

PGEC 概念を有するゲルマニウムクラスレートの精密構造解析 Actual Structural Analysis of Germanium Clathrates with PGEC Concept

谷垣 勝己^{a,b}, Li Zhaofei^a, Tang Jun^b, Ju Jing^a, 熊代 良太郎^b, 阿部 有希^b, 綿引 正倫^b, 佐藤一実^b,
加藤 健一^c, 高田 昌樹^c
Katsumi Tanigaki^{a,b}, Li Zhaofei^a, Tang Jun^b, Ju Jing^a, Ryotaro Kumashiro^b, Yuki Abe^b,
Masanori Watahiki^b, Kazumi Sato^b, Ken-ichi Kato^c and Masaki Takata^c

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

^aWPI-AIMR, Tohoku Univ., ^bGraduate School of Science, Tohoku Univ., ^cRIKEN

キャリア種を制御するため組成を変化させて合成したゲルマニウムクラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の精密な結晶構造解析を行うため、SPring-8 BL02B2 において粉末 X 線回折測定実験を行った。GSAS プログラムを用いたリートベルト解析の結果、内包元素と骨格構造の微妙なバランスでキャリアの種類が決定されていることが明らかになった。

Powder X-ray diffraction of Germanium contained type-I clathrates with controlled carrier types of $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ and $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ are synthesized followed by the high resolution X-ray diffraction carried out on the large Debye-Scherrer camera installed at the SPring-8 beam line BL02B2 by using an imaging plate as a detector. Actual structural details of these materials are studied by GSAS.

キーワード：クラスレート化合物、X線回折、リートベルト解析、熱電変換材料

背景と研究目的： 本研究の目的は、配列内部空間を有する物質の内部空間に元素を閉じ込めた物質群を、熱起電物質の観点から研究して、高効率の ZT 効率を有する物質を開拓し、デバイスへの展開をはかることである。本研究では、PGEC に基づく物質群の中でもゲルマニウム元素からなるクラスレート物質 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の精密な結晶構造を決定し、結晶構造と熱電変換特性との関連を明らかにすることを目的としている。

近年、II 族、III 族および IV 族元素からなるナノクラスタ構造を有するホスト-ゲスト物質であるクラスレート物質が熱電変換材料として注目されている。熱電変換材料の開発において、“phonon glass, electron crystal” (PGEC) という新しい概念が Slack によって提唱され、この概念は新しい熱電変換材料開発における重要な指針となっている。PGEC 概念においては、熱伝導はラットリングフォノンによって抑制され、それに対し電気伝導はブロッホ格子の周期的配列によって高いまま維持される。その結果、高い熱電変換性能指数を得ることが可能となる。

一方、特異な非調和性を有するラットリングフォノンと伝導電子との相互作用は、電子物性に大きな影響を与え従来にはみられない種々の電子相転移が観測される可能性がある。電気伝導を担う伝導電子はこのようなフォノ

ンによる影響を大きく受ける可能性がある。一方、クラスレート骨格は通常の格子と比べて高い自由度を有するものと考えられる。このような観点からは、内包原子のラットリングによるフォノンの異常性と関係して、クラスレート物質では通常の共有結合結晶とは異なる金属-絶縁体転移などの電子相転移が生じる可能性がある。クラスレート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。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、III-IV 族ナノ多面体クラスタ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、構成元素比率を変動させた type-I ヘテロゲルマニウムクラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 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。本実験より、クラスレート化合物の結晶構造がフォノン散乱および熱電特性にどのように影響を与えるのかを理解することができ、ナノテクノロジー分野における研究として大変重要である。

実験： 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自己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を合成した。粉末X線回折実験は高輝度放射光施設SPring-8 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。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： Figure 1に $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ および $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ のリートベルト解析の結果を示す。組成の解析方法として、内包原子の個数を8に固定した場合（内包原子には欠陥が無く、周りを囲むケージの原子に欠陥があると仮定したモデル）と $Ga+Ge$ を46に固定した場合（ケージを構成する原子には欠陥が無く、内包原子が含まれていないケージが一定の割合存在すると仮定したモデル）の2

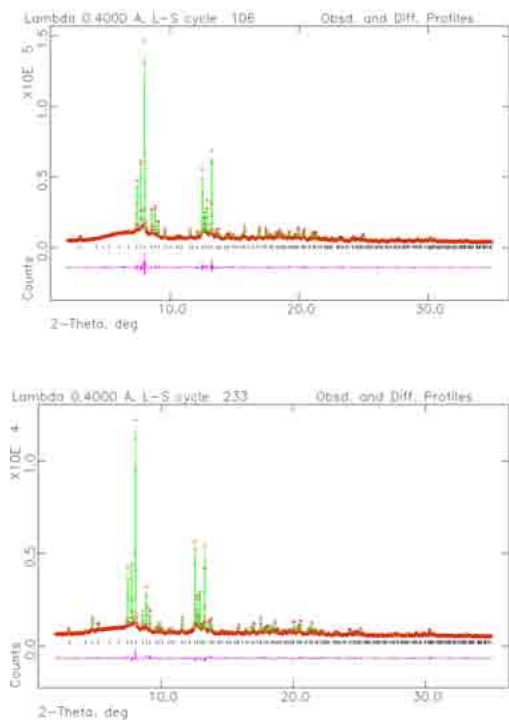


Figure 1. Rietveld refinements of $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ and $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$.

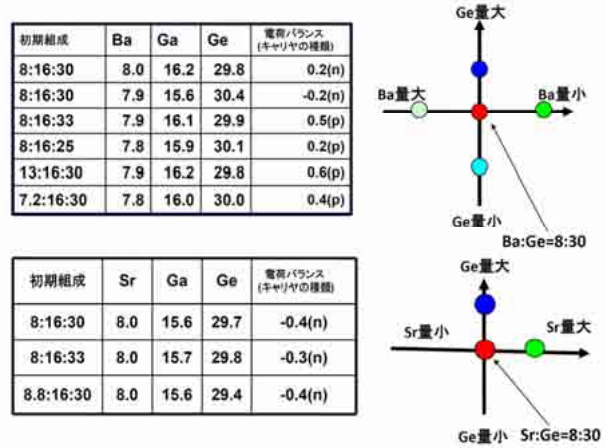


Figure 2. Rietveld refinement parameters for $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ and $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$

種類の場合に対して検討を行った。 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ では、欠損率は $Ba > Ga + Ge$ で6dサイトの内包原子欠損が骨格の欠損量より多く生じていて、 Ba/Ga の比でp,n制御可能となっている結果が得られた。一方 $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ では、内包原子は完全占有に近く24kサイトのGa,Ge欠損が支配的であることを示唆する結果が得られた (Figure 2)。この結果は、 Sr/Ga の比は絶えず電子キャリアが優勢となってしまう、n型の試料だけが得られる結果となることが示唆される。

今後の課題： 熱電材料としての展開を考えた場合、半導体と金属の中間領域で $10^{19}-10^{21}$ のキャリア数を高精度に制御する必要がある。その方向で現在一番注目されている物質群は、キャリア領域を半導体から金属まで制御できる可能性があるII-III-IV族元素3元系クラスレートである。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、今後さらに研究を進展させたい。

参考文献

- 1) J. Tang, T. Rachi, R. Kumashiro, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, FZ. Guo, K. Kobayashi, K. Aoki and K. Tanigaki, Phys. Rev. B, **78**, 085203-085206 (2008).
- 2) J. Tang, R. Kumashiro, J. Ju, Zhaofei Li, Marcos A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, Fangzhun Guo, K. Kobayashi and K. Tanigaki, Chemical Physics Letters, **472**, 60-64 (2009).