

SnSe 系熱電変換材料における Sn サイトへの Cu 置換効果

藤代・内藤研究室 20212037 滝村武

1. Introduction

熱電変換とは、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換できる技術である。変換効率は、無次元性能指数 $ZT = (S^2/\rho\kappa)T$ (S : ゼーベック係数、 ρ : 電気抵抗率、 κ : 热伝導率、 T : 絶対温度) によって評価される。実用化の目安である $ZT \geq 1$ の材料を探索することは熱電発電の普及に必要である。 ZT 向上の為には出力因子 $P = (S^2/\rho)$ を向上させ、 κ を減少させる必要がある。しかし、キャリア濃度 n に対して S 、 ρ 、 κ は相互に依存して変化する値であり、選択的に一つの値を変化させることは難しい。

現在使用されている熱電材料は PbTe、Bi₂Te₃ (600 K, 400 K 付近で $ZT=1$ 程度) などがある。2014 年に Zhao らによって SnSe が κ の低い有望な熱電材料として報告された^[1]。SnSe は原子がジグザグに結合し、それが層状に重なった特徴的な結晶構造を持つことから、結晶軸方向により異なる熱電性能を示す。結晶構造に由来する低い κ (300 K-973 K で 0.7 W/m K 以下) によって、b 軸方向の 923 K において $ZT = 2.6 \pm 0.3$ を示す。

しかし、報告された SnSe は単結晶であり、多結晶の SnSe では 790 K で $ZT = 0.5$ 程度と熱電性能が低下している^[2]。そのため、多結晶 SnSe の ZT を向上させる研究がおこなわれている。また、SnSe 関連の研究の中で、Cu₂Se 母相中に第二相として SnSe を導入することで ZT が向上する報告がなされた^[3]。Cu₂Se は Se 原子の面心立方格子中を Cu⁺イオンが液体の様に移動できる超イオン伝導体であり、低い ρ (300 K で 1 mΩcm 程度) と κ (300 K で 1.1 W/m K 程度) から熱電材料としての報告がある物質である。

本研究では、SnSe に第二相として電気伝導性の良い Cu₂Se を導入することで、 ρ の低減とフォノン散乱による κ の低下を実現、ひいては ZT の向上を目的とした。

2. Experimental

(SnSe)_{1-x}(Cu₂Se)_x ($x=0, 0.05$) バルクは SPS (spark plasma sintering) 法を用いて作製した。Sn 粒、Se、Cu 粉末を化学量論比で秤量、混合した後、石英管に二重に真空封入した。石英管を 1223 K で 6 h 保持し、試料を作製した。出来上がったインゴットを混合、粉碎した後、SPS 法を用いて真空中で 50 MPa、773 K で 5 min 保持しバルクを作製した。その後、SPS 法での加圧に垂直、平行な方向に沿ってそれぞれ試料片を切り出した。構造評価は X 線回折(XRD)法により測定した。物性評価は 10 K-300 K の範囲で ρ は直流四端子法、 κ は定常法によりそれぞれ測定した。また、300 K-573 K の範囲で ρ は直流四端子法、S は定常法、 κ はレーザーフラッシュ法によりそれぞれ測定した。

3. Results and discussion

図 1 に XRD パターンを示す。測定結果から SnSe のピークと $x=0.05$ では、Cu₂Se のピークを確認した。ただし、SnSe と Cu₂Se、Cu_{2-δ}Se のピーク位置が接近しているため、XRD の結果のみから Cu₂Se が作製できたと断定できない。また、SnSe バルクの XRD 結果から SPS 法の圧力に垂直な方向で(400)にピークが見られる。SnSe は結晶構造に由来して、bc 面方向で(400)にピークが見られるため、圧力に垂直な方向を bc 面方向、平行な方向を a 軸方向とした。bc 面方向は原子のジグザグな構造の面内方向である。

図 2 に ρ の温度依存性を示す。 $x=0, 0.05$ で a 軸方向に比べて

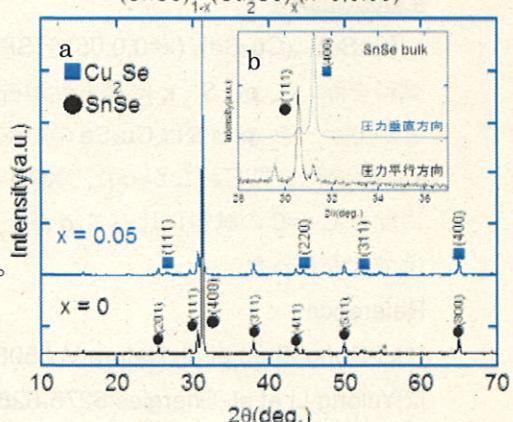


図 1 a. (SnSe)_{1-x}(Cu₂Se)_x の XRD パターン

b. 異なる圧力方向による SnSe バルクの XRD パターン

bc 面方向の ρ が低い異方性が見られた。これは SnSe の原子の構造に起因して bc 面方向のキャリア移動度 μ が a 軸方向に比べて高いためだと考えられる。昇温に伴い、 $x=0$ では 300 K 以上で緩やかに ρ が上昇する傾向が見られるが、 $x=0.05$ では 300 K 付近から急上昇し、420 K 以降では昇温時の 300 K の値と比べて 1 枠以上高くなっている。昇温時と降温時の 300 K の値が一致しないが、試料表面を研磨し再測定すると一度目の測定と同様の振る舞いを示す。そのため、Cu₂Se の相転移に伴って試料表面の接触抵抗が増加している可能性が考えられる。

図 3 に S の温度依存性を示す。 S は正の値を示しており、正孔が多数キャリアであることが分かる。全試料で温度の上昇とともに S も向上するが、 $x=0.05$ の bc 面方向試料で 350~420 K において S が一度低下する。これは Cu₂Se の相転移によってキャリア濃度に変化があるためだと考えられる。これにより、 $x=0.05$ で異方性が確認される。

図 4 に κ の温度依存性を示す。Cu₂Se を導入することによって相界面のフォノン散乱が増加し、 κ を低下できるのではないかと考えたが、結果的には κ を低下することはできなかった。参考とした論文^[3]では、仮焼きの際に急冷を行った上で、試料をボールミルで粉碎したが、本研究では行っていない。そのため、Cu₂Se 相が微細でなく、相境界でのフォノン散乱効果が効果的に現れなかつたことが理由として考えられる。また、 $x=0, 0.05$ で bc 面方向の κ の値が a 軸方向に比べて高く、構造による異方性が確認された。

ZT は $x=0$ と $x=0.05$ の κ の値に差が見られず、 ρ の低下によって $x=0.05$ において ZT が低下した。 $x=0$ では単結晶 SnSe^[1] と同様に温度の上昇と共に ZT が向上する傾向が見られる。

4. Conclusion

(SnSe)_{1-x}(Cu₂Se)_x ($x=0, 0.05$) を SPS 法で作製し、10~573 K の範囲で熱電特性を調査した。 S の $x=0$ の試料を除いて ρ 、 S 、 κ に異方性が確認された。また、 S は正の値を示し、正孔が多数キャリアであることが分かった。 ρ と S は Cu₂Se の相転移によって $x=0$ の試料と異なる振る舞いを示した可能性があるが、 κ には変化が見られなかった。XRD と物性評価から、Cu₂Se を導入できた可能性がある。しかし、予想に反して $x=0$ の試料に比べて ρ が上昇したこと、 κ が低下されなかつたことにより ZT を向上させることはできなかつた。

Reference

- [1] Li-Dong Zhao et al, Nature Vol 508 (2014)
- [2] Yulong Li et al, Energies 6275-6285(2015)
- [3] F.S.Liu et al, Journal of Alloys and Compounds 651 (2015) 648-654

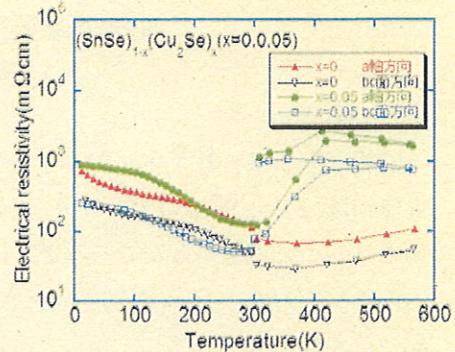


図 2 (SnSe)_{1-x}(Cu₂Se)_x の電気抵抗率 ρ の温度依存性

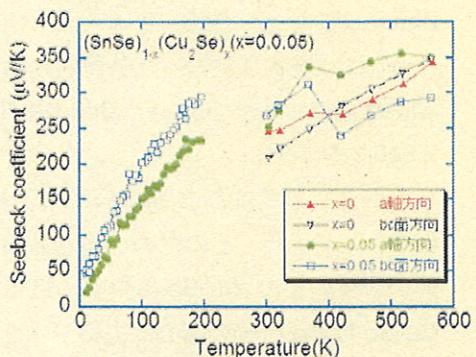


図 3 (SnSe)_{1-x}(Cu₂Se)_x のゼーベック係数 S の温度依存性

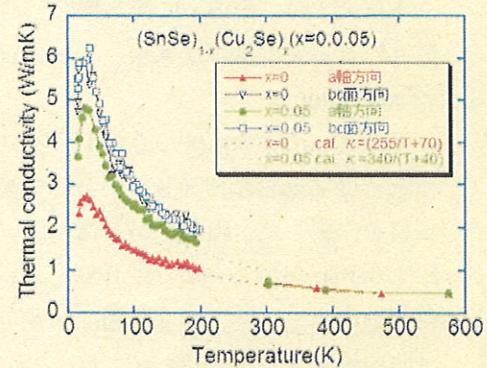


図 4 (SnSe)_{1-x}(Cu₂Se)_x の熱伝導率 κ の温度依存性