

令和 2 年 7 月 7 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05552

研究課題名(和文) 重い電子系をベースとした熱電材料開発における新しい方法論の創出

研究課題名(英文) New methodologies in the development of thermoelectric materials based on heavy fermion systems

研究代表者

松波 雅治 (Matsunami, Masaharu)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30415301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、重い電子系の研究において停滞していた熱電変換材料への応用研究に新しく挑戦したものである。特に広いエネルギー範囲の励起光を利用した光電子分光による電子構造の研究を強力に推進することで、これまでにない観点から重い電子系の物質において高い熱電特性や異常な熱電特性が現れるメカニズムを明らかにした。以上の成果は重い電子系の次世代熱電材料としての応用に向けて重要な知見を与えるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

重い電子系は、これまで主に基礎研究の分野で扱われてきたが、優れた機能性が眠っている可能性は高いと考えられている。その代表例が本研究の主題である熱電材料への応用である。本研究で得られた成果は、重い電子系を次世代の熱電材料として応用する上で、その熱電特性を制御するための指針を与え得る。したがって本研究は、伝統的な基礎研究対象を応用研究対象に拡張するものであり、ここに極めて重要な学際的意義がある。

研究成果の概要(英文)：The heavy-fermion systems such as Ce or Yb based compounds have been expected as a candidate for next generation high performance thermoelectric materials. In this study, we have investigated the thermoelectric properties such as electrical resistivity and Seebeck coefficient of several heavy-fermion systems. In addition, by means of photoemission spectroscopy with a wide range of excitation energy, we have clarified the relationship between electronic structure and thermoelectric properties in heavy fermion materials. The present results can provide a guideline to tune the thermoelectric properties in heavy-fermion systems.

研究分野：固体物理学

キーワード：重い電子系 熱電材料 光電子分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇や地球温暖化といった問題は、大量のエネルギー消費を前提とした現代社会が直面している大きな課題である。近年、社会システム全体のエネルギー消費を低減するための有力な手段の一つとして、未利用エネルギー（排熱）を有効なエネルギー（電気）に変換することができる熱電変換技術への期待が高まっている。しかしながら、既存の材料で構成された熱電発電システムでは、その発電効率は依然として高くなく広く普及するには至っていない。そのため材料開発にブレイクスルーが求められている。本研究では、以前から理論的にはその有力候補として予言されてきた重い電子系（強相関 f 電子系）の熱電特性に関する新しい制御指針を構築し、それをベースにした高性能熱電材料の開発を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、重い電子系を熱電材料に応用する上で、光電子分光法を用いて物質の電子構造を可視化することによって、熱電特性に状態密度や近藤温度がどのように影響しているのかを実験的に明らかにする。特に広いエネルギー範囲の励起光を用いた光電子分光を行うことにより、電子構造の多角的な観察に基づいた熱電材料研究を展開する。このようなこれまでの熱電材料研究にはなかった新しい方法論を確立した上で、重い電子系をベースとした高性能熱電材料を開発するためのより具体的な設計指針を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

重い電子系の試料に関しては、独自に複数の作製法の最適化を行い、いくつかの物質に対して単結晶・多結晶の作製を進めた。熱電特性に関しては、本研究室所有の PPMS 装置と自作の測定装置を目的に応じて利用した。光電子分光測定に関しては、研究代表者が開発と高度化を進めてきた高分解能角度分解光電子分光装置（MBS 社製）を用いて行った。この装置は、光源としてヘリウム、キセノン、及び紫外線レーザーを備えており、また試料を回転することなく光電子放出角の 2 次元マッピングが可能である等、最新の高性能なものである。この研究を進める過程において、開発当初から超高真空が得られていなかった問題を完全に解決することができたことを付記しておく。また硬 X 線を用いた光電子分光に関しては、大型放射光施設 SPring-8 に申請した課題に沿って進めた。

4. 研究成果

初めにいくつかの Yb 系の重い電子系物質における熱電特性と電子構造を調べた。Yb₁₄MnSb₁₁ に関しては錫フラックス法によって単結晶を作製した。この系においては、既に高い熱電特性が報告されていたが、Yb の 4f 電子がそのメカニズムにどのように関わっているかは不明であった。本研究の光電子分光の結果により、Yb 4f 成分はフェルミ準位にかかっておらず、この系が純粋な Yb が +2 価の系（すなわち 4f 軌道は閉殻）であることに加えて、熱電特性に Yb 4f 状態がほとんど影響していないことを明らかにした。また、上記のようなフラックス法による単結晶の作製が難しい Yb 化合物を作製するために以下の方法を確立した。すなわち Yb は蒸気圧が高く石英管やアルミナ管と容易に反応してしまうため、新たに高融点金属（タンタル）坩堝やそのアーク溶接による封管の際に必要な冷却ハースの開発を行った。これらを用いた高周波加熱法により、高純度な単相試料 Yb₅Si₃ の作製に成功した。Yb-Si 系化合物のいくつかの組成に関しては比較的優れた熱電特性を示すことが知られていたが、Yb₅Si₃ に関してはこれまで報告がなかった。図 1 に示すように Yb₅Si₃ のゼーベック係数は温度の上昇とともに符号が二度反転し、さらに室温以上で大きな負のピークをもつ傾向が観測された。電気抵抗には近藤効果が確認されていることから、これらの振る舞いも近藤効果に関連した特異な電子状態に起因していると考えられる。また重い電子系の化合物の中でこのようにゼーベック係数における比較的大きな温度スケールでの複数回の符号反転を示すものやピークが室温以上に存在するものは珍しく、今後この起源を解明することで室温以上でより高い熱電特性を得るための新しい指針の構築につながると考えられる。

次に典型的な重い電子系である CePd₃ の熱電特性における元素置換効果について調べた。CePd₃ は比較的良い金属にも関わらず非常に高いゼーベック係数を示すことが知られており、次世代の熱電材料の候補として期待されている。しかしながら CePd₃ が高いゼーベック係数を示す詳しいメカニズムは明らかにされておらず、またその熱電特性を向上させるための指針も得られていない。この問題を解決するために、本研究では CePd₃ における Ce サイトの一部を磁性イ

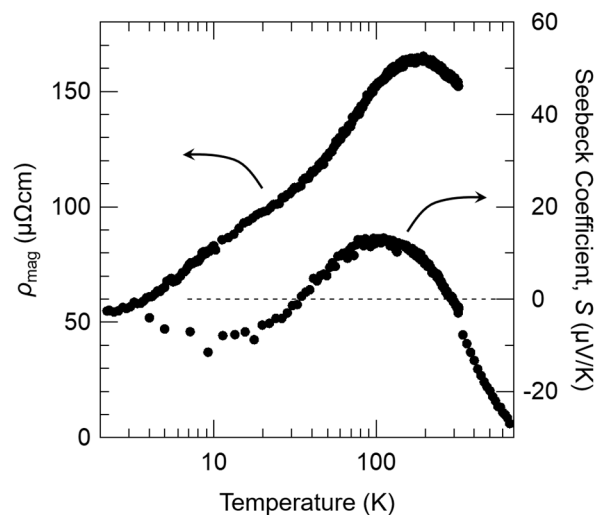


図 2. Yb₅Si₃ の磁氣的電気抵抗とゼーベック係数。

オンである Yb とその非磁性参照系である Lu で置換した試料を作製し、その熱電特性を比較した。試料は全てアーク溶解法によって作製し、全ての試料で単相多結晶が得られたことを確認した。これらの系におけるゼーベック係数と電気抵抗を詳しく調べた結果、 CePd_3 における Ce サイトを Yb と Lu によって置換していくことで熱電特性が急激に抑制されることがわかった (図 2)。この結果は、 CePd_3 の熱電特性に対しては化学圧力効果や単サイトの近藤効果はほとんど寄与せず、Ce イオンのサイト間効果が最も重要な役割を果たしていることを示唆している。続けてこれらの試料に対して、紫外線光電子分光と硬 X 線光電子分光を行うことによって元素置換による電子構造の変化を調べた。硬 X 線光電子分光による Ce 3d 内殻のスペクトルの形状は元素置換によってほとんど変化せず、このことから Ce の価数がそれほど大きな変化を示さないことが分かった。一方で紫外線光電子分光によるフェルミ準位近傍の光電子スペクトルにおいては、元素置換によって非常に大きな変化が観測された。すなわち CePd_3 においてフェルミ準位直上に存在していた近藤共鳴ピークは、Yb と Lu に関わらず元素置換によって急激に抑制されていくことが分かった。以上の結果は、 CePd_3 に対する Ce サイトの元素置換によって局所的には価数が大きく変化することはないが、サイト間の混成が切られることで近藤状態が大きく影響を受けるため、熱電特性の劣化につながるということを示している。

以上、本研究では、重い電子系の分野において長らく停滞していた熱電材料研究を新しく推進した。特に広いエネルギー範囲の励起光を利用した光電子分光による電子構造の研究を行うことで、これまでにない観点から重い電子系の物質において高い熱電特性や異常な熱電特性が現れるメカニズムを明らかにした。以上の成果は重い電子系の次世代熱電材料としての応用に向けて重要な知見を与えるものである。

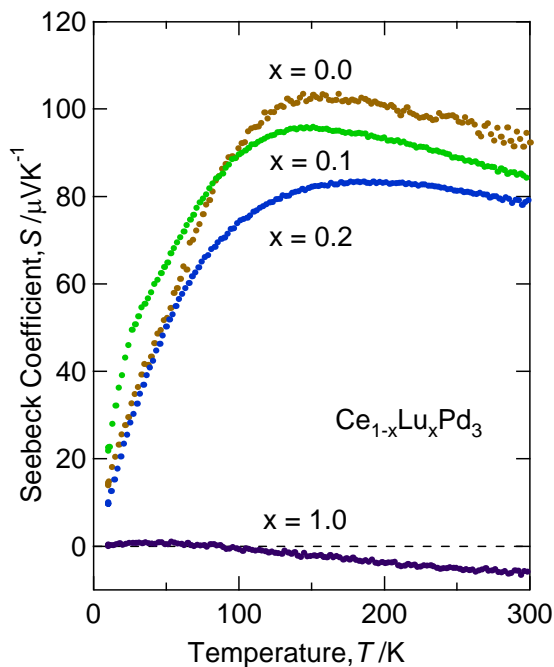


図 2. $\text{Ce}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Pd}_3$ のゼーベック係数。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iizuka Takuya, Hori Taro, Matsunami Masaharu, Takeuchi Tsunehiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Thermoelectric properties of Yb5Si3	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 010902-1~3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab5b85	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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 尾川 史武, 松波 雅治, 竹内 恒博
2. 発表標題 CePd3の熱電特性における元素置換効果
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯塚拓也, 加藤丈博, 堀太郎, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 Yb-Si系化合物の熱電物性
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯塚拓也, 堀太郎, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 Yb5Si3の熱電物性
3. 学会等名 第14回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 CePd3と関連物質における熱電特性と電子構造の研究
2. 発表標題 尾川史武, 久我健太郎, 平田圭介, 松波雅治, 竹内恒博
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松波雅治, 久我健太郎, 飯塚拓也, 竹内恒博
2. 発表標題 不均一価数揺動を示すYb化合物の光電子分光
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yb5Si3における不均一価数揺動状態の観測
2. 発表標題 松波雅治, 久我健太郎, 飯塚拓也, 竹内恒博
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumitake OGAWA, Masaharu MATSUNAMI, Tsunehiro TAKEUCHI
2. 発表標題 Substitution Effect on Thermoelectric Properties of CePd3
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾川史武, 松波雅治, 竹内恒博
2. 発表標題 CePd3の出力因子における元素置換効果
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2019)
4. 発表年 2019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
連携研究者	竹内 恒博 (Takeuchi Tsunehiro) (00293655)	豊田工業大学・工学研究科・教授 (33924)	