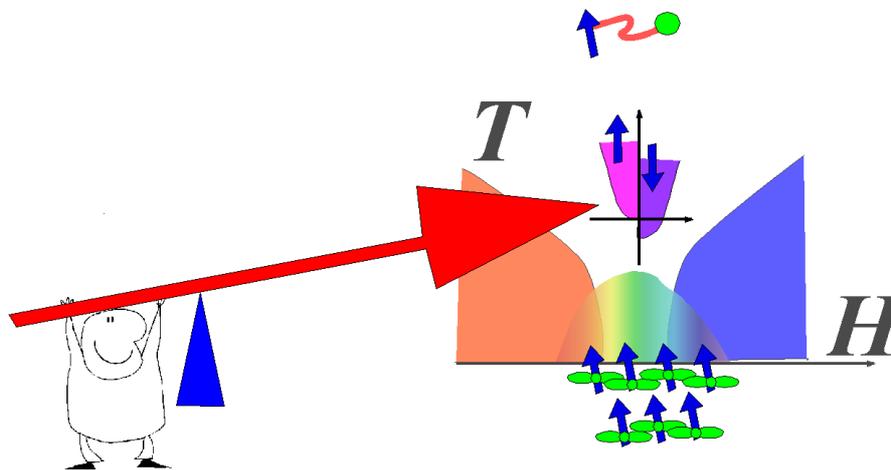


# 強磁場スピン通信

High Magnetic Field Spin Science News

**No.12**



科学研究費補助金特定領域研究  
100テスラ領域の強磁場スピン科学  
研究成果報告書

Research Project, Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas

High Magnetic Field Spin Science in 100 Tesla

## はしがき

### －強磁場スピン科学の5年間－

2005年に始まった特定領域研究：100テスラ領域の強磁場スピン科学も、2010年3月をもって終了しました。本研究成果報告書：強磁場スピン通信12号は、5年間の研究の到達点をまとめたものです。当領域は、その目標として”先端計測の革新を軸にした強磁場スピン科学の推進“を掲げて来ました。この戦略は、パルス超強磁場を中心に、これまでの超強磁場研究が量として非常に強い磁場領域へのアクセスを可能してきた一方、質の面で見ると、限られた種類の実験しか出来なかったことを踏まえたものです。超強磁場中の先端計測の開発を包括的かつ野心的にすすめることで、強磁場科学をこれまでと違った地平に押し上げようという狙いがありました。

先端計測というキーワードで領域の5年を切り取れば、X線・中性子、NMR、STM、各種時間空間分解分光、マイクロ計測など、この5年間で、長足の進歩を遂げた分野が多数有ります。現状は、手法によって、創生期のもの発展期のものと、差はありますが、この特定領域のプログラムによって、超強磁場科学のあり方が、変貌を遂げつつあることは間違いありません。また、それらが日本発の戦略として、世界を主導する位置にあることは重要です。

このような実験的進歩の基盤の上に、新しい学術の開花が見られることは、成果のもう一つの柱です。例えばフラストレーションが強い磁性体で生じる非自明な磁気構造の直接決定、XMCD分光による価数転移物質のミクロな相互作用・相関の議論、強相関系における局所的な電子状態、近藤絶縁体の磁場誘起相転移、金属蛋白の磁気状態、カーボンナノチューブの電子状態など、超強磁場下の実験によって数々の新しい知見が得られました。それらは、これまでも様々な手法で研究された事柄です。しかしながら、従来は山高きがゆえに、双眼鏡で眺めるか、上空から観察する他なかったこれらの強磁場中の物性について、実際にその頂に登り、詳細をつぶさに調べることが可能になりました。そして、登った先には麓から眺めただけでは分からなかった新しい発見が待ち受けていました。超強磁場スピン科学という山は、高いが故に貴いのではなく、そこに研究者という名の登山家が訪れてはじめて、真価が分かったのだとも言えます。物質科学の根本はものへの問いかけであり、それなくして未知の現象には遭遇しないことをあらためて実感する日々でした。さて、5年の歳月は、我々を数々の頂きに導いてくれましたが、その向こうには麓から隠れていた山々が眠っています。休むことなく、新しい探索の旅路に出る皆様に、実り多き山々と頂が待ち受けていることを祈念してはしがきとします。

2010年5月15日 払暁 仙台にて 野尻浩之

## 目次

1 研究組織	3
2 交付決定額	7
3 成果のまとめ	
3.1 特定領域強磁場スピン科学の成果の概要	7
3.2 A01:超強磁場 X線分光・中性子散乱による局在遍歴電子相関係の研究	10
3.3 A02:超強磁場下における機能性材料および生体物質の NMR/ESR 法による研究	13
3.4 A03:実空間手法を用いた強磁場ナノ領域電子相の解明	15
3.5 A04:非破壊 100 テスラ領域の精密物性研究	17
3.6 A05:強磁場中伝導電子スピンコヒーレンスの光学的研究	19
4 成果公開	
4.1 成果公開の概要	22
4.2 特定領域の主催・共催会議	23
4.3 特定領域のホームページ・出版物	23
4.4 主要発表論文リスト	24
4.5 主要会議発表リスト	28
4.6 図書・解説・他	30
4.7 報道発表・受賞・その他	31
4.8 参考文献・研究成果リンク	33
5 研究成果ハイライト	34
謝辞	

## 1 研究組織

### 総括班

総括班：100テスラ領域の強磁場スピン科学の総括

代表者	野尻 浩之	東北大学・金属材料研究所・教授
分担者	鄭 国慶	岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
分担者	小林 典男	東北大学・金属材料研究所・教授
分担者	金道 浩一	東京大学・物性研究所・教授
分担者	高増 正	物質・材料研究機構・量子ドットセンター・主幹研究員
分担者	木戸 義勇	物質・材料研究機構・強磁場共用ステーション・ステーション長 (2005-2007 年度分担者)

### 評価者

本河 光博	東北大学名誉教授
福山 秀敏	東京理科大学・理学部・教授
小谷 章雄	東京大学名誉教授
上田 和夫	東京大学・物性研究所・教授

### 計画研究

項目 A01: 超強磁場 X線分光・中性子散乱による局在遍歴電子相関係の研究

代表者	野尻 浩之	東北大学・金属材料研究所・教授
分担者	稲見 俊哉	日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
分担者	松田 康弘	東京大学・物性研究所・准教授
分担者	加倉井 和久	日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
分担者	松田 雅昌	日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
分担者	大山 研司	東北大学・金属材料研究所・准教授
分担者	鳴海 康雄	東北大学・金属材料研究所・准教授
分担者	中島 健次	日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究副主幹
連携研究者	廣田和馬	大阪大学・大学院理学研究科・教授 (2005-2007 年度分担者)
連携研究者	前川藤夫	日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究主幹
連携研究者	長谷川勝一	日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究員
連携研究者	及川健一	日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究員

項目 A02: 超強磁場下における機能性材料および生体物質のNMR/ESR法による研究

代表者	鄭 国慶	岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
分担者	萩原 政幸	大阪大学・極限量子科学研究センター・教授
分担者	後藤 貴行	上智大学・理工学部・教授

分担者 太田 仁 神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・教授  
分担者 熊谷健一 北海道大学・大学院理学研究科・教授

項目 A03: 実空間手法を用いた強磁場ナノ領域電子相の解明

代表者 小林 典男 東北大学・金属材料研究所・教授  
分担者 為ヶ井 強 東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
分担者 花栗 哲郎 独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・専任研究員  
分担者 音 賢一 千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
分担者 町田 一成 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
分担者 西寄 照 東北大学・金属材料研究所・助教

項目 A04: 非破壊 100 テスラ領域の精密物性研究

代表者 金道 浩一 東京大学・物性研究所・教授  
分担者 長田 俊人 東京大学・物性研究所・准教授  
分担者 徳永 将史 東京大学・物性研究所・准教授  
分担者 大道 英二 神戸大学・大学院理学研究科・准教授  
分担者 網塚 浩 北海道大学・大学院理学研究科・教授  
分担者 海老原 孝雄 静岡大学・理学部・准教授  
分担者 北澤 英明 物質・材料研究機構・量子ビームセンター・グループリーダー  
分担者 杉山 清寛 大阪大学・大学院理学研究科・准教授

項目 A05: 強磁場中伝導電子スピンコヒーレンスの光学的研究

代表者 高増 正 物質・材料研究機構・量子ドットセンター・主幹研究員  
分担者 今中 康貴 物質材料研究機構・量子ドットセンター・主任研究員  
分担者 寺嶋 太一 物質・材料研究機構・ナノ量子輸送グループ・主幹研究員(2008-2009年度分担者)  
分担者 木戸 義勇 物質・材料研究機構・強磁場共用ステーション・ステーション長  
分担者 嶽山 正二郎 東京大学・物性研究所・教授  
分担者 小嶋 映二 東京大学・物性研究所・助教  
分担者 滝田 宏樹 筑波大学・数理物質科学研究科・教授 (2005-2006年度分担者)  
分担者 黒田 眞司 筑波大学・数理物質科学研究科・教授  
分担者 横井 裕之 熊本大学・工学部・准教授  
連携研究者 宇治 進也 物質・材料研究機構・ナノ量子輸送グループ・グループリーダー(2005-2008年度分担者)

公募研究 2006-2007 年度  
研究項目 A01

スピン-格子強結合系の強磁場制御と X 線分光の理論

代表者 石原 純夫 東北大学・大学院理学研究科・准教授

高温超伝導体の強磁場下の電子状態とスピンドYNAMIX

代表者 遠山 貴巳 京都大学・基礎物理学研究所・教授

X 線分光による超強磁場下での極限電子磁気状態の同定と未知電子状態の探索

代表者 原田 勲 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

有機磁性体における磁場誘起量子相転移現象

代表者 細越 裕子 大阪府立大学・大学院理学研究科・准教授

分担者 西原 禎文 大阪府立大学・大学院理学研究科・助教

研究項目 A02

強磁場・多周波数 EPR による整数スピン系金属タンパク質研究の新たな展開

代表者 堀 洋 大阪大学・基礎工学研究科・助教授

軌道整列酸化物結晶における超強磁場下での量子相制御

代表者 桑原 英樹 上智大学・理工学部・助教授

分担者 赤星 大介 上智大学・理工学部・助手

研究項目 A03

高品質銅酸化物超伝導単結晶の育成と電荷・スピンストライプ相の強磁場コントロール

代表者 小池 洋二 東北大学・大学院工学研究科・教授

分担者 足立 匡 東北大学・大学院工学研究科・助教

研究項目 A04

密度行列くりこみ群を用いた強磁場スピン物性の研究

代表者 奥西 巧一 新潟大学・自然科学系・助手

近藤半導体イッテルビウム十二ホウ化物の強磁場誘起磁気秩序と金属非金属転移

代表者 伊賀 文俊 広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教授

公募研究 2007-2009 年度

研究項目 A01

多自由度相関係の強磁場電子物性と X 線分光

代表者 石原 純夫 東北大学・大学院理学研究科・准教授

強磁場による強相関係電子系の制御と高エネルギー分光研究の理論的展開

代表者 原田 勲 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

分担者 岡田 耕三 岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究項目 A02

## シアノバクテリア由来光化学 II 複合体の高磁場 ESR による研究

代表者 中村 敏和 分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授

分担者 松岡 秀人 東北大学・多元物質科学研究所・助教

連携研究者 沈建 仁 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

### 研究項目 A04

#### 強磁場下の化学反応の磁場効果

代表者 若狭 雅信 埼玉大学・理工学研究科・教授

#### 強磁場の創る新奇スピン秩序状態の理論解析

代表者 奥西 巧一 新潟大学・自然科学系・助教

連携研究者 鈴木 隆史 東京大学・物性研究所・助教

#### ランタン系銅酸化物における量子振動の探索

代表者 安藤 陽一 大阪大学・産業科学研究所・教授

#### 100テスラ強磁場下での近藤半導体イッテルビウム12ホウ化物の磁気応答探求

代表者 伊賀 文俊 広島大学・大学院先端物質科学研究科・准教授

#### 新規な量子スピントロポロジー現象の観測を目指す理論的研究

代表者 坂井 徹 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

## 2 交付決定額

### 交付決定額（配分額）

（金額単位・円）

	計画研究	公募研究	合計
平成17年度	116,500,000	0	116,500,000
平成18年度	138,900,000	12,000,000	150,900,000
平成19年度	134,189,150	12,000,000	146,189,150
平成20年度	116,688,250	12,000,000	128,688,250
平成21年度	65,000,000	11,500,000	76,500,000
総計	571,277,400	47,500,000	618,777,400

## 3 成果のまとめ

### 3.1 特定領域強磁場スピン科学の成果の概要

研究成果の概要：本領域では、超強磁場下の先端計測実現を軸として、未踏の100テスラ領域におけるスピン科学を推進し、(1)スピンによる電子状態の制御、(2)強磁場により誘起される様々な相の起源の解明と制御原理の確立、(3)電子状態のプローブとしてのスピンの利用、の3つの柱において世界を先導する成果をあげた。特に、パルス超強磁場下の先端の実験手法開発により、新研究分野を開拓し、精密物性科学としての強磁場スピン科学を100T領域に広げる基盤を確立したことは大きな成果である。

## 1. 研究開始当初の背景

強磁場は、磁性、超伝導、半導体はもとよりあらゆる物性研究において、今日必要不可欠なものとなっている。当領域では、アメリカ、ヨーロッパにおける近年の強磁場研究の強化に対抗し、これに打ち勝つ日本の強磁場研究の戦略として、未踏の強磁場領域において最先端の強磁場下計測技術を実現することを軸にして、学際的な強磁場スピン科学のフロンティアを開くことが重要な課題となっていた。

## 2. 研究の目的

本領域における研究目的の柱としては、(1)スピンによる電子状態の制御、(2)強磁場により誘起される様々な相の起源の解明と制御原理の確立、(3)電子状態のプロブとしてのスピンの利用、の3つを掲げ、そのために超強磁場下の先端計測手法の開発を推進し、それを基盤に物理、化学、生物にかかわる分野横断的なスピン科学の飛躍的發展を目指してきた。

## 3. 研究の方法

研究手法の柱としては、以下の項目を中心として、世界トップの先端計測の実現を推進してきた。(1)100 T領域の強磁場下における超精密なマイクロ物性計測、(2)50 T強磁場放射光 X線分光による電子状態の解明、(3)50 テスラ強磁場中性子散乱による強磁場下磁気相関決定、(4)パルス超強磁場固体 NMR による機能性材料および生体物質の機能研究、(5)70 T ESR による量子磁性体、タンパク質、分子磁性体のスピン科学研究、(6)強磁場走査プローブ顕微鏡によるナノ空間スケールのスピン・電荷相関の解明、(7)超強磁場光学測定による伝導電子系のスピン科学の研究。

## 4. 研究成果

当領域では先端計測を軸にした戦略が順調に進み、世界的にもユニークな研究成果が輩出している。研究項目毎の主な成果は以下の通りである。

### 項目 A01：超強磁場 X線分光・中性子散乱による局在遍歴電子相関係の研究

- (1)超強磁場と X線・中性子などの量子ビームを組み合わせた超強磁場量子ビーム科学分野を世界に先駆けて創成した。
- (2)X線においては、回折、X線吸収分光、磁気円二色性分光、共鳴回折などの手法で、40-50 Tの世界記録を樹立した。これらにより、価数転移等を始めとした多様な磁場誘起電子相転移をマイクロに精査する手法を確立した。また、スピン-格子相互作用による特異な状態を明らかにした。
- (3)中性子回折においては、原子炉において 35 T、J-PARC において 50 Tの磁場発生に成功し、40 Tまでの中性子回折を実施し、これまでの世界記録を大幅に更新した。これらを用いて、フラストレーション系等で出現する非自明な磁気状態を直接決定し、普遍的な振る舞いを明らかにした。
- (4)これらの手法を ILL や SNS、APS といった諸外国の量子ビーム施設に導入し、この分野での世界的な主導権を確立した。

### 項目 A02：超強磁場下における機能性材料および生体物質の NMR/ESR 法による研究

- (1)48 Tまでのパルス磁場下においてスピンエコー法による NMR スペクトルの計測に世界で初めて成功し、パルス磁場 NMR という新領域を創成した。
- (2)70 Tまでのパルス磁場下で ESR 測定を行い、ESR における日本の国際的先導性を維持発展させた。異方的 1次元磁性体の磁場誘起無秩序化をはじめ、量子系の特異な磁気状態を明らかにした。
- (3)44 Tまでの定常磁場下で NMR 測定を行い、銅酸化物高温超伝導体の基底状態、重い電子系物質 CeCoIn<sub>5</sub> において空間変調した超伝導相、量子スピン磁性体 NH<sub>4</sub>CuCl<sub>3</sub> の磁場誘起マグノンの性質等を明らかにした。
- (4)スピンプローブの生物研究への応用を推進し、Mn-ミオグロビンにおける初の高周波 ESR 測定に

よる結晶場定数の定量的決定、分子磁性体への応用をはじめとして学際的スピン科学を推進した。

#### 項目 A03 実空間手法を用いた強磁場ナノ領域電子相の解明

- (1) 超強磁場 STM/STS システムを開発し、18 T-無冷媒超伝導マグネット中で HOPG の原子像、および 27 T のハイブリッドマグネット中で原子層ステップの観測に成功し、超強磁場 STM/STS という新パラダイムを立ち上げた。
- (2) 低温・強磁場 STM/STS により、高温超伝導体  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の準粒子干渉効果を発見し、電子波の干渉効果を利用した運動量空間への焼き直しに成功した。強相関超伝導体の強磁場下の局所的電子状態の解明を行った。
- (3) 高磁場下での超伝導体で生成される量子渦の基礎物理的側面を解明し、磁場中比熱と超伝導対称性との相関、パウリ常磁性効果の微視的理論を構築した。
- (4) 局所磁場イメージング測定法を用いて、メタ磁性転移にともなう相分離などの磁氣的不均一性のマクロな物性効果、新規超伝導体  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ ,  $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$  の良質単結晶の臨界電流分布測定と重イオン照射による磁束ピン止め効果を明らかにした。
- (5) 量子ホール 2 次元電子系における強磁場中スピン偏極イメージングをポッケルス効果、光磁気 Kerr 効果を用いて実現し、2 次元電子系のスピン偏極度分布、電流分布、スピンドイナミクスなどを明らかにした。

#### 項目 A04 非破壊 100 テスラ領域の精密物性研究

- (1) 50 T 程度に限られていたパルス超強磁場下の精密強磁場研究のフロンティアを世界に先駆けて 100 T 領域へと広げた。
- (2) 強磁場スピン科学の基盤となる非破壊パルス磁石において 2 段階パルス磁場により 85 T の生成に成功した。
- (3) 40 T X 線回折、50 T 中性子回折、70 T ESR および 60 T NMR 等のパルス磁石を開発し、他班の課題推進を成功に導いた。
- (4) パルス超強磁場下の精密物性測定法を確立し、磁気媒介超伝導体  $\text{CeIn}_3$  における強磁場電子状態の解明、 $\text{RMnO}_3$  系の新しいマルチフェロイック機構の提案、近藤半導体  $\text{Yb}_{12}$  の金属化、ディラック電子系の磁気輸送現象、スピンホール効果による量子振動などを明らかにした。
- (5) パルス磁場を用いた超高速イメージング装置を開発し、電荷-軌道秩序崩壊の可視化に成功した。
- (6) イオン液体における強磁場中ドメイン形成など、化学反応系の特異磁場中状態を明らかにした。

#### 項目 A05 強磁場中伝導電子スピンコヒーレンスの光学的研究

- (1) 超強磁場下における光学測定の高精度化を推進し、これと超強磁場によるスピン偏極を組み合わせ、スピントロニクス時代における半導体物性評価法を提示した。
- (2) 強磁場下の量子ドット-2次元電子系結合系をモデルに、スピン散乱とコヒーレンス、局在電子-伝導電子の結合状態を明らかにし、電流注入による 4f 状態制御に成功した。
- (3) 超強磁場磁気光学スペクトルにより、 $\text{CdMnTe}/\text{CdTe}$  2次元電子系の磁気光学スペクトルの特異磁気振動など磁性半導体の基礎物性を解明した。
- (3) スピンヤンテラー効果を示すスピネル反強磁性体の超強磁場磁化過程を、磁気光学的手法ならびに誘導法によって行い、磁場温度相図の全貌を明らかにした。
- (4) 単層カーボンナノチューブの超強磁場磁気分光により、高次サブバンド励起子のアハロノフボーム効果を初めて見だし、また励起子分裂に関する論争に決着をつけた。
- (5) 有機導体における磁場誘起超伝導の微視的状态を明らかにした。1次元有機導体における長周期変調に伴うゾーン折り畳み効果やSDW状態に関して、状態密度の振動を検証して、未解決の論争に決着を着けた。

#### 5. 各項目の連携した学際的研究推進

当領域の研究項目は実験手法によって分けられており、これに物質開発や理論グループが連携して研究を行う体制となっている。班間の連携研究は極めて活発に行われており、実際に、論文や発

表の約 2 割が異なる項目間の連携研究によって行われたものである。主な連携による成果は以下の通りである。

- (1) 強磁場 X 線分光実験に関する連携 (A01, A04, A05)
- (2) スピン-格子強結合系やマルチフェロイックの強磁場物性 (A01, A02, A04, A05)
- (3) フラストレーション系の非自明な強磁場状態の理解 (A01, A02, A04,)
- (4) 超伝導体の FFLO 状態研究 (A02, A03, A05)
- (5) パルス強磁場 NMR 技術開発 (A02, A04)
- (6) タンパク質の磁性と機能解明 (A02, A04, A05)
- (7) 強磁場空間分解手法の開発 (A03, A05)

以上のように本領域では、パルス超強磁場下の先端の実験手法開発により、多くの新研究分野を開拓し、精密物性科学としての強磁場スピン科学を未踏の 100 T 領域に広げる基盤を確立した。このことにより、我が国の強磁場スピン科学の国際的先導性を確保し、学際的物性研究の進展に大きく貢献した。

### 3. 2 研究項目 A01: 超強磁場 X 線分光・中性子散乱による局在遍歴電子相関係の研究

野尻 浩之

研究成果の概要：超強磁場下において、放射光 X 線による回折、吸収分光、磁気円二色性分光、共鳴回折および強磁場中性子回折を、未踏の 40-50 T 領域において実現し、価数転移や非自明な磁気状態など、超強磁場下の局在-遍歴電子相関係の電子状態・磁気状態の精密研究を可能にした。これにより、新分野”超強磁場量子ビーム科学”を世界に先駆けて切り開いた。欧米の量子ビーム施設で、本特定領域方式が導入され、この分野での日本の主導権を確立した。

#### 1. 研究開始当初の背景

遍歴-局在電子が強く相関した強相関電子系においては、電子の多自由度(スピン、電子、軌道、格子)の相関が本質的であり、スピンの操作が電子状態を劇的に変える効果をもつ。磁性体のキャリアドープにより出現する高温超伝導体や巨大磁気抵抗効果は、その一例である。磁場はスピン操作の最も重要な環境であり、スピンによる物質制御は 21 世紀のキーテクノロジーである。

これまで、強磁場中の遍歴-局在電子間の相関や磁場誘起相の性質は、磁化や電気抵抗などのマクロな物理量により研究され、電子状態や磁気状態を超強磁場下で直接見ることはなかった。

一方、最近の量子ビーム科学の進歩により、物質の電子状態・磁気状態の有力なマイクロプローブである放射光 X 線と中性子による研究は、物性科学において必要不可欠なものとなってきた。しかしながら、40-50 T の超強磁場領域は、パルス超強磁場でしか実現できないこともあり、これらの手法を用いることは一部の実証実験を除けば皆無であった。このような背景のもとで、超強磁場と量子ビームを組み合わせた新しい研究領域の創成が世界各国で構想されていた。

本研究では、これを受けて、20 年前に日本で開拓されたパルス磁場下中性子回折という先進的な構想の経験を生かして、2004 年に世界に先駆けてパルス強磁場下の X 線回折実験を実現し、その可能性を示すと共に、この新分野に先鞭をつけた。同時に、2004 年度には、調査研究”100 テスラ領域の強磁場スピン科学の構築”；野尻浩之代表、を展開して、関係者の英知を集めた研究戦略を立案し、日本の物性及び強磁場コミュニティの目指すべき戦略として、超強磁場量子ビーム科学という新分野を含む研究領域を立ち上げることを提言した。本研究領域および研究項目は、このような背景によって提案され、2005 年度から発足したものである。

#### 2. 研究の目的

本研究では、物質の電子状態・磁気状態の有力なマイクロプローブである放射光 X 線と中性子を超強磁場と組み合わせ、放射光 X 線による回折、吸収分光、磁気円二色性分光、共鳴回折および強磁場中性子回折等の様々な実験手法を開拓する。これらの手法を駆使して、強磁場によるスピン偏極と電子状態の相関をマイクロに調べ、スピンを用いた物質の相制御原理の解明に向け以下の 2 つの研

究を行う。

(1) 超強磁場 X 線分光や磁気円二色性分光により、強相関電子系や磁性半導体における電子状態のスピンの依存性を研究し、スピントロニクス基礎となる遍歴電子と局在電子の相関を解明する、(2) 超強磁場 X 線・中性子散乱を用いて、磁場誘起電子相転移・量子相転移の機構をミクロな立場から明らかにする。

研究(1)では、50 T 超強磁場 X 線吸収分光や磁気円二色性分光を硬 X 線領域で実現すると共に、軟 X 線領域に広げる実証研究を行う。研究(2)では、強磁場 X 線回折によりスピン-格子相関をミクロに明らかにすると共に、原子炉や J-PARC のパルス中性子を用いた超強磁場中性子散乱装置を構築し、磁場誘起相転移における原子とスピンの配列を直接見る事で、強相関系の磁場誘起電子相転移・量子相転移の機構を解き明かす。さらに、(1)と(2)を同時に用いて、強磁場中の相転移の秩序変数を直接決定し、かつその背景にある電子状態の変化を直接調べることを通して、これまでにない精密強磁場スピン科学研究を可能にする。具体的対象として、(a)価数揺動物質系、(b)マルチフェロイック系、(c)スピנקロスオーバー物質、(d)近藤絶縁体、(e)隠れた秩序を持つ URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> と関連化合物、(f)スピネル化合物、(g)SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> などの量子スピン系、(h)希土類硼化物など多極子系、などへの研究展開を行う。

### 3. 研究の方法

本研究では、未踏の領域における困難な実験手法の確立をまず推進し、これを基盤として個々の物質系への展開を目指してきた。そのために、強磁場、X 線、中性子の専門家である若手・中堅が一体となって、学際的な研究の推進を図る必要がある。具体的な実験手法は以下の通りである。

(1) ミニパルス強磁場を用いた多目的 33 T X 線回折、(2) 長時間パルス強磁場と 2 次元検出器を用いた専用高精度 40 T X 線回折、(3) ミニパルス強磁場を用いた共鳴磁気 X 線回折と、X 線による磁気モーメントの偏極解析法の確立、(4) 硬 X 線領域における超強磁場 X 線吸収分光法、(5) 硬 X 線領域における超強磁場 X 線磁気円二色性分光法、(6) 軟 X 線領域における超強磁場 X 線磁気円二色性分光法の実証、(7) 原子炉中性子とミニパルス強磁場を用いた角度分散型 35 T 中性子回折、(8) J-PARC パルス中性子と長時間パルス強磁場を用いた 50 T 波数分解中性子回折装置開発と実証実験、(9) SNS:Spallation Neutron Source (アメリカ Oakridge 国立研究所) のパルス中性子とミニパルス強磁場を用いた 30 T 白色ラウエ法中性子回折。

これらの手法開発を、国内の SPring8、PF、原研 JRR3、J-PARC で推進すると共に、広範な研究者と連携して多様な物質への応用を推進した。さらに、理論研究者と連携して解析手法を確立する。本研究で開発された手法の APS:Advanced Photon Source (アメリカ Argonne 国立研究所)、ILL:Institute for Laue Langevin(フランス、グルノーブル)、SNS 等の国外の施設への導入を進め、国際的な主導権を確保した。このような多面的で総合的な研究開発により、超強磁場量子ビーム科学分野の基本的な枠組を、本領域の活動により定めた。これらを通して、本分野における日本の主導的な地位を確立した。

### 4. 研究成果

本研究の柱の 1 つである実験手法開発においては、以下の諸項目が達成された。これは、全てが世界初かつ世界最高記録を有する成果であり、1 つの研究チームでこれだけの新手法が短期間で達成されたことは画期的で、国際的な評価も高い。さらに、これらの実験技術の基盤により、これまで不可能であった数々超強磁場下の量子ビーム利用実験が可能になり、この分野におけるブレークスルーとなった。

放射光 X 線実験において得られた成果を以下に列挙する。

(1) ミニパルス強磁場を用いた多目的 33 T X 線回折法を実現し、磁場誘起電荷秩序崩壊による構造変態、スピンヤンテラー転移による格子変形、価数転移による体積変化等を明らかにし、磁場誘起相転移における格子変形を X 線回折で直接決定する手法を世界で初めて確立した。

(2) 分光器を選ばないミニパルス強磁場のコンセプトは世界的に高く評価され、アメリカの第三代放射光施設 APS へ導入された。この共同研究は、同研究所の優先 R&D プログラムへ選定され、その成果は Rec. Sci. Instrum. 誌の Cover Story に採用され、月間最高ダウンロード論文となった。また、同研究所の広報誌でハイライトとして取り上げられ東北方式の先進性を世界に示した。

(3) スプリット型長時間パルス強磁場と 2 次元検出器を用いた専用高精度 40 T X 線回折を開発し、

世界最高磁場記録を更新した。マルチフェロイック  $\text{CuFeO}_2$  の格子変形と磁性の相関を 40 T まで X 線で直接決定し、強誘電性の発現機構の解明に貢献した。また量子化磁化プラトーを示す  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の磁場中磁歪を X 線で直接決定した。

(4) ミニパルス強磁場を用いた共鳴磁気 X 線回折法を開発し、共鳴散乱を利用することで磁気回折を行えることを示した。さらに偏光解析と組み合わせることで、偏極中性子回折と同様に、磁気モーメントの磁場に平行と垂直な成分を分離する手法を確立した。これを希土類硼素化合物  $\text{TbB}_4$  の多段階磁化過程に応用し、強磁性配列と容易面型配列が混在する非自明な磁気構造が存在することを示した。このような予測不可能な磁気構造の存在は、実験による直接的な観測で初めて明らかに出来た点で画期的である。

(5) 硬 X 線領域における超強磁場 X 線吸収分光を世界に先駆けて開発し、50 T の世界記録を樹立した。この手法を価数揺動の  $\text{YbInCu}_4$  や  $\text{EuNi}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$  などに適用し、磁場誘起価数転移における価数変化を初めて定量的に評価した。さらに、理論研究との連携により混成等の電子状態のパラメータを抽出する手法を確立した。

(6) 上記の超強磁場硬 X 線吸収分光法を Ce 系近藤絶縁体化合物や  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  に適用し、磁場誘起電子相転移における電子状態への変化について、重要な情報を得た。今後、相補的な軟 X 線領域の測定が進めば、相転移の起源について全貌を明らかにすることが期待される。

(7) 硬 X 線領域における超強磁場下の X 線磁気円二色性分光法: XMCD を開発し、40 T の世界記録を樹立した。同手法の応用は従来磁気偏極をもつ強磁性体のみ限られていた限界を打ち破り、反強磁性体や常磁性体を含むあらゆる物質で、超強磁場により十分な偏極を誘導することにより、元素・軌道選択的に磁気偏極を決定出来ることを示した。この概念を示す” XMCD for Any Magnet ”の先導性は国際的に高く評価されている。

(8) この手法を、価数揺動系  $\text{YbInCu}_4$  や  $\text{EuNi}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$  などに適用し、価数状態により磁気偏極の磁場依存性が異なる事を初めて実験的に直接示した。価数揺動系の Eu, Yb, Ce 系の比較実験を行い系統的な結果を得た。これは、伝導電子と局在電子の混成や励起状態による磁気偏極の増強などの、本質的な電子状態のパラメータを抽出する理論的手法が探求される契機となり、関係者に大きなインパクトを与えた。

(9) 金属絶縁体転移を示すパイロクロア物質  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の XMCD を行い、低温絶縁体相の起源となる軌道磁気モーメントの割合を定量的に評価することに成功した。

(10) 高輝度光科学研究センターの中村グループのプロジェクトと共同で、軟 X 線領域の X 線磁気円二色性分光法を、世界に先駆けて 25 T の強磁場で実現した。Fe、Co、Mn などの 3d 遷移金属の元素選択的な磁気偏極測定が実現したことは画期的である。

以上の放射光 X 線を用いた成果は、研究計画書で挑戦的課題として掲げていたものも含めて全てを実現し、また実際の実験を行うことで初めて明らかに出来る貴重な知見を多数得ている点でその達成度は高く評価される。

次に、中性子回折実験において得られた成果を以下に列挙する。

(11) 原子炉中性子とミニパルス強磁場を用いた角度分散型 35 T 中性子回折を原研 JRR3 において実現し、強磁場中性子回折の世界記録を樹立した。この手法をマルチフェロイック系物質  $\text{CuFeO}_2$  に適用し、磁場中の磁気構造を正確に決定した。同手法では、1つの散乱角における磁気反射強度の磁場依存性を連続的に測定することで、磁場誘起相転移における磁気構造の変化を直接的に観測する手法であり、磁性研究にとり画期的である。

(12) 同手法は国外でも高い評価を受け、世界の中性子研究の中心である ILL において、日仏の共同プロジェクトとして実施された。その成果として、フラストレーション磁性体  $\text{TbB}_4$  の非自明な磁場中磁気構造を明らかにした。また、スピンヤンテラー効果を示す  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  のプラトー状態の磁気構造を直接決定し、普遍的なスピン-格子結合の存在を明らかにした。これらの成果は新聞報道されるとともに、ILL の研究ハイライトに選定されるなど国際的に高く評価されている。また、この実験に使用した東北式マグネットが日本製としては初めて同研究所の展示コーナーに展示された。

(13) J-PARC パルス中性子と長時間パルス磁場を用いた波数分解型中性子回折装置を開発し、50 T の磁場発生に成功した。出力 100 kW において、40 T までの実証実験を行い、ゼロ磁場と同等の分

解能を発揮することを確認した。現状では測定に5時間程度を要するが、出力600 kWにおいては1時間で強い反射を測定することが可能である。この手法では、ある磁場における波数分解した磁気散乱パターンを測定できるため、非整合構造等の複雑な磁気構造の磁場による変化を広い波数空間で決定するのに適しており、原子炉と相補的である。

(14)これらの手法は、国際的に高い評価を受け、SNS側の強い要請により、パルス中性子とミニパルス磁場を用いた30 T白色ラウエ法中性子回折装置を同施設に導入した。SNSでは強度は日本の8倍程度あり、より短時間で測定が可能である。この装置によりマルチフェロイック物質 $\text{MnWO}_4$ の磁場中の磁気構造を決定し、アメリカ中性子学会で招待講演を受けた。

以上に見るように、強磁場中性子回折は磁性研究において20年来の課題であったが、コンパクトなパルス強磁場と長時間パルス強磁場、原子炉とパルス中性子を縦横に組み合わせて、相補的かつ総合的な実験系を開発し、その威力を検証したことは画期的な成果であり、他の追随を許さない。

中性子、X線とも本特定領域の研究成果は世界の先頭を走っており、実際、ESRFやAPS等の欧米の放射光施設では、我々の成功を見て強磁場計画を次期アップグレードの重要な柱と位置づけている。

結論として、本研究の最大の成果は、新分野”超強磁場量子ビーム科学”を世界に先駆けて切り開き、この分野での日本の主導権を確立したことである。またこれを通して、パルス超強磁場下の物性研究を精密な物質科学研究として開花させたことは大きな歴史的意義がある。

### 3.3 研究項目 A02: 超強磁場下における機能性材料および生体物質のNMR/ESR法による研究 鄭 国慶

研究成果の概要：本研究の目的は強磁場下磁気共鳴計測法の開発及び物性研究への応用である。主な成果は：(1)48 Tまでのパルス磁場下においてスピネコー法によるNMRスペクトルの計測に世界で初めて成功し、パルス磁場NMRという新領域を創成した。(2)44 Tまでの定常磁場下でNMR測定を行い、銅酸化物高温超伝導体の基底状態、量子スピン磁性体 $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ の磁場誘起マグノンの性質を明らかにした。さらに、重い電子系物質 $\text{CeCoIn}_5$ において空間変調した超伝導相を観測した。(3)70 Tまでのパルス磁場下でESR測定を行い、秩序化した異方性的1次元磁性体が、ソリトン励起により強磁場下で無秩序化するという長年の予想を検証し、強磁場中比熱や中性子で新しい形の非整合秩序相の存在を確立したのをはじめ、NDMAP、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ 等の量子系の特異な磁気状態を明らかにした。(4)スピンプローブの生物研究への応用を推進し、Mn-ミオグロビンにおいて高周波ESRの測定に初めて成功し、結晶場定数の定量的決定した。

#### 1. 研究開始当初の背景

電子スピンの配置や電子の運動を強磁場で制御することは機能性材料の開発と応用にとって重要な課題である。また、高温超伝導体に代表される機能性材料の強磁場下における電子状態の解明は新物質開発の指針となる。一方、生命科学においても電子スピンの重要性が認識されつつある。例えば、金属タンパク質において金属イオンが要的な働きをしていると考えられている。従って、金属原子周辺の電子状態を解明できれば、生体物質の機能の解明・制御、さらに新規薬剤の開発に大きく寄与できる。これらの研究には磁気共鳴のような微視的なプローブが有効である。日本は強磁場ESRの分野では世界をリードする地位にある。一方、NMRに関しては、定常強磁場における研究は、諸外国に比べて遅れていた。本項目では、この点を強化するとともに、抜本的な巻き返しの戦略として、パルス磁場下の本格的NMRの実現が求められていた。

#### 2. 研究の目的

本研究の目的は、物質の性質を微視的にプローブできるNMR法と電子スピンの操作が可能なESR法を駆使して、超強磁場下における機能性材料及び生体物質の機能を解明することである。特に、パルス磁場下でのNMR計測技術の開発を重要な目標の1つとした。

### 3. 研究の方法

本計画では、以下の3つの課題を研究することによって目標の達成を図った。

(1) 単層型高温超伝導体に臨界磁場以上の磁場を印加することによって超伝導状態を抑制し、超伝導の背後にある基底状態や超伝導と競合する秩序状態を NMR 法により解明する。そのために、パルス磁場下での NMR 計測技術を開発する。

(2) ナノ磁性体、スピントロニクスを支える希薄磁性半導体膜や量子スピン系にパルス磁場を印加して、高磁場磁化プラトーでの電子状態及び磁化プラトートの発現機構をテラヘルツ ESR 及び強磁場 NMR 法により解明する。

(3) テラヘルツ ESR 及び高分解能強磁場 NMR を用いて、金属タンパク質などの生体物質の電子状態と機能発現との相関を解明する。

### 4. 研究成果

主な成果を以下に列挙する：

(1) 48 T のパルス磁場下でスピンエコー法により世界で初めて NMR スペクトル計測に成功し、コバルト酸化物の研究に応用した。これにより、実用的パルス磁場 NMR 研究の扉を開いた。これまで定常磁場しかなかった NMR 実験において新しい領域を開いたことは大きな意義がある。

(2) 44 T までの定常磁場下で  $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ -NMR 測定を行い、銅酸化物高温超伝導体の基底状態がキャリアドーピング量とともにどのように変遷するかを明らかにした。

(3) 層状 Mn 酸化物における巨大磁気抵抗効果の発現機構を強磁場 NMR により解明した。

(4) ハイブリッド磁石 NMR により、磁性体のボーズ凝縮に関するランダム効果やスピン-格子結合効果を明らかにした。また、二段階磁化プラトーを示す量子スピン磁性体  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  において、強磁場 NMR 測定を行い、低温で磁場誘起マグノンが局在化することを明らかにした。また、その空間的配置について、理論モデルに強い制限を与える結果を得た。

(5) 異方性のために測定が困難な整数スピン Mn-ミオグロビンにおいて高周波 ESR の測定に初めて成功し、結晶場定数の定量的決定に成功した。

(6) 70 T 強磁場 ESR を実現した。またこれを用いて、秩序化した異方性的 1 次元磁性体が、磁壁ソリトン励起により強磁場下で無秩序化するという長年の理論的予想を検証した。

(7) ハルデン磁性体 NDMAP においては磁場誘起相が特徴的な二つの磁場領域に分かれ、低磁場側で量子効果を反映した磁気励起が、高磁場側で量子揺らぎが磁場で抑えられた結果分子場近似で与えられる反強磁性共鳴的磁気励起が現れることを明らかにした。

(8) 三角格子反強磁性体  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  においてベクトルカイラリティから作られる  $Z_2$  渦転移が起こっている可能性を示した。さらに三角格子反強磁性体  $\text{CuCrO}_2$  においてはスパイラル面に垂直に現れる強誘電分極の方向が磁場で変えられることを明らかにした。

(9) 55 T 強磁場 ESR を用いてボンド交替鎖系  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  の磁場誘起磁気秩序相の ESR を広い周波数-磁場領域で観測し、低温における  $g$  値の分布が、マグノンの Bose Einstein 凝縮相 (BEC) と合致することを明らかにするとともに、強磁場領域のスピンダイナミクスを明らかにした。飽和磁場 (30T) までの微視的な測定は、BEC 系で初めてである。

(10) 重い電子系物質  $\text{CeCoIn}_5$  の低温強磁場領域での新たな超伝導相において NMR 測定を行った。H//a-軸では FFL0 超伝導相のみで変調構造を伴う磁気秩序 (IC-SDW) が出現し、内部磁場は引加した外部磁場に大きく依存することを明らかにした。また H//c-軸の場合でも FFL0 相の出現が示唆する結果を得た。

(11) NMR により 2 次元有機導体  $\kappa\text{-Et}_2\text{-Cu}(\text{NCS})_2$  において磁束融解を示す Slush 相の存在を示した。

(12) ナノ磁性体における量子準位と量子ダイナミクスを強磁場 ESR で解明した。また、スピン転移の磁場による転移の制御に初めて成功し、その起源として強いスピン-格子相関による特異な磁気吸収を見出した。

以上に見るように、本項目では、世界的に優位性をもつ強磁場 ESR を未踏の 70 T まで抜本的に拡張することで、量子磁性体等の研究において積年の課題を解決するとともに、新奇な磁気状態の存

在を明らかにした。量子系の特異な磁気励起を超強磁場で精査する手段としての ESR 研究の展開は世界的にも高く評価されており、分担者太田は国際 ESR 学会で Silver Medal を授与されている。さらに、これらの手法をタンパク質研究などの学際領域に広げたことは、重要な成果である。一方、NMR においては、定常磁場を用いた NMR 研究を国内でも展開し、学術面では欧米にならぶ研究水準に押し上げるとともに、48 T までのパルス磁場下においてスピンエコー法による NMR スペクトルの計測に世界で初めて成功したことは、日本の先導性を確立する契機となった。

結論として、本研究の最大の成果は、強磁場 ESR 研究において国際的先導性を確保すると共に、生体物質を含む学際研究に応用し、NMR 分野においては、パルス磁場 NMR という新しい研究領域を創成したことである。これらは、共鳴的手法による物質研究において、技術・学術両面において画期的成果である。

### 3.4 研究項目 A03: 実空間手法を用いた強磁場ナノ領域電子相の解明

小林 典男

研究成果の概要：強磁場下において実空間上の局所的な物性を研究する手段として、走査トンネル顕微鏡 (STM)、磁気光学イメージング、走査ホール素子顕微鏡、スピン偏極イメージングの手法が開発された。特に、初めてハイブリッドマグネットを使った 27 テスラの磁場中で STM 観察に成功した。また、超低ドリフト STM の開発に成功した。これらのテクニックを利用して、新奇強相関物質や 2 次元電子系におけるナノ・マイクロ領域の電子・磁気的状態が研究された。これらの強磁場下の不均一な電子状態を精査する技術の飛躍を基盤に、理論研究との連携により、局所的な電子相とその物性の解明が飛躍的に進展した。

#### 1. 研究開始当初の背景

強相関物質や微細構造を持った物質系では局所的な電子・スピン間の相関・ダイナミクスが重要な役割を果たしている。したがって、その相関の距離に応じた実空間上での物性研究は極めて重要である。そのため、局所プローブを使った測定技術や微細加工技術が進められ、実空間でマイクロスケールから原子分解能をもった物理現象の研究が進んでいる。一方、超伝導体や磁性体などの多くの物質において電子やスピンの物性を研究する上で外部制御因子として磁場の効果は極めて重要である。しかし、これまで原子スケールの実空間観察手法と強磁場を結びつけた研究はほとんど行なわれていなかった。

#### 2. 研究の目的

本研究はこれまで未踏領域であった強磁場中における実空間イメージングの手法を開発し、強磁場によって誘起される特徴的な電子・磁気・発光現象等に適用し、実空間上で原子スケールからマイクロスケールで起こる物理現象とそのメカニズムを実験・理論の連携により解明することを目的とした。

#### 3. 研究の方法

遷移金属酸化物を中心とする強相関物質や低次元量子構造中の電子状態・磁気構造・スピン状態を、低温・強磁場下の STM/STS、磁気光学法、微細加工技術を利用した実空間手法を用いて観測し、局所電子状態の理解を進める。このために、(1) 東北大学に設置されているハイブリッドマグネットによる定常強磁場を利用して世界に類を見ない強磁場 STM 装置や超伝導マグネットによる超高精度 STM 装置の開発を行ない、強相関物質における新たな物性の発見を目指す。(2) 磁気光学法による局所磁場測定の高感度・高精度技術を開発し、新奇超伝導体・磁性体試料において微視的な磁気構造や物質の本質的不均一性と巨視的物性との関連を明らかにする。(3) 2 次元量子構造中のキャリアの示す強磁場中での輸送現象とダイナミクスの解明を目指して、強磁場と空間・時間分解分光を組み合わせた実空間イメージングの手法を開拓する。

#### 4. 研究成果

本研究では強磁場中における STM/STS や局所分光技術を開発し、これらの技術を、様々な立場から注目されている強相関物質や2次元電子系に適用し、実空間における空間・時間分解強磁場物性という新たな研究フィールドを開拓した。今後物性研究の有力な手段として発展が期待される。

主なものとして下記の成果を得た。1) 世界初の 30 T 定常強磁場中における走査トンネル顕微鏡 (STM/STS) 装置の開発。11 T 超低ドリフト STM 装置の開発。2) これらの装置を用いた強相関超伝導体における電子状態の観察とその磁場効果に関する系統的研究。3) 磁気光学法による強相関金属における種々の電子・磁気相転移の実空間観察とその相転移機構の解明。4) 9 T 磁場中における量子ホール2次元電子系の強磁場中スピン偏極イメージングに成功。さらに 30 T 定常強磁場中の可搬型測定システムを構築し、応用研究を推進している。

#### (1) 超強磁場 STM/STS システムの開発

・STM ヘッドを従来の半分以下に小型化することでノイズに強い超強磁場 STM システムを開発した。また、全てのパーツについて材質と加工法を検討した非磁性部品を用いた完全非磁性除振機構を設計・導入し、デュワーを含めた全ての STM インサートをマグネットの振動から遮断することによって、床面からの振動ノイズを大きく低減することができた。これによって、18 T-無冷媒超伝導マグネット中で HOPG の原子像、および 27 T のハイブリッドマグネット中で原子層ステップの観測に成功した。無冷媒超伝導マグネットおよびハイブリッドマグネット中の STM 観察は世界で初めての技術である。

・非磁性・高熱伝導度・低熱膨張材料で構成した STM ユニットの開発し、11T までの強磁場、0.4 ~ 60 K までの温度範囲、 $10^{-10}$  Torr 以下の超高真空環境で 0.1 nm/day の超低ドリフト STM を実現した。

#### (2) 低温・強磁場 STM/STS による強相関超伝導体の電子状態の解明

・高温超伝導体  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の準粒子干渉効果を発見し、磁場中での測定にも成功した。この実験は、波数空間における電子状態の磁場依存性を実験で捕らえた世界で初めての例である。逆に、波数空間における干渉パターンの磁場依存性から超伝導ギャップの対称性を知ることができることを示し、 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$  の超伝導が  $s_{\pm}$  波対称性を持つことを明らかにした。

・酸化物高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  の磁束芯で観測される電子状態の変調と準粒子干渉パターンの関連を調べ、両者ともフェルミ面の形状によって支配され互いに関連していることを明らかにした。

・様々な磁気的不安定性をもつ強相関電子系  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  のメタ磁性転移に伴う局所状態密度変化を捉えることに成功した。

・Pb 添加  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  に関して磁場中で実空間イメージングを行ない、磁場に依存するエネルギーギャップと依存しないギャップの2種類のギャップが観測された。それぞれ超伝導ギャップと擬ギャップとに相当すること、過剰ドーブ領域では擬ギャップだけが存在する領域があることを明らかにした。

・高磁場下での超伝導体を取り上げ、そこに生成される量子渦の基礎物理的側面を解明した。特に、低温磁場中比熱と超伝導対称性との相関に関する理論構築、および超伝導体におけるパウリ常磁性効果の微視的理論の構築を行なった。これらの研究は NMR (2 班) や STM/STS の実験研究と相互協力のもとに行なわれた。

#### (3) 局所磁場測定による強磁性体および超伝導体の評価

・磁気光学イメージングおよび走査型ホール素子顕微鏡等の局所磁場測定法を用いて新規強磁性体 ( $\text{YTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ ) の局所物性の研究を行なった。 $\text{YTiO}_3$  では磁区のランダムな分布や磁壁のピンニングが、 $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  ではメタ磁性転移にともなう相分離などの磁気的不均一性が存在することを明らかにし、マクロな物性に与える効果について精査した。

・新奇超伝導体  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ ,  $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$  の良質単結晶の成長に成功し、磁気光学イメージングによる臨界電流測定を行ない、重イオン照射による磁束ピン止め効果について明らかにした。

#### (4) 量子ホール2次元電子系における強磁場中スピン偏極イメージング

・9 T 磁場中においてポッケルス効果、光磁気 Kerr 効果を用いて2次元電子系の電位分布や電子スピン偏極について高感度・高分解能で空間分布をイメージングできるシステムを開発した。さらに可搬型システムを構築し、東北大学の30 T ハイブリッドマグネット中での測定に拡張している。

・これらの装置を用いて高易動度GaAs/AlGaAs 量子井戸 2次元電子系のスピン偏極度分布、電流分布、スピンドイナミクスなどの詳細を明らかにした。

以上に見るように本項目では、近年、強相関物質の電子状態の研究方法として長足の進歩を遂げた走査トンネル顕微鏡観測技術を、ハイブリッド級の強磁場下で行うことはじめ、様々な微小領域の電子・磁気的状態の観測技術を強磁場と組み合わせることに成功した。特に、世界に先駆けて、ハイブリッドマグネットや無冷媒超伝導マグネット中における原子スケールの電子状態観察や超低ドリフトSTMによる電子波の干渉効果を利用した運動量空間への焼き直しに成功したことは、物性研究に対する“強磁場実空間イメージング”の適用範囲を革命的に拡大するものであり、これらの点において本研究の意義は大きい。

結論として、本研究の最大の成果は、強磁場下の空間分解手法という物性研究の新しいパラダイムを提案し、実現したことであり、これは物性研究において世界を先導する重要な成果である。

### 3.5 研究項目 A04: 非破壊 100 テスラ領域の精密物性研究

金道 浩一

研究成果の概要：非破壊 100T 領域でのスピン科学を展開するために、超強磁場用マグネットの開発を行い、他班との連携により①強磁場 ESR および NMR、②Spring-8 放射光 X 線実験、③J-PARC パルス中性子実験の本領域における 3 つの革新的成果の基盤を提供した。また、非破壊 100T 発生および超ロングパルス磁場発生のための開発実験に成功し、実用型マグネットの基礎技術を確立した。これらを駆使した非破壊超強磁場下の精密物性研究を展開し、近藤半導体  $\text{YbB}_{12}$  の金属化に成功、 $\text{RMnO}_3$  系の超強磁場分極測定と新マルチフェロイック機構の提示、パルス磁場超高速イメージングによる電荷-軌道秩序崩壊の可視化、デラック電子系の磁気輸送現象、スピンホール効果による量子振動等の多数の新現象を解明した。

#### 1. 研究開始当初の背景

領域発足当初は、パルス強磁場を用いた精密物性研究は 50 T 程度に限られていた。100 T に至る強磁場下における精密物性測定は強磁場研究者の夢であり、世界中の研究者が目指す目標でもあった。また、日本の物性研究では優れた新物質開発能力により様々な物質が合成され、新現象の観測に必要な強磁場として 100 T が望まれていた。一方、世界における当該研究の競争は激化しており、ロスアラモス (米)、ドレスデン (独) やツールーズ (仏) には巨大な強磁場施設を設立して一極集中的に研究を進めていた。本研究では、非破壊・長時間パルス磁場コイル技術を開発し、併せて計測技術を革新することで、精密物性研究を可能にすることが求められていた。

#### 2. 研究の目的

本研究の主目的は以下の通りである。(1) これまでに開発されたマグネット技術を一般化し各種マクロ計測に展開すると共に、100 T 領域の精密物性研究を実施する。(2) 精密物性測定の磁場領域を拡大するために新しくマグネットを開発し、100T の発生を目指す。(3) これまで行われて来なかった量子ビームや NMR などの革新的なパルス強磁場下の物性測定手法を導入するために、新型のマグネット開発を行い、これにより学際的研究領域の拡大を目指す。

#### 3. 研究の方法

研究の方法は以下の通りである。(1) これまでに開発されたマグネットを東大と阪大の強磁場施設に設置し、既設電源を用いて 100 T 領域の精密物性研究を推進する。(2) 100 T の発生を目指したマグネット開発には東大の強磁場施設で二台のコンデンサ電源を用い、並列放電による二段パルス方式での実現を狙う。(3) 長時間化により初めて可能になる、精密磁気抵抗測定を始めとした輸送現象の研究、スピンエコー方式 NMR、パルス磁場超高速イメージング、量子ビーム実験等を、本特定

領域研究内の他班との連携により推進し、強磁場を用いた研究領域の拡大を図る。

#### 4. 研究成果

(1) 放射光 X 線を用いた回折実験を超強磁場下で行うためのマグネット開発を行った。SPring-8 用マグネットは、X 線の回折角が十分に取れるようにスプリットペア型を開発した。第 1 段階として 250 kJ のコンデンサ電源を使用し、磁場発生時間 5 ミリ秒、40 T の磁場が発生を達成し、超強磁場下の X 線回折実験に成功した。第 2 段階として、さらなる精密測定を目指し、マグネットのロングパルス化を進めた。まず電源を 500 kJ に増強し、そのエネルギーに見合ったコイルの多層化を行うことで、パルス幅を 25 ミリ秒にまで延ばすことに成功した。パルス幅が約 5 倍になったため 1 回の磁場発生で検出可能な信号が約 5 倍になり、精密測定に大きく寄与した。このマグネットは安定して 40 T を発生する事が出来るため、現段階で標準型として確立しており、今後も放射光施設の標準的設備として、重大な成果をあげ続けると期待できる。この測定システムは世界に先駆けて完成したものであり、現在も最高の性能を誇るものである。

(2) SPring-8 での回折実験の次のステップとして XMCD 実験に用いるためのマグネットの開発を開始した。このマグネットはソレノイド型が使用可能なため磁場発生には有利であるが、超高真空が必要なために、マグネットを設置するクライオスタット内のスペースと投入可能なエネルギーに厳しい制約があり、如何に効率の良いコイルを作るかがポイントである。現状では、60T までの実験に実績のある型式をベースとしたマグネットをプロトタイプとして作り、世界で初めての超強磁場軟 X 線分光実験に成功している。また、このソレノイド型マグネットは「J-PARC におけるパルス中性子源を用いた実験」に用いるためにも設置されており、中性子回折の世界記録が樹立されている。

(3) ESR および NMR を行うためのマグネット開発を行った。ESR を 70 T まで測定可能にするためマグネットの安定化を目指した R&D に成功した。内部補強した 10 層コイルとすることで、70 T の磁場が 100 ショット程度発生可能である事が分かった。また NMR のプローブはある程度の大きさのマグネット内径を必要とし、測定はロングパルスが必要とすることから、内径 22mm の 17 層コイルを開発することにより、約 50T までの測定が可能となった。しかしながら、パルス磁場という制約により測定対象が緩和時間の短い系に限られるために、次の段階としては、東大において進行中の超ロングパルス磁場計画に取り入れる事により、究極の強磁場 NMR の研究開発を目指す。

(4) マルチパルス法による 100T の発生に向けた開発の第一段階として、2 段パルス法による 85 T 程度の磁場発生に成功した。この実験から得られた最も重要な成果は、外コイルの発生した約 75 T の磁場下で内コイルは 10 T もの磁場を発生する事が出来た点であり、この事から 4 段のパルスを組み合わせる事により 100 T の発生が現実の物になると考えられる。4 段のパルス方式を実現するためにはコンデンサ電源の整備が必要となるため時間がかかっていたが、現在、電源の整備が完了し、現在モデルコイルによる磁場テストを実施している。

(5) 上述した NMR 実験を実施するための超ロングパルスマグネットの電源となるフライホイール付き直流発電機の整備も完了しており、パルス幅が 1 秒程度の超ロングパルス磁場の発生に成功している。ロングパルス磁場は本研究テーマが目指す精密物性測定には相性が良く、従来のパルス磁場で実施している輸送現象測定などの格段の精密化が図れるだけでなく、NMR や比熱測定といった従来のパルス磁場では困難であった測定が可能となるため、物性研究に新たな展開をもたらす物と期待している。こちらは当面の目標発生磁場は 55 T を目指しているが、上述のマルチパルス法の外コイル用電源としてこれを用いることにより、より高い磁場での測定にも対応できる。

これらの磁場発生技術における成果に加えて、以下の精密物性研究における成果を得た。

(6) 磁気媒介超伝導体  $\text{CeIn}_3$  における強磁場電子状態の解明に成功した。 $\text{CeIn}_3$  のフェルミ面は、ブリルアンゾーンの 15%程度を占めるだけの d ブランチと呼ばれる球状フェルミ面が主である。d ブランチは球状だが、有効質量が異方的な特異なフェルミ面であり、その起源は 15 年間未解明の課題であった。本研究により、これが  $\text{CeIn}_3$  の超伝導出現と密接に関連しており、(1)SDW 理論をもとにしたフェルミ面形成の解釈の妥当性、(2)磁気相図の決定、(3)磁気相図とフェルミ面の変化を対応させることの 3 点が解明された。特に、4f 電子のキャラクターを強く負う小さなフェルミ面 (ブリルアンゾーンの数%) の発見と、その磁場変化を捉えたことが、磁気媒介超伝導発現への

4f 電子の寄与を強く示唆する結論を得ることにつながった。

(7) パルス強磁場下における高速偏光顕微鏡観察システムを開発した。偏光顕微鏡は双晶構造を検出する際に有効な道具である。強磁場下で偏光顕微鏡観察を行う事で、電荷秩序融解等の磁場誘起構造相転移による結晶の対称性の変化を直接的に検出する事が可能になる。本研究で開発したシステムでは、35 T まで発生可能な小型パルスマグネットの中心におかれた試料を偏光顕微鏡で観察し、パルス磁場下の瞬間的な画像の変化を高速度カメラで5,000 から10,000フレーム/秒の速さで撮影を行う。高速度カメラは12ビットの垂直分解能を持っているため、得られた画像の定量的解析が可能である。この装置を用いて層状マンガン酸化物 $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$  の磁場中偏光顕微鏡観察を行い、電荷軌道秩序の磁場融解現象を明瞭に検出する事に成功した。この手法は今後様々な磁場誘起相転移への展開が期待されている。

(8)  $\text{YbB}_{12}$  はギャップの大きさが 200 K という近藤半導体の代表例である。このギャップ形成機構を、Lu 置換という新たな置換量パラメーターを導入し、 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  でのギャップの微細な構造変化とその磁場応答を、磁化、磁気抵抗、ホール効果の測定を通じて調べ、ギャップ形成の起源を明らかにした。

(9) 本研究では、30 Tまでの強磁場下でMFE probeを用いて、①イオン液体のドメイン構造、②光フリース転移反応の反応機構、③チオベンゾフェノンの光化学初期過程の解明を行った。イオン液体中には、半径は2 nm程度のドメイン（ケージ）構造があることが示唆された。特筆すべき点はその内部のマイクロ粘性が、マクロ粘性に比べて遥かに小さく1~2 cPであることが明らかになったことである。さらに、ケージの寿命は少なくとも160 nsより長くないことがわかった。

(10) 有機導体、グラファイト、半導体超格子などの層状物質において磁場中の層間電気伝導に現れる新しい量子現象に関して、実験的・理論的に研究を行い、①一般の層状伝導体において層間伝導度が磁場方位の関数として振動する角度依存磁気抵抗振動（AMRO）現象と、②各伝導層がDirac円錐型バンド分散を持つ多層Dirac電子系における強磁場量子極限での負性層間磁気抵抗現象の2つを明らかにした。これらを通してトンネル描像という考え方が、層間方向にコヒーレントな電子状態が定義できない弱結合のdirty limitの多層系についても有効であることを示した。

(11) トポロジカル絶縁体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ において、トポロジカル絶縁体に特有の2次元表面状態に起因する量子振動が特異的に増幅される現象を発見した。de Haas-van Alphen振動の詳細な角度依存性の測定によりフェルミ面の一つが2次元的なものであり、表面ディラック電子系が観測されていることを示した。この表面電子系に起因する量子振動の振幅が2次元ヘリカル・ディラック電子系特有の現象を示すことを明らかにした。

(12) 希土類サイトが非磁性である $\text{EuMnO}_3$ の磁場中電気分極測定を行い、磁場誘起マルチフェロイック相の存在を明らかにし、斜方晶 $\text{RmMnO}_3$ の弱磁場領域で見られる状態と異なる起源であることを示した。また室温で磁気秩序と強誘電性が共存する $\text{BiFeO}_3$ における巨大電気分極が、空間反転対称性を破る磁気秩序を安定化させることを示し、これまで予想と異なり、この系における微視的電気磁気結合が大きい事を明らかにした。

以上に見るように、本項目では、50 T程度に限られていた精密物性研究を100 Tに至る強磁場下に広げるといふ世界中の研究者が目指す目標を掲げて、磁場の範囲、物性測定の精度、実験の多様性の3つの側面で大きな進展をもたらした。その基礎となる信頼性の高い長時間パルス磁石の技術とそこで展開される多様な物性測定は質・量ともに、世界の強磁場研究を先導している。

結論として、本研究の最大の成果は、パルス超強磁場下の精密強磁場研究のフロンティアを世界に先駆けて広げたことである。超強磁場下の重要な物性実験において、ゼロ磁場測定の精度に肉薄出来る水準への進化が得られたことは、物性科学にとって大きな意義がある。

### 3.6 研究項目 A05: 強磁場中伝導電子スピニコヒーレンスの光学的研究

高増 正

研究成果の概要：半導体をはじめとする伝導電子の持つスピン物性を明らかにするため、強磁場下

での光学的手法を中心とした電子物性研究を行った。その結果、GaAs/AlGaAs ヘテロ構造中の2次元伝導電子系の持つスピン配向状態の磁場中でのコヒーレンス状態とその外部電場、光による操作性の基盤となる知見を得た。また、強磁場下での光学測定をツールとして、ZnCrTe や CdMnTe 等の興味深いスピン物性を有する半導体やカーボンナノチューブ、有機伝導体のスピン、電子基礎物性を明らかにした。

### 1. 研究開始当初の背景

半導体情報通信素子の発展により、情報通信技術は目覚ましい発展を遂げている。しかしながら、その情報処理能力は、もはや限界に達しており、これまでの電子の電荷のみを用いた素子に加え、電子のスピン自由度を効率的に制御、利用する素子の研究開発に注目が集まっていた。こうした素子の候補として、半導体に磁性不純物を導入した磁性半導体をスピントロニクス素子として用いることが広く検討され、様々な候補物質が研究されていた。しかしながら、こうした物質の電子物性の解明は多くの困難を伴っており、伝導電子のスピン物性を明らかにすることが期待されていた。

### 2. 研究の目的

伝導電子系のスピン物性研究の多くは、常温、零磁場におけるスピントロニクスデバイス開発のための物質探索を主題としているが、そのためには強磁場下におけるスピントロニクス研究が必須である。これまでの強磁場スピン科学では主に局在スピンの研究を目的とした手法として NMR や ESR 等が開発され、物性研究に用いられてきた。伝導電子スピンに関する研究を行うためには、こうした手法に加え、実空間での拡散やコヒーレンスに関する研究手法や時間領域におけるコヒーレンスに関する研究手法を開発する必要がある。本研究の目的は、半導体、有機伝導体におけるスピン関連現象の基礎物性を解明し、スピントロニクスデバイスや量子計算機への応用に繋がる伝導電子スピンに関わる現象の物理的基礎を築くことにある。そのため、ゼーマン分裂が大きく量子状態が明確に定義される 100 T 級の強磁場において、時間、空間領域の精密な測定を実現し、スピン状態のコヒーレンスに関する研究を推し進める。

### 3. 研究の方法

本研究では、半導体、有機導体等のスピン物性を精密に研究するために、(1)高品質の強磁場の発生と測定技術の開発、(2)強磁場、光学的測定に適した試料の成長とその基礎特性の解明、(3)強磁場物性への展開の3つを実施した。(1)の強磁場の発生では、物材機構の定常強磁場と物性研究所の超強磁場を利用した。(2)試料成長に関しては、II-VI 族、III-V 族半導体のバルクおよび微細構造を作製した。(3)強磁場物性の解明においては、輸送現象、可視分光測定、近赤外分光測定、遠赤外分光測定、磁化測定、磁気トルク測定等の精密測定を行った。これらに加えて、テラヘルツ分光装置、低温強磁場用顕微分光装置および低温強磁場用原子間力顕微鏡装置の開発に成功した。

### 4. 研究成果

上記のような研究手法により、強磁場における伝導電子の光学物性研究の精度が飛躍的に向上した。これまでに行えなかった100 T以上の超強磁場領域における光学測定、30 T以上の定常強磁場・超低温領域における精密測定の結果、主に以下の3点に関して研究成果を得た。

- (1) 半導体中低次元電子系におけるスピン散乱とコヒーレンスに関する研究
- (2) 磁性半導体およびスピネル中のスピン物性に関する研究
- (3) 有機導体および関連物質における電子状態の解明

#### (1) 半導体中低次元電子系におけるスピン散乱とコヒーレンスに関する研究

GaAs/AlGaAsヘテロ界面に形成される2次元電子系に量子ドットや希土類イオンを導入した構造は、局在した電子と2次元電子系の電子相関により、2次元電子系の伝導と局在電子の性質がお互いに強く影響を及ぼしあうことが予想される。強磁場の量子ホール状態は、コヒーレンスを有し、電子散乱の特性によって輸送特性が敏感に変化するため、局在電子系が伝導電子系に及ぼす影響を詳細に観察できると考えられる。今回、この点に着目して、低温、強磁場下での物性研究を行った。

①InGaAs 自己形成量子ドット埋め込み系では、ゲート電圧により量子ドット中の電子数を制御すると、量子ホール効果状態における電気抵抗が異常を示すことが見出された。フィリングファクター： $\nu < 1$  の量子極限でのみこの異常が見出されることから、その発現には2次元電子系のスピン偏極が本質的であり、量子ドットの局在電子と2次元電子間のスピンリップ散乱に起因すると予想された。この現象を微視的に理解するために、ミリ波から遠赤外領域でのサイクロトロン共鳴実験を行ったところ、通常サイクロトロン共鳴に加えて、不純物サイクロトロン共鳴に似た非線形な磁場依存性を持ち、比較的線幅の広い特異な共鳴線が観測され、その強度が、量子ドットへの電子数に大きく依存した。その起源は、量子ドットによる散乱を反映した2次元電子系のサイクロトロン共鳴だと考えられる。この事実は、1層の2次元電子中に局在、非局在の2種類の2次元電子が共存することを示しており、抵抗異常がスピンリップ散乱によることを支持する。量子ホール効果状態下のみで大きな抵抗異常として見出されるのは、 $\nu < 1$  の状態が、伝導電子のスピン偏極状態がマクロな距離で維持される準コヒーレントな状態のためと考えられる。

②希土類不純物であるYbを導入した系では、通常ドーパされた4f状態間の遷移による発光現象は通常確認されていない。これは4f電子と母結晶電子の有限な電子相関を示す。今回、GaAs:Yb系を作製し、その準位形成を調べた。その結果、 $x > 0.3$  での $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Yb}$ においてのみ4f状態間の遷移による発光現象が確認され、また、AlAs:Yb/GaAs超格子において、これまでに報告されていない幅の広い低エネルギーの発光を観測した。こうした発光の特性からYbによる形成準位の情報を得るために、GaAs/AlGaAs 2次元電子のバリア領域にYbをドーパした数種類の試料を作製し、2次元電子の輸送特性を通して、散乱に寄与する準位の深さなどの形成準位の情報を得た。1.5eV程度の低エネルギーの光照射で易動度の回復が見られ、こうした条件から、YbイオンがGaAs中に形成する等電子トラップのエネルギー位置の推定に成功した。この情報を用いて、YbドーパAlAs層を活性層としたPINダイオード構造の作製を行い、電流注入により引き起こされる4f状態間の遷移による発光を初めて観測することに成功した。これらの研究は、今回の系が2次元電子-局在電子結合系のモデルとして有用であり、強磁場を用いた研究からデバイスも含めたスピン制御に関する貴重な知見が得られることを実証している。

## (2) 磁性半導体およびスピネル中のスピン物性に関する研究

①スピネル酸化物  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  は、強い幾何学的フラストレーションを有し、格子-スピンの相互作用によるスピンヤンテラー効果を示す物質として注目されている。フラストレーション系では、帯磁率から磁気相互作用を決定することが困難で、強磁場磁化過程を飽和に至るまで測定することは、理論的研究の前提となる相互作用パラメーター決定に必須である。しかし、この物質は、交換相互作用が大きいため、超強磁場が必要となる。1巻きコイル法、電磁濃縮法を用いた超強磁場下におけるファラデー回転測定法等により最高400テスラまでの磁化測定を行った結果、飽和磁化曲線が得られ、交換相互作用を正確に決定する事が出来た。超強磁場下では、これまでの理論で予想されていないいくつかの新しい磁気相を発見し、モデルの再検討の契機となった。

②(Zn, Cr)Te の反射スペクトルにおけるバンド端励起子の磁場によるゼーマンシフトを直接観察し、磁性半導体の特性をとって重要な磁気光学効果の大きさを評価した。歪および混晶の効果によるブロードニングを抑制し励起子からのシグナルを明瞭に観測するため、ZnTe(001)基板上に1%以下の低い組成の(Zn, Cr)Te を作製し、Faraday 配置で $\sigma^+$ 、 $\sigma^-$ 円偏光に対し反射測定を行った。反射スペクトルでZnTe のバンドギャップである2.38 eV付近にバンド端自由励起子からのシグナルが現れ、磁場印加に伴い明瞭なシフトが観測され、 $p-d$  交換相互作用が強磁性的であることが確認された。信号の明瞭な分離に超強磁場が威力を発揮した。

③タイプIIナノ構造であるZnSe/BeTeにおいて、光励起電子が蓄積されることを利用して、非ドーパの試料では困難なサイクロトロン共鳴ピークの観測を100 Tを超える超強磁場を用いることにより初めて成功した。また、磁性半導体を含むCdMnTe/CdTe系2次元電子においては、磁気光学スペクトルにその特徴的な電子準位を反映した磁気振動をテラヘルツ、ギガヘルツの広い周波数範囲において始めて観測に成功した。

### (3) 有機導体および関連物質における電子状態の解明

①単層カーボンナノチューブの電子物性を、強磁場下光学スペクトル測定により解明した。単層ナノチューブではその一次元的な構造のために室温でも励起子が安定に存在する。特徴的振るまいとして、元々縮退しているブリュアン帯のK点とK'点の励起子が、谷内および谷間相互作用によって一重項状態と三重項状態に分裂することが知られている。これらのうち、光学的に活性な一重項の奇状態と不活性な一重項の偶状態の分裂が、重要な研究課題となっている。今回、高感度のInGaAsアレー検出器を極短パルス磁場の頂上近傍でのみ露光する方式を開発し、初めてこの分裂の測定に成功した。その結果、チューブのサイズ等により、上下が入れ替わる結果を得た。この結果は、ナノチューブの電子状態の理解に再検討を迫る重要な結果である。

②1次元有機伝導体(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>は、低温でClO<sub>4</sub>イオンの整列による長周期ポテンシャルがブリルアンゾーンを折りたたむことで結果的に2組の一次元フェルミ面が形成される。伝導面(ab面)に垂直に磁場をかけると、磁場誘起逐次スピン密度波(SDW)転移を起こし、8Tで量子数N=1の量子ホール効果状態(SDW I)へ転移することが知られている。さらに強磁場をかけると26T程度で強磁場SDW II相へと転移する。このSDW状態について、いくつかのモデルが提案されているが、未解決であった。今回、35Tまでの比熱測定を行った結果、確かに状態密度が振動していることを確認し、抵抗の極大が電子の状態密度は極小による事を明確に示すことができた。

以上のように、本項目では、伝導電子系のスピン物性を解明するために、低温・超強磁場による生じる大きなスピン偏極とゼーマン効果を利用した多面的な実験を展開し、伝導におけるスピンの役割を明確に抽出するとともに、超強磁場が必須なスピネル化合物やカーボンナノチューブの物性において、他の手法では得られない物性値を確定し、既存の理解の再検討を迫る結果を出した。超強磁場による物性評価が発光素子のデザインに寄与した事例は、超強磁場の有用性を示す上で象徴的である。

結論として、本研究の最大の成果は、超強磁場下における光学測定の高精度化を推進し、これと超強磁場によるスピン偏極を組み合わせ、伝導電子のスピン物性を総合的に推進したことである。スピントロニクス時代における半導体物性評価法を提示したことは、物性研究において意義深い。

## 4 成果公開

### 4.1 成果公開の概要

本領域では以下の論文、学会発表等が行われ、その全リストはデータベース化され、ホームページで公開されている。班員1名あたり約14本の論文、38回の会議発表が行われており、量・質とも活発な成果発信がなされている。また論文の2割が班間の連携によるものであり、領域としての融合効果が発揮されている。

雑誌論文			
査読付き論文		査読付きプロシーディング	
673		178	
その他の出版物			
査読無し紀要	解説	図書	その他
4	20	10	1
会議発表			
国際会議招待講演	国際会議一般発表	国内会議招待講演	国内会議一般発表
146	507	48	1103
新聞報道	受賞	特許	その他
15	22	0	15

#### 4.2 特定領域の主催・共催会議

本領域が主催・共催した主要な会議は表の通りである。2回の国際会議を含む6回のシンポジウムならびに領域の全体会議、分野毎の国内・国際会議、領域横断会議等を開催し、領域内外での研究交流と成果発信に努めた。また強磁場若手道場を4回開催し、若手研究者の育成を行った。

日時	会議名	開催場所
2005. 10. 8	強磁場スピン科学第1回シンポジウム	東京大学武田ホール
2005. 12. 9-10	強磁場スピン科学道場	東京大学物性研究所
2005. 12. 20	X線中性子班研究会	SPring8
2006. 3. 2	磁気共鳴班研究会	大阪大学豊中地区
2006. 6. 16-17	第2回 強磁場スピン科学シンポジウム	大阪大学吹田・豊中地区
2006. 11. 24	強磁場若手道場 2006	東北大学金属材料研究所
2006. 12. 8-9	第3回強磁場スピン科学シンポジウム	東京大学物性研究所
2007. 5. 25-26	2007年度スタートアップ会議	物質・材料研究機構
2007. 8. 10	ミニ研究会：物理学的手法による生体物質の研究	大阪大学豊中地区
2007. 9. 20	強磁場下X線分光・中性子散乱研究の現状と新しい展開	北海道大学
2007. 11. 26-28	4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T	東北大学片平さくらホール
2008. 5. 15-16	2008年度スタートアップ会議	東京大学物性研究所
2008. 6. 20	A03-A05 合同ワークショップ：強磁場下実空間測定技術とその応用	東京大学工学部
2008. 11. 29-12. 1	物性科学領域横断研究会-スピンの拓く物性科学の最前線	東京大学武田ホール
2008. 12. 12-13	第5回強磁場スピン科学シンポジウム	岡山大学
2008. 12. 11	強磁場若手道場 2008	大阪大学豊中地区
2009. 3. 5-7	4th JAEA Synchrotron Radiation Research Symposium: X-Ray and High Magnetic Field	SPring8
2009. 5. 22-23	2009年度スタートアップ会議	東京大学物性研究所
2009. 9. 24	強磁場若手道場 2009	熊本大学工学部
2009. 11. 29-12. 1	2009年物性科学領域横断研究会 -凝縮系科学の最前線	東京大学武田ホール
2009. 12. 7-9	6th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100 T	東北大学片平さくらホール

#### 4.3 特定領域のホームページ・出版物

強磁場スピン科学では、成果公開のホームページ (<http://spin100.imr.tohoku.ac.jp/>) を設けて成果発信を行っている。ホームページでは、論文等のリスト、各年度の研究報告書、ニュースレター等を掲載して自由にダウンロード出来るようにするとともに、研究者の所属や研究課題、リンク先を公表している。

研究成果をまとめた各年度の研究報告書および領域のシンポジウムのアブストラクト集として強磁場スピン通信をこれまで12号発行して関係者に配布している。強磁場スピン通信は、主な成果が集約されたパワーポイントファイルを載せることで、成果のポイントが一目でわかるように工夫され好評である。また日本語版も英語アブストラクトをつけ、国際的な情報発信に役立っている。そのうち2号は英語版であり、国際的な成果発信に役立っている。また領域のお知らせやトピックスを発信するSPINletterを発行してメーリングリストで配布し、領域内外での宣伝と公開に努めている。

#### 4.4 主要発表論文リスト (全て査読有り)

##### 研究項目 A01

- ① Universal Magnetic Structure of the Half-Magnetization Phase in Cr-Based Spinel: M. Matsuda, K. Ohoyama, S. Yoshii, H. Nojiri, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G. L. J. A. Rikken, L.-P. Regnault, S.-H. Lee, H. Ueda, Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **104**(2010)047201-1-4.
- ② High-Magnetic-Field XMCD as a Novel Tool for the Study of Valence Fluctuation Phenomena-Application to Eu-based Intermetallic Compounds: Y. H. Matsuda, J. L. Her, T. Inami, K. Ohwada, Z. W. Ouyang, K. Okada, H. Nojiri, A. Mitsuda, H. Wada, N. Kawamura, M. Suzuki, J. Low Temp. Phys. **159**(2010)292-296.
- ③ Theoretical Study of XAS and XMCD Spectra for the Field-Induced Valence Transition in Eu Compounds: M. Oko, K. Okada, I. Harada, K. Akabli, H. T. Diep, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010)024703-1-7.
- ④ A Portable High-Field Pulsed-Magnet System for Single-Crystal X-ray Scattering Studies: Z. Islam, J. P. C. Ruff, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, K. A. Ross, B. D. Gaulin, Z. Qu, J. C. Lang, Rev. Sci. Instrum. **80**(2009)113902-1-5.
- ⑤ Neutron Diffraction Study on the Multiple Magnetization Plateaus in TbB<sub>4</sub> under Pulsed High Magnetic Field: S. Yoshii, K. Ohoyama, K. Kurosawa, H. Nojiri, M. Matsuda, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G. L. J. A. Rikken, L.-P. Regnault, S. Michimura, F. Iga, Phys. Rev. Lett. **103**(2009)077203-1-4.
- ⑥ X-Ray Magnetic Circular Dichroism of a Valence Fluctuating State in Eu at High Magnetic Fields: Y. H. Matsuda, Z. W. Ouyang, H. Nojiri, T. Inami, K. Ohwada, M. Suzuki, N. Kawamura, A. Mitsuda, H. Wada, Phys. Rev. Lett. **103**(2009)046402-1-4.
- ⑦ Resonant Magnetic X-ray Diffraction Study on the Triangular Lattice Antiferromagnet GdPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>: T. Inami, N. Terada, H. Kitazawa, O. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **78**(2009)084713-1-5.
- ⑧ Field Induced Lattice Deformation in the Quantum Antiferromagnet SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Y. Narumi, N. Terada, Y. Tanaka, M. Iwaki, K. Katsumata, K. Kindo, H. Kageyama, Y. Ueda, H. Toyokawa, T. Ishikawa, H. Kitamura, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009)043702-1-4.
- ⑨ Resonant Magnetic X-ray Diffraction Study on Successive Metamagnetic Transitions in TbB<sub>4</sub>: T. Inami, K. Ohwada, Y. H. Matsuda, Z. W. Ouyang, H. Nojiri, T. Matsumura, D. Okuyama, Y. Murakami, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009)033707-1-4.
- ⑩ High-Magnetic-Field X-ray Absorption Spectroscopy of Field-Induced Valence Transition in EuNi<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>: Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, A. Mitsuda, H. Wada, H. Miyazaki, I. Harada, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008)054713-1-7.
- ⑪ Synchrotron X-ray Experiments in Pulsed High Magnetic Fields: Y. H. Matsuda, Anal. Sci **24**(2008)3-10.
- ⑫ Direct Observation of Field-Induced Variant Transformation in Fe<sub>3</sub>Pt using Pulsed Magnetic Field X-ray Diffraction: Z. W. Ouyang, Y. H. Matsuda, H. Nojiri, T. Inami, K. Ohwada, M. Tsubota, T. Sakon, T. Fukuda, T. Kakeshita, J. Appl. Phys. **102** (2007) 113917-1-6.
- ⑬ Correlation Between Crystal Structure and Magnetism in the Frustrated Antiferromagnet CuFeO<sub>2</sub> under High Magnetic Fields: N. Terada, Y. Narumi, Y. Sawai, K. Katsumata, U. Staub, Y. Tanaka, A. Kikkawa, T. Fukui, K. Kindo, T. Yamamoto, R. Kammuri, M. Hagiwara, H. Toyokawa, T. Ishikawa, H. Kitamura, Phys. Rev. B **75**(2007)224411-1-8.
- ⑭ Neutron Diffraction under 30 T Pulsed Magnetic Fields: K. Ohoyama, N. Katoh, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. Hiraka, K. Ikeda, H. M. Shimizu, J. Magn. Magn. Mater. **310**(2007)e974-976.
- ⑮ High-Magnetic-Field X-ray Absorption Spectroscopy of Field-Induced Valence Transition in YbInCu<sub>4</sub>: Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang, K. Yoshimura, J. Phys. Soc. Jpn., **76**(2007)034702-1-6.
- ⑯ Photoinduced Charge and Spin Dynamics in Strongly Correlated Electron Systems: H. Matsueda, S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **76**(2007)083703-1-4.
- ⑰ High Field X-ray Diffraction Study on a Magnetic-Field-Induced Valence Transition in YbInCu<sub>4</sub>: Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang, K. Yoshimura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**(2006)024710-1-5.
- ⑱ Lattice Distortion in Antiferromagnetic CoO under High Magnetic Fields: Y. Narumi, K. Katsumata, U. Staub, K. Kindo, M. Kawauchi, C. Broennimann, H. Toyokawa, Y. Tanaka, A. Kikkawa, T. Yamamoto, M. Hagiwara, T. Ishikawa, H. Kitamura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**(2006) 075001-1-2.

## 研究項目 A02

- ①Spiral-plane Flop Probed by ESR in the Multiferroic Triangular-lattice Antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$ : H. Yamaguchi, S. Ohotomo, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kimura, T. Kimura, T. Okuda, and K. Kindo, Phys. Rev. B **81** (2010) 033104-1-4.
- ②Spin-Echo NMR in Pulsed High Magnetic Fields up to 48 T: G.-Q. Zheng, K. Katayama, M. Nishiyama, S. Kawasaki, N. Nishihagi, S. Kimura, M. Hagiwara, and K. Kindo, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 095001-1-2.
- ③Anisotropic Spin Fluctuations and Multiple Superconducting Gaps in Hole-doped  $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_2\text{As}_2$ : NMR in a Single Crystal: K. Matano, Z. Li, G.L. Sun, D.L. Sun, C.T. Lin, M. Ichioka and G.-Q. Zheng : Europhys. Lett. **87** (2009) 27012-1-6.
- ④Measurement of Electron Correlations in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x=0.0-0.35$ ) using  $^{59}\text{Co}$  Nuclear Magnetic Resonance and Nuclear Quadrupole Resonance Techniques: S. Kawasaki, T. Motohashi, K. Shimada, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, H. Yamauchi, and G.-Q. Zheng, Phys.Rev.B **79**, (2009) 220514(R)-1-4.
- ⑤ $^{63/65}\text{Cu}$ - and  $^{35/37}\text{Cl}$ -NMR Studies of Triplet Localization in the Quantum Spin System  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ : H. Inoue, S. Tani, S. Hosoya, K. Inokuchi, T. Fujiwara, T. Saito, T.Suzuki, A. Oosawa, T. Goto, M. Fujisawa, H. Tanaka, T. Sasaki, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kobayashi, Phys. Rev. B **79** (2009) 174418-1-7.
- ⑥Development and Application of High-Frequency ESR up to 55 T: H. Ohta, S. Okubo, N. Souda, M. Tomoo, T. Sakurai, T. Yoshida, E. Ohmichi, M. Fujisawa, H. Tanaka, and R. Kato, Appl. Magn. Reson. **35** (2009) 399-410.
- ⑦High-field Multifrequency Electron-spin-resonance Study of the Haldane magnet  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{PF}_6)$ , T. Kashiwagi, M. Hagiwara, S. Kimura, Z. Honda, H. Miyazaki, I. Harada, and K. Kindo, Phys. Rev. B **79** (2009) 024403-1-12.
- ⑧Spin-singlet Superconductivity with Multiple Gaps in  $\text{PrO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ : K. Matano, Z.A. Ren, X.L. Dong, L.L. Sun, Z.X. Zhao and G.-Q. Zheng, Europhys. Lett. **83** (2008) 57001-1-4.
- ⑨High-field Electron Spin Resonance in the Two-dimensional Triangular-lattice Antiferromagnet  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ , H. Yamaguchi, S. Kimura, M. Hagiwara, Y. Nambe, S. Nakatsuji, Y. Maeno, and K. Kindo, Phys. Rev. B **78** (2008) 180404(R)-1-4.
- ⑩ Multi-frequency and High-field EPR Study of Manganese(III) Protoporphyrin IX Reconstituted Myoglobin with an  $S = 2$  Integer Electron Spin, M. Horitani, H. Yashiro, M. Hagiwara, Hiroshi Hori, Journal of Inorganic Biochemistry **102** (2008) 781-788.
- ⑪Spin Triplet Superconducting State due to Broken Inversion Symmetry in  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ : M. Nishiyama, Y. Inada, and G.-Q. Zheng, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 047002-1-4.
- ⑫Field Induced Order to Disorder Transition in Antiferromagnetic  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  Driven by a Softening of Spinon Excitation: S. Kimura, H. Yashiro, K. Okunishi, M. Hagiwara, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, and M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 087602-1-4.
- ⑬Field-Induced Ferromagnetic Order and Colossal magnetoresistance in  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ : A  $^{139}\text{La}$  NMR Study: Y. Shiotani, J.L. Sarrao, and G.-Q. Zheng, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 057203-1-4.
- ⑭Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov State in a Perpendicular Field of Quasi-Two- Dimensional  $\text{CeCoIn}_5$ : K. Kumagai, M. Saitoh, T. Oyaizu, Y. Furukawa, S. Takashima, M. Nohara, H. Takagi, and Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. Vol.**97** (2006) 227002-1-4
- ⑮Local Spin Moment Distribution in Antiferromagnetic Molecular Rings Probed by NMR: E. Micotti, Y. Furukawa, K. Kumagai, S. Caretta, A. Lascialfari, F. Borsa, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 267204-1-4.
- ⑯ESR Measurements on One-dimensional Quantum Ferrimagnets  $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$  with  $\text{A}=\text{Sr}$  and  $\text{Ca}$  in Submillimeter-wave Region: S. Kimura, H. Ishikawa, Y. Inagaki, M. Yoshida, S. Okubo, H. Ohta, H. Nojiri, A.B. Belik, M. Azuma, M. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 094718-1-7.
- ⑰Magnetic-Field-Induced Switching Between Ferroelectric Phases in Orthorhombic-Distortion-Controlled  $\text{RMnO}_3$ : K. Noda, M. Akaki, T. Kikuchi, D. Akahoshi, H. Kuwahara, J. Appl. Phys. **99**(2006) 08S905-1-3.

## 研究項目 A03

- ①Unconventional s-Wave Superconductivity in  $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ : T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, H. Takagi, Science **328** (2010) 474-476.

- ②Generic First-Order Orientation Transition of Vortex Lattice in Type II Superconductors: K. M. Suzuki, K. Inoue, P. Miranovic, M. Ichioka, K. Machida, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 013702-1-4.
- ③Enhancement of Critical Current Densities in Co-Doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> with Columnar Defects Introduced by Heavy-Ion Irradiation: Y. Nakajima, Y. Tsuchiya, T. Taen, T. Tamegai, S. Okayasu, M. Sasase, Phys. Rev. B **80** (2009) 012510-1-4.
- ④Narrow Carrier Concentration Range of Superconductivity and Critical Point of Pseudogap Formation Temperature in Pb- Substituted Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub>: K. Kudo, N. Okumura, Y. Miyoshi, T. Nishizaki, T. Sasaki, N. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 084722-1 – 5.
- ⑤Low-Energy Electronic State of the Structural Modulation-Free Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub> Studied by the Scanning Tunneling Microscopy: K. Kudo, T. Nishizaki, N. Okumura, N. Kobayashi, J. Phys. Chem. Solids. **69** (2008) 3022-3026.
- ⑥Possible Superconductivity above 25 K in Single-Crystalline Co-Doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: Y. Nakajima, T. Taen, T. Tamegai, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 023702-1-4.
- ⑦Electron Spin Imaging in Quantum Hall Devices by Kerr Rotation Measurement: K. Oto, R. Inaba, T. Yamada, T. Yamazaki, K. Muro, Y. Hirayama, N. Kumada, H. Yamaguchi, Int. J. Mod. Phys. B **23** (2009) 2750-2754.
- ⑧Optically Induced Dynamic Nuclear Spin Polarization in Quantum Hall Regime Observed by a Time-Resolved Kerr Rotation: D. Fukuoka, T. Yamazaki, N. Tanaka, K. Oto, K. Muro, Y. Hirayama, N. Kumada, H. Yamaguchi, Int. J. Mod. Phys. B **23** (2009) 2755-2759.
- ⑨Coherence Factors in a High-T<sub>c</sub> Cuprate Probed by Quasi-Particle Scattering of Vortices: T. Hanaguri, Y. Kohsaka, M. Ono, M. Maltseva, P. Coleman, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, T. Takagi, Science **323** (2009) 923-926.
- ⑩Spin Dynamics of Two-dimensional Electrons in a Quantum Hall System Probed by Time-resolved Kerr Rotation Spectroscopy: D. Fukuoka, T. Yamazaki, N. Tanaka, K. Oto, K. Muro, Y. Hirayama, N. Kumada, H. Yamaguchi, Phys. Rev. B, Vol.**78** (2008) 041304-1-4.
- ⑪Specific-Heat Evidence for Two-Gap Superconductivity in the Ternary-Iron Silicide Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>: Y. Nakajima, T. Nakagawa, T. Tamegai, H. Harima, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 157001-1-4.
- ⑫Bulk and Local Magnetic Properties of Iron-Based Oxypnictide Superconductor SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>: T. Tamegai, Y. Nakajima, Y. Tsuchiya, A. Iyo, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. **77** (2008) 54-57.
- ⑬Magnetic Field Dependence of Low- temperature Specific Heat in Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>: K. Machida, M. Ichioka, Phys. Rev. B **77** (2008) 184515-1-7.
- ⑭Quasiparticle Interference and Super- conducting Gap in Ca<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: T. Hanaguri, Y. Kohsaka, J. C. Davis, C. Lupien, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, M. Ono, H. Takagi, Nat. Phys. **3** (2007) 865-871.
- ⑮Potential Imaging in Quantum Hall Device by Optical Fiber Based Pockels Measurement: M. Dohi, R. Yonamine, K. Oto, K. Muro, Int. J. Mod. Phys. B **21** (2007) 1-5.
- ⑯Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy on Superconducting Diamond Films: T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, N. Kobayashi, New Diamond Front. Carbon Technol. **17** (2007) 21-31.
- ⑰Local Tunneling Spectroscopy across a Metamagnetic Critical Point in the Bilayer Ruthenate Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, N. Shannon, Y. Yoshida, S. I. Ikeda, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Tokura, T. Yamada, H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 057208-1-4.
- ⑱Ubiquitous V-Shape Density of States in a Mixed State of Clean Limit Type II Superconductors: N. Nakai, P. Miranovic, M. Ichioka, H. F. Hess, K. Uchiyama, H. Nishimori, S. Kaneko, N. Nishida, K. Machida, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 147001-1-4.
- ⑲Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Studies of Superconducting Boron-doped Diamond Films: T. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, N. Kobayashi, Sci. Technol. Adv. Mater. **7** (2006) S22-S26.

#### 研究項目 A04

- ①Direct Mapping of the Spin-filtered Surface Bands of a Three-dimensional Quantum Spin Hall Insulator:

- A. Nishide, A. A. Taskin, Y. Takeichi, T. Okuda, A. Kakizaki, T. Hirahara, K. Nakatsuji, F. Komori, Y. Ando, I. Matsuda, Phys. Rev. B **81**(2010) 041309-1-4.
- ②Field Induced Spin-State Transition in LaCoO<sub>3</sub>: K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi, K. Asai, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 093702-1-4.
- ③High-field Magnetization of SrMn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>14</sub> Exhibiting a Quantum-mechanical Magnetization Plateau and Classical Magnetic Long-range order: M. Hase, T. Yang, R. H. Cong, J. H. Lin, A. Matsuo, K. Kindo, K. Ozawa, H. Kitazawa, Phys. Rev. B **80** (2009) 054402-1-5.
- ④Evidence of Spin Singlet Ground State in the Frustrated Antiferromagnetic ring Cr<sub>8</sub>Ni: Y. Furukawa, K. Kikuchi, K. Kumagai, Y. Ajiro, Y. Narumi, M. Iwaki, K. Kindo, A. Bianchi, S. Carretta, P. Santini, F. Borsa, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, Phys. Rev. B **79** (2009) 134416-1-7.
- ⑤Novel Multiferroic State of Eu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> in High Magnetic Fields: M. Tokunaga, Y. Yamasaki, Y. Onose, M. Mochizuki, N. Furukawa, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **103** (2009)187202-1-4.
- ⑥Observation of Half-Integer Quantum Hall Effect in Single-Layer Graphene using Pulse Magnet: S. Masubuchi, K. Suga, M. Ono, K. Kindo, S. Takeyama, T. Machida, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 113707-1-4.
- ⑦Topological Effects on the Magnetic Properties of Closed and Open Ring-shaped Cr-based Antiferromagnetic Nanomagnets: Y. Furukawa, K. Kiuchi, K. Kumagai, Y. Ajiro, Y. Narumi, M. Iwaki, K. Kindo, A. Bianchi, S. Carretta, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, Phys. Rev. B **78** (2008) 092402-1-4.
- ⑧Multistep Magnetization Plateaus in the Shastry-Sutherland System TbB<sub>4</sub>: S. Yoshii, T. Yamamoto, M. Hagiwara, S. Michimura, A. Shigekawa, F. Iga, T. Takabatake, K. Kindo, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 087202-1-4.
- ⑨Magnetic-Field-Induced Quantum Oscillation in η-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>: K. Suga, A. Ohnishi, M. Koyano, M. Sasaki, K. Kindo, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 074605-1-6.
- ⑩Novel Ordering of an S=1/2 quasi-1D Ising-like Antiferromagnet in Magnetic Field, S. Kimura, T. Takeuchi, K. Okunishi, M. Hagiwara, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 057202-1-4.
- ⑪On Calculation of Vector Spin Chirality for Zigzag Spin Chains: K. Okunishi, J. Phys. Soc. Jpn. **77**(2008) 114004-1-7.
- ⑫Magnetic Detection of High-Resolution Electron Spin Resonance using a Microcantilever in the Millimeter-Wave Region up to 240 GHz: E. Ohmichi, N. Mizuno, M. Kimata, H. Ohta, Rev. Sci. Instrum. **79**(2008) 103903-1-5.
- ⑬Metamagnetic Transition to Poor Conductor in BaVS<sub>3</sub>: Y. Narumi, K. Suga, K. Kindo, T. Yamasaki, M. Shiga, H. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 013706-1-4.
- ⑭Field-induced Lattice Staircase in a Frustrated Antiferromagnet CuFeO<sub>2</sub> : N. Terada, Y. Narumi, K. Katsumata, T. Yamamoto, U. Staub, K. Kindo, M. Hagiwara, Y. Tanaka, A. Kikkawa, H. Toyokawa, T. Fukui, R. Kanmuri, T. Ishikawa, H. Kitamura, Phys. Rev. B **74**(2006) 180404-1-4.
- ⑮Observation of Higher-harmonic Helical Spin-resonance Modes in the Chromium Spinel CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, S. Kimura, M. Hagiwara, H. Ueda, Y. Narumi, K. Kindo, H. Yashiro, T. Kashiwagi, H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 257202-1-4.
- ⑯Characteristic High-Field Magnetization in a Transuranium Antiferromagnet NpRhGa<sub>5</sub>: K. Sugiyama, H. Nakashima, D. Aoki, Y. Haga, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Homma, Y. Shiokawa, K. Kindo, M. Hagiwara, Y. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**(2006)094707-1-6.
- ⑰Nonlocal Magnetic Field-Tuned Quantum Criticality in Cubic Ce In<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>(x=0.25): A. V. Silhanek, T. Ebihara, N. Harrison, M. Jaime, K. Tezuka, V. Fanelli, and C. D. Batista, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 206401-1-4.

#### 研究項目 A05

- ①Possible Phase Transition Deep Inside the Hidden Order Phase of Ultraclean URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: H. Shishido, K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Sasaki, H. Oizumi, N. Kobayashi, T. Takamasu, K. Takehana, Y. Imanaka, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **102**(2009)156403-1-4.
- ②Magnetotransport Properties of Yb-doped Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs Two-dimensional Electron Systems: T. Kaizu, Y. Imanaka, K. Takehana, T. Takamasu, Physica E **42**(2009)1126-1129.
- ③High-Resolution Spin-Flip Raman Scattering in CdTe Quantum Wells at <sup>3</sup>He Temperature: R. Shen, K. Oto, K. Muro, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Takeyama, Phys. Rev. B **80**(2009) 125312-1-5.
- ④Optically Induced Long-Lived Electron Spin Coherence in ZnSe/BeTe Type-II Quantum Wells: H. Mino,

- Y. Kouno, K. Oto, K. Muro, R. Akimoto, S. Takeyama, Appl. Phys. Lett. **92**(2008)153101-1-3.
- ⑤ Fermi Surface in LaRhSi<sub>3</sub> and CeRhSi<sub>3</sub>: T. Terashima, M. Kimata, S. Uji, T. Sugawara, N. Kimura, H. Aoki, H. Harima, Phys. Rev. B **78** (2008)205107-1-10.
- ⑥ Charged Excitons and Biexcitons in CdZnTe/(Cd,Zn,Mn)Te Quantum Wells in Pulse Magnetic Fields: S. Takeyama, Y. Natori, Y. Hirayama, E. Kojima, Y. Arishima, H. Mino, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, J. Phys. Soc. Jpn. **77**(2008)044702-1-7.
- ⑦ Full-Magnetization of Geometrically Frustrated CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Determined by Faraday Rotation Measurements at Magnetic Fields up to 140 T: E. Kojima, A. Miyata, S. Miyabe, S. Takeyama, H. Ueda, Y. Ueda, Phys. Rev. B **77** (2008) 212408-1-4.
- ⑧ Spatially Direct Charged Exciton Photoluminescence in Undoped ZnSe/BeTe type-II Quantum Wells: Z. W. Ji, S. Takeyama, H. Mino, K. Oto, K. Muro, R. Akimoto, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 093107-1-3.
- ⑨ Origin and Control of High-temperature Ferromagnetism in Semiconductors: S. Kuroda, N. Ni shizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, T. Dietl, Nature Materials **6**(2007)440-446.
- ⑩ Magneto-Optical Four-Wave-Mixing Studies of an Exciton–Biexciton System in a CdMnTe/CdTe/CdMgTe Single Quantum Well: H. Mino, A. Kobayashi, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Takeyama, J. Phys. Soc. Jpn. **76**(2007)064704-1-6.
- ⑪ Extremely High Upper Critical Magnetic Field of the Noncentrosymmetric Heavy Fermion Superconductor CeRhSi<sub>3</sub>: N. Kimura, K. Ito, H. Aoki, S. Uji, T. Terashima, Phys. Rev. Lett. **98** (2007)197001-1-4.
- ⑫ Impurity Cyclotron Resonance in InGaAs/GaAs Superlattice and InGaAs/AlAs Superlattice Grown in GaAs Substrates: H. Momose, H. Okai, H. Deguchi, N. Mori, S. Takeyama, Physica E **32**(2006)309-312.
- ⑬ Modification of the Quantum Hall Effect by the Charge State of a Nearby Quantum Dots Layer: K. Takehana, T. Takamasu, M. Henini, J. Phys. Soc. Jpn. **75**(2006)114713-1-6.
- ⑭ Nonlinear Optical Transitions of GaAs/AlGaAs Asymmetric Double-well Structures: E. H. Kim, Y. H. Shin, Yongmin Kim, S. J. Noh, C. H. Perry, J. A. Simmons, S. A. Crooker, T. Takamasu, Appl. Phys. Lett., **89**(2006)032114-1-3.
- ⑮ Photoluminescence of Yb<sup>3+</sup>-doped CuInS<sub>2</sub> Single Crystals Prepared by In-flux and Chemical Vapor Transport Methods: N. Tsujii, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Kitazawa, G. Kido, Journal of Alloys and Compounds, **408-412**(2006)791-795.
- ⑯ Vortex Dynamic and the Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov State in a Magnetic-field-induced Organic Superconductor: S. Uji, T. Terashima, M. Nishimura, Y. Takahide, T. Konoike, K. Enomoto, H. Cui, H. Kobayashi, A. Kobayashi, H. Tanaka, M. Tokumoto, E. S. Choi, T. Tokumoto, D. Graf, J. S. Brooks, Phys.Rev.Lett. **97**(2006)157001-1-4.

#### 4.5 主要会議発表リスト

##### 研究項目 A01

##### [国際会議招待講演]

- ① X-ray and Neutron Experiments in High Magnetic Fields: H. Nojiri, 9th International Conference on Research in High Magnetic Fields, 2009.7.22-25, Dresden, Germany.
- ② X-ray Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy in Pulsed High Magnetic Fields: Y. H. Matsuda, Gordon Research Conferences: X-Ray Science, 2009.8.2-7, Waterville, USA.
- ③ High Magnetic Field X-ray Spectroscopy by using a Mini-Coil System: H. Nojiri, APS Users Week 2008, 2008.5.5-8, Argonne, USA.
- ④ Neutron Diffraction in Ultra- Strong High Magnetic Fields -A Powerful Tool for Spin Science: H. Nojiri, J-PARC International Symposium on Pulsed Neutrons and Muons Science, 2008.3.5-8, Mito, Japan.
- ⑤ Application of MMW/THz ESR for High Magnetic Field Spin Sciences-Physics, Chemistry, and Material Science: H. Nojiri, Infrared and Millimeter Waves-THz2006, 2006.9.18-22, Shanghai, China.

##### [国内会議招待講演]

- ⑥ 強磁場下 XMCD の実験と磁気相転移: 松田康弘, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010. 3. 20-23, 岡山市.
- ⑦ 強磁場 XMCD でみる希土類価数揺動物質の電子・磁気状態: 松田康弘, 第 44 回分析討論会, 2008. 10. 18-19, 東京都.
- ⑧ パルス中性子と超強磁場: 野尻浩之, 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008. 3. 23-26, 東大阪市.

- ⑨ナノ磁性多面体の ESR: 野尻浩之, 分子科学研究会: 先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索, 2007. 12. 17-19, 岡崎市.
- ⑩高磁場 ESR 原理と応用: 野尻浩之, 分子磁性の新しい動向を探る研究会, 2005. 9. 5-6, 那須.

## 研究項目 A02

[国際会議招待講演]

- ①NMR Study on Strongly Correlated Electron Superconductors under Static and Pulsed Magnetic-Fields up to 48 T : G.-Q. Zheng, 9th International Conference on Research in High Magnetic Fields, 2009.7.22-25, Dresden, Germany.
- ②Exotic Phases in Quantum and Frustrated Spin Systems: M. Hagiwara, Spin Waves 2009, 2009.7.7-12, St. Petersburg, Russia.
- ③NMR Study of Transitional-metal-oxide Superconductors under Static and Pulsed High Magnetic Fields: G.-Q. Zheng: The Sixth International Conference on Physical Phenomena in High Magnetic Fields, 2008.8.1-5, Laulasmaa, Estonia.
- ④Developments of Multi-Extreme High Frequency ESR Measurements System using a Pulsed Magnetic Field: H. Ohta, 6th Asia Pacific EPR/ESR Symposium 2008.7.13-18, Queensland, Australia.
- ⑤High-field ESR and Thermodynamic Studies of Uniform and Bond-alternating  $S=1$  Spin Chains: M. Hagiwara, American Physical Society March Meeting, 2006.3.13-17, Baltimore, USA.
- ⑥ESR Studies of Quantum Spin Systems Using the Pulsed Magnetic Field in Kobe: H. Ohta, Yamada Conference LX on Research in High Magnetic Fields, 2006.8.16-19, Sendai, Japan.

[国内会議招待講演]

- ⑦マイクロカンチレバーを用いた新しい高周波 ESR 測定の開発: 大道英二, 第 48 回電子スピンスイエンズ学会年会, 2009. 11. 10-12, 神戸市.
- ⑧テラヘルツ光の強磁場電子スピン共鳴への応用と今後の展開: 太田仁, 日本赤外線学会第 18 回研究発表会, 2008. 10. 30-31, 神戸市.
- ⑨CeCoIn<sub>5</sub> の新しい超伝導相について-NMR による FFL0 相の検証: 熊谷健一, 第 61 回日本物理学会年次大会, 2006. 3. 27-30, 松山市.
- ⑩NMRによる強相関電子系の空間変調された超伝導状態の研究: 熊谷健一, 京都大学基礎物理学研究所短期研究会「異方的超伝導現象の統一的理解を目指して」, 2005. 12. 6-8, 京都市.

## 研究項目 A03

[国際会議招待講演]

- ①Phase-Sensitive Quasi-Particle Interference Effects in High-Tc Superconductors: T. Hanaguri, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), 2009.9.7-9.12, Tokyo, Japan.
- ②Surface Structure and Superconducting Energy Gap of Boron Doped Diamond Films Probed by STM/STS: T. Nishizaki et al., International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials 2008 (IWSDRM 2008), 2008.7.7-9, Tsukuba, Japan.
- ③Singular and Non-singular Vortices and Their Excitation Spectra of Superfluid <sup>3</sup>He-A Phase in Restricted Geometries: K. Machida et al., 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), 2008.8.6-13, Amsterdam, Netherlands.
- ④STM Studies of Electronic Order in the Underdoped Surface of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>: N. Kobayashi et al., Sixth International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials (New3SC-6), 2007.1.9-11, Sydney, Australia.
- ⑤Vortex Structure and Phase Diagram in untwinned YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Single Crystals: T. Nishizaki et al., The 8th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M2S-HTSC-VIII), 2006.7.9-14, Dresden, Germany.

[国内会議招待講演]

- ⑥分光イメージング STM で見た鉄系超伝導体のギャップ対称性: 花栗哲郎, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010.3.20-3.23, 岡山市.
- ⑦走査型 Kerr 顕微鏡による GaAs 量子井戸中のスピン偏極量子ホール電流の可視化: 音賢一, 第

14 回半導体スピン工学の基礎と応用 PASPS-14 半導体スピントロニクス of 展開, 2009.12.21-22, 横浜市.

⑧鉄系超伝導体の磁気特性の特徴: 為ヶ井強他, 超伝導科学技術研究会第 71 回ワークショップ「鉄系高温超伝導誕生から 1 年、新超伝導物質の可能性を探る」, 2009. 3.11, 東京.

⑨Quasiparticle Interference and Coherence Effects of High- $T_c$  Superconductor: STM/STS as a Reciprocal-space Probe: 花栗哲郎, 日本物理学会 2008 秋季大会, 2008. 9.20, 盛岡市.

⑩ボロンドープ超伝導ダイヤモンドのトンネル顕微分光: 西寄照和他, 第 3 回ボロンドープ超伝導ダイヤモンド研究会 2006.7.29, 調布市.

#### 研究項目 A04

[国際会議招待講演]

①Selection Rules for ESR Direct Transition of the Spin Gap and their Applications: T. Sakai, Electron Magnetic Resonance of Strongly Correlated Spin Systems. 2009.11.8-9, Kobe, Japan.

②Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions in Ionic Liquids: M. Wakasa et al., International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquids, 2008.9.2-3, Kanazawa, Japan.

③Topics of Low-Dimensional Quantum Spin Systems: T. Sakai, 57th Fujihara Seminar, International Conference on New Prospects on Molecular Magnetism, 2008.7.28-31, Tomakomai, Japan.

④Hidden Order and Field-Induced Quantum Criticality in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Rh-Substitution Effects: H. Amitsuka, APCTP Winter Workshop on Strongly Correlated Electron Systems, 2007.2.5-11, Pohang, Korea.

⑤High-field Study for Magnetic Materials using a Hybrid Magnet at NIMS: H. Kitazawa, International Workshop on High Magnetic Field Research “New Horizon in High Magnetic Fields”, 2006.1.17-20, Tsukuba, Japan.

⑥Pressure-Temperature Phase Diagram of the Heavy-Electron Superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, H. Amitsuka et al., International Conference on Magnetism (ICM2006), 2006.8.20-25, Kyoto, Japan.

⑦New Pulsed Magnets for 100T, Long-Pulse and Diffraction Measurements: K. Kindo, Yamada Conference LX on Research in High Magnetic Fields (RHMF 2006), 2006.8.16-19, Sendai, Japan.

[国内会議招待講演]

⑧ペロフスカイト型マルチフェロイック酸化物における強磁場誘起相転移: 徳永将史, 2009 年物性科学領域横断研究会 -凝縮系科学の最前線-, 2009. 11. 29-12. 1, 東京.

⑨マイクロカンチレバーを用いた新しい高周波 ESR 測定の開発: 大道英二他, 第 48 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST 2009), 2009. 11. 10-12.

⑩密度行列くりこみ群による 1 次元フラストレーション量子スピン系の磁化過程の研究: 奥西巧二, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010. 3. 20-23, 岡山市.

#### 研究項目 A05

[国際会議招待講演]

①Calorimetric Measurements of One-Dimensional Organic Conductor (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> in High Magnetic Field up to 35 T: S. Uji et al., 6th International Conference on Physical Phenomena in High Magnetic Fields (PPHMF-VI), 2008.8.1-6, Tallinn, Estonia.

②Control of Nanocluster Formation and Ferromagnetic Properties in Diluted Magnetic Semiconductors: S. Kuroda, 29th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-2008), 2008.7.27-8.1, Rio de Janeiro, Brazil.

③Control of Nanocluster Formation and Ferromagnetic Properties by Co-doping Charge Impurities in Ferromagnetic Semiconductors (Zn,Cr)Te: S. Kuroda, Ferromagnetism and Magnetic Nanostructures in Semiconductors, Polish-Japanese Joint Seminar, 2007.9.27-28, Warsaw, Poland.

④Effects of Co-doping on Ferromagnetism in (Zn,Cr)Te: S. Kuroda, APS March Meeting, 2007.3.5-10, Denver, USA.

⑤Ferromagnetism in Donor and Acceptor Doped (Zn,Cr)Te: S. Kuroda, 4th International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, 2006.8.15-18, Sendai, Japan.

⑥Two-Dimensional Exciton Complexes in High Magnetic Fields: S. Takeyama, International Workshop on High Magnetic Field Research “New Horizon in High Magnetic Fields”, 2006.1.17-20, Tsukuba, Japan.

⑦Does FFLO State Exist in Magnetic Field induced Superconducting Phase in  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>: S. Uji et al., Sixth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnets, 2005.9.11-16, Tallahassee, USA.

[国内会議招待講演]

⑧一次元有機導体の強磁場 SDW 状態: 宇治進也, 物性科学領域横断研究会-スピンの拓く物性科学の最前線-, 2008. 11. 29-2. 1, 東京.

⑨磁性半導体における磁性元素の不均一分布と強磁性特性: 黒田眞司, 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008. 3. 23-26, 東大阪市.

⑩分子性導体における p-d 相互作用がもたらす新物性: 宇治進也, 4 特定領域合同研究会, 2007. 12. 7-9, 八王子市.

#### 4.6 図書・解説・他

(1)図書 (以下を含めて計 10 件)

①胡曉, 西寄照和, 小林典男, ボルテックスマター-の物理, 超伝導ハンドブック / 福山秀敏, 秋光純編, 2009, 東京: 朝倉書店, pp255-265.

②鄭国慶, 超伝導物質の物性:  $\text{Li}_2(\text{Pd}, \text{Pt})_3\text{B}$ , 超伝導ハンドブック / 福山秀敏, 秋光純編, 2009, 東京: 朝倉書店, pp195-198.

③S. Ishihara, “Dilution effect in Mott Insulating Systems with Orbital Degree of Freedom” in “Magnetic Properties of Solid”, 2009, Nova Science Publishers, 15 pages.

④長田俊人, パルス磁場下の電氣的測定, 実験物理科学シリーズ 5 強磁場の発生と応用, 2008, 共立出版, pp264-279.

⑤F. Borsa, A. Lascialfari, Y. Furukawa, K. Kumagai, “NMR in Magnetic Molecular Rings and Clusters” in “Novel NMR and EPR Techniques”, 2006, Springer, 56 pages.

⑥T. Nishizaki and N. Kobayashi, “Vortex Matter Physics in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Single Crystals” in “Studies of High Temperature Superconductors”, 2005, Nova Science Publishers, 47pages.

(2)解説・他 (以下を含めて計 20 件)

①松田康弘, パルス強磁場における X 線磁気円二色性分光, 固体物理 44, 2009, pp577-587, アグネ技術センター.

②石原純夫, 那須讓治: 電荷秩序による電気分極と電気磁気効果 -新規な誘電体層状鉄酸化物-, 日本物理学会誌 64 7, 2009, pp540-544, 日本物理学会.

③野尻浩之, 大山研司, 吉居俊輔, 鳴海康雄: パルス強磁場下の中性子回析実験, 固体物理 44, 2009, pp35-45, アグネ技術センター.

④田中孝佳, 石原純夫: 軌道秩序における不純物効果, 固体物理 44, 2009, pp33-41, アグネ技術センター.

⑤鳴海康雄: X 線回析用スプリット型パルスマグネットの開発, 固体物理 44, 2009, pp589-602, アグネ技術センター.

⑥藤井保彦, 新井正敏, 門野良典, 金谷利治, 神山崇, 新村信雄, 野尻浩之, 野田幸男, 八木健彦, 山田和芳: J-PARC の拓く凝縮系科学, 固体物理 43, 2008, pp45-54, アグネ技術センター.

⑦木村尚次郎, 萩原政幸: 60 テスラパルスマグネットを用いた強磁場 ESR 装置による低次元磁性体  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の研究, 電子スピンスイエンズ学会誌 6, 2008, pp12-17, 電子スピンスイエンズ学会.

⑧松田康弘, 稲見俊哉, 大和田謙二, 野尻浩之: 超小型パルスマグネットを用いた放射光 X 線分光: 強磁場中の電子状態をみる新手法, 固体物理 42, 2007, pp9-11, アグネ技術センター.

⑨八代晴彦, 萩原政幸: 高感度多周波 ESR システムの開発と整数スピン金属タンパク質の研究, 電子スピンスイエンズ学会誌 5, 2007, pp43-49, 電子スピンスイエンズ学会.

⑩宇治進也:有機伝電体における磁場誘起超伝導, 日本金属学会誌 71, 2007, pp934-939, 日本金属学会.

⑪長田俊人・蔵口雅彦・小早川将子・小林夏野・池田悟・大道英二:層状低次元導体における磁気抵抗角度効果(Ⅱ) 高電場下の層間磁気伝導, 固体物理 42, 2007, pp157-167, アグネ技術センター.

⑫長田俊人・蔵口雅彦・小早川将子・大道英二, 層状低次元導体における磁気抵抗角度効果(Ⅰ) トンネル描像と層間コヒーレンス, 固体物理 41, 2006, pp239-249, アグネ技術センター.

⑬松田康弘, 稲見俊哉, 大和田謙二, 野尻浩之:ポータブル型パルス磁場による強磁場下での放射光 X 線回折実験, 固体物理 40, 2005, pp882-890, アグネ技術センター.

#### 4.7 報道発表・受賞・その他

##### (1) 新聞報道 (以下を含めて計 15 件)

- ①鉄系超電導 超電導の理論裏付け 理研など, 電子構造を詳細分析, 日経産業新聞, 2010. 4. 23.
- ②東北大など新顕微鏡:世界最強磁場でナノサイズ観察, 日経産業新聞, 2010. 3. 16.
- ③「三角構造の不安定磁性体 磁場中で共通磁気構造 東北大・東大・原子力機構 中性子回折法で解明」, 日刊工業新聞, 2010. 1. 25.
- ④強磁場で弱磁性体観測「XMCD 法で成功」東北大など, 日刊工業新聞, 2009. 8. 26.
- ⑤「クーパー対の個性」, 科学新聞, 2009. 2. 6.
- ⑥「半導体、室温でも磁性」, 朝日新聞, 2007. 5. 25.
- ⑦「原子力機構強磁場と放射光 X 線組み合わせ 新たな実験技術開発」, 科学新聞, 2007. 3. 30.
- ⑧希土類化合物に新知見 赤外分光法により「新たに普遍的性質発見」, 科学新聞, 2007. 2. 23.
- ⑨「結晶中の原子位置 磁場で段階的に変化 理研など観測に成功」, 日刊工業新聞, 2006. 11. 10.

##### (2) 受賞 (以下を含めて計 18 件)

- ①奥西巧一, 第 4 回日本物理学会若手奨励賞, 2010. 3. 23, 密度行列くりこみ群による 1 次元フラストレーション量子スピン系の磁化過程の研究.
- ②木村尚次郎, 第 4 回日本物理学会若手奨励賞, 2010. 3. 23,  $S=1/2$  擬一次元 Ising 型反強磁性体における磁場誘起量子相転移の研究.
- ③大道英二, 第 5 回日本赤外線学会奨励賞, 2009. 6. 5, テラヘルツ ESR に向けたカンチレバー-ESR 測定法の開発.
- ④松田康弘, 第30回本多記念研究奨励賞, 2009. 5. 8, 強磁場 X 線分光法の開発と磁性研究への応用.
- ⑤大道英二, 第 3 回日本物理学会若手奨励賞, 2009. 3. 30, マイクロカンチレバーを用いた微小磁気トルク測定法の開発と物性研究への応用.
- ⑥太田仁, International EPR/ESR Society Silver Medal for Instrumentation, 2008. 7. 13, カンチレバー ESR の開発
- ⑦為ヶ井強, 第 12 回超伝導科学技術賞, 2008. 4. 15, 超伝導体単結晶における磁束線状態の研究
- ⑧木村尚次郎, 平成 19 年度電子スピンサイエンス学会 奨励賞, 2007. 11. 7, 60 テスラパルスマグネットを用いた強磁場高周波 ESR 装置の開発及び強磁場 ESR を用いた低次元磁性体の研究.
- ⑨松田康弘他, JPSJ Papers of Editor's choice, 2007.2.26, High-Magnetic-Field X-ray Absorption Spectroscopy of Field-Induced Valence Transition in  $\text{YbInCu}_4$ , J. Phys. Soc. Jpn., **76**, (2007) 034702.
- ⑩鳴海康雄, 第1回日本物理学会若手奨励賞, 2007. 6. 11, 強磁場下における放射光 X 線回折の研究
- ⑪松田康弘, 第 2 回強磁場フォーラム三浦賞, 2006. 6. 15, 強磁場 X 線分光法の開発と磁性研究への応用.
- ⑫大道英二, 第 1 回強磁場フォーラム三浦賞, 2005. 10. 8, マイクロカンチレバーを用いたパルス強磁場中磁気トルク測定法の開発.

##### (3) その他 (以下を含めて計 5 件)

- ①特定領域方式の X 線マグネット Argonne 国立研究所:Argonne Today で紹介, 2009. 12.
- ②強磁場中性子回折実験 Institute for Laue-Langevin の 2008 年研究ハイライトに選定, 2009. 10.

③強磁場中性子世界記録樹立ミニコイル Institute for Laue-Langevin へ日本製で初めて展示, 2009. 7.

#### 4.8 参考文献・研究成果リンク

(1) Spin100 ホームページ <http://spin100.imr.tohoku.ac.jp/>

(2) 平成 16 年度基盤研究(C) (1)100 テスラ領域における強磁場スピン科学の構築、課題番号 16634006 報告書

(3) J-PARC 強磁場中性子散乱装置提案書 : <http://www.hfpm.imr.tohoku.ac.jp/>

## J-PARC における超強磁場中性子回折装置の開発

東北大金研 野尻浩之, 鳴海康雄, 大山研司, 吉居俊輔

### Development of Ultra-high Magnetic Field Neutron Diffraction at J-PARC

Hiroyuki Nojiri, Yasuo Narumi, Kenji Ohoyama, Shunsuke Yoshii,  
Motoyoshi Yasui, <sup>1</sup>Kenji Nakajima, <sup>1</sup>Kenichi Oikawa and <sup>1</sup>Fujio Maekawa

*IMR, Tohoku University and J-Parc center, JAEA*

We have succeeded in 40 T neutron diffraction experiment at the J-PARC pulsed neutron source. A compact conical solenoid magnet can provide a magnetic field up to 50 T. By combining a white neutron beam and a multi-detector-system, a wave vector resolved Laue diffraction can be performed in very high magnetic field, which is useful to trace the magnetic structure change in various phase transitions.

超強磁場下における中性子実験は、磁場により誘起される様々な相の磁気秩序構造を直接決定する有力な方法である。相互作用の競合する反強磁性体では、低温まで残る縮退をごくわずかな異方性、ゆらぎ、あるいは格子や軌道とスピンとの結合を通じて解くために、結果として現れる状態は非自明なことが多い。このような場合において、その磁気構造は推測だけでは決定できず、中性子回折による直接的な決定が必要となる。我々は、原子炉と小型パルス磁場の組み合わせから始めて、これまで超電導磁石によるのみであった強磁場中性子回折実験を、パルス強磁場下で行うという新しい手法を開発してきた。一方、J-PARC においては、高い瞬時強度と白色中性子による波長分解測定という特徴を生かして、原子炉と相補的な装置を開発してきた。その結果、40 Tにおける中性子回折という新しい世界記録を樹立し、強磁場中での白色ビームによるラウエ法を実現することが出来た。現在定常磁場で中性子回折を行える範囲は 15-17 T であることを考えれば、磁性研究に非常に有用な強磁場中性子回折において、今回の結果は画期的な進歩として注目される。このような試みは既に 20 年前に本河らにより始められたが、パルス磁場の幅が短いために、一度に得られる波長範囲が限られており、実質的に単色中性子回折となっていた。長時間パルス磁場を用いることで、白色中性子回折を実現したことは、実験上極めて重要である。

J-PARC では NOBORU 分光器を利用している。パルス中性子においては、陽子ビームが Hg ターゲットに衝突したとき生じる中性子を水素モデレータで減速し、さらにバンドチョッパーで適切な波長域をカットして試料へ送る。試料との距離は約 14 m である。強磁場中性子回折においては、試料の大きさは 10 mm 以下であるので、バックグラウンドを押さえるためのコリメーションを十分に行う。白色中性子では、1つの検出器で、散乱角を固定したまま波長で逆格子空間を走査することが可能である。今回の装置では、散乱角方向に関して PSD 検出器

を 16 本配置することで水平方向 9 度、垂直方向 21 度を一度にカバーする。実験では、2 組の PSD モジュールを置くことで、前方散乱と後方散乱あるいは低角度と高角度を同時に測定可能である。低角側は 4 度まで測定でき、長波長の磁気散乱に対応出来るようになっている。PSD 検出器の空間分解能は、縦横とも 0.5 度程度であり、TOF の時間分解能は 1  $\mu$ s である。

コイルとしては、散乱角が 30 度取れるコーン型のコンパクトなソレノイドコイルとした。中性子回折では比較的大きな試料を使うため、スプリット型にした場合ギャップが大きくなり、現状の 250 kJ の電源では最高磁場が下がる。今回用いたソレノイドコイルは、磁場発生試験において 50 T を発生することが出来た。耐久性は 50 T において 1000 回程度である。J-PARC の第一期の最終強度を考えると 10 回程度の磁場発生でデータの取得が期待できるため、50 T 領域での中性子回折は極めて現実的である。40 T において必要とするエネルギーは約 120 kJ である。これは電流制限用のチョークコイルのエネルギーを含む値である。現在用いている電源は、最高充電圧 10 kV、蓄積エネルギー 250 kJ であり 50 T 発生のために必要なエネルギーを有している。重量は 3.5 ton で、J-PARC 物質・生命実験施設に設置されている。

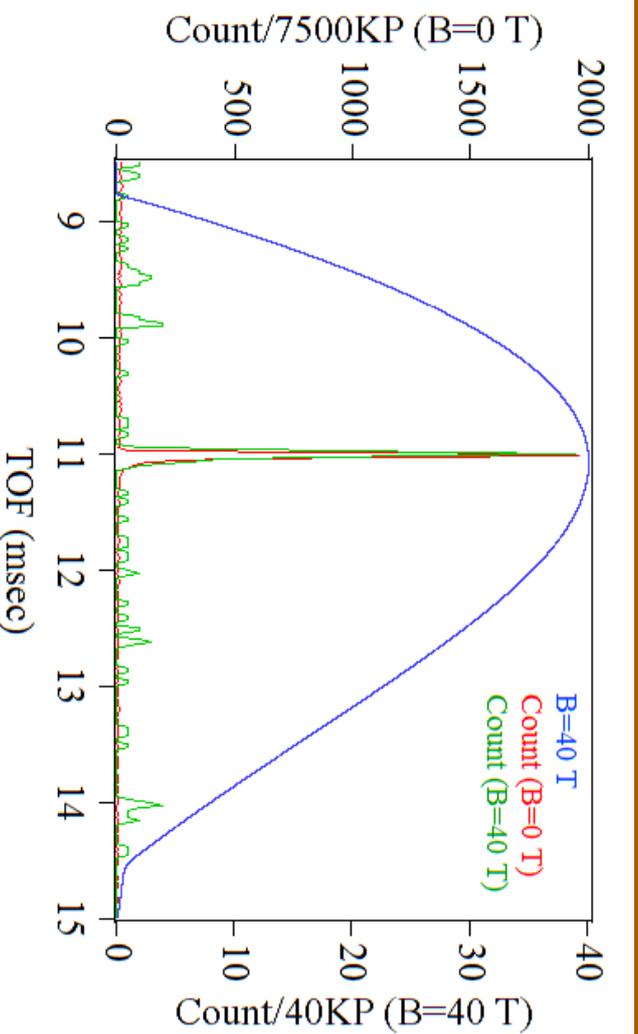
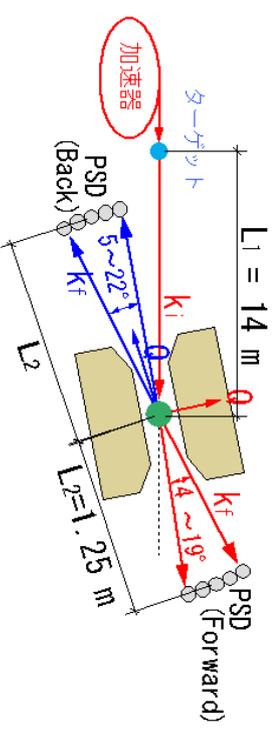
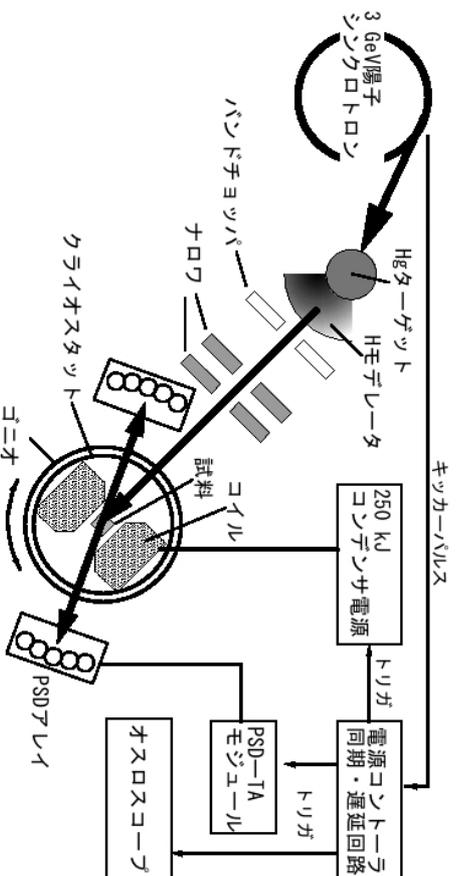
クライオスタットとしては、逆転配置型を改良したドーナツインサートを開発した。ドーナツインサートでは、窒素槽を最も内側において、コイルを窒素冷却する。試料は、液体ヘリウムで冷却可能であり、減圧することで 2 K 以下の低温を達成でき、転移点の低い磁性体の測定が可能である。

測定は次項の図のように TOF 法を用いて 0.1– 40 msec の時間領域で TOF スペクトルを測定する。一方、磁場のパルス幅はクローバー回路のない場合でも約 7 msec と長く、ある散乱角において複数のブラッグ散乱を観測することが出来る。例えば、ある散乱角において波長を走査したときに観測される一連の (00L) 反射において、L の偶奇により磁気反射成分の有無が変わる場合、磁場で強度や位置が変化しない核反射を参照ピークとして使用することで、強度の正確な評価が可能となる。また、複数の磁気反射の同時計測が可能であるので、磁場と磁気反射の TOF のタイミングを調整し、異なる磁場における磁気反射強度を 1 度に測定することも可能となる。

図では、NaCl の核反射をゼロ磁場と 40 T で測定して比較する。測定回数は 40 回で、この時の陽子ビーム強度は約 100 kW である。2 つの測定は、差が見られず、40 T の強磁場中でも、分解能等はゼロ磁場と同等であることを実証できた。この図は 1 つのブラッグ反射における TOF スペクトルであるが、実際には波数空間の測定が可能である。これは、イメージング検出器を用いた離散的な時間分割 X 線測定に近いが、白色中性子を用いるので、いわゆる  $\omega$  走査でなく、 $\theta$  走査である。このように、今回のシステムでは、ある磁場中での波数空間をマップするラウエ法が可能となっている。

以上のように、J-PARC において波数分解可能な中性子回折装置を開発し、50 T までの磁場発生と 40 T における実証実験に成功した。中性子強度が 100 kW では、強度の強い回折が数時間で、600 kW のフルパワーでは、1 時間での測定が期待される。我々は、同様の方法を、原子炉用に開発したポータブルパルス磁場装置を用いて、オークリッジの SNS において実施し、30 T 領域でのマルチフェロイック物質  $MnWO_4$  の磁場中磁気構造の決定に成功している。

# Neutron Laue diffraction in 40 Tesla at J-Parc



測定可能な波数範囲  
 $0.02 \text{ \AA}^{-1} < k < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$   
 角度範囲  
 $\theta_x = 9^\circ$ ,  $\theta_y = 28^\circ$   
 1 pixel  
 $\Delta\theta_x = 0.57^\circ$ ,  $\Delta\theta_y = 0.45^\circ$   
 TOFの時間分解能 : 1  $\mu\text{sec}$

## 強磁場 X 線分光法の開発と磁場中電子状態研究への応用

東大物性研、東北大金研<sup>A</sup>, 原子力機構<sup>B</sup>

松田康弘、何金龍、欧阳钟文<sup>A</sup>、稲見俊哉<sup>B</sup>、大和田謙二<sup>B</sup>、野尻浩之<sup>A</sup>

### Development of the technique for the high-magnetic-field x-ray spectroscopy and its application to the study of electronic states in magnetic fields

Y. H. Matsuda, J. L. Her, Z. W. Ouyang<sup>A</sup>, T. Inami<sup>B</sup>, K. Ohwada<sup>B</sup>, H. Nojiri<sup>A</sup>  
ISSP, Univ. Tokyo, IMR, Tohoku Univ.<sup>A</sup>, JAEA<sup>B</sup>

We have developed the techniques for the X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy in high magnetic fields of up to 40 T. A portable high-magnetic-field generator that consists of a miniature pulsed magnet and a compact capacitor bank is installed into a beamline at SPring-8 (BL22XU or BL39XU depending on the purpose of the experiment). Electronic states in the high magnetic fields have been studied on several intriguing materials such as valence fluctuating compounds ( $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  ( $x=0.82$ ),  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  and  $\text{YbInCu}_4$ ), a heavy fermion compound  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$ , Kondo semiconductors ( $\text{YbB}_{12}$ ,  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ ), and a pyrochlore oxide  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ . Significant valence change and the valence specific XMCD were observed in the valence fluctuating compounds, which suggests the importance of the hybridization between the 4f and conduction electrons. The ratio of the orbital magnetic moment ( $m_L$ ) to the spin magnetic moment ( $m_S$ ) in  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  is found to be  $m_L/m_S \sim 0.17$  by analyzing the Os *L*-edge XMCD spectra using the sum rule.

放射光 X 線は物質の電子状態をみるための優れたプローブであり、微視的測定手法が限られる強磁場下での物性研究への応用が期待されてきた。本研究では、「超小型パルス磁場発生装置」という斬新なアイデアにより、2005年に世界で初めて40テスラでのX線吸収分光実験を実現させ、価数揺動物質  $\text{YbInCu}_4$  の磁場中価数を直接明らかにした。[1] さらにこの手法を Eu 系価数揺動物質  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  ( $x=0.82, 0.85$ )、近藤半導体( $\text{YbB}_{12}$ ,  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ )などの希土類金属間化合物に応用し、磁化や電気伝導などのマクロ測定に現れる異常と価数状態との相関を明らかにした。[2,3] 研究の後半には、高精度測定を必要とする X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定技術開発に取り組み、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  ( $x=0.82$ )および  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  において 40 T での XMCD 観測に成功し、[4] 4f 電子と伝導電子の混成が XMCD スペクトルに如実に反映することを示した。さらに最近では、金属絶縁体転移を示すことで注目されているパイロク

ロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の強磁場 XMCD により、低温での絶縁体相の起源の解明において重要となる軌道磁気モーメントの寄与を調べた。その結果、軌道磁気モーメント ( $m_L$ ) のスピン磁気モーメント ( $m_S$ ) に対する比が約 17% であることが初めてわかった。以下では、最も興味深い結果が得られた Eu 価数揺動物質の XMCD についてやや詳しく述べる。

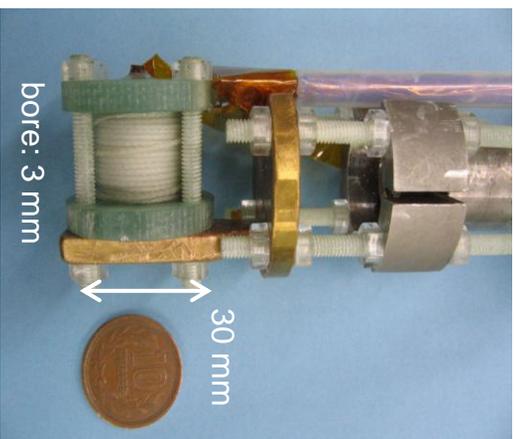
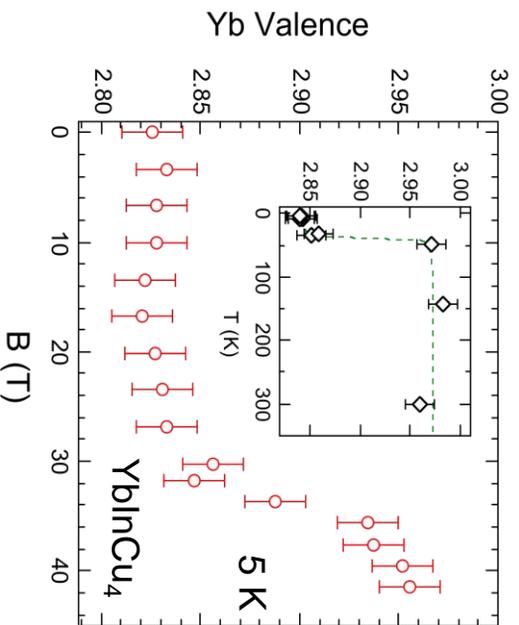
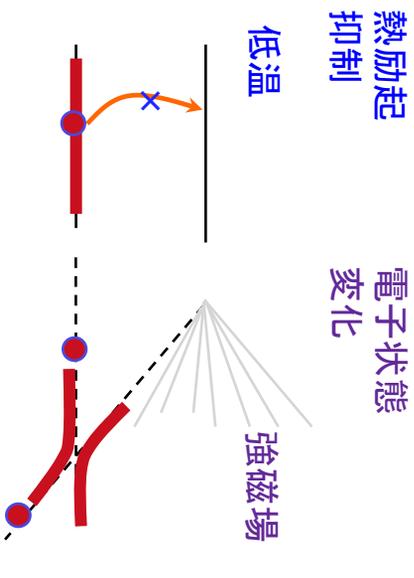
価数揺動現象は、局在した f 電子と伝導電子が強く混成 (c-f 混成) し、f 殻の電子占有数が揺らぐ現象である。このとき、f 電子はある程度の遍歴性を有し、また、f 電子の持つ局在磁気モーメントが、伝導電子によるスクリーニングで消失したように見える近藤束縛状態が実現するなど、局在電子と伝導電子の相関の観点から興味深い。本研究では、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  ( $x=0.82$ ) 及び  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  について 40 T の強磁場中で Eu L-端の XMCD 実験を 5 K で行った。 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  ( $x=0.82$ ) は、低温において 36 T 付近でブロードなメタ磁性転移を示すことが知られており、この起源が価数転移であることが確かめられている。一方で  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  は低温でより強い価数揺動状態にあり、40 T までで価数の磁場依存性は非常に小さい。得られた XMCD スペクトルには、価数揺動を反映して 2 つのピーク構造を持つ特異な XMCD スペクトルを観測した。これらのピークの起源はそれぞれ、 $\text{Eu}^{2+}$  ( $f^7$ ,  $J=7/2$ ) および  $\text{Eu}^{3+}$  ( $f^6$ ,  $J=0$ ) であると期待されるが、 $\text{Eu}^{3+}$  の基底状態は  $J=0$  の非磁性状態であるため、有限の XMCD 信号が  $\text{Eu}^{3+}$  に対して観測されるのは必ずしも自明ではない。さらに、 $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  では  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  ( $x=0.82$ ) に比べて相対的に  $\text{Eu}^{3+}$  の信号が強い。これらのことから、伝導電子が媒介した磁気偏極の誘起が XMCD の 1 つの可能性として期待される。[4] ただし、 $\text{Eu}^{3+}$  は基底状態では  $J=0$  であるが、励起状態には  $J=1, 2, \dots$  の状態が存在する。最近、原田らの理論研究で、c-f 混成が Van Vleck 常磁性を増強するメカニズムが提案され、実験結果を比較的良く説明することがわかった。[5] 前者の伝導電子媒介モデルか、後者の増強 Van Vleck モデルのどちらが現実に近いのかは今のところ不明だが、4f 電子を直接みる軟 X 線での M-端 XMCD の実験が実現できれば明らかになると期待される。

研究全体としてみると、これまで実験的研究が難しかった強磁場電子状態を X 線分光によって可能にした意義は極めて大きい。特に、XMCD は電子状態から磁気特性を理解するための強力な手法であるが、従来は強磁性体の研究が中心であり、反強磁性体や常磁性体への適用はごくわずかし行われてこなかった。40 テスラ級の強磁場を用いることで様々な興味深い磁性体の研究に XMCD を応用することが可能となり、今後の大きな研究展開が期待できる。また、より強磁場・低温 (60 T, 1 K) での実験、軟 X 線での XMCD の実現が、さらに飛躍的な発展につながる次のステップであると考えられる。

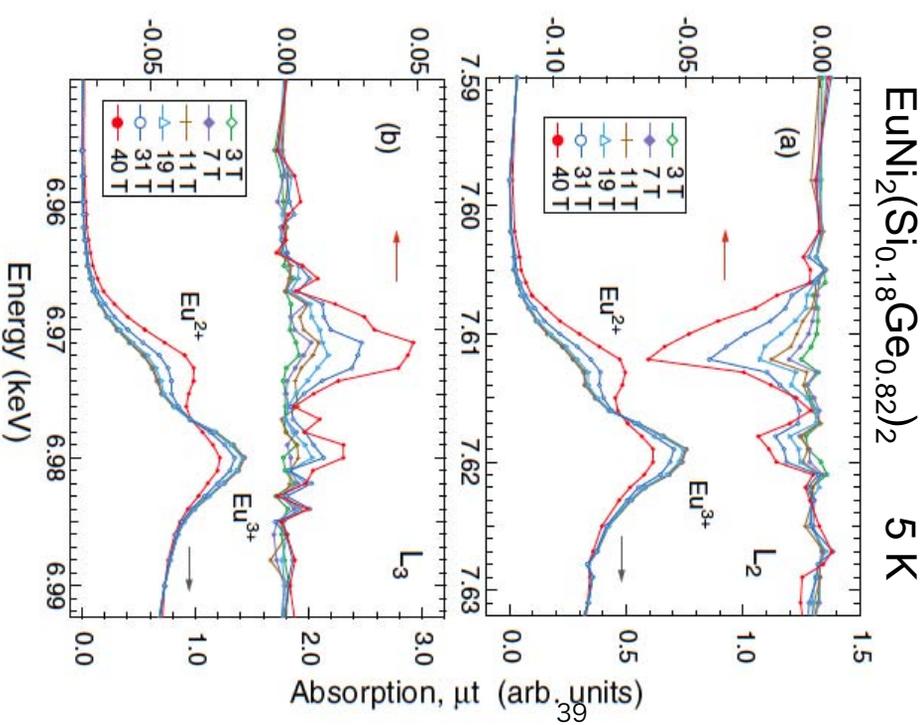
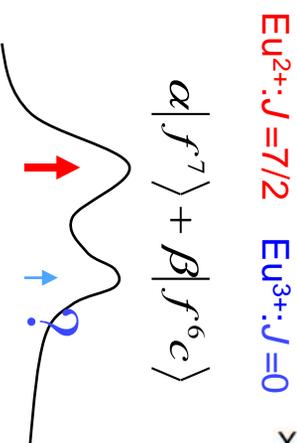
- [1] Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 034702.
- [2] Y. H. Matsuda, Y. Murata T. Inami et al., J. Phys.: Conference Series **51** (2006) 490-493.
- [3] Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata et al., J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 054713.
- [4] Y. H. Matsuda, Z. W. Ouyang, H. Nojiri, T. Inami et al., Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 046402
- [5] M. Oko, K. Okada, I. Harada et al., J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 024713.

# 強磁場X線分光法の開発と磁場中電子状態研究への応用

東大物性研、東北大金研<sup>A</sup>、原子力機構<sup>B</sup>  
 松田康弘、何金龍、欧阳钟文<sup>A</sup>、稻見俊哉<sup>B</sup>、大和田謙二<sup>B</sup>、野尻浩之<sup>A</sup>



XMCD,  $\Delta\mu_t$  (arb. unit)



磁場中価数決定、価数選別強磁場XMCD

## パルス強磁場下共鳴 X 線回折実験の開発

原子力機構、東大物性研<sup>A</sup>、東北大金研<sup>B</sup>、広島大理<sup>C</sup>、高エネ研物構研<sup>D</sup>  
稲見俊哉、大和田謙二、松田康弘<sup>A</sup>、Z. W. Ouyang<sup>B</sup>、  
野尻浩之<sup>B</sup>、松村武<sup>C</sup>、村上洋一<sup>D</sup>

### Resonant X-ray Diffraction Experiments under Pulsed High Magnetic Fields

T. Inami, K. Ohwada, Y. H. Matsuda<sup>A</sup>, Z. W. Ouyang<sup>B</sup>,  
H. Nojiri<sup>B</sup>, T. Matsumura<sup>C</sup>, Y. Murakami<sup>D</sup>  
*JAEA, ISSP University of Tokyo<sup>A</sup>, IMR Tohoku University<sup>B</sup>,  
Hiroshima University<sup>C</sup>, KEK<sup>D</sup>*

We have developed resonant x-ray diffraction experiments under pulsed high magnetic fields. We applied this technique to the Shastry-Sutherland lattice  $TbB_4$ , which shows a multi-step magnetization process between 17 T and 28 T. Polarization analysis of the scattered x-rays was also conducted and it was found that the scattered x-rays are dominated by the rotated channel ( $\pi \rightarrow \sigma$ ). The results indicate that the large XY components of the magnetic moment exist in the magnetization-plateau phases.

回折実験は物質中の周期構造を探る上で最も強力な実験手法であり、結晶構造に始まり、磁気構造や電荷秩序、四極子秩序といった電子系の秩序構造をも明らかにすることができる。物性物理においてはこうした静的秩序の知見は動的応答に並び最重要の情報であり、強磁場や高圧といった極限環境下への適用は強く望まれてきたものである。一方で、超強磁場の発生は、巨大施設を要するハイブリッドマグネットを除外すると、パルスマグネットを利用することになり、数ミリ秒程度の磁場発生時間と30分程度のマグネット冷却時間からくる百万分の1という極めて低いデューティー比に対し、十分な回折強度を得ることができるのかという疑問が存在してきた。

一方で、近年、放射光源や中性子源には大きな進展があり、高輝度化・大強度化が進められてきた。中性子源では大強度の陽子加速器を用いたパルス中性子源がここ数年に立ち上がってきており、放射光はこれに先んずる形で、十年ほど前から稼働し始めた第3世代放射光源が成熟期を迎えてきた。我々はこうした先端光源を利用することにより、これまで困難と考えられてきたパルス磁場下回折実験が可能になると考え、まず、パルス強磁場下 X 線回折の開発を進めた[1]。開発の一つのポイントは小型のパルスマグネットの利用であった。これにより回折装置およびそのアクセサリにほとんど変更を加えずに実験開発を進めることができ、強度の強い構造ピークについては、開発の初期に、 $YbInCu_4$  や  $CdCr_2O_4$  について磁場誘起の構造相転移の観察に成功した[2,3]。これに続き、次のステップとして、弱い反射(超格子反射や禁制反射、磁気反射、ATS 散乱)の観測に取り組んだ。これらの反射は結晶の対称性や磁

気秩序、四極子秩序に対する直接的な情報を持っており、物性研究上極めて重要といえる。これを目的として我々は希土類化合物  $\text{TbB}_4$  の磁気回折の観測を進めた。

開発のポイントは3つあり、まず、非常に小さい X 線の磁気散乱断面積を増大するため共鳴散乱を利用した。希土類イオンでは回折実験に適した  $L$  吸収端での磁気散乱強度の増大が大きく、パルス磁場下という積算時間の短い実験条件下でも磁気回折の測定を可能とした。次に定量性を悪くしていた磁場発生に伴う試料の振動を低減するために、冷凍機の第一ステージでマグネットを、第二ステージで試料を冷却する分離冷却方式を採用した。最後に散乱光の偏光解析を実現した。散乱過程の偏光依存性は秩序パラメータの対称性を明らかにする重要な情報であるが、結晶アナライザを用いた偏光解析は強度が 5%程度に減少するためパルス磁場下実験では極めて困難であった。我々は入射光にチョッパーを挿入することにより、実効的に放射光による入熱を減らし、全入射光強度の利用を可能とし、そこから強度の問題を解決した。これらの開発により、 $\text{TbB}_4$  の 100 及び 500 磁気反射の磁場依存性を散乱偏光を分離して測定することに成功した。

$\text{TbB}_4$  では、 $c$  軸に磁場を印加した際、17T と 28T の間で磁化が多段の階段状に増加する現象が発見され、それぞれの磁化プラトー相がどのような磁気構造になっているのか興味を持たれている。実験は SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU を用いて行い、磁場印加方向は  $c$  軸で散乱面に垂直であった。100 反射の共鳴 X 線ピーク強度は偏光アナライザ透過後で毎秒 2 万カウント程度で、30 回の積算で 30T までの磁場変化を測定することができた。結果は明瞭であり、17T から 28T の間で  $\pi \rightarrow \sigma$  過程にしか強度が観測されず、 $\pi \rightarrow \pi$  過程には全く強度が観測されなかった。共鳴磁気散乱振幅は  $m \cdot (\mathbf{\epsilon}_i \times \mathbf{\epsilon}_f)$  ( $m$ : 磁気モーメント、 $\mathbf{\epsilon}_i, \mathbf{\epsilon}_f$ : 入射、散乱偏光ベクトル) に比例するため、入射偏光が  $\pi$  偏光の場合、 $\pi \rightarrow \sigma$  過程は  $c$  軸垂直成分を、 $\pi \rightarrow \pi$  過程は  $c$  軸平行成分を観測する。従ってこの結果から、高磁場相が大きな  $c$  軸垂直成分を含むという、通常の磁化プラトー相とは相容れない極めて興味深い結論を導くことができた。さらに 500 反射の偏光依存性も測定し、同様に  $\pi \rightarrow \sigma$  過程に支配されていることを明らかにした。これらの結果を総合すると、共鳴磁気回折に重畳する ATS 散乱の寄与についても議論ができ、 $h00$  反射( $h$ : 奇数)で観察される高磁場相の秩序変数は  $c$  軸に垂直な磁気モーメントであると結論した[4]。

X 線の散乱過程の偏光依存性を明らかにすることは、共鳴 X 線回折実験では秩序変数の対称性を知る上で重要な要素となっている。散乱光の偏光解析までを可能としたことで、磁気回折実験だけでなく、ATS 散乱を用いた多極子秩序などの研究においても、秩序変数の空間秩序の方向・周期に加え、秩序した多極子の対称性の議論が可能となる。特定領域研究を通し、満足のいくパルス強磁場下共鳴 X 線回折実験の開発に成功したと結論できる。

[1] 松田、稲見ら, 固体物理 40 (2005) 882.

[2] Y. H. Matsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 024710.

[3] T. Inami et al., J. Phys.: Conference Series 51 (2006) 502.

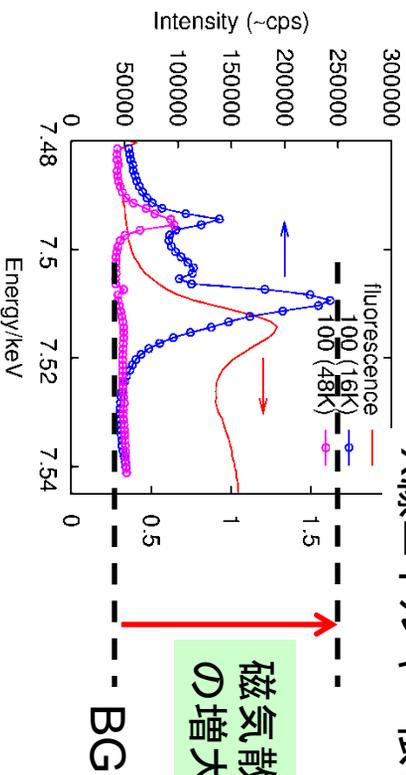
[4] T. Inami et al., J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 033707.

# パルス強磁場下共鳴X線回折実験の開発

共鳴X線回折を利用し、強磁場下での磁気秩序、四極子秩序の決定を行う

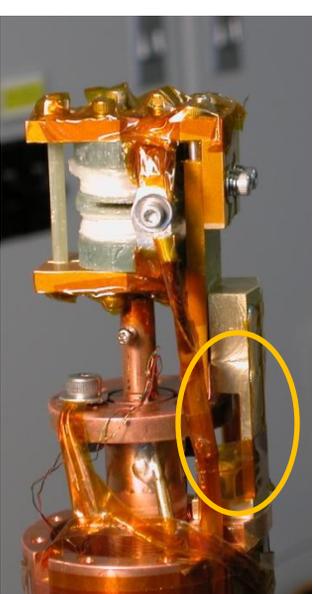
## 共鳴散乱の利用

100磁気反射( $TbB_4$ )の  
X線エネルギー依存性



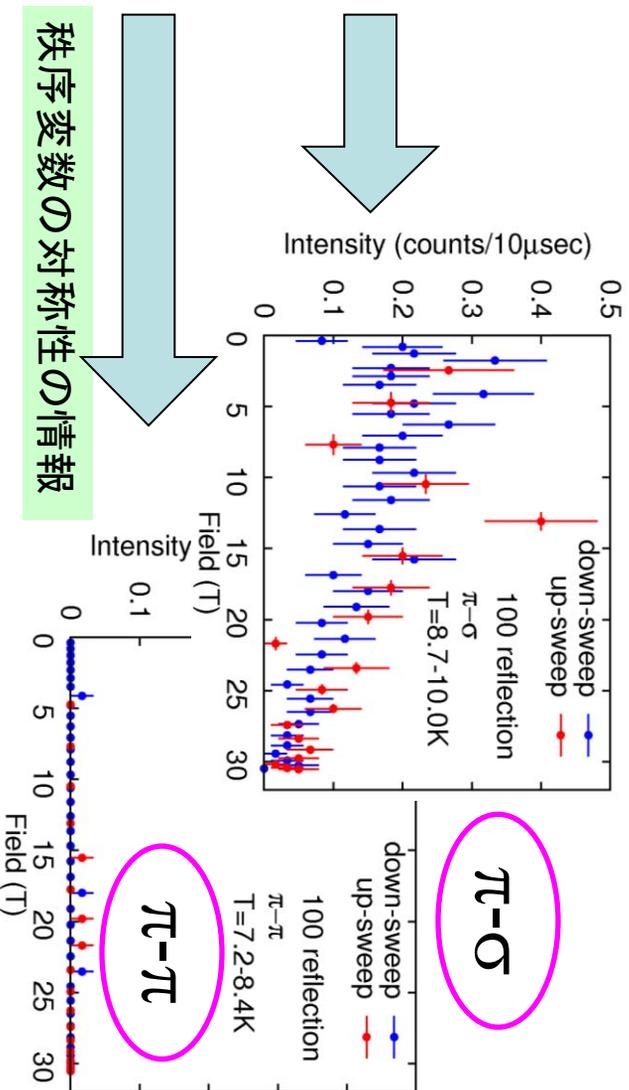
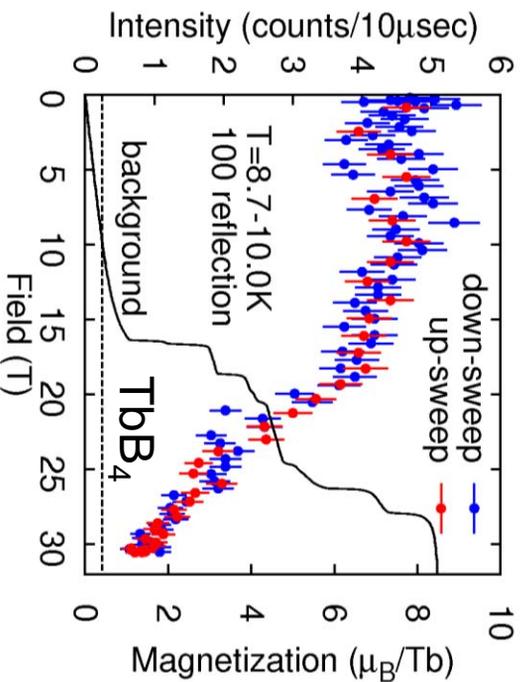
磁気散乱強度  
の増大

## 分離冷却方式の採用



試料振動の抑制による定量性の向上

## 散乱光の偏光解析の実現



$\pi-\sigma$

$\pi-\pi$

## 40T 級パルス磁場下中性子回折法の開発と磁場誘起転移の観測

東北大金研, 原研<sup>A</sup>, 大山研司、吉居俊輔、加藤直樹、黒澤和晃、岡田響子、鳴海康雄、保井基良、野尻浩之、松田雅昌<sup>A</sup>

Development of the Neutron Diffraction Experiment technique with a 40T Pulsed Magnet and Observations of Field-Induced Magnetic Transitions

IMR, Tohoku Univ., Faculty Science, JAEA<sup>A</sup>, K. Ohoyama, S. Yoshii, N. Katoh, K. Kurosawa, K. Okada, Y. Narumi, M. Yasui, H. Nojiri, M. Matsuda<sup>A</sup>

In this project, we have developed neutron scattering techniques with a compact and portable pulsed magnetic field system. By developing effective coil cooling systems for neutron diffraction experiments, we have succeeded in performing neutron diffraction experiments under pulsed magnetic field over 30T in JRR3 in JAEA. We determined magnetic structures in some magnetically frustrated system; this technique is quite effective to observe magnetic field dependence of magnetic reflections at a particular point in the reciprocal space.

本開発研究は、高磁場下スピン相関研究のため、中性子としては世界最高の 40T での中性子実験実現を簡便に行えるシステムを構築することをめざし、日本原子力研究所三号炉装置を主にもちいて開発研究を行った。その結果、30T 以上のパルス磁場を用いた回折実験を安定に行えるレベルに到達した。

中性子散乱はスピンの時空相関を直接観測することができる実験手法であるため、強相関電子系を研究する上で、強磁場中の中性子散乱実験は不可欠といえる。しかし本計画以外での中性子実験での最高磁場は、超伝導磁石では国内では 13T(JAEA)、世界的にも 17.5T(HMI, ドイツ)にとどまり、最先端研究の要求に答えるのには十分ではない。一方、パルス磁場では、本河らが KEK において行った繰り返しパルス磁場実験により、25T パルス磁場での中性子回折実験が実現している[1,2]。この方式はいまでも有効であるが、しかし、1 万パルス程度の長時間積算が必要である上、装置が大型となり、実験空間に余裕のない中性子散乱施設では設置が難しい。そこで本特定研究では、コンパクトなコンデンサーバンクと小型マグネットからなる磁場システムを中性子回折実験用に開発した。通常、パルス磁場は、原子炉中性子装置よりもパルス中性子装置の方が相性がいいと考えられがちであるが、本計画では、原研 3 号炉の時間平均ビーム強度が KEK のパルス中性子源よりはるかに強いことに着目し、金研中性子散乱装置 AKANE などを用いたテストを 2005 年度から開始し、最終的に満足のいく成果をえている。すなわち、逆空間のある一点での磁気反射強度の磁場変化を測定することにおいては、パルス中性子源よりも原子炉中性子の方が有効である事を示した。

本研究で最終的に用いたパルス磁場システムの特徴は、コイルを冷却能力の高い液体窒素で直接冷却する一方、試料はコイルとは熱的に独立に液体ヘリウム温度まで冷却する方式をとっていることである。液体窒素でコイルを冷却することで、磁場発生時でのパルス間隔の短縮が可能で、現システムでは 30T パルス磁場（パルス幅：約 2-10msec）の発生間隔は 6,7

分である。使用している典型的なソレノイドコイルのサイズは内径 12 mm、長さ 16 mm で、小型コンデンサーバンク (C=5.4mF, 3kV) を用いて最大 40T の磁場を安全に発生できる。また試料の温度上昇が小さいことから、磁気転移中の温度変化の影響を最低限におさえることができ、金属試料での実験も可能であることを確認できた。測定をおこなう単結晶試料は、サファイア単結晶パイプの先に固定され、コイル中にセットする。ビームはサファイヤチューブ中を通過する。これまでの測定で、絶縁体だけでなく、金属であっても、安定して実験が可能であることがわかっており、この応用範囲はひろい。

2006 年には 20T パルス磁場を用いて反強磁性体  $\text{MnF}_2$  でのスピントロップ転移 ( $H=10\text{T}$ ) の観測に成功した。2007 年には冷却能力をさらに向上させ、磁気フラストレーション系  $\text{CuFeO}_2$  での  $H=20\text{T}$  付近の磁気誘起転移の観測、プラトー相の磁気構造決定に成功している。さらに 2008 年度には、金属である Shuistry-Sutherland 格子  $\text{TbB}_4$  でも実験をおこなった。 $\text{TbB}_4$  は、磁気秩序状態で磁気モーメントが c 面にねている構造ながら、c 軸に磁場をかけた場合に 17T から 30T までの間で 9 段もの磁気転移をしめすことである。JRR3 およびフランス ILL での実験により、無磁場化での磁気秩序に対応する  $k=(1, 0, 0)$  反射などの磁場変化を 30T まで測定することに成功し、1/2 プラトー相の磁気構造が Ising 型と X-Y 型の市松模様構造であることを明らかにした [4]。このことは、金属試料でも本実験手法が有効であることを示している。また、典型的 3 次元スピントロレーション系  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  でもプラトー相での磁気構造決定に成功している [5]。

このように、本特定領域研究での開発によって、原子炉でのパルス磁場実験の実用化に成功し、多くの物質において原子炉施設でも 30T 以上での磁場実験が可能となった。この特定領域研究での成果によって、フラストレーション系などでの強磁場スピン相関研究がおおきく前進すると期待している。さらに、2008 年からは J-PARC でのパルス磁場実験を開始し、40T パルス磁場下での反射観測実験に成功した。この結果から、原子炉での回折実験により、逆空間での特定の 1 点での強度の磁場依存性を効率良く測定することが示された。したがって J-PARC などのパルス中性子との相補的利用によって、高磁場スピン物性研究の多彩な研究が可能になるはずである。

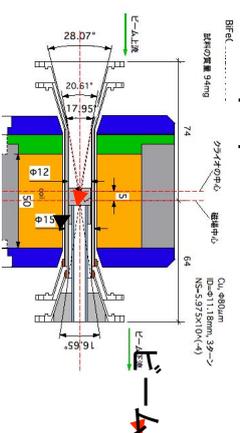
#### 参考文献

- [1] M. Motokawa et al. :Physica B 155 (1989) 39.
- [2] S. Mitsuda et al. :J. Phys. Stat. Solid 60 (1999) 1249.
- [3] S. Mitsuda et al. KENS Report p230(1999/2000).
- [4] S. Yoshi et al. Phys. Rev. Lett. **103**, (2009) 077203(1)-(4).
- [5] M. Matsuda et al. Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 047201(1)-(4)

# 40T級パルス磁場下中性子回折法の開発と磁場誘起転移の観測

本開発研究は、高磁場下スピン相関研究のため、中性子として世界最高の40 Tでの中性子実験の実現をめざし、日本原子力研究所三号炉装置を主に用いて開発研究を行った。本特定領域の支援により、常用35 Tのパルス磁場を用いた中性子回折実験を安定して行う技術を確立できた。

## 冷却システム



試料位置

LN<sub>2</sub>

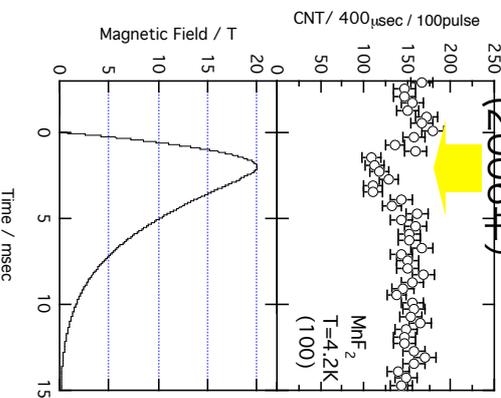
LHe

(ボーンツツ型)

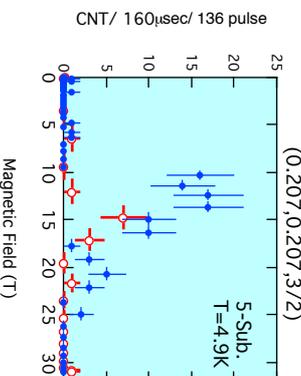
## 世界初の原子炉実験

### MnF<sub>2</sub>でのスピンフロップ

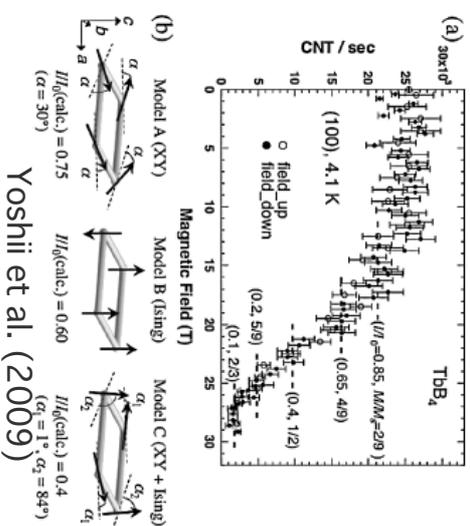
(2006年)



### 三角格子CuFeO<sub>2</sub>での高磁場磁気転移の観測(2007)



### ILLへの展開Shastry-Sutherland格子TbB<sub>4</sub>の多段磁気転移



原子炉装置で可能な実験対象：

- 35 T実験が可能，磁場は最高40 T
- 横磁場条件の測定
- 特定の逆格子点での強度変化測定
- S=5/2, 3/2で実績あり
- 金属でも実績(TbB<sub>4</sub>)あり

## パルス強磁場下の X 線回折/軟 X 線磁気円二色性測定

東北大学金属材料研究所 鳴海康雄

### Developments of high-field XRD and soft x-ray MCD measurements

Yasuo Narumi: *IMR, Tohoku University*

We have designed and constructed two x-ray instruments equipped with pulse magnets. Firstly a split-pair pulse magnet generating 40 T was developed for high-field x-ray diffraction measurements to investigate correlation between spin and lattice degrees of freedom. Secondly, in order to measure magnetic circular dichroism (MCD) in soft x-ray region, an ultra-high vacuum over  $10^{-8}$  Pa was realized inside a magnet and a total electron yield method became available by combining the large bore pulse magnet and a compact generator with high capacitance of 13.6 mF. Utilizing this instrument, we succeeded in observing the world's first soft x-ray MCD signal over 20 T.

パルス強磁場の実験は時間との戦いである。通常 50 テスラ級の磁場発生の場合、磁場の持続時間はおよそ千分の数秒と非常に短い。ところが X 線の分野では放射光の目覚ましい進歩により、千分の数秒という時間スケールは秒もしくはそれ以上の水準まで高められている。これにより、従来は実現性の乏しかったパルス強磁場中での X 線実験が現実のものとなってきた。放射光 X 線は物質の構造・対称性を決定する最も強力なプローブであると同時に、内部の電子状態を探ることも可能である。これまでの強磁場実験は磁化や電気抵抗などマクロな測定を中心に行われてきたが、X 線による微視的な測定手法をパルス強磁場環境に導入することで、強磁場物性の解明に大きく貢献することが期待される。このような背景のもと、我々はパルスマグネットを備えた強磁場 X 線回折装置と軟 X 線分光測定装置の開発を行った。

**X 線回折測定** X 線回折を行うためには磁場中に置かれた試料から散乱される X 線を広い角度空間で観測できる環境が必要である。本研究では、構造的には複雑だが任意の散乱角を選ぶことができるスプリットペア型マグネットの開発を行った。コイルは 3 段のマルエージング製リングで分割補強された 16 層の多層型で、中央のリングには冷却効率を上げるために窒素循環パスを設けている。コイル中央に働く強い圧縮応力に対しては、層間補強と一体のマルエージング製スリットを使うことでこの難題を解決した。X 線の検出は時分割計測が可能なピクセル検出器 PILATUS100K を利用し、ロングパルスの特徴を生かして一度の磁場掃引で複数の磁場値の 2 次元回折像を記録出来るシステムとなっている。これらを組み合わせて、SPring-8/BL19LXU において X 線回折測定としては世界最高である 40 T の磁場環境の下、 $\Delta I/I \sim 10^{-4}$  の高分解能で構造変化を測定するシステムを実現した[1]。左図にマルチフェロイック物質  $\text{CuFeO}_2$  に関する測定例を示す[2]。磁場中で現れる複数の磁気転移に対応して格子定

数も階段状に変化し、フラストレーション効果により歪んでいた格子が逐次緩和していく振る舞いが観測された。またその変化は磁化過程に非常に良くスケール出来ることも分かった。以上の結果は  $\text{CuFeO}_2$  が示す複合的な相転移現象の起源として磁気弾性効果が重要な働きを担っていること示している。

**軟X線磁気円二色性測定** 磁気円二色性(MCD)はX線の吸収強度が物質の持つ磁化とX線の左右円偏光によって異なる現象で、入射X線のエネルギーを元素ごとに異なる吸収端に合わせることで元素選択的な磁化測定が可能となることから、従来の磁化測定手法とは異なる電子レベルで磁気偏極情報を検出する新しい磁気プローブとして注目されている。従来のMCD実験は、最大でも10 Tという超伝導磁石が生成可能な技術的限界のため、磁場を余り必要としない強磁性体を中心に行われてきた。ところが最近、硬X線とパルス磁場を組み合わせたMCD装置が松田らによって開発され、価数揺動物質を例にして基底状態が非磁性であっても磁場の印加により磁性が誘起されるような物質の研究にMCD測定が有効であることが示された[3]。ただし、硬X線MCDは磁性に直接関与しない非占有伝導バンドからの情報となるため、バンド間の混成により元素選択制が明確にならないなどの問題があることから、遷移金属のL端(2p-3d)および希土類元素のM端(3d-4f)という磁性を担う軌道への光学遷移を使う軟X線MCD実験の実現が切望されていた。しかし現実には、超高真空技術や信号検出法など課題が多い事が背景にあり、パルス強磁場軟X線MCDの実現に対しては懐疑的な意見が大半であった。このような状況下で、我々はあえてこの難題に挑戦し、世界で初めて10 Tを越えるパルス磁場領域での軟X線MCD信号の観測に成功した。純銅の平角線を使った内径18 φ、層数10のソレノイドパルスマグネットは、静電容量13.6 mFのコンデンサ電源でドライブされ、1400 Vの放電で21 T/80 msecのパルス磁場を10分間隔の繰り返しで発生できる。このコイルの内側には到達真空度 $10^{-8}$  Paを維持できる超高真空パスが組み込まれている。時間分割MCD測定は、円偏光切換が可能でアンジュレーターを備えたSPring-8/BL25SUにおいて行った。右図に、磁性薄膜のCo- $L_3$ 吸収端で行ったMCD測定の結果を示す。挿入図に示した磁場依存性は、Coの磁気モーメントが約2 Tで飽和する傾向を示しており、マクロな磁化測定もこれを支持している。また飽和から最大磁場まではほぼ一定の磁場依存性が得られており、高磁場領域においても精度良く測定できることが示された。軟X線では磁性元素のみならず、酸素や硫黄など相互作用を担う重要な元素のMCD測定も可能である。現在、装置の高感度化に向けた開発を進めており、それにより包括的な元素選択的MCD測定が可能となり、基礎から応用に至る広い分野で電子レベルでの物性解明に大きく貢献できると確信している。

本研究は、SPring-8/理研の田中良和、勝又紘一、石川哲也、北村英男、物材機構の寺田典樹、阪大極限センターの木村尚次郎、萩原政幸、東北大金研の林美咲、野尻浩之、SPring-8/JASRIの豊川秀訓、中村哲也、広野等子、木下豊彦、奈良高専の児玉謙司、東北大工学部の角田匡清、そして東大物性研の金道浩一らとの共同研究である(敬称略)。

[1] Y. Narumi *et al.*, J. Synchrotron Rad. **13**, 271 (2006).

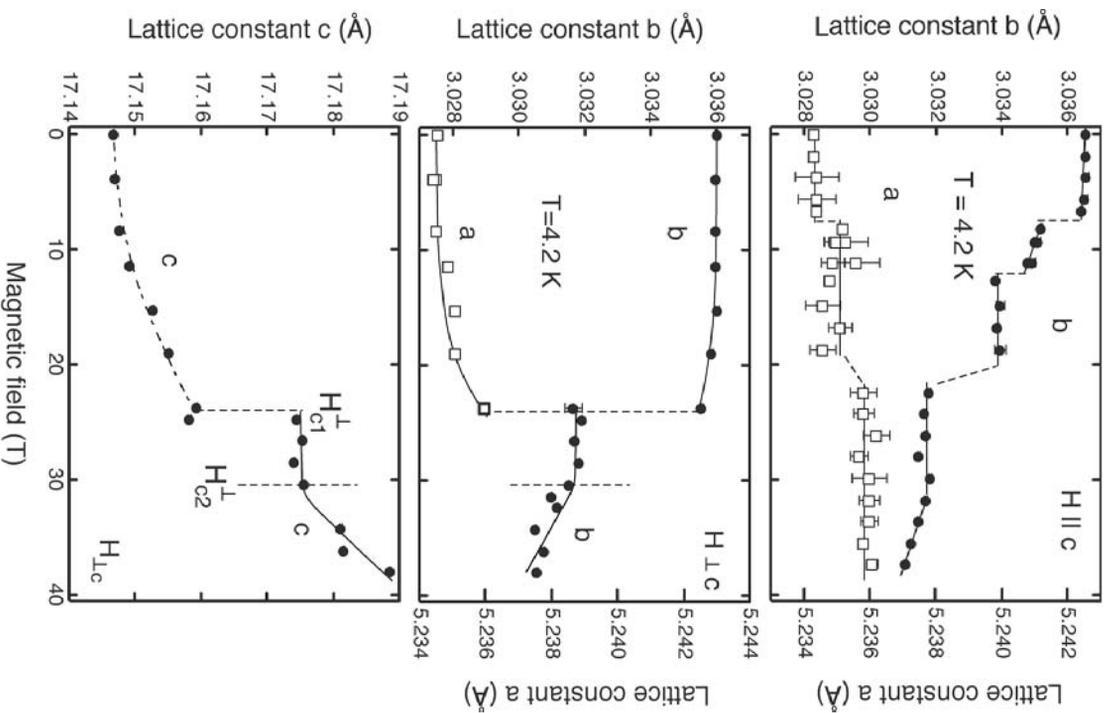
[2] N. Terada *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 1880404(R) (2006). *ibid.* **75**, 224411 (2007).

[3] Y. H. Matsuda *et al.*, PRL **103**, 046402 (2009).

# パルス強磁場下のX線回折/軟X線磁気円二色性測定

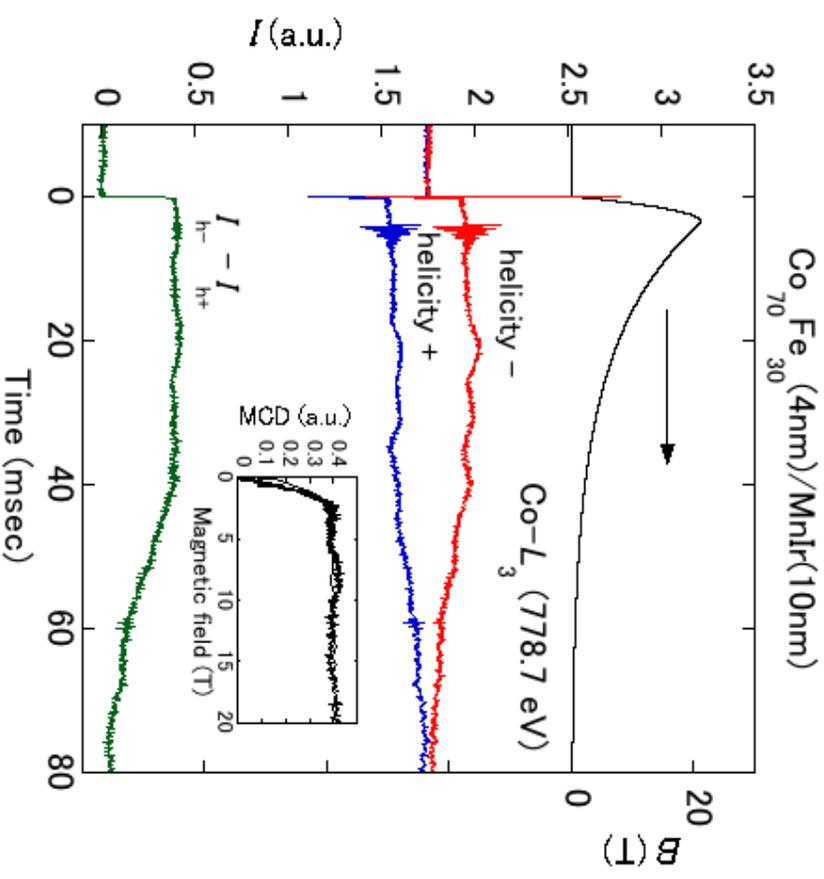
CuFeO<sub>2</sub>の格子定数の磁場依存性

@ Spring-8/BL19LXU



磁性薄膜のCo-L<sub>3</sub>吸収端におけるMCD

@ Spring-8/BL25SU



上から順に発生磁場、吸収強度(h<sup>-</sup>)、吸収強度(h<sup>+</sup>)、吸収強度の差分(MCD)の時間プロファイル。挿入図は磁化過程に相当するMCDの磁場依存性。

# フラストレート磁性体クロムスピネルにおけるスピン-格子相互作用

## 原子力機構 松田雅昌

### Spin-lattice coupling in the Cr-based spinels

Masaaki Matsuda, *Japan Atomic Energy Agency (JAEA)*

Cr-based spinel compounds  $ACr_2O_4$  ( $A=Mg, Zn, Cd, \text{ and } Hg$ ) are so far the best model systems for a network of corner-sharing tetrahedrons with isotropic nearest-neighbor antiferromagnetic interactions. The systems exhibit novel spin-Peierls phase transitions from cubic spin liquid to non-cubic Néel states at low temperatures. Bulk magnetization studies on  $CdCr_2O_4$  and  $HgCr_2O_4$  revealed the magnetic field-induced half-magnetization plateau states that are stable over a wide range of field. Using an elastic neutron scattering technique under magnetic field, we determined the magnetic structure in the half-magnetization plateau phase in the spinels  $CdCr_2O_4$  and  $HgCr_2O_4$ . The magnetic structure has a common cubic  $P4_332$  symmetry. This suggests that there is a universal field induced spin-lattice coupling mechanism at work in the Cr-based spinels.

スピネル型磁性体  $ACr_2O_4$  ( $A$ : 非磁性元素  $Mg, Zn, Cd, Hg$ ) では正四面体の頂点に磁気モーメントが存在し、さらにこの正四面体が三次元的ネットワーク (パイロクロア格子) を構成している。この構造に起因して  $Cr^{3+}$  スピン ( $S=3/2$ ) 間の相互作用に強いフラストレーションが存在する。また、 $Cr^{3+}$  イオンは軌道の自由度を持たずヤン-テラー歪みと呼ばれる格子歪み (軌道の縮退を解いてエネルギー的に安定化させるために、格子変形により対称性を下げる) を起こさないため、相互作用に比べて十分に低い温度まで強いフラストレーションにより磁気秩序を起こさないと予想されている。しかし、実際の物質では低温で格子歪みを伴い長距離磁気秩序を起こす。これは、スピン・ヤン-テラー効果とも呼ばれ、スピン-格子相互作用に起因して発現する格子歪みとして興味深い現象である。さらに、 $ACr_2O_4$  では磁場中で磁化が一定になるプラトー現象が広い磁場領域で観測されており、上記の強いスピン-格子相互作用に起因すると理論的に予測されている。しかし、この磁化プラトー領域における磁気構造、結晶構造は実験的に明らかにされていなかった。

我々は、上記の磁化プラトー領域におけるスピン-格子相互作用を明らかにするために、先ず 10 テスラ付近で磁化プラトー相を示す  $HgCr_2O_4$  を用いて中性子回折実験 (JRR-3) および X 線回折実験 (SPring-8) を行った [1]。最初に中性子回折実験を行い、無磁場での磁気構造を明らかにした。磁場を増加させていくと 10 テスラ付近で急激に磁気構造の変化が起こり、磁気ブラッグ反射のスペクトルが大幅に変化する。このスピン配列には幾つか可能性があるが、詳細な解析により  $P4_332$  の対称性を持つ磁気構造を一意的に決定した。四面体上の 4 個のスピンのうち 3 個が磁場方向に 1 個が磁場と反対方向に向いている。さらに、磁場中で放射光 X 線回折実験を行うことにより、結晶構造も磁化プラトー相で変化し、磁気構造と同様の対称性を持つことを明らかにした。これ

は、この系において無磁場で見られる磁気転移のみならず、磁場中での磁気転移にもスピン-格子相互作用が大きく関与していることを示している。

この機構が  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  に特有なのか  $\text{ACr}_2\text{O}_4$  に共通しているかを調べるためには、他の物質での実験が必要であるが、候補物質の  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  では臨界磁場が 28 T であり実験は困難であった。我々は、最近開発されたパルス磁石を用いて、30 T までの磁場中で中性子回折実験 (ILL) を行った [2]。その結果、 $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  においても磁化プラトー相での磁気構造が  $P4_332$  の対称性を持つことを明らかにした。このように、 $\text{ACr}_2\text{O}_4$  における磁場誘起のスピン-格子相互作用には、A サイト元素によらず共通の機構が働いていることを実験的に明らかにした。

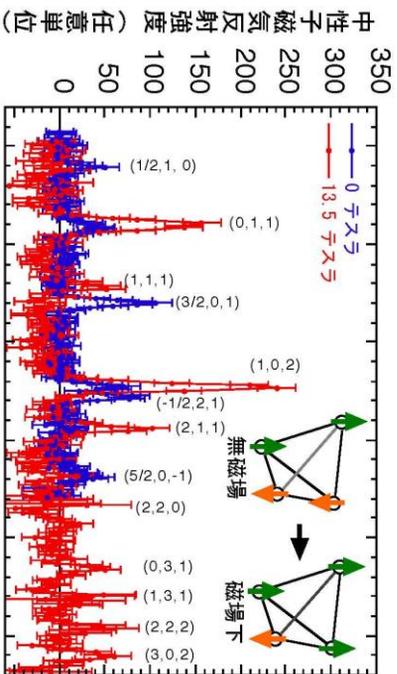
この研究成果は、植田浩明、上田寛、鳴海康雄 (東大物性研)、S.-H. Lee (バージニア大)、吉川明子、田中良和、勝又紘一 (理研)、稲見俊哉 (JAEA)、大山研司、吉居俊輔、野尻浩之 (東北大金研)、P. Frings、F. Duc、B. Vignolle、G. L. J. A. Rikken (LNCMP)、L.-P. Regnault (CEA-Grenoble) 各氏との共同研究の結果得られたものである。

#### 参考文献

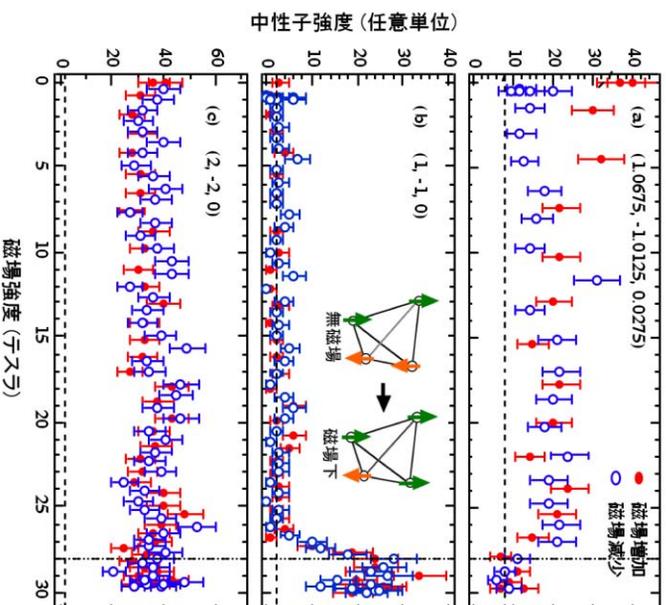
- [1] M. Matsuda, H. Ueda, A. Kikkawa, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S.-H. Lee, Nature Physics 3, 397-400 (2007).
- [2] M. Matsuda, K. Ohoyama, S. Yoshii, H. Nojiri, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G. L. J. A. Rikken, L.-P. Regnault, S.-H. Lee, H. Ueda and Y. Ueda, , Phys. Rev. Lett. 104, 0427201/1-4 (2010).

# フラストレート磁性体クロムスピネルにおける スピン-格子相互作用

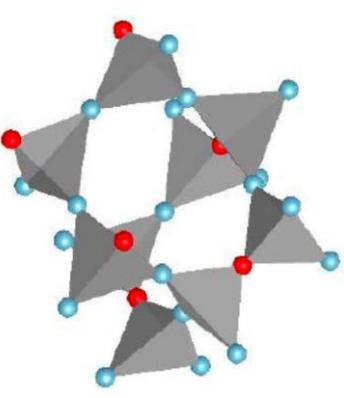
- ・フラストレート磁性体における普遍的なスピン-格子相互作用
- ・格子変形により磁気構造が安定化



HgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における中性子回折パターンの磁場依存性。プラトー相でパターンが大きく変化する。



CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のブラッグ反射強度の磁場依存性。ゼロ磁場で観測される磁気ブラッグ反射が磁化プラトー相（点線より右側がプラトー相）で消失し、(1, -1, 0)磁気ブラッグ反射が新たに出現する。



中性子回折で決定されたHgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とCdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の磁化プラトー相における磁気構造。青丸、赤丸ともにCrスピンを表す（青丸が上向きスピン、赤丸が下向きスピン）。青丸間の距離が伸び、青丸-赤丸間の距離が縮むことによりこの磁気構造が安定になっていると考えられ、この系における強いスピン-格子相互作用を示す。

## 磁場中粉末試料偏極中性子回折による $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 磁性微粒子の研究

日本原子力研究開発機構<sup>1)</sup>、茨城大学<sup>2)</sup>、日立マクセル<sup>3)</sup>  
加倉井和久<sup>1)</sup>、武田全康<sup>1)</sup>、石井佑弥<sup>1,2)</sup>、西原美一<sup>2)</sup>、  
佐々木勇治<sup>3)</sup>、岸本幹雄<sup>3)</sup>、栗野博之<sup>3)</sup>

### Polarized neutron diffraction study of $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ nanoparticles

K. Kakurai<sup>1)</sup>, M. Takeda<sup>1)</sup>, Y. Ishii, Y. Sasaki<sup>2)</sup>, M. Kishimoto<sup>2)</sup>, H. Awano<sup>2)</sup>:  
QBS, JAEA<sup>1)</sup>, Ibaraki Univ. <sup>2)</sup>, Hitachi Maxell<sup>3)</sup>

Polarized neutron diffraction investigation on fully magnetized ferromagnetic  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  particle material is reported. It is demonstrated that the microscopic magnetic characterization of an industrial product with many unknown constituent materials can be performed using polarized neutron diffraction. A careful data analysis including magnetic impurities even enabled the determination of the site dependent iron magnetic moment in  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . No giant magnetic moment has been observed in  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  nanoparticle materials. This study now clearly shows that the combination of the extreme high pulsed magnetic field and the polarized neutron option at the high-intensity powder diffractometer at the J-PARC spallation neutron source will open up a new era in the moment distribution determination because the number of samples which can be the fully magnetized would increase drastically by extending the available magnetic field range. Because of its sensitivity to the magnetic component only, the method can be useful to characterize magnetic materials embedded in non-magnetic materials often found in industrial products.

信頼性の高い磁気テープの更なる大容量化を可能にする為には高感度GMRヘッドの使用に耐えうる媒体ノイズの低減が必要である。媒体ノイズの低減には、磁性体の微粒子化が最も効果的である事から、磁性微粒子の開発が精力的に行

われている。従来使われてきた針状磁性粒子は粒子サイズが小さくなると保磁力が著しく減少する事が知られている。日立マクセルで開発された窒化鉄微粒子 (NanoCAP) (図 1)はその保磁力が結晶磁気異方性によることから、20nm以下に微粒子化しても高い保磁力を維持できる。この窒化鉄は準安定相であることから、安定した微粒子を実現する為に粒子表面に緻密な非磁性酸化物層により表面被覆処理が施されている。この被覆層の存在が巨視的磁化測定による正確な磁気モーメントの測定を妨げてきた。この磁場中粉末試料偏極中性子回折による $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 磁性微粒子の研究ではJRR-3Mの偏極中性子散乱装置TAS-1を使い、被覆層を持つ窒化鉄超微粒子磁性体の磁気モーメント測定を行った。特に偏極中性子解析を用いると、 $T_c$ 以下の測定のみで磁気散乱を明確に抽出できるので、比較的多量の不確定非磁性物質を含む、 $T_c$ 以上の高温で壊れてしまう産業用材料の窒化鉄微粒子でも微視的モーメント測定が可能である事を示す結果を得た。

図 2 に入射中性子のスピン状態をupとdownにしたときの散乱強度スペクトル(a)とその差分スペクトル(b)を示す。この差分スペクトルは磁気散乱(厳密には、磁気—核干渉散乱)が存在する時にのみ有限の値(正か負)を示す。結晶構造が既知であれば一つのピークにおけるupとdownの強度比(flipping ratio)からでもそのピークに寄与する鉄原子の持つ平均磁気モーメントが決定できる。この図の様に多数のピークの差分スペクトルが測定できると、フィティングにより $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の異なるサイトのモーメントを決定できる。(ここで示した差分スペクトルでは解析の結果明らかになった他の磁性不純物の差分スペクトルは是正してある。)そのフィティングの結果が実線で示してあり、測定結果を非常に良く再現している。図中に記述してある様に[4d]サイトのモーメントが他の[8h], [4e]サイトに比べ大きい事がわかる。これはバンド計算から見積もられたサイト別局所磁気モーメントの傾向と一致する。またこの窒化鉄微粒子では巨大磁気モーメントは観測されていない事が明らかである。この研究により比較的多量の不確定非磁性物質を含む超微粒子磁性体の微視的モーメント分布測定が粉末偏極中性子回折測定で可能であることが示された。

そして 100T 強磁場スピン科学の特定領域研究が目標としている J-PARC におけるパルス高磁場試料環境と大強度粉末偏極中性子回折装置(図 3)の組み合わせによるより高精度な測定により、粉末試料を用いたモーメント分布の測定を幅広い物質群に適用できる可能性が明確に示されたと思われる。

# Polarized neutron powder diffraction on $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ nanoparticle

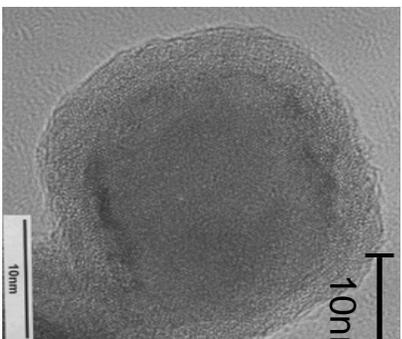


図1

$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  particle

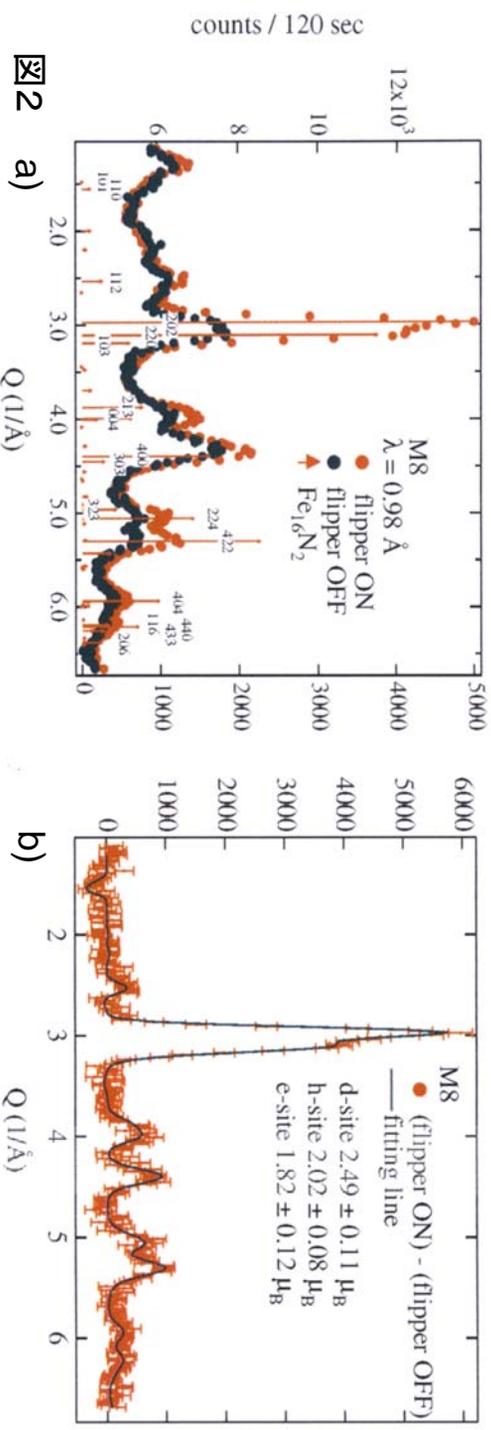


図2 a)

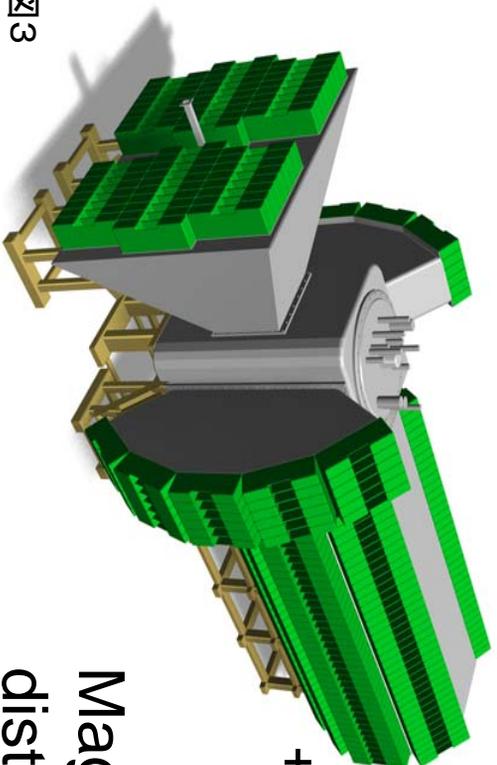
$\lambda = 0.98 \text{ \AA}$  による M8 の測定結果 (a) と (平行)-(反平行) のフロッパー結果 (b)

b)

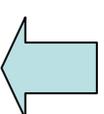
Polarized neutron option on high-intensity powder diffractometer at J-PARC



図3



+ pulsed high magnetic field



Magnetic moment

distribution determination

# 強磁場による強相関電子系の制御と 高エネルギー分光研究の理論的展開

岡山大院自然科学研究科 原田 勲、尾古昌崇、岡田耕三

## Theoretical Developments for Field-controlled Strongly Correlated Electron Systems and for High-energy X-ray Spectroscopy

*GSNST, Okayama Univ.:* Isao Harada, Masataka Oko, Kozo Okada

Recent experimental developments of producing strong magnetic fields are remarkable and such strong magnetic fields are able to control electronic states, which are observed using X-ray experiments. In this study, the ability of X-ray absorption spectroscopy (XAS) and of X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) is shown to be one of the most ideal means for a field-induced quantum phase transition in strongly correlated electron systems. XAS and XMCD spectra at the *L*-edges of Eu of  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ , which shows the field-induced valence transition, from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  under high magnetic fields, are calculated based on the model, in which the hybridization between a localized *4f* electron and a conduction electron is taken into account. Thus, XAS and XMCD are shown to give us detailed information on the polarization of the wave function representing the valence mixed state.

100T 級の強磁場が現実のものとなるにつれ、性質の良い外部磁場を用いて物質の電子状態、ひいては物質の物性を制御したいという夢が、私たちの手の届くところに来ているのではと思える。一方、これらの磁場が作り出す“新しい電子状態”を詳しく観察し、その状態を同定し、そしてまた新たな電子状態の探索に向かえるような実験的手段が必要である。この目的のためには、X線を用了高エネルギー分光(XAS)やX線磁気円二色性(XMCD)が最適であろう。それは、それらが元素選択的で、殻選択性も兼ね備えているからで、複雑な組成の系でも、必要なマイクロな情報が取得できるからである。磁場と共に、XASやXMCDを自由に操ることが出来れば、私達の研究目的は実行され、これまでに無い新しい電子状態の実現も不可能ではない。

本研究では、具体的な例として、最近松田(東大)たちによってなされた強磁場下における  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$  や  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  での XAS 及び XMCD の実験に注目し[1, 2]、磁場による Eu 原子価の制御についての理論的な研究を行う。この実験は、40 テスラの強磁場により Eu の価数転移を誘起し、それを XAS、および XMCD によって観測したものである。この X 線実験は、まさに元素選択性、殻選択性を有効に生かした実験で、的確に Eu の価数変化を捉えたものである。彼らは、XAS で観測される2つのピークが Eu の2つの価数状態に対応し、2つのピーク強度比が混合原子

価状態での量子力学的重ねあわせの重みに対する情報を与えることを、モデルに基づくスペクトルの計算により示した。しかし、XMCD スペクトルに関する理論は無い。特に、価数の異なる状態に対応した2ピークのうち、磁氣的と思われるEu<sup>2+</sup>のピークにXMCDの強度が観測されているのは当然ながら、非磁氣的と思われるEu<sup>3+</sup>のピークにもXMCDの強度が観測されている事実は一見理解できない。

本研究[3]では、波動関数の詳細な構成に敏感なXMCDスペクトルを議論するために、モデルの再構築を行った。即ち、モデルでは基底状態で(4f)<sup>6</sup>の状態にあるEu<sup>3+</sup>と(4f)<sup>7</sup> $\underline{L}$ ( $\underline{L}$ は伝導電子帯の1つの正孔を示す)の状態にあるEu<sup>2+</sup>との量子力学的な混成を取り入れるが、この混成の計算には、角運動量の保存則に対する注意が必要である[4]。孤立したEu<sup>3+</sup>の基底状態はJ=0の非磁氣的状態にあり、Eu<sup>2+</sup>のそれはJ=7/2の磁氣的状態にあるが、伝導電子系を媒介にした混成を取り入れると、磁場に依存する混合原子価状態が形成される。これは、同じ価数状態間での磁場によるバンブレック項や異なった価数間の混成の磁場効果によるものである。磁場が強くなるに従い、大きなスピンモーメントを持つEu<sup>2+</sup>のエネルギー利得が大きくなり、更にバンブレック項との相乗効果によって価数転移(クロスオーバー)が起きる。このようなプロセスをEu L端でのXASやXMCDのスペクトルの計算により検証し、実験で観測されているスペクトルとの比較によって以下に述べるような様々なことが明らかとなった: 1) XAS, XMCDスペクトルとも、二つのピークを示し、その強度は磁場とともに変化する場合と変化しない場合がある。XASのEu<sup>2+</sup>に対応するスペクトルのピーク値とEu<sup>3+</sup>に対応するそれとの強度比から、その磁場におけるEuの価数を正確に見積ることが出来る。2) ゼロ磁場で非磁氣的なEu<sup>3+</sup>の基底状態は、磁場によるバンブレック項や磁氣的なEu<sup>2+</sup>状態との混成により磁化し、それがXMCD強度を生じさせる。3) 各XMCDのスペクトルのピーク値には、基底状態のEu<sup>2+</sup>に対応する成分の磁化とEu<sup>3+</sup>に対応する成分の磁化が反映され、基底状態の各成分別の磁化が分離されて観測出来る。

以上のように、本研究では強磁場により制御された価数転移を、XAS, XMCDにより観測した場合どのような情報が得られるかを明らかにするとともに、価数転移の機構を具体的な実験結果と関連付けて議論した。特に、混合原子価状態のXAS, XMCD観測では、価数の異なる状態の部分磁化が個別に観測されることを示した。今後この新しい分野の更なる発展が期待される。

しかし幾つかの問題も残されている。そのひとつに、XAS, XMCDにおける終状態効果がある。これは、XAS終状態に存在するコアホールによる大きな影響が、価数の見積りなどに曖昧さを残す。今後、この効果の役割を十分検証しなければならない。更に、磁場誘起価数転移とこれまでに知られている温度誘起価数転移、磁化との関係などを、今一度検証しなければならない。

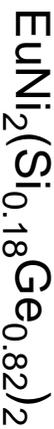
#### 参考文献

- [1] Y. H. Matsuda *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 054713.
- [2] Y. H. Matsuda *et al.* Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 046402.
- [3] M. Oko *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 064056.
- [4] A. Kotani : We thank his notice on this point (private communication).

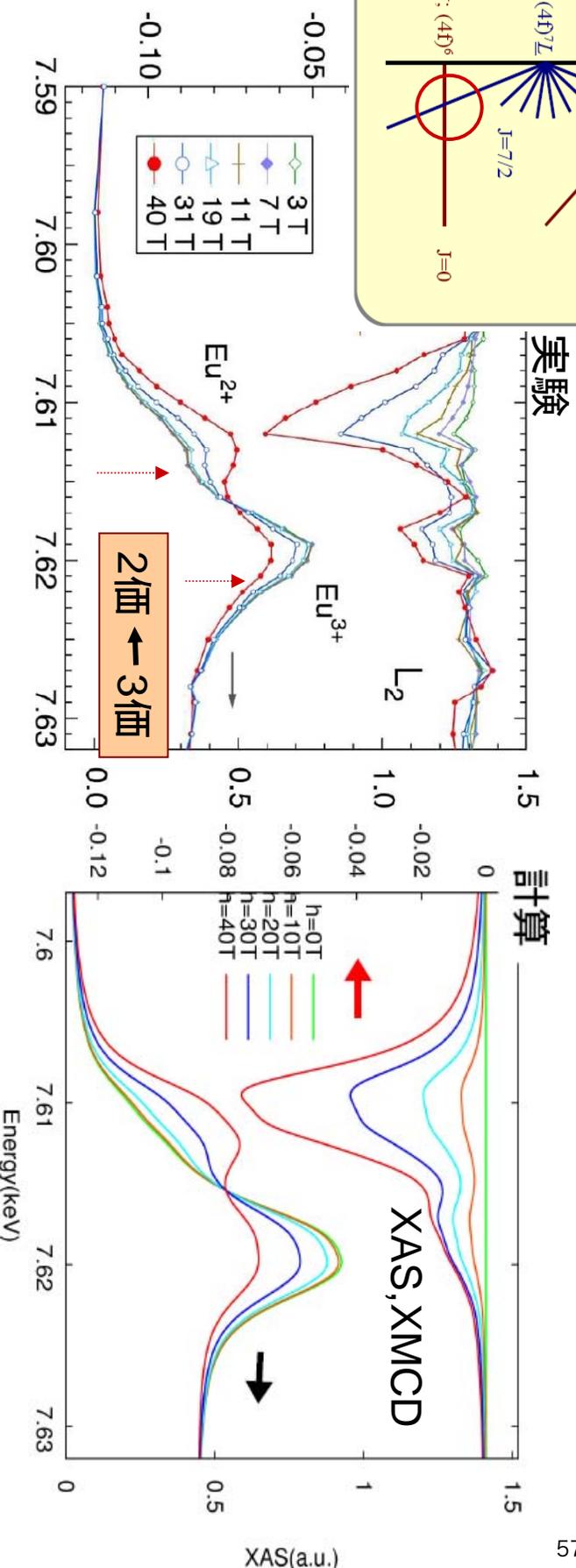
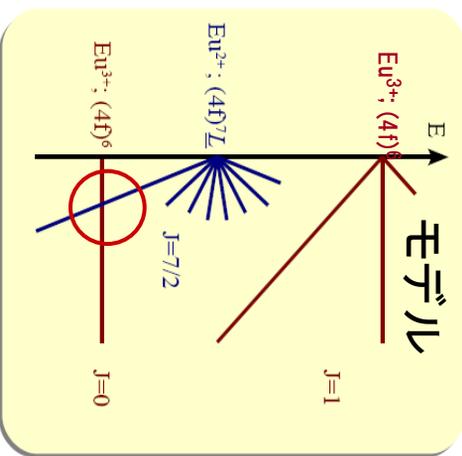
# 強磁場による強相関電子系の制御と高エネルギー一分光研究の理論的展開

強磁場でEuの価数を制御、X線分光で確認

岡山大：原田 尾古、岡田



$\text{Eu}^{3+} (4f^6)$  及び  $\text{Eu}^{2+} (4f^7)$  の各磁化過程が XMCD に反映！



## 多自由度相関係の強磁場電子物性

東北大学大学院理学研究科物理学専攻 石原純夫

### Magnetic field effect in correlated electron systems with multi-degrees of freedom

Sumio Ishihara, *Department of Physics, Tohoku University*

We have studied the electronic structure and magnetic field effects in correlated electron system with multi-degrees of freedom, such as charge, spin, orbital, and lattice. We mainly examined 1) orbital structure in spin polarized state, 2) spin-state transition and phase separation, and 3) magnetic field effect in multiferroics.

多自由度を有する相関電子系では、強い電子間相互作用と多自由度の存在に起因して多彩な相の競争と相境界での大きな揺らぎが生じる。磁場により直接コントロールできるのはスピン角運動ならびに軌道角運動であるが、その相互作用は数 K から数十 K と小さいため通常はスピン配列の変化が生じることに留まる。スピンと電荷、軌道、格子の自由度が強く結合した多自由度強結合系では、磁場によるわずかなスピンの変化が電荷、軌道、格子に大きな変化をもたらし、電子状態や伝導性の劇的な変化が期待される。本研究課題は、多自由度相関電子系における強磁場下の新規な物性に関して、その微視的起源の解明と新たな物性の理論予測を行うことを目的として遂行された。

#### [1] 多自由度相関係におけるスピン分極軌道状態

ペロフスカイト型チタン酸化物  $\text{RTiO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Y}$  等) では、ホール・ドーピングによる金属絶縁体転移や相境界近傍の異常金属状態に多くの興味もたれている。特にスピンの分極した状態の軌道状態については、軌道自由度がもつ高い対称性のために新規な軌道状態が期待されている。我々は強磁場下や強磁性状態においてスピンの完全に分極した  $t_{2g}$  軌道模型について、量子モンテカルロ法を用いた数値計算を行うことで有限温度の軌道状態について解析を行った[1]。軌道擬スピンのスタaggered相関関数やスタaggered軌道感受率の計算から、通常の反強軌道秩序や従来理論計算から指摘される軌道秩序は  $0.3J$  ( $J$  は相互作用定数) 程度まで実現しないことが見出された。また短距離の軌道相関が低温で発達するが、空間の対称性を破る二量体化も生じないことがダイマー秩序パラメータの解析から指摘される。感受率の温度変化や軌道一重項相関関数の解析から、低温でギャップを持った軌道状態が実現している可能性を指摘した。このような軌道状態はスピンの分極による軌道空間の高い対称性のもとに実現しているものであり、磁場下の X 線散乱測定等の実験により検証が可能であると期待される。

## [2] スピン自由度を有する強相関系におけるスピン転移と相分離

ペロフスカイト型コバルト酸化物  $R_{1-x}A_xCoO_3$  はそのコバルトイオンにおいてスピン状態の自由度とそれらの間の転移を示す物質として多くの実験、理論研究がなされている。Co<sup>3+</sup>では $(t_{2g})^6$ の低スピン状態(LS)、 $(t_{2g})^5(e_g)^1$ の中間スピン状態(IS)ならびに $(t_{2g})^4(e_g)^2$ の高スピン状態(HS)の3つのスピン状態を取ることが可能であり、これらの間のスピン転移が温度変化やキャリアーの導入により生じる。 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ の $x=0$ の低温ではLS状態が、 $x>0.25$ でHS強磁性金属状態が実現する。その中間のキャリアー濃度でスピングラスや相分離状態が小角中性子散乱やNMR等により見出されている。我々は多軌道ハバード模型におけるスピン転移と相分離について理論的に解析を行った[2,3]。ここでは各サイトに $e_g$ 軌道を代表するA軌道と $t_{2g}$ 軌道を代表するB軌道の二つの軌道を考えた。サイト当たりの電子数が2個の場合、 $(a^2)$ 状態が低スピン状態に、 $(a^1b^1)$ 状態が高スピン状態に相当する。て変分モンテカルロ法を用いた解析の結果、 $x=0$ でLSバンド絶縁体を実現するパラメータ領域においてキャリアーを導入すると、高ホール濃度領域でHS強磁性状態が実現すること、またその中間領域で相分離状態のエネルギーが一樣状態のそれより低くなることを見出した。また磁化のキャリアー濃度依存性が単純なrigidバンド模型から予想されるそれより顕著であることが明らかとなり、これは実験結果とコンシステントであることを見出された。この相分離はLSバンド絶縁体とHS強磁性金属との共存状態であり、AバンドとBバンドのバンド幅が異なることに起因する。このような状態に磁場を印加することでスピン自由度間相分離を起こすホール濃度領域が減少することを見出した。これらの結果は $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ における相分離現象、磁場の印加による巨大磁気抵抗効果の起源と密接に関係するものと期待され、その議論を行った。

## [3] マルチフェロイクスにおける磁場効果

電子の電荷自由度に起因した強誘電体は電子型強誘電体として最近注目を浴びており、いくつかの低次元有機化合物や遷移金属酸化物においてその可能性が指摘されている。層状鉄酸化物 $RFe_2O_4$ はこのタイプの誘電体に属するものと考えられ、Feイオンの3d電子が秩序することで電気分極が発生する。本研究では、 $RFe_2O_4$ における電気磁気効果と磁場効果を数値計算により調べた[4]。磁気転移の出現とともに増大する電気分極は、磁場の印加により減少することを見出し、これがスピンフラストレーションの解消に起因することを指摘した。

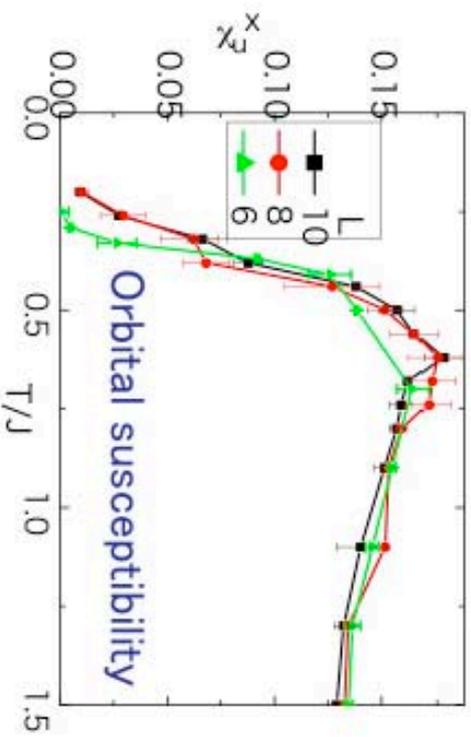
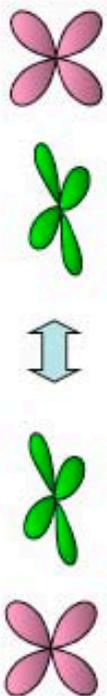
[1]T. Tanaka, and S. Ishihara, Phys. Rev. B 78, 153106-1-4 (2008).

[2]R. Suzuki, T. Watanabe, and S. Ishihara, Phys. Rev. B 80, 054410-1-5 (2009).

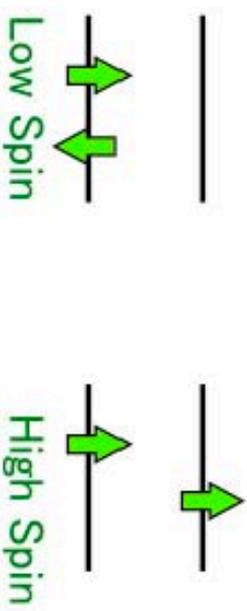
[3]Y. Kanamori, Y. Inoue, H. Matsueda, and S. Ishihara (in preparation), 並びに日本物理学会 2010 年年次大会。

[4]「電荷秩序による電気分極と電気磁気効果 -新規な誘電体層状鉄酸化物-」 石原純夫、那須譲治、日本物理学会誌、64, 540-544 (2009)

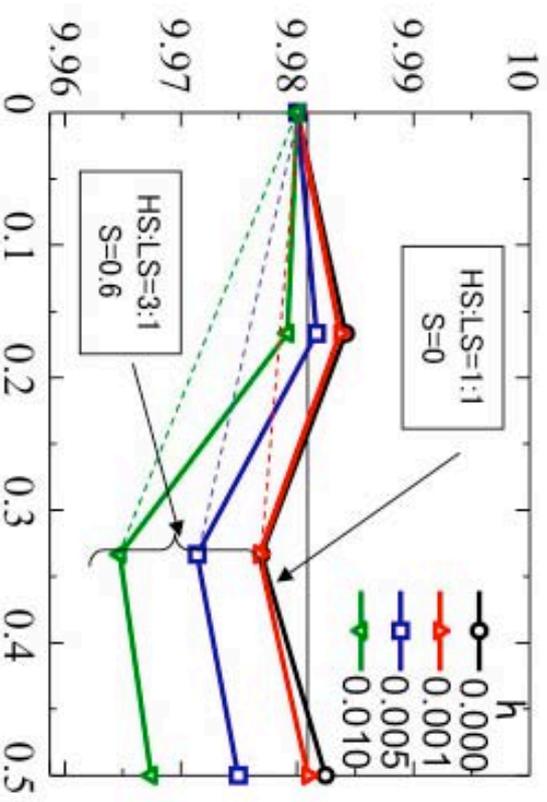
[1] Orbital state in spin-polarized state



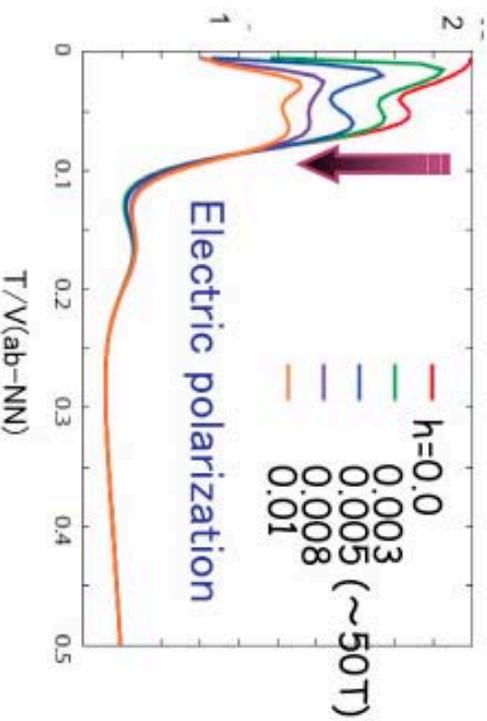
[2] Spin-state transition and phase separation



Energy v.s. carrier concentration



[3] Magnetic-field effect in multiferroics



# 高温超伝導体の強磁場下の電子状態とスピンダイナミクス

京都大学 基礎物理学研究所 遠山貴己

銅酸化物高温超伝導体は典型的な二次元強相関物質である。ゼロ磁場では強相関のため反強磁性相、超伝導相、電荷秩序相、ストライプ相、擬ギャップ相といった電子相が存在しており、それらの競合・共存が見られる。電子励起やスピン励起は、それらの電子相に特徴的な振る舞いを示すことが知られている。では、未踏の強磁場のもとではどのような電子励起、スピン励起が期待されるであろうか？本研究では、強磁場下で安定すると期待される有限の全スピン  $S$  を持つ状態からの電子励起、スピン励起を二次元  $t$ - $J$  模型に長距離のホッピングを加えた  $t$ - $t'$ - $t''$ - $J$  模型に基づいて考察した。

強磁場下でのスピンダイナミクスを計算する際の処方箋を与えるとともに磁場効果の議論の出発点とするため、ゼロ磁場下での高温超伝導体の動的スピン相関関数を、 $t$ - $t'$ - $t''$ - $J$  模型の一体スペクトル関数（角度分解光電子分光・逆光電子分光スペクトルに対応）から計算した [1]。ここで、一体スペクトル関数は、ひねりを加えた境界条件の下で、数値的厳密対角化法により求めた [2, 3]。ホールドーピング型高温超伝導体の中性子散乱実験で見られるインコメンシユレイトなスピン構造とそれに伴う“砂時計型”スピン励起が再現される。

また、磁場効果としてスピンに対するゼーマン効果を考える際、ゼロ磁場下でのエネルギー準位構造が重要になる。そこで、その準位構造を、20 サイトの  $t$ - $t'$ - $t''$ - $J$  模型の有限クラスターに対して計算した。図 1 には、ホールキャリア密度 0.1 (10%ドーピング) の場合の  $S=0$  から  $S=3$  までのエネルギー準位を、基底状態からの差としてプロットしている。絶対零度では、磁場の増加とともに有限の  $S$  の状態のエネルギーが減少し  $S=0$  の基底状態と入れ替わると予想される。図 1 からはその磁場は  $H_c \sim 0.2t \sim 0.5J \sim 500\text{T}$  と評価される。ただし、このような大きな値となるのは、扱っている系が有限サイズであることによる（有限サイズ効果）。サイズを大きくすると  $H_c$  は減少する。

有限サイズ効果はあるもののこのサイズでも無限系の特徴を含んでいると考え、 $S=1$  と  $S=2$  の空間の最低固有エネルギー状態における一体スペクトル関数を数値的厳密対角化法により計算した（図 2）。 $S=0$  の一体スペクトル関数ではフェルミ準位近傍に明確な準粒子状態が存在する。その準粒子状態は分散関係を持ちフェルミ面（フェルミアーク）を形成する。一方、有限の  $S$  ではその準粒子状態がぼやけることが本計算から明らかとなった。その結果、フェルミ準位近傍に状態が出現し、有限な磁気モーメントの発生により状態が再構成されるこ

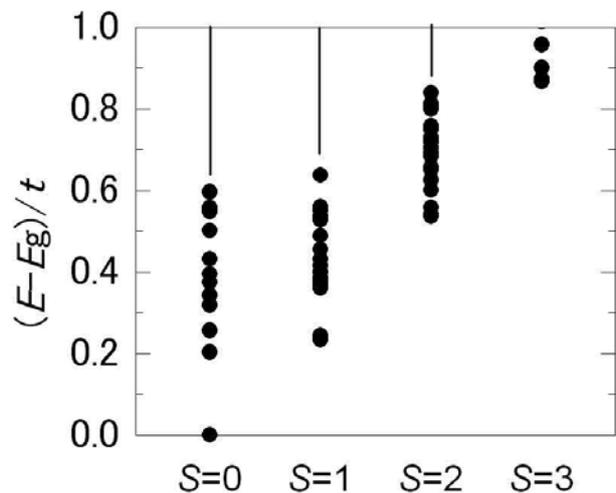


図 1. 10%ドーピング  $t$ - $t'$ - $t''$ - $J$  模型の全スピンで分類したエネルギー固有値分布。縦の実線は固有値分布が密になっていることを示す。 $t'/t=0.25$ ,  $t''/t=0.12$ ,  $J/t=0.4$

とが分かった。定義される運動量が有限のためはっきりしたことは言えないが、再構成の結果、通常のフェルミアーク的な振る舞いだけでなく、量子振動の実験からその存在が明らかとなった電子的なフェルミ面 [4] が出現している可能性がある。

それぞれの  $S$  の最低固有エネルギー状態からの動的スピン構造因子を、一体スペクトル関数同様、20 サイトの  $t$ - $t'$ - $t''$ - $J$  模型の有限クラスターに対して計算した (図 3)。10%ホールドーピングの場合、 $S=0$  の最低固有状態からのスピン構造因子は運動量  $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$  に大きな強度を持ちつつ、最低エネルギー励起は  $(\pi,\pi)$  からずれた運動量  $\mathbf{q}=(3\pi/5,4\pi/5)$  にある。これは実験で観測されているインコメンシュレイト構造に対応している。有限の  $S$  でもそのインコメンシュレイトな特徴は残っており、磁場下での中性子散乱実験の結果 [5] と対応している。

有限の  $S$  での動的スピン構造因子の特徴は、上記の一体スペクトル関数との対応である程度理解可能であることが分かった。特に、 $\mathbf{q}=(3\pi/5,4\pi/5)$  や  $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$  で見られる全スピンの増加による低エネルギー側へのスペクトル強度シフトは、フェルミ準位近傍の一粒子スペクトルの占有・非占有状態間の粒子・ホール励起に起因している。強磁場下では有限の  $S$  の寄与が非弾性中性子散乱スペクトルに現れるので、本計算と比較可能な詳細な実験が望まれる。

- [1] T. Tohyama, J. Phys. Chem. Solids, **69**, 3176 (2008).
- [2] T. Tohyama, Physica C, **460-462**, 1006 (2007).
- [3] T. Tohyama, Phys. Rev. B **70**, 174517 (2004).
- [4] D. LeBoeuf *et al.*, Nature **450**, 533 (2007).
- [5] B. Lake *et al.*, Nature **415**, 299 (2002).

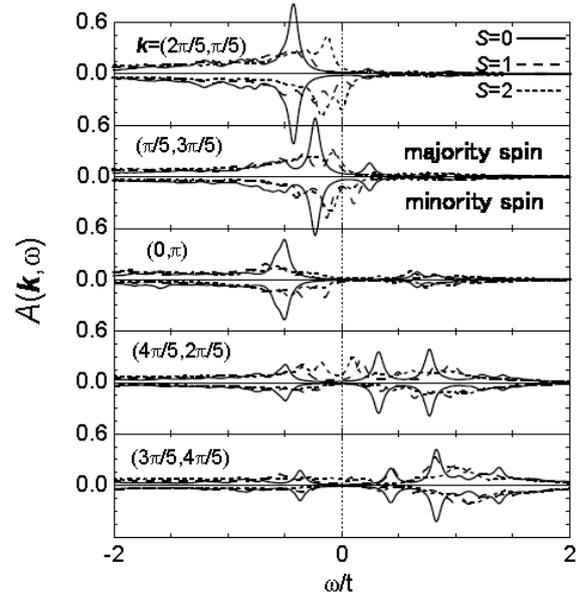


図 2. 10%ドーピング  $t$ - $t'$ - $t''$ - $J$  模型の一粒子スペクトル関数。異なる全スピン空間での計算。

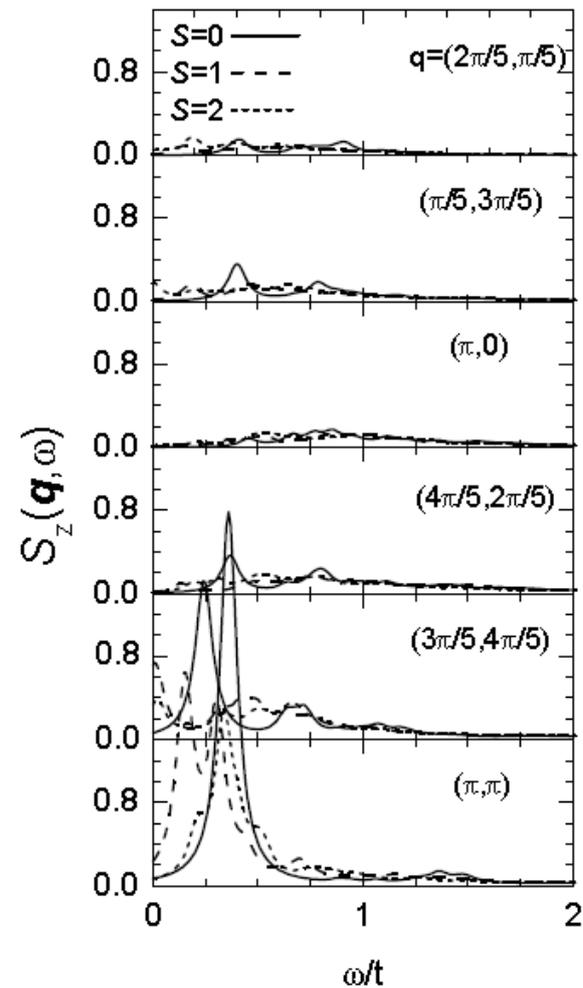
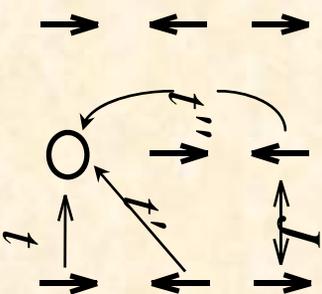


図 3. 10%ドーピング  $t$ - $t'$ - $t''$ - $J$  模型の動的スピン構造因子 (縦成分)。異なる全スピン空間での計算。

# 高温超伝導体の強磁場下の電子状態とスピンダイナミクス

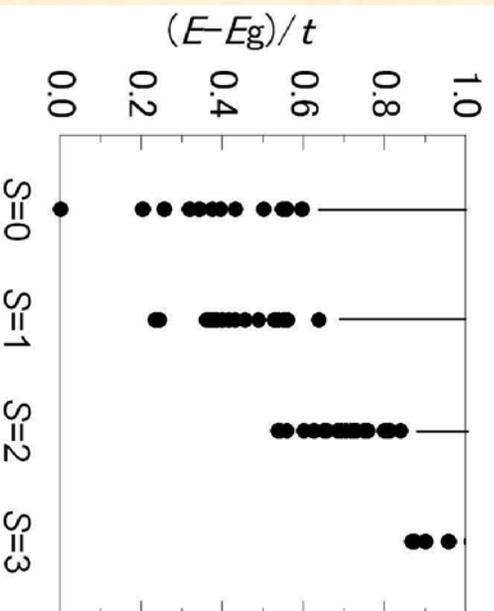
京大基研 遠山貴己

$t$ - $t'$ - $t''$ - $J$ 模型

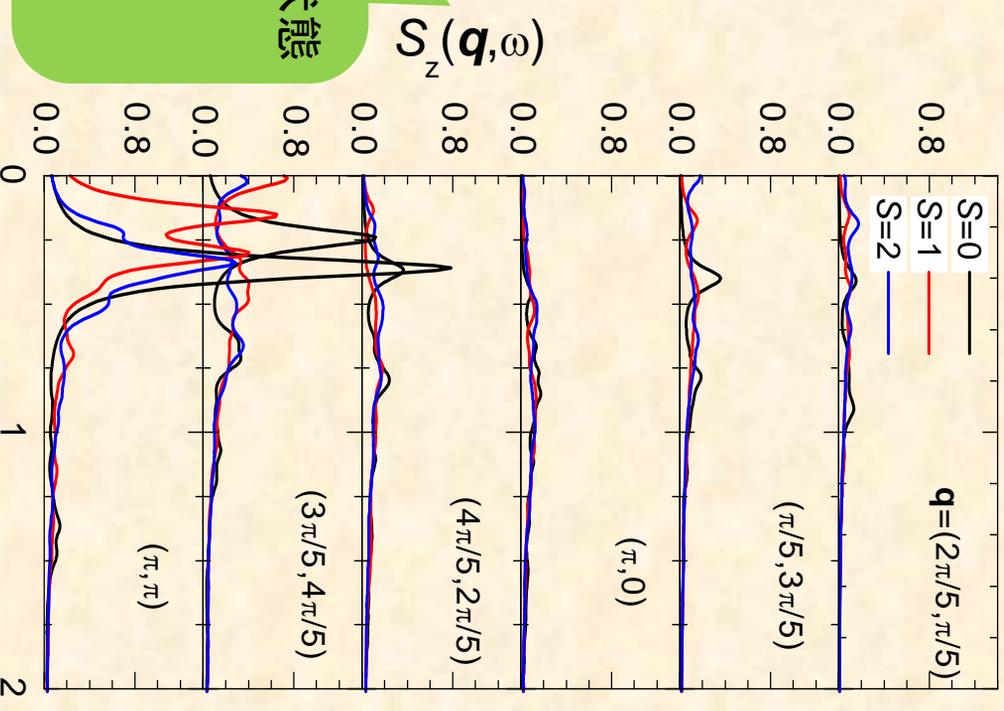


20 格子点 10% ホールボーンピンダ  
 $(t'/t=-0.25, t''/t=-0.12, J/t=0.4)$

厳密対角化計算による  
エネルギー固有値分布



動的スピン構造因子(縦成分)



ゼロ磁場の基底状態  
 (全スピン $S=0$ )と、  
 有限の $S$ の状態  
 (強磁場下で安定)  
 との対比

## 有機磁性体における磁場中量子現象

大阪府大院理 細越裕子、西原禎文

### Field-Induced Quantum Phenomena in Organic Radical Crystals

Yuko Hosokoshi, Sadafumi Nishihara

*Dept. of Phys. Sci., Osaka Prefecture Univ.*

This project aims to develop new organic materials exhibiting new magnetic phenomena under magnetic field. We have studied the magnetic properties of an  $S=1$  spin ladder compound BIP-TENO, a mixed spin system BIPNNBO, a distorted honeycomb lattice with  $S=1$  F<sub>2</sub>PNNNO.

本研究は、理想的なハイゼンベルグスピンを形成する有機ラジカルを用いて様々なスピン空間構造を構築し、特に磁場中において新しい量子現象の観測を目指すものである。新物質開発と平行して、物性測定を多角的に行った。主な研究項目は(1)  $S=1$  スピンラダーBIP-TENO の圧力・不純物置換効果、(2)  $S=1$  と  $S=1/2$  の混合スピン系 BIPNNBO の電子スピン共鳴、(3)  $S=1$  の歪んだ蜂の巣格子化合物 F<sub>2</sub>PNNNO の磁場中比熱測定および磁場中偏極中性子回折実験である。ここでは(1)(3)について述べる。

まず、 $S=1$  スピンラダーBIP-TENO の圧力・不純物置換効果について述べる。

BIP-TENO は  $S=1$  の反強磁性二量体構造を持つ分子であり、ここで  $S=1$  とは 2 つの  $S=1/2$  を  $2J/k_B \geq 860$  K の強磁性相互作用で結ぶことで得られている。結晶中で BIP-TENO 分子は一次元積層構造をとり、 $S=1$  のスピンラダーとみなすことができる。結晶の磁化率の温度依存性は 60 K 付近にブロードなピークを示した後、15 K 付近でショルダを示し、温度低下に伴って磁化率ゼロに収束する。60 K 以上の挙動を  $S=1$  の二量体間に平均場近似で分子間相互作用を取り入れたモデルで解析すると、梯子の桁および足の相互作用はそれぞれ  $2J_{\perp}/k_B = -72$  K,  $2J_{\parallel}/k_B = -10.5$  K と見積もられる。また、15 K 付近で観測されたショルダ構造は理論計算と定性的によく一致する。しかしながら、磁化過程から見積もられたスピンギャップの値(12 T)は理論計算で再現できず、また、45~67 T で磁化が一定値(飽和磁化の 1/4 の値、1/4 磁化プラトー)をとるが、この 1/4 磁化プラトーは系の対称性と矛盾する。

今回、静水圧下の磁化率測定から、BIP-TENO が 94K 付近で小さな構造転移を起こすこと、この異常は圧力によって抑制され転移温度が 50K 付近に低下すること、温度ヒステリシスは 2kbar で消失するものの、急冷により磁化率の値が約 1%増大することを見出した。BIP-TENO 結晶中に、 $S=1/2$  の二量体構造をもつ BIP-BNO を不純物(1~5%程度)として含む混晶を作成した。混晶においても 60K 付近に異常が観測された。温度ヒス

テリシスが観測され、徐冷によってピーク値が 2%程増加した。不純物濃度を高くするほど、この効果は顕著に見られた。50K 以下では温度低下に伴い磁化率の値は減少し、端のスピンの影響で有限値に収束するが、この収束値も徐冷によって大きくなる。圧力および不純物置換によって観測された磁化率異常は構造転移がスピンの凍結に影響を与えているためと考えられる。0.5K, 1.5K における磁化曲線は、磁場増大に伴い磁化の増大が観測され、10T 付近で磁化の急激な増大がみられた。純粋な BIP-TENO と混晶との磁化曲線は類似しているが、不純物置換によるスピンギャップの大きさの変化については、今後詳細な検討が必要である。

$F_2PNNNO$  は分子内に 2 つの  $S=1/2$  ラジカル(NN, tBuNO)を含み、それらが  $2J/k_B=407$  K の強い分子内強磁性相互作用で結合して  $S=1$  種を形成する。結晶中では、対称心で結ばれた二分子間に tBuNO 部位の接近が見られ、また  $b$  映進で関係付けられる分子間には NN 部位の接近がみられる。これらの分子間相互作用の大きさは、磁化、磁化率データの解析から、それぞれ  $2J/k_B=-67$  K,  $2J/k_B=-7.4$  K と見積もられる。二量化した分子が一次元的に配列することで、歪んだ蜂の巣格子が形成される。磁化率の温度依存性は 16K 付近にブロードな極大を示した後、温度低下に伴い磁化率ゼロへ収束する。0.5K における磁化過程は 9.5 T のスピンギャップと 15.4 - 25.8 T の範囲で  $1/2$  磁化プラトーを示し、29 T で飽和する。50 mK までの磁場中比熱測定により、磁化が生じる 9.5 T からプラトーに達する 15.4 T までの磁場範囲で磁場中相転移が観測された。中間磁場である 12.4 T において最高転移温度をとり、転移温度-磁場相図は 12.4 T を境に対称的な曲線を描いた。また、大型単結晶( $1.2 \times 1.5 \times 7.7\text{mm}^3$ , 18.26mg)を用いて偏極中性子回折実験によってスピン密度を決定した。基底状態は非磁性であるが、4, 7 T の磁場を加えることでゼーマンエネルギーにより励起状態  $|1, +1\rangle$  のエネルギーレベルを下げ、10 K における熱占有を利用して、第一励起状態におけるスピン密度分布の決定を行った。ラジカル分子内のスピン分極は、従来の報告と一致する結果であり、この物質について最も重要な結果は、NN と tBuNO の間でスピン密度の大きさに偏りが観測されたことである。7 T において  $(\text{NN 上のスピン密度})/(\text{tBuNO 上のスピン密度})=1.53$  であった。これは隣接分子間で tBuNO 基が  $2J/k_B=-67$  K という強い反強磁性相互作用で結ばれていることと関係付けられ、磁性最小単位である  $S=1/2$  の四量体モデルについての計算値と定性的に一致する。今後、磁化プラトー領域でのスピン密度分布を検討してゆきたいと考えている。

[1] Y. Hosokoshi, Y. Konishi, S. Nishihara, K. Inoue, J. Mag. Mag. Mat., **310**, (2007) e420.

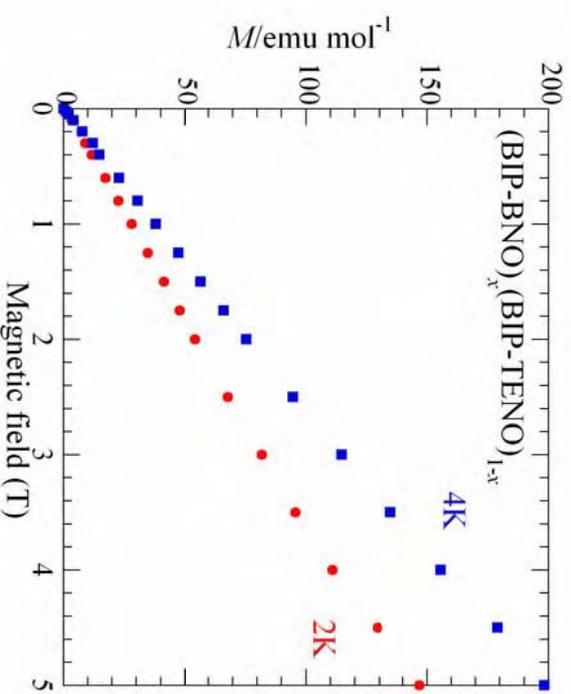
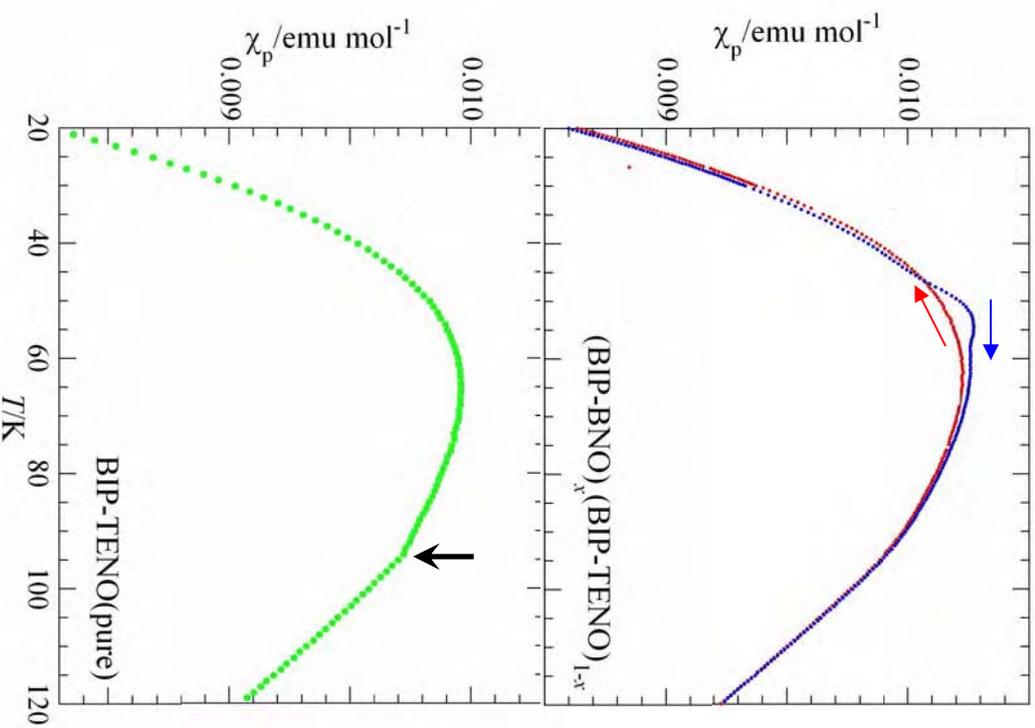
[2] T. Kanzawa, Y. Hosokoshi, K. Katoh, S. Nishihara, K. Inoue, H. Nojiri, J. Phys.: Conference Series, 51 (2006) 91.

[3] H. Tsujii, B. Andraka, Y. Hosokoshi, K. Inoue, Y. Takano, J. Mag. Mag. Mater., 310 (2007) e415.

[4] A. Zheludev, V. O. Garlea, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, A. Cousson, A. Gukasov, K. Inoue, Phys.Rev. B, 75 (2007) 104427.

# S=1ラダー-BIP-TENNOの磁性に対する不純物置換効果

大阪府立大学 細越裕子



BIP-TENNO結晶とラダー構造

# 定常及びパルス強磁場 NMR による超伝導体の研究

岡山大学 自然科学研究科 鄭 国慶

強相関電子系の研究において、強磁場は外部制御パラメーターとして、電子状態の制御とそのプローブとして重要な役割を果たす。我々は、銅酸化物超伝導体、コバルト酸化物超伝導体、鉄砒素化合物超伝導体及びマンガン酸化物の電子状態を強磁場 NMR 法によって研究している。特に、50 テスラ以上の高磁場下測定を実現すべく、パルス磁場下 NMR 技術の開発を行っている。48 テスラ下の NMR 信号観測に成功し、今後の物性研究への応用に道を開いた。

## 1) 定常強磁場下における NMR

強い定常磁場下での NMR 研究成果の一例として、銅酸化物超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  の低温電子物性について報告する。この系は  $\text{CuO}_2$  面を一層のみ含むもので、La の置換量でキャリアのドーピング量を制御できる。本研究で、その電子状態の詳細な相図を明らかにした[1]。  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  系の特徴は  $T_c$  が低く、上部臨界磁場が比較的到低いことである。本研究では 30 T 以上の強磁場を印加することによって超伝導状態を抑制、その背後をなす基底状態を明らかにした。超伝導が完全に抑制された後の擬ギャップ相は  $T=0$  においても有限な状態密度が残ることを明らかにした。このことは、 $T=0$  極限の擬ギャップ状態ではフェルミ面に有限な面積が残り、超伝導は“フェルミパッチ”または“フェルミアーク”から発達することを示している(図1)。さらに、この残留フェルミ面の面積はドーピングの低下に従って減少することを明らかにした[3]。

## 2) パルス強磁場下 NMR 測定

本研究ではより高い磁場下での NMR 測定を目指して、パルス強磁場 NMR 技術を開発している。磁場発生は大阪大学極限センターに設置した“金道式マグネット”に 1 MJ のコンデンサーバンクを連結することによって行った。48 テスラまでのパルス磁場下でスピンエコー法によって NMR 観測に成功した[2]。この方法によるパルス磁場 NMR 観測は世界初である。図2に 47 テスラにおいて観測したコバルト酸化物超伝導体のスピンエコー信号の一例を示す。図3はこの方法によって測定した  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  のスペクトルである。

## 3) 鉄砒素超伝導体のギャップ構造の解明

2008 年に発見された  $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$  (Re: La, Pr, Sm, Gd...) 超伝導体は  $T_c$  が 55K に達しており、大いに注目を集めた。我々はこの新超伝導体の特性を解明すべく NMR 測定を行った。  $\text{Pr}(\text{La})\text{FeAsO}_{1-x}\text{Fx}$  及び  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  のナイトシフトとスピン格子緩和率から、多重超伝導ギャップの存在を世界で最初に報告した。図4にスピン格子緩和率の結果を示す[4, 5, 6]。さらに、この物質系では反強磁性スピンゆらぎが存在し、それがスピン空間で異方的であることを見出した。

## 4) コバルト酸化物における非従来型超伝導と磁気・電荷励起の解明

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  は三角格子を組む超伝導体である ( $T_c=5\text{K}$ )。ナイトシフトとスピン格子緩和率の測定から、超伝導ギャップに線状の節 (ノード) が存在することを世界で最初に明らかにした。また、単結晶を用いた測定から、クーパー対はスピン一重項の対称性をもつことを明らかにした[8]。さらに、隣接する磁気・電荷秩序に起因すると思われる励起が超伝導状態で存在することを明らかにした[9]。

## 5) 空間反転対称性の破れた物質におけるスピン三重項超伝導状態の発見

結晶構造に空間反転対称性が有るときは、超伝導を担う電子対 (クーパー対) の対称性はパリティで分類される。そのため、クーパー対はスピン一重項かスピン三重項か、のいずれかの状態をとる。これは電子がフェルミ粒子であるためパウリの排他律に従わなければならないという理由による。しかし、結晶構造に空間反転対称性が破れると、パリティが保存せず、上述のような分類ができなくなる。スピン一重項とスピン三重項が混合するような超伝導状態が実現し得る。我々は  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  において、空間反転対称性に起因するスピン三重項超伝導状態を発見した[9]。図5に  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  のスピン緩和率およびナイトシフトの温度依存性を示す。比較として  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  の結果も示している。両者の違いはスピン軌道相互作用の差で説明できる。なお、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  の超伝導転移温度  $T_c$  は  $3\text{K}$  で、スピン三重項超伝導としては最高のものである。

さらに、空間反転対称性の破れた物質  $\text{Mg}_{10-x}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16-y}$  において、スピン軌道相互作用の制御に成功し、スピン軌道相互作用の変化に伴う超伝導状態の変遷を見出した[10]。

[1] G. - q. Zheng et al, Phys. Rev. Lett. **94**, 047006 (2005).

[2] G.-q. Zheng, K. Katayama, M. Nishiyama, S. Kawasaki, N. Nishihagi, S. Kimura, M. Hagiwara, and K. Kindo, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 095001.

[3] S. Kawasaki et al, 日本物理学会 2010 年年会 20 p G A - 13

[4] K. Matano, Z.A. Ren, X.L. Dong, L.L. Sun, Z.X. Zhao and G.-q. Zheng: Europhys. Lett. **83** (2008) 57001.

[5] S. Kawasaki, K. Shimada, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and G.-q. Zheng: Phys. Rev. B **78**, 220506@ (2008).

[6] K. Matano, Z. Li, G.L. Sun, D.L. Sun, C.T. Lin, M. Ichioka and G.-q. Zheng: Europhys. Lett. **87** (2009) 27012.

[7] G. - q. Zheng, K. Matano, D. P. Chen, and C. T. Lin: Phys. Rev. B **73**, 180503 (R) (2006).

[8] G. - q. Zheng, K. Matano, R.L. Meng, J. Cmaidalka and C.W. Chu: J. Phys.:Condens. Matter **18** (2006) L63-L70

[9] M. Nishiyama, Y. Inada, and G.-q. Zheng: Phys. Rev. Lett. **98**, 047002 (2007)

[10] K. Tahara, Z. Li, H. X. Yang, J. L. Luo, S. Kawasaki, and G.-q. Zheng: Phys. Rev. B **80**, 060503(R) (2009).

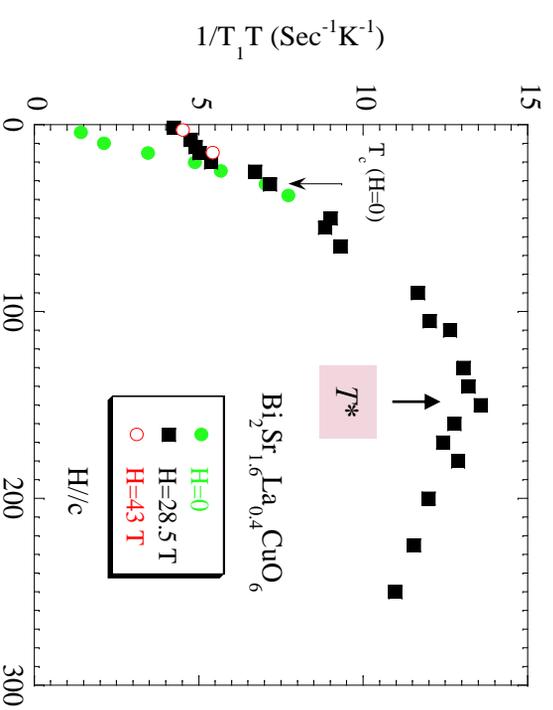


Figure 2

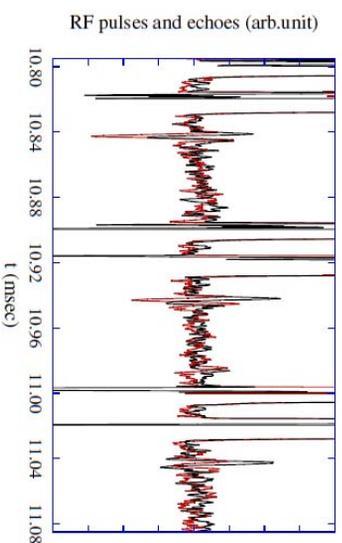


Figure 3

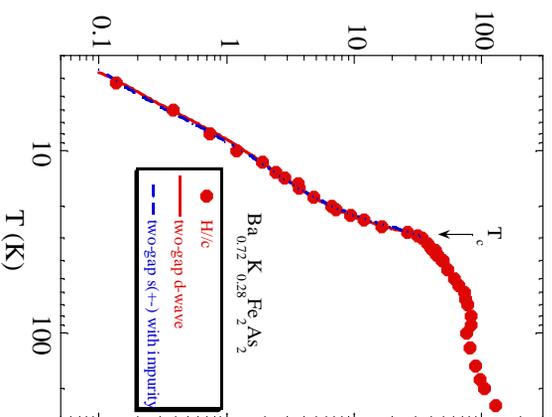
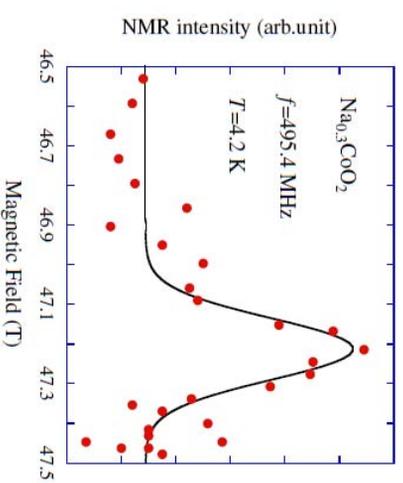


Figure 4

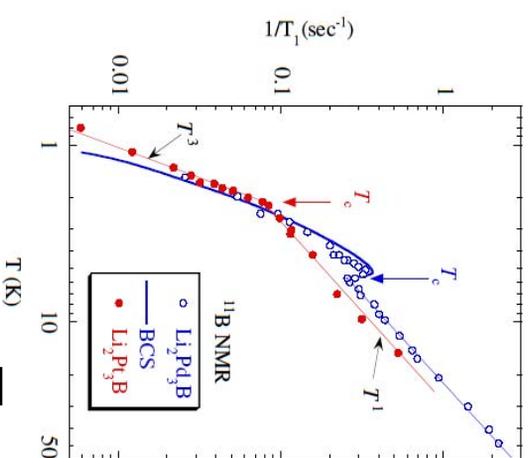


Figure 5

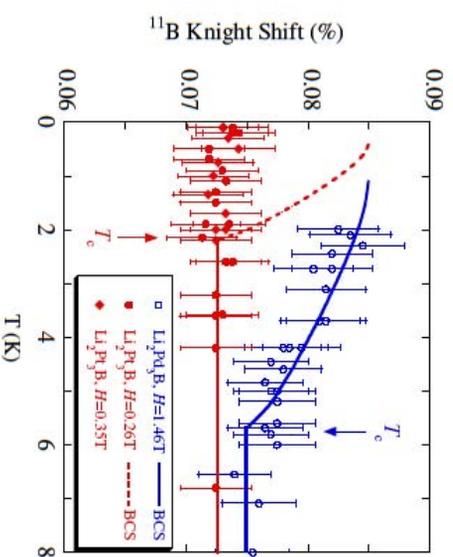


Figure 6

## 量子スピン系及びフラストレート系磁性体の強磁場多周波 ESR

阪大極限セ, 筑波大数理物質科学<sup>A</sup>, 東大物性研<sup>B</sup>

萩原政幸, 木村尚次郎, 柏木隆成<sup>A</sup>, 山口博則, 金道浩一<sup>B</sup>

### High-field multi-frequency ESR in quantum and frustrated spin systems

Masayuki Hagiwara, Shojiro Kimura, Takanari Kashiwagi<sup>A</sup>, Hironori Yamaguchi

and Koichi Kindo<sup>B</sup>

*KYOKUGEN, Osaka University, Inst. Mater. Sci. Univ. Tsukuba<sup>A</sup>, ISSP, Univ. Tokyo<sup>B</sup>*

We have performed high-field multi-frequency electron spin resonance (ESR) measurements on the quantum spin systems  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  and  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{PF}_6)$  (NDMAP), and the geometrically frustrated spin system  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ . The first compound shows a curious order-to-disorder field-induced phase transition, which is well explained by softening of a spin excitation band (spinon band) in the Ising-like antiferromagnetic chain. Concerning the second compound, we observed the change of spin excitations from a quantum to a classical region on applying magnetic field above the critical field where the Haldane gap closes. As for the last compound, the temperature evolution of the ESR absorption line-width and the frequency dependence of the resonance fields are explained by the  $Z_2$  vortex scenario, suggesting the occurrence of a  $Z_2$  vortex-induced topological transition in this compound. In addition to these studies, we have developed high field ESR apparatus up to 65 T and observed many ESR signals of  $\text{SrCu}(\text{BO}_3)_2$  in the one-third magnetization plateau region.

最初に特定領域研究5年間の強磁場多周波電子スピン共鳴(ESR) 実験による主な研究成果に関して記載する。

$\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  は、 $\text{Co}^{2+}$  イオンが磁性を担う擬一次元物質である。この物質においては零磁場において約 5 K で現れる反強磁性秩序が磁場を印加することで消失する興味深い振舞いが観測されている[1]。磁化容易軸で鎖方向の  $c$  軸に磁場が加えられた場合  $H_c \sim 4$  T 付近で磁気転移をするが、この転移磁場以上の領域では 1.8 K まで温度を下げてても磁気秩序が生じない。この磁場誘起秩序-無秩序転移の機構に関する知見を得るため強磁場多周波 ESR 測定を行い、励起モード(スピノン)のソフト化によってこの転移が生じていることが明らかになった[2]。また、この系の磁場誘起相での励起モードは  $S=1/2$  一次元反強磁性  $\text{XXZ}$  モデルで計算した励起モードでほぼ説明できることもわかった[2]。

ハルデン磁性体である  $S=1$  擬一次元ハイゼンベルグ反強磁性体  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{PF}_6)$  (NDMAP) のハルデンギャップがつぶれる臨界磁場 ( $H_c$ ) 以上での磁場誘起相の励起状態を詳

細に調べた。その結果、 $H_c$ 以下のハルデン相でのエネルギーレベルを反映した量子効果の強い領域から古典的な反強磁性スピン波で記述できる領域に変化していると解釈することで実験結果をかなりよく説明できることがわかった[3, 4]。

$\text{NiGa}_2\text{S}_4$ は当初 0.35 K まで長距離秩序を示さないスピン量子数 1 の三角格子磁性体で、スピン液体の出現が期待された化合物である[5]。帯磁率の温度変化においては 8.5 K あたりにアノマリーを有し、低温でも有限の値を持つことからギャップレスの系であることが示されていた。粉末試料を用いた中性子散乱実験で十分低温でもスピン相関長が伸びずにおよそ 7 格子間隔にしかならないという報告もなされていた。そこで  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の三角格子面に垂直、平行に磁場をかけて ESR 実験を行い、零磁場でおよそ 300 GHz のエネルギーギャップをもち高磁場で常磁性共鳴ラインに漸近する共鳴モードが観測された。また、ESR シグナルの温度変化から共鳴磁場はおよそ 30 K あたりから低磁場側にシフトすること、また共鳴線幅は 80 K あたりから徐々に大きくなり、およそ 23 K と 10 K あたりでアノマリーを持つことがわかった。この共鳴磁場の線幅の温度変化を 80 K から 23 K まで二次元短距離相関の発達として説明し、23 K で短距離秩序によって臨界的に発散する共鳴線幅が抑えられることから、三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体において理論的に示されている  $Z_2$  渦の発生[6]によるものとして線幅の温度変化を計算し、8.5 K から 23 K の間の変化をよく説明できることがわかった。また、1.3 K での共鳴磁場の周波数変化をスピン波の計算で説明でき、 $Z_2$  渦転移温度以下でスピン波的になるという理論予想[7]とも一致し、8.5 K は  $Z_2$  渦によるトポロジカル転移温度であることを実験的に示したと考えている[8]。

最後に本特定領域研究期間中に開発した 70 テスラ ESR 装置に関して記載する。これまでおよそ 55 T までの磁場範囲であった強磁場 ESR 装置の磁場領域を 65 T まで広げ、およそ 1 THz までの様々な周波数において Cu イオンが Shastry-Sutherland 格子を組む化合物  $\text{SrCu}(\text{BO}_3)_2$  の単結晶試料の ESR 測定を行った。その結果、1/3 磁化プラトーが観測されているおよそ 50 T 以上の磁場領域に数多くの ESR シグナルを観測した。これらは共鳴モードの傾きが  $g=2.1\sim 2.2$  の直線にのる八本以上の共鳴モードである。この実験結果に関する第一報はシグナルだけを参照論文[9]に出しているが、実験結果の解釈が難しく、現在詳細な理論解析を理論家に依頼している状況である。

[1] Z. He *et al.*, Phys. Rev. B **72** (2005) 172403.

[2] S. Kimura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 087602.

[3] T. Kashiwagi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 103703.

[4] T. Kashiwagi *et al.*, Phys. Rev. B **79** (2009) 024403.

[5] S. Nakatsuji *et al.*, Science **309** (2005) 1697.

[6] H. Kawamura and S. Miyashita., J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 4138.

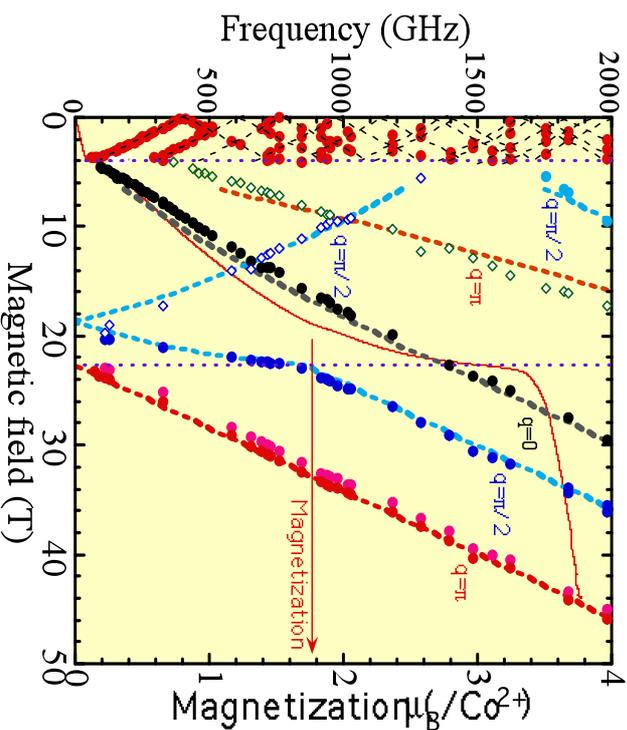
[7] H. Kawamura and A. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 073704.

[8] H. Yamaguchi *et al.*, Phys. Rev. B **78** (2008) 180404(R).

[9] M. Hagiwara *et al.*, Appl. Magn. Reson. **36** (2009) 269.

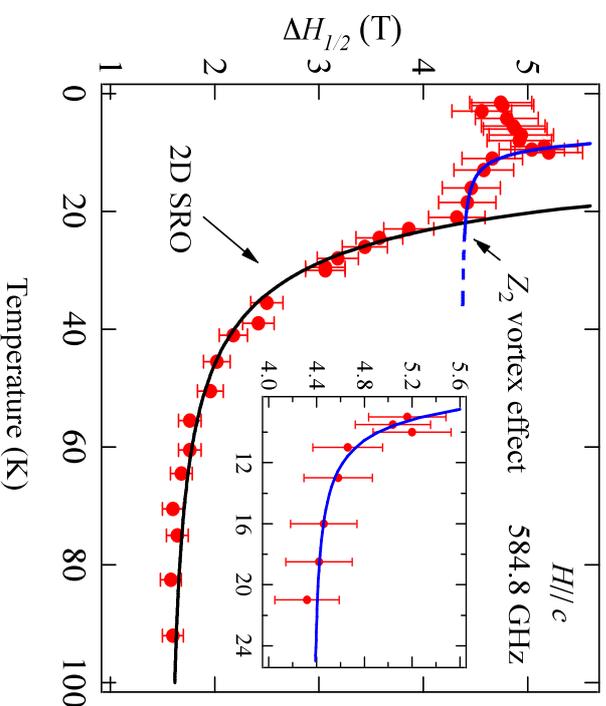


一次元イジング反強磁性体BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の共鳴モードと磁化



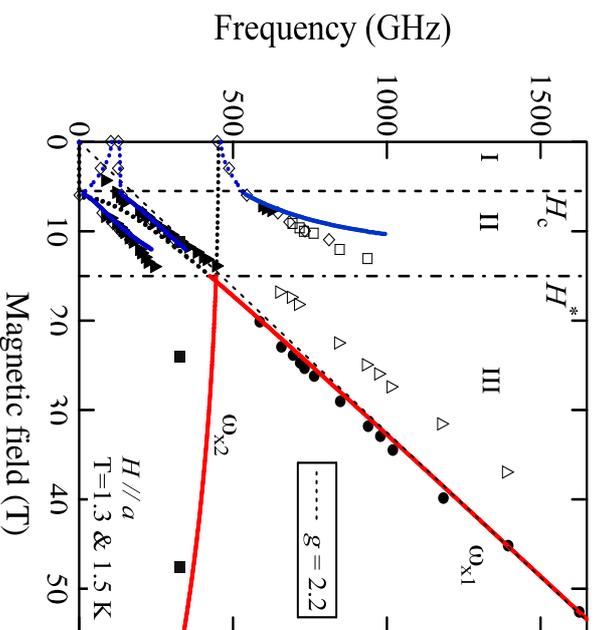
磁場誘起の秩序-無秩序転移がスピン励起のソフト化によっておこることを明らかにし、磁気励起の説明(破線は計算)にも成功した。

三角格子反強磁性体NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の共鳴線幅の温度変化



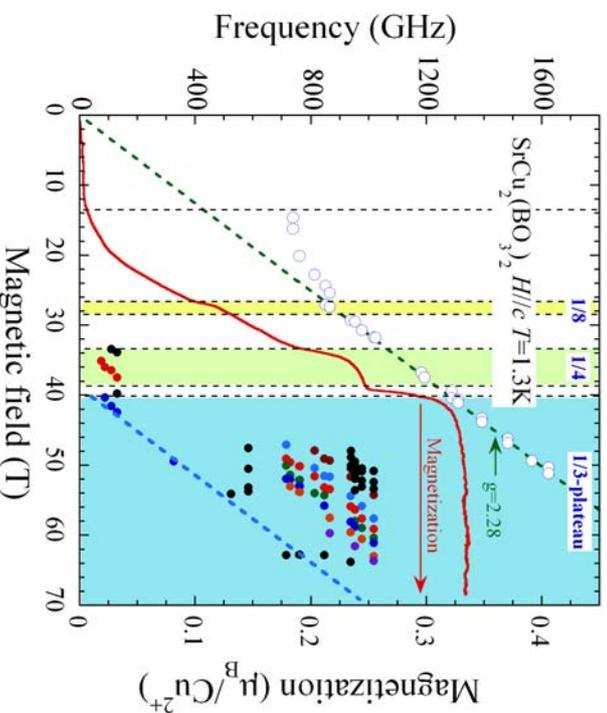
1 K以下の極低温でも磁気秩序を示さない擬二次元三角格子反強磁性体NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のESR共鳴線幅の温度変化は23 Kに屈曲点を有し、この温度以下の線幅変化はZ<sub>2</sub>ボルトツクスのダイナミクスで説明できた。

ハルゲン磁性体NDMAPの磁場誘起相のスピン励起



15 T以上で観測されたシングナルは容易面型反強磁性共鳴モードと比較的良く説明できる。量子揺らぎが支配的な磁場領域から古典スピンで記載できる領域への移行変わりを観測した。(青線、赤線は理論計算)

70テスラ強磁場多周波ESR装置の開発



70テスラESR装置を開発し、SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>において約40テスラ以上の1/3磁化プラトー領域での数多くのESRシングナルを観測した。

強磁場で見られる新奇な量子相の探索と理解にはマイクロプローブが必須である。このうち、NMR は中性子散乱と比べ、比較的小規模な装置で容易に強磁場実験を行え、また、ターゲットとなる相に明瞭な周期構造がない場合でもその様相を捉えられるという特徴を持つ。我々は本特定領域研究において、主に量子スピン磁性体並びに高温超伝導体、有機超伝導体の強磁場物性を NMR を用いて調べて来た。

主なテーマは以下の通りである。

1. 非自明な磁化プラトーを示す量子スピン系におけるマグノンの局在化
  2. 弱い一軸異方性を有するスピギャップ系における磁場誘起磁気転移
  3. ボンドランダムネスが引き起こすスピギャップ系における新奇量子相
  4. 高温超伝導体における磁場誘起局所構造
  5. 強い二次元性を有する有機超伝導体における渦糸の新奇量子相
  6. シヤストリー・サザランド格子にマップされる古典スピン系の強磁場磁化プラトー
- 以下に各テーマの成果を記して行く。

1. については、二段階の磁化プラトーを示す  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  において、Cl/Cu-NMR スペクトルの測定を行い、低温で磁場誘起されたマグノンが局在化することを明らかにするとともに、その空間的配置についての知見を得た。まず前者については、Cu 及び Cl-NMR のシフト(局所磁化)の温度依存性が、マクロ磁化のそれとは全く異なることから、磁場誘起されたマグノンは NMR で観測されるシングレットサイトを「避けるように局在化」していることを明らかにした。後者については、単位格子内に存在するグライド対称な二つのダイマーの NMR 信号強度比が、磁化プラトーが現れる強磁場中においても1であることを見出し、理論モデルに強い制限を付加する結果を得た。

2. については、スピギャップラダーIPA-CuCl<sub>3</sub> について、強磁場印加によって磁場誘起磁気転移が起こり、垂直スタガード磁化が発生することをマイクロに検証した。さらに強磁場においてトルク磁化測定を行い、TlCuCl<sub>3</sub> におけるマグノン BEC で見られたものと同様な、転移温度以下で磁化の明瞭な立ち上がりは、磁化容易面に垂直磁化印加した場合についてのみ観察されることを見出し、磁場誘起磁気転移をマグノン BEC と見なせるためには、対称性が強く関わっていることを明らかにした。さらに希釈冷凍温度域まで比熱を測定した結果から、磁化容易面に垂直磁化印加した場合についての磁場温度相境界は BEC 理論を支持する 3/2 のべきになっていることを明らかにした。

さらに、磁気秩序相において磁場を上げて行くと、磁場印加方向によってトルクの符号が反

転する場合があります、スピントリップの可能性が示唆された。このスピントリップは、通常の反強磁性磁性体におけるものとは異なり、磁場誘起された強磁性モーメント及び垂直スタガード磁化に対するものであり、今後の理解が待たれる。

3. については、二つのスピングャップ磁性体の固溶系  $\text{IPA-Cu}(\text{Cl},\text{Br})_3$  及び  $(\text{Tl},\text{K})\text{CuCl}_3$  について、NMR によって低温でのスピン状態を調べた。まず、前者について固溶によってボンドランダムネスを導入して行くと、Cl/Br 濃度比の中間領域において反強磁性秩序相が現れることを NMR によって検証した。次に、前者の磁気転移しない組成(Br-rich 相)、及び後者において、零磁場での基底状態がボースグラス相であることを明らかにした。さらに、この相に強磁場印加すると、磁場誘起磁気転移が起こり、方向、振幅ともに乱れたスタガード磁化が発生し、乱れた BEC 状態と見なせることを明らかにした。

4. については、ランタン系高温超伝導体において、純良な単結晶を用いて Cu-NMR スペクトルを測定した結果、低温でのストライプ秩序をピン止め安定化させると言われている  $\text{P4}_2/\text{ncm}$  正方晶相への構造相転移が、15 テスラ程度の強磁場中で  $\text{La}_{2-x}\text{SrCuO}_4$  (LSCO) においても起こることを見出した。これまで、散乱実験では希土類等をドーピングしていない LSCO では  $\text{P4}_2/\text{ncm}$  正方晶相への構造相転移は起こらないと言われてきた。本結果は、 $\text{P4}_2/\text{ncm}$  構造が磁場誘起されていると考えられ、最近、東北大小池らによって報告されている、磁場によるストライプの安定化の原因を説明出来ると言える。

5. については、二次元性の極めて強い有機超伝導体  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  の超伝導相において、低温強磁場において磁束格子が量子融解し、slush 状態となっているという東北大佐々木らの報告を NMR によって検証した。すなわち、強磁場中で温度を下げて行き、磁束液体状態から slush 状態に入ると、vortex 格子フラグメントが現れ、緩和中心の数密度が増加するため、NMR スピン格子緩和曲線のべき指数が変化することを見出した。

6. については、シャストリーサザランド格子にマッピングされる古典スピン磁性体  $\text{TbB}_4$  について、容易面に垂直に磁場印加した場合に見られる9段の磁化プラトーの原因を調べるため、27T までの強磁場において  $^{11}\text{B-NMR}$  スペクトルを測定した。その結果、第一プラトーまでの磁場領域では秩序化したスピンは一様に磁場方向へ向いて行き、プラトー域では磁化サイトと非磁化サイトの磁気超格子が形成され、スピンの仰角を一定に保ったまま、その空間パターンのみが変化して行くことが明らかになった。

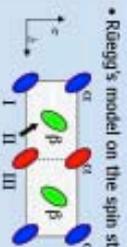
〔謝辞〕 以上の結果において、特に 20T 以上の磁場域での測定は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導センターのハイブリッドマグネット(及びヘリウムフリーハイブリッドマグネット)を用いて実験を行わせていただきました。

# 強磁場NMRによる低次元系における様々な磁場誘起現象の研究

A02班 / 上智大理工・後藤貴行

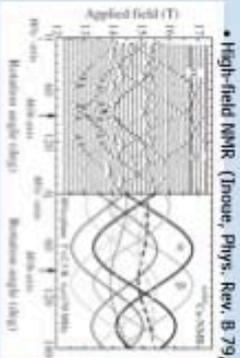
1. 非自明な磁化プラトーを示す量子スピソ系におけるマグソンの局在化

• Roeygi's model on the spin state of dimers



Roeygi, PRL 93, 037207

• High-field NMR (Inoue, Phys. Rev. B 79, 174418 (2009))

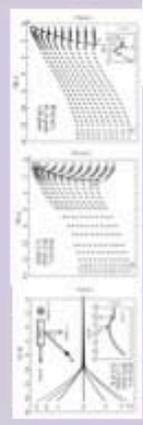


α, βとも同数観測  
 magnonの  
 空間配置モソル  
 に束縛条件が課される

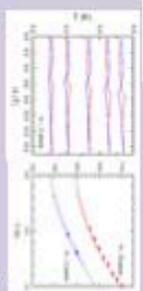
• はβプラトー系上で磁化飽和  
 αの磁場増大はβより、  
 小さくなるはず

2. 一軸異方性を有するスピソ系における磁場誘起磁気転移

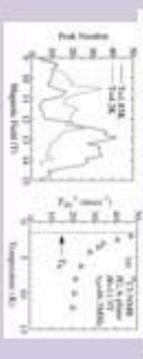
• T. Sato et al., JPSS 76 (2007)



• H. Tajiri et al. LIT5



• T. Sato et al., J. Phys. Conf. Series 51 (2006)



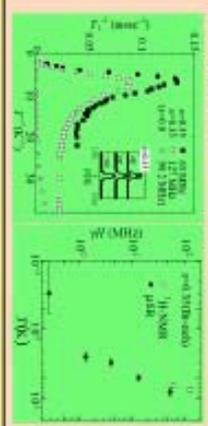
Magnetization upturn in BEC with U(1) symmetry and successive transition.

M-T Phase diagram of magnon BEC down to 0.1 K.

Staggered magnetization and critical slowing down in BEC phase.

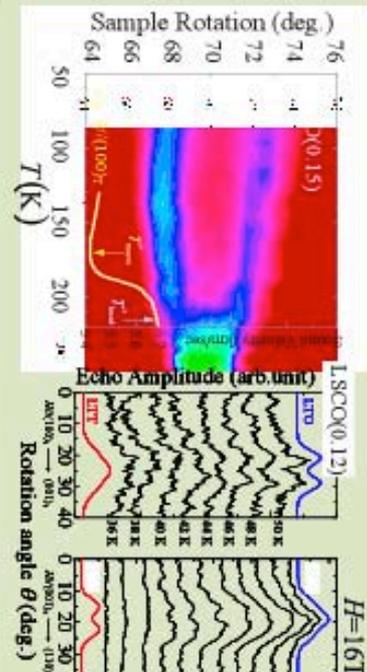
3. ホソドランダムネスが引き起こすスピソ系における新奇量子相

• x=0.35, x=0.0



Detection of soft-mode toward Bose-glass by NMR and  $\mu$ SR

4. 高温超伝導体における磁場誘起局所構造



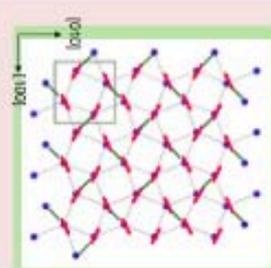
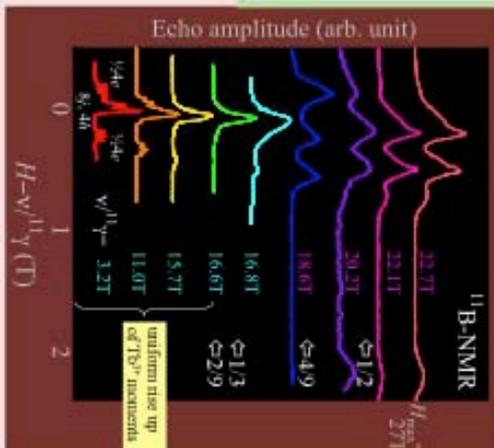
Sample Rotation (deg.)

Echo Amplitude (arb. unit)

Rotation angle  $\theta$  (deg.)

$H=16T$

6. シヤストリー・サザランド格子にマソソされる古典スピソ系の強磁場磁化プラトー

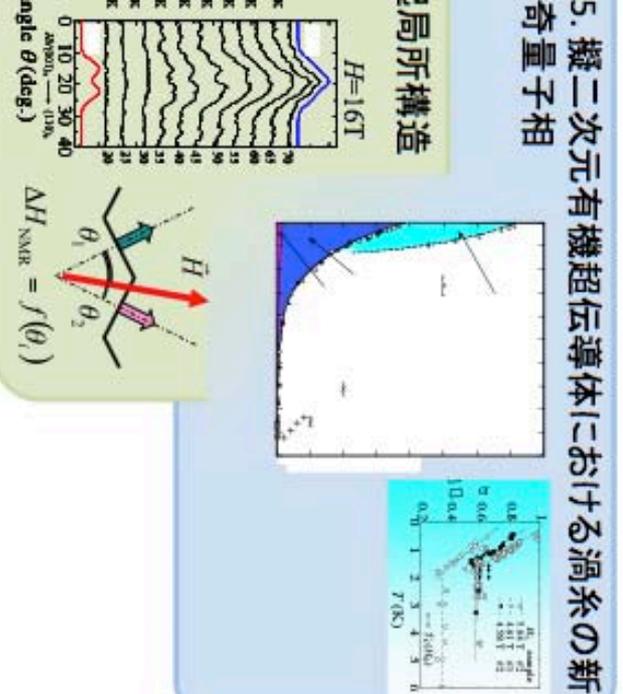
11B-NMR

Echo amplitude (arb. unit)

$H_{res} = 2.7T$

uniform rise up of  $^{13}B^+$  moments

5. 擬二次元有機超伝導体における渦糸の新奇量子相



$\Delta H_{NMR} = f(\theta)$

## パルス強磁場を用いた ESR 測定システムの開発と応用

神戸大分子フォトセ<sup>A</sup>, 神戸大連携創造<sup>B</sup>, 神戸大研究基盤セ<sup>C</sup>, 神戸大理<sup>D</sup>,  
東大物性研<sup>E</sup> 太田仁<sup>A,B,C,D</sup>, 大久保晋<sup>A</sup>, 藤澤真士<sup>A,B</sup>,  
櫻井敬博<sup>C</sup>, 大道英二<sup>D</sup>, 金道浩一<sup>E</sup>, 上床美也<sup>E</sup>

### Developments and Applications of Pulsed High Field ESR System

Hitoshi Ohta<sup>A,B,C,D</sup>, Susumu Okubo<sup>A</sup>, Masashi Fujisawa<sup>A,B</sup>, Takahiro Sakurai<sup>C</sup>, Eiji Ohmichi<sup>D</sup>,  
Koichi Kindo<sup>E</sup>, Yoshiya Uwatoko<sup>E</sup>: Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.<sup>A</sup>,  
Headquarters for Innovative Cooperation and Development, Kobe Univ.<sup>B</sup>, Center for  
Supports to Research and Education Activities, Kobe Univ.<sup>C</sup>, Graduate School of Science,  
Kobe Univ.<sup>D</sup>, ISSP, University of Tokyo<sup>E</sup>

Multi-extreme high frequency ESR measurement system is developed and we can cover the field region up to 55T, the pressure region up to 14 kbar, and the frequency region 30 GHz to 7THz down to 1.8 K. Using the system we have studied various systems, such as Haldane, magnon BEC, diamond chain, Dioptase lattice, kagome antiferromagnet systems. In the development for the highly sensitive high field ESR using the microcantilever, we have succeeded in observing ESR at 315 GHz, which is a world record to our knowledge.

平成 17 年度—21 年度の成果は、以下のとおりである。

#### 1) 強磁場 ESR による量子スピン系とフラストレーション系の研究

強磁場 ESR の高分解能性を生かして、非磁性  $Mg^{2+}$  イオンを 4% ドープした  $S=1$  ハルデン系  $Y_2BaNi_{0.96}Mg_{0.04}O_5$  において VBS モデルから期待される有限鎖両端の  $S=1/2$  スピンが有限鎖をとおして相互作用していることを示す ESR を鎖長さごとに分離して観測することに成功した。この結果、低温におけるハルデン系におけるスピン相関に関する直接的な情報をえることができた。

ボンド交替鎖系  $Pb_2V_3O_9$  の強磁場 ESR 測定をおこなった。この系は、スピギャップが抑制される 5.7T 以上で磁場誘起磁気秩序相 (マグノンの Bose Einstein 凝縮相 (BEC)) にはいり、30T 以上で磁化が飽和する。55T 強磁場 ESR を用いて磁場誘起磁気秩序相の ESR を広い周波数-磁場領域で観測し、低温における  $g$  値の分布が、マグノンの BEC 相とコンシステントであることを明らかにするとともに強磁場領域のスピンダイナミクスを明らかにした。飽和磁場までのミクロスコピックな測定は、BEC 系で初めてである。

基底状態はフェリ磁性状態であると予想される  $S=1/2$  ダイヤモンド鎖反強磁性体  $Cu_3(OH)_2(MoO_4)_2$  (リンデグレナイド) の強磁場 ESR 測定を 55T までおこない、フェリ

磁性共鳴と考えられるモードが 1.8 K で観測された。

一次元反強磁性体  $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Dioptase) は Dioptase lattice のモデル物質について  $T_N$  以下で 40T までの反強磁性共鳴を観測したところ、 $H//$ 容易軸のモードが典型的な反強磁性モードのように常磁性共鳴ラインに漸近していかないという特異な振舞を明らかにすることに成功した。

さらに、 $S=1/2$  カゴメ格子反強磁性体のモデル物質  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Volborthite) や  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  (Vesigniete) の強磁場 ESR 測定を行い、その基底状態がスピン液体であることを明らかにした。

圧力下強磁場 ESR 測定により直交ダイマー系  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  のスピングャップの圧力依存性を直接遷移により 12.3 kbar まで観測することに初めて成功した。

## 2) 強磁場 ESR の多重極限化

300kJ(10kV)のコンデンサーバンク立ち上げと金道作成による Cu-Ag マグネットの導入により、これまでのパルス磁場 30T を大きく引き上げ、最高磁場 55T を達成した。さらに、2種類のクライオスタットの作成と、QMC 社製磁場チューン型 InSb 検出器や Ge:Ga 検出器の導入や、遠赤外 (FIR) レーザーの整備により、周波数領域を 30GHz ~ 7THz に拡張した。一方、クライオスタットを改良し、NiCrAl 合金を用いた圧力セルの導入で 14kbar を達成し、この高圧下で 55T のパルス強磁場 ESR の測定を可能にした。最終的に、特定領域研究により達成された多重極限強磁場 ESR のスペックは、磁場 55T、圧力 14kbar、周波数 30GHz ~ 7THz、温度 1.8K である。

## 3) 強磁場 ESR のカンチレバーを用いた高感度化

マイクロカンチレバーを用いた ESR 測定法の開発により、強磁場 ESR の高感度化をすすめた。平成 19 年度に本特定領域で導入した高周波ロックイン検出器を用い、超伝導磁石を用いた定常磁場中で、我々が知る限り世界最高の 315GHz で常磁性塩である Co-Tutton 塩の ESR 観測に 4.2K で成功した。また、パルス磁場中では 140GHz で Co-Tutton 塩の ESR 観測に 4.2K で成功した。2010 年には、この研究に関する review を Appl. Magn. Res. に出版するとともに、磁気共鳴に関する世界最大の国際会議 (ISMAR) において太田が基調講演をおこなう予定である。

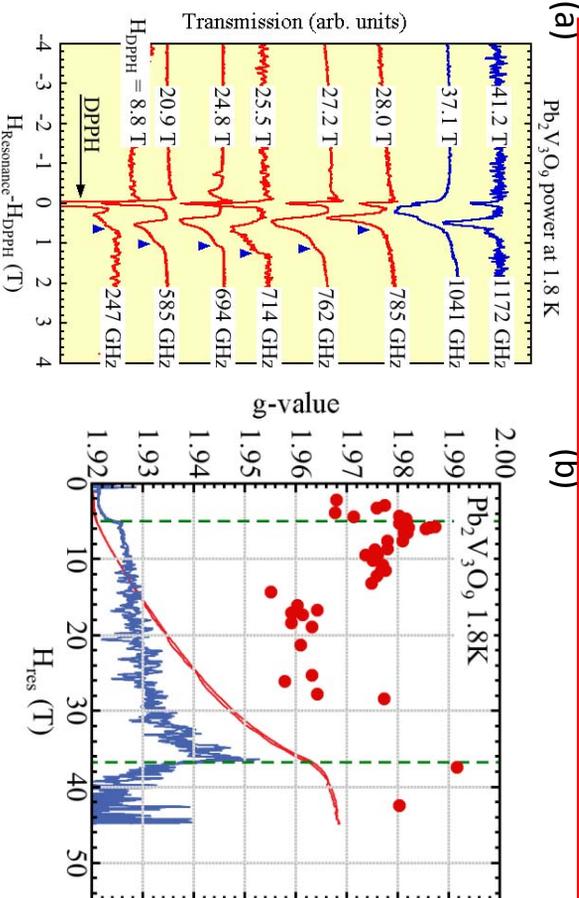
## 4) 受賞と若手の就職

太田：2008 年 International EPR Society Silver Medal for Instrumentation

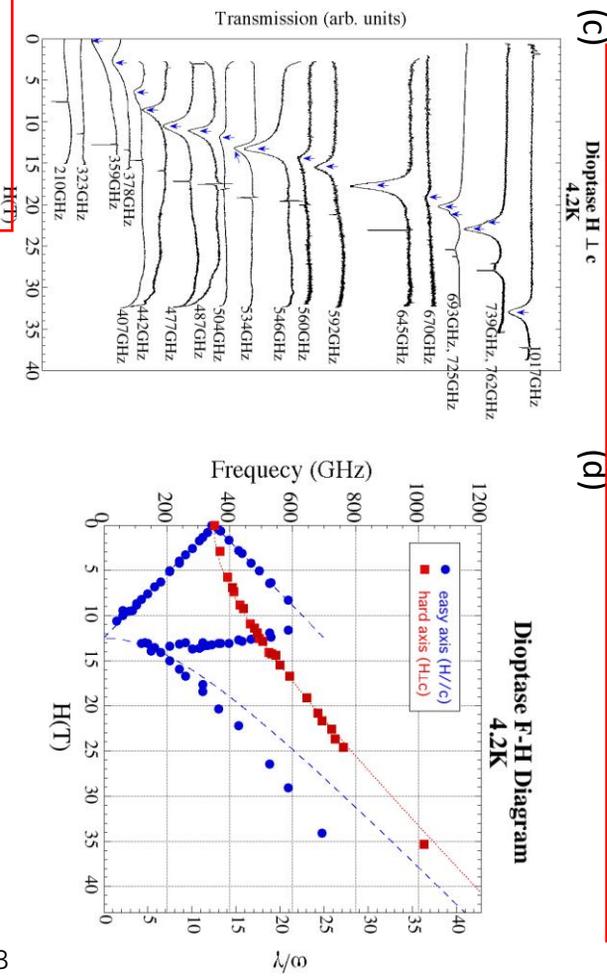
大道：第 5 回日本赤外線学会奨励賞 (2009)、第 3 回 (2009) 日本物理学会若手奨励賞、

吉田誠：2006 年神戸大 PD より東大物性研助教へ

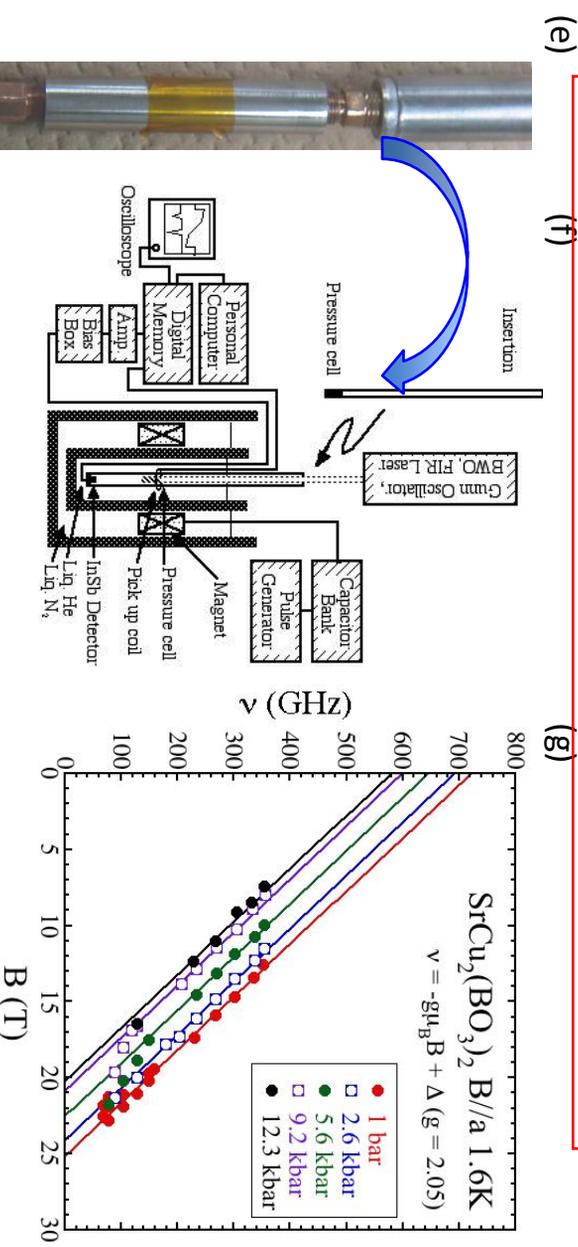
First microscopic observation of whole BEC phase (paramagnetic, magnon BEC and saturation phases)



Determination of the magnetic anisotropy of diophtase by 55 T high-field ESR measurements



Direct observation of the energy gap as a function of pressure in quasi two-dimensional frustrated dimer spin system SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



- (a) Frequency dependence of ESR spectra of S=1/2 bond alternating chain system Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.
- (b) Field dependence of g-values Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.
- (c) Frequency dependence of ESR spectra of diophtase.
- (d) Frequency-field diagram at 4.2 K of diophtase.
- (e) Pictures of the transparency pressure cell.
- (f) Schematic diagram of high pressure ESR system up to 55 T.
- (g) Frequency-field diagram of SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> at various pressures.

# 反強磁性リングクラスターのスピンプラストラーション効果、および強相関超伝導体 $\text{CeCoIn}_5$ の新奇超伝導相と磁気秩序に関する強磁場 NMR 研究

北海道大学大学院理学研究科、熊谷健一、古川裕次

[I] 近年の物質合成技術の進歩により、複数個の磁性イオン（スピン）が三角形や球状、あるいはリング状といったような様々な構造を持つクラスター磁性体が合成されている。最近、反強磁性リングクラスターの一部の磁性イオンを他のイオンに置換したり、異なるイオンを挿入することによりスピン系のトポロジーを変化させることが可能になっており、それらの系での磁気状態の研究が活発に行なわれている。本研究ではトータルスピンのゼロのスピンスングレット基底状態を持つ反強磁性リングクラスター  $\text{Cr}_8\text{Ni}$  に  $\text{Ni}^{2+}(S=1)$  を挿入した  $\text{Cr}_8\text{Ni}([\text{Cr}_8\text{NiF}_9(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{18}] \cdot [(\text{Me}_2\text{NH}_2)])$  を対象に、その磁氣的基底状態を明らかにする目的で強磁場磁化過程および核磁気共鳴(NMR)の測定を希釈冷凍機を用いて 1 K 以下の極低温領域で行った。

$\text{Cr}_8\text{Ni}$  は奇数個の磁性イオンのスピン間に反強磁性相互作用が存在する為、スピンプラストラーションを有する系であり、帯磁率の温度依存性(1.8~300K)の測定から Cr スピン間には  $J_{\text{Cr-Cr}} \sim 16\text{K}$ 、Cr スピンと Ni スピン間には  $J_{\text{Cr-Ni}} \sim 70\text{K}$  の反強磁性相互作用がそれぞれ存在し、基底状態はスピンプラストラーションに起因してトータルスピン  $S=0$  のシングレット状態である可能性が指摘されている。

$\text{Cr}_8\text{Ni}$  の 0.1K で磁化過程を測定では、磁場印加に伴い基底状態の変化を反映して磁化のステップ状の増大が観測され、その量子準位構造が明らかとなった。特に  $H=2\text{T}$  以下の磁場で磁化が下に凸になっていることは、基底状態が  $S=0$  であることを示唆している。また 0.2T 付近で測定したプロトン核の NMR スペクトルの半値幅(FWHA)は温度減少に伴い FWHA はわずかに減少し、0.5K 以下の低温でほぼ一定の値を示した。この結果は低温で帯磁率が減少したことを示している。以上の結果より、スピンプラストラーション系反強磁性リングクラスター  $\text{Cr}_8\text{Ni}$  の基底状態が  $S=0$  のシングレット状態であることが明らかになった。本研究は、木内和樹（北大理）、網代芳民（京大理）、鳴海康雄、金道浩一（物性研）、F.Borsa（Pavia 大）、G.A. Timco, R.E.P. Winpenny（マンチェスター大）の各氏との共同研究である。

[II] 重い電子系超伝導体  $\text{CeCoIn}_5$  ( $T_c=2.3\text{K}$ ) は、比熱や磁化の測定から強磁場領域 ( $H > 10\text{T}$ ) での超伝導転移が 1 次相転移であることが明らかになり、さらには、この  $H_{C2}$  での常伝導-超伝導転移に加え低温で新たな超伝導状態への相転移に伴う比熱の異常が観測された。この新奇超伝導相は Pauli limit を超える強磁場中において現れる FFLO 状態として議論されてきた。FFLO 状態では有限の重心運動量  $q$  を持ったクーパー対 ( $k\uparrow, -k+q\downarrow$ ) が形成されノードを持った空間変調された超伝導状態が安定する。ノード面と超伝導領域とでは準粒子状態密度が異なるので、ナイトシフトの大きな変化が期待され、NMR スペクトラムから超伝導秩序変数の空間依存性を微視的に調べる事が可能である。また、多くの実験結果は  $\text{CeCoIn}_5$  が量子臨界点近傍に位置することを示している。最近、In(2)サイトでの NMR 測定において反強磁性秩序によると思われる特徴ある NMR スペクトルが、また中性子散乱実験で、波数  $Q=(q, q,$

0.5) ( $q \sim 0.56$ )で変調された磁気秩序によるブラッグピークが観測され、新奇超伝導相のみで現れる特異な磁気秩序に興味もたれている。

我々は  $\text{CeCoIn}_5$  の低温・強磁場領域での新たな超伝導相において  $ab$  面内および  $c$  軸に磁場を加えて主に  $\text{In}(1)$  サイトでの NMR 測定を行ってきた。本研究では、 $ab$  面内に磁場を加えて  $\text{In}(1)$ ,  $\text{In}(2)$ ,  $\text{Co}$  各サイトでの NMR スペクトルの磁場および温度依存性を詳細に研究した。これまでの成果は、

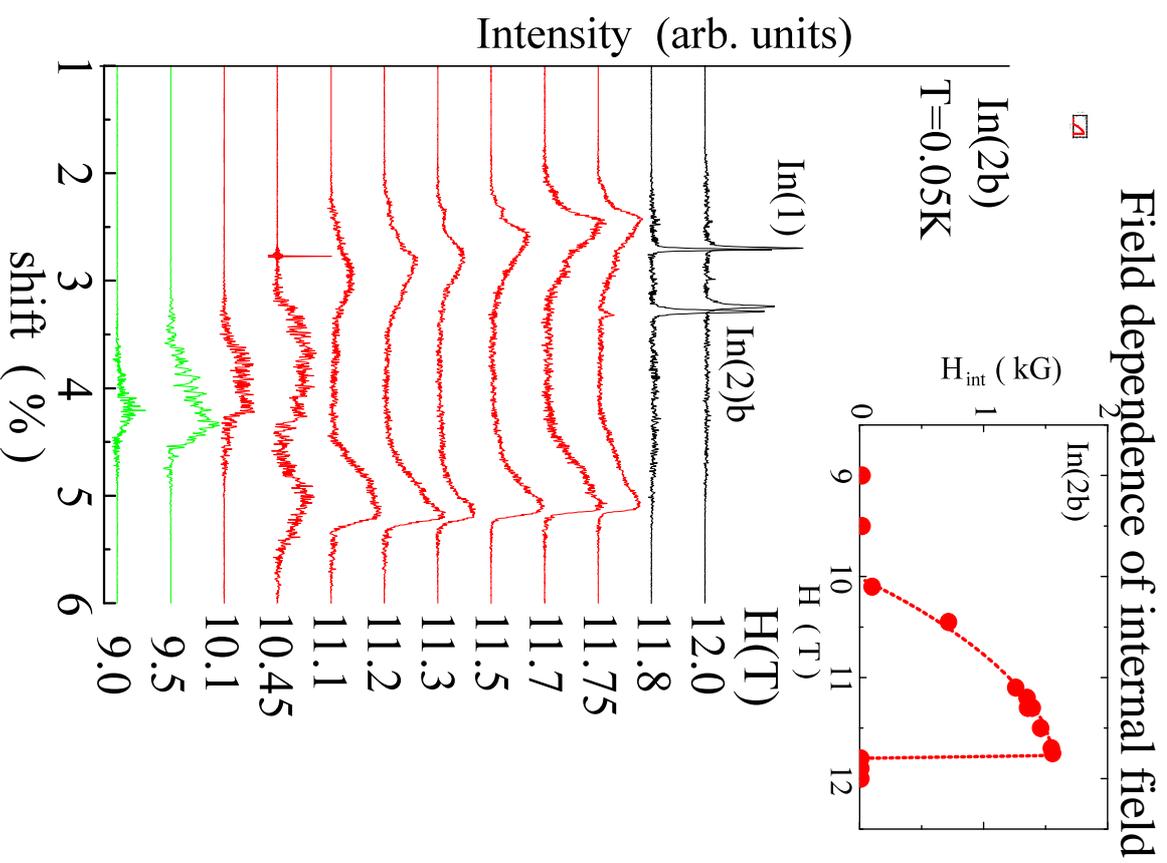
1. Pauli limit を超える強磁場で下での超伝導状態での局所スピン帯磁率温度依存・磁場依存性を明らかにした。特に、a) 一次相転移での局所スピン帯磁率の不連続変化をナイトシフトの変化として観測できたのは最初の例であり、b) 超伝導状態でのスピン帯磁率の抑制の磁場依存性は、 $d$  波超伝導体に期待されるそれとは大きく異なる。超伝導磁束状態における局所帯磁率の空間分布に関する Pauli 常磁性効果の電子論的計算が待たれる。
2.  $H//a$ -軸への磁場印加で  $\text{In}(2)$  サイトにおいて内部磁場を受けた特徴ある NMR スペクトルが観測され、非整合磁気秩序の出現が NMR 実験により明らかになった。この磁気秩序は正常状態や BCS 超伝導状態では現われず、超伝導秩序変数の変調を伴う FFLO 相のみで現れる。また誘起される内部磁場の磁場依存性は大きく、この磁気秩序が新奇超伝導相内でのみで出現する特異な磁気状態の起源については今後解明すべき重要な問題点である。
3.  $H//c$ -軸への磁場印加では、 $\text{In}(2)$  サイトの NMR では、 $H > 4.7 \text{ T}$  付近から normal 状態と超伝導状態で期待される共鳴周波数の信号が分離して観測されることが確認できた。その存在比率の磁場依存は大きく、磁場の増加とともにノード面の発達を示された。この結果は  $H//a$ -軸の場合と同様に  $H//c$ -軸の場合でも FFLO 相の出現を示唆する。 $H//a$ -軸に比べて  $H//c$ -軸の場合には、FFLO 相は  $H$ - $T$  図で極めて狭い領域にのみ現れ、BCS 相との境界線の磁場依存性はほとんど無いと思われる。また、 $H//a$ -軸の場合と異なり、 $H//c$ -軸では最低温度( $\sim 0.04 \text{ K}$ )まで明確な磁気秩序を確認することは出来ない。

このように、重い電子系超伝導体  $\text{CeCoIn}_5$  における FFLO 状態とその磁氣的性質に関する研究に新たな進展をもたらした。本研究は京都大学・宍戸博明氏、松田祐司氏との共同研究としておこなった。

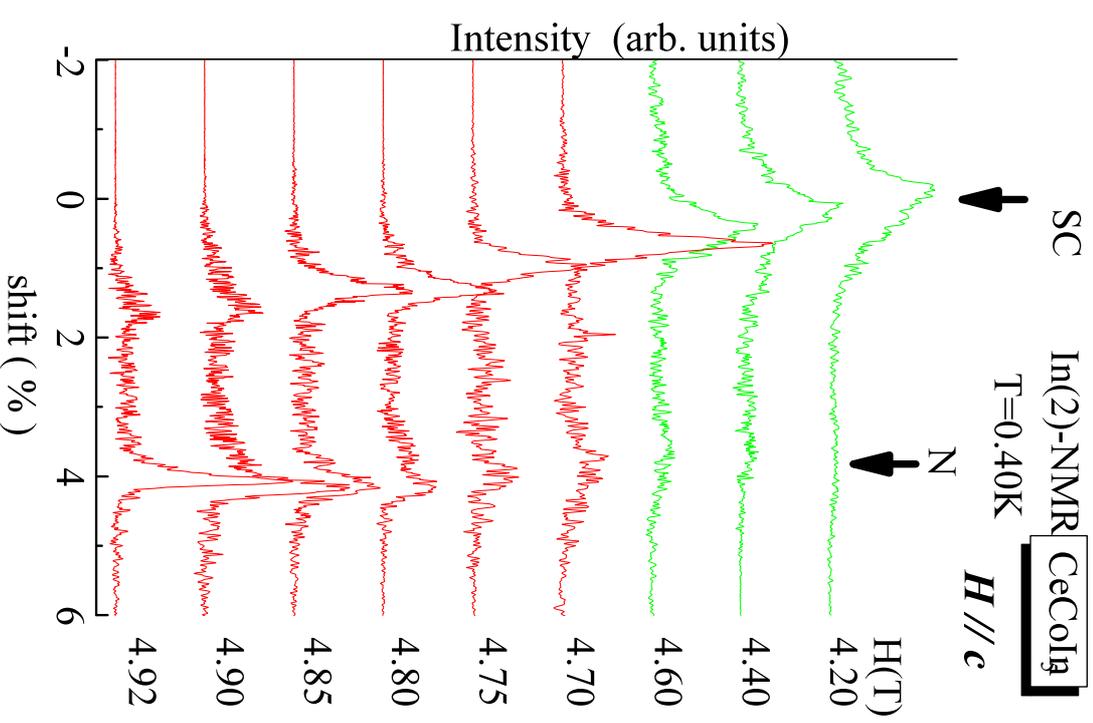
# NMR study of CeCoIn<sub>5</sub>

by K. Kumagai *et al.*,

## NMR spectra of In(2b) site for $H//a$ -axis



## NMR spectra of In(2) site for $H//c$ -axis



# 強磁場・多周波数 EPR による整数スピン系 金属タンパク質研究の新たな展開

阪大院基礎工 堀 洋

## High-field and Multi-frequency EPR Spectroscopy of Metalloproteins with Integer Electron Spin Systems

Hiroshi Hori Eng. Sci. Osaka Univ.

Using newly developed high sensitive multi-frequency and high-field EPR spectroscopy at different temperatures, we determined the ZFS parameters of Mn(III) center with an  $S = 2$  integer electron spin in Mn(III)Mb accurately. We definitely demonstrate that our MFEP system becomes powerful to survey many biologically important metalloproteins with an  $S = 2$  integer spin such as deoxy Fe(II)Mb and Hb.

### [序]

ヘムタンパク質に代表される金属タンパク質の活性中心にある金属イオンの電子状態の変化から活性部位のマイクロ環境の構造変化、タンパク質の機能発現機構を明らかにする研究法のひとつに電子スピン共鳴 (EPR) 法がある。EPR を用いたヘムタンパク質の研究では半整数スピン ( $S = 1/2$ ,  $S = 5/2$ ) を持つ酸化型 Fe(III)ヘムタンパク質が主であった。生理的に重要な還元型 Fe(II)ヘムタンパク質の整数スピン系ヘム鉄 ( $S = 2$ ) の電子状態は EPR 信号が検出されていない為、ほぼ半世紀にわたる研究にもかかわらず十分な知見が得られていない。本研究は、この課題に対して、零磁場～高磁場の広範囲な磁場挿引が可能で、様々なエネルギー準位間の遷移の観測が可能な強磁場・高感度多周波数 EPR (MFEP) システムを開発する事によって  $S = 2$  整数スピン系タンパク質の EPR 信号を検出しようとするものである。平成 18～19 年度研究期間における研究成果のまとめを報告する。

### [整数スピン ( $S = 2$ ) 系 Mn(III)Mb の MFEP スペクトル測定・解析結果]

本研究では先ず、還元型 Fe(II)ヘムタンパク質の代わりに還元型 Fe(II)ヘム鉄と同じ整数スピン  $S = 2$  を持つ Mn(III)-ポルフィリンで置換したミオグロビン (Mn(III)Mb と略す) を用いて EPR 信号の検出、スペクトルの解析を行い、 $S = 2$  スピン系 EPR 測定法の確立を目指した。低周波数帯 (10 GHz) EPR で Mn(III)Mb は零磁場近傍に特異な信号を示す。二重モード空洞共振器を用いて、この信号が  $\Delta S = 2$  遷移であることを示した。信号の温度依存性の解析から零磁場分裂定数  $D$  は負である事を示した。Mn(III)Mb 単結晶の EPR 信号の外部磁場に対する角度依存性の解析より、ヘム面に垂直な方向が主軸 ( $z$ ) の向きである事を実験的に決定した。33～130 GHz 帯では、高感度 TE<sub>011</sub> 円筒型空洞共振器を新たに開発し、測定感度を向上させたことによって、巨大タンパク質分子に埋もれた極めて低いスピン濃度の Mn イオンの EPR 測定が可能になった。 $g_x = g_y = g_z = 2.00$  と仮定して、Mn(III)Mb 溶液の EPR スペクトルをガウス

型の線形でシミュレーション解析を行い、零磁場分裂定数  $D = -3.79 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.08 \text{ cm}^{-1}$  とする事によって、詳細なエネルギー準位が決定された（平成18年度成果）。

高磁場 EPR 解析で得られたパラメーター ( $D$ ,  $E$ ) を用いると、10 GHz 帯 EPR で観測される零磁場近傍の信号は再現出来ない（前年度報告）。低磁場側の EPR スペクトルのシミュレーション解析でスペクトルを再現させるには、 $S=2$  のスピンハミルトニアンに立方対称結晶場の効果を考慮した高次の零磁場分裂項を含める事で説明がつく事が示された。 $\text{Mn(III)Mb}$  の高磁場側の EPR 信号解析では、高次の項を含めた効果はスペクトル線幅の中に含まれてしまうので、高次項を考慮しなくても零磁場分裂定数は高周波数・強磁場 EPR で正確に決定できる。本研究は整数スピン系金属タンパク質についての初めての多周波数・強磁場 EPR 信号の報告として *J. Inorganic Biochemistry* に論文を投稿、受理され、国際的に高い評価を得た[1]。

#### [還元型 Fe(II)へムタンパク質の MF-EPR は可能か]

本研究で確立した強磁場・多周波数 EPR 測定法を用いて整数スピン  $S = 2$  を持つへムタンパク質（デオキシ型ミオグロビン、ヘモグロビン）研究への有用性について検討した。

Nakano らはデオキシヘモグロビン (Hb) 単結晶の磁化率の研究より  $g_z = 2$  と仮定して、零磁場分裂定数  $D = 5.3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.9 \text{ cm}^{-1}$  を報告している [2]。また、Hendrich らはデオキシ Mb 溶液の 10 GHz 帯 EPR で零磁場近傍に特異な  $\Delta S = 2$  遷移と思われる信号を観測し、 $D = 4.85 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.9 \text{ cm}^{-1}$  と報告した [3]。我々も 10 GHz 帯でこの信号の観測に成功したが、二重モード空洞共振器で得られた EPR 信号の強度比較、測定温度が低いほど信号強度が増大するなど、 $D > 0$  で  $\Delta S = 2$  遷移として説明する事への疑問が生じた。単結晶を用いて、へム面垂直方向 ( $z$ -軸) と平行に外部磁場を与える実験でも  $\Delta S = 2$  遷移による信号は得られなかった。零磁場分裂定数  $D = 5.3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.9 \text{ cm}^{-1}$  を用いて ( $g_z = 2$  と仮定) 予想される Fe(II) へム鉄のエネルギー準位を求め、多周波数・強磁場 EPR で可能な  $\Delta S = 1$  遷移を検討した。

零磁場領域では EPR 遷移の可能性のある  $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$  準位間のエネルギー差は凡そ  $D - 3E \sim 2.6 \text{ cm}^{-1}$  となる。78 GHz 程度のマイクロ波周波数を用いて EPR 信号の観測が期待出来る。更に、高磁場領域で  $|0\rangle$  と  $|-1\rangle$  の準位がクロスする近傍で  $\Delta S = 1$  の遷移が期待できる。高濃度のデオキシ Hb を用いて、35 GHz EPR を 0~14 T の範囲で磁場掃引した。零磁場を中心に幅広い吸収が見られる以外に予想される EPR 信号は観測されなかった。122 GHz EPR では零磁場吸収は観測されなかった。この零磁場吸収が何に由来するかについて検討中である。

#### [展望]

$S = 2$  スピン状態の還元型 Fe(II)へムタンパク質以外にも、 $S = 1$  スピン状態の Fe(IV)=O ペルオキシダーゼ反応中間体の EPR 測定を試みているが、現段階では成果は得られていない。今後の課題として、高周波数帯の空洞共振器の更なる高感度化、安定化が必須である。本研究は大阪大学極限量子科学研究センター萩原政幸教授との共同研究である。

#### [参考文献]

- [1] M. Horitani et al., *J. Inorg. Biochem.* **102**, 781-788 (2008).
- [2] N. Nakano et al., *Biochim. Biophys. Acta* **278**, 355-371 (1972).
- [3] M. P. Hendrich, and P. G. Debrunner, *Biophys. J.* **56**, 489-506 (1989).

# 強磁場・多周波数EPRによる整数スピン系

## 金属タンパク質研究の新たな展開

阪大院基礎工

堀 洋

生体系にある  
整数スピン系EPR  
を可能にする

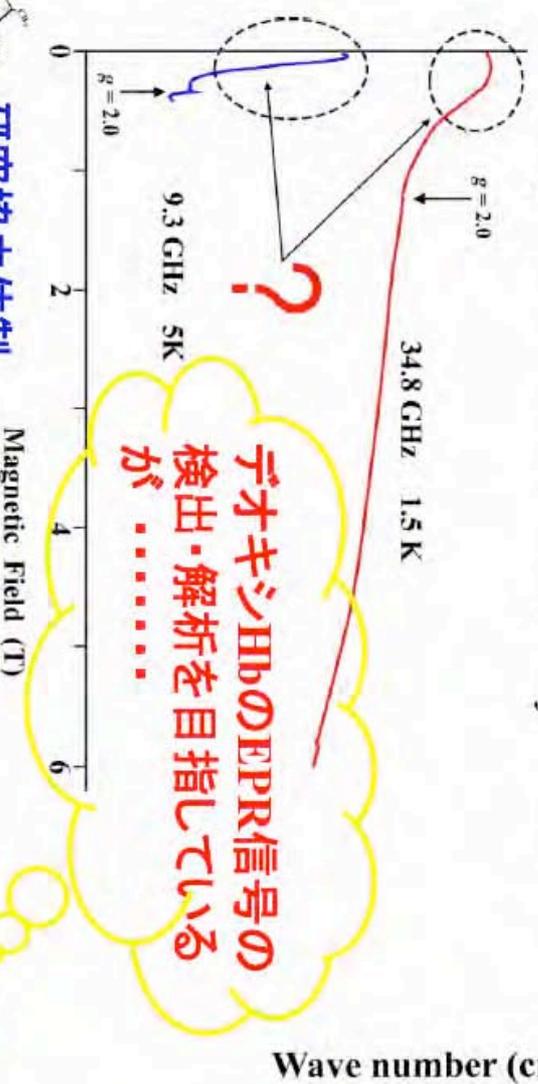
方法論の確立

活性中心の電子状態、  
ミクロ分子環境の解明

還元型Fe(II)ヘムタンパク質 (S=2) のMFEPRは可能か?

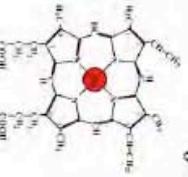
S=2 のスピンハミルトニアン

$$H = D[S_Z^2 - S(S+1)/3] + E(S_X^2 - S_Y^2) + \beta S \cdot \tilde{g} \cdot B$$

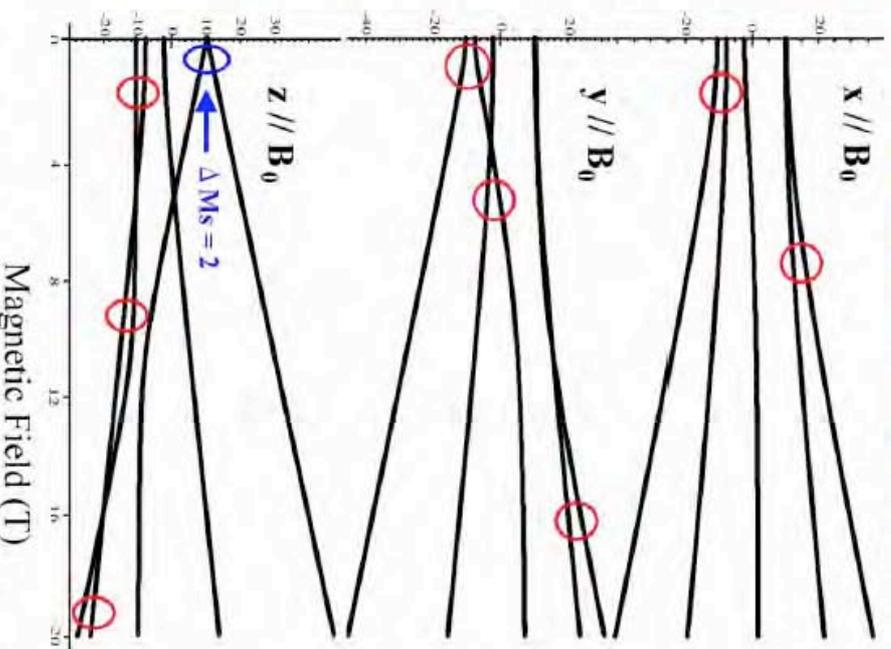


研究協力体制

大阪大学極限量子科学センター  
萩原 政幸 教授



Mn(III)Mb のよう  
にはならない!!!



$D=5.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E=0.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_z=2.0$  として予想される  
Fe(II)-ヘムのエネルギー準位と可能な遷移

# 軌道整列酸化物結晶における超強磁場下での量子相制御

上智大理工 桑原英樹, 赤星大介

## High Field Control of Quantum Phase in Orbital-Ordered Oxides

Hideki Kuwahara, Daisuke Akahoshi: *Dept. of Phys. Sophia Univ.*

We have investigated the magnetic and dielectric properties of  $A_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) single crystals with a quasi-two-dimensional structure in high magnetic fields to explore novel magnetoelectric functionality. We have discovered magnetic-field-induced pyroelectricity in  $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  crystal, which shows large magnetocapacitance effect in low temperatures. In addition, we have found that the field-induced polarization was completely suppressed by high magnetic fields above 17T. This drastic field dependence of polarization arises from the change of spin structures, which was clearly evidenced by  $M$ - $H$  measurements.

電気磁気効果は、古くからその存在を知られているにもかかわらず、その効果の小ささからこれまで応用に用いられていなかった。 $\text{TbMnO}_3$ の反強磁性強誘電相における巨大な電気磁気効果の発見[1]を契機に、磁性と誘電性の間の交差相関が注目を集め、近年盛んに研究がなされている。 $\text{TbMnO}_3$ ではサイクロイド型スパイラル磁気構造が逆ジャロシンスキー・守谷相互作用を通して格子と強く結合し、強誘電性を発現させていることが明らかにされている[2]。このように、磁気構造が強誘電性(電気分極)を誘起している場合、外部磁場の印加により磁気構造が変化することで誘電性が大きく変化し、巨大な電気磁気効果を示す。このような磁性と誘電性の交差相関(電気磁気効果)を利用することで、新しい電子デバイスの開発が期待できる。本研究では、超強磁場を利用した巨大電気磁気応答を示す新しい磁性強誘電体の開拓を目的に実験を行った。まず最初に、サイクロイド型スパイラル磁気構造を持つことが報告されている  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ [3]に着目した。 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ は磁気転移温度が 3.26K と低い。そこで磁性を担う  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) を  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ) へと変化させることで転移温度の上昇をねらい、 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  と類似した結晶構造を持つ低次元磁性体  $A_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) に注目し、これらの電気磁気特性を調べた。その結果、転移温度は 5 ~ 7K 程度に上昇させることができた。しかしながら、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  においては自発電気分極が観測されなかった。一方、 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  においては磁場を印加することで「巨大なマグネトキャパシタンス」と「電場の影響を受けない電気分極(磁場誘起焦電性)」が観測された[4]。この振る舞いは、これまで報告されている磁性強誘電体とは大きく異なっており、新しいタイプのマルチフェロイック物質として期待される。そこで、 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  における磁場誘起焦電性のメカニズムの解明を目指し、パルス強磁場発生装置を用いて強磁場中の電気分極・磁化の測定を行った(東京大学物性研究所:徳永将史准教授との共同研究)。実験には、浮遊帯域熔融法(FZ法)により作製した

単結晶を結晶軸(空間群:  $P\bar{4}2_1m$ )に沿って切り出し、使用した。

$\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  における電気分極は、印加磁場に対し垂直な方向に発現する。そこで、電気分極の発現する状態に注目し実験を行った。磁場を  $c$  軸方向に印加した場合、 $ab$  面内に電気分極が発現する。低磁場領域では、電気分極にヒステリシスが見られる。1.37K に注目すると、磁場を増加させていくことで電気分極が発現し、8T 付近でその方向が反転していることがわかる。その後、電気分極は単調に増加していき、12T 付近で極大を示す。さらに磁場を印加していくと、磁化の飽和に伴い 17T 付近で消失していることがわかる。磁場印加によって出現した電気分極が磁化の飽和に伴い消滅していることから、特殊な磁気構造が電気分極を誘起していることが示唆される。磁場を  $a$  軸方向に印加した場合、電気分極は  $c$  軸方向に出現する。磁化過程に注目すると、多段転移が見られ、その磁化変化に伴い電気分極も変化している。この電気分極は、 $c$  軸方向磁場印加時と同様に、磁化の飽和に伴い消滅している。それぞれの磁化過程に注目すると  $c$  軸方向では磁化の飛びが観測されていないが、 $a$  軸方向ではいくつかの変曲点が見られる。このことから、スピンは  $ab$  面内にねていることが予想される。

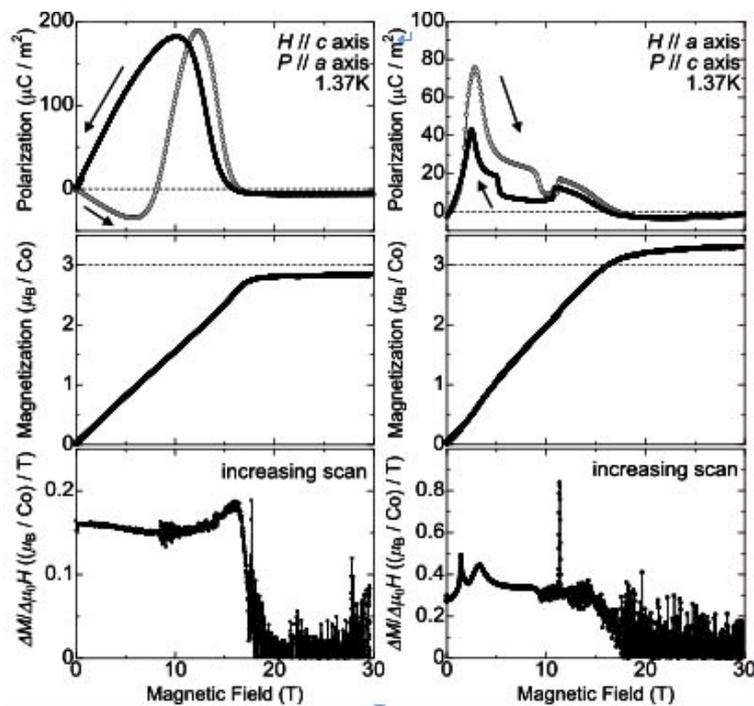


図 1.  $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  における強磁場中の電気分極・磁化

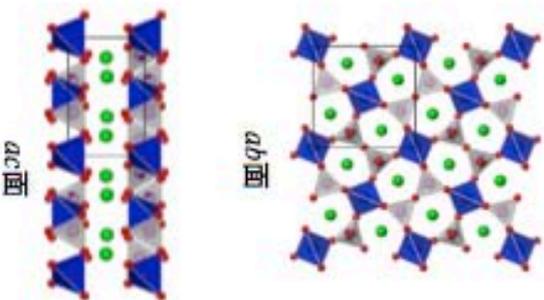
同様の結晶構造を持つ  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  における研究から電気分極と磁場の関係について報告がなされており、 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  についても様々な印加磁場方向に対する電気分極の振る舞いを調べていくことが重要であると考えられる。さらに、X線・中性子回折実験などにより、結晶構造・磁気構造を微視的に調べていき、磁場誘起焦電性の発現メカニズムの解明を目指す。

- [1] T. Kimura et al., Nature 426 (55) 2003.
- [2] T. Arima et al., Phys. Rev. Lett. 96 (097202) 2006.
- [3] A. Zheludev et al., Phys. Rev. B 54 (15163) 1996.
- [4] M. Akaki et al., Appl. Phys. Lett. 94, (212904) 2009.

# 軌道整列酸化物結晶における超強磁場下での量子相制御

新規コバルト低次元酸化物結晶の磁場下での磁気・誘電特性

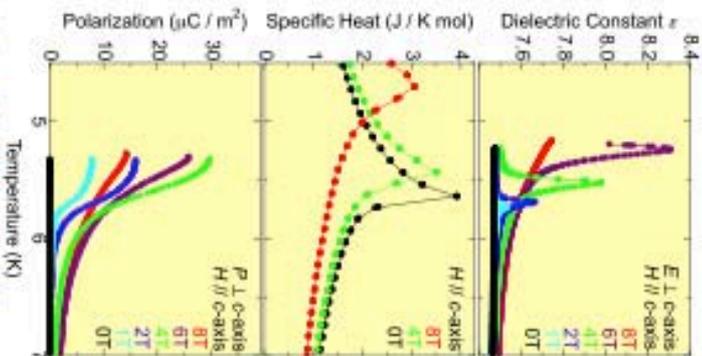
$\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  結晶構造



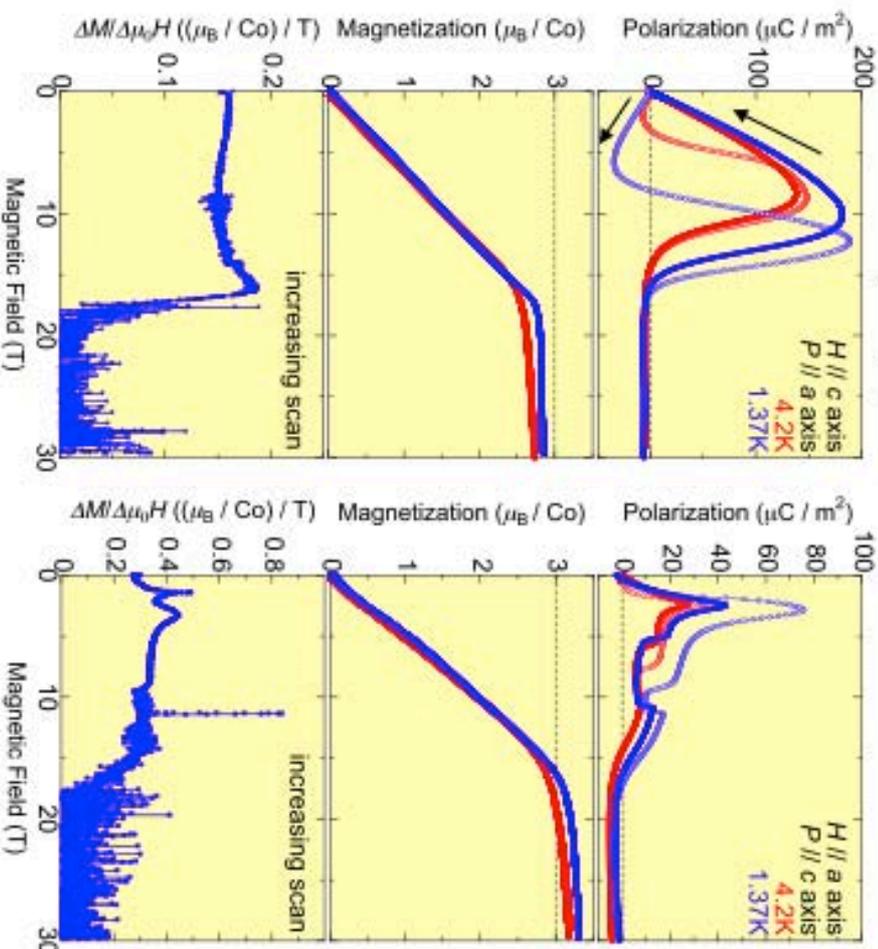
M. Akaki et al., Appl. Phys. Lett. 94, (212904) 2009.

＜磁場誘起焦電性を観測＞  
 $c$ 軸方向に磁場を印加すると $ab$ 面内に焦電性を誘起

10%以上のマグネトキャパシタンスを観測



$\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  強磁場中の電気分極・磁化



磁化の飽和に伴い、電気分極が消滅

# シアノバクテリア由来光化学 II 複合体の高磁場 ESR による研究

東北大多元研, 岡山大<sup>A</sup>, 分子研<sup>B</sup>, 総研大<sup>C</sup> 松岡秀人, 沈建仁<sup>A</sup>, 中村敏和<sup>B,C</sup>

## High Field ESR Study of Cyanobacterial Photosystem II

Hideto Matsuoka, Jian-Ren Shen<sup>A</sup>, Toshikazu Nakamura<sup>B,C</sup>:IMRAM, Tohoku Univ., Okayama Univ.<sup>A</sup>, Institute for Molecular Science<sup>B</sup>, Univ. of Advanced Studies<sup>C</sup>

Photosynthetic oxygen evolution in plants, algae, and cyanobacteria is realized by a protein complex called Photosystem II (PSII). Recently, we have succeeded in observing the multiline signal from the S<sub>2</sub>-state water-oxidizing complex (WOC) in the single-crystal form. It has been proposed that the tyrosine Yz participates directly in the mechanism of the water oxidation as a proton abstractor. In order to gain a deep insight into the water-oxidation, we have performed pulse W-band (95GHz) ESR measurements of the Yz tyrosine radical and WOC on single crystals and frozen solutions of PSII from the *thermophilic cyanobacterium Thermosynechococcus vulcanus*.

**【序論】** 酸素発生光合成は光化学系 I (PSI) および光化学系 II (PSII) とよばれる直列にはたらく二つの光化学反応系の協調により機能している。最近、酸素発生を担う PSII 反応中心複合体の 3 次元構造が 2.9~3.7 Å 程度の空間分解能で明らかにされた。しかし、クロロフィルへの電子ドナー分子 (チロシン残基 Yz) など小分子の構造や分子配向の精確な決定には至っていない。そこで本研究では、高感度かつ高分解測定を可能とする W-band パルス ESR 装置の開発を行うとともに、シアノバクテリア由来 PSII 反応中心の単結晶および凍結溶液試料を用いたパルス W-band (95GHz) ESR 研究を行った。

### 【結果と考察】

#### 1. パルス W-band ESR 装置の開発

タンパク質内の有機ラジカルなどは比較的長いスピン緩和時間を有するため、通常の CW 法ではマイクロ波の飽和による影響で正しいスペクトルを観測できない場合がある。そこで本研究では、高磁場・高周波 (3.5T, 95GHz) パルス ESR 装置の開発を行った。パルスマイクロ波ブリッジは、まず誘電体共振器型発振器により発振した 7.3GHz のマイクロ波を IMPATT CW frequency multiplier により 13 倍に逡倍し、さらに得られた 94.9GHz のマイクロ波を high speed PIN switch によりパルス化する構成となっている。パルスブリッジ、分光器、超伝導磁石の制御は、National Instrument 社の Labview プログラムを用いた自作のプログラムで行った。

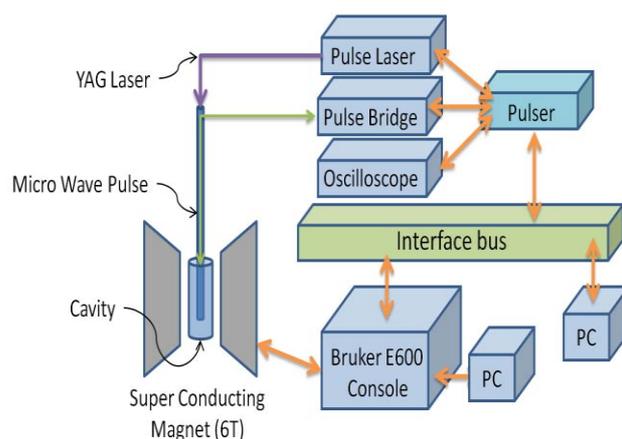


図 1 パルス W-band ESR 装置の概略図

## 2. チロシンラジカル Yz の単結晶 W-band ESR

253Kに温度設定したESR共振器内でキセノンランプによる光照射後(20秒間)、直ちに測定温度(80K)まで試料を凍結させることでチロシンラジカル Yz をトラップした。図2には単結晶試料に対して得られたスペクトル(黒)とそのスペクトルシミュレーション(赤)を示す。なお、これは Yz ラジカルの単結晶 ESR スペクトルを観測した最初の例である。

解析の結果、結晶軸に対するチロシン Yd および Yz の分子配向ならびに  $g$  値を決定した。これまでに報告されている結晶構造解析では Yd および Yz は  $C_2$  対称の関係にあるとされてきたが、ESR による精度の高い測定の結果、それらは  $C_2$  対称からずれた相対配向であることがわかった。また得られた  $g$  テンソルの主値のうち、水素結合構造に特に敏感な  $g_x$  の値は Yz の方が小さく、密度汎関数法を用いた量子化学計算による考察の結果、Yz の方がより強い水素結合を有していることが明らかとなった。

## 3. 酸素発生中心 $Mn_4$ クラスタ

構築した W-band パルス ESR 装置を用いて酸素発生中心  $Mn_4$  クラスタの puls ESR 測定を行った。200K で 3 分間キセノンランプによる光照射を行い、その後液体窒素以下まで急冷したのち光照射を止めて、測定温度まで試料を冷却することで  $S_2$  状態を補足した。ドイツのグループがすでに Bruker 社製の W-band パルス ESR 装置を用いて、 $Mn_4$  クラスタ由来の puls ESR スペクトルの観測を行っているが、それよりもひと桁少ない積算回数で同等の S/N 比のスペクトルを観測することができた。このことより、構築した puls ESR 装置の高い感度を確認することができた。今後、酸素発生

に関わる水分子の情報を得るため puls ESR 装置のさらなる改良を行い、Electron-electron Double resonance-detected NMR (EDNMR) 測定を行うべく予定である。

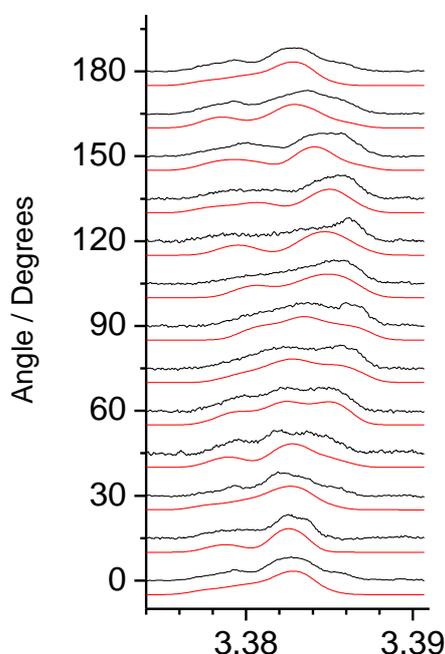


図2 単結晶試料を用いて80Kで測定したチロシンラジカル Yz の W-band パルス ESR スペクトル。黒は実測、赤はシミュレーション。

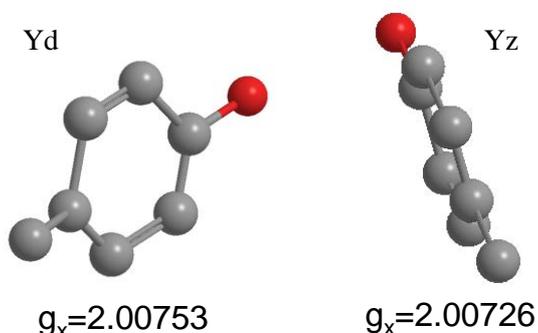
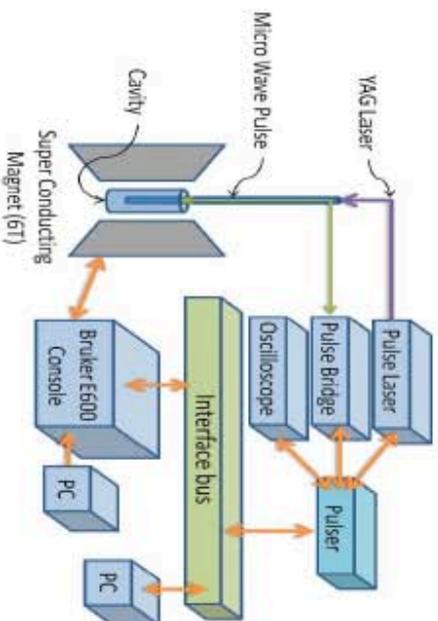


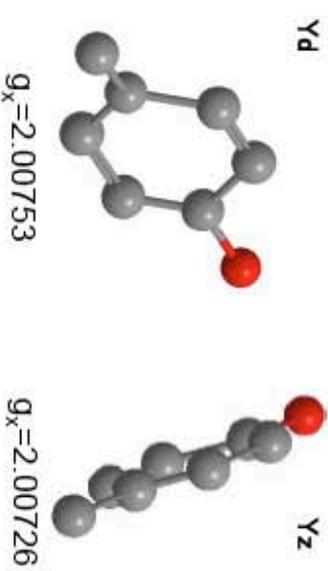
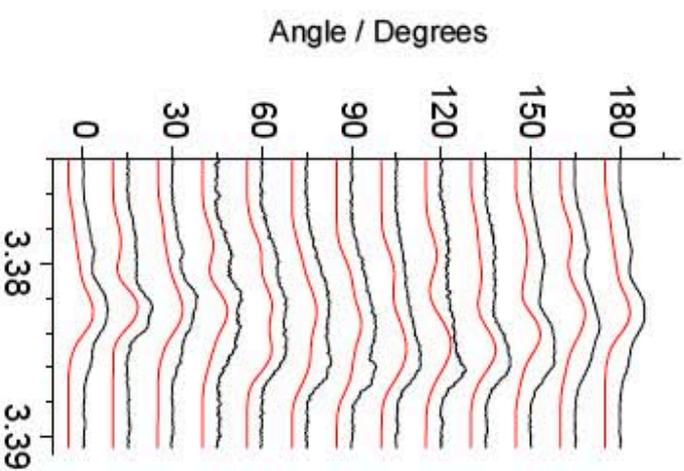
図3 ESR から決定したチロシン Yd と Yz の結晶軸に対する相対配向と  $g$  値の関係。

# シアバクテリア由来光化学II複合体の高磁場ESRによる研究

W-band (95GHz) パルス ESR装置の概略図



チロシンラジカルYzのW-bandパルスESRスペクトル  
(黒:実測、赤:シミュレーション)



ESRで決定したYdとYzの結晶軸に対する相対配向と $g$ 値の関係

## 磁場中 STM/STS による Bi2201 の電子状態観察

東北大金研 小林典男、工藤一貴、西寄照和

### Observation of Electronic States of Bi2201 by STM/STS in Magnetic Field

N. Kobayashi, K. Kudo, T. Nishizaki: *IMR, Tohoku Univ.*

We have performed the scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) of Pb-substituted  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  (Pb-Bi2201) in magnetic fields up to 7 T. Tunneling spectra of optimally doped Pb-Bi2201 show two types of peaks. Peaks around 10 mV tend to be strongly suppressed in magnetic field but broad peaks around 20 mV are independent of magnetic field, suggesting those correspond to the superconducting gap and the pseudogap, respectively. However, in the overdoped Pb-Bi2201, the only small gaps are observed and independent of magnetic field, suggesting the appearance of the pseudogap.

低温 STM/STS を用いた酸化物高温超伝導体の電子状態に関する研究は、安定な劈開面が得られやすいことから多くは  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  (Bi2212) に関して行われた。その結果、Bi2212 における超伝導の特徴として、トンネルスペクトルにコヒーレンスピークを持つ超伝導ギャップを示す領域と超伝導ギャップよりも大きなエネルギーギャップ (擬ギャップ) を持つ領域とが空間的に不均一に分布すること [1]、 $T_c$  と擬ギャップの大きさに相関があること [2]、電子状態に  $4a_0 \times 4a_0$  の長周期秩序 ( $4 \times 4$  構造) が観測されること [3]、など原子分解能を持った STM/STS でなければ得られない結果が報告された。しかし現状ではこれらの現象の起源や擬ギャップと高温超伝導発現との関連についてまだ多くの意見の対立がある。

我々は基本単位格子中に伝導層 ( $\text{CuO}_2$  層) を一層だけ含む  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  (Pb-Bi2201) に着目し、輸送現象 [4, 5] および STM/STS [6, 7] の測定から超伝導と擬ギャップの存在に関して研究を進めてきた。Bi2201 の特徴は、他の酸化物超伝導体に比べて  $T_c$  が低く、かつ非金属・非超伝導状態のアンダードープから、正常金属相 (フェルミ液体相) であるオーバードープ領域まで広いキャリア濃度の制御が可能ながあげられる。我々はこれまで広いキャリア濃度領域にわたる試料を作製し、 $c$  軸電気伝導度の測定から擬ギャップの存在を探ってきた。その結果、擬ギャップ形成温度は他の酸化物超伝導体とほぼ同じホール濃度 ( $p$ ) 依存性を示し、その臨界濃度は  $p_{cr} \sim 0.2$  付近にあるが、超伝導領域は他の超伝導体に比べて狭い濃度領域に制限されることがわかった [4]。これは超伝導が擬ギャップ形成とは別の要因によって決定されるか、または擬ギャップの形成が超伝導を引き起こす原因であるとしても、その  $T_c$  にはさらに別の要因が働いていることを示唆する。

トンネル測定において観測されるへき開面は  $\text{Bi(Pb)O}$  面であり、Bi 原子と Pb 原子を区別できる明瞭な原子面が観測される。Pb 量をコントロールすることで、期待通り BiO 面の結晶

構造変調が抑制されていることを確認した。Bi(Pb)O 原子面の上をメッシュ状に走査しながら各点でトンネルスペクトルを測定した結果、ほぼ全てのトンネルスペクトルに明確なピーク構造が観測された。これは、ピークの無いV字型のスペクトルを部分的に示すランタノイド置換Bi2201(Ln-Bi2201)[8]とは対照的である。さらに、ピーク間隔からエネルギーギャップ $\Delta_s$ を見積もって空間的分布を評価した結果、ギャップの分布幅( $\sim 5 \text{ meV} \leq \Delta_s \leq \sim 20 \text{ meV}$ )が、同じ程度のキャリア濃度を持つLn-Bi2201と比べて非常に狭いことが分かった。これらの違いは、Ln-Bi2201では、(1)結晶構造の変調、(2)Srサイトの乱れ、(3)過剰酸素の分布によって電子状態が乱されているのに対し、Pb-Bi2201では(1)と(2)の効果が小さく、比較的乱れの小さな電子状態が実現しているためと考えられている[9]。

トンネルスペクトルの測定から、ピークは10 mV付近のピークと20 mV付近のブロードなピーク(擬ギャップ)の2種類に分類され[9]、磁場を印加すると前者は減衰し、後者が顕著になる。これは、それぞれが磁場に依存する超伝導コヒーレンスピークと磁場に依存しない擬ギャップに対応するためと考えられる。すなわち、磁場の印加によってコヒーレンスピークによって隠されていた擬ギャップ領域の電子状態を浮かび上がらせることができることを示唆する。実際、我々は磁場を印加した擬ギャップ領域で電子状態に長周期構造を始めて観測し、この構造が少なくともBi系高温超伝導体において共通の性質であることを示した。一方、SrサイトをLa(Tc $\sim$ 30 K)やGd(Tc $\sim$ 10 K)で置換したBi2201(Ln-Bi2201)では擬ギャップの大きさは50-100 meV程度に達している。この事実は同じBi2201の中でもTcと擬ギャップが単純な関係にはないことを意味する。

最近、我々は超伝導を示さない過剰ドーパのPb-Bi2201を作製し、トンネル測定を行なった結果、この試料では超伝導は示さないが、磁場には依存しない空間的に不均一なエネルギーギャップが存在し、有限の温度50 Kでは消えることを観測した。この結果は、過剰ドーパ領域では、ある濃度で擬ギャップだけが現れる領域があることを意味している。

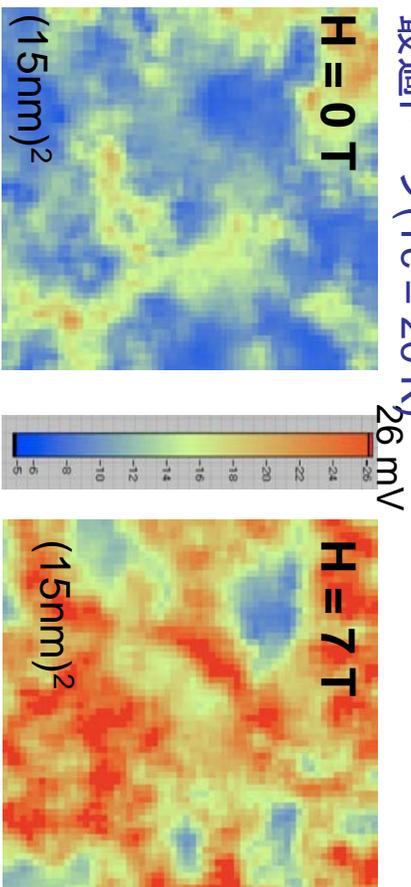
以上のように、我々は酸化物高温超伝導体Pb-Bi2201に関して磁場中で走査トンネル顕微鏡による実空間イメージングを行い、磁場に依存するエネルギーギャップと依存しないギャップの2種類のギャップが観測され、それぞれ超伝導ギャップと擬ギャップに相当すること、過剰ドーパ領域では擬ギャップだけが存在する領域があることを明らかにした。

- [1] K. M. Lang et al., Nature 415 (2002) 412.
- [2] M. Kugler et al., Phys. Rev. Letter, 86 (2001) 4911.
- [3] C. Howald et al., Phys. Rev. B 67 (2003) 014533.
- [4] K. Kudo, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 75 (2006) 124710.
- [5] K. Kudo, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 084722
- [6] K. Kudo, et al., Physica C 460-462 (2007) 948.
- [7] K. Kudo, et al., Physica C 463-465 (2007) 40.
- [8] A. Sugimoto, et al., Phys. Rev. B 74 (2006) 094503.
- [9] K.Kudo, et al., J. Phys, Conf. Ser. 150 (2009) 052133.

# 強磁場STM/STSによるBi2201の電子状態観察

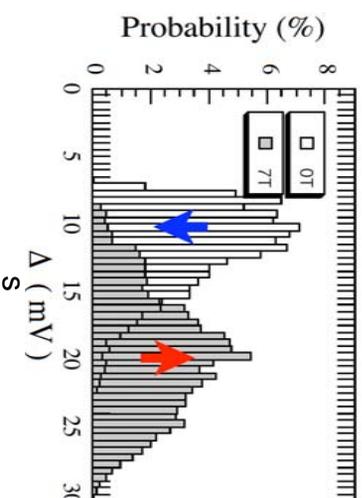
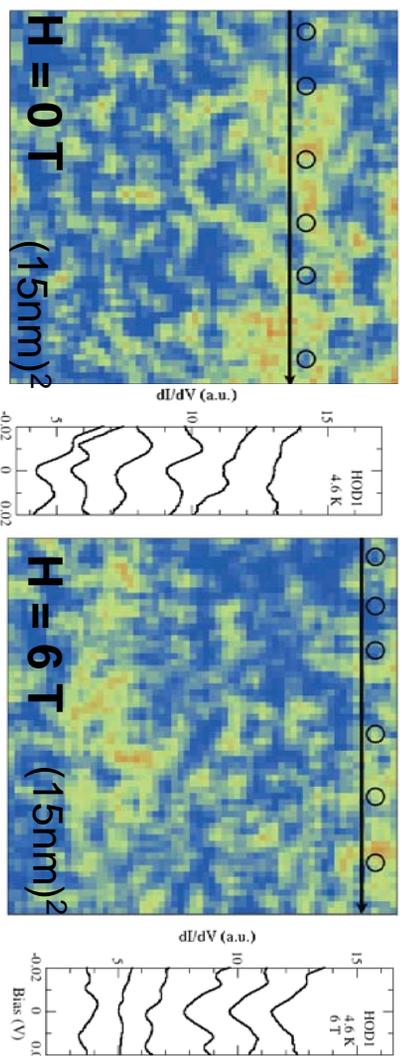
エネルギーギャップのスピニング

最適ドープ ( $T_c = 20\text{ K}$ )

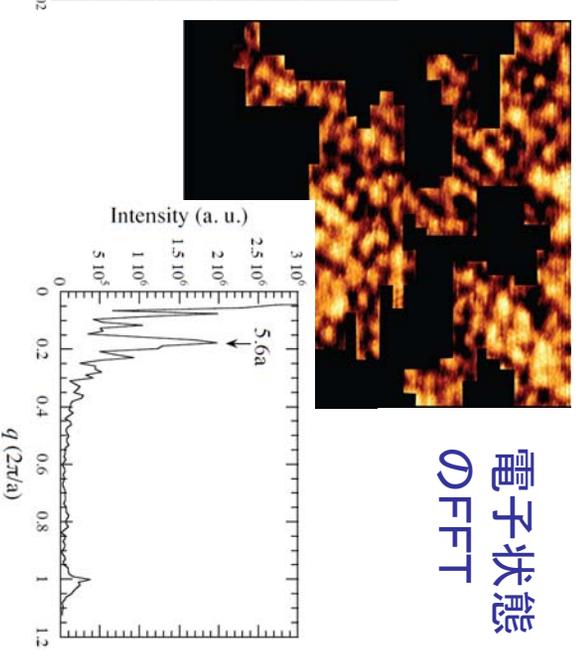


5 mV

過剰ドープ ( $T_c < 4.6\text{ K}$ )



電子状態  
のFFT



・最適ドープではギャップの大きさに強い磁場依存性がある(超伝導ギャップと擬ギャップ)が過剰ドープでは磁場に依存しない(擬ギャップ)。

・擬ギャップ領域で電子状態に長周期変調構造が観測される。

# 局所磁場測定法による新奇強磁性体および超伝導体の評価

東京大学工学系研究科 為ヶ井強、仲島康行

## Evaluation of Novel Ferromagnets and Superconductor by means of Local-Field Magnetometry

T. Tamegai, Y. Nakajima: *Dept. of Appl. Phys., The University of Tokyo*

Local field measurement techniques, such as magneto-optical imaging and scanning Hall probe microscopy, have been applied to elucidate the mechanism of some intriguing phenomena in various kinds of novel ferromagnets and superconductors,  $\text{YTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ , and Fe-pnictide and Fe-chalcogenide superconductors.

我々のグループでは、磁気光学イメージングおよび走査型ホール素子顕微鏡等の局所磁場測定法を用いて、興味ある物性を示す新奇強磁性体および超伝導体の観察を通し、様々な新奇現象の解明を行ってきた。本特定の5年間に扱った物質系は(1)軌道秩序を示す強磁性体  $\text{YTiO}_3$ 、(2)層状強磁性体  $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ 、(3)高い  $T_c$  を持つ Fe 系超伝導体である。以下に得られた結果のハイライトを紹介する。

### $\text{YTiO}_3$

$\text{YTiO}_3$  はペロブスカイト構造を持ち  $T_c = 33$  K の強磁性絶縁体である。特にその軌道状態が注目され、詳細な中性子回折実験が行われている。一方、強磁性状態において磁化曲線に異常が観測されている。磁化容易軸である  $c$  軸に磁場を印加した場合、迷路状の磁区が明瞭に観測される。この配置において低温で数 G 程度の低磁場で観測される磁化の立ち上がりは、磁気光学像と比較することにより、磁壁のデピンニングと関係していることが明らかとなった。また、 $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  の有効面積を持つ微小ホール素子で測定したゼロ磁場冷却時における  $c$  軸方向の局所磁化の温度依存性の測定によると、局所磁化の符号と大きさが毎回異なる。これは、ホール素子の有効面積中に強磁性磁区がランダムに生成し、局所磁場が毎回微妙に異なる形で打ち消し合うことによる。

### $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$

$\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  は 100 K 以下で  $c$  軸を容易軸とする異方的な強磁性を示し、約 50 K 以下で面内磁場によりメタ磁性転移が誘起される。1 K 以下の低温で、 $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  の面内磁気抵抗の測定から磁場減少過程において電気抵抗の異常な不連続的变化が発見されている。この異常な磁気抵抗の原因として、抵抗の大きな低磁場相と抵抗の小さな高磁場相に相分離が提唱されている。我々の磁気光学イメージングによると擬正方晶の  $ab$  面内に顕著な面相異方性が存在することが明らかとなった。さらに、異常な磁気抵抗が観測された  $H//ab$  面の配置での観測から、低磁場において顕著な磁気的不均一性が存在することを見出した。本来、 $c$  軸方向にモーメントが揃った強磁性体では、 $ab$  面内には試料の端を除いて局所磁場は観測されないはずで

ある。したがって、顕著な磁氣的不均一性は、磁気モーメントの向きが  $c$  軸に沿って何度も反転していることを示唆する。この不均一性は低温ではほとんど温度変化しない。一方、低温での走査型ホール素子顕微鏡による  $ac$  面の観察によると、約 20 kOe のメタ磁性転移磁場以て磁氣的不均一性の振幅は大幅に抑えられる。これは、 $c$  軸方向を向いていた磁気モーメントが面内磁場により強制的に  $ab$  面内に揃わされた為と考えられる。また、定量的解析から、メタ磁性転移磁場直下の磁氣的不均一性は磁場増加時より磁場減少時の方が大きいことが明らかとなった。

#### SmFeAsO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>

2008 年初頭の LaFeAsOF における高温超伝導の発見は、MgB<sub>2</sub> 発見以降停滞していた高温超伝導体開発を再び活性化させた。いまだ、高温超伝導の起因は明らかではないが、実用化を視野に入れた場合、Fe 系高温超伝導体の臨界電流密度の大きさが問題となることは言うまでもない。我々は SmFeAsO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub> 多結晶の残留磁束状態における磁気光学イメージングから粒内および粒間の臨界電流密度の評価を行った。得られた像から、各粒内を大きな電流 ( $\sim 1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (10 K)) が流れていることがわかる。一方、粒間臨界電流密度はこの値より 2 桁程度小さいことが、通電法による評価から確認されている。

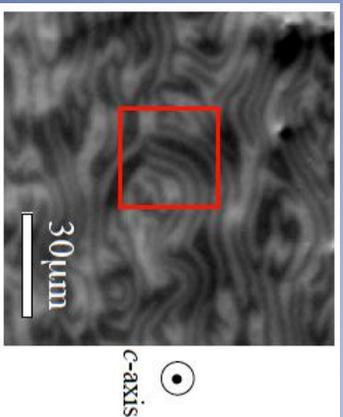
#### Ba(Fe<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> および重イオン照射効果

我々は良質の Co ドープ Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 単結晶の成長に成功し、2 K で  $\sim 1 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> 程度の臨界電流密度が得られることを明らかにした。一方、臨界電流密度は人工的に欠陥を導入することにより増大することができることが知られている。そこで、200 MeV の Au イオンを磁場換算で 20 kG 分照射し、その効果を磁気光学イメージングにより検証した。単結晶試料の半分のみ照射した場合、照射した部分のみ磁束を排除する性質が強まっていることを確認した。これは、欠陥生成により磁束ピン止め力が増強されたことによる。磁化測定から、その効果を定量的に見積もった所、2 K においても 6 倍程度の臨界電流密度の増強効果があることが明らかとなった。これは、Fe 系超伝導体において重イオン照射が有効であることを示す世界で初めての報告である。

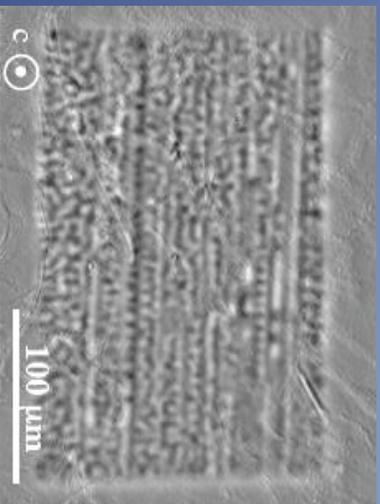
#### FeTe<sub>0.61</sub>Se<sub>0.39</sub>

Fe 系超伝導体は 2 次元 FeAs 面を含む物質が大半であるが、カルコゲンを含む FeSe が  $T_c$  は低いものの注目を集めてきた。2 次元 FeSe 面のみからなるこの物質系は、元素置換により常圧でも  $T_c$  が 14 K まで上昇することが知られてきた。我々は、大きな臨界電流密度を持つ良質な結晶の作製を目指し、仕込み組成、成長温度、ポストアニーリング等の条件の最適化を目指した。その結果、仕込み組成で Fe:Te:Se=2:1:1 の場合に、成長後 400°C での長時間アニーリングを施すことにより、超伝導特性の良好な単結晶を得ることに成功した。磁気光学イメージングにより試料中を均一な超伝導電流が流れていることを確認している。また、磁化測定から臨界電流密度を見積もった所、Co ドープ Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 単結晶にはおよばないものの、2 K で  $\sim 1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> 以上の臨界電流密度を持つことが明らかとなった。

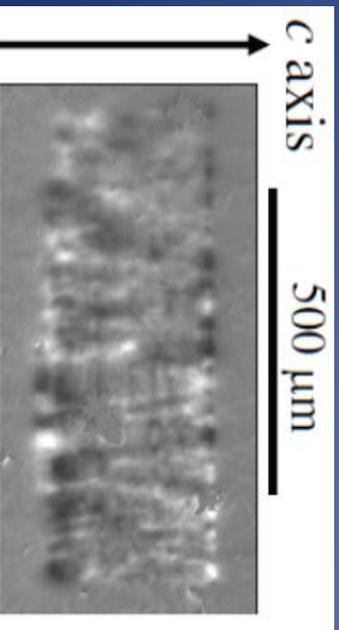
# Magneto-Optical Imaging of Novel Ferromagnets and Superconductors



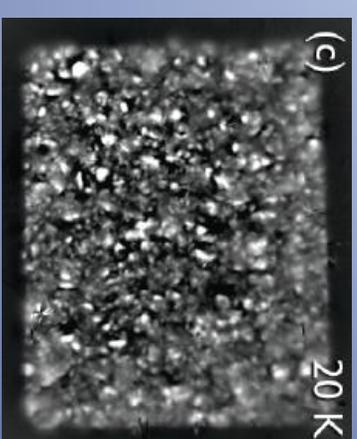
Magnetic domains in  $\text{YTiO}_3$



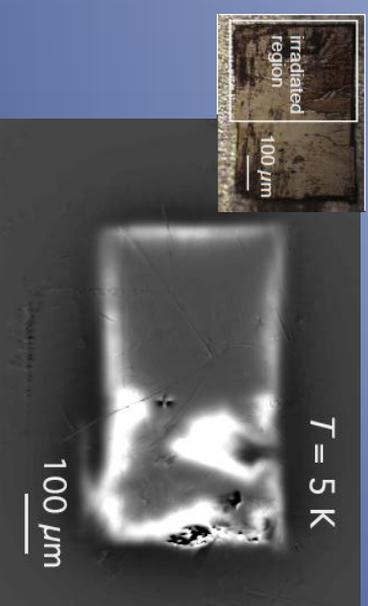
Magnetic domains in  $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$



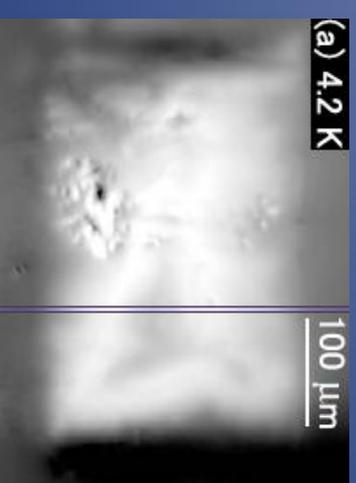
Magnetic domains in  $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$



Remanent state of  $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$



Remanent state of Au irradiated  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$



Remanent state of  $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$

## 強相関電子系の強磁場中局所電子状態解像

理研 花栗哲郎

### Spectroscopic Imaging Studies of Strongly Correlated Electron Systems under High Magnetic Fields

Tetsuo Hanaguri: *RIKEN*

Spectroscopic-imaging scanning tunneling microscopy has been used to investigate various quantum phenomena which emerge under high magnetic fields. We built a highly-stable scanning tunneling microscope which works under combined extreme conditions of very-low temperature, ultra-high vacuum and high magnetic field. Research topics include magnetic-field effects on the quasi-particle interference patterns, vortex-core electronic states in a cuprate and Landau quantization in a topological insulator.

近年、異方的超伝導、電子状態の自己組織化、トポロジカル秩序といった、エキゾチックな概念が注目されるようになり、分光学的手法で実験的に固体の電子状態を評価する需要が高まっている。特に、銅酸化物高温超伝導体の発見を契機とした強相関電子系の研究は、波数空間の分光法である角度分解光電子分光（ARPES）と、実空間の分光法である走査型トンネル顕微鏡／分光（STM/STS）に飛躍的な発展をもたらした。とりわけ STM/STS の技術的進歩は著しく、最近では数日間の長期間に亘って STM 像の各ピクセルでトンネルスペクトルを取得する分光イメージングが可能になっている。分光イメージングは、単に量的に豊富な情報を提供するだけでなく、各エネルギーでの分光イメージの Fourier 変換を行うことによって、波数空間の情報を得ることができる。また、STM は 1 K 以下の極低温や強磁場中でも動作させることが可能であることも特徴である。ARPES は磁場中での測定が不可能であるので、分光イメージング STM は、磁場中の波数間電子状態を評価できる現時点で唯一の手法である。

本研究では、まず、極低温、超高真空、強磁場の多重極限環境で動作する STM ユニットの開発を行った。STM の性能はスキャンに用いる圧電素子の機械的共振周波数の高さが目安となる。共振周波数を著しく低下させる素子先端の探針ホルダーの小型化に成功し、探針のその場交換が可能でありながら、共振周波数 5.5 kHz を達成した。その結果、典型的な試料探針間距離のノイズ振幅は 0.5 pm 以下となり、極めて高い精度の測定が可能になった。開発したユニットは、市販の  $^3\text{He}$  冷凍機、真空チャンバー、超伝導マグネットと組み合わせ、0.4 K までの極低温、 $10^{-10}$  Torr 以下の超高真空、11 T までの強磁場での測定を 2~3 日連続して行うことが可能になった。また、本研究期間内には完成させることが出来なかったが、現在、17.5 T の超伝導マグネットと組み合わせたシステムを構築中であり、近い将来、より強磁場で長時間の測定を可能にしたい。

開発した STM を用いて、銅酸化物超伝導体で観測される準粒子干渉パターンに対する磁場効果を調べた。準粒子干渉パターンは、波数空間における等エネルギー状態を繋ぐ散乱ベクトルで特徴付けられる電子定在波であり、STM で波数空間を調べる際の基礎である。銅酸化物においては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  を対象に、超伝導ギャップの波数分散の研究や、Fermi 面マッピングが行われてきた[1]。本研究では、いわゆるチェッカーボード変調[2]が支配的な  $(\text{Ca,Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  で準粒子干渉パターンの検出に成功した[3]。また、磁場を印加すると、波数空間で超伝導ギャップの符合が同じ領域を繋ぐ散乱ベクトルで特徴づけられる干渉パターンの強度が増大し、異符合の領域を繋ぐ散乱ベクトルで特徴づけられる干渉パターンの強度は減少することがわかった。この効果は、磁場中で試料に導入された磁束が準粒子を散乱する際のコヒーレンス因子に起因している[4]。この効果を逆に利用すると、干渉パターンの磁場依存性を通じて、超伝導ギャップの符合に関する情報が得られることになる。そこで、最近発見された鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造を調べるために  $\text{Fe}(\text{Se,Te})$  の準粒子干渉パターンの磁場依存性の研究を行い、Fermi ポケット間のネスティングを基にした対形成機構から期待される非従来型の  $s$  波超伝導 ( $s_{\pm}$  波) が実現していることを明らかにした[5]。

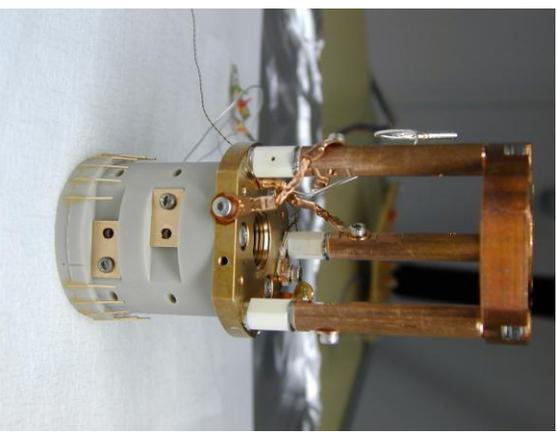
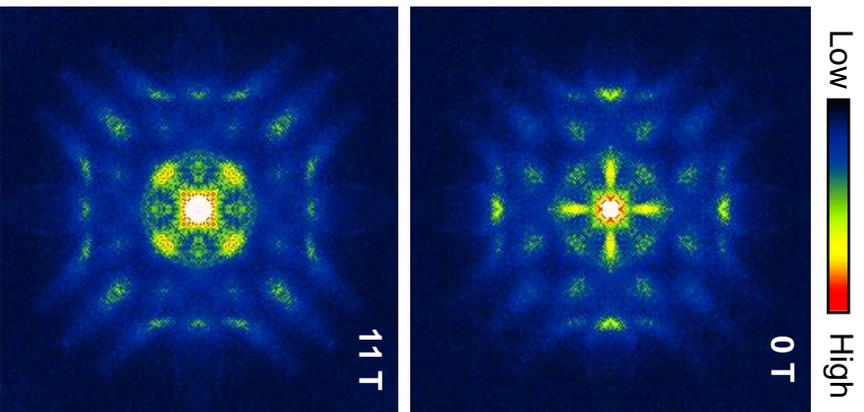
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  の磁束芯ではチェッカーボード型の電子状態変調が見出されている[6,7]。この構造の起源を明らかにするため、磁束芯チェッカーボードと準粒子干渉の関連を調べた。その結果、磁束芯チェッカーボードは、準粒子干渉パターンと滑らかに繋がり両者とも Fermi 面の形状で支配されていることを明らかにした。詳細な実空間における状態密度分布を調べたところ、磁束中心のごく限られた領域 ( $\sim 2$  格子定数) で、Fermi エネルギー近傍の非占有状態に非常に鋭い状態密度のピークを発見した。このピークは、準粒子干渉パターンと同じ周期で空間的に振動しながら減衰する。この現象は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  の磁束芯が量子極限にあり、磁束芯状態の Friedel 振動を観測していると考えれば解釈できる。現在、詳細な実験を行っている。

超伝導体以外では、トポロジカル絶縁体の研究を行った。トポロジカル絶縁体には、Dirac 型の線形分散を持つ金属的な表面状態が現れることが理論的に指摘されている。このような表面状態に磁場を印加すると Landau 量子化が期待されるが、通常の金属とは異なり、Landau 準位のエネルギーは磁場と準位指数の平方根に比例することが期待される。また、Berry 位相の効果によって、磁場に依存しない準位が現れる。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  を試料として実験したところ、磁場中のトンネルスペクトルに明瞭な Landau 準位を観測し、上記の特徴を確認した[8]。

- [1] K. McElroy *et al.*, *Nature* **422** (2003) 592.
- [2] T. Hanaguri *et al.*, *Nature* **430** (2004) 1001.
- [3] T. Hanaguri *et al.*, *Nature Phys.* **3** (2007) 865.
- [4] T. Hanaguri *et al.*, *Science* **323** (2009) 923.
- [5] T. Hanaguri *et al.*, *Science in press*.
- [6] J. E. Hoffman *et al.*, *Science* **295** (2002) 466.
- [7] K. Matsuba *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 063704.
- [8] T. Hanaguri *et al.*, arXiv:1003.0100.

# Spectroscopic-imaging STM under high magnetic fields

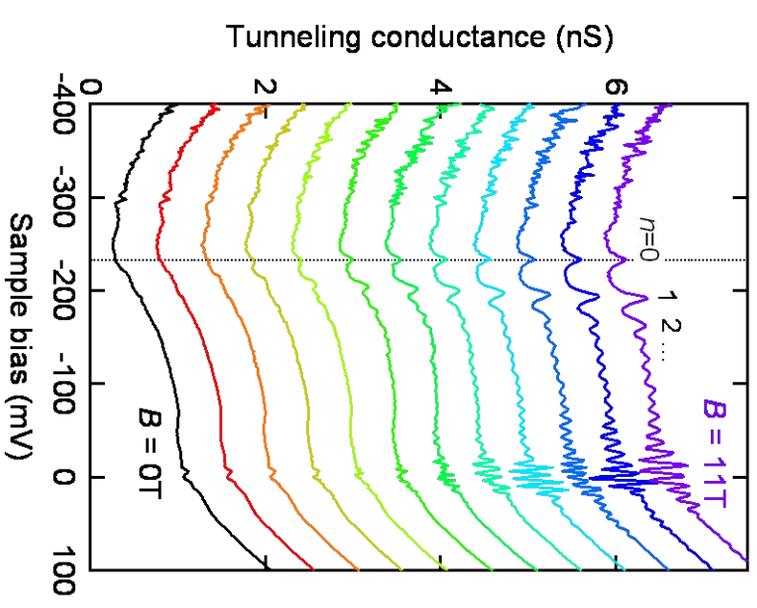
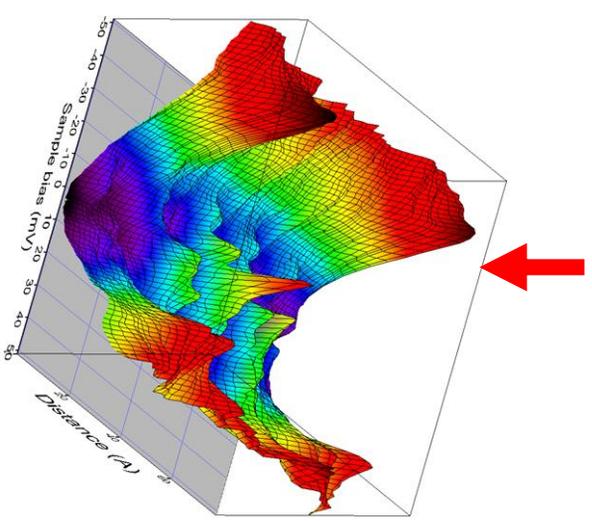
Field-dependent  
quasi-particle  
interference



Successful construction of  
highly-stable STM

Landau levels of Dirac  
surface state of a  
topological insulator

Quantum-limit vortex core



# 低温強磁場中の2次元電子系のスピン偏極イメージング

千葉大学 大学院理学研究科, 音 賢一, 室 清文

## Electron Spin Imaging in 2D-Electron System in High Magnetic Fields

K. Oto and K. Muro: *Graduate School of Science, Chiba University*

We obtained the electron spin polarization image in a single layer GaAs/AlGaAs quantum well at the quantum Hall effect (QHE) regime by means of a scanning Kerr rotation microscope. The Kerr imaging reveals the local electron density fluctuation and the current distribution through the spin polarization. We have also investigated the electron spin dynamics and the excitation spectrum of Kerr effect, which show the characteristic excitation due to the many-body effect in QHE state.

低温強磁場における高易動度 GaAs/AlGaAs 2次元電子系は量子ホール効果をはじめとする顕著な量子効果が現れるとともに電子スピンおよび核スピンに関連した空間分布を伴う様々な物理現象の舞台となっている。整数量子ホール状態の2次元電子系のスピン偏極状態は、ゼーマン分裂したランダウ準位の上下スピンの電子数差により決まるが、実際にはイオン化不純物による2次元電子系のポテンシャルの乱れや電流によるホールポテンシャルなどの影響を受けて局所的なランダウ準位の占有数が場所により異なるため、試料内部でスピン偏極状態は空間分布を示す。また、核スピン偏極による有効ゼーマンエネルギーや、スピン緩和を促すスカーミオン励起などの影響も受けて多様な空間パターンを示し、それらは量子ホール効果での電気伝導に大きな影響を与えているものと考えられる。本研究では量子ホール状態での電子スピンの空間分布やそのダイナミクスについて調べるため、光磁気カー回転計測による低温・強磁場中でのイメージング計測系とその要素技術の開発を行い、量子ホール2次元電子系のスピンの空間分布や電流分布について詳しく調べた。

(1) 極低温・強磁場下における量子ホール2次元電子のスピン偏極イメージング:

「可搬な走査型 Kerr 顕微鏡の開発と量子ホール電流の可視化」(図参照)

高易動度 GaAs/AlGaAs 量子井戸2次元電子系を対象に、光磁気 Kerr 効果を用いて2次元電子系1層の電子スピン偏極について高感度・高分解能で検出し、その空間分布を測定できるシステムを開発した。このスピン偏極イメージングを通して、試料内の0.1%以下のごく僅かな電子濃度ゆらぎが明瞭に可視化され、半導体2次元電子系の均一度を数ミクロンの分解能で鋭敏に評価が可能であることを示した。さらに、試料に電流を流すことでホール効果によるポテンシャル分布が生じ、これ

により生じた僅かな電子分布の変化がスピン偏極度に反映しイメージングが可能であることを示した。図中のイメージは占有数  $\nu = 1$  の量子ホール強磁性状態におけるスピン偏極度のマッピングで、高々 2 マイクロアンペアの電流により、2 次元電子系のスピン偏極度の空間分布が無電流時から比べて顕著に変化し、電流分布の情報が電子スピン偏極度を通して計測できることを示した。

また、電子相関が極めて顕在化する分数量子ホール効果での電子スピンのさまざまな状態：量子ホール強磁性状態、スカーミオン励起、スピン・ドメイン構造などの実空間分布を研究するため、平成 21 年度には、さらに低温・強磁場での実験を可能にする東北大学金属材料研究所の強磁場マグネットの共同利用による実験を行った。<sup>3</sup>He 温度で使用できる可搬型の Kerr 効果顕微鏡を新たに製作し、15 T 超伝導磁石による予備実験を行ってハイブリッドマグネットでの実験を予定している。(K.Oto, *et al.*, *Int. J. Modern Phys. B* **23** (2009) 2750.)

## (2) 量子ホール系電子スピンのダイナミクス

(研究協力者：室清文 千葉大学教授、福岡大輔 理学研究科博士課程)

量子ホール状態固有のスピン緩和時間 ( $T_2^*$ ) を調べるため、2 色ポンププローブ法による擾乱を与えない選択励起と高感度 Kerr 回転検出、高周波磁場印加による核スピン消磁による時間分解 Kerr 回転測定によるスピンドイナミクスを調べた。スピン緩和時間はランダウ占有数が  $\nu = 1$  や 3 の奇数占有数のとき鋭いピークを示し、その極近傍ではスカーミオンやアンチスカーミオン励起によるスピン緩和時間の著しい減少を観測した。これは、NMR や伝導計測で報告されているスカーミオン励起による核スピン緩和とは異なるメカニズムで生じている可能性がある。さらに、占有数  $\nu = 3$  や 5 においてもスカーミオン励起が存在することを示す実験結果を得た。

(D. Fukuoka, *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 041304(R) 1-4 (2008). および論文投稿中)

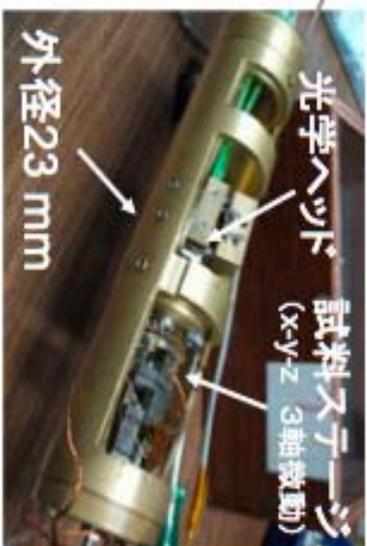
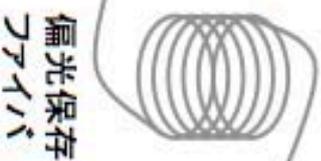
## (3) 量子ホール系 Kerr 回転スペクトルの全貌

(研究協力者：室清文 千葉大学教授、伊藤裕紀、福岡大輔 理学研究科博士課程)

上記 (1) (2) の Kerr 回転計測では実際に何を測っているのか? を解明するため、GaAs/AlGaAs 量子ホール系の光磁気 Kerr 回転スペクトル (Kerr 回転の励起光の波長依存性) を短時間で計測可能な高感度マルチチャンネル測定システムを開発し、これを用いて量子ホール系 Kerr 回転スペクトルの全貌を調べた。磁場下で GaAs の共鳴励起波長では、スピン選択光吸収による磁気円二色性による信号が支配的で、このときの磁気スペクトルは単純なランダウ・ファンではなく、量子ホール系特有の多体効果による整数占有数でのスペクトル先鋭化や分裂が顕著に現れた。また、(1) の Kerr イメージングで用いている波長では、Kerr 効果による信号が主に観測されており、まさしくスピン偏極度のイメージであることを実験的に確認した。

(H. Ito, *et al.*, 論文準備中)

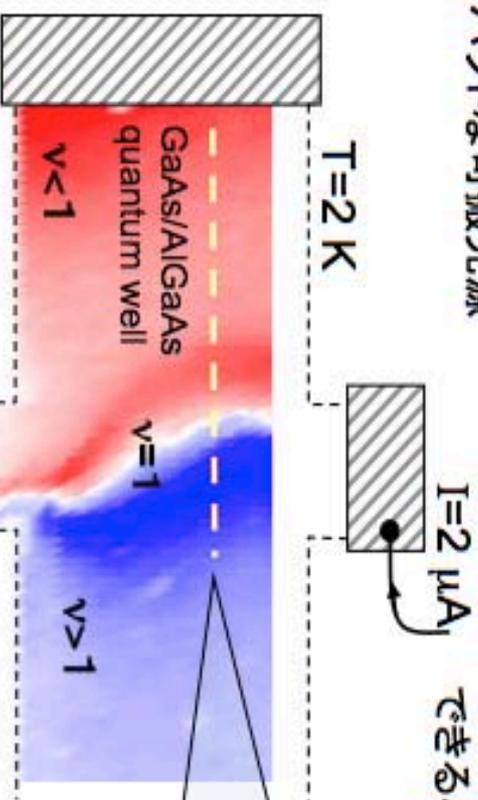
# 低温・強磁場で使用する可搬な走査型 Kerr 顕微鏡の開発



コンパクトな可搬光源

ハイリット磁石にトツプロード  
できる小型のKerr顕微鏡

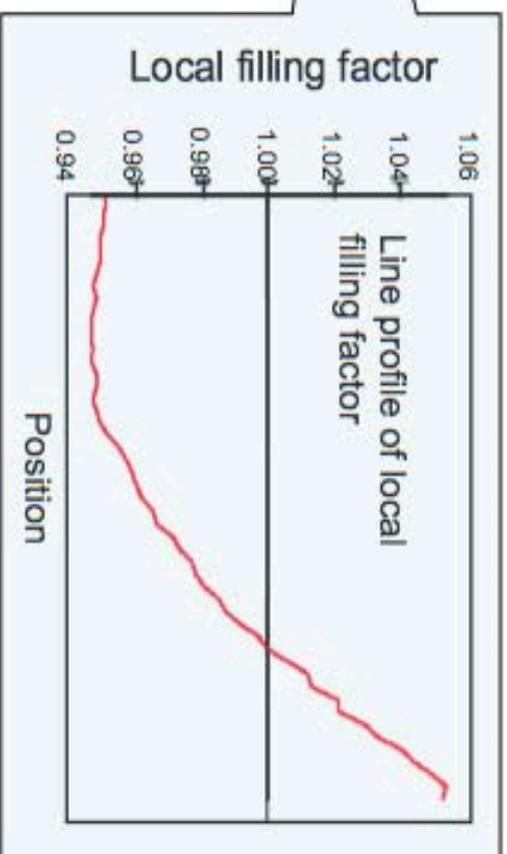
東北大学金属材料研究所で  
共同利用実験 2009 10/27-11/1



**Kerr image**

量子ホール強磁性状態  
(Landau準位 占有数 $\nu=1$ )

でのスピン偏極度の空間分布。  
電流(ホール効果)により僅かに  
局所占有数が変化しており、解析することで  
量子ホール電流の空間分布が分かる。



左図のスピン偏極度画像上の点線に沿って  
局所占有数を求めた。ホール効果による  
電位分布と相関があり、電流分布が推定できる。

# 超伝導体中の渦糸の微視的研究

岡山大学大学院自然科学研究科

町田一成

## (A) 第 II 種超伝導体の渦糸格子の一次相転移の一般論

立方晶或は正方晶の[001]方向に磁場をかけ、それを増加していくと渦糸格子の結晶対称がはじめ低磁場で正三角格子であったものが、結晶配向を 45 度回転する一次相転移を多くの物質で示すことが知られている。この一次転移の機構を理論的に考察した。更に高磁場では三角格子は変形しつつ、ついには 4 角格子にロックイン転移することも多くの物質でみられる現象である。

この一連の逐次相転移の原因は 2 つの要素が互いに競争関係にあつてその競合の結果として一連の現象が説明することができることを明らかにした。(1) 渦糸はできるだけ最密充填するように配置する。(2) 下地の結晶格子は 4 回対称性を有している。(1) の要素は渦糸を円筒状の剛体と見なすと 3 角格子を安定にする。一方 (2) は 4 角格子を安定にする。低磁場では渦糸は互いに隔たつて存在するので (1) の要素が支配的であり、ごく一般的に超伝導体の渦糸格子は 3 角格子である。しかも配向は 3 角格子の一边が最も居心地のよい方向にある。磁場が増加し互いに近づいてくると渦糸を剛体と見なすことはもはや出来ず渦糸芯の構造が重要になってくる。その際に (2) の要素が働く。即ち渦糸芯は 4 角形の形状を見せ始め、3 角格子から 4 角格子への移行がはじまる。高磁場の極限で渦糸格子は 4 角格子であり、その一边が最も居心地のよい方向にある。この経過過程を考えると低磁場の 3 角格子と高磁場の 4 角格子は連続的な変形では結べない関係にある。従つて中間磁場で必ず一次転移が存在せねばならない。

この一連の過程を Eilenberger 方程式と拡張 London 理論を併用して微視的に計算した。下地の結晶の 4 回対称性は理論的には超伝導ギャップの異方性、ないしはフェルミ速度の異方性としてモデル化して計算を実行した。いずれの場合にも上に述べた逐次相転移を再現することが出来、その物理的な描像が正しいことを立証した。

この理論を示した論文は：

K. M. Suzuki, K. Inoue, P. Miranović, M. Ichioka, and K. Machida

Generic First-Order Orientation Transition of Vortex Lattices in Type II Superconductors *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 013702, 1-4

ジャーナルのEditors's Choiceに選定された。更には科学新聞の2010年1月22日号で報道された。

(B) 角度分解比熱実験のギャップ対称性決定法としての確立

超伝導ギャップの対称性を決定する方法をこの研究班の活動の一環として考察してきた。それに対する一つの回答を得ることに成功した。

印可磁場の方位を結晶軸と相対的に変化させて角度分解した比熱測定を行うことで、曖昧さを最小にしてギャップの対称性を決定できることを Eilenberger 方程式を数値誤差を制御しながら正確に解くことで明らかにした。角度変化の振動振幅は高々数%であるので、理論的にもまた実験的にも困難である。しかし温度と磁場を適切に選択すれば可能である。実際に問題は測定温度領域である。低温である程、曖昧さは無くなるが実験には限度がある。どの程度の温度域が比熱測定に要求されるかを微視的計算によって明らかにした。転移温度  $T_c$  としたときに目安の温度は  $0.1T_c$  である。その前後で比熱振動パターンに逆転が起こる。従って、ギャップ対称性の同定を測定温度に従って下さねばならない。

物性研の榊原グループと共同で  $CeCoIn_5$  のギャップ対称性を  $dx_2-y_2$  と同定した。実際、実験で  $0.1T_c$  前後で比熱振動パターンの逆転も観測された。角度分解比熱実験はギャップ対称性決定のための重要な手段として確立したと言える。

K. An, T. Sakakibara, R. Settai, Y. Onuki, M. Hiragi, M. Ichioka, and K. Machida, Sign Reversal of Field-Angle Resolved Heat Capacity Oscillations in a Heavy Fermion Superconductor  $CeCoIn_5$  and  $dx_2-y_2$  Pairing Symmetry *Phys. Rev. Lett.* **104**, (2010) 037002, 1-4

K. M. SUZUKI, K. INOUE, P. MIRANOVIC<sup>\*</sup>,  
M. ICHIOKA, and K. MACHIDA

JPSJ 79, 013702 (2010)

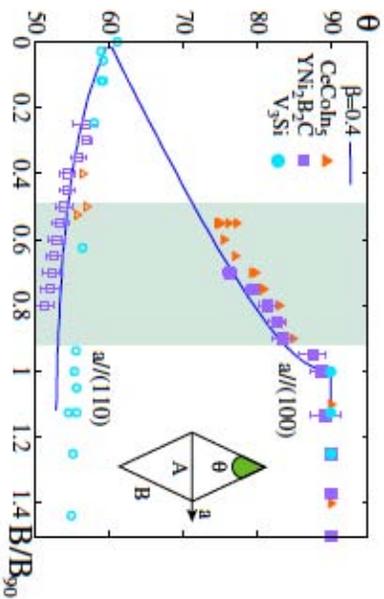


Fig. 1. (Color online) Field dependence of open angle  $\theta$  for  $V_3Si$  (○) at  $T = 0.12 T_c^{*5}$ ,  $YNi_2B_2C$  (□) at  $T = 0.3 T_c^{*6-8}$  and  $CeCoIn_5$  (△) at  $T = 0.02 T_c^{*9}$ . The open and filled symbols, respectively, belong to orientations  $a \parallel (110)$  and  $a \parallel (100)$ . The shaded band indicates the first-order transition region for these materials. Lines are theoretical curves obtained by nonlocal London theory with  $\beta = 0.4$  and at  $T = 0.2 T_c$  as a guide to the eyes. The inset shows a unit cell of the VL with the definitions of the open angle  $\theta$ , orientation direction  $a$ , and bonds  $A$  and  $B$  of the VL.

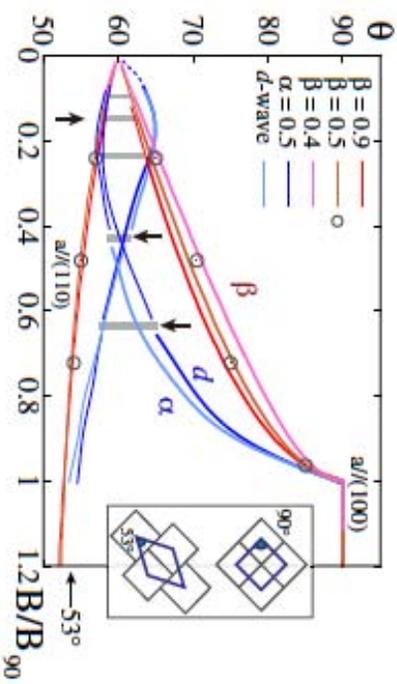


Fig. 3. (Color online) Open angle  $\theta$  as a function of  $B/B_{90}$  for two orientations in the  $\beta$ -model ( $\beta = 0.4, 0.5, 0.9$ ) and  $d$ -wave model obtained by nonlocal London theory, and in the  $\alpha$ -model ( $\alpha = 0.5$ ) and  $d$ -wave model obtained by Eilenberger theory. Circles show the  $\theta$  obtained by Eilenberger theory in the  $\beta$ -model with  $\beta = 0.5$ . Arrows indicate  $B_{loc}$ . The inset shows the closed packed square tiles and the associated hexagonal unit cell, indicating  $\theta = 53^\circ$  (lower inset) and  $\theta = 90^\circ$  (upper inset) when  $B \rightarrow B_{90}$ .

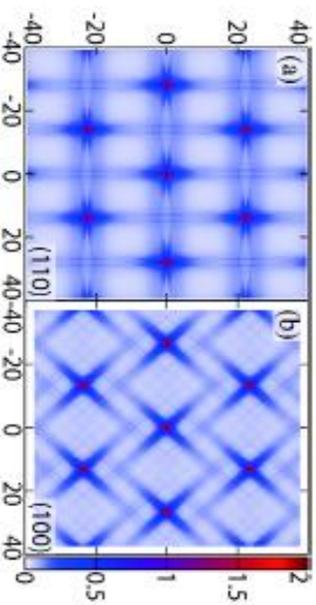


Fig. 4. (Color online) Zero-energy LDOS  $N(E=0)/N_0$  for hexagonal VL with  $\theta \sim 60^\circ$  at  $B/B_{90} = 0.07$  in  $d_{x^2-y^2}$ -wave pairing, where the gap minimum is along the  $(110)$  direction. (a) Stable orientation  $a \parallel (110)$ . (b) Unstable orientation  $a \parallel (100)$ . The horizontal axis is parallel to the  $a$ -direction.

# ハイブリッドマグネット・冷凍機冷却超伝導マグネットを用いた 強磁場走査トンネル顕微鏡の開発

東北大金研 西寄照和, 小林典男

## Development of High-Field Scanning Tunneling Microscope for Hybrid Magnet and Cryocooled Superconducting Magnet

Terukazu Nishizaki, Norio Kobayashi, *IMR, Tohoku Univ.*

We have developed new scanning tunneling microscope (STM) for the hybrid magnet (30T-HM) and the cryocooled superconducting magnet (18T-CSM) to study the electronic state and vortex state of high-temperature superconductors in high fields. We have designed the small-sized STM head and the vibration isolator, and succeeded in the STM operation up to 27 T in the hybrid magnet.

### 1. はじめに

強磁場中における走査トンネル顕微分光(STM/STS)は, 酸化物高温超伝導体をはじめとする強相関電子系物質の電子物性をナノスケールの観点から理解する上で重要な実験手法である. 10T以下の磁場領域では市販の超伝導マグネットと走査トンネル顕微鏡(STM)を組み合わせることは比較的容易であり, 実際に多くのグループによって磁場中 STM/STS 実験が行われている. しかし, 酸化物高温超伝導体におけるナノスケールの電子秩序状態, 渦糸状態に対する磁場効果の実空間観測などを行うためには, 10Tを超える強磁場領域における実験を可能にする必要がある.

本研究の目的は, これまでの STM では未踏の強磁領域において局所電子状態の測定を可能にし, 強相関電子系物質の電子状態の変化や高温超伝導体の渦糸状態について, ナノスケールの実空間観察を行うための STM 装置と測定環境を構築することである. そのために, 最高磁場 30T の東北大金研ハイブリッドマグネット(30T-HM) と最高磁場 18T の冷凍機冷却超伝導マグネット(18T-CSM)で使用可能な強磁場 STM の開発を行ってきた[1,2].

### 2. 強磁場 STM の開発

共同利用型強磁場マグネットが設置されている大型実験施設では, 通常の STM 実験環境と比べると環境ノイズが非常に大きく, 探針-試料表面間の距離を原子スケールでコントロールすることが必要な STM 実験にとっては環境ノイズが重大な障害となる. このような問題点を解決するために, (a) 小型 STM ヘッドの開発, (b) 振動ノイズ計測, (c) 非磁性除振台の開発, (d) 音響ノイズの遮蔽, などを行った.

STM ヘッドは小型化することで共振周波数が上がり低周波ノイズの影響を受けにくくなるため, 本研究では外径 15mm, 長さ 43mm まで STM ヘッドを小型化し内径 19mm の真空断熱

槽の中で実験を行った。

ハイブリッドマグネットを用いて 30T の磁場を印加した場合、マグネットの上端部の除振台設置位置の漏洩磁場は 2T 程度になる。そのため、除振台の各部品には非磁性材料を使用し、また電気回路を用いない空気ばね式の完全非磁性除振台を開発した。除振台の性能はピックアップセンサー(Ono Sokki, NP-7310)と FFT アナライザー(Ono Sokki, DS-2000)を用いて振動加速度の測定を行うことにより評価した。その結果、開発した除振台は 30T-HM の水冷マグネット(WM)の冷却水による振動や 18T-CSM の GM 冷凍機による振動などの機械的な振動に対して有効であり、振動加速度の振幅を 2 桁程度減衰させることが可能になった。また、WM の音響ノイズを減衰させるため、WM とインサートデュワーの間に遮音材(Pb 板)と吸音材(グラスウール)を導入した。

### 3. 強磁場 STM の測定結果

グラファイト(HOPG) 標準試料と PtIr 探針を用いて 30T-HM と 18T-CSM 中で強磁場 STM 測定を行った。開発した小型の STM ヘッドを用いた場合、18T-CSM の実験環境では GM 冷凍機の音響ノイズの影響は小さく、除振台を用いて機械振動を減衰させることで高精度の STM 測定が可能になった。その結果、最大 18T までの磁場中において、HOPG の原子配列(原子間距離 $\sim 2.5\text{\AA}$ )を明瞭に観測することに成功した。

30T-HM を用いた実験では機械振動に加えて WM による音響振動が重大なノイズ源になるため、除振台に加えて音響シールドを導入して STM 測定を行った。その結果、探針-試料間の距離を $\sim 0.2\text{\AA}$  の分解能で制御する STM 技術を確立し、STM 実験としては世界最高である 27T までの磁場中において、HOPG 劈開面の原子層ステップ(1 原子層ステップは $\sim 3.4\text{\AA}$ )の観測に成功した。

更に、磁場掃引中に STM 測定を行い、磁場印加による歪やドリフト、変動磁場中における STM 測定の安定性などを調べた。その結果、磁場掃引中においても原子分解能を持った STM 測定が可能であることが分かり、開発した STM ヘッドが変動磁場中においても安定に動作することが分かった。

### 4. まとめ

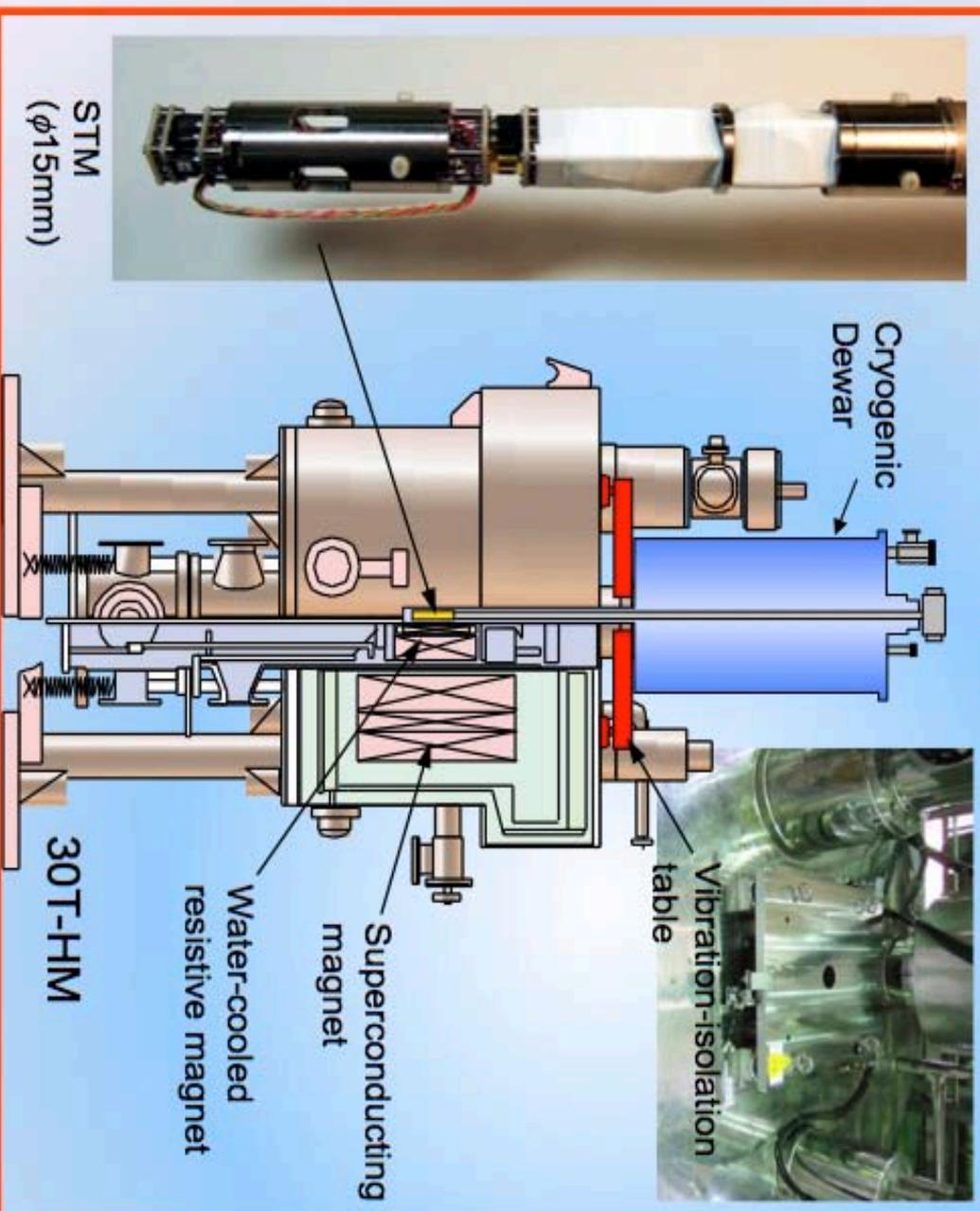
大型実験施設に設置されている強磁場マグネット(30T-HM と 18T-CSM)中で動作可能な STM システムの開発を行った。その結果、18T までの磁場中で HOPG の高分解能原子像の観測に成功し、27T までの磁場中で 1 原子層ステップの観測に成功した。本研究で開発した強磁場 STM により、超伝導体をはじめとして磁性体、半導体など様々な物質に対して世界最高磁場における強磁場 STM/STS の測定が可能になった。

### 参考文献

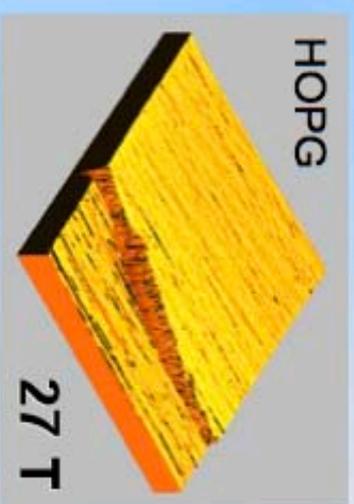
- [1] 西寄照和, 小林典男, 日本物理学会 2007 春 (19aPS-130), 日本物理学会 2010 春 (20pPSA-52)
- [2] T. Nishizaki and N. Kobayashi, J. Phys.: Conf. Series 150 (2009) 012031.

# Development of High-Field Scanning Tunneling Microscope (STM) for Large-Scale Magnets (30T-HM, 18T-CSM)

- STM system for 30T-HM and 18T-CSM



- Step structure of atomic layer at  $H = 27 \text{ T}$  (HM)



- Atomic image of HOPG at  $H = 18 \text{ T}$  (CSM)



# La 系高温超伝導体の電荷ストライプ秩序に対する磁場と不純物の効果

東北大学大学院工学研究科 足立匡, 小池洋二

東北大学金属材料研究所 工藤一貴, 西寄照和, 佐々木孝彦, 小林典男

## Magnetic-Field and Impurity Effects on the Charge Stripe Order in La-Based High- $T_c$ Superconductors

T. Adachi, Y. Koike: *Department of Applied Physics, Tohoku University*

K. Kudo, T. Nishizaki, T. Sasaki, N. Kobayashi: *IMR, Tohoku University*

Both magnetic-field and impurity effects on the charge stripe order in La-214 high- $T_c$  cuprates have been investigated from measurements of the in-plane electrical resistivity,  $\rho_{ab}$ . It has been concluded that both magnetic field perpendicular to the  $\text{CuO}_2$  plane and non-magnetic Zn operate to stabilize the charge stripe order in La-214 high- $T_c$  cuprates. Moreover, It has been concluded that the dynamical stripe correlations anomalously develop and tend to be stabilized by the application of magnetic field in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  at  $x \sim 0.21$ .

近年, La-214 系高温超伝導体におけるいわゆる電荷とスピンのストライプ秩序に対する磁場の効果が注目を集めている. これは,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) における磁場中での中性子散乱実験から, 磁場の増加とともにスピンストライプ秩序に対応する磁気超格子ピークが増大したことに端を発している [1]. そこで, 本研究では, 電荷ストライプ秩序に対する磁場の効果の詳細を明らかにし, さらに, 電荷ストライプ秩序に対する不純物置換の効果との関連を検証するために, 様々な La-214 系超伝導体において, 磁場中での  $\text{CuO}_2$  面内の電気抵抗率  $\rho_{ab}$  の測定を行った [2-4].

その結果, 図 1 に示すように, 電荷ストライプ秩序が不安定な  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) の  $x = 0.10$  と LSCO の  $x = 0.115$  において, 磁場の増加とともに低温での  $\rho_{ab}$  が上昇し, 26 T の磁場下では絶縁体的な振る舞いに変化することを見出した. また,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  の  $x = 0.115$  において,  $y = 0$  で見られる低温での  $\rho_{ab}$  の増大が  $y = 0.02$  ではほとんど見ら

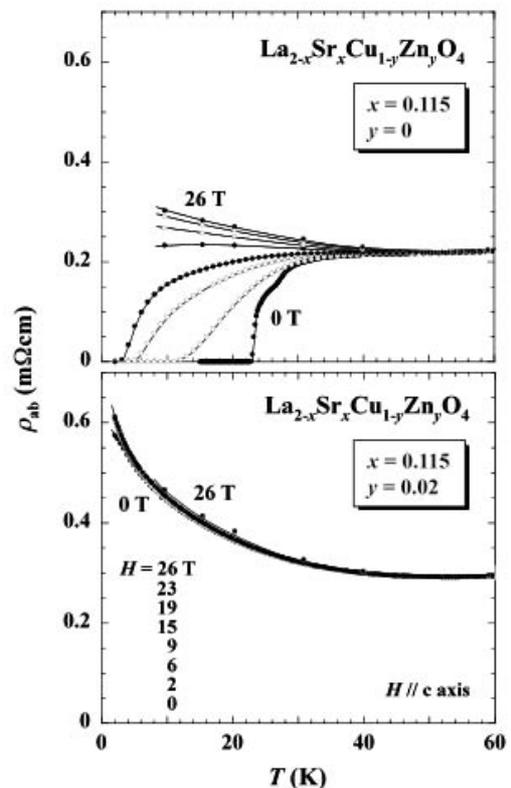


図 1.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  ( $x = 0.115$ ) における  $c$  軸に平行に印加した様々な磁場中の面内電気抵抗率  $\rho_{ab}$  の温度依存性. ←

れなくなることもわかった。一方、ミュオン  
 スピン緩和の実験から、 $y$  の増加とともにスト  
 ライブ秩序が安定化することが分かっている  
 [5]。このことから、 $y=0.02$  では電荷ストライ  
 プ秩序が安定化しているために、磁場による  
 $\rho_{ab}$  の増大が観測されなかったと思われる。

以上の結果から、(i)磁場の印加による  $\rho_{ab}$  の  
 増大の大きさは、ゼロ磁場での電荷ストライ  
 プ秩序の安定性と密接な関連がある、また、(ii)  
 La-214 系高温超伝導体において、 $\text{CuO}_2$  面に垂  
 直な磁場と非磁性不純物 Zn は、ともに電荷ス  
 トライブ秩序を安定化させる効果を持つ、と  
 結論された。

LSCO の  $x \sim 0.21$  において、 $T_c$  の特異的な低  
 下[6,7]と磁気相関の発達[8]が観測されており、  
 $x \sim 1/8$  と同様にストライブ相関が発達してい

る可能性がある指摘されている。そこで、 $x \sim 0.21$  における異常とストライブ相関との関連  
 を明らかにするために、LSCO の  $x \sim 0.21$  において磁場中で  $\rho_{ab}$  を測定した。その結果、図 2  
 に示す  $\rho_{ab}$  の超伝導転移カーブから見積もった転移幅  $\Delta T_c$  を超伝導転移カーブの中点で定義し  
 た  $T_c^{50\%}$  で規格化した  $\Delta T_c / T_c^{50\%}$  の磁場依存性を見ると、 $x = 0.190$  と  $0.215$  では、ブロードニン  
 グのために磁場の増加とともに  $\Delta T_c / T_c^{50\%}$  は単調に増大するが、 $T_c$  が特異的に低下する  $x = 0.206$   
 では、11 T 以上で  $\Delta T_c / T_c^{50\%}$  が飽和することがわかる。これは、磁場によって超伝導転移カー  
 ブがパラレルシフト的になることを意味している。また、この振る舞いは電荷ストライブ秩  
 序が安定化している LBCO の  $x = 0.11$  と同様である。以上のことから、 $x \sim 0.21$  ではストライ  
 ブ相関が特異的に発達しており、磁場によって安定化している可能性が高いと思われる。

LSCO のオーバードープ領域において磁場中で  $\rho_{ab}$  を測定した結果、 $T_c$  が特異的に低下して  
 いる  $x = 0.206$  において、 $\rho_{ab}$  の超伝導転移カーブが特異的にパラレルシフトを示すことを見出  
 した。このことから、 $x \sim 0.21$  において電荷ストライブ相関が発達しており、磁場によって安  
 定化している可能性が高いと結論した。

本研究の結果は、磁場や不純物などの摂動が超伝導を抑制し、同時に電荷ストライブ秩序  
 を安定化させる、とまとめられる。すなわち、高温超伝導と電荷ストライブ秩序は競合関係  
 にあり、また、電荷ストライブのゆらぎが高温超伝導の発現に効いている可能性があること結  
 論できる。

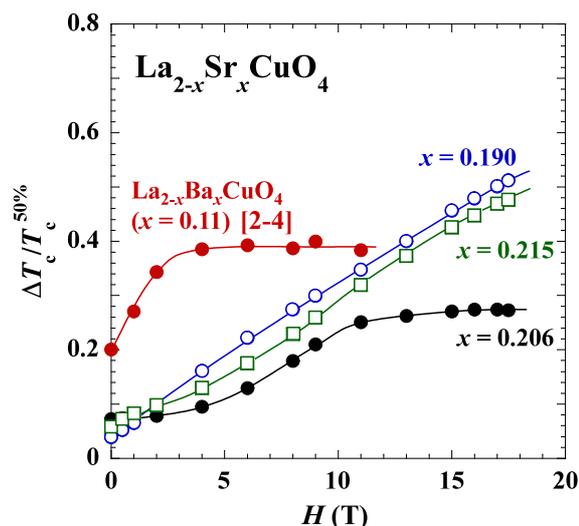


図 2.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x = 0.190 - 0.215$  にお  
 ける  $T_c^{50\%}$  で規格化した超伝導転移幅  $\Delta T_c$  ( $=$   
 $T_c^{80\%} - T_c^{10\%}$ ) の磁場依存性. 比較のため、  
 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の  $x = 0.11$  も掲載 [2-4].

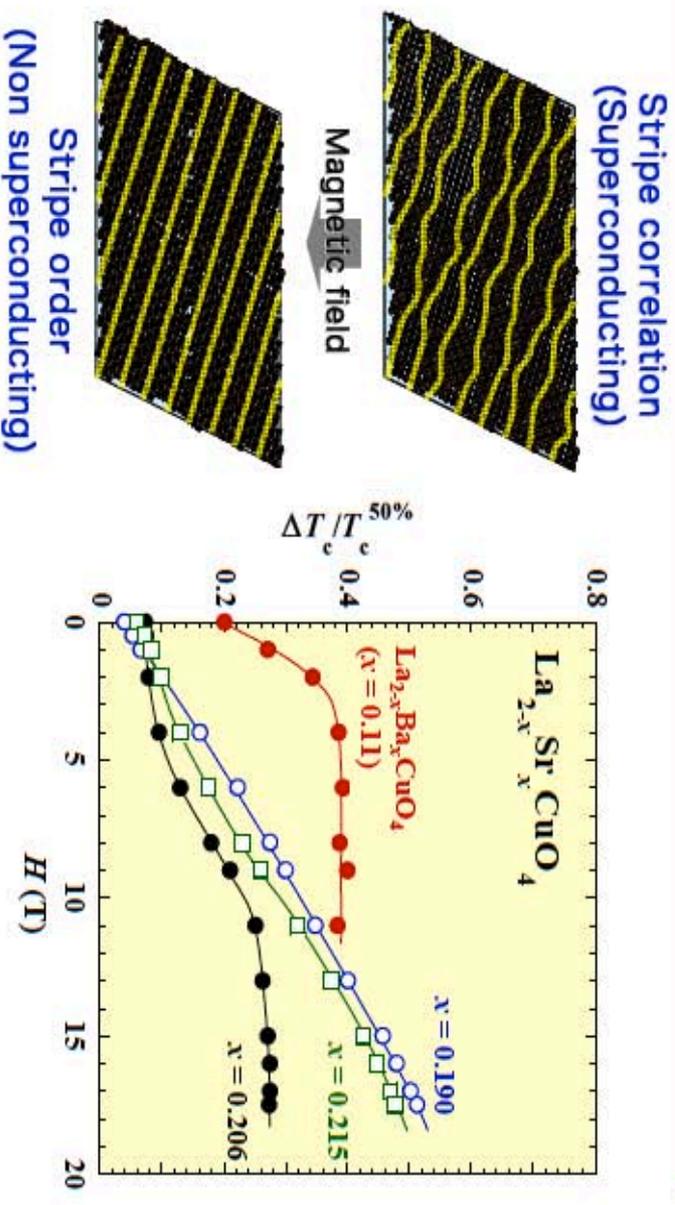
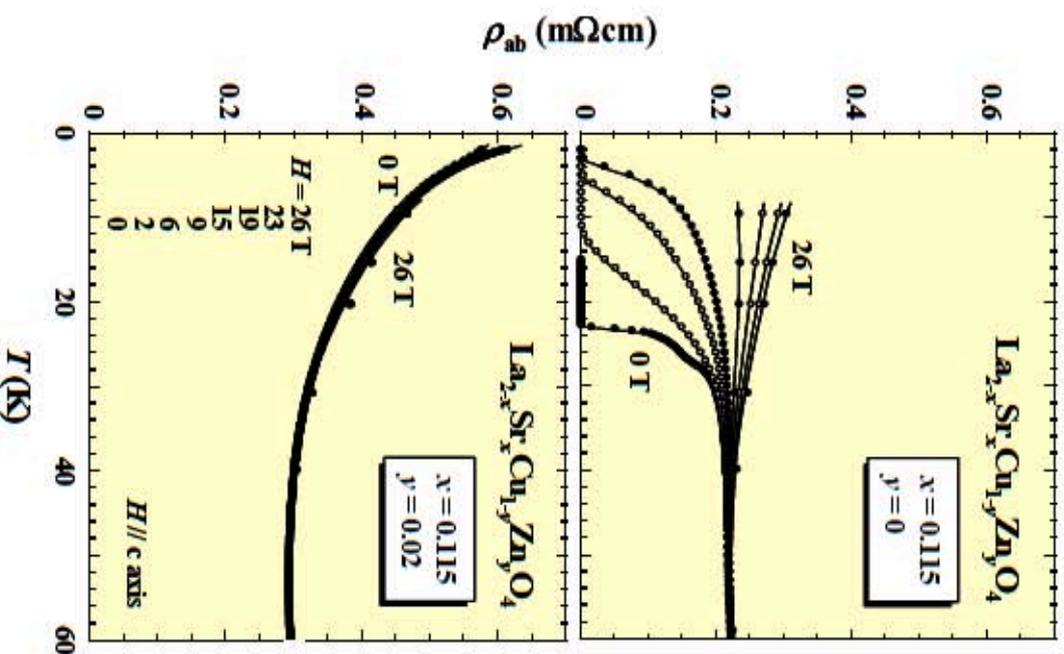
[1] B. Lake *et al.*, Nature (London) **415**, 299 (2002).  
 [2] T. Adachi *et al.*, Phys. Rev. B **71** (2005) 104516.  
 [3] T. Adachi *et al.*, AIP Conf. Proc. **850** (2006) 429.  
 [4] T. Adachi *et al.*, J. Phys.: Conf. Series **51** (2006)  
 259.

[5] T. Adachi *et al.*, Phys. Rev. B **69** (2004) 184507.  
 [6] N. Kakinuma *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 1491 (1999).  
 [7] T. Kawamata *et al.*, Phys. Rev. B **62**, R11981  
 (2000).  
 [8] I. Watanabe *et al.*, Phys. Rev. B **62**, R11985 (2000).

# La系高温超伝導体の電荷ストライプ秩序に対する磁場と不純物の効果

東北大工： 足立 匡, 小池 洋二

東北大金研： 工藤 一貴, 西畀 照和, 佐々木 孝彦, 小林 典男



- Both magnetic field perpendicular to the  $\text{CuO}_2$  plane and non-magnetic Zn operate to stabilize the charge stripe order in La-214 high- $T_c$  cuprates.
- Dynamical stripes anomalously develop and tend to be stabilized by magnetic field around  $x = 0.21$  in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

## 非破壊 100 T 領域のスピン科学

東大物性研, 金道浩一

### Spin Science in the non-destructive 100 T-Class Fields

Koichi Kindo: *ISSP*

This study has been made to carry out Spin Science in the non-destructive 100 T fields. For the purpose, we have developed some new magnets and technologies for precise control of measuring conditions. Magnets made for both high-field ESR and NMR, X-ray diffraction measurement at SPring-8 and neutron experiments at J-PARC have been developed and established. Model coils for the non-destructive 100 T field and very long pulse field were examined and practical magnets have been produced.

非破壊 100T 領域でのスピン科学を展開するために、マグネットの開発を行った。新たなマグネットにより研究が進展したテーマは、「強磁場 ESR および NMR」、「SPring-8 における放射光 X 線を用いた実験」と「J-PARC におけるパルス中性子源を用いた実験」である。また、非破壊 100T 発生および超ロングパルス磁場発生のためのモデルコイルをテストし、実用型のマグネットの製作が始まっている。以下に、本研究領域で開発したマグネットを個々に述べる。

SPring-8 における実験のためのマグネットは、X 線の回折角が十分に取れるようにスプリットペア型の開発から始めた。当初は 250kJ のコンデンサ電源を使用し、磁場発生時間は 5 ミリ秒程度であったものの 40T の磁場が発生出来、いくつかの回折実験に成功した。ここで原理的に大きな問題はなかったため、さらなる精密測定を目指し、マグネットのロングパルス化を進めた。まず電源を 500kJ に増強し、そのエネルギーに見合ったコイルの多層化を行うことで、パルス幅を 25 ミリ秒にまで延ばすことに成功した。パルス幅が約 5 倍になったため信号の検出効率も約 5 倍になり、精密測定には大きく寄与している。このマグネットは安定して 40T を発生する事が出来るため、現段階で標準型として使用されており、今後も重大な成果をあげ続けると期待できる。

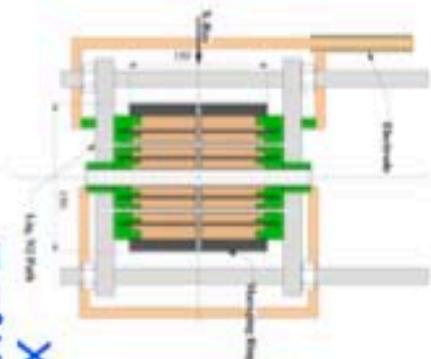
この様に SPring-8 での回折実験が軌道に乗ったため、次のステップとして XMCD の実験に用いるためのマグネットの開発も開始した。このマグネットはソレノイド型が使用可能なため磁場発生には有利であるが、マグネットを設置するクライオスタット内のスペースと投入可能なエネルギーに制約があるため、如何に効率の良いコイルを作るかがポイントである。現状では、60T までの実験に実績のある型式をベースとしたマグネットをプロトタイプとして作り、予備実験に成功している。予備実験からの

要請は、マグネットのロングパルス化であるため、それを考慮に入れた2号機の試作を計画中である。また、このソレノイド型マグネットは「J-PARCにおけるパルス中性子源を用いた実験」に用いるためにも設置されている。J-PARCでは250kJのコンデンサ電源が設置されているため60Tまでの実験は実施可能な状況であり、ビームラインの稼働状況に応じた成果が期待できる。

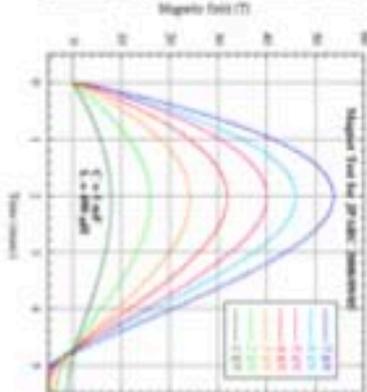
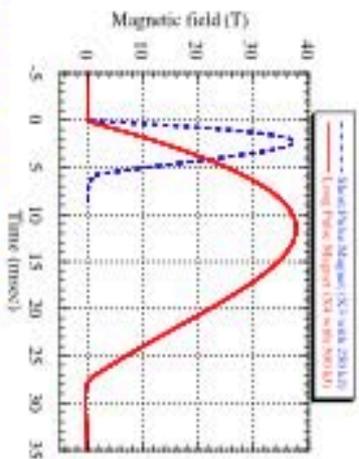
次に、ESRおよびNMRを行うためのマグネット開発について述べる。ESRを70Tまで測定可能にするためマグネットの安定化を目指したR&Dを実施し、答えが得られた。それは内部補強した10層コイルであり、70Tの磁場が100ショット程度発生可能である事が分かった。またNMRのプローブはある程度の大きさのマグネット内径を必要とし、測定はロングパルスを必要とすることから、内径22mmの17層コイルを開発することにより、約50Tまでの測定が可能となった。しかしながら、測定にはパルス幅が長いほど都合が良いため、本研究テーマで培われた技術を物性研究所において進行中の超ロングパルス磁場計画に取り入れる事により、究極の強磁場NMRの研究開発を目指す。

マルチパルス法による100Tの発生に向けた開発の第一段階として、2段パルス法による85T程度の磁場発生に成功した。この実験から得られた最も重要な成果は、外コイルの発生した約75Tの磁場下で内コイルは10Tもの磁場を発生する事が出来た点であり、この事から4段のパルスを組み合わせる事により100Tの発生が現実の物になると考えられる。4段のパルス方式を実現するためにはコンデンサ電源の整備が必要となるため時間がかかっていたが、ようやく電源の整備が完了したため近日中にモデルコイルによる磁場テストを実施する予定である。また、上述したNMR実験を実施するための超ロングパルスマグネットの電源となるフライホイール付き直流発電機の整備も完了しており、パルス幅が1秒程度の超ロングパルス磁場の発生に成功している。ロングパルス磁場は本研究テーマが目指す精密物性測定には相性が良く、従来のパルス磁場で実施している輸送現象測定などの格段の精密化が図れるだけでなく、NMRや比熱測定といった従来のパルス磁場では困難であった測定が可能となるため、物性研究に新たな展開をもたらす物と期待している。こちらは当面の目標発生磁場は55Tを目指しているが、上述のマルチパルス法の外コイル用電源としてこれを用いることにより、より高い磁場での測定にも対応可能とする予定である。

また、パルスマグネット用の線材開発についても進展があった。物質・材料研究機構の研究協力により開発・作製された新たな組成の銅銀線は、引っ張り強度が1GPaを超える線である事が明らかになった。85Tの発生に成功した内コイルには断面積が1mm×1.5mmの新線材を用いており、100Tの発生には非常に有用である。



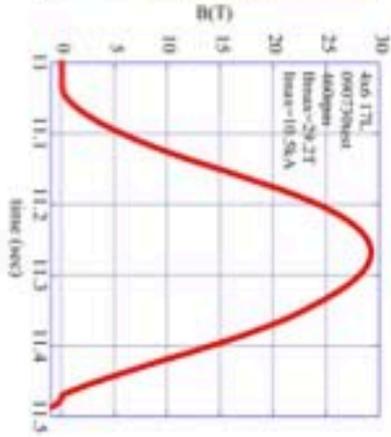
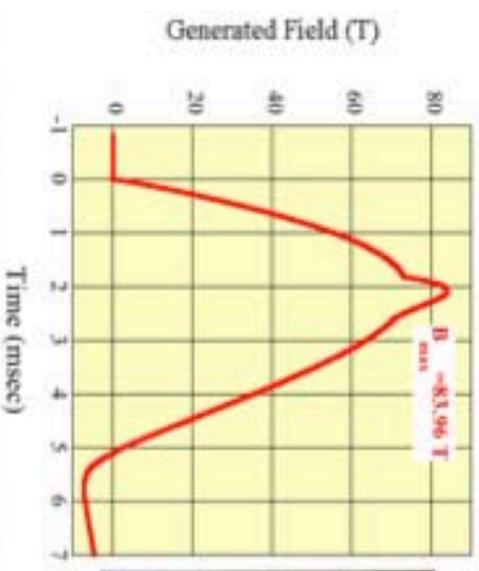
XRD@Spring-8用  
スプリットポール型マグネット



XMCD@Spring-8  
&  
JPARC用マグネット



強磁場NMR用マグネット



超ロングパルスマグネットと磁場波形

2段パルス法による磁場波形

# 層状物質における磁場中量子輸送現象：AMRO と Dirac 電子系

東京大学物性研究所：長田俊人，内田和人，鴻池貴子

## Quantum Magnetotransport in Low-Dimensional Conductors: AMRO and Dirac Electron Systems

Toshihito Osada, Kazuhito Uchida, and Takako Konoike: *ISSP, Univ. of Tokyo*

New quantum magnetotransport phenomena in layered conductors has been investigated experimentally and theoretically: The relation between angle-dependent magnetoresistance oscillation (AMRO) phenomena and interlayer coherence has been clarified by using semiconductor superlattices. AMRO in magnetic breakdown systems has been investigated using an organic CDW system. The electric field effects on AMRO have been demonstrated in both Q1D and Q2D organic conductors. The magnetotransport in multilayer Dirac electron systems has been investigated, and negative interlayer magnetoresistance observed in an organic zero-gap conductor and graphite has been successfully explained.

本分担研究では、有機導体、グラファイト、半導体超格子などの層状物質において磁場中の層間電気伝導に現れる新しい量子現象に関して、実験的・理論的に研究を行った。扱った対象は大別して、(1) 一般の層状伝導体において層間伝導度が磁場方位の関数として振動する角度依存磁気抵抗振動 (AMRO) 現象と、(2) 各伝導層が Dirac 円錐型バンド分散を持つ多層 Dirac 電子系における強磁場量子極限での負性層間磁気抵抗現象の2つである。これらを扱うためにトンネル描像という考え方を基礎においた。これは、電子の層間トンネル確率が小さい層状物質において、層間結合を摂動として電気伝導を考える手法である。トンネル描像は、層間方向にコヒーレントな電子状態が定義できない弱結合の (dirty limit の) 多層系についても有効であり、この場合は隣接2層間のトンネル過程が層間伝導を支配する。

### (1) 角度依存磁気抵抗振動 (AMRO)

#### ①半導体超格子を用いた AMRO 現象の機構解明：トンネル描像の実験的検証

AMRO 現象の本質的起源が Fermi 面上のコヒーレントな電子軌道運動ではなく局所的な層間トンネル効果にあるとするトンネル描像の主張を実験的に証明するために、人工的に層間結合、散乱頻度などのパラメータが設計・制御可能な多層系である GaAs/AlGaAs 半導体超格子を用いて実験を行った。その結果、AMRO が Fermi 面が定義できない弱結合インコヒーレ

ント系でも残存することを観測し、トンネル描像の正当性を確認した。

## ②磁気貫通系における AMRO 現象

層間結合が散乱ボケに対して大きく Fermi 面が定義される場合であっても、磁気貫通を起こす多層系では電子軌道が決まらず AMRO の半古典論が破綻する。一方量子論であるトンネル描像は磁気貫通系の AMRO も記述できたため、これを用いて Fermi 面間の磁気貫通結合の関数としての AMRO の変化を理論的に予測した。また Fermi 面間の CDW ギャップの磁気貫通強度を温度で制御した実験を層状有機 CDW 物質  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub> を用いて行い、磁気貫通系の AMRO の振舞を解明した。

## ③高電場下の AMRO 現象とバンドパラメータの絶対値決定

AMRO 現象は電気抵抗測定から Fermi 面形状すなわちバンドパラメータの相対値を決める実験ツールとして利用されている。本研究では高電場下の AMRO 測定によりバンドパラメータの絶対値が評価できることを理論的に指摘した。板状 Fermi 面を持つ擬 1 次元系の場合は Lebed 共鳴の 2 重分裂が、柱状 Fermi 面を持つ擬 2 次元系の場合は Kajita 振動のシフトと「Stark サイクロトロン共鳴」が電場によって起こる。これを有機導体  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>XHg(SCN)<sub>4</sub> 系層状有機導体 (X=K の場合は擬 1 次元系、X=NH<sub>4</sub> の場合は擬 2 次元系) を用いて実証した。

### (2) 多層 Dirac 電子系

## ④多層 Dirac 電子系における負の層間磁気抵抗

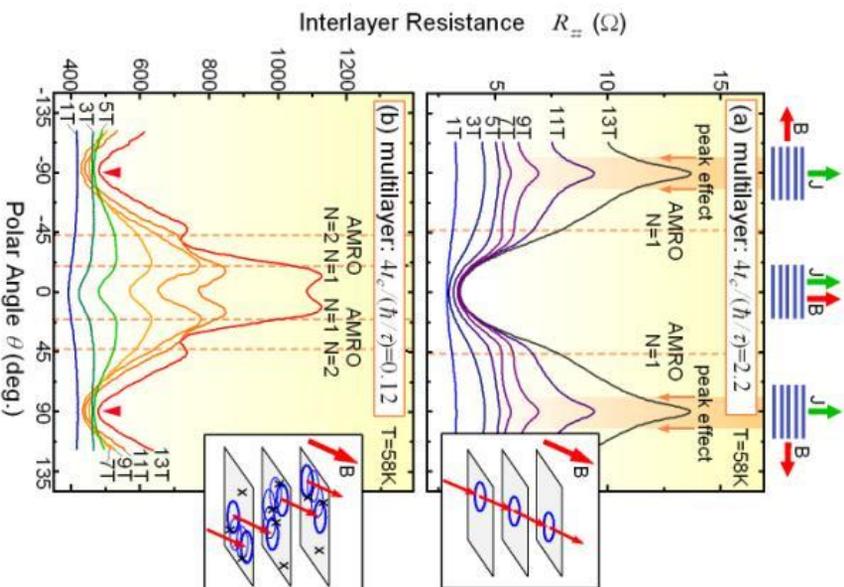
圧力下の有機導体  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> が異常な電気伝導特性を示すことは既に 1990 年代半ば以降の梶田・田島らの一連の研究により知られていたが、2006 年になって、この系が伝導面で線形分散を持つゼロギャップ伝導体 (多層 massless Dirac 電子系) となることが理論的に指摘された。そこで未解決問題であった負の層間磁気抵抗について、多層 massless Dirac 電子系にトンネル描像を適用することで理論的に考察した。Fermi 準位が Dirac 点にある 2 次元 massless Dirac 電子系では、 $n=0$  の Landau 準位が常に Dirac 点 (エネルギー 0) に存在しゼロモードとなり、量子極限では隣接層の  $n=0$  準位間の局所的トンネル過程が層間伝導を支配する。 $n=0$  準位の縮重度と隣接層間の重なりを考慮することで、実験を良く再現する結果を得た。これは逆に、本系における massless Dirac 電子系の実現を間接的に証明するものである。

## ⑤グラファイトにおける負の層間磁気抵抗と H 点正孔の Dirac 粒子性

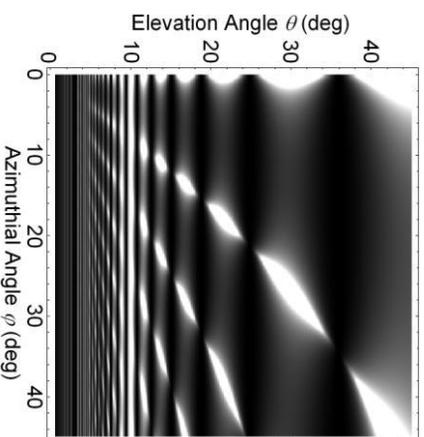
2 次元 massless Dirac 電子系であるグラフェンが交互積層した層状結晶であるグラファイトにおいて、試料形状を注意して処理したグラファイト単結晶において量子極限以下の弱磁場領域から負の層間磁気抵抗が現れることを観測した。これは 3 次元半金属であるグラファイトの  $\mathbf{k}$  空間内 H 点付近にある正孔の Landau 準位が Dirac 電子系的な性格を持つためであることを理論的に示した。

東京大学物性研究所 : 長田俊人, 内田和人, 鴻池貴子

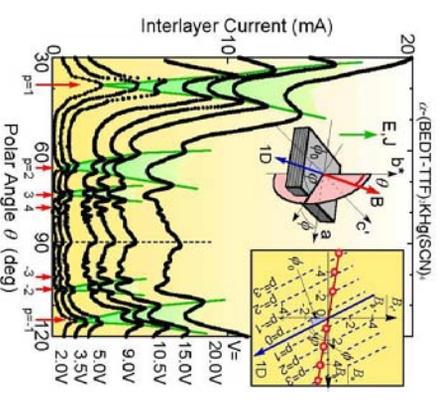
①インコヒーレント系におけるAMRO  
 (a)コヒーレント/(b)インコヒーレント層間結合を持つ半導体超格子における実験



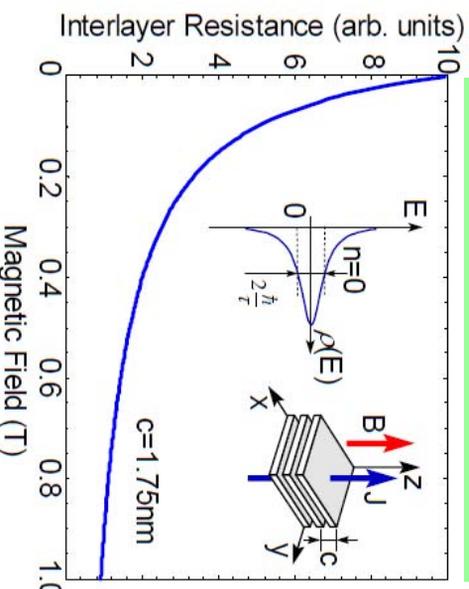
②磁気貫通系におけるAMRO  
 Lebed共鳴・Kajita振動・Weiss振動が共存する計算結果



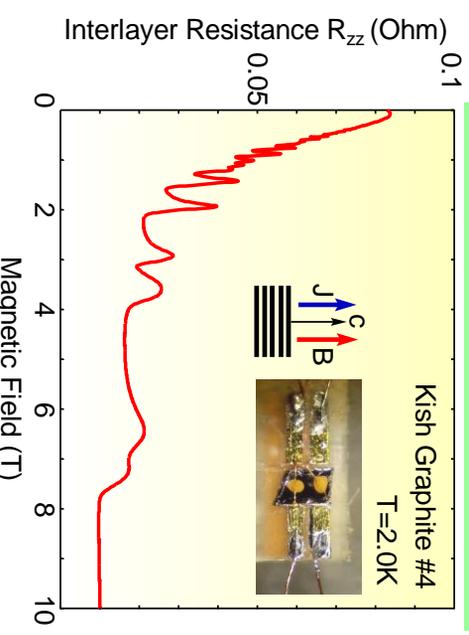
③強電場下におけるAMRO  
 擬1次元Fermi面を持つ有機導体におけるLebed共鳴の分裂



④多層Dirac電子系における負の層間磁気抵抗  
 トンネル描像による計算結果



⑤単結晶グラファイトにおける負の層間磁気抵抗  
 H点正孔のDirac電子性を反映



# マイクロカンチレバーを用いた新しい強磁場電子スピン共鳴法の開発

神戸大学大学院理学研究科 大道英二

## Development of a new high-field electron spin resonance method using a microcantilever

Eiji Ohmichi: *Graduate School of Science, Kobe University*

A high-field high-resolution electron spin resonance (ESR) method using a microcantilever is newly developed in this study. Using a microcantilever, it becomes possible to detect ESR signals of a tiny sample on the order of 1  $\mu\text{g}$  in the terahertz (THz) region. Indeed, we successfully observed ESR absorption in the frequency region 80-315 GHz, which is the highest frequency in mechanically detected magnetic resonance. Detectable spin sensitivity is estimated to  $\sim 10^9$  and  $\sim 10^{11}$  spins/Gauss at 80 and 315 GHz, respectively. We also succeeded in ESR detection in pulsed magnetic fields, and the sensitivity was increased by 5000 compared to conventional transmission methods. Furthermore, we have developed a fabrication technique of custom microcantilever to increase the sensitivity, and a 10- $\mu\text{m}$ -width microcantilever is reproducibly fabricated using standard MEMS process.

本研究では、テラヘルツ領域におけるカンチレバーを用いた電子スピン共鳴 (ESR) 法の開発を行った。この方法では ESR 吸収に伴う微小な試料の磁化変化をカンチレバーに働くトルクの変化として検出する。カンチレバー自身の大きさが 100  $\mu\text{m}$  程度であることから  $\mu\text{g}$  オーダーの微小試料の測定が可能になる。また、カンチレバー自身が周波数に依存しない検出器となっているため、多周波数 ESR 測定による分光的な測定が可能である。また、ピエゾ抵抗検出型カンチレバーを用いている点が大きな特徴であり、コンパクトな測定系の構築が可能である。そのため、テラヘルツ領域における新しい高感度 ESR 測定法として着目されている。

本研究は次の3つのパートにまとめることができる：(1) テラヘルツ領域におけるカンチレバー-ESR 測定、(2) パルス磁場中におけるカンチレバー-ESR 測定、(3) 高感度化に向けたカスタムカンチレバーの作製。以下、それぞれについて得られた成果を述べる。

(1) テラヘルツ領域におけるカンチレバー-ESR測定[1-3]：7T超伝導磁石とガン発振器を用いて 4.2 Kでカンチレバー-ESR測定を行った。ガン発振器の出力を変調し、同期した信号をロックイン検出することで高い感度を実現した。変調周波数をカンチレバーの固有振動数に一致させることで、カンチレバーの高いQ値を用いた信号増幅が可能になる。80 GHzの測定周波数では 3000 程度の信号雑音比を実現し、スピン感度としては  $10^9$  spins/Gaussを実現した。

さらに、電磁波強度が微弱なテラヘルツ領域において、これまでに約 1  $\mu\text{g}$ の試料に対して最大 315 GHzにおけるESR信号の検出に成功した。この値はカンチレバーを用いた磁気共鳴測定としては世界最高周波数にあたる。

実用的な ESR 装置という観点からみると、さまざまな測定試料に対応できることは重要な要素の一つである。本研究ではスピン濃度が薄く、また、通常 1 個の単結晶では高周波 ESR 測定が困難である分子性導体を取り上げ、測定を試みた。測定試料には分子性導体の一種であるフタロシアニン錯体を用いた。この系は結晶内に d 電子を持つ鉄イオンが含まれており、 $\pi$ -d 相互作用の観点からも注目を集めている。本研究では一辺数十 $\mu\text{m}$ の微小単結晶を用いてカンチレバーESR 測定を行い、80 GHz ならびに 90 GHz での ESR 信号検出に成功した。この結果は過去に報告されている測定結果とも一致することがわかった。このことからカンチレバーESR 測定の手法がさまざまな物質系に対しても有用であることがわかった。

(2) パルス磁場中におけるカンチレバーESR測定[4] :  $g=2$  の試料では 1 THzの電磁波に対する共鳴磁場が 35 Tになるため、パルス磁場中での信号検出は重要である。本研究では、カンチレバーESRの測定系をパルス磁場中へと拡張した。パルス磁場はコンデンサーバンクを用いて発生した。本研究ではパルス幅 25 msのパルス磁場を用いて測定を行い、80-130 GHz のミリ波領域においてESR信号の検出に成功した。この結果はカンチレバーを用いた磁気共鳴を瞬間的な磁場中で検出した初めての例に当たる。80 GHzにおける検出感度は $\sim 10^{11}$  spins/Gaussと見積もられた。この値は従来のパルス磁場中透過型ESR測定法と比べると約 5000 倍の感度向上に当たる。高周波域では光源の強度低下により信号雑音比が低下するが、変調測定法をパルス磁場中測定に導入することで更なる高周波化が可能である。

(3) カスタムカンチレバーの作製 : カンチレバーESRの更なる感度向上にはカンチレバー自体の感度を改善する必要がある。本研究ではMEMS加工技術を用いてカンチレバーESR用カスタムレバーを作製した。ドライエッチング、ウェットエッチング、リソグラフィによりSOI基板と呼ばれる特殊な基板を加工し、3次元構造を形成するための条件出しを行った。CF<sub>4</sub>ガス、SF<sub>6</sub>ガスを用いたドライエッチングでは、エッチングレートとしてそれぞれ 40 nm/s、2000 nm/sという値を得た。これらの技術を統合することにより線幅 10  $\mu\text{m}$ 程度、厚さ 2-5  $\mu\text{m}$ 程度のMEMS構造の作製に成功した。実際にFabry-Perot干渉計による光学的手法を用いて固有振動数を見積もったところ $f \sim 16$  kHzとなり、設計値と近い値が得られた。MEMS技術を用いたカンチレバーの作製は国内でも類を見ない新しい試みであり、独自性が高い内容となっている。

[1] E. Ohmichi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008) 103903.

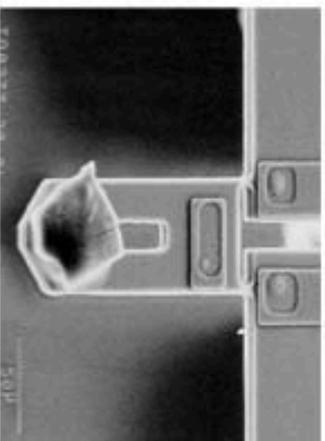
[2] H. Ohta and E. Ohmichi *Appl. Mag. Res.* **37** (2010) 881.

[3] E. Ohmichi *et al.*, *J. Low. Temp. Phys.* **159** (2010) 276.

[4] E. Ohmichi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **80** (2009) 013904.

# マイクロカンチレバーを用いた 新しい強磁場電子スピン共鳴法の開発

神戸大学大学院理学研究科 大道英二



マイクロカンチレバー

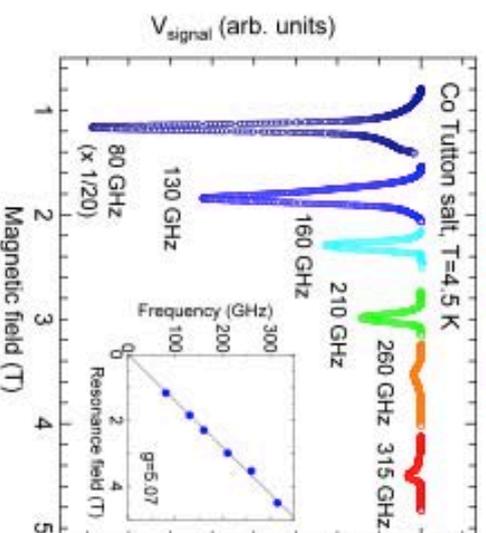
## カンチレバーを用いたESR測定の特徴

- 自由空間伝播による電磁波照射  
→ 多周波数ESR、高周波ESR
- カンチレバーの高い固有振動数  
→ パルス強磁場ESR
- カンチレバー検出  
→ 高感度ESR



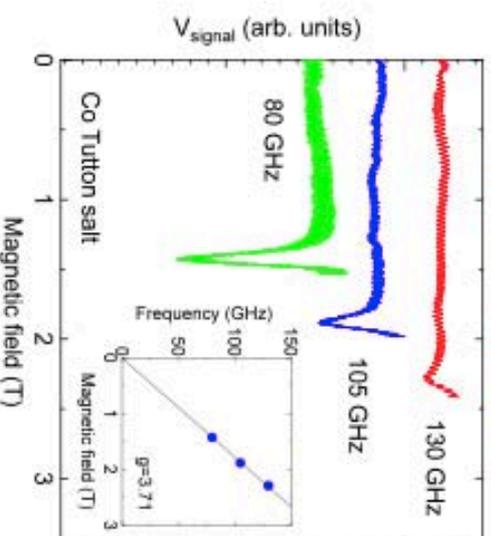
THz領域における  
新しい高感度ESR測定法

## 多周波数ESR



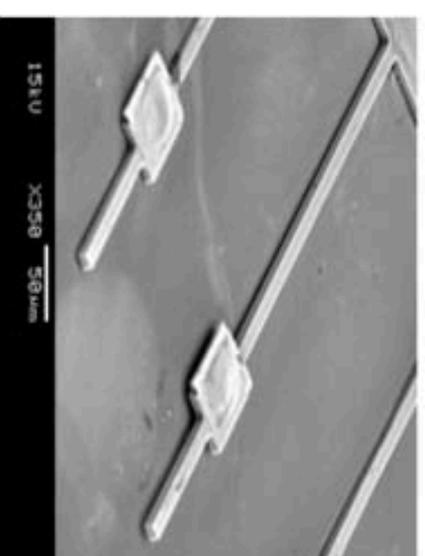
315 GHzにおけるESR信号検出

## パルス磁場中測定



パルス磁場中におけるESR信号検出

## カスタムカンチレバー



MEMSカンチレバーの作製

# 強相関 4f・5f 電子系における低温異常の磁気特性

北大理 網塚 浩

## Magnetic Properties of Anomalous Low-Temperature States in Strongly Correlated 4f- and 5f-Electron Systems

Hiroshi Amitsuka

*Graduate School of Science, Hokkaido University*

We summarize our research work on the issues of (i) instability of electronic states in the vicinity of quantum critical points (ii) hidden order of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, (iii) non-Fermi liquid behavior in ferromagnetic CePt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>, (iv) strong magnetic anisotropy in the 122 system, and (v) developments of new experimental techniques under multiple extreme conditions.

本特定領域研究による研究活動内容は以下の5点に要約される。

### 1. 量子臨界終点近傍における電子状態の不安定性に関する研究

磁気秩序を加圧や元素置換、磁場等によって抑制した際に生じる量子臨界点 (QCP) の近傍における電子状態は、現在、強相関電子系分野の主要課題の一つとなっている。QCP 近傍に発現することがわかっている非フェルミ液体異常や異方的超伝導と量子ゆらぎの関係、あるいは新奇秩序の探索に興味が集まっている。我々は、重い電子系 U(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $x \sim 0.04$ ) が約 34T に持つ量子臨界終点 (QCEP) を覆うように発生する未知の秩序相 (Phase II と呼ばれる) に着目し、この相転移が価数転移である可能性を調べるため Hall 効果測定および強磁場下 X線吸収スペクトル (XAS) 測定による研究を行った。前者はソウル大 Kee Hoon Kim 氏および Los Alamos 強磁場グループとの共同研究として実施し、後者は東大物性研、松田康弘氏、原研、稲見氏らに試料を提供し両氏を中心に SPring-8 において行われた。実験の結果、ホール効果測定では Phase II の相境界でホール定数が不連続変化し、キャリア数が激しく変化する様子が観測されたのに対し、強磁場 XAS では価数は実験精度内で変化していないことがわかった。これにより Phase II の相転移は価数転移よりはむしろ Fermi 面の再構成が主因であることが明らかとなった。

### 2. URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の隠れた秩序状態における圧力および磁場効果に関する研究

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> おける  $T_0 = 17.5$  K の相転移は、長年の研究にもかかわらず秩序変数が不明であり、強相関電子系における「隠れた秩序 (HO)」の問題の典型例とされる。近年、静水圧下で HO から反強磁性 (AF) 秩序状態への 1 次相転移が起こることがわかり、圧力効果を通じて HO の謎が解けるのではないかと国内外で非常に関心が高まっている。我々は先ず、ゼロ磁場の信頼できる  $P$ - $T$  相図を作成するために、歪みが少ない試料を用意し静水圧下中性子散乱実験を行った。その結果、非常に鋭い HO-AF 転移を観測し、この転移が 1 次相転

移であることを確証すると共に、超伝導が HO 相内のみで起こることを示した。次に  $P$ - $T$  から  $H$ - $P$ - $T$  に相図を拡張し、各相の磁場効果を調べる研究を実施した。5.5T までの SQUID による静水圧下 dc 磁化測定 (Braunschweig 工科大学 S. Süllo 氏との共同研究)、および 60 T パルス強磁場中での磁化測定を東大物性研、金道氏らとの共同研究にて行った。その結果、HO 相とは対照的に圧力誘起 AF 相が磁場によって急速に抑制されることを明らかにした。強磁場磁化測定では常圧 HO 相とほぼ変わらないメタ磁性が観測されたが、それはこの磁場による AF 相の抑制が原因であることが判明した。

### 3. 強磁性秩序消失領域における電子状態に関する研究

強磁性 QCP の研究例が少ない点に着目し、 $T_c=5.7\text{K}$  の強磁性金属 CePt と、中間原子価常磁性金属 CeRh の混晶系  $\text{CePt}_{1-x}\text{Rh}_x$  に現れる QCP を、比熱・磁化・交流磁化率測定により調べた。その結果、強磁性秩序は  $x=0.75$  (以下  $x_c$ ) 付近で消失、また  $x > x_c$  の広い濃度範囲で顕著な NFL 異常が現れることを見出した。さらに  $x_c$  近傍ではクラスターガラス状態が発現しており、単純な強磁性の QCP は存在していないことを示した。既存の理論の中では、相関の乱れを本質とする量子 Griffiths-McCoy 特異性によるスピン揺らぎの理論が、観測結果に比較的良く適合することを示した。(北大、川崎郁斗氏 2008 年度学位論文)

### 4. $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 構造における f 電子の結晶場効果

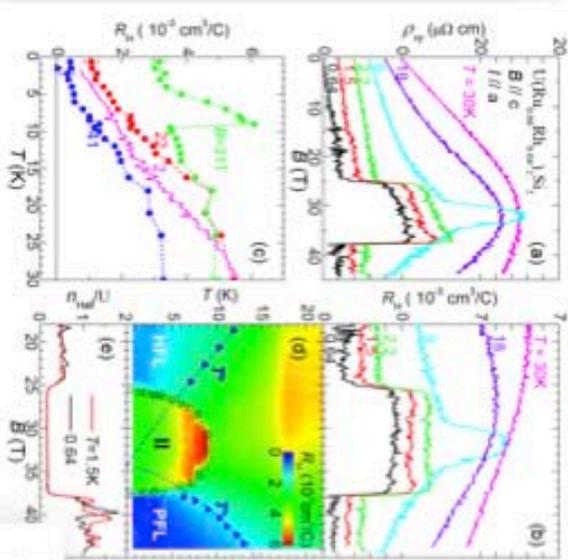
$\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  構造を持つ 122 系で一般に観測される強い磁気異方性の起源を解明すべく、 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  系 ( $\text{R} =$  希土類元素,  $x < 0.1$ ) を対象に、f イオンの単一サイト電子状態の系統的磁性研究を進めた。強磁場を含む磁化・比熱測定により、従来知られる「LS 結合+結晶場効果」による近似手法では磁気異方性を定量的に説明できない事実を明らかにした。また、等価演算子法に基づく全系の結晶場パラメータを、僅か 3 パラメータの有効点電荷を与えることで予想できる手法を提案した。(北大、森下明氏 2008 年度学位論文)

### 5. 多重極限下精密物性測定手法の開発

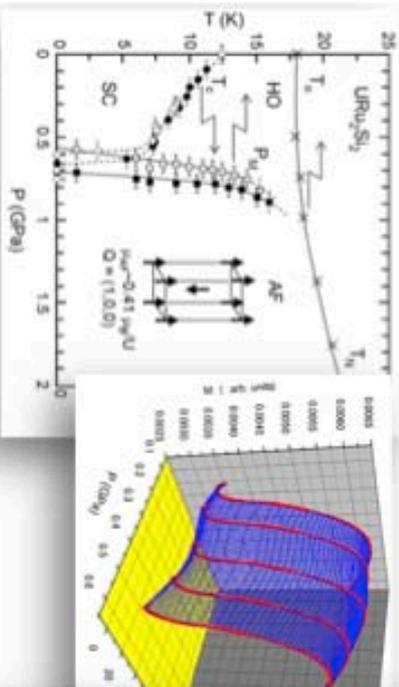
mK 温度領域、発生圧力 3~4 GPa で実験可能なインデンター型セルを用いた高圧下精密 DC 磁化測定技術の開発を行った。SQUID を使った高精度 dc 磁化測定手法 ( $T > 2\text{K}$ ,  $P < 4\text{GPa}$ ) を確立させ、現在、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の実験が進行している。また超小型のインデンター型高圧セルを開発し、これを  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機内キャパシタンス式ファラデー法磁力計に搭載して基礎測定を行い、実用感度が得られることを確認した。この圧力領域の dc 磁化測定技術はまだほとんど確立していなかったため、今後様々な系の研究で威力を発揮するものと期待できる。

# 強相関4f・5f電子系における低温異常の磁場効果

U(Ru<sub>0.96</sub>Rh<sub>0.04</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>のQCEP近傍における秩序相

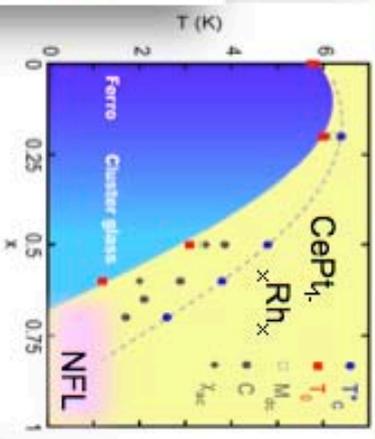
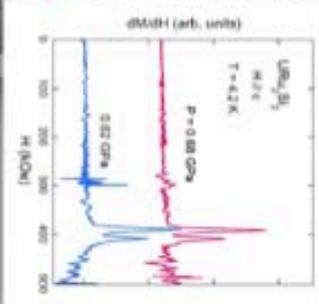


URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>における隠れた秩序相



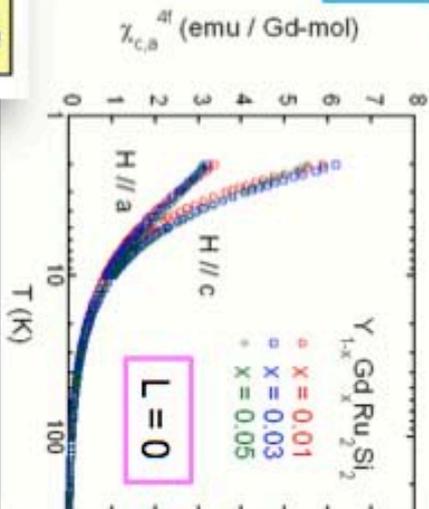
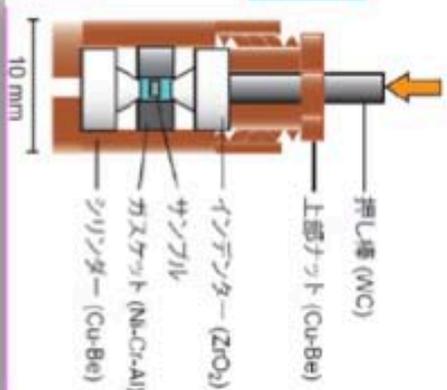
ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>構造における結晶場効果の系統的研究

強磁性CePt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>における非フェルミ液体異常



極低温高圧下DC磁化測定システムの開発

インデンター型セル (~4 GPa)



## 磁気媒介超伝導体 $\text{CeIn}_3$ における強磁場電子状態

静大理, 米国立強磁場研究所<sup>A</sup> 海老原孝雄, Neil Harrison<sup>A</sup>

### Electronic states in magnetically mediated superconductor $\text{CeIn}_3$ at high magnetic fields

Takao Ebihara, Neil Harrison<sup>A</sup>:

*Department of Physics, Shizuoka University, NHMRL/LANL<sup>A</sup>*

Magnetic field is a powerful tool to control electronic states in condensed matter. Using magnetic field as a tuning parameter, we clarified electronic states in magnetically mediated superconductor  $\text{CeIn}_3$  at high magnetic fields. Investigation at high magnetic fields revealed new Fermi surfaces that triggered superconductivity in  $\text{CeIn}_3$ .

← $\text{CeIn}_3$ のフェルミ面← (何が問題だったのか?)

$\text{CeIn}_3$ のフェルミ面は、ブリルアンゾーンの15%程度を占めるだけのdブランチと呼ばれる球状フェルミ面が主たるものである。このdブランチは球状だが、有効質量が異方的なため特異なフェルミ面である。一方、 $\text{CeIn}_3$ の参照物質である $\text{LaIn}_3$ では、ブリルアンゾーンの約40%を占めるaブランチと呼ばれるフェルミ面が主たるものであり、 $\text{CeIn}_3$ のフェルミ面は $\text{LaIn}_3$ のものと非常に異なっている。 $\text{CeIn}_3$ の反強磁性体秩序による磁気周期性を取り入れたバンドの折りたたみを考慮しても、 $\text{CeIn}_3$ と $\text{LaIn}_3$ のフェルミ面が全く異なる理由が約15年間解らなかった。このフェルミ面の決定的違いは、 $\text{CeIn}_3$ の超伝導が出現する原因と密接に関連しており、(1) SDW理論をもとにしたフェルミ面形成の解釈の妥当性、(2) 磁気相図の決定、(3) 磁気相図とフェルミ面の変化を対応させることの3点が、本研究期間中に可能となって解明された。特に、4f電子のキャラクターを強く負う小さなフェルミ面(ブリルアンゾーンの数%)の発見と、その磁場変化を捉えたことが、磁気媒介超伝導発現への4f電子の寄与を強く示唆する結論を得ることにつながった。

←強磁場を利用した実験結果←

- $\text{CeIn}_3$ における磁化率の磁場依存性を測定し、磁気相図を決定した。(ppt 図1) その結果、磁場をパラメーターとした時の量子臨界点( $H_c$ )が約60テスラと決定できた。立方晶 $\text{CeIn}_3$ ではメインのフェルミ面(dブランチ)は球状だが、有効質量は $\langle 111 \rangle$ 方向で $12m_0$ であり、その他の方向の $2m_0$ と比べて重い。磁場の増大とともに $H_c$ に近づくほど、 $\langle 111 \rangle$ 方向でのdブランチの有効質量が増大することを発見した。有効質量の増大は、量子臨界性が発達していることを示し、異方的有効質量の増大は、4fキャラクターが異方的にdブランチに影響していることを示す。これらの結果と考察は、参考文献[2]に掲載されている。
- $\text{CeIn}_3$ のフェルミ面研究によって、 $\text{CeIn}_3$ のフェルミ面は $\text{LaIn}_3$ のフェルミ面を単純に折り畳んでも説明できず、SDW理論をもとにしたフェルミ面形成過程を考慮しなければ

ならないことが解った。重い電子系の SDW 理論については、Moriya, Ueda, Takimoto, Hertz, Millis により詳しく議論されており、Si 等の Local Critical Point の概念よりは、CeIn<sub>3</sub> については SDW 理論による解釈が妥当であることが解った。SDW 理論を実証づける実験結果が得られたことは有意義で、重い電子系超伝導だけでなく酸化物高温超伝導体の超伝導メカニズム解明への貢献ができたと考えている。実験結果と結論は、参考文献[3]にまとめられている。(ppt 図 2)

- 参考文献[2]で決定した磁気相図をもとに、CeIn<sub>3</sub> の常磁性相 (60T 以上) でのフェルミ面を決定した。CeIn<sub>3</sub> の常磁性相でのフェルミ面は、非磁性参照物質である LaIn<sub>3</sub> および LuIn<sub>3</sub> とよく似ており、磁場誘起常磁性状態での CeIn<sub>3</sub> のフェルミ面には、4f 電子が寄与していないことを明らかにした。この結果は、参考文献[4]に記述している。ここまでの段階で、20 テスラ以下での CeIn<sub>3</sub> のフェルミ面は、LaIn<sub>3</sub> と全く異なるものの、磁場によって常磁性状態に至れば LaIn<sub>3</sub> と同等のフェルミ面が形成されることが解明された。磁場というパラメーターの有効性が示されただけでなく、フェルミ面の変貌の様子を磁気相図に対応させることができた点がユニークである。
- 中磁場領域 (20T<H<45T) でのフェルミ面観測は、強い磁場と低温 (希釈冷凍機温度) の両方が必要なため、ハイブリッドマグネットによって行った。中磁場領域での CeIn<sub>3</sub> のフェルミ面研究の焦点は、量子臨界点近傍でフェルミ面がどのように変化しているのかである。参考文献[2]で示している d ブランチの有効質量の磁場変化は、40 テスラから 60 テスラの間で発散傾向があり、臨界磁場よりも低磁場側に何らかの特異点があることを示唆していた。ハイブリッドマグネットでの実験により、まず<111>方向にブリルアンゾーンの数%の体積しか持たない薄い円盤状 (丸いオブラートのような) フェルミ面を新たに見いだした。(ppt 図 3 (a)) しかもこのフェルミ面は、低磁場での有効質量でさえ 20m<sub>0</sub> であり、磁場増大とともに 100m<sub>0</sub> (dHvA 信号の観測限界) を超えるまで増加することが解った。(ppt 図 3 (b)) その後のハバードモデルを基本としたフェルミ面の磁場変化についての理論的解析により、<111>方向にある 8 つの薄いオブラートが磁場増加に伴って形状を変化させつつ、最終的には 40 テスラ付近でリフシツトと呼ばれるフェルミ面の形状変化の特異点を示すことが解った。(ppt 図 3 (c)) この 8 つの薄いフェルミ面は、その有効質量と形状および磁場変化の特徴から、4f 電子が重い電子として伝導に寄与している様子が、観測されたものと考えられる。また、Valence の変化が 40 テスラ付近で起こったと考えられ、広く知られるスピン量子臨界点に加え、価数量子臨界点が存在すると指摘できた。これらは参考文献[5]にまとめられている。

#### 参考文献

- [1] T. Ebihara et al., JPSJ **61** (1992) 1473
- [2] T. Ebihara et al., PRL **93** (2004) 246401
- [3] A. V. Silhanek et al., PRL. **96** (2006) 206401
- [4] N. Harrison et al., PRL **99** (2007) 056401
- [5] S. E. Sebastian et al., PNAS **106** (2009) 7741

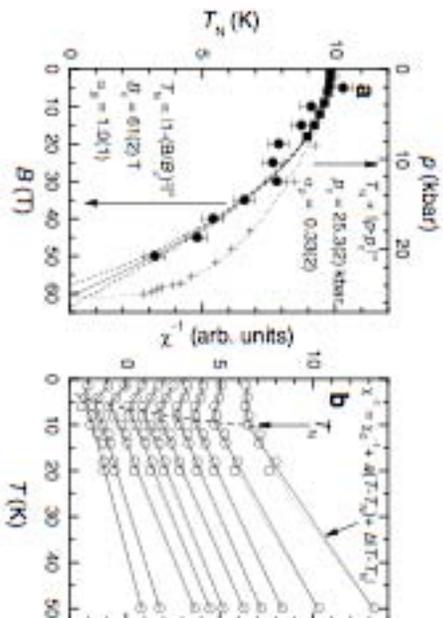


図1 磁化率の磁場依存性と磁気相図  
参考文献[2]

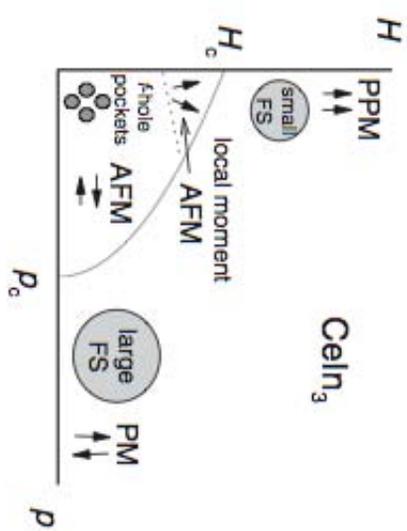


図2  $p$ - $H$ 相図とフェルミ面 (概念図)  
参考文献[4]で解明したのは、  
縦軸 ( $H$ -軸) に沿ったフェルミ面変化

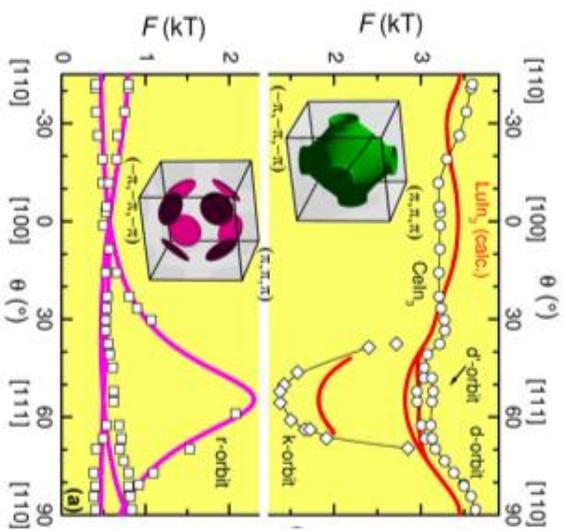


図3(a) 重い有効質量を持つ  
薄いフェルミ面 ( $r$ ブランチ)

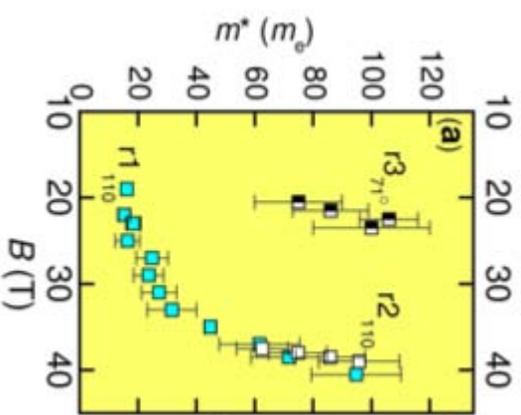


図3(b)  $r$ ブランチの有効質量の  
磁場依存性

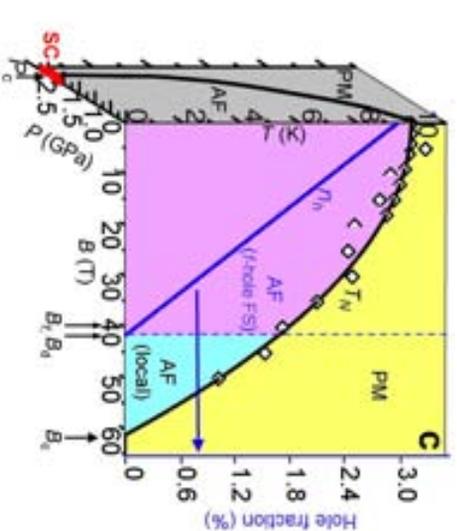


図3(c) 詳細な $p$ - $H$ 相図

非破壊パルス磁場下における交差相関効果の測定  
-磁場中分極測定と高速イメージングシステムの構築-

東大物性研 徳永将史

Measurements of Cross-Correlation Effects in Non-Destructive Pulsed Fields  
-Polarization Measurements and High-Speed Imaging in High Fields-

Masashi Tokunaga: *ISSP, University of Tokyo*

To study cross-correlation effects in solids, we developed several novel experimental techniques in high fields generated by non-destructive pulse magnets. Through polarization measurements in high magnetic fields, we found a novel multiferroic phase in  $\text{EuMnO}_3$ , and observed gigantic magnetoelectric effects in  $\text{BiFeO}_3$  at room temperature and also in organic spin-Peierls material TTF-BA. With using the polarizing microscope system combined with a 35 T magnet, we succeeded in visualizing the field-induced melting of charge/orbital ordering in magnetoresistive manganites.

我々は本特定領域研究に参加して以来3年間、非破壊パルス磁場下での精密物性測定を通して様々なフラストレート磁性体の磁気相転移や新規超伝導体の強磁場物性測定など、幅広いテーマに挑戦して来た。中でもスピン自由度が、電荷・軌道・格子などの自由度と結合した系に注目し、その交差相関効果を検出する新たなプローブを使った研究を進展させている。

磁気秩序と強誘電性の共存するマルチフェロイック物質は、斜方晶  $\text{RMnO}_3$  (Rは3価の希土類イオン) における巨大電気磁気効果の発見[1]を期に多くの注目を集めるようになった[2]。この標準的物質では電気磁気効果の本質を担う Mn スピン以外に希土類スピンの存在するため統一的な系の理解を困難にしてきた。我々は希土類サイトが非磁性である  $\text{EuMnO}_3$  の磁場中電気分極測定を行い、ゼロ磁場では常誘電のこの物質において磁場誘起マルチフェロイック相の存在を明らかにした[3]。この強磁場マルチフェロイック相の存在は現実的なモデル計算で再現できる。モデル計算で示された磁気秩序は、この新しいマルチフェロイック状態が斜方晶  $\text{RMnO}_3$  の弱磁場領域で見られる状態と異なる起源で成り立っていることを示している。

マルチフェロイック状態の起源は、系の空間反転対称性を破る特殊な磁気秩序の存在にある。多くのマルチフェロイック物質ではスピン間相互作用のフラストレーションがこの特殊な磁気秩序形成の背景にあるため、磁気秩序の形成は低温に限られ、応用の可能性は低い。その中であって、室温で磁気秩序と強誘電性が共存する  $\text{BiFeO}_3$ [4, 5]は特異な例として非常に注目されている。この物質では磁性と分極とを別々の原子が担っているため、電気磁気結合が小さいと考えられてきた。我々は単一ドメインの  $\text{BiFeO}_3$  結晶に対する物性研究の結果、強磁場下で磁化の跳びを伴う電気分極の急峻な変化が存在すること、少なくとも 550K に至る

まで顕著な電気磁気効果が存在することを示した[6]。さらにはこの転移磁場の角度依存性がギンツブルグ・ランダウ理論で良く再現できることを明らかにした。この結果はこの物質に存在する大きな電気分極が空間反転対称性を破る磁気秩序を安定化させることを示す。我々の研究はこの磁気秩序による付加的な分極大きさが  $200\mu\text{C}/\text{m}^2$  以上に達する事を直接観察しており、この系における微視的電気磁気結合が十分大きい事を明らかにした。

これらの他にもスピンパイエルス物質 TTF-BA において有機物質として初めての巨大電気磁気効果を観測する[7]など、強磁場下で生じる様々な磁気・誘電相転移を発見し、磁性と誘電性との交差物性の新たな分野を開拓している。

本研究のもう一つの主要な成果として、パルス強磁場下における高速偏光顕微鏡観察システムの開発がある。偏光顕微鏡は双晶構造を検出する際に有効な道具である。強磁場下で偏光顕微鏡観察を行う事で、ある種の磁場誘起構造相転移による結晶の対称性の変化を直接的に検出する事が可能になる。強磁場下における構造相転移に関しては、近年放射光またはパルス中性子線の施設とパルス強磁場とを組み合わせたシステムによる研究が大きな成果をあげている。本研究で開発した手法はそれに対して、(1)ある種の転移については超格子反射の変化程度の微妙な変化も検出可能、(2)大型施設を必要とせずマシンタイムの制約が少ない、(3)光学顕微鏡下で識別できる大きさの試料があれば実験が可能、などの利点があり、回折実験と相補的な役割を担うと期待している。

本研究で開発したシステムでは、35T まで発生可能な小型パルスマグネットの中心におかれた試料を偏光顕微鏡で観察し、パルス磁場下の瞬間的な画像の変化を高速度カメラで撮影する。磁場のパルス幅約5ミリ秒に対して、通常は5,000から10,000フレーム/秒の速さで撮影を行う。高速度カメラは12ビットの垂直分解能を持っているため得られた画像を定量的に評価する事も可能である。この装置を用いて層状マンガン酸化物  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$  の磁場中偏光顕微鏡観察を行ったところ、電荷軌道秩序の磁場融解現象を明瞭に検出する事に成功した[8]。この物質はネール点より高温では相転移が連続的であり、磁化や磁気抵抗測定では転移の有無があまりはっきりしない[9]。今回の偏光顕微鏡観察はこのような微妙な相転移を検出する際にも有効な手法であることを実証した。

[1] T. Kimura *et al.*, Nature **426**, 55 (2003).

[2] 総説として M. Fiebig *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 08E302 (2006).

[3] M. Tokunaga *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 187202 (2009).

[4] G.A. Smolenskii *et al.*, Sov. Phys. Solid State **2** (1961) 2651.

[5] P. Fischer *et al.*, J. Phys. C **13** (1980) 1931.

[6] M. Tokunaga *et al.*, to be published in J. Phys.: Conf. Series.および M. Tokunaga *et al.*, 現在投稿中.

[7] F.Kagawa *et al.*, Nat. Phys. **6**, 169 (2010).

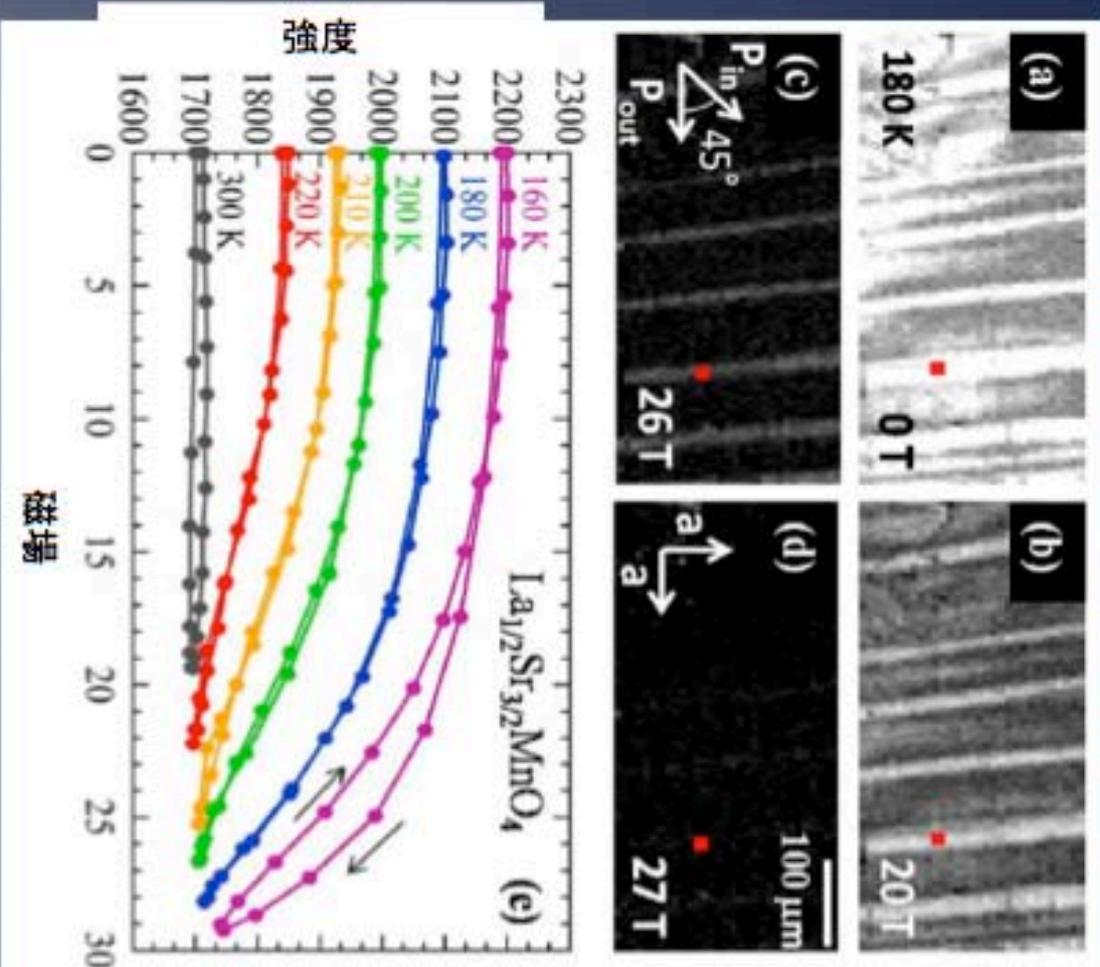
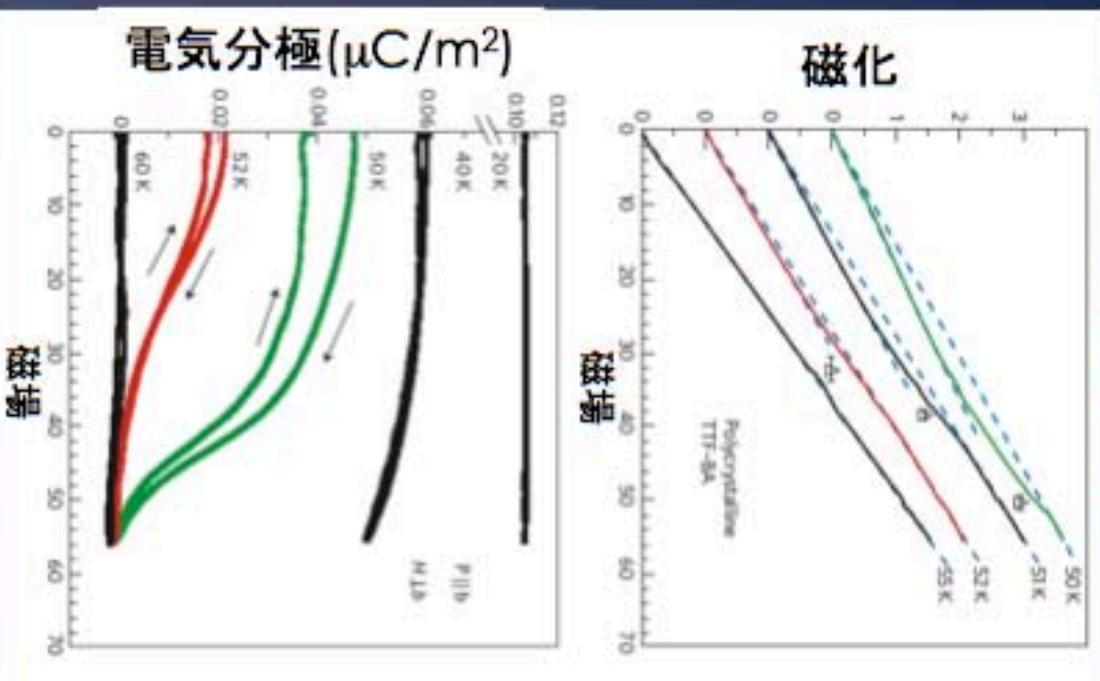
[8] I.Katakura *et al.*, to be published in Rev. Sci. Instrum..

[9] M.Tokunaga *et al.*, Phys.Rev.B **59**, 11151 (1999).

# パルス強磁場下における交差相関効果の研究 徳永研究室

Spin-Peiers物質における巨大電気磁気効果

電荷秩序の磁場融解の直接観察



F. Kagawa *et al.* Nat. Phys. 2010.

I. Katakura *et al.* Rev. Sci. Instrum.

# *f*電子系の強磁場磁性

大阪大学大学院理学研究科

杉山清寛

## High-Field Magnetization of *f* electron systems

K. Sugiyama

Graduate School of Science, Osaka University

The high-field magnetization measurements of single crystals of NpRhGa<sub>5</sub>, NpO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, US<sub>2</sub>, RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, RRhIn<sub>5</sub> ( R=rare earth ) and YbT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>(T=Ir and Rh) and magnetoresistance measurement of US<sub>2</sub> were carried out. Almost these materials show the metamagnetic transition in high-magnetic field and these results may reveal the mechanism of heavy fermion systems.

強磁場を用いた磁性研究の中で、強相関電子系の研究は、強い相関を磁場をかけることによってコントロールして新しい情報を得るという意味で大変重要である。近年では磁場によって磁気秩序を抑制した状態での超低温における量子臨界点の研究など、強磁場を用いた研究が圧力下の研究とともに脚光を浴びている。

私は、強相関電子系の純良単結晶を育成して、その物性を研究している大貫グループに所属している関係から、多くの純良単結晶を用いた強磁場下での磁性を研究できる立場にあり、それを利用してこの5年間で多くの*f*電子系の物質群の磁性の研究を行ってきた。またそれに平行して、ドハース・ファンアルフェン効果をパルス磁場下、1K以下の測定を目指して開発も行ってきた。

### 1. 強相関 *f* 電子系の磁性

#### 1-1 5*f* 電子系

ウランに代表される超ウラン化合物は5*f*電子が磁性を担っており、超ウラン化合物の磁性の特徴として電子間の相関が強い。そのため、その磁性を調べる上で100テスラ領域の磁場が必要となってくる。NpRhGa<sub>5</sub>の強磁場磁化測定では新しい機構のメタ磁性を発見した。

NpRhGa<sub>5</sub>は正方晶の結晶構造を持ち、 $T_{N1}=37$  Kより低温で*c*軸方向を容易軸とする反強磁性を示す。更に温度を下げると $T_{N2}=32$  Kで1次転移をおこし、*c*面内にモーメントの向いた反強磁性に変化する。この転移は*f*電子の多極子モーメントが重要な役割を示す、基底状態を1重項、励起状態を2重項とした結晶場解析を用いた2準位モデルで半定量的に説明されているが、我々は4.2Kでの強磁場磁化測定により、磁場を*c*面内にかけてときに27テスラでメタ磁性を越すことを見つけた。メタ磁性の上下の磁場領域で、磁化は原点を通る直線を示しており、38テスラでゼロ磁場のモーメントの半分程度しかない $0.43 \mu_B/\text{Np}$ で飽和する。磁化の温度変化を測定により、メタ磁性は $T_{N2}$ にスムーズにつながり、飽和磁場も $T_{N1}$

につながっているように見える。これらの結果から、メタ磁性は容易軸が  $c$  面内で  $0.96 \mu_B/\text{Np}$  という大きなモーメントを持った状態から容易軸が  $c$  軸方向で  $0.43 \mu_B/\text{Np}$  の半分程度のモーメントを持った状態への転移という新しいタイプの磁場誘起相転移であることが判った。

$\text{NpO}_2$  と  $\text{UO}_2$  は、アクチナイド系での多極子モーメントが磁性に関与する物質として注目されているが、50 テスラの強磁場でも飽和にはほど遠い磁化を示し、相関が非常に強いことが判った。

$\text{US}_2$  は  $\text{UTeS}$  が強磁性を示すのに反して、常磁性的な振る舞いを示し、低温で半導体的な電気抵抗を示す特異な物質である。高圧下で  $\text{UTeS}$  的な振る舞いに変化するが、同様に強磁場中で磁化の飽和に伴って  $10^{-5}$  もの大きな負の磁気抵抗を示して金属的な振る舞いに変化することを発見した。この物質の低温での異常は磁気ポーラロンに関係するという指摘がされているが、強磁場の大きな負の磁気抵抗との関係は明らかになっていない。

## 1-2 4f 電子系

$f$  電子 1 1 5 化合物  $\text{RRhIn}_5$  と 1 2 2 化合物  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  ( $\text{R}=\text{希土類}$ ) は、 $\text{R}=\text{Ce}$  化合物がともに代表的な重い電子系の正方晶の物質群で、超伝導を示すことで脚光を浴びている。この超伝導は多くの重い電子系の超伝導と同様に、反強磁性が壊れて超伝導が発現し、重い電子系、高温超伝導などの強相関電子系の超伝導を調べる上で重要な物質群として注目されている。これらの物質の希土類による磁性の系統的な研究を行い、多くの物質でメタ磁性を観測した。これらの物質群は、磁化率の温度変化では大きな異方性はないが、 $f$  電子間の磁気相互作用はかなり異方的で多くの物質でメタ磁性が観測されることがわかった。この異方的な磁気相互作用が重い電子系とどの様に関わり合っているかは今後の研究の課題である。

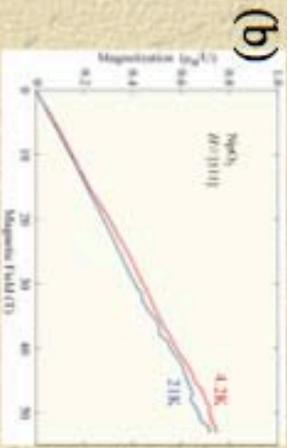
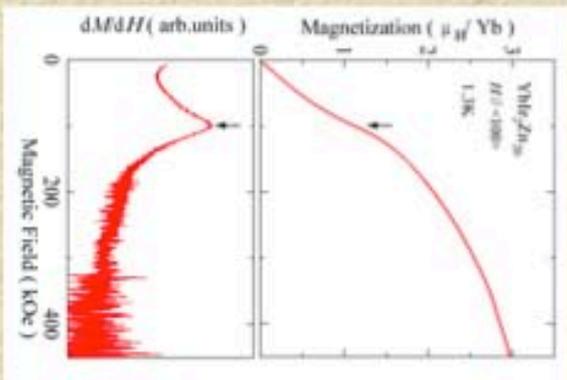
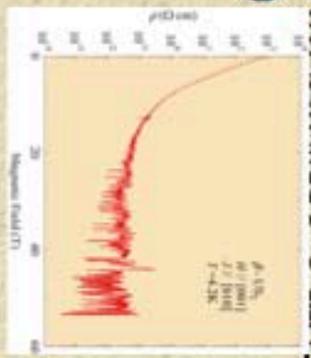
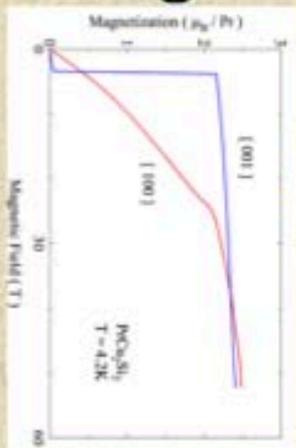
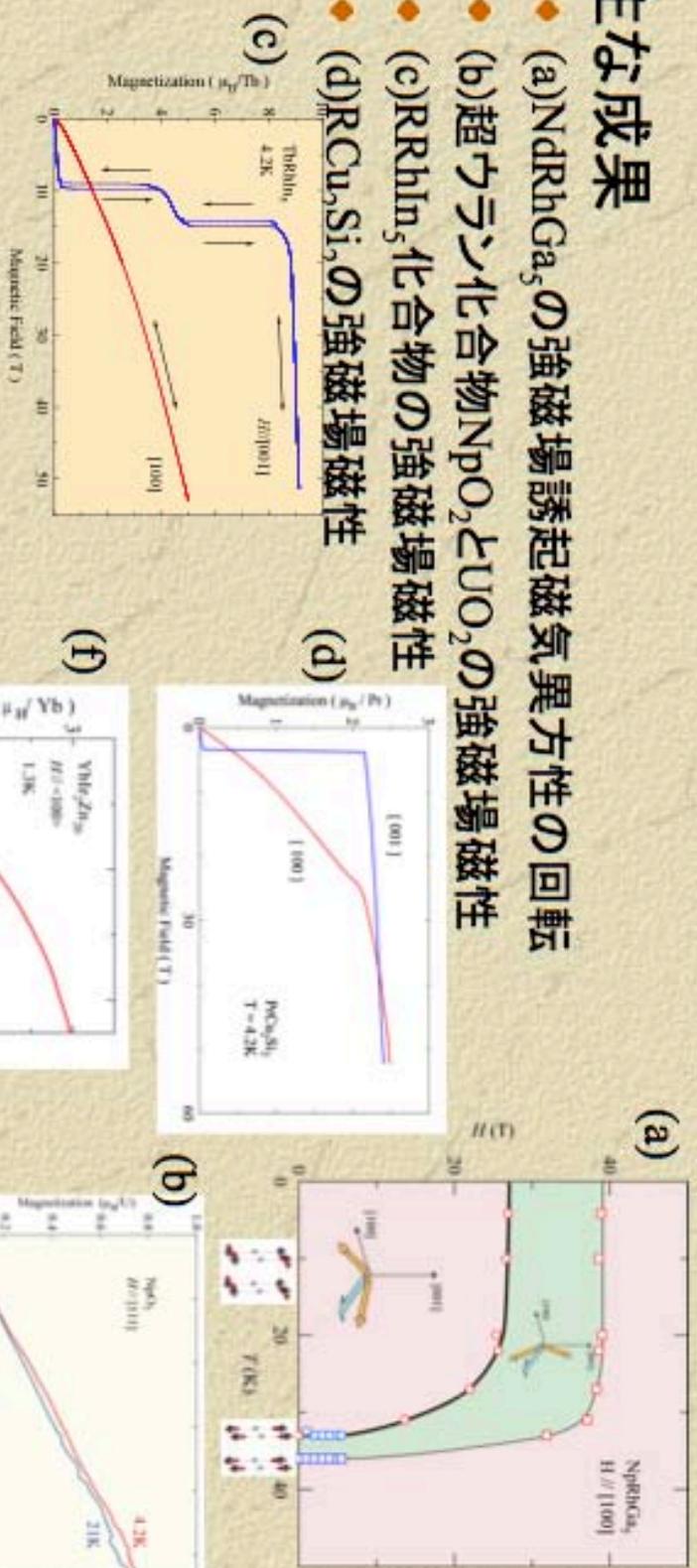
重い電子系のメタ磁性は主に  $\text{Ce}$  化合物と  $\text{U}$  化合物で見つかったが、最近、 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$  というメタ磁性を起こしそうな重い電子系  $\text{Yb}$  化合物の重い電子系物質群がみつかった。これらの物質の単結晶の強磁場磁化測定を行い、 $\text{T}=\text{Ir, Rh}$  でメタ磁性を発見した。これらの物質群は量子臨界点に近く、磁場中で重い電子状態がこわれるメタ磁性を起こす磁場が絶対零度での量子臨界点の可能性もあり、この物質群の系統的な研究と  $\text{Ce}$  系の重い電子系のメタ磁性の研究を組み合わせることで、これらの物性に大きな知見が得られると期待される。

## 2. パルス強磁場下でのドハース・ファンアルフェン効果の測定

$^3\text{He}$  を用いたドハース・ファンアルフェン効果の測定システムの開発を行った。阪大強磁場で用いられていた岩通製のトランジェントメモリでは、時間軸の分解能が決定的に悪く、ドハース・ファンアルフェン効果のシグナルを観測できたとしても、フーリエ変換をして極値断面積を求める際の精度が非常に悪かった。そこで、新たに  $\text{sigma90}$  を導入したシステムを開発し、磁化では 12 ビット、10MHz のサンプリングタイム、ドハース・ファンアルフェン効果の測定では、8 ビット、100MHz のサンプリングタイムと使い分けることで、磁化測定とドハース・ファンアルフェン効果の測定の両立を計ることができる。阪大低温センターの竹内徹也氏の協力で  $^3\text{He}$  に夜冷却システムも完成し、ノイズ対策を施すことで良好な環境でのドハース・ファンアルフェン効果を測れるところまでたどり着いた。実際の測定は今後の課題である。

## ★ 主な成果

- ◆ (a)  $\text{NdRhGa}_5$  の強磁場誘起磁気異方性の回転
- ◆ (b) 超ウラン化合物  $\text{NpO}_2$  と  $\text{UO}_2$  の強磁場磁性
- ◆ (c)  $\text{RRhIn}_5$  化合物の強磁場磁性
- ◆ (d)  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  の強磁場磁性
- ◆ (e)  $\text{US}_2$  の磁場誘起金属転移
- ◆ (f)  $\text{YbIr}_2\text{Zn}_6$  のメタ磁性の発見
- ◆ (g) パルス強磁場によるボハースコップ効果の測定装置の開発



- サンプリングタイムと分解能
- 10MHz----12bit (磁化)
- 100MHz----8bit (dHvA)

# 強磁場磁化と中性子・X線散乱による量子スピン系と 希土類金属間化合物の磁性研究

物質・材料研究機構量子ビームセンター 北澤英明

## Studies of high-field magnetization and neutron and X-ray scatterings in quantum spin systems and rare-earth intermetallic compounds

Hideaki Kitazawa: *Quantum Beam Center, NIMS*

We have investigated magnetic properties of quantum spin systems  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  and  $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OH})_2$  and rare-earth intermetallic compounds  $\text{PrInAg}_2$ ,  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ ,  $\text{GdPd}_2\text{Al}_3$  and  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  by magnetization, specific heat and neutron and X-ray scattering experiments under high magnetic fields. We have proposed the inherent mechanisms from their intriguing experimental results.

我々は、研究プロジェクトスタートの当初、物性研金道らにより開発される予定の世界最高の非破壊パルスマグネットとの連携をはかりながら、「ナノ金属間化合物の創成と超強磁場物性研究」を展開することを計画した。具体的な計画としては、テーマ①「新規磁性体の探索及び単結晶開発」、テーマ②「新規ナノ材料物質の開発」、テーマ③「NIMS ハイブリッド磁石電源改良に伴う精密物性測定技術の高度化」の3つの柱を立てた。

まず、テーマ①に関しては、量子スピン系磁性体の新物質開発やFZ法による希土類金属間化合物大型単結晶育成が挙げられる。特に、カゴ状物質  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  では、量子振動現象が観測される程の良質の単結晶育成に成功している。次にテーマ②に関しては、液-液界面法におけるフラーレン・ナノウィスカー、ナノチューブの創成、ポーラスアルミナをテンプレートとしたナノ金属間化合物の創成を目指した。前者は、X線回折、磁化、比熱等の基礎物性測定に加えて、強磁場NMRによる  $\text{C}_{60}$  分子運動の研究を行った。後者は、NiやFe等のサイズの揃った金属ナノロッドの作製に成功し、Niの抗磁力におけるサイズ依存性の特異性などを明らかにしたが、ナノ金属間化合物の創成までには至っていない。最後にテーマ③に関しては、主に物質・材料研究機構のハイブリッド磁石(30T~35T)を用いた磁化測定の整備を行った。一方、30T以上の磁化測定に関しては、物性研のパルスマグネットでの磁化測定で成果を挙げた。さらに、強磁場磁化測定によって得られた磁気構造モデルを検証するために、量子ビームである中性子やX線を用いた回折・非弾性散乱実験を行い、ミクロな情報を引き出すことに成功した。残念ながら、本来の100テスラ領域で期待される興味深い現象は未だに観測してはいないが、いくつかの新規候補物質のリストが既に挙がってきているので、引き続き強磁場領域での未知物性探索に努力したい。以下に、5年間の主な研究成果を列挙する。

### (1) ハルデン系 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の磁場誘起反強磁性秩序相の観測

NIMS ハイブリッド磁石を用いた磁化測定により、明確なハルデン相から反強磁性相へと磁

場誘起秩序への変化をとらえた。磁化の温度変化の様子からマグノンのボーズアンシュタイン凝縮が実現している可能性を指摘した。(N. Tsujii *et al.*, Phys. Rev. B **72** (2005) 104402.) さらに、ミクロスコピックな実験手段である強磁場  $^{51}\text{V}$ -NMR 測定でも反強磁性秩序相への相転移を確認した。(K. Hashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **76** (2007) 064705.)

#### (2) 新規化合物 $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OH})_2$ における 1/3 磁化プラトーの観測と中性子非弾性散乱実験によるスピギャップの直接観測

$\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OH})_2$  の帯磁率、強磁場磁化、比熱測定より、この系がスピン 1/2 トリマー鎖モデルで表せることを実験、理論計算で示した。(M. Hase *et al.*, Phys. Rev. B **73** (2006) 104419.) その後、H を D に置換した  $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OD})_2$  粉末試料を用いた中性子非弾性散乱実験により、9.8 meV のエネルギーギャップを直接観測に成功した。(M. Hase *et al.*, Phys. Rev. B **76** (2007) 064431.)

#### (3) 非磁性 $\Gamma_3$ 基底項を有する $\text{PrInAg}_2$ の四極子近藤効果の観測

非磁性 $\Gamma_3$ 基底項を有する四極子モーメントが凍結される様子を良質な単結晶を用いた極低温超音波実験にて捕らえた。四極子近藤効果が極低温で生じていることを示唆する結果である。また、8.7T 以上の磁場でこの四極子近藤状態が壊れる事を観測した。(O. Suzuki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **75** (2006) 013704.)

#### (4) 希土類金属間化合物 $\text{GdPd}_2\text{Al}_3$ の幾何学的フラストレーション

六方晶系  $\text{GdPd}_2\text{Al}_3$  の c 軸方向にのみ現れる 1/3 磁化プラトーの原因を探るため、Gd の  $L_2$  殻の吸収端のエネルギーを利用した共鳴磁気 X 線回折実験を行った。予想通り 3 副格子磁気秩序を裏付ける (4/3, 4/3, 0) の磁気ピークを  $T_{\text{N1}} = 17\text{K}$  以下の温度で観測した。特に、偏光解析を行うことにより、逐次相転移の証拠が得られ、この磁性がイジング性の強いハイゼンベルグスピン系三角格子反強磁性体モデルで説明できることを証明した。(T. Inami *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **78** (2009) 084713.)

#### (5) 希土類カゴ状物質 $R_3\text{Pd}_2\text{Si}_6$ ( $R=\text{Ce}, \text{Pr}$ ) の結晶場、磁気秩序、四極子秩序

希土類カゴ状物質  $R_3\text{Pd}_2\text{X}_6$  ( $R=\text{Ce}, \text{Pr}$ ) における 2 種類の立方対称結晶場中におかれた希土類 R イオンの結晶場、磁気秩序を調べるために、FZ 法により良質大型単結晶育成に成功した。この単結晶を用いた強磁場磁化、超音波計測の系統的实验を行い、 $R=\text{Ce}, \text{Pr}$  両方における結晶場準位をほぼ明らかにした。特に、両物質とも、R イオンの 4f 電子の結晶場基底状態に四極子モーメントを有する電子状態にあることが原因で、四極秩序が低温で発達する要因になっている事を明らかにした。(T. Goto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **78** (2009) 024716.)

#### (6) フラーレン・ナノウイスキー(FNW)の $\text{C}_{60}$ 分子運動に関する研究

液-液界面法によって作成可能な  $\text{C}_{60}$  フラーレン・ナノウイスキー(FNW)の  $\text{C}_{60}$  の結晶構造に関する情報を得るため、 $^{13}\text{C}$  核のパルスフーリエ変換 NMR 測定を行った。 $\text{C}_{60}\text{FNW}$  の  $^{13}\text{C}$  -NMR スペクトル線幅の考察により、当初考えられていた  $\text{C}_{60}$  分子の室温でのポリマー化説を否定した。(H. Kitazawa *et al.*, J. Phys. Conf. Series **159** (2009) 012022.)

以上の研究は、物材機構、原子力研究機構、新潟大学後藤研、東大物性研、PSI との共同研究の結果である。

# 強磁場磁化と中性子・X線散乱による量子スピン系と希土類金属間化合物の磁性研究



物質・材料研究機構量子ビームセンター

北澤英明



NIMS/Vacuum Furnace



JRR-3



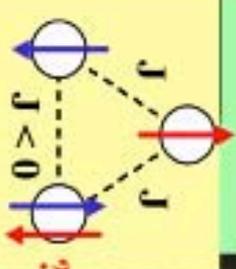
NIMS



MS

## 新規磁性体の探索及び単結晶開発

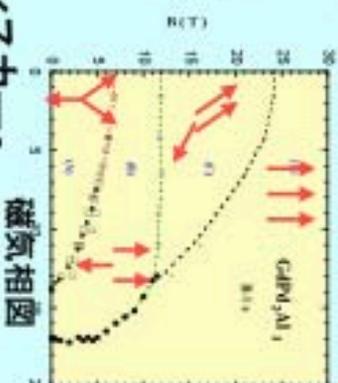
- 量子スピン系
  - $PbNi_2V_2O_8$  磁場誘起秩序とマグノン凝縮
  - $Cu_3(P_2O_6OH)_2$  の磁化プラトー
  - 強相関電子系
  - $R_3Pd_{20}Si_6$  ( $R=Ce, Pr$ ) の近藤効果・磁気秩序・四極子秩序との競合
  - 幾何学的フラストレーション系  $RPdAl, GdPd_2Al_3$  の逐次相転移



フラストレーション

## 新規ナノ材料物質の開発

- 液-液界面法による  $C_{60}$  ナノウイスキー・ナノチューブの開発
- ポーラスアルミナテンプレート法によるナノロッド・ナノバット開発



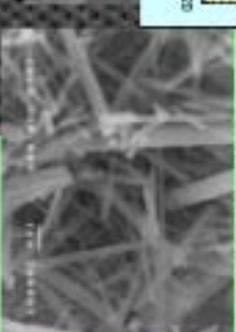
磁気相図



NIMS各種結晶育成装置



良質単結晶



ナノ物質創成技術

## 近藤半導体 $\text{Lu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{B}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 0.25$ )の異方的磁気抵抗効果と ギャップ内の励起子バンド

広島大学先端物質, 東大物性研<sup>A</sup> 伊賀文俊, 道村真司, 武田健一<sup>A</sup>, 菅健一<sup>A</sup>,  
近藤晃弘<sup>A</sup>, 金道浩一<sup>A</sup>

### Anisotropic magnetoresistance in the Kondo Semiconductor $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) and the $c$ - $f$ excitonic band at the in-gap state

F. Iga, S. Michimura, K. Takeda<sup>A</sup>, K. Suga<sup>A</sup>, A. Kondo<sup>A</sup>, K. Kindo<sup>A</sup>:

*ADSM, Hiroshima Univ., ISSP, Univ. Tokyo<sup>A</sup>*

The magnetic field induced collapse of the energy gap in the Kondo semiconductor  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  has been studied by the measurements of magnetization, electrical resistivity and Hall effect using a pulsed field up to 68 T. For  $x = 0$ , the critical field  $B_C$  depends on the field direction; 47 T for  $B//[100]$  and 54 T for  $B//[110]$  and  $B//[111]$ . The electrical resistivity drops at  $B_C$  by one or two orders of magnitude, then it becomes constant above  $B_C$ . For  $x = 0.01$ , positive magnetoresistances (MRs) appear in the range up to 20 T for the three directions, and the MRs drop at almost same  $B_{CS}$  as for  $x = 0$ . For  $x = 0.05$ , the transition remains at 54 T in  $B//[110]$  and  $B//[111]$  without hysteresis. This anisotropic collapse of the energy gap in  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  is attributed to the anisotropic response of the in-gap state at the Fermi level induced by the Lu substitution.

CeやYbなどの希土類金属化合物では、低温領域で伝導電子(c)と磁性  $f$  電子との強相関効果により重い電子金属状態が形成される（伝導電子の有効質量は時として自由電子の100倍にも達する）。しかし、まれに半導体的性質を示し、磁気励起においても大きなエネルギーギャップを示すものがあり、逆説的な言い方であるが近藤半導体と呼ばれる物質が存在する。 $\text{YbB}_{12}$ はギャップの大きさが200 Kという近藤半導体の代表例である。このギャップ形成機構を技術発展の著しい強磁場パルスマグネット応答により明らかにしようというのが本研究の目標である。

2年前までの先行研究では、50Tという強磁場でこれまではっきりしなかった金属非金属転移が1次転移であることを確認するに至り、転移後はバンド構造がフェルミ液体的な金属状態に大きく変化しているであろうと予想された。さらにこの2年の研究では、Lu置換という置換合金化による新たな置換量パラメーターを導入し、 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ でのギャップの微細な構造変化とその磁場応答を、磁化、磁気抵抗、ホール効果の測定を通じて調べ、以下のことを明らかにした。

1. YbB<sub>12</sub>は1 K以下の低温において20–50Tの磁場範囲で、2桁もの負の磁気抵抗を示し、かつ何段もの階段構造が出現する。これはエネルギーギャップバンド間で、異方的c-f混成由来の励起子バンドが形成されたためと推測した。
2. 僅か5–10%のLu置換により、YbB<sub>12</sub>でのin-gap状態を伴う2段ギャップ状態は、フェルミ準位で有限の状態密度を有する単一の擬ギャップ状態に移る。しかし、c-f混成あるいは近藤効果により形成されると言われるギャップそのものの大きさはLu置換量が40–50%まで約200Kのままであり、大きく変わっていないことが、ホール効果や比熱より示された。
3. 磁化測定では、 $x = 0$ から0.05まで転移磁場の異方性に ( $B_c = 47 \text{ T} : [100], 54 \text{ T} : [110], [111]$ ) 大きな変化はなかった。この実験結果より、Lu置換合金は、2段ギャップを保ち、磁化の50T以降の異方性が保たれるLu置換0–10%の領域と、フェルミ準位に有限の状態密度を持ち、キャリアを生じる半金属（擬ギャップ）状態を示すLu置換10–50%の領域とに大別される。
4. 前者の2段ギャップ系は、単一近藤効果モデルで生じるギャップ状態（ここではまだ擬ギャップの半金属状態）にさらにコヒーレンス効果（一種の共鳴状態？）が加わることで、真性の大きなギャップがはっきりと成長した系と考えられる。YbB<sub>12</sub>のギャップ形成はこの2段階を踏むことで実現していると考えられる。

一般に提唱されているc-f hybridizationモデルでは、コヒーレンス効果は数%程度のLu置換により、たちまち消えてしまうとされているが、比熱測定では50%ものLu置換まで、200 K のエネルギーギャップが大きさを変えずに残っていることがわかっている[2]。このため、Kondo効果のsingle site効果がエネルギーギャップ形成に重要との指摘があったが[3]，上記の結果はこれら相反する2つを折衷したものが真の姿ではないかと思わせるものである。

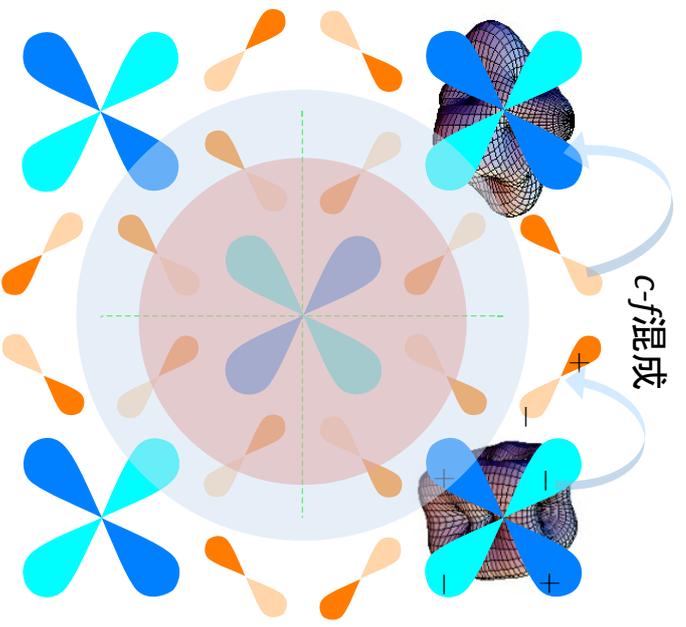
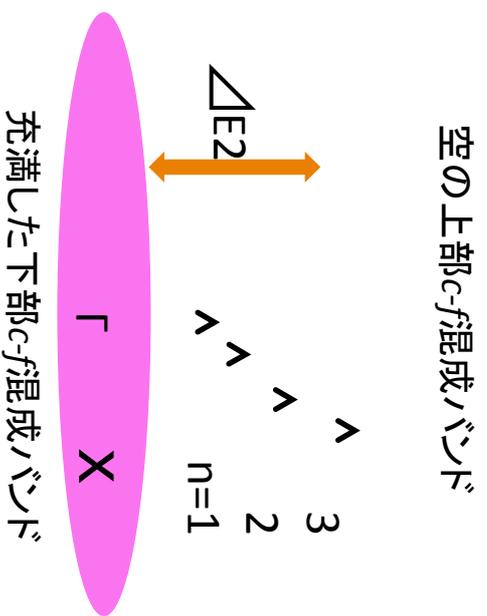
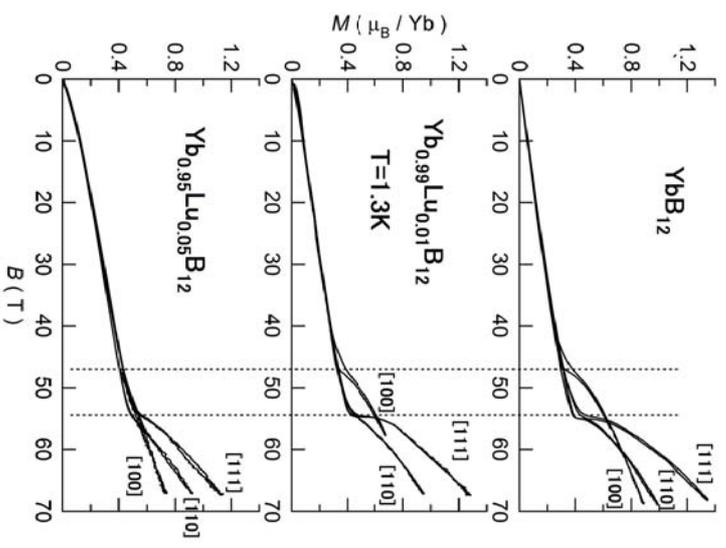
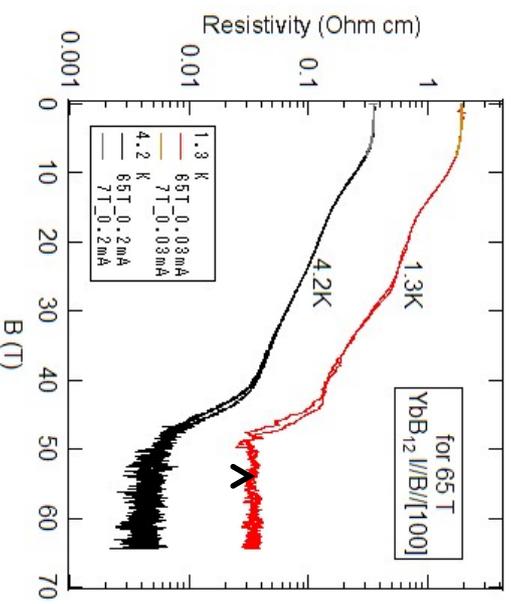
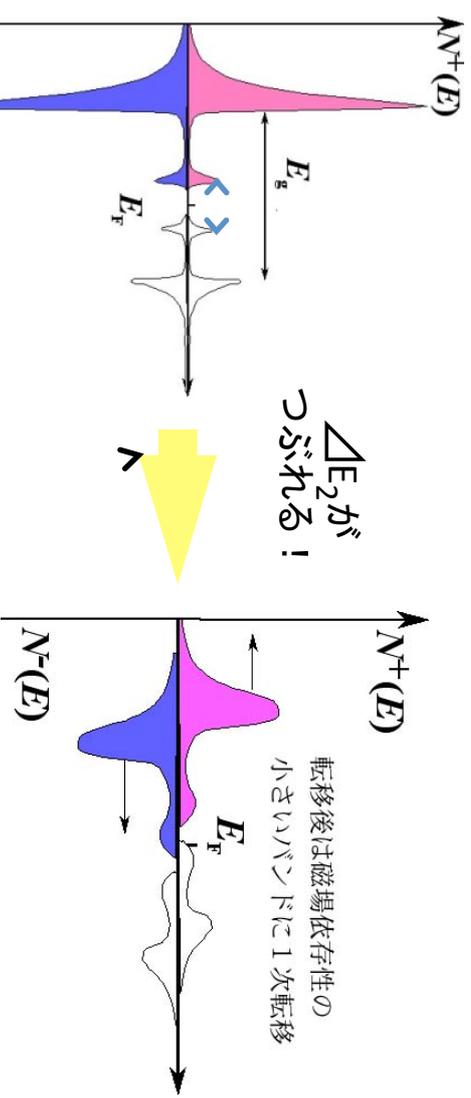
現在物性研では最大100Tで、1秒もの超長幅パルス磁場を発生できるフライホイールマグネットの稼働準備が着々と進んでいる。このマグネットが実現すれば、温度変動が制御されて、これまで測定困難であった、更なる強磁場領域での等温磁化および、磁気抵抗測定だけでなく、比熱などの熱物性測定も可能となる。更なる強磁場は、より詳細な磁場依存性を明らかにし、物性モデルの検証が可能となるだけでなく、予想もしなかった現象が見つかる可能性を秘めている。上記のモデルを確かめるためにも、さらにこれらの強磁場領域の物性探索を進める。

[1] F. Iga *et al.*, J. Physics, Conference Series (2010), in print.

[2] F. Iga *et al.*, J. Magn. Magn. Matter. **76&77** (1985) 156; Physica B 259-261 (1999) 312.

[3] K. A. Kikoin *et al.*, JETP **58** (1983) 582.

# 近藤半導体 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ の磁場誘起金属非金属転移とギャップ内状態の磁気励起子描像



$n=1, 2, 3$  の  
c-f励起子軌道

常磁性近藤格子金属状態  
(Fermi Liquid?)

## 強磁場の創る新奇スピン秩序状態の理論解析

新潟大理学部物理学科, 奥西巧一  
東京大学物性研究所, 鈴木隆史

### Novel field-induced orders induced by high magnetic fields

Kouichi Okunishi : *Department of Physics, Niigata University*

Takahumi Suzuki : *ISSP, University of Tokyo*

On the basis of density matrix renormalization group and quantum monte-carlo simulations, we clarified the one-dimensional nature of the novel field-induced incommensurate order of quasi-one-dimensional XXZ chain for  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . We have also discussed the field-induced vector spin chirality in the frustrating zigzag spin chain.

これまでの本特定領域における研究により, 擬 1 次元スピン系  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  において観測された新奇磁場誘起秩序は, その 1 次元性を反映した非整合秩序相であることが明らかになった。とくに本研究では理論的解析をうけもち, 絶対 0 度臨界磁場以上に現れる朝永—ラッティンジャー液体と呼ばれる 1 次元的な臨界的なスピン液体状態のゆらぎが, 鎖間をつなぐ相互作用の協力現象により 3 次元的な秩序として実体化されることを明らかにした。 $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  は擬イジング型異方性を持つ 1 次元  $S=1/2$  XXZ スピン鎖 XXZ 鎖モデルにより記述されるが, 磁場中での相関関数の振る舞いを規定する臨界指数  $\eta$  の役割が重要である。異方性のため低磁場領域で  $\eta > 1$  となり, 一様磁化  $M_z$  で決まる非整合な波数  $k_F = \pi(1/2 - M_z)$  で振動する, 磁場に平行な縦相関が支配的になる領域が現れる。この 1 次元的なゆらぎが, 鎖間相互作用により磁場に平行な振動成分を持つ非整合秩序状態へと成長するのである。理論結果と実験結果の一致は大変よく, 中性子回折でも非整合秩序相の実現されていることが周期の磁場依存性まで含めて確認された。これらの結果については, おもに阪大極限の実験グループとの共同研究であり, Phys. Rev. Lett. 誌の Editors suggestion に選ばれるなど大きな注目を集めた[1]。さらに, 磁歪の測定と X 線回折による格子間隔の磁場による変位が測定された。格子歪の影響を静的な古典バネとして扱うと, 線形応答の範囲内で磁歪は鎖方向の交換相互作用の期待値  $\langle H_{1D} \rangle$  に比例することが分かる。その絶対 0 度における期待値はベーテ仮説を用いて計算し, 鎖間相互作用が弱い系であることを反映して 1 次元系のベーテ仮説の厳密解で, 磁歪の磁場依存性の全体的な振る舞いは定量的に説明できることが分かった。

非整合秩序への相転移については量子モンテカルロ法により 1 次転移が示唆されている[2]。しかし, 磁場中での相転移はまだよく分かっていない部分も多い。これは, 擬 1 次元系を数値計算により定量解析するには特有の問題点があるためである。支配的な鎖方向の

結合定数と、それをつなぐ鎖間方向の弱い結合定数のエネルギースケールが大きく異なるために、低温での正確な扱い、とくに鎖間結合の非摂動的な取り扱いが難しいのである。事情は古典スピン系レベルでもまったく同じで、次元クロスオーバーの正確なシミュレーションはこれまで難しい問題の一つであった。本研究では、田辺孝行氏との共同研究において、拡張アンサンブル法的一种である Wang-Landau 法を擬 1 次元古典スピン系向けに拡張した。具体的には鎖方向と鎖間方向に対応する 2 次元エネルギー空間を導入し、その 2 次元空間における状態密度を求めた。それに基づき、低エネルギー励起における擬 1 次元系の特徴と比熱の臨界現象におけるスケール解析の擬 1 次元特有の現象を分析したところ、次元クロスオーバーを定量的に解明することが出来た[3]。さらに、この手法を磁場誘起秩序の問題にも応用した。具体的には懸案であった擬 1 次元古典 XXZ 模型のスピンフロップ転移の鎖間結合に依存した相図を初めて明らかにすることができた。スピンフロップ転移相図の鎖間結合依存性の結果は ICM2009 において発表した[4]。

一方、フラストレーション系にベクトルスピンカイラリティーの秩序化についての研究も行った。ベクトルスピンカイラリティーはスピントラント演算子と等価であり、その秩序化はマルチフェロイクスなどに関連して基礎および応用の両面から重要となっている。とくにジグザグスピン鎖におけるカイラル秩序は、対応する候補物質もあることから興味を引いているが、秩序パラメーターそのものが数値的に直接計算されたことはなかった。これは、通常のスピン位相の取り方がカイラリティーに結合する外場が厳密にゼロという条件に相当してしまっているためである。超伝導のジョセフソン系とのアナロジーからスピンの回転角を調整することでカイラリティー秩序を直接計算することが可能になることを見出した。実際、密度行列繰り込み群法に応用し、ジグザグ XY 鎖に対してカイラリティーを直接計算し、カレントの向き（パリティ対称性）の破れに対応する Z2 対称性の自発的破れが起こることを示した。また、ジグザグハイゼンベルク鎖においても磁場によりカイラル秩序が誘起されることを初めて示した。さらに、磁気相図を完成させることにも成功した[5]。最終年度は最近接相互作用にボンド交代を導入し、格子変形に対するカイラル秩序の安定性を議論した。狭い領域ではあるがカイラル秩序は安定に存在することが明らかになったため、今後の実験による発見につながると期待される。なお、フラストレーション系の研究に対して日本物理学会領域 3 若手奨励賞が与えられたことを付記しておく。

-----  
[1]S. Kimura, et al. Phys. Rev. Lett. **101**, 207201 (2008).

[2]T. Suzuki, N. Kawashima and K. Okunishi, LT25/J.Phys.Conf. series, **150**, 042197 (2009).

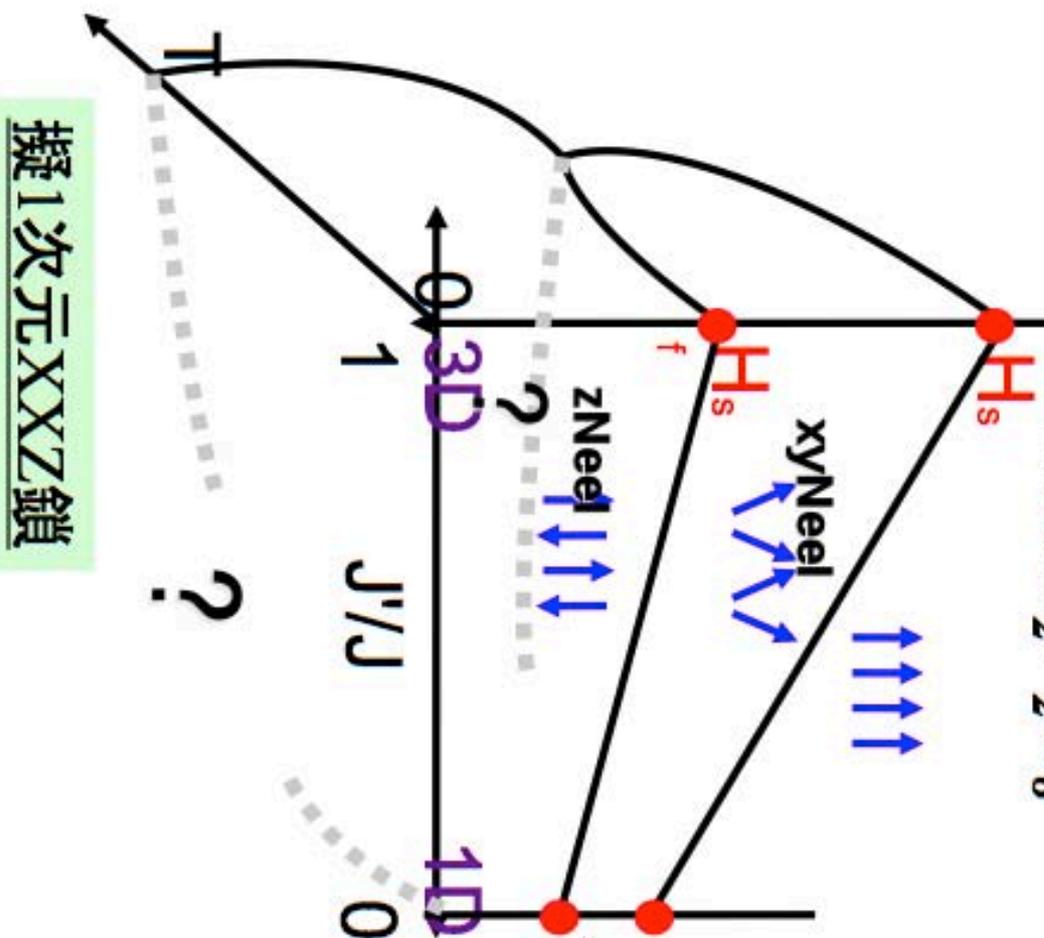
[3]T. Tanabe and K. Okunishi, J. Phys. Soc. Jpn. **78** 054002 (2009)

[4]K. Okunishi and T. Tanabe, ICM2009/J.Phys.Conf. series, **200**, 022043 (2010).

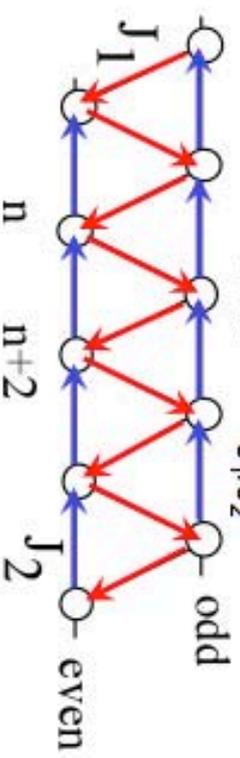
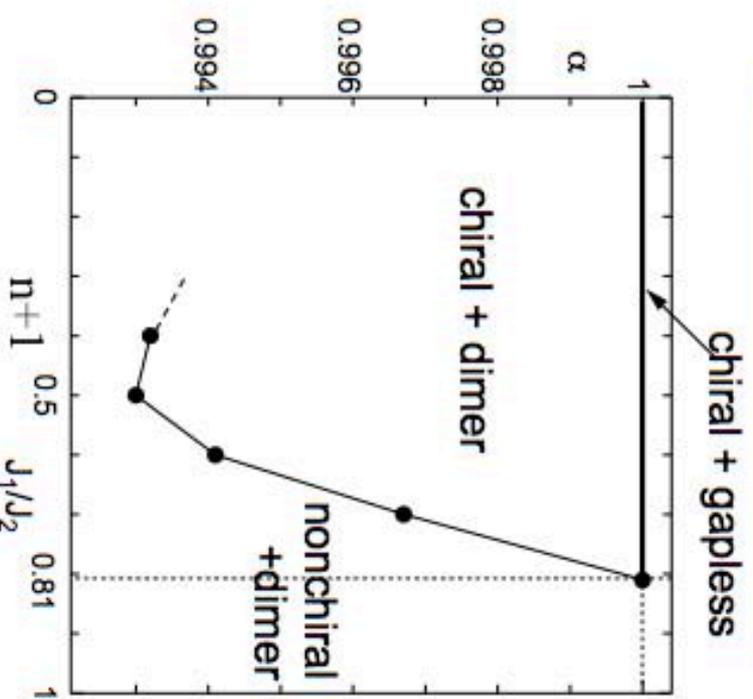
[5]K. Okunishi, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, (2008) 114004

# 強磁場の創る新奇スピン秩序状態の理論解析

新潟大理学部 東大物性研  
奥西巧一 鈴木隆史



## スピнкаイラリテー



# 強磁場下での化学反応の磁場効果

埼玉大院・理工 若狭雅信  
Masanobu Wakasa: Saitama Univ.

We have studied magnetic field effects on photochemical reactions by the nano-second laser flash photolysis technique under the magnetic fields of up to 30 T. In this report, we present our recent studies with the *MFE probe* and an improvement of the pulsed magnet in our laboratories.

溶液中の光化学反応に対する磁場効果に関しては、これまで多くの実験的、理論的な研究がなされてきた。磁場効果は、反応中間体ラジカル上の不対電子スピンと外部磁場が相互作用し、スピン変換過程が影響されることによって生じる。このスピン変換過程は量子力学を用いて記述できるので、磁場効果を測定することでスピン変換過程と競争する反応ダイナミクスや反応環境をプローブすることができる (*MFE probe*)。そこで本研究では、30 Tまでの強磁場下で *MFE probe* を用いて、(1) イオン液体のドメイン構造、(2) 光フリース転移反応の反応機構、(3) チオベンゾフェノンの光化学初期過程の解明を行った。こうした研究では、幅広い磁場領域の測定が不可欠であり、化学反応研究用の強磁場の開発が重要である。そこで、(4) ビッター型パルスマグネットの改良、(5) 50 T 級巻き線型水冷パルスマグネットの開発を行った。

## (1) イオン液体のドメイン構造

TMPA TFSA などのイオン液体中では、そのマクロ粘性だけでは説明できない異常に大きな磁場効果を示し、また特異な磁場依存性を示す。そこで、統計リュービル方程式 (SLE) を用いた解析の結果、図1に示すようなドメイン (ケージ) 構造が示唆された。ケージ半径は 2 nm 程度であり、特筆すべき点はその内部のマイクロ粘性が、マクロ粘性に比べて遥かに小さく 1 ~ 2 cP であることがわかった。また、反応性が異なる (再結合が遅い) PhOH を用いて同様の実験を行っても、同じケージモデルで磁場効果は説明でき、再結合速度も妥当な値になった。

ラジカルの再結合が遅い PhOH との反応では、ケージの寿命を見積もることができる。磁場効果はラジカルが対で存在しないと起こらないので、ラジカルの反応性が低い場合、磁場効果の起きている時間がケージの寿命と見なすことができる。そこで、磁場効果の立ち上がり部分の解析から、磁場効果の立ち上がりの寿命は 156 ns と求めた。この値は励起三重項 BP の寿命に対応するため、ケージの寿命は少なくとも 160 ns より長くはないことがわかった。

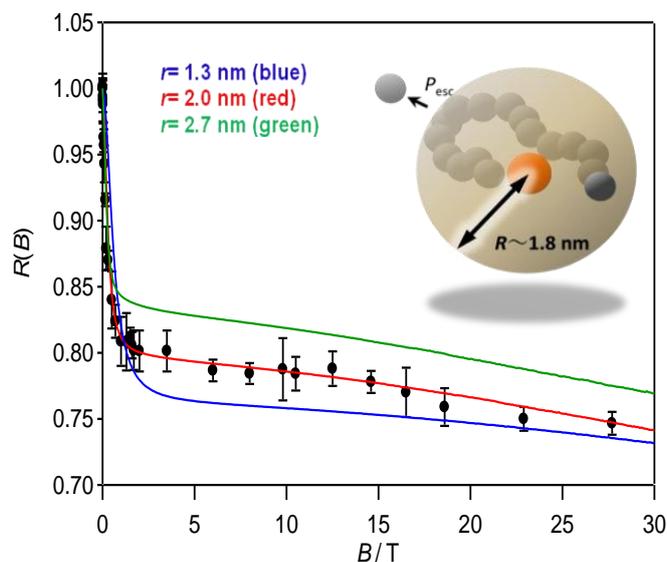
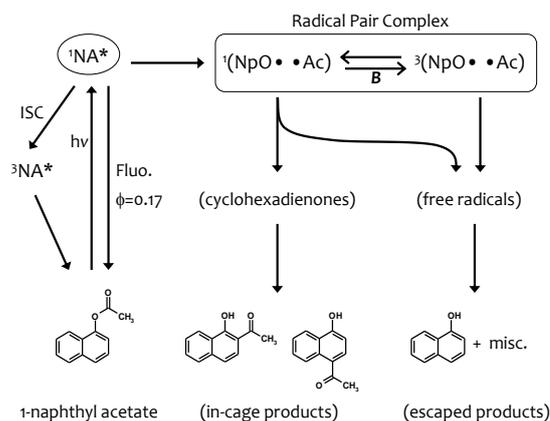


図1. TMPA TFSA 中での磁場依存性と SLE に解析結果

## (2) 光フリース転移反応の反応機構

酢酸 1-ナフチルの光フリース転移反応について、*MFE Probe*を用いて光化学反応初期過程を解明した。本反応系の鍵中間体は古くからシクロヘキサジエノンであると信じられていたが、反応で生成するナフチルラジカルには磁場効果が観測でき、従来の鍵中間体で説明ができない。さらに、高磁場までの磁場依存性の測定から、鍵中間体としてラジカル対錯体の生成を明らかにした。



## (3) チオベンゾフェノンの光化学初期過程

ベンゾフェノンの硫黄類似体であるチオベンゾフェノン(TBP)について、イオン液体中での反応性を検討した。TBTは硫黄によるスピン軌道相互作用が大きいので、自己消光がはやく、通常分子性溶媒中ではその励起三重項の寿命は数十 ns しかない。しかし、SDS ミセル溶液やイオン液体中では、特異な反応性を示し、数百 ns からサブマイクロ秒に延びることを見いだした(表1)。これらの結果は、本反応系が *MFE probe* の新しいプローブ反応として適用できることがわかった。

## (4) ビッター型水冷パルスマグネットの改良

物材機構(高増ら)の協力を得て、ビッター型水冷パルスマグネットの改良を行った。従来のパルスマグネットのボアは直径 25 mm であるが、今回 20 mm にすることで発生磁場を増加させることができた(図2)。さらに小型化を目指した改良を継続して行っている。

## (5) 50 T 級巻き線型水冷パルスマグネットの開発

より高磁場での化学反応の磁場効果の研究および新規磁場効果の発見のために、物性研(金道ら)の協力を得て、50 T 級巻き線型水冷パルスマグネットの開発を開始した。しかし、強度と冷却水の流路の問題で、残念ながら完成に至らなかった。

表 1. TBP 励起三重項状態の寿命

Solvent	[TBP] / mM	$\eta$ / cP	$\tau(^3\text{TBP}^*)$ / ns
Benzene	8.5	0.6	9.1
EtOH	8.4	1.08	16.3
2-PrOH	8.3	2.04	30.9
SDS	2.0	-	740
TMPA TFSA	2.0	72	559
TMPA TFSA	10	72	304

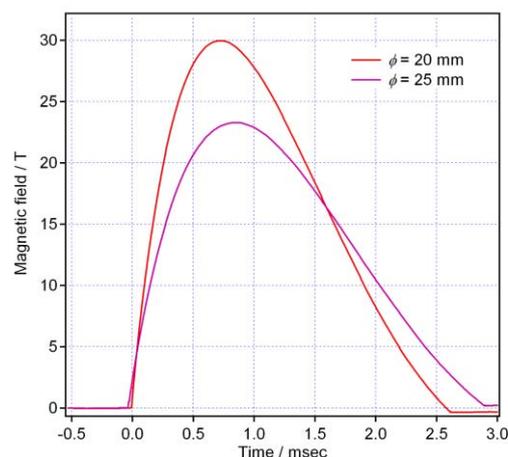
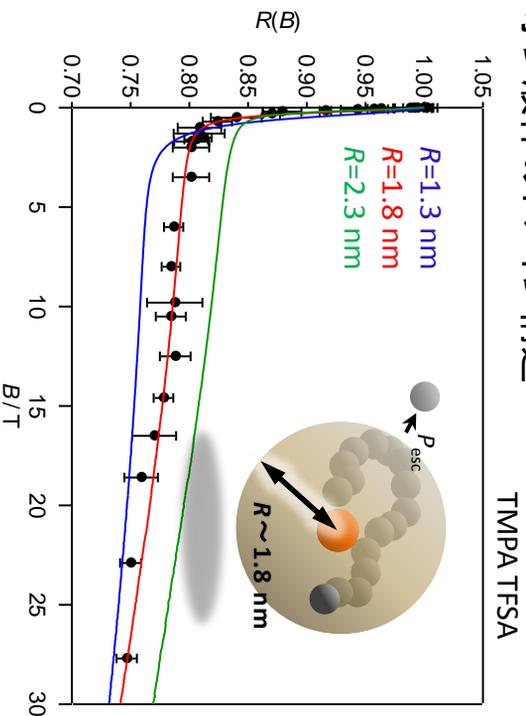


図 2. パルスマグネットの磁場変化

## 【論文リスト】

- (1) Masanobu Wakasa, Tomoaki Yago, Atom Hamasaki, Nano-scale Heterogeneous Structure of Ionic Liquid as Revealed by Magnetic Field Effects, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10559-10561 (2009).
- (2) Miyuki Tanaka, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, Primary Photochemical Process of Thiobenzophenone as Studied by Laser Flash Photolysis, *Chem. Lett.* **38**, 1086-1087 (2009).
- (3) Masao Gohdo, Masanobu Wakasa, Re-examination of the Photochemical Primary Process of Photo-Fries Rearrangement Reaction as Studied by MFE Probe, *Chem. Letter*, **39**, 106-107 (2010).

イオン液体のドメイン構造



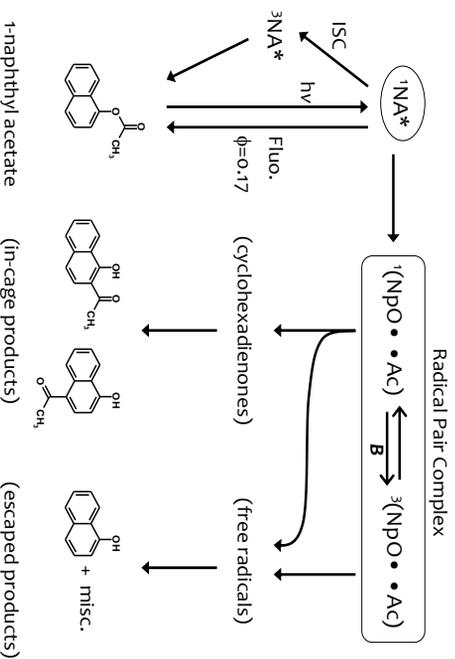
M. Wakasa, T.Yaga, A.Hamasaki, *J.Phys.Chem. B*, **113**, 10559 (2009).

チオベンゾフェノンの光化学初期過程

Solvent	[TBP] / mM	$\eta$ / cP	$\tau$ ( $^3\text{TBP}^*$ )
benzene	8.5	0.6	9.1 ns
ethanol	8.4	1.08	16.3 ns
2-propanol	8.3	2.04	30.9 ns
<b>SDS</b>	2.0	-	<b>740 ns</b>
<b>TMPA TFSA</b>	2.0	72	<b>559 ns</b>
<b>TMPA TFSA</b>	10	72	<b>304 ns</b>

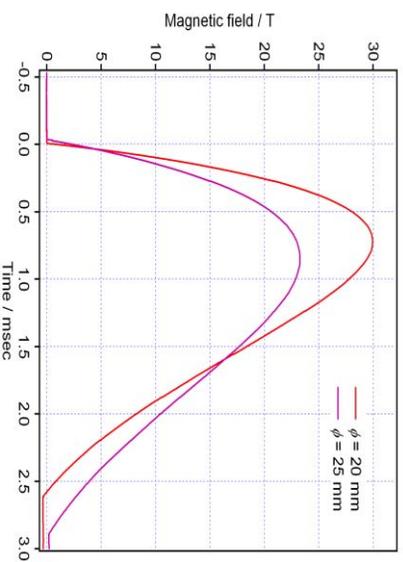
M.Tanaka, T.Yago, M.Wakasa, *Chem. Lett.*, **38**, 1086 (2009).

光グリーン転移反応の反応機構



M. Gohdo, M. Wakasa, *Chem. Letter*, **39**, 106 (2010).

ビッター型水冷パルスマグネットの改良



# ランタン系銅酸化物における量子振動の探索

大阪大学産業科学研究所 安藤陽一

## Search for Quantum Oscillations in La-based Cuprates

Yoichi Ando: *ISIR, Osaka University*

This project aimed at observing quantum oscillations in the lightly hole-doped  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  system under very high magnetic fields, to clarify the nature of the “Fermi arc” observed by the angle-resolved photoemission spectroscopy in underdoped cuprates. Beside trying to prepare high-mobility  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  samples, we built a measurement system for the quantum-oscillation experiments and measured the peculiar surface state of a topological insulator  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

これまでに行われた銅酸化物高温超伝導体の角度分解光電子分光実験により、ホール濃度の少ないアンダードーピング銅酸化物ではフェルミ面が分断された「フェルミアーク」と呼ばれる異常な電子構造が観測されることが明らかになっているが、ごく最近、アンダードーピング  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  の超強磁場中ホール抵抗において小さなポケット状のフェルミ面の存在を示唆する量子振動が観測され、フェルミアークの正体の解明に途を開く発見として大きな注目を集めている[1]。しかしながらこの Y 系銅酸化物の実験では CuO 鎖の寄与や d 波超伝導状態の影響など判らない点が多く、観測された量子振動から明確な結論は引き出せない。そこで本研究では、CuO 鎖を持たず、また上部臨界磁場  $H_{c2}$  も Y 系より低いランタン系銅酸化物の磁気輸送特性における量子振動の観測を目指した。

上記の目的達成のために最も重要なのは電子の平均自由行程が非常に長いランタン系銅酸化物試料の作製である。このためには電子を散乱する原因となる結晶の乱れを極力少なくしつつ、必要な量の正孔をドーピングする工夫が必要となるので、本課題では、母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  に過剰酸素を導入したときに起こる「ステージング」と呼ばれる秩序化現象を利用して乱れの少ないアンダードーピング試料を作製することを試みた。これまでに、フローティングゾーン法で育成した高品質単結晶に電気化学酸化処理を行い、過剰酸素のステージングのための熱処理条件の探索を行ったが、目標とする高移動度試料を得るには至らなかった。

しかしこの試料作製研究と並行して行った量子振動を測定するための実験系の立ち上げの際に参考測定試料として測定したトポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  において、トポロジカル絶縁体に特有の 2 次元表面状態に起因する量子振動が特異的に増幅される現象を発見した[1]。測定した試料の組成は  $x = 0.09$  であり、この組成では  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  はバルクの絶縁体（より正確にはナローギャップ半導体）である。最近の光電子分光実験により、この絶縁体組成では  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  は表面にヘリカル・スピン偏極した 2 次元ディラック電子系が現れるトポロジカル絶縁体になっていることがわかっている。我々はこの  $x = 0.09$  試料について de Haas-van Alphen 振動の

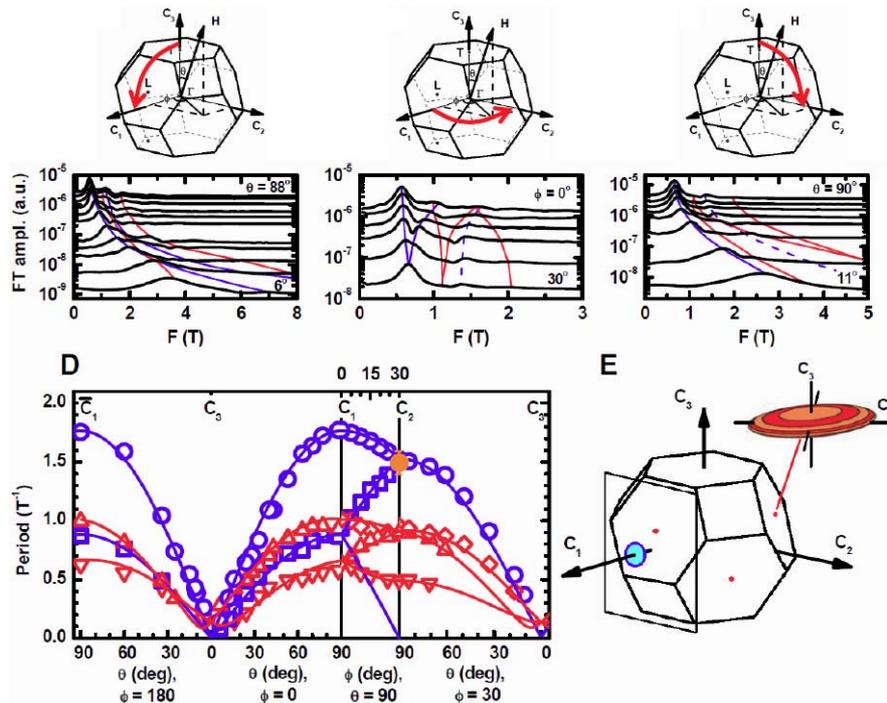


図1  $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ において測定された de Haas-van Alphen 振動周期の詳細な角度依存性と決定されたフェルミ面のポンチ絵。この量子振動の観測により、空気中でも安定な表面金属状態が結晶の  $C_1$  面上に存在し、それがバルクのフェルミ面からの信号を凌駕する巨大な量子振動を示すことが明らかになった。

詳細な角度依存性の測定を行い、フェルミ面を決定した。その角度依存性のデータと決定されたフェルミ面のポンチ絵を図1に示す。この角度依存性の解析から、フェルミ面の一つが2次元的なものであり、表面ディラック電子系が観測されていることがわかる。興味深いことに、この表面電子系に起因する量子振動の振幅は、その電子密度から通常期待されるより3桁程度大きくなっており、2次元ヘリカル・ディラック電子系特有の現象と考えられる[1]。

また上記の研究と並行して、本課題では銅酸化物高温超伝導体に関する共同研究を積極的に展開した。特筆すべき成果としては、LSCO 系高温超伝導体における角度分解光電子分光実験によってノード方向とアンチノード方向で2つの異なるギャップが見える現象のユニバーサリティを確立したこと[2]、不純物として Zn および Mg をドーブした LSCO 系高温超伝導体における極低温の常伝導状態熱伝導率を測定して Wiedemann-Franz 則の異常な破れを明らかにしたこと[3]、LSCO 系高温超伝導体に対する Zn ドープが準粒子散乱に与える影響を光電子分光によって解明したこと[4]などが挙げられる。

[1] A. A. Taskin and Y. Ando, Phys. Rev. B **80** (2009) 085303.

[2] T. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 037004.

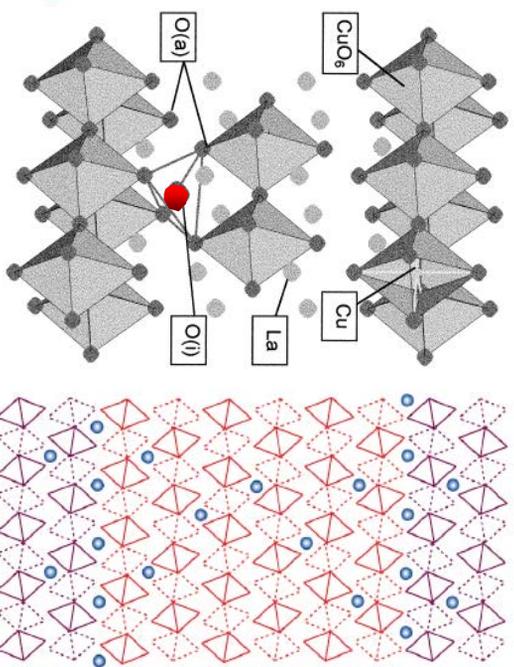
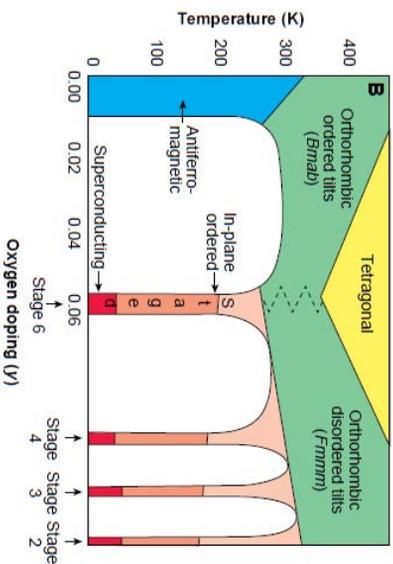
[3] X. F. Sun *et al.*, Phys. Rev. B **80** (2009) 104510.

[4] T. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. B **80** (2009) 245113.

# ランタン系銅酸化物における量子振動の探索 (阪大産研 安藤陽一)



Wells et al., Science (1997).

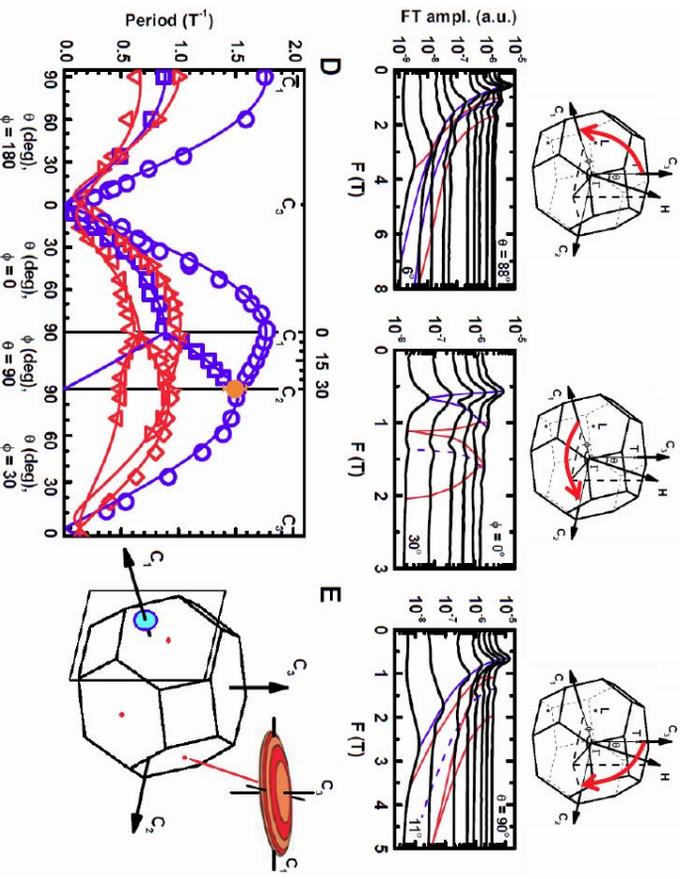


## 高移動度 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 試料作製の試み

単純な構造を持ち、さらに  $\text{H}_2\text{O}_2$  も比較的低いランタン系において量子振動が観測できれば、アンダードープ銅酸化物における電子状態の本質を明確に知ることができる。このため本研究では、量子振動の観測に適した高移動度試料を得るため、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$  単結晶における酸素の秩序化を利用して電子の平均自由行程が非常に長い試料を作製することを目指した。これまでのところ、十分高い移動度はまだ得られていない。

## トポジカル絶縁体の表面量子振動測定

銅酸化物の量子振動を測定するための実験系の立ち上げの際に参考測定試料として測定したトポジカル絶縁体  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  において、トポジカル絶縁体に特有の2次元的表面状態に起因する量子振動が特異的に増幅される現象を発見した。左図は  $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$  において測定された de Haas-van Alphen 振動周期の詳細な角度依存性と、決定されたフェルミ面のポンチ絵である。この量子振動の観測により、空気中でも安定な表面金属状態が結晶の  $\text{C}_1$  面上に存在し、それがバルクのフェルミ面からの信号を凌駕する巨大な量子振動を示すことが明らかになった。



# 新奇的な量子スピフロップ現象の観測を目指す理論的研究

原子力機構 SPring-8, 兵庫県立大学 坂井徹

## Theoretical Study to Observe a Novel Quantum Spin Flop

Toru Sakai : *JAEA SPring-8, University of Hyogo*

The spin ladder systems with the easy-axis anisotropy at the ferromagnetic rung interaction in magnetic field are theoretically investigated using the numerical exact diagonalization, the density matrix renormalization group (DMRG) and the finite-size scaling analysis. It was found that a field-induced nematic phase appears at some critical field in the anisotropic spin ladder and the mixed spin chain. The nematic phase is characterized by the power-law decay in the correlation function of the second-order spin moment. In addition at some higher critical field a quantum phase transition can occur to the conventional field-induced Tomonaga-Luttinger liquid. Several typical magnetization curves calculated by DMRG will be presented. Fig. 1 shows the phase diagram in the magnetization and the anisotropy plane calculated by the numerical diagonalization. It suggests that a reentrant can occur for some suitable anisotropy parameter[1].

The field-induced incommensurate order was theoretically predicted for the distorted diamond spin chain, which is a model for the azurite. It is consistent with the observation of such a incommensurate order by the NMR measurement on the azurite[2].

桁方向の強磁性相互作用に容易軸異方性を持つスピラダー系に対し、この容易軸に平衡な磁場をかけると、ある臨界磁場でスピフロップと呼ばれる相転移が起きることが古くから知られている。これは、ネール秩序が磁場に平衡な向きから垂直な向きに変わるために起き、磁化のジャンプを伴う一次相転移である。これまでの研究において、我々は量子効果の強い一次元スピ系を中心に、このスピフロップ転移に対応する磁場誘起相転移がどのような形で現れるか、数値対角化を中心とする数値的解析により調べてきた。それによると、結合定数のイジング異方性が十分大きく、基底状態がネール秩序を持つ  $S=1/2$  反強磁性スピラダー系は、 $S=1/2$  XXZ スピン鎖と同様、磁化が連続に立ち上がる二次相転移となることが示されている。とくに最近の研究では、ラダーの足を反強磁性、桁を強磁性として桁方向にイジング異方性を加えたモデルを解析し、異方性が十分大きくて基底状態が秩序化している場合、やはり磁化が連続的に立ち上がる二次相転移となることがわかった。この磁化が立ち上がった直後は、桁方向に束縛状態を作るマグノン・ペアがギャップレスの朝永ラッティンジ

ヤー流体を形成するが、もうひとつの臨界磁場において、このマグノン・ペアが解離する二次相転移が起きることもわかった。数値対角化によって計算された、磁化・異方性面における相図を図1に示す。この相図から、適当な異方性パラメータでは、リエントラント転移が起こりえることがわかる [1]。

また、アズライトのモデルである歪んだダイヤモンド鎖において、磁場誘起非整合秩序が現れることを理論的に予想した。この理論は、アズライトの NMR によって観測されている非整合秩序を説明している [2]。

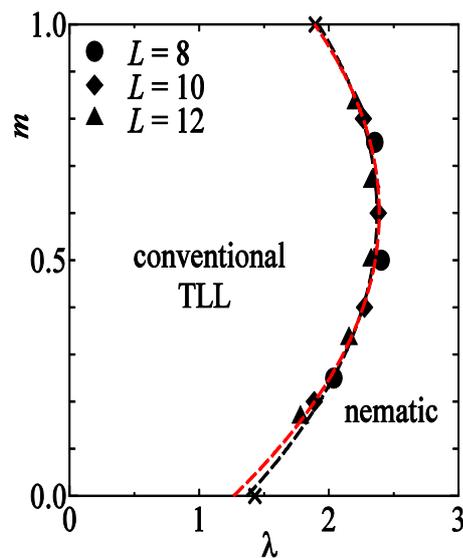
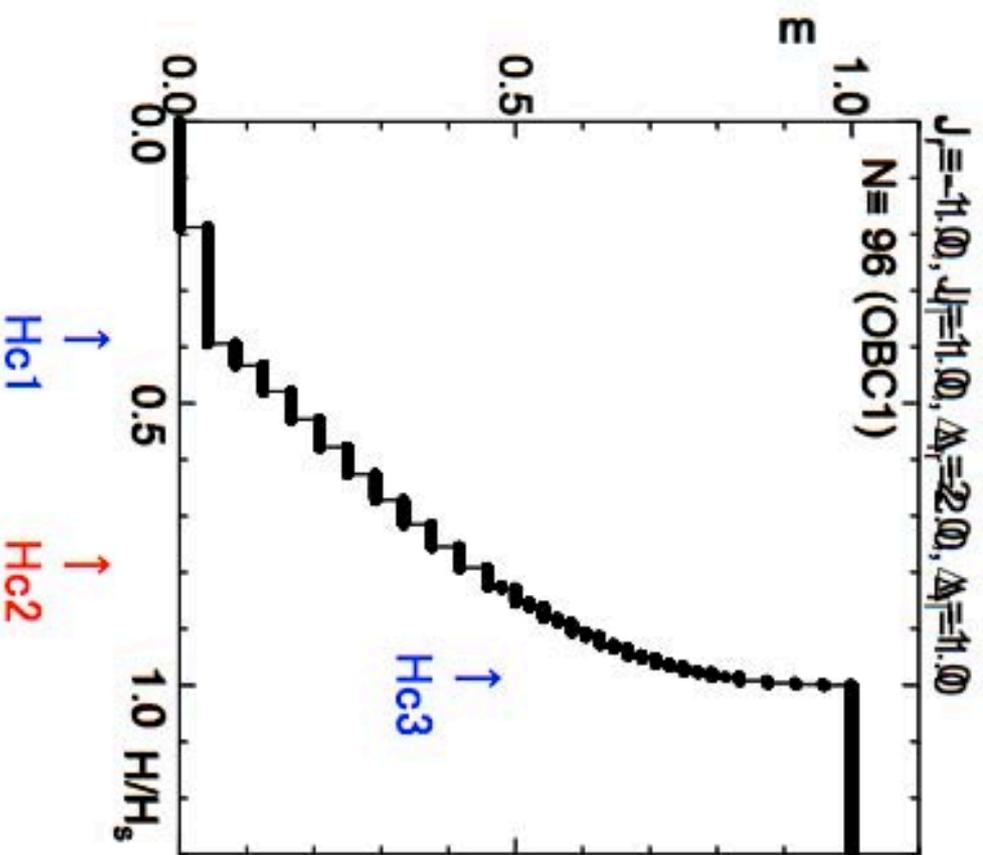


図1. 数値対角化によるスピンラダー系の磁化・異方性相図

[1] T. Sakai, T. Tonegawa and K. Okamoto, Field-Induced Nematic Phase in the Spin Ladder System with Easy-Axis Anisotropy, Physica Status Solidi B 247 (2010) 583

[2] T. Sakai, T. Tonegawa and K. Okamoto, Magnetization Process of the S=1/2 Distorted Diamond Spin Chain with the Dzyaloshinsky-Moriya interaction, to appear in J. Phys. Conf. Ser.

# Field-Induced Nematic Phase in Quasi-1D Anisotropic Quantum Spin System



## System

Spin Ladder

Leg: AF

Rung: F with anisotropy

$H < H_{c1}$  : Spin Gap

$H_{c1} < H < H_{c2}$ :

**Nematic Phase**

$H_{c2} < H < H_{c3}$ :

Conventional TLL

$H > H_{c3}$ : Reentrant to **NP**

## 強磁場下半導体 2次元電子系—局在電子系システムの電子相関

物質・材料研究機構 高増 正

### Interaction between Localized and Extended Electrons in High Magnet Fields

Tadashi Takamasu: *National Institute for Material Science.*

Electron interaction between localized and extended electrons of low dimensional system is one of the most interesting objects studied with high magnetic fields. We have studied two kinds of coupled systems of localized and extended electrons under high magnetic fields. One is the two dimensional electron system(2DES) with embedded self-organized quantum dots in the barrier region of hetero-interface. Transport properties and cyclotron resonance measurements were performed on this system and found that existence of localized and extended 2DES and their interaction appears as anomalous magneto-resistance. The other is a rare-earth Yb-ion doped near 2DES. We have found impurity levels of Yb-related electron traps and succeeded in fabricate electro-luminescence devices of intra-4f transition of Yb ions.

GaAs/AlGaAsヘテロ界面に形成される2次元電子系は、その高易動度と低温、強磁場中での多彩な量子物性でもっとも興味深いシステムの一つである。この系の近傍に量子ドットや希土類イオンを置くことにより、これらに強く局在した電子と2次元電子系との間の電子相関が、2次元電子系や局在電子の性質に強く影響を及ぼすことが予想される。特に、2次元電子系が強磁場で示す量子ホール効果は、電子散乱の特性によって輸送特性が敏感に変化するため、局在電子系が2次元系に及ぼす影響を詳細に観察できるツールにもなると考えられる。我々は、この電子相関に着目して、量子ドットおよび局在性の強い希土類電子をドーピングした系を作製し、その低温、強磁場下での研究を行った。

GaAs/AlGaAsヘテロ接合の近傍にInGaAs自己形成量子ドットを埋め込んだ系では、量子ホール効果を示す低温輸送特性が、ゲート電圧によって制御された量子ドット中の電子数によって、量子極限でのみ電気抵抗に異常を示すことが見出された。フィリングファクターが1以下で、2次元電子系がスピンの揃った状態でのみこの抵抗異常が見出されることから、この抵抗異常は、量子ドットによる局在電子と2次元電子との間のスピン散乱（スピンフリップ散乱）に起因すると思われる。この系を用いたミリ波から遠赤外領域でのサイクロトロン共鳴実験の結果、この系では、2次元電子系に対して以下のような状態が成り立っていることが分かった。サイクロトロン共鳴では、通常の2次元電子系が示す磁場に対して線形に依存する線幅の細いサイクロトロン

ン共鳴に加え、不純物サイクロトロン共鳴に似た非線形な磁場依存性を持つ比較的線幅の広いサイクロトロン共鳴線が見出された。この新しい共鳴線は、フロントトゲートによる量子ドットへの電子の出し入れに伴ってその強度を大きく変えるため、量子ドットによる散乱を反映した2次元電子系のサイクロトロン共鳴だと考えられる。この事実は、1層の2次元電子中に局在、非局在の2種類の2次元電子が共存することを示しており、輸送現象に見られる抵抗異常がスピンフリップ散乱によることを支持している。量子ホール効果状態下で、スピン散乱が大きな抵抗異常として見出されるのは、 $\nu < 1$ の状態が、スピンフリップした状態をマクロな距離存続させる準コヒーレントな状態と考えられる。

もう一つの2次元電子との半導体中伝導電子とスピン散乱を介した興味深い現象が予想される系として、希土類不純物であるYbを導入した半導体があげられる。半導体母結晶に希土類イオンをドーピングした系では、ごく少数の例を除いてその4f状態間の遷移による発光現象は確認されていない。我々は、こうした事実が4f電子と母結晶電子の微弱でありながら有限な電子相関の結果であることを予想し、GaAs:Yb系に関してその準位形成等に関する基礎物性を探るため、強磁場、低温における研究を行った。その結果、 $x > 0.3$ での $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Yb}$ においてのみ4f状態間の遷移による発光現象は確認され、また、AlAs:Yb/GaAs超格子において、これまでに報告されていない幅の広い低エネルギーの発光を観測した。こうした発光レベルの特性からYbによる形成準位の情報を得るために、GaAs/AlGaAs2次元電子のバリア領域にYbをドーピングした数種類の試料を作製し、2次元電子の輸送特性を通して、散乱に寄与する準位がどこに位置するかを推定し、形成準位の情報を得た。AlGaAsバリアーの場合は、1.5eV程度の低エネルギーの光照射で易動度の回復が見られ、こうした条件から、YbイオンがGaAs中に形成する等電子トラップのエネルギー位置の推定に成功した。こうした情報から、YbドーピングAlAs層を活性層としたPINダイオード構造の作製を行い、電流注入による4f状態間の遷移による発光を初めて観測することに成功した。

こうした研究に加えて、強磁場下で用いるいくつかの新しい測定システムの開発として、強磁場中MFMの高度化を行い、微小電気回路中の電流のつくる微小磁場の空間依存性の測定に成功した。また、水冷銅磁石を用いた強磁場中で、100mK程度の極低温を安定に実現することに成功し、磁性金属試料の極限状態での研究への応用を行っている。

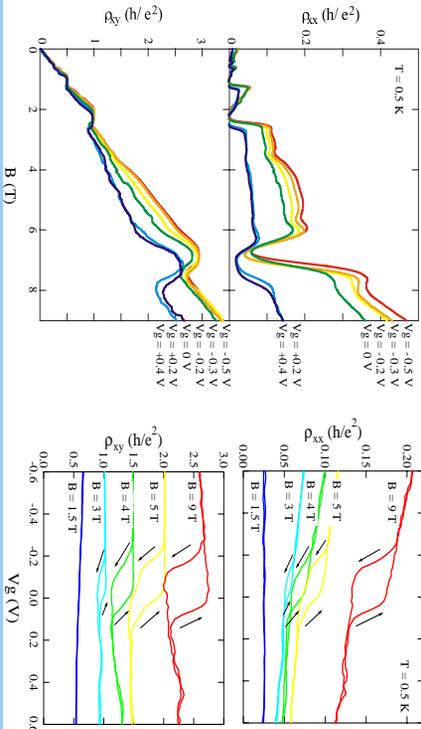
## 参考文献

- [1] T. Takamasu, K. Sato, Y. Imanaka and K. Takehana, J. Physics, Conference Series 51, 2006, 591
- [2] K.Sato, T.Takamasu and G.Kido, Physica E32, 2006, 305
- [3] K. Takehana, T. Takamasu and M. Henini, JPSJ 75, 2006, No. 114713

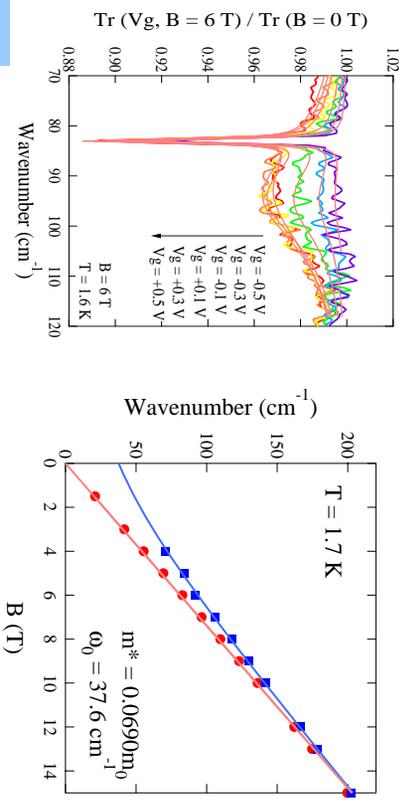
# 強磁場下半導体2次元電子系—局在電子系+スラムの電子相関

GaAs/AlGaAsへテロ構造中2次元電子+量子ドット

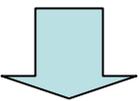
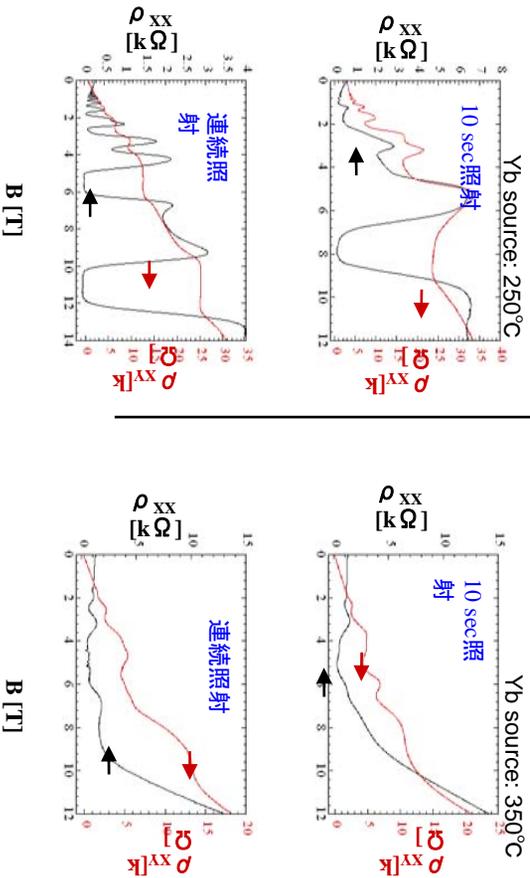
輸送現象による磁気抵抗異常



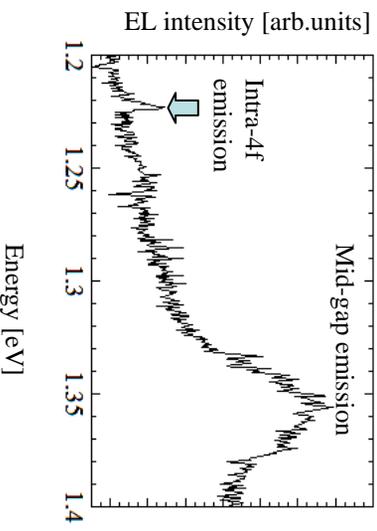
CRIによる2種の2DEESの確認



GaAs/AlGaAs2次元電子+Ybイオン



2DESの輸送特性から作製したPINダイオードの電流注入発光スペクトル



# 精密強磁場における半導体スピン物性の磁気光学的研究

物質・材料研究機構 今中康貴

## Optical detection of spin properties of semiconductors at high steady magnetic field

Yasutaka Imanaka: *National Institute for Materials Science*

We have established several methods to study spin properties of semiconductors and their low-dimensional systems under high magnetic fields and low temperatures by magneto-optical means during the “High Field Spin Science in 100T” project. The main achievement of our study is to find possibilities of controlling electron spin through the intraband transition between adjacent Landau levels or the interband circular polarized excitation in quantum Hall systems of diluted magnetic semiconductors. The coupling between two different spin levels based on the spin-orbit interaction would be a key role of the spin manipulation through optical excitation for semiconductor devices.

半導体におけるスピン物性の研究は近年様々な構造の試料や材料系で行われており、スピン注入やスピン制御デバイスの実現に向け、現在様々な角度から精力的に物性研究が進んでいる。半導体におけるスピン物性の研究対象は大別して二つあり、その一つは磁性イオンを含むいわゆる磁性半導体である。磁性イオンの局在スピンと伝導電子、正孔のスピン間の  $s(p)$ - $d$  交換相互作用による巨大 Zeeman 効果が特徴的であり、磁場や温度により Zeeman 分裂を制御することが可能になる。この場合、異なるスピンを持つランダウ準位の交差が有限の磁場で起こり、スピン軌道相互作用を通して、通常では起きないスピン反転を伴う光学遷移が可能になる。このことを利用すれば、わずかに周波数や磁場、温度といった外部パラメーターを変化させるだけで、選択的にスピン注入や検出が可能になる。

もう一つは磁性を含まない系で、例えば高移動度強磁場 2 次元電子系であるが、特に占有率 1 以下の分数領域では、そのスピンの基底状態がある特定の占有率では強磁性的にあるいは反強磁性的に秩序することが知られている。こうした電子間相互作用に基づく電子スピン秩序が、正孔の生成、電子濃度や Zeeman 分裂により如何に変化するかに関して、光学的な観点からはこれまであまり研究されていなかった。

そこで我々はこのプロジェクトにおいて、定常強磁場 35T、He3 温度といった極限環境下での測定装置の開発と共に、磁性を含む唯一の高移動度 2 次元電子系である CdMnTe/CdMgTe において様々なタイプの磁気光学測定（円偏光磁気発光、サイクロトロン共鳴、ファラデー回転）を行ってきた。以下に主たる成果に関して報告する。

## 1 : CdMnTe/CdMgTe 量子ホール系の磁気光学測定

量子ホール系の磁気光学物性という観点から、電子濃度依存性、 $g$  因子依存性に対して詳細な測定を行った。電子濃度を増加させることで、励起子に電荷が一つ余分に付いた荷電励起子と呼ばれる発光ピークが、フェルミ端異常と呼ばれる非対称でブロードな発光ピークに変化する様子が明らかになった。非常に高移動度である本系では、価電子帯にいる正孔が局在しない場合には、フェルミエネルギー近傍での発散的なピークの抑制が理論通りに観測された。また磁場を印加した場合には、ブロードな発光ピークがランダウ準位に対応して分裂し、更に強磁場領域では複数の荷電励起子的な発光ピークが観測された。このことは電子濃度が高い場合でも、フェルミ海の中に荷電励起子が存在するという描像で系を理解できるということを意味する。また荷電励起子は構成する2つの電子スピンの組み合わせで singlet や triplet と呼ばれるが、その磁場依存性は、2次元電子系が存在する場合非常に複雑で、量子ホール系としての電子のspin秩序が発光エネルギーや強度に強く反映される結果が得られた。特に Mn 濃度を変化させ、有効  $g$  因子を占有率 1 近傍で 0 に制御した試料においては、その占有率依存性や温度変化から、スカーミオンと呼ばれる多体効果による spin 秩序と関連すると思われる発光ピークを観測することに成功した。

## 2 : CdMnTe/CdMgTe 量子ホール系のテラヘルツ、ギガヘルツサイクロトロン共鳴

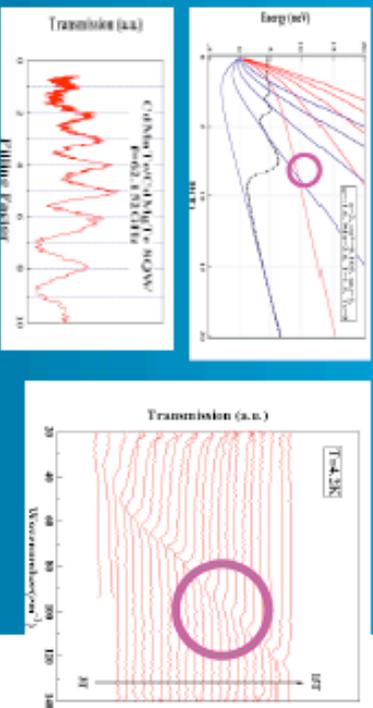
Mn 濃度が 0% の CdTe/CdMgTe では、線形に増大するサイクロトロン共鳴エネルギーの磁場依存性により、2次元電子の有効質量が  $0.105m_0$  と得られた。また電子格子相互作用が顕著な本系では、ポーラロン効果により有効質量がわずかに整数占有率で振動していることも観測した。特に高電子濃度試料ではフォノンエネルギー近傍で、共鳴ポーラロン効果が抑制されていることも実験的に明らかにした。一方、磁性イオンを導入した場合には共鳴磁場や線幅の磁場依存性が非磁性系と大きく異なっており、磁性イオンの寄与を明らかにするために、テラヘルツからギガヘルツ領域の幅広い周波数帯域での実験を行った。その結果、ある特定の磁場領域でブロードニングが起きるのは移動度の低下によるものではなく、spin 準位の交差による CR と EDSR の共存によるものであることが明らかとなった。この裏付けとして、ミリ波帯での磁気透過測定を行い、シュブニコフ振動に対応する振動を光学的に観測することに成功し、磁性、非磁性系共に同程度の高移動度が実現していることを明らかにした。この手法は、電極を必要としないシュブニコフ測定として、今後も重要になるとと思われる。

## 3 : 広帯域磁気光学測定装置の開発

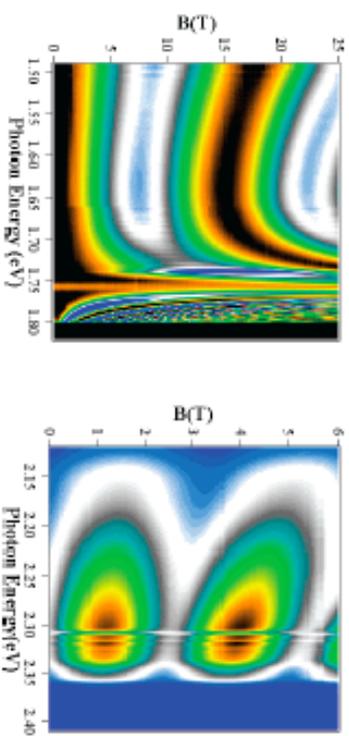
この他にも、半導体における spin 検出として重要となる強磁場ファラデー回転測定を紫外から赤外まで確立し、spin-軌道相互作用が顕著になるナローギャップ半導体で、バンドギャップエネルギー近傍で負のファラデー回転が実現していることを明らかにした。更にコヒーレント THz 光源としてこれから重要になるとと思われる THz 時間領域分光法にも着目し、極限環境下での測定に使用できるよう光ファイバーとの結合等の各種要素技術の開発を行った。

# 精密強磁場における半導体スピン物性の磁気光学的研究

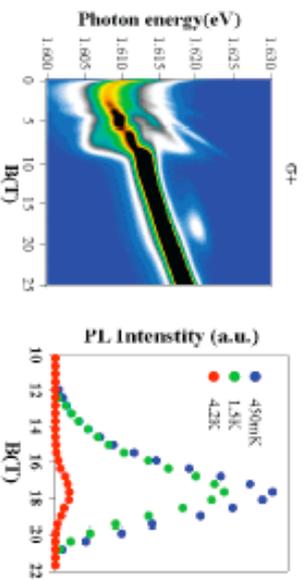
CR : CdmTe/CdMgTe2次元電子系



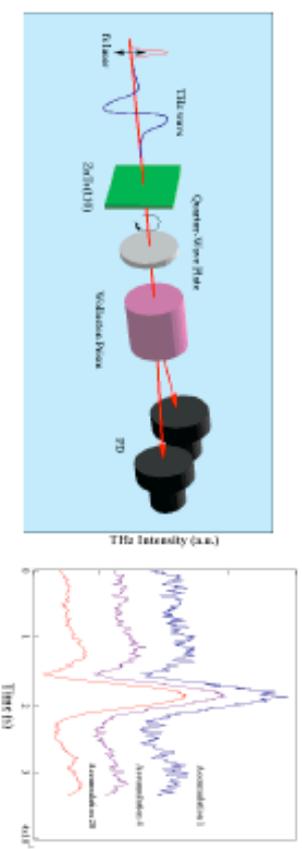
Faraday回転 : ZnO, CdS, CdSe, GaP...



PL : CdmTe/CdMgTe2次元電子系



THz Time Domain Spectroscopy



# 一次元有機伝導体(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>における特異な量子振動現象

物材機構, 筑波大数理物質科学 宇治進也

1次元有機伝導体(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>は、低温で ClO<sub>4</sub>イオンが整列し、その長周期ポテンシャルがブリルアンゾーンを折りたたむことで結果的に2組の一次元フェルミ面(FS)が形成される。最も伝導の高い方位はa軸で、伝導面(ab面)に垂直に磁場をかけると、磁場誘起逐次スピン密度波(SDW)転移を起こし、8Tで量子数N=1の量子ホール効果状態(SDW I)へ転移することが知られている。さらに強磁場をかけると26T程度で強磁場SDW II相へと転移する。このSDW状態について、いくつかのモデルが提案されているが、未解決の問題となっている。ホール抵抗(図1)は、SDW I相ではよく量子化されているが、SDW II相へ入ると量子ホール効果は崩れ、符号の反転を伴う大きな振動が現れる。これはSDW I相で抵抗や磁気トルクで観測できる振動(短周期振動と呼ばれる)同じ振動数を持つ。ホール抵抗の振動の振幅は磁場の増加、温度の低下とともに大きくなる傾向にある。

ホール抵抗振動の結果は、状態密度が磁場の関数として振動することを示している。この振動を確かめるため、35Tまでの比熱測定を行った。その結果、確かに状態密度が振動していることを確認した(図2)。比熱の極小が抵抗の極大に対応している。つまり、抵抗の極大を取るとき、電子の状態密度は極小となることを明確に示すことができた。

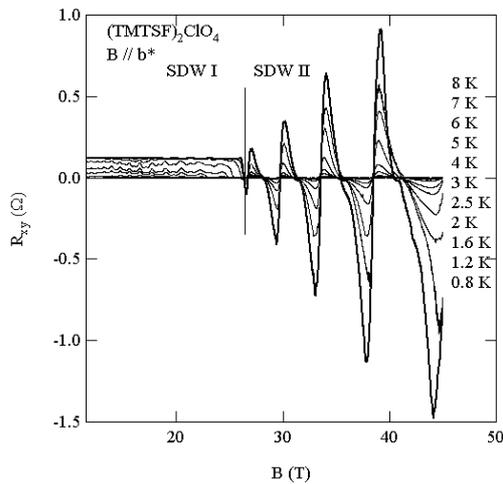


図1 1次元有機伝導体(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>のホール抵抗。約26Tで整数量子ホール状態であるSDW I相が壊れ、新たなSDW II相へ入る。SDW II相では、ホール抵抗が符号を反転する振動が見られる。

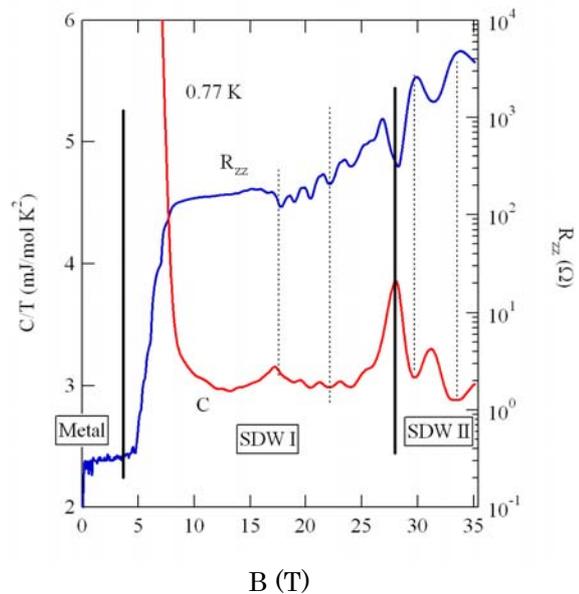


図2 (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>の伝導面に垂直な抵抗(R<sub>zz</sub>)と比熱(C)。比熱の極小が抵抗の極大に対応している。

# 鉄ヒ素系超伝導体関連物質 BaNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> のハイブリッドマグネット使用による ドハースファンアルフェン効果測定

物材機構 寺嶋太一

BaNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> は鉄ヒ素系高温超伝導体の一種で“122”と呼ばれる AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Eu) と同型で T<sub>c</sub> ~ 3K の超伝導体であり、Ni 化合物と Fe 化合物の電子状態の比較に適切な化合物である。そこで、我々は BaNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> のドハースファンアルフェン (dHvA) 効果測定とバンド計算を行い、その電子状態について検討した [1]。

図 1 にハイブリッドマグネットによる 35.7 T までの測定例を示す。生データを見ると、高磁場側で早い振動周期の振動が出現しているのがわかる。フーリエ変換では 5 ケの dHvA 周波数が明瞭に確認できる。

様々な磁場方位での測定結果とバンド計算の比較から得られた重要な知見をまとめると以下ようになる。

- (i) 通常の LDA 近似のバンド計算で極めて正確にフェルミ面が計算できる。これは、FeAs 系の場合、フェルミレベル近傍の電子状態が As の位置に異常に敏感で、バンド計算に様々な問題が生じると対照的である。
- (ii) フェルミ面は大きく 3 次元的である。これは小さく 2 次元的な FeAs 系のフェルミ面と対照的である。次元性の違いは、単純化して言えば、Ni と Fe の電子数の違いにより、フェルミ準位が、Ni では Ni と P の反結合性軌道にあるのに対して、Fe では Fe-d の非結合性軌道にあるためである。
- (iii) 質量増強 (1+λ) は 2 倍程度である。この値は、第一原理計算により求められた BaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の電子格子相互作用と整合しており [2]、質量増強の大半は電子格子相互作用によるものと考えられる。

[1] T. Terashima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 033706 (2009).

[2] A. Subedi and D. J. Singh, Phys. Rev. B 78, 132511 (2008).

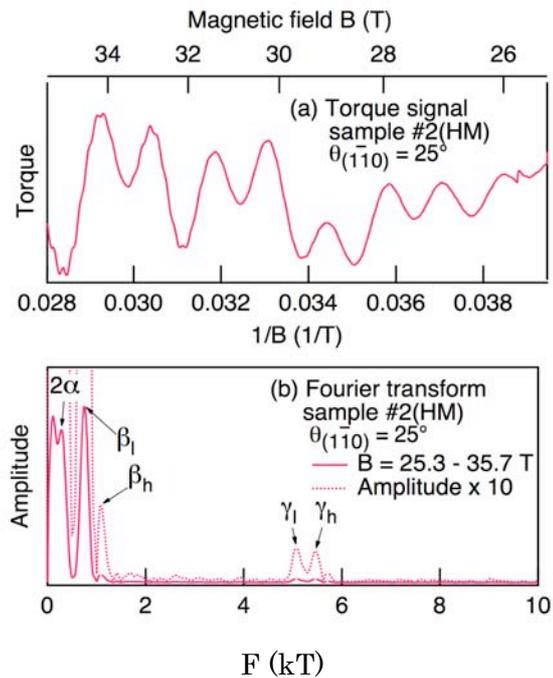
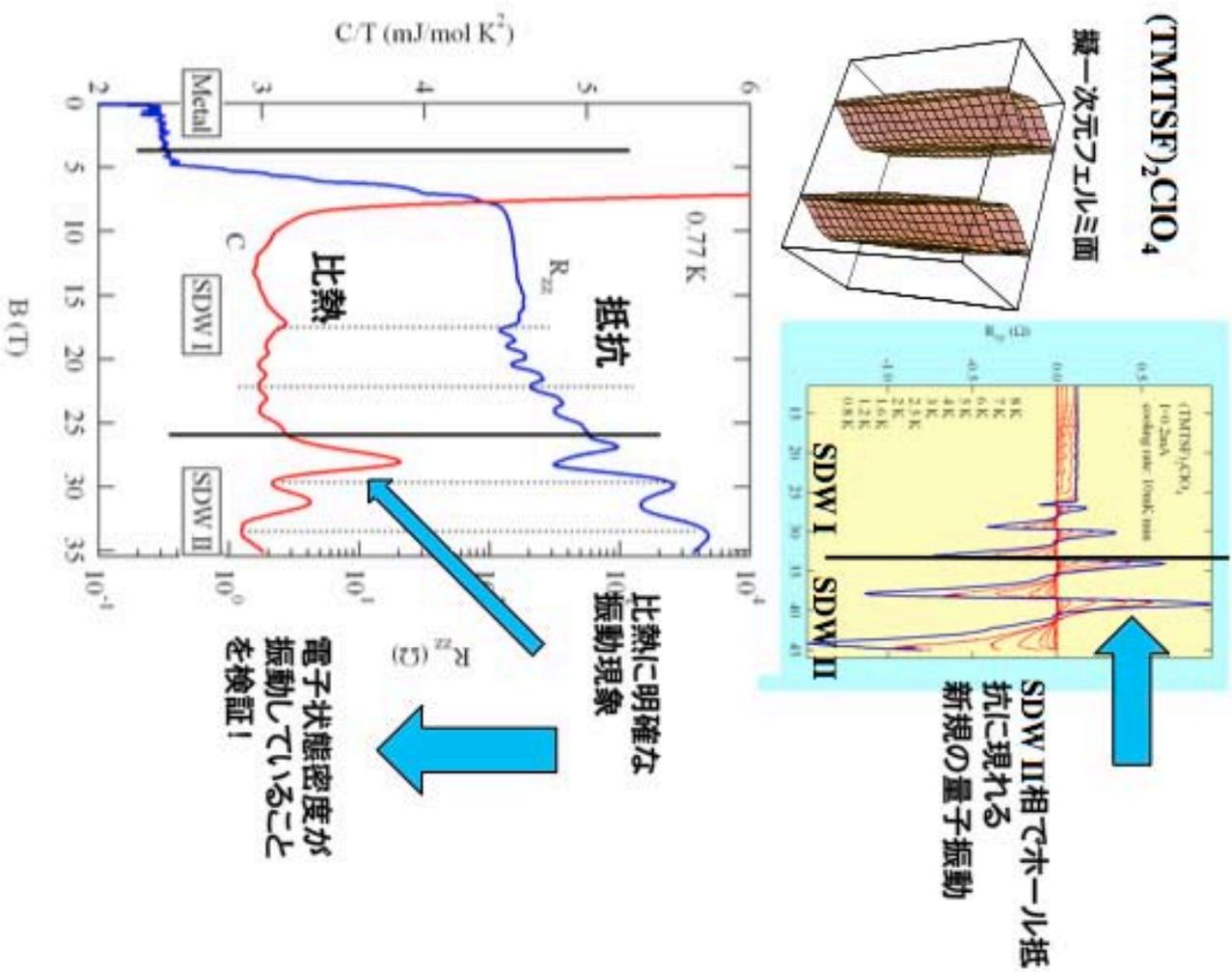
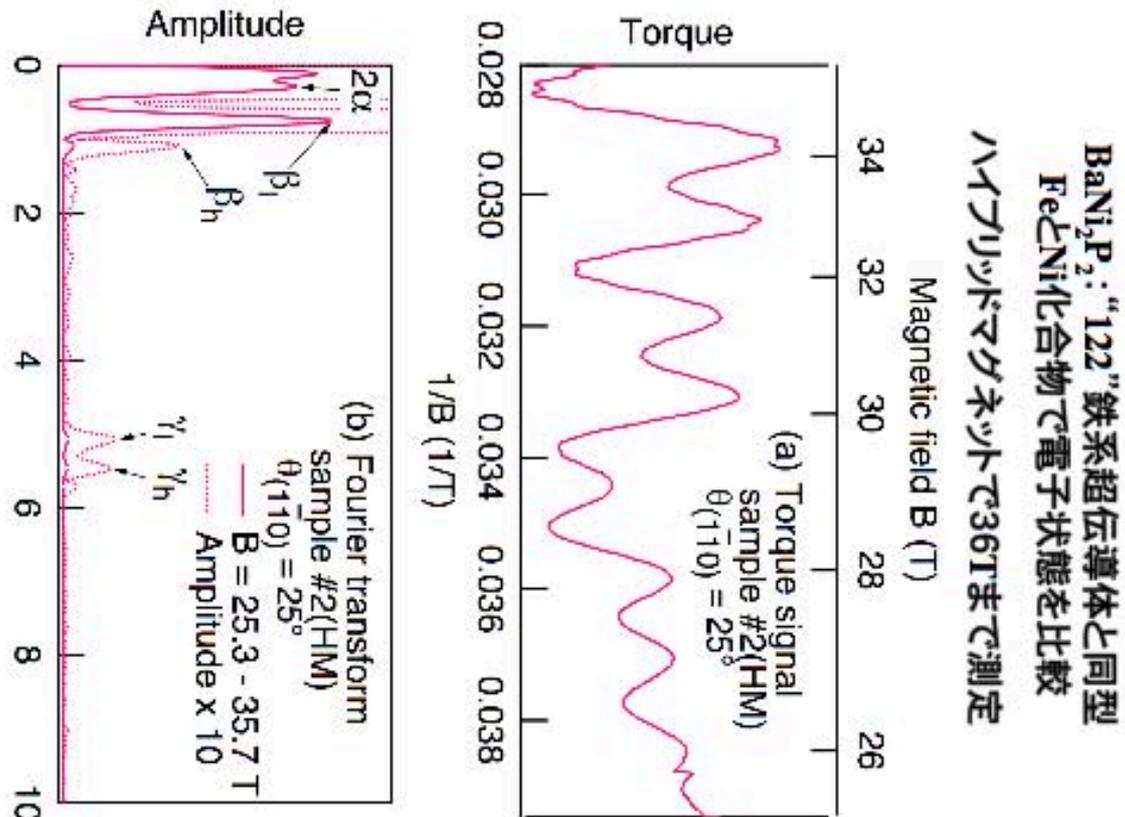


図 1 : ハイブリッドマグネットを使用した BaNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> の磁気トルク dHvA 振動の例 (上) とそのフーリエ変換 (下)。

# 一次元有機導体(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>における 特異な量子振動現象



# ハイブリットマグネットによるBaNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub>の ドハースラックフェン効果測定



観測されたフェルミ面はバンド計算とよく合い、  
質量増強も小さい。Fe化合物と対照的。

Magneto-optical studies under pulsed high magnetic fields

Shojiro Takeyama: *the Institute for Solid State Physics*

Magneto-optical studies were conducted either on type II semiconductor quantum structures or on carbon nanotubes in very high magnetic fields up to 300 T. Major achievements were obtained in the region of magnetic fields up to 100 T in our studies. In carbon nanotubes, the Aharonov-Bohm exciton splittings were determined up to the highest magnetic fields from the magneto-absorption spectra. In type II semiconductor quantum wells, the physical origins of bright luminescence were clarified.

パルス強磁場下での半導体ナノ構造 ZnSe/BeTe タイプ II の磁気光学

1] CdS/ZnSe ヘテロ界面は、格子歪により、その界面に程よい量子ドットのポテンシャル形成、励起子がトラップされる。CdS/ZnSe 量子構造を用いてパルス強磁場での磁気光学発光を調べ、2次元ヘテロ界面のポテンシャルトラップを利用しての励起子高密度状態を調べた。定常発光の温度変化や発光の時間発展の系統的測定結果をモンテカルロシミュレーションにより解析した。その結果、界面での局在ポテンシャルの実空間やエネルギーに関する明確な知見を得ることができた。

K. Ono, M. Nakajima, T. Suemoto, T. Makino, K. Saito, H. Mino, R. Akimoto and S. Takeyama, AIP Conf. Phys. of Semiconductors, 893, 467-468 (2007).

2] ZnSe/BeTe タイプ II 量子井戸において、界面発光が ZnSe-BeTe 界面の化学結合方向に強く依存した面内異方性を有するため、通常の間二色性分光を行った場合は楕円偏光成分しか検出されていない。本研究では、初めてその界面発光の本質的な円偏光成分が引き出せる測定方法を開発した<sup>1,2)</sup>。それに基づき、50 T までのパルス強磁場下でのスピン選択磁気発光測定を行い、ドーパキャリアのない ZnSe/BeTe タイプ II 量子井戸において高効率な界面発光の起源は荷電励起子であることを突き止めた<sup>1)</sup>。非ドーパ系量子構造において残留不純物がない系にて荷電励起子による強い発光を初めて確認した。また、磁場下のポンプ・プローブ吸収測定より、この系において非常に高い密度 ( $>10^{10}$  cm<sup>-2</sup>) を有する自由電子が光励起によって生成されている可能性を示した。その電子の有効質量、密度、移動度、そしてフェルミ面などを正確に評価するため、一巻きコイル法を用いて超強磁場 (約 120 T) 下での光誘起サイクロトロン共鳴測定を努めている。現在、プローブ光とポンプ光がそれぞれ水蒸気レーザー (16.9  $\mu$ m) と半導体レーザー (405 nm) を用いた測定系を立ち上げ、低温下において蓄積された電子のサイクロトロン共鳴ピークの観測に成功した<sup>2)</sup>。

1) R. Shen *et al.*, Semicond. Sci. Technol. **24**, 115011 (2009).

2) R. Shen *et al.*, Physica E **42**, 1172 (2010).

### 希薄磁性半導体量子井戸での荷電励起子磁気発光

希薄磁性半導体超構造 CdMnTe/CdMgTe (Mn 濃度 1.8 %, 電子濃度  $n=2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) を用いて荷電励起子の磁気発光測定を 140 T まで行った。55 T 以上の強磁場では、三重項荷電励起子発光の低エネルギー側に、再び一重項荷電励起子と思われる発光ピークが現われる。一重項荷電励起子は磁場で不安定になり、強磁場極限では三重項荷電励起子にとって変わられるのが一般的である。これに対して、今回初めて、50 T もの強磁場での磁気発光過程において三重項荷電励起子と一重項荷電励起子のエネルギー交差とそれに引き続き一重項荷電励起子の磁場誘起再安定化（第二の隠れた交差）を観測することに成功した。伝導電子の超強磁場に至るランダウ因子の決定を行い、その新しい決定手法も提案した。

Y. Hirayama, E. Kojima, and S. Takeyama, Phys. Rev. B79,125327(1-7)2009

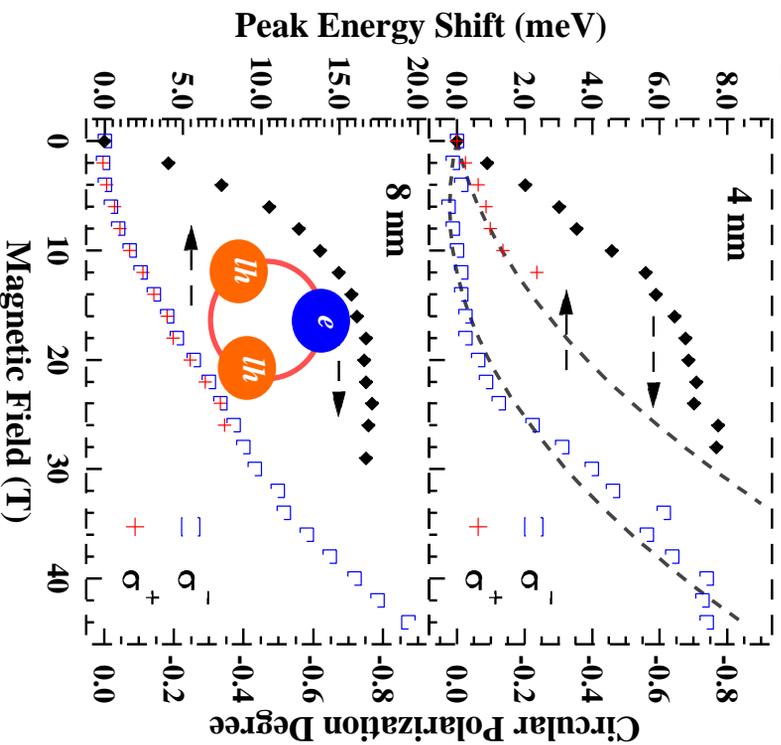
### 単層カーボンナノチューブの超強磁場磁気吸収とアハラノフ・ボーム効果

単層カーボンナノチューブ (SWNT) はその軸に平行に磁場を印加することによって、エネルギーバンドがぶれつする変調を受けるアハラノフ・ボーム (AB) 分裂が生じることが知られており、光吸収や発光測定による観測結果が数多く報告されている。さらに近年では、SWNT は励起子効果が光学遷移に大きな影響を与えることがわかってきている。SWNT のブリルアンゾーンの K、K' 点における谷内・谷間の短距離クーロン相互作用により、光学許容な明励起子と光学禁制な暗励起子が形成されることが理論的に予測されている。この明・暗励起子の磁場下での振る舞いについては未だ明確な結論が出ていなかった。そこで、AB 分裂および励起子の振る舞いを明確にするために、PFO 試料（カイラリティが特定され、光学スペクトルに多種のカイラリティが混在しない）を用いて近赤外領域における磁気光学光吸収測定を行った。測定試料には測定領域において非常に鋭いピークを示す PFO サンプルを用いた。非破壊ロングパルスマグネットにより 53 T まで、また、電磁濃縮用電源を用いた大型一巻きコイル法により 80 T 測定の強磁場まで測定を行った。これによって、磁場下での AB 分裂および明・暗励起子の振る舞いを明確に観測することに成功するとともに、磁場下における PFO-SWNT 固有の配向度も求めることができた。

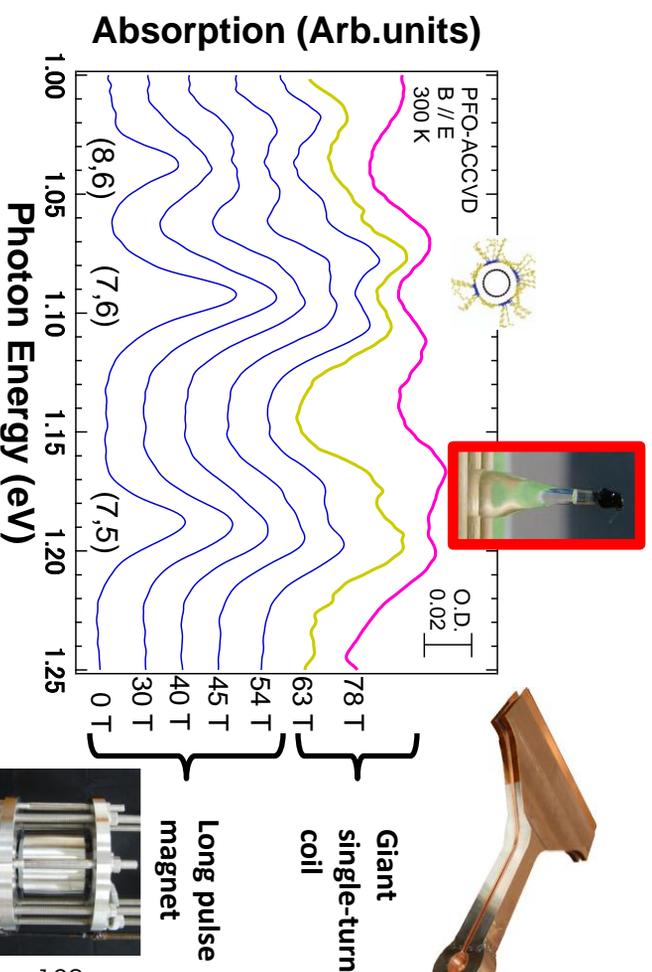
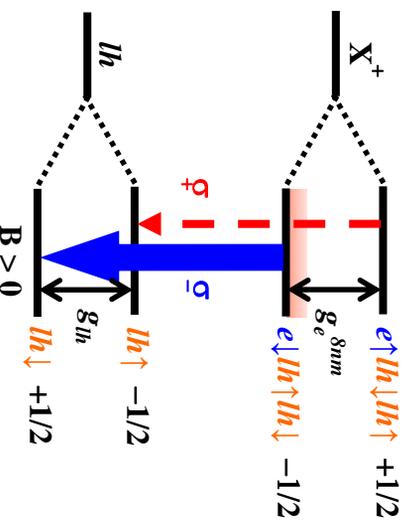
また、溶液分散型のミセル化 SWNT (HiPco 法) 試料を用いて、超強磁場下で光吸収スペクトルの分裂の観測とそのための装置開発を進めた。電磁濃縮法によって超強磁場測定を行った。第 2 サブバンド光吸収スペクトルの AB 分裂を電磁濃縮法によって 300 T の超強磁場まで観測できるに至った。カーボンナノチューブの発光効率にも関係する応用上も重要な情報である。今回の実験で得られた結果から、励起子分裂幅は、30-55 meV になることが示された。更に、カイラリティに依存して、暗励起子準位と明励起子準位のエネルギー位置関係が変わることを見出した。

H. Suzuki, Y. Otsubo, R. Shen, E. Kojima, Y. Murakami, J. Shimoi, S. Maruyama and S. Takeyama, J. Low Temp. Phys.159, 267(2010).

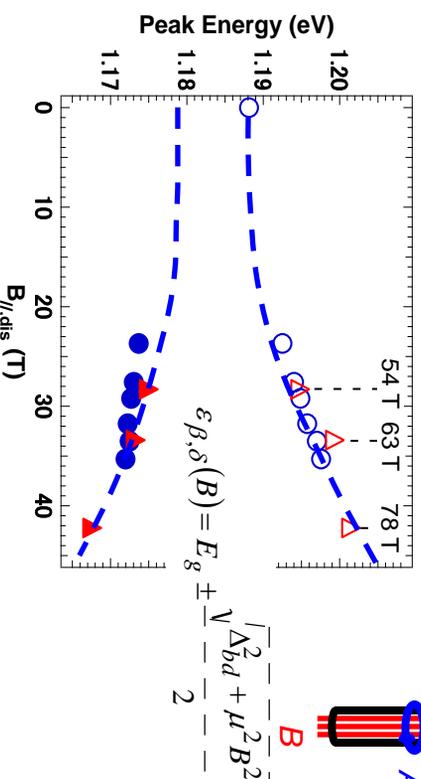
# Magneto-optical survey of nano-structures up to a megagauss magnetic field



Photoluminescence energy peak and the circular polarization degree in magnetic fields. The trion composed of an electron and two light holes was found as the origin of the major luminescence.



Aharonov-Bohm exciton splitting observed by absorption spectra in each chirality single wall carbon nanotube



## ファラデー回転法によるクロム系スピネル酸化物の超強磁場磁化過程

東大物性研 小嶋映二, 宮田敦彦, 澤部博信, 嶽山正二郎

### Magnetization process of Cr spinel oxides up to ultrahigh magnetic fields by means of Faraday rotation method.

Eiji Kojima, Atsuhiko Miyata, Hironobu Sawabe, Shojiro Takeyama  
: ISSP, University of Tokyo

We performed the Faraday rotation measurements in highly geometrically frustrated spinels ( $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) under the ultrahigh magnetic fields generated by the single turn coil method or the electro-magnetic flux compression method. We could observe a full magnetization process of these materials.

#### フラストレートスピネル $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ の超強磁場ファラデー回転

クロム系スピネル酸化物  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}$ =非磁性金属イオン)は磁性を担う  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3, S=3/2$ ) のスピ間に反強磁性的な相互作用が働き、イオンがパイロクロア格子を形成し、幾何学的にフラストレートしたスピン系であり、かつ、 $\text{Cr}^{3+}$ イオンは軌道の自由度が消失しているためハイゼンベルグスピンで記述されると考えられる。 $\text{M}=\text{Cd}$  の場合はワイス温度が  $-70\text{ K}$  であるが、実際のネール温度は  $7.8\text{ K}$  であり、両者の違いが桁違いに大きく非常に強いフラストレーションがネール秩序を妨げている可能性がある。また、この物質系ではネール秩序とともに格子の変形が起きることが知られており、強い幾何学的フラストレーションのもとで格子-スピンの相互作用が働いている系であるといえる。

Ueda らは、 $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  において  $40\text{ T}$  までの磁場領域での磁化測定を行った。その結果、 $28\text{ T}$  付近で1次相転移が起き、その後、広い磁場領域において全モーメントの半分の磁場値においてプラトーを示すことを見出した。また、磁歪測定の結果から相転移と同時に格子変形が起きていることも発見した[1]。

Penc らは、パイロクロア格子においてスピン-格子の相互作用を考慮して、磁化過程の理論計算を行っている。この理論では、1次相転移とそれに続く磁化プラトーを示すことが示されている[2]。

理論と実験をより詳細に比較するためには、 $100\text{ T}$  を超える磁場領域までの測定を行い、全磁化過程を調べる必要がある。しかし、現状ではこのような高い磁場領域においては磁化測定手法が確立していない。そこで、今回、我々はファラデー回転を磁化プローブとして用いて全磁化過程の観測を行った。超強磁場発生には一巻きコイル法を用いた。試料は物性研究所の植田浩明氏より提供していただいた。これを両面鏡面に研磨し、測定に用いた。また、試料の冷却には、ベークライト製のクライオスタットを自作し、これを用いた。

測定結果は誘導法による磁化測定の結果と  $50\text{ T}$  までの範囲ではほぼ一致する。測定結果を見ると、 $28\text{ T}$  付近でとびを示した後、 $62\text{ T}$  付近、 $90\text{ T}$  付近に特異的な折れ曲がりが見られる(図(a))。これらはそれぞれ相転移点であると考えられる。磁化過程は Penc らの理論とよく一致し、これをもとに解釈すると  $1/2$  プラトー相は  $28\text{ T}$  から  $62\text{ T}$  まで存在することが分かり、新たに Cant 3:1 相( $62\text{ T}$  付近から  $90\text{ T}$  付近までの相)、フェロ相( $90\text{ T}$  以上の相)が存在することが分かった。また、温度依存性の測定も行い、磁場温度相図を作成した。この結果は半定量的に求めらるによるモンテカルロシミュレーション[3]の結果とほぼ一致する。

## フラストレーションスピネル $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ の 400 テスラ磁場下のファラデー回転測定

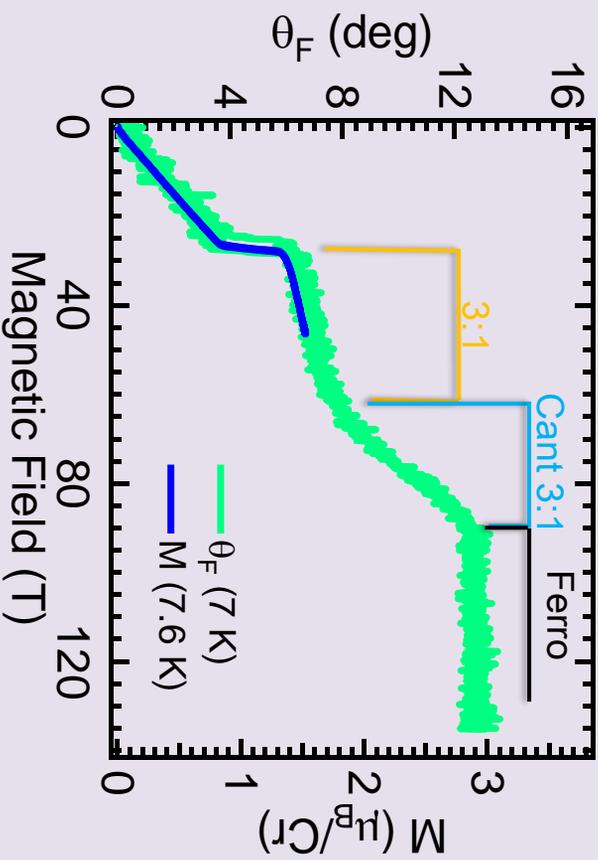
スピネル酸化物  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  は磁性を担う  $\text{Cr}^{3+}$  のスピン間に反強磁性的な相互作用が働き、 $\text{Cr}$  イオンがパイロクロア格子を形成し、幾何学的にフラストレートしたスピン系である。この物質は、ワイス温度が  $-390 \text{ K}$  であるが、実際のネール温度は  $12 \text{ K}$  であり、両者の違いが桁違いに大きく非常に強いフラストレーションがネール秩序を妨げている[1]。また、この物質ではネール秩序とともに格子の変形が起きることが知られており、強い幾何学的フラストレーションのもとで格子-スピンの相互作用が働いている系であるといえる。この物質は、 $\text{Cr}$  スピン間の交換相互作用が大きいいため磁化過程を調べるためには、超強磁場が必要となる。この物質において 1 巻きコイル法を用いた超強磁場下におけるファラデー回転測定を行った。その結果、120 テスラ付近で、1 次相転移を示すファラデー回転角の不連続な跳びが観測され、さらにその後、135 テスラまで線形な増大を示した後、プラトーを示す振る舞いが見られた。このような振る舞いは K. Penc らの理論[2]と定量的にもよく一致しており、120 テスラから 135 テスラまでの領域はキャント 2:1:1 相であると解釈した。その後、スタイヤキャスト製クライオスタットなどの開発により、低温(6 K)で、電磁濃縮法を用いて 400 テスラまでの磁場下での  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  のファラデー回転測定に成功し、磁化が飽和するまでの全磁化過程の観測ができた。 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  単結晶試料は、物性研究所上田寛研究室助教、植田浩明氏より提供していただいた。図(b)にその結果を示す。縦軸は、50 テスラまでの磁化測定の結果[3]と比較することでファラデー回転角を磁化  $M$  ( $\mu_B/\text{Cr}$ ) に換算してある。190 テスラまでの範囲内では、1 巻きコイルで観測されている結果とほぼ一致している。これより高い磁場領域で 240, 290, 350, 390 テスラのところで新たに相転移と思われる異常が観測された。390 テスラの異常は Penc らの理論予想によるとフェロ相への相転移であると考えられる。その他の相転移は Penc らの理論では予想されていない。図(b)より 240, 290, 350 テスラの磁場に対応する磁化はそれぞれ全磁化の  $2/3, 3/4, 5/6$  となる。現在のところこの相転移に関する詳細は明らかになっていないが、仮に、この物質で 135 テスラから 160 テスラの  $1/2$  プラトーにおいてロンボヘドラルの磁気構造が実現しているとすれば、磁場と平行なスピンをもつカゴメ格子層と反平行なスピンをもつ 3 角格子層が積層した磁気構造となる。このような場合に、磁場をさらに印加することで 3 角格子層のスピンが 2 アップ 1 ダウン、120 度構造、あるいは 1 アップ 2 ダウンなどの磁気構造をとれば  $2/3, 3/4, 5/6$  のなどの磁化に対応する異常が説明可能と考えられる。もし、このようなことが起きているとすると、3 次元系であるパイロクロア格子から磁場印加により 2 次元系である 3 角格子の磁性が発現していることになり、非常に興味深い。

[1]H. Ueda et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 047202(2005)

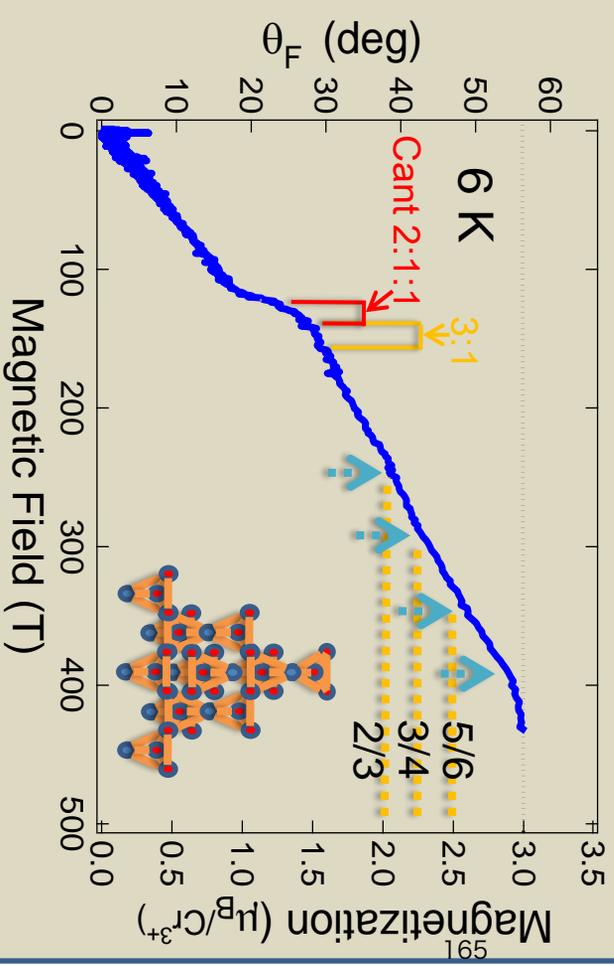
[2]K. Penc et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 197203(2004)

[3]Y. Motome et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, 57(2006)

(a) Full magnetization process of  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  up to 140 T



(b) Full magnetization process of  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  up to 400 T



## II-VI 族強磁性半導体(Zn,Cr)Te の磁化特性と磁気光学効果の研究

筑波大物質工<sup>1</sup>、物質・材料研究機構<sup>2</sup>

黒田 眞司<sup>1</sup>、石川 弘一郎<sup>1</sup>、西尾 陽太郎<sup>1</sup>、三留 正則<sup>2</sup>、板東 義雄<sup>2</sup>、高増 正<sup>2</sup>

### Study of magnetic and magneto-optical properties of II-VI ferromagnetic semiconductor (Zn,Cr)Te

Shinji Kuroda<sup>1</sup>, Kôichirô Ishikawa<sup>1</sup>, Yôtarô Nishio<sup>1</sup>,

Masanori Mitome<sup>2</sup>, Yoshio Bando<sup>2</sup>, Tadashi Takamasu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Materials Science, University of Tsukuba*

<sup>2</sup>*National Institute for Materials Science (NIMS)*

We have studied the magnetic and magneto-optical properties of a novel ferromagnetic semiconductor (Zn,Cr)Te in order to clarify the mechanism of ferromagnetism in this material and to pursue the application for spintronics devices. In this research project, we have studied the following three themes on (Zn,Cr)Te thin films grown by molecular beam epitaxy; (1) the correlation between Cr distribution and ferromagnetic properties and its control, (2) detailed magnetic behaviors of (Zn,Cr)Te exhibiting inhomogeneous Cr distribution, (3) the estimation of *sp-d* exchange interaction from magneto-reflectivity measurement.

半導体スピントロニクスへの応用を目指して室温以上の強磁性転移温度を持つ強磁性半導体の物質探索が活発に行われている。我々のグループでは II-VI 族半導体 ZnTe に遷移元素 Cr を添加した(Zn,Cr)Te を対象として、強磁性半導体としての物性を明らかにすると共にスピントロニクスデバイスへの応用の可能性を探ることを目指した研究を行なっている。本研究課題では、分子線エピタキシー(MBE)法により結晶成長した(Zn,Cr)Te 薄膜結晶を対象にして、強磁性発現メカニズムの解明、強磁性特性向上、さらにこの材料のスピン偏極電子源への応用を目標に掲げ、磁化特性、磁気光学特性に関する以下の3つのテーマの研究を行った。

#### 1. 母体結晶中の Cr 分布と強磁性特性の相関と制御

(Zn,Cr)Te にドナーまたはアクセプター性不純物を添加すると強磁性特性が大幅に変化する[1,2]が、原子識別電子顕微鏡観察により強磁性特性の変化の原因は結晶中の Cr 分布の違いに起因することを明らかにした。すなわちドナー性不純物であるヨウ素のドーピングにより強磁性転移温度が大幅に上昇した結晶では Cr の組成分布が不均一となり Cr が高濃度に凝集したナノ領域が形成されているのに対し、ドーパントを添加せず転移温度の低い結晶あるいはアクセプター性不純物である窒素のドーピングにより強磁性の消失した結晶では Cr 分布はほぼ一様であることが分かった[3]。このようなドーピングによる Cr 分布の変化は、ZnTe 中の Cr の凝集による相分離と Cr

の価数変化[4]により説明することができる。すなわち ZnTe 中に固溶限界を超える Cr を添加すると相分離が生じ Cr 組成の高い領域と低い領域とが形成されるが、相分離の原動力となる Cr の凝集エネルギーは Cr イオンの価数により変化する。従ってドナーあるいはアクセプターのドーピングにより Cr 価数が増加すると、Cr の凝集の度合いが増加すると考えられる。このメカニズムは(Zn,Cr)Teに限らず他の磁性半導体においても生じうる普遍的なものであり、磁性元素の価数の調整によりその分布を人為的に制御する新しい結晶成長手法の開発につながると期待される。

## 2. Cr の不均一分布結晶の磁化特性の研究

Cr の不均一分布を有する(Zn,Cr)Te 結晶の磁化の詳細な振舞いを、磁化の温度、磁場などに対する依存性を調べることで明らかにした。磁化の温度依存性( $M-T$ )では零磁場中冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)の両過程の間で不可逆性が現れ、また ZFC 過程では  $M-T$  曲線にカuspが生じるブロッキング現象が見られた。磁化の磁場依存性( $M-H$ )では低温でヒステリシスが現れるが、その温度範囲は  $M-T$  曲線に現れるブロッキング温度  $T_B$  以下であった。これらの特性は Cr 凝集領域が強磁性クラスターとしてはたらし、 $M-T$  曲線の不可逆性、 $M-H$  曲線に現れるヒステリシスは強磁性クラスターの磁気異方性によることを示している。ブロッキング温度  $T_B$  より高い温度範囲における  $M-H$  曲線はランジュバン関数でフィットでき、そのフィッティングより個々のクラスターの磁気モーメントの大きさがボーア磁子の千倍程度であることが明らかとなった。さらに低温では残留磁化の緩和現象が見られ、この系の履歴現象が準安定的なものであることが示唆された。

## 3. 磁場中反射スペクトル測定による $sp-d$ 交換相互作用の研究

(Zn,Cr)Te の磁性半導体としての特性を解明するためには磁気光学効果の情報が欠かせない。これまで磁気円二色性(MCD)測定でバンド電子と Cr  $3d$  電子間の交換相互作用による磁気光学効果の存在が確認されているが、その定量的評価はなされていない。そこで反射スペクトルにおけるバンド端励起子の磁場によるゼーマンシフトを直接観察することにより、磁気光学効果の大きさを評価した。歪および混晶の効果によるブロードニングを抑制し励起子からのシグナルを明瞭に観測するため、ZnTe(001)基板の上に 1%以下の低い組成の(Zn,Cr)Te を対象にし、Faraday 配置で  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  円偏光に対し反射測定を行った。反射スペクトルで ZnTe のバンドギャップである 2.38eV 付近にバンド端自由励起子からのシグナルが現れ、磁場印加に伴い  $\sigma^+$ 、 $\sigma^-$  円偏光で異なる方向にシフトするのが観測された。シフトの方向は以前のバルク結晶における研究報告[5]と同じであり、 $p-d$  交換相互作用が強磁性的であることが確認された。ただ Cr 組成 0.5%の(Zn,Cr)Te 試料における 7T での分裂幅は 0.8meV とかなり小さく、これから  $p-d$  交換相互作用定数は 0.2eV 程度と評価され、以前に Cr 組成が小さいバルク結晶における同様の研究で報告されている値[5]と比べるとかなり小さいことがわかった。

[1] N. Ozaki et al., Appl. Phys. Lett. 87, 192116 (2005).

[2] N. Ozaki et al., Phys. Rev. Lett. 97, 037201 (2006).

[3] S. Kuroda et al., Nature Mater. 6, 440 (2007).

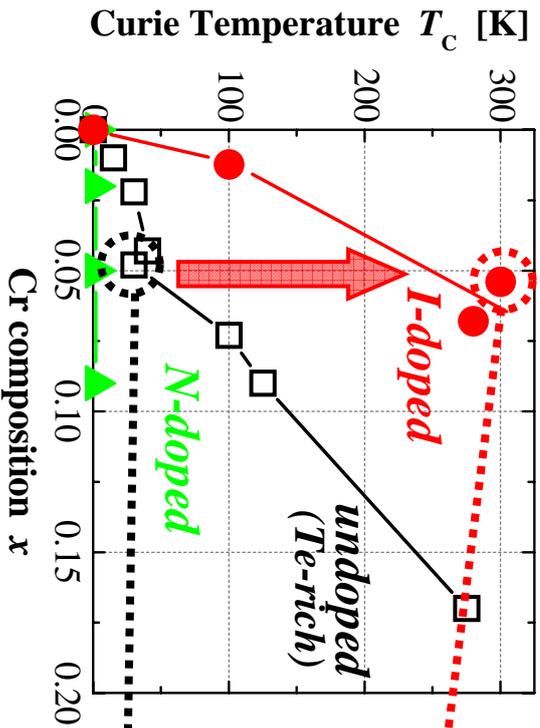
[4] T. Deitl, Nature Mater. 5, 673 (2006).

[5] W. Mac et al., Phys. Rev. B 54, 5528 (1996).

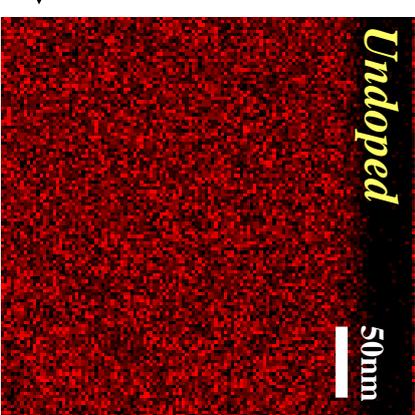
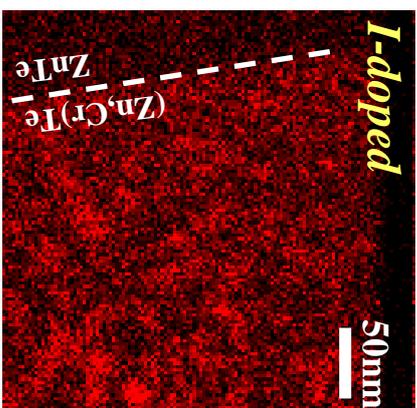
# II-VI族強磁性半導体(Zn,Cr)Teの磁化特性と磁気光学効果の研究

筑波大物質工<sup>1</sup>、物質・材料研究機構<sup>2</sup>  
 黒田 眞司<sup>1</sup>、石川 弘一郎<sup>1</sup>、西尾 陽太郎<sup>1</sup>、三留 正則<sup>2</sup>、板東 義雄<sup>2</sup>、高増 正<sup>2</sup>

## (1) Cr分布と強磁性特性の相関と制御



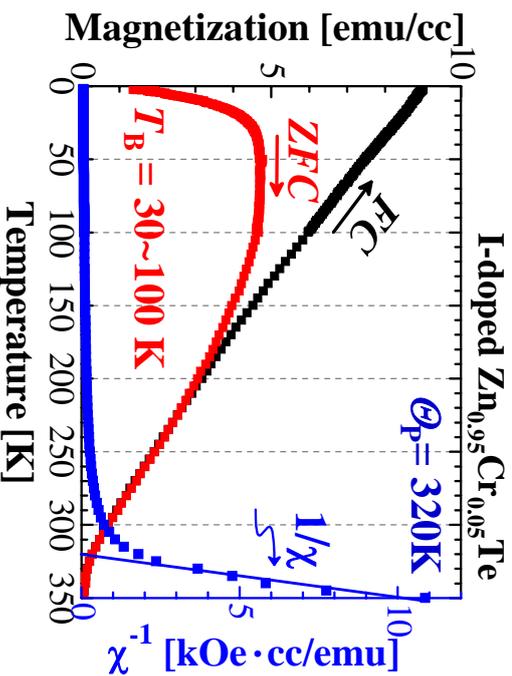
## Cr mapping images (EDS)



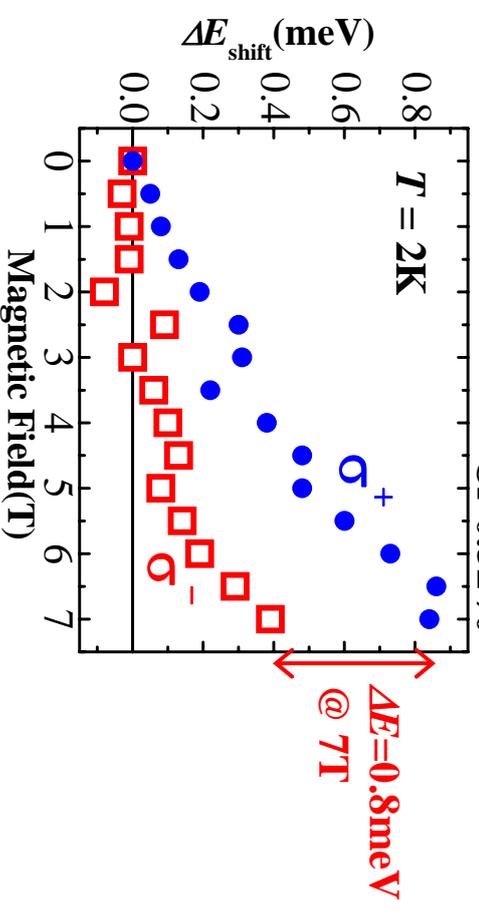
Inhomogeneous

Homogeneous

## (2) Cr不均一分布の超常磁性的振舞い



## (3) 磁場中反射スペクトル測定における巨大ゼーマン分裂



# 単層カーボンナノチューブの磁気光学特性に関する研究

熊本大・院自然 横井裕之

## Magneto-optical Properties of Single-walled Carbon Nanotubes

Hiroyuki Yokoi: *Grad. School of Sci. and Technol., Kumamoto Univ.*

This study aimed to clarify electronic states of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) through ultra-high field magneto-optical studies. A near-infrared megagauss magneto-optical absorption system has been developed. Aharonov-Bohm effect in SWCNTs was examined experimentally. It has been found that the “bright” singlet exciton state has lower energy than the “dark” one for some chiralities.

本研究は、単層カーボンナノチューブ（以下、単層ナノチューブ）における量子干渉効果の検証と多体効果の調査、さらにそれらの効果の競合現象の調査により、単層ナノチューブにおける電子光物性を明らかにすることを目的として行ってきた。単層ナノチューブではその一次元的な構造のために室温でも励起子が安定に存在しており、励起子のエネルギー状態が光物性に大きく表れる。単層ナノチューブにおける励起子エネルギー状態の特徴として、ブリュアン帯の  $K$  点と  $K'$  点における電子エネルギー状態が縮退しているために、谷内および谷間相互作用によって励起子状態が一重項状態と三重項状態に分裂することが理論的に予想されている[1]。これらのうち、一重項の奇状態のみが光学的に活性 (“bright”) で一重項の偶状態と三重項状態は不活性 (“dark”) となる。一重項の “bright”-“dark” 励起子分裂では、どちらがエネルギー的に下方に位置するかという問題が、単層ナノチューブにおける重要な研究課題の一つとなっている。

この課題を実験的に検証するためには、磁場がたいへん強力な研究手段となる。単層ナノチューブ内を磁束が突き抜けるとアハラノフーボーム効果により磁束に対して右向きと左向きの周方向境界条件に位相のズレが生じるために、 $K$  点と  $K'$  点におけるエネルギーバンド端の縮退が解ける[2]。このアハラノフーボーム効果によるエネルギー分裂が  $K, K'$  谷内および谷間相互作用より大きくなれば、励起子の一重項-三重項分裂状態が解除されて、“dark” 励起子状態が “bright” 化して、強磁場域で観測されるようになると予想される[1]。その出現位置から一重項 “bright”-“dark” 励起子分裂のエネルギー配置を判定することが可能である。

従来の実験的検証では、近赤外域に観測される第 1 サブバンド励起子発光について、その強度とエネルギー位置の磁場依存性と温度依存性を調査し、観測された全ての励起子において、“dark” 励起子状態の方が低エネルギー側に位置するという報告がなされてきた[3-6]。このように発光を観測する手法では、低エネルギー側の励起子しか観測できないことなどの理由により、振動子強度の理論的予測[1]との比較が困難である。また、未検討の局在効果が観測結果を左右している可能性を排除できない。一方、磁気光吸収測定では振動子強度に応じた

吸収スペクトルが得られるため、理論と直接的に対応させて検証することが可能である。しかしながら、発光に比べて吸収ではピーク形状がブロードになるために、励起子吸収ピークの磁場変化を観測するためには発光測定よりも強い磁場が必要とされる。われわれは一巻きコイル法による極短パルス超強磁場下磁気光吸収測定により、単層ナノチューブの励起子状態を調査した。可視光域での超強磁場下磁気光吸収スペクトル測定[7]では、カイラリティベクトルが(6, 5)あるいは(7, 5)である半導性単層ナノチューブの第2サブバンド励起子吸収ピークの磁場変化を 170 T まで明瞭に観測することに成功した。磁場印加により出現する吸収ピークのエネルギー位置などから、第2サブバンド励起子状態の一重項分裂において低エネルギー側に位置するのは、(6, 5)単層ナノチューブでは”dark”励起子で、(7, 5)単層ナノチューブでは”bright”励起子であることを示した。

さらに、第1サブバンド励起子における一重項”bright”-”dark”励起子分裂について調査するために、近赤外域における極短パルス超強磁場下磁気光吸収測定システムを新たに開発した[8]。近赤外域では十分な感度のストリークカメラが利用できないため、高感度の InGaAs アレー検出器を極短パルス磁場の頂上近傍で 1  $\mu$ 秒間のみ露光する方式を取った。この間の磁場の変動は 1.2%程度であり、ピークエネルギーの磁場シフトの測定や新しい吸収ピークの検知には十分な磁場精度である。その結果、(6, 5), (7, 5)チューブでは”dark”励起子が、(8, 4)チューブでは”bright”励起子が低エネルギー側に位置するという結果が得られた。磁気発光測定による研究では、これらのカイラリティのチューブはいずれも”dark”励起子が低エネルギー側に位置すると報告されており、やはり、磁気吸収と磁気発光では結果が矛盾していることが明らかとなった。ただ、単層ナノチューブの直径が小さくなるとともに一重項”bright”-”dark”励起子分裂の大きさが大きくなるという傾向は定性的に一致しており、両者の観測結果には何らかの相関があると考えられる。我々の実験結果を受けて、一重項”bright”-”dark”励起子分裂の“ファミリーパターン”に関する理論的な研究も進められており[9]、今後も連携を取って単層チューブの励起子状態の解明を図っていく。

- [1] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 024707 (2006).
- [2] H. Ajiki and T. Ando, *Phys. B*, **201**, 349 (1994).
- [3] I.B. Mortimer and R.J. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 027404 (2007).
- [4] J. Shaver et al., *Nano Lett.*, **7**, 1851 (2007).
- [5] A. Srivastava et al., *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 087402 (2008).
- [6] R. Matsunaga et al., *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 147404 (2008).
- [7] H. Yokoi et al., in *Institute of Physics Conference Series 187* (Taylor & Francis, 2006), p. 285.
- [8] H. Yokoi, M. Effendi, E. Kojima and S. Takeyama, *J. Low Temp. Phys.*, **159**, 311 (2010).
- [9] 大島剛志, 鈴浦秀勝, 日本物理学会講演概要集 (第 65 回年次大会), **65**, 883 (2010).

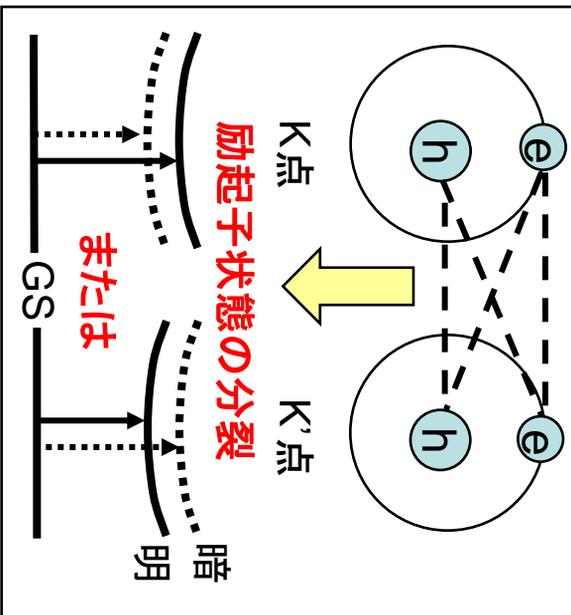
共同研究者： 東大物性研 嶽山正二郎、小嶋映二  
産総研ナノテク研究部門 南 信次

# 単層カーボンナノチューブの磁気光学特性に関する研究

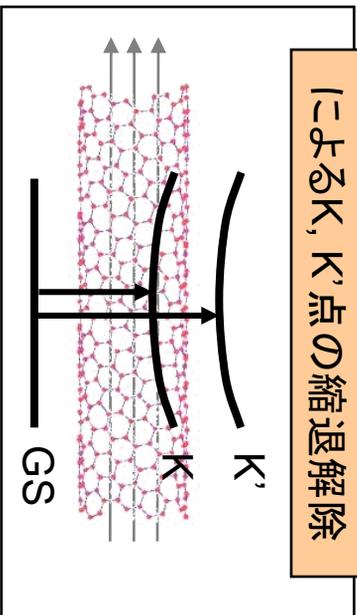
熊本大・院・自然 横井 裕之

共同研究者：東大物性研 嶽山正二郎・小嶋映二、産総研ナノテク 南 信次

K, K'点での谷内・谷間相互作用

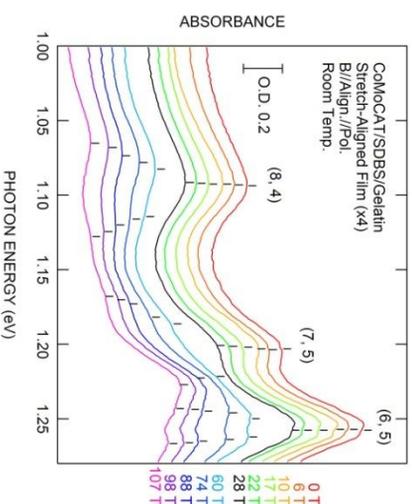
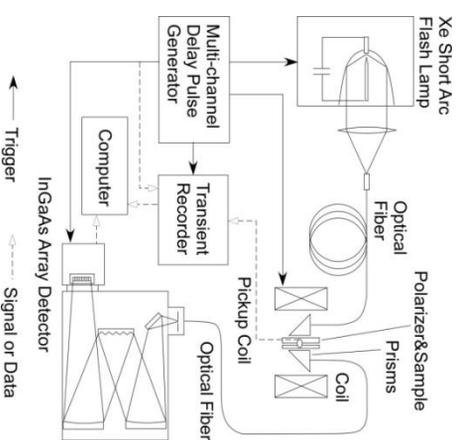


アハラノフ-ボーム効果  
によるK, K'点の縮退解除



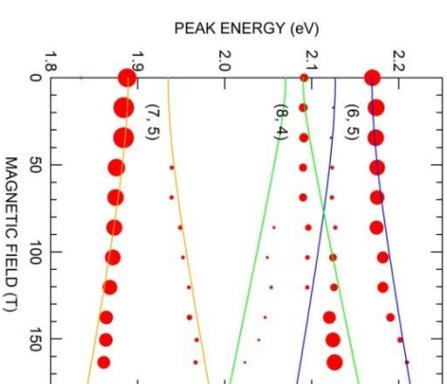
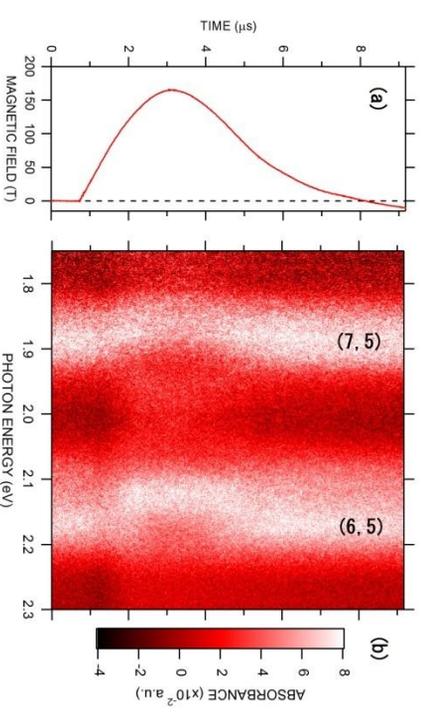
## 第1サブバンド間励起子

近赤外域パルス超強磁場下  
磁気光吸収測定



## 第2サブバンド間励起子状態

可視域パルス超強磁場下  
磁気光吸収ストリーク測定



吸収ピークエネルギー  
の磁場依存性

丸の大きさは、吸収強度を表している。実線は谷内・谷間相互作用を考慮した一重項励起子エネルギーのシミュレーション結果

## 謝 辞

特定領域の採択通知を受けてからもうすぐ丸5年になろうとしています。代表としては、最終ヒアリングという最後の仕事が控えてはいますが、この報告書で1つの区切りがつくにあたり、限られた紙数ではありますが関係者に謝辞を述べさせていただきます。21世紀を迎えると共に、日本の強磁場研究の舞台では世代交代の時期を迎えていました。その中で、2002年に強磁場研究者コミュニティの中心となる強磁場フォーラムが結成され、全国的視野での研究戦略の構築の努力が重ねられました。2003年に、当時在籍していた岡山大学から調査研究として提案した”100テスラ領域における強磁場スピン科学の構築”が翌2004年に採択され、2005年5月に東北大金研に移ってその実施にあたることになりました。本特定領域は、この調査研究の成果を受けて提案され、関係者の多大なるご尽力により採択されたものです。当時の関係者の皆様、特に、調査研究にご協力頂きながら特定領域に加わって頂けなかった多数の方々に、日本の強磁場研究の方向性を定めるのに知恵を絞って頂いたことにあらためて御礼を申し上げたいと思います。

2005年に始まった特定領域研究の中では、計画班の班長である鄭国慶、小林典男、金道浩一、高増正各先生、および発足時の総括班班員である木戸義勇先生には、特定の運営と各班における研究の両面で、ご尽力いただきたいことに深く感謝致します。とりわけ、小林先生は研究室がお隣にあり、相談役としても頼らせていただく存在でした。また、非破壊パルス磁場の推進のエンジンであり、盟友である金道先生の犠牲的活動なくしてはこの5年間の成果はなかったものと信じております。パルス磁場NMRという超難題に取り組んで頂いた鄭先生、多様な陣容の項目05をまとめて頂いた高増先生のご苦勞にも、あらためて頭が下がる思いです。また、紙数が限られており、一人一人お名前をあげて御礼を申し上げられませんが、計画班の班員の皆様、公募班の皆様にも、研究の面ではもちろん、会議や成果の取り纏めでも多大なるご協力を頂いたことを感謝致します。特定の成果の核心を作っていたのは、日々研究を推進して頂いた多くの班員の皆様に他なりません。また、本報告書に氏名が記されていない研究協力者や学生の方々が、この特定の裾野として100テスラの山を支えていただきましたことに対して深く敬意を表し、御礼を申し上げます。

特定の評価委員として、多方面にわたる有益な助言を頂いた、本河光博、福山秀敏、小谷章雄、上田和夫各先生には、改めてその慧眼に感謝致すと共に、忍耐と期待を込めて研究活動を見守って頂き大変ありがとうございました。今後とも頂いた助言を心に刻んで活動して参りたいと思います。

本特定を音楽に例えれば、計測手法、すなわち楽器の開発が我々の柱でした。そのしらべを奏するには演奏するホールと楽譜が必要です。ホールを提供していただいた強磁場施設や中性子や放射光などの大型研究施設、関連する全国の大学・研究所の皆様、楽譜たる試料や課題を提供して頂いた領域外の研究協力者の皆様方にも、この特定で切り開かれたフロンティアを共に歓迎して頂けるものと信じます。ご協力たいへんありがとうございました。とりわけ、先行の特定領域の代表者である田中秀数先生のご活動が、私どもの参考となり、また発足後も特定領域を陰から支えて頂いたことに感謝致します。また3名の担当学術調査官の方々には、毎回貴重なアドバイスとサポートをいただき大変ありがとうございました。

最後に、特定の活動を支援いただいた金属材料研究所の事務部の皆様に感謝します。また、野尻研にあって直接担当頂いた3名の秘書の方々、調査研究の実施と領域の提案書作成に尽力頂いた中村由佳さん、前半の3年を支えて頂いた菅原聡希さん、後半の2年と取り纏めを支えて頂いた寺下奈緒さんに感謝致します。千を越える出張書類と無数の伝票、班員の貴重な研究成果2742件を、1つ1つ心を込めて扱いたいという私の我が儘に付き合っていた皆さんの献身をいつまでも忘れることはありません。

2010年5月 片平丁の見える窓辺にて 野尻浩之