

キャリアを注入したクラスレート化合物の軟 X 線光電子分光

谷垣勝己^{a,b}, 平井俊成^a, 大橋弘孝^a, 小林賢介^a, 池本夕佳^c, 中野岳仁^c, 鎌倉望^c, 伊藤孝寛^c, 熊代良太郎^b, 福岡宏^d

^a大阪市立大学大学院理学研究科, ^bCREST/JST, ^cJASRI/SPring-8, ^d広島大学大学院工学研究科

背景: 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ている。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、大きな注目を集めている。IV 族多面体クラスタの特徴は、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種々の共有結合結晶を形成することである。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事ができ、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てくためには、電子状態に関する詳細な理解を必要とする。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、高品質の物質でない限り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

関与しているのかという事まで含めて、詳細な議論をすることが可能である。

Sn は Si や Ge と比較して、原子半径が大きく歪みのあるクラスレート構造を示す。特に図 1 に示すように $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は同じ組成において、Pm-3n と別の空間群 I-43m の 2 種類の空間群のクラスレートが存在する。本報告では、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の電子状態がこれらの空間群の違いによってどのように変化するのか、詳細な研究を進めた。

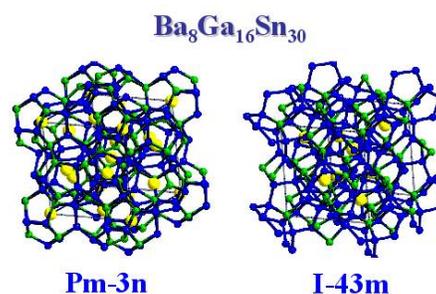


図 1. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ における空間群 Pm-3n および I-43m の結晶構造。

実験: $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の組成を有するクラスタ固体で 2 種類の空間群 Pm-3n と I-43n を有する物質を種結晶を利用することにより合成することに成功した。合成された物質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、Sn 内殻のそれぞれについて、20K の温度で実験をした。また Ba 共鳴光電子分光についても検討した。

結果および考察：

Ba₈Ga₁₆IV₃₀ (IV = Si, Ge, Sn) のクラスレートにおいては、Si および Ge を構成元素とした場合には、Pm-3n の空間群を有するクラスレート構造が最も安定である。しかし、Sn の場合には I-43m の空間群のクラスレートが電気炉を用いて合成される。今回条件を検討する事により高周波加

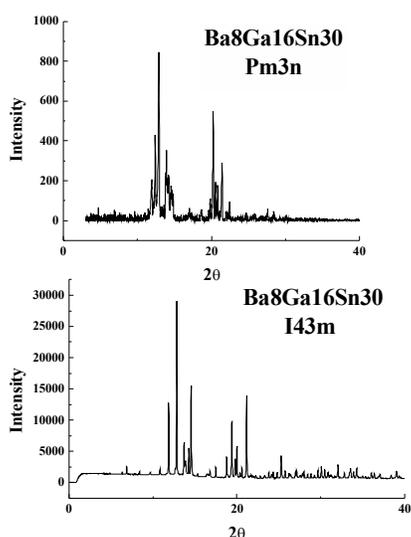


図 2 : I-43m および Pm-3n の空間群を有す

る Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ の粉末 X 線回折像。

熱法を用いて徐冷することにより同様の組成の物質を合成する事に成功した。また、種結晶として Ba₈Ge₄₃ を用いて同じく高周波加熱法で急冷する事により同様の組成で Pm-3n の空間群を有するクラスレートも合成する事に成功した。このように Sn を主成分とするクラスレートは、合成条件を精密に制御すると、2 種類の空間群を分離して合成することができる。

合成した物質のバンド構造を、Spring8 (BL25SU) で軟 X 線光電子分光を用いて測定し

た結果を図 3 に示す。軟 X 線光電子分光の現在の分解能 80meV を考えると、本物質は半導体であることが光電子分光から推察される。この結果から、Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ が半導体である理由は、空間群が異なるためではないことが判明した。Si, Ge, Sn の電子状態を更に詳細にかつ系統的に理解することは重要であろう。

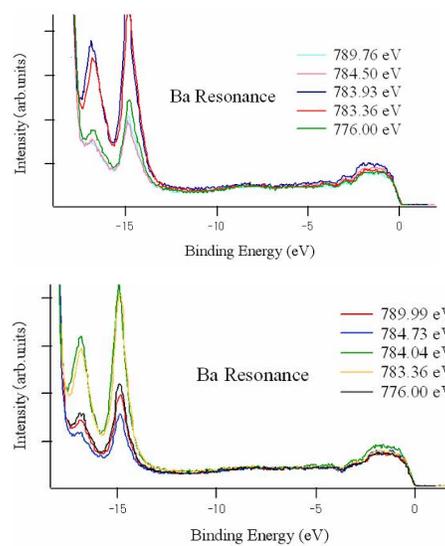


図 3 . 軟 X 線光電子分光による I -43m および Pm-3n の 2 つの構造を有する結晶のバンド。

今後の課題： クラスレート物質には、種々の構造がある。このような物質群を構造と電子状態の観点から総合的に理解することは重要なことである。クラスレート多面体物質群の詳細な理解を基本にして、次世代の新しい物質を開拓することが今後の課題である。

発表論文

Isotope Effect, Phonons and Specific Heat of Ba₈Si₄₆ Superconductor, K. Tanigaki, T. Shimizu, K. M. Itoh, J. Teraoka, Y. Moritomo, and S. Yamanaka, Nature Materials, in press.