会場 D

領域3,8

D-1 溶液合成した V₂O₃ ナノ粒子の構造, 電子状態と磁性

佐賀大院工^A, 九大院総理工^B, 台湾 NSRRC^C, 弘前大院理工^D, 物材機構^E, 九大 院工^F <u>末廣智</u>^A, 田島照規^A, 木田徹也^B, 石井啓文^C, 手塚泰久^D, 渡辺英一郎^E, 津谷大樹^E, 河江達也^F, 石渡洋一^A

 V_2O_3 は150K近傍で7桁の抵抗率変化を伴 う金属絶縁体転移を示す。高温相では三方晶の 金属で、低温相では単斜晶の反強磁性絶縁体と なる。我々は溶液合成により V_2O_3 ナノ粒子を 調製した。図1はナノ粒子(Nano)とミクロン 粒子(Bulk)の磁化率であり、Nanoでは相転移 に対応すると見られる変化が小さくなっている。 一方、NanoのXRDパターンは測定を行った 120Kまで三方晶のままであった。図2にリー トベルト解析より求めた格子定数の温度変化を 示す。NanoはBulkよりa軸、c軸ともに小さ い。特に180Kおけるc軸の大きさは明らかに Nanoの方が小さいことが分かる。当日は軟X 線分光による電子状態のデータも併せて V_2O_3 ナノ粒子の物性について議論したい。



D-2 マルチフェロ物質のナノ粒子合成と構造評価

佐賀大学理工学部^A, 佐賀大学院工学系研究科^B <u>成松亨^A</u>, 藤原理賀^B, 萩原雅人 ^B, 鄭旭光^B

「加熱によって物体が伸び、冷却すると縮 む」というのは、おなじみの物質の基本性質 であるが、特定の物質は負の熱膨張を示す。

我が研究室では、CuO 磁性ナノ粒子の巨大 負熱膨張を発見した [1]。CuO は、スピンと 結晶格子の相互作用が強いことから、強磁性 と強誘電性を併せ持つマルチフェロ物質であ る。 マルチフェロ物質の中でも、BiFeO3 は 室温を含む広い温度範囲においてマルチフェ ロ特性を示し [2]、ナノ粒子化によって室温で の巨大負熱膨張が期待できると着目した。

サンプル作製は、ゾルゲル法で前駆体を作 り、400 ℃~800 ℃で焼成した(図1)。焼成 温度 420 ℃において平均粒径 20nm のナノ粒 子が得られ、膨張率の減少も観測された(図2)。



図1:Sol-gel 法で合成した前駆体を様々な温度で焼成



図2:BiFeO₃ナノ粒子とバルク体の体積の温度依存性。 ナノ粒子化により膨張率が減少した。

[1] Zheng, X.G et al., Nature Nanotechnology 3, 724–726 (2008).

[2] R. Haumont et al., Phys. Rev. B 78, 134108 (2008).

D-3 ミスフィットコバルト酸化物 $[Bi_2M_2O_4]_qCoO_2(M = Ca, Sr)$ の異常な 誘電性

佐賀大院工系^A 竹村優治^A, 町田晃一^A, 真木一^A

層状コバルト酸化物では、コバルトの混合 価数の変化に伴い、多彩で興味深い物性が現 れる。我々は、CoO₂層が三角格子を形成し、 ブロック層との間にミスフィット構造をもつ $[Bi_2M_2O_4]_qCoO_2(M = Ca, Sr)$ において、低 周波領域で 10^5 もの巨大な誘電率を観測した 。このような巨大誘電率は、電荷秩序を示す 強相間物質 $La_{2-x}Sr_xNiO_4^{[1]}$ や、電荷誘起型強 誘電体として注目される $LuFe_2O_4^{[2]}$ などでも 同様に観測されており、たいへん興味深い。 $[Bi_2M_2O_4]_qCoO_2(M=Ca,Sr)$ では巨大な誘電率 は ab面内方向でのみ観測され、Ca置換体(図1))とSr置換体(図2)では緩和的誘電分散の周波 数帯域が異なることが特徴である。当日は実験 結果の詳細を報告し、原因について考察したい。



D-4 M₂(OH)₃Cl系幾何学的フラストレーション物質における構造制御と 新奇磁性

佐賀大学理工学部^A, 佐賀大学大学院^B, 九州大学工学研究院^C <u>北島成人^A, 川上</u> 優作^A, 藤原理賀^B, 萩原雅人^B, 鄭旭光^B, 河江達也^C

佐賀大グループは、 $M_2(OH)_3X$ (M=Cu,Ni, Co,Fe,Mn X=Cl,Br)四面体フラストレー ション物質群を研究してきた [1]。その中で Co₂(OH)₃Cl と Fe₂(OH)₃Cl は磁性イオンが図 1の様な四面体構造を形成し、パーフェクト・ カゴメ格子面と隣接の三角格子面に分けられ る。Co₂(OH)₃Cl は強磁性秩序とスピン揺らぎ が共存し [2]、Fe₂(OH)₃Cl は反強磁性秩序と スピン揺らぎが共存することを発見した [3]。 この特異なスピン状態の起源解明と新奇量子 磁性の発現の為、三角格子サイトを非磁性イ オン Mg²⁺ で選択置換した物質を創製し、磁 性を調べた。 $Mg_xCo_{4-x}(OH)_6Cl_2$ は長距離磁 気秩序を形成せず、 $Mg_xFe_{4-x}(OH)_6Cl_2$ はス ピン揺らぎが抑制された。詳細は当日報告する。



図1: Co₂(OH)₃ClとFe₂(OH)₃Clの結晶構造。磁性イオンのみ示す。



図2: Mg_xCo_{4x}(OH)₆Cl₂の粉末中性子回折実験の結果。挿入図: DC 磁化率の 温度依存性(相転移温度 T=2.75K)。相転移温度以下の T=1.36K で磁気 反射ピークは観測されない。

[1]X.G. Zheng et al., PRL. 95, 057201 (2005).
[2]X.G. Zheng et al., PRL. 97, 247204. (2006).
[3]M. Fujihala et al., Phys.Rev.B 82, 024425(2010).

D-5 熱電能測定とヨードメトリー法による混合原子価 Co 酸化物の電荷 キャリア数の評価

佐賀大理工^A雪竹央乃^A,竹村優治^A,森義志^A,真木一^A

層状 Co 酸化物では、CoO2層でCoイオ ンが混合原子価をもち、多彩な物性を出現 させる。CoO2層は、構造上2種類に分類さ れる。三角格子のCoO2層をもつ物質群では 、Na_xCoO₂·yH₂Oの超伝導など比較的金属的 な性質を、正方格子の CoO2層をもつ物質群 では、電荷秩序化傾向などの非金属的な性質 をもつ特徴がある。そこで、混合原子価Co 酸 化物における電荷キャリアの局在/非局在性や 不均一性などに知見を得るために、熱電能の 測定とヨードメトリー法による形式価数の測 定を行い、両者を比較することにした。試料 には、酸素濃度の制御により価数制御が可能 な $GdBaCo_2O_{5.5+\delta}$ を作製した。図は、異なる ガス雰囲気中でアニール処理を行った5種類 の $GdBaCo_2O_{5.5+\delta}$ でのヨードメトリー法の結 果である。熱電能測定装置は現在作製中である。



D-6 ブリッジマンアンビルと油圧ミニシリンダーを用いた高圧下の氷 VI 単結晶の観察

福岡工大^A 中西剛司^A, ーノ瀬幸裕^A, 窪誠也^A

高圧下の氷 VI 単結晶の観察は、通常ダイヤモ ンドアンビルセル (DAC) を用いて行われてい る。しかしながら、DAC は高価であると同時に 熟練の技術を必要とするので簡単に使いこなす のはなかなか難しい。そこで透明なブリッジマ ンアンビルと油圧ミニシリンダーを組み合わせ た方法で高圧下の氷 VI 単結晶の観察を試みた。 その結果、汎用性の高い市販部品を組み合わせ た簡便なセットアップで高圧下の氷 VI 単結晶の 映像を撮影することができたので紹介する[1]。 透明なアンビルとして今回はサファイアを用い た。図1には加圧中のアンビルの写真を示す。 このように、加圧中の様子も直接見ることがで きるので、初心者にも対向アンビル型装置の原 理がわかるようになっている。図2には映像か ら抜き出した静止画を示す。氷 VI 単結晶が成 長する様子だけでなく、氷 VI 多結晶が融解し ながら水に沈む様子を明瞭に観察できているこ とがわかる。講演では実際の映像を紹介する。

[1] 中西剛司, ーノ瀬幸裕, 窪誠也: 高圧力の科 学と技術 Vol. 20, No. 4 (2010年11月)



図1. 加圧中の透明なブリッジマンアンビル



図2. 融解しながら水に沈む氷VI多結晶(左) と成長した氷VI単結晶(右)

D-7 混晶 Co1-xNixCl22H2O のプロトン NMR

福岡工業大学^A,九州産業大学^B 原田将和^A,善明和子^A,久保英範^A,浜崎達一^B

CoCl22H2O は TN=17.2 で space group C2/mの容易軸をb軸とする反強磁体である。一 方NiCl22H2Oは、TN1=6.31K、TN2=7.25K で室温では I2/m、低温では C2/c の反強磁 性体と言われているが、まだ低音部での詳し い結晶構造や磁気状態は明らかになっていな い。この混晶 Co1-xNix2H2O については、比 熱の測定のより x=0.24 付近で磁気相転移が起 きていることが示唆されている。今回、我々 は混晶 Co1-xNix2H2O のプロトン NMR の 温度変化の測定からこの混晶の磁気構造と結 晶構造を考察する。図は x=0.60 でのゼロ磁 場プロトン NMR スペクトルである。約 9.0、 14.0、17.0MHz に明瞭なピークが見える。ま た 19.0MHz 付近のふくらみもピークの存在 を示唆している。この状態は若干の温度変化 はあるものの x=0.30~0.70 まで同じである。



D-8 メソ多孔体 SBA-15 中の LSCO ナノスケール結晶の磁性

九工大工^A, 福岡大理^B <u>宝代真也</u>^A, 濱本健太^A, 出口博之^A, 美藤正樹^A, 高木精 志^A, 古曵重美^A, 田尻恭之^B, 香野淳^B

 $La_{2-x}Sr_xCuO_4(LSCO)$ の低温相は、Srド ープ濃度により、反強磁性相、スピングラス相 、超伝導相、金属相をもつ。我々はLSCOの ナノスケール結晶を作成し、これらの低温相 がサイズ効果によりどのように変化するのか に興味を持ち、その磁性の研究を行っている 。図1はT=50KにおけるSrドープ量x=0と x=0.15のナノスケール結晶の磁化過程の図で ある。バルクでは超伝導相を持つx=0.15のナ ノ結晶は磁場に対して線形的に増加し、常磁性 または反強磁性的な磁化を示した。一方バル クでは反強磁性を示すx=0のナノ結晶は低磁 場で急激な磁化の立ち上がりを見せ、強磁性 的な磁化を示した。磁気測定の他にESR測 定の結果についても報告する予定である。



D-9 YBCO 超伝導セラミクスのカイラルグラス転移における電気抵抗

九工大工^A, 京都工繊大工芸^B <u>正寶竜也^A</u>, 加藤康大^A, 芦田拓弥^A, 出口博之^A, 美藤正樹^A, 萩原亮^B

銅酸化物超伝導体は、d波超伝導であるため 位相差πと0の二つのタイプのジョセフソン結 合があり、ジョセフソン接合のネットワークに おいて、カイラルグラス相をはじめ新奇な超伝 導相が理論的に予想されている. [1] 本実験で用 いる YBCO 超伝導セラミクスはグレイン内超 伝導転移、カイラルグラス転移、グレイン間超 伝導転移の三段階転移をすると予想されている. YBa₂Cu₄O₈セラミクス試料について、磁気測定 を行いグレイン内超伝導転移温度 $T_{C1} = 82K$ お よびカイラルグラス転移温度 $T_{C2} = 66K$ を求 めた.T_{C2}近傍および低温域においてE-J測定を 行い、線形抵抗率 ρ_0 と非線形抵抗率 ρ_2 , ρ_2 4の振る舞いを調べた.非線形抵抗率 ρ₂の温 度依存性は図に示すような結果になった. ρ₂ は T_{C2} から高温側で値を持ち $T_P = 70K$ でピー クを有する. Li らのシミュレーションの結果で は、 ρ₂はカイラルグラ転移温度より高温でゼ ロから増大し,カイラル常磁性が出現する温度 でピークを示す.[2]このことから $T_P = 70K$ は カイラル常磁性の発現温度と考えられる.



D-10 高圧力下における 111 型鉄系超伝導体の磁気特性

九工大工^A, オックスフォード大学^B山口修平^A, 鶴田英樹^A, 美藤正樹^A, 出口 博之^A, 高木精志^A, D. Parker^B, M. Pitcher^B, S. Blundell^B, S. Clarke^B

2008年にLaFeAsO_{1-x}F_xにおいて超伝導転 移温度 T_c =26Kの超伝導が発表されて以降、銅 酸化物高温超伝導体に続く T_c を有する系とし て鉄系超伝導体の研究が盛んに行われるように なった [1]。その中で我々は通称 111 型に属する NaFeAs 及び NaFe_{1-x}Co_xAs(x=0.005~0.1) に注目し、磁気測定の側面より静水圧力効果の 研究を行った。NaFe_{1-x}Co_xAsは常圧下におい て、2 %程度の Co のドープにより最高 21K の T_c をとることが報告されている [2]。現在まで の実験結果は加圧によって右図のピークが低温 度側にシフトすることを示唆している。[1]日本 物理学会誌 11 月号 (2009)807 [2] Dinah Parker et al.,*Phys. Rev. Lett.* **104**, 057007 (2010)



D-11 銅酸化物超伝導体の接合界面におけるアンドレーエフ共鳴状態と電子散乱の効果

鹿児島大学理 A , Twente 大学理 B , 名古屋大学 C <u>重田 出</u>^{A,B}, Alexander A. Golubov^B, 田仲 由喜夫 ^C, 廣井 政彦 ^A

異方的超伝導体のトンネル接合に関して、報告されているゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP)は、現在、接合界面におけるアンドレエーフ共鳴状態 (ARS)の形成によって理解されてい る [1]。しかし、この ARS 理論は、理想的なトンネル接合界面での接合抵抗のみを考慮しているに 過ぎない。そこで、我々は ARS 理論よりも実際のトンネル接合の状況を反映するために、(1) 拡散 的常伝導体中での電子の散乱効果により生じる抵抗、(2)トンネル接合界面での超伝導体中のペアポ テンシャルの空間変化の効果を考慮した ARS 理論を用いて、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (Bi-2212)-SiO-Ag 積層型接合のトンネルコンダクタンスの解析結果について報告してきた [2, 3]。

Bi-2212 の ZBCP の実験結果において, 温度に起因するブロードニング効果だけでは ZBCP の 振る舞いを説明ができない。そこで,今回,新たに異方的超伝導体の接合界面における ARS に関 して,接合界面のラフネスによる電子の散乱効果 [4] の考察を行った。接合界面のラフネスに起因 する電子散乱の増加に伴い,ZBCP が抑制されるために,ZBCP の実験結果を説明できると考え て解析を進めている。発表当日は,ZBCP の解析結果の詳細について述べる予定である。 References

[1] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3451.

- [2] I. Shigeta, Y. Tanaka, F. Ichikawa, Y. Asano, Eur. Phys. J. B 54 (2006) 141.
- [3] I. Shigeta et al., J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009) 052235.
- [4] A. A. Golubov, M. Yu. Kupriyanov, JETP Lett. 69 (1999) 262.

D-12 Fe-Si系人工格子の高圧下における電気抵抗測定

福岡工大^A, 九大院総理工^B <u>高崎理一^A</u>, 中西剛司^A, 武田薫^A, 平川信一^B, 園田 貴之^B, 吉武剛^B

Fe-Si 化合物には強磁性相の Fe₃Siと半導体相のFeSi₂が存在する。これらを積層させた人工格子は 磁性体と半導体を融合させたスピントロニクスの新たな系として注目されている。半導体が光、熱 、圧力に対して電子状態を敏感に変化させることを利用して、磁気層間結合を制御できる可能性があ る。そこで本研究では圧力による磁気層間結合を制御できる可能性を模索するために、Fe₃Si/FeSi₂ 人工格子の高圧力下での電気抵抗の測定を行うことを目的とした。予備実験としてFe₃Si単層膜及び FeSi₂単層膜の測定を行った。Fe₃Si単層膜及びFeSi₂単層膜の作成には対向ターゲット式DCスパッタ リング (FTDCS)を用いた。電気抵抗測定には直流四端子法を用いた。また、電極形成のために 金スパッタを施し、その上から測定用リード線である 25 μm の金線を銀ペーストで固定した。高 圧力下の電気抵抗測定にはピストン・シリンダー型圧力発生装置を用いた。圧力媒体 (フロリナー ト, FC70 と FC77 の1:1 混合液)を封入したテフロンセル (内径φ 4 mm)の中に試料を入れ、室 温の電気抵抗を圧力下 2.7 GPa 程度まで測定した。その結果、Fe₃Si単層膜及びFeSi₂単層膜の電気 抵抗の圧力による変化は両方とも 2.7 GPaまでの圧力範囲では数%程度であることがわかった。当 日は、Fe₃Si/FeSi₂積層膜の電気抵抗の圧力依存性の結果についても報告する。

D-13 磁場中比熱測定による単結晶 PrPb₃の磁場温度相図

九大院工^A, 広大先端^B, 物材機構^C <u>佐藤由昌^A</u>, 稲垣祐次^A, 河江達也^A, 鬼丸孝 博^B, 鈴木博之^C

AuCu₃型の立方晶構造を持つ PrPb₃ は非磁性 Γ_3 2重項の結晶場基底状態を持ち、 T_Q=0.4K で四極子秩序することが知られている。この四極子転移温度 T_Q は磁気異方性を示し、その磁気相図は [100],[110],[111] の3つの結晶軸方向において大きく異なることが、近年の研究より明らかになってきている。特にH//[110] 方向に磁場をかけた場合には、H=6T以上で高磁場相が出現するという特徴がある。

今回我々は純良単結晶 $PrPb_3$ の磁場中比熱測 定を行った。図1に H//[100] 方向における高磁 場($H=5T\sim8T$)での比熱結果を示す。H=5Tで見られた T_Q での鋭い比熱ピークは磁場印加 に伴い抑制されているのに対し、 T_Q よりも低 温側において磁場印加に伴い新しい比熱ピーク が成長していることが確認できる。これらの磁 場中比熱測定によって H//[100] 方向でも高磁 場相が存在することが今回の実験より明らかに なった。



講演では以上の結果を詳細に報告し、高磁 場相出現の起源について議論する予定である。

D-14 $Eu_{1-x}Sr_xFe_2As_2$ における Sr 置換および圧力効果

九大理^A 佐藤光^A,清家諭^A,光田暁弘^A,和田裕文^A

最近、FeAs 層をもつ化合物で高温超電導が 見つかり注目されている。正方晶 $ThCr_2Si_2$ 型 の $EuFe_2As_2$ においても、圧力をかけることに よって FeAs 層の超伝導が誘起されるが、Euの 反強磁性によって、ゼロ抵抗が抑制される振舞 が報告されている [1]。

我々は Eu を同価数で非磁性の Ca で置換し た試料を作製し、圧力をかけたところ、1.2GPa 以上でゼロ抵抗の超伝導を観測した。Ca 置換 によって Eu の磁性を抑られ、ゼロ抵抗の抑制 が抑えられたと考えられる。[2]

今回は Eu を同価数の Sr と置換させた試料 を作製した。図に常圧での磁化率測定の結果を 示す。EuFe₂As₂ 置換におけるネール点 (T_N) は 19K であるが、Sr 置換量を増やすと Eu の T_N は低温側にシフトし、x = 0.5 では観測さ れない。当日は圧力下での電気抵抗測定データ を示し、磁性と超伝導の競合関係について報告 する。

- [1]C. F. Miclea et al. , PRB 78 (2009) 212509
- [2]A. Mitsuda et al., JPSJ 79 (2010) 073704



D-15 反強磁性体 $EuRh_2Si_2$ における圧力効果

九大理 А 浜野卓А, 光田暁弘 А, 和田裕文 А

正方晶 Th Cr_2Si_2 型構造を持つ Eu Rh_2Si_2 は $T_N = 23K$ の反強磁性体である。 $^{1,2)}$

¹⁵¹Eu メスバウワー効果のアイソマーシフト (IS)からEuは2価であると考えられるが、室温 におけるISの値は、価数転移を示すEuPd₂Si₂ のそれに近く、価数が不安定になる可能性があ る。Euは2価と3価の価数をとりうるが、2 価の方が体積が大きいため、圧力によって価数 は3価の方向へシフトし、価数不安定性を誘起 できると予想し、圧力下の実験を試みた。

試料はアーク溶解により作製した多結晶試料 である。図に圧力下の磁化測定の結果を示す。 常圧では T =23K に反強磁性に対応するピー クが観測されるが、1.2GPa では磁化率は大き く減少し、ピークも消滅する。非磁性的な3価 へ価数転移したと考えられる。当日は電気抵 抗、熱膨張の結果も紹介する予定である。 Z.Hossain et al. ,J.Alloy Compd. 323-324 (2001) 396.

²⁾ B.Chevalier et al. ,J.Phys. C : Solid State Phys 19 (1986) 4521.



D-16 Γ₃ 基底 P r 化合物の極低温下非線形磁化率測定-四極子近藤効果の検 証

九大院工^A, 九大院理^B, 九工大^C, 物材機構^D 稻垣祐次^A, 中村有花^B, 坂元康剛 ^A, 蓮尾斎彦^A, 河江達也^A, 美藤正樹^C, 北井哲夫^C, 鈴木博之^D

 Γ_3 基底 Pr 化合物では、非磁性 non-Kramars 2重項が揺らぎの自由度として低温で残っており、 これが伝導電子によってスクリーニングされる4極子近藤効果により、非フェルミ液体状態が現 れる。この4極子自由度の消失過程は非線形磁化率の温度依存性における異方的な部分([111] 方 向からの差)に 1/T 発散から $\ln(1/T)$ 発散へと変化をもたらすことが予想されており、本研究で はこれの実験的検証を行う [1,2]。具体的には $\Pr_x La_{1-x} InA_{g_3}$ の \Pr 濃度 x=0.1 に着目して測定を 行っているが、現在までに行った2Kまでの測定では、上述した非線形帯磁率における挙動は明確 には得られていない。そこで今回は測定温度領域を極低温まで拡張して同様の測定を行い、得られ た結果を元に議論を行う予定である。

1 .A.P.Ramirez, et al. Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 3018.

2. D.L.Cox; Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1240.

D-17 Niナノコンタクトにおける極低温下磁気抵抗測定

九大院工^A, 金沢大教育^B 家永紘一郎^A, 中島尚也^A, 稲垣祐次^A, 河江達也^A, 辻 井宏之^B

強磁性金属ナノコンタクトでは強い形状異方 性により局在スピンが一方向に整列することが 予想されるが、磁壁が形成され(図1)伝導電 子を強く散乱する可能性も指摘されている[1]。 また、室温下で200%にも及ぶ磁気抵抗(MR) が報告されたことも磁壁散乱の可能性を支持し ている[2]。そこで本研究室ではNiナノコンタ クトを用いて極低温下 MR 測定を行なった。

図2に得られた MR の一例を示す。磁場の 平行・反平行 (グラフ中では正・負に対応)の印 加でコンダクタンスは減少・増加を示した。こ の結果は、反平行磁場の印加により磁壁が形成 されコンダクタンスが減少するという予想に反 したものであった。実験を重ねた結果、この振 る舞いは磁壁散乱ではなく磁歪効果に基くコン タクトの破断であることが分かった。

[1]P. Bruno Phys. Rev. Lett. 83 2425(1999)
[2] N. Garcia et al Phys. Rev. Lett.82 2923(1999)



図1 強磁性金属ナノコンタクトにおける磁壁の模式図

