

# 早期研究室配属成果発表会

タイムスケジュール（発表 15 分、質疑応答 5 分）

- |               |        |
|---------------|--------|
| ① 13:00～13:20 | 高井 真志穂 |
| ② 13:20～13:40 | 本田 築   |
| ③ 13:40～14:00 | 小松 啓太  |
| ④ 14:00～14:20 | 加藤 洋生  |
| ⑤ 14:20～14:40 | 永田 涼馬  |
| ⑥ 14:40～15:00 | 斉藤 洋平  |
| ⑦ 15:00～15:20 | 飯田 頼嗣  |
| ⑧ 15:20～15:40 | 山田 侑季  |

# 過冷却液体のガラス転移の研究

物理学科 3 年 学生番号 22090187 高井真志穂

液体を冷却すると通常は分子が格子点上に規則的に並んで結晶構造の固体になる。しかし、急激に温度を下げると温度が融点以下になっても固体ではなく粘性の高い過冷却液体になり、過冷却液体を経てガラスになることがある。このことをガラス転移現象という。ガラスは硬いが結晶固体のように分子は規則的に配列していない、液体中の分子がランダムな配置のまま凍結したものである。今回は糖アルコールを使ってガラス転移現象を目視、熱測定、誘電測定によって研究した。

今回使用した糖アルコールは炭素数が3のグリセロール、4のエリトリール、スレイトール、5のキシリトール、6のソルビトールである。まず、ホットプレート上で粉末試料を融解し、温度を下げる過程でガラス転移の様子を目で見て確認した。次に SII-DSC6200 を用いて DSC 測定を行った。温度領域 155K-360K で 10K/min の速度の昇温過程でグリセロール、エリトリール、スレイトール、キシリトール、ソルビトールの熱流を測定した。熱流が急激に変化する点があり、ガラス転移した点が検出された。ガラス転移温度  $T_g$  はグリセロール 192K、キシリトール 244K、ソルビトール 263K だった。最後に誘電緩和測定を Agilent 4294A インピーダンスアナライザを用いて行った。温度領域 263K-303K、測定周波数領域 40Hz- $1.1 \times 10^8$ Hz でソルビトール、キシリトールを試料として試料を含むコンデンサの電気容量と誘電損失率を測定し、複素誘電率に変換した。Havrillak-Negami の式を用いたカーブフィッティングにより、誘電損失のピーク周波数  $\omega_m$  から誘電緩和時間  $\tau_m$  を求めた。図1に  $\tau_m$  のアレニウスプロットを示す。これによりアレニウスプロットが非直線的にふるまうことから、 $T_g$  以上の過冷却状態では  $\tau_m$  が温度の低下とともに急激に大きくなることが分かった。以上によりガラス転移現象が分子運動の凍結過程であることが分かった。

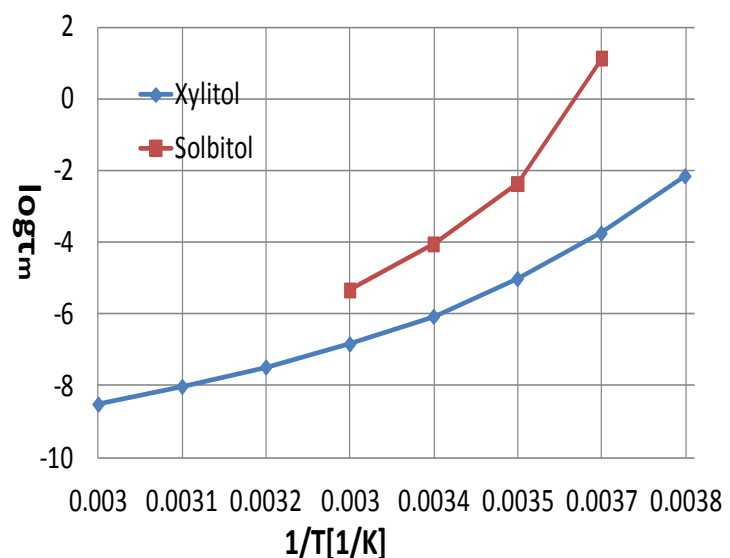


図1 誘電緩和時間の温度依存性

# 磁気Kerr効果を利用したマイクロ磁性評価 (MOKE) 装置の設計・製作

強相関電子磁性 II 研究室 本田 築

磁気Kerr効果とは、直線偏光が磁性体表面で反射するとき、その偏光面が磁化に依存して回転 (Kerr回転) する現象である。この効果を利用した薄膜専用のマイクロMOKE装置が研究室ですでに稼動していた。しかし、磁化が垂直・面内両成分をもつとき、Kerr回転角は両磁化成分に依存し、それぞれの磁化成分を独立に検出することができなかった。今回この問題を解決するため、大幅な光学系の設計変更を行い、磁化の3成分を独立に検出することが可能なマイクロMOKE装置を製作することを目標とした。

図1 (a)のように垂直・面内両磁化成分をもった磁性体に直線偏光が角度 $\alpha$ で斜め入射すると、Kerr回転角 $\theta$ は、 $\theta(M) = \theta_L(M_x) + \theta_p(M_z)$ となる。一方、(b)のように $-\alpha$ で入射すると、Kerr回転角は $\theta'(M) = -\theta_L(M_x) + \theta_p(M_z)$ となるので $\theta_p(M_z) = [\theta(M) + \theta'(M)]/2$ 、 $\theta_L(M_x) = [\theta(M) - \theta'(M)]/2$ から垂直、面内磁化成分によるKerr回転角をそれぞれ独立に求めることができる。また、直線偏光を垂直入射すると、 $\theta = \theta_p(M_z)$ のみを検出することも可能である。この光学系を実現するために今回設計した装置の概略図を図2に示す。図中光ファイバーから放射されたレーザー光はレンズ、ポライザー、アパーチャー(絞り)、無偏光ビームスプリッター (NPBS) を通過後、対物レンズに入射し、試料上の1点に収束する。次にその1点からの反射光は対物レンズ、NPBS1、NPBS2を経て、その微小Kerr回転角を光弾性変調器 (PEM)、アナライザー、光検出器を使って高精度に検出する構成となっている。ここで、試料への入射光の角度は、アパーチャーを移動することで変更することが可能であり、試料上のレーザースポットは顕微鏡筒に内蔵されているCCDカメラで常時観察することができる。実際の装置では、以前のシステムのPEM、光検出器、アナライザー等を最大限利用し、新たにアパーチャー機構、NPBS等を追加することで、MOKE装置をくみ上中である。

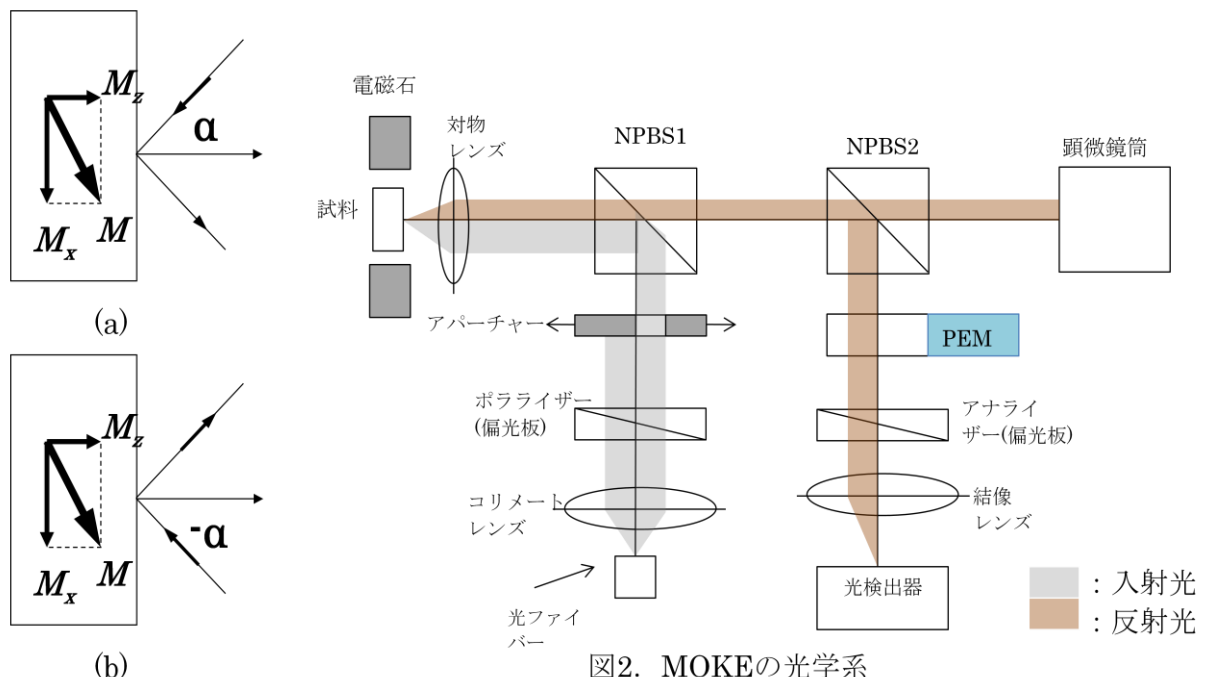


図2. MOKEの光学系

図1. 斜め入射の Kerr 効果

# テルルにおけるコヒーレントフォノンの強励起効果の研究

理学部物理学科 3年 小松啓太

テルルはレーザーパルスによって強励起された時、コヒーレントフォノンのソフト化（振動数の低下）が起こることが知られている。コヒーレントフォノンとは、結晶中における原子の集団運動が外力によって位相が揃った時に見られる原子振動である。今回の早期配属では、テルルにレーザーパルスを照射したとき、特に強励起時におけるコヒーレントフォノンの振る舞いを調べた。

コヒーレントフォノンの測定はポンプ・プローブ時間分解分光法で行う。これは、レーザーパルス（ポンプ光）によって試料を励起し、時間差を付けてプローブ光を照射することで試料が励起してからの誘電率変化をプローブ光の反射率変化として測定する方法である。この時、強励起条件を実現する為にポンプ光とプローブ光を直交させて同軸上に重ねている。この際、テルルは六方晶でへき開面が(10-10)であるため、異方性による偏光の乱れが大きく、測定が困難になる。そこで、テルルの等方性のある面(0001)を取り出すことにした。

テルルのへき開させた塊を用意する。へき開面(10-10)に対し直線偏光を照射すると乱れが弱くなることを利用して(10-10)におけるc軸の方向を確定し、c軸に垂直、水平方向に切断することで(0001)、(-2110)が得られる。その二面は区別できないので、上と同様に直線偏光を照射することで、偏光の乱れを示さない、等方性のある面(0001)を特定できた。切断面は粗いので、(0001)を鏡面になるまで研磨した。

テルル(0001)にレーザーパルス(0.49m、0.68m、1.35m[J/cm<sup>2</sup>])を照射した結果が以下の通りである。強励起時(1.35m[J/cm<sup>2</sup>])の誘電率変化は図1のようになった。コヒーレントフォノンの Power Spectrum 比較は図2である。強励起時(青線:1.35m[J/cm<sup>2</sup>])では、他の励起条件の時に比べ低い振動数を示しており、ソフト化が見られた。今回の発表では、試料の加工過程とコヒーレントフォノンの測定結果について発表する予定である。

図1 強励起時のテルル(0001)の誘電率変化

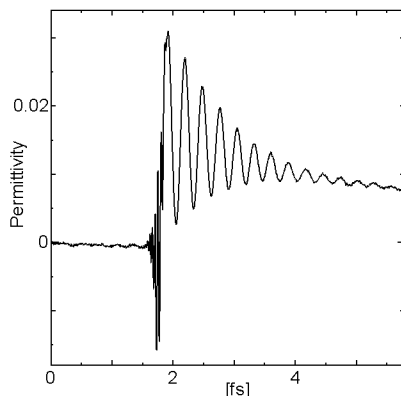
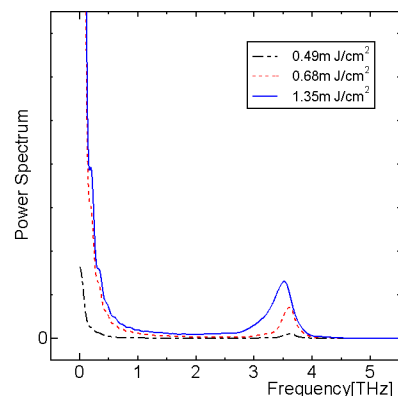


図2 コヒーレントフォノンの Power Spectrum 比較



# X線照射による $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>の電気抵抗の抑制

低温物理学研究室 加藤 洋生

## 1. Introduction

bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)あるいは(ET)と無機アニオンが交互に層を成す塩は、有機物として超伝導を発現すること等から注目を集めている。今回の対象である $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>では、通常の超伝導体とは違って、電気抵抗が90K近傍でピークを持つ山なりに振る舞い、およそ10K以下では超伝導を示す。

何故この様なピークを示すのかについて関心が持たれるのだが、近年結晶へのX線照射により上述の抵抗のピークが抑制される事が報告されている(Fig. 1)<sup>1)</sup>。この論文でJ. G. Analytisらは照射で生じた欠陥が伝導電子の軌道同士の重なりを増やす、ないし欠陥が面間のトンネル効果を強めているのではないかと解釈している<sup>1)</sup>。その一方で、T. Sasakiらは、J. G. Analytisらが2つ目に述べた効果は、面内と面間での抵抗の非等方性に大きな変化が見られない事からその可能性を否定している。彼らは $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X、X=Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl、Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>について、照射で生じた欠陥がキャリアドーピングの効果を果たしたとしているものの、X=Cu(NCS)<sub>2</sub>については確固とした事は述べていない<sup>2)</sup>。

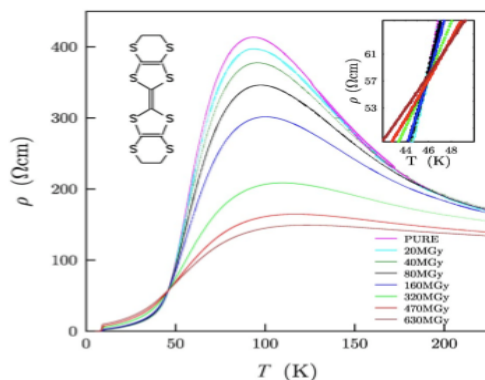


Fig. 1 X線照射量と面間抵抗の減衰

これとは別に、最近本研究室のY. KuwataらがET分子の両端に存在するエチレンの熱運動による立体配位の転換運動が電子を散乱する原因になっていると、<sup>13</sup>C-NMRにより明らかにしている<sup>3)</sup>。このエチレンのダイナミクスとX線照射の影響の関連性を調べる事には大きな意味があるものと考えられる。

## 2. Experiments

試料の準備に際して、照射用の機器や、その条件が異なるため、本研究室のX線源の下で十分に抵抗が減衰する照射時間を調べる必要がある。今回の実験では

X線管の対陰極にNiフィルター無しCu K<sub>α</sub>線を用い、常温のもと40kV、20mAの出力で照射した。結晶に均等に照射するため板状結晶の両面を、合計で600時間余りX線に曝した。その後、液体窒素で冷却しつつ面間抵抗を4端子法により計測し、未照射の段階で計測したデータとの比較を行った。

## 3. Results and Discussion

照射後の抵抗のピークは照射前に比べ大幅に低下し(Fig. 2)、Analytisらの結果が再現された。データは冷却して行く過程と、冷却が完了した後室温に戻る過程の両方で計測し、両者の値には食い違いや不連続な飛びが見られている。その原因としては、試料に用いた結晶の元々の欠陥や、冷却過程での試料の損傷が考えられる。しかし、こうした異常を考慮に入れても照射後の抵抗の減衰は有意なものである。T. Sasakiらはフィルター無しCu K<sub>α</sub>線源、20mA、40kVでの放射線量を0.5MGy/hと見積もっており<sup>2)</sup>、これに従えば本実験での放射線量はおよそ300MGyであって、今回の結果はFig. 1のデータと良く一致する。

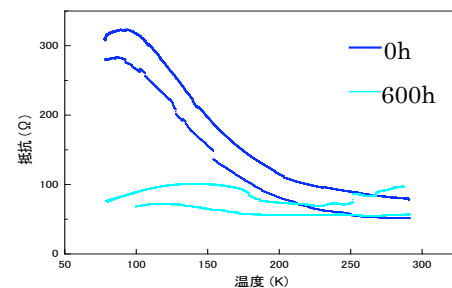


Fig. 2 本研究室の線源によるX線照射時間と面間抵抗の関係

## 4. Future Plan

今後、ET分子中央のC=C結合の一方のCを<sup>13</sup>Cに置換した試料にX線を照射し、<sup>13</sup>C-NMRによりX線の照射が何らかの形で上述のエチレンの運動を抑制しているかどうか調べる事を予定している。

## 5. Acknowledgments

研究を行うに当たってご指導頂いた低温物理学研究室の河本充司准教授、ならびに実験のサポートを下さった低次元電子物性研究室の松永悟明講師に感謝します。

1) Analytis et al. : Phys. Rev. Lett. **85** (2006) 177002

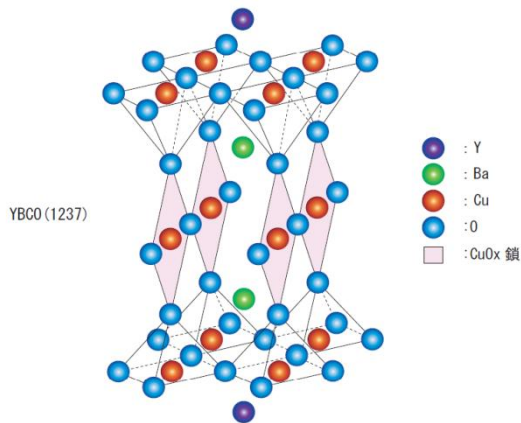
2) T. Sasaki et al. : J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 123701

3) Y. Kuwata et al. : Phys. Rev. B **83** (2011) 144505

# 高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の転移温度に関する研究

高圧物理研 物理学科 3年 永田涼馬

高温超伝導体の1つである $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ はY (イットリウム)、Ba (バリウム)、Cu (銅) が1:2:3の割合の酸化物で、O (酸素) の組成が7に近いものが最高の転移温度(93K)を持つ超伝導体であることが確認されている。超伝導転移温度が高い高温超伝導体は、マイスナー効果によって液体窒素を用いて容易に磁石の上に浮かび上がらせることができる。この磁気浮上は、超伝導の不思議な性質を目で見える形で示すことができるため、超伝導のデモンストレーションとしてよく用いられる。



私の所属する研究室では、高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を用いて、リニアモーターカーに似せた模型を使って磁気浮上のデモンストレーションを行っている。しかし、液体窒素で冷却した車体(超伝導体)は磁石でできたレールの上を周回しているうちに、8回ほど周回すると周囲から温められて超伝導の性質を失って浮上しなくなる。超伝導体の浮上時間を長くするために、断熱材として超伝導体を包んでいる発泡スチロー

ルを厚くすると自重が増し、あまり浮上しなくなる。そこで、今回の実験では、磁気浮上に用いた超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の転移温度を出来るだけ高くして、浮上時間を長くする改善を行った。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は、酸素量によって転移温度が大きく変わるが、酸素量は試料作成時の炉の温度や加熱時間などのファクターによって大きく変わる( $0 < \delta < 1$ )。そこで、今回試料作成時の炉の温度や加熱時間などを最適化して、93Kの最高の転移温度を持つ超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を作成することを試みた。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は $\text{CuO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ の紛体を $965^\circ\text{C}$ で焼くことで作成するが、その際に多くの酸素が原子欠損として結晶から抜けてしまう。この酸素欠損は試料を酸素雰囲気中でゆっくりと冷却する過程で減少する。そのため高温で作成した試料をゆっくり冷却すればするほど酸素欠損が減って、最も高い転移温度を持つ理想的な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に近づく。しかし、混晶結晶は温度が低下すると、必ず結晶の一部が分解し超伝導が起きなくなるという問題が生じる。そこで、試料作成後の冷却のプロセスを工夫することで、試料があまり分解せず、しかも最高の転移温度を持つ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に近い試料を作成した。その結果、上記の疑似リニアモーターカーの周回数を10回にまで上げることができるようになった。

# 強誘電性 Bi 層状ペロフスカイト $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のラマン散乱

固体物性 II 研究室 齊藤洋平

Bi 層状ペロフスカイト物質は 1949 年に Aurivillius に発見された一般式  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  で表される物質群である。 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  半導体層が疑似ペロフスカイト構造を挟んだ層状構造を持ち、 $m$  は擬ペロフスカイトの層数を示す。Bi 層状ペロフスカイト物質の多くは強誘電性を示し、分極反転に対して優れた疲労耐性 [1] を持つことや圧電性などの性質から、強誘電体メモリー (FeRAM) や圧電センサーなどへの応用で注目されている。本研究で取り扱う物質は、A サイトが Pb, B サイトが Ti で層数  $m=4$  の  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  セラミックス試料である。この物質は  $T_c=843$  K で斜方晶構造から正方晶構造へ構造相転移し [2]、空間群は低温側の強誘電性相で  $A2_1am$ , 高温側の常誘電性相で  $I4/mmm$  であることが報告されている [3]。しかし、強誘電性相転移の十分な機構の解明には至っていない。そこで本研究では、 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  についてラマンスペクトルを測定し、強誘電性相転移の相転移ダイナミクスを調べることを目的とした。

試料として、固相反応法を用いて作製したセラミックス試料を用い、室温から 1000K で新たな相転移に伴う誘電異常がないか調べるために誘電率の温度依存性を測定した。ラマン散乱実験には、トリプルモノクロメーター (JY, T64000) を用い、試料温度の制御には高温用光学セル (Linkam THMS1500) を用いた。

図 1 に周波数 1MHz における誘電率の温度依存性を示す。室温から 1000K の温度領域では、 $T_c=843$ K で誘電率のピーク異常を測定し、作製された試料が良質のセラミックス試料であることを確認した [4]。図 2 にラマンスペクトルの温度依存性を示す。図 2 からわかるように、 $150\text{cm}^{-1}$  以下の低振動数領域のラマンスペクトルに顕著な温度依存性が測定された。成果報告会では、これらの結果に加えて、Kojima らのラマンスペクトル [5] と比較し、相転移機構について議論する予定である。また、XRD 測定等のデータも併せて示す。

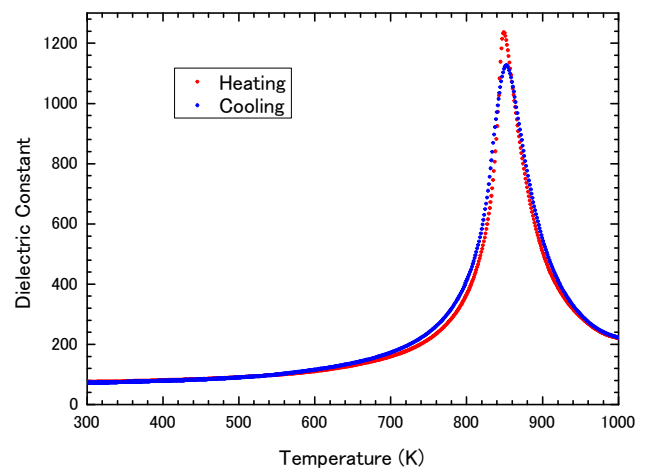


図 1.  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の誘電率の温度依存性。

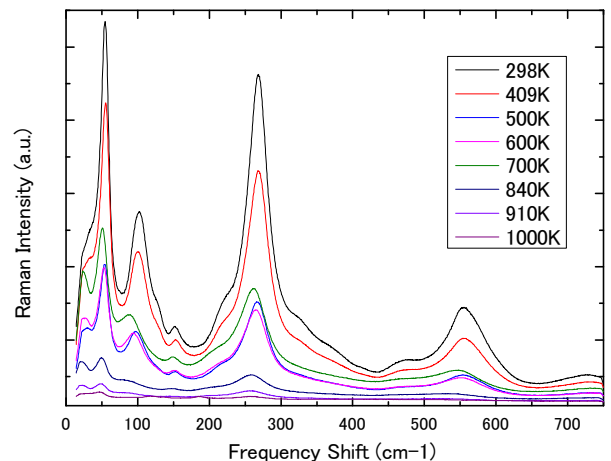


図 2.  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  のラマンスペクトルの温度依存性。

## 参考文献

- [1] C. A. Araujo *et al.*, Nature **374** (1995) 627.
- [2] E. C. Subbarao, J. Phys. Chem. Sol. **23** (1962) 665.
- [3] B. J. Kennedy *et al.*, J. Solid State Chem. **181** (2008) 1377.
- [4] I.-S. Yi and M. Miyayama, Mater. Res. Bull. **32**, (1997) 1349.
- [5] S. Kojima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 5559.

## 擬2次元導体の電子物性におけるトポロジー効果の研究

低次元物性研究室 飯田頼嗣

本実験では低次元導体の結晶のトポロジーによる物性への影響についての研究を目標とした。

トポロジーとは位相不変量について調べることを目的とした数学の学問である。位相不変量を調べるとはスケールの変換に対して不変な数理構造を調べることであり、その為あるスケールで見られた数理構造が他のスケールでも確認することが出来る可能性がある。これは例えば物性物理のスケールで得られた知見が宇宙論のスケールでも適用可能な物理現象が存在する可能性がある。

代表的なトポロジカルな量として次元と種数がある。種数とは曲線が持つ穴の数のことである。

ある結晶のトポロジー構造について、2次元・1次元的な性質をもつ物質は3次元の場合と比べて物質固有の物性をより強く示す。

等方的に3次元方向に電子が移動することができる一般的な金属とは違い、電子の軌道が2次元・1次元の方向に限定されている系のことを低次元系と呼ぶ。低次元系では物質間の相互作用による物性がより顕著な形で現れ、また低次元系でしか起こらない現象も存在する。

そのような物質として擬2次元導体  $\text{NbSe}_2$  の電気抵抗を測定した。 $\text{NbSe}_2$  は電子がほぼ2次元平面中に閉じ込められた擬2次元性を持つ導体であり、超伝導と電荷密度波(CDW)を示す。

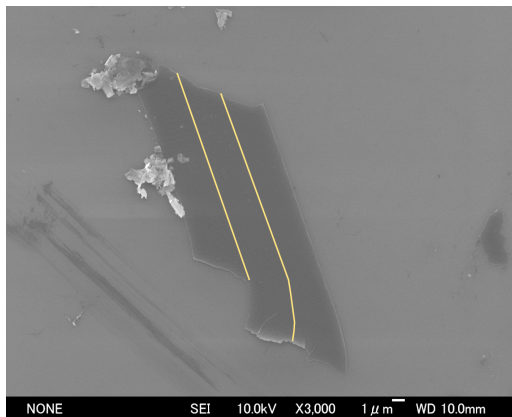


図1: 薄膜結晶 黄線部で層が分かれている

この実験では  $\text{NbSe}_2$  の結晶について、より高い3次元性を持つバルク状(1mm×1mm×0.03mm程度)の結晶と、より2次元性の強い薄膜の結晶(20μm×8μm×0.05μm程度(図1))を用いて、層の表面における種数の違いによる物性の違いについて調べた。物性としては特に超伝導とCDWに注目した。

超伝導状態を含む抵抗値に鋭敏な測定であるため4端子法を用いて測定した。He温度(4.2K)と室温間でヒー

ター制御を行いながら、抵抗の温度依存性について測定した。

上記の薄膜の結晶はSEMにより、その表面に境界線により3層に分かれていることが観測できたため(図1)、各部分について調べることで層間の抵抗値についても確認することを考えた。また、測定後に、中央部に5μm×5μm程度の穴を開け、同様の測定をすることで物性に变化が無いかについて計測することを考えた。その為、下図の様に、10本の金線端子を微細加工技術により付与することとした。(図2)

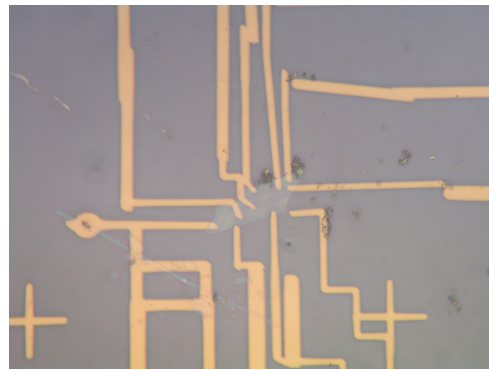


図2: 金線端子を取り付けた様子

バルクの測定については7.2K(図3(a))で超伝導転移を、38.5K(図3(b))でCDW転移を観測した。一方で薄膜に電極を取り付けた試料については更に測定を行う必要がある。発表では実験の進行過程と今後の課題について議論する。

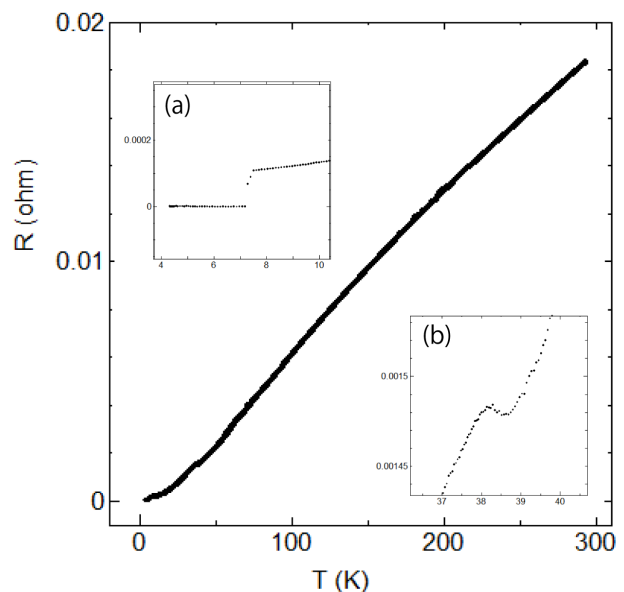


図3: バルク結晶の温度依存性 (a)7K付近 (b)38K付近



# X線粉末測定による URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> および UPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の構造解析

強相関電子磁性 1 / 極低温 早期配属 山田 侑季

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は図 1 のような ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型の体心正方晶の結晶構造を取り、空間群 I4/mmm に属する結晶である。格子定数は  $a = 4.129 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.570 \text{ \AA}$  であり、Si 原子の位置パラメータは  $(0, 0, z)$ ;  $z = 0.371$  と報告されている。[1] URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は 17.5K で相転移を起こすが、その起源が長年不明で注目されている。色々なマイクロ実験が行われ、様々な理論予想がされているが未だ完全には説明されていないのが現状である。また、きちんとした構造解析が行われておらず、格子定数程度の報告はあるが、Si の原子位置の位置や、Ru と Si の原子の入れ替わりの度合いなどは不明である。これらの情報は、バンド計算や Si 原子核の核磁気共鳴実験の解析において重要であるが、今まで精密な調査はされていなかった。

UPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は低温で不整合-整合時期転移をする物質であるが、これもまた詳しい構造解析はされおらず磁気転移に伴う格子定数の変化や Si の位置などの情報は不整合-整合磁気転移を引き起こす磁気相互作用の競合状態について有用な情報を含んでいる可能性があるが詳しくは報告されていない。UPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の Ru を Pd で置き換えた構造を取り、格子定数は  $a = 4.077 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.046 \text{ \AA}$  であり、Si の位置は  $z = 0.3816$  と報告されている。[2] UPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> と対照的な構造のため比較評価をすることができる。

そこで本実験は構造の精密測定の前段階の基礎的な実験として、特性 X 線を用いた URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> および UPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の粉末 X 線解析測定による回折強度から格子定数およびその温度変化や Si の位置を精密に求めることを最終的な目的とする。

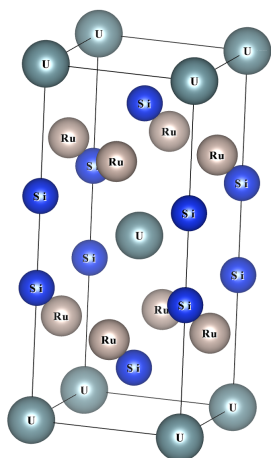


図 1: URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の構造

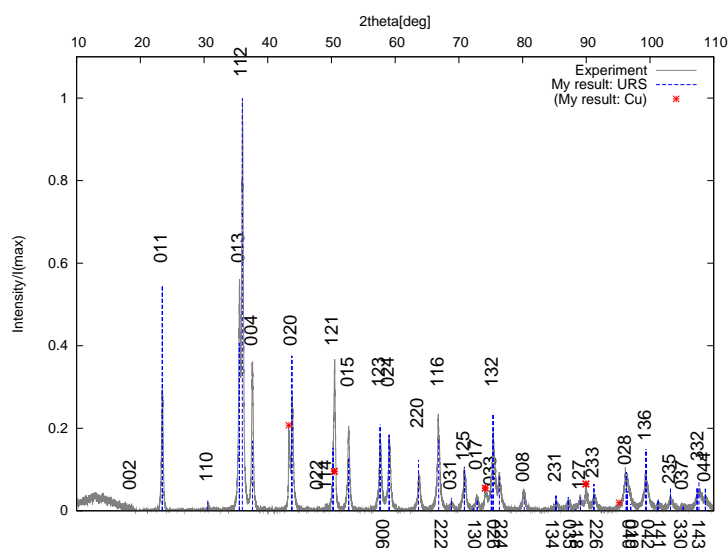


図 2: URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の強度予想。プレートに Cu を用いたため Cu のピークを含む。

これまで Si、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> および UPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の格子定数をピークの半値の角度から求めた。逆にそれをパラメータとして用い、おおまかな強度予想を与えるプログラムを自作し、それがある程度実際の値に従うことを確認した。現在は、RIETAN-FP を用いたパターンフィットにより Si の位置を計算および値の精密化を試みている段階である。

## 参考文献

- [1] G.Cordier, E. Czech, H. Schöafter and P.Woll, J. Less-Comm. met. 110(1985) 327-330
- [2] B. Shemirani et al., Physical Review B Vol. 47, No.14 (1993)