

次元を制御したクラスレート化合物の軟 X 線光電子分光

**Soft X ray Photoelectron Spectroscopy of Clathrates
with Controlled Dimensionality**

谷垣勝己^{a,b}, 小林賢介^a, 山本貴生^a, 吉川晋矢^a, 郭方准^a, 鎌倉望^c, 熊代良太郎^c, 福岡宏^c,
山中昭二^{c,d}

Katsumi TANIGAKI^{a,b}, Kensuke KOBAYASHI^a, Takao YAMAMOTO^a, Shinya YOSHIKAWA^a,
Guo FANGZHUN^a, Nozomi KAMAKURA^c, Ryotaro KUMASHIRO^c, Hiroshi FUKUOKA^c,
and Shoji Yamanaka^{c,d}

^a 大阪市立大学, ^bCREST/JST, ^cJASRI/SPring-8, ^d 広島大学

^aOsaka City University, ^bCREST/JST, ^cJASRI/SPring-8, ^dHiroshima University

正 12 多面体を基本的な要素として構成されるタイプ III クラスレート物質 Si_{100} と Ge_{100} は、結晶構造は等価であるが、電子物性は大きく異なる。 $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ は室温から低温まで金属であり電子相転移は観測されないのに対して、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は 200K 近傍で良い伝導性の金属から悪い伝導性の金属へと電子相転移を示す。軟 X 線光電子分光測定の結果、フェルミ準位での状態密度は Si ネットワークでは大きな変化を示さないのに対して、Ge 系ネットワークでは高温相から低温相へ移る際に大きく減少することが確認された。

We have studied the third type structure of both Ba doped Si_{100} and Ge_{100} compounds and known that the both have completely the same crystal structure. However, at the same time, it has been found that they show very different electronic properties, the former being a good metal and the latter shows an intriguing electronic phase transition. In order to understand where such difference in their electronic states comes from, we have employed soft X ray spectroscopy using a high energy facility of SPring-8. The temperature dependence near the Fermi surface clearly shows that a large decrease in the density of states at the Fermi level occurs from high to low temperatures in the case of $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$, while no change in the case of $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$.

背景

比較的大きなサイズのクラスタが炭素系物質において最終的に確認されたのは、1990 年に入ってからであり、まだ最近のことである。発見された炭素系クラスタ C_{60} およびナノチューブの他に、現在ではシリコンおよびゲルマニウム

系物質においても同様の多面体クラスタ物質が見出されている。炭素系クラスタを基本単位として形成される結晶が多くの場合、ファンデアワールス結晶であるのに対して、シリコンおよびゲルマニウム系クラスタを基本単位として形成する結晶は、共有結合結晶であることが多い。

後者の場合に作り出される結晶は、多面体クラスターの種類に依存して図1に示されるように多種多様な結晶が生み出される。

タイプ I と呼ばれる IV_{46} 結晶($IV=Si$ および Ge)では、 Si_{46} と Ge_{46} で電子物性が大きく異なる。これは、 Ge 元素の場合にはイオン半径が大きいために、タイプ I 構造のクラスレート結晶では歪が生じるので、結晶格子を形成する元素に非占有部分ができるためであることがわかった。一方、タイプ III 構造のクラスレート物質 IV_{100} ($IV=Si$ あるいは Ge)物質に関しては、SPring-8 における粉末構造解析の結果から、タイプ I 構造の場合とは異なり Si_{100} と Ge_{100} は等価な結晶構造であることがわかった。しかし、伝導ならびに磁性を測定したところ大きな違いがあることがわかった。

本研究課題は、タイプ III 構造のクラスレートにおいて、結晶学的に等価である $Ba_{24}Si_{100}$ と $Ba_{24}Ge_{100}$ で観測された伝導と磁性の物性の違いが生じる原因を解明することを目的として、軟 X 線光電子分光測定を行う研究である。電磁波の固体表面からの侵入長がある程度深い軟 X 線光電子分光の場合には、今回のように清浄表面を有する薄膜の形成が困難である物質に対しても有効な測定が可能であり、本測定法を今回の研究対象に適用することは意義がある。

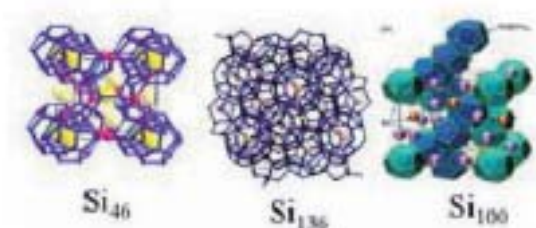


図1 シリコンで形成する種々の多面体クラスター固体：左からタイプ I(Si_{46})、タイプ II(Si_{136})、タイプ III(Si_{100})。内包できる原子を同時に示してある。

実験

$Ba_{24}Si_{100}$ は、ダイヤモンドアンビルセルを使用して高圧下で合成した。一方、 $Ba_{24}Ge_{100}$ は高周波加熱炉を使用して、量論比で混合した試料を加熱溶解させることにより合成した。合成した試料を、軟 X 線光電子分光用のセルに装着して $10^{-9}Pa$ の高真空下で壁開することにより測定用の界面を準備した。測定は、SPring-8BL25SU のビームラインを利用して行った。測定においては、温度可変装置を使用して、スペクトルの温度依存性を調べると共に、価電子帯近傍ならびに内殻レベルの詳細なスペクトルを測定して議論した。

結果および考察

合成した $Ba_{24}Si_{100}$ および $Ba_{24}Ge_{100}$ に対して、軟 X 線光電子分光スペクトルを 20K と 300K で測定した。図2に示すように、 $Ba_{24}Si_{100}$ は 300K で測定したスペクトルに比較して 20K の温度におけるスペクトル変化は、通常の金属が示す挙動と同様な挙動を示した。これは、 $Ba_{24}Si_{100}$ は金属であり 20K までは電子相転移は生じないことを明確に示している。これに対して、 $Ba_{24}Ge_{100}$ ではフェルミ準位における状態密度が 300K にお

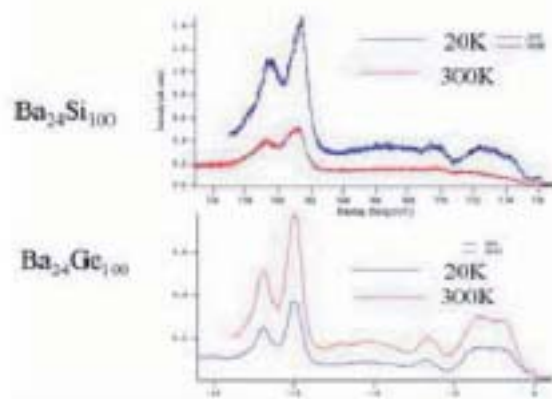


図2 $Ba_{24}Si_{100}$ および $Ba_{24}Ge_{100}$ に対する価電子帯近傍の光電子分光スペクトル。各スペクトル図において上が測定温度 20K の場合で、下が測定温度 300K の場合である。

ける測定と比較して低温で著しく低下していることが明らかになった。この事実は、電子相転移が $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ で生じることを明確に示している。この結果は、電気伝導ならびに磁気測定で観測された結果と一致している。

電子相転移と内包原子の影響との関係を明確にするために、2つの物質系に対して Ba の内殻領域のスペクトルを測定した。その結果、 $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ および $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の両方の試料で変化が観測され、 Ba のラットリング運動による変化は2つの物質系で共通であることがわかった。この事は、 Ba の熱的なラットリング運動が電子転移に直接に関係すると結論できないことを示唆している。また、 Si 骨格ならびに Ge 骨格の内殻領域のスペクトルも測定した。その結果、温度依存があることが判明した。以上の事実を総合して考えると、 Si 系ならびに Ge 系の2つの物質系で温度に対する電子状態が異なる理由は、バンド状態の安定性にあると言える。 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の金属状態バンドは不安定で、 Ba の熱運動に伴うラットリング運動が契機となって、電子相転移が生じるものと解釈される。

今後の課題本研究では、シリコンおよびゲルマニウムの多面体クラスタを基本として構成される結晶の物性を軟 X 線光電子分光に基づき詳細に検討した。序論に記載したようにシリコンおよびゲルマニウム元素は、合成法を工夫すると多面体クラスタを構成する。これらの多面体クラスタの種類を操作することにより、多種多様な多面体ネットワーククラスタ固体が形成する。多面体クラスタの特徴は、内包空間があり原子を内包できることである。この原子の熱振動には、結晶のネットワークとは異なる運動の自由度が存在する。このような自由度は、従来の物質の電子状態ならびにフォノン状態とは異

なる多面体クラスタ特有の状態を生み出す。このように多面体クラスタネットワーク固体は、次世代の電子材料として多くの可能性を秘めている。今後、ナノ領域のクラスタ構造と発現する電子物性の関係を基本的に理解していく事が重要と考えられる。