

目 次

第 32 号 2018 年 6 月

研究ノート

- H ドープした LaFeAsO の NMR から見た圧力誘起臨界現象
..... 藤原直樹... 3
- 水素イオンビーム照射装置の開発と *in situ* 物性測定
..... 中山 亮... 10

特 集

- 2017 年度物性科学センター講演会・研究交流会 開催報告..... 松原 明...17
- 発表要旨集より 19

運営状況

- 寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス 51
- 寒剤供給関係業務担当者，ヘリウムガス回収中継所責任者 53
- 環境安全保健機構併任教員 54
- 環境安全保健機構低温物質専門委員会委員 55

投稿案内..... 56

編集後記..... 57

Table of Contents

Research Reports

Pressure-induced critical phenomena on H-doped LaFeAsO studied via NMR
..... Naoki Fujiwara ... 3

Development of Hydrogen Ion Beam Apparatus and *in situ* Physical
Property Measurement..... Ryo Nakayama ...10

Featuring Article

Report on LTM Center Exchange Meeting 2017 Akira Matsubara ...17

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus51

Staffs Contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations ...53

Concurrent Staffs of the LTM Center54

Member of the Organizing Committee55

Call for Manuscript56

Editor's Note57

HドーピングしたLaFeAsOのNMRから見た圧力誘起臨界現象

Pressure-induced critical phenomena on H-doped LaFeAsO studied via NMR

藤原直樹

京都大学大学院人間環境学研究科

N. Fujiwara

Graduate School of Human & Environmental Studies, Kyoto University

We performed NMR measurements on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$, focusing on the superconducting (SC) phase adjacent to the second antiferromagnetic (AF) phase in the heavily H-doped regime. The AF phase is strongly suppressed by applying a pressure of 3.0 GPa, and is segregated from the SC phase in the x - T phase diagram, thereby a “bare” quantum critical point (QCP) emerges. AF critical fluctuations specific to the QCP emerges in a paramagnetic phase near the QCP. However, they are limited in a narrow doping regime, and thus the optimal SC condition ($T_c \sim 48$ K) is unaffected by the AF fluctuations.

1. はじめに

鉄系超伝導体は、2008年に $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ において超伝導が発見されたことを端緒として[1]、バルクの超伝導転移点 (T_c)が最高55 Kに達する高温超伝導体として広く知られている。バルクの最高 T_c は、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ において記録されている[2]。1111系と称される $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($\text{R}=\text{La, Ce, Nd, Cd, Sm, \dots}$)は、FeAs平面がRO平面を挟んで積層した構造になっている。概して、 T_c が40 Kを超える鉄系超伝導体は、1111系のように、FeAs平面が大きく隔てられて二次元性がよいものが多い。しかし、合成の難しさもあり大きな単結晶はあまり作られていない。Fドーピングと同様にHドーピングも電子ドーピングに相当する。Fは高々14-15%までしかドーピングされていないが、Hは40%を超える広い範囲でドーピングが可能である[3, 4]。しかし、Hドーピングした試料の合成は難しいため、1111系での測定は多くは、Fドーピングによる狭い電子ドーピング領域を対象としていることに留意する必要がある。1111系とは異なり、 BaFe_2As_2 で代表される122系では、三つの構成元素をそれぞれ置換した単結晶が作られている。単結晶が容易に手に入る122系での研究は、他の鉄系超伝導体に比べて圧倒的に多い。

1111系や122系は半金属であり、図1に示すように、フェルミ面は、X点にある電子ポケット(β 面)、 Γ 点にある二つの正孔ポケット(α 面)とM点にある正孔ポケット(γ 面)から構成されている[5]。母物質を含む低ドーピング領域では、両ポケットの大きさが同程度で、ネスティングが可能な方向は $\mathbf{Q}=(\pi, 0), (0, \pi)$ である(図1緑色の矢印)。過剰にHをドーピングした1111系では、正孔ポケットと電子ポケットの大きさがアンバランスになり、ネスティングが可能な方向も $\mathbf{Q}=(\pi/3, \pi), (\pi, \pi/3)$ に変化する(図1紫色の矢印)[6, 7]。相図上、超伝導(SC)相は反強磁性(AF)相に隣接するため、超伝導発見の初期から磁気揺らぎを介した超伝導機構が提唱されていた。そのモデルでは、相互作用が斥力であるため、 \mathbf{Q} の始点と終点で超伝導秩序パラメータ(Δ)の符号が反転する($\Delta(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k}+\mathbf{Q}) < 0$)。従って、両ポケット間で符号の異なる s^{+-} 対称性が実現しやすくなる。過剰ドーピング領域では、電子ポケットが大きくなるので、電子ポケット内で符号の反転するd波対称性が予想される。しかし、超伝導の対称性

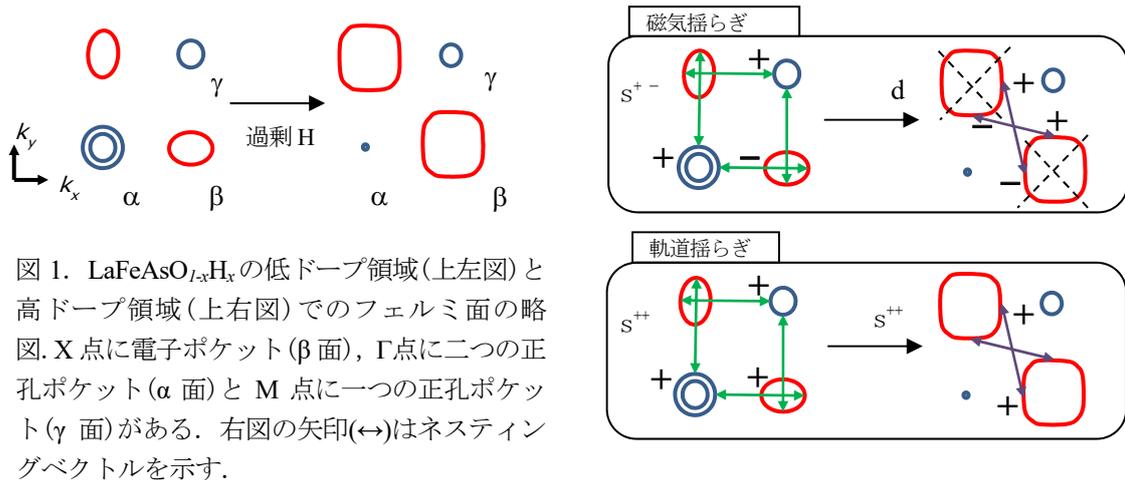


図 1. $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の低ドーピング領域(上左図)と高ドーピング領域(上右図)でのフェルミ面の略図. X 点に電子ポケット (β 面), Γ 点に二つの正孔ポケット (α 面) と M 点に一つの正孔ポケット (γ 面) がある. 右図の矢印(\leftrightarrow)はネスティングベクトルを示す.

が s^{+-} 対称性そのまま変わらないモデルも提唱されており, そのモデルによると過剰ドーピング領域で次近接サイト間の電子ホッピングの役割が重要になる[8]. 一方, 鉄系物質では五つの d 電子軌道全てがフェルミ面に寄与することが知られており, 軌道揺らぎを介した超伝導機構も提唱されている[9]. このモデルでは, 相互作用が引力となるため, 電子ポケットと正孔ポケットの符号が同じ s^{++} 対称性が実現しやすい. 現在でも, 1111 系に限らず, どちらのモデルが妥当かについて盛んに議論されているが, 磁気揺らぎを介したモデルの支持者は多い.

最近では, 母物質においてネマチック相が SC 相と共存し, しかも AF 相が現れない FeSe が注目を集めている[10]. この物質では単結晶が合成されており, 2 GPa 以上の圧力を加えることで AF 相が現れて SC 相と共存することが, 抵抗測定から示唆されている[10, 11]. 現在, FeSe は最も活発に研究されている系といえる. この他にも, FeSe の化合物の中には, 圧力下で二つの SC 相を示す物質群も知られている[12]. 圧力は, 高い T_c を目指すためにとりあえず行う手段という側面もあるが, 量子相転移という観点からは, キャリアドーピングとは別のパラメータとして貢献することも多々ある.

以上のように, 鉄系超伝導体は, 発見から 10 年が経とうとしているが, 研究対象の範囲において収斂されつつあるというよりも, まだ拡散の途上にあるように思われる. このような背景の下で, 今回取り上げる $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ はどのような立ち位置なのかといえ, より拡散の方向に与しているように思われる. というのは, LaFeAsO に H をドーピングすると, 鉄系でよく見られる AF 相から SC 相への変化に留まらず, 更に第二の AF 相が現れる[13]. つまり, SC 相は二つの AF 相に挟まれた領域に現れる. この系を特殊なケースとしてみなせないのは, パラメータは H ドーピング量のみのシンプルな相図であること, 常圧でも T_c が 40 K に達すること, さらに圧力下で最高 54 K に達すること等が挙げられる[14]. むしろこの系は, 他の物質では現れていない高温超伝導の多くの手がかりを与えていると考えるべきである. 本稿では, 低エネルギーの磁気揺らぎと超伝導との相関という観点から, 最近の核磁気共鳴(NMR)法の結果を紹介する.

2. 砒素(^{75}As)核の緩和時間 (T_1)

図 2 は, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x \leq 0.14$) 及び $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) の粉末結晶の ^{75}As の緩和率($1/T_1$)を温度(T)で割った $1/T_1 T$ の結果を示す[15]. 砒素核は核スピン $I=3/2$ をもつため, 粉末結晶の磁場掃引スペクトルは核四重極相互作用により広がる. しかし, そのスペクトルパターンは FeAs 平面と磁場の角度の関数として解析可能である. 図 2 の T_1 測定は, FeAs 平面と磁場が平行になる粉末の信号に対して, 飽和回復法により求められた. 一般に, $1/T_1 T$ は低エネルギーの磁気揺らぎの尺度を示す. 超

微細磁場の波数 q 依存性を省くと、式(1)のように表現される。

$$\frac{1}{T_1 T} \sim \sum_q \frac{\text{Im} \chi(q, \omega)}{\omega} \quad (1)$$

ここで、 ω は核の角周波数を表し、 $\chi(q, \omega)$ は複素交流帯磁率を表す。図2では、常圧(0.1 MPa)と3万気圧(3.0 GPa)下の結果が比較されている。圧力下での T_1 測定は、ピストンシリンダー型圧力セルを用いている[16]。圧力媒体はフロリナートの混合液を用いている。この圧力セルのメリットは、取り扱いが簡便であることと、試料空間の内径が大きいため常圧で観測可能な NMR 信号であれば大抵観測できる点である。尚、余談ではあるが、12のドーパ量に対して0.1 MPaと3.0 GPaでの測定に、(この物質の測定ばかりしていたわけではないが)2008年から2016年までの9年間に要した[13, 15, 17-22]。図2に示した測定データ数は、合計で526ポイントを数える。

図2の低ドーパ領域(a), (b)と高ドーパ領域(j), (k), (l)に見られるように、常圧での $1/T_1 T$ のピークは磁気転移点(T_N)に対応する。高ドーパ領域では、スピン密度波(SDW)励起を反映して活性型の磁気励起が見られる。

$$\frac{1}{T_1 T} \sim e^{-\frac{\Delta}{T}} + \text{const} \quad (T \leq T_N) \quad (2)$$

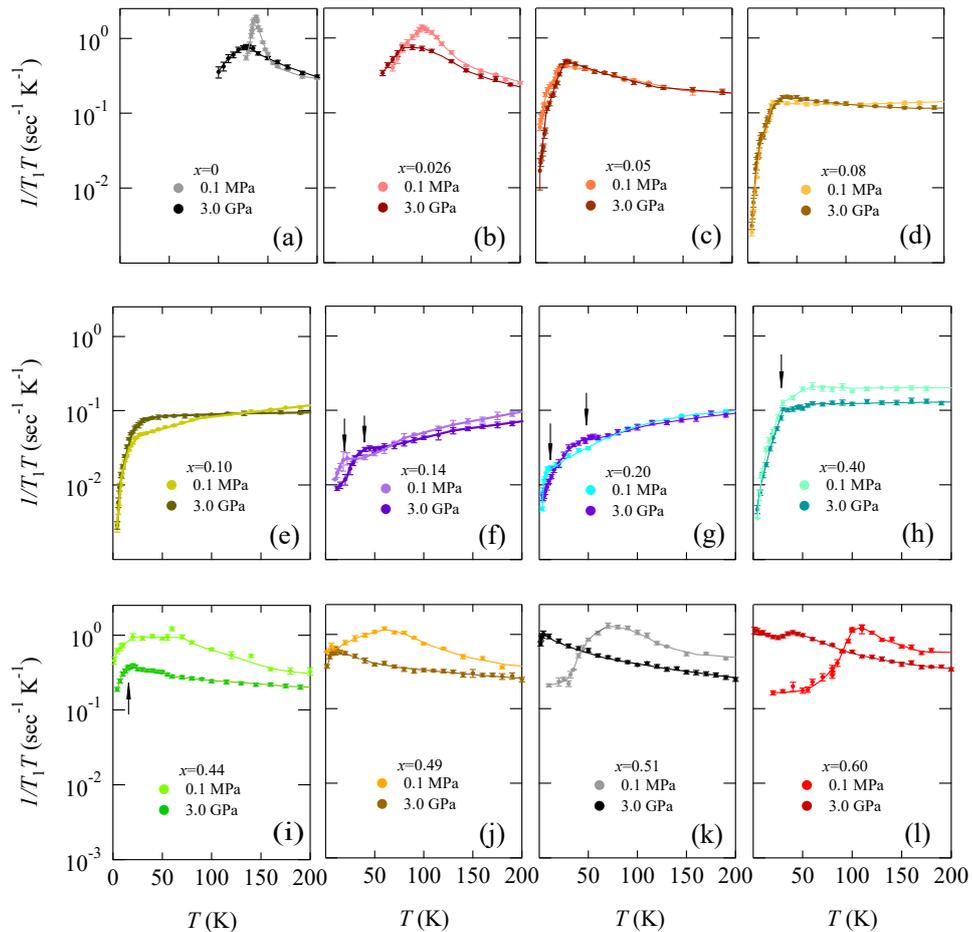


図2. 常圧(0.1 MPa)と3.0 GPa下で測定した $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の ^{75}As の緩和率($1/T_1$)を温度(T)で割った $1/T_1 T$ の温度依存性. 矢印は超伝導転移点(T_c).

ここで、 Δ は励起ギャップである。中間のドーピング域($x=0.2-0.4$)では $1/T_1T$ の値は全体的に小さく、 T_c (図中の矢印) 以下において SC 相が現れる。この組成領域では、 $1/T_1T$ は高温から温度を下げると単調に減少するが、これは状態密度が減少しているためと考えられる。状態密度の減少は、光電子分光法により観測されている[23, 24]。これらのデータをもとに作られた $1/T_1T$ のカラープロットと電子相図のイラストを図3に示す。イラストにおいて、高压下での SC 相の振る舞いは、高压下抵抗測定から求まる T_c を参考にしている[14]。カラープロットより、以下のことがわかる。

- 3.0 GPaにおいて 48 K にも達する SC 相は、磁気揺らぎの小さな領域で現れ、磁気揺らぎの大きさと直接的な相関はない。
- 常圧では SC 相と第二 AF 相は隣接していたが、3.0 GPa では両相は分離する。図3のイラストに黒丸で示したように、反強磁性量子臨界点(QCP)が $x \sim 0.55$ 近傍で存在することが示唆される。SC 相とは重なっていないので、“裸”の QCP が実現していると考えられる。
- 圧力を加えると、第二の AF 相は著しく抑制される。つまり、圧力を加えると、 T_N は減少してゆく。図3のイラストに赤丸で示したように、圧力誘起の QCP の存在が示唆される。

図4は、 $x \geq 0.55$ の高ドーピング領域の SC 相と AF 相の圧力による変化を詳細に示したものである[15]。図4(a)は、加圧したり、ドーピング量を減らすことにより、 Δ が減少することを示している。 Δ の増減と T_N の増減は連動している。図4(b), (c)は、常圧と 3.0 GPa での電子相図であり、 $x=0.49, 0.51$ において AF 相から SC 相への圧力誘起相転移が確認できる。相転移は、図4(d)に示したように、 $1/T_1T$ の温度依存性の違いとして明確に現れる。3.0 GPa の測定結果から明らかなように、 $1/T_1T$ は $T \geq T_c$ の広い範囲においてキューリーワイス的振る舞いを示す。

$$\frac{1}{T_1T} \sim \frac{C}{T+\theta} + const \quad (T \geq T_c) \quad (3)$$

この温度依存性は、図4(e)に示すように、3.0 GPa 下において SC 相を示さない $x=0.60$ の組成において

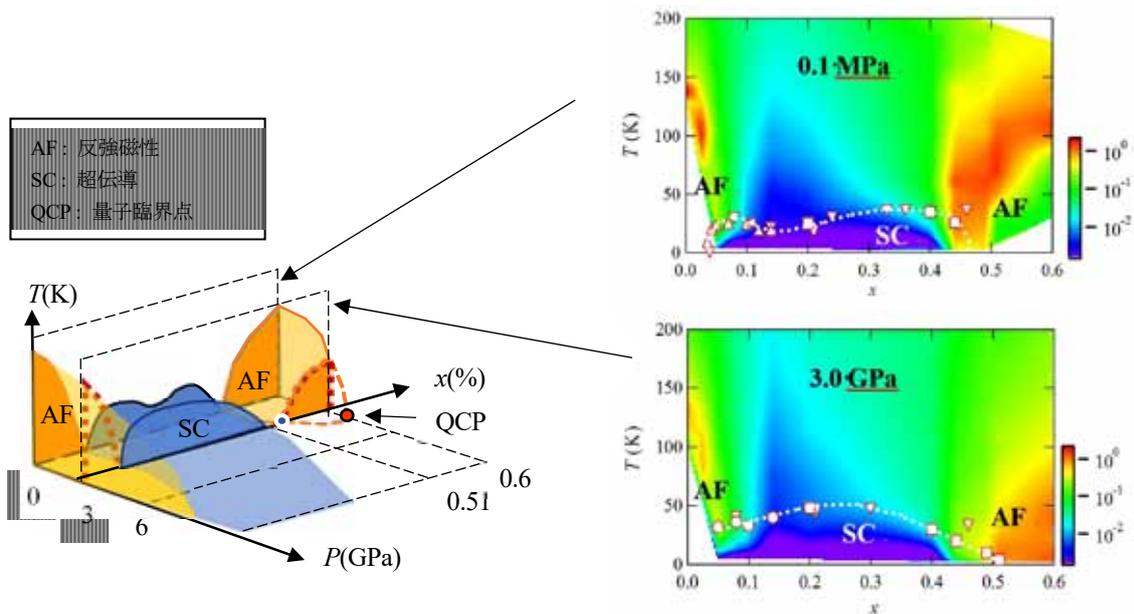


図3. $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の電子相図の略図と $1/T_1T$ のカラープロット。カラープロットは低エネルギーの磁気揺らぎの大きさを示す。カラープロットの○と▽は抵抗から求まる T_c を、□はNMRから求めた T_c を表す。

も観測される。図 4(e)の 3.0 GPa の $1/T_1T$ は、上記のキュリーワイス則を満たす寄与と、有限のギャップを有する SDW 磁気励起による寄与の和として現れている。前者の寄与は全温度域に関係するが、特に T_N 以下の低温で顕著に現れている。 $x=0.49, 0.51, 0.60$ の広い温度域（図 4(e)の黄色の領域）で観測されるキュリーワイス則は、AF 相が抑制され消滅する組成、つまり QCP 近傍に特有な磁気揺らぎであるといえる。

3. 量子臨界点近傍の電子状態

以上のように、加圧やドーピング量の制御により、第二 AF 相は抑制されることを示した。図 1 に示したように、低ドーピング領域ではネスティングベクトル $Q=(\pi, 0)$ ($0, \pi$) の方向に磁気揺らぎが発達すると同様に、高ドーピング領域では、 $Q=(\pi/3, \pi)$ ($\pi, \pi/3$) の方向に磁気揺らぎが発達し、第二 AF 相が生じると考えるのは自然な流れである。ただし、中性子散乱から求まるスピン配列はこのネスティングベクトルから期待されるものとは異なる点は留意しておく必要がある[25]。また、電子ポケット間のネスティングは、d 波の可能性を排除すれば、磁気揺らぎを介する超伝導機構の観点からは好ましいものではない。この電子ポケット間のネスティングが存在するかどうかは、超伝導機構を考える上で重要である。

加圧やドーピング量の制御により、第二 AF 相が抑制されるが、詳細な X 線解析により結晶の大きさや構造に関して、ドーピング量を減らすことは加圧と等価な働きをすることがわかる[4, 26]。第二 AF 相が抑制される理由として、二つの機構が考えられる。1) 一つは上述のネスティング条件が悪くなるためであり、2) もう一つは d 電子軌道のバンド幅が広がるためである。2) については、弱強磁性金属や弱反強磁性金属の理論から求まる電子相図から推測できる[27]。磁性金属の QCP 近傍の電子相図は、クーロン力とバンド幅の比 U/W の関数として表現されている。QCP より高温領域においてキュリーワイス的帯磁率 $\chi(Q)$ が現れることが示されている。LaFeAsO_{1-x}H_x では、ドーピング量 x と $1/W$ は比例しているため、3.0 GPa のカラープロットのうち第二 AF 相近傍は、磁性金属の理論から求まる相図とよく似ている。また、磁性金属の量子臨界点近傍では、 $1/T_1T$ は $\chi(Q)$ に比例するのでキュリーワイス的に振る舞うことが期待されている。図 4(d)の 3.0 GPa の $1/T_1T$ は T_c 以上の広い温度領域においてキュリーワイス的振る舞いを示すことから、量子臨界点近傍特有の磁気揺らぎであると考えられる。 T_c 以下において $1/T_1T$ が減少しているのは、フェルミ面全体が超伝導に寄与していることによる。同様に、図 4(e)の 3.0 GPa の $1/T_1T$ は、キュリーワイス的な磁気揺らぎとギャップを伴う SDW 磁気励起の両方の寄与の和として表現できる。後者は T_N 近傍に $1/T_1T$ のピークとして観測される。これは、フェルミ面の一部が SDW 秩序に寄与して、有限の磁気励起ギャップが開くことによる。実際、更に加圧すると磁気秩序とギャップを伴う磁気励起は消滅し、キュリーワイス的な磁気揺らぎのみになる[28]。以上、 $1/T_1T$ のキュリーワイス的振る舞いは、図 4(c)の黄色で示したように、扇型の広い温度範囲で見られる。

この QCP 近傍の磁気揺らぎは、超伝導に関係するのかどうかという点が問題になる。1) 50 K 近くに達する T_c が現れる組成では観測されない、2) QCP 近傍の磁気揺らぎは、図 2 の黒丸と赤丸で示したように両方の場合に現れるが、超伝導は片方の QCP 近傍にしか現れない。これらの実験事実から判断すると、少なくともこの系の超伝導には関与していないように思われる。どちらかといえば、軌道揺らぎを介した超伝導機構の方が望ましい。ただ、残念ながら、軌道の揺らぎを直接観測しているのではないので、間接的な支持ということになる。

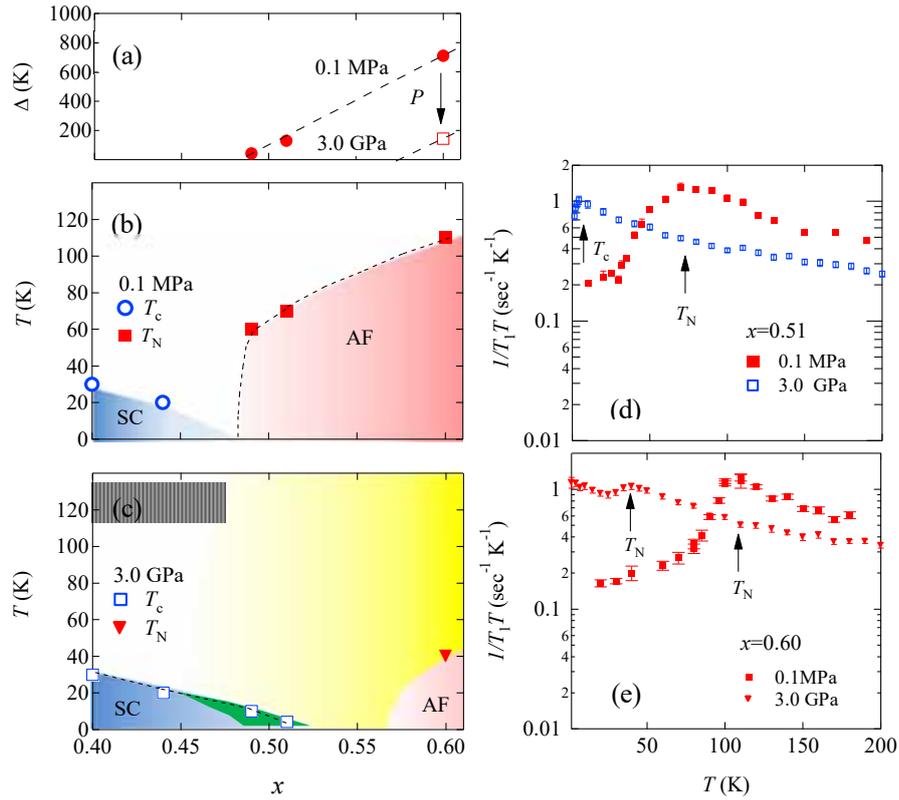


図 4. $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の高ドープ領域で起こる圧力誘起反強磁性-超伝導転移. (a) 磁気励起ギャップ[本文(2)参照]の組成依存性. 3.0 GPa では Δ は減少する($x=0.6$). (b), (c) 0.1 MPa と 3.0 GPa の電子相図. 黄色で示した領域では, 広い温度域において $1/T_1T$ はキュリーワイス則を示す. 緑色で示した領域は, 圧力により誘起された超伝導領域を示す. (d), (e) $x=0.51, 0.60$ の $1/T_1T$. $x=0.51$ では, 圧力誘起反強磁性-超伝導転移が現れる.

今回, NMRで観測される低エネルギーの磁気揺らぎが超伝導に関与しない結果を得たが, 122系では異なる結果が得られている. 122系では, AF相が電子ドープにより消滅する領域はSC相と重なっていて, 超伝導の最適条件はAF相の境界付近である. 122系で測定された $1/T_1T$ の結果によれば, AF相境界では磁気揺らぎが発達しているので, T_c と磁気揺らぎに相関があることになる[29]. 1111系の結果と比べて, 一見矛盾しているように見えるが, 両者に共通していることは, AF相の相境界では必ず磁気揺らぎが発達するという点である. AF相とSC相の相図上の位置関係によって, 1111系と122系では, 磁気揺らぎと T_c の関係が異なって見えるのは, ある意味当然といえる. 1111系において観測される現象が他の系にも当てはまるのかどうかは, 今後の鉄系超伝導体の進展に委ねなければならない. 1111系においてのみバルクで50 K級の超伝導が実現されている点を考慮すれば, 1111系の特殊事情で済む問題ではないように思われる.

4. おわりに

過剰にHドープした LaFeAsO は, 常圧では相図上SC相とAF相が隣接しているが, 3.0 GPaでは両者が分離し, HをOで50%程置換した組成では, 圧力誘起反強磁性-超伝導転移が起こることを, $1/T_1T$ から示した. また, '裸'の量子臨界点が現れ得ることを示唆し, 量子臨界点近傍では量子臨界点特有のキュリーワイス的磁気揺らぎを観測した. しかし, 量子臨界点近傍の磁気揺らぎは, 最高 T_c が実現する領域では観測されない. 一般には, 磁気揺らぎによる超伝導発現機構が主流であるが, 軌道を

含めたより複雑な機構が働いているのではないかと思われる。

謝 辞

この研究の一部は、三菱財団自然科学研究助成(H29年採択)によって支援されている。LaFeAsO_{1-x}H_xの試料は東工大細野秀雄教授、松石聡准教授、飯村荘史助教から提供を受けている。本文で掲載したフェルミ面(図1)に関しては、名古屋大学紺谷浩教授、山川洋一助教の計算結果を用いている。本研究は、辰巳健一郎(H22年修士卒)、中野達也(H23年修士卒)、堤俊二(H24年修士卒)、桜井亮介(H26年修士卒)、河口尚登(H28年修士卒)、竹内正俊(H30年修士卒)、桑山昂典(M2)、中川悟志(M1)の各氏との研究成果をまとめたものである。

参考文献

- [1] Y. Kamihara, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008)
- [2] Z. -A. Ren, *et al.*, Chin. Phys. Lett. **25**, 2215 (2008)
- [3] S. Matsuishi, *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 014514 (2012)
- [4] S. Iimura, *et al.*, Nat. Commun. **3**, 943 (2012)
- [5] 黒木和彦, 高圧力の科学と技術 **19**, 138 (2009)
- [6] Y. Yamakawa, *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 041106(R) (2013)
- [7] S. Iimura, *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 060501(R) (2013)
- [8] K. Suzuki, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 027002 (2014)
- [9] S. Onari, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 187001 (2014)
- [10] J. P. Sun, *et al.*, Nat. Commun. **7**, 12146 (2016)
- [11] K. Matsuura, *et al.*, Nat. Commun. **8**, 1143 (2017)
- [12] L. Sun, *et al.*, Nat. **483**, 67 (2012)
- [13] N. Fujiwara, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 097002 (2013)
- [14] H. Takahashi, *et al.*, Sci. Rep. **5**, 7829 (2015)
- [15] N. Fujiwara, *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 140507(R) (2017)
- [16] N. Fujiwara, *et al.*, Rev. Sci. Inst. **78**, 073905 (2007)
藤原直樹, 他 固体物理 **42**, 613 (2007)
- [17] K. Tatsumi, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 023709 (2009)
- [18] T. Nakano, *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 100510(R) (2010)
- [19] T. Nakano, *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 172502 (2010)
- [20] N. Fujiwara, *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 094501 (2012)
- [21] R. Sakurai, *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 064509 (2015)
- [22] N. Kawaguchi, *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 161104(R) (2016)
- [23] T. Sato, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 65 (2008)
- [24] A. Nakamura, *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 064501 (2017)
- [25] M. Hiraishi, *et al.*, Nat. Phys. **10**, 300 (2014)
- [26] K. Kobayashi, *et al.*, Sci. Rep. **6**, 39646 (2016)
- [27] T. Moriya and K. Ueda, Rep. Prog. Phys. **66**, 1299 (2003)
- [28] M. Takeuchi, *et al.*, in preparation.
- [29] Y. Nakai, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 107003 (2010)

著者略歴



藤原 直樹 (Fujiwara Naoki)

1995年 東京大学物性研究所 助手

2004年 京都大学大学院人間・環境研究科 助教授

2007年 同准教授(現職)

水素イオンビーム照射装置の開発と *in situ* 物性測定

Development of Hydrogen Ion Beam Apparatus and *in situ* Physical Property Measurement

中山 亮

京都大学大学院理学研究科

R. Nakayama

Graduate School of Science, Kyoto University

Introduction of hydrogen can significantly alter the physical properties of materials. However, conventional methods of hydrogen introduction are limited to a few materials and need very long time to introduce a large amount of hydrogen. We have focused on a low-temperature hydrogen ion beam irradiation, which is, in principle, applicable to any material of interest. In this study, we have developed a new low-temperature hydrogen ion beam apparatus for *in situ* physical property measurement, and low-temperature irradiation effects on ZnO thin films were investigated for the first time.

1. はじめに

水素は、宇宙で最も豊富に存在する元素であり、我々が生きる地球上においても身の回りの至るところに存在している。現在の我々の生活を支える機能性物質の多くは多種多様の金属元素など再生不可能な鉱物資源を源泉としている。そのため、全元素中で最も豊富に存在する資源である水素を利用して、既存の物質を遥かに凌駕する物性・機能性が発現されれば、資源制約にとらわれない新しい物質科学の一分野を切り拓くことが可能となる。軽水素は一つの陽子と一つの電子から構成される最もシンプルな元素であるため、水素の科学は単純明快なものと思われがちだが、実際は物質中における水素の振る舞いは非常に複雑かつ難解である。そのため、このような水素機能性科学の開拓は、非常にチャレンジングかつ魅力的な研究だと言える。

物質中の水素は、原子核の量子効果や荷電自由度といった性質を有している。[1] 水素原子は質量が小さいために原子（核）の波動関数が空間的に広がっており、その原子核は量子波動性を有する。この効果は大きな零点振動とトンネル効果として現れ、量子拡散による原子の移動を可能にする。また、水素は中程度の電気陰性度を有するために、 -1 から $+1$ の連続電荷をとることが可能である。つまり、 $H \rightarrow H^+ + e^-$ として電子を供与する、あるいは、 $H + e^- \rightarrow H^-$ として電子を受容することができる。そのため、水素は化学的に極めて活性が高く、電子系と相互作用しやすいという特徴を持つ。そのため、水素導入は既存の物質の性質を劇的に変える可能性を秘めている。さらに、プロチウム (H^0) やプロトン (H^+) はサイズが小さく、物質の結晶構造の格子間位置に容易に入り込むことができるため、結晶構造を大きく変化させることなく、劇的な物性変化を引き起こすポテンシャルを持っている。例えば水素吸蔵金属であるパラジウムは極低温まで冷却しても超伝導を示さないが、高濃度に水素を吸蔵させることで超伝導体となる ($T_c = 8 \text{ K at H/Pd} = 1$)。[2] 一方、ヒドリド (H^-) は強い還元力を持ち、酸化物イオン (O^{2-}) と同程度のイオン半径を有する。そのため、物質中の酸化物イオンサイトをヒド

リドで置換し、母物質の電子構造を大きく変化させることが可能である。[3-12] 例えば、鉄ヒ素系超伝導体の母物質である LaFeAsO に対するヒドリドドーピングを行うことにより、従来の 3 倍以上の高濃度の電子ドーピングが実現され、転移温度の高い新しい超伝導相がもたらされることが報告されている。[4,5] このように、水素導入は物性制御の強力な手段であるといえる。しかし、これまでに用いられてきた高圧水素の印加や電解水素チャージといった水素導入法では、多様な物質に望みの量の水素を導入することは不可能である。そのため、水素導入による物性制御はこれまで一部の対象に限られていた。

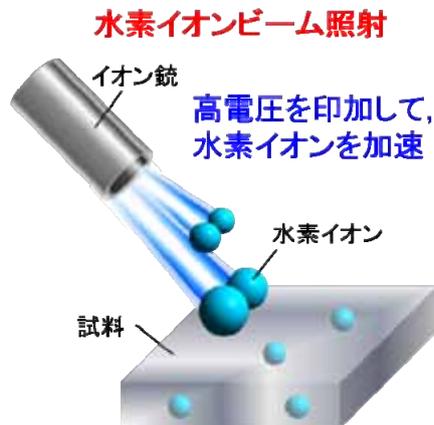


図 1. 水素イオンビーム照射の概念図。

そこで、あらゆる物質に水素を自在に導入できる手法として、我々は水素イオンビーム照射に着目した (図1)。[13,14] この手法では、水素イオンに高電圧を印加して加速することで、物理的に水素を試料内部へと導入する。これにより、有機物、無機物問わず、様々な物質に水素を導入することが可能となる。しかし、室温で照射を行った場合、せっかく試料に水素を導入しても、その水素が試料から抜けてしまう可能性が考えられる。そこで、低温で照射を行い、水素の脱離を抑制すれば、原理的にはあらゆる物質に水素を導入でき、照射時間により水素濃度を自在に制御することが可能となる。

また、低温照射の際に、*in situ* 物性測定を合わせて行えば、水素導入による物性変化を定量的に評価できると考えた。しかし、残念ながら、市販のイオンビーム照射装置では低温での水素イオンビーム照射及び *in situ* 物性測定を行うことができない。本研究では、温度可変での *in situ* 電気伝導度測定が可能な水素イオンビーム照射装置を開発し[15]、開発した装置を用いて、酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜への低温での水素イオンビーム照射を行い、高濃度の水素導入が物性に与える影響を詳細に調べた。

2. 水素イオンビーム照射装置の開発

低温での水素イオンビーム照射及び *in situ* 物性測定が可能な装置 (図2) を開発する上で、以下の要件を満たして設計を行った。まず、イオンビームの散乱を防ぐために、装置内部は高真空に保たれていなければならない。次に、様々な物質に次々と照射実験を行う際に、その都度装置を大気解放させて試料を交換しては効率よく実験を行うことができないので、真空を破らずに試料を交換可能なサンプルトランスファー機構の開発は重要である。具体的には、装置を低温照射と *in situ* 物性測定を行うメインチャンバーと試料交換用のロードロックチャンバーの2つによって構成し、ロードロックチャンバーからメインチャンバーへのトランスファーが可能なサンプルホルダーとホルダーステージを開発すればよい。既に述べたように、照射装置内部は真空に引いていなければならないので、サンプルホルダーはクライオスタットからの熱伝導で冷やさなくてはならない。そのため、低温での *in situ* 物性測定を行うために、試料からクライオスタットまでの間が十分に熱的及び電氣的に接触するようにサンプルホルダーとホルダーステージを設計しなければなら

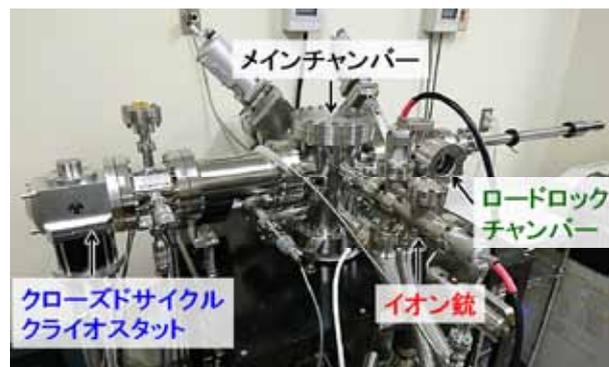


図 2. 開発した水素イオンビーム照射装置。

い。また、試料を冷却する際には、外部からの輻射熱を防ぐために、試料の周囲をラジエーションシールドで覆う必要がある。しかし、イオンビームを照射するためには、クライオスタットのラジエーションシールドに穴を開けなくてはならず、輻射熱により試料の温度が上昇してしまうという問題が発生する。これまでに数例報告されている低温下イオンビーム照射装置においては、寒剤である液体 He を多量に消費することで試料を冷却しており、長時間にわたって水素導入及び物性測定を行う上で非常に不利である。[14,16]

そこで、我々は市販のクローズドサイクルクライオスタットとイオン銃を用いて、温度可変での *in situ* 電気抵抗測定が可能な水素イオン (H_2^+) ビーム照射装置を開発した。クローズドサイクルクライオスタットの使用により、液体ヘリウムを消費することなく 3.8 K まで試料を長時間冷却することが可能である。また、ターボ分子ポンプによってイオン銃を差動排気し、超高真空下でイオンビームを試料に照射することができる。イオン銃の加速電圧は 0.15 kV から 5 kV まで制御でき、ラスタースキャンにより試料全体に均一に照射が可能である。重水素ガスをイオン銃に導入すれば、重水素イオン (D_2^+) ビームの照射を行うこともできる。また、ロードロックチャンバーとトランスファーロードを用いることにより、真空を破らずにメインチャンバー内の試料交換が可能である。

また、我々は真空下でのサンプルトランスファー及び低温での *in situ* 電気抵抗測定を行うために、サンプルホルダーとホルダーステージ (図 3a)、及びラジエーションシールド (図 3b) を開発した。サンプルホルダー及びホルダーステージは熱伝導性の高い金メッキされた無酸素銅で作製した。また、これらはそれぞれ 6 つの伝導度測定用のコンタクトピン (オス/メス) を持っており、四端子での電気抵抗率の測定などに用いることができる。温度計測及び温度制御に用いるための温度計はホルダーステージの裏側にネジ止めしている。また、サンプルホルダーは板バネによってホルダーステージにしっかりと固定することで十分な熱接触をとっており、真空下でのサンプルトランスファーも容易である。また、ラジエーションシールドは図 3b に示すように、イオンビーム照射用の穴が開いた二重構造となっている。トランスファーロードを用いて内側のシールドを回転させることで、穴を塞ぎ、試料への輻射熱を防ぐことで、3.8 K まで試料を冷却することが可能である。

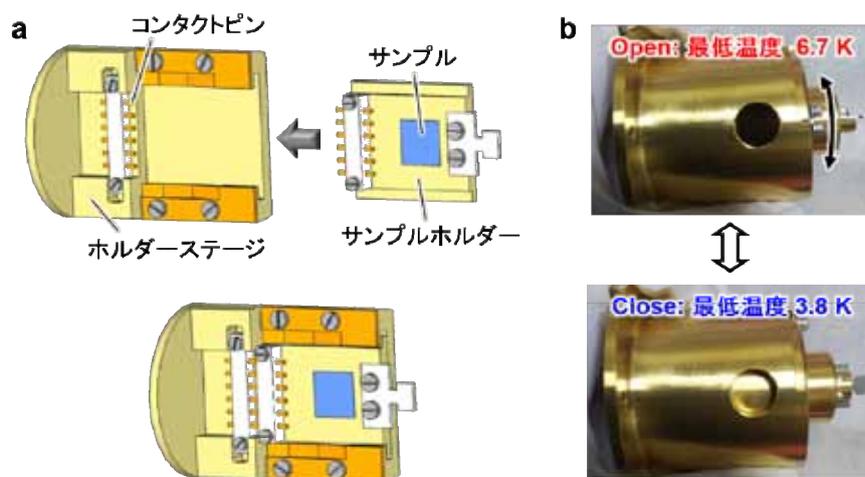


図 3. (a) 作製したサンプルホルダー及びホルダーステージの概略図。
(b) 開発したイオンビーム照射用のラジエーションシールド。シールドは二重構造となっており、内側のシールドを回転させるにより、イオンビーム照射用の穴を閉じることが可能。

3. ZnO 薄膜への低温下水素イオンビーム照射

ウルツ鉱型の結晶構造を持つ ZnO は毒性がなく、安価で豊富な材料であるため、工業的に広範な用途に使用されている物質である。中でも、エレクトロニクス分野において幅広く実用に供されており、半導体材料としては n 型のワイドギャップ半導体として透明電極への応用がなされている。[17] そのため、Al や Ga のドーピングなどによる ZnO の電気伝導性の制御に関する研究が古くから盛んに行われてきた。近年、第一原理計算により ZnO 中の水素がドナーとして働き、伝導性に寄与することが示唆された。[18,19] つまり、ZnO 中において、水素は隣接する酸素と O-H 結合を形成する格子間水素 (H_i) や酸素空孔位置を占める置換型水素 (H_o) などの形で存在し、これら両方がドナーとなる。実際に酸化亜鉛に対して水素雰囲気下でのアニール処理等で水素を導入すると電気伝導度が向上することが報告されており、酸化亜鉛中の水素の振る舞いは非常に精力的に研究されている。[20-22] しかし、水素イオンビームの照射に関しては、室温での照射効果を *ex situ* 測定で調べた報告例しかなく、[23,24] 未だに明らかになっていないことも多い。

そこで、本研究では ZnO 薄膜に対する水素イオンビーム照射効果を徹底的に調べるために、低温での水素イオンビーム照射を行い、*in situ* 抵抗測定により照射効果を調べた。我々は 50 K での照射によって ZnO 薄膜の電気抵抗率を大きく減少させることに成功し、照射後の試料が縮退半導体となっていることを明らかにした。また、*in situ* 抵抗測定によって、低温照射後の昇温過程において ZnO 薄膜の電気抵抗率の不可逆な減少を観測した。このヒステリシス挙動は低温照射後にトラップされていた水素の移動に起因するのではないかと考えられる。

RF マグネトロンスパッタリング法によって膜厚 100 nm の ZnO 薄膜をサファイア (001) 基板に成膜し、試料として用いた。X 線回折 (XRD) 測定により、得られた試料が基板の上に c 軸配向した ZnO 薄膜であることを確かめた。試料の電気抵抗率を van der Pauw 法によって測定したところ、照射前の試料は、室温において $10^0 \Omega \text{ cm}$ 程度の抵抗率を示した。作製した試料に対して 50 K での水素イオンビームの照射を行い、温度可変での *in situ* 電気抵抗測定を行った。イオンビームの加速電圧は 5 kV とした。また、種々の *ex situ* 測定をあわせて行うことで、照射効果を多角的に調べた。

ZnO 薄膜に対して 50 K で水素イオンビーム照射を行ったところ、約 3 桁の抵抗率の大きな減少を観測した (図 4)。これは水素イオンビーム照射によって導入された水素がドナーとして働いたことによるキャリアドーピングの結果だといえる。

非常に興味深いことに、50 K での水素イオンビーム照射後に 300 K へと昇温を行ったところ、図 5a の赤線に示すような通常の半導体的挙動とは大きく異なる抵抗率の大きな減少の観測に成功した。また、300 K への昇温の際に、抵抗率の増加はあまり見られなかったことから、室温付近においては照射された水素はほとんど脱離していないとわかった。さらに、その後再び試料を 4 K まで冷却したところ、図 5a の青線に示すような抵抗率の温度依存性を示し、低温照射後の昇温過程における抵抗率の減少が不可逆な変化であることがわかった。このような ZnO 薄膜における水素イオンビーム照射後の抵抗率のヒステリシス挙動は、低温照射と *in situ* 測定を組み合わせなければ測定できない極めて新規な知見だといえる。

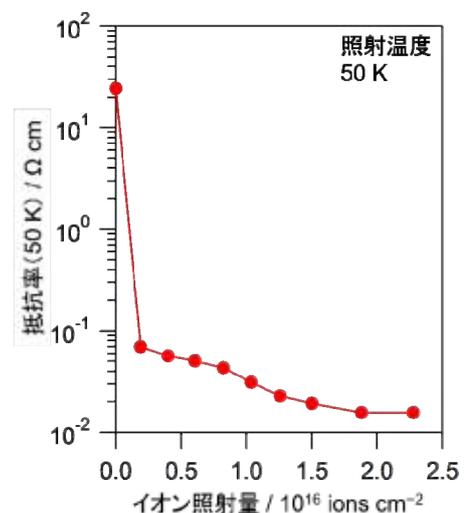


図 4. ZnO 薄膜への 50 K での水素イオンビーム照射による抵抗率の変化。

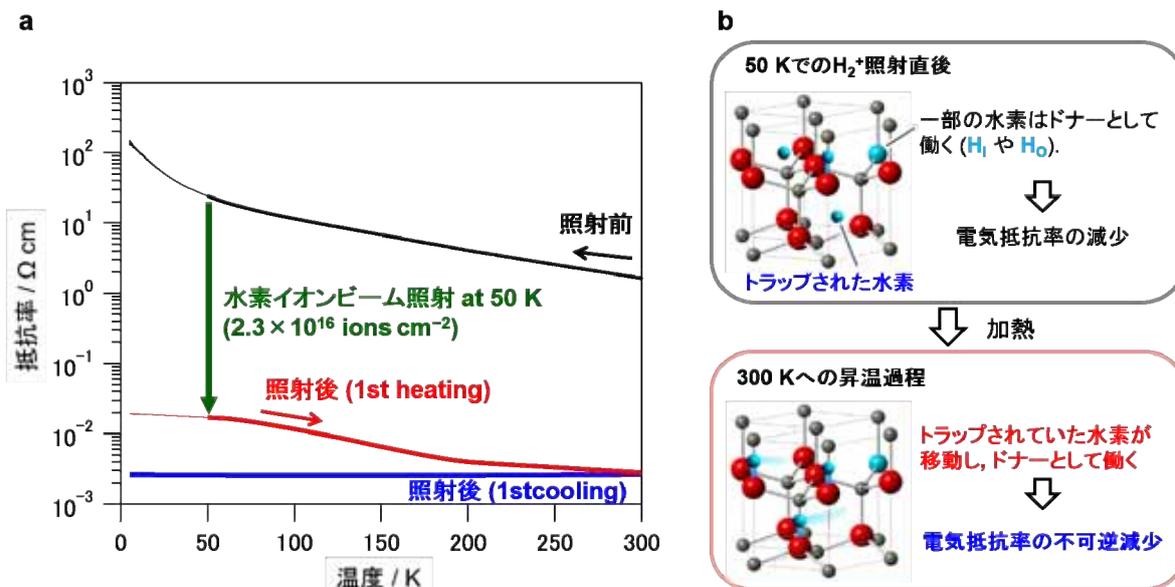


図 5. (a) 50 K での水素イオンビーム照射後の 300 K への昇温前後における ZnO の抵抗率の温度依存性. (b) ZnO における低温での H_2^+ 照射後のヒステリシス挙動の起源の仮説.

このヒステリシス挙動の起源については、あくまで一つの仮説であるが、次のように考えている (図 5b). まず, ZnO 中において最安定サイトに位置する水素がドナーとして働く一方で, 低温での照射によって一部の水素はドナーとして働かないトラップサイトに導入されていると考えられる. その後の昇温に伴って, 水素がトラップサイトから移動することで, 不可逆な抵抗率の減少が起こっているのではないかと考えられる.

ZnO への水素イオンビーム照射効果をより詳細に理解するために, 我々はさらに, 様々な *ex situ* 物性測定を合わせて行った. まず, XRD 測定によって, 水素イオンビーム照射後の ZnO 薄膜がウルツ鉱型構造を保っていることが分かった. また, 照射後の ZnO の回折ピークが低角度側にシフトしていることから, 水素導入による格子の膨張が示唆された. 実際に試料中に導入されている水素濃度を調べるために, 二次イオン質量分析法

(SIMS) の測定を室温で行った (図 6). Al の二次イオン強度が増加し, ZnO の二次イオン強度が減少する深さ 120 nm の位置が ZnO 薄膜とサファイア基板の界面であることがわかる. 水素濃度に関しては, 深さ方向に対して分布はあるものの, 照射後の試料が非常に高濃度の水素を実際を含んでおり, SIMS から見積もられる平均の組成としては $H_{0.18}ZnO$ となる. *Ex situ* の Hall 効果測定を行ったところ, H_2^+ 照射後の試料のキャリア濃度は 10^{20} cm^{-3} 程度で

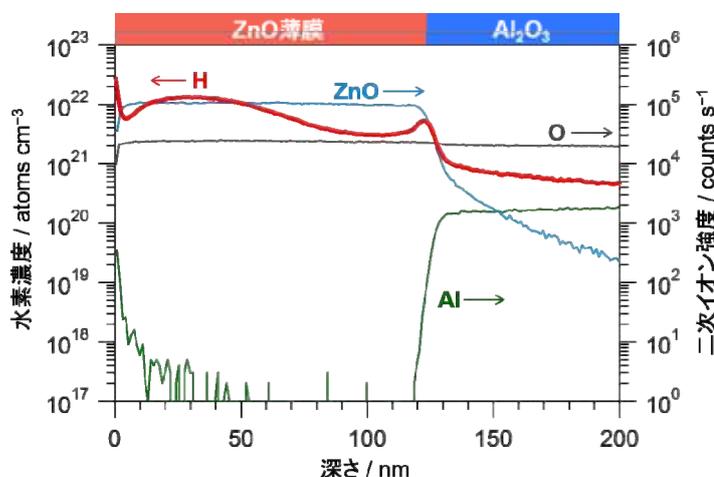


図 6. 水素イオンビーム照射後の ZnO 薄膜の SIMS デプスプロファイル.

あり、導入された水素がドナーとして働き、キャリアである電子が ZnO 薄膜に導入されていることがわかった。また、照射後の試料の抵抗率、キャリア濃度の抵抗率の温度依存性がほとんどみられなかったことから、もともとは n 型半導体であった ZnO が、水素イオンビームの照射によって縮退半導体となっていることがわかった。縮退半導体とは高濃度にキャリアがドーピングされることによって、金属のように、フェルミ準位が伝導帯内部に入り込んだ物質のことを指す。また、UV-Vis 分光測定を室温で行ったところ、光学バンドギャップの大きさが水素イオンビーム照射後の試料では照射前のもものと比べて大きくなっていることがわかった。この結果は、キャリア密度の増加により生成したキャリアが伝導帯の底部を占有してしまうために、バンド間の電子遷移に本来のバンドギャップよりも大きな励起エネルギーが必要となる Burstein-Moss 効果によるものだと考えられる。これらの結果を踏まえると、水素イオンビームの照射による高濃度の水素導入によって、ZnO 薄膜が縮退半導体となっていることがわかった。

5. まとめ

我々は 4–300 K での温度可変 *in situ* 電気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。この装置を用いて ZnO 薄膜に対して低温での水素イオンビーム照射を行い、高濃度の水素ドーピングを実現することで、金属的な伝導性をもたらすことに成功した。様々な *ex situ* 測定を行った結果、水素イオンビーム照射後の ZnO 薄膜は縮退半導体となっていることがわかった。また、低温照射後の昇温過程において、*in situ* 物性測定によって ZnO 薄膜の電気抵抗率における新規なヒステリシス挙動を観測することに成功した。これらは、低温での水素イオンビーム照射が、実際に高濃度に水素を導入し、物性制御や新規物性発現を行う強力な手段であること示すだけでなく、物質中に導入された水素の電子状態やダイナミクスを調べる上でも非常に有望であることを示唆する結果であるといえる。本手法は原理的には有機物、無機物問わず多様な物質に対して水素を導入可能であるため、本手法を用いることで、水素機能性科学のフロンティアを開拓していくことができると考えている。

謝辞

本研究の推進には、様々な方々から多大なご協力をいただきました。装置開発に関しては豊田工業大学 上田一之名誉教授、九州大学 林安德 名誉教授、有田誠 助教に多くのご助言を頂きました。本研究は指導教官である北川宏 教授、前里光彦 准教授、良質な ZnO 薄膜を提供して頂いた九州大学 有田誠 助教、長岡孝 氏との共同研究であり、研究遂行において大変お世話になりました。また、筆者の所属研究室である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（北川研）の皆様には様々なサポートをしていただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties* (Springer Series in Materials Science, Springer, (2005).
- [2] J. E. Schirber, and C. J. M. Northrup, *Phys. Rev. B* **10**, 3818 (1974).
- [3] M. Hayward, *et al.*, *Science* **295**, 1882 (2002).
- [4] S. Iimura, *et al.*, *Nat. Commun.* **3**, 1 (2012).
- [5] M. Hiraishi, *et al.*, *Nat. Phys.* **10**, 300 (2014).
- [6] Y. Kobayashi, *et al.*, *Nat. Mater.* **11**, 507 (2012).
- [7] T. Sakaguchi, *et al.*, *Inorg. Chem.* **51**, 11371 (2012).

- [8] T. Yajima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8782 (2012).
 [9] G. Bouilly, *et al.*, *Chem. Mater.* **27**, 6354 (2015).
 [10] M. Masuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15315 (2015).
 [11] T. Yajima, *et al.*, *Nat. Chem.*, **7**, 1017 (2015).
 [12] Y. Kobayashi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 18240 (2017).
 [13] B. Stritzker, and W. Buckel, *Z. Phys.* **257**, 1 (1972).
 [14] G. Heim, and B. Stritzker, *Appl. Phys.* **7**, 239 (1975).
 [15] R. Nakayama, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 123904 (2017).
 [16] A. Königer, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3961 (1996).
 [17] C. Klingshirn, *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 1424 (2010).
 [18] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
 [19] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Nat. Mater.* **6**, 44 (2007).
 [20] Y. Natsume, and H. Sakata, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **12**, 87 (2001).
 [21] J. Li, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 152105 (2008).
 [22] A. Singh, S. Chaudhary, and D. K. Pandya, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 172106 (2013).
 [23] Y. Hayashi, M. Arita and C. G. Lee, *Int. J. Nucl. Hydrogen Prod. Appl.* **2**, 21, (2009).
 [24] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wada and T. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2876 (1994).

著者略歴



中山 亮 (NAKAYAMA Ryo)

京都大学理学研究科 化学専攻 博士後期課程3回生

2013年3月 京都大学理学部 卒業

2015年3月 京都大学大学院理学研究科 修士課程化学専攻 修了

2016年4月 京都大学大学院理学研究科 博士後期課程 入学

2016年4月～2018年3月 日本学術振興会特別研究員 (DC1)

第16回 物性科学センター講演会・研究交流会 開催報告書
Report on LTM Center Workshop 16

松原 明

Akira Matsubara

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 on February 19, 2018 at Kyoto University Clock Tower Centennial Hall. More than 80 attendants including 55 students enjoyed three lectures and 57 poster presentations.

2018年2月19日(月)に、京都大学百周年時計台記念館国際交流ホール II, III にて第16回物性科学センター講演会・研究交流会が開催されました。講演会に87名、研究交流会には74名の参加があり、そのうち55名が学生参加者でした。

講演会は国際交流ホール II で行われ、今年度は『NMR でわかること』と題して15時に開始され、吉村センター長の挨拶に続き、3件の講演が行われました。



最初の講演は、理学研究科の竹腰清乃理教授による"NMRの基礎から固体 NMR 手法の意義まで"という表題で、溶液や固体の NMR の様々な測定手法、特に相互作用の効果を消したり、逆に復活させたりして局所構造解析を行う手法など、NMR 測定の高ポテンシャルについて話していただきました。分子運動によって相互作用が平均化される溶液 NMR と異なり、固体 NMR では双極子相互作用、四重極相互作用など種々の相互作用の効果が複雑に絡み合っていることや、MAS (Magic Angle Spinning) やパルス・シーケンスを工夫して相互作用の効果の on/off を切り替える手法、複数種類の核種がある場合のデカップリングや NOE (核オーバーハウザー効果) を用いた測定、同種核種や異種核種間の2次元 NMR

法など、様々な測定手法やそこから得られる情報などについて話していただきました。

続いての講演は、京都大学産学官連携本部の村上美和特定准教授による"固体 NMR によるイオン伝導ダイナミクスの研究"という表題で、今後、蓄電池として需要が期待されている全固体電池の固体電解質の候補物質に関する NMR 研究の紹介をして頂きました。今回は、数ある研究の中から、陽イオンである Li^+ が伝導を担う物質として $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、陰イオンである F が伝導を担う物質として PbSnF_4 に関する研究を紹介されました。伝導体に対する NMR のメリットとして、その動的な振る舞いを線形解析や緩和時間の測定から調べることができる事をあげられ、伝導を担う Li イオンや F イオンのみならず、格子を形成している P, Pb, Sn な

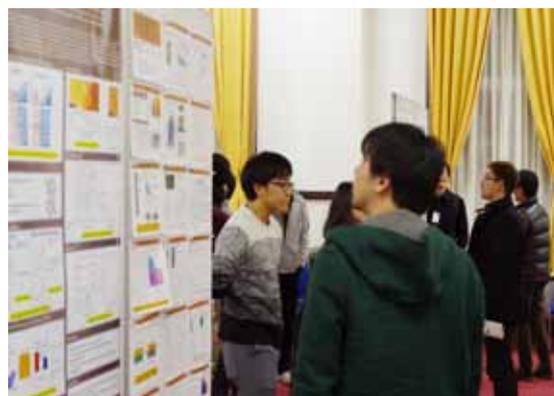
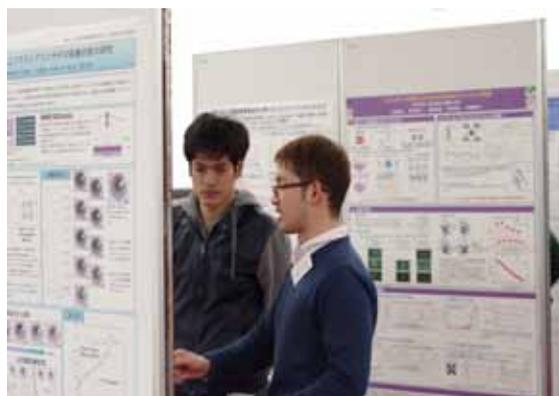


どに関する NMR による動的な測定からわかる固体電解質中の伝導機構の話をしていただきました。

最後に、理学研究科の朽尾豪人教授に"溶液 NMR 法によるタンパク質の構造・機能の解明"として、タンパク質の研究における NMR についてのお話をさせていただきました。NMR では細胞や生体などの様々な状態の試料の測定ができることや、生理条件に近い溶液中で測定ができること、また動的な測定ができることなどから、タンパク質の研究に大変有用である点を紹介いただきました。特に、タンパク質の構造の解析や、特定の物質の結合部位の探索、折りたたみ状態への変化などの動的な情報などを得ることができることや、複雑なタンパク質では多次元の NMR が有力な手法である事を具体例を示して紹介していただきました。また、現在取り組んでおられるヒト由来の生きた細胞内でのタンパク質の構造や安定性、細胞の状態変化に伴うタンパク質の構造変化など、新しい研究の紹介をしていただきました。



講演に引き続き、ポスター発表と懇親会からなる研究交流会が行われました。まず 18 時から国際交流ホール III でポスター発表が行われ、今回は 57 件のポスター発表がありました。例年のように学生が発表するポスターが多く、会場内の各所で活発な議論がなされ、寒剤の利用という共通点を通じた異分野間での交流ができていたように感じました。19 時前からは懇親会が始まり、佐々木低温物質管理部門長による挨拶の後、乾杯が行われました。その後もポスターを前にしての議論や食事を囲んでの歓談など意義ある時間が過ごせました。



今回は新組織になって 2 回目、前組織から数えて 16 回目の講演会・研究交流会となりました。講演をしていただいた 3 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、参加いただいた皆様のご協力により、円滑に講演会・研究交流会が開催できたことに感謝しております。今後とも、この講演会・研究交流会ならびに物性科学センターへのご支援・ご協力をお願いいたします。

MR の基礎から固体 NMR 手法の意義まで

竹腰 清乃理

京都大学 大学院理学研究科 化学

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

NMR は核の磁気モーメントを使った分光法であり、さまざまな核の測定が可能である。残念なことに、大抵の NMR 装置は単離した有機分子の ^1H ・ ^{13}C ・ ^{15}N の溶液 NMR を測定し、構造解析や同定を行っているだけで、そのポテンシャルを活かしているとは思えない。本講演では、まず基礎として NMR を支配する相互作用や、それらが分子運動・試料の回転・ラジオ波パルスなどでどのように変調・復調されるかの講義を行う。その後、本題である、固体 NMR 手法、特に、相互作用の on/off を用いた局所構造解析法について概説する。

固体 NMR 法の意義として、まず長距離秩序を持たない粉末試料で分子の立体構造が決定できるということがある。これは長年の構造化学における懸案であり、固体 NMR 法では粉末試料において核スピン間の双極子相互作用の大きさや相対配向、核スピンエネルギーの移動（スピン拡散）や分子の拡散を測定することにより核間距離や二面角を決定する具体的な方法論が提示されてきており、高分子の構造解析やタンパク質などへの応用研究も行われている。本講演では、さまざまな例を示して、固体 NMR でカバーする局所構造の幅広い距離スケール、つまり、直接結合の結合距離（ $\sim 0.15 \text{ nm}$ ） \sim 数 μm のドメインサイズの決定法を紹介する。

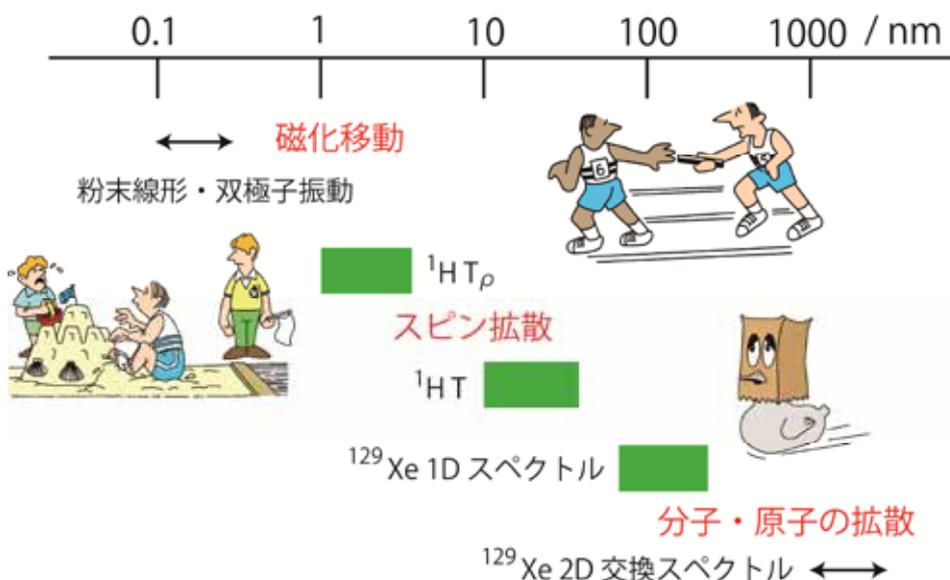


図1 講演で例を示す予定の固体 NMR の観測（黒字）と対応する距離レンジ（矢印）や閾値（緑）．赤字は対応している物理現象．

固体 NMR によるイオン伝導ダイナミクスの研究

村上 美和

京都大学 産官学連携本部

NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発」プロジェクト

E-mail : m-murakami@saci.kyoto-u.ac.jp



分子やイオンの運動による核スピン相互作用の揺らぎは NMR スペクトルの線形変化や緩和時間として観測されるため、これらを通して着目した原子のダイナミクスを評価することができる。適切な手法を選択することにより、図 1 に示す様に広いタイムスケールに対応できることから、NMR によるダイナミクス研究は高分子材料をはじめとして様々な材料分野にも応用されている。例えば、全固体電池用の固体電解質として期待されるイオン伝導体の伝導機構を解明することは、高性能な電池を開発する上で重要な要素であり、リチウムイオンやフッ化物イオンといった伝導を担うイオンを直接観測できることは NMR のメリットである。一方で伝導しているイオンの運動は複雑であり、提唱されている理論による解釈が難しいことが多い。

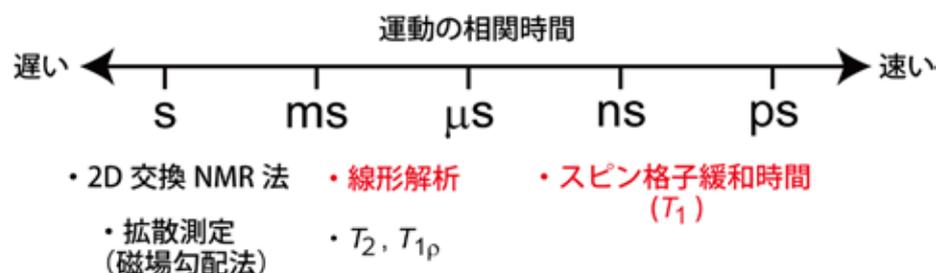


図 1 NMR 測定量と運動のタイムスケール

本講演では主に赤字の部分を紹介する

我々は、リチウムイオン伝導体である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [1] やフッ化物イオン伝導体である PbSnF_4 [2] を対象に、伝導しているイオンに加えて、リン、鉛、スズなどの伝導経路を形成している骨格の元素にも着目してダイナミクス評価を行ったところ、イオン伝導度を反映した結果を得ることができた。NMR の元素選択性の高さを利用した構造とダイナミクスの研究例として、講演ではこれらの内容について詳細に紹介する。

References

[1] M. Murakami, et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24248-24254 (2015).

[2] M. Murakami, et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2627-2634 (2017).

謝辞：この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) の結果得られたものです。

溶液 NMR 法によるタンパク質の構造・機能の解明

朽尾 豪人

京都大学 理学研究科 生物科学専攻 生物物理学教室

E-mail : tochio@mb.biophys.kyoto-u.ac.jp



NMR は、化学分野において分子構造の決定に広く用いられているが、タンパク質や核酸 (DNA, RNA) 等の生体高分子の構造解析でも重要な地位を占めている。NMR の特長は、溶液や固体 (結晶, 非晶質, アミロイド線維), 生体, 細胞など, 多様な試料状態に対応できる点にある。構造生物学分野における NMR の利点は、生体高分子の立体構造を、「生理的条件に近い溶液中」で、「原子レベル」の分解能で決定・解析できることである。これによって、例えば、複数の構造状態の平衡にあるタンパク質について、各構造状態の存在割合や、状態間の交換速度を見積もることができ、当該分子の生化学的性質の詳細な特徴付けが可能になる。また、溶液条件を簡便に変更できるため、リガンドの結合・解離やタンパク質のフォールディングが、平衡論的、或いは速度論的に解析できる。加えて、核スピン緩和時間から得られる分子の内部揺動に関する情報は、可塑的領域の同定を可能にし、当該タンパク質の生化学的機能についての洞察が得られる。

近年、以上のような「生理的条件に近い溶液での測定」をさらに一歩進めて、「生きた細胞内」のタンパク質の解析 (in-cell NMR) も行われるようになってきた。一般に、細胞の内部は多様な生体分子が高密度に詰め込まれた、不均一混合系である。In-cell NMR の狙いは、この細胞内特有の環境が、タンパク質の構造や安定性、揺動、生化学的機能にどのような影響を及ぼすのかを解明すること、及び、細胞の状態変化に伴う内部タンパク質の構造変化の解明である。

筆者らは、ヒト由来の培養細胞中で特定のタンパク質の NMR スペクトルを測定する手法を開発し、細胞内環境においてタンパク質の解析を行っている。一般に、タンパク質の NMR では、炭素は ^{13}C に、窒素は ^{15}N に置換した試料を作成し、これらの核の化学シフトを利用した多次元 NMR 法を行う。細胞を構成する炭素や窒素の殆どは、各々、 ^{12}C (98.9%)と ^{14}N (99.6 %)であるため、 ^{13}C , ^{15}N で作成した同位体試料を細胞内に導入し (電気穿孔法や細胞膜透過ペプチドを用いる), その細胞の多次元 NMR 測定を行えば、細胞のような混合物中からでも、解析対象タンパク質の NMR スペクトルのみを得ることができ、細胞内での状態を解析することが可能になる。本講演では、まず、溶液 NMR を使ったタンパク質解析の概要を紹介し、その後、筆者らの進めている研究を紹介し、関連諸分野の知見と合わせて今後の展望を議論したい。

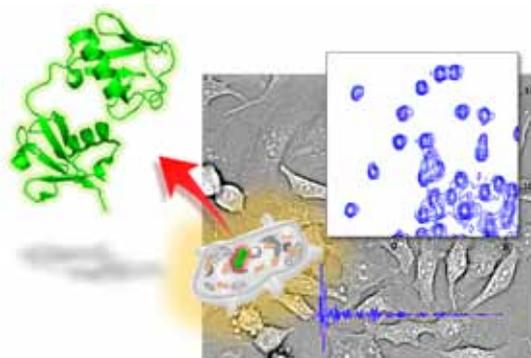


図 1 In-cell NMR 概念図

P1 京都大学・ELCAS 超流動ヘリウム4中の第二音波の観測

小谷竜也^a, 村山裕子^b, 松原明^c

^a兵庫県立小野高等学校, ^b須磨学園高等学校,

^c京都大学理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

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



ELCAS とは高校生を対象に京都大学で実施されている, グローバルサイエンスキャンパス「科学体系と創造性がクロスする知的卓越人材育成プログラム」であり, 国立研究開発法人科学技術振興機構との協定に基づいて実施されている. 基盤コースと専修コースという2段階構成になっており, 2017年度専修コースの一環として低温物理学を開講し, 超流動⁴Heに関する測定を行った. 具体的には第2音波の検出に挑戦し, その音速と減衰係数の温度依存性の測定を行った. 第2音波は超流動成分と常流動成分が逆位相で振動する結果, エントロピーと同時に温度の振動が伝播する波である. そのため, 励起にはニクロム線ヒーターを用い, 検出にはLake Shore社製の薄膜抵抗温度計CernoxTMのbare chipモデルCX-1030-BRを用いた. 測定は共鳴法を用い, ロックインアンプで周波数掃引して共鳴信号を取得した. 測定は超流動⁴He中に共鳴セルを浸し, 全体を減圧することで冷却し, λ 点から1.3 Kの温度範囲で測定を行った. その結果, 基本周波数から4倍高調波までの信号を得ることができた. 最小二乗法によるフィッティングにより共鳴周波数と線幅を求め, そこから音速とQ値, さらに減衰係数を求めた. これまでの研究との比較から, 比較的高温域では正しい音速が得られたが, 低温域においてはセル内部の温度が外部より高くなる傾向がみられた. また減衰係数の温度依存性から第2音波の減衰には熱伝導の寄与が大きいことが確かめた.

P2 High-Q 機械振動子センサー複数個の同時駆動・検出法開発

田口 凌^a, Xu Zeju^b, 佐々木 豊^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 : taguchi.ryo.57c@st.kyoto-u.ac.jp



超流動 He 中で機械振動子を振動させるとき, 振動子表面に存在する励起状態を通してわずかな力が振動子にはたらく. Q値の高い(10^6 程度以上)機械振動子を用いることで, 振動の周波数やQ値のわずかな変化を検出でき, 超流動 He の中に生成する励起状態の情報を取得することができる. 近年では複数個の振動子を空間に配置して, 空間分解能をもつセンサーに発展させる可能性が検討されている. しかし, 共鳴周波数の異なる振動子多数を駆動・検出するために, 周波数掃引により共鳴曲線を得るCW法を用いると, 測定時間が素子数だけ増大するという問題点がある. そこで, 我々は, バースト波を振動子に与え, 励起された後の減衰振動の波形をFourier変換することで周波数スペクトルを得るパルス法を提案した. その妥当性の検証を目的とし, High-Q機械振動子としては容易に入手できる音叉型水晶振動子(Quartz Tuning Fork, QTF)の特性を以上2種類の方法により室温で測定, 比較した. さらに, 共鳴周波数の差が800Hz程度ある2つのQTFを接続し, パルス法により, 2つのQTFを同時に励振することで, それぞれの共鳴周波数を短時間で同時に高精度に測定することに成功した.

P3 Developing Cryogenic Amplifier for NMR/MRI in Superfluid ^3He Confined in Narrow Space

Grytsenko Ivan^a, Fukube Syota (福部翔太)^b, Sasaki Yutaka (佐々木豊)^{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



Superfluid ^3He confined in well-defined mesoscopic structure provides unique opportunity to study spatial variation of macroscopic wave function near the boundary due to its long coherence length, which is as long as 100 nm. To study this property by NMR/MRI, it is necessary to have extremely high sensitivity in obtaining NMR signal from small quantity of the sample. Our current setup, using ultra low noise preamplifier works at room temperature, enabled us to obtain 2D-projection MRI image from single sheet of superfluid ^3He , whose thickness is 100 μm , within a couple of hours of measurement. To further investigate much thinner sheet of superfluid ^3He , it's necessary to improve the sensitivity. Motivated by this idea, we are developing cryogenic ultra low noise preamplifier, which is specialized for our ultra low temperature MRI measurement. The important characteristics of the preamplifier are noise level and dead time. The noise level of ultra low noise cryogenic preamplifier at 4K is 0.35 nV/Hz^{1/2}. The problem with increased dead time was solved by choosing the preferable electric scheme for cryogenic amplifier. Represented scheme reduce dead time to around 10 μs , which is shorter than required for our purpose. Preliminary NMR measurements on liquid ^3He using custom made cryogenic amplifier are presented. The progress of our research and future work would be reported.

P4 The Resistance Coefficient of Tuning Fork Moving in Liquid ^4He

Grytsenko Ivan^a, Taguchi Ryo (田口凌)^b, Sheshin Grigorii^c, Sasaki Yutaka (佐々木豊)^{a,b}

^a Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

^b Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

^c Department of Physics of Quantum Fluids and Crystals, B.Verkin ILTPE of NASU, Ukraine

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



The quartz tuning fork is a widespread experimental tool for investigating properties of liquids. Such device is possible to use for experimental study of motion of liquid helium. For comparing the movement of objects with different shape in liquid media it's convenient to represent measuring results as a function of two dimensionless values: resistance coefficient C_D (which is also called drag coefficient) and Reynolds number Re .

The analysis of flow in liquid helium using tuning fork method in terms of resistance coefficient versus Reynolds number was made. It's shown that such representation make it possible to infer the universality of motion of the normal component in the laminar flow regime in wide temperature interval. After reaching the critical value of the Reynolds number, the flow type changes from laminar to transition regime. Such change is observed more clearly as temperature goes lower. In case of further enhancing of Reynolds number, the increasing in the coefficient of resistance indicate the development of turbulence which associated with the superfluid component, so called quantum turbulence.

P5 学生実験用NMR装置の開発

近藤 康^a, 日比野 良彦^b, 菅原 賢悟^a,
室 洋一^c, 田中 宏和^c, 佐藤 利行^c

^a近畿大学 理工学部, ^b近畿大学 総合理工学研究科, ^cサムウエイ

E-mail : ykondo@kindai.ac.jp



NMR は、医療分野の MRI の基礎技術として、また創薬における分子構造解析のための技術として重要である。しかしながら、多くの医師や化学者にとって、MRI や NMR 装置は画像やスペクトルを「はき出す」ブラックボックスに過ぎない。NMR の原理を理解して MRI 画像やスペクトルを分析できる医師や化学者はほとんどいないのではないだろうか？

そこで、我々は NMR を理解した上で使いこなすことができる人材を育てるために、

** 学生一人に一台の実験装置を割り当てて **
学生実験を行うことができる安価で簡単な操作の NMR 装置の開発を進めている。近畿大学で磁場発生部およびピックアップコイル周辺のプロトタイプを作成し[1], サムウエイ社が製品化した。サムウエイ社の NMR 装置では USB を介して装置を制御する PC とオシロスコープがあれば NMR 装置として完結する。



[1] *A simple and low-cost permanent magnet system for NMR,*

K. Chonlathep, T. Sakamoto, K. Sugahara, and Y. Kondo, *J. Mag. Res.* **275** (2017) 114-119.

P6 ノイズ下の磁気センサーの NMR シミュレーション

近藤 康

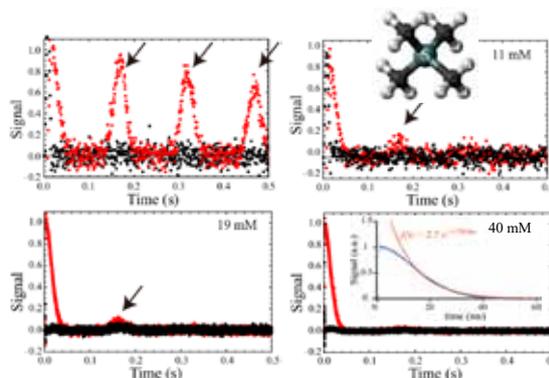
近畿大学 理工学部, E-mail : ykondo@kindai.ac.jp



近年量子コンピュータが注目されているが、その実現には大きな問題がある。それは量子系の緩和、特に位相緩和である。そこで我々は、様々な位相緩和を抑制する技術を検証するための NMR モデルを提案し、量子ゼノン効果などの抑制技術の検証を行ってきた[1, 2].

これらのモデルでは、情報を保持する量子系に対して位相緩和を起こさせる原因となる「環境」を人工的に制御して実験を行うことができ、数学的にそのモデルを表すこともできる。図は、環境を制御して非マルコフ的な緩和からマルコフ的な緩和に変化させた例である。

我々は、この環境を制御するというアイデアを CREST 研究「超伝導量子ビットを用いた極限量子センシング (2017 年採択, NTT 物性科学基礎研, 齋藤志郎代表)」の一環としても進めている。ここでは、エンタングルメントによって感度向上を目指した量子センサーがノイズ下でどのように振る舞うかを NMR モデルによって研究する。



[1] A. Iwakura, Y. Matsuzaki, and Y. Kondo, *Phys. Rev. A* **96**, 032303 (2017).

[2] Y. Kondo, Y. Matsuzaki, K. Matsushima, and J. G. Filgueiras, *New J. Phys.* **18**, 013033 (2016).

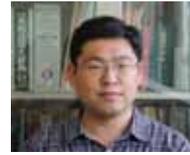
P7 高磁場での分数量子ホール状態における電流誘起混合量子ホール状態

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兵庫医科大学医学部物理学教室, ^b京都大学大学院理学研究科,

^c東京大学物性研究所

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



核磁気共鳴法における検出感度を飛躍的に向上させるために、動的核スピンの偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) が注目されているが、ENDOR などの二重共鳴を利用したものなどが主流であり、電流誘起 DNP はあまり利用されていない。ランダウ準位占有率 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態においては、電子スピンの非偏極状態と偏極状態とが縮退しており、大電流を流すことにより超微細相互作用を通じた電子スピン反転に伴う電流誘起型 DNP を生じさせることができる。これまでの我々の研究では、DNP 後の磁気抵抗が、通常の量子ホール状態とは逆の絶縁体的な温度依存性を持つこと[1]や、直流 DNP における低抵抗減少ダイナミクスなど、DNP に関する物理の新奇な現象を解明してきた。また、DNP を利用した例として、2 層系 $\nu=2$ 量子ホール状態における傾角反強磁性相[2]や、2 層系 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態の SU(4)スカーミオンの解明[3]などが挙げられるが、 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態のスピン転移点を含む磁場でないと応用できないなど厳しい制限がある。

本研究では、DNP での量子ホール状態におけるエッジ状態の役割の解明を試みている。試料は高移動度 GaAs/AlGaAs ヘテロ構造を用い、東大物性研においてホール・バー構造とコルビノ構造とを同時に測定可能なデバイスの作成を行った。今回、 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態におけるスピン転移点を引き起こすと予想される磁場とは大きく異なる高磁場 (10 T) において、 $\nu=2/3$ と $\nu=3/5$ 量子ホール状態の中間領域において、電流誘起量子ホールプラトーを観測した。この状態が、電子スピン状態の異なる 2 つのストライプ相から成るとした場合、DNP を実現できる可能性がある。本交流会では、ホールバーにおける磁気抵抗やコルビノ電極での測定と合わせて報告する。

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

[2] N. Kumada *et al.*, Science **313**, 329 (2006).

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

P8 ドープした Bi₂Se₃ におけるネマティック超伝導

米澤進吾

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



Cu_xBi₂Se₃ はトポロジカル絶縁体の典型物質として知られる Bi₂Se₃ に Cu をインターカレートして合成される超伝導体 (臨界温度: 約 3 K) であり、トポロジカル超伝導体の有力候補として積極的に研究されてきた。

我々は Cu_xBi₂Se₃ の磁場中での比熱測定を行い、比熱の面内磁場方向依存性が、超伝導状態においてのみ、結晶の持つ 3 重回転対称性を破った 2 回対称な振動を示すことを明らかにした。この結果は、超伝導ギャップの振幅が結晶の回転対称性を自発的に破るという「ギャップ・ネマティック超伝導」状態 (図 1) が実現していることを示している[1]。超伝導のスピン部分が回転対称性を破っている「スピン・ネマティック超伝導」と呼ぶべき状態が実現していることを示した核磁気共鳴実験[2]や我々の比熱測定実験の報告を皮切りとして、ドープした Bi₂Se₃ 系 (Cu_xBi₂Se₃, Nb_xBi₂Se₃, Sr_xBi₂Se₃) の超伝導状態における回転対称性破れが各種報告されており、この系におけるネマティック超伝導性が急激に確立されつつある[3]。本発表では、我々の実験結果を紹介するとともに、他グループからの報告を総括し、ネマティック超伝導研究の現状と課題を議論する。

[1] S. Yonezawa, *et al.*, Nature Phys. **13**, 123 (2017).

[2] K. Matano *et al.*, Nature Phys. **12**, 852 (2016).

[3] 俣野・米澤による解説記事が日本物理学会誌 2018 年 2 月号に掲載予定。その参考文献を参照。

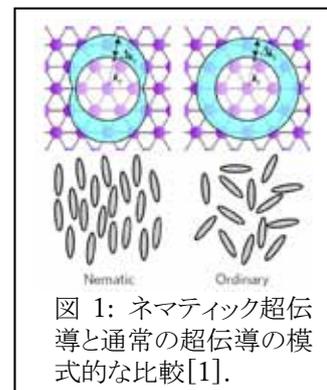


図 1: ネマティック超伝導と通常の超伝導の模式的な比較[1].

P9 アンチペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の NMR

北川俊作, 石田憲二, Mohamed Oudah, 池田敦俊, 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 : kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

アンチペロブスカイト酸化物 A_3BO は, ペロブスカイト酸化物 ABO_3 の金属 A イオンと O イオンサイトを交換した構造をもつ物質である.

最近, Sr 欠損した $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ において, 超伝導転移温度 $T_c = 5 \text{ K}$ の超伝導が発見された[1]. 一方, Sr 欠損のない Sr_3SnO はトポロジカル半金属の候補物質であり, 電気抵抗は半導体的である[2]. Sr 欠損量の変化に対して T_c が不連続に変化すること, $x \sim 0.5$ で超伝導体積分率が最大になることが報告されており, Sr 欠損量に対して物性がどのように変化するかを調べるのが重要である.

本研究では Sr 欠損量の異なる 4 つの $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ 試料の ^{119}Sn -NMR 測定を行い, 物性の変化を調べた. 試料は空気中で非常に不安定のため, グローブボックス中で粉末試料とスタイクキャストを混ぜあわせ, 空気に触れない状態でセッティングを行った. すべての試料で 2 つのピークをもつ NMR スペクトルが得られ, 試料中で $x \sim 0$ 部分と $x \sim 0.5$ 部分が相分離していると考えられる. $x \sim 0.5$ 部分での核スピン-格子緩和率を温度で割った $1/T_1T$ の値は $x \sim 0$ 部分より約 400 倍大きく, 2 つの相の状態密度は大きく異なる. このことは, Sr 欠損によって多量のホールがドーブされることで誘起された金属状態で超伝導が発現することを示唆している. 発表では $x \sim 0$ 部分の $1/T_1T$ の非自明な温度依存性についても議論する.

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

[2] Y. F. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 112101 (2013).



P10 Piezoelectric-based Uniaxial-strain Cell towards Tuning of Electronic Properties

Ivan Kostylev, Shingo Yonezawa, and Yoshiteru Maeno

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

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

Recently, it has been clarified that novel electronic states in strongly correlated systems can be induced or controlled by the application of uniaxial strain [1]. In order to control properties of various superconductors we utilized a piezo-stack-based device capable of applying both tensile and compressive strains. The device is capable of measuring the superconducting transition temperature and upper critical field of superconductors.

We developed a strain applying device as shown in Fig. 1. The strain is determined by monitoring the capacitance of a parallel plate capacitor system whose gap changes with applied strain. The device with the sample is then cooled by a dilution refrigerator equipped with an 11 T magnet. We can measure various physical quantities such as electric permittivity, AC magnetic susceptibility, and resistivity. Electric permittivity is measured by a three-wire measurement using a capacitance bridge. The AC susceptibility is measured by the concentric pair of coils surrounding the sample. Resistivity is measured by a four-probe method.

In this poster we will also present our experimental results attempting to induce ferroelectricity in the quantum paraelectric SrTiO_3 and tuning of T_c in the superconductor Nb-doped SrTiO_3 by bringing the system towards the quantum critical point of ferroelectric transition.

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

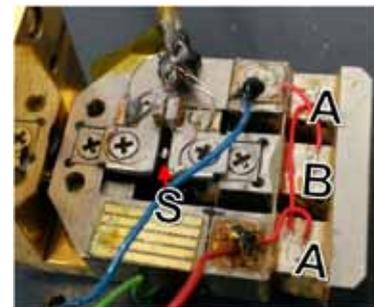


図 1: Photograph of the piezodevice with a sample attached

P11 強磁性超伝導体 UCoGe の圧力下核磁気共鳴測定

真砂 全宏^a, 石田 憲二^a, 佐藤 憲昭^b, 青木 大^{c,d}

^a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

^b名古屋大学大学院理学研究科

^c東北大学 金属材料研究所 ^dCEA-Grenoble

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



多くの系で超伝導は強磁性と相いれないが、ある種のウラン系化合物 (UGe₂, URhGe, UCoGe) では両相が協調的に共存する [1]. これらの超伝導の性質は従来のものとは異なり、例えば磁場に対して超伝導転移温度が非単調な変化を示す. この異常な性質は、超伝導が非従来型の引力によって媒介され、引力が磁場に依存するためであるとされる.

強磁性超伝導体の 1 つである UCoGe は、静水圧によって強磁性が抑制されても超伝導が発現する[2]という点で、他の系と異なる. 超伝導の対称性は、強磁性との共存領域 (低圧側) と単独領域 (高圧側) で異なる可能性があり、それらの解明が強く期待される. また、強磁性が消失することで超伝導のより精密な測定が可能となることも期待される.

本研究では圧力下 (~ 1 GPa) で UCoGe に対する核磁気共鳴 (NMR), 核四重極共鳴 (NQR) を行い、単独領域の超伝導に関して知見を得ることを目指した. その結果、超伝導ギャップがノードを持つ可能性があることが判明した. また、奇パリティ超伝導が発現していることを示唆する結果が得られ、これは先行研究を裏付ける[2].

References

[1] D. Aoki and J. Flouquet, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011003 (2012).

[2] E. Slooten *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 097003 (2009).

P12 Sr₂RuO₄ 微小リングにおける DC-SQUID 振動

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

米澤進吾^a, 寺嶋孝仁^a, 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

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



Sr₂RuO₄ ではスピン三重項 equal spin pairing 超伝導状態が実現していると考えられている. このような超伝導状態ではクーパー対が軌道の自由度に加えてスピンの自由度も持つため、半整数量子フラクソイド (Half-quantum fluxoid, HQF) と呼ばれる特異なフラクソイド状態が許される. Sr₂RuO₄ 微小リングを用いた磁気トルクの測定により HQF の観測が報告されているが[1], 他の測定手段による再現実験も望まれる.

そこで我々は輸送特性から HQF の検出を目標として Sr₂RuO₄ 微小リングを作製し(図 1), 磁気抵抗測定を行った. そして, HQF で期待されていた磁気抵抗振動のピーク分裂が観測された[2]. また, 異なる試料においては超伝導量子干渉計 (SQUID) でみられるような臨界電流の振動が観測された. 本発表ではこれらの振る舞いについて議論する.

[1] J. Jang *et al.*, Science **331**, 186 (2011).

[2] Y. Yasui *et al.*, Phys. Rev B **96**, 180507(R) (2017).

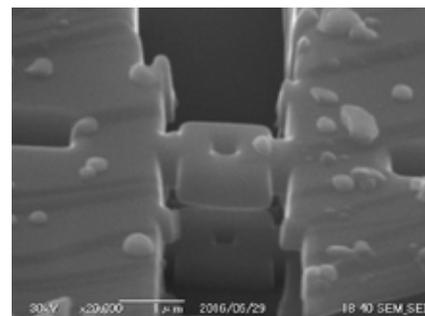


図 1 京都大学低温センターで作製した Sr₂RuO₄ 微小リング.

P13 逆ペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の超伝導と Sr 欠損の関係

オーダ モハメッド^a, ハウスマン ヤン ニクラス^{a,b}, 北尾 真司^c,
池田 敦俊^a, 米澤 進吾^a, 瀬戸 誠^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フンボルト大学ベルリン 理学部 化学専攻 ^c京都大学 原子炉実験所

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



逆ペロブスカイト酸化物 A_3BO とは、通常のペロブスカイト酸化物 ABO_3 から酸素と金属の位置が入れ替わった物質群である。A として 2 族元素を用いると、電荷中性条件より $(A^{2+})_3B^4O^2$ となり、酸化物では珍しい Sn^{4+} などの負の金属イオンが予想される。

我々は逆ペロブスカイト酸化物初の超伝導として、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ が約 5 K 以下で超伝導を示すことを発見した[1]。しかし初期の試料合成法ではストロンチウム欠損の起源を加熱時の蒸発に頼っており、正確な欠損量の調整ができなかった。そこで我々は合成法を改良し、加熱時のストロンチウムの蒸発を抑えて仕込み量によって欠損量を調節する方法を採用した[2]。さらに、この新しい方法で作った試料について、ストロンチウムの仕込み量と超伝導転移温度や体積分率の関係を調査した[3]。また、イオン価数に敏感なメスバウアー分光も測定し、欠損を持たない試料について Sn^{4+} というイオン状態と矛盾しない結果を得た。本発表では仕込み量と実際の欠損量の関係や、欠損を持つ試料のメスバウアー分光の解釈についても議論する。

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

[2] J. N. Hausmann *et al.*, submitted to SUST.

[3] M. Oudah *et al.*, submitted to Phys. Rev. B.

P14 人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ と $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ の NMR

仲嶺 元輝^a, 山中 隆義^b, 北川 俊作^a, 石田 憲二^a, 石井 智大^a,
成塚 政裕^a, 鳥井 陽平^a, 下澤 雅明^c, 宍戸 寛明^{d,e}, 笠原 成^a,
常盤 欣文^f, 笠原 裕一^a, 水上 雄太^g, 芝内 孝禎^g, 寺嶋 孝仁^a,
松田 祐司^a

^a京大院理, ^b東理大理工, ^c東大物性研, ^d大阪府大工, ^e大阪府大ナノ研,

^fアウグスブルグ大, ^g東大新領域

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



近年、成膜技術の発展により複数の物質を単位格子単位で制御し積層した構造を持つ人工超格子の作製が可能になった。特に京都大学の松田・寺嶋グループによって作製された人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ は、人工的に重い電子系超伝導の 2 次元化に成功した系として注目を集めた[1]。さらに人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ では、超格子界面での超伝導と磁性の相関を詳細に調べることができる系として期待されている[2]。

我々は上記二種類の人工超格子の CeCoIn_5 層について ^{59}Co -NMR による測定を行なった。 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ の CeCoIn_5 層では、 CeCoIn_5 単体よりスピン揺らぎが抑制される。一方、 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ の CeCoIn_5 層ではむしろスピン揺らぎが上昇している成分が観測された。この振る舞いの違いは両人工超格子間の界面における相互作用の違いを反映していると思われる。現在、 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ の層数を変えた試料についても測定中である。

Reference

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

[2] M. Naritsuka *et al.*, arXiv:1712.00258.

P15 核磁気共鳴による Pd ナノ粒子の研究

奥野 友則^a, 米川 和志^a, 真砂 全宏^a, 北川 俊作^a, 石田 憲二^a,
草田康平^b, 小林浩和^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



金属パラジウム Pd は低温で Pauli 常磁性的な振る舞いを示すものの、磁化率は低温において大きく、80 K でブロードなピークを示し、250 K 以上の高温ではキュリー=ワイス的な振る舞いを示し強磁性に近い金属であることが知られている。¹⁰⁵Pd 核のナイトシフトは低温で *d* 電子による内核偏極の負の値を持ち[1]、フェルミエネルギーでは *d* 電子の状態密度が支配的であることを示す。粒子径を小さくしたナノ粒子では、電子はバルクのような半連続的なバンドを作ることができず、量子力学的な離散準位を持ちバルクとは異なる物性が現れること（久保効果）が期待されている。

我々はパラジウムナノ粒子の電子状態を核磁気共鳴(NMR)により微視的に調べた。試料は表面をポリビニルピロリドン (PVP)で覆われており酸化を防いでいる。電子のスピンの揺らぎを反映する格子スピン緩和率 $1/T_1$ はバルク Pd においては Korringa 則に従うが、ナノ粒子においては低温で増大することを見出した。これは電子の励起における gap 構造に起因すると考えている。

[1] J. A. Seitchik *et. al.*, Phys. Rev. 136, A1119 (1964)

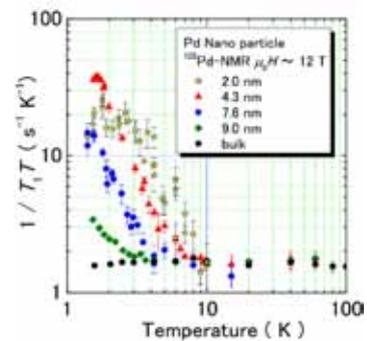


図 1: Pd ナノ粒子の T_1

P16 STM/STS measurements on heavy fermion compound CeRhIn₅ thin films

土師 将裕^a, 末松 友夏^a, 鳥井 陽平^a, 佐野 大樹^a, 笠原 成^a,
笠原 裕一^a, 花栗 哲郎^b, 芝内 孝禎^c, 寺嶋 孝仁^a, 松田 祐司^a

^a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

^b理化学研究所 創発物性科学研究センター

^c東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻

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



重い電子系化合物は、伝導電子と *f* 電子の混成(*c-f* 混成)強度によって、「磁気秩序」もしくは「重い電子状態」という異なる基底状態をとることが知られている。しかし、これらの状態の境界における電子状態の移り変わりには、主に 2 つの模型が提起されており、重い電子系物質における重要な研究課題となっている。一つは、重い電子状態を保ちながら磁気秩序を形成するという「SDW 模型」と呼ばれるものであり、もう一つは、磁気秩序状態において重い電子状態が完全に破壊されるという、「近藤崩壊模型」と呼ばれるものである。これらの問題を決定づけるには、重い電子状態と磁気秩序状態が共存するかどうかを明らかにすることが重要である。

本研究では、走査型トンネル顕微鏡および分光法によって反強磁性秩序を基底状態とする CeRhIn₅ の電子状態の直接観測を試みた。その結果、重い電子状態の形成を示す *c-f* 混成ギャップが、反強磁性相を含む 0.3 K から 20 K までの広い温度領域で観測された。この結果は、CeRhIn₅ の磁気秩序状態において、重い電子状態が依然として形成されているという、SDW 模型を支持するものである。

P17 CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子における量子臨界性の制御と超伝導状態

成塚 政裕, 三宅 聡平, 笠原 裕一, 寺嶋 孝仁, 松田 祐司
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 : naritsuka@scphys.kyoto-u.ac.jp



異種物質を接合させたヘテロ接合界面や単原子層薄膜において実現する二次元超伝導が注目を集めている。一方、強相関電子系においては、しばしば反強磁性などの磁気量子臨界点近傍に超伝導が発現し、その超伝導発現機構は磁気揺らぎを媒介とした非従来型のものであると考えられている。非従来型超伝導と磁性の関係を明らかにすることは強相関電子系の中心課題のひとつであるが、超伝導層と磁性層を交互積層させたとき、両者がどのように相互作用し合うかは自明ではなく大変興味深い問題であると考えられる。

このような背景のもと、原子層界面を介して超伝導と磁気揺らぎがどのように影響を及ぼしあうのかを明らかにするため、我々は独自の分子線エピタキシー法により重い電子系 *d* 波超伝導体 CeCoIn₅ と反強磁性物質 CeIn₃ を原子層単位で交互積層させた CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子を作製した。電気抵抗測定から常圧では反強磁性と超伝導が共存することがわかった。さらに CeIn₃ は圧力誘起の磁気量子臨界点を持つため、CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子に圧力を印加し反強磁性を抑制することで、強い磁気揺らぎの発達が期待される。

ポスターでは臨界圧近傍での上部臨界磁場測定から超伝導と磁気揺らぎの関係について議論する。

P18 STM による CeCoIn₅ における *Q*-phase の観測

末松知夏^a, 土師将裕^a, 佐野大樹^a, 鳥井陽平^a, 笠原成^a, 笠原裕一^a,
寺嶋孝仁^a, 芝内孝禎^b, 花栗哲郎^c, 松田祐司^a
京大院理^A, 東大新領域^B, 理研 CEMS^c

E-mail : suematsu.tomoka.58c@st.kyoto-u.ac.jp



重い電子系化合物 CeCoIn₅ に面内方向に磁場をかけたときの高磁場低温相は、*d* 波超伝導とスピン密度波(SDW)が共存する *Q*-phase と呼ばれる、特異な超伝導状態が実現している可能性が指摘されている。しかし、実空間上でどのように相関しあうことで共存するかは自明ではなく、オーダーパラメータの変調を局所的な電子状態の観測により明らかにする必要がある。これを明らかとする上で、実空間上の電子状態を原子レベルで測定できる走査トンネル顕微鏡及び分光(STM/STS)測定は非常に強力なプローブである。しかしながら、*Q*-phase は 10.5 T 以上の面内高磁場下でしか現れないため、STM 測定は困難であった。

近年、中性子散乱実験及び比熱測定により、Nd を 5 % CeCoIn₅ に置換すると、ゼロ磁場においても *Q*-phase が発現することが示された。そこで Ce_{1-x}Nd_xCoIn₅ における STM 測定を行った。

本研究では、分子線エピタキシー(MBE)法によって、Ce_{1-x}Nd_xCoIn₅ 薄膜を作製し、STM 測定および走査トンネル分光(STS)を行った。STM 像から、Nd が Ce サイトに置換されていることが確認できた。また、STS では、Nd 置換によりフェルミエネルギー近傍に新たなギャップ構造が形成され、11 T の面直磁場下においてもギャップ構造は消えないことが明らかとなった。

P19 HgBa₂CuO_{4+δ}の擬ギャップ状態における回転対称性の破れ

村山 陽奈子^a, 佐藤 雄貴^a, 笠原 成^a, 笠原 祐一^a,
芝内 孝禎^b, 内山 裕士^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東大新領域, ^c高輝度光科学研究センター

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



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

我々の実験グループでは、カンチレバー型磁気トルク計を用いて、常磁性磁化率の ab 面内の磁気異方性を T_c 以上の常伝導状態について行っている。磁気トルクは磁化率の異方性と密接に関係する熱力学量であるため、磁気トルク測定は擬ギャップ状態における電子系の回転対称性の変化や、相転移の有無を調べるのに有効な手法である。

我々は、正方晶である HgBa₂CuO_{4+δ} で有限の磁化率 χ_{ab} を観測し、擬ギャップにおける電子状態が、結晶の持つ四回の回転対称性を破り、2 回の回転対称性を持つことを明らかにした。これは、 T^* において相転移が起きていることを示しており、擬ギャップ状態が秩序相であることを強く支持する。

今回観測されたネマティシティの方向は、以前に我々が斜方晶の YBa₂Cu₃O_{7-δ} で観測した [100] 方向のものとは異なり、[010] 方向である。また、 T^* 以下でのネマティシティの発達は CDW 転移温度以下で大きく抑制される様子が観測され、これは擬ギャップ相と CDW 相が拮抗した秩序相であることを示唆している。

P20 YbT₆Ge₆ (T=Cr, Mn, Co) の磁性と電気伝導

引地 将仁^a, 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 : hikiji@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp



YbT₆Ge₆ (T = Cr, Mn, Co) は空間群 $P6/mmm$ の六方晶系であり、Yb が三角格子、T がカゴメ格子を形成している [1, 2]。YbMn₆Ge₆ においては、Yb と Mn が共に磁気モーメントを持ち、これらの相互作用によりスピン再配列などの興味深い物性を示すことが知られている [3]。しかしながら、これらの詳細な電子物性については明らかにされていない。そこで我々は Sn flux 法により YbT₆Ge₆ の単結晶を合成し、特に YbCr₆Ge₆ については我々が初めて合成に成功した。

$T=Mn$ では Mn が局在的な磁性をもっており、40 K という高温で磁気秩序を形成する。 $T=Cr$ は Cr が遍歴的な磁性をもっており、3 K の低温で磁気秩序を形成し、1 T の磁場印加によりこれは抑制され、重い電子状態に遷移する。 $T=Co$ において Co は非磁性と考えられ、測定温度の範囲では磁気秩序を示さない。

ポスター発表ではこれらの物性について磁性と輸送特性の観点から考察を行い、Doniach 相図を用いてその系統的理解を議論する予定である。

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

[2] M. F. Fedyna *et al.*, *Inorg. Mater.* **35** (1999) 461.

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

P21 $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体 $\text{Cs}_2\text{ATi}_3\text{F}_{12}$ ($A^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) における構造歪みが磁性に与える影響

白上 龍^a, 後藤 真人^b, 植田 浩明^a, 道岡 千城^a, 吉村 一良^a

^a京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 金相学専攻, ^b京大化研

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



磁性イオンが正三角形を基調とした格子を形成し互いに反強磁性的に結合していると、通常の磁気秩序を形成しなくなる。このとき系に幾何学的フラストレーションが存在するという。このような系はフラストレーションに起因する多様な物性を示すことからこれまで精力的に研究がなされてきた。中でも量子性が強い $S=1/2$ の系では、フラストレーションと量子揺らぎが共存することによって様々な新奇な物性が現れることが知られている。

我々は量子性の強いフラストレート磁性体としてカゴメ格子反強磁性体 $\text{Cs}_2\text{ATi}_3\text{F}_{12}$ に着目して研究を行っている[1,2]。我々は固相法によって $A^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ の化合物を、フッ酸溶液を用いた液相法によって $A^+=\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$ の化合物を合成することに成功した。構造解析の結果、本物質系では Ti^{3+} が歪んだカゴメ格子を形成し、その歪みは A イオンに依存して変化することがわかった[3]。また、これらの物質はいずれも -40 K 程度のワイス温度を持ちながら 2 K まで磁気秩序の兆候は見られない。

今回の発表ではこれらの物質の構造及び物性測定の結果の詳細を報告するとともに、構造歪みと物性の関係について考察を行う。

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

[2] 白上龍他, 日本物理学会 2017 年秋季大会 22aE20-8.

[3] 小林慎太郎他, 日本物理学会 2017 年秋季大会 21aPS-56.

P22 M 型 Sr-La-Co フェライト単結晶の Sr サイト置換による磁気特性の変化

増田 順一^a, 谷奥 泰明^a, 赤土 耀^b, 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

^b京都大学 化学研究所

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



M 型フェライト $A^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{12}\text{O}_{19}$ (空間群 $P6_3/mmc$) は c 軸を磁化容易軸とする強い一軸磁気異方性を持ち、永久磁石材料として幅広く研究されている。M 型フェライト研究の歴史は Ba フェライトに始まり、近年では高い保磁力を持つ Sr-La-Co フェライトが工業化されている。また、最近の研究では Ca-La-Co フェライトがより大きな飽和磁化を持つことが明らかになり注目を集めている。

そこで我々は Sr-La-Co フェライトの Sr, La サイトを置換することによる磁気特性の変化を検証した。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ の Sr を Ba, Ca で, La を Ce で置換した系列についてその物質固有の特性を評価するために TSFZ 法を用いて単結晶の育成, キュリー温度及び磁化の測定を行い, イオン半径などの違いによる影響を考察した。

当日は元素置換が磁気特性にどのような影響を与えているのか発表する予定である。

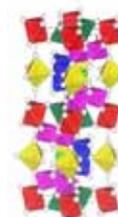


図1 SrFe₁₂O₁₉ の結晶構造

P23 RCO_9Si_4 ($R = Y, La$)の遍歴電子磁性研究

村川 譲一^a, 金川 響^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, H. Michor^b, 吉村 一良^a

^a京都大学 大学院理学研究科 化学専攻

^bウィーン工科大学

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



希土類コバルトシリサイド RCO_9Si_4 ($R = Y, La$)は空間群 $I4/mcm$ をもつ遍歴電子磁性体である。そのうち YCo_9Si_4 は $T_C \approx 25$ K 以下で強磁性磁気秩序を示す弱い遍歴電子強磁性体である[1]。一方, $LaCo_9Si_4$ は磁気秩序を示さない交換増強されたパウリ常磁性であるが, 測定の最低温 2 K では c 軸方向に 3.5 T, c 面内に 6 T の磁場を印加するとメタ磁性転移を示す[2]。 $LaCo_9Si_4$, YCo_9Si_4 はともに量子臨界点近傍の物質であると考えられ, 固溶体 $Y_{1-x}La_xCo_9Si_4$ は $x \sim 0.15$ で強磁性量子臨界点を迎える[3]。

我々は $LaCo_9Si_4$, YCo_9Si_4 の両物質の粉末試料についてスピン揺らぎの同定を目的として磁化測定および ^{59}Co 核 NMR 測定を行った。両物質で Knight shift, $1/T_1T$ は磁化率と同様の温度依存性を示した。

本講演では,磁気秩序を示す YCo_9Si_4 と磁気秩序を示さない $LaCo_9Si_4$ の強磁性スピンゆらぎ理論に基づいた解析結果を比較しながら報告する。

[1] H. Michor, *et. al.*, Physica B **359-361** 1177 (2005)

[2] H. Michor, *et. al.*, Phys. Rev. B **69**, 081404 (2004)

[3] M. Nishiyama, *et. al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **200** 012145 (2010)

P24 $S=1$ カゴメ格子反強磁性体における新物質 $Rb_2LiV_3F_{12}$ と $Cs_2LiV_3F_{12}$ の磁性

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 理学部 化学教室 金相学学科

^b京都大学 化学研究所

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



我々は幾何学的フラストレーションを有するカゴメ格子反強磁性体 $A_2BV_3F_{12}$ (A, B : アルカリ金属) について研究を行っている。 $A_2BV_3F_{12}$ は A, B がアルカリ金属イオンであり, 磁性イオンである $V^{3+}(S=1)$ がカゴメ格子を形成している[1]。

これまでに我々は, この物質群において $Cs_2KV_3F_{12}$, $Cs_2NaV_3F_{12}$, $Rb_2NaV_3F_{12}$ の合成に成功しており, その物性を報告してきた[1]。いずれの化合物も単斜晶であり, V^{3+} のカゴメ格子はある程度の歪みを持っている。高温から大きな磁気異方性を有しており, 低温では磁気秩序を形成するが, その転移温度は歪みが小さいほど低くなる。さらに, 強磁場磁化過程において飽和磁化の $1/3$ 及び $2/3$ 程度の磁化でプラト一的領域が現れる。

今回, 我々は固相反応法を用いることで新たに $Cs_2LiV_3F_{12}$ と $Rb_2LiV_3F_{12}$ の多結晶の合成に成功した。我々がこれまでに報告してきた 3 つに比べ, 新たに得られた化合物はカゴメ格子の歪みが小さく, より理想的なカゴメ格子反強磁性体の磁気特性を示すと期待される。これらの物質についてさまざまな物性測定を行ったので, 既に報告してきた物質と比較しながらその結果を発表する予定である。

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

P25 希土類化合物 $CeAg_xCu_{1-x}Sb_2$ の合成と磁性

菅野 聡^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明, 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

E-mail : sugano@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 : $P4/nmm$) の化合物である. 図 1 にその構造を示す. Ce 原子がその磁性を担っており, 低温でそれぞれ傾角反強磁性, 反強磁性を示すことが報告されている. また $CeAgSb_2$ は, 約 30 kbar 以上の加圧により傾角構造がなくなり, 低温で通常の反強磁性を示すことが過去の研究で明らかにされている[1]. 現在まで, この系において Ag と Cu の固溶体の物性は報告されていない. 本研究では, Ag に対する Cu の固溶により生じる負の化学圧力が, 化合物の物性にどのような影響を与えるかを調べることを目標に, 固溶体の合成と物性測定を行った.

今回我々は, Sb 自己フラックス法により比率の異なる複数の固溶体の合成に成功した. そのうち $Ag : Cu = 0.68 : 0.32$ の固溶体について磁化測定を行ったところ, Cu を固溶していない母体に比べて Ce の磁気モーメントの傾きが大きくなっていることが分かった. 当日は合成と磁化測定結果の詳細について報告する.

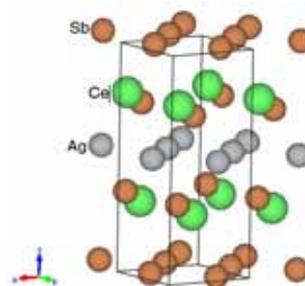


図 1. $CeAgSb_2$ の構造

[1] V.A.Sidorov *et al.*, Phys. Rev. B 67, 224419 (2003)

P26 W 型 Sr フェライト単結晶の Fe サイト置換による磁気特性の変化

垣東航輔, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良

京都大学 理学研究科 化学教室 金相学研究室

E-mail : kakito.kosuke.54n@st.kyoto-u.ac.jp



六方晶フェライトは結晶構造の違いから様々に分類されている. M 型フェライト ($AFe_{12}O_{19}$) ($A = Sr, Ba$ 等) は永久磁石材料として広く用いられている. その中でも $Sr-La-Co$ 系 M 型フェライトは優れた磁気特性を示し^[1], これは鉄イオンサイトを二価のコバルトイオン Co^{2+} で置換することで, 一軸異方性が高くなることに起因する. しかし M 型と類似の結晶構造を持つ W 型フェライト ($AFe_{18}O_{27}$) では, Co^{2+} で鉄イオンサイトを置換すると一軸異方性が低下するという報告がある^[2].

M 型と W 型は R ブロック ($BaFe_6O_{11}$) と S ブロック ($Fe_2Fe_4O_8$) が積層した構造であり, それぞれ RSR^*S^* , $RSSR^*S^*S^*$ ($*$ は c 軸に対する 180° 回転) と表すことができる. W 型フェライト $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$ の中性子回折の結果より, Co^{2+} の主要な置換サイトは S と S の間 (S^* と S^* の間) の八面体配位サイトであるという報告されている^[3]. これは M 型には存在しないサイトである. 我々は, このサイトに他の $3d$ 遷移金属イオンを置換して Co^{2+} の侵入を阻止し, 他のサイトへ Co^{2+} を置換することができれば, M 型と同様に W 型フェライトでも一軸の異方性が向上するのではないかと考えた.

今回我々は, Sr 系 W 型フェライトに Cr^{3+} , Co^{2+} 両イオンを共存させた Sr-Co-Cr 系の単結晶を合成し, 物性測定を行った. 本発表ではこの結果を示し, Cr^{3+} による磁気特性の変化について議論する.

[1] H. Taguchi *et al.*, Ferrite, Proc. of the 8th Inter. Conf. (ICF8), Kyoto, 405 (2000)

[2] Robert C. Puller, Progress in Materials Science **57**, 1191 (2012)

[3] A. Collomb *et al.*, Phys. Stat. Sol. (A) **96**. 385(1986)

P27 希土類層状化合物 $CeCu_xAg_{1-x}Bi_2$ における化学圧力効果

山田 真二, 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

希土類元素を含む化合物中では、局在する f 電子と遍歴する伝導電子との間に、RKKY 相互作用・近藤効果という拮抗する二つの相互作用がはたらくことで、多様な物性が発現することが知られている。このような系の一つに、 RTX_2 化合物 (R =希土類元素, T =遷移金属元素, X =プニクトゲン, カルコゲン) があり、複雑な磁気構造をもつことから近年精力的に研究が進められている。

本研究では、その中の T サイトの原子が欠損しやすいことに起因して、複数の反強磁性転移温度及び特徴的な磁気相図の報告がなされている $CeTBi_2$ ($T=Cu, Ag$) に着目し、置換効果を調べることで、多段の逐次相転移の詳細を明らかにした。

実験においては、自己フラックス法を用いて、 $CeCu_xAg_{1-x}Bi_2$ ($0 \leq x \leq 1$) の純良な単結晶を育成し、粉末 X 線結晶回折測定・SEM-EDX 測定によって組成を決定後、磁化測定及び磁場下での電気抵抗測定を行った。

今回の発表では、以上の実験の方法・結果について簡潔に述べると共に、実験結果をもとに作成した磁気相図を用いて、化学圧力が希土類層状化合物の物性に及ぼす影響について議論をおこなう予定である。

[1] A. Thamizhavel *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 10 (2003).

[2] S. M. Thomas *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 075149 (2003).

[3] C. Adriano *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 235120 (2014).

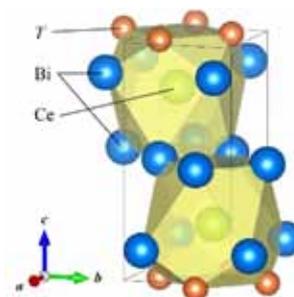


図 1. $CeTBi_2$ の結晶構造

P28 カゴ状構造を持つ超伝導体 $La_3Co_4Sn_{13}$ への置換効果

森山 広大^a, 村川 譲一^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 金相学研究室

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

$A_3T_4Sn_{13}$ ($A=Sr, Ca, La, T=Co, Rh, Ir$) は bcc の格子点に位置する Sn 原子が 12 個の Sn 原子によって取り囲まれたカゴ状構造を持つ超伝導体である(図 1)。超伝導転移の他に構造相転移を示すものも多く、元素置換による構造相転移温度と超伝導転移温度の変化に相関が見られる^[1]など、構造相転移が物性に大きく関わっていると予想される。

本研究では、 $T=152K$ 付近で一次の構造相転移を示すことが示唆されている^[2] $La_3Co_4Sn_{13}$ に着目し、 La^{3+} をアルカリ土類金属で置換した固溶系の単結晶を Sn 自己フラックス法で合成し、粉末 X 線回折測定、磁化率の温度依存性についての測定を行った。

発表では、主として $La_3Co_4Sn_{13}$ の結晶構造、超伝導転移温度、構造相転移に対する元素置換の効果について、X 線と磁化率のデータを元に議論する予定である。

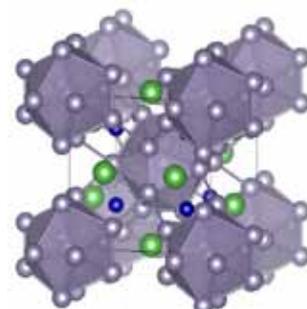


図 1 $A_3T_4Sn_{13}$ の結晶構造

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

[2] H.F.Liu, *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 115113(2013)



P29 周期的混晶アプローチに基づく全 TTF 型電荷秩序絶縁体

村上 賢太郎^a, 上中 敬太^a, 石川 学^b, 中野 義明^{a,b}, 賣市 幹大^c,
大塚 晃弘^{a,b}, 矢持 秀起^{a,b}

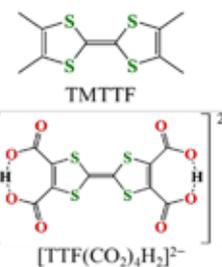
^a京都大学 理学研究科 化学専攻,

^b京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター, ^c分子科学研究所

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

外部刺激応答性をもつ分子性結晶の電子状態の 1 つとして電荷秩序状態がある[1]. 当研究室では, 共通の分子骨格に異なる置換基をもつ分子を周期的に混晶化する周期的混晶 (PMC) アプローチを提案し, この手法で電荷秩序絶縁体とみなせる全 TTF 型ラジカル塩, (TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂] (**1**) を得た. **1** について, 本研究では硫酸水溶液への接触により電気抵抗率が $\sim 10^4 \Omega \text{ cm}$ から $\sim 10^1 \Omega \text{ cm}$ へと低下することを見出した. また, **1** の作製条件を再検討することで得られていた PMC, (TMTTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂] (**2**) および (TMTTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂]·2CH₃OH (**3**) について, **2** および **3** は積層カラム内に [0 +1 +1] の電荷配列をもち, 室温電気抵抗率 $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の電荷秩序絶縁体であることがわかった. TMTTF と [TTF(CO₂)₄H₂] から得られたこれら 3 種の錯体について, 当日は結晶構造および観測された構造多様性, ならびに **1** の外部刺激応答性の詳細を報告する.

[1] 例えば K. Onda *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 3494 (2014)



(図 1) PMC に用いた分子

P30 含ヨウ素ドナー分子からなる陽イオンラジカル塩の作製と物性

石田 耕大^a, 中野 義明^{a,b}, 高橋 佑輔^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

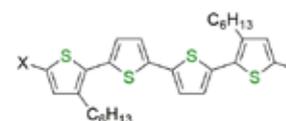
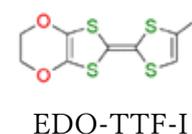
E-mail: k.ishida@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp

有機導電体は多様な物性を発現する強相関電子系の舞台として活発に研究されている. 一方, 所望の物性を発現させるために分子配列を制御することは重要な課題であり, 超分子相互作用を利用することにより, 構造制御が試みられてきた.

今回, 我々はヨウ素結合に着目し, 含ヨウ素ドナー分子 EDO-TTF-I, DHex-I₂4T からなる陽イオンラジカル塩を電解法により作製し, 構造と物性を調べた. (EDO-TTF-I)₂XF₆ (X = P, As, Sb) [1] では, EDO-TTF-I 分子は 2 量化した積層カラムを形成し, I⁺⋯F⁻、及び I⁺⋯S 接触が見られた. 半導体的導電性を持つこと, 低次元スピン系様の磁性を示すこと, ラマン分光の結果, 電荷の不均化はないことから, これらの塩はモット絶縁体と考えられる. また, DHex-I₂4T は DHex-4T を *N*-ヨードスクシンイミドでヨウ素化することにより合成し[2], 電解法により, その陽イオンラジカル塩を作製した.

[1] Y. Nakano *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2018, DOI: 10.1039/c7qm00575j.

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



DHex-4T: X = H

DHex-I₂4T: X = I

P31 有機熱電材料の開発を指向したハロゲン化 BTBT の合成と物性

福島 太陽^a, 中野 義明^{a,b}, 矢持 秀起^{a,b}

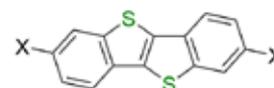
^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^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



熱電発電は、持続可能な社会を実現する上で重要な課題である。しかしながら、実用レベルの熱電材料は希少・毒性元素を含有しており、熱電発電普及の妨げとなっていることから、安価・低負荷の有機熱電材料の開発は急務といえる。理想的な熱電材料は、熱伝導の担い手であるフォノンにとってはガラスのように乱れた物質でありながら、電子にとっては結晶のように規則正しい高導電性物質であり、この概念は PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) と呼ばれている[1]。本研究では、PGEC の開発指針に沿って高性能有機熱電材料の開発を行うことを目的とし、高易動度の有機半導体である BTBT にハロゲンを導入した Br₂BTBT, I₂BTBT に着目した。これらハロゲン化 BTBT とルイス塩基との間で形成されるハロゲン結合を利用することで、熱電材料として理想的な構造の構築が期待される。今回、*o*-クロロベンズアルデヒドと *N,N*-ジエチルカルバミン酸ナトリウムを反応させ BTBT を[2]、さらに BTBT と臭素を反応させることにより Br₂BTBT を得た[3]。当日は、それらの合成、および物性の詳細を報告する。



BTBT: X = H

Br₂BTBT: X = Br

I₂BTBT: X = I

[1] G. A. Slack, In *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe Ed., CRC Press, 1995, Chap. 34.

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

[3] V. S. Vyas, R. Gutzler, J. Nuss, K. Kernab, B. V. Lotsch, *CrystEngComm*, 2014, 16, 7389.

P32 機能性分子結晶中の分子配列自由度と分子形状

石川 学^a, 中野 義明^{a,b}, 大塚 晃弘^{a,b}, 矢持 秀起^{a,b}

^a 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター,

^b 京都大学 理学研究科 化学専攻

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



平面 π ドナー分子を用いた新規機能性物質の開拓として、テトラシアフルバレン(TTF)誘導体を用いた陽イオンラジカル塩における相転移物質の開拓を行ってきている。物質の機能性に重要な役割を果たす分子配列制御に関する考察として、今回、分子サイトの様相によって分類した 2 種の分子性混晶の生成メカニズムについて検討した。混晶の第 1 分類は、[(EDO-TTF)_{1-x}(EDO-TTF-CH₃)_x]₂PF₆ の様に、異種ドナー分子がドナーサイトをランダムに占有するランダム混晶であり、^[1]第 2 分類は全 TTF 型ラジカル塩 (TTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂] の様に、サイトディスオーダーの無い周期的混晶(Periodic Mixed Crystal: PMC)である。^[2] 全 TTF 型 PMC として、TTF のテトラメチル体 TMTTF およびオクタメチレン体 OMTTF を用いた塩が新たに得られたため、本研究では混晶中での『分子形状の差』を系統的に解析し、TTF 系化合物におけるサイトディスオーダー発生の閾値を求めた。当日は幾何学計算およびピクセル画像解析の結果について紹介する。

[1] T. Murata *et al.*, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 3121-3132

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

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

P33 ZnO 薄膜における水素イオンビーム照射の巨大同位体効果

中山 亮^a, 鈴木 直也^a, 前里 光彦^a, 有田 誠^b, 中西 寛^{c,d}, 北川 宏^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, 九州大学 工学研究院 物質工学部門,

^c明石工業高等専門学校, ^d大阪大学 工学研究科

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



水素導入は既存の物質の性質を劇的に変える可能性を秘めている。そこで、我々はあらゆる物質に水素を自在に導入できる手法として水素イオンビーム照射に着目し、低温での水素イオンビーム照射及び *in situ* 電気抵抗測定が可能な照射装置を開発した。¹ 本研究では、膜厚 100 nm の酸化亜鉛薄膜に対して 7 K での水素イオン(H₂⁺)及び重水素イオン(D₂⁺)の照射を行い、*in situ* 電気抵抗測定により照射効果を調べた(図 1)。

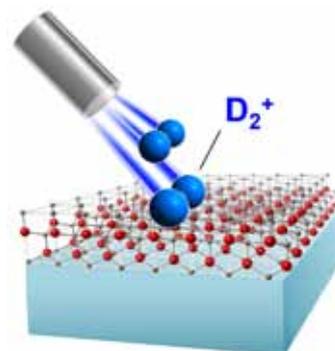


図 1. 重水素イオンビーム照射の概念図

照射温度 7 K, 加速電圧 5 kV で酸化亜鉛薄膜に H₂⁺, D₂⁺の照射を行ったところ, H₂⁺照射後は電気抵抗率が大きく減少した一方で, D₂⁺照射後の抵抗率の減少は非常に小さく, 顕著な同位体効果が観測された。また, 酸化亜鉛への低温での水素イオン照射後の昇温過程において, 抵抗率のヒステリシス挙動を見出し, その際に約 5 桁にも及ぶ非常に巨大な同位体効果を観測することに成功した。同位体効果の詳細については当日議論する。

1) R. Nakayama *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 123904, (2017).

P34 バルク α 相 PdH(D)_x 中の水素の存在状態

出倉 駿^a, 小林 浩和^{a,b}, 池田 龍一^a, 前里 光彦^a,

芳野 遼^c, 大場 正昭^c, 石元 孝佳^d, 河口 彰吾^e,

久保田 佳基^f, 吉岡 聡^g, 松村 晶^g, 杉山 武晴^h, 北川宏^a

^a京大院理 化学専攻 固体物性化学研究室, ^bJST-PRESTO, ^c九大院理,

^d広大院工, ^eJASRI/SPring-8, ^f阪府大院理, ^g九大院工, ^h九大 RCSLA

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



パラジウム (Pd) は古くから知られる有名な水素吸蔵金属であり, 水素圧の上昇とともに α 相と呼ばれる水素固溶相から β 相と呼ばれる水素化物相へと一次相転移することが知られている¹。 β 相においては Pd と H は化学結合を形成し水素化物となっているが², α 相の水素に関してはこれまで殆ど研究されておらず, 水素がどのような化学的狀態で存在しているかは全く明らかになっていなかった。我々は水素及び重水素圧力可変 *in situ* PXRD 測定, 磁気測定, 電気抵抗測定, XANES 測定, 固体 NMR 測定及び第一原理計算 (右図) によって, α 相における水素の存在状態を明らかにした。

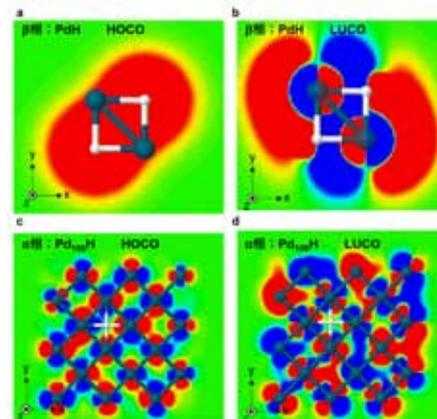


図. (a) (b) β 相の (a) 最高被占結晶軌道 (HOCO) 及び最低空結晶軌道 (LUCO). (c) (d) α 相の (c) HOCO と (d) LUCO. (緑は Pd 原子, 白は H 原子を表す.)

[1] T. B. Flanagan and W. A. Oates, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1991**, *21*, 269.

[2] D. A. Papaconstantopoulos *et al.*, *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 141.

P35 ロジウム炭化物の磁性評価

脇坂 拓生^a, 草田 康平^a, 林 幹大^a, Xie Wei^b, 古山 通久^b,
Natalia Mueller^c, 坂田 修身^c, 北川 宏^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 九州大学 稲盛フロンティア研究センター 次世代エネルギー研究部門

^c 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 高輝度放射光ステーション

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



元素周期表において 118 種の元素が存在する内, 安定で我々が使用できる元素は 80 種程度である. これらの元素を混ぜ合わせることで様々な機能・物性を有する材料が創出されている. しかしながら, 原子レベルで混合できる元素の組み合わせは限られている. 近年, ナノサイズ化することで, バルクでは相分離する元素対からなる固溶合金が作製され, ナノ物質における材料開発の可能性が広がっている^[1].

しかし, その多くは金属元素の組み合わせであり, 特に触媒として有用な白金族元素と地球上で豊富に存在する窒素, 炭素等の軽元素の組み合わせは十分に研究されていない. この組み合わせはバルクでは安定な合金を形成しにくく, 実験的に報告されている例は極めて稀である. 我々は, このような組み合わせの一つであるロジウム炭化物の合成に世界で初めて成功した^[2]. 今回我々は, SQUIDによる磁性測定を行い, 計算によるDOSとの比較を行った.

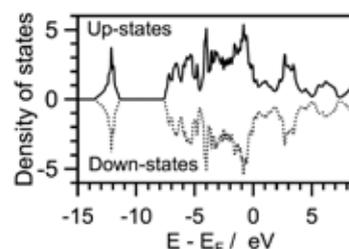


図 Total density of states of Rh₂C

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

[2] 脇坂拓生 他, 第14回LTM講演会・研究交流会 (2016)

P36 貴金属ナノ粒子へのホウ素の導入による新規ナノ構造の発現

小林 佳吾^a, 小林 浩和^{a,b}, 草田 康平^a, 吳 冬霜^a, 前里 光彦^a, 林 幹大^a,
山本 知一^c, 吉岡 聡^c, 松村 晶^{c,d}, 鳥山 誉亮^d, 杉山 武晴^e, 河口 彰吾^f,
久保田 佳基^g, 中西 寛^{h,i}, 北川 宏^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 ^b JST さきがけ

^c 九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門 ^d 九州大学超顕微解析研究センター

^e 九州大学シンクロトロン光利用研究センター ^f JASRI/SPring-8

^g 大阪府立大学 理学系研究科 物理科学専攻 ^h 明石工業高等専門学校 ⁱ 大阪大学 工学研究科

E-mail : kobayashi9196@kuchem.kyoto-u.ac.jp



金属がナノメートルサイズになると, バルクと異なる物性や新規構造を発現することが知られる. 例えば, バルクで相分離するパラジウム (Pd) とルテニウム (Ru) はナノサイズ化により固溶することが報告されている^[1]. 本研究ではp軌道を価電子軌道に持つホウ素 (B) をPd単体およびPd-Ru固溶合金ナノ粒子に導入することで, 結晶構造や電子状態に及ぼす影響を探った. 元素マッピングの結果, ホウ素がPdとPd-Ruナノ粒子内部に導入され, それぞれPd-BおよびPd-Ru-Bナノ粒子を形成していることが確認された. 本研究により, 未報告のPd-Bナノ構造を創出した^[2]とともに, 従来バルクでも合成されていないPd-Ru-B三元系アモルファス合金の合成に成功した (Fig.)

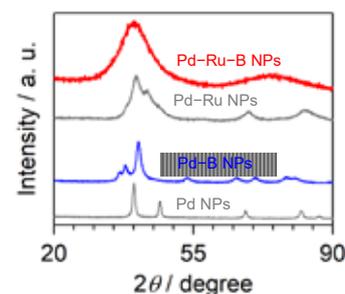


Fig. X-ray diffraction patterns of nanoparticles

[1] K. Kusada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 1864 (2014)

[2] K. Kobayashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 6578 (2017)

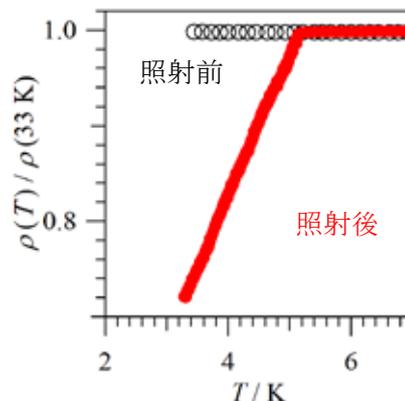
P37 低温下水素イオン照射による Pd 薄膜の超伝導

鈴木 直也, 中山 亮, 前里 光彦, 北川 宏
京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室
E-mail : nsuzuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp



水素は、様々な物質と相互作用することができ、
- 1 から + 1 の間で自由な電荷状態を取りうる。そのため、水素導入は物性制御の手法として有用である。我々は、in situ での温度可変電気伝導度測定ができる水素イオン照射装置を開発した¹⁾。水素イオン照射を利用することで、原理的には自由な量の水素を物質に導入することが可能である。水素吸蔵金属として知られる Pd は、既存の手法における最高水素濃度の H/Pd~1 付近で超伝導に転移する²⁾。

我々は、Pd 薄膜に対して水素イオン照射を行うことで既存の手法では難しい水素濃度を実現し、その領域における超伝導の観測を目指した。本研究では、DC マグネトロンスパッタ法により 50 nm の Pd 薄膜を作製した。この試料に対し、33 K において水素イオン照射を行った。この時、 1.5×10^{18} ions cm⁻² の照射を行った後、超伝導を示唆する電気抵抗率の急激な減少を見出した。(図 1)



- 1) R. Nakayama, N. Suzuki, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **88**, 123904 (2017)
- 2) T. Skośkiewicz *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7**, 2670 (1974)

図 1. 水素イオン照射後の Pd 薄膜における超伝導転移

P38 電子求引基であるシアノ基を導入したニッケルジチオレン錯体のプロトン化体の合成と物性

木村 要二郎, 林 幹大, 前里 光彦, 北川 宏
京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室
E-mail : y.kimura@kuchem.kyoto-u.ac.jp



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

今回、電子吸引基であるシアノ基をプロトン受容が期待されるピラジン環に導入した金属ジチオレン錯体(錯体 **1**)にプロトン付加を行い、新規錯体(錯体 **1H₂**)を得た。X 線構造解析及び光学測定により、結晶中では、錯体 **1H₂** が一次元の π スタックカラムを形成し、各カラム同士が結晶溶媒を介した水素結合により安定化されていることを明らかとした(Figure 1)。

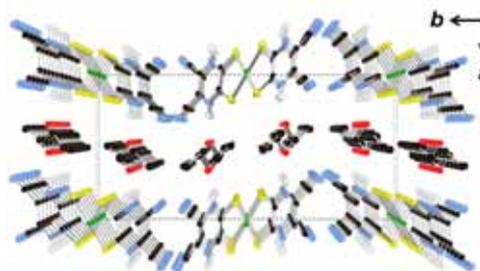


Figure 1. Crystal structure of complex **1H₂**.

P39 hcp 及び fcc 構造 Ru ナノ粒子の形成メカニズムの解明

荒木直樹^a, 草田康平^a, 吉岡聰^b, 杉山武晴^c, 伊奈稔哲^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,^c九大 RCSLA,^dJASRI/SPring-8

E-mail : araki.naoki.77m@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp



多くの遷移金属は、バルクでは体心立方構造、面心立方構造(fcc)、六方

最密構造(hcp)のいずれか 1 種類の構造を持つ。ルテニウムはバルクでは、全温度領域で hcp 構造をとるが、最近ナノ粒子において、準安定な fcc 構造を選択的な合成する方法が発見された。金属前駆体を変えることで、結晶構造の制御ができ、RuCl₃ からは hcp 構造、Ru(acac)₃ からは fcc 構造が形成される[1]。これらの形成メカニズムを解明することは、他の金属元素においても結晶構造を制御する際の指針となることが期待される。本研究では、このメカニズムを解明することを目的に、ナノ粒子の形成過程を X 線吸収微細構造解析(XAFS)等を用いて調べた。金属イオンの還元速度や、結晶成長速度の違いが確認され、これは前駆体由来の配位子と金属原子との間の結合力の差が結晶構造制御に寄与していると示唆される。

[1] K.Kusada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 5495 (2013)

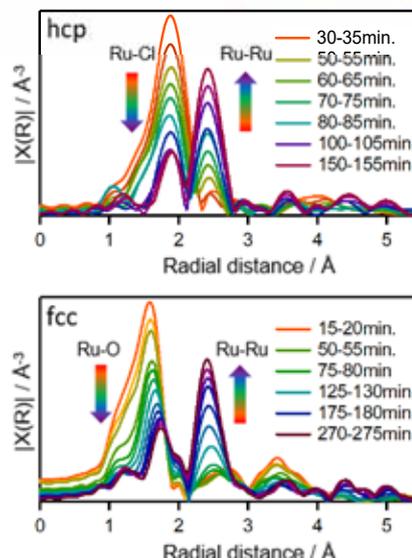


図 in situ XAFS スペクトルの時間変化 上: hcp, 下: fcc

P40 電子アクセプター性を有する新規 4 本鎖 MX-tube 錯体の合成

青木 健太郎, 大坪 主弥, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

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



一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)は、金属とハロゲンが直線状に並んだ骨格を持ち、構成要素の置換により電子状態を系統的に制御できるという特徴がある。近年、次元性の拡張という観点から、有機分子で鎖を架橋した 4 本鎖 tube 型 MX 錯体(MX-tube)^[1]が合成され、鎖の本数に依存した特異な電子状態が見出された。今回我々は、架橋配位子として電子アクセプター性の配位子(N,N'-di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxy diimide: DPNDI)を用いて、電気伝導性を有する新規 MX-tube 錯体の合成を目指した。DPNDI と白金錯体 Pt(dach)(NO₃)₂ (dach: 1,2-diaminocyclohexane)を 1 カ月間加熱攪拌して、四角形錯体[Pt(dach)(DPNDI)]₄(NO₃)₈ を合成した。得られた四角形錯体を臭素酸化して、新規 MX-tube 錯体 [Pt(dach)(DPNDI)Br]₄(PhSO₃)₈ を合成した。粉末 X 線回折パターンからは、高い結晶性を有する目的物の生成が示唆された。また、Raman 分光測定からは、Pt-Br 伸縮振動に帰属される高次の倍音を伴った強い共鳴 Raman 散乱が観測された。これから、各一次元鎖が Pt^{II}/Pt^{IV}の混合原子価状態であることが示唆された(Fig.1)。

[1] K. Otsubo *et al.*, *Nat. Mater.*, **10**, 291 (2011)

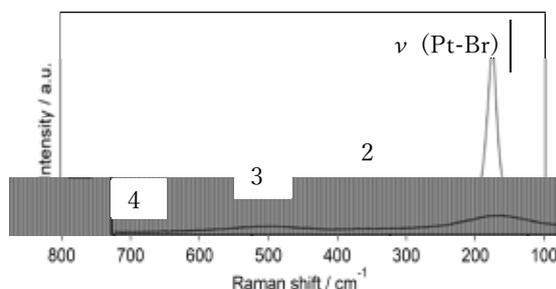


Fig.1 MX-tube 錯体

[Pt(dach)(DPNDI)Br]₄(PhSO₃)₈ のラマンスペクトル

P41 クロラニル酸-2-ピロリドン錯体の水素結合テープの水平移動に由来する単結晶-単結晶相転移

堂ノ下将希^a, 林 幹大^a, 池田 龍一^a, 河口 彰吾^b, 杉本 邦久^b,
山村 泰久^c, 齋藤 一弥^c, 北川 宏^a

^a京大院理化 ^bJASRI/SPring-8 ^c筑波大院数理解物質

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



分子性結晶では分子間相互作用の僅かな変化により物性が大きく変化するため、構造相転移の研究が盛んに行われている。我々は、プロトンアクセプター(A)である 2-ピロリドンとプロトンドナー(D)であるクロラニル酸の、2:1 の組成比を有する分子錯体 (PyCA) に着目し、構造相転移を調査してきた。これまでに我々は、PyCA の結晶が温度可変に付随し逐次相転移 (High A⇒Low B⇒High B) を示すことを明らかとしている。この相転移では、D-A 間の水素結合からなる水素結合テープ(Fig.a)の積層のずれが大きな役割を果たす。今回我々は、単結晶試料を用いた実験から、この逐次相転移が単結晶-単結晶相転移で進行することを見出した。加えて、より詳細な構造解析から、ピロリドン分子の立体配座の関与する互変転移 (High A⇌Low A) が、この逐次相転移と競合することを明らかとした(Fig.b)。本発表では、High A 相の結晶を用いた温度可変 X 線回折測定、³⁵Cl-NQR 測定および熱分析の結果を考察し、PyCA の相転移挙動について議論する。

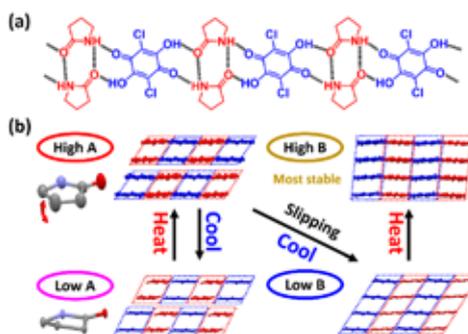


Fig. PyCA の(a)水素結合テープと(b)相転移の概略

P42 Cu(111)表面における水-NO 複合体の形成とその鎖状成長

越田 裕之^a, 八田 振一郎^a, 奥山 弘^a, 塩足 亮隼^b, 杉本 宜昭^b,
有賀 哲也^a,

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 表面化学研究室

^b東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻

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



Cu 表面における一酸化窒素(NO)の吸着や反応性は、排気ガスの無害化といった不均一系触媒反応と関連し、その理解は重要である。実際の反応系を考慮すると、その表面は NO 以外の化学種も同時に吸着した状態、すなわち共吸着系が一般的である。今回我々は、走査プローブ顕微鏡 (STM, nc-AFM) による原子レベル観察と振動分光 (EELS) を用い、Cu(111)表面における NO と水分子の共吸着系を調べた。水分子は大気中にありふれており、したがってその効果を調べることに意義がある。実験はすべて低温 (LHe, LN₂ 温度), 超高真空 (1×10⁸ Pa) 環境で行った。

NO と水分子を共吸着させると、最小の構造として三菱状の構造が観測された。STM による分子操作、nc-AFM による観察により、三菱状の構造は NO₄ 分子と水 3 分子が混ざって形成される複合体, (NO)₄-(H₂O)₃ であることがわかった。さらに水蒸気曝露量を増やすと、三菱状の構造からなる鎖状構造が観測され、NO は水分子と混合層を形成することが示された。この水-NO 複合体・混合層の形成には、分子間にはたらく引力的な相互作用が寄与している。我々はその引力的な相互作用の起源として、NO-NO 間に形成される共有結合^[1,2]に加え、Cu(111)表面によって増強される、水-NO 間の静電相互作用を提唱する^[3]。

[1] A. Shiotari et al., *J. Chem. Phys.*, **141**, 134705 (2014).

[2] H. Koshida et al., *J. Chem. Phys.*, **145**, 054705 (2016).

[3] H. Koshida et al., *J. Phys. Chem. C*, submitted.

P43 In/Si(111)表面上のフタロシアニン分子の吸着状態の研究

綾 遥奈, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

京都大学 理学研究科 化学・表面化学研究室

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



有機無機界面の研究は、電子デバイスへの応用に重要であり、とりわけ薄膜材料としてのフタロシアニン分子は多様な金属錯体を作り、電子状態などの物性が変化することから関心が高まっている。本研究では In/Si(111)表面に蒸着した銅フタロシアニン分子(CuPc)の吸着状態の蒸着量及び温度による変化を低速電子回折法(LEED)を用いて観察した。低被覆率の場合、室温ではリング状の回折パターンが観測されるが、蒸着量を増やすとリング半径は大きくなり、単分子層付近で超格子スポットが観測された。さらに、低被覆率表面の温度を下げていくと、ある温度でリング状の LEED パターンが単分子層で観測される超格子スポットに変化する様子が観察された。これは他種の金属基板を用いた同様の研究によると、室温では反発的な分子間力によって無秩序な配向に分子が並んでいたのが、温度を下げることによって凝集した状態が有利になり、長距離秩序が生じてスポット化するからだと言われている。[1] この超格子スポットが存在できる上限温度は被覆率とともに上昇することが分かった。さらに LEED パターンがリングからスポットに変化するまでの分子の吸着状態を LEED パターン強度の動径分布関数から考察した。

[1] Ingo Kröger et al. NJP 12 083038, (2010)

P44 N ドープ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系 Li^+ イオン電解質の固体高分解能 NMR

野田泰斗^a, 高倉希^a, 木村拓哉^b, 林晃敏^b, 辰巳砂昌弘^b, 竹腰清乃理^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 大阪府立大学 工学研究科 物質・化学系専攻

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



近年、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスおよびガラスセラミック電解質において、窒素添加による Li^+ イオン伝導度ならびに化学的安定性の増大が報告された。しかし構造と伝導経路が未解明で、窒素がどのように性能向上に寄与しているのか議論がある。本研究では、窒素ドープ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系電解質の局所構造の解明を目的に、固体高分解能 NMR による解析を行った。

ボールミリングにより $(75-1.5x)\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5 \cdot x\text{Li}_3\text{N}$ 系ガラス ($x = 0, 10, 20$) を合成し、 $x = 10$ のガラスを転移点で加熱することによりガラスセラミック試料を得た。これらの $^7\text{Li}/^{31}\text{P}$ MAS NMR の定量測定を 11.4 T の磁場中で MAS 速度 20 kHz で行った。

^{31}P MAS NMR スペクトル (図 1) は 83 ppm と 106 ppm に各々 PS_4 と P_2S_6 と帰属される信号に加え、65 ppm に新たな信号を示した。この信号位置は既報の硫化物のものとも酸化物のものとも異なる。また、その信号強度は合成時の窒素仕込み量に比例して増大した。以上のことから 65 ppm の信号は窒素と結合したリン由来の信号であり、窒素がリンと結合することが諸性能の向上に寄与していると考えられる。ガラスセラミックについては当日報告する。

本研究は JSPS 科研費 新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と機能」(JP16H06440)の助成を受けた。

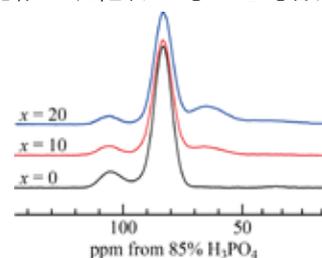


図 1 $x = 0, 10, 20$ のガラス試料の ^{31}P MAS NMR スペクトル。

P45 固体 NMR を用いたシステイン保護 CdSe クラスターの リガンド-表面結合の定量解析

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 分子構造化学研究室

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



有機分子をリガンドとして液相合成される半導体ナノ粒子では, その有機分子の官能基と無機元素が相互作用する粒子表面の構造が物性や機能に影響を及ぼすことが知られている. しかし, これまで分光法によってリガンドと表面原子との化学結合の存在が直接的かつ定量的に明らかにされたことはなかった. 本研究では, 固体 NMR を用いてリガンド-表面間の化学結合の有無, 更に結合形成の割合およびその結合長の解析を行った.

2 つの核スピン間に生じる相互作用には, 核間距離に依存した双極子相互作用と化学結合を介した J 相互作用がある. 本研究ではこれらの相互作用を利用した 2 種類の実験を, システインをリガンドとして合成した CdSe クラスターに対して相補的に適用し, CdSe クラスターにおけるアミノ基-表面結合の定量解析を行った.

J 相互作用を利用した実験では, アミノ基の N は表面 Cd と結合しており, 一方 Se とは結合していないことを, シグナルの有無によって直接的に明らかにした (右図). 更に, J 相互作用を用いない実験で得た ^{15}N のシグナルとの強度比較により, リガンドのシステイン全体のうち~4 割のアミノ基が Cd と結合していることが判明した. また, 双極子相互作用を利用した実験により, その結合長の解析も行った.

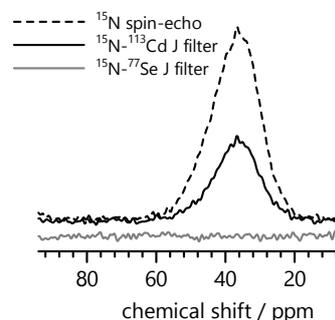


図 ^{15}N NMR スペクトル

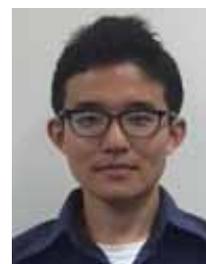
P46 フェリ磁性体の角運動量補償温度近傍におけるスピント ランスファトルク

奥野 堯也^a, Duck-Ho Kim^a, Se-Hyeok Oh^b, 平田 雄翔^a, 西村 幸恵^a,
Se Kwon Kim^c, 吉川 大貴^d, 二川 康宏^d, 塚本 新^d, 塩田 陽一^a,
森山 貴広^a, Kab-Jin Kim^e, Kyung-Jin Lee^b, 小野 輝男^{a,f}

^a京大化研, ^b高麗大学校, ^cカリフォルニア大, ^d日大理工,

^e韓国科学技術院, ^fスピントロニクス学術連携研究教育センター

E-mail : okuno.takaya.35u@st.kyoto-u.ac.jp



フェリ磁性体は, 反強磁性的に交換結合した副格子を有するため, 局在電子の正味角運動量がゼロとなる角運動量補償温度(T_A)を持つことが知られている. 我々は, フェリ磁性体 GdFeCo におけるスピントランスファトルク (STT, 伝導電子と局在電子の交換結合に起因するスピン角運動量移行トルク) の方向が T_A の近傍で反転することを実験的に観測した (図 1). さらに, 集団座標法をフェリ磁性体に一般化することによって, STT の 2 成分を温度の関数として分離し, T_A に関して断熱 STT が反対称, 非断熱 STT が対称な温度依存性を示すことを明らかにした. 本講演ではその詳細を発表する.

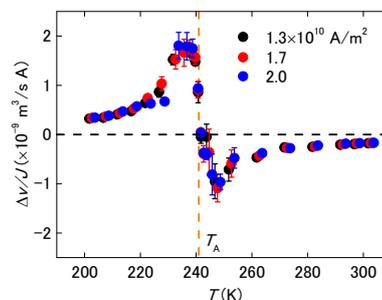


図 1 STT に起因する磁場駆動磁壁速度変化 $\Delta v/v$ の温度依存性.

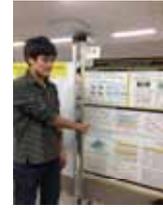
P47 スピンホール効果による CoO の磁化のスピントルク制御

小田研人^a, 森山貴広^{a,b}, 飯野達也^a, 池淵徹也^a, 小野輝男^{a,b}

^a京都大学 化学研究所 ナノスピントロニクス分科

^b大阪大学 基礎工学研究科附属 スピントロニクス学術連携研究教育センター

E-mail : oda.kento.76e@st.kyoto-u.ac.jp



一般に、反強磁性体は共鳴周波数がテラヘルツ領域にあることや、漏れ磁場が無いなどの特色を持つ。その特性を積極的に利用した新規素子も提案され、反強磁性スピントロニクスの研究が現在盛んに行われている。近年、Pt/NiO/Pt の三層構造を用いて反強磁性 NiO のネールベクトルを、スピントルクによりスイッチングしたという実験結果が報告された[1]。しかし、この報告では研究対象とした物質が NiO のみであるため、その物理的機構は十分に明らかでない。そこで本研究では、CoO を用い同様の測定をした。

MgO(001)基板上に Pt(4 nm)/CoO(10 nm)/Pt(4 nm)をスパッタリング法により成膜後、ホールバー形状に加工した(図 1)。この素子に電流 I_{write} を印加して CoO のネールベクトルを操作し、読取り電流 I_{read} を流すことでネールベクトルの方向を検出した。その結果を図 2 に示す。 I_{write} の方向に応じて R_{Hall} の値が切り替わることから、CoO のネールベクトルのスイッチングが示唆される。本講演では、これらの結果を詳細に議論する。

[1] T. Moriyama, *et al.*, arXiv: 1708.07682

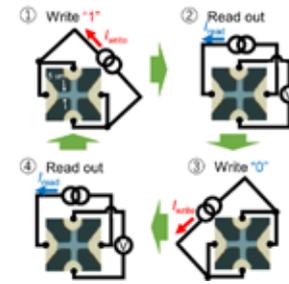


図 1 実験手順

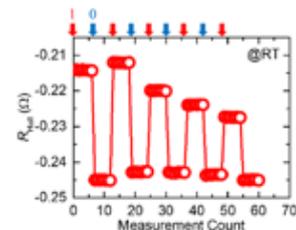


図 2 実験結果

P48 Pt/Co 薄膜におけるキュリー温度の電界変調の微視的起源

安藤 冬希^a, 山田 貴大^a, 小山 知弘^b, 石橋 未央^a,

塩田 陽一^a, 森山 貴広^a, 千葉 大地^b, 小野 輝男^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

^b東京大学 工学部

E-mail : ando.fuyuki.68s@st.kyoto-u.ac.jp



キュリー温度 T_C は磁性材料における最も基礎的な物性の一つであり、電界によって強磁性遷移金属の T_C を制御できることが報告されている。しかし、その実験結果は電子密度や磁気異方性の電界変調から予想される結果と異なる傾向を示しており、物理的起源がこれまで不明瞭であった。一方で、近年の第一原理計算では、Pt/Co 薄膜の内因的な電界効果による交換定数 J_{ex} の変化が T_C の変調の機構として提案されている。本発表では、低温領域での磁化の温度依存性から Pt/Co 薄膜の J_{ex} の電界効果を評価し、これが T_C の電界変調の起源であることを明らかにしたため、その結果を報告する。

測定した試料は、垂直磁化した Pt/Co 薄膜、誘電層 (MgO/HfO₂)、上部電極 (Cr/Au) から成るキャパシタ構造となっている。電界印加下で超伝導量子干渉磁束計によって磁化の温度依存性を測定し、ブロッホの $T^{3/2}$ 則から J_{ex} の電界変調を評価した。これを T_C の電界変調と比較した結果を図 1 に示す。これらが線形関係になることから、 J_{ex} の電界変調により分子場理論に従って T_C が変化するということが明らかとなった。

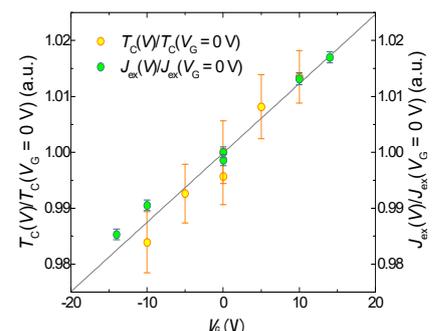


図 1 J_{ex} と T_C の電界変調の比較

P49 Origin of Threshold Current Density for Asymmetric Magnetoresistance



Tian Li^a, Sanghoon Kim^a, Seung-Jae Lee^b, Seo-Won Lee^b, Tomohiro Koyama^c, Daichi Chiba^c, Takahiro Moriyama^a, Kyung-Jin Lee^b, Kab-Jin Kim^{a,d}, Teruo Ono^{a,e}
^a ICR, Kyoto University ^b Korea University ^c Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, The University of Tokyo ^d Department of Physics, KAIST ^e CSRN, Osaka University
E-mail : li.tian.23z@st.kyoto-u.ac.jp

As one of plenty of physical phenomena in ferromagnetic and non-magnetic metal bilayers, an asymmetric magnetoresistance (MR) in FeNi alloy/Pt bilayer has been recently reported [1-3]. To reveal the origin of asymmetric MR, we investigate the current density dependence of asymmetric MR under various magnetic fields [2]. The results demonstrate that asymmetric MR below a threshold current density is not affected by the external magnetic field up to 8.9 T, which is consistent with the scenario of THz magnon generation [1]. On the other hand, the rapid increase of the asymmetric MR above the threshold is strongly suppressed by magnetic field, suggesting that spin-torque-induced inhomogeneous magnetization excitation, lying in GHz scale, is responsible for the rapid increase of asymmetric MR above threshold current density. Our results suggest that the asymmetric MR has two origins: the spin-torque-induced GHz inhomogeneous magnon excitation and the spin-flip-induced THz magnon excitation.

- [1] K.-J. Kim *et al.*, arXiv:1603.08746.
- [2] T. Li *et al.*, Appl. Phys. Express **10**, 073001 (2017).
- [3] C. O. Avci *et al.*, Nat. Phys. **11**, 570 (2015).

P50 フェリ磁性体の角運動量補償温度近傍におけるデピニングおよびフロー領域間の磁壁ダイナミクス遷移



平田雄翔^a, Duck-Ho Kim^a, 奥野堯也^a, 西村幸恵^a, 二川康弘^b, 吉川大貴^b, Wooseung Ham^a, Sanghoon Kim^a, 塚本新^b, 塩田陽一^a, 森山貴広^a, Kab-Jin Kim^c, 小野輝男^a
^a京大化研, ^b日大理工, ^c韓国科学技術院
E-mail : hirata.yuushou.33x@st.kyoto-u.ac.jp

フェリ磁性体 GdFeCo は、反強磁性的に交換結合した副格子磁化を有するため、正味の角運動量がゼロとなる角運動量補償温度(T_A)を持つ。 T_A における反強磁性スピンドダイナミクスに起因して、フェリ磁性体の磁場駆動磁壁速度が T_A で極大値をとるという報告が最近なされた[1]。本研究では、フェリ磁性体 GdFeCo を用いて、 T_A 近傍における磁壁速度の磁場依存性及び温度依存性を、デピニング領域からフロー領域にかけて調査した。その結果、磁壁速度の温度依存性をとると、一定値よりも大きい磁場の下では磁壁速度は T_A で極大値をとるが、それ以下では磁壁速度が極大値をとる温度と T_A は一致しないことが分かった(図1)。

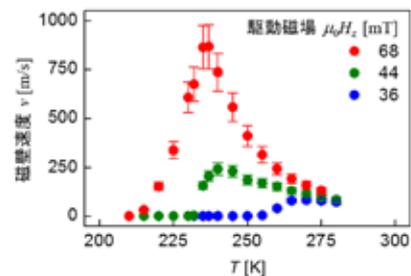


図1 磁壁速度の温度依存性

- [1] Kab-Jin Kim *et al.*, Nature Materials **16**, 1187–1192 (2017).

P51 フラストレート磁性体 ZnFe_2O_4 のスピングラス様磁性

中辻 健太, 高尾 健太, 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 : nakatsuji.kenta.54e@st.kyoto-u.ac.jp

“ランダムネスの無い系がガラス転移を示すか?”は 21 世紀に残された物理の問題の一つである. 我々はそのモデルケースとしてフラストレート磁性体に注目している. フラストレート磁性体の中には, 希薄磁性体などのスピングラス物質の様に顕なランダムネスがなくてもスピングラス様磁性を示すものがある. その一例としてスピネル化合物 ZnFe_2O_4 があり, 20 K 付近でスピングラス転移をするという報告がなされているが[1], 強い試料依存性も報告されている[2]. 今回フラックス法により純良な ZnFe_2O_4 の単結晶を作製することが出来たので, 詳細にその磁気特性を調べた.

磁化率の温度依存性から, その磁気状態は(I) 零磁場冷却(ZFC)磁化率と磁場中冷却(FC)磁化率が一致する常磁性状態($T > 200$ K), (II) ZFC 磁化率と FC 磁化率に弱く差が現れる温度域($20 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$), (III) ZFC 磁化率と FC 磁化率が大きく離れる温度域($T < 20 \text{ K}$)に分けられることが分かった. ZFC 磁化率と FC 磁化率に差がみられる(II)と(III)の温度域の磁気状態を知るために, 50 K と 12 K において様々な待ち時間で ZFC 磁化緩和測定を行い, ガラス相関の発達などを観測したので, その結果を報告する.

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

[2] T. Usa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2834 (2004).



P52 カゴメ格子強磁性体 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の NMR 測定

河村 拓郎, 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 : kawamura.takuro.68s@st.kyoto-u.ac.jp

強磁性体 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ は Co-Sn 金属層が Sn-S ブロックに隔てられる形で層をなし, Co が 2 次元カゴメ格子に配置されている. 2K での自発磁化は $0.3 \mu_B/\text{Co-atom}$ で, キュリー温度は $T_C = 174 \text{ K}$ である. カゴメ格子構造をとる物質では DM 相互作用や隣接する磁気モーメント間の相互作用に生じる磁気フラストレーションによって長周期構造やスキルミオンなどの非自明な磁気秩序が発現している可能性がある. 実際ごく最近, T_C 直下で磁化率, 交流磁化率の異常および 10 秒以上の時間スケールの遅いスピンドYNAMICS が観測され, 非自明な磁気相の存在が指摘されている[1]. 本研究は $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ に対し NMR 測定を行うこ

とで, マクロな磁気測定ではわからないこれらの磁気秩序について知見を得ることを目的とする. 図は 4.2 K における NMR の周波数索引を行った結果であるが, 強磁性秩序によるスペクトルが観測されており, Co サイトに 4T 程度のトランスファー磁場がかかっている事がわかる. 低周波側にスペクトルが広く裾を引いており, DM 相互作用などによる非共線的なスピン変調がかかっている可能性もあり, 現在検討中である.

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

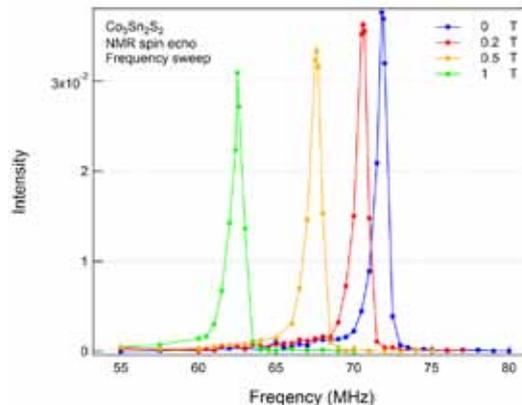


図 SEQ 図 * ARABIC 1
 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 周波数索引

P53 雰囲気制御による Ce 置換 SrM 型フェライトの合成

井上 剛^a, 和氣 剛^a, 田畑 吉計^a, 中村 裕之^a

^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 : inoue.go.78m@st.kyoto-u.ac.jp



M 型フェライト($AFe_{12}O_{19}$, $A=Ca, Sr, Ba, Pb$)は、安価で化学的に安定な永久磁石として広く普及している。磁気異方性を向上させるには、 Fe^{3+} の一部を Co^{2+} に置換することが有効であることが知られている。電荷補償のため、 Sr^{2+} の一部を希土類で置き換えがなされるが、現行の製品では La^{3+} が用いられている。我々は La^{3+} の代替として Ce に注目し、Ce 置換 SrM 型フェライトの合成を試み、焼結時の雰囲気と生成相について検討した。

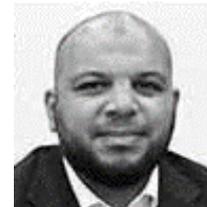
M 相中の Ce の酸化数の上昇を期待し酸素雰囲気下において焼結を行うと、安定な化合物として CeO_2 の合成が促進され、M 相において Co イオンは 2 価, 3 価の状態が混在することが示唆された。また、La など他の希土類元素による置換と比較して、Ce 置換系では M 型フェライト相の格子体積が減少することが判明した。

P54 Investigation of the polarization state of terahertz radiation emitted by high- T_c superconducting Bi2212 mesas.

A. Elarabi^a, Y. Yoshioka^a, M. Tsujimoto^a, Y. Todaka^a, S. Fujita^a, I. Kakeya^a

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

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



Continuous-wave terahertz sources made of high- T_c superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212) have been extensively studied since it was discovered ten years ago. This type of THz sources is compact in size, with large tunable frequency ranges, and highly monochromatic radiations. Circularly polarized (CP) THz radiation is commonly achieved in labs by introducing optical devices (e.g., quarter wave plate) into the beam path. Nevertheless, monolithic generation of CP is highly in demand for compact and portable devices. In this study, we experimentally demonstrate the manipulation of the polarization state in Bi-2212 based devices monolithically using methods similar to that applied by Microstrip patch antennas. The achieved circular polarization state is determined by using the truncated edge square mesa shape and cylindrical mesa shape with notched sides as shown in Fig. 1(a) and Fig. 1(b) respectively. In cylindrical notched mesas the polarization state, as represented by the axial ratio (AR), was found to be as low as 0.8 dB, at a temperature of 30 K with an AR tunability between circular to elliptical polarization ($AR > 3dB$).

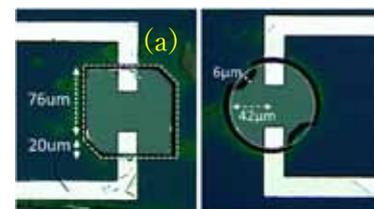


Fig. 1 (a) Truncated edge square mesa.
(b) Cylindrical mesa with notched

P55 Anomalous hyperfine structure of nitrogen dioxide in 602 – 617 nm region

Kohei Tada^{a,*}, Michihiro Hirata^b, and Shunji Kasahara^{b,c}

^a Graduate School of Engineering, Kyoto University

^b Graduate School of Science, Kobe University

^c Molecular Photoscience Research Center, Kobe University

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



Nitrogen dioxide ($^{14}\text{NO}_2$) is one of the important stable free radicals to investigate the intramolecular (i.e. inter-rovibronic quantum levels in a molecule) interactions such as the Renner-Teller and spin-orbit interactions. One can see characteristic hyperfine structures of $^{14}\text{NO}_2$ in its high-resolution spectra, due to the ^{14}N nucleus with a nuclear spin of unity. The hyperfine structure of the bright $A^2\text{B}_2$ electronic state is regarded to provide important information about the electronic state-mixing [1]. Recently we determined the hyperfine structure constants of $^{14}\text{NO}_2$ in 595 – 690 nm region, and we recognized that the Fermi contact interaction constants in 602 – 617 nm region are anomalously small and/or negative [2]. In this region a dark $C^2\text{A}_2$ excited state was reported to lie [3]. Then, we are now trying to understand this anomalous hyperfine structures, by considering the electronic state-mixing, particularly the interactions between $A^2\text{B}_2$ and $C^2\text{A}_2$.

[1] H. J. Vedder, G. Persch, and H.-J. Foth, Chem. Phys. Lett. **114**, 125 (1985). [2] K. Tada, M. Hirata, and S. Kasahara, J. Chem. Phys. **147**, 164304 (2017). [3] A. Weaver, R. B. Metz, S. E. Bradforth, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **90**, 2070 (1989).

P56 S をドーピングした FeSe 系における ^{77}Se - NMR 測定

桑山 昂典^a, 松浦 康平^b, 水上 雄太^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, ^b 東京大学 新領域創成科学研究科,

^c 京都大学 理学研究科, ^d 東京大学 物性研究所

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



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

我々は、超伝導と各種ゆらぎの相関を調べるため、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.12$) において ^{77}Se -NMR を行い、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度・圧力依存性を調べている。

今回の発表では、常圧および 3 GPa での $1/T_1 T$ の測定結果を報告し、ゆらぎと超伝導の相関について議論する予定である。

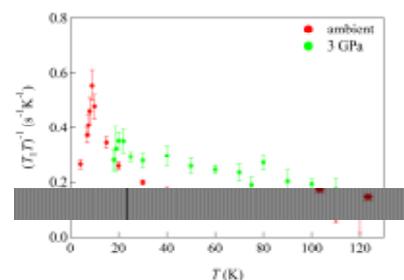


図 $1/T_1 T$ の温度依存性

P57 定荷重式高圧下 NMR 装置の開発

中川悟志^a, 桑山昂典^b, 藤原直樹^b

^a京都大学 総合人間学部

^b京都大学 人間・環境学研究科

E-mail : satoshi3b-bernstein@i.softbank.jp



強相間電子系の中には、圧力を加えることで、超伝導や磁気秩序など多彩な現象が現れる物質が数多く存在する。中でも、LaFeAsO のような 1111 系の物質、FeSe のような 11 系の物質は、鉄系で高温超伝導が起こる物質として、注目が集まっている。これらの物質では、4.0 GPa 以上の圧力を加えると、量子相転移や量子臨界現象にかかわる興味深い現象が期待できる。核磁気共鳴 (NMR) 測定により、これらの電子状態について詳細な知見を得ることができる。

本研究では、定荷重方式高圧下 NMR 装置を開発した。この装置を用いることにより、常圧で測定するときと同じ大きさの試料を用いて 4.0 GPa での測定ができるようになった。この装置を用いて LaFeAsO_{1-x}H_x ($x = 0.6$) を高圧下において NMR 測定し、磁気秩序の消失という結果を得られた。

当日、その装置開発と加圧試験結果を発表する。



図 圧力セル周辺の写真

運 営 状 況

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成29年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合 計
理学研究科・化学	558	346	679	578	274	548	2,983
理学研究科・物理学第一	6,889	1,842	6,468	7,374	7,307	6,450	36,330
理学研究科・その他	0	0	73	0	0	0	73
人間・環境学研究科	1,357	96	1,106	1,047	907	831	5,344
工学研究科	0	0	205	526	105	0	836
医学研究科	508	0	405	391	213	607	2,124
薬学研究科	0	0	96	118	0	117	331
農学研究科	78	58	32	19	101	0	288
エネルギー科学研究科	0	212	0	713	259	0	1,184
物質－細胞統合システム拠点	53	0	0	0	0	0	53
環境安全保健機構(低温物質管理部門及び物性科学センター)	2,789	1,228	1,410	1,659	1,160	1,367	9,613
合 計	12,232	3,782	10,474	12,425	10,326	9,920	59,159

液体窒素供給量

平成29年度

単位：リットル

	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合 計
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	4,204	5,254	4,446	4,569	4,652	4,736	27,861
理学研究科・物理学第一	2,183	3,170	2,612	2,216	2,398	2,191	14,770
理学研究科・その他	703	817	696	760	631	638	4,245
人間・環境学研究科	551	821	592	490	563	388	3,405
工学研究科	443	872	714	577	413	271	3,290
医学研究科	849	962	864	796	686	825	4,982
農学研究科	2,401	2,976	2,570	2,392	1,632	2,168	14,139
エネルギー科学研究科	555	1,376	667	1,498	381	100	4,577
生命科学研究科	767	1,070	859	858	852	787	5,193
地球環境学堂	34	0	28	23	32	0	117
ウイルス・再生医科学研究所	1,554	2,246	1,756	1,745	1,508	1,497	10,306
国際高等研究院	30	63	62	0	0	0	155
放射性同位元素総合センター	81	161	197	199	176	174	988
物質－細胞統合システム拠点	600	806	678	672	430	793	3,979
環境安全保健機構・低温物質管理部門	588	508	614	374	149	618	2,851
合 計	15,543	21,102	17,355	17,169	14,503	15,186	100,858

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成29年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
化学研究所	1,858	1,791	1,446	1,553	1,662	1,358	9,668
エネルギー理工学研究所	215	274	270	179	313	201	1,452
生存圏研究所	0	0	240	0	0	0	240
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	76	150	106	82	140	0	554
合計	2,149	2,215	2,062	1,814	2,115	1,559	11,914

液体窒素供給量

平成29年度

単位：リットル

液体窒素供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
化学研究所	2,851	2,355	2,369	2,793	2,494	1,992	14,854
エネルギー理工学研究所	1,856	1,559	1,488	2,023	1,759	1,853	10,538
生存圏研究所	257	366	338	388	230	214	1,793
農学研究科	462	416	396	466	451	309	2,500
工学研究科	439	322	181	290	217	276	1,725
産官学連携本部	0	21	0	18	0	0	39
合計	5,865	5,039	4,772	5,978	5,151	4,644	31,449

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成29年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・電子工学	202	242	400	531	614	348	2,337
工学研究科・材料化学	108	116	215	103	260	150	952
工学研究科・物質エネルギー化学	573	673	352	532	298	530	2,958
工学研究科・分子工学	280	154	133	61	83	184	895
工学研究科・高分子化学	0	114	93	0	46	71	324
工学研究科・合成・生物化学	183	48	0	204	0	105	540
物質-細胞統合システム拠点	0	0	36	0	0	0	36
合計	1,346	1,347	1,229	1,431	1,301	1,388	8,042

液体窒素供給量

平成29年度

単位：リットル

液体窒素供給量	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・都市環境工学	79	56	62	11	8	105	321
工学研究科・都市社会工学専攻	0	0	9	0	0	0	9
工学研究科・機械理工学	63	62	104	128	73	41	471
工学研究科・マイクロエンジニアリング	49	136	90	74	73	73	495
工学研究科・原子核工学	139	80	97	24	0	80	420
工学研究科・電気工学	1,222	2,193	3,342	3,115	1,164	250	11,286
工学研究科・電子工学	11,685	12,544	13,943	11,993	10,390	10,246	70,801
工学研究科・材料化学	2,163	2,123	1,754	1,710	1,767	1,756	11,273
工学研究科・物質エネルギー化学	983	733	995	1,037	920	701	5,369
工学研究科・分子工学	693	369	538	481	611	327	3,019
工学研究科・高分子化学	1,129	1,254	1,239	1,228	1,257	1,052	7,159
工学研究科・合成・生物化学	1,691	1,575	1,357	1,715	1,218	1,191	8,747
工学研究科・化学工学	231	189	169	321	195	73	1,178
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	19	100	8	3	0	0	130
物質-細胞統合システム拠点	307	118	0	0	0	0	425
エネルギー科学研究科	0	0	0	13	0	0	13
産官学連携本部	0	0	0	0	10	0	10
地球環境学堂	0	15	9	0	0	0	24
合計	20,453	21,547	23,716	21,853	17,686	15,895	121,150

寒剤供給関係業務 担当者

キャンパス	施設設置場所	担当者 (電話)
吉 田	北部構内・極低温寒剤供給施設	佐々木 豊(3755)、大塚 晃弘(4062, 4055) 五十嵐 聡(4055, 4058)、玉野 健一(4055, 4058) 横山 幸治(寒剤配送トラック 090-5128-6769)
	北部構内・理学部6号館 LN ₂ CE	今村 隆一(3964, 3965)
宇 治	極低温物性化学実験室	市川 能也(宇治 4550)
桂	Aクラスター・液体窒素 CE	西崎 修司(桂 7407, 桂 2136) 多田 康平(桂 2881, 桂 2136)、掛谷 一弘(桂 2265) 中村 武恒(桂 7353)、小林 洋治(桂 2509)
	Bクラスター・極低温施設	
	Cクラスター・液体窒素 CE	

吉田キャンパス ヘリウムガス回収中継所責任者 (2018年4月現在)

No.	部 局	中 継 所 名	設 置 場 所	責 任 者	所 属 電 話
1	大学院理学研究科	理 学 部 5 号 館	5号館地階 南西隅	北川 俊作	物理学・宇宙物理学 3752
2	放射性同位元素 総合センター	R I セ ン タ ー	R Iセンター 分館地階	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
3	大学院農学研究科	農 学 部	農学部総合館地階 S-014室	上高原 浩	森林科学 6257
4	大学院理学研究科	理 学 部 6 号 館	6号館南校舎 地階B08室	道岡 千城	化学 3991
5	大学院理学研究科	総合研究5号館	総合研究5号館 地下B04室	佐々木 豊	物理学・宇宙物理学 3755
6	大学院理学研究科	構 造 生 理 学	電気第一分館地階 A-002室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
7	大学院工学研究科	材 料 工 学	工学部総合校舎地階 008号室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
8	大学院工学研究科	物 理 工 学	物理系校舎 地階015室	和氣 剛	材料工学 5486
9	工 学 部	工 学 部 R I 研 究 実 験 棟	1階ヘリウム回収室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
10	大学院人間・ 環境学研究科	吉 田 南 3 号 館	地階南端階段下	渡邊 雅之	関連環境学 6797
11	総合人間学部	総合人間学部棟	地階1B02室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
12	大学院人間・ 環境学研究科	人間・環境学研究科棟	地階東端階段下	小山田 明	関連環境学 2916
13	大学院医学研究科	高次脳機能総合 研究センター	旧産科病棟 1階ガスバッグ室	松橋 眞生	脳機能総合研究 センター(病)4346
14	物質-細胞統合 システム拠点	iCeMS 研究棟 Complex2	iCeMS 研究棟 地階009号室	辻本 将彦	iCeMS 解析センター 9772
15	大学院薬学研究科	医薬系総合研究棟	地下1階B116 ヘリウム回収室	井貫 晋輔	医薬創成情報科学 4561

環境安全保健機構 低温物質管理部門/附属物性科学センター 併任教員名簿

平成30年4月1日

氏名	職	部屋番号	所属・連絡先
吉村 一良	教授	理学研究科6号館281	TEL3898 kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp
佐々木 豊	教授	総合研究5号館307	TEL3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢持 秀起	教授	総合研究5号館410	TEL 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋 孝仁	教授	総合研究5号館407	TEL 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松原 明	准教授	ダークマター実験棟	TEL 3787 akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤 智	准教授	総合研究5号館303	TEL 7755 sbsato@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
大塚 晃弘	准教授	総合研究5号館403	TEL 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野 義明	助教	総合研究5号館310	TEL 4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
北川 俊作	助教	理学部5号館140	TEL 3752 kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

環境安全保健機構 低温物質専門委員会委員名簿

平成30年4月1日

委員名	所 属	T E L	連 絡 先
佐々木 豊	理学/LTM 1号委員	3755	sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢持 秀起	理学/LTM 2号委員	4069	yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋 孝仁	理学/LTM 2号委員	9521	terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松原 明	理学/LTM 2号委員	3787	akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤 智	国際高等教育院/ 理学/LTM 2号委員	7755	sbsato@lrm.kyoto-u.ac.jp
大塚 晃弘	理学/LTM 2号委員	4062	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
吉村 一良	理学/LTM 3号委員	3989	kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp
松田 祐司	理学 4号委員	3790	matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp
石田 憲二	理学 4号委員	3752	kishida@scphys.kyoto-u.ac.jp
竹腰 清乃理	理学 4号委員	4015	takeyan@kuchem.kyoto-u.ac.jp
奥山 弘	理学 4号委員	3977	hokuyama@kuchem.kyoto-u.ac.jp
植田 浩明	理学 4号委員	3991	weda@kuchem.kyoto-u.ac.jp
朽尾 豪人	理学 4号委員	4215	tochio@mb.biophys.kyoto-u.ac.jp
松林 潤	医学 4号委員	19-3965	matsubayashi.jun.2w@kyoto-u.ac.jp
白石 誠司	工学 4号委員	15-2272	mshiraishi@kuee.kyoto-u.ac.jp
陰山 洋	工学 4号委員	15-2506	kage@scl.kyoto-u.ac.jp
中村 裕之	工学 4号委員	5440	nakamura.hiroyuki.2w@kyoto-u.ac.jp
掛谷 一弘	工学 4号委員	15-2265	akeya@kuee.kyoto-u.ac.jp
山田 雅保	農学 4号委員	6059	masayasu@kais.kyoto-u.ac.jp
藤原 直樹	人環 4号委員	6786	naoki@fujiwara.h.kyoto-u.ac.jp
白井 康之	エネ研 4号委員	3328	shirai@pe.energy.kyoto-u.ac.jp
小野 輝男	化研 4号委員	17-3103	ono@scl.kyoto-u.ac.jp
秋山 明寛	施設部長 5号委員	2301	akiyama.akihiro.4e@kyoto-u.ac.jp

平成30年4月1日～平成31年3月31日

「京都大学物性科学センター誌 (LTMセンター誌)」への投稿のお誘い
並びに原稿の作成要領
Call for Manuscripts for
"Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

吉村一良^{1,2}, 編集委員会²

¹京都大学大学院理学研究科, ²京都大学物性科学センター

K. Yoshimura^{1,2} and Editorial Committee²

¹Graduate School of Science, Kyoto University,

²Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

所属の後にAbstractを数行、英文で書いてください。

1. はじめに

「京都大学物性科学センター誌 (通称: LTM センター誌, 英文名: Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University))」では、環境安全保健機構が提供する寒剤・共通機器の利用者の皆様や関係者の皆様より「研究ノート」, 「技術ノート」, 「サロン」への投稿を歓迎いたします。投稿されました原稿は、編集委員会で審議のうえ掲載の可否を決定いたします。投稿にあたっては、電子ファイルを下記[†]宛にお送りください。また、併せて印刷原稿も[†]宛に郵送または持参いただきますようお願いいたします。初校刷りは電子ファイルより作成しますので、以下第2章を御参照のうえ MS-Word を用いて作成してください。 InDesign または QuarkXPress のファイルでも結構です。また、pdf ファイルも併せてお送りください。なお、編集委員会からの原稿依頼も行いますので、依頼させていただいた際にはよろしくお願い申し上げます。

2. 原稿の作成要領

A4 用紙 (レターサイズではありません) の上下左右に 25 mm ずつマージンをとって、和文表題、英文表題、和文著者・所属、英文著者・所属、アブストラクト (英文)、本文、参考文献、著者写真 (35mm (幅) ×40mm (高さ))、著者略歴の順に記述してください。1 ページ目は、必ず上から 5 cm 程度余白を空けて表題を書いてください。本文 1 行あたり全角 45 文字、1 ページあたり 40 行を基準にしてください。漢字・かな・カナには MS 明朝, 英字・数字には必ず Times New Roman, 本文中の見出しには MS ゴシック (またはこれらに準じる書体にしてください。ボールドは避けてください。) を使用してください。表題は 14 point, 著者・所属は 12 point, 本文は 10.5 point, 図・表のキャプションは 10 point の文字を用いてください。本文中、物理記号を表す記号は斜体 (イタリック), 単位記号は立体 (ローマン) で表記し、物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを 1 個入れてください。また、章の間にもスペースを 1 行設けてください。句読点は「.,」に統一してください。

図は高解像度のものを本文中に貼り付けてください。カラー印刷が可能ですので、できるだけカラーの図を使用してください。印刷原稿の右下に鉛筆でページ番号を振ってください。その他の細部については、本稿ならびに下記 Ref. [1,2] のスタイルを参考にしてください。

参 考 文 献

[引用番号] 著者名, 雑誌名, 巻数, 最初のページ番号, 年の順でお願いします。
例)

[1] 寺嶋孝仁, 京都大学物性科学センター誌 **30**, 26 (2016).

[2] K. Yoshimura, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) **1**, 13 (2003).

[†] 京都大学物性科学センター誌編集委員会, 〒606-8501京都市左京区吉田本町,
TEL : 075-753-9521, FAX: 075-753-9521, E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp (寺嶋孝仁) .

編集後記

低温物質科学研究センターが改組されて2年余りが過ぎ、環境安全保健機構と理学研究科低温物質科学研究支援室のそれぞれに分割された業務も順調に遂行されています。特に支援室の担当する共同利用については、利用料金をはじめとした管理運営規定の運用がこの4月から始まり、いよいよ本格的に始動しました。組織としてはやや複雑な体制になりましたが、利用者の皆様の研究の発展のため、設備、サービスの向上に努めていきたいと考えております。これからも皆様方のご協力をよろしくお願いいたします。

T.T.

京都大学 物性科学センター誌 (LTMセンター誌)

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第32号 2018年6月 Volume 32, June 2018

編集委員会：寺嶋 孝仁 (編集委員長), 吉村一良,

矢持 秀起, 石田 憲二, 中村 裕之,

笠原 裕一, 藤原 直樹, 前里 光彦

事務局：〒606-8501京都市左京区吉田本町

京都大学環境安全保健機構 物性科学センター

Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp (寺嶋孝仁)

印刷：創文堂印刷株式会社