

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

2019年度 実績報告書
-----------------

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 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) 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 ( $\text{CsSnI}_3$ ) を混合してインクとする研究を進めている。特に本年度は、 $\text{CsSnI}_3$  の熱電特性向上メカニズムの解明、異種材料界面における熱抵抗計算、構成材料の熱輸送ならびに電子輸送の第一原理計算予測に大きな進展が得られた。

$\text{Y}_2\text{O}_3$  ナノ間隙内で生成された  $\text{CsSnI}_3$  の熱電特性(導電度)が高まるメカニズムが明確となった。X線回折で生成された  $\text{CsSnI}_3$  結晶を測定したところ、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  ナノ間隙内で生成された  $\text{CsSnI}_3$  結晶はひずみが小さく、その理由として通常  $\text{Sn}^{2+}$  である Sn が半径の小さい  $\text{Sn}^{4+}$  になっていることが X 線光電子分光法で示された。その結果、準安定構造で高い熱電特性を持つ  $\alpha$  相の  $\text{CsSnI}_3$  が室温でも安定で存在できる。他金属酸化物内では上記の現象が確認できておらず、現状  $\text{CsSnI}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の組み合わせだけに見られる特異現象であることから、さらに第一原理計算による安定構造解析と熱電特性計算を進め、現象を追求する必要があると考えている。

異種材料界面における熱抵抗予測では、第一原理計算から原子間相互作用を得て、構成材料 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{CsSnI}_3$ ) の熱輸送を担う格子振動(フォノン)の特性を計算し、それらを界面拡散スペクトルモデルに導入して熱抵抗値を概算した。その結果、よく知られた Al/Si や Al/Ge 界面で生じる  $10^{-9}$  ( $\text{m}^2\cdot\text{K}$ )/W の値が得られるとともに、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CsSnI}_3$  界面では  $10^{-7}$  ( $\text{m}^2\cdot\text{K}$ )/W オーダーの 2 桁大きい界面熱抵抗が計算された。この大きな熱抵抗は、本計画が目指す  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CsSnI}_3$  コンポジットの熱伝導率が低くなることを示しており、今後、定量的な評価につなげる。この大きな界面熱抵抗は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と  $\text{CsSnI}_3$  の格子振動の周波数が大きく異なることに起因しており、新たな材料選定において指針を得た。

構成材料の熱輸送に加え、電子輸送の第一原理計算予測手法の確立も進み、機械学習で指摘されていた低い不純物濃度において熱電特性が向上するメカニズムが明確となった。熱電材料では、一般的に高い不純物濃度が必要とされ、理解が進まなかったが、導電度とゼーベック係数に加えて、電子が輸送する熱エネルギーが計算でき、低い不純物濃度でローレンツ数が減少することが熱電特性向上のメカニズムであることが示された。

### 【代表的な原著論文】

1. Masayuki Morimoto, Shoya Kawano, Koji Miyazaki, Satoshi Iikubo. “Structural stability and electronic property evaluations for different  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (0 0 1) termination surfaces”, Applied Surface Science, Volume 525, 146454, 2020.
2. Ajay Kumar Baranwal, Shrikant Saini, Zhen Wang, Daisuke Hirotsu, Tomohide Yabuki, Satoshi Iikubo, Koji Miyazaki, Shuzi Hayase, “Interface engineering using  $\text{Y}_2\text{O}_3$  scaffold to enhance the thermoelectric performance of  $\text{CsSnI}_3$  thin film”, Organic Electronics, Vol.76, 105488, 2020.
3. Shrikant Saini, Ajay Kumar Baranwal, Tomohide Yabuki, Shuzi Hayase, Koji Miyazaki, “Growth of halide perovskites thin films for thermoelectric applications”, MRS Advance, Vol.4, pp.1719-1725, 2019.

## § 2. 研究実施体制

### (1) 宮崎グループ

- 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-無機ヘテロ界面のフォノン、電子輸送メカニズムの解明とその応用
  - ・ $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CsSnI}_3$  コンポジットの作製と熱電特性評価

### (2) 早瀬グループ

- 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
  - ・ペロブスカイト充填細孔構造生成と構造のモデル化
  - ・ $\text{CsSnI}_3$  の熱電特性向上

### (3) 飯久保グループ

- ① 主たる共同研究者: 飯久保 智 (九州工業大学大学院生命体工学研究科 准教授)
- ② 研究項目
  - ・第一原理計算による安定構造解析とフォノン・電子輸送計算
  - ・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