

温度勾配法を用いた単結晶 SnSe の作製とその熱電物性

Single Crystal growth of SnSe using temperature gradient method and the thermoelectric properties

○秋山 拓海、宮田 全展、西野 俊佑、大島 義文、小矢野 幹夫 (北陸先端大)

○Takumi Akiyama, Masanobu Miyata, Shunsuke Nishino, Yoshifumi Oshima, Mikio Koyano (JAIST)

E-mail: s1430002@jaist.ac.jp

近年, 単結晶の SnSe が非常に高い熱電性能を示すことが報告された[1]。SnSe の結晶構造は空間群 $Pnma$ ($a=11.49 \text{ \AA}$, $b=4.44 \text{ \AA}$, $c=4.14 \text{ \AA}$) であり, 熱電物性に異方性があることが知られている。 b 軸および c 軸方向の ZT は $ZT_{b\text{-axis}}=2.6$, $ZT_{c\text{-axis}}=2.3$ と高い値を示すのに対して, a 軸方向の ZT は $ZT_{a\text{-axis}}=0.8$ という低い値を示す。したがって, SnSe の熱電物性を測定するためには単結晶を作製する必要がある。本研究では単結晶の育成方法として, ブリッジマン法より簡便な温度勾配法を採用した。温度勾配法とは, 温度勾配のある炉内に試料を設置し, 炉全体の温度を徐冷していくことで, 結晶を成長させる方法である。合成した SnSe の試料の構造を XRD および TEM で評価し, 5~340 K の熱電物性を PPMS で測定した。

試料の作製を次の手順で行った。(i) 化学量論比の Sn (99.99%), Se (99.999%) を合計 10 g となるように秤量し, 石英管に真空封入する。アンプルの内径は 8.5 mm, 長さは 150 mm とした。(ii) 横型管状炉中にアンプルを斜めに設置し, 試料を加熱・熔融させる。このとき, アンプル両端の温度差は 17 °C となるように設置した。(iii) 温度差を保ったまま 800 °C まで 8 °C/h で徐冷することで試料結晶を得た。合成した SnSe 結晶は高いへき開性を示す。へき開面は Fig. 1 の結晶の上面である。粉末 XRD により, 試料は単相の SnSe であることを確認した。

Figure 2 に STEM-ABF 像を示す。へき開面に沿って原子が正しく並んでいることが分かる。報告されている SnSe の結晶構造と比較すると, この像は [011] 方向の原子列と一致することが確かめられた。この方位から見た単位胞を四角で示した。写真から求めた a 方向の格子定数は 11.5 Å であり, 報告されている格子定数と一致する。また, 広い範囲で結晶欠陥がない事も確認できた。これらの結果により, 温度勾配法で作製した SnSe は純良な単結晶であることが明らかになった。

合成した SnSe の電気抵抗率 ρ , 熱伝導率 κ 及び熱電能 S を測定した。熱流と電流は a 面 (へき開面) に平行に流した。Figure 3 に S の温度依存性を示す。 S の符号は正であり, p 型熱電材料を示す。 S は温度の上昇とともに増加し, 室温で約 500 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ と高い値を示す。この値は報告にあった SnSe[1]とほぼ同等である。その一方, 室温で熱伝導率 κ と電気抵抗率 ρ は報告されている値よりも高くなっており, ZT は低い値となっている。

講演では, 実験結果とあわせて第一原理電子状態計算の結果も報告する。

[1] Li-Dong Zhao et al., Nature 508, 373–377 (17 April 2014).

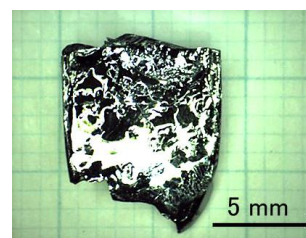


Fig. 1 SnSe using temperature gradient method

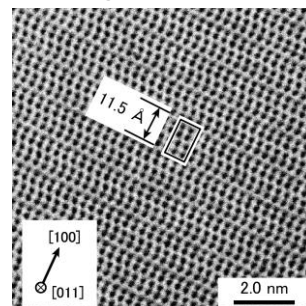


Fig. 2 STEM-ABF along the [011] direction

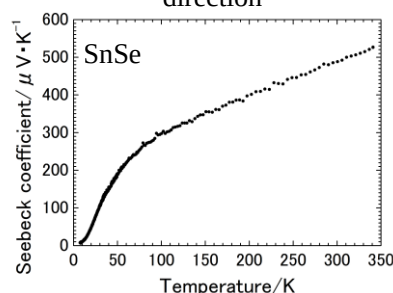


Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficient S of SnSe.