

高いゼーベック係数を有する三元 Tl 化合物の  
硬 X 線光電子スペクトルの温度依存性  
**Temperature-dependent hard X-ray photoemission spectra of  
ternary Tl compounds with high Seebeck coefficient**

三村功次郎<sup>a</sup>, 石津貴彦<sup>a</sup>, 山本和矢<sup>a</sup>, 高須純太<sup>a</sup>, 米平有里<sup>a</sup>, 脇田和樹<sup>b</sup>,  
マメドフ・ナジム<sup>c</sup>, 田口幸広<sup>a</sup>, 市川公一<sup>a</sup>, 楊科<sup>d</sup>, 池永英司<sup>d</sup>, 小林啓介<sup>e</sup>  
Kojiro Mimura<sup>a</sup>, Takahiko Ishizu<sup>a</sup>, Kazuya Yamamoto<sup>a</sup>, Junta Takasu<sup>a</sup>, Yuri Yonehira<sup>a</sup>,  
Kazuki Wakita<sup>b</sup>, Nazim Mamedov<sup>c</sup>, Yukihiko Taguchi<sup>a</sup>, Kouichi Ichikawa<sup>a</sup>, Ke Yang<sup>d</sup>,  
Eiji Ikenaga<sup>d</sup>, Keisuke Kobayashi<sup>d</sup>

<sup>a</sup>大阪府立大学, <sup>b</sup>千葉工業大学, <sup>c</sup>アゼルバイジャン科学アカデミー,  
<sup>d</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>e</sup>物質・材料研究機構  
<sup>a</sup>Osaka Prefecture University, <sup>b</sup>Chiba Institute of Technology,  
<sup>c</sup>Azerbaijan National Academy of Science, <sup>d</sup>JASRI, <sup>e</sup>NIMS

巨大ゼーベック係数を示す擬一次元 TlInSe<sub>2</sub>, TlGaTe<sub>2</sub> の構造相転移に伴う内殻準位の変化を、大型放射光施設 SPring-8 の BL47XU において硬 X 線光電子分光により調べた。各内殻ピークは、温度上昇に伴い 0.25 eV 高結合エネルギー側へ単調なシフトを示した。この傾向は、転移に伴い急激なシフトを示す層状の TlInS<sub>2</sub> とは異なるため、TlInSe<sub>2</sub>, TlGaTe<sub>2</sub> における相転移の推進力について検討した。

Temperature-dependent change in core-levels of TlInSe<sub>2</sub> and TlGaTe<sub>2</sub> with quasi one-dimensional structure and high Seebeck coefficient have been investigated by hard X-ray photoemission spectroscopy at BL47XU of SPring-8. Each core-level state in TlGaTe<sub>2</sub> appears to be shift by 0.25 eV towards higher binding energy when the temperature is up from 40 to 350 K. This behavior is different from the observed drastic temperature evolution of the core-level energy states in layered TlInS<sub>2</sub>. It is likely that the driving forces of the incommensurate phase transitions in chain and layered compounds of TlMeX<sub>2</sub> family are different.

キーワード：TlInSe<sub>2</sub>, TlGaTe<sub>2</sub>, 硬 X 線光電子分光, インコメンシュレート相, コメンシュレート相

**背景と研究目的：** 擬一次元結晶構造をもつ三元 Tl 化合物 TlMeX<sub>2</sub> (Me = Ga, In; X = Se, Te) は、構造の低次元性に由来した興味深い電氣的・熱電的性質を示す [1-3]。最近、TlInSe<sub>2</sub> が 410 K 以下で 10<sup>6</sup> μV/K もの巨大ゼーベック係数を示すことが見出され、一躍、熱電材料の候補として注目を浴びている [3]。このゼーベック係数の増大は、410 K 以上ではノーマル相 (N 相：高対称相) にある結晶構造が、410 K 以下で Tl の原子鎖がインコメンシュレート相 (I 相：ナノ空間変調構造) をとり、数 nm ほどの自然超格子構造を形成することで生じるものと示唆されている [3]。実際、我々は角度分解光電子分光実験より得た TlInSe<sub>2</sub> のエネルギーバンド中に I 相に関する指標を観測している [4]。本研究では、バルクの情報を明確に得られる硬 X 線光電子分光 (HX-PES: Hard X-ray Photoemission Spectroscopy) により、TlInSe<sub>2</sub> および、X 線解析から I 相およびコメンシュレート相 (C 相) の存在が既に確立された TlGaTe<sub>2</sub> [5] の内殻電子構造の温度依存性を観測することで相転移とゼーベック係数と

の相関を明らかにし、TlMeX<sub>2</sub> 系の熱電発電材料開発に活路を見出すことを目的とする。

変調周期が数 nm の自然超格子相 (I 相) を有する Tl 化合物の電子状態は、熱電特性を飛躍的に増大させるのみでなく、メモリ効果や非線形の電流-電圧特性の要因と考えられる [1]。つまり本研究の進展は、Tl 系のみならず I 相を示す他の化合物に対しても更なるデバイス応用の可能性を秘めている点で大きな意義をもつ。

**実験：** HX-PES 実験は BL47XU の装置を用い、TlInSe<sub>2</sub>, TlGaTe<sub>2</sub> 単結晶の (110) 劈開面に対して行った。HX-PES スペクトルは 3×10<sup>-6</sup> Pa 以下の圧力下で励起エネルギー  $h\nu = 7940$  eV で測定し、その際のエネルギー分解能は 200 meV であった。

なお TlInSe<sub>2</sub> は光源の高フォトンフラックスの影響を受けて 400 K 以下で帯電効果が生じたため、相転移の議論に足る温度依存性が観測できなかった。よってここでは、TlInSe<sub>2</sub> と比較して低抵抗であり、測定した全ての温度領域 (40–350 K) にわたって帯電のないスペクトルを観測

できた  $\text{TlGaTe}_2$  の結果を中心に報告する。

**結果および考察：** 図 1 に  $\text{TlGaTe}_2$  の  $\text{Tl } 4f$  内殻準位の HX-PES スペクトルの温度依存性を示す。 $\text{TlGaTe}_2$  の I 相および C 相への転移温度は、それぞれ 290 K, 約 100 K であるが、得られた全温度領域において、スピン軌道パートナー ( $\text{Tl } 4f_{7/2}$ ,  $4f_{5/2}$ ) 以外には電荷分離等によるピークを観測することはできなかった。価電子帯のエネルギーバンドには変調周期の変化に伴った変化が観測されているため [4]、現在、価電子バンドと内殻準位の温度依存性の違いについて慎重な検討を進めている。また  $\text{Tl } 4f$  状態は、温度が 40 K から 350 K へと上昇する際、0.25 eV 高結合エネルギー側へシフトすることが分かる。

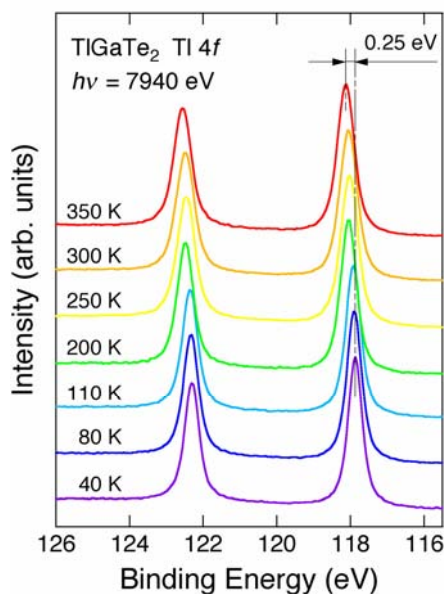


Fig. 1. Temperature dependence of  $\text{Tl } 4f$  core-level HX-PES spectra of  $\text{TlGaTe}_2$ .

そこで図 2 に、 $\text{Tl } 4f_{7/2}$  を含め  $\text{Ga } 2p_{3/2}$ ,  $\text{Te } 3d_{5/2}$  内殻準位ピーク位置の温度依存性を、40 K のデータを基準とした相対表示で示す。図 2 を見ると、どの内殻準位もほぼ同じ温度依存性を示すことが分かる。200 K で飛びがあるが、 $\text{TlGaTe}_2$  は 200 K 付近で相転移を示す報告が無いこと、さらに同温度の価電子帯 HX-PES スペクトル形状が僅かに他の温度のものとは異なることから、200 K のみ試料外のシグナルを拾った可能性が示唆され、本質的なものではないと考えている。回帰分析の結果 (図中の実線) から、ピークシフトは単調増加傾向にあり、C 相-I 相-N 相への相転移に伴う大きな変化が無いことが分かる。この傾向は層状の半導体-強誘電体である  $\text{TlInS}_2$  の内殻準位に観測された相転移に伴う急激な温度変化 [6] とは異なっており、鎖状 (擬一次元系) および層状の  $\text{TlMeX}_2$  系化合物において N 相か

ら I 相 (C 相) に転移する際の推進力が異なる可能性を示唆している。これまで、層状  $\text{TlMeX}_2$  系において、相転移の要因として格子の不安定性が指摘されている一方で、鎖状  $\text{TlMeX}_2$  系に対する熱容量等の温度依存性における異常は未だ報告されていない。これらの結果を総合すると、 $\text{TlMeX}_2$  系の相転移は、始めに電子的な副格子において生じ、それからフォノンの副格子に影響を与えられることで生じるというシナリオで説明できる可能性がある。

本研究において、鎖状  $\text{TlMeX}_2$  系が示す内殻電子構造の温度依存性に関して議論し、巨大ゼーベック係数の発生に直接リンクする相転移のシナリオに関して一つの解釈を得ることができた。今後、更なる解析を進めていくことで巨大ゼーベック係数が発生する物理的要因を明らかにすることで、自然超格子構造を有する TI 系化合物の高効率熱電変換材料としての重要性を確立し、熱電発電に向けた第一歩を踏み出したいと考えている。

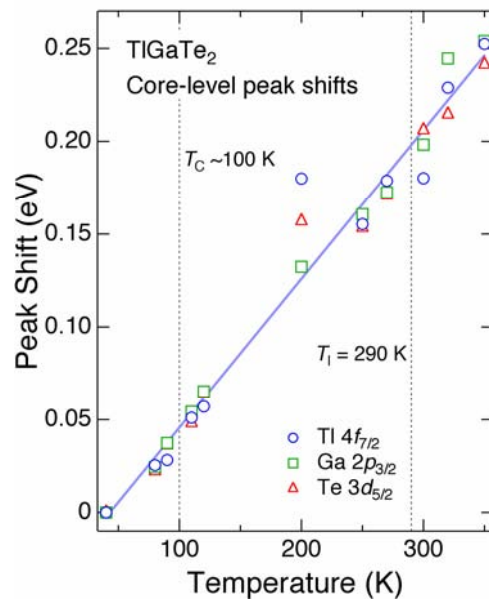


Fig. 2. Relative shifts of the peak positions of the  $\text{Tl } 4f_{7/2}$ ,  $\text{Ga } 2p_{3/2}$  and  $\text{Te } 3d_{5/2}$  core levels of  $\text{TlGaTe}_2$  with temperature. The position of each peak, taken for reference, is put to be zero. Solid line represents the results of the regression analysis on average peak position.

#### 参考文献

- 1) M. Hnias *et al.*, Phys. Rev. B **43** (1991) 4135.
- 2) G. D. Guseinov *et al.*, Phys. Status Solidi **34** (1969) 33.
- 3) N. Mamedov *et al.*, Thin Solid Films **499** (2006) 275.
- 4) K. Mimura *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **156-158** (2007) 379.
- 5) V. A. Aliev *et al.*, JETP Lett. **45** (1987) 534.
- 6) T. Ishizu, K. Mimura *et al.*, in preparation.