

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月23日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560332

研究課題名（和文） クラスレート化合物のナノ機能分離構造を利用した磁電・熱電機能素子の開発研究

研究課題名（英文） Development of Magnetoelectric and Thermoelectric Devices Using Functionally Separated Nano Structures in Clathrate Compounds

研究代表者

小柳 剛 (KOYANAGI TSUYOSHI)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90178385

研究成果の概要（和文）：本研究では、種々のクラスレート化合物を合成し、その熱電的特性、磁気的特性の研究を行った。熱電クラスレートに関しては、高い無次元性能指数の値として、p型の $\text{Ba}_8\text{Ga}_y\text{Sn}_{46-x-y}\text{Ge}_x$ の $ZT=1.2$ の値が得られた。また、Type-VIII $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の単結晶試料、多結晶焼結体試料のキャリア散乱現象の解明を行った。一方、磁性クラスレートに関しては、Type-I $\text{Ba}_8\text{Fe}_y\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x-y}$ 、Type-III $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ は強磁性を示し、それらのキュリー温度は、これまでにない、室温近傍の高い値を示した。これらのクラスレートのキュリー温度はキャリア密度依存性を持ち、その磁気特性はRKKY相互作用により説明された。また、これらの薄膜をrfスパッタ法により作製し、強磁性を示す薄膜を得た。

研究成果の概要（英文）：In this study, many kinds of clathrates were synthesized, and their thermoelectric and magnetic properties were investigated. For thermoelectric clathrates, their high values of the dimensionless thermoelectric figure of merit were obtained for p- $\text{Ba}_8\text{Ga}_y\text{Sn}_{46-x-y}\text{Ge}_x$ ($ZT=1.2$). The carrier transport phenomena were considered based on the results of Hall measurements of single- and poly-crystals of type-VIII $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$. For magnetic clathrates, type-I $\text{Ba}_8\text{Fe}_y\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x-y}$ and type-III $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ showed the ferromagnetic behavior, and their Curie temperature T_C reached to room temperature, which was higher than the reported T_C . The T_C depended on the carrier concentration, and this carrier concentration dependence could be explained by the RKKY mechanism. We also prepared the ferromagnetic films of these clathrates.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2010年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2011年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：クラスレート化合物、焼結体、薄膜、熱電的特性、磁気的特性

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化問題、資源問題等に端を発するエネルギー問題を解決するために、以下の2つのアプローチで研究を行った。一つは、無駄に捨てられている熱エネルギーを回収し、有用な電気エネルギーに直接変換できる熱電変換素子の開発。もう一つは、パソコン等に搭載されて絶えず電力を消費する DRAM とは異なり、書き換え、読み出し時のみ電力を消費する MRAM などの不揮発性メモリーの開発である。

これらの素子を可能とする材料としては、熱と電気、または磁気と電気の2つの機能を組み合わせた、もしくは2つの機能の相互作用を利用した機能が必要であり、それを実現する熱電変換材料や磁性半導体材料の高性能化が不可欠である。クラスレートのナノ構造において、機能構造分離が期待でき、熱電変換材料や磁性半導体材料の材料開発において、最も利点の高い材料であると考えられる。

(1) 熱電クラスレート

熱電変換材料の研究においては、これまで、 Bi_2Te_3 や PbTe に代表されるように、性能は良いが、重金属を含み、重たく、有害、資源的に希少な金属を用いるなど、地球環境に優しくない化合物が多かった。これを打破するために、「電気的には良好な結晶で、熱的にはアモルファスのような熱伝導率の低い材料 (PGEC : Phonon Glass and Electron Crystal)」の概念が提唱され、クラスレート化合物が PGEC 熱電変換材料の候補の一つとして、盛んに研究が進められている。

(2) 磁性クラスレート

MRAM を構成している磁気抵抗素子に関しては、最近、半導体プロセス技術に適した磁性半導体を用いる研究が盛んになっている。しかし、これらの材料においては、キュリー温度が低く、まだ、室温で動作する実用材料の開発には至っておらず、室温で動作する高性能な材料開発が求められている。最近、キュリー温度が磁性半導体の中で比較的高い温度(170K)を示す、IV族元素で構成され、磁性イオンを含んだクラスレート化合物が見出されている。

2. 研究の目的

本研究では、クラスレートのナノ機能分離構造を明らかにし、それを利用した高性能な磁電・熱電機能素子の可能性を探ることを目的とする。

(1) 熱電クラスレート

カゴの中に内包される原子(イオン半径、原子量、価数など)と骨格原子(カゴのサイズ、骨格原子の種類)との関係の中で、クラスレートの熱的性質を決める因子と、骨格原子の電気伝導に及ぼす内包原子の影響につ

いて明らかにする。また、クラスレートのナノ機能分離構造において、熱的機能と熱電的機能がどの程度まで独立に制御し得るかを明らかにし、これを利用した高効率熱電変換素子開発のための熱電クラスレートの材料開発指針を得る。

(2) 磁性クラスレート

この化合物の磁性半導体としての可能性を明らかにし、次いで、カゴの中の磁性イオンによる磁気特性と骨格原子の電気伝導のそれぞれの特性を明らかにする。さらに、磁性イオンと骨格原子の電子との相互作用について調べ、磁性クラスレートにおける高いキュリー温度を実現するための指針を得る。また、磁性クラスレートの薄膜を作製して、磁性クラスレートの磁気抵抗素子の可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 熱電クラスレート

熱電クラスレートに関しては、その焼結体を放電プラズマ焼結(SPS)法により作製した。得られた焼結体について、ゼーベック係数(S)、電気伝導率(σ)、熱伝導率(κ)の熱電的特性の温度(T)依存性を測定し、熱電性能(無次元性能指数: $ZT=S^2\sigma T/\kappa$)を評価した。また、ホール測定により室温でのキャリア密度、ホール移動度も測定した。

作製した熱電クラスレートは、ゲスト置換系: $\text{K}_{8-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_8\text{Sn}_{38-x}$ 、ホスト置換系: $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Sn}_{46-x}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Sn}_{46-x}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_y\text{Sb}_y\text{Sn}_{46-x-y}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{20}\text{Cu}_x\text{Sn}_{28-x}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_{30}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Pd}_x\text{Sn}_{30}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Pt}_x\text{Sn}_{30}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_y\text{Sn}_{46-x-y}\text{Ge}_x$ などである。

(2) 磁性クラスレート

磁性クラスレートに関しては、熱電クラスレートと同様に、SPS法により焼結体を作製する以外に、磁性クラスレートをを用いた素子の作製を念頭に、磁性クラスレートの薄膜作製をrfスパッタ法により行った。得られた焼結体、薄膜とも、キャリア密度、ホール移動度の他に、熱電的特性の温度依存性などの電気的特性を測定した。また、磁気特性として、SQUIDによる磁化の温度依存性の測定を行った。

作製した磁性クラスレートは、Type-I $\text{Ba}_8\text{Fe}_y\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x-y}$ 、Type-III $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ 焼結体とそれらの薄膜である。

4. 研究成果

(1) 熱電クラスレート

① Type-VIII Sn 系クラスレート

Type-VIII $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は、焼結体では、p型の熱電性能が悪い。そこで、焼結体試料のp型の性能を向上させるために、Snの一部をGeで置換した $\text{Ba}_8\text{Ga}_y\text{Sn}_{46-x-y}\text{Ge}_x$ の作製を行った。Ga組成 $y=19$ に固定して、Ge

の組成を $x=0\sim 10$ と変化させた試料については、この Ge 置換量の範囲では、格子定数が Ge 置換量 x にほぼ比例して減少し、Ge が置換されているものと考えられた。これらの試料のキャリア密度と移動度は無置換の試料に比べて増加し、Ge 置換量 x の増加に伴って、それぞれ増加した。特に、室温での移動度は $6.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ と無置換の試料の $2.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ に比べて大幅に改善した。これは、p 型の組成領域では、もともと格子が不安定であるのに対して、Ge が格子に置換されると、結合長の短いものが導入されて格子が安定化し、アクセプターである Ga の活性化またはキャリアをトラップする欠陥の減少によるキャリア密度の増加、キャリアの伝導を妨げる欠陥や構造の乱れの減少による移動度の増加が考えられる。この結果、出力因子は、Ge 置換量 $x=4$ で、最大 $12.4\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ (500K) に達し、n 型焼結体で得られた $12.5\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ の値に匹敵するものであった。格子熱伝導率は、Ge 置換量 x の増加に伴って、 $x=8$ までは減少したが、それ以上では、格子定数の減少に伴ってカゴが小さくなり、ラットリング現象が抑制されるために、格子熱伝導率は増加した。

熱電性能が最も良かった Ge 置換量 $x=8$ に固定して、Ga 置換量 y を $y=12\sim 20$ まで変化させて、キャリア密度を制御した試料 $\text{Ba}_8\text{Ga}_y\text{Sn}_{38-x}\text{Ge}_8$ を作製した。 $y=14$ 以下では n 型、 $y=16$ 以上では p 型の伝導を示した。p 型試料では、 $y=20$ ではキャリア密度は $p=10^{21}\text{cm}^{-3}$ に近いものが得られた。図 1 は $\text{Ba}_8\text{Ga}_y\text{Sn}_{38-x}\text{Ge}_8$ の無次元性能指数 ZT の温度依存性である。 $y=20$ では出力因子の最大値が $52\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ とこれまでになく異常に高く、無次元性能指数は $ZT=1.2$ (450K) を超えた。一方、n 型試料では、 $y=13$ で無次元性能指数の最大値は、 $ZT=0.2$ と低く、無置換の熱電性能を超えるものは得られなかった。

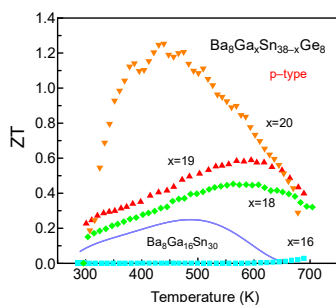


図 1

② Sn 系クラスレート材料のキャリア散乱現象の解明

Type-VIII $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ について、単結晶と多結晶（焼結体）試料の低温でのホール測

定を初めて行った。単結晶試料は広島大学大学院先端物質科学研究科の高島教授の研究室から頂いたものがある。ここに、謝意を表す。図 2(a)、(b)はそれぞれ n 型及び p 型の試料のホール移動度の温度依存性である。

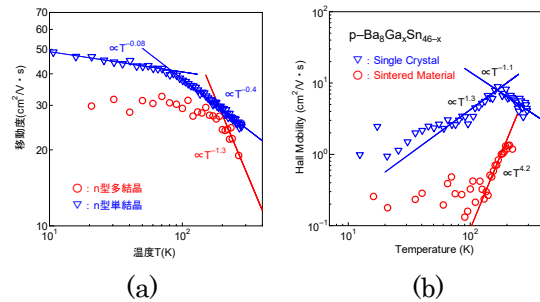


図 2

n 型試料に関しては、多結晶試料では室温付近で音響フォノン散乱が見られ、単結晶試料でも温度依存性がきつくないが、音響フォノン散乱と考えられる移動度の低下が見られる。低温領域では、移動度はあまり温度に依存せず、中性不純物散乱が支配的だと考えられる。低温での移動度の低下が見られないので、カゴ内の Ba^{2+} イオンによる散乱はあまり影響ないと考えられる。単結晶試料と多結晶試料のホール移動度の全体的な温度依存性は、ほぼ同様であることから、n 型試料に関しては、いずれの試料もキャリアの散乱機構は同様なものと考えられる。

一方、p 型試料では、n 型試料と異なって、いずれの試料についても、低温領域で移動度の低下が見られた。単結晶試料は、低温領域で、イオン化不純物散乱と考えられる移動度の温度依存性を示した。しかし、多結晶試料では、移動度の温度依存性がイオン化不純物散乱のものと考えられず、ホッピング伝導のような活性化型の移動度の温度依存性を示した。この原因として、n 型では多結晶の粒界障壁の影響は少ないのに対して、p 型ではその障壁が伝導に大きく影響していることが考えられるが、詳細はまだ未解明である。しかし、この移動度の温度依存性の違いが、Type-VIII $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 焼結体の n 型、p 型の熱電性能の違いと関係があると思われる。

(2) 磁性クラスレート

① Type-III Ge 系クラスレート

Type-III $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ ($x=0\sim 5$) の焼結体を作製した。得られた試料は Fe 無置換の $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$ から Fe 及び Ga が增加するにつれて格子定数が減少し、Fe 及び Ga が Ge と置換しているものと考えられた。これら

の試料は、Fe 及び Ga が Ge と置換することにより、キャリア密度が $6.2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ から $1.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ へ減少し、Fe 及び Ga が 3 価のアクセプターとして働いていることがわかった。

図 3 は、 $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_1\text{Ge}_{23}$ の 5K での磁化曲線である。また、図 4 はこの試料の磁化の温度依存性である。得られた試料はわずかではあるが、保持力をもつヒステリシスの磁化曲線を示し、低温では強磁性のふるまいを示すことがわかった。この試料の磁化の温度依存性は、 $\sim 250\text{K}$ 付近にキュリー温度をもつことがわかる。また、磁場中冷却と無磁場中冷却での磁化の温度依存性が異なり、 $\sim 200\text{K}$ 以下で、Fe イオンが 4 配位の格子位置に置換して起こるフラストレーションによるスピン・グラス相を示すことがわかった。

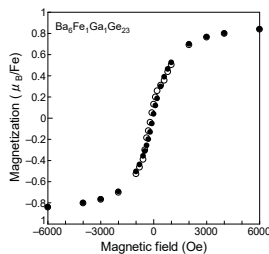


図 3

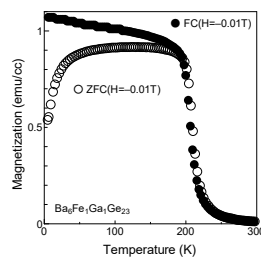


図 4

これらの試料の Fe1 個の磁気モーメントは、Ga 組成が増加する（キャリア密度が減少する）につれて、わずかに減少する傾向があった。それらの値は約 $0.7 \sim 1.1 \mu_B$ であり、 Fe^{3+} の磁気モーメント ($s=5/2$) の $5.9 \mu_B$ の値に比べてはるかに小さい値をもっている。これは、Fe の磁気モーメントがキャンティングしていることに起因していることが考えられる。

これらの試料の磁化の温度依存性から、アロット・プロットにより求めたキュリー温度のキャリア密度依存性を図 5 に示す。Ga 組成を増やして、キャリア密度を減少させることにより、キュリー温度がこの系

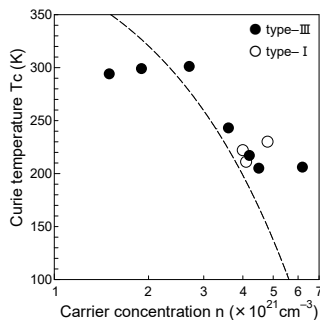


図 5

のクラスレートで報告されている値より高くなり、室温近傍まで上昇した。

Type-III $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ のキュリー温度はキャリア密度依存性を示し、RKKY相互作用による磁化の発現が示唆された。そこで、RKKY相互作用によるキュリー温度の計算を行った。その結果を図中の点線に示す。計算結果は $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ のキュリー温度のキャリア密度依存性をほぼ再現できることがわかった。しかし、計算に用いた原子内 s-d 相互作用 J_{sd} の値が 1.4eV と、他の磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($J_{sd}=0.62\text{eV}$), $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($J_{sd}=1.0\text{eV}$) など比べて大きな値となった。

② Type-I Ge 系クラスレート

Type-I $\text{Ba}_8\text{Fe}_y\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x-y}$ ($x=2 \sim 15, y=1, 2$) の焼結体を作製した。得られた試料は、Type-III $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ と同様に、Fe 及び Ga が增加するにつれて格子定数が減少し、Fe 及び Ga が Ge と置換していることがわかった。これらの試料のキャリア密度は $1.6 \times 10^{20} \sim 7.1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の範囲で変化し、その Fe 及び Ga 組成依存性は、Fe 及び Ga が 3 価のアクセプターとして計算したキャリア密度の組成依存性とほぼ一致して、Type-I の場合も、Fe 及び Ga が 3 価のアクセプターとして働いていることがわかった。

Type-I $\text{Ba}_8\text{Fe}_y\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x-y}$ も低温で強磁性体となっており、また、その磁化の温度依存性が磁場中冷却と無磁場中冷却で異なり、Type-III $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ と同様に、 $\sim 200\text{K}$ 以下で、スピン・グラス相を示すことがわかった。Type-I $\text{Ba}_8\text{Fe}_y\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x-y}$ の場合も、Fe1 個の磁気モーメントは、Ga 組成が増加する（キャリア密度が減少する）につれて、減少する傾向があり、それらの値は $0.2 \sim 1.4 \mu_B$ であった。Type-I も、Fe1 個の磁気モーメントは Fe^{3+} の磁気モーメントの値に比べてはるかに小さく、Type-III と同様、Type-I も Fe の磁気モーメントがキャンティングしていることが考えられる。

これらの試料のキュリー温度のキャリア密度依存性を、Type-III $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ の結果と合わせて図 5 に示す。Type-I $\text{Ba}_8\text{Fe}_y\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x-y}$ も RKKY相互作用により計算したキャリア密度依存性に近いキュリー温度を示し、Type-I の磁性もキャリアが Fe イオンの磁化を揃える RKKY相互作用によることが示唆された。

③ Ge 系クラスレート薄膜

Type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ と Type-III $\text{Ba}_6\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{21.5}$ の薄膜を Si 及び石英ガラス基板上に、rf スパッタ法により作製した。ターゲットはそれぞれ Type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ と Type-III $\text{Ba}_6\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{21.5}$ の焼結体を用いた。図 6、図 7 に、それぞれ基板温度を変化さ

せて、石英ガラス基板上に作製した Type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 、Type-III $\text{Ba}_6\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{21.5}$ 薄膜の X 線回折パターンを示す。Type-I 薄膜については、基板温度 700°C 以上で、Type-I 構造が成長しているが、Type-III 薄膜の場合は、Type-I 構造が混在しており、Type-III 単相の薄膜は得られなかった。

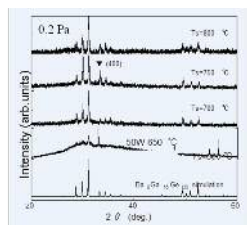


図 6

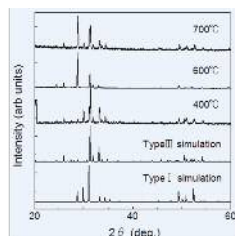


図 7

Type-I 単相が得られたので、Type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 焼結体ターゲットに Fe チップを載せた複合ターゲットを用いて、Fe ドープ $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{30}$ 薄膜を作製した。Fe の組成 $x=4.5$ までは、Type-I クラスレート単相であったが、それ以上の Fe 組成では Fe の析出が見られた。これらの薄膜は低温度で強磁性を示した。しかし、飽和磁化から求めた Fe1 個当たりの磁気モーメントは $0.23\mu_B$ で、焼結体試料で得られた値の 1/3 程度と小さい値であった。また、この試料のキュリー温度は約 250K であった。この薄膜試料のホール測定を行い、異常ホール効果の観測を試みたが、ホール電圧の磁場依存性の測定が困難であり、異常ホール効果を確認することができなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 8 件)

- ① 山本拓典, 岸本堅剛, 小柳剛, $\text{Ba}_8\text{Ga}_y\text{Sn}_{46-x-y}\text{Ge}_x$ の熱電気的特性”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012.3.17, 早稲田大学, 東京都.
- ② 山本拓典, 岸本堅剛, 赤井光治, 浅田裕法, 小柳剛, P 型 Sn-Ge 混晶系クラスレート焼結体の熱電気的特性, 第 22 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム, 2011.9.8, 北九州国際会議場, 北九州市.
- ③ 加藤史明, 佐野瑛一, 丸山司, 岸本堅剛, 小柳剛, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ クラスレートの元素置換とその熱電気的・時期的特性, 第 22 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム, 2011.9.8, 北九州国際会議場, 北九州市.
- ④ 丸山司, 上浦将来, 岸本堅剛, 赤井光治, 浅田裕法, 小柳剛, P 型 $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Sn}_{46-x}$ クラス

レートの第四元素置換による熱電気的特性の改善, 第 8 回日本熱電学会学術講演会, 2011.8.8, 北海道大学, 札幌市.

- ⑤ 福原文織, 林雅弘, 岸本堅剛, 浅田裕法, 小柳剛, $\text{K}_8\text{Ga}_8\text{Sn}_{38-x}\text{Ge}_x$ の作製と熱電気的特性, 第 8 回日本熱電学会学術講演会, 2011.8.8, 北海道大学, 札幌市.
- ⑥ 上浦将来, 小柳剛, 岸本堅剛, 河野欣, 田口隆志, $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Sn}_{46-x}$ 単結晶及び焼結体の輸送特性, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011.3.25, 神奈川工科大学, 厚木市 (震災により中止).
- ⑦ 嶋田拓磨, 石田貴一, 小柳剛, 浅田裕法, 岸本堅剛, Fe ドープクラスレート化合物 $\text{Ba}_6\text{Fe}_1\text{Ga}_x\text{Ge}_{24-x}$ の合成と磁気特性, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2010.9.14, 長崎大学, 長崎市.
- ⑧ 岡晃功, 財満修, 岸本堅剛, 浅田裕法, 小柳剛, マグネトロンスパッタ法による遷移金属ドープ $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ クラスレート薄膜の作製, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2010.9.14, 長崎大学, 長崎市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小柳 剛 (KOYANAGI TSUYOSHI)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 90178385

(2) 研究分担者

浅田 裕法 (ASADA HIRONORI)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 70201887
岸本 堅剛 (KISHIMOTO KENGO)
山口大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 50234216