

IおよびVIII型 Sn 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 Tin Clathrates

久米徹二^{1*}, 助村龍生¹, 中野智志², 佐々木重雄¹, 鬼丸孝博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

³広島大院 〒739-8530 東広島市鏡山 1-3-1

Tetsuji Kume^{1,*}, Tatuo Sukemura¹, Satoshi Nakano², Shigeo Sasaki¹, Takahiro Onimaru³ and Tosiro Takabatake³

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

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

³Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, 739-8530, Japan

1 はじめに

半導体クラスレートは[1], 14 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。これまでに Si, Ge を主としたクラスレートについての高圧力下での研究が行われているが, Sn を主としたクラスレートについてはほとんど行われていない。本研究で用いる Sn クラスレート Ba₈Ga₁₆Sn₃₀[2, 3]は, 同組成で異なる構造 (構造 I 型・構造 VIII 型) をとる。特に構造 I 型 Sn クラスレートは, Sn の原子半径が大きいことから, ケージが大きくなり, ゲスト原子の平衡位置がケージの中心にない, オフセンターラットリング振動を起こすと考えられている。

本研究では, 構造 I 型および構造 VIII 型 Sn クラスレート Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ について, それぞれ高圧力下での構造安定性及び, ゲスト原子の振動特性の変化についてそれぞれ調べた。

2 実験

試料には構造 I 型および構造 VIII 型の Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ を用い, ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)の試料室に圧力媒体と共に封入した。ラマン散乱実験と放射光 XRD 実験では試料が異なっている。ラマン実験用には, 単結晶試料を薄く研磨した後, DAC の試料室に挿入できる大きさに切りだした物を用いた。また, XRD 実験用には単結晶を砕き, 粉末化した物を用いている。圧力媒体は, ラマン散乱実験用には, メタノール: エタノール=4:1 混合液, XRD 実験用に希ガス Ne を用いた。ラマン散乱実験は, 岐阜大学の装置を用いて行われた。XRD 実験は, KEK-PF BL-18C にて行った。

3 結果および考察

図 1 に構造 I 型 Sn クラスレートのラマン散乱および粉末 XRD 実験の結果を示す。ラマンスペクトルは約 6 GPa において大きく変化し, それまで観測さ

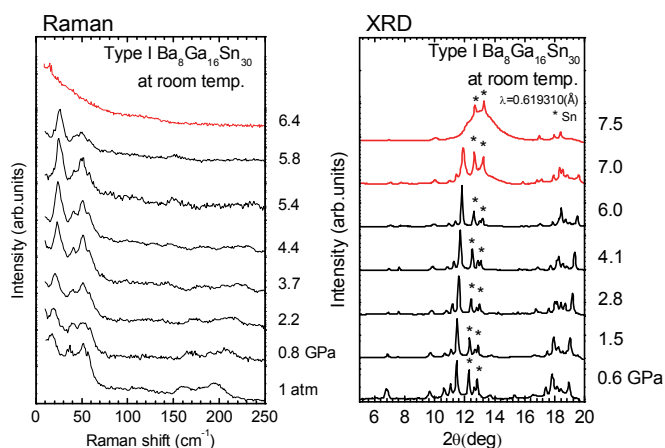


図 1 : I 型 Sn クラスレートの高圧ラマンスペクトルおよび粉末 XRD パターン。

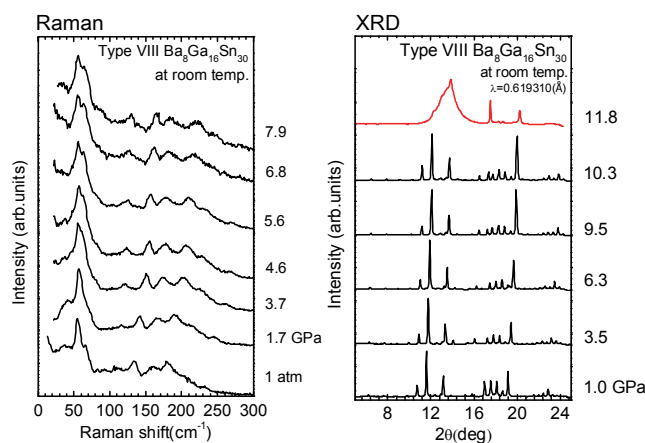


図 2 : VIII 型 Sn クラスレートの高圧ラマンスペクトルおよび粉末 XRD パターン。

れていたラマンピークが消失する事が分かる。粉末 XRD パターンについても、ほぼ同じ圧力(7.0 GPa)で変化がみられる。XRD パターンには、不純物の Sn ピークが観測されるが、それ以外のクラスレート由来のピークも 7.5 GPa で完全には消失しない。したがって、高圧力でも何らかの秩序性はあると考えられる。

図 2 には、構造 VIII 型 Sn クラスレートのラマン散乱および粉末 XRD 実験の結果を示した。I 型に比べ高圧力下までクラスレート構造が保たれる事が分かる。粉末 XRD 実験の結果から、約 10 GPa までケージ構造に由来する回折ピークが観測された。これらの事より、VIII 型は I 型よりも圧力に対してより安定であることが分かる。

実験で得られた粉末 XRD ピーク位置よりユニットセルの圧力依存性を図 3 に示す。図から分かる通り、VIII 型クラスレートの方が 1 気圧でのユニットセル体積が小さい。これは VIII 型構造がより密である (Sn-Sn 結合距離が小さい) 事を意味している。より密度の高い VIII 型がより高圧力まで構造が安定であることが明らかになった。また、体積弾性率とその圧力係数は、 $B_0=7.65$ GPa, $B'=30.2$ (I 型構造), $B_0=7.8$ GPa, $B=31.1$ (VIII 型構造) と求められた。圧力下での安定性に違いがあるにもかかわらず、体積弾性率にはほとんど違いのない事が分かる。

4 まとめ

半導体クラスレートの中で、これまでほとんど高圧研究がなされていなかった Sn クラスレート $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ について高圧ラマン散乱、粉末 XRD 実験を行った。その結果、同じ組成であっても構造が異なる場合、高圧力下での安定性に違いがみられる事が分かった。より高密度な VIII 型がより高い圧力

までクラスレート構造を保つことが今回明らかになった。

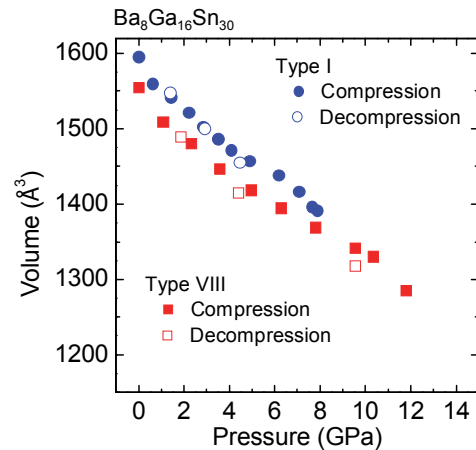


図 3 : I 型および VIII 型 Sn クラスレートのユニットセル体積の圧力依存性。

参考文献

- [1] J. S. Kasper *et al.*, Science **150**, 1714 (1965).
- [2] Y. Takasu *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 174303 (2006).
- [3] B. Du *et al.*, Phil. Mag. **92**, 2541 (2012).

成果

- 1 助村龍生, 久米徹二, 松岡岳洋, 佐々木重雄, 高島敏郎, 鬼丸孝博, Sn クラスレートの構造安定性及び振動特性, 第 54 回高圧討論会 2P22, 11/14-16, 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター (2013).

* kume@gifu-u.ac.jp