

元素組成比を制御した type-I ゲルマニウムクラスレートの構造解析 Structural Analysis of Elementary-Composition-Controlled type-I Germanium Clathrates

谷垣 勝己^{a,b}, Ju Jing^{a,b}, Li Zhaofei^{a,b}, 熊代 良太郎^b, Tang Jun^b, 齊藤 達也^b, 佐藤 一実^b,
加藤 健一^c, 高田 昌樹^c
Katsumi Tanigaki^{a,b}, Ju Jing^{a,b}, Li Zhaofei^{a,b}, Ryotaro Kumashiro^b, Tang Jun^b, Tatsuya Saito^b,
Kazumi Sato^b, Ken-ichi Kato^c and Masaki Takata^c

^a 東北大学 WPI, ^b 東北大学大学院理学研究科, ^c(独)理化学研究所

^a WPI, Tohoku Univ., ^b Graduate School of Science, Tohoku Univ. ^c RIKEN

type-I ゲルマニウムクラスレート化合物 ($AE_8III_{16}Ge_{30}$ ($AE=Ba, Sr$; $III=Ga$)) はネットワークへの元素の直接置換によるキャリア注入可能な物質として注目され、とくに高温領域での高い性能指数を持つ熱電変換材料への期待が持たれている。本研究では $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ および $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ 試料について、Spring-8 BL02B2 での X 線回折測定から精密構造解析を行った。種々の物性測定データと比較した結果、骨格構成原子および内包原子のサイト占有率が伝導キャリア（電子および正孔）の種類に影響を与えることが明らかになった。

Germanium clathrates are reported to be formulated and much attention has been paid to these materials for the purpose of introducing carriers through direct network-substitutions $AE_8III_{16}Ge_{30}$ ($AE=Ba, Sr$; $III=Ga$) with the type I structure are being extensively studied as thermo-electric power materials with a great figure of merit in high temperature region. The structure of $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ and $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ were confirmed by Rietveld analyses for the high-resolution x-ray-diffraction data measured at the beam line BL02B2 in the high-energy beam factory of SPring-8. From the experimental results, it will be demonstrated that the site occupancy of both kinds of the network and encapsulated atoms influences the kinds of carriers (holes and electrons).

キーワード：クラスレート、熱電変換、粉末 X 線回折、リートベルト解析

背景と研究目的： 本研究は、高輝度放射光施設 SPring-8 における粉末精密構造解析ビームライン BL02B2 を利用して、III 族および IV 族元素からなる多面体骨格を基本とするネットワーク構造物質 $AE_8III_{16}Ge_{30}$ ($AE=Ba$; $III=Ga$) (type-I クラスレート物質 (Fig.1)) における、多面体ケージ内部に閉じ込められた原子の異常熱運動の状態と熱電変換効率の関係を明らかにし、高性能熱電材料設計への指針を得ることを目的とするものである。

クラスレート物質系は、クラスタ内部に閉じ込められた原子の非調和振動モードを有するフォノンが与える特異的な性質から、次世代の熱電変換材料として注目されている。なかでも骨格の一部を III 族元素で置換した $AE_8III_{16}Ge_{30}$ であらわされる type-I クラスレート物質群は半導体領域の低キャリア数を有し、それにより高い熱電変換性能を示す。また今回対象とした物質の 1 つである $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ においては、近年 p 型・n 型両タイプの半導体物質が合成されるようになり、これらを利用する熱電モジュールとしての実用化が可能な領域まで達してきている。

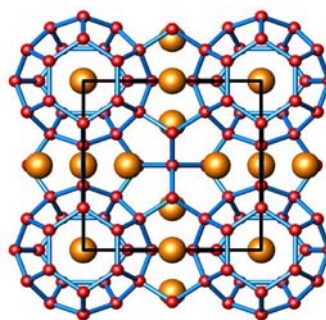


Fig.1. Structure of type-I Clathrate Compound.

本物質系の伝導特性は、我々の最近の研究で組成ならびに多面体骨格が有する内部空間の大きさと、その内部に閉じ込められる原子の大きさに依存することがわかってきた[1,2]。従って、骨格および内包元素を系統的に変化させた本物質系の精密な構造および内部空間に閉じ込められた原子の振動状態の様子を明らかにすることにより、本物質の精密構造と発現する物性との関係を理解できれば、より高い熱電変換性能を得るための物質設計へとつながることが期待できる。

そこで本研究では、高輝度放射光施設 SPring-8 における粉末精密構造解析ビームラインを利用して、構成元素比率を変動させた type-I ゲルマニウムクラスレート化合物の精密構造と熱電変換特性の関係についての検討を行った。また本研究は、ナノスケール物質におけるボトムアップ手法を駆使した物質設計と精密結晶構造解析および物性制御を目指したものである。

実験： 実験はBL02B2に設置された、標準的な多結晶用の装置レイアウトである、 2θ 軸にカメラ半径278mmの湾曲型カメラを搭載した構成で行った。高周波加熱法により合成した type-I ヘテロクラスレート化合物多結晶試料を原料とし、Gaフラックス法により単結晶試料を合成した。また構成元素比率を変動させた多結晶試料を合成し、それを用いることで元素構成比の微妙に異なる単結晶試料の合成に成功した。得られた試料に対してはゼーベック係数測定を行い、伝導キャリアタイプの同定を行った。試料は粉碎により粒径を調整した後、アルゴン雰囲気下でガラスキャピラリーに封入し、X線回折測定に用いた。実験は室温ならびに液体窒素およびヘリウム吹き付けによる低温条件で行った。得られた粉末回折パターンのリートベルト解析はプログラムGSASによりおこなった。

結果および考察： Fig.2 に、元素組成比を変えた $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の XRD パターンを示す。 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ においては、元素組成比を変えることでキャリアの種類を変化させることができる。そして構成元素比率の変動に関わらず結晶構造は維持され、また、キャリアタイプが異なっても同一構造をとることがわかった。構成元素比率の変化が骨格構造に与える影響については、各元素のサイト占有率に違いが現れることがわかった。骨格構成原子 (Ga, Ge) および内包原子(Ba) いずれについても欠損が生じるが、特に Ba 原子についてはその程度が大きく現れ、精密化の結果、約 5%の欠損比率が示された。さらにキャリアタイプの違いにより Ba/Ga 比が異なる傾向が現れ、Ba および Ga 原子のサイト占有率から予想されるキャリアタイプと、ゼーベック係数測定により決定されたキャリアタイプに良い一致が見られた。一方、 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ においては骨格構成原子は欠損を生じるが、内包原子(Sr)は完全に占有され、キャリアタイプはすべて n 型であった。すな

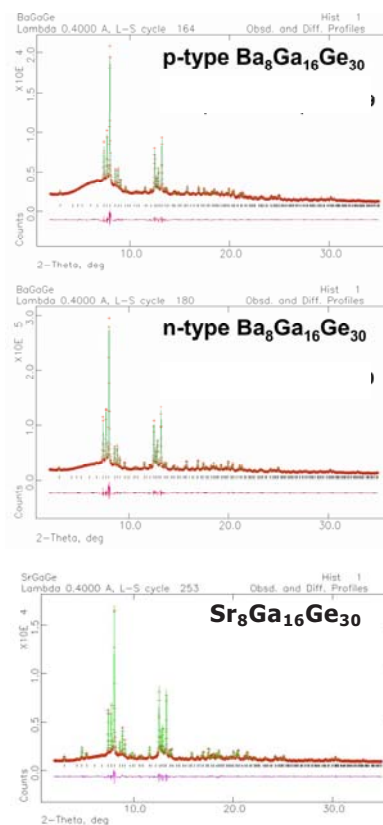


Fig.2 XRD Pattern of $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ and $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ samples.

わち、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ におけるキャリアタイプは骨格中の III 族元素原子(Ga)と内包原子(Ba)の比率により決定されることを示唆しており、言い換えれば構成元素比率の変化によるキャリア種制御の可能性を示すものである。

今後の課題： 本研究により見出されたゲルマニウムクラスレート化合物における熱電変換素子材料創製の可能性は、次世代の高性能熱電変換物質の創製における物質設計の指針となるものである。また、これまでの研究で明らかになっているクラスレート物質の超伝導発現も視野に入れ、ナノクラスタ固体における次元性も取り入れた、ナノスケールにおける構造および物性制御の基盤となる研究である。今後の研究展開としては、クラスレート化合物全体において構造・物性研究を行い、熱電能・超伝導をはじめとした新奇機能性物質の創製を計画している。

参考文献

- [1] T. Rachi, K. Tanigaki et al., Phys. Rev. B, **72**, 144504 (2005)
- [2] Jun Tang, K. Tanigaki et al., Phys. Rev. B, **78**, 085203 (2008)