

ウルマナイト NiSbS の電子物性と 3d 遷移金属置換効果

Effect of 3d transition metal substitution and electronic properties

in ullmannite NiSbS

北陸先端大, ○宮田 全展, 尾崎 泰助, 小矢野 幹夫

JAIST, ○Masanobu Miyata, Taisuke Ozaki, and Mikio Koyano

E-mail: s1330067@jaist.ac.jp

近年, Pb, Te といった有害で希少な元素を含まない環境調和型熱電材料として, Cu を Ni で置換したテトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ が 400°C 付近で高い熱電性能を示すことが報告された [1]. 本研究では Sb を含む遷移金属硫化物ウルマナイト NiSbS に注目し, 母体と Ni サイトを他の 3d 遷移金属で置換した $\text{Ni}_{1-x}\text{Tr}_x\text{SbS}$ (Tr : 遷移金属) の合成と物性測定を行った. さらにそれらの詳しい電子構造を知るため, 密度汎関数理論に基づくソフトウェアパッケージ OpenMX を用い, GGA-PBE 法で第一原理電子状態計算を行った [2].

実験に用いた多結晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Tr}_x\text{SbS}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) は化学量論比の Ni, Sb, S, Tr の原料を石英管に真空封入し, 加熱, 反応させて合成した. Figure 1 に母体 ($x=0$) の電気抵抗率の温度依存性を示す. 電気抵抗率は極めて低く, 温度上昇に伴い抵抗率が增大する金属的振る舞いを示す. 室温におけるゼーベック係数は負の値を示した. ホール係数測定からも, キャリアタイプは n 型で, 単一キャリアを仮定すると $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と高い電子密度となる. 熱伝導率は Bi_2Te_3 と比べ 1 桁程度大きく, 電子熱伝導が支配的である.

計算した NiSbS の電子バンド構造では, フェルミレベルが伝導帯中に位置していることが分かった. これは電気抵抗率の実験結果とよく合う.

Figure 2 に Ni を Co で置換した $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ の格子定数の変化を示す. 格子定数は置換量の増加に伴い減少する. Ni^{2+} と Co^{3+} のイオン半径から予想される格子定数の変化は破線のようになり, 実験をよく再現する. 室温におけるホール係数測定では, キャリアタイプは n 型で, Co 置換量の増加に伴いキャリア密度は増加した. これらの結果から, Co 置換によって電子ドーピングが生じており, Ni サイトの Co がドナーとして働くことを示唆している.

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

[2] T. Ozaki, Phys. Rev., **B 67**, 155108 (2003), <http://www.openmx-square.org/>

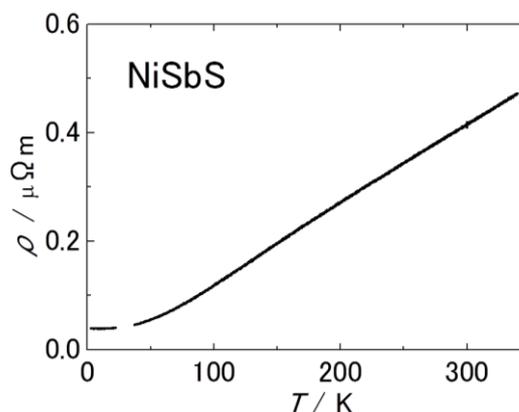


Fig. 1 Temperature dependence of electrical resistivity ρ in NiSbS

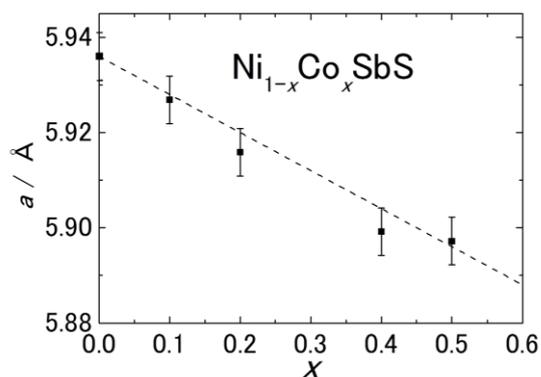


Fig. 2 Co substitution dependence of lattice constant a for $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$