

Sn クラスレートの圧力下における構造変化およびラットリング振動 Phase Transition and Rattling Vibration of Sn Clathrates under High Pressure

久米徹二^{1*}, 助村龍生¹, 中野智志², 佐々木重雄¹, 末國晃一郎³, 高島敏郎³

¹岐阜大工, 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

²物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

Tetsuji Kume^{1*}, Tatsu Sukemura¹, Satoshi Nakano², Shigeo Sasaki¹, Koichiro Suekuni³ and
Tosiro Takabatake³

¹Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

²NIMS, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

1 はじめに

半導体クラスレートは、IV 族元素が多面体ケージを形成し、ケージ内部にアルカリ金属などのゲスト原子を内包する物質である。本研究で用いた Sn クラスレート $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は、図 1 に示すような異なる 2 つの構造 (I 型・VIII 型) をもつ[1]。

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は熱電材料に有効な、低い熱伝導性を示すことが知られている。特に構造 I 型は、これまでに合成されているクラスレートで最も低い、非晶質様の熱伝導性を示す。これはラージケージ中における、ゲスト原子の低振動数ラットリングに起因するとされる。Sn 系のクラスレートはケージサイズが大きいいため、ケージ内のゲスト原子がケージの非中心 (オフセンター) にあることが特徴である。この

ラットリング振動を特有のラットリング振動をしているとされる。加圧によるケージの収縮は、ゲスト平衡位置の変化を伴い、ラットリング振動の振る舞いに変化が現れると期待できる[2]。

また、クラスレート物質は構造相転移の観点からも興味をもたれている。これまでの高压研究によると構造 I 型クラスレート (Si, Ge) では可逆的な非晶質化が報告されている[3, 4]。Sn についても同様の相変化が生じるのか否か、また VIII 型構造について同様の現象が観測されるのかについては調べられていないのが現状である。

本研究では、I 型および VIII 型クラスレートについて、ラットリング振動のケージサイズ依存性及び高压力下における構造安定性の違いを明らかにする

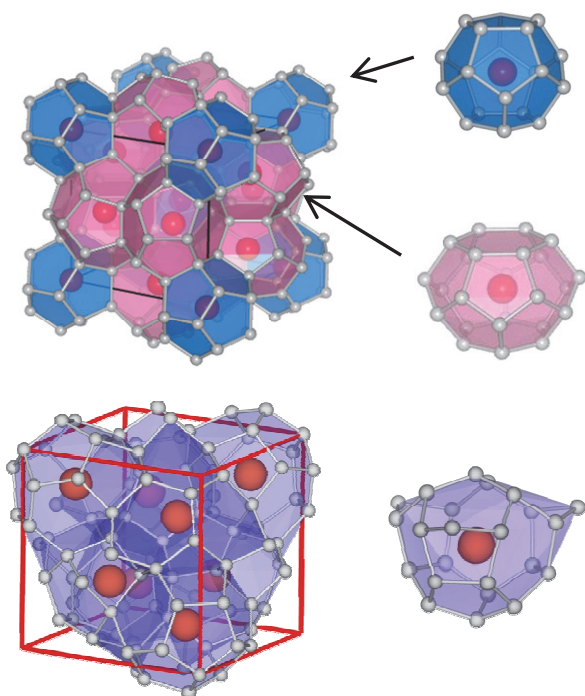


図 1 : 半導体クラスレートの構造と構成する多面体ケージ数 (上: 構造 I 型, 下: 構造 VIII 型)

ときゲスト原子は非調和ポテンシャルを感じ、ケ-

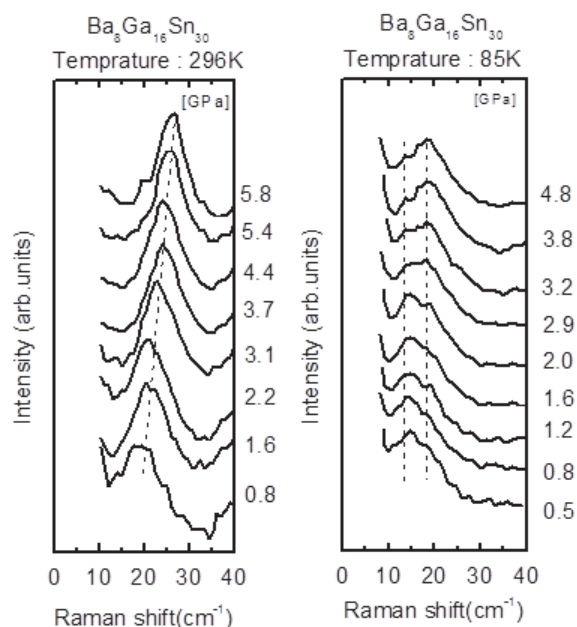


図 2 : 低温下での構造 I 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ における低波数領域のラマンスペクトル

ため、Sn クラスレート $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の室温下での高

圧ラマン散乱, 高圧 XRD 実験を行った。また, I 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ については, 低温下での高圧ラマン散乱測定を行い, オフセンターラットリング振動の観測を行った。これらの結果により, クラスレートの高圧下での安定性やゲスト原子の振動特性についての新しい知見が得られた。

2 実験

ラマン散乱測定では, 高圧力発生装置ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) の試料室に, 薄板状に研磨した構造 I 型, VIII 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の単結晶を, アルコール圧力媒体と共に封入した。構造 I 型については, オフセンターラットリング振動を詳しく観測するために, 低温・高圧下でのラマン散乱測定を実施した。ラマン散乱スペクトルは, 励起波長 532 nm の固体レーザーを光源とし, 低波数領域測定のために, 準後方散乱配置でトリプルモノクロメータ (JASCO NRS2100-G) を用いて測定した。粉末 XRD 測定は大学共同利用機関法人・高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 内の放射光施設「フォトンファクトリー (PF)」の BL18C において, イメージングプレートを用いた角度分散法で行った。粉末試料は圧力媒体の Ne と共に封入をした。各高圧実験において, 圧力校正にはルビー蛍光法を用いた。

3 結果および考察

室温と低温下における $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ (I 型) のラマン散乱スペクトルの圧力依存性を図 2 に示す。最も低波数領域でのラマンスペクトルの圧力依存性に注目すると, 低温の場合, ラージゲージ内のゲスト振動に由来するラマンピーク形状が大きく変化していることがわかる。また, 同じ圧力での温度依存性に注目すると, 温度の減少とともに通常の振動モードとは異なる振る舞い, すなわち低波数側へシフトし

ていることに気づく。この現象は, ゲスト原子のポテンシャルの強い非調和性によって説明できる。また, 低波数へのシフトは, 高圧力になるにつれ小さくなっており, 加圧 (ゲージサイズの減少) につれ非調和性が小さくなっていることを意味している。

図 3, 4 に高圧下粉末 XRD 測定によって得られた, 構造 I 型 VIII 型それぞれの X 線回折パターンを示す。I 型は, 約 7 GPa で回折パターンが失われ, 非晶質化が生じていることを示唆している。一方 VIII 型では, 非晶質化圧力は高く, 約 10 GPa まで回折パターンは保たれた。構造 VIII 型がより圧力に対して安定であることが理解できる。また, 減圧過程の測定を行った結果, I 型, VIII 型ともに約 1 GPa で回折パターンが再度出現した。これらの回折パターンの変化は, クラスレートに見られる可逆的な非晶質化に対応している。

4 まとめ

高圧下 XRD 測定とラマン散乱測定により, クラスレートのゲージサイズの減少とともに変化するラットリング振動の変遷を捉えることに成功した。また, I 型と VIII 型を比べた場合, 加圧に対して VIII 型構造がより安定であることが確認された。従来 I 型 Si および Ge クラスレートで観測されてきた可逆的な非晶質化は, Sn クラスレートの I 型, VIII 型構造でも生じることが本実験で初めて明らかになった。

参考文献

- [1] K. Suekuni et al., *Phys. Rev. B* **77**, 235119 (2008).
- [2] K. Suekuni et al., *Phys. Rev. B* **81**, 205207 (2010).
- [3] A. San-Miguel et al., *Europhys. Lett.*, **69**, 556 (2005).
- [4] T. Kume et al., *J. Appl. Phys.* **107**, 013517 (2010).

* kume@gifu-u.ac.jp

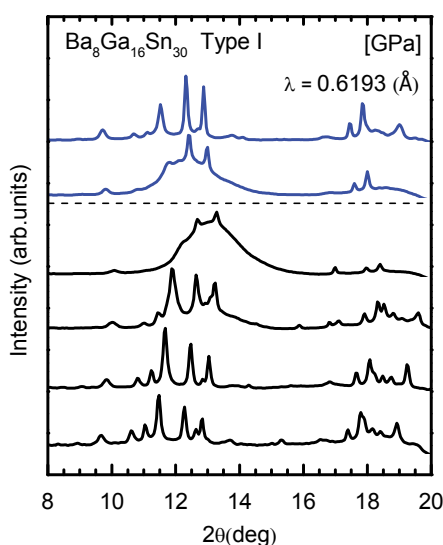


図 3 構造 I 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の X 線回折パターンの圧力依存性

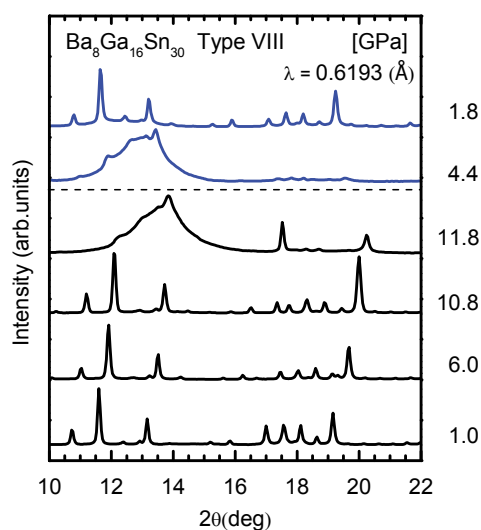


図 4 構造 VIII 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の X 線回折パターンの圧力依存性