

n 型熱電材料 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ の結晶成長

Growth of n-type thermoelectric material $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ crystal

宮崎大工 °岡本 晃一, 重枝 佑輔, 永岡 章, 吉野 賢二, 西岡 賢祐

Univ. of Miyazaki °K. Okamoto, Y. Shigeeda, A. Nagaoka, K. Yoshino, K. Nishioka

E-mail: hk17012@student.miyazaki-u.ac.jp

【はじめに】

多元系 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 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。実際に環境調和した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 単結晶で、800 K において無次元性能指数 $ZT = 1.6$ を達成している[1]。CZTS 中の Cu 原子と Zn 原子はお互い容易に置換されるため Zn サイト Cu (Cu_{Zn}) が支配的なアクセプターとなり、p 型伝導のみを示す。CZTS を用いた熱電素子開発のために n 型化が必要である。Cu 原子を Ag 原子に置換した $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ (AZTS) は第一原理計算よりドナー性欠陥 Ag サイト Zn (Zn_{Ag}) が支配的であるが[2]、電気伝導率 $< 10^{-3} \text{ S/cm}$ が熱電材料として低いという課題がある。本発表では、n 型 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ (CAZTS) の結晶成長と熱電特性について報告する。

【実験方法】

Ag 組成 x を 0.1~1.0 として化学量論組成に調整した Cu (4N)、Sn (5N)、ZnS (5N)、S (5N)、Ag (5N) 原料を石英管に 10^4 Pa で真空封入した。真空封入した石英管を電気炉で $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温後、24 時間かけて均一化し、室温まで自然冷却した。結晶評価は粉末 X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いた。ホール効果測定から電気的特性、熱電特性としてゼーベック係数の評価を行った。

【結果・考察】

Figure 1 に測定温度 373-723 K における CAZTS ($0.1 \leq x \leq 0.5$) のゼーベック係数を示す。Ag 混晶によって AZTS の主要欠陥である Zn_{Ag} ドナー欠陥が形成されることで $x=0.4$ ではゼーベック係数が約 $100 \mu\text{V/K}$ の負の値を示し、n 伝導型が確認された。CAZTS ($x=0.4$) サンプルのホール効果測定から負のホール係数と電子キャリア濃度 $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を示し、ゼーベック係数結果と良い一致を示し、n 型化に成功した。結晶成長条件や電気的特性については当日議論する。

【引用文献】

[1] A. Nagaoka *et al.*, J. Mater. Chem. A (in press).

[2] Z. K. Yuan *et al.*, Adv. Funct. Mater. **25**, 6733 (2015).

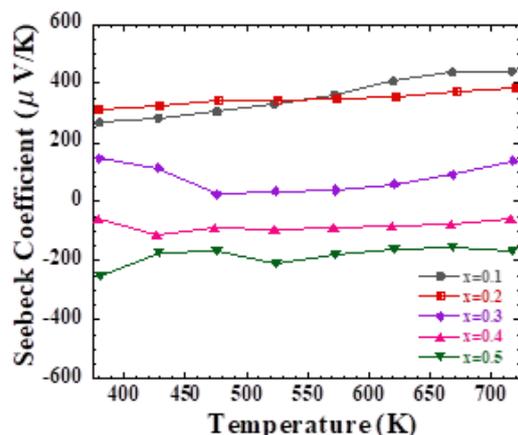


Fig. 1 Temperature dependence of Seebeck coefficient of CAZTS ($0.1 \leq x \leq 0.5$)