

## 多元系カルコゲナイド熱電材料の開発動向と展望

### Development and Prospect of Multinary Chalcogenide Thermoelectric Materials

宮崎大工 °永岡 章

Univ. of Miyazaki, °Akira Nagaoka

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

多元系カルコゲナイド化合物は、これまでエネルギー変換材料として活発に研究されてきた。その代表格として、 $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS)カルコパイライト太陽電池は変換効率 23.3%を達成している[1]。近年の材料開発におけるキーワードに「レアメタルフリー」や「環境調和」が挙げられるが、CIGS 中の In や Ga を Zn と Sn で置換した環境調和  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)ケステライト太陽電池が日本発の材料として注目を集めている。しかしながら関連材料を含めて、Se 混晶した CZTS<sub>Se</sub>太陽電池においても最高変換効率は 13%である[2]。多元系化合物太陽電池の変換効率向上のロードブロックとなっているのは、結晶内の元素不規則性による多数の点欠陥の存在が挙げられる。特に CZTS 太陽電池においては顕著で、Cu/Zn 不規則性に起因する多数の固有点欠陥によるバルク内部や PN 接合界面におけるキャリア再結合によって変換効率の向上を妨げている。

熱電材料の無次元性能指数  $ZT$  を向上させるためには、高電気伝導と低熱伝導というパラドックスに対して材料設計する必要がある。多結晶サンプル中の粒界によるフォノン散乱を促進する事で低熱伝導率となるが、同時に粒界はキャリア伝導のバリアとなり電気伝導率も低下する。我々はこれまで高品質な多元系化合物バルク単結晶成長を確立し[3]、それをワークピースとした基礎研究を実施してきた [4]。これまでの知見から“多元系化合物固有の不規則性”は低い熱伝導率に十分寄与することを見出し、粒界を導入することなく高い電気伝導率を持つ単結晶サンプルから高い  $ZT$  値へアプローチしている。その成果として、レアメタルや重元素を導入せずに低熱伝導率を有した CZTS 単結晶で  $ZT=1.6@800\text{ K}$  を達成している[5]。

本講演では新規多元系熱電材料をはじめ、太陽電池材料として研究されてきたが変換効率の低い多元系材料の新たな切り口となるように熱電材料としてのポテンシャルについて説明する。今後の多元系化合物材料開発での太陽電池分野と熱電分野の相互理解のために、太陽電池開発における粒界の特性評価を熱電材料開発に適用した研究についても報告する。

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費 20K15221 と 2020 年度高柳健次郎財団研究奨励賞の助成を受けて実施された。

#### 【参考文献】

- [1] Solar Frontier press release; [https://www.solar-frontier.com/eng/news/2019/0117\\_press.html](https://www.solar-frontier.com/eng/news/2019/0117_press.html)
- [2] Y. Gong *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 2369 (2021).
- [3] 例えば A. Nagaoka *et al.*, *J. Crystal Growth*, **423**, 9 (2015).
- [4] 例えば A. Nagaoka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 152101 (2014).
- [5] A. Nagaoka *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 15595 (2021).