

平成 22 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究 (A)  
 研究期間： 2006～2009  
 課題番号：18204030  
 研究課題名 (和文) ラットリングフォノンと超伝導  
 研究課題名 (英文) Rattling Phonon and Superconductivity  
 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)：

ナノ構造物質が有する内部空間に閉じ込められる元素の異常非調和振動と関係したラットリングフォノンが、電子格子相互作用を介して物質の電子状態に与える影響を超伝導の観点を中心にして研究した。その結果、e-ph 相互作用は籠骨格構造の局所的変形を伴う状態密度の減少という場合と、ナノ構造を構成する原子の再構成の結果として非調和ポテンシャルを形成することが判明した。骨格の歪を抑える事のできる物質系では、ラットリングフォノンは、電子格子相互作用が大きくなる可能性を有している。

## 研究成果の概要 (英文)：

The Effects of rattling phonons created by the anharmonic atomic motions accommodated in a nano cage structure are studied focusing on superconductivity via electron-phonon interactions. In the case of local Jahn Teller distortion in the Ge<sub>100</sub> cage structure, a large reduction in the density of states at the Fermi level occurs to lower the superconducting transition temperature  $T_c$ , which cannot be observed in the Si<sub>100</sub> structure. For the rigid cage structure of Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, the Jahn Teller distortion is suppressed and, instead, the rearrangement in crystal sites of the constituent atoms occurs leading to anharmonic potentials on the endohedral atoms. In such a situation enhanced electron-phonon interactions can be anticipated.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	18,300,000	5,490,000	23,790,000
2007 年度	13,200,000	3,960,000	17,160,000
2008 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

## 研究分野：物性物理

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：(1) クラスレート (2) ナノ材料 (3) フォノン (4) 電導 (5) 物性実験  
 (6) 熱伝導

1. 研究開始当初の背景  
 物性研究の中で興味ある現象の一つとして、

電子とフォノンの相互作用 (e-ph相互作用)  
 が関係した多くの現象がある。e-ph相互作用

は、電子相関 (e-e相互作用) と同様に物性においては非常に重要な相互作用である。e-ph相互作用は、金属-絶縁体転移や超伝導などを発現させる重要な相互作用の一つとして広く知られている。従来この現象に関係するフォノンとしては、結晶の格子振動に関係する格子フォノンがその主な研究対象とされてきた。しかし、最近の研究で多面体クラスターを基本構造とする結晶では、結晶全体に関係する格子フォノンではなくクラスター内に局在するクラスター内フォノンが重要な働きをすることが判明してきた。しかし、クラスター内部ポテンシャルに閉じ込められた原子のフォノン (近年ラットリングフォノンという名称で総称される) が関係したe-ph相互作用に関しては、十分に理解されていない。従って、物質の内部に閉じ込められた原子などの振動が創出する新しい種類のフォノン (本来フォノンという言葉は、周期性を有する量子化された振動の集団モードに対して使用する言葉であるが、内包された比較的自由度の高い原子運動の場合でも、弱い共有結合成分を介して振動の集団運動の特徴のあるモードとして発現する場合があります) がe-ph相互作用を介して電子物性にどのような影響を及ぼすかを明確にする研究は重要である。特に、このようなラットリングフォノンは、熱伝導度・電気伝導度・超伝導のような物性とどのような関係にあるのかを知る事は切望されている状況にあった。

## 2. 研究の目的

本研究は、正 12 面体を基本とする多面体クラスターから構築される結晶を用いて、ラットリングフォノンが関与する新しい e-ph 相互作用と電子相転移および超伝導転移との関係を探求する事を研究の目的とする。従来の格子フォノンに対して、クラスターが関係したクラスターフォノンならびにラットリングフォノンがどのような特徴のある e-ph 相互作用を示し、新しい物性を創出できるかという観点に着目して研究する。一方、ラットリングフォノンは分散が小さく、音響フォノンと交差して熱伝導度を低く抑える事できる事が指摘されている。これは、高性能指数を有する熱電変換材料としての可能性を示唆するものである。本研究では、ラットリングフォノンと熱伝導度の関係に関しても同時に検討する。

## 3. 研究の方法

本研究では、図 1 に示すような配列ナノ空

間を有する物質としてクラスレート物質を適用した。クラスレート物質は主な構成元素として IV 族元素の Si, Ge および Sn からなる一連の多面体物質群であり、正 20 面体、24 面体、28 面体が面を共有した場合の幾何学的構造により図 2 に示したように I-III などの種々の構造が存在する。

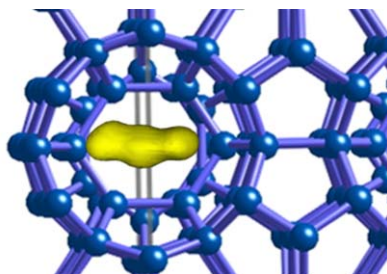


図 1. ナノ空間を有する物質の内部空間に閉じ込められて原子の異常振動の模式図。

このようなクラスレート物質群は、ナノ構造の内部空間を有して内部にアルカリ金属やアルカリ土類元素を導入することができる。導入された元素の原子半径が内部空間と比較して小さい場合には、原子の振動運動は非調和となりラットリングフォノンモードが発現する事が期待される。このような一連の物質群を用いて内包原子の種類と籠構造の組み合わせを検討する事により、ラットリングフォノンが e-ph 相互作用を通じて及ぼす電子状態の変化を研究する事が可能となる。

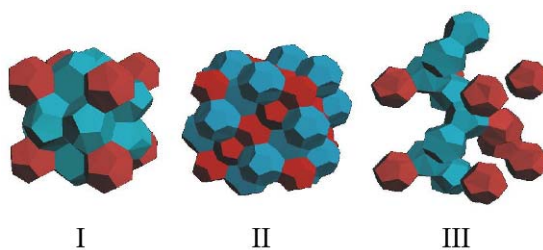


図 2. 種々の多面体クラスレートの構造。I:  $IV_{20}$  と  $IV_{24}$  で構成される。II:  $IV_{24}$  と  $IV_{28}$  で構成される。III:  $IV_{20}$  の螺旋で形成される。

本研究の目的のために合成された一連の物質の構造は、放射光施設を利用した X 線回折を利用して決定する。また必要に応じて単結晶育成法を検討して、キャリア濃度を広範囲に変化させる事によりフォノンと伝導電子が物性に及ぼす影響を分離して議論する。

この一連の物質群の電子物性は、特に電気伝導・熱伝導・超伝導・磁性ならびに比熱の観点から詳細に検討する。

#### 4. 研究成果

##### (1) ラットリングフォノンと超伝導発現との関係の確証実験

$Ba_{24}Ge_{100}$  と  $Ba_{24}Si_{100}$  物質は結晶学的に同等な物質であり、同時に超伝導となる事を見出した。しかし、その電子物性は大きく異なる事を本研究期間において明らかにした。この研究結果において重要な事項は、等構造を有する物質で、内部空間における原子の異

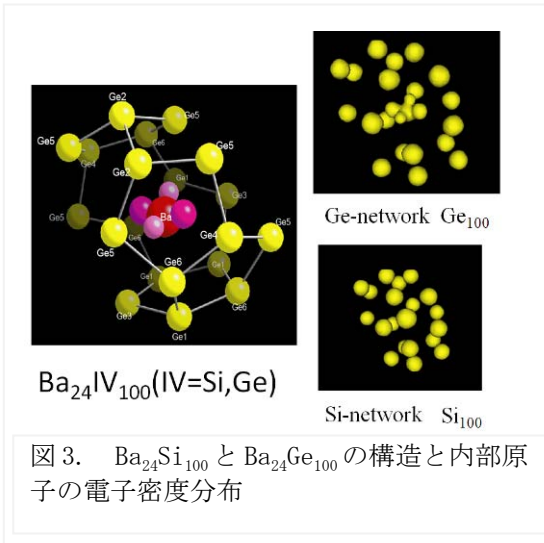


図3.  $Ba_{24}Si_{100}$  と  $Ba_{24}Ge_{100}$  の構造と内部原子の電子密度分布

常振動が異なるということである。実際に放射光施設 Spring-8 を利用した構造解析により電子密度分布を求めたところ、図3に示すように、Baの原子半径に対して内部空間の小さい  $Si_{100}$  骨格ではBaの振動モードは、比較的等方的な調和振動モードに近いのに対して、比較的大きな空間を有する  $Ge_{100}$  骨格ではBaの振動モードは、4つのポテンシャルを有する非調和的な振動モードを有するという事である。

この振動モードの異なる2種類の物質に対して超伝導特性を詳細に検討した結果、図超伝導転移臨界温度  $T_c$  の圧力依存性は、2つの物質では逆であるという事を見出した。この結果は、単純なフォノンの周波数依存性では理解する事ができない結果である。この理由が  $Si_{100}$  と  $Ge_{100}$  物質の籠構造の大きさに依存してBa原子のラットリング振動状況に影響があるかどうか物性パラメータの観点から詳細に検討した。広範囲のエネルギー範囲の比熱の測定、光電子分光とスピン磁化率の測定を併用したフェルミ面の状態密度の実験的な決定などの結果から、図5示すように、 $Ba_{24}Ge_{100}$  ではBaの異常振動と関係し

て e-ph 相互作用により籠構造の局所的ヤーンテラー効果が生じて、フェルミ面の状態密度が大きく低下することが判明した。この実

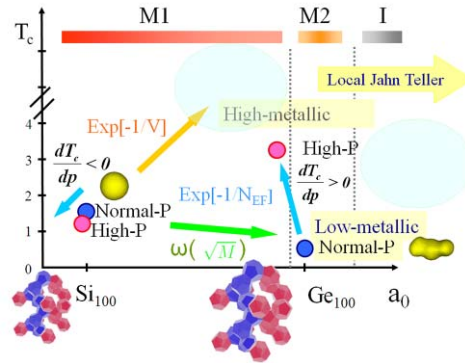


図4. クラスタ内部の大きさ(格子定数  $a_0$ ) および e-ph カップリングの大きさ ( $V$ )。

測値を用いて、実験的に求められたフォノンのデバイ周波数を用いて MacMillan 方程式によりスケールした超伝導臨界温度  $T_c$  は、観測される実測値を良く再現することがわかった。この事は、e-ph 相互作用による局所的な格子歪による状態密度の減少と関係した結果である解釈される。すなわち、e-ph 相互作用は、超伝導対生成に寄与するより格子変形によるフェルミ面の不安定性に導いた

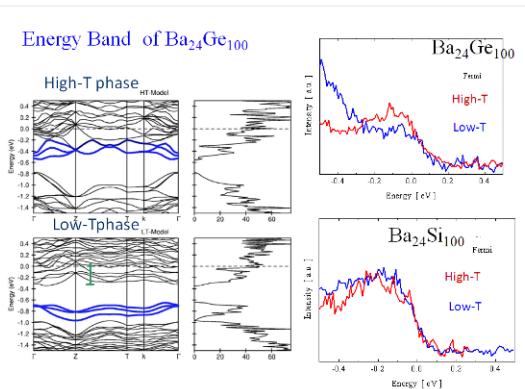


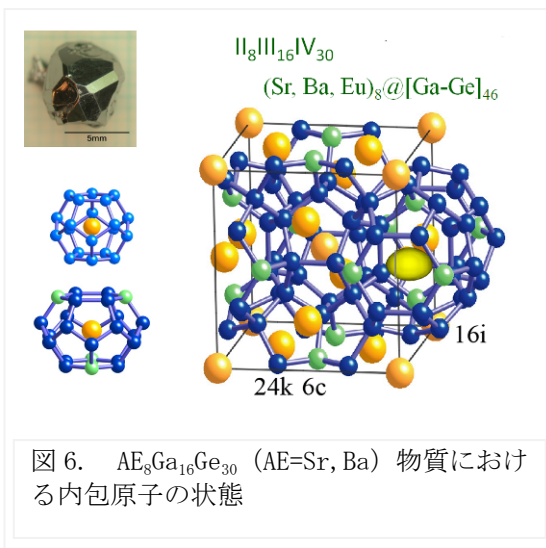
図5.  $Ba_{24}Si_{100}$  と  $Ba_{24}Ge_{100}$  の構造と内部原子の電子密度分布

結果として解釈される。

##### (2) 骨格構造と非調和ポテンシャルの関係

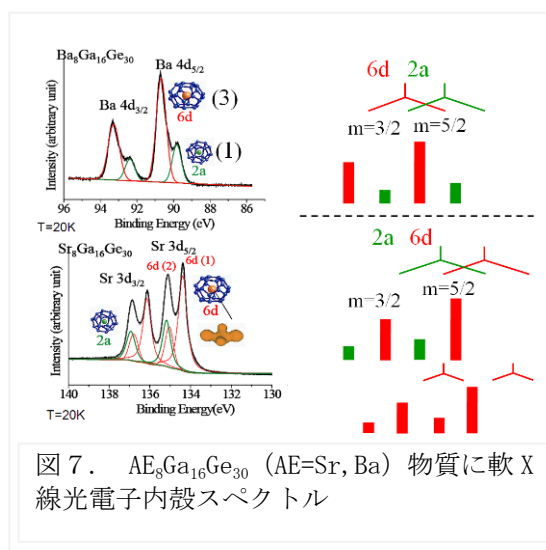
ラットリングフォノンの影響は比熱 ( $C_p$ ) および熱伝導 ( $\kappa$ ) の特異な温度依存性として顕在化すると考えられる。そこで、図6に示すキャリア濃度を広範囲で変化させた一連のク

ラスレート物質群を用いて、放射高施設 SPring-8を用いた軟X線光電子分光の結果から原子のラットリング異常振動を研究した。



本物質系では従来の中性子回折研究から、Srではオフセンターの内包位置を示す事が報告されている。この研究の場合は、頑丈な骨格構造において内包原子の大きさを変化させた場合、内包原子の振動モードの影響を軟X線光電子分光の内殻スペクトルから調べた。

本物質系で観測された軟X線光電子分光結果を図7に示す。この結果から、Baは物質の幾何学的構造を反映してスペクトルの帰属ができることから on-center モードの振動をしていると解釈できる。一方 Sr に関しては、6d の結晶サイトにおいて on-center と off-center の二つの振動モードを考えて解釈できることが分かった。このような非調和振動ポテンシャルが生成する原因は、籠骨格を形成する原子である Ba と Ge 原子の位置が内包原子の種類に依存して再構成が生じるためであるためであると解釈される。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件)

① Yan Wang, Ryotaro Kumashiro, Zhaofei 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. 査読有、95, 103306, (2009).

② Yoshimitsu Kohama, Takeshi Rachi, Ju Jing, Zhaofei 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., 査読有 102, 013001-013004 (2009).

③ 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. 査読有、105, 124912, (2009).

④ Ju Jing, Mu Gang, Zhaofei Li, Masanori Watahiki, Kazumi Sato, Heihu Wen, and Katsumi Tanigaki, A structural study of the hole-doped superconductors  $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$ , New J. Physics 11, 査読有、083003 (2009).

⑤ Jun Tang, Ryotaro Kumashiro, Jing Ju, Zhaofei Li, Marcos A. Avila, Kouichirou Suekuni, Toshiro Takabatake, Fangzhun Guo, Keisuke Kobayashi, Katsumi Tanigaki, p- and n-Type  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  studied by X-ray photoelectron spectroscopy, Chemical Physics Letters, 査読有り 472, 62-64 (2009).

⑥ H. Tanei, K. Tanigaki and K. Kusakabe, Stacking-fault structure explains unusual elasticity of nanocrystalline diamonds, Chem. Phys. Letters, 査読有、94, 041914 (2009).

⑦ Jun Tang, Zhaofei Li, Jing Ju, Ryotaro Kumashiro, Marcos A. Avila, Kouichirou Suekuni, Toshiro Takabatake, Fangzhun Guo, Keisuke Kobayashi, Koji Akai and Katsumi Tanigaki, Soft x-ray photoelectron spectroscopy study of type-I clathrates, Sci. Technol. Adv. Mater., 査読有、9, 044207-044211 (2009).

⑧ F. Kanetake, A. Harada A, H. Mukuda, Kitaoka, T. Rachi and K. Tanigaki, Ge-73- and Ba-135/137-NMR Studies of Clathrate Superconductor  $Ba_{24}Ge_{100}$ , J. Phys. Soc. Jpn, 査読有、78, 104710 (2009).(1.76)(0).

⑨ Takahiro Tsuchiya, Ryotaro Kumashiro, Katsumi Tanigaki, Yoichiro



Matsunaga, Midori O. Ishitsuka, Takatsugu Wakahara, Yutaka Maeda, Yuta Takano, Motoki Aoyagi, Takeshi Akasaka, Michael T. H. Liu, Tatsuhiro Kato, Kazutomo Suenaga, Jong S. Jeong, Sumio Iijima, Fumiko Kimura, Tsunehisa Kimura, and Shigeru Nagase, Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative, *J. Am. Chem. Soc.* 査読有, 130, 450-451 (2008).

⑩ R. Kumashiro, N. Hiroshiba, N. Komatsu, T. Akasaka, Y. Maeda, S. Suzuki, Y. Achiba, R. Hatakeyama and K. Tanigaki, FET properties of Chemically modified Carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. Solid.* 査読有, **69**, 1206 (2008).

⑪ Takeshi Rachi, Jun Tang, Ryotaro Kumashiro, Marcos A. Avila, Kouichirou Suekuni, Toshiro Takabatake, FangZhun Guo, Keisuke Kobayashi, Koji Akai and Katsumi Tanigaki, Energetics of endohedral atoms in type-I clathrates observed by soft x-ray spectroscopy, *Phys. Rev. B* 査読有, 78 (8), 085203 (2008).

⑫ Jun Tang, Zhaofei Li, Jing Ju, Ryotaro Kumashiro, Marcos A. Avila, Kouichirou Suekuni, Toshiro Takabatake, FangZhun Guo, Keisuke Kobayashi, Koji Akai, and Katsumi Tanigaki, Soft x-ray photoelectron spectroscopy study of type-I clathrates, *J. Sci and Tech. Advanced Mater*, 査読有, 9, 044207 (2008).

⑬ Jun Tang, Gengmei Xing, Yuliang Zhao, Long Jing, Hui Yuan, Feng Zhao, Xueyun Gao, Haijie Qian, Run Su, Kurash Ibrahim, Weiguo Chu, Lina Zhang, and Katsumi Tanigaki, Switchable Semiconductive Property of the Polyhydroxylated Metallofulleren, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 111 (41), 11929-34 (2007).

⑭ Shoji Yamanaka, Teruyoshi Otsuki, Takayuki Ide, Hiroshi Fukuoka, Ryotaro Kumashiro, Takeshi Rachi, Katsumi Tanigaki, FangZhun Guo, Keisuke Kobayashi, Missing superconductivity in BaAlSi with the AlB<sub>2</sub> type structure, *Physica C*, 査読有, 451, 19-23 (2007).

⑮ Misaho Akada, Toshinari Hirai, Junji Takeuchi, Takao Yamamoto and Katsumi Tanigaki, Superconducting phase sequence in RxC<sub>60</sub> fullerides (R=Sm and Yb), *Phys. Rev. B*, 査読有, 73, 094509 (2006).

⑯ Takeshi Rachi, Katsumi Tanigaki, Ryotaro Kumashiro, Kensuke Kobayashi, Harukazu Yoshino, Keizo Murata, Hiroshi Fukuoka, Syoji Yamanaka, Hidekazu Shimotani, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Takahiko Sasaki, Norio Kobayashi, Yuji Miyazaki, Kazuya Saito, Specific heat capacity and magnetic susceptibility of superconducting Ba<sub>24</sub>Si<sub>100</sub>, *J. Physics and Chemistry of Solids*, 査読有, 67, 1334-1337 (2006).

⑰ Nobuya Hiroshiba, Ryotaro Kumashiro, Katsumi Tanigaki, Taishi Takenobu and Yoshihiro Iwasa, Kenta Kotani, Iwao

Kawayama, and Masayoshi Tonouchi, Rubrene single crystal field-effect transistor with epitaxial BaTiO<sub>3</sub> high-k gate insulator, *Appl. Phys. Letters*, 査読有, 89, 152110-152113 (2006).

⑱ J. Ju, J. Sasaki, T. Yang, S. Kasamatsu, E. Negishi, G. Li, J. Lin, H. Nojiri, T. Rachi, K. Tanigaki and N. Toyota, Ferromagnetic ordering in a new nickel polyborate NiB<sub>12</sub>O<sub>14</sub>(OH)<sub>10</sub>, *Dalton Trans.* 査読有, 1597-1601 (2006).

⑲ T. Rachi, R. Kumashiro, K. Tanigaki, H. Fukuoka and S. Yamanaka, "Sp<sup>3</sup>-network superconductors made from IVth-group elements", *J. Sci. Tech. Adv. Mater.*, 査読有, Special Issue 7S1, S88-S93 (2006).

⑳ M. Akada, T. Yamamoto, R. Kumashiro, A. Hojyo, H. Matsui, N. Toyota, J. P. Lu and K. Tanigaki, "Electric Transport and Modulated Density of States in Rotational Order and Disorder in Na<sub>2</sub>CsC<sub>60</sub>", *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, eds. G. Saito et al., Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 査読有, pp.191-197 (2006).

[学会発表] (計 33 件)

① 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, Tsukuba International Conference Center, Japan, 2009. Invited.

② Katsumi Tanigaki, Interplay between electrons and phonons searching for good thermoelectricity and high T<sub>c</sub> superconductivity, International Conference on Intercalation Compounds, Beijing, China, May 11, 2009. Plenary talk.

③ Katsumi Tanigaki, Role of phonons searching for good thermoelectricity and high T<sub>c</sub> superconductivity, USB-RIEC Joint meeting, Oct.22,2009 Sendai, Japan. Invited.

④ Katsumi Tanigaki, Phonons and electronic states in compounds with regulated nanospaces, The 4<sup>th</sup> Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science, Faculty Club, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan, November 13, 2009. Invited.

⑤ Yan Wang, R. Kumashiro, Susumu Ikeda and Katsumi Tanigaki, Nanomaterials and Their Applications to Field Effect Transistors with Two Dimensional Electronic States, AURE International Conference, POSCO International Center, POSTECH, Korea Nov. 13, 2009. Invited.

⑥ K. Tanigaki, Indo-Japan International Conference, Physical Properties of Hydrogen Endohedral C<sub>60</sub>, Trivandrum, India, January 22, 2008 (Invited).

⑦ K. Tanigaki, T. Rachi, R. Kumashiro, Y. Murata, K. Komatsu, T. Kakiuchi, H. Sawa, Y.

Kohama, S. Izumisawa, H. Kawaji and T. Atake, Physical Properties of H2@C60, 211<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting, Chicago, USA, May 10 (2007) (Invited).

⑧ Katsumi Tanigaki, Structure and Physical Properties of H2 Endohedral C60., ICIS, Seoul, Korea, June 15 (2007) (Invited).

⑨ Katsumi Tanigaki, Rubrene Single Crystal FETs on High Electric Gate Insulators, Alpen Winter Workshop, Swiss, Dec.17, (2007) (Invited).

⑩ Katsumi Tanigaki, Network Polyhedra with Regulated Nanospace: Past, Present and Perspective Future, 21COE International Workshop: Towards a New Basic Science Depth and Synthesis, Osaka University, September 9, Sigma Hall, Toyonaka Campus, 2007 (Invited).

⑪ K. Tanigaki, T. Rachi, R. Kumashiro, H. Fukuoka and S. Yamanaka, Structure and Electronic Properties of Silicon and Germanium Network Polyhedra, 2006 MRS Fall Meeting (Boston, MA, USA, December 2 (2006).

⑫ 谷垣勝己、多面体物質におけるフォノンと物性、シンポジウム依頼講演、日本物理学会、2007年3月25日、愛媛大学。

[図書] (計2件)

① 谷垣勝己、フラーレンの電子物性の薄膜電子素子への適用、ナノカーボンハンドブック、遠藤守信、飯島澄男監修、NTS出版、PP.614-621, 2007.

② 谷垣勝己、クラスレートと熱電変換材料、熱電変換技術ハンドブック、監修 梶川武信、NTS, pp.123-133, 2008.

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

①名称：金属内包フラーレン伝導材料及びその製造方法

発明者：赤阪 健、若原孝次、土屋敬広、谷垣勝己、熊代良太郎、前田 優

権利者：筑波大学

種類：特願

番号：2006-078938

出願年月日：2006年8月10日

国内外の別：国内

発明人； 赤阪 健

②名称：Conduction material for field effect transistor and laser, contains several metal endohedral fullerene consisting of regularly arranged aggregate and expressing specific polarity

発明者：K. Akasaka, K. Wakahara; T. Tsuchiya, K. Tanigaki

権利者：Tsukuba University

種類：US Patent

番号：JP2007254195-A

出願年月日：2007年2月10日

国内外の別：国外

発明人； K. Akasaka

③名称：薬の誘導装置、磁気検出装置及び薬の設計方法

発明者：江口春樹、石川義弘、谷垣勝己

権利者：石川播磨工業

種類：特願

番号：2006-301564

出願年月日：2006年10月5日

国内外の別：国内

発明人； 江口春樹

④名称：磁性材料の誘導装置及び磁性材料の設計方法

発明者：江口春樹、石川義弘、谷垣勝己

権利者：石川播磨工業

種類：特願

番号：2006-30060

出願年月日：2006年11月7日

国内外の別：国内

発明人； 江口春樹

[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

熊代 良太郎 (KUMASHIRO RYOTARO)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：00396417

松岡 英一 (MATSUOKA EIICHI)

東北大学・高等教育開発センター・助教

研究者番号：20400228

木村 憲彰 (KIMURA NORIAKI)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30292311

### (3) 連携研究者

無し