

【実施課題番号】 2006A0136

【実施課題名】 IV 族クラスレート化合物の高温高压合成の試みとその圧力誘起相転移の解明

【実験責任者】 岐阜大学工学部 久米徹二 【使用ビームライン】 BL10XU

【実験結果】 シリコンやゲルマニウムなどの IV 族半導体元素は、アルカリ金属などをゲストとして取り込んでカゴ状構造を作りクラスレート化合物を形成することが知られている[1]。この半導体クラスレートは 15 GPa の圧力下において、構造不変でありながら不連続的な体積変化を伴う特徴的な相転移（同形構造相転移）[2,3]を示す。本研究では、高温・高圧力の条件下において、これまでにない Si クラスレートの合成を試みるとともに、Ge での新しいクラスレートの高温高压合成の可能性を探るため、これまでに不明であった高压基礎物性を明らかにすることを目的としている。

高温高压条件は、ダイヤモンドアンビル高压セル (DAC) と赤外レーザー加熱の技術により作り出し、ビームライン BL10XU において、その場 x 線回折実験を行った。出発物質は、不活性ガス Ar, Xe とペレット状の粉末 Si であり、DAC の試料室（直径、厚さ約 100 ミクロン）にあらかじめ封入されている。また、Ge クラスレートの基礎物性評価のため、室温の XRD 測定が Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub> クラスレートに対して行われた。

図 1 に Ar と Si を DAC 内で反応させた x 線回折パターンを示す。圧力は約 10 GPa であり、加熱前、固体 Ar と Si の回折線が観測されている。赤外線レーザー照射により 1000 °C 以上まで加熱し、その場 x 線回折測定を行った結果、いくつかの新しい回折線を観測することができた。その後、急冷したときに得られた回折パターン（図 1 の下のスペクトル）をみると、弱いながら新しい回折線の出現が確認できる。明らかに通常の Si や Ar ではなく、またガスケットのパターンとも異なっている。回収した試料に対してラマン散乱実験も行った。同一試料から得られたラマン散乱スペクトルであるが、試料の場所により得られるスペクトルは異なっていた。大部分は Si とアモルファス Si の信号であったが、通常の Si とは大きく異なるスペクトルが XRD の結果と対応して得られており、新しい物質の生成が示唆される。

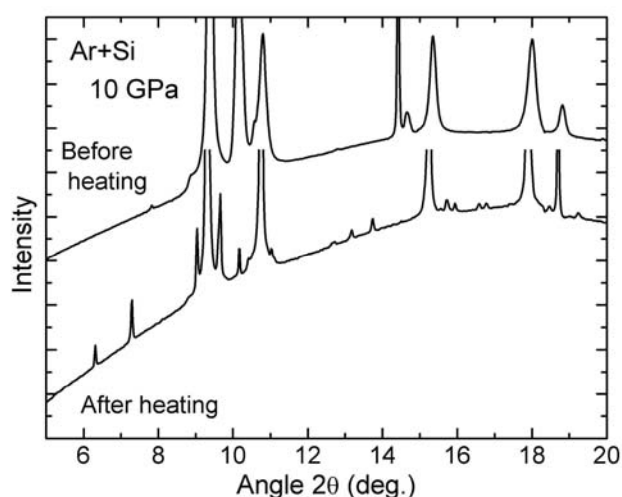


図 1. 高温高压下における Si と Ar 混合物の x 線回折パターン。加熱前に見られなかった回折ピークが観測される。

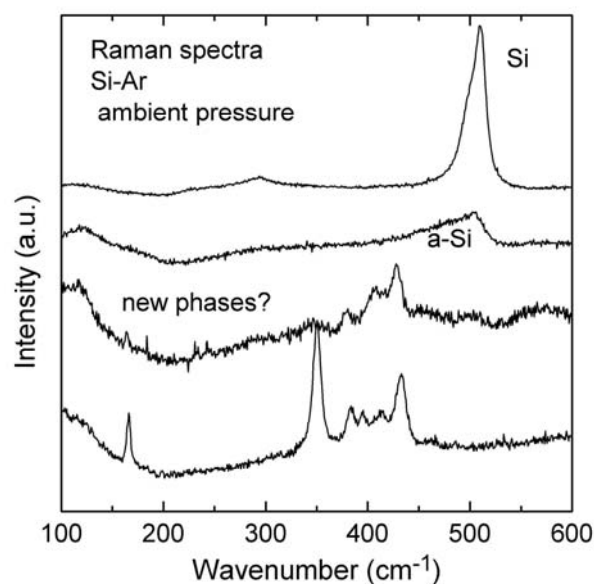


図 2. 回収された試料のラマンスペクトル。一番下は、通常の Si。2 種類のスペクトルが観測される。

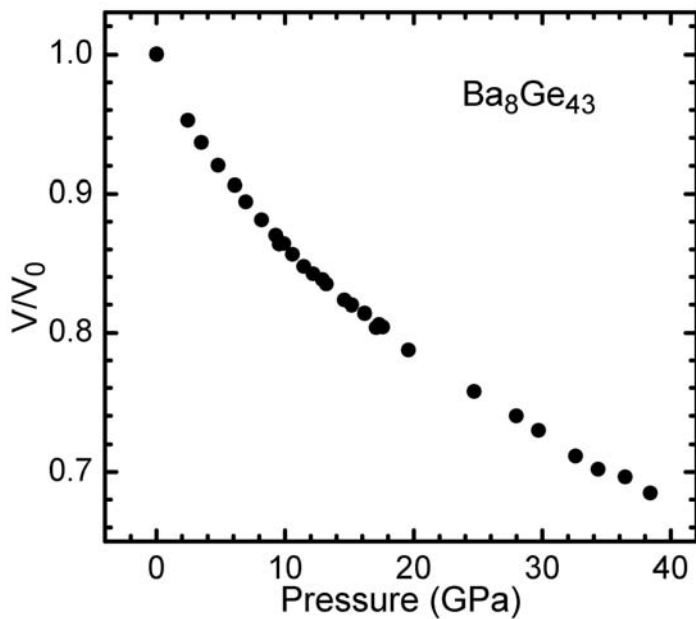


図 3. Ge クラスレート( $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$ )のセル体積の圧力依存性.

本実験により初めて明らかになった Ge クラスレート高圧下での振舞いは、半導体クラスレートの基礎的性質の解明に大きく貢献し、今後の高温高圧力下での新しい IV 族クラスレート化合物合成に役立つものと期待できる。

#### 参考文献

- [1] J.S.Kasper, et al., *Science* **150**, 1713 (1965).
- [2] T. Kume, et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 155503 (2003).
- [3] A. San-Miguel, et al., *Europhys. Lett.* **69**, 556 (2005).

残念ながら試料全体の数%程度しか反応していないようであり、現在の所構造に関する詳細は不明であるが、DAC を高温高圧反応炉として新しい Si 化合物合成の可能性を本実験結果は強く示唆しており、今後回収試料の詳細な分析とともに、回収量を多くすることが課題になる。

図 3 は、室温 XRD 測定による Ge クラスレート体積の圧力依存性である。このクラスレートは、特定のサイト (6c サイト) の Ge が欠損した特徴的な構造を示す。Si の場合 ( $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ ) とは大きく異なり、高圧下で相転移を示さないまま非晶質になることが初めて明らかになった。この結果は、半導体クラスレートの同形相転移に 6c サイトが重要な役割を演じていることを初めて明確に示すものである。