

エナーガイト Cu_3PS_4 のフォノン構造と格子熱伝導率

Phonon structure and lattice thermal conductivity of enargite Cu_3PS_4

九大院総理工¹, 物材機構², 産総研省エネ³

○末國 晃一郎¹, 谷本 拓哉¹, 只野 央将², 亀井 大雅¹, 斎藤 光¹,

西当 弘隆³, 李 哲虎³, 大瀧 倫卓¹

Kyushu Univ.¹, NIMS², AIST³,

○Koichiro Suekuni¹, Takuya Tanimoto¹, Terumasa Tadano², Taiga Kamei¹, Hikaru Saito¹,

Hiroataka Nishiate³, Chul-Ho Lee³, Michitaka Ohtaki¹

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

熱電発電の広範な応用には、低毒性で豊富な元素からなる熱電材料が必要である。その有望な候補として、Cu-S系材料が過去10年間において精力的に研究されてきた。我々は最近、表題のエナーガイト Cu_3PS_4 にホールドープすることにより、673 Kでの ZT が0.5に達することを報告した[1]。この材料が示す高い出力因子は、Cu-3dとS-3pの混成軌道からなる価電子帯上端において複数のバンドが存在するためと考えられた。他方、結晶構造が比較的単純であるにもかかわらず、格子熱伝導率が $1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ よりも低い原因は分かっていない。本研究では、試料のマイクロナノスケール構造観察と第一原理フォノン計算により、低い格子熱伝導率の原因を調べた。

試料は、原料単体を直接反応させて得たインゴットを遊星ボールミル装置で粉砕し、その粉末をホットプレス焼結することにより作製した。その焼結体は相対密度が約97%であり緻密であった。粉末X線回折ピークは、反応後はシャープであったが、ボールミルによりブロードになった。焼結後にピークの強度は回復するが、反応後と比較すると幅はブロードであった。走査型透過電子顕微鏡で観察した結果、この試料はサイズが50–300 nmと小さい結晶子からなることが分かった。他方、原子カラムの配列は、結晶構造から予想される配列とは矛盾せず、観察した範囲内では顕著な歪はみられなかった。したがって、X線回折ピークがブロードになるのは、結晶子径の減少が原因である可能性が高い。

フォノン計算の結果、縦・横音響モード共にブリルアンゾーンを中心から端まで振動数が単調に増加すること、縦音響モードは振動数が 80 cm^{-1} 付近の複数の光学モードと混成することが予想された。このようなフォノン分散から計算された格子熱伝導率は300 K / 700 Kで $6 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} / 2 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ であり実験結果と比べて高かった。また、累積熱伝導率の計算によって、300 K / 700 Kでは熱伝導の約80% / 60%を平均自由行程が50 nm以上のフォノンが担うことが示された。以上の結果から、作製した試料における低い格子熱伝導率は、微細な結晶子の粒界におけるフォノン散乱が原因である可能性が高い。

[1]末國他, 2019年 第80回 応用物理学会秋季学術講演会, 19a-E307-8.