

# 中性子線回折によるカルコパイライト 熱電変換材料の微視的電子構造の研究

辻井 直人<sup>1)</sup> 森 孝雄<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

熱電材料のさらなる高性能化が求められており、様々な研究が行われている。電子状態計算やフォノン計算によるアプローチが進められている一方、新規な原理・相互作用による高性能化も提案されており、より詳細な研究が必要である<sup>(1)</sup>。そのためには熱電材料における微視的な電子状態を直接観測することが不可欠であり、量子ビームを用いた実験は重要な知見を与える。

本記事では熱電材料開発における中性子線の適用について述べたい。中性子実験は大型施設利用でのビームタイム確保の問題や、比較的少量の試料が必要となる点などため、X線や電子顕微鏡などの実験に比べて利用者が少ないと思われる。しかしJ-PARC等で大強度のビームが利用できるようになったことで、以前よりも少量の試料で、短時間で情報を得ることが可能となった。

中性子の利点は、(i)軽元素の検出や、周期表上で近接する元素の識別に優れている、(ii)磁気構造に関する情報を得ることができる、(iii)原子位置を正確に解析できる、(iv)非弾性散乱により、コヒーレントな励起状態のエネルギー・波数に対する分散関係を知ることができる、などがあげられる。我々は天然の磁性半導体であるカルコパイライト(CuFeS<sub>2</sub>)にキャリアドーピングを行うことで、資源豊富かつ高いパワーファクターをもつn型の熱電材料が得られることを報告した<sup>(2)-(4)</sup>。その試料評価およびパワーファクターの起源に関する知見を得るために、中性子回折を利用した。以下では、まずCuFeS<sub>2</sub>系の熱電特性の測定結果について紹介し、中性子回折実験による磁気構造解析結果とそれによる解釈を説明する。続いて、磁性との相関による高パワーファク

ターの熱電材料開発について述べる。最後に、熱電材料に対して行われてきた中性子実験についてもいくつかの例を紹介したい。

## 2. カルコパイライト CuFeS<sub>2</sub> 系の熱電特性

図1にCuFeS<sub>2</sub>系熱電材料の電気抵抗、ゼーベック係数、パワーファクターの温度変化を示す<sup>(2)(4)</sup>。試料は単体の原料粉末を石英管に真空封入して加熱することによって粉末試料を作製し、アルゴン雰囲気下で放電プラズマ焼結を行うことによって作製した<sup>(5)</sup>。CuFeS<sub>2</sub>は大きな負のゼーベック係数を示すが電気抵抗も大きく、パワーファクターが0.2 mW/K<sup>2</sup>mに留まっている。そこでCuサイトへのZnやFeのドーピングを行うことによってn型のキャリアが注入され、電気抵抗が2桁近く低減された。興味深いことに、ゼーベック係数はキャリアドーピングを行った試料においても-300 μV/Kの大きな値を示した。これにより、室温で1 mW/K<sup>2</sup>mを超える高いパワーファクターを持つ安全・安価な熱電材料が得られることがわかった。

一般に電気伝導度とゼーベック係数はトレードオフの関係にあり、キャリアドーピングを行うとゼーベック係数は急激に低減する<sup>(6)</sup>。そのため高いパワーファクターを持つ熱電材料の開発は難しい。今回のカルコパイライト系においては、キャリアドーピングを行ってもゼーベック係数が大きく低減していないことが高いパワーファクターの要因である。ホール測定により見積もったキャリア密度とゼーベック係数から、キャリアの有効質量を算出すると、キャリアドーピングしたカルコパイライトでは、電子の有効質量が自由電子の4倍から6倍にも増大していることがわかった。これはキャリアが非常に強い電子相関を有することを意味しており、パワーファクター

\* 物質・材料研究機構；1)主幹研究員 2)ナノアーキテクトニクス材料研究センター副センター長(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Microscopic Investigation of Chalcopyrite-based Thermoelectric Materials Using Neutron Diffraction; Naohito Tsujii and Takao Mori (National Institute for Materials Science, Sengen, Tsukuba)  
Keywords: *chalcopyrite, magnetic semiconductor, neutron diffraction, spin fluctuation*  
2024年9月9日受理[doi:10.2320/materia.64.28]

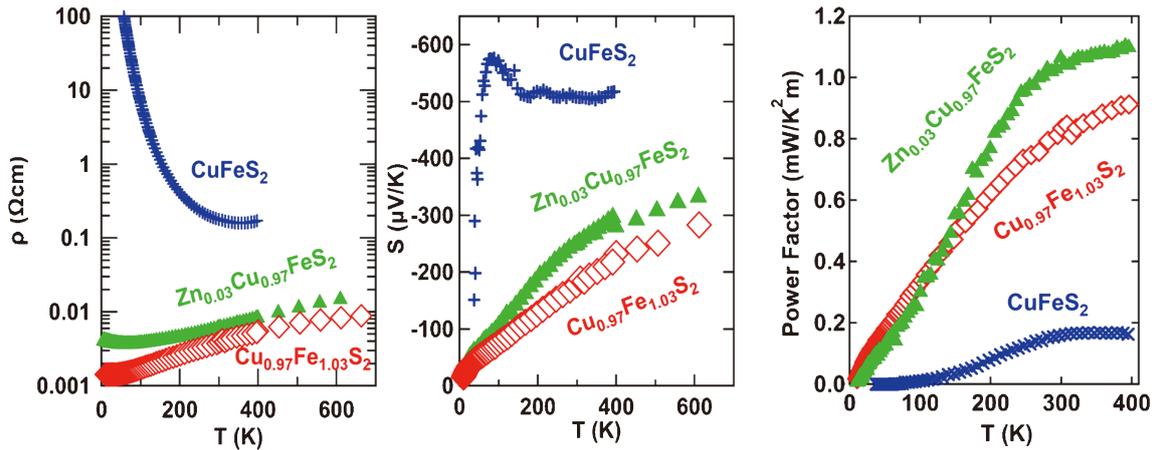


図1 カルコパイライト  $\text{CuFeS}_2$  系熱電材料の電気抵抗，ゼーベック係数，パワーファクター<sup>(2)(4)</sup>。(オンラインカラー)

増大の起源であると考えられる。

### 3. $\text{CuFeS}_2$ 系材料の磁気構造

$\text{CuFeS}_2$  における強い電子相関のメカニズムを理解するため，我々は  $\text{CuFeS}_2$  系試料の中性子回折実験を行った。 $\text{CuFeS}_2$  はネール温度  $T_N = 823 \text{ K}$  をもつ反強磁性体である<sup>(7)</sup>。カルコパイライトの磁気構造はこれまでにいくつか報告されている。1958年に Donnay らは天然の黄銅鉱を用いて室温で  $\text{CuFeS}_2$  の中性子回折実験を行った<sup>(8)</sup>。その結果，Fe が  $3.85\mu_B$  の磁気モーメントを持つ反強磁性体であることを明らかにした。ここで Cu は非磁性，すなわち  $\text{Cu}^+$  の電子配置であると考えられた。一方，1996年に Woolley らは合成された  $\text{CuFeS}_2$  試料を用いて低温で中性子回折実験を行った。Fe の反強磁性磁気モーメントはほぼ同様であったが，Cu にも小さい(約  $0.05\mu_B$ ) 磁気モーメントが存在し，全体として反強磁性構造を形成すると報告した<sup>(9)</sup>。この場合 Cu は 2 価，もしくは 1 価と 2 価の混合原子価状態にあると推察される。 $\text{CuFeS}_2$  の磁気構造と電子状態については今でも完全には解明されていない。

我々は実験室で作製した  $\text{CuFeS}_2$  およびキャリアドープした  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  多結晶試料を用いて，室温と低温(10 K)で中性子回折実験を行い，磁気構造の解析を行った。測定は Oak Ridge National Laboratory の SNS(Spallation Neutron Source) 粉末回折ビームライン POWGEN で行った。実験は飛行時間法(TOF)で行い，データ解析には FullProf Suite<sup>(10)</sup> と Sarah<sup>(11)</sup> による space group analysis を用いた。

解析により得られた室温の磁気構造を図 2 に示す。リートベルト解析において，Cu と Fe の相互サイト置換についても検討した。Cu と Fe の原子番号が近い X 線回折ではサイトディスオーダーを議論することが難しいが，中性子回折では可能である。リートベルト解析の結果，測定に用いたサンプルではサイトディスオーダーを無視できることがわかった。室温での磁気構造解析の結果，Fe は  $3.21\mu_B$  の磁気モー

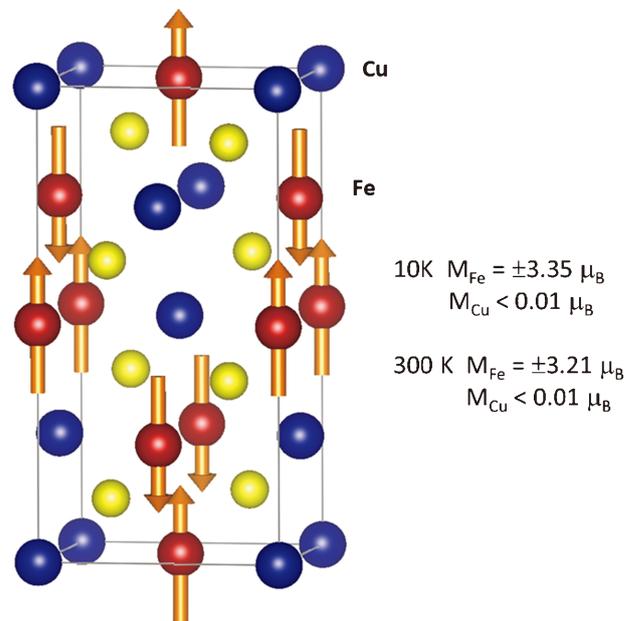


図2 中性子回折により得られた  $\text{CuFeS}_2$  の磁気構造。(オンラインカラー)

メントを担っており，図のような反強磁性秩序であることが示された。また，Cu の磁気モーメントは  $0.01\mu_B$  未満であった。これは Donnay らの結果とほぼ一致した。さらに 10 K では Fe が  $3.35\mu_B$ ，Cu が  $0.01\mu_B$  未満となり，300 K の結果と同様であった。これは Cu サイトに磁気モーメントがあるとする Woolley らのモデルと異なる結果となった。

異なる結果が得られた原因として，Woolley らの試料は急冷法で作製されているため，Cu と Fe のサイト置換が起こっていた可能性が考えられる。すなわち，Woolley らの検出した微弱な磁気モーメントは，Cu サイトを占める Fe によるものではないかと考えられる。よって， $\text{CuFeS}_2$  において基本的に Cu は非磁性であり， $\text{Cu}^+$  の電子状態にあると予想される。これは X 線電子分光<sup>(12)</sup> や X 線吸収<sup>(13)</sup> の結果とコンシステントである。

図2の磁気構造で興味深いのはFeの磁気モーメントの大きさである。Fe<sup>3+</sup>では3d<sup>5</sup>でスピン角運動量S=5/2となり、5 $\mu_B$ /Feの磁気モーメントが期待される。しかし観測されたのは3.35 $\mu_B$ /Feであり、2/3程度しか磁気秩序に寄与していないことになる。このような「磁気モーメントの収縮」は、価電子帯との強い混成などで起こると考えられる。一方、磁気秩序に含まれない1/3の磁気モーメントは、揺らぎとなって系のエントロピーを増大させていると考えられる。ゼーベック係数はキャリア当たりのエントロピーと置き換えられるため、この失われた反強磁性磁気モーメントがキャリア電子の有効質量を増大させ、大きなゼーベック係数をもたらしたと考えられる<sup>(6)</sup>。すなわち、反強磁性磁気構造とキャリアの結合によって大きなゼーベック係数が得られたと考えられる。

#### 4. 磁性を利用した熱電材料研究

CuFeS<sub>2</sub>の高いパワーファクターを発表して以降、我々はCuGa<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>やCuIn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>等の希薄磁性半導体においても、Mnの不純物スピンとキャリアの相互作用による熱電特性の増大を見出した<sup>(14)(15)</sup>。

また、ホイスラー系Fe<sub>2</sub>VAlはFeを含むがフェルミ面近傍に擬ギャップを有するため非磁性の半金属となり、熱電材料の候補として多くの研究が行われてきた<sup>(16)-(18)</sup>。我々はFeやCrを添加したFe<sub>2</sub>V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Al(M=Cr, Fe)が弱い履歴

電子強磁性を示しT<sub>C</sub>近傍でスピン揺らぎによって顕著なゼーベック係数の増大を示すことを発見した<sup>(19)</sup>。図3にこの結果を示す。Fe<sub>2</sub>V<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>Al<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>およびFe<sub>2.2</sub>V<sub>0.8</sub>Al<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>でそれぞれT<sub>C</sub>=160 Kおよび285 Kにおいて強磁性秩序が出現し、さらにT<sub>C</sub>近傍でゼーベック係数が大きく増大されていることがわかる<sup>(17)</sup>。スピン揺らぎによるゼーベック係数の増大はT<sub>C</sub>以上の広い温度域に広がっており、室温近傍の熱電特性の向上に有益な指針となることが期待される。

同様な着眼点による研究は世界的に広がっている<sup>(20)</sup>。Heremansらのグループは反強磁性半導体MnTeがネール温度T<sub>N</sub>=307 K付近でゼーベック係数が急激に増大することから、反強磁性スピン波(マグノン)による効果を議論した。さらに非弾性中性子散乱実験により、T<sub>N</sub>より高温の常磁性領域でも短距離的な反強磁性相関が強く残ることを示した。この反強磁性相互作用によりT<sub>N</sub>以上でもゼーベック係数が大きく保たれていると考えられ、この効果を「パラマグノンドラッグ」と呼んでいる<sup>(21)</sup>。

#### 5. 中性子線による熱電材料の熱伝導の微視的研究

熱電材料の高性能化においては、熱伝導率を低減させることも極めて重要である。そのためにはフォノン散乱のメカニズムを理解することが必要であり、中性子回折、中性子散乱は強力なプローブとなる。冒頭で述べた(iii)原子位置の正確な解析、および(iv)非弾性散乱によるコヒーレントな励起状態の分散関係、に関して多くの実験が行われてきた。特に(iii)の特徴を利用した粉末中性子回折のリートベルト解析から得られる熱振動パラメータによる議論は、簡便でありながら各サイトごとの情報が得られる利点がある。

X線回折の場合はピーク強度が散乱角とともに減衰するため、熱振動パラメータを正確に評価することは難しい。一方、中性子回折の場合は原子間距離に比べて大きさが無視できる原子核によって散乱されるために強度の散乱角依存性が小さい。そのためデバイワラー因子を正確に評価できる利点がある。例としてクラスレート熱電材料の研究がある。

図4(a)はI型クラスレート化合物Sr<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>の結晶構造である。GaとGeによりカゴ状構造のフレームワークが形成され、Srなどのカチオンがカゴ中にドーブされた構造をとる。Sr1は(Ga, Ge)<sub>20</sub>の12面体で形成されたカゴ中に位置しており、Sr2は(Ga, Ge)<sub>24</sub>の14面体中に位置する。このようなカゴ状構造ではドーブされたカチオンが乱雑な熱振動(ラットリング)を起こしフォノンを散乱することで熱伝導率が低減されるという、いわゆる「Phonon Glass-Electron Crystal」が実現していると考えられてきた。実際に、クラスレート化合物では低い熱伝導率と高い熱電特性が報告されてきた<sup>(22)</sup>。Chakoumakosらは中性子回折データの解析により、各サイトの等方的熱振動パラメータU<sub>iso</sub>を報告した。図4(b)にその温度変化を示す<sup>(23)</sup>。Sr2において、全温度域で大きな熱振動が起こっており、ラットリングの証拠であると考えられた。一方、その後、李やChristensenによって、

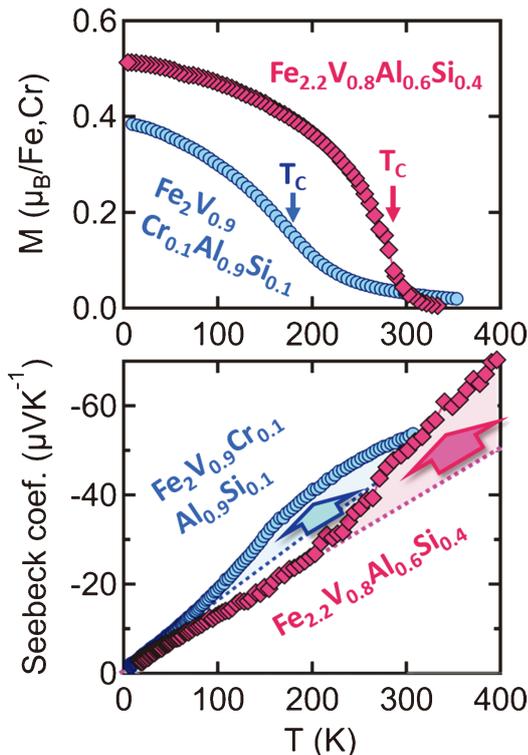


図3 Fe<sub>2</sub>V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Al(M=Cr, Fe)の磁化とゼーベック係数の温度変化<sup>(19)</sup>。(オンラインカラー)

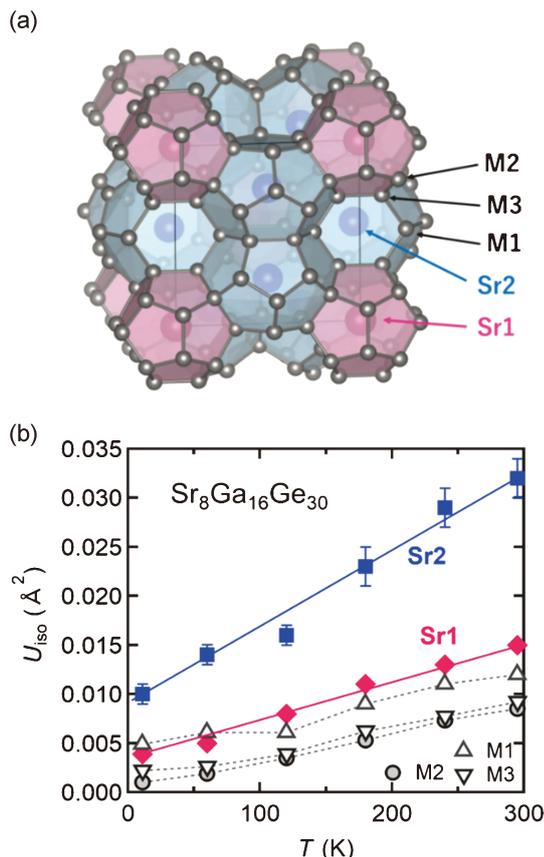


図4 (a) Sr<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> の結晶構造, (b) 等方的熱振動パラメータの温度変化<sup>(22)</sup>. (オンラインカラー)

中性子非弾性散乱を用いた詳細なフォノン分散測定が行われると、実際はカゴ中のカチオンの熱振動も格子と強く結合していることが判明した<sup>(24)-(26)</sup>. その結果、低熱伝導率の起源は、フレームワークの音響フォノンがカチオンの振動モードと混成したことによる群速度の低下と、ウムクラップ散乱の増大によると理解されている. 同様の実験結果が充填スクテルダイト系 CeRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> でも報告されている<sup>(27)(28)</sup>.

ランダムな熱振動によるフォノンの散乱という描像は修正されたが、格子と弱く結合したイオンの振動によって熱伝導率が低減していることは間違いない. そのため「ラットリング」という概念は現在も熱電材料高性能化の有益な指針とみなされている. カゴ状構造だけでなく、層状構造中のイオンの異方的な熱振動においてもラットリングと同様の現象が中性子散乱により見出されている<sup>(29)</sup>.

## 6. おわりに

熱電材料のより一層の高性能化が求められており、新規な原理に基づくブレークスルーが必要である. そのためには電子や熱輸送の微視的理解が重要であり、中性子線を利用した原子振動やフォノンの直接観測は決定的な情報を与える. さ

らに磁性を利用したゼーベック係数の増大が有益な指針となることを報告してきたが、この点でも中性子回折、中性子散乱は磁気秩序・マグノン・スピン揺らぎなどを直接観測することのできる数少ない手段となる. 今後、中性子など量子ビームを活用した熱電材料研究で次々と有益な結果が得られることが期待される.

共同研究者の皆様にご感謝申し上げます. JST 未来社会創造事業 JPMJMI19A1, 科研費 23K23029, 15K05190, 24550168 の支援にご感謝致します.

## 文 献

- (1) 山本貴博, 小形正男, 福山英敏: 日本物理学会誌, **76**(2021), 202.
- (2) N. Tsujii and T. Mori: Appl. Phys. Exp., **6**(2013), 043001.
- (3) R. Ang, A. U. Khan, N. Tsujii, K. Takai, R. Nakamura and T. Mori: Angew. Chem. Int. Ed., **54**(2015), 12909.
- (4) N. Tsujii, T. Mori and Y. Isoda: J. Elec. Mater., **43**(2014), 2371.
- (5) 辻井直人, 森 孝雄: 粉体および粉末冶金, **61**(2014), 18-27.
- (6) 寺崎一郎: まてりあ, **43**(2004), 411-417.
- (7) T. Teranishi: J. Phys. Soc. Japan, **16**(1961), 1881-1887.
- (8) G. Donnay, L. M. Corliss, J. D. H. Donnay, N. Elliott and J. M. Hastings: Phys. Rev., **112**(1958), 1917-1923.
- (9) J. C. Woolley, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, I. P. Swainson and T. M. Holden: J. Mag. Mag. Mater., **162**(1996), 347-354.
- (10) J. Rodriguez-Carvajal: Physica B, **192**(1993), 55-69.
- (11) A. S. Wills: Physica B, **276-278**(2000), 680-681.
- (12) C. Boekema, A.M. Krupski, M. Varasteh, K. Parvin, F. van Til, F. van der Woude and G. A. Sawatzky: J. Mag. Mag. Mater., **272-276**(2004), 559-561.
- (13) S. W. Lovesey, K. S. Knight, C. Detlefs, S. W. Huang, V. Scagnoli and U. Staub: J. Phys.: Condens. Mater., **24**(2012), 216001.
- (14) F. Ahmed, N. Tsujii and T. Mori: J. Mater. Chem. A, **5**(2017), 7545-7554.
- (15) F. Ahmed, N. Tsujii, Y. Matsushita, P. Sauerschnig and T. Mori: J. Elec. Mater., **48**(2019), 4524-4532.
- (16) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayashi and U. Mizutani: Phys. Rev. Lett., **79**(1997), 1909-1912.
- (17) H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals, **65**(2001), 652-656.
- (18) H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda and Y. Nishino: Mater. Res. Exp., **1**(2014), 015901.
- (19) N. Tsujii, A. Nishide, J. Hayakawa and T. Mori: Sci. Adv., **5**(2019), eaat5935.
- (20) S. Hébert, R. Daou, A. Maignan, S. Das, A. Banerjee, Y. Klein, C. Bourges, N. Tsujii and T. Mori: Sci. Tech. Adv. Mater., **22**(2021), 583-596.
- (21) Y. Zheng, T. Lu, M. M. H. Polash, M. Rasoulianboroujeni, N. Liu, M. E. Manley, Y. Deng, P. J. Sun, X. L. Chen, R. P. Hermann, D. Vashaev, J. P. Heremans and H. Zhao: Sci. Adv., **5**(2019), eaat9461.
- (22) G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack and S. B. Schujman: Appl. Phys. Lett., **73**(1998), 178-180.
- (23) B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. G. Mandrus and G. S. Nolas: J. Alloys Compds., **296**(2000), 80-86.
- (24) C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake: J. Phys. Conf. Ser., **92**(2007), 012169.
- (25) C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake: J. Phys. Soc. Jpn., **77** Suppl. A (2008), 260-262.

