

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820296

研究課題名(和文) 硫化銅鉱テトラヘドライトの格子・電子物性の解明と高性能熱電変換鉱物の創製

研究課題名(英文) Investigation of phononic and electronic properties of tetrahedrites and development of high-performance thermoelectric minerals

研究代表者

末國 晃一郎 (Suekuni, Koichiro)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：10582926

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：銅ベースの鉱物であるテトラヘドライトは、その高い熱電変換性能、ガラス並みに低い熱伝導率、および金属-半導体転移のために、高い関心を集めている。本研究では、テトラヘドライトの輸送・熱特性と結晶・フォノン構造を調べた。その結果、銅原子の低エネルギーで非調和な振動(ラットリング)がガラス的な熱伝導率と相転移の発現に関係していると判った。また、テトラヘドライトの熱電性能を銅のゲルマニウムおよびスズ置換により高めた。また、新規な熱電鉱物の探索を行った。銅をベースにした鉱物と鉱物関連物質のコーラーサイトとチオスピネルがそれぞれ660 Kにおいて高い熱電変換性能を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Copper-based minerals, tetrahedrites, have attracted much interest due to their good thermoelectric properties, glass-like thermal conductivity, and metal-semiconductor transition (MST) occurring at 85 K. In this work, transport and thermal properties, and crystal and phonon structures of tetrahedrites have been investigated. It was revealed that the low-energy and anharmonic vibration (rattling) of copper atom is responsible for the glass-like thermal conductivity and the MST. Furthermore, thermoelectric performance of tetrahedrite was improved by the substitutions of germanium and tin for copper. Attempts to discover high-performance "thermoelectric minerals" have been made. It was found that copper-based minerals, colusites, and mineral-related compounds, thiospinels, respectively exhibit high dimensionless figures of merit at 660K.

研究分野：熱電変換材料, 熱電物性, 固体物性

キーワード：熱電変換材料 硫化銅鉱物 テトラヘドライト コラーサイト チオスピネル ラットリング 金属-半導体転移

1. 研究開始当初の背景

近年、熱電物質を用いて未利用廃熱を電力として回収する「熱電発電」が省エネ技術として注目されている。しかし、従来物質の Bi_2Te_3 や PbTe が有毒な Pb と稀少な Te を含むことが、広範な応用への課題となっている。そこで研究代表者らは、人体に安全で環境低負荷な元素からなる熱電物質の探索を行い、2012-2013 年に硫化銅鉱物の一種であるテトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Tr : 3d 遷移金属) が p 型の高い熱電変換性能を示すことを見出した。[1,2] この物質は、熱電物質に必須の大きなゼーベック係数と低い熱伝導率を併せ持ち、さらに、85 K において電気抵抗の急増を伴う金属-半導体転移を示すことを報告した。また、結晶構造解析から、S が作る三角形中に位置する Cu 原子が面直方向に大振幅非調和振動(ラットリング)することを明らかにし、このラットリングが熱を伝える音響フォノンを効果的に散乱するために熱伝導率が強く抑制されていると予想した。一方で、金属-半導体転移に関する知見はほとんど得られていなかった。

[1] K. Suekuni et al., Appl. Phys. Expr. **5**, 051201 (2012).

[2] K. Suekuni et al., J. Appl. Phys. **113**, 043712 (2013).

2. 研究の目的

本研究では、テトラヘドライトの低熱伝導率と金属-半導体転移の原因を調べることを目的とした。また、テトラヘドライトの熱電性能の向上と、新規な熱電硫化銅鉱物の開発を目指した。

3. 研究の方法

・試料合成

テトラヘドライトおよび後述のコルーサイトとチオスピネルを石英管中で合成した。さらに、ホットプレス焼結により緻密な多結晶試料を得た。

・熱電物性/熱物性測定

電気抵抗率とゼーベック係数を 2 K - 673 K で測定した。また、熱伝導率は 0.3 K - 673 K で、比熱は 0.3 K - 300 K で測定した。圧力下における電気抵抗率と極低温での熱伝導率の測定では、広島大学自然科学支援開発センターの梅尾和則 准教授の協力を得た。また、室温以上での熱伝導率測定は、産業技術総合研究所つくばにおいて、省エネルギー研究部門の太田道広 主任研究員と行った。

・マイクロ測定

結晶構造解析のための単結晶/粉末 X 線回折実験は、筑波大学数理物質系の西掘英治教授らにより SPring-8 で行われた。フォノン構造解析のための非弾性中性子散乱実験は、J-PARC において、産総研つくば省エネルギー研究部門の李哲虎 主任研究員らと共同で行った。また、弾性率の測定は、広島大学大学院先端物質科学研究科の鈴木孝至 教授

と石井勲 助教、核磁気共鳴(NMR)測定は、神戸大学大学院理学研究科の藤秀樹 教授らにより実施された。さらに、広島大学放射光科学研究センターの佐藤仁 准教授により光電子分光測定や吸収分光測定などが行われた。

コルーサイトの第一原理電子状態計算には北陸先端科学技術大学院大学の並列計算機 Cray XC30 を用いた。他方、チオスピネルの計算は大阪大学大学院理学研究科の黒木和彦 教授、臼井秀知 招へい研究員により行われた。

上記の一連の研究において、広島大学大学院先端物質科学研究科の高島敏郎 教授に協力いただいた。

4. 研究成果

・テトラヘドライトの性能向上 (論文 9)

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の Cu を Ge および Sn で置換した系 $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (M : Ge, Sn; $x \leq 0.6$) を合成し、熱電物性を調べた。無置換試料は既報の試料と同等の物性値を示し、無次元熱電性能指数 $ZT = S^2 T / \kappa$ は 660 K で 0.46 であった。ここで、 S はゼーベック係数、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率である。置換量 x の増加に伴い S と正の ρ はそれぞれ増加し、 κ は減少した。その結果、図 1 に示すように、660 K での ZT は $x = 0.3-0.5$ で最大値 0.65 に達した。磁化率を解析した結果、電子状態密度に比例するパウリ常磁性成分が Cu^+ の $\text{Ge}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ 置換により減少したことが判った。この結果から、Ge/Sn 置換によってホールキャリア密度が減少したと結論した。

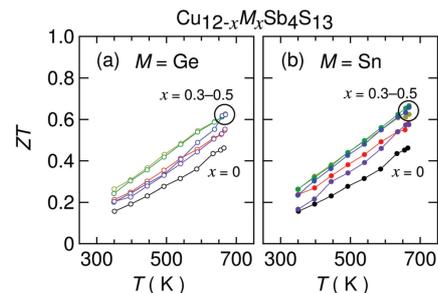


図 1 テトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) の無次元性能指数 ZT .

・テトラヘドライトのラットリング

Cu 原子のラットリングを X 線回折実験と非弾性中性子散乱実験により調べた。用いた試料は $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (以下, Sb), $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (ZnSb), $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (As), $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ (ZnAs) の 4 種類である。300 K において、ラットリングする Cu の面直方向の原子変位パラメータ U と振動の特性エネルギー (非弾性散乱スペクトルがピークをとるエネルギー: 図 2) および格子定数 a の関係を調べた。その結果、ZnSb, Sb, ZnAs, As の上記の順番に a が小さくなるほど、 U が大きくなり、 E_{ph} は低くなる傾向があると判った(図 2)。

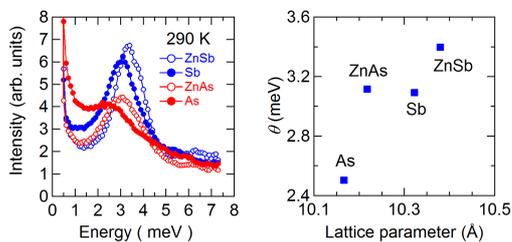


図2 テトラヘドライトの中性子散乱スペクトルに現れるラットリングモード(左)と特性エネルギーの格子定数依存性(右)。

また、300 K から 150 K までの温度降下に伴い、 ρ は Sb と ZnSb では低下し、As と ZnAs ではほぼ一定であった。これらの結果は、降温に伴う熱収縮が格子の振動エネルギーを高めるといった通常の結晶固体の振る舞いとは対称的であり、Cu 原子のラットリングの強い非調和性を示す。また、弾性率測定においても温度降下に伴うソフト化が観測された。

・テトラヘドライトの格子物性 (論文 3)

このテーマの実験には、非磁性の半導体であり金属-半導体転移を示さない $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ を用いた。100 K 以下での電子熱伝導率と電子比熱は格子の寄与に比べて無視できるほど小さい。熱伝導率の温度依存性を調べた結果、結晶固体特有のピークは無く、ガラスなどの非晶質固体に特有のプラトーが 2-8 K に現れた(図 3)。また、比熱の C/T^3 プロットは 4 K を中心とした山を示した(図 3)。これは特性温度 $\theta = 20$ K の局在的振動モードの存在を示す。この値は非弾性中性子散乱実験から見積もった θ とほぼ一致する。以上の結果は、ラットリング原子をもたないコルーサイト $\text{Cu}_{23}\text{Zn}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ において ρ がピークを有し局在的振動モードの特性エネルギーが 90 K と高いことと対照的である。これらの比較から、テトラヘドライト $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ のガラス的なプラトーの原因は Cu 原子のラットリングによる音響フォノンの共鳴的散乱であると結論した。

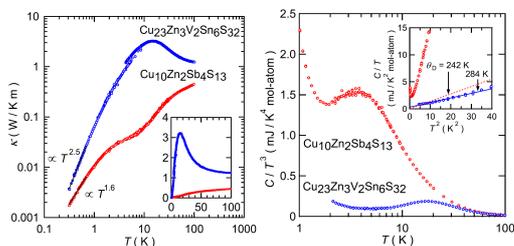


図3 テトラヘドライト $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ とコルーサイト $\text{Cu}_{23}\text{Zn}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ の熱伝導率(左)と比熱の C/T^3 プロット(右)。

・テトラヘドライトの相転移 (論文 5, 9)

$\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の金属-半導体転移は磁化率の急減を伴うため、過去の研究ではこの相転移

の原因は Cu^{2+} の反強磁性秩序であると考えられていた。しかし、本研究で Cu 2p X 線光電子分光実験を行った結果、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 中の Cu は 1 価であった。また、光電子分光実験から、相転移温度 T_{MST} 以下で電子状態密度(DOS)が減少することが確認された。したがって、急減の原因は DOS に比例するパウリ常磁性成分の消失であると結論した。さらに、X 線構造解析の結果から、この相転移は構造変態を伴うことが明らかになった。具体的には、室温相で立方晶 (1-43m: $a \times a \times a$) であった構造が低温相では正方晶 (1 格子: $2a \times 2a \times 2c$) に変化する。このように、相転移に対する新たな知見が本研究から得られた。

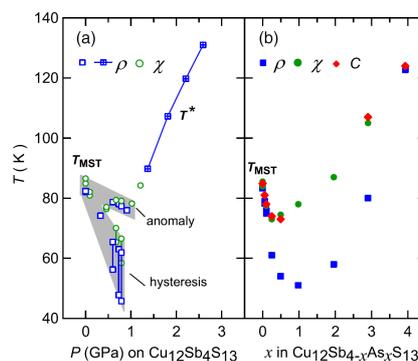


図4 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の金属-半導体転移温度 T_{MST} に対する圧力効果(左)と As 置換効果(右)。

さらに、相転移に対する圧力効果と Sb の As 置換効果を調べた(図 4)。圧力印加と共に電気抵抗率 ρ の跳びと χ の急減が消失していき、1 GPa では相転移は消失した。一方、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{As}_x\text{S}_{13}$ では、 ρ と χ および比熱 $C(T)$ から見積もった T_{MST} は、 x の増加と共に低下し、 $x \approx 0.5$ で極小値をとったのち再び増加し $x = 4$ では 124 K に達した。構造解析の結果、 $x = 4$ の低温構造の空間群は高温相と同じであった。したがって、 $x = 0$ と $x = 4$ における相転移機構は異なる可能性が高い。

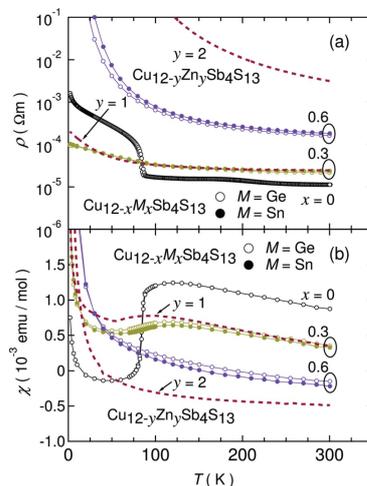


図5 $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$) と $\text{Cu}_{12-y}\text{Zn}_y\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の電気抵抗率 (上)と磁化率 (下)。

As 置換系では、相転移はブロードになるだけである。一方、図 5 に示すように、 $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$) では相転移は $x = 0.3$ というわずかな置換量で消失した。その試料と同等のホールキャリア密度を持つと予想される $\text{Cu}_{11}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の (T) と (T) も同様の温度依存性を示した。つまり Ge/Sn および Zn 置換系では、ホールキャリア密度が減る、つまりフェルミ準位が価電子帯の上端へシフトすると相転移が抑制される。これは Sb の As 置換系において、ホールキャリア密度がほとんど変わらず相転移は消失しないことと対称的である。これらの結果は、相転移の発現に $x=0$ の電子状態が重要な役割を果たしている可能性を示唆する。

また、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の金属-半導体転移に伴うフォノン構造の変化も観測した。図 6 に示す中性子非弾性散乱スペクトルを見ると、Cu 原子のラットリングモードに由来する 290 K で 3.2 meV のピークは、降温に伴い幅が広がり、エネルギーが低下する。ピークのすそは 100 K では 1 meV 以下にまで伸びる。 T_{MST} 以下では再び 2 meV に明瞭なピークが出現し、降温と共にソフト化する。この結果から、 T_{MST} 以下では、Cu の振動の部分的な凍結が起きていると考えられる。NMR 測定の結果で、高温相でラットリングする Cu が感じる電場勾配が T_{MST} 以下の低温相において変化していたことはこの予想を否定しない。

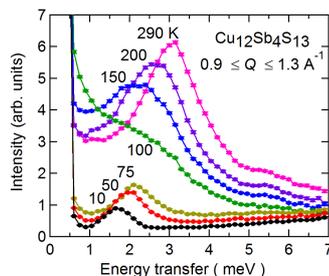


図 6 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の中性子散乱スペクトルの温度依存性

・新規熱電鉱物

コルーサイト(論文 1, 2, 6)

この鉱物は $\text{Cu}_{26}\text{V}_2(\text{As}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ge})_6\text{S}_{32}$ という組成で自然界に存在する。本研究では、毒性元素の As と希少元素の Sb を除いた $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$) の合成を試みた。その結果、 $M = \text{Ge}$ では単一相が得られたが、 $M = \text{Sn}$ は組成のわずかに異なるコルーサイトの 2 相を含んでいた。 $M = \text{Ge}, \text{Sn}$ の常圧焼結試料の熱電物性は同等であり、電気抵抗率は $4 \mu\text{m}$ 、ゼーベック係数 S は $+30 \mu\text{V/K}$ とそれぞれ低く、熱伝導率は 3W/Km と高い。Cu を Zn で置換した $\text{Cu}_{22}\text{Zn}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ は半導体的な (T) と $+200 \mu\text{V/K}$ を上回る S を示した。この結果から、母物質の $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ はフェルミ準位が価電子帯に位置する p 型縮退半導体であると結論した。この予想は研究代表者等が第一原理電子状態計算により確かめた。

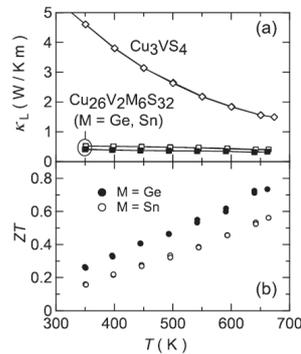


図 7 $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$) と Cu_3VS_4 の格子熱伝導率 κ_L (上) と無次元性能指数 ZT (下)。

次に $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ のホットプレス焼結試料を作製し、その熱電物性を調べた。室温におけるは、常圧焼結試料の と比べて一桁大きい。また、 S は 4 倍大きい。 S と S が増大したのは、硫黄 S が試料からぬけてホールキャリア密度が減ったためと考えられる。ホットプレス焼結体の 663 K における出力因子 S^2/ρ は $0.5 - 0.6 \text{mW/K}^2\text{m}$ と大きく、 κ は 0.55W/Km と低い(図 7)。以上の結果から計算した 663 K での ZT は、図 7 に示すように、 $M = \text{Ge}$ で 0.73 $M = \text{Sn}$ で 0.56 に達した。これはテトラヘドライトの ZT に匹敵する。

コルーサイトの優れた電気的特性は、テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ と同様に、Cu-3d と S-3p の混成軌道からなる価電子帯から生じることを第一原理計算で確かめた。また、コルーサイトの格子熱伝導率 κ_L が低いのは、単位胞中に 66 個もの(多くの)原子を含むためである。このことは、コルーサイトの室温での格子熱伝導率 κ_L が、類似物質であるサルバナイト Cu_3VS_4 (8 つの原子からなる単純立方格子をもつ)の κ_L の 10 分の 1 程度しかないことから結論した(図 7)。

次に、ホールキャリア密度 p を増やす目的で、価電子帯に電子を供給するカチオン(Cu, Sn)の仕込み組成を減らした $\text{Cu}_{26-y}\text{V}_2\text{Sn}_{6-z}\text{S}_{32}$ ($y = 1, 2; z = 0.25, 0.5$) を合成した。Cu の仕込み組成 y を減らすと、予想に反して p が減少して S が著しく増大し、 ZT は半減した。一方、Sn の組成 z を減らすと、 p の値が $1.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ($z = 0$) から $1.6 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ($z = 0.5$) まで増大したため S が低下し、 S^2/ρ は増大した。その結果、660 K での ZT は 0.56 ($z = 0$) から 0.63 ($z = 0.5$) にまで増大した。また、 $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ と $\text{Cu}_{26-y}\text{V}_2\text{Sn}_{6-z}\text{S}_{32}$ の 300 K における p と S の関係から、ホールの有効質量 m^* は $4-6m_0$ と見積もられた。したがって、コルーサイトの高い S^2/ρ はホールバンドの重い有効質量または高い縮重度が原因であると考えられる。また、S の Se 置換系においても同等の ZT が得られた。

チオスピネル(論文 8)

p 型のテトラヘドライトやコルーサイトと熱電発電モジュールで対を成す n 型硫化物の探索を行った。本研究では、室温で負のゼー

ベック係数 S を示すチオスピネル $\text{Cu}_2\text{MTi}_3\text{S}_8$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) に着目した。この物質の結晶構造は、 CuS_4 四面体と MTiS_6 八面体からなり、その八面体は稜を共有して三次元ネットワークを成す。

焼結試料の電気抵抗率は $3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 以下と低く、 $|S|$ は 665 K で $75\text{--}100 \mu\text{V/K}$ もある。 $M = \text{Mn, Co, Ni}$ 系では出力因子 S^2/ρ が $0.4\text{--}0.6 \text{ mW/K}^2\text{m}$ と大きいために、熱伝導率が 2 W/Km と大きくても ZT は 0.2 に達する。この ZT 値は n 型硫化銅鉱物では比較的高い。

磁化率 (T) を解析した結果、チオスピネル中で Mn, Fe 、および Ni イオンは 2 価の高スピン状態であるとわかった。一方、 $M = \text{Co}$ 系のは小さくほとんど温度変化しないため、 Co イオンは低スピン状態であると考えられた。実際に、第一原理計算から $M = \text{Co}$ 系は低スピンかつ非磁性の状態がエネルギー的に安定であることが示された。

この非磁性状態での電子状態を計算した結果、 $M = \text{Co}$ 系はフェルミ準位が伝導帯に位置する金属的なバンド構造を持つことが判った。この伝導帯は主に Ti/Co-3d と S-3p の混成軌道からなり、その形状は、 TiS_6 八面体が稜共有ネットワークをなすチオスピネルの $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ や TiS_2 と似ている。以上の結果から、 $\text{Cu}_2\text{MTi}_3\text{S}_8$ チオスピネルは、テトラヘドライトやコルーサイトのような Cu-3d と S-3p の混成軌道が電気伝導を担う「 Cu-S 系物質」ではなく、「 Ti-S 系物質」であることが判った。チオスピネルと TiS_2 が共に高い S^2/ρ を示すことから、 TiS_6 八面体ネットワークをもつ物質が n 型熱電材料として有望であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

1) 末國晃一郎, 天然硫化銅鉱物を模した熱電物質の開発, 日本熱電学会誌, vol. 13, No.3, 149-154, (2017). 【査読無】

2) Y. Kosaka, K. Suekuni, K. Hashikuni, Y. Bouyrie, M. Ohta, and T. Takabatake, Effects of Ge and Sn substitution on the metal-semiconductor transition and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 8874-8879 (2017). doi: 10.1039/C7CP00351J 【査読有】

3) K. Hashikuni, K. Suekuni, H. Usui, M. Ohta, K. Kuroki, and T. Takabatake, High Power Factor in Thiospinels $\text{Cu}_2\text{TrTi}_3\text{S}_8$ ($\text{Tr} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) Arising from TiS_6 Octahedron Network, Appl. Phys. Lett. 109, 182110/1-5 (2016). doi: 10.1063/1.4966955 【査読有】

4) K. Suekuni and T. Takabatake, Research Update: Cu-S based synthetic minerals as

efficient thermoelectric materials at medium temperatures, APL Mater. 4, 104503/1-11 (2016).

doi: 10.1063/1.4955398 【査読有】

5) F. S. Kim, K. Suekuni, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka and T. Takabatake, Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite, J. Appl. Phys. 119, 175105/1-5 (2016).

doi: 10.1063/1.4948475 【査読有】

6) 末國晃一郎, 硫化銅鉱物系熱電材料の高性能化, 金属(アグネ技術センター), vol. 86, No.3, 200-205, (2016). 【査読有】

7) H. I. Tanaka, K. Suekuni, K. Umeo, T. Nagasaki, H. Sato, G. Kutluk, E. Nishibori, H. Kasai, and T. Takabatake, Meta-Semiconductor Transition Concomitant with a Structural Transformation in Tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, J. Phys. Soc. Jpn. J. Phys. Soc. Jpn. 85, 014703/1-6 (2016). doi: 10.7566/JPSJ.85.014703 【査読有】

8) T. Suzuki, H. Goto, I. Ishii, Y. Noguchi, S. Kamikawa, K. Suekuni, H. I. Tanaka, and T. Takabatake, Elastic Softening in the Tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, Phys. Procedia 75, 443-446, (2015). doi:10.1016/j.phpro.2015.12.054 【査読有】

9) K. Suekuni, H. I. Tanaka, F. S. Kim, K. Umeo, and T. Takabatake, Glasslike versus Crystalline Thermophysical Properties of the Cu-S based Minerals: Tetrahedrite and Colusite, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 103601/1-4, (2015).

doi: 10.7566/JPSJ.84.103601 【査読有】

10) 末國晃一郎, 高島敏郎, 太田道広, 山本淳, 熱電変換材料として魅力的な人工硫化銅鉱物とそれを用いた発電モジュールの開発, までりあ, vol. 54, No.7, 335-338 (2015). doi: 10.2320/materia.54.335 【査読有】

11) K. Suekuni, F. S. Kim, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka, and T. Takabatake, High-performance thermoelectric minerals: Colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($M = \text{Ge, Sn}$), Appl. Phys. Lett. 105, 132107/1-4, (2014). doi: 10.1063/1.4896998 【査読有】

12) K. Suekuni, F. S. Kim, and T. Takabatake, Tunable electronic properties and low thermal conductivity in synthetic colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($x \leq 4$, $M = \text{Ge, Sn}$), J. Appl. Phys. 116, 063706/1-5, (2014). doi: 10.1063/1.4892593 【査読有】

〔学会発表〕(計 35 件)

- 1) 小坂康文, 末國晃一郎, 高島敏郎, 太田道広, テトラヘドライト $Cu_{12-x}M_xSb_4S_{13}$ ($M = Ge, Sn, x = 0.6$) の金属-半導体転移と熱電物性, 日本物理学会第 72 回年次大会 2017.03.18, 大阪大学 豊中キャンパス, 豊中市.【ポスター】
- 2) Cu-S based synthetic minerals promising as medium-high temperature thermoelectric materials, K. Suekuni, M. Ohta, and T. Takabatake, The 14th European Conference on Thermoelectrics (ECT2016), 2016. 09.21, Lisbon, Portugal. 【招待講演】
- 3) 橋國克明, 末國晃一郎, 高島敏郎, 西当弘隆, 太田道広, 臼井秀知, 黒木和彦, N 型チオスピネル $Cu_2MTi_3S_8$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) の熱電物性と電子構造, 第 13 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2016), 2016.09.06, 東京理科大学 葛飾キャンパス, 葛飾区.【口頭】
- 4) Cu-S based synthetic minerals: environmentally benign thermoelectric materials, K. Suekuni, M. Ohta, and T. Takabatake, The 35th International Conference on thermoelectrics (ICT2016), 2016.06.02, Wuhan, China.【招待講演】
- 5) 小坂康文, 末永拓磨, 田中博己, 末國晃一郎, 梅尾和則, 高島敏郎, テトラヘドライト $Cu_{12-x}Ag_xSb_4S_{13}$ ($x = 1$) における構造相転移, 日本物理学会第 71 回年次大会 2016.03.21, 東北学院大学 泉キャンパス, 仙台市.【口頭】
- 6) 末國晃一郎, 田中博己, 李哲虎, 中村充孝, 河村聖子, 菊池龍弥, 金子耕土, 長谷川巧, 西堀英治, 笠井秀隆, 小坂康文, 高島敏郎, 硫化銅鉱物 $Cu_{12}M_4S_{13}$ ($M = Sb, As$) のソフトフォノンモードと構造相転移, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015.09.16, 関西大学 千里山キャンパス, 吹田市.【口頭】
- 7) 金輝成, 末國晃一郎, 田中博己, 高島敏郎, 西当弘隆, 太田道広, 硫化鉱物コルーサイト $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ のキャリア密度制御, 第 12 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ 2015), 2015.09.07, 九州大学 筑紫地区, 春日市.【口頭】
- 8) K. Suekuni, F. S. Kim, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka, T. Takabatake, Synthetic colusite $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$: high-performance thermoelectric mineral, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2015), 2015.07.02, Dresden, Germany.【口頭】
- 9) 田中博己, 末國晃一郎, 梅尾和則, 高島敏郎, テトラヘドライト $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ の金属-半導体転移に対する As 置換効果, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015.03.21, 早稲田大学早稲田キャンパス, 新宿区.【口頭】
- 10) 末國晃一郎, 金輝成, 高島敏郎, 硫化鉱物コルーサイト $Cu_{26}V_2M_6S_{32}$ ($M = Ge, Sn$) の熱電物性とバンド構造, 第 11 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2014), 2014.09.29, 物財機構, つくば市.【口頭】

11) 田中博己, 末國晃一郎, 梅尾和則, 高島敏郎, 硫化銅鉱物テトラヘドライト $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ における Cu 原子の低エネルギー振動とガラス的熱伝導率, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014.09.07, 中部大学春日井キャンパス, 春日井市.【口頭】

12) K. Suekuni, F. S. Kim, H. I. Tanaka, M. Ohta, A. Yamamoto, and T. Takabatake, Carrier Doping Effect on the Thermoelectric Properties of Synthetic Colusites, The 33rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2014), 2014.07.08-09, Nashville, Tennessee, USA. 【ポスター】

(他 23 件, うち招待講演 4 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 熱電変換素子とその製造方法、及び熱電発電モジュールとペルチェ冷却モジュール

発明者: 太田道広, 山本淳, 相原誠, 末國晃一郎, 高島敏郎

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-126846

出願年月日: 平成 27 年 6 月 24 日

国内外の別: 国内

名称: 熱電変換材料、およびそれを用いた熱電発電素子、ペルチェ冷却用素子

発明者: 末國晃一郎、高島敏郎、太田道広、菊池祐太

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-154340

出願年月日: 平成 27 年 8 月 4 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末國 晃一郎 (SUEKUNI Koichiro)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授
研究者番号: 10582926

(2) 研究協力者

高島 敏郎 (TAKABATAKE Toshiro) 広島大

梅尾 和則 (UMEI Kazunori) 広島大

太田 道広 (OHTA Michihiro) 産総研

西堀 英治 (NISHIBORI Eiji) 筑波大

李 哲虎 (LEE Chul-Ho) 産総研

鈴木 孝至 (SUZUKI Takashi) 広島大

石井 勲 (ISHII Isao) 広島大

藤 秀樹 (TOU Hideki) 神戸大

佐藤 仁 (SATO Hitoshi) 広島大

黒木 和彦 (KUROKI Kazuhiko) 大阪大

臼井 秀知 (USUI Hidetomo) 大阪大