

## 重力をはかる

福田 洋一<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学 大学院理学研究科 地球惑星科学専攻 地球物理学分野

E-mail : fukuda@kugi.kyoto-u.ac.jp



ここでいう重力とは、地球上の物体に働く重力加速度の鉛直成分のことで、主には地球の万有引力と自転による遠心力の合力である。重力を測定する重力計は大きく 2 種類に分類できる。1 つは物体の落下距離と時間の測定から重力加速度の絶対値を得る絶対重力計で、その精度は  $1 \mu \text{ gal}$  ( $10^{-6} \text{ gal} = 10^{-6} \text{ cm/s}^2 = 10^{-8} \text{ m/s}^2$ ) に達しているが、これには有効桁数 9 桁の測定が必要で、必ずしも容易ではない。もう 1 つは重力加速度の相対的な変化だけを測定する相対重力計である。相対重力計は、その多くはバネ秤の原理で、錘に働く重力に釣り合うバネ長の変化だけを測定する。このため、バネ式の相対重力計は比較的小型で簡便に利用できるが、バネ長の変化を重力に換算する係数の校正や、ドリフトと呼ばれるバネ長の経時変化の問題が避けられない。ところで、重力をはかることの主な目的は、重力の空間的な変化から地球内部の密度構造や地球の形状を調べることと、重力の時間的な変化から地球の質量移動や形状変化、また、それらと関連した現象を調べることである。いずれも、すべてに絶対測定が必要な訳ではなく、絶対測定を基準として、相対測定を適切に組み合わせることで目的を達成することができる。

超伝導重力計 (SG: Superconducting Gravimeter) は、1960 年代中頃に UCSD (University of California, San Diego) で開発された相対重力計の一種であるが、物理的なバネの代わりに超伝導磁場による磁気浮上力を復元力とすることで、極めて小さなドリフトレート ( $\sim \mu \text{ gal/yr}$ ) と、高い感度 ( $\text{ngal} : 10^{-11} \text{ m/s}^2$ ) を実現している。他所での SG の開発は、ほとんど成功しておらず、現在 SG を供給しているのは、UCSD の SG 開発者らがベンチャーとして 1979 年に設立した GWR 社だけである。GWR 社の初期の SG は、200L の LHe デュアにセンサーを内包した大型のものであったが、最近のデュアサイズは約 10L と大幅な小型化を達成している。ただ、SG の原理そのものは 1960 年代から基本的には変わっていない。

SG を利用した研究は、1990 年代に GGP (Global Geodynamic Project) が開始された頃から盛んに行われるようになってきた。GGP とは、SG の極めて高い感度を生かし、その国際的なネットワーク観測で、地球深部起源の微小な重力変化を捉え、地球中心核のダイナミクスなどの解明に迫ろうとする意欲的な国際プロジェクトで、その活動は、現在、IGETS (International Geodynamics and Earth Tide Service) に引き継がれている。

GGP では、巨大地震に伴う重力変化の検出など、様々な成果が得られたものの、当初の最大の目的であった地球中心核のダイナミクスに迫るという意味では必ずしも成功した訳ではない。その理由の 1 つは、地表で観測される重力変化が、陸水・大気・海洋・氷床など、地球表層での流体の質量移動に伴う重力変化の影響を大きく受けるためである。しかし、最近の SG を利用した研究では、このことを積極的に利用し、地下水や地熱貯留層変動のモニタリングなど、新しい応用分野が開かれている。

従来、重力測定の主要な目的は重力の空間的な変化から地下構造を調べることであった。このことは今でも変わっていないが、現在では、SG に限らず、衛星による重力測定や絶対重力測定でも、地球上での様々な原因による質量移動を重力の時間的な変化として捉え、現象の解明に役立てることが大きな目的となっている。

本講演では、超伝導重力計の原理や歴史について紹介するとともに、超伝導重力計に限らず、最近の重力測定やその応用研究について紹介する。

## 宇宙背景放射でみる宇宙のゆらぎと量子のゆらぎ

田島 治<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二分野  
高エネルギー物理学研究室

E-mail : tajima.osamu.8a@kyoto-u.ac.jp



現代宇宙論では、宇宙初期の超高温で超高密度な状態・ビッグバンは、時空の加速度的膨張「インフレーション」が種火となって生み出されたと考えられている。インフレーションは、一見すると不思議に思える様々な観測事実を見事に説明すると同時に、量子ゆらぎを源とした宇宙創世の初期条件を与える。宇宙の大規模構造を形成する源である物質密度ゆらぎは、宇宙背景放射（CMB）の温度ゆらぎとして既に観測されている。そして、重力子のゆらぎを源とする「原始重力波」の検出が待望されている。

偏光サングラスをかけると光の水面反射が眩しくなくなる事からもわかるように、CMBは宇宙がイオン化していた時期に散乱されて偏光している。原始重力波は、このCMB偏光に空間非対称なパターン「Bモード」を刻印する。その角度スケールは満月の4倍以上（ $\geq 2^\circ$ ）である。つまり、空の広い領域にわたってCMB偏光を精密に観測することで、原始重力波を検出することが出来る。ただし、とても微弱な信号である。その検出に向けて、超伝導検出器を搭載した様々なCMB観測実験プロジェクトが世界中で凌ぎを削っている。

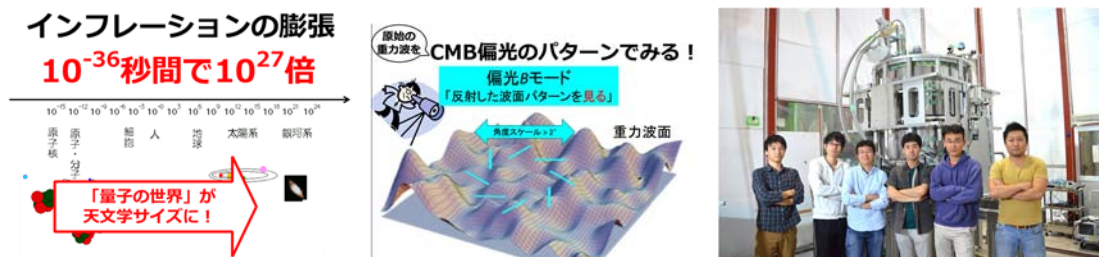


図 1：宇宙創成時の「量子ゆらぎ」がインフレーションによって、天文学的サイズのゆらぎとして残存する（左）。原始重力波は重力子のゆらぎが残存したものであり、CMB偏光の特殊なパターンとして観測される（中）。様々な実験がその信号の検出を目指しており、そのひとつが GroundBIRD である（右）。

本講演では、史上最大規模のCMB望遠鏡“群”プロジェクト・Simons Observatory（略してSO）と、ユニークな戦略で原始重力波に迫るプロジェクト・GroundBIRD（略してGB）を例に、CMBを介した原始重力波の探索実験の現状と、そこで使用している低温技術、超伝導検出器の技術について紹介する。大気放射やCMB（2.7 Kの熱放射）そのものの熱放射ノイズが寄与するため、検出器の数を増やして統計を増やすことが検出感度を向上する有力な手段である。SOでは一台の望遠鏡に約1万個もの超伝導検出器を搭載し、複数台の望遠鏡で観測する。一方で、広い角度スケールを観測するためには、大気放射の時間変化の影響を受けないほど早いスキャンが求められ、GBではこれを追求している。超伝導検出器は0.1 K ~ 0.25 K程度で使用するため、低温技術が必須である。しかしながら、沢山の検出器を冷やして、それらの信号を読みだして、かつ望遠鏡とともにブンブン動く、という非常に特殊なユースケースとなる。これら特殊なユースケースを実現する技術も本講演で紹介する。

## X線マイクロカロリメータによる宇宙X線分光

大橋 隆哉<sup>a</sup>

<sup>a</sup>首都大学東京 理学研究科 物理学専攻

E-mail : ohashi@tmu.ac.jp



日本のX線天文学のあゆみを短く紹介し、X線マイクロカロリメータという新しい分光検出器の進展とそれが明らかにする新しいサイエンスについて述べる。X線という観測手段は、ブラックホールに吸い込まれようとするガスや銀河団を満たすダークマターの重力ポテンシャルを反映した温度数千万度のガスなど、他の波長では見ることのできない宇宙の姿を見せてくれる。その観測には大気圏の外に出る必要があるため、衛星の開発が必須であり、日本は1979年打ち上げの「はくちょう」から2016年の「ひとみ」まで6機のX線天文衛星をあげ、特にエネルギー分解能の優れた検出器を搭載することで特徴のある結果を出してきた。

X線マイクロカロリメータはエネルギー分解能が優れているだけでなく、銀河団や超新星残骸のような広がった放射源が観測でき、10 keV以上の高いエネルギーまで観測できる。このため日米欧で競って開発が進められていて、X線天文の将来計画でもこの検出器にかける期待が大きくなっている。日本の「ひとみ」衛星は、約1ヶ月という短い期間で観測を終えてしまったが、この検出器が初めてもたらした結果は見事なものだった。搭載されたマイクロカロリメータは、素子全体が約5 mm四角、それが6×6のピクセルに分割されているという小さなものである。これを軌道上で3年以上50 mKに冷却し続けるため、断熱消磁冷凍機、液体ヘリウム、ジュールトムソン冷凍機、2段階スターリング冷凍機が搭載され、それら全部を組み込んだ真空断熱容器は約300 kgという重いものであった。これは20年にも及ぶ日米の緊密な協力をもとに、ヨーロッパも加わった大掛かりな実験である。6 keVのX線に対するエネルギー分解能は、要求値の7 eV (FWHM)を上回る4.9 eVという素晴らしいものであり、軌道上の熱入力も小さく、液体ヘリウムの寿命として3年以上を期待できるレベルであった。開発の過程では数え切れないほどの問題が発生したが、特に機械式冷凍機の振動がmicro-vibrationとなりエネルギー分解能を著しく劣化させるという問題は深刻であった。これを回避するために冷凍機を真空断熱容器から浮かすisolatorの導入やその試験に大きな精力が注がれた。信号処理も、単にX線光子がつくるパルス信号の大きさを測るというものでなく、一つひとつの波形を最適フィルターによって解析してはじめて優れた性能が得られた。詳しくはJATIS誌2018年第4巻の特集を参照のこと。

「ひとみ」の出した重要な結果の一つが、ペルセウス座銀河団の中の高温ガスの乱流速度を、輝線のドップラー広がりを用いて有意に検出し、視線速度が約160 km/sと意外に低い値であることを示したことである (Nature, 2016, 535, 117)。プラズマを5千万度以上に加熱維持するためには、強い乱流が局所的におきているだろうという予想に反するもので、銀河団の高温ガスの加熱過程を考える上で極めて重要な結果である。こうした新しい観測を日本の主導によりもう一度実現させるために、JAXA, NASAをはじめとする関係者の努力によりXRISM衛星計画が2021年度の打ち上げを目指して進められている。関係者すべての皆様の努力に感謝させていただきたい。



「ひとみ」衛星に搭載された、マイクロカロリメータ検出器の真空断熱冷却容器

## P1 回転希釈冷凍機の製作

松原 明, 佐々木豊

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 : akira@scphys.kyoto-u.ac.jp



超低温下で存在する超流動ヘリウム4や超流動ヘリウム3は、試料セル全体に広がるようなコヒーレント状態になっており、そこでは位相欠陥として量子渦が存在する。量子渦の研究には、液体中に設置したワイヤーやグリッドによって発生させた乱流を研究するものと、試料の回転下で生じる渦や渦格子を研究するものがある。今回、回転下での超流動ヘリウム3の量子渦を研究すべく、回転希釈冷凍機の製作を行っている。

今回は、希釈冷凍機の低温部分をデュワーごと回転させることで試料を回転させる。そのため、デュワーはエアベアリングを用いて保持し、スムーズな回転につなげている。また測定器も同時に回転させることで、低温環境下での物性測定を可能にしている。一方で、希釈冷凍機では、 $3\text{He} - 4\text{He}$  混合気体を循環させるために真空ポンプを含むガスハンドリング系 (GHS) が必要である。GHS は大きさや重量の観点から回転系とは独立して接している。そのため、回転下でも気体の排気が行えるように、磁気シールを用いて配管を希釈冷凍機内部に引き込んでいる。それにより 1 回転/sec という高速での回転を実現している。



## P2 Stability of the Domain Wall in Superfluid $3\text{He-A}$ Confined in a Parallel Plate.

Gritsenko Ivan<sup>a</sup>, Fukube Syota (福部翔太)<sup>b</sup>, Nagaoka Tomoki(長岡知己)<sup>c</sup>, Sasaki Yutaka (佐々木豊)<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

<sup>b</sup> Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

<sup>c</sup> Faculty of Science, Kyoto University

E-mail: grytsenko.ivan.8m@kyoto-u.ac.jp



Superfluid  $^3\text{He-A}$  confined in well-defined mesoscopic structure provides unique opportunity to study spatial variation of macroscopic wave function near the boundary due to its long coherence length, which is as long as 100 nm. To study this property magnetic resonance imaging (MRI) with cryogenic ultra low noise preamplifier was used. This technique allowed us to visualize texture in single sheet of superfluid  $^3\text{He}$ , whose thickness is 100  $\mu\text{m}$ . We presented the results of studying stability of the domain wall in  $3\text{He-A}$  at pressure 2.25MPa in wide temperature range. It was found that above some temperature ( $T^*$ ), which is lower than superfluid transition temperature ( $T_C$ ), the domain wall become unstable. The progress of our research and future work would be reported.

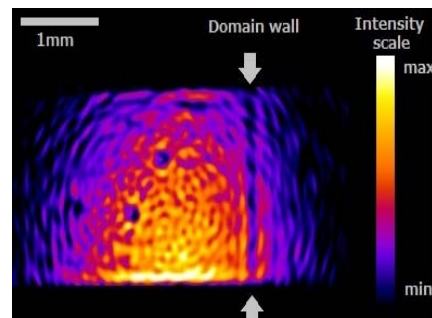


FIG1. MRI picture of the domain wall in  $^3\text{He-A}$ .

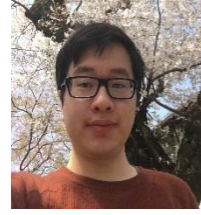
### P3 Quartz Tuning Fork による量子渦糸線密度の測定

Xu Zeju<sup>a</sup>, 田口 凌<sup>a</sup>, Ivan Grytsenko<sup>c</sup>, 鈴木 裕貴<sup>b</sup>, 長岡 知己<sup>b</sup>,  
早尾 真由<sup>b</sup>, 北條 真之<sup>b</sup>, 佐々木 豊<sup>a,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 低温物理学研究室

<sup>b</sup>京都大学 理学部 <sup>c</sup>京都大学 物性科学センター

E-mail : xu.zeju.32x@st.kyoto-u.ac.jp



超流動ヘリウム 4 の中で、振動している quartz tuning fork(QTF) を利用して、大量の量子渦からなる乱流を作ることができる。その量子渦は常流動成分 $\rho_n$  と衝突して、二流体間の相互摩擦力を引き起こす。そのため、QTF が $\rho_n$  から受ける摩擦力は量子渦の密度を反映したものとなる。図 1 に示されるように、QTF の振動により量子渦が生成されるとき、摩擦力  $F$  と QTF の振動速度  $v$  の依存関係も変化し、 $T=1.7\text{K}$  では臨界速度  $v_c=78\text{mm/s}$  で渦が生成していることがわかる。

今後は乱流中で微小振動する独立した QTF を用いて 渦糸線密度の空間時間変化を測定したいと考えている。

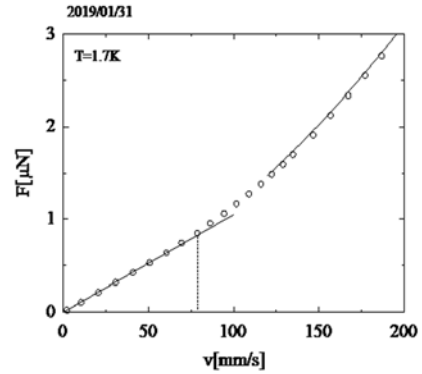


図 1 QTF に働く摩擦力  $F$  と振動速度  $v$  の関係。

### P4 平行平板中の超流動 $^3\text{He-A}$ 相において観測された Standing spin wave

福部翔太<sup>a</sup>, Grytsenko Ivan<sup>b</sup>, 長岡知己<sup>c</sup>, 佐々木豊<sup>a,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>京都大学 物性科学センター

<sup>c</sup>京都大学 理学部

E-mail: .fukube.syota.85e@st.kyoto-u.ac.jp



厚さ  $100\ \mu\text{m}$  の平行平板中に入れた超流動  $^3\text{He-A}$  相において、磁場勾配をかけた NMR 測定を行うことで、容器端の dipole-unlocked 領域にできるスピン波の satellite 信号を検出した。この satellite は必ず高周波側に現れ、低圧で顕著に現れることがわかった。Fig1 に 2bar で得られた結果を示す。Satellite が高周波側に現れるのは、スピン波が存在するポテンシャルの形状が高周波側と低周波側で異なるからだと考えている。また低圧で顕著に現れるのは、スピン波ができた領域の大きさを表す dipole coherence length  $\xi_D$  が低圧で大きくなるからだと考えている。本研究では試料内の圧力を 2bar, 15bar, 22.5bar にして実験を行ない、satellite は 2bar, 15bar で顕著に見られた。そこで、2bar, 15bar での satellite の信号強度を  $\xi_D$  の圧力依存性から評価した。

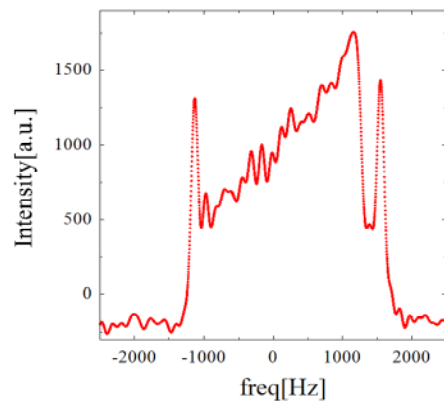


Fig1 : 磁場勾配をかけて得られたスペクトル。高周波側に大きな satellite が出ていることがわかる。試料内の圧力は 2bar。

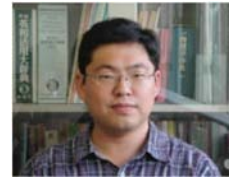
## P5 InSb 系量子ホール効果における高次ランダウ準位でのスピン転移

福田 昭<sup>a</sup>, 寺澤大樹<sup>a</sup>, 佐々木 豊<sup>b</sup>, 増田貴史<sup>c</sup>, 平山祥郎<sup>c</sup>, M. B. Santos<sup>d</sup>

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

<sup>c</sup> 東北大学理学研究科, <sup>d</sup> オクラホマ大学

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



動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) は, ENDOR などの二重共鳴を利用したものなどが一般的であり, 電流誘起DNP は一部の半導体など特殊な系においてのみ利用可能である. 我々はこれまで, GaAs 系量子ホール効果の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電流誘起DNP を実現させてきた[1,2]. 近年, GaAs 系以外においても電流誘起DNP が生じる可能性が指摘され, 極めて有効g 因子の大きいInSb 系の量子井戸構造においては $\nu=2$  整数量子ホール状態で電流誘起DNP が実現されている[3,4]. この系では, 整数量子ホール域での電流誘起のため, 数K 程度の比較的高温でもDNP とそれに伴う抵抗検出NMR (RDNMR) が観測可能である. 本研究では, InSb 系量子井戸試料を無冷媒冷凍機で冷却し, 磁場中で試料を傾斜角 $\theta$ 回転させて面内磁場を印加して量子輸送特性を観測した (図). この結果から,  $\nu=6$  や7といった高次ランダウ準位が占有される量子ホール状態において, スピン転移と思われる面内磁場による磁気抵抗変化を観測した. 今後この試料を希釈冷凍機で冷却し, マイクロ波によるRDNMR を行う実験計画と合わせて報告する.

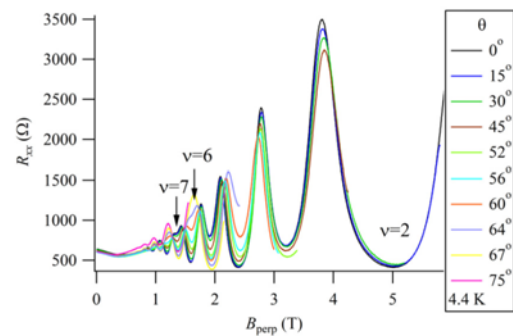


図 磁気抵抗 $R_{xx}$  のさまざまな回転角に対する垂直磁場 $B_{perp}$  依存性

[1] S. Tsuda *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 205103(2013).

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

[3] K. Yang *et al.*, Nat.Comm. **8**, 15084 (2017).

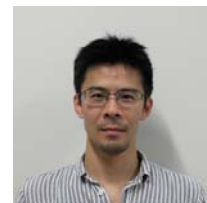
[4] H. W. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 241304(R) (2010).

## P6 層間距離を制御した2層系グラフェンデバイスの開発とその系に現れる物理

寺澤大樹<sup>a</sup>, 福田 昭<sup>a</sup>, 藤元 章<sup>b</sup>, 佐々木豊<sup>c</sup>, 谷口 尚<sup>d</sup>, 渡邊賢司<sup>d</sup>, 塚越一仁<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 兵庫医科大学 物理学教室, <sup>b</sup> 大阪工業大学 応用物理, <sup>c</sup> 京都大学理学研究科,

<sup>d</sup> 物質・材料研究機構 E-mail : terasawa@hyo-med.ac.jp



グラファイト 1 層のみのグラフェンが単離されてから, グラフェンデバイスの移動度向上が課題であった. その方法として, グラフェンと格子定数の近い h-BN (六方晶窒化ボロン) の上にグラフェンを載せる方法[1]が主流となっており, さらに様々な層状物質を積層させて新たな機能を持たせたデバイスの研究が行われている. 我々はグラフェンとグラフェンの間に障壁層として h-BN を挟んだ 2 層系グラフェン試料に現れる様々な物理現象の解明を目指して, デバイス作製と実験を行っている.

図 1 は, 俗にスタンプ法と呼ばれる積層法で h-BN の上に数層のグラフェンを重ねたところを撮影した光学写真である. 今後さらに h-BN, グラフェンと重ねて行き, 試料作製する予定である. 試料の完成後, 京都大学理学部佐々木研にある希釈冷凍機によって超低温・高磁場での実験を行い, 2 層系量子ホール効果に現れるエキシトン超流動状態やソリトン格子相の研究を行う計画である.

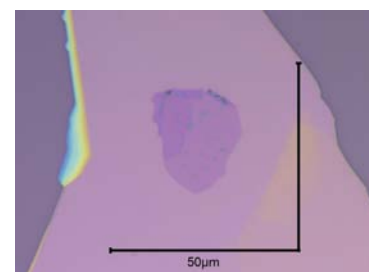


図 1 h-BN 上に積層した数層グラフェンの光学顕微鏡写真. 1 辺が  $20\mu\text{m}$  程度の大きさを持つ数層のグラフェンが得られた.

[1] C. R. Dean *et al.*, "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics" Nat. Nanotech. **5**, 722 (2010)

## P7 強磁場下における $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ の電流誘起反磁性の変遷

米澤 進吾<sup>a</sup>, Chanchal SOW<sup>a</sup>, Giordano MATTONI<sup>a</sup>, 沼崎 凌<sup>a</sup>, Han-Shu XU<sup>a</sup>,  
木村 尚次郎<sup>b</sup>, 淡路 智<sup>b</sup>, 中村 文彦<sup>c</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>東北大学 金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター

<sup>c</sup>久留米工業大学 工学部 教育創造工学科

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



最近、我々は層状ペロブスカイト型構造を持つモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  が数 mA の DC 電流印加の下で巨大な反磁性を示すことを発見した[1]。この現象は、電流によって誘起されたキャリアによるランダウ反磁性として理解されている[1]。この反磁性状態が強磁場の下でどのように振る舞うのかは非常に興味深く、電流誘起反磁性現象の理解を深め起源を明らかにするために重要である。そこで我々は東北大金研の強磁場センターにおいて  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電流印可下での強磁場磁化測定実験を行ってきた。この研究では、15 T 無冷媒超伝導マグネットを用い、電流を印加しながら低温 vibrating-sample magnetometer (VSM) で磁化の測定を行った。 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  単結晶試料は典型的に 10 mg 以下の大きさしかなく、15 T の磁場下でも  $10^{-2}$  emu オーダーの磁化しか持たないが、実験条件を詳細にチューニングすることによって S/N 比を大幅に向上させ、電流印加下での単結晶磁化測定に成功した。その結果、電流によって反強磁性秩序が消失し反磁性が生じることが、SQUID 磁束計以外の装置では初めて再現できた。本発表では電流誘起反磁性が磁場や温度に対してどのように振る舞うかを紹介し、その起源を議論する。

なお、本研究は、東北大学金属材料研究所における共同研究（課題番号 17H0031, 18H0069）により実施されたものである。

[1] C. Sow *et al.*, *Science* **358**, 1084 (2017).

## P8 Imaging the current-driven metal–insulator transition in $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$

Giordano Mattoni<sup>a</sup>, Yukie Takasuka<sup>a</sup>, Ryo Numasaki<sup>a</sup>, Chanchal Sow<sup>a</sup>,  
Shingo Yonezawa<sup>a</sup>, Fumihiko Nakamura<sup>b</sup>, Yoshiteru Maeno<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

<sup>b</sup>Department of Education and Creation Engineering, Kurume Institute of Technology, Fukuoka 830-0052, Japan

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



Controlling the properties of quantum materials by external parameters is a fast-growing research field in condensed matter physics. It has been recently demonstrated that the flow of direct current is a powerful control parameter to trigger metal–insulator transitions and strong diamagnetism in single-crystal ruthenates [1–3]. However, the microscopic mechanism and the physical quantities responsible for these phase changes have not been clarified yet. In this work, we perform thermal imaging on single-crystal  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  while controlling its metal–insulator transition by direct current. Our measurements are performed at several sample temperatures with a thermal infrared microscope and uncover the dynamics of a delicate equilibrium of formation of metallic and insulating islands. Our technique provides a fundamental step towards understanding the mechanism regulating current-induced phenomena in quantum materials.

[1] Okazaki R. *et al.*, Current-induced gap suppression in the Mott insulator  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ , *J. Phys. Soc. Jap.* **82**, 10 (2013).

[2] Nakamura F. *et al.*, Electric-field-induced metal maintained by current of the Mott insulator  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ , *Sci. Rep.* **3**, 2536 (2013)

[3] Sow C. *et al.*, Current-induced strong diamagnetism in the Mott insulator  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ , *Science* **358**, 1084 (2017).

## P9 コンストリクションを用いた $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ジョセフソンデバイス

安井 勇氣, 米澤 進吾, 寺嶋 孝仁, 前野 悦輝

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



ミューオンスピン緩和測定, カー効果測定などによって超伝導状態での自発的な内部磁場が観測されたことなどから,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  では時間反転対称性を破ったカイラル超伝導状態が実現していると考えられている[1]. このようなカイラル状態では基底状態が縮退しており, ドメイン構造を形成すると考えられる. しかし, このようなドメイン構造を直接的に観測した例はなく, その詳細については未解決の点も多い.

そこで我々は, 新たなアプローチを用いたカイラル状態の観測を目指している. カイラル  $p$  波超伝導体を用いて超伝導体/絶縁体/超伝導体(SIS)ジョセフソン接合を作ること, 臨界電流が温度に対して異常な増大を示すという理論的提言がされている[2]. そこで, 我々はバルク単結晶を集束イオンビームで削り出すことによりジョセフソン接合の実現を目指している. そして, 図にあるようにおよそ 200 nm の幅のコンストリクションをもつ微小デバイスを作製し, その低温測定を行っている.

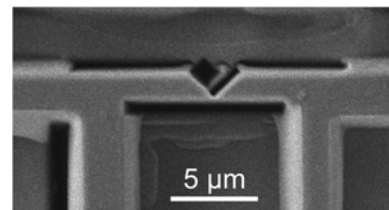


図 京都大学低温センターで作製した  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  微小デバイス.

[1] A. P. Mackenzie *et al.*, npj Quantum Materials **2**, 40 (2017).

[2] Y. Asano and K. Katabuchi, JPSJ **71**, 1974 (2002).

## P10 逆ペロブスカイト酸化物超伝導体 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ に対する $\mu\text{SR}$ 実験

池田 敦俊<sup>a</sup>, ググチア ズーラブ<sup>b</sup>, オーダ モハメッド<sup>a</sup>, 鯉淵 駿<sup>a</sup>,  
米澤 進吾<sup>a</sup>, ルエトケンス フベルタス<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> ポール・シェラー研究所 ミューオンスピン回転研究室

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



逆ペロブスカイト酸化物  $A_3BO$  ( $A$ : 2 族元素,  $B$ : 14 族元素)とは, 結晶構造は通常のペロブスカイト酸化物と同様だが, 酸素イオンに金属イオンが八面体配位した物質である. この物質群では, 価電子帯と伝導帯のエネルギー反転によって電子の波動関数にある種のねじれが生じたトポロジカル結晶絶縁体状態が理論的に予想されている[1, 2]. また, キャリアドーピングによって超伝導が発現した場合はトポロジカル超伝導の可能性もある[3, 4].

我々は Sr 欠損を持つ逆ペロブスカイト酸化物  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  に対してミューオンスピン回転実験( $\mu\text{SR}$ )を行った. この物質は我々が発見した逆ペロブスカイト酸化物初の超伝導体である[3].  $\mu\text{SR}$  では超伝導転移温度である 5 K 以下でミューオンの緩和率に増大が見られ, バルク超伝導が観測された. 緩和率から計算した磁場侵入長は約 800 nm と転移温度が低い割には長く, 超伝導を示す電子の密度が小さいことを意味する. この傾向は鉄系超伝導体で観測されており[5], この物質における非従来型超伝導の可能性を提示している.

[1] T. Kariyado and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 083704 (2011).

[2] T. Hsieh, J. Liu, and L. Fu, Phys. Rev. B **90**, 081112(R) (2014).

[3] M. Oudah, A. Ikeda *et al.*, Nat. Commun. **7**, 13617 (2016).

[4] T. Kawakami *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 041026 (2018). [5] Z. Guguchia *et al.*, Nat. Commun. **8**, 1082 (2017).



## P11 人工超格子 Nb/V/Ta 超伝導体の NMR

仲嶺元輝<sup>a</sup>, 北川俊作<sup>a</sup>, 石田憲二<sup>a</sup>, 安藤冬季<sup>b</sup>, 塩田陽一<sup>b</sup>, 森山貴広<sup>b</sup>,  
小野輝男<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>京都大学 化学研究所

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



空間反転対称性が破れた系ではラッシュバ型のスピン - 軌道相互作用が誘起され、その影響で特異な超伝導状態が実現することが期待されている。例えば、singlet-triplet 混合状態 [1], トポロジカル超伝導状態[2]などが理論から予想されている。近年、3 種類の金属 Nb, V, Ta を順番に積層させた人工超格子 Nb/V/Ta が作製された。これらは金属の単体で超伝導体を示す。表にこれらの金属の超伝導に関連する物理量を示す。この超格子はグローバルに反転対称性を破った構造を持ち、超伝導転移温度  $T_c$  は 4 K 程度でどの単体より低い、上部臨界磁場  $\mu_0 H_{c2}$  はこれらの単体より大きい。したがってこの人工超格子で実現している超伝導状態は単体金属と異なったものであることが期待される。

我々はこの人工超格子の電子状態を、NMR を用いて調べている。NMR はサイト選択のできる微視的測定手段であり、過去の実験では人工超格子内の各層の情報だけでなく、界面層と内部層の情報を区別して得ることに成功している[3]。Nb, V, Ta は NMR 可能な核であり、超格子内の各層の情報を得ることができると期待している。

[1] L. P. Gor'kov & E.I.Rashba, Phys. Rev. Lett. **87**, 037004(2001).

[2] Y. Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 060505(R)(2009).

[3] T. Yamanaka *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 241105(R)(2017).

## P12 Magnetic and Transport Properties of Single crystal

### $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ under DC current

Han-Shu Xu<sup>a</sup>, Chanchal Sow<sup>a</sup>, Giordano Mattoni<sup>a</sup>, Shingo Yonezawa<sup>a</sup>,

Zhiqiang Mao<sup>b</sup>, and Yoshiteru Maeno<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dept. of Physics, Grad. School of Science, Kyoto Univ., Kyoto 606-8502, Japan

<sup>b</sup> Dept. of Physics, Penn. State Univ., University Park, PA 16802, USA

E-mail: xu.shu.63r@st.kyoto-u.ac.jp



Non-equilibrium steady state (NESS) in strongly correlated electron materials can generate novel phenomena under DC electric current. For example, the DC current in the Mott insulator  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  induces the largest diamagnetism among the known non-superconducting materials [1]. In the present work, we systematically study the magnetic and electronic properties of the Mott insulator antiferromagnet  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  ( $x = 0.1$ ) under various DC currents. With increasing current, the G-type antiferromagnetic (G-AFM) spin structure below 120 K is almost unaffected, while a diamagnetic signal appears around 15 K for  $J \geq 0.5 \text{ A/cm}^2$ . The source of the diamagnetism in this sample should be attributed to the light-mass carriers generated in the NESS [2]. Moreover, the transport properties of this material gradually change from insulating to semimetallic as the current increases. These findings suggest that DC current can be used as an effective means to regulate the properties of materials in the vicinity of a Mott insulating transition.

[1] “Current-induced strong diamagnetism in the Mott insulator  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ ”, C. Sow, S. Yonezawa, S. Kitamura, T. Oka, K. Kuroki, F. Nakamura, and Y. Maeno, Science 358, 1084-1087 (2017).

[2] “In-situ control of diamagnetism by electric current in  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ ”, Chanchal Sow, Ryo Numasaki, Giordano Mattoni, Shingo Yonezawa, Naoki Kikugawa, Shinya Uji, and Yoshiteru Maeno, Submitted to PRL.

### P13 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の電気抵抗測定における超伝導一次相転移 $H_{c2}$ の面内二回対称性の観測

諏訪 春輝<sup>a</sup>, 安井 勇気<sup>a</sup>, 米澤 進吾<sup>a</sup>, 前野 悦輝<sup>a</sup>,

Esteban Ignacio PARADES AULESTTIA<sup>b</sup>, King Yau YIP,

Kwing To LAI<sup>b</sup>, Swee Kuan GOH<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>The Chinese University of Hong Kong, Department of Physics

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



$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  はスピン三重項超伝導体であると有力視されている。しかし一方で、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  にはいくつかの未解決問題がある。特に、結晶の  $ab$  面に平行な磁場下では、上部臨界磁場  $H_{c2}$  が通常の磁束量子侵入に伴う超伝導破壊（軌道対破壊効果）の場合に期待される振る舞いと比べて大幅に抑制される。さらに近年、この条件下では超伝導転移が一次転移になることが磁気熱量効果測定などから観測されている。これらはパウリ常磁性効果によるクーパー対の破壊と似通っているが、スピン磁化率が超伝導転移前後で不変であることから、パウリ対破壊効果は起こりえない。したがって、通常のパウリ常磁性効果や軌道対破壊効果以外の未知の対破壊メカニズムが存在していると考えられる。

そこで我々は、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導転移に関するより詳しい情報を得るため、 $H \parallel ab$  での電気抵抗測定を行った。今回の発表では、さらに電流に起因すると思われる  $H_{c2}$  の  $ab$  面内二回対称性についても報告する。

### P14 NMR study on the Knight-shift of FeSe in the superconducting state

M. Hoffmann<sup>a</sup>, G. Nakamine<sup>a</sup>, S. Kitagawa<sup>a</sup>, K. Ishida<sup>a</sup>, T. Wolf<sup>b</sup>,

C. Meingast<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Kyoto University, <sup>b</sup>Karlsruhe Institute of Technology

E-mail: hoffmann.marco.56r@st.kyoto-u.ac.jp



FeSe is an unconventional iron based superconductor with simple atomic structure but truly peculiar properties nonetheless. While showing a nematic state below its structure transition at  $T_S = 90$  K, bulk FeSe becomes superconductive at  $T_C \sim 9$  K without any magnetic order [1]. Due to the large superconducting (SC) gap to Fermi energy ratio  $\Delta/E_F \sim 0.5$  FeSe is supposed to be situated in the BCS-BEC crossover region [2], making studies on this compound particularly interesting. Despite several years of research, the exact mechanism of the SC pairs and their relation to the electronic correlations in FeSe remain to be understood [1]. A pseudogap behavior was observed in the temperature dependence of several thermodynamic and magnetic properties [3] and  $(T_1 T)^{-1}$  [4] at temperatures below  $1.5 T_C$  motivating the further investigation of the spin structure and density of states near  $T_C$ .

Therefore, we performed measurements of the Knight-shift which is sensitive to the aforementioned quantities on SC FeSe. In the poster we present the results of this study mainly including the behavior of the NMR spectra with varying temperature.

[1] Böhmer, A. E. *et al. J. Phys.: Condens. Matter.* **30**(2018).

[2] Kasahara, S. *et al. PNAS* **111**, 16309(2014).

[3] Kasahara, S. *et al. Nat. Commun.* **7**, 12843(2016).

[4] Shi, A. *et al. J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 013704 (2018).

## P15 核磁気共鳴による Pt ナノ粒子の研究

奥野 友則<sup>a</sup>, 真砂 全宏<sup>a</sup>, 北川 俊作<sup>a</sup>, 石田 憲二<sup>a</sup>,  
草田 康平<sup>b</sup>, 小林 浩和<sup>b</sup>, 北川 宏<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>京都大学 理学研究科 化学専攻

E-mail : okuno.tomonori.77s@st.kyoto-u.ac.jp



単純金属の物性はバンド理論で説明される．一方，粒子径の小さなナノ粒子では電子は離散準位を持つ．理論的には Kubo らにより指摘され [1]，その正当性は Kobayashi らの銅ナノ粒子の実験[2]などで確認された．これに対し， $d$  電子が物性を支配する強相関金属ナノ粒子ではどのような離散性の影響が見られるだろうか．粒子表面と内部の性質の違いにも興味が集まる．我々は表面と内部の電子状態を分離できる NMR を測定手段とし，試料は NMR 測定に適した Pt (核スピン  $I = 1/2$ ) のナノ粒子を選んだ．

我々は酸化防止のため表面をポリビニルピロリドン (PVP) で覆った Pt ナノ粒子について NMR スペクトル，ナイトシフト ( $K$ ) と核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  のサイズ，温度依存性を調べた．図にスペクトルの粒径依存性を示す． $K \sim 3.4$  % の内部の信号と  $K \sim 0$  % の表面の信号が分離して観測された．

交流会では  $1/T_1$  の結果や離散準位との関係も議論する．

[1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1962).

[2] S. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **32**, 1234 (1972).

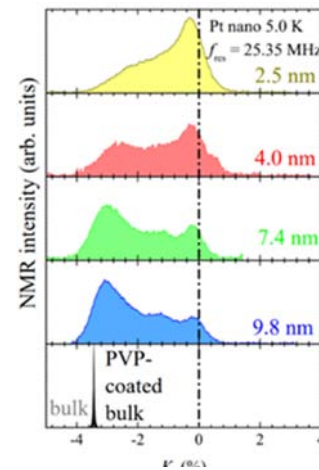


図: Pt-NMR スペクトル

## P16 逆ペロブスカイト酸化物超伝導体 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ のメスバウアー測定

鯉渕 駿<sup>a</sup>, 池田敦俊<sup>a</sup>, 北尾真司<sup>b</sup>, オーダ・モハメッド<sup>a</sup>,  
ハウスマンヤン・ニクラス<sup>a, c</sup>, 米澤進吾<sup>a</sup>, 瀬戸 誠<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>京都大学 複合原子力科学研究所 <sup>c</sup>フンボルト大学化学

E-mail : koibuchi.shun.84x@st.kyoto-u.ac.jp



逆ペロブスカイト酸化物  $A_3BO$  は，第一原理バンド計算によると， $B$  金属が特殊な陰イオン状態をとっており，バルクの電子状態に Dirac 分散を持つ Dirac 半金属であると指摘されている[1]．その逆ペロブスカイト酸化物の中で，我々は初めて超伝導を示す  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  を発見した[2]．母物質の欠損のない  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  は，上述のように Dirac 半金属であり，超伝導性は示さない． $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  に関しては， $\text{Sr}$  の欠損によるホールドープが超伝導の発現に重要である．Dirac 点の付近で  $p$  軌道と  $d$  軌道が混成しているので，電子が異なる軌道間で Cooper 対を形成すれば，トポロジカル超伝導体になりうると理論的に予想されている[2, 3]．

我々はこの超伝導物質  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$  に対して， $\text{Sn}$  のメスバウアー効果の測定を行った．特に， $\text{Sr}$  欠損のほとんどない試料と  $\text{Sr}$  を欠損させた試料での比較を行った．その結果，いずれの試料でも  $\text{Sn}$  が確かに異常な  $\text{Sn}^{4+}$  状態をとっていることを実験的に明らかにした．本発表ではメスバウアー効果の温度依存性やそれらの欠損量との関係について発表する．

[1] T. Kariyado and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 083704 (2011); **81**, 064701 (2012).

[2] M. Oudah *et al.*, Nat. Commun. **7**, 13617 (2016).

[3] T. Kawakami *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 041026 (2018).

## P17 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と偶パリティ超伝導体薄膜を用いた接合の微細加工と特性



三好 拓人<sup>a</sup>, 安井 勇気<sup>a</sup>, Angelo Di Bernardo<sup>b</sup>, 小森 祥央<sup>b</sup>,  
Rosalba Fittipaldi<sup>c</sup>, Antonio Vecchione<sup>c</sup>, Jinkwon Kim<sup>d</sup>, Eun-Kyo Ko<sup>d</sup>,  
Bongju Kim<sup>d</sup>, 石黒 亮輔<sup>c</sup>, 米澤 進吾<sup>a</sup>, Jason W. A. Robinson<sup>b</sup>,  
Tae-Won Noh<sup>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> Univ. of Cambridge, <sup>c</sup> CNR-SPIN, Univ. of Salerno, <sup>d</sup> IBS-CCES, Seoul National Univ.,

<sup>e</sup> 日本女子大学 理学部 数物科学科

E-mail : miyoshi.takuto.82x@st.kyoto-u.ac.jp

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は奇パリティ対称性を持つカイラル  $p$  波超伝導体の候補物質であり, その超伝導対称性は多くの関心を集めている. その検証方法の一つに超伝導物質同士を接合させて電気輸送特性を測定する手法がある. 例えば, カイラル  $p$  波超伝導体と偶パリティ超伝導体との接合では, その対称性の違いから臨界電流の温度依存性に異常が見られることが提案されているが[1], 一般に Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の劈開面と他物質の界面での導電性は低く, また Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 単結晶には Ru 単体や Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> などの析出物が含まれることがあるため, 超伝導接合を作製するのは容易ではない. これらの問題を解決し, 異常臨界電流の有無を観測するには, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  や BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> など, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> と同じペロブスカイト型の基本構造を持ち, エピタキシャル薄膜成長が可能な偶パリティ超伝導体を用いる必要がある.

本研究では Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 単結晶に, パルスレーザー蒸着法で YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  あるいは BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜をエピタキシャル成長させて微細加工を行った. これらの試料の低温下での特性を測定し, 接合特性を明らかにする研究を進めている.

[1] C. Honerkamp and M. Sigrist, Prog. Theor. Phys. **100**, 53 (1998).

## P18 Fiber Bragg Grating を用いた低温ひずみ測定

谷口 諒<sup>a</sup>, 米澤 進吾<sup>a</sup>, 諏訪 春輝<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 : taniguchi.ryo.83x@st.kyoto-u.ac.jp



Fiber Bragg Grating (FBG) は, 光ファイバー上に設けられた周期的な屈折率変調による回折格子であり, ブラッグ条件を満たす波長 (ブラッグ波長) の光のみを強く反射する. FBG を用いたひずみ測定では, FBG に接着した試料のひずみによる回折格子の間隔の変化をブラッグ波長の変化として検出する. FBG を用いたひずみ測定には, 間隔の異なる FBG を 1 本の光ファイバーに設けることで多点計測が可能であるという利点がある. この利点を用いて, 2 軸同時測定やバックグラウンドの同時測定が可能である.

我々は, FBG を用いて SrTiO<sub>3</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> および Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> のひずみを低温で測定した. また, 希釈冷凍機や PPMS でのひずみ測定を可能とするためのプローブの設計を行った. SrTiO<sub>3</sub> に関しては, 2 軸のひずみを同時に測定し, 各方向のひずみの温度依存性の違いから構造相転移を確認できた. 本発表では, 実験の詳細および得られたデータを紹介する.

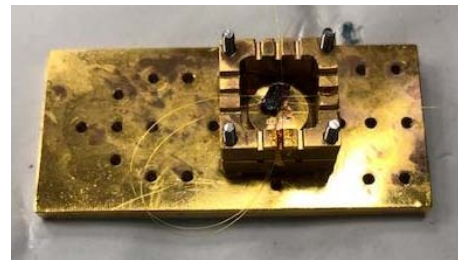


図 1 希釈冷凍機用ひずみ測定プローブ

## P19 新奇超伝導体 CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の NMR による研究

木船 茉悠<sup>a</sup>, 金城 克樹<sup>a</sup>, 真砂 全宏<sup>a</sup>, 谷口 貴紀<sup>a</sup>, 北川 俊作<sup>a</sup>,  
石田 憲二<sup>a</sup>, Seunaghyun Khim<sup>b</sup>, Christoph Geibel<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 物理学第一教室  
固体量子物性研究室

<sup>b</sup>MPI-Dresden

E-mail: kibune.mayu.32x@st.kyoto-u.ac.jp



CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は最近発見された超伝導転移温度  $T_c$  が約 350 mK の超伝導体である[1]. ゾンマーフェルト係数が  $1.29 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^2$  と大きな値を持ち,  $T_c$  での比熱の大きな飛びが見られることから CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は重い電子系超伝導体であると考えられる.

CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は CaBa<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 型の結晶構造(空間群 P4/nmm)を持っている. CaBa<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 型では Ce サイトが並びの違う Rh,As 層にはさまれた構造をしている. 一方, 同じ重い電子系超伝導体である CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, 空間群 I4/mmm) では Ce サイトは同じ並びの Rh,As 層にはさまれた構造をしており, 対照的である.

我々は, 超伝導及び常伝導相の電子状態について, <sup>75</sup>As 核の核磁気共鳴(NMR)・核四重極共鳴(NQR)を用いて微視的に調べている. As は  $I = 3/2$  のため核四重極相互作用によって磁場中で 3 本に分裂する. 実験で得られた NMR スペクトルは計算でよく再現でき, それぞれの As サイトの帰属に成功した.

[1] S. Kihm *et al.*, ICM 2018 Y9-01.

## P20 部分的に一軸性圧力をかけた Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 結晶の伝導特性

川口 真世, 安井 勇氣, 米澤 進吾, 前野 悦輝

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: kawaguchi.mayo.82x@st.kyoto-u.ac.jp



Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は 1994 年に前野らによって発見された非従来型の超伝導体(転移温度 1.5 K)であり[1], 現在様々な研究が行われている. 最近, この物質を[100]方向に張長したり圧縮したりすると, 転移温度が上がるのがわかった[2][3]. この転移温度が上がったものは, もとの Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> が 1.5K 相と呼ばれているのに対し, 3K 相と呼ばれている.

そこで我々は, ピエゾ素子を用いて Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> に対し部分的に一軸圧をかけることで, 1.5K 相と 3K 相の接合を実現することを目指し研究を行っている. 本発表では, このように部分的に圧力を印加した結晶の低温での伝導輸送特性について紹介する.

[1] Y. Maeno *et al.*, Nature, **372**, 6506 (1994).

[2] C. W. Hicks *et al.*, Science. **344**, 6181 (2014).

[3] A. Steppke, *et al.*, Science. **355**, eaaf9398 (2017).

## P21 CeCoIn<sub>5</sub>/CeIn<sub>3</sub> 超格子における反強磁性揺らぎの 2次元超伝導への影響

中村 聡史, 成塚 政裕, 笠原 裕一, 寺嶋 孝仁, 松田 祐司  
京大院理

E-mail : nakamura.satoshi.83c@st.kyoto-u.ac.jp



我々はこれまでに, CeCoIn<sub>5</sub> と常圧では反強磁性を示す CeRhIn<sub>5</sub> を交互に積層させた CeCoIn<sub>5</sub>/CeRhIn<sub>5</sub> ハイブリッド超格子を作製してきた. 常圧では超伝導層と反強磁性層が交互積層した状態が実現する. 一方, 加圧により CeRhIn<sub>5</sub> 層の反強磁性転移が消失した量子臨界点近傍では CeCoIn<sub>5</sub> 層における超強結合超伝導状態の実現を確認した. これは CeRhIn<sub>5</sub> 層の磁気揺らぎが CeCoIn<sub>5</sub> 層に注入された結果だと考えられる.

本研究では反強磁性層として CeRhIn<sub>5</sub> の代わりに CeIn<sub>3</sub> を用いた CeCoIn<sub>5</sub>/CeIn<sub>3</sub> 超格子を作製した. CeIn<sub>3</sub> の反強磁性転移温度 (10 K) は CeRhIn<sub>5</sub> (3.8 K) に比べて高く, 圧力で誘起される  $T_c$  (300 mK) は CeCoIn<sub>5</sub> (2.3 K) に比べて低い. さらに CeIn<sub>3</sub> の反強磁性が消失する臨界圧力は CeRhIn<sub>5</sub> と同程度 (~2.5 GPa) である. したがって, CeCoIn<sub>5</sub>/CeIn<sub>3</sub> 超格子では臨界圧力近傍ではより強い量子揺らぎが期待される. 我々はこの超格子の圧力中での上部臨界磁場測定を行い, 超伝導特性の変化を調べた. 当日はそれぞれの物質の層数依存性や圧力依存性を調べた結果も交えて議論する予定である.

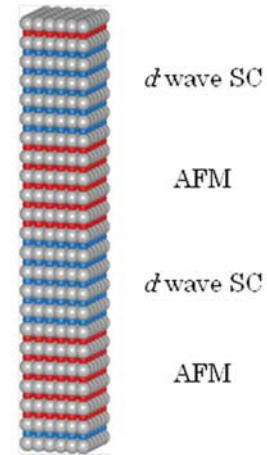


図 ハイブリッド超格子の模式図

## P22 STM による正方晶 Fe(Se, S)の測定

佐野 大樹<sup>a</sup>, 末松 知夏<sup>a</sup>, 成塚 政裕<sup>a</sup>, 土師 将裕<sup>a</sup>, 谷口 智哉<sup>a</sup>,  
笠原 成<sup>a</sup>, 笠原 祐一<sup>a</sup>, 芝内 孝禎<sup>b</sup>, 花栗 哲朗<sup>c</sup>, 松田祐司<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京大院理, <sup>b</sup>東大新領域, <sup>c</sup>理研 CEMS

E-mail : sano.daiki.47n@st.kyoto-u.ac.jp



通常の超伝導物質では, フェルミエネルギーが電子対形成のための引力相互作用よりも極めて大きいことが知られている (BCS 状態). 一方, 引力相互作用が大きな極限では, 強く束縛された分子状の対がボース凝縮する (BEC 状態). 引力相互作用がフェルミエネルギーと同程度となる中間状態は BCS-BEC クロスオーバー領域と呼ばれ, この領域では電子間距離とコヒーレンス長は同程度となり, 対同士が強く相互作用した興味深い超伝導状態が出現する. しかし, この領域の実験的研究はこれまで冷却原子系に限られていた.

そのようななか, 近年, 鉄系超伝導体 FeSe が BCS-BEC クロスオーバー領域にある超伝導体であることが明らかとなってきた. 実際, 超伝導転移温度  $T_c$  より高温において巨大超伝導ゆらぎが観測され, クロスオーバー領域において期待される  $T_c$  以上での前駆的対形成の存在を示唆する結果も報告されている. 一方, Se を S に置換した S 濃度 17% 以上の正方晶相の Fe(Se, S) はより BEC 極限に近づくことが報告されているが, 前駆的対形成による擬ギャップ形成の証拠は得られていない.

高いエネルギー分解能をもつ STM/STS は, 擬ギャップ形成を調べる上で強力な手法である. そこで我々は正方晶 Fe(Se, S) において STM/STS 測定を行い, 擬ギャップ形成を調べたので, その結果を報告する.

## P23 $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ の隠れた秩序状態における四回回転対称性の破れ

栗原 遼<sup>a</sup>, 村山 陽奈子<sup>a</sup>, 佐藤 雄貴<sup>a</sup>, 笠原 茂<sup>a</sup>, 笠原 裕一<sup>a</sup>,  
G Cao<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>Univ. of Colorado at Boulder

E-mail : kurihara.ryo.37m@st.kyoto-u.ac.jp



5d 系遷移金属酸化物である  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  は、銅酸化物高温超伝導体の母物質と非常によく似た結晶構造・電子構造を持つことから注目をされている。近年、 $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  の常磁性相において、隠れた秩序状態の存在が議論されており、光学測定からは結晶のもつ四回回転対称性の破れた電子状態が、中性子散乱実験からは時間反転対称性の破れが報告されている。この隠れた秩序は、銅酸化物超伝導体の擬ギャップ状態とよく似た特徴を持ち、関連に興味を持たれている[1, 2]。

そこで我々は、正方晶の  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  について面内磁気トルク測定を行った。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、隠れた秩序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。その結果、ネール温度  $T_N$  以上の常磁性相において、特異な二回対称性が発達することを検出した。これは面内の回転対称性が自発的に破れた状態への相転移が起きていることを示している。

### References

[1] L. Zhao, et al., Nat. Phys. 12, 32-36 (2017).

[2] J. Jeong, et al., Nat. Commun. 8, 15119 (2017).

## P24 極低温におけるダイヤモンドの紫外吸収スペクトル

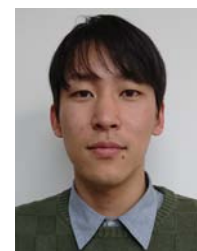
久保 佳希<sup>a</sup>, Temgoua Solange<sup>b</sup>, Issaoui Riadh<sup>c</sup>, Barjon Julien<sup>b</sup>, 中 暢子<sup>a</sup>

<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>ベルサイユ大学 GEMaC, CNRS

<sup>c</sup>パリ第13大学 LSPM, CNRS

E-mail : kubo.yoshiki.87c@st.kyoto-u.ac.jp



ダイヤモンドはワイドギャップ半導体に分類され、高い熱伝導率や両極性の高移動度など優れた物理特性を多く有することから次世代電子デバイスへの応用が期待されている。中でも、不純物としてホウ素を添加したものは、唯一 p 型の伝導性を示すダイヤモンドとして重要である。このホウ素ドーパダイヤモンドにおいて、光励起された電子正孔対はクーロン力により束縛した励起子と呼ばれる準粒子を形成し、励起子はさらに中性ホウ素アクセプタに束縛されて束縛励起子を形成する。束縛励起子はダイヤモンドの光学特性において非常に重要であり、これまで様々な発光測定が行われてきた。一方、光吸収スペクトルは深紫外域の実験が困難なこと、高い試料品質が求められること、極低温を必要とすることからこれまで測定されなかった。そのため、束縛励起子の物理的な理解は不十分であった。

本研究では、プラズマ化学気相成長法により作成された高品質のホウ素ドーパダイヤモンド試料において深紫外領域における精密な分光測定を行った。超流動ヘリウムを用いることで極低温(2 K)を実現し、ボロンドープダイヤモンドによる光吸収の測定に初めて成功した。本発表では、吸収スペクトルの詳細な解析に基づき束縛励起子の再結合過程やエネルギー構造について議論する。

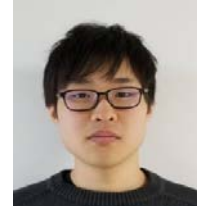
## P25 van der Waals 強磁性体 CrBr<sub>3</sub> 薄膜における強磁性秩序

大庭 健嗣<sup>a</sup>, 草場 哲<sup>a</sup>, 有川 敬<sup>a</sup>, 田中 耕一郎<sup>a,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>京都大学 物質 - 細胞システム統合拠点

E-mail : ooba.kenji.56r@st.kyoto-u.ac.jp



近年、単層グラフェンの剥離法による作製成功に端を発し、原子層が van der Waals 力により積層した構造を持つ van der Waals 物質が注目を浴びている。中でも磁性や超伝導を示す物質は、低次元系での秩序状態の性質を議論する上で重要となる。最近では、van der Waals 強磁性体 CrI<sub>3</sub> や Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> の原子層単層から数層の薄膜での強磁性秩序の観測が報告され、それぞれバルク状態の秩序状態とは大きく異なることが判明した[1][2]。本研究では、バルク状態とは大きく異なる磁気秩序が期待される CrBr<sub>3</sub> 薄膜の磁性を、磁気光学測定によって調べた。

図 1 に、300nmSiO<sub>2</sub>/Si 基板上に転写した CrBr<sub>3</sub> 薄膜 (膜厚 ~ 50 nm) におけるカー回転角の磁場依存性を示す。これは磁気トルクにより計測されたバルク CrBr<sub>3</sub> の磁化 - 磁場曲線[3]とまったく異なる振る舞いを示しており、薄膜における磁気秩序がバルク状態と大きく異なっていることを示唆している。講演では CrBr<sub>3</sub> 薄膜における磁気秩序をバルク状態と比較しながら、温度依存性と合わせて議論する。

[1] C. Gong *et al.*, Nature **546**, 265-269 (2017)

[2] B. Huang *et al.*, Nature **546**, 270-273 (2017)

[3] I. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **15**, 1664-1668 (1960)

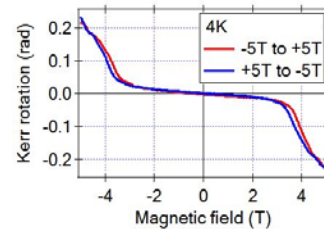


図 1. CrBr<sub>3</sub> 薄膜 (膜厚 ~ 50 nm) におけるカー回転角の磁場依存性。測定温度は 4K。赤線が磁場を -5T から +5T、青線が +5T から -5T へ掃引したものを示す。

## P26 籠状構造を有する 3-4-13 系化合物の磁場中電気抵抗

森山 広大<sup>a</sup>, 村川 謙一<sup>a</sup>, 道岡 千城<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, Swee K. Goh<sup>b</sup>,

吉村 一良<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

<sup>b</sup>香港中文大

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



$A_3T_4Sn_{13}$  ( $A = \text{Sr, Ca, La}$ ,  $T = \text{Co, Rh, Ir}$ ) は bcc の格子点に位置する Sn 原子が 12 個の Sn 原子によって取り囲まれた籠状構造を有する超伝導体である (図1)。超伝導転移のほか、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$  などは構造相転移を示し<sup>[1]</sup>,  $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$  においては低温での電気抵抗率の非フェルミ液体的な挙動が確認されており<sup>[2]</sup>, これらと超伝導との関わりが注目を集めている。

本研究では、Sn 自己フラックス法により  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$  の単結晶試料を合成し、非フェルミ液体的挙動の起源の解明を主な目的として磁場中で電気抵抗測定を行った。

発表では、電気抵抗測定の結果を元に、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$  の磁気抵抗の磁場依存性とその起源などについて議論する予定である。

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

[2] J. Yang, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 113705(2010)

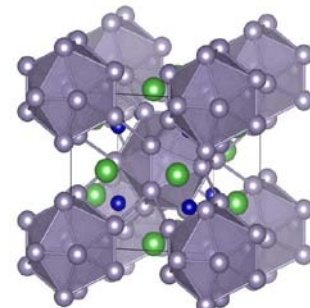


図 1  $A_3T_4Sn_{13}$  の結晶構造



## P27 秩序型または無秩序型の構造を持つ $S=1$ フラストレート磁性体 $A_2B V_3F_{12}$ の物性

今西 茂<sup>a</sup>, 後藤 真人<sup>b</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, 道岡 千城<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

<sup>b</sup> 京都大学 化学研究所

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



カゴメ格子は三角形を頂点共有させることで得られる格子であり、その格子点上に位置するスピン間に反強磁性的な相互作用がはたらく場合、非常に強いフラストレーションを有する。我々はそのような格子を持つ物質群として、 $A_2BV_3F_{12}$  に着目して研究を行っている。 $A_2BV_3F_{12}$  は、変型パイロクロア  $AM_2F_6$  の  $M$  サイトを  $B^+V^{3+}=1:3$  で秩序化させた構造を持つ。ここで、 $A^+, B^+$  がアルカリ金属イオンであり、磁性イオンである  $V^{3+}$  ( $S=1$ ) がカゴメ格子を形成している[1]。

これまでに我々は、この物質群に関して 3 つの新物質合成に成功しており、その物性を報告してきた[1]。いずれの化合物も高温から大きな磁気異方性を示し、強磁場磁化過程においては飽和磁化の 1/3 及び 2/3 程度でプラトー的領域が現れる。

我々はこれらの物質群における新物質の合成を試みたところ、 $Cs_2LiV_3F_{12}$  と  $Rb_2LiV_3F_{12}$  について、 $B^+$  と  $V^{3+}$  が無秩序化した構造を持つ物質が得られた。これらは無秩序化によりカゴメ格子を持たないが、局所的な電荷バランスからパイロクロア格子の各四面体内で  $B^+V^{3+}=1:3$  を維持していると考えられる。当日はこれらの物性測定の結果を示し、カゴメ格子を持つ秩序型と比較・議論を行う予定である。

[1] M. Goto *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 134436 (2017).

## P28 イッテルビウム化合物 $Yb_4TGe_8$ ( $T: Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) の低次元物性

山中 俊介<sup>a</sup>, 引地 将仁<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>b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

<sup>b</sup> 東京大学 物性研究所

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



イッテルビウム積層化合物  $Yb_4TGe_8$  ( $T: Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) は空間群  $Cmcm$  に属し、 $Yb$  が  $Ge$  のジグザグ鎖と、遷移金属  $T$  を含む  $Ge$  の正方ネットによって挟まれた構造をもつ。先行研究[1]によりこの特異な構造に由来する異常熱膨張が報告されているが、その詳細な物性については明らかになっていない。そこで我々は In フラックス法によって 5 種類の単結晶試料を育成し、各種物性測定を行った。

物性の一例として、 $Yb_4FeGe_8$  の磁化率と逆磁化率の温度依存性を図 1 に示す。高温領域における Curie-Weiss 則に従う挙動、低温領域における近藤効果による磁化率の抑制、低次元構造に由来すると考えられる強い磁気異方性などが観測されている。

当日は電気抵抗測定、比熱測定、強磁場下での磁化測定の結果も加えて、5 物質の系統的な低次元物性について議論する。

[1] Sebastian C, Peter *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **133**, (2011).

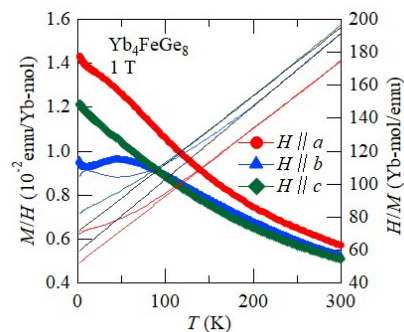


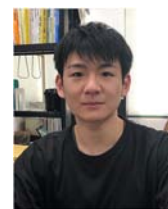
図 1. 磁化率と逆磁化率の温度依存性.

## P29 M型Baフェライト単結晶のBaサイト置換による磁気特性の変化

奥津 陽太<sup>a</sup>, 増田 順一<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>, 道岡 千城<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

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



六方晶のM型フェライト  $A^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{12}\text{O}_{19}$  ( $A=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) は  $c$  軸を磁化容易軸とする強い一軸磁気異方性を持ち、永久磁石材料として幅広く研究されている。これらは保磁力が大きいこと・比重が小さいこと・電気抵抗が大きいこと・化学的に安定であること・高価な金属を含まないことなどの長が認められ、世界中で量産されている。

我々はこれまで、Srフェライトを中心に研究を行ってきた。その中で、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  の元素置換により残留軌道モーメントを持った  $\text{Fe}^{2+}$  が生じ、これが磁気異方性を向上させる可能性を見出した。そこで、SrフェライトとBaフェライトそれぞれの中での  $\text{Fe}^{2+}$  の働き方の違いとその原因を究明するため、Baフェライトの研究を開始した。本研究では、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  のBaサイトをLaまたはCeで置換した系列についてその磁気特性を評価するため、TSFZ法による単結晶の育成、キュリー温度及び磁気特性の測定を行い、元素置換による影響を考察した。

当日は元素置換Baフェライトの測定結果を元素置換Srフェライトの測定結果と比較することにより、磁気特性に対する  $\text{Fe}^{2+}$  の働きとイオン半径がそれに与える影響について考察する予定である。

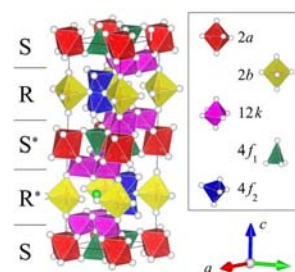


図1  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  の結晶構造及び  $\text{Fe}^{3+}$  の配位環境

## P30 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ の単結晶育成と物性

奈良 建佑<sup>a</sup>, 森山 広大<sup>a</sup>, 村川 譲一<sup>a</sup>, 道岡 千城<sup>a</sup>, 植田 浩明<sup>a</sup>,

太田 寛人<sup>a</sup>, 香取 浩子<sup>a</sup>, 吉村 一良<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>東京農工大学 物理システム工学科 香取研究室

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



$\text{A}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  ( $A=\text{Ca}, \text{Mg}$ , 希土類) は  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$  型の六方晶系(空間群  $P\bar{6}$ )に属し、 $ab$  面内において Co 原子が三角状に並んだ構造を持つ。多結晶試料については詳細に構造解析がなされているが、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  および  $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  についてこれまで単結晶の合成や物性に関する報告はない。リンの代わりにヒ素を用いた  $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{As}_7$  は、同構造を持ち、転移温度が 38 K の強磁性であることが報告されている。

今回我々は、Snを用いたフラックス法により、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  と  $\text{Mg}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  の単結晶試料を合成した。磁気特性およびその起源を調べることを目的として、磁化の温度依存性と磁化過程を測定したところ、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  が約 60 K で強磁性に転移することを確認した(図1)。

発表では、磁化測定などの結果をもとに、本系における遍歴電子由来の磁性について議論する予定である。

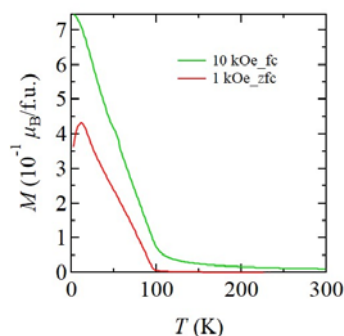


図1  $\text{Ca}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  の磁化の温度依存性

### P31 ヨウ素結合ドナー, アクセプターを用いた電荷移動錯体の開発

中野 義明<sup>a,b</sup>, 石田 耕大<sup>a</sup>, 高橋 佑輔<sup>a</sup>, 石川 学<sup>b</sup>, 大塚 晃弘<sup>a,b</sup>,  
矢持 秀起<sup>a,b</sup>, 売市 幹大<sup>c</sup>, 春木 理恵<sup>d</sup>, 熊井 玲児<sup>d</sup>, 足立 伸一<sup>d</sup>,  
前里 光彦<sup>a</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>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, <sup>d</sup>高エネルギー加速器研究機構

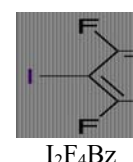
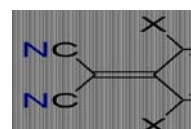
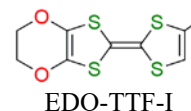
E-mail : nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp



ヨウ素結合は, ヨウ素上の電荷分布の強い異方性のために指向性が強く, 結晶中の分子配列制御において重要な超分子相互作用として注目されている. 本研究では, このような相互作用を利用した配列制御や物性発現を目指して, ヨウ素結合ドナーEDO-TTF-I, ヨウ素結合アクセプター部位であるシアノ基を有する TCNQ 類の電荷移動錯体の構造と物性を検討した.

(EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> は, 室温付近で半導体的挙動を示すが, 冷却すると, 190 K で相転移して金属的挙動を示した後, 絶縁体へのクロスオーバーしていく. この相転移挙動と構造との関係を調べたところ, EDO-TTF-I 分子の 2 量体が 4 量体へと変化し, その際, EDO-TTF-I 分子と ClO<sub>4</sub> との間のヨウ素結合が 4 量体の電荷分布を安定化していることが分かった.

(MDABCO)<sub>2</sub>(TCNQ)<sub>3</sub>, (MDABCO)(F<sub>4</sub>TCNQ)はともに半導体的導電性を示し, MDABCO 同士の水素結合から成る 1 次元鎖と TCNQ, F<sub>4</sub>TCNQ の積層カラムの間に水素結合が形成されていた. また, (MDABCO)<sub>2</sub>(TCNQ)<sub>3</sub> と I<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Bz を混合磨砕し, 赤外スペクトルを測定したところ, C=N 伸縮モードが高波数側へシフトしたことから, ヨウ素結合の形成が示唆された.



### P32 全 TTF 型ラジカル塩の分子および電荷配列構造の解析

石川 学<sup>a</sup>, 中野 義明<sup>a,b</sup>, 大塚 晃弘<sup>a,b</sup>, 矢持 誘起<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>京都大学 環境安全保健機構 附属物性科学センター

<sup>b</sup>京都大学 理学研究科 化学専攻 分子性材料分科

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



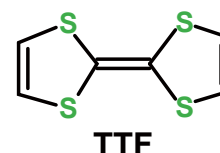
平面形π共役分子であるテトラチアフルバレン(TTF)は, 電子を放出して安定な陽イオンラジカルになるドナー分子であり, その誘導体は分子性機能固体の成分としてしばしば用いられる. TTF 骨格の 4 つのビニル位には, 化学修飾によって様々な置換基を導入することが可能であるため, 陰イオン性の置換基を持つ TTF 誘導体を用いることで, アクセプター分子を用いた電荷移動錯体や, 閉殻陰イオンを用いた従来のラジカル塩のみならず, TTF 誘導体のみによる全 TTF 型ラジカル塩を得ることが可能である. カルボキシル基とカルボキシラート基を 2 つずつ持つ TTF 誘導体, [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]ジアニオン(以下 TTF ジアニオン)は, TTF, およびそのテトラメチル誘導体(TMTTF)やオクタメチレン誘導体(OMTTF)との全 TTF 型ラジカル塩を形成すると報告されている. [1-3] 上記の塩では, 化学的に誘起された電荷秩序状態が発達しており, 本研究では, これらのラジカル塩における分子配列および電荷配列について比較することで電荷不均化の機構について考察した. 当日は, 各結晶中の分子および電荷配列構造, さらに観測された構造的な共通点について紹介する.

references

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

[2] 上中 敬太 修士論文 京都大学 2016

[3] 村上 賢太郎 修士論文 京都大学 2018



### P33 ハロゲン結合供与性有機半導体 X<sub>2</sub>BTBT の合成と物性

福島 太陽<sup>a</sup>, 中野 義明<sup>a,b</sup>, 石川 学<sup>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

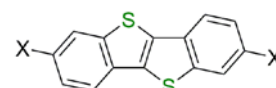
<sup>b</sup> 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

E-mail : h2s@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp



「持続可能な社会」に向けての取り組みの重要性が叫ばれる今、孤立電子機器の電源として、軽く、無害で、作りやすく、フレキシブルな有機電子材料は最適である。一方、熱電材料はフォノンにとってはガラスのように乱れていながら、電子にとっては結晶のように規則正しい高導電性物質であればよいという指針(Phonon Glass Electron Crystal [1])に基づいて開発が行われてきた。本研究では、熱電材料として理想的な構造を構築するためにハロゲン結合に着目し、有機半導体

BTBT にハロゲンを導入した Br<sub>2</sub>BTBT, I<sub>2</sub>BTBT について検討した。これらの分子では、ハロゲン上の電荷分布が異方的になっており、C-X (X = Br, I) 結合方向に  $\sigma$  ホールと呼ばれる正電荷の領域が存在し、この部分とルイス塩基の間で指向性の強いハロゲン結合が形成されると考えられる(図 1)。2-クロロベンズアルデヒドとジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとの反応で BTBT [2]を合成し、鉄触媒存在下、臭素で臭素化して Br<sub>2</sub>BTBT [3]を合成した。さらに Br<sub>2</sub>BTBT をヨウ化銅(I), およびヨウ化ナトリウムでヨウ素化して I<sub>2</sub>BTBT を得た。当日は、それらの合成、および物性の詳細を報告する。



BTBT: X = H  
Br<sub>2</sub>BTBT: X = Br  
I<sub>2</sub>BTBT: X = I

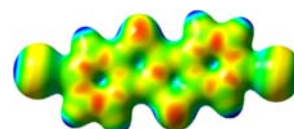


図 1 I<sub>2</sub>BTBT の静電ポテンシャル。青が正電荷、赤が負電荷の領域。

[1] G. A. Slack, In *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe Ed., CRC Press, 1995.

[2] 東工大, DIC(株), 特開 2015-30727, 2015-2-16.

[3] V. S. Vyas *et al.*, *CrystEngComm*, 2014, 16, 7389.

### P34 アニオン部位を持つ TTF 誘導体[EDO-TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H]を用いた新規電荷秩序物質の作製

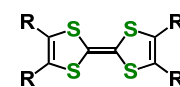
平原 蒼士<sup>a</sup>, 石川 学<sup>b</sup>, 大塚 晃弘<sup>a,b</sup>, 矢持 秀起<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 理学研究科 化学専攻

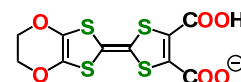
<sup>b</sup> 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

E-mail : hirahara.takashi@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp

分子性結晶は、化学構造自由度を始めとする多様な内部自由度を持つ分子が凝集した系であり、分子内および分子間自由度の競合と協奏による多彩な物性発現が期待されている。中でも、ドナー分子であるテトラチアフルバレン(TTF)とその誘導体を用いた電荷秩序物質には、温度変化のみならず光照射によって顕著な相転移を引き起こすものが知られており、学術的、応用的な関心が寄せられている[1]。我々は、分子形状や酸化還元電位が十分に異なる複数種の TTF 誘導体に周期的



TMTTF: R=CH<sub>3</sub>  
OMTTF: RR=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>



[EDOTTF(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H] (A)

な積層を形成させることによる電荷秩序物質の構築を試みてきた。この手法により、既に分子全体としてジアニオンとなる TTF 誘導体を用いて相転移を起こす電荷秩序物質を得ている[2]。本研究では、新たにモノアニオンである標題化合物(A)を合成し、従来型 TTF 誘導体(D = TMTTF, OMTTF)との周期的混晶として 1:1 組成のものを 2 種得ることに成功した。D = TMTTF ではジアニオン系では見られなかった[D, D, A, A]型積層が、D = OMTTF では[D, A, D, A]型の積層様式が観測された。当日はこれら錯体の合成と結晶構造について報告する。

[1] K. Onda, H. Yamochi, S. Koshihara, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 3494-3503 (2014) など

[2] 平原ら 第 12 回分子科学討論会, 3D13 (2018).

### P35 ハロゲン結合性陽イオンラジカル塩(EDO-TTF-Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>の合成と構造

村上 才門<sup>a</sup>, 中野 義明<sup>a,b</sup>, 石川 学<sup>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 : saimon.m@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp



有機導電体は多様な物性を発現する強相関電子系の舞台として研究されている。一方、所望の物性を発現するためには、結晶中の分子配列を制御することが大きな課題である。本研究では、ハロゲン結合を構造制御や特異な物性発現に利用するため、含臭素ドナー分子 EDO-TTF-Br<sub>2</sub> を用いて陽イオンラジカル塩を作製し、その構造を調べた。

EDO-TTF-Br<sub>2</sub> と(Bu<sub>4</sub>N)ReO<sub>4</sub> を含む溶液中で電解結晶成長を行ったところ(EDO-TTF-Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> の単結晶を得た。EDO-TTF-Br<sub>2</sub> 分子は結晶学的に 2 種類(A(赤)とB(青))になっており、それらが交互に積層していた(図 1)。分子 A, B の中央の C=C の結合長は、1.353(7), 1.371(6) Å であり、分子 B の方が A よりもよりイオン化していると考えられる。また、分子 A, B と ReO<sub>4</sub> の短距離接触(図 2)に着目すると、相互作用している角度から分子 B の方がより強く ReO<sub>4</sub> と相互作用しており、分子 B の正電荷を安定化していることが示唆された。

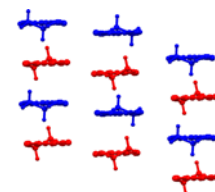
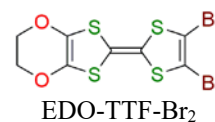


図 1 分子配列

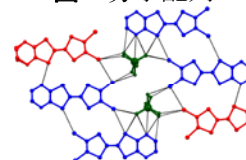


図 2 短距離接触

### P36 ヨウ素結合供与部位を導入した EDO-TTF-I<sub>2</sub> の陽イオンラジカル塩の電解合成と構造

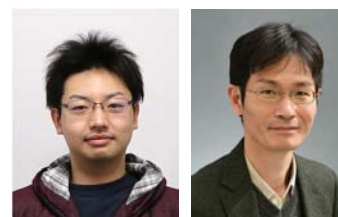
小野田 祥太郎<sup>a</sup>, 中野 義明<sup>a,b</sup>, 石川 学<sup>b</sup>, 石田 耕大<sup>a</sup>,

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 : onoda.shotaro.58c@st.kyoto-u.ac.jp



ヨウ素は C-I 結合の結合軸方向にヨウ素結合と呼ばれる指向性の強い非共有結合性相互作用を示すことから、結晶構造の制御に利用されている。これまでに我々は、ヨウ素を 1 つ導入したドナー分子 EDO-TTF-I の陽イオンラジカル塩の構造と物性について報告してきた[1]。本研究では、ヨウ素を 2 つ導入した EDO-TTF-I<sub>2</sub> と ReO<sub>4</sub> 陰イオンからなる陽イオンラジカル塩を作製し、構造を調べた。

EDO-TTF-I<sub>2</sub> と(Bu<sub>4</sub>N)ReO<sub>4</sub> を含む溶液中で電解結晶成長を行ったところ複数種の黒色結晶が得られた。X 線構造解析の結果、得られた結晶の 1 つは、(EDO-TTF-I<sub>2</sub>)ReO<sub>4</sub> の組成をとっていることが分かった(図 1)。結晶中で EDO-TTF-I<sub>2</sub> 分子は Head-to-Tail 型で積層した 2 量体を形成し、2 量体間は ReO<sub>4</sub> 陰イオンの存在により、分子長軸方向に大きくずれていた。また、EDO-TTF-I<sub>2</sub> 分子の積層方向だけでなく、短軸方向に隣り合った分子間にも短距離接触が見られた。

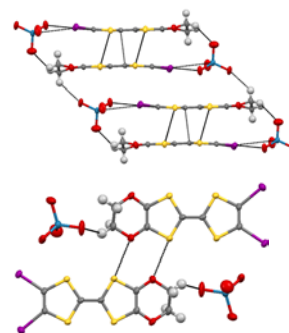
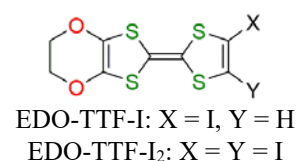


図 1 (EDO-TTF-I<sub>2</sub>)ReO<sub>4</sub> における短距離接触

[1] Y. Nakano *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2, 752

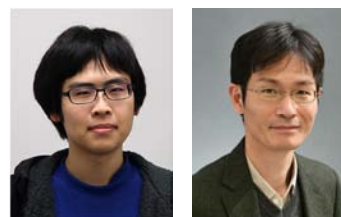
## P37 ヨウ素結合供与, 受容部位の両方を有するオリゴチオフェンの合成と構造

橋本 墨人<sup>a</sup>, 中野 義明<sup>a,b</sup>, 石川 学<sup>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

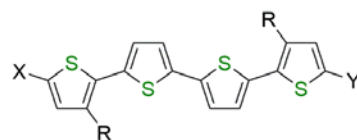
<sup>b</sup> 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

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



熱電材料の開発は, 持続可能な社会を実現する上で重要な課題であるが, 実用レベルの熱電材料の多くは希少・毒性元素が含まれた無機材料である. 一方, 資源的に豊富な高性能有機熱電材料を開発するためには, 分子配列を精密に制御する必要がある. そこで我々は指向性の強い超分子相互作用であるヨウ素結合に着目してきた. 本研究では, 有機熱電材料の構成分子としてヨウ素結合供与・受容部位の両方を有するオリゴチオフェンを設計・合成し, その構造を調べた.

DFT 法により計算した PM-IDEt4T<sup>+</sup> の静電ポテンシャルを図 1 に示す. ヨウ素上の電荷分布については, C-I 結合軸方向に  $\sigma$  ホールと呼ばれる正電荷, それと垂直な方向に負電荷の領域が分布している. また, ピリミジンの窒素上は負電荷の領域となっており, ヨウ素結合受容部位となることが期待される. PM-DHex4T は, DHex4T をヨウ素化して I<sub>2</sub>DHex4T [1]を得た後, I<sub>2</sub>DHex4T と 5-エチニルピリミジンとを菌頭カップリングで反応させることにより合成した. また X 線構造解析により, R 値 37.93%ながら I...N の短距離接触が確認できた.



DHex4T: X = Y = H, R = Hexyl

I<sub>2</sub>DHex4T: X = Y = I, R = Hexyl

PM-IDHex4T: X = PM, Y = I, R = Hexyl

PM-IDEt4T: X = PM, Y = I, R = Ethyl

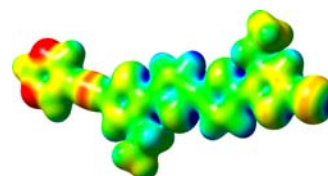
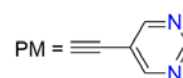


図 1 PM-IDEt4T<sup>+</sup> の静電ポテンシャル. 青が正, 赤が負電荷の領域.

[1] P. F. Xia *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, 47, 137.

## P38 三角格子スピン液体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の一軸性歪み効果

留野慎也<sup>a</sup>, 前里光彦<sup>a</sup>, 吉田幸大<sup>a,b</sup>, 平松孝章<sup>b</sup>, 斎藤軍治<sup>a,b</sup>, 北川 宏<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>a</sup>, 名城大学農学部<sup>b</sup>

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



$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (M = Cu, Ag) は伝導面内の ET ダイマー上にスピンの局在する三角格子 Mott 絶縁体であり, 常圧ではスピン液体的振る舞いを示す[1,2]. また,  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> は 4 kbar 程度の静水圧下で Mott 転移する一方,  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> は転移に 10 kbar の静水圧を必要とし, 圧力誘起超伝導転移温度  $T_{sc}$  は加圧とともに単調減少することがわかっている. 我々は  $T_{sc}$  と三角格子の異方性の関係を調べるために,  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の一軸歪下での伝導度測定を行った. 詳細は当日紹介する.

[1] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).

[2] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 107203 (2016).

### P39 ロジウム炭化物の電極触媒活性評価

脇坂 拓生<sup>a</sup>, 草田 康平<sup>a</sup>, Dongshuang Wu<sup>a</sup>, Xie Wei<sup>b</sup>, 古山 通久<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 稲盛フロンティア研究センター 次世代エネルギー研究部門

<sup>c</sup> 物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点

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、得られたロジウム炭化物を電極触媒に用い、水素発生反応に対する活性評価を行った。

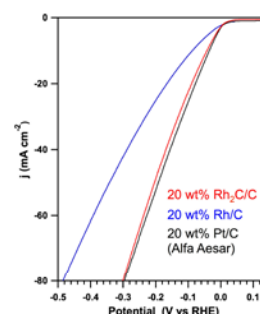


図 HER polarization

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

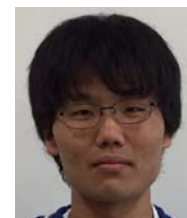
[2] 脇坂拓生 他, 第14回LTM講演会・研究交流会 (2016)

### P40 電子アクセプター性の配位子を用いた新規白金四角形錯体の合成

青木 健太郎, 大坪 主弥, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性科学研究室

E-mail : kentaro\_aoki@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp



環状金属錯体はこれまでに多く合成されてきており、その選択的な分子吸着特性や反応場などの機能についても研究されている<sup>[1]</sup>。しかし、環状金属錯体に対して置換基修飾を施すことで機能開拓を行った例はほとんどない。今回我々は、電子アクセプター性を有する dpndi (*N,N'*-di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalene diimide) を配位子に用いて環状四角形錯体の合成を行った。dpndi と Pt 錯体 Pt(en)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (en = ethylenediamine) を溶液中で三週間加熱攪拌して環状四角形錯体 [Pt(en)(dpndi)]<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> を合成し、対アニオン交換を行って [Pt(en)(dpndi)]<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·20H<sub>2</sub>O (錯体 **1**) の単結晶を得た。単結晶 X 線回折からは、錯体 **1** が Pt-Pt 距離 19.445(3) Å の明瞭な四角形構造を有することが確認された (Figure)。サイクリックボルタンメトリーからは、フリーの配位子である dpndi と比較して第一波、第二波ともに低電位側にシフトしており、錯体 **1** がより容易に還元されることが明らかとなった。詳細は当日報告する。

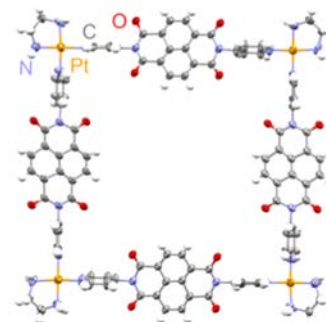


Fig. 錯体 **1** の 100 K における結晶構造。対アニオンおよび結晶水は省略。

#### Reference

[1] a) P. J. Stang *et al.*, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7001.

b) A. Kumar *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 922.

## P41 新規白金三価複核錯体の合成と物性

森山 隼人, 大坪 主弥, 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 : moriyama.hayato.54m@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp



一次元ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX-chain 錯体)は、複核化した金属とハロゲンが交互に並んだ一次元鎖状の骨格を持つ。配位子としてジチオ酢酸系を用いた MMX-chain 錯体は中性の一次元鎖状構造を持ち、ハロゲン架橋型の錯体として初の金属的伝導性を発現する系である<sup>[1]</sup>。配位子のアルキル鎖の炭素数を系統的に変化させた錯体は報告されてきたが、配位子に金属との配位サイトを持たせて次元性の拡張を実現した例はない。この観点から我々は、アルキル鎖に配位能を有するジチオ酢酸系配位子(4-Cyanodithiobenzoic acid: Hcdtb)を用いて新規 MMX-chain 錯体の合成を目指した。本研究では、水熱合成法を用いることで MMX-chain 錯体の前駆体である新規白金三価複核錯体  $\text{Pt}_2(\text{cdtb})_4\text{I}_2$  を得た。単結晶 X 線回折測定の結果、明瞭な白金の二核構造が確認された(図 1)。詳しい合成法と物性については当日報告する。

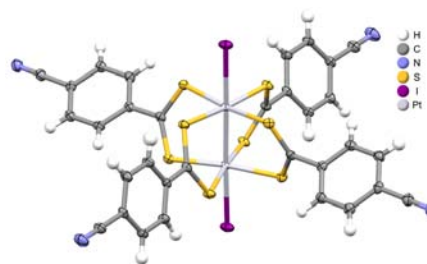


図 1 新規白金三価複核錯体  $\text{Pt}_2(\text{cdtb})_4\text{I}_2$  の構造

[1] M. Mitsumi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11179 (2001)

## P42 Si(111)表面上の In 単原子層金属の構造 : LEED と STM による研究

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



半導体表面上に単原子層の金属を吸着させた系は究極に薄い金属とみなせ、2次元電子系の物性を探索する上で興味深い。しかし、実際に2次元的な電子状態をもつ単原子層金属の例は非常に少ない。最近、我々はSi(111)表面にInを吸着させたときにできる $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -hex と呼ばれる相がそのような単原子層金属であることを明らかにした<sup>[1]</sup>。しかしその真の原子構造は未解明である。そこで、この相の原子構造を低速電子回折(LEED)および走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて調べた。

hex 相は $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$  周期を持つと考えられていた<sup>[2]</sup>。しかし、hex 相の LEED パターンのスポット位置は $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$  逆格子からずれており、その位置から求めた $[1\bar{1}0]$ 方向の周期は 8.9 Å であった。これは  $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$  の場合の 93%に相当する。STM 実験では、hex 相は $[11\bar{2}]$ 方向に沿った鎖状構造として観察された。この原子鎖にはジグザグ型と直線型の2種類が見られ、原子鎖間の平均間隔は LEED で得られた周期と一致した。これらの実験結果は、In 原子と下地の Si 原子との位置関係を考慮した束縛条件を用いた簡単なモデルで再現でき、hex 相が $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$  周期から1方向 ( $[1\bar{1}0]$ 方向)に 2.1%収縮した不整合構造をもつことがわかった。

[1] S. Terakawa, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 365002 (2018).

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



### P43 LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> の第二反強磁性相における NMR

藤原直樹<sup>a</sup>, 桑山昂典<sup>a</sup>, 中川悟志<sup>a</sup>, 飯村壮史<sup>b</sup>, 松石聡<sup>b</sup>, 細野秀雄<sup>b</sup>

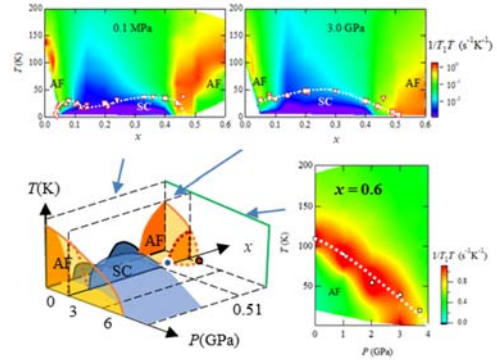
<sup>a</sup> 京都大学 人間・環境学研究科

<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、H ドープ量が増えると、反強磁性(AFM)相に続いて二つの超伝導ドームが現れ、さらに高ドープ領域で再び AFM 相 ( $x \geq 0.49$ ) が現れる[1-4]. 高压下では、二つのドームが一つになり、磁気揺らぎは常圧の場合とほとんど変化がないにもかかわらず、超伝導転移温度  $T_c$  は大幅に上昇する[3]. 一方、第二 AFM 相では加圧によりネール点  $T_N$  が減少する [4].

今回、我々は  $x=0.6$  の試料において最大 4.0 GPa の圧力下で核磁気共鳴測定を行った結果、反強磁性がほぼ消滅し、4.0 GPa が圧力誘起の量子臨界点であることが明らかになった.



- [1] N. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 097002 (2013).
- [2] R. Sakurai *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 064509 (2015).
- [3] N. Kawaguchi *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 161104(R) (2016).
- [4] N. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 140507 (R) (2017)

### P44 FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> ( $x = 0.12$ )における高压下 <sup>77</sup>Se - NMR 測定

桑山 昂典<sup>a</sup>, 松浦 康平<sup>b</sup>, 水上 雄太<sup>b</sup>, 笠原 成<sup>c</sup>, 松田 祐司<sup>c</sup>,

芝内 孝禎<sup>b</sup>, 上床 美也<sup>d</sup>, 藤原 直樹<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 人間・環境学研究科, <sup>b</sup> 東京大学 新領域創成科学研究科,

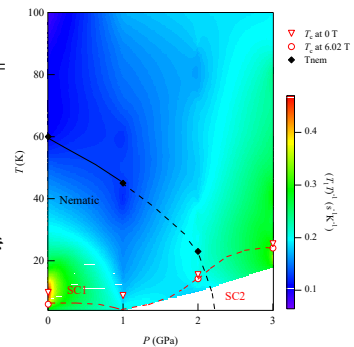
<sup>c</sup> 京都大学 理学研究科, <sup>d</sup> 東京大学 物性研究所

E-mail : kuwayama.takanori.55e@st.kyoto-u.ac.jp



FeSe は常圧で反強磁性を伴わないネマティック転移を生じ、圧力を加えると 2-6 GPa の範囲で反強磁性を示し、磁気秩序の消失とともに 6 GPa 付近で超伝導転移温度  $T_c \sim 37$  K の超伝導ピークを持つ。また、Se サイトを S で置換することによりネマティック転移温度は抑制され、ネマティック相と圧力誘起反強磁性相の間にピークを持つ超伝導ドームが現れる。[1] この超伝導領域において磁気ゆらぎと  $T_c$  との相関を探ることは、FeSe 系、ひいては Fe 系超伝導一般における超伝導発現機構を解明するために重要な役割を果たすと考えられる。

我々は、 $T_c$  と各種ゆらぎの相関を調べるため、FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> ( $x = 0.12$ ) において <sup>77</sup>Se-NMR を行い、核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  の温度・圧力依存性を調べた。その結果、磁気秩序を示さない常圧の方が反強磁性相近傍の 3.0 GPa よりも磁気揺らぎが小さいことがわかった。今回の発表では、この反強磁性揺らぎの異常な圧力変化が Fermi 面のトポロジー変化で説明できることを議論する。



- [1] K. Matsuura *et al.*, Nat. Commun. **8**, 1143 (2017).

図  $1/T_1T$  の圧力変化

## P45 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の低磁場ホール抵抗測定

渋谷見 雄貴, 田畑 吉計, 和氣 剛, 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 : [shibutami.yuki.87s@st.kyoto-u.ac.jp](mailto:shibutami.yuki.87s@st.kyoto-u.ac.jp)



シャンダイト型遷移金属化合物  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  (Co シャンダイト) は、磁性原子である Co がカゴメ格子を形成する強磁性体であり、キュリー温度は  $T_C \approx 172$  K である。近年の研究の結果、Co シャンダイトには転移温度近傍の低磁場領域において磁化の異常や交流磁化率における遅いスピンドYNAMIXSといった特徴が見られることから、未知の磁気相が存在していると考えられている[1]。磁化や交流磁化率の特徴がスカーミオン格子相に見られる特徴と類似していることなどから、Co シャンダイトにおいても低磁場領域にスカーミオンのようなトポロジカルな性質を持ったカイラルスピントクスチャが発現している可能性がある。

本研究では、ホール抵抗測定からカイラリティに由来するトポロジカルホール抵抗を見積もり、Co シャンダイトにおけるカイラル構造の有無について調べた。その結果、未知の磁気相内にあたる  $T_C$  のごく近傍で、磁化に比例する自明な異常ホール抵抗以外の正の寄与  $\Delta\rho_{xy}(>0)$  が観測された他、未知相の外の強磁性領域においては負の寄与  $\Delta\rho_{xy}(<0)$  が観測された。観測された付加項がカイラルなスピントクスチャの出現を示すものかどうか、現在検討中である。

[1] M. A. Kassem et al., Phys. Rev. B 96, 014429 (2017).

## P46 $\eta$ -カーバイド型酸化物 $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$ の磁性

堀川滉貴, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之  
京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail: [horikawa.koki.73e@st.kyoto-u.ac.jp](mailto:horikawa.koki.73e@st.kyoto-u.ac.jp)



$\eta$ -カーバイド型化合物は空間群  $Fd-3m$  に属しており、一般には  $\text{T}_3\text{M}_3\text{X}$  という組成式で表される。遷移金属 T はパイロクロア格子と四面体格子が組み合わさった星型四面体副格子を形成している。この格子は四面体を基調としているため、低温まで秩序状態が不安定化し、ゆらぎの大きな状態が残る幾何学的フラストレーションの効果が期待される。

これまでの  $\eta$ -カーバイド型化合物の研究は、主に Fe を磁性元素とした  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$  や  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$  を中心に行われていた。本研究ではより反強磁性的な相関を期待し、Cr を含む化合物に注目した。これまでの  $\text{T} = \text{Cr}$  の  $\eta$ -カーバイド型化合物の報告は  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$  のみで、詳細な物性報告はなされていない。そこで本研究では  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$  の物性探索を行った。現状では  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$  の純良試料合成の条件の検討を行っている。今後は  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$  の磁性などを解明し、新奇な物性の探索を行う。

## P47 La-Co 置換 SrM 型フェライトの Al, Cr, Mn 添加による磁気異方性に対する影響

西田 浩紀, 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 : nishida.hiroki.63x@st.kyoto-u.ac.jp



M 型フェライト ( $AFe_{12}O_{19}$ ,  $A=Ca, Sr, Ba, Pb$ ) は化学的に安定で、また安価であることから永久磁石として幅広い用途に用いられており非常に高い普及率を誇る。  $Fe^{3+}$  の一部を  $Co^{2+}$  に置換し電荷補償として  $Sr^{2+}$  に  $La^{3+}$  を置換することで、磁気異方性が向上することが知られている。5 種類の  $Fe^{3+}$  サイトのうち四面体サイトである  $4f_1$  サイトに置換した  $Co^{2+}$  のみが磁気異方性の向上に寄与することが近年の研究で明らかになった。我々は八面体サイト ( $12k, 2a, 4f_2$ ) への志向性がある三価の金属 ( $Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}$ ) を同時に置換することによって  $Co^{2+}$  のサイト選択を  $4f_1$  に集中させ、Co 置換による磁気異方性増加の効率を向上させることを試みた。セルフフラックス法を用いて様々な仕込み組成の単結晶  $Sr_{1-x}La_xFe_{12-y-z}Co_yA_z$  ( $A=Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}$ ) を作成した。これらの単結晶の組成分析及び磁気異方性の評価を今後行っていく予定である。

## P48 六方晶ラーベス相 $Zr(Fe, Sb)_2$ の磁性

三浦 瑞生<sup>a</sup>, 和氣 剛<sup>a</sup>, 田畑 吉計<sup>a</sup>, 中村 裕之<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>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 : miura.tamaki.56x@st.kyoto-u.ac.jp



現在の永久磁石の市場は、磁気特性に優れ高価な希土類磁石と、廉価なフェライト磁石の両極端に二分されており、これらの間を埋める磁石は新たな市場を開拓する可能性がある。安価な Zr を用い、比較的飽和磁化が大きいラーベス相化合物  $ZrFe_2$  はその候補の一つである。構造は等方的な立方晶 C15 型であり永久磁石には向かないが、高温相として一軸異方性のある六方晶 C36 型が存在しており、この相を室温で安定化できれば永久磁石への応用が期待できる。

本研究では 2 つの方法を用いて室温で六方晶を得ることを試みた。一方は  $ZrFe_{2+\delta}$  を高温から急冷する方法であり、もう一方は Sb を添加することで六方晶相を室温で安定化する方法である。これまでの結果、前者の方法は半分以上が六方晶相の試料が得られ、後者の方法では六方晶相が大部分を占める試料が得られた。後者の試料の磁化測定を行ったところ Sb が含まれていても室温で強磁性を示すことがわかった。

## P49 トポロジカル絶縁体の表面状態におけるスピン流—電流変換

安藤 裕一郎<sup>a</sup>, 白石 誠司<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学 工学研究科 電子工学専攻 電子物理工学講座

E-mail : ando@kuee.kyoto-u.ac.jp

トポロジカル絶縁体 (TI) の表面状態では伝導電子の運動量によりスピンの向きが一意に決まるスピン運動量ロックにより, 高効率なスピン流電流変換が期待されている. 本研究では銅を用いた横型スピバルブを用いて純スピン流を生成し, TI に注入することにより, スピン流電流変換効率を評価した.

Figure 1(a)に実際に作製したスピndeバイスの走査型電子顕微鏡像を示す.  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (Py) から Cu チャネルに電流を印加することにより, Cu 中にスピン蓄積を生成する. Cu チャネルに TI を接合することにより蓄積したスピンの一部が流入し, Cu 中に残留するスピンが減少することが期待される. 実際にスピン蓄積量を評価したところ (Figure 1(b)), スピン蓄積信号の明瞭な減少を確認した. 発表ではスピン流電流変換の実験結果および変換効率を評価した結果についても報告する.

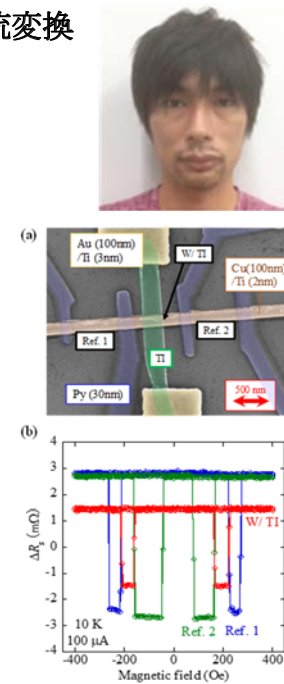


Figure 1 (a) A SEM image of fabricated Cu-based lateral spin valve with TI. (b) Nonlocal magnetoresistance for Ref.1, Ref.2 and W/TI device at 10 K.

## P50 高温超伝導体テラヘルツ光源における円偏光特性の精密評価

前田 慶一郎, 中村 恵大, アセム エルアラビ, 藤田 秀眞, 掛谷 一弘

京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学講座

E-mail : maeda.keiichiro.63m@st.kyoto-u.ac.jp

テラヘルツ波と呼ばれる振動数が0.1から10テラヘルツ (THz) の領域の電磁波については, 分析や通信などの応用を目的として, 光源の開発が進められている. その中でも, 高温超伝導体Bi-2212を用いたテラヘルツ光源は, ジョセフソン接合を用いた新しいデバイスである. 高温超伝導テラヘルツ光源から連続的に放射された電磁波における発振周波数は, 高温超伝導体単結晶上に形成されるメサ構造の形状によって決定されることが知られている[1]. これまでに我々は, 正方形から角を切り取った切対角正方形のメサ構造を作製し, 0.4 THz付近の周波数において, 99.7%に及ぶ円偏光度の電磁波の放射を報告した[2]. また, 図1のような円盤の周囲の一部を切り取った形状のメサ構造でも, 円偏光の放射を報告した[3]. しかし, これまでの測定は偏光子の透過率のみであり, 円偏光の重要なパラメータである電場のカイラリティ (回転方向) については測定されていなかった.

カイラリティを測定するためには, テラヘルツ領域で使用可能な QWP (4 分の 1 波長板) を光学系に挿入し, 透過強度測定を行うことで, ストークスパラメータを算出することが必須である. 今回, 図 1 に示した円形状メサからの放射電磁波におけるカイラリティを, ストークスパラメータの算出により, 測定したので報告する.

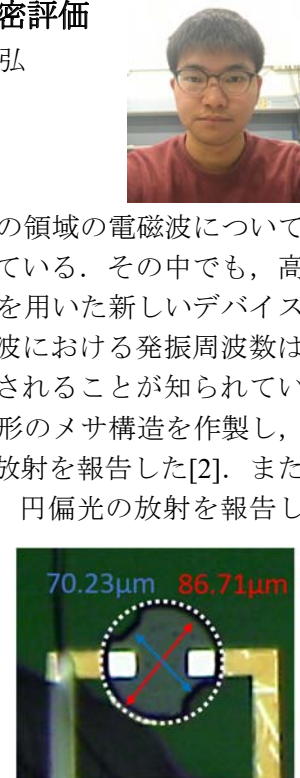


図 1 測定したデバイス

[1] I. Kakeya and H. -B. Wang, Supercond. Sci. Technol. **29**, 073001(2016).

[2] A. Elarabi et al., Phys. Rev. Appl. **8**, 064034(2017).

[3] A. Erarabi et al., Appl. Phys. Lett. **113**, 052601(2018).

## P51 On the energy splitting in the Jahn-Teller $E \otimes E$ system

Kohei Tada

Graduate School of Engineering, Kyoto University

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



An  $E \otimes E$  molecular system is possible to distort its molecular structure from an equilateral-triangle to an isosceles-triangle by the Jahn-Teller (JT) effect. Assuming the potential barriers are high enough to localize the wave function of this system at three minima of the potential energy surface (corresponding to the isosceles-triangular structure), the Schrödinger equation for this system can be converted into the equation for a hindered rotor, i.e. the equation for a particle on a circle with trigonometric circumferential potential functions. The quantum condition for hindered rotors based on the Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) method has already reported in Ref. 1. I numerically solved this condition equation and obtained the relationship between the energy splitting due to the JT effect and the height of the circumferential potential barriers for the vibrationally ground state. Based on this calculation, the observed discrete features of the vibronic bands of nitrate radical ( $\text{NO}_3$ ), reported in Refs. 2 – 4, can be explained to be due to the JT effect.

[1] W. H. Miller, *Science* **233**, 171 (1986).

[2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 297 (1996).

[3] K. Tada, W. Kashihara, M. Baba, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).

[4] K. Tada, K. Teramoto, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **142**, 114302 (2015).