

## 格子間ドーピングによる熱電銅硫化物コルーサイトの熱伝導率低減

## Lowering the lattice thermal conductivity of colusite via interstitial doping

九大院総理工<sup>1</sup>, 産総研 GZR<sup>2</sup>, 広大院先進理工<sup>3</sup>○末國 晃一郎<sup>1</sup>, 清水 裕太<sup>1</sup>, 齋藤 光<sup>1</sup>, Chetty Raju<sup>2</sup>, 太田 道広<sup>2</sup>, 高島 敏郎<sup>3</sup>, 大瀧 倫卓<sup>1</sup>Kyushu Univ.<sup>1</sup>, AIST GZR<sup>2</sup>, Hiroshima Univ.<sup>3</sup>°Koichiro Suekuni<sup>1</sup>, Yuta Shimizu<sup>1</sup>, Hikaru Saito<sup>1</sup>, Raju Chetty<sup>2</sup>, Michihiro Ohta<sup>2</sup>,Toshiro Takabatake<sup>3</sup>, Michitaka Ohtaki<sup>1</sup>

E-mail: suekuni.koichiro.063@m.kyushu-u.ac.jp

コルーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  ( $T = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$ ;  $M = \text{Ge, Sn}$ ) は、高い出力因子と低い格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  のために、無次元性能指数  $ZT$  が 673 K で 0.5–1.0 に達する熱電材料である。[1–3] コルーサイトは、単純立方構造をとり、その単位胞中に 66 個の原子を含む。ここでカチオン ( $\text{Cu}$ ,  $T$ ,  $M$ ) はそれぞれ  $\text{S}_4$  四面体中に位置する。この結晶構造は、同様の四面体構造を有する  $\text{CuFeS}_2$  や  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  などと比較して複雑であり、このことが低い  $\kappa_{\text{lat}}$  の一因であると考えられている。[4] また、コルーサイトの  $\kappa_{\text{lat}}$  は、焼結温度を 873 K から 973 K 以上に高めると、強く抑制されることが知られている。[4] 我々は最近、973 K 以上での焼結中に  $\text{S}$  が昇華するために、 $\text{S}$  サイトの空孔に加えて、 $\text{Cu}$  と  $\text{Sn}$  のアンチサイト欠陥、格子間位置へのカチオンの侵入、および  $\text{Cu}$  サイトの分裂という多様な「欠陥」が生じることを確認し、これらが  $\kappa_{\text{lat}}$  抑制の原因であると結論した。[4] しかし、フォノン散乱に支配的な欠陥を同定するには至らなかった。そこで本研究では、格子間イオンがコルーサイトの  $\kappa_{\text{lat}}$  を抑制するかどうかを検証するため、 $\kappa_{\text{lat}}$  における  $\text{Cu}$  ドープ効果を調べた。

$\kappa_{\text{lat}}$  は全熱伝導率から電子の寄与  $\kappa_{\text{el}}$  を差し引いて求められるが、 $\kappa_{\text{el}}$  の算出に用いるローレンツ数は放物線形状の電子バンド構造を仮定して計算するため、実際の (フェルミ準位近傍の) バンド構造に顕著な相違がある場合、得られる  $\kappa_{\text{el}}$  は大きな誤差を含む。実際に、本研究で母相として用いた p 型縮退半導体の  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  においては、 $\kappa_{\text{el}}$  が過大評価されることが報告されている。[3] そのため、 $\kappa_{\text{lat}}$  を  $\text{Cu}$  ドープ試料  $\text{Cu}_{26+y}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  と比較する試料には、ホールキャリア濃度が同等であることが求められる。そこで、 $\text{Ge}$  を  $\text{Sb}$  で置換した  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_{6-x}\text{Sb}_x\text{S}_{32}$  と  $\text{Cu}_{26+y}\text{V}_2\text{Ge}_{6-x}\text{Sb}_x\text{S}_{32}$  も合成した。これらの試料の焼結は、 $\text{S}$  の昇華を抑えるために、873 K で行った。 $\text{Cu}$  ドープ量  $y$  と  $\text{Sb}$  置換量  $x$  の増加に伴い、電気抵抗率  $\rho$  とゼーベック係数  $S$  は増大した。これは、キャリア濃度の減少を示し、特に  $\text{Cu}$  ドープ試料においては  $\text{Cu}$  が格子間に導入されたことを示唆する。 $\rho$  と  $S$  の値が同等、つまりキャリア濃度が近い 4 試料 ( $y = 0, x = 2$ ;  $y = 3, x = 0$ ;  $y = 2, x = 1$ ;  $y = 1, x = 1$ ) を比較した結果、673 K での  $\kappa_{\text{lat}}$  は、 $y \geq 1$  の 3 試料では約  $0.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  であり、 $y = 0$  の  $0.8 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  よりも有意に低かった。この結果は、格子間  $\text{Cu}$  が  $\kappa_{\text{lat}}$  の抑制に寄与したことを示す。当日は、走査型透過電子顕微鏡観察による構造解析の結果も示す。[1] K. Suekuni *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 132107 (2014). [2] Y. Kikuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **4**, 15207 (2016). [3] V. Pavan Kumar *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **9**, 1803249 (2018). [4] K. Suekuni *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **7**, 228 (2019).