

会場 C

領域 2, 8, 9, 10

C-1 Fe_3O_4 ナノ結晶の不純物誘起金属絶縁体転移

佐賀大院工^A, 佐賀大 SL セ^B, 台湾 NSRRC^C, 九大院工^D, 熊大院自然^E, 理研^F 丸山徹^A, 今村真幸^B, 高橋和敏^B, 石井啓文^C, Yen-Fa Liao^C, Ku-Ding Tsuei^C, 稲垣祐次^D, 河江達也^D, 木田徹也^E, 南任真史^F, 石渡洋一^A

Fe_3O_4 は 120K 付近で電気伝導率の数桁の変化を伴う金属絶縁体転移 (MIT) を示す。近年、我々は V_2O_3 ナノ結晶の合成に成功し、ノンドーパナノ結晶では MIT が消失するが、不純物をドーパすることによって MIT が現れることを明らかにした [1]。本講演では Fe_3O_4 ナノ結晶の MIT とその不純物効果について報告する。図はノンドーパサンプルと Cu ドープサンプルの磁化の温度依存性である。 V_2O_3 ナノ結晶の結果とは異なりノンドーパのサンプルで MIT の発現を示す磁化の変化が見られる。ただし、Cu = 2.2% のサンプルでは僅かに磁化の変化が大きくなっており、 Fe_3O_4 でも不純物によって MIT が強められる傾向は示される。講演では、X 線回折と光電子分光の結果についても報告する予定である。

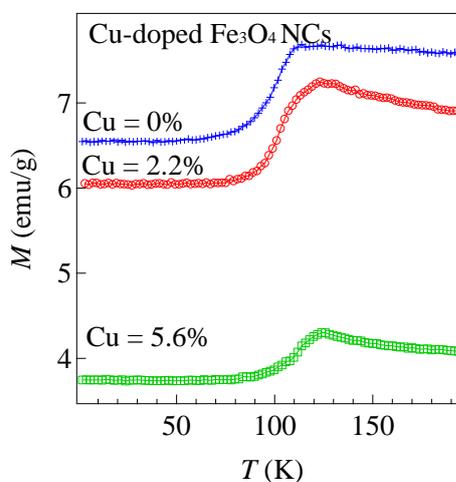


図 1. ノンドーパ及び Cu ドープ Fe_3O_4 ナノ結晶の磁化の温度依存性

[1] Y. Ishiwata *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* 2, 1500132 (2015).

C-2

NiS ナノ結晶の金属絶縁体転移

佐賀大院工^A, 台湾 NSRRC^B, 佐賀大 SL セ^C, 九大院工^D, 熊大院自然^E, 理研^F 牛島幸輝^A, 石井啓文^B, Yen-Fa Liao^B, Ku-Ding Tsuei^B, 今村真幸^C, 高橋和敏^C, 稲垣祐次^D, 河江達也^D, 木田徹也^E, 南任真史^F, 石渡洋一^A

NiS は 260 K で一次の相転移を示し、電気伝導率が不連続に変化するとともに反強磁性秩序が現れる。近年、我々は V_2O_3 のナノ結晶を合成し、その金属絶縁体転移 (MIT) について調べた [1]。そして、ノンドープナノ結晶では MIT が消失するが、不純物のドーピングによって再び MIT が現れることを明らかにした。本講演では、NiS ナノ結晶の MIT とその不純物効果について報告する。NiS ナノ結晶は溶液合成によって作製した。現在のところ、単相のナノ結晶の合成には成功しておらず、 Ni_3S_2 や Ni_3S_4 が混入したサンプルで測定を進めている。図はノンドープナノ結晶と Fe を 1.8% ドープしたナノ結晶の磁化率の温度依存性である。ノンドープサンプルでは磁化率の不連続な変化が見られないが、Fe ドープサンプルでは履歴を伴った磁化率の変化が現れる。講演では X 線回折と光電子分光の結果についても報告する。

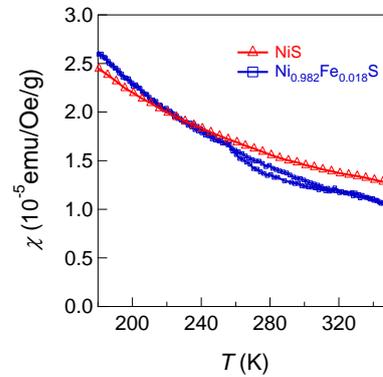


図 1 : ノンドープ及び Fe ドープ NiS ナノ結晶の磁化率の温度依存性

[1] Y. Ishiwata *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* 2, 1500132 (2015).

C-3

モット転移系 Ca_2RuO_4 の圧力・電場下での比熱測定

久留米工大^A, 京都大院 理^B, 広島大院 先端物質^C 高嶋絵里奈^A, 赤木健太^A, 上原武大^A, 江藤徹二郎^A, 野田常雄^A, 前野悦輝^B, 中村文彦^{A,C}

モット絶縁体 Ca_2RuO_4 は、0.5 GPa の加圧で構造転移を伴い金属化、低温で強磁性や超伝導などが出現する。一方、電場印加でも同様な絶縁体 - 金属転移が誘起でき、この電場誘起金属相は直流電流下の非平衡定常状態で低温まで維持できる。この Ca_2RuO_4 の相転移は、構造相転移を負熱膨張や謎のエントロピー増大など興味ある熱力学現象を数多く含むが、そのメカニズムは不明である。我々は、この相転移現象を熱力学的に理解するため、潜熱や比熱の測定を行っている。比熱測定には室温付近の比熱を精確に測定できる示差走査熱量計 DSC (島津製作所 DSC-60plus) を用いている。しかし、この装置の試料空間は小さく圧力や電場下での測定は困難であった。我々は、DSC の試料空間 (外径 ϕ 6 × 高さ 5 mm 以下) に収まり、0.5 GPa 以上の圧力が発生できる小型セルを開発した。DSC で比熱測定は、試料と基準物質間の熱量の入力差から求められるため、比熱が小さく、加工性、tensile stress に優れている超硬材料で精度良く 2 つのセルを作る必要がある。セルの構造が簡単である事も重要である。

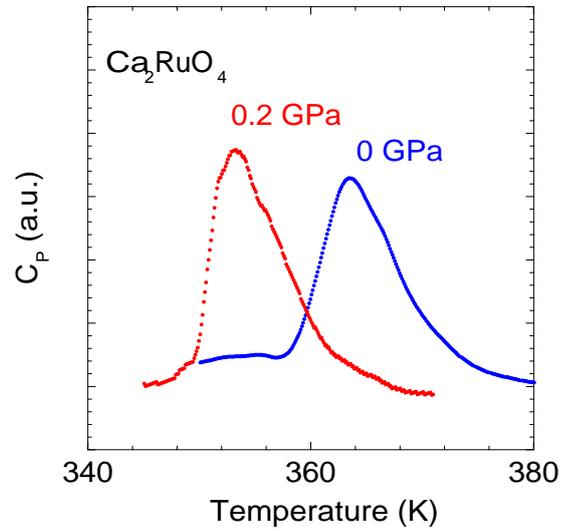
そこで、圧力セルの材料として β -チタン合金を用いた。この材料の比熱 ~ 24 J/(K mol) (純金属と同等) で、tensile stress は 1760 MPa (MP35N 相当) で、見積もられる最高発生圧は 0.7 GPa である。大学内の工場加工、完成したセルは、外径 6 × 高さ 4.5 mm、内径 ϕ 3 × 高さ 4 mm、質量約 500 mg、2 つのセルの製作精度は重量比で ~ 4 % 以内であった。現在 ~ 0.2 GPa まで CRO の比熱を測定した。詳細を報告する。

C-4

モット転移系 Ca_2RuO_4 の圧力・電場下での比熱測定

久留米工業大学 工学部^A, 京都大学 理学研究科^B 赤木健太^A, 高嶋絵里奈^A, 上原武大^A, 野田常雄^A, 江藤徹二郎^A, 前野悦輝^B, 中村文彦^A

モット絶縁体 Ca_2RuO_4 は、圧力下で金属化する一方、電場印加でも同様な絶縁体 - 金属転移が誘起できる。この電場誘起金属相は直流電流によって低温まで維持される。本研究の目的は、加圧下（平衡状態）と通電下（非平衡定常状態）の熱力学現象の違いを比熱で明らかにすることにある。今回、示差走査熱量計 DSC（島津製作所 DSC-60plus）を用いた圧力下比熱を中心に報告する。図は常圧と 0.2 GPa で測定した Ca_2RuO_4 の比熱の温度依存性である。1 次転移を示唆する比熱の鋭いピークが常圧で 364 K に現れた。このピークは加圧によって 350 K に低下した。転移温度の圧力係数から発生圧力は約 0.2 GPa と見積もられた。また、加圧によってピークの幅はほぼ変わらずにピーク温度が低下していく、これは Sr 置換で乱れを導入した場合とは異なる。



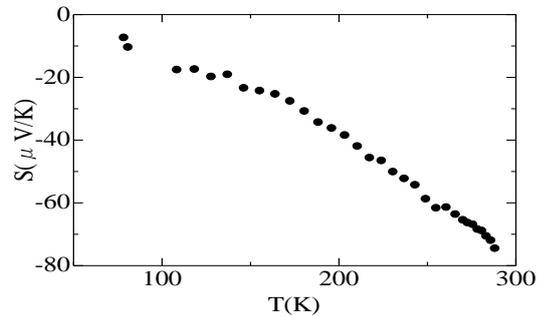
C-5

熱電能でみる KTaO_3 における不純物の影響

佐賀大理工^A, 佐賀大院工系^B 中島和貴^A, 松尾一輝^A, 高倉将一^B, 真木一^B

KTaO_3 は、誘電率の温度依存性が低温でキュリーワイス則から外れていき、最低温になっても強誘電転移を起こさない、量子常誘電体である。また、この物質は大きな熱電能を示すことでも興味をもたれている。我々が KTaO_3 の単結晶試料を自作したところ、透明なもの他に青黒く着色したものが多く見られた。 KTaO_3 では電荷を注入すると、熱電能の値が減少することが知られている。そこで、着色した KTaO_3 に混入した不純物の正体を調べるために熱電能を測定した。図は、比較的透明な試料で測定した熱電能の温度依存性である。室温では -80 程度の値をとり、低温にいくほど値は小さくなる。この振舞いはこれまでの報告と

似ているが、熱電能の値自体は 1/5 程度である。したがって、電荷の有無にかかわらず、不純物の存在が熱電能に影響する可能性がある。当日は、実験と結果の詳細を報告する。



C-6 巨大ひずみ加工処理されたニオブウムの静水圧力効果

九工大工^A, 九産大工^B, 九大院工^C 白石亮^A, 北村雄一郎^A, 緒方和馬^A, 美藤正樹^A, 西寄照和^B, KavehEdalati^C, 堀田善治^C

単一元素超伝導体の中で、常圧下で最も高い超伝導転移温度 T_c を有する Nb の圧力実験は、純良な試料と静水圧性に重点を置いて行われてきた。静水圧力下では一度わずかに減少した後上昇に転じ 10 GPa で 9.9 K のピークをもつことが報告されている [1]。本研究では、高圧ひずみ加工 (HPT) 法 [2] により構造組織が微細化された試料における静水圧力効果を調べる。そこで、残留ひずみの小さな純良試料では越えられなかった 10.0 K の壁を超える T_c の上昇を期待した。図 1 に T_c の圧力依存性を示す。 $N = 10$ の HPT 加工を施した Nb (ここで、 N は HPT 加工時の回転数) では 2 GPa 付近で T_c が 9.9 K をわずかに上回った。上記の 2 GPa 付近での T_c の上昇が構造組織の変化を伴うかを確認することが当面の課題である。

[1] Viktor Struzhkin *et al.*, Phys. Rev. Lett, **79**, 4262 (1997). [2] 堀田善治, 軽金属, **60**, 134 (2010).

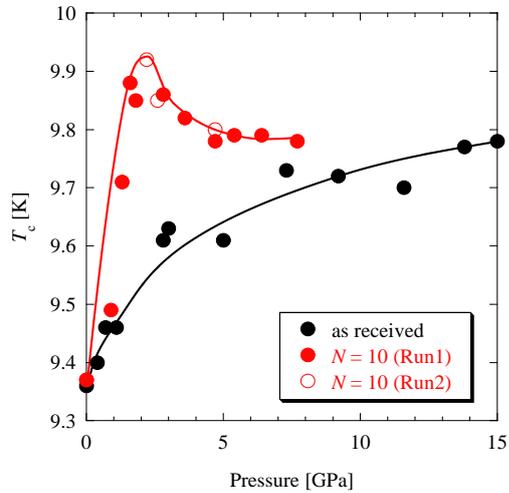


図 1 NbのHPT加工材の圧力における超伝導転移温度の変化

C-7 水銀系銅酸化物超伝導体 Hg-1223 に対する静水圧力・一軸性圧縮効果

九工大院工^A, JASRI/SPring8^B, 物材機構^C 緒方和馬^A, 美藤正樹^A, 鶴田一樹^B, 中村和磨^A, 出口博之^A, 堀出朋哉^A, 松本要^A, 原裕^C, 竹屋浩幸^C, 高野義彦^C

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223) は、常圧下で超伝導を示す物質の中で最高の超伝導転移温度 $T_c = 135$ K を有する。最近では、15 GPa の静水圧力下で 153 K まで上昇することが報告されている [1]。その T_c の変化は加圧によるホールドープの描像で理解ができる [2]。我々はこの T_c の上昇について、 CuO_2 面内に対する in-plane 収縮と out-of-plane 収縮のどちらが効果的かを磁気測定と第一原理計算を用いて調べた。

図 1 に静水圧力 (HP) と一軸性圧縮における T_c の変化量の応力依存性を示す。2 GPa 以下では、in-plane 収縮では T_c の変化に優れた変化は見られず、out-of-plane 収縮の方で大きな T_c の上昇がみられている。第一原理計算では各圧縮におけるキャリア密度の変化を評価し、 T_c の変化量とコンシステントな結果を得た。

[1] N. Takeshita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023711 (2013).

[2] A. Yamamoto *et al.* Nat. Commun. **6**, 8990 (2015).

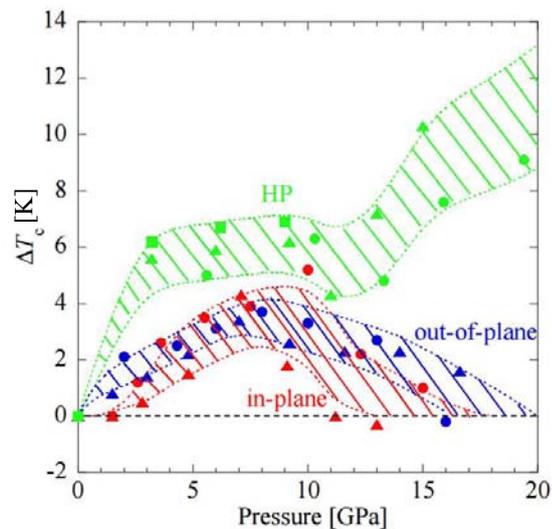


図 1. Hg-1223 の T_c 変化量の応力依存性

C-8

W(110) 上の鉄酸化被膜の構造

九州大学総合理工学府^A 久保直也^A, 嶋崎雅史^A, Mohammad Towheed Kibria^A, 高村優^A

鉄表面上の酸素吸着は触媒作用や腐食、及び磁気デバイス等様々な分野での研究対象となっている。我々は大きな保磁力と磁気異方性を持つ W(110) 上の単層及び二層 Fe の磁性が酸素吸着によりどのような変化を示すかについて研究を行っている。今回は低速電子回折 (LEED) を用いて、その構造について研究した。本研究は全て 5×10^{-8} Pa 以下の超高真空チャンパー内で行った。清浄化した W(110) 基板の上に、常温で単層または二層の Fe 薄膜を作製した。その後、酸素を導入し、その際の構造を LEED と走査トンネル顕微鏡 (STM) によって観察した。鉄単層薄膜を ~ 1 L (1.33×10^{-4} Pa s) の酸素に露出させた場合の (3×2) 構造の LEED パターン (図 1) と STM 像 (図 2) を示す。予想された構造モデル [1] を参考に、LEED パターンの回折強度分析により構造決定を試みたが、それらモデルとは十分な一致に至らなかった。STM

像から図 3 の酸素吸着構造で吸着していると考えられる。鉄二層薄膜上に酸素を露出させると、単層の場合とは異なり、LEED パターンは (2×2) 構造を経て、 (3×2) 構造へと変化していく。現在、これら (2×2) および (3×2) 構造の構造解析を進めている。当日は、酸化鉄薄膜の形成過程について述べる。[1] K. Freindl, et al., Surf. Sci 617 (2013) 183-191

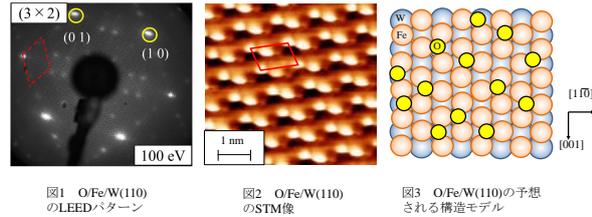


図1 O/Fe/W(110)のLEEDパターン

図2 O/Fe/W(110)のSTM像

図3 O/Fe/W(110)の予想される構造モデル

C-9

Shockley state を用いたトポロジカル絶縁体の理解

福岡教育大学教育学研究科教育科学専攻^A, 福岡教育大学理科教育講座^B 倉留天翔^A, 三谷尚^B, 松崎昌之^B, 大後忠志^B

本研究ではトポロジカル絶縁体に関して、旧来から知られている表面状態でエネルギーギャップを上下につなぐ Shockley state、スピン軌道相互作用から導出される Dirac cone 状態、が両立する可能性を示す。

Shockley state について

バルク内部でバンドギャップを形成する電子状態を解析接続する事で、表面の境界条件を課した波動関数 (表面近くでの減衰解等) が自然に得られる (図 1 に数値計算、左側が表面、波数方向は z 方向)。エネルギーバンドは次式:

$$E = (\hbar^2/2m)(G^2 - K^2) \pm (1/2)|V_0|(1 - (\hbar^4 k^2 G^2 / m^2 V_0^2)). \quad (1)$$

スピン軌道相互作用について

このハミルトニアンは次の形:

$$H = -(1/2m^2 c^2)[(\vec{E} \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}]. \quad (2)$$

電場 \vec{E} はバルク内部から表面へ向かう方向で、 z 方向。 \vec{p}

は表面に平行な方向である。エネルギー固有値は $E = \pm\beta|p|$ ($\beta > 0$) となり、Dirac cone を得て、かつ、cone 上の回転的なスピン方向も導出できる。

以上、(1) を導出したハミルトニアン固有関数は z 方向、(2) は xy 方向であり、両ハミルトニアンは和の形で分離され、波動関数は積事象となり、両概念が両立すると考えた。

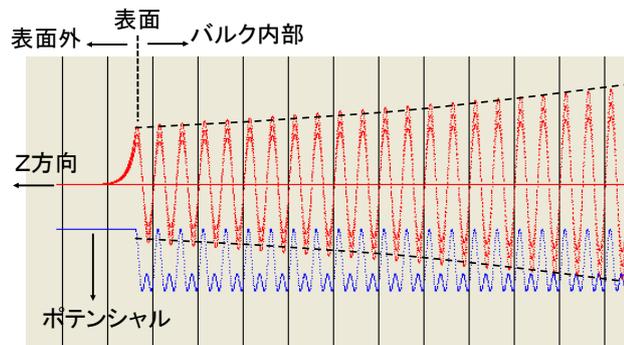


図 1 Shockley state の数値計算 (バンドギャップ内)

C-10

トポロジカル絶縁体, $Bi_{1-x}Sb_x$ 薄膜の物性

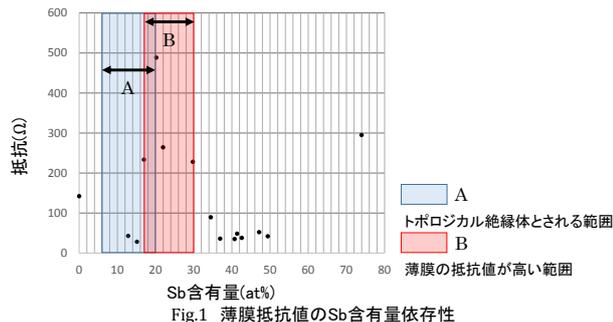
福岡教育大学教育学研究科教育科学専攻理科教育コース^A, 福岡教育大学理科教育講座^B, 福岡教育大学理科教育講座^C 福田克也^A, 三谷尚^B, 大後忠志^C

トポロジカル絶縁体は, バルク内部は絶縁体であるが, 強いスピン軌道相互作用により資料の表面にスピン偏極した伝導状態が出現すると考えられている。3次元トポロジカル絶縁体の例として, $Bi_{1-x}Sb_x$ が挙げられる。この物質では, Sbの組成比が7~22%においてバルクが絶縁体になり, これがトポロジカル絶縁体相であることが報告されている。なお, Sbの組成比が7~22%以外では半金属となる。

我々は, RFスパッタリング法を用いてSi基板とホウケイ酸ガラス基板上に $Bi_{1-x}Sb_x$ (Sbの組成比が約0~80%)の薄膜の資料を作成し, そのうち7~22%の範囲が絶縁性を見せることを目指した。薄膜の評価方法として, EPMAによる組成分析, 直流四端子法による電気抵抗の測定, X線回折による結晶構造の解析を行った。Fig.1は, 薄膜の抵抗値のSb含有量依存性である。Sb含有量が16~30%で抵抗値が大きくなり, この範囲でバルク内部が絶縁体となったと考えられる。

しかし, この結果は, 既存の研究で $Bi_{1-x}Sb_x$ がトポロジカル絶縁体とされている範囲から約8%右にシフトした値になっている。その理由については, 現在検討中である。他方Bi単体の薄膜も作製し, X線回折では単一のピークも得ている。

今後, 佐賀県シンクロトン光研究センタービームラインにおいて光電子分光による $Bi_{1-x}Sb_x$ および, Bi単体の薄膜表面電子状態の観察を予定している。



C-11

ペロブスカイト酸化物誘電体の分子軌道計算によるイオン間結合性の評価

福岡大学理学部物理科学科^A 石橋和也^A, 武末尚久^A

ペロブスカイト酸化物誘電体の誘電性は, その結晶に含まれるイオンの寛容性に依存する。寛容性は, イオン球モデルに基づいたイオン半径によるが, 現存の典型データは, 形式電荷と特定の結晶構造より求められたものであり, 有効電荷とは対応しないので汎用できない。そこで本研究では, 分子軌道計算により, ペロブスカイトクラスターに含まれる原子の有効電荷等の結合性を調べ, 原子サイズ(格子定数)と対応させることを試みた。この計算には, DV-X法(使用コードscat)を用いた。モデルには, 立方格子に金属元素(A, Bと記す)を占有させた ABO_3 クラスターの, $2 \times 2 \times 2$ のサイズのものを用いた。計算の結果, B原子の有効電荷は, 格子のサイズが大きくなると, 単調に減少することが分かった。このことより, B原子は, 小さい結晶格子では, 正のイオン性を強めて自身のサイズを小さくし, 格子に適合すると考えられる。同様に, 大きい格子では, 共有結合性を強めて自身のサイズを大きくして適合すると考えられる。また, この結合性の格子サイズ依存性は, 価電子の形式電荷が高いほど強いことが分かった。一方, A原子については, 格子サイズが小さいと, B原子と同様の依存性があるが, 格子が大きいと, 依存性は, A原子の価電子の形式電荷の大きさによることが分かった。具体的には, A原子の形式電荷が大きい場合(例えば+3)は, 格子が大きくても依存性はB原子と同様であるが, 小さい場合(例えば+1, +2)は, その逆であることが分かった。この後者の理由として考えられることは, 形式電荷が小さいA原子には, O原子と比較的長距離の共有結合をするための十分な電子がないということである。

C-12

V ナノコンタクトへの低温水素吸蔵による電子状態制御

九院工^A, 東工大理^B, 金沢大教育^C, 九大院総理工^D 高田弘樹^A, 家永紘一郎^B, 梶原祐太^A, モハメドサイフルイスラム^A, 稲垣祐次^A, 辻井宏之^C, 橋爪健一^D, 河江達也^A

これまで我々は、金属への低温での水素吸蔵のふるまいを明らかにすることを目的に、液体水素中に浸した金属 (Pd, V, Nb など) ナノコンタクトの電気伝導特性変化に注目して研究を行ってきた [1]。特に V ナノコンタクトへの水素吸蔵実験を行ったところ、十分に水素吸蔵が生じることで、電圧の増加に伴って微分伝導度も増加する特異な振る舞いが生じることが明らかになった (図 1)。微分伝導特性に現れるこの特異なふるまいは、V ナノコンタクトへ重水素を吸蔵させることによっても出現する。この特性が V への水素・重水素吸蔵どちらにおいても出現すること、およびコンタクトサイズ変化に対する信号の依存性などから、水素・重水素吸蔵によって V の電子状態そのものに変化が生じていると我々は考えている。本講演では、これら実験結果について詳細に報告する。[1] K. Ienaga, H. Takata, Y. Onishi, et al, Appl. Phys. Lett. 106, 021605 (2015)

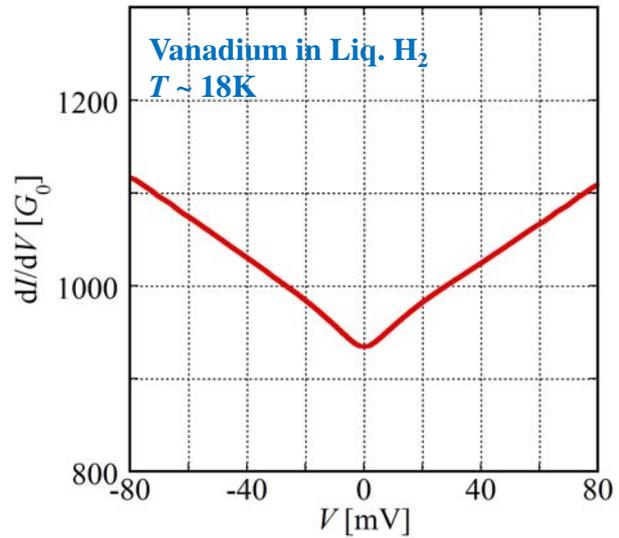


図1 T~18Kでの液体水素中に浸したVナノコンタクトにおいて観測される微分伝導特性。電圧の増加に伴って微分伝導度も増加する、特異な振る舞いが現れている

C-13

Fe ナノコンタクトを用いた低温における鉄水素化物生成

九大院工^A, 東工大理工^B 梶原裕太^A, 高田弘樹^A, 家永紘一郎^B, 稲垣祐次^A, 河江達也^A

純鉄 (bcc-Fe) に室温常圧下では水素はほとんど固溶しないが、水素圧下約 3.5GPa では固溶が生じ、dhcp 構造の水素化物 FeH となる。高圧下で得られる hcp-Fe が非磁性であるのに対し、鉄水素化物 dhcp-FeH は室温で強磁性を示すといったことなどから、その物性はとても興味深い。

このようなバルク FeH に対して、近年、ナノスケールの Fe と水素の系に関する研究が様々行われている。Fe ナノ粒子が低温において水素化物を生成する報告 [1] がされているため、今回、我々は Fe ナノコンタクトに着目した。実験手法として、これまでに我々が Pd などの金属ナノコンタクトにおいて水素吸蔵現象の直接的観測を行ってきた非弾性電子分光法 [2] を用いた。その結果、液体水素中においてコンタクトのサイズを減少させることで図 1 のように真空中とは大きく異なる微分伝導特性が得られた。これは電子とピュアな Fe フォ

ノンの相互作用の抑制などから水素化を示唆しているのではないかと考えられる。当日は 2 準位系に起因すると考えられる低バイアス異常等を合わせて報告する。

- [1] K. Takahashi et al., Sci. Rep. 4, 4598 (2014)
[2] K. Ienaga et al., Appl. Phys. Lett. 106, 021605 (2015)

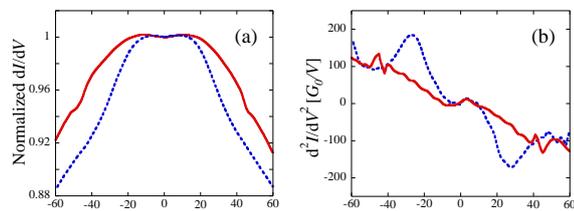


図 1: Fe ナノコンタクトの (a) dI/dV 、(b) d^2I/dV^2 スペクトル
青: in vacuum ($T=14K$), 赤: in liquid H_2 ($T=15K$)
The zero bias conductance is $80G_0$ in (a)(b).

C-14

低温における Pd ナノコンタクトへの水素吸蔵・拡散現象の研究

九大工^A, 九大院工^B, 金沢大教育^C 瀬尾優太^A, 高田弘樹^B, 梶原裕太^B, 稲垣祐次^B, 辻井宏之^C, 河江達也^B

質量が非常に小さい水素は低温環境下で強い量子性を示し、低温環境下では金属内での水素の移動が量子トンネル効果によって起こっていると考えられている。そこで、私たちはポイントコンタクトスペクトロスコピーを用いて、低温環境下での水素と Pd との相互作用に注目した研究を行ってきた。先行研究 [1] では、液体水素環境下 ($T=14\text{--}20\text{K}$) においても Pd ナノコンタクトへの水素の吸蔵が起こることが分かっている。しかしながら、この水素吸蔵の機構はよくわかっていない。また、これまででは dI/dV を数値微分することで d^2I/dV^2 を求めていたが、ロックインアンプを二台用いた手法によって、 d^2I/dV^2 を直接測定することが可能になり、高い精度で電気伝導度変化を追跡することが可能になった。そこで今回、私たちはこの手法を用いて、低温における水素の Pd ナノコンタクトへの吸蔵・拡散過程を明らかにすることを目的に実験を行っている。本講演では、これまでに得られた結果を報告する。

[1] K. Ienaga, et al., Applied Physics Letters 106, 021605 (2015)