

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 25 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：特定領域研究（計画研究）

研究期間：2007～2011

課題番号：19051001

研究課題名（和文） 配列ナノ空間物質の伝導：熱伝導・電気伝導・超伝導

研究課題名（英文） Transport, thermal conductivity, electric conductivity and superconductivity in materials with having regulated nano spaces

研究代表者

谷垣 勝己 (TANIGAKI KATSUMI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60305612

研究成果の概要（和文）：

特定領域研究の計画研究として、配列ナノ空間を有する物質群の熱伝導、電気伝導および超伝導に関して研究を遂行した。配列ナノ空間を有する物質の特徴と物性を現在の研究状況に関して基礎物性を調べて将来の展望を考えた。特にナノ構造物質として物質を分類して重要な物性発現を確認するための具体的な研究を実行した。原子および分子が内包空間に閉じ込められた物質においては、フォノンの非調和性や外部へのエネルギーの放出に関して特別な物性が発現する事を実験の実験系で確認した。本物質系における無秩序系の低い熱伝導度は超伝導物性などは物性として興味深く、フォノンの非調和性との関係から議論した。

研究成果の概要（英文）：

The research project titled by transport, thermal conductivity, electric conductivity and superconductivity in materials with having regulated nano spaces has been performed from 2007 to 2011 as one of the target researches in Priority Research area of MEXT titled by “New Materials Science in Materials with Having regulated Nano Spaces: Strategy on Ubiquitous Elements. Nano materials with having nano spaces inside are studied in connection to the present status and the future prospect. Specific features of such a family of nano materials are categorized and some of the important issues are discussed in more detail by showing experimental examples. Atoms and molecules confined inside the nano spaces are focused from the viewpoint of anharmonic oscillations or energy non-dissipative isolation from outside. Glass-like low thermal conductivity and superconductivity appearing in this system are discussed on a basis of phonons.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	18,200,000円	0円	18,200,000円
2008年度	28,600,000円	0円	28,600,000円
2009年度	31,100,000円	0円	31,100,000円
2010年度	32,200,000円	0円	32,200,000円
2011年度	15,100,000円	0円	15,100,000円
総計	125,200,000円	0円	125,200,000円

研究分野：物性物理

科研費の分科・細目：数物系

キーワード：伝導、熱伝導、電気伝導、超伝導、配列ナノ空間物質

1. 研究開始当初の背景

最近、内部空間や空隙を有する物質が物質構

造の観点から注目されている。しかし、このような物質を創製して、実際に発現する物性を測定する事で物質科学が本格的に発展してきたのは、1990年代に入ってからで、物質の内部空間を対象とする研究領域は、新しい物性科学分野である。

現在では配列ナノ空間を有する物質は、炭素以外にも珪素、ゲルマニウム、錫を基本元素とするクラスレート、アルミノ珪酸塩の一種であるゼオライトとエレクトライド、d遷移元素を基本とするパイロクロア酸化物質、f希土類元素やプニクトゲン元素を構成要素とするスクッテルダイト物質、d元素系の正12面体構造を基本とする E_{20} ($E=Zn, Cd$)物質など、配列ナノ空間を有する物質系は広い研究分野へと広がりを見せている。

このような配列ナノ空間を有する一連の物質は、多くの場合幾何学的に対称性の高い構造に多く見出される。物質の幾何学的な対称性を基本として、ナノ内包空間領域における量子閉じ込め効果の概念と、それとは対極的な概念である運動空間の自由度に起因する対称性の破れという特徴から、種々の興味深い物性が観測される。また、特異な構造要素から特殊な電子状態が生み出され、新しい超伝導や高効率熱電変換材料などへの適用を考える事ができる。本特定領域研究における計画研究では、このような配列ナノ空間物質の構造・特徴・応用に関する研究を遂行した。

2. 研究の目的

本特定領域研究では、配列ナノ空間を有する物質群の伝導・磁気物性を研究する。特に本特定領域の他のグループと連携して本プロジェクトで創製される種々の物性を電気伝導度、熱伝導度、超伝導の観点から研究する。特にクラスレート構造を有する内包空間に閉じ込められた原子の非調和運動が創出するラットリングフォノンに関して、伝導電子とどのような相互作用をするかという観点から理解する。

3. 研究の方法

種々の配列内包空間物質の高品質な単結晶を育成して、これらの物質においてキャリア濃度を幅広く変化させた試料を合成して物性を詳細に研究する。本研究では、キャリアに依存する物性とフォノンに依存する物性を独立に評価する研究手法を適用して解析する。この実験方法により、電子に依存する電子比熱項であるゾンマーフェルト γ 項と非調和振動ポテンシャル間のトンネリング運動に起因する α 項を分離して評価する。また、精密な単結晶構造解析の結果と比較して検討する事により、内包原子の電価分布の広がりに基づい

て決定される静電ポテンシャル局面の大きさとの関係から議論する。電子状態に関しては、グラフェンなどにみられる特異な電子状態であるディラック電子状態に関して研究を進める。

4. 研究成果

[内包空間を有する物質の機能]

内部ナノ空間を有する構造物質は、いろいろな原子や分子をその中に取り込む機能を有している。配列ナノ空間を有する物質の機能は、**図1**に示すように整理できる。本物質系は、内部空間を示す局所的な構造が組み合わされて結晶が構成される構造の階層性を有している。配列内部空間に着目すると、骨格が形成する内部空間の大きさ V_0 と内包される原子や分子の大きさ V_i の比 $V_f=V_0/V_i$ に依存して、その比が1の極限では量子閉じ込め効果が顕著であり、その比が無限大の極限では自由度による対称性の破れが顕著になる。この両方の極限において、内部ナノ空間という観点から様々な興味深い現象が観測される事が期待される。

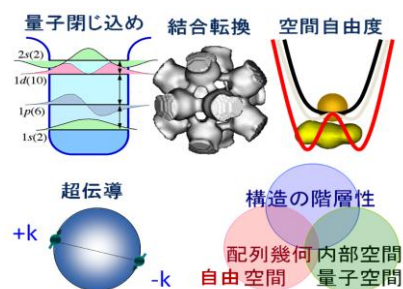


図1 配列ナノ空間を有する物質群の特徴。

原子や分子あるいは限られた数の原子の集団が微小空間に閉じ込められた $V_f=1$ 極限の場合、内包される電子は自由空間に存在する状態とは異なる状態を示す。このような効果を一般に量子閉じ込め効果という。電子を微小ナノ空間に閉じ込めた場合は、電子が占有する軌道準位の量子化が生じる。そのため、一つの空間に数多くの電子を内包させて、閉じ込める電子の個数を増やしていくと、量子化された軌道準位はエネルギーの低い軌道から順に占有される。このような場合、**図1**に示すように、電子はs軌道、p軌道、d軌道の電子状態を順番に占有するようになり、擬似原子的な描像を示す事になる。

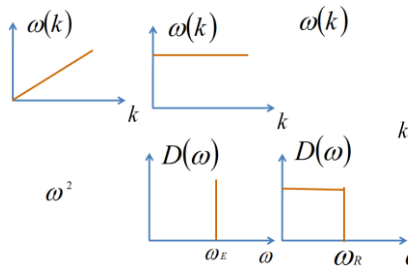


図2 固体で現れる代表的なフォノンモード：左からデバイフォノン、アインシュタインフォノンモード、非調和ラットリングフォノンモード。

配列ナノ空間を示す物質の一般的特徴として多面体基本構造に起因する結晶構造の高い幾何対称性があり、軌道レベルの縮退のために高いフェルミ面状態密度が創出される。また、配列ナノ空間物質の構成元素は一般的に結合柔軟性が高い軽元素が多い事もその特徴である。従って、軽元素から構成されるクラスタ単位構造に関して、周波数が高くエネルギースケールの大きいフォノンモードや分子振動モードが超伝導に関係する可能性が議論されている。

この二つの要素は、フォノンの介在を基礎とする超伝導理論 (BCS理論) の枠組みの範囲では、高い超伝導臨界温度 T_c が得られる可能性を示唆する。配列ナノ空間物質では、高い対称性に特徴づけられる電子状態の観点とは異なり、フォノン状態に対しても従来の固体とは異なる特徴がある。図2に示すように、通常の結晶ではフォノンは格子フォノンが代表的なフォノンであり、固体物理ではデバイフォノンとして議論される。これらは、調和フォノンとして分類される。しかし、配列内部空間を有する物質では、格子フォノン以外に物質構造の階層性を反映して、ナノ局所構造に起因した局在性の強いクラスタフォノンや分子フォノンであるアインシュタインモードのフォノンが存在する。また、非常に広い空間に原子などが閉じ込められた場合、このような内包原子は閉じ込め空間において異常振動をする事により、非調和性の強いフォノンが創出されラットリングフォノンと総称され注目を集めている。このような場合にラットリングフォノンという言葉が学術用語として使用されている。このような非調和フォノンからは、音響フォノンの散乱ならびに遍歴する伝導電子との電子-格子相互作用を介して興味深い物性が発現する。

このようなラットリングフォノンに関係する現象として興味深い幾つかの現象を挙げる事ができる。電子-格子相互作用を媒介としてクーパ電子対が形成する事により生じる超伝

導がその一つである。配列ナノ空間物質では幾何空間と結晶の高い対称性に起因する大きなフェルミ準位の状態密度 N_F とフォノンの高い周波数 ω_{ph} が期待されるために、高い超伝導臨界温度が期待できる。

クラスレートの中でも図3に示す解放型骨格にBaを内包原子として有する $Ba_{24}Ge_{100}$ は、比較的格子歪を受け易い大きな内部空間を有する物質系であり、ラットリングフォノンによる電子-格子相互作用により、高い伝導度を有する金属相から低い伝導度の金属相へ温度を下げると相転移する事が報告されている。一方、内部空間が良い小さい $Ba_{24}Si_{100}$ の場合には、そのようなフェルミ面の変化は生じない。

このような非調和フォノンは、熱電変換素子への応用の観点からも多くの期待が寄せられている。ナノ構造物質では、一般に電子は結晶全体に広がるブロッホ描像で比較的良く記述されるのに対して、熱伝導は非調和フォノンによる音響フォノンの散乱により大きな影響を受け、そのようなフォノンの存在のもとではガラス状態に類似した低い値に抑えられることが期待される。そのような状態はフォノンガラス-電子結晶 (Phonon-Glass-Electron-Crystal: PGEC) を基本概念として、理解できる可能性のあることが最近の研究により提唱されている。

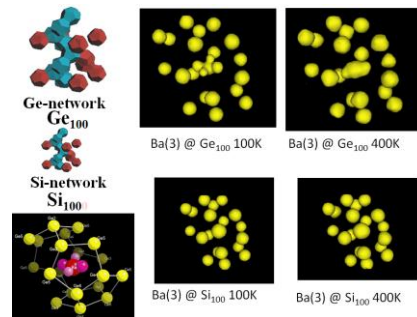


図3 Ge_{100} および Si_{100} 固体に内包されるBaに対してX線散乱で電子密度マップの温度変化。

熱を運ぶ役割を担う音響フォノンモードは、分散の小さい非調和フォノンと交差する事により、散乱され熱伝導度が低く抑えられるが、電気伝導を担うフェルミ面はラットリングフォノンによりあまり影響を受けないという概念である。従って従来の固体で観測される電気伝導度と熱伝導度の比 σ/κ が一定というヴィーデマン=フランツ (Wiedemann-Franz) 則がクラスレート物質の多くでは成り立たなくなり、熱電変換材料としての効率 $ZT=S^2(\sigma/\kappa)$ (S :ゼーベック係数) を著しく大きくする事が可能となる可能性を示す。クラスレー

トに関係する熱電変換に関しては、本特集号でも取り上げられている。このような物質は、熱電変換素子として廃ガス熱などから多くのエネルギーを取り出せ、将来予測される深刻なエネルギー問題を解決する糸口になる。

[非調和フォノン系の電子-格子相互作用]

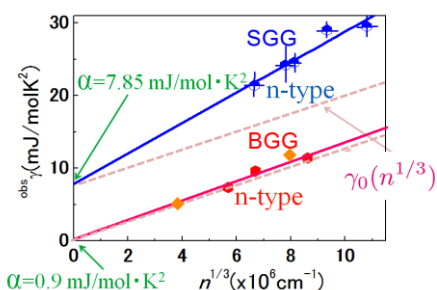


図4 R_{Ga16}Ge₃₀単結晶 (R=Sr, SGG ; R=Ba, BGG) で観測される比熱から求められる原子のトンネリングに起因するフォノン項 α と電子比熱項 γ_0 により決定された有効質量の増強。

一般に比熱 C は、電子項 C_e とフォノン項 C_{ph} の和で表す事ができる。通常の固体では、二つの項は温度依存性が異なるために比較的容易に分離する事ができる。しかし、非調和フォノンが関係する場合、非調和ポテンシャルの極小点間のトンネリングにより比熱が温度に線形に依存する項が現れる事がアンダーソン等により指摘されている。従って何等か他の変数依存性を利用して分離する必要がある。私たちのグループが行った方法は、単結晶を用いてキャリア濃度を変化させて、そのキャリア依存性から電子項とフォノン項を分離する方法である。図4に示すように、自由電子論では、ある有限温度 T で電子比熱係数はキャリア濃度 n に対して $n^{1/3}$ の関数としての依存性を示すので、切片からフォノンに関するアンダーソンにより提唱されたトンネリングの温度一次項 α が得られ、直線の傾きより電子-格子相互作用により増強された有効質量が得られる。その結果、非調和ポテンシャルの間のトンネリングによる影響は、同じ $Ga_{16}Ge_{30}$ 骨格にイオン半径の大きい Ba^{2+} と小さい Sr^{2+} が内包された場合、 Sr の方が大きい事が判明した。トンネリングポテンシャルの数に換算すると $3 \times 10^{46} J^{-1} m^{-3}$ 程度の数になり、これはアモルファスガラスで観測されている値と同程度の大きな量となる。また、非調和フォノンの影響により有効質量は 1.8 倍程度増強される事が分かった。この結果は、ラットリングフォノンモードが電子-格子相互作用を増強させる程度を定量的に精度良く求めた

初めての結果である。

[まとめ]

一般に大きな内部空間を有する物質は、その構造安定性が乏しく、実際に存在する物質は高対称の物質に数が限られる。物質の外部スペースではなく内部スペースという観点から新しい物質を探索する研究は興味深い物性科学の進展方向の一つである。新規な状態を研究対象とした物性科学が今後進展することが期待される

[謝辞]

本研究で記載した内容は、文部科学省特定領域研究：配列ナノ空間を利用した新物質科学（ユビキタス元素戦略：2009年—2013年）で得られた知見の総括である。共同研究でお世話になった研究班の研究者の方々へ感謝する。また、解放型クラスレートに関するBaの温度変化に関するX線粉末構造解析は、SPring-8のグループとの共同研究による。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 45 件) 全て査読有

1. Y. Tanabe, K. K. Huynh, T. Urata, S. Heguri, G. Mu, J. T. Xu, R. Nouchi, and K. Tanigaki, Suppression of backward scattering of Dirac fermions in iron pnictides $Ba(Fe_{1-x}Ru_xAs)_2$, *Physical Review B* 86, 094510 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.094510
2. Akihiko Fujiwara, Kunihisa Sugimoto, Che-Hsiu Shih, Hiroshi Tanaka, Jun Tang, Yoichi Tanabe, Jingtao Xu, Satoshi Heguri, Katsumi Tanigaki, Masaki Takata, Quantitative relation between structure and thermal conductivity in type-I clathrates $X_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($X = Sr, Ba$) based on electrostatic-potential analysis, *Phys. Rev. B* 85, 144305 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.144305
3. Ryo Nouchi, Tatsuya Saito, Katsumi Tanigaki, Observation of negative contact resistances in graphene field-effect transistors, *J. Appl. Phys.* 111 084314-1_7 (2012). DOI: 10.1063/1.4705367
4. Gang Mu, Jun Tang, Yoichi Tanabe, Jingtao Xu, Satoshi Heguri, and Katsumi Tanigaki, Evidence for line nodes in the

- energy gap of the overdoped Ba(Fe(1-x)Co(x))(2)As(2) from low-temperature specific heat measurements, Phys. Rev. B 84 (5), 054505_1- (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.054505
5. Y. Tanabe, K. K. Huynh, S. Heguri, G. Mu, T. Urata, J. Xu, R. Nouchi, N. Mitoma, and K. Tanigaki, Coexistence of Dirac-cone states and superconductivity in iron pnictide Ba(Fe(1-x)Ru(x)As)(2), Phys. Review B, 84 (10), 100508_1-5 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.100508
6. Huynh Khuong K.; Tanabe Yoichi; Tanigaki Katsumi, Both Electron and Hole Dirac Cone States in Ba(FeAs)(2) Confirmed by Magnetoresistance, Phys. Rev. Lett. 106 (21), 217004_1- (2011); MAY 25 2011. (7.370) (15) DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.217004
7. Ryo Nouchi, Tatsuya Saito, and Katsumi Tanigaki, Determination of carrier type doped from metalcontacts to graphene by channel-length-dependent shift of charge neutrality points, Appl. Physics Express, 4 (3), 035101_1-3 (2011). (3.013) (4) DOI: 10.1143/APEX.4.035101
8. Nouchi Ryo, Tanigaki Katsumi, Empirical Modeling of Metal-Contact Effects on Graphene Field-Effect Transistors, Jap. J. Appl. Phys. 50 (7), 070109_1- (2011). DOI: 10.1143/JJAP.50.070109
9. Jingtao Xu, Jun Tang, Kazumi Sato, Yoichi Tanabe, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Satoshi Heguri, and Katsumi Tanigaki, Low-temperature heat capacity of Sr8Ga16Ge30 and Ba8Ga16Ge30, Tunneling states and electron-phonon interaction in clathrates, Phys. Rev.B, 82, 085206_1-6 (2010) (3.691) (8) DOI: 10.1103/PhysRevB.82.085206
10. Jun Tang, Jingtao Xu, Satoshi Heguri, Hiroshi Fukuoka, Syoji Yamanaka, Koji Akai, and Katsumi Tanigaki, Electron-phonon interactions of Si100 and Ge100 superconductors with Ba atoms inside Nanospaces, Phys. Rev. Lett., 105_1-4, 176402 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.176402
11. Yan Wang, Dandan Liu, Susumu Ikeda, Ryotaro Kumashiro, Ryo Nouchi, Yuanxiang Xu, Hui Shang, Yuguang Ma, and Katsumi Tanigaki, Ambipolar behavior of 5-diphenyl-1,4-distyrylbenzene based field effect transistors: An experimental and theoretical study, Appl. Phys. Letters 97, 033305_1-3 (2010). DOI: 10.1063/1.3465659
12. Hiroki Watanabe, Ryo Nouchi and Katsumi Tanigaki, "Effect of flexibility on the formation of conducting layers at organic single crystal heterointerfaces", Jpn. J. Appl. Phys. 49, 120201 (2010). DOI: 10.1143/JJAP.49.120201
13. Ryo Nouchi and Katsumi Tanigaki, Charge-density depinning at metal contacts of graphene field-effect transistors, Appl. Phys. Lett. 96 253503-1-3 (2010). DOI: 10.1063/1.3456383
14. Yan Wang, Ryotaro Kumashiro, Zhaoifei Li, Ryo Nouchi, Katsumi Tanigaki, Light emitting ambipolar field-effect transistors of 2,5-bis(4-biphenyl) bithiophene single crystals with anisotropic carrier mobilities, Appl. Phys. Lett. 95, 103306, (2009). DOI: 10.1063/1.3224902
15. Yoshimitsu Kohama, Takeshi Rachi, Ju Jing, Zhaoifei Li, Jun Tang, Ryotaro Kumashiro, Satoru Izumisawa, Hitoshi Kawaji, Tooru Atake, Hiroshi Sawa, Yasujiro Murata, Koichi Komatsu, and Katsumi Tanigaki, Rotational Sub-level of Ortho-Hydrogen Molecule Encapsulated in Isotropic C60 Fullerene Cages, Phys. Rev. Lett., 103, 073001 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.073001
16. Yan Wang, Ryotaro Kumashiro, Ryo Nouchi, Naoya Komatsu, Katsumi Tanigaki, Influence of interface modifications on carrier mobilities in rubrene single crystal ambipolar field-effect transistor, J. Appl. Phys. 105, 124912,

(2009). DOI: 10.1063/1.3153946

17. J. Tang, T. Rachi, R. Kumashiro, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, G. FangZhun, K. Kobayashi, K. Akai, K. Tanigaki, Energetics of endohedral atoms in type-I clathrates observed by soft x-ray spectroscopy, Phys. Rev. B. 7 (8), 085203_1-5 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.085203

[学会発表] (計 185 件)

1. K. Tanigaki, Electron correlation and transport in organic semiconductors, International School & Symposium on Molecular Materials and Devices, Durham, UK, 23-29 September, 2012. (Invited Keynote Lecture)

2. K. Tanigaki, Intercalation of Polyacenes and Their Physical Properties: Present status and future possibility, LEMSUPER Workshop, October 12 - 14, 2012, MaxPlanck Institute, Dresden, Germany (Invited Lecture).

3. Katsumi Tanigaki, 30th Electronic Materials Symposium, 2011 年 June 29-July1, Lafore Biwa-lake, Fundamentals in Molecular-based devices and applications: focusing on graphene (Invited).

4. K. Tanigaki, What we have learned from Fullerenes: From the viewpoint of physical parameters, Fullerene Silver Anniversary Symposium, Oct 4-Oct 10, 2010, Crete, Greece, (Keynote speaker, invited).

5. K. Tanigaki, S. Ikeda, R. Nouchi, Y. Wang, F. Xiaoyan, N. Mitoma, (Invited), Field Effect Transistors based on Organic Semiconductors and Graphene, The 17th International Display Workshops (IDW10), Dec.3-5, 2010, Fukuoka, Kyushu, Japan.

6. Katsumi Tanigaki, Physical Properties in Nano-Assembled Materials: Endohedral Atoms and Molecules in Confined Nanospaces, International Symposium ISIM- 2009 (International Symposium on Interdisciplinary Science), March 9-10,

Tsukuba International Conference Center, Japan, 2009. Invited.

7. Katsumi Tanigaki, Interplay between electrons and phonons searching for good thermoelectricity and high Tc superconductivity, International Conference on Intercalation Compounds, Beijing, China, May 10-15, 2009. Plenary talk.

[図書] (計5件)

1. 分子性ナノ構造物理学、豊田直樹、谷垣勝己、朝倉書店、pp.1-181、2010 年

2. 「内包空間を有する物質の構造多様性と機能性探索」セラミックス 47(5)
谷垣勝己、日本セラミックス協会、pp.326-332 (2012)

[産業財産権]

○取得状況 (計 0 件)

無し

[その他]

ホームページ等

<http://sspns.phys.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷垣 勝己 (TANIGAKI KATSUMI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60305612

(2) 研究分担者

豊田 直樹 (TOYOTA NAOKI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50124607

松井 広志 (MATSUI HIROSHI)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30275292

(3) 連携研究者

無し