

## クラスレート化合物の軟X線光電子分光

谷垣 勝己<sup>a</sup>, 大橋 弘孝<sup>a</sup>, 小林 賢介<sup>a</sup>, 平井 俊成<sup>a</sup>, 熊代良太郎<sup>a</sup>,  
池本 夕佳<sup>b</sup>, 中野 岳仁<sup>c</sup>, 鎌倉 望<sup>b</sup>, 青柳 忍<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪市立大学大学院理学研究科, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 1,  
<sup>c</sup>JASRI/SPRING-8

### 背景

20世紀後半にナノクラスタ固体の研究は新しい局面を迎えて、多くの新物質が開拓された。特に多面体構造を基本として作りだされるIV族多面体ネットワーク物質は、注目を集めている。IV族多面体クラスタは、多面体の種類の組み合わせに依存して結合様式の変化により、図1に示されるような種々の共有結合結晶を形成する。これらのクラスタ結晶の着目すべき点は、階層的な物質設計をすることができ、その階層構造に基づく伝導電子-磁性電子-フォノン（クラスタ内フォノンならびに格子フォノン）の間の相互作用の変化に応じて、種々の物性が発現することである。しかし、これらの物質の電子状態に関しては判明していないことが多い。従って、次世代のエレクトロニクス材料として発展させるためには、電子状態に関する詳細な理解を必要とする。特に新素材に関しては、電子状態を把握するためには、そのバンド構造を詳細に理解する必要があるが、光電子分光は一般に物質の表面の影響を大きく受け、真の電子状態を知ることは容易ではない。このような場合でも、これまでの研究により、SPRING-8 (BL25SU)における軟X線光電子分光は、試料内部からの信号を高精度に測定することができるので、これらの物質の電子状態を理解する上で強力な測定法である事を明白にしてきた。また、照射エネルギーを変化させた実験により、各原子種の波動関数が各バンド形成に参与しているかまで含めて、詳細な議論をすることが可能である。本研究では、電子

相転移を示すBa<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>のクラスレート物質のバンド状態密度 (DOS) を測定して、物性との関係を理解することを目的とした。

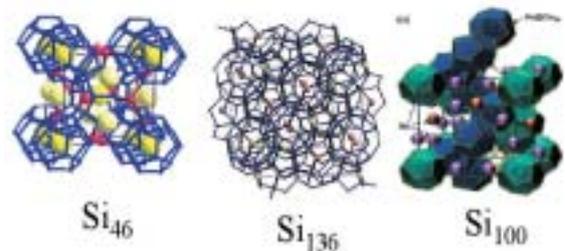


図1. ナノ多面体構造を有するタイプIからタイプIIIのクラスレート構造

### 実験

合成された種々の元素を含むSiならびにGeクラスタ固体を光電子分光を測定する真空チャンバー内で劈開して、試料の清浄面を得た。測定に際しては、現在の標準測定装置の状態を使用して、クライオスタットにより温度を変化させてスペクトルを測定した。フェルミ近傍、価電子帯、Ba4d、Ge3d内殻のそれぞれについて、電子相転移の温度を跨ぐ低温 (20K) と高温 (300K) の温度で実験をした。また、20KにおいてBa共鳴光電子分光についても行った。

### 結果および考察

200Kで電子相転移を示すBa<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>クラスレート化合物を300Kと20Kで光電子スペクトルを測定した。励起エネルギーは776eVであった。300Kのスペクトルにはフェルミ面直下に幅の狭いバンドが観測され、金属的なバンドを示していることがわかった。このバ

ンドから約 1 eV のギャップを隔てて Ge ネットワークの価電子帯 (p 及び sp バンド) の上端が観測される。温度変化に関してフェルミ面付近に注目すると、Ba 5d 軌道に由来する幅の狭いバンドが 300 K と 20 K を比べると、強度が顕著に増大した。このことは低温に行くに従って、フェルミ面の電子状態密度が下がり、金属から非金属に向かった電子相転移が生じたことを顕著に表している。また、フェルミ面のバンドのみならず、価電子帯の広いエネルギー領域に渡って 300 K のバンドと 20 K のバンドを比べると、20 K の価電子帯の状態密度が低下して電子相転移が生じていることが観測された。

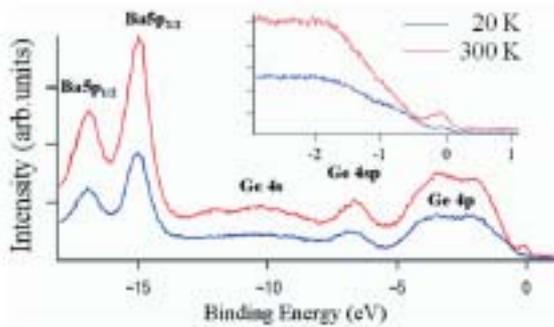


図2. Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>の価電子帯光電子スペクトル及びフェルミ近傍の高分解能スペクトル。

Ba 4d、Ge 3d についての内殻光電子分光を同様の温度で測定した。Ba 4d について、低エネルギー側から Ba 4d<sub>3/2</sub>、Ba 4d<sub>5/2</sub> である。300 K と 20 K を比べると、明らかにスペクトル形状が変化していることがわかる。また、300 K の測定スペクトルでは、それぞれの Ba 4d に微細構造が見られ、この分裂は 20 cage、開放 20 cage、擬立方構造に由来した 2 : 3 : 1 の強度比を示す構造が現れていることがわかる。これは、環境の異なった Ba のピークがそれぞれラットリング運動によって少しブロードになって見えているものであると解釈できる。20 K については、Ba の環境が低温で

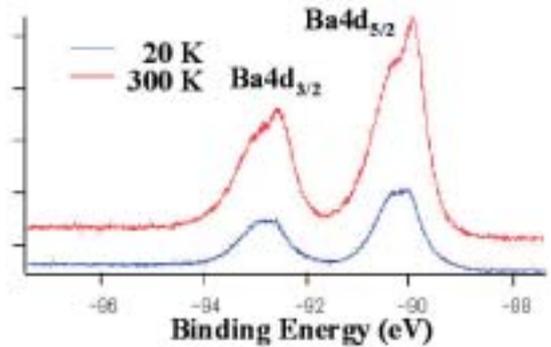


図3. Ba 4dの内殻光電子スペクトル

ラットリング運動が止まり、中心からずれた事により変化を受け 1 つの大きなブロードのピークになったと解釈できる。

### 今後の課題

限られたポテンシャルにおける異常熱運動 (ラットリング現象) は、これまで実用には大きな値とはならなかった熱起電力が非常に大きくなることが期待され、Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub> は、電子相転移現象だけでなく、熱電変換材料としても優れた物質で応用的にも興味深い物質系である。将来のエネルギー問題を解決することができる素材に発展していくことを期待している。

### 発表論文

- [1] 小林等, " Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>の構造と物性, " 第24回フラーレン・ナノチューブシンポジウム, 岡崎, 1月8日-10日, 2003 (口頭発表).