研究ノート

遷移金属―ニクトゲン四面体に着目した磁性の研究

Study on magnetism of compounds with transition-metal pnictogen tetrahedrons

太田寛人 [1,2]
[1] 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
[2] 京都大学大学院工学研究科附属工学基盤教育研究センター
H. Ohta[1]
[1]Department of Materials Science and Engineering,
Graduate School of Engineering, Kyoto University,
[2]ER center, Graduate School of Engineering, Kyoto University

We introduce our studies on itinerant ferromagnets with two types of crystal structure: one is layered structures with a Co*Pn* conduction layer (*Pn* = P, As), and the other is the $Zr_2Fe_{12}P_7$-type structure. Both types of the crystal structure are characterized by CoPn_4 tetrahedrons, which form 2-dimensional sheets or three-leg ladders with connecting each other by sharing their edges and play essential roles for the emergence of itinerant ferromagnetism in the compounds.

1. はじめに

周期表の 15 族のうち，リンから下の元素をニクトゲンと呼ぶ．ニクトゲン（中でも P や As）は適度な電気陰性度のため遷移金属との間に共有結合性の化学結合を形成しやすい．このため，遷移金属とニクトゲンを主成分とする無機化合物では，金属間化合物やイオン結晶のような充填率が高く単純な結晶構造とは異なった，複雑で独特な結晶構造が多く見られる．物質の種類や構造のバリエーションは多岐に渡り，物性研究の進んでいない物質も多く含まれる．

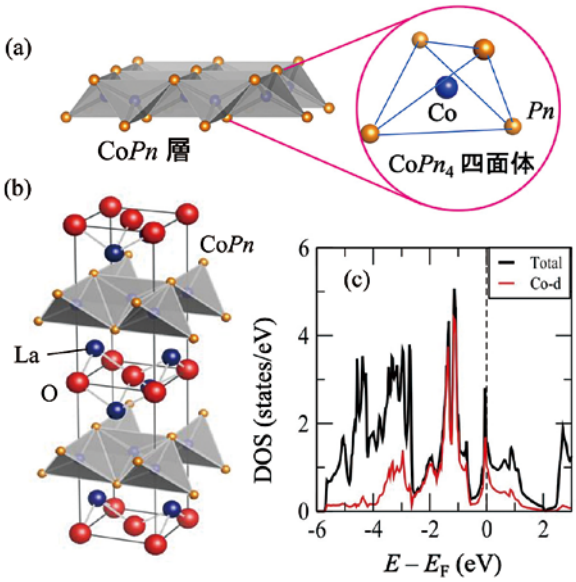

図 1 (a) Co*Pn* 層と CoPn_4 四面体．ただし *Pn* は P または As. (b) LaCo*Pn*O の結晶構造．(c) LaCoAsO の常磁性状態の電子系の状態密度 [3].

筆者はこれまでの研究で遍歴強磁性に注目し，そのより深い理解のために物質探索および物性評価・解明を行なってきた．遍歴磁性とは物質中の伝導電子系の示す磁性であり，バンドモデルが重要になる．一般的な金属は，外部磁場により生じるスピンバンド間の分裂（スピン分極）によりわずかに磁化が生じるパウリ常磁性を示す．一方，*d* 電子が主として伝導する場合は自発的なスピン分極，つまり強磁性が生

じうる．この遍歴強磁性は鉄やネオジム磁石の母材など身近な物質で見られる磁性である．多くの遍歴強磁性体は合金や金属間化合物であり，金属結合により凝縮した等方的な構造の物質が多い．一方で，シートや直鎖といった低次元の空間に閉じ込められた遍歴電子系が強磁性秩序化しようとする場合，長距離秩序の不安定化や新奇電子状態の発現に興味が持たれる．

LaFe*Pn*O (*Pn* = P, As) の F 部分置換体における高温超伝導の発見 [1,2] により，遷移金属—ニクトゲン化合物に注目が集まった．筆者も鉄ヒ素系超伝導体の研究をきっかけに遷移金属—ニクトゲン化合物の研究を開始し現在に至っている．本稿では筆者がこれまでに行ってきた遷移金属—ニクトゲン化合物における遍歴強磁性の研究を紹介する．本稿で紹介する物質の共通点として図 1 (a) に示した CoPn_4 四面体を構成要素に含むことが挙げられる．2－4 章で紹介する層状強磁性体では CoPn_4 四面体が互いに綾共有して繋がった Co*Pn* 層が遍歴強磁性の舞台となる．5 章では CoPn_4 四面体からなる梯子構造を有する化合物について最近の研究を紹介する．

2. 遷移金属—ニクトゲン伝導層を有する層状強磁性体 LaCoAsO

鉄ヒ素系超伝導体の最初の報告 [2] の後，関連物質の探索をはじめとする多くの研究が始まった．母物質である LaFeAsO の Fe を別の遷移金属で置き換えた物質も研究され，Co 置換体である LaCo*Pn*O が遍歴強磁性体であることが報告された [3,4]. 図 1 (b) に LaCo*Pn*O (*Pn* = P, As) の結晶構造を示す．磁性を担う Co*Pn* 層が非磁性の LaO 層と交互に積層したインターグロース構造であり，二次元性の高い電子構造が期待される．図 1 (c) はバンド計算により得られた状態密度 (DOS) である [3]. フェルミ順位 (E_F) 近傍は Co の 3*d* 軌道の寄与が大きく，Co の 3*d* 電子が磁性と伝導性を担うことが分かる．また，E_F における DOS のピークは，スピン分極により電子系が安定化することを示している．これらの報告は，Co*Pn* 層に閉じ込められた 3*d* 電子が遍歴強磁性を担うことを示しており，LaCo*Pn*O が二次元遍歴強磁性体の候補物質であると期待される．

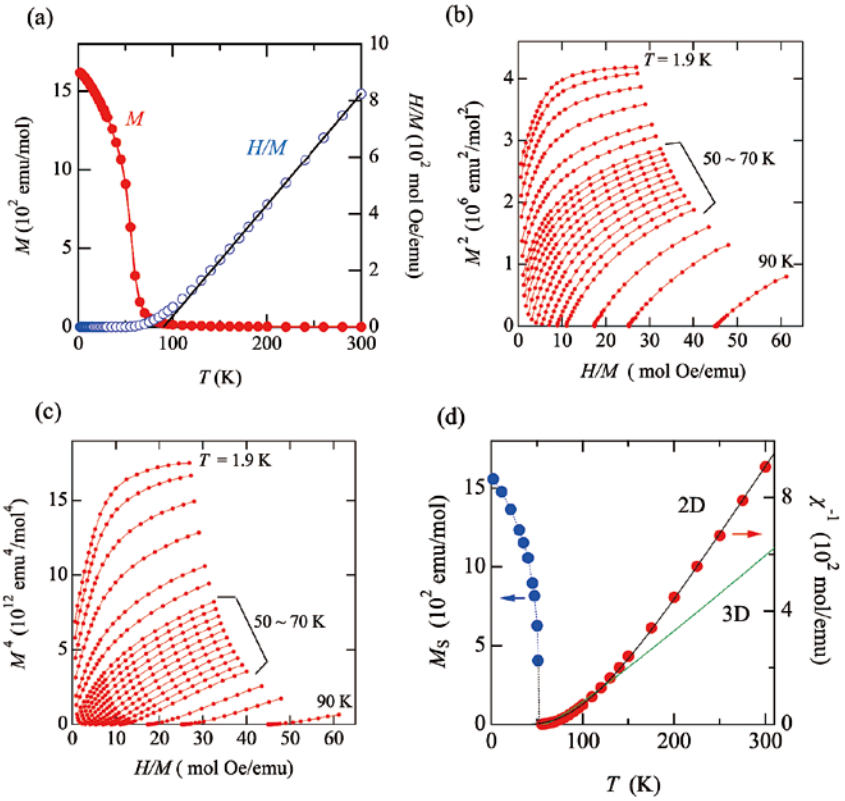

図 2 LaCoAsO の磁化測定の結果．(a) H = 1 kOe における M と H/M の温度依存性．(b) Alott plots. (c) M^4 vs H/M plots. (d) M_s および $1/\chi$ の温度依存性．

LaCoAsO の磁性を詳しく調べるために，純良な試料を合成し磁化測定を行なった [5]．図 2 (a) に見られるように，温度の低下とともに 80 K 以下で磁化の急激な増加が見られ，強磁性転移し

ていることがわかる．また，図中の直線で示すように H/M に対してキュリー - ワイス則でフィットし，有効ボーア磁子とワイス温度をそれぞれ $P_{\mathrm{eff}} = 1.34\ \mu_{\mathrm{B}}$/Co，$\theta = 98$ K と見積もった．図 2 (b) および2 (c) は磁化曲線を M^2 vs H/M (Arott plot) および M^4 vs H/M にプロットし直したものである．これらのプロットにおいて，各温度での曲線の縦軸との切片から自発磁化 M_{s} を，横軸との切片から逆帯磁率 $\chi^{-1} = H/M|_{H\to 0}$ を見積もることができる．このように求めた M_{s} と $1/\chi$ をプロットしたのが図 2 (d) である．キュリー温度では M_{s} と $1/\chi$ がともに 0 なので, そこから $T_{\mathrm{C}} = 55$ K と見積もった．また，基底状態での自発磁化を $P_{\mathrm{s}} = 0.28\ \mu_{\mathrm{B}}$/Co と見積もった．$P_{\mathrm{eff}}/P_{\mathrm{s}} = 4.8$ であり，秩序状態での磁気モーメントは遍歴性により縮んでいることが分かる．

T_{C} 近傍における図 2 (b) , (c) の二つのプロットを見ると，Arott プロットは上に凸であり，M^4 vs H/M プロットは直線に近い．これらの特徴は高橋等による遍歴強磁性体のスピン揺らぎの理論と合致する [6]．T_{C} における M^4 vs H/M の傾きはスピン揺らぎのパラメータ T_{A} と関係しており，これと P_{s}, T_{C} の値からもう一つのパラメータ T_0 が得られる．このようにして見積もったパラメータを用いて計算した $1/\chi$ が図 2 (d) の緑の線である [5]．T_{C} から 140 K 付近までの範囲で実験値を良く再現している一方で，高温でのずれが大きい．図中の黒線は Ref. [7] を参考に擬二次元の場合の帯磁率の式でフィットした結果である．実験値を広い温度範囲で定性的に再現しており，特に高温領域で二次元性が強く現れていることを示している．

3. Co*Pn* 層を有する様々な層状化合物の研究

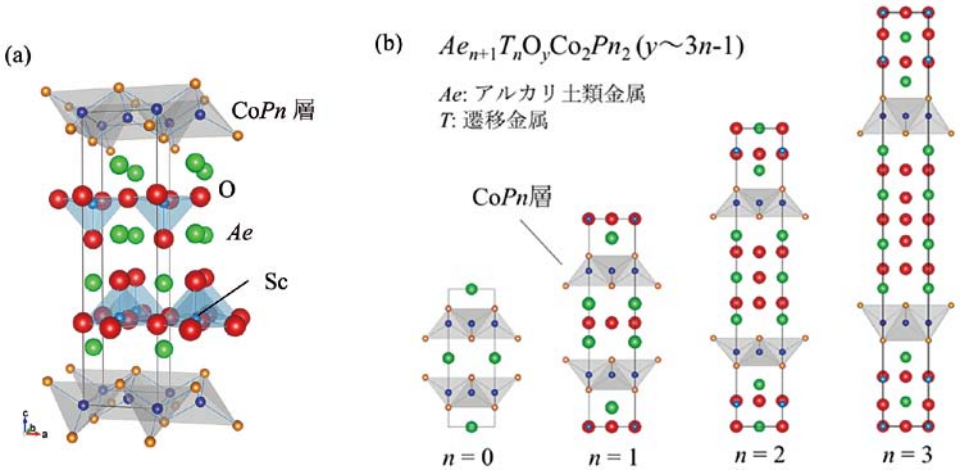

図 3 (a) Ae_2ScO_3CoPn の結晶構造. (b) Co*Pn* 層を含むホモロガス相.

Co*Pn* 層の強磁性の理解を深めるには，層間隔を制御することが有効であると考えた．特に，層間隔を大きくすることは層間相互作用を弱め，強磁性秩序を不安定化すると期待できる．鉄ヒ素系超伝導体の研究の進行とともに多くの関連物質が報告され，その中には前期遷移金属ペロブスカイト層とのインターグロース構造を有する層状合物が含まれる [8-10]．これらの物質の Fe を Co に置き換えることで，Co*Pn* 層間距離の異なった物質を得ることができる．図 3 にそのような Co*Pn* 層を有する一連の層状化合物の構造を示すが，実際に幾つかの物質を得ることに成功した [11-15]．図 3 (a) の Sr_2ScO_3CoAs および 3 (b) の $n = 2$ に該当する $Sr_3Sc_2O_5Co_2As_2$ では，CoAs 層間の距離は LaCoAsO の約 2 倍である．層間の Sr-Sc-O ペロブスカイト層は電気伝導性に乏しいと考えられ，CoAs 層間の磁気相互作用もかなり弱いと期待できる．このように，Sr_2ScO_3CoAs と $Sr_3Sc_2O_5Co_2As_2$ は LaCoAsO より高い二次元性が期待でき，強磁性秩序が不安定化すると考え

た．しかし，純良試料を用いた磁化測定の結果，いずれも T_C ～ 30 K の強磁性体であり強磁性秩序を不安定化させるには層間距離が不十分であることが分かった [11,15]．スピン揺らぎの性質も LaCoAsO と概ね似ており，低次元性を詳しく調べるには，層間距離を変える以外にも別の工夫が必要であると考えられる．

一方，図 3 (b) の $n = 0$ に該当する $AeCo_2Pn_2$ は層間距離はそれほど大きくないにも拘らず磁気秩序を示さない（ただし，*Ae* がアルカリ土類金属，かつ潰れた正方晶でない場合に限る）[16,17]．一般的な合金や金属間化合物の場合，加圧による体積の収縮はバンド幅を広げ E_F での状態密度を低下させ，スピン分極の抑制，つまり強磁性の不安定化につながる．幾つかの Co*Pn* 層を有する層状化合物の P_s や T_C を Co*Pn* 層の構造に注目して整理すると，この遍歴強磁性体の一般論ではうまく説明できなかった．バンド計算の結果によると，E_F 近傍のバンド構造は Co*Pn* 層のみで決まっており，物質や層間距離の違いが大きく影響しないことが分かった．そこで，LaCoAsO において CoAs 層の“厚み”と“幅”を変化させた場合の電子状態の変化を調べた．図 4 (a) は FP-LAPW 法で求めた強磁性状態と常磁性状態の内部エネルギーの差 (ΔE) を CoAs 層内の Co 間距離 (d_{CoCo}) と Co 面からの As の積層方向の高さ (h_{As}) (図 4 (b) 参照) に対して二次元マッピングしたものである．横軸方向に見ると d_{CoCo} が大きいほど強磁性が安定であり，従来の遍歴強磁性の理論に合致する．一方で，縦方向に見ると強磁性の安定性が As の高さに依存することが分かる．図中のモノクロの丸印は実際の CoAs 層を有する物質の対応する座標を表しており，黒が濃いほど高い T_C を意味する．物質の個別の理由で T_C は変わりうることを考慮すると，概ね実験結果を再現できていると言える．As の高さに関しては鉄ヒ素系超伝導体でも重視されており，この物質系に共通の特徴と言える．Co*Pn* 層内において Co の 3*d* 軌道は *Pn* との化学結合を通してバンドを形成しており，Co－*Pn* 結合の強さが E_F 近傍の状態密度のピークの大きさを決めている．結合の強さは原子間距離だけでなく方向にも依存しており，当方的な金属結合とは対照的な共有結合性の現れであると考えられる．

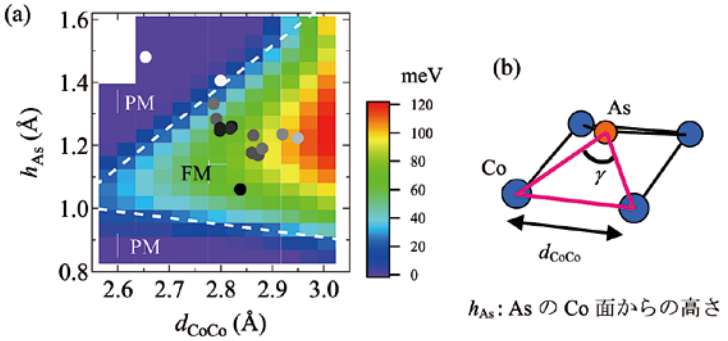

図 4 (a) LaCoAsO における ΔE の h_{As}, d_{CoCo} 依存性．FM, PM は強磁性，常磁性を意味する．(b) CoAs 層中の局所 $AsCo_4$ ピラミッド構造．

4. 層状遍歴強磁性体における層間の局在磁気モーメントの研究

Co*Pn* 層を有する層状強磁性体の研究を進める中で，Co*Pn* 層の間に局在磁気モーメントを導入すると特徴的な現象が見られることが分かってきた．LaCoAsO の La は Ce，Pr，Sm，Gd，Tb に置換できる [18]．この *Ln*CoAsO (*Ln*: 希土類) では，Ln^{3+} の 4*f* と Co の 3*d* とで磁気二副格子系を形成する．常磁性状態での磁化の振る舞いから，副格子間および 4*f* 間の相互作用は弱いと考えられる．*Ln* が La 以外の場合，温度の低下とともに約 70 K で強磁性転移するが，*Ln* = Nd，Sm，Gd の場合にはさらに反強磁性相に逐次転移する (*Ln* = Gd の場合は強磁性転移と反強磁性転移が同時に起きる)．また，この強磁性 - 反強磁性転移点 (T_N) では電気抵抗率が大きく変化する．図 5 (a)，(c) に *Ln* = Nd, Sm の場合の磁場中の電気抵抗率の温度変化を示す [19]．Sm の場合は弱磁

場において T_N 以上に別の反強磁性相が見られるが，$H = 0.1$ T 以上では Nd の場合と似た振る舞いである．図に見られるように T_N は印加磁場に依存するため，T_N 近傍では大きな磁気抵抗効果が観測される．図 5 (b)，(d) に磁化測定と磁気抵抗測定から得た磁気相図を示す [19]．いずれの物質でも弱磁場領域では T_N は H とともに急激に低下するが，高磁場領域では温度の低下は抑えられる．このような反比例型の相境界は低温相である反強磁性相の特殊性を表しているが，その機構は未解明である．

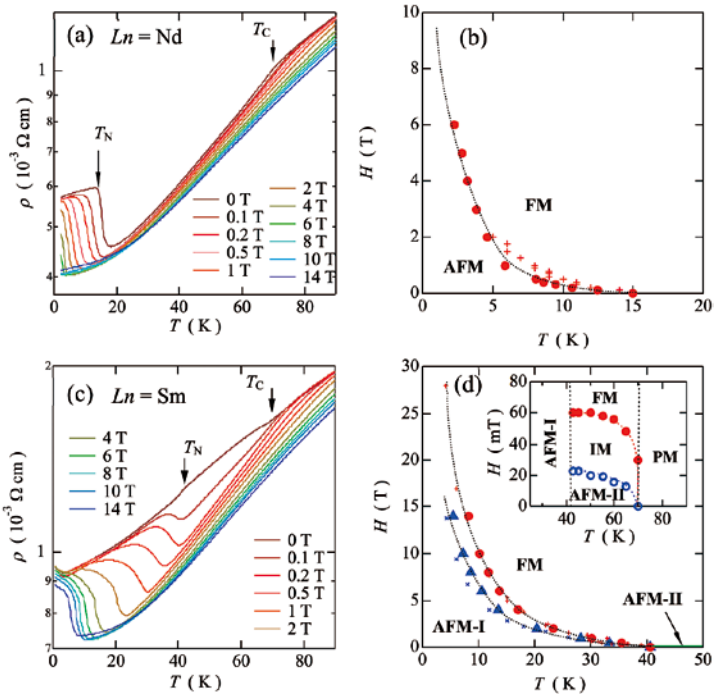

図 5 (a) NdCoAsO の磁気抵抗．(b) NdCoAsO の磁気相図．(c) SmCoAsO の磁気抵抗．(d) SmCoAsO の磁気相図．

NdCoAsO に関しては早い段階で中性子線回折から得た磁気構造が報告されており [20]，Nd の秩序化磁気モーメントは T_N から温度の低下とともに二次相転移的に発達するのではなく，T_N 前後から低温にむけて反比例的に発達する．また，T_N 以下では Co の磁気モーメントが CoAs 層内で強磁性，層間で反強磁性の A- 型の磁気構造である．これらの実験結果から，T_N において *Ln* の磁気モーメントが各 CoAs 層の強磁性磁気モーメントの向きを平行から反平行に変えていると考えられる．同様の現象は *Ln*CoPO でも報告されており [21]，また層間距離のより大きい Sr_2ScO_3CoAs の Sc に V を部分置換した固溶系でも反強磁性相の誘起に成功しており，強磁性層が積層した層状強磁性体に特有の現象であると考えられる．

5. 遷移金属—ニクトゲン四面体を含む三元系化合物

ここまで紹介してきた Co*Pn* 層を含む層状強磁性体は，化学的性質の異なる 2 つの層のインターグロースであり，合成条件が厳しい物質が多い．単相試料の得られる条件を調べる際に，幾つかの副生成物が頻出した．その一つが $Zr_2Fe_{12}P_7$ 型構造の三元系化合物である [22]．特にリン化物の試料に頻繁に混入していた $Ln_2Co_{12}P_7$ は $T_C \sim 150$ K の強磁性体であり，*Ln* として第 2−4 族の元素および La 以外の全ての希土類が入る懐の深い物質である [23]．それに反して網羅的な物性研究の報告がなく，当初は Co*Pn* 層を含む化合物とは全く別のテーマとして研究を始めた．

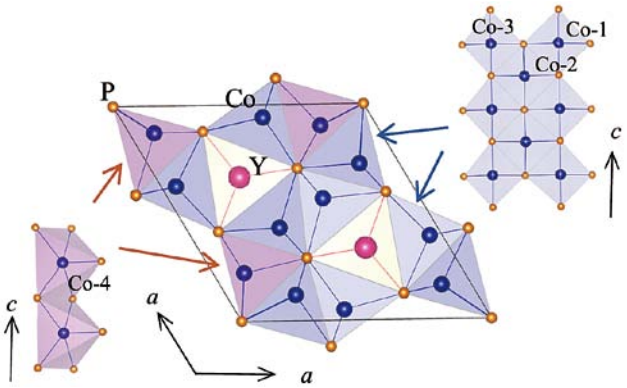

図 6 $Zr_2Fe_{12}P_7$ 型化合物 $Y_2Co_{12}P_7$ の結晶構造．

研究が進むにつれて $Ln_2Co_{12}P_7$ の Co への P の配位状況や Co のネットワークといった結晶構造の特徴の理解が進んできた．$Zr_2Fe_{12}P_7$ 型構造では単位胞内に遷移金属サイトが 4 つある．そのうちの 3 つは P に四面体配位され，残りの 1 つは P にピラミッド型に配位されている．P の配位多面体を強調して描いた $Y_2Co_{12}P_7$ の結晶構造を図 6 に示す．図に見られるように，前者 3 サイト（Co-1－3）の四面体は互いに綾共有してつながり，結晶の c 軸方向に伸びる 3 本足梯子構造を形成する．これはちょうど図 1 (a) に示した Co*Pn* 層を細い帯状に切り出した構造である．図 7 に $Y_2Co_{12}P_7$ の状態密度を示す [24]．図 7 (a) に示すように，E_F 近傍の状態密度は Co（の 3*d* 軌道）に由来しており，図 7 (c) に示すように，特に Co-1－3 の状態密度は図 1 (c) に示した LaCoAsO のものと非常によく似ている．これは $Ln_2Co_{12}P_7$ においても $CoPn_4$ 四面体内の Co－*Pn* 軌道が形成したバンドが図 7 (b) に示すスピン分極に本質的な寄与をしており，$CoPn_4$ 四面体のネットワークが $Ln_2Co_{12}P_7$ における強磁性発現の起源であると言える．LaCoPO および $Y_2Co_{12}P_7$ がともに強磁性を示し，これらの Fe および Ni 置換体がパウリ常磁性を示すことからも，この捉え方は妥当であると言える．このように，当初は全く無関係の研究テーマとして始めた物質であったが，Co*Pn* 層を含む層状化合物と非常に密接に関係していることが分かった．

一方で，ピラミッド配位されたサイトの Co では，図 7 (c) に示すように E_F での状態密度が四面体サイトの場合の 2 倍近い値である．さらに，強磁性状態における磁気モーメントの計算の結果，四面体サイトで約 0.3 μ_B/Co，ピラミッドサイトで 0.9 μ_B/Co と，サイト間で大きく異なる値が得られた [24]．この値は中性子線回折測定の解析結果とよく一致しており [25]，ピラミッドサイトでは四面体サイトの約 3 倍の磁気モーメントが秩序化しているようである．電子密度分布の計算結果を見ると，CoP_5 ピラミッドでは CoP_4 四面体に比べて Co 原子近傍に電子が集中しており，Co の 3*d* 電子は比較的高い局在性を持つと言える．これは，CoP_5 ピラミッドでの Co-P 間距離が CoP_4 四面体に比べて大きく，Co－P 結合を形成しにくいことに起因すると考えられる．

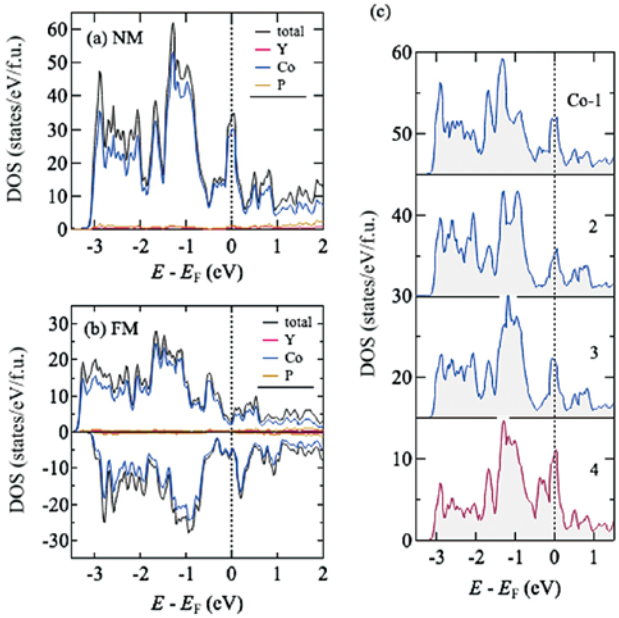

図 7　$Y_2Co_{12}P_7$ の状態密度 [24]．(a) 常磁性状態．(b) 強磁性状態．(c) 常磁性状態における各 Co サイトの状態密度．

この様に，$Ln_2Co_{12}P_7$ では一つの単位胞の中に強磁性を担う遍歴電子と局在磁気モーメントの 2 種類の Co の 3*d* 電子が共存している．図 6 に示すように CoP_5 ピラミッドはその底面の 1 辺を共有して直鎖構造を形成し，CoP_4 四面体からなる 3 本足梯子格子同士を蝶番のように連結している．従って，磁気的にも両者は強く相互作用していると考えられる．$Zr_2Fe_{12}P_7$ 型構造では，原子半径の大きい元素ほどピラミッドサイトを好むという報告がある [26,27]．この性質を利用すると，四面体サイトを Co が占有したまま，ピラミッドサイトの Co のみを別の遷移金属で置換でき，ピラミッドサイトの磁気モーメントが強磁性にどのような影響を与えるか調べることができ

る．図 8 (a) に $Y_2Co_{12}P_7$ の Fe および Ni 部分置換系の T_C を示す．Fe 置換系では，$x = 0.25$ までは Fe はピラミッドサイトの Co と置き換わっていき，$x > 0.25$ ではピラミッドサイトはすでに Fe で埋まっているため，四面体サイトの Co と置き換わっていく．一方で Ni 置換系では，Ni は $x = 0.75$ までは四面体サイトの Co と置き換わる．図から分かるように，四面体サイトの Co が置き換わる領域では置換量の増加とともに T_C が減少している．これは遍歴強磁性体への通常のキャリアドープ効果であると考えられる．一方，ピラミッドサイトの Co が Fe と置き換わる領域 ($0 < x < 0.25$) では x とともに T_C が増大し，$x = 0.25$ では 230 K に達した．ピラミッドサイトの Co がちょうど Fe に置き換わった $Y_2(Fe_{0.25}Co_{0.75})_{12}P_7$ は $Y_2Fe_3Co_9P_7$ とも書ける．同様にピラミッドサイトを他の遷移金属 *Tm* で置き換えた物質 $Y_2Tm_3Co_9P_7$ を合成し，磁化を調べた．$Y_2Tm_3Co_9P_7$ の *Tm* と T_C の関係をまとめたのが図 8 (b) である．*Tm* のサイト占有状況の解析が進んでおらず暫定的な結果であるが，*Tm* と T_C の関係は単純なキャリアドープ効果などでは説明ができず，むしろ *Tm* をイオンと見做した場合のスピン量子数の大きさと相関があるように見える．遷移金属同士の遍歴強磁性と局在磁気モーメントの共存系は，4 章で紹介した希土類と遷移金属の共存系とは違った特徴が期待でき，今後体系的に研究する必要があると考えている．特に，$Y_2Co_{12}P_7$ から見ると $Y_2Fe_3Co_9P_7$ や $Y_2Mn_3Co_9P_7$ は局在磁気モーメントを大きくすることで T_C (と自発磁化) が上昇したと見ることができる．この強磁性強化の機構を解明することは新しい磁石の強化方法につながる可能性があり，実用の観点からも重要であると考えられる．

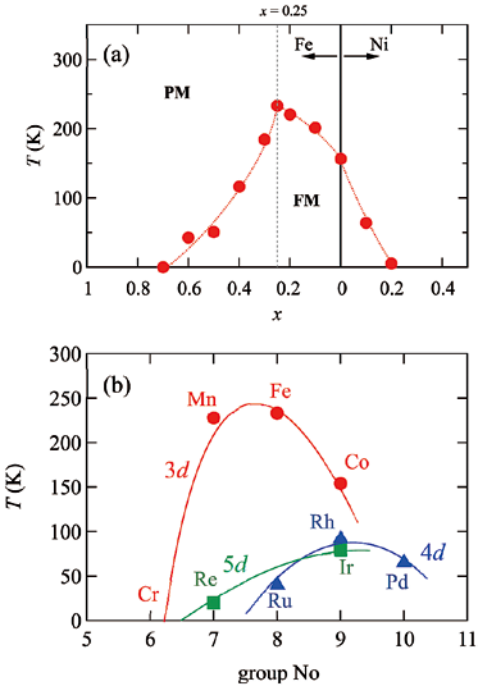

図 8 (a) $Y_2(Tm_xCo_{1-x})_{12}P_7$ (Tm = Fe, Ni) の T_C の x 依存性．(b) $Y_2Tm_3Co_9P_7$ の *Tm* と T_C の関係．

6. おわりに

筆者がこれまで行なってきた $CoPn_4$ 四面体を基本とする遍歴強磁性体の研究を紹介した．いずれもまだ道半ばであり，研究結果から生じた新たな謎が幾つも残っている．例えば，3 章で紹介した Sr_2ScO_3CoAs などにおいて層間の磁気相互作用はどうなっているのか，4 章で紹介した局在磁気モーメントに誘起された反強磁性相の相境界はなぜ下に凸なのか，5 章で紹介した $Y_2Co_{12}P_7$ のピラミッドサイトの磁気モーメントは四面体サイト由来の強磁性が消失しても安定に存在するのか，などである．研究開始の当初からすると予想以上に息の長い研究になってきたが，まだしばらくは楽しむことができそうである．

謝辞

本稿で紹介した研究は，京都大学 吉村一良教授，道岡千城助教をはじめとする金相学研究室の皆様，東京農工大学 香取浩子教授および香取研究室の学生の皆様を中心とした多くの方との共同研究をまとめたものである．また，本稿で紹介した研究は科学研究費助成事業の援助 (24760534,

15K18211，17K06788，18KK0150）のもとで行われた．この場を借りて感謝申し上げます．

参 考 文 献

[1] Y. Kamihara *et al*., J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006).
[2] Y. Kamihara *et al*., J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
[3] G. Xu *et al*., EPL **82**, 67002 (2008).
[4] H. Yanagi *et al*., Phys. Rev. B **77**, 224431 (2008).
[5] H. Ohta and K. Yoshimura, Phys. Rev. B **79**, 184407 (2009).
[6] 高橋慶紀，吉村一良，遍歴磁性とスピンゆらぎ，内田老鶴圃．
[7] H. Sugawara *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 113705 (2009).
[8] T. C. Ozawa and S. M. Kauzlarich, Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, 03303 (2008).
[9] X. Zhu *et al*., Phys. Rev. B **79**, 024516 (2009).
[10] H. Ogino *et al*., Supercond. Sci. Technol. **22**, 085001 (2009).
[11] H. Ohta *et al*., Phys. Rev. B **88**, 094441 (2013).
[12] H. Ohta et al., J. Phys.: Conf. Ser. **868**, 012010 (2017).
[13] A. Suzuki *et al*., J. Phys.: Conf. Ser. **868**, 012024 (2017).
[14] H. Ohta *et al*., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **65**, 261 (2018).
[15] H. Ohta *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 054714 (2019).
[16] M. Imai *et al*., Phys. Rev. B **90**, 014407 (2014).
[17] A. S. Sefat *et al*., Phys. Rev. B **79**, 024512 (2009).
[18] H. Ohta and K. Yoshimura, Phys. Rev. B **80**, 184409 (2009).
[19] H. Ohta *et al*., Phys. Rev. B **84**, 134411 (2011).
[20] M. A. McGuire *et al*., Phys. Rev. B **81**, 104405 (2010).
[21] A. Pal *et al*., J. Appl. Phys. **110**, 103913 (2011).
[22] E. Ganglberger, Monatish. Chem. **99**, 557 (1968).
[23] W. Jeitschko *et al*., J. Solid State Chem. **25**, 309 (1978).
[24] Y. Kato *et al*., Solid State Phenomena **289**, 164 (2019).
[25] M. Reehuis *et al*., J. Alloys Compd. **261**, 1 (1997).
[26] E. Dhahri, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 4351 (1996).
[27] S. S. Stoyko *et al*., Inorg. Chem. **52**, 1040 (2013).

著者略歴

太田寛人（OHTA Hiroto）

［略歴］

2008 年　京都大学大学院理学研究科　博士課程修了
　　博士（理学）取得
2008 年　京都大学大学院理学研究科　教務補佐
2011 年　東京農工大学大学院工学研究院　助教
2019 年　京都大学大学院工学研究科　講師