

## テラヘルツ強電場光科学

向井祐<sup>a</sup>, 有川敬<sup>b</sup>, 田中耕一郎<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>京都大学 物質—細胞統合システム拠点

<sup>b</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail: kochan@scphys.kyoto-u.ac.jp



現在, 100 kV/cm ~1 MV/cm の電場強度をもつシングルサイクルテラヘルツ光発生がテーブルトップのシステムで現実のものとなっている. この電場強度は半導体デバイス中の内部電場強度 (10~50 kV/cm) や空気の絶縁破壊電場強度 (35 kV/cm) よりはるかに大きいし, 固体そのものの絶縁破壊電場強度 (300 ~ 600 kV/cm) と同程度である. これらの場合は直流電場 (DC) が想定されているのに対し, テラヘルツ光は周期が 1 ピコ秒程度の交流電場 (AC) であることが異なる. その意味で, シングルサイクルのテラヘルツ光パルスはピコ秒以下の非常に短い時間だけ物質に電場をかけることのできるゲートパルスであると言える. 半導体中の典型的な電子の運動量緩和時間が 10~100 フェムト秒, エネルギー緩和を担う光学フォノンとの電子—格子相互作用時間が 100 フェムト秒であることを考えると, 光でホットキャリアを生成しそれが動的に相関を失っていく核心的な時間領域にだけ電場することが可能となる. また, フォノンやマグノンのような励起モードとの間の共鳴を考えると, コヒーレントに電荷や磁化の変調を大振幅に誘起させることが可能となる.

本講演では, この研究領域の背景を簡単に述べた後, 2つのトピックスを紹介する. 最初の例は, 傾角反強磁性体  $\text{HoFeO}_3$  試料の表面にスプリットリング共振器(SRR)を有するデバイスである. 高強度テラヘルツ光パルス照射することで, 非線形なスピンドYNAMICSを観測した. 反強磁性モードのソフト化と緩和過程がピコ秒の領域で観測された. これは, 非調和な領域まで反強磁性モードをコヒーレントに励起した初めての例である. Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式を用いた解析結果と合わせ, 高強度のテラヘルツ磁場下でのスピンドYNAMICSについて議論する[1]. 次に, 量子ホール系におけるテラヘルツ波誘起電子局在について紹介する. 量子ホール系においては共鳴テラヘルツ波励起を行うと電子はランダウ準位間を遷移し, その際電子分布の変化によって電子の局在性が変わることが期待される. 本研究では, GaAs 量子井戸において, 空気プラズマ法で生成されたテラヘルツパルス励起後の過渡的抵抗率測定を行った. その結果, ホール抵抗が過渡的に量子化値に近づく振る舞いが観測された. これは図1に示すように, テラヘルツ光パルスにより電子が高いランダウ準位に励起され (Ladder Climbing), 緩和過程により局在準位にその多くがトラップされることによって生じた非平衡キャリア分布が起源となっていることがわかった[2].

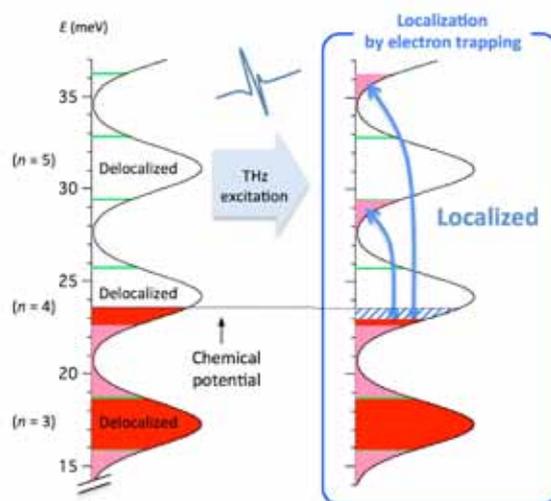


図1: テラヘルツパルス励起による量子ホール効果の非平衡制御. テラヘルツパルス励起により電子は高いランダウレベルに励起され, 緩和により局在準位にトラップされる. これにより, ホール抵抗が過渡的に変化する.

### References

1. Y. Mukai, H. Hirori, T. Yamamoto, H. Kageyama and K. Tanaka, New J. Phys. 18 013045 (2016).
2. T. Arikawa, K. Hyodo, Y. Kadoya, and K. Tanaka, Nature Physics, accepted (2017).

## 時間分解分光による機能性物質の動的過程の解明

恩田 健

JST さきがけ, 東京工業大学理学院

E-mail : onda.k.aa@m.titech.ac.jp



多くの機能性物質は光, 電場, 圧力, 熱などの外部刺激に応じてその機能を発現する. そのためその機能を理解するためには, 外部刺激を受けて以降, 時々刻々と変化する非平衡な物質の状態(動的過程)を解明する必要がある. しかし, 定常状態にある物質の多様な分析手段, 例えば紫外可視赤外分光, X線構造解析, 核磁気共鳴等, に比べ, 物質の動的過程を観測する手段は乏しく, 多くの動的過程の研究は, 特定の時間分解分析手段を用い, そこから得られる限られた情報を元に行われている. しかし, 定常状態における多様な分析手段の存在が示すように, 物質の動的過程を真に理解するためには, 対象となる物質の性質, 時間スケールに合わせて適切な分析手段を選択し, 得られた結果を総合的に判断しなければならない. そこで我々は, 複雑な機能性物質を観測するための様々なプローブ手段, 時間スケールをもつ時間分解分析装置の開発を行い, さらにそれらを駆使して, その動的過程の解明を行ってきた[1]. 本講演ではこのようにして行った研究のうち有機導電体における光誘起相転移現象[2]および人工光合成系における光エネルギー変換過程[3]の成果について紹介する.

光誘起相転移は光照射により固体物性が変化する現象であり, 超高速, 非接触で物性を制御できる技術として注目を集めている. しかしそのような現象を起こす主な物質は, 電子電子間, 電子格子間等に強い相互作用をもつ強相関物質あることから, その動的過程も非常に複雑なものとなる. 本研究では, 特に電子格子相互作用の強い有機導電体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>を対象に, 数フェムト秒からナノ秒にわたり起こる様々な過渡的現象を, それぞれの観測に適した時間分解解析手段を用いて解明した(図1).

人工光合成は, 光をエネルギー源にして高エネルギーの化学物質を得る系であり, 太陽光から直接燃料を得る手段として期待されている. しかしその過程は, 多電子が関わる多段階反応であるため非常に複雑である. 本研究では, このような過程を解析するための新たな時間分解赤外振動分光装置を開発し, 従来の紫外可視を用いた時間分解測定では得られなかった人工光合成過程の詳細を解明することに成功した(図2).

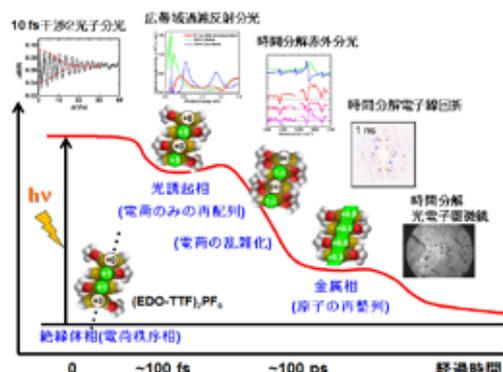


図1. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の光誘起過程と時間分解分析手段

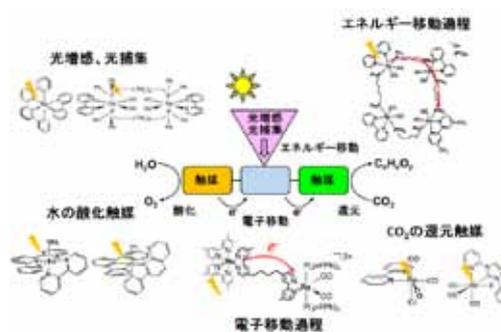


図2. 本研究で解明した人工光合成における主要な過程

- [1] 分光研究, 62, 213 (2013), 日本物理学会誌, 69, 531 (2014).  
[2] Phys. Rev. Lett. 101, 057403 (2008), J. Phys. Chem. C 116, 5892 (2012), Nature 496, 343 (2013), Phys. Rev. B 89, 161102(R) (2014), Acc. Chem. Res. 47, 3494 (2014).  
[3] Chem. Eur. J. 18, 15722 (2012), Inorg. Chem. 53, 2481 (2014), J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 313, 87 (2015), ChemSelect, 1, 2802 (2016), Chem. Phys. Lett. 662, 120 (2016), Inorg. Chem. in press.

## 新規時間分解計測による光受容タンパク質反応ダイナミクス解明

寺嶋 正秀

京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : mterazima@kuchem.kyoto-u.ac.jp



生命現象を分子論的に解明するためには、生体分子の化学反応を理解しなくてはならない。もちろん、反応は動的なものであるため、「静的」構造情報だけでなく、反応ダイナミクスを解明する必要がある。このためには、従来から分光法が主に用いられてきた。しかし、分光で「見える」ものがすべてだろうか。分光法でも見えないダイナミクスが種々存在して、そうしたものが本質である場合が多い。例えば、長い歴史を持つ重要な熱力学量(例えばエンタルピー・体積など)はどうであろうか。分子間相互作用は？揺らぎは？更には周囲の水分子が引き起こすダイナミクスは？多くのものが、「分光的」には「見えない」が非常に重要であることは論を待たないであろう。筆者のグループは、こうしたものを時間分解で観測する研究を行ってきた。

一つの大きなターゲットが「揺らぎ」である。タンパク質の高次構造は、水素結合や静電的相互作用、疎水性相互作用など極めて微小な安定化力で作られている。このため、タンパク質の天然状態は熱力学的にギブズエネルギー最低状態であるというよく言われることは正しいにしても、天然状態においてさえ、幾つかの局所的エネルギー極小状態が存在する。周囲の熱エネルギーによって、それらエネルギー極小状態の間の遷移が起こる時、「揺らぎ」があると言える。この揺らぎは反応座標に沿ったものではないことが多く、ノイズのような無駄な動きに見え、ちょっと考えると、こうした揺らぎは、高選択性や高効率を求める生体分子機能と相反する動きに見える。ところが、タンパク質の天然状態でも、エントロピー的あるいはエンタルピー的な不安定要素を入れることで、わざわざ安定性を下げて揺らぎを大きくしている。そこには重要な意味があるはずだが、まだその重要性を明らかにした例は少ない。

ここでは、我々の研究室で開発してきた新しい時間分解測定法のうち、時間分解拡散係数法と時間分解熱力学を用いてのいくつかの研究について紹介する。古くから物質の性質は熱力学量で調べられてきたが、熱力学量を指標にしてダイナミクスが研究されたことはなかった。最近になってこれを可能にしたのが、時間分解熱力学である。この手法で反応中間体の揺らぎに関する熱力学量を検出できれば、揺らぎと機能反応との関係を明らかにできる可能性が考えられる。こうした研究が、過渡回折格子法をベースにして可能となってきた。この手法を用いて、種々のタンパク質反応ダイナミクスを明らかにしてきた。例えば、光合成を行う植物にとって、光は特に重要な環境要因である。例えば光に向かって生長する光屈性は、受光量を増大するための重要な応答であるが、この光屈性を担う青色光センサータンパク質がフォトトロピンである。このタンパク質の「見えない」中間体ダイナミクスを明らかにすることができた他、その中間体において揺らぎが増大していることを示すことができた。また、別の青色光受容タンパク質である PixD についても、その揺らぎが反応効率を増大させていることを示すことに成功した。これらの例について示す。

## 視覚の光受容タンパク質：光反応の一般性と多様性

七田 芳則

京都大学 理学研究科 生物科学専攻 生物物理系

E-mail : shichida@rh. Biophys.kyoto-u.ac.jp



視覚の光受容タンパク質は、7回膜貫通 $\alpha$ -ヘリックス構造を持つGタンパク質共役型受容体のメンバーである。分子内に発色団として11-シス型のレチナールを含み、レチナールはタンパク質部分（オプシンと呼ぶ）のリジン残基のアミノ基とプロトン化したシッフ塩基結合を形成して結合している。このため光受容タンパク質は可視部に吸収極大を示す。光を吸収すると、レチナール発色団が11-シス型から全トランス型への異性化反応（シス-トランス異性化反応）を起こし、この変化によりタンパク質部分の構造が変化し、Gタンパク質を活性化される状態になる。光受容タンパク質により活性化されたGタンパク質は、後続の光シグナルカスケードを活性化して最終的に視細胞の電気応答を引き起こす。これまでの研究により、我々の眼に含まれる光受容タンパク質と類似のタンパク質が、光を感じる様々な動物に共通して存在することがわかってきた。

発色団レチナールのシス-トランス異性化反応の量子収率は約0.65である。この値は、我々の眼の光受容タンパク質でも、昆虫類や他の無脊椎動物のものでも調べられた限りほとんど変わらない。有機溶媒中に溶かしたレチナールの異性化の量子収率は0.01~0.2の範囲であり、光受容タンパク質中では特別な異性化のメカニズムがあるのではないかと考えられてきた。これまでの研究から、光受容タンパク質内での異性化反応はまわりのタンパク質との相互作用により、異性化の回転方向が1方向に制限されており、さらにコヒーレントに起こることが知られている。光受容タンパク質の進化の観点では、先祖型の光受容タンパク質が形成された時点ですでにこの高効率な異性化のメカニズムが獲得されていたと考えることができる。

光受容タンパク質の光反応に比べて、生成した活性状態の光反応は異なっている。昆虫類や多くの無脊椎動物の光受容タンパク質では、活性状態は光で発色団のトランス-シス異性化反応を起こして元の状態に変化する。一方、我々の眼の光受容タンパク質の活性状態は紫外部に吸収極大を示し、可視光を吸収しなくなる。また、紫外光を吸収しても元のシス型の発色団に変化するものは少なく、シッフ塩基部分のシン-アンチ異性化により別の中間状態に変化する。活性状態が光で元の状態に戻るタイプと戻らないタイプの光受容タンパク質を、それぞれ、Bidirectional（双方向性）、Uni-directional（単方向性）な光受容タンパク質と呼ぶ。

以上のように、光受容タンパク質は、活性状態を効率よく生成するために、発色団の高効率なシス-トランス異性化反応を起こすが、活性状態はそれぞれの光受容タンパク質の機能分化に伴う異なった光反応性を示す。講演ではさらに特異な光反応を起こす光受容タンパク質についても紹介する。

### 参考文献

1. Y. Shichida and H. Imai (1998) Cell. Mol. Life Sci. 54, 1299-1315.
2. Terakita et al. (2004) Nat. Struct. Mol. Biol. 3, 284-289.

## P1 エアロジェル中の液体 $^3\text{He}$ の熱伝導測定

大田 寛也<sup>a</sup>, 笠井 純<sup>a</sup>, 正田 宗二郎<sup>a</sup>, 佐々木 豊<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : ohta.hiroya@scphys.kyoto-u.ac.jp

バルク液体  $^3\text{He}$  中の輸送現象においては準粒子間の散乱が支配的となり, 低温では平均自由行程が  $T^2$  で増大する. しかしシリカの細い糸が複雑に絡まりあった構造を持つエアロジェル(AG)中では, 平均自由行程が増大してシリカの糸の間隔(数 10~100nm)と同程度になると, AG-準粒子間の散乱が支配的になり, 平均自由行程が温度依存性を示さなくなる. またシリカの糸表面には数原子層の固体  $^3\text{He}$  が生成されるため, 単純な AG-準粒子散乱のモデルでは説明ができない可能性がある.

本研究ではシリカの糸表面に固着した  $^3\text{He}$  原子による準粒子散乱の変化を調べることを目的とし, 輸送現象の一つである熱伝導の測定を行った. 熱伝導度を精度よく決定するために, Curie-Weiss 則に従って低温で発散する帯磁率をもつ固体  $^3\text{He}$  を温度計として利用した. 熱流を発生させた状態で次元の MRI 測定を行うことにより, 位置ごとの信号強度の温度変化から, AG 中の液体  $^3\text{He}$  の局所的な温度分布を直接測定することができた(図 1). この一次関数的な温度勾配から熱伝導度を計算し, 様々な温度での熱伝導を得た.

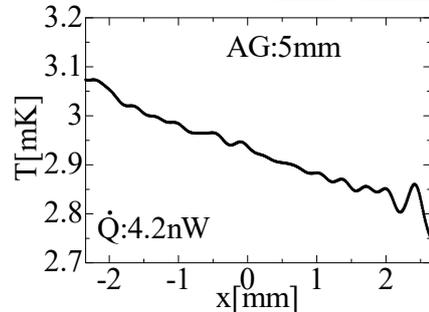


図 1 AG 中の液体  $^3\text{He}$  の温度勾配

## P2 流動 $^3\text{He}$ のドメイン構造の安定性

西岡 敬史<sup>a</sup>, 笠井 純<sup>a</sup>, 福部 翔太<sup>a</sup>, 佐々木 豊<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : nishioka.keishi@scphys.kyoto-u.ac.jp

超流動  $^3\text{He-A}$  相は異方的超流動状態であり, このため様々な空間構造(Texture)を形成する. この Texture の中には, domain wall が出来ることがある. 超流動  $^3\text{He-A}$  相において我々は MRI 測定を行う事で domain wall を可視化することに成功し, それが dipole-locked soliton というカイラリティの異なったドメイン間に出現した domain wall であることが示した. この domain wall は  $T_c$  より十分低い低温領域では同じ位置に安定的に存在するが,  $T_c$  近傍まで温度を上げしばらく保つとドメイン構造が変化する. このドメイン構造の変化を引き起こす原因は様々なものが考えられる. その手がかりをつかむために, 本研究では  $T_c$  付近で温度を精密に変えて NMR, MRI 測定を行った.

温度を変えて MRI 測定を行う事で, ドメイン構造が温度上昇とともに徐々に変化している様子の観測に成功した. また, 超流動の流れを生み出すことでこのドメイン構造の流れに沿った向きに動かすことが出来ることが分かった. このことから  $T_c$  付近では超流動の流れが生じているためにドメイン構造が変化していると考えられる. 更に  $T_c$  付近で臨界揺らぎを観測していると思われる現象, 常流動状態から A 相へ温度を下げていく間にスペクトルのピーク強度の不連続な変化を発見した. この不連続な変化は Texture がその温度付近で有意に変化していることを示唆しているが, ドメイン構造が出来た為に起きたものではない.



### P3 量子ホール状態における電流誘起動的核スピン偏極ダイナミクス

福田昭<sup>a</sup>, 寺澤大樹<sup>a</sup>, 佐々木豊<sup>b</sup>, 橋本義昭<sup>c</sup>, 勝本信吾<sup>c</sup>

<sup>a</sup>兵庫医科大学物理学教室, <sup>b</sup>京都大学大学院理学研究科,

<sup>c</sup>東京大学物性研究所



E-mail : fuku@hyo-med.ac.jp

動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) は核磁気共鳴法における検出感度を飛躍的に向上させることができ、電流誘起法は新奇な DNP 創出方法として注目されている。ランダウ準位占有率 $\nu=2/3$  分数量子ホール状態においては、電子スピンの非偏極状態と偏極状態とが縮退しており、大電流を流すことにより、超微細相互作用を通じた電子スピン反転に伴う電流誘起型 DNP を生じさせることができる。我々の研究では、DNP 後の磁気抵抗が、通常の量子ホール状態とは逆の温度依存性を持つこと[1]や、DNP を引き起こす大電流の周波数を下げていくことにより、磁気抵抗が単調に増加する抵抗増強状態から抵抗が増加した後再び減少する状態に変化することなど、DNP に関する物理の新たな一面を解明してきた。本研究では、これらの実験結果と東北大で行われている顕微分光法によるドメイン構造の観測結果から、交流及び直流 DNP の進行に伴う電子スピンドメインのダイナミクスについて数値シミュレーションを行い、実験結果と比較している。交流会では、電子散乱に量子ホール状態におけるエッジ状態がどのように関連しているかを解明するため、通常のホール・バー構造のみならずコルビノ電極を用いた新しい DNP 実験の試料作製状況など、研究の現状と今後の研究計画を中心に、報告する予定である。

[1] S. Tsuda *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 125426 (2016).

### P4 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ における電流誘起の巨大反磁性・半金属状態

Chanchal Sow<sup>a</sup>, 米澤 進吾<sup>a</sup>, 北村 想太<sup>b</sup>, 岡 隆史<sup>c,d</sup>,

黒木 和彦<sup>e</sup>, 中村 文彦<sup>f</sup>, 前野 悦輝<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻,

<sup>b</sup>東京大学, <sup>c</sup>MPI for Chemical Physics of Solids,

<sup>d</sup>MPI for the Physics of Complex Systems, <sup>e</sup>大阪大学, <sup>f</sup>久留米工業大学

E-mail : yonezawa@scphys.kyoto-u.ac.jp



$\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は常圧では反強磁性モット絶縁体であるが、その電荷・スピン・軌道の自由度が複雑に協奏することで、圧力・元素置換量・電場などの外部パラメータに応じて反強磁性・強磁性・超伝導など様々な秩序状態を示す。最近、我々はこの物質に数 mA 程度の電流を印加することによって、この物質がモット絶縁体から半金属的な状態にクロスオーバーしていき、約 40 K 以下で反磁性を示すことを明らかにした[1]。これまで、超伝導体以外の反磁性体の中ではビスマスやグラファイトが特に大きい反磁性を示すことが知られていた。驚くべきことに、我々の発見した  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電流誘起相での反磁性磁化率は 20 K では $-1.5 \times 10^{-4}$  emu/cc にも上り、これはビスマスやグラファイトの反磁性磁化率をも超える巨大なものである。この巨大な反磁性は、モットギャップが波数空間で部分的につぶれることによって生じた、非常に軽い有効質量を持つ準粒子のランダウ反磁性に起因すると考えられる。

[1] C. Sow, S. Yonezawa *et al.*, submitted; arXiv: 1610.02222.

## P5 鉄系超伝導体 Fe(Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)における <sup>77</sup>Se-NMR

旋 安路<sup>a</sup>, 北川 俊作<sup>a</sup>, 石田 憲二<sup>a</sup>, 綿重達哉, 笠原成, 松田祐司,  
A. Böhm<sup>b</sup>, P. Schweiss<sup>b</sup>, T. Wolf<sup>b</sup>, C. Meingast<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>Karlsruhe Institute of Technology

E-mail : kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp



FeSe は鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を持ち[1],比較的低い超伝導転移温度 ( $T_c \sim 9$  K) を持つ。FeSe は 90 K 付近で構造相転移を起こす一方,他の鉄系超伝導体と異なり,低温まで磁気秩序を示さないため,鉄系超伝導体を特徴づけるネマティック状態 (電子系の回転対称性が破れた状態) を研究する理想的な系である。

最近,STM 実験より FeSe が非常に小さなフェルミエネルギーをもっており,この物質が超伝導ギャップのエネルギーとフェルミエネルギーに近い BCS-BEC クロスオーバー領域にあることが指摘された。また,ホール係数やゼーベック係数などの物理量が  $T_c$  より十分高い 20 K 付近から超伝導ゆらぎによる異常を見せることも報告されている[2]。

我々はこの異常を <sup>77</sup>Se-NMR を用いて調べている。核スピン-格子緩和率を温度で割った  $1/T_1T$  は低磁場で 20 K 付近より抑制される。この振る舞いと超伝導ゆらぎの関連性について  $1/T_1T$  の磁場依存性や,FeSe の Se サイトを S に置換した Fe(Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)の結果と合わせて議論する。

[1] F. C. Hsu *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **105**, 14262 (2008).

[2] S. Kasahara *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **111**, 16309 (2014).

## P6 重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> からなる薄膜状試料における NMR/NQR

山中 隆義<sup>a</sup>, 下澤 雅明<sup>b</sup>, 遠藤 僚太<sup>a</sup>, 水上 雄太<sup>c</sup>, 芝内 孝禎<sup>c</sup>,  
宍戸 寛明<sup>d</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>, 石田 憲二<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>東京大学 物性研究所, <sup>c</sup>東京大学 新領域創成科学研究科

<sup>d</sup>大阪府立大 工学研究科 電子・数物系専攻 量子物性 研究グループ

E-mail : t-yamanaka@scphys.kyoto-u.ac.jp



製膜技術の発達により,単体金属だけでなく様々な化合物の薄膜が作製可能となった。薄膜状の試料では 2 次元化や表面,界面の効果などバルクでは観測困難な現象が支配的になることが期待され,様々な研究がなされている。近年では重い電子系超伝導体である CeCoIn<sub>5</sub> のエピタキシャル製膜も可能となり,さらには CeCoIn<sub>5</sub> と通常金属 YbCoIn<sub>5</sub> などを単位格子にして数層ずつ積層した重い電子系人工超格子が実現し,新たな研究領域が開拓された [1, 2]。我々は微視的な測定手段である核磁気共鳴法 (NMR) を用いて CeCoIn<sub>5</sub>/YbCoIn<sub>5</sub> 人工超格子のそれぞれのブロック層毎の電子状態を調べることに成功し, Yb ブロック層は通常金属のままであることや Ce ブロック層の磁気揺らぎが抑制されることなどを明らかにした [3]。また現在は薄膜試料とバルク試料における超伝導性の違いを調べるために CeCoIn<sub>5</sub> 薄膜の核四重極共鳴法 (NQR) による研究を行っている。

発表では Ce ブロック層における磁気揺らぎの抑制機構や薄膜試料とバルク試料の違いについて議論する。

[1] H. Shishido, *et al.*, Science **327**, 980(2010). [2] Y. Mizukami, *et al.*, Nat. Phys. **7**, 849(2011).

[3] T. Yamanaka *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 241105(R) (2015).

## P7 Piezo-device developments towards control of novel superconducting state

Ivan Kostylev, Shingo Yonezawa, and Yoshiteru Maeno

Department of Physics, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

E-mail : kostylev@scphys.kyoto-u.ac.jp

Application of uniaxial strain or pressure can induce novel electronic states in strongly correlated systems. A piezoelectric strain cell was developed by C. Hicks [1], to achieve both compressive and tensile uniaxial strain in single crystals to discover new electronic phenomenon.

We developed two main additions for the piezoelectric strain cell – a strain measuring sensor and an AC susceptibility measuring device. Strain measurement is done based on the principle of the parallel-plate capacitor, where nanometer level accuracy is attained using a very precise capacitance bridge. AC susceptibility is measured by a mutual inductance method with a pair of 1-mm diameter coils, where a sample is centered through the coils.

We successfully demonstrated the capability of the piezoelectric strain cell using an Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> (Nb-STO) single crystal. Nb-STO is commercially readily available and is well known to superconduct at a peak value of about 300 mK.

The piezoelectric-based straining device is promising for studying many systems under uniaxial strain and can be used in conjunction with most standard measurements including specific heat and x-ray diffraction.

[1] Hicks, C. W. *et al. Rev. Sci. Instrum.* **85**, 1–8 (2014).



図 1: Photograph of the piezo-device with a sample attached

## P8 U<sub>6</sub>Co の超伝導状態における <sup>59</sup>Co NMR 測定

真砂 全宏<sup>a</sup>, 石田 憲二<sup>a</sup>, 青木 大<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>京都大学 大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>東北大学 金属材料研究所 <sup>c</sup>CEA-Grenoble

E-mail: manago@scphys.kyoto-u.ac.jp

超伝導は一般に磁場によって破壊されるが、その機構の 1 つとしてパウリ常磁性効果が知られている。これは、スピナー重項超伝導体では磁場下でスピン偏極ができず、正常状態に比べてエネルギーが上昇することに起因する。この効果による臨界磁場  $H_{\text{Pauli}}$  は、弱結合 BCS 理論では、転移温度  $T_c$  を用いて  $\mu_0 H_{\text{Pauli}}/T = 1.86T_c/K$  と表される。

U<sub>6</sub>Co は転移温度  $T_c = 2.33$  K で超伝導転移する物質で[1]、様々な実験から従来型のスピナー重項超伝導体であることが判明している。この系の興味深い特徴は、上部臨界磁場  $H_{c2}$  が上記の単純な評価で得られる  $H_{\text{Pauli}}$  を超えることである。その原因として、スピン帯磁率が小さい ( $g$  因子が 2 より小さい) 可能性が指摘されている[2]。

本研究では、スピン帯磁率に関して微視的な情報を与える <sup>59</sup>Co NMR 測定を単結晶 U<sub>6</sub>Co に対して行い、この仮説の検証を試みた。その結果、超伝導状態におけるナイトシフトの減少が小さいことが明らかとなった。通常のスピナー重項超伝導体ではクーパー対の形成によってスピン帯磁率が減少するので、同時にナイトシフトも大きく減少する。したがって、今回の結果はスピン帯磁率が小さいという仮説を支持する。

### References

[1] B. S. Chandrasekhar and J. K. Hulm, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 259 (1958).

[2] D. Aoki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 073713 (2016).



## P9 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 微小リングにおける磁気抵抗・臨界電流の振動

安井勇気<sup>a</sup>, Kaveh Lahabi<sup>b</sup>, Muhammad Shahbaz Anwar<sup>a</sup>, 中村有志<sup>b</sup>,  
米澤進吾<sup>a</sup>, 寺嶋孝仁<sup>a</sup>, Jan Aarts<sup>b</sup>, 前野悦輝<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup> Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University

E-mail : y-yasui@scphys.kyoto-u.ac.jp



Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は多くの実験からスピン三重項超伝導体と確実視されており, そのクーパー対のスピン状態は|↑↑)と|↓↓)の重ね合わせの equal spin pairing (ESP) 状態であると考えられている[1]. 一般的に超伝導体では, 波動関数の一価性のためにフラクソイドは磁束量子 $\phi_0$ で量子化される (integer-quantum fluxoid, IQF). 一方, スピン三重項 ESP 超伝導体では波動関数に自由度が2つあることから, フラクソイドは磁束量子の半整数倍の値を取ることが許される (half-quantum fluxoid, HQF).

我々は輸送特性から HQF を観測することを目指している. そこで, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 微小リングを作製し(図 1), 磁気抵抗を測定した. この磁気抵抗測定で得られた振動は理論から予想されるものとよく一致しており, IQF の観測に成功したものと考える. また, 異なる試料において超伝導臨界電流の振動が観測された. 本発表ではこれらの振る舞いについて議論する.

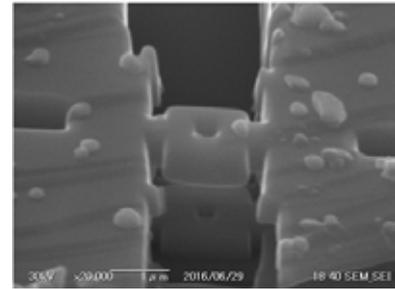


図 1 京都大学低温センターで作製した Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 微小リング.

[1] Y. Maeno *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011009 (2012).

## P10 逆ペロブスカイト酸化物 Sr<sub>3-x</sub>SnO での超伝導発見

池田 敦俊<sup>a</sup>, オーダ モハメッド<sup>a</sup>, ハウスマン ヤン・ニクラス<sup>b</sup>,  
米澤 進吾<sup>a</sup>, 福元 敏之<sup>c</sup>, 小林 伸吾<sup>c,d</sup>, 佐藤 昌利<sup>e</sup>, 前野 悦輝<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup> フンボルト大学ベルリン 数学・自然科学学部 化学専攻

<sup>c</sup> 名古屋大学 工学研究科 マテリアル理工学専攻 応用物理学分野

<sup>d</sup> 名古屋大学 高等研究院 <sup>e</sup> 京都大学 基礎物理学研究所

E-mail : a.ikedada@scphys.kyoto-u.ac.jp



逆ペロブスカイト酸化物とは, 通常のペロブスカイト酸化物  $ABO_3$  の金属元素と酸素元素の位置が逆転した  $BOA_3=A_3BO$  という組成をもつ物質群である (図 1). ペロブスカイト酸化物の代表的なイオン価数が  $A^{2+}B^{4+}(O^{2-})_3$  であるのに対し, 逆ペロブスカイト酸化物では  $(A^{2+})_3B^{4+}O^{2-}$  となり, イオン価数の正負が反転しているのが特徴である. ペロブスカイト酸化物は超伝導などの強相関現象の舞台として精力的に研究されている一方, 逆ペロブスカイト酸化物の物性はほとんど報告されてこなかった.

我々は, Sr<sub>3</sub>SnO が約 5 K 以下で超伝導を示すことを発見した[1]. これは逆ペロブスカイト酸化物における初めての超伝導の発見である.

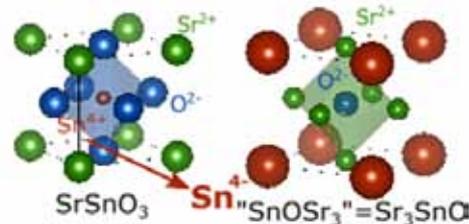


図 1 ペロブスカイト酸化物 SrSnO<sub>3</sub> と逆ペロブスカイト酸化物 Sr<sub>3</sub>SnO の結晶構造の比較[1].

[1] M. Oudah, A. Ikeda, J. N. Hausmann, S. Yonezawa, T. Fukumoto, S. Kobayashi, M. Sato, and Y. Maeno, Nat. Commun. **7**, 13617 (2016).

## P11 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>における H<sub>c2</sub> 近傍の超伝導状態の研究

高木 亮一<sup>a</sup>, 真砂 全宏<sup>a</sup>, 北川 俊作<sup>a</sup>, 石田 憲二<sup>a</sup>, 佐藤 憲昭<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>名古屋大学 理学研究科 物質理学専攻

E-mail : takaki@scphys.kyoto-u.ac.jp

UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>は14 Kで反強磁性転移した後、2 Kで超伝導状態に転移する[1]. この系の特徴は、上部臨界磁場 H<sub>c2</sub> 近傍においてゼーマン効果により超伝導が破壊されるパウリ対破壊効果が支配的になることである. このような場合、空間変調を受けた超伝導ギャップを持つ FFLO (Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov)状態が低温高磁場領域で実現することが理論的に指摘されている[2,3].

そこで本物質の超伝導状態、特に H<sub>c2</sub> 近傍の超伝導状態を微視的に調べるために <sup>27</sup>Al-NMR を行った. NMR 測定ではスペクトルの共鳴周波数とその線幅から電子のスピン磁化率に比例するナイトシフトと磁化率の空間分布に関する情報が得られる. 低磁場においては一般的な超伝導体と同様にナイトシフトが減少する振る舞いが観測された. 一方、H<sub>c2</sub> 近傍の超伝導状態ではナイトシフトは変化せず、通常と異なり低周波側、高周波側両方向に線幅が増大する振る舞いが観測された. これは試料中の磁化率が不均一になり、磁化率が増大している部分と減少している部分が存在することを示唆している. この線幅の増大と FFLO 状態の関係について議論する.

[1] C. Geibel *et al.*, Z. Phys. B **84**, 1 (1991).

[2] P. Fulde and R. A. Ferrell, Phys. Rev. **135**, A550 (1964).

[3] A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP, **20**, 762 (1965).



## P12 Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>のネマティック超伝導状態における比熱

田尻 兼悟<sup>a</sup>, 米澤進吾<sup>a</sup>, 永井佑紀<sup>b</sup>, Zhiwei Wang<sup>c,d</sup>, 瀬川耕司<sup>d,e</sup>,

安藤陽一<sup>c,d</sup>, 前野悦輝<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>原子力研究開発機構 システム計算科学センター

<sup>c</sup>ケルン大学 物理学研究所 II, <sup>d</sup>大阪大学 産業科学研究所

<sup>e</sup>京都産業大学 理学研究科 物理学専攻

E-mail: tajiri@scphys.kyoto-u.ac.jp

Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>は、「バルクは絶縁体で表面は金属」というトポロジカル絶縁体の典型物質として知られる Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>に Cu をインターカレートして合成される物質である (図). Hor ら[1]は本物質が3.5 K付近で超伝導転移を起こすことを報告している.

我々は Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の超伝導状態について調べるために、磁場中での比熱測定を行った. その結果、比熱の面内磁場方向依存性が超伝導状態においてのみ、結晶の持つ3重回転対称性を破った2回対称な振動を示すことを明らかにした. この結果は超伝導ギャップの振幅が結晶の回転対称性を自発的に破っていることを意味している. この性質は「ネマティック超伝導」と呼ばれる性質であるが、これまでこの性質を示す超伝導体は見つかっていなかった. 本研究は Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>が世界初のネマティック超伝導物質であるという証拠をバルク測定により突きとめたものである[2].

[1] Y. S. Hor *et al.*, Phys. Rev. Lett., **104**, 057001 (2010).

[2] S. Yonezawa, K. Tajiri, S. Nakata, Y. Nagai, Z. Wang, K. Segawa, Y. Ando and Y. Maeno, Nature Phys., **13**, 123 (2017).

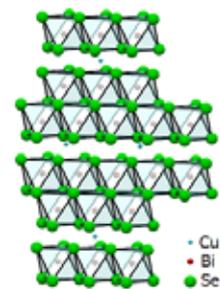


図: Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の結晶構造図

### P13 単結晶 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> における <sup>63</sup>Cu-NQR/NMR

樋口匠<sup>A</sup>, 真砂全宏<sup>A</sup>, 山中隆義<sup>A</sup>, 北川俊作<sup>A</sup>, 石田憲二<sup>A</sup>, 常盤欣文<sup>B</sup>,  
H. S. Jeevan<sup>C</sup>, C. Geibel<sup>C</sup>, F. Steglich<sup>C</sup>

<sup>A</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野,

<sup>B</sup>Universität Augsburg, Germany, <sup>C</sup>Max Planck Inst. Dresden

E-mail : thiguchi@scphys.kyoto-u.ac.jp



重い電子系超伝導体 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $T_C \sim 0.7$  K)は1979年に発見された最初の強相関電子系超伝導体である[1]. その超伝導の性質は従来のBCS理論の枠組みに収まらないことが指摘されている. その特徴は, 局在性の強いCeの4f電子が, 低温で遍歴的になり超伝導を担っていること, 磁性と超伝導が密接に関係していることである. 発見当初は主に多結晶試料を用いた研究が行われ, 核四重極共鳴(NQR)の実験などから超伝導ギャップに線状のノードが存在するd波超伝導体であると考えられていた[2]. ところが, 近年の単結晶試料を用いた比熱測定から, マルチバンドのフルギャップの超伝導状態が示唆された[3]. そこで我々は単結晶を用いてNQR/核磁気共鳴(NMR)実験を行うことで超伝導ギャップ構造の再検討を行った. 単結晶試料の核スピン-格子緩和率( $1/T_1$ )は100 mKまで以前の多結晶のデータとほぼ同じであり, 比熱で示唆されたマルチギャップs±波で再現することができた.

[1] F. Steglich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).

[2] K. Ishida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 5353 (1999).

[3] S. Kittaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 067002 (2014).

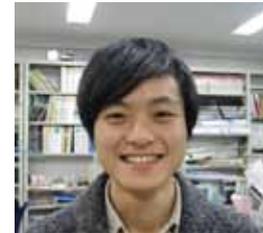
### P14 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>/SrRuO<sub>3</sub> ベースの接合における強磁性体に誘起されたスピン三重項超伝導の観測

國枝 正直<sup>a</sup>, M. S. Anwar<sup>a</sup>, S. R. Lee<sup>b</sup>, 石黒 亮輔<sup>cd</sup>, 杉本 雄亮<sup>a</sup>,  
田野 佑典<sup>c</sup>, S. J. Kang<sup>b</sup>, Y. J. Shin<sup>b</sup>, 米澤 進吾<sup>a</sup>, D. Manske<sup>f</sup>,  
高柳 英明<sup>c</sup>, T. W. Noh<sup>b</sup>, 前野 悦輝<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京大理, <sup>b</sup>ソウル大, <sup>c</sup>東京理科大応用物理, <sup>d</sup>理研, <sup>e</sup>日本女子大,

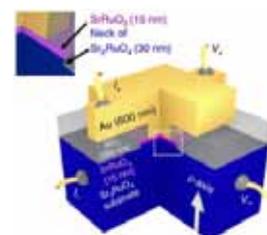
<sup>f</sup>マックスプランク研究所,

E-mail : kunieda.masanao.57u@st.kyoto-u.ac.jp



金属とBCS型超伝導体の界面では, 超伝導体のスピン一重項クーパー対が金属側に侵入するという近接効果が起こる. 金属部分が強磁性金属の場合, 強磁性スピン分極の影響で通常のスピン一重項クーパー対の侵入は抑制される. しかし, 超伝導体としてスピン三重項超伝導体を使えば, 直接的に制御性の高いスピン三重項クーパー対の発生が可能である.

最近, 我々は強磁性体金属 SrRuO<sub>3</sub> とスピン三重項超伝導体の有力候補 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> を用いた, 超伝導デバイス Au/SrRuO<sub>3</sub>/Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>(図1)[1]と, 絶縁体 SrTiO<sub>3</sub> を間に挿入したトンネルデバイス Au/SrTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> を作製した. 実際, Au/SrRuO<sub>3</sub> の界面までスピン三重項クーパー対が到達したことを示す微分伝導度の増大[1]と, SrTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 界面での超伝導ギャップ生成に伴う, 低エネルギーにおける状態密度の減少を観測した. 本発表では, Au/SrRuO<sub>3</sub>/Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と Au/SrTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の結果を比較しつつ議論する.



[1] M. S. Anwar *et al.*, Nat. Commun. **7**, 13220 (2016).

図1: Au/SrRuO<sub>3</sub>/Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の模式図

## P15 $^{59}\text{Co}$ -NMR による人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ と $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ の比較

仲嶺 元輝<sup>A</sup>, 山中 隆義<sup>A</sup>, 北川 俊作<sup>A</sup>, 石田 憲二<sup>A</sup>, 石井 智大<sup>A</sup>, 成塚 政裕<sup>A</sup>, 鳥井 陽平<sup>A</sup>, 下澤 雅明<sup>B</sup>, 宍戸 寛明<sup>C,D</sup>, 笠原 成<sup>A</sup>, 常盤 欣文<sup>E</sup>, 笠原 裕一<sup>A</sup>, 水上 雄太<sup>F</sup>, 芝内 孝禎<sup>F</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>A</sup>, 松田 祐司<sup>A</sup>

<sup>A</sup>京大院理, <sup>B</sup>東大物性研, <sup>C</sup>大阪府大工, <sup>D</sup>大阪府大ナノ研,

<sup>E</sup>アウグスブルグ大, <sup>F</sup>東大新領域

E-mail : nakamie.genki.88v@st.kyoto-u.jp

近年, 京都大学の松田・寺嶋グループにより作成された人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ は, 人工的に重い電子系超伝導の2次元化を実現した系として注目を集め, 新たな研究領域を開拓した[1]. さらに, 我々はこの $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ のIn(1)サイトに対するNMRを用いて, 各ブロックレイヤーの情報を区別して測定することに成功し, bulkの $\text{CeCoIn}_5$ と比べ, 人工超格子内の $\text{CeCoIn}_5$ 層の反強磁性スピンゆらぎが抑制されている事を明らかにした[2].

我々は現在, 上記の人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ に加え, 重い電子系超伝導体 $\text{CeCoIn}_5$ と重い電子系反強磁性体 $\text{CeRhIn}_5$ を組み合わせた人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ について,  $\text{CeCoIn}_5$ 層の磁気的性質を $^{59}\text{Co}$ -NMR測定を用いて調べている. 特に,  $\text{CeCoIn}_5$ 層の反強磁性スピンゆらぎが隣接したブロックレイヤーの違いにより変化を受けるかどうかに関心を持っている. 実際に $^{59}\text{Co}$ -NMR測定から得られた $\text{CeCoIn}_5$ の核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ のデータから, 反強磁性スピンゆらぎの振る舞いが両人工超格子間で異なることがわかった.

[1] Y. Mizukami, *et al.*, Nat. Phys. 7, 849 (2011).

[2] T. Yamanaka, *et al.*, Phys. Rev. B 92, 241105(2015).



## P16 モット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ 非線形電流-電圧特性

宍倉 愛<sup>a</sup>, Chanchal Sow<sup>a</sup>, 米澤 進吾<sup>a</sup>, 中村 文彦<sup>b</sup>, 前野 悦輝<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

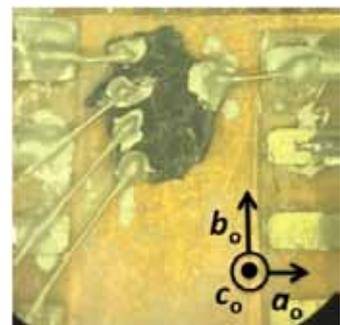
<sup>b</sup>久留米工業大学

E-mail : shishikura.ai.74e@st.kyoto-u.ac.jp



$\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は反強磁性モット絶縁体だが, 加圧することによって, 絶縁体・金属転移, 強磁性秩序, 超伝導など, 様々な状態を示す. また, 電流を流した非平衡定常状態では大きな反磁性磁化率を示すことが最近発見された[1].

この物質の電子状態の電流による変化を詳しく調べるために, 我々は単結晶試料の電流-電圧( $I$ - $V$ )特性の非線形性と温度依存性を測定した. まず, SQUID 磁化測定システム(QD 社, MPMS)で  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の単結晶の磁化を測定し, 各結晶主軸の方向での磁化の異方性を確認した. そして, 図1のように結晶に5端子を付け, 物性測定システム(QD 社, PPMS)を用いて, 200 K から 300 K までの磁場中  $I$ - $V$  特性を調べた. 本発表では, これらの結果について報告する.



[1] C. Sow, *et al.*, arXiv: 1610.02222.

図1  $I$ - $V$  特性測定用の単結晶

## P17 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の単結晶育成の方法の改良

諏訪 春輝<sup>a</sup>, 安井 勇氣<sup>a</sup>, 山中 隆義<sup>a</sup>, 米澤 進吾<sup>a</sup>, 前野 悦輝<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : suwa.haruki.28w@st.kyoto-u.ac.jp



Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 電子が平行スピンのクーパー対をつくるスピン三重項超伝導体の有力な候補である。実際, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> では Half Quantum Vortex の出現などの様々な興味深い現象が報告されている。このとき, 試料の純良性が本質的な性質を見出すことが重要である。

しかし, 従来の Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の単結晶育成法では, 2 つ問題があった。1 つ目は, 作製した試料が Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の転移温度( $T_c=1.5$  K)から大きく下回ることも多かった点である。2 つ目は, 余分な Ru が Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>-Ru 共晶体( $T_c=約 3$  K)を形成し, 試料の純度を落としていたという点である。

そこで我々は単結晶育成方法を見直し, 金属製治具の使用をやめることで, 得られたすべての単結晶について 1.4 K 以上の  $T_c$  を達成した。また作製した試料の多くが Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>-Ru 共晶体を含まなかった。今回の発表では, 新旧の単結晶育成がどのように異なり, 結果にどのように影響するかを報告する。



図 1: Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の単結晶

## P18 極低温 STM/STS を用いた準粒子干渉測定からみる CeCoIn<sub>5</sub> における近藤ホールの電子状態

土師 将裕<sup>a</sup>, 鳥井 陽平<sup>a</sup>, Wen-Kai Huang<sup>a</sup>, 笠原 成<sup>a</sup>, 笠原 裕一<sup>a</sup>,

花栗 哲郎<sup>b</sup>, 芝内 孝禎<sup>c</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>理化学研究所 創発物性科学研究センター

<sup>c</sup>東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻

E-mail : haze.masahiro.2x@kyoto-u.ac.jp



金属中における  $f$  電子などの磁性不純物は近藤不純物と呼ばれ, 理論および実験の両側面から数多くの報告がなされている。その一方で, 近藤ホールと呼ばれる,  $f$  電子が格子を組む近藤格子における非磁性不純物は, クーロン相互作用による複雑な多体効果のため, 非常に興味深い現象が予測されているにもかかわらず, 十分な実験結果が不足しているため, 未解決な問題である。近藤ホールの問題を明らかにするためには, 近藤ホールにおける局所的な測定が不可欠である。

そこで, 近藤ホール上およびその周辺での局所的な電子状態を明らかにするため, 高い空間分解能とエネルギー分解能を持つ走査トンネル顕微鏡および分光(STM/STS)測定を行った。本研究では, 分子線エピタキシー法(MBE)によって, Zn を不純物としてドーブした CeCoIn<sub>5</sub> 薄膜を人工的に作製した。MBE を用いると, 不純物が精密かつ均一にドーブされた原子レベルで平坦な表面を作製できるため, 安定した STM/STS 測定を行うことが可能である。講演では, 表面電子状態のエネルギー分散を観察する準粒子干渉と呼ばれる測定を行った結果について詳しく議論を行う予定である。

## P19 近藤超格子 $\text{CeRhIn}_5/\text{YbRhIn}_5$ における磁気量子臨界性の次元性制御

石井智大<sup>a</sup>, 戸田琳太郎<sup>a</sup>, 花岡洋祐<sup>a</sup>, 常盤欣文<sup>a</sup>, 下澤雅明<sup>b</sup>, 笠原裕一<sup>a</sup>,  
寺嶋孝仁<sup>a</sup>, A. H. Neviddomsky<sup>d</sup>, 芝内孝禎<sup>c</sup>, 松田祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京大院理, <sup>b</sup>東大物性研, <sup>c</sup>東大新領域,

<sup>d</sup>Department of Physics and Astronomy, Rice University

E-mail : ishii.t@scphys.kyoto-u.ac.jp



絶対零度で非熱力学的パラメータを変化させることにより量子相転移が起こる. その相境界の量子臨界点 QCP は異方的超伝導などと密接に関係していると考えられており, その解明は強相関電子系における中心的課題の一つである.

最近, 我々の研究室では重い電子系超伝導体  $\text{CeCoIn}_5$  と非磁性通常金属  $\text{YbCoIn}_5$  を交互積層させた超格子 (近藤超格子) を作製し, 重い電子の 2 次元閉じ込め, いわゆる 2 次元近藤格子の実現に成功した[1]. 更に, 界面における空間反転対称性の破れが超伝導特性に影響を及ぼしていることも明らかにした.

そこで今回我々は重い電子系 SDW 金属  $\text{CeRhIn}_5$  と非磁性金属  $\text{YbRhIn}_5$  からなる近藤超格子  $\text{CeRhIn}_5/\text{YbRhIn}_5$  を作製し,  $\text{CeRhIn}_5$  におけるスピン密度波(SDW)の次元性制御ならびに界面の影響を調べた. その結果,  $\text{CeRhIn}_5$  層の層数の減少に伴い, QCP 近傍まで系の電子状態が変化し, 更に磁場を印加することで, QCP までアプローチされることを明らかにした. この QCP の異方性には界面において誘起される Rashba スピン軌道相互作用が重要な役割を果たしていることも明らかにした[2]. 当日は実験結果の詳細に関して議論する.

[1] Y. Mizukami *et al.*, Nature Physics 7, 849 (2011).

[2] T. Ishii *et al.*, Phys. Rev. Lett 116, 206401 (2016).

## P20 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ ハイブリッド超格子における超強結合超伝導

成塚 政裕<sup>a</sup>, 石井 智大<sup>a</sup>, 鳥井 陽平<sup>a</sup>, 三宅 聡平<sup>a</sup>, 常盤 欣文<sup>a,b</sup>,  
下澤 雅明<sup>c</sup>, 芝内 孝禎<sup>d</sup>, P. F. S. Rosa<sup>e</sup>, Y. Luo<sup>e</sup>, F. Ronning<sup>e</sup>,

J. D. Thompson<sup>e</sup>, 笠原 裕一<sup>a</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京大院理, <sup>b</sup>University of Augsburg, <sup>c</sup>東京大学 物性研究室,

<sup>d</sup>東京大学 新領域創成科学研究科, <sup>e</sup>Los Alamos National Laboratory

E-mail : naritsuka@scphys.kyoto-u.ac.jp



重い電子系化合物においては, しばしば反強磁性などの磁気量子臨界点近傍で超伝導が発現するだけでなく, 磁性と超伝導の共存といった興味深い現象が観測されている. 近年, 我々のグループでは, 分子線エピタキシー法により重い電子系化合物  $\text{CeMIn}_5$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}$ ) を用いた近藤超格子の作製に成功し, 特異な電子状態を報告してきた. 最近, 新たに, 重い電子系  $d$  波超伝導体  $\text{CeCoIn}_5$  と重い電子系スピン密度波 (SDW)金属  $\text{CeRhIn}_5$  を交互積層した  $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$  超格子 (ハイブリッド超格子) の作製に成功し, SDW と超伝導が共存することを明らかにした. また,  $\text{CeRhIn}_5$  単結晶において圧力印加により磁気臨界ゆらぎが増大し, 約 2.4 GPa の圧力下に磁気量子臨界点を持つことが知られている.

今回我々は, ハイブリッド超格子において磁気臨界ゆらぎが超伝導に及ぼす影響を調べるために, 精密な圧力下測定を行った. その結果, 圧力により超伝導転移温度  $T_c$  はほぼ一定である一方で, SDW 転移温度  $T_{\text{SDW}}$  は抑制された. 超伝導特性として上部臨界磁場  $H_{c2}$  を調べると,  $T_{\text{SDW}} = 0$  となる量子臨界点に向かって,  $H_{c2}/T_c$  は大きく増大し, 上部臨界磁場は軌道対破壊が支配的であることが分かった. これらの結果は, 界面を介した臨界ゆらぎにより, 強結合超伝導状態が実現していることを示唆している.

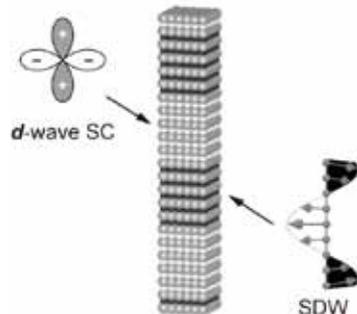


図:  $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$  ハイブリッド超格子の模式図.

## P21 Kitaev スピン液体候補物質 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ における熱ホール効果測定

大西隆史<sup>A</sup>, 杉井かおり<sup>B</sup>, 下澤雅明<sup>B</sup>, 常盤欣文<sup>A,C</sup>, 栗田伸之<sup>D</sup>,  
田中秀数<sup>D</sup>, 山下穰<sup>B</sup>, 笠原裕一<sup>A</sup>, 芝内孝禎<sup>E</sup>, 松田祐司<sup>A</sup>

<sup>A</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野,

<sup>B</sup>東京大学 物性研究所, <sup>C</sup>アウグスブルク大学,

<sup>D</sup>東京工業大学 理学院, <sup>E</sup>東京大学 大学院 新領域創成科学研究科

E-mail : onishi.takafumi.38u@st.kyoto-u.ac.jp



近年, 強い量子揺らぎによって絶対零度においても磁気秩序を持たない量子スピン液体状態に関する研究が盛んに行われている. 2006年, A. Kitaevにより, 二次元ハニカム格子におけるスピン 1/2 系に対して基底状態が厳密に解けるモデルが与えられた[1]. この Kitaev モデルにおいては, 実空間の結合軸方向に依存した相互作用によって系はフラストレートし, 基底状態は量子スピン液体状態をとり, スピンの分数化に由来する Majorana fermion 励起が予想されている.

ごく最近,  $T_N = 8 \text{ K}$  で反強磁性を示す Mott 絶縁体 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ が Kitaev スピン液体候補物質として提案されており, 注目を集めている.  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ において,  $\text{Ru}^{3+}$ イオンはほぼ理想的なハニカム格子を形成し, 強い電子相関とスピン軌道相互作用によって, 有効スピン 1/2 をとっている[2].

今回我々は,  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  における磁気励起の性質を調べるため, 広い温度領域で熱ホール効果測定を行った. Kitaev モデルにおいて, スピン液体状態が熱ホール効果を生じることが理論的に予想されている[3]. 我々の測定の結果,  $T_N$  以上のスピン液体相において, 有限の熱ホール伝導度が観測された.

[1] A. Kitaev, *Ann. Phys. (Amsterdam)* **321**, 2 (2006).

[2] Heung-Sik Kim, *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 241110(R) (2015).

[3] J. Nasu and Y. Motome, *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 087203 (2015).

## P22 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ における熱輸送現象

佐藤 雄貴<sup>a</sup>, 村山 陽奈子<sup>a</sup>, 山下 卓也<sup>a</sup>, 寺澤 大樹<sup>a</sup>, 大西 隆文<sup>a</sup>,

綿重 達哉<sup>a</sup>, 笠原 成<sup>a</sup>, 笠原 裕一<sup>a</sup>, 芝内 孝禎<sup>b</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>東大新領域

E-mail : sato.yuki.27m@st.kyoto-u.ac.jp



$\text{FeSe}$  は鉄系超伝導体の中でも, 最も単純な結晶構造を有していることで知られており, この物質群における超伝導発現機構を探る上でも, 非常に重要な系であると期待されている. 特にこの系では, 相図上に磁気秩序が存在しないことや, BCS-BEC クロスオーバー領域に在るといった指摘など, 非常に興味深い物性が発現していることが知られており, その物性解明に大きな注目が集まっている. さらに  $\text{Se}$  を  $\text{S}$  に置換した系において構造相転移温度  $T_s$  が抑制されることが知られ, これに由来するネマティック QCP の存在が報告されている. しかしながら,  $\text{S}$  置換が超伝導状態にもたらす影響については未だに明らかになっていない

今回我々は純良な  $\text{S}$  置換  $\text{FeSe}$  単結晶試料において, 熱伝導率の測定を行った. 熱伝導率は低エネルギーの準粒子励起に非常に敏感であり, 超伝導対称性を議論する上で非常に重要なプローブである. 測定の結果,  $T_c$  直下において異常な熱伝導率の増大を観測した. この値は, Wiedemann-Frantz 則から見積もられる準粒子の寄与を大きく上回るものであり, フォノンの平均自由行程の増大に起因していると考えられる. 実際  $x$  の増加によって系の純度を下げるにつれて, 熱伝導率の増大も抑制されることが観測されており, この考察を裏付ける結果となっている.

## P23 STM/STS からみた CeCoIn<sub>5</sub> 薄膜における近藤ホールの電子状態

鳥井 陽平<sup>a</sup>, 土師 将裕<sup>a</sup>, Wen-Kai Huang<sup>a</sup>, 笠原 成<sup>a</sup>, 笠原 裕一<sup>a</sup>,  
寺嶋 孝仁<sup>a</sup>, 芝内 孝禎<sup>b</sup>, 花栗 哲郎<sup>c</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野,

<sup>b</sup>東京大学 新領域, <sup>c</sup>理研 CEMS

E-mail : torii.yohei.86v@st.kyoto-u.ac.jp



近藤格子系における非磁性不純物(近藤ホール)まわりの電子状態は, 局在電子と遍歴電子の相関を理解するうえで重要な研究対象であるが, 非常に複雑な多体問題のため, 基底状態はよくわかっていない. このような問題を解明するためには, 近藤ホール周辺での局所的な電子状態を観測することが必要であるが, 従来のバルクを用いた測定は困難であった. 近藤ホール周辺の電子状態の変調としては, 不純物束縛状態の形成や反強磁性相関の増強が理論的に予測されている[1]. このような変調が CeCoIn<sub>5</sub> の Zn ドープ系において実現していることが実験的に指摘されているため[2], この系において理想的な近藤ホールが形成されていると考えられる.

そこで我々は局所的な電子状態を直接観測できる走査型トンネル顕微鏡および分光法(STM/STS)装置と分子線エピタキシー装置(MBE)を複合させた独自のシステムによって, 非磁性不純物として Zn をドープした CeCoIn<sub>5</sub> 薄膜を作製し, その場観測を行った. MBE を用いて作製した試料はバルクに比べ平坦でかつ不純物が均一にドープされた清浄面をもつため, STM 測定に適している. 本研究における STS 測定によって Zn サイト周辺の電子状態を観測することに成功した.

[1] J. Figgins *et al.*, PRL **107**, 066401 (2011).

[2] M. Yokoyama *et al.*, PRB **92**, 184509 (2015).

## P24 鉄系超伝導体 FeSe を用いた van der Waals junction

橋本 浩法<sup>a</sup>, 綿重 達哉<sup>a</sup>, 笠原 成<sup>a</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>a</sup>, 芝内 孝禎<sup>b</sup>,  
笠原 裕一<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻

E-mail : hashimoto.hironori.47r@st.kyoto-u.ac.jp



FeSe (T<sub>c</sub> ~8K) は鉄系超伝導体の中で最も単純な構造を持つ層状物質であるが, 鉄系超伝導体の超伝導発現機構を解明する上でも鍵となる物質であると考えられている. 超伝導発現機構と密接に関係する超伝導ギャップ構造を明らかにすることが最重要課題であり, これまでに様々な測定により精力的に調べられてきたが, いまだに FeSe におけるギャップ構造の統一的な見解は得られていないのが現状である.

超伝導ギャップ構造を調べる手法として, 位相敏感な手法がある. しかしながら, FeSe をはじめとする鉄系超伝導体は複数のフェルミ面を持ったマルチバンド構造を持ち, バンド間で超伝導波動関数の符号が反転する可能性があることなどから, 位相敏感な測定の報告例はわずかであった.

近年, 層状物質の薄片同士を van der Waals 力により接合させる van der Waals epitaxy [1] という新しい接合作製方法が提案され, 実際に NbSe<sub>2</sub> 超薄膜を用いたジョセフソン接合が報告されている. このような層間トンネル接合が位相敏感な手法となることが理論的にも提案されており, 鉄系超伝導体を含めた層状物質において実現する可能性がある. そこで今回我々は, 薄片化させた FeSe の単結晶試料を用いて van der Waals epitaxy により FeSe/FeSe 接合を作製し, 電流電圧特性を調べた. 本講演では, その測定結果の詳細を議論する.

## P25 CeCoIn<sub>5</sub>系トリコロール超格子による Pauli 対破壊効果の人工制御

三宅 聡平<sup>a</sup>, 石井 智大<sup>a</sup>, 成塚 政裕<sup>a</sup>, 鳥井 陽平<sup>a</sup>,  
笠原 成<sup>a</sup>, 常盤 欣文<sup>a</sup>, 笠原 裕一<sup>a</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>a</sup>,  
石田 憲二<sup>a</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>, 芝内 孝禎<sup>b</sup>, 下澤 雅明<sup>c</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野,

<sup>b</sup>東京大学 物性研究所, <sup>c</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科

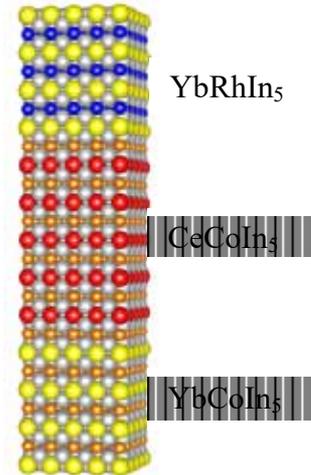
E-mail:miyake.souhei.82a@st.kyoto-u.ac.jp



近年, 空間反転対称性の破れた系における超伝導が注目を集めている. これらの系では空間反転対称性を有する多くの超伝導体とは異なり, スピン一重項とスピン三重項の混成や磁場下でのヘリカル渦糸状態など特異な超伝導状態が実現することが理論的に提案されている.

しかし, 自然界に存在する空間反転対称性の破れた超伝導物質は種類に限られる. また空間反転対称性の破れの度合いは結晶構造によって決定されるため, それらの効果を系統的に制御し, 物性を研究することは困難である.

空間反転対称性のある物質を複数組み合わせることで超格子にすることで人工的に空間反転対称性の破れた物質を作製することができるが, 我々のグループは独自の希土類分子線エピタキシー(MBE)法を用いることで, 重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> と非磁性通常金属 YbCoIn<sub>5</sub>, YbRhIn<sub>5</sub> を順番に積層させた tricolor(3色)超格子の作製に成功している. この超格子では CeCoIn<sub>5</sub>/YbCoIn<sub>5</sub> の bicolor(2色)超格子では実現できなかったグローバルな空間反転対称性を導入できている.



tricolor 超格子の上部臨界磁場の温度依存性や角度依存性を測定することでグローバルな空間反転対称性の破れがパウリ対破壊効果を抑制することを確認した. さらに CeCoIn<sub>5</sub> 層数を減らすことでローカルな空間反転対称性の破れの寄与を増大させた. また, 極低温測定では低温高磁場で  $H_{c2}$ - $T_c$  曲線に異常な振る舞いがみられた.

## P26 鉄系超伝導体 Fe(Se,S)単結晶の比熱測定

谷口 智哉<sup>a</sup>, 綿重 達哉<sup>a</sup>, 笠原 成<sup>a</sup>, 常盤 欣文<sup>b</sup>, 笠原 裕一<sup>a</sup>,  
芝内 孝禎<sup>c</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>Augsburg 大学

<sup>c</sup>東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻

E-mail: taniguchi.tomoya.78w@st.kyoto-u.ac.jp



鉄系超伝導体 FeSe は転移温度  $T_c \sim 9$  K の超伝導体であるが, 圧力下において  $T_c$  が 38 K まで増大することや[1], 単原子層薄膜においては 65 K という非常に高い転移温度を示すことが明らかになっている[2]. また FeSe や S ドープした Fe(Se,S)では他の鉄系超伝導体とは大きく異なり, ネマティック相より低温での磁気秩序が存在せず[3], 鉄系超伝導体のペアリングメカニズムを議論する上で非常に有用な系であると言える.

そこで今回我々は FeSe および Fe(Se,S)単結晶において断熱法による比熱測定を 0.4 K, 14 T までの低温高磁場領域まで行った. FeSe および Fe(Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)( $x = 0.13$ )の比熱の磁場依存性において, 上部臨界磁場  $H_{c2}$  より低い磁場領域でマルチギャップ構造を反映したカーブの変化がみられた. FeSe においては 4 T 付近まで $\sqrt{H}$ に比例した磁場依存性が観測され, これはサイズが小さく異方的な超伝導ギャップに由来すると考えられる. 一方, Fe(Se,S)ではカーブの変化は 1 T 付近で現れており, S ドープによって小さなギャップが抑制されていることを示している.

[1] J. P. Sun et al., Nat. Comm. **7**, 12146 (2016).

[2] Q.-Y. Wang, et al., Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).

[3] S. Hosoi et al., Proc. Nat. Acad. Sci. **113**, 8139 (2016).

## P27 HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>の擬ギャップ状態におけるネマティシティ

村山 陽奈子<sup>a</sup>, 佐藤 雄貴<sup>a</sup>, 笠原 成<sup>a</sup>, 笠原 祐一<sup>a</sup>,  
芝内 孝禎<sup>b</sup>, 内山 裕士<sup>c</sup>, 松田 祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

<sup>b</sup>東大新領域, <sup>c</sup>高輝度光科学研究センター

E-mail : murayama.hinako.34x@st.kyoto-u.ac.jp



銅酸化物超伝導体に特徴的な現象の一つとして、超伝導転移温度  $T_c$  よりも高い温度である  $T^*$  からエネルギーギャップが開き始める擬ギャップ現象がある。この現象は長く議論の的となっており、超伝導などの前駆現象だと理解するクロスオーバーの立場や、何らかの秩序相だとする相転移の立場がある。

我々の実験グループでは、カンチレバー型磁気トルク計を用いて、常磁性磁化率の  $ab$  面内の磁気異方性を  $T_c$  以上の常伝導状態について行っている。磁気トルクは磁化率の異方性と密接に関係する熱力学量であるため、磁気トルク測定は擬ギャップ状態における電子系の回転対称性の変化や、相転移の有無を調べるのに有効な手法である。斜方晶である YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> では、擬ギャップ状態で面内の回転対称性が破れていることがわかり、現在は正方晶である HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> について磁気トルク測定を行っている。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> より単純な結晶構造をもつ HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> で面内の回転対称性が破れていれば、それは銅酸化物超伝導体に普遍的な現象であるといえる。

## P28 新規 ilmenite 型ハニカム格子イリジウム酸化物の磁性

原口祐哉<sup>a</sup>, 道岡千城<sup>a</sup>, 植田浩明<sup>a</sup>, 松尾晶<sup>b</sup>, 金道浩一<sup>b</sup>, 吉村一良<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻

<sup>b</sup>東京大学 物性研究所

E-mail : chiuyuya@kuchem.kyoto-u.ac.jp



ハニカム格子磁性体は古くから高次近接相互作用を考慮したスピンプラストレート効果や、近年では量子コンパスモデルに基づくスピン液体状態の実現など、さまざまな物理の舞台として着目されている。本公演では新奇に合成したハニカム格子イリジウム酸化物における詳細な物性について報告する。AIrO<sub>3</sub> (A = Mg, Zn) は図 1 に示すような ilmenite 型構造をとっており、Ir<sup>4+</sup> イオンが等価なハニカム格子を形成している。ZnIrO<sub>3</sub>, MgIrO<sub>3</sub> はいずれも Weiss 温度  $\theta_W = -47.5$  K および  $-66.9$  K と負の値を取り、反強磁性的な相互作用が支配的である。両物質はいずれも反強磁性転移を示すが、MgIrO<sub>3</sub> については弱強磁性的な振舞いを見せ、スピン傾角構造をもった基底状態をとっていると考えられる。また、ZnIrO<sub>3</sub> については、高磁場磁化過程において、磁化曲線の傾きが急激に増大し、そのまま直線的に磁化していく振舞いが観測された。さらに、磁場配向試料の作成にも成功したので、講演では上記の諸物性と磁気異方性との関連性について考察する。

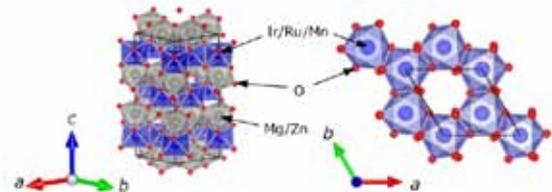


図 1 AIrO<sub>3</sub> (A = Mg, Zn) の結晶構造。

## P29 秩序型 $\text{ReO}_3$ 構造フッ化物 $M^{\text{II}}N^{\text{IV}}\text{F}_6$ における物性の系統性

稲盛 樹<sup>a</sup>, 田口 篤史<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, 道岡 千城<sup>a</sup>, 吉村 一良<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学理学研究科化学専攻 金相学研究室

<sup>b</sup> 京都大学物性科学センター

E-mail : inamori@kuchem.kyoto-u.ac.jp



我々は秩序型  $\text{ReO}_3$  構造フッ化物  $M^{\text{II}}N^{\text{IV}}\text{F}_6$  に着目してその物性を研究している. 本構造は, 図 1 に示すように  $B$  サイト秩序型ダブルペロブスカイト構造  $A_2BB'O_6$  において  $A$  サイトが空孔となったものであり, 隙間が大きく格子が変形しやすい. また, 2 価の磁性イオン  $M$  は面心立方格子を組んでおり, スピンの幾何学的フラストレーションが期待される. さらに,  $M$  サイトには  $\text{Ca}$  および  $\text{Ti}$  から  $\text{Zn}$  までの第四周期の 2 価カチオンが入り,  $N$  サイトには  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  など非磁性の 4 価カチオンが入ることから,  $M$  および  $N$  の違いに対する物性の系統変化を研究する格好の場であるといえる.

そこで, 我々は本化合物群の多結晶試料を合成し, 磁化測定や比熱測定などを通して物性の理解を試みてきた. 前回までの発表では,  $N=\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  の物質群についてその合成及び物性を議論してきた[1,2]. その結果, 本系の物性は主として  $M$  イオンによって決まり, 構造相転移や磁気相転移の有無および転移温度が変化することがわかった. 今回, さらに  $N=\text{Sn}$  の化合物群を合成し物性を測定したので,  $MN\text{F}_6$  における物性の系統性についてより拡張した議論をおこなう予定である.

[1] 田口篤史 他, 第 12 回 LTM 講演会・研究交流会(2014).

[2] 稲盛樹 他, 第 14 回 LTM 講演会・研究交流会(2016).

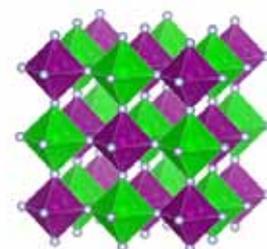


図 1.  $MN\text{F}_6$  の結晶構造

## P30 遍歴電子強磁性体 $\text{YCo}_9\text{Si}_4$ の $^{59}\text{Co}$ NMR

金川 響<sup>a</sup>, 道岡 千城<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, 吉村 一良<sup>a</sup>, Herwig Michor<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

<sup>b</sup> TU Wien

E-mail : kanagawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp



$\text{YCo}_9\text{Si}_4$  は電気伝導性をもち, キュリー温度が約 25 K である遍歴電子強磁性体である<sup>[1]</sup>. その空間群は  $I4/mcm$  であり, 複数ある  $\text{Co}$  サイトのうち二次元的なネットワークを持つ  $\text{Co } 16k$  サイト(図 1)が磁性を担うことが分かっており, その磁性について二次元的な性質が期待される. 本研究では, 微視的な観点から  $\text{YCo}_9\text{Si}_4$  の物性を研究するため  $^{59}\text{Co}$  NMR を行った.

測定により得られた磁場掃引スペクトルは, 核四重極相互作用によると考えられる分裂が見られ, 核スピン  $7/2$  のシミュレーションでは  $\nu_Q = 1.6\text{MHz}$  と見積もられた. また, 核スピン-格子緩和率は 10 K 程度で発散する挙動が見られ, スペクトル幅は磁気転移点以下で急激に増大した.

今回の講演では, NMR 測定により得られた  $\text{YCo}_9\text{Si}_4$  の微視的な磁気特性を, 磁化測定をはじめとする種々の測定結果と比較しながら紹介する予定である.

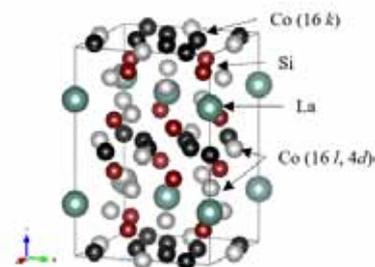


図 1:  $\text{YCo}_9\text{Si}_4$  の結晶構造

[1] H. Michor *et al.*, *Physica B* **359**, 1177 (2005)

### P31 YbAg<sub>4+x</sub>In<sub>8-x</sub> (x=2)の合成と物性報告

山田 真二<sup>a</sup>, 道岡 千城<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, 吉村 一良<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学専科

E-mail : yamada.s@kuchem.kyoto-u.ac.jp



YbCu<sub>4+x</sub>In<sub>8-x</sub> は CeMn<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> 型構造を取ることが知られており, そのうち x=0, 1, 2 の物質はすでに合成が報告されている<sup>[1]</sup>. この系において, In サイトへの Cu 原子の固溶量によって電気抵抗率や磁化率に大きな違いが生じることが過去の研究で明らかにされている. 現状, この系において Cu を Ag に置換した物質は報告されておらず, 新たな知見を得るためにも YbAg<sub>4+x</sub>In<sub>8-x</sub> の合成が求められる.

本研究では Cu 原子を Ag 原子に置換した系の合成を成功させること, および, その置換によって種々の物性にどのような影響を与えるかを調べることを目標とする. そこで, 本発表においては, 単結晶の合成に成功した x=2 の物質の合成方法及び, その物性について報告する.

YbAg<sub>4+2</sub>In<sub>8-2</sub> は CeMn<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> 型構造をとり, 結晶系は正方晶系, 空間群は I4/mmm である. 合成には In-自己フラックス法を用い, 純良な単結晶試料を得た. 物性については, 電気抵抗率および磁化率の測定結果を発表する予定である.

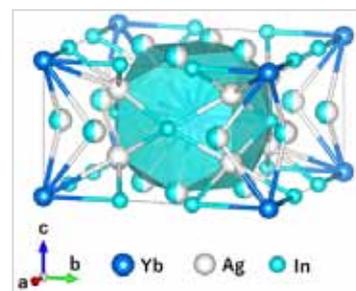


図 1 YbAg<sub>6</sub>In<sub>6</sub> の結晶構造

[1] Subbarao, Udumula, and Sebastian C. Peter. Inorganic chemistry 51.11 (2012): 6326-6332.

### P32 AYbX<sub>2</sub> (A=Na,K X=Se,Te)の合成及び物性

飯野 達也, 道岡 千城, 植田 浩明, 吉村 一良

京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

E-mail : iino@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

Yb 化合物では, 伝導電子が局在スピンの磁気秩序状態を安定化させる RKKY 相互作用と局在スピンを遮蔽する近藤効果の競合が存在し, 反強磁性量子臨界点近傍では多彩な物性が報告されている. それにもかかわらず, 合成の難しさからあまり研究が進んでいない.

また, A<sup>I</sup>M<sup>III</sup>X<sub>2</sub> (A = 1 価の非磁性イオン, M = 遷移金属イオン, X = O, S, Se, or Te)で示される三角格子化合物は, スピン液体, 軌道秩序, 超伝導等の多様な物性を示す興味深い系であることが知られている[1]. 一方, ALnX<sub>2</sub> (Ln=rare-earth metal, X=S,Se or Te)は多く発見されているものの, その物性はあまり報告されていない[2].

そこで, 我々は AYbX<sub>2</sub> に着目し, AYbSe<sub>2</sub> および新物質である AYbTe<sub>2</sub> (A = Na, K)の合成に成功した. また, AYbSe<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub>の固溶体も合成し, それらの物性を測定した. 発表ではこれらの合成および磁性について詳細に報告する.

[1] S Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. 2016, **55**, 7407-7413

[2] B. Deng and J. A. Ibers, Acta Cryst.(2005).E61,i15-i17

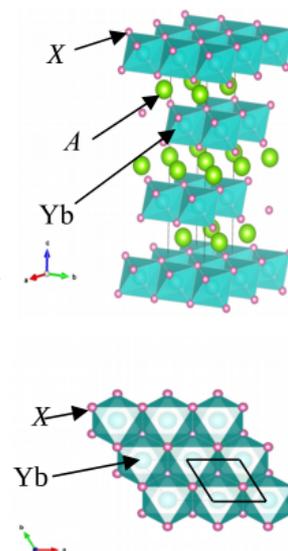


図 1. AYbX<sub>2</sub> の結晶構造.

### P33 Ce 置換六方晶 Sr フェライトの合成と物性

赤土耀, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良  
京都大学 理学研究科 化学教室 金相学研究室  
E-mail: shakudo.hikaru.88x@st.kyoto-u.ac.jp



六方晶フェライトは大きな一軸磁気異方性に起因する高い保磁力を有し、永久磁石材料として広く用いられている物質である。その磁気特性を向上させるため、これまでに様々な置換系が研究されている。また近年においては従来からの M 型( $4\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) ( $A=\text{Sr}, \text{Ba}$  等)に加えて、より飽和磁化の大きい W 型( $A\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ )や X 型( $A_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{48}$ )の研究も行われている(図 1)。

我々は六方晶 Sr フェライトの Ce 置換系に着目し、M 型, X 型, W 型のそれぞれについて TSFZ 法によって単結晶の育成を行い、その物性を測定した。Ce は A サイトに 3 価の状態でも固溶しており、スピンモーメントが残っていることから飽和磁化や磁気異方性を高める効果が期待でき、同時に  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  の置換に対する電荷補償から  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の変換が行われることによる特性の向上も期待できる。

本発表では各系における測定結果を示し、さらに M 型に対する Ce, La 同時置換系についても併せて報告する。

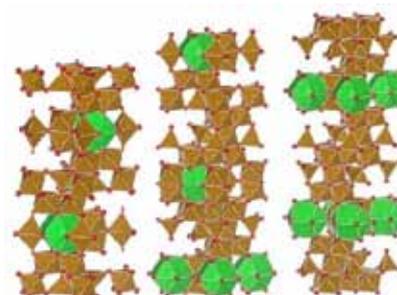


図 1. M 型(左), X 型(中), W 型(右)フェライトの結晶構造

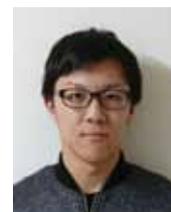
### P34 新規カゴメ格子反強磁性体 $\text{Cs}_2\text{LiTi}_3\text{F}_{12}$ の合成及び物性

白上 龍<sup>a</sup>, 後藤真人<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, 道岡 千城<sup>a</sup>, 吉村 一良<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

<sup>b</sup>京都大学 低温物質科学研究センター

E-mail : shirakami@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



$S=1/2$  カゴメ格子反強磁性体は、幾何学的フラストレーションと量子効果の協奏により多様な物性を示すことが期待されている。また、その物性はカゴメ格子の歪みに非常に敏感で、物性に対する歪みの影響には多くの関心が寄せられている。そこで我々はカゴメ格子反強磁性体  $A_2\text{BTi}_3\text{F}_{12}$  に注目して研究を行っている。本化合物群では  $\text{Ti}^{3+}$  が歪んだカゴメ格子を形成している。我々は A, B の組み合わせの異なる 3 つの化合物を固相反応法などにより合成することに成功し、これらの歪みの大きさと物性が関係していることを明らかにした[1]。したがって、本系の新たな化合物を開拓することは、カゴメ格子の歪みの大きさと物性の変化の系統的な研究を行う上で非常に重要であるといえる。

今回我々は、これまで固相反応法で合成できていなかった  $\text{Cs}_2\text{LiTi}_3\text{F}_{12}$  を、水溶液法を用いることで新たに合成することに成功した。今回の発表では、この化合物の構造および磁性の詳細を報告するとともに、それらをこれまでに合成された 3 つの化合物のデータと比較し、 $A_2\text{BTi}_3\text{F}_{12}$  の歪みの大きさの A, B による変化や物性の違いの系統性について議論する予定である。

[1] Masato Goto *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 104432 (2016)

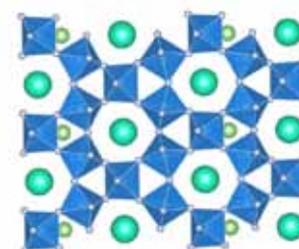


図 1  $\text{Cs}_2\text{LiTi}_3\text{F}_{12}$  のカゴメ面

### P35 YbCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>単結晶の育成と物性

引地 将仁<sup>a</sup>, 勝間 勇人<sup>a</sup>, 道岡 千城<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, 松尾 晶<sup>b</sup>,  
金道 浩一<sup>b</sup>, 辻井 直人<sup>c</sup>, 吉村 一良<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻, <sup>b</sup>東京大学 物性研究所,  
<sup>c</sup>物質・材料研究機構

E-mail : hikiji@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



RCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>(R=Y,Hf,Tb-Er)は六方晶 HfFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>型の結晶構造(空間群:P6/mmm)をとり, R が三角格子, Cr がカゴメ格子を形成している<sup>[1]</sup>. YCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>においては約 1.2μ<sub>B</sub>の飽和磁化が観測されることが知られている<sup>[2]</sup>. つまり, Cr イオンが約 0.2μ<sub>B</sub>/Cr という弱い磁気モーメントを持っており, R サイトに存在する希土類原子のみでなく Cr 原子もこの系の磁性に寄与していると考えられる. 今回報告する YbCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> はこれまで合成や物性の報告がなされていないが, Yb と Cr のモーメントの協奏によって新奇な物性の発現が期待される.

今回我々は, Sn フラックス法により YbCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>の単結晶試料を得ることに成功した. この試料について磁化測定などの物性測定を行ったところ, 3K 付近で Yb モーメントの磁気秩序が観測された. さらに, この磁気秩序は磁場印加により抑制され, 重い電子状態へ変化することが分かった. 当日は物性の詳細を示すとともに温度-磁場状態図を用いて議論を行う.

[1] P. Schobinger-Papamantellos *et al.* J. Alloys. Comp. **256** (1997) 92-96.

[2] J.H.V.J. Brabers *et al.* J. Alloys. Comp. **205** (1994) 77-80.

### P36 かご状物質 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub>の化学的圧力効果

村川 譲一<sup>a</sup>,道岡 千城<sup>a</sup>,植田 浩明<sup>a</sup>,吉村 一良<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学学科

E-mail : murakawa@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> は Yb<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub>-type(空間群 Pm-3n)の化合物であり, 1 個の Sn1 が 12 個の Sn2 によって囲まれたかご状の構造を持つ物質であり(図 1), 低温で超伝導相転移を示すことが知られている. 同様の構造を持つ(Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>3</sub>T<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub>(T= Rh,Ir)では超伝導相転移のほかに構造相転移を持つことが知られており, それらの相転移温度は化学的圧力によって系統的に変化すると報告されている<sup>[1][2]</sup>.

そこで今回我々は, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub>の化学的圧力効果を明らかにするため, Ca サイトを Sr で置換した固溶体を合成し, 物性を測定したので, その結果について報告する. また, La で置換した固溶体の合成も行ったのでその結果を報告する.

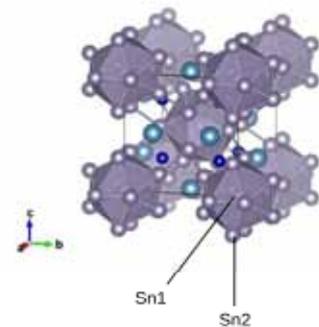


図 1: Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub>の結晶構造

[1] S. K. Goh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 097002 (2015).

[2] Lina E. Klintberg *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 237008 (2012).

### P37 陰イオン部位を持つ電子供与体を用いた電荷秩序錯体の構築

上中 敬太<sup>a</sup>, 石川 学<sup>a,b</sup>, 中野 義明<sup>a,b</sup>, 矢持 秀起<sup>a,b</sup>

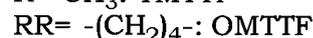
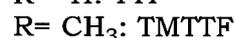
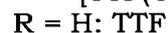
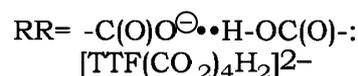
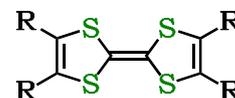
<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 化学専攻

<sup>b</sup> 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

E-mail : yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp



強電子相関係の電子状態のひとつとして電荷秩序相がある。イオンラジカル塩においては、対イオンとの静電的な相互作用がこの状態を安定化すると考えられている。この視点に基づいて電荷秩序相を持つ物質(電荷秩序物質)を開拓するには結晶構造の制御が必要があり、具体的な設計指針は知られていない。本研究では自在に電荷秩序物質を構築するため、複数種のドナー分子を周期性を持たせて結晶に組み込み、それぞれのドナー性の強さに応じた電荷を持つ錯体を得る事を目標とした。結晶中での異種ドナー分子のランダムな置換を避けるため、陰イオン部位を持つドナー分子を成分とし、これと形状・性質が異なる第二のドナー分子との錯体を作製することが考えられる。この指針に対応する物質としては、唯一(TTF)<sub>2</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]が知られている。[1]



今回は、[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>を用いた錯体形成の適用範囲の検証を兼ねて、本陰イオンと第二のドナー分子を含む新規陽イオンラジカル塩の作製を試みた。現段階で電荷秩序状態にある(TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>], および(OMTTF)<sub>2</sub>(TTF)[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]•2H<sub>2</sub>O が得られた。発表では、これらの結晶構造、電子状態、および分子間相互作用の特徴を報告する。

[1] N, Mercier *et al.*, *Chem. Commun.*, 2722-2723 (2001)

### P38 3回対称性分子と TCNQ からなる電荷移動錯体の作製と物性評価

中野 義明<sup>a,b</sup>, 大江 佳毅<sup>a</sup>, 石川 学<sup>b</sup>, 矢持 秀起<sup>a,b</sup>, 売市 幹大<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 化学専攻

<sup>b</sup> 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

<sup>c</sup> 分子科学研究所

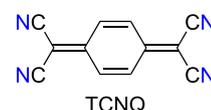
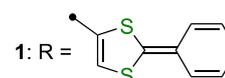
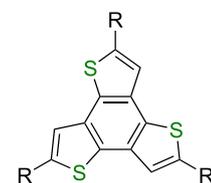
E-mail : nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp



対称性の高い分子は縮退軌道を有し、価数によっては Hund 則により高スピン状態が形成される。また、軌道の縮退によりフェルミ準位近傍の状態密度の増大やキャリアの局在化・非局在化を決めるモットの基準の緩和が期待される。さらに対称性の高い分子は、価数によっては縮退した電子状態をとるが、ヤーン・テラー効果により対称性が低下し、縮退の解けたより安定な状態をとろうとする。したがって、このような高対称性分子の特性を上手く活用することにより、特異な物性発現が期待される。

本研究では、benzo[1,2-b:3,4-b']-5,6-b"trithiophene [1]を中心骨格とし、3枚の羽根のようにチオフェン環のα位にTPDT骨格 [2]を導入した3回対称性ドナー分子 **1** を設計・合成した。次に、分子 **1** と TCNQ を混合磨砕した後、アセトニトリルで洗浄することにより電荷移動(CT)錯体を得た。元素分析、ラマン、および紫外-可視-赤外分光測定から、CT錯体の組成は、およそ **1**:TCNQ = 1:1、分子 **1** の価数は+1 価近傍であると決定された。得られた CT 錯体の加圧成型試料の導電性を評価したところ、半導体的挙動が観測された。さらに、分子 **1** の HOMO は縮退していることから、**1**<sup>+</sup>はヤーン・テラー効果による対称性の低下が予想された。

[1] T. Kashiki *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 4061. [2] D. J. Sandman *et al.*, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 421.



### P39 (EDO-TTF-Cl)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の非磁性化転移挙動

石川 学<sup>a</sup>, 中野 義明<sup>a,b</sup>, 賣市 幹大<sup>c</sup>, 大塚 晃弘<sup>a,b</sup>, 矢持 秀起<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター,

<sup>b</sup> 京都大学 理学研究科 化学専攻, <sup>c</sup> 分子科学研究所

E-mail : m-ishikawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp



$\pi$  ドナー EDO-TTF-Cl を用いた新規相転移物質を探索した結果得られた (EDO-TTF-Cl)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> では、磁化率 (図 1), X 線回折, およびラマン分光の結果から Resonating Valence Bond (RVB) 状態という特異な基底状態が示唆されている。今回、この PF<sub>6</sub> 塩が低温で非磁性化する挙動についてより詳細に調べるため、電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行った。また比較のため、PF<sub>6</sub> 塩との同形構造を持つ一次元反強磁性体である AsF<sub>6</sub> 塩 [1] についても同様の測定を行った。その結果、AsF<sub>6</sub> 塩では反強磁性の発現に伴うシグナル強度減少と同時に線幅が増大した。対して PF<sub>6</sub> 塩ではシグナル強度が減少しつつも線幅が減少する領域が観測された。PF<sub>6</sub> 塩に見られた様な ESR シグナルの温度挙動は、この物質が RVB 状態であることをより強く支持するものと考えている。当日は、各錯体の構造および、その他の物性についても併せて紹介する。

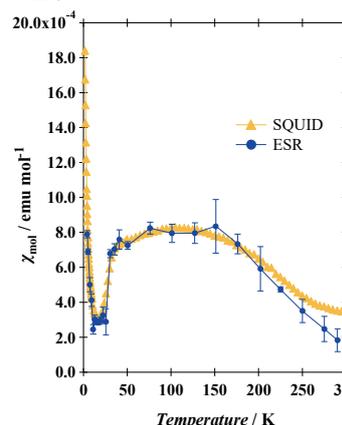
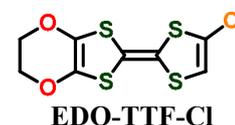


図 1: (EDO-TTF-Cl)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の磁化率。

[1] M. Ishikawa *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 24, 3941-3948

### P40 外部刺激応答性をもつ電荷秩序絶縁体の作製条件検討

村上 賢太郎<sup>a</sup>, 上中 敬太<sup>a</sup>, 石川 学<sup>a,b</sup>, 中野 義明<sup>a,b</sup>, 矢持 秀起<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 化学専攻

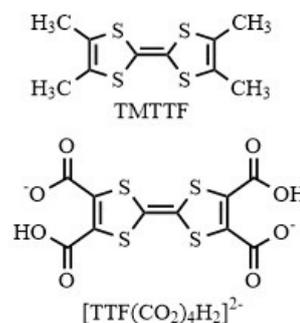
<sup>b</sup> 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

E-mail : murakami.k@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp



外部刺激応答性を持つ有機導体の電子状態として、電荷秩序絶縁体というものがある。

[1] 本研究室では電荷秩序型の錯体として、3:1 組成の (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] (**1**) を得ており、この錯体は塩基に対する応答性を持つ (予備的には電気抵抗が約 40% 低下する) ことが確認されている。[2] そこで本研究では、この錯体の応答性について検証するため、まずは **1** の試料作製条件について再検討した。TMTTF の CH<sub>3</sub>CN 溶液を、対成分となる [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> を含む支持電解質の共存下で電気分解 (1.0  $\mu$  A) することで **1** を得た。ここで、溶媒を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>OH = 9:1 の混合溶媒に変更し、さらに印加電流を調整 (2.0~50  $\mu$  A) することで、新たに 2 種の 2:1 錯体、(TMTTF)<sub>2</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] (**2**), および (TMTTF)<sub>2</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>](MeOH) (**3**) を得た。発表では錯体 **1**~**3** の結晶成長条件および X 線結晶構造について報告する。



[1] M. Gao *et al.*, *Nature*, **496**, 343-346 (2013)

[2] 上中 敬太, 京都大学大学院理学研究科 2015 年度修士論文 (2016)

## P41 Hofmann 型多孔性配位高分子によるヘテロ接合型ナノ薄膜の構築とスピン転移の制御



原口 知之<sup>a</sup>, 大坪 主弥<sup>a</sup>, 坂田 修身<sup>b</sup>, 藤原 明比古<sup>c</sup>, 北川 宏<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻, <sup>b</sup>NIMS/SPring-8, <sup>c</sup>関西学院大学,

E-mail : yokomitu@kuchem.kyoto-u.ac.jp

多孔性配位高分子はゲスト分子の吸脱着などの様々な物性を示すことが知られ, 基板上に薄膜として構築することで吸蔵や触媒といった複数の機能を集積させた新規材料の開発が期待されている. これまでに我々は, 温度や光, ガスの吸脱着などの様々な外部刺激に対してスピン転移を示す Hofmann 型多孔性配位高分子:  $\text{Fe}(\text{pz})\text{M}(\text{CN})_4$  ( $\text{pz}$  = pyrazine) [ $\text{M} = \text{Ni}$  (Nipz);  $\text{M} = \text{Pt}$  (Ptpz)]について, 結晶配向性のナノ薄膜を金基板上に構築することに成功している[1]. 今回, Nipz 層を 5 層積層し, さらにその上部に Ptpz 層を 30 層積層したヘテロ接合膜 (Nipz5L-Ptpz30L) を作製しスピン転移について検討した. X 線回折から構造評価を行った結果, Nipz5L-Ptpz30L は結晶配向性ナノ薄膜であることに加え, 歪みの導入にともなって Ptpz 層が収縮していることが示唆された. 温度可変ラマン分光測定を行い, 高スピン( $S = 2$ )・低スピン( $S = 0$ )間で強度比変化が顕著なピラジン環由来の振動モードの温度変化をモニターしたところ, 図に示すようにスピン転移温度が 80 K 程度高温側にシフトしていることが明らかとなった.

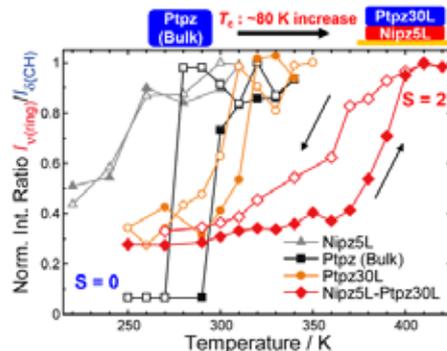


図 温度可変ラマン分光測定からモニターしたスピントロニクス挙動

[1] K. Otsubo, T. Haraguchi, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 9605.

## P42 特異なあみだくじ状シート構造を有するニッケル MX-Ghost-Leg 錯体の合成と電子物性



橋口 良太, 大坪 主弥, 前里 光彦, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : ryo-hashii@kuchem.kyoto-u.ac.jp

擬一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体(MX-chain)は, 金属イオンとハロゲン化物イオンが直線状に交互に並んだ理想的な一次元構造を持つ錯体である. 近年, 白金を用いた 2 本鎖 MX-ladder 錯体, 4 本鎖 MX-tube 錯体など, 1 次元と 2 次元, 3 次元の次元クロスオーバー領域に位置する新規の次元拡張型 MX 錯体が報告されているが, ニッケルを用いたものはこれまでに報告例はなかった.

今回我々は, ニッケル MX-chain が環状有機配位子で連結された, 2 次元ニッケル MX-Ghost-Leg 錯体,  $[\text{Ni}_2\text{X}_2(\text{BPCE})]_n$  (BPCE: 1,2-bis((1,4,6,8,11-pentaazacyclotetradecane-6-yl)ethane, X: Br, Cl)の合成に成功した. 100 K における単結晶 X 線構造解析の結果, この錯体の特異なあみだくじ状のシート構造を有することが明らかとなった(図 1). Raman スペクトル測定においては高次の倍音を伴う強い共鳴 Raman 散乱が観測され, シートを構成する MX-chain の電子状態が  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  の混合原子価状態であることが確認された. さらに磁化率の温度依存性から,  $\text{Ni}^{\text{III}}$  上のスピンの一次元鎖内においても鎖間においても反強磁性的に相関していることが示唆された.

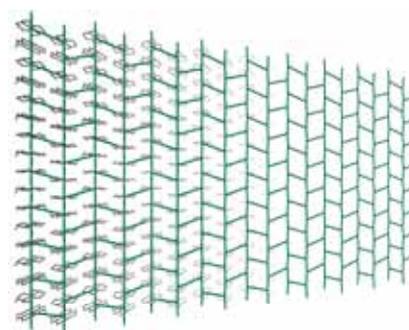


図 1. MX-Ghost-Leg の結晶構造

### P43 臭化ヨウ化銀ナノ粒子の相転移挙動制御

山本 貴之<sup>a</sup>, 小林 浩和<sup>a</sup>, 山本 知一<sup>b</sup>, 松村 晶<sup>b</sup>, 久保田 佳基<sup>c</sup>, 北川 宏<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

<sup>b</sup>九州大学 大学院工学研究院

<sup>c</sup>大阪府立大学 大学院理学研究科



E-mail : tyamamoto@kuchem.kyoto-u.ac.jp

バルクのヨウ化銀は常温常圧ではイオン伝導性に乏しい  $\beta/\gamma$  相として存在するが, 147 °C以上で  $\alpha$  相に構造相転移し超イオン伝導性を示す. またヨウ化銀のサイズをナノメートルオーダーまで小さくすることで  $\alpha$  相の転移温度が低温にシフトすることが知られている. 我々は最近, ヨウ化銀ナノ粒子に物理圧力を印加することで常温まで  $\alpha$  相が安定化されることを見出した. 本研究ではヨウ化物イオンの一部を小さいイオン半径を持つ臭化物イオンで置換した臭化ヨウ化銀( $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ )ナノ粒子を合成し, 化学圧力による  $\alpha$  相の常温常圧への安定化を目的とした.

示唆走査熱量測定(DSC)の結果, 11 nm のヨウ化銀ナノ粒子( $x = 1$ )では  $\alpha$  相が 41 °C まで安定であるのに対し, 臭素の量が増えるに従って転移温度が低温にシフトする様子が観測された(Figure). 特に  $x = 0.5\sim 0.7$  の試料については転移温度が 20 °C 以下まで下がっており, 常温常圧における  $\alpha$  相の安定化を達成した.

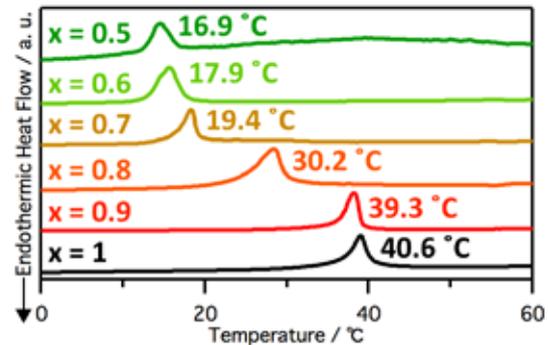


Figure. DSC thermograms of  $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$  nanoparticles on the cooling process.

### P44 $\alpha$ -PdHx 中の H-Pd 相互作用におけるナノサイズ効果

出倉 駿<sup>a</sup>, 小林 浩和<sup>a,b</sup>, 池田 龍一<sup>a</sup>, 前里 光彦<sup>a</sup>, L. S. R. Kumara<sup>c</sup>,

坂田 修身<sup>c</sup>, 北川 宏<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

<sup>b</sup>JST さきがけ, <sup>c</sup>NIMS/SPring-8

E-mail : s.dekura@kuchem.kyoto-u.ac.jp



パラジウム(Pd)は最も古典的かつシンプルな水素吸蔵金属であり, 水素圧の上昇に伴い水素固溶相( $\text{Pd} + \text{H}$ :  $\alpha$  相)から水素化物相( $\text{Pd-H}$ :  $\beta$  相)へと発熱的に一次相転移する.  $\beta$  相の水素に関しては数多の研究がなされてきた一方,  $\alpha$  相における水素の状態や, H-Pd 相互作用については未だ詳細に理解されていない. 一方, Pd のサイズをナノスケールまで減少させると,  $\alpha$  相における水素固溶度が増大する等特異な振る舞いを示すことが知られているが, ナノ結晶中での H-Pd 相互作用や電子状態に関する知見は全く得られておらず, そのメカニズムは明らかになっていない. 本研究では, 水素圧力下 in situ 固体 NMR 測定及び硬 X 線光電子分光測定により,  $\alpha$  相におけるバルク及びナノ結晶の Pd に吸蔵された水素の化学的狀態を詳細に調べた.

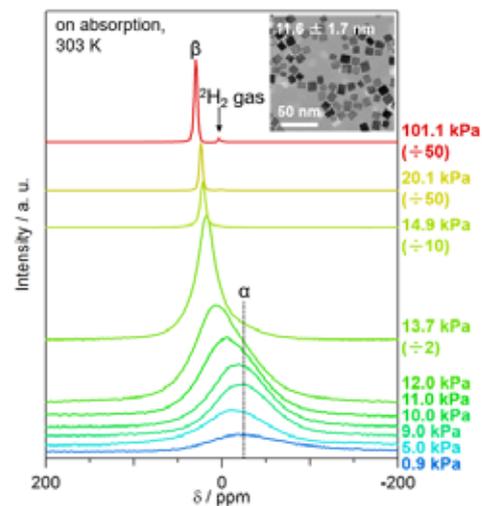


図 11.6 nm Pd ナノ結晶の in situ  $^2\text{H}$  NMR スペクトル(吸蔵過程, 303 K).

## P45 In-situ 抵抗測定による SrTiO<sub>3</sub> への水素イオンビーム照射効果の研究

中山 亮<sup>a</sup>, 前里 光彦<sup>a</sup>, 吉宗 航<sup>b</sup>, 山本 隆文<sup>b</sup>, 陰山 洋<sup>b</sup>, 寺嶋 孝仁<sup>c</sup>, 北川 宏<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

<sup>b</sup>京都大学 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 陰山研究室

<sup>c</sup>京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 ナノ量子物性研究室

E-mail : n.ryo@kuchem.kyoto-u.ac.jp



水素イオンビーム照射は水素導入及び物性制御に有効であり, 原理的にはあらゆる物質に適応可能な手法である. これまで, 我々は in-situ 温度可変抵抗測定が可能な水素イオンビーム照射装置を開発した. 従来, Nb 等の金属元素のドーピングや電界効果を用いたキャリア注入による SrTiO<sub>3</sub> の伝導性の制御が行われてきたが, 水素イオンビーム照射による研究はこれまで存在しない. 本研究では我々の水素イオンビーム照射装置を用いて, SrTiO<sub>3</sub> 薄膜への照射効果を詳細に調べた. その結果, 300 K での照射による抵抗率の大きな減少, また, その後の 50 K での照射による更なる抵抗率の減少の観測に成功した(Fig. 1). 照射後の昇温に伴い, 水素の拡散・脱離を示唆する抵抗率の不可逆変化を観測した.

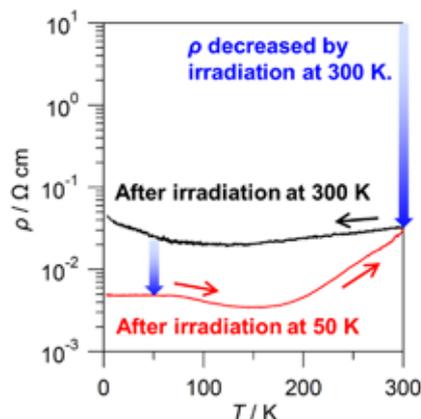


Fig. 1 300 K 及び 50 K での照射による SrTiO<sub>3</sub> の抵抗率の変化

## P46 新規ロジウム炭化物の合成

脇坂 拓生<sup>a</sup>, 草田 康平<sup>a</sup>, 山本 知一<sup>b</sup>, 松村 晶<sup>b</sup>, Natalia Mueller<sup>c</sup>, 坂田 修身<sup>c</sup>, 北川 宏<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻

<sup>b</sup>九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門

<sup>c</sup>物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 高輝度放射光ステーション

E-mail : t.wakisaka@kuchem.kyoto-u.ac.jp



元素周期表において 118 種の元素が存在する内, 安定で我々が使用できる元素は 80 種程度である. これらの元素を混ぜ合わせることで様々な機能・物性を有する材料が創出されている. しかしながら, 原子レベルで混合できる元素の組み合わせは限られている. 近年, ナノサイズ化することで, バルクでは相分離する元素対からなる固溶合金が作製され, ナノ物質における材料開発の可能性が広がっている<sup>[1]</sup>. しかし, その多くは金属元素の組み合わせであり, 特に触媒として有用な白金族元素と地球上で豊富に存在する窒素, 炭素等の軽元素の組み合わせは十分に研究されていない. この組み合わせはバルクでは安定な合金を形成しにくく, 実験的に報告されている例は極めて稀である. 我々は, このような組み合わせの一つであるロジウム炭化物の合成に世界で初めて成功した<sup>[2]</sup>. 今回我々は, 粉末 X線回折測定や透過型電子顕微鏡観察により結晶構造を決定し, さらに, その電子状態について調べた.

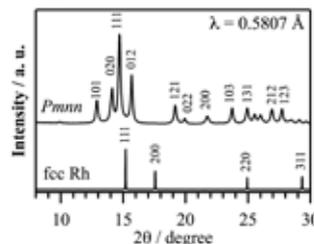


図 粉末 X線回折パターン

[1] K. Kusada and H. Kitagawa, Adv. Mater. 28, 1129 (2016)

[2] 脇坂拓生 他, 第14回LTM講演会・研究交流会 (2016)

## P47 シアノ基を導入したニッケルジチオレン錯体のプロトン化体の合成と物性

木村 要二郎<sup>a</sup>, 林 幹大<sup>a</sup>, 前里 光彦<sup>a</sup>, 杉本 邦久<sup>b</sup>, 北川 宏<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

<sup>b</sup>JASRI/SPring-8

E-mail : y.kimura@kuchem.kyoto-u.ac.jp

水素結合型固体は、プロトン移動のみならずプロトン共役電子移動に誘起された特異な電子構造を有し、新奇な物性を示すため、注目されている。これまで、水素結合型固体の研究は主に $\pi$ 電子系を有する有機分子を対象に行われてきた。しかし、 $\pi$ 電子とd電子を有する金属錯体では、その多彩な電子構造にもかかわらず、水素結合型固体としての研究例は少ない。金属ジチオレン錯体は、金属のd軌道とジチオレン配位子の $\pi$ 軌道が混成しており、金属イオンと有機分子の両方の電子的特徴を示す。このような錯体群の水素結合格子は、その多彩な電子構造とプロトン移動とを融合し、特異な物性の発現をもたらす可能性がある。

今回、電子吸引基で修飾した配位子を有する金属ジチオレン錯体(錯体 1)にプロトン付加を行い、新規錯体(錯体 1H<sub>2</sub>)を得た。X線構造解析及び光学測定により、結晶中では、錯体 1H<sub>2</sub>が一次元の $\pi$ スタックカラムを形成し、各カラム同士が水素結合を介した相互作用を持つことが明らかになった(Figure 1)。この錯体の化学的及び電気的性質は当日議論する。

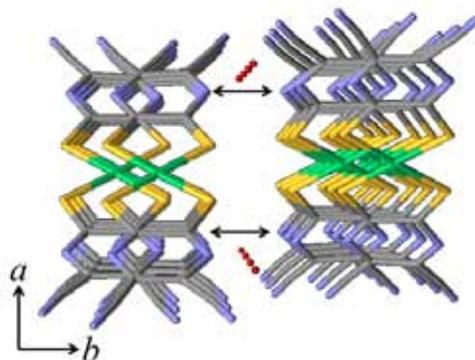


Figure 1. Crystal structure of complex 1H<sub>2</sub>. Arrows represent hydrogen bonding between 1D columns.



## P49 水素イオン照射によるPd薄膜の超伝導転移

鈴木 直也, 中山 亮, 前里 光彦, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

E-mail : nsuzuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

水素原子は、様々な物質と相互作用することができ、

-1 から +1 まで多様な電荷状態を取りうる。そのため、水素導入は物性制御の手法として重要である。我々は、in-situでの温度可変電気抵抗測定ができる水素イオン照射装置を開発した。水素イオン照射を利用することで、原理的には自由な量の水素を物質に導入することが可能である。

これまでに、PdH<sub>x</sub> (0.8 < x < 1.0) が超伝導となり、その超伝導転移温度は水素導入量とともに上昇することが報告されている<sup>1)</sup>。我々は、Pd薄膜に対して水素イオン照射を行い、高水素濃度を実現することで超伝導転移温度の向上を目指した。

本研究では、DCマグネトロンスパッタ法により50 nmのPd薄膜を作製した。この試料に対する70 Kでの水素イオンビーム照射により、我々は従来法では到達できなかった高水素濃度(x > 1)を実現した。この時、水素の導入に伴う抵抗率の上昇が観測された。また、この水素濃度領域で、これまでより高い13 Kにおいて超伝導を示唆する電気抵抗率の急激な減少を見出した。(図1)

1) T. Skośkiewicz et al., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1974**, 7, 2670

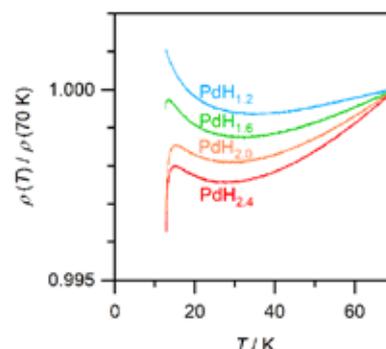


図 1. 高水素濃度下での抵抗率の減少



## P50 水素結合型ストラップ構造を有する 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の相転移挙動の研究

堂ノ下 将希<sup>a</sup>, 林 幹大<sup>a</sup>, 池田 龍一<sup>a</sup>, 河口 彰吾<sup>b</sup>, 杉本 邦久<sup>b</sup>, 北川 宏<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

<sup>b</sup>JASRI/SPring-8

E-mail : donoshita@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp

分子性結晶では分子間相互作用の僅かな変化により物性が大きく変化するため、構造相転移に関して盛んに研究されている。我々は、プロトンアクセプター (A) である 2-ピロリドンとプロトンドナー (D) であるクロラニル酸の、2 : 1 の組成比を有する分子錯体 (PyCA) に着目し、その構造相転移挙動を調査してきた。PyCA の結晶構造は、D-A 間の水素結合が一次元に連なったストラップ構造を有し (図), ストラップ間に介在する $\pi$ - $\pi$ 相互作用が、その構造安定化に寄与している。これまでに我々は、PyCA の多結晶を用いた<sup>35</sup>Cl-NQR 測定から、その結晶が降温過程で二つ (I 相 $\rightarrow$ II 相 $\rightarrow$ III 相), 昇温過程で一つ (III 相 $\rightarrow$ IV 相) の相転移を示すことを明らかにした。I, III, IV 相については各々異なる結晶構造が同定されているが、結晶電場のばらつきが大きい II 相については、構造の詳細は解明されていない。本発表では、同一のプロセスで得たサンプルを用いて<sup>35</sup>Cl-NQR と放射光による X 線回折の測定を行い、両者の結果の比較検討を行った。

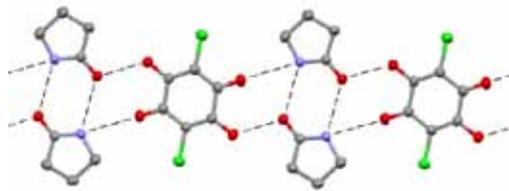


図 PyCA の 1 次元水素結合ストラップ構造

## P51 Cu(111)表面における NO 四量体の形成

越田 裕之, 奥山 弘, 野島 伝太, 八田 振一郎, 有賀 哲也  
京都大学 理学研究科 化学専攻 表面化学研究室

E-mail : koshida.hiroyuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp



一酸化炭素(CO)は表面科学において最もよく研究され、また利用されている分子である。一方、一酸化窒素(NO)は CO の類似分子として、その吸着状態は CO のそれに準ずると考えられてきた。ところが最近、NO が Cu(111)表面において、特異的な分子間相互作用を示し、これまで知られていなかった三量体(NO)<sub>3</sub> を形成することを明らかにした[1,2]。NO に特有な三量体の形成は 2 $\pi^*$ 軌道に存在する不対電子が影響している。さらに我々は、極低温走査トンネル顕微鏡(LT-STM)と電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて、NO-H<sub>2</sub>O 分子間相互作用 (水素結合[3]) により形成される新しい複合体を見出したので報告する。

図 1 に 80 K の Cu(111)表面を NO に曝した後、水蒸気に曝露して測定した STM 像を示す(測定は 6 K)。NO 三量体(図 1 中、白点線)に加え、新たに三量体のおよそ 2 倍の大きさをもった構造が観測された(図 1 中、黒点線)。STM 探針からパルス電圧を印加し、この構造体を壊すことで、この構造体は内部に水分子を内包した NO 四量体であることがわかった。また、共吸着系の EELS 測定により、N-O 伸縮振動エネルギーが水分子との共吸着により低下することが確認された。これは NO と水分子間の水素結合の存在を示唆している。

- [1] A. Shiotari et al., *J. Chem. Phys.*, 141, 134705 (2014)
- [2] H. Koshida et al., *J. Chem. Phys.*, 145, 054705 (2016)
- [3] A. Shiotari et al., *Chem.Sci.* 5, 922(2014)

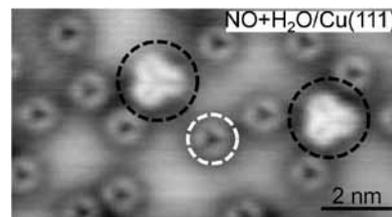


図 1: NO+H<sub>2</sub>O/Cu(111)の STM 像 (V=125 mV, I=0.5 nA)。白, 黒点線中の構造はそれぞれ NO 三量体, 四量体に対応する。

## P52 In/Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex 表面の電子状態

寺川 成海, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : terakawa@surf.kuchem.kyoto-u.ac.jp



In/Si(111)表面は様々な超構造を持つ. その中で $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$  周期を持つ構造として, 走査トンネル顕微鏡(STM)による観察から, 擬長方形構造( $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -rect)と擬六角形構造( $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex)の2種類が報告されている[1].  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -rect は円形のフェルミ面を持つ2次元金属である[2]. しかし,  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex に関しては, STMによる観察以外の実験的報告が少ない.

我々は,  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex 表面を In/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  表面に In を蒸着することで作製した[3]. In 蒸着量の増加とともに低速電子回折(LEED)パターンは $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  から  $2\times 2$  を経て,  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex (図 1(a)),  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -rect (図 1(b)) に変化した. 作製した $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex 表面について角度分解光電子分光(ARPES)を行った結果,  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex は $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -rect と同様に2次元自由電子的な円形のフェルミ面を持つことがわかった. そのフェルミ波数  $k_F$  は $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -rect の  $k_F$  と比較して有意に小さい. 観測された $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex のフェルミ面を再現する構造モデルはこれまでに提案されていない.

[1] J. Kraft, *et al.*, Surf. Sci. 340, 36 (1995).

[2] E. Rotenberg, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 91, 246404 (2003).

[3] A. A. Saranin, *et al.*, Phys. Rev. B 74, 035436 (2006).

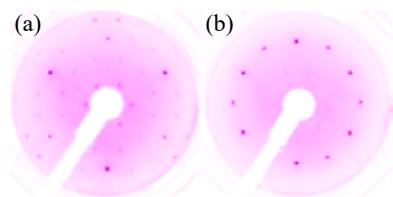


図 1 : LEED パターン.

(a)  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex ( $E_p=70$  eV).

(b)  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -rect ( $E_p=85$  eV).

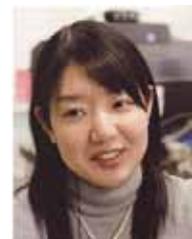
## P53 遺伝子のエピジェネティック修飾を標的とした光応答性核酸の開発

山吉 麻子<sup>a,b</sup>, 杉山 弘<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 白眉センター, <sup>b</sup> 京都大学 理学研究科 化学専攻 生物化学分野

<sup>c</sup> 京都大学 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS)

E-mail : asakoy@kuchem.kyoto-u.ac.jp



DNA の配列に変化を伴わず遺伝子発現レベルの変化を誘起する『エピジェネティック修飾』は, 細胞分化の制御, あるいは, 重要な疾患要因として近年非常に注目されている. 本研究では, エピジェネティック修飾の中で最も重要視されているシトシン塩基の5位炭素原子に施されるメチル化修飾 (5-メチルシトシン : 5mC) に着目し, 5mC と配列特異的に反応する光応答性核酸 (Methyl-Tracker) の開発を目指した. Methyl-Tracker として, DNA の5'-末端に4,5',8-トリメチルソラレンを導入した化合物を設計ならびに合成した.

365 nm の紫外光 ( $150 \text{ mW/cm}^2$ ) を照射し, Methyl-Tracker と標的 DNA との光架橋効率を評価したところ, 5mC を持つ DNA との架橋効率は 73%であり, シトシンを持つ DNA との架橋効率は 4%に留まった. 以上の結果より, Methyl-Tracker は DNA 中のシトシンから 5mC への1塩基変異を識別する遺伝子制御素子としての応用が可能であることが示された. 発表では生細胞中における Methyl-Tracker の応用例についても併せて報告する.

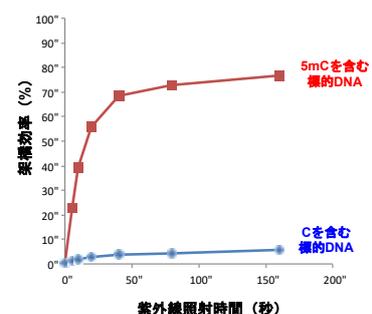


図 1 Methyl-Tracker と標的 DNA との光架橋効率

## P54 $^{57}\text{Fe}$ -NMR による M 型 Ca-La フェライトのメタ磁性現象の評価

高尾 健太, 宇治 克俊, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之  
京都大学 工学研究科 材料工学専攻

E-mail : takao.kenta.42w@st.kyoto-u.ac.jp



M型フェライト(基本組成： $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ 等2価のイオン)は $\text{Fe}^{3+}$ が磁性を担う鉄系酸化物の一種で、安価な永久磁石として自動車や電子機器のモーターなど幅広い用途で利用されている。中でもCo置換系M型Ca-LaフェライトはM型Sr系フェライトよりも保磁力が20%程向上し、高い $(BH)_{\text{max}}$ を有する次世代のフェライト磁石材料として工業的に注目を集めている。その一方で、基本的な物性の理解は乏しく、保磁力増大の機構やCoを含まないM型Ca-Laフェライトの磁性の詳細もよく分かっていない、そこで当研究グループでは、M型Ca-Laフェライトの単結晶試料を作製し、磁性を調べた。<sup>[1]</sup>その結果、80 K以下の低温で磁化困難軸方向の磁化が急激に増大するメタ磁性的振る舞いと結晶磁気異方性の低下を観測した。我々はこの現象の起源を調べるため単結晶 $^{57}\text{Fe}$ -NMR測定により微視的に評価した。

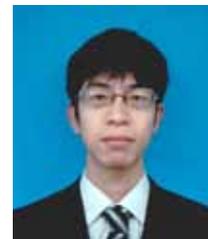
測定は $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶試料を4 Kに冷却し、磁化困難軸方向に外部磁場を印加した状態で行った、その結果、磁場0.8 TでNMRスペクトルが不連続に変化する振る舞いを観測した。これはFeの磁気モーメントの磁化容易軸方向からの回転角度が0.8 Tの磁場でジャンプするスピンプリップ現象と分かった。この現象は $\text{La}^{3+}$ を添加したことで、一部 $\text{Fe}^{2+}$ が出現し、局所的な磁気異方性が変化することで起こると考えられる。

[1] K. Uji et al., J. Solid State Chem., **245** (2017) 17-22.

## P55 永久磁石材料 La-Co 置換 M 型 Sr フェライトの異方性向上のための Co 高濃度化の検討

岡崎 秀祐, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之  
京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : okazaki.shusuke.76s@st.kyoto-u.ac.jp



M 型 Sr フェライト( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ )は $\text{Fe}^{3+}(3d^5, S = 5/2)$ が磁性を担うフェリ磁性体である。 $\text{Fe}^{3+}$ の一部を $\text{Co}^{2+}$ で置換し、電荷補償のため $\text{Sr}^{2+}$ の一部を $\text{La}^{3+}$ で置換したLa-Co置換M型Srフェライト( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ )は磁気異方性が向上することから、フェライト磁石の母材として現行製品に利用されている。異方性増大の起源は $\text{Co}^{2+}$ の軌道モーメントと考えられている。先行研究で $\text{Na}_2\text{O}$ フラックス法による単結晶育成と物性評価が行われ<sup>[1]</sup>,  $0 \leq y \leq 0.26$ の範囲では図1のようにCo組成の増加に伴って異方性磁場が直線的に増大することが知られており、よりCo高濃度の試料ではさらなる異方性の向上が期待される。そこで本研究では、試料合成条件を熱力学的に考察し、Co高濃度のLa-Co置換M型Srフェライトが得られる条件を調査した。得られた試料の物性評価を行い、永久磁石材料としての展望を検討した。

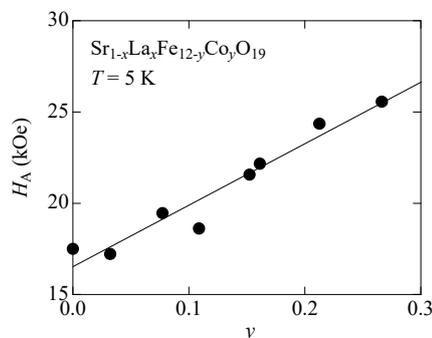


図1 La-Co置換M型Srフェライト単結晶の異方性磁場のCo組成依存性<sup>[1]</sup>

[1] A. Shimoda et al., J. Solid State Chem. **239**, 153 (2016).

## P56 クラスタ化合物 $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ の単結晶育成と磁性

北川 晴樹, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : kitagawa.haruki.48x@st.kyoto-u.ac.jp



クラスタ化合物とは、少数の原子の集団 (クラスタ) をユニットとした化合物のことであり、その一例として欠損スピネル型構造を持つ  $\text{AB}_4\text{X}_8$  化合物がある。  $\text{AB}_4\text{X}_8$  化合物は特異な磁性を示すことが知られており、最近ではその中の一つである  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  においてスピンの渦状になって配列した特異なスピン構造 (スカーミオン格子) の観測が報告された<sup>[1]</sup>。本研究では、クラスタ電子状態が  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  の電子ホール対称となる  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  について単結晶育成を行い、その磁性を調べた。磁化測定の結果から作成した磁気相図を図1に示す。複数の相からなる複雑な相図が得られた。詳細な内容については当日議論する。

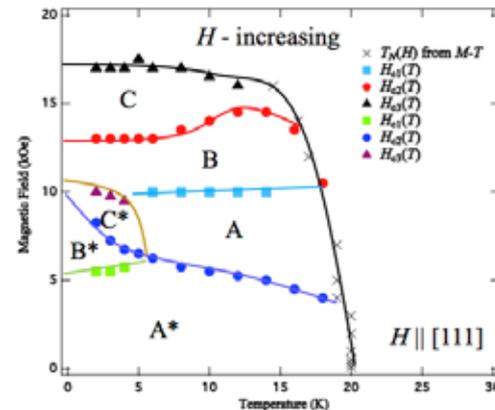


図1 [111]方向の磁気相図

[1] I. Kézsmárki *et al.*, *Nature Mater.* **14**, 1116 (2015)

## P57 磁性金属クラスタ化合物 $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ の置換系の探索

中西 嶺, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之

京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : nakanishi.rei.38u@st.kyoto-u.ac.jp



磁性金属クラスタ化合物では、不対電子がクラスタ軌道を占有するため、局在電子系とは異なった特異な磁性を示す。このようなクラスタ化合物の一つである  $\text{AB}_4\text{X}_8$  化合物は欠損スピネル型構造を持ち、  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  において磁気スカーミオン相が発見されるなど<sup>[1]</sup>、現在新たな物性探索の場として期待が高まっている。  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ 、  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  では構造相転移 ( $T_s$ ) 及び強磁性転移が知られているが、構造相転移による低対称化がスカーミオンの発現に重要と考えられている。本研究では、Te 置換により構造相転移を抑制した試料を作成し、その磁性について調査を行なった。

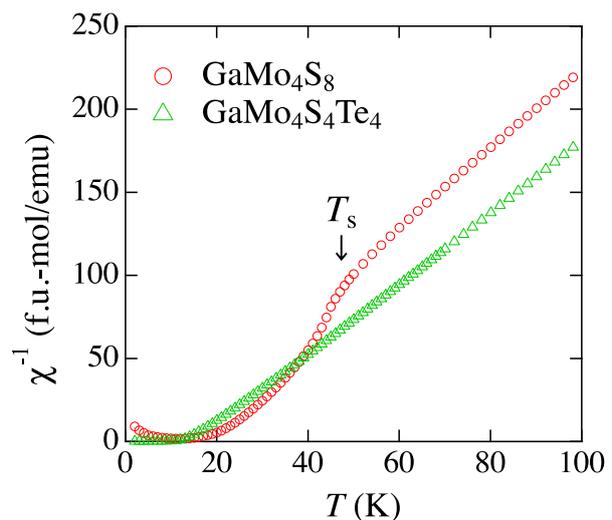


図1  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaMo}_4\text{S}_4\text{Te}_4$  の逆帯磁率

[1] I. Kézsmárki *et al.*, *Nature Mater.* **14**, 1116 (2015).

## P58 Bi系高温超伝導体固有ジョセフソン接合の巨視的量子トンネル確率の増大に関する研究

野村 義樹<sup>a</sup>, 岡本 陸<sup>a</sup>, 足立 伸太郎<sup>b</sup>, 渡辺 孝夫<sup>b</sup>, 掛谷 一弘<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学講座

<sup>b</sup>弘前大学 理工学研究科 理工学専攻 渡辺研究室

E-mail : nomura@sk.kuee.kyoto-u.ac.jp



Bi系高温超伝導体は固有ジョセフソン接合(IJJ)と呼ばれる, 結晶構造内部にジョセフソン接合を内包する構造をしている. IJJは超伝導層が薄いので隣接する接合が強く相互作用し, 結合する. 相互作用の効果は量子現象にもおよび, IJJにおいて巨視的量子トンネル効果(MQT)と呼ばれる量子揺らぎが増大する現象が報告されている.

本研究では, 3種類のBi系高温超伝導体を用いて実験を行った. Bi系高温超伝導体は超伝導層を担うCuO<sub>2</sub>原子面が一重のBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub>(Bi2201), 二重のBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>(Bi2212), 三重のBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub>(Bi2223)がある. Bi2201およびBi2212では量子揺らぎが増大する一方で, Bi2223では量子揺らぎが増大しないことが分かった. この結果は量子揺らぎの増大はCuO<sub>2</sub>面が一枚増えるだけで著しく変化することを示しており, 近距離間の相互作用の影響が強いことを示している. ポスターでは近距離間の相互作用である電荷結合を基に, この現象について考察する.

## P59 Generation of circularly polarized terahertz radiation from high-Tc superconducting Bi2212 mesas.

A. Elarabi<sup>a</sup>, Y. Yoshioka<sup>a</sup>, M. Tsujimoto<sup>b</sup>, T. Doi<sup>a</sup>, I. Kakeya<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Integrated Function Lab, Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto University.

<sup>b</sup>University of Tsukuba.

E-mail : asemelarabi@sk.kuee.kyoto-u.ac.jp



Generation of coherent and continuous-wave Terahertz (THz) radiation from Bi2212 single crystals has been extensively studied in the last decade. THz continuous waves can be generated from high-Tc Bi2212 by utilizing the AC Josephson effect in mesa-shaped single crystals. Mesa-shaped Bi2212 THz sources are compact in size, has a wide frequency tunability range and extremely monochromatic radiation. Studies have shown that the THz radiation generated from conventional rectangular Bi2212 mesas is linearly polarized. However, polarization manipulation can be very useful for new experiments and applications. In this study, we experimentally generate a CP radiation from a high-Tc source by using a truncated edges square-shaped Bi2212 mesa. The device shown in Fig. 1(a) has a square side length of 86 μm, and isosceles right triangle-shaped truncated edges with a leg length of 16 μm. Using a Si-bolometer as a detector and a wire-grid polarizer, the polarization characteristics were measured. The axial ratio was found to be tunable from 1 (maximum CP) to 2.2 by the applied bias. According to the antenna theory, the entire range is considered under the 3dB threshold of CP. These results show new possibilities to manipulate polarization by mesa geometrical shape adjustment.

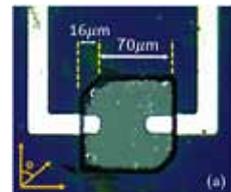


Fig.1: an image of the Bi2212 mesa

## P60 高温超伝導体テラヘルツ光源における高効率排熱素子

土居 卓司<sup>a</sup>, 辻本 学<sup>b</sup>, Asem Elarabi<sup>a</sup>, 藤田 秀真<sup>a</sup>, 掛谷一弘<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学研究室

<sup>b</sup> 筑波大学 数理物質系 物質工学域 超伝導量子デバイス工学研究室

E-mail : doi.takuji.55u@st.kyoto-u.ac.jp



0.1 ~ 10 THz に周波数を持つ電磁波はテラヘルツ波と呼ばれており, その応用分野は高速通信やがん診断, 宇宙観測など多岐に渡る. しかし, 有用なテラヘルツ発振器が不足しており, その実用化が遅れている. 特に発振の高出力化は最も大きな課題である. 我々はテラヘルツ発振器の中でも, 小型で周波数可変かつ単色性の高い, 高温超伝導体を用いたものに注目した. 高温超伝導体を用いたテラヘルツ発振器においては, 現在最高出力として 0.6 mW が記録されている (実用化の目安は 1 mW). 更なる高出力化を妨げているのは素子の自己発熱である. 高出力化を狙って素子高さを稼いだり, 複数素子を同期発振させようとする, ある一定のレベルで膨大なジュール熱が発生し, 結果としてテラヘルツ発振の強度が急激に低下してしまう. そこで我々は図 1 のような排熱構造部品を作製し, 効率的な排熱によるテラヘルツ発振性能の向上を目指した.

実験の結果, 最大発振電圧は部品装着前後で 40 % 増大した. これは素子の排熱を示唆するものである (詳細な原理はポスター発表にて行う). また発振出力に明確な増大は見られなかったが, 発振温度条件領域の高温側へのシフトや, 装着前には発振が見られなかった素子の発振が検出された. いずれも効率的な排熱による効果によるものと考えられる.

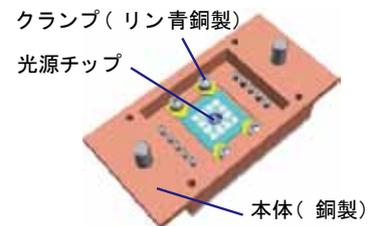


図 1 排熱構造部品

## P61 Fe ドープ Bi2212 における固有トンネル分光

岡本 陸<sup>a</sup>, 野村 義樹<sup>a</sup>, 臼井 友洋<sup>b</sup>, 足立 伸太郎<sup>b</sup>, 寺本 祐基<sup>b</sup>,

渡辺 孝夫<sup>b</sup>, 掛谷 一弘<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 集積機能工学研究室

<sup>b</sup> 弘前大学

E-mail : okamoto@sk.kyoto-u.ac.jp



銅酸化物高温超伝導体である  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) は超伝導層と絶縁層が交互に積み重なった固有ジョセフソン接合と呼ばれる結晶構造をしている. この固有ジョセフソン接合を流れる準粒子トンネル電流を測定することで Bi2212 の準粒子状態密度を知ることができる (固有トンネル分光). この固有トンネル分光により超伝導体の超伝導ギャップ  $\Delta$  や, 高温超伝導体に現れる擬ギャップを測定することができる. 超伝導体に磁性不純物が含まれているとき, その磁気モーメントの影響でクーパ対が破壊され,  $\Delta$  が減少することが知られている. そこでホールドーピング量  $\delta$  を変えながら, 磁性イオンである Fe をドーピングした Bi2212 の固有トンネル分光を行い,  $\Delta$  と擬ギャップのホールドーピング量依存性を調べた. その結果 Bi2212 において磁性不純物により  $\Delta$  だけでなく擬ギャップも減少していることが分かった.

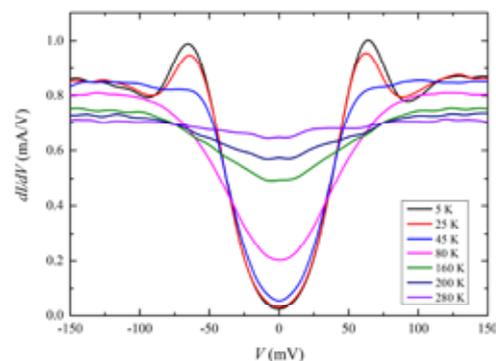


図 1 FeBi2212 のトンネルスペクトル

## P62 タングステン酸化物の高圧合成・構造・電子物性

池内 勇哉, 高津 浩, Cédric Tassel, 後藤 能宏, 村上 泰斗, 陰山 洋<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

E-mail : ikeuchi.yuya.47z@st.kyoto-u.ac.jp



タングステンブロンズ  $M_xWO_3$  ( $M =$  アルカリ金属, アルカリ土類金属など) は頂点共有した  $WO_6$  八面体が  $c$  軸方向に様々な一次元チャンネルを形成した結晶構造を持ち,  $M$  カチオンはそのチャンネル内に入っている. この物質群は  $M$  カチオンの種類や固溶量  $x$  の値に応じて様々な結晶構造を取り, 例えば六角形のチャンネルを有する六方晶タングステンブロンズ (HTB) や五角形と四角形のチャンネルを有する正方晶タングステンブロンズ (TTB) が知られている (図1). この結晶構造の多様性に応じて, 金属絶縁体転移や超伝導等の興味深い物性を示すために化学・物理の両面から興味を持たれてきた. HTB 構造を有する  $M_xWO_3$  ( $M = K, Rb$ ) は  $x_{max} = 1/3 (= 0.33)$  まで  $M$  カチオンを固溶することができる. この物質の電子相図はよく理解されており, 相境界近傍 ( $x \sim 0.16, x \sim 1/3$ ) で最高の転移温度を持つ二つの超伝導相が  $x = 1/4$  付近の電荷密度波相に隔てられて存在している. 一方, TTB 構造を有する  $M_xWO_3$  ( $M = Na, K$ ) もまた超伝導を示すことが知られているがその電子相図はほとんど理解されていない. その理由は, 最大固溶量である  $x_{max} = 3/5 (= 0.60)$  が達成されていないためである.

最近の研究から  $K_xWO_3$  は  $0.38 < x < 0.45$  で金属・超伝導を示し,  $x = 0.5$  では電気抵抗率が温度に依存せず, 超伝導が消失するということが知られている. 我々は同系を高圧合成法により合成し, その構造と電子物性について調べた.

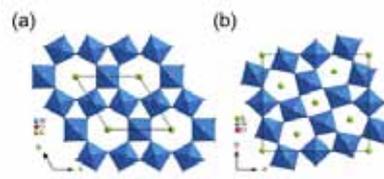


図1 (a) HTB構造 (b) TTB構造

## P63 Hyperfine-resolved High-resolution Laser Spectroscopy of Nitrogen Dioxide in the Visible Region

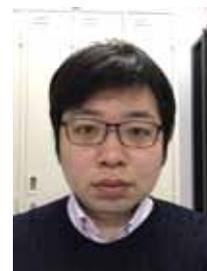
Kohei Tada<sup>a,\*</sup>, Michihiro Hirata<sup>b</sup>, and Shunji Kasahara<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Kyoto University

<sup>b</sup> Graduate School of Science, Kobe University

<sup>c</sup> Molecular Photoscience Research Center, Kobe University

\* E-mail : tada.kohei.6c@kyoto-u.ac.jp



When electronic transitions of molecules are observed precisely up to each quantum level, one can obtain both *static* and *dynamic* information about electronically excited states; the former and latter information are related, respectively, to the geometric structures of molecules and chemical reactions such as photo-dissociation. By using high-resolution laser spectroscopic method, we have investigated the electronically excited states of nitrogen oxides ( $NO_x$ ). [1-3]

In this study we observed hyperfine-resolved high-resolution laser-induced fluorescence spectra of 50 vibronic bands of nitrogen dioxide ( $NO_2$ ) in  $15000 - 16300 \text{ cm}^{-1}$  (667 - 613 nm) region. We analyzed the hyperfine structures in the spectra to determine the hyperfine interaction constants (the Fermi contact interaction and the dipolar spin-spin coupling interaction constants) of the vibronically excited states. We obtained several plausible vibronic assignments, and will discuss intra-molecular interactions of  $NO_2$ , based on the determined hyperfine interaction constants.

### References

- [1] K. Tada *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307\_1-11 (2014).
- [2] K. Tada *et al.*, *J. Chem. Phys.* **142**, 114302\_1-8 (2015).
- [3] K. Tada *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **321**, 23-27 (2016).

## P64 シンクロトロン放射による深紫外・真空紫外光渦の発生とその物質科学への応用の可能性

田所 大輔<sup>a</sup>, 藤本 将輝<sup>b</sup>, 加藤 政博<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 人間・環境学研究科

<sup>b</sup> 自然科学研究機構 分子科学研究所

E-mail : tadokoro.daisuke.24z@st.kyoto-u.ac.jp

光渦は螺旋状の波面を有し、スピンに加えて軌道角運動量を運ぶと考えられている。光渦は、レーザー光を特殊なフィルターを通すことで生成され、情報科学、ナノテクノロジー、イメージングなど様々な分野での応用を目指して活発に研究が進められている。最近、この奇妙な光がシンクロトロン光源技術により発生できることがわかってきた。分子科学研究所のシンクロトロン光源 UVSOR では、円偏光アンジュレータと呼ばれる光発生装置の高次光が光渦であることの実験的検証に成功し、その発生機構の解明も進んでいる。これまで可視光を中心とする比較的狭い波長領域で進められてきた光渦研究が、今後、紫外線・X線の領域へ拡大されることになる。

本発表では、高エネルギー電子ビームが光渦を放射する機構について説明し、その実験的検証の結果を示す。実験装置の現状を紹介し、深紫外・真空紫外域での光渦を利用した研究の可能性について議論したい。

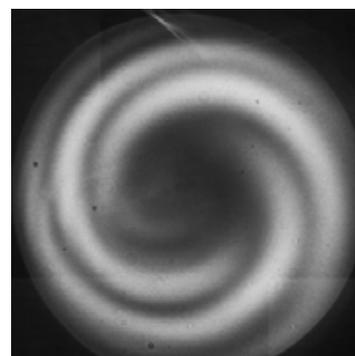


図1 円偏光アンジュレータにより生成された2つの異なる次数の光渦ビーム同士の干渉パターン。波面が螺旋状となっていることを示している。

## P65 一軸圧用加圧セル装置の開発

折口 直輝<sup>a</sup>, 竹内 正俊<sup>a</sup>, 藤原 直樹<sup>a</sup>, 久田 旭彦<sup>b</sup>, 上床 美也<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻

<sup>b</sup> 徳島大学 理工学部

<sup>c</sup> 東京大学 物性研究所

E-mail : origuchi.naoki.42s@st.kyoto-u.ac.jp

物性測定で高圧下測定といえ、静水圧下を目指して行われる場合が多い。低次元系物質の結晶構造や電子構造の異方性を考慮すれば、一軸圧の方がより効果的であると考えられる。しかし、現在あまり盛んに行われていないのは、結晶を直接押すため低い圧力で結晶が壊れる可能性があり、チューニングパラメータとしては広い範囲で変化させることができない点である。

そこで本研究では、試料にできるだけ均一な一軸圧を印加して試料を壊さないように圧力セル(図1)を工夫した。圧力セルは試料を含むアッセンブリパーツ(図2)と圧力セル本体から構成されている。この装置により、交流帯磁率と核磁気共鳴を測定することが可能となった。今後の超伝導体の研究にも応用できる技術である。当日はこの加圧方法や圧力セルについて詳しく報告する。

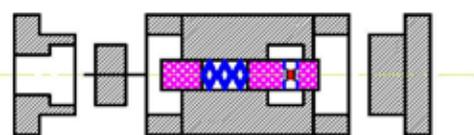


図1. 圧力セル

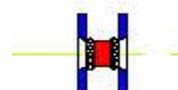


図2. アッセンブリパーツと試料

## P66 LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>の第二反強磁性相における NMR

竹内 正俊<sup>a</sup>, 折口 直輝<sup>a</sup>, 藤原 直樹<sup>a</sup>, 飯村 壮史<sup>b</sup>, 松石 聡<sup>b</sup>, 細野 秀雄<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 人間・環境学研究科

<sup>b</sup> 東京工業大学 フロンティア・応用セラ研

E-mail : takeuchi.masayoshi.54e@st.kyoto-u.ac.jp



1111系超伝導体 LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>は、図1に示すように、Hドーピング量が増えると、反強磁性(AFM)相に続いて二つの超伝導ドームが現れ[1], さらに高ドーピング領域で再び AFM 相 ( $x \geq 0.49$ ) が現れる[2,3]. 高圧下では、二つのドームが一つになり、超伝導転移温度  $T_C$  が大幅に上昇する[1]. この  $T_C$  の上昇には磁気揺らぎの増大を伴わないことが、核磁気共鳴測定により明らかになった[4]. 一方、第二 AFM 相では加圧によりネール点  $T_N$  が減少する.  $T_N$  以下では磁気励起にギャップが存在する.

今回我々は磁気励起ギャップが消滅することを期待して最大 3.7 GPa の圧力下で核磁気共鳴測定を行った. その結果を当日発表する.

- [1] S. Iimura *et al.*, Nat. Commun. **3**, 943 (2012).
- [2] N. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 097002 (2013).
- [3] R. Sakurai *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 064509 (2015).
- [4] N. Kawaguchi *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 161104(R) (2016).

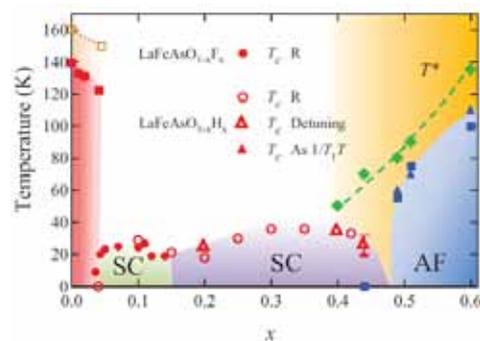


図1 : LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>の相図 [2,3]