



# 高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 ：新規充填スクッテルダイト化合物の結晶構造解析

佐々木 拓也, 市川 将成, 丹羽 健, 長谷川 正  
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：高圧力合成法, スクッテルダイト化合物, 熱電変換材料

## 1. 背景と研究目的

非充填スクッテルダイト化合物は組成式  $TX_3$  ( $T$ : Transition Metal,  $X$ : Pnictide) で表される物質群である。この物質は結晶構造内にカゴ状の大きな空隙を内包しており、この空隙内に原子を充填することで、超伝導や金属絶縁体転移などの特異な物性を発現することが報告され、熱電変換材料としても注目されている<sup>[1,2,3]</sup>。例えば、ナローギャップ半導体である  $CoSb_3$  や  $IrSb_3$  などのスクッテルダイト化合物はパワーファクターが大きい熱伝導度が高いため、熱伝導度を低減させるために様々な試みが行われている。近年では、充填された原子のラットリング効果による熱伝導度の低減が提案されている。このような充填スクッテルダイト化合物の合成には様々な合成手法が用いられている。特に、数 GPa 下で合成を行う高圧合成法では常圧下では合成されないスクッテルダイト化合物の合成や空隙サイトへの充填率の高いスクッテルダイト化合物が合成されている<sup>[4,5]</sup>。本課題では、多数の充填スクッテルダイト化合物が報告されている  $CoSb_3$  に 4 族元素の充填を試みた試料の結晶構造解析を行った。

## 2. 実験内容

4 族充填  $CoSb_3$  試料の合成には DIA 型マルチアンビルプレス高圧発生装置を用いた。真空封入法により合成した  $CoSb_3$  粉末と 4 族金属粉末 ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) を  $M : CoSb_3 = 1 : 4$  のモル比で混合した混合粉末を出発試料として高圧セルに充填した。この高圧セルを圧力 4 GPa まで加圧し、600 °C・30 分間の条件で加熱を行った。減圧後、試料を回収し、放射光粉末 X 線回折測定による相同定とリートベルト解析による結晶構造精密化を行った。

## 3. 結果および考察

回収した試料は  $Im-3$  で指数付けされるスクッテルダイト相が主相として生成し、 $M = Ti, Zr, Hf$  における格子定数  $a$  はそれぞれ 9.0473(4), 9.0448(7), 9.0460(3) Å であった。一方で、出発試料として用いた  $CoSb_3$  の格子定数  $a$  は 9.0401(2) Å であり、合成後の各充填試料の格子定数は増加した。この格子定数の増加から空隙サイトに 4 族元素 ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) が充填されたことが示唆された。また、Ti 充填試料のリートベルト解析の結果から、Ti サイトの占有率は 0.140(13) であることが示された。この結果からも空隙サイトに 4 族元素 Ti が充填していることが明らかとなり、本実験により新規充填スクッテルダイト化合物  $Ti_xCo_4Sb_{12}$  の合成に初めて成功した。今後は、他の 4 族元素の詳細な構造解析を行うとともに、電気伝導度および熱伝導度などの熱電特性の評価を進める。

## 4. 参考文献

- [1] X. Y. Zhao, X. Shi, L. D. Chen, W. Q. Zhang, W. B. Zhang, and Y. Z. Pei, *J. Appl. Phys.* **99**, 053711 (2006).
- [2] Y. Z. Pei, L. D. Chen, W. Zhang, X. Shi, S. Q. Bai, X. Y. Zhao, Z. G. Mei, and X. Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 221107 (2006).
- [3] M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Dehmas, C. Stiewe, and E. Müller, *J. Appl. Phys.* **95**, 4852 (2004).
- [4] H. Takizawa, K. Miura, M. Ito, T. Suzuki, and T. Endo, *J. Alloys Compd.* **282**, 79 (1999).
- [5] I. Shirotnani, S. Sato, C. Sekine, K. Takeda, I. Inagawa, and T. Yagi, *J. Phys. Condens. Matter.* **17**, 7353 (2005).