

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月30日現在

機関番号：13302

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22840021

研究課題名（和文） 新規熱電カルコゲナイドの創製と物性研究

研究課題名（英文） Development of novel thermoelectric chalcogenides and investigation of their physical properties

研究代表者

末國 晃一郎 (SUEKUNI KOICHIRO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：10582926

研究成果の概要（和文）：本研究では、立方晶の複雑構造を有するスピネル $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) とテトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Tr : 遷移金属) を作製し、熱電物性を調べた。前者の研究から、可変領域ホッピング伝導が高温での高い熱電性能の実現に有望な伝導機構であると提案した。さらに、テトラヘドライトはシリカガラス以下の低熱伝導率のために極めて高い熱電性能を示すことを世界に先駆けて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have synthesized the materials with cubic complex crystal structure; spinels $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) and tetrahedrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Tr : Transition metal) and have investigated their thermoelectric properties. The result of study for spinels gave us information that the variable-range hopping conductors have a potential to be a good high-temperature thermoelectric material. Furthermore, we newly demonstrated that the tetrahedrites exhibit high thermoelectric performance due to the quite low lattice thermal conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,490,000	447,000	1,937,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,990,000	897,000	3,887,000

研究分野：固体物理，熱電変換，結晶育成

科研費の分科・細目：数物系科学・物性 II

キーワード：熱電変換，カルコゲナイド，硫化物，スピネル，テトラヘドライト，可変領域ホッピング

1. 研究開始当初の背景

熱電変換とは熱と電気を直接変換できる技術である。その性能は、無次元性能指数 $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ (T : 絶対温度) で評価される。高い ZT の実現には高い熱電能 S 、金属並みに低い電気抵抗率 ρ 、およびガラス並みに低い熱伝導率 κ が必要となる。この中で、電気伝導

には結晶の様にふるまうことと、熱伝導にはガラスの様にふるまうことは相反する現象である。これらを両立し応用された物質には Bi_2Te_3 や PbTe がある。前者では、結晶構造の二次元性のために ZT に強い異方性があり、高い性能を示す結晶軸の揃った多結晶を作るために特殊な技術を必要とする。また、こ

これらの物質は稀少な重元素の Pb や Te から構成される点が短所である。

上述の背景を受けて、近年では環境負荷の低い軽元素を多く含む熱電物質の探索が行われてきた。しかし、軽元素物質では、高いフォノン振動数のために κ は高い。そのため、高い ZT を示すものは少ない。

本研究では軽元素から構成され、高い ZT を示す物質を探索するために、物質の結晶構造に着目した。例えば、ある物質が (i) 単位格子中に多くの原子を含み、(ii) 乱れた複雑な構造を持てば、低い κ を示すと期待できる。(i) は高いフォノン-フォノン散乱確率をもたらし、(ii) は効果的なフォノン散乱中心となりうるためである。他方、高い S/ρ は (iii) 高対称性の結晶系 (立方晶、六方晶) で実現する可能性がある。この理由は、フェルミ準位でのバンドの縮退数が高くなるためである。

以上の研究背景から、環境負荷の低い軽元素を多く含む (i)-(iii) の結晶構造の特徴をもつ物質を探索するという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、環境負荷の低い元素から構成され、且つ、高い熱電変換性能を示すと期待される複雑な立方晶構造を有する硫化物およびセレン化物の探索・創製と物性研究を目的とした。また物質中での電子および熱の伝導機構を詳細に調べることにより、高い性能を有する物質の設計指針を提案することを課題とした。

3. 研究の方法

本研究では、熔融法やフラックス法または化学気相輸送法などの方法を用いて、(i)-(iii) の特徴 (図 1) を持つ物質である

- (1) スピネル $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) と
- (2) テトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

($\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ および Zn) の多結晶試料および単結晶の作製を試みた。得られた物質の結晶構造を、粉末 X 線回折実験およびラマン散乱実験により評価した。さらに、広島大学の研究者に協力いただき、単結晶 X 線回折実験を実施した。

低温での熱電物性をカンタムデザイン社

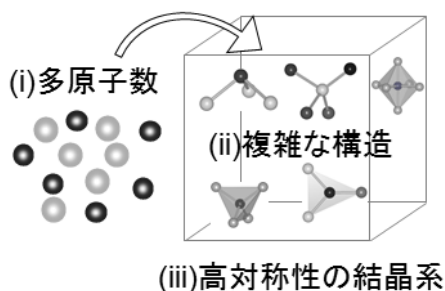


図 1 高性能熱電物質の結晶構造の特徴

製 Physical Properties Measurement System (PPMS) で、磁性を Magnetic properties Measurement System (MPMS) で測定した。産業技術総合研究所の研究者に協力いただき、高温での熱電能と電気抵抗率を RIGAKU 社製 ZEM3 で、熱伝導率を NETZCH 社製 nanoflash で測定した。

4. 研究成果

(1) カルコゲナイドスピネル



熔融法を用いて表題化合物の多結晶を作製し、アニール処理を行うことにより、不純物の少ない試料を得た。特に、 $X = \text{Se}$ は結晶構造、物性ともに未報告であり、本研究で初めて作製されたものである。(論文番号③) この物質は、立方晶構造をとり、単位胞中に 56 個もの原子を含む。また、1 つの結晶学的サイト (16d サイト) を Fe と Sn がランダムに占有するという複雑な結晶構造をもつ。(図 2)

過去の報告では、 $X = \text{S}$ には立方晶と正方晶の 2 種類の結晶構造が知られており、XRD パターンからは判別することができない。そこで我々は、得られた試料のラマン散乱スペクトルを解析し、Cu 組成比 y を変えても結晶構造は立方晶のまま変化しないことを明らかにした。

340 K での熱電能 S は 200–600 $\mu\text{V}/\text{K}$ もの高い値を示す。さらに、熱伝導率 κ は結晶構造の複雑さのために 1.5 W/Km 程度の低い値を示す。(図 3) これらの特性は高性能熱電材料としての要請を満たす。しかし、電気抵抗率 ρ は既存の熱電材料の 100–10000 倍も高い。

次に、産業技術総合研究所の研究者と共同で、 $X = \text{Se}$ の高密度多結晶を作製し、高温での熱電物性を調べた。その結果、350 K 以上の S の減少のために、500 K での ZT は 0.05 程度であるとわかった。(図 4) (論文番号②)

高密度多結晶の低温データを詳細に解析した結果、低温での $\ln\rho$ は $T^{-1/4}$ に比例し、 S は $T^{1/2}$ に比例することから、低温では可変領域ホッピング (VRH) 伝導が支配的であると分かった。この伝導機構には電子の局在準位が必要であるため、乱れた構造をもつ物質で実

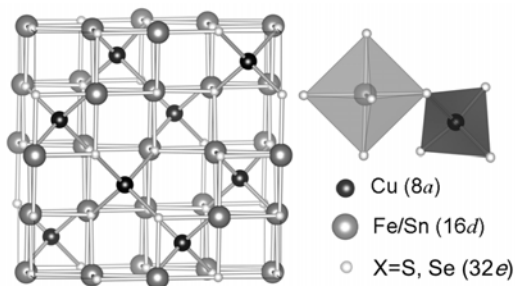


図 2 カルコゲナイドスピネルの結晶構造

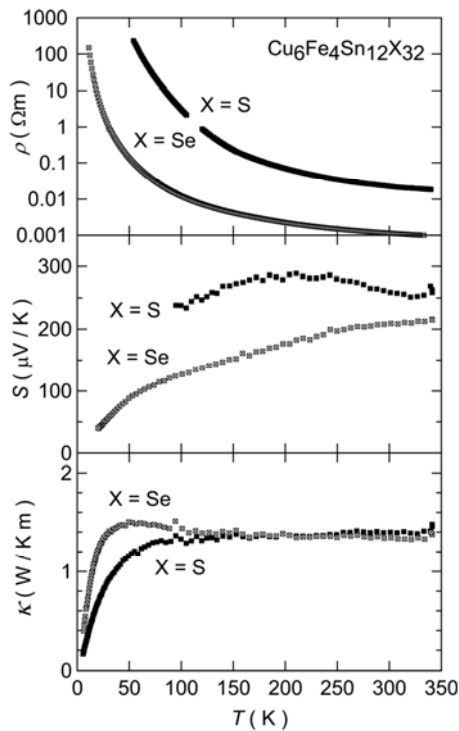


図3 $\text{Cu}_6\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) 多結晶の電気抵抗率 ρ , 熱電能 S , 熱伝導率 κ

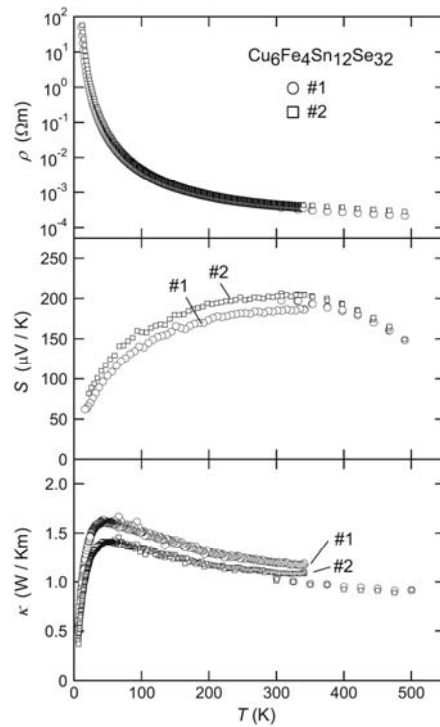


図4 $\text{Cu}_6\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{Se}_{32}$ 高密度多結晶の電気抵抗率 ρ , 熱電能 S , 熱伝導率 κ

現することが多い。電子状態密度の考察から、中温での $S \propto T^{1/2}$ からのずれは、移動度端 E_m からフェルミ準位 E_F への電子の熱励起に、高温での S の減少は価電子帯から伝導帯への電子の熱励起によるものであると結論した。この結果から、広いバンドギャップと大きな $E_F - E_m$ 間のエネルギー差をもつ VRH 伝導体は、指数関数的に減少する ρ と $T^{1/2}$ に比例して増加する S のために、高温で高い S^2/ρ を示す可能性があるとして主張した。また、上述のように、VRH 伝導は乱れた複雑構造中で実現することが多いので、低い κ との共存も期待できる。

さらに、熔融法により $X = \text{Se}$ の大型単結晶の育成にも成功した。広島大学の研究者に協力いただき、単結晶 X 線構造解析から結晶構造と組成比を決定し、物性測定の結果と合わせて詳細な議論を行った。(論文投稿済)

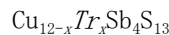
$\text{Cu}_6\text{Fe}_x\text{Sn}_{16-x}\text{Se}_{32}$ ($x = 3.46 - 4.13$) の ρ と S の値は、 x の値の増加に伴い減少する。特に、 $x = 4.13$ の試料では、 $10^{-4} \text{ } \Omega\text{m}$ という VRH 伝導体としては低い電気抵抗率と、 $150 \text{ } \mu\text{V/K}$ もの高い S が共存する。ホール係数の解析から、この原因は有効質量の重いホールバンドが伝導に寄与するためであるとわかった。

$x = 3.46, 3.70$ の試料の低温での $\ln\rho$ は $T^{-1/4}$ に比例する VRH 伝導の振る舞いを示す。一方、 $x = 4.00, 4.13$ の試料の $\ln\rho$ は低温で $T^{-1/2}$ に比例する。これは E_F 近傍におけるクーロンギャップの存在を示唆する。解析の結果、

ギャップの大きさは 45 K であることがわかった。

以上のカルコゲナイドスピネルの研究より、有効質量の重い電子バンド、広いバンドギャップ、および大きな $E_F - E_m$ 間のエネルギー差を有する複雑構造の VRH 伝導体は高温において高い ZT を示すと結論できる。

(2) テトラヘドライト



($\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)

テトラヘドライトは立方晶構造中に 58 個もの原子を含み、且つ、 SbS_3 ピラミッド、 CuS_4 四面体、 CuS_3 三角形を有する複雑な化学結合

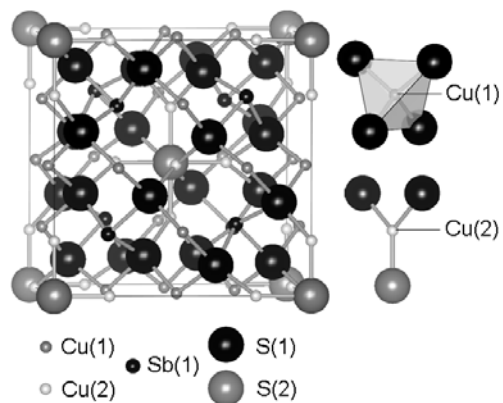


図5 テトラヘドライトの結晶構造

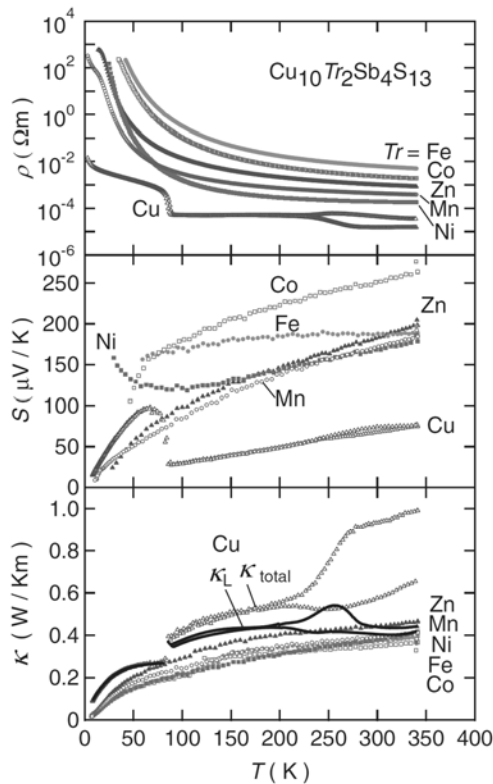


図6 テトラヘドライト $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) 多結晶の電気抵抗率 ρ , 熱電能 S , 熱伝導率 κ

を有する。(図5) 溶融法を用いて表題化合物の多結晶を作製し、アニール処理を行うことにより、不純物の少ない試料を得た。

まず、固溶限界である $x = 2.0$ の物性を調べた。(論文番号①) 母体 $\text{Tr} = \text{Cu}$ は、85 Kにおいて反強磁性秩序を伴う金属-半導体転移を示すことを明らかにした。(図6) この原因には、ヤーンテラー効果、電荷秩序、または電荷密度波が考えられる。室温での ρ は $10^{-5} \Omega\text{m}$ と低く、 S は $75 \mu\text{V}/\text{K}$ と比較的高い。さらに、 κ は $1 \text{ W}/\text{Km}$ とガラス並みに低いために、340 Kでの ZT は 0.13 に達する。一方、他の Tr 置換系ではこの相転移は消失する。置換系の ρ は半導体的な温度依存性を示し、 S は母体よりも2倍以上高い値を示す。さらに、電子の熱伝導率 κ_{e1} の減少のために、 κ はシリカガラスの半分以下の $0.4 \text{ W}/\text{Km}$ にとどまり、その結果、 $\text{Tr} = \text{Ni}$ での ZT は 0.15 に達した。

上述の置換系の研究において、 $\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Ni}$, および Cu の ZT が他の Tr に比べて高いことを見出した。そこで、置換量 x の量を変え、キャリア密度の細かな制御を行った。(論文投稿準備中) x の増加と共に ρ , S は共に増加し、 κ は低下した。その結果、 ZT は $x = 1.0$ で最大となった。特に、 $\text{Tr}_x = \text{Ni}_{1-x}$ の ZT は 0.23 に達する。この値は Pb を含まない硫化物で

はきわめて高い値である。 ZT は昇温と共に増加する傾向にあるため、高温でさらに高い値を示すと期待できる。

また、低い ρ と高い S が共存する理由を調べるために、ホール効果測定を行った。 $\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Ni}$ のホール係数 R_H の符号は負であり、熱電能の正の符号と一致しない。この結果は電子とホールの両方が伝導に寄与することを示す。

テトラヘドライトの非常に低い κ の原因は結晶構造の複雑さに起因すると考えられる。特に、 CuS_3 中の $\text{Cu}(2)$ の異方的な大振幅振動がフォノンの効果的な散乱中心であると推測される。今後は、低い κ の起源を解明するために、フォノンの対称性と振動数を詳しく調べる必要がある。

以上のように、テトラヘドライトはガラス以下の低い κ による高い ZT , および金属-絶縁体転移という2つの興味深い物性を示すことを世界に先駆けて見出した。

(3) 総括

本研究では、複雑な立方晶構造を有するカルコゲナイドの作製と物性研究を行った。スピネルは結晶構造の複雑さのために、VRH 伝導と低い熱伝導率を示すことを見出した。さらに、伝導機構の解析から、VRH 伝導体は高温で高い熱電性能を示す可能性があることを提案した。他方、テトラヘドライトは金属-半導体転移と高い熱電性能という2つの興味深い物性を示した。特に、その高い熱電性能は、本研究の材料設計指針の有用性を示すものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

① K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano, Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with Low Thermal Conductivity, Appl. Phys. Express **5**, (2012) 051201/1-3. 査読有

② K. Suekuni, M. Kunii, H. Nishiate, M. Ohta, A. Yamamoto, and M. Koyano, Thermoelectric Properties of Selenospinel $\text{Cu}_6\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{Se}_{32}$, J. Electron Mater. **41**, (2012) 1130-1133. 査読有

③ K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, and M. Koyano, Variable-range-hopping conduction and low thermal conductivity in chalcogenide spinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), J. Appl. Phys. **109**, (2011) 083709/1-6. 査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ①末國晃一郎, 鶴田光次郎, 有賀智紀, 小矢野幹夫, スピネル化合物 $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{Se}_{32}$ の電子輸送現象, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012.03.25, 関西学院大学, 西宮市, 兵庫県.
- ② K. Suekuni, Development of Novel Multicomponent Chalcogenides, Japan-Finland March Meeting for the future in thermoelectrics, 2012.03.14, Faculty of Science, Nagoya University, Nagoya. (招待講演)
- ③末國晃一郎, 鶴田光次郎, 有賀智紀, 小矢野幹夫, スピネル化合物 $\text{Cu}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{Sn}_{12}\text{Se}_{32}$ の可変領域ホッピング伝導と熱電物性, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011.09.22, 富山大学, 富山市, 富山.
- ④鶴田光次郎, 末國晃一郎, 有賀智紀, 小矢野幹夫, カルコゲナイドスピネル $\text{Cu}_y\text{T}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{32}$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}$) の p, n 制御, 第八回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2011), 2011.08.08, 北海道大学, 札幌市, 北海道.
- ⑤末國晃一郎, 鶴田光次郎, 有賀智紀, 國井勝, 太田道広, 山本淳, 小矢野幹夫, 可変領域ホッピング伝導体 $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{Se}_{32}$ の熱電物性, 第八回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2011), 2011.08.08, 北海道大学, 札幌市, 北海道.
- ⑥K. Suekuni, M. Kunii, H. Nishiate, M. Ohta, A. Yamamoto, and M. Koyano, Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{Se}_{32}$, 30th International Conference on Thermoelectrics (ICT2011), 2011.07.18, Traverse City, Michigan, USA.
- ⑦末國晃一郎, 鶴田光次郎, 有賀智紀, 小矢野幹夫, カルコゲナイドスピネル $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) の可変領域ホッピング伝導と低熱伝導率, 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011.03.25, 神奈川工科大学, 厚木市, 神奈川県.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末國 晃一郎 (SUEKUNI KOICHIRO)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
研究者番号 : 10582926

(2) 研究分担者

()
研究者番号 :

(3) 連携研究者

()
研究者番号 :