

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：84502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14170

研究課題名(和文) 熱伝導の磁場制御機構の検証と新奇熱電材料への応用

研究課題名(英文) Investigation of thermal conductivity mechanism controlled by magnetic field and its application to novel thermoelectric devices

研究代表者

筒井 智嗣 (Satoshi, Tsutsui)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号：70360823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：熱電材料として期待される物質群のうちカゴ状構造を有する物質群に着目し、フォノン物性と電子物性に関する知見について調べた。特に、本研究では熱伝導度抑制効果があるとされるカゴ構造に内包される原子であるゲスト原子が磁性体であるものを対象とした研究を行って、磁性と熱伝導度抑制機構の解明を目指した。得られた成果の中で重要な知見は、Ⅰ型クラスレートにおける熱伝導度抑制機構に関わるゲスト原子の振動状態が強磁性秩序よりも電気伝導を担うキャリア数に敏感なことである。

研究成果の概要(英文)： This study has been focused on cage-structured compounds expected to be a candidate of thermoelectric materials. Particularly, we have investigated cage-structured compounds having a magnetic guest atom, which is important for thermal insulation, in order to reveal relationships between thermal insulation and magnetic properties in cage-structured compounds. One of the important obtained in the present work is the fact that guest atomic motions in type-I clathrates, which correlate with thermal insulation, are more sensitive to number of their carriers than their ferromagnetic ordering.

研究分野：固体物理、放射光実験

キーワード：カゴ状物質 ゲスト原子 フォノン 熱伝導度 磁性

### 1. 研究開始当初の背景

平成23年(2011年)3月11日に発生した大震災以後の原子力発電所の事故による運転停止に伴うエネルギー供給に対する関心が高まっていた。エネルギー供給源の確保も確かに重要ではある。しかしながら、エネルギーの効率的な利用ができれば、供給量の増加がなくても実質的なエネルギー供給量を増やすことが可能となる。高効率なエネルギー消費を可能とする機能性材料が産業活動等で発生する廃熱をエネルギーに変換することのできる熱電材料である。

熱電材料の性能指数はゼーベック係数と電気伝導度、熱伝導度の逆数である熱抵抗の積で表すことができる。本研究で対象とする原子で作ったカゴに原子や分子が内包される構造を有するカゴ状物質においては、熱電特性向上のモデルとして、熱を伝えるフォノンにとって熱を伝えにくいガラスのように振舞い、電気を流す電子にとっては電気が流れやすい結晶のように振舞うというPhonon-glass-electron-crystal(PGEC)モデルが提唱されていた。PGECモデルで熱伝導度抑制機構が説明できる物質群の中に磁性体も含まれていたが、磁性を含めた熱伝導度抑制機構についてはきちんと調べられていなかった。

### 2. 研究の目的

ヨーロッパの研究グループによって磁性イオンを含む型クラスレートと呼ばれる物質群において、PGECモデルの下で熱伝導度を抑制すると考えられているカゴ構造に内包された原子の磁性と原子の原子位置での振動数に密接な関わりがあるという報告がなされていた。この実験事実が真実であれば、磁性イオンを含むカゴ状物質の熱伝導度は磁場で制御できるのではないかという発想を得て、磁性イオンを含むカゴ状物質について熱伝導抑制機構と磁性との関わりについて明らかにすることを目的に本研究を行った。

### 3. 研究の方法

本研究では計測手法として主に放射光X線を用いた磁気測定の手段であるX線磁気円二色性を含むX線吸収分光や放射光メスbauer分光、放射光X線を用いたフォノン測定の手段である核共鳴非弾性散乱に、研究分担者や連携研究者が得意とする磁化測定や放射性同位体を用いたメスbauer分光を組み合わせ合わせて実験を行った。

X線吸収分光とメスbauer分光は価数や強磁性秩序のプロブとしては相補的な関係にあるが、散乱過程が異なるために観測時間が異なることが知られている。秒程度の観測時間である実験室系の磁化測定と $10^{-9}$ 秒程度のメスbauer分光に、 $10^{-16}$ 秒程度のX線吸収を加えることで、電子系の揺らぎを直接議論することを試みた。また、メスbauer

効果の散乱素過程が格子振動であるフォノンと密接に関連していることを利用して、原子サイズのカゴに内包された原子に特定した振動スペクトルである核共鳴非弾性散乱を行った。

### 4. 研究成果

本研究ではフォノンと磁性との関わりについてフォノンの見地からは熱伝導度抑制機構と組成との間に顕著な相関が見られた。磁性を含めた電子状態との関わりについては今後も継続的な研究が必要であるが、その過程において放射光メスbauer分光がこれまでの放射線源を用いた場合よりもSm金属間化合物において価数の評価精度が格段に上がることが明らかとなった。それぞれの研究成果に関する詳細を以下に述べる。

非弾性散乱を用いたカゴ状物質のフォノンから見た熱伝導度抑制効果

フォノンに関する放射光X線を用いた非弾性散乱として2つの手法が現在利用可能である。そのうちの元素を特定したフォノン・スペクトルの観測が可能で核共鳴非弾性散乱を用いて型クラスレート化合物である $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のキャリア数と熱伝導抑制に寄与していると考えられるEu原子の振動状態について調べた。図1に示すようにEuの振動状態は電気伝導度の高い(a)と $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のGeをSiに置換した(c)ではスペクトルに微細構造が観測されたが、電気伝導度が低い(b)では電気伝導度の良い2つの試料とはEu原子の振動状態とは異なることが見出された。このことは磁性ではなく電気伝導度がEuの振動状態と密接に関わっていることを示す実験結果である。

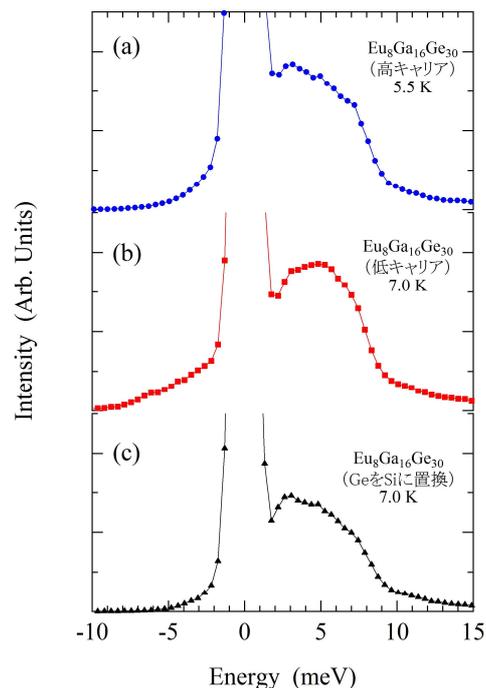


図1. キャリア数の異なる $^{151}\text{Eu}$ 核共鳴非弾性散乱スペクトル。(a)キャリア数の

高い  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 、(b) キャリア数の低い  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 、Ge の一部を Si で置換した  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 。

このほかにもカゴ状構造を有する物質群である 1-2-20 と呼ばれる  $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$  や擬スクッテルダイト構造を有する  $\text{A}_3\text{T}_4\text{Sn}_{13}$  (A = Ca, Sr, T : 遷移金属) に対して高分解能 X 線非弾性散乱を行って熱伝導度抑制に寄与する低エネルギー・フォノンの分散関係について明らかにすることができた。

磁気測定を含む電子状態から見た熱伝導度抑制効果

Eu を含む 型クラスレート化合物  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  の  $^{151}\text{Eu}$  メスバウアー分光を上述の(a)において行ったところ報告されているスペクトルと異なる結果が得られた。機器故障で期間内に実験が完了せず、Eu に関しては継続した研究が今後必要となったが、その代わりに Sm 金属間化合物の Sm 価数を決定する手段として  $^{149}\text{Sm}$  放射光メスバウアー分光を行った。Sm を含有した幾つかのカゴ構造を持つ金属間化合物について放射光メスバウアー分光によるスペクトルを測定した結果、従来の放射線源を用いたメスバウアー分光に比べて Sm 価数の決定に必要な異性体シフトを格段に高い精度で決定できることがわかった。得られた研究成果の一部については、国際会議の招待講演に採用された。

## 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 7件)

S. Tsutsui, Y. Kobayashi, Y. Yoda, R. Masuda, K. Mizuuchi, Y. Shimizu, H. Hidaka, H. Amitsuka, F. Iga and M. Seto: “Synchrotron Radiation Mössbauer spectroscopy using  $^{149}\text{Sm}$  nuclei”, J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 083704/1-4.

査読有

DOI:

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.083704>

A. Yamada, R. Higashinaka, K. I. Fushiya, T. Asano, T. D. Matsuda, M. Mizumaki, S. Tsutsui, K. Nitta, T. Ina, T. Uruga, and Y. Aoki: “Mixed valence states in  $(\text{Sm}_x\text{La}_{1-x})\text{Tr}_2\text{Al}_{20}$  (Tr = Ti and Ta) studied using X-ray absorption spectroscopy”, J. Phys.: Conf. Ser. **683** (2016) 012020/1-6.

査読有

DOI: 10.1088/1742-6596/683/1/012020

K. Wakiya, T. Onimaru, S. Tsutsui, K. T.

Matsumoto, N. Nagasawa, A. Q. R. Baron, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, and T. Takabatake: “Low-energy optical phonon modes in a cage compound  $\text{LaRu}_2\text{Zn}_{20}$ ”, Phys. Rev. B **93** (2016) 064105/1-6.

査読有

DOI:

<https://doi.org/10/1103/Phys.RevB.93.064105>

Y. W. Cheung, Y. J. Hu, S. K. Goh, K. Kaneko, S. Tsutsui, P. W. Logg, F. M. Grousch, H. Kanagawa, Y. Tanioku, M. Imai, T. Matsumoto and K. Yoshimura: J. Phys.: Conf. Ser. **807** (2017) 032002/1-4.

査読有

DOI: 10.1088/1742-6596/807/3/032002

T. Onimaru, K. Uenishi, Y. Yamane, K. Wakiya, K. T. Matsumoto, K. Umeo and T. Takabatake: J. Phys.: Conf. Ser. **683** (2016) 012011/1-7.

査読有

DOI: 10.1088/1742-6596/683/1/012011

I. Ishii, H. Goto, S. Kamikawa, S. Yashim, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, T. Takabatake and T. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 043601/1-4.

査読有

DOI:

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.043601>

K. Wakiya, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. Yamane, N. Nagasawa, K. Umeo, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Matsuhita and T. Takabatake: “Structural, magnetic and superconducting properties of caged compounds  $\text{ROs}_2\text{Zn}_{20}$  (R = La, Ce, Pr, and Nd)”, J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 034707/1-6.

査読有

DOI:

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.86.034707>

[学会発表](計 8件)

S. Tsutsui, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Sugawara and H. Sato: “Os-2p Magnetic Circular Dichroism of a Heavy Fermion Compound  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ ”, Application of XAFS to the Study of magnetic materials, 2015/8/30-9/2, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany.

S. Tsutsui, Y. Kobayashi, Y. Yoda, R. Masuda, K. Mizuuchi, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, F. Iga and M. Seto: “Application of

synchrotron radiation Mössbauer spectroscopy of samarium compounds”, Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2016), 2016/5/31-6/3, Cavtat, Croatia. **(招待講演)**

筒井 智嗣、中村 仁、小林 義男、久保 謙哉、依田 芳卓、山田 瑛、東中 隆二、松田 達磨、青木 勇二、水牧 仁一朗、佐藤 英行：「Sm 系重い電子化合物の放射光メスバウアー分光」、日本物理学会第 72 回年会、2017/3/17-20、大阪大学豊中キャンパス

筒井 智嗣、依田 芳卓、中村 仁、小林 義男、久保 謙哉：「Sm 金属間化合物の放射光メスバウアー分光」、第 18 回メスバウアー分光研究会シンポジウム、2017/3/15-16、東京理科大学森戸会館

T. Onimaru: “Quadrupole-driven exotic phenomena in non-Kramers doublet systems”13<sup>th</sup> German-Japanese symposium: Effect of Parity Mixing in Correlated Electron Systems, 2017/9/27, 北海道札幌市 **(招待講演)**

山田 怜志、鬼丸 孝博、上西 和登、山根 悠、脇倉 和平、松本 圭介、梅尾 和則、高島 敏郎：「PrIr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> の非フェルミ液体的挙動に対する Zn サイト置換効果」、日本物理学会第 72 回年会、2017/3/17-20、大阪大学豊中キャンパス

山根 悠、上西 和登、脇倉 和平、松本 圭介、鬼丸 孝博、梅尾 和則、高島 敏郎：「Pr 希釈系 Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ir<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> (x = 0.05) の非フェルミ液体的挙動に対する磁場効果」、日本物理学会第 72 回年会、2017/3/17-20、大阪大学豊中キャンパス

朴 景培、山根 悠、鬼丸 孝博、梅尾 和則、高島 敏郎：「六方晶 RRh<sub>3</sub> (R = Pr, Nd) の強磁性と二形 LaRh<sub>3</sub> の超伝導」、日本物理学会第 72 回年会、2017/3/17-20、大阪大学豊中キャンパス

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者  
筒井 智嗣 (Satoshi Tsutsui)  
(公財)高輝度光科学研究センター・利用  
研究促進部門・主幹研究員  
研究者番号：70360823

(2)研究分担者  
鬼丸 孝博 (Takahiro Onimaru)  
広島大学・先端物質科学研究科・准教授  
研究者番号：50444708

(3)連携研究者  
小林 義男 (Yoshio Kobayashi)  
電気通信大学・情報理工学系研究科・教授  
研究者番号：30221245

(4)研究協力者  
Swee K. Goh (the Chinese University of  
Hong Kong)