

研究種目：特定領域研究  
研究期間：2007～2012  
課題番号：19051008  
研究課題名（和文） 配列ナノ空間物質の極限ラマン分光

研究課題名（英文）  
Raman Spectroscopy of Materials with Regulated Nano Spaces under High Pressure  
研究代表者  
久米 徹二（TETSUJI KUME）  
岐阜大学・工学部・准教授  
研究者番号：30293541

研究代表者の専門分野：高圧光物性  
科研費の分科・細目：数物系科学・物理学・物性 I  
キーワード：クラスレート

#### 1. 研究計画の概要

(1) 配列ナノ空間物質としてよく知られた、Si、Ge クラスレートの特性（超伝導、高効率熱電変換）を支配するゲスト-ホスト相互作用を、ラマン分光による各種ゲスト原子のラットリング振動と、ホスト Si、Ge 及びこれらを Ga、Au、Cu 等で置換した場合の格子振動（フォノン）を測定評価する。  
(2) 超高压力下のナノ空間物質の構造安定性や相転移（ゲストの秩序 無秩序、構造相転移、アモルファス化）を解明する。  
(3) Si、Ge クラスレートの共同研究を行ってきた本特定研究計画班のグループが、今回実施するクラスレート物質探査で得られる新規配列ナノ空間物質の常圧/超高压力下の極限ラマン分光を行い、構造や振動状態の探求を行う。

#### 2. 研究の進捗状況

(1) 欠陥を有する構造 I 型クラスレート ( $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$ 、 $\text{Rb}_x\text{Cs}_{8-x}\text{Sn}_{44}\square_2$ ) に関する ラマン散乱および相転移研究を行った。 $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$  については、8 GPa での圧力誘起相転移と 30-40GPa でのアモルファス化を観測した。 $\text{Rb}_x\text{Cs}_{8-x}\text{Sn}_{44}\square_2$  についてはラマンスペクトルより、ゲストのラットリングとホストの格子振動を同定し、さらに欠陥誘起の局在振動モードを初めて観測した。  
(2) III 型 Ge クラスレートの高圧ラマン散乱実験を実施し、22 GPa でのアモルファス化を発見し、I 型 Ge クラスレートとの比較により III 型の安定性を議論した。  
(3) 新規ナノ・チャンネル構造の  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  と  $\text{BaSi}_6$  の高圧構造相転移を研究した。これらの物質は、同じナノ・チャンネル構造を持って

いるが、それぞれ異なった振るまいを示した： $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  では、16-17 GPa（16-17 万気圧）の圧力域で不可逆的な相転移を示し、 $\text{BaSi}_6$  では、23 GPa までの圧力域では可逆的で相転移は無かった。

(4) I 型クラスレート  $\text{I}_8\text{Sb}_8\text{Ge}_{38}$  の圧力誘起の同形構造相転移を 42 GPa で発見した。さらに 44 GPa でアモルファス化を見つけた。さらに、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  についても、33 GPa（33 万気圧）での可逆的相転移を見つけ、同形構造相転移として同定した。

(5) VIII 型クラスレート ( $\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Ga}_{16-x}\text{Si}_{30}$ ) のラマンスペクトルを初めて明らかにし、初めてゲスト振動モードを同定した。ほぼ同じ組成の I 型クラスレートとの比較を行い、ゲスト振動モードの違いをケージサイズの違いにより説明した。

(6) 欠陥を有するタイプ I 型クラスレート  $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}\square_2$  に関して、圧力約 6 GPa 付近に可逆的な構造相転移を初めて観測し、また 7.5 GPa 付近での非晶質化を見出した。

#### 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。  
(理由) Si、Ge、Sn すべての配列ナノ空間物質に対する極限ラマン散乱による研究を遂行しているおり、研究成果が得られている。

#### 4. 今後の研究の推進方策

今後は、室温高压下だけでなく、低温（または高温）・高压条件下におけるその場測定を広範囲にわたって行い、配列ナノ空間物質の基礎物性のキーになるゲスト・ホスト相互作用の解明につなげる。

## 5. 代表的な研究成果

### [雑誌論文](計 11 件)

T. Kume, S. Ohno, S. Sasaki, H. Shimizu, Y. Ohishi, N. L. Okamoto, K. Kishida, K. Tanaka, and H. Inui, Pressure induced phase transformation of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  clathrate studied by x-ray diffraction and Raman spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **107**, 013517/1-7 (2010).

H. Shimizu, R. Oe, S. Ohno, T. Kume, S. Sasaki, K. Kishimoto, T. Koyanagi, and Y. Ohishi, Raman and x-ray diffraction studies of cationic type-I clathrate  $\text{I}_8\text{Sb}_8\text{Ge}_{38}$ : Pressure-induced phase transitions and amorphization, *J. Appl. Phys.*, **105**, 043522/1-6 (2009).

H. Shimizu, T. Imai, T. Kume, S. Sasaki, A. Kaltzoglou, and T.F. Fässler, Raman spectroscopy study of type-I clathrates  $\text{A}_8\text{Sn}_{44}\square_2$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) and  $\text{Rb}_8\text{Hg}_4\text{Sn}_{42}$ , *Chem. Phys. Lett.*, **464**, pp. 54-57 (2008).

### [学会発表](計 25 件)

T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, Pressure induced phase transformation of semiconductor clathrates, ISIC15; International Symposium on Intercatlation Compounds, May 10-15, Beijing, China (2009).

T. Kume, S. Ohno, S. Sasaki, H. Shimizu, Y. Ohishi, N.L. Okamoto, K. Kishida, K. Tanaka, and H. Inui, Raman and XRD Study of Type-I Clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  under High Pressure, ECT2008; 6 th European Conf. on Thermoelectrics, July 2-4, Paris, France (2008).

### [その他]

岐阜新聞 平成 20 年 10 月 3 日朝刊 2 8 頁 岐阜大「熱を電気に変換 スズ・クラスレート」構造、特性解明に成功 廃熱発電材料の開発へ道筋