

高温高圧下における IrSb₃ の自己充填反応その場観察実験

In-situ x-ray observation for the pressure-induced self-insertion reaction of IrSb₃ under high pressures and high temperatures

淡路 功太, 新井 聖也, 寺坂 聡, 関根 ちひろ*

室蘭工業大学大学院 工学研究科, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Kouta AWAJI, Seiya ARAI, Satoshi TERASAKA, Chihiro SEKINE

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

1 はじめに

カゴ状物質のスクッテルダイト化合物は、多極子研究において最も重要な物質群の一つである。また、優れた熱電特性を示すことから熱電材料への応用が期待されている物質でもある。スクッテルダイト化合物には、3 元系の充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} (R =希土類元素等, T =Fe, Ru, Os, X =プニクトゲン元素)と 2 元系の非充填スクッテルダイト化合物 MX_3 (M_4Sb_{12}) (M =Co, Rh, Ir) があり、同じ体心立方晶系(空間群: $Im\bar{3}$)の結晶構造をもつ。非充填スクッテルダイト化合物 MSb_3 は大きなゼーベック係数、高いホール移動度を有するなど優れた熱電特性を示すが、熱伝導率 κ が高いという欠点があり、この κ の低減が熱電性能を向上させるための課題である。1 つの解決方法として、Sb 原子が形成する 20 面体のカゴの空隙にゲストイオン R を部分充填($R_xCo_4Sb_{12}$)し、 R のラットリングを利用して κ を低減させる方法がある[1]。

また、Kraemer らや Matsui らにより、DAC (Diamond anvil cell) を用いた超高压実験により、室温で、20 GPa 以上の圧力で、 MSb_3 (M =Co, Rh, Ir) が作るカゴの空隙の中に Sb が入り込む圧力誘起構造変化 ($M_4Sb_{12} \rightarrow Sb_xM_4Sb_{12-x}$) が起こることが報告されている [2, 3]。Sb がカゴ内部の空隙に入り込むことにより、部分充填系($R_xCo_4Sb_{12}$)と同様に、 κ の低減が予想される。しかし、DAC を用いた実験で得られる試料のサイズは $\sim 100\mu\text{m}$ 程度であることから物性測定が困難である。

MSb_3 (M =Co, Rh) の自己充填反応が起こる圧力は、温度を上げると低下することが報告されている。そこで、本研究では、物性測定が可能なサイズの MSb_3 (M =Co, Rh, Ir) の試料を、マルチアンビルプレスを用いて作製するための最適合成条件を調べるため、高温高圧下における反応過程その場観察実験を行った。

2 実験

X 線その場観察実験は、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学実験施設のビームライン PF-AR NE5C において行った。圧力発生はキュービックアンビルプレス MAX80 と 6-6 アンビルセルを組み合わせで行った。出発物質には、キュービックアンビル高圧合成装置を用いて、温度 550°C、圧力 2 GPa で合

成した IrSb₃ の多結晶粉末を用いた。X 線回折実験には、半導体検出器(SSD)と白色 X 線を用い、エネルギー分散法により行った。圧力 6.5 GPa、および 7.5 GPa において、室温から 725°C までの温度範囲で、その場観察実験を行った。

3 結果および考察

図 1 に IrSb₃ の 6.5 GPa における各温度における X 線回折パターンを示す。加熱前の室温(RT before) から 700°C までの X 線回折パターンを比較すると、昇温に伴いピーク位置が低エネルギー側にシフトしていることが確認でき、これは熱膨張によるものだと考えられる。また RT before とクエンチ後(RT after)の X 回折パターンを比較すると、RT after のピーク位置が低角度側にシフトしていることが確認できた。

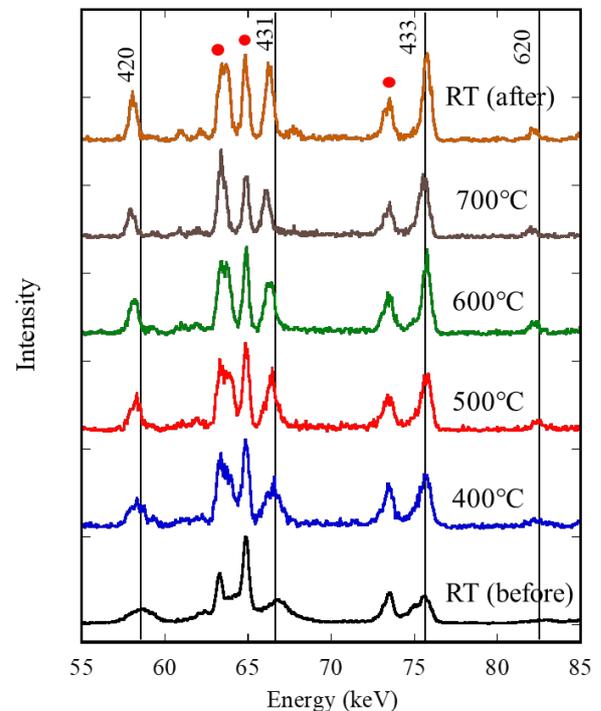


図 1 圧力 6.5 GPa における IrSb₃ の各温度での X 線回折パターン (●: Ir の特性 X 線)

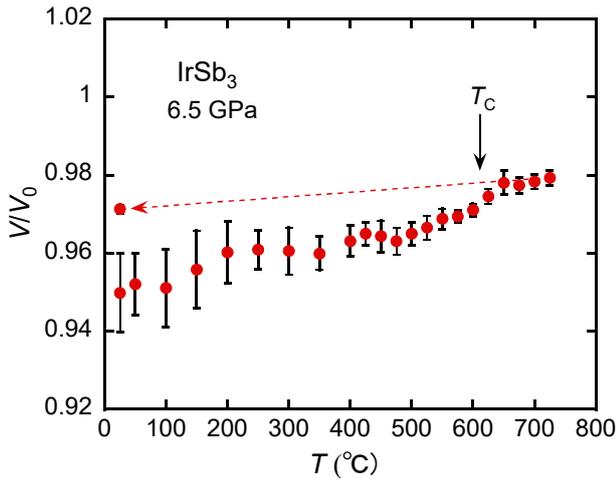


図2 圧力 6.5 GPa における IrSb₃ のセル体積の温度依存性

図2に、6.5 GPa における IrSb₃ の温度に対するセル体積の関係を示す。温度上昇とともにセル体積が熱膨張により増加することが確認でき、550°C 付近から増加が顕著になり、675°C 付近で増加が飽和する振舞を示した。さらに、降温後の体積は、昇温前の体積に比べて大きくなっていることが確認できた。これは、自己充填反応 ($\text{Ir}_4\text{Sb}_{12} \rightarrow \text{Sb}_x\text{Ir}_4\text{Sb}_{12-x}$) が起きたことを示している。同様の実験を圧力 7.5 GPa においても行った。図3、図4にそれぞれ IrSb₃

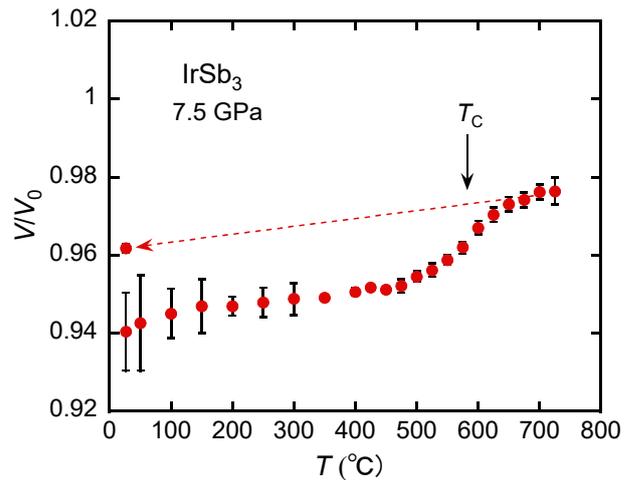


図4 圧力 7.5 GPa における IrSb₃ のセル体積の温度依存性

の 7.5 GPa における各温度における X 線回折パターンとセル体積の温度依存性を示す。7.5 GPa の場合の方が自己充填反応による温度上昇にともなうセル体積の急激な増加がはっきりと観測できた。図5にその場観察実験をもとに作成した温度圧力相図を示す。

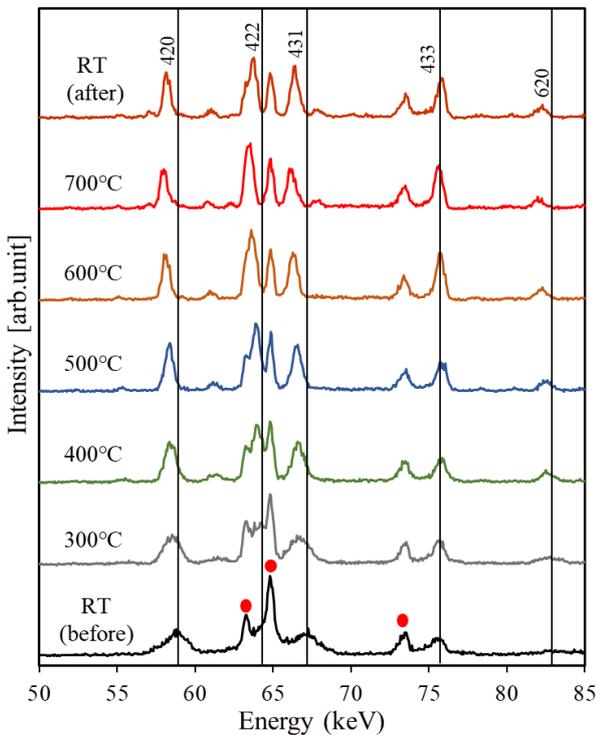


図3 圧力 7.5 GPa における IrSb₃ の各温度での X 線回折パターン (●: Ir の特性 X 線)

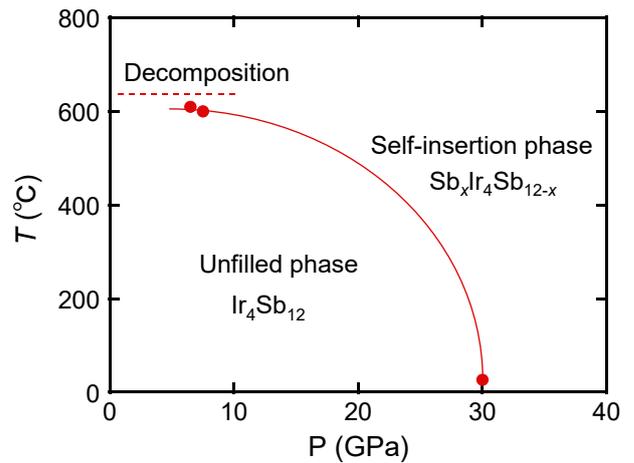


図5 IrSb₃ の温度-圧力相図

4 まとめ

IrSb₃ の自己充填反応が、圧力 6.5 GPa, 7.5 GPa では、温度 600°C 付近で起こることを明らかにした。今後はこの実験条件を基に マルチアンビルプレスを用いた大きなサイズの試料合成及びその熱電特性評価を行う予定である。

参考文献

- [1] Y. Chen *et al.*, J. Appl. Phys. **54**, 055501 (2015).
- [2] A. C. Kraemer *et al.*, Phys. Rev. B, **75**, 024105 (2007).
- [3] K. Matsui *et al.*, J. Physics: Conf. Ser. **215**, 012005 (2010).