

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

2020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、当初からの目標であった CsSnI_3 - Bi_2Te_3 間の界面熱抵抗ならびに界面電気抵抗について、技術的な問題をクリアして実測した。加えて研究提案の動機となった酸化物ポーラス内 CsSnI_3 の高い導電度について、酸化物に生じる不純物準位濃度が重要となる手がかりを得た。ハロゲン化ペロブスカイトをコンポジット材料として開発する際の物質選定で重要な知見である。 Sn^{4+} の生成に見られるように Sn ハロゲン化ペロブスカイトの安定構造と熱電特性の関係を利用することは重要であると考えてきたが、数値計算を通して Fe ドーピングが安定かつゼーベック係数を高める可能性を持ち、なおかつ高圧巨大ひずみ加工 (HPT) 法の適用でパワーファクターを改善できる可能性を示した。熱伝導解析においても、当初、想定していなかった CsSnCl_3 の低い熱伝導率を見出し、従来の重い元素を利用することで熱伝導率を下げる戦略と異なる手法を提案するに至った。 Sn-Cl 間に生じる共有結合が強い非線形性を生み出し、フォノンの緩和時間を短くしていることに起因している。このように結晶の安定構造と熱電特性を解析並びに実験から成果を得た。

さらに塗布による熱電モジュール生成開発を進めて in-plane 型熱電モジュールを生成し、デモンストレーションした。実用化に向けて、n 型ハロゲン化ペロブスカイトの生成は必須である。今後、Sn ハロゲン化ペロブスカイト内での Sn^{4+} の生成を抑える安定構造を見出し、その上でドーピングすることで電子をキャリアとする材料の生成に取り組む。

§ 2. 研究実施体制

(1) 宮崎グループ(九州工業大学 大学院工学研究院)

- 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(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)

- 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
 - ・ CsSnI_3 の熱電特性向上

(3) 飯久保グループ(九州工業大学 大学院工学研究院)

- ① 主たる共同研究者: 飯久保 智 (九州工業大学 大学院工学研究院 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

(4) 沈グループ(電気通信大学 大学院情報理工学研究科)

- 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のモルフォロジー依存性とそのメカニズムの解明

【代表的な原著論文情報】

- 1) Shoya Kawano, Terumasa Tadano, Satoshi Iikubo, “Effect of Halogen Ions on the Low Thermal Conductivity of Cesium Halide Perovskite”, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 125, pp.91-97, 2021
- 2) Shrikant Saini, Ajay Kumar Baranwal, Tomohide Yabuki, Shuzi Hayase, Koji Miyazaki, “Unileg Thermoelectric Module Comprised by Coated Halide-Perovskite Thin Film”, Journal of Heat Transfer, vol. 142, 74502, 2020