

アニオンサイト置換による $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$ の熱伝導率の低減Reduction of thermal conductivity in $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$ by anion-site substitution北陸先端大¹, 広島大学², [○]土田貴之¹, 末國晃一郎², 小矢野幹夫¹JAIST¹, Hiroshima Univ.², [○]Takayuki Tsuchida¹, Koichiro Suekuni², and Mikio Koyano¹

E-mail: s1230032@jaist.ac.jp

熱電変換技術は、熱電材料を用いて電気エネルギーと熱エネルギーを相互に変換可能な点で注目されている。現在実用化されている熱電材料には Bi や Te といったレアメタルや、Pb といった有害な物質が含まれている。そのため我々のグループでは環境調和型である硫化鉱物を用いた熱電材料の研究を行っている[1]。本研究では、立方晶構造を持つゲルマン鉱 ($\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$) に注目し、その熱電性能を調べた。さらに S サイトを Se で置換する事により、熱伝導率の低減を試みた。

実験に用いた $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32-y}\text{Se}_y$ 試料 ($y = 0, 2, 4, 10, 16, 22, 32$) は以下の手法で合成した。原料元素を石英管に真空封入し、800 °C 程度の高温で反応させた。得られた多結晶体を粉碎・加圧成形した後、アニール処理した。合成した試料の結晶構造がゲルマン鉱と同型であることを、粉末 X 線回実験 (Rigaku 社: MiniFlex II) により確認した。物理特性測定装置 (Quantum Design 社: PPMS) を用いて熱伝導率 κ , 電気抵抗率 ρ , ゼーベック係数 S を測定した。

Fig.1 に示す $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32-y}\text{Se}_y$ の格子定数は y の増加に伴い単調に増加し、Vegard 則に従う傾向を示した。これは、S サイトへ Se が置換されたことを示す。

測定された κ と電子の寄与 κ_{el} および格子の寄与 κ_{lat} の y 依存性を Fig. 2 に示す。ここで κ_{el} は ρ と Wiedemann-Franz 則を用いて計算し、 κ_{lat} は κ から κ_{el} を差し引いて求めた。 $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32-y}\text{Se}_y$ では κ_{lat} の寄与が κ_{el} よりも大きい事が分かった。全ての S が Se で置換された $y = 32$ の κ_{lat} は $y = 0$ の 70 % しかない。両者の結合力定数に変化がないと仮定すると、この κ_{lat} の低下は分子量の増大に伴う音速の低下(82 %)によるものと考えられる。また κ は $y \sim 16$ で極小値を示した。これは κ_{el} と κ_{lat} が $y \sim 16$ で最低値となるためである。この範囲における κ_{lat} の低下は音速の低下とフォノンの合金散乱に起因するものと考えられる。講演では、 ρ と S の組成依存についても議論する。

[1] K.Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 043712 (2013).

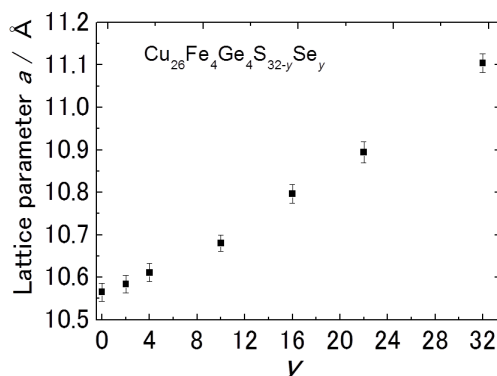


Fig.1 Composition variation of the lattice parameter a for $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32-y}\text{Se}_y$.

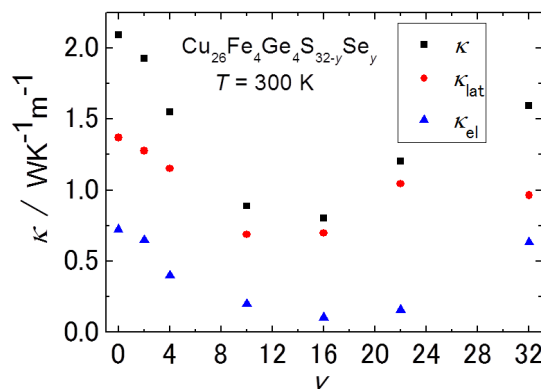


Fig.2 Composition variation of the thermal conductivity κ , lattice thermal conductivity κ_{lat} and electron thermal conductivity κ_{el} for $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32-y}\text{Se}_y$.