

# 酸化物系熱電材料 BiCuSeO に対する窒素置換効果

藤代・内藤研究室 G0318079 佐々木駿一

## 1. Introduction

熱電材料は熱と電気エネルギーを相互変換できる材料である。その変換性能は無次元性能指数  $ZT = (S/\rho\kappa)T$  で評価される ( $S$ : ゼーベック係数,  $\rho$ : 電気抵抗率,  $\kappa$ : 热伝導率,  $T$ : 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、高温域において分解が起こり熱電性能が低下する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  $\kappa$  を持つ。先行研究において、Se(電気陰性度 : 2.50) サイトに Te(2.10) を置換する事で  $Cu_2Se_2$  伝導層のイオン結合性が弱まり、共有結合性の増加によりキャリア移動度  $\mu$  を向上させ熱電性能を高められるという報告がされている<sup>[1]</sup>。本実験では、 $BiCuSeO$  の O(3.50) に N(3.04) を置換する事により、絶縁層  $Bi_2O_3$  の共有結合性を増加させキャリア移動度の向上させる事を目的とし、窒素アニールの最適条件、また窒素置換をしたことによる  $BiCuSeO$  の熱電特性への影響を明らかにする事を目的とした。

## 2. Experimental

原料  $Bi$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Cu$ ,  $Se$  を化学量論比で秤量し混合した。混合粉を石英管の中に入れ、真空封入を行った後、炉内で合成した ( $700^{\circ}C$ , 12h 保持)。その後、合成粉末を  $\phi 10mm$  の型に入れ、SPS (Spark Plasma Sintering, 放電プラズマ焼結) 法を用いて焼結した ( $700^{\circ}C$ , 3.14kN, 10min 保持)。得られたバルク体から  $t = 2mm$  幅に切削し、Ar 霧囲気内で尿素 1.00g と共にカプセル内に封入した。カプセルを炉内に入れ、任意の条件でアニールを行った。構造評価は XRD, XPS による定性分析を行った。物性評価は直流四端子法を用いた電気抵抗率  $\rho$ , 定常熱流法を用いたゼーベック係数  $S$ , 热伝導率  $\kappa$  をそれぞれ測定した。

## 3. Result and discussion

### A. 構造評価

図 1 に尿素処理  $BiCuSe(O, N)$  ( $450^{\circ}C$ , 10min 保持) の XRD を示す。アニール温度が  $500^{\circ}C$  以上の場合  $BiCuSeO$  の分解が起こり、 $400^{\circ}C$  以下の場合ピークシフト変化が起らなかった。 $450^{\circ}C$  アニールを行った  $BiCuSeO$  を上記条件でアニールすると、XRD ピークの低角側へのシフトが確認された。プラグの式 :  $2dsin\theta = n\lambda$  より面間隔  $d$  が増加した事によるものと考えられ、イオン半径 :  $Se^{2-}$  (1.98) >  $N^{3-}$  (1.46) >  $O^{2-}$  (1.35) より、窒素置換が起こっている場合は酸素サイトに置換されていると考えられる。

図 2 に尿素処理  $BiCuSe(O, N)$  の XPS を示す。尿素処理  $BiCuSe(O, N)$  の XPS は  $BiCuSeO$  それぞれの主要ビ

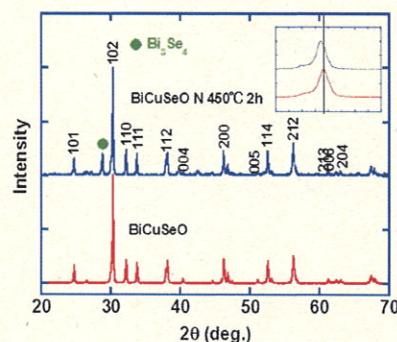


図 1 尿素処理  $BiCuSe(O, N)$   
XRD 比較  
(102 面 XRD 比較)

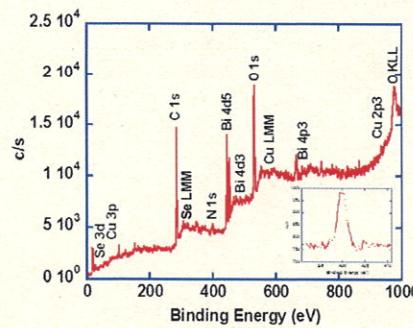


図 2 尿素処理  $BiCuSe(O, N)$   
XPS

ークに加え、窒素 1s ピークを確認された。また Bi, Se の価数分布は、先行研究で測定された XPS と同じ分布を示したが、O1s ピークにおいて、ピークの価数分布が 1 つから 2 つに増えている事が確認された。要因として、O<sup>2-</sup> サイトに N<sup>3-</sup> が置換されたため、O<sup>1-</sup> の割合を増やして電荷中性を保つ働きがあった事が考えられる。

### B. 物性評価

図 3 に尿素処理 BiCuSe(O, N) の電気抵抗率  $\rho$  を示す。BiCuSeO と比べ室温では低い値を示したが、150K 付近で徐々に増加する傾向が見られた。要因として N 置換によるキャリア移動の向上、低温帶での不純物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるキャリア散乱が挙げられる。

図 4 に尿素処理 BiCuSe(O, N) のゼーベック係数 S を示す。尿素処理 BiCuSe(O, N) の S は BiCuSeO に比べ全温度帶で減少した。キャリア濃度は電荷補償で増減はないと仮定すると、N 置換により有効質量  $m^*$  が減少し、状態密度 N が減少したものによると考察した。

図 5 に尿素処理 BiCuSe(O, N) の熱伝導率  $\kappa$  を示す。尿素処理 BiCuSe(O, N) の  $\kappa$  は BiCuSeO に比べ低い値を示した。これは N 置換による結晶粒界の変化がキャリア散乱を増やしたと考えられる。

図 6 に尿素処理 BiCuSe(O, N) の無次元性能指数 ZT を示す。尿素処理 BCSO は ZT = 0.025 (270K) を示し、BiCuSeO よりも室温帯に近い温度でピークをとることが確認された。

### 4. Conclusion

今実験では、BiCuSeO に窒素を置換する事による熱電性能の向上を目的とし、尿素処理 BiCuSe(O, N) の作製条件、また試料の物性評価を行った。450°C, 10min 保持アニール試料において、XRD ピークが低角側へのシフトが確認された。XPS 測定から N1s ピークが得られた。尿素処理 BiCuSe(O, N) の物性評価は、電気抵抗率  $\rho$  の 200~300K 帯における減少、ゼーベック係数 S の減少、熱伝導率  $\kappa$  の減少という結果になった。無次元性能指数 ZT の最大は 0.025 (270K) を示し、BiCuSeO より室温側にピークをとることが分かった。

### 参考文献

- Guang-Kun Ren, etc. Energy Environ Sci, 10 1590 (2017).

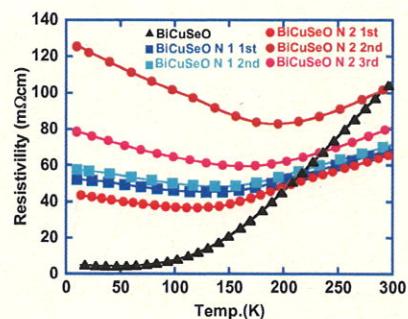


図 3 尿素処理 BiCuSe(O, N)  
電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性

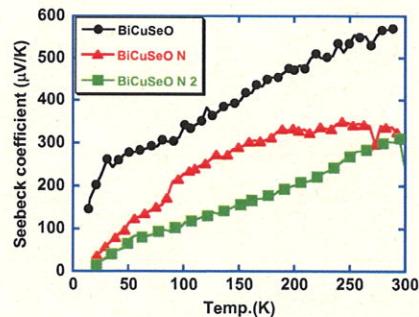


図 4 尿素処理 BiCuSe(O, N)  
ゼーベック係数 S の温度依存性

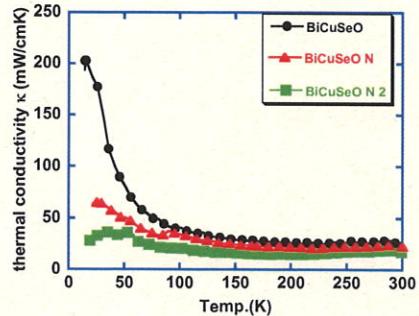


図 5 尿素処理 BiCuSe(O, N)  
熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性

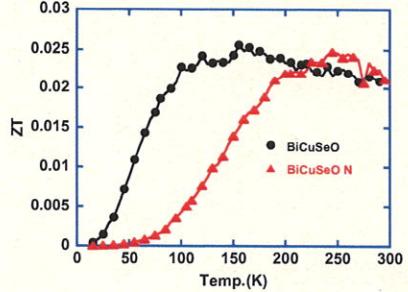


図 6 尿素処理 BiCuSe(O, N)  
無次元性能指数 ZT の温度依存性