

氏名・(本籍)	もり 森	たつ 龍	や 也
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	理博第2549号		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻		
学位論文題目	Terahertz time-domain spectroscopy of rattling phonons in type-I clathrates (I型クラスレート化合物におけるラットリングフォノンのテラヘルツ時間領域分光)		
論文審査委員	(主査) 教授 岩井伸一郎 教授 倉本義夫, 豊田直樹 准教授 岩佐和晃, 松井広志		

論文目次

- 1 Introduction
 - 1.1 Rattling Phonons
 - 1.2 Phonon Glass in Crystal
 - 1.3 Clathrate Compounds
 - 1.4 Purpose of This Thesis
- 2 Theory of Anharmonic Phonons
 - 2.1 Optical conductivity from Anharmonic Phonons
- 3 Experimental Techniques
 - 3.1 Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS)
 - 3.2 Sample Preparation
- 4 Results and Discussions of BGG
 - 4.1 Data Analysis of BGG
 - 4.2 Results of BGG
 - 4.3 Analysis by 1D-AP Model
 - 4.4 Estimation of Other Physical Properties
- 5 Results and Discussions of BGS
 - 5.1 Data Analysis of BGS
 - 5.2 Results of BGS
 - 5.3 Analysis by 1D-AP Model
 - 5.4 Estimation of Other Physical Properties

- 5.5 1D-AP Calculation including 6th-order Term
- 5.6 3D-AP Calculation
- 5.7 Discussion about Broadening toward Low Temperature

6 Summary

- 6.1 Summary of BGG
- 6.2 Summary of BGS
- 6.3 The Issues Remained

References

List of Publications

Acknowledgements

論文内容要旨

研究背景：近年ラットリングフォノンが関連すると思われる新しい物理現象の発見と理解に注目が集まっている。ラットリングフォノンという言葉は、赤ん坊のおもちゃであるガラガラ (rattle) の発する音 (rattling) の意味から創られた造語である。具体的には籠状物質におけるゲスト原子の非調和性を持った大振幅振動のことを指す。物理学としては、結晶中に配列された局所フォノンが持つ“規則正しい”大きな非調和性と、電子・フォノンとの相関に興味が持たれている。

研究対象である籠状物質 I 型クラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_6\text{Ge}_{30}$ (BGG) と $\text{Ba}_8\text{Ga}_6\text{Sn}_{30}$ (BGS) は Ga と Ge (又は Sn) によって構成される多面体状の籠が Ba 金属をゲストとして内包する金属間クラスレート化合物である。熱電材料として、Slack らによって提唱された Phonon-Glass Electron-Crystal (PGEC) のコンセプトの下開発が進められ、応用の観点からも注目を集めている。有効な熱電材料には、一般に低い熱伝導率が求められるが、BGS においては、熱伝導率が低だけでなくその温度変化が、驚くべきことにガラスと同様に低温で T^2 に比例しかつプラトー領域を見せた後高温に向かって T に比例して増大する、それが結晶において見られている、ということが大きな特徴と言える。この結晶におけるガラス的な熱伝導率の問題は重要である。

BGG と BGS において、ゲストである Ba 原子は Ga と Ge (又は Sn) で構成される 12 面体と 14 面体の籠に内包され、A15 型の配列をとっている。大きい 14 面体に内包される $6d$ サイトの Ba イオン (Ba (2) イオン) の異方的に広い面内の振動が大振幅振動となるため、この振動をラットリングフォノンと呼ぶことにする。BGG と BGS の大きな違いは、格子定数 (BGG 10.76\AA 、BGS 11.69\AA) が BGS の方が約 0.9\AA も大きいことである。Ba (2) イオンは $6d$ サイトから 0.43\AA も離れ 4 つにスプリットした $24k$ サイトに安定点を持つことである。これは、籠を取り除き A15 型の Ba イオンの配列から見れば、BGS の Ba (2) は対称性を低くした形ではほぼ 4 重縮退した電気双極子モーメントを持っていることになる。実際には系は相転移を起こさないまま籠の対称性を反映した電気双極子モーメントを持っている。なお、籠との相互作用を考えずに、このオフセンター距離における 4 重縮退がとけたエネルギー差を計算すると約 0.03 meV という非常に小さいエネルギー差となる。この両物質のラットリングフォノンの固有振動数は約 1 THz であるため、ラットリングフォノン自身の振る舞いを検出するために、両物質に対しテラヘルツ時間領域分光 (THz time-domain spectroscopy, THz-TDS) を行い、その光学伝導スペクトル σ_1 を詳細に調べた。

実験手法：THz-TDS は近年開発された遠赤外分光法の一つで、発生した THz パルス波の電場の時間波形を記録することができる。電場の時間波形を取得することができる THz-TDS のメリットは、主に二つある。一つは、測定対象を非破壊・非接触で測定できるという点である。もう一つは、電場の時間波形を測定することによって得られる振幅と位相の情報を用いて、Kramers-Kronig 変換を用いることなく試料の複素光学定数を直接決定できる点である。

本研究において、THz-TDS は栃木ニコン社製の RT-20000 を用いて透過法にて行った。測定温度領域は約 6-300K、利用可能周波数帯域は約 0.3-3THz、分解能は 0.037THz である。測定に用いた試料は、フラックス法によって作製された BGG、BGS を広島大の高島研究室に提供していただいた（末國晃一郎氏、M. A. Avila 氏ら作製）。透過法のため、試料を薄片化して THz 光を透過させる必要がある。直径 5 mm 程ある試料をサファイア基板に貼り付け、ダイヤモンドフィルムで研磨して厚さを 10 μm 程度まで薄片化し、THz 光を透過させることに成功した。

実験結果と考察：BGG のスペクトルに見られる最も低周波側のピークがラットリングフォノンであるが、その構造はシャープであり、低温に向かってソフト化し線幅も小さくなる。この振る舞いは、オンセンターの非調和ポテンシャルでは隣接する準位間のエネルギー差は準位が上になるほど大きくなることと、ボルツマン因子から理解される。一方、BGS のスペクトルは BGG と全く様相が異なる。最も低周波側に見られるピークがラットリングフォノン (Ba (2)) であるが、大きな特徴として、BGS のラットリングフォノンのスペクトルは、低温に向かってブロードになりながらスプリットしてゆく。低温におけるピークのスプリットの理由は、1 次元非調和ポテンシャル (1D-AP) モデルを用いた考察により Ba が強いオフセンターポテンシャルを感じているためと理解できる。一方、線幅がブロードになってゆく様は温度因子に反しており、異常と言える。

この振る舞いを 1D-AP モデルにより解析すると、低温におけるブロードなピークは、モデルにおける、基底準位 (準位 0) とほぼ縮退した第一励起準位 (準位 1) (遷移エネルギー $\omega_{10} = 0.008\text{THz} = 0.03\text{meV}$) からそれぞれ準位 3 と準位 2 に励起される 2 つの遷移 (遷移エネルギー $\omega_{30} = 0.7\text{THz}$ 、 $\omega_{21} = 0.5\text{THz}$) からなることが分かる。低温において、観測されるのは低準位間での遷移 ($j \rightarrow i$) のみであり、それらの遷移幅 (Γ_{ij}) が非常に大きくなっていることになる。これは温度因子に反しており、異常が起こっていると考えられる。この遷移幅 (Γ_{30} と Γ_{21}) の原因は準位 0 ~ 3 にあると考えられるが、相互作用がなければほぼ縮退した 0、1 の準位が存在することから、これらが他との相互作用により 1 の準位にブロードニングが起こり光学スペクトルに反映されている可能性がある。縮退があれば観測されるはずのショットキー型の比熱が低温において観測されていないこと、そして予想される電子比熱よりも 10 倍も大きな比熱の γ ($=29\text{mJ/molK}^2$) が存在すること、また電子の質量に比べれば非常に大きな質量を持つ Ba イオン、これらを考慮し、この低温において観測された異常に大きな線幅の起源として、伝導電子あるいは音響フォノンとラットリングフォノンとの相互作用という二つの可能性がある。

結論：オンセンター型の BGG とオフセンター型の BGS の光学伝導スペクトルを観測し、ラットリングフォノン自身の振る舞いに明瞭な違いが現れることを見出した。BGG はオンセンター型に特有の低温に向かってソフト化しながらシャープ化する振る舞いを見せた。一方 BGS は温度が下がるにつれ線幅がブロードになる振る舞いを見せた。両者の比較と 1D-AP モデルによる解析から、低温における BGS の大きな線幅の起源は、ほぼ縮退した低準位と伝導電子、または音響フォノンとの相互作用にあると考えられる。

論文審査の結果の要旨

クラスレートやスクッテルダイトなどの籠状構造のなかに閉じ込められたゲスト原子の振動（ラットリングフォノン）は、強い非調和性を持ち、また音響フォノンや電子との相互作用を通じて特徴的な熱伝導性や電子物性を担うことから注目されている。森龍也提出の論文は、ガラス的な熱伝導率を示す I 型クラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (BGG) と $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ (BGS) に注目し、ラットリングフォノンの性質を、テラヘルツ時間領域分光 (TDS) によって明らかにすることを目的としている。BGG と BGS のラットリングフォノンは、 ~ 1 THz の領域に特徴的なフォノンのスペクトルを持つので、TDS による測定は極めて有効である。

本論文では特に、ゲスト原子が籠の中心に安定点を持ち、オンセンター型のポテンシャルを感じている $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (BGG) と、籠が広いためポテンシャルがオフセンター型である $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ (BGS) を比較することによって、ラットリングフォノンの非調和性や散乱機構を議論している点に特徴がある。すなわち、オンセンター型では、非調和性がフォノンスペクトルの低エネルギーシフトを与えるのに対し、オフセンター型ではピークを分裂させることが知られているが、実験で得られたスペクトルにはこの特徴が現れており、非調和性を明確に示した結果といえる。また、本論文で最も注目すべき結果は、BGS において、ラットリングフォノンのスペクトル線幅は低温に向かってブロードニングを示すことである。このような振る舞いは単純な温度因子では説明できない。

さらに本論文では、低温におけるフォノン線幅のブロードニングの起源を解明するために、1次元非調和ポテンシャル (1D-AP) モデルを用いた理論計算によって解析を行った。その結果から、オンセンター型の BGG におけるスペクトルの温度依存性は 1D-AP モデルによって説明できるが、オフセンター型の BGS では、低温でのブロードニングが理論計算と合わないことを明らかにした。ブロードニングの起源は現段階では明らかではないが、オフセンターであることによって存在するほぼ縮退したフォノンの準位が電子又は音響フォノンと相互作用することなどの可能性が示唆された。

以上の結果は、I 型クラスレート化合物 BGG と BGS のラットリングフォノン自体の性質について新たな知見を与えるだけでなく、そのガラス的な熱伝導度の起源を解明するために役立つことが期待される。申請者がこの研究を遂行したことは、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。従って森龍也提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。