

新規銅硫化物系熱電半導体 Cu_7VSnS_8 の結晶構造解析とキャリア濃度制御

Crystal structure analysis and carrier concentration tuning

of a novel Cu–S-based thermoelectric semiconductor Cu_7VSnS_8

九州大総理工¹, 筑波大数理², 産総研 GZR³ ○(M1)香西 秀哉¹, 末國 晃一郎¹,

西堀 英治², SAUERSCHNIG Philipp³, 太田 道広³, 大瀧 倫卓¹

Kyushu Univ.¹, Univ. of Tsukuba², AIST GZR³, °Shuya Kozai¹, Koichiro Suekuni¹,

Eiji Nishibori², Philipp Sauerschnig³, Michihiro Ohta³, Michitaka Ohtaki¹

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

多元銅硫化物系は、室温から 673 K で高い性能を示す熱電材料として注目されている。我々はこれまでに、コルーサイトと呼ばれる 4 元系の $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{T} = \text{Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$; $\text{M} = \text{Ge, Sn, Sb}$) が比較的高い出力因子 $S^2\rho^{-1}$ (S , ゼーベック係数; ρ , 電気抵抗率) と低い熱伝導率 κ を併せ持つことを報告した[1, 2]。本研究では、コルーサイトの関連物質を探索する中で、新規熱電半導体である Cu_7VSnS_8 を見出したので、その結晶構造と熱電特性について報告する。

Cu_7VSnS_8 は高温における元素単体の直接反応とその後の熱処理により合成した。その試料を遊星ボールミルで粉砕した後、一軸ホットプレスにより緻密化した。結晶構造は実験室および放射光施設での粉末/単結晶 X 線回折 (XRD) で解析し、組成はエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) で調べた。また、熱電物性 (S , ρ , κ) を 300–673 K, キャリア濃度を 300 K で測定した。ホールキャリアドーピングを目的として V^{5+} を Ti^{4+} で置換した $\text{Cu}_7\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{SnS}_8$ も同様の方法で合成し評価した。

XRD 結果の解析から Cu_7VSnS_8 は正方晶構造 ($P\bar{4}m2$) を有し、その原子配置は mawsonite $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$ [3] と類似することが判った。Ti 置換系では、置換量 x の増大に伴い、格子定数 a と c が増加した。また、EDS で調べたカチオン (Cu, Ti, V, Sn) の組成は仕込み比と一致した。

母相 $x = 0$ の ρ は、室温で $8.5 \times 10^4 \mu\Omega \text{ m}$ と高く、温度上昇と共に低下する半導体的な挙動を示した。また、 κ は室温で $1.0 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ で、昇温に伴い低下し、673 K で $0.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ と低い値を示した。Ti 置換系では、置換量 x を 0.25, 0.5, 0.75 と増やすと ρ と S は低下した。ここで、室温での ρ は $30\text{--}10 \mu\Omega \text{ m}$ で母相 $x = 0$ よりも 3 桁低い。これはホールキャリア濃度が 10^{21} cm^{-3} オーダーまで増大したためである。結果として、Ti 置換系の $S^2\rho^{-1}$ は 673 K において約 $0.5 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ と比較的高く、また κ が $0.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ と低い値を維持したため、673 K での ZT は 0.6–0.7 に達した。

[1] K. Suekuni *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 132107 (2014).

[2] G. Guélou *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 773–795 (2021).

[3] J. T. Szymanski, *Can. Mineral.*, **14**, 529–535 (1976).