

元素組成比を制御した単結晶 type-I クラスレートの軟 X 線光電子分光 Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy of Carrier Controlled Single Crystal Clathrate Compounds

谷垣 勝己^{a,b}, Tang Jun^b, 熊代 良太郎^b, 阿部 有希^b, 綿引 正倫^b,
Guo FangZhun^c, 室 隆桂之^c
Katsumi Tanigaki^{a,b}, Tang Jun^b, Ryotaro Kumashiro^b, Yuki Abe^b, Masanori Watahiki^b,
Guo FangZhun^c and Takayuki Muro^c

^a 東北大学 WPI, ^b 東北大学大学院理学研究科, ^c (財)高輝度光科学研究センター

^a WPI, Tohoku Univ., ^b Graduate School of Science, Tohoku Univ. ^c JASRI

type-I ゲルマニウムクラスレート化合物 ($\text{AE}_8\text{III}_{16}\text{Ge}_{30}$ (AE=Ba,Sr; III=Ga)) はネットワークへの元素の直接置換によるキャリア注入可能な物質として注目され、とくに高温領域での高い性能指数を持つ熱電変換材料への期待が持たれている。本研究では $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 試料について、SPring-8 BL25SU での軟 X 線光電子分光測定から電子状態解析を行った。種々の物性測定データと比較した結果、骨格構成原子および内包原子のサイト占有率が伝導キャリア（電子および正孔）の種類に影響を与えることが明らかになった。

Germanium clathrates are reported to be formulated and much attention has been paid to these materials for the purpose of introducing carriers through direct network-substitutions $\text{AE}_8\text{III}_{16}\text{Ge}_{30}$ (AE=Ba,Sr; III=Ga) with the type I structure are being extensively studied as thermo-electric power materials with a great figure of merit in high temperature region. The electronic state of single crystal $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ and $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ were confirmed by Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy measurements at the beam line BL25SU in the high-energy beam factory of SPring-8. From the experimental results, it will be demonstrated that the site occupancy of both kinds of the network and encapsulated atoms influences the kinds of carriers (holes and electrons).

キーワード：クラスレート、熱電変換、軟 X 線光電子分光

背景と研究目的： 本研究は、高輝度放射光施設 SPring-8 における軟 X 線光電子分光ビームライン BL25SU を利用して、III 族および IV 族元素からなる多面体骨格を基本とするネットワーク構造物質 $\text{AE}_8\text{III}_{16}\text{Ge}_{30}$ (AE=Ba,Sr; III=Ga) (type-I クラスレート物質 (Fig.1)) における、多面体ケージ内部に閉じ込められた原子の異常熱運動の状態と熱電変換効率の関係を明らかにし、高性能熱電材料設計への指針を得ることを目的とするものである。

クラスレート物質系は、クラスタ内部に閉じ込められた原子の非調和振動モードを有するフォノンが与える特異的な性質から、次世代の熱電変換材料として注目されている。なかでも骨格の一部を III 族元素で置換した $\text{AE}_8\text{III}_{16}\text{Ge}_{30}$ であらわされる type-I クラスレート物質群は半導体領域の低キャリア数を有し、それにより高い熱電変換性能を示す。また今回対象とした物質の 1 つである $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ においては、近年 p 型・n 型両タイプの半導体物質が合成されるようになり、これらを利用する熱電モジュールとしての実用化が可能な領域まで達してきている。

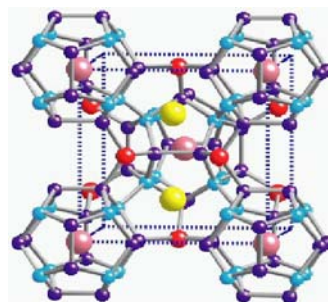


Fig.1. Structure of type-I Clathrate Compound.

本物質系の伝導特性は、我々の最近の研究で組成ならびに多面体骨格が有する内部空間の大きさと、その内部に閉じ込められる原子の大きさに依存することがわかってきた[1,2]。従って、骨格および内包元素を系統的に変化させた本物質系の精密な電子状態および内部空間に閉じ込められた原子の振動状態の様子を明らかにすることにより、本物質の構造と発現する物性との関係を理解できれば、より高い熱電変換性能を得るための物質設計へとつながることが期待できる。

そこで本研究では、高輝度放射光施設 SPring-8 における軟 X 線光電子分光ビームラインを利用して、構成元素比率を変動させた type-I ゲルマニウムクラスレート化合物の電子状態と熱電変換特性の関係についての検討を行った。また本研究は、ナノスケール物質におけるボトムアップ手法を駆使した物質設計と精密電子状態解析および物性制御を目指したものである。

実験： 実験はBL25SUに設置された標準的な装置レイアウトを使用し、クライオスタットによる温度変化を含めて行った。高周波加熱法により合成したtype-Iゲルマニウムクラスレート化合物多結晶試料を原料とし、Gaフラックス法により単結晶試料を合成した。また構成元素比率を変動させた多結晶試料を合成し、それを用いることで元素構成比の微妙に異なる単結晶試料の合成に成功した。得られた試料に対してはゼーベック係数測定を行い、伝導キャリアタイプの同定を行った。光電子分光測定は、全領域スキャン、荷電子帯領域、フェルミ近傍領域、そして各構成元素の内殻準位について行った。さらに、元素置換した原子を対象に共鳴実験も行った。

結果および考察： Fig.2 に、元素組成比を変えた $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の XRD パターンを示す。 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ においては構成元素比率およびキャリアタイプが異なっても同一構造をとることがわかっている。さらに伝導特性測定の結果から、n 型試料において p 型では見られない、温度変化に対する異常な電気伝導変化が観測されている。Fig.2 に示された結果においても、フェルミレベル近傍において、p 型試料では温度変化に対してスペクトル変化がほとんど見られないのに対し、n 型試料においては比較的大きな変化が観測された。さらに内包原子(Ba)元素を対象とした共鳴実験の結果から、内包原子からのフェルミ近傍および価電子帯への寄与はほとんどないことが明らかにされ、すなわち、上述のスペクトル変化は骨格原子からの寄与によるものであることが示された。さらに内殻準位のスペクトルの詳細な解析の結果、骨格構成原子のうち Ga 原子のサイト占有率が $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 試料について異なっていることがわかった。さらに精密構造解析の結果と合わせ、キャリアタイプの違いにより Ba/Ga 比が異なる傾向が現れ、Ba および Ga 原子のサイト占有率から予想されるキャリアタイプと、ゼーベック係数測定により決定されたキ

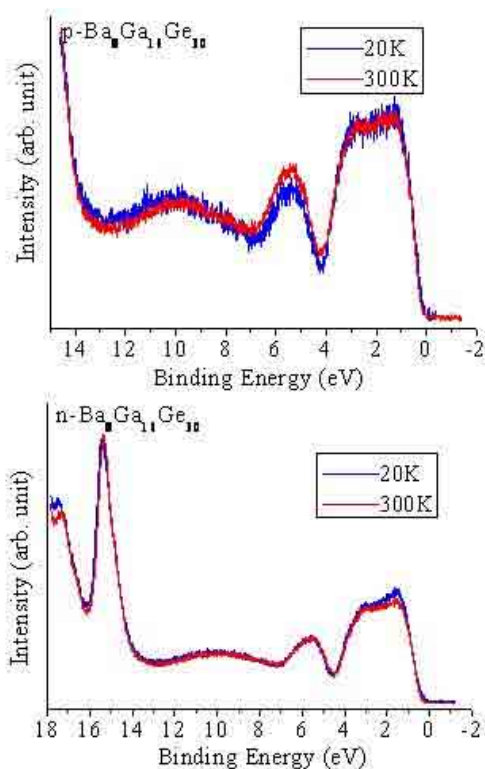


Fig.2 Soft X-ray photoelectron spectra of $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ samples.

ャリアタイプに良い一致が見られた。すなわち、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ におけるキャリアタイプは骨格中の III 族元素原子(Ga)と内包原子(Ba)の比率により決定されることを示唆しており、言い換えれば構成元素比率の変化によるキャリア種制御の可能性を示すものである。

今後の課題： 本研究により見出されたゲルマニウムクラスレート化合物における熱電変換素子材料創製の可能性は、次世代の高性能熱電変換物質の創製における物質設計の指針となるものである。また、これまでの研究で明らかになっているクラスレート物質の超伝導発現も視野に入れ、ナノクラスタ固体における次元性も取り入れた、ナノスケールにおける構造および物性制御の基盤となる研究である。今後の研究展開としては、クラスレート化合物全体において構造・物性研究を行い、熱電能・超伝導をはじめとした新奇機能性物質の創製を計画している。

参考文献

- [1] T. Rachi, K. Tanigaki et al., Phys. Rev. B, **72**, 144504 (2005)
- [2] Jun Tang, K. Tanigaki et al., Phys. Rev. B, **78**, 085203 (2008)