

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19740214
 研究課題名（和文） 充填スクッテルダイト類似構造酸化物の熱電輸送特性に関する研究
 研究課題名（英文） Study of thermo-electrical transport properties on oxide compounds of filled skutterudite similar structure
 研究代表者
 辺土 正人 (HEDO MASATO)
 国立大学法人 琉球大学・理学部・准教授
 研究者番号：00345232

研究成果の概要：

ネオジウム系充填スクッテルダイト様酸化物は原料の反応性がよく、求める結晶構造ができていることを確認した。他にサマリウム系、イットリビウム系も同様である。しかし、未反応の原料と思われる不純物が確認され、単相試料が得られていない。セリウム系は何度も合成を試みたが、出発原料から反応が進まず、試料は得られなかった。微量試料での圧力下熱電測定システムの開発に成功した。それによって、圧力誘起価数転移物質の相転移に伴う大きな電子状態の変化を観測することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	330,000	3,530,000

研究分野：固体物理

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：スクッテルダイト構造, 酸化物, 熱電材料, 新奇物性探索, 熱電能, 高圧力

1. 研究開始当初の背景

(1) 充填スクッテルダイト構造を持つ希土類金属化合物は、大きな熱電能と電気伝導率、加えて低い熱伝導率を持つことから、当初アメリカの研究者を中心に熱電材料としての可能性が盛んに議論された。低い熱伝導率は、この物質群が希土類金属元素をプニクトゲン元素で作る 20 面体の大きな籠を取り囲んでいる結晶構造が大きく関わっている。その籠の中で希土類元素がガラガラと自由に動く（ラットリング現象）ことでフォノンを散乱させ、低い熱伝導率を実現している。この構

造は、多様な物性と熱電材料としての両方の可能性を秘めている。

(2) プニクトゲン籠構造が酸素に入れ替わった酸化物群が存在する。AC₃B₄O₁₂ (A = Na, Cd, Ca, Sr, Y, R(希土類), Th, U; B = Mn, Fe, Al, Cr, Ti, Mn, Ge, Ru, Ir, Nb, Ta, Sb; C = Cu, Mn) は、立方晶系で空間群 Im-3, 点群 No. 204 で前述の充填スクッテルダイト化合物と同じ構造を有している。違いは C 元素が格子点間 (A 元素間) の中点と面心点に存在していることである。希土類充填スクッテルダイト化合物から、この酸化物群も多様

な物性が期待される。また、熱電材料としての高い性能指数 ZT も期待できる。充填スクッテルダイト構造の類似性から低い熱伝導率も期待できるであろう。この $AC_3B_4O_{12}$ 酸化物群は、新奇的な物性の発現と高い性能指数を持つ熱電材料の可能性が期待されるが、まだ物性測定、特に熱電能測定は進んでいない。

2. 研究の目的

(1) $RC_3B_4O_{12}$ ($R =$ 希土類: $B =$ Mn, Fe, Al, Cr, Ti, Mn, Ge, Ru, Ir, Nb, Ta, Sb: $C =$ Cu, Mn) 酸化物の希土類金属を含む化合物、特に Ce や Yb 系の化合物は報告例がなく、強い電子相関が期待されるだけに、それらの新規物質の探索を重点的に行う。これらは重い電子状態の出現や大きな熱電能などが期待できるので、広温度領域の熱起電力、電気抵抗を測定し、性能指数を決定し、これらの熱電材料としての性能を評価する。それだけでなく、希土類元素を囲む酸素の「籠」構造は、充填スクッテルダイト化合物のように新奇的な物性の出現が期待できる。4元化合物であるので、充填スクッテルダイト化合物以上に元素の組み合わせは多く、その可能性は未知数である。広温度領域での熱電特性と極低温域までの輸送特性を測定することで、高性能熱電材料、新奇物性の探索により、従来の充填スクッテルダイト化合物との違いを明確化していく。系統的に合成、測定を繰り返すことで、このシリーズ全体の特性を理解し、今後の熱電材料開発の指針になることが可能になると考えている。

(2) 希土類充填スクッテルダイト化合物、特にホスト元素の希土類の f 電子と籠を構成するプニクトゲンの p 電子との混成が強い Ce 系では、圧力によってさらに混成が大きくなることが期待される。それによってフェルミ面近傍に大きな状態密度を構成し、大きな熱電能が期待できる。圧力下熱電能測定を実現することで、熱電性能の向上と熱電材料の物質開発の指針を得ることができると考えられる。また、圧力容器の小さな試料空間で、高感度な測定ができるような技術開発が求められている。それは、微少な単結晶が得られた場合にも応用できるであろう。高感度な圧力下熱電能測定技術の開発を行い、新奇物性の探索を行う。

3. 研究の方法

(1) もっとも大きな熱電性能が期待できる Ce 系スクッテルダイト様酸化物の育成を試みる。

(2) 他の希土類元素の系も合成を試みる。

(3) 試料長が 2mm 程度の試料でも測定できる熱電能測定装置を開発し、圧力下での測定に応用する。

(4) 常圧下で実績のあるシーソーヒーティ

ング法を熱電能に応用し、圧力下測定システムを構築する。

(5) 圧力下熱電能測定を行い、新奇物性探索を行う

4. 研究成果

(1) CeO_2 , CuO , RuO_2 を出発原料とし、1:3:4 で混合、空气中、1000°C の仮焼きを行ったが、全く反応が進行せず、原料のままであることを XRD で確認した。その後、焼結温度などの合成条件を変えてみたが、変化はなかった。そこで、高压合成を試みた。4GPa, 1250°C, 2h と 4GPa, 1150°C, 2h の2つの条件（共に合成後、急冷）を試したが、やはり反応を確認できなかった。さらに、極低酸素雰囲気中での還元処理により反応が進むかを試した。上記の混合原料を低酸素分圧中（10-30atm）、700°C で2日、または3日で処理すると、反応は進んだが、原料中のすべての物質が還元し、希望の相が得られなかった。前年度から懸案の $CeCu_3Ru_4O_{12}$ の多結晶試料の合成は、酸素雰囲気や育成温度などの条件を調整したが、やはり反応そのものを進めることができなかった。原因は出発物質の Ce が4価である CeO_2 では困難であると判断できる。そこで、他の希土類金属を用いて同型の化合物の合成を試みた。 $NdCu_3Ru_4O_{12}$, $NdCu_3Ti_4O_{12}$ は原料の反応性がよく、求める結晶構造ができていることを確認した。他に $SmCu_3Ti_4O_{12}$, $YbCu_3Ti_4O_{12}$ も同様である。しかし、XRD で確認したところ、未反応の原料と思われる不純物ピークが多数あり、単相試料が得られていない。今後、育成条件・方法をさらに改良し、酸素量や詳細な構造解析をして、目的とする構造で測定できる試料が得られるように継続して研究を行っていく。

(2) 従来の我々の熱電能測定システムでは、約 4mm 程度の長さが必要であったが、今回の開発により、約 1mm 角 \times 0.03mm 程度の極小試料で、熱電能と電気抵抗の同時測定が、高精度でかつ安定して測定することができるようになった。高压下（ \sim 2GPa）、強磁場中（ \sim 15T）でも、安定して測定できることを確認した。微小試料へクロメル-コンスタンタン極細線（直径 20 μ m）を点溶接し、試料の両端に取り付けた銅板に極小ヒータを取り付け、我々の開発したシーソーヒーティング法を用いて測定システムを構築した。

微小試料での高压下熱電能システムをさらに改良し、静水圧性の向上に努めた。基板に試料程度の大きさの穴を設けることで、試料の両側から圧力が掛かり、静水圧性が向上することがわかった。非常に静水圧性に敏感な $EuCo_2P_2$ の圧力誘起価数転移を開発した熱電能測定システムで観測することに成功した。価数転移後に室温の電気抵抗で3倍、室温の

熱電能で4倍に大きくなることがわかった。また、常圧下でのEuによる反強磁性秩序が価数転移に伴い消失し、代わって、高温側にCoと思われる新たな磁気秩序に伴う異常が観測された。Coの磁気秩序によりバンドの分裂が生じ、フェルミ面を形成するキャリアの急激な減少が起きていると考えているが、詳細は今後のデータ解析を進めることで明らかにしていく。この結果は、ICM09（磁性国際会議、カールスルーエ（ドイツ））で、測定技術に関してはAIRAPT-22（高圧力学と技術の国際会議、東京）で報告する予定である。

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6件）

- (1) N. Kurita, M. Hedo, M. Koeda, M. Kobayashi, H. Sato, H. Sugawara, Y. Uwatoko, Pressure-induced Kondo semiconductor: The filled skutterudite compound $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$, *Physical Review B*, 査読有り, 79, 2009, 014441.
- (2) Y. Saiga, K. Matsubayashi, T. Fujiwara, M. Kosaka, S. Katano, M. Hedo, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, Pressure-induced Magnetic Transition in a Single Crystal of $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$, *Journal of Physical Society of Japan*, 査読有り, 77, 2008, 053710.
- (3) F. Tomioka, M. Hedo, I. Umehara, Y. Uwatoko, Y. Takano, Y. Okuda, Heat capacity of CeIrSi_3 under high pressure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 査読有り, 69, 2008, 3199-3201.
- (4) M. Itoi, C. Araki, M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Nakamura, Anomalously Wide Superconducting Phase of One-Dimensional Organic Conductor $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$, *Journal of Physical Society of Japan*, 査読有り, 77, 2008, 023701.
- (5) Y. Yoshida, S. Ikeda, N. Shirakawa, M. Hedo, Y. Uwatoko, Magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ under uniaxial pressures, *Journal of Physical Society of Japan*, 査読有り, 77, 2008, 093702
- (6) A. Matsushita, K. Fukuda, Y. Yamada, F. Ishikawa, S. Sekiya, M. Hedo and T. Naka, Physical properties of a new cuprate superconductor $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$, *Science and Technology of Advanced Materials*, 査読有り, 8, 2007, 477-483.

〔学会発表〕（計5件）

- (1) 仲村大, 高江洲義尚, 辺土正人, 仲間隆男, 矢ヶ崎克馬, 藤原哲也, EuCo_2P_2 の圧力中熱電能, 日本物理学会, 2008年3月23日, 近畿大学
- (2) 辺土正人, 松林和幸, 梅原出, 木村憲彰, 上床美也, LaRhSi_2 の低温比熱, 日本物理学会, 2008年3月23日, 近畿大学
- (3) T. Nakama, M. Hedo, D. Nakamura, Y. Takaesu, K. Yagasaki, T. Fujiwara, and Y. Uwatoko Effect of pressure on thermopower and electrical resistivity of YbMn_2Ge_2 , 25th International conference on Low Temperature Physics (LT25), 2008年8月8日, Amsterdam, Netherlands
- (4) 能政北斗, 梅原出, CAO Shi-Xun, 辺土正人, 上床美也, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の高圧下磁化測定, 日本物理学会, 2008年9月20日, 岩手大学
- (5) 松林和幸, 才賀裕太, 藤原哲也, 辺土正人, 梅原出, 松本武彦, 上床美也, $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ における高圧下物性測定, 日本物理学会, 2008年9月20日, 岩手大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辺土 正人 (HEDO MASATO)
琉球大学・理学部・准教授
研究者番号：00345232

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者