

二重管封入式溶融凝固法を用いて作製した SnSe 結晶の評価

Evaluation of SnSe Crystals Fabricated

by Melting and Solidification Method with Double Tubes Seal

○辻岡 祐介¹、田橋 正浩²、寺社下 文也²、後藤 英雄²、土屋 雄司¹、一野 祐亮¹、吉田 隆¹
(1. 名大、2. 中部大)

○Yusuke Tsujioka¹, Masahiro Tahashi², Fumiya Jishage², Hideo Goto²,

Yuji Tsuchiya¹, Yusuke Ichino¹, Yutaka Yoshida¹

(1. Nagoya Univ., 2. Chubu Univ.)

E-mail: tujioka-yusuke15@ees.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】

近年、SnSe 単結晶の b 軸方向のみにおいて 923 K で高い無次元性能指数 $ZT_b=2.6$ を示すことが報告された[1]。しかし、SnSe は結晶構造に由来する、熱電特性の異方性を有しているため、応用上単結晶 SnSe の作製が必要となる。

本研究では単結晶作製方法として、[1]の作製方法であるブリッジマン法よりもより簡便な温度勾配法による結晶育成を試みた。温度勾配法は電気炉も試料も固定した状態で、炉内の温度勾配を利用して過冷度を与え結晶化させる手法である。また、SnSe は高い蒸気圧を持つため、温度勾配法による報告例[2]においては試料を真空封入している。本研究ではより簡便な二重管封入式の温度勾配法を開発し、SnSe 単結晶の作製を試みた。また、種々の作製条件が結晶性に与える影響について検討した。

【実験方法】

Sn と Se の組成比が 1:1 であることを確認した SnSe 粉末を、種結晶として MgO(100)単結晶を底部に接着した石英管 A 内に充填した。A の内径とほぼ同程度の外径を有する石英製の円柱管 B を A に挿入し、縦型管状電気炉内に上記試料をセットした。試料を 1050°C まで加熱し溶融させた。この温度で 40 分間保持した後、680°C まで降温レートを 5°C/hour 及び 10°C/hour で冷却した。その際、試料の温度勾配は約 3.5°C/mm であった。

作製した試料を厚さ 1 mm 程度に加工した後、結晶性の評価を X 線回折法、組成比評価をエネルギー分散型 X 線分光法によって行った。

【実験結果及び考察】

作製した結晶は降温レートに関わらず結晶成長方向と垂直方向にへき開した。Fig. 1 に降温レートが異なる SnSe 結晶のへき開面に対する $2\theta/\omega$ 回折パターンを示す。どちらの結晶においても主として SnSe($h00$)面が配向していることが分かる。また、SnSe₂ や SnO₂ のも確認された。Fig. 1 から算出した a 軸長は 5°C/hour と 10°C/hour でそれぞれ 11.51 Å, 11.49 Å であり、5°C/hour の結晶は[1]と比べて a 軸長が長い。Fig. 2 に降温レートが異

なる SnSe 結晶のラウエ写真を示す。311 回折について注目すると、降温レート 5°C/hour で作製した結晶は 10°C/hour で作製した結晶と比べてラウエ環の広がり小さいことがわかる。これは 5°C/hour で作製した結晶は 10°C/hour で作製した結晶と比べて過飽和度が小さいため、少ない核を起点として結晶化が進んだため、単結晶に近づいたと考えられる。

当日は、これらの結晶の熱電特性についても報告する。

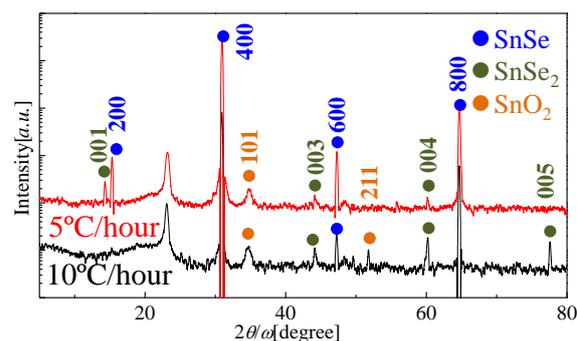


Fig. 1 XRD 2θ scans of SnSe crystals fabricated by Temperature gradient method with different cooling rates.

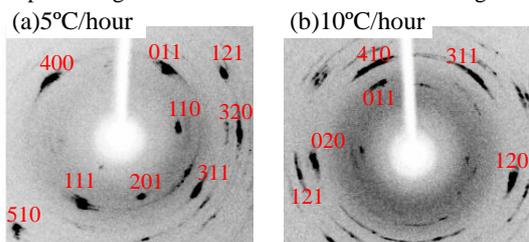


Fig. 2 Laue diffraction patterns of SnSe crystals fabricated by Temperature gradient method with cooling rates of (a) 5°C/hour and, (b) 10°C/hour.

【謝辞】

本研究の一部は、科学研究費補助金(23226014, 25289358, 15H04252, 15K14301, 15K14302 及び 16H04512)からの助成を受けて実施したものである。熱電特性評価は産総研の鶴田彰宏氏、申ウソク氏及び豊田工業大学竹内恒博教授の協力のもと行われた。

【参考文献】

- [1] L. D. Zhao *et al.* : nature **508** (2014) 373.
[2] A. Agarwal *et al.* : Mater. Lett. **61**(2007) 5188