

# Si クラスレート Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> の生成過程のその場観察

物質・材料研究機構 今井基晴

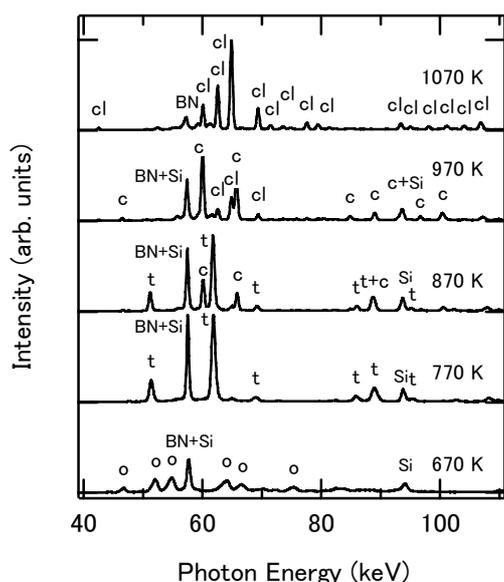
## 1. はじめに

化学式 A<sub>8</sub>X<sub>46</sub> で記述される I 型 Si クラスレート化合物は特徴的な結晶構造を持つ。この化合物において Si 原子は Si<sub>20</sub> 十二面体ケージ、Si<sub>24</sub> 十四面体ケージを構成しており、それぞれのケージは面を共有することで繋がっている。A 原子は多面体ケージの中心に位置している。Si<sub>20</sub> 多面体ケージ及び Si<sub>24</sub> 多面体ケージの形がフラレン C<sub>20</sub>、C<sub>24</sub> と同じであることから、フラレン化合物での超伝導物質発見以来、Si クラスレート化合物における超伝導物質探索が行われてきた。広島大学山中教授グループは、高温真空中で Na<sub>2</sub>BaSi<sub>4</sub> から Na 原子を除去することにより超伝導を示す (Na, Ba)<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> の合成に成功した [1]。更に山中グループは、高温高圧下 (1073-1673K、3-5GPa) で BaSi<sub>2</sub> と Si の混合物から超伝導 Si クラスレート Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> の合成に成功した [2,3]。一方、この温度圧力範囲で、原料のひとつである BaSi<sub>2</sub> は斜方晶相、三方晶相、立方晶相、BaSi<sub>2</sub>IV 相の 4 つの相を持つ [4]。そこで講演者は、Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> が生成されるときに BaSi<sub>2</sub> のどの相が Si と反応して Si クラスレートを形成するのかということに興味を持った。

本研究では、BaSi<sub>2</sub> と Si の混合物から Si クラスレート Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> が高温・高圧下でどのように生成されるかを、X 線回折を用いてその場観察した。

## 2. 実験方法

マルチアンビル型高圧発生装置 MAX80 を用いた高温高圧下でのその場観察は、高エネルギー加速器研究機構 PF-ARNE5C ビームラインで行った。X 線回折はエネルギー分散法で行った。モル比 8:30 の BaSi<sub>2</sub> と Si の混合物をアーク溶融した試料を用いた。試料は BN カプセルに充填した。温度はアルメル - クロメル熱電対を用いて、圧力は NaCl の格子定数から見積もった。試料は室温で 4.3GPa まで加圧した後、加熱を行った。この過程で X 線回折によるその場観察を行った。



## 3. 結果と考察

図 1 に 8BaSi<sub>2</sub>+30Si を 4.3GPa で 1273K まで加熱したときの X 線回折パターンを示す。室温では、試料は斜方晶 BaSi<sub>2</sub> と Si の混合物である。加熱をしていくと、770K で BaSi<sub>2</sub> のみが斜方晶 - 三方晶転移を、更に 870K で BaSi<sub>2</sub> のみが三方晶 - 立方晶転移を引き起こす。更に加熱をしていくと、970K で立方晶 BaSi<sub>2</sub> が Si と反応し Si クラスレート Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> が現れる。Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> の生成は 1070K で完了した。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of 8BaSi<sub>2</sub>+30Si observed during heating up to 1270 K at about 4.3 GPa. The symbols “o”, “t”, “c” and “cl” represent reflections from the orthorhombic BaSi<sub>2</sub>, the trigonal BaSi<sub>2</sub>, the cubic BaSi<sub>2</sub>, and the Si clathrate Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub>.

## 参考文献

- [1] H. Kawaji et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 1427 (1995).
- [2] S. Yamanaka et al., Inorg. Chem. **39**, 56 (2000).
- [3] H. Fukuoka et al., J. Phys. Chem. Solids **65**, 333 (2004).
- [4] M. Imai et al., Phys. Rev. **B58**, 11922 (1998).