

機関番号：13701

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

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

研究成果の概要（和文）：

IV 族元素を主成分とするかご状ナノ空間物質（クラスレート）に対し、高い圧力を加え、構造相転移現象とかご中のゲスト原子振動をラマン散乱分光により研究した。その結果、一般の共有結合固体には見られないこの物質群特有の高圧現象が明らかになった。また、様々なクラスレート物質のゲスト振動を圧力の関数として観測した。その結果、ゲスト原子の振動数はケージとゲストの大きさにより決まることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

For various types of the regulated nanospace materials (clathrates), the structural phase transitions and vibrational properties of guest atoms encapsulated in the cages were investigated under extremely high pressure. We observed pressure induced phenomena which were unique to these materials and have never been discovered in other covalent bonding materials. The vibrations of the guest were also clarified as a function of pressure for various clathrates. As a result, it was demonstrated that the guest vibrational frequency is determined by the cage and the guest sizes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	15,900,000	0	15,900,000
2008年度	13,100,000	0	13,100,000
2009年度	7,500,000	0	7,500,000
2010年度	5,600,000	0	5,600,000
2011年度	2,800,000	0	2,800,000
総計	44,900,000	0	44,900,000

研究分野：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. 研究開始当初の背景

IV 族元素、C、Si、Ge、Sn は多彩なナノ多面体クラスターを形成する。これらの多面体の中で IV<sub>20</sub>、IV<sub>24</sub>、IV<sub>28</sub> 多面体クラスターは、面を共有した共有結合性のネットワークからなるクラスレート結晶の構成要素である。これらの新物質系は、配列したナノ空間（カゴ構造）を提供し、その空間に閉じ込められた物質（ゲスト）と全体を構成する物質（ホスト）

との組合せによって多彩な物性の創出と展開が期待される。特に、ゲスト-ホスト相互作用は、構造の安定性などの基礎物性を決めるだけでなく、熱電材料としての潜在能力に関わっている。後者に関しては、いわゆるゲストラットリング振動の解明と熱伝導度への影響が関心を集めていた。ゲストラットリング振動は、カゴとゲストのサイズで決まると想像されていたが、実験的な検証はなされて

いなかった。本課題において、我々は圧力によりカゴサイズの系統的な制御を行い、ゲストラットリング振動を直接観測することに挑戦し、新しいクラスレート化合物の設計指針となるべきデータを得ることを試みた。

## 2. 研究の目的

本研究課題の目的は、配列ナノ空間を有する物質を超高圧極限状態に置いたときに見られる特有の相転移現象（構造転移、アモルファス化）とケージサイズの減少によるラットリング振動の挙動を実験的に明らかにすることである。これによりゲストホストの相互作用の理解を深め、クラスレート化合物を主とした配列ナノ空間物質の物性の総合的な理解を得ることを最終的な目的とした。試料としては主に Si、Ge をベースとした半導体クラスレートを用い、高圧力下におけるその場ラマン散乱分光と粉末 X 線回折法による実験的手法により研究を行った。次節以降に、本課題により確立した高圧その場ラマン分光測定システムと、各種半導体クラスレートについて得られた研究成果について述べる。

## 3. 研究の方法

試料の半導体クラスレートは、不透明であることと、単位胞あたりの原子数が多いため、1 ピークあたりのラマン散乱強度は、ダイヤモンド構造 Si や Ge の倍音と同程度に小さい。さらに、クラスレートの物性を左右するケージ内ゲストの振動（いわゆるラットリング振動）は、低い場合で  $20 \text{ cm}^{-1}$  を下回る。さらに、高圧力を発生するにはダイヤモンド・アンビル・セル（DAC）を用いるため、ラマン測定はダイヤモンドの窓を通して、 $100 \mu\text{m}$  以下の微小試料に対して行うことになる。ラマン分光による研究を行うこと自体が挑戦的な試みである。図 1 は、構築されたラマン測定システムの試料近傍の概略である。図は低温・高圧実験の場合であり、DAC はクライオスタット内に配置されている。板状に研磨、成形

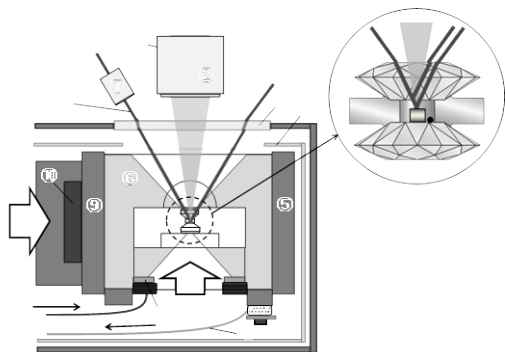


図 1 低温・高圧・低波数ラマン散乱システムの試料近傍

された DAC 中の試料に対し、レーザーが斜めから入射される。散乱光は試料に対し正面に配置された長焦点の対物レンズにより集光される。このような配置を取ることで、低波数測定の際に問題になるレーリ散乱の影響を小さくできる。また、使用する圧力媒体はラマン信号を出さない希ガスを用い、ダイヤモンド・アンビルとして蛍光を全く出さない人工合成ダイヤモンド (Type II) を使用することにより、バックグラウンドの小さい良質なラマンスペクトルを得ている。ラマン散乱測定は、励起波長を  $532 \text{ nm}$  とし後方散乱配置で行った。日本分光製 NRS2100G トリプル分光器を差分散配置で使用し、液体窒素冷却 CCD デテクタで信号を検出した。

また、ラマン測定の外に、高圧での構造変化をより詳細に研究するため、X 線回折 (XRD) 実験をも行った。XRD 実験は、Spring-8 BL10 および KEK-PF BL18 にて行った。

## 4. 研究成果

### (1) クラスレートの圧力誘起構造相転移

クラスレート化合物に圧力を印加すると共通して興味深い構造変化を示すことが明らかになった。図 2 は、I 型クラスレート  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  で測定されたラマンスペクトルの圧力依存性である。ラマンスペクトルのピークは、圧力約  $30 \text{ GPa}$  付近で消失し、非晶質化をうかがわせる。一方、XRD のピークは

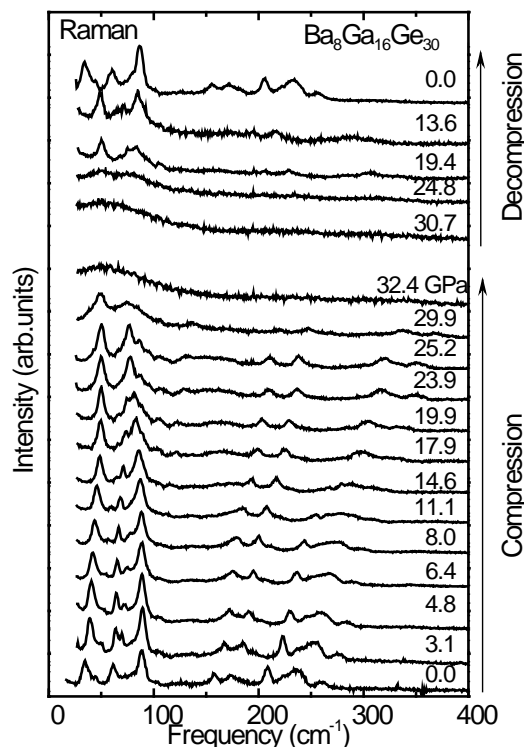


図 2  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  クラスレートのラマンスペクトル

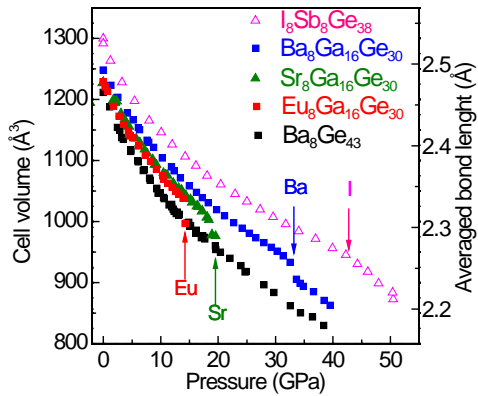


図3 クラスレートのセル体積の圧力依存性

弱いながら観測されていた。観測されているラマン活性なゲスト振動ピークは I 型の場合 2 本のみであり、ラマンでは、ほとんどケージ振動を観測していることを考えると、30 GPa でのラマンピークの消失はケージ構造が長距離秩序を失う程度に大きく歪むと理解できる。また、単位胞体積は 30 GPa の相転移で不連続的に減少することが明らかになった (図 3)。この変化は圧力を下げると元に戻る (図 2 参照) ことから、可逆的な体積 (密度) の変化を伴う非晶質化として理解される。この現象は、他の I 型クラスレート ( $\text{Sr}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{30}$ ,  $\text{Eu}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{30}$ ,  $\text{I}_8\text{Sb}_8\text{Ge}_{38}$ ,  $\text{Sr}_8\text{Al}_7\text{Ga}_9\text{Si}_{30}$ ) および VIII 型クラスレート ( $\text{Sr}_8\text{Al}_8\text{Ga}_8\text{Si}_{30}$ ) にも同様に見られた。一方で、欠損のある場合 ( $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$ ) は観測されない。また 3 配位の Ge がフレーム内にある I' 型 ( $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ ) でも体積 (密度) の飛びは観測されないことが知られている。これらのことから、体積の飛びはすべてのホスト原子が 4 配位しているクラスレートに共通する性質であると考えられる。

(2) ラットリング振動のケージサイズ依存性  
 高圧ラマン散乱実験によって各種クラス

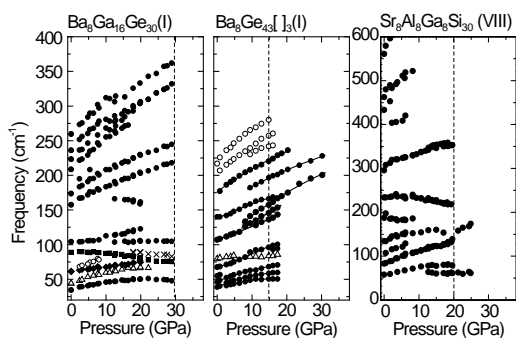


図4 各種クラスレートのラマンピーク振動数の圧力依存性

レートのラマンピーク振動数の圧力依存性が得られた。代表的な結果をいくつか図 4 に示す。観測される振動数領域は、ホストの質量によって異なり、軽い Si の場合 [図 4 右] では高波数側の限界は高い。また、欠損の無い I 型クラスレートのすべてに、圧力とともに低波数へシフトするモードが観測された (例えば、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  の  $80 \text{ cm}^{-1}$  付近のモード)。これは、6c サイトのホストの振動で、 $T_{2g}$  の規約表現に属する。これが、前述の非晶質化に向かってソフト化することは、加圧に対し 6c サイト原子の結合の弱体化を示唆しており、構造が支えきれなくなる程度に結合の弱体化が起きた時、体積の不連続的な現象が生じると理解できる。VIII 型クラスレートでもソフト化するモードが見られたのは興味深い、ホストに部分的欠損があるクラスレート ( $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$  [13] 図 4 中) にはソフト化するモードは見られない。

ラマン測定を行った試料の多くは、同時に高圧 XRD 実験をも行った。したがって、ラマン振動数の圧力依存性は、セル体積依存性に焼き直すことができる。原子座標が 1 気圧下と同じであると仮定すれば、ユニットセルの体積からケージサイズを算出することが可能である。(実際、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  において、リートベルト解析を高圧データに適用し原子座標を求めたが、相転移を起こすまではほとんど変化しないことが確かめられた。) このことを使って、ゲスト・ラットリングの振動数が、ケージサイズの関数として整理される。実際には、Suekuni ら [Phys. Rev. B, 77, 235119 (2008).] によって提案されたゲストフリースペース (ゲストとホストの中心間平均距離からゲストイオン半径とホスト共有結合半径を引いて算出される) を用い、最も低波数に見られるゲスト・ラットリング振動を整理した (図 5)。縦軸は、振動数にゲスト

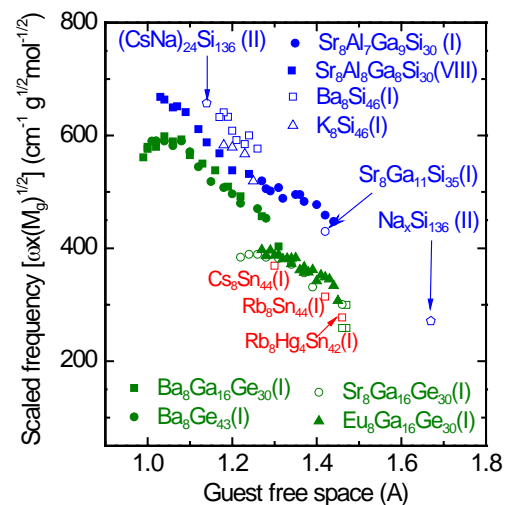


図5 ゲストラットリング振動のゲストフリースペース依存性

原子の原子量の 1/2 乗をかけて規格化したものであり、ばね定数の 1/2 乗に対応する。図には、I、II、VIII 型の Si、Ge、Sn クラスレートのデータが示されている。注目すべき点は、すべてのクラスレートのデータが、ほぼ同一の曲線（直線）上にあることである。これは、ゲストの振動数がゲストとホストの原子種によらずに、決まることを意味していて非常に興味深い。これは、以下のように解釈できる。高圧力下でのデータが多いため、ゲスト-ホスト距離は比較的近くなっている。この場合、原子間の相互作用は斥力がより支配的になるため、ばね定数は原子種に依存しないと考えられる。

#### 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 15 件)

- 1) K. Funahashi, I. Yajima, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, T. Takabatake, Observation of Rattling Vibrations in Clathrate under High Pressure and Low Temperature, *Journal of Physics: Conf. Ser.* (in press).
- 2) Y. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, K. Kishimoto, N. Ikeda, T. Koyanagi, Raman study of Si clathrates  $Sr_8Al_xGa_{16-x}Si_{30}$  under High Pressure, *Journal of Physics: Conf. Ser.* (in press).
- 3) T. Imai, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Kaltzoglou, and T. F. Fässler, Structural stability of tin clathrates under high pressure, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 587-589 (2010).
- 4) T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, Pressure induced phase transformation of semiconductor clathrates, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 583-586 (2010).
- 5) 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  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  clathrate studied by x-ray diffraction and Raman spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **107**, 013517 (2010).
- 6) H. Shimizu, Y. Takeuchi, T. Kume, S. Sasaki, K. Kishimoto, N. Ikeda, T. Koyanagi, Raman spectroscopy of type-I and type-VIII silicon clathrate alloys  $Sr_8Al_xGa_{16-x}Si_{30}$ , *J. Alloys Compds.* **487**, 47-51 (2009).
- 7) 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  $I8Sb8Ge38$ : Pressure-induced phase transitions and amorphization *J. Appl. Phys.*, **105**, pp. 043522/1-6 (2009).

8) Y. Narita, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, S. Maekawa, T. Kikudome, and S. Yamanaka, High-pressure Raman study of nano-channel materials:  $BaAl_2Si_2$  and  $BaSi_6$  *J. Phys. Conf. Series*, **121**, pp. 162002/1-4 (2008).

9) H. Shimizu, T. Imai, T. Kume, S. Sasaki, A. Kaltzoglou, and T.F. Fässler, Raman spectroscopy study of type-I clathrates  $A8Sn_{44}\square_2$  ( $A = Rb, Cs$ ) and  $Rb_8Hg_4Sn_{42}$  *Chem. Phys. Lett.*, **464**, pp. 54-57 (2008).

10) H. Shimizu, T. Fukushima, T. Kume, S. Sasaki, H. Fukuoka, and S. Yamanaka High-pressure Raman study of Ba doped type-III germanium clathrate  $Ba_{24}Ge_{100}$  up to 26 GPa *J. Appl. Phys.* **101**, 113531 (2007).

11) H. Shimizu, T. Itaka, T. Fukushima, T. Kume, S. Sasaki, N. Sata, Y. Ohishi, H. Fukuoka, and S. Yamanaka Raman and X-ray diffraction studies of Ba doped germanium clathrate  $Ba_8Ge_{43}$  at high pressures *J. Appl. Phys.* **101**, 063549 (2007).

[学会発表] (計 59 件)

1) T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, Raman and XRD studies of group-IV clathrates at high pressure, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: From Fundamentals to Applications, November 23 – 26 (2011) Tohoku Univ., Sendai, Japan.

2) T. Kume, R. Himeno, F. Ohashi, E. Asai, T. Ban, T. Suzuki, T. Iida, H. Habushi, Y. Tsutsumi, H. Natsuhara, and S. Nonomura, Optical Band Gap of Semiconductive Type II Si Clathrate Purified by Centrifugation 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Aug. 21-26, (2011) Nara, Japan.

3) T. Kume, I. Yajima, S. Sasaki, H. Shimizu High pressure Raman and XRD studies of semiconductor clathrate: Rattling vibration and phase transition, The 14th International Conference on High Pressure Semiconductor Physics, Aug 1-4 (2010), Changchun, China.

4) T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, Structural stability of semiconductor clathrates under high pressure, AIRAPT-21&HPCJ-50; International Conf. of High Pressure Sci. and Technol., July 26-31 (2009), Tokyo, Japan.

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

6) 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 Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> under High Pressure, ECT2008; 6 th European Conf. on Thermoelectrics, July 2-4 (2008), Paris, France.

7) H. Shimizu, R. Oe, S. Ohno, T. Kume, S. Sasaki, K. Kishimoto, and T. Koyanagi, Raman Study of Type-I Germanium Clathrate I<sub>8</sub>Sb<sub>8</sub>Ge<sub>38</sub> at 1 Bar and High Pressures, ECT2008; 6 th European Conf. on Thermoelectrics, July 2-4 (2008), Paris, France.

8) H. Shimizu, Semiconductor Clathrates at High Pressures, Workshop on Advances in High Pressure Crystallography at Large Scale Facilities. at Wadham College, University of Oxford, 3rd-7th September 2007.

[その他]

1) 岐阜新聞 平成 20 年 10 月 3 日 朝刊 2 8 頁、岐阜大 清水教授、久米准教授ら世界初「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

2) 岐阜新聞 平成 24 年 1 月 10 日 朝刊 研究室から「ナノサイズの「かご」に注目」

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

久米 徹二 (KUME TETSUJI)  
岐阜大学・工学部・准教授  
研究者番号：30293541  
(H19.4-H21.3：研究分担者)

### (2)研究分担者

佐々木重雄 (SASAKI SHIGEO)  
岐阜大学・工学部・教授  
研究者番号：30196159

### (3)連携研究者

清水宏晏 (SHIMIZU HIROYASU)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：80023258

(H19.4-H21.3：研究代表者)