黒色一点鎖線は CREST 期間中および CREST 期間終了後の発表論文における Crown 指標=1.0 の線である。従って、2 本の黒色一点鎖線で区切られた左下の領域に属する安彦、近藤、遠藤(将)、山下、安宅、今中、本河研究代表者の発表論文は、CREST 期間中および CREST 期間終了後の両方で、同一の研究分野・文献のタイプ・出版年の論文の平均値を下回っていることになる。一方 2 本の赤線は、各研究課題における CREST 期間中および CREST 期間終了後の発表論文の平均 Crown 指標を全研究課題について平均したもの（各々 1.45 および 1.28）を交点とする水平線および垂直線であり、右上の領域は CREST 期間中および CREST 期間終了後を通じて本研究領域の平均値を上回る Crown 指標の領域である。この領域に属するのは青木、高野、森、蔡、および遠藤(康)研究代表者の研究課題である。図 11 と比較すると、図 11 では右下に分布していた蔡研究代表者 (Materials Science 分野) が本領域に移動しており、逆に図 11 では右上の領域に分布していた門脇研究代表者 (Physics 分野) が本図では右下の領域に移動しているなど、比較的大きな変化が見られる。

---

数と同じ引用を受けていることを示す。同分野（同タイプ、同発表年）の平均被引用件数としては、Thomson Scientific 社が 2008 年 1 月に発表した Essential Science Indicators (ESI) の値を用いた。

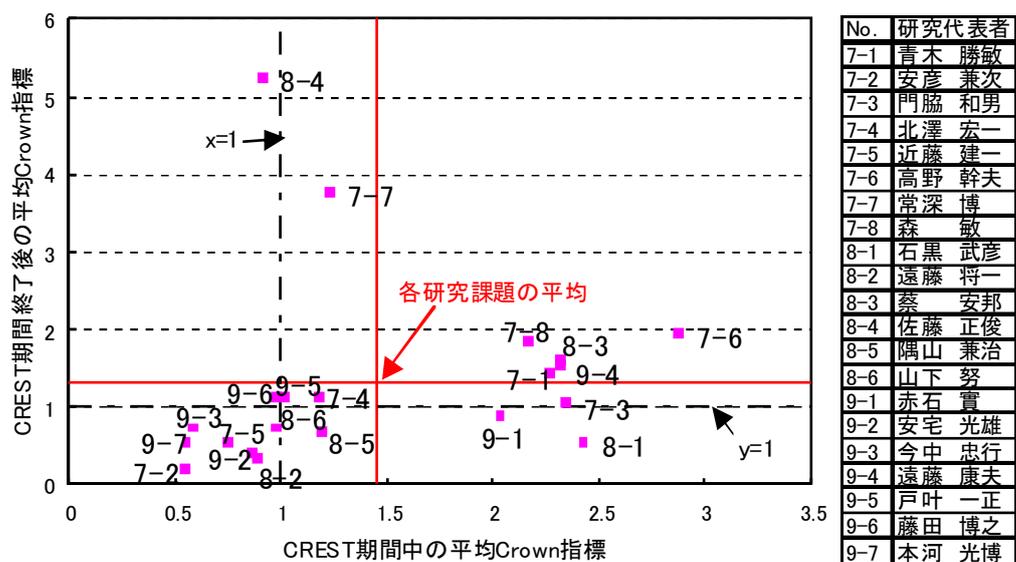


図 12 CREST 期間中および CREST 期間終了後における各研究課題の発表論文に関する平均の Crown 指標

### B. 1年当りの被引用件数

研究期間終了後についても (1) B.と同様に、研究課題毎に (被引用件数/年) の平均値を求めた。結果を図 13 に示す。図中、赤線は全研究課題の平均値 (1.22 件/年) である。1年当たりの被引用件数の平均値が最も高いのは佐藤研究代表者 (2.73 件/年) であり、次いで遠藤(康)研究代表者 (2.16 件)、高野研究代表者 (2.07 件)、森研究代表者 (1.70 件)、常深研究代表者 (1.65 件) となっている。図 10 と比較すると、佐藤、常深研究代表者の順位が大幅に上がっており、反対に北澤、青木、門脇、山下研究代表者の順位が下がっている。この差異は論文発表年の影響を表わしていると考えられる。

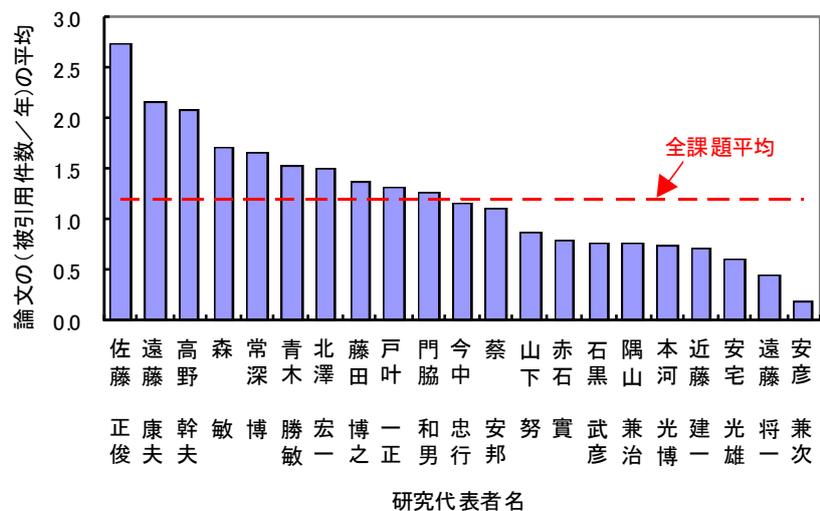


図 13 CREST 期間後の課題ごとの (被引用件数/年) の平均

研究課題毎の (被引用件数/年) の平均値について、CREST 研究期間中、CREST 研究期間終了後を比較して図 14 に示した。CREST 期間中と比較して CREST 研究期間終了後の (被引用件数/年) が大きい (図中  $y=x$  のラインより上に分布する) のは、佐藤、藤田研究代表者の 2 課題である。また CREST 研究期間中、CREST 研究期間終了後とも全課題の平均値を上回っているのは、青木、門脇、高野、森、遠藤(康)研究代表者の課題である。蔡研究代表者は右下の領域に属しているが、図 12 と比較して考えると、Materials Science 分野の被引用件数が相対的に小さいことを反映していると考えられる。

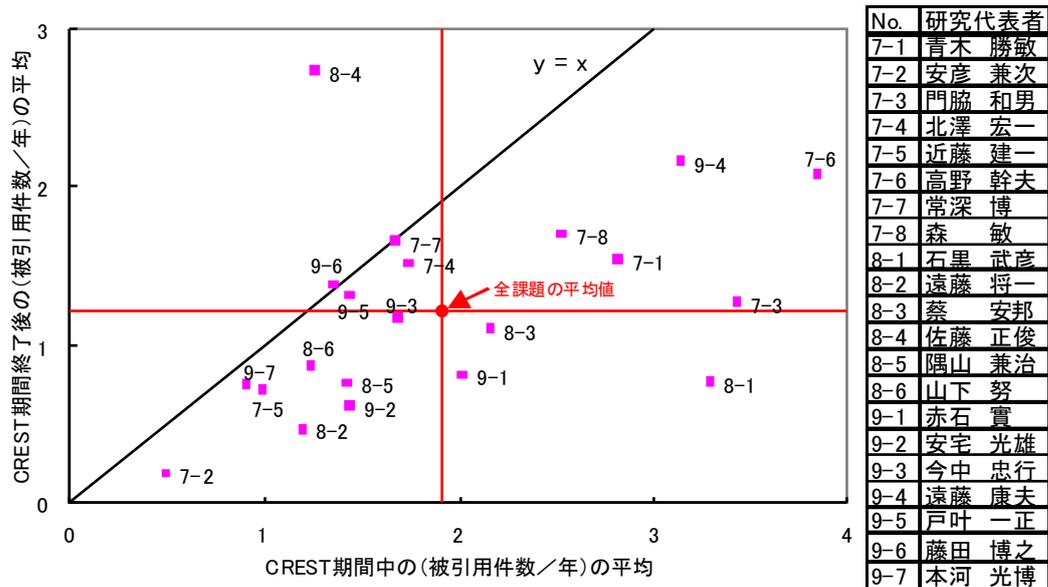


図 14 研究課題毎の CREST 期間中および CREST 期間終了後における発表論文の (被引用件数/年)の平均

### C. 最高被引用件数

CREST 研究期間終了後の関連論文で最も被引用件数が高かったのは、遠藤(康)研究代表者の 104 件である (図 15)。研究課題ごとの最大被引用件数でそれに次いでいるのは、門脇研究代表者の 88 件、高野研究代表者の 73 件である。以下、全研究課題の平均値 (42.4 件) を超えているのは、常深、佐藤、山下、北澤、戸叶、森、今中研究代表者の課題となっている。

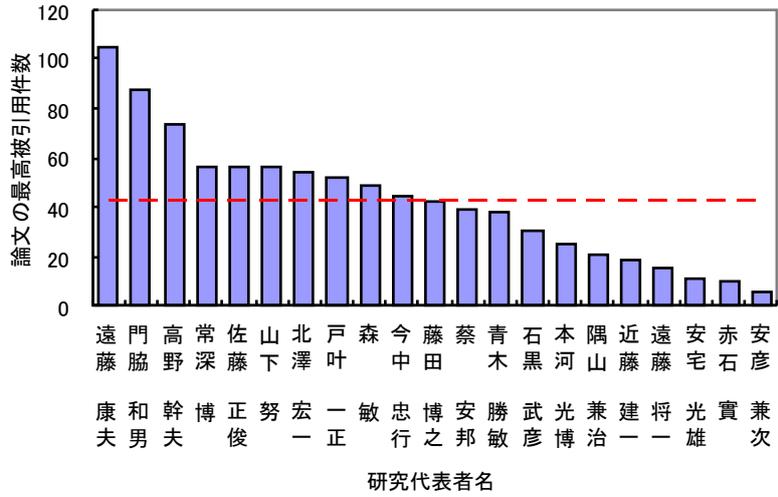


図 15 CREST 期間終了後の課題ごとの最高被引用件数

CREST 研究期間中の最高被引用件数に対して CREST 研究期間終了後の最高被引用件数をプロットした結果を図 16 に示す。CREST 研究期間中、CREST 研究期間終了後とも全研究課題の平均値を上回っているのは、遠藤(康)、門脇、高野研究代表者の 3 課題である。

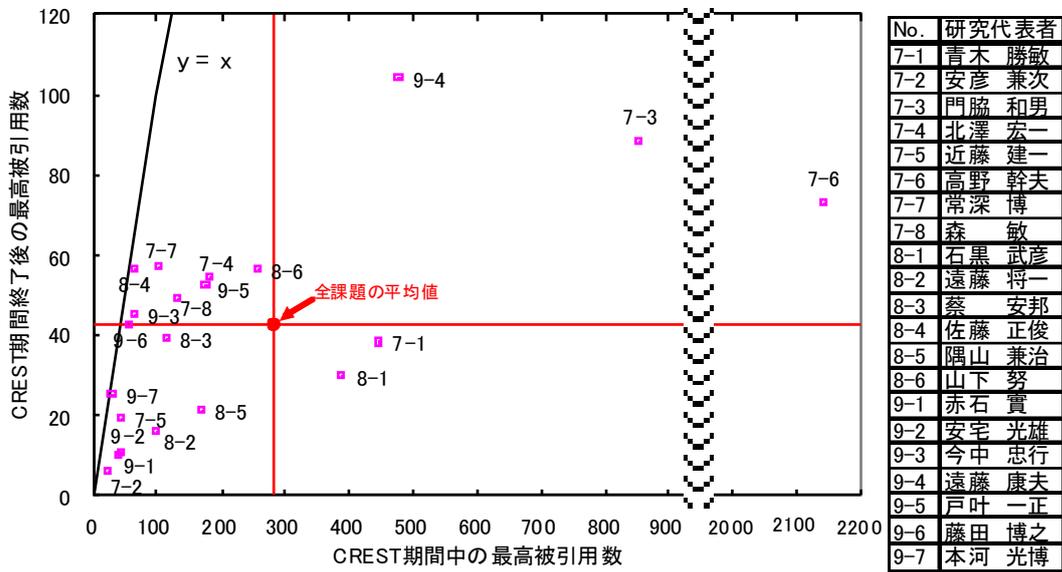


図 16 研究課題毎の CREST 研究期間中および CREST 研究期間終了後における最高被引用件数

### 2.2.1.3.論文発表数と被引用状況

#### (1) CREST 研究期間中

研究課題毎に、研究の生産性の尺度としての論文発表数と、学術的な波及効果や注目度の尺度としての被引用状況との相関関係を調べた。横軸に CREST 研究期間中の発表論文数を、縦軸に被引用状況の尺度として、同じく CREST 研究期間中の各研究課題の発表論文の平均 Crown 指標をプロットした結果を図 17 に示す。図中 2 本の赤線は全課題の平均発表論文数および平均 Crown 指標を交点とする直交線である。また Crown 指標=1 のラインを黒色一点鎖線で示した。

全体は赤色の直交線で 4 つの領域に分類される。夫々の領域に分類されるのは、

- A. 発表論文数、平均 Crown 指標ともに領域の平均を上回っている研究課題  
高野研究代表者、石黒研究代表者、門脇研究代表者、遠藤(康)研究代表者
- B. 発表論文数は領域平均以上であるが、平均 Crown 指標は領域平均以下である研究課題
  - ① Crown 指標が 1.0 以上である研究課題  
隅山研究代表者、北澤研究代表者
  - ② Crown 指標が 1.0 未満である研究課題  
遠藤(将)研究代表者、佐藤研究代表者、山下研究代表者
- C. 発表論文数は領域平均以下であるが、平均 Crown 指標は領域平均以上である研究課題  
蔡研究代表者、青木研究代表者、森研究代表者、赤石研究代表者
- D. 発表論文数、平均 Crown 指標ともに領域の平均を下回っている研究課題
  - ① Crown 指標が 1.0 以上である研究課題  
常深研究代表者、戸叶研究代表者
  - ② Crown 指標が 1.0 未満である研究課題  
藤田研究代表者、本河研究代表者、今中研究代表者、近藤研究代表者、安宅研究代表者、安彦研究代表者

となっている。

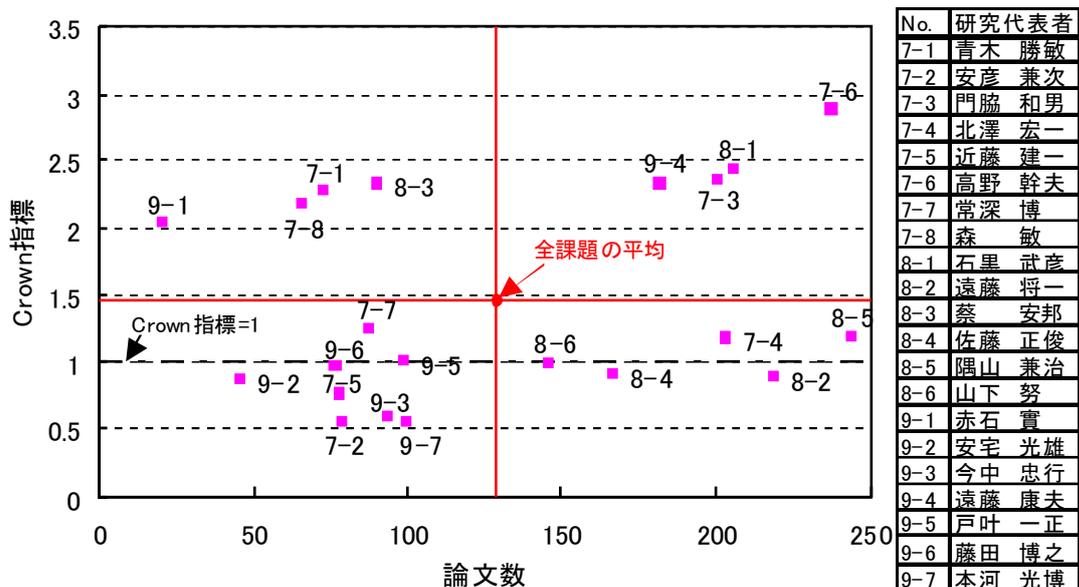


図 17CREST 研究期間中の論文発表数と課題毎の平均 Crown 指標

## (2) CREST 研究期間終了後

CREST 研究期間終了後についても同様に、研究課題毎の発表論文数と平均 Crown 指標との相関関係を調べた。結果を図 18 に示す。図中の赤線および黒色一点鎖線は図 17 と同様である。

結果を 2.2.1.3. (1) と同様に分類すると、

- A. 発表論文数、平均 Crown 指標ともに領域の平均を上回っている研究課題  
高野研究代表者、常深研究代表者、蔡研究代表者、佐藤研究代表者
- B. 発表論文数は領域平均以上であるが、平均 Crown 指標は領域平均以下である研究課題
  - ① Crown 指標が 1.0 以上である研究課題  
門脇研究代表者、戸叶研究代表者、藤田研究代表者
  - ② Crown 指標が 1.0 未満である研究課題  
今中研究代表者、本河研究代表者
- C. 発表論文数は領域平均以下であるが、平均 Crown 指標は領域平均以上である研究課題  
森研究代表者、遠藤(康)研究代表者、青木研究代表者
- D. 発表論文数、平均 Crown 指標ともに領域の平均を下回っている研究課題
  - ① Crown 指標が 1.0 以上である研究課題  
北澤研究代表者

② Crown 指標が 1.0 未満である研究課題

近藤研究代表者、山下研究代表者、隅山研究代表者、遠藤(将)研究代表者、石黒研究代表者、赤石研究代表者、安宅研究代表者、安彦研究代表者

となっている。CREST 研究期間中、CREST 研究期間終了後ともに領域 A (発表論文数、平均 Crown 指標ともに領域の平均以上) に分類されたのは高野研究代表者のみであった。

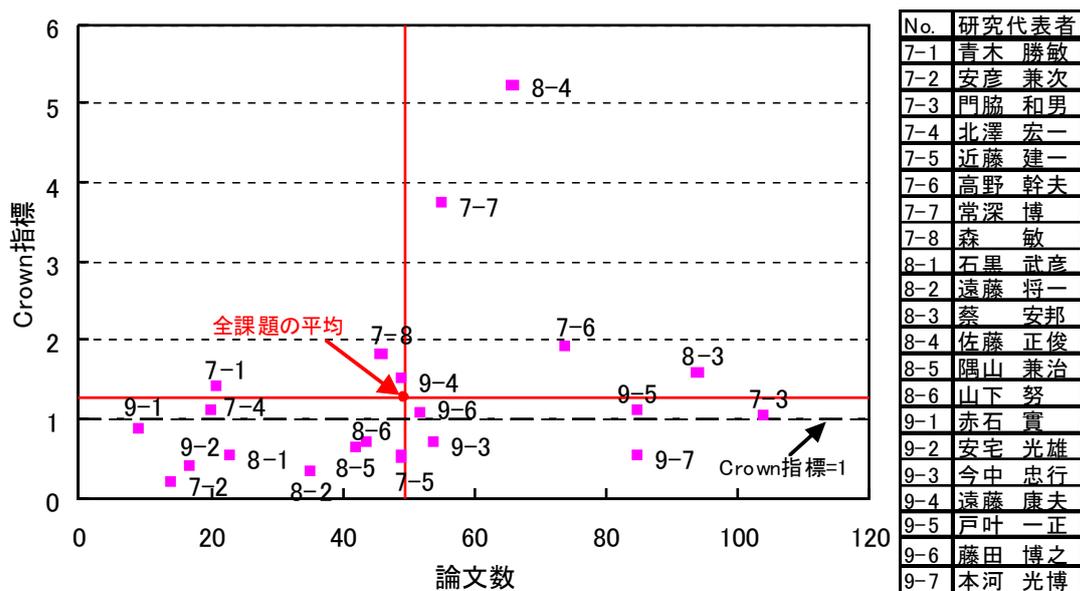


図 18 CREST 研究期間終了後の論文発表数と課題毎の平均 Crown 指標

### 2.2.2. 出願特許

本研究領域における研究課題毎の出願特許について、国内出願、海外出願別に出願特許数、各出願特許の成立状況を調査した。結果を CREST 研究期間中、CREST 研究期間終了後に分類して表 7 に示す。

表 7 研究課題毎の出願特許状況<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> 研究期間中については研究終了報告書に記載されていた全特許（研究代表者以外の出願特許を含む）について調査したが、研究期間終了後については研究代表者が出願人となっている特許のみについて調査した。

No.	研究代表者	出願特許							
		研究期間中の出願特許				期間終了後の研究代表者による出願特許			
		国内出願数	海外出願数	国内成立数	海外成立数	国内出願数	海外出願数	国内成立数	海外成立数
7-1	青木 勝敏	0	0	0	0	3	1	1	0
7-2	安彦 兼次	5	10	3	0	17	3	1	0
7-3	門脇 和男	0	0	0	0	0	0	0	0
7-4	北澤 宏一	10	3	4	2	1	0	0	0
7-5	近藤 建一	4	0	0	0	3	0	0	0
7-6	高野 幹夫	2	9	2	0	7	0	2	0
7-7	常深 博	3	2	0	0	1	0	0	0
7-8	森 敏	9	32	3	16	7	2	0	0
8-1	石黒 武彦	3	2	1	0	0	0	0	0
8-2	遠藤 将一	0	0	0	0	0	0	0	0
8-3	蔡 安邦	3	3	2	0	8	3	0	0
8-4	佐藤 正俊	0	0	0	0	0	0	0	0
8-5	隅山 兼治	11	5	9	0	13	4	1	0
8-6	山下 努	24	11	11	0	2	3	1	0
9-1	赤石 實	6	6	5	0	6	5	2	0
9-2	安宅 光雄	3	7	2	2	7	0	1	0
9-3	今中 忠行	1	5	0	1	11	4	0	0
9-4	遠藤 康夫	1	0	0	0	0	0	0	0
9-5	戸叶 一正	0	0	0	0	7	5	4	0
9-6	藤田 博之	14	1	6	0	13	3	3	0
9-7	本河 光博	5	2	3	0	0	0	0	0

## 2.2.2.1.特許出願数

## (1) CREST 研究期間中における特許出願数

CREST 研究期間中における出願特許としては、研究終了報告書に掲載された特許を取り上げた。研究領域全体の国内特許出願数は 104 件、海外特許出願数は 98 件である。なお海外出願特許は、何れも国内出願特許のペナントファミリーに含まれていた。1 研究課題当りの平均は国内出願特許が 5.0 件、海外出願特許は 4.67 件であり、合計では 9.67 件である。研究課題毎の特許出願数を（国内+海外）出願総数の順にソートして図 19 に示す。特許出願数が最も多かったのは森研究代表者の 41 件であり、山下研究代表者の 35 件と合わせて、これら 2 研究課題の特許出願数が特に多い。森研究代表者は海外特許出願数が多く、山下研究代表者は国内特許出願数が多い特長がある。なお特許出願が全く無かった課題も 5 課題あった。

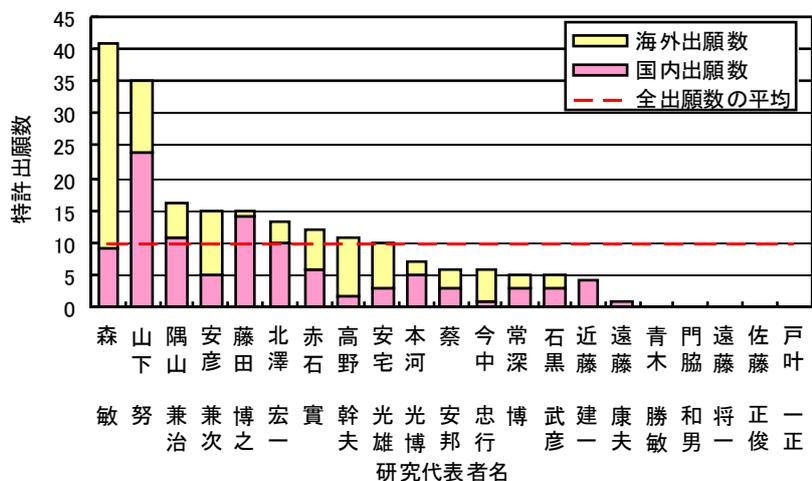


図 19 CREST 研究期間中の特許出願数

## (2) CREST 研究期間終了後における特許出願数

CREST 研究期間終了後における出願特許としては、研究代表者が発明者に含まれているものを対象とした。同性同名者は発明者の住所、所属および出願人を参照して排除した。対象期間は研究期間終了後から検索を行った 2007 年 10 月までであるが、検索期間の開始点については出願日に着目して、出願日が研究期間終了月以前のを排除した。研究領域全体の国内特許出願数は 106 件と CREST 研究期間中に匹敵する数を示しているが、海外特許出願数は 33 件と CREST 研究期間中の約 3 分の 1 に止まっている。なお海外出願特許は、何れも国内出願特許の Patent ファミリーに含まれていた。1 研究課題当りの平均は国内特許出願が 5.0 件であり、海外特許出願は 1.6 件である。研究課題毎の特許出願数を（国内+海外）出願総数の順にソートして図 20 に示す。特許出願数が最も多かったのは安彦研究代表者の 20 件であり、隅山、藤田、今中研究代表者がそれに続いている。国内特許出願数も同様の順である。海外特許出願数が最も多かったのは赤石研究代表者および戸叶研究代表者の 5 件であった。なお特許出願が全く無かった課題は 6 課題あった。

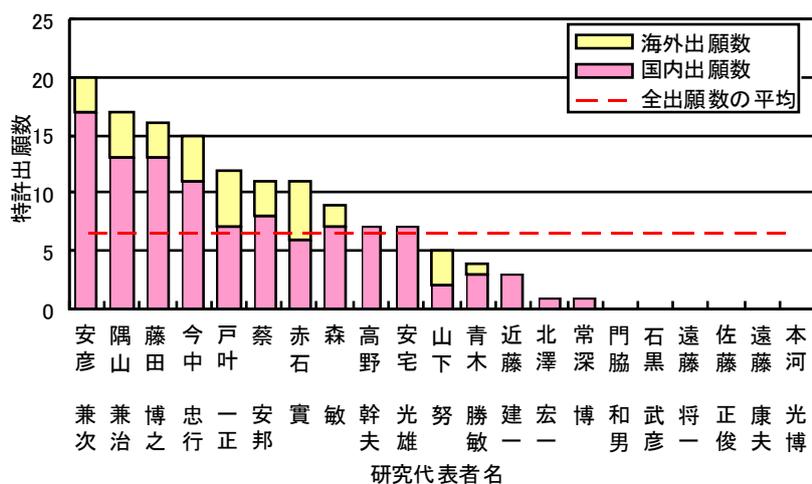


図 20 CREST 期間終了後の特許出願数

### 2.2.2.2.特許成立状況

#### (1) CREST 研究期間中の出願特許における成立状況

研究課題毎の国内出願特許の成立数、および海外出願特許の成立数を図 21 に示す。成立特許数が最も多いのは、森研究代表者の 19 件であるが、そのうち 16 件は海外での成立特許である。次いで山下、隅山研究代表者が各々 11 件、9 件となっているが、逆に海外での成立は無い。

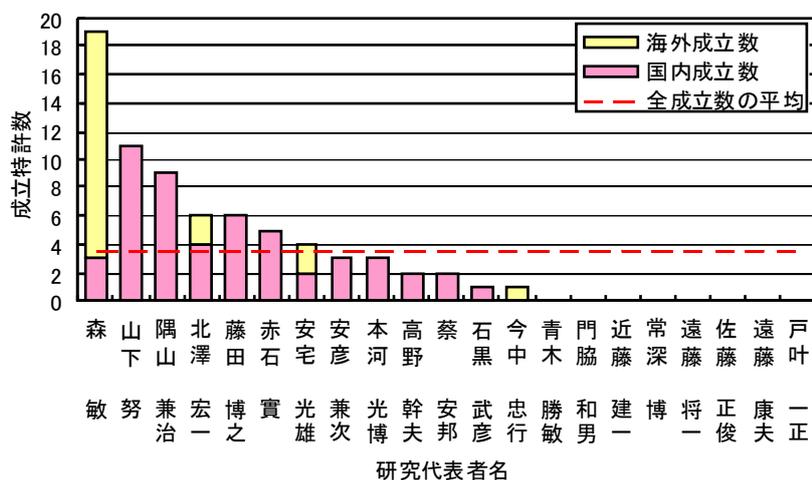


図 21 CREST 期間中の出願特許における成立特許数

国内出願における特許の成立率(=成立数/出願数)、海外出願における成立率を各々図 22、図 23 に示す。国内出願の成立率は高野研究代表者が 100% (出願数 2 件) と最も高く、赤石研究代表者 (成立率 83%、出願数 6 件)、隅山研究代表者 (82%、11 件)、蔡、安宅研究代表者 (両者とも 67%、3 件) が続いている。国内出願が特に多かった山下研究代表者の成立率は 46% (出願数 24 件) と全課題の平均値 (45%) を僅かに上回っている。海外出願では北澤研究代表者 (成立率 67%、出願数 3 件)、森研究代表者 (50%、32 件) の成立率が高い結果となっている。

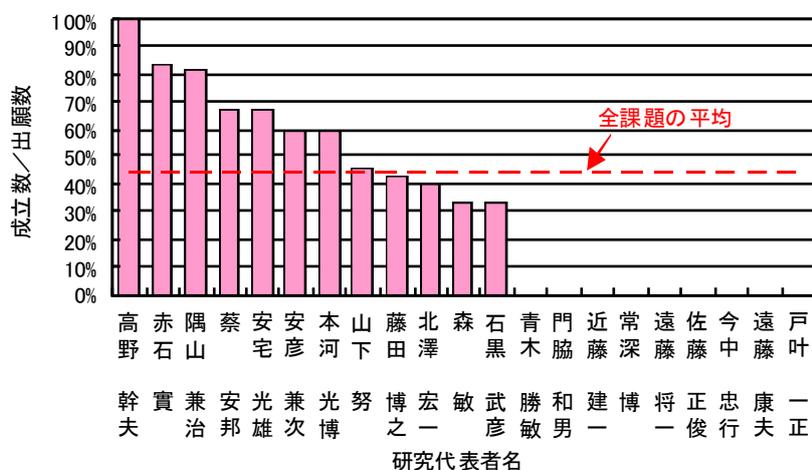


図 22 CREST 期間中の国内特許成立状況

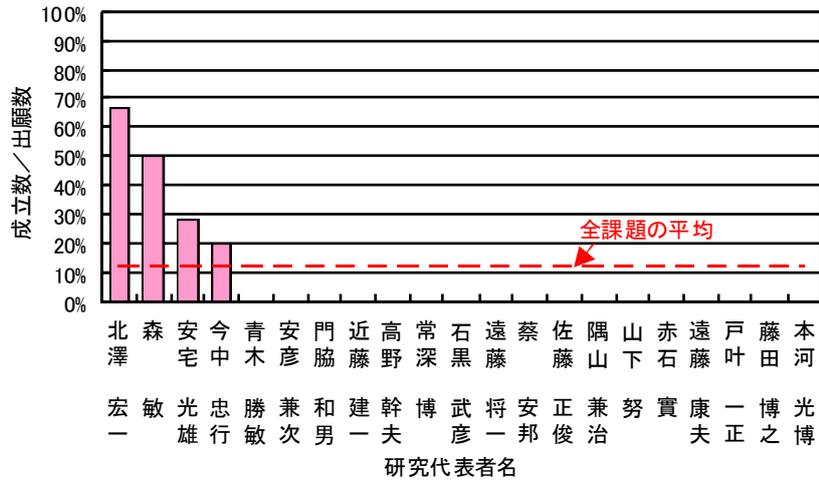


図 23 CREST 期間中の海外特許成立状況

(2) CREST 研究期間終了後の出願特許における成立状況

CREST 研究期間終了後における研究課題毎の国内出願特許の成立数、および海外出願特許の成立数を図 24 に示す。国内の出願特許が成立しているのは 9 課題のみであり、最大でも戸叶研究代表者の 4 件である。海外出願での成立特許はゼロである。

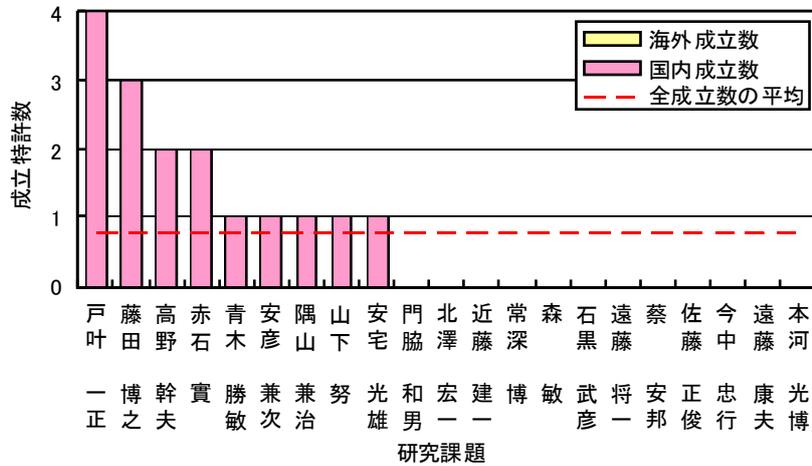


図 24 CREST 期間終了後の出願特許における成立特許数

国内出願における成立率(=成立数/出願数)を図 25 に示す。戸叶研究代表者が 57% (出願数 7 件) と最も高く、山下研究代表者(50%、2 件)、青木研究代表者(33%、3 件)、赤石研究代表者(33%、6 件) がそれに次いでいる。出願数の多い安彦(出願数 17 件)、隅山(13 件)、藤田研究代表者(13 件)の成立率は各々 6、8、23%であった。

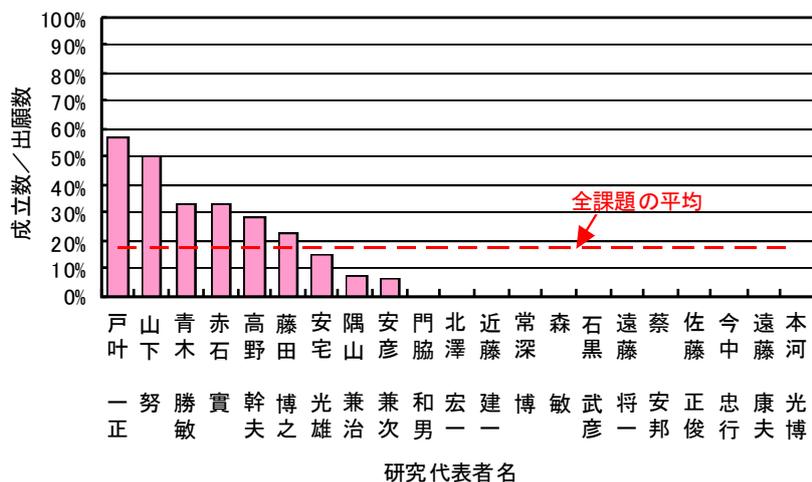


図 25 CREST 期間後の国内特許成立状況

### 3. 詳細調査結果

課題研究期間および研究期間終了後の論文（表 6、49 ページ）や特許（表 7、69 ページ）等の調査結果を基にして、2. 調査結果概要で示した研究期間での達成度や本研究領域の研究分野の構成等も勘案して、表 8 に示す 5 件を選定し、研究代表者に対する聞き取り調査、有識者に対する聞き取り調査を中心とした詳細調査を行なった。

表 8 詳細調査対象研究代表者および研究課題

No.	研究代表者名	研究課題名
7-3	門脇 和男	極限環境を用いた超伝導体の臨界状態の解明
7-6	高野 幹夫	反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性
7-8	森 敏	極限ストレス土壌における植物の耐性戦略
8-3	蔡 安邦	準結晶の創製とその物性
8-6	山下 努	銅酸化物超伝導体単結晶を用いる超高速集積デバイス

#### 3.1. 極限環境を用いた超伝導体の臨界状態の解明（研究代表者：門脇 和男）

##### 3.1.1. プロジェクト発足時の背景

###### 3.1.1.1. プロジェクト以前の状況

1986年の Bednorz と Mueller による La-Ba-Cu-O セラミックス系での 35 K に達する高温超伝導体の発見、1987年の Paul Chu 等による Y-Ba-Cu-O セラミックス系の 90K を超える超伝導体の発見を契機に、より高い臨界温度を求めて世界で高温超伝導研究が始まり、日本でも爆発的に高温超伝導体の研究が開始された。BSCCO ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ : 臨界温度 120K) の発見者は日本の前田である。大学関係においては、1992～1994年度の3年間に亘り、立木昌を統括とする重点領域研究「高温超伝導の科学」が文部省の科学研究費補助金により実施され、強力な高温超伝導研究体制が作られ、我が国の学術研究は前進した。しかしながら、実験に用いたサンプルがセラミックスであったため、データの多く

は信頼性が低く、材料本来の性質なのか欠陥による性質なのか区別できない場合が多かった。このため超伝導発現機構の解明<sup>1</sup>は、実験的にも理論的にも混沌とした状態にあった。

### 3.1.1.2.プロジェクトの狙い

結晶の不均一性や欠陥などがもたらすアーティファクトを排除するために、高品質の単結晶に基づいた材料基礎研究を推進するという視点から、先の重点領域研究の一部を継承して、門脇らによって平成7年（1995年度）に開始されたのが、CREST研究課題「極限環境を用いた超伝導体の臨界状態の解明」である。

高品質の単結晶を作製し、それを用いて高温超伝導の磁場中での超伝導状態を解明することを主題に、高温超伝導体の機構解明につながる現象の解明を副題として設定した。すなわち、超伝導の本質にふれ、その機構を解明するためには、試料結晶の質の高さが最重要であり、そこから得られる多くの基礎データを基にして、超伝導機構を解明する糸口を見いだそうとするものである。

なお、本テーマは門脇和男グループと小林典雄グループが独立して研究したので、追跡調査は門脇グループのみの成果に限定して行った。

## 3.1.2.期間中の成果概要

### 3.1.2.1.高品質単結晶の育成技術

---

<sup>1</sup> 現在でも高温超伝導機構は解明されていない。

高温超伝導の主要な問題点は基礎物性研究に耐える高温超伝導物質そのものにあると考え、単結晶の高品質化に注力した。高品質の単結晶の必要性は多くの研究者によって周知のことであったが、それを得ることは容易でなかった。門脇らは高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の良質単結晶を育成できる技術を 1989 年の時点でほぼ確立していた。これは、赤外線を集光し、浮遊帯域溶融法を用いる単結晶育成法で、手法自体は多くの酸化物単結晶育成に用いられている方法であるが、高品質、かつ大型という点で他の追随を許さなかった。



図 3.1-1. 高品質大型単結晶.

結晶成長装置の製作は、ニチデン機械株式会社（現キャノンマシナリー）に依頼した。在オランダ中も含めて 3 台購入していたが、CREST 期間中にさらに 2 台購入した。特殊仕様のミラーファーンネスを使用しており、装置のいくつかの点は門脇らのノウハウによる。

### 3.1.2.2. 磁束の静的特性の研究

磁場中の超伝導状態、特に静的な磁束格子を中性子回折と帯磁率の測定で調べた。中性子散乱の実験ではペンほどの大きさの結晶が必要である。良質の結晶を用いた結果、磁束格子の融解現象や磁束状態の相図はほとんど確立できた(論文リスト No. 18)。

当初、研究の中心は高温超伝導体の磁束状態の特異な現象を、高品質な大型単結晶を用いて解明することにあった。磁場中での磁束状態の研究により、これまで超伝導体を特徴付ける重要なパラメーターとされてきた上部臨界磁場は消失し、超伝導状態の相図が概念的に一変する結論に到った。この磁束状態の概念の変更は、超伝導発現機構の考え方にも影響した。

### 3.1.2.3. 磁束の動的側面の研究

多層の  $\text{CuO}_2$  面間のジョセフソン接合によってもたらされる固有ジョセフソン・プラズマを発見し、その現象の本質を解明した。また、多層構造に起因する縦波の存在を横波と分離することで見だし、アンダーソン・ヒッグス機構の検証にも成功した。このような超伝導体内に発現する集団励起状態の発現により超伝導の動的側面に関する研究は、現在

では新しい研究分野に発展した。現在進行中の CREST 研究課題「超伝導による連続テラヘルツ波の発振と応用」<sup>1</sup>は、本研究のジョセフソン・プラズマに関する基礎的知見から発展した研究である（論文リスト No.11(ボルテックスフロー), No.5 (モード分離), No.3 (ナンブゴールドストーン)）。

#### 3.1.2.4.超伝導発現機構の解明

ジュネーブ大学の Fischer らとの共同研究により STM (走査型トンネル顕微鏡) を用いて、超伝導状態の電子状態を解明した。

ウイスコンシン大学の Campzano らとの角度分解能光電子分光に関する共同研究では、高温超伝導機構解明のために必要な、超伝導状態における電子の状態を解明した。これらの研究は、1996 年の早い時期に最初の論文が発表され、超伝導の発現機構が d-波型であるとの指摘が大きな反響を呼んだ。これに関する多数の論文が発表され、門脇説が正しいことが後に証明された。この d-波形を超伝導を発現する機構として多くのモデルが提唱されているが、現状でも特定に至っていない。初期の頃、多くの研究で生まれた理論は下火になっている（論文リスト No. 2, 12）。論文リスト No. 2 の被引用件数は 854 件(領域中第 2 位)、No. 12 は 429 件(同 3 位)あった。内外の反響が如何に大きかったかがわかる。

そのほか、赤外領域からの分光実験や、マイクロ波領域の伝導度の測定など、多くの基礎物理量の測定に門脇の高品質の単結晶が用いられた。

---

<sup>1</sup> 研究領域「新機能創成に向けた光・光量子化学技術」(研究総括：伊澤達夫)  
研究課題「超伝導による連続 THz 波の発振と応用」(研究代表者：門脇和男) (平成 19 年度採択)

### 3.1.3.終了後の研究テーマ継続・発展状況

#### 3.1.3.1.主要研究テーマの状況

##### (1) 単結晶の育成

CREST 終了後、高品質単結晶育成については、さらに大型の単結晶育成を試みているが、成功していない。抜本的な装置の改良が必要であり、そのための研究資金が得られていない(高温超伝導の大型単結晶育成を目的とした研究課題では科研費は複数回不採択)。国際共同研究に関しては、既述の日本学術振興会による国際共同事業、先端研究拠点事業を基に、現在でも活発な国際共同研究体制を維持している。たとえばウイスコンシン大学の Campzano らとの光電子分光についての論文のいくつかは CREST 終了後の国際共同研究から生まれたものである。(図 3.1-2.)

##### (2) 磁束状態の研究

磁束状態の相図など、超伝導の静的な側面に関する研究代表者の研究は CREST 研究期間中にほぼ終了した。しかし磁場中の超伝導状態という研究テーマは、研究の裾野を広げ、その後の発展をもたらす結果となった<sup>1</sup>(論文リスト No. 8(傾いた磁界での磁束), 77(パンケーキ磁束))。

##### (3) 固有ジョセフソン接合とテラヘルツ発振

---

<sup>1</sup> たとえば、磁束線格子融解相のモンテカルロシミュレーション等の理論に関する下記論文  
Nonomura Y, Hu X  
Effects of point defects on the phase diagram of vortex states in high- $T_c$  superconductors in the  $b \parallel c$  axis  
Phys Rev Lett, 86, 5140-5143, 2001

### A. ジョセフソン・プラズマ現象

超伝導体からの電磁波の発生は、ジョセフソン・プラズマ現象の逆過程として発想されたものである。ジョセフソン・プラズマ現象は、超伝導体に電磁波を与えると固有の周波数で超伝導電子が共鳴を起こす現象であるが、逆過程が必ず存在するはずで、何らかの方法でジョセフソン・プラズマを超伝導体内に発生させることができるなら、それが電磁波として放射されるはずである。ジョセフソン・プラズマを発生させる方法のひとつである **Flux-Flow Oscillator** は、超伝導層と平行に磁場を印可してジョセフソン磁束を導入し、それを電流で駆動する方法であり、従来型超伝導体のジョセフソン接合でも行われ、**pW** 程度と微弱ではあるが電磁波の発生が確認されている。理論的計算は、立木グループを中心に多くの研究者によってなされ、固有ジョセフソン接合系では超伝導積層数の 2 乗に比例した強力な電磁波が放出されることが予言された。(図 3.1-3)

### B. テラヘルツの発振

門脇らは 2007 年 3 月末、磁場無印加の条件で電磁波の放射を偶然発見し、その周波数同定作業に取りかかった。試料はアルゴンヌ国立研究所で微細加工により作製されたため、共同研究者として関係者を招聘し、2007 年 6 月から実験に入った。その結果、きわめて鋭い単色光が観測され、周波数が試料の幅の逆数に比例して増大すること、波長がちょうど試料の幅の 2 倍であること、高調波が観測されることなどが明らかにされた。特に発振パワーは約  $5\mu\text{W}$  あり、これは、層数が 670 層、1 層あたり **pW** 程度の発振出力とすれば説明できる値であり、層数の 2 乗に比例するパワーが得られている。(図 3.1-4)

### C. 発振機構

この発振はゼロ磁場で起こる現象であり、当初考えられた **Flux-Flow Oscillator** ではない。また、それまでの理論からも全く予測されていなかった現象である。この発振機構として現在、「ジョセフソンレーザー」の考え方が最も有力である。これは基本的には単一ジョセフソン接合における交流ジョセフソン効果だが基本であるが、多層積層系を形成していることから、すべての層がコヒーレントに位相をそろえ、一丸となって振動する巨大なジョセフソン接合として機能する状態が出現すると考えるのである。各層はそれぞれコヒーレンスを保ち、振動するから強度は量子力学的には層数の 2 乗倍となり、きわめて鋭い単色性の強い電磁波となることが予想される。さらにまた、基本波の高調波が 4 次まで

観測されており、この高調波の原因を詳細に解明することにより、発振機構の詳細を理解できるものと考えられる。この結果は 2007 年 11 月の *Science*<sup>1</sup> に掲載された。動作温度は 25K である。また、放射角度分布高調波に関する論文を作成中である。現在発振周波数は、基本波では 960GHz、高調波を考慮すれば 2.5THz までの発振が確認されている。

#### (4) 光電子分光、STM 測定に関するその後の発展

超伝導発現機構解明のために光電子分光測定などを継続している。しかし CREST 期間中あるいはその直後に行われた研究以降、それほど進展はない。コーネル大学の Davis グループにより、さらに詳細な STM 測定の結果が発表された。研究結果は、試料の不完全性が超伝導状態にどのような影響を及ぼすかに集約され、通常の超伝導では超伝導状態が壊れるような不純物の多い状態においても、高温超伝導体では超伝導状態が発現することを確認した（論文リスト No.11, 19 角度分解光電子放出）。

#### 3.1.3.2. 新たなプロジェクト、ファンドの獲得状況

2003 年より門脇らは日、欧(ルーベン・カソリック大)、米(アルゴンヌ国立研究所)の研究拠点を結ぶ国際共同ネットワーク事業として先端研究拠点事業「超伝導ナノサイエンスと応用」(日本学術振興会)を推進している。また新たな CREST 研究「超伝導による連続テラヘルツ波の発振と応用」が平成 19 年度に採択された<sup>2</sup>。

---

<sup>1</sup> Ozyuzer L, Koshelev AE, Kurter C, Gopalsami N, Li Q, Tachiki M, Kadowaki K, Yamamoto T, Minami H, Yamaguchi H, Tachiki T, Gray KE, Kwok WK, Welp U  
Emission of coherent THz radiation from superconductors  
*Science*, 318(No.5854), 1291-1293, 2007

<sup>2</sup> <http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/intro/kadai/h1705.html>

その他は次のとおり。

- ① 基盤 B (代表) ジョセフソン磁束状態の相転移とサイズ効果 (2002-2003 年)  
15,100,000 円
- ② 特別研究員奨励費(代表) 幾何学的拘束条件のあるメゾスコピック超伝導体における  
磁束の自己秩序と相転移現象の解明 (2003 年) 1,200,000 円
- ③ 基盤 A (代表) 超伝導固有ジョセフソン接合によるテラヘルツ波の発振と応用  
(2006-2008 年) 49,920,000 円
- ④ 萌芽研究 (代表) 空間分解能 1 ミクロン以上のスクイド磁気顕微鏡の開発)  
(2007-2008 年) 3,400,000 円

### 3.1.4. 研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果

#### 3.1.4.1. 科学技術の進歩に貢献する成果

##### (1) 磁束状態の新たな相図の提案

良質な単結晶による詳細な研究によって、高温超伝導と従来の第2種超伝導とでは磁束状態に大きな違いがあることが明らかになった。すなわち、高温超伝導では従来の上部臨界磁場  $H_{c2}$  で相転移は起こらず、強い超伝導揺らぎを伴う短距離秩序が発達し始める領域として理解され、むしろ磁束線格子融解線が真の超伝導状態転移である。そこに到る磁束液体状態は単一ではなく、ピン止め効果の程度によって多様な変化が見られることが明らかになった。本プロジェクトの磁束状態の研究を切っ掛けに、多くの研究が行われるようになり、超伝導状態の理解に大きく貢献したと言える。良質な単結晶に基づく基礎研究と

いう正統的な手法から生まれた成果であるが、超伝導の教科書における相図を書き替えるという学術的な意義をはじめ、磁場中で利用される超伝導材料にとって実用上の意義も大きい。

## (2) ジョセフソン・プラズマ現象の解明とテラヘルツ発振

超伝導体の動的な側面としてジョセフソン・プラズマ現象に注目し、正しい理解とその現象の本質を解明した。アンダーソン・ヒッグス機構の検証も重要な成果である<sup>1</sup>。ジョセフソン・プラズマの発見から発展した連続テラヘルツ波の発振現象など、高温超伝導体の磁束状態の研究から発展し、世界を先導する研究へと現在展開している。これらは我が国のオリジナルな学術的な研究成果として、また国際共同研究の成果として特筆できる。

アルゴンヌ国立研究所と門脇グループが発見したテラヘルツ発振は、強力なテラヘルツ波の発振器の実現に向けての大きなステップとなるもので、極めて大きなインパクトを持つ。

## (3) 国際共同研究

国際的な共同研究の成果をさらに発展させるため、平成 15 年度より、日(門脇)、欧(ルーベン・カソリック大)、米(アルゴンヌ国立研究所)の研究拠点を結ぶ国際共同ネットワーク事業が日本学術振興会による先端研究拠点事業「超伝導ナノサイエンスと応用」<sup>2</sup>として採択され、現在進行中である。この国際共同研究は我が国の超伝導研究の国際的な位置づけを世界トップレベルに引き上げた点で重要な意義を持つと考える。

---

<sup>1</sup> より一般化された素粒子物理分野で 2008 年南部・小林・益川 3 氏にノーベル物理学賞が与えられた。超伝導におけるジョセフソンプラズマは、この考え方の単純な場合に相当する。

<sup>2</sup> <http://kadowaki.ims.tsukuba.ac.jp/nes/index.shtml>

#### 3.1.4.2.応用に向けての発展状況

特に、強力でコヒーレントな連続テラヘルツ波の発振現象は「超伝導レーザー」であり、テラヘルツ波領域の電磁波として発生する全く新しい方法として注目されている。門脇は新たに立木昌，胡暁(物材機構)らと共同でCREST研究「超伝導による連続テラヘルツ波の発振と応用」(2007-2011年)を推進している<sup>1</sup>。mW級の強力な発振出力の実現は応用上大変重要であり連続テラヘルツ波発振の応用にたいする期待が如何に大きいか分かる。

#### 3.1.4.3.主な参加研究者の活動状況 (門脇グループ)

門脇はCREST研究で挙げた成果により、筑波大学平成14年度21世紀COEプログラム「未来型機能を創出する学際物質科学の推進」に選ばれた。また本研究で行った国際共同研究の成果が評価されて日本学術振興会による先端研究拠点事業「超伝導ナノサイエンスと応用」(平成15年度採用)のコーディネータに選ばれた。さらに新たなCREST研究として「超伝導による連続テラヘルツ波の発振と応用」(平成19年度)を推進している。

門脇和男 (筑波大学 物質工学系教授→筑波大学 大学院教授)

立木昌 (金材研→東京大学大学院 産学連携研究員)

---

<sup>1</sup> <http://www.photonics.jst.go.jp/ja/publications/term3/kadowaki.html>

掛谷一弘（筑波大学助手→講師）

山本広志（筑波大学 非常勤講師→山形大学工学部 助教）

畑慶明（原研→防衛大学校 助教）

Jovan Mirkovic（CREST 研究員→モンテネグロ大学 教授）

### 3.1.5.研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果

本研究成果をビジネスとして活用できるだけの社会的な基盤がまだ成熟していない。しかし現在研究中のテラヘルツ波の研究成果は応用の発展性が極めて高いものと期待される。テラヘルツ周波数帯域は環境問題や医療診断、分子レベルでの物質の同定や検査、セキュリティ、高速通信、量子コンピュータなど、多種多様の応用が期待され、21世紀の主要な科学技術として重要視されている領域である。

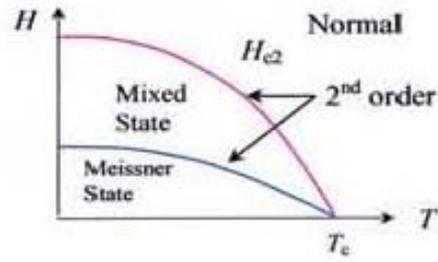
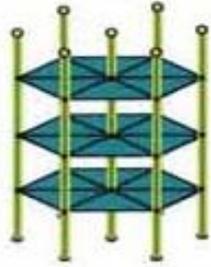
### 高温超伝導体の磁束状態の解明

高品質の高温超伝導体においては従来型超伝導体と異なり、上部臨界磁場 $H_{c2}$ が消失し、磁束液体状態が相図の広い範囲を占め、その低温側に存在する磁束融解線が真の超伝導転移となる。また、磁束ピンングが関与すると相図は大きく変化し、ピンの性格により複雑な相図が発現することを明らかにした。図 3.1-2 は超伝導磁束状態の相図の比較。古典的な従来型超伝導体の磁気相図(上段)。高温超伝導体に磁場が超伝導相に垂直にかけられた場合の相図で、理想的な超伝導体の場合(中段)と磁束のピン止め校がかある場合(下段)。

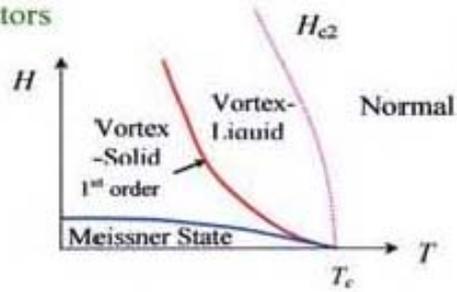
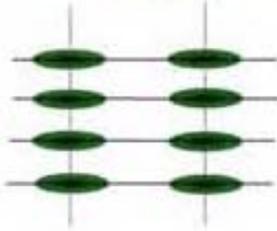
K. Kimura, et al., Physica C357-360 (2001) 442,

K. Kimura, et al., J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 1471.

● Ideal classical superconductors



● Ideal high- $T_c$  superconductors



● Effect of residual pinning

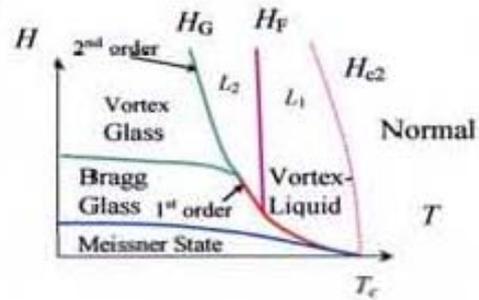
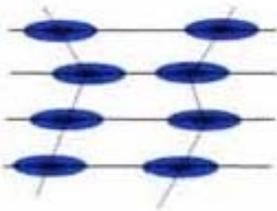
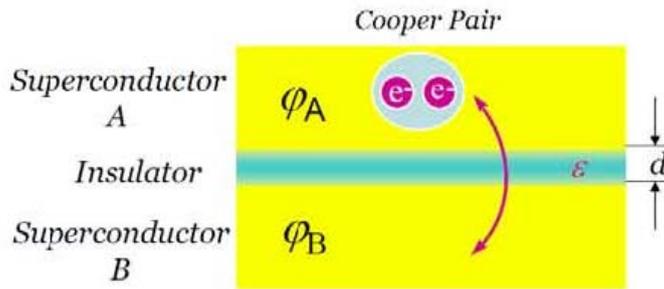


図 3.1-2. 超伝導磁束状態の相図の比較.

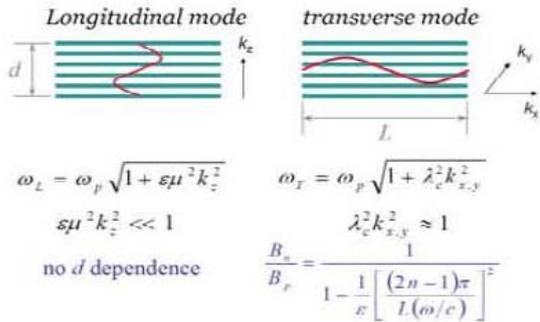
### ジョセフソンプラズマ現象の発見と南部・ゴールドストーンモードの直接観測

高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  においてジョセフソンプラズマ励起による電磁波の吸収を観測し、縦モード(対称性の破れによる南部・ゴールドストーンモード)と横モードを実験的に分離した。

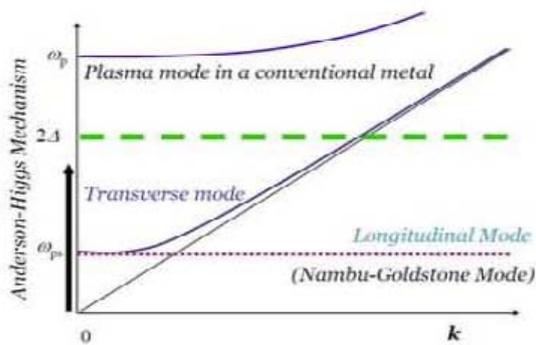
Y. Matusuda, B. B. Gaifulin, K. Kadowaki and T. Mochiku, Phys.Rev. Lett. 75 (1995) 4512,



ジョセフソンプラズマの概念図



ジョセフソンプラズマの縦モードと横モード



ジョセフソンプラズマの分散関係

図 3.1-3. 超伝導ジョセフソンプラズマ.

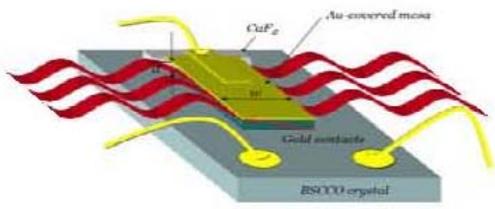
#### ジョセフソンレーザー発振に成功

高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  メサ構造で THz 波の発振現象を観測

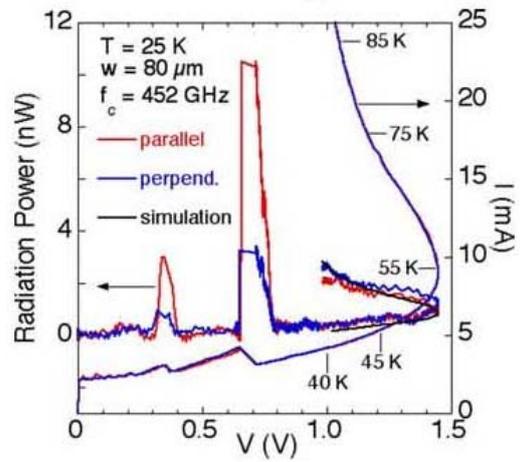
L. Ozyuzer, A. E. Koshekev, C. Kurter, N. Gopalsami, Q. Li, M. Tachiki, T. Yamamoto, H. Minami, H. Yamaguchi, T. Yachiki, K. E. Gray, W. -K. Kwok and U. Welp, Science 318 (2007) 129.

光電子分光による超伝導対称性がd-波であることを示す結果(左図)と擬ギャップが Tc 以上の高温まで存在する事実(中図)。擬ギャップの大きさと超伝導転移温度の相図。

H. ding et al., Nature 382 (1996) 51-54.



THz発振のためのメサ構造(上図)と発振の際のI-V曲線とTHz波を検出した出力(右図)



$$f_{obs} = \frac{c_0}{2nw}$$

$c_0$ : velocity of light  
 $n$ : refractive index  $= \sqrt{\epsilon} = 4.19$   
 $w$ : width of the sample

$$f_{obs} = \frac{2e}{h} \frac{V_{obs}}{N}$$

$f_{obs}$ : frequency  
 $V_{obs}$ : voltage  
 $N$ : Number of layers

THz発振は両者の条件を満たす必要がある

図 3.1-4. 超伝導ジョセフソンレーザの発振.

### 高温超伝導体の電子状態の解明

高品質単結晶を用い、光電子分光、STM 等の手法を用い、高温超伝導体の超伝導対波動関数の対称性が d-波的事、電子状態のバックグラウンドに擬ギャップが存在する事、擬ギャップの大きさと超伝導転移温度、電子濃度の関係などを明らかにし、高温超伝導の機構解明に必要な電子状態の解明を行った。

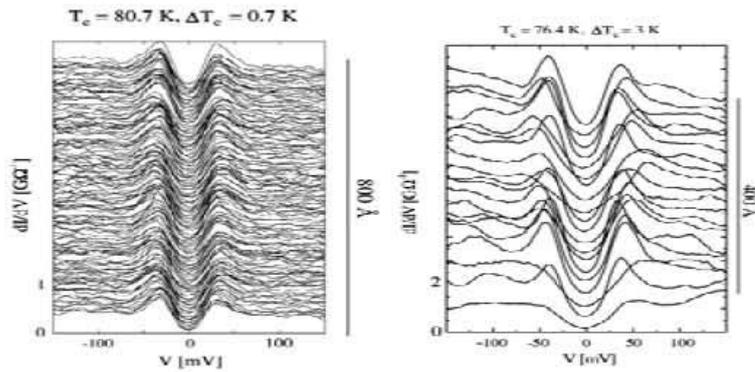


図 3.1-5. 高温超伝導体の電子状態

STM による超伝導ギャップの空間依存性。良質の試料では空間的に極めて均一なギャップを持つものが存在する事実を実証。

B. W. Hoogenboom, K. Kadowaki, B. Ravaz, O. Fischer, Physica C 391 (2003) 37

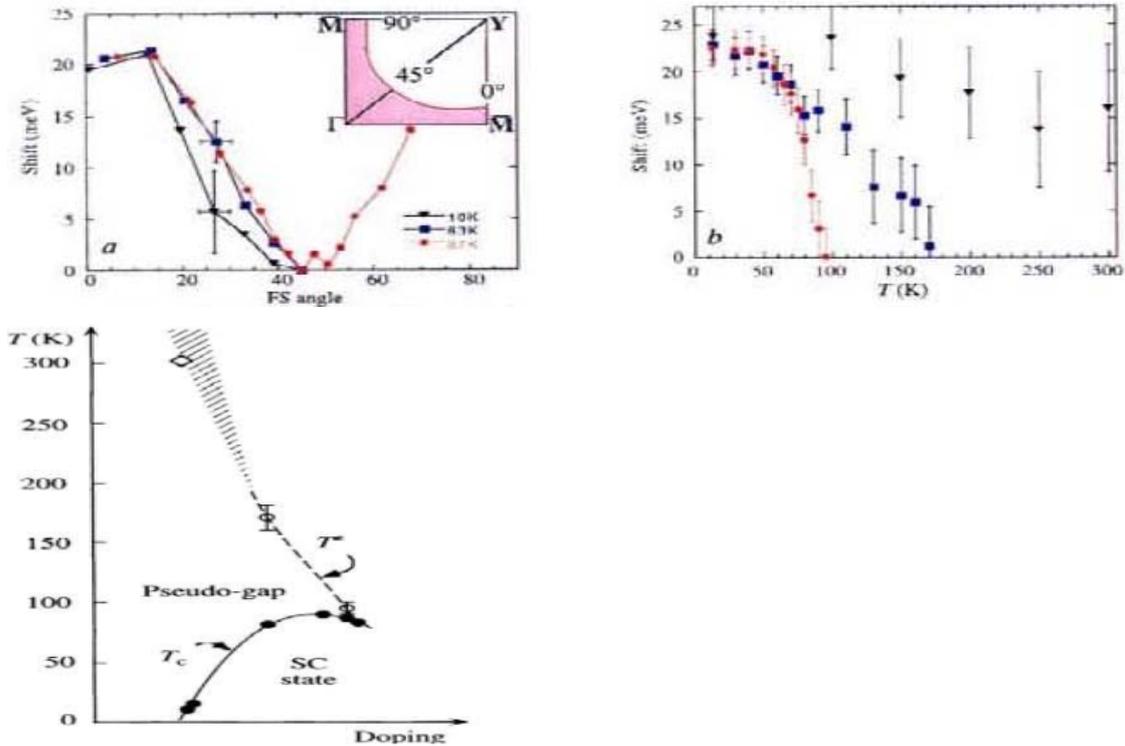


図 3.1-6. 超伝導ギャップの空間依存性

### 3.2.反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性 (研究代表者：高野 幹夫)

#### 3.2.1.プロジェクト発足時の背景

##### 3.2.1.1.プロジェクト以前の状況

1986年の Bednortz & Muller による臨界温度 35K の銅酸化物高温超伝導体(LBCO)の発見と、1987年の Paul Chu による 80K(YBCO)の発見を契機に、さらなる臨界温度の上昇と超伝導の発現機構の理解に向けて、世界中がしのぎを削った。臨界温度は 35K から 120K まで上昇し、さらにそれ以上をねらうという状況にあった。しかしながら、高い臨界温度がなぜセラミックで実現するのかという超伝導の発現機構の理解については、電子

相関が強いために電子の持つスピンと電荷の自由度が複雑に絡み合うことによる本質的な難しさがあり、混沌とした状態にあった。

高野研究室では、固体化学分野を専門としていたところから、臨界温度上昇、あるいは機構解明に貢献できる新物質を作る方向へむかった。高圧合成が新物質探索の有力な手段であるのに銅酸化物については研究例が非常に少ないことに気付き、5万気圧、1000°Cの条件で高圧合成を始めた。研究室には装置がなかったので、神戸製鋼に高圧処理を依頼することから始め、次には東正樹が阪大の装置を借用して数多くの探索実験をした結果、無限層構造銅酸化物  $\text{SrCuO}_2$ 、梯子型構造銅酸化物  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  (2本脚)、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  (3本脚)、 $\text{LaSrCuO}_2$  (2本脚) を合成することにも成功した。これら梯子型酸化物は、厳密解の既に得られていた反強磁性  $S=1/2$  一次元鎖から不可解な部分の多い反強磁性  $S=1/2$  二次元正方格子への変化を克明に体现する物質系として、高温超伝導の機構解明を志す理論物理学者の興味を集めた。これら梯子型構造物質がうまく合成できたことにより CREST に採択された。

### 3.2.1.2.プロジェクトの狙い

高野らは、銅酸化物高温超伝導の機構解明に資する新規物質の開発、銅酸化物高温超伝導体の特性改善、さらには銅酸化物以外にも枠を広げた興味深い量子物性を示す 3d 遷移金属銅酸化物の開拓を目指した。多彩な合成法を一挙に動員して新物質探索の効率を上げ、加えて、興味深い物質については単結晶を育成するために、高圧下であっても単結晶の育成ができる手法の確立、レーザーアブレーション法による高品質単結晶薄膜作製、フローティングゾーン法による比較的大型の単結晶育成をおこなった。具体的には、理論的に機構解明に大きく資すると期待され、また非常に高い超伝導転移温度が予想された梯子系酸化物をまず対象とし、合成法と測定法を拡大しつつ対象を拡大した。また、化学と物理の緊密で刺激的な連携を図ることを心がけ、高木英典他の優秀な固体物理分野の研究者の参画を求めた。なお、プロジェクト途中から、梯子系の超伝導化に挑戦した青山学院大学の秋光らも参加した。

## 3.2.2.期間中の成果概要

### 3.2.2.1.高圧合成法を用いた物質探索と単結晶育成

### (1) 梯子系

反強磁性量子スピン梯子系は、脚の本数により一次元鎖（本数 1）から 2 次元正方格子（本数無限大の梯子に相当）まで連続的に観察することを可能にするものである。興味深いことに、理論的予測によると脚の本数が偶数か奇数かによってスピンの自由度が消滅・残存するという本質的な違いがある。この点は、 $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ （2 本脚）と  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ （3 本脚）について実験的に確認された。また、そのようなもろもろの偶奇による相違は、本数が少ない場合に激しく、本数が増すにつれて急速に減衰する。これらに伝導キャリアを入れた場合、偶数本脚系では超伝導が起こりうるが、奇数本脚では起こらないという違いもある。このような本数による変化を実験的に検証すべく、一般式  $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n-1}$  とあらわされる一連の組成をもつ酸化物の合成を試みたが、既に得られていた  $n=2, 3$  以上のは残念ながら得られなかった。安定な  $\text{SrCuO}_2$  ( $n=\infty$ ) との自由エネルギーの差が脚の本数が増すにつれ小さくなるために、単離するための実験条件（温度や圧力など）の幅が狭くなるためであろう。

$\text{SrCu}_2\text{O}_3$  の不純物効果：2 本脚梯子酸化物  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  では、スピンの自由度の消滅してしまつた一重項スピン液体状態とスピンの自由度が一部復活した励起状態の間に 400K を超える大きなギャップが開いている。しかし、その  $\text{Cu}^{2+}$  をわずか 1% 程度非磁性の  $\text{Zn}^{2+}$  で置換すると、一転して全ての  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが磁気モーメントをもち反強磁性秩序化し、これが基底状態になってしまうという新規な現象を発見した（論文リスト No. 19, 71）。

### (2) 高圧相遷移金属酸化物単結晶育成の手法確立

SPring-8 での粉末 X 線回折実験で高温高圧下での化学反応を直接観察し、その情報を基にフラックス法で単結晶を育成する手法を確立した。この方法でスピン 1/2 ボンド交代一次元反強磁性化合物  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  の高圧相、オキシクロライド高温超伝導体  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  などの単結晶育成に成功した。

### (3) スピン 1/2 ボンド交代一次元反強磁性化合物 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ の高圧相

この物質は最初に発見されたスピン梯子モデル物質であり、スピニングャップが 2 つ存在するという特異性が特に注目された。この常圧相を 3GPa・700°C で処理することで得た高圧相は、構造の基本的特徴は保ちつつも対称性が高く、またスピニングャップが一つに減ってしまうことが判明した。結局のところ、この物質は梯子系とみなすわけにはいかず、実はボンド交代鎖の非常によいモデル物質であると結論された。

#### (4) オキシクロライド高温超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

高圧下の合成でオキシクロライド  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の単結晶を作製した。この物質は、合成中の圧力の高低により Na 置換量を制御できるという珍しい化学的特徴をもっている。しかも、ノンドープの絶縁体からアンダードープ、最適ドープの組成まで単結晶化することができる。歪みのない正方晶構造と著しいへき開性を兼ね備えるために、角度分解電子分光 (ARPES) や STM 計測を用いた精細な電子状態解析を行う対象物質として非常に適している。よく用いられる  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212) と比べて低キャリア濃度域をカバーでき、また構造が単純であるので、アンダードープ領域を精細に観察するのに適している (論文リスト No. 8)。

#### 3.2.2.2.鉛置換系 Bi2212

Bi2212 のビスマス (Bi) を鉛 (Pb) で高濃度に置換して、高温域での臨界電流密度を大幅に向上させた (北澤研究チームと共同)。電子線回折や電子顕微鏡観察により、単一結晶内でも Pb 濃度が数 10nm の周期で変動することを見出した。Pb 濃度の高い部分も低い部分も超伝導ではあるが、僅かな転移温度の違いや界面での格子の僅かな歪みのような不均一性が特性の向上をもたらしている可能性を指摘した (論文リスト No. 26) (図 3.2-1.)。

#### 3.2.2.3.パルスレーザー蒸着装置の開発

(1) 酸化物薄膜を作製するためにパルスレーザー蒸着装置を開発した。強い酸化が必要な高原子価状態の遷移金属を含む酸化物を作製するために、オゾン照射が可能なシステムとした。薄膜形成後のオゾン酸化により  $\text{Fe}^{4+}$  や  $\text{Co}^{4+}$  を含むペロブスカイト型単結晶試料の合成に成功した。

(2)  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  基板の上に Sr をすべて Ca で置換した  $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  薄膜をエピタキシャル成長することに成功した。バルク材における Sr の Ca への置換は部分的にしか出来ていなかった。

(3) 成膜した  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) の薄膜試料に電子ビームによる微細加工を行い、サブミクロンサイズまでの細線、ドットを作製した。LSMO は巨大磁気抵抗効果で知られるが、微細化することで磁区構造を制御したり、細線とすることで磁気抵抗効果を増大させることが出来ることを期待した。

#### 3.2.2.4. 梯子型酸化物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$

2本脚梯子系には、理論的に高い  $T_c$  が期待されていた。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$  に注目した秋光らは高压酸素下 ( $P(\text{O}_2)=400\text{atm}$ )、 $1200^\circ\text{C}$  での固相反応を行うことによって、 $X=13.6$  までの組成で合成に成功した。この物質は  $3\text{GPa}\sim 6\text{GPa}$  の圧力範囲で  $T_c(\text{onset})\sim 12\text{K}$  の超伝導になった。残念ながら、 $T_c$  は期待するほど高くなかった。

さらに酸素圧  $P(\text{O}_2)=10\text{atm}$  の下での浮遊帯溶融法により  $X=11.5$  の組成の単結晶化にも成功した。育成した単結晶試料の電気抵抗率の異方性測定から、常圧下では梯子格子方向に一次元的な伝導をする擬一次元物質であることを見いだした。 $4.5\text{GPa}$  の加圧で最高  $9\text{K}(\text{onset})$  の超伝導を示した (論文リスト No. 134)。

#### 3.2.2.5. $\text{MgB}_2$ の超伝導発見

秋光らは CREST で 1 年間梯子化合物を研究した後、新しい分野の開拓をめざして、金属系の超伝導体をターゲットとした。銅酸化物はセラミックスであり脆く展性がないので、実用性に問題があると考えていた。それまで金属化合物では  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  で  $18\text{K}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Ge}$  で  $20\text{K}$  が得られていたが、より高い  $T_c$  を狙うために、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{B}$  を選定した。 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$  は磁性のイオン、 $\text{B}$  は軽いことが主な理由であった。その結果、 $\text{MgB}_2$  が  $39.5\text{K}$  の超伝導を示すことを発見した (論文リスト No. 232) (図 3.2-2)。

この物質は  $\text{Mg}$  層と  $\text{B}$  層がそれぞれ 6 回対称に  $c$  軸に沿って交互に積層した構造であり二次元的構造を持つ。

### 3.2.3.終了後の研究テーマ継続・発展状況

#### 3.2.3.1.主要な研究テーマの状況

##### (1) 鉄を含む無限層構造酸化物と 2 本脚梯子構造酸化物

2008 年に至り、 $\text{Cu}^{2+}$ ではなく  $\text{Fe}^{2+}$ を含む無限層構造酸化物  $\text{SrFeO}_2$  と 2 本脚梯子酸化物  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$  を初合成することに成功した<sup>1</sup>。

##### (2) オキシクロライド単結晶を用いた高温超伝導機構の解明

広井が超伝導化に成功したこの物質<sup>2</sup>は、超伝導を担う  $\text{CuO}_2$  面が 2 枚の Cl 層で隔てられていて劈開性に優れるため清浄な表面を出させることが簡単にできる。そのおかげで超伝導メカニズム解明につながると期待される角度分解光電子分光やトンネル分光といった分光学的手法による研究が可能となった<sup>3,4,1</sup>。

---

<sup>1</sup> 無限層構造 : Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter and W. Paulus, Infinite-Layer Iron Oxide with a Square-Planar Coordination, *Nature*, **450** (7172) 1062-1066, 2007.

梯子構造 : H. Kageyama, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, K. Kanamori, K. Yoshimura, N. Hayashi, S. Muranaka, M. Takano, M. Ceretti, W. Paulus, C. Ritter and G. Andre, Spin-Ladder Iron Oxide:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** 5740-5745, 2008.

<sup>2</sup> Hiroi Z, Kobayashi N, Takano M

Probable hole-doped superconductivity without apical oxygens in  $(\text{Ca,Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$   
*Nature*, 371, 139-141, 1994

<sup>3</sup> Hanaguri T, Lupien C, Kohsaka Y, Lee DH, Azuma M, Takano M, Takagi H, Davis JC  
A 'checkerboard' electronic crystal state in lightly hole-doped  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$   
*Nature*, 430, 1001-1005, 2004

<sup>4</sup> Hanaguri T, Kohsaka Y, Davis JC, Lupien C, Yamada I, Azuma M, Takano M, Ohishi K, Ono M, Takagi H

Quasiparticle interference and superconducting gap in  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$   
*Nature Physics*, 3, 865, 2007

スタンフォードのシンクロトロン放射光を光源に用いた高分解能光電子分光の測定により、フェルミ流体のピークが常伝導で存在せず超伝導になってはじめて現れることや、その超伝導が d 波の対称性を持つことが明らかになった。また、超伝導ギャップの直接観測からは、フェルミ面は部分的にだけ形成されているという特異な状態が観測された。すなわち、(110)方向（ノードと呼ばれる）にアーク上にフェルミ面が生じて、それは、ドーピングとともに次第に成長する（論文リスト No.64）。また、相補的に用いた STM により、チェッカーボード状の「電子結晶」秩序状態を観測することができた<sup>2,3,4</sup>。この結果は上記の光電子分光の結果とも符合している。(100)方向（アンチノード方向）には非常に弱いフェルミ面様の強度が残っており、これを再構築すると、STM で観測された実空間の電荷秩序の波長に対応する電子変調を起こすフェルミ面になっていた。すなわち、フェルミ面の部分的な消滅は電荷秩序が起こるためである。これらの意味するところは、運動量空間で電荷秩序と d 波超伝導が競合・共存するということである（論文リスト No. 45, 48）。

### (3) Mn 系酸化物薄膜の巨大磁気抵抗

Mn 系ペロブスカイト型酸化物薄膜の作製・微細加工を行い、細線化によって電流密度を高くすると、スピン偏極した電流注入による電荷秩序絶縁体相から強磁性金属相への転移を引き起こすことが可能となり、巨大な抵抗変化を観測した（論文リスト No. 85, 96）。

(4) 2次元銅酸化物にとらわれない新物質探索により物理と化学の融合する新たなパラダイムが切り開かれることを示した。物質の対象が2次元銅酸化物の周辺に広がってゆき、強磁性強誘電体  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  の世界初の合成（論文リスト No. 31）、 $\text{SrTiO}_{3-x}$  室温青色ルミ

---

<sup>1</sup> Kohsaka Y, Taylor C, Hujita K, Schmitt A, Lupien C, Hanaguri T, Azuma M, Takano M, Etaski H, Taki H, Uchida S, Davis JC  
An intrinsic bond-centered electronic glass with unidirectional domains in underdoped cuprate  
Science, 315, 1380, 2007

ネッセンスの発見<sup>1</sup>、テラビット級磁気記録材料として期待される  $L1_0$ 型鉄白金ナノ粒子の世界初の合成（論文リスト No. 7）など、新たな材料の発見につながった。

### 3.2.3.2.新たなプロジェクト、ファンドの獲得状況

高野グループも秋光グループも CREST の成果が評価されて、多くの研究資金を獲得し、研究を発展させた。高野は、平成 19 年度末に一旦定年退職したが、平成 19 年 11 月より世界トップレベル研究拠点(WPD)プログラム・京都大学物質 - 細胞統合システム拠点の特定拠点教授として活動している。秋光は新たに特定領域研究「異常量子物質の創製－新しい物理を生む新物質－」を組織して、新たな超伝導物質を探索している。

(高野グループ)

- ① 特定領域研究 (分担) 新しい多重自由度量子現象を示す遷移金属酸化物の探索・合成・化学的評価 (2000-2003 年) 67,500,000 円
- ② 特定領域研究 (分担) 局在量子構造探求のための研究基盤の体系化 (2001-2004 年) 98,100,000 円
- ③ 基盤研究 A (分担) 酸素ホールの物理と化学:高原子価鉄族酸化物における相転移とダイナミックスの研究 (2000-2002 年) 98,100,000 円

---

<sup>1</sup> <http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/icr/obaku/Obaku24.pdf>

- ④ 特別推進研究(COE) (分担) 元素科学:元素の特性を活かした有機・無機構造体の構築 (2000-2004年) 1,650,500,000円
- ⑤ 基盤研究 A (代表) 酸素 p ホール系 3d 遷移金属酸化物の新規開発 (2002-2004年) 42,510,000円
- ⑥ 特定領域研究 (分担) 異常磁気伝導を示す新規遷移金属酸化物の創製(2005-2006年) 6,100,000円
- ⑦ 基盤研究(S) (代表) 深い 3d 準位のもたらす新しい化学と物理:新物質開発と化学的・物理的機能の探索(2005-2008年) 92,080,000円

(秋光グループ)

- ① 特定 B (代表) 軌道相転移の制御による新物質創製(1999-2001年) 56,000,000円
- ② 基盤 B(代表) ハルゲン系物質  $\text{Ln}_2\text{BaNiO}_5$  のドーピング効果と磁気励起(2000-2002年) 13,700,000円
- ③ 萌芽  $\text{CuO}_2$  面以外の 2 次元平面を持つ新しい高温超伝導体開発の試みその他 (2001-2006年) 10,900,000円
- ④ 科技振興調整費(代表) ホウ素系新超伝導物質の材料化基盤研究(2001-2003年) 101,081,000円
- ⑤ 21 世紀 COE プログラム研究拠点(分担) エネルギー効率化のための機能材料の創製 (2002-2006年) 605,314,000円
- ⑥ ハイテク・リサーチセンター整備事業(代表) エネルギー効率化のための機能材料の開発および評価(2002-2006年) 165,000,000円
- ⑦ 基盤 A(代表) p 電子系物理学—ボロン・カーボン系の超伝導と磁性—(2003-2006年) 49,660,000円
- ⑧ 特定 1 (代表) 異常量子物質の創製—新しい物理を生む物質—(2004-2007年) 57,800,000円
- ⑨ 特定 2 (代表) p 電子系および d 電子系における新奇超伝導の開発 (2004-2007年) 102,700,000円
- ⑩ 特定領域研究(代表) 「異常量子物質の創製—新しい物理を生む新物質—」 (平成 16 年度スタート) (2004-2008年)77,600,000円
- ⑪ ハイテク・リサーチセンター整備事業(代表) 材料科学の新展開:環境調和型機能性物質の創製を目指して(2007-2011年) 200,000,000円

- ⑫ 受託研究費(電源開発(株)) 超伝導ホウ素ドーピングされた炭化珪素に関する研究状況調査  
(2007年)1,050,000円

### 3.2.4.研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果

#### 3.2.4.1.科学技術の進歩に貢献する成果

##### (1) MgB<sub>2</sub>の発見

MgB<sub>2</sub>の発見は超伝導の科学技術の進歩に大きく貢献した。超伝導温度が従来の金属化合物の2倍の高温になったこと、扱い勝手がよいこと、だれでもどこでも簡単に手に入ることが世界の注目をあびた。MgB<sub>2</sub>発見の論文の被引用件数は本研究領域の中で最高の2141件に達した。

これまでの金属系超伝導材では、10K以下で使用する必要があった。しかし10K以下だと比熱が一桁から二桁小さくなり、工学的に利用する上で障害になっていた。機械的擾乱を生じて、機械エネルギーが熱エネルギーに変わるところで壊れる。使用温度が10Kから20Kに上がれば、機械的擾乱があっても壊れることはない。今の設備は材料代より、安定な設備にするためのコストの方が高い。使用温度が上がれば、設備が簡単になりコストが抑えられる。

##### (2) Ca<sub>2-x</sub>NaxCuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>単結晶を用いる高温超伝導機構解明に資する研究の展開

BSCCOと比較して、オキシクロライドはいわゆる絶縁体に近いところ(低キャリア濃度域)で安定なので、絶縁体から金属に変わる初期段階を見るのに最適な物質である。新しいアンダードーピングの物理を切り拓いた。

#### 3.2.4.2.応用に向けての発展

##### (1) Bi2223相を用いるパワーケーブル

産総研他と共同研究を開始している。Bi,Pb,Sr,Ca,Cu,Oの6元系、特にPb添加効果に関する固体化学的蓄積を活かす計画である。

## (2) MgB<sub>2</sub>膜

MgB<sub>2</sub>は膜形成が容易である。MRI (Magnetic Resonance Imaging) への応用は、技術的には既に完成している。

石田武和は CREST 研究課題「超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用」<sup>1</sup>で、MgB<sub>2</sub>膜の応用を研究している。Wan Zhen(王鎮)も MgB<sub>2</sub>膜の研究をしている<sup>2</sup>。島根大では最近プラスチックフィルムの上に MgB<sub>2</sub>膜を作製した<sup>3</sup>。

## (3) MgB<sub>2</sub>を使った電磁石

JR 東海と日立製作所は最近共同で MgB<sub>2</sub>線材を用いた大型の超伝導コイルを開発して、液体ヘリウムを用いない超伝導磁石を作った<sup>4</sup>。

金属系の既存の超伝導技術を利用する場合、酸化物は接続が難しいが、MgB<sub>2</sub>は接続技術を構成しやすいという利点がある。現在は MgB<sub>2</sub>が永久電流磁石の材料として使えるか接続可能かも含めて実証した段階である。

## (4) MgB<sub>2</sub>の新規用途

---

<sup>1</sup><http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/intro/kadai/fukuyama.html>

研究領域「高度情報処理通信の実現に向けたナノ構造体の制御と利用」(研究総括：福山秀敏)

研究課題「超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用」(平成 14 年採択)

<sup>2</sup> [http://www-karc.nict.go.jp/102/gaiyou\\_02.html](http://www-karc.nict.go.jp/102/gaiyou_02.html)

<sup>3</sup> 島根大学総合理工学部 久保衆伍教授

<http://www.shimane-u.ac.jp/web/treasure/treasure1.pdf>

<sup>4</sup> MgB<sub>2</sub>を用いた超伝導磁石の開発に成功 \_\_JR東海、日立製作所\_\_

Superconductivity Communications, 16(4), Aug 2007

[http://semrl.t.u-tokyo.ac.jp/SUPERCOM/88/S-Com\\_88.html](http://semrl.t.u-tokyo.ac.jp/SUPERCOM/88/S-Com_88.html)

新規用途として核融合の材料がある。核融合では、高温プラズマを磁場で閉じ込めるのに超伝導を利用する。その時、大量の放射線が出るので、超伝導材が放射化される可能性がある。廃棄物処理が必要だが、ニオブは冷めるのに数万年かかると言われる。 $MgB_2$ は低放射化材であり速く冷却する。 $MgB_2$ 超伝導ワイヤーができれば核融合に使える可能性がある。

#### 3.2.4.3.主な参加者の活動状況

研究代表者の高野幹夫は、超伝導科学技術賞(1997年)、Thomson Scientific Research Front Award (2007年)を受賞した。彼はまた備前焼の緋襷模様の生成機構を明らかにして「ロレアル色と科学の芸術大賞」金賞を受賞した<sup>1</sup>。

高木英典は超伝導物質の機構解明に貢献したことにより 2006年7月 H.Kamerlingh Onnes 賞を受賞した。

秋光純は超伝導科学技術賞(1997年、2002年)、仁科記念賞(1998年)、紫綬褒章(2001年)、旭日賞(2002年などを受賞するとともに、 $MgB_2$ を発見した功績により、Bernd T.Matthias 賞(2003年)、2008年3月には James C. Mc Groddy Prize を受賞した。

Nigel Hussey は英国の物性実験の中心的存在として日英連携事業なども積極的に推進している。日本での強磁場の仕事の延長線上で、高温超伝導体の角度依存磁気抵抗振動を発見し、Nature 誌の表紙を飾った。

---

<sup>1</sup> [http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/announce/old\\_announce/news\\_050900.html](http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/announce/old_announce/news_050900.html)

勝藤拓郎は H13 年度さきがけ研究「光と制御」で課題「磁性誘電体における誘電関数の磁場制御」、また H19 年度さきがけ研究「物質と光作用」で課題「遷移金属酸化物の軌道自由度と光の相互作用」を研究中である。

東正樹は H13 年度さきがけ研究「光と機能」で「強相関遷移金属酸化物における光機能の探索」を研究した。

CREST 当時、助教クラスが多かったが、多くの人が教授になった。

(京大グループ)

高野 幹夫：京大化研 教授→化研 所長→物質—細胞統合システム拠点特定拠点 教授

広井 善二：京大化研 助教授→東大物性研 助教授→東大教授

寺嶋 孝仁：京大化研 助教授→京大教授

東 正樹：京大化研 助手→准教授

壬生 牧：京大 助教授→名工大 教授

小野 輝男：京大 助手→教授

(東大グループ)

高木 英典：東大物性研 教授

Nigel Hussey：東大 CREST 研究員→Bristol 大学 教授

野原 実：東大物性研 助手→岡山大学 教授

笹川 崇男：東大物性研 助手→東工大応セラ研 准教授

宮坂 茂樹：東大 大学院生→大阪大学理学部 准教授

勝藤 拓郎：東大 CREST 研究員→早大 教授

(東北大グループ)

高橋 隆：東北大 助教授→教授

横谷 睦尚：東北大 高橋研院生→岡山大学 教授

(阪大グループ)

石田 憲二：阪大 助手→京大 教授

鄭 益秀：阪大 助手→岡山大 教授

棕田 秀和：阪大 CREST 研究員→阪大 准教授

(青学大グループ)

秋光 純：青学大理工学部 教授

### 3.2.5.研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果

#### (1) Bi2223 相を用いるパワーケーブル

高野らは、企業や産総研との共同研究を行い、固体化学的知見に基づくケーブル特性改善を試みている。このケーブルが実用化できれば、産業経済上、また環境経済上の非常に大きな効果が期待できる。究極的な大きな目標としては、桑野幸徳博士（元三洋電機社長）の提案した GENESIS 計画の実現がある（GENESIS: Global Energy Network Equipped with Solar Cells and International Superconductor Grids）。全世界の砂漠の 4% に相当する面積で効率 10% の太陽電池による発電を行えば、全人類が必要とするエネルギーをまかなうことができ、それを高温超伝導網を通して世界中に送電しようという計画である。

#### (2) MgB<sub>2</sub>

MgB<sub>2</sub> を使った製品は今後広く使われることが期待される。従来の金属系超伝導材がつかわれている MRI に使われるようになれば、製品のコストダウンが見込める。日立製作所は物材機構と線材技術の共同開発を進めている<sup>1</sup>。近いうちに製品化の計画である。MgB<sub>2</sub> については、JST の基本特許（日本特許 3575004）がある。海外では EU、US、CA、CN にも出願されている。

---

<sup>1</sup> 例えば

<http://www.hitachi.co.jp/New/cnews/030424.html>

**鉛置換による大幅な高温特性の改善**  
**何らかの僅かな不均一性が磁束の流動を抑制**

**Pb-free**

**High Critical-Current Density in the Heavily Pb-Doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  Superconductor: Generation of Efficient Pinning Centers**

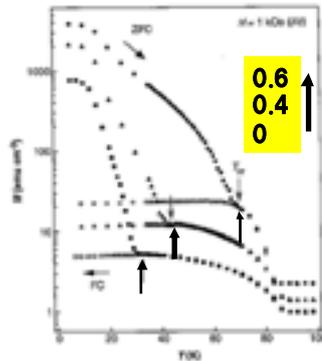
I. Chong, Z. Hiroi,\* M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando, M. Takano

**$x = 0.6$**

Critical-current density ( $J_c$ ) is a parameter of primary importance for potential applications of high-temperature copper oxide superconductors. It is limited principally by the breakdown of zero-resistance current due to thermally activated flux flow of high temperatures and high magnetic fields. One promising method to overcome this limitation is to introduce efficient pinning centers into crystals that can suppress the flux flow. A marked increase in  $J_c$  was observed in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) single-crystals doped with a large amount of Pb. By electron microscopy, characteristic microstructures were revealed that probably underlie the observed enhancement in  $J_c$ : thin (30 to 50 nanometers), plate-like domains having a modulation-free structure appeared with spacings of 50 to 100 nanometers along the  $b$  axis.



**$\alpha$ : Pb-poor, modulated**  
 **$\beta$ : Pb-rich, modulation-free**



Science 276 '97 770-3

図 1. 鉛置換による  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

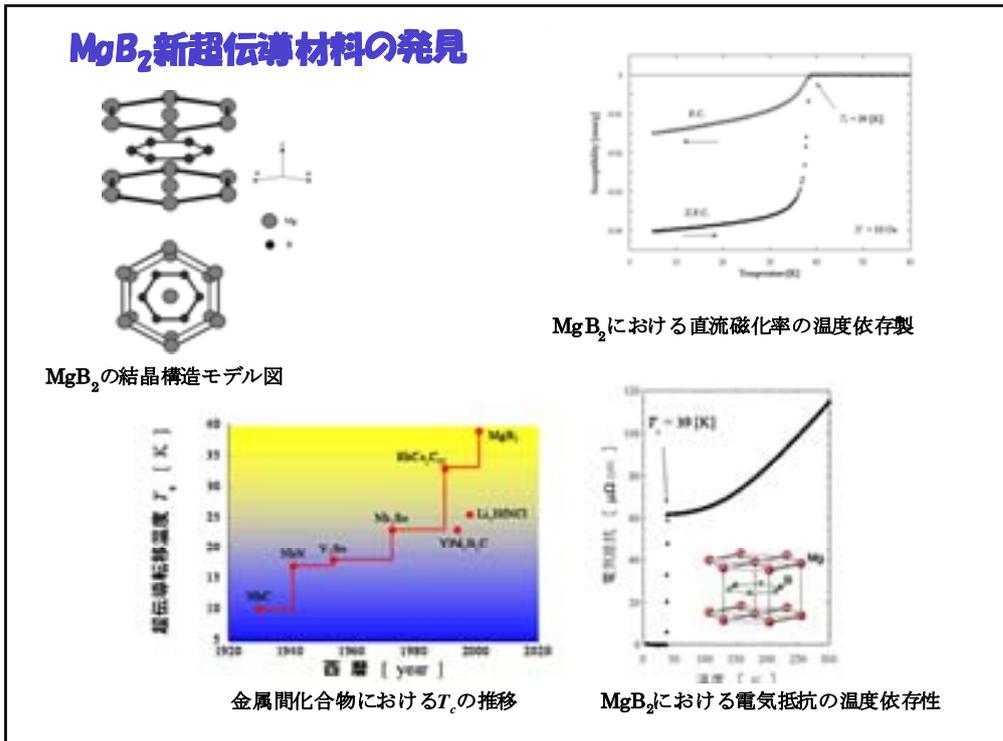


図 2. MgB<sub>2</sub>新超伝導材料の発見

### 3.3. 極限ストレス土壌における植物の耐性戦略 (研究代表者：森 敏)

#### 3.3.1. プロジェクト発足時の背景

##### 3.3.1.1. プロジェクト以前の状況

1996年時点の世界の人口は約60億人で、2025年には80億人に達すると国連では予測している。一方穀物生産量は年平均1%以下の増加率にとどまっている。地球人口一人当たりの穀物耕作面積は1950年の0.23ヘクタールからプロジェクト開始時には0.12ヘクタールに減少していた。そのままでは、25年以内に世界の食糧危機は爆発すると見られていた。そこで世界の全陸地面積の3分の2を占める不良土壌でも穀物が生産できれば、食糧危機を救うことができると考えた。不良土壌の大半を占める石灰質アルカリ土壌と酸性土壌で穀物を生産できるようにすれば、食糧危機も解決できるのではないかと考えた。

##### 3.3.1.2. プロジェクトの狙い

石灰質アルカリ土壌または酸性土壌でも生育する穀物を遺伝子工学の手法で創製することを研究の主目的にした。すなわち石灰質アルカリ土壌の植物生育の律速主要因である「鉄欠乏」に関する研究班と、酸性土壌での植物生育の律速の主要因である「アルミニウム過剰」を研究する班を設けた。酸性土壌には過リン酸石灰を施与する方法が既に存在したが、それ以外の方法を見つけるために松本英明グループ（岡山大学資源生物科学研究所）が参加した。しかし、アルミニウム過剰耐性班の主体であった松本グループが生研機構（BRAIN）の政府出資大型研究費を獲得して期間中に抜けたので、吉村悦郎グループ（東京大学大学院農学生命科学研究科）と我妻忠雄グループ（山形大学農学部）が引き継いだ。

### 3.3.2.期間中の成果概要

#### 3.3.2.1.「鉄欠乏耐性」班（森敏グループ）

##### (1) ムギネ酸類の生合成機構の解明

イネ科の植物は、鉄欠乏耐性機構として、ムギネ酸類を根から分泌して土壌中の不溶性三価鉄をキレート化合物の三価鉄・ムギネ酸類にして吸収する「キレート戦略」をとっているが、その構成物質であるムギネ酸類の生合成機構を明らかにした。すなわち、メチオニンから出発した生合成経路であり、その生合成経路に関わる遺伝子のほとんどすべてをクローニングした。さらにメチオニンサイクル周辺の鉄欠乏で誘導される酵素の遺伝子をクローニングした(論文リスト No. 8,12)。

ムギネ酸は元東北大学教授の高城成一が発見したこともあって、「キレート戦略」の研究に関しては日本の独壇場である。

##### (2) アルカリ土壌耐性イネの創製

大麦ニコチアナミンアミノ基転移酵素の遺伝子をイネに導入して、アルカリ土壌耐性イネを創製した(論文リスト No. 26)。

##### (3) アルカリ土壌耐性タバコの創製

イネ科以外の植物の鉄耐性機構では、根の表面の三価鉄還元酵素が、吸収しにくい三価鉄を吸収しやすい二価鉄にする「還元戦略」をとっている。森らは三価鉄酵母の三価鉄還元酵素遺伝子を進化工学的に改変して遺伝子導入し、アルカリ土壌耐性タバコを創製した。

Strategy I の遺伝子を導入して成功させた、世界最初の作物創製例である(論文リスト No. 15)。

#### (4) アルカリ土壌向けの製品開発

アルカリ土壌への技術開発を目指して、チッソ(株) および長谷川和久(石川農業短大) と共同で被覆鉄系肥料を開発した。また「ムギネ酸アナログ・鉄」葉面散布剤の開発を北原武と共同で行った(特願 2000-133986)。

### 3.3.2.2. 「アルミニウム過剰耐性」班

#### (1) 松本英明 G

ソバがシュウ酸を出して、Al耐性にさせていることを見出した(論文リスト No. 46, 53)。

#### (2) 吉村悦郎 G

酸性河川に存在するムラサキヒシャクゴケはアルミニウムや重金属を細胞外壁に沈着することによってアルミニウム耐性を獲得していることを示した。

草津温泉に生息するイデュコゴメが 200mM という驚異的な高濃度の Al に耐性があることを見出し、イデュコゴメが Al を吸収しない機構を有すること、および細胞内に Fe、P、Al を溜め込む特殊な顆粒が存在することを見出した(論文リスト No. 32)。

オオムギが Al にきわめて弱い理由として、Al によって基質 UDPG を消費してカロースが合成される結果、その競合過程としてのセルロースの合成が抑えられて、根の細胞伸張が抑えられることにつながることを明らかにした。

#### (3) 我妻忠雄 G

根端細胞原形質の Al 結合度合いの少ないことが、植物の Al 耐性の構成的支配要因であることを明らかにした(論文リスト No. 60)。

各種養分欠乏のうち、リン欠乏条件で、Al 耐性が強くなることを見出した。リン欠乏条件では根内部のフェノール性化合物濃度が上昇し、培地に放出される量も増加する。培地中のフェノール性化合物は Al 毒性を軽減する作用があることを明らかにした。

### 3.3.3. 終了後の研究テーマ継続・発展状況

### 3.3.3.1. 主要な研究テーマの状況

#### (1) 鉄欠乏耐性機構の解明

「キレート戦略」に関わる鉄欠乏耐性機構では、CREST 期間中ムギネ酸類の全生合成経路を明らかにし、それぞれのステップにおける酵素の遺伝子を単離した。唯一デオキシムギネ酸を生成する酵素遺伝子だけが残されていたが、2006年その単離に成功した。これによってムギネ酸合成経路上のすべての酵素遺伝子が明らかになった。(論文リスト No. 18, 26)。

#### (2) アルカリ土壌耐性イネの創出

森グループを引き継いだ西澤直子らは、CREST の研究課題「植物の鉄栄養制御」を推進して研究を継続させた<sup>1</sup>。新規に高い三価鉄還元酵素活性を示す酵素の遺伝子を作成してイネに導入し、還元戦略により石灰質アルカリ土壌耐性イネを創出することに成功し、ポット試験で鉄欠乏耐性があることを確認した<sup>2</sup>。また、様々なムギネ酸合成酵素遺伝子を導入したイネのアルカリ土壌での鉄欠乏耐性の実証試験を行った。その時使用した隔離圃場は、東北大(現豊橋科技大)の三枝正彦が管理していたものである。西澤グループは現在、

---

<sup>1</sup> 領域名「植物の機能と制御」(研究総括：鈴木昭憲)

平成 13 年度採択課題「植物の鉄栄養制御」(研究代表者：西澤直子)

<sup>2</sup> Suzuki M, Morikawa KC, Nakanishi H, Takahashi M, Saigusa M, Mori S, Nishizawa NK  
Transgenic rice lines that include barley genes have increased tolerance to low iron availability in a calcareous paddy soil, *Soil Sci Plant Nutr*, 54, 77-85, 2008

文科省特定領域研究「植物の養分吸収と循環系」<sup>1</sup>で精力的に鉄栄養研究をさらに継続している。

遺伝子組み換え植物の研究は基礎科学として進んでいるが、日本では実用化は進んでいない。欧州の研究は現在停滞しているが、ドイツはフライブルグなどの地区で組み換え体の栽培許可の動きがある。米国ではますます研究が盛んになりつつある。すでに、世界のトウモロコシ、大豆、ナタネなどの栽培面積のそれぞれ24%、64%、20%が組み換え品種となっている。

### (3) ニコチアナミンの展開

共同研究者の北原武は合成の観点から、ニコチアナミン・デリバティブを多数作った。ニコチアナミンの合成には長谷川香料(株)の協力を得ている。試薬としての合成ニコチアナミンは長谷川香料から市販されている。また西澤らはニコチアナミンに血圧降下作用があることを見出した。機能性食品としてニコチアナミンを大量に含むニコチアナミン米とニコチアナミン酵母を開発した。これらが大量に取得できた暁には木元幸一（東京家政大学）が鼠を使ってニコチアナミンの生理活性(Bioavailability)を調べる予定である。

### (4) 環境浄化への応用

我妻忠雄は、フェントン反応 ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot$ ) を利用して環境浄化 ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ ) に使うことを研究している。

### (5) Al 過剰耐性戦略の展開

---

<sup>1</sup> 文科省科研費補助金 特定領域研究（領域代表者：西澤直子）  
領域略称名「植物の養分吸収と循環系」（平成 17 年～）

#### A. Alキレーターのトランスポーター遺伝子の発見

「アルミニウム過剰耐性班」研究 G の松本らは、CREST を途中で抜けたあと、生研機構からファンドを受けて<sup>1</sup>、Al 過剰耐性戦略として、根端から Al のキレーターであるリンゴ酸を分泌するアルミニウムで活性化されるコムギのリンゴ酸トランスポーター遺伝子 (*ALMT1*) を世界に先駆けて発見した。この遺伝子を導入したオオムギがアルミニウム過剰耐性を示した。

#### B. クエン酸エクスポーター、ケイ酸トランスポーターの研究

松本 G を引き継いだ岡山大学の馬 建鋒はアルミニウム耐性戦略として、根端をアルミニウムから守るためのクエン酸エクスポーター (*HvAATC*) を発見した。酸性土壌に弱い大麦に導入できれば面白い展開になる。馬は最近、イネの生育に不可欠なケイ酸の吸収をつかさどる新規遺伝子 (*Lsi1, Lsi2*) を同定し、ケイ酸を効率よく吸収するイネの仕組みを解明した<sup>2</sup>。まだ遺伝子改良まで行っていないが、ケイ酸トランスポーターを導入できれば、ストレス耐性の強い稲の生育につながる。馬はまた重金属特に Cd の吸収効率を高めて土壌を浄化する研究 (ファイトレメディエーション) も行っている。

#### 3.3.3.2. 新たなプロジェクト、ファンドの獲得状況

---

<sup>1</sup> 生物系特定産業技術研究支援センター「新技術・新分野創出のための基礎研究推進事業」平成 10 年度採択、研究課題名「酸性土壌における生産性向上を目的とした植物のアルミニウム耐性機構の解明と耐性植物の作出」研究代表者：松本 英明（岡山大学資源生物科学研究所）

<sup>2</sup> Ma JF, Yamaji N, Mitani N, Tamai K, Konishi S, Fujiwara T, Katsuhara M, Yano M  
An efflux transporter of silicon in rice  
Nature, 448, 209-211, 2007

森グループを引き継いだ西澤直子らは新たに CREST 研究「植物の鉄栄養制御」(2001～2006 年)を推進した。鉄栄養研究から生まれた成果として、イネの 2 価鉄イオントランスポーター (IRT1 や IRT2) がカドミウム (Cd) を吸収することを見いだした。近年カドミウムに関するプロジェクトが農水省関連で組まれて、西澤・中西チームがこの成果の延長線上に、農水省のカドミウム研究プロジェクトの資金を獲得し研究を推進している。これらは下記の通りである。

- ① (基盤 A) 環境ストレス応答解析のための植物用 PET の開発(代表) (2000～2002 年)  
39,650,000 円
- ② (基盤 A) 植物の鉄欠乏耐性機能の制御(代表) (2002 年) 18,460,000 円
- ③ (萌芽研究) 植物の水分代謝にかかわる音波感应性遺伝子の検策(代表) (2002 年)  
18,460,000 円
- ④ (特定領域研究) 植物の養分吸収と循環系 (代表) (2005～2008 年) 初年度金額  
23,500,000 円
- ⑤ 農水省：新農業展開ゲノムプロジェクト代表「環境耐性・修復作物の開発」(2007 度～2011 年度) 代表者としての初年度研究費：80,000,000 円 (再委託前)
- ⑥ 生研センター：「作物におけるカドミウムの吸収と蓄積の分子機構」(2008～2012)  
代表 初年度研究費：37,000,000 円

### 3.3.4.研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果

#### 3.3.4.1.科学技術の進歩に貢献する成果

### (1) 鉄吸収輸送機構の解明

西澤グループでは植物が鉄吸収機構を効率的に働かせるために「シス配列」、「転写因子」と呼ばれる遺伝子スイッチを使って、鉄分が不足するとスイッチをオンにして鉄吸収機構に関わる遺伝子を発現させ、鉄を吸収・移行・転流するように調節できることを解明した<sup>1</sup>。イネ科のみが持つ鉄獲得機構から出発して、植物全体に共通する金属元素の輸送機構の解明へと発展させており、世界をリードしている<sup>2</sup>(論文リスト No. 62, 66)。この一連の研究は植物の各種必須金属元素のシグナル伝達機構の解明においても最先端の研究成果である。この関連研究成果に関しては合計3回のプレスリリースを行った(図 3.3-1)。

### (2) 国際会議の開催

第12回 International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants (ISINIP)が2004年4月東京大学で開催された。CRESTの研究成果が評価されたためであり、日本がこの分野で先導的役割を果たしているといつてよい。

### (3) 遺伝子組み換え植物の実用化に向けての活動

---

<sup>1</sup> 西澤直子、小林高範、小郷裕子、  
鉄の吸収と利用を制御するマスタースイッチの発見、  
東京大学農学生命科学研究科プレスリリース、2007年11月16日

<sup>2</sup> Kobayashi T, Ogo Y, Itai RN, Nakanishi H, Takahashi M, Mori S, Nishizawa NK  
The transcription factor IDEF1 regulates the response to and tolerance of iron deficiency in plants  
Proc Nat Acad Sci Usa, 104, 19150-19155, 2007

遺伝子組み換え植物の実用化を推進するためには消費者の理解が重要であると考え、森は2007年7月にNPO法人WINEP(植物鉄栄養研究会)を立ち上げた<sup>1</sup>。

#### 3.3.4.2.応用に向けての発展状況

##### (1) ニコチアナミン

###### A. 合成

長谷川香料の協力を得て、ニコチアナミンを合成した。ただし、製造コストが1 mgで2〜3万円かかり、実用化には未だ問題がある。

###### B. 応用

西澤らの研究で、ニコチアナミンは血圧降下作用があることがわかった(特開2004-258012)。機能性食品として、ニコチアナミンを大量に含むニコチアナミン米とニコチアナミン酵母を開発した。医学的にも有効だと考えている。試料を大量に入手ののち、木元幸一(東京家政大学)が鼠を使ってニコチアナミンの生理活性を調べる予定である。

##### (2) 高铁含有米の開発

開発国ばかりでなく先進国の鉄欠乏栄養改善のために、高铁含有米の開発を行っている。この最初の成果が日本発の新欧文誌創刊号 *Rice* DOI 10.1007/s12284-008-9007-6 に掲載された。

---

<sup>1</sup> <http://winep.jp/info.html>

### (3) 環境浄化への応用

我妻忠雄は、フェントン反応 ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot$ ) を利用して、農薬を分解させることによって、環境浄化 ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ ) に適用する研究を行っている。 $\text{H}_2\text{O}_2$  を大量に生成する植物があるので、環境浄化に期待が持てる。またこの基礎研究は、水田が湛水還元条件下で常に一定濃度の  $\text{Fe}^{2+}$  を含有するために厭地現象 (アレロパシー) による連作障害を起こさないで何千年も耕作可能であることの原理的な説明になりうると期待されている。

#### 3.3.4.3. 主な参加者の活動状況

代表研究者の森は、東京大学を退官後、2007年7月にNPO法人植物鉄栄養研究会 (WINEP) を立ちあげ、植物の生育に必要な元素である「鉄」を中心として、「食糧生産」・「バイオマスエネルギー生産」・「環境修復」などに貢献することを目指している。森は日本土壌肥料学会賞(1997年)、日本農学会賞(2001年)、読売農学賞(2001年)を受賞している。

後継者の西澤直子は東京大学大学院農学生命研究科教授として、森プロジェクトを継続発展させており、新たにCREST研究「植物の鉄栄養制御」を推進し(2006年終了)、現在さらに文科省特定領域研究代表「植物の養分吸収循環系」、農水省：新農業展開ゲノムプロジェクト代表「環境耐性・修復作物の開発」、生研センター：研究代表「作物におけるカドミウムの吸収と蓄積の分子機構」を精力的に推進中である。

その他の主な参加者のアカデミーでの活動状況は次のとおり。

- ・ 松本英明：岡山大学資源生物科学研究所所長→岡山大学名誉教授 (日本農学賞・読売農学賞受賞)
- ・ 北原武：東京大学大学院農学生命研究科 教授→名誉教授・北里大学客員教授 (日本農学賞・読売農学賞受賞)
- ・ 馬建鋒：岡山大学助教授→香川大学助教授→岡山大学教授 (日本土壌肥料学会賞受賞、日本学士院学術奨励賞受賞)
- ・ 中西啓仁：東京大学大学院農学生命研究科 助手→特任准教授 (日本土壌肥料学会奨励賞受賞)
- ・ 樋口恭子：CREST 研究員→東京農業大学 准教授 (日本土壌肥料学会奨励賞受賞)

- ・ 高橋美智子：CREST 研究員→東京大学大学院農学生命研究科 助教→特任助教（日本土壤肥料学会奨励賞受賞）
- ・ 小林高範：東大博士課程 学生→特任助教（日本土壤肥料学会奨励賞受賞）
- ・ 鈴木一矢：CREST 研究員→農業生物資源研究所 博士研究員
- ・ 我妻忠雄：山形大学 農学部 教授
- ・ 吉村悦郎：東京大学大学院農学生命研究科 助教授→教授
- ・ Kalyan Singh：招待研究者(インド)→Vanaras Univ. 教授
- ・ 奥本佐喜子：東大博士課程 学生→Virginia Polytech 特任助教授

### 3.3.5.研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果

#### 3.3.5.1.被覆鉄系肥料

チッソ（株）との共同研究で被覆鉄系肥料を開発した。親水性のポリマーの中に EDTA・Fe を入れたもので、アルカリ土壌に有効で、商品化されて米国で販売されている。（国内特許を取得）

#### 3.3.5.2.植物成長促進剤

愛知製鋼（株）は森敏との共同研究で、製鋼工程で発生するダストより回収される FeO から、植物成長促進剤を開発した。中日新聞賞受賞（2007.11.30）<sup>1</sup>。将来は環境緑化にも貢献する可能性がある。（国内特許を取得）

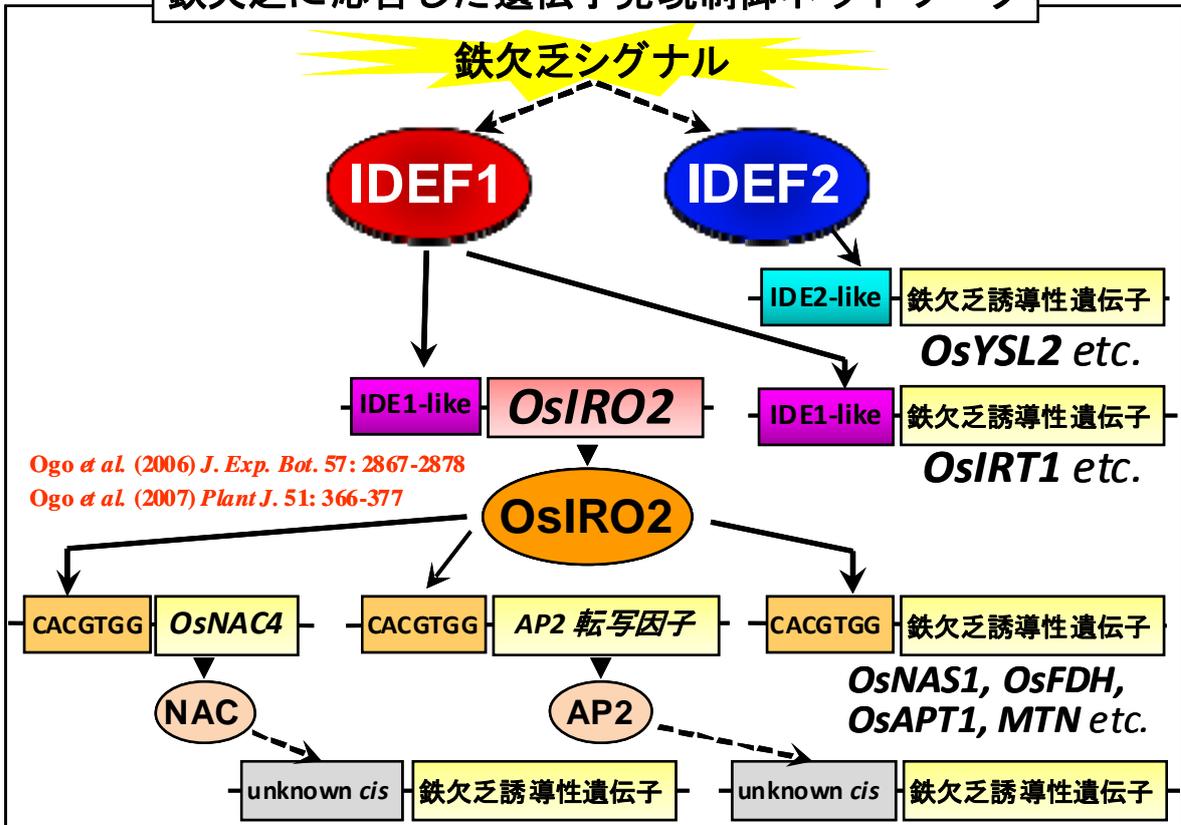
### 3.3.5.3.ニコチアナミン合成酵素および鉄欠乏耐性イネ

ニコチアナミン合成酵素に関する世界特許（欧州、米国、カナダ、オーストラリア、韓国、中国）（WO 9957249）、および鉄欠乏耐性イネの創製に関する世界特許（米国、オーストラリア、カナダ、中国）（WO 2001-01762）を取得している。

---

<sup>1</sup> <http://www.aichi-steel.co.jp/topics/data/pdf/topics071203.pdf>

## 鉄欠乏に応答した遺伝子発現制御ネットワーク



イネ科植物での鉄欠乏応答性遺伝子間での情報伝達のメカニズムが解明された。細胞内の鉄欠乏シグナルを転写因子であるIDEF1やIDEF2が関知すると、これらの転写因子は、遺伝子のプロモーターにIDE1やIDE2を有する遺伝子群に結合して、それらの遺伝子発現を促進する。その促進された遺伝子群の中で、その産物(タンパク)が転写因子である場合は(図ではIDEF1からの例としてIRO2を示している)、さらにこの転写因子と結合するシス配列である“CACGTGG”を持つ遺伝子の発現を促す。さらに、以下同様にシグナル伝達が起こり、鉄欠乏応答性遺伝子群が立ち上がってくることになる。

このようにして、イネ科植物は鉄の吸収・移行・転流にかかわる産物(ムギネ酸類やトランスポーター類)が生成して鉄欠乏にならないように制御していることが明らかになった。

図 3.3-1. 鉄欠乏に応答した遺伝子発現制御ネットワーク

### 3.4.準結晶の創製とその物性（研究代表者：蔡 安邦）

#### 3.4.1.プロジェクト発足時の背景

##### 3.4.1.1.プロジェクト以前の状況

1970年代までに、正 20 面体の原子クラスターが存在する結晶は数多く知られており、また、アモルファス金属中にも高密度の正 20 面体原子クラスターが存在することはよく知られていた。しかし、マクロに正 20 面体的な秩序性を持つ物質は知られていなかった。ところが、1984年 Dan Schechtman は、Al-Mn 合金の中に結晶ではありえない正 20 面体的対称性を持つ部分が存在することを発見し、正 20 面体相と名づけた。その後、これは準結晶と呼ばれるようになった。熱力学的に不安定相だったが、1987年に蔡らは Al-Cu-Fe 正 20 面体相をはじめとした多くの熱的に安定な準結晶を発見した。以後、準結晶は新しい固体相として認められた。

CREST 開始当時、すでにいくつかの準結晶が発見されていた。しかし、まだ準結晶がどの程度の普遍性をもって存在するかは分からなかった。また存在する準結晶の構造解析もできていなかった。X 線の回折パターンは高い秩序性を意味する明確なスポットからなるが、5回、8回、10回などの対称性を持っていて、結晶の周期構造に必要な並進秩序を示さない。このため、逆格子空間のパターンから通常の結晶構造解析法では実空間の構造を決定できなかった。

##### 3.4.1.2.プロジェクトの狙い

本研究の目的は、結晶のような周期性を持つでもなく、非晶質でもない第 3 の物質群としての準結晶の本質を解明し、その物性の特徴を明らかにするとともに、実用材料としての可能性を見極めることにある。目的を達成すべく、新しい準結晶合金の開発を行うとともに、良質で大型の種々の単準結晶を育成し、また、それらを用いて構造解析、電子物性、磁性、原子振動等の研究を行い、諸物性について総合的に解明することを目標とした。

### 3.4.2.期間中の成果概要

#### 3.4.2.1.物質創製・育成

##### (1) 2元系準結晶の発見

2000年に Cd-Yb系と Cd-Ca系の 2元安定準結晶を新しく開発した(Physics Today, Feb. 2001, P17)。2元系は Cd-Zn-Mgの研究中に発見したものである(論文リスト No.67, 68)。論文リスト No. 68はこの分野に携わる研究者が少ないにもかかわらず、146件の被引用件数があったことは、この発見が大きな注目を浴びた証拠である。

##### (2) 新たな準結晶系の発見

発見した準結晶の数は 5年間で 20種以上にのぼり、その数は既知の準結晶の数より多い。特に 2元素からなる安定準結晶合金は、従来の 3元系準結晶と異なる新しいクラスターから構成されていることがわかった。また Cd-Yb系および Cd-Ca系の Cdを Inと Agで置換することによって、新たな準結晶 In-Ag-Yb系および In-Ag-Ca系を発見した(論文リスト 期間後 No.81)。準結晶の安定化機構が電子構造に由来する Hume-Rothery 則で理解されるという統一的な見解を得た。また、この原則に基づいて多くの安定な準結晶を発見した。

##### (3) 単準結晶の育成技術

既知の単準結晶の育成では cm オーダーの良質単準結晶を得る事ができ、良質の大型単準結晶育成技術を確立した(論文リスト No. 36)。

#### 3.4.2.2.構造解析

##### (1) 測定法、解析システムの開発

準結晶用のイメージングプレート・ワイゼンベルグカメラを作製し、その回折データを迅速に収集するソフトウェアシステムを開発した。この解析システムを用いて、Al-Pd-Mn 正 20 面体準結晶の構造を明らかにした。また高分解能電子顕微鏡による高角度環状暗視野法を Al-Ni-Co 準結晶に適用し、比較的重い原子のコントラストが強調されることを利用して、局所的構造が決定された。この例では準結晶を構成するクラスター内部の対称性

が、準結晶としての対称性と異なることがわかり、準結晶構造の解明に新たな知見を与えた(論文リスト No. 86 他)。

## (2) 準結晶構造の解明

CREST で準結晶の構造はある程度までは分かったが、完全に構造が分かった準結晶はひとつもなかった。その構造解析はたんぱく質の巨大分子の構造解析と同程度の手ごわい問題であった。準結晶のプロジェクトは SORST に継続され、準結晶の完全な構造解析はそこに持ち越されることになった。

## (3) Phason のダイナミクス

有限温度では固体中の原子は熱運動している。低エネルギーの格子振動は、音波のように長波長極限で振動数が 0 になる振動をしている。準結晶の場合には、結晶で見られる格子振動モードのほかに、Phason とよばれる特有のモードが存在する。これが X 線回折のスポットに特有の変化をもたらす。この準結晶特有の格子振動である Phason のダイナミクスが高温高分解能電子顕微鏡によって観測された(論文リスト No. 86)。

### 3.4.2.3.物性解明

#### (1) 電子物性

##### A. 電気伝導性

電気伝導性の挙動は一般の合金とは異なるが、基本的に金属的であって半導体ではない。負の温度依存性があり、キャリアは電子である。

##### B. 2 元系、3 元系の電気伝導挙動

新しく発見された Cd 系 2 元準結晶と近似結晶は、それまでの極めて大きな抵抗値をもつ 3 元系の準結晶と異なり、抵抗値が小さく、その温度依存性は正で、電子比熱係数が大きく、デバイ温度が低いことがわかった。これらは、それまで考えられてきた準結晶の電子輸送機構(弱局在機構)では説明がつかない結果であり、それまで準結晶固有の性質と考えられていた電気伝導挙動は 3 元系準結晶に特有のものであることが明らかになった(論文リスト No. 86)。

##### C. 組成敏感性

準結晶の電気伝導などの物性は組成に敏感で、大きな塊の準結晶では場所によって組成の傾斜が生じるために、物性値の分布が生じる。

#### D. 磁気特性

磁氣的性質については、磁性を有する Ho を含む Zn-Mg-Ho 正 20 面体単準結晶について中性子磁気散乱実験を行い、長距離秩序の磁気相関が存在せず、約 1nm の短距離秩序が存在することを観測した（論文リスト No. 22, 47）。

#### (2) 力学的性質

準結晶は外部応力に対して変形せずに壊れる。摩耗試験ではテフロンと同じくらい摩擦係数が低い。力学的性質では準結晶中の転位の挙動を実験とシミュレーションの両方から研究し、準結晶は高温まで極めて硬く脆いが、融点近傍では転位の移動によって塑性変形することが示された（論文リスト No. 58, 60）。

#### (3) 触媒活性

Al-Cu-Fe 準結晶がメタノールの水蒸気改質反応に極めて高い触媒活性を示すことを見出した。Al-Cu-Fe をアルカリ水でリーチングすると、Al が抜けてメタノール活性がよくなる。酸素があるので Cu-Fe の複合酸化物ができています。触媒反応の前に還元すると、ポーラスなバルクになる（論文リスト No. 76）。

### 3.4.3.終了後の研究テーマ継続・発展状況

#### 3.4.3.1.主要な研究テーマの状況

##### (1) 物質創製・育成

CRESTに続いて推進したSORST「準周期構造を利用した新物質の創製」<sup>1</sup>（2002年3月～2007年3月）において、多元合金系を中心に準結晶、近似結晶の新物質創製が行われ、100以上の新しい物質が発見された。

##### (2) 2元系準結晶の構造解析

2007年に2元系準結晶Cd-Ybの完全な構造解析に成功した。準結晶の完全な構造解析は長い間、誰も解決できなかった問題であったが、2元系準結晶について、たんぱく質の構造解析に匹敵する大量の回折データを解析してはじめて解決することが出来た（論文リスト No. 13）（パリティ Vol. 22, No. 08, 2007(8月号), *Physics Today March* Vol.60(2007)p23-25, *Chemical & Engineering News*, January 15, 2007 Volume 85, Number 3 p.16)。

##### (3) 触媒性能

---

<sup>1</sup> JST戦略的創造研究推進事業発展研究（SORST）平成13年度採択課題  
研究代表者：蔡安邦（独立行政法人物質・材料研究機構材料研究所 チームリーダー）  
<http://www.jst.go.jp/kisoken/sorst/kenkyu/shuryo.html>

Al-Cu-Fe 準結晶を先駆物質として、リーチング処理・焼成処理を施すことにより、高活性・高耐熱性を有する新しいタイプの Cu 触媒を開発した。活性と耐熱性を併せ持つ Cu 触媒として、市販の触媒の性能を凌いでいる。

Al-Pd-Mn に Zn イオンを含浸させた系がメタノール水蒸気改質反応に高い活性を示した。

Pd-Zn は Cu と同じ触媒機能をもっている。Pd-Zn は L10 構造で面心正方構造になっており、Cu と同じ価電子帯構造を持つことがバンド構造計算で分かった<sup>1</sup>。ここでは、金属間化合物をもって、金属元素を触媒的に置換することが可能なことを実例として示し、希少金属代替という元素戦略の一端を担っている。

### 3.4.3.2. 新たなプロジェクト、ファンドの獲得状況

蔡は CREST の後、SORST「準周期構造を利用した新物質の創製」(2002-2007 年)が採択された。その他、下記のファンドを獲得した。

- ① 基盤 B(分担) 準周期表面における薄膜の成長(2002-2005 年) 10,300,000 円
  - ② 特別研究員奨励費(代表) Cd-RE タイプ準結晶および関連結晶の規則と不規則(2004-2005 年) 2,400,000 円
  - ③ 特別研究員奨励金(代表) 合金の大気酸化によるナノ組織化と触媒への展開(2004-2005 年) 2,400,000 円
- 

<sup>1</sup> Tsai, AP; Kameoka, S; Ishii, Y  
Pd-Zn=Cu: Can an intermetallic compound replace an element?  
J Phys Soc Jpn, 73, 3270-3273, 2004

④ 基盤 A(代表) 触媒用希少金属の代替合金の開発(2007年) 18,330,000円

### 3.4.4.研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果

#### 3.4.4.1.科学技術の進歩に貢献する成果

##### (1) 準結晶の安定化機構の解明と準結晶物質の確立

なぜ準結晶という複雑な構造が形成されるのか、は準結晶の発見以来の課題であった。本研究で電子対原子比を基準として多くの安定な準結晶合金を発見したことから、準結晶の凝縮機構は構成物質が形成した電子構造に由来することが明らかになった。金属学の概念では、準結晶が Hume-Rothery 合金であることが確立された。その後、電子状態の理論計算が行われて、この概念が定着した。また、異なる合金系において多くの安定な準結晶が発見されることにより、準結晶が普遍的に存在する新物質系であることが認知されるようになった。

##### (2) 2元系準結晶の発見と構造解析

CRESTにおける最大の成果は、2元系準結晶の発見である。2元系の発見により、準結晶構造を解明することができた。Cd-Ybの2元系では、CdとYbがどこのサイトを占めるか分かる。この点に着目して高倉らは2007年に、6次元解析を使って2元系準結晶 $\text{YbCd}_{5.7}$ の完全な構造解析に成功した。X線解析には、5025個の回折スポットを測定した。これは生体の巨大分子だけが匹敵する逆格子空間のデータ量である。X線源にはフランスにある

ヨーロッパシンクロトロン放射施設の D2AM ビームラインを使った。2 元系準結晶は、準結晶の構造モデルの自由度が極端に制限されることと、極めて組成の近い近似結晶が存在することのために、ユニークな結果が得られた。準結晶の原子構造について初めて信頼性のある知見が得られた点で意義は大きい（論文リスト No. 13）。

この解析結果は、パリティ<sup>1</sup>（Physics Today<sup>2</sup>の和訳）に解説されており、X 線回折とモデリングによって解明された Yb-Cd 準結晶の構造が紹介されている。この準結晶は蔡型準結晶と言われ、Cd のかわりに In、Ag で置き換えた構造も存在する（論文リスト No. 2）。

### (3) 3 元系準結晶の構造解析

準結晶の構造は「高次元結晶断面法」（正四面体準結晶の場合は 6 次元空間中に 3 次元原子を結晶状に配列させ、6 次元空間の 3 次元断面で記述される）と呼ばれる手法で記述されることが確立しているが、3 元系の場合は考えられる構造モデルの自由度が大きすぎて、実験データを再現するユニークなモデルの構築は極めて困難である。すなわち多くの異なるモデルについて R 値（Reliable factor：どの程度どのモデルに近いかを表す数値）がそれほど変わらない値になる。

2003 年に、山本らは 3 元系の Al-Pd-Mn で、6 次元で解析するモデルを提案した。準結晶は正 20 面体のクラスターで構成されている。準結晶でも回折パターンが観測されるが、それを 6 次元で解析した（論文リスト No. 63）。この論文で、準結晶の安定性の起源に一

---

<sup>1</sup> ウィルソン M、高倉洋礼訳

X 線回折とモデリングによって解明されたイッテルビウム-カドミウム準結晶の構造  
パリティ, 22(8), 32-34, 2007

<sup>2</sup> Wilson M,

Diffraction and modeling solve the structure of ytterbium-cadmium quasicrystals,  
Physics Today, 60(3), 23-25, 2007

つの説明を与えた。しかし、この論文に対しては 2006 年の Henley らによる反論もあって、まだ決定的ではない。

#### (4) 表面解析

表面の STM 解析を行い、普通の単結晶と違い、ステップの周期が単原子周期ではなく、中距離周期になることも SORST で解明した。準結晶に特徴的な、きれいな表面が、なぜ一定段差のステップではなく、フィボナッチシーケンスの段差を示すかについて、構造モデルをもとに説明することができた。表面構造を X 線、中性子を併用して解析した。ソフトも試料も自前のものであり、測定結果と数学がうまくリンクして学術的に優れた成果を出した（論文リスト No. 10）。

#### (5) 内外の学会に及ぼした影響

蔡は間違いなく準結晶分野の世界の第一人者である。準結晶分野で著名な研究者を挙げるとしたら、発見者の Schechtman と蔡の 2 名である。蔡は代表的な準結晶の殆どを発見した。現在まで日本が世界の中でも最も研究のアクティビティを高く持ち続けていられるのは、CREST があったからである。CREST のお陰で準結晶研究の中心は日本になり、毎年研究会が日本で開催されている。

現在は我が国が最も広範に準結晶の研究を行い、研究人口も多い。アメリカは理論研究、表面研究のアクティビティが高い。ただし、実用に役立たない基礎研究のウェイトは低い。米国は実用化に向かないということで、資金を出さなくなった。英国はリバプール大で表面の研究を行っている程度である。フランス、ドイツも一時研究が盛んだったが、今は下火である。

## (6) 高分子準結晶

最近、高分子でも準結晶が見つかった<sup>1</sup>。

### 3.4.4.2. 応用に向けての発展状況

#### (1) コーティング材

準結晶はセラミックスと同程度に摩擦係数が小さく、テフロンと同程度の低い表面張力を有することから、コーティング材として可能性がある。

準結晶の応用製品の第一号は、フランスで Al-Fe-Cu を溶射による吹きつけによってコーティングしたフライパンである。テフロンが 400~500°C に対して 700~800°C で焼けるのが特徴。キャッチフレーズは「高温でステーキが焼ける」だった。固い、摩擦係数が小さいなど、使い方によってはテフロンより良いが、価格が 1 万円と高価なため売れていない。

#### (2) 構造材料

準結晶は非常に硬く、応力に対して変形せずに破壊する。準結晶を分散させた Mg 合金が構造材料として検討されている。軽くてリサイクルできる点が強みである。現在も企業と共同開発を行っている。しかし、Al-Cu-Fe 準結晶以外は高価な元素 (Pd、希土類) を含むため、実用化は難しい。

#### (3) 触媒

##### A. 水蒸気改質触媒

---

<sup>1</sup> <http://www.phys.polym.kyoto-u.ac.jp/member/dotera/>

Al-Cu-Fe 準結晶触媒の水蒸気改質反応に対する触媒特性を検討していたところ、耐熱性および活性は工業用 Cu 触媒を凌いでいることが明らかになった。

## B. 膜状物質

準結晶表面を基板にして元素を蒸着させエピタキシャル成長させることにより、その元素としては新しい構造を有する膜状物質を創製することができる。

## C. Al のリーチング処理

準結晶の表面に Al の濃淡があり、Al が多い面はリーチングによって表面のきれいな酸化物ができる。ただし、準結晶を処理して触媒に应用するときは、準結晶ではなくなるが、準結晶の構造がリーチング速度を遅らせて、微細な表面構造をもたらす効果が確認された。

### (4) 熱電材料

準結晶合金は、組成の調整によって高い熱電能が得られる可能性がある。電気伝導度が一桁上がることより、熱電能が一桁上昇するのは大きな意味がある。

### (5) 伝熱材料

応用の可能性が大きい分野として、伝熱材料が挙げられる。放熱性を利用して半導体の基板に使えれば、面白い。

### (6) 希少元素の代替

蔡の準結晶発見、創製は、金属中の電子の数が構造を支配しているという考え方に基づいて行われた。実際電子が同じ数だと準結晶ができたりすることは興味深い発見である。例えば、白金の代わりにそれと同じ電子構造になるような金属（合金）を考えることによって白金の代替物を創製することにつながる可能性がある。

実用性を考えた場合、準結晶の最大の問題はコストである。準結晶合金で安価なのは、Al-Cu-Fe 合金しかない。殆どが Pd などの高価な希少元素を含んでいる。準結晶中の元素の置換効果に発想を得て、希少元素たとえば Pd や Cd を Zn 化合物で置き換える可能性を研究している。実現すれば、地球資源問題の解決にも役立つ。希少元素を金属化合物に置き換えるという特許を出した。

#### 3.4.4.3. 主な参加研究者の活動状況

蔡の成果の重要な一つは、研究人口が少ない中であって、人材を育てたことである。結晶の発見は蔡自身によるが、物性、構造解析などは弟子の発見が多い。

蔡 安邦：物質・材料研究機構 材料研究所 チームリーダー→東北大 多元物質科学研究 教授

阿部 英司：金材研 研究員→物質・材料研究機構 主任研究員→東大大学院工学研究科 准教授

佐藤 卓：金材研 主任研究員→東大物性研 准教授

高倉 洋礼（ひろゆき）：CREST 研究員→北大応用理工系学科 准教授

山本 昭二：物質・材料研究機構 主任研究官→同機構フェロー

シャルマン（ネパール出身）：ポスドク 2年→英国リバプール大 講師

#### 3.4.5.研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果

まだ具体的な実用上の成果にはつながっていないが、燃料電池、自動車材料、レアメタルの代替などの応用に向けて活動が始まっている。

大きな可能性としては触媒がある。メタノール水蒸気改質反応に対する触媒特性を検討している。Al-Pd-MgにZnイオンを含浸させると、メタノールに高い活性を示した。NIMSのつくば研から特許を出願している(特開 2004-267878)。

準結晶を分散させた Mg 合金については、トヨタ自動車と共同研究している(特開 2005-113234)<sup>1</sup>。

---

<sup>1</sup> <http://www.nims.go.jp/jpn/news/nimsnow/Vol5/2005-07/05.html>

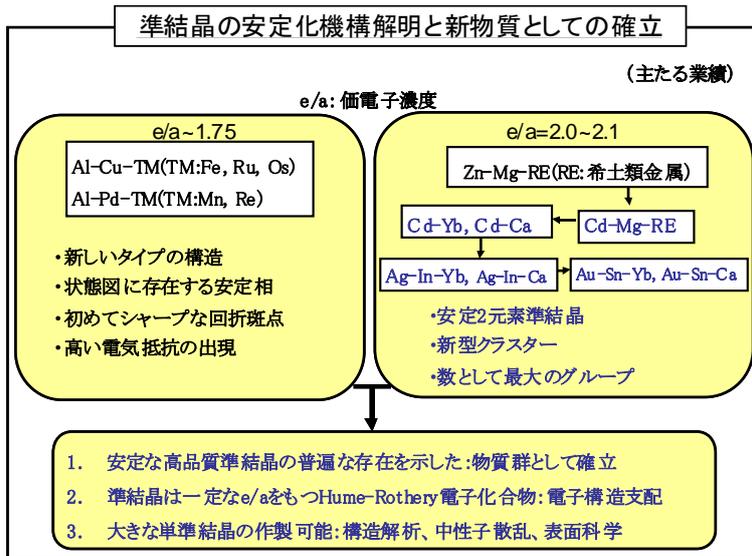


図 3.4-1. 準結晶の安定化機構解明と新物質としての確立.

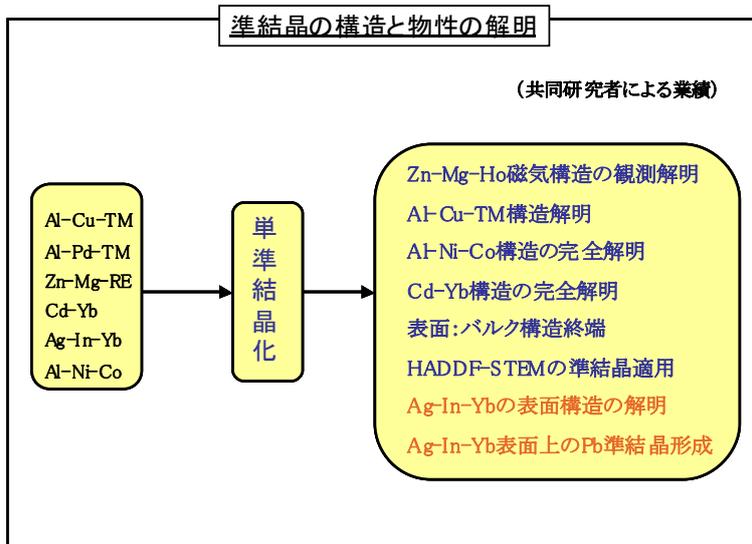
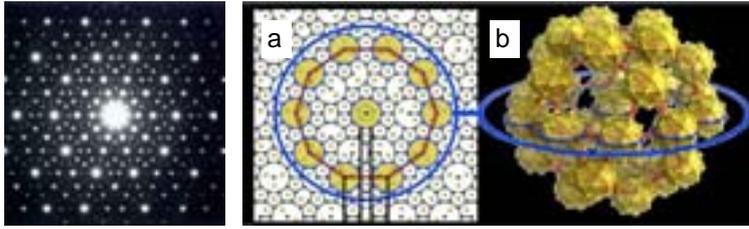


図 3.4-2. 準結晶の構造と物性の解明.



準結晶の5回電子線回折パターン 準結晶の実空間におけるクラスターの分布  
 a:ある断面の投影 b:3次元空間の分布  
 黄色球は一つの菱形30面体原子クラスターを示す

図 3.4-3. Cd-Yb 系準結晶の構造解析.

### 3.5.銅酸化物超伝導体単結晶を用いる超高速集積デバイス（研究代表者：山下 努）

#### 3.5.1.プロジェクト発足時の背景

##### 3.5.1.1.プロジェクト以前の状況

1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体は、良好なジョセフソン接合を作るのが困難であったため、デバイスへの応用の開発が遅れていた。しかし銅酸化物高温超伝導体単結晶では層状構造そのものがジョセフソン接合の接合構造を形成している（固有ジョセフソン接合）ことが明らかになった。1992年 Kleiner らは高温超伝導単結晶で固有ジョセフソン効果の実験をし、単結晶を用いたジョセフソン接合素子の研究が進みつつあった。

##### 3.5.1.2.プロジェクトの狙い

銅酸化物高温超伝導体が通常のジョセフソン接合より 2 桁高いプラズマ振動数と、2 桁短い磁界侵入長を持つことに着目し、これら優れた特性を活用した超伝導デバイス、すなわち、ゲート長が短く、高密度集積化、超高速動作が可能な、低消費電力の電子素子を開発することを狙いとした。

銅酸化物高温超伝導体の固有ジョセフソン効果を利用した素子として、めざす方向は二つあった。一つは単電子トランジスター（SET）、単電子対トランジスターおよび集積回路の開発、もう一つはテラヘルツレーザーの開発である。

前者については、リカレフの理論と実験があつて、半導体と金属超伝導体で行われていた。銅酸化物高温超伝導体を用いれば、半導体より小型化、高速化、低消費電力化が図れる。

テラヘルツレーザーについては、1995年に立木が高温超伝導を使ってテラヘルツ発振が可能であるという理論と、固有ジョセフソン接合を利用したジョセフソン放射を提案した。テラヘルツは電波と光の中間で真空管の大きな装置では発生できるが、小型の固体で連続発振できればテラヘルツレーザーの開発に繋がる。

### 3.5.2.期間中の成果概要

#### 3.5.2.1.単電子トンネル素子の作製

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 針状単結晶を FIB(集束イオンビーム)加工して、世界で初めて  $1\ \mu\text{m}^2$ 以下の接合面を持ち、電子が1個ずつ通過する超伝導単電子トンネル素子を作製することに成功した。液体ヘリウム温度で電子対が1個ずつ通過する超伝導単電子対トンネル効果が生じることを発見するとともに、固有ジョセフソン効果における量子サイズ干渉効果を初めて観測した。

これによって単電子対メモリーとトランジスターが可能であることを実証した。基礎データを解析した結果、結晶中を運動する磁束量子の速度が  $5 \times 10^6\text{m/s}$  ということを確認し、テラヘルツ波帯周波数が発生することを理論的に予測した。(論文リスト No.54, 55, 61, 65, 73)。

#### 3.5.2.2.両面加工プロセスの開発

新しい両面加工プロセスを開発した。このプロセスで作る固有ジョセフソン接合は、単結晶内部に作られるため、均一な臨界電流 ( $I_c$ ) が得られ、アンテナやチョーク回路も組み込んだ2次元集積回路が作製できる(図 3.5-1)。

#### 3.5.2.3.真性ジョセフソン接合の2次元アレイの作製

開発した両側加工プロセスを用いて、テラヘルツ帯のアンテナおよびチョーク回路を搭載した11,000個の固有ジョセフソン接合デバイスをアレイ状に配列し結合して、集積回路を作製した。全接合がソリトン長の範囲にするために、接合の面積を微細化した。この集積回路はテラヘルツ波を高感度に受信できることを確認した。また、検波実験より500GHz帯のレーザー発振が起きていることが明らかになった。

### 3.5.3. 終了後の研究テーマ継続・発展状況

#### 3.5.3.1. 主要な研究テーマの状況

##### (1) 単電子トランジスタとシャピロステップ

CREST 終了後山下らは NIMS に移動し、NIMS の羽多野氏と研究を継続した。

単一電子トランジスタまたは単一クーパー対トランジスタについては、真性接合を用いて 1 電子および 1 電子対トランジスタの 3 端子構造のトランジスタを作製した。当初は集積回路まで作る計画だったがそこまで行かなかった。実験の再現性を試みたが、うまく行かなかった。担当した韓国人が帰国したために理由は良くわかっていない。

全体が一体の接合として動作することを、単一トランジスタとしての特性とシャピロステップの段数で確認した。しかしテラヘルツ波の発生は観測できなかった。実験改良の努力は進められたが、完全な再現性は得られなかった(論文リスト 期間後 No.16)。

また真性ジョセフソン接合の特性の再現性のために、400°C で熱処理して特性の改善を試みたが、著しい効果はなかった。

##### (2) 3 次元アレイの作製と特性評価

本プロジェクトの目標としたデバイス、真性ジョセフソン接合の 3 次元アレイの作製と特性評価を行った。微細な真性ジョセフソン接合素子を多数アレイ状に配列し結合して 10,000 層の真性ジョセフソン接合を作製した。この結果 760GHz から 1.6THz のマイクロ波照射によってゼロクロス・シャピロステップが現れる最大電圧は直列につながった接合数と印加周波数から決まる電圧と一致する結果を得た(論文リスト 期間後 No. 18)。この結果は真性ジョセフソン接合のテラヘルツ発振の存在を初めて実証したものである。しかしながら、このテラヘルツ発振を外部にコヒーレントな放射として観測するまでにはいたらなかった。このような放射実験は 2007 年にアルゴンヌ国立研究所と筑波大のグループによって成功した(図 3.5-2.)。

#### 3.5.3.2. 新規プロジェクトと新たなファンドの獲得

- ① 基盤研究(分担) (C) 高温酸化物超伝導ウイスキー単結晶の作製と高周波素子への適用 (2001-2002 年 )3,600,000 円

- ② 基盤研究(B) (分担) ショットノイズ測定による強相関物質の電荷素励起の研究 (2002-2004年) 14,500,000円
- ③ 萌芽研究(分担) 積層ジョセフソン接合における磁束量子密度波の励起と量子機能性の発現(2004-2005年) 3,500,000円

### 3.5.4.研究成果から生み出された科学技術的な効果・効用および波及効果

#### 3.5.4.1.科学技術の進歩に貢献する成果

##### (1) テラヘルツ発振

山下らはジョセフソン・プラズマを用いたテラヘルツデバイスを始め、地球シミュレーターを使っての大計算など大変な努力を続けたが、日本では発振できなかった。

アメリカのアルゴンヌ国立研究所と門脇らのグループが発振に成功した。テラヘルツの発振には微細デバイスは必要なかったことになる。山下らは測定温度が4 Kだったのに対して、25Kに上げたこともよかったのであろう。

山下らはパイオニアとして超伝導でテラヘルツ発振ができるという期待を関係者に抱かせた点は重要である。その後 NIMS、筑波大、宇都宮大、防衛大、チュービンゲン大、アルゴンヌ国立研究所、デンマーク工科大など多くのグループがテラヘルツのデバイス作製を目指した。

##### (2) 単電子対トランジスターの実証

クーパー対が、多層ジョセフソン接合をコヒーレントな波動として流れることを実験的に証明した。高温超伝導膜で真性クーパー対電流が流れることを実証した先駆的な実験となった。

##### (3) 単電子対トンネル効果の観測

固有ジョセフソン効果において1クーパー対のジョセフソントンネルを He 温度で観測した先駆的な実験となった。ミクロンサイズの金属超伝導体を用いたジョセフソンデバイスでは、通常は mK の温度レベルで測定することが出来る。

#### (4) 微細加工法の開発

研究期間末に、超伝導単結晶内部から固有ジョセフソン接合を作製するための新たな方法、両面加工プロセスを開発した。この方法は通常のリソグラフィ技術により、FIBを用いてミクロンサイズの単結晶の立体加工技術を行う。このプロセスは研究室レベルでのパイオニア的な意義を持つと共に、工業生産レベルへと容易に移行できるので、高温超伝導結晶を利用するデバイスの産業技術分野で今後使われていく可能性がある。

#### (5) 国際交流

CREST 2 年目で国際シンポジウムが仙台で開催できた (1997.2.23～25 1997 International symposium on Intrinsic Josephson Effect and THz Plasmon Oscillations in High Tc Superconductors)。

テラヘルツテクノロジーフォーラムの設立(2003年10月)にも寄与した。

#### 3.5.4.2. 応用に向けての発展状況

##### (1) 気象用途向け高感度検出器の開発

ジョセフソン接合を用いた高感度テラヘルツ波検出器を作製した(論文リスト No.7)。広い温度範囲の固有雑音温度が検出できる。

##### (2) 微細加工技術とテラヘルツ発振

アルゴン国立研究所と門脇グループが発振に成功したので、実用化に向けては、山下らの高度な微細加工技術は今後生きてくると思われる。商品化技術は日本が先行している。テラヘルツ光発振機が開発できれば、軍需用途を始め、生体高分子の構造解析、環境汚染物質や薬物の透過検知などの用途が考えられる。

テラヘルツ光は異方性が大きいことを使うので、等方的な  $\text{MgB}_2$  はだめで、酸化物超伝導でないといけない。

超伝導テラヘルツレーザーが実用になるか、半導体との競合でどうなるかについては、まだ不明である。半導体では、最近室温でも動作する量子・カスケード・レーザー (QCL) が出来ている<sup>1</sup>。

#### 3.5.4.3. 主な参加研究者の活動状況

山下グループには外国から若い有能な研究者が参加し、研究を活性化させた。彼らをはじめ参加研究者達は各方面で活躍している。

山下努、金相宰、Yu. I. Latychev は共同で 2001 年超伝導科学技術賞を受賞した。

山下 努：東北大学未来科学技術共同研究センター教授→ 物材機構ディレクターを経て、現在 東北大学名誉教授、物質材料研究機構名誉ディレクター

S. Chafraniuk：(理論、ウクライナ人) CREST 研究員→ 米イリノイ大。

Y. Iouri Latychev (ロシア人)：CREST 特別研究員→ IRE(Institute of Radioengineering and Electronics), Russia

C. Buzea (ルーマニア人)：JSPS 研究員→ Queen's University (Canada) Adjunct Professor

金 相宰 (S.-J. Kim)：CREST 研究員→ 済州大学 准教授

陳 健 (J. Chen)：東北大電通研 助教授→ 南京大学 教授

王 華兵 (H. Wang)：東北大電通研 助教授→ NIMS 主幹研究員

中島 健介：東北大電通研 助教授→ 山形大学 教授

---

<sup>1</sup> <http://www.ohno.riec.tohoku.ac.jp/japanese/overview-file/QCLj.html>

水柿 義直：東北大電通研 助手→電通大 准教授

明蓮 広昭：東北大電通研 助手→埼玉大 准教授

入江 晃亘：宇都宮大 助教授→准教授

### 3.5.5.研究成果から生み出された社会的、経済的効果・効用および波及効果

これまでの研究成果は極めて基礎的なものであり、社会的あるいは経済的成果はまだない。しかし、テラヘルツ発振が観測されているので、今後は応用に向けて、山下らの微細加工技術やデバイス加工技術は生きてくると考えられる。

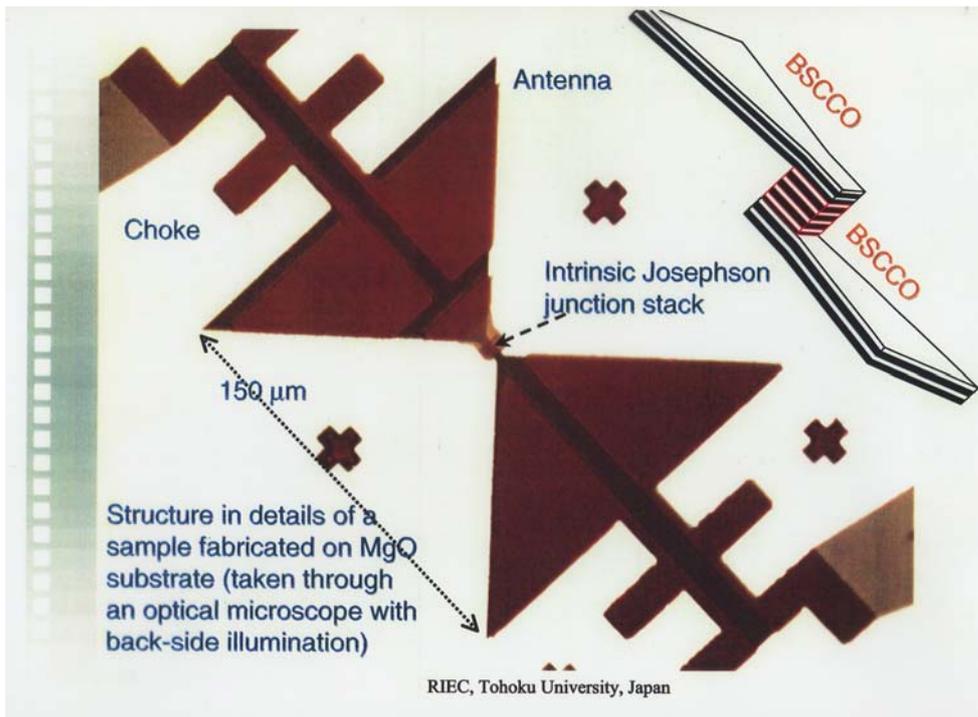


図 3.5-1. MgO 基板上に形成されたジョセフソンジャンクション構造.

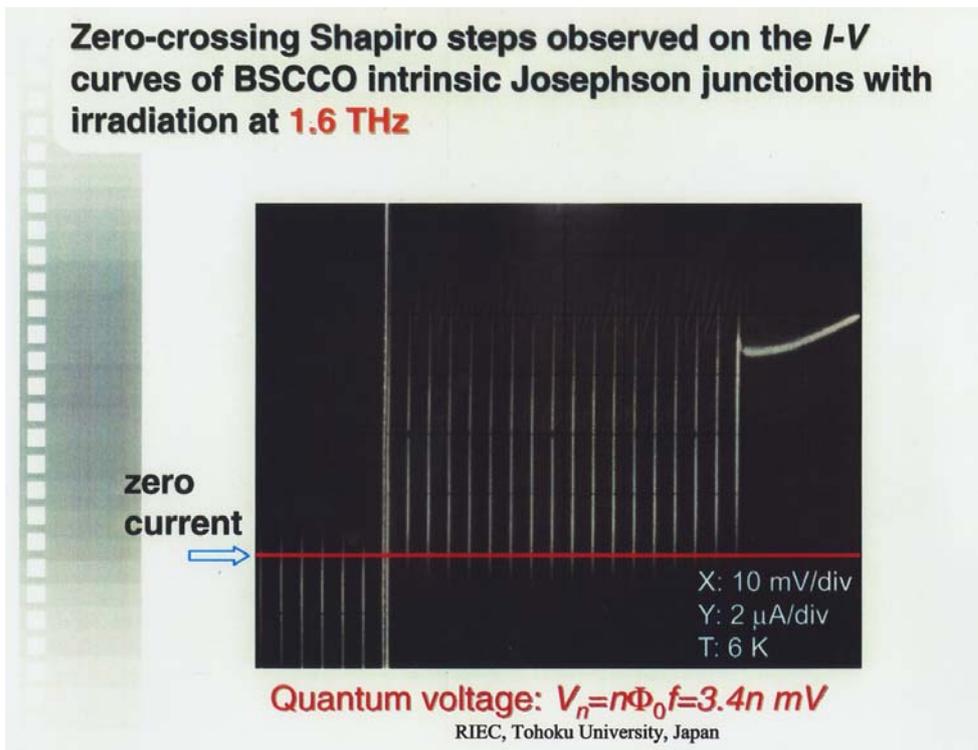


図 3.5-2. 1.6THz のマイクロ波照射によるゼロクロス・シャピロステップ.