

Sn ペロブスカイトの熱電性能に対する Fe 置換効果

Fe impurity effect on thermoelectric properties in Sn perovskite

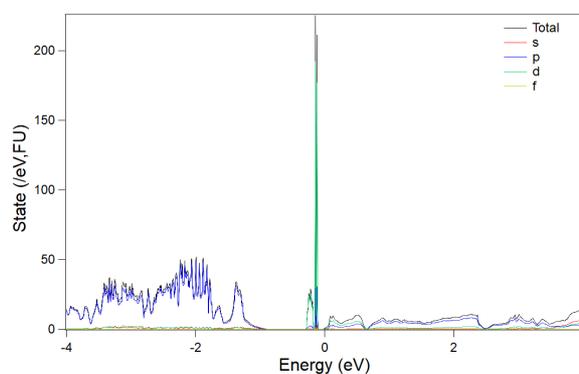
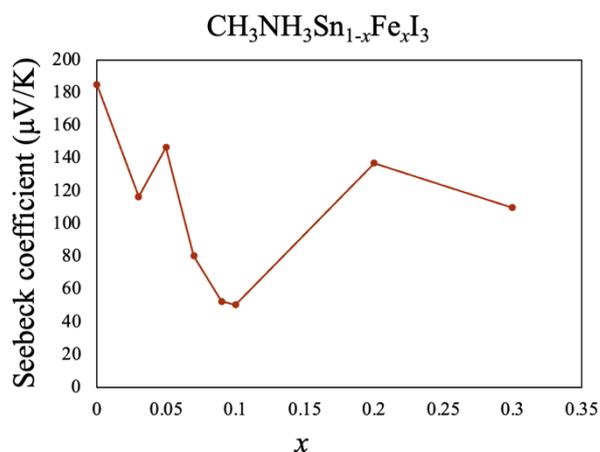
九工大¹, 加治正¹, 山本久美子¹, 森本将行¹, 王青¹, [○]飯久保智¹, S. Saini¹, 宮崎康次¹Kyutech¹, A. Kaji¹, K. Yamamoto¹, M. Morimoto¹, Q. Wang¹, [○]S. Iikubo¹, S. Saini, K. Miyazaki

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

有機無機ペロブスカイトの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (MASnI_3) は、低い熱伝導率に加えてフレキシブルかつ作製が比較的容易なことから新たな熱電変換材料として注目されている。熱電性能を表す無次元性能指数 $ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$ は ~ 0.2 と比較的高い値が報告されているが^[1]、実用化には不十分なためさらなる改善が必要である。この改善方法として、不純物ドーピングによるキャリア濃度の最適化の可能性について、本研究グループでは第一原理計算を用いて調べてきた。さまざまな不純物元素のうち、Sn に Fe を置換した場合、フェルミエネルギー近傍に Fe の d 軌道に由来する急峻な電子状態密度が実現することが計算より示された (図 1)。この電子状態を活用することができれば、ゼーベック係数の増大が期待できる。そこで本研究では、Fe を MASnI_3 に導入して熱電特性がどのように変化するかについて実験的に調べた。

MASnI_3 の試料作成は、Ar 雰囲気下で MAI、 SnI_2 、*N,N*-ジメチルホルムアミドを混合し、ガラス基板に塗布・乾燥して行った。乾燥が不十分であると試料が劣化することがわかり、その点に注意することで再現性のある良質試料の作成が可能となった。Fe 不純物の導入は、この合成過程で FeI_2 を適量混合することによって行った。このようにして得られた試料

のゼーベック係数 S の測定結果を図 2 に示す。先行研究によると MASnI_3 の S は $60 \mu\text{V/K}$ 、 σ は 4.0 S/cm と報告されており^[2]、 σ は近い値を示しているが、 S は全体的に高い値を示していることから、熱電材料としては良質なものが得られていると考えられる。 S は x (Fe 置換量) が増加するとともに $x=0.1$ 付近まで減少し、そこから増加する傾向を示したものの、 MASnI_3 の値よりは小さな値となった。X 線回折の結果と併せて考えると、Fe は $x \sim 0.1$ 程度まで Sn を置換できているのではないかと考えられる。期待された S の増大は観測されていないが、これを実現するには、計算より示唆されたフェルミエネルギーの急峻な電子構造にキャリア数を制御する必要があると思われる。

[1] X. Mettan *et al.* J. Phys. Chem. C. 2015 119, 11506 – 11510[2] S. Saini *et al.* Journal of ELECTRONIC MATERIALS January 11, 2020図 1 Fe ドープ MASnI_3 の電子状態密度図 2 $\text{MASn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{I}_3$ のゼーベック係数