

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25年5月5日現在

機関番号：15401

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20102004

研究課題名（和文）ラットリング物質の探索・創製と電子・格子物性の研究

研究課題名（英文） Search for new rattling materials, crystal growth, and study of electron-phonon properties

研究代表者

高島 敏郎 (TAKABATAKE TOSHIRO)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授

研究者番号：40171540

研究成果の概要（和文）：

新規なラットリング物質を創製し新現象を見出した。(1) $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ では Ba の非中心ラットリングが低温での比熱係数を増強し、熱伝導率を抑制している。(2) CeT_2Al_{10} (T=Ru, Os)の奇妙な相転移は擬ギャップ形成後の反強磁性秩序である。La 系のフェルミ面は3次元的な多重連結構造をもつ。(3) As 系充填スカッテルダイトのラットリングエネルギーはP系とSb系の間である。(4) 重希土類内包 $R_5T_6Sn_{18}$ (T=Co, Ir)のうち、 $Lu_5Ir_6Sn_{18}$ は2.6Kで超伝導を示す。(5) YbB_{12} のギャップ形成には音響フォノンと磁気励起とのカップリングが重要である。

研究成果の概要（英文）：

New class of compounds showing rattling and related phenomena has been synthesized. (1) The off-center rattling of Ba guests in $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ enhances the specific heat coefficient and reduces the thermal conductivity. (2) The anomalous phase transition in CeT_2Al_{10} (T=Ru, Os) is an antiferromagnetic order in the partially gapped state. The La counterparts have a three dimensional multiply-connected Fermi surface. (3) The rattling energy of the As-based skutterudites is between those for P-based and Sb-based systems. (4) Among heavy rare-earth filled $R_5T_6Sn_{18}$ (T=Co, Ir), $Lu_5Ir_6Sn_{18}$ shows superconductivity at 2.6 K. (5) The coupling of acoustic phonons and magnetic excitations plays an essential role in the formation of the gap in YbB_{12} .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	29,500,000	8,850,000	38,350,000
2009年度	29,500,000	8,850,000	38,350,000
2010年度	28,300,000	8,490,000	36,790,000
2011年度	33,500,000	10,050,000	43,550,000
2012年度	14,900,000	4,470,000	19,370,000
総計	135,700,000	40,710,000	176,410,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：キーワード：クラスレート，ラットリング，重い電子系化合物，電子・格子相互作用，結晶育成，超高压合成

1. 研究開始当初の背景

先に実施された特定領域研究「充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開」において、高対称のカゴ中における希土類ゲストイオンの非調和大振幅振動(ラットリング)が重い電子状態の発現や熱伝導率の抑制などに関与していることが示された。一方、非磁性イオンのラットリングが示す新奇な現象として、カゴ状物質のクラスレート $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ の電子比熱係数増強や、パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 での強結合超伝導が見出されたことを契機として、理論的研究の展開も期待された。そこで本研究では、ラットリングが誘起する特異な物理現象の舞台となる新しい物質を探索・創製し、その電子・格子物性の研究を他の班と共同で推進しようと計画した。

2. 研究の目的

結晶内原子のラットリングに起因する特異な物理現象を示す新しい物質の探索・創製及び電子・格子物性の研究によって、ラットリングに係わる基礎的で重要な以下の問題に答えることを目的とした。(1) 結晶学的にどのように記述されるか。(2) 重い電子の形成や特異な磁性にどのように寄与するか。(3) 熱を運ぶ音響フォノンをどのように散乱するか。(4) 超伝導の電子対形成にどのように寄与するか。

その成果を活かして、従来は疎遠であった「強相関電子系」と「フォノン系」の両分野に跨る新しい研究分野を切り拓く。

3. 研究の方法

代表者と分担者はそれぞれが得意とする手法を用いて、下記の物質群を創製し、他の班と協力して物性研究を進めた。

(1) カゴ状化合物の創製と比熱増強及び熱伝導抑制機構の研究(高島)

Sn, Ge クラスレートの大型単結晶育成, 希土類内胞カゴ状物質探索, 熱伝導, 磁気測定。

(2) 希土類充填スクッテルダイトの創製と重い電子状態の研究(菅原, 関根)

重希土類充填スクッテルダイトの超高压合成, 放射光 X 線構造解析, 電気伝導と比熱の測定。

(3) 希土類充填プニクタイトの創製と重い電子状態の研究(武田)

R-T-X 系(R=希土類, T=Ni, Rh, X=P)の結晶育成, 低温での巨大比熱係数の磁場効果測定。

(4) 新規ホウ化物の創製と超伝導体, 重い電子系半導体の探索(伊賀)

ZrB₁₂, YB₆ 関連の超伝導体の創製, 新規希土類ホウ化物の探索, 超高压合成, 強磁場・超高压での磁性・伝導特性測定。

(5) パイロクロア酸化物の創製と特異な超伝導の研究(廣井)

AOs₂O₆(A=Cs, Rb, K)の大型単結晶育成, Os を W と Ir で置換した新規化合物の探索, 構造解析。

4. 研究成果

(1) カゴ状化合物の創製と比熱増強及び熱伝導抑制機構の研究(高島)

新奇な Ce カゴ状物質を Ce-Pt-Sn 及び Ce-Pt-Al 系で見出すとともに、I型クラスレート $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ とその関連物質及び CeT_2Al_{10} (T=Fe, Ru, Os)の単結晶をフラックス法で育成し、ラットリングの有無とその新規物性との関係を A02-002 班など他の計画班と共同で調べた。

①I型クラスレート $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ では、Ba がカゴ内部で四つの分裂サイトを占めることを単結晶構造解析によって明らかにした。分裂サイト間の Ba の非中心ラットリングが低温での比熱係数を増強しているとともに、熱伝導率を抑制していると指摘し、ラマン散乱とテラヘルツ分光によって確立した。

②磁性イオンの Eu^{2+} が分裂サイト間をラットリングしているI型クラスレート $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ の強磁性状態が変調構造であることを比熱と電気抵抗の解析から指摘し、非中心ラットリングとの関連に初めて言及した。

③カゴ状物質 CeT_2Al_{10} (T=Fe, Ru, Os)中の Ce の原子変位パラメータは他の原子と同程度であることを確かめた。 $CeFe_2Al_{10}$ は相転移を起こさない近藤半導体であるが、 $CeOs_2Al_{10}$ は 2 次相転移を 28.5K で起こし、その転移温度は 14 T までの磁場では変化せず、その磁化は磁気困難軸の c 軸方向でメタ磁性を示すことを見出した。 CeT_2Al_{10} (T=Ru, Os)の奇妙な相転移は、擬ギャップ形成後の反強磁性秩序であることを、中性子回折とミュエスアール実験で明らかにした(図1)。それらの結晶場基底状態を磁化率の結晶場解析と放射光 X 線吸収実験によって決定し、光学伝導度の共同研究で a-c 面内では c-f 混成が強いが b 軸方向では CDW 不安定性を有することを見出した。

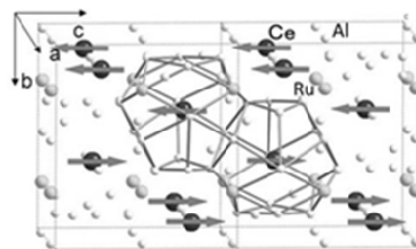


図1 近藤半導体 $CeRu_2Al_{10}$ の中性子回折で決定した反強磁性秩序構造

(2) 希土類充填スクッテルダイトの創製と重い電子状態の研究(菅原, 関根)

菅原は Pr, Eu, Sm が充填されたスクッテルダイト化合物, および関連する Ce カゴ状物質の純良単結晶を育成した。関根はこれまでフラックス法では合成できなかった As 系充填スクッテルダイト化合物を高圧合成する

ことによって、P系とSb系の隙間を埋めることができた。それらのラットリングと熱電特性及び磁性との関係について調べた。他の計画班および公募班のメンバーとの共同研究により、以下の知見を得た。

①SmOs₄P₁₂のdHvA効果を測定しフェルミ面を決定し、そのサイクロトロン質量がLa化合物よりも2倍重いことを見出した。

②RT₂Al₁₀ (R=Ce, La, Pr)の純良単結晶を育成し(図2)、ホール効果の測定からR=Ceのキャリア密度が相転移温度以下でR=Laと比べて30分の1に減少することを明らかにした。LaT₂Al₁₀ (T=Ru, Os)のdHvA効果測定に成功し、フェルミ面は3次元的な多重連結構造であることを見出した。

③強磁性転移温度の高い新しい強磁性近藤格子物質CeRu₂Al₂B等を発見し、NMR測定からミクロな磁性状態を明らかにした。

④八つの新規As系充填スクッテルダイト化合物EuT₄As₁₂ (T=Fe, Ru, Os), BaT₄As₁₂ (T=Fe, Ru, Os), GdFe₄As₁₂, TbFe₄As₁₂を超高圧合成した。RFe₄As₁₂ (R=Gd, Tb, Eu)はいずれも高いキュリー温度を示し、EuFe₄As₁₂のT_cは152Kと異常に高いことを見出した(図3)。また、CeT₄As₁₂ (T=Fe, Ru, Os), SmFe₄As₁₂の純良試料の合成にも成功し、熱電特性を評価した。

⑤P, As, Sb系の一連のLa充填スクッテルダイト中のLaイオンの振動エネルギーが、カゴサイズからゲストの有効イオン半径を差し引いた距離でスケールできることをインシュタイン比熱の解析から明らかにした。

⑥非充填スクッテルダイトMX₃ (M=Co, Rh, Ir, X=As, Sb)の圧力誘起構造変化を調べ、カゴを形成しているX原子がゲストイオンとしてカゴ内部に自己充填することを指摘した。



図2 LaRu₂Al₁₀の単結晶

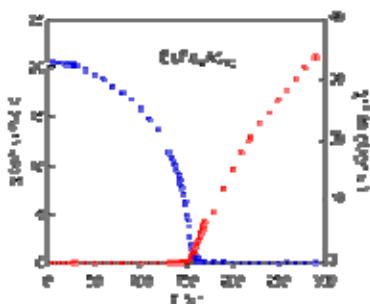


図3 特に高いキュリー温度 T_c=152K を示す EuFe₄As₁₂の磁化率の温度依存性

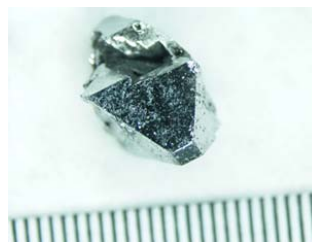


図4 カゴ状超伝導体 Lu₅Co₆Sn₁₈の単結晶

(3)希土類充填プニクタイトの創製と重い電子状態の研究(武田)

希土類原子や遷移金属原子がカゴに内包されている、逆に希土類原子がカゴを形成する化合物を探索した。主にフラックス法によって育成した単結晶について、特異な物性を見出した。

①Cr₁₂P₇構造の空隙に希土類Rを充填させたR₂Ni₁₂P₇の単結晶を育成した。その多くは磁気転移を示すが、Yb₂Ni₁₂P₇は非磁性の重い電子系であり、圧力下で量子相転移を示唆する。

②Ceが正八面体を形成するCe₆Ni₆P₁₇の単結晶を育成した。電気抵抗の温度変化は、広い範囲で温度に比例するという異常な温度変化を示す。フラストレーションに起因する大きな残留エントロピーをもつことが判った。

③カゴ状物質R₅T₆Sn₁₈ (R=重希土類, T=Co, Ir)の単結晶化に成功した(図4)。Rが磁性イオンの場合、多くは低温で磁気転移を示す。Rが非磁性の場合は超伝導転移を示す。特にLu₅Ir₆Sn₁₈は正常状態で温度の降下と共に電気抵抗が増加するにも拘わらず、2.6Kで超伝導転移する。

④SmとTmを内包するRT₂Zn₂₀ (T=Ru, Rh)の単結晶化に成功した。SmRu₂Zn₂₀はΓ₈基底の強磁性、SmRh₂Zn₂₀はΓ₇基底の反強磁性と判断される。SmRh₂Zn₂₀は磁場の印加により二つの相転移が現れるが、TmT₂Zn₂₀ (T=Ru, Rh)は明確な磁気転移を示さない。非磁性のLuRh₂Zn₂₀とSmRu₂Zn₂₀の比熱測定結果はゲストのラットリングを示唆する。

(4)新規ホウ化物の創製と超伝導体、重い電子系半導体の探索(伊賀)

軽希土類を内包するホウ化物RB₁₂については、R=Gdの合成だけが報告されていた。そこで、R=Nd, Sm, Gd系の超高圧合成を試み、得られた微小試料を用いて物性を測定した。近藤半導体YbB₁₂については、超強磁場と超高圧下でギャップの消失過程を調べ、中性子非弾性散乱によってフォノンと磁気励起の相関を調べた。

①GdB₁₂:磁気転移点38Kは重希土類のRB₁₂の転移温度からde Gennesスケールで予想された値と一致した。電気抵抗は金属的に振る舞い、転移点直下でスーパーゾーンギャップ形成によるピークを示す。

SmB₁₂:19Kと9Kに相転移を示し、その転移温度が14Tまで磁場に依存しない。いずれも磁気秩序であることがNMR測定により判明した。

NdB₁₂:低温磁化には 2K まで磁気転移が無く、常磁性的振る舞いを示す。

②近藤半導体 YbB₁₂:磁場 50T でメタ磁性転移後、110T でギャップがほぼ潰れた。高压下では約 160GPa でギャップが潰れた(図5)。中性子非弾性散乱により、Yb の格子振動モードが 15meV に存在し、その強度が 50K 以下で急増することを見出した。一方、同じエネルギーでしかも同じ波数領域に磁気励起も存在し、それも 50K 以下で発達することが観測された。この二つの現象の類似性から、Yb の振動が関与する音響フォノンと磁気励起とのカップリングが近藤半導体 YbB₁₂ のギャップ形成に本質的であると提案した。

(5)パイロクロア酸化物の創製と特異な超伝導の研究(廣井)

β パイロクロア酸化物 AOs₂O₆ (A=Cs,Rb,K) の超伝導特性と非調和振動の比較から、低エネルギーラットリングが超伝導電子対形成の引力となっていることを突き止めた。

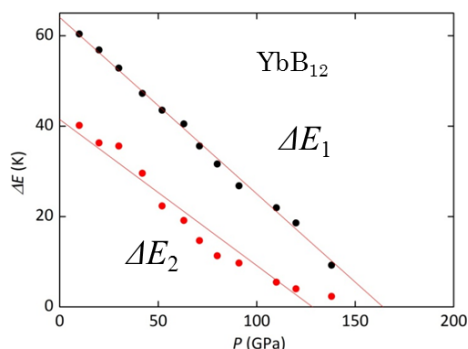


図5 近藤半導体 YbB₁₂ のエネルギーギャップの圧力変化

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 168 件)

1. K. Iwamoto, S. Kushibiki, H. Honda, S. Kajitani, T. Mori, H. Matsumoto, N. Toyota, K. Suekuni, M. A. Avila, T. Takabatake, Anomalous infrared spectra of hybridized phonons in type-I clathrate Ba₈Ga₁₆Ge₃₀, J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 024601/1-7, 2013. 査読有
2. F. Strigari, T. Willers, Y. Muro, K. Yutani, T. Takabatake, Z. Hu, S. Agrestini, C.-Y. Kuo, Y.-Y. Chin, H.-J. Lin, T. W. Pi, C. T. Chen, E. Weschke, E. Schierle, A. Tanaka, M. W. Haverkort, L. H. Tjeng, A. Severing, Crystal field ground state of the orthorhombic Kondo semiconductors CeOs₂Al₁₀ and CeFe₂Al₁₀, Phys. Rev. B **87**, 125119/1-6, 2013. 査読有
- 3 M. Yoshizawa, H. Mitamura, F. Shichinomiya, S. Fukuda, Y. Nakanishi, H. Sugawara, T.

- Sakakibara, K. Kindo, High-field phase diagram of SmRu₄P₁₂ determined by ultrasonic measurements in pulsed magnetic field up to 55 T, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033602/1-5, 2013. 査読有
4. S. Tsutsui, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, H. Maruyama, H. Sugawara and H. Sato, Pressure-temperature phase diagram of Sm valence state in a heavy fermion compound SmOs₄Sb₁₂, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023707/1-4, 2013. 査読有
5. J. Kitagawa, N. Takeda and M. Ishikawa, Low-temperature magnetic properties of RE₂Ni₂₁B₆ (RE=Er,Tm,Yb and Lu), J. Alloys and Compd. **561**, 101-104, 2013. 査読有
6. H. Ono, T. Nakano, N. Takeda, G. Ano, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, A. Dönni and H. Kitazawa, Magnetic phase diagram of clathrate compound Ce₃Pd₃₀Si₆ with quadrupolar ordering, J. Phys. : Condens. Matter **25**, 126003/1-4, 2013. 査読有
7. K. Iwasa, H. Kobayashi, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, N. Nagasawa, T. Takabatake, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, Y. Inamura, K. Makajima, Well-defined crystal field splitting schemes and non-Kramers doublet ground states of *f* electrons in PrT₂Zn₂₀ (T=Ir, Rh, and Ru), J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 043707/1-5, 2013. 査読有
8. B. Du, Y. Saiga, K. Kajisa, T. Takabatake, E. Nishibori, H. Sawa, Study of $\alpha \leftrightarrow \beta$ transformation in the dimorphic clathrate Ba₈Ga₁₆Sn₃₀, Phil. Magaz. **92**, 2541-2552, 2012. 査読有
9. I. Ishii, Y. Suetomi, T. K. Fujita, K. Suekuni, T. Tanaka, T. Takabatake, T. Suzuki, M. A. Avila, Lattice instability and elastic dispersion due to the rattling motion in the type-I clathrate Ba₈Ga₁₆Sn₃₀, Phys. Rev. B, **85**, 085101(1-7), 2012. 査読有
10. K. Magishi, H. Sugawara, M. Takahashi, T. Saito, K. Koyama, T. Saito, S. Tatsuoka, K. Tanaka, H. Sato, Effects of filling fraction on magnetic properties of filled skutterudite RFe₄Sb₁₂ (R = La, Ce) synthesized under high pressure, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 124706/1-5, 2012. 査読有
11. X.Y. Tee, H.G. Luo, T. Xiang, D. Vandervelde, M.B. Salamon, H. Sugawara, H. Sato, C. Panagopoulos, E.E.M. Chia, Penetration depth study of LaOs₄Sb₁₂: Multiband s-wave superconductivity, Phys. Rev. B **86**, 064518/1-5, 2012. 査読有
12. E. Matsuoka, Y. Tomiyama, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, Ferromagnetic ground states with high transition temperatures in new tetragonal rare-earth compounds CeRu₂Al₂B and PrRu₂Al₂B, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 043704/1-4, 2012. 査読有

13. K. Matsui, K. Yamamoto, T. Kawai, Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, Structural instability of unfilled skutterudite compounds MX_3 ($M = \text{Co, Rh, and Ir}$; $X = \text{As and Sb}$) under high pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 104604/1-7, 2012. 査読有
14. S. Tsutsui, H. Kobayashi, Y. Yoda, H. Sugawara, C. Sekine, T. Namiki, I. Shirotnani, H. Sato ¹⁴⁹Sm and ⁵⁷Fe nuclear resonant inelastic scattering of filled skutterudites $\text{SmFe}_4\text{X}_{12}$ (X : Pnictogen), *Hyperfine Interactions* **206**, 67-70, 2012. 査読有
15. H. Okamura, N. Ohta, A. Takigawa, I. Matsutori, K. Shoji, K. Miyata, M. Matsunami, T. Nanba, H. Sugawara, C. Sekine, I. Shirotnani, H. Sato, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, Z. Liu, G. L. Carr, Pressure suppression of unconventional charge-density-wave state in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ studied by optical conductivity, *Phys. Rev. B* **85**, 205116/1-7, 2012. 査読有
16. T. Nakano, K. Tsuchiya, A. Ohashi, T. Nashimoto, H. Ono, N. Takeda, N. Shirakawa, Magnetization, resistivity and specific heat of hexagonal $\text{R}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ with filled- Cr_{12}P_7 structure, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 074601/1-8, 2012. 査読有
17. P. V. Alekseev, J-M. Mignot, K. S. Nemkovski, A. V. Rybina, V. N. Lazukov, A. S. Ivanov, F. Iga, T. Takabatake, Interplay of low-energy phonons and magnetic excitations in the Kondo insulator YbB_{12} , *J. Phys.: Cond. Matter*, **24**, 205601/1-5, 2012. 査読有
18. T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera, F. Iga, T. Nagao, J. Igarashi, Antiferroquadrupole order and magnetic field induced octupole in CeB_6 , *Phys. Rev. B*, **85**, 174417(1-10), (2012). 査読有
19. K. Kunimori, M. Sera, H. Tanida, T. Matsumura, F. Iga, New type of the domain-redistribution at low magnetic fields in phase II of CeB_6 , *J. Phys. Soc. Japan*, **81**(10), 104706/1-6, 2012. 査読有
20. G. Ano, M. Akatsu, K. Araki, K. Matsuo, Y. Tchikawa, K. Mitsumoto, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, T. Goto, N. Takeda, A. Donni, H. Kiatazawa, Quadrupole ordering and rattling motion of clathrate compound $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 034710/1-11, 2012. 査読有
21. S. Kimura, T. Iizuka, H. Miyazaki, A. Irizawa, Y. Muro, T. Takabatake, Electronic- structure-driven magnetic ordering in a Kondo semiconductor $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 056404/1-4, 2011. 査読有
22. T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota, T. Takabatake, Antiferroquadrupolar ordering in a Pr-based superconductor $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 177001/1-4, 2011. 査読有
23. K. Umeo, T. Ohsuka, Y. Muro, J. Kajino, T. Takabatake, Pressure effect on the anomalous phase transition in $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 064709 /1-5, 2011. 査読有
24. S. Mano, T. Onimaru, S. Yamanaka, T. Takabatake, Off-center rattling and thermoelectric properties of type-II clathrate $(\text{K,Ba})_{24}(\text{Ga, Sn, } \square)_{136}$ single crystals, *Phys. Rev. B*, **84**, 214101/1-6, 2011. 査読有
25. S. Tanaka, M. Sakoda, E. Matsuoaka, H. Sugawara, R. Settai and Y. Ōnuki, de Haas-van Alphen effect in $\text{SmOs}_4\text{P}_{12}$, *J. Phys.: Conf. Ser.* **273**, 012060/1-4, 2011. 査読有
26. M. Mizumaki, S. Tsutui, T. Uruga, H. Tanida, D. Kikuchi, H. Sugawara, H. Sato, Rare-earth dependence of Einstein temperatures in filled skutterudite compounds $\text{REFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd, and Sm}$), *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074603 /1-6, 2011. 査読有
27. H. Tou, Y. Inaoka, M. Doi, M. Sera, K. Asaki, H. Kotegawa, H. Sugawara, H. Sato, Possible mass enhancement by multipole fluctuations excited via the singlet-triplet crystal electric field states in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$: Sb-NMR studies using a single crystal, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 074703/1-17, 2011. 査読有
28. C. Sekine, M. Takusari, T. Yagi, Magnetic phase diagram of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ru}_4\text{P}_{12}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA024/1-3, 2011. 査読有
29. H. Fukazawa, R. Kobayashi, M. Shimizu, H. Amanuma, K. Hachitani, Y. Komaki, Y. Kohori, K. Akahira, C. Sekine and I. Shirotnani, ³¹P nuclear magnetic resonance and ¹⁰¹Ru nuclear quadrupole resonance measurements of filled skutterudites $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ and $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 044713/1-5, 2011. 査読有
30. K. Iwasa, R. Igarashi, K. Saito, C. Lahlé, T. Orihara, S. Kunii, K. Kuwahara, H. Nakao, Y. Murakami, F. Iga, M. Sera, S. Tsutsui, H. Uchiyama, A. Q. R. Baron. Motion of the guest ion as precursor to the first-order phase transition in the cage system GdB_6 , *Phys. Rev. B*, **84**, 214308(1-6), 2011. 査読有
31. K. Suekuni, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, T. Takabatake, Off-center modes and glasslike thermal conductivity in the type-I clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$, *Phys. Rev. B* **81**, 205207/1-5, 2010. 査読有
32. T. Namiki, C. Sekine, K. Matsuhira, M. Wakeshima, I. Shirotnani, Ferrimagnetism of new filled skutterudite $\text{SmFe}_4\text{As}_{12}$ synthesized at high pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 074714/1-4, 2010. 査読有
33. S. Funahashi, K. Tanaka, F. Iga, X-ray atomic orbital analysis of 4f and 5d electron configuration of SmB_6 at 100, 165, 230 and 298 K, *Acta Cryst. B* **66**, 292-306, 2010. 査読有

34. T. Goto, T. Watanabe, S. Tsuduku, H. Kobayashi, Y. Nemoto, T. Yanagisawa, M. Akatsu, G. Ano, O. Suzuki, N. Takeda, A. Donni, H. Kitazawa, Quadrupole ordering in clathrate compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 024716/1-5, 2009. 査読有
35. Y. Nagao, J. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto, Z. Hiroi, Rattling-induced superconductivity in the β -pyrochlore oxides AOs_2O_6 , J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 064702/1-21, 2009. 査読有

〔学会発表〕(計 520 件)

1. T. Takabatake, Recent advances in Ba-Ga-Sn based thermoelectric clathrates, 31th Intern. & 10th European Conf. on Thermoelectrics, 2012 年 7 月 11 日, 基調講演 Aalborg, デンマーク
2. 武田直也, 他 4 名, Physical properties of unfilled skutterudite NiP_3 , Intern. Conf. on Heavy Electrons 2010, 2010 年 9 月 18 日, 首都大学東京, 八王子市
3. 関根ちひろ, 他 3 名, Magnetic properties of new filled skutterudite compounds $\text{GdFe}_4\text{As}_{12}$ and $\text{TbFe}_4\text{As}_{12}$, Intern. Conf. Strongly Correlated Electron Systems, 2010 年 6 月 29 日, Santa Fe, USA.
4. 伊賀文俊, 他 8 名, Magnetic order in a heavy fermion state of $\text{Yb}^{2+}_{1-x}\text{Tm}_x\text{B}_6$, Intern. Conf. Strongly Correlated Electron Systems, 2010 年 6 月 29 日, Santa Fe, USA.
5. N. Ogita, T. Hasegawa, 菅原仁, H. Sato, M. Udagawa, Raman study of crystal electric field excitations in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, Intern. Conf. Strongly Correlated Electron Systems, 2010 年 6 月 28 日, Santa Fe, USA.
6. T. Takabatake, Thermoelectric clathrates with off-center rattling ions, ICT2010 (国際熱電学会), 2010 年 5 月 31 日, 基調講演, 上海, 中国

〔図書〕(計 3 件)

1. 高島敏郎 サイエンス&テクノロジー, 監修 梶川武信 河本邦仁, 熱電学熱電材料と製造プロセス技術 第 2 章第 5 節 クラスレート材料と単結晶育成, (2012)370 頁の内 111-124 頁。
2. 高島敏郎, CMC 出版, 熱電変換技術の基礎と応用 (第 4 章), 編纂 日本熱電学会, クラスレート化合物, (2011) 251 頁の内 66-71 頁。
3. H. Sato, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Harima, Elsevier, North-Holland, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 18, Chap. 1, Magnetic properties of filled skutterudites, ed. by K. H. J. Buschow, (2009), pp. 1-110.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称: クラスレート化合物, 熱電変換材料, およびそれらの製造方法
発明者: 河野欽, 田口隆志, 大矢信之, 高島敏郎, 才賀裕太, デン スーカン
権利者: 国立大学法人広島大学, 株式会社デンソー
番号: 特願 2010-108524
出願年月日: 平成 22 年 5 月 10 日
国内外の別: 国内

2. 名称: クラスレート化合物, 熱電変換材料, およびそれらの製造方法
発明者: 河野欽, 田口隆志, 高島敏郎, 才賀裕太, デン スーカン
権利者: 国立大学法人広島大学, 株式会社デンソー
番号: 特願 2011-86395
出願年月日: 平成 23 年 4 月 8 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.heavy-electrons.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高島 敏郎 (TAKABAKAKE TOSHIRO)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授
研究者番号: 40171540

(2) 研究分担者

菅原 仁 (SUGAWARA HITOSHI)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 60264587

関根 ちひろ (SEKINE CHIHIRO)
室蘭工業大学・工学研究科・教授
研究者番号: 60261385

武田 直也 (TAKEDA NAOYA)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号: 80242171

伊賀 文俊 (IGA FUMITOSHI)
茨城大学・理学部・教授
研究者番号: 60192473
(平成 21 年度～)

(3) 連携研究者 (平成 20 年度のみ)

廣井 善二 (HIROI ZENJI)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号: 30192719