

鉱物テトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の熱電・構造物性

Thermoelectric and Structural Properties of Mineral Tetrahedrite $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

北陸先端大¹, 産総研², 理研³, °末國晃一郎¹, 鶴田光次郎¹, 國井勝², 西当弘隆²,

西堀英治³, 真木祥千子³, 太田道広², 山本淳², 小矢野幹夫¹

JAIST¹, AIST², RIKEN³, °Koichiro Suekuni¹, Kojiro Tsuruta¹, Masaru Kunii², Hiroataka Nishiata²,

Eiji Nishibori³, Sachiko Maki³, Michihiro Ohta², Atsushi Yamamoto², and Mikio Koyano¹

E-mail: ksuekuni@jaist.ac.jp

硫化鉱物テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ は立方晶単位胞中に SbS_3 ピラミッド, CuS_3 三角形, および CuS_4 四面体を含む複雑な結晶構造をもつ。最近我々は, Ni 置換系 $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の $x = 2.0$ (固溶限界)が 340 K において高い無次元熱電性能指数 $ZT = 0.15$ を示すと報告した[1]。この高い ZT はシリカガラス以下の低い格子熱伝導率 κ_L に起因する。本研究では, (i)性能の向上を目的として Ni 置換量を調節した試料($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)を作製し, 高温物性を調べた。また, (ii)低い κ_L の原因を明らかにするために, 放射光 X 線精密構造解析から, 原子の振動状態を調べた。

理論密度 96% 以上の高密度多結晶試料を用いて 300 - 665 K の温度範囲で物性測定を行った。Ni 置換量 x の増加に伴い, 電気抵抗率 ρ と正の熱電能 S は増大する。 ρ は $10^{-4} \Omega\text{m}$ 以下にとどまり, S は 120 - 210 $\mu\text{V/K}$ に達する。665 K での出力因子 $PF = S^2/\rho$ は, $x = 0.5$ で最大値 1.2 $\text{mW/K}^2\text{m}$ となり, $x \geq 1.0$ では減少する。他方, κ は x の増加に伴い 1.6 W/Km から 0.7 W/K まで単調に減少する。これは, 電子の熱伝導率が低下したためである。

置換系の ZT は母体よりも高く, 特に $x = 1.5$ が 665 K において最高の $ZT = 0.7$ を示した。この値は p 型 Pb フリー硫化物の中で最も高い値である(図 1)。テトラヘドライトは, 環境調和元素の Cu と S を多く含み, 400 °C (673 K) 以下の比較的低温で高い性能を示すため, 熱電変換材料として有望である。

低い κ_L の原因を調べるために, 中間組成 $x = 1.0$ の結晶構造解析を行った。その結果, CuS_3 三角形中の $\text{Cu}(2)$ が, 三角形面に垂直な方向に, 他原子よりも 4 - 8 倍大きな原子変位パラメータ U を持つことが分かった(図 2)。 $\text{Cu}(2)$ の熱振動楕円体の長軸が SbS_3 の頂点に位置する Sb の方向に向くことから, Sb^{3+} の不対 s 電子による静電的な相互作用が大振幅振動の原因である可能性が高い[2]。 $U(T)$ の解析から求めた $\text{Cu}(2)$ の振動特性エネルギー ($\hbar\omega/k_B$) は 72 K と低い。したがって, Cu-Sb-S ネットワーク中での $\text{Cu}(2)$ の低エネルギー振動モードが熱を伝える音響フォノンを強く散乱し, 0.5 W/Km 以下の低い κ_L が実現したと考えられる。

構造解析の結果から, CuS_3 または SbS_3 を含む物質は低い κ_L を示すと予想できる。したがって, これらのクラスターを含む物質のキャリア密度を制御することにより, 高い性能を示す熱電変換材料を創製できると期待される。

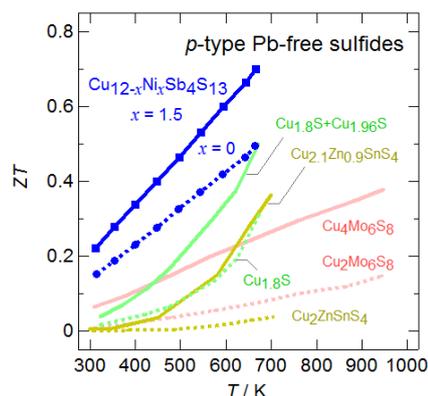


図 1. $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ と p 型 Pb フリー硫化物の無次元性能指数 ZT

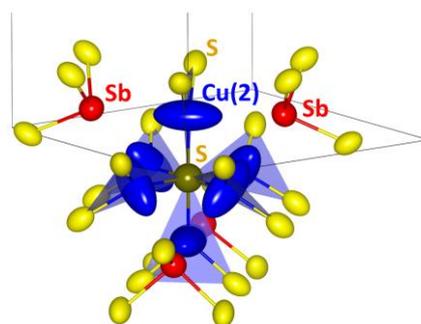


図 2. $\text{Cu}(2)$ の大振幅振動の模式図 (熱振動楕円体を図示)

[1] K. Suekuni *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 051201 (2012).

[2] E. J. Skoug and D. T. Morelli, Phys. Rev. Lett. **107**, 235901 (2011).