

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04869

研究課題名（和文）熱電材料開発に資するSiクラスレートの電子状態とラトリングの光電子分光による解明

研究課題名（英文）Electronic structure and rattling of Si clathrates studied by photoelectron spectroscopy and its impact on thermoelectricity

研究代表者

今田 真 (Imada, Shin)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：90240837

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：アルカリまたはアルカリ土類をケージ内に有するSi系クラスレート化合物において、そのバンド構造およびケージ内原子の電子状態に焦点を当てるとともに、ケージ内原子のラトリングと電子状態や内殻スペクトルとの関係性を議論した。ケージ構造の異なるI型とII型とともにケージ内にNaを持つ系において、大局的な価電子帯電子構造がバンド計算でよく説明できること、つまり電子相関による影響は小さいことがわかった。また、タイプII系のNaのうち16面体ケージ中のNaのみをBaに置き換えた系についての電子状態変化を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

純良な単結晶について多数のSiクラスレートおよびその周辺の系のバルク電子状態を始めて解明することに成功した。この系は熱電材料としての応用が期待されている化合物と強く関連するので、本研究の見解は熱電材料の開発に役立つと期待している。まず、Na原子が価電子帯に放出するキャリアの電子状態が実験およびバンド計算を通して解明されたこと、さらにNa原子の一部をBa原子で置換し電子ドーピングを増やしたことによる電子状態変化も定量的に明らかになったことは、応用上だけでなく基礎科学的知見からも重要である。

研究成果の概要（英文）：We studied Si clathrates that have alkali or alkali-earth atoms filling cages. We studied not only band structure and electronic state of the atoms in the cages but also the relationship between electronic state and rattling of the atoms in the cages. Comparison between type I and II systems, whose cage structure differ, in Na-doped Si clathrates revealed that the overall band structure is very well reproduced by band structure calculation. This shows that electron correlation is very small in these systems. Moreover, we succeeded in revealing the effect of replacing Na only in the larger cage with Ba on the electronic states.

研究分野：物性物理学

キーワード：電子状態 キャリアドーピング クラスレート 籠状化合物

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高性能熱電材料に求められる「熱伝導性が小さく電気伝導性が大きい」という特性の実現を目指した研究が盛んに行われている。

フォノン散乱が顕著になる原因として最近注目されているのが、大きな籠状のケージに内包された原子が振動する「ラトリング」であり、なかでも炭素族元素などのケージ中にアルカリ、アルカリ土類元素などが内包された無機クラスレートである。ラトリングを支配するメカニズム、つまり「ラトリングの激しさや形態がケージのサイズや形状にどのように依存するか」を理解することが急務である。

更に、熱電物質として利用するためにはフェルミ準位の位置やバンド分散を制御して n 型的あるいは p 型的な電気伝導を実現する必要がある。電子状態の制御を行うために、結晶構造や組成をどのように変化させたときに電子状態がどのように変化するかを明らかにすることが極めて重要である。一方で、組成変化による金属絶縁体転移が Mott 転移である可能性が指摘されているが、電子相関の効果はほとんど明らかになっていない。

2. 研究の目的

以上の背景・課題を踏まえ、本研究では光電子分光実験を中心としかつ理論との比較も行うことで、ラトリングと電子状態について次のような事柄を明らかにする。

まず、無機クラスレートのフェルミ準位の位置やバンド分散が、

- ・ケージ構造の変化
- ・ケージ構成元素によるバンド幅の変化やケージの部分置換によるドーピング
- ・内包される原子の価数や占有率によるドーピング量の変化

によって、どのようなメカニズムで制御されているかを定量的に解明する。

さらに、ラトリングの情報が内殻光電子分光(内殻 XPS)から得られる可能性を検証する。これを発展させて、内包原子へのポテンシャルとスペクトルの関係を解明することを目指す。

3. 研究の方法

単結晶試料の提供を受けて、光電子分光を中心とした電子分光手法を用いた実験的研究を行う。フェルミ準位近傍の電子状態を価電子帯光電子分光で解明する。特に、バンド構造の制御機構解明のために、下記の場合の電子状態変化に注目する。

- ・ケージ構造依存性: クラスレートに存在する大きさの異なるケージの組合せが変化した場合
- ・ケージ構成元素依存性: 原子半径を変化させた場合; 13 族又は 15 族元素で部分置換した場合
- ・内包原子依存性: 価数を変化させた場合

さらに、内殻 XPS へのラトリングの影響を解明するために、内殻 XPS の温度依存性に着目しながら詳細に測定する。

光電子分光は物質の電子状態を解明するために有用である一方、元来表面敏感な手法であるため、Si などにおいては表面での原子配置および電子状態の再構成や表面酸化の影響を受ける。これを避けるため、励起光として高エネルギー光(具体的には 5 keV 以上の硬 X 線)を用いることでバルク敏感光電子分光を行う。

4. 研究成果

バルク敏感な硬 X 線光電子分光を用いて、価電子帯光電子スペクトルを偏光依存性ととも測定することでバンド構造のケージ構造依存性、ケージ構成元素依存性ならびに内包原子依存性を明らかにした。具体的には、クラスレートの結晶構造に下記のような特徴的な変化が起きた際の電子状態の変化を明らかにすることができた。

- ・Na-Si 原子数比がほぼ等しいがケージ構造が異なる場合(形状が 12 面体と 14 面体のケージの組合せであるタイプ I: $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, 12 面体と 16 面体のケージの組合せであるタイプ II: $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$)の変化は、結合エネルギー(E_B)2~15 eV の価電子帯では全体のバンド幅は変化しないが $E_B=4\sim 8$ eV の範囲でバンドの組替が起きること、伝導電子帯($E_B=0\sim 1$ eV)ではバンド構造が変化することが明らかになった。
- ・ケージ構成元素の部分置換(Si の一部を Ga で置換: $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ と $\text{Na}_8\text{Ga}_6\text{Si}_{40}$)による変化では、伝導電子量の減少によって大局的には価電子帯・伝導電子帯が非占有側にシフトしたが、リジッドバンド的な変化ではなく価電子帯の底のエネルギー位置はほとんど変化せずバンド幅が増大した。
- ・ケージ内包原子の部分置換(2 種類あるケージのうち一方の中の Na のみを Ba で置換: $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ と $\text{Na}_{16}\text{Ba}_8\text{Si}_{136}$)では、伝導電子量の増加は伝導電子帯の状態密度の増加を引き起こす一方、価電子帯の変化は比較的小さいことがわかった。ただし、定量的な変化は存在しバンドのシフトやバンド構造の変化がケージサイズの変化などによって引き起こされることが示唆された。

明らかになった電子状態変化のメカニズムを議論するために、既に上記のいくつかの系に関し

ではバンド計算を行いメカニズムの議論を進めてきた。今後残された系についてもバンド計算を行い、電子状態変化のメカニズムを系統的に明らかにする予定である。

一方、内殻 XPS へのラトリングの影響についても、上記の結晶構造変化におけるスペクトルの変化を解明することができたとともに、温度変化の解明を試みた。ただし、温度変化については、超高真空中においても発生する試料表面酸化による時間変化との切り分けが困難な場合もあり、確定的な温度変化の解明に至っていない試料もある。今後、温度変化の起源および内殻 XPS とラトリングの影響との関係について更に考察を進める予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Abozeed Amina A., Gorbunov Denis I., Kadono Toshiharu, Kanai-Nakata Yuina, Yamagami Kohei, Fujiwara Hidenori, Sekiyama Akira, Higashiya Atsushi, Yamasaki Atsushi, Tamasaku Kenji, Yabashi Makina, Ishikawa Tetsuya, Wada Hirofumi, Andreev Alexander V., Imada Shin	4. 巻 649
2. 論文標題 Anisotropic magnetization and electronic structure of the first-order ferrimagnet ErCo ₂ studied by polarization dependent hard X-ray photoemission spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 414465/1~11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.physb.2022.414465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Fujiwara H., Nakatani Y., Aratani H., Kanai-Nakata Y., Yamagami K., Hamamoto S., Kiss T., Yamasaki A., Higashiya A., Imada S., Tanaka A., Tamasaku K., Yabashi M., Ishikawa T., Yasui A., Yamagami H., Miyawaki J., Miyake A., Ebihara T., Saitoh Y., Sekiyama A.	4. 巻 108
2. 論文標題 Impact of the ground-state 4f symmetry for anisotropic cf hybridization in the heavy-fermion superconductor CeNi ₂ Ge ₂	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165121/1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.108.165121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamasaki A., Oguni T., Hayashida T., Miyazaki K., Tanaka N., Nakagawa K., Tamura K., Mimura K., Kawamura N., Fujiwara H., Nozue G., Ose A., Kanai-Nakata Y., Higashiya A., Hamamoto S., Tamasaku K., Yabashi M., Ishikawa T., Imada S., Sekiyama A., Sakata H., Demura S.	4. 巻 109
2. 論文標題 Bulk superconductivity in Pb-substituted BiS ₂ -based compounds studied by hard x-ray spectroscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 045131/1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.109.045131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Chen, Y. Shimada, T. Usui, T. Miyazaki, S. Asai, M. Shimamoto, G. Nozue, A. Ose, H. Hashizume, M. Tsutsumi, K. Miyazaki, Y. Murakami, N. Tanaka, Y. Kanai-Nakata, H. Fujiwara, S. Hamamoto, A. Higashiya, A. Yamasaki, A. Sekiyama, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Morito, S. Imada
2. 発表標題 Electronic States of type-II Na-Ba-Si Clathrate Studied by Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy
3. 学会等名 The 9th International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 陳昱辰, 島田祐希, 臼井大智, 宮崎徹也, 浅井祥太, 島本将徳, 野末悟郎, 尾瀬朱音, 橋爪快人, 堤美和, 村上友梨, 田中菜摘, 中田惟奈, 藤原秀紀, 濱本諭, 東谷篤志, 山崎篤志, 関山明, 森戸春彦, 今田真
2. 発表標題 硬X線光電子分光を用いたタイプII-クラスレートの電子状態の研究
3. 学会等名 第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------