

第14回 低温物質科学研究センター講演会・研究交流会 開催報告 Report on LTM Center Workshop 14

矢持 秀起

Hideki Yamochi

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

Annual meeting for researchers and students working on low temperature and materials sciences is held at February 19, 2016 in Kyoto University Clock Tower Centennial Hall. More than 83 attendants including 56 students enjoyed four lectures and 64 poster presentations.

2016年2月19日(金)の午後、京都大学百周年時計台記念館国際ホールにて第14回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会が開催された。当日登録分を含め講演会に86名、研究交流会には83名の参加があり、これらの内、学生参加者が56名であった。

14時に開始された講演会では、吉村 センター長のご挨拶があった。4月に予定されている改組に伴い専任教員は理学研究科に、非常勤職員は環境安全保健機構に所属替えとなるが、寒剤供給事業や共同利用の機能は維持されることが説明された。

これに引続き、今回の主題である『低温物質科学の未来』に関する4件の学術講演が行われた。

“高温超電導体固有ジョセフソン接合の物理と応用”を標題とする工学研究科 掛谷 一弘 教授の御講演では、層状構造を持つ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ ($n=1-3$)を素材とした研究の紹介があった。伝導層に垂直な方向に高い電圧を印加して電流を流し伝導相間のジョセフソン接合を壊すとテラヘルツ領域の発光(発振)が起きる。本発表では、試料の形状を制御することによる出力テラヘルツ光の偏光性(直線偏光と円偏光)を制御する実験の結果が報告された。また、ジョセフソン接合のエネルギー障壁を量子トンネル効果によってすり抜ける際のクーパ対としての位相変化の様相が、伝導層間の距離に依存することを示す実験結果が報告された。

第2の御講演は、“トポロジカル量子現象と低温物質科学”を表題として理学研究科 前野 悦輝 教授よりお話をいただいた。トポロジカル物質とは電子の量子状態がメビウスの帯の様にひねりのあるものである事を導入とし、クーパ対の波動関数が k 空間で 2π 変化するとき同時にスピンも 2π 変化するためトポロジカル物質として扱える三重項 p -波超伝導体 Sr_2RuO_4 の特異性について紹介された。半整数量子ボルテックスの検出を示唆する、磁場印加に伴う電気抵抗値変化(Little-Parks 振動)の実験結果が示された。また、超伝導体と強磁性体の接

合による超伝導状態の滲み出しについて紹介された。一重項超伝導体の場合、強磁性体への超伝導状態の滲み出しは小さくかつ位相の振動が見られる。三重項超伝導体である Sr_2RuO_4 と強磁性体 SrRuO_3 の接合では強磁性体内への超伝導状態の侵入が深いことを示す実験結果が報告された。

第3の御講演は、“ゆらぎで探る量子液体の非平衡ダイナミクス”を表題として大阪大学 大学院理学研究科 小林 研介 教授よりお話をいただいた。量子ドットにふたつの電極を付けた量子ポイントコンタクトの基本的な性



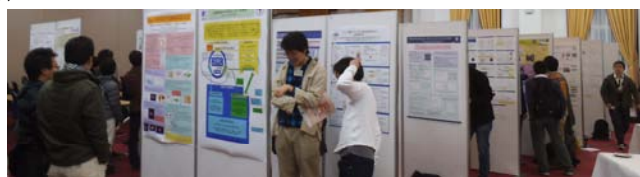
質から説明を始められた。量子ドットはエネルギー準位が離散的であり、電極に印加されるゲート電圧がドットのエネルギー準位と一致する時にポイントコンタクトは大きな電流を流すことになる。電流が流れることに注目しがちであるが、ポイントコンタクトを透過できず反射された電子が作る電流の揺らぎ(雑音)を解析することにより単位時間あたりにポイントコンタクトを通過する電子の確率密度を求めることが出来ることが説明された。さらに量子ドットにスピンを導入することにより、ポイントコンタクトにおける近藤効果が観測できることなどが報告された。バルクの場合とは異なり、量子ドットにおける近藤効果では、温度(T)に対して電子の透過率 G が $\log(T)$ に比例する。

最後の御講演は、“強磁性絶縁体中の量子マグノニクス”を表題として東京大学 先端科学技術研究センター 中村 泰信 教授よりお話をいただいた。量子情報科学研究の立場から、ジョセフソン接合を用いた量子コンピューター(量子 Q ビット)から得られる信号の伝達方法を意識した研究が紹介された。量子 Q ビットの動作に使われるエネルギー(マイクロ波領域)に対して光通信は 4 桁以上大きなエネルギーを使って行われており、量子 Q ビットに通信用の光を照射すると超伝導状態が壊れ、量子コンピューターが破壊される。本発表では強磁性体のマグノンと量子ビットのスペクトルをコヒーレントに結合させ、量子 Q ビットの情報量を光通信によって伝達する方法が論じられた。具体的には空洞共振器の磁場に結合しやすい位置に強磁性体を、電場に結合しやすい位置に量子 Q ビットを置いた実験が紹介された。

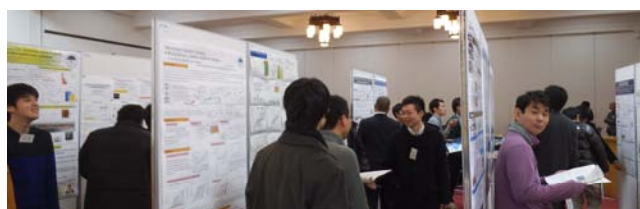


講演会終了後、集合写真撮影と休憩時間を挟んで、研究交流会が行われた。ここでは、センター利用者や学外の研究者から 64 件のポスター発表が行われた。例年通り、学生参加者による発表が多数を占め、若い世代による研究成果の紹介と世代を超えた研究情報の交換が行なわれた。後述の環境安全保健機構長におかれても熱心に学生の発表をお聞きになられ、好奇心旺盛な科学者として御参加いただいた。なお、本記事に続く発表要旨集では、特許関連の制限から 2 件の発表要旨 (P57, P58) が削除されていることを御理解いただきたい。

研究交流会の後半は懇親会を兼ねており、飲食を共にしながら参加者はより親密な議論を行った。この懇親会の冒頭、本センター改組後に大きな役割を担う環境安全保健機構の機構長である 大寫 幸一郎 先生に御挨拶と乾杯の御発声を



をいただいた。この御挨拶の中でも、本センターの役割の重要性が述べられ、改組後の機能低下はあってはならないとの強いご決意をお話いただいた。



講演会で御発表いただいた 4 名の先生方やポスター発表を行って下さった方々をはじめとし、御参加いただいた皆様のご協力により、講演会・研究交流会が開催できたことに感謝しております。また、低温物質科学にかかわる広範な研究分野について、気楽な雰囲気情報交換を行える機会を設けることの大切さを再確認させていただきました。本センター改組後も同様な講演会・研究交流会の開催にご支援をいただけることを願っております。

高温超電導体固有ジョセフソン接合の物理と応用

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 (桂キャンパス)

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



銅酸化物高温超伝導体発見以来，高温超伝導に関して数多くの真実が明らかになっただけでなく，さまざまな技術の飛躍的な向上が物質科学全般における新発見・新概念をもたらした．物質を構成する単位胞をさらに細かく分割して，それぞれの機能を元に物質を設計する手法は，化学と物理が強く結びついた結果であり，最近実用化されつつある新素材は，高温超伝導の発見と深く関係している．層状の結晶構造を有する銅酸化物高温超伝導体において，超伝導キャリアは ab 面方向に広がる CuO_2 層に局在している． CuO_2 層が積層する c 軸方向の超伝導は，トンネル現象であるジョセフソン効果が担っており，ジョセフソン結合の強さが超伝導異方性を決定している．異方性パラメータ γ は，超伝導転移温度 T_c と並ぶ重要なパラメータであり，測定には良質の単結晶が不可欠である．このように，超伝導体の結晶構造に由来するジョセフソン接合を固有ジョセフソン接合と呼び[1]，BSCCO ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, $n = 1 - 3$) など異方性の高い超伝導体で， c 軸伝導はジョセフソン効果に由来する多彩な振る舞いを示し，超伝導現象に関する知見だけでなく，デバイス応用への可能性を提供する．本講演では， $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212)などに見られる固有ジョセフソン特性を用いた研究について紹介する．

テラヘルツ発振 2007 年に 0.3 から 0.8 THz の電磁波のクライオスタット外部への放射が検出されて[2]以降，現在までに，放射強度については最大 0.6 mW[3]，発振周波数については 0.3 – 2.4 THz[4]，発振線幅は 30 MHz 未満[5]，発振温度の上限は 77 K を超える[6]という結果が報告されている．超伝導体単結晶から作製されたメサ形状の発振素子がパッチアンテナとして機能し，振動する超伝導電流によって電磁波が放射されると理解されてきている[7]．高温超伝導デバイスによるテラヘルツ技術の発展を実現することは，銅酸化物高温超伝導の研究が人類福祉に貢献できる道筋の一つである．

結合巨視的量子トンネル現象 ジョセフソン接合における位相のトンネル現象は，電流電圧特性におけるスイッチング現象として現れるので，量子ビット候補として考えられており，固有ジョセフソン接合においても観測されている．BSCCOには，単位胞あたりの CuO_2 層の枚数 n が1–3と異なる，3種類の物質がある．我々は，これら3種類のBSCCOの固有ジョセフソン接合において巨視的量子トンネル現象を観測した．その結果，超伝導層の薄い $n = 1, 2$ の場合は，隣接する接合における位相差の強い結合を示す量子トンネル現象が観測された[8]．一方で， $n = 3$ の場合には，隣接する接合間の強い結合を示す結果は得られなかった[9]．このように，接合間の相互作用が $n = 2$ と3の間で大きく変化していることは，この相互作用が短距離力である電荷結合に由来するものであることが考察される．

- | | |
|--|--|
| [1] R. Kleiner et al., Phys. Rev. Lett., 68 , 2394 (1992). | (2016). |
| [2] L. Ozyuzer et al., Science 318 , 1291 (2007). | [7] U. Welp, K. Kadowaki, and R. Kleiner, Nat. Photonics 7 , 702 (2013); M. Tsujimoto et al, Phys. Rev. Applied 2 044016 (2014). |
| [3] T. M. Benseman et al., Appl. Phys. Lett. 103 , 022602 (2013). | [8] Y. Nomura, T. Mizuno, H. Kambara, Y. Nakagawa, and I. Kakeya, J. Phys. Soc. Japan 84 , 013704 (2015). |
| [4] T. Kashiwagi et al., Appl. Phys. Lett. 107 , 082601 (2015). | [9] Y. Nomura, T. Mizuno, H. Kambara, Y. Nakagawa, I. Kakeya, and M. Suzuki, J. Phys. Conf. Ser. 507 (2014) 012038 |
| [5] M. Li et al., Phys. Rev. B 86 , 060505 (2012). | |
| [6] M. Ji et al., Appl. Phys. Lett. 105 , 122602 (2014) and H. Minami et al., J. Phys.: Cond. Matt., 28 , 025701 | |

トポロジカル量子現象と低温物質科学

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



トポロジーとは「もの」を連続変形したとき互いにつながるかどうかを分類する数学の概念で、その定式化となるとなかなか難解である。超伝導体・超流動体の量子渦や強磁場の下での量子ホール効果は、以前からよく知られたトポロジカルな量子現象であるが、それぞれ個別の現象として主に研究されてきた。ところが約 10 年前から、磁場をかけなくても表面だけにスピン流れを伴う金属性をもつ絶縁体である「トポロジカル絶縁体」の提案と実験的検証がなされた。これを契機に、様々なトポロジカル物質やトポロジカル量子現象が見いだされ、物性科学としての基礎付けも飛躍的に深まり、現在の物性物理学の研究分野の一大潮流となっている。その中で超伝導体や超流動ヘリウム 3 での低温物質科学研究が極めて重要な役割を果たしており、同時にトポロジーに基づく最新の知見がこれらの分野にも新たな息吹をもたらしている。

本講演ではこのようなトポロジカル物質科学の研究現状を紹介した後、京都大学の低温物質科学研究センターの微細加工設備等も利用した関連分野のいくつかの成果をご紹介します。まずは半整数磁束量子の探索についてである。超伝導体の中では磁束（正確には超伝導電流の項を含む「フラクソイド」）が $h/2e$ を単位に量子化する。銅酸化物高温超伝導体の単結晶薄膜を 3 つ組み合わせるとその中心に半整数磁束が生じる。これはその超伝導が d 波であるために起こる現象である。一方、クーパー対のスピンの 0（スピン一重項対）ではなく、スピン 1（スピン三重項対）の場合は、単一の超伝導結晶で半整数量子渦が生成可能になる。講演では、ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 の単結晶から作った微小リング（図 1）に半整数量子渦の生成を目指す研究成果について述べる。

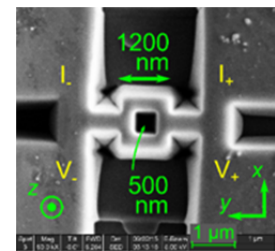


図 1. 半整数量子渦を生成させるための微小超伝導リング

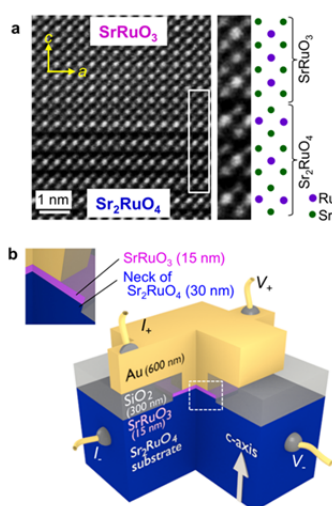


図 2. 強磁性体にスピン三重項クーパー対を浸透させるための超伝導素子

次に紹介するのは、トポロジカル超伝導現象に深くかわる近接効果である。 Sr_2RuO_4 の単結晶を基板として、金属強磁性体 SrRuO_3 の薄膜をエピタキシャル成長（ソウル国立大で成膜）させた超伝導素子では、スピン三重項クーパー対が強磁性体の内部に深く浸透する長距離近接効果の証拠が得られた（図 2）。クーパー対の「超スピン流」が生じていると考えられ、その観測や制御を目指した研究を進めている。

共同研究者の米澤進吾, Shahbaz Anwar, 安井勇気, 杉本祐樹, 寺嶋孝仁の各氏をはじめとする方々に感謝したい。ご紹介する研究成果は、文科省新学術領域研究「対称性の破れた凝縮系におけるトポロジカル量子現象」（H22-26 年度）および「トポロジーの紡ぐ物質科学のフロンティア」（H27-31 年度）の補助を受けて行ったものである。

ゆらぎで探る量子液体の非平衡ダイナミクス

Meydi Ferrier ^{a,b}, 荒川智紀 ^a, 秦徳郎 ^a, 藤原亮 ^a, Raphaëlle Delagrangé ^b,
Raphael Weil ^b, Richard Deblock ^b, 阪野壘 ^c, 小栗章 ^d, 小林研介 ^a

^a 大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻

^b Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris Saclay, France

^c 東京大学 物性研究所

^d 大阪市立大学 大学院理学研究科 数物系専攻

E-mail : kensuke@phys.sci.osaka-u.ac.jp



近藤効果は、1960年代に解明された量子多体効果である。具体的には、微量な磁性不純物を含む金属において、不純物のスピンを伝導電子のスピンの遮蔽することにより、「近藤一重項」と呼ばれる特異な量子状態が形成され、低温での電気抵抗が増大する、という現象である。近藤効果は量子多体効果の最も典型的な例であり、強相関電子系（重い電子系や高温超伝導等）の研究などにおいて半世紀にわたって数多くの研究が行われてきた。理論的には、近藤状態は「局所フェルミ液体」として記述されることが確立しており、近藤状態の振る舞いを研究することは、強い電子相関に支配される量子液体を研究することでもある。

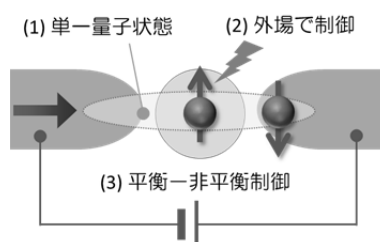
これまでの多くの実験的研究においては、巨視的な試料を用いて、多数のスピンの関わる集団平均を相手とする方法がとられてきた。しかしながら、1999年、量子ドット（人工原子）における単一サイトの近藤効果の制御が報告され、実験手法に新展開がもたらされた(1)。そのような系においては、近藤温度・スピン状態・軌道状態・ゼーマン分裂・平衡－非平衡状態など、近藤効果に関するあらゆるパラメータを制御することができる（図参照）。したがって、量子ドットにおける近藤効果は、非平衡状態も含む量子多体系／量子液体についての理論を、理論に忠実な形で高い精度で検証できる理想的な系となっている。

我々は、2011年、近藤状態における非平衡電流ゆらぎについて、半導体量子ドットを用いた研究を行った

(2)。最近、我々は、その研究を発展させ、カーボンナノチューブに作製した量子ドットにおける近藤効果の研究を行った(3)。本講演では、軌道の効果も含めた多様な近藤効果について、非平衡ゆらぎの精密測定によって、量子液体を記述する基本パラメータとなるウィルソン比や有効電荷が高い精度で得られることを議論する。本成果は、非平衡状態にある強相関量子液体に対して、理論を定量的に検証するレベルでの精密な実験的研究が可能であることを示すものである。

【参考文献】

- (1) D. Goldhaber-Gordon *et al.*, *Nature* **391**, 156 (1998); S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, and L. P. Kouwenhoven, *Science* **281**, 540 (1998); J. Schmid, J. Weis, K. Eberl, and K.v. Klitzing, *Physica B* **256-258**, 182 (1998).
- (2) Y. Yamauchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 176601 (2011).
- (3) M. Ferrier *et al.*, *Nature Physics* [Published online (2015)], doi:10.1038/nphys3556.



図：二つの導線に挟まれた量子ドット（人工原子）で近藤効果が起きている様子の概念図。単一の量子状態を相手に、外場によって電子の個数や軌道状態を精密に制御できる。印加電圧によって、平衡状態から極端な非平衡状態まで連続的に制御することも可能である。

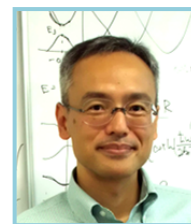
強磁性絶縁体中の量子マグノニクス

中村 泰信^{a,b}

^a 東京大学 先端科学技術研究センター

^b 理化学研究所 創発物性科学研究センター

E-mail : yasunobu@ap.t.u-tokyo.ac.jp



巨視的なスケールの広がりを持つ固体中の集団励起の自由度を単一量子レベルでコヒーレントに制御し、量子情報処理技術に応用することを目指している。ミリメートルスケールの超伝導回路上で実現する量子ビットはその典型的な例である。電極表面に現れる電荷粗密波と周囲の電磁波が結合した表面プラズモンポラリトンモードの量子化と、ジョセフソン効果による非調和性の存在により、人工原子とも呼ぶべき、人工量子 2 準位系が構成される。これらは、量子計算を目指した研究はもとより、マイクロ波領域での量子光学実験ツールとして多くの展開研究に応用されつつある。

本研究では、これを固体中の集団励起のもうひとつの例としての強磁性体のスピン励起の制御・観測に適用する。直径 1mm の強磁性絶縁体イットリウム鉄ガーネット(YIG)の単結晶球の中には 10 の 19 乗個もの電子スピンの整列している。それらが一斉に歳差運動する静磁波モードの量子（マグノン）を 1 マグノンレベルでコヒーレントに制御する実験を紹介する。

0.3 T の静磁場下で、YIG 球中の空間的に均一な静磁波モード（Kittel モード）は約 10 GHz の共鳴周波数を持つ。この周波数は温度に換算すると 0.5 K に相当し、希釈冷凍機中 10 mK の温度環境下では、Kittel モードは基底状態（0 マグノン状態）にあることが期待される [1]。YIG 球と超伝導量子ビットをマイクロ波空洞共振器中に配置し、共振器モード上のマイクロ波光子の仮想励起を介して、両者をコヒーレントに結合させることができる [2,3]。量子ビットの非調和性を利用して、Kittel モードに単一マグノン状態を生成したり、マグノン数分布を測定したりすることが可能になる。

強磁性体中のマグノンの量子制御を研究するもう一つの狙いは、マグノンと光（特に通信波長帯）とのコヒーレントな相互作用の可能性の追究である。YIG は古くから光アイソレータなどの磁気光学素子に応用されている通り、ファラデー回転を介してスピン励起と光の結合を生む。室温環境下で、マグノンを介した光信号とマイクロ波信号の相互変換を実現し、その変換効率を評価している [4,5]。超伝導量子演算回路に代表されるマイクロ波領域における量子情報処理技術と光ファイバー通信を利用した量子通信ネットワークの間で、量子情報をコヒーレントに伝達するインターフェイスの実現を目指している。

参考文献

- [1] Y. Tabuchi, S. Ishino, T. Ishikawa, R. Yamazaki, K. Usami, and Y. Nakamura, Phys. Rev. Lett. **113**, 083603 (2014).
- [2] Y. Tabuchi, S. Ishino, A. Noguchi, T. Ishikawa, R. Yamazaki, K. Usami, and Y. Nakamura, Science **349**, 405 (2015).
- [3] Y. Tabuchi, S. Ishino, A. Noguchi, T. Ishikawa, R. Yamazaki, K. Usami, and Y. Nakamura, arXiv:1508.05290
- [4] A. Osada, R. Hisatomi, A. Noguchi, Y. Tabuchi, R. Yamazaki, K. Usami, M. Sadgrove, R. Yalla, M. Nomura, and Y. Nakamura, arXiv:1510.01837.
- [5] R. Hisatomi, A. Osada, A. Noguchi, Y. Tabuchi, T. Ishikawa, R. Yamazaki, K. Usami, and Y. Nakamura, arXiv:1601.03908.

P1 平行平板中超流動 $^3\text{He-A}$ における Dipole-Locked Soliton の発見

笠井 純^a, 岡本 耀平^a, 西岡 敬史^a, 高木丈夫^c, 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 低温物質科学研究センター

^c福井大学 工学研究科

E-mail : kasai.jun@scphys.kyoto-u.ac.jp



我々は、NMR/MRI の技術を応用して、局所的な周波数分布を測定できる MRSI の技術を開発してきた。今回ギャップ $100\mu\text{m}$ の平行平板中の超流動 $^3\text{He-A}$ に対してこの手法を用いた実験を行い、そのオーダーパラメータに生ずる topological な欠陥を可視化することに初めて成功した。(図 1) この欠陥は、ドメインウォール様の soliton と呼ばれるものであると考えられるが、これまで存在が予想されてきた⁽¹⁾composite soliton では我々の実験結果とは整合しないことから、新たな構造の Dipole-Locked Soliton を考案し数値計算を行った結果、実験結果をうまく説明できた。これはバルクでは存在できないが、最近観測された surface chiral domain wall⁽²⁾によって安定化される為、我々が用いたような容器内であれば準安定に存在できる構造であることもわかった。これらから、我々が観測した位相欠陥は Dipole-Locked Soliton であると考えている。

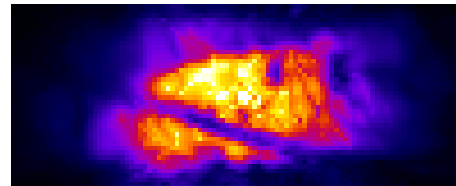


図 1 MRSI による位相欠陥の可視化
局所スペクトルをガウス関数で fitting した高さを描いている。中央下部に斜めに走る暗い筋は、その部分の線幅が広がっていることを表している。

(1) K. Maki and P. Kumar, Phys. Rev. Lett. 38, 557 (1977)

(2) H. Ikeami, Y. Tsutsumi, and K. Kono, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 044602 (2015)

P2 分数量子ホール状態における動的核スピン偏極ダイナミクス

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 佐々木豊^b, 橋本義昭^c, 勝本信吾^c

^a兵庫医科大学物理学教室, ^b京都大学低温物質科学研究センター,

^c東京大学物性研究所

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



核磁気共鳴法において検出感度は核スピン偏極度に比例するが、検出感度を飛躍的に向上させる方法として、動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) が様々な分野で注目されている。そのためには、電子スピンを電子スピン共鳴や光で偏極させた上で核スピんに偏極を移すなど多くの方法が検討されている。ランダウ準位占有率 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態においては、電子スピンの非偏極状態と偏極状態とが縮退しており、大電流を流すことにより、超微細相互作用を通じた電子スピン反転に伴う電流誘起 DNP を生じさせる方法が有力である。これまでの我々の研究から、DNP を引き起こす大電流の周波数を下げていくことにより、磁気抵抗が単調に増加する抵抗増強状態から、抵抗が増加した後再び減少する状態に変化することが分かってきた。本研究では、これらの実験結果と東北大で行われているスピン敏感顕微法によるドメイン構造の直接観測の結果から、交流及び直流 DNP の進行に伴う電子スピンドメインのダイナミクスについて数値シミュレーションを行い、実験結果と比較した。交流会では、シミュレーション結果を報告すると共に、電子散乱に量子ホール状態におけるエッジ状態がどのように関連しているかを解明するため、通常のホール・バー構造のみならずコルビノ電極を用いた新しい DNP 実験の試料作製状況など、研究の現状と今後の研究計画を中心に、報告する予定である。

P3 単層グラフェンにおける伝導度ゆらぎと弱局在の関係

寺澤 大樹^a, 福田 昭^a, 藤元 章^b, 大野 恭秀^c, 松本 和彦^d

^a兵庫医科大学 物理学教室, ^b大阪工業大学 応用物理, ^c徳島大学大学院
ソシオテクノサイエンス研究部, ^d大阪大学 産業科学研究所

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



普遍的伝導度ゆらぎとは、散逸的な電気伝導特性を示す系において観測される現象で、伝導度が e^2/h 程度の振幅とランダムな周期を示すことで知られる。この他にも散逸的な系では弱局在と呼ばれる現象が知られており、どちらも量子干渉効果に起因すると考えられている。本研究では、単層グラフェンにおける普遍的伝導度ゆらぎと弱局在効果を複数の試料で調べ、両者の関係について考察した。

試料は剥離法を用いて阪大産研と京大低温センターのクリーンルームでデバイス化し(低温センターでは Au ボンディングを実施), 兵庫医科大学において GM 型冷凍機で冷却し, 抵抗を測定した。図 1 は単層グラフェン試料の抵抗率のゆらぎ δg のゲート電圧 V_g 依存性(下)と磁場 B をかけたときの抵抗率の変化 $\Delta\rho_{xx}$ のイメージプロット(上)である。青色が濃いほど抵抗が減少していることを示しており, 低磁場で弱局在が抑制され抵抗が減少したことが分かる。発表では, 弱局在の解析により得られた弾性散乱率と非弾性散乱率についても議論する予定である。

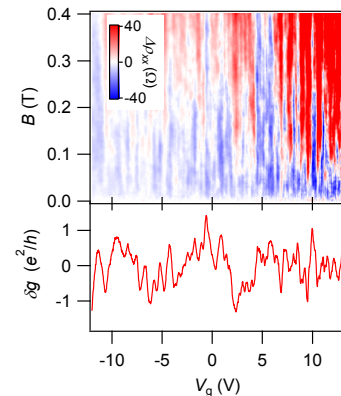


図 1 下: 抵抗率ゆらぎ δg のゲート電圧 V_g 依存性. 上: ゼロ磁場を基準とした抵抗率の変化 $\Delta\rho_{xx}$ のイメージプロット.

P4 Observation of electromotive force due to inverse spin Hall effect in $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$

Ryohei Kumamoto¹, Yuichiro Ando¹, Sergey Dushenko^{1,2}, Teruya Shinjo¹, and Masashi Shiraishi¹

1. Graduate school of engineering, Kyoto University

2. Graduate school of engineering and science, Osaka University

E-mail : kumamoto.ryohei.36u@st.kyoto-u.ac.jp

In spintronics, the generation or detection of spin current is essential for realization of spintronics based devices and considerable attention have been focused on inverse spin Hall effect (ISHE) which converts charge current into spin current due to spin orbit coupling (SOC). Bi and Bi-based alloys are expected to indicate a large ISHE because of their large SOC of Bi atoms and the Dirac-electrons located at the L-point band. We therefore expected significant enhancement of ISHE can be observed in $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$.

A schematic illustration of the sample and spin pumping technique is shown in Fig. 1. $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ was deposited on top of a ferrimagnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Spin current was injected into the $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ from the $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ by using spin pumping technique. The injected spin current was expected to be converted into charge current due to the ISHE in the $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. We will show you the electromotive force observed from $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ under ferromagnetic resonance and discuss the detail of its origin.

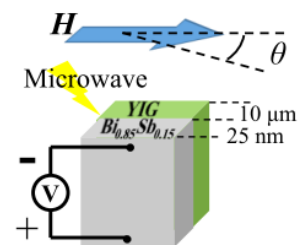


Fig.1 : Schematic illustration of the sample.

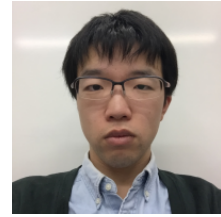
P5 Spin transport in a two dimensional gas at an GaAs/AlGaAs with spin pumping at room temperature

Kenro Ohtomo^a, Yuichiro Ando^a, Teruya Shinjo^a, Tetsuya Uemura^b and Masashi Shiraishi^a.

^a Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University.

^b Graduate School of Information Science and Technology, Hokkaido University.

E-mail : ohtomo.kenro.46m@st.kyoto-u.ac.jp



Spintronics draws more attention because a spin flow, in other word a flow of an angular momentum of electrons, can carry information without Joule heating. A two-dimensional electron system in a GaAs-based heterostructure is the attractive platform for spintronics since it has controllable spin-orbit interaction. We report first spin transport through the quantum well at GaAs/AlGaAs interface at room temperature. In order to confirm the quality of 2DEG of our sample, we observed the Shubnikov-de Haas oscillation and our sample shows a clear oscillation. For injecting spins into the GaAs/AlGaAs interfaces, we used the spin pumping technique which is the spin injection method from a ferromagnetic Ni₈₀Fe₂₀ to a contacting GaAs with a magnetic field and a microwave. Injected spin current propagated through the 1 μ m GaAs/AlGaAs interfaces channel and was detected using spin-charge conversion effect in the Pt electrode. The detail of the experimental technique and theory will be discussed at the poster.

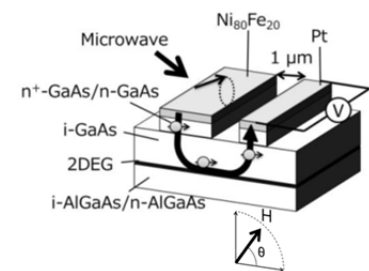


Fig 1. An experimental setup

P6 Decrease in spin pumping efficiency in Pt/YIG bilayer system due to increased damping at low temperature

Ei Shigematsu^A, Yuichiro Ando^A, Ryo Ohshima^{A,B}, Sergey Dushenko^{A,B}, Yukio Higuchi^C, Teruya Shinjo^A, Hans Jürgen von Bardeleben^D and Masashi Shiraishi^A

A. Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan

B. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Japan

C. Murata Manufacturing Co., Ltd., Nagaokakyo, Japan

D. Paris Institute of Nanosciences, Pierre and Marie Curie University, Paris, France

E-mail : shigematsu.ei.74w@st.kyoto-u.ac.jp



Yttrium Iron Garnet (YIG) has become a pivotal material for spin injector because its insulating property enables much more precise evaluation of various signals related to spin-charge conversion. In this study, we focus on the temperature dependence of spin pumping efficiency in Pt/YIG bilayer system. In the experiment, YIG film was fabricated with spin-coat technique, which resulted in thinner film and a single peak in ferromagnetic resonance(FMR) spectra. We monitored DC voltages via inverse spin Hall effect (ISHE) at FMR at each temperature. The observed voltage decreased and FMR linewidth was broadened at lower temperature.

We attributed these result to the enhanced damping of YIG and estimation from linewidth well reproduced the observed voltage. In literal, it was suggested that rare earth impurity in YIG causes an increase in the damping at low temperature because of the slow relaxation mechanism¹.

[1] P. E. Seiden *et al.*, Phys. Rev. 113, 3A [1964].

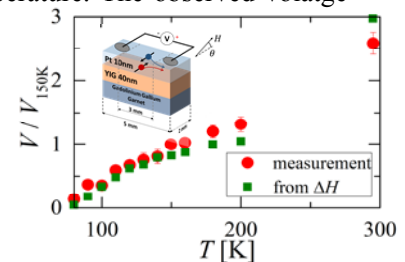


Fig.1 : Temperature dependence of ISHE-induced voltage

P7 Cr 系逆ペロフスカイト型窒化物の磁性

^a高尾 健太, ^a劉 鐘昇^a, 宇治 克俊^a, 和氣 剛^a,
田畑 吉計^a, 渡邊 功雄^b, 中村 裕之^a

^a京都大学 工学研究科 材料工学専攻

^b理化学研究所 仁科センター

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



逆ペロフスカイト型窒化物 Cr_3GeN は室温で空間群が $P-42_1m$ の正方晶構造で, 300 Kから400 Kで大きなヒステリシスを伴った構造相転移が存在し, 高温では空間群 $I4/mcm$ の正方晶構造である. Cr_3GeN の磁性は高温でCurie - Weiss的な振る舞いを示し, 室温以下の基底状態では磁化率が小さくほとんど変化しない. 本研究では Cr_3GeN の基底状態の微視的な磁性を調べるために μSR 測定とNMR測定を行った. μSR 測定では, 室温からほとんど温度変化しないゆるやかな緩和が観測され, 磁氣的に不活性であることが示唆される結果が得られた. NMR 測定では $^{14}\text{K} = 0$ 付近に四重極分裂したスペクトルが観測された. また, $^{14}(1/T_1)$ の温度変化は T のべきに従うKorringa的な振る舞いが見られた. これらの実験結果から Cr_3GeN の基底状態は反強磁性的長距離秩序はなく, Pauli常磁性であると考えられる.

P8 La, Co 置換 Sr フェライトの単結晶育成及び磁気異方性

谷奥泰明^a, 森下翔^a, 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

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



Sr フェライト($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)は比較的高い保磁力を示すため, 永久磁石として広く用いられており, その高い保磁力には磁気異方性が大きく寄与している. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ は空間群 $P6_3/mmc$ のマグネトプランバイト型の結晶構造(図1)を有し, 5つのFeサイトをもち異方性磁界 H_A が増大する事が報告されている[1].

今回我々は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ の単結晶を育成し, 磁化過程を測定することにより, H_A を見積もった. 多結晶試料で単相が得られる置換量の最大は $x = y = 0.4$ であり, その H_A は18kOeと報告されている[2]. 一方, 我々が育成した同じ組成の単結晶試料の H_A を見積もったところ, 26kOeと上記の値よりも明らかに大きい. また, Laの置換量とCoの置換量を独立に調整することで, La置換量の更に多い組成の単結晶試料育成にも成功しており, その H_A は上記の値よりも増大する.

本発表ではそれらの測定結果を報告し, 磁気異方性に対するLaとCoの置換効果とその起源を議論する.

[1]K.Iida *et al.*, J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093-1096 (1999).

[2]T. Kikuchi *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 2381-2385 (2010).

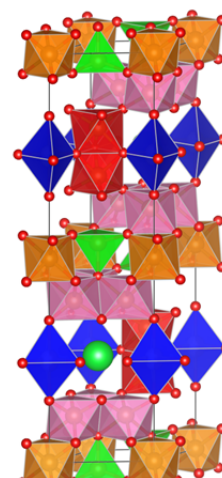


図1 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の結晶構造

P9 Sr系W型フェライトにおける異方性磁界に対するFe²⁺の影響

藤井 裕太郎, 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 : fujii@kuchem.kyoto-u.ac.jp



永久磁石の性能を評価するパラメータとして、飽和磁化 M_s および保磁力 H_{cj} が用いられている。このうち、保磁力 H_{cj} は一軸磁気異方性の増大により大きくなるため、異方性磁界 H_A の増加が磁石の性能上昇につながると言える。

組成式 $AFe_{12}O_{19}$ ($A=Sr, Ba$ 等)で表されるM型フェライトは、すべてのFeが3価である。強い一軸磁気異方性を持ち、保磁力が高いため、永久磁石材料として広く用いられている。一方、組成式 $AFe_{18}O_{27}$ ($A=Sr, Ba$ 等)で表されるW型フェライトは、M型と似た結晶構造(図1)を有し、組成式あたり16個のFe³⁺と2個のFe²⁺を含む。強い一軸磁気異方性と大きな飽和磁化を持つことから、M型を上回る磁石性能を持つ次世代の永久磁石材料として期待されている。

我々は、 $SrFe_{18}O_{27}$ に含まれるFe²⁺イオンが飽和磁化 M_s および異方性磁界 H_A に与える影響に注目した。W型フェライトのFe²⁺(d⁶)を、Fe³⁺(d⁵)と等電子のMn²⁺(d⁵)で置換した、 $SrMn_{2-x}Fe_{16+x}O_{27}$ ($x=0\sim2$)の単結晶をTSFZ法により育成した。キュリー温度 T_C 、低温および室温における困難軸方向の磁化過程の測定を行った。解析の結果、Fe²⁺が低濃度領域では H_A がほぼ一定であるが、高濃度領域で H_A が急激に増加することが分かった。詳細は当日発表する。

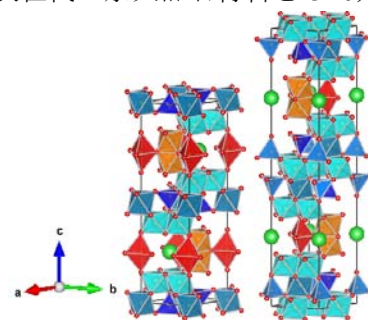


図1 M型(左)およびW型(右)フェライトの結晶構造

P10 層状化合物 $LaCo_2Pn_2$ ($Pn = P, As$)の磁気異方性

金川 響, 今井 正樹, 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 金相学科

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



$ThCr_2Si_2$ 型構造の層状化合物 RCO_2Pn_2 ($R =$ 希土類金属, アルカリ土類金属, $Pn = P, As$) はR原子の種類により、発現する磁気的特性が変化することが知られている。化合物 RCO_2Pn_2 ($Pn = P, As$) はR層と $[Co_2Pn_2]$ 層が交互に積層した構造を有しており(図1)、隣り合う2つの $[Co_2Pn_2]$ 層の距離が物性に大きな影響を与えていることが分かっている。

これらの化合物中において、 $R = La$ の場合は遍歴電子強磁性体である^[1, 2]。 $Pn = P, As$ の両方の化合物は低温で強磁性体であるが、その磁化容易方向は異なり $LaCo_2P_2$ では ab 面内^[1]、 $LaCo_2As_2$ では c 軸方向である^[2]。我々は $[Co_2As_2]$ 層間距離が磁気異方性に与える影響を調べるため、As固溶体 $LaCo_2(P_{1-x}As_x)_2$ を作成することで $[Co_2Pn_2]$ 層間距離の制御を行う事を目標としている。

今回はBiフラックスを用いて合成した $LaCo_2As_2$ の単結晶試料の磁化測定の結果を中心に報告する予定である。

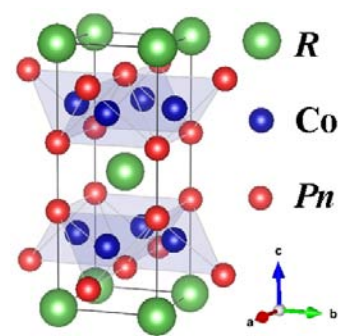


図1. RCO_2Pn_2 の結晶構造

[1] M. Reehuis, C. Ritter, R. Ballou, W. Jeitschko, J. Magn. Magn. Matter **138**, 85 (1994).

[2] M. Corey. *et al.*, Chem. Matter **26**, 3825 (2014).

P11 層状化合物 $\text{Cr}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の合成と物性

水野 弘樹, 小林 慎太郎, 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 : mizuno.h@kuchem.kyoto-u.ac.jp



CdI_2 型の構造を有する層状化合物 CrTe_2 は $T_C = 310 \text{ K}$ の遍歴電子強磁性体である[1]. 一方, 同じ構造をもつ CrSe_2 は基底状態で反強磁性的な磁気秩序を示すことが報告されている[2]. これらの磁性の違いは Cr-Cr 間の反強磁性的な直接交換相互作用とアニオンを媒介とした強磁性的な超交換相互作用の競合に起因すると思われ, 前者の相互作用の大きさは Cr-Cr 間の距離が小さくなると増大すると考えられる. つまり, 本系においては磁性原子間の距離が相互作用の大きさと密接に関係しており, それらの相互作用が拮抗した臨界点における磁性の変化を観測するために $\text{Cr}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ を合成し, 磁気相図を作成したので, その結果を報告する.

$\text{Cr}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ は固相反応法による合成が不可能であるため, 合成方法にはソフト化学的手法を用いた. つまり, 前駆体 $A\text{Cr}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ を固相反応法により合成し ($A = \text{Na}, \text{K}$), アセトニトリルヨウ素溶液を加えてアルカリ金属のデインターカレーションを行うことにより, $\text{Cr}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ を合成した. さらに, 同様の方法で CrTe_2 の Cr サイトを他の 3d 遷移金属元素に置換した化合物の合成にも成功したため, これらの試料に対して磁化測定を行った結果も合わせて報告する.

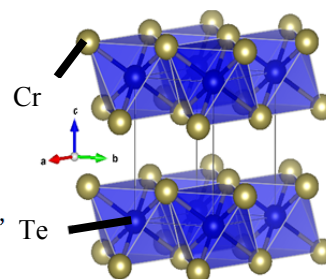


図 1. CrTe_2 の結晶構造

[1] D. C. Freitas *et al.*, J.Phys.: Condens. Matter **27**, 176002 (2015).

[2] C. F. van Bruggen *et al.*, Physica B **99**, 166 (1980).

P12 層状コバルト燐化物における強磁性量子臨界点近傍の物性

今井 正樹^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 松尾 晶^b, 金道 浩一^b,
吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^b東京大学 物性研究所

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



ThCr_2Si_2 型構造の SrCo_2P_2 は Sr 層と Co_2P_2 層が交互に積層した層状化合物である. SrCo_2P_2 は基底状態で増強されたパウリ常磁であり, 磁場の印加により強磁性へと転移する遍歴電子メタ磁性転移を示す[1]. 我々は本系における量子臨界現象およびメタ磁性の発現機構を明らかにするため SrCo_2P_2 の置換物質を合成し, 磁化過程を系統的に調べてきた. Ca 置換により正の化学圧力を加えた $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ では $x \leq 0.5$ 領域で x の増加に伴いメタ磁性転移磁場が減少した[1]. Co 面にキャリアドープした $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ や $\text{SrCo}_2(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ では少量の置換によりメタ磁性転移がみられなくなった[2]. このことから本系のメタ磁性転移がキャリア数の変化の影響を受けやすいと言える. 発表では上記の固溶系について磁化過程および NMR 測定の結果を示し, 本系のメタ磁性転移の発現機構について議論する.

[1] M. Imai *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 014407 (2014).

[2] M. Imai *et al.*, Physics Procedia **75**, 142 (2015).

P13 YbMn₆Ge₆ 単結晶の育成と物性

勝間 勇人^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 松尾 晶^b, 金道 浩一^b, 辻井 直人^c, 吉村 一良^a

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

E-mail : h.katsuma@kuchem.kyoto-u.ac.jp



RMn₆Ge₆ ($R = \text{Sc, Y, Zr, Gd-Lu}$) は六方晶 HfFe₆Ge₆ 型の結晶構造(空間群: $P6/mmm$) をとり, R が三角格子, Mn がカゴメ格子を形成している^[1]. YbMn₆Ge₆ は, 480 K で Mn の磁気モーメントが反強磁性秩序を形成する^[2]. 低温ではさらに Yb モーメントが秩序し, それと同時に Mn 原子のスピン再配列転移が起こることが知られており, Yb モーメントと Mn モーメントの相互作用がこのスピン再配列過程と密接に関係していると考えられている^[3]. しかしながら, 純良な単結晶試料の育成が非常に困難であるため, 先に述べた低温の物性の描像は, YbMn₆Ge_{6-x}Sn_x ($0 < x < 6$) の多結晶試料の物性測定^[3] から推測されたものであり, 母体の YbMn₆Ge₆ の物性の詳細は不明である.

今回我々は, 熔融法により母体単結晶試料を, Bi フラックス法により Yb サイトが約 10% 欠陥した単結晶試料を得ることに成功した. これらについて磁化測定などの物性測定を行ったところ, 後者では, メタ磁性転移をはじめとする興味深い転移が観測された. 当日は物性の詳細を示すとともに, Yb サイトの欠陥による物性の変化について議論する予定である.

[1] W. Buchholz *et al.*, Z. Anorg. Allg. Chem. 482 (1981) 40.

[2] G. Venturini *et al.*, J. Alloys Comp. 185 (1992) 99.

[3] T. Mazet *et al.*, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010) 116005.

P14 $S = 1$ カゴメ格子反強磁性体 $A_2BV_3F_{12}$ (A, B : アルカリ金属) の単結晶における磁性研究

後藤 真人^a, 植田 浩明^a, 道岡 千城^a, 松尾 晶^b, 金道 浩一^b, 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 東京大学 物性研究所

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



カゴメ格子反強磁性体は, 強いスピンプラストレーション効果に起因した新奇磁気状態の発現の舞台として近年特に注目を集めている. その中で我々は, カゴメ格子反強磁性体 $A_2BM_3F_{12}$ (A, B : アルカリ金属; $M = \text{Ti, V, Cr}$) に着目して研究を行っている. $A_2BM_3F_{12}$ は, A, B には様々なアルカリ金属の組み合わせを, またカゴメ格子を形成する M^{3+} には $\text{Ti}^{3+} \sim \text{Mn}^{3+}$ ($S = 1/2 \sim 2$)[1,2] をとることができ, カゴメ格子のフラストレーション効果や量子揺らぎ効果に対する系統的研究に適した物質系である.

前回の研究交流会で, 我々は $M = \text{Ti}$ 系について報告した[3]. Ti 系では三つの化合物は全て, ワイス温度が -45 K 程度であり反強磁性の相互作用が支配的であるが, 2 K まで磁気秩序を示さない. これは, 強いスピンプラストレーションと量子揺らぎによるものであると考えられる.

今回は V^{3+} 系 ($S = 1$) について $2.5 \times 2.5 \times 1 \text{ mm}^3$ 程度の単結晶を用いて詳細な磁化率測定及び強磁場磁化測定を行ったので, それらの結果を報告する. V 系では三つの化合物は全て, 高温から非常に大きな磁気異方性を示し, 低温で磁気秩序を形成する. また, いずれの化合物においても強磁場磁化過程において明確な異常が観測されている. 講演では V 系の磁性の詳細を示すとともに, Ti 系と比較しながら磁気状態などを議論する予定である.

[1] 後藤真人 他, 日本物理学会, 2014 年年次大会, 27aPS-99.

[2] 片山和哉 他, 日本物理学会, 2015 年秋季大会, 18aCG-1.

[3] 後藤真人 他, 第 13 回 LTM 講演会・研究交流会(2014).

P15 三角格子系混合原子価鉄酸化物 NaFe_2O_3 の NMR 測定

小林 慎太郎^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 吉村 一良^{a,b}

^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 低温物質科学研究センター

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



混合原子価の遷移金属化合物は、不安定な価数状態をもち、低温で電荷秩序に起因した相転移を示すことが多い。その中でも、三角格子を形成した化合物においては、電荷のフラストレーションの効果が働くため、新奇な相転移が期待できる。このような観点から、三角格子系混合原子価鉄酸化物 NaFe_2O_3 に着目し研究を進めている。これまでに、 NaFe_2O_3 が2段階の相転移を示し、これらの相転移が電荷秩序および磁気秩序に関係する可能性を指摘してきた^[1]。そこで本研究では、局所的な電荷分布や磁気状態の観測に秀でたプローブである NMR により、 NaFe_2O_3 の電子状態の微視的な解明を試みた。

配向試料の周波数掃引スペクトルから、Knight シフト K_{ab} , K_c , 核四重極共鳴周波数 ν_q の温度変化を見積もったところ、高温側の相転移に伴い、これらのパラメータが急激に減少することが明らかになった。これらの結果は、構造相転移により系の電荷分布が変化したことに対応し、電荷秩序が起きていることを想起させる。一方、低温側の相転移に伴い、スペクトルの線幅が急激に広がる。これは、この温度において磁気秩序が形成されたことと対応し、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ がこの温度で極大をもつことと矛盾しない。発表当日は、NMR スペクトル、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$, スピン-スピン緩和率 $1/T_2$ の解析結果を報告し、これらの結果から、基底状態における電荷・磁気秩序配列について議論する予定である。

[1] 小林慎太郎 他, 第 11 回 LTM 講演会・研究交流会(2013)

P16 秩序型 ReO_3 構造を有する $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($N=\text{Zr}, \text{Hf}$) の多彩な物性

稲盛 樹, 田口 篤史, 植田 浩明, 道岡 千城, 吉村 一良

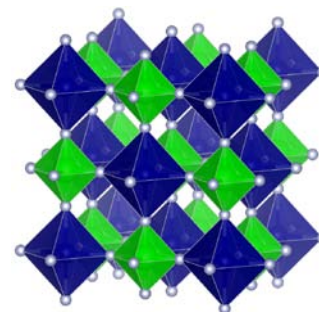
京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

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



3d 遷移金属フッ化物 $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{F}_6$ は秩序型 ReO_3 構造をとる。この構造は図 1 のようにダブルペロブスカイト構造の $A_2BM\text{F}_6$ から A サイトを除いたものであり、隙間が大きいので格子が歪みやすい。また、 M^{II} は面心立方格子に並んでおり、スピンの幾何学的フラストレーションを有するため磁気秩序の形成が抑えられている。さらに、 M^{II} としては Ti^{2+} から Zn^{2+} までの 9 種ものイオンをとることができ[1, 2], 軌道状態の違いによる物性の比較が広範囲にわたって可能である。以上のように、本系では格子の不安定性・スピンのフラストレーション・軌道の縮退といった三者の競合・協奏による多様な物性を系統的に研究できると期待されるが、磁性などの物性に関する報告は少ない。

我々は、本系について多結晶試料の合成と物性測定を行った。これまでの研究から、 $N=\text{Zr}$ の化合物群は負またはほぼ零の Weiss 温度をもつがそのほとんどは 2K 以上では磁気秩序しないこと、および様々な構造相転移を示すことが明らかになった[2]。今回の発表では、Zr 系に加えて Hf 系に関してもその合成及び物性について報告する予定である。



[1] V. D. Reinen *et al.*, Z. Anorg. Allg. Chem. **441**, 63 (1978).

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

図 1. $MN\text{F}_6$ の結晶構

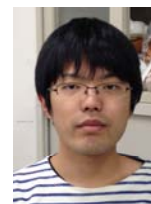
P17 三角格子反強磁性体 LiAMF_6 ($S=1$)の合成及び物性

篠原翔^a, 植田浩明^a, 松尾晶^b, 金道浩一^b, 道岡千城^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東大物性研

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



三角格子反強磁性体では, スピンの幾何学的フラストレーションから新奇な基底状態や相転移が期待される. 我々は三角格子反強磁性体 LiAMF_6 に着目して研究を行っている. LiAMF_6 の A には 2 価の非磁性のイオンが, M には 3 価の $3d$ 遷移金属の磁性イオンが入る. LiAMF_6 の多くは空間群 $P\bar{3}1c$ をとり, M の三角格子の層とそれを隔てる A の層が交互に積層した二次元的な構造をとる(図 1). また, A サイトと M サイトには様々なイオンを入れることができ[1], 新たな物質や物性が期待される. しかしながら, フッ化物は空気と容易に反応するものが多く, 合成の困難さから合成手法や物性についてあまり報告されていない.

LiCdVF_6 , LiCaVF_6 , LiSrVF_6 はいずれも負の Weiss 温度を示し, 反強磁性的相互作用が支配的である. これらの低温部の磁化率は, $H \perp c$ では Curie 的な発散を示し, $H \parallel c$ では極大を示す. この極大の温度は A のイオン半径が大きくなるほど低温側に移動する. 当日は, LiCdVF_6 , LiCaVF_6 , LiSrVF_6 の単結晶についての物性測定の結果を紹介し, 議論を行う予定である.

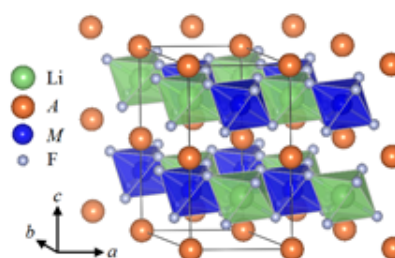


図1 LiAMF_6 の結晶構造

[1] Alexander A. Merkulov *et al.*, Acta Cryst. C 64, i66–i68 (2008).

P18 $S=1/2$ 遷移金属クラスター三角格子磁性体の物性研究

原口祐哉^a, 道岡千城^a, 植田浩明^a, 吉村一良^{a,b}

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

^b京都大学 低温物質科学研究センター

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



クラスター磁性体は有限の遷移金属間に形成された分子軌道上の不对電子が物性を担う磁性体である. 特に三量体を基調とした三角格子磁性体において, 電荷・格子・スピンの結合に起因する新奇な電子状態が実現することが理論的に予言されている[1,2].

我々は, これまでにいくつかの新しい Mo_3 クラスター三角格子磁性体の開発を行ってきた. ① $\text{Li}_2\text{InMo}_3\text{O}_8$ では, 三角格子に普遍的な 120° 構造の磁気秩序状態であることを明らかにした[3]. 一方で, 新物質② $\text{Li}_2\text{ScMo}_3\text{O}_8$ では, ①と同様の格子を有するにも関わらず, Weiss 温度-120 K という強い反強磁性相関を有していながら, 0.5 K という低温まで磁気秩序を示さないスピン液体状態であることが明らかになった[3]. また, 新物質である③ $\text{Na}_3\text{A}_2(\text{MoO}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($A=\text{In}, \text{Sc}$)でも同様にスピン液体的なふるまいが観測された. さらに, ④ $\text{ZnScMo}_3\text{O}_8$ では強磁性転移が観測された. また, Mo の代わりに Nb で同様の磁性格子を形成した化合物⑤ Nb_3Cl_8 では 100 K で非磁性化する相転移が観測された.

これらクラスター磁性体において見出されたさまざまな新奇物性は, クラスター磁性体に特有の電荷・格子・スピンの自由度の競合・協奏効果によって引き起こされており, それらのバランスによって各々の基底状態が決定されていると考えられる.

[1] R. Flint, *et al.*, Physical Review Letter **111**, 217201 (2013). [2] G. Chen, *et al.*, arXiv:1504.01396.

[3] Y. Haraguchi, *et al.* Physical Review B **92**, 014409 (2015).

P19 パイロクロア型フラストレート磁性体 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の磁気構造解析

佐藤 衆一^a, 小山田 明^a, 前川 寛^a, 高橋 弘樹^a, 鄭旭光^b

^a 京都大学 大学院人間・環境学研究科

^b 佐賀大学 理工学部

E-mail : sato.shuichi.68x@st.kyoto-u.ac.jp



3d 電子系パイロクロア型物質である $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は, Cu^{2+} が $s=1/2$ の量子スピンを持つ反強磁性体である. 比熱と磁化率の結果から $T_{\text{N1}}=18\text{K}$ と $T_{\text{N2}}=6.2\text{K}$ で逐次相転移することがわかっている. 特に $T_{\text{N2}} < T < T_{\text{N1}}$ の中間相ではスピン液体状態が実現しているという提案があり興味を集めている. また $T < T_{\text{N2}}$ の低温相では中性子回折の実験より3つの違った磁気構造が提案されており論争が続いている.

我々は, 核磁気共鳴実験(NMR)によりこの物質の磁気状態を明らかにするために研究を進めている. b 軸方向に磁場をかけた低温相の NMR スペクトルは3本のピークを持ち, 結晶構造と比べて対称性が下がっていないことから, $k=0$ の既約表現 Γ_1 で記述される構造であることがわかった (図1). この可能性の中で NMR スペクトルを説明できる構造はカゴメ面内が秩序化し, カゴメ面間のスピンが小さい構造である. また中間相の NMR スペクトルは既約表現 Γ_1 と Γ_3 が共存していると考えたと説明できることがわかった. この構造の構造因子から, 中性子回折のブラッグピークが観測されないという実験結果も説明できる.

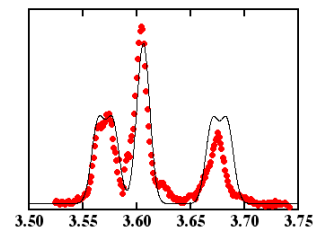


図1 低温相の NMR スペクトル

P20 熱伝導率測定による量子スピン液体 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中のフォトン励起の観測

寺澤大樹^a, 大西隆史^a, 山下卓也^a, 常盤欣文^b, 宇田川将文^c, 木村健太^d, Mario Halim^e, 中辻知^f, 寺嶋孝仁^b, 芝内孝禎^f, 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 京都大学 低温物質科学研究センター

^c 学習院大学 理学部 物理学科

^d 大阪大学 基礎工学研究科

^e 東京大学 物性研究所 新物質科学研究部門

^f 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻

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



近年, パイロクロア格子上で実現する幾何学的フラストレーションに起因した様々な物理現象が注目を集めている. なかでも, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ や $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は, 極低温まで磁気モーメントが長距離秩序を示さず, 巨視的に基底状態が縮退し, スピンアイス状態に凍結した「古典スピンアイス」が実現していると考えられている.

一方, 量子スピンアイス $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は, 比熱測定や中性子散乱実験[1]により, 極低温までスピンの凍結せず, 量子揺らぎの発達した「スピン液体状態」が実現していると考えられている. そのような量子揺らぎによって, スピンアイス中の素励起であるモノポールが変化を受け, バンド分散をもつ量子モノポールが発生する可能性や, ギャップレスなフォトン励起が発生する可能性も理論的に示唆されている[2].

今回我々はこの系の素励起の性質を研究するために, 低エネルギーの準粒子励起に敏感なプローブである熱伝導率測定($\mathbf{Q} \parallel [1, -1, 0]$, $\mathbf{B} \parallel [1, 1, 1]$)を行った. その結果, 200 mK 以下でフォトン励起に起因する熱伝導成分を検出したのでそれについて報告する.

[1] K. Kimura *et al.*, Nature comm. **4**, 1934 (2013).

[2] M. J. P. Gingras and P. A. McClarty, Rep. Prog. Phys. **77**, 056501 (2014).

P21 磁気トルク測定でみた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の擬ギャップ状態における回転対称性の破れ

佐藤 雄貴^a, 下山 祐介^a, 笠原 成^a, 笠原 裕一^a,
芝内 孝禎^b, 西崙 照和^c, 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 九州産業大学 工学部 電気情報工学科

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



銅酸化物超伝導体に特徴的な現象の一つとして、超伝導転移温度 T_c よりも高い温度である T^* からエネルギーギャップが開き始める擬ギャップ現象がある。この現象は長く論争的となっており、超伝導などの前駆現象だと理解するクロスオーバーの立場や、擬ギャップ状態を何らかの秩序相だとする相転移の立場がある。しかし、熱力学量測定による相転移の証拠を直接示す研究結果はいまだ報告されていない。

本研究では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の純良単結晶に対して、カンチレバー型磁気トルク計を用いた常磁性磁化率の ab 面内の磁気異方性に関する精密測定を、 T_c 以上の常伝導状態について行った。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、磁気トルク測定は擬ギャップ状態における電子系の回転対称性の変化や、相転移の有無を調べるのに有効な手法である。測定の結果、磁気異方性が T^* で折れ曲がりを伴い、低温に向かって増大する振る舞いが観測された。これは擬ギャップ状態が電子系の 2 回回転対称性によって特徴付けられる、秩序相であることを示唆するものである。

P22 熱伝導率測定による CeCu_2Si_2 の超伝導ギャップ構造解明

大西 隆史^a, 寺澤 大樹^a, 山下 卓也^a, 常盤 欣文^b, 橘高 俊一郎^c,
榊原 俊郎^c, H.S.JEEVAN^d, C.GEIBEL^d, M. Konczykowski^e,
芳賀 芳範^f, 水上 雄太^g, 芝内 孝禎^g, 寺嶋 孝仁^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 京都大学 低温物質科学研究センター, ^c 東京大学 物性研究所,

^d マックス・プランク研究所, ^e Ecole Polytechnique,

^f 日本原子力研究開発機構, ^g 東京大学 大学院 新領域創成科学研究科

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



CeCu_2Si_2 は 1979 年に発見された初の重い電子系超伝導体である。以降、現在まで数多くの重い電子系超伝導体が発見されており、これらの物質では強いクーロン斥力のもとで超伝導対形成が起こるため、一般に非従来型の異方的な超伝導ギャップをもつと考えられてきた。 CeCu_2Si_2 においては核磁気緩和率 $1/T_1$ が T^3 に比例した温度依存性を示すことなどが観測されており、ラインノードを持った d 波超伝導体であると考えられてきた。しかし近年、極低温における比熱の指数関数的な温度依存性が観測されており、ノードを持たないフルギャップ超伝導体であることが示唆されている。

我々は軽いバンドにおける低エネルギー励起を敏感に検出できる熱伝導率測定により、 CeCu_2Si_2 の超伝導ギャップ構造の研究を行ってきた。特に、 $B \parallel [001]$, $Q \parallel [100]$ での極低温における熱伝導率の磁場依存性において、フルギャップ超伝導体に特徴的な指数関数的な振舞いを観測した。また、電子線照射により欠陥を導入した試料についての測定により、 CeCu_2Si_2 がフルギャップ超伝導体であるということを示す結果も得られた。

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

[2] Y. Kitaoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 55, 723 (1986).

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

P23 重い電子系化合物 CeCoIn_5 エピタキシャル薄膜の STM/STS 測定

島井 陽平^a, 花岡 洋祐^a, 綿重 達哉^a, 成塚 政裕^a, 笠原 成^a, 笠原 裕一^a, 松田 祐司^a, 寺嶋 孝仁^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 低温物質科学研究センター

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



層状化合物 CeCoIn_5 は低温において重い電子状態を形成し、FLL0 状態や量子臨界現象などの多彩な物性を示すことから非常に興味を持たれている。こうした特異な電子状態を詳細に解明する強力な手法の一つに走査トンネル顕微鏡法/分光法 (STM/STS) がある。

我々は分子線エピタキシー法を用いて作製した CeCoIn_5 のエピタキシャル薄膜を大気暴露することなく走査トンネル型顕微鏡で観測するシステムを立ち上げ、図 1 に示すような不純物周りの準粒子干渉による状態密度の“波紋”が確認できるほどの高い分解能での表面状態の観察や、伝導電子と f 電子の混成に伴うハイブリダイゼーションギャップやエネルギースケール 600 μV 以下の超伝導ギャップの構造が見えるほどの高エネルギー分解能の測定を可能にした。さらに，“分光イメージング STM”を行うことで、不純物周りや単位胞ステップなどの構造にともなう電子状態の変化を実空間、および波数空間において超高分解能で詳細に捉えることができた。

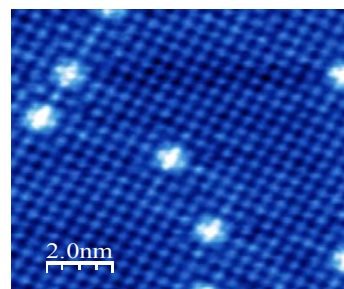


図 1 CeCoIn_5 薄膜のトポグラフィ像

P24 BiS_2 系超伝導体 $\text{NdO}_{0.71}\text{F}_{0.29}\text{BiS}_2$ における熱伝導率測定

山下卓也^a, 常盤欣文^b, 寺澤大樹^a, 長尾雅則^c, 綿打敏司^c, 田中功^c, 寺嶋孝仁^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京都大学 低温物質科学研究センター

^c山梨大学 クリスタル科学研究センター

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



最近発見された BiS_2 層を有する新規超伝導体 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ および $\text{Ln}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ (Ln = ランタノイド) [1,2] は、超伝導 BiS_2 層と、絶縁ブロック層が交互に積層した層状構造を有している。今回我々が用いた $\text{Nd}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ は、O を F で置換し BiS_2 層に電子ドーピングすることで超伝導 ($T_c \sim 5 \text{ K}$) が発現する。 BiS_2 系超伝導体の電子構造の特徴として、この系は二次元的な円筒状のフェルミ面を持ち、 $\mathbf{q} = (\pi, \pi, 0)$ のネスティングが存在することが示唆されている[3]。このような特徴は、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体と類似していることから非従来型超伝導が発現する可能性が指摘されており[3]、非常に興味を持たれている。したがって、この系における超伝導発現機構を解明するうえで、超伝導ギャップ構造を明らかにすることは非常に重要である。今回我々は希釈冷凍機を用いて、単結晶 $\text{NdO}_{0.71}\text{F}_{0.29}\text{BiS}_2$ の熱伝導率測定(熱流: ab 面内, 磁場: c 軸平行)を 100 mK の極低温まで行なった。熱伝導率測定は低エネルギーの準粒子励起に非常に敏感であり、超伝導対称性を議論する上で強力なプローブである。測定の結果、ゼロ磁場における、絶対零度極限の残留熱伝導率 $\kappa_0(T=0 \text{ T})$ は観測されなかった。また、残留熱伝導率の磁場依存性 $\kappa_0(H)/T$ は、フルギャップ超伝導で特徴的な下凸の磁場依存性をみせた。さらに、対破壊効果を他の超伝導体と比較した結果、通常の s 波対称性をもつ超伝導体と同様の振る舞いを示すことが明らかになった。以上の結果、この系における超伝導ギャップ構造は、通常のフルギャップ s 波であることが示唆される。

[1] Y. Mizuguchi *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 220510 (2012).

[2] Y. Mizuguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114725 (2012).

[3] H. Usui *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 220501 (2012).

P25 重い電子系ハイブリッド超格子 $\text{CeRhIn}_5/\text{CeCoIn}_5$ における輸送特性

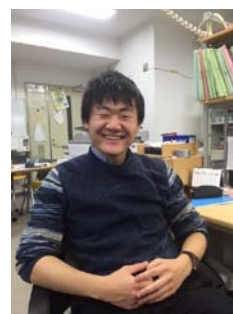
石井智大^a, 戸田琳太郎^a, 鳥井陽平^a, 成塚政裕^a, 下澤雅明^b,
笠原成^a, 常盤欣文^c, 笠原裕一^a, 芝内孝禎^d, 寺嶋孝仁^c, 松田祐司^a
^a京大院理, ^b東大物性研, ^c京大低温セ, ^d東大新領域

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

銅酸化物超伝導体, 鉄系超伝導体, 重い電子系超伝導体などの多くの強相関電子系物質では超伝導相が磁性相の近傍で観測されている。また近年ではこれらの物質において反強磁性相と超伝導相の共存状態が確認されており, 超伝導と反強磁性秩序は密接に関連していると考えられている。しかしながら超伝導と反強磁性秩序の相互関係は明らかになっておらず, 強相関電子系において中心的な研究テーマの一つとなっている。

本研究では反強磁性秩序と超伝導の相互関係を明らかにするために, 重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 ($T_c = 2.3\text{K}$) 及び重い電子系反強磁性体 CeRhIn_5 ($T_N \sim 3.8\text{K}$) を交互に積層させた人工超格子(ハイブリッド超格子)を作製した。 $\text{CeRhIn}_5/\text{CeCoIn}_5$ 人工超格子では超伝導と反強磁性秩序の共存状態を人工的に創り出し, また各層の層数を変化させることで反強磁性秩序と超伝導の相互関係を系統的に評価することができると考えられる。

作製した $\text{CeRhIn}_5/\text{CeCoIn}_5$ 人工超格子について反射高速電子線回折(RHEED)と X 線回折を用いた評価を行った結果, この超格子が原子層レベルの平坦性を持ったエピタキシャル膜であることが分かった。 また電気抵抗率の温度依存性では反強磁性転移($T_N \sim 2.7\text{K}$) に由来すると考えられる変曲点及び超伝導転移($T_c \sim 1.5\text{K}$)が観測できた。 この結果から, 反強磁性相と超伝導相が共存したハイブリッド超格子の作製に成功したと考えられる。当日は詳細な実験結果を用いて磁性と超伝導について議論していく。



P26 重い電子系人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ への NMR の応用

山中 隆義^a, 下澤 雅明^b, 遠藤 僚太^a, 水上 雄太^c, 芝内 孝禎^{a,c},
宍戸 寛明^d, 寺嶋 孝仁^c, 松田 祐司^a, 石田 憲二^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 物性研究所, ^c東京大学 新領域創成科学研究科

^d大阪府立大 工学研究科 電子・数物系専攻 量子物性 研究グループ

^e京都大学 低温物質科学研究センター

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

近年の製膜技術の発達により, 重い電子系化合物と通常金属を単位格子にして数層ずつ積層した重い電子系人工超格子が実現し, 新たな研究領域が開拓された[1, 2]. 超格子の特徴的な構造から, 2 次元化や近接効果, ブロック層間の界面の効果などが現れると期待できるが, 各ブロック層や界面における電子的・磁気的な状態を分けて調べることは容易ではない。そこで我々は微視的な測定手段である核磁気共鳴(NMR)法を重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 と通常金属 YbCoIn_5 からなる人工超格子に応用し, 詳細な電子的・磁気的性質の測定を実現した[3]. 結果, Yb ブロック層は超格子においても依然として通常金属であることや, Ce ブロック層では, バルク CeCoIn_5 で強く現れる反強磁性揺らぎが抑制されており, これが界面由来の効果であることまで明らかにした。

発表では, 上記の実験結果の詳細を紹介し, 本研究で NMR がどのような原理で有効に活用できたのか, また他の超格子・界面物性研究への応用可能かも議論する。

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

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



P27 核磁気共鳴法を用いた金属ナノ粒子の研究

西宮 大輔^a, 石田 憲二^a, 真砂 真全^a, 北川 宏^b, 草田 康平^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 固体物性化学研究室

E-mail : d.nishimiya@scphys.kyoto-u.ac.jp



金属をナノサイズまで小さくすると通常のサイズとは異なる物性を示すことが先行研究から指摘されている。しかし、以前のナノ粒子の研究ではその表面積が大きい故に酸化による物性の変化が大きな課題となっていた。しかし、現在は粒子の周囲を有機物質で覆うことでナノ粒子を酸化から保護することが可能となった。また、2013年には従来のバルクサイズでは六方最密充填構造(hcp)のみをとるルテニウムがナノサイズでは面心立方構造(fcc)も取るということが発見される^[1]など、ナノ粒子の研究には更なる余地がある。

本研究では hcp・fcc 構造の Ru ナノ粒子を対象とし、核磁気共鳴(NMR)法を用いて非磁性ナノ粒子の磁気状態と、その表面状態や電子状態を調べることを目的に研究を行った。

その結果、Ru ナノ粒子では局所的な電場勾配の大きさの分布に起因すると考えられる、通常のバルクとは異なる NMR スペクトルが観測された。さらに緩和率 $1/T_1$ 測定により、常磁性体であるルテニウムが低温領域では反強磁性的揺らぎを持ち、この揺らぎの大きさが粒径依存性を持つということも明らかになった。

[1]K. Kusada *et al.*, J. AM. Chem. Soc., 2013, 135, 5493-5496.

P28 半整数量子フラクソイド検出のための Sr_2RuO_4 微小リングを用いたリトルパークス振動実験

安井勇気^a, Kaveh Lahabi^b, 中村有志^b, Muhammad Shahbaz Anwar^a,

米澤進吾^a, 寺嶋孝仁^c, Jan Aarts^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

^bKamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University, ^c京都大学 低温物質科学研究センター

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



Sr_2RuO_4 は多くの実験からスピン三重項超伝導体と確実視されており、そのクーパー対のスピン状態は $|\uparrow\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\downarrow\rangle$ の重ね合わせの equal spin pairing (ESP) 状態であると考えられている[1]。一般的に超伝導体では、波動関数の一価性のためにフラクソイドは磁束量子 ϕ_0 で量子化される (integer-quantum fluxoid, IQF)。一方、スピン三重項 ESP 超伝導体では波動関数に自由度が2つあることから、フラクソイドは磁束量子の半整数倍の値を取ることが許される (half-quantum fluxoid, HQF)。

我々は輸送特性から HQF を観測することを目指している。そこで、 Sr_2RuO_4 微小リングを作製し(図1)、磁気抵抗を測定した。この磁気抵抗測定で得られた振動は理論から予想されるものとよく一致しており、IQF の観測に成功したものとする。現在は更なる測定を進め、HQF の実現を目指している。

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

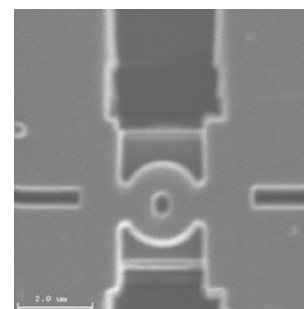


図1 京都大学低温センターで作製した Sr_2RuO_4 微小リング。

P29 ハニカム構造をもつ物質 Li_2RuO_3 におけるリチウム欠損の影響

池田 敦俊, Marco-Polo Jimenez-Segura, 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: a.iked@scphys.kyoto-u.ac.jp



Li_2RuO_3 は RuO_6 と LiO_6 からなる層と Li^+ のみからなる層が交互に重なった構造で、ルテニウムを含む層ではルテニウム原子がハニカム構造を作っている (図 1) [1]. この物質の特徴は層内の隣り合うルテニウム原子が分子軌道による二量体を形成している点であり、ルテニウム二量体の「固体・液体転移」とみなせる相転移が報告されている[2]. 近年我々は、「二量体固体」における二量体の位置秩序が「固体・液体転移」に大きく影響することを明らかにした[3].

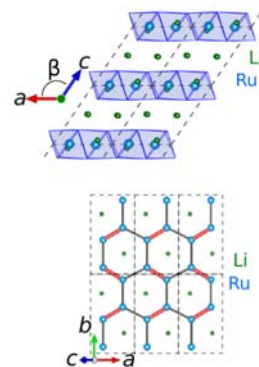


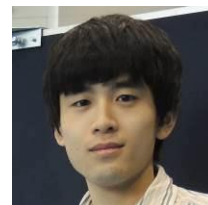
図 1 Li_2RuO_3 の結晶構造[3].

二量体の形成あるいは秩序を通じた電子-格子相互作用による新奇物性の発現が期待できるので、我々はこの物質にホールドーピングした際の二量体への影響を調べている. ヨウ素を用いてリチウムを部分的に取り除くことで、ルテニウムの価数が変化した $\text{Li}_{2-x}\text{RuO}_3$ を生成することに成功した. 本発表ではリチウム欠損による二量体転移の変化と極低温での物性について報告する.

- [1] Y. Miura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 033705.
- [2] S. A. J. Kimber *et al.*, Phys. Rev. B **89** (2014) 081408.
- [3] M.-P. J.-Segura, A. Ikeda *et al.*, to be published in Phys. Rev. B.

P30 Sr_2RuO_4 の超伝導状態における ^{17}O NMR 測定

真砂 全宏, 石田 憲二, 前野 悦輝
京都大学 大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野
E-mail: manago@scphys.kyoto-u.ac.jp



層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 では、カイラル p 波スピン三重項超伝導状態の実現が有力視されており[1], そのスピン自由度に起因する様々な興味深い現象が期待されている. しかしながら、面内磁場によって超伝導が強く抑制され、低温では超伝導が一次相転移で破壊されることが発見された[2]. この超伝導破壊はスピン三重項対に基づいた理論的枠組みでは予見されておらず、低温高磁場下では新奇な対破壊機構や超伝導と競合する磁気相の存在の可能性も考えられる. さらに、スピン一重項対に伴うパウリ常磁性効果がその超伝導抑制の起源であるという議論もあり、 Sr_2RuO_4 の超伝導対称性に関して完全には決着に至っていない.

本研究では磁場で超伝導が抑制される領域の電子状態の解明を目指し、 ^{17}O NMR 測定を行った. その結果、ナイトシフトが低磁場の超伝導状態で減少せず、これは先行研究[3]を再現する. さらに超伝導が強く抑制される領域でも変化しないことが今回明らかとなり、磁場下の超伝導抑制にスピン以外が寄与する新奇な機構が働くことが示唆される.

本ポスター発表では最新の結果を報告し、この系の超伝導の抑制に関して議論する.

References

- [1] P. Mackenzie, and Y. Maeno, Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).
- [2] S. Yonezawa, T. Kajikawa, and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **110**, 077003 (2013).
- [3] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, Nature **396**, 658 (1998).

P31 Controlling the Mott insulating state in Ca_2RuO_4 under non-equilibrium conditions

C. Sow^a, S. Yonezawa^a, F. Nakamura^b, T. Oka^{c,d}, S. Kitamura^e, K. Kuroki^f, and Y. Maeno^a

^aKyoto University, Kyoto, Japan

^bKurume Institute of Technology, Kurume, Japan

^cMax Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Germany

^dMax Planck Institute for the Physics of Complex Systems, Dresden, Germany

^eUniversity of Tokyo, Tokyo, Japan

^fOsaka University, Osaka, Japan



Application of electric-field or current can induce novel electronic states in strongly correlated systems. Our main focus is to induce new phases under non-equilibrium conditions such as under flowing DC current in correlated systems. In this regard, Ca_2RuO_4 (CRO) is a promising candidate in which one can expect new emergent phenomena especially at low temperatures. CRO is a Mott insulator that becomes a good metal by suitable stimuli such as chemical doping [1], pressure, temperature or electric field [2]. It is also shown that the Mott gap decreases with current [3]. We found that flowing DC current strongly hinders the insulating behavior and changes the magnetic behavior in CRO. (i) At 100 K the resistance is reduced by more than 5 orders of magnitude in 5 mA current. (ii) A small current (< 2 mA) is sufficient to suppress the AFM ordering. (iii) At low temperature (~ 50 K) a sharp decrease in magnetization is noticed, although there is no signature of superconductivity down to 20 K. Such sensitive changes of the Mott insulating state under DC current provide a promising future direction in the study of strongly-correlated electron systems.

[1] S. Nakatsuji and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **84**, 2666 (2000).

[2] F. Nakamura et al., Sci. Rep. **3**, 2536 (2013).

[3] R. Okazaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 103702 (2013).

P32 Sr_2RuO_4 と SrRuO_3 を用いたスピン三重項近接効果

國枝 正直^a, M. S. Anwar^a, 杉本 雄亮^a, 米澤 進吾^a, Y. J. Shin^b, S. R. Lee^b, 石黒 亮輔^{c,d,e}, 田野 佑典^c, 高柳 英明^c, T. W. Noh^b, 前野 悦輝^a

^a京都大学 理学研究科, ^bSeoul National University, ^c東京理科大学,

^d理化学研究所, ^e日本女子大学

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



スピンと軌道の自由度をもつ超伝導体であるスピン三重項超伝導体(TSC)は、強磁性体(FM)と接するとき近接効果によって数多くの興味深い現象が起こると理論的に提唱されている。

Sr_2RuO_4 は超伝導転移温度約 1.5 K の TSC である[1]。我々は Sr_2RuO_4 単結晶の ab 面に、キュリー温度約 160 K の FM である SrRuO_3 薄膜をエピタキシャル成長させて、 $\text{SrRuO}_3/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ハイブリッド構造を得た[2]。 $\text{SrRuO}_3/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の界面は高い伝導性を持ち[2], FM と TSC における新奇な近接効果を研究する舞台として期待される。

本発表では転移温度以下での、 $\text{SrRuO}_3/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の磁気特性および、この構造を元に作成した $\text{Au}/\text{SrRuO}_3/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ と $\text{Au}/\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の2つのデバイスの電気伝導特性について報告する。



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

[2] M. S. Anwar et al., Appl. Phys. Express **8**, 015502 (2015).

図 1: スピン三重項超伝導体(TSC) Sr_2RuO_4 の結晶に強磁性体(FM) SrRuO_3 の薄膜を載せた概略図。

P33 鉄系超伝導体 FeSe の ^{77}Se -NMR による研究

施 安路^a, 石田 憲二^a, A. Böhmer^b, T. Wolf^b, C. Meingast^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 Institute for Solid State Physics (IFP), Karlsruhe Institute of Technology

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



FeSe は鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を持ち、比較的低い T_c ($\sim 9\text{ K}$)を持つ。他の鉄系超伝導体とは異なり、FeSe は $T_c \sim 90\text{ K}$ 付近で構造相転移が起きるが、低温までは磁気秩序を持たない。

最近の研究により、FeSe 単結晶の超伝導状態において c 軸方向の高磁場の下で熱伝導率の測定に異常が見いだされた。また、FeSe のフェルミエネルギー E_F は比較的に小さく ($3 \sim 5\text{ meV}$)、高磁場の下ではゼーマンエネルギー E_Z とフェルミエネルギー E_F が超伝導ギャップ Δ に相当するエネルギーになり、BEC-BCS クロスオーバー領域に達することが期待され、超伝導揺らぎの効果が支配的になると考えられる。以上の考察から見ると、FeSe の高磁場で新奇的な超伝導相の形成が期待できる。

我々は FeSe 単結晶の超伝導&常伝導状態の物性を ^{77}Se -NMR により調べている。本研究は、FeSe 単結晶の c 軸方向に低磁場から高磁場までの核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ とナイトシフト K を詳細に測定した。特に超伝導転移近傍での振る舞いについて詳しく議論する予定である。

P34 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導状態における自発的回転対称性の破れ

米澤 進吾^a, 田尻 兼悟^a, 中田 勝^a, Z. Wang^{b,c}, 永井 佑紀^d,

瀬川 耕司^{c,e}, 安藤 陽一^{b,c}, 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 大阪大学 ^c ケルン大学 ^d 原子力機構 ^e 京都産業大

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



トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 は三方晶 (空間群 $\bar{R}3d$, D_{3d}^5) の対称性を持つ物質で、Cu を層間に挿入することで超伝導を示すことが知られている[1]。また、この物質で、強いスピン軌道相互作用に起因したトポロジカル超伝導状態の実現可能性が提案されている[2]。我々はこの物質の単結晶試料の比熱を、磁場方向を精密制御しながら測定した。その結果、比熱の ab 面内磁場方向依存性が、結晶の対称性から期待される 6 回回転対称性を示さず、2 回の回転対称性しか持たないことを明らかにした。上部臨界磁場の面内方向依存性も、同様に 2 回回転対称性を示した。これらの結果は、この物質の超伝導ギャップ振幅が自発的に回転対称性を破っていることを示している。このような超伝導状態は、液晶とのアナロジーから、「ネマティック」超伝導と呼ぶことができる[3]。本発表では、比熱測定の詳細と、比熱の理論計算について紹介する。

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

[2] L. Fu and E. Berg, Phys. Rev. Lett. **105**, 097001 (2010).

[3] L. Fu, Phys. Rev. B **90**, 100509(R) (2014).

P35 単結晶 CeCu_2Si_2 における ^{63}Cu -NQR

樋口 匠^A, 石田 憲二^A, 真砂 全宏^A, 山中 隆義^A, 常盤 欣文^B,

H. S. Jeevan^C, C. Geibel^C

^A 京都大学理学研究科, ^B 京都大学低温科学センター, ^C Max Planck Inst. Dresden

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



重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 ($T_c \sim 0.7$ K) は 1979 年に発見された最初の強相関電子系超伝導体である。その超伝導の性質は従来の枠組みに収まらないことが指摘され、以来精力的に研究されてきた。その特徴は、局在性の強い Ce の 4f 電子が、低温で遍歴的になり超伝導を担っていること [1], 磁性と超伝導が密接に関係していることが指摘された [2]。発見当初は多結晶試料を用いた研究が行われ、主に核四重極共鳴(NQR)の実験により超伝導ギャップに線状のノードが存在する d 波超伝導体であると考えられていた [3]。ところが、近年になり大型の単結晶試料の作成が可能になり、単結晶試料を用いた測定がなされるようになった。最近の 50 mK までの比熱測定から超伝導ギャップの異方性は大きいものの、フルギャップであることが示され $s \pm$ 波超伝導やカイラル d 波超伝導といったギャップ構造が指摘されるようになった [4]。したがって大型単結晶を用いた NQR 実験を行い以前の多結晶試料との比較を行った。我々は今回、核スピン-格子緩和率($1/T_1$)の 100 mK までの測定を行った。得られた $1/T_1$ の温度依存性と、様々な超伝導ギャップのモデルと比較を行った。

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

[2] H. Nakamura et al., J. Phys. Condens. Matter 4, 473 (1997).

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

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

P36 超伝導体 Bi_2212 を用いたテラヘルツ波光源のパッケージ化

土居 卓司^a, 辻本 学^b, Asem Elarabi^a, 温 一凡^a, 掛谷 一弘^a

^a 京都大学 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 物質工学域

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



高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi_2212) 単結晶を加工して作製された素子に直流バイアスを印加するとテラヘルツ帯の電磁波放射が観測される。テラヘルツ連続波光源の実用化に必要な出力は 1 mW とされているが、報告されている最大出力は未だ $600 \mu\text{W}$ にとどまっており、光源の高出力化が急務である。更に測定系の相違といった外部因子によって、同じ素子でも超伝導転移温度や抵抗温度特性に差が生じてしまう。そこで我々はテラヘルツ波光源のパッケージ化によってこれらの問題の解決を図った。ここでパッケージ化とは、結晶や基板、電極といった素子を 1 つに集積させることを指す。効率的な排熱構造の構築による光源の高出力化と、外的環境の影響を受けにくいデバイス構造の構築により上記のような問題は解決されると期待できる。作製した素子について電流電圧特性と発振出力特性の測定を行い、パッケージ化前後の比較を行った (図 1)。最大印加電圧は 1.0 V から 2.5 V に増加しており、効率的な排熱が行われたことが示唆される。

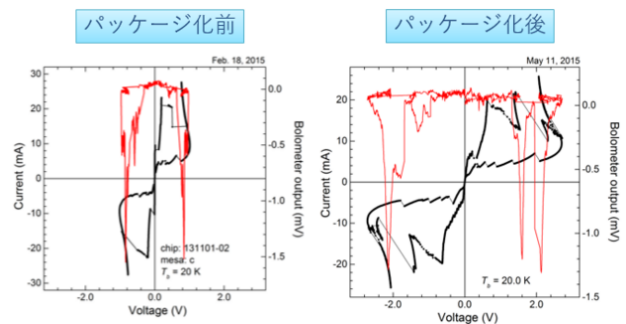


図 1. パッケージ化前後の特性

P37 Generation of an elliptically polarized terahertz radiation from high-Tc superconducting Bi2212 mesas

A. Elarabi^a, Y. Yoshioka^a, M. Tsujimoto^a, Y. Nakagawa^a, Y. Wen^a, T. Doi^a, H. Saito^a, I. Kakeya^a

^aIntegrated Function Lab, Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University.

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



In recent years, there have been an extensive theoretical and experimental studies about finding new THz radiation sources, this is due to its importance in various fields of technology. THz continuous waves can be generated from high-Tc Bi2212 by utilizing the AC Josephson effect in mesa shaped single crystals. THz waves emitted from rectangular Bi2212 mesas was found to be linearly polarized. However, polarization manipulation can be very useful for new experiments and applications. In this study, a mesa structure with a truncated edge square shape is proposed to generate an elliptically polarized terahertz radiation. The design is then optimized by using an electromagnetic simulation software (Ansys. HFSS) and compared to the experimental measurements. The radiation is detected and measured at $T_{\text{bath}} = 40$ K, where the emission frequency was found to be in the range of 0.44 THz. The measured frequency shows a good agreement with a resonance frequency at cavity mode TM (1,0). Figure 1 shows an optical image of fabricated device. The axial ratio was measured with a minimum of 1.69 at 0.43 THz, and a maximum of 3.8 at 0.44 THz, which indicates a highly elliptical polarization.

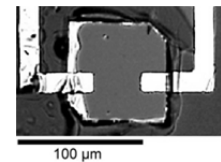


Fig.1: an image of the Bi2212 mesa

P38 FePbBi2212 における固有トンネル分光

掛谷 一弘^a, 野村 義樹^a, 岡本 陸^a

^a京都大学 集積機能工学研究室

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



銅酸化物高温超伝導体である Bi2212 は超伝導層と絶縁層が積み重なった固有ジョセフソン接合と呼ばれる結晶構造をしている。この層状構造に垂直に電圧をかけ、トンネル現象により絶縁層を流れる電流を測定することで Bi2212 の電子の状態密度を知ることができる (固有トンネル分光)。この固有トンネル分光により超伝導体の電子の状態密度に現れる超伝導ギャップ Δ や、高温超伝導体に現れる擬ギャップを測定することができる。

超伝導体に磁性不純物が含まれているとき磁気モーメントの影響でクーパー対が破壊され、 Δ が減少することが知られている。そこで磁性イオンである Fe を Bi2212 にドーブして固有トンネル分光を行い、 Δ が減少するのに対して擬ギャップがどのように変化するかを調べた。その結果 Bi2212 において磁性不純物により Δ だけでなく擬ギャップも減少していることが分かった。

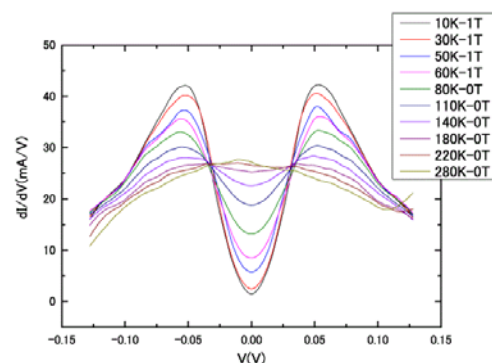


図 1 FePbBi2212 のトンネルスペクトル

P39 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 固有ジョセフソン接合の 巨視的量子トンネル確率の増大に関する研究

野村 義樹^a, 岡本 陸^a, 掛谷 一弘^a

^a 京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学研究室

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



Bi 系高温超伝導体は固有ジョセフソン接合(IJJ)と呼ばれる, 結晶構造内部にジョセフソン接合を内包する構造をしている. IJJ を利用したデバイスとして, 巨視的量子トンネル効果(MQT)を利用した量子ビットがある. MQT は IJJ が電圧状態へ遷移するときの量子揺らぎに相当し, 1K 以下の極低温で観測されている. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ では IJJ が複数積層しているため複数回電圧状態への遷移が観測されるが, 2 番目の遷移(第2スイッチ)において MQT の観測できる温度(T^*)が理論値に比べ異常に高くなることが報告されている. IJJ は超伝導層も絶縁層も極めて薄いため, 隣接する接合同士が相互作用することが指摘されており, MQT 確率の増大も相互作用によるものであると示唆されているが, 詳しい原理は不明である.

本研究では, 第2スイッチの T^* に関して, 接合が電圧状態へ遷移する最大の電流値である臨界電流密度の依存性を調べた. その結果, T^* は臨界電流密度が増加するほど低下するという負の相関を示すことが分かった. このような関係は, キャリア濃度の増加により, 電荷遮蔽長が短くなり, 電荷結合による相互作用が弱まったためだと考えられる.

P40 La ドープ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ によるテラヘルツ波発振 Terahertz radiation emission in La doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

温 一凡, 辻本 学, 掛谷 一弘(京大院工)

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

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212)単結晶で作ったメサ構造に直流バイアスを印加するとテラヘルツ波の発振が観測された[1]. このようなメサ構造は多数層の固有ジョセフソン接合を持つので, メサを空洞とする共振条件とジョセフソン関係式が同時に満たされる電圧を与えればテラヘルツ波が放射されると解釈されている. ジョセフソン関係式から発振周波数は印加電圧に比例し, 空洞共振の条件から(方形メサの場合 $f = C_0/2nW$) 発振周波数はメサの幅 W によって決まると知られている. ここで, C_0 は真空中の光速, n は実効的な屈折率である. 私たちは元素置換によって n を変えることで, 発振できる周波数の範囲が広げられると考えている.

我々は今回 Bi2212 の Sr サイトの一部を La で置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (LaBi2212)に注目した. Sr^{2+} を La^{3+} に置換することによりホールキャリアが減少する事は知られており, La 置換によりブロック層の厚みが減少するという報告もある[2]. これらがもたらす効果として, 発振に有利なアンダードープ側になりやすい一方で, 元素置換によって屈折率が変化し, 発振周波数範囲の変化が期待されている.

[1] L. Ozyuzer, *et al.*: Science **318** 1291 (2007).

[2] H. Jin, J. Kotzler, Physica C **325** (1999) 153.

P41 1212 型銅酸化物高温超伝導体のテラヘルツ伝導度測定

鶴沢 旭^a, 小森 祥央^a, 掛谷 一弘^a

^a 京都大学 工学研究科 電子工学専攻 集積機能工学研究室

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



銅酸化物高温超伝導体では, ab 面方向に伸びる 2 次元 CuO_2 層が超伝導を担う. また, c 軸方向には超伝導層と絶縁層が積層した結晶構造を有する. そのため電氣的, 磁氣的な異方性が大きい. しかし 1212 型の結晶構造を有するものでは, ブロック層が単層で短いため, 異方性が比較的小さくなる. そこで本研究では, 異方性の違いが超伝導ゆらぎにもたらす影響を調べることを目的とし, 1212 型銅酸化物高温超伝導体である $\text{Pb}_{1-y}\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2+y}\text{O}_{7-\delta}$ (Pb1212)と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)に対してテラヘルツ時間領域分光を行い, テラヘルツ伝導度から超伝導ゆらぎの評価を行った.

Pb1212 では, T_c^{onset} よりも 12 K 高い温度まで超伝導ゆらぎが観測された. この結果と先行研究との比較を行うことで[1,2], 異方性が高いほど超伝導ゆらぎが観測される温度範囲が広いという傾向が得られた. これより, 超伝導の 2 次元性が位相ゆらぎを増長していることが確認された. また Pb1212 と YBCO では, 不足ドーピング領域における超伝導ゆらぎの次元性が異なることが示唆された. これはブロック層における Cu^{2+} イオンの Pb^{4+} イオンによる置換が, 異方性を大きく変化させたためであると考えられる. またこの結果は, 微細メサ構造素子におけるジョセフソン特性の観測結果とコンシステントである [3].

[1] J. Corson *et al.*, Science **398**, 221 (1999).

[2] L. S. Bilbro *et al.*, Nature Phys. **7**, 298 (2011).

[3] S. Komori *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **568**, 022025 (2014).

P42 極低温下における窒化物半導体の一軸性応力下分光測定

石井 良太, 船戸 充, 川上 養一

京都大学工学研究科電子工学専攻

E-mail : ryota.ishii@optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp



2014 年度ノーベル物理学賞が日本人 3 名による青色発光ダイオード(LED)の開発に対して授与されたことは記憶に新しい. この青色 LED の発光層には窒化物半導体(InN, GaN, AlN)と呼ばれる材料が用いられており, その混晶組成比を制御すれば, 深紫外から近赤外領域にかけた任意の波長で発光する LED を作製可能である. しかしながら, 青色領域では高輝度 LED が作製されているものの, 他の波長領域では高輝度 LED は実現されておらず, その物理的原因は解明されていないのが現状である.

本研究では, 窒化物半導体の歪みと電子状態の關係に着目した. 窒化物半導体は格子不整合系であり, 発光層(通常は量子井戸構造)には大きな歪みが内包される. したがって, 歪みが電子状態に与える影響は大きく, ひいては発光効率にも影響を及ぼすと考えられる. 歪みと電子状態の關係を調べるために, 一軸性応力を印加できる装置を開発した. この装置を液体 He フロー型クライオスタットに挿入し, 4.2 K において GaN の反射測定を行った(図 1). 温度揺らぎが低減されたことで, 励起子遷移に起因する共鳴構造が非常にシャープに現れており, そのエネルギーが一軸性応力とともに変化する様子を明瞭に観測することができた.

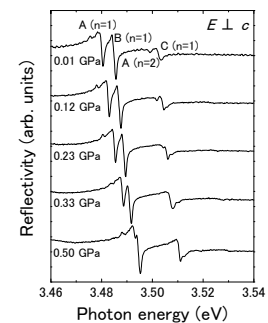


図 1. GaN の反射スペクトル

P43 Rh(111) 上の常誘電氷表面の和周波発生振動分光

大槻友志¹, 杉本敏樹¹, 石山達也², 森田明弘^{3,4}, 渡邊一也¹, 松本吉泰¹

¹京都大学 理学研究科 化学専攻, ²富山大学 理工学研究部

³東北大学 理学研究科 化学専攻, ⁴京都大学 ESICB

E-mail : o.yuji@kuchem.kyoto-u.ac.jp



大気圧以下の圧力領域で安定相を成す常誘電の結晶氷(氷 Ih)は、酸素位置(格子)にはヘキサゴナルな長距離秩序構造が存在するが、プロトン位置(副格子)には長距離秩序が存在しない。表面には水素結合の切れた水分子が存在するため、その近傍ではバルクと異なる特異なプロトン秩序を有する可能性がある[1]。そこで我々は、表面敏感でプロトン秩序を直接的に観測可能なヘテロダイン検出和周波発生(HD-SFG)振動分光法[2]を世界に先駆けて常誘電氷 Ih に適用し、表面近傍の特異なプロトン秩序の有無を検証してきた[3]。

実験はベース圧力 3×10^{-8} Pa 以下の超高真空中で行った。145 K の Rh(111)表面を水蒸気(H₂O, HDO)に曝露し、氷 Ih 薄膜を作製した。水素結合 OH 伸縮振動バンドの $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは 3260 cm^{-1} に正のピーク、 3280 cm^{-1} に負のピークを有し、その面積比は約 1 : 4 であることが分かった。さらに、結晶氷の温度を 85-170 K の範囲で変化させて $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの測定を行ったところ、温度上昇に伴い強度減少・高波数シフトが観測された。その際、正と負のピークの強度比は温度に依らず一定となった。講演では、これらの実験結果に加え、古典分子動力学シミュレーション、及び QM/MM 計算の結果から、氷 Ih 表面近傍に存在する強誘電的なプロトン秩序を議論する。

[1] N. H. Fletcher, *Philos. Mag. B* **66**, 109 (1992); [2] S. Nihonyanagi et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009); [3] 大槻友志 他, 分子科学討論会 2015, 2B08 (2015).

P44 Si(111)基板上に成長させた Bi₂Te₃ 薄膜の電子状態と電気伝導

大林 嵩, 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 : k-obayashi@kuchem.kyoto-u.ac.jp



Bi₂Te₃ は 3 次元トポロジカル絶縁体の特徴を示す層状物質で、結晶構造は 5 原子層単位 (QL) でとらえられる。Bi₂Te₃ の薄膜作製はこれまで Te 雰囲気下で基板に Bi を蒸着する分子線エピタキシー法(MBE)によって行われてきた[1]。しかし、この手法では過剰の Te によって真空チャンバーを汚染するなどの問題があった。

我々のグループでは従来の手法と異なり、真空中で Bi₂Te₃ を加熱し、蒸発させる方法で Si 基板上に Bi₂Te₃ 薄膜を成長させた。角度分解光電子分光(ARPES)測定の結果を図1に示す。膜厚 1QL では金属的なバンドが観測された。膜厚 2QL ではバルク試料とほぼ同じ伝導帯(CB)と価電子帯(VB)が形成され、それらをつなぐようにトポロジカル絶縁体特有の表面状態(SS)が形成されていた。これらの結果は先行研究[1]や第一原理計算の結果とよく一致している。

また、マクロ4端子法による電気伝導測定を行った。いずれの試料も抵抗率は金属的な温度依存性を示した。1QL 相当においても金属的な伝導経路があることから、この新手法によってある程度均一な Bi₂Te₃ の超薄膜が作製できているとわかった。

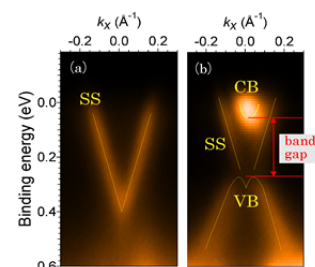


図 1 ARPES 測定結果。
膜厚は(a)1QL, (b)2QL。

参考文献

[1] Y. Li et al., *Adv. Mater.* **22**, 4002 (2010).

P45 Cu(110)表面におけるクロロフェノールの吸着状態と分子接合の制御

上田 喜彬, 奥山 弘, 八田 振一郎, 有賀 哲也
京都大学 理学研究科 化学専攻 表面化学研究室

E-mail : yoshiaki.uy@kuchem.kyoto-u.ac.jp

単分子の運動を制御することは、学術的な興味だけでなく究極のスイッチ素子などへの応用が期待される。本研究では、クロロフェノールを用いて、新たな分子-電極接合の探索とより安定な分子接合のスイッチ動作を目的とした。

最初に Cu(110)に 4-クロロフェノールを吸着させ、表面と分子の結合状態について調べた。電子エネルギー損失分光による振動測定を行い、OH 基が解離し、分子面がほぼ表面平行に配向し、クロロ基が分子に残されていることを確認した。

次に、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針による分子接合の作製を試みた。STM 探針をクロロフェノキシ分子の真上から接近させ、その後離れたときのトンネル電流変化には、フェノキシの場合[1]とは異なり、2段階の不連続な変化が見られた。これは、クロロ基と探針との接合が形成されたことを示している。

[1] Y. Kitaguchi, *et. al.*, *Sci. Rep.*, **5**, 11796 (2015).

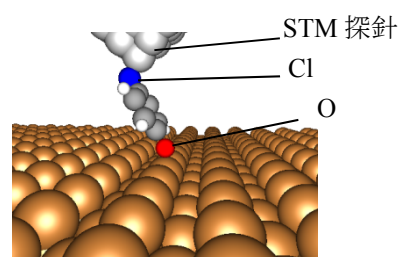


図1: STM 探針と Cu(110)を架橋する 4-クロロフェノキシの分子接合

P46 In/Si (111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面の電気伝導に対する吸着鉄(II)フタロシアニンの効果

坂田 直人, 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 : n.sakata@kuchem.kyoto-u.ac.jp

In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)表面の 2 次元金属性に対する吸着鉄(II)フタロシアニン(FePc)の効果調べるために、FePc の吸着状態の決定、電子状態の測定および電気伝導度測定を行った。

FePc は基板温度約 80 K で吸着させた。低温のままの表面では($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)以外の低速電子回折(LEED)パターンは得られなかったが、室温まで昇温した表面では新たに($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)の LEED パターンが得られた。このことから、FePc は低温では In/Si 表面にランダムに吸着するが、室温では周期的に並び、($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)超格子構造を形成することがわかった。この超格子構造は室温蒸着でも得られた。角度分解光電子分光(ARPES)によると In/Si 表面のバンド構造は維持されたまま、FePc 由来の新たなバンドが観測された。

電気伝導度測定によると、FePc が吸着すると残留抵抗が増加するが、その増加量はランダム吸着に比べて規則配列の方が約 4 倍大きかった。金属的な温度依存性は両表面ともに維持されていた。In/Si 表面で 1.5 Ω/K であった温度係数は、ランダム吸着表面ではほとんど変わらないが、規則配列表面では 0.4 Ω/K と小さくなっていた。このことから、周期的に並んだ FePc が電子フォノン散乱に影響し、電子格子相互作用を弱めていると考えられる。以上より、吸着鉄(II)フタロシアニンは In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)表面の電子状態を維持したまま、その 2 次元金属性を変化させることができるとわかった。



P47 透明ポリシロキサン系エアロゲルの作製と物性評価

清水 太陽, 金森 主祥, 中西 和樹
京都大学大学院 理学研究科 化学専攻
E-mail : shimizu.t@kuchem.kyoto-u.ac.jp



超臨界流体を用いてゲル内の溶媒を取り除くことにより得られる多孔体は、一般にエアロゲルと呼称される。代表的なシリカエアロゲルは高い可視光透過性と断熱性を示すため、高性能な断熱窓などの応用が材料方面において考えられてきた。こうした物性は、ナノサイズの微細な細孔構造に由来するが、脆性の高いシリカ骨格は必然的に機械的強度が低く、シリカエアロゲルが実際に利用される場面は限定的である。

本研究では、ポリシロキサンネットワーク中の各ケイ素原子上に有機置換基を導入したエアロゲルを作製し、その物性について調べた。このようなネットワークを形成するゾル-ゲル系における細孔構造制御は難しく、透明なエアロゲルはこれまでにメチル基を有する系^[1]でしか報告されていなかったが、本研究ではエチル基およびビニル基をもつ系にも拡張することができた。ビニル基を有する (VSQ) 系においては、固体骨格内でラジカル開始剤を用いたビニル基の伸長が可能であり、機械的強度の高いゲルが得られた。超臨界乾燥でなく常温・常圧下での乾燥によって、エアロゲルと同等の物性を有するキセロゲルが得られることを見出した (図 1)。

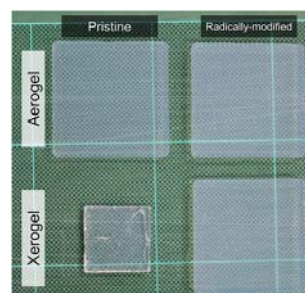


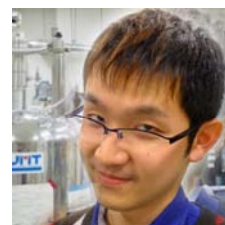
図 1 ラジカル処理の有無による VSQ エアロゲルとキセロゲルの収縮の違い

[1] K. Kanamori, *et al.*, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1589

P48 固体 NMR による水溶性 CdSe

マジックサイズクラスターの表面構造解析

栗原 拓也, 野田 泰斗, 竹腰 清乃理
京都大学 理学研究科 化学専攻
E-mail : kurihara@kuchem.kyoto-u.ac.jp



数～数百個の原子からなる物質であるクラスターの安定性は構成原子数に大きく依存し、特定の原子数でのみ特異的に安定なものはマジックサイズクラスター(MSC)と呼ばれる。化合物半導体である CdSe MSC^[1]は、溶媒中で有機分子を保護基として合成され、光物性の研究などが行われている。しかし、その存在が報告されてから 10 年以上が経った今でも、その構造や安定性の機構は実験的には解明されていない。本研究では、CdSe MSC の安定性に大きく寄与している保護基のクラスター表面との相互作用の解明を目指し、固体 NMR を用いてシステインに保護された CdSe MSC (CdSe-Cys)の表面構造の解析を行った。

構造解析の結果、IR および ¹³C NMR により、システインの S がクラスター表面の Cd と結合していることが明らかとなった。¹⁵N NMR では、システインのアミノ基には 2 種類の状態がある様子が観測され(右下図)、相関 NMR 実験によりアミノ基の一部が Cd に配位していると結論付けた。また、CH₂ の H がクラスター表面の Se と相互作用をしていることも固体 NMR により明らかにした。

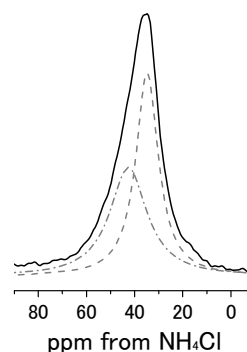


図. ¹⁵N NMR スペクトル.

[1] A. Kasuya *et al.*, *Nat. Mater.* **3** (2004) 99.

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 25888009 研究活動スタート支援の助成を受けて実施されました。

P49 多核対応型クライオコイル MAS-NMR プロープの開発

水野 敬^a, 竹腰 清乃理^b

^a株式会社 JEOL RESONANCE 技術部開発グループ

^b京都大学大学院理学研究科 化学専攻 分子構造化学研究室

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



多核対応型クライオコイル MAS プロープを開発した。これは、試料を室温付近で高速回転しながら、検出系の冷却により、通常のプロープよりも最大 4.5 倍の感度向上率を実現し、測定効率（スループット）を 20 倍以上に拡大する画期的な装置である。本装置は、従来、低感度で測定時間を要するために NMR の適用が困難であった種々の無機物質の高分解能測定への応用等、NMR 測定のフロンティアを切り拓くツールとして期待される。

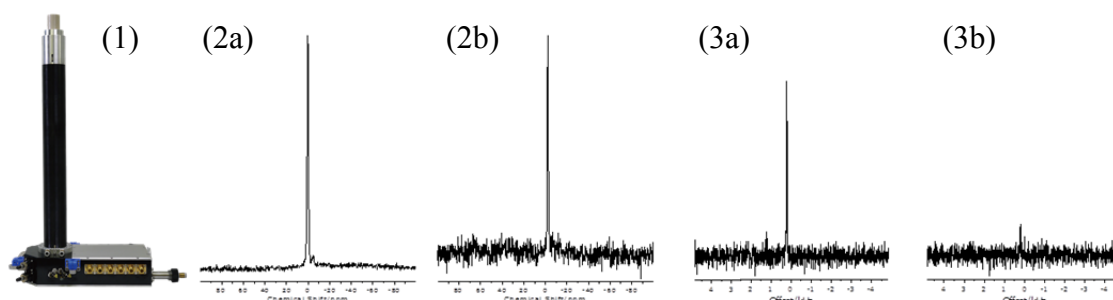


図. (1)プローブ試作機外観. (2a) クライオコイル MAS プロープによる天然存在 LTA ゼオライトの ^{29}Si NMR スペクトル. および(2b)比較対照プロープによる同一試料・同一実験条件下での ^{29}Si NMR スペクトル. (3a) クライオコイル MAS プロープにより検出系低温下における天然存在酸化カルシウムの ^{43}Ca NMR スペクトル. および(2b)同プロープにより検出系室温下で同一試料・同一実験条件下での ^{43}Ca NMR スペクトル.

P50 Li 希薄な $15\text{NaI} \cdot \text{LiBH}_4$ の Li^+ 伝導機構の固体 NMR による解析

野田泰斗^a, 内林溪^a, 宮崎怜雄奈^b, 栗原大^b, 日原岳彦^b, 竹腰清乃理^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

^b名古屋工業大学 工学研究科 未来材料創成工学専攻

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



リチウム電池が発火する危険性を抜本的に解決しようと不燃性のセラミックを電解質に用いた全固体電池の研究が盛んである。 Li^+ 固体電解質は、開発当初より出発材料が Li 化合物に限定されていたため、 Li^+ 伝導性が極めて高い材料ほど他の電池特性との両立が難しくなっている。そこで Li フリー化合物である NaI に Li を後天的に添加することで新規高速固体 Li^+ 伝導体の合成を試みたところ、ボールミリングにより合成された $15\text{NaI} \cdot \text{LiBH}_4$ は Li 濃度が希薄にも関わらず室温で $3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の Li^+ 伝導を示した。本研究では Li が希薄な $15\text{NaI} \cdot \text{LiBH}_4$ の Li^+ 伝導機構を固体 NMR により解析した。

固体 NMR は 14 T の磁場で ^1H - ^7Li - ^{23}Na 三重共鳴をとった Varian 社の T3 プロープを用いて行った。まず ^7Li MAS NMR より、XRD では単相と考えられた $15\text{NaI} \cdot \text{LiBH}_4$ が $\text{NaI} \cdot \text{LiBH}_4$ 固溶体相と LiBH_4 相からなることを明らかにした。次に ^{23}Na MAS NMR と組み合わせ固溶している Li が Na と置換していることを突き止めた。Na 置換した Li のサイトは大きく 2 つあり、1 つは周りを 6 つの I に、もう 1 つは 5 つの I と 1 つの BH_4 に囲まれていると考えられる。交換 NMR から Na 置換した Li サイト間で Li が交換しているが、固溶しきれなかった LiBH_4 との間では交換していないことが示された。これらのことは Li 伝導が NaI に固溶した Li によるものであり、伝導機構は空孔機構によることを示唆している。

本研究は JSPS 科研費 26288006 基盤研究 B の助成を受けて実施された。

P51 常温常圧下での in situ 固体 NMR 測定による [Cu₃(btc)₂] 細孔中に吸着された水素の観測

出倉 駿^a, 小林 浩和^a, 李 光琴^a, 池田 龍一^a, 久保田 佳基^b, 北川 宏^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

^b大阪府立大学 理学研究科

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



Metal–Organic Framework (MOF)は、規則的細孔と無限の設計性から、水素貯蔵材料をはじめとした様々な応用に向けて研究されており、種々の水素吸蔵 MOF がこれまでに報告されてきた。しかしながら、物理吸着における吸着熱が小さく、一般に室温及び 1 気圧以下の条件では殆ど水素を吸蔵しないため、常温常圧下における MOF と水素の相互作用の研究は殆どなされていなかった。一方、固体 NMR は水素を感度良く測定できるため、微量の水素の状態を調べるには有効な手法である。本研究では、[Cu₃(btc)₂] (HKUST-1; btc = benzenetricarboxylate)に注目し、101.3 kPa 以下の重水素圧力及び 303 K において、固体 ²H NMR 測定を in situ で行った。我々は初めて、常温常圧下において MOF 細孔中に吸着された重水素分子を観測し、重水素分子が細孔内で Cu²⁺と相互作用していることを明らかにした。¹

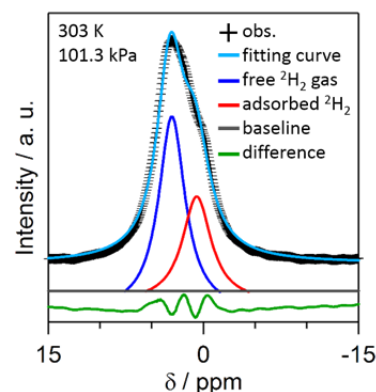


Figure In situ solid-state ²H NMR spectrum with the fitting curves.

1. S. Dekura *et al.*, *Chem. Lett.* **43**, 1363 (2014).

P52 高圧力による AgI ナノ粒子の相挙動とイオン伝導性の制御

山本 貴之^a, 前里 光彦^a, 大石 泰生^b, 平尾 直久^b, 小林 浩和^a, 北川 宏^a

^a京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

^bJASRI/SPRing-8

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



バルクのヨウ化銀は常温常圧ではイオン伝導性に乏しい β/γ 相として存在するが、147 °C 以上で α 相に構造相転移し超イオン伝導性を示す。また圧力印加により α 相の転移温度が低下することが知られている。一方、我々は粒径 10 nm のヨウ化銀ナノ粒子において、 α 相が冷却過程で 40 °C まで安定に存在することを見出した。さらにヨウ化銀ナノ粒子は高圧下においてもバルクとは異なる相転移挙動を示すと考えられ、圧力印加により α 相が室温以下でも安定に存在することが期待される。そこで本研究では、高圧力によるヨウ化銀ナノ粒子の相転移挙動とイオン伝導性の制御を目的とした。

PXRD 測定の結果、常圧下では 24 °C において β/γ 相として存在するのに対し、0.16 GPa の圧力下では 20 °C においても α 相由来の回折ピークのみが観測された(Figure)。また、インピーダンス測定においても高圧下では室温付近でも高いイオン伝導度を示したことから、高圧下では α 相が低温まで安定に存在することを見出した。

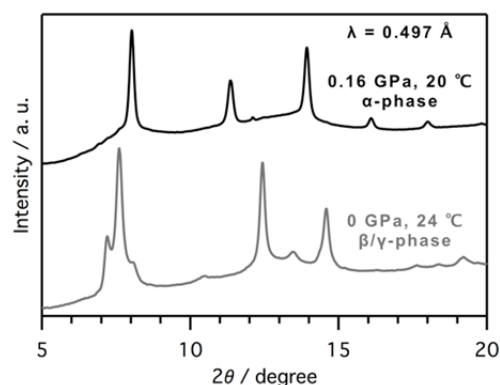


Figure. PXRD patterns of AgI nanoparticles under high pressure

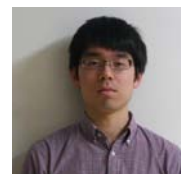
P53 シュウ酸架橋配位高分子のプロトン伝導性への圧力応答

浅川 裕太^a, 前里 光彦^a, 大川 尚士^a, 平尾 直久^b, 大石 泰生^b, 北川 宏^a

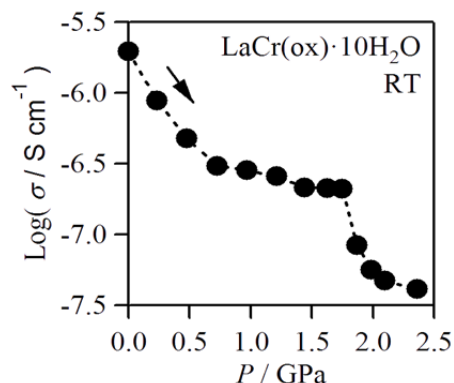
^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b JASRI/Spring-8

E-mail : y.asakawa22@kuchem.kyoto-u.ac.jp



圧力の印加は連続的に原子間距離を変化させることができるため、規則的な結晶構造をもつ配位高分子の物性を系統的に制御する強力な手法となりうる。本研究ではプロトン伝導性に注目し、その圧力効果を明らかにすることを目的とした。試料には $\text{LaCr(ox)}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ox}^{2-} = \text{oxalate ion}$) を用いた。この錯体ではチャンネル中の水分子が水素結合ネットワークを形成することでプロトン伝導性を示すことが報告されている*。文献*に従って合成した粉末試料をペレット状に成型し、40%の湿度下で平衡に達するまで静置したのちピストンシリンダー型圧力セルに入れ、交流インピーダンス測定を行った。室温で約 2.5 GPa まで圧力を印加したところ、圧力の増加に伴ってプロトン伝導度は徐々に低下し、2 GPa 付近に急激な伝導度の減少が観測された(図)。一方で活性化エネルギーは 2 GPa 付近で大きく増加することが明らかとなった。これらの結果から 2 GPa 付近での急激なプロトン伝導度の低下と活性化エネルギーの増加に相関があることが示唆された。当日は粉末 X 線回折測定の結果を踏まえて議論する。



* H. Okawa et al., *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 8529-8535

図 プロトン伝導度の圧力依存性

P54 In-situ 抵抗測定による ZnO への水素イオンビーム照射効果の研究

中山 亮^a, 前里 光彦^a, 長岡 孝^b, 有田 誠^b,

Zhu Wenliang^c, Pezzotti Giuseppe^c, 北川 宏^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

^b 九州大学 工学研究院 材料工学部門

^c 京都工芸繊維大学 工芸科学研究科 物質工学部門

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



水素イオンビーム照射は水素導入及び物性制御に有効であり、原理的にはあらゆる物質に適応可能な手法である。これまで、我々は in-situ 温度可変抵抗測定が可能な水素イオンビーム照射装置を開発した。n 型半導体である ZnO は透明電極などへの応用が期待されているが、ZnO に対しての低温での水素イオンビーム照射による水素導入に関する報告例はない。そこで、本研究では我々が開発した水素イオンビーム照射装置を用いて、ZnO 薄膜への 50 K での照射効果を調べることを目的とした。In-situ 抵抗測定により、50 K での照射による抵抗率の減少を観測した(Fig. 1)。さらに、照射後の昇温に伴う抵抗率の不可逆な減少を観測することに成功した。これは 50 K ではトラップされていた水素が昇温に伴い拡散したことを示唆する結果である。詳細は当日報告する。

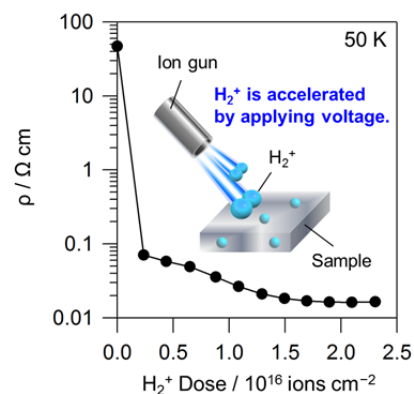


Fig. 1 50 K での照射による ZnO の抵抗率の変化

P55 ニッケル二核錯体を骨格に持つ新規一次元ニッケル錯体の合成と構造および電子物性

橋口 良太, 大坪 主弥, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻

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

擬一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体(MX-chain)は, 配位子等の構成要素を置換することにより, その構造, 電子状態を系統的に制御できることが知られている. 特に金属種としてニッケルを用いた場合には, 大きなオンサイト・クーロン反発エネルギーにより反強磁性一次元鎖を形成し, spin-Peierls 転移などの興味深い物性を示す.

今回我々は, 一次元鎖内のニッケルを有機配位子で 2 つずつ連結することで構造及び電子状態の制御を行うことを目的として, 2 種類の新規一次元ニッケル錯体, $(\text{Ni}_2\text{Br}_n\text{L})(\text{BF}_4)_4$ (L : 1,4-bis((1,4,6,8,11-pentaazacyclotetradecane-6-yl)-methyl)benzene, (1): $n = 1.5$, (2): $n = 2$) の合成に成功した. 合成はニッケル二核錯体, $(\text{Ni}_2\text{L})\text{Cl}_4$ の HBF_4 溶液を臭素酸化することにより行った. 100 K における単結晶 X 線構造解析の結果を図 1 に示す. 結晶構造解析, Raman スペクトル測定より, これらの一次元ニッケル錯体の電子状態は, 錯体(2)については通常のニッケル MX-chain 同様 Mott-Hubbard 状態($-\text{Ni}^{\text{III}}-\text{Br}-\text{Ni}^{\text{III}}-\text{Br}-$)であったのに対し, 錯体(1)についてはこれまでほとんど報告例のない電荷密度波状態($-\text{Ni}^{\text{IV}}-\text{Br}\cdots\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{Br}-$)であることが示唆された.

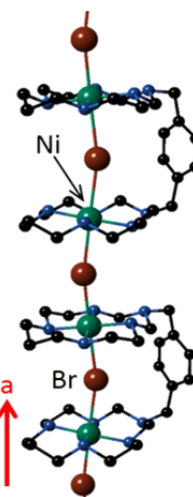


図 1 一次元ニッケル錯体(2)の結晶構造

P56 Pyrazine を架橋配位子に有する新規四本鎖 MX-tube 型白金錯体の構造と電子状態

大竹 研一・大坪主弥・北川宏

京都大学 理学研究科 化学専攻

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

一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)は構成要素の置換により, 電子状態を系統的に制御できることが知られている. 近年我々は次元クロスオーバー領域における物性に注目し, 複数の一次元鎖を結合した二本鎖 ladder 型¹や四本鎖 tube 型²の MX 錯体群を合成し, 鎖の本数に依存した新しい電子状態を報告してきた. 今回, 一次元鎖間の鎖間相互作用についてより詳細な知見を得ることを目的として, 架橋配位子に pyrazine を導入した小さな開口径(<5 Å)を有する四本鎖 MX-tube 型白金錯体を新規に合成した. 単結晶 X 線結晶構造解析により得られた $[(\text{dach})\text{Pt}(\text{pz})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4$ (1)の結晶構造(100 K)を Fig.1 に示す. 架橋配位子 pz により, 4 本の MX 鎖が結合した四角柱型の tube 構造を形成している. 結晶構造解析, XPS, 拡散反射及び温度可変 Raman スペクトル測定の結果から, tube を構成する MX 鎖内の電子状態は低温では電荷密度波状態(CDW: $\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br}-\text{Pt}^{4+}-\text{Br}\cdots$)である一方, 室温付近では CDW 状態に特徴的な共鳴 Raman の強度が弱くなっており電子状態がモット・ハバード状態(MH: $-\text{Pt}^{3+}-\text{Br}-\text{Pt}^{3+}-\text{Br}-$)に近くなることが示唆された. 詳細は当日報告する.

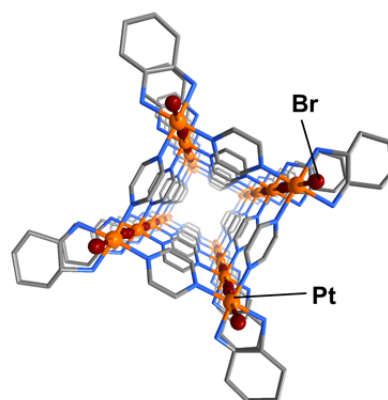
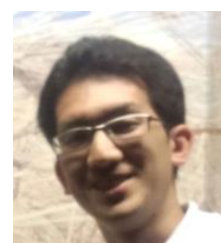


図 1. $[(\text{dach})\text{PtBr}(\text{pz})]_4(\text{SO}_4)_4$ の結晶構造(100K)

[1] A. Kobayashi, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12066

[2] K. Otsubo, et al. *Nat. Mater.*, **2011**, 10, 291.

P59 多孔性金属錯体で被覆した Ni 及び Pt ナノ粒子の合成と物性

青山良正^a, 小林浩和^a, 山本知一^{b,c}, 松村晶^{b,c}, 久保田佳基^d, 北川宏^a

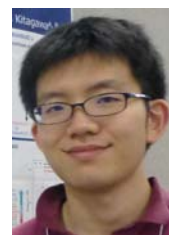
^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

^b 九州大学 工学研究院エネルギー量子工学部門量子線物性工学研究室

^c 九州大学超顕微解析研究センター

^d 大阪府立大学 大学院理学系研究科 物理科学専攻

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



金属ナノ粒子と金属有機構造体(MOF)からなる複合体は、エネルギーや物質変換などの観点から精力的に研究されている材料である。最近、我々は立方体Pdナノ結晶をcopper(II)1,3,5-benzenetricarboxylate (HKUST-1) MOFで被覆した複合体, Pd@HKUST-1の水素吸蔵特性について報告した。¹ Pd@HKUST-1は被覆されていない立方体Pdナノ結晶と比べて約2倍の水素吸蔵量と吸蔵速度を示し、この水素吸蔵能力の向上はPdからHKUST-1への電荷移動に起因することを明らかにした。このような金属ナノ粒子とMOFの相乗機能は他種の組み合わせにも適用可能と期待される。本研究では、Pdと同族元素であるNiとPtに着目し、これら2種の金属ナノ粒子をHKUST-1で被覆した複合体, Ni@HKUST-1とPt@HKUST-1を報告する。粉末X線回折測定によりNiおよびPtナノ粒子の結晶子サイズは、それぞれ3.4 nm, 5.1 nmと見積もられた。複合状態については、透過型電子顕微鏡観察により調べた(図)。

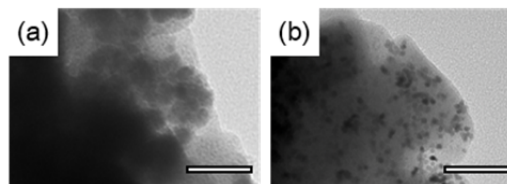


図 (a)Ni@HKUST-1 及び(b)Pt@HKUST-1 の電子顕微鏡画像 (スケールバー長 = 50 nm)

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

P60 フラーレン陰イオン錯体の構造と物性

大塚 晃弘^a, コナレフ デュミトリ^b, カザノフ サラバト^c, 石川 学^a,

中野 義明^a, リュボフスカヤ リマ^b, 矢持 秀起^a, 齋藤 軍治^d

^a 京都大学 低温物質科学研究センター, ^b ロシア科学アカデミー

化学物理研究所, ^c ロシア科学アカデミー 固体物理研究所,

^d 名城大学 農学部, 豊田理化学研究所

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



C₆₀ 陰イオンと種々の対成分を使った錯体を紹介する。

錯体(1) (図1) では、Cp*Ir^{III}I₂ (Cp*: pentamethylcyclopentadienyl)のIrがSn^{II}Pc(2-) (Pc: phthalocyanine)のSnと配位結合した中性ユニットが、C₆₀^{•-}とTBA⁺ (tetrabutylammonium 陽イオン)から成る1:1塩の間隙に結晶溶媒のhexane 0.5個と共に取り込まれ、C₆₀^{•-}の5員環とCp*環がπ-π相互作用していることが結晶構造と磁性測定から示された。錯体(2)の組成は、3回対称性を持つ(Ph₃P)₃Au⁺ (全体として1価の陽イオン, Ph₃P: tetraphenylphosphonium) 2個に対してC₆₀が3個と結晶溶媒のo-dichlorobenzene 1個から成る。C₆₀は起伏のあるhexagonal層状構造(図2)を構成し、3個のC₆₀のうち2個がC₆₀^{•-}で1個が中性の電荷分離状態にあることがIRスペクトル, 結晶構造, 電気抵抗測定から示された。

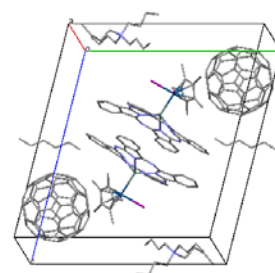


図1. 錯体 (1)

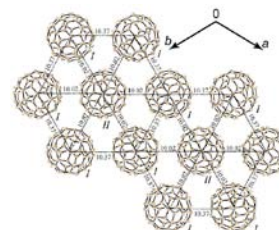


図2. 錯体 (2)

P61 C_3 対称性を有するドナー分子の合成, および錯体作製と物性評価

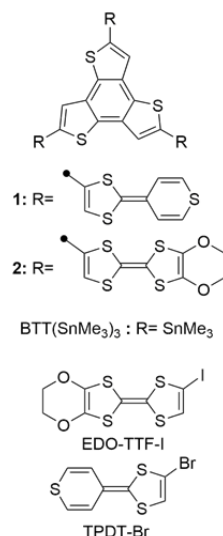
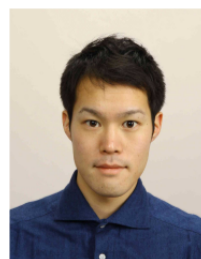
大江 佳毅^{a,b}, 中野 義明^a, 石川 学^a, 矢持 秀起^a, 売市 幹大^c

^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b京都大学大学院 理学研究科 化学専攻, ^c分子科学研究所

E-mail: yoshiki.o@kuchem.kyoto-u.ac.jp

高対称性分子は縮退軌道を有し, その分子集合系はある特定の電子状態においてヤーン・テラー効果に起因する相転移の発現が期待される. 今回は, 新規に C_3 対称性分子 **1**, **2** の設計・合成を行った. また, 分子 **1** は 1,3-ジチオール環, チオピラン環の硫黄原子を介した多方向への分子間相互作用が可能であるという特徴を持つ. そこで, 分子 **1** については, テトラシアノキノジメタン (TCNQ) との電荷移動錯体を検討した.

分子 **1**, **2** は, $BTT(SnMe_3)_3$ と $TPDT-Br$, または $EDO-TTF-I$ との Stille カップリングにより合成した. 電荷移動錯体は, 分子 **1** と TCNQ の粉末を複数の混合比で, メノウ乳鉢を用いて少量の CH_3CN を加えながら混合磨砕し, 黒色粉末として得た. これらの試料に対する元素分析, ラマン, および紫外-可視-赤外分光測定から, 錯体中の分子 **1** の価数は+1 価近傍であると推測された. また, 加圧成型試料の導電性評価を行ったところ, 混合比に関わらず活性化エネルギー $E_a \approx 300$ meV の半導体的挙動, CH_3CN を用いて洗浄を行った粉末試料の磁化率は, 温度依存性がキュリーの成分と定数項の和 ($\chi = 0.088 / T + 1.0 \times 10^{-3}$ emu mol⁻¹) からなる局在系の挙動を示した. さらに, 理論的解析により, 分子 **1** は+1, あるいは+2 価となった際, 電荷は 1 枚, あるいは 2 枚の $TPDT$ 部位に局在化し, 分子構造の C_3 対称性は失われ, C_1 対称となった状態が求められた.



P62 ヨウ素導入ドナー分子 EDO-TTF-I の陽イオンラジカル塩における構造的特徴

中野 義明^a, 大江 佳毅^{a,b}, 高橋 佑輔^{a,b}, 石川 学^a, 大塚 晃弘^a, 矢持 秀起^a, 売市 幹大^c

^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b京都大学 理学研究科 化学専攻, ^c分子科学研究所

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

炭素に結合したヨウ素上では, 結合軸方向に正, それと垂直な方向に負電荷が分布している. 正電荷が分布している部分は σ ホールと呼ばれ, ルイス塩基の負電荷と相互作用し, ヨウ素結合が形成される. ヨウ素上の電荷分布の異方性は大きく, ヨウ素結合の方向依存性は水素結合よりも強い. そのため, 有機導電体の開発研究において, 指向性のあるヨウ素結合を積極的に活用した分子配列制御や特異な物性の発現を目指した研究が行われている. 本研究では, ヨウ素を導入した $EDO-TTF-I$ の陽イオンラジカル塩について構造と物性を検討した.

各種陽イオンラジカル塩の結晶は電解法により得た. 例えば, NO_3 , PCA 塩の組成は, ドナー分子(D):陰イオン(A)= 2:1 であり, $C(CN)_3$ 塩では, D:A = 3:1 近傍であった. 導電性は, NO_3 塩で $\rho_{297K} = 2.8 \Omega$ cm, $E_a = 195$ meV, PCA 塩で $\rho_{297K} = 1.9 \Omega$ cm, $E_a = 60$ meV, $C(CN)_3$ 塩で $\rho_{295K} = 3.2 \times 10^2 \Omega$ cm, $E_a = 250$ meV の半導体的挙動であり, これらの塩では, 低温部で磁化率が極大を示す局在スピン系の磁性が観測された. また, ラマンスペクトルを測定したところ, NO_3 , PCA 塩ではバンドの分裂は観測されなかったが, $C(CN)_3$ 塩ではバンドの分裂が観測されたことから, NO_3 , PCA 塩はモット絶縁体, $C(CN)_3$ 塩は電荷不均化系であると考えられる. 一方ヨウ素周辺の構造に注目すると, これらの塩で共通して図 1 に示す短距離接触が観測された.

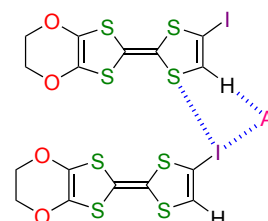
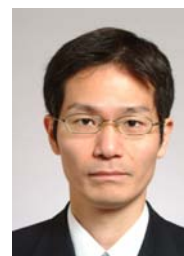


図 1 $EDO-TTF-I$ 分子と陰イオンの短距離接触の模式図. A は陰イオン, または陰イオンの一部を示す.

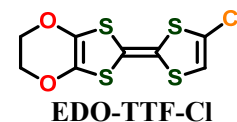


P63 EDO-TTF-Cl と $\text{Ag}(\text{CN})_2$ との 4 種の塩の構造と物性

石川 学^a, 中野 義明^a, 賣市 幹大^b, 大塚 晃弘^a, 矢持 秀起^a

^a 京都大学 低温物質科学研究センター, ^b 分子科学研究所

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



物質の機能と大きな相関を持つ結晶中の分子配列が, 陰イオンサイズに応じて有意に変化した π ドナー, EDO-TTF-Cl^[1] について, 直線型の陰イオン, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ との陽イオンラジカル塩を新たに作製した. ドナーおよび $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Ag}(\text{CN})_2$ の溶液を電解する際に, 溶媒選択(EtOH, 2-PrOH)や水の添加によって 4 種の異なるドナー配列を持つ塩を得た. 図 1 に示す様に, EDO-TTF-Cl は head-to-tail 型, もしくは head-to-head 型の積層様式に基づく 4 種の異なるカラムシート構造を形成していた. 今回, 現在までに得られている錯体の組成や構造, および物性について紹介する.

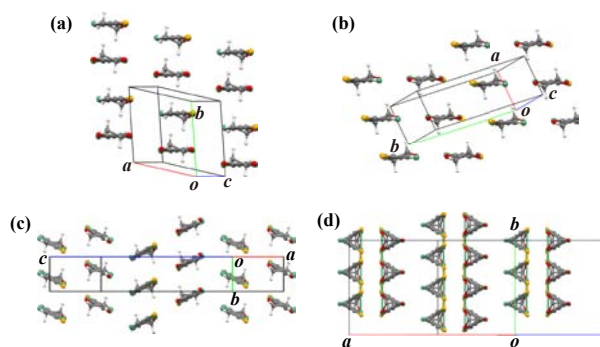


図 1: EDO-TTF-Cl の配列構造.

(a) head-to-tail 様式の β' 型 / EtOH,
(b) head-to-head 様式の β' 型 / EtOH,
(c) head-to-head 様式の α' 型 / 2-PrOH,
および(d) head-to-head 様式で β' 型と α' 型とがディスオーダーした配列 / EtOH + H_2O .

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

P64 配列周期性を有する混晶 $(\text{TMTTF})_3[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ について

上中 敬太^{ab}, 石川 学^b, 中野 義明^b, 賣市 幹大^c, 矢持 秀起^b

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 ^b 京都大学 低温物質科学研究センター

^c 分子科学研究所 E-mail : uenaka@kuchem.kyoto-u.ac.jp



発表者は今回の研究を通し, 光, 温度, 圧力, pH などの外部刺激に対し, 電気伝導性等の物性が応答を示すような物質系の開発を目指した. 過去に TTF 系ラジカル塩である $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の低温電荷秩序化状態において, 超高速, 高効率の光誘起相転移が報告されており^[1], 主に低温状態として観測される電荷秩序状態を高温まで安定化する方法を確立することには大きな期待が持たれる.

$(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の異種ドナーとのランダム混晶^[2]においては電荷秩序状態の不安定化が報告されており, 本研究では異種分子が周期性を持って共存することで初めて電荷秩序化が安定化されるのではないかと考えた. そこで異分子が周期的に共存した $(\text{TTF})[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ ^[3] の例に着目し, 『異種ドナー間の形状差』

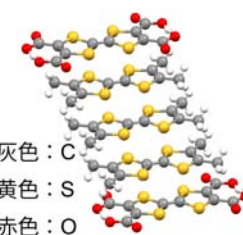


図: 表題物質の結晶構造

によって周期的混晶の実現に重要なのではないかと考えた. また pH 変化に対する分子の応答性に基づく機能性発現も期待し $[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]^{2-}$ に加え, 新規ドナー EDO-TTF- $(\text{CH}_3)\text{PO}_3\text{H}$ を合成し, その対成分として, TTF, 及びその誘導体を用いた結晶性物質の探索を行った. その結果表題物質 (図)の作製に成功した. 表題物質は室温で電荷秩序化しており, その抵抗値は塩基との接触で最大 43%程度減少した. 今回は TM 体の構造と物性, および塩基濃度に応じた抵抗減少の機構について考察を行った結果を報告する.

[1] H. Yamochi *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 024305/1-6 (2009)

[2] T. Murata *et al.*, *Chem. Mater.* **22**, 3121-3132 (2010); 原口知之, 修士論文(京都大学 2013 年)

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

P65 自然免疫のシグナル伝達を担うタンパク質 MyD88 の構造及び機能解析

宇野 雅俊^a, 堤 尚孝^b, 大西 秀典^c, 赤木 謙一^d, 関山 直孝^b,
朽尾 豪人^b, 白川 昌宏^a

^a 京都大学工学研究科

^b 京都大学理学研究科

^c 岐阜大学医学研究科

^d 独立行政法人医薬基盤研究所

E-mail : sekiyama.naotaka.5x@kyoto-u.ac.jp



自然免疫は生体内に侵入した病原体の構成成分を認識し、炎症などの初期応答と抗体産生などを担う獲得免疫の誘導を行う防御機構である。MyD88 は自然免疫系の病原体認識を担う Toll 様受容体(TLR)のシグナル伝達に必須なアダプタータンパク質で、TLR の細胞内ドメインに結合する TIR ドメインと、シグナル下流分子と結合して活性なキナーゼ複合体を形成する基盤となるデスドメイン(DD)から成る。それぞれのドメインの立体構造は既に報告されているが、2 つのドメイン間の相互作用は過去の研究で否定されていた。しかし近年、細胞内における相互作用実験によって相互作用の存在が確認された。一方、一部の悪性リンパ腫において、TIRMyD88 の変異が TLR シグナルを恒常的に活性化することで腫瘍の生存に寄与するという研究も報告された。これらの報告から、我々は MyD88 単体では、DD の複合体形成に関わる機能領域が TIR で覆い隠された“Auto-repressed form”を形成していると仮定した。本研究ではこの仮説を証明するとともに、変異体における恒常的なシグナル活性化の作用機構を明らかにすることを目的とした