

# 新規遷移金属硫化物 $V_{4-x}Tr_xMS_8$ の熱電物性と電子状態計算

## Thermoelectric properties and first-principles electronic structure calculation of novel transition metal sulfides $V_{4-x}Tr_xMS_8$

○宮田 全展<sup>1</sup>, 西野 俊佑<sup>1</sup>, 尾崎 泰助<sup>1,2</sup>, 小矢野 幹夫<sup>1</sup> (1. 北陸先端大, 2. 東大物性研)

○Masanobu Miyata<sup>1</sup>, Shunsuke Nishino, Taisuke Ozaki<sup>1,2</sup>, Mikio Koyano<sup>1</sup>

(1. JAIST, 2. ISSP)

E-mail: s1540016@jaist.ac.jp

近年, 希少元素 Te を含まない熱電材料の創製を目指し, 精力的な研究が進められている. 我々は遷移金属硫化物に注目し, 多数の候補材料に対して第一原理電子状態計算を行った. その中で (1)化学ポテンシャル  $\mu$  近傍で狭ギャップを持つ (2) $\mu \pm k_B T$  で十分な状態密度を持つ (3)高い結晶対称性を有する, という 3 つの条件を満たす材料として, Fig. 1 に示す  $Tr_4MS_8$  ( $Tr = V, Nb, Mo$ ;  $M = Ga, Ge$ ) を絞り込んだ. [1] 本研究では, その中でも実験的に高い熱電能を示した  $V_4MS_8$  ( $M = Ga, Ge$ ) の熱電物性を実験と理論の両面から明らかにすることを試みた.

実験では, 化学量論比の単体元素を石英管に真空封入し, 加熱・反応させることで多結晶  $V_4MS_8$  ( $M = Ga, Ge$ ) を得た. 測定試料は多結晶体を 290 MPa でペレット状に成形し, 700-1050 °C でアニールすることで得た. PPMS を用いて, 試料の熱電能  $S$ , 電気抵抗率  $\rho$ , 熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性 ( $200\text{ K} \leq T \leq 340\text{ K}$ ) を測定した. 300 K で  $V_4GaS_8$  は  $-371\text{ }\mu\text{VK}^{-1}$ ,  $V_4GeS_8$  は  $+350\text{ }\mu\text{VK}^{-1}$  を示し, 高い  $S$  を示す p, n 型の試料の合成に成功した. 一方で  $\rho$  は 300 K で  $0.01\text{-}0.1\text{ }\Omega\text{m}$  オーダーと高い.

元素置換による電子状態の変化を調べるため, V サイトを他の遷移金属で置換した  $V_3TrGeS_8$  ( $Tr = Ti, Cr, Mn$ ) の電子状態計算を行った. Figure 2 に  $V_3TrGeS_8$  ( $Tr = Ti, V, Cr, Mn$ ) の状態密度 (DOS) を示す. DOS はリジッドバンド的であり,  $Tr$  サイトを占める 3d 遷移金属元素を変えていくと, 3d 電子数の増加に伴い  $\mu$  は相対的に上昇する.  $Tr$  サイトの 3d 電子数を制御することで, キャリア密度が制御できることを示唆している.

当日は合成した  $V_{4-x}Tr_xMS_8$  ( $Tr = Ti, Cr, Mn, M = Ge, Ga$ ) の熱電物性についても合わせて報告する.

[1] 宮田, 西野, 尾崎, 小矢野, 第 12 回日本熱電学会学術講演会 (S3B-2).

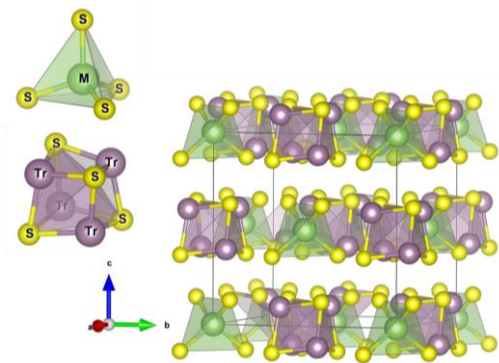


Fig.1 Crystal structure of  $Tr_4MS_8$ .

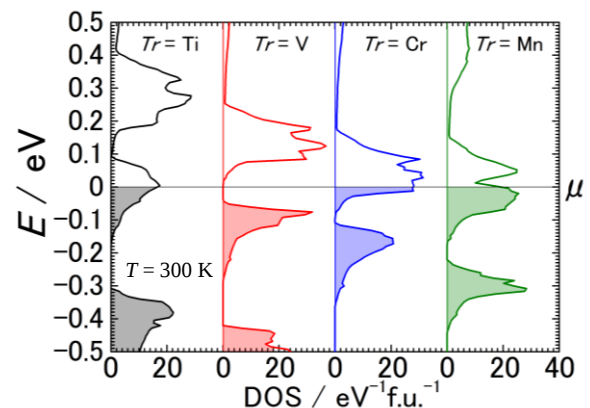


Fig.2 Density of states for  $V_3TrGeS_8$  ( $Tr = Ti, V, Cr, Mn$ ).