

氏 名 Seungyub Song

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2351 号

学位授与の日付 2022 年 9 月 28 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Studies on crystal structures and anharmonic thermal  
vibration of thermoelectric materials  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$

論文審査委員 主 査 森 一広

物質構造科学専攻 教授

大友 季哉

物質構造科学専攻 教授

伊藤 晋一

物質構造科学専攻 教授

池田 一貴

物質構造科学専攻 准教授

齊藤 高志

物質構造科学専攻 准教授

神山 崇

Senior Adviser, China Spallation Neutron Source  
(CSNS), Institute of High Energy Physics, Chinese  
Academy of Science

Deok-Yong Cho

Associate Professor, Department of Physics,  
Chonbuk National University

(Form 3)

## Summary of Doctoral Thesis

Name in full: Seungyub Song

Title: Studies on crystal structures and anharmonic thermal vibration of thermoelectric materials  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$

In order to realize a thermoelectric conversion element with high energy conversion efficiency, it is indispensable to develop a thermoelectric conversion material having a large figure of merit  $ZT$ . For that purpose, a physical mechanism capable of optimizing three physical quantities (large Seebeck coefficient, small electric resistance, and small heat conduction) is required. In order to realize low thermal conductivity, it is necessary to effectively scatter low-energy phonons. Our work is a basic study on the mechanism for low thermal conductivity.

In order to explain the small heat conduction in  $\text{Cu}_{2-x}(\text{Se}, \text{S})$  which an ionic conductor and has  $ZT = 2$ , Lui et al. proposed a PLEC (Phonon-Liquid, Electron-Crystal) mechanism in 2012. However, in 2017, Voneshen et al. showed, using quasielastic neutrons and inelastic scattering techniques, that the energy suppressed by ion hopping conduction is too low to explain the low heat conductivity. In addition, they speculated that it was due to the anharmonicity of the potential. Zhang et al. showed, by theoretical calculation, that low heat conductivity can be explained by introducing anharmonic potentials up to the fourth order in 2020.

We thought that anharmonicity could be controlled by controlling the copper atom defects. We synthesized  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x = 0, 0.08, 0.12, 0.16$ ) after examining the synthesis conditions using X-ray diffraction, and then used high-resolution powder neutron diffraction to study crystal structures for various compositions at various temperatures.

We confirmed, firstly, as previously reported, that the copper site was split into the Cu1 site (8c, the center position of the tetrahedron) and the Cu2 site (32f, the apex position of the tetrahedron). It is also found that the occupancy at the Cu2 site decreases and the occupancy at the Cu1 site increases with the increase of  $x$ , and at elevated temperatures, the occupancy of the Cu2 site increases and the occupancy of the Cu1 site decreases. The similar tendency was confirmed by the analysis of the maximum entropy method (MEM).

We think that the distribution of copper atoms obtained by MEM is the distribution of one copper atom ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) or less than one copper atom ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ) spreading in the sulfur cage. So, we calculated the one-particle potential from the distribution of atoms. The  $x$ -dependence and temperature-dependence of the obtained potential are as follows. It was

found that the potential became sharper as  $x$  increased, and the higher the temperature, the sharper the potential.

The obtained one-particle potential was fitted by a three-dimensional potential function considering the cubic symmetry of the center position of the sulfur cage; the physical meaning was examined from each coefficient obtained as a result of the fitting.

The coefficient (corresponding to the spring constant)  $\alpha$  of the harmonic term of the three-dimensional potential function was smaller in Cu than in S. This reflects that the system is a Cu ionic conductor, with sulfur atoms forming the cage and copper atoms loosely bound within the cage. In addition, the larger  $x$  is, the larger  $\alpha$  is, indicating that the harmonicity increases with the increase of defects. Furthermore, the ratio  $\beta / \alpha$ , where  $\beta$  is the anharmonicity term, indicates that the anharmonicity decreases with the increase of  $x$ . In addition,  $\beta / \alpha$  is smaller as the temperature increases, indicating that the anharmonicity is reduced.

We conducted a neutron diffraction experiments for various Cu compositions, and, through the crystal structure analysis, showed a change in anharmonicity of potential.

## 博士論文審査結果

Name in Full  
氏名 Seungyub SongTitle  
論文題目 Studies on crystal structures and anharmonic thermal vibration of thermoelectric materials  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 

熱電変換物質において高いエネルギー変換効率を実現するには、3つの物理量（大きなゼーベック係数、小さな電気抵抗、小さな熱伝導）を最適化する物理的メカニズムが必要である。Seungyub Song氏は、小さな格子熱伝導の実現に注目し、そのために必要な低エネルギーフォノンの有効的な散乱メカニズムに関する基礎的研究をおこなった。

イオン伝導体 $\text{Cu}_{2-x}(\text{Se}, \text{S})$ の小さな熱伝導のメカニズムとして、2012年LiuらによりPLEC (Phonon-Liquid, Electron-Crystal) 描像が提案された。これに対し、2017年Voneshenらは中性子準弾性散乱・非弾性散乱を用いて、イオンのホッピング伝導で抑制されるフォノンエネルギーは小さな熱伝導を説明できないことを示した。2020年、Zhangらは理論計算により4次までの非調和性ポテンシャルを導入することで小さな熱伝導を説明できるとした。

Seungyub Song氏は、銅原子の欠損を制御することで非調和性を制御できると考え、結晶構造解析により非調和性を調べることを計画した。X線回折を用い合成条件を吟味の上で、 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x = 0, 0.08, 0.12, 0.16$ ) を合成し、高分解能粉末中性子回折を用いて結晶構造の組成変化や温度変化を調べた。

まず、従来から報告されているように、 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ では銅のサイトがCu1サイト（8c, 4面体の中心位置）とCu2サイト（32f, 4面体の頂点位置）に分裂していることを確認した。その上で、 $x$ の増大とともにCu2サイトの占有率が減少しCu1サイトの占有率が増大すること、高温ほどCu2サイトの占有率が増大しCu1サイトの占有率が減少することがわかった。同様な傾向はマキシマムエントロピー法（MEM）による解析でも確認された。

またSong氏は、MEMで得られた銅原子の分布は硫黄が作るケージ内で広がっている一つ（ $\text{Cu}_2\text{S}$ ）ないし一つ以下（ $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ）の銅原子の分布であると考え、ボルツマン分布に基づき銅原子の一粒子ポテンシャルを計算した。得られた一粒子ポテンシャルは $x$ の増大とともにシャープになり、高温ほどシャープになることがわかった。このポテンシャルを、硫黄が作るケージの中心位置の立方対称性を考慮した3次元ポテンシャル関数でフィッティングし、フィッティングの結果得られた各係数から物理的意味を検討した。3次元ポテンシャル関数の調和項の係数（バネ定数に対応） $\alpha$ は、Sに比べてCuでは小さかった。このことは、本系が銅イオン伝導体であり、硫黄原子がケージを構成し銅原子はケージ内で緩く束縛されていることを反映している。また、 $x$ が大きいほど $\alpha$ は大きく、欠損の増大とともに調和性が増していることを示している。さらに、非調和項の係数 $\beta$ の $\alpha$ に対する比 $\beta/\alpha$ は、 $x$ の増大とともに減少しており、非調和性が低下していることを表している。また、 $\beta/\alpha$ は高温ほど小さく、高温では非調和性が低下していることを表している。

Song 氏は、熱電性物質  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  の合成を成功させると共に、中性子回折実験によって得られた回折データを駆使して、本系の結晶構造の精密決定、核密度分布の可視化、さらには Cu および S に関する一粒子ポテンシャルの計算を行うことで、Cu 欠損の増加によって調和性が増大し、非調和性が低下する等の重要な知見を示した。これらの知見は、熱電変換物質のエネルギー変換効率を決定する重要なパラメータの1つである格子熱伝導との関係性に迫る有力な成果であると認められ、物質科学研究に大きく貢献したと判断される。

以上の理由により、本審査委員会は、本論文が学位の授与に値すると判断した。