

人工硫化銅鉱物の熱電物性とラットリング誘起相転移

末國 晃一郎

九州大学 大学院総合理工学研究院 エネルギー物質科学部門

Koichiro Suekuni

Department of Energy and Material Sciences, Faculty of Engineering Sciences,
Kyushu University

我々は最近、世界中に遍く存在する硫化銅鉱物のテトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{Tr} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)が、高い熱電変換性能をもつことを発見した。[1, 2] その性能が既存の高性能物質の PbTe に迫るため、大きな注目を集めている。テトラヘドライトは、高性能実用物質に要求される低い熱伝導率・低い電気抵抗率、高い熱電能、安全性という4要素を全て備えている。特に、熱伝導率が室温以上で 1 W/Km と低く、また、低温でシリカガラスなどの非晶質固体特有のプラトーを示すことが興味深い。[2, 3] この鉱物中の Cu 原子は、硫黄原子が作る四面体と三角形の中に位置する(下図)。我々は、SPring-8の高輝度X線を用いた結晶構造解析により、三角形面内の Cu 原子が面直方向に大振幅非調和振動(ラットリング)していることを明らかにし、このラットリングが音響フォノンを強く散乱するために、熱伝導率が低く抑えられていると主張した。[2] また最近、J-PARCにおける中性子非弾性散乱実験から、 Cu 原子のラットリングに由来するフォノンモードのエネルギーが室温で $3-4 \text{ meV}$ と低く、温度降下と共に減少することが判った。[4] 後者は、ラットリングの強い非調和性を意味する。このラットリングには、 Cu 原子の振動方向に位置する Sb の孤立電子対が重要な役割を担っていると考えられている。[5]

テトラヘドライトの母物質である $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ は、電気抵抗率の跳びを伴う金属—半導体転移を示すことから、固体物理学の観点から注目されている。[1, 6-9] 我々は、この相転移が立方晶 ($axaxa$)から正方晶($2ax2ax2c$)への構造変化を伴うことと、相転移温度の上下で Cu 原子のラットリングに由来する低エネルギーフォノン構造が大きく変化することを明らかにした。以上の結果から、この相転移は Cu 原子のラットリングにより誘起された構造相転移であると考えられる。

本講演では、熱電応用と固体物理学の観点から注目されているテトラヘドライトについて、上記の内容を中心に紹介する。さらに、ラットリング状態と相転移に対する圧力効果や Cu と Sb の元素置換効果も報告する。また、近年注目を集めている硫化銅鉱物系熱電変換材料について、我々の研究成果[10]を交えて概説する。

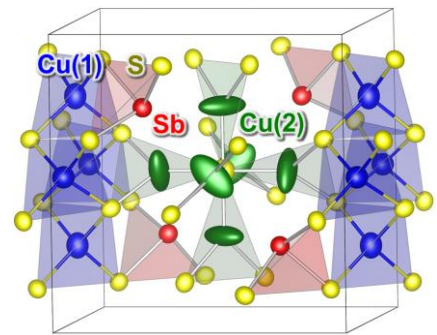


図. テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の結晶構造の一部。熱振動楕円体を図示。

[1] K. Suekuni *et al.*, Appl. Phys. Express. **5**, 051201 (2012).

[3] K. Suekuni *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 103601 (2015).

[5] W. Lai *et al.*, Adv. Funct. Mater. **25**, 3618 (2015).

[7] 末國晃一郎 他, 日本物理学会 2015 年秋季大会 16pCD-12.

[9] A. F. May *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 064104 (2016).

[2] K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 043712 (2013).

[4] 田中博己 他, 日本物理学会 2015 年秋季大会 16pCD-13.

[6] H. I. Tanaka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 014703 (2016).

[8] S. Kitagawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 093701 (2015).

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