

タイプ III クラスレートの軟 X 線光電子分光 Soft Xray Photoelectron Spectroscopy of Type III Clathrates

谷垣勝己^a、良知 健^a、熊代良太郎^a、廣芝伸哉^a、
成田清嗣^a、西野琢也^a、郭 方准^b、小林啓介^b

Katsumi Tanigaki^a, Takeshi Rachi^a, Ryotaro Kumashiro^a, Nobuya Hiroshiba^a,
Kiyotsugu Narita^a, Takuya Nishino^a, Guo Fangzhun^b, Keisuke Kobayashi^b

^a 東北大学、^b 高輝度光科学研究センター

^aTohoku Univ., ^bJASRI

軟 X 線光電子分光を用いて、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ および $\text{Ba}_{24}\text{GeSi}_{100}$ の電子状態を研究した。その結果、電子その転移を示す $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ では、電子相転移の前後でフェルミ準位近傍で電子状態の大きな変化が観測された。また、Ba4d の内殻スペクトルにおいて室温と 20K で線幅における変化が観測された。この結果は、Ba のラットリング運動と発現する電子相転移が強く相関をもっている事実を示唆する。

The electronic states of $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ are studied by soft x-ray photoelectron spectroscopy XPS at a high-energy photon factory. A large reduction in the density of states DOS at the Fermi level is clearly shown before and after the electronic phase transition at 200 K. The changes in the spectrum widths and the fine structures of the core-level Ba 4d spectra give a very reasonable indication of the Ba-atom rattlings in the clathrate polyhedra. On-resonance experiments using the excitation from Ba 3d to 4f levels display that the wave functions of Ba 5d and 6s orbitals give only a small contribution to make a Fermi surface through the hybridization with the Ge_{20} cluster orbitals.

背景と研究目的

近年、スカッテルダイトやクラスレートなどの物質が注目されている。図 1 に示すスカッテルダイトは、一般式 $\text{LnT}_4\text{X}_{12}$ で表される物質であり、プニコゲン元素 ($\text{X} = \text{P, As, Sb}$) で作られる籠の中に希土類元素 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) を内包した構造とみる事ができる。その籠の外の格子の間隙に、遷移元素 ($\text{T} = \text{Fe, Ru, Os}$ 等) が挿入される。一方、同図に示したクラスレートは、一般式 $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{C}_{30}$ で表される物質で、III 族元素

である B や IV 族元素である C (Si および Ge) の作る籠の中にアルカリ金属やアルカリ土類金属である A を内包した構造をしていると考えることができる。また、Eu のような希

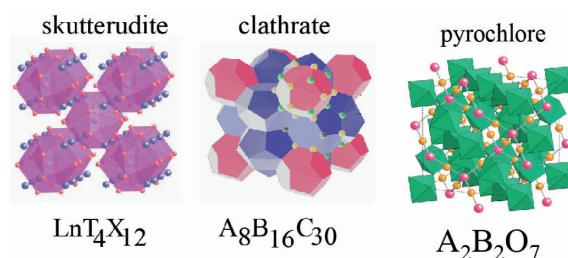


図1. 内部空間を有する種々の物質群。

土類元素を内包したり、Mn のような遷移元素を格子置換することも可能である。

籠状クラスタが有するナノ空間に着目して、このような物質を眺めた場合、内包原子は物質を構成する元素が形作る籠形状クラスタの内部空間の特異なエネルギーポテンシャルの中で閉じ込められ、異常な熱振動をする状態にあると考えることができる。このような空間に閉じ込められた原子は、籠状クラスタの内部空間が有するポテンシャルの中で非調和振動を伴う特別なフォノンとして存在する。このようなフォノンは、最近ラットリングフォノンと総称される。結晶固体の電子が、格子のブロッホ周期性を有するのに対して、ラットリングフォノンは、非晶質系ガラス状態にあると考えることができる。このような状態は、Phonon - Glass - Electron - Crystal (PGEC) と呼ばれる。このような特徴を有する物質では、結晶の繰り返しを基本するブロッホ状態の電子と原子運動に起因するガラス状態のラットリングフォノンの電子格子相互作用により新しい電子状態を創出することが期待される。本研究では、軟 X 線領域の光電子分光を用いて本物質系の電子状態に関して研究した。

実験

Ba₂₄Si₁₀₀ 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、Ba₂₄Ge₁₀₀ 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融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 10⁻⁹Pa 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-8 BL25SU 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

Ba₂₄Si₁₀₀ は室温から低温まで電子相転移は示さず、そのまま 1.45K で超伝導となる。一方、Ba₂₄Ge₁₀₀ は、以前報告されているように、200K で低抵抗の金属から高抵抗の金属へと電子相転移を生じ、その後さらに温度を下げていくと、270mK という極低温で超伝導となる。このように、Si₁₀₀ 骨格と Ge₁₀₀ 骨格は、同じ IV 族元素で形成される同等のネットワーク構造であるが、電子物性は大きく異なる。この違いは、さらに電気抵抗の圧力効果の実験結果を見ると顕著である。Ba₂₄Ge₁₀₀ は、圧力を加えると T_c が急激に上昇する。そして、1.5GPa で T_c は 3.2K 程度にまでなる。一方、Ba₂₄Si₁₀₀ は、圧力を加えるとその T_c は逆に低下することがわかった。このように、電気抵抗の圧力効果は、同じ骨格構造を有する Ba₂₄IV₁₀₀ であっても、構成元素が Ge か Si かに依存してその物性は大きく変化する。

Ba のラットリングフォノンと電子相転移この物性の違いが、何に起因するかという鍵を握ると考えられるのが、Ba のラットリング運動である。籠の形成するポテンシャルの中の Ba 原子の状態を見る一つの方法として X 線回折による電子密度分布を調べる方法が有効である。図 2 に示すように電子密度分布をみると、この 3 種類の籠ポテンシャルの中にある Ba 原子の中で、Ba(3) の電子密度分布が、Ba₂₄Ge₁₀₀ において、電子相転移 200K の前後で特に大きく変化することがわかった。

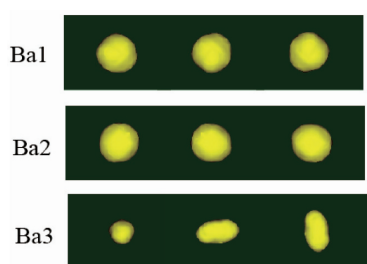


図2. 3種類のBaの電子密度分布。

同様の変化は、電子相転移の観測されない $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ では、室温から 20K までの温度範囲では存在しない。この結果を考えると、観測された 200K における電子相転移にBaのフォノンが関係している事は明白であると思われる。しかし残念ながら、X線解析からはBaがどのような時間スケールでこのような等価な局所ポテンシャルの中を運動しているのかは、定かではない。

Baの電子状態を別の観点から研究する事は興味がある。図3にBa 4dの内殻軟X線光電子分光を測定した結果を示した。Baの内殻スペクトルは、電子相転移の前後で変化した。これは、系の温度が下がるに従い、Baのラットリングフォノンが絡んだ電子格子相互作用により、幾つかの等価なポテンシャルの谷間にBaが存在する確率が変化するため

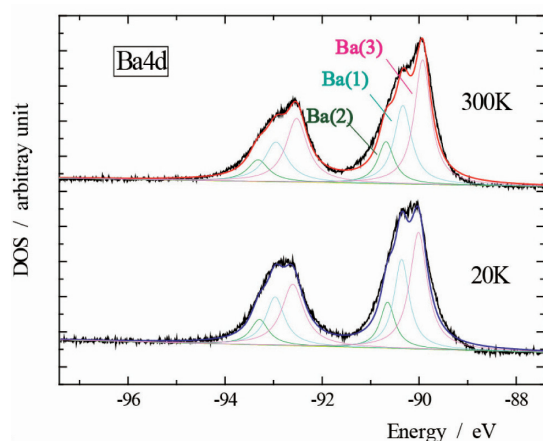


図3 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ のBa 4d内殻xpsスペクトル。

あると考えられる。このように、内殻準位の軟X線光電子分光からもBa原子のラットリング運動に関する情報を得ることができる。

今後の課題

ラットリングフォノンと電子状態の関係は、さまざまな物質で広範囲に見られる可能性がある。研究する物質群の範囲を広げて、現象の普遍性を検討する必要がある。

謝辞

本研究は、博士課程1年の良知健君が精力的に行った実験である。広島大学山中研究室、大阪市立大学村田研究室、東北大学極低温科学センター、東北大学金属材料研究所との共同研究として遂行された事を付記して謝辞を表す。

参考文献

- [1] T. Rachi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, J. Winter, and H. Kuzmany, Chem. Phys. Lett., **409**, 48 (2005). [2] T. Rachi et al., Phys. Rev. B, **72**, 144504 (2005). [3] T. Rachi, M. Kitajima, K. Kobayashi, FZ. Guo, T. Nakano, Y. Ikemoto, K. Kobayashi, and K. Tanigaki, J. Chem. Phys. **123**, 074503 (2005).

論文発表状況・特許状況

良知等、物理学会秋季年会、26pZB10、2006年