

I サマリウム化合物における磁性－非磁性転移の研究

Study of nonmagnetic-magnetic transition in samarium compounds

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

希土類元素を含む化合物が示す様々な物性を、希土類元素の種類によって特徴づけることを目的に、サマリウム (Sm) 化合物の磁性、電気伝導性、Sm 価数に注目した研究を行った。SmB₆ や SmS は、常圧下では Sm 価数が 2～3 価間の中間価数状態をとり、非磁性の半導体であるが、圧力の印加によって金属的かつ磁性を示すようになる。4f 電子状態やギャップの圧力依存性を核磁気共鳴 (NMR) 測定によって調べるが、SmB₆ については最新の高圧力技術との組み合わせにより 7 GPa までの測定を可能にし、SmS については S 元素を NMR 観測が可能な ³³S 同位体で置換することによって、この物質の NMR 測定に初めて成功した。また SmB₆ の Sm 価数の圧力依存性を 13 GPa までの X 線吸収分光測定によって調べた。

II ユーロピウム化合物の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR and NQR studies on multipolar ordering systems

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

ユーロピウム (Eu) を含む化合物が示す磁性や Eu 価数について、NMR と NQR 測定による研究を行なっている。Eu は 3 価で非磁性であるのに対し、2 価では軌道角運動量を持たないにもかかわらず、7 μ_B もの大きな磁気モーメントを持つという特徴がある。EuPtP については、この物質が温度変化に対して示す二度の価数転移による秩序構造を、³¹P-NMR 測定によって明らかにした。また、この物質の低温下磁気秩序状態で、P, Pt のゼロ磁場 NMR 測定、3 価状態にある Eu の NQR 測定によって磁気秩序構造を明らかにした。その他、Eu 2 価状態にある EuRh₂Si₂、Eu 2 価から 3 価に転移する EuPd₂Si₂、Eu 3 価状態にある EuNi₂Si₂ の磁性について NMR 測定によって調べた。

III イッテルビウム化合物の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR/NQR studies of ytterbium compounds

水戸 毅・上田光一
Mito, T., Ueda, K.

イッテルビウム (Yb) を含む化合物における非磁性-磁性転移の研究は、Ce 系や Sm 系の化合物との比較においても大変興味深い。YbXCu₄ (X= Cu, Ag, In) が示す高温の局在状態と低温の非磁性状態間の移り変わりを、共通の Cu サイト (16e サイト) の NMR 測定によって調べ、伝導電子が低温非磁性状態の形成に果たす役割について情報を得た。その他、価数揺動物質である YbPd₂Si₂ や低温で極めて大きな比熱を示す YbCo₂Zn₂₀ についても研究を行なった。

IV 隠れた秩序を示す URu₂Si₂ の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR/NQR studies of URu₂Si₂ that shows the hidden order

水戸 毅・上田光一
Mito, T., Ueda, K.

ウラン (U) を含む URu₂Si₂ 化合物は、 $T_{HO}=17.5$ K 以下で秩序因子が明らかになっていない相転移 (隠れた秩序 (HO)) を示す。 T_{HO} における f 電子状態、磁性、系の対称性変化について調べるため、URu₂Si₂ の単結晶試料と ²⁹Si の濃縮粉末試料の Ru と Si サイトの NMR と NQR 測定を行なった。また、非磁性参照物質である ThRu₂Si₂ と LaRu₂Si₂ についても NMR と NQR 測定を行ない、HO 状態でのイジング的スピン相関や U 価数について情報を得た。

V ナノ粒子の核磁気共鳴

NMR study of nano-particles

水戸 毅・上田光一
Mito, T., Ueda, K.

バルクの大きさでは金属特性を示す元素をナノ粒子化し、粒子中に閉じ込められた電子に生じる量子サイズ効果や表面効果を微視的かつ直接的に観測することを目的に、銀ナノ粒子と白金ナノ粒子の NMR 測定を行なった。有機分子の化学修飾によって一定の粒径に揃えられたナノ粒子の NMR 測定に初めて成功し、バルクの金属試料との比較から、ナノ粒子の中心付近に位置する核と表面付近に位置する核からの信号分離を可能にした。

VI 重い電子系超伝導体の核磁気共鳴、核四重極共鳴

NMR and NQR studies of heavy Fermion superconductors

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

重い電子系超伝導の発生機構を解明するため、以前からの UPt_3 、 URu_2Si_2 、 UPd_2Al_3 での Pt、Si、Al 核等の NMR、Ru、Pd 核の NQR に加え、最近報告された $CePt_3Si$ の Pt、Si 核の NMR を行ない、ナイトシフト、核スピン格子緩和時間の温度変化を測定している。特に 1 K 以下の低温における NMR、NQR 測定を中心にして研究を行なっている。

VII 複数の相転移をもつ物質での核磁気共鳴

NMR study of materials with multiple phase transitions

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

希土類を含む金属間化合物（例えば $RE_5T_4X_{10}$ 、 $RE_2T_3X_5$; RE=希土類、T=遷移金属、X=Si 又は Ge）では、電荷密度波（CDW）、スピン密度波（SDW）、超伝導転移等のうち複数の相転移が、温度を変えていくと同一物質内で起こる。特に各構成原子についてのフェルミ面での電子の状態密度の測定に重点をおいて NMR 測定を行なっている。

VIII 黒リンの半導体特性の微視的研究

Magnetism of geometrically frustrated systems

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

黒リンは2次元層状構造をとり、常圧下において約 0.3 eV のナローギャップを有する半導体である。近年、圧力を印加するに従ってエネルギーギャップの大きさが減少し、約 1.5 GPa の圧力下において半金属状態に転移するという報告がなされ、新奇的な電子状態の発現の可能性が期待されている。常圧下において ^{31}P -NMR による核スピン格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性測定を行ったところ、降温に伴って $1/T_1$ が指数関数的に減少する半導体的振る舞いが観測され、130 K 以上が真性領域、130 K 以下では不純物による影響が大きくなるという結果が得られた。この違いは、NMR 測定では不純物の影響を受けにくいため、より低温領域まで半導体的振る舞いが観測されたものと考えられる。

発表論文 List of Publications

- I-1** T. Mito, N. Emi, N. Kawamura (JASRI/SPring-8), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8), T. Koyama, K. Ueda, N. Ishimatsu (広大院理), F. Iga (茨城大理) : Electronic states in the pressure-induced magnetically ordered phase in SmB_6 Systems, *J. Phys.: Conf. Ser.* **868**, 012008-1-4 (2017)
- I-2** 江見直哉, 西山功兵, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎 (東大), N. Shitsevalova (Nat'l Acad. Sci. Ukraine) : 近藤半導体 SmB_6 の単結晶 NMR 測定による高圧下電子状態、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- I-3** 森 弘希, 上田光一, 水戸 毅, 小山内湧人 (茨城大院理工), 平野 航 (茨城大院理工), 伊賀文俊 (茨城大院理工, 茨城大理) : $\text{RE}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ (RE=Ce, Sm) の NMR による研究、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- II-1** T. Koyama, F. Ueyama, T. Maruyama, K. Ueda, T. Mito, A. Mitsuda (九大院理), H. Wada (九大院理): NMR study of EuNi_2Si_2 with trivalent Eu ion, *J. Phys.: Conf. Ser.* **868**, 012023-1-5 (2017)
- III-1** H. Yamaoka (RIKEN/SPring-8), N. Tsujii (物材機構), M. Suzuki (RIKEN), Y. Yamamoto (関学大理工), I. Jarrige (BNL NSLS II), H. Sato (広大 HiSOR), J. Lin (テキサス大), T. Mito, J. Mizuki (関学大理工), H. Sakurai (理研基幹研), O. Sakai (理研基幹研), N. Hiraoka (NSRRC 台湾), H. Ishii (NSRRC 台湾), K. Tsuei (NSRRC 台湾), M. Giovannini (ジェノヴァ大), E. Bauer (ウィーン工科大): Pressure-induced anomalous valence crossover in cubic YbCu_5 -based compounds, *Scientific Reports* **7**, 5846-1-6 (2017)
- III-2** 中西隆将, 上田光一, 水戸 毅, 辻井直人 (物材機構), J. L. Sarrao (LANL), B. Idzikowski (Polish Acad. of Sci.) : YbXCu_4 (X= Ag, Cu, In) における局在一遍歴転移に伴う電子状態の変化、日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学) 2018 年
- IV-1** N. Emi, R. Hamabata, T. Koyama, G. Motoyama (島根大院総合理工), K. Ueda, T. Kohara, T. Mito: Nature of crossover between localized and itinerant $5f$ states

- in URu₂Si₂ evidenced by ²⁹Si-NMR measurement, Phys. Rev. B **96**, 195113 1-7 (2017)
- IV-2** N. Emi, R. Hamabata, T. Koyama, K. Ueda, T. Mito, Y. Kohori (千葉大院理), Y. Matsumoto (名工大), Y. Haga (原子力機構先端研), E. Yamamoto (原子力機構先端研), Z. Fisk (カリフォルニア大): NMR and NQR studies of URu₂Si₂ and isostructural nonmagnetic references, J. Phys.: Conf. Ser. **868**, 012014-1-5 (2017)
- V-1** 藤井拓斗, 八尾浩史 (三重大院工), 白津太助, 上田光一, 水戸 毅: NMR 測定による白金ナノ粒子の電子状態、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- VI-1** 森 弘希, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理): CeB₆ の ¹¹B-NQR 測定による研究、日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学) 2018 年
- VII-1** H. Alloul (パリ第 11 大), P. Wzietek (パリ第 11 大), T. Mito, D. Pontiroli (パルマ大), M. Aramini (ヘルシンキ大/パルマ大), M. Riccò (Parma 大), J.P. Itie (SOLEIL), E. Elkaim (SOLEIL): Mott Transition in the A15 Phase of Cs₃C₆₀: Absence of a Pseudogap and Charge Order, Phys. Rev. Lett. **118**, 237601-1-5 (2017)
- VII-2** Y. Kawasaki (徳島大理工), R. Morioka (徳島大理工), Y. Kishimoto (徳島大理工), K. Nakamura (徳島大理工), K. Nishiyama, T. Koyama, T. Mito, T. Baba (東大物性研), T. Yamauchi (東大物性研), M. Isobe (Max Planck Inst.), Y. Ueda (豊田 PCRI): ⁵¹V-NMR study of charge order induced by cation order in δ -Ag_{2/3}V₂O₅, J. Phys.: Conf. Ser. **807**, 062001-1-6 (2017)
- VII-3** 上田光一, 水戸 毅, 小原孝夫: CDW と超伝導を示す Lu₅Ir₄Si₁₀ の NMR による電子状態の研究 IV、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- VII-4** 上田光一, 水戸 毅, 小原孝夫: CDW と超伝導を示す Lu₅Ir₄Si₁₀ の NMR による電子状態の研究 V、日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学) 2018 年
- VIII-1** 藤井拓斗, 赤浜裕一, 上田光一, 水戸 毅: 黒リンにおける半導体 半金属転移近傍の ³¹P-NMR 測定による研究、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- VIII-2** 藤井拓斗, 赤浜裕一, 上田光一, 水戸 毅: 黒リンにおける半導体-半金属転移近傍の ³¹P-NMR 測定による研究 II、日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学) 2018 年

大学院物質理学研究科

博士後期課程

江見直哉 : 多角的に観測する非局在性が強い f 電子状態の研究

博士前期課程

藤井拓斗 : 高圧下における黒リンの ^{31}P -NMR 測定による研究

森 弘希 : ミクロな視点から見た SmB_6 の La 置換効果

中西隆将 : 多段相転移を示す YbPd の NMR 測定による微視的研究

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 (平成 28~30 年度) 基盤研究 (C) 課題番号:16K05457
研究課題 「希土類化合物において密接に関連する価数・磁性・輸送特性の
微視的、系統的研究」
研究代表者 水戸 毅
- 2 兵庫県立大学特別研究助成金 (平成 29 年度)
研究課題 電荷密度波転移と共存する超伝導相の研究
研究代表者 上田光一