

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2003 ～ 2007

課題番号：15072205

研究課題名（和文） 充填スクッテルダイト化合物における格子物性の研究

研究課題名（英文） Investigations of Lattice Dynamical Properties in Filled Skutterudite Compounds

研究代表者

宇田川 眞行 (UDAGAWA MASAYUKI)

広島大学・総合科学研究科・教授

研究者番号：70144889

研究成果の概要：充填スクッテルダイトのみならず、I型クラスレートやβ-パイロクロアなどの一連のカゴ状化合物についてのラマン散乱測定から、大きなカゴに中の小さなゲスト原子は大振幅の振動であり、これが4次の非調和項によることを実験的に明らかにした。また、カゴ自身もゲスト原子の運動で大きく歪むことがR0S₄Sb₁₂で得られた。また、熱電材料の無次元性能指数ZTが1に近い実用可能な物質もスクッテルダイトやクラスレートで発見した。特に、高性能熱電性能には、ゲスト原子の非中心位置での回転運動が重要であることを初めて解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2003 年度	24,000,000	0	24,000,000
2004 年度	26,400,000	0	26,400,000
2005 年度	29,700,000	0	29,700,000
2006 年度	25,600,000	0	25,600,000
2007 年度	25,800,000	0	25,800,000
総計	131,500,000	0	131,500,000

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：充填スクッテルダイト，カゴ状化合物，格子振動，熱電変換，ラマン散乱，非調和振動，非中心ラットリング，光電子分光

1. 研究開始当初の背景

希土類充填スクッテルダイト化合物{RT₄X₁₂ (R:希土類等, T:遷移金属, X:P, As, Sb)}は、数多くの種類のイオンの置換が可能な系である。この多様性から、多体電子系における基礎的性質である超伝導、近藤効果、重い電子状態等が出現する。これは、希土類Rイオンを囲んでいる共有結合性が強い12個のX

の高い対称性の分子軌道状態とRイオンが強く混成していることから生じている。従って、本物質群に現れる種々の性質の出現機構を解明する為には、充填された希土類イオンの結晶場や希土類イオンとXイオンとの原子間相互作用と混成効果を明らかにする必要がある。さらに、T=Fe, X=Sb系ではカゴの骨格が大きいため、内包された希土類イオンが

カゴの中でラットリング運動を起し、格子熱伝導度を著しく小さくしている。小さな格子熱伝導度は熱電変換特性の向上には必須であるが、ラットリングが熱を運ぶ音響フォノンをいかにして散乱するかは判っていない。加えてラットリング運動そのものについても研究者によって異なる定義が提唱されており、微視的理解に至っていない。また、充填スキュッテルダイトの格子系の特徴についても、実験例が極めて少ない状況であった。

2. 研究の目的

1. で述べた状況のもと、本研究では充填スキュッテルダイトやカゴ状化合物における格子系の特徴を明らかにすることに加えて、高効率熱電変換材料の探索も目的とした。なお、熱電変換材料ではフェルミ面付近の状態密度の情報が重要であるので、格子物性測定に加えて光電子分光測定班も加えた。

3. 研究の方法

上述したように、本研究では次に示す3つの研究班の有機的な協力のもとに、上記研究目的を達成することとした。以下、それぞれの班の研究手法と特徴を述べる。

(1) 光学測定班 (宇田川・萩田)

希土類充填スキュッテルダイトやカゴ状化合物における格子振動や結晶場励起をラマン散乱で測定し、原子間相互作用、電子-格子相互作用、ラットリングモードなどの微視的特徴を実験的に明らかにする。特に、カゴの中に内包された原子(ゲスト原子と呼ぶ)の動的性質を明らかにする。なお、試料の環境として、温度は0.6Kまでの低温、磁場は8Tまで強磁場まで変化できる。以上の実験と平行して第1原理計算も行い、詳細な原子間相互作用や電子-格子相互作用を解明する。以上の微視的知見を基に、充填スキュッテルダイトやカゴ状化合物で出現する種々の電子状態の出現機構を解明する。

(2) 熱電物性測定班 (高島・伊賀・梅尾)

本グループは熱電物性に必要な巨視的物性(比熱、電気伝導度、熱伝導度、熱電能等)を2Kから500Kの幅広い温度範囲で測定し、特に格子の熱伝導度の寄与を決定する。高効率熱電材料の探索のために、スキュッテルダイト化合物のみならず他のカゴ状結晶も視野に入れて、それらの熱電物性、特にラットリングによる格子熱伝導率の抑制機構を明らかにする。なお、高性能熱電変換物質の探索を速やかに遂行するために独自の試料作成も行う。

(3) 放射光物性測定班 (谷口)

広大HiSORにおける真空紫外・軟X線領域での高分解能光電子分光を利用して、充填スキュッテルダイトやカゴ状化合物にお

けるフェルミ準位近傍の電子状態を明らかにし、種々の電子状態との関連を解明する。

4. 研究成果

本研究では、希土類充填スキュッテルダイト RT_4X_{12} (R=希土類イオン; T=Fe, Ru, Os; X=P, Sb)を初めとしてI型クラスレート化合物 $A_8Ga_{16}X_{30}$ (A=Eu, Sr, Ba; X=Si, Ge), $La_3Pd_{20}X_6$ (X=Ge, Si), RB_6 (R=希土類イオン), β -パイロクロア AOs_2O_6 (A=K, Rb, Cs)のカゴ状化合物について系統的な研究を行った。これら化合物は、カゴの中のゲスト原子の位置によって分類でき、ゲスト原子がカゴの中の非中心位置をとる結晶はI型クラスレート化合物 $A_8Ga_{16}X_{30}$ だけである。他の結晶はカゴの中心位置を取る。以下、ゲスト原子の存在位置による分類に沿って成果を述べる。

(1) ゲスト原子の位置が中心の場合

① 充填スキュッテルダイト

光学測定班

本班では系統的な充填スキュッテルダイト RT_4X_{12} (R=希土類イオン, T=Fe, Ru, Os, X=P, Sb)のラマン散乱の偏光依存性から群論で許される全ての格子振動の帰属を行った。その結果、カゴの中の希土類イオンによるピークが2次のラマン散乱で観測できることを示し、加えて、ピークの振動数と散乱強度がカゴの大きさと明瞭な相関を示すことを示した。また、第1原理計算より、カゴが大きくなるに従って、希土類ゲスト原子の変位によるカゴの歪みが大きくなることも得られた。これは、 $PrOs_4Sb_{12}$ における超伝導状態や $SmOs_4Sb_{12}$ の磁場に鈍感な重い電子状態の出現と関連する。

なお、ゲスト原子の振動数が低温で低下する異常が観測されたが、この詳細については後に述べる。

希土類充填スキュッテルダイトのうち $PrRu_4P_{12}$ は60Kで金属絶縁体転移を示すが、低温に於いて温度依存する結晶場励起スペクトルが顕著になる。強磁場下における偏光依存性から、結晶場励起スペクトルの精密な帰属を行った。

熱電物性測定班

AOs_4Sb_{12} (A= Sr, Ba, La, Ce)の単結晶育成に成功し、A=Sr, Baでは100K付近での電気抵抗に肩が現れることから、強い電子-格子相互作用の存在を見出した。これら試料のうち、局在振動エネルギーがA=Laの場合で最も小さい事を見出し、低エネルギーラットリングが熱伝導率を抑制することを明らかにした。更に、Laを質量差の大きなCaで置換した $(Ca_{1-x}La_x)Fe_3Co_1Sb_{12}$ では、 $x=0.6$ で熱電変換無次元性能指数の800Kでの値

が0.9に達し、実用材料の候補となることを明らかにした。

②他のカゴ状化合物

スクッテルダイト以外のカゴ状化合物についても偏光ラマン散乱を行い、カゴの中のゲスト原子の運動状態が持つ普遍的な性質を明らかにすることができた。大きなカゴの中の小さなゲスト原子の場合、低温でゲスト原子の振動数が低下する異常がスクッテルダイトのみならず、クラスレート $R_8Ga_{16}Ge_{30}$, KO_5O_6 , $La_3Pd_{20}Ge_6$ 等のカゴ状結晶でも普遍的に現れることを実験的に確立した。更に、その起源が4次の非調和項によることも示した。図1にBaクラスレートの結果を示す。4次の非調和ポテンシャルの寄与が大きいことは、ゲスト原子が大振幅振動している実験的証拠である。

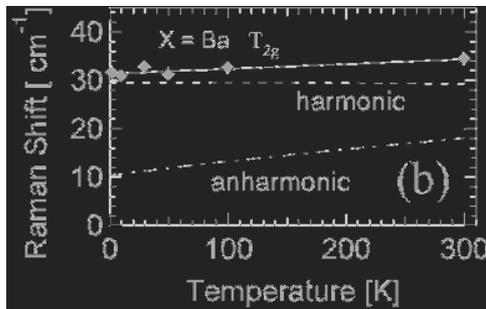


図1 I型 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ の場合の4次のポテンシャルの寄与 (図中 anharmonic が相当)

(2) ゲスト原子の位置が非中心の場合
-I型クラスレート化合物-

I型クラスレート $A_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($A=Ba, Sr, Eu$) には図2に示すように、2種類のカゴがある。中心のカゴではゲスト原子の位置は中心で、非中心カゴではゲスト原子の位置がBa, Sr, Euで異なる。つまりBaでは中心位置であるが、Sr, Euになるに従って、中心からの距離(0.4Å程度)が大きくなる。又、格子熱伝導率もBaの場合には結晶的な温度依存性を示す。

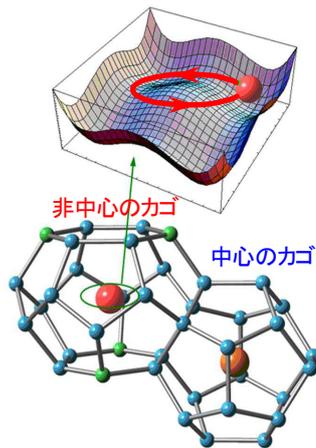


図2 I型クラスレートにおける2種類のカゴ。ゲスト原子がSrとEuの場合には非中心カゴの中で回転運動を行っている。

熱電物性測定班

これまでn型の $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ しか知られていなかったが、新たにp型の結晶を作製した。p型になると格子熱伝導率が低温で抑制されることも明らかにした。更に、GeをSiで置換し、カゴの大きさを制御したところ、図3に示すように、小さなカゴのSiでは結晶的な格子熱伝導率を示すことに対して、カゴが大きくなるとガラス的な温度依存性に変化することを見いだした。

最近、クラスレートの中で最も格子熱伝導率が低い新たな熱電材料 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ を見いだした。更に、この物質ではn型とp型双方の結晶ができることも初めて示した。

加えて、既報17種類のタイプIクラスレートの格子熱伝導率は、ゲストの可動長が増大するにつれて直線的に減少することを見出し、ラットリングが格子熱伝導率を抑制していることを確立した。

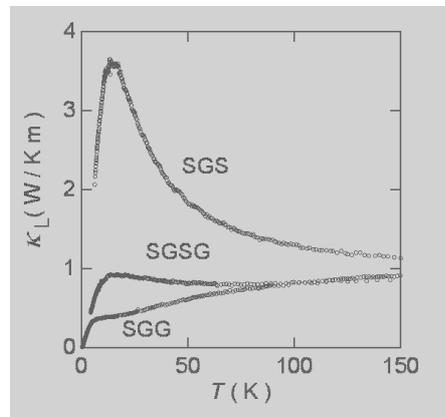


図3 Si結晶(SGS)にGeを置換することによって、低温での格子熱伝導率が抑制される。

光学測定班

本班では熱電物性測定班が作製した単結晶試料を用いて、ラマン散乱を行った。

$A_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($A=Ba, Sr, Eu$) では第1原理計算の結果も比較して、全てのラマン活性格子振動の帰属に成功した。その結果、非中心位置をとるSrやEuでは対称性低下による新たなピークが出現し、特に、 $[1, 0, 0]$ 方向のポテンシャルエネルギーが $[1, 1, 0]$ 方向のそれに比べて数 cm^{-1} 低くなっていることから、 $[1, 0, 0]$ 方向が安定な位置であることを微視的に示した。

混晶系 $Sr_8Ga_{16}Si_{30-x}Ge_x$ ではGeによる置換量の増大に伴って非中心距離が増大することを見いだした。さらに、カゴは $[1, 0, 0]$ 方向に大きく膨張する異方的膨張であることを初めて見いだした。加えて、図3に示す $Sr_8Ga_{16}Si_{30-x}Ge_x$ での格子熱伝導率の抑制は非中心ラットリングが原因であることを明らかにした。これにより、1995年にSlackが提唱した格子熱伝導率を抑制するラット

リングモードについての微視的機構が得られた。つまり、ラットリング運動とは非中心位置を回転するゲスト原子の運動である。

放射光物性測定班

クラスレート $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 単結晶 (I 型及び VIII 型) の高分解能軟 X 線・硬 X 線光電子分光実験を行い、同一結晶構造の場合には、n 型と p 型と異なるキャリアでも、価電子帯、内殻準位ともにリジッドバンド的に振る舞うことを明らかにした。一方、ラットリングに関与する $Ba4d$ 内殻スペクトルは、内包されるカゴの大きさに依存して結合エネルギーが異なることも明らかにした。

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 9 5 件)

- ① Y.Takasu, T.Hasegawa, N.Ogita, M.Udagawa, M.A.Avila, K.Suekuni, T.Takabatake; “Off-center Rattling and Anisotropic Expansion of Type-I Clathrates Studied by Raman Scattering”, *Phys. Rev. Letters* **100** (2008) 165503/1-4. 査読有り。
- ② K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, H.Fukuoka, S. Yamanaka, T. Nakagawa, T. Takabatake; “Simultaneous structure and carrier tuning of dimorphic clathrate $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ ”, *Phys. Rev. B*, **77**, 235119 (1-8), 2008. 査読有り。
- ③ M.Udagawa, T.Hasegawa, Y.Takasu, N.Ogita, K.Suekuni, M.A.Avila, T.Takabatake, Y.Ishikawa, N.Takeda, Y.Nemoto, T.Goto, H.Sugawara, D.Kikuchi, H.Sato, C.Sekine, I.Shirogami, J.Yamaura, Y.Nagao, Z.Hiroi; “Raman Scattering Study of Guest Ion Motion in Cage Compounds”, *Journal of Physical Society of Japan*, **77** Suppl.A (2008) 142-147. 査読有り。
- ④ N.Ogita, R.Kojima, T.Hasegawa, Y.Takasu, M.Udagawa, T.Kondo, S.Narada, T.Takabatake, N.Takeda, T.Ikeno, K.Ishikawa, H.Sugawara, D.Kikuchi, H.Sato, C.Sekine, I.Shirogami; “Raman Scattering Study of Filled Skutterudite Compounds”, *Journal of Physical Society of Japan*, **77** Suppl.A (2008) 251-253. 査読有り。
- ⑤ T.Hasegawa, Y.Takasu, N.Ogita, M.Udagawa; “First-principles calculation of lattice dynamics of skutterudite compounds”, *Journal of Physical Society of Japan*, **77** Suppl.A (2008) 248-250. 査読有り。
- ⑥ M. A. Avila, K. Suekuni, K.Umeo, H.Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake; “ $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ with type-I clathrate structure:

Drastic suppression of heat conduction”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 041902 (1-3), 2008. 査読有り。

- ⑦ Y.Takasu, T.Hasegawa, N.Ogita, M.Udagawa, M.A.Avila, K.Suekuni, I.Ishii, T.Suzuki, T.Takabatake; “Dynamical properties of guest ions in the type-I clathrate compounds $X_8Ga_{16}Ge_{30}$ (X=Eu, Sr, Ba) investigated by Raman scattering”, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 174303/1-5, 査読有り。

[学会発表] (計 1 0 4 件)

- ① 宇田川眞行; “ゲスト原子の動的性質—ラットリングモードとは?—”, 日本物理学会シンポジウム「高い対称性の誘起する揺らぎと秩序」, 2008年9月20日岩手大学
- ② M.Udagawa; “Raman Scattering Study of Guest Ion Motion in Cage Compounds”, *Intern. Conf. on New Quantum Phenomena in Skutterudite and Related Systems*, Sept. 26-30, 2007, Kobe, Japan. (Oral)
- ③ T. Takabatake; “Thermal conductivity reduction by rattling of nonmagnetic guest ions in skutterudites AT_4Sb_{12} (A=Ca, Sr, Ba, La; T=Fe, Ru, Os) and intermetallic clathrates $A_8Ga_{16}X_{30}$ (A=Sr, Ba; X=Si, Ge, Sn)”, *Intern. Conf. on New Quantum Phenomena in Skutterudite and Related Systems*, Sept. 26-30, 2007, Kobe, Japan. (Oral)
- ④ 宇田川眞行; “ラマン散乱で見えるゲスト原子の運動”, 日本物理学会シンポジウム「カゴに内包された原子の局所振動」, 2007年3月18日 鹿児島大学
- ⑤ T. Takabatake; “Thermoelectricity in carrier-controlled clathrates $A_8Ga_{16}X_{30}$ (A=Sr, Ba; X=Ge, Sn)”, 25th International conference on thermoelectrics, Vienna, Austria, Aug. 6-10, 2006. (招待講演)

[図書] (計 3 件)

- ① 高島敏郎; 熱電変換技術ハンドブック, NTS 出版, 監修 梶川武信, 第 2 章 熱電変換材料, 希土類近藤半導体, 170-175, 2008.
- ② 北川二郎, 高島敏郎; 「希土類の機能と応用」 監修: 足立吟也, 第 5 章 エレクトロニクス機能分野への応用 「4. 熱電変換材料」 分担執筆, シーエムシー出版, pp. 205-211, 2006.
- ③ 高島敏郎; 「熱電変換システムの高効率化・高信頼性化技術」 第 1 章 第 4 節 「充填スクッテルライト」 分担執筆, 技術情報協会, pp. 62-73, 2006.

[その他]

報道発表

- ① 平成 2 0 年 6 月 6 日掲載、科学新聞

- (1面)、「熱伝導制御原子の動き解明」
② 平成20年 5月20日掲載、毎日新聞
(6面)、「熱伝導抑制の原因解明」
③平成20年 5月31日掲載、中国新聞
(1面)、「夢の熱電物質開発へ」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇田川 眞行 (UDAGAWA MASAYUKI)
広島大学・大学院総合科学研究科・教授
研究者番号：70144889

(2) 研究分担者

荻田 典男 (OGITA NORIO)
広島大学・大学院総合科学研究科・准教授
研究者番号：90211812
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
伊賀 文俊 (IGA FUMITOSHI)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・准教授
研究者番号：60192473
梅尾 和則 (UMEI KAZUNORI)
広島大学・自然科学研究支援開発センター・准教授
研究者番号：10223596
谷口 雅樹 (TANIGUCHI MASAKI)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：10126120