

PLD 法による $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ 系薄膜の作製と熱電特性

Preparation by PLD method and thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ thin films

岩手大理工¹⁾, 東北大学金属材料研究所²⁾ °石澤 衛¹⁾, 内藤 智之¹⁾, 藤代 博之¹⁾, 伊藤 暁彦²⁾, 後藤 孝²⁾

Faculty of Science and Engineering, Iwate Univ¹⁾., Institute for Materials Research, Tohoku Univ²⁾.,

°Mamoru Ishizawa¹⁾, Tomoyuki Naito¹⁾, Hiroyuki Fujishiro¹⁾, Akihiko Ito²⁾, Takashi Goto²⁾

E-mail: t2216004@iwate-u.ac.jp

【背景】酸化物熱電材料は従来の重金属系と比較して、大気中で熱・化学的に安定であるため高温利用に適する。 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層状構造を有することで大きなゼーベック係数 S 、低い熱伝導率 κ 、比較的低い電気抵抗率 ρ を示し、多結晶において 923 K で $ZT = 0.56$ が報告されている[1]。また、 Bi^{3+} サイトに 2 価元素 M^{2+} を置換することで ρ が改善されることが知られている。さらに c 軸配向した単結晶ではキャリア移動度が大きく、 ρ の改善や ZT の向上を見込めるが、単結晶の報告例は少ない。本研究では PLD (Pulse Laser Deposition) 法により $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ ($x=0, 0.1$) 単結晶薄膜を作製し、その構造と熱電特性を調べることを目的とした。

【実験方法】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、仮焼きをした前駆体粉末を SPS (Spark Plasma Sintering) 法により焼結した。その多結晶体をターゲットとし、薄膜を 3 種類 (LSAT, SrTiO_3 , MgO) の基板上に PLD 法により成膜した。作製条件は $x=0$ 試料において基板温度 400°C , Ar 分圧 0.1 Torr , 4 h , $x=0.1$ 試料においては基板温度 $200\text{--}300^\circ\text{C}$, $\text{Ar}0.1\text{--}0.01\text{ Torr}$, 4 h で成膜を行った。構造評価は X 線回折 (XRD) 法を用いた。電気抵抗率 ρ は直流四端子法、ゼーベック係数 S は定常熱流法によりそれぞれ測定し、出力因子 $P (=S^2/\rho)$ を算出した。

【実験結果】XRD 結果より (00 l) ピークが確認できたため c 軸配向した $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ 膜が得られた。また $x=0.1$ 試料において、低角へのピークシフトが確認できたため Sr^{2+} が Bi^{3+} サイトに置換されたと考える。図 1 に各基板上に作製した BiCuSeO ($x=0$) 薄膜の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。どの基板上の薄膜においても bulk ($x=0$) と比較して ρ は 3~4 桁程度低下した。これは c 軸配向により粒界でのキャリアの散乱が減少し移動度 μ が向上したためと考える。図 2 に LSAT 基板上に作製した $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ ($x=0.1$) 薄膜の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。 $x=0$ 試料と比較してさらに ρ の低下が見られ、これは Sr ドープによりホールが導入されたと考える。しかし作製条件により ρ に変化が見られ、条件 200°C , Ar 分圧 0.1 Torr 試料において室温付近で bulk ($x=0.1$) と同程度の値が得られた。発表では $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ 薄膜の作製条件による構造・熱電特性への影響を報告する予定である。

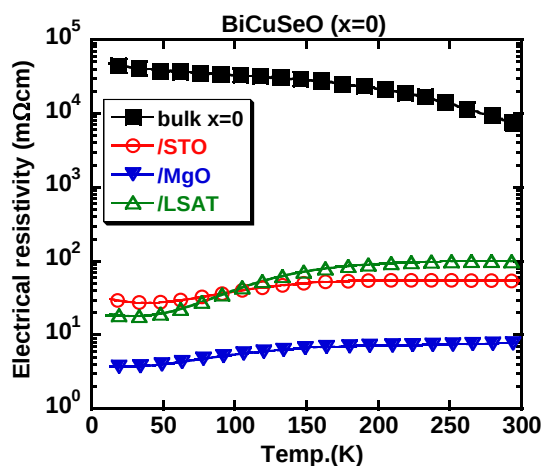


図 1 各基板上に作製した BiCuSeO 薄膜の電気抵抗率 ρ の温度依存性

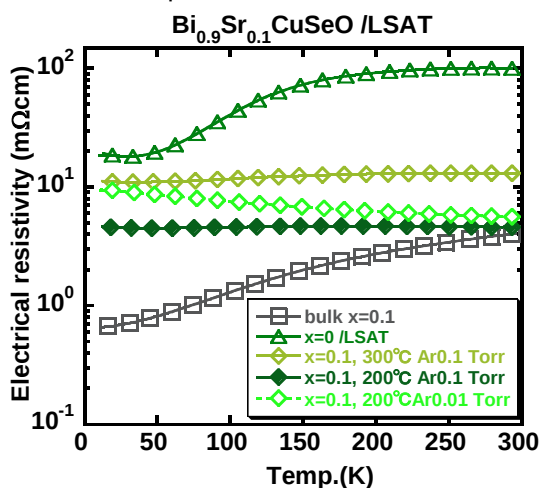


図 2 LSAT 上に作製した $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSeO}$ 薄膜の電気抵抗率 ρ の温度依存性

【参考文献】 [1] Yan-Ling Pei, et al., NPG Asia Materials (2013) 5, e47