

## 熱電硫化銅鉍物におけるラットリングと熱電物性

末國, 晃一郎  
九州大学大学院総合理工学研究院

<https://doi.org/10.15017/1932036>

---

出版情報 : 九州大学低温センターだより. 12, pp.2-6, 2018-03. Kyushu University Low Temperature Center

バージョン :

権利関係 :

## 熱電硫化銅鉱物におけるラットリングと熱電物性

末國晃一郎

九州大学 大学院総合理工学研究院

### 1. はじめに

固体素子を用いて熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換する方法を熱電変換と呼ぶ。この技術を用いれば、未利用の自然熱や廃熱からの電力回収（熱電発電／温度差発電）および冷媒を必要としない冷却・温調（電子冷却／ペルチェ冷却）が可能になる。前者は、素子の両端に温度差を与えるとその間に起電力が生じるというゼーベック効果に基づき、後者は、電流を印加するとその両端で吸熱または放熱が起きるといふペルチェ効果に基づく<sup>1,2)</sup>。実用的に意味がある熱電発電素子の発電効率およびペルチェ冷却素子の成績係数は、素子物質の無次元性能指数  $ZT$  が高いほど増大する。この  $ZT$  はゼーベック係数  $S$ 、電気抵抗率  $\rho$ 、熱伝導率  $\kappa = \kappa_C + \kappa_L$  ( $\kappa_C$ : 電荷キャリアの寄与,  $\kappa_L$ : 格子の寄与) を用いて  $ZT = S^2 T \rho^{-1} \kappa^{-1}$  と表される。したがって、 $S$  が大きく、 $\rho$  と  $\kappa$  が低い物質が高性能な熱電物質である。これらのパラメーターの中で  $S$  と  $\rho$  および  $\kappa_C$  は電荷キャリア密度  $n$  に依存する。具体的には、 $n$  を増やすと  $S$  と  $\rho$  が減少する一方で  $\kappa_C$  は増加する。したがって、 $ZT$  を最大にするには  $n$  を最適化する必要がある。その最適値はほとんどの物質において  $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であるため、熱電物質は縮退半導体や半金属である。もう一つのパラメーターである  $\kappa_L$  は  $n$  にはほとんど依存しない。熱電物質では電荷キャリアが少なく  $\kappa_{el}$  よりも  $\kappa_L$  の方が支配的であるため、 $\kappa_L$  を独立して低減させれば  $ZT$  は飛躍的に増大すると期待される。

格子振動（フォノン）に由来する  $\kappa_L$  は、フォノンの比熱  $C_L$ 、群速度  $v$ 、および平均自由行程  $l$  を用いて  $\kappa_L = (1/3)C_L v l$  と表される。この関係によれば、物質の  $\kappa_L$  を低減させるには、 $v$  を低くするか  $l$  を短くすればよい。実際に、従来の熱電物質には重元素からなるために  $v$  が低いものが多い。また、元素置換、第二相の導入、粒子のナノサイズ化により  $l$  を短くして  $\kappa_L$  を下げることでバルク試料の  $ZT$  が高められている<sup>3)</sup>。他方、本質的に低い  $\kappa_L$  と低い  $\rho$  を併せ持つ物質の設計指針として、Slack は「Phonon-Glass Electron-Crystal」を提案した<sup>4)</sup>。これは、フォノンにとってはガラスのように乱れており、電荷キャリアにとっては（半導体）結晶のように高移動度である物質の探索を促すものであった。

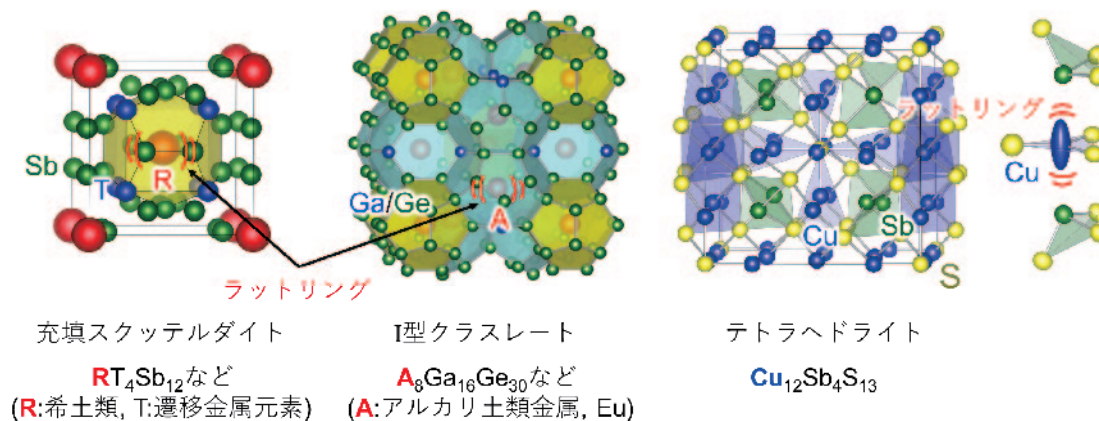


図1 充填スクッテルダイト、I型クラスレートおよびテトラヘドライトの結晶構造

この指針はその後、カゴ状構造を有する充填スキテルダイトと I 型クラスレートの開発に繋がった (図 1) <sup>5,6)</sup>。これらの物質では、熱を伝える音響フォノンがカゴに内包されたゲスト原子の大振幅非調和振動 (ラットリング) に起因して強く散乱される一方、電荷キャリアはカゴ上を高移動度で流れることができる。

我々は最近、カゴ状構造を持たないテトラヘドライト  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  という硫化銅鉱物において Cu 原子がラットリングしており (図 1)、極端に低い  $\kappa_L$  のために高い  $ZT$  が発現することを報告した <sup>7,8)</sup>。その後、ラットリングと音響フォノンとの相互作用に関する知見を得るために、低温での比熱と熱伝導率を調べた <sup>9)</sup>。さらに、X 線回折実験 (結晶構造解析) と中性子非弾性散乱実験 (フォノン構造解析) により、ラットリングの原因を調べるとともに、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  が 85 K で示す相転移とラットリングの関係を調べた <sup>10,11)</sup>。以下では、テトラヘドライトに関するこれら 4 つの研究 <sup>7-11)</sup> について紹介する。

## 2. 熱電物性

標題の鉱物は地球上に広く分布しており、その組成は  $(\text{Cu,Fe,Zn})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$  のように表される。他方、人工物の組成は  $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ( $\text{Tr}$ : 3d 遷移金属元素) などと書かれる。その立方晶 ( $I-43m$ ) 構造は、 $(\text{Cu/Tr})\text{S}_4$  と  $\text{CuS}_3$  および  $\text{SbS}_3$  の 3 つのユニットから成り、単位胞に 58 個もの原子を含むため複雑である (図 1)。我々は、原料単体の直接反応により試料を合成し、その焼結体を物性測定に用いた。

まず、テトラヘドライトの母物質  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  は正の高い  $S$  ( $\sim 100 \mu\text{V K}^{-1}$ ) と比較的低い  $\rho$  ( $\sim 10^5 \Omega \text{m}$ ) を併せ持ち、さらに、極めて低い  $\kappa_L$  ( $\leq 0.5 \text{ W/Km}$ ) を示すことを報告した <sup>7,8)</sup>。この電気的特性は、第一原理計算から得られた電子構造が p 型の縮退半導体的であることと符合する <sup>12)</sup>。ここで、フェルミ準位近傍に分散が弱い複数のバンドが存在することが高い  $S$  の原因であろう。次に、 $\text{S}_4$  四面体中 (図 1) の Cu(1)の一部を Ni で置換してホールキャリア密度を減少させた。その結果、出力因子  $S^2/\rho$  は減少したものの、 $\kappa_C$  が大幅に抑制されたために  $ZT$  は増大した (図 2) <sup>8)</sup>。具体的には、母物質の  $ZT$  は 665 K において 0.5 であるが、 $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  では 0.7 と 40% 向上した。この温度域で高い  $ZT$  を示すテトラヘドライトは、車載用発電素子としての応用が期待される。また、人体に安全で資源が豊富な Cu と S を主成分とするため、従来の高性能物質である PbTe や PbSe<sup>13)</sup> の代替物質として有望である。

我々の報告とほぼ同時期に米国のグループにより報告された Zn と Fe 置換系も同等の高い  $ZT$  を示した <sup>14)</sup>。その後、Ni と Zn を共置換した  $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  が 700 K において  $ZT = 1$  を示すことが報告された <sup>15)</sup>。また最近では、Cu の Mn, Fe, Co, Ni, Zn 置換系 <sup>7)</sup> にとどまらず、Cu の Ge, Sn 置換系、Sb の Te 置換系、S の Se 置換系の熱電物性も調べられている <sup>16,17)</sup>。これらの置換元素をうまく組み合わせれば、 $ZT$  はさらに高まると期待される。

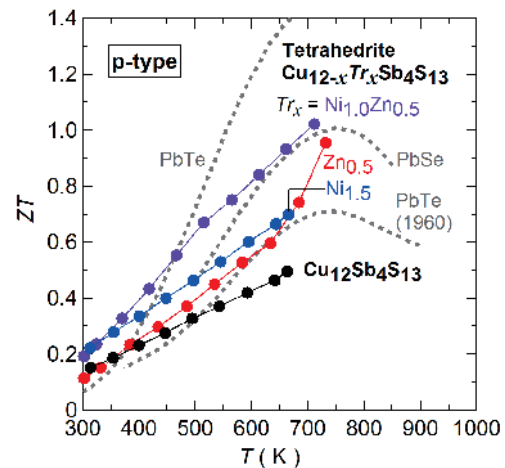


図 2 テトラヘドライト <sup>8, 14, 15)</sup> および PbTe と PbSe<sup>13)</sup> の無次元性能指数  $ZT$

### 3. ガラス的な熱伝導率

我々は、放射光 X 線構造解析により、 $S_3$  三角形中の  $Cu(2)$  が面直方向にラットリングすることを明らかにした (図 1) <sup>8)</sup>。カゴ状物質からの類推で、テトラヘドライトにおいてもラットリングに起因して  $\kappa_L$  が抑制されていると予想した。そこで、ラットリングと音響フォノンの相互作用に関する知見を得るために低温における比熱と熱伝導率の測定を行った <sup>9)</sup>。この測定には、非磁性の半導体であり、後述の相転移を示さない  $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$  を用いた。比熱の解析からラットリングの特性エネルギーは 1.7 meV と低いことが判った。また、 $\kappa(T) \approx \kappa_L(T)$  は非晶質固体的なプラトーを示し、1 K 以下で温度の 1.6 乗に従った (図 3)。この冪は、結晶性固体に特有の 3 乗というよりはむしろ、非晶質固体の  $2-\delta$  乗に近い。このようなテトラヘドライトの低温物性は、ラットリング原子をもたないコルーサイト  $Cu_{23}Zn_3V_2Sn_6S_{32}$  において、局在的振動モードの特性エネルギーが 7.8 meV と高く、 $\kappa(T)$  が結晶的なピークをとった後に温度の 2.5 乗で減少することと対照的である。これらの比較から、 $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$  では、 $Cu(2)$  のラットリングモードにより音響フォノンが共鳴的に散乱されており、その結果ガラス的なプラトーが生じたと結論した。また、そのような低エネルギーモードが存在することによりウムクラップ散乱の頻度が高められ <sup>18)</sup>、高温における  $\kappa$  が抑制されていると予想した。

余談ではあるが、カゴ状 I 型クラスレート  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  においても Ba ゲストの振動特性エネルギーは 2 meV と低く、 $\kappa_L(T)$  はプラトーを示し、低温で温度の 1.9 乗に従う <sup>6)</sup>。結晶構造が全く異なるクラスレートとテトラヘドライトにおけるよく似た振る舞いの原因を今後統一的に理解する必要がある。

### 4. ラットリングの起源

この研究では、4 種類のテトラヘドライト  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  (Sb),  $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$  (ZnSb),  $Cu_{12}As_4S_{13}$  (As),  $Cu_{10}Zn_2As_4S_{13}$  (ZnAs) を合成し、結晶構造と格子振動を調べた <sup>10)</sup>。その結果、すべての試料において  $Cu(2)$  は  $S_3$  三角形に垂直な方向にラットリングしているが、その振幅の 2 乗 (原子変位パラメーター) が異なっていた。さまざまな結晶構造パラメーターの相関を調べた結果、 $S_3$  三角形の面積が小さくなるとともに、 $Cu(2)$  の原子変位パラメーターが増大することが明らかになった (図 4)。この結果より、ラットリングは、 $S_3$  三角形内で化学的圧力を受けた  $Cu$  が面外に逃れることにより生じると予想した。実際に、 $S_3$  三角形の面積が縮小するのに伴いラットリングエネルギーは低下した、つまり、 $Cu$  原子が振動し易くなることが示された。この結果は、平面配位ラットリングを有する新しい熱電物質の開発に繋がると期待される。

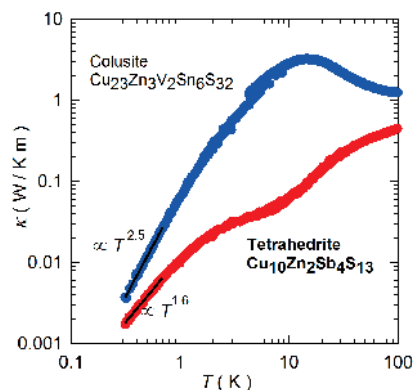


図 3 テトラヘドライト  $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$  とラットリングのないコルーサイト  $Cu_{23}Zn_3V_2Sn_6S_{32}$  の熱伝導率  $\kappa$

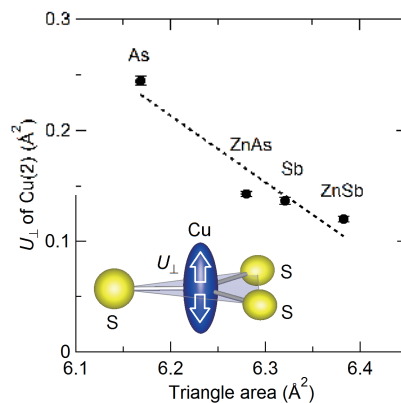


図 4  $S_3$  三角形の面積に依存する  $Cu$  の面直方向の原子変位パラメーター  $U_{\perp}$

## 5. ラットリング誘起相転移

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  は 85 K で磁化率  $\chi$  の急減と比熱のピークを伴う相転移を示す (図 5)。過去の研究では、この相転移は  $\text{Cu}^{2+}$  の反強磁性秩序に因ると考えられていた。しかし我々の試料では、Cu 2p X 線光電子分光から Cu は 1 価であると判った<sup>11)</sup>。また、この相転移で  $\rho$  が急増したことから (図 5)、電子状態密度に比例するパウリ常磁性成分が消失したために  $\chi$  が減少したと結論した<sup>11)</sup>。さらに、X 線構造解析から、この相転移は構造変態を伴うことを示した。具体的には、室温相で立方晶 ( $I-43m: a \times a \times a$ ) であった構造が低温相では正方晶 ( $I$  格子:  $2a \times 2a \times 2c$ ) に変化する。また、関連物質である  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  はより高い温度の 124 K で相転移することも判った (図 5)。 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  と  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  では相転移の機構が異なる可能性があり、現在その詳細を調べている。

我々はさらに、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  において相転移に伴うフォノン構造の変化を観測した<sup>19)</sup>。図 6 に示す中性子非弾性散乱スペクトルを見ると、Cu(2) のラットリングモードに由来する 290 K で 3.2 meV のピークは、降温に伴い幅が広がり、エネルギーが低下する。ピークのすそは 100 K では 1 meV 以下にまで伸びる。転移温度以下では再び 2 meV に明瞭なピークが出現し、降温と共にソフト化する。これらの結果から、Cu のラットリングの部分的な凍結に起因して相転移が起きたと考えられる。

## 6. おわりに

本稿では、テトラヘドライトの熱電物性および低温物性について紹介した。この物質では、Cu 原子のラットリングに起因して  $\kappa_L$  が低く抑えられ、熱電性能が高められている。さらに、 $\kappa_L(T)$  のガラス的な挙動と構造相転移という興味深い物性が発現する。このように、テトラヘドライトは熱電応用と物性物理の観点から魅力的な研究対象である。ラットリングを有する物質では、他にも、重い電子状態の形成や超伝導の発現などの多彩な現象が報告されている<sup>20)</sup>。ほとんどの場合、研究の対象はカゴ状物質であったが、テトラヘドライトのような平面配位構造にも目を向けると、物質探索の範囲は飛躍的に広がるだろう。実際に最近、平面配位ラットリングを示す層状物質の  $\text{LaOBiSSe}$  が発見されている<sup>21, 22)</sup>。今後、ラットリング物質を対象とした物性研究の更なる進展に期待したい。

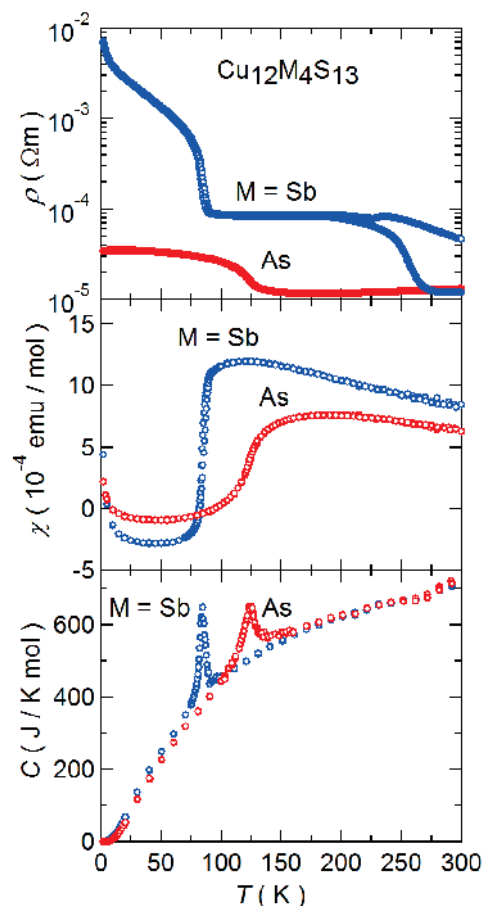


図 5  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  と  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  の電気抵抗率  $\rho$ 、磁化率  $\chi$ 、比熱  $C$  の温度依存性

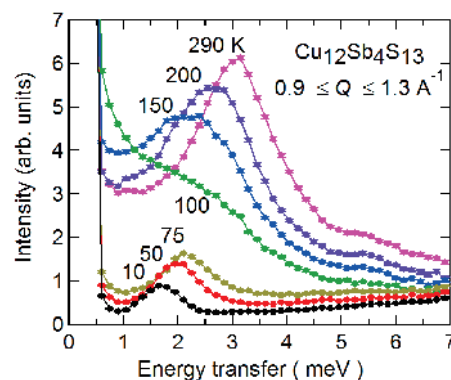


図 6  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  のラットリングモードの温度依存性

## 7. 謝辞

以上の研究成果は、北陸先端大 小矢野幹夫 教授、広島大 高嶋敏郎 教授、筑波大 西掘英治 教授、産総研 太田道広 主任研究員、李哲虎 主任研究員をはじめとする国内の研究者、そして多くの学生との共同研究により得られたものである。本稿で紹介した研究成果の一部は、科研費若手 (B) (JSPS)、革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業 (産総研, 経済産業省)、CREST (JST) の支援を受けて行われた。紙面を借りて感謝申し上げる。

## 引用文献

- 1) 熱電変換 ー基礎と応用ー, 坂田 亮 編, (裳華房, 2005).
- 2) 熱電材料の物質科学, 寺崎一郎, (内田老鶴圃, 2017).
- 3) K. Biswas *et al.*, Nature **489**, 414 (2012).
- 4) Slack, G. A., in CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D. M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, FL, 1995), pp. 407–440.
- 5) G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 89 (1999).
- 6) T. Takabatake, K. Suekuni *et al.*, Rev. Mod. Phys. **86**, 669 (2014).
- 7) K. Suekuni *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 051201 (2012).
- 8) K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 043712 (2013).
- 9) K. Suekuni *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 103601 (2015).
- 10) K. Suekuni *et al.*, Adv. Mater. (2017), in print.
- 11) H. I. Tanaka, K. Suekuni *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 014703 (2016).
- 12) K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. **115**, 143702 (2014).
- 13) A. D. LaLonde *et al.*, Materials Today **14**, 526 (2011).
- 14) X. Lu *et al.*, Adv. Energy Mater. **3**, 342 (2013).
- 15) X. Lu *et al.*, Chem. Mater. **27**, 408 (2015).
- 16) K. Suekuni and T. Takabatake, APL Mater. **4**, 104503 (2016).
- 17) Y. Kosaka, K. Suekuni *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 8874 (2017).
- 18) C. H. Lee *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 123602 (2006).
- 19) 末國ら, 日本物理学会, 2015 年秋季大会, 16pCD-12.
- 20) 高嶋敏郎, 藤秀樹, 固体物理 **47**, No. 11, 547 (2012).
- 21) Y. Mizuguchi *et al.*, J. Appl. Phys. **119**, 155103 (2016).
- 22) C. H. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **112**, 023903 (2018).