

# BiCuSeO の熱電特性に対する Ce 添加効果

藤代、内藤研究室 20215008 伊藤直広

## 1. Introduction

熱電変換は、廃熱回収による電力発電に有望な技術である。熱電材料としての性能は無次元性能指數  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$  ( $S$  : ゼーベック係数、 $\sigma$  : 電気伝導度、 $T$  : 絶対温度、 $\kappa$  : 熱伝導率)で評価される。熱電材料は大きく分けて重金属系材料と酸化物系材料がある。重金属系材料の短所として希少価値が高い元素を含むこと、毒性がある元素を含むこと、酸化による性能劣化などが挙げられる。近年、酸化物材料が重金属系材料の短所を補う熱電材料として注目されている。酸化物系材料の 1 つである BiCuSeO は  $[Bi_2O_3]^{2+}$  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のため、高い  $S$  と低い  $\kappa$  を示す。また、BiCuSeO は La の置換によって熱電特性が向上することは既に明らかになっており、先行研究において 923 K で  $ZT = 0.74$  を達成している<sup>[1]</sup>。Bi サイトにランタノイド元素を置換する例はほかにもあり、物性向上に向けて有効であると報告されている。また、π 型素子を作つて実用化する際 p-n 型一対が必要であるが、n 型の BiCuSeO の報告例は少ない。よつて本研究では、同ランタノイド元素で 4 値である Ce を Bi サイトに部分置換し、電子ドープによる n 型 BiCuSeO の作製が可能であるかを検討した。

## 2. Experimental details

$Bi_{1-x}Ce_xCuSeO$  を原料  $Bi_2O_3$ 、Cu、Bi、Se、 $CeO_2$  から化学量論比に基づき秤量し石英管で真空封入を行つた後、700 °C 12 h で合成した。得られた試料を放電プラズマ焼結 (SPS) 法により 50 MPa の一軸圧力下真空中にて 700 °C 10 min 焼結してバルク体を作製した。構造評価は X 線粉末回折 (XRD) 法を用いて行つた。物性評価は直流四端子法による電気抵抗率  $\rho$  の測定、定常熱流法によるゼーベック係数  $S$  と熱伝導率  $\kappa$  の測定を行つた。ZT は式  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$  を用いて導出した。

## 3. Results and discussion

### 3.1 構造評価

図 1 に  $Bi_{1-x}Ce_xCuSeO$  試料の XRD パターンを示す。すべての試料から BiCuSeO のピークが得られた。また  $x = 0.05$ ,  $x = 0.10$  の試料で不純物  $CeO_2$  が見られた。これは BiCuSeO に対し  $CeO_2$  の置換可能な限界量より仕込み量が多かつたため未反応の  $CeO_2$  が残ったと考える。図 2 に 102 面の XRD ピークを示す。 $Ce$  部分置換試料では、 $Ce^{4+}$  のイオン半径(0.87 Å、配位数 6)が  $Bi^{3+}$  のイオン半径(0.96 Å、配位数 5)より小さいため、ブラックの式  $2d \sin \theta = n\lambda$  より高角側にシフトすると予測していたが、低角側へシフトが起こり予想とは異なる結果となつた。この原因として Bi サイトではなく Cu サイトに置換していることが考えられるが Cu 由来の不純物が生成していないことからこの可能性は考えにくい。

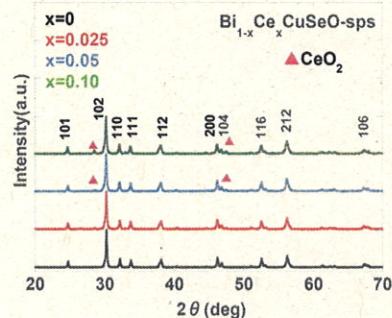


図 1  $Bi_{1-x}Ce_xCuSeO$   
XRD 図

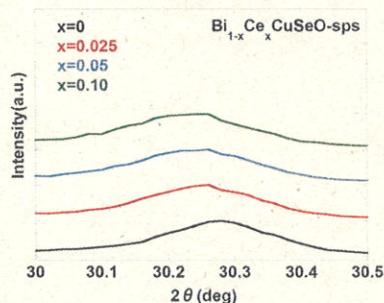


図 2  $Bi_{1-x}Ce_xCuSeO$   
XRD 102 面図

### 3.2 物性評価

図3に電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性を示す。すべての試料において300K以下における抵抗率が低下した。 $Ce$ の部分置換によって電子ドープによってキャリアが減少し抵抗率は上昇すると予想していたが、異なる結果が得られた。ここで電気抵抗率 $\rho$ は $\rho = 1/en\mu$ (e:電化素量、n:キャリア密度、 $\mu$ :キャリア移動度)で表せる。この結果から $Ce$ 部分置換によってキャリア密度、キャリア移動度が増加したのではないかと考える。

図4にゼーベック係数Sの温度依存性を示す。すべての試料で正の値を示し $p$ 型半導体であることが分かった。 $x=0.025$ ,  $x=0.10$ の試料では低温側においてゼーベック係数は大きく低下した。これは電子ドープを施すことでのホールが減少したためである。ゼーベック係数と電気抵抗率の結果から $Ce$ によってキャリア濃度が増加しゼーベック係数と電気抵抗が低下したのではないかと推察する。 $Ce$ 部分置換試料の使用するにあたっての適正な温度域についてはより詳しく調査する必要がある。

図5に熱伝導率 $\kappa$ の温度依存性を示す。 $x=0.10$ では概形を保ちながらピークが減少した。これは不純物による平均自由行程の減少が考えられる。低温では格子振動の減少により電子による熱伝導が主になり、電子による熱伝導では電子の動きやすさを表す平均自由行程の長さが重要になるためである。ピークを迎えて低下するのは式 $K = 1/3 CvL$ より比熱 $c$ が減少し、熱伝導率も減少するためである。

図6に熱電変換性能指数ZTの温度依存性を示す。 $Ce$ 部分置換を施すことで性能は大きく低下した。これはゼーベック係数の低下による影響である。今回作製した試料の中では $x=0.05$ の試料で150Kにて $ZT = 4.76 \times 10^{-5}$ を記録した。

### 4. Conclusion

本研究では、 $Ce$ 部分置換によって電子ドープを施し、 $n$ 型 $BiCuSeO$ の作製を試みた。結果はいずれの試料も $p$ 型のままであった。ゼーベック係数の低下から一部のホールは電子に置き換わったと考えられる。部分置換量を増やすことで $n$ 型になる可能性は残っているが、構造評価から部分置換量の増加は現実的ではない。

### References

- [1] Yaochun Liu, et al.:Appl. Phys. Lett. 106, 233903 (2015)

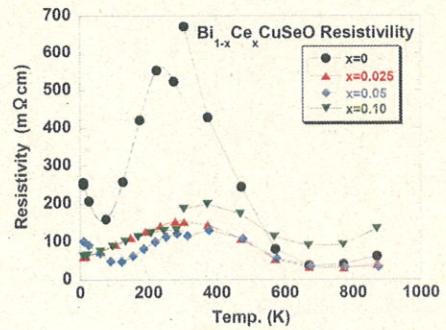


図3  $Bi_{1-x}Ce_xCuSeO$

電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性

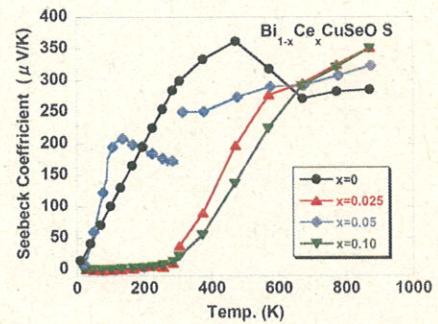


図4  $Bi_{1-x}Ce_xCuSeO$

ゼーベック係数Sの温度依存性

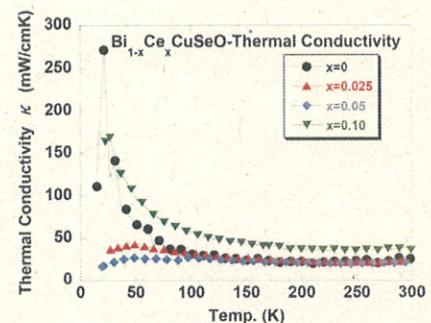


図5  $Bi_{1-x}Ce_xCuSeO$

熱伝導率 $\kappa$ の温度依存性

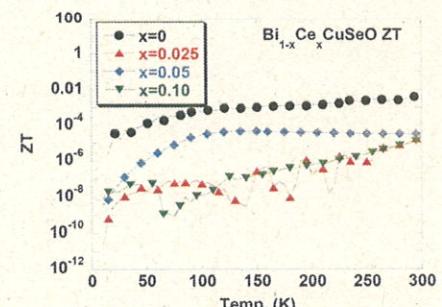


図6  $Bi_{1-x}Ce_xCuSeO$

ZTの温度依存性