

ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出
2017 年度採択研究代表者

| |
|------------------|
| 2021 年度 年次報告書 |
|------------------|

宮崎 康次

九州工業大学 大学院工学研究院
センター長 (i-ENERON)・教授

有機-無機ヘテロ界面によるフォノン・電子輸送フィルタリング

§ 1. 研究成果の概要

フレキシブルな熱電発電デバイスを低コストな印刷技術で実現するため、室温で最も特性が高い熱電材料であるビスマステルライド (Bi_2Te_3) と塗布できる材料として近年注目を集めているハロゲン化ペロブスカイト (CsSnI_3) を混合してインクとする研究を進めている。本年度は、p 型 Bi_2Te_3 を主成分とする塗布膜を生成し、パワーファクターで $0.4\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ と実用化できる熱電特性を得た。インクとする Bi_2Te_3 微粒子直径と微粒子濃度の調整が技術的に重要であることも示した。さらなる特性向上のため、 CsSnI_3 を塗布膜内の間隙に埋めこむ技術の確立に取り組み、導電度向上において課題を浮き彫りとした。熱電モジュールの性能向上には p 型だけでなく n 型 CsSnI_3 も必須となるため、種々の金属イオン Bi, Sb, In, Ni, Mg さらに Cu をドーピングし、CuI を原料とする Cu ドーピングによって n 型が生成される可能性を見出した。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CsSnI}_3$ の界面熱抵抗が $10^{-8}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ と固体-固体界面がもつ界面熱抵抗として高いことに対し、DMM ならびに MTM によるフォノン輸送計算による理解ならびに第一原理計算を併用する分子動力学計算の両方で現象を説明し、コンポジットによる機能性材料の特性向上手法を示した。無機材料である CsSnI_3 よりも有機部分を有する MASnI_3 のほうが Bi_2Te_3 と熱的特性が大きく特性が異なることから、熱伝導率低減に向けて高い効果を期待できるが、第一原理計算によっても妥当な予測であることを示した。さらに塗布できるコンポジットとして、量子ドット構造の可能性も検討するため、PbS と F4TCNQ をモデル材料とし、PbS 量子ドット膜を F4TCNQ で修飾したコンポジットの熱電特性を測定して、導電度が 3 倍ほど向上し、無次元性能指数 ZT も向上することを示した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 宮崎グループ (研究機関別)

- ① 研究代表者: 宮崎 康次 (九州工業大学 大学院工学研究院 教授)
- ② 研究項目
 - ・有機-無機コンポジット熱電材料の熱電特性測定
 - ・ Bi_2Te_3 -ペロブスカイトの微細構造観察とモデル化
 - ・ Bi_2Te_3 -ペロブスカイトコンポジットの生成
 - ・界面熱抵抗のマルチスケール数値解析によるメカニズム解明
 - ・熱電モジュールの発電特性評価と向上

(2) 早瀬グループ (研究機関別)

- ① 主たる共同研究者: 早瀬 修二 (電気通信大学 i-パワーエネルギー・システム研究センター 教授)
- ② 研究項目
 - ・ハロゲン化ペロブスカイトの熱電特性向上

(3) 飯久保グループ (研究機関別)

- ① 主たる共同研究者: 飯久保 智 (九州大学 大学院総合理工学研究院 教授)
- ② 研究項目
 - ・ Bi_2Te_3 -ペロブスカイト界面の機械学習によるポテンシャルの開発
 - ・自由エネルギー計算によるペロブスカイト安定構造と界面での構造解析
 - ・界面における電子輸送メカニズム解明

(4) 沈グループ (研究機関別)

- ① 主たる共同研究者: 沈 青 (電気通信大学 大学院情報理工学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・ペロブスカイトの熱電特性と微細構造

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Use of anti-solvent to enhance thermoelectric response of hybrid-halide perovskite thin films”, Japanese Journal of Applied Physics, in press.
- 2) “Electronic structure and thermal conductance of the $\text{MASnI}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ interface: a first-principles study”, Scientific reports, vol. 12, No. 1, pp.1-12, 2022
- 3) “Relationship between Carrier Density and Precursor Solution Stirring for Lead-Free Tin Halide Perovskite Solar Cells Performance”, ACS Applied Energy Materials, vol. 5, No. 4, pp.4002-4007, 2022