

I および VIII 型 Si クラスレートの圧力誘起構造相転移

Pressure Induced Phase Transition of Type I and VIII Si Clathrates

久米徹二^{1*}, 今枝佑太¹, 中野智志², 佐々木重雄¹, 清水宏晏¹, 岸本堅剛³, 小柳剛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

³ 山口大院 〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1

1 はじめに

半導体クラスレートの多くは 14 族（一部 13 族に置換）の宿主原子によって形成された多面体ケージで構成される。各ケージはアルカリ、アルカリ土類、またはハロゲン原子をゲスト原子として内包する。I 型、II 型などの代表的なクラスレート構造は、2 種類以上のケージにより構成されるが、VIII 型クラスレートの場合、1 種類のケージで構成される。 $\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Ga}_{16-x}\text{Si}_{30}$ は Al と Ga の組成比によって I 型と VIII 型を作り分けることが可能であり、Ga リッチ ($5 < x < 7$) では I 型構造、Al リッチ ($8 < x < 15$) では VIII 型構造になる。これまでに、I 型については、高圧力下での構造安定性に関する研究が数多く行われてきたが VIII 型に関しては全く行われていない。本研究課題では I および VIII 型のケージの種類による構造安定性の違いを明らかにするとともに、I 型 VIII 型間の相転移の可能性を探ることを目的とし、高圧 XRD 測定を行った[1,2]。

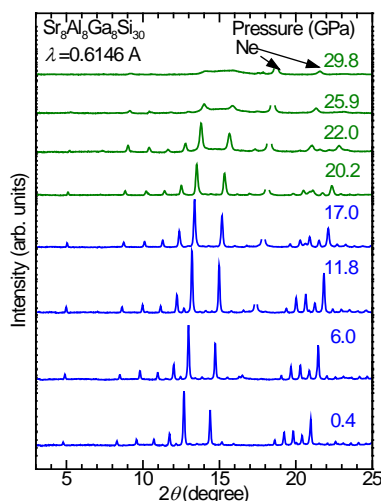


図 1 : VIII 型クラスレートの高圧 XRD パターン。

2 実験

Si クラスレート $\text{Sr}_8\text{Al}_7\text{Ga}_9\text{Si}_{30}$ (I 型) と $\text{Sr}_8\text{Al}_8\text{Ga}_8\text{Si}_{30}$ (VIII 型) を試料として使用し、高圧力発生装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。圧力媒体として He または Ne を、粉末状試料とともに DAC の試料室へ封入し、高圧下粉末 XRD 実験を PF-BL18 にて行った。試料の圧力はルビー蛍光法を用いた。

3 結果および考察

図 1 に高圧力下で得られた VIII 型クラスレートの粉末 XRD パターンを示す。圧力約 20 GPa 付近から全体に回折ピークが弱くなり、30 GPa 付近ではほぼ消失し非晶質化を示唆する。しかしながら、1 気圧に戻すと、回折線が復活するため、これは可逆的な変化であることが分かった。図 2 は単位胞体積の圧力依存性である。20 GPa 付近で回折パターンに大きな変化がないにもかかわらず、体積が大きく減少していることが分かる。この様な現象は、従来 I 型クラスレートで観測されており、クラスレート化合物に共通する現象であることが分かった。また、ほぼ同じ組成の I 型クラスレートの結果と比べると、相転移圧力が VIII 型の方が高く、安定性に優れていることが初めて明らかになった。

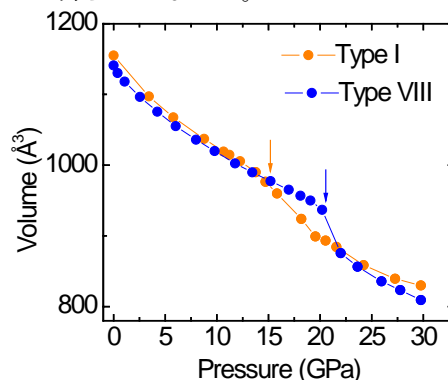


図 2 : I 型および VIII 型クラスレートの単位胞体積の圧力依存性。

4 まとめ

本課題により、初めて構造 VIII 型クラスレートの構造安定性が詳しく調べられた。I 型に比べ相転移圧力は高く、圧力に対する構造安定性に優れていることが明らかになった。組成がほぼ同一であることを考えると、この違いは構成する多面体ケージの形状に由来するものと理解できる。

参考文献

- [1] H. Shimizu, Y. Takeuchi, T. Kume, S. Sasaki, K. Kishimoto, N. Ikeda, T. Koyanagi, *J. Alloys Compds.* **487** (2009) 47.
 [2] Y. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, K. Kishimoto, N. Ikeda, T. Koyanagi, *J. Phys.: Conf. Ser.* (in press).

*kume@gifu-u.ac.jp