

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¹, 産総研 GZR², 広大院先進理工³

○末國 晃一郎¹, 清水 裕太¹, 齋藤 光¹, Chetty Raju², 太田 道広², 高島 敏郎³, 大瀧 倫卓¹

Kyushu Univ.¹, AIST GZR², Hiroshima Univ.³

○Koichiro Suekuni¹, Yuta Shimizu¹, Hikaru Saito¹, Raju Chetty², Michihiro Ohta²,

Toshiro Takabatake³, Michitaka Ohtaki¹

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 κ_{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 (Cu , T , M) はそれぞれ 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 CuFeS_2 や Cu_3SbS_4 などと比較して複雑であり、このことが低い κ_{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 κ_{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 S が昇華するために、 S サイトの空孔に加えて、 Cu と 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 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 κ_{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 κ_{lat} を抑制するかどうかを検証するため、 κ_{lat} における Cu ドープ効果を調べた。

κ_{lat} は全熱伝導率から電子の寄与 κ_{el} を差し引いて求められるが、 κ_{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 κ_{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、 κ_{el} が過大評価されることが報告されている。[3] そのため、 κ_{lat} を 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、 Ge を 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、 S の昇華を抑えるために、873 K で行った。 Cu ドープ量 y と Sb 置換量 x の増加に伴い、電気抵抗率 ρ 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 Cu ドープ試料においては Cu が格子間に導入されたことを示唆する。 ρ 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 κ_{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 Cu が κ_{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).