

近藤半導体の熱電現象

高畠 敏郎 (広大 先端物質)

Kondo semiconductors as a thermoelectric material

Toshiro Takabatake (Dept. Quantum Matter, ADSM, Hiroshima University)

はじめに

希土類イオンの4f電子は、閉殻構造の $5s^2$ と $5p^6$ の内側に存在するので、通常は他の原子との結合に関与せず、電気伝導や熱電能にも寄与しない。しかし、4f電子と伝導電子との軌道混成によって希土類イオンの価数が3価からずれる場合(価数揺動系)や、局在4fスピンと伝導電子との近藤型相互作用によってフェルミ準位付近に極めて大きな状態密度が形成される場合(重い電子系)では、4f電子の寄与は甚大である。価数揺動化合物のうちで、 $CePd_3$ と $YbAl_3$ はそれぞれ正と負の $90\mu V/K$ 程度の巨大熱電能を示しながらも金属的電気伝導を示すことが知られている[1]。ただし、熱伝導度が大きすぎるので、室温付近での性能指数 Z はBi-Te系よりも著しく劣っている。近藤半導体は価数揺動系に属するが、ギャップ形成に伴って低温まで大きな熱電能を維持し、低温での Z が $1 \times 10^{-3} / K$ を超えることを我々は見出した[2]。本講演では、希土類を含む価数揺動化合物及び近藤半導体の熱電物性を紹介し、熱電材料としての可能性と問題点について述べる。

結晶育成及び熱電物性測定

基礎物性の理解には単結晶による物性測定が欠かせない。Ce, Sm, Ybを含む化合物の結晶育成には、その蒸気圧とるつぼとの反応性に応じて以下の方法を採用した[3]。

高周波加熱チヨコラルスキー法: 蒸気圧の低いもの $CeNiSn$, $CeRhSn$

抵抗加熱封管ブリッジマン法: 蒸気圧の高いもの $CeRhX$ ($X=Sb, As, P$) [4], $SmBiPt$

光集光加熱浮遊帯域溶融法: 反応性に富むホウ化物 YbB_{12} [5]

磁化率 χ 、電気抵抗率 ρ 、熱電能 S 、熱伝導度 κ は2-500Kの温度範囲で測定した。

実験結果と解析

同じ斜方晶構造をもつ $CePtSn$, $CeNiSn$, $CeRhSb$, $CeRhAs$ に結果のみを比較する。価数状態を手っ取り早く知るには、磁化率の温度変化を見るのがよい。図1に磁化容易軸であるa軸方向に磁場をかけて測定した磁化率 χ を示す。 $CePtSn$ から $CeRhAs$ の順番で、 Ce^{3+} のキュリーワイス則に従う振る舞いから、温度変化しないバンド常磁性の振る舞いまで変化する。この傾向は4f電子と伝導電子の混成が強くなることを反映している。低温での磁化率の急激な減少は、フェルミ準位にギャップが開く為である。磁化率が肩を示す温度の3倍として見積もった近藤温度 T_K は、 $CeNiSn$, $CeRhSb$, $CeRhAs$ でそれぞれ225, 360, 1500Kである。

図2に示すのは上記化合物の単結晶試料の S , ρ , κ であるが、これらの物理量は結晶方位に依存するので、全てb軸方向のデータである。まず、 $\rho(T)$ では $CePtSn$ での金属的な温度変化は $CeNiSn$ と $CeRhSb$ の半金属的振る舞いへ、さらに $CeRhAs$ の半導体的振る舞いへと変化する。この変化に伴って、室温での電気抵抗率の値が一桁増加するのは、キャリア密度の減少に起因する。次に、 $\kappa(T)$ では290Kにおいて $\kappa(CeRhAs) < \kappa(CeRhSb) < \kappa(CeNiSn) < \kappa(CePtSn)$ という関係に気づく。ヴィーデマンフランツ則を用いて電気抵抗率から見積もった電子の熱伝導度への寄与は室温でも高々40%である。従って、上記の関係は格子の寄与 κ_{ph} の大小関係を表している。 T_K が高いほど κ_{ph} が小さいという結果は、熱を運ぶ音響フォノンが価数揺動によって散乱されることを意味している[6]。 $S(290K)$ の大小関係は κ とは逆の、 $S(CePtSn) < S(CeNiSn) < S(CeRhSb) < S(CeRhAs)$ である。つまり、 T_K が高くなる順番である。価数揺動系の $CePd_3$ では100K以下で $S(T)$ が急激に低下するのに比較して、 $CeRhSb$ と $CeRhAs$ の $S(T)$ はさらに低温で最大となる。これはギャップ形成の為である。なお、 $CeRhAs$ の $S(T)$ はa軸方向で $186\mu V/K$ に達する[7]。

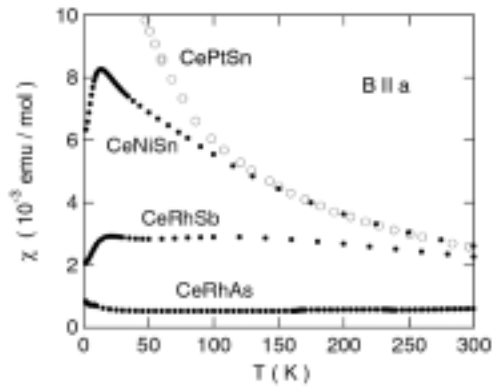


Fig.1 Temperature dependence of magnetic susceptibility.

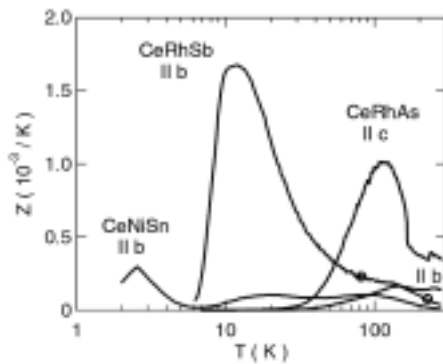


Fig.3 Thermoelectric figure of merit.

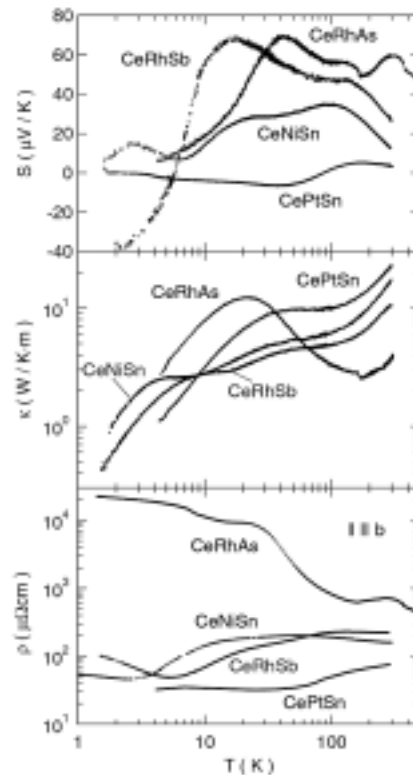


Fig.2 Thermopower, thermal conductivity, and electrical resistivity of isostructural Ce-based compounds.

これらの結果から求めた性能指数 $Z=S^2/\rho\kappa$ を図3に示す。CeRhAs では b 軸方向よりも c 軸方向の値が遙かに大きく、115Kでの最大値 $1.0 \times 10^{-3}/K$ は p 型の $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ の 120K での値に匹敵する。さらに低温で CeRhSb の Z は $1.7 \times 10^{-3}/K$ という大きな値を示す。

以上示したように、近藤半導体あるいは近藤半金属と呼ばれる Ce 化合物は 100K より低温まで $70 \mu V/K$ 程度の大きな熱電能を保持する。この巨大な熱電能と $100 \mu\Omega cm$ 程度の低い電気抵抗率との共存は、重い準粒子バンドに急峻な擬ギャップが形成されることによって実現していると考えられている[8]。温度の低下に伴って擬ギャップが形成される様子は光電子分光実験によって直接観測されている[9,10]。

熱電性能をさらに高めるには、熱伝導度を低下させる必要がある。これには、Bi-Te 系で成功している超格子構造の作製が有効であろう。さらに、Ce 系近藤半導体と接合できる Yb 系近藤半導体の開発も急務である。両者を上手く接合してジャンクションにできれば、液体窒素温度付近で高い性能をもつ熱電冷却素子も夢ではない。

なお、本研究はCOE 形成プログラム(13CE2002)及びNEDO 国際共同研究の一環として行われている。

参考文献

- 1) D. Jaccard, J. Sierro, in: P. Wachter, H. Boppart (Eds.), Valence Instabilities, North-Holland, Amsterdam, 1982, p.409.
- 2) T. Takabatake et al., Physica B 328 (2003) 53.
- 3) 高畠敏郎, 伊賀文俊, あたりあ 39 (2000) 38.
- 4) T. Sasakawa et al., Phys. Rev. B 66 (2002) R041103.
- 5) F. Iga et al., J. Magn. Magn. Mater 226-230 (2001) 137.
- 6) J. Kitagawa et al., Phys. Rev. B 66 (2002) 224304.
- 7) T. Takabatake et al, Acta Physica Polonica B 34 (2003) 1303.
- 8) T. Saso, K. Urasaki, J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) Suppl. 288.
- 9) H. Kumigashira et al., Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 067205.
- 10) K. Shimada et al., Phys. Rev. B 66 (2002) 155202.