

非充填スクッテルダイト化合物 TSb_3 ($T = Co, Rh$) の
圧力誘起自己充填反応による構造変化
Structural change by pressure-induced self-insertion reaction of
unfilled skutterudite compounds TSb_3 ($T = Co, Rh$)

林純一^{1,*}, 曾野大翔¹, 岡陸空¹, 野呂翼¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹

¹室蘭工業大学, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Jun-ichi HAYASHI^{1,*}, Hiroto SONO¹, Riku OKA¹, Tsubasa NORO¹, Keiki TAKEDA¹
and Chihiro SEKINE¹

¹ Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran, 050-8585, Japan

1 はじめに

典型的なカゴ状物質である非充填スクッテルダイト化合物は、体心立方晶系(空間群 $Im\bar{3}$)の結晶構造を有し、一般形は TX_3 ($T = Co, Rh, Ir, Ni$ (8c サイト), $X = P, As, Sb$ (24g サイト) または $\square T_4X_{12}$ と表される。ここで、 $\square$ は X 原子が作るカゴ内部の空隙 (2a サイト) を表す。空隙($\square$)には部分的に希土類原子 R などを充填することが可能である($R_xT_4X_{12}$)。2a サイトに充填された R 原子は X 原子の作る大きなカゴに内包され周囲の X 原子と弱い結合状態にあり巨大振幅の振動(局在非調和フォノンあるいはラットリングと呼ばれる)をすることにより、熱の伝播を妨げ、格子熱伝導率 κ_L を著しく低減させる。 κ_L の低減は、キャリア濃度の最適化とは独立に熱電特性の向上が可能な方法であり、高性能熱電変換材料開発には極めて重要である。

非充填スクッテルダイト化合物 TX_3 ($\square M_4X_{12}$) の興味深い現象として、圧力誘起自己充填反応がある。我々は、高圧下 X 線回折実験において、20 GPa 以上の加圧により、不可逆的に単位胞体積の大きな同一対称性の高圧相に変化する「圧力誘起自己充填反応」が、これまで合成報告のある全ての TX_3 ($T = Co, Rh, Ir$; $X = P, As, Sb$ および NiP_3 の 10 種類) で発現することを報告している[1-3]。この圧力誘起自己充填反応による構造変化は、24g サイトの X 原子の一部が、空隙の 2a サイト($\square$)に入る($\square T_4X_{12} \rightarrow X_xT_4X_{12-x}$)と解釈できる。さらに、非充填スクッテルダイト化合物 $RhSb_3$ の自己充填相をクエンチさせた試料 ($Sb_xRh_4Sb_{12-x}$) の熱伝導率を測定したところ、希土類充填の $R_xCo_4Sb_{12}$ や実用化されている Bi_2Te_3 系の熱電材料よりも低い κ_L が実現していることを見出した[2]。これは、カゴ状構造を持つ熱電変換材料の熱電性能を超高圧プロセスにより向上させる可能性を示している。

この圧力誘起構造変化は不可逆反応であり、高圧相に変化する臨界圧力に加圧した後、大気圧に減圧しても結晶構造が元に戻らずに加圧前の単位胞体積よりも 2~7% 増加することが報告されている[1-3]。さらにキュービックアンビルプレスを用いた高温下

では構造変化を示す臨界圧力が低下し、 $RhSb_3$ は室温での臨界圧力が 20 GPa であるのに対し、6 GPa で 823 K、8 GPa では 653 K で自己充填反応を観測した。我々は 10 GPa 以上の圧力を容易に発生できる DAC を用いた TSb_3 ($T = Co, Rh$) の高温高圧下 X 線回折を行い、この系の圧力-温度相図を得ることを目的として自己充填反応を詳細に調べた。

2 実験

高温高圧下 X 線回折実験には、キュービックアンビル型高温高圧発生装置を用いて、自己充填反応が起こらない温度圧力条件(2 GPa, 820 K)で合成された $CoSb_3$ および $RhSb_3$ の試料を用いた。粉末 X 線回折実験には BL-18C の 20 keV の単色 X 線を用い、先端径 0.3 mm ϕ の DAC を用いた。ガスケットは 0.25 mm 厚のタングステン板を用いて試料室を作製し、圧力マーカーの $Sm^{2+}:SrB_4O_7$ 粒子と粉末化した試料ペレットを圧力媒体は用いずに封入した。試料部の加熱には外熱式の加熱用ニクロム線コイルヒーターを作製し、DC 電源を用いてガスケット外周部を直接加熱した。温度測定はガスケット上にセメントを用いて K 熱電対を固定して測定した。圧力測定は温度依存性の少ない $Sm^{2+}:SrB_4O_7$ 蛍光スペクトル測定により決定した[4]。

3 結果および考察

粉末 X 線回折実験は、室温において DAC を用いて加圧し、昇温しながら行った。 $RhSb_3$ は臨界圧力 (20 GPa) 以下の 16.1 GPa まで加圧し、加熱により圧力セルの熱膨張などの影響により圧力が減少するが 11.7 GPa, 500 K で低角度側の 110, 211 回折線強度の減少と格子定数の増大を観測した[5]。加熱を終了し、圧力を減圧しても 2 つの回折線の強度は低下したままで大気圧下まで減圧した自己充填反応後の回収試料の単位胞体積 V_{recover} と自己充填反応前の $RhSb_3$ の単位胞体積 V_0 との比 $(V_{\text{recover}} - V_0)/V_0$ で 1.1% 増加を観測した。また $CoSb_3$ においても同様に実験を行い、12.6 GPa, 575 K において自己充填反応による回折線強度の減少を観測し、減圧後の $(V_{\text{recover}} - V_0)/V_0$

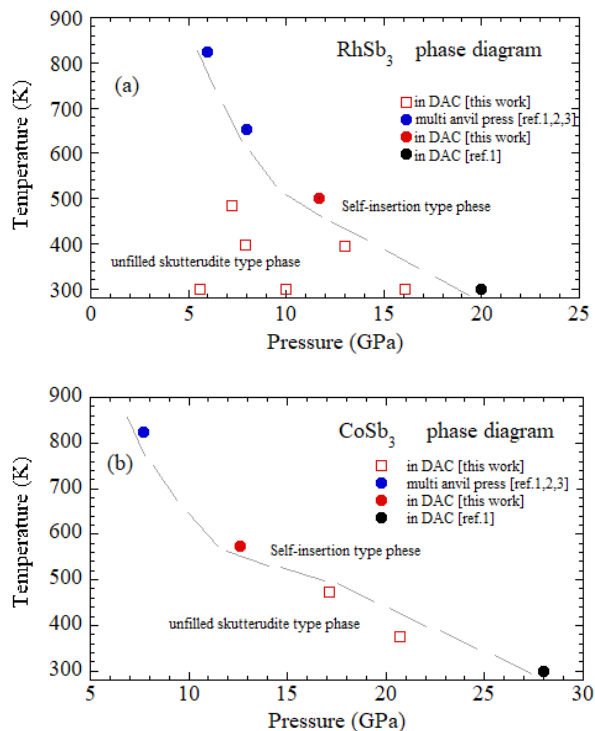


図1 RhSb₃ (a)と CoSb₃ (b)の圧力-温度相図。

は4%増加を観測した。図1に RhSb₃ (a)と CoSb₃ (b)の圧力-温度相図を示す。破線のガイドラインの上下において四角印は非充填型構造，丸印は自己充填型の高圧相を示す。それぞれの10 GPaを超える領域において自己充填型の高圧相に変化することを見出した。

4. まとめ

TSb₃ (T=Co, Rh) の高温高圧下における放射光 X 線回折実験を行い，10 GPa 以上の圧力および室温から550 K 付近までの温度領域において自己充填反応による構造変化を観測し，それぞれの圧力-温度相図の詳細を明らかにした。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 挑戦的研究 (萌芽) JP22K190762 の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] K. Matusi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 104604 (2012).
- [2] K. Awaji *et al.*, Mater. Today Commun., **36**, 106825 (2023).
- [3] 淡路ら, 第63回高圧討論会 (2022).
- [4] S. V. Rashchenko *et al.*, J. Appl. Phys., **117**, 145902 (2015).
- [5] 林ら, Photon Factory Activity Report 2023 #41 (2024).

成果

1. 林純一，曾野大翔，益原悠良，渡辺睦人，武田圭生，関根ちひろ，非充填スキテルダイト化合物 RhSb₃ の高温高圧下の自己充填反応の探索，第64回高圧討論会，2024年11月14日，盛岡。
2. 関根ちひろ，尾崎蒼空，Amran Hossain，林純一，川村幸裕，武田圭生，Yuttana Mona，後藤弘匡，高圧合成法によるスキテルダイト系熱電変換材料の開発 III，2024年11月13日，盛岡。

* hayashi@muroran-it.ac.jp