

正方晶カルコパイライト化合物 ZnSnSb₂ の混晶化による熱電特性への影響

重枝 佑輔^{a)}・永岡 章^{b)}・吉野 賢二^{c)}・西岡 賢祐^{d)}

Impact of Alloying on Thermoelectric Properties in Tetragonal Chalcopyrite Compound ZnSnSb₂

Yusuke SHIGEEDA, Akira NAGAOKA, Kenji YOSHINO, Kensuke NISHIOKA

Abstract

ZnSnSb₂ has tetragonal chalcopyrite compound which is suitable for thermoelectric performance. When this structure of lattice parameter ratio c/a is nearly equal 2.00, its valence band is degeneracy with, multiple bands at same energy state, which leads to the value of Seebeck coefficient increased. However, the Seebeck coefficient of ZnSnSb₂ has low value of 57.8 $\mu\text{V/K}$ at 573 K. The reason is degenerate semiconductor due to high carrier concentration. We investigated the effect on alloying with Mg, Cd and In elements in ZnSnSb₂ for the optimization of carrier concentration.

Keywords: ZnSnSb₂, Chalcopyrite compound, Thermoelectric material, Pseudo-cubic structure,

1. はじめに

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)により 2015 年日本における産業分野からの排熱量が調査され、年間総排熱量は 800 PJ/year であることが報告された¹⁾。この排熱の有効な活用方法として、熱を電気に直接変換することができる熱電発電が注目されている。熱電材料の性能は無次元性能指数(ZT)で評価され、以下の式で表される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

ここで S 、 σ 、 κ 、 T はそれぞれゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率、絶対温度である。また $S^2 \sigma$ は power factor (PF) と呼ばれる。この式より、熱電材料には高いゼーベック係数と電気伝導率、低い熱伝導率が求められる²⁾。

現在実用化されている熱電材料には Bi₂Te₃ や PbTe などがある。これらの材料は良い性能を示す一方、Bi や Te といったレアメタルで構成されるため高価になってしまうことや、Pb の有毒性による環境負荷が問題となっている²⁾。そこで本研究では安価かつ環境負荷が小さい元素で構成された熱電材料である II-IV-V₂ 族カルコパイライト化合物 ZnSnSb₂ に焦点

を当てた。カルコパイライト化合物とは、閃亜鉛鉱構造を持つ III-V 族化合物の III 族原子を II 族原子と IV 族原子に規則的に置き換えた II-IV-V₂ 族化合物、もしくは同じく閃亜鉛鉱構造を持つ II-VI 族化合物の II 族原子を I 族原子と III 族原子に置き換えた I-III-VI₂ 族化合物のことであり、図 1 に示す結晶構造を持つ。

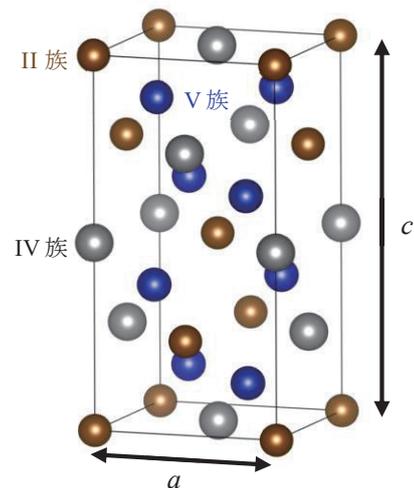


図 1. II-IV-V₂ 族カルコパイライト構造。

閃亜鉛鉱構造が立方晶であるのに対し、カルコパイライト構造は正方晶であることから、結晶場理論より閃亜鉛鉱構造の場合は三重縮退していた価電子帯のバンドが、非縮退バンドと二重縮退バンドに分裂する。しかし、格子定数比 c/a が 2.00 に近い場合、構造の対称性から Pseudo-cubic 構造と扱

a)工学専攻エネルギー系コース大学院生
 b)環境・エネルギー工学研究センター准教授
 c)電気電子プログラム教授
 d)環境・エネルギー工学研究センター教授

うことができ、分裂した非縮退バンドと二重縮退バンドが縮退を起し、三重縮退バンドが生じる。これによりキャリア励起の際、同時に三つのバンドからキャリアが励起されるためポテンシャル差が通常より大きくなる。そのため高い PF が得られると考えられている³⁾。実際にカルコパイライト化合物である $AgGaTe_2$ は 850 K で $ZT=1.4$ ⁴⁾、 $CuGaTe_2$ は 950 K で $ZT=1.4$ ⁵⁾、 $CuInTe_2$ は 823 K で $ZT=1.6$ ⁶⁾ と高い値が報告されている。

過去の我々の報告から、 $ZnSnSb_2$ は $Zn:Sn:Sb=1:5:2$ で真空封入し 573 K で結晶成長を行うことにより $ZnSb+SnSb$ 液相 $\leftrightarrow ZnSnSb_2$ の包晶反応が起こり、組成比が $Zn=22$ at.%, $Sn=28$ at.%, $Sb=50$ at.% の単相 $ZnSnSb_2$ が得られることが分かっている⁷⁾。この材料は格子定数比 c/a が 2.00 に近い P 型半導体である。しかし、ゼーベック係数は 573 K で $57.8 \mu V/K$ と低い。この原因は、組成比が Zn-poor の P 型半導体であることから P 型欠陥である Zn 空孔 (V_{Zn}) が多く存在することで、キャリア濃度が室温で $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高く、縮退半導体となっているためである⁶⁾。そこで本研究では $ZnSnSb_2$ の支配的なアクセプター欠陥である V_{Zn} を制御するため、Zn と同じ II 族元素である Mg や Cd、III 族元素の In を混晶化させることでキャリア濃度を下げ、熱電特性の最適化を図った。

2. 実験方法

$M_{0.1}Zn_{0.9}SnSb_2+5Sn$ ($M=Mg, Cd, In$) となるように組成調整した材料をカーボンコートした石英管に 10^{-4} Pa で真空封入し、500 °C で 24 時間かけ均質化を行い、300 °C で 24 時間かけ結晶成長を行った。得られたサンプルはダイヤモンドカッターにより 5 mm 間隔でスライスし、断面を研磨した。研磨紙は 600 番、2200 番順で使用し、最後に粒径 0.3 μm のアルミナ懸濁液を用いバフ研磨を行った。バフ研磨終了後、アルミナを流水で洗浄し、スライスや研磨の際に付着したワックスを取り除くため、アセトンで丁寧に洗浄した。このようにして得られたウエハを走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) によって組成調査を行った。その後、Sn を取り除くため塩酸でエッチング処理し、得られた粉末サンプルを粉末 X 線回折 (XRD) によって調査し、物質の同定を行った。SEM、EDX には SU-3500 型日立走査型電子顕微鏡を用い、加速電圧を 20 kV として測定を行った。また、XRD は Rigaku 社製の MiniFlex 600-C を用い、X 線源には波長 1.5418 Å の $CuK\alpha$ を使用した。

粉末サンプルを内径 10 mm のカーボンダイスに入れ、7.7 MPa、300 °C で 1 時間、窒素雰囲気中でホットプレスを行うことでウエハを作製し、ホール効果測定によって室温でのキャリア濃度を調査した。ホール効果測定には ECOPIA 社製の HMS-3000SP Hall Effect Measurement System を使用した。また、323~573 K における電気伝導率とゼーベック係数を ULVAC 社製の熱電特性評価装置 ZEM-3 により 50 K 間隔で評価した。

結果

3.1 混晶結晶

各混晶と非混晶 $ZnSnSb_2$ の XRD 測定結果を図 2 に示す。混晶化により $SnSb$ の異相が見られたが主要なピークは $ZnSnSb_2$ であった。また SEM、EDX より $ZnSnSb_2$ に M が 1~3 at.% 程度混晶されていることを確認した。

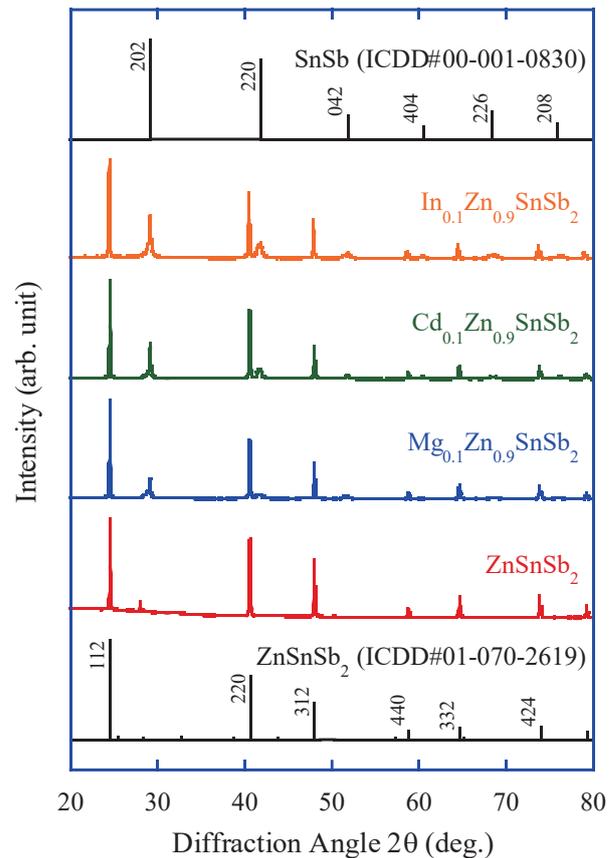


図 2. $M_{0.1}Zn_{0.9}SnSb_2$ の XRD パターン。

3.2 熱電特性評価

非混晶 $ZnSnSb_2$ と各混晶 $ZnSnSb_2$ の室温でのキャリア濃度を表 1 に示す。キャリア濃度はいずれも 10^{19} ~ 10^{20} cm^{-3} 程度であり、大きな変化は見られなかった。

各混晶と非混晶 $ZnSnSb_2$ の電気伝導率温度依存性を図 3 に示す。非混晶の場合、温度上昇に従って電気伝導率が減少する金属的な挙動を示したが、混晶化により高温で電気伝導率が上昇している。これは混晶化によって生じた新たな欠陥準位にキャリアが励起されたことが原因であると考えられる。

表 1. $M_{0.1}Zn_{0.9}SnSb_2$ のキャリア濃度。

	Carrier concentration (cm^{-3})
$ZnSnSb_2$	1.24×10^{19}
$Mg_{0.1}Zn_{0.9}SnSb_2$	1.01×10^{19}
$Cd_{0.1}Zn_{0.9}SnSb_2$	4.01×10^{20}
$In_{0.1}Zn_{0.9}SnSb_2$	6.94×10^{19}

各混晶と非混晶 $ZnSnSb_2$ のゼーベック係数温度依存性を図 4 に示す。キャリア濃度に大きな変化がなかったにもかかわらず、ゼーベック係数は混晶化によりいずれも減少した。この原因として格子定数比 c/a の影響を考えた。格子定数比 c/a は図 2 の XRD 結果により求めることができる。正方晶における (hkl) 面と隣接する面との距離 d は以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

また、 d は X 線の波長を λ 、格子面への入射角を θ とするとブラッグの回折条件より、

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

で表される。本研究では X 線源が $CuK\alpha$ であることから $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ である⁸⁾。これにより各サンプルの格子定数比 c/a を求めた。

図 5 に 573 K における格子定数比 c/a と PF の関係を示す。混晶化により格子定数比 c/a は 2.00 から離れ、 PF が減少していることがわかる。その差は 0.001 程度と非常に小さいが、I-III-VI₂ 族カルコパイライト化合物である $CuInTe_2$ における Te に対し Sb を 2 at.% 混晶した $CuInTe_{1.98}Sb_{0.02}$ においてゼーベック係数が減少することが報告されており、その原因は密度汎関数理論に基づいた第一原理計算プログラム (CASTEP) より、価電子帯の三重縮退が解消されたためと考察している⁹⁾。本研究での混晶割合は Zn に対して M が 10 at.% と多いため同様に三重縮退の解消が考えられる。以上のことから混晶化により PF が減少した原因は、格子定数比 c/a が 2.00 から離れたことで価電子帯の三重縮退が解消されたためと考える。

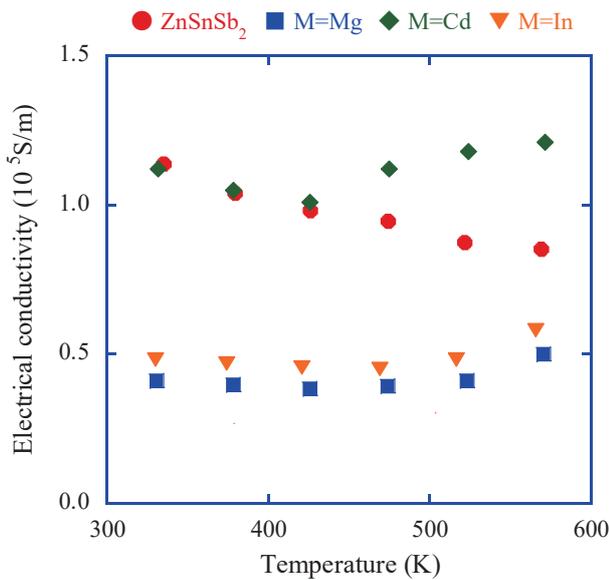


図 3. 電気伝導率の温度依存性。

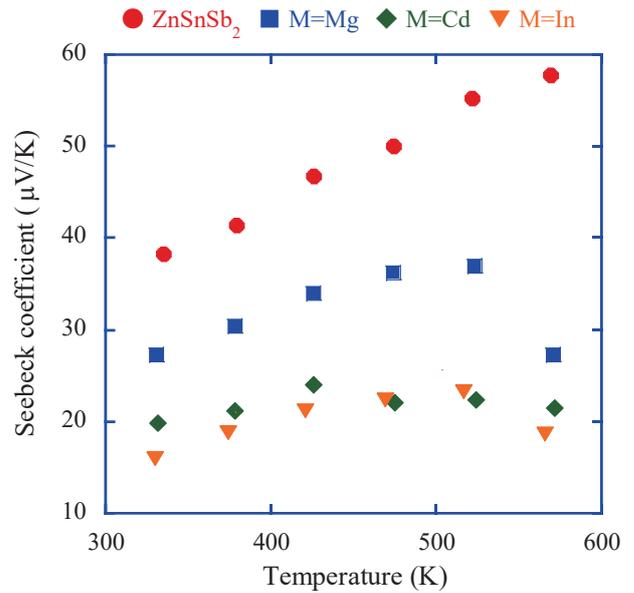


図 4. ゼーベック係数の温度依存性。

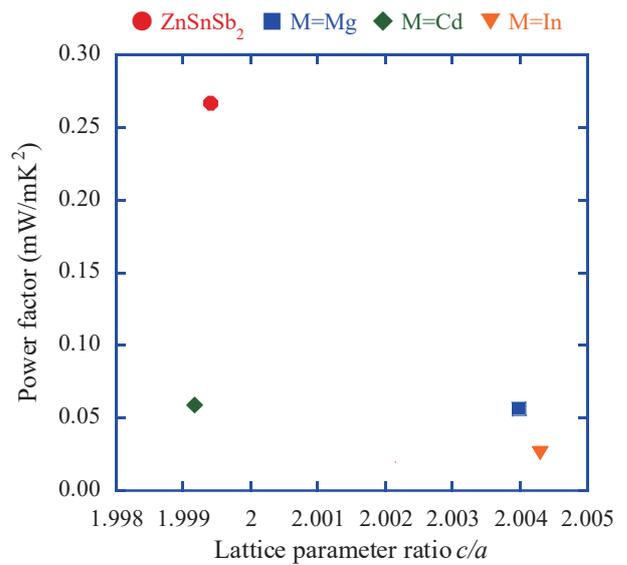


図 5. 573 K における格子定数比による PF の変化。

3. 結論

$ZnSnSb_2$ の支配的なアクセプター欠陥である V_{Zn} を制御しキャリア濃度を下げるため、Mg、Cd、In 混晶化させることで熱電特性の最適化を図った。

$M_{0.1}Zn_{0.9}SnSb_2+5Sn$ (M=Mg, Cd, In) で組成調整した材料を、300 °C で 24 時間かけ結晶成長させた。その後、塩酸によるエッチングにより Sn を取り除き、得られた粉末を 300 °C、7.7 MPa で 1 時間、窒素雰囲気中でホットプレスを行い、M が 1~3 at.% 混晶された $M_{0.1}Zn_{0.9}SnSb_2$ ウエハを作製した。しかし、キャリア濃度は $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となり大きな変化は見られなかった。電気伝導率の温度依存性は非混晶の場合、温度上昇に伴い減少する金属的な挙動だったが、混晶を行った場合、

欠陥準位が新たに生じたことで、そこへのキャリア励起が起こり高温で電気伝導率が上昇した。また、ゼーベック係数はキャリア濃度が増加していきながらも変わらず、いずれの混晶においても減少した。この原因は、非混晶 ZnSnSb_2 の格子定数比 c/a は 1.999 だったのに対し、混晶化により理想値 2.00 から離れたことで、価電子帯の三重縮退が解消されてしまい、ゼーベック係数が減少したためだと考える。そのため混晶化により熱電特性の最適化を図る際は c/a に注意し 2.00 から離れないように制御する必要があると考える。

参考文献

- 1) 小菅厚子, 舟橋良次, 塩見淳一郎, 野々口斐之: 次世代熱電変換材料・モジュールの開発-熱電発電の黎明-, シーエムシー出版, 2020.
- 2) 寺崎一郎: 熱電材料の物質科学, 内田老鶴圃, 2017.
- 3) J. Zhang, R. Liu, N. Cheng, Y. Zhang, J. Yang, C. Uher, X. Shi, L. Chen, and W. Zhang: High-Performance Pseudocubic Thermoelectric Materials from Non-cubic Chalcopyrite Comopund, *Adv. Mater.* Vol. 26, 3848-3853, 2014.
- 4) Y. Zhong, D. Sarker, T. Fan, L. Xu, X. Li, G. Z. Qin, Z. K. Han, and J. Cui: Computationally Guided Synthesis of High-Performance Thermoelectric Materials: Defect Engineering in AgGaTe_2 , *Adv. Electron. Mater.* Vol. 7, 2001262, 2021.
- 5) T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G. J. Snyder, A. Harnwungmong, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka: Chalcopyrite CuGaTe_2 : A High-Efficiency Bulk Thermoelectric Material, *Adv. Mater.* Vol. 24, 3622-3626, 2012.
- 6) Y. Luo, J. Yang, Q. Jiang, W. Li, D. Zhang, Z. Zhou, Y. Cheng, Y. Ren, and X. He: Progressive Regulation of Electrical and Thermal Transport Properties to High-Performance CuInTe_2 Thermoelectric Materials, *Adv. Energy Mater.* Vol. 6, 1600007, 2016.
- 7) Y. Shigeeda, A. Nagaoka, K. Yoshino, and K. Nishioka: Growth and thermoelectric characterization of chalcopyrite ZnSnSb_2 with pseudocubic structure, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 161, 110417, 2022.
- 8) 山口高光: 粉末 X 線による材料分析, 講談社サイエンス, 1993.
- 9) Y. Luo, J. Yang, Q. Jiang, W. Li, D. Zhang, Z. Zhou, Y. Cheng, Y. Ren, and X. He: Progressive Regulation of Electrical and Thermal Transport Properties to High-Performance CuInTe_2 Thermoelectric Materials, *Adv. Energy Mater.* Vol. 6, 1600007, 2016.