

静電浮遊法を用いた Ba-Ge 融体の構造と熱物性測定

学習院大学 石蔵明子 水野章敏 渡辺匡人

宇宙航空研究開発機構 正木匡彦 石川毅彦 依田眞一

千葉工業大学 古池紀之

高輝度光科学研究センター 小原真司

Study of structure and thermophysical properties of molten BaGe by using electrostatic levitation technique

Akiko ISHIKURA, Akitoshi MIZUNO and Masahito WATANABE Gakushuin University, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588, Japan

Tadahiko MASAKI, Takehiko ISHIKAWA, Shinichi YODA, Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba 305-8505, Japan

Noriyuki KOIKE, Chiba Institute of Technology, Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, Japan

Shinji KOHARA, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), 1-1-1 Kouto Sayo-cho Sayo-gun Hyogo 679-5198, Japan

Corresponding author's Tel: 03-3986-0221, E-mail: 04141003@gakushuin.ac.jp

Abstract: BaGe alloys with two compositions around their eutectic point form open framework structures called clathrate structure. However, the formation mechanism of clathrate structure has not yet been clarified due to lack of study and understanding of their liquid state structure and properties. Therefore, in order to clarify the formation mechanism of the clathrate structure, thermophysical properties (density, surface tension, and viscosity) of BaGe alloys melts around their eutectic compositions were measured by using the electrostatic levitation (ESL) technique and also the structure of them was observed by using the high-energy X-ray diffraction method combined with the ESL. We found that from experimental results, the short range order based on the clathrate structure would exist even in the liquid state at the clathrate forming compositions.

1.はじめに

固体状態において、アルカリ土類金属と Si, Ge 等の半導体元素との混合系は、14 族元素がかご状の結晶構造を形成し、アルカリ土類金属が内包されたクラスレート構造を形成する。これらのクラスレート化合物は半導体的な性質を持ち、ケージ内部の原子のラットリングにより熱伝導率が小さくなり、熱電材料としての応用が注目されている[1]。

Ba-Ge 系クラスレートでは、共晶点を挟んだ両側の 2 組成 (15.7at.% Ba, 19.4at.% Ge) において、それぞれの組成比で混合、熔融することによりクラスレート化合物の合成が可能である[2,3]が、その形成過程は明らかではない。アルカリ金属と Pb の合金系では、それぞれの元素の電気陰性度の違いにより電荷移動が起こるため、熔融状態において金属元素同士が共有結合的に結合し、特異な短距離構造を形成していることが報告されている[4]。従って、Ba-Ge 系においても液体状態で電気陰性度の差からゲスト原子(アルカリ金属、アルカリ土類金属)から 14 族元素へ電荷移動が起こり、特有の短距離秩序がなされていると考えられ、そしてその短距離秩序がクラスレート形成に影響を与えているのではないかと予想される。以上により、クラスレート構造形成メカニズム解明のためには、共晶点

近傍でのメルトの物性と構造に興味を持たれるが、この物質は融液状態で反応性に富むため、これまで構造と物性値測定の報告はなかった。そこで、本研究では非接触法である静電浮遊法を用いて、Ba-Ge の共晶点近傍の組成で種々の組成比のメルトの高温から過冷却領域を含む広い温度範囲において密度、表面張力、粘性係数を高精度に測定した。さらに、高エネルギー X 線回折法により Ba-Ge の液体状態の構造解析を行い、液相線近傍の同一温度における短距離秩序の組成依存性を調べた。これらの物性値測定の結果と構造解析から、液相からのクラスレート構造形成メカニズムを議論した。

2. 実験

2.1 BaGe クラスレート試料の合成

真空置換した Ar 雰囲気グローブボックス内で Ba と Ge を適当に秤量した後、合成装置の銅るつぼ上に試料を置き、CO₂ レーザーを使用して加熱を行った。CO₂ レーザーの照射による反応の後、Ba と Ge が混合される。その後、Ba と Ge を均一に混合するために約 10 分程度一定温度で加熱し、試料を合成した。静電浮遊炉での浮遊可能な試料の大きさは直径 2mm 程度の球であるので、グローブボック

ス内でガス浮遊させ、急冷凝固することで球状試料を作成した。合成後の試料の結晶構造解析を、粉末X線回折実験(Cu α)とリートベルト解析により行った。また、合成した試料の組成分析を蛍光X線、EPMAにより行った。

2.2 静電浮遊法による BaGe メルトの熱物性測定

BaGe メルトの密度、表面張力、粘性係数の測定は静電浮遊法により行った。Fig.1 に静電浮遊炉の概要を示す[5,6]。静電浮遊法では、二つの電極の上部に負の高電圧をかけて試料を正に帯電させ、その帯電させた試料と電極間に働くクーロン力により試料を浮遊させる。また、He-Neレーザーを試料に当て、試料の影を検出することにより絶えず試料の位置検出と、位置のずれに応じた電場の調整を行い、試料の位置制御を行う。チャンバ内は 10^{-5} Pa程度の高真空に保ち、CO₂レーザーを用いて試料の加熱と温度制御を行い、温度の測定は放射温度計を用いた。

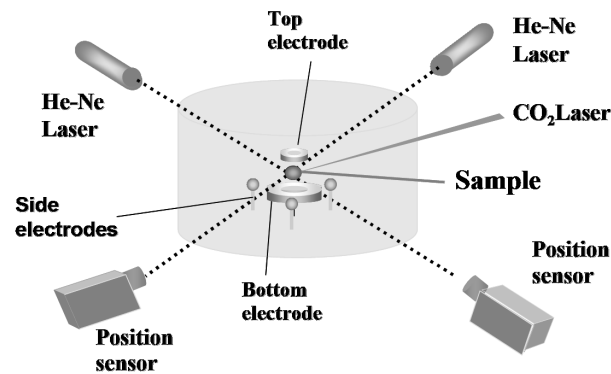


Fig.1 Schematic diagram of the electrostatic levitation system.

密度 ρ は質量を体積で割った値であるので、それぞれを個別に計測した[7]。本実験では、熔融試料は重力方向に対して回転対称な形状をとるため、浮遊熔融中の試料を横方向から計測し画像解析により体積を求めた。また、試料の質量は実験後回収して測定した。表面張力と粘性係数は、以下のように導出した。液体状態において半径が r_0 の球状試料が微小に表面振動した場合、その二次の振動モードの周波数 ω_2 、減衰係数 τ は表面張力 γ と粘性係数 η を用いて、以下の式で与えられる[8]。

$$\omega_s^2 = 8\gamma / \rho r_0^3 \quad (1)$$

$$\eta = \rho r_0^2 / 5\tau \quad (2)$$

従って、液滴振動法により試料の表面振動数と振動の減衰時間を測定し、(1)、(2)式を用いて表面張力、および粘性係数を求めた。

2.3 BaGe メルトの高エネルギーX線回折実験

X線回折実験は、SPring-8 BL04B2において、静電浮遊法により試料を浮遊させ、113keVの高エネルギー単色X線を用いて角度分散法で行った。得られた散乱強度から、以下の式を用いて解析を行い、構造因子 $S(Q)$ を導出した。

$$S(Q) = \frac{I(Q) - \langle f(Q)^2 \rangle - \langle C(Q) \rangle}{\langle f(Q) \rangle^2} + 1 \quad (3)$$

$$I(Q) = \frac{1}{P(Q)N} \left(\frac{I^{\text{obs}}(Q)}{A(Q)} - I_{\text{back}}(Q) \right) \quad (4)$$

但し、 $I^{\text{obs}}(Q)$ は測定データ、 $f(Q)$ は原子散乱因子、 $C(Q)$ はコンプトン散乱因子、 $A(Q)$ は吸収因子、 $P(Q)$ は偏光因子、 $I_{\text{back}}(Q)$ は測定したバックグラウンドのデータである。

3. 実験結果と考察

3.1 密度

Fig.2 にBa₈Ge₄₃を急冷した時の冷却曲線を示す。T₁は共晶線温度を表す。点Aの時点まで試料を一

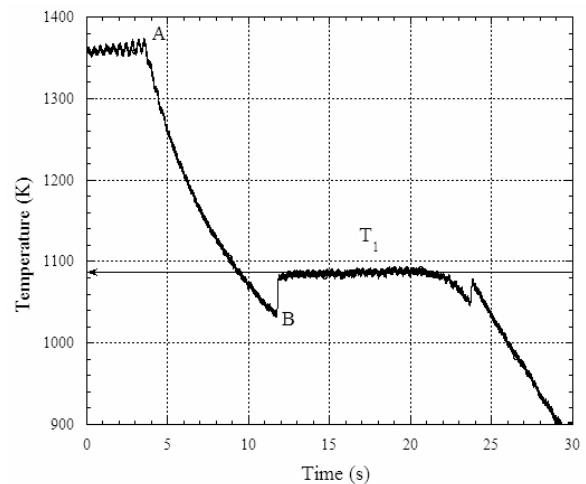


Fig.2 Temperature profile for Ba₈Ge₄₃.

定温度で加熱し、その後レーザーを遮断し、急冷することによって過冷却状態が実現されたことが図からわかる。そして点Bの時点で凝固による潜熱放出が起こり、共晶線温度T₁まで温度が上昇し、リカレンセンス(再輝現象)が観測された。Fig.2 ではリカレンセンスが二度観測されているが、これはCarrillo-Cabrera[9]らによる状態図上の固相線等の温度と一致することより固相での相変態であると考えられる。この現象は今回測定を行ったBa₈Ge₄₃以外のすべての組成においても観測された。BaGeメルトの共晶点近傍組成の密度の組成依存性をFig.3に示す。

レーザーの遮断 A からリカレンセンスが起こる直前 B までを液体状態として解析を行った。Fig.3 に

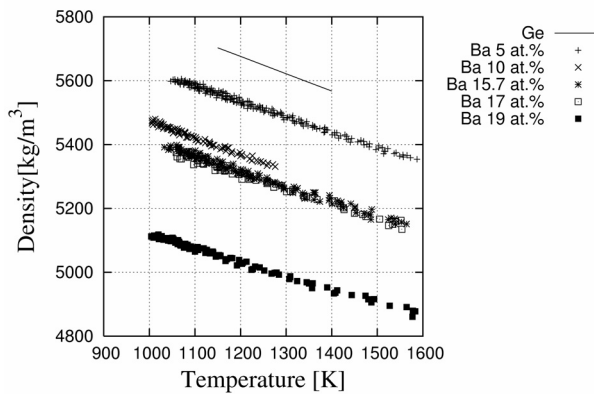


Fig.3 Temperature dependence of density of BaGe melts for different composition of Ba.

より Ba-Ge メルトの密度は温度上昇に伴い、直線的に減少することが分かった。Fig.4 は温度一定 (T=1150K)での密度の組成依存性である。直線は単体の密度を基にした加成性を表す。今回測定を行ったのは、Ge-rich 側の共晶点近傍の狭い範囲の組成の密度のみであるが、加成則と比較すると共晶組成を境に密度がそれらの値よりも小さくなっていることがわかる。

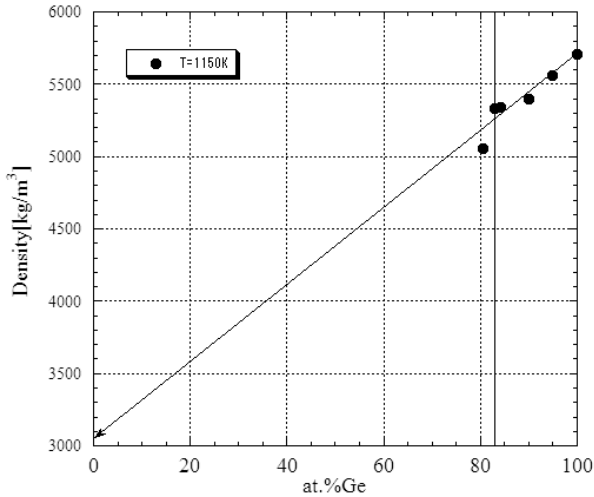


Fig.4 Compositional dependence of BaGe melt density.

3.3 表面張力

表面張力の組成依存性を Fig.5 に示す。T=1000K ~ 1700K という広い温度範囲でデータを取得することができた。密度のデータと同様、Ba の濃度が高くなるにつれて等温度での表面張力の値は小さくなっている。また、過冷却領域を含めて温度上昇に伴い表面張力の値が直線的に減少していることが分かった。今回測定を行ったこの範囲において表面張力に対してはクラスレート組成、または共晶点近傍の組成での特異性はないと考えられる。

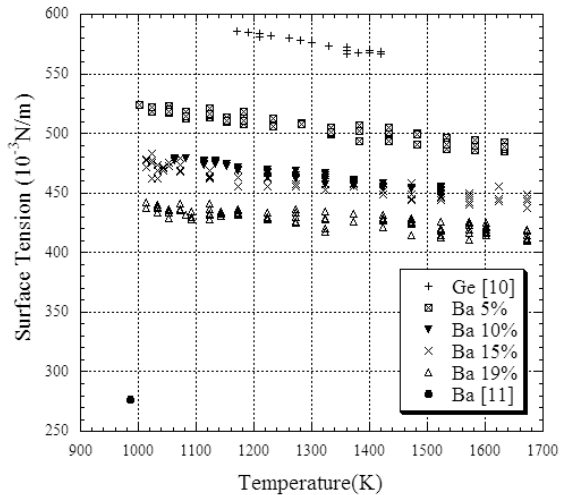


Fig.5 Temperature dependence of surface tension of BaGe melts for different compositions.

3.4 粘性係数

Fig.6 にクラスレートを形成する組成(15.7at.% Ba, 19.4at.% Ba)とその他の組成(5at.% Ba, 10at.% Ba)の溶融状態の粘性係数の測定結果と、以下の式

$$\eta = C \times \exp[Q/(RT)] \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (4)$$

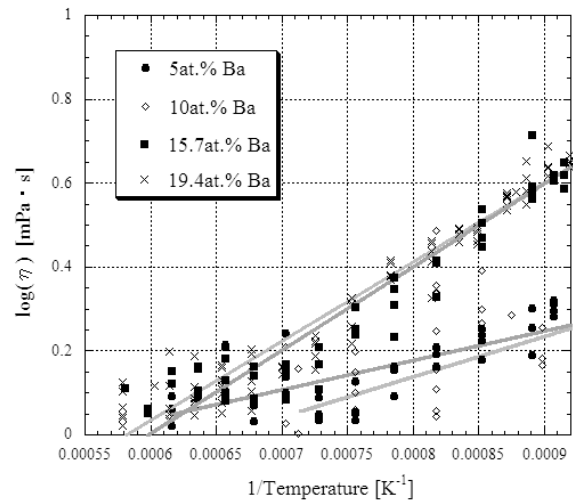


Fig.6 Temperature dependence of BaGe melt viscosity.

でフィッティングした結果を示す。ただし、Rはガス定数を表し、 $R=8.31 \text{ [J/mol} \cdot \text{K]}$ であり、CとQは物質に特有な定数である。特にQは活性化エネルギーを表す。グラフから、組成に関わらず温度の上昇と共に粘性係数の値は減少していることがわかる。これは液体でよく見られる傾向であるが、しかし、ここで注目すべき点はグラフの傾きの組成依存性である。この傾きは、式(4)の活性化エネルギーQにあたる部分であり、原子、または分子を移動させるために必要なエネルギーであると考えられる。クラスレートを形成する組成と、その

他の組成では明らかにその傾きの大きさは異なり、クラスレートを形成する組成は他の組成よりも活性化エネルギーが大きいことが分かる。また、特にBa₆Ge₂₅ (19.4at.% Ba)では、密度が加成則よりも小さい値となっており、他の組成よりもさらに原子間の相関が強いのではないかと考えられる。

3.4 構造

液相線近傍(T=1173K)での得られた構造因子S(Q)の組成依存性をFig.6に示す。Baの濃度が大きくなるにつれてS(Q)の第一ピークは低波数側にシフトしていることがわかる。このS(Q)より実空間の情報を得るためには動径分布関数に変換する必要があり、実測した密度と逆モンテカルロ法を用いて各々の部分動径分布関数の導出を現在行っている。そして今後、この結果を基に液相での短距離構造のモデルを構築し、上記のクラスレート形成組成での密度や粘性係数の変化との関係を明らかにする。

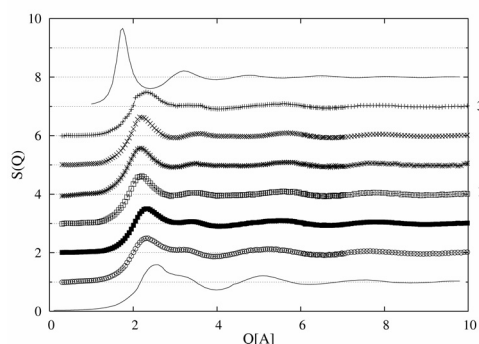


Fig.6 Structure factor of BaGe melts for different compositions.

4.まとめ

静電浮遊法を用いて、これまで測定が困難であったクラスレート構造を形成するBa-Geの液体状態での構造、熱物性値の測定を行った。密度、表面張力、粘性に関しては高温から過冷却領域を含む広い温度範囲において高精度で測定することに初めて成功した。この結果、クラスレート形成組成において、粘性係数の活性化エネルギーが変化することを明らかにした。このクラスレート形成組成での粘性の変化について、高エネルギーX線回折法と静電浮遊法を組み合わせた構造解析から導出した液相での原子配置の短距離構造から議論し、液相からのクラスレート構造形成メカニズムを明らかにしていく。

References

- [1] G.S.Nolas, J.L.Cohn, G.A.Slack and S.B.Schujman, *Appl.Phys.Lett.* 73, 2 (1998) 178
- [2] W.Carrillo-Cabrera, J.Curda, K.Peters, S.Paschen, M.Baenitz, Yu.Grin and H.G.von Schnering, *Kristallogr. NCS*, 215, (2000) 321-322.
- [3] W.Carrillo-Cabrera, J.Curda, H.G.von Schnering, S.Paschen and Yu.Grin, *Z.Kristallogr.NCS*, 215, (2000) 207-208.
- [4] H.T.J.Reijers, M.-Saboungi, D.L.Price, J.W. Richardson, Jr., J.Volin and W.van der Lugt, *Phys. Rev.B*, vol.40 (1989)
- [5] T.Ishikawa, P.-F.Paradis, T.Itami, and S.Yoda, *Meas.Sci Technol.* 16, (2005) 443-451.
- [6] W.K.Rhim, S.K.Chung, D.Barber, K.F.Man, G.Gutt, A.Rulison, R.E.Spjut, *Rev.Sci.Instrum.* 64 (1993) 2961.
- [7] S.K.Chung, D.B.Thiessen and W.-K.Rhim, *Rev.Sci. Instrum.*, 67(9), Sep.(1996).
- [8] W.-K.Rhim, K.Ohsaka and P.-F. Paradis, *Rev. Sci. Instrum.*, 70,(6), Jun.(1999).
- [9] W.Carrillo-Cabrera, Horst Borrmann, Silke Paschen, M. Baenitz, F. Steglich, Y. Grin, *J.Solid State Chem.* 178, (2005) 715.
- [10] W.-K.Rhim and T.Ishikawa, *Int. J.of Therm.* vol. 21, No.2, (2000)
- [11] B.C.Allen: *Liquid Metals Chemistry and Physics*, Ed.S.Z. Beer, Marcel Dekker, New York, 1972, chap. 4.
- [12] Y.Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980)