

PLD 法で作製した $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ 系単結晶薄膜の 結晶配向及び結晶性と熱電特性評価

藤代・内藤研究室 22216004 石澤 衛

1. Introduction

熱電変換材料は、熱（温度差）と電気エネルギーを相互変換することができる材料である。近年、廃熱からのエネルギー回収技術や IoT 実現への環境発電技術の候補として期待されている。エネルギー変換効率は無次元性能指数 $ZT (= S^2 T / \rho \kappa)$ および出力因子 $P (= S^2 / \rho)$ で評価することができ、実用化には $ZT > 2$ （発電効率 15%程度）が現在必要とされている（ S ：ゼーベック係数、 T ：絶対温度、 ρ ：電気抵抗率、 κ ：熱伝導率）。酸化物系熱電変換材料は従来の重金属系と比較して、高温大気中で熱・化学的に安定であり、環境負荷も小さい。そこで、本研究では酸化物 BiCuSeO 系材料に着目した。 BiCuSeO は電荷貯蔵層 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ と伝導層 $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ が正方晶の c 軸に沿って交互に積層した結晶構造($P4/nmm$)を持つ。そのために高い S と低い κ を示し、多結晶体で 923 K において $ZT = 0.53$ が報告されている^[1]。また、 Bi^{3+} サイトに Sr^{2+} などの 2 値元素 M^{2+} を部分置換することでホールが導入され、電気的特性が改善されることが知られている。さらに、この系の結晶構造は層状構造を持つため c 軸配向した単結晶薄膜を作製することで ρ の低減や S の増加により、 ZT の向上を見込める。しかし、 BiCuSeO 系の単結晶薄膜の報告例は少なく、最適な成膜条件の検討や構造、熱電特性への影響は明らかになっていない。よって、本研究では PLD (Pulsed Laser Deposition) 法において様々な成膜条件で $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.1$) 単結晶薄膜を作製した。結晶性や構造、熱電特性の評価を行い、成膜条件の違いによる影響と最適条件の検討を行うとともに熱電性能の向上を目指した。

2. Experimental

原料粉末 Bi , Bi_2O_3 , Cu , Se , SrO を化学量論比に基づいて秤量し、混合、焼成後に SPS (Spark Plasma Sintering) 法によって焼結したものをターゲットとして用いた。その後、PLD 法によって MgO , SrTiO_3 (STO) 基板上に成膜した（基板温度 $T_s = 473, 573\text{ K}$, Ar 分圧 $P_{\text{Ar}} = 0.001 \sim 0.1\text{ Torr}$, レーザー波長 $\lambda = 213\text{ nm}$ 、成膜時間 4 h）。構造評価は面間、面内 X 線回折(XRD)法、ロッキングカーブ(XRC)法、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、電子マイクロアナライザ(EPMA)を用いた。また、膜厚は透過率測定により算出した。特性評価は四端子法により電気抵抗率 ρ 、定常熱流法によりゼーベック係数 S を測定し、出力因子 $P (= S^2 / \rho)$ を算出した。

3. Results and discussion

面間 XRD より全ての成膜条件で c 軸配向性を確認した。図 1 に $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の面間 XRD パターン (MgO 基板上, $T_s = 573\text{ K}$) を示す。図 1 のように $T_s = 573\text{ K}$, $P_{\text{Ar}} \leq 0.01\text{ Torr}$ では単相であったが、その他の条件では不純物 Cu_2Se や(110)(106)が確認された。また、面内 XRD よりすべての薄膜で四回対称のピークを確認し、ab 面にも配向した薄膜と考える。さらに XRC 法によつて、(006)ピークの半値幅 $\Delta\omega$ を算出した。 MgO 基板上, $T_s = 573\text{ K}$, $P_{\text{Ar}} = 0.01\text{ Torr}$ では $\Delta\omega = 1.8^\circ$ であり、他の報告例 ($\Delta\omega = 0.2^\circ$) と比較して大きい値である^[2]。これは、 Bi^{3+} サイトの Sr^{2+} 置換や組

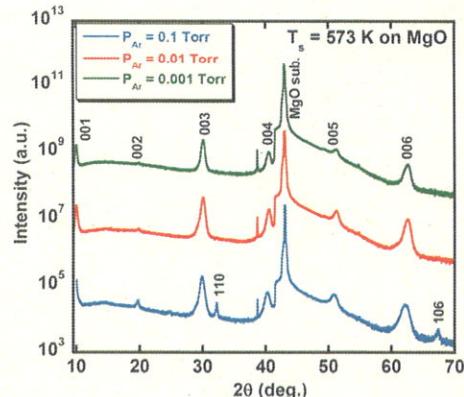


図 1 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の面間 XRD パターン

成比のずれによる格子歪みのためと考える。EPMA での組成分析により、MgO 基板上薄膜の組成比のずれを確認した。 $T_s = 473$ K の薄膜においては $(\text{Bi}+\text{Sr}) : \text{Cu} : \text{Se} = 1 : 1 : 1$ に比較的近い組成であったが、Bi, Cu がわずかに欠損していた。 $T_s = 573$ K では仕込み組成よりも Bi が 10% 程度欠損していることが分かった。これは、基板温度の増加により Bi の再離脱が原因と考えられる。

図 2 に MgO 基板上の $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の SEM 像を示す。基板の種類に関わらず、 $T_s = 573$ K, $P_{\text{Ar}} \leq 0.01$ Torr の成膜条件では正方形の結晶が繋がっている特徴的な表面が確認でき、ab 面に広がった結晶と考える。これは高い熱エネルギーを駆動力として、基板に堆積した化合物の反応性の向上や結晶の再配列が促されたと考える。

図 3 に $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の電気抵抗率 ρ (300K) の P_{Ar} 依存性を示す。点線は $x = 0.1$ bulk の値を示す。 $T_s = 573$ K の条件では bulk と比較して ρ (300 K) が低い傾向にあり、また、 $P_{\text{Ar}} = 0.01$ Torr ではいずれも最小値を示した。これは c 軸配向性の向上による移動度 μ の増加と Bi, Cu 欠損によるホール濃度 p の増加のためと考える。また、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜のゼーベック係数 S は bulk と比較して、いずれの成膜条件でも低い S (300 K) を示した。これはいずれの薄膜においても Bi や Cu が欠損しており、ホールが導入されたためと考えられる。

図 4 に $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の出力因子 P と $I(110)/I(003)$ 比の関係を示す。XRD 結果の (110) と (003) ピークの強度比 $I(110)/I(003)$ が小さいほど P は大きい傾向にある。これは $I(110)/I(003)$ の値が 0 に近いほど c 軸配向性と結晶性が高く、 ρ は減少し、 S は比較的高い値を保持したためである。他の条件と比較して配向性、結晶性が高く、低い ρ と比較的高い S を示した MgO 基板上、 $T_s = 573$ K, $P_{\text{Ar}} = 0.01$ Torr の薄膜で最大 $P = 2.95 \times 10^{-4}$ W/mK² を示した。

4. Conclusion

本研究では PLD 法において様々な成膜条件で $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.1$) 単結晶薄膜を作製し、条件の違いによる影響と最適条件の検討を行うとともに熱電性能の向上を目指した。MgO 基板上、 $T_s = 573$ K, $P_{\text{Ar}} = 0.01$ Torr の条件において、単相で配向性、結晶性の良い薄膜が得られたため ρ が低減して比較的高い S を示し、最大で出力因子 $P = 2.95 \times 10^{-4}$ W/mK² まで向上した。これより PLD 法による成膜において、MgO 基板上、 $T_s = 573$ K, $P_{\text{Ar}} = 0.01$ Torr が最適な条件と考える。また、本研究の成果は J.J.A.P.誌に論文として掲載された^[3]。

[1] Yan-Ling Pei et al., NPG Asia Materials 5, e47 (2013)

[2] X. Wu et al., CrystEngComm 17, 8697 (2015).

[3] M. Ishizawa et al., Japanese Journal of Applied Physics 57, 025502 (2018)

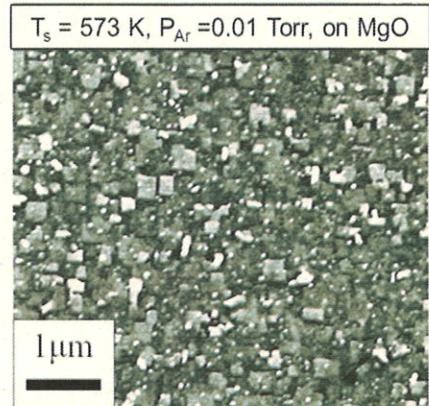


図 2 MgO 基板上の $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の SEM 像

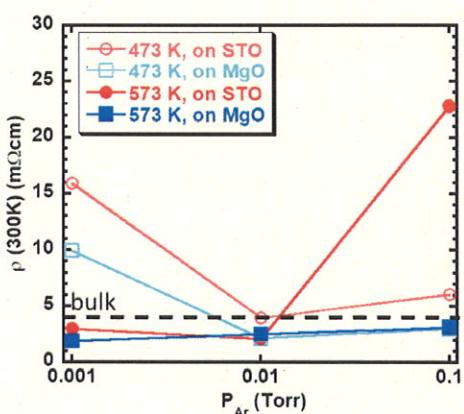


図 3 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の
電気抵抗率 ρ (300K) の P_{Ar} 依存性

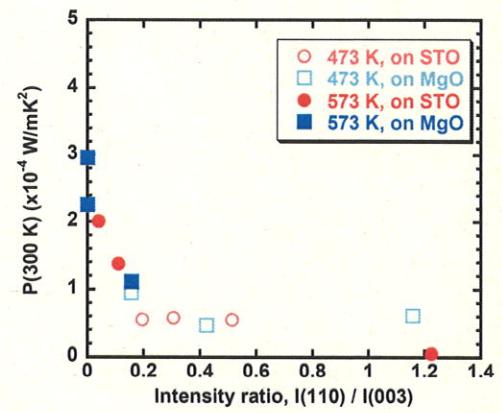


図 3 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の
出力因子 P と $I(110)/I(003)$ 比の関係