

BiCu(Te, Se)O の作製と熱電特性

平成 26 年度入学 藤代・内藤研究室 20214027 佐々木駿一

1. 序論

熱電変換とは熱と電気を相互変換できる技術である。熱電変換効率は無次元性能指数 $ZT = (S^2/\rho\kappa)T$ で評価される(S : ゼーベック係数, ρ : 電気抵抗率, κ : 熱伝導率, T : 絶対温度)。熱電変換装置の特徴として可動部が無い、小型化が可能、 CO_2 を排出しない事が挙げられ、排熱エネルギーの有効活用に期待されている。従来の重金属系材料は、希少性、毒性、高温域での性能低下の点が問題とされてきた。近年、この点を補う材料として酸化物熱電材料が注目され、BiCuSeO はその一つである。BiCuSeO は $[Bi_2O_2]^{2+}$ 絶縁層と $[Cu_2Se_2]^{2-}$ 伝導層が c 軸に沿って交互に積層する層状構造により、高い S と低い κ を持つ。先行研究において、BiCuSeO の Se サイトに Te を置換し、高压合成された試料が、電気抵抗率 $\rho = 20 \mu\Omega\text{cm}$ を示し、BiCuSeO と比べ 2 桁程度低くなる報告がされている。これは BiCuTeO が BiCuSeO と比べバンドギャップが狭いためによるキャリア濃度 n の増加、また Te イオン半径が大きいことより p 軌道と価電子帯の混成が増加し、キャリア移動度 μ が増加したためと考えられている。これより 650K において $ZT = 0.65$ まで向上した(BiCuSeO : $ZT = 0.31$)¹⁾。本研究では BiCuSeO の Se サイトに Te を部分置換し、BiCuSeO の層状構造を保ったまま電気抵抗率 ρ を低下させ、 ZT の向上が可能であるかを検討した。

2. 実験方法

BiCu (Se_{1-x}Te_x) O を原料 Bi, Bi₂O₃, Cu, Se, Te を化学量論比に基づき秤量し、石英管に真空封入を行った後合成した(700°C, 12h)。その後試料を自動乳鉢で 30 分混合し、SPS (Spark Plasma Sintering) 法を用いてバルク体を作製した (700°C, 10min, $x = 0.50$ のみ 400°C, 10min)。構造評価は X 線粉末回折(XRD)法を行った。物性評価は、直流四端子法による電気抵抗率 ρ の測定、定常熱流法によるゼーベック係数 S の測定を行った。また熱伝導率 κ は低温域 (10K ~ 300K) において定常熱流法による測定、高温域 (300K ~ 873K) においてレーザーフラッシュ法による熱拡散率 α 、比熱 C_p の測定から熱伝導率 $\kappa = \alpha C_p D$ の算出を行った。

3. 結果と考察

3.a 構造評価

図 1 に BiCuSe_{1-x}Te_xO 試料の XRD パターンを示す。図 1 より BiCuSeO ピークが全ての試料で確認された。また $x = 0.30, 0.50$ 試料において不純物 Bi₂O₃ が見られた。図 2 に 102 面の XRD ピークを示す。この図よりピークが低角側にシフトしていることが分かり、要因として Te のイオン半径の大きさが挙げられる。Te のイオン半径は Se に比べて大きいため (Te: 2.21 Å > Se: 1.98 Å)、フラッグ

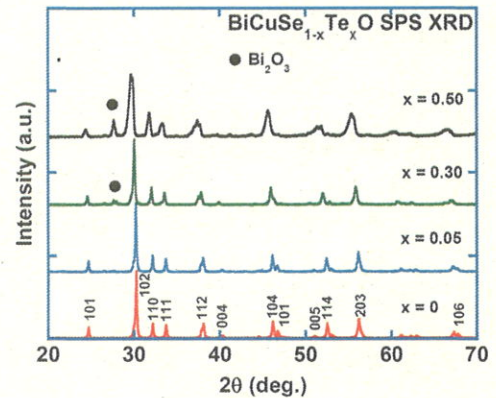


図 1 BiCuSe_{1-x}Te_xO XRD パターン

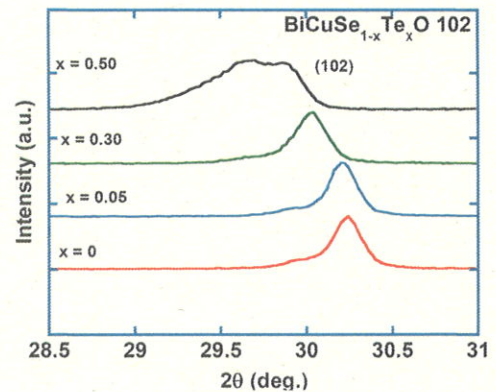


図 2 102 面 XRD 拡大図

の式 $2d\sin\theta = n\lambda$ より Te 置換量の増加と共に低角側になる。また $x=0.50$ 試料において、3 種類のピークの重なりを確認した。これは Te 置換の偏りや不純物によるものと考えられる。

3.b 物性評価

図 3 に電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。全ての Te 置換試料において低温で ρ が増加し、予想とは異なる結果になった。また、高温側においても Te 置換による ρ の減少は見られなかった。低温帯では Te 置換量が小さい試料ほど高い ρ となった。これより、Te がわずかに置換されている状態であると BiCuSeO 系の一部として存在するよりも、Te 単体として存在するほうが界面エネルギーが低くなり、結果 BiCuSeO に不純物が混ざった状態と変わらず、Te がキャリア移動度 μ を減少させていると考える。また、 $x = 0.30, 0.50$ 試料の ρ が高い原因は、不純物 Bi_2O_3 による μ 減少が、Te が与える影響より上回るからと考える。

図 4 にゼーベック係数 S の温度依存性を示す。Te 置換試料は $x = 0.05$ 試料を除いて BiCuSeO より S が減少する結果になった。Te 置換によりバンドギャップの縮小しキャリア濃度 n が増加する。また、BiCuTeO は BiCuSeO と比べて有効質量が小さく、それに乗じて状態密度 N が減少する^[1]。ゼーベック係数は式 $S = k_B [\log(N/n) + A] / e$ で表されるので、 S は減少したと考えられる。

図 5 に熱伝導率 κ の温度依存性を示す。Te 部分置換した試料は、室温において置換量の増加に伴い κ が減少する結果となった。これは、Bi-Te, Cu-Te 結合間距離が Se と比べて長いことによる非調和振動の増加、Te が Se より原子量大きいことによるフォノン減衰が考えられる。

4. 結論

BiCuSeO の Te 部分置換を行った結果、XRD 測定より全ての試料で BiCuSeO と同型の結晶構造が得られ、イオン半径の関係より低角側へピークシフトが確認された。また物性評価は、電気抵抗率 ρ の増加、ゼーベック係数 S の減少、熱伝導率 κ の減少という結果になった。 ρ 増加の原因として、Te の不純物的働き、また不純物 Bi_2O_3 によるキャリア移動度 μ 低下が考えられる。

参考文献

[1] Hongyu Zhu, et *Journal of the European Ceramic Society* 37 (2017) 1541-1546

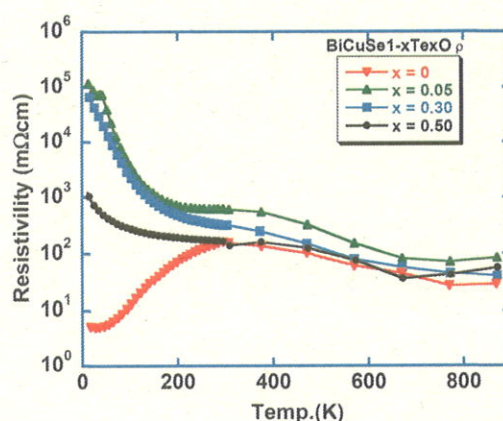


図 3 BiCuSe_{1-x}Te_xO ρ の温度依存性

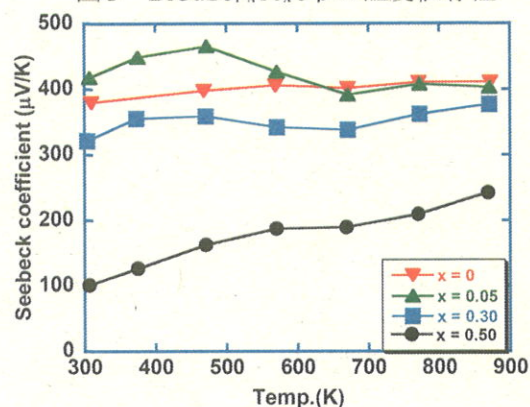


図 4 BiCuSe_{1-x}Te_xO S の温度依存性

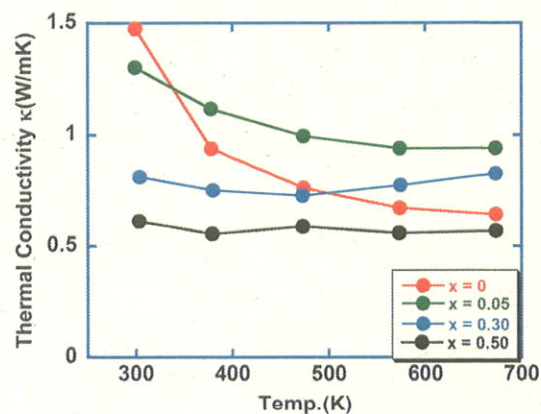


図 5 BiCuSe_{1-x}Te_xO κ の温度依存性