

## 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なった。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 Shastry-Sutherland 格子の核磁気共鳴

NMR studies of Shastry-Sutherland lattice compounds

水戸 毅・中井祐介・上田光一

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

Shastry-Sutherland 格子は反強磁性相互作用を持つ二次元正方格子に、幾何学的に反強磁性体各相互作用を導入したもので、磁気的なフラストレーションが存在する。さらにスピンの相互作用により複数の磁化プラトーが発現する。その状態は多彩な磁気構造パターンを含んでおり、その構造を NMR 実験から予測したい。

## VI 層状超伝導体 $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ およびその類縁物質の核磁気共鳴

NMR studies of layered superconductor  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$

水戸 毅・中井祐介・上田光一

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

新規な層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  は、van der Waals 力という非常に弱い力で結合した  $\text{SnAs}$  を伝導層とする二次元的な層状物質であるが、バルク超伝導を示す。層間の結合が弱いため、層間に存在する元素を変更することで、超伝導のみならず、熱電材料・電極材料など多彩な物性が発現することがわかりつつある。本研究では、核磁気共鳴の元素選択的な特長を活かして、本物質群に対して微視的な構造および電子状態の解明に取り組んでいる。

## 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  $\text{RE}_5\text{T}_4\text{X}_{10}$ 、 $\text{RE}_2\text{T}_3\text{X}_5$ ; 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。

## VIII 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。

## IX 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らない相転移 (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。

## X 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。

### 発表論文 List of Publications

- I-1** 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) :  $^{33}\text{S}$ -NMR 測定による SmS の圧力誘起磁気秩序構造の同定、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- I-2** 田中太知, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理), N. Shitsevalova (Nat' l. Acad. Sci. Ukraine) : トポロジカル絶縁体  $\text{SmB}_6$  の NMR 測定による研究、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- I-3** 吉田章吾, 遠藤宏太, 久米貴之, 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  $^{33}\text{S}$ -NMR 測定による SmS の価数揺動、磁気秩序状態の研究、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 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) :  $\text{CeB}_6$  のゼロ磁場下  $^{11}\text{B}$ -NQR と弱磁場下  $^{11}\text{B}$ -NMR による研究 III、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- IV-1** T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito, : Pressure induced evolution of band structure in black phosphorus studied by  $^{31}\text{P}$ -NMR ,Phys. Rev. B **101**, 161408(R) (2020)
- IV-2** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸 毅, 宮川 仁 (NIMS), 谷口 尚 (NIMS), 佐野亜沙美 (JAEAB), 服部高典 (JAEAB), 町田真一 (CROSSC) : 圧力誘起ディラック電子物質黒リンの高圧下構造パラメータを用いたバンド構造計算、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年

- IV-3** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 平田倫啓 (東北大金研), 水戸 毅, 長谷川泰正: 3次元ディラック物質黒リンにおけるランダウ量子化の考察、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- V-1** 中山大輝, 宮元慧介, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, N. Shitevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine), G. Pristas(Slovak. Acad. Sci.), S. Gabani(Slovak. Acad. Sci.), K. Flanchbart(Slovak. Acad. Sci.): シヤストリーサーランド磁性体  $TmB_4$  が示す低温相の  $^{11}B$ -NMR による研究、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VI-1** 中西祥太, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (東京都立大院理), 水口佳一 (東京都立大院理): NMR, NQR 測定を用いた van der Waals 型層状超伝導体  $NaSn_2As_2$  の研究 II、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VI-2** 中西祥太, 伊藤大賀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (東京都立大院理), 水口佳一 (東京都立大院理): van der Waals 型層状超伝導体  $NaSn_2X_2$  ( $X=As, P$ ) の NMR・NQR 研究、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- VII-1** CDW と超伝導を示す  $Lu_5Ir_4Si_{10}$  の Lu NMR II: 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VII-2** 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫; CDW と超伝導を示す  $Lu_5Ir_4Si_{10}$  の Lu NMR III、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- X-1** Y. Goto(都立大理), S. Nakanishi, Y. Nakai, T. Mito, A. Miura(北大工), C. Moriyoshi(広大院理工), Y. Kuroiwa(広大院理工), H. Usui(島根大), T.D. Matsuda(都立大理), Y. Aoki(都立大理), Y. Nakacho(MORESCO), Y. Yamada(都立大環境), K. Kanamura(都立大環境), Y. Mizuguchi(都立大理): The crystal structure and electrical/thermal transport properties of  $Li_{1-x}Sn_{2+x}P_2$  and its performance as a Li-ion battery anode material, J. Mater. Chem. A. **9**, 7034-7041 (2021)

## 大学院物質理学研究科

### 博士後期課程

中西祥太 : NMR, NQR 測定を用いた層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  及び類縁物質  $\text{LiSn}_2\text{P}_2$  の研究

吉田章吾 : 価数揺動物質  $\text{SmS}$  における圧力誘起非磁性-磁性転移と磁気秩序構造

### 博士前期課程

高田真有 : ディラック半金属の候補物質  $\text{PdSn}_4$  の NMR による研究

中山大輝 : Shastry-Sutherland 格子反強磁性体  $\text{TmB}_4$  が示す磁気プラトー領域付近での磁気揺らぎの発達

藤田翔一 :  $(\text{BTBT})_2\text{TaF}_6$  における金属-絶縁体転移

藤原健太 : 半導体-半金属転移近傍における黒リン電子状態

## 科学研究費補助金等

- 1 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