

# Sr 置換した BiCuSeO 系材料の熱電変換特性とボールミル効果

平成 24 年度入学 藤代・内藤研究室 20212006 石澤 衛

## 1. Introduction

熱電変換材料は材料の両端に温度差を加えることで電位差(起電力)が生じるゼーベック効果を利用したものであり、温度差から発電することができる。従って、工場などの廃熱を有用な電気エネルギーとして回収できることが期待されている。熱電変換材料の変換効率は無次元性能指数  $ZT (= S^2 T / \rho \kappa)$  や電気的寄与を示す出力因子  $P (= S^2 / \rho)$  で評価される。ここで、 $S$  はゼーベック係数、 $\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導率、 $T$  は絶対温度である。変換効率が 10% を超える  $ZT > 1$  が実用可能な材料の目安であり、これを達成するためには大きな  $P$  と小さな  $\kappa$  を持つ材料が求められる。

従来の材料は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{PbTe}$  などの重金属系材料であり、有毒性、高価格、高温大気中で熱・化学的に不安定などの問題がある。そこで、近年では原材料が安価で高温大気中でも熱・化学的に安定な酸化物系材料が注目されてきた。その酸化物系の中でも  $\text{BiCuSeO}$  系は  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  の絶縁層(電荷貯蔵層)と  $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$  の伝導層が交互に積層する層状構造を持つため、キャリアの閉じ込め効果による大きな  $S$  と層界面でのフォノン散乱により低い  $\kappa$  を示す。さらに、 $\text{Sr}^{2+}$  で  $\text{Bi}^{3+}$  サイトを部分置換することでホールが導入されて  $\rho$  の減少が可能となる。また、この系の  $\kappa$  の大部分は格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  が占めているためボールミル工程による粒界の増加で  $\kappa_{lat}$  の減少が期待できる。よって本研究では、Sr ドープ効果とボールミルの最適条件を明らかにし、 $\text{BiCuSeO}$  系の熱電特性の更なる向上を目的とした。

## 2. Experimental

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$  ( $x = 0, 0.1$ ) は固相反応法で作製した。原料は  $\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{SrO}$  を化学量論比に基づき、Ar 霧囲気中で秤量・混合した。混合後、粉末をタンマン管に充填して石英管に真空封入した。仮焼き条件は 700 °C, 12 h 保持を行った。その後、得られた仮焼き粉末を遊星ボールミルで回転数 (BM100, 200, 300, 400 rpm) を変えて、6 h 行った。また、比較のために自動乳鉢 30 min 混合したもの BM0 rpm とした。最後に、得られた粉末を SPS (Spark Plasma Sintering) 法により真空中で 700 °C, 10 min, 40 MPa で焼結した。構造評価は粉末 X 線回折 (XRD) 法、後方散乱電子回折 (EBSD) 法を用いて、物性評価は  $\rho$  を直流四端子法、 $S$  を定常直流法、 $\kappa$  を 10~300 K は定常熱流法、300~900 K はレーザーフラッシュ法でそれぞれ測定した。

## 3. Results and discussion

### 3.1 Sr ドープ効果

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$  の XRD パターンから全試料において不純物は確認されず、 $\text{BiCuSeO}$  の単相試料が得られた。また、Sr10% 試料では、低角側へのピークシフトが確認できた。これは、イオン半径が  $\text{Sr}^{2+}$  (1.18 Å) >  $\text{Bi}^{3+}$  (0.96 Å) であるためと考える。これより  $\text{Sr}^{2+}$  が  $\text{Bi}^{3+}$  サイトに取り込まれていることがわかった。

Fig.1 に  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$  における  $\rho$  の温度依存性と  $\kappa$  の温度依存性を示す。Sr10% 試料の  $\rho$  は non-doped 試料と比較して 1~3 析の大幅な減少が見られた。これは、 $\text{Bi}^{3+}$  サイトに  $\text{Sr}^{2+}$  が部分的に置換されることでホールが導入されキャリア濃度が増加したためであると考える。また、Sr10% 試料の  $\kappa$  は

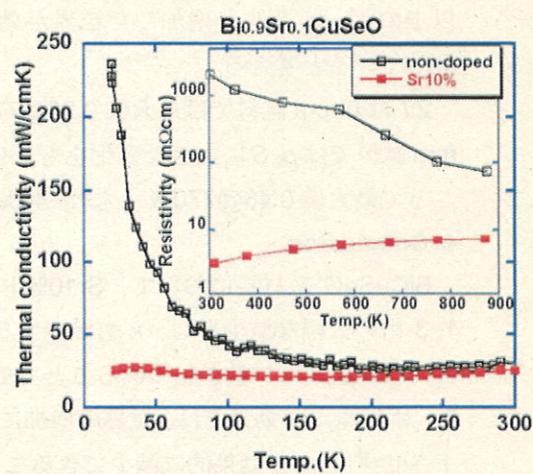


Fig. 1  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$  における  
熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性  
插入図: 電気伝導率  $\rho$  の温度依存性

non-doped 試料に対して低温側で 1 枝の大幅な減少が見られた。これは低温では格子欠陥によるフォノン散乱が支配的であり、イオン半径の大きい  $Sr^{2+}$  が部分置換することで点欠陥・格子歪みが生じた結果と考える。フォノン-フォノン散乱が支配的な高温においても Sr10%試料では~25%の減少が見られた。

### 3.2 ボールミル効果

EBSD の結果から各ボールミル試料の粒径を知ることができた。200 rpm 以上の試料から顕著な粒径の微細化が見られ、平均粒径は 0 rpm 試料と比較して~70%の減少が見られた。

Fig.2 に  $Bi_{0.9}Sr_{0.1}CuSeO$  における  $\rho$  の温度依存性を示す。全てのボールミル試料において  $\rho$  の大きな変化は見られず、回転数に対する依存性も観測されなかった。これより、ボールミルで増加した粒界の  $\rho$  への影響は小さいと考える。

Fig.3 に  $Bi_{0.9}Sr_{0.1}CuSeO$  における  $S$  の温度依存性を示す。 $S$  は  $\rho$  と同様に回転数に対する依存性は観測されなかった。これは今回作成したボールミル試料は同組成であり、キャリア濃度がすべて同程度であるためだと考える。これより、粒界の増加による  $S$  への影響は小さく、わずかな差異は秤量や粉末充填での誤差・粉末の損失によるものだと考えられる。

Fig.4 に  $Bi_{0.9}Sr_{0.1}CuSeO$  における  $\kappa$  の温度依存性を示し、挿入図には高温側の  $\kappa$  を示す。 $\kappa$  は 200 rpm 以上の試料から減少が見られた。低温側では 0, 100 rpm で見られるフォノン散乱ピークが 200 rpm 以上の試料では抑制され、ピーク付近において~40%の減少が見られた。高温側では 0 rpm 試料と比較して最大で~20%の減少が見られた。これより、200 rpm 以上のボールミルで増加した粒界が効果的にフォノンを散乱していると考える。

$ZT$  は 0 rpm 試料では最大値 0.33@770 K であったが、200 rpm 試料では  $\rho$ ,  $S$  に大きな変化をもたらさずに  $\kappa$  が減少したことで最大値 0.46@770 K となり~40%の向上が得られた。

### 4. Conclusion

$BiCuSeO$  系材料において、Sr10% ドープすることで  $\rho$  が 1~3 枝の大幅な減少をし、 $\kappa$  も減少することがわかった。従って、最適ドープ量を見つけることで更なる向上が期待できる。ボールミル効果では、粒界の増加により  $\rho$ ,  $S$  を大きく低下させずに  $\kappa$  を効果的に減少できることがわかった。特に、 $\rho$ ,  $S$  を低下させず  $\kappa$  が減少し  $ZT$  が最大値を示した 200 rpm が最適回転数であると考える。

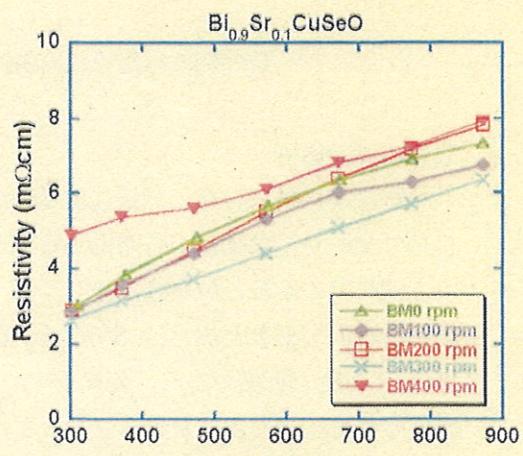


Fig.2  $Bi_{0.9}Sr_{0.1}CuSeO$  における電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性

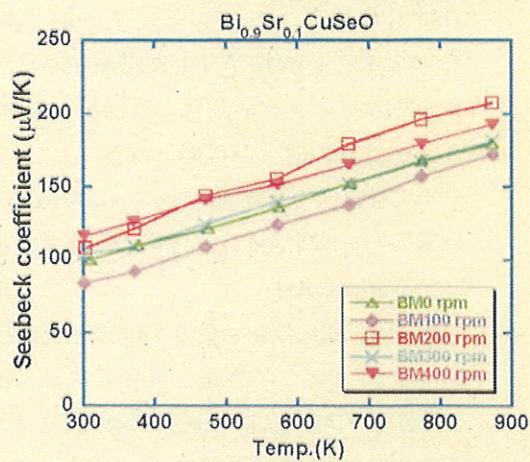


Fig.3  $Bi_{0.9}Sr_{0.1}CuSeO$  におけるゼーベック係数  $S$  の温度依存性

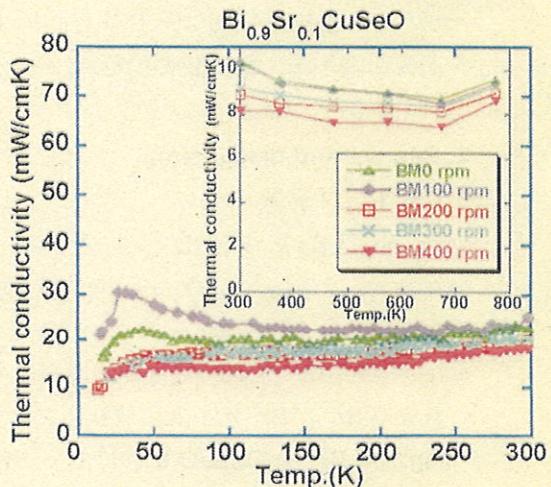


Fig.4  $Bi_{0.9}Sr_{0.1}CuSeO$  における熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性