

充填スクッテルダイトにおける強相関電子と熱電効果

青木勇二, 菅原仁, 佐藤英行
(東京都立大学大学院 理学研究科)

Strongly correlated electron systems and thermoelectric effects in filled skutterudites

Yuji Aoki, Hitoshi Sugawara, Hideyuki Sato
(Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University)

1 はじめに

充填スクッテルダイト化合物は、比較的大きな熱電能を有することから熱電変換材料としての応用が期待され、1990年代から盛んに研究されてきた[1,2]。この系は RT_4X_{12} (R=希土類、T=Fe, Ru, Os、X=P, As, Sb) と表記される三元系化合物であり、 TX_3 で形成された構造の隙間を R イオンが規則的に充填している。熱電変換材料としての観点から重要と考えられる結晶構造の特徴は、R イオンが 12 個のプニクトゲン X で構成される二十面体の大きなケージに囲まれていることである。このゆったりとした空間における R イオンの局所的な振動(rattling と呼ばれる)は、実際に中性子散乱実験により大きなデバイ-ワラー因子[3]やフォノン状態密度の構造[4,5]として観測されている。この性質は"phonon glass"とも呼ばれ、格子熱伝導を妨げる原因となっていると考えられている。熱電材料の熱電効率を表す無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ (S:ゼーベック係数、 σ :電気伝導度、 κ :熱伝導度)が示すように、この性質は熱電変換材料としてプラスに働くことになる。

しかし、その一方で、本系における肝心の電子系の理解はまだ十分ではない。我々は、この系の基礎電子物性を解明するべく、またその結果として材料設計の指針を提供できればと研究を開始した。純良単結晶試料育成の成功を契機として、この系が思わぬ特異な電子物性を示すことが次々と明らかになってきた[6]。ここでは、この強い電子相関に起因すると考えられる電子物性を紹介しながら、将来の熱電材料としての可能性との関わりを検討したい。

2 Pr 充填スクッテルダイト化合物の強相関電子状態

ここでは、Pr イオンを含んだ化合物において最近見出された稀有な強相関電子状態(重い電子状態)に着目したい。f 電子が絡んだ重い電子状態は、これまで Ce や Yb 化合物においてのみ見出されてきた。一般に Pr^{3+} イオンは安定しており、その磁性は局在した $4f^2$ 電子配置で良く記述されると理解されていることを考えると、このことは異常である。Table 1 に Pr をベースとした充填スクッテルダイト PrT_4X_{12} の物性を整理した。電気伝導性と磁性の観点から見て、パラエティに富んだ電子基底状態が実現していることがわかる。単純には、主に X(次いで T)により支配される格子定数が、電子相関の程度を反映する一つの目安になっていると想像できる。 $PrFe_4P_{12}$ が最も小さな格子定数を持つことは、後で示すような強い電子相関効果が観測されたことと矛盾しない。しかし一方で、最も大きな格子定数を持つ $PrOs_4Sb_{12}$ において重い電子超伝導が見つかったことは予想外であり、本系の物性を系統的に理解する段階には至っていない。本系の中で、 $PrRu_4P_{12}$ の金属絶縁体転移[7]も現在勢力的に研究が進んでいる問題である。

Table 1 Physical properties of PrT_4X_{12} . Roughly estimated values of γ (or $\Delta C/T$ at phase transitions) are given.

PrT_4X_{12}	X = P	As	Sb
T = Fe	Heavy-fermion (HF) state in high fields Antiferro-quadrupole ordering? $T_Q = 6.5$ K	/	Ferromagnet? $T_m = 5$ K $\gamma \sim 1$ in 3 T
Ru	Metal-insulator transition $T_{MI} = 62$ K $\Delta C/T_{MI} = 0.2$ J/K ² mol		Superconductivity $T_c = 2.4$ K $\gamma = 0.1$ J/K ² mol
Os	No ordering above 2 K	Antiferromagnet? $T_N = 2$ K	HF superconductivity $T_c = 1.85$ K $\Delta C/T_c = 0.5$ J/K ² mol

ここで着目すべき点は、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の 6.5K における異常な非磁性相転移、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の 62K における金属-絶縁体転移、重い電子超伝導体 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場誘起秩序相など、低温領域で見られる相転移の多くが、四極子自由度 (4f 電子の空間電荷分布の歪み) に起因していることがわかってきたことである。実際に Pr イオンは、結晶場効果により、非磁性ではあるが四極子自由度が活性な状態が実現しやすいイオンである。

3 Pr 充填スクッテルダイト化合物の熱電現象

これらの Pr 充填スクッテルダイト化合物は、低温で巨大な熱電能を示す。Fig.1 に示すように、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ は 3.5K (10K) において -130 (-70) $\mu\text{V}/\text{K}$ 、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は 10K において $-190 \mu\text{V}/\text{K}$ である。これらの値は、従来型の 4f 電子強相関物質 CePd_3 や YbAl_3 で報告されている $|S| \approx 80 \mu\text{V}/\text{K}$ [8] を凌いでいる。 $P=S^2/\rho$ で表記される Power factor は、相転移温度近傍、すなわち、4f 電子自由度が凍結する温度スケールにおいて、大きな変換出力が期待できることを示している。これらの結果は純良単結晶試料を用いて測定されたものである。元素置換による相転移温度や格子熱伝導度の制御を行うことで、どこまで性能を上げることができるか調べていく必要がある。

4 まとめ

充填スクッテルダイト化合物の研究が進むにつれ、この系が内包している新たな物性異常が続々と表に出てきた。 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ および $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ で観測された特異な物性が示すように、他には類を見ない、“四極子”の自由度が重要な役割を果たす強相関電子状態が Pr 充填スクッテルダイト化合物で実現しているものと考えられる。一般的に強相関電子状態の形成は、フェルミエネルギー近傍に特異なエネルギー依存を持った電子状態密度をもたらし、それによる熱電能の増大が期待される。本系の“四極子自由度”に起因した強相関電子状態は、比較的低温領域で発現しており、将来の超伝導デバイス冷却の応用に利用できる可能性がある。また一方、希土類イオンの rattling は、熱伝導度の抑制に有効であることが指摘されているが、強相関電子状態形成との直接的本質的な関わりは実験的にも理論的にも手付かずであり、今後の発展が楽しみである。本系が将来の大きな可能性を持った物質群を形成していることをご理解頂き、さらなる進展の一助になれば幸いである。

謝辞

本研究において実験面からご協力いただいた、S.R. Saha 博士と並木孝弘博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) B.C.Sales, D.Mandrus, and R.K.Williams: Science, **272**, 1325 (1996).
- 2) G.D.Mahan: Solid State Physics, **51**, 81 (1998).
- 3) L.Keller et al.: J. Alloys Compd., **323-324**, 516 (2001).
- 4) V.Keppens et al.: Nature, **395**, 876 (1998).
- 5) R.P.Hermann et al.: Phys. Rev. Lett., **90**, 135505 (2003).
- 6) 青木勇二、菅原仁、佐藤英行: 応用磁気学会誌 **27** (2003) 8 号掲載予定.
- 7) C.Sekine et al.: Phys. Rev. Lett. **79**, 3218 (1997).
- 8) D.Jaccard and J.Sierro: “Valence Instabilities” (1982) 409.

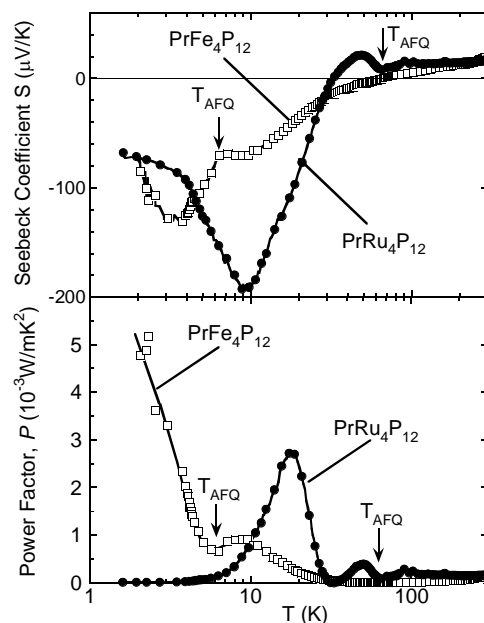


Fig1. Seebeck coefficient S and Power factor $P=S^2/\rho$ as a function of temperature for Pr-based filled skutterudites.