

# イントロダクトリートーク：カルコパイライト系材料の高いポテンシャル

Introductory-High Potentiality of Chalcopyrite-Based Materials

農工大工、科学技術振興機構 ○佐藤勝昭

Tokyo Univ. Agric. & Tech., Japan Science and Technology Agency °Katsuaki Sato

e-mail satokats@cc.tuat.ac.jp

カルコパイライト (Chalcopyrite) とは金色の鉱物である黄銅鉱  $\text{CuFeS}_2$  の英名である。この物質は、 $\text{ZnS}$  に代表される閃亜鉛鉱 (ZB) 構造を 2 段重ねにして Zn を Cu と Fe の 2 元素で秩序正しく置き換えた正方晶の結晶構造をとる反強磁性の半導体である。構成元素は全て他の元素の四面体で取り囲まれており、原子同士は強い共有結合で結びついている。この仲間には同じ結晶構造をもつ  $\text{ABC}_2$  という組成式をもつ化合物があり、1960 年代より応用上の関心を集めてきた。図 1 に示すように、 $\text{ABC}_2$  型化合物半導体には、2 系統のものがある。1 つは IV 族  $\rightarrow$  III-V 族  $\rightarrow$  II-IV- $\text{V}_2$  族という系列、もう 1 つは IV 族  $\rightarrow$  II-VI 族  $\rightarrow$  I-III-VI<sub>2</sub> 族という系列である。これら一連の半導体は、カルコパイライト系半導体と呼ばれ、そのバンドギャップは紫外 ( $\text{CuAlS}_2$ : 3.45eV) から中赤外 ( $\text{CdSnAs}_2$ : 0.26eV) までを幅広くカバーしている。このうち、I 族として Cu を含む I-III-VI<sub>2</sub> 族半導体が最もよく研究されてきた。特に  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  は 20% 近い変換効率を持つ薄膜太陽電池材料として注目され、昨年度から量産化が始まったことはご存じの通りである。Cu 系では価電子帯の頂に Cu の 3d と VI 族イオンの p 軌道の混成から生じた反結合軌道がくることで、高い吸収係数をもたらすと同時に、原子空孔がバンドギャップ内に深い準位を作らず放射線損傷を受けにくい一因になるとも考えられている。さらに In の資源問題を解決するために In を Zn と Sn に置き換えた欠陥黄銅鉱構造の  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  が研究され 6% 近い変換効率が報告され注目されている。このように元素の組合せに多様性があることもカルコパイライト系多元化合物の元素戦略上の長所である。I-III-VI<sub>2</sub> 族は I 族と III 族という価数の異なる 2 つのカチオンを含む、これらのサイトは結晶学的には等価であるが、各サイトの結合上の環境はかなり異なる。 $\text{CuAlS}_2$  において Cu サイトの第 2 隣接は Al が 8 個、Cu が 4 個であるが、Al の第 2 隣接は Al が 4 個、Cu が 8 個である。このため、Fe が Cu を置換すると鋭いスペクトルが見られるが、Al を置換するとブロードなスペクトルとなる。また、 $\text{CuAlS}_2\text{:Mn}$  は赤色蛍光体であるが、2 価の  $\text{Mn}^{2+}$  が 1 価と 3 価という 2 種のカチオンサイトを置き換えることにより電荷補償なしに中性が保たれている。もう一つの特徴は構造の柔軟性である。擬 2 元状態図においてカルコパイライト相は In-過剰側に膨らんでおり格子欠陥を含みやすいことが知られる。 $\text{CuAlS}_2$  に Er などイオン半径の大きな希土類を置換位置に収納することができるのはアンチサイトなどのさまざまな欠陥が導入されることによって結晶構造を保つことができるためと考えられる。また、 $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$  は強磁性を示すが、理論では Mn が Cd を置換すると反強磁性となるが、欠陥の導入で Mn が Ge を置換すると強磁性になるとされる。このようにカルコパイライト系材料は、4 面体配位を基本とし、特異な価電子帯頂電子構造をもち、第 2 隣接の環境が異なるサイトに価数の違う 2 種のカチオンを含むこと、多種多様な欠陥が導入されやすく構造が柔軟であること、さらには、1 元素を価数の異なる 2 元素に置き換えることにより、さらなる多元化が可能であることなど、潜在的に大きな可能性をもつ機能材料であることがわかる。

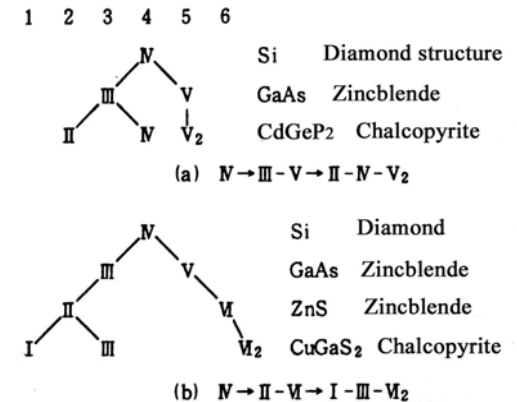


図1 ダイヤモンド構造から派生する化合物の多元化の2つの流れ