

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006-2009
 課題番号：18204032
 研究課題名（和文）希土類及びII族元素を内包したクラスレートの複合自由度を活かした熱電物性開拓
 研究課題名（英文）Novel thermoelectrics emerging from multinary freedoms of clathrates encapsulating rare-earths and alkaline metals
 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：クラスレート，熱電変換，格子振動，ラマン散乱，超音波物性，熱伝導

1. 研究計画の概要

カゴの中にゲスト原子を内包する化合物では、ゲストが独立した運動の自由度を保ちながらカゴの電子・格子系と相互作用するために、特異な超伝導や極めて低い熱伝導などの新規な物性が発現する。熱電変換物質として注目されているカゴ状物質であるクラスレートは、極めて低い熱伝導と巨大な熱電能を示す。その物理的起源を解明する目的で下記の研究を行う。

(1)結晶構造タイプとキャリアを制御したII族元素内包クラスレートの単結晶試料，及び希土類イオンを内包させた新規なカゴ状化合物を合成する。

(2)そのバルク測定（熱輸送）とマイクロ測定（超音波，ラマン散乱，中性子散乱，光電子分光）を行う。加圧によってカゴを縮め，ゲストのラットリング運動を非中心から中心へと遷移させる。

(3)巨大な熱電能と低い熱伝導とが共存できる条件を明らかにする。

2. 研究の進捗状況

(1)I型クラスレートにおけるゲストの非中心運動 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30-x}\text{Ge}_x$ 単結晶の14面体中のゲストの振動とカゴの大きさの関係を比熱，熱伝導率，ラマン散乱，超音波分光によって調べた。Geの割合を増大するとカゴは膨らみ，それに伴って格子熱伝導率の温度変化は結晶的なものからガラス的なものへ変化し，ゲスト振動のエネルギーは低下した。x=30のラマン散乱では，ゲストの非中心回転運動を直接観測した。この非中心運動は，弾性率 C_{44} の顕著なソフト化の原因と考えられる。

(2) $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の熱伝導率のキャリアタイプ依存性
nタイプよりもpタイプの熱伝導率が小さい原因

を光電子分光とラマン散乱で調べた。Ba原子の非中心振動がpタイプではより顕著であるだけでなく，カゴの6cサイトを占めるGaの振動モードにも明瞭な差異を観測した。

(3) $\text{A}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (A=Ba, Sr, Eu)の内包原子とカゴのGa原子の電子状態

これらの電子状態を放射光X線光電子分光によって調べた。14面体中のゲストの電子状態はBaとSrでは異なり，しかもカゴのGaの配列も異なることが判明した。この結果は，ケージのGa-Geの配列がゲスト原子に強く依存することを示唆する。

(4)I型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の極端に低い熱伝導率
n型p型に拘わらず，熱伝導率はI型のなかで最も低く，ガラスに似た温度依存性を示すことを見出した。この原因を比熱測定とラマン散乱によって調べた。Baゲストの非調和振動の特性エネルギーとカゴの振動エネルギーは他のI型よりも著しく低いことが判った。ゲストの非中心サイト間の運動が音響フォノンを効果的に散乱し，低温での熱伝導率を抑制すると結論した。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。II族内包系については，当初の問題がほぼ解決された。希土類内包系の創製も目処がたった。高圧下でのラマン散乱と比熱測定の準備が整ったので，21年度に実施し成果をまとめる。

4. 今後の研究の推進方策

(1)Ce,Prを内包するクラスレート化合物の結晶育成を進め，そのラットリングに起因する特異な磁性や質量増強を調べる。

(2)高圧下でのラマン散乱と比熱測定を実施し，カゴを縮めたときのラットリング・トン

ネリングの変化を追跡する。

(3) $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 単結晶について本学放射光科学研究センターと SPring-8 で行った軟 X 線・硬 X 線光電子分光測定の結果を解析し、フェルミ準位での擬ギャップ構造、キャリアタイプとゲストの占有サイトに依存した電子状態とラットリングとの関係を明らかにする。

(4) 本成果に興味をもった理論家が、「連結した電気双極子」という新規なモデルを提案したので、モデルの妥当性を超音波実験によって調べる。

5. 代表的な研究成果

(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 37 件)

- ① K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Nakagawa, T. Takabatake, Simultaneous structure and carrier tuning of dimorphic clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$, Phys. Rev. B, 77, 235119 (1-8), 2008. 査読有
- ② 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. Lett. 100, 165503 (1-4), 2008. 査読有
- ③ M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ with type-I clathrate structure: Drastic suppression of heat conduction, Appl. Phys. Lett. 92, 041902 (1-3), 2008. 査読有
- ④ K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, T. Takabatake, Cage-size control of guest vibration and thermal conductivity in $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30-x}\text{Ge}_x$, Phys. Rev. B 75, 195210 (1-6), 2007. 査読有
- ⑤ I. Ishii, H. Higaki, S. Morita, M. A. Avila, T. Takabatake, T. Suzuki, Elastic properties of $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, J. Magn. Mater. 310, 957-959, 2007. 査読有
- ⑥ M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake, Glasslike versus crystalline thermal conductivity in carrier-tuned $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{X}_{30}$ clathrates (X=Ge, Sn), Phys. Rev. B 74, 125109 (1-8), 2006. 査読有

[学会発表] (計 36 件)

- ① 高島敏郎, Thermoelectric properties of *f*-electron compounds with hybridization gaps, 25th Rare Earth Research Conf., Tuscaloosa, Alabama, USA, June 23, 2008.
- ② 高島敏郎, Thermoelectrics of Kondo semiconductors and intermetallic clathrates, ARW Workshop on

Properties and Applications of Thermoelectric Materials, Hvar, Croatia, Sept. 20, 2008.

- ③ 高島敏郎, Local phonon dynamics in thermoelectric clathrates with off-center rattling ions, 10th German- Japanese Symp. "Collective Quantum- Phenomena in Correlated Condensed Matter Systems", Ringberg Castle, Rottach-Egem, Germany, Sept. 30, 2008.
- ④ 高島敏郎, Thermal conductivity reduction by rattling of nonmagnetic guest ions in skutterudites $\text{AT}_4\text{Sb}_{12}$ (A=Ca, Sr, Ba, La; T=Fe, Ru, Os) and intermetallic clathrates $\text{A}_8\text{Ga}_{16}\text{X}_{30}$ (A=Sr, Ba; X=Si, Ge, Sn), Intern. Conf. on New Quantum Phenomena in Skutterudite and Related Systems, Kobe, Japan, Sept. 27, 2007.
- ⑤ 高島敏郎, Thermoelectricity in carrier-controlled clathrates $\text{A}_8\text{Ga}_{16}\text{X}_{30}$ (A=Sr, Ba; X=Ge, Sn), 25th Intern. Conf. on Thermoelectrics, Vienna, Austria, Aug. 8, 2006.

[図書] (計 3 件)

- ① 高島敏郎, NTS出版, 熱電変換技術ハンドブック, 監修 梶川武信, 第 2 章熱電変換材料, 希土類近藤半導体, 2008, 170-175.
- ② 北川二郎, 高島敏郎, シーエムシー出版, 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, 2006, 205-211.
- ③ 高島敏郎, 技術情報協会, 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 充填スクッテルダイト, 2006, 62-73.

[その他]

新聞掲載

- ① 宇田川眞行, 高島敏郎 「熱伝導率の原因解明」 毎日新聞 2008 年 5 月 20 日朝刊 6 頁
- ② 宇田川眞行, 高島敏郎 「熱伝導制御原子の動き解明」 科学新聞 2008 年 6 月 6 日
- ③ 宇田川眞行, 高島敏郎 「夢の熱電物質開発へ」 中国新聞 2008 年 5 月 31 日朝刊 1 頁

賞

- ① 宇田川眞行, 高島敏郎 第 7 回広島大学学長表彰, 2008 年 11 月 26 日 「熱電変換クラスレートの熱伝導率抑制の機構を解明」