

## 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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。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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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  $\mu_B$  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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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。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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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 (Dirac cone) 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。同様な現象が  $\text{XSn}_4$  (X=Pd, Pt) でもみられている。

## IX A15 型超伝導体 $\text{V}_3\text{Si}$ の Si-NMR による研究

Si NMR studies on A15-type superconductor  $\text{V}_3\text{Si}$

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

近年鉄系超伝導体において、構造相転移と超伝導の関係が注目を集めている。本研究の対象である  $\text{V}_3\text{Si}$  は、高い超伝導転移温度  $T_c \sim 17.1$  K を持ち、 $T_c$  直上の 21.5 K でマルテンサイト変態を示すが、磁気秩序を示さないため、構造相転移と超伝導の関係を調べるのに適している。また最近、マルチバンドによるマルチギャップの超伝導である可能性が、マイクロ波表面インピーダンス、磁場侵入長、赤外分光の測定から示唆されている。 $\text{V}_3\text{Si}$  についてこれまで多くの NMR 測定がなされてきたが、それらは全て  $^{51}\text{V}$  核 (核スピン  $I = 7/2$ ) による測定である。そこで我々は電気四重極モーメントを持たない Si 核 ( $I = 1/2$ ) に着目し、 $\text{V}_3\text{Si}$  の  $^{29}\text{Si}$ -NMR による測定を行なっている。また、構造相転移について情報を得るため、単結晶試料における V-NMR 測定を行なっている。

## X 単層カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性：直径分布

Thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube film: diameter distribution

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 薄膜は、大きなゼーベック係数  $S$ 、巨大なパワーファクター  $P$  を持つ。このような薄膜には複数の直径の SWCNT が分布しており、直径分布を考慮することで、薄膜の熱電物性への理解がより進むと考えている。

## IX 多極子秩序系核四重極共鳴、核磁気共鳴

NQR and NMR studies on multipolar ordering systems

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

電氣的、磁氣的多極子秩序を示すと考えられる化合物について、核四重極共鳴 (NQR) と核磁気共鳴 (NMR) を用いた研究を行なっている

### 発表論文 List of Publications

- I-1** N. Emi, N. Kawamura (JASRI/SPring-8), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8), T. Koyama, N. Ishimatsu (広大院理), G. Pristas (Slovak Acad. of Sci.), T. Kagayama (阪大極限), K. Shimizu (阪大極限), Y. Osanai (茨城大理), F. Iga (茨城大理), T. Mito, : Kondo-like behavior near the magnetic instability in  $\text{SmB}_6$  : Temperature and pressure dependences of the Sm valence, *Phys. Rev. B* **97**, 161116(R) 1-5 (2018)
- III-1** 中西隆将, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 大山耕平 (九大理), 光田暁弘 (九大理), 和田裕文 (九大理) : 逐次相転移を示す  $\text{YbPd}$  の NMR による研究 II、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学) 2018 年
- III-2** 中西隆将, 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 大山耕平 (九大理), 光田暁弘 (九大理), 和田裕文 (九大理), 平田倫啓 (東北大金研) : 逐次相転移を示す  $\text{YbPd}$  の強磁場下 NMR による研究、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年

- V-1** 藤井拓斗, 岩本海大, 田中璃那, 柴田雅史, 白津太助, 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 八尾浩史 (三重大院工) :  $^{195}\text{Pt}$ -NMR による白金ナノ粒子における量子サイズ効果の研究、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- VI-1** 宮元慧介, 森 弘希, 田中太知, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理) :  $\text{CeB}_6$  の  $^{11}\text{B}$ -NQR 測定による研究 II、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学) 2018 年
- VI-2** 田中太知, 宮元慧介, 森 弘希, 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理) :  $\text{CeB}_6$  のゼロ磁場下  $^{11}\text{B}$ -NQR と弱磁場下  $^{11}\text{B}$ -NMR による研究、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- VII-1** 上田光一, 水戸 毅, 小原孝夫 : CDW と超伝導を示す  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  の NMR による電子状態の研究 VI、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- VIII-1** 岡部 碧 (首都大理), 中井祐介 (首都大理), 東中隆二 (首都大理), 真庭 豊 (首都大理) :  $\text{XSn}_4$  ( $\text{X} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) の NMR 測定、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- IX-1** 森 寛央 (徳島大院工), 野尻野旭 (徳島大院工), 川崎 祐 (徳島大院理工), 岸本 豊 (徳島大院理工), 中村浩一 (徳島大院理工), 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) :  $\text{A15}$  型超伝導体  $\text{V}_3\text{Si}$  の Si-NMR による研究、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学) 2018 年
- IX-2** 野尻野旭 (徳島大院工), 森 寛央 (徳島大院工), 川崎 祐 (徳島大院理工), 岸本 豊 (徳島大院理工), 中村浩一 (徳島大院理工), 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) :  $\text{A15}$  型超伝導体  $\text{V}_3\text{Si}$  の Si-NMR による研究、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- IX-3** 金城克樹 (京大院理), 北川俊作 (京大院理), 中井祐介 (京大院理), 石田憲二 (京大院理), 菅原 仁 (首都大理工), 佐藤英行 (首都大理工) :  $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$  における超伝導状態の NMR、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学) 2018 年
- X-1** T. Matsuno(東大理/JST ERATO), Y. Nakai(首都大), S. Sato(東大理/JST ERATO), Y. Maniwa(首都大理), H. Isobe(東大理/JST ERATO) : Ratchet-free solid-state inertial rotation of a guest ball in a tight tubular host, *Nature Commun.*, **15**, 1907 (2018)
- XI-1** 林 大介 (首都大理), 本郷直也 (首都大理), 客野 遥 (神奈川大工), 宮田耕充 (首都大理, JST CREST), 中井祐介, 真庭 豊 (首都大理) : 単層カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性 : 直径分布、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年

## 大学院物質理学研究科

博士後期課程

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

博士前期課程

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

宮元慧介 : 四極子秩序を示す  $\text{CeB}_6$  の NQR 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 科学研究費補助金 (平成 30~令和 2 年度) 基盤研究 (C) 課題番号:18K03545  
研究課題 「Dirac 電子系の巨大反磁性の制御と新奇秩序相の探索」  
研究代表者 中井祐介
- 3 科学研究費補助金 (平成 29~令和 1 年度) 基盤研究 (A) 課題番号:17H01033  
研究課題 「固体内慣性運動を実現する湾曲  $\pi$  面分子の構造科学」  
研究代表者 磯部寛之  
研究分担者 中井祐介