

高圧力下における I および VIII 型 Si クラスレートの 構造相転移とラットリング振動

Phase Transition and Rattling vibration of Type I and VIII Si Clathrates under High Pressure

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。各ケージは主にアルカリやアルカリ土類元素をゲスト原子として内包する。I 型構造を代表とするクラスレート構造の多くは、2 種類以上のケージにより構成されるが、VIII 型の場合、1 種類のケージで構成される。Sr₈Al_xGa_{16-x}Si₃₀ 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 リッチでは I 型構造、Al リッチでは VIII 型構造になる。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およびクラスレートの物性を決めているラットリング振動の知見を得るため高圧 XRD およびラマン散乱を行った [1]。

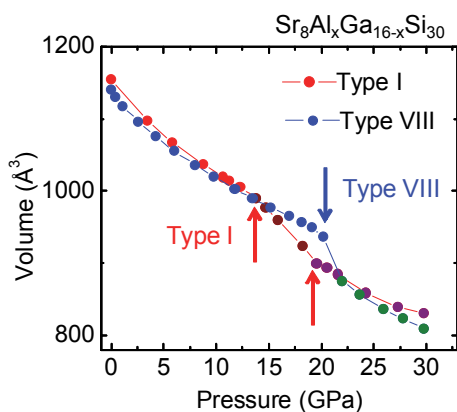


図 1 : I 型および VIII 型クラスレートの単位胞体積の圧力依存性。

2 実験

Si 系クラスレート Sr₈Al₇Ga₉Si₃₀ (I 型) と Sr₈Al₈Ga₈Si₃₀ (VIII 型) を試料とし、高圧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 を用い、高圧 XRD 実験を PF-BL18 にて、ラマン散乱実験は岐阜大学で行った。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 I 型および VIII 型クラスレートのセル体積の圧力依存性を示す。I 型では圧力 12 GPa、20 GPa、VIII 型では 20 GPa に構造相転移を示すことが明らかになった。また、30 GPa 付近で I 型 VIII 型共に非晶質になるが、これは可逆的である事も確認された。図 2 はラマン測定によって得られたラットリング振動数を XRD 測定の結果を元に計算されたゲストフリースペース（ゲスト-宿主距離から、ゲストとホストの原子半径を引いたもの）の関数で表わしたものである。ゲスト原子のラットリング振動がケージの形状に依らず、ゲスト-ホストの距離にのみ依存する事が初めて明らかになった。

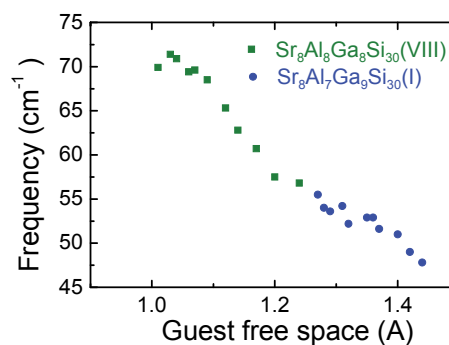


図 2 : I 型および VIII 型クラスレートの単位胞体積の圧力依存性。

4 まとめ

本課題により、初めて構造 VIII 型クラスレートの圧力誘起相転移が明らかになった。また、異なるクラスレート構造のラットリング振動が、ゲストフリースペースにより統一的に理解される事が本課題により初めて明らかになった。

参考文献

- [1] Y. Imaeda, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, K. Kishimoto, N. Ikeda, T. Koyanagi, J. Phys.: Conf. Ser. 377, 012037/1-5 (2012).

*kume@gifu-u.ac.jp