
会場 B

領域 6, 8, 9, 10

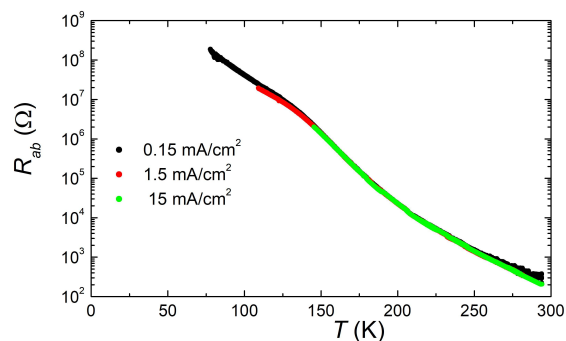
B-1 モット絶縁体 Ca_2RuO_4 の抵抗の温度依存性

久留米工業大学工学部^A 小倉弘幹^A, 酒見龍裕^A, 井野明洋^A, 中村文彦^A

モット絶縁体 Ca_2RuO_4 は、わずか 40 V/cm という低電場で構造相転移を伴って金属化し、通電下で維持される。また、電流下維持される非平衡定常状態の金属状態に注目が集まる。しかし最近、低温の高抵抗状態ではジュール発熱の影響で正しい抵抗測定ができない場合があることが指摘された。絶縁体相での抵抗の「真の温度変化」を測定するため、我々は、微小電流での測定が可能なエレクトロメータを用いて化学量論的組成の Ca_2RuO_4 単結晶で抵抗測定を行った。

その結果、300~77 K までの温度領域で ab 面内、 c 軸方向の電気抵抗を $10^7 \Omega$ まで測定した。図には測定電流ごとの面内方向の電気抵抗の温度依存性を示す。電流密度 15 mA/cm² 以下での測定で、面内方向の電気抵抗の温度依存性は昇温降温過程ともにほぼ一致した。さらに、150 K 付近で反強磁性転移

と関係する特徴的な折れ曲がりがあることを確認した。さらに、この抵抗の温度依存性のアレニウスプロットから活性化エネルギーを見積もったところ $E_g = 2800 \pm 200 \text{ K}$ ($\sim 0.2 \text{ eV}$) となった。以前の測定で得た活性化エネルギーと同程度である。



B-2

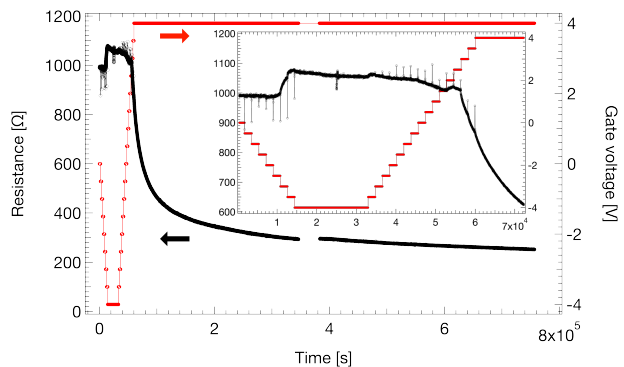
電気二重層トランジスタをもちいた モット絶縁体 Ca_2RuO_4 の電場効果

久留米工大^A, 東北大金研^B 酒見龍裕^A, 大内拓^B, 小倉弘幹^A, 井野明洋^A, 野島勉^B, 中村文彦^A

モット絶縁体 Ca_2RuO_4 (CRO) は、357 K で構造変化を伴って金属転移する。我々は、この相転移が 40 V/cm の電場印加でも誘起されることを明らかにした [1]。また、電場印加下で金属化した CRO に電流を流し続けることで、この金属状態を低温まで維持できる。通常、金属電極による電場効果の実験では、電場印加と同時に電流も誘起されるため、電場効果なのか電流効果なのかの分離が困難である。そこで本研究では、電気二重層トランジスタにイオン液体で電場を印加 (電荷を高濃度に注入) した効果を調べた。この方法では試料に電流が流れないため、電流効果を分離することができる。図に 260 K での電気抵抗の時間依存性を示す。イオン液体による印加電圧が 2.5 V に達すると抵抗値が急激に低下しはじめ、4 V 印加するとさらに減少率が増加した。また電圧を 4 V 印加したまま約 9 日間経過させると抵抗値が約 80% 減少した。従来の実験では 24 時間程度の電圧印加であったが、9 日間以上にわたり電圧印加することで、今まで以上の電気抵抗値の減少を明らかにした。9 日間以上の電圧印加でも抵抗値は減少傾向を示していることから、さらなる抵抗値の減

少が予想される。またこの抵抗値の減少は、電圧を下げていることで可逆的な抵抗の変化を示す。このことから、酸素放出などの化学反応のような不可逆効果ではないと考えられる。また、このような大きな抵抗の減少は、表面電荷の効果でも説明できない。この抵抗の減少は、長時間で変化し、可逆的に変化することから構造変化と関係したバルクでの現象ではないかと予想される。

[1] F. Nakamura, et al., Sci. Rep. 3, 2536 (2013).



B-3

モット絶縁体イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 の輸送特性における巨大ひずみ加工効果

九州工大院工^A, 九州大 I2CNER^B 小川颯也^A, 堀田善治^A, EdalatiKaveh^B, 松平和之^A

5d 遷移金属酸化物 Sr_2IrO_4 は強いスピン軌道相互作用をもつ強相関物質であり、反強磁性モット絶縁体状態が実現している。その結晶構造は銅酸化物超伝導体と類似の層状構造であり、そのアナロジーからキャリアドープによる超伝導の出現が理論的に予測 [1] されているが、現在まで超伝導は発現できていない。

我々は Sr_2IrO_4 へのキャリアドープの新しい試みとして、巨大ひずみ加工の 1 つである HPT 法 (High Pressure Torsion) を用いた。これまでのセラミックスにおける HPT 加工では酸素欠損が生じることが報告されている [2, 3]。今回はモット絶縁体イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 に HPT 加工を行い、その輸送特性 (電気抵抗, 熱電能) を調べた。その巨大ひずみ加工効果について報告する。

[1] F. Wang and T. Senthil, Phys. Rev. Lett. **106**, 136402 (2011).

[2] Z. Horita, J. Jpn. Inst. Light Met., **60**, 134-141 (2010).

[3] K. Edalati, Adv. Eng. Mater. **21**, 1800272 (2019).

B-4

YBCO(Y247) 超伝導セラミクスにおけるグレイン間転移の磁場依存

九工大工^A, 京都工繊大工芸科^B, 徳島大理工^C 藤井孝徳^A, 三明瞭太^A, 出口博之^A, 美藤正樹^A, 萩原亮^B, 久田旭彦^C, 小山晋之^C

我々は $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124 系) および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123 系) の超伝導セラミクス試料について磁気測定, 電気抵抗および I-V 測定を行い, 低磁場下における磁場-温度相図を研究してきた. 二種類のセラミクスにおいて, グレイン内超伝導転移点 (T_{c1}) より低温域に, 非線形磁化のピークが出現するグレイン間グラス転移点 (T_{c2}) および電気抵抗が消失するグレイン間超伝導転移点 (T_{c3}) が存在し, その磁場依存性を調べた. その結果, ゼロ磁場では T_{c2} と T_{c3} は一致しているが, 低磁場下では $T_{c2} > T_{c3}$ となり, 両転移点の間に狭い磁場-温度領域でカイラルグラス相が存在することを確認した. しかし, 二つのセラミクスにおいてグラス転移点の磁場依存性が, かなり異なった. 今回, 新たな試料 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ (Y247 系) のセラミクスについて, T_{c2} および T_{c3} の磁場依存を調べた. 図 1 に Y123 系, Y124 系および Y247 系のセラミクスの T_{c2} の磁場依存を示す. 図

より, 三種類とも磁場依存が異なるが, 特に Y247 系は他のセラミクスと別のタイプの特性を示す. 講演では T_{c3} の磁場依存も併せて報告し, 磁場-温度相図の比較検討を行う.

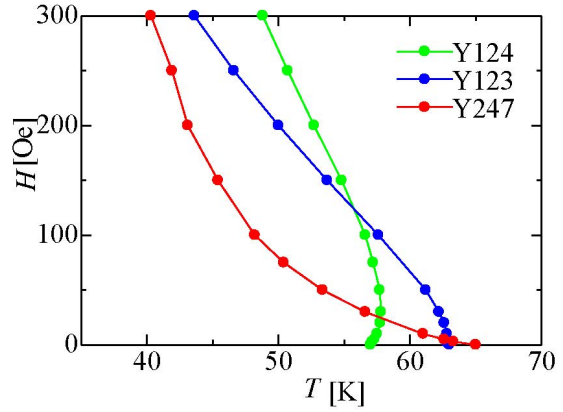


図 1 Y123, Y124 および Y247 セラミクスの T_{c2} の磁場依存

B-5

HTSC 近傍の自己エネルギーの考察

無所属^A 田中啓七郎^A

HTSC 近傍の自己エネルギーの考察

田中啓七郎[†]

A study of a self-energy effect in terms of the energy structure of HTSC.

Keishichiro Tanaka[†]

-Green function and self energy-

これまで, HTSC 近傍の基底状態として 2 サイトハバードモデル+二準位系 ($U/t \gg 1$) を仮定し, その固有エネルギーを調べてきました. 結論として HTSC の基底状態は QSL (量子スピン液体) に基づくものと考えています [1]. 今回, Green 関数法を用いて, Atomic limit において, この系に関する自己エネルギーの影響を考察します. This presentation sheds light on a self-energy effect to the Hubbard model with a spectrum at the atomic limit, leading to the gap ($\pm\delta$) assumed in the two-site Hubbard model with the two-level system [2] ($U/t \gg 1$), a ground state model near the HTSC [2]. The self energy ($\Sigma_{\sigma}^H(\mathbf{k}, \omega)$) is shown as follows, where Δ is the original spectrum without considering the self-energy of this system, $\mu = \Delta/2$, and the occupation ratio is 0.75. Note that the self-energy is divided into two spectra ($\Sigma_{\sigma}^H(\mathbf{k}, \omega)$ ($\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$) and $\Sigma_{\sigma}^H(\mathbf{k}, \omega)$ ($\epsilon_{\mathbf{k}} = \Delta$)) and calculated.

$$\begin{aligned} \Sigma_{\sigma}^H(\omega) &= \Sigma_{\sigma}^H(\mathbf{k}, \omega) + \Sigma_{\sigma}^H(\mathbf{k}', \omega), \\ \Sigma_{\sigma}^H(\mathbf{k}, \omega) &= U < n_{-\sigma, -\Delta/2} > + U^2 \frac{< n_{-\sigma, -\Delta/2} > (1 - < n_{-\sigma, -\Delta/2} >)}{\omega + \mu + 0 - U(1 - < n_{-\sigma, -\Delta/2} >)}, \\ \Sigma_{\sigma}^H(\mathbf{k}', \omega) &= U < n_{-\sigma, +\Delta/2} > + \Delta(1 - < n_{-\sigma, +\Delta/2} >) + (U - \Delta)^2 \frac{< n_{-\sigma, +\Delta/2} > (1 - < n_{-\sigma, +\Delta/2} >)}{\omega + \mu - \Delta + < n_{-\sigma, +\Delta/2} > - U(1 - < n_{-\sigma, +\Delta/2} >)}. \end{aligned} \quad (1)$$

The spectra of the Hubbard-1 approximation ($G_{\sigma}^H(\omega)$) are as follows ($\mu' = \Sigma_{\sigma}^H(\omega = 0)$).

$$G_{\sigma}^H(\omega) = \frac{1}{\omega + \mu' + 0 - \Sigma_{\sigma}^H(\omega)} + \frac{1}{\omega + \mu' - \Delta - \Sigma_{\sigma}^H(\omega)}. \quad (2)$$

This shows that the self-energy effect compresses the original spectrum $\Delta = 0.2eV (\sim 4t^2/U \sim J)$ into $\delta \sim \pm 0.02eV$ per one particle ($T = 0$) shown in Fig.1.

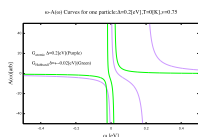


図 1 Fig. 1 ω - $A(\omega)$ Curves for one particle: The purple is the green function at the half-filled without considering self energy, the green is that incorporating self energy.

-Conclusion- HTSC の準粒子ギャップは, Half-filled 系における J 程度のスペクトルの存在とその自己エネルギー効果によると思われます. The pseudo gap (quasi-particle-gap) in the HTSC is considered to be due to a spectrum of the order of J at the half-filled and its self-energy effect.

B-6

EuNi₂(P_{1-x}Ge_x)₂ における点接合分光法を用いた電子状態測定

九大院工^A, 九大院理^B, 福工大情工^C 高橋拓也^A, 志賀雅亘^A, 原田琢良^A, 光田暁弘^B, 丸山勲^C, 稲垣祐次^A, 和田裕文^B, 河江達也^A

価数揺動物質である EuNi₂P₂ は、電気抵抗や比熱測定などによって低温で重い電子状態を形成することが示唆されている [1]。当研究室ではこれまでに EuNi₂P₂ における重い電子状態形成の起源を微視的に明らかにするため、点接合分光法を用いた EuNi₂P₂ の電子状態測定を行い、特徴的なダブルピーク構造を有する信号の観測に成功した。そこで詳細を調べるために、本研究では EuNi₂(P_{1-x}Ge_x)₂ に注目する。EuNi₂P₂ の Ge 置換系である EuNi₂(P_{1-x}Ge_x)₂ は、x=0.5 以上で反強磁性秩序が出現することが知られている [2]。したがって Ge 置換とともに、観測信号が変化すると考えられる。今回は Ge 置換による電子状態の変化を観測することを目的に点接合分光実験を行った。図には実験によって得られた微分伝導度信号を示す。この信号のゼロバイアス付近には特徴的なダブルピーク構造が現れおり、EuNi₂P₂ と類似した振る舞いを示すが、解析の結果、ピーク間隔が EuNi₂P₂ と比

べ、せまくなっていることが明らかになった。本講演では結果の詳細を報告する。

[1] Y. Hiranaka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 82(2013)083708

[2] U B Paramanik et al., J.Phys.:Condens.Matter 28(2016)166001

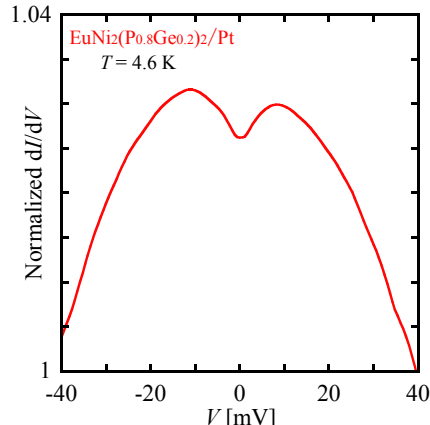


図: EuNi₂(P_{0.8}Ge_{0.2})₂ の微分伝導度信号

B-7

近藤絶縁体 SmB₆ の点接合アンドレエフ反射実験

九大院工^A, 茨城大院理工^B 原田琢良^A, 志賀雅亘^A, 高橋拓也^A, 稲垣祐次^A, 伊賀文俊^B, 河江達也^A

SmB₆ は典型的な近藤絶縁体 (KI) として知られているが、近年の理論的研究では極低温下においてトポロジカル絶縁体 (TI) である可能性が指摘されている [1]。つまり、SmB₆ は KI と TI の特徴を合わせ持つ可能性があるが、その実験的証拠は未だ不十分であるとされている。TI とは、表面が金属であるのに対して物質内部は非磁性の絶縁体であるため、その表面のみに電流が流れるという特徴を持つ物質である。またその表面では純スピン流が存在しており、フェルミ準位近傍ではそれに起因する高スピン分極率が予想される。実際に Bi 系 TI における先行研究では、点接合アンドレエフ反射法を用いたスピン分極率測定により、フェルミ準位近傍で高スピン分極率状態が観測されており、TI 特有の現象として説明されている [2]。以上の研究を参考に、我々は SmB₆ についても点接合アンドレエフ反射実験を行うことで、TI であることの確証を得られるのではないかと考え実験を行った。図 1 は超伝導金属 Nb を探針として用いて測定した SmB₆/Nb 界面の微分伝導度信号を表している。これを見ると、ゼロバイアス付近でディップ構造が出現して

いることがわかる。この変化は超伝導ギャップの内側で生じていることから、アンドレエフ反射に起因する現象であると考えられる。また高バイアス側でも信号が大きく変化するとともに非対称な構造が見られるが、これは近藤系物質で観測されるファノ共鳴信号に起因していると考えられる。講演当日はフィッティングから見積もられるスピン分極率の値など、詳細なデータを報告する予定である。[1] M. Dzero, K. Sun, V. Galitski, and P. Phys. Rev. Lett. 104, 106408 (2010). [2] K. Borisov, C.-Z. Chang, J. S. Moodera, and P. Stamenov, Phys. Rev. B 94, 094415 (2016).

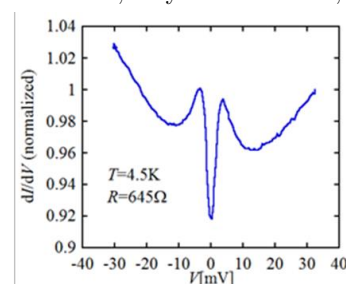


図 1 SmB₆/Nb 面の微分伝導度信号。R はコンタクト抵抗を表す。

B-8

イルメナイト型酸化物 $Mg_{1-x}Ti_{1+x}O_3$ の絶縁体・金属転移

鹿児島大学大学院理工学研究科^A, 鹿児島大学工学部^B 有菌実駿^A, 高須和也^B, 石崎大悟^B, 犬童代悟^A, 奥田哲治^A

イルメナイト型酸化物 $MgTiO_3$ は、 TiO_6 八面体が辺共有して形成する層と、 MgO_6 八面体が辺共有して形成する層が、八面体の面を共有してつながり交互積層する秩序型コランダム構造をとる。この Ti 酸化物は、Ti の形式価数が 4 価のためバンド絶縁体となり、強誘電メモリのバッファ層材料などに期待されている。本研究では、FZ 法により、 $MgTiO_3$ および Mg の一部を Ti に置換した $Mg_{1-x}Ti_{1+x}O_3$ の単結晶育成に成功し、その輸送特性を評価した。その結果、Ti の形式価数の変化から予想されるように Ti 置換により電子ドーピングされ、電気抵抗率が大きく下がることを見出した。さらに、 $x \sim 1/3$ では、ほぼ金属状態となり、ゼーベック係数の符号が昇温により正から負に変化することも見出した。これらにより、この絶縁体・金属転移は、ホールの描像と電子的描像が入り混じるモット転移である可能性が示唆される。本講演では、構造、輸送、熱電、磁気特性の詳細を示し、絶縁体・金属転移のメカニズムや熱電材料応用の可能性を議論する。

B-9

擬ブルックライト型酸化物 $Mg_{1-x}Ti_{2+x}O_5$ の単結晶育成と物性評価

鹿児島大学大学院理工学研究科電気電子専攻^A, 鹿児島大学大学院理工学研究科工学専攻電気電子工学プログラム^B, 鹿児島大学工学部電気電子工学科^C 犬童代悟^A, 有菌実駿^B, 松木大成^C, 松瀬諒太^C, 奥田哲治^B

擬ブルックライト型 Ti_3O_5 は α , β , γ , δ , λ 相と呼ばれる構造異性体を持つ。これらの異性体は、 α , β , λ 相と γ , δ 相の二つのグループに分けることができ、前者のグループでは約 460K で単斜晶 β 相から単斜晶 λ 相へ、約 500K で単斜晶 λ 相から斜方晶 α 相へ昇温により構造相転移を起こす。[1] β 相では隣接する Ti^{3+} イオン ($S = 1/2$) がスピン一重項の二量体 (dimer) を形成し非磁性となるが、1 次の構造相転移により常磁性の λ 相へ転移し、その転移により磁性、輸送特性は不連続に変化する。 λ 相から α 相への 2 次の構造相転移ではキック構造など異常は示すものの、磁性、輸送特性は連続的に変化する。我々は Ti の一部を Al に置換した $Al_{1-x}Ti_{2+x}O_5$ の単結晶育成に成功し、結晶構造、磁気特性、輸送特性を調べたところ Al 量に対して β , λ , α 相のすべての相が室温で現れることを見出した。また、常磁性の α , λ 相においても dimer 相関が残留し磁気、輸送特性に影響を与えることを報告した。[2]

本研究では、より幅広い Ti の形式価数の範囲において各種の物性の変化を調べるために、 Ti^{3+} を Mg^{2+} で置換した $Mg_{1-x}Ti_{2+x}O_5$ の単結晶を育成し、その物性を調べた。その結果、形式価数の範囲の拡大に伴い大きな輸送特性の変化が観測された。本発表では結晶育成及び構造、磁気、輸送、熱電特性の詳細を報告する。

参考文献

- [1] M.Onoda, J.Solid State Chem. 136,67 (1998).
- [2] R.takahanma, et al., Phys. Materials 4, 074401 (2020).

B-10

低温で生成した Y 水素化物ナノ接合の電子輸送特性における電子相関効果

九大院工^A 宮川一慶^A, 高田弘樹^A, 山口大志^A, 稲垣祐次^A, 河江達也^A

イットリウム水素化物 (YH_x) は水素濃度 $x = H/Y > 2.8$ で金属の性質から半導体的性質へと変化することが知られているが [1]、その電子構造変化の微視的起源は十分明らかになっていない。これに対して我々は、Y が低温で水素吸蔵する過程の電子状態密度を直接的に観測することを目的に、液体水素 (LH₂) 中に浸した Y ナノ接合に電圧を印加し水素化させ、その過程を点接合分光測定を用いて調べている。前回の講演では、Y ナノ接合の高濃度水素化と電圧印加の関係について報告した。その際、LH₂ 中で ~ 350 mV の電圧印加を行うことにより、電子状態密度を反映する dI/dV 信号が一般的な金属ナノ接合でも見られるピーク型のものからゼロバイアスで最小値を持つ V 字型の信号へと変化することを示した。本講演では、この V 字型 dI/dV 信号の温度依存性について報告する。図 1 に示すように、ゼロバイアスにおける dI/dV の値も温度 T の低下とともに減少しており、元の金属の性質とは異なることを示唆する。さらに、 dI/dV 信号を $\ln(eV/kT)$ に対してプロットすると、温度依存性がスケーリングできた。これは無秩序な系を拡散的伝導する電子にはたらく電子間相互作用の効果として説明できると考えている

[2]。

[1] J. Huiberts, *et al.*, Nature **380**, 231 (1996). [2] B. L. Altshuler, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **44**, 1288 (1980).

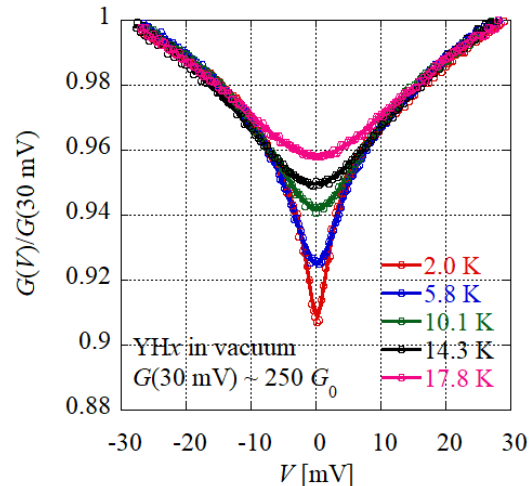


図 1. LH₂ 中で 350 mV 印加することで生成した Y 水素化物ナノ接合の dI/dV 信号の温度依存性

B-11

Sm₂Fe₁₇窒化プロセスにおける相成長の微視的考察

鹿児島大学大学院理工^A, 鹿児島大学研究支援セ^B 高橋巡季^A, 尾上昌平^B, 小林領太^A, 三井好古^A, 小山佳一^{A,B}

永久磁石材料 Sm₂Fe₁₇N_x において、窒素の粒内拡散による $x < 3$ (NP 相) の生成と $x = 3$ (FN 相) の相成長プロセスで構成されるモデルが提案された [1]。また、我々は磁場効果に着目し、5 T 磁場下で Sm₂Fe₁₇N_x を作製し、メスバウア分光測定により窒化プロセスにおける上記モデルを支持する 2 相共存状態を報告した [2]。本研究では NP、FN 相の成長プロセスを更に明らかにするため、異なる N₂ ガス圧力での窒化をゼロ磁場と 5 T 磁場下で行なった。表に異なる窒化圧力の反応前期・後期における窒素量と相分率の比較を示した。反応前期において 0.05 MPa の窒素量が 0.1 MPa より大きくなった。一方、反応後期において 0.1 MPa の窒素量が $x = 3.0$ により近づいた。また、NP 相の割合は 0.05 MPa で大

きく、FN 相の割合は 0.1 MPa で大きくなっていった。講演では 5 T 磁場下の結果も合わせて考察を行なう。

[1] H. Fujii, *et al.*, J. Alloy. Compd. **236** (1996) 156-164.
[2] M. Onoue *et al.*, J. Alloy. Compd., **835** (2020) 155193.

異なる窒化圧力の反応前期・後期における窒素量と相分率の比較						
	0.05 MPa			0.1 MPa		
	窒素量 x	FN相	NP相	窒素量 x	FN相	NP相
3 h	1.80	0.47	0.53	1.55	0.49	0.51
24 h	2.69	0.79	0.21	2.86	0.86	0.14

B-12 酸素が吸着した PdZn(111) 表面の第一原理計算

鹿児島大学大学院理工学研究科^A, 中央大学理工学部物理学科^B 大谷友輔^A, 石井靖^B, 野澤和生^A

Pd はメタノール分解反応に対しては活性であるが、メタノール水蒸気改質反応 (methanol steam reforming, MSR) に対しては不活性である。しかし、Zn と合金化した PdZn は MSR において Cu 触媒に匹敵する高い活性と CO₂ 選択性を持つ。以前、我々はこの触媒活性の変化を説明するために、PdZn の電子構造について調査し、Pd の状態密度が Zn と合金化することによって、Cu の状態密度に非常に近い形になることを確認した [1]。一方で、PdZn の高活性と高 CO₂ 選択性は、表面の ZnO の存在によるものとする報告もある [2,3]。しかし、Zn はフェルミ準位近傍に d 状態を持たず、ZnO が触媒活性に影響を及ぼすメカニズムは自明ではない。

そこで我々は今回、PdZn 触媒の触媒活性の起源を明らかにするため、第一原理計算を用いて、酸素が吸着した PdZn(111) 表面の電子構造の調査を行った。また、酸素が吸着した表面に加え、MSR における他の反応中間体が吸着した表面についても調査した。本研究では、Vienna Ab initio Simulation Package(VASP) を用いて計算した。表面は 6 層の原子層と約 12 Å の真空層からなるスラブモデルで近似した。PdZn(111) 表面における酸素原子の最安定な吸着サイトは、1 個の Pd 原子と 2 個の Zn 原子の間に位置する pseudo-3-fold-hollow サイトだった。また、最表面 Zn 原子の局所状態密度を計算した結果、清浄表面ではフェルミ準位近傍に Zn 原子の d 状態は存在しなかったが、最安定なサイトに酸素原子が吸着した表面では Zn の d 状態が出現することが確認され、Zn 原子が活性サイトとなる可能性があることが分かった。また、この状態密度の変化は酸素原子が他のサイトに吸着した場合や、水素原子、ヒドロキシ基 (OH 基) が吸着した場合には現れなかった。今回の発表ではこれらの報告に加え、MSR での他の反応中間体である CH₂O や CH₃O の PdZn(111) 表面への吸着などについても議論する予定である。

参考文献

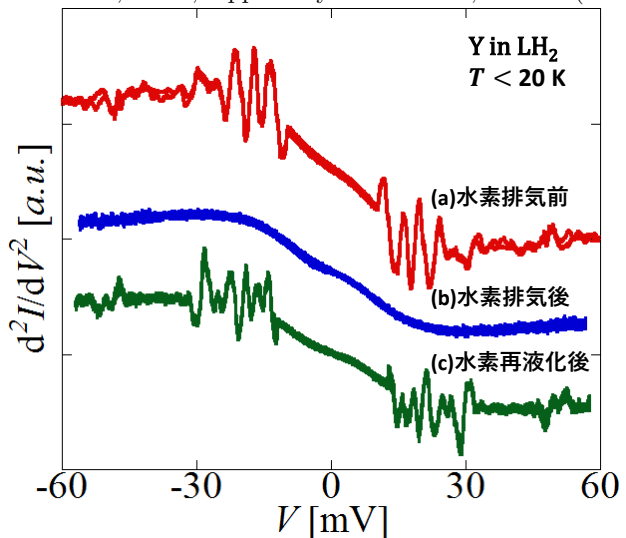
- [1] K. Nozawa, N. Endo, S. Kameoka, A. P. Tsai and Y. Ishii, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 064801 (2011)
- [2] M. Friedrich, D. Teschner, A. Knop-Gericke and M. Armbruster, J. Catal. 285, 41 (2012)
- [3] G. K. Smith, S. Lin, W. Lai, A. Datye, D. Xie and H. Guo, Surf. Sci. 605, 750 (2011)

B-13 液体水素中の金属ナノコンタクトにおける非平衡フォノンに起因する電気伝導特性の異常

九大院工^A 山口大志^A, 宮川一慶^A, 高田弘樹^A, 稲垣祐次^A, 河江達也^A

水素は最も軽い元素であり強い量子性を示すため、低温における金属中水素の拡散はトンネル効果の寄与が支配的となることが知られている。これに着目して我々は、Pd や Nb、Y といった金属で作成したナノコンタクトを液体水素 (LH₂) 中に浸した上で電圧印可して水素を吸蔵させ、その侵入・拡散過程を電気伝導特性 (dI/dV , d^2I/dV^2) を追跡することで金属内水素の動的な挙動についての研究を行っている [1]。図 1(a) は LH₂ 中に浸した Y ナノコンタクトの d^2I/dV^2 スペクトルである。V ~ 20 mV 付近でスパイク構造が観測されており、これらのスパイクが観測される電圧値はコンタクトサイズの減少に伴い高エネルギー側にシフトすることがわかった。さらに、ナノコンタクトを浸す LH₂ を取り除くと図 1(b) のようにスパイク構造が消失し、再度 LH₂ を導入することでスパイク構造が観測されるようになる (図 1(c))。この水素を除去することによるスパイク構造の消失は Pd や Nb においても同様の結果が得られており、この消失は水素の脱離に起因するものではないと考えられる。本講演では以上

の結果について詳細を報告する。[1] K. Ienaga, H. Takata, Y. Onishi, et al., Appl. Phys. Lett. 106, 021605 (2015).



Y ナノコンタクトの水素排気前後の d^2I/dV^2 スペクトル

B-14

室温以下におけるパラジウム水素系の反応速度から見積もった活性化エネルギーの水素濃度変化

九大院工^A 廣田壯平^A, 司文^A, 稲垣祐次^A, 河江達也^A

パラジウム水素系は、水素吸蔵金属の典型例として、その基礎物性から応用まで幅広い分野で長年大きな注目を集めている。本研究では、室温以下におけるパラジウムの水素吸蔵特性に着目した実験を行った。具体的には、Quantum Design 社の MPMS と研究室自作のインサートを用いて、200 K, 150 K, 120 K のそれぞれの温度下での水素吸蔵特性の経時変化測定を行った。図 1 に平衡水素圧が約 2 気圧の場合の各温度における吸蔵速度の経時変化を示す。図から明らかのように、吸蔵速度は温度低下に伴い減少するが、各温度での振る舞いはほぼ同様であり、初期のゆっくりとした反応を経て、中盤で反応は加速し、最終的に平衡状態まで徐々に向かう 3 つのプロセスに分かれて進行する。講演当日は、図 1 をもとにしたアレニウスプロットから見積もられた活性化エネルギーの水素濃度依存性等について詳しく議論する。

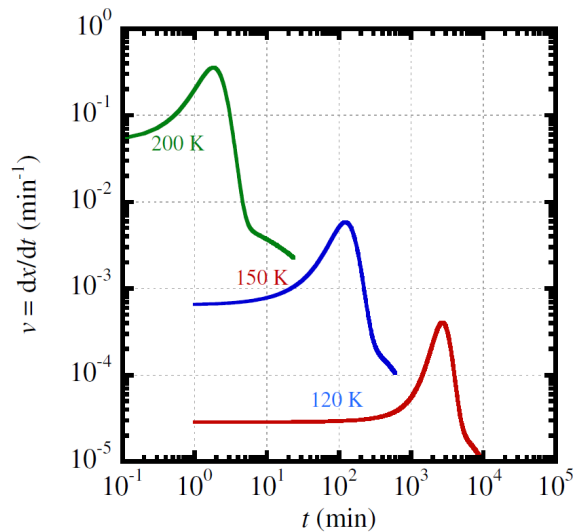


図 1: 各温度下での吸蔵速度 $v = dx/dt$ の経時変化

B-15

パラジウムナノ粒子の磁性と水素吸蔵

九大院工^A, 九大工^B 稲垣祐次^A, 廣田壯平^A, 井之川就祐^B, 河江達也^A

近年、超高圧下という条件付きであるが、金属水素化物において室温に迫る超伝導が次々に報告されている。そして 2020 年 10 月にはついに室温を超える超伝導 ($T_c=288\text{K}$) が観測された [1]。

金属水素化物における超伝導の研究は 1970 年代にパラジウム水素系 PdH_x を中心に精力的に研究されてきた。 PdH_x では T_c は水素濃度に依存して上昇し、 $x=1$ の PdH で約 10K に達することが知られている。ところが最近、オーストラリアの研究グループにより $T_c=52\text{K}$ の超伝導が PdH_x で観測されたと 2016 年のアーカイブに投稿された [2]。この現象は高圧水素暴露後に急冷したときのみ観測され、通常の水素吸蔵サイトである 8 面体サイトではなく、4 面体サイトに準安定的に吸蔵された状態に起因していると考えられる。

そこで我々は 4 面体サイト吸蔵が安定に得られるパラジウムナノ粒子に着目し、水素吸蔵特性、磁性の変化、高温超伝導の可能性について調べる研究を開始した。当日はパラジウムの磁性の粒径サイズ依存性の結果を紹介し、可能であれば水素吸蔵特性についても議論したい。

[1] E. Snider et al. Nature **586**, 373 (2020)

[2] H. M. Syed et al. arXiv:1608.01774

B-16 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ナノ粒子における準安定相の形成

九州大学大学院工^A 藤元このみ^A, 佐藤幸生^A, 寺西亮^A, 金子賢治^A

典型的な常誘電物質と信じられてきた HfO₂ の薄膜が強誘電性を示すことが 2011 年に報告された。(1) HfO₂ は室温下で単斜晶相 (P2₁/c) が最安定相であり、高温下では正方晶相 (P4₂/nmc)、立方晶相 (Fm-3m) が安定になる。HfO₂ の強誘電性の起源となる結晶相は、Mg 添加の ZrO₂ で初めて報告された極性直方晶相 (Pca2₁) であると考えられている。(2) また、従来広汎に利用されてきた強誘電体 BaTiO₃ に対し、HfO₂ は結晶子サイズが小さくても強誘電性を有する点や、Si 半導体プロセスとの親和性が高い点などから実用化への期待が高い。これまで HfO₂ の強誘電体は薄膜で報告されているが、我々は同様のナノ物質であるナノ粒子においても強誘電性が得られるのではないかと考え、これまでに Hf_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0~0.63) ナノ粒子の合成および結晶構造解析を行い、蛍石型構造単斜晶相の粒子が得られることを報告してきた。本研究では、組成を Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ に固定して、合成温度を変化させた場合のナノ粒子の結晶相の変化について調べた結果について報告する。出発原料として HfCl₄, ZrCl₄ を用い、水熱合成法により Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ナノ粒子を合成した。120、160、200 °C の温度条件で 24 時間水熱処理を行った。粉末試料に対して、X 線回折 (XRD) 測定 ((株)Rigaku 製 Smart Lab)、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察 ((株)日本電子製 JEM-ARM200F) を行った。XRD による解析の結果、いずれの試料も蛍石型構造の結晶性の粒子であることが分かった。160、200 °C で作製した試料は主に単斜晶相が存在し、120 °C の試料は準安定相の粒子が主要相であると分かったが、その結晶相を特定する事は難しかった。また、STEM 像から 120 °C 作製試料はかなり小さな結晶性粒子であることが分かった。発表では、原子分解能 STEM 像から準安定相の同定を試みた結果について報告する。

【参考文献】(1) T. S. Boscke et al., Appl. Phys. Lett., 99 (2011) 102903 (2) M. H. Park et al., Appl. Phys. Lett., 102 (2013) 242905

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP20H00314、JP20K21081、JP18K18952、JP18H01710 ならびに JSPS-DST 二国間国際交流事業 (共同研究) の助成を受けたものです。また、実験の一部は九州大学超顕微解析研究センターおよび九州大学中央分析センターにて行いました。感謝申し上げます。

B-17 正方晶系マルチドメインを有するチタン酸バリウムにおける走査透過型電子顕微鏡像シミュレーション

九州大学工学府^A 深尾海太^A, 佐藤幸生^A, 寺西亮^A, 金子賢治^A

強誘電体結晶の内部における単位格子レベルでのイオン変位は走査透過型電子顕微鏡法 (STEM) で直接観察できる。STEM 観察では、電子線入射方向への投影として原子配列を観察するため、複数のドメイン (マルチドメイン) が存在する場合に得られるイオンの変位量や方向の解釈は複雑になり得る。したがってより定量的に正しい解釈を行うため、ドメイン構造や結像条件と観察されるイオン変位の関係を系統的に理解しておくことは有用であると考えられる。本研究では、その一例として代表的な強誘電体である正方晶 BaTiO₃ のマルチドメイン構造について STEM 像シミュレーションを行った結果について報告する。STEM 像シミュレーションは Dr.Probe(1) を用いてマルチスライス法で行った。構造モデルの大きさは、水平方向 (x および y) には 3 単位格子分 (ucs) の約 1.2 nm、電子線入射方向 (z) には 50 ucs の約 20 nm とした。z 方向に 2 つの異なるドメインを有する 8 種類のモデル、2 種類の異なるドメインの厚さ (12 ucs/38 ucs および 25 ucs/25 ucs)、4 種類の異なる電子線フォーカス位置 (f = 0, -5, -10, -15 nm) についてシミュレーションを行い、像中のチタン (Ti) イオン変位を算出した。観察された Ti イオン変位はドメイン構造や厚さ、電子線のデフォーカス位置に大きく依存することがわかった。依存性の詳細については発表にて報告する。

【参考文献】(1) J. Barthel, Ultramicroscopy. 193 (2018) 1

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP20H00314、JP20K21081、JP18K18952、JP18H01710 ならびに JSPS-DST 二国間国際交流事業 (共同研究) の助成を受けたものです。感謝申し上げます。

B-18

Pt を微量添加した $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ の置換サイトに関する第一原理計算

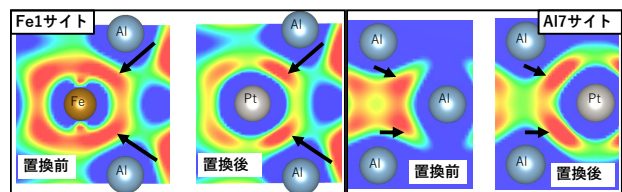
鹿児島大学大学院理工学研究科^A, 中央大学理工学部物理学科^B 湊駿文^A, 石井靖^B, 野澤和生^A

$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ は Al-Ni-Co 準結晶の近似結晶であり、Pt を微量添加することにより触媒として高活性を示す可能性が指摘されている [1]。本研究では第一原理計算を用いて Pt 置換サイトを調べる。計算には VASP を使用した。電子とイオン芯の相互作用は PAW ポテンシャルで近似し、交換相関汎関数には Perdew-Burke-Ernzerhof による一般化勾配近似を用いた。 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ は単斜晶 mS102 構造であり、Al1-15, Fe1-5 からなる計 20 の原子サイトがある。単位胞内の 102 個の原子のうち、1 つを Pt に置換して全エネルギーを比較した結果、X 線構造解析 [2] で報告されている Fe1 サイトではなく Al7 サイトが置換される場合が最安定だった。右図に示すように、Pt に置換することにより、Fe1 サイトでは周囲の Al との結合が弱まるのに対し、Al7 サイトでは強まることがわかった。講演では、これらと置換サイトの安定化機構との関係を議論

する。

[1] S. Kameoka et al., Catal Lett 146, 1309 (2016)

[2] T. Yamada et al., J. Am. Chem. Soc. 140, 3839 (2018)



Fe1サイトとAl7サイト周辺の差電荷密度。

B-19

準結晶表面のバンド計算におけるクラスタモデルの計算精度

鹿児島大学大学院理工学研究科^A, 物質・材料研究機構^B 佐藤壮紀^A, 廣戸孝信^B, 松下能孝^B, 野澤和生^A

構造に周期性がない準結晶表面を通常の第一原理バンド計算で扱う際は、表面を近似する必要がある。近似方法の1つとして、既存の準結晶表面から切り出したクラスタにより近似するクラスタモデルが挙げられるが、この方法は原子吸着エネルギーの計算精度がクラスタの大きさに依存し、形状の違いにも影響を受ける。そこで本研究では、Ag-In-Yb 準結晶から切り出した様々なサイズの円柱状及び半球状クラスタについて、代表的な安定吸着サイトを横切る直線上の吸着エネルギーを求め、クラスタモデルによる原子吸着エネルギーの計算精度を検証した。吸着エネルギーの計算には VASP(Vienna Ab initio Simulation Package) を用いた。クラスタ半径が 14 Å

以上でポテンシャルエネルギー面の不自然な揺らぎがなくなること (図 1) や、クラスタの厚さが 6 Å 以上であれば、吸着エネルギーは誤差 0.15eV 程度で計算できることが確認された。

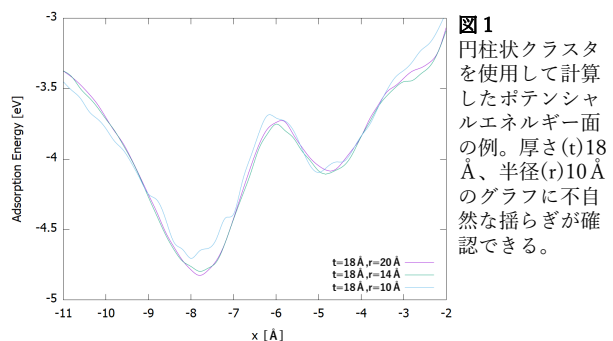


図 1 円柱状クラスタを使用して計算したポテンシャルエネルギー面の例。厚さ(t)18 Å、半径(r)10 Åのグラフに不自然な揺らぎが確認できる。

B-20

Ba の高圧ねじり加工材における超伝導相の準安定化

九工大工^A, 福岡大理^B 辻皓貴^A, 唐永鵬^A, 美藤正樹^A, 堀田善治^A, 田尻恭之^B

Ba は、圧力を印加すると 12 GPa で相変態が起こり超伝導相が安定化する。2017 年に D. E. Jackson らによって高圧力下での交流磁化率測定の結果が報告され 65 GPa までの圧力領域で行われている。彼らの研究では圧力を印加する温度を変えることで超伝導転移温度の圧力依存性が異なることが分かっている。本研究では、Ba に高圧ねじり加工を行い Jackson らとは異なる手法で相変態を起こし、常圧下での超伝導相の準安定化を行った。図 1 は 6 GPa の圧力をかけ 10 回転の高圧ねじり加工を行った Ba における交流磁化率の温度依存性を示している。2.8 K に磁気異常が確認でき常圧下でも超伝導相が準安定化されていることがわかる。

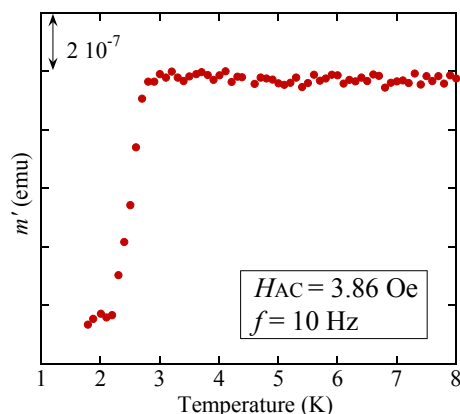


図 1 Ba の交流磁化率の温度依存性

B-21

Cu(Ir_{1-x}Rh_x)₂S₄ 系における金属-絶縁体転移の消失

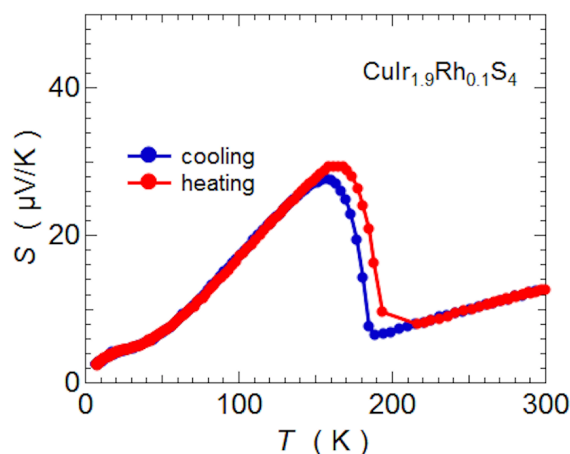
鹿児島大理工^A, 鹿児島大理^B, 室蘭工大工^C, 鹿児島大共セ^D 鹿島 頌太^A, 今村 有助^A, 坂井 奎太^B, 永田 正一^C, 伊藤 昌和^D

スピネル構造は金属酸化物やカルコゲナイドなどによく見られる構造であり、 AB_2X_4 という組成式で表すことができる。A, B サイトには遷移金属が、X サイトには酸素や硫黄などのカルコゲンが入る。また B サイトの形式価数は +3.5 価となり、これは 3 価と 4 価を持つ B イオンが同時に存在する混合原子価状態を持つことを意味する。硫化スピネル $CuIr_2S_4$ は $T_{MI} \approx 230$ K で電荷秩序化による金属-絶縁体 (MI) 転移を示すことが知られている。(1) また Ir サイトを Rh で置き換えると MI 転移が抑制される。

今回、我々は $Cu(Ir_{1-x}Rh_x)_2S_4$ の熱輸送特性を調べた。図 1 に $CuIr_{0.19}Rh_{0.1}S_4$ のゼーベック係数の温度依存性を示す。同サンプルの電気抵抗の温度依存性から転移温度 T_{MI} は 190 K まで減少することがわかっており、対応する温度で明確なヒステリシスを伴うステップ状の異常が確認された。また x の増加に伴い、このステップ状の異常の大きさ、 T_{MI} がともに減少することがわかった。

発表ではこの系の電気抵抗率、熱伝導率の温度依存性、さらには MI 転移消失後の輸送特性についても議論する。

(1) N. Matsumoto, R. Endoh, et al. Phys. Rev. B 60 5258 (1999)



B-22

スピングラスを持つ $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{S}_4$ の熱輸送特性

鹿児島大理工^A, 鹿児島大理^B, 室蘭工大工^C, 鹿児島大共セ^D 今村有助^A, 鹿島頌太^A, 坂井奎太^B, 永田正一^C, 伊藤昌和^D

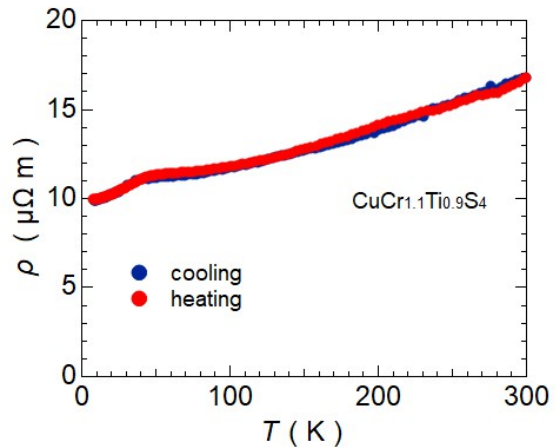
スピネル構造は AB_2X_4 という組成式で表すことができ、A, B サイトには遷移金属、X サイトには酸素や硫黄などのカルコゲンが入る。AX₄で四面体、BX₄で八面体構造を作り、結晶構造に由来する磁氣的フラストレーションを持つことでも知られている。硫化スピネル CuCr_2S_4 は $T_C \simeq 380\text{K}$ の強磁性体で、系の Cr イオンは 3 価と 4 価が存在する混合原子価状態をとり、系の電気伝導と磁性に深く関わっている。この Cr を Ti で置換していくと、スピングラスの発現など複雑な磁性的特性を持つことも報告されている。(1)

今回我々は $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{S}_4$ の熱輸送特性について調べた。図 - 1 に $\text{CuCr}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{S}_4$ の電気抵抗の温度依存性を示す。この物質は $T_C = 40\text{K}$ 付近に強磁性転移をもつことが報告されているが、 T_C でキック状の異常が確認できる。

発表では、この系の熱伝導率、電気抵抗等の輸送特性につい

ても議論する。

(1) F. Kariya, S. Ebisu, S. Nagata: Journal of Solid State Chemistry 182 608 (2009)



B-23

3He-4He 混合ガスからの 3He 精製装置の開発

九大院工^A 永石誠之助^A, 岩波舜也^A, 植嶋玄^A, 稲垣祐次^A, 河江達也^A

近年注目されている量子コンピュータの安定動作には、極低温状態が不可欠である。この極低温状態を実現するため、³He と ⁴He の混合液を冷却寒剤として使用する希釈冷凍機が用いられる。一方、³He は自然界にはほとんど存在せず人工的に作られるため、供給量には限りがあり、現在は入手が非常に困難な状態にある。この状況は量子コンピュータ開発をはじめとした量子工学や量子物理の発展に大きな支障となっている。そこで我々は ³He ガスの安定供給を目指し、古い希釈冷凍機に残された ³He-⁴He 混合ガスから ³He を分離精製する技術の開発を目指している。具体的には ³He と ⁴He の蒸気圧の差を利用して、それぞれを分離精製する。³He と ⁴He は 1 気圧の蒸気圧下ではそれぞれ約 3.2K、4.2K で液化し、低温になるにしたがいその蒸気圧差は急激に増大する。例えば、2K では約 10 倍の蒸気圧の差が、1K になると 100 倍以上の差になる。そこで T_j1K において混合ガスの精製を実施するため、³He 冷凍機に分離精製装置を取り付けた実験装置を製作し実験を行った。試料ガスとして実際に希釈冷凍機で用いていた 13.2L の混合ガス (³He : ⁴He = 20.5% : 79.5%) を用いて精製を行った。その結果、³He 濃度 75% (2L) まで上昇させたものと、6% (11L) の低濃度のものに分離することができた。さらに、この低濃度の混合ガスを再び精製することで、³He 濃度を 1.1% (10L) まで低減して回収することができた。講演では上記実験を行った装置を改良した後のガス精製結果も含め、詳細について報告する予定である。