

SnSe の熱電変換特性に及ぼすボールミル効果

平成 25 年度入学 藤代・内藤研究室 20213026 笹原隆太

1. Introduction

熱電変換材料は熱と電気を直接相互変換できる材料である。熱電変換材料としての性能は無次元性能指數 $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ と出力因子 $P = S^2 / \rho$ で評価できる (ρ : 電気抵抗率、 S : ゼーベック係数、 T : 絶対温度、 κ : 熱伝導率)。これまでの研究から多くのIV-VI族化合物は比較的良い性能を示す傾向がある。 $PbTe$ 、 $PbSe$ のようなIV-VI族化合物もその中の 1 つであるが、 Pb は EU の Restriction of Hazardous Substances (RoHS) 等により使用が制限されている。 Te もコストの問題から応用には向きである。しかし 2014 年、単結晶 SnSe で $ZT = 2.6$ (923K) の高い熱電性能が報告されたことでこの材料への関心が高まっている^[1]。多くのIV-VI族化合物は $NaCl$ 立方晶構造を有するが、SnSe は層状の斜方晶構造である。層状構造のため、キャリアの閉じ込めによる S の増大、フォノン散乱の増大による κ の低下により高い ZT を示す。 ZT のパラメータはそれが独立ではなくキャリア密度の関数であるため、最適なキャリア密度の探索は困難である。しかし、 κ は電子熱伝導率 K_{el} と格子熱伝導率 K_{ph} の和からなり、 K_{ph} は直接的にはキャリア密度の影響を受けない。そのため、ボールミル等を行い結晶粒径を微細化させることで K_{ph} の低減、さらには ZT の向上が期待できる。そこで本研究では、ボールミルを行った多結晶 SnSe の熱電特性について評価を行った。

2. Experimental

原料の Sn (shot) と Se (powder) を化学量論比に基づいて秤量、石英管に真空封入後、950 °C、6 h 保持で SnSe を合成した。得られたインゴットを乳鉢で 30 min 粉碎し、回転数を変化させ (0, 100, 300, 500 rpm) それぞれ 1 h、Ar 雰囲気中で粉碎を行った。得た粉末を用いて SPS (Spark Plasma Sintering) 法により 50 MPa、500 °C、5 min 真空中で焼結を行った。得られたペレットを SPS 加圧方向に対して垂直・平行方向に沿って切り出し、それぞれ以下の測定を行った。構造評価は粉末 X 線回折(XRD) 法で行った。XRD 法で得た結果を用いて Scherrer の式 $D = K\lambda/(B-b)\cos\theta$ (D : 結晶子サイズ、 K : Scherrer 定数、 λ : 実測した半値幅、 b : 装置の回折線幅、 θ : ピーク位置) から結晶子サイズを求めた。物性評価は ρ を直流四端子法、 S を定常熱流法、 κ は低温域を定常熱流法、高温域をレーザフラッシュ法で $\kappa = dC_p D_T (d: 密度、C_p: 比熱、D_T: 熱拡散率)$ の式から求め、 P と ZT を算出した。また、 ρ 、 κ から Wiedemann-Franz 則 $K_{el} = LT/\rho$ (L : ローレンツ数)、 $K = K_{el} + K_{ph}$ の式を用いて K_{el} 、 K_{ph} を算出した。

3. Results and discussion

図 1 にボールミルを行った SnSe 粉末の X 線回折パターンを示す。全ての試料で SnSe の単相が得られた。回転数 300、500 rpm の粉末ではピークのプロード化を確認し、Scherrer の式より回転数の低いものから順に 132 nm、158 nm、50 nm、10 nm と 300 rpm 以上では結晶子サイズが減少していることを確認した。これらの粉末を用いて作製したバルクの XRD パターンからも SnSe の単相が得られたことを確認した。

図 2 にボールミルを行った SnSe 粉末を用いて SPS を行った試料の加圧方向に対して平行な方向に沿って測定した電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。全ての試料で半導体的な振る舞いを示した。10~300K の低温ではボールミルの回転数の増加とともに電気抵抗率 ρ は増加した。回転数 500 rpm では 0 rpm と比べ室温で約 3.5 倍に増加した。これは結晶粒径が微細化したことによるキャリアの散乱が増加し、移動度が低下したためだと考える。

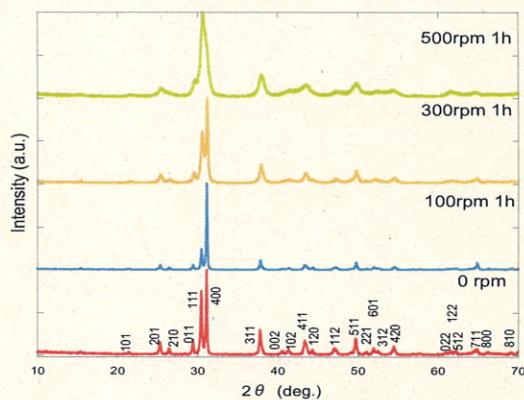


図 1. ボールミルを行った SnSe 粉末の XRD パターン

図3にボールミルを行ったSnSe粉末を用いてSPSを行った試料の加圧平行方向のゼーベック係数Sの温度依存性を示す。全ての試料で温度と共にSは増加した。回転数0 rpmから300 rpmの試料では数 $\mu\text{V/K}$ と大きな変化はないが、500 rpmの試料では0 rpmと比較して室温で約1.2倍に増加した。これは、粒界の増加によりキャリア移動度が低下したためと考える。また、 $S = (k_B/e)\{\ln(N_V/n) + A\}$ の関係式(k_B : Boltzmann定数、e: 電子電荷、 N_V : 状態密度、n: キャリア密度、A: 定数)から、Sと反比例の関係にあるキャリア濃度がボールミルを行ったことで低下した可能性がある。

図4にボールミルを行ったSnSe粉末を用いてSPSを行った試料の加圧平行方向の格子熱伝導率 κ_{ph} の温度依存性を示す。測定による誤差は±0.7%である。Wiedemann-Franzの式より求めた κ_{ph} は減少した。SnSeは ρ の値が高いために κ_{ph} の寄与が大きく、 κ_{ph} が κ の95%以上を占めている。500 rpmの試料の κ は0 rpmの試料と比較して室温で約0.15 W/mK減少した。これは、結晶粒径が微細化したことによるフォノン散乱が増加したためだと考える。300 rpmの試料が0 rpmよりも高い値を示した。 ρ が増加していることから測定の際に試料表面でレーザが反射し、正しく測定できなかつた可能性がある。

図5にボールミルを行ったSnSe粉末を用いてSPSを行った試料の加圧平行方向の無次元性能指数ZTの温度依存性を示す。ボールミルを行った試料は0 rpmの試料よりも低い値を示した。これは、 κ の低減と同時に高い ρ の値が起因したため、加圧平行方向ではZTが向上しなかつたと考える。しかし、ボールミルを行った試料の加圧垂直方向では0 rpmと比較して ρ の増加が小さく、出力因子Pが増加しており、ZTが向上している可能性がある。

4. Conclusion

本研究ではボールミル回転数を変化させたSnSe粉末を用いてSPS法により作製した多結晶SnSeの熱電特性の評価を行った。XRD測定から全ての試料でSnSeの単相が得られ、回転数の増加によって結晶子サイズは減少した。結晶粒径の微細化に伴い、粒界でのキャリアの散乱が増大し電気抵抗率 ρ は増加、フォノン散乱の増大により熱伝導率 κ は減少した。ボールミルを行った試料の加圧平行方向のZTは0 rpmの試料よりも低い値を示し、粒界散乱は κ の低減より ρ の増加に大きな影響を与えたことが分かった。

【参考文献】

- 【1】 Li-Dong Zhao et al. Nature 508, 373 (2014)
- 【2】 Y.Li et al. Energies, (2015), 8, 6275-6285

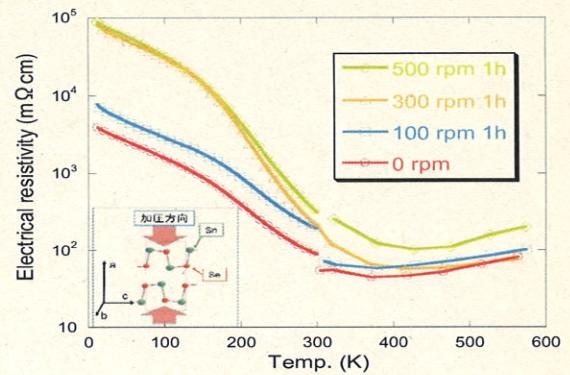


図2. ボールミルを行ったSnSe粉末を用いてSPSを行った試料の電気抵抗率 ρ の温度依存性

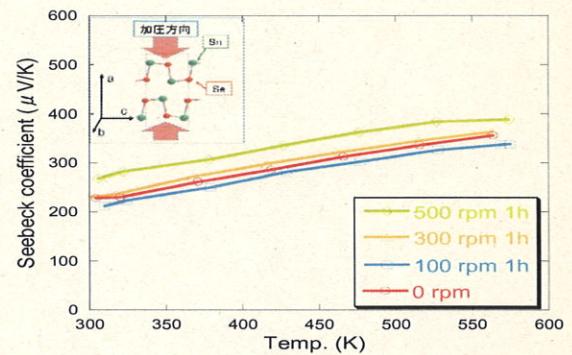


図3. ボールミルを行ったSnSe粉末を用いてSPSを行った試料のゼーベック係数S

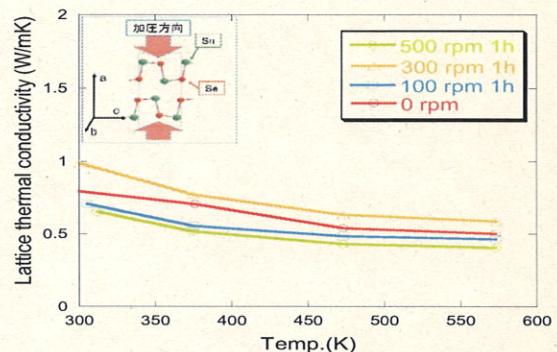


図4. ボールミルを行ったSnSe粉末を用いてSPSを行った試料の格子熱伝導率 κ_{ph} の温度依存性

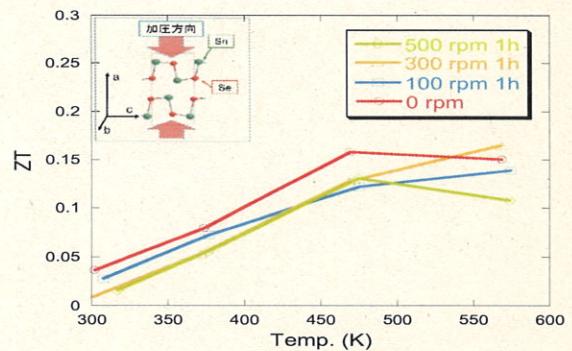


図5. ボールミルを行ったSnSe粉末を用いてSPSを行った試料の無次元性能指数ZTの温度依存性