

層状ゲルマニウム化合物の軟 X 線光電子分光 Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy of Layered Germanide Compounds

谷垣 勝己^{a,b}, Tang Jun^b, Ju Jing^a, Li Zhaofei^a, 熊代 良太郎^b, 阿部 有希^b, 綿引 正倫^b, 佐藤 一実^b,
室 隆桂之^c

Katsumi Tanigaki^{a,b}, Tang Jun^b, Ju Jing^a, Li Zhaofei^a, Ryotaro Kumashiro^b, Yuki Abe^b,
Masanori Watahiki^b, Kazumi Sato^b and Takayuki Muro^c

^a 東北大学 WPI-AIMR, ^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-AIMR, Tohoku Univ., ^b Graduate School of Science, Tohoku Univ. ^c JASRI

II, III および IV 族元素からなる層状化合物は特異的な伝導特性を示す新しい物質系として注目されている。本研究では新しいゲルマニウム層状化合物 SrAl₂Ge₂ とそれに対して希土類元素をドーブした層状化合物の電子状態を、軟 X 線光電子分光実験により検討した。スペクトルの詳細な解析により、価電子帯領域は4つのバンドに分離されることがわかった。また、希土類元素のドーブ量の増加に伴い、Al 2p と Ge 3d の状態密度が上昇することも明らかになった。これらの結果は、希土類元素ドーブにより化合物層間の電子的相互作用を変化させることができることを示している。

The electronic structures of newly found germanium layer compound---SrAl₂Ge₂ and its doped materials were investigated from the valence band region to core by soft X-ray photoelectron spectroscopy. Four valence bands can be resolved in the valence band. With the increase doping of the rare-earth metal the density of states (DOS) of Al 2p and Ge 3d increase. This clearly indicates that the doped the rare-earth element can tune electronic interaction between the different layers.

キーワード：層状化合物、熱電変換材料、電子状態、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、II 族、III 族および IV 族元素からなる二次元骨格を基本とする層状構造物質における、化合物層間における電子およびフォノン相互作用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。

近年、II 族、III 族および IV 族元素からなるナノクラスタ構造を有するホスト-ゲスト物質であるクラスレート物質が熱電変換材料として注目されている。熱電変換材料の開発において、"phonon glass, electron crystal" (PGEC) という新しい概念が Slack によって提唱され、この概念は新しい熱電変換材料開発における重要な指針となっている。PGEC 概念においては、熱伝導はラットリングフォノンによって抑制され、それに対し電気伝導はブロッホ格子の周期的配列によって高いまま維持される。その結果、高い熱電変換性能指数を得ることが可能となる。最近、我々の研究グループで化学量論的な Sr₈Al₁₆Ge₃₀ clathrate 化合物の合成を試みたが、成功には至らなかった。しかしながら、その過程にお

いて空間群 Pm31 を有する層状化合物 SrAl₂Ge₂ を初めて合成することに成功した。本物質においては、Sr 原子が層を形成し、Al 原子に価電子を与える。そして Al および Ge 原子が zentl 相と呼ばれる hexagonal 層を形成している。さらに、Ce などの希土類金属元素のドーピングに我々は成功した。SrAl₂Ge₂ および Ce ドープ SrAl₂Ge₂ 化合物の磁気測定の結果、純粋な SrAl₂Ge₂ においては弱い反磁性の負の磁化率を示したのに対し、Ce ドープ SrAl₂Ge₂ においては常磁性を示すことがわかった。さらに熱容量測定の結果、Ce ドープ SrAl₂Ge₂ が 10 K に電子相転移を示すことがわかった。放射光軟 X 線光電子分光実験は固体の電子状態を決定するにおいて非常に有用な手段であり、本研究では SrAl₂Ge₂ 化合物の電子状態の検討に対して適用した。本実験より、SrAl₂Ge₂ 層状化合物における金属的性質層(Sr)と半導体的性質層(Al-Ge)との間の電子的相互作用に関する詳細な情報が得られ、そして層状構造がフォノン散乱および熱電特性にどのように影響を与えるのかを理解することができ、ナノテクノロジー分野における研究として大変重要である。

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。Alフラックス法によりSrAl₂Ge₂単結晶試料を合成した。また同様の方法によりCeおよびEuドープSrAl₂Ge₂単結晶試料の合成に成功した。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。

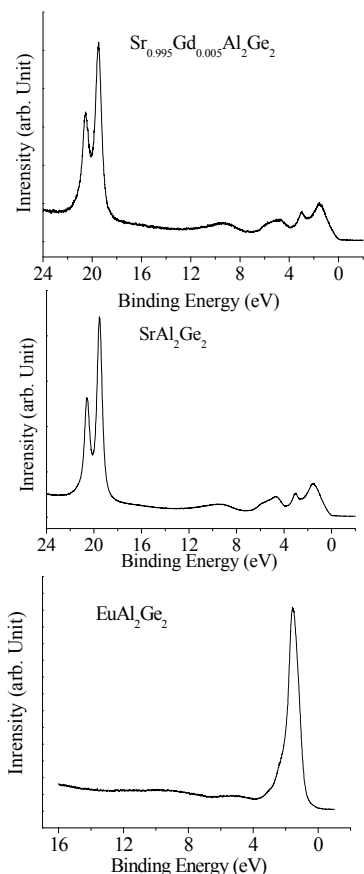


Figure 1. The valence band of SrAl₂Ge₂, Sr_{0.995}Gd_{0.005}Al₂Ge₂ and EuAl₂Ge₂.

結果、および、考察： Figure 1に SrAl₂Ge₂, Sr_{0.995}Gd_{0.005}Al₂Ge₂ および EuAl₂Ge₂ についての価電子帯領域スペクトルを示す。全ての試料において 4 つのバンドが観測された。EuAl₂Ge₂ 試料においては BE1.5eV 付近のバンドを除く 3 つのバンドの強度が相対的に低下しているが、これは Eu 4f 電子の強い影響によるものである。半金属的性質を示す SrAl₂Ge₂ と Sr_{0.995}Gd_{0.005}Al₂Ge₂ の onset energy が Fermi level に近接しているが、EuAl₂Ge₂ においては BE 0.5 eV となっている。このことはバンドギャップが開いておりことを示しており、したがって半導体的性質であることを示している。

Sr 3d, Al 2p および Ge 3d の内殻準位スペク

トルの比較において興味深いのは、Sr 原子の希土類元素原子置換により状態密度が変化す

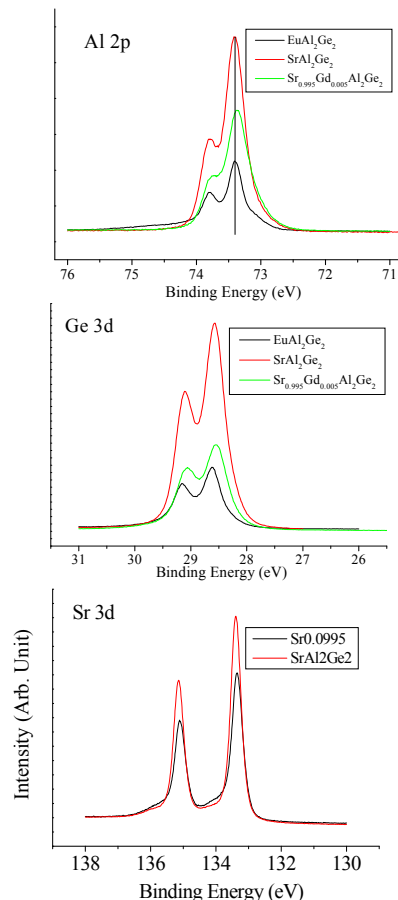


Figure 2. The photoemission spectra of Al 2p, Ge 3d and Sr 3d core level in SrAl₂Ge₂, Sr_{0.995}Gd_{0.005}Al₂Ge₂ and EuAl₂Ge₂.

ることである (Figure 2)。Figure 2 より希土類元素原子置換により Al 2p と Ge 3d の状態密度が低下し、Sr 3d については増加していることがわかる。これは Sr 原子の希土類元素原子置換が Sr 原子層と Al-Ge 原子層との間の電子的相互作用に影響を与えていることを示すものである。

今後の課題： これらの層状化合物における電子状態および Sr 原子層と Al-Ge 原子層との間の電子的相互作用への影響を詳細に検討するためには、角度分解軟 X 線光電子分光測定などを用いた更なる検討が必要である。

参考文献

- 1) J. Tang, T. Rachi, R. Kumashiro, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, FZ. Guo, K. Kobayashi, K. Aoki and K. Tanigaki, Phys. Rev. B, **78**, 085203-085206 (2008).
- 2) J. Tang, R. Kumashiro, J. Ju, Zhaofei Li, Marcos A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, Fangzhun Guo, K. Kobayashi and K. Tanigaki, Chemical Physics Letters, **472**, 60-64 (2009).