

---

# 会場 B

## 領域 8, 9

---

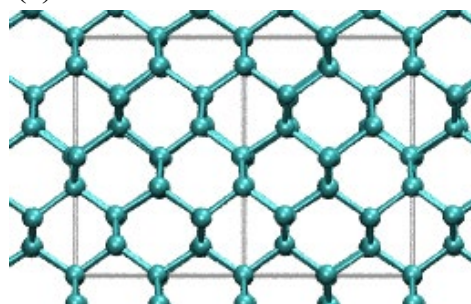
### B-1

#### 非断熱第一原理分子動力学法に基づくダイヤモンドのグラファイト化現象の研究

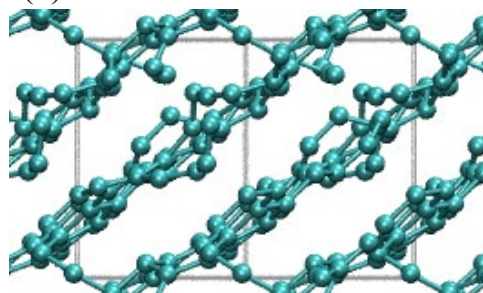
熊大院自然<sup>A</sup>, 熊大院先端<sup>B</sup>, 南カリフォルニア大学<sup>C</sup> 福島省吾<sup>A</sup>, 島村孝平<sup>B</sup>, 高良明英<sup>A</sup>, 下條冬樹<sup>B</sup>,  
Aiichiro Nakano<sup>C</sup>, Rajiv K. Kalia<sup>C</sup>, Priya Vashishta<sup>C</sup>

ダイヤモンドは軟 X 線レーザーを照射することでグラファイトへと転移することが知られている。このグラファイト化現象はダイヤモンド構造の (111) 面上で起こることが示唆されているが、詳細な機構は未だ明らかになっていない。我々は励起状態のダイナミクスを得ることができる非断熱第一原理分子動力学 (NAFPMD) 法に基づいて、ダイヤモンドのグラファイト化現象の再現及びその機構の解明を目的としている。本研究では、64 個の炭素原子からなる系を用いて NAFPMD シミュレーションを行った。図 (a)、(b) はそれぞれ 0、550 fs における系の構造を示す。550 fs において (211) 面上でダイヤモンドからグラファイトへの転移が見られ、5、7 員環のような欠陥を含むグラファイト構造が得られた。発表では、(111) と (211) 面上のグラファイト化機構の比較、及び Nudged Elastic Band 法を用いて計算したエネルギー障壁についても議論する。

(a) 0 fs



(b) 550 fs



## B-2

### 酸化チタンナノシートによりトラップされた水の原子間力顕微鏡測定

熊本大学大学院自然科学教育部<sup>A</sup>, 長岡技術科学大学<sup>B</sup>, 熊本大学大学院先端科学研究部<sup>C</sup>, 熊本大学産業ナノマテリアル研究所<sup>D</sup> 中村駿<sup>A</sup>, 船津麻美<sup>B</sup>, 原正大<sup>C,D</sup>

原子間力顕微鏡 (AFM) で直接試料表面に存在する水を観察することは困難であるが、親水性であるマイカ上に疎水性であるグラフェンを覆うことによりトラップされた水を観察できることが分かっている [1]。本研究では、同様の方法を用いることで疎水性であるグラファイト表面を親水性である酸化チタンナノシートで覆い、トラップされた水を観察した。グラファイトはスコッチテープを使った機械的剥離を用いて転写、酸化チタンナノシートは Langmuir-Blodgett 法を用いて積層させ試料を作製した。トラップされた水が抜ける様子を確認するため、温度を上げながら複数回加熱処理を行い、その都度測定を行った。右図は AFM 測定で得た画像で (a)、(b) はそれぞれ 250 °C、300 °C 加熱後のグラファイト上酸化チタンナノシートの高さ像、(c) は (b) の破線部における断面形状図である。300 °C 以上の加熱処理により水が抜け、深さ 0.4nm 程度のフラクタルな模様を確認できた。 [1] K. Xu et al., Science 329, 1188 (2010).

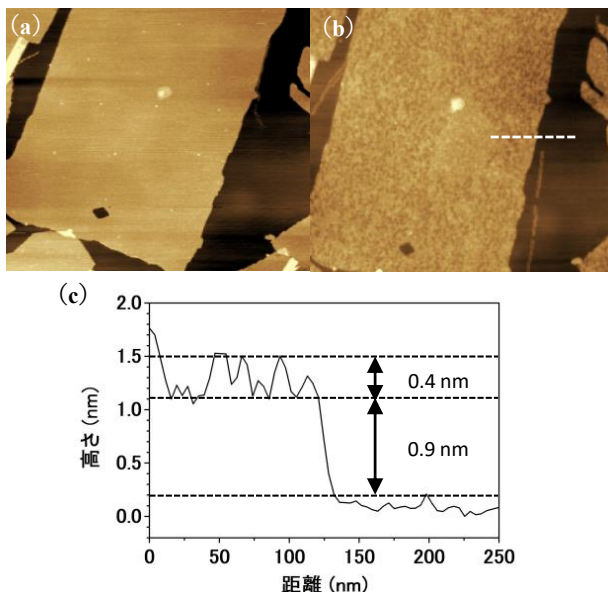


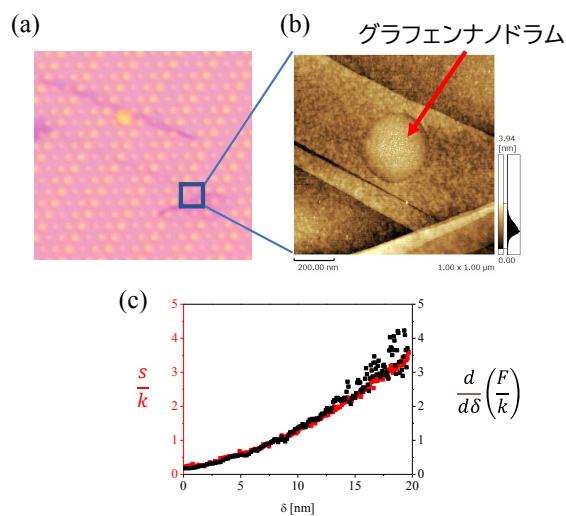
図 グラファイト上酸化チタンナノシートの (a)250°C (b)300°C 加熱後の高さ像。 (c)図(b)の破線部における断面形状図。

## B-3

### カンチレバーの熱振動によるグラフェンナノドラムの機械的特性の測定

熊本大学大学院自然科学教育部<sup>A</sup>, アンリツ株式会社先端技術研究所<sup>B</sup>, 熊本大学大学院先端科学研究部<sup>C</sup>, 熊本大学産業ナノマテリアル研究所<sup>D</sup> 竹原凜<sup>A</sup>, 宇都優希<sup>A</sup>, 鎌田雅博<sup>B</sup>, 松井朋裕<sup>B</sup>, 原正大<sup>C,D</sup>

グラフェンは高い電気伝導性やヤング率を持つことから、グラフェンナノドラムを利用した機械的共振器などの応用について研究が進められている。ドラム上でのしわや欠陥、エッジ付近でのグラフェンと基板の密着性などが、全体的な特性に影響を与えることが考えられるため、局所的な形状変化や機械的特性を評価することが重要である。本研究では、原子間力顕微鏡によるフォースカーブ測定と同時にカンチレバーの熱振動スペクトルを測定し、比較した。カンチレバーは熱揺らぎにより振動しており、試料と接触させることで、試料の局所的な弾性を測定することができる [1,2]。右図 (c) はカンチレバーをグラフェンナノドラムに押し付けた時のひずみ量  $\delta$  に対し、カンチレバーのばね定数  $k$  とグラフェンナノドラムのばね定数  $s$  の比率の変化を 2つの測定でそれぞれプロットしている。この結果を見ると良い一致を示すことがわかる。 [1] K. Yamanaka et al., Jpn. J. Appl. Phys. 35, 3787 (1996). [2] U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold, Rev. Sci Instrum 67, 3281 (1996).



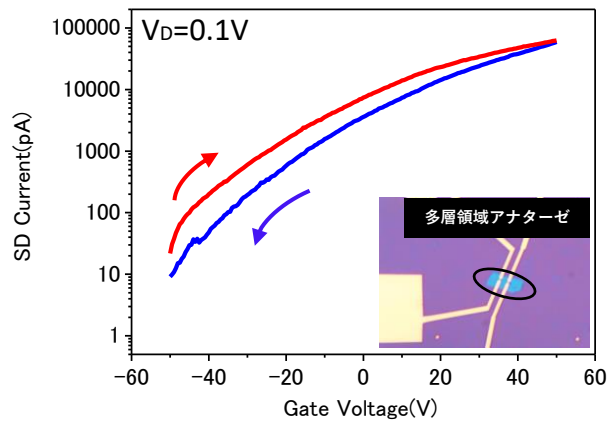
(a)光学顕微鏡画像 (b)原子間力顕微鏡画像  
(c)フォースカーブ測定 (黒)と熱振動スペクトル測定 (赤)の比較

## B-4

### 酸化チタンナノシートから加熱生成されたアナターゼナノ構造素子の FET 特性

熊本大学大学院自然科学教育部<sup>A</sup>, 長岡技術科学大学<sup>B</sup>, アンリツ株式会社先端技術研究所<sup>C</sup>, 熊本大学大学院先端科学研究部<sup>D</sup>, 熊本大学産業ナノマテリアル研究所<sup>E</sup> 宇都優希<sup>A</sup>, 竹原凜<sup>A</sup>, 船津麻美<sup>B</sup>, 松井朋裕<sup>C</sup>, 原正大<sup>D,E</sup>

2次元物質の一つとして知られている酸化チタンナノシートを加熱することで結晶構造が変化しアナターゼナノ構造が得られる [1]。このアナターゼナノ構造の伝導特性として電界効果トランジスタ (FET) を作製し、ゲート電圧依存性の測定を行った。本研究では、加熱前のナノシートの層数や電極の金属を変えて素子作製を行いゲート電圧依存性を測定することで伝導特性の違いを調べた。図は多層のナノシートを加熱変換したアナターゼ構造のゲート電圧依存性のグラフである。n 型のトランジスタ挙動を確認することが出来た。先行研究では電極素子に Al/Au を使用していたが、本研究では Al/Au 電極素子よりも Ni/Au 電極素子の方がより大きい電流値のゲート電圧依存性を示した [2]。[1] K.Fukuda et al., J. Am. Chem. Soc 129, 202 (2007). [2] S.Sekizaki et al., Nanoscale 9, 6471 (2017).

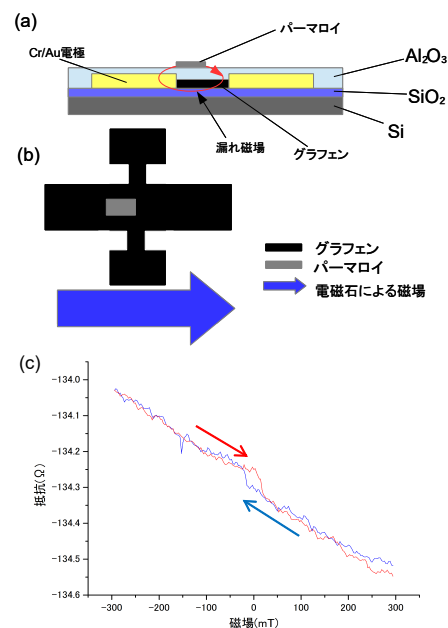


## B-5

### グラフェンホール素子を用いた微小磁性体の磁化検出

熊本大学大学院自然科学教育部<sup>A</sup>, 熊本大学大学院先端科学研究部<sup>B</sup>, 熊本大学産業ナノマテリアル研究所<sup>C</sup> 井崎優太<sup>A</sup>, 原正大<sup>B,C</sup>

グラフェンはその薄さと電気伝導性から様々なデバイスへの応用が期待される二次元材料である。本研究では、酸化被膜付きシリコン基板上的グラフェンにホール素子を作製し、アルミニウムの酸化膜を挟んで載せた微小磁性体 (パーマロイ) が生じる漏れ磁場を観測する実験を行った。グラフェンはキッシュグラファイトを機械的剥離法を用いて剥離し、ホール素子と微小磁性体は電子線リソグラフィ法を用いて作製した。磁性体の磁化方向を変化させるために、グラフェンの面に対して、ほぼ水平方向になるように磁場を印加した。図 (c) のグラフは磁場に対するホール抵抗の変化を多数回の平均をとった結果である。ゼロ磁場付近でヒステリシスが見られることから、微小磁性体の磁化の変化をとらえることが出来たと考えられる。



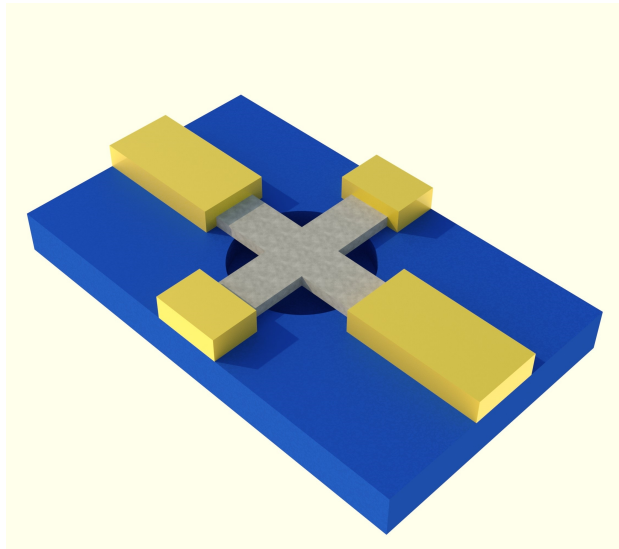
図(a)作製したホール素子の断面図  
図(b)ホールクロスと磁性体の位置関係(上から見た図)  
図(c)ホール素子の面内磁場に対する変化

## B-6 宙吊りグラフェン4端子素子の電気伝導特性

熊本大学大学院自然科学教育部<sup>A</sup>, アンリツ株式会社先端技術研究所<sup>B</sup>, 熊本大学大学院先端科学研究部<sup>C</sup>, 熊本大学産業ナノマテリアル研究所<sup>D</sup> 堤康二郎<sup>A</sup>, 鎌田雅博<sup>B</sup>, 松井朋裕<sup>B</sup>, 原正大<sup>C,D</sup>

グラフェンはその優れた特性により盛んに研究が行われている二次元物質であり、将来的なデバイス等への加工、利用が期待されている。グラフェンは高い電気伝導性を持つが、表面積が体積に対して大きいことから周囲の影響によって電気伝導が大きく変化する。このためグラフェンの純粋な電気伝導特性を測定するにはその周囲の物質による影響を減らすことが重要である。グラフェンへの周囲の影響を減らすために、グラフェン直下の基板を削って宙吊りにする方法が報告されている [1]。本研究では、基板に円形の穴をエッチングした後グラフェンを転写し、宙吊りの4端子構造を作製することを試みている。発表では、素子の作製状況や4端子測定の結果について報告する。

[1]X. Du et al., Nat. Nanotechnol. 3, 491 (2008).



図：作製した素子の模式図

## B-7 超伝導ニオブナノ接合への水素吸蔵によるジョセフソン電流への影響

九州大学院工学府<sup>A</sup> 太子周<sup>A</sup>, 宮川一慶<sup>A</sup>, 芳賀雄仁<sup>A</sup>, 志賀雅巨<sup>A</sup>, 河江達也<sup>A</sup>

水素 (H) や重水素 (D) は質量が小さいため、強い量子性を示す。我々は、液体水素 (LH<sub>2</sub>) または液体重水素 (LD<sub>2</sub>) 中に浸した金属ナノコンタクトの電気伝導特性の変化を追跡し、コンタクト間に微小電圧を印加することでトンネル効果による水素吸蔵が誘起されることを明らかにしている [1]。今回、数 mV の範囲で特徴的な特性を示す超伝導ナノコンタクトを利用することで、より高精度な水素吸蔵の検出ができなかと考え、水素または重水素を吸着させた超伝導状態の Nb ナノコンタクトの特性評価を行った [2]。図 1 に、T~4 K で H(D) に曝した Nb ナノコンタクトの I-V 特性を示す。それぞれ、最大で 8–70 mV (H 吸着時) および 5–80 mV (D 吸着時) の電圧を印加後に測定した。最大電圧の増加に伴い、ジョセフソン電流が抑制されることが分かる。特に、40 mV 以上の電圧印加で、ジョセフソン電流はより大きく抑制される。これらの結果は、コンタクト間に印加する電圧の増加により、H(D) 吸蔵がより促進されることで説明でき、LH<sub>2</sub>(LD<sub>2</sub>) 中での実験結果と一致する。本講演では実験結果について、その詳細を報告する。

[1] K. Ienaga, H. Takata, Y. Onishi, et al., Appl. Phys. Lett. 106, 021605 (2015). [2] K. Miyakawa, H. Takata, T. Yamaguchi, et al., Appl. Phys. Express. 15, 013002 (2022)

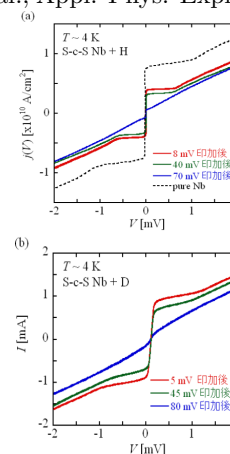


図 1. T~4 K で(a)水素および(b)重水素中に曝した超伝導 Nb ナノコンタクトに対して、一定電圧を印加後に測定した I-V 特性。それぞれ、最大で 8, 40, 70 mV (水素吸着時) および 5, 45, 80 mV (重水素吸着時) の電圧を印加後に測定した。なお、縦軸は電流密度で示している。また、比較として pure Nb の I-V 特性も示している。

## B-8

### 超伝導バナジウムナノワイヤの電気伝導測定による水素吸蔵現象の観測

九大工<sup>A</sup>, 九大院工<sup>B</sup> 芳賀雄仁<sup>A</sup>, 宮川一慶<sup>B</sup>, 太子周<sup>B</sup>, 志賀雅巨<sup>B</sup>, 河江達也<sup>B</sup>

水素は最も軽い元素で、強い量子性を持つため、低温下ではトンネル効果によって金属中へ吸蔵、拡散することが知られている。そこで我々は、ナノコンタクトを液体水素中に浸し、点接合分光測定によりその過程を追跡している。これまでに、水素中でコンタクト両端に電圧を印加すれば、20 K以下の低温でも水素吸蔵を誘起、促進できることを明らかにしている [1]。本研究では、電圧印加による水素吸蔵現象の高精度測定を目的として、超伝導状態のバナジウムを用いて実験を行った。

図は水素中のバナジウムナノ接合の  $I-V$  特性を示しており、それぞれ 4, 40, 90 mV の電圧を印加後に測定したものである。印加電圧が大きくなるにつれ、ゼロバイアスにおける臨界電流が減少していることが分かる。これは印加電圧の増加に伴い水素化物が生成されたためと考えられる。本講演では以上の詳細について報告する。

[1] K. Ienaga, H. Takata, Y. Onishi, *et al.*,

Appl. Phys. Lett. **106**, 021605 (2015).

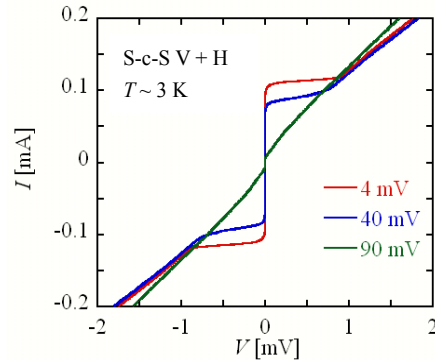


図. 水素中における超伝導バナジウムナノ接合に最大で 4, 40, 90 mV の電圧を印加後に測定した  $I-V$  特性の変化

## B-9

### LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面に対する第一原理計算

九州工大院工<sup>A</sup> 相川達郎<sup>A</sup>, 中村和磨<sup>A</sup>, 松本要<sup>A</sup>

本講演では、2種のバンド絶縁体ペロブスカイト型酸化物 LaAlO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> からなるヘテロ界面の構造安定性と電子構造について第一原理計算を用いた研究結果を発表する。LaAlO<sub>3</sub> は (001) 方向に沿って +1 価の LaO 層と -1 価の AlO<sub>2</sub> 層が交互に積層して作られており、電気双極子の交代構造が局所的に生じている。こうした酸化物は極性型酸化物と呼ばれる。SrTiO<sub>3</sub> のような無極性型酸化物 (中性層 SrO と TiO<sub>2</sub> の積層構造) と極性酸化物 LaAlO<sub>3</sub> が接合されると、接合界面の極性不整合により、極性型酸化物の積層数の増加にともなってポテンシャルエネルギーが増大し、界面近傍で電荷再配列が自発的に生じる。このような現象を「分極崩壊」と呼び、LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面に興味深い電氣的性質を生じさせる [1]。たとえば、(AlO<sub>2</sub>)/(SrO) 界面は絶縁的な振る舞いを示す一方で、(LaO)/(TiO<sub>2</sub>) 界面は金属伝導を示すことが知られている [2]。また (LaO)/(TiO<sub>2</sub>) 界面では、これの上に LaAlO<sub>3</sub> を 4 ユニットセル以上積層することにより、超伝導が発現することも知られている [3]。こうした物性を第一原理計算を利用して微視的・定量的に理解しようとする取り組みは盛んであるが、分極崩壊が起こりうる系は第一原理計算の周期境界条件と矛盾するため、取り扱いが簡単ではない。本研究では、LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> の超格子に真空層を導入したスラブ系を設定し、これの第一原理計算を行うことで真空層の電子状態への影響について解析を行った。講演では、電子状態密度および電子構造に対するワニエ関数解析の詳細について報告する。

[1] N. Nakagawa, H. Y. Hwang and D. A. Muller, Why some interfaces cannot be sharp, *Nat. Mater.*, **5**, 204-209 (2006).

[2] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, A high-mobility electron gas at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface, *Nature*, **427**, 423-426 (2004).

[3] N. Reyren, S. Thiel, et al., Superconducting interfaces between insulating oxides, *Science*, **317**, 1196 (2007).

## B-10 酸化した PdZn(111) 表面への OH 吸着の第一原理計算

鹿児島大理<sup>A</sup>, 鹿児島大理(現:(株)RKKCS)<sup>B</sup>, 中大理工<sup>C</sup> 岩村和哉<sup>A</sup>, 大谷友輔<sup>B</sup>, 石井靖<sup>C</sup>, 野澤和生<sup>A</sup>

PdZn 触媒はメタノール水蒸気改質反応 (Methanol Steam Reforming, MSR) において Cu 系触媒と同程度の活性・CO<sub>2</sub> 選択率を持つ。PdZn 触媒の高い CO<sub>2</sub> 選択率に関して、MSR 中に PdZn 触媒表面上に形成される ZnO の重要性が指摘されているが、ZnO が MSR 中に形成されるメカニズムは不明である [1]。そこで我々は PdZn 触媒表面上に ZnO が形成される可能性やそのメカニズム解明のため、第一原理計算を用いて酸化した PdZn(111) 表面の構造を調査した [2]。その結果、酸素被覆率が 0.75ML に達した際の表面構造にはウルツ鉱型 ZnO に似た六角形リング構造が形成されることがわかった。ウルツ鉱型 ZnO は H<sub>2</sub>O の脱水素化に活性があることが知られており、ここで得られた酸化した PdZn(111) 表面も、H<sub>2</sub>O の脱水素化に対して活性を持つ可能性がある。そこで今回は、酸化した PdZn(111) 表面における H<sub>2</sub>O の活性化障壁を調べるために必要な OH 吸着状態について調査した。

計算には擬ポテンシャルと平面波基底を用いた密度汎関数法第一原理計算パッケージである VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いた。表面はそれぞれ 6 層の原子層と真空層で構成されるスラブモデルにより近似した。原子層の原子位置はバルク側の 3 原子層は固定し、真空側の 3 原子層は構造緩和させた。OH は表面に対して一つだけ吸着させた。

酸化した PdZn(111) 表面上に OH を吸着させたところ、吸着エネルギーは -2.67eV となった。吸着エネルギーはそれぞれ PdZn(111) 上で -3.14eV、ZnO(0001) 上で -4.37eV と報告されており [3]、我々の結果はそのどちらよりも小さいエネルギー値となった。

- [1] M. Friedrich, S. Penner, M. Heggen, M. Armburster, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 4389 – 4392(2013)
- [2] 岩村和哉, 大谷友輔, 石井靖, 野澤和生, 第 127 回日本物理学会九州支部例会 (2021)
- [3] G. K. Smith, S. Lin, W. Lai, A. Datye, D. Xie, H. Guo, *Surf. Sci.* 605, 750-759(2011)

## B-11 Ag-In-Yb 準結晶 2 回軸表面におけるペンタセンの安定吸着サイトに関する第一原理計算

鹿児島大学<sup>A</sup> 佐藤壮紀<sup>A</sup>, 野澤和生<sup>A</sup>

走査型トンネル顕微鏡を用いた先行研究により、Tsai 型と呼ばれる icosahedral (i) 相 Ag-In-Yb 準結晶の 2 回軸表面に吸着したペンタセン (Pn) 分子は、基板の Yb 原子の分布に依存して準周期的に配列することが確認されている。また、Pn 分子の吸着サイトとして Yb 原子のペアから成るサイトが提案されている [1]。

本研究では、Pn 分子が吸着した 2 回軸表面の安定性について、密度汎関数理論による第一原理計算を用いて調査した。この計算では、原子構造データ [2] から切り出した原子クラスター [3] により表面を近似するクラスターモデルを使用した。Pn 分子 1 つを表面に対して平行に配置し、表面上の様々なサイトにおいて吸着エネルギーを求めた。その結果、Pn 分子を先行研究 [1] で提案されたサイトに配置した場合よりも、Tsai 型準結晶の構造単位の 1 つである acute rhombohedron (AR) が密集するサイトに配置した場合の方が高い安定性を示した。発表では AR の重要性について議論する予定である。

- [1] A. Alofi, D. Burnie, S. Coates, R. McGrath, H.R. Sharma, *Mater. Trans.* 62 (3), 312-316 (2021).
- [2] H. Takakura, C.P. Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, A.P. Tsai, *Nat. Mater.* 6, 58-63 (2007).
- [3] M. Sato, T. Hiroto, Y. Matsushita, K. Nozawa, *Mater. Trans.* 62 (3), 350-355 (2021).

## B-12

### ニューラルネットワークを用いた準結晶 Ag-In-Yb 表面上の Pb 吸着エネルギーの予測

鹿児島大学大学院理工学研究科<sup>A</sup> 福山勝也<sup>A</sup>, 野澤和生<sup>A</sup>

近年、準結晶表面上に吸着した原子や分子が準周期配列する例が報告されており、準周期性を反映した物性の発現が期待されている [1,2]。これらの物性を議論する上で原子構造・電子構造の理解が不可欠であるが、準結晶には周期性がないため、周期構造を前提とした既存のバンド計算の手法を適用するためには何らかの方法で準結晶表面を近似する必要がある。この近似法のうち、準結晶表面を原子クラスターで近似する方法では、クラスター中央部においては準結晶の原子配列を正確に扱うことができる反面、クラスター周縁部においては化学的環境が本来の結晶中と大きく異なるため、構造緩和計算や分子動力学計算を使用した吸着構造の決定が困難である。このため吸着構造は、第一原理計算によって求められる吸着エネルギーの空間分布に基づいて議論されるが、準結晶表面上の3次元的な空間分布を得るためには膨大な量の計算が必要になる。

そこで本研究では、Tsai 型 Ag-In-Yb 準結晶表面の 5 回対称表面に吸着する 3 次元吸着エネルギー分布を、ニューラルネットワークによる機械学習で予測することを試みる。吸着子から見た表面原子の相対的な原子配置を原子間距離に基づく 2 次元配列に変換し、これと吸着エネルギーを用いてネットワークを訓練した。発表では、現段階で達成できている精度と現状の問題点について報告する。

[1]H. R. Sharma, K. Nozawa, J. A. Smerdon, P. J. Nugent, I. McLeod, V. R. Dhanak, M. Shimoda, Y. Ishii, A. P. Tsai and R. McGrath, Nat. Commun. 4, 2715 (2013).

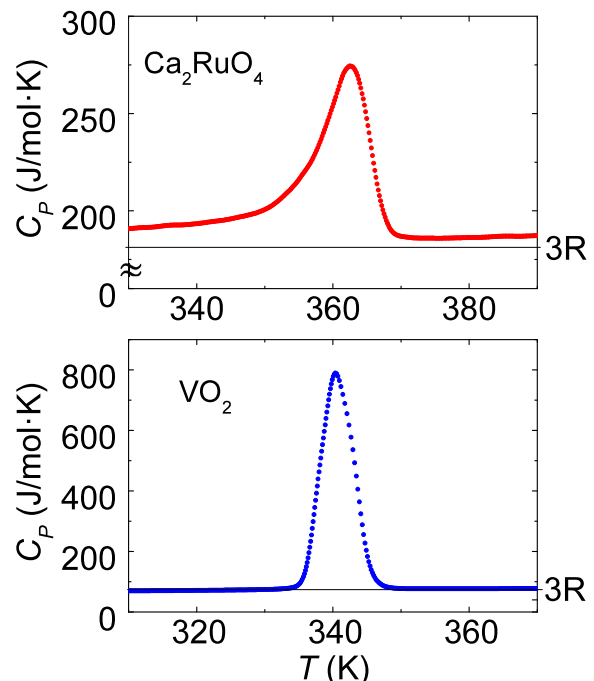
[2]J. A. Smerdon, K. M. Young, M. Lowe, S. S. Hars, T. P. Yadav, D. Hesp, V. R. Dhanak, A. P. Tsai, H. R. Sharma and R. McGrath, Nano Lett. 14, 1184-1189 (2014).

## B-13

### モット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ とその類似物質の比熱測定

久留米工業大学 工学部<sup>A</sup> 高木翼<sup>A</sup>, 安藤優花<sup>A</sup>, 横田崇亘<sup>A</sup>, 小倉弘幹<sup>A</sup>, 井野明洋<sup>A</sup>, 中村文彦<sup>A</sup>

$\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  や  $\text{VO}_2$  はモットメモリーを実現する物質として注目されている。しかし、両者の相転移機構は未解明のままである。 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は、室温から昇温していくと 360 K 付近で体積が大きく収縮（負の熱膨張）し絶縁体から金属に 1 次相転移する。一方、 $\text{VO}_2$  も 340 K で絶縁体から金属に転移するが、負の熱膨張は示さない。我々は、示差熱 (DTA), 比熱 (DSC) の測定から両者の絶縁体金属転移の機構の比較を目的に実験を行った。 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  も  $\text{VO}_2$  の DTA, 比熱の温度依存性にも相転移（潜熱）によるピークが現れる。しかし、その形状は両者で異なっている。図からわかるように、 $\text{VO}_2$  の比熱は転移前後でベースラインに変化はなく、Dulong-Petit の法則に従ってほぼ高温比熱の  $3R$  となるが、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  では転移の前後でベースラインがずれており低温側で  $3R$  より大きくなっている。講演では両者の形状やの違いの詳細、昇温速度依存性について報告する。



## B-14

### YBCO系超伝導セラミクスにおけるグレイン間相転移の比較

九工大院工<sup>A</sup>, 京都工繊大<sup>B</sup>, 徳島大理工<sup>C</sup> 川口皓大<sup>A</sup>, 三明瞭太<sup>A</sup>, 藤井孝徳<sup>A</sup>, 出口博之<sup>A</sup>, 美藤正樹<sup>A</sup>, 萩原亮<sup>B</sup>, 久田旭彦<sup>C</sup>

我々は、YBCO系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。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(Y124系)およびYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(Y123系)のセラミクスでは、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超伝導転移点( $T_{c2}$ )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、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ガラス相が存在することを確認した。しかし、Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15</sub>(Y247系)のセラミクスにおいては、図1のように低磁場下では $T_{c2} < T_{c3}$ となり、カイラルガラス相は存在しない。この違いを調べるために、交流磁化の周波数依存、I-V測定の温度依存より、両転移の臨界指数を求めて比較検討を行ったので報告する。

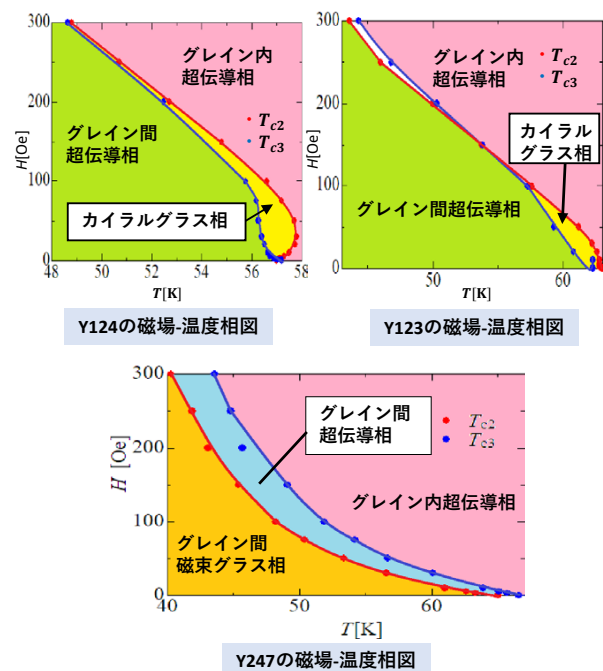


図1 YBCO系セラミクスの磁場-温度相図

## B-15

### NiS ナノ結晶の金属絶縁体転移

佐賀大理工<sup>A</sup>, 佐賀大SLセ<sup>B</sup>, NSRRC<sup>C</sup>, 岡山理科大<sup>D</sup>, 九工大<sup>E</sup>, 熊本大院自然<sup>F</sup>, ファインセラミックセンター<sup>G</sup>, 理研<sup>H</sup>, CEMS<sup>I</sup> 宮崎駿<sup>A</sup>, 富永泰佑<sup>A</sup>, 川原岳<sup>A</sup>, 赤瀬慶祐<sup>A</sup>, 今村真幸<sup>B</sup>, 高橋和敏<sup>B</sup>, 石井啓文<sup>C</sup>, 吉村政人<sup>C</sup>, 稲垣祐次<sup>D</sup>, 河江達也<sup>E</sup>, 木田徹也<sup>F</sup>, 末廣智<sup>G</sup>, 南任真史<sup>H</sup>, 石橋幸治<sup>H,I</sup>, 石渡洋一<sup>A</sup>

硫化ニッケル(NiS)は265 K付近で反強磁性転移と金属絶縁体転移(MIT)が同時に生じる。構造は全温度領域で六方晶のNiAs型構造をとるが、相転移で格子定数の跳びは観測される。また抵抗率は相転移で約20倍の急激な変化を示すが、低温相においてもギャップが開かず金属のままである。慣習に従って、この相転移をMITと呼び、低温相を反強磁性非金属相と呼ぶこととする。本研究ではNiSナノ結晶の相転移の研究を行った。右図はFeを11%ドープしたサンプルのXRDパターンとTEM画像である。NiS単相に近く、平坦な結晶面を持ち、平均サイズが35 nm程度であることが示されている。NiSナノ結晶サンプルは他にもドープ量やサイズ

を変えて合成しており、それらのサンプルにおける相転移の発現について光電子分光測定、SQUID磁化測定、XRD測定から調べている。当日はNiSナノ結晶の相転移を議論する。

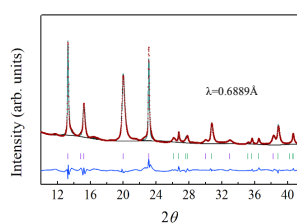


図1 Fe(11%)ドープNiSナノ結晶のXRDパターンおよびリートベルト解析結果。測定に用いた波長は、0.6889 Å。

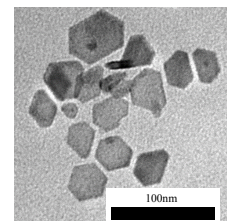


図2 Fe(11%)ドープNiSナノ結晶のTEM画像。



## B-16

### 擬ブルッカイト $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ 単結晶の基礎物性

鹿児島大理工<sup>A</sup>, 上智大理工<sup>B</sup>, 早大理工<sup>C</sup> 吉永汰正<sup>A</sup>, 有蘭実駿<sup>A</sup>, 犬童代悟<sup>A</sup>, 田代龍太郎<sup>A</sup>, 森本和樹<sup>A</sup>, 荒井陽光<sup>B</sup>, 白崎巧<sup>B</sup>, 桑原英樹<sup>B</sup>, 勝藤拓郎<sup>C</sup>, 奥田哲治<sup>A</sup>

バルクの擬ブルッカイト  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  は  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\lambda$  の構造異性体を持ち、昇温により単斜晶  $\beta$  相から単斜晶  $\lambda$  相、さらに昇温により  $\lambda$  相から斜方晶  $\alpha$  相へ逐次構造相転移を起こす。低温で隣接する  $\text{Ti}^{3+}$  イオン ( $S=1/2$ ) がスピン一重項の二量体 (dimer) を形成するため、低温  $\beta$  相では非磁性となるが、約 460K の 1 次の構造相転移により dimer が部分的に解離し常磁性  $\lambda$  相へ相転移し、磁性と輸送特性が劇的に変化することが知られている。さらに近年、ナノ結晶において、 $\beta$  相と  $\lambda$  相間を光により可逆的に相転移させることが可能であることが報告され、新たな光誘起相転移物質としても注目されている。

我々はこの  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  の Ti を Al に置換した  $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$  の単結晶を育成し、結晶構造、磁性、輸送特性を調べたところ比較的良好な電気伝導率を示す  $\alpha$ 、 $\lambda$  相においても dimer 相関が残留し、動的な dimer 相が実現している可能性を報告した。[1] 本研究では、より幅広い Ti の形式価数において結晶構造、磁性、輸送特性、熱電特性を調べるために、 $\text{Ti}^{3+}$  を  $\text{Mg}^{2+}$  で置換した  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$  の単結晶を育成し物性を評価した。本発表では、前回発表から進展した各種物性の解析に基づいて、本系での dimer 相関について議論する。

[1] R. Takahama, et al., Phys. Rev. Materials 4, 074401 (2020).

## B-17

### イルメナイト型 $\text{MgTiO}_3$ -コランダム型 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 混晶系の物性

鹿児島大理工<sup>A</sup>, 鹿児島大工<sup>B</sup>, 上智大理工<sup>C</sup>, 早稲田大理工<sup>D</sup> 高須和也<sup>A</sup>, 猪崎哲郎<sup>B</sup>, 白川稜<sup>B</sup>, 白崎巧<sup>C</sup>, 荒井陽光<sup>C</sup>, 桑原英樹<sup>C</sup>, 吉田大凌<sup>D</sup>, 勝藤拓郎<sup>D</sup>, 奥田哲治<sup>A</sup>

イルメナイト型  $\text{MgTiO}_3$  は  $\text{TiO}_6$  八面体が辺共有して形成する層と  $\text{MgO}_6$  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  $c$  軸方向に交互積層する秩序型コランダム構造をとる非磁性絶縁体である。一方、ほぼ同構造のコランダム型構造を持つ  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  では、 $c$  軸方向に並行に並ぶ二つの  $\text{Ti}^{3+}$  イオンがスピン一重項二量体 (dimer) を形成する絶縁体で、温度上昇や僅かな不純物でユニークな絶縁体・金属転移を示すことが知られている。[1] これらの混晶となる  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$  は、Ti の価数が 3 から 4 価となる新たな混合価数 Ti 酸化物となることが期待される。そこで本研究では、混晶系  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$  の単結晶育成を FZ 法により試み、優れた熱電特性など新物性の探索を行った。前回講演では単結晶育成及び磁気・輸送特性について報告した。今回、我々は新たに比熱の測定を行ったのでその詳細を報告する。

FZ 法により得られた  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$  の試料において低温比熱を測定した結果、極低温で  $1/T^2$  に比例する比熱が観測され、明瞭な磁場依存を示した。解析により、この比熱は結晶中の孤立  $\text{Ti}^{3+}$  イオンの局在スピンの起因する電子ショットキー比熱であることが明らかとなった。このショットキー比熱を差し引くことで電子比熱係数  $\gamma$  を導出したところ、 $3 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  程度となり、顕著な組成依存や質量の増大は観測されなかった。本講演では、この混晶系の比熱のほかに結晶構造、磁気特性等についても詳しく報告し、dimer 相関が各種の物性に及ぼす影響を議論する。

[1] M. Uchida, et al., Phys. Rev. Lett. 101, 066406 (2008).

## B-18

### 点接合アンドレエフ反射分光法を用いた近藤絶縁体 $\text{SmB}_6$ の表面電子状態測定

九大院工<sup>A</sup>, 茨城大院理工<sup>B</sup> 志賀雅亘<sup>A</sup>, 原田琢良<sup>A</sup>, 高橋拓也<sup>A</sup>, 寺本翼<sup>A</sup>, 伊賀文俊<sup>B</sup>, 河江達也<sup>A</sup>

$\text{SmB}_6$  は近藤絶縁体として知られている。近藤絶縁体は、室温では金属的な振る舞いをするが、近藤温度以下では混成ギャップの形成に伴い絶縁体的な振る舞いをする。一方、 $\text{SmB}_6$  の電気抵抗は、低温 ( $T = 4 \text{ K}$ ) 以下で飽和する事が知られており、この起源については様々な提案がなされている [1]。最近では、理論研究により  $\text{SmB}_6$  がトポロジカル近藤絶縁体である可能性が指摘されている [2]。そこで我々は、 $\text{SmB}_6$  がトポロジカル近藤絶縁体であることを実験的に明らかにするために、点接合アンドレエフ反射法を用いた電子状態の直接観測を行っている。図 1 に  $\text{SmB}_6/\text{Nb}$  界面での  $T = 4.5 \text{ K}$  における点接合アンドレエフ反射信号を示す。この結果から、ゼロバイアス近傍のディップ構造に非対称なディップ構造が重なっていることが分かる。非対称なディップ構造は Fano モデルによって再現できた。また、ゼロバイアスのディップ構造は、Nb の超伝導転移温度以下で出現することから、アンドレエフ反射による信号であると結論付けることができる。このアンドレエフ反射による信号を理論モデル

により解析したところ、 $\text{SmB}_6$  が大きなスピン分極率を持つことが分かった。この結果は  $\text{SmB}_6$  がトポロジカル近藤絶縁体であることを支持している。講演ではより詳細な結果を示し、 $\text{SmB}_6$  における高いスピン分極率の起源について説明する。[1] B. Gorshunov, et al., Phys. Rev. B 59, 1808 (1999) [2] M. Dzero, et al., Phys. Rev. Lett. 104, 106408 (2010).

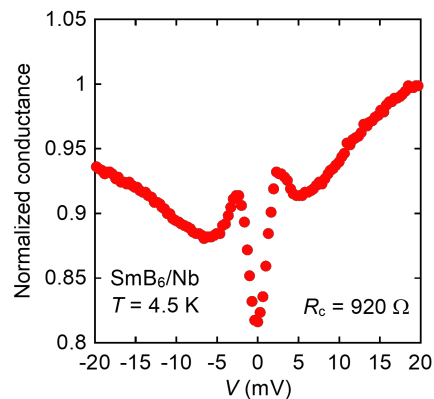


図 1  $\text{SmB}_6/\text{Nb}$  界面での  $T = 4.5 \text{ K}$  における微分伝導度信号

## B-19

### 点接合分光法によるトポロジカル近藤絶縁体 $\text{SmB}_6$ の表面電子状態測定

九州大院工<sup>A</sup>, 茨城大院理工<sup>B</sup> 寺本翼<sup>A</sup>, 原田琢良<sup>A</sup>, 高橋拓也<sup>A</sup>, 伊賀文俊<sup>B</sup>, 志賀雅亘<sup>A</sup>, 河江達也<sup>A</sup>

近藤絶縁体 (KI) は、近藤温度以下で、局在する f 電子と伝導電子の混成により、フェルミエネルギー近傍にエネルギーギャップを形成する。そのため、KI の電気抵抗は近藤温度以下で、温度の低下とともに増加する。一方、代表的な KI である  $\text{SmB}_6$  は、 $T \sim 5 \text{ K}$  において電気抵抗が飽和する [1]。この起源については様々な提案がなされているが、統一的な結論は得られていない。近年の理論研究では  $\text{SmB}_6$  がトポロジカル絶縁体であり、トポロジカル近藤絶縁体の表面に存在する金属状態によって電気抵抗が飽和している可能性が指摘されている [2]。そこで本研究では、 $\text{SmB}_6$  で存在が予測されている表面金属状態の直接観測を目指し、点接合分光実験を用いた  $\text{SmB}_6$  の電子状態測定を行った。

図 1 に、 $\text{SmB}_6/\text{W}$  界面における  $T = 24.0 \text{ K}$  で得られた微分伝導度 ( $dI/dV$ ) 信号を示す。 $dI/dV$  信号には、非対称なディップ構造が現れている。この信号について理論計算による解析を行ったところ、非対称なディップ構造が  $\text{SmB}_6$  で形

成された近藤共鳴状態を反映している事が分かった。講演では、表面状態の形成が期待されるより低温で取得した  $dI/dV$  信号などの詳細について報告する。

[1] X. Zhang et al., Phys. Rev. X 3, 011011 (2013)

[2] M. Dzero et al., Phys. Rev. Lett. 104, 106408 (2010)

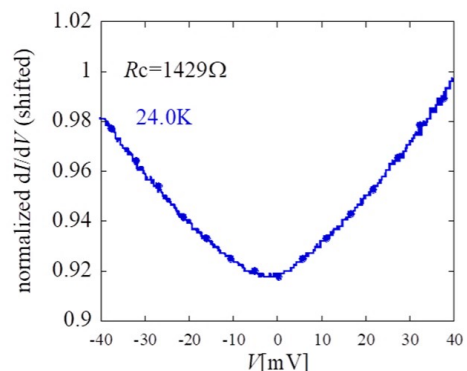


図 1  $\text{SmB}_6/\text{W}$  界面における  $T = 24 \text{ K}$  での  $dI/dV$  信号

## B-20

### 点接合分光法を用いた重い電子物質 $\text{CeSi}_{2-x}$ の微分伝導度測定

九大院工<sup>A</sup>, 金沢大院自然<sup>B</sup>, 金沢大理工<sup>C</sup>, 福工大情工<sup>D</sup> 高橋拓也<sup>A</sup>, 寺本翼<sup>A</sup>, 石渡光生<sup>B</sup>, 井田啓介<sup>B</sup>, 志賀雅巨<sup>A</sup>, 大橋政司<sup>C</sup>, 丸山勲<sup>D</sup>, 河江達也<sup>A</sup>

点接合分光法 (PCS) とは、試料と探針間の微小接合における微分伝導度 ( $dI/dV$ ) 測定を通して、試料の電子状態を直接観測する手法である [1]。この手法は非接触型である走査トンネル分光法 (STS) と比べ、内殻  $f$  軌道の情報を反映しやすいと考えられている。実際、我々は PCS 測定により、重い電子物質  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  のフェルミエネルギー近傍に現れる  $c-f$  混成ギャップの直接観測に成功している [2]。また、理論モデルとの対応の観点から  $4f$  電子を 1 つ持つ Ce 化合物の電子状態測定は重要であるが、実験報告例は非常に限られている。そこで我々は、Ce 化合物の電子状態を明らかにするため、 $\text{CeSi}_{2-x}$  の PCS 測定を行っている。 $\text{CeSi}_2$  は低温で Ce イオンが中間価数状態をとり、混成強度が比較的大きいと期待される物質である [3]。従って、PCS 測定によって明瞭な混成ギャップを観測できる可能性が高い。

図 1 には PCS 測定によって得られた  $\text{CeSi}_{2-x}$  の  $dI/dV$  信号を示す。信号のゼロバイアス近傍には、 $c-f$  混成ギャップを反映していると考えられる非対称なダブルピーク構造が観測された。講演では  $dI/dV$  信号の温度依存性など詳細な結果を報告する。

[1] Y. G. Naidyuk and I. K. Yanson: Point-Contact Spectroscopy (springer, New York, 2005).

[2] M. Shiga et al.: Phys. Rev. B 103, L041113 (2021).

[3] J. M. Lawrence et al.: Phys. Rev. B 29, 568 (1984).

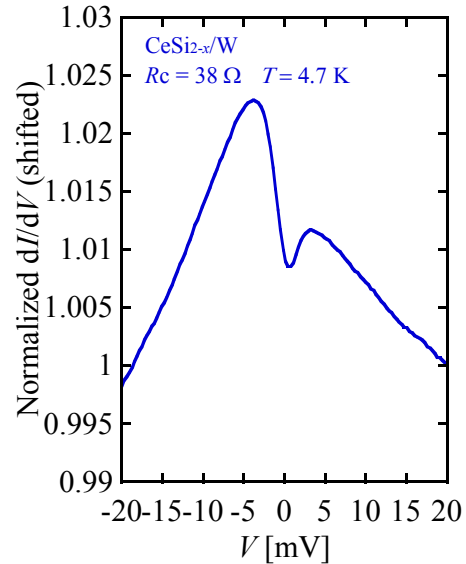


図 1:  $\text{CeSi}_{2-x}/\text{W}$  界面の微分伝導度信号。