

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02820

研究課題名(和文) 開いた異方的空間におけるラットリング現象の解明と、それを活用した熱電材料の創出

研究課題名(英文) Clarification of rattling phenomenon in open anisotropic space and development of thermoelectric materials utilizing the rattling phenomenon

研究代表者

山田 高広 (Yamada, Takahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：10358260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：革新的な熱電材料の創出を目指し、低次元空間内にゲスト原子を内包した結晶構造を有する極性金属間化合物を合成し、熱・電気的特性を評価した。トンネル空間にNa原子鎖を内包した化合物が極めて低い熱伝導率と高い熱電特性を示し、Na原子のトンネル伸長方向に沿ったラットリングや、Na原子間距離が近い化合物ほど格子熱伝導率が低下することが実験と計算により明らかにされた。これにより、ラットリング原子の近接が熱伝導を担う骨格構造のフォノンの非調和性を増大させ、格子熱伝導率を低下させる機構が明らかになった。さらに、特異な電子状態や基底状態を低温で示す化合物など、数多くの化合物を発見し、それらの特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トンネル構造化合物におけるゲスト原子の異方的なラットリングと、ラットリング原子の近接によって熱伝導率が低減するメカニズムが発見・解明されたことは、学術的に大きな意義があり、従来のカゴ状構造化合物における孤立したラットリング原子では生じない現象である。今後、熱エネルギーの有効利用に必要な熱電材料の開発の新たな指針になることが期待される。また、2次元構造化合物のNaAl(Si, Ge)では、高品位な単結晶を用いて種々の低温物性を計測することで、それぞれが特異な基底状態や電子状態を有することが明らかになった。これらは、現在注目されているノーダルライン半金属の電子物性の解明に大きく寄与する成果である。

研究成果の概要(英文)：In order to develop innovative thermoelectric materials, polar intermetallic compounds with a crystal structure containing guest atoms in a low-dimensional space were synthesized and their thermal and electrical properties were characterized. Experiments and calculations revealed that compounds with rattling Na atoms in the tunnel space exhibit extremely low thermal conductivity and high thermoelectric properties, and that the lattice thermal conductivity decreases in compounds with closer Na interatomic distance. This clarified the mechanism by which the closeness of rattling atoms increases the anharmonicity of phonons in the framework structure responsible for heat conduction, resulting in lower lattice thermal conductivity. In addition, a number of compounds were synthesized and characterized, such as compounds that exhibit unusual electronic and ground states at low temperatures.

研究分野：固体化学

キーワード：極性金属間化合物 ジントル化合物 熱電材料 ラットリング 超伝導 ノーダルライン半金属

1. 研究開始当初の背景

排熱などの未利用エネルギーの有効活用の観点より、熱エネルギー（温度差）を電気エネルギーに直接変換できる高特性の熱電材料の開発が求められている。熱電材料には、高い熱起電力の発生に必要な大きなゼーベック係数(S)と、内部抵抗損失を抑制する低い電気抵抗率(ρ)に加え、温度差を維持するための低い熱伝導率(κ)が要求され、熱伝導率の格子成分を最小化することが重要とされる[1]。これまでに、骨格構造内のカゴ状の空間にゲスト原子が内包された金属間化合物（クラスレート化合物）が精力的に研究され、カゴ状空間内のゲスト原子の異常に大きな振幅振動（ラットリング）によってフォノンが強く散乱されることで、結晶相でありながらガラスのように低い格子熱伝導率 ($\leq 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) を有し、それに起因した実用材料並みに高い熱電特性(無次元性能指数, $ZT \geq 1$)を示す化合物が見出されている[2]。

本課題遂行者らは、近年、骨格構造内のトンネル空間に Na 原子が配置した金属間化合物 ($\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_4$) の多結晶体が、室温で Bi_2Te_3 系実用材料に匹敵する高い熱電特性 ($ZT=0.98$) を示すことを見出した[3]。いくつかの類似したトンネル構造を有する化合物にも研究の対象を広げ、それらがガラス並みの低い熱伝導率を有すること、さらに、ゲスト原子の Na がトンネル伸長方向に大きく振幅振動していることも明らかにしてきた[4, 5]。こうした開いた低次元空間に配置したゲスト原子とそのラットリング現象が熱伝導率の低減に及ぼす影響は明らかにされていない。そのため、低次元空間にゲスト原子を配置した極性金属間化合物を対象として、各化合物のラットリング現象と熱電特性を含む基礎物性との関連性を体系的に明らかにし、特性に優れた熱電材料の創出を目指す本研究課題を着想するに至った。

2. 研究の目的

本課題では骨格構造内に低次元（1次元または2次元様）空間を有し、その中にゲスト原子が内包された極性金属間化合物（イオン性および共有結合性を有した金属間化合物）に着目し、開いた異方的な空間におけるゲスト原子のラットリング現象と、それによって低減される熱伝導率を含む熱電特性を明らかにすることを目的とした。具体的には、ゲスト原子が内包される空間の異方性や大きさ、またゲスト原子のラットリングなどが格子熱伝導率に及ぼす影響や寄与を種々の化合物に対して系統的に調べることで、本系におけるラットリング現象の特徴や機構を明らかにし、そのラットリング現象を最大限に活用した新しい熱電材料を創出することを目指した。また、極性金属間化合物は多様な結晶構造と電子物性を有する物質群であるため、熱電特性以外の基礎的な物性も調べることで、新規物質・材料ならびに新しい物性の開拓にも挑んだ。

3. 研究の方法

主に Na と 13 族 (Al, Ga, In), 14 族 (Si, Ge, Sn), および 15 族 (Sb, Bi) で構成される多元系極性金属間化合物を主な対象として、各系の化合物を合成するとともに、新規化合物の探索も行い、それらの熱電特性を含む諸物性や結晶構造を評価した。具体的には、原料の元素比、加熱温度を変化させて対象とする化合物の単相試料を合成し、加圧焼結法を用いて緻密焼結体試料を作製した。また、一部の化合物に対しては、自己フラックス法により単結晶も作製した。粉末 X 線回折 (XRD) 法で得られた試料の結晶相の同定し、単結晶 XRD 法により結晶構造の決定や解析を行った。

焼結体試料や単結晶試料を用いて、電気伝導率とゼーベック係数、熱伝導率を、それぞれ直流四端子法と温度差起電力法、およびホットディスク法を用いて不活性雰囲気中で測定した。また、低温の電気抵抗率、比熱、および磁化率を物理特性測定装置と磁気特性測定装置により測定した。試料の化学組成は、波長分散型 X 線分析 (WDX) 法による定量分析により決定した。各化合物の電子構造やフォノンの分散関係を第一原理計算により調べた。

4. 研究成果

本研究の主な研究成果は次の4つである。A. トンネル空間にゲスト原子として Na を含む5つの金属間化合物（ジントル化合物）の単相試料を合成し、それらの結晶構造や熱電特性を調べることで、Na が異方的なラットリング状態にあり、それらの原子間距離が近接するほど格子の熱伝導率が低減する現象と機構を実験および計算により明らかにした。また、一部の化合物は実用材料並みの高い熱電特性を示すことも示した。B. 高い熱電特性が理論的に予測されていた2次元性の結晶構造(逆 PbFCl 型構造)を有した NaMgSb と、その同型構造の新規化合物 NaMgBi を合成し、それらの熱電特性を実験的に明らかにした。C. 逆 PbFCl 型構造の極性金属間化合物 NaAlSi および NaAlGe の良質の単結晶を自己フラックス法により育成することに成功し、それらの低温物性を測定することで、両者が特異な基底状態を有したノーダルライン半金属であることを明らかにした。D. 前述の A-C の系以外においても新規の極性金属間化合物の探索・合成を行い、それらの結晶構造や熱電特性を明らかにした。次項以降に、これらの成果を個別に記す。

A. トンネル構造を有した Na-T-Sn 系化合物(T=Al, Ga, In, Zn)の熱電特性とラットリング

結晶構造内のトンネル空間にナトリウム(Na)原子が内包された数種のスズ(Sn)ベースの金属間化合物 (Na-T-Sn 系化合物, Tは Al, Ga, In, Zn) を対象として, それらの緻密な多結晶試料を合成し, 熱伝導率を含む熱電特性を評価した[6]. その結果, Na-Ga-Sn 系化合物 (Na_{2.19}Ga_{2.19}Sn_{3.81}) が実用材料である Bi-Te 系化合物の熱電特性に匹敵する高い熱電特性を室温近傍で示すこと (ZT 0.82 at 295 K, 1.20 at 387 K), さらに, すべての化合物の格子熱伝導率は, 熱を伝えにくい物質として知られる一般的なガラスと同等または, それ以下の値(0.42-1.1 Wm⁻¹K⁻¹)であることを明らかにすることができた (図1).

各化合物の結晶構造や比熱を解析することで, すべてのトンネル構造化合物のゲスト原子である Na 原子はトンネルの伸長方向のみに異常に大きな振幅振動 (ラットリング) をしていることが, 明らかにされた. また, 各化合物の結晶学および格子動力学パラメータと格子熱伝導率との関係を精査することで, Na 原子間の距離が近い化合物ほど, 格子熱伝導率が低下することが見出された. これら Na 原子の1次元的な振幅振動状態や, それによって引き起こされる比熱の温度変化, Na の原子間距離と格子熱伝導率との相関性は, 格子動力学を取り入れた第一原理計算によっても独立に説明された. また, 計算されたトンネル内の Na 原子間の力定数は単体の Na における Na 原子間の力定数と同等の大きさであり, トンネル空間内の Na 原子 (原子間距離<4 Å) は互いに連なった鎖状様に配置している描像が明らかになった.

これらの研究結果より, トンネル構造化合物における格子熱伝導率の低減機構は, ラットリング原子間の相互作用によって熱を伝える骨格構造のフォノンの非調和性が増大することによるものであると考えられた. これまで, ゲスト原子のラットリングによる物質の格子熱伝導率の低減現象は, 主にカゴ状構造化合物を対象として行われてきた. これらの化合物では, ラットリング原子はカゴ状の閉じた空間に孤立して配置しており, ラットリング原子間の距離 (> 6-7 Å) が大きい化合物ほど, 格子熱伝導率が低下する傾向が報告されている [7]. 本課題のトンネル構造化合物における異方的なラットリング状態にあるゲスト原子や, ラットリング原子同士が近接して強く相関することによる熱伝導率の低減機構は, 従来のカゴ状構造化合物では見られない独自のものである. トンネル構造化合物は, 低熱伝導性に基づいた新しい熱電材料の候補物質群であることが示されたとともに, その熱伝導率の低減機構は高性能な熱電材料開発の新たな指針となることが期待される.

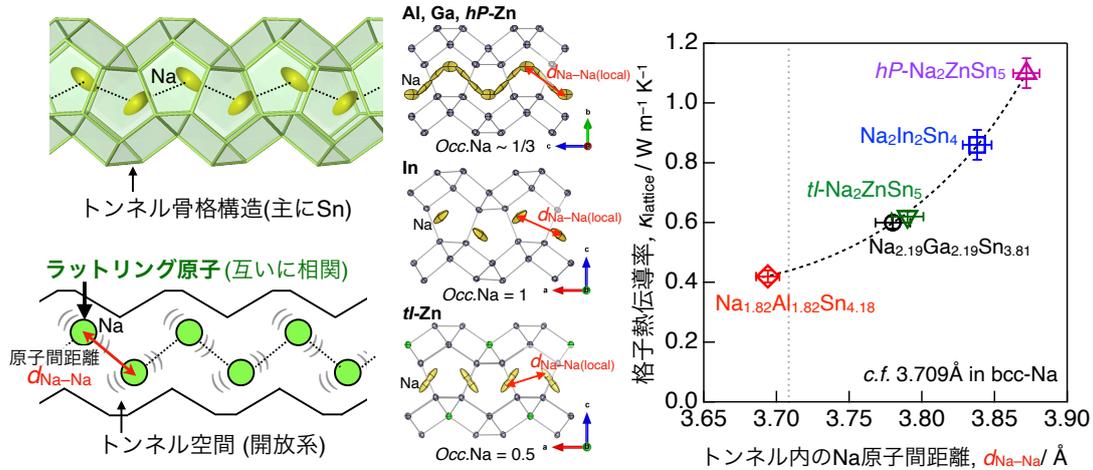


図1. 結晶構造内にトンネル空間を有した金属間化合物(Na-T-Sn 系化合物, Tは Al, Ga, In, Zn)では, トンネル内の Na 原子はトンネルの伸長方向に沿って大きな振幅で振動 (ラットリング) し, それら Na 原子の局所的な原子間距離($d_{\text{Na-Na}}$)が近い化合物ほど格子熱伝導率が低下する.

B. 逆 PbFCI 型構造化合物 NaMgSb および NaMgBi の合成と熱電特性評価

NaMgSb は, Mg と Sb で構成される2次元層が Na を挟んで c 軸方向に積層する逆 PbFCI 型構造 (図2) のジントル化合物であり, 理論計算により高い無次元性能指数(ZT=1.59, 1195 K)を示すことが予測されているが[8], 実験的な検証は行われていない. 本課題では, この NaMgSb に加えて, Sn と同族の Bi を含む Na-Mg-Bi 系で物質探索を行うことで見出した新規化合物 NaMgBi の緻密焼結体を作製し, 各化合物の熱電特性の評価を行った[9].

本研究で見出された新規化合物 NaMgBi の結晶構造は, NaMgSb と同じ逆 PbFCI 型構造 (正方晶系, 空間群 $P4/nmm$, $a=4.7123(4)$, $c=7.8158(7)$ Å) であった. 等モル組成比の原料から得られた溶融固化体を粉碎し, それを加圧焼結することで, NaMgSb と NaMgBi のほぼ単相の緻密焼結体(相対密度: 98-99%)を作製した.

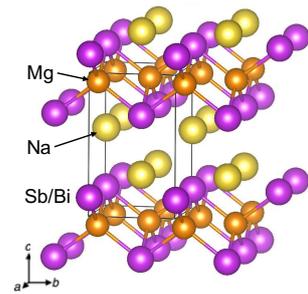


図2. NaMgSb と NaMgBi の結晶構造.

各試料の熱電特性を 297–502 K において測定したところ、NaMgSb 焼結体の電気抵抗率 (ρ : 5.65–5.01 Ωcm) は温度の上昇とともに徐々に減少し、ゼーベック係数 (S : 14.1–34.6 μVK^{-1}) は温度上昇とともに僅かに増加した (図 3)。一方、NaMgBi 焼結体の電気抵抗率 (2.52–4.89 $\text{m}\Omega\text{cm}$) は NaMgSb の値よりも 3 桁以上も低く、温度上昇とともに増加する金属的な振る舞いを示した。また、ゼーベック係数は比較的大きな正の値 (145–195 μVK^{-1}) が観測され、450 K 付近で最大値を示した。第一原理計算によって求められた両化合物の電子構造は、NaMgSb が 1.0 eV の半導体で、NaMgBi が 0.09 eV の狭ギャップ半導体であり、両化合物の熱・電気的特性の大きな違いは、両者の電子構造を反映したものであると考えられた。

NaMgSb と NaMgBi の焼結体の 297–393 K における熱伝導率 (κ) は、それぞれ 2.7–2.0 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と 2.1–1.6 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、温度の上昇とともに減少した。各物性値より算出された $ZT (= S^2 T / \rho \kappa)$ の最大値は、NaMgSb 焼結体では 375 K で 7.4×10^{-7} と小さな値であり、新規化合物の NaMgBi 焼結体は 395 K で 0.23 と比較的大きな値を示した。

Wiedemann-Franz 則よりキャリアの熱伝導率 ($\kappa_C = LT/\rho$, $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$) を求め、それらと κ の値から格子の熱伝導率 ($\kappa_L = \kappa - \kappa_C$) を見積もると、NaMgBi の 297–393 K における κ_L は 1.8–1.4 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、NaMgSb の κ_L (2.7–2.0 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) よりも 26–33% も低かった。この差異は、NaMgBi と NaMgSb における構成元素である Sb と Bi の違いによる総原子量の差によって主に説明された。低い格子熱伝導率を有する新規化合物 NaMgBi が熱電材料の有望な母物質であることが示された。

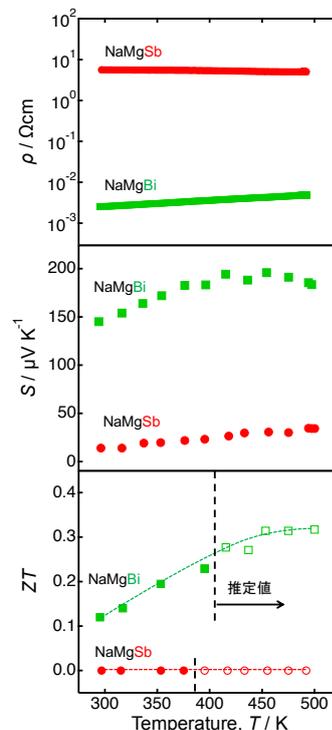


図 3. NaMgSb と NaMgBi 緻密焼結体の熱電特性。

C. 逆 PbFCI 型構造化合物 NaAlSi および NaAlGe 単結晶の育成と超伝導特性評価

本課題で対象としている極性金属間化合物は、電気陰性度の差が大きな元素の組み合わせで構成される金属間化合物であり、熱電材料として期待できる複雑な結晶構造を有した半導体だけでなく、金属から半金属をも含めた多岐にわたる電子構造を有し、超伝導性などの特異な電子物性を示すものも多い [10]。そのため、低温における基礎物性に関する研究も本課題で実施した。

NaAlSi は逆 PbFCI 型構造を有した層状構造化合物で、比較的高い転移温度 ($T_c = 7 \text{K}$) を示す s-p 電子超伝導体として知られている (図 4 (a)) [11]。これまでに多結晶を用いて、主に磁化や電気抵抗に関する評価が行われてきたが、単結晶を用いて物性を評価した例はなく、超伝導性についての理解は十分ではない。また、最近では電子状態計算よりクリーンなノーダルライン半金属であることが指摘され、超伝導との関連も注目されている [12]。本課題では、Na–Ga フラックスを用いることで NaAlSi の単結晶を合成することに成功し、その超伝導性を電気抵抗率、磁化率に加え、比熱や磁気トルク測定によって評価した。

合成された NaAlSi の単結晶は約 1–4 mm 角、厚さ 0.1–0.5 mm の {001} 面が発達した四角板状の黒色単結晶であった (図 4 (b))。NaAlSi 単結晶の面内および面直方向の 300 K における電気抵抗率は、それぞれ 1.66 および 19.7 $\text{m}\Omega\text{cm}$ であり、2 次元的な電子構造を反映する異方性が観測された。電気抵抗率は 7.2 K で急激に減少し、6.8 K でゼロ抵抗を示した (図 4 (c))。これらの温度は、超伝導転移に伴う比熱の飛びから決定された転移温度 6.75 K とよく一致した。低温比熱の解析により、NaAlSi は異方的な超伝導ギャップを持つことが強く示唆された。また、電子比熱係数と磁化率はともに電子状態計算で見積もられる値よりも大きく、Wilson 比の値は強相関電子系で典型的な 2.3 であった。これらのことより、NaAlSi は s-p 電子系でありながら強い電子相関を有し、その超伝導は単純なフォノン起源ではないことが強く示唆された。また、NaAlSi の超伝導性には厚さが数 nm と見積もられる 2 次元超伝導体がバルク超伝導体と共存していることが明らかになり、トポロジカル物質特有の表面超伝導が出現している可能性がある [13–15]。

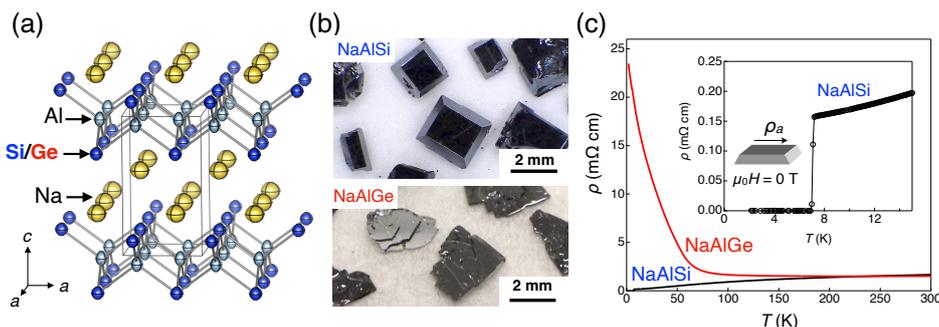


図 4. NaAl(Si, Ge) の結晶構造 (a) と得られた単結晶 (b) および電気抵抗率 (c)。

NaAlGe は NaAlSi と同じ逆 PbFCI 型構造であり, NaAlSi と類似した電子構造を有するノーダルライン半金属であることが理論計算により示されている[12]. 実験的には, 多結晶試料を用いた磁化率測定により 1.8 K 以上では超伝導を示さないことが報告されているが[11], それ以外の物性は明らかになっていなかった. そのため, 本課題では NaAlGe の板状単結晶 (図 4 (b)) を作製し, 種々の物性を評価した. NaAlGe 単結晶の面内方向の 300 K における電気抵抗率(ρ)は 1.51 m Ω cm であり, その値は温度低下とともに 200 K 付近まで微減した後に増加に転じ, 1.8 K では 23.5 m Ω cm に達した. この ρ の温度依存性は, 超伝導転移温度まで金属的な伝導性を示す NaAlSi 単結晶 ($\rho_{300\text{K}} = 1.66\text{ m}\Omega\text{cm}$)のそれとは大きく異なった (図 4 (c)). また, NaAlGe の高磁場下(7T)での磁化率には 75 K 付近にブロードなピークが観測され, 比熱から求められる NaAlGe の電子比熱係数(γ)は 0.44(2) mJ K⁻² mol⁻¹ で, NaAlSi の γ 値の約 1/5 であった. これらのことから, NaAlGe は低温において擬ギャップの形成により, キャリア濃度が NaAlSi よりも著しく低下しているものと考えられた[16]. この擬ギャップの起源として励起子不安定性を提唱するとともに, 同型構造で電子構造も類似した NaAlSi と NaAlGe が, それぞれ異なる特異な基底状態を有したノーダルライン半金属であることを明らかにした.

D. 新規の極性金属間化合物の探索と熱・電気的特性の評価

異方的な空間にゲスト原子を含む化合物の結晶構造と熱電特性の関連性を明らかにする本課題では, 該当する化合物の探索を様々な系において実施した. その結果, 多くの新規の極性金属化合物が見出された. 例えば, Na-Cd-Sn 系では 3 つの新規化合物を発見し, 単結晶 X 線構造解析より, それらは, LiGeZn 型構造の NaCd_{0.95}Sn_{1.05} (六方晶系, $a = 4.9326(1)$, $c = 10.8508(3)$ Å, 空間群 $I-6m2$), CaIn₂ 型構造の Na(Cd_{0.29}Sn_{0.71})₂ (六方晶系, $a = 4.8458(2)$, $c = 7.7569(3)$ Å, $P6_3/mmc$), および tI -Na₂ZnSn₅ と同型構造の tI -Na₂CdSn₅ (正方晶系, $a = 6.4248(1)$, $c = 22.7993(5)$ Å, 空間群 $I-42d$) であることを

明らかにした (図 5) [17]. これら各化合物の焼結体試料のゼーベック係数と電気伝導率を測定し, 電子状態を第一原理計算によって予想することで, 高い熱電特性を示す可能性のある化合物として, フェルミレベル付近に高い状態密度を有する半導体 Na₂CdSn₅ を選出した. Na₂CdSn₅ の無次元性能指数(ZT)は 400 K において 0.06 と十分な値ではなかったが, Cd に対して Ag を 2% 置換することで ZT を 0.22(400 K)まで向上させることができた.

【参考文献】

- [1] J. He and T. M. Tritt, *Science*, 357 (2017) 1369.
- [2] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.*, 86 (2014) 669.
- [3] T. Yamada, H. Yamane, H. Nagai, *Adv. Mater.*, 27 (2015) 4708.
- [4] M. Kanno, T. Yamada, H. Yamane, H. Nagai, *Chem. Mater.*, 28 (2016) 601.
- [5] M. Kanno, T. Yamada, T. Ikeda, H. Nagai, H. Yamane, *Chem. Mater.*, 29 (2017) 859.
- [6] T. Yamada, M. Yoshiya, M. Kanno, H. Takatsu, T. Ikeda, H. Nagai, H. Yamane, H. Kageyama, *Adv. Mater.*, 35 (2023) 2207646.
- [7] K. Suekuni, M.A. Avila, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Nakagawa, T. Takabatake, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 235119.
- [8] A. J. Hong, J. J. Gong, L. Li, Z. B. Yan, Z. F. Ren, J. M. Liu, *J. Mater. Chem. C*, 4 (2016) 3281.
- [9] T. Yamada, N. Matsuo, M. Enoki, H. Yamane, *Z. Naturforsch. B*, 76 (2021) 789.
- [10] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 13.
- [11] S. Kuroiwa, H. Kawashima, H. Kinoshita, H. Okabe, J. Akimitsu, *Physica C*, 466 (2007) 11.
- [12] X. Yi, W.Q. Li, Z.H. Li, P. Zhou, Z.S. Ma, L.Z. Sun, *J. Mater. Chem. C*, 7 (2019) 15375.
- [13] T. Yamada, D. Hirai, H. Yamane, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 90 (2021) 034710.
- [14] D. Hirai, T. Ikenobe, T. Yamada, H. Yamane, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 91 (2022) 024702.
- [15] S. Uji, T. Konoike, Y. Hattori, T. Terashima, T. Oguchi, T. Yamada, D. Hirai, Z. Hiroi, *Phys. Rev. B*, 105 (2022) 235103.
- [16] T. Yamada, D. Hirai, T. Oguchi, H. Yamane, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 91(2022) 074801.
- [17] Y. Asamiya, T. Yamada, H. Yamane, *Inorganics* 9 (2021) 19.

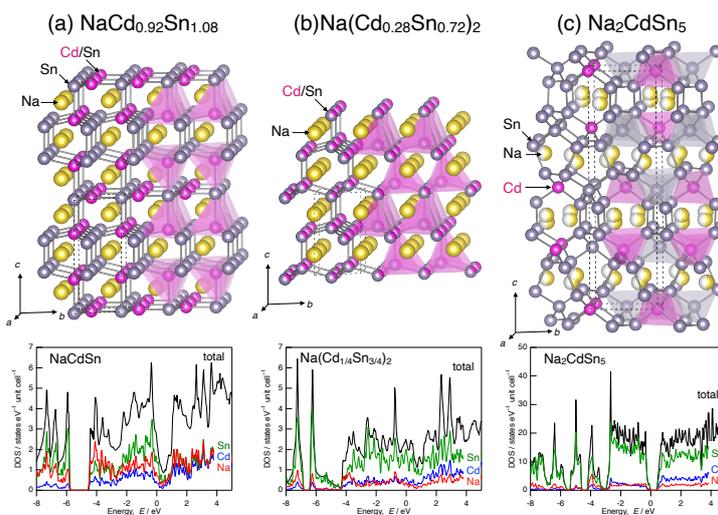


図 5. 本課題で見出された新規 Na-Cd-Sn 系化合物の結晶構造と秩序構造モデルを用いて計算された電子状態密度.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Uji Shinya, Konoike Takako, Hattori Yuya, Terashima Taichi, Oguchi Tamio, Yamada Takahiro, Hirai Daigorou, Hiroi Zenji	4. 巻 105
2. 論文標題 Fermi surface and mass enhancement in the topological nodal-line semimetal NaAlSi	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 235103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.235103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamada Takahiro, Hirai Daigorou, Oguchi Tamio, Yamane Hisanori, Hiroi Zenji	4. 巻 91
2. 論文標題 Pseudogap Formation in the Nodal-Line Semimetal NaAlGe	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 74801
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.074801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamada Takahiro, Hirai Daigorou, Ikenobe Toshiya, Yamane Hisanori, Hiroi Zenji	4. 巻 2323
2. 論文標題 Crystal structure and superconductivity of NaAlSi _{1-x} Gex single crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 12004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/2323/1/012004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamada Takahiro, Yoshiya Masato, Kanno Masahiro, Takatsu Hiroshi, Ikeda Takuji, Nagai Hideaki, Yamane Hisanori, Kageyama Hiroshi	4. 巻 35
2. 論文標題 Correlated Rattling of Sodium Chains Suppressing Thermal Conduction in Thermoelectric Stannides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2207646
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.202207646	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Takahiro, Matsuo Naoki, Enoki Masanori, Yamane Hisanori	4. 巻 76
2. 論文標題 A novel ternary bismuthide, NaMgBi: crystal and electronic structure and electrical properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Zeitschrift f?r Naturforschung B	6. 最初と最後の頁 789 ~ 795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/znb-2021-0130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirai Daigorou, Ikenobe Toshiya, Yamada Takahiro, Yamane Hisanori, Hiroi Zenji	4. 巻 91
2. 論文標題 Unusual Resistive Transitions in the Nodal-Line Semimetallic Superconductor NaAlSi	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024702-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.91.024702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Asamiya, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of NaCd _{0.92} Sn _{1.08} , Na(Cd _{0.28} Sn _{0.72}) ₂ and Na ₂ CdSn ₅ with Three-Dimensional Cd-Sn Frameworks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 19-1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics9030019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takahiro Yamada, Daigorou Hirai, Hisanori Yamane, Zenji Hiroi	4. 巻 90
2. 論文標題 Superconductivity in the Topological Nodal-line Semimetal NaAlSi	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034710-1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.034710	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shinya UJI, Takako Konoike, Yuya Hattori, Taichi Terashima, Tamio Oguchi, Takahiro Yamada, Daigorou Hirai, Toshiya Ikenobe, Zenji Hiroi	4. 巻 未定
2. 論文標題 Anomalous Diamagnetic Torque Signals in Topological Nodal-Line Semimetal NaAlSi	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 未定
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計42件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 山田 高広
2. 発表標題 活性金属を活用した合成プロセスと新規化合物で拓く物質・材料科学
3. 学会等名 第17回日本セラミックス協会MFD研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池野辺 寿弥, 平井 大悟郎, 山田 高広, 山根 久典, 広井 善二
2. 発表標題 ノーダルライン半金属NaAlSiにおける表面超伝導の検証
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 高広, 浅宮 雄貴, 山根 久典
2. 発表標題 スズ化物Na ₂ CdSn ₅ の結晶構造と熱電特性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松尾 直樹, 榎木 勝徳, 山根 久典, 山田 高広
2. 発表標題 NaMgSbとNaMgBiの緻密焼結体の合成と熱電特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takahiro Yamada
2. 発表標題 Synthesis and characterization of intermetallic compounds with anti-PbFCl type structure
3. 学会等名 International Workshop on Physic and Chemistry of Electronic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松尾 直樹, 榎木 勝徳, 山根 久典, 山田 高広
2. 発表標題 金属間化合物NaMgSbとNaMgBiの合成と熱電特性評価
3. 学会等名 第22回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池野辺 寿弥, 平井 大悟郎, 山田 高広, 山根 久典, 廣井 善二
2. 発表標題 ノーダルライン半金属NaAlSiにおける表面超伝導
3. 学会等名 第22回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田高広
2. 発表標題 逆PbFCI型構造を有する金属間化合物の合成と特性評価
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松尾 直樹、榎木 勝徳、山根 久典、山田 高広
2. 発表標題 金属間化合物NaMgX (X = Sb, Bi)の緻密焼結体の合成と熱電特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 高広, 平井 大悟郎, 小口 多美夫, 山根 久典, 広井 善二
2. 発表標題 NaAlGe単結晶の合成と物性特性評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇治 進也, 鴻池 貴子, 服部 裕也, 寺嶋 太一, 小口 多美夫, 山田 高広, 平井 大悟郎, 池野辺 寿弥, 広井 善二
2. 発表標題 ノーダルライン半金属NaAlSiにおける表面超伝導
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池野辺 寿弥, 平井大悟郎, 山田 高広, 山根 久典, 広井 善二
2. 発表標題 ノードルライン半金属超伝導体NaAlSiにおける特異な磁場中電気抵抗の振る舞い
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 高広
2. 発表標題 トンネル構造を有した金属間化合物系熱電材料の開拓と, 研究活動の近況
3. 学会等名 熱・電気エネルギー技術財団 研究助成対象者講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinya Uji, Takako Konoike, Yuya Hattori, Taichi Terashima, Tamio Oguchi, Takahiro Yamada, Toshiya Ikenobe, Daigorou Hirai, and Zenji Hiroi
2. 発表標題 Fermi Surface and Topological Surface Superconductivity in Nodal Line Semimetal NaAlSi
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshiya Ikenobe, Daigorou Hirai, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane, Zenji Hiroi
2. 発表標題 Possible Surface Superconductivity in the Nodal-Line Semimetallic Superconductor NaAlSi
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松尾 直樹, 榎木 勝徳, 山根 久典, 山田 高広
2. 発表標題 金属間化合物 NaMgX (X = Sb, Bi)の合成と熱電特性評価
3. 学会等名 第19回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiro Yamada, Daigorou Hirai, Toshiya Ikenobe, Hisanori Yamane, Zenji Hiroi
2. 発表標題 Single crystal growth and physical properties of a topological nodal-line semimetal candidate NaAlSi
3. 学会等名 APAC-Silicide 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Matsuo, Takahiro Yamada, Masanori Enoki, Hisanori Yamane
2. 発表標題 Synthesis, crystal structures, and thermoelectric properties of NaMgX
3. 学会等名 APAC-Silicide 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 高広
2. 発表標題 Naを含有する極性金属間化合物の開拓と特性評価
3. 学会等名 「新物質開発の展開と展望」ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田高広
2. 発表標題 新物質と新しいプロセスで拓く物質・材料科学 - 活性金属を活用した非酸化物系化合物の合成と評価 -
3. 学会等名 東北大学材料科学ウェビナー2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田高広, 平井大悟郎, 池野辺寿弥, 山根久典, 広井善二
2. 発表標題 不純物置換したNaAlSi 単結晶の合成と超伝導特性評価
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池野辺寿弥, 平井大悟郎, 山田高広, 山根久典, 広井善二
2. 発表標題 ノーダルライン半金属超伝導体 NaAlSi の輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林雅之, 石原滉大, 六本木雅生, 水上雄太, 山田高広, 平井大悟郎, 山根久典, 広井善二, 橋本顕一郎, 芝内孝禎
2. 発表標題 ノーダルライン半金属超伝導体 NaAlSi の磁場侵入長測定
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土師将裕, 佐藤優大, 山田高広, 山根久典, 平井大悟郎, 広井善二, 長谷川幸雄
2. 発表標題 STM によるラインノード半金属NaAlSi の超伝導状態測定
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾直樹, 山田高広, 榎木勝徳, 山根久典
2. 発表標題 Na-Mg-Bi系金属間化合物の合成と結晶構造、および電気的特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshiya Ikenobe, Daigorou Hirai, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane, Zenji Hiroi
2. 発表標題 Possible Surface Superconductivity in the Nodal-Line Semimetal NaAlSi
3. 学会等名 The 34th International Symposium on Superconductivity (ISS2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Yamada
2. 発表標題 Single crystal growth and characterization of an sp electron superconductor NaAlSi with topological nodal lines
3. 学会等名 The 34th International Symposium on Superconductivity (ISS2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田高広
2. 発表標題 活性金属を活用したプロセスと化合物で拓く物質・材料科学
3. 学会等名 第21回東北大学多元物質科学研究所研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 戒凌吾, 寺内正己, 佐藤庸平, 森川大輔, 山田高広
2. 発表標題 顕微SXESにおける角度分解測定手法の開発
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田高広, 平井大悟郎, 池野辺寿弥, 山根久典, 広井善二
2. 発表標題 ノーダルライン半金属NaAlGeの単結晶合成と物性評価
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池野辺寿弥, 平井大悟郎, 山田高広, 山根久典, 広井善二
2. 発表標題 ノーダルライン半金属超伝導体NaAlSiにおける表面超伝導の可能性
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇治進也, 鴻池貴子, 服部裕也, 寺嶋太一, 小口多美夫, 山田高広, 平井大悟郎, 広井善二
2. 発表標題 ノーダルライン半金属NaAlSiのフェルミ面と超伝導相図
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田高広, 平井大悟郎, 池野辺寿弥, 山根久典, 広井善二
2. 発表標題 NaAlSi単結晶の合成と物性特性評価
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田芳隆, 山田高広, 山根久典
2. 発表標題 Na-(Ga, Sn)-Sb系金属間化合物の熱電特性と結晶構造
3. 学会等名 第17回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅宮雄貴, 山田高広, 山根久典
2. 発表標題 新規ジントル化合物Na ₂ CdSn ₅ の結晶構造と熱電特性
3. 学会等名 第17回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅宮雄貴, 山田高広, 山根久典
2. 発表標題 Na-Cd-Sn 系金属間化合物の結晶構造と熱電特性
3. 学会等名 令和2年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅宮雄貴, 山田高広, 山根久典
2. 発表標題 新規ジントル化合物Na ₂ CdSn ₅ の合成と熱電特性評価
3. 学会等名 第20回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Zenji Hiroi, Daigorou Hirai, Takahiro Yamada, and Hisanori Yamane
2. 発表標題 Surface states and superconductivity of the topological nodal-line semimetal NaAlSi
3. 学会等名 令和2年度 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田高広, 平井大悟郎, 山根久典, 広井善二
2. 発表標題 NaAlSi単結晶の合成と超伝導特性評価
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田高広, 平井大悟郎, 山根久典, 広井善二
2. 発表標題 トポロジカルノーダルライン半金属NaAlSiにおけるエッジ状態の可能性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋元優紀, 黒田健太, 越智正之, 川口海周, 櫻木俊輔, 新井陽介, 万宇軒, 黒川輝風, 田中宏明, 有田将司, 出田真一郎, 田中清尚, 辛埴, 平井大悟郎, 廣井善二, 山田高広, 近藤猛
2. 発表標題 角度分解光電子分光で観察した希薄キャリア超伝導体におけるフラットバンド構造
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 高広
2. 発表標題 ナトリウムを含む極性金属間化合物の合成と特性評価
3. 学会等名 ISSPワークショップ 新物質研究の最前線:特徴的なアプローチが導く新物性・新機能(招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------