

BiCuSeO 系材料の熱電変換特性に及ぼすキャリアドープとボールミル効果

藤代・内藤研究室 22214034 水野 州

1. Introduction

熱電変換材料は、材料の両端に温度差を与えることで起電力が生じるゼーベック効果や、材料中に電流を流すことで温度差を発生させるペルチェ効果を利用し、発電や冷却に利用される材料である。また、実用化にはp型とn型半導体を組み合わせ、熱電モジュールにする必要がある。熱電材料のエネルギー変換効率は無次元性能指數 $ZT = S^2 T / (\rho \kappa)$ で表すことができ、 $ZT \geq 1$ （発電効率~10%相当）が実用化の目安となる（ T : 絶対温度、 S : ゼーベック係数、 ρ : 電気抵抗率、 κ : 熱伝導率）。

近年、熱電材料の研究では BiCuSeO という材料が注目を集めている。この結晶構造は $[Bi_2O_2]^{2+}$ 層と $[Cu_2Se_2]^{2-}$ 層が c 軸方向に交互積層し、 $[Bi_2O_2]^{2+}$ 層が電荷貯蔵、 $[Cu_2Se_2]^{2-}$ 層がキャリア輸送経路としてそれぞれ働く。この特異な結晶構造により高い S 、非常に低い κ を持つ。また 2012 年、Li 等により BiCuSeO の Bi^{3+} サイトに Ba^{2+} を置換しキャリア（ホール）ドープすることにより、大幅に ρ を減少させた p 型 $Bi_{0.875}Ba_{0.125}CuSeO$ 多結晶体バルクにおいて、 $ZT = 1.1$ at 923 K を示すと報告された[1]。そこで本研究では、BiCuSeO の Bi^{3+} サイトに様々な二価元素 M^{2+} 又は四価元素 M^{4+} をドープすることで、ホール又は電子をドープし BiCuSeO の p 型化・n 型化を試みた。同母材の p・n 型で熱電モジュール化が実現できれば、熱膨張率や最大変換効率を示す温度の差が改善できると考える。また、混合方法にボールミル(BM)を用いることで粒を微細化し、 κ を減少させることを目指した。これらを目的とし、BiCuSeO 系の変換効率向上とモジュール化を視野に入れ研究を行った。

2. Experimental

$Bi_{0.9}M_{0.1}CuSeO$ ($x=0, 0.1$: $M^{2+}=Ba, Sr, Mg, Ni$, $M^{4+}=Si, Ge, Sn, Ti$) の作製には、基本原料として Bi, Bi_2O_3 , Cu, Se、ドープ原料として $M^{2+}O$ と $M^{4+}O_2$ を用いた。原料を石英管封入し目的組成に焼成し、得られた前駆体を粉碎・混合した。混合には、 M^{2+} ドープは自動乳鉢 (BM 0 rpm とする)、 M^{4+} ドープは BM 400 rpm、non-dope は BM 0 - 400 rpm をそれぞれ行った。そして混合粉を放電プラズマ焼結(PS)法で焼結した。構造評価は粉末 X 線回折(XRD)法、電子線マイクロアナライザー(EPMA)、電子線後方散乱回折(EBSD)法を行い、物性評価は ρ が四端子法、 S と室温以下の κ は定常熱流法、室温以上の κ はレーザーフラッシュ法を用いてそれぞれ測定した。

3. Results and discussion

3.1 二価元素ドープ $Bi_{0.9}M^{2+}_{0.1}CuSeO$ ($M^{2+}=Ba, Sr, Mg, Ni$)

XRD より Ni ドーピング以外の試料で単相を観測した。また、non-dope のピークと比較して Ni ドーピング以外ではピークシフトが見られ、Ni 以外の M^{2+} は BiCuSeO 格子に置換したと考える。EPMA 結果から、Ba, Sr ドーピングはドープ元素が全域に細かく分散しているのに対し、Mg, Ni ドーピングは偏在していた。また、XRD と EPMA より Ni ドーピングでは、原料 NiO が残留していることが分かり、Ni は BiCuSeO にドープされにくいと考える。

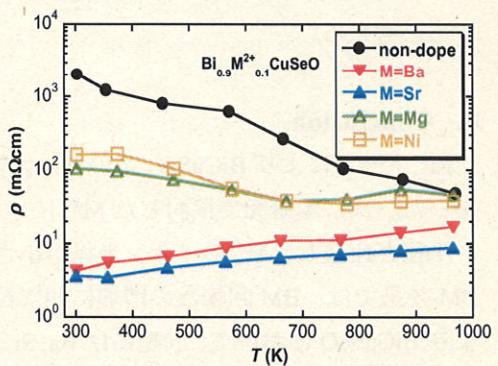


図 1. $Bi_{0.9}M^{2+}_{0.1}CuSeO$ の電気抵抗率の温度依存性

図1に $\text{Bi}_{0.9}\text{M}^{2+}_{0.1}\text{CuSeO}$ の ρ の温度依存性($300 \leq T \leq 973$ K)を示す。non-dope の ρ と比較し、Ba, Sr ドーピングで特に減少し、300 K では2桁以上低い値となった。これはホールドープによるキャリア量の増加に起因すると考える。 M^{2+} ドープ効果により格子 κ も減少したため、Ba, Sr ドーピングは大幅に向上了。Sr ドーピングで $ZT = 0.41$ at 973 K となり、non-dope より~3倍向上した。

3.2 四価元素ドープ $\text{Bi}_{0.9}\text{M}^{4+}_{0.1}\text{CuSeO}$ ($\text{M}^{4+}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$)

XRD より全ドープ試料においてドープ元素は不純物として析出したことを観測した。non-dope のピークと比較し、全ドープ試料にピークシフトは観測されなかった。なぜなら Bi^{3+} のイオン半径と比較し、 M^{4+} のイオン半径が小さ過ぎ、 BiCuSeO 格子に置換されにくかったと考える。

図2に $\text{Bi}_{0.9}\text{M}^{4+}_{0.1}\text{CuSeO}$ の(a) ρ , (b) S の温度依存性

($300 \leq T \leq 973$ K)を示す。non-dope の ρ と比較し、全ドープ試料の ρ は減少した。これは電子ドープではなく Bi^{3+} の欠陥キャリアドープだと考える。なぜなら全試料の S で正の値を示し、XRD でピークシフトが観測されなかつたからである。従って今回検討した M^{4+} では、n型化が実現できないことが分かった。

3.3 ボールミル効果 $\text{BiCuSeO}(\text{non-dope})$ BM 0 - 400 rpm

EBSD より BM 回転数の増加と共に粒径は一桁減少し、平均粒径は BM 200 rpm 以上で数十~数百 nm までの減少を観測した。

BM 200 rpm 以外の BM 試料の ρ, S は同程度で、BM 200 rpm のみ減少した。これは、格子欠陥によりキャリアドープされたことで、キャリア濃度が増加したからと考える。図3に BM 効果による BiCuSeO の κ の温度依存性($10 \leq T \leq 973$ K)を示す。 κ は BM 効果により大幅に減少した。これは粒が微細化され、フォノン散乱が増加したためと考える。低温域ではフォノンが支配的なので、顕著に κ は減少した。

BM 0 rpm の ZT と比較し、BM 200 rpm 以上の ZT は向上した。よって、BM 200 rpm 以上に最適 BM 条件・最適粒径が存在すると考える。

4. Conclusion

M^{2+} ドープにより BiCuSeO 系の ρ は大幅に減少し、 ZT も向上した。特に Ba, Sr ドーピングが効果的であった。次に本研究で検討した M^{4+} ドープでは、 BiCuSeO の n型化はされなかつた。なぜなら Bi^{3+} のイオン半径と比較し、 M^{4+} のイオン半径が小さ過ぎ、 BiCuSeO 格子に置換されにくかったと考える。そして BM 効果では、BM 回転数の増加と共に粒は微細化され、BM 200 rpm 以上で κ は顕著に減少した。以上より BiCuSeO において、p型には Ba, Sr が有効なドープ元素であり、 BiCuSeO の n型化は他の M^{4+} による検討の余地がある。また、 BiCuSeO への BM 最適条件・最適粒径は BM 200 rpm 以上にある。

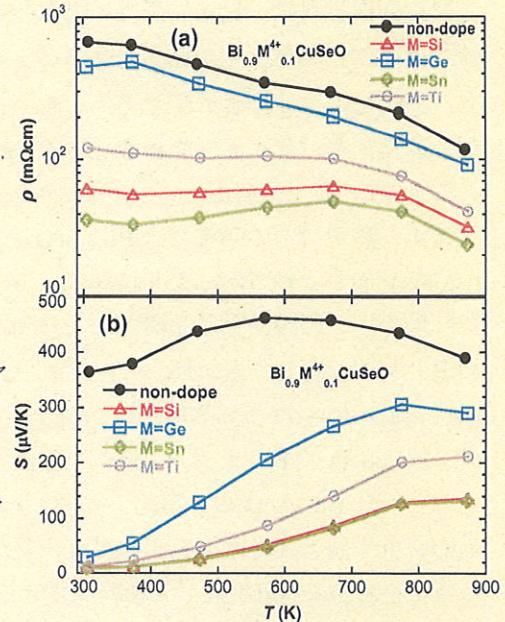


図2. $\text{Bi}_{0.9}\text{M}^{4+}_{0.1}\text{CuSeO}$ の(a)電気抵抗率、(b)ゼーベック係数の温度依存性

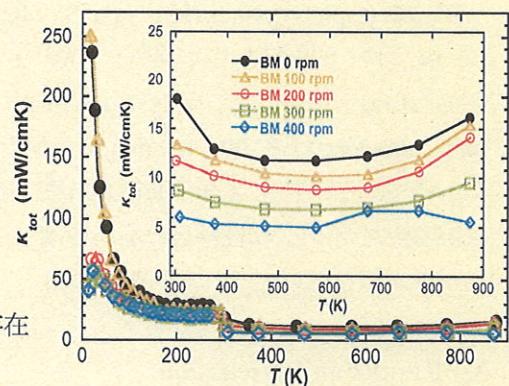


図3. BM 効果による BiCuSeO の熱伝導率の温度依存性