

ZT >1 を示す環境調和型熱電変換材料 Cu₂ZnSnS₄ バルク単結晶の開発

Environmentally friendly thermoelectric Cu₂ZnSnS₄ bulk single crystal with ZT >1

宮崎大工¹, トヨタ自動車², ユタ大材料工³

○永岡 章¹, 吉野 賢二¹, 増田 泰造², Michael Scarpulla³, 西岡 賢祐¹

Univ. of Miyazaki¹, Toyota Motor Corporation², Univ. of Utah³

○Akira Nagaoka¹, Kenji Yoshino¹, Taizo Masuda², Michael Scarpulla³, Kensuke Nishioka¹

E-mail: akira.nagaoka.m0@cc.miyazaki-u.ac.jp

【はじめに】

多元系 I₂-II-IV-VI₄ 化合物は、熱電変換材料や太陽電池材料といったエネルギー変換材料として期待されている。実際に Cu₂ZnSnSe₄ 多結晶焼結体で、850 K において熱伝導度 0.8 W/mK を示し、無次元性能指数 ZT = 0.95 を達成している[1]。これまで報告されている I₂-II-IV-VI₄ 化合物サンプルは多結晶焼結体であり、粒界がフォノン散乱を促進するという利点もあるが、同時にキャリア輸送のバリアとなり電気的特性を低下させている。我々は、環境調和した Cu₂ZnSnS₄ がカチオン元素の不規則構造によって固有の低熱伝導度を有していると考え、電気的特性を向上させるために独自の結晶成長による良質な単結晶サンプルを熱電材料に応用した。これまでに Cu-poor 組成 Cu₂ZnSnS₄ 単結晶で、400 K において関連する I₂-II-IV-VI₄ 化合物より 1.5-45 倍大きな ZT = 0.2 を示すことを報告している[2]。本発表では組成制御やドーピングによって電気的特性と熱電特性を向上させ、800 K において ZT >1 を達成し、Cu₂ZnSnS₄ が環境調和した熱電材料として高いポテンシャルを持つ事を報告する。

【実験方法】

溶液成長である移動ヒーター法 (THM)を用いて構成元素である Sn 溶媒から Cu₂ZnSnS₄ 単結晶サンプルを作製した[3]。c 軸方向に沿って 300-800 K において基礎的な熱電特性と電気的特性の評価を行った。熱伝導度に起因するカチオン元素の不規則性については、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)を用いて評価した。ゼーベック係数の向上に起因するフェルミ準位付近の状態密度 (DOS) の評価は、アドミタンス法を用いた。得られた ZT の値は、複数回測定を行った平均の値となっている。

【結果・考察】

Na: 0.1% ドーピングした Cu-poor 組成 Cu₂ZnSnS₄ 単結晶で、800 K において熱伝導度 0.95 W/mK を示し、多結晶焼結体サンプルと同等の値を示した[1]。Figure 1 に Cu₂ZnSnS₄ 単結晶中の STEM ベースとした各カチオン元素比のマッピングを示す。冷却速度 0.5 °C/h で平衡状態を満足しながら成長させた化学量論組成サンプルにおいても 2.0×10¹⁹ cm⁻³ 程度の fluctuation が確認され、これが固有の低伝導度に起因している事を明らかにした。さらに、Cu-poor 組成と Na ドーピングを導入する事で、カチオン元素の不規則性が増大された。Figure 2 に各サンプルの平均 ZT 温度依存性の結果を示す。Cu-poor 組成 Na: 0.1% ドーピングサンプルで、800 K において平均 ZT = 1.1 を達成した。各評価における誤差を考慮すると ZT 値は約 25% 程度の誤差を含んでいる。電気特性やゼーベック係数向上に起因する散乱機構や DOS の評価については当日議論する。

【引用文献】

- [1] X. Y. Shi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 122103 (2009).
 [2] A. Nagaoka *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 051203 (2018).
 [3] A. Nagaoka *et al.*, J. Crystal Growth **341**, 38 (2012).

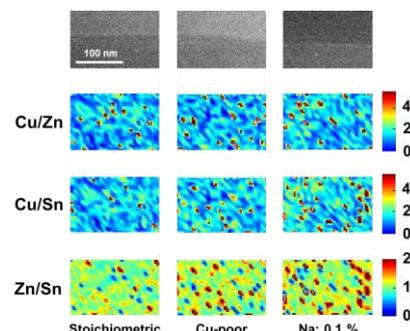


Fig. 1 カチオン元素比の fluctuation

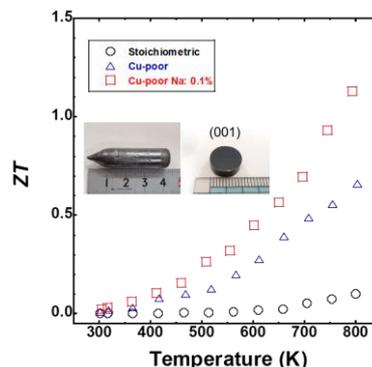


Fig. 2 平均 ZT 温度依存性