

II 型 SiGe クラスレートの合成と構造評価

Synthesis and Characterization of Type II SiGe clathrate

岐阜大工¹, 岐阜大自然研² (B)久松 大峰¹, (M2)山田 邦彦², Himanshu S. Jha, 大橋 史隆,
○久米 徹二

Faculty of Eng.,¹ Graduate School of Natural Science and Technology,² Gifu Univ.,

Hiroataka Hisamatsu,¹ Kunihiko Yamada,² Himanshu S. Jha,^{1,2} Fumitaka Ohashi,^{1,2} ○Tetsuji Kume^{1,2}

E-mail: kume@gifu-u.ac.jp

II 型 SiGe 合金クラスレートは Si, Ge 原子がケージ状のフレームワークを形成し, Na などのアルカリ金属が各ケージ内部をゲスト原子として占有する構造をとり, $\text{Na}_x\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$ ($0 \leq x \leq 24, 0 \leq y \leq 136$) と表される。先行研究[1]において, 前駆体 $\text{Na}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$ を真空下で熱処理を行うことにより, $\text{Na}_x\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$ が合成されている。しかしながら, Na のほとんど含まないゲストフリー $\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$ が合成されていないことや, Ge リッチ側でのベガード則からのずれが見られることなど, 不明な点が多く残されている。理論計算[2]によると, $\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$ は SiGe 組成比によりバンドギャップエネルギーを 1.2 eV から 2.0 eV に制御可能であり, IV 族の新材料として注目されている。本研究の目的は, 先行研究と異なる手法により Ge リッチ側での各種 SiGe 組成比を持つ $\text{Na}_x\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$ の合成を行い, 構造評価および組成評価を行うことである。

前駆体 $\text{NaSi}_x\text{Ge}_{1-x}$ 作製は文献[1]の手法を踏襲した。前駆体は DTAC と AlCl_3 の混合により生成されるイオン液体[3]と共に密閉容器に封じ, 300°C前後の熱処理によりクラスレートに変化する。

Fig. 1 に, Si : Ge = 2 : 8 の仕込み比により作製した $\text{NaSi}_x\text{Ge}_{1-x}$ から合成した $\text{Na}_x\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$ の粉末 XRD 測定結果を示す。リートベルト解析結果から, 格子定数 15.1049(3) Å の $\text{Na}_{3.46}(\text{Si}_{0.22}\text{Ge}_{0.78})_{136}$

であることが分かった。得られた Si/Ge 組成と格子定数が, ゲストフリーの Si_{136} および Ge_{136} の格子定数を Si/Ge 組成で按分する点にあることから, ベガード則が成立していると推測できる。またリートベルト解析により, Si, Ge のそれぞれ占めやすい結晶サイトが存在することも明らかになった。詳細は当日述べる。

[1] L. L. Baranowski *et al.*, J. Mater. Chem. **2**, 3231 (2014). [2] K. Moriguchi, *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 7138 (2000). [3] A. M. Guloy *et al.*, Nature, **443**, 320 (2006).

謝辞 本研究は科研費(JP16K21072, JP17H03234)の援助のもと行われました。

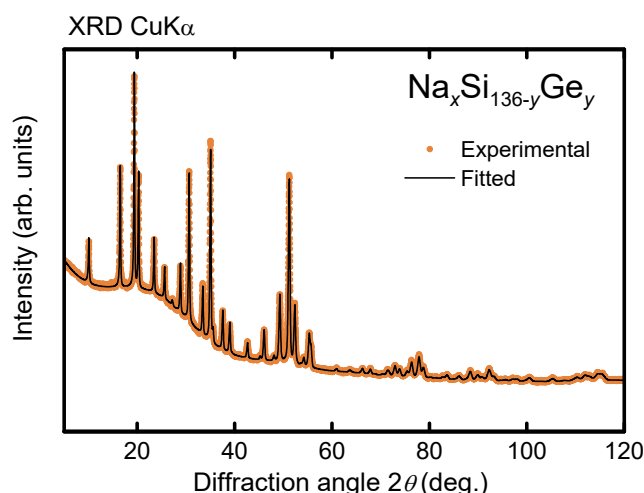


Fig. 1. 合成された $\text{Na}_x\text{Si}_{136-y}\text{Ge}_y$ の XRD 測定結果とリートベルト解析によるフィッティング結果