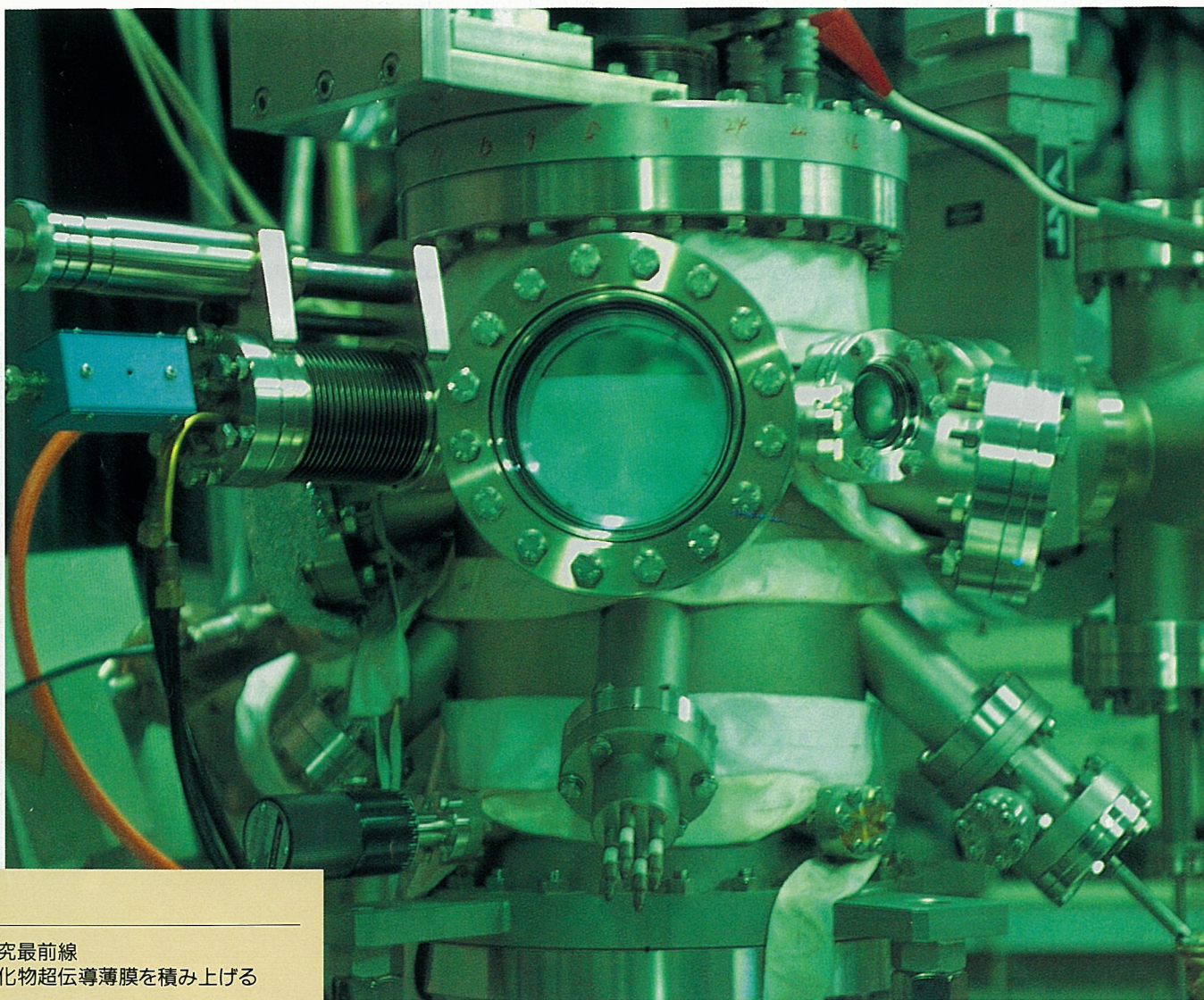


理研ニュース

No.149 NOVEMBER
1993

理化学研究所



MBE成長装置(記事は2ページ)

目次

- 2 研究最前線
酸化物超伝導薄膜を積み上げる
- 5 理研の主な公開特許
- 6 TOPICS
第16回科学講演会開催
小田稔前理事長、文化勲章を受章
- 6 SPOT NEWS
Curculigo latifolia の大量増殖
- 7 SCIENCE BRINGS US TOGETHER
科学による交流のみならず…… ルース・ヴァールスター
- 8 原酒
博士研究員の今昔

酸化物超伝導薄膜を積み上げる

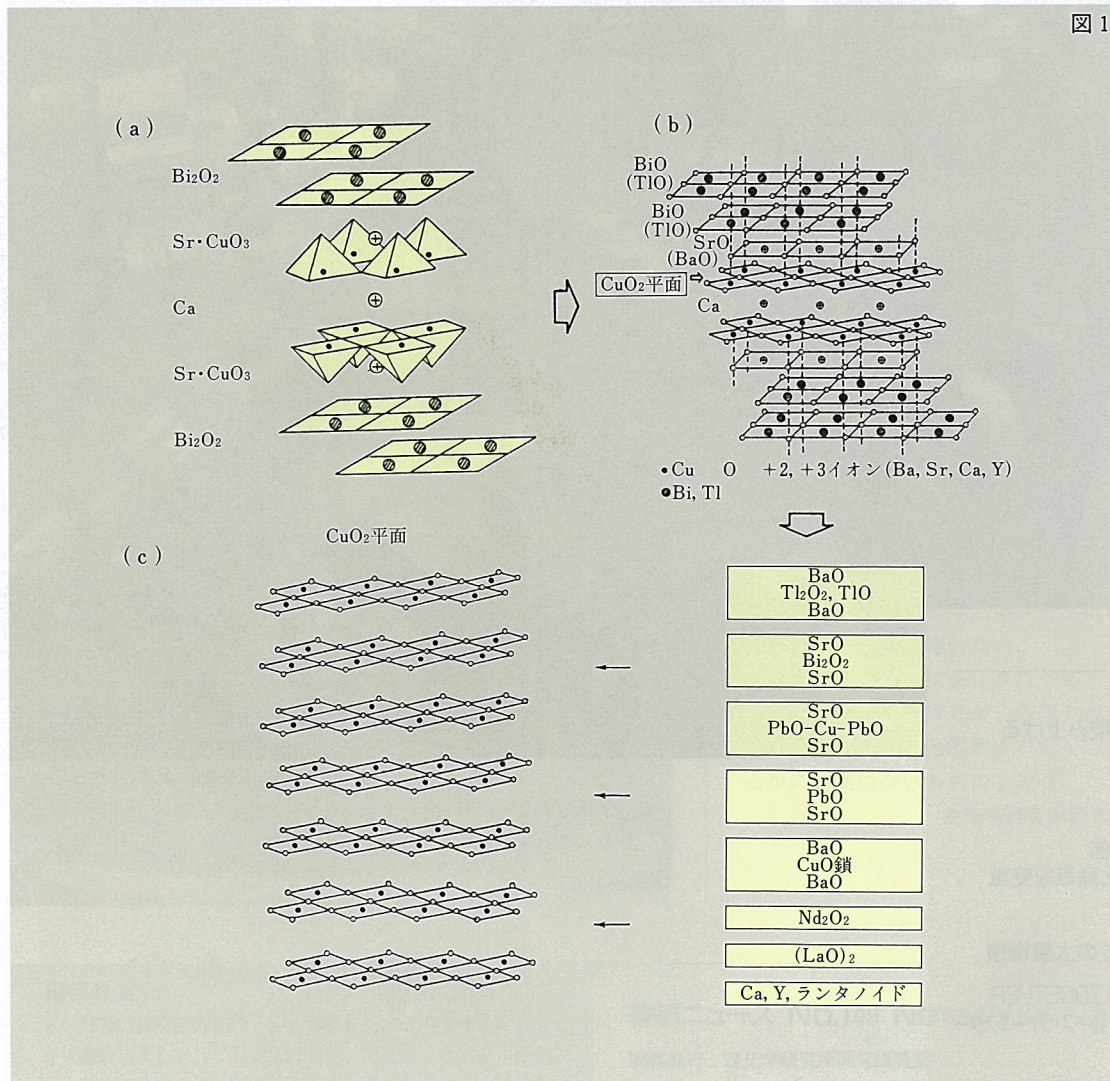
銅酸化物高温超伝導体の積層構造

「高温超伝導体」と名付けられた銅酸化物超伝導体が1986年に発見されてから7年がたち、当初の2～3年間に急激な上昇を見た臨界温度競争も125Kに落ち着いたかに思われた。この再燃は、本年初め、スイスのETHのグループにより水銀(Hg)を含む銅酸化物系で130Kの臨界温度が報告されたことに始まる。その後、このHg系が高圧下で156Kの臨界温度を示すに至って、銅酸化物系の超高温より高い臨界温度達成への研究が再び活気づいている。

Hg系銅酸化物超伝導体の出現は、改めて、銅酸化

物系超伝導体の本質を考える上で示唆的であった。即ち、銅酸化物超伝導体の示す高い臨界温度の本質がCuO₂面の存在と、この面へキャリアを供給する層が存在すること、そして、これらの二次元層が一軸方向に積層した構造をしていることである。

ビスマス(Bi)系銅酸化物超伝導体の例を見ていただきたい。この物質の構造は図1(a)のように、Bi₂O₂層とCuO₅ピラミッドとカルシウム(Ca)層が規則的に積み上がったものである。原子層の積み重ねを強調した表現をすると、図1(b)のように、CuO₂面間にBi₂O₂層やSrO、Ca等の原子層が挟まった積層構造となっている。この表現は全ての銅(Cu)を含む酸化物超伝導体に拡張することができ、図1(c)



のようにCuO₂平面間に様々な種類の層が周期的に挟まり、その層間隔を調節するとともに、キャリア供給層としての役割も担っている。

最近では、このような積層構造に沿って、実際に原子層単位で種々の層を積み上げることができるようになってきた。シリコン(Si)やガリウム・ヒ素(CaAs)で開発された原子層エピタキシャル成長法を、多成分系に適用した手法開発の結果である。積層装置の外観は写真1のようなもので、超高真空槽に複数の分子線源を備えたものである。積層中は積層表面からの電子回折像とその強度変化を手がかりに種々の原子層を構築していく。これまでに、この装置を用いて、Bi系銅酸化物超伝導体(Bi₂Sr₂CuO_x、

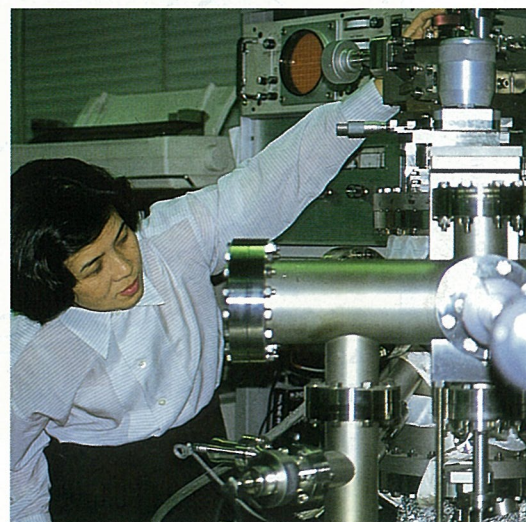
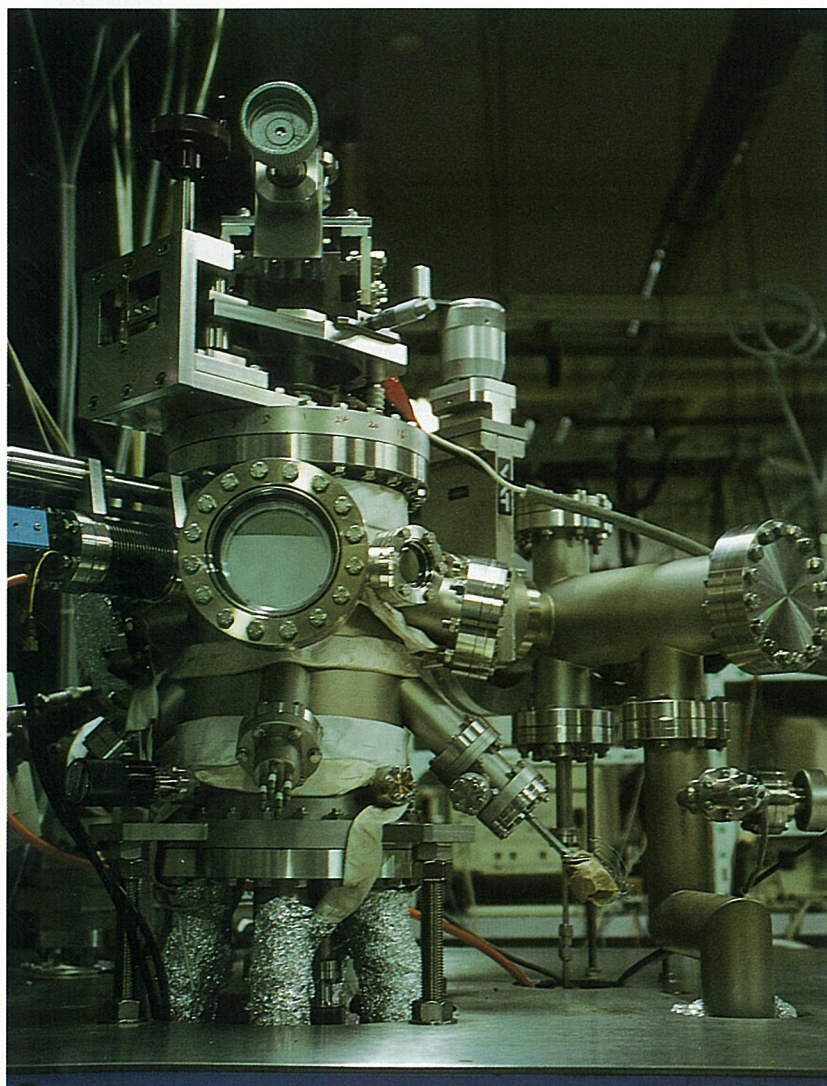
Bi₂Sr₂CaCu₂O_x)、イットリウム(Y)系銅酸化物超伝導体(YBa₂Cu₃O_x)の原子層単位での成長が実現している。

MBE法による積層化の問題点を検証する

分子線エピタキシー法(MBE法)を銅酸化物超伝導体形成に適用する上での問題は、酸素をいかに供給するかである。この点は、酸化力の強いオゾンや二酸化窒素、酸素プラズマなどを用いることによりある程度解決されている。(我々は、二酸化窒素を酸化剤に用いている。)しかしながら、このような酸化力の強いガス雰囲気下で安定した金属分子線供給を確保することは難しく、非常に安定しているケースでもパーセント・オーダーの制御精度に留まっており、化合物半導体形成に比べ、精度が上がらない原因の一つとなっている。

既存の酸化物超伝導体は図1(c)にも示されているように、その構成元素が多種にわたっており、その多さが原子層単位での層構築の複雑さの一因となっている。一方、冒頭に述べたように、銅酸化物超伝導体の本質がCuO₂層とそこへのキャリア注入であるなら、もっと単純な構造で超伝導が出現してもよさそうである。図1(c)の左側に示してあるCuO₂面の積層構造を安定化できる最も単純な構造は面間にアルカリ土類金属を挟み込んだACuO₂(A=Ca, Sr, Ba)である。(この構造はCuO₂平面が無

写真1 MBE成長装置



装置を調整する川合主任研究員

限に重なりあっていることから無限層構造と呼ばれている。) この化合物は、銅酸化物超伝導体の高い臨界温度を与えてきたホール伝導系の超伝導体になるのだろうか？

実際、高圧酸素雰囲気下で合成された無限層化合物が超伝導を示すことが京大化研グループにより示され、また原子層積層膜でも阪大産研のグループが超伝導を確認しているが、いずれの場合も100Kを超える臨界温度を観測しているものの、超伝導の体積分率はさほど大きくなく、部分的に超伝導状態が得られていると考えられる。

ホール系超伝導体のピラミッド頂点にある酸素をめぐる

これまでに報告されているホール系の超伝導体はCuO₂平面のCu原子の直上に必ず酸素原子が存在している。図1(a)のピラミッド型の配位で示されている部分である。はたして、この頂点酸素の存在はホール系超伝導に不可欠なものなのであろうか？

まず原子層単位でCuO₂面とストロンチウム(Sr)

面を交互に積み上げ、A=Srの無限層構造をつくる。形成された薄膜の抵抗は層内に取り込まれる酸素原子の量が増すと顕著に減少する。これは酸素原子の取り込みによりホールキャリアーが注入されていることを示している。単純な無限層構造では抵抗の温度変化の傾向には大きな差は現れない。一方、無限層構造の一部に周期的にSr面を余分に挟み込んだ構造にすると——。ホールキャリアーの注入と同時に抵抗の温度変化に超伝導転移らしき抵抗異常が見られるようになる。図2にこの様子を示してある。(SrCuO₂)₇₀と記してあるのは無限層構造を70回積み上げた薄膜の抵抗率であり、[(SrCuO₂)₁₀Sr]₇は、無限層構造10回毎に余分にSr面を1層積み上げ、この繰り返しを7回積んだ薄膜の抵抗率である。後者の構造は図3にポンチ絵で示したように、意図的にSr面の二重層を無限層構造に挟み込んだ形になっている。無限層構造中のSr面とは異なり、このSrが二重になっている層には酸素原子が入りやすいと考えられ、この層に隣接しているCuO₂面は頂点酸素をとりやすい配置にあるとおもわれる。さて、

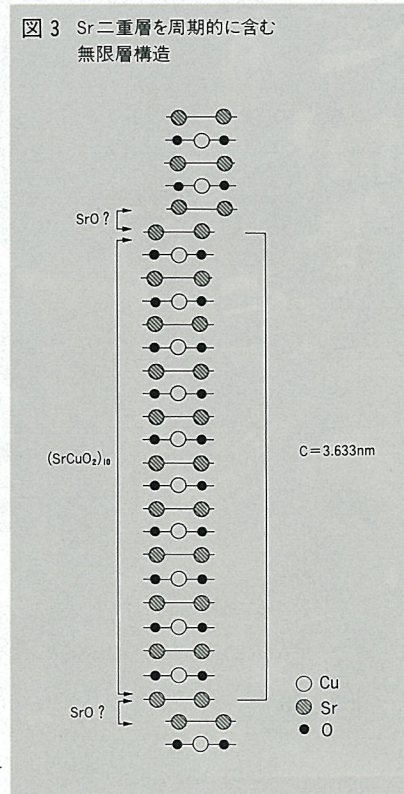
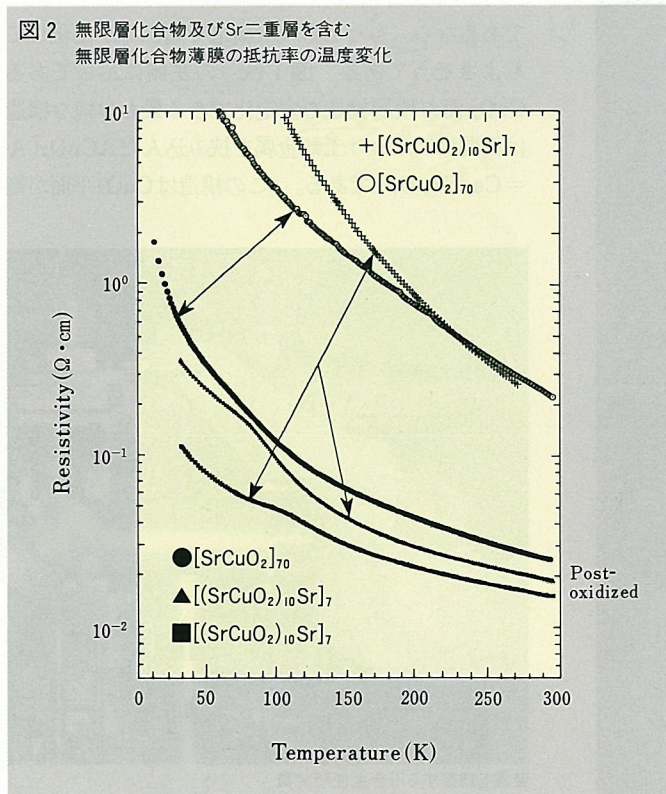
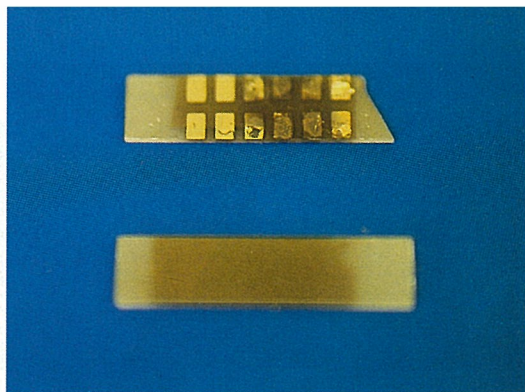


写真 2 積層膜の写真
(説明は本文中参照)



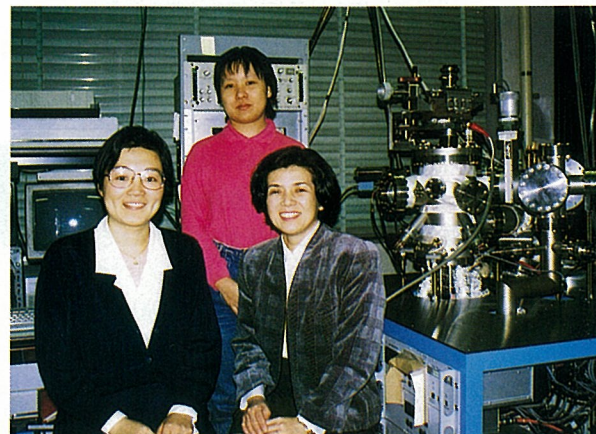
この様な構造の違いを認識した上で、図 2 の抵抗率の温度変化を見直すと、Sr 二重層の有無により伝導特性が本質的に異なっているように思えて来ませんか？

最後の写真 2 は、透明な酸化物基板上に積層された超伝導薄膜である。下の試料は均一な導電性の超伝導薄膜、上の試料は酸素含有量が不均一なため中央付近のみ伝導性の高い状態になっている。キャリア量により薄膜の色が顕著に異なっている。

後半で紹介した研究は、東工大大学院生の劉紫園さん、基礎特研の関根理香さんが中心となり行ったものです。また MBE システムの開発は現在フロンティア研究員の花田貴さんの尽力によるものです。

なお、RIKEN Review の 2 号に、理研における超伝導研究が特集されています。超伝導研究に携わっている方々により、物理的側面、応用面ともに興味ある研究成果が報告されておりますのでご一読下さい。

表面化学研究室／主任研究員 川合真紀



表面化学研究室のスタッフ(手前右側が川合主任研究員)

理研の主な公開特許

- H05-146784 赤潮の不活性化法

生体物理化学研究室 田中 和子

〔目的〕 シヤトネラ、アンティクアを代表とする O_2^- 発生能を有する植物性プランクトンによる赤潮を撃退するための赤潮の不活性化法。
- H05-146297 微生物による
微粒子の製造方法

生物物理研究室	櫻井 郁子
ライフサイエンス培養生物部	小迫 芳正
生物物理研究室	川村 泰彬
ライフサイエンス培養生物部	中瀬 崇
太陽光エネルギー科学研究グループ	井上 頼直

〔目的〕 粒径および形状の揃った超微細な粒径の微粒子を容易に製造することのできる微生物による微粒子の製造方法。
- H05-153979 secYタンパク質遺伝子

微生物学研究室	掘越 弘毅
バイオデザイン研究グループ	工藤 俊章

〔目的〕 細菌の分泌装置を構成するタンパク質 secYタンパク質をコードする遺伝子 DNA を含み、アルカリ条件下においても多種類の有用物質を菌体外で大量生産できる DNA 断片。

理化学研究所第16回科学講演会 「杜の都」仙台で開催

理研恒例の科学講演会が10月22日、フォトダイナミクス研究センターが設立された仙台市で県や大学の関係者、企業の方々など大勢のお客様を集めて開催されました。

この講演会は最先端の研究を一般の方々にわかりやすく紹介し最新の研究成果と科学技術知識を普及するために毎年開催しています。

今回は、「眼と光」田崎京二フォトダイナミクス研究センター長、「電子移動という単純な反応」吉良爽応物理学研究室主任研究員、「花成ホルモンを追って」桜井成植物生活環境制御研究室主任研究員の3テーマについての講演を行ないました。

お客様方は、最先端の研究者のわかりやすい発表に最後まで熱心に耳をかたむけていました。

明年は、東京で開催する予定ですので、皆様のご来聴をお待ちしています。



田崎京二 センター長



吉良 爽 主任研究員



桜井 成 主任研究員



小田 稔前理事長、 文化勲章を受章

9月に退任された小田 稔 前理事長は、長年にわたるX線天文学などの業績により、平成5年度・文化勲章に選ばれました。その伝達式は、11月3日の文化の日に皇居で行われ、天皇陛下の前で細川首相から栄えある文化勲章と勲記が手渡されました。

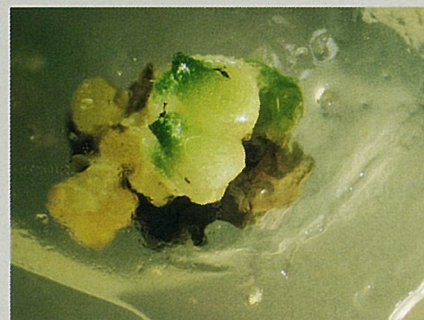


Curculigo latifolia の 大量増殖

Curculigo latifolia はアジアの熱帯地域に広く分布しているキンバイザサ科に属する植物であり、果実は食用にまた茎葉部は繊維として利用されている。この植物の果実はクルクリンという味覚修飾蛋白質を含んでおり、果実を口に含んだ後に水やすっぱいものを味わうと強い甘味を感じることが知られている。

またクルクリンそのものも甘味物質であり、その甘さは砂糖の約千倍とされている。従って、糖質甘味料の代替物質として期待が大きい。ところがこの植物は野生性が強く遺伝的に固定されていないため、クルクリン含量は稔性や個体差の影響を大きく受ける。そのため、種子繁殖による優秀苗の増殖は難しい。そこで、バイオテクノロジー技術を利用した大量増殖法確立が望まれている。一般に、茎頂部の生長点を切り出し培養することにより得られるウイルスフリー苗や組織培養過程で倍加した倍数体苗は、花・果実等が大きくなるとされており、イモ類・イチゴ・ランにおいて既に実用化されている。そこで旭電化工業(株)との共同研究としてクルクリン含量の高い*C. latifolia*の優秀苗を選抜し、その茎頂培養を試みた。その結果、生長点培養組織で

約半数の個体に発根が認められ、それらの発根個体が馴化後温室で健全に育成を続け、ウイルスフリー苗となることを認めた。また茎頂部から誘導したカルスを用いて再分化植物を多量に得ることに成功した。これらにより、*C. latifolia*の優秀苗をクローン増殖できることが示唆された。(植物機能研究室)



茎頂カルスより再分化した植物

科学による交流のみならず……

ルース・ヴァールスター (反応物理化学研究室)

私が理研に来ることができたのは、約15年前に始まったドイツ・ブレーメン大学と理研との永い交流の伝統があったからです。実はすでに20年前に私の上司のヴェール博士はベルリン大学の助手で、その時に私のホスト・リサーチャーである金子先生がベルリンを訪れていたのです。二人の化学者はそこで友達になり、それぞれがブレーメン大学と理研に進んでからは、相互訪問と研究成果の交換をするようになりました。

その後、ドイツの博士課程の院生(ドクター・スチューデント)が、理研で博士論文のための実験をすることができるようになりました。そして、私にもそのチャンスがめぐっ

てきました。

私は、ずっと日本に来たいと思っていました。日本と日本文化に非常に興味があり、何年も前から準備をしていました。日本に関する本も財布が許す限り読んできました。だから実現したときは本当に幸せでした。

理研では私の博士論文の“ハイライト”になるような実験をしたいと思っていました。研究所の雰囲気は最高で、同僚とも仲良くなられました。

もちろん、祖国を離れて外国で暮らすからには、科学以外での体験もしなければなりません。私は日本の風景の中を旅してまわり、大洗の海や北海道、日光の紅葉に感動しました。

日本のキモノにも興味を持ちました。日本人の友人や同僚が勧めてくれたので、私はゆかたを買う決心をしました。青い目の私に似合うのをさがすのは大変でしたが、みんながぴったり合うものを見つけてくれました。写真は、ゆかたを着てゴキゲンの私です。

日本の現代的なものも気に入っています。それは例えばスクーターです。ドイツにはなぜかこういう乗り物はありません。私もさっそうく1台購入し、理研や和光市周辺を探索しています。それは大変楽しく、また多くの人との出会いをつくってくれました。ですから科学ばかりでなく、スクーターも、人々を結びつけてくれるんですね!

平成5年5月にブレーメン大学から理研へ。専門は大環状配位子金属錯体の合成・物性。日本が大好きな愉快的な女性です。

Not only science brings us together

by Ruth Wahlster, Chemical Dynamics Lab.

The fact that I have an opportunity of staying in RIKEN, follows from a long tradition of contact between the University in Bremen (Germany) and RIKEN started round about 15 years ago.

20 years ago, my director in Germany was an assistant professor at his University in Berlin and my host researcher in RIKEN was then a visiting researcher in Berlin. So both these chemists started a friendship. Later, my professor, D. Woehrl, came to Bremen University and D. Kaneko worked in RIKEN. Since that time, the two researchers have visited each other to work and exchange scientific results. Later, German doctoral students had the chance to come to RIKEN to undertake experiments for their doctor thesis.

This year I took the chance to come to RIKEN. For a long time I wanted to come to Japan. So I had prepared for this stay for some years. I read as many books as possible that my purse allowed to me. Finally, I was happy to realize my ambition and came to Japan.

I wanted to do some experiments for a “highlight” on my doctor thesis. The atmosphere in the lab is very good and I have a good relationship to my colleagues. My experiments work well with good results.

Of course, to be in a place so far away from home with a foreign culture, it is a must to experience other things beside science.

So I travelled through the nice landscape of Japan.



I enjoyed the sea-side in Oarai and the beautiful colored autumnal leaves in Hokkaido and Nikko. Then I was interested in Japanese cloth. After a counsel from Japanese friends and colleagues, I decided to buy a Yukata. It was not easy to find cloth, which fits well with my blue eyes. But even in this case my friends helped me to look for a suitable one. In the photo, you can see that I felt comfortable in my new Yukata.

But I like also modern things in this country, for example scooters. Such vehicles are not available in Germany (why?). So I bought one and I take it for drives in the RIKEN area and Wako and develop my knowledge of the surroundings. I have much fun with it! And I met many Japanese people. **So, not only science — but also scooters, bring us together!**





博士研究員の今昔



ヨセミテ国立公園に生息する珍鳥

最近聞いた話に少々驚いた。近頃は研究費持参でない博士
研究員（ポストドク：ポストドクトラル フェロー）として受け入
れてくれないというのだ。日本の経済力の向上がもたらした影
響の一つかもしれない。

19年前という昔のこととっていいと思うが、これに関連
した思い出がある。

もとよりポストドク制度というのはアメリカで始まったもので
歴史は相当古い。研究者として一本立ちするまでの不安定な時期、
研究者としてすでに確立された先生の下で研究にいそしみ、方
法論、技術、考え方などを学ぶ制度である。まさに、その後の
研究者の方向を決めるうえで大きな影響を受け得る時期で、ア
メリカではPh. D取得後の数年間必ずや経験する。

本より得た知識のみでは研究は行えないわけで、研究者とし
て自立するのに何が必要かを体験する時期である。医学部を卒
業した医学生がインターンとして現場の経験をしたのち、よう
やく医者として一線に立って行く過程と似ている。したがって、
この制度は世界的に門戸が広がっていて、著名な先生のもとに
は世界中から多数の応募があり、アメリカの大学出身者と競争
することになる。取捨の選択権をもつ先生は、もちろん、勤勉
かつ情熱的で将来性のある博士を手元に置きたいため、限られ
た予算内でやりくりする。安いサラリーでより多くの優秀な博
士を使いたいと考えるのは当然である。

19年前、私は博士号を得られそうになった時期に、関連分野
の著名な先生を勝手に3人選びポストドク応募の手紙を送った。
A先生は、『これから研究を縮小するので受け入れられない。』
B先生は、『翌年になったらスペースは空くがお金が足りないの
で研究費をもって来るなら受け入れる。』C先生は、『あと一年
待ってほしい。君の興味は私のものと一致する。年俸は6千ド
ル。』とそれぞれ返事がきた。

B、Cの先生のいずれにするかの選択になるが、当時の状況か
らはC先生しかなかった。C先生とは、カリフォルニア大学サン
タバーバラ校のトーマス・C・ブルース教授である。生活するに

ブルース先生(右)とともに(中央が筆者)



カリフォルニア大学サンタバーバラ校の化学棟

はこのサラリーではと思ったがブルース先生のところに1976年
の秋に留学した。物価の安さに支えられてようやく生活は成り
立っていた。2年目にかかるとき、年俸は8千ドル、そして3
年目が始まるときには1万ドルにまでしてくれた。1万ドルの
恩恵は数カ月しか受けられなかった。しかし円一ドルレートは
290円台が初年度、2年目は240円前後にまで振れて、ドルで貯
金する必要がなかった分、アメリカでの生活を楽しんだこと
になる。カーターが建国200年目を迎えたアメリカの大統領に選ば
れた事も忘れがたい。

ブルース先生は当時50才を過ぎたばかりで、フットボールで
鍛えあげた体力をもとに情熱的かつ綿密な学者として評価を確
立しており、その分野のトップとして指導性を期待されていた。
ポストドク仲間はノーベル賞を意識しているのではないかと噂し
ていた。私の隣のアメリカ出身のポストドクが折から画期的成果
をあげ、これは相当近づいていると予感させた。今日の生物有
機化学という分野の先駆者の一人として名声が高いにもかかわらず、決して驕ることなく冷静、沈着で暖かくポストドク連中とは真剣に議論するのが好きであった。振り返ってみると、ポストドクであった時期に受けた刺激と体験が、その後の私の姿勢を決定づけたとって過言でない。本物を見てしまうと、他の物がよく見えるという感覚と似ている。

さてこのポストドクを巡る思い出話の因果は意外な結末を迎え
ることになった。1987年度ノーベル化学賞が何とB先生、つま
り、カリフォルニア大学ロスアンゼルス校のドナルド・J・クラム
教授を含む3名に授与された。対象となったのは、分子認識可
能な物質創製に関するもので、10数年来の成果が評価されたも
のである。私がちょうどポストドク応募した時期頃以来の研究成
果であることは間違いない。

もう一人の本物に感化されうるチャンスは、私の場合研究費
の壁に阻まれたわけだが、最近のポストドク事情は、将来、意外
な展開を生む前兆と解釈されなくもない。持参研究費対策に何
らかの名案はないものかと思う。

生物有機化学研究室／先任研究員 岩田 正彰

編集後記

今月号の研究最前線は「酸化物超伝導薄膜を積み上げる」
を掲載致しました。この研究は自然には存在しないような新
しい物質の合成方法の開発につながる事が期待されています。
今後とも内容を充実するよう努力を続けたいと思います。
皆様のご意見、ご感想をお待ちしています。

理研ニュース No.149 November 1993 発行日：平成5年11月15日

編集発行：理化学研究所開発調査室

〒351-01 埼玉県和光市広沢2番1号 電話(048)462-1111(代表)

制作協力：株式会社エフピーアイ・コミュニケーションズ