

第5回 低温センター研究交流会概要集

- 日時： 平成26年2月27日（木）
9：30～17：45（講演会）
18：00～20：00（懇談会）
- 場所： 小柴ホール（理学部1号館2階）

主催：東京大学低温センター

第5回 低温センター研究交流会 プログラム

- 日時： 平成 26 年 2 月 27 日 (木)
講演会 9:30~17:45
利用者懇談会 18:00~20:00
- 場所： 小柴ホール (理学部 1 号館中央棟 2 階)
- 一般講演時間： 20 分 (質疑応答 5 分を含む)

9:30- 9:40 はじめに 福山 寛 (低温センター長)

セッション 1

座長：島野 亮 (理学系研究科)

- 9:40-10:00 高柳 良平 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (朝光研究室)
O-01 電気二重層トランジスタを用いた熱電変換材料の開発
- 10:00-10:20 Le Duc Anh 工学系研究科・電気系工学専攻・D1 (田中・大矢研究室)
O-02 Electrical control of ferromagnetism in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As quantum wells
- 10:20-10:40 魯 楊帆 新領域創成科学研究科・物質系専攻・D2 (高木・谷口研究室)
O-03 擬一次元化合物 Ta_2NiSe_5 における相転移と電子相図
- 10:40-11:00 Joseph Falson 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (川崎研究室)
O-04 ZnO 二次元電子系における偶数分母分数量子ホール状態の観測と制御
- 11:00-11:20 休 憩

セッション 2

座長：清水 敏之 (薬学系研究科)

- 11:20-11:55 特別講演
尾中 敬 理学系研究科・天文学専攻 教授
赤外線衛星 SPICA 冷却望遠鏡の開発
- 11:55-12:15 中村 祥子 理学系研究科・物理学専攻・特任研究員 (福山研究室)
O-05 2次元空間におけるヘリウム量子物性
- 12:15-12:35 宮川 拓也 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻・助教 (食品生物構造学研究室)
O-06 コーヒーの NMR プロファイリングと官能評価等への応用
- 12:35-13:40 昼 食

13:40-15:40 ポスターセッション

於：小柴ホール・ホワイエ

※ポスターは 11 時から貼れますが、ポスターセッション終了時に必ず撤去下さい。

セッション3

座長：三田 吉郎（工学系研究科）

- 15:50-16:10 井元 健太 理学系研究科・化学専攻・D3（大越研究室）
O-07 鉄-ニオブシアノ架橋集積型金属錯体における光誘起スピנקロスオーバー強磁性の観測
- 16:10-16:30 高田 真太郎 工学系研究科・物理工学専攻・D3（樽茶・大岩研究室）
O-08 二経路干渉計を用いた近藤相関を有する量子ドットの伝達位相測定
- 16:30-16:50 松永 隆佑 理学系研究科・物理学専攻・助教（島野研究室）
O-09 s波BCS超伝導体NbTiNにおけるテラヘルツ波誘起ヒッグスモードの観測
- 16:50-17:10 笠原 裕一 工学系研究科・量子相エレクトロニクス研究センター・助教（岩佐研究室）
O-10 C60化合物における超伝導-モット絶縁体転移
- 17:10-17:45 **特別講演**
朝光 敦 低温センター・研究開発部門・准教授
高温超伝導体における電子状態プローブとしてのネルンスト効果

18:00-20:00 利用者懇談会

於 小柴ホール・ホワイエ

※参加費：2,000円（講演会に参加した学生は無料）

19:30- ベストプレゼンテーション・アワード、ベストポスター・アワード授賞式

研究交流会プログラム委員

- 岩佐 義宏 工学系研究科・物理工学専攻
川崎 雅司 工学系研究科・物理工学専攻
三田 吉郎 工学系研究科・電気工学専攻
岡本 徹 理学系研究科・物理学専攻
田之倉 優 農学生命科学研究科・応用生命化学専攻
清水 敏之 薬学系研究科・薬学専攻
朝光 敦 低温センター・研究開発部門

ポスターセッション (13:40-15:40)

- P-01 奈須 義総 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室)
ゾル-ゲル法を用いたラムダ型五酸化三チタンのナノ微粒子合成
- P-02 田中 研二 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室)
室温光可逆相転移を示すラムダ型五酸化三チタン及びベータ型五酸化三チタンの電子状態の第一原理計算
- P-03 竹村 美保 理学系研究科・化学専攻・D1 (大越研究室)
ピリミジン誘導体を用いた Mn-Nb オクタシアノ集積型錯体の合成と磁気特性
- P-04 尾崎 仁亮 理学系研究科・化学専攻・D2 (大越研究室)
集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体の相転移現象の湿度応答性
- P-05 宮本 靖人 理学系研究科・化学専攻・M2 (大越研究室)
集積型 CoW オクタシアノ錯体における室温での光誘起色彩変化
- P-06 藤本 貴士 理学系研究科・化学専攻・M1 (大越研究室)
Fe-Mo オクタシアノ金属錯体における 2 段階スピントスオーバー現象とそのサイト選択性
- P-07 長谷川 森雄 薬学系研究科・薬学専攻・M1 (蛋白構造生物学教室)
Crystal structure of CePRMT7
- P-08 浅羽 太郎 薬学系研究科・薬科学専攻・D1 (有機反応化学教室)
クロトホルボロンの全合成研究
- P-09 須波 圭史 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (鹿野田研究室)
擬一次元有機錯体 TTF-CA の静水圧及び一軸圧下における中性-イオン性転移
- P-10 雁木 比呂 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (鹿野田研究室)
圧力による"多"軌道制御 - 有機・強相関係の NMR -
- P-11 井深 純 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (鹿野田研究室)
有機モット絶縁体とそのドーパ系の加圧下ホール測定
- P-12 劉 東 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (鹿野田研究室)
Transport measurement study of the correlated Dirac Fermion system of α -(BEDT-TTF)₂I₃
- P-13 鎌田 雅博 理学系研究科・物理学専攻・M2 (福山研究室)
2次元ヘリウム3のギャップレス量子スピン液体状態

- P-14 久保田 雄也 理学系研究科・物理学専攻・M2 (福山研究室)
2次元ヘリウム4における超固体性の探索実験
- P-15 中山 和貴 理学系研究科・物理学専攻・D1 (福山研究室)
酸素修飾したグラフェンの電気伝導特性
- P-16 吉田 将郎 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (岩佐研究室)
1T-TaS₂ ナノ薄膜の相転移制御
- P-17 鈴木 龍二 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (岩佐研究室)
遷移金属カルコゲナイドにおけるバレー分極率の層数依存性
- P-18 WU SHI 工学系研究科・物理工学専攻・postdoc (岩佐研究室)
Gate-induced Superconductivity in Thin Flakes of Transition Metal Dichalcogenides
- P-19 反保 智貴 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (川崎研究室)
Air-Gap ゲート電界効果トランジスタを用いた分数量子ホール効果制御
- P-20 大内 祐貴 工学系研究科・物理工学専攻・M1 (川崎研究室)
EuO 薄膜における異常ホール効果の符号反転とその光励起による制御
- P-21 藤田 貴啓 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (川崎研究室)
パイロクロア型酸化物 Eu₂Ir₂O₇ 薄膜における磁気輸送特性
- P-22 関原 貴之 理学系研究科・物理学専攻・D3 (岡本研究室)
GaAs 劈開表面に形成した金属単原子層膜における空間反転対称性の破れた超伝導
- P-23 枅富 龍一 理学系研究科・物理学専攻・助教 (岡本研究室)
吸着原子が誘起する2次元電子系における走査トンネル分光顕微鏡と電子輸送特性の同時測定
- P-24 馬場 翔二 工学系研究科・物理工学専攻・M2 (樽茶・大岩研究室)
Nb を用いた InAs 自己形成量子ドットジョセフソン接合における超伝導電流の観測
- P-25 武田 健太 工学系研究科・物理工学専攻・D2 (樽茶・大岩研究室)
Fabrication and measurement of undoped Si/SiGe quantum dots
- P-26 関口 文哉 理学系研究科・物理学専攻・D1 (島野研究室)
バルク GaAs の電子正孔プラズマ相からの励起子発光
- P-27 柳 済允 理学系研究科・物理学専攻・D3 (島野研究室)
低温強磁場および一軸性圧力下における Ge の高密度電子正孔系の研究

- P-28 宗田 伊理也 工学系研究科・電気系工学専攻・D3 (田中・大矢研究室)
強磁性半導体 GaMnAs におけるバンド構造と強磁性
- P-29 寺田 博 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田中・大矢研究室)
Multiple reflection effect in the reflection MCD measurement of GaMnAs
- P-30 丸尾 大貴 工学系研究科・電気系工学専攻・B4 (田中・大矢研究室)
GaMnAs を用いた可視光で発光する電界励起発光素子
- P-31 Nguyen Thanh Tu 工学系研究科・電気系工学専攻・D2 (田中・大矢研究室)
Epitaxial Growth and Characterization of n-type Magnetic Semiconductor (In,Co)As
- P-32 佐々木 大輔 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田中・大矢研究室)
Interplay between strain, quantum confinement, and ferromagnetism in strained (In,Fe)As
- P-33 若林 勇希 工学系研究科・電気系工学専攻・M2 (田中・大矢研究室)
IV 族強磁性半導体 GeFe 薄膜におけるキュリー温度及び格子定数の成長温度依存性
- P-34 山原 弘靖 工学系研究科・電気系工学/バイオエンジニアリング専攻・学術支援職員 (田畑研究室)
ゆらぎエレクトロニクスを目指したスピネル型クラスタークラスの電気磁気特性制御
- P-35 藤岡 淳 工学系研究科・物理工学専攻・講師 (十倉研究室)
ペロブスカイト型 LaCoO₃ 薄膜における歪み誘起フェリ磁性とスピン・軌道秩序の制御
- P-36 上田 健太郎 工学系研究科・物理工学専攻・D1 (十倉研究室)
パイロクロア型 Nd₂Ir₂O₇ における異常な磁壁伝導
- P-37 小山 知弘 工学系研究科・物理工学専攻・助教 (千葉研究室)
Co/Pt における強磁性転移温度の Pt 膜厚依存性
- P-38 清 良輔 理学系研究科・化学専攻・M2 (長谷川研究室)
層状 Bi 酸化物 Y₂O₂Bi 薄膜の固相エピタキシャル合成と電気輸送特性
- P-39 焼田 裕之 工学系研究科・応用化学専攻・D1 (岸尾研究室)
新規鉄系超伝導体(Ca,RE)FeAs₂ の発見と超伝導特性
- P-40 下 舜生 工学系研究科・物理工学専攻・助教 (為ヶ井研究室)
122 系鉄ニクタイト超伝導線材の臨界電流に対する高圧下熱処理効果
- P-41 大久保 哲 工学系研究科・電気系工学専攻・M1 (関野研究室)
リンパ節探索用磁気プローブの開発及び磁性流体蓄積量の測定

- P-42 入松川 知也 工学系研究科・原子力国際専攻・M1 (高橋研究室)
重金属バルク吸収体を用いた TES 型マイクロカロリメータの開発
- P-43 平原 徹 理学系研究科・物理学専攻・助教 (長谷川(修)研究室)
Si 結晶表面上の In および Pb モノレイヤー超伝導
- P-44 劉 亮 理学系研究科・物理学専攻・D3 (藤森研究室)
In-plane electronic anisotropy in the antiferromagnetic orthorhombic phase of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ studied by transport and ARPES measurements
- P-45 阿部 美玲 低温センター・液化供給部門・技術専門職員
ヘリウムガス回収設備の拡充事業(平成 24~25 年度) 実施報告
- P-46 寺岡 総一郎 低温センター・液化供給部門・技術職員
液化供給部門 新規開始サービス 紹介

特別講演

特別講演

赤外線衛星 SPICA 冷却望遠鏡の開発

理学系研究科 天文学専攻

尾中 敬

我々の宇宙がどのように形成されてきたか、また我々の太陽系がどのように進化し現在の形となったかは、現在の天文学における最大のテーマである。この問題に挑戦するために様々な観測手段・技術の開発が進められてきた。この中でも赤外線観測は鍵となる観測データをもたらすものと考えられている。宇宙の歴史をひも解くためには、過去の宇宙を知る必要がある。有限の光速と宇宙膨張は、ドップラー効果により過去の天体からの光を長波長に変換して地上で観測する手段を我々に与えた。より遠方にある天体からの光はより過去から発せられ、地上に長くなった波長で届く。昔の宇宙にあった天体からの可視光は、赤外線で見られる。一方太陽系の進化を知るには、太陽系外の惑星を詳しく調べることが必要である。太陽の周りを回る地球は赤外線で見ても最も明るい。多くの系外惑星が検出される時代になったが、これらの惑星の物理状態の研究には赤外線観測が不可欠である。この他にも赤外線観測は、星の生成や進化末期の現象、あるいは星と星の間にある星間物質の研究に重要な情報をもたらす。

このように赤外線観測は、現代天文学の重要課題の研究に不可欠の手段となっているが、本格的な高精度の観測が行われるようになったのは近年になってからである。地球大気は一部の赤外線を除きほぼ不透明になっているため、数ミクロンから数百ミクロンにわたる赤外線域の観測を行うには大気圏外に脱出する必要がある。さらに地球大気や常温の望遠鏡はそれ自身赤外線を発しているため、遠方の天体からの微弱な赤外線の検出の障害になる。これを克服するには、大気圏外に極低温まで冷却した望遠鏡を打ち上げる必要がある。無重力化での冷却は技術的にも大きなステップであり、世界で初めての天文衛星が打ち上げられたのは、ほんの 30 年前の 1983 年のことである[1]。世界初の赤外線天文衛星 IRAS は約 600l の液体ヘリウムを搭載して打ち上げられ、約 300 日間にわたり全天の赤外線観測を行った。その後、アメリカの COBE (1989 年)、日本の IRTS (1995 年)、ヨーロッパの ISO (1995 年)、アメリカの MSX (1996 年)と赤外線衛星が続き、21 世紀に入ってから、アメリカの Spitzer (2003 年)、日本の AKARI (2006 年)、アメリカの WISE (2009 年)と冷却赤外線望遠鏡の打ち上げが続き、本格的な赤外線観測が進展した。図 1 に AKARI による全天の赤外線画像を示す[3]。

しかし、これらの冷却望遠鏡はいずれも冷媒により冷却していたため¹、大きなクライオスタットの搭載が避けられず、望遠鏡のサイズは最大でも Spitzer の 850mm であった (AKARI は 700mm)。なお非冷却の遠赤外線望遠鏡としては、3.5m の Herschel が 2009 年に打ち上げられている。

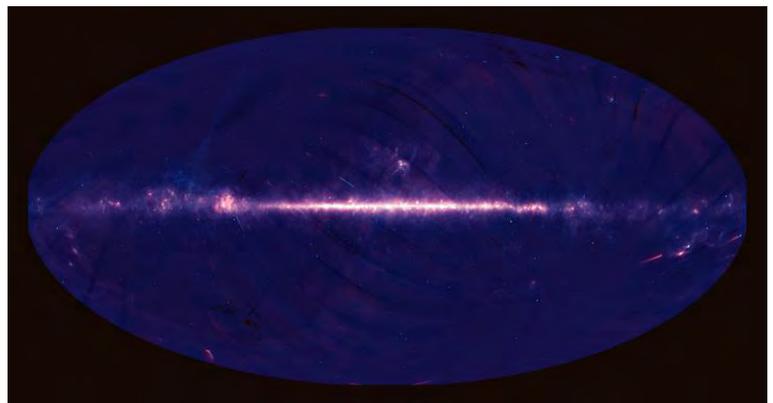


図 1. AKARI による全天の赤外線像 (9 μ m と 18 μ m の合成 2 色図[3]).

¹ AKARI は冷媒の消費を抑えるため初めて機械式冷凍機を搭載し、約 170l の液体ヘリウムで 550 日間の観測を行った[2].

現在我々は、宇宙航空研究開発機構(JAXA)・宇宙科学研究所(ISAS)を中心として3m級の冷却赤外線望遠鏡を目指したSPICA衛星の開発を欧州宇宙機関(ESA)と共同で進めている[4, 5]. SPICAではクライオスタットによる望遠鏡の大きさの制限を取り払うため、AKARI衛星で成功した機械式冷凍機技術を用い、冷凍機だけで望遠鏡全体を冷却するシステムを採用し、世界で初めての3m級の冷却望遠鏡を実現する[6]. 図2にSPICAの概念図を示す. 2段式のスターリング式冷凍機と ^4He , ^3He によるジュール・トムソン式冷凍機を用い、望遠鏡を6Kまで冷却すると同時に、赤外線検出器に必要な1.7Kのステージを用意する計画である.

機械式冷凍機による冷却システムでは、低温部への熱負荷を十分にコントロールすることが不可欠である. このためには使用する各部材の低温熱特性、特に熱伝導度と比熱を常温から低温に渡る温度範囲で精度よく得ることがSPICAの冷却系設計の鍵となることがわかった. 現在検討している材料はCFRP(炭素繊維強化プラスチック)、Al-FRP(アルミナ繊維強化プラスチック)、及びアルミ合金等である. 必要な熱特性値が低温部まで文献にないものもあり、これらの温度特性の測定を低温センターの共同利用装置PPMSを使用して進めてきた. 候補としているすべての材料の低温熱特性の測定を行い、いくつかの材料についてはこれまでの文献値と数倍異なる新しい結果を得る等、最適な材料の選定に貴重なデータとなった. 今回測定した物性値はSPICAの熱設計の改善と信頼性を大きく向上させるものであると同時に、一般的なFRP系等の材料の低温物性のデータベースとしても価値有るもので、多くの分野で有益なものとなることが期待される. 講演ではこれらの結果をまとめ、SPICA衛星と冷却系の設計についての概要を説明する予定である.

なお、今回のPPMSによる測定は、一部サンプルの削り出しも含めて低温センターの藤井武則博士に行っていただいた. この場を借りて感謝する. 本研究は宇宙航空研究開発機構の篠崎慶亮氏、水谷忠均氏が中心となり進めた. SPICAを推進している宇宙科学研究所の中川貴雄博士をはじめ、SPICAチームに感謝する.

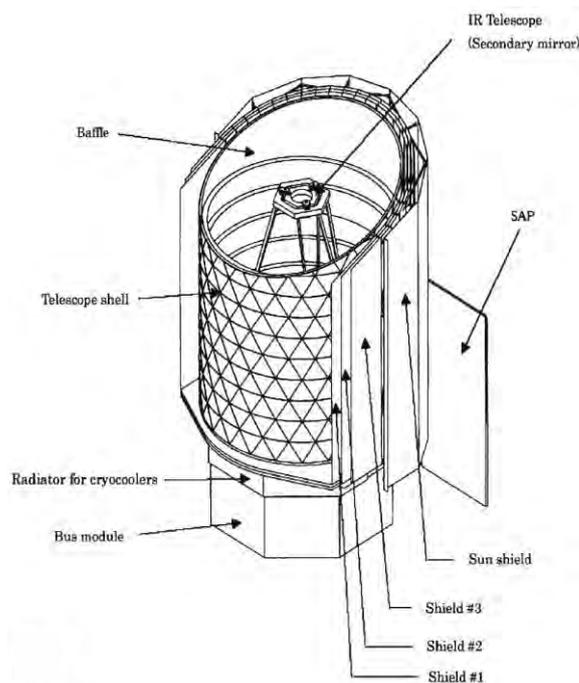


図2. SPICAの概念図[5].

-
- [1] Review article, Nature, 303, 287 (1983) DOI:10.1038/303287a0
 - [2] Murakami, H., et al., Publ. Astron. Soc. Japan, 59, 369S (2007)
 - [3] Ishihara, D., et al. Astronomy & Astrophysics, 514, A1 (2010)
 - [4] T. Nakagawa, H. Matsuhara, Y. Kawakatsu, and SPICA Team, Proc. of SPIE 8442, 84420O (2012)
 - [5] B. Swinyard, et al., Experimental Astronomy, 23, 193 (2009)
 - [6] T. Onaka, H. Kaneda, M. Kawada, K. Enya, and T. Nakagawa, Proc. of SPIE 8837, 88370M (2013)

特別講演 高温超伝導体における電子状態プローブとしてのネルンスト効果

低温センター 研究開発部門
朝光 敦

ネルンスト効果とは熱流版 Hall 効果のことである。ネルンスト信号は、直方体状の試料に温度勾配によって熱流を流し、磁場を熱流に垂直方向にかけた時に生じる横方向電圧であり、典型的な交差相関物性量の一つである(縦方向に生じる電圧は普通の熱起電力、ゼーベック効果である)。通常、ネルンスト効果はフェルミエネルギーにおける状態密度の変化に敏感なプローブであり、したがって、金属-絶縁体転移や電荷整列転移その他の電子状態を調べる上で大変有効な測定手段となっている。また、超伝導体においては温度勾配によって渦糸(vortex)が同時に流れ、位相すべりによって大きな信号が現れることが知られている。

図1に高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるネルンスト効果の一例を示す。超伝導転移点へ向かってボルテックスフローによるネルンスト信号の顕著な増大が観測されるが、注目すべきは超伝導転移温度の約5倍(~160K)の温度から信号の増大があり、高温超伝導体における異常な超伝導ゆらぎを観測しているものと考えられる。

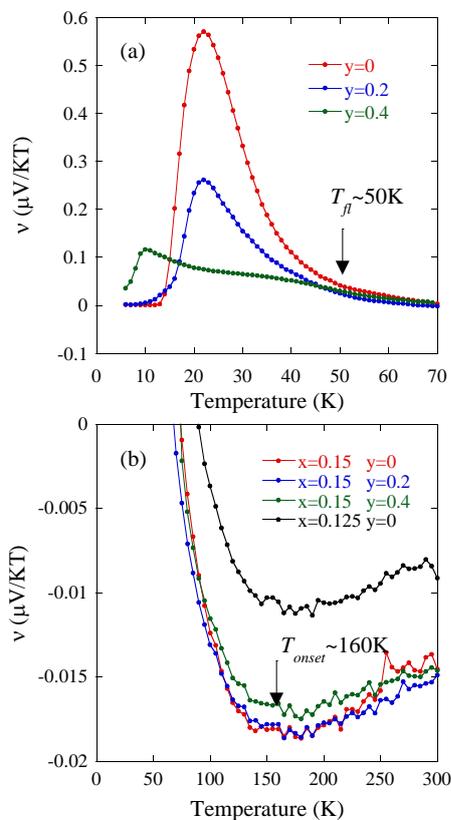


図1. $\text{La}_{2-x}\text{y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のネルンスト効果

図2は鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ におけるネルンスト効果から評価した、電子ネマティック相への相転移(緑線)を観測したものである。

講演ではこれらの詳細について発表する。

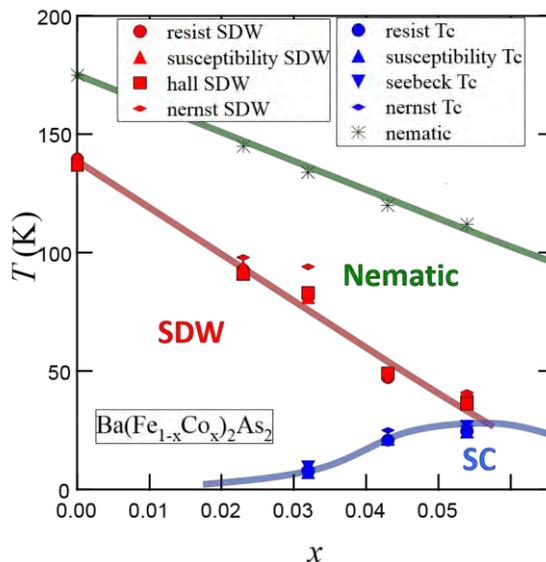


図2. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の電子相図

口頭発表

O-01 電気二重層トランジスタを用いた熱電変換材料の開発

工学系研究科 物理工学専攻 朝光研究室¹, 低温センター²
高柳 良平¹, 藤井 武則², 朝光 敦^{1, 2}

熱電変換は廃熱等から直接電気エネルギーを取り出せるとして注目されており、安全性や空気中での安定性に優れる酸化物熱電材料の開発が進められている。熱電変換効率の向上のためには、熱電材料に最適なキャリア密度を実現したうえで高い有効質量と移動度、低い格子熱伝導率を実現する必要がある。また、熱電変換デバイスはn型材料とp型材料を交互に並べ、熱起電力を直列につなぐことで実用的な大きさの起電力を得ているため、n型とp型の両方の材料開発が必要とされる。本研究では、キャリア密度制御の手法として電気二重層トランジスタ(EDLT)を用いた。EDLTは電界効果トランジスタ(FET)の絶縁膜の代わりに電解液を用いた構造であり、従来のFETよりも1桁程度高い2次元キャリア密度を試料表面に誘起できる[1]。

ZnOは酸化物の中では比較的移動度が高く、n型の酸化物熱電材料として注目されている。ZnOをチャネルとしたEDLTが良好なトランジスタ動作を見せることは知られているが[2]、我々はさらに熱起電力も制御可能であることを示し、電荷蓄積層におけるパワーファクターが高い値をとることを見出した。

熱電デバイスの作製にはp型物質も必要となるが、EDLTのp型チャネルとして用いることができる酸化物は限られており、高い熱電特性と制御性を併せ持つ材料は知られていなかった。そこで、様々なp型酸化物に対してEDLTによる制御を試みたところ、FZ法で育成したCu₂O単結晶がEDLTのp型チャネルとして利用できることが分かった。さらに、ZnOとCu₂Oを並べて配置し、両方のチャネルに電解液を接触させチャネル間にゲート電圧を印加することで2つのチャネルで同時に制御を行う構造(pn同時制御EDLT)を新たに考案し、室温での両方のチャネルでの正常なトランジスタ動作と図1のような250Kにおける熱電デバイスとしての動作を確認した。

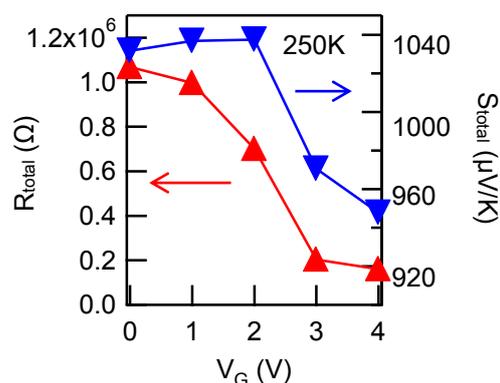


図 1. pn 同時制御 EDLT のデバイス特性

[1] A. S. Dhoot, et. al., Proc. Natl. Acad.Sci. **103** 11834 (2006)

[2] H. Shimotani, et. al., Appl. Phys. Lett. **91** 082106 (2007)

O-02 Electrical control of ferromagnetism in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As quantum wells

工学系研究科 電気系工学専攻 田中研究室

Le Duc Anh, Pham Nam Hai, 笠原 裕一ⁱ、岩佐 義宏ⁱ、田中 雅明

(In,Fe)As is a n-type ferromagnetic semiconductor (FMS) whose intrinsic electron-induced ferromagnetism has been confirmed by various experiments[1-3]. Electron carriers in (In,Fe)As reside in the conduction band, thus having small effective mass, relatively high mobility (~ 600 cm²/Vs), and long coherence length (>40 nm). These give rise to novel effects such as the quantum size effect (QSE) which makes this FMS promising for applications utilizing magnetic quantum heterostructures. Furthermore, the *s-d* exchange interaction energy between electron carriers and Fe local magnetic moments in (In,Fe)As was estimated to be unexpectedly large[2,4], and a room temperature ferromagnetism is expected when the electron density is increased to the order of 10^{20} cm⁻³ based on the mean-field model.

In this work, we demonstrate the electrical control of ferromagnetism in (In,Fe)As thin films buried in a tri-layer InAs/(In,Fe)As/InAs quantum wells using field-effect transistor (FET) structure with an electrolyte gate. The trilayer QW consists of InAs (2nm)/ (In_{0.94},Fe_{0.06})As (8nm)/ InAs (5nm) on AlSb (50nm), grown on a semi-insulating GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy. The sample was etched into a 50×200 μm^2 Hall bar; a Au/Cr side-gate electrode was deposited; then the channel was covered with an electrolyte to form the FET structure. The transport and magnetic properties of the trilayer QW were characterized mainly by Hall measurements. When applying the gate voltage V_G from 0 to -3 and 6 V, the sheet electron density (n_{sheet}) in the trilayer QW was changed from 6×10^{12} to 5.5×10^{12} and 8×10^{12} cm⁻², respectively. Although the change in n_{sheet} is small, the Curie temperature (T_C) of the (In,Fe)As layer was decreased from the initial value of 24 K ($V_G = 0$ V) to 17 K ($V_G = 6$ V) and 14 K ($V_G = -3$ V) (see Fig.1). This is caused by the movement of the wavefunction of electron carriers towards the ends of the trilayer QW, thus decreasing the overlap of the wavefunction and the local Fe magnetic moments. We demonstrate reversible control of the ferromagnetism of n-type FMS (In,Fe)As by a gate voltage, proving its intrinsic electron-induced ferromagnetism, as well as opening up new possibilities of device applications.

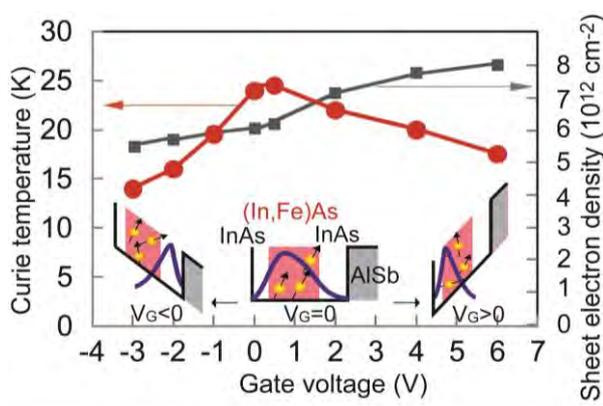


Fig. 1 Change of T_C (red circles) and n_{sheet} (grey squares) of the (In,Fe)As FET structure with different gate voltage V_G . The change of T_C is caused by the movement of the electron wavefunction inside the trilayer InAs/(In,Fe)As/InAs QW (illustrated in the insets).

References

- [1] P. N. Hai, et al., Appl. Phys. Lett **101**, 182403 (2012).
- [2] P. N. Hai, et al., Appl. Phys. Lett, **101**, 252410 (2012).
- [3] P. N. Hai, et al., Appl. Phys. Lett. **100**, 262409 (2012).
- [4] L. D. Anh et al., Appl. Phys. Lett. **104**, 042404 (2014).

ⁱ 所属：工学系研究科物理工学専攻岩佐研究室

新領域創成科学研究科 物質系専攻 高木・谷口研究室

魯 楊帆、高山 知弘、A. W. Rost、河野 洋人、竹下 直、桂 ゆかり、高木 英典

励起子絶縁体は基底状態で電子と正孔が束縛状態を形成する物質であり、一部の半導体や半金属で実現すると理論的に議論されている[1]。励起子絶縁体転移は電子・正孔間の束縛エネルギーがバンドギャップの大きさを上回る場合に生じ、臨界温度 T_c で半導体(半金属)-絶縁体転移が観測される。励起子絶縁体の特徴的な点としてバンドギャップに対して半導体・半金属領域にまたがるドーム状の電子相図を有することが挙げられる。半導体領域ではバンドギャップが増大することで励起子形成が不安定化する。半金属領域ではバンドの重なりが大きくなるとキャリア数が増大し、遮蔽効果が強くなるため束縛エネルギーが減少し、それぞれ T_c がバンドギャップの大きさに対して変化する。この電子相図は励起子絶縁体特有のものであり観測することができれば励起子絶縁体転移の有力な証拠となり得る。

Ta_2NiSe_5 は $T_c = 326 \text{ K}$ で半導体-絶縁体転移を生じる擬一次元化合物であり、励起子絶縁体転移の可能性が指摘されている[2]。図1に Ta_2NiSe_5 の比熱測定の結果を示す。326 K で大きな異常が観測され、格子の寄与を差し引くことで求めたエントロピー変化は $\Delta S = 1.5 \text{ J}/(\text{mol K})$ であった。これは気体定数 R の18%に相当し、相転移が単純な構造相転移ではなく電子系に由来するものであることを示唆する。我々は Ta_2NiSe_5 のバンドギャップを系統的に変化させ T_c がどのように振る舞うかを調査した。具体的には Se サイトに S を置換することでより絶縁的に、圧力を印加することで系をより金属的にすることにそれぞれ成功した。図2に Ta_2NiSe_5 の電子相図を示す。 Ta_2NiSe_5 の電子相図はバンドギャップに対して敏感であり半導体領域から絶縁体領域にかけてドーム状に存在する。その形は理論的に予想される形に類似しており Ta_2NiSe_5 の励起子絶縁体転移を支持する実験結果と言える。本発表においては電子相図や比熱に加えて輸送特性における異方性等から Ta_2NiSe_5 における相転移の起源について議論する。

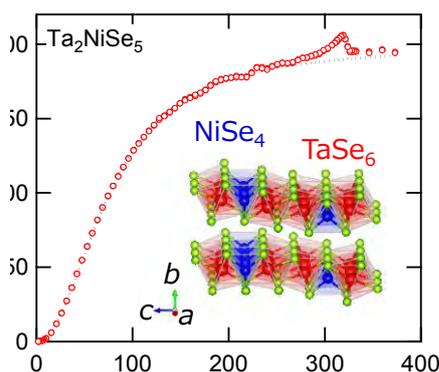


図1. Ta_2NiSe_5 の比熱測定。黒の点線は格子の寄与を示す。

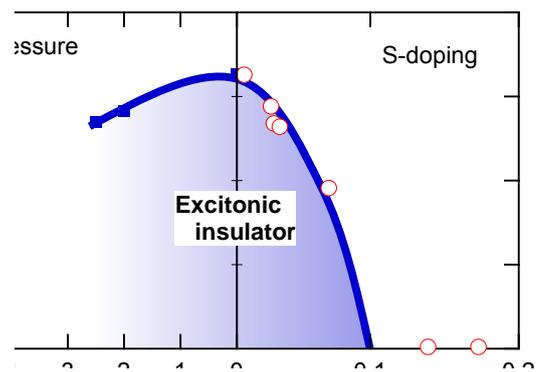


図2. Ta_2NiSe_5 における S ドープと圧力印加によって得られた電子相図。S ドープ側の横軸は抵抗率測定から求めたバンドギャップを示す。

[1] D. Jerome *et al.*, Phys. Rev., **158**, 462 (1967). [2] Y. Wakisaka *et al.*, Phys. Rev. Lett., **103**, 026402 (2009).

ZnO 二次元電子系における偶数分母 分数量子ホール状態の観測と制御

工学系研究科 物理工学専攻 川崎研究室¹

RIKEN-CEMS²、Max Planck Institute FKF³、東北大金研 JST-PRESTO⁴

Joseph Falson¹、Denis Maryenko²、Ding Zhang³、Benedikt Friess³、
小塚 裕介¹、塚崎 敦⁴、Jurgen Smet³、川崎 雅司^{1,2}

近年、超高品質化が実現された MgZnO/ZnO ヘテロ界面に形成される二次元電子ガス(2DEG)では、電子相関由来の多様な現象を観測できるようになった。本発表では低温磁気輸送測定 ($T < 20\text{mK}$) における占有率 $\nu = 7/2$ と $3/2$ の偶数分母分数量子ホール状態の観測と制御について報告する[1]。垂直磁場下の測定では、占有率 $\nu = 7/2$ の量子化が観測されるのに対して、GaAs 系で盛んに研究されている占有率 $\nu = 5/2$ の量子化は観測されなかった。さらに、磁場中の試料回転によってサイクロトロン分裂とゼーマン分裂の比を制御することで、 $N=0$ と $N=1$ に由来するランダウ準位の交差状態を調整でき、一準位系でこれまでに量子化の報告例のない占有率 $\nu = 3/2$ 状態が角度 $\theta = 40$ 度において量子化されることがわかった。この結果は、量子化状態を制御できる ZnO 二次元系が偶数分母分数状態の量子化機構の基礎的な理解に向けて、新しい舞台になりうることを示しており、今後さらに精密な測定や微細構造の評価を行うことで発現機構を検証していくことが期待される。

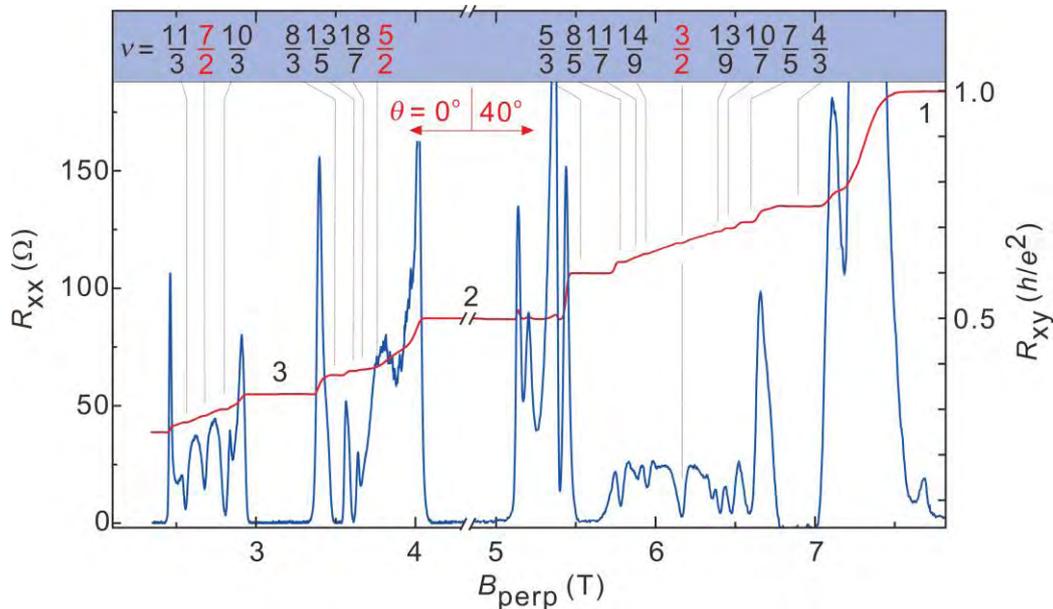


図 1. 低温 ($T < 20\text{mK}$) 磁気輸送測定の結果：回転角度 $\theta = 0$ 度時では占有率 $\nu = 7/2$ が量子化されているのに対して $5/2$ は量子化されない。また、角度 $\theta = 40$ 度において $3/2$ が量子化状態を示しており、磁場印加の角度によって状態の制御が可能となる。

[1] J. Falson, *et al.*, submitted

O-05

2次元空間におけるヘリウムの量子物性

理学系研究科 物理学専攻 福山研究室

中村 祥子

ヘリウム4 (^4He)原子のようなボース粒子（複数の粒子が同一の状態を占有できるというボース統計に従う粒子）からなる流体は、極低温で、巨視的な数の粒子が、波数空間で単一かつ最低エネルギーの量子状態に落ち込むボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) を起こしうる。実際に見出された最初の例は超流動 ^4He で、液体 ^4He を $T=2.17\text{ K}$ 以下に冷却すると現れる、粘性がゼロになる超流動状態である。ここでは、実空間で巨視的なスケールに渉る BEC が、粘性という巨視的な性質に現れている。さて、理想ボース気体を2次元空間に閉じ込めると、状態密度がエネルギーに依らなくなるので、BEC は理論上起きない。しかし、低次元系特有のトポロジカル相転移である Kosterlitz-Thouless (KT) 転移を経て実現する準長距離秩序状態としての超流動は否定されない。実際に、現実の2次元ボース粒子系、例えば固体表面に吸着した薄膜 ^4He では、有限温度で、吸着基板の振動に追随しなくなる超流動現象が観測されており、KT 機構によって理解される[1]。さらに、現実の系では、理想ボース気体とは異なり粒子間相互作用や外部ポテンシャルが存在するので、実は BEC も起こりうる。これらが2次元の超流動性にどのような影響を及ぼすのかは、興味深い。

実験室で得られる最も2次元性の高いボース粒子系は、グラファイト表面に吸着した第1~4層目の ^4He の各単原子層である。実際、第3および4層目の液体相では KT 機構による超流動が観測される。ところが、第2層目で超流動的な応答が観測され

たのは、特定の狭い密度域のみだった [2]。その温度依存性や密度依存性は単純な KT 機構によるものとは異なり、3次元でも未だ確認されたことのない超固体相（結晶性と超流動性を併せもつ状態）が実現している可能性も示唆された。その真偽は、吸着1層目原子層の作る周期ポテンシャルに整合な固体相（下図の C2 相）が存在するかどうか、そして、その C2 相が超流動応答を示すかにかかっている。

このように、グラファイト上吸着第2層目の単原子層 ^4He は、良く知られた3次元空間での ^4He や薄膜 ^4He とは大きく異なる新奇な量子物性が期待される。講演では、できるだけ結晶性の高いグラファイト基板を使って、この2次元ボース粒子系の状態相図を実験的に完成させようとする取り組みと、これまで得られた研究知見を紹介する[3]。なお、本研究は、福山研究室の松井幸太氏、久保田雄也氏、鎌田雅博氏、松井朋裕助教、福山寛教授、および、低温センターの戸田亮博士と共同で行った。

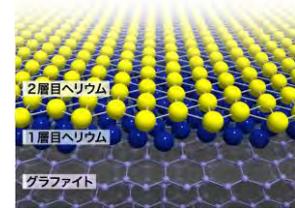
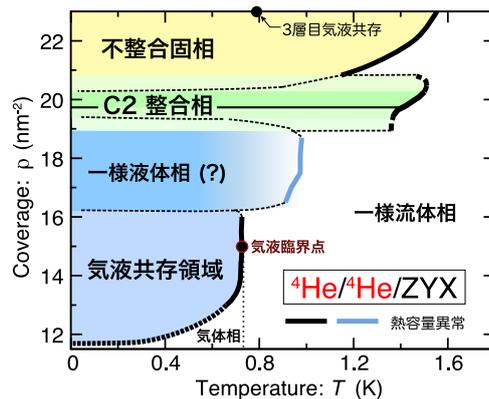


図1. ZYX グラファイト表面に吸着した第2層目ヘリウム4の量子相図(左) [3]と概観(右)。グラフ縦軸は、1層目も含めた全粒子の面密度。

[1] 山田 一雄・大見 哲巨『超流動（新物理学シリーズ 28）』培風館（1995）。

[2] P. A. Crowell and J. D. Reppy, Phys. Rev. B **53**, 2701(1996).

[3] S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui and H. Fukuyama, to appear.

農学生命科学研究科 応用生命化学専攻 食品生物構造学研究室

宮川 拓也、魏 菲菲、田之倉 優

食品の成分組成は、味や栄養価等の品質を決定づける最も重要な要素であるだけでなく、原料の由来や加工・保存の過程を反映している。核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance, NMR) 法は、簡単な前処理により穏やかな環境下での測定が可能であるため、食品中の成分の変質と損失を最小限に抑えて、糖類、脂質、有機酸、アミノ酸等の化学的性質の異なる幅広い成分を 1 回の実験で定量的に測定できるノンターゲット分析法である。近年、NMR はその特徴を活かして、網羅的な成分分析の結果から対象とする食品の特徴を割り出すためのプロファイリングに応用されている。我々は世界で最も多くの国々で飲用されている嗜好飲料のコーヒーに注目し、品種・産地の異なる生豆および焙煎度の異なる焙煎豆の抽出物の NMR スペクトル(成分プロファイル)を検出し、各抽出物の化学的特性を明らかにするとともに、品種・産地の鑑別と官能評価への応用を検討した。

品種・産地の鑑別： 2 品種 6 産地のコーヒー生豆の抽出物について NMR スペクトルを取得し、そのバケット積分データに多変量解析を適用して品種・産地のプロファイリングをおこなった。その結果、NMR スペクトルにより品種・産地を明確に区別できることが示され、各シグナルの帰属情報に基づいて品種・産地の特徴成分が特定できた [1]。例として、アラビカ種にはショ糖、トリゴネリン、リンゴ酸、クエン酸が多く含まれ、ロブスタ種はクロロゲン酸、カフェイン、コリンに富むことが明らかになった。

官能評価： 焙煎度の異なる 2 品種のコーヒー焙煎豆の抽出物について、主要 7 項目の官能試験と NMR スペクトル測定をおこない、官能評価のための OPLS モデルを構築した [2]。このモデルにおいて、酸味と苦味が逆相関を示し、酸味の特徴成分としてクエン酸 (焙煎により減少)、苦味の特徴成分としてキニド (焙煎により増加) 等が同定された。さらに、市販のコーヒー商品における酸味と苦味の評価においても NMR プロファイリングに基づく OPLS モデルが有用であることが示された (図 1)。

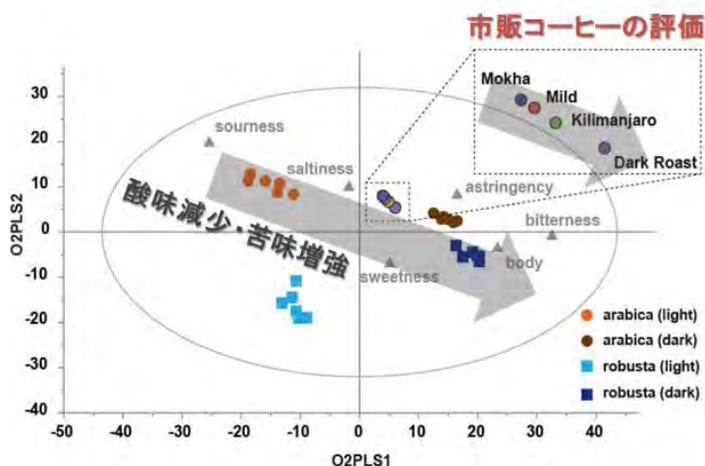


図 1. NMR プロファイリングに基づく官能評価

[1] F. Wei, K. Furihata, M. Koda, F. Hu, R. Kato, T. Miyakawa, and M. Tanokura, *J. Agric. Food Chem.* **60** 10118 (2012)

[2] F. Wei, K. Furihata, T. Miyakawa, and M. Tanokura, *Food Chem.* **152** 363 (2014)

O-07 鉄-ニオブシアノ架橋集積型金属錯体における光誘起スピנקロスオーバー強磁性の観測

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

井元 健太、所 裕子、角淵 由英、高野 慎二郎、大越 慎一

【緒言】当研究室では、集積型シアノ架橋金属錯体において、熱、光、電場など様々な外的刺激に応答する機能的磁性体を見出してきた。

[1,2] 特に、オクタシアノ金属酸イオンを構築素子とした系は、結晶構造の多様性に富んでおり、光磁性現象、湿度応答磁性など様々な機能的性の発現に有用である。[1,2] 本研究では、オクタシアノ金属酸イオンの $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ 、鉄イオン Fe^{II} 、有機配位子のピリジン-4-アルデヒドオキシムを構築素子とした集積型錯体を合成し、 Fe^{II} の光誘起スピנקロスオーバー現象を機構とした強磁性の初観測に成功した。[3]

【実験】目的化合物は $\text{K}_4[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とピリジン-4-アルデヒドオキシムの混合水溶液を混合、攪拌することにより、緑色沈殿として得られた。化合物の分析は、元素分析、粉末X線回折(XRD)、紫外可視吸収スペクトル(UV-vis スペクトル)、 ^{57}Fe メスbauer分光、液体Heを冷媒とする超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた磁化測定により行った。

【結果と考察】元素分析結果より組成は $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](\text{ピリジン-4-アルデヒドオキシム})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)であることがわかった。XRDパターンおよびRietveld解析より本化合物は正方晶、空間群 $I4_1/a$ の結晶構造を有し、CN基のN原子2つとピリジン-4-アルデヒドオキシムのN原子の4つがFeサイトに配位し、シアノ基が8つNbサイトに配位した構造であることが判った(図1)。FeとNbはCN基によって交互に架橋され3次元構造を形成していた。磁気測定の結果、本化合物は130 K付近にて磁化率の減少を示し、UV-vis スペクトル、 ^{57}Fe メスbauer分光より高スピン Fe^{II} ($S = 2$)と低スピン Fe^{II} ($S = 0$)の間のスピנקロスオーバー現象の発現が示唆された(図2)。次に、本化合物の光磁気挙動の検討を行った。本化合物は、低温において常磁性を示したが、473-nm光を照射することにより磁化値が増大し、保磁力(H_c) 240 Oe、磁気相転移温度(T_C) 20 Kの強磁性を示した(図3)。光照射前後の分光測定により光誘起スピנקロスオーバー強磁性の発現が示唆されたことから、本化合物における光磁性現象の機構は、光照射により低スピン Fe^{II} ($S = 0$)から高スピン Fe^{II} ($S = 2$)への光誘起スピנקロスオーバー現象が起こり、生じた高スピン Fe^{II} ($S = 2$)と Nb^{IV} ($S = 1/2$)の間のCN基を介した超交換相互作用により3次元的な磁気オーダーリングがもたらされたことによると考えられる。

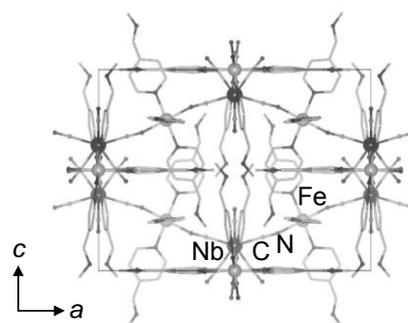


図1 1の結晶構造.

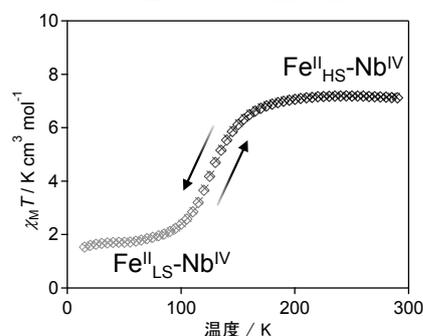


図2 1の $\chi_m T-T$ プロット.

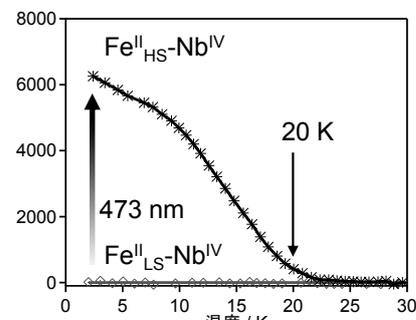


図3 1の磁化温度曲線.

◇ 光照射前. * 光照射後.

[1] S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Accounts Chem. Res.*, 45, 1749 (2012). [2] S. Chorazy, K. Nakabayashi, K. Imoto, J. Mlynarski, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 16151 (2012). [3] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nature Chemistry* 3, 564 (2011).

二経路干渉計を用いた近藤相関を有する 量子ドットの伝達位相測定

¹工学系研究科 物理工学専攻 樽茶研究室、²さきがけ JST、³Institut Néel, CNRS, Grenoble, France、⁴LMU, München, Germany、⁵Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany、
⁶理研創発物性科学研究センター

高田 真太郎¹、山本 倫久^{1,2}、Christopher Bäuerle³、Jan von Delft⁴、Andreas Wieck⁵、
樽茶 清悟^{1,6}

量子ドットは電子を 3 次元的に狭い領域に閉じ込め、エネルギーを離散化させた 0 次元系である。先行研究から、電子はコヒーレンスを保って量子ドットを伝導することが知られている。その際に電子が獲得する伝達位相は、通常は、量子ドット内の電子数がクーロンピーク（ドット内の準位を介した伝導度のピーク）を跨いで 1 つ変化する毎に π 変化する[1]。ところが、量子ドット内に局在電子スピンの閉じ込められ、多体効果の代表例として知られる近藤効果が発現する場合 ($T \leq T_K$ 、 T_K は近藤温度) には、局在準位に相当する二つのクーロンピークを跨ぐ度に伝達位相が $\pi/2$ 、合計で π 変化する。この位相の $\pi/2$ シフトは近藤効果の最も基本的な性質を反映したものであり、その観測は多体の基底状態である近藤一重項状態の直接的な証明になる。実験的には、量子ドットを通過する際に電子が得る伝達位相の変化は、二重スリット実験と等価な電子の二経路干渉を用い、その片方の経路に量子ドットを組み込むことで測定できる。しかし、固体中では、電子が別の経路へと反射されることによって生じる多経路干渉の寄与を抑制して純粋な二経路干渉計を実現することは容易ではない。そのため、量子ドットの伝達位相測定の報告例は少ない。近藤相関を有する量子ドットに関しては、 $T \leq T_K$ において合計 $3\pi/2$ の位相変化[2]、 $T \gg T_K$ において各クーロンピークで $\pi/2$ の位相変化[3]という理論予測とは異なる結果が報告されている。しかし、それが純粋な二経路干渉における結果かどうかは確かではない。近藤効果の本質である $\pi/2$ の位相変化が、温度 T と近藤温度 T_K の関係においてどこまで保持されるかは、信頼性のある二経路干渉計を用いて初めて確認することができる。

我々は、独自に開発した純粋な二経路干渉計を用いて近藤相関を有する量子ドットの伝達位相測定を行い、 $T \leq T_K$ において $\pi/2$ の位相変化を観測することに初めて成功した (図 1)。また、温度依存性の測定から、 $\pi/2$ の位相変化が $T \sim T_K$ まで保持され、 $T \gg T_K$ で近藤相関が弱くなるに連れ、位相の振る舞いが各クーロンピークをまたぐときに π 変化するという通常の振る舞いに近づいていくことを確かめた。さらに、数値繰り込み群による計算を行い、ここで観測された振る舞いが理論と非常に良く一致することも確認した[4]。このような位相の振る舞いは、フェルミ面近傍における近藤状態密度の形を直接反映しており、近藤相関の物理に新たな知見を与える重要なものである。

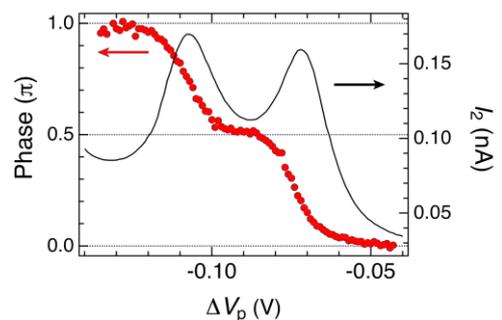


図 1. $T \leq T_K$ における伝達位相の変化

[1] R. Schuster *et al.*, *Nature* **385**, 417 (1997).

[2] Y. Ji *et al.*, *Science* **290**, 779 (2000).

[3] M. Zaffalon *et al.*, *PRL* **100**, 226601 (2008).

[4] S. Takada *et al.*, <http://arxiv.org/abs/1311.6884>

s 波 BCS 超伝導体 NbTiN における テラヘルツ波誘起ヒッグスモードの観測

理学系研究科 物理学専攻 島野研究室

松永 隆佑

超伝導転移の本質は、ゲージ対称性の自発的な破れ、つまり電子系の波動関数の位相が巨視的なスケールで揃う点にある。南部理論によると、自発的に対称性の破れた系では、秩序変数の位相方向の揺らぎ(南部-ゴールドストーンモード)と振幅方向の揺らぎに相当する2種類の集団励起モードが存在する。後者は素粒子のヒッグスボソンとのアナロジーから、近年ではヒッグスモードと呼ばれている。ヒッグスモードを観測することは、量子多体系の基底状態の性質をより深く理解し、非平衡状態のダイナミクスを解明するための重要な手掛かりとなる。しかし超伝導におけるヒッグスモードは電磁波とは直接結合しない等の理由により観測が難しく、特に、純粋なs波(BCS)超伝導体のヒッグスモードはこれまで観測されていなかった。理論的には、BCS状態に対して系の応答時間よりも短い時間スケールで非断熱的な摂動を与えた場合にヒッグスモードが現れることが予測されている。このような超高速ダイナミクスを実験的に調べるには、パルスレーザーを用いたポンププローブ法による時間分解測定が非常に有効である。しかし、通常のフェムト秒光パルス($\hbar\omega \sim 1$ eV)を用いると、光励起されたホットキャリアの膨大な余剰エネルギーによって大量のフォノンが放出され、秩序変数のコヒーレントな振動の発現を妨げるため、これまではヒッグスモードの観測は報告されていなかった。

そこで我々は、s波金属BCS超伝導体Nb_{1-x}Ti_xNに対して、超伝導ギャップ周波数に相当するテラヘルツ波(1 THz~4 meV)を用いたポンププローブ分光測定を行った。最近開発に成功したモノサイクル高強度テラヘルツパルスを用いて超伝導ギャップを共鳴的に強く励起することで、格子系に余剰エネルギーを与えることなく瞬時に電子系のみを励起することができるようになった[1]。さらにプローブテラヘルツパルスによって励起後の秩序変数の超高速な時間変化を調べることが可能である[1]。その結果、非断熱的励起の条件を満たした状況では、励起直後から数psの間、プローブ電場に明確な減衰振動が現れることが分かった(図1)[2]。またその振動数や励起強度に依存する減衰は、理論的に予測されるヒッグスモードとよく一致することが分かった[2]。講演ではテラヘルツ電磁場によるコヒーレント駆動下でのBCS状態の振る舞いについても議論する。

本講演は島野亮、濱田裕紀、杉岡新、藤田浩之、辻直人、青木秀夫(以上、東大理)、王鎮、寺井弘高、牧瀬圭正(以上、情報通信研究機構)、鶴澤佳徳(国立天文台)各氏との共同研究に基づくものである。

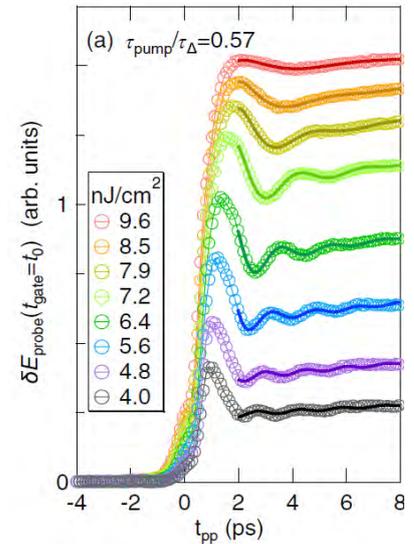


図1. テラヘルツ波ポンプ後のプローブ電場の時間発展

[1] R. Matsunaga and R. Shimano, Phys. Rev. Lett. **109**, 187002 (2012).

[2] R. Matsunaga, Y. I. Hamada, R. Shimano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 057002 (2013).

O-10 C₆₀ 化合物における超伝導-モット絶縁体転移

工学系研究科 量子相エレクトロニクス研究センター 岩佐研究室
笠原 裕一, 岩佐 義宏

C₆₀フラーレン化合物 A₃C₆₀ (A = K, Rb, Csおよびその合金)はその超伝導の発見から20年以上が経過し、有機超伝導体のなかで最も高い超伝導転移温度 T_c を持つことが知られている。しかしながら、最近になって銅酸化物や二次元有機導体といった強相関電子系物質と同様に超伝導-モット絶縁体転移を示すことが明らかになった。格子定数を増加させると T_c が上昇して35 Kに達するが、その後 T_c は減少し、最終的にCs₃C₆₀では反強磁性を示すモット絶縁体になる(図1) [1-3]。このようなドーム型の T_c 相図は従来のBCS理論の枠組みでは説明困難であり、モット転移近傍の超伝導状態における電子相関効果の重要性を指摘するものである。しかしながら、本系は大気中ではきわめて不安定であるため、詳細な研究は少なく、転移近傍のふるまいは明らかではなかった。

我々は、比熱や上部臨界磁場といった、基礎的であるにも関わらずこれまで困難であった測定を、サンプルの不安定性を克服しながら系統的に行うことに成功した。これまで合成されていたK₃C₆₀やRb₃C₆₀に加え、精密に組成をコントロールしたRb_xCs_{3-x}C₆₀を用いてモット転移近傍の超伝導状態を詳細に調べた。その結果、超伝導-モット絶縁体転移近傍において他の二次元系と共通のふるまいを示すことが明らかとなった。

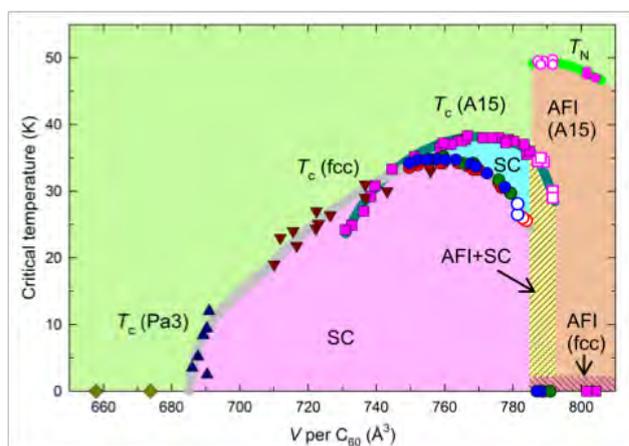


図1. A₃C₆₀ 化合物の超伝導相図.

- [1] A. Y. Ganin *et al.*, Nature Mater. **7**, 367 (2008).
[2] Y. Takabayashi *et al.*, Science **323**, 1585 (2009).
[3] A. Y. Ganin *et al.*, Nature **466**, 221 (2010).

ポスター発表

P-01 ゼル-ゲル法を用いたラムダ型五酸化三チタンの ナノ微粒子合成法

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

奈須 義総、田中 研二、箱江 史吉、生井 飛鳥、所 裕子、大越 慎一

【緒言】2010年、我々のグループでは、逆ミセル法とゼル-ゲル法を組み合わせた化学的合成手法を用いて五酸化三チタン (Ti_3O_5) をナノ微粒子化することにより、新規相であるラムダ型五酸化三チタン ($\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$) のナノ微粒子合成に成功した[1]。この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は、室温において、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (半導体) との間で光誘起相転移を示した。また、液体ヘリウムを用いた超伝導量子干渉計 (SQUID) での磁化測定により、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ がパウリ常磁性を示す金属的な相であることが示唆された。したがって、この物質は、金属酸化物で初めて室温で可逆的な光誘起金属半導体転移を示す物質であることがわかった。本研究では、この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の小さなナノ微粒子を得ることを目的に研究を進めた。合成はゼル-ゲル法を用いて行い、焼成の際の焼成温度を変えることによって粒径を制御し、シングルナノサイズとなる 8 nm の $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ を得たので報告する。

【実験および結果】塩化チタン (TiCl_4) 水溶液を攪拌しながらアンモニア (NH_3) 水溶液を加え、オルトケイ酸テトラエチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を滴下して攪拌した。生じた白色沈殿を遠心分離により回収し、メタノール (CH_3OH) 及びクロロホルム (CHCl_3) を用いて洗浄した後、乾燥させた。得られた白色粉末を水素雰囲気下で焼成して粉末試料を得た。焼成は、水素流量を 0.7 L/min、焼成時間を 5 時間で固定し、焼成温度を変えて行った。焼成温度はそれぞれ、1250 °C、1200 °C、1173 °C、1163 °C、1153 °C、1143 °C、1133 °C、1123 °C で行った。試料の相分率は X-ray diffraction (XRD) 測定により得られた XRD パターンをリートベルト解析することにより求めた。その結果、すべての試料において $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が主相として得られたことが分かったが、1153 °C よりも高い焼成温度では、不純物として、 Ti_3O_5 より還元が進んだ三酸化二チタン (Ti_2O_3) が含まれていることがわかった。粒子の観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。すべての試料においてシリカ (SiO_2) のマトリックスに分散したナノ微粒子が観測された。また、粒径は、得られた TEM 像から粒子径を計測することにより求めた。その結果、それぞれ 36 ± 15 nm (1250 °C)、 25 ± 12 nm (1200 °C)、 13 ± 4 nm (1173 °C)、 11 ± 4 nm (1163 °C)、 10 ± 3 nm (1153 °C)、 9 ± 2 nm (1143 °C)、 9 ± 3 nm (1133 °C)、 8 ± 2 nm (1123 °C) の平均粒径を持つナノ微粒子であることが分かった。焼成温度を下げることで $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の粒径を小さくすることができ、シングルナノサイズのナノ微粒子を得ることに成功した。

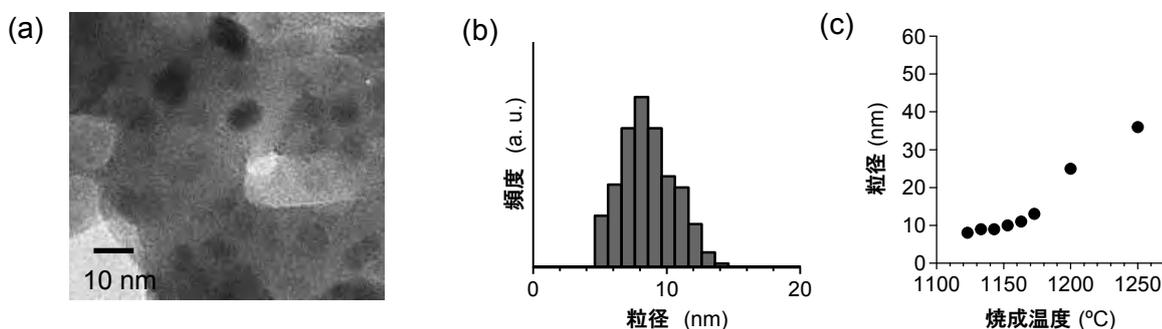


図 1. 1123 °C で焼成した試料の(a)TEM 像, 及び, (b)粒度分布. (c)焼成温度と粒径との関係.

[1] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 2, 539 (2010).

P-02 室温光可逆相転移を示すラムダ型五酸化三チタン及びベータ型五酸化三チタンの電子状態の第一原理計算

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

田中 研二、奈須 義総、永田 利明、箱江 史吉、生井 飛鳥、所 裕子、大越 慎一

【緒言】 酸化チタンのうち、4 価のチタン Ti^{4+} から成る二酸化チタン TiO_2 は、3d 電子を持たない白色の絶縁体である。一方、3 価のチタン Ti^{3+} を含む酸化チタンは 3d 電子を有するため、その多くは黒色の良導体である。また、しばしば金属絶縁体転移などの相転移を示す。酸化チタンの一種である α - Ti_3O_5 は、常磁性金属的な挙動を示し、460 K 近傍で非磁性半導体相 β - Ti_3O_5 への相転移を起こす。近年、我々は化学的なナノ微粒子合成により、新奇相 λ - Ti_3O_5 (図 1a) を見出した。 λ - Ti_3O_5 は、 α - Ti_3O_5 と同様に金属的性質を持ち、半導体相 β - Ti_3O_5 との間で室温において可逆的に光誘起相転移を起こす¹。本研究では、第一原理計算によって β - Ti_3O_5 及び λ - Ti_3O_5 のバンド構造と電子状態を検討した。

【結果と考察】 β - Ti_3O_5 及び λ - Ti_3O_5 の結晶構造に対し、Vienna *ab initio* simulation package (VASP) を用いて第一原理計算を行った。計算は、密度汎関数理論 (DFT) に基づき、オンサイトクーロン相互作用を考慮した局所スピン密度近似 (LSDA+ U) の下で行った。まず、半導体相 β - Ti_3O_5 のバンド構造及び電子状態を計算した。その結果、 β - Ti_3O_5 は 0.13 eV 程度のバンドギャップを有するモット-ハバード型半導体であることが示唆された (図 1b 左)。このバンドギャップの値は、反射スペクトルから見積もられた値 (0.14 eV) と良い一致を示した。また、それぞれの準位の電子状態を調べると、価電子バンドは主に $Ti(1)$ - $Ti(1)$ 間の結合性軌道及び $Ti(3)$ - $Ti(3)$ 間の結合性軌道から形成されていた (図 1c 上)。これらの準位に電子が一重項状態で収容されるため、 β - Ti_3O_5 は非磁性挙動を示すと考えられる。一方、+0.7 eV 近傍の伝導バンドは、主に $Ti(2)$ の d_{xy} 空軌道から形成されていた。 λ - Ti_3O_5 の計算では、フェルミエネルギーにバンドギャップが開いていない、金属的なバンド構造が得られた (図 1b 右)。フェルミ面を横切る準位の電子状態を調べると、 $Ti(2)$ の d_{xy} 軌道と $Ti(3)$ の d_{xy} 軌道が重なりあって、結晶 b 軸方向へ 1 次元的に連なっていた (図 1c 下)。 λ - Ti_3O_5 の金属的伝導性は、これらの軌道の重なり合いに由来していると考えられる。

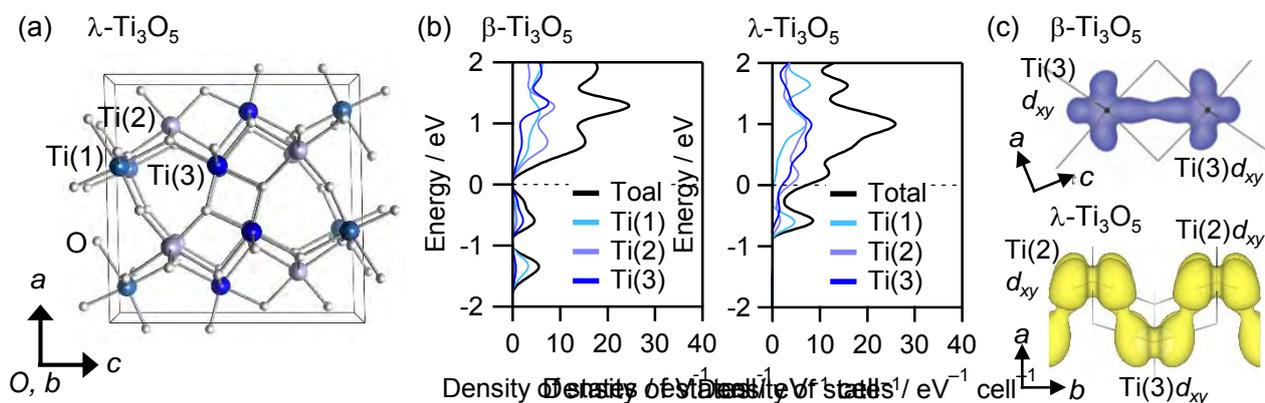


図 1. (a) λ - Ti_3O_5 の結晶構造. (b) β - Ti_3O_5 (左) 及び λ - Ti_3O_5 (右) の状態密度. エネルギーのゼロ点はフェルミエネルギー. (c) β - Ti_3O_5 (上) 及び λ - Ti_3O_5 (下) の電子密度分布.

[1] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 2, 539, (2010).

P-03 ピリミジン誘導体を用いた Mn-Nb オクタシアノ集積型錯体の合成と磁気特性

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

竹村 美保、中林 耕二、宮本 靖人、井元 健太、織作 恵子、大越 慎一

当研究室ではオクタシアノ金属錯体を構築素子として用いることにより、様々な機能性を有する分子磁性体を報告してきた[1,2]。導入する有機配位子の中でも、二つの金属間を架橋することのできる架橋配位子を用いることは高次元ネットワーク錯体の構築に有用であり、構造の柔軟性と共に長距離磁気秩序の発現が期待される。本研究では架橋配位子であるピリミジン誘導体を用いて、 $\text{Mn}^{\text{II}}(S = 5/2)$ と $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}(S = 1/2)$ を組み合わせることにより、新規分子磁性体 $\text{Mn}^{\text{II}}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot (5\text{-methylpyrimidine})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)、及び $\text{Mn}^{\text{II}}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot (5\text{-aminopyrimidine})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**)を合成し、それぞれ $T_c = 34\text{ K}$ (**1**)、 32 K (**2**)で強磁性転移を示すフェリ磁性体であることを明らかにしたので報告する。

1 及び **2** は、 $\text{K}_4[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ 水溶液と $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び有機配位子の混合水溶液を試験管内で拡散させることにより赤色の単結晶として得られた。液体窒素を用いた X 線単結晶構造解析より、得られた化合物はともに monoclinic, $P2_1/n$ の三次元ネットワーク構造を形成していることが明らかになった。この結晶構造では $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ の8つのCN基のうち6つのCN基は Mn^{II} と架橋しており、残り2つのCN基は非架橋となっていた。一方 Mn^{II} は3つのCN基、2つの有機配位子、1つの配位水が配位した擬八面体構造をとっていた。液体ヘリウムを使用した、 $2\text{ K} \sim 300\text{ K}$ の磁化測定を行ったところ、磁場中冷却磁化(FCM)曲線において自発磁化が観測され、本錯体は $T_c = 34\text{ K}$ (**1**)、及び 32 K (**2**)で強磁性転移を示すことが明らかになった。また、本錯体の飽和磁化は $9.0\ \mu_B$ (**1**)、及び $9.1\ \mu_B$ (**2**)であり、これは Mn と Nb の間に反強磁性的相互作用が働きスピンの逆向きに配列した場合の飽和磁化の計算値 $9.0\ \mu_B$ とよい一致を示すことから本錯体はフェリ磁性体であることが示唆された。また、分子磁場理論を用いて $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Nb}^{\text{IV}}$ の間に働く超交換相互作用定数 J は -6.5 cm^{-1} (**1**)、及び -6.1 cm^{-1} (**2**)と見積もられた。このように本錯体において、シアノ基を介して Mn と Nb の間に効果的に超交換相互作用が働くことが示唆された。

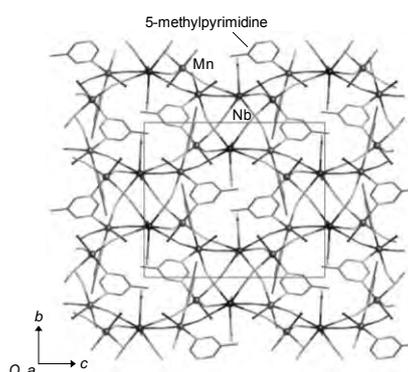


Fig 1. 錯体 **1** の結晶構造の a

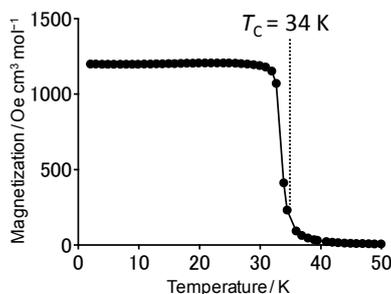


Fig 2. 外部磁場 10 Oe に
+--+

[1] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nature Chemistry* 3, 564 (2011).

[2] K. Imoto, M. Takemura, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2649 (2012).

P-04 集積型コバルト-オクタシアノ錯体の相転移挙動の湿度応答性

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

尾崎 仁亮、所 裕子、宮本 靖人、大越 慎一

電荷移動やスピン転移に基づく相転移現象は、固体化学の分野において興味深い現象であり、中でも大きな温度ヒステリシスを伴う物質は、センサーや記録ディスプレイへの応用が期待できるため、特に注目されている。一方、多孔性の金属錯体は、その物理的性質が外場に応答すると考えられるため、応用展開に向けて有用な物質群である。本研究では、CoW オクタシアノ金属錯体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot (4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の相転移の湿度応答性を観測し、そのメカニズムを検討した [1]。

本錯体は、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、ピリミジン、4-メチルピリジン在水溶液中で混合することにより粉末として得られた。本錯体のサンプル重量および IR スペクトルの湿度応答性より、本錯体は湿度に応じて水分子を吸脱することがわかり、錯体中に含まれる水分子の数(x)は、80% RH では 8.0 だったが、5% RH では 5.3 まで減少した。図 1(a)に、80% RH で測定した XRD パターンに基づく Rietveld 解析より精密化された結晶構造を示す。本錯体は三斜晶系の $P-1$ の対称性を持ち、格子定数は $a = 7.610(1) \text{ \AA}$, $b = 14.980(2) \text{ \AA}$, $c = 20.897(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.90(8)^\circ$, $\beta = 98.34(2)^\circ$, and $\gamma = 90.55(2)^\circ$ であった。構造中には、シアノ基によって Co および W が架橋されて集積し、層状の構造および、それらが架橋された、擬二次元的三次元ネットワーク構造を形成していた。層間には非配位の結晶水が含まれており、水素結合ネットワークを形成していた。XRD スペクトルの湿度依存性より、結晶構造の変化を調べると、低湿度では、この水素結合ネットワークは、結晶水の脱離により、部分的に分断されることがわかった。

液体ヘリウムを冷媒として用い、磁化率温度積($\chi_M T$)の温度依存性を調べることにより、本錯体は $\text{Co}^{\text{II}}_{hs}(S=3/2)-\text{W}^{\text{V}}(S=1/2)$ (高温相) と $\text{Co}^{\text{III}}_{ls}(S=0)-\text{W}^{\text{IV}}(S=0)$ (低温相) の間で、電荷移動型スピン転移に基づく相転移を示すことがわかった。相転移温度($T_{1/2\downarrow}$: 高温相→低温相、 $T_{1/2\uparrow}$: 低温相→高温相)を、系の半分が高温相、残り半分が低温相にある温度と定義し、その差を温度ヒステリシス ($\Delta T \equiv T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$) とすると、100% RH で処理したサンプルでは $T_{1/2\downarrow} = 147 \text{ K}$, $T_{1/2\uparrow} = 242 \text{ K}$ および $\Delta T = 95 \text{ K}$ であったが、低湿度で処理したサンプルでは、 $T_{1/2\downarrow}$ の上昇および ΔT の縮小が観測され、5% RH では $T_{1/2\downarrow} = 191 \text{ K}$, $T_{1/2\uparrow} = 245 \text{ K}$ および $\Delta T = 54 \text{ K}$ であった。このような変化は、水分子の吸脱による内部圧力の変化に起因すると考えられる。

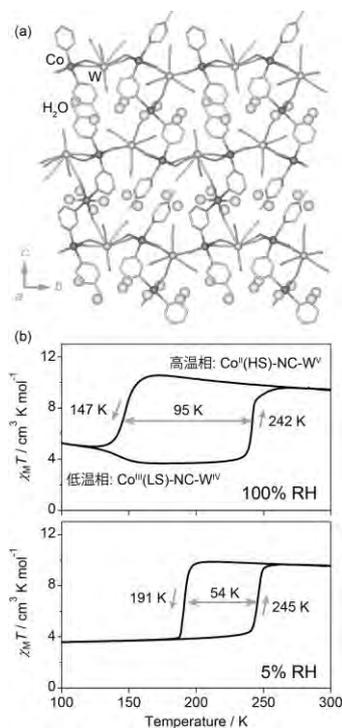


図 1. (a) 本錯体の結晶構造. (b) 湿度 100% RH および 5% RH における $\chi_M T$ の温度依存性.

[1] N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Miyamoto, and S. Ohkoshi, *New J. Chem.*, in press. [2] N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, and S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2089 (2012).

P-05 集積型 CoW オクタシアノ錯体における 室温での光誘起色彩変化

理学系研究科 化学専攻 大越研究室

宮本 靖人、尾崎 仁亮、梅田 喜一、井元 健太、所 裕子、大越 慎一

当研究室では、シアノ架橋型金属錯体を用いて、光磁性などの興味深い光機能性を示す錯体を合成してきた [1]。その中で、CoW オクタシアノ金属錯体は光照射により磁性や色彩が大きく変化する。この光応答性は $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ 相と $\text{Co}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ 相の双安定性に基づくが、これまで報告されている CoW オクタシアノ錯体において室温で双安定性を持つものはなく、室温での光応答性は観測されていなかった。本研究では、CoW オクタシアノ錯体(H_5O_2^+)[$\text{Co}^{\text{III}}_5(4\text{-ブ
ロモピリジン})_2\{\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}$] (**1**) を合成し、青から赤への大きな色彩変化を伴う室温での光誘起相転移現象を観測したので報告する。

1 は $\text{Na}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 4-ブ
ロモピリジン塩酸塩の混合溶液に滴下することで青色粉末試料として得られた。図 1 に **1** の結晶構造を示す。Co と W はシアノ基によって架橋され、二次元の層状構造を形成していた。この二次元層は層間にはオキソニウムカチオン H_5O_2^+ が挿入されており、二次元ネットワーク構造を形成していた。液体ヘリウムを冷媒として用いた超伝導量子干渉素子計により錯体 **1** の磁化率の温度依存性を調べると、2 K から 340 K まで $0.10 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 以下の値を示した (図 2)。この結果より、2 K から 340 K まで $\text{Co}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ の電子状態であることが明らかになった。

次に、室温での光応答性の検討を行った。800 nm のナノ秒パルスレーザー光を室温で **1** に 1 ショット照射したところ、試料の色彩が青色から赤色へと変化した。色彩変化の光強度依存性から、光強度の閾値が $450 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ であることがわかった。光照射前後での紫外可視光および赤外吸収スペクトルから、光照射により $\text{Co}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$ 相が減少して $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ 相が生成していることがわかった (図 3)。また、光照射後の試料に冷却処理を施すと、色彩が赤色から青色へと戻るといった光熱可逆性が観測された。このような明確な閾値を有し、青から赤への色彩変化を伴う室温での光誘起電荷移動型相転移現象は初めてである。

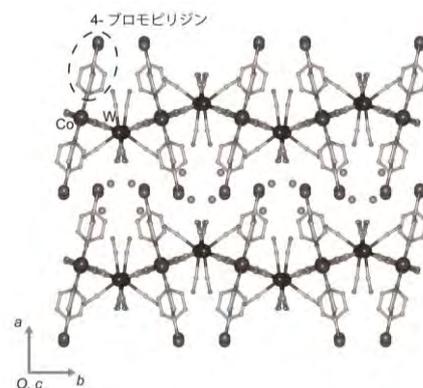


図 1. **1** の結晶構造.

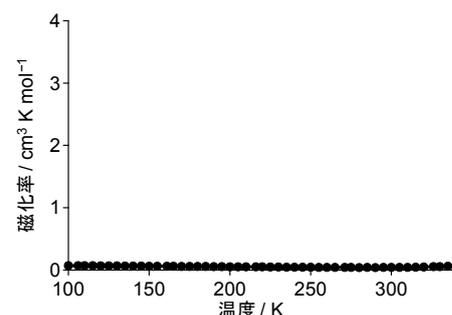


図 2. **1** の磁化率の温度依存性.

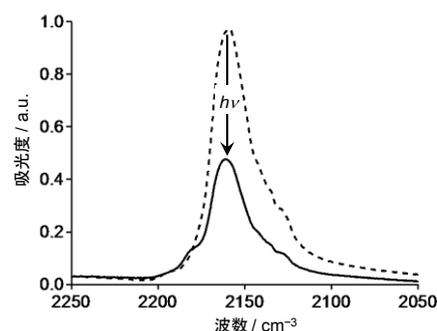


図 3. 光照射前後の IR スペクトル。点線、実線はそれぞれ光照射前、光照射後の IR スペクトルを表わす。

[1] S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, and H. Tokoro, Chem. Matter. **20**, 3048 (2008).

Fe-Mo オクタシアノ金属錯体における 2 段階スピנקロスオーバー現象とそのサイト選択性

理学系研究科 化学専攻 大越研究室
藤本 貴士、井元 健太、大越 慎一

【緒言】 オクタシアノ金属酸イオン $[M(CN)_8]^{n-}$ ($M = Mo^{IV/V}, Nb^{IV/V}, W^{IV/V}$)は、外部環境に応じて多彩な配位形態をとり得るほか、シアノ基を介して隣接する金属イオン間に強い磁氣的相互作用をもたらすことから、機能的な分子磁性体の構築に有用である^{1,2}。本研究では、オクタシアノモリブデン酸イオン $[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$ 、 Fe^{II} および有機配位子 3-acetoxypyridine を集積化した錯体を合成し、各段階において異なる Fe^{II} サイトがスピントランスファーする、サイト選択的2段階スピנקロスオーバー現象を観測したので報告する。

【実験】 本錯体(1)は、 $(NH_4)_2Fe^{II}(SO_4)_2$ 、アスコルビン酸および 3-acetoxypyridine の混合水溶液と、 $K_4[Mo^{IV}(CN)_8]$ 水溶液との反応により、黄色単結晶として得た。物性評価には、元素分析、X 線単結晶構造解析、赤外(IR)吸収スペクトル、紫外可視(UV-vis)吸収スペクトル、超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた。

【結果と考察】 元素分析および X 線単結晶構造解析より、1 は $Fe_2[Mo(CN)_8](3\text{-acetoxypyridine})_5(3\text{-hydroxypyridine})_3$ の組成を持つ三方晶系 $R\bar{3}c$ ($a = 46.6457 \text{ \AA}$, $c = 32.3500 \text{ \AA}$)であり、Fe と Mo がシアノ基を介して3次元ネットワークを形成していることが分かった(図1)。Fe は $Fe1 : Fe2 : Fe3 = 1 : 1 : 2$ の割合で3つのサイトが存在しており、その全てが、有機配位子の N 原子 4 つと CN 基の N 原子 2 つが配位した 6 配位擬八面体構造であった。Mo サイトは、8 つの CN 基の C 原子が配位した bicapped trigonalprism 構造であった。モル磁化率(χ_M)、IR および UV-vis スペクトルより、室温での金属イオンの電子状態は Fe^{II}_{HS} ($S = 2$)および Mo^{IV} ($S = 0$)であることが分かった(HS: 高スピン状態)。モル磁化率-温度積($\chi_M T$)の温度依存性を調べたところ、 $\chi_M T$ 値は、230 K 付近で緩やかに減少したのち(転移 1)、155 K 付近で平坦となり、65 K 付近で再び減少する(転移 2)という挙動を示した(図2)。UV-vis スペクトルにおいて、冷却とともに Fe^{II}_{LS} (LS: 低スピン状態, $S = 0$)に由来する吸収が 410 nm 付近に現れたことから、この磁化率の挙動は Fe^{II} の $LS \leftrightarrow HS$ 間のスピנקロスオーバーによるものであると示唆された。また X 線単結晶構造解析により、各 Fe^{II} サイトにおける Fe-隣接 N 原子間の平均結合長の温度変化を調べたところ、冷却に伴い、転移 1 の温度領域では Fe1-N 間が、転移 2 の温度領域では Fe2-N 間が収縮したことから、転移 1 では Fe1 が、転移 2 では Fe2 がそれぞれ選択的に転移していることが示唆された。

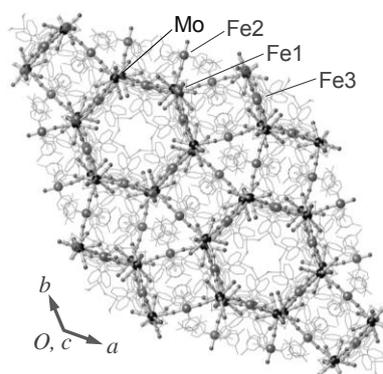


図 1. 1 の結晶構造。

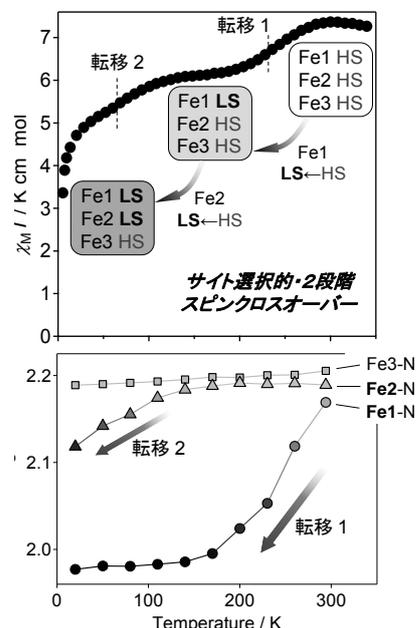


図 2. (上) 1 の $\chi_M T$ - T プロット, (下) 各 Fe における Fe-隣接 N 原子間の結合長の温度依存性。

[1] M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, S. Ohkoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6885 (2008), [2] S. Chorazy, K. Nakabayashi, K. Imoto, J. Mlynarski, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 19989 (2012).

P-07 Crystal structure of CePRMT7

薬学系研究科 薬学専攻 蛋白構造生物学教室¹

筑波大学生命領域学際研究センター²

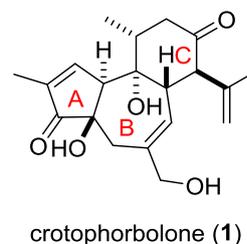
長谷川 森雄¹、藤間 祥子¹、金 俊達²、深水 昭吉²、清水 敏之¹

アルギニンのメチル化は遺伝子発現やスプライシングなどの生命現象を制御する重要な翻訳後修飾である。アルギニンメチル基転移酵素(PRMT)はアルギニン側鎖の ω 位 N 原子にメチル基を転移する酵素であり、哺乳類では9種類存在する。PRMTはその最終生成物の違いから、非対称ジメチルアルギニンを与える Type I、対称ジメチルアルギニンを与える Type II、モノメチルアルギニンのみを与える Type III に分類される。また、通常の PRMT はコアドメインと呼ばれるメチル化修飾を担う保存されたドメイン構造を1つ持つとされる。本研究で対象とした PRMT7 はヒトではヒストンなどをメチル化することが報告されており、他の PRMT と異なりコアドメインを2つ持つと予測されている。また、そのメチル化様式は Type II、III のいずれにするか議論が分かれている。本研究ではこのようにユニークなドメイン構成を持つ PRMT7 に注目し、その立体構造及び基質認識機構を原子レベルの分解能で解き明かすことを目的とした。

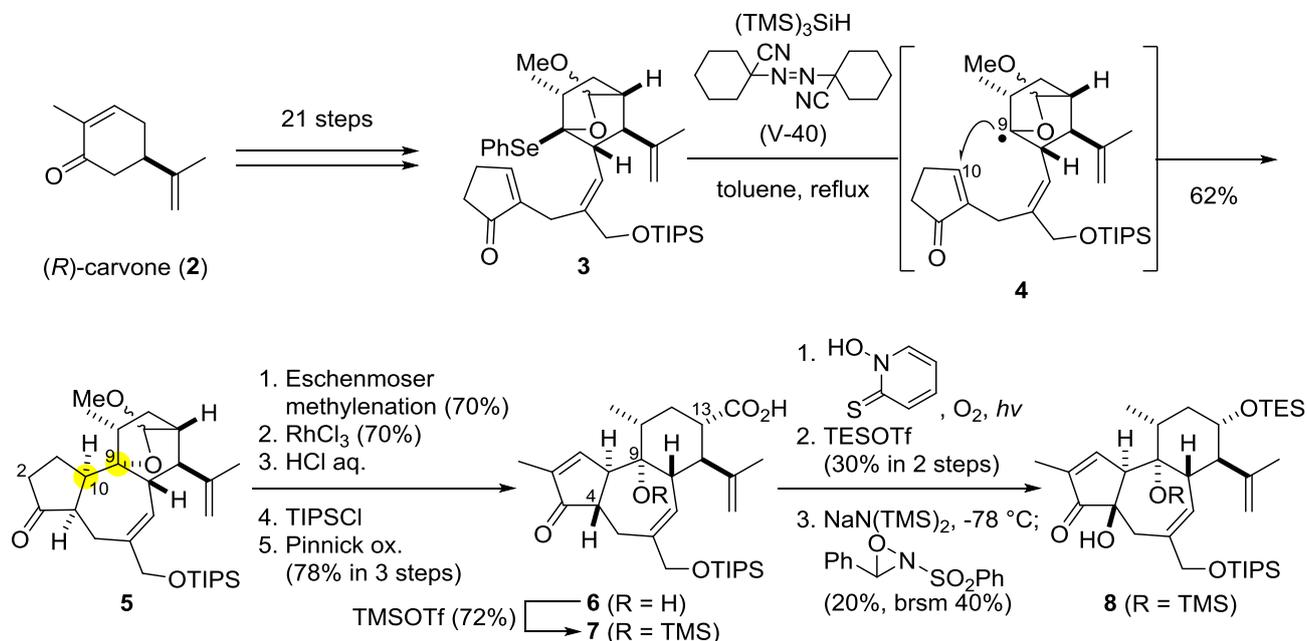
本研究では線虫由来の PRMT7(CePRMT7)を研究対象とし、 $P3_1$ と $P4_32_12$ の異なる晶系において、各々コファクターSAH との複合体構造を 2.4、2.2Å の分解能で決定した。 $P4_32_12$ の結晶については液体窒素で凍結させた結晶からデータを測定した。どちらの晶系においても、その単量体構造はタンデムに並んだコアドメインがコアダイマー構造を形成する新規構造をとっており、 $P3_1$ でみられた N 末端の β -シートが $P4_32_12$ の結晶ではディスオーダーして見られなかったという点以外はほぼ同一であった。CePRMT7 の各ドメインのトポロジーは、 β -バレルドメインとダイマリゼーションアームで多少の差異が見られるものの、既知の PRMT のものと似ていた。SAH は N 末端側の活性部位にのみ見られ、C 末端側の活性部位では PRMT に高度に保存されている GxGxG ループとダブル E ループが結合部位と予想される位置を占めていた。そこで、得られた構造をもとに変異体を作成し、SAM 結合実験を行った結果、CePRMT7 のコファクター結合部位は N 末端のコアドメインのみであることを示した。また、CePRMT7 のアルギニン結合ポケットの大きさを PRMT1、5 と比較したところ、CePRMT7 では最小であることを示した。アルギニン結合ポケットの小ささに加え、C 末端側活性部位の不活性が PRMT7 の Type III 活性に寄与しているのかもしれない。

薬学系研究科 薬科学専攻 有機反応化学教室
浅羽 太郎、嘉藤 裕樹、占部 大介、井上 将行

【目的】5/7/6員環(ABC環)が縮環した炭素骨格を有するジテルペノイドの多くは、抗腫瘍活性や鎮痛作用など、重要な生物活性を示す。クロトホルボロン(1)は、12-ヒドロキシホルボールエステルの加水分解生成物として、単離・構造決定されたジテルペノイドである[1]。近年、1は強力な抗 HIV 活性を有するプロストラチンへと容易に変換できることが報告され、注目を集めている[2]。我々は、本骨格を有する類似天然物の統一的な合成を視野に入れ、1の全合成研究を行った。



【方法・結果】(R)-カルボン(2)から21工程で分子内に α -アルコキシセレノアセタールとエノンを含む3を合成した。V-40存在下、トリストリメチルシリルシランを3に作用させたところ、発生した橋頭位ラジカル4が分子内でエノンに付加し、5を与えた。これにより連続するC9位四置換炭素およびC10位三置換炭素を含む3環性炭素骨格の立体選択的構築を実現した。得られた5のC2位をエキソメチレン化し、続いてロジウム触媒を用いて内部オレフィンへの異性化を進行させた。アセタールの加水分解と生じたアルデヒドの酸化、C9位ヒドロキシ基の保護によって7を合成した。7をBarton エステルへ変換した後、酸素雰囲気下光照射を行いC13位にヒドロキシ基を導入した。生じたヒドロキシ基をTES基で保護した後、Davis酸化を行うことで、C4位にヒドロキシ基を導入した。



[1] Flaschenträger, B.; Falkenhausen, F. F. *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, 514, 252.

[2] Wender, P. A.; Kee, J. M.; Warrington, J. M. *Science*, **2008**, 320, 649.

P-09

擬一次元有機錯体 TTF-CA の 静水圧及び一軸圧下における中性-イオン性転移

工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室

須波 圭史、竹原 陵介、宮川 和也、鹿野田 一司、堀内 佐智雄、十倉 好紀

物質の結合の種類としては、共有結合、イオン結合、金属結合、ファンデルワールス結合などが存在するが、通常各物質はある決まった支配的な結合力によって凝縮している。一方で、本研究の対象物質である中性-イオン性転移 (NI 転移) 系は、温度・圧力変化により一つの物質においてその支配的な力が変化するという極めてユニークな性質を持つ。この相転移は主に擬一次元の有機電荷移動錯体で見出され、構成分子間における電子の授受によりファンデルワールス力で凝縮した中性結晶とクーロン力で凝縮したイオン性結晶の間を移り変わる。NI 転移近傍では、非線形伝導、光誘起相転移、ソリトン励起などの多彩な物性を示すことが知られており、さらにイオン性相 (I 相) では二量体を組み強誘電体となるため、誘電体の物理としても盛んに研究が行われている。それに加え、近年 NI 転移系の典型物質として知られている TTF-CA の高温・高圧下において、二量体を組んでいないイオン性相が発見され (図 1) [1]、新たに磁性という観点でも注目を集めている。

NI 転移系で生じる二量体化は、主に一次元系特有のパイエルス不安定性に起因したものと考えられている。そこで本研究では、一軸圧印加による次元制御によって TTF-CA の相転移にどのような変化が見られるのかを調べた。有機物は高い圧縮性を持つために、異方的な加圧により系の次元を自在に制御することが可能である。我々は一次元性を弱める方向 (b 軸) に一軸圧を印加し、 ^{35}Cl -NQR によって各圧力下における相転移の振る舞い (特に二量体化温度) を観測した。同様な一軸加圧により電気抵抗は静水圧下と異なる振る舞いを示すことが確認されている [2]。しかし本研究の結果では、静水圧下と比べて二量体化温度に有意な変化は見られなかった。当日は両者の結果を踏まえ、TTF-CA の相転移に及ぼす次元性の効果について議論する。

さらに TTF-CA のスピン状態を調べるために、 ^{13}C -NMR の測定を行っており、当日はその結果についても議論したい。

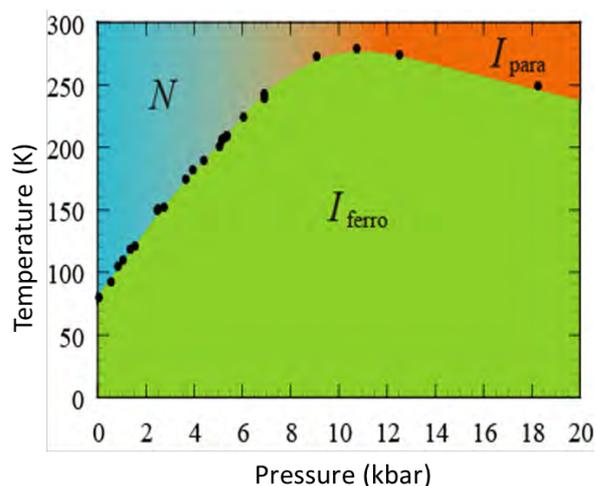


図 1. TTF-CA の温度・圧力相図 [1]

[1] M. H. Lemée-Cailleau *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 1690 (1997); F. Iwase *et al.*, JPS 2008 Spring Meeting 26pTF-6.

[2] R. Takehara *et al.*, JPS 2012 Spring Meeting 24aBK-3.

圧力による“多”軌道制御 — 有機・強相関係の NMR —

工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室, 日本大学文理学部^A

雁木 比呂, 高木 里奈, 宮川 和也, 鹿野田 一司

周 彪^A, 小林 昭子^A, 小林 速男^A

■目的

電気が流れる。流れない。磁石がくっつく。これらは電子の働きによるものである。例えば、動き回りやすい「軌道」に電子が入ると金属になる。また、動きにくい「軌道」に電子が入ると磁性が顕わになる。すなわち、電子がどの「軌道」を占有するかで伝導性・磁性は劇的に変化する。では、電子が存在できる軌道が複数ある時、いったい何が起こるだろうか？本研究は「(元素置換・加圧により) 複数の軌道をコントロールし、新たな電子相を探究・解明すること」を目的としている。

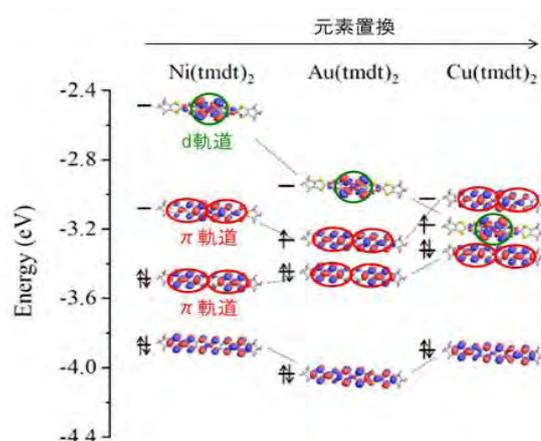


図1. Mの置換による分子軌道の変化[1]

■対象物質 [M(tmdt)₂]

有機導体 [M(tmdt)₂] は、中心金属 M の d 軌道 (動きにくい) と、tmdt 分子の π 軌道 (動きやすい) が擬縮退した多軌道系である。M の置換により、d 軌道のエネルギー準位をコントロールすることが出来る (図1)。この軌道の変化に対応して物性は金属から絶縁体へ、常磁性から反強磁性へと多彩に変化する。これほど劇的な軌道レベルと物性の変化は他に類を見ない。

■研究のオリジナリティー

【加圧による軌道制御】 有機物は柔らかいため、圧力に対して敏感に「軌道レベル」「電子相関」を変化させる。今回、M=Cu の系の圧力応答を測定したところ、わずかな加圧で磁性の劇的な変化を観測した (図2)。発表では、この結果を元に軌道状態を議論する。

【軌道選択的NMR】 NMR は観測する核 (¹H や ¹³C) 周辺のマイクロな磁気情報を得ることが出来る。このサイト選択性により d 軌道、π 軌道上の電子スピンを選択的に観測することから、NMR は軌道状態を議論できる唯一の方法となっている。

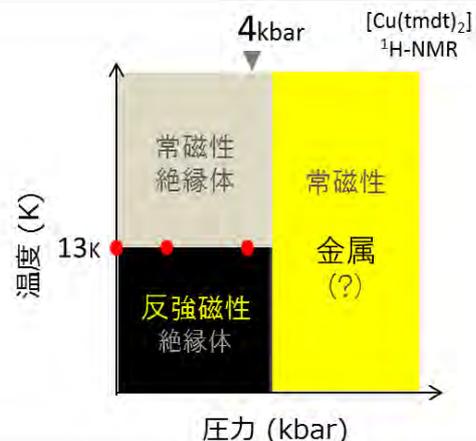


図2. [Cu(tmdt)₂]の圧力-温度相図[3]

[1] S.Ishibashi, and K. Terakura, *Cristals*, **2**, 1210 (2012)

P-11 有機モット絶縁体とそのドーピング系の加圧下ホール測定

工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室, 埼玉大学 理工学研究科^A

井深 純, 大池 広志, 伊藤 哲明, 宮川 和也, 鹿野田 一司, 谷口 弘三^A

背景 — モット絶縁体とは —

強いクーロン反発力で相互作用する電子系では、電子同士が互いの反発力で身動きがとれず局在する、モット絶縁体とよばれる絶縁体状態が実現する(図1)。ここから電子を引き抜いた(ホールをドーピングした)とき、金属や(高温)超伝導等、多様な電子状態が現れる。半導体を基本とした、従来型のデバイスを超える応用につながりうる、産業的にも重要なテーマである。

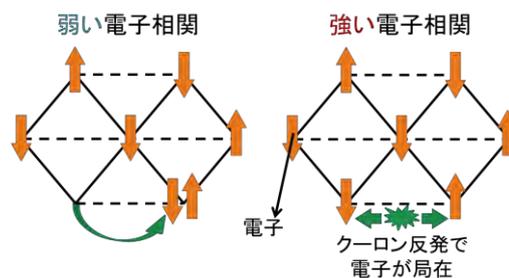


図1. 電子相関による絶縁体化。

研究目的 — ホール測定を通して —

有機伝導体は圧力を印加すると電子相関の度合いが変化する。このため図2のような温度-電子相関相図上の物性を探索することが可能であり、モット絶縁体の物理を調べるのに適した物質である。本研究では、これらモット絶縁体とドーピングされたモット絶縁体の加圧による状態の変化を明らかにするために、それぞれに対応する有機伝導物質を取り上げ、加圧下で前者が示す"モット転移"と後者が示す"一般化されたモット転移"について、動けるキャリアの数を反映するホール係数の測定により、現象の本質を追った。

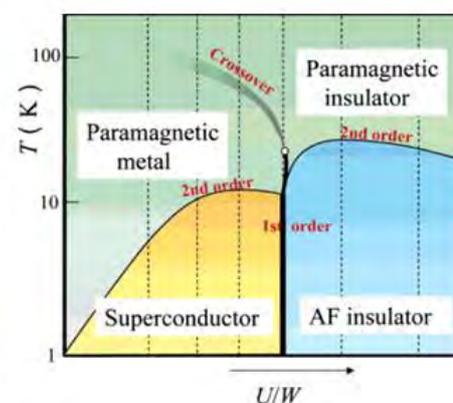


図2. 有機伝導体 κ -(ET)₂X の相図[1]。

測定結果 — 電子状態の変化を捉えた —

非ドーピング系に対応する κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃、ドーピング系に対応する k -(ET)₂Hg_{2.89}Br₈ とよばれる2つの擬二次元有機伝導体のホール測定を行い、電子状態の変化を捉えることに成功した。

1) 非ドーピング系である κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の低圧側(電子相関が強い)のホール係数(図3)は、ある温度でピークをとり、増加から減少に転じる。この振舞いは、モット転移によるキャリア数の変化を反映していると考えられる。

2) ドーピング系である k -(ET)₂Hg_{2.89}Br₈ においても同様に、低圧ではホール係数が低温に向かい増加する振舞いが見られた。

電気抵抗の温度依存性は、測定した全圧力域で金属的であるが、動けるキャリアは電子相関が強くなると減少することが確認できた。

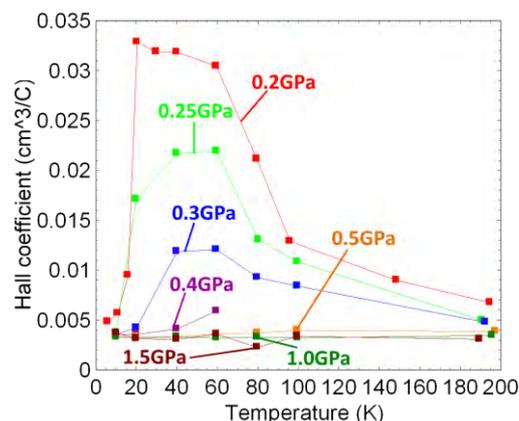


図3. κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ のホール係数。

[1]K.Miyagawa *et al.* Chem. Rev. **104** 5635 (2004).

P-12

Study of the interplay between charge ordered and Dirac Fermion phases of α -(BEDT-TTF)₂I₃ by transport measurements

Department of applied physics, University of Tokyo, Department of Physics, Tokyo University of Science^A,

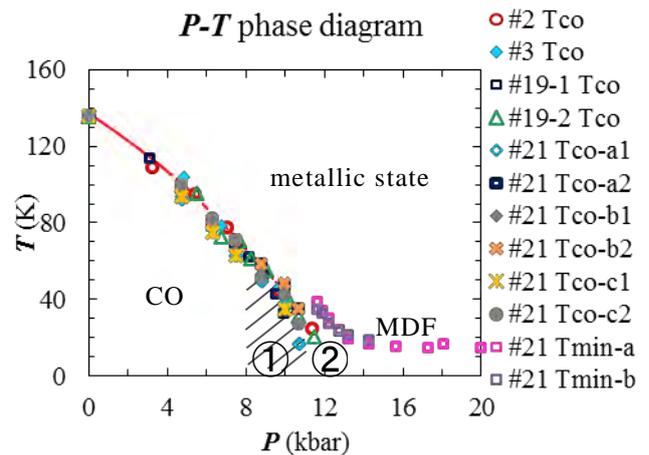
Dong Liu, Kazuya Miyagawa, Masafumi Tamura^A & Kazushi Kanoda

Strongly correlated electrons and massless Dirac Fermions (DFs) are both of great interests in condensed matter physics. The interplay between correlation effects and the effective relativistic nature of charged carriers is, however, left to be discerned mainly because of the lack of appropriate materials for experimental investigations. The quasi-two-dimensional organic conductor α -(BEDT-TTF)₂I₃ (abbreviated as α -I₃ hereafter, and BEDT-TTF is the abbreviation of bisethylenedithio-tetrathiafulvalene), being probably the first material that possesses both strongly-correlated electronic phase and DFs within the same phase diagram, thus affords us an unprecedented opportunity for this study. α -I₃ is a charge-transfer type salt composed of alternatively stacked conducting layers of (BEDT-TTF)^{+1/2} molecular cations and insulating layers of triiodide anions (I₃)⁻¹ known since mid-1980s, along with the metal-insulator transition (MIT) under normal conditions and the suppression of MIT under hydrostatic pressures. However, it was only after more than ten years' study that the charge-ordered (CO) ground state nature of the insulating phase being uncovered, which is believed to be stabilized by the long-range Coulomb interactions. Now the system has been attracting renewed attention because of its showing massless Dirac Fermion (DF) type low energy effective behavior under hydrostatic pressures.

The interplay between CO and massless DF phases of α -(BEDT-TTF)₂I₃ is investigated through measurement of the temperature-dependent electrical resistivity under increasing hydrostatic pressure (P). We present that two intermediate pressure regions are found under which transport behaviors show unconventional properties respectively. As shown in the phase diagram, region ① ($8 < P < 12$ kbar) is characterized by vanishing activation behavior at low temperature after phase transition. On the other hand, region ② ($12 < P < 15$ kbar) is tunable by pressure and connects continuously with massless DF phase at $P > 15$ kbar, which may be a direct manifestation of the electron correlation effects on Dirac Fermions.

[1] V. N. Kotov, B. Uchoa, V. M. Pereira, F. Guinea and A. H. Castro Neto: Rev. Mod. Phys. **84** (2012) 1067.

[2] N. Tajima and K. Kajita: Sci. Technol. Adv. Mater. **10** (2009) 024308.



P-13 2次元ヘリウム3のギャップレス量子スピン液体状態

理学系研究科 物理学専攻 福山研究室

鎌田雅博、佐藤大輔*、久保田雄也、中村祥子、松井朋裕、福山 寛

ヘリウムはグラファイト基板上で1原子層ずつ吸着し、理想的な2次元三角格子固体を形成することが知られている。ヘリウムや水素の1~2原子層や分子層を予め下地として吸着させた上に形成される低密度のヘリウム3 (^3He) 固体相 (C2相) は特に興味深い (図1)。この系は、 $S=1/2$ の核スピンをもち、強磁性的および反強磁性的な多体の直接交換相互作用が競合しているため、絶対零度でもスピンの長距離秩序をもたない“量子スピン液体”とよばれる特異な磁気相が実現していると考えられている[1]。しかも、不純物が極めて少なく、交換相互作用の大きさが格子振動より十分小さいため、100 mK以下の低温域では、目的とするスピン系の振る舞いのみを観測できる長所がある。先行研究では、 ^3He あるいは ^4He の単原子層を下地とする ^3He -C2相 ($^3\text{He}/^3\text{He}/\text{gr}$ 、 $^3\text{He}/^4\text{He}/\text{gr}$) で、ダブルピーク構造と $0.1 \leq T \leq 0.3$ mKで温度にほぼ比例する熱容量が観測されている[2]。また、磁化測定では $10 \mu\text{K}$ に至る超低温まで磁氣的相転移は観測されないことから[3]、スピン励起にギャップをもたないギャップレス量子スピン液体状態が実現していると考えられている。

本研究では、HD (重水素化水素) 2分子層を下地とする ^3He -C2相の量子スピン液体相を調べている。この系 ($^3\text{He}/\text{HD}/\text{HD}/\text{gr}$) は最も低密度のC2相なので、交換相互作用は $J_C \approx 14$ mKと、 $^3\text{He}/^3\text{He}/\text{gr}$ 系 ($J_C \approx 2.2$ mK) や $^3\text{He}/^4\text{He}/\text{gr}$ 系 ($J_C \approx 0.7$ mK) より一桁大きく、相対的により低温まで物理量の測定が可能という特徴がある。図2に $0.4 \leq T \leq 80$ mKで行った熱容量の予備的な測定結果を示す。他グループの結果[4]と異なり、 $0.03 \leq T/J_C \leq 6$ の低温域でやはり温度に比例する振る舞いが確認された。興味深いことに、ここでは非常にブロードなシングルピーク構造であることも分かった。また、 J_C の密度依存性はより高密度の不整合固相でのそれ[5]よりかなり弱いことも分かった。多体交換相互作用の密度依存性の違いに

起因すると考えられる。今後は、測定の最低温度を $T/J_C = 0.007$ ($T = 0.1$ mK) まで拡張することで、真の低温極限の振る舞いを調べる予定である。

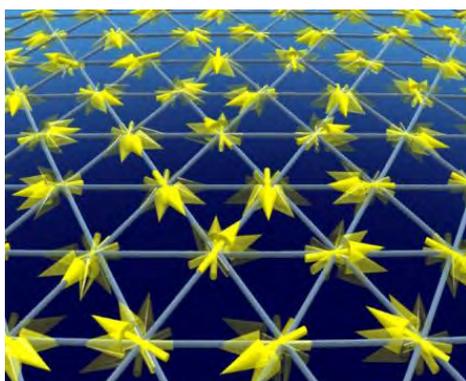


図1. 量子スピン液体のイメージ

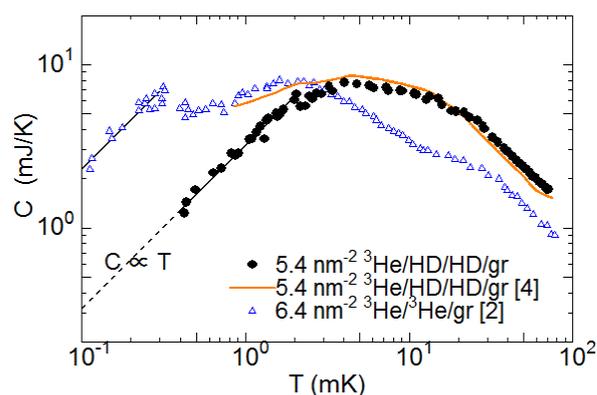


図2. $^3\text{He}/\text{HD}/\text{HD}/\text{gr}$ 系 (●) [4]、 $^3\text{He}/^3\text{He}/\text{gr}$ 系 (△) [2] C2相の熱容量の温度依存性。

*現所属：理化学研究所基幹研究所

[1] H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn **77** 111013 (2008).

[2] K. Ishida, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79** 3451 (1997).

[3] R. Masutomi, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92** 025301 (2004).

[4] A. Casey, *et al.*, J. Low. Temp. Phys. **113** 265 (1998).

[5] D. Sato, *et al.*, J. Low. Temp. Phys. **158** 544 (2010).

P-14 2次元ヘリウム4における超固体性の探索実験

理学系研究科 物理学専攻 福山研究室^A、低温センター^B

久保田 雄也^A、戸田 亮^B、鎌田 雅博^A、中村 祥子^A、松井 朋裕^A、福山 寛^{A,B}

よく知られるように、液体ヘリウムは2 K以下の極低温で通常の液体状態（常流動状態）から超流動状態へと相転移する。超流動はマクロな系全体に量子コヒーレンスを実現した状態で、粘性ゼロ、桁違いの高熱伝導性など非日常的な性質をもつ。それが液体のみならず固体相においても実現する可能性が45年前から理論的に議論されている[1]。これは、固体の結晶性と超流動性を併せもつ物質のまったく新しい状態「超固体」で、固体ヘリウム4 (⁴He) が最有力の候補物質と考えられている。一般に、液体Heの超流動性は図1に示すような、高いQ値 ($10^5 \sim 10^6$) をもつねじれ振り子を使って確認できる。細いロッドで支えられた容器内のHe試料が超流動転移すると回転ゼロの性質から慣性モーメントに寄与せず、ねじれ共振周波数が増加する。2004年に、3次元のhcp固体⁴Heで超流動性を示唆する周波数シフトが報告され [2]、その後、同様の観測が世界中で相次いだが、観測される周波数シフトが真に超流動由来のものか疑問も提起されており[3]、決着が付いていない。

これに対して、我々は、グラファイト上に吸着した2層目⁴Heの整合固相（C2相）に注目している。この2次元量子固体はhcp固体⁴Heより低密度で量子性が大きい。これまで、複数のグループ[4, 5]が、ねじれ振り子実験でC2相近傍密度の試料に対し数百 mK以下で共振周波数のシフトを観測しており、超固体の可能性がある。しかし、観測された超流動密度は2層目の数%と小さく、かつ研究グループによって超流動応答を観測した密度範囲がかなり異なる。これらの問題は、用いたグラファイト基板の単結晶子サイズが小さく、超流動成分の回転軸の周りの連結性が悪いことが原因と考えられる。そこで、我々は単結晶子サイズが従来より10倍大きいグラファイト基板を用いることで明瞭な超固体性の観測を目指している[6]。発表では、これまでに試作した2種類のねじり振り子の性能評価の結果について紹介する。

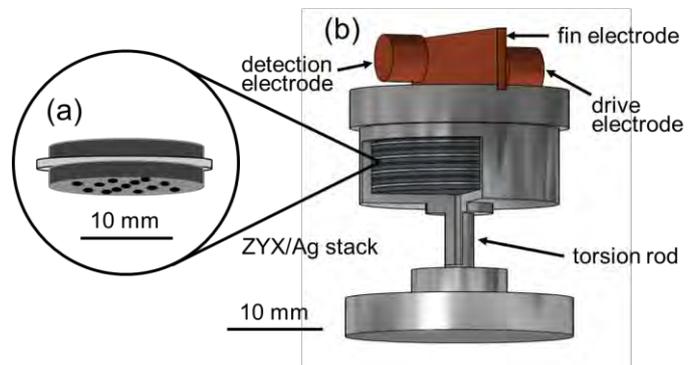


図. (a)グラファイト吸着基板の拡大図。(b) コインシルバー製ねじれロッドをもつねじれ振り子。上部の電極を用いてねじれ振動を駆動・検出する。

[1] A. F. Andreev and I. M. Lifshitz, Sov. Phys. JETP **29**, 1107 (1969).

[2] E. Kim and M. H. W. Chan, Nature **427**, 225 (2004); Science **305**, 1941 (2004).

[3] J. Day and J. Beamish, Nature **450**, 853 (2007); D. Kim and M. Chan, Phys. Rev. Lett. **109**, 155301 (2012).

[4] P. Crowell and J. Reppy, Phys. Rev. B **53**, 2701 (1996).

[5] Y. Shibayama, H. Fukuyama, and K. Shirahama, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 032096 (2009).

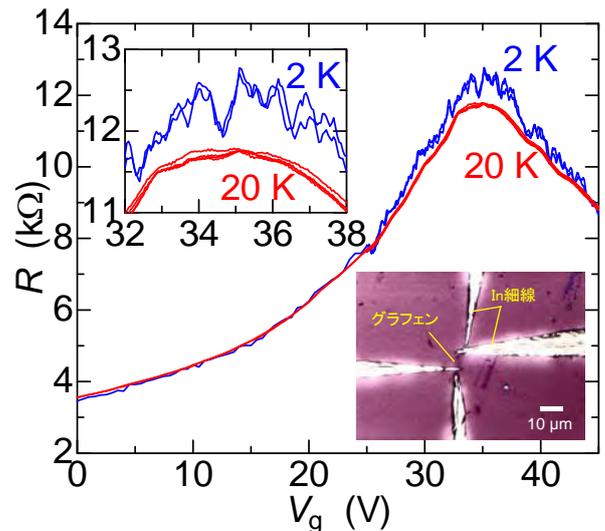
[6] Y. Kubota, R. Toda, M. Kamada, S. Nakamura, T. Matsui, and Hiroshi Fukuyama, J. Low Temp. Phys. in press.

理学系研究科 物理学専攻 福山研究室

中山 和貴、松井 朋裕、福山 寛

グラフェンは炭素原子がハニカム格子を成した理想的な2次元物質である。ディラック点で交わる線形なエネルギー分散をもち、電子やホールがニュートリノと同じ質量ゼロのディラック粒子として振舞うため基礎物理の観点から注目される一方、高い熱伝導度、電気伝導度を備え、機械的にも強しなやかであることから優れた次世代エレクトロニクス素材としての応用が期待されている。ところが、バンドギャップをもたないため高い消光比が得られないというデバイス応用への壁があり、その物性制御のための研究が世界中で進められている。中でも我々は、グラフェンの表面修飾による物性制御に注目している。グラフェン表面に原子や分子を規則的に吸着させられれば、ハニカム格子の対称性を破りバンドギャップを形成できると期待される。また、グラフェンと吸着子の電子親和力の差を利用して電子やホールをドーピングしたり、不均一ポテンシャルを誘起することで伝導度や移動度を変化できる。例えば、室温で酸素雰囲気曝した場合には、これまで、ホールドーピング量、最小伝導度、移動度の時間発展が報告されている[1,2]。

本研究では、室温で酸素修飾したグラフェンの物性評価のため、 $T \geq 2 \text{ K}$ の低温まで電気伝導度を測定した。試料は SiO_2/Si 基板上に劈開した単層グラフェンで、レジストによる表面汚染を防ぐため In 細線を試料上に直接融かし付ける方法で微小電極を取り付けた。試料容器に $P = 643 \text{ Pa}$ の O_2 を導入して室温で 51 時間曝した後、真空排気し、そのまま冷却して抵抗測定した。その結果、 $T \leq 10 \text{ K}$ で抵抗のゲート電圧依存性に細かなピーク構造が現れることが分かった。ピーク振幅は低温ほど大きく、ピーク構造は $T > 77 \text{ K}$ 以上の熱サイクルで変化し、酸素曝露の前後でも変化した。これらは、酸素分子の吸着サイトが動いたり、新たな吸着体が付くことで、キャリアのミクロな経路が変化したためと考えられる。ゲート電圧を固定したときの抵抗の温度変化は、 $4 \leq T \leq 30 \text{ K}$ で $\exp(T_0/T)^{1/3}$ に比例し、 $T \leq 4 \text{ K}$ でほぼ一定となった。これらは、それぞれ、2次元の可変領域ホッピングと局在電荷間の協調トンネリングに対応していると考えられる。局在の強さを表す係数 T_0 は、酸素吸着によって約 2 倍となった。



図：酸素修飾グラフェンの $T = 2, 20 \text{ K}$ における電気抵抗のゲート電圧依存性。
 (左上) ディラック点近傍の拡大図。低温ほど抵抗が増大し、ゲート電圧に対してピーク構造が現れる。(右下) In の微小電極を取り付けたグラフェンの光学顕微鏡写真の例。

[1] Y. Sato, K. Takai and T. Enoki, Nano Letters 11, 3468 (2011).

[2] 中山和貴、松井朋裕、福山 寛、日本物理学会第 68 回年次大会。

工学系研究科 物理工学専攻 岩佐研究室, フローニンゲン大^A
 吉田 将郎, 張 奕勁, 鈴木 龍二, 叶 劍挺^A, 岩佐 義宏

グラファイトの単層膜、グラフェンの発見[1]とその目覚ましい研究成果は、二次元物質の薄膜化による新規物性出現の可能性を提示している[2]。二次元物質とは、グラファイトのような層状構造を有する物質群のことである[3]。グラフェンの成功以来、様々な二次元物質の超薄膜物性が研究されている。もともと金属に関する報告は少ない。しかし相互作用の強い金属二次元物質は様々な相転移の舞台であり、バルク状態では格好の研究対象であり続けてきた。

そこで我々は、複数の電荷密度波 (Charge Density Wave: CDW) 相を有する代表的な強相関金属二次元物質である 1T 型二硫化タンタル (1T-TaS₂) 単結晶に着目した[4]。スコッチテープ法を用いて膜厚 10⁰ ~ 10² nm の薄膜を作製、薄膜サイズが微小であるため電子線描画装置を用いたリソグラフィプロセスによって電極を設置し、主に電気抵抗の温度依存性を測定することで薄膜の相転移を評価した。

バルク状態の 1T-TaS₂ は低温で近整合 CDW (NCCDW) 相から整合 CDW 相 (CCDW) 相へ一次相転移して半導体的に抵抗が増加する。本研究の薄膜において、膜厚を減少させると急速に相転移が抑制されることが観測された。相転移が生じる閾値膜厚の存在も示唆された。また、薄膜を急冷することで相転移を完全抑制できることが明らかとなった。さらに、電界効果による薄膜全体の相制御も実現できた。

以上、1T-TaS₂ をナノ薄膜にすることで初めて、膜厚、冷却速度、ゲート電圧によりその CDW 相転移を制御出来たので報告する。

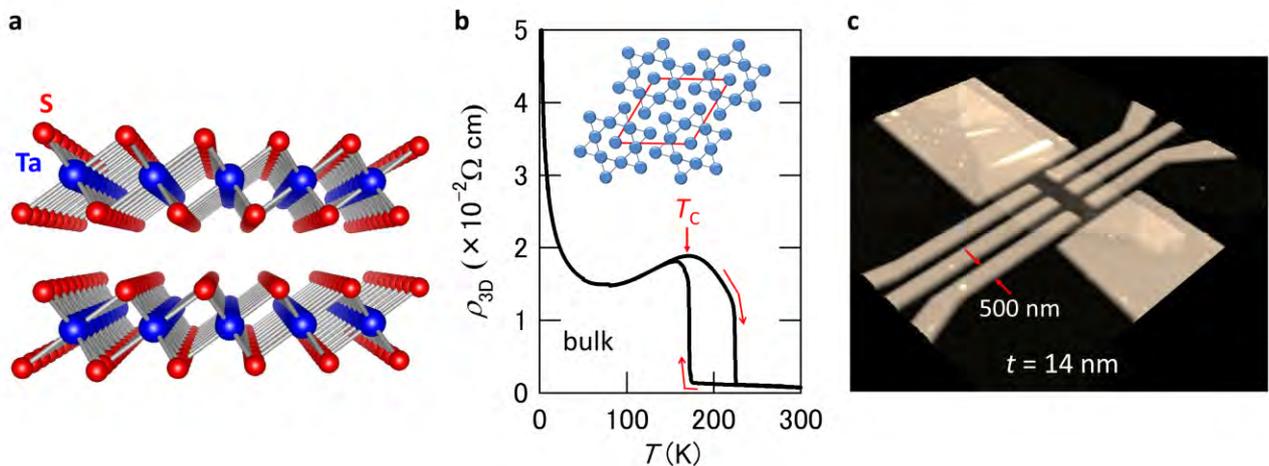


図 1: (a) 1T-TaS₂ の結晶構造。1T-TaS₂ は、S-Ta-S の層同士がファンデルワールス力で弱く結合した二次元物質の一つである。(b) 1T-TaS₂ バルク単結晶の電気抵抗温度依存性。内挿図は、低温の整合 CDW 相において 13 個の Ta 原子が形成する超格子。(c) 1T-TaS₂ ナノ薄膜デバイスの AFM 画像。ナノ薄膜両端の大きな電極が電流端子、計 6 本の細い電極が電圧端子である。

[1] K. S. Novoselov *et. al.*, *Science*, **306**, 666 (2004) [2] K. S. Novoselov *et. al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 10451 (2005) [3] S. Lebegue *et. al.*, *Phys. Rev. X*, **3**, 031002 (2013) [4] B. Sipoš *et. al.*, *Nature Mat.*, **7**, 960 (2008)

P-17 遷移金属カルコゲナイドにおけるバレー分極率の層数依存性

工学系研究科 物理工学専攻 岩佐研究室
鈴木 龍二、張 奕勁、岩佐 義宏

近年、グラフェンと類似の構造を持つが、バンドギャップを持つ層状物質として遷移金属カルコゲナイド(TMD)が注目を集めている。高い易動度の発見を皮切りに、両極性動作の発見、二次元性と巨大なスピン軌道相互作用による非従来型スピン分裂バンドの理論予測や、電界誘起超伝導の発見、グラフェンと同様の円偏光による励起バンドの選択性(バレー分極)の発見など、この物質を対象にした研究が爆発的な広がりを見せている[1-4]。このうち、スピンやバレー等の新奇物性に関する研究では「空間反転対称性の破れ」が必要とされており、反転対称の破れた単層薄膜(図1左)が用いられてきた。これは、バルク TMD の積層が反転対称を守る 2H 構造

(図1中央)のみと思われてきたことによる。しかし、TMDの単層薄膜は微結晶であり、各種物性測定を困難にしているため、マクロで反転対称の破れているバルク結晶が求められた。そこで我々は、今まで関心が払われてこなかった 3R 構造(図1右)では反転対称が破れている事実に着目し、円偏光分解フォトルミネッセンスによってバレー分極率を評価した。

4層の 3R と 2H のフレイクを評価した結果、3R の分極率は 2H の三倍以上大きいことが明らかとなった(図2)。これは、多層 TMD における主なバレー緩和機構である層間バレー内散乱が、3R の積層方法では抑制されていることを示唆している。さらに、3R には分極率に層数依存性の無い事も確認され、3R はバルクでもバレー分極している結晶多形であると結論づけられた。当日は緩和の定量的評価も含めたより詳細な分極評価を行う。

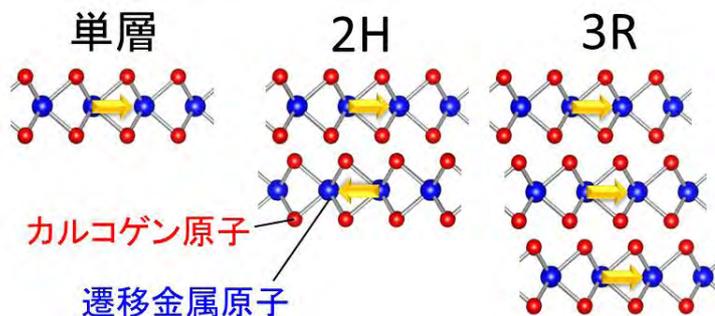


図1:TMDの結晶多形
矢印は電気双極子モーメント

$$P = \frac{I(\sigma_-) - I(\sigma_+)}{I(\sigma_-) + I(\sigma_+)}$$

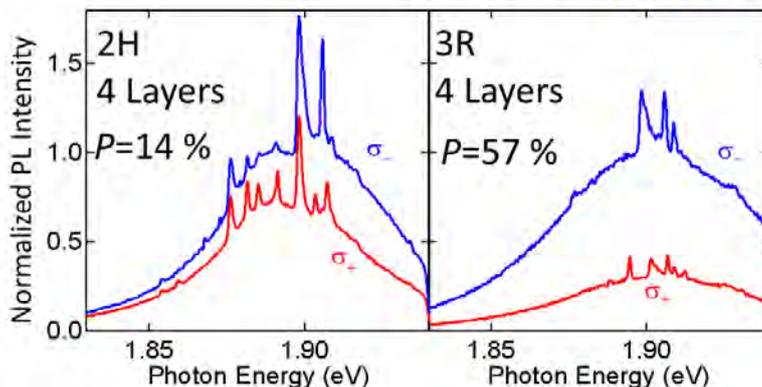


図2: 多層 TMD の円偏光分解 PL
4層MoS₂にσ₋入射した時の PL スペクトル。
3R は多層でも高い分極率 P を有する。

[1]Z. Y. Zhu *et al.*,*Phy.Rev.Lett.*,**84**,153402 (2011).
[2]D. Xiao *et al.*,*Phys.Rev.Lett.*,**99**,236809 (2007).
[3]H. Zeng, *et al.*,*Nat.Nano.*,**7**,490 (2012).
[4]K. F. Mak *et al.*,*Nat.Nano.*,**7**,494 (2012).

Gate-Induced Superconductivity in Thin Flakes of Transition Metal Dichalcogenides

Wu Shi,¹ Jianting Ye,¹ Yijing Zhang,¹ Ryuji Suzuki,¹ and Yoshihiro Iwasa^{1,2}

¹ *Quantum-Phase Electronics Center and Department of Applied Physics, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan*

² *Center for Emergent Matter Science, RIKEN, Hirosawa 2-1, Wako 351-0198, Japan*

Two-dimensional materials such as transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted a large amount of interest since the discovery of graphene. By using simple exfoliation technique, atomically flat thin flakes of TMDs have been extracted from bulk crystals and made into various devices, showing remarkable electronic and optical properties. Here, we report a comprehensive study of ambipolar transport behavior in the electrical double layer transistors (EDLTs) of MoS₂, MoSe₂ and MoTe₂ thin flakes with ionic liquid dielectrics. In comparison, MoSe₂ EDLT displayed a well-balanced ambipolar transistor operation while the other two showed opposite predominance in electron and hole accumulation, respectively. The metal insulator transition (MIT) was observed in both electron and hole transport measurements by changing the gate voltages. Particularly, superconducting transitions were reached after the formation of metallic states in the electron side. The phase diagram of transition temperature-carrier density was established and a dome-shaped structure was confirmed,^[1] revealing a universal feature of gate-induced superconductivity in layered band insulators.

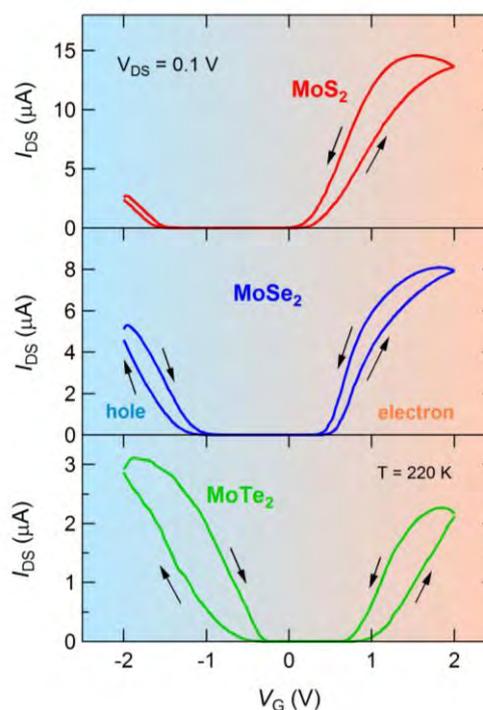


Figure 1. Ambipolar transfer characteristics of MoS₂, MoSe₂ and MoTe₂ EDLTs at 220 K.

[1] J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, Y. Iwasa, *Science* **338**, 1193 (2012)

分数量子ホール効果制御

工学系研究科 物理工学専攻 川崎研究室

反保 智貴, ジョセフ フォルソン, デニス マリエンコ, 小塚 裕介, 塚崎 敦, 川崎 雅司

【背景】 MgZnO/ZnO ヘテロ界面における2次元電子系は、酸化物界面において初めて分数量子ホール効果を観測した系であり[1]、GaAs や GaN などの従来の材料と比べ大きいクーロン相互作用、 g 因子を持つことから、量子輸送現象の研究材料として注目されている。本研究室では MBE 法を用いることにより、最大 $800,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の高移動度試料の作製に成功している[2]。クーロン相互作用の強いキャリア濃度の低濃度領域の研究においては、電界効果トランジスタ(FET)構造によるキャリア濃度の電界制御が有効であるが、従来の固体ゲートを持つ FET 構造では、絶縁膜に内在する不均一さの影響がキャリア濃度の減少とともに増大してしまうという問題があり、低濃度領域試料への適用には限界があった。本研究では、有機物半導体の研究において利用されている試料表面とゲート電極間の'air-gap'をゲート絶縁層とする FET [3]について、不純物を内包する絶縁膜を必要としないクリーンな構造として着目し、MgZnO/ZnO ヘテロ構造への適用を試みた。

【実験】ガラス基板にフォトリソグラフィとフッ酸エッチングを用いて4つの柱を持つ構造を作製し、その上に MgZnO/ZnO ヘテロ構造を置くことによって'air-gap'ゲート絶縁層を実現した(図 1)。500 mK の低温下において Van der Pauw 法を用いて各ゲート電圧下における縦抵抗とホール抵抗を評価した。

【結果】ゲート電圧により分数量子ホール効果を制御することに成功した。キャリア濃度が $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ を下回る低濃度領域の実現には成功したものの、MgZnO/ZnO 側の電極のオーミック性の悪化により測定限界に到達した。

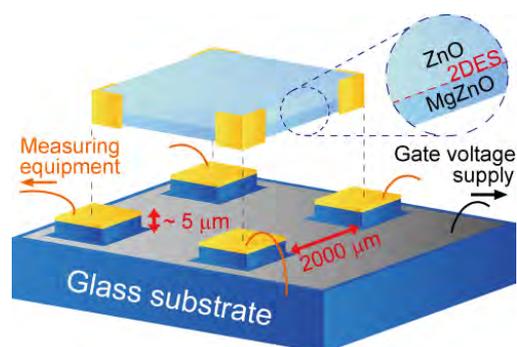


図 1. "Air-Gap"ゲート電界効果トランジスタの概略図

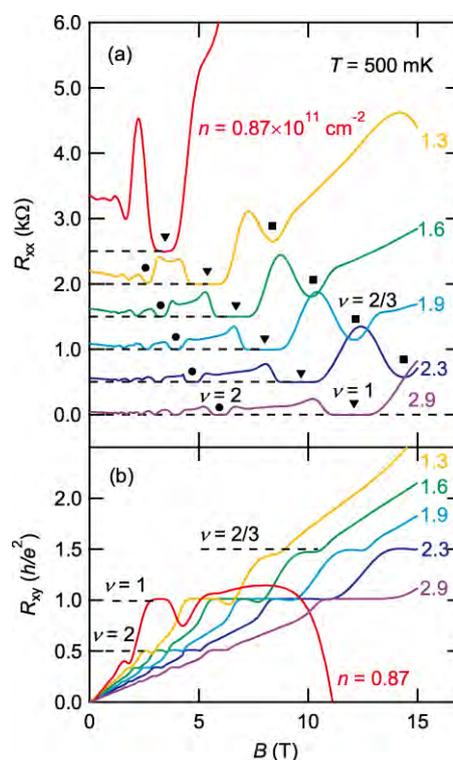


図 2. 分数量子ホール効果のゲート電圧制御

[1] A. Tsukazaki *et al.*, Nat. Mater. **9**, 889 (2010).

[2] J. Falson *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 091101 (2011).

[3] E. Menard *et al.*, Adv. Mater. **16**, 2097 (2004).

P-20 EuO 薄膜における異常ホール効果の符号反転とその光励起による制御

工学系研究科 物理工学専攻 川崎研究室

大内 祐貴, 小塚 裕介, Nafise Rezaei, Mohammad S. Baharamy, 有田 亮太郎, 上野 和紀, 塚崎 敦, 川崎 雅司

異常ホール効果は磁性体が示す特徴的な性質の1つであり、次世代スピントロニクス材料として有望視される希薄磁性半導体における強磁性の検証にも用いられている[1]。経験的には試料の磁化に比例する効果とされてきたが、磁化に比例しない異常ホール効果も報告されており、その発現機構については今日も多く議論がなされている[2]。近年、強磁性半導体 EuO の単結晶薄膜において異常ホール効果が観測され[3]、温度に依存して符号反転を起こす特異な性質を有していることが分かった。その性質をより詳細に明らかにするため、本研究では光励起を用いたキャリア変調により、異常ホール効果の制御を試みた。

YAlO₃ 基板の上にパルスレーザー堆積法を用いて EuO 単結晶薄膜を作製した。また、Hg-Xe 白色ランプ光源を励起光として用い、磁気輸送特性を評価した。

Fig. 1(a)に 30 Kにおける異常ホール効果の磁場(B)依存性を示す。青色で示したように、 $B = 9 \text{ T}$ における異常ホール抵抗率の符号は負であるが、温度を(b)25 K, (c)20 K と低下させていくと符号は正(橙色)へ反転する。温度を 30 K に固定し光励起によりキャリアを注入した場合も、符号は負から正へ反転する(d)。光を切り、再び測定を行うと符号は負へと戻った(e)。このことから、温度変化に加え、光励起によるキャリア注入によっても異常ホール効果の符号が反転することが示された[4]。

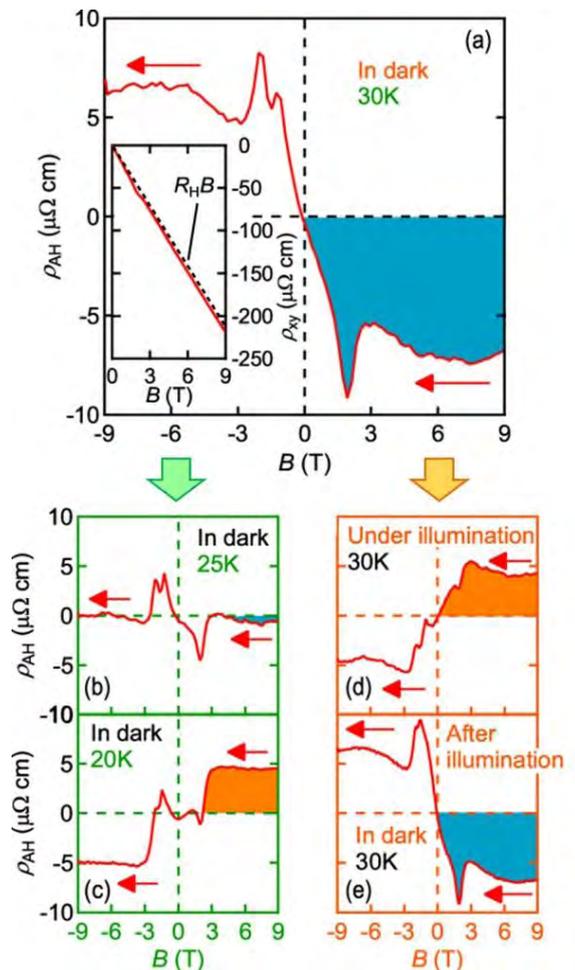


図1. 暗中の(a)30K, (b)25K, (c)20K における異常ホール抵抗率の磁場(B)依存性。30K における光照射下(d)と照射後暗(e)の異常ホール抵抗率。(a)の挿入図は 30K におけるホール抵抗率の磁場依存性を表し、黒破線は正常ホール効果を表す。

[1] H. Ohno *et al.*, Nature **408**, 944 (2000).
 [2] N. Nagaosa *et al.*, Rev. Mod. Phys. **82**, 1539 (2010).
 [3] T. Yamasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 082116 (2011).
 [4] Y. Ohuchi *et al.*, submitted

P-21 パイロクロア型酸化物 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 薄膜における磁気輸送特性

工学系研究科 物理工学専攻 川崎研究室

藤田 貴啓、小塚 裕介、打田 正輝、塚崎 敦、有馬 孝尚、川崎 雅司

化学式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表されるパイロクロア型の結晶構造を持つ酸化物は、格子上に反強磁性的にカップリングした磁気モーメントが存在する場合には、基底状態を一意に決めることのできないフラストレーション系となり、種々の興味深い物性を発現する。特に近年では、A サイトに希土類元素、B サイトに Ir を含む $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 系が注目を集めている。この系では、電子相関・Ir のスピン軌道相互作用・磁氣的フラストレーションの効果が複雑に絡み合い、多彩な物性の発現が期待されている。先行研究において、金属絶縁体転移[1]を伴う「all-in/all-out」と呼ばれる特徴的なスピン構造[2]が観測されている[3]ほか、Weyl 半金属相と呼ばれる新奇トポロジカル相の発現が理論的に予測されている[4]。我々は A サイトが磁気モーメントを持たない $\text{Ln} = \text{Eu}$ の系に着目し、その(111)配向した単結晶薄膜を作製することで、Ir の成す all-in/all-out 磁気秩序と磁気輸送特性の関係について研究した。

図 1A に 2 K における様々な磁場中冷却後の磁気抵抗を示す。通常、磁気抵抗は磁場に対して対称な偶数項しか含まないが、磁場冷却下では有意な線形項が観測された。また、冷却磁場の極性を変えると線形項の符号が反転した。この線形項およびその符号反転は磁気転移点および金属絶縁体転移点以下で観測され (図 1B)、図 1A 中の挿入図で示される all-in/all-out スピン構造に特徴的な磁気応答であると結論される[5]。

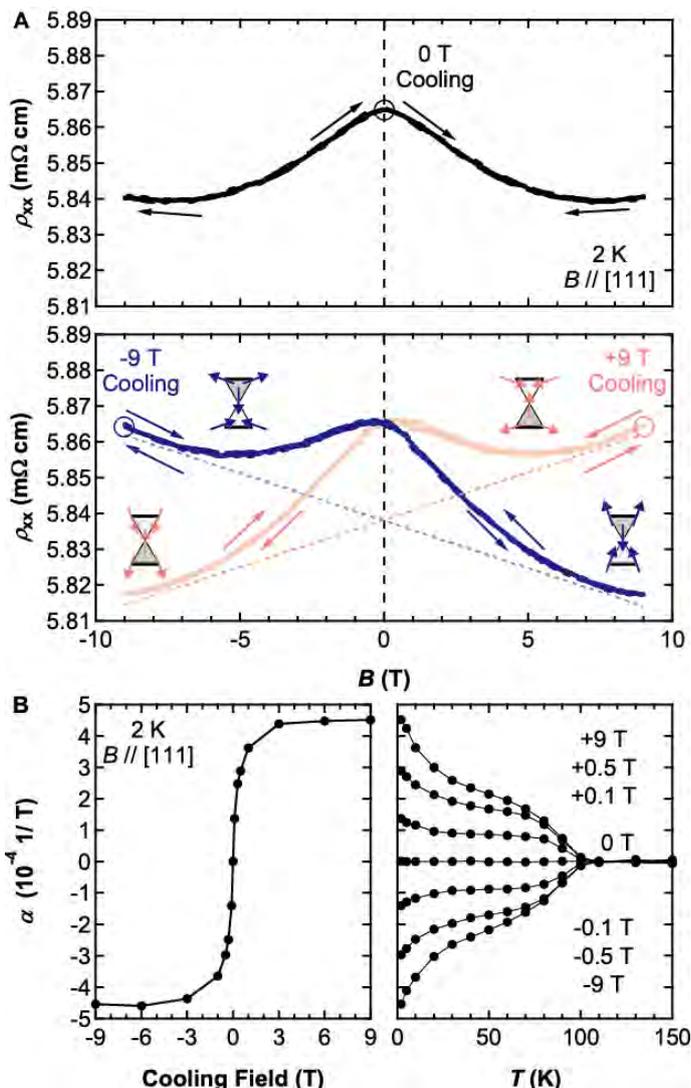


図 1 (A)磁場冷却後の磁気抵抗
(B)磁気抵抗の線形項の温度・冷却磁場依存性

[1] K. Matsuhira et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 094701 (2011).

[2] T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 013705 (2013).

[3] H. Sagayama et al., Phys. Rev. B **84**, 100403 (2013).

[4] X. Wan et al., Phys. Rev. B **85**, 205101 (2011) [5] T. Fujita et al., submitted.

P-22 GaAs 劈開表面に形成した金属単原子層膜における空間反転対称性の破れた超伝導

理学系研究科 物理学専攻 岡本研究室

関原 貴之、三宅 貴大、一ノ宮 弘樹、柘富 龍一、岡本 徹

我々は、あらかじめ側面に金電極をつけた半絶縁性 GaAs 単結晶を低温・高真空中で劈開し、その表面に低温蒸着により形成した金属超薄膜に対して磁場中で 4 端子電気伝導測定を行っている。この手法により、単原子層に相当する膜厚の Pb や In の超薄膜において超伝導転移を観測した。

図 1 に Pb 単原子層膜における面抵抗の温度依存性をゼロ磁場の場合と、薄膜の面内方向に 13.7 T の磁場を印加した場合で示す。面内方向に磁場を印加しても、超伝導転移にほとんど影響を与えないことが分かった。実際には、ごくわずかではあるが、面内磁場の 2 乗に比例して、超伝導転移温度が減少していた。また、抵抗の垂直磁場依存性においても、面内磁場成分がある場合と無い場合でほとんど違いは見られなかった。

基板上の単原子層膜は空間反転対称性が破れた 2 次元系であり、Pb はスピン軌道相互作用が強いので、Rashba 効果によって、フェルミ面がスピン方向に従って 2 つに分裂していると考えられる。このスピン分裂した状態でクーパー対が形成されている場合、面内磁場をかけると超伝導秩序変数の位相が空間変調した特異な相が出現し、超伝導臨界磁場の増大につながる。乱れの強い場合に出現するヘリカル相という相の理論式を超伝導転移温度の変化量に適用し、弾性散乱時間を見積もったところ、常伝導状態から見積もった散乱時間とほとんど一致した。

比較として、スピン軌道相互作用が Pb より弱い In 単原子層膜でも、超伝導転移温度の面内磁場依存性を測定した。図 2 に In 単原子層膜における面抵抗の温度依存性をゼロ磁場の場合と、面内方向に 14 T の磁場を印加した場合で示す。Pb 単原子層膜では、超伝導転移温度がほとんど変化しなかったのに対し、In 単原子層膜では、明らかな減少が見られた。ヘリカル相の理論式から In 単原子層膜の Rashba スピン分裂の大きさを見積もったところ、約 0.04 eV という値が得られた。Pb 単原子層膜では 0.2 eV 以上と考えられ、これらの値は、原子番号の違いを考えれば、オーダーとしては矛盾しない。

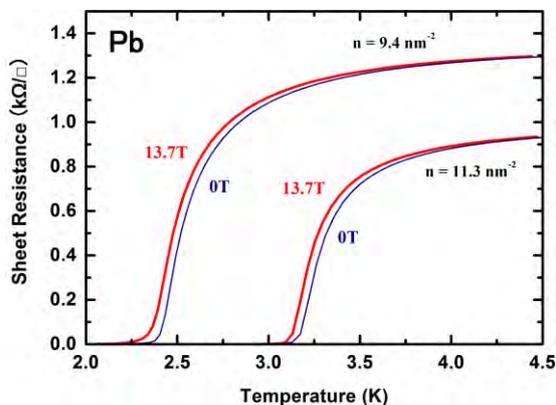


図 1 : Pb 単原子層膜の面抵抗の温度依存性

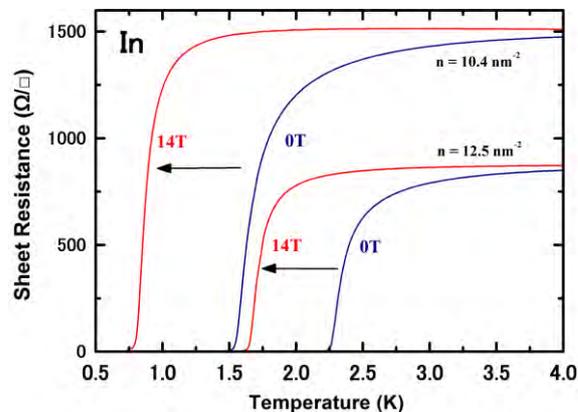


図 2 : In 単原子層膜の面抵抗の温度依存性

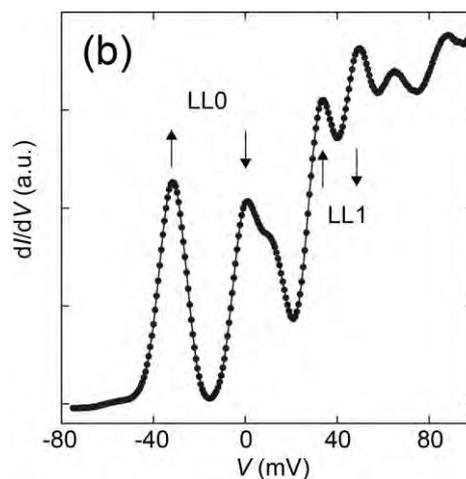
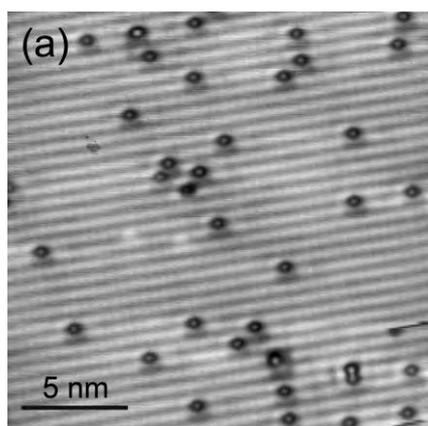
P-23 吸着原子が誘起する2次元電子系における 走査トンネル分光顕微鏡と電子輸送特性の同時測定

理学系研究科 物理学専攻 岡本研究室
柘富 龍一、岡本 徹

我々は以前より、InAs と InSb 劈開表面に形成される2次元電子系において、電気伝導測定を行ってきた。InSb 表面に銀原子を吸着した系では明瞭な量子ホール効果を観測した[1]。さらに InAs 表面に鉄原子を吸着した系では、表面に形成される2次元電子ガスをプローブとして、鉄薄膜のスピングラス状態を明らかにした[2]。しかしながら、吸着物質が散乱体として働くことは上述の研究から明らかであるが、吸着物質の構造や表面形態についての知見は得られていない。

今回、試料を作成したその場で走査トンネル分光顕微鏡(STM/S)と電気伝導特性を同時に測定できる装置を構築した。下図(a)は InSb 劈開表面に鉄を 0.01 原子層つけた場合のトポ像である。黒い輪郭を持った丸が Fe であり、明るい縞模様が Sb の副格子である。トポ像から得られた鉄原子の個数と電気伝導測定から得られる電子濃度を比較することにより、約 1/10 の鉄原子がドナーとなり InSb 表面に電子を供給していることが判った。下図(b)は磁場 9T における微分コンダクタンスである。最低ランダウ準位と第一励起ランダウ準位においてスピン分裂したスペクトルが観測された。最低ランダウ準位と第一励起ランダウ準位の分裂幅から見積もられる有効質量は $0.018m_0$ 、最低ランダウ準位のスピン分裂幅から見積もられる g 因子は 63 であり、バルクの InSb のそれらと比べると若干違いが見られた。

発表では、電気伝導測定から得られた結果と STM/S から得られた詳細な結果を比較、検討する。



[1] R. Masutomi, M. Hio, T. Mochizuki, and T. Okamoto, Appl. Phys. Lett. 90, 202104 (2007).

[2] T. Mochizuki, R. Masutomi, and T. Okamoto, Phys. Rev. Lett. 101, 267204 (2008).

P-24 Nb を用いた InAs 自己形成量子ドットジョセフソン接合 における超伝導電流の観測

工学系研究科 物理工学専攻 樽茶研究室¹、理研²、東大生研³、東大ナノ量子機構⁴
馬場 翔二¹、J. Sailer¹、R. S. Deacon²、大岩 顕¹、柴田 憲治³、平川 一彦^{3,4}、樽茶 清悟^{1,4}

InAs 自己形成量子ドットを用いたデバイスでは、スピン軌道相互作用[1]や g 因子[2]、近藤効果[3]等を制御した報告がなされてきた。InAs 自己形成量子ドットを用いた量子ドットジョセフソン接合では、アルミニウムが超伝導体に用いられてきた[3,4]が、より大きな超伝導ギャップ Δ を持つ金属の利用がデバイスの性能向上につながると考えられてきた。

また、固体中の非局所もつれ電子対の実現は、固体中量子テレポーテーション等への応用可能性から大きな興味となっている。近年、我々は並列二重量子ドットジョセフソン接合における超伝導電流測定により、クーパ対の分離、ひいては非局所もつれ電子対の存在を示唆する結果を得た[5]。スピン相関をさらに詳細に研究するためには、より大きな超伝導ギャップ Δ を持つ Nb 系材料を用いて分離効率を上げ、またその高い転移磁場($\sim 10\text{T}$)を利用して高磁場下でのスピン相関検出実験をしていく必要がある[6]。

今回は、Nb 合金を超伝導体電極として用い、InAs 自己形成量子ドットを挟み込んだ量子ドットジョセフソン接合の測定について報告する。図 1 はデバイスの電子顕微鏡写真である。量子ドットの直径は約 100nm 程度であり、電極はスパッタリングにより蒸着された NbTiN である。GaAs 基板表面から 300nm 下方のドーパ層をバックゲートとして利用したほか、表面の接合近辺に複数のサイドゲートを蒸着した。図 2 は、接合の微分抵抗値をバックゲート電圧に対してプロットしたものである。典型的な IV 曲線を示す超伝導電流が観測されたほか、バックゲートによる量子ドット内の電子状態の制御により、超伝導電流の値を制御することに成功した。転移電流の大きさは数 nA 程度であり、従来のアルミニウムを用いたデバイスの 10 倍程度となった。また、1T 以上の転移磁場が観測されたが、これは今後のスピン検出・操作実験へ向けて非常に有望な値である。

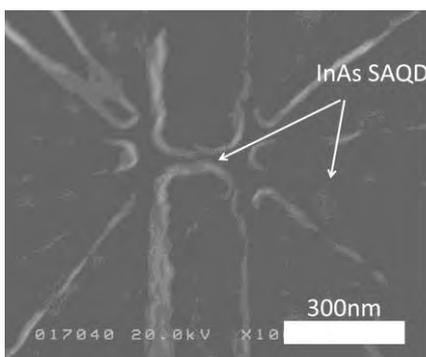


図 1 接合の SEM 写真

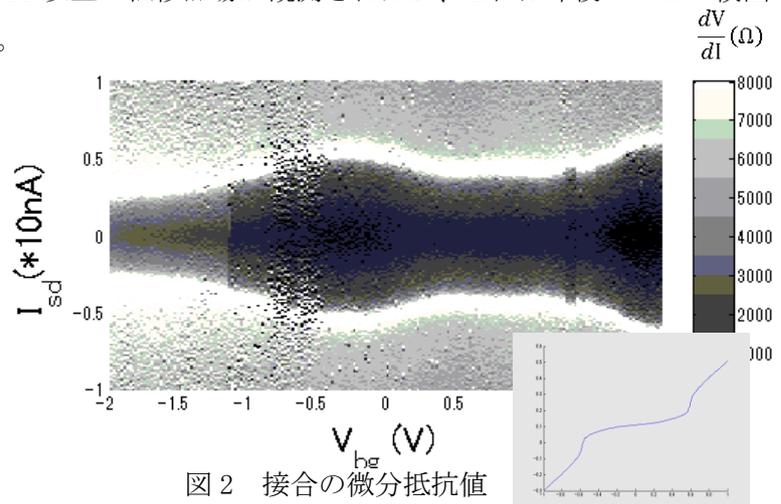


図 2 接合の微分抵抗値

- [1] Y. Kanai et al., Nature Nano. 6, 511-516 (2011) [2] R.S. Deacon et al., Phys. Rev. B 84, 041302(R) (2011)
[3] Y. Kanai et al., Phys. Rev. B 82, 054512 (2010) [4] Y. Kanai et al., J. Phys.: Conf Ser., 150, 022032 (2009)
[5] R.S. Deacon et al., submitted. [6] P. Recher and D. Loss et al., Phys. Rev. B 63 165314 (2001)

P-25 Fabrication and measurement of undoped Si/SiGe quantum dots

工学系研究科 物理工学専攻 樽茶研究室

武田 健太、神岡 純、小幡 利顕、小寺 哲夫、小田 俊理、樽茶 清悟

量子情報処理の実現を目標として、半導体量子ドット内の電子スピンを用いた電子スピン量子ビットが注目されている。従来、電子スピン量子ビットの研究は、非常に安定な試料が比較的容易に作製可能である GaAs 系半導体で行われてきた[1-5]。しかし、GaAs 系では量子ドット中の電子スピンと GaAs 母材中の Ga、As の核スピンの相互作用により、電子スピンのコヒーレンス時間 (T_2^*) が大きく妨げられるという問題がある。その問題の解決のため、近年 Si 系において同様の電子スピン量子ビットを実現しようという試みがなされている[6-7]。Si 系量子ドットでは、Si 中の核スピンを持つ同位体が天然存在比で 5%程度と少ないことから、核スピンのコヒーレンスへの影響を低減することができる。

Si/SiGe 系では、従来の系である GaAs/AlGaAs 系にくらべると量子ドットの電荷状態が非常に不安定であるという問題があり、電子スピン量子ビットへの応用へ耐えうる試料の作製は非常に難しかった。今回、我々は電荷状態の不安定性の原因となっていると考えられている Si/SiGe 基板中の変調ドーピングを取り除いたアンドープ Si/SiGe 量子ドットにおける実験結果について報告する。

-
- [1] J. R. Petta et al. *Science* 309, 2180–2184 (2005).
 - [2] F. H. L. Koppens et al., *Nature* 442, 766 (2006).
 - [3] M. Pioro-Ladriere et al., *Nat. Phys.* 4, 776 (2008).
 - [4] R. Brunner et al., *Phys. Rev. Lett.* 107, 146801 (2011).
 - [5] M. D. Shulman et al., *Science* 336, 202 (2012).
 - [6] J. R. Prance et al., *Phys. Rev. Lett.* 108, 046808 (2012).
 - [7] B. M. Maune et al., *Nature* 481, 344 (2012).

P-26 バルク GaAs の電子正孔プラズマ相からの励起子発光

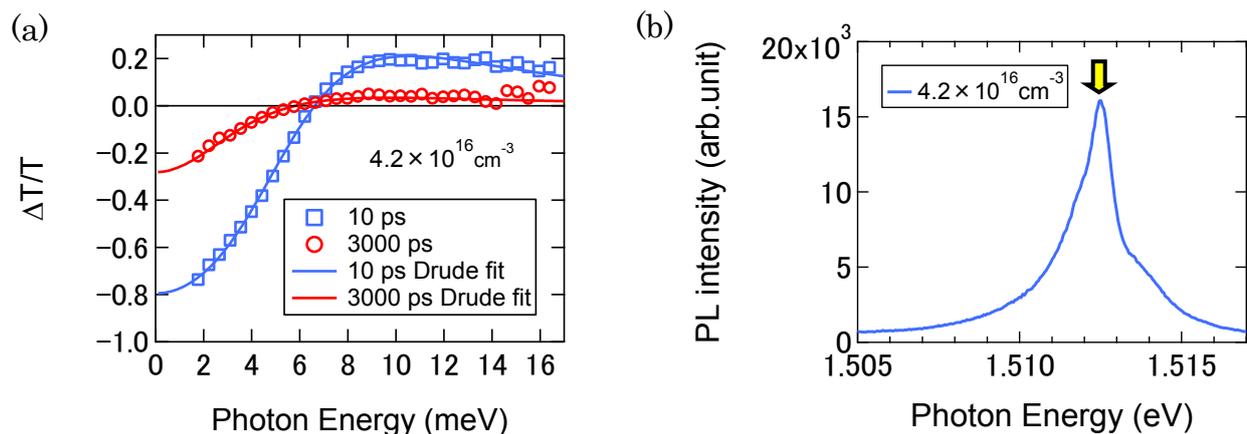
理学系研究科 物理学専攻 島野研究室

関口 文哉

半導体中に光励起された電子正孔系は、その温度・密度に応じて多彩な相を成す。特に、低温・低密度領域では一対の電子と正孔がクーロン引力によって励起子と呼ばれる水素原子型の束縛状態を形成し、系は絶縁相となる。一方、高密度領域ではクーロン引力の遮蔽やパウリ反発の影響で励起子は解離し、金属的な電子正孔プラズマ状態となる。この状態の移り変わりは励起子モット転移と呼ばれ、過去に発光(PL)測定を観測手段とした多くの実験が成されてきた[1]。しかし近年、直接遷移型半導体の PL スペクトルにおける励起子共鳴には、実際に形成された励起子とは別に、クーロン多体相関した電子正孔プラズマが寄与していることが理論的に指摘され[2]、励起子共鳴発光の起源について議論が活発になっている。

一方で、近年発達してきたテラヘルツ分光法は、励起子と電子正孔プラズマを明確に区別し、かつその密度を定量的に決定できる強力な観測手法である[3]。そこで今回我々は、直接遷移型半導体である GaAs バルク結晶の電子正孔系を対象として、試料温度 5 K、同じ光励起条件下で、テラヘルツ分光と PL 測定を行い、比較を行った。図(a)は、テラヘルツ帯(meV スケール)における差分透過率スペクトルの時間発展である。励起密度は $4.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で、プラズマ遮蔽により決まるモット転移密度以上である。スペクトルはドルーデモデルによってよく再現されることから、この励起密度では系は電子正孔プラズマ状態であると考えられる。一方、PL 測定の結果(b)は強い励起子共鳴ピーク構造(図中矢印)を示している。これより、このモット転移密度を超えた励起密度では、PL スペクトルにおける励起子共鳴は電子正孔プラズマからの寄与が支配的であることが分かる。講演では更に、可視光(バンド間)過渡吸収測定の結果も組み合わせて考察する。

本研究は、島野亮(東大理)、秋山英文、望月敏光、吉田正裕、伊藤隆(東京大学物性研)、Loren N. Pfeiffer、Ken W. West (プリンストン大学)、各氏との共同研究である。



[1] L. Kappei, J. Szczytko, F. Morier-Genoud, and B. Deveaud, Phys. Rev. Lett., **94**, 147403 (2005).

[2] M. Kira, F. Jahnke, and S. W. Koch, Phys. Rev. Lett., **81**, 3263 (1998).

[3] T. Suzuki and R. Shimano, Phys. Rev. Lett., **109**, 046402 (2012).

Ge の高密度電子正孔系の研究

理学系研究科 物理学専攻 島野研究室

柳 済允、島野 亮

半導体中に光励起された電子正孔系は低密度下では電子と正孔が束縛された励起子を形成し、密度の上昇に伴いクーロン相互作用が遮蔽され、電子正孔プラズマ相に移り変わる。また、低温下では低密度領域における励起子 BEC、高密度下での電子正孔 BCS などの量子凝縮相が現れることが理論的に予言されている。Ge の電子正孔系では、この励起子 BEC-電子正孔 BCS クロスオーバーが約 $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の密度領域で期待されるが、この密度領域は実験的に確かめることが可能である。Ge の電子正孔系は長い寿命と軽い有効質量を持つことも量子凝縮相の観点から有利である。しかし、Ge では低温下で電子正孔液滴が自発的に形成され、低密度の励起子気体と高密度に凝縮した電子正孔液滴とに相分離してしまい、量子凝縮相の実現や BEC-BCS クロスオーバー領域に到達することができない。そこで我々は一軸性圧力印加によるバンド縮重の解消により電子正孔液滴の形成を抑制し、さらに磁場印加で励起子縮重度を解消し高密度に励起子を蓄積することを試みた。強磁場かつ高密度励起下で、自由キャリア及び励起子の密度を定量的に評価するために、励起子内部遷移及び電子サイクロトロン共鳴の観測をテラヘルツ分光により行った。具体的には複素ファラデー回転角を時間分解テラヘルツ偏光分光により計測し、そこから誘電率の非対角成分 ϵ_{xy} のスペクトルを求め、 $\text{Re}\epsilon_{xy}$ の総和則により全粒子密度を評価し、自由キャリアの密度はサイクロトロン共鳴のスペクトル重みから評価した。その差分から磁気励起子の密度評価を行った。図に格子温度 1.27 K 、光ポンプとテラヘルツプローブ間の遅延時間 5 ns 、磁場 7 T 下での自由キャリアと磁気励起子密度の励起強度依存性を示す。十分低温下でも電子正孔液滴は形成されず、注入した電子正孔対の大半は磁気励起子に変換され、 $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の磁気励起子の蓄積が確認された。密度の上限値は励起光源に用いたパラメトリック増幅器の出力で制限されたものであり、より高密度の励起子形成も可能であると予想される。講演では一軸性圧力および磁場下での Ge の電子正孔系の振る舞いによりついて詳しく議論する。

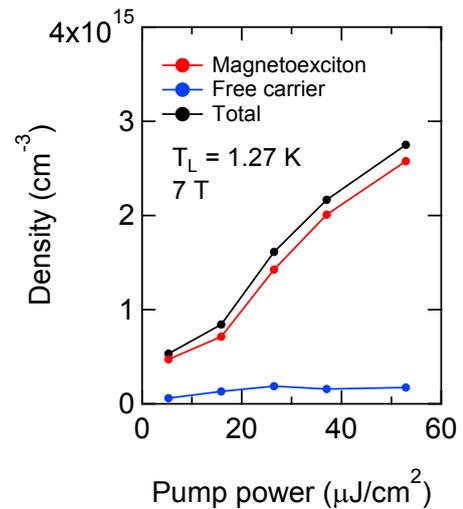


図1. 格子温度 1.27 K 、 7 T における自由キャリア、磁気励起子および全粒子の密度の励起強度依存性。

P-28 強磁性半導体 GaMnAs におけるバンド構造と強磁性 —フェルミレベル、価電子帯の規則性、及び、磁気異方性—

工学系研究科 電気系工学専攻 田中・大矢研究室
宗田 伊理也、寺田 博、金木 俊樹、大矢 忍、田中 雅明

半導体に 3d 遷移金属をドーピングした磁性半導体においては、母体の電子・正孔と遷移金属の 3d 電子がスピン磁気モーメントのみを交換するということが常識となっており、磁性半導体の物理はこの常識を基礎として理論が構築されている。代表的な強磁性半導体である GaMnAs においては、キャリア(正孔)誘起による強磁性を発現し、それは価電子帯の自由な正孔と Mn の局在 3d 電子がスピン磁気モーメントを交換し Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 相互作用によって起こるとされている [1]。しかし、最近の共鳴トンネル分光法、及び、共鳴角度分解光電子分光によって、価電子帯に正孔がおらず(完全に電子に占有され)、Mn の 3d 電子に起因した不純物帯に正孔がいることが明らかになっており、不純物帯の正孔が GaMnAs のキャリア誘起強磁性の起源であることを示している [2,3]。今後は、不純物帯の詳細、及び、不純物帯の正孔によるキャリア誘起強磁性の物理・機構を明らかにすることが課題である。そこで本研究では、GaMnAs 量子井戸二重障壁構造における共鳴トンネル分光法を用いることで、フェルミレベルの位置、及び、価電子帯の規則性の Mn 濃度依存性を測定し、非磁性アクセプターを GaAs にドーピングした場合と異なること示し、その物理を明らかにする。測定の結果、非磁性アクセプターを GaAs にヘビードープするとフェルミレベルが価電子帯に入るが、GaAs に Mn をドーピングすると、フェルミレベルは全 Mn 濃度領域で禁制帯中に位置し、強磁性となる濃度で価電子帯頂上に最も接近し、そこから Mn 濃度を増大させると価電子帯頂上から離れるという異常な振る舞いをする事が分かった [4]。また、GaAs に不純物をドーピングすると価電子帯にゆらぎが加わるが、Mn をドーピングした場合は、強磁性相転移と同時に価電子帯が規則性を回復することが分かった [5]。これらの結果は、Mn の 3d 電子が価電子帯にスピン分裂を与えず、強磁性に相転移する同時に不純物帯を形成していることを示している。さらに本研究では、トンネル異方性磁気抵抗効果を分光的に測定することによって、GaMnAs が持つ二回対称性の磁気異方性と不純物帯の状態密度の関係を明らかにする。測定結果は、GaMnAs の磁気異方性が持っている二回対称性の起源が Mn の 3d 電子にあり、Mn の 3d 電子に由来する不純物状態と 3d 局在スピンの間のスピン軌道相互作用が磁気異方性を作り出すことを示唆している [6]。本研究の結果は、GaMnAs においては、Mn の 3d 電子と正孔が、スピン磁気モーメントの交換のみでなく、波動関数の相互作用もしていることを示しており、これまでの磁性半導体の常識を覆すものである。

[1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).

[2] S. Ohya, K. Takata, and M. Tanaka, *Nature Physics* **7**, 342 (2011).

[3] M. Kobayashi, I. Muneta, Y. Takeda, Y. Harada, A. Fujimori, J. Krempasky, T. Schmitt, S. Ohya, M. Tanaka, M. Oshima, and V. N. Strocov, to be published in *Phys. Rev. B* (2014).

[4] I. Muneta, H. Terada, S. Ohya, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 032411 (2013).

[5] I. Muneta, S. Ohya, H. Terada, and M. Tanaka, *to be submitted*.

[6] I. Muneta, T. Kanaki, S. Ohya, and M. Tanaka, *to be submitted*.

Multiple reflection effect in the reflection MCD measurement of GaMnAs

工学系研究科 電気系工学専攻 田中・大矢研究室

寺田 博、大矢 忍、田中 雅明

Magnetic circular dichroism (MCD) measurement is a powerful method to characterize the ferromagnetism and band structure of ferromagnetic semiconductors. Indeed, the band structure of GaMnAs has been discussed from the results of MCD measurements [1] [2]. Especially, the reflection MCD measurement is often used because of easier sample preparation. However, reflection MCD spectra may be affected by the multiple reflection effect, which must be eliminated. In this study, we measured reflection MCD spectra of GaMnAs thin films with different thicknesses, and compared with calculated MCD spectra using the dielectric tensor and taking into account the multiple reflection effect.

Schematic sample structure is shown in the inset of Fig. 1 (a). $\text{Ga}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{As}$ ($d = 100$ nm)/ GaAs structure was grown on a semi-insulating GaAs (001) substrate by low temperature molecular beam epitaxy. Samples with $d = 50$ nm, 20 nm were fabricated by wet etching and they were characterized by MCD. The Curie temperature (T_C) of the GaMnAs samples was estimated by the Arrott plot using the MCD intensity vs. magnetic field characteristics. T_C was 27 K and did not change with d . The main graph of Fig. 1 (a) shows the MCD spectra of GaMnAs with $d = 100$ nm, 50 nm, and 20 nm, measured at 5 K at a magnetic field of 1 T applied perpendicular to the film plane. The MCD spectra of GaMnAs changed strongly with decreasing d . Fig. 1 (b) shows the calculated MCD spectra of GaMnAs, taking into account the multiple reflection effect. Here, we assumed that the diagonal elements of the dielectric tensor of GaMnAs are same as that of GaAs, multiple reflection was suppressed in the sample with $d = 20$ nm, and we estimated the off-diagonal elements of the dielectric tensor of GaMnAs from the MCD spectrum of the sample with $d = 20$ nm. Then, we calculated the MCD from the dielectric tensor, taking into account the multiple reflection effect. We succeeded in reproducing the MCD spectra of GaMnAs with $d = 50$ nm, 100 nm qualitatively. In the presentation, we will also discuss the results of the samples of Be-doped GaMnAs. The present results imply that rigorous conditions are required to obtain intrinsic spectra in reflection MCD measurements.

This work was partly supported by Grant-in-Aids for Scientific Research including Specially Promoted Research, and Project for Developing Innovation Systems of MEXT.

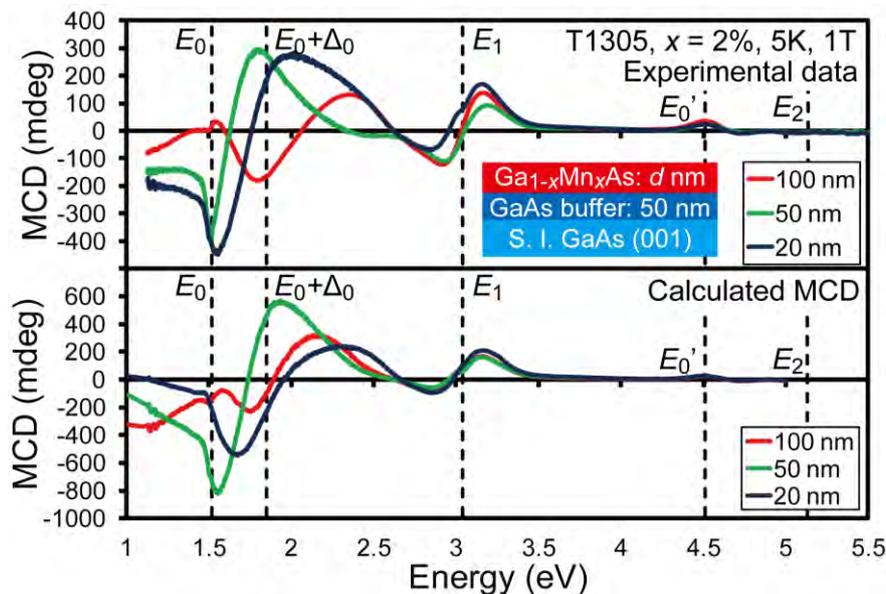


Fig. 1 (a) MCD spectra of GaMnAs with $d = 100$ nm, 50 nm, 20 nm, measured at 5K at a magnetic field of 1 T applied perpendicular to the film plane. Inset: Schematic structure of the sample. (b) Calculated MCD spectra of GaMnAs, taking into account the multiple reflection effect.

[1] K. Ando, H. Saito, K. C. Agarwal, M. C. Debnath, and V. Zayets, PRL **100**, 067204 (2008).

[2] T. Jungwirth, P. Horodyská, N. Tesařová, P. Němec, J. Šubr, P. Malý, P. Kužel, C. Kadlec, J. Mašec, I. Němec, M. Orlita, V. Novák, K. Olejník, Z. Šobán, P. Vašek, P. Svoboda, and Jairo Sinova, PRL **105**, 227201 (2010).

P-30 Visible-light electroluminescence in Mn-doped GaAs light-emitting diodes

Department of Electrical Engineering and Information Systems, The University of Tokyo

E-mail: maru@cryst.t.u-tokyo.ac.jp

Daiki Maruo, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka

Light emissions due to $d-d$ transitions of transition-metal (TM) ions doped in solid crystals attract much interest because of their possible applications in solid-state light-emitting devices. For example, optical transitions from the 2E states to the 2T_2 ground states of Ti^{3+} ions doped in sapphire have been utilized in tunable titanium-sapphire lasers [1]. However, the $d-d$ transitions of TM atoms doped in widely used semiconductors, such as GaAs and Si, have not been investigated so far. In this work, we report on visible-light electroluminescence (EL) of Mn-doped GaAs (here, referred to as GaAs:Mn) based

light-emitting diodes (LEDs). Our LEDs consist of 20 nm-thick p^+ GaAs:Mn (Mn 1%) / 150 nm-thick n-type GaAs:Si (electron concentration $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) / n^+ GaAs substrate, from the top to the bottom. We applied a reverse bias ($\sim -6 \text{ V}$) to the LEDs, such that a high electric field ($7 \times 10^5 \text{ V/cm}$) is built up in the depletion layer. Holes are injected to the depletion layer either by Zener tunneling from the conduction band or by diffusion of minority holes from the valence band of the n-type GaAs layer. These holes are accelerated to sufficiently high energy by the intense electric field in the depletion layer, and excite d electrons of Mn in the p^+ GaAs:Mn layer by impact excitations. Figure 1 shows the EL spectrum of the LED when biased with a voltage of -6 V and a current density of -1.2 A/cm^2 , measured at room temperature. Besides the strong band-gap

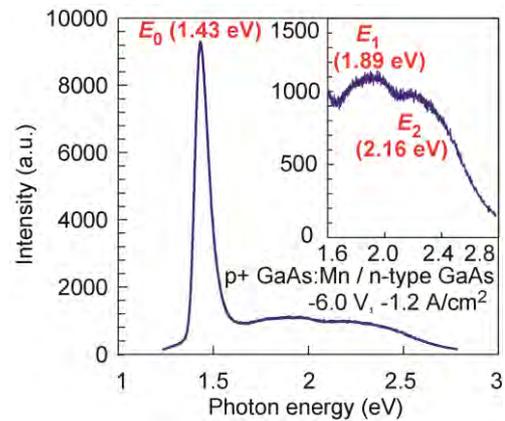


Fig. 1: Electroluminescence (EL) spectrum of a LED consisting of 20 nm-thick p^+ GaAs:Mn (Mn 1%) / 150 nm-thick n-type GaAs:Si (electron concentration $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) / n^+ GaAs substrate, biased with a voltage of -6 V and a current density of -1.2 A/cm^2 . The spectrum was measured at room temperature. The strong peak at 1.43 eV is due to the band-gap emission, while those at 1.89 eV and 2.16 eV are due to the $d-d$ transitions of Mn. Inset shows the magnified view of the visible-light spectrum.

emission at $E_0 = 1.43 \text{ eV}$, the LED shows visible-light (reddish-yellow) emission at $E_1 = 1.89 \text{ eV}$ and $E_2 = 2.16 \text{ eV}$, exactly the same as those of the ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ and ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ transitions of Mn in ZnS [2]. Furthermore, the positions of E_1 and E_2 peaks do not depend on temperature, in contrast with the strong temperature dependence of E_0 . This indicates that the visible-light emissions at E_1 and E_2 are due to the $d-d$ transitions of Mn in GaAs. This work is supported by Grant-in-Aids for Scientific Research including the Specially Promoted Research, and the Project for Developing Innovation Systems of MEXT.

References: [1] P. F. Moulton, J. Opt. Soc. Am. B **3**, 125 (1986).

[2] T. Kushida, Y. Tanaka, and Y. Oka, J. Phys. Soc. Jpn. **37**, 1341 (1974).

P-31 Epitaxial Growth and Characterization of *n*-type Magnetic Semiconductor (In,Co)As

Department of Electrical Engineering and Information Systems, The University of Tokyo

Nguyen Thanh Tu, Le Duc Anh, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka

E-mail: nguyen@cryst.t.u-tokyo.ac.jp

Although Mn-doped III-V based magnetic semiconductors (MSs) such as (In,Mn)As and (Ga,Mn)As are intensively studied, the maximum Curie temperature T_C of (Ga,Mn)As and (In,Mn)As are 200 K and 90 K, respectively, which are still much lower than room temperature despite their high hole densities (10^{20} - 10^{21} cm^{-3}).^{1,2)} Furthermore, those materials are always *p*-type. Recently, a new Fe-based *n*-type III-V MS (In,Fe)As has been successfully grown by low-temperature molecular-beam epitaxy and exhibited surprisingly large *s-d* exchange interaction.³⁾ However, since Fe atoms doped in InAs do not supply carriers, other donors such as Be or Si need to be co-doped to increase the carrier concentration and T_C . At present, co-doping of Be or Si to obtain high carrier concentrations up to 10^{20} cm^{-3} is technically difficult. Thus, realizing high T_C in (In,Fe)As is still a challenge. In order to explore other possibilities of narrow-gap MSs and to give a more general picture of InAs-based MSs, we report here a new *n*-type magnetic semiconductor $(\text{In}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$ ($x = 3\text{--}18\%$) with electron concentrations in the range of $1.9 \times 10^{18} - 2.4 \times 10^{19}$ cm^{-3} . The metal-insulator transition of $(\text{In}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$ is observed at $x = 5\%$. Furthermore, large negative magnetoresistance (up to -17.5% at 0.95 Tesla) is observed at low temperature and can be attributed to spin-disorder scattering in the (In,Co)As matrix, as shown in Fig. 1(a). From the MCD analysis as shown in Fig. 1(b), (In,Co)As is paramagnetic and has the bands structure of zinc-blende type semiconductors. The absence of ferromagnetism in (In,Co)As indicates that the *s-d* exchange interaction is very weak. This is contrasting to the strong *s-d* exchange and *p-d* exchange interactions observed in (In,Fe)As and (In,Mn)As, respectively. We suggest that the relative position of the *d* level in the host band structure is important to determine the properties of narrow-gap magnetic semiconductors. This work is supported by Grant-in-Aids for Scientific Research including the Specially Promoted Research, the Project for Developing Innovation Systems of MEXT, and FIRST Program of JSPS.

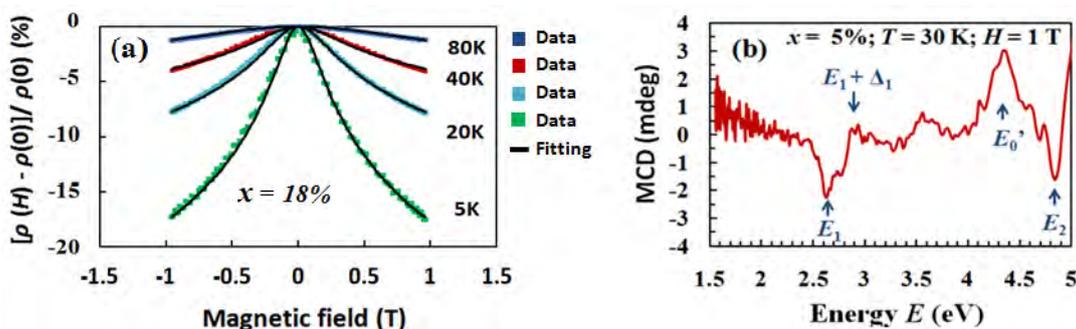


Fig. 1(a) Magnetoresistance as a function of applied magnetic field for $(\text{In}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$ with $x = 18\%$.
 (b) Magnetic circular dichroism (MCD) spectrum measured at 30 K under a magnetic field of 1 Tesla.

[1] L. Chen *et al.*, *Nano Lett.* **11**, 2584 (2011).

[2] T. Schallenberg and H. Munekata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 04250713 (2006).

[3] P. N. Hai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 182403 (2012); *Appl. Phys. Lett.* **101**, 252410 (2012); *Appl. Phys. Lett.* **100**, 262409 (2012).

P-32 Interplay between strain, quantum confinement, and ferromagnetism in strained (In,Fe)As

Department of Electrical Engineering and Information Systems, The University of Tokyo
 ○Daisuke Sasaki, Le Duc Anh, Pham Nam Hai, and Masaaki Tanaka

Recently, we have developed an n-type FMS, (In,Fe)As, grown by low-temperature molecular-beam epitaxy (LT-MBE) [1-3]. In this work, we investigated the effects of strain on the ferromagnetism and electronic structure of (In,Fe)As thin films. We show that the ferromagnetism of the compressive-strained (In,Fe)As thin films grown on the $(\text{In}_{1-y}, \text{Ga}_y)\text{As}$ ($y = 0.05, 0.1$) buffer layers can be explained by the hydrostatic deformation effect (HDE) alone, while those of the tensile-strained (In,Fe)As thin films grown on the $(\text{Ga}_{1-z}, \text{Al}_z)\text{Sb}$ ($z = 0, 0.5, 1$) buffer layers can be explained by HDE and the quantum confinement effect (QCE). The Curie temperature (T_C) of the (In,Fe)As layers strongly depends on the strain, which can be explained by the s - d exchange mechanism taking into account HDE and QCE.

The electronic structure and ferromagnetism of the (In,Fe)As layers were investigated by magnetic circular dichroism (MCD) spectroscopy. The solid circles in Fig. 1(a) show the E_1 peak shift of strained (In,Fe)As layers from the bulk value (2.61 eV). The dashed line is the theoretical E_1 peak shift due to HDE assuming that the hydrostatic deformation potential of the L band of (In,Fe)As is -13 eV. We found that the E_1 peak shift of the compressive-strained (In,Fe)As layers follows the theoretical line, but that of the tensile-strained (In,Fe)As layers lies higher than the theoretical line. This deviation can be explained by QCE [4]. Here, the quantum wells (QWs) consist of the InAs / (In,Fe)As double layers. The potential barriers of the QWs are the vacuum barrier at the surface of the top InAs layer, and the conduction band offset between the (In,Fe)As layer and the $(\text{Ga}_{1-z}, \text{Al}_z)\text{Sb}$ buffer layer. The E_1 peak shift of tensile-strained (In,Fe)As is the sum of the red-shift due to HDE and the blue-shift due to QCE at the L band of the (In,Fe)As layers. Next, we investigated the effects of strain and quantum confinement on the ferromagnetism in (In,Fe)As. Solid diamonds in Fig. 1(b) show the experimental T_C of all the samples. We

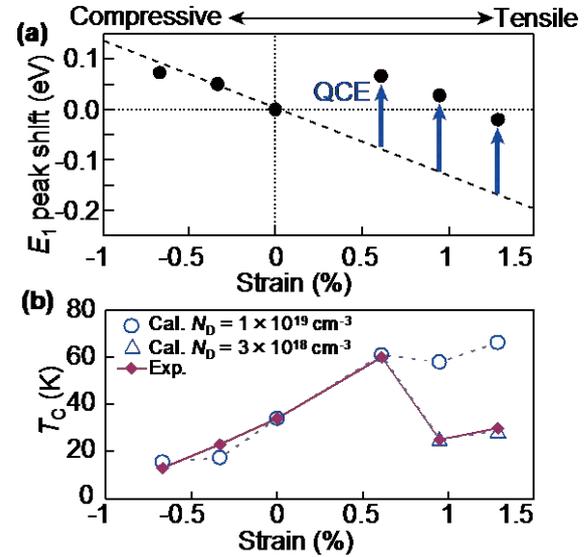


Fig. 1 (a) E_1 peak shift from the bulk value (2.61 eV). Dashed line is the theoretical E_1 peak shift due to HDE assuming that the hydrostatic deformation potential of the L band of (In,Fe)As is -13 eV. Arrows indicate the blue-shift due to QCE. (b) T_C of all the samples, plotted as a function of strain (diamonds). Open circles and triangles are calculated T_C assuming an ionized donor density $N_D = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectively.

found that T_C strongly depends on the strain, and reaches maximum for the (In,Fe)As layer grown on a GaSb buffer layer. In order to explain such a strong strain-dependence of T_C , we consider the s - d exchange mechanism in three (3D) and two dimensions (2D). In the 2D cases, we have performed self-consistent calculations using the Schrödinger and Poisson equations [4] to obtain the electron wavefunctions and the quantized levels at the Γ band of the (In,Fe)As layers. The calculated T_C , shown by open circles and triangles in Fig. 1(b), reproduces the experimental values very well. This work is supported by Grant-in-Aids for Scientific Research including the Specially Promoted Research, and the Project for Developing Innovation Systems of MEXT.

References

- [1] P. N. Hai, D. Sasaki, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 100, 262409 (2012).
- [2] P. N. Hai, L. D. Anh, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 101, 252410(2012).
- [3] P. N. Hai, L. D. Anh, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 101, 252410 (2012).
- [4] L. D. Anh, P. N. Hai, *et al.*, arXiv:1309.5283 [cond-mat.mtrl-sci].

IV 族強磁性半導体 GeFe 薄膜における キュリー温度及び格子定数の成長温度依存性

工学系研究科 電気系工学専攻 田中・大矢研究室
若林 勇希, 伴 芳祐, 大矢 忍, 田中 雅明

IV 族強磁性半導体 GeFe は Si(001)基板上に直接エピタキシャル成長できるため[1][2]、Si や Ge への有用なスピン注入源となることが期待されている。しかし今までに得られているキュリー温度(T_C)の最高値は $\text{Ge}_{0.825}\text{Fe}_{0.175}$ で報告されている 170 K であり、室温には達していない。今回、より高い T_C を得ることを目指して、試料の磁気特性の成長温度(T_S)依存性を詳細に調べた。本研究では、低温分子線エピタキシーにより Ge(001)基板上に様々な T_S (160~280°C) で $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜 ($x=0.065, 0.105$) (14 試料) を作製した。

図 1 に磁気円二色性(MCD)の磁場強度依存性からアロットプロットを用いて見積もった T_C の T_S 依存性を示す。図 1 に見られるように、 $x=0.065, 0.105$ のどちらの組成に対しても、 $T_S=240^\circ\text{C}$ で T_C が最高値に達していることが分かる。いずれの組成においても、Ref. [1],[2]で報告されている本研究と同程度の x を持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜よりも、約 1.4 倍高い T_C が得られた。また、作製した薄膜では、図 2 の XRD パターンに示されているように GeFe 層の膜厚を反映したフリンジが見られ(フリンジから見積もられる膜厚は約 105nm であり、設計値である 120nm と近い値となっている)、平坦な表面及び平坦な Ge/GeFe 界面を持つ薄膜が作製できていることが分かる。図 3 に X 線回折(XRD)の結果から見積もった格子定数の T_C 依存性を示す。 T_C が高い薄膜ほど、母材の Ge に比べ格子定数が小さくなっている。これは、 T_C が高い試料ほど、より多くの Fe 原子がダイヤモンド構造の格子位置を置換していることを意味している。また、同程度の T_C を持つ GeFe 薄膜は、その組成に関わらず同じ程度の格子定数を持っていることが分かる。

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金(特別推進研究)、先端融合 COE, FIRST の支援を受けて行われた。

- [1] Y. Shuto, M. Tanaka, and S. Sugahara, Appl. Phys. Lett. **90**, 132512 (2007).
- [2] Y. Shuto, M. Tanaka, and S. Sugahara, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7108 (2008).

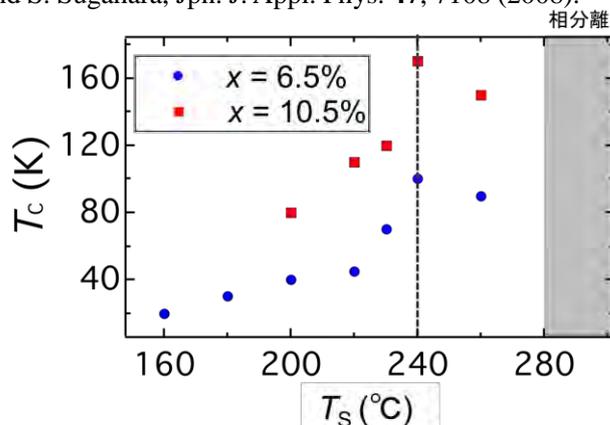


図1 T_C の成長時基板温度依存性。青(丸)と赤(四角)の点は、それぞれ $\text{Ge}_{0.935}\text{Fe}_{0.065}$ 、 $\text{Ge}_{0.895}\text{Fe}_{0.105}$ の結果。

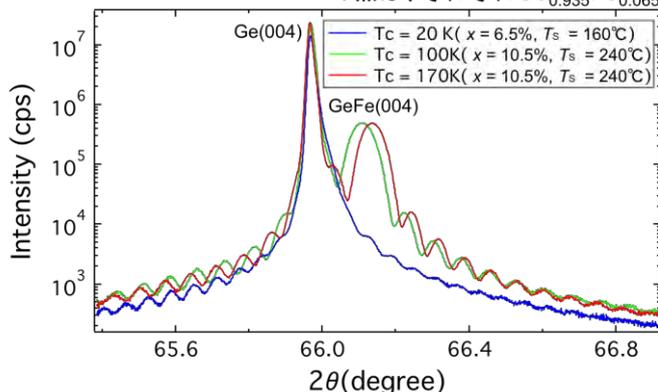


図2 θ - 2θ 測定により得られたXRDパターン。青、緑、赤線は、それぞれ $\text{Ge}_{0.935}\text{Fe}_{0.065}$ ($T_S=160^\circ\text{C}$)、 $\text{Ge}_{0.935}\text{Fe}_{0.065}$ ($T_S=240^\circ\text{C}$)、 $\text{Ge}_{0.895}\text{Fe}_{0.105}$ ($T_S=240^\circ\text{C}$) における結果を示す。

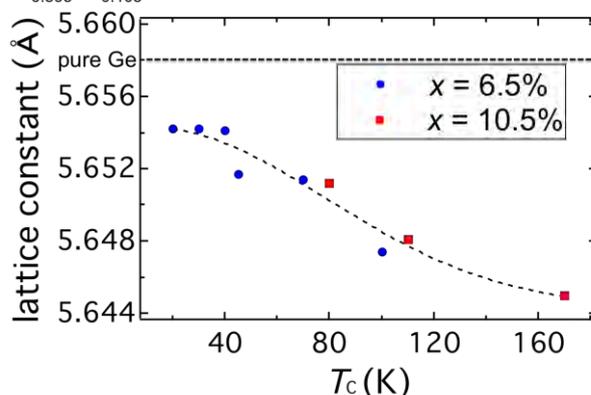


図3 T_C と格子定数の関係。青(丸)と赤(四角)の点は、それぞれ $\text{Ge}_{0.935}\text{Fe}_{0.065}$ 、 $\text{Ge}_{0.895}\text{Fe}_{0.105}$ の結果。

ゆらぎエレクトロニクスを目指したスピネル型クラスターガラスの電気磁気特性制御

工学系研究科 電気系工学/バイオエンジニアリング専攻 田畑研究室
山原 弘靖、大嶋 俊之、高橋 雅尚、関 宗俊、田畑 仁

【はじめに】マグネタイト(Fe_3O_4)は高いキュリー温度 ($T_c \sim 860 \text{ K}$) をもち、バンド構造からフェルミ準位において 100 % スピン偏極が予測されておりスピントロニクス素子としての利用が期待されている[1]。 Fe_3O_4 は $\text{A}^{3+}\text{B}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$ の組成式で表わされる逆スピネル構造を取り、各イオン間の交換相互作用は $|J_{AB}| \gg |J_{BB}| > |J_{AA}|$ の関係からフェリ磁性が支配的である (図1)。一方、各イオンサイトを非磁性イオンで置換することにより、無秩序にスピンの凍結する準安定状態 (クラスターガラス) を形成することができる[2]。このような物性に「ゆらぎ」をもつ系では興味深い巨大物性変化が報告されているが、未だ解明されていない点も多い[3]。本研究ではマグネタイトの各イオンサイトを Ti 及び Mg の非磁性イオンで置換することにより、スピンフラストレーションを発現した系について電気磁気特性を発表する。

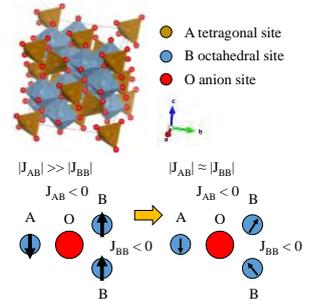


図1. スピネルフェライト (AB_2O_4) の結晶構造とクラスターガラス現象の模式図

【実験方法】パルスレーザー堆積法(PLD法)により $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ (FTO) ($x=0.6, 0.7, 0.8$) 及び $\text{Mg}_{1+x}\text{Fe}_{1.5-x}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ (MFTO) ($x=0, 0.25, 0.5$) 薄膜を作製した。薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD)により確認し、磁気特性は超電導量子干渉計(SQUID)、電気特性は物性評価装置(PPMS)を用いて計測した。

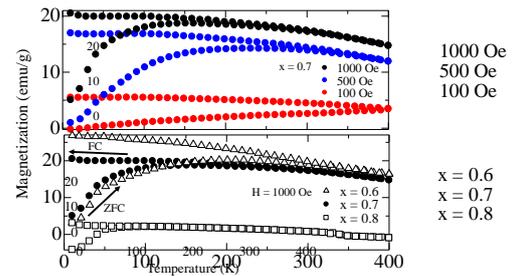


図2. FTO 薄膜の磁化の温度依存性

【結果と考察】FTO 薄膜は MgAl_2O_4 (001)基板に堆積し、XRD の結果、(001)配向したエピタキシャル成長を確認した。図2に零磁場冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)過程における磁化の温度依存性を示す。FC 過程では継続的な磁化の上昇がみられる一方、ZFC 過程ではある温度で分岐しブロードなピーク形状を示した。ピーク温度は磁場変化とともにシフトする典型的なクラスターガラスの挙動を示し、置換量によって系統的に変化することを確認した。MFTO 薄膜は Al_2O_3 (001)基板に堆積し、XRD により(111)配向したエピタキシャル成長を確認した。これらの試料についても M-T 曲線に分岐が見られ、クラスターガラスの挙動を示した。低抵抗を実現した MFTO ($x=0$)の試料について電気特性を測定、解析した結果、高温域ではホッピング伝導、低温域では Variable Range Hopping (VRH)伝導機構で記述できることを確認した (図3)。さらに ZFC-FC 過程において磁化と抵抗率に相関が見られた。

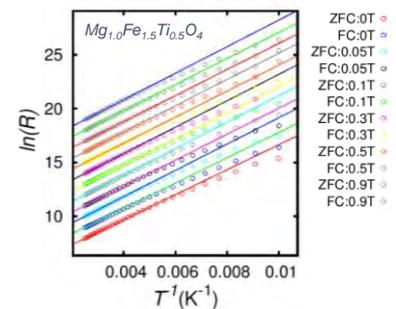


図3. MFTO($x=0$)の電気伝導性

以上の結果、本研究では Fe_3O_4 に対して系統的に非磁性元素 Ti 及び Mg を置換することによってクラスターガラス薄膜の作製に成功し、そのスピンのゆらぎ状態に依存した電気磁気特性を詳細に調べた。

[1] Z. Zhang, S. Satpathy, Phys. Rev. B **44**, 13319 (1991). [2] Y. Muraoka, H. Tabata, T. Kawai, J. Appl. Phys. **88**, 7223 (2000). [3] P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, G. Polla, Phys. Rev. Lett. **89**, 137001 (2002).

P-35

ペロブスカイト型 LaCoO_3 薄膜における歪み誘起フェリ磁性と
 スピン・軌道秩序の制御

工学系研究科 物理工学専攻 十倉研究室
 藤岡 淳、土居 篤典、十倉 好紀

電子間のクーロン相互作用(電子相関)が強い固体(強相関電子系)の特長の一つは、局在化した電子によるナノメートルスケールの自己組織化が見られる事である。遷移金属酸化物では電子相関によって局在化した d 電子が持つ電荷、スピン、軌道自由度が顕在化し、これらの多様な整列現象と劇的な電子物性変化が数多く見られる。例えば、超巨大磁気抵抗効果で知られるペロブスカイト型マンガン酸化物では d 軌道のバンドフィリングやバンド幅を変えることで様々な電荷・軌道秩序相、強磁性金属相が生じることが知られている。特に、電場、磁場、光などで電荷、スピン、軌道自由度を操ることでこれらの相の相転移を制御して大きな電子物性応答を出すという考え方は新しい電子デバイスの基本原理として関心を集めている。

一方で上記の電子自由度に加えてスピン状態自由度というユニークな自由度を持つ物質群が知られている。例えばペロブスカイト型コバルト酸化物 LaCoO_3 では Co^{3+} イオンが下図のような3つの異なるスピン状態を、温度変化や光照射でクロスオーバーさせることが出来る事が知られている。本研究では、バルク結晶では非磁性である LaCoO_3 を薄膜化することでスピン状態クロスオーバーを引き起こし、自発磁化を伴った新奇なスピン・軌道秩序を誘起することに成功した。

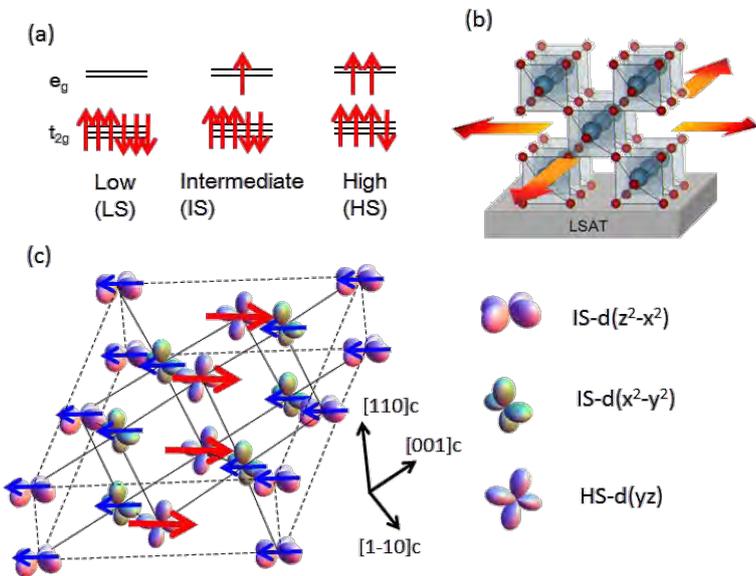


図1.(a) Co^{3+} イオンのスピン状態
 (b) LSAT(110)基板上に製膜した LaCoO_3 薄膜の模式図
 (c) スピン状態の秩序を伴った磁気・軌道秩序。中間スピン状態(IS)サイトにおける t_{2g} 軌道は省略してある。

[1] J. Fujioka et al., Phys. Rev. Lett. 111, 027206 (2013)

東京大学 工学系研究科 物理工学専攻^A

理研 創発物性化学研究センター^B

上田健太郎^A、藤岡淳^A、高橋陽太郎^A、鈴木健士^B、石渡晋太郎^A、田口康二郎^B、川崎雅司^{A,B}、十倉好紀^{A,B}

パイロクロア型イリジウム酸化物 R₂Ir₂O₇ (R: 希土類イオン) においては電子相関や巨大なスピン軌道相互作用により多様な磁気、電子相の発現が理論的に予言されている。特に、ワイル半金属相は三次元バルク中にギャップレスな線形分散を持ちながらその境界でトポロジカルに非自明な表面状態を生じる、新奇な電子相として注目を集めている [1]。

R=Nd は 32 K において磁気秩序を伴う金属絶縁体転移を示す (図 1)。その磁気構造は all-in all-out 状態と呼ばれ、時間反転操作によって交換される二つのドメインをとり得る。磁気秩序による時間反転対称性の破れによりワイル半金属相が生じうるが、近年、R = Nd の基底状態はワイル半金属相に近いモット絶縁体である可能性が見出された [2]。そこで本研究では、R = Nd の電気輸送測定とテラヘルツ時間分解分光測定を行うことで、ワイル半金属相の特徴である端状態の検出を試みた。

図 2 は、転移温度以下である 4 K での抵抗率の磁場依存性である。磁場を印加していくと、緑の点線で示したような非単調な磁場依存性を示した。+14 T から 0 T に掃引すると、抵抗率は急激に増加し、初めの状態の約 30 倍の抵抗率を示した。-14 T まで印加し、再度 +14 T に掃引すると、蝶型のヒステリシスが観測された。このヒステリシスは all-in all-out 状態から許容される磁気抵抗の奇成分を反映しており、外部磁場によって各ドメインが切り替えられていることを示している。つまり初期状態は多ドメイン状態であるのに対し、外部磁場によりほぼ単一ドメインに揃えられたと考えられる。以上から、磁壁に金属状態が存在し、その存在が抵抗率を著しく減少させている可能性が考えられる。

当日は、テラヘルツ領域の電荷ダイナミクスもあわせて議論し、磁壁に生じる金属状態とワイル半金属相の端状態との関係について議論する。

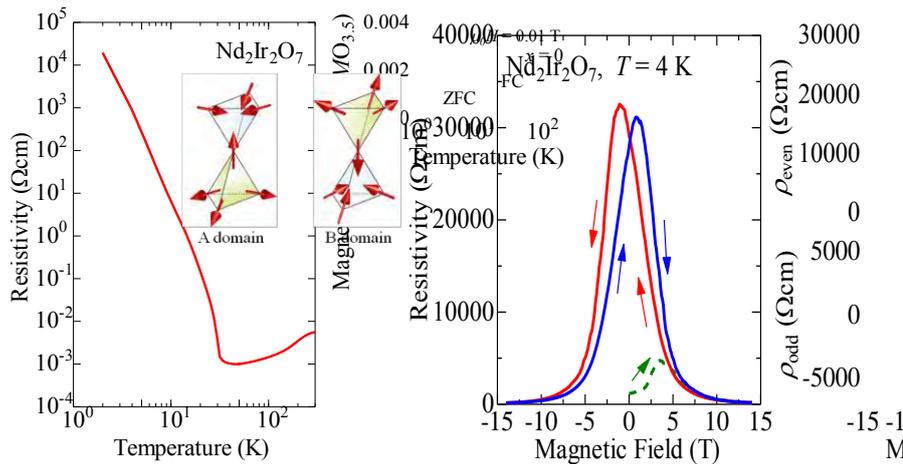
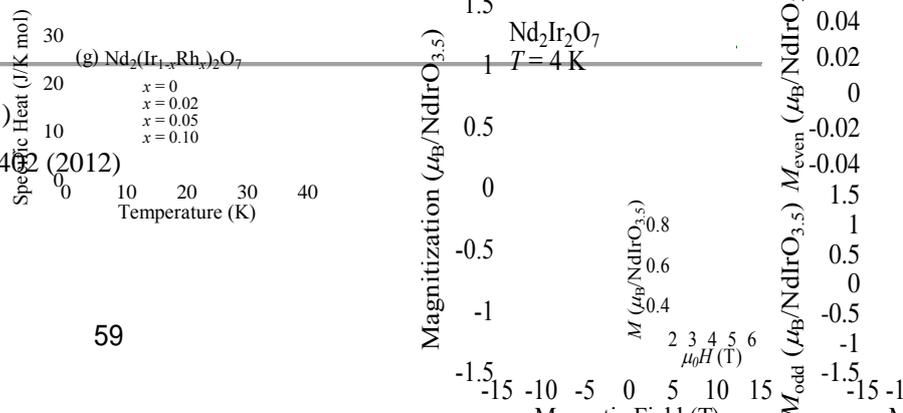


図 1. 抵抗率の温度依存性

図 2. 抵抗率の磁場依存性

[1] X. Wan *et al.*, Phys. Rev. B **83** 205101 (2011)

[2] K. Ueda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109** 136402 (2012)



P-37 Co/Pt における強磁性転移温度の Pt 膜厚依存性

工学系研究科 物理工学専攻 千葉研究室

小山 知弘、大日 方絢、日比野 有岐、千葉 大地

プラチナ(Pt)層の上に数原子層の厚さで積層されたコバルト(Co)超薄膜は、基板面直方向に強い垂直磁気異方性を示すことが知られており、スピントロニクス分野における磁性の電界制御に関する研究などでよく扱われている材料の一つである[1]。この系では、Coの膜厚が強磁性交換相互作用の特性長を下回っているため、その強磁性相転移温度(キュリー温度: T_C)はバルクのそれよりも低下する[2]。この材料が持つ磁気特性をより詳しく調べるために、我々はCo/Pt構造のキュリー温度の下地Pt層の膜厚(t_{Pt})依存性を調べ、磁化および異方性エネルギーとの比較を行った。

表面側から、MgO(2.2 nm)/Co(0.32)/Pt(2.55 – 1.32)/Ta(2.1)構造の多層膜をrfスパッタリングでシリコン基板上に製膜した。製膜時のプロセスガスにはアルゴンガスを用い、圧力は0.7 Paとした。試料の磁化は、東京大学低温センターのSQUID磁化測定装置(Quantum Design社MPMS)を利用して外部磁場($\mu_0 H_{\perp}$)0.3 mTの下で測定した。単位面積当たりの磁気モーメントの面直(m_{\perp}^r/S)成分を図1に示す。図中の破線は、磁化が温度に上昇に対して急激に低下する領域でフィットした直線であり、 $m_{\perp}^r/S = 0$ との交点を T_C とした。図1(a)から、 $t_{Pt} = 1.51$ nmの時、 T_C が300 Kと室温付近にあることがわかった。 $t_{Pt} = 1.57$ nmでは $T_C = 370$ Kであり、さらに t_{Pt} が大きいくところでは、測定した温度範囲(10 K- 400 K)において磁化の急激な減少が見られなかった。これは、 T_C が400 K以上であることを意味している。以上のことから、 T_C は t_{Pt} が増加するほど大きくなることがわかる。同様に、 m_{\perp}^r/S も t_{Pt} とともに大きくなっている。Co/Pt系の T_C および磁化が、Coの膜厚のみならずPtの膜厚に依存する理由としては、Coなどの強磁性体との界面において近接効果によりPt層に磁気モーメントが誘起され、それにより系の強磁性実効膜厚が増大していることに起因していると考えられる[3]。講演では、低温センターのPPMSを用いて異方性エネルギーを測定した結果も併せて紹介し、 T_C との関係を議論する。

本研究の一部は、科研費基盤Sの支援を受けて行われた。

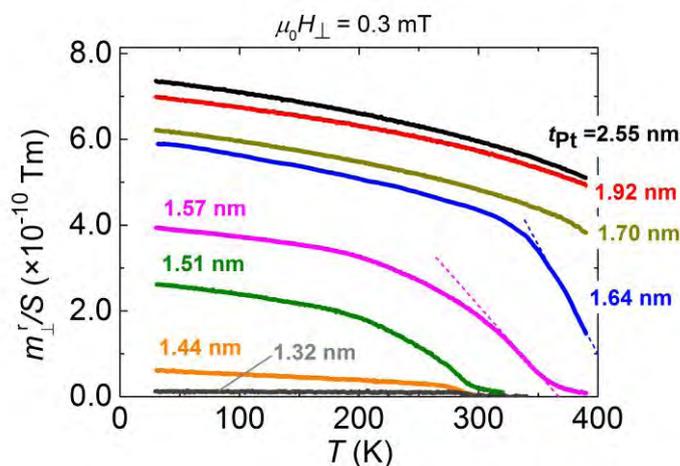


図1. 単位面積当たりの磁気モーメント(m_{\perp}^r/S)の温度(T)依存性

[1]D. Chiba, *et al.*, Nature Mater. **10**, 853 (2011).

[2]C. M. Schneider, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64** 1059 (1990).

[3]M. Suzuki, *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 054430 (2005).

層状酸化物 Y_2O_2Bi 薄膜の 還元性固相エピタキシャル合成と電子輸送特性

理学系研究科 化学専攻 長谷川研究室
清 良輔、福村 知昭、長谷川 哲也

Bi は電子配置が $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ である半金属元素であり、一般に酸化物中では +3 価および +5 価をとる。近年、Bi が -2 価という異常な還元状態にある層状酸化物 R_2O_2Bi (R : 希土類、Y) の多結晶粉末体が合成され、 R 置換による金属絶縁体転移が報告された[1]。 R_2O_2Bi 中の Bi は二次元正方格子の単原子層を形成している。この Bi 二次元正方格子を持つ物質では、超伝導転移[2]や質量ゼロのディラック電子の存在[3]が報告されており、 R_2O_2Bi でも同様の物性発現が期待される。しかし、これまで単結晶やエピタキシャル薄膜の合成例は無く、そのイントリンシックな性質は明らかになっていない。本研究では、 Y_2O_2Bi エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功し、その電子輸送特性を評価したので報告する。

Bi が負の価数を持つ物質の薄膜作製は困難であるため[4]、本研究では還元性固相エピタキシャルという新しい手法を考案した。 Y_2O_3 、Y、Bi の各層からなる多層膜を、格子整合性の良い CaF_2 (001) 基板上にスパッタ法を用いて室温で堆積した。作製した多層膜を *in situ* で焼成し、固相反応を行った。作製した薄膜の X 線回折像を図 1 に示す。 Y_2O_2Bi (00 n) に相当する回折ピークが、 CaF_2 基板の回折ピークに沿って観測された。すなわち、還元性固相エピタキシャルを用いて c 軸配向した Y_2O_2Bi エピタキシャル薄膜の作製に成功した。薄膜の電子輸送特性を図 2 に示す。薄膜は単結晶的性質を反映して、多結晶粉末体よりも一桁小さい電気抵抗率を示した。磁気抵抗は挿入図に示すように、薄膜に対する印加磁場の方向 θ に対して $|\cos \theta|$ で変化した。したがって、 Y_2O_2Bi における電気伝導は金属的な Bi^{2-} 単原子層を反映した二次元的な性質をもつと考えられる。

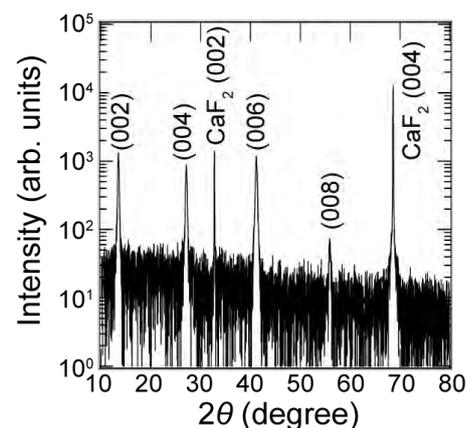


図 1. Y_2O_2Bi 薄膜の X 線回折像。

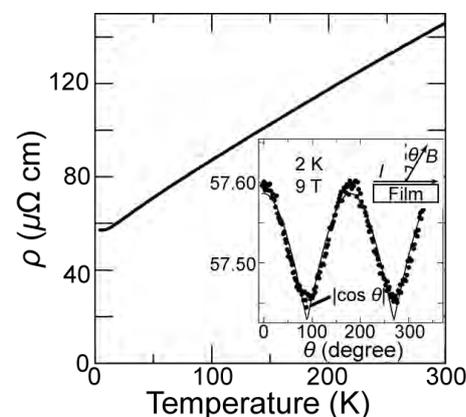


図 2. Y_2O_2Bi 薄膜の電気抵抗率 (ρ) の温度依存性と磁気抵抗の角度依存性 (挿入図)。

[1] H. Mizoguchi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 2394 (2011). [2] H. Mizoguchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 057002 (2011). [3] J. Park *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 126402 (2011). [4] R. Sei *et al.*, “Reductive solid phase epitaxy of layered Y_2O_2Bi with Bi^{2-} square net from (Y, Bi) powders and Y_2O_3 amorphous thin film”, submitted.

P-39 新規鉄系超伝導体(Ca,RE)FeAs₂の発見と超伝導特性

東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 岸尾研究室

焼田 裕之 荻野 拓 アルベルトサラ 岡田 朋之 山本 明保 下山 淳一 岸尾 光二

2008年にLaFeAs(O,F)が臨界温度 $T_c = 26$ Kの超伝導転移を示すことが報告された[1]。これまでの超伝導体とは異なり磁性を持つFeを含む層が超伝導発現層であり、かつ高い T_c を有することから大きな注目を集め、鉄系超伝導体に関する研究が盛んに行われた。2011年にはCaFe₂As₂に対するRE(RE = 希土類元素)ドーピングにより $T_c \sim 40$ Kを超える超伝導を示すことが報告され[2]、他の高 T_c の鉄系超伝導体と比較して、化学的安定性の面でより優れていることから、新しい材料候補として期待されている。しかし報告された単結晶試料は、試料中に存在する超伝導相の割合を示す超伝導体積分率の値が非常に小さく、(Ca,RE)Fe₂As₂相とは異なる超伝導相が存在している可能性がある。そこで本研究ではCa-RE-Fe-As系の多結晶試料を作製し、新規超伝導体の探索を試みた。

様々な仕込みの化学組成や焼成条件から試料を作製し、その評価を行った。すると図1にXRDパターンを示したように、CaFe₂As₂と比較してFe-poorな組成から試料を作製することによりこれまでに報告のない未知の相が生成した。さらにこの未知相を含む試料のみ $T_c \sim 20$ Kの超伝導転移を示していたことから、未知相が新しい超伝導層であることが分かった。

未知相の合成条件を検討し、図1に示したような単結晶の育成に成功した。このような結晶をもちいての、TEM観察や構造解析を行い、未知相が新規超伝導体(Ca,Pr)FeAs₂ (Ca112)であることを明らか

にした。Ca112は図2に示したような結晶構造を有しており、FeAs層、Ca面、Asジグザグチェーン層が積層した構造となっている。特にFeAs層においてはAsが3価をとるのに対し、Asチェーン層ではAsは-1価となっており、鉄系超伝導体では-1価のAsを含む初の例である。

(Ca,Pr)FeAs₂の T_c は20 K程度であるが、PrをLaに置換したり、Feサイトを部分置換しキャリアドーピングを施すことによって T_c が向上することが分かっている。当日の発表ではCa112の構造と超伝導特性の詳細について説明する。

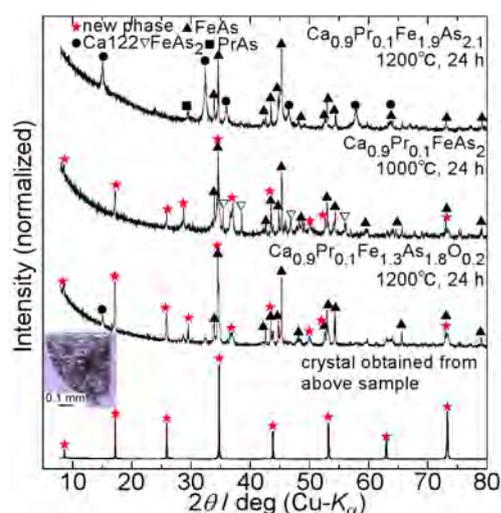


図1. Ca-Pr-Fe-As系試料のXRDパターン

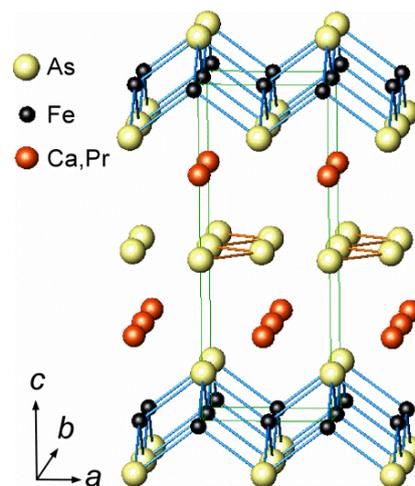


図2. (Ca,Pr)FeAs₂の結晶構造

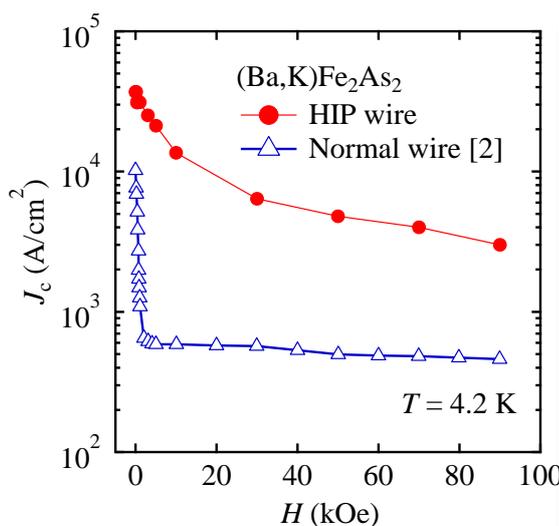
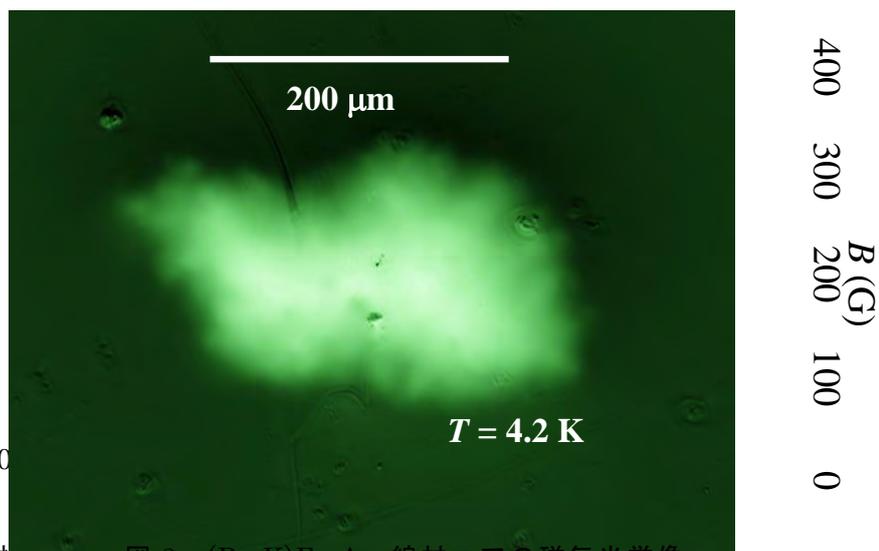
[1] Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296

[2] Saha *et al.*, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 024525

臨界電流に対する高圧下熱処理効果

工学系研究科 物理工学専攻 為ヶ井研究室¹、原研²卞舜生¹、土屋雄司¹、井上啓¹、梶谷秀樹²、小泉徳潔²、為ヶ井強¹

鉄ニクタイド超伝導体は、高い超伝導転移温度 T_c と上部臨界磁場 H_{c2} 、小さい異方性などの超伝導線材応用に有利な特徴をもつ。特に、 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ などの 122 系単結晶試料は高磁場下でも $\sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ オーダーもの高い臨界電流密度 J_c を示すことから、超伝導マグネット用線材の応用が期待される[1]。単結晶における非常に高い J_c を線材において実現するためには、純良多結晶試料を用いるとともにその多結晶粒間の結合を強める必要がある。これまで、高圧下ホットプレスおよびコールドプレス、金属添加、テープ化などによる 122 系線材の J_c の向上が報告されている。本講演では、1 ステップの熱間等方圧加圧 (HIP) 処理のみの簡便な手法によって、鉄系超伝導線材の J_c が向上したことを報告する。銀および銅チューブにつめた $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 多結晶試料を、 600°C 、 120 MPa の条件下で HIP 処理することで超伝導線材を作製し(ex-situ PIT 法)、磁場下での電流電圧特性測定および磁気光学イメージング測定を行った。図 1 に示すように、我々が以前常圧下で作製した線材の J_c と比べて[2]、一桁以上の大きな J_c を高磁場下においても示した。さらに図 2 の磁気光学像に示すように、 800 Oe の磁場をかけた後の残留磁場は線材コアにおいて均一であり、粒界においても大きな遮蔽電流が流れていることが分かる。これらの結果は、高圧下熱処理によって多結晶粒間の結合が強まり J_c が向上したことを示す。

[1] Y. W. Ma, *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 113001 (2012).[2] Q.-P. Ding *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 035019 (2012).図 1 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 線材の J_c の磁場依存性図 2 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 線材コアの磁気光学像。

P-41 リンパ節探索用磁気プローブの開発及び磁性流体蓄積量の測定

工学系研究科 電気系工学専攻 関野研究室
大久保 哲、塩澤 幹雄、井上 雄介、キムドンミン
大崎 博之、益子 裕介、日下部 守昭、関野 正樹

乳がんの治療では、転移の有無を判定するために、リンパ節を探索して組織学的に検査する必要がある。従来の探索法では放射性同位体が用いられるため、法規制などにより使用できる病院が制限されている。このような問題を解決するために我々は、リンパ系に磁性流体を投与し、リンパ節に蓄積した磁性流体を検知することでリンパ節の位置を特定するためのプローブを開発している。これまでに、数値解析と実験によって最適な設計を行い、その結果に基づいて機器を開発し、臨床評価も進めている[1]。開発したリンパ節探索用磁気プローブを図1に示す。磁気プローブの先端は非磁性のシャフトの先端に小型磁気センサを取り付けており、その周りに円筒形の永久磁石を取り付けている。小型磁気センサは、中心軸上の磁束密度がゼロになる点に置いた。磁性流体を検出する原理は、まず磁気プローブに磁性流体が近づくと永久磁石により磁性流体が磁化される。磁性流体が磁化されると、小型磁気センサの周りの磁束密度が変化する。これを磁気センサで検出することによって、磁性流体を検知可能としている。臨床評価では磁性流体注入部とリンパ節上で、センサ出力の変化が観測され、磁気プローブによる磁性流体の検出に成功した。さらに、低温センターの SQUID 磁化測定装置を利用して、摘出したリンパ節と磁性流体 $5 \mu\text{L}$ 、 $10 \mu\text{L}$ 、 $20 \mu\text{L}$ の三つの試料に対して磁化率測定を行った。その結果を図2に示す。測定したリンパ節試料は全体積の半分であるため、リンパ節内に蓄積した磁性流体量は約 $8 \mu\text{L}$ 相当であることが分かった。

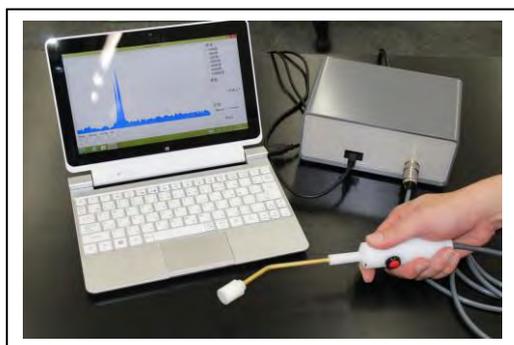


図1. リンパ節探索用磁気プローブ

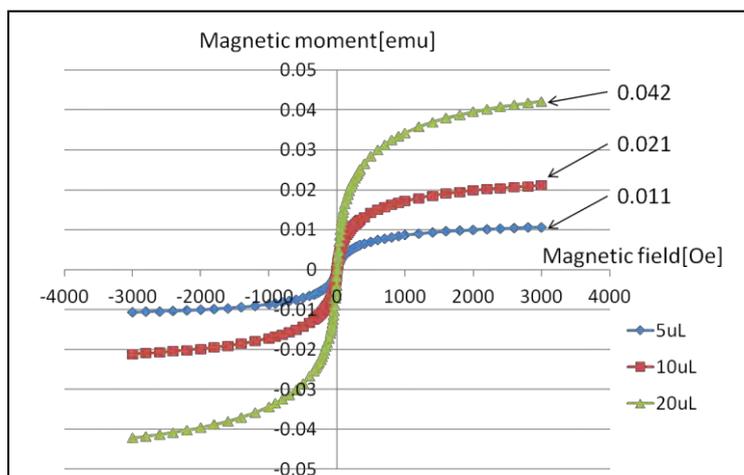


図2. 摘出したリンパ節の磁化特性

[1] 大久保哲, 井上雄介, キムドンミン, 大崎博之, 益子裕介, 日下部守昭, 関野正樹:「がん転移に関与するリンパ節を特定するための磁気プローブの開発」, 電気学会マグネティクス医用・生体工学合同研究会資料, MAG-12-125, MBE-12-94 (2012)

重金属バルク吸収体を用いた TES 型マイクロカロリメータの開発

工学系研究科 原子力国際専攻 高橋研究室
入松川 知也、畠山 修一、大野 雅史、高橋 浩之

100keV~1MeV 領域での γ 線精密分光技術の確立は、核物質の精密な元素・同位体同定や陽電子消滅 γ 線エネルギーのドップラー広がりを利用した非破壊精密物質構造解析を可能にする等、原子力工学、原子核物理学や物性科学といった広い分野の発展に大きく貢献するものである。我々は、数 100keV の γ 線を高検出効率かつ高いエネルギー分解能で検出する γ 線計測技術の実現を目指し、半導体検出器よりも 2 桁程度優れたエネルギー分解能が実現可能である超伝導転移端センサ(Transition Edge Sensor: TES)型マイクロカロリメータと γ 線吸収効率に優れた重金属放射線吸収体を組み合わせた検出器の開発研究を進めてきた。TES は放射線入射による温度上昇を検出原理とし、超伝導体の極低温における超伝導/常伝導相転移領域での急峻な温度抵抗変化を用いてその温度上昇を高精度に読み出すことにより入射放射線のエネルギーを精密に測定するエネルギースペクトロメータである。

我々は、これまでに Pb、Sn のバルク吸収体(0.5mm 角/0.3mm 厚)を用いた γ 線 TES 素子を開発し、662keV の γ 線に対して、それぞれ Pb 吸収体で 4.7keV_{FWHM}、Sn 吸収体で 526eV_{FWHM} を達成している。

本研究では、高エネルギー分解能を得るため Sn と同程度に熱容量が小さく (Ta:1.5pJ/K, Sn:1.1pJ/K

@100mK)、鉛と同程度に高吸収効率である Ta 吸収体を導入した。Ir/Au 超伝導薄膜は、機械的強度の向上を図った 1 μ m 厚の SiN メンブレン上に成膜され、Au バンプ製ポストを用いて、Ta バルク放射線吸収体が超伝導薄膜上に搭載されている。この素子を、機械的振動ノイズの低減を図った GM 分離型希釈冷凍機に組み込み、¹³⁷Cs (662keV)密封放射線源を用いた γ 線照射実験を行った。図 1 に示すように、立ち下がり時間が 500msec 程度の信号が得られ、複数の減衰時定数が観測された。取得したエネルギースペクトルから、662keV に対するエネルギー分解能は、Pb-TES と比較して 2 倍以上の優れた結果が得られ、また Ta の特性 X 線エスケープピークの分離に成功した。

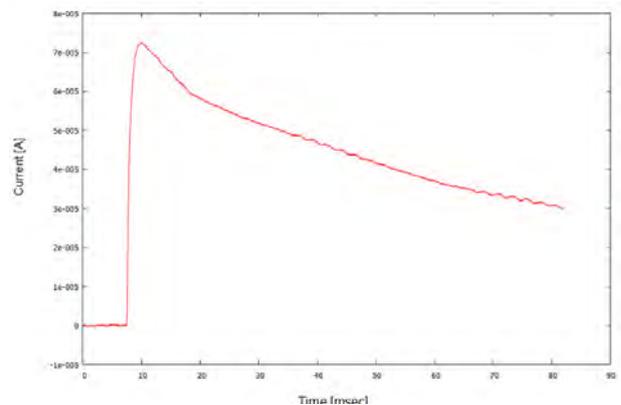


図 1: 662keV の γ 線光電ピーク信号波形例

[1] R.M.T. Damayanthi et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.23, no.3 2100304, 2013.

P-43 Si 結晶表面上の In および Pb モノレイヤー超伝導

理学系研究科 物理学専攻 長谷川(修)研究室
山田 学、平原 徹、保原 麗、長谷川 修司

Si(111) 結晶表面上に 1 原子層程度の金属原子が吸着して形成される表面超構造は、それが作る表面電子状態が究極の薄さの 2 次元電子系であるために従来から盛んに研究されてきた。さらに、これらの電子系は空間対称性の破れた系であり、そのためスピン分裂した表面状態が明らかになり (ラシュバ効果)、さらに注目を集めている。最近、In または Pb が Si(111) 表面上で作る表面状態に超伝導転移が見られることが報告され[1], 単原子層レベルの究極に薄い超伝導、あるいは空間対称性の破れた超伝導として興味もたれている。この報告[1]は走査トンネル分光 (STS) による超伝導ギャップの観測によるものであったが、報告 [2]では、Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In 表面において超伝導電流の観測もなされ、STM 探針近傍だけではなく表面全体にわたってコヒーレントな超伝導状態が実現していることも明らかになった。ラシュバ・スピン分裂した電子系でクーパー対を作った場合、パリティが破れているため、シングレット状態とトリプレット状態の混合状態となり、特異な物性を示すことが期待されている。

そこで本研究では、我々が開発した超高真空極低温強磁場下でのマイクロ 4 端子法による「その場」表面電気伝導測定を可能にする「サブケルビン・マイクロ 4 端子プローブ装置」を用い[3], Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In に加えて Si(111)-Striped InCommensurate(SIC)-Pb 表面においても電気伝導測定を行った。その結果、SIC-Pb においても $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In の場合[2]と同様に、STS 測定から決定される $T_c=1.83$ K[1]より低い、 $T_c=1.10$ K で超伝導転移が観測された (図 1)。また、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In と合わせて (図 2)、様々な条件で作成した表面において、面抵抗値の温度依存性、磁場依存性を調べ、臨界磁場やコヒーレンス長などの超伝導パラメータを決定した[4]。当日はそれらの結果と考察について詳細に報告する。

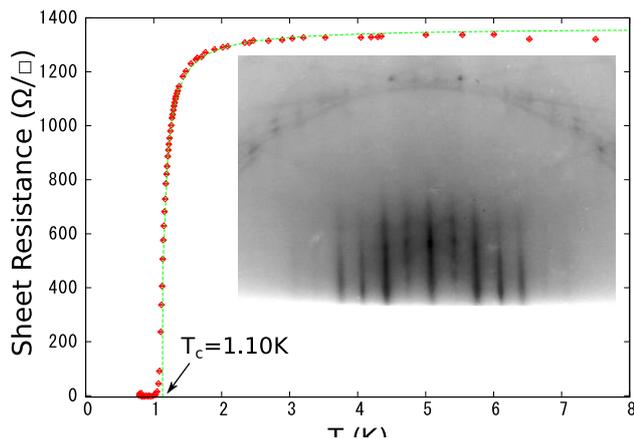


図 1. Si(111)-SIC-Pb 表面の面抵抗の温度依存性。
挿入図は RHEED パターン。

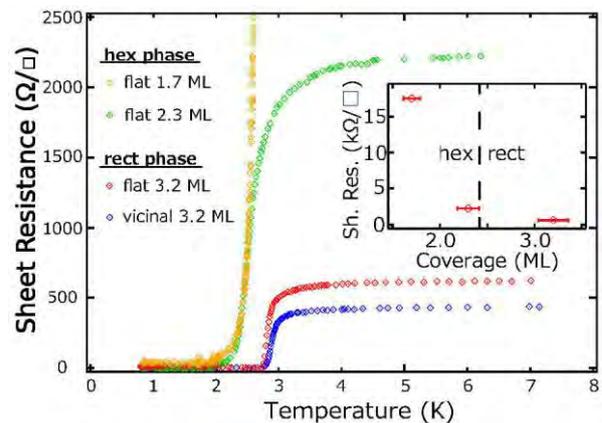


図 2. Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In 表面の温度依存面抵抗の
In 蒸着料依存性。

- [1] T. Zhang et al., Nat. Phys. **6**, 104 (2010).
- [2] T. Uchihashi et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 207001 (2011).
- [3] M. Yamada, et al., e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **10**, 400 (2012).
- [4] M. Yamada, T. Hirahara, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **110**, 237001 (2013).

P-44 In-plane electronic anisotropy in the antiferromagnetic orthorhombic phase of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ studied by transport and ARPES measurements

理学系研究科 物理学専攻 藤森研究室¹、京大人環²、高工不研-PF³、産総研⁴

劉亮¹、岡崎浩三¹、吉田鉄平²、堀尾眞史¹、L. C. C. Ambolode II¹、鈴木博人¹、徐健¹、組頭広志³、小野寛太³、中島正道⁴、木方邦宏⁴、李哲虎⁴、伊豫彰⁴、永崎洋⁴、三上拓也¹、掛下照久¹、内田慎一¹、藤森淳¹

It is generally believed that a comprehensive understanding of the evolution of electronic states in the phase diagram will be crucial for elucidating the origin of the high temperature superconductivity of iron-based superconductors. In particular understanding the metallic antiferromagnetic (AFM) ground state which exists in the parent compounds is of primary importance. Intensive studies of the AFM phase, especially in the most studied “122” compounds (BaFe_2As_2 : a typical parent compound), have been performed by transport measurements[1], optical spectroscopy[2], and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES)[3], and revealed the unique feature of the AFM ground state with unprecedented in-plane electronic anisotropy.

Ru substitution for Fe in BaFe_2As_2 is thought to be one way to realize isovalent substitution[4] while Co substitution dopes electrons. Compared with Co substitution, Ru substitution introduces relatively much weak disorder. It has been revealed by previous studies of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ that exotic anisotropic impurity states are formed around the doped Co atoms [1,2]. Our transport measurements on $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ confirmed the appearance of the resistivity anisotropy with isovalent Ru substitution and provide evidences that the anomalous impurity states around Co and Ru ions have the same ratio between the cross sections along the a - and b -axes while having distinct scales in the spatial expansion, as schematically shown in Fig. 1. In addition, a comprehensive study of the electronic structure of the AFM state in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ was also performed by ARPES measurements, a powerful method which allows direct access to band structures in condensed matter systems.

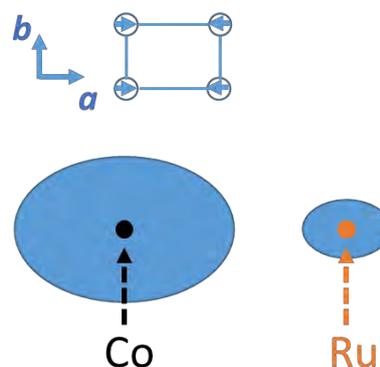


Figure 1 Schematic view of the anomalous anisotropic impurity state around the Co and Ru impurities, respectively. The spin structure and the definition of a - and b -axes in the AFM state is also indicated.

[1] S. Ishida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 207001 (2013)

[2] M. Nakajima *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 217003 (2013)

[3] M. Yi *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 6878 (2011)

[4] N. Xu *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 064505 (2012)

P-45 ヘリウムガス回収設備の拡充事業(平成 24~25 年度) 実施報告

低温センター 液化供給部門

阿部 美玲、戸田 亮、加茂 由貴、志村 芽衣、寺岡 総一郎、板垣 信則

昨年度の研究交流会で経過を報告[1]したヘリウムガス回収設備の拡充事業が無事完了した。長尺カードル増設を始めとする設備拡充の結果、回収ヘリウムガス貯蔵容量は以前の約 1.9 倍となり、貯蔵ヘリウム量の不足を理由に頻発していた供給本数制限を回避できるようになった。

今回の発表では、現在のヘリウムガス回収・液体ヘリウム供給の現状を、当時の工事写真を交えて説明する。

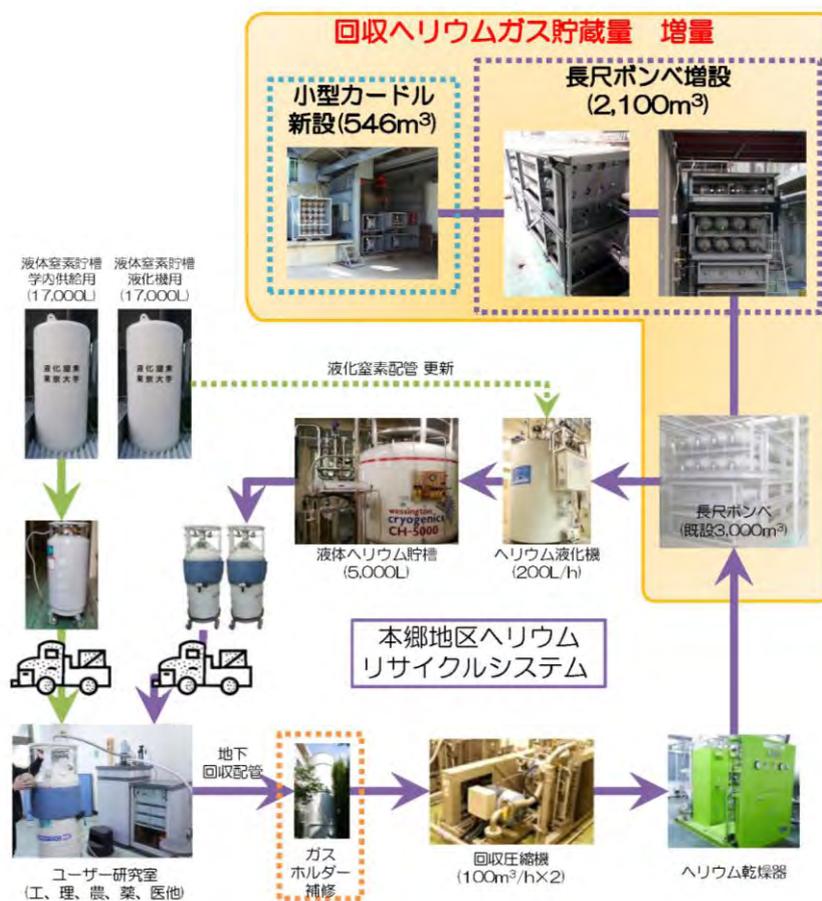


図. 回収ヘリウムガス貯蔵量 増量

[1] 阿部、他、平成 24 年度低温センター研究交流会 P-29 「ヘリウムガス回収設備の拡充事業について」

低温センター 液化供給部門

寺岡 総一郎、志村 芽衣、戸田 亮、加茂 由貴、板垣 信則、阿部 美玲

低温センターでは、本郷地区キャンパス内の各研究室へ寒剤（液体窒素・液体ヘリウム）を供給しているが、寒剤使用研究室を対象に、新年度から新たに (A)ヘリウムガス回収流量計貸出し出しサービス (B)液体窒素容器検査所の開設 を計画している。本発表ではこれらの計画を紹介する。

(A) ヘリウムガス回収流量計貸出しサービス

低温センターから液体ヘリウム供給を受けている研究室を対象に、ヘリウムガス回収流量計の修理・交換または自主的な校正を行う場合、期間中の代替器貸出しサービスを計画している。例えば研究室のヘリウムガス回収率がある月突然数値が低下し、装置、配管を点検しても異状はなく、寒冷や超過流量による流量計の損傷が疑われる場合、研究室側の要望に応じて低温センターが当該器を引取り、動作確認を行い(図 1a)、正しくカウントされてない場合は研究室から製造元に修理を依頼し、その修理期間中低温センターより代替器を貸出すサービスである。代替器は汎用性の観点から機種選定し、流量計本体の他に接続アダプターや回収ガスを室温に復帰させるための加温管等も揃えてゆく(図 1b)。当日は実物を展示する。

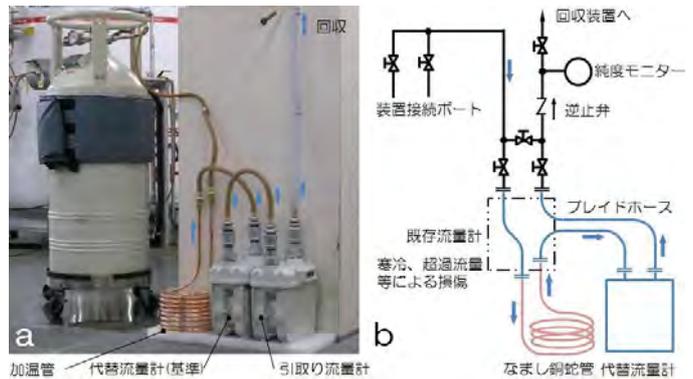


図 1. a: 容器自然蒸発ヘリウムガスによる相対器差確認 b: 既設配管(黒線)と代替流量計フローシート

平成 26 年 4 月頃開始予定である。

(B) 液体窒素容器検査所の開設

液体窒素用自加圧式容器(超低温容器)は、高圧ガス保安法で定期的な容器再検査受検が義務付けられている。現在、低温センターに登録されている超低温容器は 110 本以上あり、年間 20 本以上の容器再検査が必要であるが、再検査受検中は容器が使用できないため、研究活動へ支障を来しかねない。低温センターでは、教育研究活動の休止期間の圧縮などを目的として、これらの超低温容器を対象とする容器検査所の開設準備を進めている。サービス開始は平成 26 年 4 月を予定している。

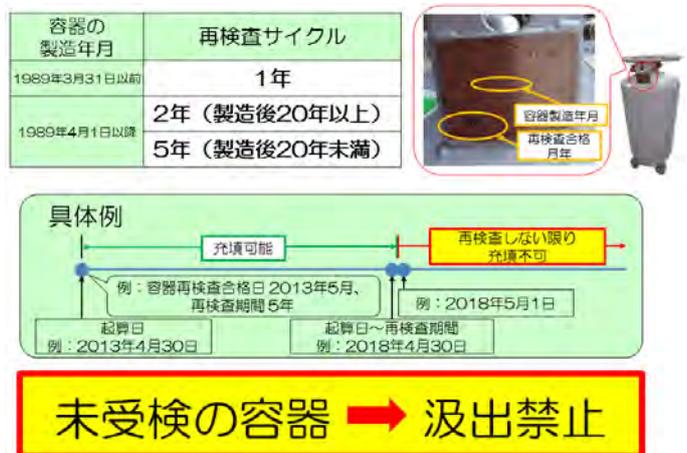


図 2. 再検査期限

第5回
低温センター研究交流会
概要集

お問い合わせ

東京大学低温センター

研究交流会実行委員会

電話：03-5841-2861（内線22861）

e-mail：conference@crc.u-tokyo.ac.jp

<http://www.crc.u-tokyo.ac.jp>



東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO