



低温工学協会
九州・西日本支部
Cryogenic Association of Japan



広島大学

研究活動紹介

広島大学

総合科学研究科

宇田川眞行、荻田典男、長谷川巧

2011年4月23日

低温工学協会 九州・西日本支部設立10周年記念研究会
九州大学伊都キャンパス

研究内容

ラマン散乱による原子・分子の運動状態の実験的解明

超伝導体，熱電変換材料，水素貯蔵物質などで出現する興味ある性質について原子分子の立場(原子間相互作用やスピン間相互作用など)から明らかにして、出現機構を解明し、新たな機能開発の為の指導原理を明らかにする。

現在の研究対象物質

熱電変換材料：クラスレート化合物 $A_8Ga_{16}Ge_{30}$

水素貯蔵物質：水素放出物質 $LiNH_2$

超伝導体：充填スクッテルダイト RT_4X_{12} ， YB_6 ($T_c=7.1K$)

その他：ナノ粒子 $BaTiO_3$

ここでは熱電変換材料の最近の成果について紹介する。



低温工学協会
九州・西日本支部

Cryogenic Association of Japan

熱電変換性能

熱電変換性能を与える式

無次元熱電変換指数 ZT

実用上の条件 $ZT > 1$

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_L}$$

S :ゼーベック係数(熱電能)
: σ :キャリアの電気伝導度
 κ_e :キャリアの熱伝導率
 κ_L :格子の熱伝導率
 T :絶対温度

性能指数 ZT を大きくするには

- 1) 大きなゼーベック係数
- 2) 高い電気伝導度
- 3) 熱が伝わりにくい

物質が必要

金属では電気伝導度が高いが、熱伝導も良くなるので、 ZT を大きくすることができない。

ヴィーデマン・フランツ則

$$\frac{\kappa_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} = 2.5 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$$

半導体の場合には、電子やホールによる熱伝導を格子の熱伝導より小さくできる。

重要な物理量を決めている要因との関連

- | | |
|-------------|---------------------------|
| 1) ゼーベック係数 | キャリアの有効質量の増大と易動度の向上 |
| 2) 電気伝導度 | キャリアの状態密度の向上と易動度の向上 |
| 3) キャリアの熱伝導 | キャリアの濃度の低下と易動度の 障害 |
| 4) 格子の熱伝導率 | 音波の伝搬の 障害 |

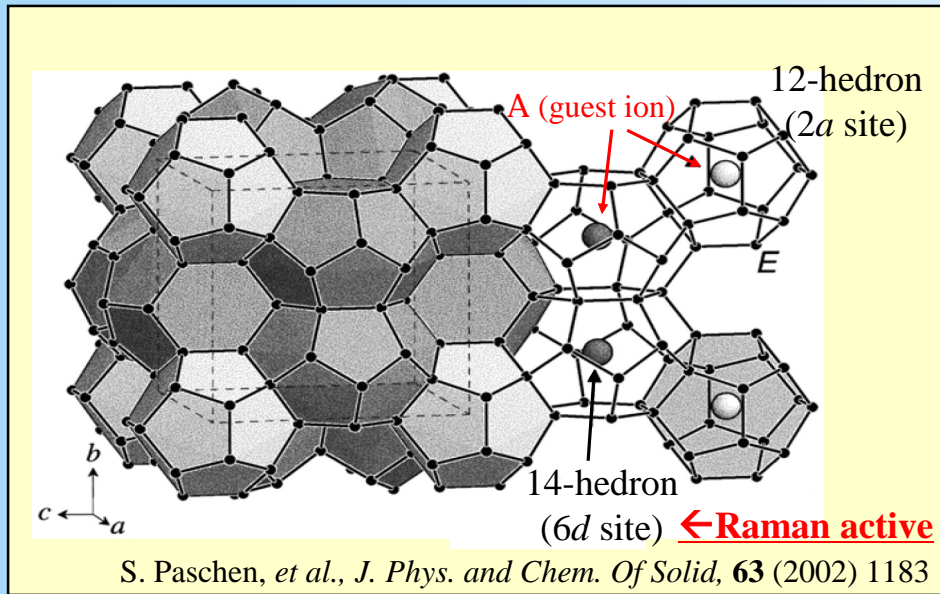


低温工学協会
九州・西日本支部

Cryogenic Association of Japan

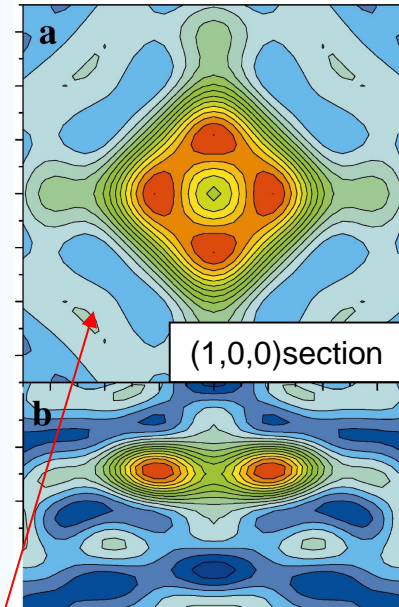
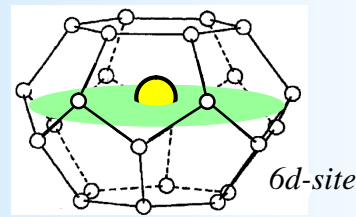
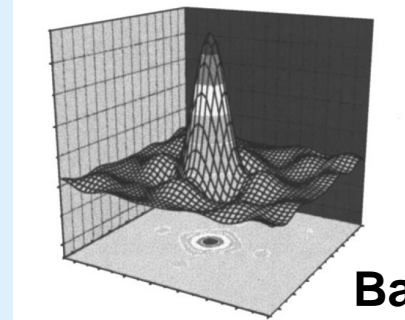
I型クラスレートの特徴 (非中心位置)

$A_8Ga_{16}X_{30}$ (A = Eu, Sr, Ba; X = Ga, Si, Ge)



核密度分布: $A_8Ga_{16}Ge_{30}$

almost on-center

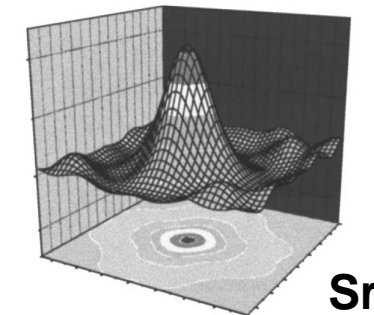
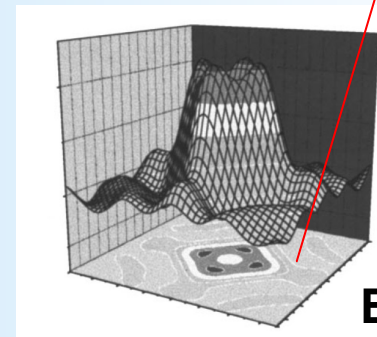


B.C. Chakoumakos, et al.
J. Alloys & Comps, **322** (2001) 127

off-center

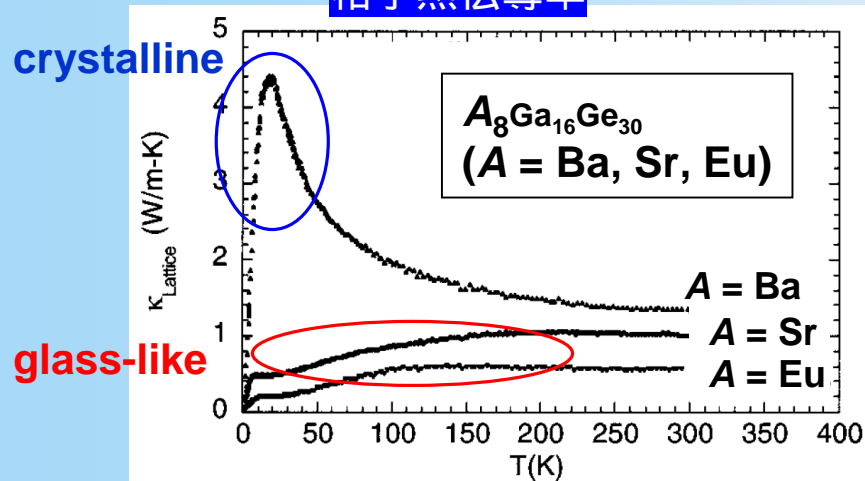
Eu : 0.445 ± 0.020 []

Sr : 0.40 ± 0.05 []

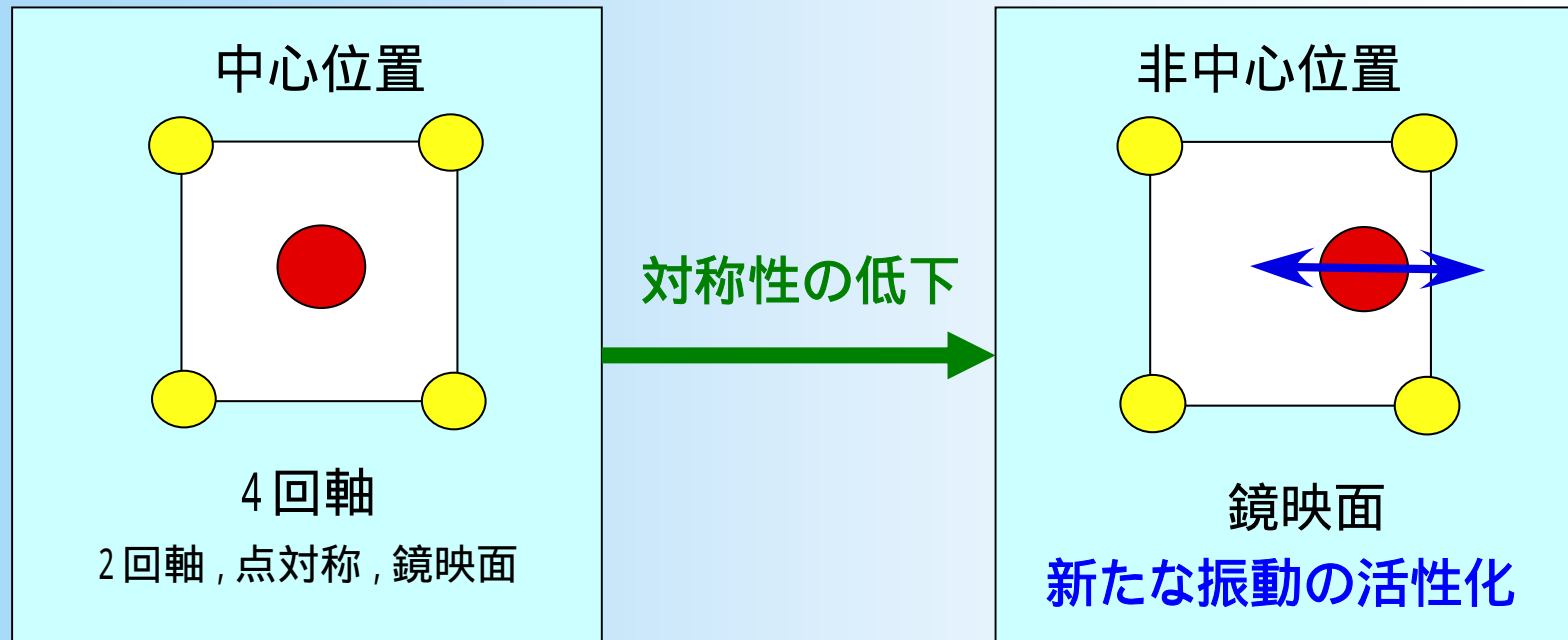


B. C. Sales, et al., *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 245113

格子熱伝導率



非中心位置効果(非中心ゲスト原子)



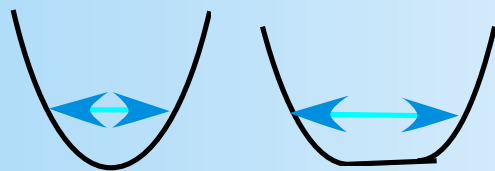
I型クラスレート $A_8Ga_{16}X_{30}$ ($A=Ba, Sr, Eu$; $X=Ge, Sn$)においては6d位置のゲスト原子が非中心位置をとることによって, 格子熱伝導率が低下し, 熱電変換特性が向上。
従って, 非中心位置の起源の解明が必要。



ゲスト原子の非調和性

エネルギー

$$V(r) = \frac{m\omega_0^2}{2}u^2 + \frac{mk_4}{4}u^4$$

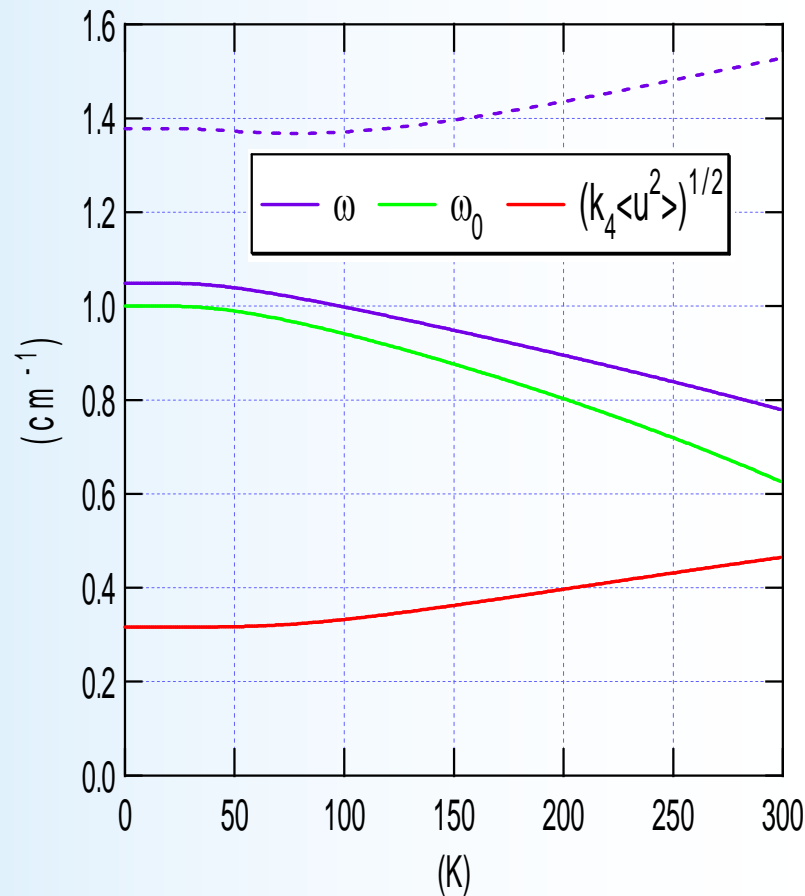


$$\omega^2 \sim \omega_0^2 + ak_4 \langle u^2 \rangle$$

収縮により低温で
エネルギー増大

低温でエネルギー
減少

4次の非調和項の存在
大振幅振動
他の振動を散乱させる



低温での振動数低下

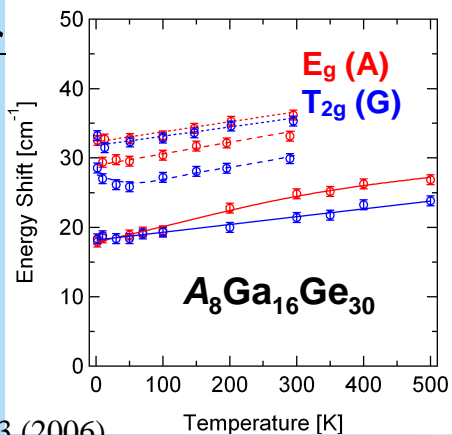
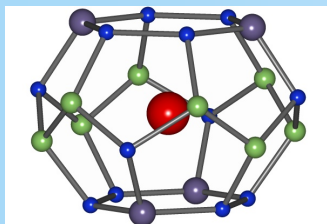


低温工学協会
九州・西日本支部

Cryogenic Association of Japan

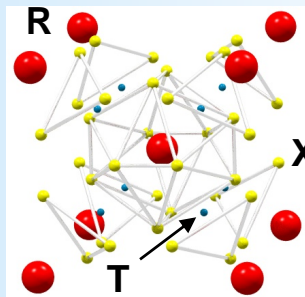
4次の非調和項 (普遍的現象)

型クラスレート



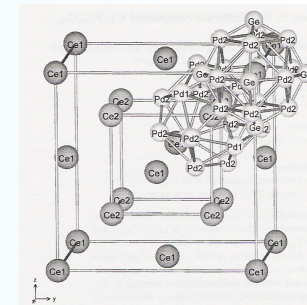
Y. Takasu. *et al.*,
Phys. Rev. B, **74**, 174303 (2006)

RT_4X_{12}



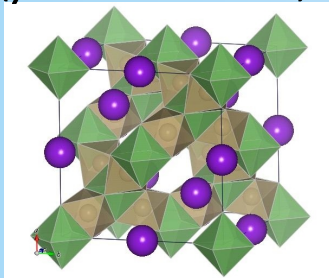
K. Iwasa *et al.*,
Physica B, **378-380**, 194 (2006)

$La_3Pd_{20}Ge_6$

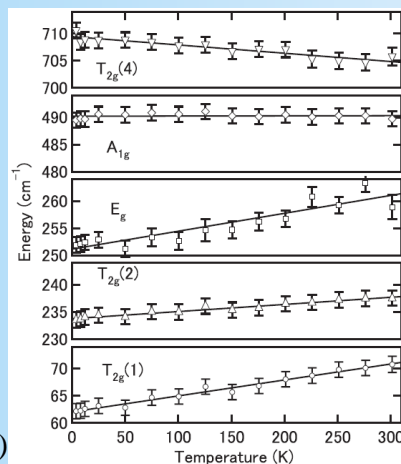


T. Hasegawa *et al.*,
J. Magn. and Magn. Mater.,
310, 984 (2007)

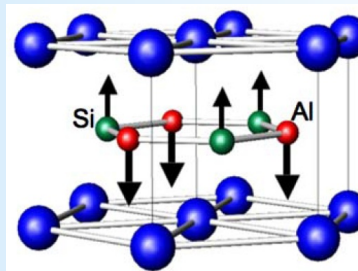
KOs_2O_6 (β -パイロクロア)



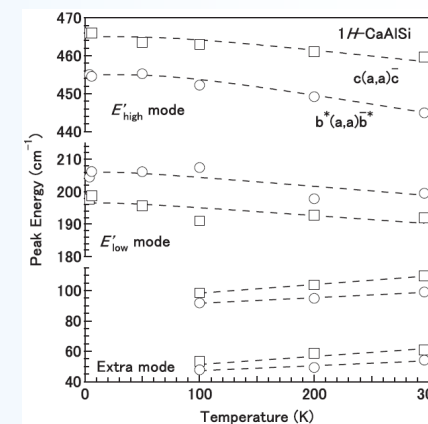
T. Hasegawa *et al.*,
Phys. Rev. B, **77**, 064303 (2008)



$CaAlSi$



S. Kuroiwa *et al.*,
Phys. Rev. B, **78**, 184303 (2008)



カゴに緩く束縛されたゲスト原子の非調和運動



低温工学協会
九州・西日本支部

Cryogenic Association of Japan

ラマン散乱スペクトルの帰属 $A_8Ga_{16}Ge_{30}$

ラマン活性モード

カゴ : $3A_{1g} + 7E_g + 8T_{2g}$
 ゲスト : $E_g + T_{2g}$ (on-center)

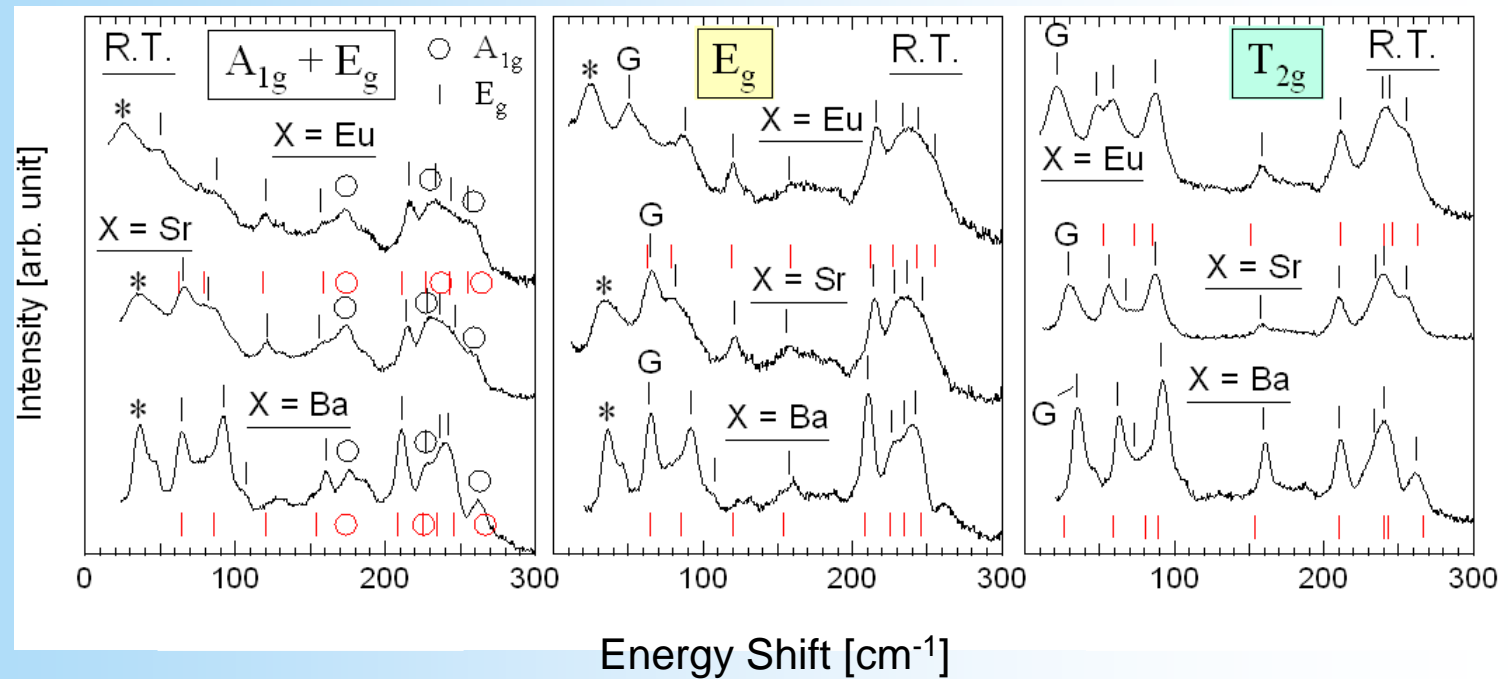
○ : observation

○ : calculation

$Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$

$Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$

$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$
(n--型)



ケージ組成が同じなので、ピークが観測されるエネルギー領域がほぼ同じ高エネルギー領域(ケージモード)
 →EuはSr, Baの計算結果を参照して同定



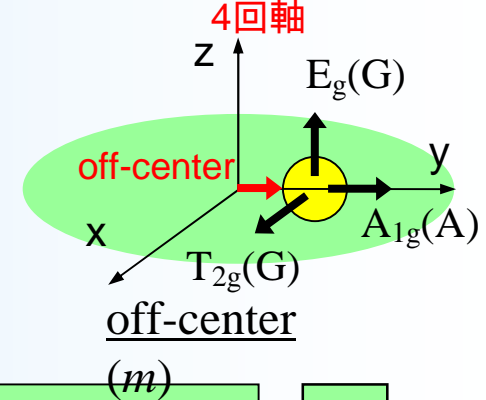
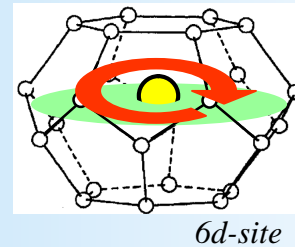
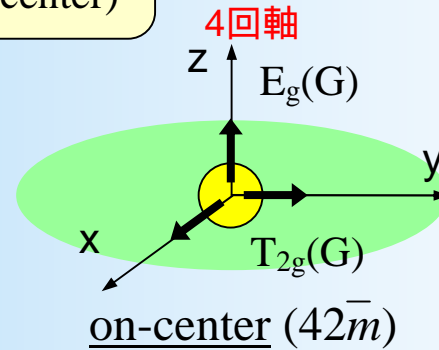
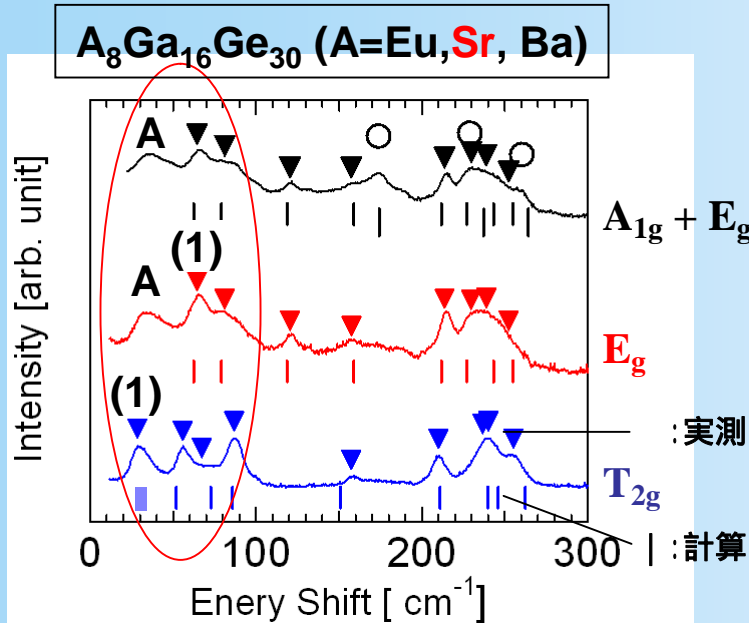
低温工学協会
 九州・西日本支部
 Cryogenic Association of Japan

ゲストモード

ラマン活性モード

カゴ : $3A_{1g} + 7E_g + 8T_{2g}$
 ゲスト : $E_g + T_{2g}$ (on-center)

on-center vs. off-center

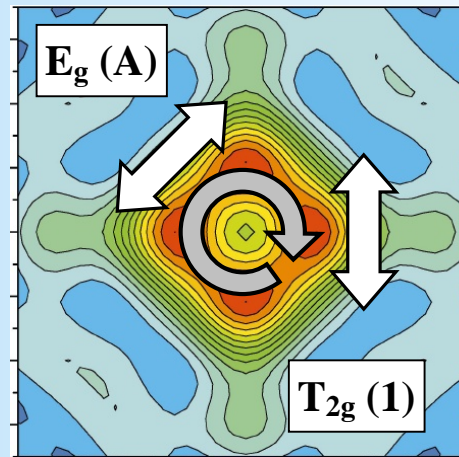


$E_g + T_{2g} + A_{1g}$ E_g

低エネルギーモードの同定

✓ 第一原理計算の結果を参照して
 ラマン活性なすべてのモードを同定
 → ゲストモード : $E_g + T_{2g} + \underline{A_{1g}} + \underline{E_g}$

A: 過剰モード



$A_{1g}(A)$ ← 過剰モード

変位方向の成分

$E_g(A)$ ← 過剰モード

[110]方向における接線成分

$E_g(1)$

ポテンシャル面に垂直な成分

$T_{2g}(1)$

[100]方向における接線成分

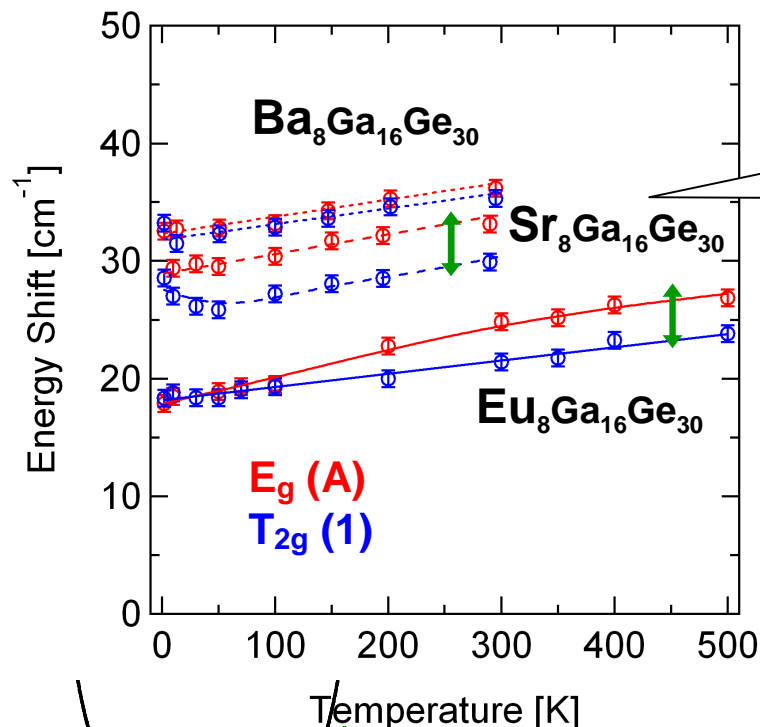
Y. Takasu et al.,
 Phys. Rev. B, 74 (2006) 174303

ABINIT code <http://www.abinit.org/about/>

ゲストモード: エネルギーの温度依存性

ゲストエネルギーの温度依存性

エネルギーの変化



energy decreasing upon cooling

大振幅振動

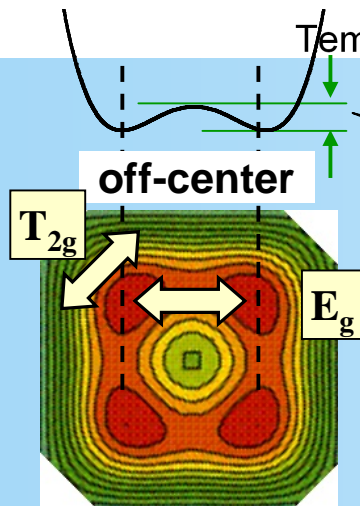
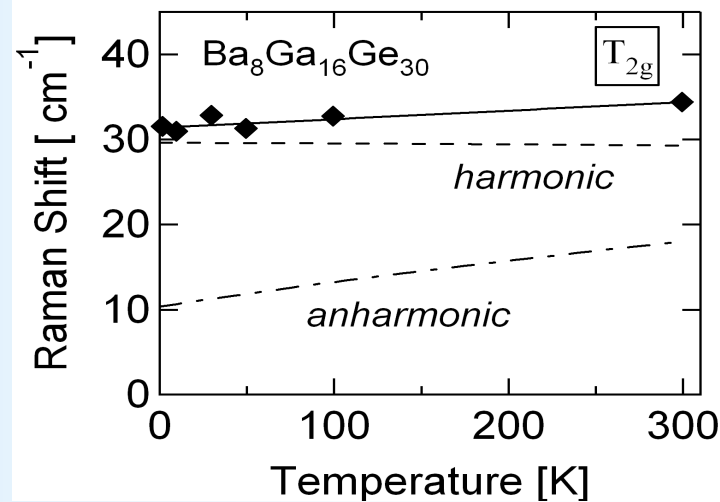
4次の非調和項の影響

$$V(r) = \frac{m\omega_0^2}{2}u^2 + \frac{mk_4}{4}u^4$$

$$\omega^2 \sim \omega_0^2 + ak_4 \langle u^2 \rangle$$

温度の減少に対して… 第1項目: 増大
第2項目: 減少

非調和項の実験的見積もり



energy difference = off-center

center : $E_g \sim T_{2g}$ (almost same)
off-center : $E_g > T_{2g}$ (different clearly)

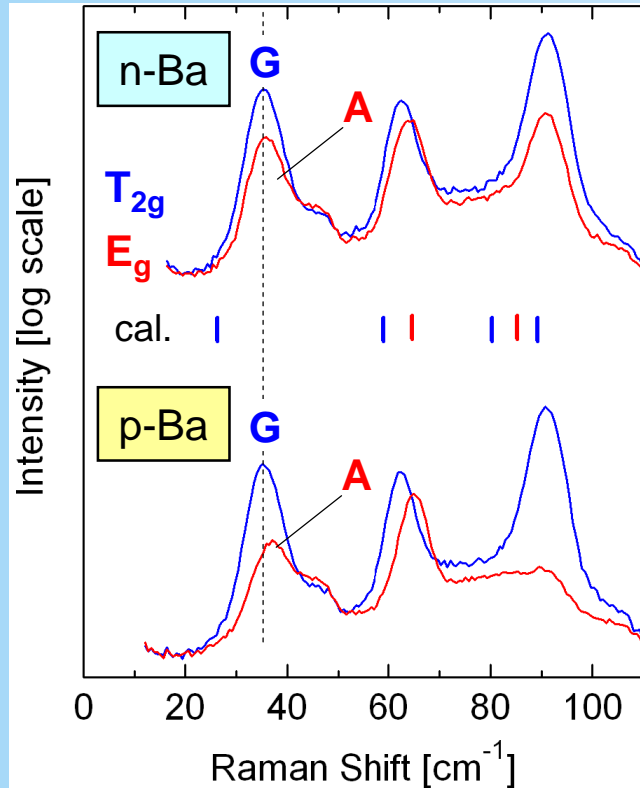


低温工学協会
九州・西日本支部

Cryogenic Association of Japan

ゲストモード：非中心距離との相関

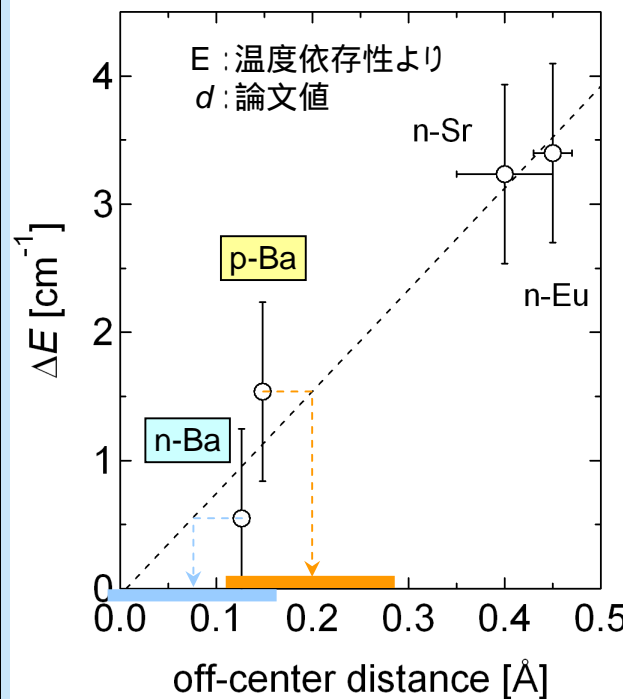
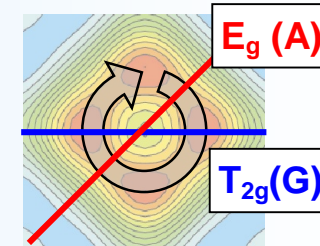
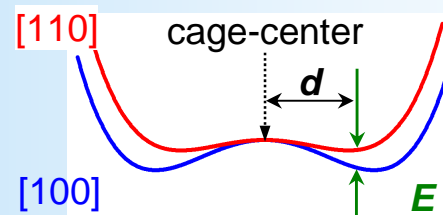
Ba₈Ga₁₆Ge₃₀のラマンスペクトル



n-Ba : T_{2g}(G) ~ E_g(A)
 p-Ba : T_{2g}(G) < E_g(A)

cf. n-Eu, n-SrもT_{2g}(G) < E_g(A)
 (n-A = A₈Ga₁₆Ge₃₀)

off-center距離 d vs. エネルギー差 E



4種類のクラスレート
 ✓ d vs. $E \rightarrow$ 線形関係
 ✓ 検量線が原点を通る

↓
 ラマンで得られた情報から
off-center距離 d
 を見積もることができる

n-Ba : $d \sim 0.07$
 p-Ba : $d \sim 0.20$

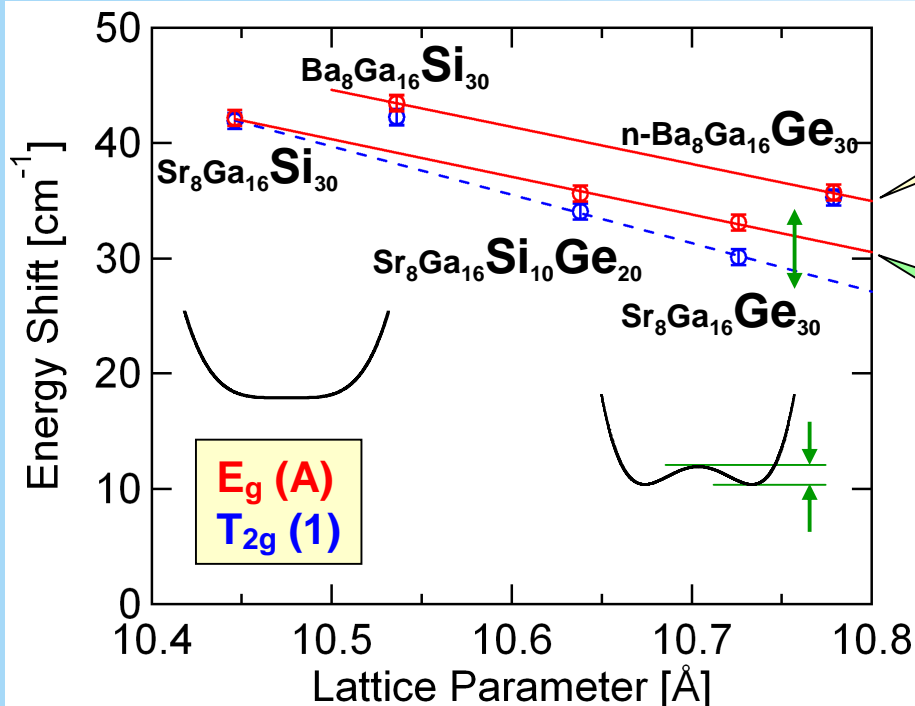
原点はsingular point
 ($d=0$ ならE_g(A)は禁制)



低温工学協会
 九州・西日本支部
 Cryogenic Association of Japan

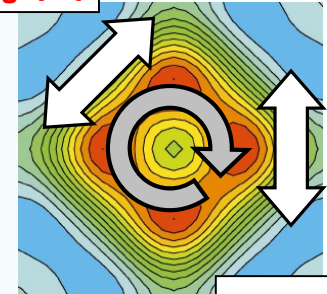
ゲスト原子のカゴ原子への影響

ゲストエネルギーのケージサイズ依存性



normal behavior

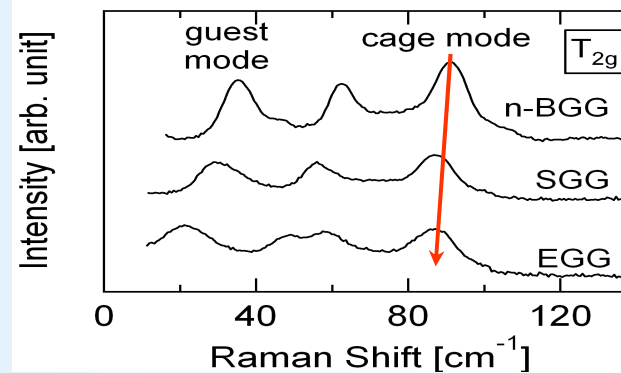
$E_g(A)$



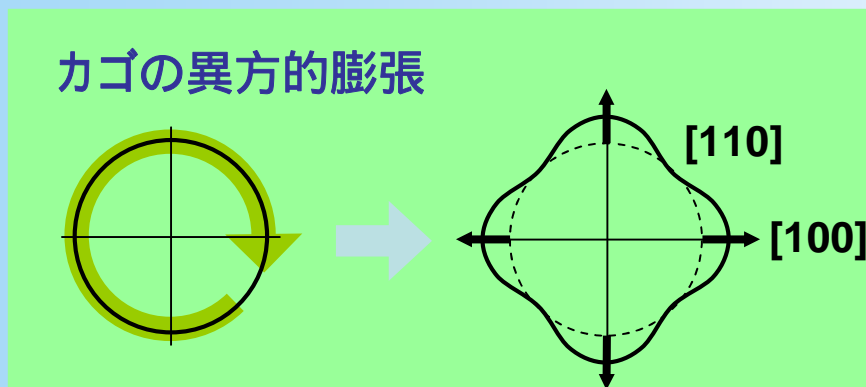
$T_{2g}(1)$

$E_g(A)$ は変化しないが,
 T_{2g} は大きく減少している。

非中心距離の増大でカゴが柔らかくなる



カゴの異方的膨張



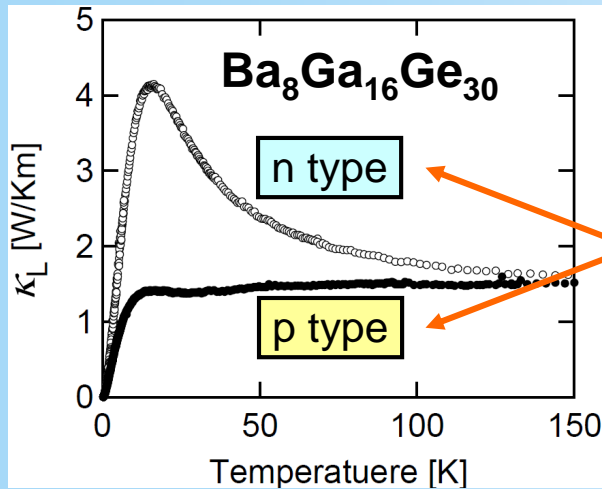
Y. Takasu et al., Phys. Rev. Letters. **100**, (2008) 165503.



低温工学協会
九州・西日本支部

Cryogenic Association of Japan

カゴ原子の運動状態: $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$



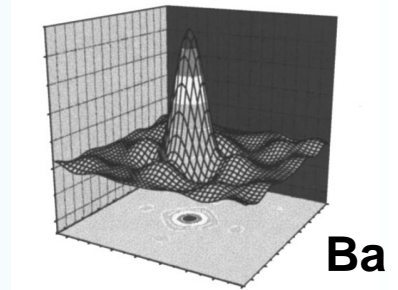
$\kappa_L(T)$ のキャリア依存性

n型...結晶的

p型...ガラス的

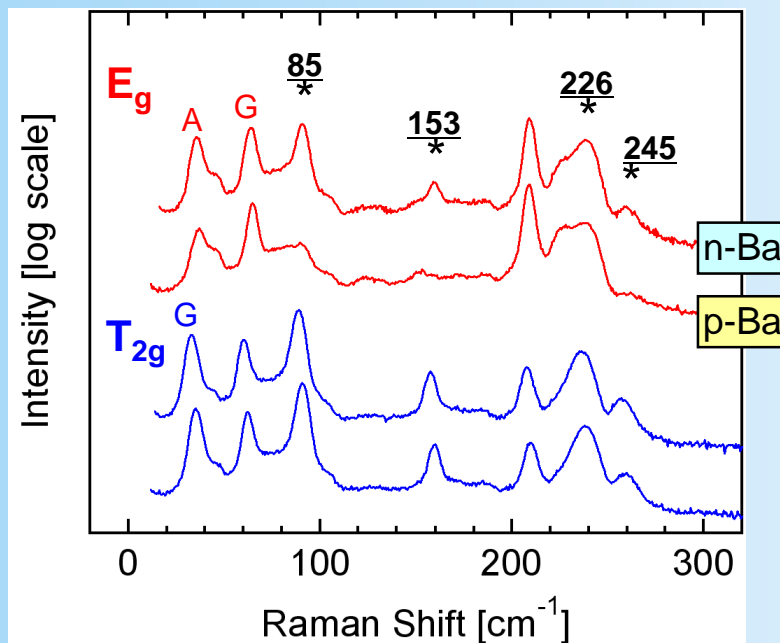
結晶構造に相違はほとんどない

on-center



M. A. Avila *et al.* *Phys. Rev. B*, 74, 125109 (2006)

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のラマンスペクトルのキャリア依存性 / 偏光特性



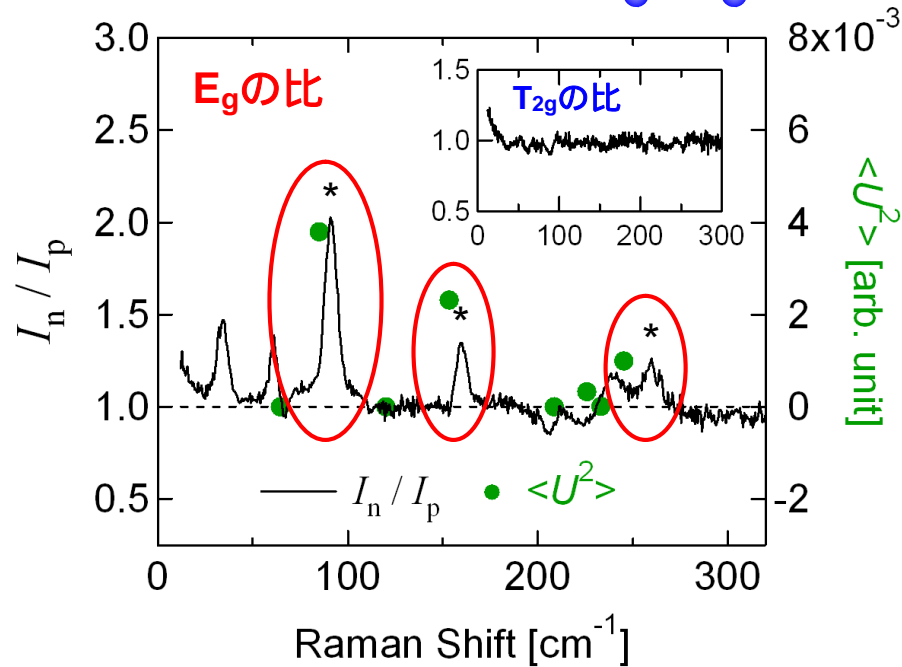
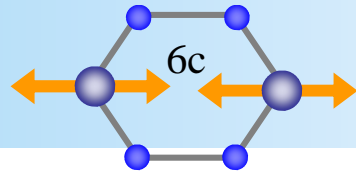
E_g : * に相違アリ T_{2g} : 相違ナシ

カゴ原子の運動状態が変化



カゴ原子

Ba₈Ga₁₆Ge₃₀の スペクトル比と U²

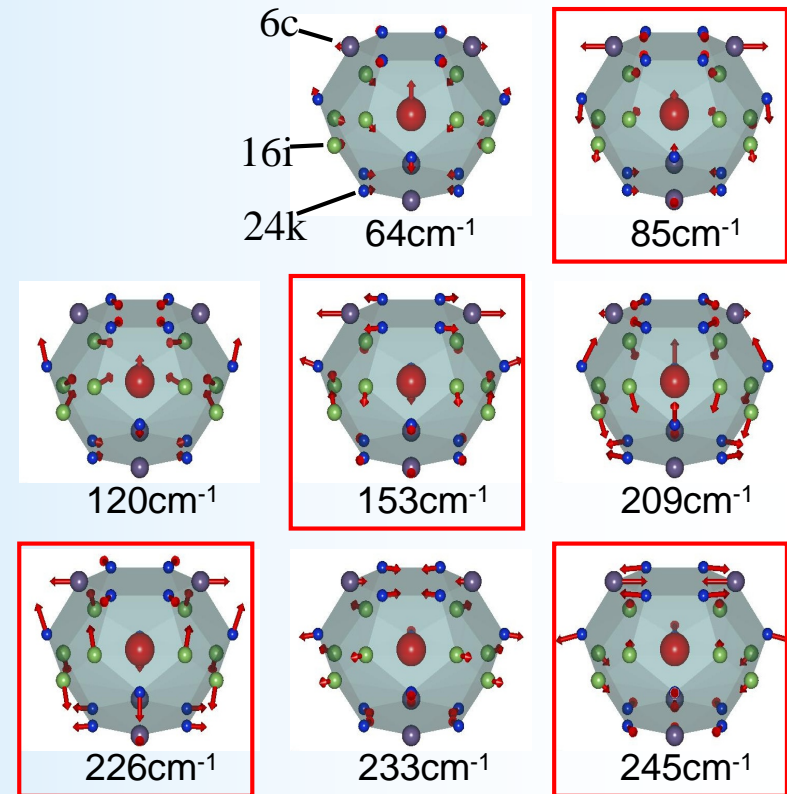


スペクトル比にピーク → ピーク強度: n-Ba > p-Ba
 ピーク強度 ~ <U²> → キャリア依存性 = 6cサイトの振幅

6cサイトの振幅: 大 n-Ba off-center距離: 小

6cサイトの振幅: 小 p-Ba off-center距離: 大

E_gの振動 (第一原理計算結果)



キャリアの違い = 6cサイトの振幅の違い

振幅が小さいほどoff-center距離が長い

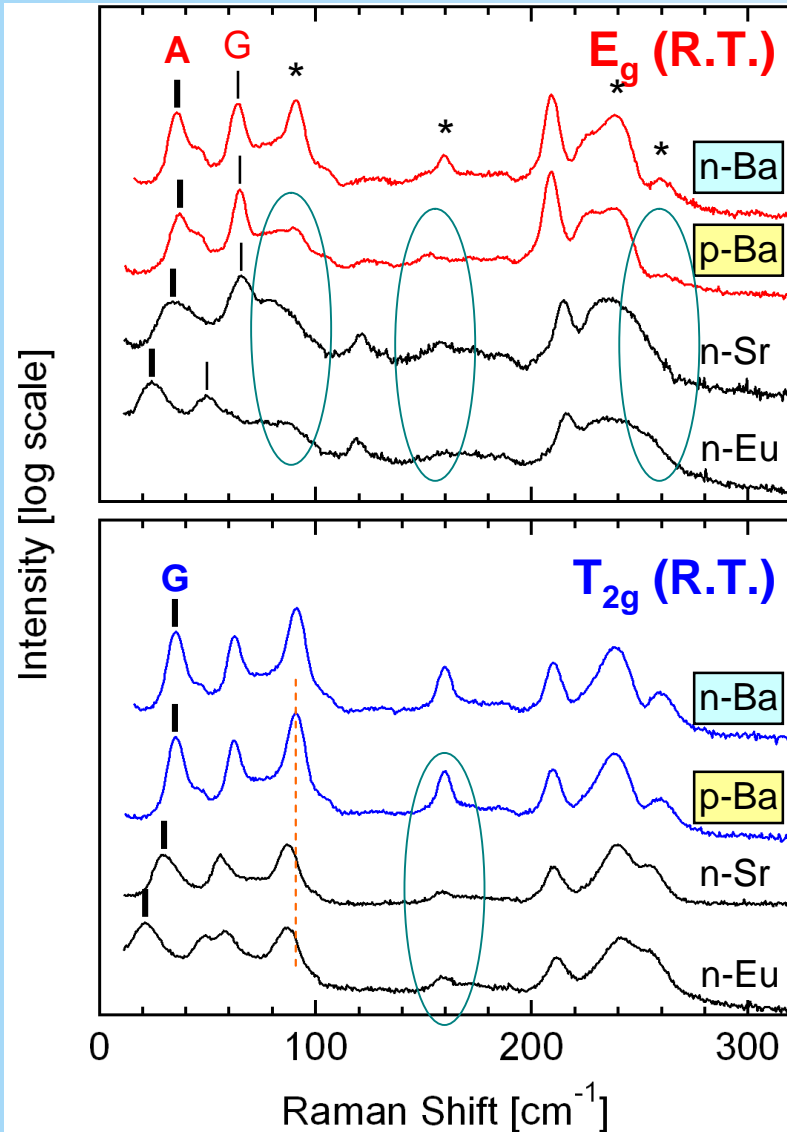


低温工学協会
九州・西日本支部

Cryogenic Association of Japan

6cカゴ原子の効果

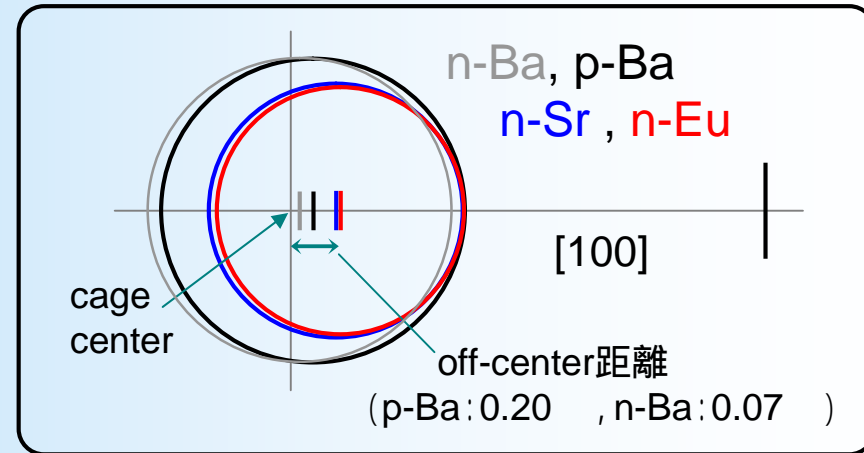
$A_8Ga_{16}Ge_{30}$ のラマンスペクトル



✓ n-Sr, n-Eu (off-center距離: 大) * の強度が弱い

6cサイトの振幅: 大 \leftrightarrow off-center距離: 小
 6cサイトの振幅: 小 \leftrightarrow off-center距離: 大

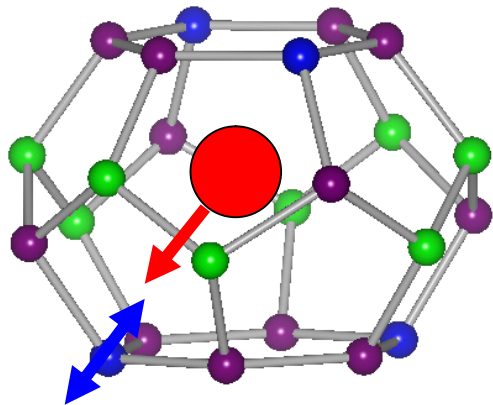
✓ off-center距離が大きくなると24k, 16iサイトも影響を受ける (T_{2g}) \rightarrow ケージ: distortion?



6cサイトの振幅 = バリヤーとして作用
 $\rightarrow \kappa_L(T)$ に大きく影響 (結晶的 ガラス的)

非中心による電気双極子相互作用の存在

6d site Cage



特徴あるカゴ構造

非中心位置: 6c位置のゲスト原子からのクーロン力
 復元力がない一方向の力
 非中心距離: 6c位置の振幅の程度

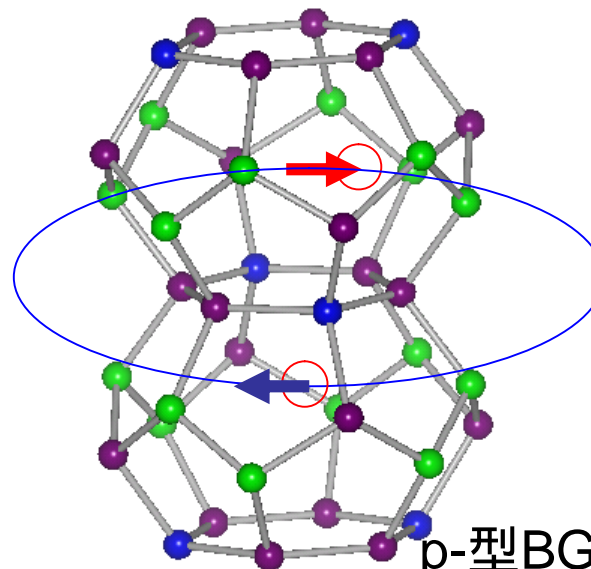
Ga⁻ 占有率

	n (%)	p (%)
● 6c	74	60
● 16i	33	17
● 24k	30	37

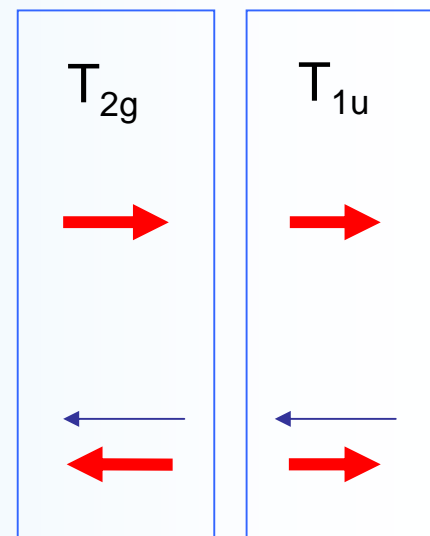
Christensen *et al.*,
 JACS 128, 15657(2006)

Mori *et al.*, PRB 79 (2009) 212301
 Nakayama & Kaneshita, Europhys. Lett 84 (2008) 66001

非中心による誘導電気双極子



p-型BGG



32cm^{-1} 38cm^{-1}

ゲスト原子間双極子相互作用 3cm^{-1}



低温工学協会
 九州・西日本支部
 Cryogenic Association of Japan