



谷垣 勝己

大阪市立大学大学院理学研究科

プロフィール：昭和29年6月10日生 研究領域「状態と変革」研究者 1998年—2001年 課題名「遷移金属元素を含むIV族クラスタ固体の構造と物性」 昭和64年横浜国立大学物質工学科後期博士課程中退 工学博士 現職：大阪市立大学大学院理学研究科物質科学教授 2001年7月—2001年9月東北大学学際科学研究センター客員教授 趣味：骨董品収集、種々のスポーツ

遷移金属元素を含むIV族クラスタ固体における状態転移とその応用

要旨

近年の物質物性科学の進展は、物質の極微細構造まで踏み込んで物性と構造との関係を理解し、その理解を基礎として新しい素材を開拓しようとする時代に突入している。このような物質科学の進展はこれまで、リソグラフィ技術を基盤として進められてきた。現在では、電子線加工技術を使用すると数百Å程度の微細細線の加工が可能となっている。また、トンネルスペクトロスコピーの発展により、原子を1個ずつ制御する事が可能となった。しかし、原子を1個ずつ並べていたのでは、固体物性が観測できる程度の構造体を構築するためには、半永久的な時間が必要となる。このような状況において、クラスタは自然が備えている自己形成機能と関係した物質形成機構により形成される。従って、ナノ領域のサイズを有するクラスタを基本構成要素として創生することのできる結晶固体は、ナノ構造に基づいて発現する物性を精密に制御する事のできる新しい物質を設計する基礎となる物質系である。本研究では、図1および図2に示すようなIV族クラスタ結晶の特定のサイトに、磁性電子を有する(d-およびf-ブロック)遷移系列元素を導入した新しい結晶を合成して、ナノ構造に基づいて発現する磁性現象を探究する事を目的として研究を行った。

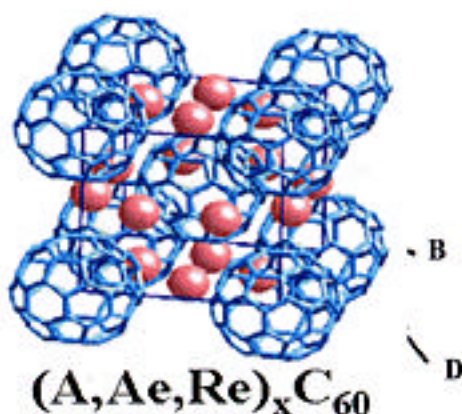


図1. C₆₀多面体クラスタ結晶

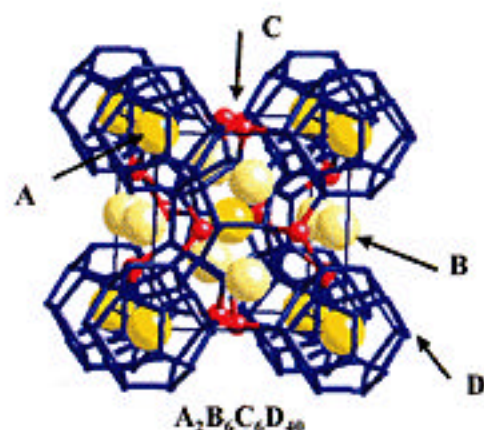


図2. Si/Ge多面体クラスタ結晶

実際に、図2の物質構造のGeクラスタ固体にdブロック系の磁性電子であるMnを導入したクラスタ物質を作り出す研究を行い、結晶の6cサイトにMnを導入したクラスタ結晶BaMn₆Ge₆を合成する事に成功した。本物質系は、Baから導入される伝導電子系とMnの磁性電子系が相互作用を有するクラスタ系での磁性物質である。磁性物性を測定したところ、この物質は図3に示すように、強磁性体への相転移を12Kで生じる事が確認された。電子スピンの飽和磁化は、低温で測定した場合約0.7μ_Bであった。これはMn(1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s²)の電子状態を考えれば、Mn²⁺のd軌道が四面体の配位子場分裂のために低いエネルギー準位である2つのe_g軌道と、よりエネルギー準位の高い3つのt_{2g}軌道に分裂するために、低スピン状態である全スピンS=1/2に近い値が観測されたものと考えられる。図3の挿入図に示すように、この物質は非常に弱いヒステリシスを示す。

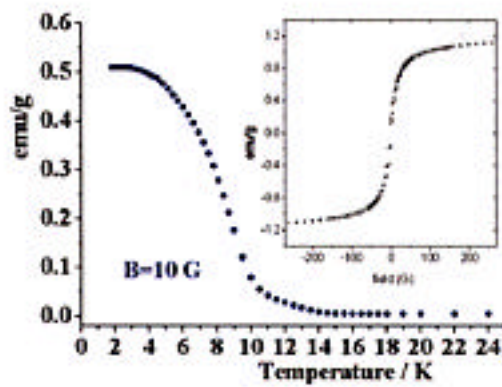


図3. BaMnGe_n固体の磁気物性

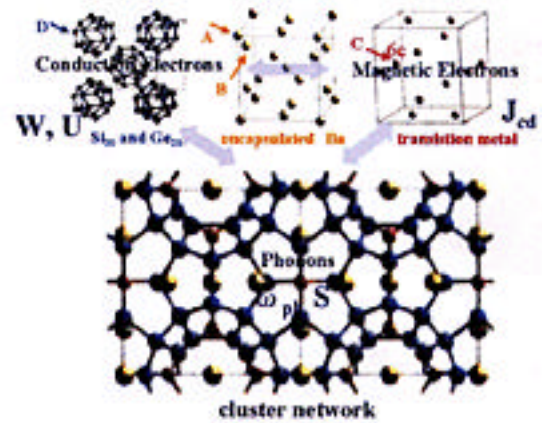


図4. クラスタ固体における種々の物理的変数と相関

興味ある物性は、このようなクラスタ結晶に他の種類の元素を導入して、クラスタ結晶の伝導帯あるいは価電子帯に電子あるいは正孔キャリアを導入した場合に観測される。図4に表すように、SiおよびGeクラスタ結晶の場合にはその特徴であるクラスタ内部の空間にイオン化エネルギーの小さいアルカリ金属やアルカリ土類金属を導入することで、電子系のクラスタ結晶を作り出す事ができる。特に、BaをBa@(Si, Ge)_nの形で導入した場合は、クラスタ結晶の伝導帯が再構築される事によりフェルミ面での状態密度が高い状況を作り出す事ができる。また同時に、クラスタの曲面の影響で格子-フォノンの相互作用が大きくなる事が期待できる。実際に本物質に関して最近行った電子比熱とパウリ磁化率の測定結果から求められた状態密度は55-60 states · eV⁻¹で、電子比熱と磁化率の比であるウイルソン比は1以下であり、このようなこの物質系の基本的描像が正しい事が示唆される。超伝導体として、ファンデアワールス結晶であるC60超伝導体と比較した場合の大きな違いは、超伝導体対形成に関与するフォノンが、C60系物質の場合には振動数の高いクラスタ内フォノンであるのに対して、Siⁿ系物質の場合には、振動数が共有結合領域にあるクラスタ間に広がる格子フォノンであるということにある。最近行った²⁹Si同位体を用いた超伝導同位体効果の結果もその事を支持している。

最近、反強磁性および強磁性近傍での磁性スピン揺動近傍で観測される超伝導現象が話題になっている。クラスタ多面体結晶は、クラスタ構造を保持したまま種々の物理パラメータを変更する事ができる可能性がある特殊な結晶である。将来、磁性と超伝導の絡みのような興味ある現象に関する研究への展開も期待されよう。

研究成果

学術論文

1. Mayumi Kosaka, Katsumi Tanigaki, Kosmass Prassides, Serena Margadonna, Alexandos Lappas and Craig Brown, "Superconductivity in LixCsC60 Fullerides", Phys. Rev. B 59, R6628-R6630 (1999).
2. R. F. W. Herrmann, K. Tanigaki, T. Kawaguchi, S. Kuroshima, and O. Zhou, "Silicon and Germanium Clathrates-Gold Inclusion Compounds", Phys. Rev. B, 60, 13245-13248 (1999).
3. Katsumi Tanigaki, Tetsuji Kawaguchi and Rudiger Herrmann, "Doped Si and Ge Clathrates", Proceed. in Electrochemical Society Meeting, Toronto, Canada, May15-18, Vo.10, 2000, p.184.
4. Tetsuji Kawaguchi, Katsumi Tanigaki and Masahiro Yasukawa, "Silicon Clathrate with f-Electron System", Phys. Rev. Lett., 85, 3189 (2000).
5. Tetsuji Kawaguchi, Katsumi Tanigaki and Masahiro Yasukawa, "Magnetism in Ge-Clathrates with Mn", Appl. Phys. Lett., 77, 3438 (2000).