固体物理におけるトポロジー
～トポロジカル絶縁体・超伝導体・半金属・磁性体～

川上則雄
京都大学 大学院理学研究科 物理学･宇宙物理学専攻
E-mail : norio@scphys.kyoto-u.ac.jp

近年，凝縮系物理においてトポロジカル物質の研究が精力的に行われている[1]．これに関する先駆的なものは 1980 年代に行われた量子ホール効果の研究である[2,3]．この考え方を量子ホール系以外にも拡張しようという試みは 1988 年に Haldane によってなされたが（チャーン絶縁体と呼ばれている）[4]，その後しばらくはトポロジカル物質の基本概念に大きな進展はみられなかった．

大きなブレークスルーが起こったのは 2000 年代になってからであり，2 次元トポロジカル絶縁体の予言[5]と実現[6]がトリガーとなった．ここでは，それまでの量子ホール系やチャーン絶縁体とは異なり，時間反転対称性のあるトポロジカル相が実現された．この発見を契機として，その後多くのトポロジカル絶縁体が発見されてきた．これに引き続き，トポロジカル超伝導体[7,8]，半金属[9,10]の研究が精力的に行われてきた．ごく最近になって，磁性体でのトポロジカルな性質が実験的にも明らかになりつつあり[11,12]，いまやトポロジカル物質科学と呼べる分野が確立されつつある．

ここでは固体物理のトポロジーというタイトルで，歴史的な発展も含めてトポロジカル物質に関する基礎概念に重点をおいた講演を行う．まず，電子系のトポロジーの先駆的な研究である量子ホール効果，さらにその発展形であるチャーン絶縁体を説明する．これを基にトポロジカル絶縁体を導入し，その特徴を解説する．トポロジカル超伝導についてもトポロジカル絶縁体とのアナロジーを用いて説明する．その後，トポロジカル半金属に話題を移し，最後にトポロジカル磁性体に関する最近の話題であるキタエフスピン系におけるマヨラナ準粒子の観測についても紹介する．

謝辞：ここで発表する内容は，科研費補助金 新学術領域研究「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」（2015-2019 年度：代表 川上則雄）で蓄積されてきた研究成果と知見に基づいています．科研費による補助，さらにはこれまでお世話になった領域メンバーの方々にこの場をかりて御礼申し上げます．

[1]入門書：野村健太郎「トポロジカル絶縁体・超伝導体」（丸善, 2016）
[2] K. V. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, Phys. Rev. Lett.45, 494 (1980)
[3] D. Thouless, M. Kohmoto, P. Nightingale, and M. den Nijs, Phys. Rev. Lett.49, 405(1982)
[4] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. 61, 2015 (1988)
[5] L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. 95, 226801 (2005)
[6] M. Koenig et al., Science 318, 766 (5851)
[7]レビューとして: J. Alicea, Rep. Prog. Phys. 75, 076501 (2012)
[8] V. Mourik et al., Science 336, 1007 (2012); L.P. Rokhinson, X. Liu and J. K. Furdyna, Nature Physics 8, 795 (2012); A. Das et al., Nature Physics 8, 887 (2012)
[9] S. Murakami, New Journal of Physics 9(9), 356 (2007);
X. Wang et al. PRB 83, 205101 (2011); A. A. Burkov and Balents et al, PRL 107, 127205 (2011)
[10] S. Y. Xu et al., Science 349, 613 (2015); B. Q. Lv et al., Phys. Rev. X 5, 031013 (2015)
[11] A. Kitaev, Ann. Phys. 321, 2 (2006)
[12] Y. Kasahara et al., Nature 559, 227 (2018)

角度分解光電子分光で解明する
擬一次元ビスマスハライドの多様なトポロジカル電子状態

近藤 猛
東京大学物性研究所
E-mail: kondo1215@issp.u-tokyo.ac.jp

トポロジカル絶縁体では，固体内の非自明な電子構造によって，バルクが形成するバンドギャップ中にトポロジカルに保護された表面・エッジ状態が現れる．過去約 10 年のトポロジカル物性研究における大きな進歩は，特に，Z_2 トポロジカル絶縁体の発見によってもたらされたと言ってよい．3 次元トポロジカル物質では，「強い」「弱い」のどちらかに分類されることが理論的に提案されている．強いトポロジカル絶縁体（STI）については，理論提案後直ぐに実証され，今では多くの物質で確認されている．対照的に，弱いトポロジカル絶縁体（WTI）については，実験的に確証を得た物質はこれまでなかった．その最大の理由は，WTI では特定の表面状態でのみトポロジカルな表面状態が出現することが予想されているが，その鍵となる結晶表面を劈開できる候補物質がこれまで見つからなかったことにある．我々は，WTI の実証を可能とする候補物質として，ヨウ化ビスマス β-Bi_4I_4 に着目した．この物質は，ファンデルワールス力を介して一次元鎖がスタッキングする構造を取るため，結晶の上面と側面が共に劈開可能となり，角度分解光電子分光(ARPES)を用いたトポロジカル表面の検証を可能とする．一方で，ヨウ化ビスマスは，スピン-軌道相互作用のエネルギースケール及びバンドギャップが同程度であるため，普通の絶縁体，STI，WTI の 3 相が近接し，計算上もこれらが拮抗することから，現実の相を理論計算のみで定めることはできない．そのため，トポロジーの正確な決定には ARPES による実験的な電子構造の決定が不可欠である．

我々は，高分解能レーザー励起(スピン)ARPES，及びナノ集光した放射光を用いる顕微 ARPES を用いることで，β-Bi_4I_4 が WTI であることを実証した [1]．また我々は，Bi_4I_4 が通常の絶縁体となる α 相から WTI の β 相へと結晶構造相転移すること，しかもそれが室温付近で生じることを見出した．弱いトポロジカル相は 3 次元的に積層された量子スピンホール絶縁体と見なされ，後方散乱に対して保護された無散逸かつ指向性の高いスピン流を高密度に流すことができるため，スピントロニクスにとっても有用な機能性を備えている．

本講演では，上記する Bi_4I_4 だけでなく，高次トポロジカル絶縁体（HOTI）相が理論提案されている Bi_4Br_4 に関する最近の実験結果についても紹介する．Bi_4X_4 鎖(X=Br, I）のスタッキング構造の違いにより様々なトポロジカル相が選択できる特性を議論する．

[1] R. Noguchi et al., Nature **566**, 518 (2019).

原子一個の薄さのトポロジカル絶縁体創製

春山純志
青山学院大学 大学院理工学研究科 機能物質創製コース
E-mail : J-haru@ee.aoyama.ac.jp

三次元トポロジカル絶縁体(TI)は Bi_2Te_3 などこれまで多く研究されてきたが，高品質なエッジを持つ二次元結晶の作製が困難なこともあり低次元 TI の報告例は少ない．二次元 TI ではスピン軌道相互作用(SOI)により試料バルク部にエネルギーギャップが開く一方，試料エッジ(外周)ではこのギャップは消滅し，エッジに沿って反平行スピン対(Kramers 二重項)が対向しながら走行するヘリカルエッジ状態が出現する．このエッジスピンは時間反転対称性により後方散乱からトポロジカルに保護されているため，その電気抵抗において，不純物・欠陥など試料固有の散乱要因に依らない定数（量子抵抗 $R_Q = h/e^2$ の 1/2）を持つ量子スピンホール効果(QSHE)が出現する．また，ヘリカルエッジ状態は一次元系で外部印加電場・磁場による制御が容易なため，そのエッジスピン流は三次元 TI よりもスピン素子応用に適している可能性があり，エラーレートを抑えた量子コンピューティングなどへの応用が期待される．

二次元 TI の研究は，HgTe や InAs/GaSb の量子井戸中の半導体二次元系がこれまで中心であったが，ここ数年，原子 1 個の薄さを持つ二次元膜で室温を超える巨大バルクギャップや高温(100K)での QSHE[1]が確認され関心を集めており，低次元トポロジカル絶縁体の研究は新たな局面に来ている．

そこで本講演では，2 つの異なる二次元原子層に独自の方法で創製した二次元 TI 相を紹介する． 1 つは SOI を本来持たないはずのグラフェンに僅か 3%程度の被覆率で Bi_2Te_3 微粒子を修飾させた系[2]，他方は，レーザー光照射で 1T'相をパターン創製した数層の MoS_2 系[3]である．前者はグラフェンの持つ特異的に均一なディラック電子状態が，後者ではビーム径内で均一に発生する熱により半導体相が 1T'相に相転移することが決め手となり，二次元 TI 相が出現する．特に後者は室温でも QSHE の可能性が発見され，原子層半導体上に自在に TI 相をパターニングすることを可能にしたこともあって，(マヨラナ粒子を用いた)トポロジカル量子コンピューティングなどへの応用が今後期待される．

参考文献

[1] S. Wu,, P. J.-Herrero *et al., Science* **359**, 76 (2018).
[2] K. Hatsuda, J. Haruyama *et al., Science Advances* **DOI** 10.1126/sciadv.aau6915 (2018).
[3] H. Mine, J. Haruyama *et al.*,, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 146803 (2019).

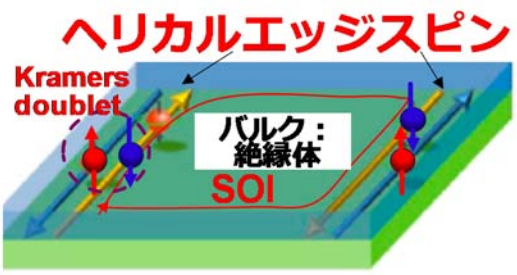


図１：二次元トポロジカル絶縁体の概念図

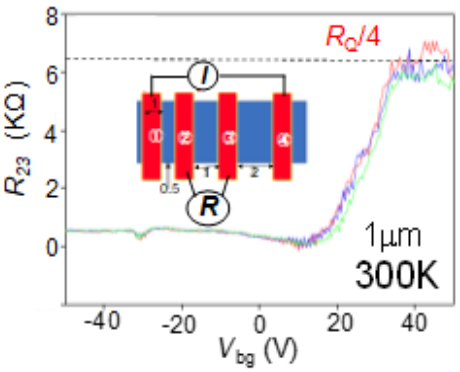


図２：少数層 MoS_2 へのレーザー照射で創製された二次元トポロジカル絶縁体相の室温量子スピンホール効果

P1　Spin wave mode localized on the edge of 100μm Slab in superfluid 3He

Gritsenko Ivan[a], Taguchi Ryo[b], Nagaoka Tomoki[b] and Sasaki Yutaka[a,b]
[a] Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University
[b] Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University
E-mail:grytsenko.ivan.8m@kyoto-u.ac.jp

The condensate of ^{3}He is characterized by ***d*** and ***l*** vectors which specifies the direction of the spin symmetry and the symmetry axis of the orbital component respectively. The spatial configuration between ***d*** and ***l*** are called the texture of ^{3}He. NMR and MRI (magnetic resonance imaging) technique were used to study textures in a ^{3}He 0.1 mm slab. Additional to external magnetic field the gradient field was applied which allows to get spatial distribution of spins on received spectrum.
It was found that in contrast to the normal (red broken line FIG.1) the result in superfluid phase spectrum (solid line) has different spatial distribution for left (low frequency) and right (high frequency) edges. It can be caused due to existence of nonuniform texture near the cell edges. Such phenomena observed only in superfliud ^{3}He-A at pressure lower than 1.5 MPa. The analysis of a possible texture will be presented.

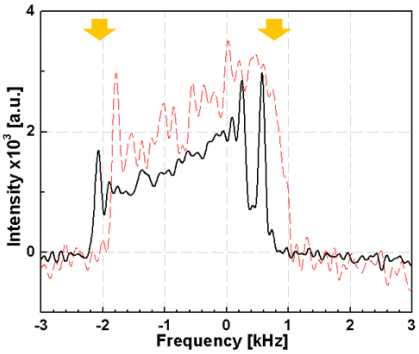


FIG1. Spectrums along z direction for the same field gradient size at P = 0.2 MPa

P2　磁場勾配下 NMR による液体 ^{3}He における空間不均一構造の研究

田口 凌[a], 長岡 知己[a], Ivan Grystenko[b], 佐々木 豊[a,b]
[a] 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
[b] 京都大学 物性科学センター
E-mail : taguchi.ryo.57c@st.kyoto-u.ac.jp

直径 1mm 円筒容器型サンプルセルに常流動 ^{3}He を P=5bar で閉じ込め，空間不均一なスピン緩和の様子の観測を試みた．円筒容器の壁面では，Van der Waals 力により固体 ^{3}He が固着し，液体 ^{3}He との間で磁化情報の高速交換（Rapid Exchange）が行われている．また，固体 ^{3}He の緩和時間 T_{1S} は液体 ^{3}He の緩和時間 T_{1L} に比べて桁違いに短い．そのため，Rapid Exchange の影響を受ける液体 ^{3}He は T_{1L} よりも短い時間で熱平衡状態に向かう．このとき，系全体を均一に $\pi/2$ パルスで飽和させておき，適切な待ち時間の後で磁場勾配下 NMR 測定により磁化の空間分布を取得すると，壁際から緩和が進行し，内部へ伝達することが期待される．しかし，実際は系全体が T_1~6min 程度の時間スケールで均一に緩和する様子が観測された．

我々は円筒容器の断面内におけるスピン拡散が磁化の緩和時間に比べて十分高速であることが原因だと考え，Hole Burning 法を用いて拡散係数の測定を行った．この結果によりセル内の磁化が数秒程度の短い時間で拡散によって均一になることが確認された．さらに系全体の緩和機構が上記の拡散現象と表面固体 ^{3}He による緩和で記述されることが分かった．

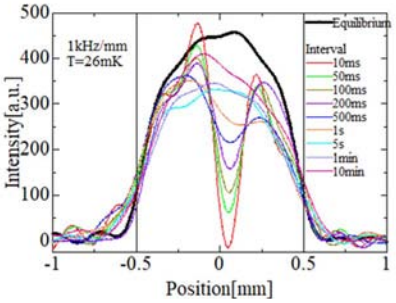


図 1　Hole Burning

P3　ネマティック超伝導体 $Sr_xBi_2Se_3$ の一軸圧力制御

Ivan Kostylev [a]，米澤 進吾 [a], Zhiwei Wang [b,c], 安藤 陽一 [b]，前野 悦輝 [a]
[a] 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
[b]Institute of Physics II, University of Cologne
[c]School of Physics, Beijing Institute of Technology
E-mail: yonezawa@scphys.kyoto-u.ac.jp

最近，Bi_2Se_3 に金属元素をインターカレートした $A_xBi_2Se_3$ で，様々なバルク超伝導特性が結晶の回転対称性を破っている「ネマティック超伝導状態」が発見されて注目を集めている[1]．このネマティック超伝導状態は 2 次元表現 E_u に属する二つの状態 Δ_{4x} と Δ_{4y} のどちらか片方が実現したときに生じている．Ginzburg-Landau 理論によると，ネマティック超伝導は一軸ひずみと強く結合することが提案されており[2]，一軸ひずみによってネマティック超伝導を制御できる可能性がある．

そこで我々はピエゾ素子を用いた一軸性ひずみ印加装置[3]を用いて，$Sr_xBi_2Se_3$ のネマティック超伝導の制御を試みた[4]．ネマティック超伝導秩序変数の情報は上部臨界磁場の異方性から得ることができる．その結果，ひずみ印加前には試料はギャップの異方性が 120 度ずつ異なる複数の Δ_{4y} 状態のドメインを持っていたが，a 軸方向への圧縮ひずみの印加によってひずみに対して垂直方向にギャップの大きい Δ_{4y} の単一ドメイン状態に可逆的に移行して行くことが分かった．本発表ではこれらの成果の詳細を報告する．

[1] 最近のレビューとして，俣野・米澤，日本物理学会誌 2018 年 2 月号；
S. Yonezawa, Condens. Matter **4**, 2 (2019).
[2] J. W. F. Venderbos *et al*., Phys. Rev. B **94**, 094522 (2016).
[3] I. Kostylev, S. Yonezawa, Y. Maeno, J. Appl. Phys. **125**, 082535 (2019).
[4] I. Kostylev, S. Yonezawa *et al.*, arXiv:1910.03252.

P4　複合アニオン磁性体 AVO_2H (A = Sr, Eu) の V-NMR

北川俊作，金城克樹，　石田憲二，　難波杜人，　高津浩，　陰山洋
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：kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

複合アニオン酸水素化物 AVO_2H (A=Sr，Eu)はペロブスカイト酸化物 AVO_3 を水素還元することによって合成可能で，頂点酸素を選択的に水素に置換した構造をとります．A サイトが Sr，Eu どちらのケースでも V は 3 価で G 型の反強磁性に磁気秩序すると言われています[1]が，$EuVO_2H$ については詳細な研究が行われていません．また，$EuVO_2H$ では 40 K で Eu が強磁性秩序することが報告されています．この物質では，Eu は 2 価で L = 0 のため，スピン軌道相互作用がなく，磁気異方性は期待できないですが，実験的には大きなイジング型の磁気異方性が確認されていて，その異方性の起源に興味が持たれています．

我々は微視的な観点から AVO_2H の磁気構造や大きな磁気異方性の起源を調べるために V 核の核磁気共鳴 (NMR)測定を行いました．磁気異方性を調べるためには単結晶試料もしくは薄膜試料が必要ですが，残念ながら現在のところ，AVO_2H の単結晶試料の合成報告はなく、信号強度の非常に弱い薄膜試料での測定が必要です．そこで，前準備として多結晶試料の NMR 測定を行い，どちらの試料においても 4.2 K で 200 MHz 付近に信号を発見しました．今後は、薄膜試料の測定から磁気構造や磁気異方性について調べていく予定です．

[1] F. Denis Romero *et al.*,　Angew. Chem. Int. Ed. **53**,　7556 (2014).

P5　逆ペロブスカイト酸化物超伝導体 $Sr_{3-x}SnO$ に対する μSR 測定の試料依存性

池田 敦俊[a], ググチア ズーラブ[b], オーダ モハメッド[a,c], 鯉渕 駿[a],
米澤 進吾[a], ルエトケンス フベルタス[b], 前野 悦輝[a]
[a]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
[b]ポール・シェラー研究所 ミューオンスピン分光研究室
[c]ブリティッシュコロンビア大学 スチュワート・ブラソン量子物質研究所
E-mail：a.ikeda@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と同じ結晶構造を持つが，酸素イオンと金属イオンの位置が逆転した物質である．この物質群では，価電子帯と伝導帯のエネルギーが波数空間の一部で逆転することによって，電子の波動関数がある種のねじれを持つ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].

我々は，Sr 欠損を持つ逆ペロブスカイト酸化物超伝導体 $Sr_{3-x}SnO$ [3]に対するミューオンスピン回転(μSR)実験を行った．この物質ではトポロジカル超伝導の可能性が理論的に指摘されている[3,4]．複数の試料を用いてミューオン緩和率を測定したところ，昨年の発表同様，バルク超伝導が観測された．今回の発表では，複数の試料についての 1.6 K までの結果の比較と，さらに低温の 0.3 K までの測定結果を報告する[5].

[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] A. Ikeda *et al.*, under review in Phys. Rev. B.

P6　スピン三重項候補物質 UTe_2 の NMR による研究

仲嶺元輝[a], 北川俊作[a], 石田憲二[a], 徳永陽[b], 清水悠晴[c],
仲村愛[c], 李徳新[c], 本間 佳哉[c], 本多 史憲[c], 青木大[c]
[a]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
[b]日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 先端基礎研究センター
[c]東北大学 金属材料研究所
E-mail：nakamine.genki.88v@st.kyoto-u.ac.jp

ウラン系超伝導体 UGe_2, URhGe, UCoGe では，強磁性相で超伝導が起こる事や，それぞれの物質での上部臨界磁場(H_{c2})がパウリ臨界磁場を大きく超えている事から，スピン三重項超伝導が実現していると考えられている．また，イジング強磁性スピンゆらぎを媒介とした超伝導発現機構も指摘され，様々な実験でこのシナリオを支持する結果も報告されている[1].

2018 年，S. Ran *et al.*によって UTe_2 の超伝導が報告された[2]．UTe_2 は強磁性転移を起こさないものの，前述の強磁性超伝導体と類似した異方的なパウリ臨界磁場を超える H_{c2} を示している事[2, 3]，常伝導状態におけるイジング的な強磁性スピンゆらぎの存在[4]などから，スピン三重項超伝導が有力視されている．

我々は UTe_2 の超伝導状態を調べるために ^{125}Te 核の核磁気共鳴(NMR)測定を行った．その結果，核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の T_c 直下にコヒーレンスピークが見られず，スピン磁化率に対応する NMR ナイトシフトの超伝導状態での減少が，一重項超伝導で予想されるものよりもはるかに小さい事がわかった[5]．これらの結果はスピン三重項超伝導のシナリオに整合的である．

[1] D. Aoki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 022001 (2019), [2] S. Ran *et al.*, Science **365**, 684 (2019), [3] D. Aoki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 043752 (2019), [4] Y. Tokunaga *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 073701 (2019), [5] G. Nakamine *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 113703 (2019).

P7　核磁気共鳴による白金ナノ粒子の研究

奥野 友則[a], 木下 雄太[a], 松崎 聡[a], 真砂 全宏[a], 北川 俊作[a],
石田 憲二[a], 草田 康平[b], 北川 宏[b]
[a]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
[b]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．これは理論的には Kubo らにより指摘され [1]，実験的には Kobayashi らの銅ナノ粒子[2]などで確認された．ところが，ナノ粒子にしたことによる表面積の増大に伴う表面効果と明確に区別された例はない．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 スペクトルと核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ のサイズ，温度，磁場依存性を調べた．図にスペクトルの粒径依存性を示す．K~3.4 %の内部の信号と K~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．

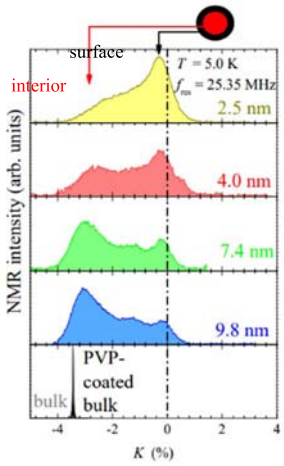


図: Pt-NMR スペクトル

[1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1962).
[2] S. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **32**, 1234 (1972).
[3] T. Okuno *et al.*, submitted to Phys. Rev. B.

P8　NMR を用いた Sr_2RuO_4 の超伝導状態の研究

金城 克樹, 真砂 全宏*, 北川 俊作, 石田 憲二, Z. Q. Mao**,
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
*現神戸大理　**現 Penn State Univ.
E-mail：kinjo.katsuki.63v@st.kyoto-u.ac.jp

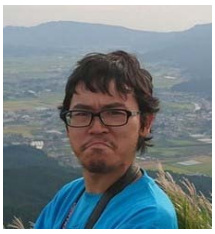
Sr_2RuO_4 は 1994 年に前野らによって超伝導が発見されて以来[1]，様々な研究が行われてきたが，その超伝導対称性はいまだに決定されていない．最近，面内磁場下において NMR ナイトシフトの減少が報告され[2]，我々の研究室でも確認された．その結果 Sr_2RuO_4 の超伝導対称性について再考が必要となっている．

そこで我々はより高磁場の超伝導―常伝導転移が一次相転移になる磁場領域近傍で NMR 測定を行った．その結果，H_{c2} 近傍においても NMR ナイトシフトが減少することが分かった．さらに，より高磁場領域では NMR スペクトルが 2 つに分裂するという異常が観測された．

交流会ではスペクトルの分裂の起源，NMR 測定の結果に基づいた超伝導対称性などについて議論する．

[1] Y. Maeno *et al.*, Nature 372, 532 (1994).
[2] A. Pustogow *et al.*, Nature 574, 72-75 (2019).

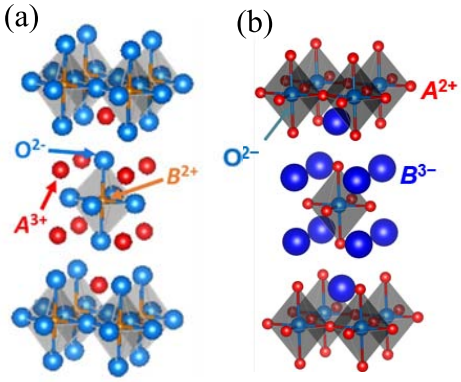
P9　層状逆ペロブスカイト酸化物とその関連物質の低温物性



川口 真世, 池田 敦俊, 鯉渕 駿, 小畑 慶人,
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

層状逆ペロブスカイト酸化物 A_4B_2O（A: 2 族元素, B: 15 族元素）は金属イオン B の価数の符号が層状ペロブスカイト酸化物 A_2BO_4 の逆となる物質群である（図）．この場合，金属イオン B は−3 という異常な負の酸化数をとる．高温超伝導体などとして有名な層状ペロブスカイト酸化物に対し，層状逆ペロブスカイト酸化物は空気中ですぐに分解してしまうなどの理由により，今までほとんど研究されてこなかった．

そこで今回我々は層状逆ペロブスカイト酸化物を合成し，その磁化率等の低温物性を測定した．また合成の際に生成した関連物質についても，その磁化率等の低温物性を測定した．本発表ではこれらの物質の低温物性について紹介する．



図：(a)層状ペロブスカイト酸化物と(b)層状逆ペロブスカイト酸化物の結晶構造.

P10 NQR studies of the heavy fermion superconductor $CeRh_2As_2$

木舩 茉悠[a], 金城 克樹[a], 真砂全宏[a], 谷口 貴紀[a], 北川 俊作[a],
石田 憲二[a], Seunaghyun Khim[b], Cristoph Geibel[b]
[a]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
[b]Max-Planck-Institute-Dresden
E-mail：kibune.mayu.32x@st.kyoto-u.ac.jp

$CeRh_2As_2$ 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 J/mol-K^2 と大きな値を持ち，T_c での比熱に明確な飛びが見られることから $CeRh_2As_2$ は重い電子系超伝導体であると考えられる．

$CeRh_2As_2$ は $CaBe_2Ge_2$ 型の結晶構造(空間群 P4/nmm)を持っている．$CaBa_2Ge_2$ 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 $CeCu_2Si_2$ ($ThCr_2Si_2$,空間群 I4/mmm)では Ce サイトは同じ並びの Cu，Si 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 ^{75}As 核の核四重極共鳴(NQR)を用いて微視的に調べている.スペクトルの線幅が超伝導転移温度，あるいは直上で広がっており超伝導転移近傍で磁気秩序が存在している可能性がある．

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

P11　Fiber Bragg Grating を用いた ネマティック超伝導体 $Sr_xBi_2Se_3$ の低温ひずみ測定

谷口 諒[a], 米澤 進吾[a], Zhiwei Wang[b], 安藤 陽一[b], 前野 悦輝[a]
[a]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
[b]Insutitute of Physics, University of Cologne
E-mail：taniguchi.ryo.83x@st.kyoto-u.ac.jp

トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 に M＝Cu，Sr または Nb をドープした $M_xBi_2Se_3$ は転移温度 約 3 K の超伝導体でありバルクトポロジカル超伝導体の候補物質である．Bi_2Se_3 の結晶構造が面内で 3 回回転対称であるのに対し，$M_xBi_2Se_3$ の超伝導状態での様々な物理量は 2 回対称な面内磁場角度依存性を示す．結晶格子のもつ回転対称性を自発的に破るこの超伝導はネマティック超伝導と呼ばれ，近年注目されている[1].

Fiber Bragg grating (FBG) は光ファイバー上の回折格子である．FBG を試料に貼り付け，FBG によって反射された光のスペクトルを解析することによって試料のひずみを測定できる．FBG によるひずみ測定は電磁気敵的なノイズに強く，発熱が小さく，さらに多重化が可能であるという利点を持つ[2].

我々は市販の冷凍機（Quantum Design 社製、PPMS）中で FBG を用いたひずみ測定を行うためのプローブを開発し，そのプローブを用いて $Sr_xBi_2Se_3$ のネマティック超伝導転移温度付近でのひずみを測定した．本発表ではその結果を報告する。

[1] S. Yonezawa, Condens. Matter **4**, 2 (2019).
[2] R. Daou *et al*., Rev. Sci. Instrum. **81**, 033909 (2010).

P12　NMR による強磁性超伝導体 UCoGe の高磁場磁気状態の研究

松崎 聡[a], 奥野 友則[a], 金城 克樹[a], 真砂 全宏[a], 谷口 貴紀[a],
北川 俊作[a], 石田 憲二[a], 青木 大[b,c], 平田 倫啓[b], 佐々木 孝彦[b]
[a]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
[b]東北大学 金属材料研究所　[c]CEA-Grenoble
E-mail：matsuzaki.satoshi.36z@st.kyoto-u.ac.jp

強磁性超伝導体 UCoGe は強磁性と超伝導が同じ U5*f* の遍歴電子が起源となっている興味深い物質である[1]．UCoGe は *c* 軸方向に強いイジング異方性を持ち，その超伝導発現機構は，*c* 軸方向の強磁性磁気ゆらぎによるものと考えられている[2]．UCoGe の特徴の一つに上部臨界磁場 H_{c2} の大きな異方性がある[3]．磁場を *a* 軸，*b* 軸方向の H_{c2} は 15 T を超えるが，特に *b* 軸方向に正確に磁場をかけた時のみ超伝導が増強される特異な H_{c2} の振る舞いを示す.

一方，UCoGe の強磁性転移も大変興味深い特徴を持っている．通常の強磁性体ではゼロ磁場下の強磁性転移は 2 次相転移であるが，UCoGe の場合は強磁性転移が 1 次相転移であることがゼロ磁場下で行われた核四重極共鳴(NQR)によって指摘されていた[4].

我々は UCoGe の異方的な強磁性超伝導の性質や特異な強磁性転移を理解するため ^{59}Co-NMR 測定を行っている．交流会では，磁気ゆらぎと関係する核スピン-格子緩和率 $1/T_1$，核スピン-スピン緩和率 $1/T_2$ の測定結果と，磁場下における NMR スペクトルの温度依存性の結果をもとに，微視的観点から UCoGe の超伝導増強と強磁性ゆらぎの関係や強磁性転移の振る舞いについて議論する.

[1] D. Aoki *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 022001(2019).　[2] T. Hattori *et al*., Phys.Rev. Lett. **108**, 066403(2012).
[3] D. Aoki *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 113709(2009).　[4] T. Ohta *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 023707 (2010).

P13　新奇超伝導の開発に向けた層状アンチペロブスカイト酸化物と関連物質の合成

小畑 慶人[a], 池田 敦俊[b], 鯉渕 駿[b], 川口 真世[b], 米澤 進吾[b], 前野 悦輝[b]
[a]京都大学 理学部
[b]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：obata.keito.42s@st.kyoto-u.ac.jp

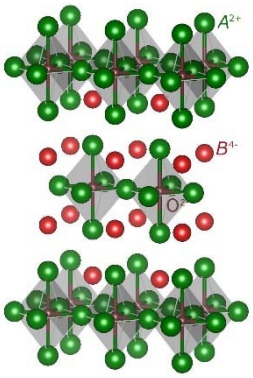
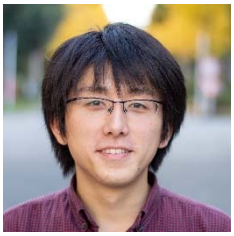


図 1　層状 AP 酸化物の結晶構造

アンチペロブスカイト（AP）酸化物 A_3BO（A は主にアルカリ土類金属，B は主に Pb，Sn）は，ペロブスカイト酸化物 ABO_3 とは結晶構造は同じであるが，イオンの位置が入れ替わった物質であるため、金属である B は，B^{4-} という異常な負の価数をとる．第一原理計算によると，価電子帯にある B^{4-}のバンドと伝導帯にある A^{2+}のバンドが交差し，ディラック分散が現れることが示されている[1]．また，近年 $Sr_{3-x}SnO$ において AP 酸化物で初めて超伝導体が発見される[2]など，その物性に注目が集まっている．AP 酸化物を層状ペロブスカイトに拡張した層状 AP 酸化物 A_4B_2O も，負の価数をとる金属イオンをもち，AP 酸化物と同様に興味深い物性を示すことが期待される。層状 AP 酸化物の中で，特にバンド反転を起こしやすいものとして，$A_2La_2Sn_2O$（A=Ca，Sr，Ba）が挙げられる．本発表では，$A_2La_2Sn_2O$ の合成について報告する．

[1] T. Kariyado and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 083704 (2011).
[2] M. Oudah, A. Ikeda *et al*., Nature Comm. **7**, 13617 (2016).

P14　Pt–Pd ナノ粒子の NMR による研究



木下 雄大[a]，奥野 友則[b]，北川 俊作[b]，石田 憲二[b]，
草田 康平[c]，北川 宏[c]
[a]京都大学 理学部
[b]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
[c]京都大学 理学研究科 化学専攻
E-mail：kinoshita.yuta.43c@st.kyoto-u.ac.jp

バルクの金属の物性は連続的なエネルギーバンドで説明される．一方，ナノ粒子ではエネルギー準位が離散的になり，低温で物理量がバルクとは異なる振る舞いを示すと期待される．この効果は久保亮五先生によって初めて理論的に指摘され[1]，久保効果と呼ばれる．

我々のグループでは，Pt ナノ粒子の NMR 測定により，核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を測定[2]し，低温で $1/T_1$ がバルクの金属的な振る舞いから大きくずれる異常を見つけた．$1/T_1$ がずれ始める温度は粒径に依存し，その依存性は理論的に予想される久保効果のエネルギーギャップと概ね一致することがわかったが，この異常の詳しい性質の理解はまだ不十分である．

今回は，$1/T_1$ の異常の性質を理解するため，Pt と Pd を均一に混合した Pt-Pd ナノ粒子に対して，^{195}Pt-NMR 測定を行った．交流会では，$1/T_1$ の低温での振る舞いを Pt ナノ粒子の結果と比較して議論する．

[1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1962).
[2] T. Okuno *et al.*, submitted to Phy. Rev. B.

P15　^{75}As-NMR/NQR による $Ba_{1-x}K_xMn_2As_2$ の電流誘起歪みの検出の試み

高橋 秀光[a], 金城 克樹[b], 北川 俊作[b], 工藤 真裕[c], 青山 拓也[c], 大串 研也[c]
[a]京都大学 理学部 理学科 物理系
[b]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 固体量子物性研究室　[c]東北大学 理学研究科 物理学専攻 巨視的量子物性研究室
E-mail：takahashi.hidemitsu.23r@st.kyoto-u.ac.jp

$BaMn_2As_2$ は 625 K で G タイプ反強磁性秩序する絶縁体[1]である．この磁気相は Mn-As クラスターで考えると奇パリティの磁気十六極子秩序とみなすことができる．また，Ba の K での 20 %未満の置換により磁気構造を保ったまま金属になる[2]．この磁気十六極子秩序相には *c* 軸方向に電流を流すと *ab* 面方向に格子が歪むという特徴的な応答が理論的に予想されている[3]．これを観測することは群論を用いた多極子の理論を支持することになり，また電流誘起の非平衡状態の応答であるという点も興味深い．

我々はこの効果を実験的に検証するため，直流電流を流しながら核磁気共鳴(NMR)，核四重極共鳴(NQR)測定を行う装置を開発し $BaMn_2As_2$ で ^{75}As-NQR 測定を行った．NMR, NQR 測定は微視的な変化に敏感であり，わずかな歪みの検出に最適である．

交流会では K 置換系の結果についても併せて紹介する．

[1]Y. Sing *et al*, Phys. Rev. B **80**, 100403 (2009).
[2]A. Pandey *et al* Phys. Rev. Lett. **108**, 087005 (2012).
[3]H. Watanabe *et al* Phys. Rev. B **96**, 064432 (2017).

P16　Non-Fermi liquid transport properties near the nematic quantum critical point of $FeSe_{1-x}S_x$

黄 文凱[a], 細井 優[b], 笠原　成[a], 佐藤 雄貴[a], 笠原 裕一[a], 松浦 康平[b], 水上 雄太[b], 紺谷 浩[c], 芝内 孝禎[b], 松田 祐司[a]
[a]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
[b]東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻
[c]名古屋大学 理学研究科 物理学教室
E-mail：wenkai.huang.33s@st.kyoto-u.ac.jp

Non-Fermi liquids (NFLs) are strange metals whose physical properties deviate qualitatively from those of conventional metals. In a variety of NFLs, it is widely assumed that antiferromagnetic (AFM) fluctuations play an essential role. In this respect, understanding the role of other type of fluctuations on NFL behaviors is important. $FeSe_{1-x}S_x$, which has a quantum critical point (QCP) of nematic order without accompanying antiferromagnetism, offers a good opportunity. Here, we report transport measurements on $FeSe_{1-x}S_x$. We find that, near the nematic QCP (at $x_c \sim 0.17$), the cotangent of the Hall angle $\cot\theta_H$ varies as T^2 and magnetoresistance can be scaled by modified Kohler's rule ($\Delta\rho_{xx}/\rho_{xx} \propto \tan^2\theta_H$), in addition to the T-linear resistivity. Surprisely, those anomalous charge transport properties bear striking similarity to those reported in cuprate and iron-pnictide, in which large AFM fluctuations are present. Our results highlight an universal feature of the NFL transport properties near QCP.

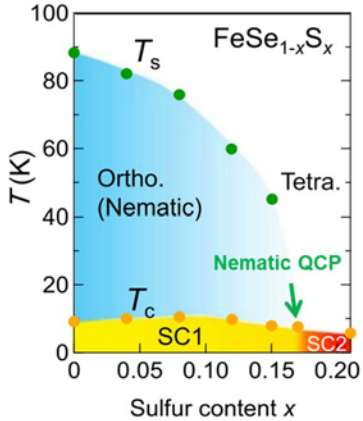


Fig. 1 Phase diagram of $FeSe_{1-x}S_x$

P17　1T-TaS_2 の量子スピン液体における電子線照射の効果と比熱のスケーリング則

鈴木 裕貴[a], 村山 陽奈子[a], 佐藤 雄貴[a], 谷口 智哉[a],
栗原 遼[a], 邢 相灼[a], 笠原 成[a], 笠原 裕一[a], Itamar Kimchi[b],
吉田 将郎[c], 岩佐;義宏[cd], Marcin;Konczykowski[e], 松田祐司[a]
[a]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
[b]Univ. of Colorado, [c]理研 CEMS, [d]東大院工, [e]Ecole Polytechnique
E-mail：suzuki.hiroki.86m@st.kyoto-u.ac.jp

1T-TaS_2 では二次元三角格子上の量子スピン液体状態が実現していると考えられている．我々は，1T-TaS_2 の pure な系と Se ドープした系，らに電子線照射を施した系に対し比熱や熱伝導率を測定することにより，観測されたギャップレススピン励起について遍歴的なものと局在的なものの両方が存在していることを明らかにすると同時に，電子線照射によって導入されたランダムネスがその二種類のスピン励起に与える影響を詳細に調べた．さらに，比熱のスケーリング則についても検討した．

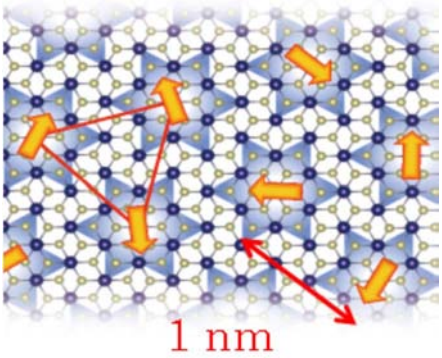


図 1　1T-TaS_2 のクラスター構造と二次元三角格子の概念図

P18　α-$RuCl_3$ のキタエフスピン液体状態における Chern 数の磁場角度依存性

横井太一[a]，馬斯嘯[a]，冨永貴弘[a]，笠原裕一[a]，笠原成[a]，芝内孝禎[b]，
栗田伸之[c]，田中秀数[c]，那須譲治[d]，求幸年[e]，C. Hickey[f]，S. Trebst[f]，
松田祐司[a]
[a]京大院理，[b]東大新領域，[c]東工大院理，[d]横浜国大院理，[e]東大物工，
[f]ケルン大
E-mail：tominaga.takahiro.64a@st.kyoto-u.ac.jp

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，基底状態が厳密に解ける模型が与えられた．この模型において，基底状態は量子スピン液体状態となり，スピン 1/2 の分数化に由来するマヨラナ励起が予想されている．そこで我々は，モット絶縁体 α-$RuCl_3$ のスピン液体状態において熱ホール伝導度が低温でプラトーを示し，その値は半整数量子化値にほぼ一致することが検出できた．これは，キタエフスピン液体状態におけるマヨラナ粒子の 2 次元カイラルエッジ流および非可換エニオンの存在を示す強力な証拠である．また，量子スピン液体状態におけるチャーン数を決定するため，面内磁場下の熱ホール効果の測定を行った．その結果，磁場角度依存性はキタエフ模型におけるチャーン数の構造とコンシステントであることが分かった．

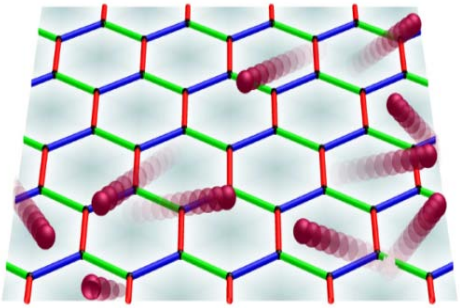
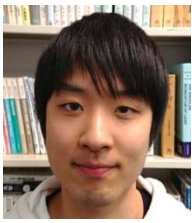


図 1　α-$RuCl_3$ のハニカム格子と遍歴マヨラナ粒子の概念図

P20　単層 WSe_2 における高次高調波発生の光キャリアドーピング効果



永井 恒平[a]，内田 健人[a]，草場 哲[a]，遠藤 尚彦[b]，宮田 耕充[b]，田中 耕一郎[a]
[a] 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
[b] 首都大学東京 理学部物理学科
E-mail：nagai.kohei.38w@st.kyoto-u.ac.jp

半導体に高強度赤外レーザー光を照射すると入射光の整数倍の周波数をもつ光が生成される．この現象は高次高調波発生(HHG)と呼ばれ，その物理的なメカニズムには現在議論が続いている．HHG のメカニズムは高調波強度の光キャリアドーピングに対する依存性を調べることで明らかにできると期待され，厚いバルク試料に対する実験が行われたが，本質的でない効果（光の侵入長，伝搬効果など）を取り除くには薄膜試料に対して実験を行う必要がある．本研究では，サファイア基板上に化学気相成長法を用いて作製した WSe_2 単原子層薄膜において HHG の光キャリアドーピング効果を調べた．図 1 (a)は高強度中赤外光パルスを照射することで観測した HHG スペクトル，図 1 (b)はその光キャリアドーピングによる変化分を示す．単層 WSe_2 の光学吸収端より低エネルギー側の高調波が増加，高エネルギー側が減少したことから，吸収端より低エネルギー側でバンド内電流，高エネルギー側でバンド間分極と呼ばれるメカニズムが主要であるとわかった．

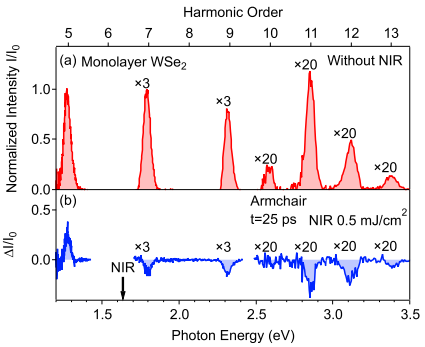


図 1　(a)単層 WSe_2 における高調波スペクトル．(b)光キャリアドーピングによる変化。NIR とラベルされた黒矢印は単層 WSe_2 の吸収端を示す．

P21　新規ヒドラジニウムバナジウム弗化物の構造と磁性

今西 茂，植田 浩明，道岡 千城，吉村 一良
京都大学 理学研究科 化学専攻
E-mail：imanishi@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

遷移金属弗化物には様々な結晶構造を持つものが存在し，それらの多くはアルカリ金属イオンやアンモニウムイオンなどを非磁性カチオンとして含んでいる．このような非磁性カチオンの多くは球形であると考えられているが，遷移金属弗化物に非球形カチオンを導入することにより，新たな結晶構造を持つ物質が得られると期待される．

今回，我々は非球形カチオンとして，ヒドラジン N_2H_4 に水素イオンが 2 つ結合して得られるヒドラジニウムイオン $N_2H_6^{2+}$ に着目し，新物質開発を試みた．その結果，3 つの新物質 $N_2H_6Na_2V_2F_{10}$, $(N_2H_6)_4K_7V_6F_{33}$, $(N_2H_6)_4Rb_7V_6F_{33}$ を合成することに成功した．これらの化合物はいずれも $N_2H_6^{2+}$ と V^{3+} を含有している．結晶中では 2 つの VF_6 八面体 が，Na 化合物では稜共有，K および Rb 化合物では頂点共有をして V_2 クラスターを形成し，それらのクラスター間は十分に離れている．磁化測定の結果，これらはいずれも有効磁気モーメントの値が縮小していることが明らかになった．さらに，DV-$X\alpha$ 法を用いて V_2 クラスターの電子状態を計算することで，本化合物における磁気特性の起源を考察した．

本発表では合成，物性測定，理論計算の結果を詳細に示す．そして，ヒドラジニウムバナジウム弗化物における構造および電子状態についての議論を行う予定である．

P22　籠状構造を有する超伝導体 $A_3Co_4Sn_{13}$ (A = Ca, La) の磁気抵抗および磁場中の物性

森山 広大[a], 村川 譲一[a], 道岡 千城[a], 植田 浩明[a], Swee K. Goh[b], 吉村 一良[a]
[a]京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 金相学研究室　[b]香港中文大
E-mail：moriyama@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

$A_3T_4Sn_{13}$(A=Ca, Sr, La, T=Co, Rh, Ir)はbccの格子点に位置するSn原子(Sn1)が12個のSn原子(Sn2)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)．そのうち $Sr_3Ir_4Sn_{13}$などは構造相転移を示し[1]，$Ca_3Ir_4Sn_{13}$においては電気抵抗率の非フェルミ液体的挙動が確認されており[2]，これらと超伝導との関連が注目を集めている．

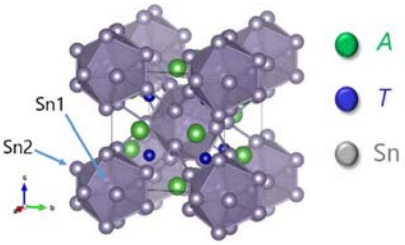


図 1 $A_3T_4Sn_{13}$ の結晶構造

本研究では，Sn 自己フラックス法により $Ca_3Co_4Sn_{13}$, $La_3Co_4Sn_{13}$ の単結晶試料を合成し，$A_3T_4Sn_{13}$ のさらなる物性解明を目指して磁化，比熱，電気抵抗測定を行った．

発表では各物性測定の結果を元に，$A_3Co_4Sn_{13}$ の磁気抵抗の起源や超伝導ギャップ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)

P23　積層化合物 M_xTaS_2 (M = Ni, Co) の単結晶育成と低温物性

山中 俊介, 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：yamanaka@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

積層化合物 M_xTaS_2 は空間群 $P6_3/mmc$ に属する 2H-TaS_2 のファンデルワールスギャップに，ゲスト原子 M がインターカレートされた構造をもつ．c 軸に垂直な各層は三角格子を形成しており，擬二次元三角格子由来の特異な物性の発現が期待できる．先行研究においても磁気秩序，電荷密度波，超伝導などの多彩な物性の発現が報告されており，ゲスト原子の種類及び濃度 x を幅広く変えることで系統的かつ多様な物性研究が可能な系であると考えられる．

今回の発表では，輸送材としてヨウ素を用いた化学輸送法によって単結晶試料の育成に成功した $Ni_{0.25}TaS_2$，$Co_{0.25}TaS_2$ の 2 物質について，物性の詳細を報告する．$Ni_{0.25}TaS_2$ についてはXYスピン的な挙動でコスタリッツサウレス的なスピン構造をもつこと、$Co_{0.25}TaS_2$ については傾角反強磁性を示すことが推察される．当日は，磁化及び比熱の詳細を示し，上記のような磁気構造の提案を行うに至った根拠について詳説する予定である。

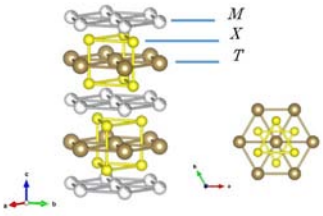


図 1　M_x TaS_2 の結晶構造.

[1]　S. S. P. Parkin and R. H. Friend, Philos. Mag. B, **41** (1980) 65-93.
[2]　L. Fang *et al.*, Sci. Tech. Adv. Mater. **6** (2005) 736-739.

P24　M 型フェライト単結晶の La, Ti 置換による Fe^{2+}の導入と磁気特性の変化

奥津 陽太, 植田 浩明, 道岡 千城, 吉村 一良
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 $A^{II}Fe^{III}_{12}O_{19}$（$A$=Sr, Ba）は c 軸を磁化容易軸とする強い一軸磁気異方性をもつフェリ磁性体である．保磁力が大きい・比重が小さい・電気抵抗が大きい・化学的に安定・高価な金属を含まないなどの特徴をもち，永久磁石材料として世界中で利用・研究が行われている．

これまでの研究で我々は，M 型フェライトの A サイトに La を置換した系列において，電化補償により生じる Fe^{2+}の残留起動モーメントが，M 型フェライトの磁気異方性を向上させる可能性を見出した[1].

そこで今回我々は，M 型フェライト中での Fe^{2+}の働きをより詳しく考察するため，$SrFe_{12}O_{19}$ の Fe^{3+}を Ti^{4+}で置換した系列，$SrFe_{12}O_{19}$ の Sr^{2+}, Fe^{3+} をそれぞれ La^{3+}, Ti^{4+}で置換した系列について研究を行った．これらの組成について単結晶試料の育成を TSFZ 法を用いて行い，試料の磁気特性をキュリー温度・磁化過程について測定した．

当日は各組成の磁気特性の詳しい結果を示し，元素置換 M 型フェライト内での Fe^{2+}の働きとイオン半径等がそれに与える影響について考察する予定である．

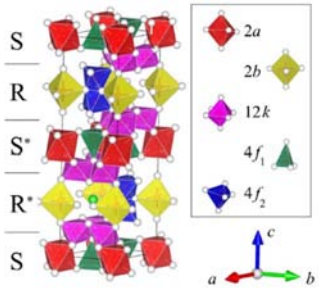


図 1 $SrFe_{12}O_{19}$ の結晶構造及び Fe^{3+}の配位環境

[1] H. Ueda *et al.*, Phys. Rev. B 95, 224421 (2017).

P25　遍歴電子強磁性化合物 Fe_3GeTe_2 および Fe_5GeTe_2 の物性

小野田 祥太郎[a], 山中 俊介[a], 道岡 千城[a], 植田 浩明[a], 吉村 一良[a]
松尾 晶[b], 金道 浩一[b]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室
[b]東京大学 物性研究所
E-mail：onoda@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

Fe_3GeTe_2 の構造を図 1 に示す．Fe_3GeTe_2 は Te 層の間に Fe 原子からなる三角格子が 2 層挿入され，さらにその間に Fe，Ge 原子からなるハニカム格子が挿入された構造である．また，Fe_5GeTe_2 はこの構造に Fe 原子からなるハニカム格子が挿入された構造をもつ．

本研究では今回 Fe_5GeTe_2 の多結晶試料を固相反応法により合成し，磁化測定及び比熱測定を行った．磁化測定により得られた飽和磁化の値からこの系が遍歴強磁性的な挙動を示すことが推察された．また，高磁場領域において特異な磁化の立ち上がりが見られた．これに関しては今後より詳細な研究を必要とするが，本物質が高磁場において相転移している可能性がある．当日の発表においては，組成および結晶構造の違いによる物性の比較検討や SCR 理論，TAC-GC 理論に基づいた議論を行う予定である．

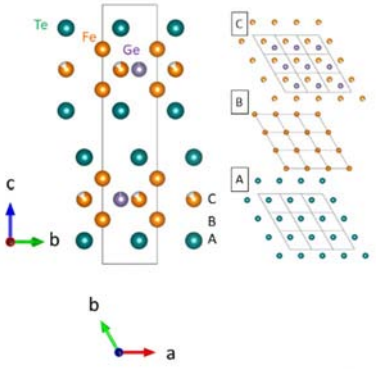


図 1 Fe_3GeTe_2 の構造.

P26　$(Ca_{1-x}Mg_x)_2Co_{12}P_7$ の単結晶を用いた遍歴電子磁性研究

奈良 建佑 [a], 森山 広大 [a], 村川 譲一 [a], 道岡 千城 [a], 植田 浩明 [a], 太田 寛人 [b], 香取 浩子 [c], 吉村 一良 [a]
[a] 京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室
[b] 京都大学 工学研究科 材料工学専攻
[c] 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

$A_2Co_{12}P_7$（A=Ca, Mg, 希土類）は $Zr_2Fe_{12}P_7$ 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．4 サイトある Co のうち，3 つは CoP4 四面体を形成し（図左），残りの 1 つは CoP5 ピ ラミッドを形成する（図右）．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，$Ca_2Co_{12}P_7$ および $Mg_2Co_{12}P_7$ 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．

今回我々は，Sn を用いたフラックス法により，固溶系$(Ca_{1-x}Mg_x)_2Co_{12}P_7$ の単結晶合成を行った．磁化測定を行ったところ，Mg 固溶量の増加に伴 T_C の低下が確認された．

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．

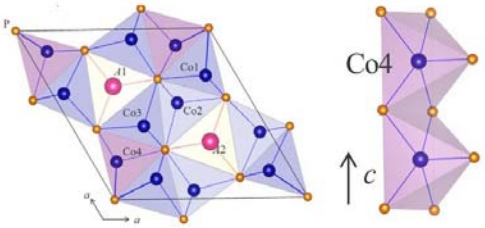


図 1　$A_2Co_{12}P_7$ の結晶構造

P27　希土類化合物 $CeAg_xCu_{1-x}Sb_2$ の量子臨界点に関する研究

風早 宏基 [a]，菅野 聡 [b]，道岡 千城 [a]，植田 浩明 [a]，吉村 一良 [a]
[a] 京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室
[b] 京都大学 化学研究所 先端無機固体化学研究室
E-mail：kazahaya@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

$CeAgSb_2$, 及び $CeCuSb_2$ はともに正方晶 $ZrCuSi_2$ 型構造(空間群:P4/nmm)の化合物で, 低温でそれぞれ傾角反強磁性[1], 反強磁性[2]を示す. また, $CeAgSb_2$ は低温で約 30kbar 以上の加圧で傾角構造がなくなり, 通常の反強磁性を示す[3]. 我々は, Ag に対する Cu の固溶によって化学圧力を生じさせ, 量子臨界点を発見し, その近傍における新奇物性を開拓することを目標に, 固溶体を単結晶育成し物性測定を行っている. 今回, Sb 自己フラックス法により単結晶育成した様々な組成の固溶体について, 磁化測定を行った. 当日は, その測定結果の詳細について報告する.

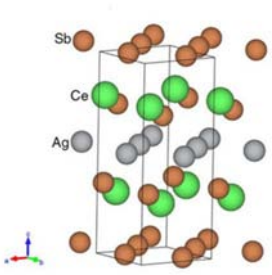
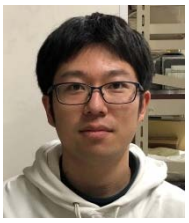


図 1. $CeAgSb_2$ の構造.

[1]Shingo Araki *et al*, Phys. Rev. B 68, 024408 (2003).
[2]Arumugam Thamizhavel *et al*, Phys. Rev. B 68, 054427 (2003).
[3]V.A. Sidorov *et al*, Phys. Rev. B 67, 224419 (2003).

P28　秩序–無秩序型の S=1 フラストレート反強磁性体 $A_2BV_3F_{12}$ の物性



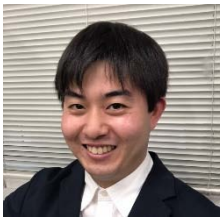
林　真弘[a], 今西　茂[a], 後藤 真人[b], 植田 浩明[a], 道岡 千城[a], 吉村 一良[a]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻
[b]京都大学 化学研究所
E-mail：hayashi@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

三角形を基本とする格子において，最近接スピン間に反強磁性相互作用が働く場合，フラストレーションが生じ，磁気秩序が抑制されるなど特異な磁気現象が発現する．我々はフラストレーションを有する物質群として，$A_2BV_3F_{12}$ 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ち（A, B：アルカリ金属），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].

これまでにこの物質群に関して 3 つの新物質合成に成功し，物性を報告してきた[1]. いずれの化合物も大きな磁気異方性を示し，強磁場磁化過程において磁化プラトーが観測されている．また， 過去に合成報告があった $Cs_2LiV_3F_{12}$ については，Li^+と V^{3+}が無秩序化した変型パイロクロア格子を有しており，強磁場磁化過程において磁化の微分に異常が観測されている．

我々は B^+と V^{3+}の秩序–無秩序による効果を詳細に調べるため，固溶体 $Cs_2Li_{1-x}Na_xV_3F_{12}$ を合成した．その結果，これらは Na のドープ量により，

P29　擬二次元層状化合物 $LaCo_2Pn_2$ (Pn = P, As)の単結晶を用いた遍歴電子磁性研究



松井 涼一郎, 奈良 建佑, 森山 広大, 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
E-mail：matsui@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

$LaCo_2Pn_2$(Pn = P, As)は ThCr2Si2 型の正方晶系（空間群 I 4/mmm）に属する物質である．いずれも La 層と，陵共有で連なった $CoPn_4$ による$[Co_2Pn_2]$層の層状構造を有し，$[Co_2Pn_2]$層が遍歴強磁性を担っている[1,2]. $LaCo_2As_2$ は T_c = 205K の遍歴強磁性体であることが分かっている[2]が，詳細な磁性については明らかになっていない．そこで我々は $LaCo_2As_2$ の磁化測定を行うことで $LaCo_2P_2$ の磁性との比較を行った．

図 1 に $LaCo_2As_2$ の最低温における磁化過程を示す．ab 面内方向及び c 軸方向に磁場を印加して測定を行った．この結果から，$LaCo_2As_2$ は $LaCo_2P_2$ とは対照的に c 軸方向に磁化容易軸をもつことが分かった．

発表では，$LaCo_2P_2$ と $LaCo_2As_2$ の磁化測定の結果からこれらの物質のスピン揺らぎの違いについて議論する予定である．

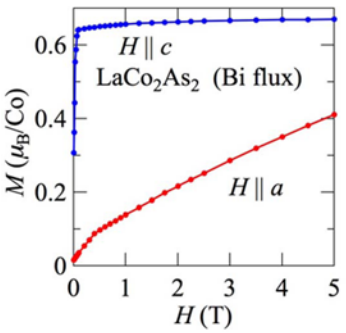


図 1. $LaCo_2As_2$ の磁化過程

[1]M.imai, *et al*., Phys. Rev. B **91**, 184414 (2015)
[2]S Shijie, *et al*., Chem. Mater. **26**, 6221-6225 (2014)

P30　ダイヤモンド型スピン格子を持つ(ET)$Ag_4(CN)_5$の性質

大塚 晃弘[a,b], 清水 康弘[c], 齋藤 軍治[d,e], 前里 光彦[a], Andhika Kiswandhi[a,†], 平松 孝章[d], 吉田 幸大[a,d], 矢持 秀起[a,b], 土射津 昌久[f], 中村 優斗[g], 岸田 英夫[g], 伊東 裕[g]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻, [b]京都大学 環境安全保健機構 附属物性科学センター, [c]名古屋大学 理学研究科 物質理学専攻, [d]名城大学 農学部, [e]豊田理化学研究所, [f]奈良女子大学 研究院 自然科学系, [g]名古屋大学 工学研究科 応用物理学専攻, [†]現所属: 東京大学 物性研究所
E-mail：otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

BEDT-TTF の 1 価陽イオンラジカル $ET^{\bullet+}$と含銀ポリマー陰イオン$[Ag_4(CN)_5]^-$との 1:1 塩である(ET)$Ag_4(CN)_5$ は，ダイヤモンド型スピン格子を有するモノマーモット絶縁体で，有機物電荷移動錯体としては他に例がない．層状陰イオンネットワーク内の大きな開口部に $ET^{\bullet+}$が分子面を平行にして組み込まれ，S = 1/2 の三次元的なダイヤモンド型スピン格子を形成している（図 1）．適切なスピン間相互作用が実現されればスピンフラストレーションが期待される格子であるが，この例では第一近接相互作用が支配的となり，T_N = 102 K 以下で弱強磁性を伴う傾角反強磁性転移を示した．当日はその他の情報も紹介する．

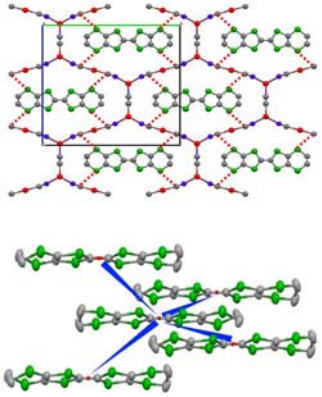


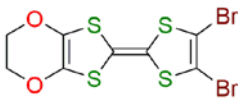
図 1　(ET)$Ag_4(CN)_5$ の構造

Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. B* **2019**, 99, 174417.; A. Otsuka *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in print (doi:10.1246/bcsj.20190279).

P31　ハロゲン結合ドナー分子から成る有機導電体 (EDO−TTF−Br_2)$_2ReO_4$ の構造と物性

中野 義明[a,b], 村上 才門[a], 福島 太陽[a], 石川 学[b], 矢持 秀起[a,b],売市 幹大[c]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻, [b]京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター, [c]分子科学研究所
E-mail：nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp

機能性有機材料の開発では，分子配列を制御し，所望の物性を発現させることが重要な課題となっている．ハロゲン結合は，ハロゲン原子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．そこで本研究では，ハロゲン結合ドナー分子から成る有機導電体(EDO-TTF-Br_2)$_2ReO_4$の構造と物性を検討した．



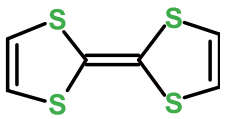
EDO-TTF-Br_2

(EDO-TTF-Br_2)$_2ReO_4$の単結晶は、電解結晶成長法により EDO-TTF-Br_2 と$(Bu_4N)ReO_4$を含む溶液から作製した．300~100 K で X 線構造解析を行ったところ，結晶学的に独立な EDO-TTF-Br_2 分子は A と B の 2 種類が存在することが分かった．分子 B の中央 C=C 結合長が分子 A よりも長いことから，EDO-TTF-Br_2 分子の電荷が不均化し，分子 A よりも B の方がよりイオン化していることが示唆された．また，EDO-TTF-Br_2 の臭素原子と ReO_4 の酸素原子の間に存在する短距離接触は，分子 B の方が A よりも短くなっており，ドナー分子の価数とハロゲン結合との相関が見いだされた．電気抵抗測定の結果，(EDO-TTF-Br_2)$_2ReO_4$ は活性化エネルギーの小さな半導体的な導電挙動（$\rho_{RT} = 3.9\times10^{-2}$ Ω cm, E_a = 45 meV）を示すことが分かった．当日は，ラマン分光の結果も併せて報告する予定である．

P32　分子性結晶における分子配列幾何学の安定性について

石川 学[a], 中野 義明[a,b], 大塚 晃弘[a,b], 矢持 誘起[a,b]
[a]京都大学 環境安全保健機構 附属物性科学センター
[b]京都大学 理学研究科 化学専攻 分子性材料分科
E-mail：ishikawa.manabu.2s@kyoto-u.ac.jp

分子性機能固体においては，その機能性は機能性骨格の固体中での空間配置，即ち分子配列幾何学と密接に関係している．しかしながら結晶中の分子配列は，分子間力という弱い凝集力によって安定化されており，その競争の結果を事前に予測するのは困難である．さらに，同一組成においても複数の典型的固相構造，多形が生じるという本質的な構造自由度があり，その制御もまた重要な課題である．そのような分子配列自由度を部分的にでも制御するために，超分子相互作用の利用が注目されている．我々は，主に平面π共役分子である TTF 誘導体および類縁体を用いた機能性材料を開発してきた．その様な構造制御のツールとして用いられた分子間相互作用が，実際に有効に働いているのかどうか判別する手法として，本研究では分子配列幾何学の温度変化に対する安定性を検討することが重要であることを見出している．[1]当日は，分子配列幾何学の具体的な検討の仕方について，最近の進捗を交えて紹介する予定である．[2]



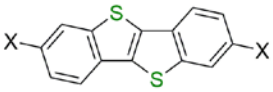
TTF

references
[1] M. Ishikawa *et al.*, Eur. J. Inorg. Chem., 2014, 3941-4948
[2] Y. Nakano et al., *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2, 752-759

P33　臭素化・ヨウ素化ベンゾチエノベンゾチオフェンの結晶構造とハロゲン結合

福島 太陽[a], 中野 義明[a,b], 石川 学[b], 矢持 秀起[a,b]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻
[b]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

ベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBT）は，高易動度の FET 材料[1]や，高出力因子の熱電材料[2]としての応用研究が展開されている有望な機能性骨格である．本研究では，臭素・ヨウ素原子を導入した X_2BTBT(X = Br, I)に着目した．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σ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（XB）が形成されると考えられる（図 1）．X_2BTBT を改良した手法で合成し，X 線構造解析を行った．BTBT がヘリンボーン型分子配列をとる[3]のに対し，X_2BTBT は共に 1 次元的なπスタック型の分子配列であり，分子長軸方向には XB によるジグザグ鎖が形成されていた．また，分子間相互作用エネルギーの解析により，X_2BTBT では，ハロゲンの導入によりπ/π相互作用が CH/π相互作用よりも優勢になっていることが示唆された．当日は電解法により作製した陽イオンラジカル塩$(I_2BTBT)PF_6$ の結晶構造も合わせ，XB の影響について議論する．



Br_2BTBT: X = Br
I_2BTBT: X = I

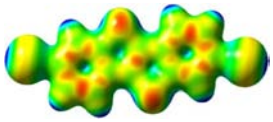


図 1 I_2BTBT の静電ポテンシャル．青が正電荷，赤が負電荷の領域．

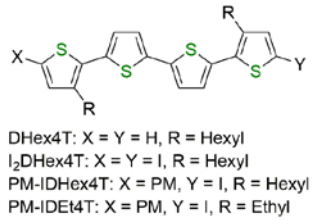
[1] K. Takimiya *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12604 (2006). [2] Y. Kiyota *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3920 (2016). [3] V. S. Vyas *et al.*, *CrystEngComm* **16**, 7389 (2014).

P34　ハロゲン結合の供与体、受容体の両方になり得るオリゴチオフェンの合成と構造

岡本 尚大[a], 橋本 塁人[a], 中野 義明[a,b], 石川 学[b], 矢持 秀起[a,b]
[a] 京都大学 理学研究科 化学専攻
[b] 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター
E-mail: okamo.416@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp

希少・毒性元素を含まない有機熱電材料の開発は，持続可能な社会を実現する上で重要な課題である．本研究では，有機熱電材料の構成分子となる，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合成し，その構造について検討した．

PM-IDEt4T$^{\bullet+}$のヨウ素上の電荷分布については，C–I 結合軸方向に正電荷，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（図 1）．PM-IDHex4T は DHex4T をヨウ素化して I_2DHex4T を得た後，I_2DHex4T と 5-エチニルピリミジンを薗頭カップリングで反応させることにより合成できた[1]．しかし，ヨウ素化に用いた市販試薬の *N*-ヨードスクシンイミドに臭素体が含まれており，得られた I_2DHex4T にも臭素が含まれていた．そこで，DHex4T を *n*-C_4H_9Li でリチオ化した後，I_2，または $CF_3(CF_2)_5I$ を反応させるという合成経路の改良を行い，臭素を含まない I_2DHex4T の合成を試みている．



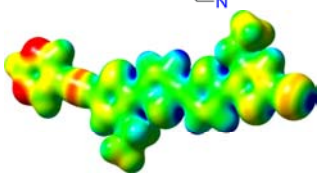


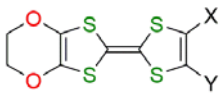
図 1 CAM-B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP) 法による PM-IDEt4T$^{\bullet+}$の静電ポテンシャル．青が正，赤が負電荷の領域．

[1] 橋本 塁人，京都大学理学部卒業論文, 2019

P35　ヨウ素結合供与部位を導入した EDO-TTF 系導電体の開発

福永 大喜[a], 髙橋 佑輔[a], 石田 耕大[a], 小野田 祥太郎[a], 中野 義明[a,b], 石川 学[b], 矢持 秀起[a,b]
[a] 京都大学 理学研究科 化学専攻
[b] 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター
E-mail: fukunaga.hiroki.34e@st.kyoto-u.ac.jp

強相関電子系である有機導電体は多様な物性を発現する舞台として多くの研究がなされてきたが，望みの物性を発現させるために化学的に分子配列を制御する方法論の確立が課題である．一方で，ハロゲンは C–X 結合の結合軸方向にハロゲン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きた．これまでに我々は，ハロゲン化 EDO-TTF である EDO-TTF-I [1]，EDO-TTF-I_2 [2]，EDO-TTF-Br_2 [3]の陽イオンラジカル塩の構造と物性について報告している．今回は，さらに強いハロゲン結合を示すことが期待されるヨードエチニル基を導入した EDO-TTF-$(IE)_2$ を構成成分とする有機導電体の構造と物性について検討するため，現在，EDO-TTF-$(IE)_2$ の合成を進めている．EDO-TTF-$(IE)_2$ は，EDO-TTF-X_2 (X = Br, I)とトリメチルシリルアセチレン，または，2-メチル-3-ブチン-2-オールを薗頭カップリングにより反応させた後，脱保護して末端アセチレンとし，さらにヨウ素化することにより合成する予定である．合成経路の詳細は当日報告する．

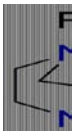


EDO-TTF: X = Y = H
EDO-TTF-I: X = I, Y = H
EDO-TTF-I_2: X = Y = I
EDO-TTF-Br_2: X = Y = Br
EDO-TTF-$(IE)_2$:
X = Y = C≡C–I

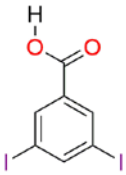
[1] Y. Nakano *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2018, *2*, 752. [2] 小野田祥太郎，京都大学理学部卒業論文, 2019. [3] 村上才門，京都大学理学部卒業論文, 2019.

P36　ハロゲン結合や水素結合を活用した有機導電体の開発

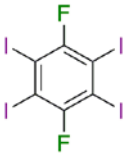
小川 凌平[a], 清水 さらら[a], 石田 耕大[a], 中野 義明[a,b], 石川 学[b], 矢持 秀起[a,b]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻
[b]京都大学 環境安全保健機構 物性科学センターE-mail：ogawa.ryohei.88v@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp (RO), merci.sara.ss@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp (SS)


RDABCO:
R = Me, Et

有機材料は，化学修飾により分子の性質を制御することができることから，設計の自由度が高い．しかしながら，所望の物性を発現するためには分子配列を精密に制御する必要がある．そこで本研究では，水素結合やハロゲン結合といった超分子相互作用を利用することにより分子配列を制御し，所望の物性の付与や特性の向上を目指している．昨年度は，MeDABCO とテトラシアノキノジメタン（TCNQ）類との錯体について報告した[1]．今回は，RDABCO を対カチオンとする TCNQ 錯体やハロゲン結合ドナー分子である I_2BA，I_4F_2Bz を合成したので報告する．

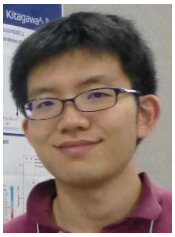

I_2BA

RDABCO と TCNQ の錯体は，ジクロロエタン中で混合した後，放冷することにより単結晶として得ることに成功した．X 線構造解析の結果，昨年報告した結晶[1]とは構造が異なっていた．I_2BA は既知の方法[2]を参考に合成し，クロロホルムとエタノールの混合溶媒から再結晶することにより単結晶を得た．構造は既報[2]の通り，カルボキシ基部分で 2 量体を形成していた．当日は合成と構造について紹介する．


I_4F_2Bz

[1] 石田耕大，京都大学大学院理学研究科修士論文 (2019).

P37　Enhanced Catalytic Activity of Pd Nanoparticles by Coating of Metal–Organic Framework



Yoshimasa Aoyama,[a] Hirokazu Kobayashi,[a] Takaaki Toriyama,[b] Tomokazu Yamamoto,[c] Syo Matsumura,[b,c] Masaaki Haneda,[d,e] and Hiroshi Kitagawa[a]
[a]Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University
[b]The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University
[c]Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University
[d]Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
[e]Frontier Research Institute for Materials Science, Nagoya Institute of Technology
E-mail：yoshimasa@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Hybrid materials composed of metal nanoparticles and metal–organic frameworks (MOF) have attracted much attention for their magnetic, optical and catalytic applications due to remarkable synergistic function between their constituent materials. In this study, we have focused on Rh or Pd as metal nanoparticles, which are well known as the CO hydrogenation or oxidation catalyst, respectively. In this study, we synthesized hybrid materials that Rh or Pd nanocrystals (NCs) were covered with $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$ (UiO-66, BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) (Figure), and the UiO-66 coating effects on CO conversion activity of Rh or Pd NCs were investigated.

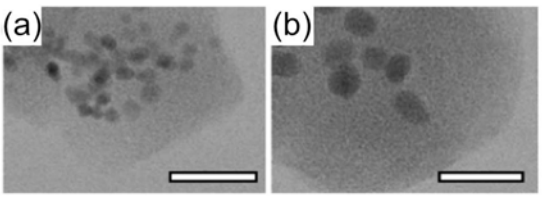


Figure. TEM images of (a) Rh@UiO-66 and (b) Pd@UiO-66. The scale bar = 20 nm.

1) Li, G. *et al.*, Nat. Mater., **2014**, 13, 802–806.

P38　オスミウムナノ粒子の結晶構造制御

脇坂 拓生[a], 草田康平[a], 山本 知一[b], 鳥山 誉亮[c], 松村 晶[b,c], 北川 宏[a]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻
[b]九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門
[c]九州大学 超顕微解析研究センター
E-mail：t.wakisaka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

結晶構造は物質の最も基本的な特徴であり，電子状態と強く関連している．ほとんどの単金属は基本的な結晶構造である，体心立方(bcc)構造，六方最密(hcp)構造，面心立方(fcc)構造のうち一つの構造をとり，バルク状態の結晶構造を自在に制御することは非常に困難である．近年，全温度領域でhcp構造をとるルテニウムが，ナノサイズ化によりfcc構造となり，バルクとは異なる物性を示すことが報告された[1]．しかし，系統的な結晶構造制御の手法は未だに確立されておらず，確立のためにはさらなる結晶構造制御の例が必要である．本研究では、ルテニウムと同様に，通常 hcp 構造をとるオスミウムの結晶構造制御を目的とした．走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察により，fcc 構造を有する正二十面体に特有の原子配列が観察され(図)，得られたオスミウムナノ粒子がバルクとは異なるfcc構造を有することが分かった[2].

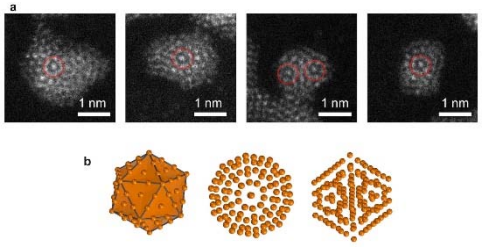


図 (a) STEM 像 (b) fcc 構造を有する正二十面体の構造モデル

[1] K. Kusada *et al., J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5493 (2013).
[2] T. Wakisaka *et al., Chem. Commun*. **56**, 372 (2020).

P39　Mo-Ru 合金ナノ粒子の合成と同定

岡副 眞也[a]，草田 康平[a]，山本 知一[b]，鳥山 誉亮[b]，松村 晶[b]，
河口 彰吾[c], 久保田 佳基[d]，北川 宏[a]
（[a]京大院理，[b]九大院工，[c]JASRI，[d]阪府大院理）
E-mail：sokazoe@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp

ナノ粒子はバルクとは異なる物理的・化学的性質を示す．近年，バルクでは得られない新規相がナノ粒子で得られることが明らかとなり，新規材料の開発が行われている．たとえば，バルクでは任意の金属組成で構成元素が原子レベルで混合した固溶体を形成する合金系は限られており，ほとんどの合金系では自由に固溶体は得られない．しかしバルクでは固溶しない組み合わせの金属でも，ナノサイズにすることにより，固溶する場合があることが既に報告されている．本研究ではバルクにおいて室温では任意の組成で固溶しないモリブデン(Mo)とルテニウム(Ru)の合金ナノ粒子の合成をすることを目的とした．オレイルアミン中で $Mo(CO)_6$ と $Ru_3(CO)_{12}$ を熱分解することにより合金ナノ粒子を合成した．得られたナノ粒子の STEM-EDX マッピング分析を行ったところ，Mo と Ru が各ナノ粒子内に均一に存在していることが確認された(図１)．また，得られたナノ粒子の結晶構造の同定をXRDで行ったところ，bccやhcpなどの単純な金属の構造で得られる XRD パターンを示さず，構造の同定は困難であったが，水素雰囲気下での熱処理後には，Mo-Ru 二元状態図では報告されていない新規相が出現することが明らかとなった．

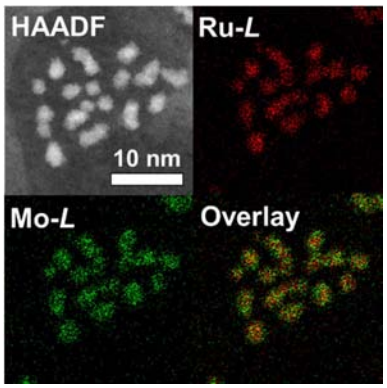


図 1 元素マッピング結果

P40　ピラジン骨格を有するニッケルジチオレン錯体の中性ラジカル状態に対する置換基効果

木村 要二郎[a], 林 幹大[a,b], 吉田 幸大[a], 北川 宏[a]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻
[b]長崎大学 教育学部
E-mail：y.kimura@kuchem.kyoto-u.ac.jp

プロトン運動と π 電子が相関する系は，従来の電子系単体では実現し得ない新奇な物性を示すため注目されている．そのような物質群の代表例として，高圧印可によりプロトン-電子移動（PET）状態に転移するキンヒドロン錯体が挙げられる．PET 状態では，電子伝導性・磁性・誘電性が共存する特異な複合物性が期待される．しかしながら，中性ラジカル分子の不安定性のため，π 積層と水素結合格子を有し常温常圧下で PET 状態を示す物質の報告例はなく，その電子物性は明らかでない．

本研究では，PET 状態における中性ラジカル分子の安定性とプロトン-電子カップリングに対する置換基効果を評価するため，ピラジン骨格を有するニッケルジチオレン錯体に着目した（Figure 1）．実験及び理論計算から，置換基の電子求引性が高いほど PET 状態が安定であることを明らかにした．一方，カップリングは，無置換体で最も大きいことを明らかにした．

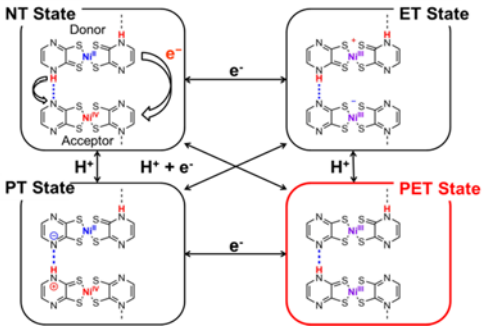


Fig. 1. PET Scheme in a Dithiolene Complex.

P41　シアノ基を付与したジチオカルボン酸を配位子に持つ新規白金複核錯体の合成と物性

森山 隼人[a], 大坪 主弥[a], 青木 健太郎[a], 前里 光彦[a], 杉本 邦久[b,c], 北川 宏[a,c]
[a]京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室
[b]高輝度光科学研究センター(JASRI) / SPring-8
[c]京都大学 物質－細胞統合システム拠点(iCeMS)
E-mail：moriyama.hayato.54m@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp

多核金属錯体は，強い金属間相互作用に起因する，特異な磁性や混合原子価状態，触媒機能など，単核金属錯体とは異なる物性を発現するため精力的に研究されてきた．中でも白金複核錯体は特異な光学的および電気的性質を示すため大きな注目を集めている．特にジチオカルボン酸を配位子に持つ白金複核錯体は，高い電気伝導性を示す一次元錯体の出発物質に用いられるが，配位子のアルキル鎖の炭素数を系統的に変化させた例は報告されてきたものの，配位子部分を官能基化した例はない．本研究では水熱合成法および電解還元法を用いて，シアノ基を付与したジチオカルボネート配位子 cdtb (= 4-cyanodithiobenzoate)を導入した新規 Pt(III)複核錯体 **1**, $Pt_2(cdtb)_4I_2$[1]および新規 Pt(II)複核錯体 **2**, $Pt_2(cdtb)_4$ を得た．単結晶 X 線回折測定の結果，明瞭な白金の複核構造が確認された（図 1）．詳しい合成法と物性に関しては当日報告する．

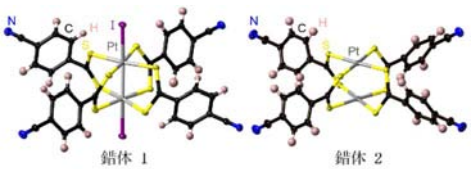


図 1　錯体 **1** および **2** の分子構造

[1] H. Moriyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **48**, 1035 (2019)

P42　Si(111)表面上の In 単原子層金属の一軸性不整合構造と金属絶縁体転移

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

半導体基板上の金属超薄膜は二次元金属の物性研究を行う理想的な系である．Si(111)表面に In を吸着した系では被覆率に応じて様々な相が現れる[1,2]．その中で√7×√3-hex と呼ばれる相は，これまで試料作製が難しく，物性の多くが未解明であった．最近，我々はこの相の試料作製法を確立し，単原子層金属であることを明らかにした[3]．本研究では，√7×√3-hex 相の原子構造と低温での相転移に伴う電子状態の変化を調べた．

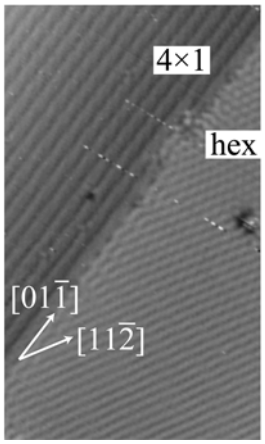


図 1　4×1 相と共存した hex 相の STM 像 (250 × 400 Å^2, V_S = 1.5 V, I = 0.1 nA, 室温).

低速電子回折と走査トンネル顕微鏡観察から，hex 相は一軸性不整合構造をもつことがわかった．その In 吸着層は基板に対して[$\bar{1}$10]方向に√7×√3 から 2%収縮している．また，hex 相を冷却すると，250－210 K で√7×√7 相に転移した．相転移に伴い，電気伝導度測定により伝導度の低下，角度分解光電子分光により金属的な電子状態の消失が観測された．これらの結果は，hex 相から√7×√7 相への相転移が金属－絶縁体転移であることを示している．

[1] J. Kraft *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 5384 (1997).　[2] A. A. Saranin *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 035436 (2006).　[3] S. Terakawa *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **30**, 365002 (2018).

P43　$FeSe_{1-x}S_x$ (x=0.05,0.12,0.23)の常圧での核磁気共鳴

中村 昂矢[a], 桑山 昂典[a], 松浦 康平[b],水上 雄大[b],笠原 成[c],
松田 祐司[c], 芝内 孝禎[b],上床 美也[d],藤原 直樹[a]
[a]京都大学 人間・環境学研究科 相関環境学専攻
[b]東京大学 新領域創成科学研究科　[c]京都大学 物理学・宇宙物理学専攻
[d]東京大学 物性研究所
E-mail：nakamura.kouya.78s@st.kyoto-u.ac.jp

鉄系高温超伝導体 FeSe は母物質では磁性を伴わないネマティック相を持ち、常圧での超伝導転移温度 T_c は 9K 程度である. Se サイトを S で置換して結晶構造を変化させた $FeSe_{1-x}S_x$ 系では S 置換量 x の増加に伴いネマティック秩序は抑制され x～0.17 では完全に消失する. Se を S で置換することは格子定数を小さくし加圧に近い効果が得られると予測されていたが加圧で T_c が上がるのに対し x が増加すると T_c はわずかに低くなる. 我々はこれまでに x = 0.12,0.23 の試料で ^{77}Se-NMR 測定を行っている. 図は x= 0.12,0.23 での常圧における核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を温度で割った $1/T_1T$ の各圧力での温度依存性である. 当日の発表では, x = 0.05 の測定結果を発表して T_c と磁気揺らぎの関係について議論する.

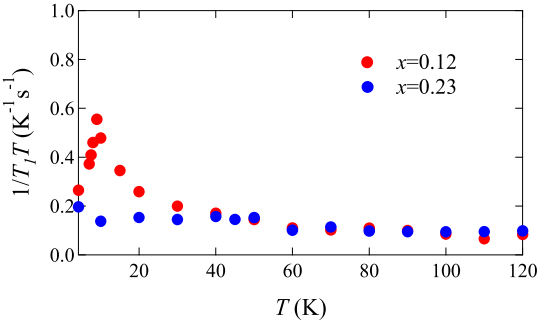


図 1

P44　様々な条件下で育成したフラストレート磁性体 $ZnFe_2O_4$ 単結晶のスピングラス様磁性

岸 龍兵，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：kishi.ryuhei.74x@st.kyoto-u.ac.jp

スピネル型フェライト $ZnFe_2O_4$ は，磁性イオン Fe^{3+} がパイロクロア格子を形成する幾何学的フラストレート磁性体である．典型的なスピングラスと異なり，顕なランダムネスは存在しないが，スピングラス様磁性が報告されており[1]，ランダムネスフリーなガラス転移を示す系として注目されている．しかし，$ZnFe_2O_4$ は試料依存性が高く，磁化率の振舞は測定試料によって異なる．その原因として，Zn と Fe の相互置換や酸素欠損などの構造欠陥が考えられるが，原因はよく分かっていない．また，報告されているスピングラス様磁性が，幾何学的フラストレーションによるものなのか，構造欠陥により導入されたランダムネスによるものかについても，よく分かっていない．

本研究の目的は，様々な条件で単結晶の育成を行うことで，交互置換量等の異なる $ZnFe_2O_4$ を作製し，詳細な磁化測定を行うことで，構造欠陥が磁性に及ぼす影響や，$ZnFe_2O_4$ の本質的な磁性を明らかにすることである．図 1 は，今回育成した 2 つの単結晶の磁化率を比較したものである．当日は，これ以外の条件下で育成した単結晶試料も含め，より詳細な磁化率や，非線形磁化率の振舞について報告する．

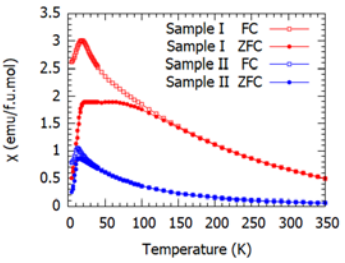


図 1 磁化率の試料依存性の例

[1] M. A. Hakim et al., Physica B 406, 48 (2011).

P45　C15b ラーベス相構造を持つフラストレート磁性体 $GdInCu_4$ の単結晶作製及び磁化測定

木原 史瑛，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：kihara.fumiaki.55x@st.kyoto-u.ac.jp

C15b ラーベス相構造とは C15 ラーベス相構造 AB_2 の A サイトを 2 種の元素が規則化して占有する構造である．一般に組成式 $AA'B_4$ で表わされる． $GdInCu_4$ は Gd と In が規則化した C15b ラーベス相構造を有し， 磁性元素である Gd は FCC 格子を組むため、幾何学的フラストレーションが期待できる．多結晶を用いた先行研究では，4.2 K 以下で部分無秩序相への転移の存在が報告されている[1]．本研究では単結晶をセルフフラックス法を用いて作製し，より詳細な磁化測定を行なった．その結果，低温領域の磁化率に複数の異常が存在することが確認された．現在，磁気相図の作成を行なっており，磁気構造の変化について検討している．

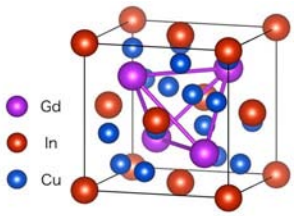


図 1 $GdInCu_4$ の結晶構造

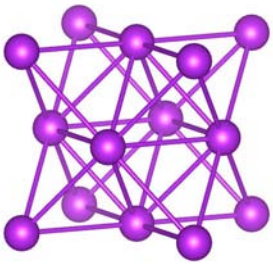
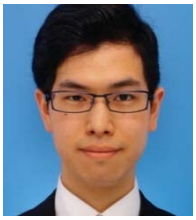


図 2 Gd が組む FCC 格子

[1] H. Nakamura et al, Physica B 186-188, 633 (1993).

P46　La-Co 共置換 SrM 型フェライトの合成と異方性に関する研究



羽仁 健登[a], 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村 裕之
[a]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：hani.kento.32v@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．また，合成時の酸素分圧を上げることで，Co 置換量が増加することが近年の研究により明らかになった．しかし，高濃度 La-Co 置換 SrM 型フェライトの単相化には至っていない．本研究では，M 型フェライト相の単相化を目指し，反応条件等の検討を行っている．

P47　Feedforward current control of I magnet with power supply driven operation

Yasuyuki Shirai[a], Satoshi Kitada[a], Hayato Uchida[a], Shoichi Yokoyama[b]
[a]Graduate School Energy Science, Kyoto University
[b]Mitsubishi Electric Company
E-mail：shirai@energy.kyoto-u.ac.jp

The LTS-MRI (Low Temperature Superconducting – Magnetic Resonance Imaging) magnets cooled by a large amount of LHe are widely applied. However, LHe is getting scarce and its price has gone up. Therefore, it is expected to develop a conduction cooled helium-free HTS-MRI (High Temperature Superconducting-MRI) magnets. The HTS-MRI magnet fabricated by REBCO tape superconductors has big problem for producing a very stable magnetic field for MRI imaging. The screening current induced and decayed on the tapes affects the main magnetic field stability both temporally and spatially.

One solution of this problem is an active magnetic field stability control by use of the power supply instead of permanent current operation. For MRI imaging, the magnetic field stability is required to be 1ppm/hour or smaller, so we need to suppress the magnetic field fluctuation. In this work, we focused on improvement of the magnetic field stability under the power supply driven mode for obtaining clear MRI image. The target field stability rate is less than 1.0 ppm/hr. Imaging test under power supply driven mode was carried out using LTS-MRI magnet shown in Fig.1.

Fig.1 LTS-MRI magnet.

P48 トポロジカル絶縁体･結晶絶縁体によるスピン流−電流変換の試み

西嶋 泰樹[a], 安藤 裕一郎[a], 白石 誠司[a]
[a]京都大学 工学研究科 電子工学専攻
E-mail：nishijima.taiki.65s@st.kyoto-u.ac.jp

3 次元トポロジカル絶縁体（Topological Insulator: TI）の表面では，電子の運動の向きに対して，その電子が持つスピン角運動量の向きが垂直方向に固定される．この現象は Spin-Momentum Locking（SML）と呼ばれている．SML を利用することで，従来の重金属のスピンホール効果・逆スピンホール効果を上回る高効率なスピン流−電流変換が実験的に報告されている．一方で，これらの報告における試料構造では，時間反転対称性を破り TI の表面状態を壊しかねない，強磁性体（FM）と TI との直接接合構造が用いられており，TI の表面状態を真に利用したとは言い難い．そこで，本研究では FM/TI 接合を持たない試料構造を用いたスピン流−電流変換を目的としている．

図 1 は本研究で作成した試料のポンチ絵である。スピンバルブ構造を利用し，スピン偏極状態を持つ非磁性体（NM）と TI を接合させることで，TI 表面にもスピン偏極状態が生じる．このときに発生する起電力を測定することで TI 表面によるスピン流−電流変換の効率を調査する．TI としては Bi_2Se_3 や SnTe 系トポロジカル結晶絶縁体を用いる．

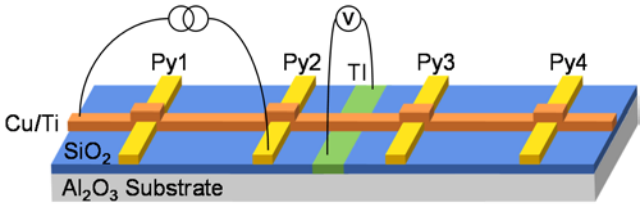


図 1　FM/TI 接合フリーなスピンバルブ型試料

P49　テラヘルツ時間領域分光法を用いた高温超伝導体の面内異方性測定法の開発

末木 聖大[a], 中村 公大[a], J. Hawecker[b], S. S. Dhillon[b], 掛谷 一弘[a]
[a]京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機構工学研究室
[b]パリ高等師範学校 物理学研究所
E-mail：sueki@sk.kuee.kyoto-u.ac.jp

銅酸化物超伝導体は，d 波対称性の超伝導ギャップを持つだけでなく，最近では ab 面内に弱い異方性が観測されている[1]．本研究は，超伝導体の電子的な面内異方性の測定手法としてテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)を検討する。THz-TDS は，透過テラヘルツ波の電場が時間領域で得られ，超伝導ギャップよりエネルギーが小さく電子の超伝導状態を観測できる点，電場の偏光を制御できる点で，本研究に有用であると考えられる．

試料の前後に偏光子を挿入（第 1 の偏光子は角度 θ 回転，第 2 の偏光子は水平から 45 度傾けて固定）し，水平偏光のテラヘルツ波が透過するというセットアップを検討するため数値計算を行った．異方的かつ軸対称な試料を仮定して透過強度を計算した結果，θ=135°付近の測定で異方性の微小な変化を検出できることが分かった（図 1）．YBCO 薄膜の測定では，透過強度が極小値をとる様子は観測されたが，異方性の検出には至っていない．現在，SN 比の向上，また，偏光子の角度条件を前後入れ替えたセットアップの検討のため測定を進めている．

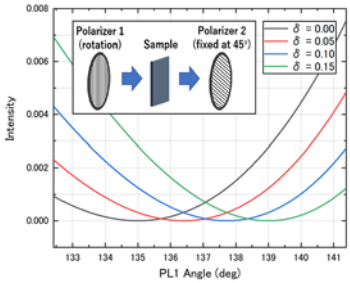
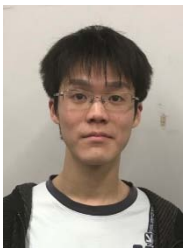


図 1　面内異方性による透過強度の変化

[1] Y. Sato, et al., *Nature Physics* **13**, 1074-1078 (2017)

P50　Bi2212 メサアレイにおけるバイアス印加方法による テラヘルツ偏光特性の変化



巴山 顕[a]，藤田 秀眞[a]，栗山 由也[a]，
前田 慶一郎[a]，辻本 学[b]，掛谷 一弘[a]
[a]京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学研究室
[b]筑波大学 数理物質系
E-mail：hayama.ken.32u@st.kyoto-u.ac.jp

高温超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212)は，結晶内部に超伝導層と絶縁層の積層構造を有しており，単結晶メサ構造に電圧を印加することで，テラヘルツ帯の電磁波を放射する．同一結晶基板上に形成した複数のメサを同時に動作させることでより強力な発振を得ることができる[1]．発振器のさらなる高出力化のためには，複数メサ間の定在波の相互作用や，それによるメサの結合の条件の解明が不可欠である．

今回我々は，図 1（a）に示した試料においてメサ c,e からの出力波の強度をボロメータで測定した．複数メサに対するバイアスの印加方法として，図 1（b,c）に示すように二つのメサを並列および直列接続した回路を用いた．メサの駆動数や接続方法でそれぞれ異なった偏光特性が得られたため報告する．

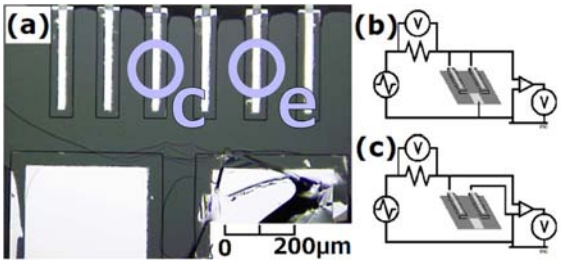


図 1 (a) 測定した試料，(b,c) メサを並列，直列で接続した回路の模式図．

[1] T. M. Benseman, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**,022602 (2013)