

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：32713

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540328

研究課題名（和文） クラスレート化合物のゲスト原子の微視的運動状態の解明

研究課題名（英文） Study for the microscopical and dynamical behavior of the guest ion in clathrate compounds

研究代表者

高須 雄一（TAKASU YUICHI）

聖マリアンナ医科大学・医学部・講師

研究者番号：40306494

研究成果の概要（和文）：I型クラスレート化合物には、結晶にも関わらずガラス的な熱伝導率を示すものがある。その原因と考えられている非中心ラットリング振動の微視的な詳細を明らかにするために、良質な単結晶試料を用いたラマン散乱実験を行った。ゲスト原子は非調和ポテンシャル内で非中心大振幅振動をしており、その非中心距離を見積もることができた。またゲスト原子の大振幅振動がケージの安定性を減らし、それにより格子熱伝導率が抑制されていることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Some type-I clathrates show the glass-like thermal conductivity due to the guest-ion vibration (so-called rattling) in spite of the crystal structure. To reveal the microscopic properties of the off-center rattling, I have investigated type-I clathrates by the Raman scattering using the high-quality single crystal. The guest ion rotationally moves with the large off-center distance due to the anharmonic potential of the cage, and I can estimate the off-center distance. Moreover, it is revealed that the large displacement of the guest ion effectively lowers the cage stability, and that the lattice thermal conductivity is suppressed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,370,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：クラスレート化合物，熱電材料，カゴ状化合物，ラマン散乱，非調和振動

## 1. 研究開始当初の背景

カゴ状構造を有する化合物は、堅固なホストケージとそれに緩く束縛されたゲスト原子から成る。緩く束縛されたゲスト原子の局所的な振動およびそれがケージに及ぼす影響はマクロな物性に反映され、カゴ状化合物は特異な物性を示す。I型クラスレート化合

物は堅いケージおよび極めて緩く束縛されたゲスト原子から成る理想的なカゴ状化合物であり、熱を電気に変換する「熱電変換物質」の一つとして注目されている。I型クラスレート化合物の熱電変換効率が低いのは格子熱伝導率が低いことに要因がある。ゲスト原子の置換により格子熱伝導率が抑制さ

れるという実験事実も報告されており、結晶中のゲスト原子の局所的な振動が格子熱伝導率を抑制していると考えられてきた。しかしその詳細は不明であった。ゲスト原子の微視的な性質としては、ゲスト原子がケージの中心からずれた位置に存在していることがX線や中性子線を使った観測により明らかになってきたが、ゲスト原子の動的な微視的振舞いや、ゲスト原子の微視的な運動がケージへ与える影響については未解明であった。

## 2. 研究の目的

本研究はラマン散乱実験によりI型クラスレート化合物中のゲスト原子の微視的な運動状態を解明することを目的とした。ラマン散乱測定は原子の振動を直接的に観測できるので、物質の微視的な運動状態を観測するための強力な測定手法である。これまでの研究成果により、ゲスト原子はケージの非調和ポテンシャル内を回転運動していることや、ゲスト原子の振動がケージに与える影響等が分かっていた。本研究では、さらに、I型クラスレート化合物ファミリーを調べることで、非調和ポテンシャル内におけるゲスト原子の運動状態の普遍的な描像を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

I型クラスレート化合物  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  の室温におけるラマンスペクトルの圧力依存測定を行なう。さらに、同試料を用いて1 K以下の超低温領域におけるゲストモードの温度依存性測定を行なう。また、新規に合成されたクラスレート化合物  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  の偏光依存および温度依存測定を行なう。

## 4. 研究成果

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  のラマン散乱実験

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  はこれまでに作成されたI型クラスレート化合物の中で最も格子熱伝導率が低い物質の一つである。詳細なX線構造解析より、14面体中のゲスト原子は中心からずれた位置（オフセンター位置）に存在することが分かっている。オフセンターでの振動（オフセンターラットリング）と格子熱伝導率の抑制とは極めて強く相関しており、この系もその原則に当てはまる。

偏光依存ラマン散乱実験より、ゲストモードには過剰な1本が観測され、ゲスト原子は14面体ケージ内において、特定の面で大振幅回転運動していることを確認した（図1）。ラマン散乱測定で得られたゲストモードのエネルギー（ $14\text{cm}^{-1}$ ）は、比熱の解析から求められた14面体中におけるBaの振動エネルギー

の値（20K）と良く一致した。このゲストエネルギーは、格子熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性 [ $\kappa(T)$ ] に観測されるプラトーの温度領域と相関がある（図2）。この関係は、オフセンターラットリングによるフォノンの共鳴散乱が  $\kappa(T)$  のプラトーを発現させている可能性を示唆している。

二つのゲストモード（許容モードと過剰モード）のエネルギーの違いから、14面体ケージの[100]方向 ( $T_{2g}$ モード)の方が[110]方向 ( $E_g$ モード)よりもエネルギーが小さいことが分かった。この結果は、ゲスト原子は14面体ケージ内で特定の方向（ケージの6cサイトの方向）に向かいやすいことを意味する。すなわち、ケージのポテンシャルの極小は14面体ケージの6cサイトの方向に存在することが分かった。

温度依存ラマン散乱実験から、ゲストモードのエネルギーは降温に伴い減少した。これにより、14面体ケージは4次の非調和項の寄与が大きな非調和ポテンシャルを形成していることが分かった。また、二つのゲストモードのエネルギー差の温度依存性から、14面体ケージのポテンシャルの温度依存性は等方的でないことが明らかになった（図3）。ただし、この非等方性の原因は明らかになっていない。

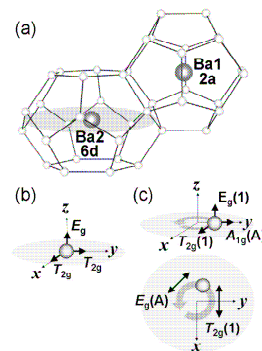


図1. 14面体中におけるゲスト原子の運動

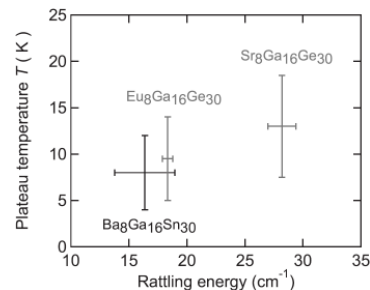


図2. ゲストエネルギーと  $\kappa(T)$  におけるプラトーの温度領域の関係

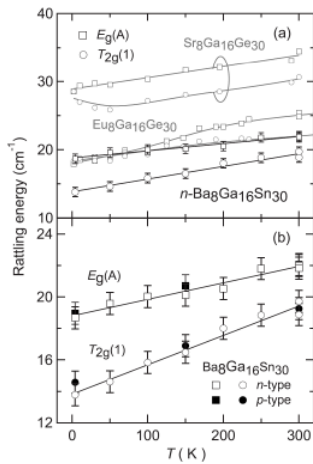


図 3. ゲストエネルギーの温度依存性

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  のラマンデータ解析

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  は作成時の仕込み量によってキャリアを調整できる系である。キャリアの違いによって、 $\kappa(T)$  が顕著に異なる。n 型キャリアの試料の  $\kappa(T)$  は通常の結晶的な振舞いをするのに対し、p 型キャリアの試料の  $\kappa(T)$  はガラス的であり格子熱伝導率が強く抑制されている。

偏光依存ラマン散乱実験より、この系ではキャリアによらず過剰なゲストモードが観測された。これは、単にオフセンターラットリングしていても  $\kappa$  が抑制されていないことを意味する。許容モードと過剰モードとのエネルギー差から見積もられたオフセンター距離 (14 面体ケージの中心からゲスト原子までの距離) から、n 型ではその距離が極めて短いことが分かった。一方 p 型では n 型の 3 倍近い値であった (図 4)。以上の実験事実から、単なるオフセンターラットリングでは  $\kappa$  は抑制されず、 $\kappa$  の抑制には大きなオフセンター距離 (大振幅振動) が重要であることが明らかになった。更に、ゲスト原子の大振幅振動は、14 面体ケージの 6c サイトの原子振動と関連しており、6c サイトの原子振動の振幅が小さいとゲスト原子が大振幅振動を起こすことが明らかになった。

さらに、ゲスト原子の大振幅振動によりケージに歪みが生じていることが分かった。 $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (X=Ba, Sr, Eu) シリーズにおいては、オフセンター距離が大きくなるに伴ってケージの歪みが大きくなる傾向がある (図 5)。またオフセンター距離の増大に伴い  $\kappa$  の抑制が強くなっている。したがって、 $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  シリーズにおいては、オフセンター距離の増大→ケージの歪み→ $\kappa$  の抑制、という公式が成り立つことを、実験的に明らかにすることができた。

また、温度依存ラマン散乱実験により、14 面体ケージのポテンシャルは非調和的であることが分かった (図 6)。

本研究で得られた実験的事実は、カゴ状構造物質系における効率の良い熱電変換物質の設計指針につながる。すなわち、ゲスト原子が大振幅振動を起こせるだけの大きなケージ空間が必要であり、かつその大振幅振動によってケージに歪みが生じることが必要であることが明らかになった。

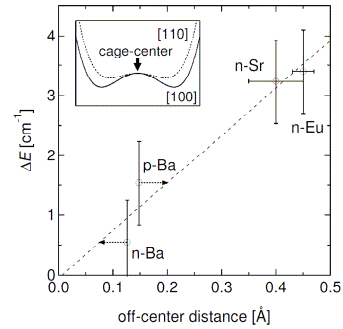


図 4. オフセンター距離の見積もり

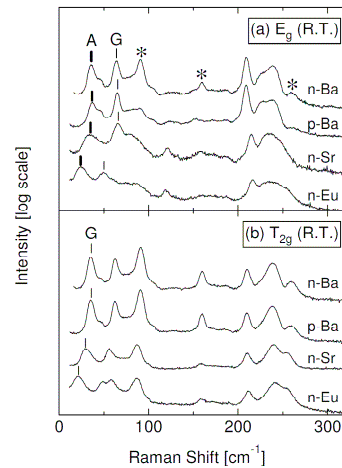


図 5.  $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  のラマンスペクトル

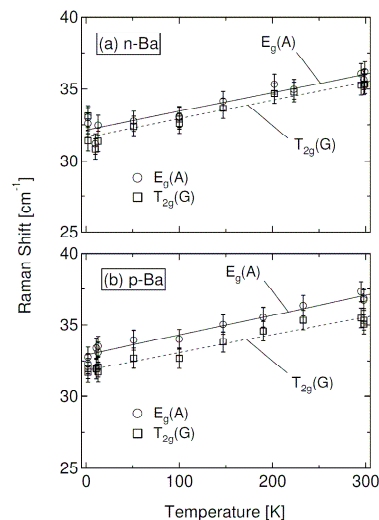


図 6. ゲストエネルギーの温度依存性

## 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5件)

- ① Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni, and T. Takabatake, Off-center rattling and cage vibration of the carrier-tuned type-I clathrate  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  studied by Raman scattering, *Physical Review B*, 査読有, vol.82, No.13, 2010, pp.134302(1-7)
- ② K. Suekuni, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, and T. Takabatake, Off-center rattling modes and glasslike thermal conductivity in the type-I clathrate  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ , *Physical Review B*, 査読有, vol.81, No.20, 2010, pp.205207(1-5)
- ③ K. Suekuni, T. Tanaka, S. Yamamoto, M. A. Avila, K. Umeo, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, and T. Takabatake, Off-Center Guest Vibrations and Their Effect on Lattice Thermal Conductivity in n- and p-Type  $\beta$ - $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ , *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 査読有, vol.38, 2009, pp.1516-1520
- ④ S. Tsutsui, T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Yoda and F. Iga,  $^{149}Sm$  nuclear resonant inelastic scattering of  $SmB_6$ , *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, vol.176, 2009, pp.012033(1-5)
- ⑤ T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, J. Yamaura, Y. Nagao, Z. Hiroi, and M. Udagawa, Raman scattering investigation of  $\beta$ -pyrochlore osmium oxides,  $AOs_2O_6$  (A=K, Rb, and Cs), 査読有, *Journal of Physics: Conference Series*, vol.150, 2009, pp.052067(1-4)

[学会発表] (計6件)

- ① 高須雄一, 低温における THF クラスレートハイドレート (THF-CH) 中のゲスト分子の運動とホスト分子との水素結合について II, 日本物理学会第 67 回年次大会, 平成 24 年 3 月 24 日, 西宮市, 関西学院大学
- ② Y. Takasu, The study of rattling in clathrates compounds by Raman spectroscopy, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: From Fundamentals to Applications, Nov. 24, 2011, Tohoku University, Sendai,

Miyagi, Japan

- ③ 高須雄一, 低温における THF クラスレートハイドレート中のゲスト分子の運動と水素結合について, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 平成 23 年 9 月 21 日, 富山市, 富山大学
- ④ 高須雄一, ラマン分光でラットリングの謎を解明! ~I 型クラスレート化合物の場合~, 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-」第 4 回若手研究会, 平成 23 年 7 月 15 日, 仙台市, 東北大学
- ⑤ 高須雄一, I 型クラスレート  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  の非中心ラットリングとガラス的格子熱伝導率, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 平成 22 年 9 月 24 日, 大阪市, 大阪府立大学
- ⑥ 高須雄一, I 型クラスレート化合物  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  の off-center ラットリングとケージ振動, 日本物理学会第 65 回年次大会, 平成 22 年 3 月 22 日, 岡山市, 岡山大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高須 雄一 (TAKASU YUICHI)  
聖マリアンナ医科大学・医学部・講師  
研究者番号: 40306494

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし