

## 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・小山岳秀

Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

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。SmB<sub>6</sub> 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、SmB<sub>6</sub> 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 <sup>33</sup>S 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 SmB<sub>6</sub> 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・小山岳秀

Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

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  $\mu_B$  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、<sup>31</sup>P-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 EuRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Eu 2 価から 3 価に転移する EuPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Eu 3 価状態にある EuNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 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・小山岳秀  
Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

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。YbXCu<sub>4</sub> (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 YbPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> や低温で極めて大きな比熱を示す YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> についても研究を行なった。

### IV 隠れた秩序を示す URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR/NQR studies of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> that shows the hidden order

水戸 毅・上田光一・小山岳秀  
Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

ウラン (U) を含む URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 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、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の単結晶試料と <sup>29</sup>Si 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 ThRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> と LaRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 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・小山岳秀  
Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

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・小山岳秀

Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

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 遍歴電子磁性体の NMR/NQR

NMR/NQR study of itinerant electron magnet

水戸 毅・上田光一・小山岳秀

Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

主に 3d 電子に起因する磁性体の性質は、「磁性金属では電子間の交換相互作用によって著しく増強されたスピンの揺らぎが存在し、それが物質の熱力学的性質を支配する」という考えによって説明できる。半導体  $FeSb_2$  についてはその電子状態を、 $Rh_{17}S_{15}$  は 4d 電子間の相関と超伝導特性を研究している。また、インド工科大学との共同研究で、soft ferromagnetic material である  $FeCuSb$  の内部磁場の測定を行なっている。

## VIII 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・小山岳秀  
Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

希土類を含む金属間化合物（例えば  $\text{RE}_5\text{T}_4\text{X}_{10}$ 、 $\text{RE}_2\text{T}_3\text{X}_5$ ; 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。

## IX 幾何学的フラストレート系の磁性

Magnetism of geometrically frustrated systems

水戸 毅・上田光一・小山岳秀  
Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

磁性原子が2次元三角格子や3次元パイロクロア格子を組む幾何学的フラストレーションをもつ化合物の物質探索を行ない、それらが示す異常現象、たとえば金属絶縁体転移や磁気転移の機構を解明するための研究を行なっている。特に金属相（遍歴電子磁性体）での幾何学的フラストレーションの効果に着目している。実験手法としては、核磁気共鳴や中性子散乱などをはじめとした様々な手段を用いている。

## X 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・小山岳秀  
Mito, T., Ueda, K., Koyama, T.

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  $^{31}\text{P}$ -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, T. Koyama, K. Ueda, N. Kawamura (JASRI/SPring-8), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8), N. Ishimatsu (広大院理), F. Iga (茨城大理): Electronic states in the pressure-induced magnetically ordered phase in  $\text{SmB}_6$ , *J. Physics: Conference Series*, **868**, 012008 1-4 (2017)
- I-2** 江見直哉・西山功兵・小山岳秀・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  $\text{SmB}_6$  の単結晶試料を用いた高圧下 NMR、日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学)、2016 年
- I-3** 森 弘希・江見直哉・水戸 毅・小山岳秀・上田光一・伊賀文俊(茨城大理)・小山内湧人(茨城大院理工)・平野 航(茨城大院理工):  $\text{La}$  希釈系  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  の NMR による研究、日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学)、2016 年
- I-4** 小山岳秀・梶田幸未・上田光一・水戸 毅・山田 瑛(首都大院理工)・東中隆二(首都大院理工)・青木勇二(首都大院理工)・松田達磨(首都大院理工):  $\text{SmGa}_2$  における磁気構造の NMR 研究、日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学)、2016 年
- I-5** 江見直哉・西山功兵・小山岳秀・上田光一・水戸 毅・北川健太郎(東大)・N. Shitsevalova (Natl. Acad. Sci. Ukraine): 近藤半導体  $\text{SmB}_6$  の単結晶試料を用いた高圧下 NMR II、日本物理学会第 72 回年次大会 (大阪大学)、2017 年
- I-6** 森 弘希・江見直哉・板戸健太・小山岳秀・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):  $\text{La}$  希釈系  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  の NMR による研究 (II)、日本物理学会第 72 回年次大会 (大阪大学)、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 studies on  $\text{EuNi}_2\text{Si}_2$  with trivalent Eu ion, *J. Physics: Conference Series*, **868** 012023 1-5 (2017)
- II-2** 濱端良輔・江見直哉・中山大将・丸山丈博・三ツ森雄大・小山岳秀・上田光一・水戸 毅・辻井直人(物材機構)・光田暁弘(九大院理): 希土類化合物  $\text{REPd}_2\text{Si}_2$  の RE 価数と  $^{105}\text{Pd}$ -NQR 周波数の相関、日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学)、2016 年
- III-1** S. Tsutsui (JASRI/SPring-8), K. Sugimoto (JASRI/SPring-8), R. Tsunoda (新潟大自然), Y. Hirose (新潟大理), T. Mito, R. Settai (新潟大理), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8): First-Order Structural Change Accompanied by Yb Valence Transition in  $\text{YbInCu}_4$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**. 063602 1-4 (2016)
- IV-1** 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 (原子力機構先端研, カリフォルニア大): NMR and NQR studies of

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and isostructural nonmagnetic references, J. Physics: Conference Series, **868** 012014 1-5 (2017)

**IV-2** 濱端良輔・江見直哉・大嶋純平・小山岳秀・上田光一・水戸 毅・本山 岳 (島根大院総合理工) : <sup>29</sup>Si-NMR 測定による URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の局在 遍歴クロスオーバー、日本物理学会第 72 回年次大会 (大阪大学)、2017 年

**VII-1** 安藝将也 (徳島大院工)・川崎 祐 (徳島大院工)・岸本 豊 (徳島大院工)・中村浩一 (徳島大院工)・小山岳秀・水戸 毅・八島光晴 (阪大院基礎工)・椋田秀和 (阪大院基礎工)・小手川 恒 (神戸大院理)・菅原 仁 (神戸大院理) : A15 型超伝導体 V<sub>3</sub>Si の Si-NMR による研究、日本物理学会第 72 回年次大会 (大阪大学)、2017 年

**VIII-1** 上田光一・小山岳秀・水戸 毅・小原孝夫 : CDW と超伝導を示す Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> の NMR による電子状態の研究 II、日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学)、2016 年

**VIII-2** 上田光一・小山岳秀・水戸 毅・小原孝夫 : CDW と超伝導を示す Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> の NMR による電子状態の研究 III、日本物理学会第 72 回年次大会 (大阪大学)、2017 年

**X-1** 藤井拓斗・赤浜裕一・小山岳秀・上田光一・水戸 毅 : 黒リンの <sup>31</sup>P-NMR 測定を用いた半導体特性の微視的研究、日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学)、2016 年

**X-2** 藤井拓斗・赤浜裕一・小山岳秀・上田光一・水戸 毅 : 黒リンの半導体、半金属状態における <sup>31</sup>P-NMR 測定、日本物理学会第 72 回年次大会 (大阪大学)、2017 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

濱端良輔 : *f* 電子系化合物における微視的対称性変化の研究

藤井拓斗 : 黒リンの常圧下における <sup>31</sup>P-NMR

森 弘希 : ミクロな視点から見た SmB<sub>6</sub> の La 置換効果

## 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