多元銅硫化物系熱電半導体の開発動向

Development of multinary Cu–S-based thermoelectric semiconductors

九州大総理工　°末國 晃一郎

Kyushu Univ., °Koichiro Suekuni

E-mail: suekuni.koichiro.063@m.kyushu-u.ac.jp

多元銅カルコゲナイド系半導体は，太陽電池材料や熱電材料の候補として注目され盛んに研究が行われている。本公演では硫化物系を中心に，その熱電材料としての開発動向と我々の研究を紹介する。

材料探索

熱電材料としての可能性が示された多元銅硫化物系には，例えば kesterite Cu_2ZnSnS_4 (p 型)，chalcopyrite $CuFeS_2$ (n 型)，famatinite Cu_3SbS_4 (p 型)，tetrahedrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (p 型)，colusite $Cu_{26}V_2(Ge/Sn)_6S_{32}$ (p 型)，enargite-type Cu_3PS_4 (p 型)，Cu–Sn–S 系 (n 型，p 型)がある[1,2,3]。これらの合成法には，高温での元素／前駆体の直接反応や，遊星ボールミルを用いたメカニカルアロイングなどがある。これら既報物質の合成に加えて，近年では派生物質の探索も進められてきた。価数バランスや結晶構造の特徴に着目した我々の新物質開発も紹介したい。

物性研究

熱電材料には，大きなゼーベック係数 S，低い電気抵抗率 ρ，低い熱伝導率 κ が求められる。多元銅硫化物系には，出力因子（$S\rho^{-1}$）が比較的大きな p 型材料が多い。それらの材料の多くは，価電子帯の頂上付近が Cu-3d と S-3p の混成軌道で構成され，また，電子状態密度の有効質量が大きいという共通点があり，このことが大きな $S\rho^{-1}$ の発現に関係している[1]。他方，κ の格子の寄与（κ_{lat}）は，結晶構造やフォノン構造の特徴に影響を受ける。例えば極めて低い κ_{lat} を示す tetrahedrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ では，Cu 原子の大振幅非調和振動モードの存在が強いフォノン散乱に関与している可能性が高い[4]。また，colusite $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ では結晶構造における原子スケールの乱れが低熱伝導率に寄与していることが示されている[5]。

性能向上

上述した多元銅硫化物系には，電気的特性が半導体的なものと金属的（縮退半導体的）なものがある。いずれの場合でも，異族元素置換によりキャリア濃度を調節すれば $S\rho^{-1}$ を高めることができる。また，元素置換により Cu–S ネットワーク構造を制御することによっても $S\rho^{-1}$ が高まることがある。多元系であるがゆえに，置換元素選択の自由度が高い。κ_{lat} の低減も性能向上に有効であり，その方法としては格子間原子の導入などがある[6]。講演では，我々の研究成果を中心に，性能向上に資する様々な手法を紹介する。

[1] K. Suekuni and T. Takabatake, *APL Mater.*, **4**, 104503 (2016). [2] A. V. Powell, *Appl. Phys.*, **126**, 100901 (2019).

[3] P. Lemoine *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202108686 (2022). [4] K. Suekuni *et al*, *J. Appl. Phys.*, **113**, 043712 (2013).

[5] K. Suekuni *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 228 (2019). [6] Y. Shimizu *et al.*, *Inorg. Chem.*, **60**, 11364 (2021).

© 2022年 応用物理学会