Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 34 (1961)
Heft: IV

Artikel: Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von SnSe2
Autor: Busch, C. / Fröhlich, C. / Hulliger, F.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113181

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 07.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $SnSe_2$

von **G. Busch, C. Fröhlich** und **F. Hulliger**
Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

und **E. Steigmeier**
AG. Brown, Boveri & Cie., Baden

(17. II. 1961)

Abstract. We have prepared single crystals of the semiconducting compound $SnSe_2$ by sublimation and by the Bridgman technique. X-ray analysis showed the structure of the undeformed compound to be of the CdI_2 type with $a = 3{,}811$ Å, $c = 6{,}137$ Å. Resistivity and Hall effect measurements lead to an energy gap of 1 eV. Investigations of the Seebeck effect and thermal conductivity were carried out in the range 240° to 370° K. Energy flux by radiation through the crystal was found to enhance the thermal conductivity appreciably.

1. Einleitung

Untersuchungen über den Leitungscharakter von Verbindungen mit CdJ_2-Struktur einerseits und die Suche nach thermoelektrisch interessanten Substanzen andererseits führten uns vom Musivgold SnS_2, einem graphitartigen Isolator, zum entsprechenden Selenid $SnSe_2$. Die Literaturangaben über das Zustandsdiagramm des Systems Sn–Se widersprechen sich teilweise für den in Frage kommenden Bereich[1]). Wohl wird die Existenz der Verbindungen $SnSe_2$ (neben SnSe und Sn_2Se_3) gemeldet; ihre Struktur konnte jedoch nicht bestimmt werden[2]).

2. Herstellung von $SnSe_2$

$SnSe_2$ wurde in gechlorten, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasröhrchen aus den spektroskopisch reinen Elementen im Ofen zusammengeschmolzen. Die schiefergraue, graphitartige Verbindung erstarrt sehr grobkristallin mit grossen glänzenden Kristallflächen. Aus der Abkühlungskurve ergab sich ein Erstarrungspunkt von 629 ± 5°C. Anzeichen für eine Phasenumwandlung konnten nicht festgestellt werden.

Einige Proben wurden unter kontrolliertem Selendampfdruck zonengeschmolzen. Im Vakuum verliert nämlich die Verbindung oberhalb 300°C Selen. Die hohe Temperatur (ca. 540°C), auf der das ganze System gehalten werden musste, begünstigt natürlich die Rückdiffusion von Verunreinigungen, so dass kein grosser Reinigungseffekt erwartet werden konnte. Wir hofften jedoch, auf diese Weise gleichzeitig zu grösseren Einkristallen zu gelangen. Brauchbare Einkristallstücke von 20–30 mm Länge und 10 mm Durchmesser erhielten wir allerdings erst mit der Bridgman-Methode, bei einer Absenkgeschwindigkeit von 2 mm/Std. und einem Temperaturgradienten von 180°/cm. Durch Einschmelzen eines nach oben geöffneten Trichters in das abzusenkende Quarzrohr konnte eine Selektionierung der Primärkristallite und eine bessere Ableitung der Erstarrungswärme erzielt werden. Zwar entstehen die Kristalle nach dieser Methode nicht völlig spannungsfrei, was gerade beim $SnSe_2$ von Bedeutung sein kann.

Um Auskunft über die Grössenordnung der Gitterwärmeleitfähigkeit zu erhalten, wurde an polykristallinen Proben die Mikrohärte bestimmt. Im Mittel ergab sich ein Wert von 30 kg/mm², im Vergleich zu 240 kg/mm² für InSb und 900 kg/mm² für Ge.

3. Struktur von $SnSe_2$

Pulveraufnahmen von $SnSe_2$ waren völlig analog jenen von SnS_2, welchem die CdJ_2-Struktur zugeschrieben wird. Wie beim SnS_2 traten aber auch beim $SnSe_2$ zusätzliche Interferenzlinien auf, und zwar nicht bei jeder Probe dieselben. Es scheint, dass mechanische Spannungen beim Erstarren und Abkühlen sowie auch die mechanische Beanspruchung beim Pulverisieren*) die Entstehung einer weiteren Modifikation begünstigen, wie es beim Graphit der Fall ist[3]). $SnSe_2$, welches nach dem Pulverisieren 10 Tage auf 530°C gehalten wurde, zeigte immer noch Anzeichen einer gestörten Struktur. Hochtemperaturaufnahmen liessen zwischen 200°C und 500°C keine Phasenumwandlung erkennen.

Um möglichst spannungsfreie Kristalle zu erhalten, wurden bei 300°C und 400°C Kristalle aus der Gasphase gezüchtet. Die sechseckigen, dünnen Kristallplättchen waren 1–4 mm gross. Drehkristallaufnahmen in beiden Achsenrichtungen an zwei gut ausgebildeten Kriställchen zeigten nur die der CdJ_2-Struktur entsprechenden Interferenzen. Einige der bei 300°C entstandenen Kriställchen wurden mit einer Rasierklinge zerschnitten und davon mit Siliziumpulver als Eichsubstanz 4 verschiedene Debye-Scherrer-Aufnahmen hergestellt. Auf diesen Röntgen-Diagrammen waren

*) Diese Erklärung verdanken wir Herrn Prof. Dr. F. LAVES, dem wir auch für die Guinier- und Präzessionsaufnahmen sowie für sein Interesse an diesem Problem herzlich danken möchten.

keine Fremdlinien sichtbar. Die daraus ermittelten Gitterkonstanten sind

$$a = 3{,}811 \pm 0{,}002 \text{ Å} \qquad c/a = 1{,}610 .$$
$$c = 6{,}137 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$

Die trigonale Einheitszelle (C 6-Typ) ist charakterisiert durch

$$\text{Sn in } (000) , \quad \text{Se in } \pm \left(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,z\right) .$$

Unter der Annahme $z = 1/4$ erhält man für den Abstand Sn–Se 2,68 Å, was gut übereinstimmt mit dem auf Grund der Paulingschen Radien für nichtmetallisches $SnSe_2$ erwarteten Wert von 2,67 Å.

Das Gitter von $SnSe_2$ besteht aus einer nur schwach deformierten hexagonalen «Kugelpackung» von Anionen, deren Oktaederlücken zur Hälfte durch Kationen besetzt sind, und zwar so, dass senkrecht zur c-Achse Schichten

$$\cdots \text{Se} - \text{Sn} - \text{Se} \cdots \text{Se} - \text{Sn} - \text{Se} \cdots$$

entstehen. Die Bindungen innerhalb einer Schicht sind vorwiegend kovalent. Zwischen den Schichten wirken hauptsächlich Van-der-Waals-Kräfte, was sich in einer perfekten Spaltbarkeit senkrecht zur c-Achse äussert.

Das kubische Analogon zum CdJ_2-Typ bildet der $CdCl_2$-Typ. Im $CdCl_2$-Gitter besetzen die Kationen jede zweite Schicht der Oktaderlücken einer kubischen Anionenpackung. Ausgehend von der CdJ_2-Struktur $[a, c, (c/a)_{\text{ideal}} = 2\sqrt{2/3}]$ lauten die Gitterkonstanten für die entsprechende nicht deformierte $CdCl_2$-Struktur in der hexagonalen Beschreibung

$$a' = 2\,a , \quad c' = 3\,c , \quad \frac{c'}{a'} = \frac{3}{2}\,\frac{c}{a} = 2{,}45 .$$

Durch Kombination von hexagonalen und kubischen Schichten gelangt man zu verschiedenen neuen Strukturen. Solche polytype Strukturen sind möglich, wenn eine Verbindung in einem kubischen und einem hexagonalen Grundgitter*) kristallisieren kann; Beispiele dafür sind SiC, ZnS, $CdBr_2$. Wir vermuten, dass $SnSe_2$, wie auch SnS_2, zu diesen Typen gehören. Eine Wechselstruktur mit 2 CdJ_2-Lagen und 1 $CdCl_2$-Lage entspräche dem bei sublimierten Kriställchen gefundenen $c_0 \approx 29{,}8$ Å.

*) Ein Grundgitter ist aufgebaut durch Anionen in den Lagen einer kubischen oder hexagonalen dichtesten Kugelpackung.

Die kongruent schmelzende Verbindung SnSSe kristallisiert ebenfalls im CdJ_2-Gitter mit

$$a = 3{,}716 \pm 0{,}003\ \text{Å} \qquad c/a = 1{,}63\,.$$
$$c = 6{,}050 \pm 0{,}005\ \text{Å}$$

Vorläufige Widerstandsmessungen an einer polykristallinen Probe ergaben $\Delta E \approx 1{,}2$ eV bei einem Zimmertemperaturwiderstand von $\sim 10^6\,\Omega$ cm. Die thermoelektrisch aussichtsreichere Verbindung SnSeTe konnte weder durch Schmelzen noch durch Sintern hergestellt werden.

An einigen nach der Bridgman-Methode gezüchteten Einkristallen von $SnSe_2$ wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen angestellt*). Mit Triafol liessen sich dünne Einkristallschichten abziehen, welche für Elektronenstrahlen von 60 bis 100 kV durchstrahlbar waren. Elektronenmikroskop-Aufnahmen von solchen Schichten (Fig. 1) zeigen ein über die

Fig. 1
Elektronenmikroskopaufnahme von $SnSe_2$

ganze Fläche verteiltes Netz von dicken Balken mit einer Breite von 0,5 bis 2 μ. Dazwischen verlaufen feine Linien meist parallel zu den Balken oder als deren Fortsetzung. In den einzelnen Feldern sind

*) Diese Untersuchungen wurden durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Dr. W. Hugi, AG. Brown, Boveri & Cie., Baden, ermöglicht, wofür wir ihm herzlich danken.

verschiedene Anordnungen von Versetzungen sichtbar. Die Balken erscheinen nur auf durchstrahlten Schichten, nicht aber auf den Spaltflächen, wie durch beschattete Replika festgestellt wurde. Bei Dunkelfeldbeleuchtung bleiben sie erhalten. Der Kontrast wird also nicht durch Absorption, sondern durch Streuung der Elektronen hervorgerufen, d. h. es handelt sich um Subkorngrenzen. Die durch die Balken umrahmten Gebiete sind gegeneinander leicht verdrehte Körner, bei denen die c-Achse uugefähr parallel bleibt. Durch Feinbereichsbeugung wurde eine solche Subkorngrenze und ihre Umgebung näher untersucht. Beiderseits der Balken erhielten wir eindeutig hexagonale Diagramme mit $a = 3{,}81$ Å, deren a-Achsen um ca. 2° gegeneinander verdreht waren. Im Innern des Balkens hingegen ist das hexagonale Gitter gestört.

4. Leitfähigkeit und Hall-Effekt

Für die Messung der Leitfähigkeit und des Hall-Effektes wurden Plättchen von $1 \times 2 \times 12$ mm³ geschliffen oder von Einkristallen abgespalten. Diese wurden mit einer Wechselstromapparatur nach der von JAGGI und SOMMERHALDER[4]) beschriebenen Stromwandlermethode ausgemessen. Das Magnetfeld war dabei immer parallel zur c-Achse, der Strom senkrecht zur c-Achse gerichtet. Leider ist es nicht gelungen, Plättchen von genügender Grösse mit anderer Kristallorientierung herauszuschneiden, da die Spaltbarkeit senkrenkt zur c-Achse ausserordentlich gross ist. Sonden und Stromzuführungen bestanden aus Wolframdrähten von 0,12 mm Durchmesser. Die Tieftemperaturmessungen wurden in einem Gaskryostaten ausgeführt, die Hochtemperaturmessungen (mit Ausnahme von Probe 1, die im Vakuum gemessen wurde) in einem mit reinem Argon (99,99%) gefüllten Vakuumofen.

In Figur 2 und 3 sind die elektrische Leitfähigkeit und der Hall-Effekt von zwei polykristallinen und drei einkristallinen Proben dargestellt. Die einkristallinen Proben waren immer p-Typen. Der Einfluss des Zonenschmelzens ist aus dem Unterschied der Proben 1 und $2z$ deutlich ersichtlich. Bei den reineren Proben konnten oberhalb 500° K Tempereinflüsse auf die Leitfähigkeit und den Hall-Effekt beobachtet werden ($9zA$,2), wobei die Leitfähigkeit ab- und der Hall-Effekt zunahm, so dass die Hall-Beweglichkeit konstant blieb. Wir vermuten, dass während der Temperzeit von etwa 32 h eine beträchtliche Anzahl von Störstellen in die Probe hineindiffundiert ist. Möglicherweise ist dieser Effekt auch durch Verdampfen von Selen hervorgerufen worden. Ähnliche Tempereffekte wurden von ASANABE[5]) schon bei SnSe beobachtet. Eine Abschätzung der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit ist möglich durch einen Vergleich der beiden Proben $2z$(polykristallin) und $2zA$ (einkristallin) gleicher Reinheit.

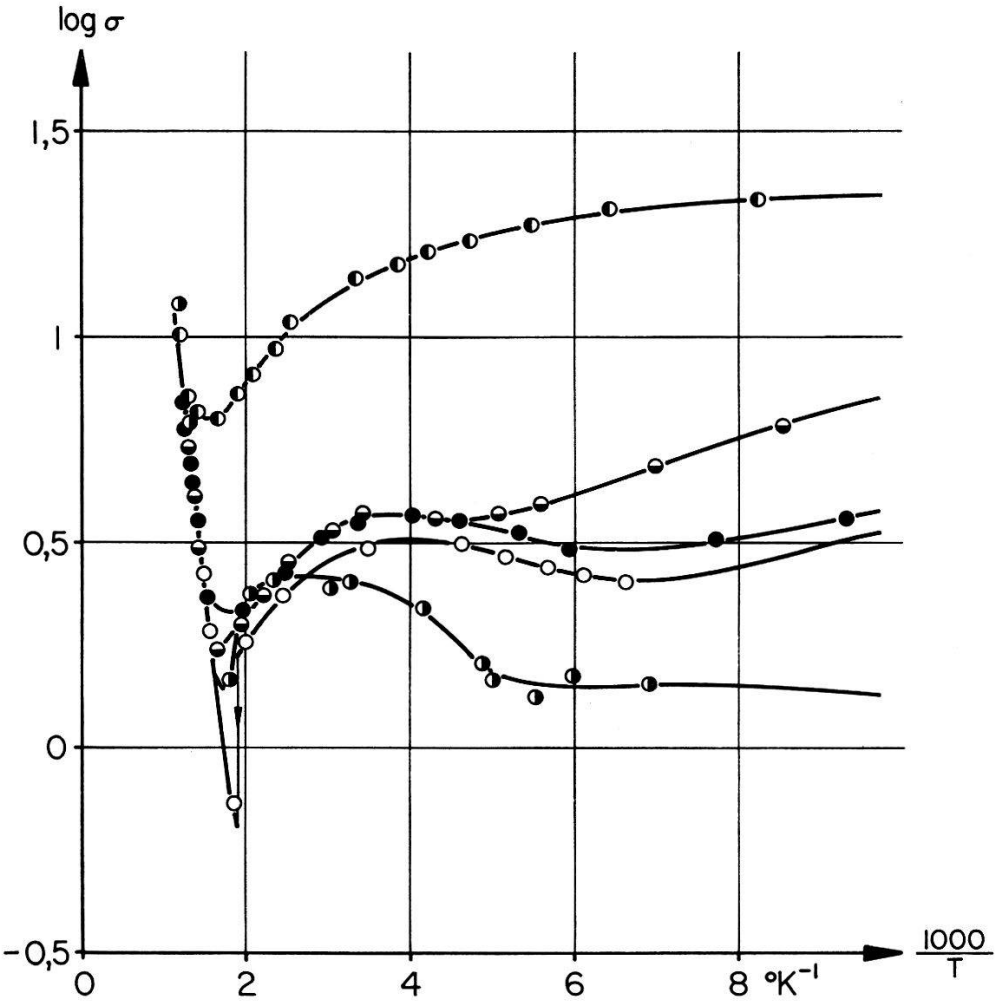

Fig. 2
Elektrische Leitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur. Probenbezeichnung siehe Fig. 3. σ in Ω^{-1} cm^{-1}.

Mit Hilfe der von BRECKENRIDGE *et al.*[6]) angegebenen Beziehung

$$\frac{R_{\max}}{R_{\text{const}}} = \frac{(b-1)^2}{4\,b}$$

wurde aus den Hall-Koeffizienten der p-Typen das Beweglichkeitsverhältnis abgeschätzt. Es ergibt sich $b \approx 4$. Damit erhält man aus der Hall-Beweglichkeit bei 100° K für die Beweglichkeit der Löcher $\mu_p \approx$ 80 cm²/V sec und für die der Elektronen $\mu_n \approx 320$ cm²/V sec. Die aus den elektrischen Messungen bestimmte Aktivierungsenergie ΔE_0 beträgt $1{,}0 \pm 0{,}1$ eV.

Die Hall-Beweglichkeit verläuft proportional zu $T^{-1,3}$ bis $T^{-1,5}$. Bei den Proben $2zA$ und $9zA$,1, die nur 0,13 mm bzw. 0,06 mm dick waren, ergab sich eine Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit anfänglich wie $T^{-1,1}$; der Exponent stieg mit fortschreitendem Tempern auf

– 1,5. Dies ist wohl nach DEXTER und SEITZ[7]) auf Streuung an Versetzungen zurückzuführen, die mit zunehmender Temperung ausheilen.

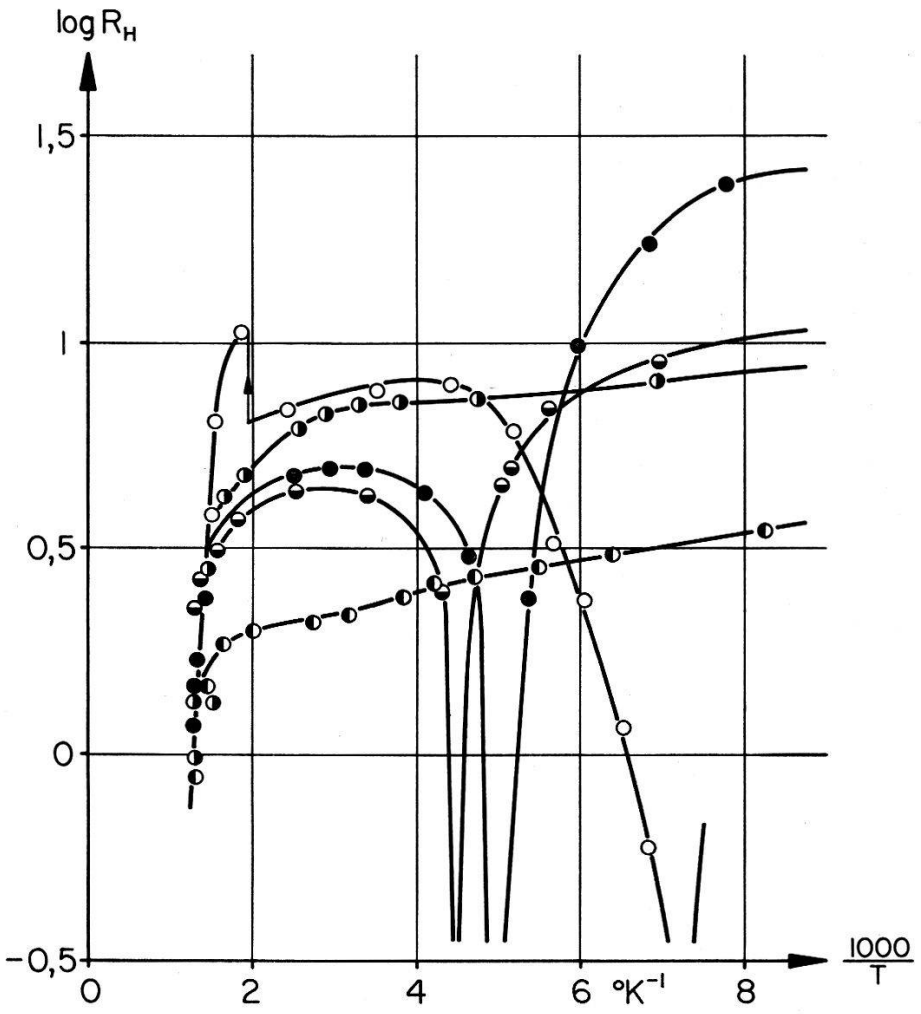

Fig. 3

Hall-Koeffizient in Funktion der reziproken Temperatur. R_H in $cm^3/A \cdot sec$.

◐ 1	polykristallin	$n_s = 2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}
◑ 2z	polykristallin	$n_s = 6 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}
◒ 2zA	⊥ c-Achse	$n_s = 6 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}
● 9zA,1	⊥ c-Achse	$n_s = 2 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}
○ 9zA,2	⊥ c-Achse	

5. Thermospannung und Wärmeleitfähigkeit

Figur 4 und Figur 5 zeigen Messungen der differentiellen Thermospannung und der Wärmeleitfähigkeit von $SnSe_2$ zwischen 240° und 370° K. Sie wurden ausgeführt mit einer von FRÖHLICH[8]) nach dem Prinzip der stationären Absolutmethode gebauten Apparatur, die in diesem Temperaturbereich eine Genauigkeit von $\pm$ 10% besitzt. Die Probengrösse betrug etwa $8 \times 8 \times 8$ mm^3. Im Gegensatz zu den elektrischen Mes-

sungen war es hier möglich, die Anisotropie direkt zu messen. Wie aus Figur 6 ersichtlich ist, beträgt sie für die Wärmeleitfähigkeit bei 250° K

$$\lambda_{g\perp} \approx 6\,\lambda_{g\parallel}\,.$$

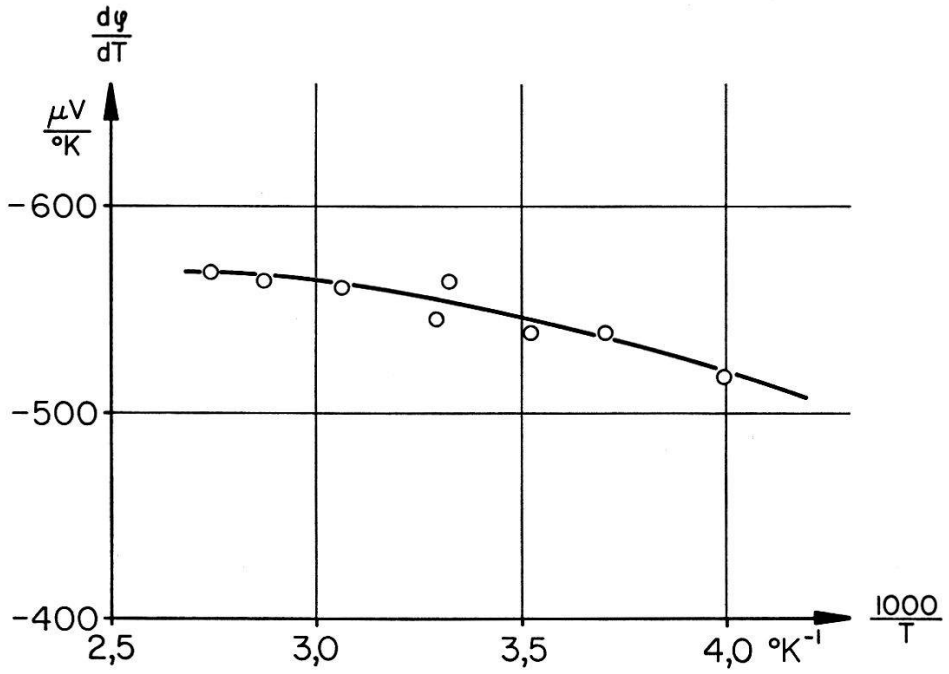

Fig. 4
Absolute differentielle Thermospannung in Funktion der reziproken Temperatur. Probe 7*A* ⊥ *c*-Achse

Für die Gitterleitung wird versuchsweise nach PEIERLS[9]) und in Übereinstimmung mit einigen Experimenten (zitiert in [10])) $\lambda_g \sim T^{-1}$ angenommen. Damit ergibt sich für die Ladungsträgerleitfähigkeit der in Figur 6 dargestellte Verlauf. Der Ladungsträgeranteil wurde nach der von DAVYDOV und SHMUSHKEVITSCH[11]) und PRICE[12]) für den Fall von Nichtentartung und thermischer Streuung berechneten Formel abgeschätzt. Es zeigt sich sofort, dass dieser Beitrag bei weitem nicht genügt, um den Hochtemperaturanstieg zu erklären, denn er beträgt weniger als $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ cal/cm sec °K. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass durch Strahlungsleitung zusätzliche Energie transportiert wird, da $SnSe_2$ mit einer Breite der verbotenen Zone von 1 eV für Wärmestrahlung durchlässig ist. Unter gewissen vereinfachenden Bedingungen leitete GENZEL[13]) für die Strahlungsleitung folgende Formel ab:

$$\lambda_s = \frac{16}{3}\,\frac{n^2\,\sigma_0\,T^3}{\alpha}\,,$$

worin n der Brechungsindex, σ_0 die Stefan-Boltzmann-Konstante und α

der Absorptionskoeffizient ist. Eine Abschätzung von λ_s für zwei Absorptionskoeffizienten $\alpha = 2{,}8\ cm^{-1}$ und $\alpha = 1/d = 1{,}6\ cm^{-1}$ (d = Probendurchmesser) ergibt die in Figur 6 eingetragenen berechneten Werte. Für den Brechungsindex wurde der von KOSTYSHIN[14]) an polykristallinem $SnSe_2$ gemessene Wert ($n = 2{,}75$) eingesetzt. Dabei zeigt es sich, dass die Strahlungsleitung einen Beitrag zur Wärmeleitung liefern könnte, wie er auch wirklich beobachtet wurde. Interessant ist ferner,

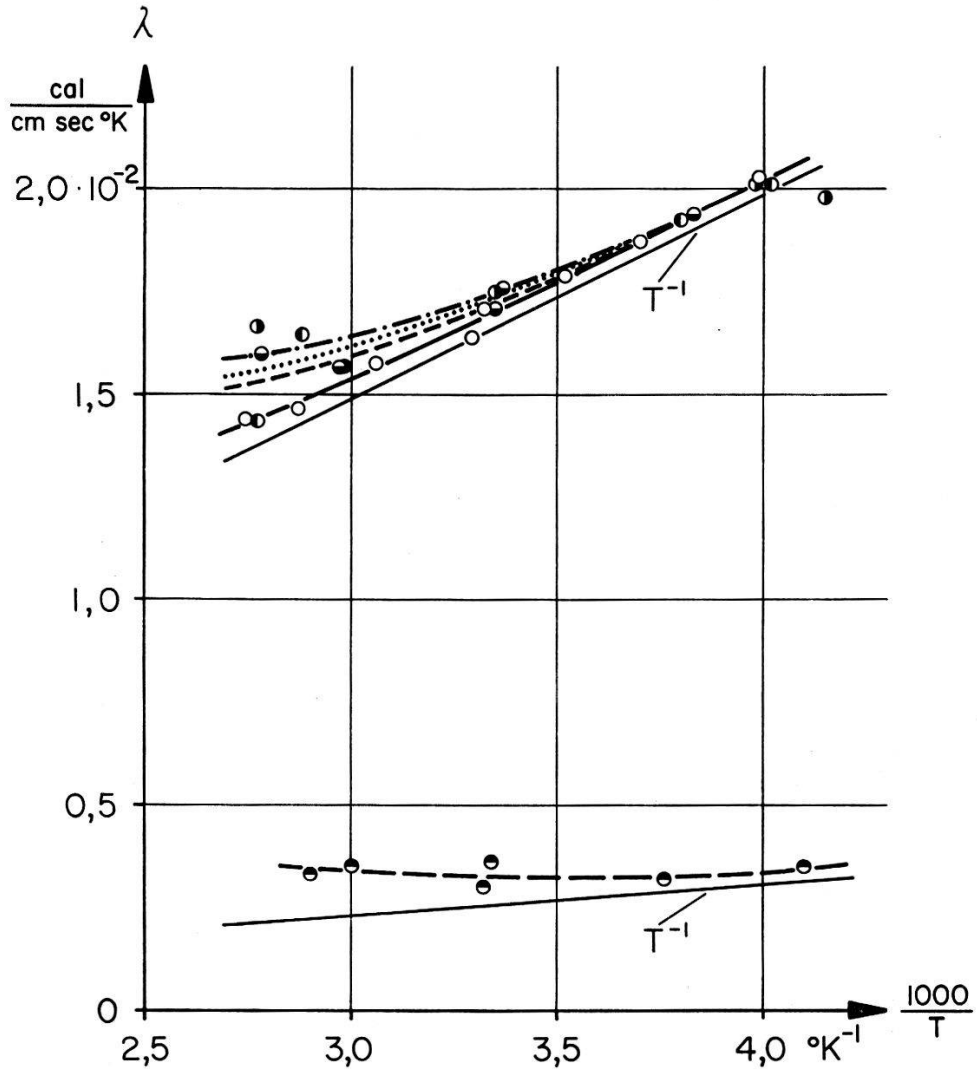

Fig. 5

Wärmeleitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur

— · — · —	0 polykristallin	$n_s = 2 \cdot 10^{17}\ cm^{-3}$
·····	$9zA \perp c$-Achse	$n_s = 2 \cdot 10^{17}\ cm^{-3}$
– – – – – –	$10zA \perp c$-Achse	$n_s = 6 \cdot 10^{17}\ cm^{-3}$
———	$7A \perp c$-Achse	$n_s = 6 \cdot 10^{17}\ cm^{-3}$
— — —	$10zA \parallel c$-Achse	$n_s = 6 \cdot 10^{17}\ cm^{-3}$

Die Werte für die Proben 0 bzw. $10zA \perp$ sind um -11% reduziert bzw. um $+9\%$ erhöht worden, so dass die Kurven bei tiefen Temperaturen zusammenfallen.

dass die reineren Proben 0 und 9*zA* in Übereinstimmung mit dieser Erklärung einen etwas grösseren Hochtemperaturanstieg zeigen als die übrigen Proben.

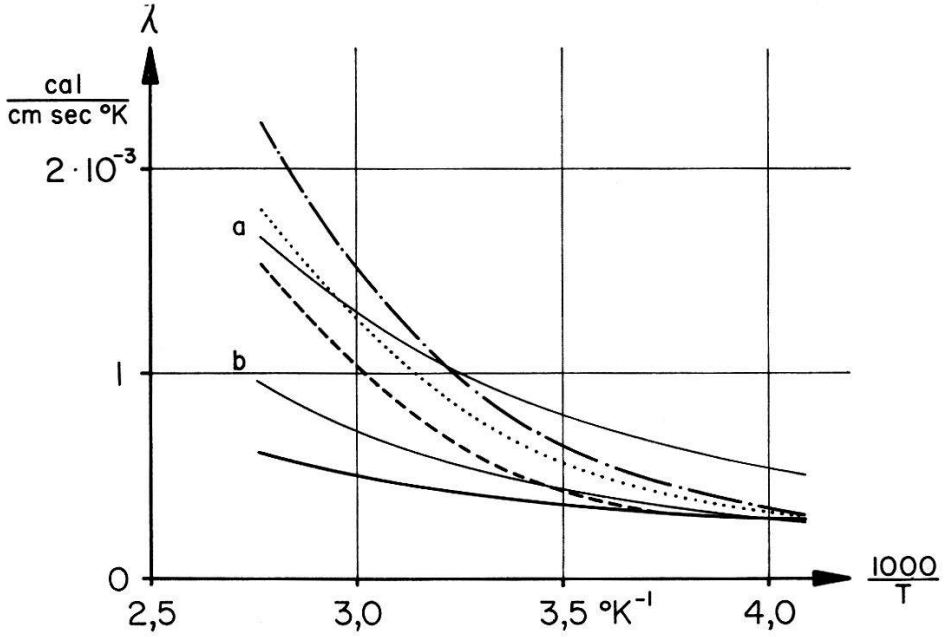

Fig. 6

Differenz zwischen gemessener Wärmeleitfähigkeit und extrapolierter Gitterleitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur. Berechnete Strahlungsleitung für $\alpha = 1{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Kurve *a*) und für $\alpha = 2{,}8\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Kurve *b*). Übrige Bezeichnungen wie in Fig. 5.

Wir danken dem Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

1) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys (New York 1958), p. 1186.
2) L. S. Palatnik und V. V. Levitin, Dokl. Akad. Nauk *96*, 975 (1954).
3) F. Laves und Y. Baskin, Z. Krist. *107*, 337 (1956).
4) R. Jaggi und R. Sommerhalder, Helv. Phys. Acta *32*, 167 (1959).
5) S. Asanabe, J. Phys. Soc. Japan *14*, 281 (1959).
6) R. G. Breckenridge, R. F. Blunt, W. R. Hosler, H. P. R. Frederikse, J. H. Becker und W. Oshinsky, Phys. Rev. *96*, 571 (1954).
7) D. L. Dexter und F. Seitz, Phys. Rev. *86*, 964 (1952).
8) C. Fröhlich, Diplomarbeit ETH, 1961 (unveröffentlicht).
9) R. E. Peierls, Quantum Theory of Solids (Oxford 1955), p. 51.
10) G. Busch und E. Steigmeier, Helv. Phys. Acta *34*, 1 (1961).
11) B. Davydov und I. Shmushkevitch, Uspekhi Fiz. Nauk *24*, 21 (1940).
12) P. J. Price, Phil. Mag. *46*, 1252 (1955).
13) L. Genzel, Z. Physik *135*, 177 (1953).
14) M. T. Kostyshin, Optika i Spektrosk. *5*, 71 (1958).