有機無機ペロブスカイトの熱電特性に関する第一原理計算

Thermoelectric properties of organnic-inorganic perovskite: A first-principles study

九工大 [1]　○飯久保 智 [1]，山本 久美子 [1]，河野 翔也 [1]，森本 将行 [1]，宮崎 康次 [1]

Kyushu Inst. Tech. [1], °S. Iikubo[1], K. Yamamoto[1], S. Kawano[1], M. Morimoto[1], K. Miyazaki[1]

E-mail: iikubo@life.kyutech.ac.jp

近年注目されている有機無機ペロブスカイトでは、$CH_3NH_3PbI_3$ が高効率な太陽電池の光吸収層として注目されており、印刷技術による簡便な製造プロセスと柔軟性もまた、実用的な観点から興味が持たれている。最近では Pb を Sn に置き換えた $CH_3NH_3SnI_3$ において、熱電材料としての可能性が報告されている [1]。この物質は 0.3〜0.5 W / mK[2] の低熱伝導率を示し、また無機化合物の $CsSnI_3$ も 0.38±0.04 W / mK[3] と同様の低い熱伝導率を示す。この格子熱伝導率は、第一原理に基づくフォノン計算に格子振動の非調和性を考慮することによって再現することが確かめられる。さらなる熱電性能の向上のため、熱伝導を低減する方法として、Bi_2Te_3 などの熱電特性の優れた無機化合物とのミクロ・ナノ構造をつくり、界面を有効に活用することが検討されている。ここでは有機無機ペロブスカイトの熱電特性の最適化と、有機無機ペロブスカイト- Bi_2Te_3 界面熱抵抗に注目して、熱電特性向上の展望について述べる。

有機無機ペロブスカイトの熱電特性の最適化について、ヨウ化物ペロブスカイト $Cs(B, B')I_3$（B、B' = Ge、Sn、および Pb）の熱電特性を第一原理計算により求めた。クラスター展開法 [4] により安定な部分置換構造を探索し、それらについて熱電特性を評価した。計算された熱電性能指数 ZT をみると、p 型半導体と比較して n 型半導体で大きな値を示すことから、n 型半導体の熱電特性が有望であると考えられる。一方、鉛フリーの観点では、ゲルマニウム含有量の高い $Cs(Ge, Sn)I_3$ が高い ZT を示すことがわかった。 この高い ZT は、フェルミレベル近傍の DOS の勾配の増加によって説明されることがわかった。この ZT、ゼーベック係数は、バンドギャップが増加するにつれて増加しており、p 型半導体における密接な関係が明らかとなった。

また第一原理に基づくフォノン計算によって、有機無機ペロブスカイト、Bi_2Te_3 のフォノン状態密度、群速度を算出し、diffuse mismatch model[5] により界面熱抵抗を見積もった。この結果をみると、Al-Si や Al-Ge などといった界面に比べて界面熱抵抗の大きな低減が期待されることが明らかとなった。この原因は、ペロブスカイトの音響フォノンモードが Bi_2Te_3 のそれと異なるエネルギー帯に存在するため、界面を通じたフォノンの伝達が阻害されるためと考えられる。

[1] X. Mettan *et al.*, J. Phys. Chem. C **119,** 11506 (2015).

[2] Q. Chen *et al.*, Applied Physics Letters **108,** 081902 (2016).

[3] W. Lee *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA）**114,** 8693 (2017).

[4] K. Yamamoto, S. Iikubo, J. Yamasaki, Y. Ogomi, and S. Hayase, J. Phys. Chem. C **121,** 27797 (2017).

[5] P. Reddy, K. Castelino, and A. Majumdar, Appl. Phys. Lett. 87 (2005).

© 2020年 応用物理学会