

Sb 添加 SnSe のゼーベック・ホール係数の二重極性反転機構

Mechanism of double charge polarity conversion in Sb-doped SnSe

東工大フロンティア研¹, 東工大元素セ², SPring-8³, 物材機構⁴ ○山本 千紘¹, ホ シンイ¹, 橋本 幸花¹,片瀬 貴義¹, 井手 啓介¹, 平松 秀典^{1,2}, 上田 茂典^{3,4}, 細野 秀雄², 神谷 利夫^{1,2}MSL, Tokyo Tech.¹, MCES, Tokyo Tech.², SPring-8³, NIMS⁴ °Chihiro Yamamoto¹, Xinyi He¹, Yukika Hashimoto¹,Takayoshi Katase¹, Keisuke Ide¹, Hidenori Hiramatsu^{1,2}, Shigenori Ueda^{3,4}, Hideo Hosono², Toshio Kamiya^{1,2}

E-mail: c-yamamoto@mces.titech.ac.jp

【はじめに】層状セレン化スズ (SnSe) は 0.9 eV の間接遷移ギャップを持つ半導体であり、高い熱電変換性能指数 $ZT = 2.6$ を示すことが報告され¹、高効率な熱発電素子への応用が期待されている。SnSe は自然に形成される Sn 欠損により p 型伝導性を示し、異価数イオンの置換ドーピングによるキャリアの極性・濃度制御が試みられているが²、特に n 型化と電子濃度制御が難しい問題を抱えている。我々は Sn^{2+} とイオン半径の近いドーパントとして Sb^{3+} に着目し、Sn と Sb の組成比を制御した $(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}$ を合成したところ、 $0.03 < x < 0.05$ の低 Sb 濃度領域では n 型伝導で、 $x > 0.05$ の高 Sb 濃度領域では再び p 型伝導に戻る二重極性反転現象を示すことを報告してきた。本研究では、 $(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}$ が示す二重極性反転機構を調べた。

【実験方法】 $(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}$ バルク試料は、SnSe、 Sb_2Se_3 、Sb を出発原料に用いた固相反応法 (500°C, 12 時間) により合成した。X 線回折測定により結晶構造解析、ホール係数とゼーベック係数測定からキャリアの極性、拡散反射測定からバンドギャップ、硬 X 線光電子分光測定から Sb 価数とフェルミ準位及びギャップ内準位の評価を行った。

【結果】 $(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}$ バルクの X 線回折パターンから層状 SnSe 構造に由来する回折ピークが見られ、ほぼ単相であることを確認した。図 (a) に x に対する $(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}$ のゼーベック係数 (S) を示す。 $x = 0.01$ で正から負に反転して n 型伝導を示すが、 $x > 0.05$ で再び正に反転して p 型伝導を示した。この極性反転はホール係数でも確認された。XPS からは、 Sb^{3+} と Sb^{5+} が共存し、 x の増加と共に主要な Sb 置換サイトが Se 位置から Sn 位置へ変化することが分かった。拡散反射と HAXPES から電子構造を調べ、第一原理計算により得た Sb 置換 SnSe のバンド構造と比較したところ、 $x < 0.01$ では、Sn 欠損の浅いアクセプタによって p 型伝導を示し、 $x = 0.01-0.05$ では、Se サイトの Sb (Sb_{Se}) がギャップ内に形成する不純物バンドを電子伝導することで n 型を示し、 $x > 0.05$ では、フェルミ準位が価電子帯寄りのミッドギャップに位置するために弱い p 型伝導を示すことが分かった (図(b))。

【参考文献】[1] L. Zhao et al., Nature 508, 373 (2014). [2] T. Duong et al., Nat. Commun. 7, 13713 (2016). Q. Zhang et al., Adv. Energy Mater. 5, 1500360 (2015).

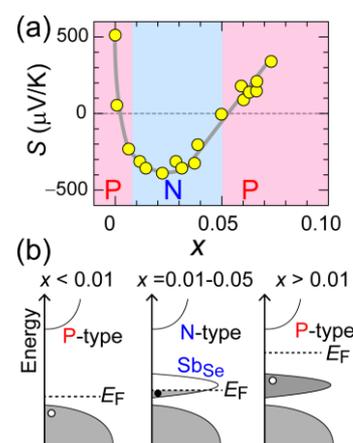


Figure: (a) x dependence of seebeck coefficient and (b) double charge polarity conversion mechanism of $(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}$ bulk at room temperature.