

CuFeS<sub>2</sub> 系熱電材料の粉末中性子回折

量子ビームユニット 中性子散乱グループ 辻井 直人

## 1. 背景・目的

エネルギーのおよそ3分の2が廃熱として捨てられている。熱を回収して電力に変換する熱電変換技術が実用化すれば、社会全体では大きな省エネルギーになる。熱電変換は近年世界中で注目されており、高い効率をもつ熱電材料の開発研究が加速化している。高温で優れた特性を示す材料は次々と報告されているが、室温近傍で大きな出力を持つ材料は、既存材料の Bi-Te 系以外にあまり見つかっていないのが現状である。最近、我々は鉱物カルコパイライトにキャリアドーブした  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  が、室温付近で  $-300 \mu\text{VK}^{-1}$  に達する大きなゼーベック係数と、良好な電気伝導性を示し、その結果、 $1 \text{ mW/K}^2\text{m}$  を超えるパワーファクターを示すことを見出した[1]。大きなゼーベック係数は、伝導電子の有効質量が増大していることを示唆している。実際、キャリア密度とゼーベック係数から見積もった有効質量は、 $m^* = 4 \sim 6 m_e$  となった ( $m_e$  は電子の質量)。この大きな有効質量の起源を明らかにすることは、優れた熱電材料開発のために有用であると考えられる。CuFeS<sub>2</sub> では、Fe<sup>3+</sup> イオンの磁気モーメントが 823 K で反強磁性秩序化し、その磁気モーメントが Fe<sup>3+</sup> で期待される 5 mB よりも著しく小さい 3.8 uB 程度であることが知られている。この小さい磁気モーメントは、Fe の 3d 電子スピンの価電子や伝導電子と強く結合した結果であると考えられ、このような強い相互作用が大きな有効質量の起源になっている可能性が考えられる。本研究では、CuFeS<sub>2</sub> 系熱電材料における大きなゼーベック係数の起源を調べるため、キャリアドーブした CuFeS<sub>2</sub> 系試料に対して粉末中性子回折を行い、磁気構造の変化を明らかにすることを目的にして行われた。

## 2. 研究成果

測定はオークリッジ国立研究所のパルス中性子施設 SNS で行われた。BL-11A (POWGEN) において、飛行時間 (TOF) 法によって測定した。温度は 300 K と 10 K で測定した。解析はリートベルト法によって行い、ソフトウェアに FullProf Suite を用いた。

測定に用いた試料は、Cu, Fe, S, Zn 等を所定に比で石英管に真空封入し、高温で反応させた後、室温まで冷却した。このようにして得られた粉末試料を、粉碎・混合・プレス成形した後、再び石英管に真空封入し、高温で反応させて作成した[2]。

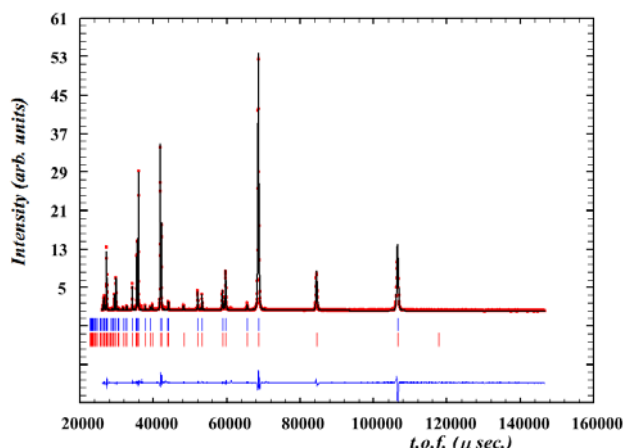


図 1. CuFeS<sub>2</sub> の 10 K における TOF 中性子回折パターンとリートベルト解析結果

図1に、10 Kで得られた  $\text{CuFeS}_2$  の粉末中性子回折パターンとリートベルト解析結果を示す。実験結果と計算結果がよく一致していることがわかる。実験と解析は、キャリアドープした試料に対しても同様に行われた。これらの実験と解析によって得られた  $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{S}_2$  の磁気構造を示す。この試料では、一部の Cu が余分の Fe で置き換えられキャリアドープがなされている。もともとの Fe サイトを Fe1、ドープされた Fe サイトを Fe2 とすると、Fe1 サイトの反強磁性磁気モーメントは  $3.36 \mu_B$  となったのに対して、Fe2 サイトでは、わずか  $0.91 \mu_B$  となることがわかった。Fe1 サイトの磁気モーメントは、ノンドープの  $\text{CuFeS}_2$  で得られている値と近い。Fe2 サイトの小さい磁気モーメントは、このサイトの d 電子が遍歴的性質をもち、磁性を担いつつ結晶内を伝導していることを示しており、高い熱電能の起源となっていることが示唆される。

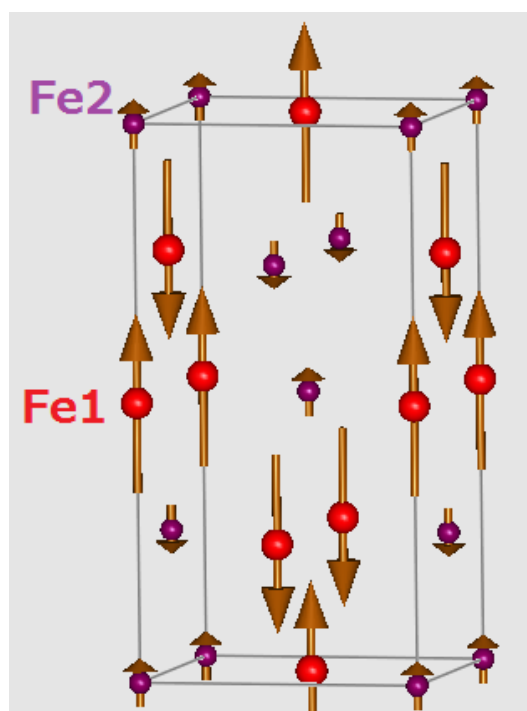


図2. 解析によって決定された  $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{S}_2$  の磁気構造。Cu サイトのうち 5%が Fe2 原子で置換されているが、図では全ての Cu サイトが Fe2 で表示されている。

### 3. 展望

$\text{CuFeS}_2$  のような磁性半導体では、キャリアと磁気モーメントの強い相互作用が、磁性と電気伝導に強い影響を与えており、熱電特性の増強をもたらしている可能性が高い。今後、希薄磁性半導体などでの熱電特性の向上を行っていきたい。

#### 参考文献

- 1) N. Tsujii and T. Mori, *Appl. Phys. Exp.* **6** (2013) 043001.
- 2) 辻井直人、森孝雄：粉体および粉末冶金 **61** (2014) 18.