

平成 22 年 4 月 30 日現在

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

研究成果の概要（和文）：熱電変換材料候補のクラスレートは三次元結晶体であるにも拘わらず、ガラス的な熱伝導率を示す。その原因解明のために、II 族及び希土類元素を内包した I 型構造の単結晶試料を育成し、X 線回折、熱物性、超音波、ラマン散乱、光電子分光実験を行った。その結果、ゲストがカゴ中で動き回れる隙間が広いほど、中心から離れた回転運動をし、その運動が熱を運ぶフォノンをよく散乱するので、熱伝導を妨げることが判った。

研究成果の概要（英文）：Intermetallic clathrates have high potential as thermoelectric converters because of the glass-like thermal conductivity in spite of the three dimensional crystal structure. To understand the mechanism of the reduced thermal conductivity, we have studied type-I clathrates encapsulating alkaline-earth and rare-earth atoms by means of structural refinement, thermal, ultrasonic, Raman scattering and photoemission measurements. It is revealed that the guest in a relaxed space inside the cage can rotate among off-center sites and this motion strongly scatters acoustic phonons to reduce the thermal conductivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	13,400,000	4,020,000	17,420,000
2007 年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2008 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2009 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
総計	35,700,000	10,710,000	46,410,000

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：熱電変換，熱伝導，格子振動，エネルギー効率化，超音波物性

1. 研究開始当初の背景

カゴ状構造をもつ金属間クラスレートは、ガラスのように熱を伝えにくく、しかも巨大な熱電能を示すので、熱電変換物質として研究

されていた。Ge がカゴをつくるクラスレート $A_8Ga_{16}Ge_{30}$ (A=Ba, Sr, Eu)系において、ゲストの原子変位パラメータが大きいほど熱伝導率が小さいという関係から、熱伝導を妨げる機構とし

てゲストの大振幅の非調和振動（ラットリング）が提案されていた。しかし、その実験的証拠が乏しく、特にラットリングを記述するエネルギースケールや対称性についての情報が無かった。また、単結晶試料の熱電能の符号と絶対値を制御する手法が確立していなかったため、熱電変換材料としての性能が正確に評価されていなかった。更に、磁性を示す希土類イオンを内包するクラスレートにおいて、そのラットリングが磁気構造に影響を及ぼすか否かは不明であった。

2. 研究の目的

金属間クラスレートにおけるラットリングと熱伝導率の格子成分および磁性との関係に関する下記の問題に対して、実験的に答えることを目的とした。

- (1) 格子熱伝導率を抑制するラットリングを起こすために必要な結晶構造上の条件は何か？
- (2) バルク物性の比熱と格子熱伝導率におけるラットリングの寄与は？
- (3) 音響フォノンを散乱するラットリングのエネルギーと対称性は？
- (4) 巨大な正負の熱電能をもたらしているバンド構造と電子構造の特徴は？
- (5) 希土類磁性イオン Eu を内包するクラスレートの強磁性状態におけるラットリングの影響は？

3. 研究の方法

(1) 一価の K 及び二価の Sr, Ba, Eu を内包したクラスレートの 5mm 角以上の単結晶を自己フラックス法で育成する。フラックスの種類と量を選択することで、キャリア密度を制御する方法を確立する。ゲストサイトの分裂の有無、原子変位パラメータの温度変化を X 線結晶構造解析及び X 線吸収微細構造解析で決める。

(2) 電気抵抗、ホール係数、熱電能の測定によって、キャリアの正負とその密度を求め、比熱と熱伝導率の測定から得られたラットリングとの関係を調べる。

(3) ラマン散乱と超音波実験によってゲストのラットリングを特徴付けるエネルギーと対称性を決め、更に、ゲストのラットリングとカゴとの相互作用を調べる。

(4) 光電子分光実験によって荷電子帯の電子構造を調べ、第一原理計算によるバンド構造と比較し、巨大熱電能の起源を明らかにする。

(5) Eu 内包クラスレートのカゴ体積を変化させて、キュリー点や強磁性転移に伴うエントロピーの変化を調べる。強磁性相内部における磁気構造の変化の有無を調べる。

4. 研究成果

(1) I 型構造の $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ の Si を原子半径の大きな Ge で置換することによって、カゴの体積を膨張させて、ゲスト振動と熱伝導率の関係を調べた。Ge 組成の増大に伴って、Sr ゲストの振動エネルギーは低下し、振動の非調和性が増大した。同時に、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に変化した。超音波測定によって、弾性常数 C_{44} の温度変化が周波数に依存することを見出した。 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ の C_{44} は温度の低下に伴って増大したが、 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の C_{44} は 90K 以下で顕著に減少した。その原因については後で述べる。

$\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のラマン散乱において、ゲストが中心振動している場合には現れないはずの対称性をもったモードを見出した。このことから Sr ゲストは非中心サイトを回転していることが初めて明らかになった。この回転運動が音響フォノンを激しく散乱すると結論した。ゲスト振動のエネルギーが温度の低下と共に著しく下がる原因は、ポテンシャルにおける 4 次の非調和項の寄与が大きいことを反映している。

(2) Ba を内包する $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の I 型構造の単結晶育成に初めて成功し、X 線構造解析によって 14 面体中の Ba サイトが 4 つに分裂していることを見出した。低温での格子熱伝導率は既報の金属間クラスレートのどれよりも、さらにシリカガラスよりも小さい。比熱の解析から求めた 14 面体中の Ba の振動エネルギーの 20K という値は、ラマン散乱で観測されたエネルギーと一致し、金属間クラスレートの中で最低である。

(3) I 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の格子熱伝導率の温度変化がキャリアの正負に依存し、n 型では結晶的であるのに p 型ではガラス的であることは謎であった。この原因を X 線吸収微細構造解析とラマン散乱で調べた。前者からは 14 面体中の Ba は p 型と n 型のどちらにおいても僅かに非中心にすることが判った。一方、ラマン散乱からは、p 型の方が Ba の振動の非中心距離が大きく、カゴの 6c サイトの振幅が小さいことと連動していることが突き止められた。

I 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の 14 面体中の Ba の非調和振動は、研究協力者の豊田直樹教授（東北大理学研究科）らがテラヘルツ時間領域での光学伝導度の温度変化を測定して捉えた。室温から 7K まで下げると、伝導度の実部のピークの周波数が下がるとともに幅が半減した。この結果は、ポテンシャルに 4 次の非調和項を取り入れたモデルによって定量的に説明された。

(4)既報の17種類のI型クラスレートについて、格子熱伝導率の150Kでの値がゲストの可動長でスケールできることを見出した。ここで、可動長とはカゴの半径からゲストのイオン半径とカゴの共有結合半径を差し引いたものである。可動長が大きいほど格子熱伝導率は小さいという関係が存在することが判った。この関係は、できる限り小さい熱伝導率が要求される高性能熱電変換物質を探索する指針となる。

(5)I型クラスレートの14面体中のゲストサイトが分裂するには、可動長が大きいだけでは不十分である。14面体の頂点には三つのサイトがある。そのうちでゲストに最も近い16iサイトを実効的に負の電荷をもつGaが多く占める事が必要条件であることを、静電ポテンシャルの計算によって示した。

(6)ゲスト原子が非中心運動しているI型クラスレートの $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 、 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ では、弾性率 C_{44} が低温で減少することを発見した。このソフト化はゲスト原子の非中心振動に起因する格子不安定性または多重井戸間のトンネリングに起源をもつ。また、体積弾性率も顕著なソフト化を示すことを発見した。その起源がスカラーオーダーである可能性を指摘し、その実証を今後の課題として研究を継続している。

(7)I型とVIII型の $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の光電子スペクトルを入射エネルギーを変化させて比較解析した。破断表面状態の寄与はI型ではスペクトル強度の18%にも達することが判明した。キャリア密度を変えると、価電子帯はリジッドバンド的にシフトし、そのシフト量はI型で0.18eV、VIII型で0.29eVである。I型の14面体中の6dサイトを占めるBa原子の4d準位は12面体中の2aサイトよりも0.80eV結合エネルギーが高く、この値はバンド計算から求められた0.81eVと一致する。I型の価電子バンドのトップがVIII型よりも比較的平らであることが巨大な熱電能の原因であることが判った。

(8)希土類内包クラスレート $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ がキュリー一点 $T_c=36\text{K}$ 以下の $T^*=23\text{K}$ で磁化と電気抵抗に異常を示すことを見出した。これは T_c 直下での変調磁気構造が T^* 付近で様な強磁性状態に変化することを示唆する。 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30-y}\text{Si}_y$ では $y=3.7$ において T^* での異常が消失したことから、変調構造は結晶構造の乱れに弱いと推測した。変調構造がEuゲストの非中心ラットリングによって安定化されているか否かは、現在進行中の共鳴X線散乱実験及び中性子回折実験によって明らかにされるであろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計51件)

- ①K. Suekuni, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, T. Takabatake, Off-center rattling 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
- ②T. Tanaka, T. Onimaru, K. Suekuni, S. Mano, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake, Interplay between thermoelectric and structural properties of type-I clathrate $\text{K}_8\text{Ga}_8\text{Sn}_{38}$ single crystals, Phys. Rev. B **81**, 165110 (1-6) 2010. 査読有
- ③T. Onimaru, S. Yamamoto, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, Multiple ferromagnetic structures in an off-center rattling system $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 022044 (1-4), 2010. 査読有
- ④M. Kozina, F. Bridges, Y. Jiang, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, Direct verification of Ga-Ga bond avoidance in the type-I clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ from its x-ray absorption fine structure, Phys. Rev. B, **80**, 212101 (1-4), 2009. 査読有
- ⑤T. Mori, S. Goshima, K. Iwamoto, S. Kushibiki, H. Matsumoto, N. Toyota, K. Suekuni, M. A. Avila, T. Takabatake, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, Optical conductivity of rattling phonons in type-I clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, Phys. Rev. B **79**, 212301 (1-4), 2009. 査読有
- ⑥K. Suekuni, T. Tanaka, S. Yamamoto, M. A. Avila, K. Umeo, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, T. Takabatake, Off-center guest vibrations and their effect on lattice thermal conductivity in *n*- and *p*-type β - $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$, Journal of Electronic Materials, Vol. 38, No. 7, 1516-1520, 2009. 査読有
- ⑦K. 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
- ⑧Y. 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
- ⑨M. 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
- ⑩K. 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

- ⑪ 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
- ⑫ 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 $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (X=Eu, Sr, Ba) investigated by Raman scattering, Phys. Rev. B **74**, 174303 (1-5), 2006. 査読有
- ⑬ 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 70 件)

- ① 高島敏郎, Thermoelectric clathrates with off-center rattling ions, Croatian - Japanese Workshop on Materials Science, Zagreb, Croatia, June 30, 2009. (Invited)
- ② 高島敏郎, Thermoelectric properties of *f*-electron compounds with hybridization gaps, 25th Rare Earth Research Conf., Tuscaloosa, Alabama, USA, June 23, 2008. (Invited)
- ③ 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. (Invited)
- ④ 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. (Oral)
- ⑤ 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. (Oral)
- ⑥ 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. (Invited)

[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 充填スクッテルライト, 2006, 62-73.

[その他]
新聞掲載

- ① 鬼丸孝博, 高島敏郎 「カゴ構造と異種電子系が作り出す強相関現象 希土類内包カゴ物質育成」科学新聞 2010年3月26日
- ② 豊田直樹, 高島敏郎, 宇田川眞行 「原子のラットリング振動テラヘルツ光撮影に成功」科学新聞 2009年7月17日
- ③ 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
- ④ 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
- ⑤ 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」

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

鈴木 孝至 (SUZUKI TAKASHI)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授
研究者番号: 00192617

(平成 20→平成 21: 連携研究者)

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

(平成 20→平成 21: 連携研究者)

梅尾 和則 (UME0 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

(平成 20→平成 21: 連携研究者)

島田 賢也 (SHIMADA KENYA)
広島大学・放射光科学研究センター・准教授
研究者番号: 10284225

(平成 20→平成 21: 連携研究者)

(3) 連携研究者

()
研究者番号: