

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 10 月 6 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400381

研究課題名(和文) 内包イオンの局所対称性の破れが誘起するクラスレートの高い熱電変換特性の物理的起源

研究課題名(英文) Physical origin of high performance of thermoelectric clathrates encapsulating off-center guest ions

研究代表者

中山 恒義 (Nakayama, Tsuneyoshi)

北海道大学・・・名誉教授

研究者番号：80002236

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：I型クラスレートでは、内包イオンの対称性が破れる事により、ガラスと同じ熱動的ならびに動的な現象が発現する。これらはすべて、THz振動数領域のフォノン・モードの特異な性質に起因する。本研究では、対称性が破れたI型クラスレートに対して、大規模シミュレーションを遂行し、状態密度、比熱、動的構造因子、そして各モードの局在因子(PR)を計算した。これにより対称性が破れたクラスレートには3つの特徴的なモードが存在することが分かった。これらは非局在モード、弱く局在したモード、そして強く局在したモードである。これらの結果を基に、I型クラスレートの熱伝導度の特徴的な温度依存性を理論的に説明することができた。

研究成果の概要(英文)：Type-I clathrate compounds exhibit glasslike thermal/dynamic properties depending on on-center or off-center due to symmetry breaking of guest-atom positions in tetrakaidecahedron cages. All of these features are associated with the phonon dynamics in the THz region, for which we have performed large-scale numerical simulations by highlighting the difference between type-I clathrates Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> (BGG) with on-center guest atoms and Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> (BGS) with off-center guest atoms. The results of the phonon densities of states  $D(\omega)$ , the dynamic structure factors  $S(Q,E)$ , the specific heats  $C(T)$ , and the participation ratios of eigenmodes have clearly realized a drastic change from the conventional phonon dynamics of BGG to the phonon-glass dynamics of BGS. On the basis of these results, we have given the microscopic mechanism emerging glasslike thermal/dynamics behaviors in type-I clathrate compounds with off-center guest atoms.

研究分野：物性物理学

キーワード：熱電変換物質 ガラス 熱伝導 クラスレート 局在現象

### 1. 研究開始当初の背景

近年、再生可能エネルギー利用に関連して新規の熱電変換物質が活発な研究対象になっている。熱電変換現象そのものは1850年のT.J. Seebeckの研究に始まる古いものであるが、1935年代のA.F. Ioffeの半導体の熱変換物質の研究により第2の勃興期を迎え、現在はその第3期にあたる。それには、1995年にG.A. Slackが、「熱電変換の性能指数 ZT (Figure of Merit) が1を超える物質群の探索には、ガラス的なフォノン熱伝導度を有し、同時に結晶の電気伝導度を示すもの、が熱電変換物質として最も理想的なものである」という概念を提唱したことが契機となっている。このような学術的背景のもと、籠状クラスレートがこの概念を満たし高効率の熱電変換特性を示す物質として、近年大きく注目されるようになった。クラスレート物質の中でも、籠に内包されたイオンが中心位置からずれた配位をとるもの、すなわち「対称性が局所的に破れ空間的にランダムな配置をとる系」が高効率の熱電変換性を示すことは特に重要である。

このような状況背景のもとで、上記の物質群に関する研究は世界各国で飛躍的に発展してきた。これらの特異なガラス的な性質の発現の背後には「内包イオン配置の対称性が局所的に破れている」ことが重要、という共通の認識はあるものの、きわめて低い熱伝導性を示す物理的メカニズムについては確立されたものはなく、多くの基本的問題が解決されずに残されている。このように実験研究の急速な展開に比べ、籠状クラスレートが示す特異な物性に関する理論研究には、多くの基本的問題が解決されずに残されている。

### 2. 研究の目的

ナノスケールの籠がネットワークを形

成するクラスレート化合物は、籠内に原子イオン(内包イオン)を取り込むことができる。内包イオンがカゴの中心からずれた位置をとるものは、局所的に対称性が破れた(local-symmetry breaking)系である。これらの物質群は高い熱電変換効率を示し、再生可能エネルギー物質として最近活発な研究対象になっている。これらのクラスレートの格子熱伝導度は、すべての温度領域でガラス的な特異な温度依存性を示し、非調和性・局在性・配位空間の複雑性など多様な物理が関係し、物理的にも大変興味深い系である。本研究課題では重点的に周期律表の属属属原子で構成されるタイプI型のクラスレートを対象に、以下の項目について具体的な研究を展開した。

- 1) 局所対称性が局所的に破れた籠状クラスレートが、何故構造ガラスと同じTHzダイナミクスおよび熱伝導を示すかについて、
- 2) 内包イオンの対称性に注目し、熱伝導度を計算し、その妥当性を実験結果との比較において検討した。さらに、
- 3) 内包イオンに対する非線形ポテンシャルの重要性の検証のため、非弾性コヒーレント中性子散乱実験で直接得られる構造因子(S(Q,w))を計算した。
- 4) 局所対称性の破れに伴いTHz振動数領域に発現する新規なモードが、これまで構造ガラスで観測されてきたボソン・ピークに対応することを一般論の立場から論じ、構造ガラスにおいてTHz振動数領域で普遍的に観測されるボソン・ピークの起源に関する研究に別の切り口から貢献した。

### 3. 研究の方法

本研究では、空間反転対称性が局所的に破れた物質群が示すガラス的物性の起

源と機構を明らかにするために、研究代表者と分担者計 2 名、また連携研究者 2 名により、理論・実験両面から、3 年計画のもとで以下の研究を遂行した。

局所対称性が破れた内包イオンを含むクラスレートでは、広い温度領域にわたり構造ガラスと全く同じ熱伝導の温度依存性を示す。クラスレートがナノ・サイズの籠が規則的に並んだ結晶にもかかわらず、このようなガラス的な振る舞いをするという奇妙な実験結果は、内包イオンの配置の対称性の破れに起因する。プラトー温度領域では「フォノン熱伝導が温度依存性を示さない」ものであり、これまでの常識では理解できない現象であった。また、構造ガラスも同じプラトー熱伝導を示すことは、これまでの多くの研究で明らかにされてきた。これらの普遍的現象の背後には、これまで明らかになっていないメカニズムが隠されている。この物理的起源を解明するため、大規模シミュレーションおよび解析的な理論展開を遂行した。対象は不規則系であるため多く用いられている第一原理計算はこの場合は適用できない。独自に開発した強制振動子法を用いて、初めて格子数 100x100x100 の系を扱うことができた。

#### 4. 研究成果

主要な研究成果は以下のとおりである。1) 対称性が破れたクラスレートには、THz 振動数領域で 3 つの性質の異なるモードが励起されていることを大規模シミュレーションにより明らかにした。それぞれ、非局在の音響モード、弱局在モード、そして強局在モードが存在することが、シミュレーションにより明らかにすること

ができた。2)。THz 振動数領域での動的構造因子  $S(q, \omega)$  を計算し、中性子散乱実験の結果を予言した。3) 以上の結果に基づき熱伝導プラトーの始まりが、音響モードの弱い局在モードへの転化に基づくことを明らかにした。4) さらに温度を上げていくと観測され熱伝導度は、温度  $T$  に比例して増加する。これに対して、強局在モードが主要な役割を担うことを明らかにした。この規モードは、内包イオンの局在モードと籠のネットワークが担う音響フォノンとが相互作用することにより生じた混成モード (Hybridized Modes) である。非線形ポテンシャルから生じる 3 フォノン過程により、混成モードのホッピング熱伝導がきいてきて、温度  $T$  に比例した特異な熱伝導温度依存性を定量的に説明することができた。以上の結果は下記の発表論文、および学術講演会において発表された。

#### 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 12 件)

2017 年度業績

1. B. Liu, T. Lu, B. Wang, Liu, T. Nakayama, J. Zhou, and B. Li, Thermoelectric transport in hybrid materials incorporating metallic nanowires in polymer matrix, Applied Physics Letters, vol. 110, p.113102 (2017); DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4978602>, March 17, 2017. (査読有)
2. B. Wang, HJ. Xiang, T. Nakayama, J. Zhou, BW. Li, Theoretical investigation on thermoelectric properties of Cu-based chalcopyrite compounds, Physical Review B, Vol. 95, No. 3, (2017) 035201-pp1-8, DOI: 10.1103/PhysRevB.95.035201, JAN 3 2017 (査読有)

2016 年度業績

3. Y.P. Liu, Q. Xi, J. Zhou, T. Nakayama, B.W. Li, Phonon-glass dynamics in thermoelectric clathrates, Physical Review B, Vol. 93, No. 21, (2016), 214305-pp1-7,

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.214305, JUN 9 2016 ( 査読有 )

4. B. Liu, YY. Li, J. Zhou, T. Nakayama, BW. Li, Spin-dependent Seebeck Effect in Aharonov-Bohm Rings with Rashba and Dresselhaus Spin-orbit Interactions, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 80, No. 2, 2016, pp.163–167, DOI: 10.1016/j.physe.2016.02.003, JUN 2016 ( 査読有 )
5. Tingyu Lu, Jun Zhou, Tsuneyoshi Nakayama, Ronggui Yang and Baowen Li, Interfacial thermal conductance across metal-insulator/semiconductor interfaces due to surface states, PHYSICAL REVIEW B, Vol. 93, No. 8, 085433-pp.1-7, DOI: 10.1103/PhysRevB.93.085433, FEB 22 2016 ( 査読有 )
6. E. Kaneshita, T. Tohyama, Origin of in-plane anisotropic resistivity in the antiferromagnetic phase of Fe(1+x)Te, Physical Review B, Vol. 94, No. 4, 045132-pp-1-6, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.045132, JUL 25 2016 ( 査読有 )

#### 2015 年度業績

7. M. L. Sun, G. Wang, N. B. Li and T. Nakayama, Localization-delocalization transition in self-dual quasi-periodic lattices, EPL, 110 (2015) 57003, doi: 10.1209/0295-5075/110/57003 ( 査読有 )
8. Jun Zhou, Biao Wang, Mengjie Li, Tsuneyoshi Nakayama, and Baowen Li, Spin-dependent Seebeck effect in asymmetric four-terminal systems with Rashba spin-orbit coupling, EPL, 110 (2015) 38004, doi: 10.1209/0295-5075/110/38004 ( 査読有 )
9. M. L. Sun, G. Wang, N. B. Li and T. Nakayama, Reply to the Comments by Magnus Johnsson, EPL, 110 (2015) 57003, doi: 10.1209/0295-5075/112/17003 ( 査読有 )
10. K. Tsutsui, E. Kaneshita, and T. Tohyama, Orbital-selective electronic excitations in iron arsenides revealed by simulated nonresonant inelastic x-ray scattering, PHYSICAL REVIEW B, Vol. 92, No. 19, 195103-pp-1-7, DOI: 10.1103/PhysRevB.92.195103, NOV 3 2015 ( 査読有 )

#### 2014 年度業績

11. T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, and K. Kaneshita, Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and Theory, Reviews of Modern Physics, Volume 86, No. 2, pp.669-716 (2014),

DOI: 10.1103/RevModPhys.86.669, JUN 4 2014.

12. K. Sugimoto, P. Prelovsek, E. Kaneshita, and T. Tohyama, Memory function approach to in-plane anisotropic resistivity in the antiferromagnetic phase of iron arsenide superconductors, Physical Review B, Vol. 90, No. 12, 125157-pp-1-8, DOI: 10.1103/PhysRevB.90.125157, SEP 30, 2014

[ 学会発表 ] ( 計 8 件 )  
( 国際学会等発表のみ )

1. Qing Xi, Jun Zhou, Tsuneyoshi Nakayama, and Baowen Li  
Theory of glasslike thermal conductivities of thermoelectric clathrates above the plateau, APS March Meeting, March 13-17, 2017, New Orleans, USA
2. Jun Zhou, Tingyu Lu, Tsuneyoshi Nakayama, Ronggui Yang, and Baowen Li  
Surface states mediated interfacial thermal conductance across metal-nonmetal interfaces, APS March Meeting, March 13-17, 2017, New Orleans, USA,
3. Tsuneyoshi Nakayama  
Thermal/dynamic properties of thermoelectric clathrates, The 3<sup>rd</sup> International workshop and conference on phononics and thermal energy sciences (PTES2016), May 23-28, 2016, Xi'an, Nan Yang Hotel, P. R. China ( 招待講演 )
4. Tsuneyoshi Nakayama  
Glasslike phonon dynamics in thermoelectric clathrates, The 35<sup>th</sup> Inter. Conf. & the 1<sup>st</sup> Asian conf. on thermoelectrics (ICT/ACT2016), May 29-June2, 2016, Wuhan, P. R. China,
5. Tsuneyoshi Nakayama  
Thermoelectric clathrates: Realizing the phonon-glass electron-crystal concept  
The 15th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter (Phonons 2015), July 12-17, 2015, Nottingham, Great Britain, ( 招待講演 )
6. Tsuneyoshi Nakayama  
Thermoelectric clathrates: Phonon-glass electron-crystal concept, International Workshop on Martin Gutzwiller's Scientific Universe: From Wavefunctions over periodic Orbits to Sun, Moon and Earth, October 27-31, 2015, Dresden, Germany, ( 招待講演 )
7. T. Nakayama  
Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Role of disorder guest-ions in ordered ages, International Conference on Phononics and Thermal Energy Science (PTES2014), May 26-31, 2014, Tongji University, Shanghai, PR

- China, (招待講演)
8. T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, and E. Kaneshita,  
Phonon-glass electron-crystal  
thermoelectric clathrates, International  
Conference on Strongly Correlated  
Systems (SCES2014), July 7-11, 2014,  
Campus Saint Martin d'Herès,  
Grenoble, France, (招待講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中山恒義 (NAKAYAMA TSUNEYOSHI)  
北海道大学・ - ・名誉教授  
研究者番号：80002236

##### (2) 研究分担者

兼下英司 (EIJI KANESHITA)  
仙台高等専門学校・総合科学研究系・准  
教授  
研究者番号：60548212

##### (3) 連携研究者

高島敏郎 (TOSHIRO TAKABATAKE)  
広島大学大学院・先端物質科学研究科・  
名誉教授  
研究者番号：40171540

##### (3) 連携研究者

末国晃一郎 (KOUICHIRO SUEKUNI)  
九州大学大学院・総合理工学研究員工ネ  
ルギー物質科学部門・准教授  
研究者番号：10582926