

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287076

研究課題名(和文) 金属のナノサイズ化により出現する強相関現象の実験的探究

研究課題名(英文) Experimental study of strongly correlated phenomena appeared in nano-size materials

研究代表者

河江 達也 (Kawae, Tatsuya)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30253503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：物質をナノサイズまで微小化すると、原子の空間的配置の自由度が大きくなる、表面の寄与が大きくなる、相互作用パスが制限される、といった効果が顕著になる。これらがナノ物質が示す量子現象にどのように関与するのか実験的に探究した。

その結果、ナノサイズ化による常磁性金属の強磁性への転移や強磁性金属内での近藤効果を見出した。また、ナノサイズ電極に水素を架橋すると、電圧印加に伴い金属内に高濃度に水素が吸蔵することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：When the system size is decreased below the characteristic length such as the correlation length, qualitatively different behavior associated with the reduced dimensionality can be observed.

We study ferromagnetic transitions of paramagnetic Pd caused by downsizing via transport measurements. A clear magnetoresistance effect with hysteresis is observed in Pd nanometer-sized constriction below about 30 nanometer. In Ni atomic-scale contact, we observe a Fano resonance with a zero-bias anomaly, likely due to the Kondo effect, which persists in large size constrictions with nearly 50-atom configurations. The results suggest that the Kondo effect and ferromagnetism could coexist in the ferromagnetic nanoconstrictions.

We study H atom absorption and diffusion in Pd nano-contacts immersed in liquid hydrogen using inelastic electron spectroscopy. H absorption develops by applying bias voltage 30-50 mV, which can be understood by quantum tunneling of H atom.

研究分野：低温物理学

キーワード：ナノワイヤ 強相関現象 強磁性 近藤効果 超伝導 水素トンネル 水素検出 ブレークジャンクション

1. 研究開始当初の背景

物性物理学の主要課題の1つに、高温超伝導体や重い電子系に代表される強相関物質の理解がある。この強相関現象が次のように、単純な金属をナノサイズ化した場合にも出現するという報告がされ、非常に注目される。(1) Au, Pd, Sn など多くの非磁性金属が微粒子化すると強磁性に転移する(例えば PRL **91**, 197201(2003))。(2) 強磁性金属である Ni, Co, Fe などの原子サイズ接点で近藤効果が発現する(Nature **458**, 1150 (2009))。一般に Au に代表される単純なバルク金属の性質は自由電子近似でよく説明でき、電子相関は無視できる。またナノサイズ金属の電気伝導を記述するランダウア公式も電子相関を考慮しない。つまり上記(1)(2)は従来の理解と大きく異なるもので、ナノサイズ系に対する強相関効果の研究は明らかに不十分である。

2. 研究の目的

以上の背景より、本研究は以下に示す金属ナノサイズ化により出現する強相関現象に焦点を絞り、実験的に解明することを目的とした。

- 1) 非磁性金属のナノサイズ化にともなう強磁性転移の一般性の探究
- 2) ナノサイズ化により誘起した強磁性相内で出現する新奇現象、超伝導と強磁性の競合効果
- 3) 強磁性化した電極・ナノサイズリード線を持つ分子デバイスの電気伝導現象の解明

3. 研究の方法

本研究で着目する強相関現象は複数種類の金属で見られる。従ってこれらはナノサイズ化による表面部の増大、相互作用の低次元化などが関与する現象であり金属全般で研究する必要がある。そこでこの目的を達成するため、本研究では新たにブレークジャンクション(MCBI)装置(図 1)を開発した。この方法は試料ワイヤに機械的力を加えることで、そのサイズをバルクからナノサイズまで精密に制御できるという特徴がある。さらに本装置は、リード線や輻射による外部からの熱侵入を極力抑えることによって、作成したナノサイズ試料を数時間にわたって維持できるという他にはない特色をもつものとなっている。

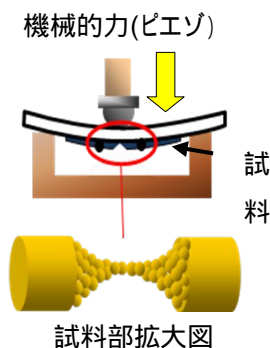


図 1: MCBI 実験模式図

4. 研究成果

(1) Pd, V 試料ワイヤを MCBI 法を用いてナノサイズ域まで細くしていきながら磁気抵抗を同時測定した。その結果、ナノサイズ化にともない磁気モーメントが誘起することを明らかにした。

(2) Ni, Co などの強磁性ワイヤを数時間かけゆっくりと引き延ばしながら、伝導度と微分伝導度の同時測定を行った。その結果 Ni, Co ともに試料サイズが原子レベルになると、近藤共鳴で再現されるゼロバイアス異常が見られることがわかった。さらにこの近藤共鳴は、バルク強磁性を示す数 nm 試料サイズまで観測されることを明らかにした。これは強磁性と近藤効果の共存を強く示唆する結果である。

(3) 電子の平均自由行程より十分に小さいナノ接合の両端に電圧を印加すると、低温環境では電子はエネルギーの散逸なく加速されるため、高エネルギーをもつ弾道電子として振舞う。この弾道電子は格子や金属中の水素との衝突・散乱でフォノンを励起してエネルギーを失う。この過程を微分伝導度(dI/dV)およびその電圧微分(d^2I/dV^2)測定を通して追跡することによって、金属内水素の濃度、エネルギー状態などを直接観測することができることを明らかにした(非弾性電子分光)。さらにこの技術を利用して、Pd, V, Nb などできたナノサイズ電極内に、 $T=20K$ という極低温にもかかわらず高濃度に水素が吸蔵することを明らかにした。図 2 に本研究用に新たに開発した、液体水素用 MCBI 装置付き実験装置を示す。

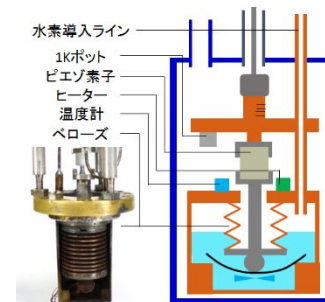


図 2: MCBI 法を用いた装置の模式図。MCBI 装置は二重断熱管構造内に設置され、液体水素やガス中で実験が可能である。

(4) 水素トンネル現象を解明することを目的に、Vibaring Wire 法を用いた金属内への水素吸蔵検出技術を開発した。磁場中でワイヤに電流を流すとローレンツ力が働くが、この交流電流をワイヤのばね定数と質量で決まる共鳴周波数に一致させれば共鳴が起こる(図 3)。この方法を利用して Pd ワイヤ(直径 0.02mm)への水素の侵入・拡散過程を追跡した。その結果、Pd への水素吸蔵による脆化、ワイヤの質量変化により、ワイヤの共鳴周波数が大きく変化することを明らかにした。さ

らにこの方法が水素の検出に有効であることを示した。

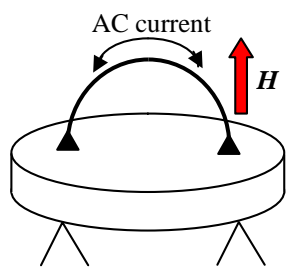


図3: Vibrating wire 法の模式図。磁場中で wire に交流電流を流すことで共鳴を発生させる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計17件)

M. Fujihala, X. G.Zheng, H. Morodomi, T. Kawae, and Isao Watanabe
Magnetic transition in $K_4Cu_4OCl_{10}$: A model system of three-dimensional spin-1/2 tetrahedra,
Phys. Rev. B **87**, 144425 (2013). 査読あり

T. Kawae, M. Koga, Y. Sato, S. Makiyama, Y. Inagaki, N. Tateiwa, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, T. Kitai
Nonlinear Susceptibility Measurement for Quadrupolar Response in a Dilute Γ_3 Non-Kramers Doublet System,
J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 073701 (2013). 査読あり

K. Zemmyo, H. Kubo, Mo. Tokita, T. Hamasaki, M. Hagihara, X. G. Zheng, T. Kawae, Y. Takeuchi, and M. Matsumura
Proton NMR Study of Atacamite $Cu_2Cl(OH)_3$
J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 084707 (2013). 査読あり

Y. Sato, S. Makiyama, Y. Sakamoto, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Fujiwara, K. Masubayashi, Y. Uwatoko, and T. Kawae
Development of a Low-Temperature Insert for Precise Magnetization Measurement below $T = 2$ K with a Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer
Japanese Journal of Applied Physics **52**, 106702 (2013). 査読あり

X. Li, W. M. Li, K. Matsubayashi, Y. Sato, C. Q. Jin, Y. Uwatoko, T. Kawae, A. M. Hallas, C. R. Wiebe, A. M. Arevalo-Lopez, J. P. Attfield, J. S. Gardner, R. S. Freitas, H. D. Zhou, and J.-G. Cheng
Long-range antiferromagnetic order in the frustrated XY pyrochlore antiferromagnet $Er_2Ge_2O_7$
Phys. Rev. B **89**, 064409 (2014). 査読あり

M. Fujihala, X.-G. Zheng, H. Morodomi, T. Kawae, A. Matsuo, K. Kindo, and I. Watanabe
Unconventional spin freezing in the highly two-dimensional spin-12 kagome antiferromagnet $Cd_2Cu_3(OH)_6(SO_4)_{24}H_2O$: Evidence of partial order and coexisting spin singlet state on a distorted kagome lattice
Phys. Rev. B **89**, 100401(R) (2014). 査読あり

佐藤由昌、蓮尾斎彦、稲垣祐次、河江達也
SQUID磁束計用 3He インサートの開発
固体物理 Vol.49, No.5 (通巻579号) (2014) 査読あり

Unusual Magnetic Ordering Observed in Nanosized $S = 1/2$ Quantum Spin System $(CH_3)_2NH_2CuCl_3$
Y. Inagaki, Y. Sakamoto, H. Morodomi, T. Kawae, Y. Yoshida, T. Asano, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Ajiro, and Y. Furukawa
J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 054716 (2014). 査読あり

Y. Sato, S. Makiyama, T. Kawae, T. Onimaru, H. S. Suzuki, M. Jackson, C. Paulsen, M. Amara, and R-M. Garela
High-Sensitive Measurements of Magnetization in $PrPb_3$ with SQUID Magnetometer
JPS Conf. Proc. **3**, 011052 (2014). 査読あり

T. Kawae, M. Koga, Y. Sato, S. Makiyama, Y. Inagaki, N. Tateiwa, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, T. Kitai
Non-Fermi Liquid Behavior in Nonlinear Susceptibility in $Pr_{0.05}La_{0.95}Pb_3$
JPS Conf. Proc. **3**, 012030 (2014). 査読あり

H. Takata, Y. Inagaki, T. Kawae, K. Ienaga, H. Tsujii
Magnetic and superconducting properties of vanadium nanoconstrictions
Journal of Physics: Conference Series, **592**, 012137 (2014). 査読あり

Y. Sato, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Kawae
Development of 3He insert for Magnetization Measurements down to $T = 0.4$ K with SQUID magnetometer
Journal of Physics: Conference Series, **592**, 012147 (2014). 査読あり

Y. Sato, H. Morodomi, Y. Inagaki, T. Kawae, H.S. Suzuki
Anomaly of specific heat in high quality single crystal of $PrAg_2In$
Journal of Physics: Conference Series, **568**, 042027 (2014). 査読あり

K. Ienaga, H. Takata, Y. Onishi, Y. Inagaki, H.

Tsujii, T. Kimura, and T. Kawae,
Spectroscopic study of low-temperature hydrogen
absorption in palladium
Appl. Phys. Lett, **106**, 021605 (2015). 査読あり

M. Fujihala, H. Koorikawa, S. Mitsuda, M
Hagihala, H. Morodomi, T. Kawae, A. Matsuo,
and K. Kindo
Spin-Liquid Ground State in the Spin 1=2
Distorted Diamond Chain Compound
 $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$
J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073702 (2015). 査読あり

Y. Ishiwata, E. Takahashi, K. Akashi,
M. Imamura, J. Azuma, K. Takahashi,
M. Kamada, H. Ishii, YF. Liao, Y. Tezuka, Y.
Inagaki, Y. Inagaki, T. Kawae, D. Nishio-Hamane,
M. Nantoh, K. Ishibashi, T. Kida,
Impurity-Induced First-Order Phase Transitions in
Highly Crystalline V_2O_3 Nanocrystals
ADVANCED MATERIALS INTERFACES, **2**,
1500132 (2015). 査読あり

Y. Inagaki, A. Nishimura, H. Yokooji, H.
Takata and T. Kawae
Real-time detection of hydrogen absorption in
metallic palladium using vibrating wire method
Appl. Phys. Exp. **8**, 095502 1-4 (2015). 査読あり

〔学会発表〕(計 36 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.qpn.kyushu-u.ac.jp/lab10/index3.htm>
|

6 . 研究組織

(1)研究代表者

河江 達也 (KAWAE Tatsuya)
九州大学・工学研究院・准教授
研究者番号：30253503

(2)研究分担者

稲垣 祐次 (INAGAKI Yuji)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号：10335458

(3)研究分担者

辻井 宏之 (TSUJII Hiroyuki)
金沢大学・学校教育系・教授
研究者番号：10392036

(4)研究分担者

田中 彰則 (TANAKA Akinori)
有明工業高等専門学校・一般教育・准教授
研究者番号：80274512