元素欠損による BiCuSeO の熱電特性への影響

Effects of element deficiency on thermoelectric properties in BiCuSeO

岩手大理工　○石澤 衛, 藤代 博之, 内藤 智之

Faculty of Science and Engineering, Iwate Univ., ○Mamoru Ishizawa, Hiroyuki Fujishiro, Tomoyuki Naito

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

【背景】酸化物系熱電変換材料 BiCuSeO は電荷貯蔵層$[Bi_2O_2]^{2+}$と伝導層$[Cu_2Se_2]^{2-}$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 を示す。Bi^{3+}サイトに 2 価元素 M^{2+}ドープすることでキャリアが増加し、熱電特性が向上することが知られている。一方で意図的に Cu を欠損させることでもキャリアは導入され、熱電特性が向上することが報告されている[1]。本研究では元素欠損と熱電特性の関係を明らかにするために Bi, Se, O の欠損または過剰を導入した試料の作製と熱電特性の評価を行った。

【実験方法】原料粉末 Bi, Bi_2O_3, Cu, Se を化学量論比に基づいて Ar 雰囲気中で秤量と混合を行い、その後石英管に真空封入して仮焼き(923 K, 12 h 保持)を行った。得られた前駆体を粉砕、混合して SPS (Spark Plasma Sintering)法により真空中で印加圧力 40 MPa, 焼結温度 923 K,保持時間 10 min で焼結した。構造評価は粉末 X 線回折(XRD)法、X 線光電子分光(XPS)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 と熱伝導率 κ は定常熱流法により測定し、出力因子 P (= S^2/ρ)と無次元性能指数 ZT(= $S^2T/\rho\kappa$)を算出した。

【実験結果】図 1, 2 にそれぞれ $Bi_{1-x}CuSeO$ (x = 0, 0.025, 0.05, 0.10)の電気抵抗率 ρ, ゼーベック係数 S の温度依存性を示す。Bi 欠損量の増加とともに ρ は減少し、最大で 1 桁程度減少した。また x = 0.025 試料では x = 0 試料と同程度の S を保ったが、x = 0.05 以上の試料では S が 1/4～1/5 程度まで減少した。これは Bi 欠損によってホールが導入されたためと考える。また、XRD 結果より Bi 欠損量の増加とともに不純物 Bi_2O_5Se の増加が確認されたが、この不純物による熱電特性への影響は検討中である。図 3 には $Bi_{1-x}CuSeO$ の出力因子 P の温度依存性を示す。x = 0.025 試料では x = 0 試料と比較して~1 桁程度の増加が見られたが、x = 0.05 以上の試料では S が大きく減少したため向上が見られなかった。これより Bi 欠損を導入することで熱電特性は向上する可能性がある。発表では BiCuSeO の構造と熱電特性に対する Bi, Se, O の欠損と過剰の効果に関して議論する予定である。

[1] Yong Liu, et al., JACS (2011) 133, 20112-20115

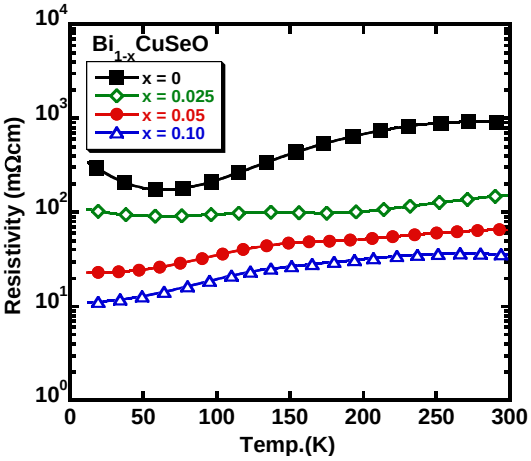

図 1 $Bi_{1-x}CuSeO$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性

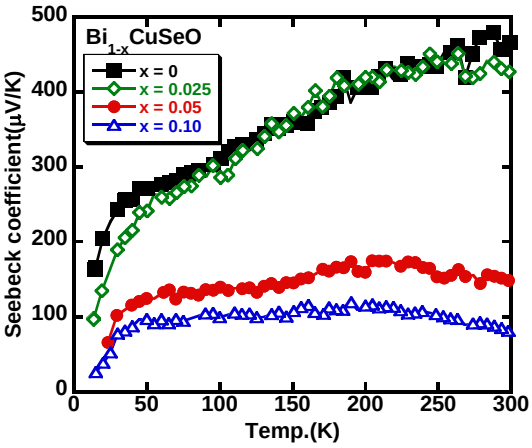

図 2 $Bi_{1-x}CuSeO$ のゼーベック係数 S の温度依存性

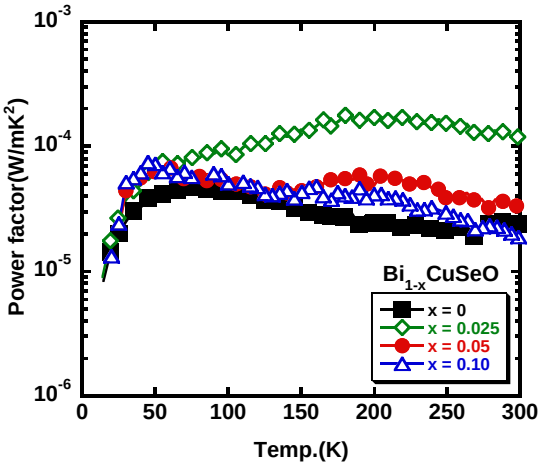

図 3 $Bi_{1-x}CuSeO$ の出力因子 P の温度依存性

© 2017年 応用物理学会