

(様式第4号)

軟X線光電子分光による $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートのバンド構造の解析

Band structure analysis of $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ clathrates by using soft X-ray Photoelectron Spectroscopy

宗藤 伸治、本岡 輝昭

Shiji Munetoh and Teruaki Motooka

九州大学大学院工学研究院材料工学部門

Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University

1. 概要

ビームライン 12 の光電子分光測定装置を用いて $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートの価電子状態を共鳴光電子分光により解析した。Al の 2s-3p 吸収端に相当する 107eV の軟X線照射により、非共鳴(88eV)では見られないピークがフェルミ準位下 2eV 付近に現れることが分かった。このピークは Al 原子の LMM Auger 遷移に対応するものと考えられる。また、Al ドープ量に応じてピーク強度が小さくなることが確認できた。これらより $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレート中の Al 原子は、ドープ量が小さい場合には孤立したアクセプター準位として存在しているが、ドープ量の増加に伴って不純物バンドを形成してゆくことが示唆された。

(English)

The valence band structures of $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ clathrates were analyzed by using resonant photoemission spectroscopy measurements at BL12. It was found that additional peak at 2 eV below the Fermi level was observed by irradiating of 107 eV soft X-ray corresponding to the Al 2s-3p transition energy and the peak intensity decreased as the Al contents were increased. These results suggest that observed peaks correspond to Al LMM Auger transitions and the acceptor levels due to Al doping form an impurity band as the Al contents are increased.

2. 背景と研究目的：

熱伝導度がガラス並に非常に小さいという特徴をもつクラスレート化合物¹は有望な熱電材料として盛んに研究が行われている。これまでの研究において、クラスレート化合物は高濃度に不純物をドープされた半導体並に低い比抵抗(約 1mΩ cm)を示すとともに、高ゼーベック係数(200 ~ 300 μV/K at 500℃)を有することが分かっている。しかしながら、現在までにこの材料の電子状態に関する報告はほとんどない。そこで、本研究ではビームライン 12 の光電子分光測定装置を用いて $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートの価電子状態を軟X線光電子分光により分析を行うことを目的としている。

3. 実験内容：

$Ba_8Al_xSi_{46-x}$ において x を 12~20 まで変動させた試料を作製した。Ba(99%)、Al(99.99%)、

Si(99.999%) を所定の比になるように秤量し、アルゴンアーク溶融法により、5分間溶融し、炉内で急冷した。その後、試料の均質化を図るため、真空封入した試料を小型均熱炉を用いて 850℃、100時間アニールを行った。得られたインゴットから、幅 5 mm × 長さ 10 mm × 厚さ 1.5 mm 程度を切り出した後に、表面を鏡面研磨したものを光電子分光測定用のサンプルとした。

4. 結果と考察：

図1にシンクロトン光照射時の $Ba_8Al_{16}Si_{30}$ クラスレートのサンプル電流と光路の上流側にセットされた Au メッシュのサンプル電流の比を示す。照射エネルギー 107eV 付近に吸収を示すピークが確認できる。これは Al の 2s-3p 遷移のエネルギーに相当すると考えられる。また、 $Ba_8Al_{16}Si_{30}$ クラスレートのサン

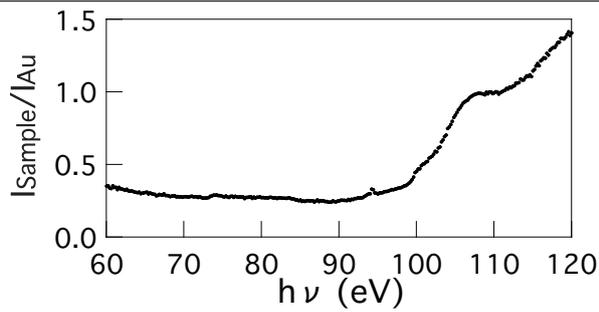


図1 シンクロトン光照射時の $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ クラスレートのサンプル電流と参照用 Au メッシュのサンプル電流の比

ル電流が最も小さい照射エネルギーは 88 eV であった。以上の結果を踏まえて、照射エネルギーを 107eV と設定することにより共鳴光電子分光を試みた。図 2 に $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ クラスレートの照射エネルギー 107 および 88 eV における光電子分光の結果を示す。Al2s-3p 遷移の非共鳴である照射エネルギー 88eV の場合には明確に確認することのできなかったフェルミ準位下 2eV 付近のピークが共鳴エネルギーの 107eV の光照射の場合では顕著になっていることが分かる。これより、このピークの準位は Al3p からの影響が大きいことが示唆された。図 3 に $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートにおいて Al の仕込み組成 x を変化させた試料についての照射エネルギー 107eV の場合の光電子分光の結果を示す。 x が大きくなるにつれて、フェルミ準位下 2eV 付近のピークが減少している

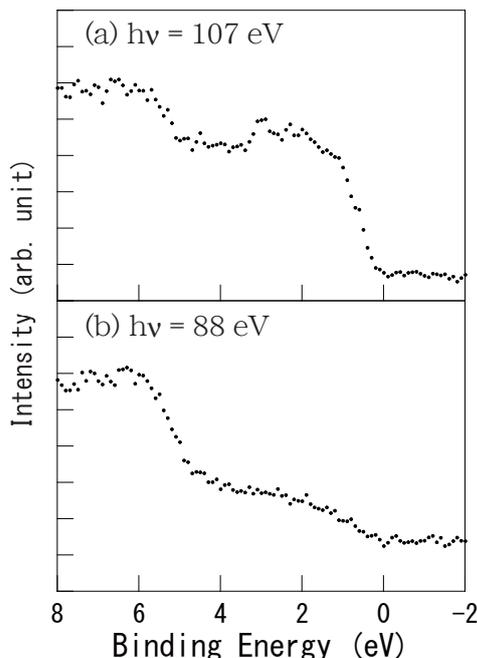


図2 照射エネルギー (a) 107eV および (b) 88 eV における $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ クラスレートの光電子分光の結果

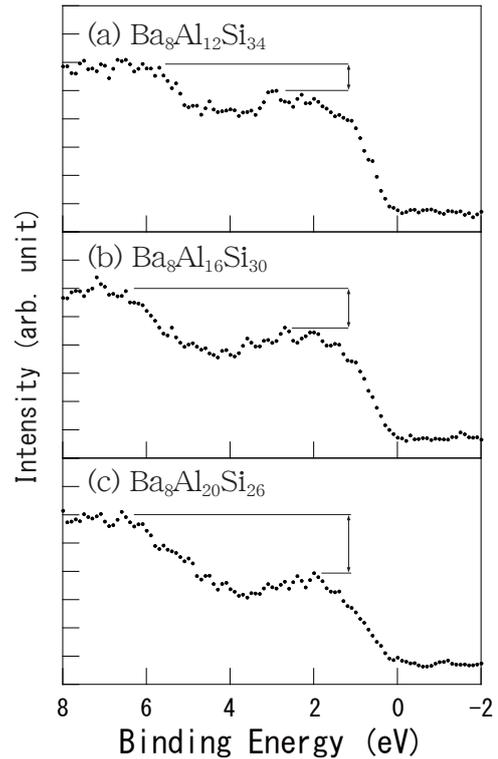


図3 $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートについての照射エネルギー 107eV の場合の光電子分光の結果。(a) $x=12$ (b) $x=16$ (c) $x=20$ の場合。

ことが分かる。このピークは $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートにおいて Al によって形成されるアクセプター準位と考えられ、Al ドープ量が小さい場合には、孤立した不純物準位を形成していたが、Al ドープ量が大きくなるにつれて孤立した準位ではなくバンドを形成していくことを示唆していると考えられる。

5. 今後の課題：

今回、共鳴光電子分光により $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートの価電子帯近傍の電子状態密度に関する情報が得られた。今後は、走査トンネル分光 (STS) などを行い、比較検討を行いたい。また、今回の試料はすべて多結晶であり、電気的物性には粒界や粒径などの影響が大きく関与してくるため、単結晶化した試料を作製し、将来的には角度分解光電子分光によるバンド構造の実験的観測を行いたいと考えている。

6. 論文発表状況・特許状況

今回得られた結果を元に、国内外の科学論文雑誌に論文投稿を予定。

7. 参考文献

1) G. A. Slack, in "CRC Handbook of Thermoelectrics" (D. M. Rowe, Ed.), 407 (1995).