

Yb_{1-x}Lu_xSi₂における低温のゼーベック係数と Yb 原子価の研究

西出 聡悟^{1,3}、ソラット タヌスリプ²、南部 英¹、
牟田 浩明³、早川 純¹、黒崎 健^{2,3}

¹ 株式会社日立製作所 研究開発グループ 基礎研究センタ, 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番

² 京都大学 複合原子力科学研究所, 〒590-0494 大阪府泉南群熊取町朝代西 2 丁目

³ 大阪大学 大学院工学研究科, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

Study of low-temperature Seebeck coefficient and Yb valence of Yb_{1-x}Lu_xSi₂

Akinori Nishide, Sora-at Tanusilp, Akira Nambu, Hiroaki Muta, Jun Hayakawa, Ken Kurosaki

¹ Center for Exploratory Research, R&D group, Hitachi Ltd., Higashi-Koigakubo 1-280, Kokubunji-shi, Tokyo 185-8601, Japan

² Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, 2 Asashiro Nishi, Kumatori, Osaka 590-0494, Japan

³ Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Ytterbium silicide-based thermoelectric materials have attracted attention because they exhibit large power factor owing to large absolute values of their Seebeck coefficient as well as high electrical conductivity. In this study, in order to figure out the reason that ytterbium silicides exhibit such high power factor, we synthesized Yb_{1-x}Lu_xSi₂ and characterized the Yb valence and the Seebeck coefficients as a function of temperature from 20K to 300K. The Yb valences in Yb_{1-x}Lu_xSi₂ estimated by XAFS spectrum indicated mixed valences with 2.7 and 2.8 for $x = 0.0$ and 0.5 , respectively. The minimum value of the Seebeck coefficient was $-57.6 \mu\text{VK}^{-1}$ at 127K, which could be caused by a f -electron contribution due to the mixed valence.

Received: 13/3/2020; Accepted: 29/6/2020; Published online: 10/7/2020

緒言

熱を直接電気に変換できる熱電変換材料は、再生可能エネルギーへの応用が期待され、注目を集めている。とくに排熱量のおよそ 50%以上のにほる 150°C未満の排熱を再利用するエネルギーハーベストへ応用が期待されている¹⁾。熱電変換材料の変換効率は、材料物性値で表せる無次元性能指数 ZT により決まるため、室温近傍で高い ZT を示す材料の開発は非常に重要である。

室温付近で ZT が高い材料として Bi₂Te₃ がある²⁾。Bi₂Te₃ は $ZT = 1$ を超える高い性能を示す。しかしながら、構成成分である Te はその酸化物の毒性が高いことが知られる^{5,6)}。また、太陽光パネル向けの CdTe 需要の影響などで原料価格の変動が大きかった⁷⁾。そのため、エネルギーハーベストへ適用する場合の課題の一つとなっている。一方、室温付近

における ZT の向上に向けて無毒で比較的安価な原材料で構成されるフルホイスラ合金、PEDOT/PSS などが研究されている⁸⁻¹³⁾。

このような背景の中、我々は主成分の Si が安価で環境低負荷のシリサイドに注目している。室温付近では Yb(Si_{1-x}Ge_x)₂ が高い出力因子を示すことが明らかにされた^{14,15)}。Yb(Si_{1-x}Ge_x)₂ は高キャリア濃度特性を示すにも関わらず高いゼーベック係数を示す。その要因の一つとして、Yb 原子が非磁性成分である Yb²⁺ と磁性成分の Yb³⁺ の間の混合原子価を有するためと考えられている¹⁵⁾。

混合原子価に起因する電変換特性を示す材料として Co 酸化物、スクッテルダイト、希土類化合物が存在する¹⁶⁻²⁰⁾。その中で Ce を含む金属的な物性を示す希土類化合物においては混合原子価に起因する f 電子の効果によって、①ゼーベック係数が通

常の金属体と比較して高くなること、②低温でゼーベック係数が極値を示すこと、が報告されている^{18,19)}。

ゼーベック係数に対する希土類の混合原子価の寄与は、化合物内の希土類原子を置換し、その寄与を変調することで議論されてきた²⁰⁾。YbSi₂の場合、Yb に対して周期表上となりに位置し完全に3価を示すLuで置換したYb_{1-x}Lu_xSi₂で議論できると考える。各Lu置換量 x に対するYbの混合原子価が測定できれば、低温におけるゼーベック係数との関係を議論できる。

Ybの混合原子価はメスバウアー分光法やX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)法で評価が可能である²¹⁻²³⁾。特にYbInCu₄を例にXAFS法での混合原子価の評価の妥当性が議論されている²¹⁾。同様にYbSi₂においてもXAFS法でYb原子の混合原子価の評価が可能と考えられる。

本研究では、YbSi₂における高出力因子のメカニズムを推定することを目的とし、LuをYbと置換したYb_{1-x}Lu_xSi₂ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) の作製し結晶構造と低温のゼーベック係数を評価した。さらにXAFSで原子価を評価し、Yb原子価とゼーベック係数の温度依存性の関係を議論する。

2. 実験方法

Yb_{1-x}Lu_xSi₂焼結体は、純度99.9%以上のYb、Lu、Siをアークメルト法で融解させて形成したインゴットを粉砕し、放電プラズマ焼結(SPS)法を用いて作製したSPS法における焼結条件は100MPaの圧力下において1373Kで3分間保持とした。得られた焼結体の一部をそのままX線回折(X-Ray Diffraction; XRD)法にて実験室光源(Cu-K α 線)を用いて結晶構造を同定した。また、2端子法を用いてゼーベック係数(S)を20K-300Kの温度範囲において温度差5K程度印可して測定した。さらにSPRing-8のBL16にてYb-L吸収端(~9 keV)のエ

ネルギーを用いた蛍光収量XAFS法にて収端構造を計測し、Yb原子価を評価した。

3. 結果と考察

室温におけるYb_{1-x}Lu_xSi₂焼結体($x = 0.0, 0.5, 1.0$)の粉末XRDパターンを図1に示す。本結果において、Yb_{1-x}Lu_xSi₂焼結体の $x = 0.0$ 試料では $2\theta = 22^\circ, 27.5^\circ, 35.5^\circ, 45^\circ, 49^\circ$ 付近にそれぞれピークが確認できる。これらの回折ピークはそれぞれA1B₂型構造の(100), (001), (101), (002), (110)であると考えられる。これらの回折ピーク強度からA1B₂型構造の合金が主相として形成されていることがわかる。一方、 $2\theta = 28.5^\circ, 30^\circ, 43^\circ$ 付近でそれぞれ回折ピークがみられ、YbC₂、Yb₂O₃、Yb₃Si₅由来のピークと考えられる。主相とYbC₂、Yb₂O₃の主ピークの強度を比較して不純物YbC₂、Yb₂O₃の含有量は10%程度と試算される。さらに、 $x = 0.5, 1.0$ の試料でも同様の現象が見られた。以上の結果から、Yb_{1-x}Lu_xSi₂焼結体 ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) はそれぞれA1B₂構造を有するYbSi₂、Yb_{0.5}Lu_{0.5}Si₂、LuSi₂が主相であることがわかる。

次に、図2にYb_{1-x}Lu_xSi₂ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$)のゼーベック係数(S)の温度依存性を示す。YbSi₂に注目すると、温度が低下すると S は減少し、127K近傍で極小値 $S = -57.6 \mu\text{VK}^{-1}$ を示す。さらに温度は低下すると S は増加し、50K近傍でキंकを示す。 $T = 0\text{K}$ に向かって S は0に近づく。同様の温度依存性はYb_{0.5}Lu_{0.5}Si₂においても確認され、137K近傍で S の極小値 $S = -40.3 \mu\text{VK}^{-1}$ を示す。一方、LuSi₂では室温では $S = 2 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度を示すが、173Kで極性が反転し、70Kで極小値 $S = -2.6 \mu\text{VK}^{-1}$ を示した後、 S は $0 \mu\text{VK}^{-1}$ となる。LuSi₂ではLuの価数が3価であるため磁気的な揺らぎは存在せず、通常の金属体とほとんど同等のゼーベック係数の温度依存性を示したと推察される。一方でYbSi₂、Yb_{0.5}Lu_{0.5}Si₂において観測された特徴的なゼーベック係数の温度依存性は緒言で述べたようにYbの

原子価に起因する可能性があると考えられる。

そこで、 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.0, 0.5$)の Yb の原子価数を XAFS で評価した。図 3(a)に YbSi_2 と Yb_2O_3 の Yb 原子の L_{III} 吸収端近傍の吸収構造を示す。図 3(a)において、Yb 原子価が完全に Yb^{3+} となっている Yb_2O_3 のスペクトルでは 8945 eV 近傍に L_{III} 吸収端を示す急峻なピークが確認される。この L_{III} 吸収端構造について、 Yb_2O_3 のスペクトルと YbSi_2 のスペクトルとの間で比較すると、 YbSi_2 の L_{III} 吸収端では 5 eV 程度低エネルギー側へ広がっていることがわかる。この領域が Yb^{2+} 成分を示す吸収端構造であると考えられる。

Yb の混合原子価を評価するために、 Yb^{2+} と Yb^{3+} が共存すると仮定して現象論的関数を用いて L_{III} 吸収端の XAFS スペクトルをフィッティングした。フィッティングに用いた現象論的関数は擬 Voigt 関数と逆正接関数による階段関数との和であり、Levenberg-Marquardt 非線形最小二乗法を用いてフィッティング関数を計算した²¹⁻²³)。Voigt 関数のうち観測系に由来するパラメータは、原子価が完全に 3 価であり結晶構造が同じ LuSi_2 の XAFS スペクトルを適用した。図 3(b)、(c)に $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.0, 0.5$) の L_{III} 吸収端構造のフィッティング結果を示す。それぞれの L_{III} 吸収端構造は 8945 eV 近傍の Yb^{3+} の成分と 8940 eV 近傍の Yb^{2+} の成分に分離することができた。このうち、図 3(c)の $\text{Yb}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{Si}_2$ のフィッティング結果に注目すると、 YbSi_2 と比較して 8945 eV 近傍の Yb^{3+} の吸収端ピークの強度が増加している。一方、8940 eV 近傍の Yb^{2+} の吸収端ピークの強度が減少している。つまり、Lu の置換量が増加すると Yb^{3+} 成分が増加すると考えられる。Yb の混合原子価 Z はフィッティングで得られた Yb^{3+} の吸収端ピークの強度 I_3 と Yb^{2+} の吸収端ピークの強度 I_2 を用いて以下の式から計算できる²¹)。

$$Z = 2 + I_3 / (I_2 + I_3)$$

ここで I_2 と I_3 はそれぞれの Voigt 関数の積分強度である。この方法を用いて $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.0, 0.5$) の Yb の混合原子価を評価した結果、それぞれ $Z = 2.7$ と $Z = 2.8$ であった。以上、XAFS の解析結果から、 YbSi_2 では Yb の混合原子価が 2.65 となると示した。さらに Lu の置換量の増加にともない $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.0, 0.5$) の Yb の混合原子価は 2.7 から 2.8 へ増加したとわかる。

最後に $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) の S の温度依存性と Yb の混合原子価との関係を議論する。ここでは、100~150 K 近傍で極小値を示す要因についてマティーンセン則で各要因に分離して議論する。 f 電子系の化合物の場合、 S はそれぞれ電子、フォノン、 f 電子の磁氣的寄与の成分に分離でき、 $S = S_{el} + S_{ph} + S_{mag}$ と記載できる²⁴)。第一に S_{el} の寄与について考えると、 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ の電子状態は、先行研究で示される $x = 0.0$ 試料の電気抵抗率の温度依存性を考慮するとバンドギャップを持たない金属的電子状態と推察される¹⁵)。その場合、 S_{el} の寄与は小さい。次に S_{ph} ではフォノンドラッグによって数 K から数十 K の間で寄与が大きくなることが知られている²⁵)。 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ の場合、他の希土類化合物の先行研究を踏まえて解釈すると、50 K 近傍の S のキックが S_{ph} にあたると推察される²⁵)。最後に f 電子の磁氣的寄与に由来する成分である S_{mag} が S が 150 K 以上で極小値を示す成分と考えられる²⁴)。一般に希土類化合物の場合、原子価揺動に起因して電子状態が重フェルミオン系になれば、 S_{mag} 成分の寄与が主となり、温度の下降に伴って $|S|$ は増加し、さらに 50 K~200 K 近傍に $|S|$ の極大値を有することが知られている^{18,20})。これらの例では、近藤温度近傍でゼーベック係数の絶対値は極大となることが知られている²⁵)。 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ においても、Lu の置換量の増加にともない、混合原子価が 2.65 から 2.78 へ増加した結果、近藤温度が増加して S の極小値

を示す温度が増加したと考えられる。

4. 結論

$\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) の焼結体を作製し、ゼーベック係数の温度依存性と Yb の原子価の関係を評価した。その結果、 YbSi_2 ではゼーベック係数にはおいて 130K 近傍で $S = -57.6 \mu\text{VK}^{-1}$ を示し、2.7 の混合原子価を示すことがわかった。さらに Lu 置換量の増加にともない混合原子価が増加した。以上の結果から Yb が混合原子価となり f 電子が寄与するために、ゼーベック係数は低温で極小値を示すと推察される。この効果により、 YbSi_2 系の熱電変換材料は金属的な電子状態にもかかわらず室温近傍で大きな出力因子を示すと理解できる。今後はこの効果を利用して、熱電変換材料の更なる出力因子の向上をめざす。

謝辞

本研究における放射光実験は大型放射光施設、SPring-8 の BL16B2 (課題番号:2018A5400 および 2018B5400) で実施されました。

参考文献

- 1) Papapetrou M., *et al.*: *Appl. Therm. Eng.* **138**, 207–216 (2018)
- 2) Goldsmid H. J.: *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press, New York 1964.
- 3) Snyder G. J., Toberer E. S.: *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
- 4) Lan Y., *et al.*: *Adv. Funct. Mater.* **20**, 357 (2010).
- 5) Qin H. B., *et al.*: *Environ. Sci. Technol.* **51**, 11, 6027-6035 (2017)
- 6) Yarema M. C., *et al.*: *Pediatrics* **116** e319-e321 (2005)
- 7) Green M.: *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **119**, 256 (2013).
- 8) Nishino Y.: *Mater. Trans.* **42**, 902 (2001).
- 9) Mikami M., *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 1512 (2008).
- 10) Hinterleitner, B., *et al.*: *Nature* **576**, 85–90 (2019).
- 11) Tsujii N., *et al.*: *Sci. Adv.* **5**, 5935 (2019).
- 12) Kim, G., *et al.*: *Nat. Mater.* **12**, 719–723 (2013).
- 13) Zhang, Q., *et al.*: *Adv. Mater.* **26**, 6829–6851 (2014).
- 14) Tanusilp S., *et al.*: *Phys. Status Solidi RRL* **12**, 1700372 (2018).
- 15) Tanusilp S., *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **113**, 19, 193901 (2018).
- 16) Terasaki I.: *Mater. Trans.* **42**, 9 (2001).
- 17) Bauer E., *et al.*: *Phys. Rev. B* **66**, 214421 (2002).
- 18) T. Takabatake, *et al.*: *Proc. 20th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 266-269 (2001).
- 19) K. Shimada *et al.*: *Phys. Rev. B* **66**, 155202 (2002).
- 20) Bashir A. K., *et al.*: *J. Phys. Conf. Ser.* **592**, 012004 (2015).
- 21) Felner I., *et al.*: *Phys. Rev. B* **35**, 6956 (1987).
- 22) Matsuda Y. H., *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 034702 (2007).
- 23) Anzai H., *et al.*: *Phys. Rev. B* **100**, 245124 (2019).
- 24) Sill L. R., *et al.*: *Phys. Rev.* **137**, A1139 (1965).
- 25) Rowe D. M.: *Thermoelectric handbook marco to nano*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL (2006)

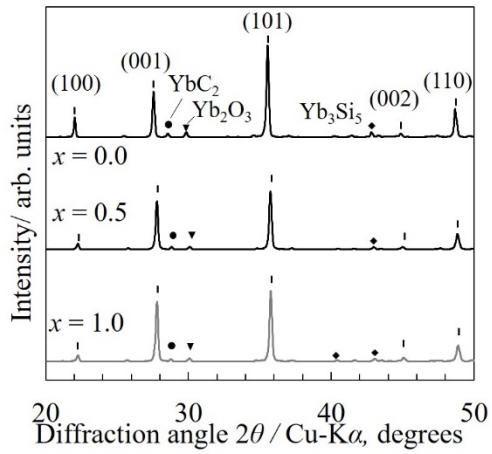


Figure 1, XRD pattern of $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$). (hkl) indexes come from ICDD of AlB_2 structure. Solid circles, triangles and diamonds exhibit that $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ sintered packs include YbC_2 , Yb_2O_3 and Yb_3Si_5 .

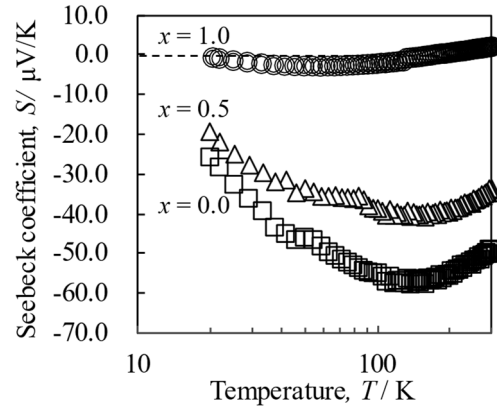


Figure 2, Seebeck coefficients of $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) as a function of temperature from 20K to 300K. Open circles, triangles and squares represent the results of $x = 1.0, 0.5$ and 0.0 of $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$, respectively.

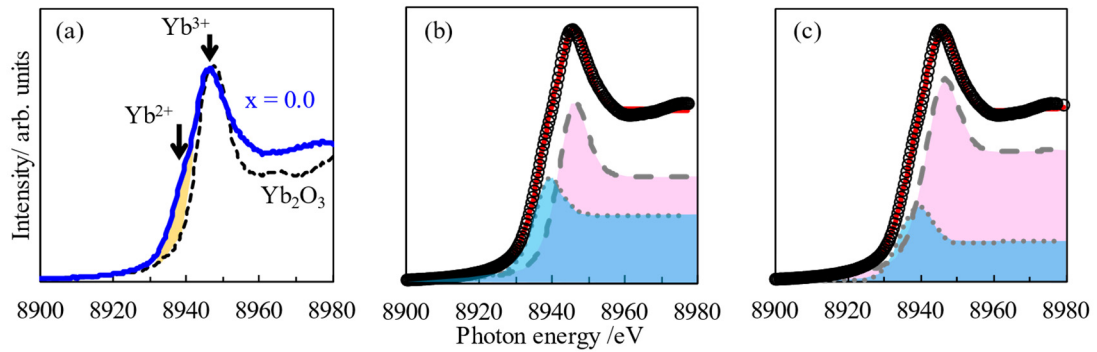


Figure 3, XAFS spectra of $Yb_{1-x}Lu_xSi_2$ ($x = 0.0, 0.5$) and Yb_2O_3 at the Yb L_{III} edge. (a) The XAFS spectrum of $Yb_{1-x}Lu_xSi_2$ ($x = 0.0$) is shown by the solid line, together with the spectra of Yb_2O_3 shown by the dashed line as a reference. (b)(c) figures are arranged from left to right in order of increasing a Lu substitution x of $Yb_{1-x}Lu_xSi_2$. Open circles and solid lines represent Yb L_{III} spectra data and the results of the fitting analysis, respectively. The contributions of Yb^{2+} and Yb^{3+} components are indicated by dotted lines and dashed lines, respectively.