

## 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 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。CeB<sub>6</sub> は、3.3 K 以下において反強四極子秩序を示す物質であるが、この物質について初めて <sup>11</sup>B-NQR 観測に成功した。また、0.05 T の極弱磁場下での <sup>11</sup>B-NMR 測定にも成功した。秩序状態での <sup>11</sup>B-NQR スペクトル測定の結果、これまで考えられてきた *O<sub>xy</sub>* 型の反強四極子秩序構造で期待される形状変化が観測されなかった。また、磁場中反強四極子相で誘起される内場が有限の磁場下でゼロになる振る舞いが観測され、磁場中とゼロ磁場中では反強四極子秩序構造が異なる可能性を示唆する新しい実験結果が得られた。

### IV 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。本研究では、黒リンについて温度、圧力を変化させ、初めて系統的な <sup>31</sup>P-NMR 測定を行った。半導体領域では、核スピン格子緩和率測定によって見出されたフェルミ準位近傍の状態密度の圧力変化が、並列して行ったバンド構造計算の結果を用いて半定量的に説明できることを示した。また、約 1.6 GPa ではこの物質が半金属状態に転移していることを NMR 測定で明らかにした。同様な現象が XSn<sub>4</sub> (X=Pd, Pt) でもみられている。

## V 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。YbPd が示す価数秩序転移について、フェルミ準位近傍の状態密度と緩和率の変化を調べ、フェルミ面と価数の不安定性の協力現象としてこの転移が発現していることを示唆する結果を得た。

## VI 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。

## VII 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。粒径分布幅を狭く揃えられた白金ナノ粒子と銀ナノ粒子の NMR 測定を行った。特に白金ナノ粒子では、粒径減少による金属-非金属転移を明確に捉え、量子サイズ効果の実験的な観測に成功した。

## 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・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。

## IX A15 型超伝導体 $V_3Si$ の Si-NMR による研究

Si NMR studies on A15-type superconductor  $V_3Si$

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  $V_3Si$  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。 $V_3Si$  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  $^{51}V$  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、 $V_3Si$  の  $^{29}Si$ -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

中井祐介

T., Nakai

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。

### 発表論文 List of Publications

- I-1** T. Tanaka, H. Mori, K. Miyamoto, Y. Nakai, K. Ueda, F. Iga(茨城大理), T. Mito: Novel dynamical properties in the zero-field antiferroquadrupole ordered state of  $CeB_6$ , JPS Conf. Proc. **30**, 011153 (2020) 1-4
- I-2** S. Yoshida, H. Yamada, T. Koyama, Y. Nakai, K. Ueda, T. Mito, K. Kitagawa(東大院理), Y. Haga(原子力機構先端研): Pressure-induced nonmagnetic-magnetic transition in  $SmS$  observed by  $^{33}S$ -NMR, JPS Conf. Proc. **29**, 012008 (2020) 1-4
- I-3** 吉田章吾, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎 (東大院理), 芳賀芳範 (原子力機構先端研) : 高圧下  $^{33}S$ -NMR 測定による  $SmS$  の圧力誘起非磁性-磁性転移研究 II、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- I-4** 吉田章吾, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎 (東大院理), 芳賀芳範 (原子力機構先端研) : 高圧下  $^{33}S$ -NMR 測定による  $SmS$  の圧力誘起非磁性-磁性転移研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- II-1** 出口智子 (徳大院工), 川崎 祐 (徳大院理工), 岸本 豊 (徳大院理工), 中村浩一 (徳大院理工), 水戸 毅, Z. Haque(Jamia Millia Islamia, Indian Inst. of Tech.), L.C. Gupta(Indian Inst. of Tech.), A.K. Ganguli(Indian Inst. of Tech.) :  $BiS_2$  系層状化合物  $EuFBiS_2$  の NMR による研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- III-1** 田中太知, 宮元慧介, 森 弘希, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理) :  $CeB_6$  のゼロ磁場下  $^{11}B$ -NQR と弱磁場下  $^{11}B$ -NMR による研究 II、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- III-2** 中西祥太, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (首都大院理), 水口佳一 (首都大院理) : NMR, NQR 測定を用いた van der Waals 型層状超伝導体  $NaSn_2As_2$  の研究、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年

- III-3** 田中太知, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理) : REB<sub>6</sub> (RE=Ce, Sm) における低エネルギー磁気揺らぎ – B-NQR, B-NMR 測定による研究一、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- IV-1** T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito: Pressure induced evolution of band structure in black phosphorus studied by <sup>31</sup>P-NMR, *Phys. Rev. B* **101**, 161408 (2020) 1-5
- IV-2** T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito: <sup>31</sup>P-NMR study of black phosphorus under hydrostatic pressure, *JPS Conf. Proc.* **30**, 011015 (2020) 1-4
- IV-3** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸 毅 : 圧力誘起ディラック半金属物質黒リンの NMR 測定による研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- IV-4** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸 毅, 長谷川泰正 : 圧力誘起ディラック半金属物質黒リンの NMR 測定による研究 II、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- V-1** Y. Nakai, R. Nakanishi, T. Fujii, M. Hirata(東北大金研), K. Oyama(九大理), A. Mitsuda(九大理), K. Ueda, H. Wada(九大理), T. Mito: Development of Low-Energy Fluctuations Toward Structural Transition in YbPd Inferred from <sup>105</sup>Pd NMR, *JPS Conf. Proc.* **30**, 011140 (2020) 1-4
- VII-1** 岩本海大, 藤井拓斗, 小山岳秀, 白津太助, 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 八尾浩史 (三重大院工) : 金属ナノ粒子における量子サイズ効果の研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- VIII-1** K. Kinjo(京大院理), S. Kitagawa(京大院理), Y. Nakai, K. Ishida(京大院理), H. Sugawara(首都大理工), H. Sato(首都大理工): Magnetic Field Effect on s-wave Superconductor LaRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> studied by <sup>31</sup>P-NMR, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 065002 (2019)
- VIII-2** 上田光一, 中井祐介, 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 Lu NMR、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- VIII-3** 宮元慧介, 坂本真一, 森 弘希, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, G. Pristáš(Slovak. Acad. Sci.), S. Gabáni(Slovak. Acad. Sci.), K. Flanchbart(Slovak. Acad. Sci.), N. Shitsevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine) : TmB<sub>4</sub> が示す複雑な磁気相図の NMR 測定による研究、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- IX-1** 野尻野旭 (徳大院工), 安藝将也 (徳大院工), 川崎 祐 (徳大院理工), 岸本 豊 (徳大院理工), 中村浩一 (徳大院理工), 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 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年

- X-1** D. Hayashi(首都大理), Y. Nakai, H. Kyakuno(神奈川大工), N. Hongo(首都大理), Y. Miyata(首都大理), K. Yanagi(首都大理), Y. Maniwa(首都大理): Thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube networks, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 075003 (2019)
- X-2** D. Hayashi(首都大理), Y. Nakai, H. Kyakuno(神奈川大工), Y. Miyata(首都大理), K. Yanagi(首都大理), Y. Maniwa(首都大理): Temperature dependence of Seebeck coefficient for mixed semiconducting and metallic single-wall carbon nanotube bundles, Appl. Phys. Express **13**, 015001 (2020)
- X-3** T. Matsuno(東大理/JST ERATO), Y. Nakai, Y. Maniwa(首都大理), M. Someya(東大理/JST ERATO), S. Sato(東大理/JST ERATO), H. Isobe(東大理/JST ERATO): Regulated Single - Axis Rotations of a Carbonaceous Guest in a van der Waals Complex with an Entropy Cost, Chem. Asian J., **15**, 273-278 (2020)
- X-4** 林 大介(首都大理), 客野 遥(神奈川大工), 宮田耕充(首都大理), 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 : 温度依存性、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 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

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

岩本海大 : 白金ナノ粒子における金属性消失の観測

田中太知 : 反強四極子秩序を示す  $\text{CeB}_6$  の弱磁場下  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定による研究

中西祥太 : 型層状超伝導体  $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$  における NMR による微視的研究

吉田章吾 : 高圧セルを用いた  $\text{SmS}$  の圧力下 NMR による研究

## 科学研究費補助金等

- 科学研究費補助金 (平成 30~令和元年度) 基盤研究 (C) 課題番号:18H04331  
研究課題 「多極子が示す局在-遍歴二重性と秩序の観測」  
研究代表者 水戸 毅
- 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
- 科学研究費補助金 (平成 29~令和元年度) 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