



令和2年9月30日

圧力で熱電変換材料の大振幅原子振動をコントロール  
～熱電変換の高効率化に道筋～

**【本研究成果のポイント】**

- ◆ 熱電変換材料<sup>(1)</sup>の高性能化をもたらす大振幅原子振動（ラットリング<sup>(2)</sup>）の起源を解明。
- ◆ 新規熱電変換材料として期待される硫化銅鉍物テトラヘドライト<sup>(3)</sup>において、加圧によりラットリングを増強させることに成功。
- ◆ 広島大学自然科学研究支援開発センター低温実験部で独自に開発した10万気圧までの超高圧比熱測定システムと、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BLO2B1 におけるダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧 X 線回折が本成果に大きく寄与。

**【概要】**

広島大学自然科学研究支援開発センターの梅尾和則 准教授と同大学大学院先進理工学科学研究科の高畠敏郎 特任教授、九州大学大学院総合理工学研究院の末國晃一郎 准教授、筑波大学数理物質系 エネルギー物質科学研究センターの西堀英治 教授の研究グループは、熱電変換材料として期待される硫化銅鉍物テトラヘドライトの低い熱伝導率をもたらす大振幅原子振動を圧力によって制御することに成功しました。

テトラヘドライト ( $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Tr}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) は環境調和型の熱電変換材料として注目されています。この化合物では、三つの硫黄 (S) 原子が作る  $\text{S}_3$  三角形中の銅 (Cu) 原子が面垂直方向に非調和大振幅振動（ラットリング）しているため、熱伝導率がガラス並みに抑制されていると考えられています。そのラットリングの起源として二つのモデル、(a)  $\text{S}_3$  三角形の S 原子が Cu 原子に及ぼす化学的圧力、(b) Cu 原子に隣接するアンチモン (Sb) 原子のもつ孤立電子（ローンペア）による静電気力、が提案され論争となっていました。

本研究では、上記二つのモデルのどちらが妥当かを検証するため、圧力下でのラットリングの振舞いを調べました。そのために、テトラヘドライトの3万気圧までの圧力下における比熱を、広島大学自然科学研究支援開発センター低温実験部で独自に開発した装置で測定しました。さらに、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BLO2B1 においてダイヤモンドアンビルセルを用いて測定した高圧 X 線回折により、結晶構造の圧力変化を調べました。その結果、比熱の温度変化から求めたラットリングを引き起こすのに必要なエネルギーが、加圧すると低下することが分かりました。このことは、加圧により S 原子が Cu 原子に及ぼす化学的圧力が高まると、より低いエネルギーでラットリングが起こることを示しています。また、その結果と結晶構造の圧力変化とを詳細に検討した結果、ラットリングの起源として(a)のモデルが妥当であることが証明されました。

本研究の成果は、令和2年9月9日にアメリカ物理学会の学術誌 Physical Review B の速報版である Rapid Communications のオンライン版に掲載されました。

## 【論文情報】

論文タイトル

Pressure induced quenching of planar rattling in  $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  studied by specific-heat and x-ray diffraction measurements

著者名

\*梅尾和則<sup>1</sup>、末國晃一郎<sup>2</sup>、高島敏郎<sup>3</sup>、西堀英治<sup>4</sup>

(\*責任著者)

1. 広島大学自然科学研究支援開発センター
2. 九州大学大学院総合理工学研究院
3. 広島大学大学院先進理工系科学研究科
4. 筑波大学数理物質系 エネルギー物質科学研究センター

掲載雑誌

Physical Review B, Rapid Communications

DOI

10.1103/PhysRevB.102.100302

## 【背景】

エネルギー問題の緩和に資する技術として、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電発電が注目されています。その発電を担う熱電変換材料には、大きな熱電能（ゼーベック係数）<sup>(4)</sup>、高い電気伝導率と、低い格子熱伝導率が必要です。このうち、格子熱伝導率が低いことは、材料両端の温度差、つまり電力を保つために必要な性質となります。

1995年に提唱された「phonon-glass electron-crystal」（格子熱伝導はガラス的、電気伝導は結晶的）という指針のもと、格子熱伝導率の低い構造をもつ物質探査が行われ、充填スクッテルナイトやクラスレート<sup>(5)</sup>などのカゴ状構造をもつ物質が発見されました。それらのカゴ状化合物では、カゴの中の孤立したゲスト原子の大振幅振動（ラットリング）がカゴの格子振動を効果的に乱すことで格子熱伝導率が低下することが知られています。

しかし、2010年代に、カゴ状構造をもたない物質でも、ラットリングが起きることが報告されました。2013年に末國らのグループが熱電材料の候補物質として発見した合成テトラヘドライト ( $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Tr}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn) では、三つの硫黄 (S) 原子が作る  $\text{S}_3$  三角形の中心に位置する銅 (Cu) 原子が三角形の面直方向に非調和大振幅振動（平面ラットリング）しており、そのラットリングがガラス的な格子熱伝導率をもたらしていました。その後同グループは、元素置換を施したテトラヘドライトの X 線回折と非弾性中性子散乱の実験から、 $\text{S}_3$  三角形の面積が小さい試料ほど Cu 原子の振幅が大きくなることを明らかにし、このラットリングの発生機構は S 原子が Cu 原子に及ぼす化学的圧力であると推定しました (<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20180201/index.html>)。一方、海外の研究者らは、Cu 原子に隣接するアンチモン (Sb) 原子のもつ孤立電子（ローンペア）が Cu 原子のラットリングの起源であるというモデルを提出しており、そのラットリングの起源について結論は出ていませんでした。

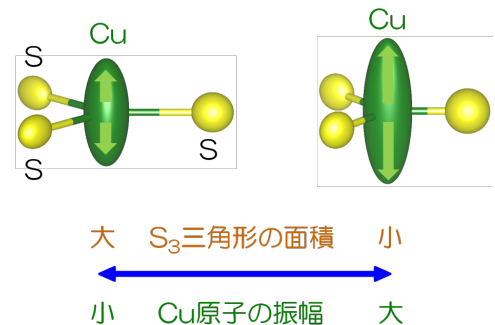


図 1. テトラヘドライト中の  $\text{S}_3$  三角形の面積と銅 (Cu) 原子の振幅との関係

## 【研究成果の内容】

本研究では、高密度のテトラヘドライト  $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  焼結体に対して、広島大学自然科学研究支援開発センター低温実験部に設置された  $^3\text{He}$  冷凍機で冷却し、同低

温実験部で独自に開発した圧力下比熱の絶対値を高精度に測定できるシステムで 3 万気圧までの比熱を測定しました。さらに、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BLO2B1 でダイヤモンドアンビルセルを用いた高压 X 線回折により、1.9 万気圧までの結晶構造の圧力変化を調べました。

図 2 (b) に、いろいろな圧力下で測定した  $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の比熱  $C$  を温度の 3 乗で割った  $C/T^3$  の温度変化を示します。参考のため、典型的なカゴ状化合物であるクラスレート ( $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ ) の結果 (a) も合わせて載せています。4 K 付近の  $C/T^3$  のブロードな山はラットリングに起因し、その山の温度がラットリングを引き起こすために必要な特性エネルギーに対応します。カゴ状化合物である  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  では、 $C/T^3$  のブロードな山は圧力増加とともに単調に高温側へ移動しています。このことは、加圧するとカゴの体積が減少することで、ゲスト原子 (Ba) の振動エネルギーが増加することを示しています。一方、テトラヘドライトの場合、 $C/T^3$  の山は 0.7 万気圧 (0.7 GPa) までは低温側にシフトしました。圧力下の結晶構造解析の結果と合わせた考察から、ラットリングの特性エネルギーが低下することは、Sb 原子のローンペアによる効果では説明できず、加圧によって  $\text{S}_3$  三角形の面積が低下し、S 原子からの化学的圧力が増すことで Cu 原子がラットリングし易くなるという解釈が妥当であることが分かりました。

さらに興味深い点は、圧力が増すとテトラヘドライトの  $C/T^3$  の高さが急激に低下し、わずか 2 万気圧で常圧の 1/4 以下まで減少することです。これは、6 万気圧以上の高压下でも  $C/T^3$  の山が残っている  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  の結果とは対照的です。テトラヘドライトの  $C/T^3$  の山の急激な低下は、ラットリングの消失を示し、高压下で Cu 原子が  $\text{S}_3$  三角形の面外に押し出されたことを示唆します。このことは、 $\text{S}_3$  三角形の面外に Cu 原子の存在確率があるという 1.9 万気圧の結晶構造解析の結果とよく符合します。このように、今回の研究では、テトラヘドライトの Cu 原子のラットリングを圧力によりコントロールすることに成功し、その圧力効果からラットリング状態を決めるパラメーターは  $\text{S}_3$  三角形の化学的圧力であることを実験的に証明しました。

### 【今後の展開】

本研究では、熱電変換材料として有望なテトラヘドライトの格子熱伝導率抑制の起源である平面ラットリングが外部からの圧力で制御できることを実験的に証明しました。今後、そのような平面配置をもつ物質の探索・設計により、高性能な熱電変換材料が開発されると期待されます。

なお、本研究は、科学技術推進機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (CREST) (課

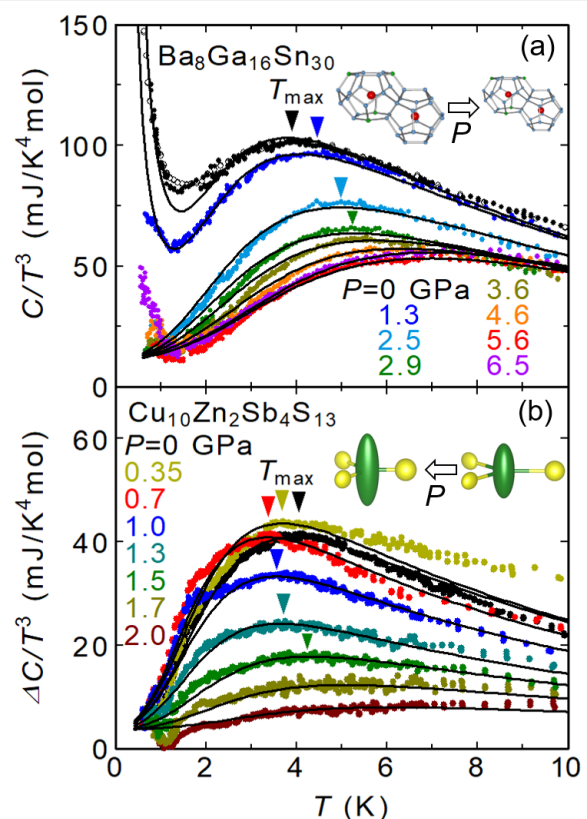


図 2. いろいろな圧力下における、(a) クラスレート  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  と (b) テトラヘドライト  $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の比熱  $C$  を温度の 3 乗で割った  $C/T^3$  の温度変化。内挿図は加圧によるクラスレート中のカゴと、テトラヘドライトの  $\text{S}_3$  三角形中の銅原子の振動の変化を模式的に示したもの。

題番号 JPMJCR16Q6、JPMJCR20Q4)、日本学術振興会の科学研究費補助金(課題番号 25400375、18K03518、18H04324、18H04499)の支援の下に行われました。

### 【参考資料】

(1) 熱電変換材料

熱エネルギー（温度差）を電気に直接変換できる材料の総称。

(2) ラットリング

クラスレートなどのカゴ状化合物において、カゴの中の大きな空間で孤立したゲスト原子が大きな振幅で振動する様子が幼児用玩具「ガラガラ(ラットラー)」に似ていることから、ゲスト原子の大振幅振動がラットリングと名付けられた。より一般的には、結晶中で骨格をなす他の原子と化学的に弱く結合している孤立した原子が複数の準安定点を運動する様子を表す。

(3) テトラヘドライト

銅(Cu)、アンチモン(Sb)、硫黄(S)から構成される天然に存在する鉱物で、基本的な化学式は  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 。結晶構造は立方晶であるが、 $\text{CuS}_4$ 四面体、 $\text{CuS}_3$ 三角形、 $\text{SbS}_3$ 三角錐からなる非常に複雑な構造である。

(4) 熱電能（ゼーベック係数）

金属や半導体に温度差を付けた時、その温度差に比例した電圧が発生する現象をゼーベック効果、また、その比例係数をゼーベック係数または熱電能と呼ぶ。ゼーベック係数が大きい材料の方が、同じ温度差でも発生電圧が高くなり、熱電変換材料としては高性能となる。

(5) クラスレート

シリコンやゲルマニウム、スズなどがつくるカゴ状構造の中に原子や分子を取り込んだ化合物。包摂化合物とも呼ばれる。カゴを形成する原子をホスト原子、内部に取り込まれた原子や分子をゲストと呼ぶ。ゲストはホスト原子と化学的に弱く結合しており、カゴの体積がゲストに比べて大きい場合、以下で述べるラットリングを示す場合がある。

【お問い合わせ先】

(研究に関すること)

広島大学自然科学研究支援開発センター 准教授 梅尾和則

九州大学大学院総合理工学研究院 准教授 末國晃一郎

筑波大学数理物質系 エネルギー物質科学研究センター  
教授 西堀英治

(報道に関すること)

広島大学財務・総務室広報部広報グループ

Tel : 082-424-3749 Fax : 082-424-6040

E-mail : koho@office.hiroshima-u.ac.jp

九州大学広報室

Tel : 092-802-2130 Fax : 092-802-2139

E-mail : koho@jimukyushu-u.ac.jp

筑波大学広報室

Tel : 029-853-2039 Fax : 029-853-2014

E-mail : kohositu@un.tsukuba.ac.jp