

新規シリサイド $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の混合原子価と熱電変換特性Thermoelectric Properties and Mixed Valence of Novel Silicide $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ 日立基礎研究センター¹、京大複合研²、阪大院基礎工³、阪大院工⁴、[○]西出聡悟^{1,4}, (P)Sora-at Tanusilp²,(M1)古和航³, 八島光晴³, 南部英¹, 牟田浩明⁴, 椋田秀和³, 早川純¹, 黒崎健^{2,4}Center for Exploratory Research, Hitachi Ltd.¹, KURNS, Kyoto Univ.², Grad. School of Eng. Sci., Osaka Univ.³, Grad. School of Eng., Osaka Univ.⁴, [○]Akinori Nishide¹, (P)Sora-at Tanusilp², (M2)Wataru Kowa³, Mitsuharu Yashima³, Akira Nanbu¹, Hiroaki Muta⁴, Hidekazu Mukuda³, Jun Hayakawa¹, Ken Kurosaki^{2,4}

E-mail: akinori.nishide.ja@hitachi.com

熱電変換材料のうち充填スクッテルダイトやクラスレート化合物など希土類化合物では f 電子の特性が熱電変換特性に強く寄与することが興味深く、盛んに研究がなされてきた[1,2]。その中で最近、Ybを含むシリサイドである $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ が室温で高い出力因子を示すと注目されている[3]。一般にYb化合物のYb原子価は非磁性の Yb^{2+} と $4f$ 軌道に不対電子をもつ磁性の Yb^{3+} を示す。特にYbの $4f$ 電子の性質から低温で遍歴的電子状態になると強い電子相関をもった重い電子状態が形成されると期待できる。我々は $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ においても Yb^{3+} の寄与により、金属的な電子状態にもかかわらず比較的ゼーベック係数が高くなり、高い出力因子を示したと考えている。本研究ではこの仮説を検証するために $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) についてYbの混合原子価と $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ のゼーベック係数の温度依存性を測定した。

$\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ は純度 99.9%以上のYb、Si、Ge原料をアークメルト法に溶解し、SPS法で焼結して得た。ゼーベック係数(S)は2端子法にて、20K-300Kの測定温度で測定した。Ybの価数はL3吸収端をSpring-8, BL16Bにて蛍光XAFS法で測定した。図1(a)に $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) の S の温度依存性を示す。これらのうち YbSiGe ($x = 0.50$) に注目すると測定温度の低下に伴い S は減少し、162Kで極小値の $-56.1\mu\text{V/K}$ を示す。さらに測定温度を減少させると S は増加し、40K近傍で $-30\mu\text{V/K}$ 程度の値でキックを示し、最終的には $|S|$ は $20\mu\text{V/K}$ 以下となる温度変化を示す。この温度変化はすべて試料でみられる。さらに S の極小値 S_{\min} を示す温度 T_{\min} はGe置換量の増加に伴って110Kから300Kまで増加する。つぎに図1(b)に $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) のYb原子の300KのL3吸収端構造を示す。8940eVと8950eV近傍に $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ それぞれに由来する吸収端構造がみられ、Ge置換量の増加に伴って Yb^{2+} 由来の吸収端強度が増加する。これらの実験結果から $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ではYbは $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ の混合原子価を示し、 YbSi_2 では Yb^{3+} が主成分となる。さらにGeの置換によって Yb^{2+} の割合が増加すると確認した。その結果、 Yb^{3+} の f 電子の寄与が減少して S_{\min} が増加したと考えられる。この電子状態の変化は近藤共鳴ピークに基づく推定しておりNMR法にて観測したSiサイトのKnight shiftおよび核磁気緩和率から推定されるFermi準位近傍の電子状態を踏まえて、 S の挙動と混合原子価の関係について議論する予定である。

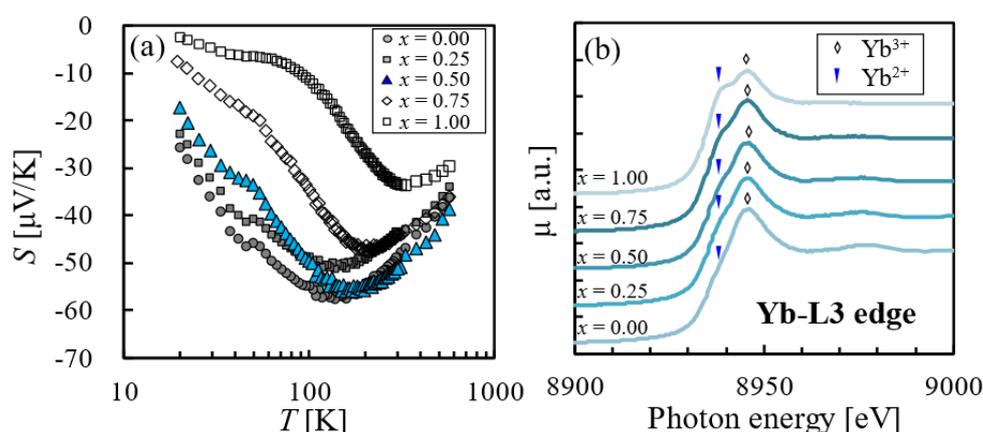


Fig. 1, Seebeck coefficients and XAFS spectrum of $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$. (a) Seebeck coefficients as a function of temperature from 20K to 300K. (b) XAFS spectrum of $\text{Yb}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ around the L3 edge of Yb at room temperature.

[1] E. Bauer, *et al.*, Phys. Rev. B 63, 224414 (2001).[2] Ya. Mudryk, *et al.*, Physica B 328, 44-48 (2003).[3] Sora-at Tanusilp, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 113, 193901 (2018).