# 層状オキシカルコゲナイド LaOCuSe(Te)の Copper 価数の解明

## Study of Copper Valence States of the Layered Oxychalcogenide LaOCuSe(Te)

<u>東谷 篤志</u><sup>a</sup>, 高瀬 浩一<sup>b</sup>, 入澤 明典<sup>c</sup>, 今田 真<sup>d</sup> Atsushi Higashiya<sup>a</sup>, Kouichi Takase<sup>b</sup>, Akinori Irizawa<sup>c</sup>, Shin Imada<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 摂南大学理工学部,<sup>b</sup>日本大学理工学部,<sup>c</sup>立命館大学 SR センター,<sup>d</sup>立命館大学理工学部 <sup>a</sup> Faculty of Science and Engineering, Setsunan University, <sup>b</sup>College of Science and Technology, Nihon University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University, <sup>d</sup>College of Science and Technology, Ritsumeikan University

e-mail: higashiy@mpg.setsunan.ac.jp

層状オキシカルコゲナイド LaOCuSe と LaOCuTe において Cu 価数を調べるために、Cu 2p 内殻硬 X 線光電子分光測定を行った。両物質の Cu 2p スペクトル形状は二価状態よりもむしろ一価状態に 近いものであったが、Cu 2p<sub>3/2</sub> ピークの高束縛エネルギー側に見られるサテライト構造の位置が LaOCuSe と LaOCuTe の間で異なっていた。このことは、Se 元素から Te 元素への変更に伴い Cu3d 状態に微妙な変化があることを示唆している。

We performed Cu 2p core-level photoemission spectroscopy measurements with hard x-ray to investigate the Cu valences of the layered oxychalcogenide LaOCuSe and LaOCuTe. Cu 2p spectral shapes of both materials were close to the monovalent state rather than the divalent one. In addition, satellite structures on higher binding energy side of Cu  $2p_{3/2}$  peak was different between LaOCuSe and LaOCuTe, indicating that Cu 3d states change with substituting Se for Te.

Keywords: Hard X-ray photoelectron spectroscopy, Thermoelectric materials, Oxychalcogenide

#### 背景と研究目的

現在、太陽光発電や電池開発など電気エネルギーに関する 研究が盛んに行われ、温度差を電気エネルギーへ変換する熱 電材料も精力的に研究されている。熱電材料の能力は性能指 数(figure of merit:  $Z = S^2 \sigma/\kappa$ 、Sはゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝 導率、 $\kappa$ は熱伝導率)により評価される。工業的な使用目安 として、ZT≧1の物質が求められる(T:絶対温度)。

層状オキシカルコゲナイドAOCuB (A=La,Bi、B=Se,Te)は大きな性能指数を示し(BiOCuTeにおいて約670KでZT~0.66)、熱電材料の有力な候補の1つとして精力的に研究されている。AOCuBの結晶構造はAO層とCuB層が結晶のc軸方向に交互に積層した構造となっており、AO層がバリアー層、CuB層が伝導層の役割を担っている[1]。Fig.1に各物質の電気抵抗率の温度変化の測定結果を示す。Fig.1から



Fig.1. Resistivity of AOCuB (A=La,Bi, B=Se,Te).

BiOCuTeは金属的、LaOCuSeは絶縁体的、そしてLaOCuTeとBiOCuSeは半導体的な振る舞いを示 す。特性指数においては、半導体的なLaOCuTeに比べて金属的なBiOCuTeの方が20倍以上大きな 値を示している[2]。BiOCuTeにおける高い特性指数は、他の組成に比べ、低熱伝導度と高電気伝 導率が要因であると考えられている。また、特性指数はゼーベック係数や電気伝導率を通して、価 電子帯の電子状態と深く結びついているため、価電子状態を調べることは高い特性指数の要因究明 として重要であると考えられる。

本研究の最終目的は、本試料の層状オキシカルコゲナイドにおいて、A元素(La→Bi)、B元素(Se

→Te)のそれぞれの置換に伴う特性指数の変化とバルク電子状態との関係に対する知見を得ることである。今回、B元素の違いによる伝導層のCu原子の価数変化を明らかにするために LaOCuB(B=Se,Te)に着目し、Cu 2p内殻硬X線光電子分光測定を行った。

#### <u>実験</u>

層状カルコゲナイド試料LaOCuB(B=Se,Te)は多結晶試料を採用した。試料はX線回折測定で評価 を行い、電気抵抗率の温度依存性測定は室温から10Kまでの温度範囲で行った。硬X線光電子分光 測定は、立命館大学SRセンターSA-1において単色化CrKα線(5414.7eV)を用いた走査型デュアルX 線光電子分光分析装置(ULVAC-PH社製)を使用した。測定は、試料を測定直前に超高真空中で破断 した後、超高真空中(1.0×10<sup>-7</sup>Pa)において室温で行った。測定時の全エネルギー分解能は約0.68 eV に設定した。

### 結果、および、考察:

参照とする先行実験結果として、広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)で室温で光エネルギー200eVで行った軟X線光電子分光測定によるLaOCuSeとLaOCuTeの価電子帯スペクトルをFig.2に示す。 $E_F$ はフェルミ準位を示している。LaOCuSeの $E_F$ 上にはスペクトル強度が見られず絶縁体的である。一方、LaOCuTeにおいては $E_F$ 上に小さなスペクトル強度が現れている(Fig.2の内挿図を参照)。また、束縛エネルギー( $E_B$ )が 3eV~3.5eV 付近の大きなピーク構造に関してはLaOCuSe のものはLaOCuTeのものに比べてブロードであり、若干、高束縛エネルギー側に位置している。本試料に対するバンド計算結果[3]から類推すると、 $E_F$ 近傍は主にCu 3d-Se 4p (Te 5p) antibonding 状態、 $E_B$  = 3eV 付近の構造は Cu 3d non-bonding 状態であると考えられる。Fig.2 の内挿図で示したように  $E_F$  近傍の価電子帯の形状は両試料で異なっており、Cu 価数も両試料において異なる可能性が高いと考えられる。

Fig.3 は本研究の硬 X 線光電子分光測定で得られた両試料の Cu 2p 光電子スペクトルである。横軸 は Cu 2p<sub>3/2</sub> ピークを基準とした相対的な束縛エネルギー(RBE)で示している。両試料において得られ た Cu 2p スペクトルには、Cu 2p<sub>3/2</sub> と Cu 2p<sub>1/2</sub>構造が比較的きれいなシングルピークとして現れてい る。さらに点線で示しているように、両物質の Cu 2p<sub>3/2</sub> ピークの高束縛エネルギー側にはブロード なサテライト構造が見られ、LaOCuTe (RBE~13.5eV)に比べて LaOCuSe (RBE~15eV)では Δ RBE~1.5 eV だけ高束縛エネルギー側に位置している。一方、Cu 2p<sub>1/2</sub> ピークの高束縛エネルギー側でもブロ



(stiunt) LaOCuSe LaOCuTe 40 30 20 10 0 -10 Relative Binding Energy(eV)

Fig.3. Cu 2p spectra of LaOCuSe and LaOCuTe.

Fig.2. Valence band spectra of LaOCuSe and LaOCuTe.

ードな構造が見られ、両物質で同じ RBE~34.9eV に位置している。

参考文献[4]によると、CuO(Cu<sup>2+</sup>)のCu 2p光電子スペクトルのCu 2p<sub>3/2</sub>とCu 2p<sub>1/2</sub>のメインピーク 構造は、Cu<sub>2</sub>O(Cu<sup>+</sup>)のCu 2p光電子スペクトルに比べて非常にブロードであり、さらに高束縛エネル ギー側に位置している(~1.2 eV)。加えて、CuOではCu 3d<sup>9</sup>状態となるためメインピークの約9eV高 束縛エネルギー側にCu<sub>2</sub>Oには現れないサテライト構造が見られる。一方、Cu<sub>2</sub>OのCu 2pスペクト ルでは、Cu 2p<sub>3/2</sub>メインピーク構造から約5.5eVと約13.5eV高束縛エネルギー側に小さなサテライ ト構造が現れる。

CuOとCu<sub>2</sub>Oに対するCu 2p光電子スペクトルを参照として、本試料のCu 2p光電子スペクトルのスペクトル形状を考察すると、LaOCuSeおよびLaOCuTeの両物質のCu 2pスペクトル形状は全体的にCuOよりもCu<sub>2</sub>OのCu 2pスペクトルによく対応しており、両物質とも二価状態よりも一価状態に近いと考えられる。しかしながら、LaOCuSeとLaOCuTeにおいて、Cu 2p<sub>3/2</sub>ピークの高束縛エネルギー側のサテライト構造の位置が異なっている。Fig.3 に示しているLaOCuTeにおけるRBE~13.5eV付近のサテライト構造位置はCu<sub>2</sub>Oのサテライト構造位置によく対応しているが、LaOCuSeのRBE~15eV付近のサテライト構造はCu<sub>2</sub>Oのスペクトルには見られない。このことは、サテライト構造の原因がLaOCuSeとLaOCuTeではCuは同じ一価状態ではあるが、Cu元素の周囲の状態が微妙に変化している可能性が考えられる。

今後、本試料に加え、A 元素をビスマスに置換した Bi 系試料において価電子帯の硬 X 線光電子 分光測定や Cu 元素に対する XAFS を行うことにより、元素置換に伴う価電子状態と Cu 価数や配位 状態の系統的な変化を明らかにし、熱電材料としての物性解明ができると考えている。

#### 参考文献

[1] M. Palazzi, C. R. Acad. Sci. Paris 292, 789 (1981).

- [2] Paz Vaqueiro, G. Guélou, M. Stec, E. Guilmeau and A. V. Powell J. Mater. Chem. A, 2013,1, 520-523.
- [3] S. Muhammady, Y. Kurniawan, S. Ishiwata, A. Rousuli, T. Nagasaki, S. Nakamura, H. Sato, A. Higashiya, A. Yamasaki, Y. Hara, A. Rusydi, K. Takase, Y. Darma, Inorg. Chem. 57, 10214 (2018).
- [4] P.Jiang, D. Prendergast, F. Borondics, S. Porsgaard, L. Giovanetti, E. Pach, J. Newberg, H. Bluhm, F. Besenbacher, and M. Salmeron, J. Chem. Phys. 138, 024704 (2013).

#### 研究成果公開方法/産業への応用・展開について

・本研究成果は日本物理学会・第79回年次大会にて成果公開予定である。