

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント
基盤技術の創出」
研究課題「有機－無機へテロ界面による
フォノン・電子輸送フィルタリング」

研究終了報告書

研究期間 2017年10月～2023年3月

研究代表者：宮崎 康次
(九州大学工学研究院、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

塗布できる熱電材料の開発を最終目標として、異種材料界面に生じる熱輸送、電子輸送の界面抵抗を研究することを計画した。界面における熱抵抗が電気抵抗を上回れば、熱電混合物の見かけの熱電特性を向上できる。室温で最も高い熱電特性を示す Bi_2Te_3 とハロゲン化ペロブスカイト (CsSnI_3) を混ぜ、塗布薄膜の熱電特性を測定し、第一原理計算を通して測定結果について考察した。塗布できる半導体として太陽電池で研究が先行していた CsSnI_3 の熱電応用を世界的にも早く提案し、高い熱電特性を報告した。はじめに太陽電池として使えない高すぎる導電度を示すチタニアやアルミナナノポーラスに充填された CsSnI_3 の熱電特性を調べ、その後、イットリアナノポーラスに充填された CsSnI_3 が高い熱電特性を示す成果を得た。これらより高い導電度は Sn^{2+} が Sn^{4+} に酸化されていることに起因することを XPS 測定で示し、さらに酸化ナノポーラス内での高い導電度は酸化物の不純物準位が寄与していることを UPS による不純物準位密度測定で示した。不純物準位を介した酸化物とハロゲン化ペロブスカイト界面での電荷移動が界面における Sn^{4+} キャリア濃度を増加させ、導電度が増加したと結論付けた。広い禁制帯を持つ酸化物特有の現象であるため、バンドギャップの狭い Bi_2Te_3 に CsSnI_3 を導入しても、界面に Sn^{4+} 層は優先的に生成されず、同様のメカニズムを通して導電度の向上は期待できないことも明確となった。

そのため CsSnI_3 単体での熱電特性向上が必須となり、Tolerance factor が 1 以下で安定構造を取り得る Sb, Ni, Bi, In の Sn 置換ドーピングによる特性向上を試みた。その結果、In, Sb, Ni をドーピングする Tolerance factor が 1 に近い条件で高い熱電特性を示し、Tolerance factor が 0.89 となる Bi では導電度が低かった。ただし、Cs を FA (Formamidinium) に置換した $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{SnI}_3$ では Tolerance factor が 1 に近づくにつれてゼーベック係数、導電度が共に低下する結果も得られており、イオン種やドーピングされる位置により異なる熱電特性向上を示すメカニズム解明が今後の課題である。 CsSnI_3 はいずれのドーピング種においても p 型半導体の特性を示した。電気的特性については第一原理計算でゼーベック係数、導電度を計算し、電子の緩和時間が一定である条件下では導電度を高めてもゼーベック係数が低下してパワーファクターが一定となることも明確にした。熱伝導率は 3 ω 法測定と第一原理計算結果を通して $0.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度と極めて低いことも明らかとなり、フォノンの低い群速度に起因していることも明確となった。室温において無次元性能指数 $ZT=0.1$ 程度である。組成を変えた Cs_2SnI_6 が n 型の特性を示し、熱電材料開発で必須となる p, n 両方のハロゲン化ペロブスカイトの熱電応用を達成した。

混合物としての Bi_2Te_3 - CsSnI_3 の熱電材料について、積層薄膜を生成して全熱抵抗を測定することで界面熱抵抗を得る手法を確立し、 $10^{-7}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ オーダーと固体-固体界面として極めて高い界面熱抵抗を測定した。界面熱抵抗を得る代表的なモデルである DMM, MTM にフォノンのフルスペクトル特性を代入して計算し、実験結果より低い熱抵抗であったが $10^{-8}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ オーダーと固体-固体界面としては高い値を得た。高い熱抵抗発生メカニズムとして Bi_2Te_3 と CsSnI_3 が共に低いフォノン群速度を有することも明確にした。これは低い熱伝導率をもつ材料同士の界面では高い熱抵抗が得られることを示しており、これまでに報告されているフォノンの低い透過率とは異なる熱抵抗発生メカニズムである。さらに経験的なポテンシャルがない Bi_2Te_3 と CsSnI_3 に対し、第一原理計算結果から機械学習でポテンシャルを得る MTP 計算を実施し、 Bi_2Te_3 と CsSnI_3 の界面に現れる面の違いから生じる熱抵抗の違いを分子動力学計算で得た。得られた値は $10^{-7}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ オーダーと界面熱抵抗モデルよりも実験結果をよく説明した。複雑な原子間結合からなる材料に対しても分子動力学法によるアプローチが可能であることを示した。これら計算結果に対して Bi_2Te_3 - CsSnI_3 複合熱電薄膜を塗布により作製し、ポーラス Bi_2Te_3 薄膜より高い導電度、低い熱伝導率が得られることも実験で示し、熱伝導率 $0.31\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ は測定された熱抵抗値 $6.2 \times 10^{-7}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ で定量的にも説明できた。今後、連携企業に特性向上できる材料組み合わせとして技術移転する。熱伝導率測定においては 3 ω 法を発展させた Bi-directional 3 ω 法を導入し、表面の凹凸により従来の 3 ω 法では測定不可能なサンプルに対しても熱伝導率測定が可能なる手法確立にも寄与した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 固体-固体界面熱抵抗測定と第一原理計算によるメカニズム解明

概要:室温で高い熱電特性を持つ Bi_2Te_3 と塗布できる CsSnI_3 の混合物が極めて低い熱伝導率となることを示した. この低熱伝導率は固体-固体界面であるにも関わらず高い界面抵抗を持つためであることも明確にした. 第一原理計算ならびに分子動力学計算を通して測定結果を定量的に説明し, 高い界面熱抵抗が両材料の低い熱伝導率(低い群速度)に起因しているメカニズムまで解明した.

2. ハロゲン化ペロブスカイトの熱電応用

概要:太陽電池で開発が先行していたハロゲン化ペロブスカイトが熱電変換に応用できることを示した. 酸化物ポーラス構造に充填されたハロゲン化ペロブスカイトの導電度が高まるメカニズムが酸化物の不純物準位からのキャリア供給によるものであり, 界面に Sn^{4+} が生成されるためであることを示した. さらに Sn^{2+} が Sn^{4+} に酸化されることが熱電応用において重要であること, Tolerance factor を指標とする安定構造評価が材料設計に利用できることを示した.

3. 界面における電気的特性の解明

概要: $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CsSnI}_3$ 界面に生じる界面電気抵抗についても非平衡計算によって求めた. 計算モデルの詳細や精度の高い界面電気抵抗測定に課題を残すものの $10^{-6} (\text{m}^2 \cdot \text{V})/\text{A}$ オーダーと界面熱抵抗より 10 倍大きな値が計算された. このことが混合物で ZT が向上しない原因と考えられるが, フォノンと電子が界面において異なる抵抗を持つことは明確となった. 熱電特性向上に向けて, フォノンを通し, 電子を通さない材料の組み合わせが課題である.

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 印刷技術を用いた熱電変換デバイスの作製

概要:印刷技術により熱電変換モジュールが作製でき, ドーピングではなく混合物によっても熱電特性を高められる可能性を示した. さらに実用化へ向けて, 材料の熱電特性だけでなく内部構造の熱設計も重要であることを示した.

2. DMM, MTM による界面熱抵抗計算のソフトウェア実装化

概要:第一原理計算から材料のフォノン分散関係を得て DMM ならびに MTM により界面熱輸送を得る計算コードを開発した.

3. 3 ω 法熱伝導率測定の汎用化

概要:Bi-directional 3 ω 法のノウハウを獲得することで, 3 ω 法の適用範囲を大きく拡大した. これまで測定対象表面に絶縁体を蒸着し, さらに幅 30 μm 長さ 15mm 程度の金属細線を作製する必要があったため, 適用範囲の技術的限界があった. Bi-directional 3 ω 法では測定対象ではなく基板側に温度センサーを兼ねる加熱ヒーターを作製すればよいため, 表面に金属細線を作製できない塗布膜(表面の凹凸が大きいため)など測定困難だった熱伝導率を測定できるようになった.

<代表的な論文>

1. 1. A.K. Baranwal et al., Unveiling the Role of the Metal/Oxide/Sn Perovskite Interface Leading to Low efficiency of Sn-Perovskite Solar Cells but Providing High Thermoelectric Properties, ACS Appl. Energy Mater., Vol.5, No.8 (2022) 9750-9758.

概要:酸化物ナノポーラスに充填されたハロゲン化ペロブスカイトの高い熱電特性について, 酸化物の不純物準位からのキャリア供給によることを明確にした. これにより ZrO_2 ナノポーラスに充填した CsSnI_3 のパワーファクターは単体 CsSnI_3 を超えることも示した.

2. M. Morimoto et al., 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 (2022) 217.

概要: Bi_2Te_3 と MASnI_3 の界面熱抵抗を第一原理計算に基づいて計算したフルスペクトルフォノン特性をDMMモデルに代入して計算し, それが $10^{-7}(\text{m}^2 \cdot \text{W})/\text{K}$ と非常に大きいことを示した. さらにその高い界面熱抵抗が両材料の低いフォノン群速度に起因するメカニズムも明らかにした.

3. D. Liu et al., Simultaneous Characterization of Optical, Electronic, and Thermal Properties of Perovskite Single Crystals Using a Photoacoustic Technique, *ACS Photonics*, Vol. 10 (2023) 265.

概要: 熱音響測定法により, ハロゲン化ペロブスカイトの熱拡散率ならびにキャリア拡散率が測定できることを示した. 非破壊法であることから, 材料特性改善に有効な手法であり, ハロゲン化ペロブスカイトのデバイス応用開発に大きく寄与できる。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「Bi₂Te₃/CsSnI₃ コンポジット」グループ

研究代表者: 宮崎 康次 (九州大学 大学院工学研究院 教授)

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
- ・Bi₂Te₃/CsSnI₃ コンポジットの作製と熱電特性評価

② 「ペロブスカイト充填細孔構造生成」グループ

主たる共同研究者: 早瀬 修二

(電気通信大学 i-パワードエネルギー・システム研究センター 教授)

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
- ・CsSnI₃ の熱電特性向上

③ 「第一原理計算」グループ

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)

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 「ナノコンポジット」グループ

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)

研究項目

- ・ナノコンポジット熱電材料
- ・光音響法による熱拡散率とキャリア濃度の同時測定

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

CREST 同領域の柳教授と共同で 2018 年から毎年 TCTFN 国際ワークショップを開催し、国内に留まらず米国、欧州の若手研究者とネットワークを形成している。2022 年は集大成として国際会議 ICOT2022 を実施し、70 名を超える参加者があった。

竹内グループの岡田准教授(OIST)とは、Bi₂Te₃ のナノ粒子生成で共同研究の成果を挙げた。領域内では、福島グループの薄膜熱伝導率測定において 3 ω 法のノウハウを提供したり、中村グループのワイヤーの熱伝導率測定に参加した。

宮内グループとは熱ふく射の研究会を企画して日本伝熱学会の特定推進研究領域を珪砂精するなど連携を進めている。CREST の領域外では、CREST の微小エネで採択されている熱電グループと連携を深め、実用化へ向けたプロジェクト(JST 未来社会創造事業)に参画できた。