

## (MO)CuCh (M = Bi, La; Ch = Se, Te)の物性評価

## Evaluation of physical properties of (MO)CuCh

○廣岡琢人<sup>1</sup>, 曾根希萌<sup>2</sup>, 石渡聖矢<sup>2</sup>, 下村大河<sup>2</sup>, 渡辺忠孝<sup>3</sup>, 高野良紀<sup>3</sup>, 高瀬浩一<sup>3</sup>  
T.Hirooka<sup>1</sup>, K.Sone<sup>2</sup>, S.Ishiwata<sup>2</sup>, T.Shimomura<sup>2</sup>, T.Watanabe<sup>3</sup>, Y.Takano<sup>3</sup>, K.Takase<sup>3</sup>

We have investigated physical properties of the layered oxychalcogenide (MO)CuCh (M = Bi, La; Ch = Se, Te) which is expected to bear new thermoelectric material from the two dimensional crystal structure. The XRD profiles and the temperature dependence of the electrical resistivity are reported in this study.

・はじめに

近年、化石燃料の枯渇や、原子力発電所の事故を受け電力の供給源について深く考え直されている。その中でエネルギーを再利用しエネルギーの循環型社会を目指そうという動きがある。今、日本国内だけでも、車の排熱や室外機から放出される熱などで、年間1兆 kWhにもものぼる熱エネルギーが破棄されている。そのため、普段から無駄になることが多い熱エネルギーの再利用が注目されている。排熱レベルの小さな熱源から再びエネルギーを取り出すことは難しいが半導体の持つ熱電効果を利用すれば、電気エネルギーを取り出せる可能性がある。ここで熱電効果は、半導体のある一面を熱源に接触させるなどして温め、もう一面を空気や水などで冷却し、半導体中に温度差を与えた時に電圧を生じる現象である。熱電発電は従来の発電方法と比べ、省スペース、成型の自由さ、メンテナンスフリーなどの利点がある。その熱電発電効率 $\zeta$ は、高温端温度を $T_H$ 、低温端温度を $T_L$ 、温度差を $\Delta T(=T_H-T_L)$ としたとき次のように表される。

$$\zeta_{max} = \left(\frac{\Delta T}{T_H}\right) \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_L}{T_H}} \quad (1)$$

ここで $ZT$ は無次元性能指数と呼ばれる半導体材料固有の値で、 $Z$ は(2)式のようにゼーベック係数 $S$ 、電気伝導率 $\sigma$ 、熱伝導率 $\kappa$ で表される。

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (2)$$

仮に $T_H=1000$  K,  $T_L=500$  K とすると $\zeta$ と $ZT$ の関係はFigure 1 のようになり、 $ZT \sim 1$ で発電効率は10.8%になることから“ $ZT=1$ ”が実用化の1つの目安となっている。さて、 $ZT=1$ を実現するためには、(2)式から明らかになるようにゼーベック係数 $S$ を大きくする必要がある。半導体のゼーベック係数は、電子比熱を $\gamma$ 、状態密度を $D$ 、Fermi-Dirac 分布関数を $f$ 、移動度を $\mu$ として(3)式のように表されることが知られており、特に、状態密度のエネルギー微分が大切であることが分かる。

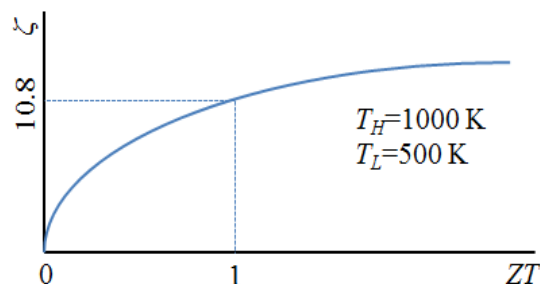


Figure 1. thermoelectric power generation efficiency

$$S = \gamma \left( \frac{1}{D} \frac{dD}{d\varepsilon} + \frac{1}{f} \frac{df}{d\varepsilon} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{d\varepsilon} \right) \quad (3)$$

一般的に状態密度のエネルギー依存性はFigure 2のようになり、電子系の次元に強く依存し、2次元の場合だと $\frac{\partial D}{\partial \varepsilon}$ が非常に大きくなることから、低次元物質が大きなゼーベック係数をもつ材料として有望となる。

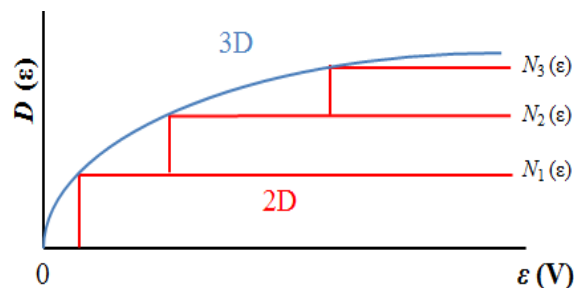


Figure 2. State function

実際、 $ZT$ の大きな物質として、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ( $ZT=1.3$ )や $\text{PbTe}$ ( $ZT=1.1$ )などがあるが[1]、どれも層状構造を有している。そこで、今回我々は高い熱電性能を示す可能性のある物質として層状オキシカルコゲナイド(MO)CuCh (M = Bi, La; Ch = Se, Te)に注目した。 $(\text{BiO})\text{CuSe}$ は $\text{BiO}$ 層と $\text{CuSe}$ 層が交互に積層した層状構造であり、 $ZT=0.76$ になると報告がある[2]。Zの制御方法にはいろいろな方法があるが、本研究では、Se, Teに置き換えることでCu 3d軌道とカルコゲンp軌道の混成の度合いを変えることで、電気伝導度やゼーベック係数がどのように変化するかについて調査する。また、同じ構造を持つ(LaO)CuCh (Ch = Se, Te)を作成し、

同様に物性を調べ、熱電性能の比較を目指す。今回用いている熱電材料である(MO)CuCh (M = Bi, La; Ch = Se, Te)の結晶構造を Figure 3 に示す。晶系は正方晶、空間群は  $P4/nmm$  ,  $c$  軸方向に MO 層と CuCh 層が交互に積載していて、Ch を頂点とした正四面体の中心に Cu が存在する構造を持つ。

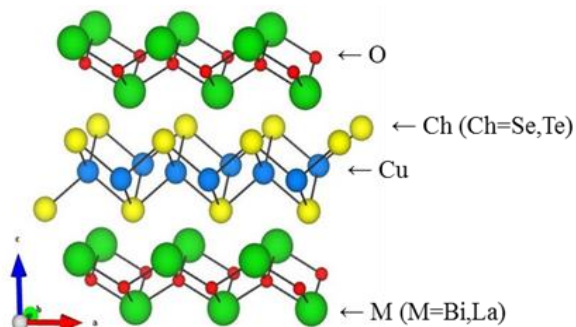


Figure 3. Crystal structure of (MO)CuCh

・実験方法

試料作成は固相反応法を用いた。原材料は La (99.9%),  $La_2O_3$  (99.9%), Bi (99.9%),  $Bi_2O_3$  (99.9%),  $Bi_2O_5$  (95%), Cu (99.9%), Se (99.99%), Te (99.99%) の粉末試料である。La と  $La_2O_3$  と Se は Ar 雰囲気中で計量した。計量した資料は Ar 雰囲気中で 40 分混合し、短冊状に 6t で 10 分間圧粉した。その後、(LaO)CuCh と (BiO)CuSe を石英管と反応するのをふせぐために Ta 管に入れ、(BiO)CuTe はそのまま石英管に真空封入した。その後、(LaO)CuCh は  $950^{\circ}C$  で 48 時間、(BiO)CuSe は  $350^{\circ}C$  で 8 時間、 $500^{\circ}C$  で 24 時間、(BiO)CuTe は  $350^{\circ}C$  で 8 時間、 $510^{\circ}C$  で 48 時間の焼成を行った。結晶性を高めるための 2 度目の焼成を行う場合も同じ条件で行なった。

得られた試料の結晶構造評価のために  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 線による粉末 X 線回折測定を行い、PPMS を用いて電気抵抗率の温度依存性の測定をした。

・実験結果

各試料の粉末 X 線回折プロファイルとシミュレーションを Figure 4 に示す。(LaO)CuSe に関しては不純物が多く単相とは言えないが、その他はほぼ単相な試料が得られた。

電気抵抗率の温度依存性の測定結果を Figure 5 に示す。Figure 5 から (LaO)CuCh は半導体的振る舞い、(BiO)CuCh は金属的振る舞いを示していることがわかる。

当日は室温でのゼーベック係数についても報告する。

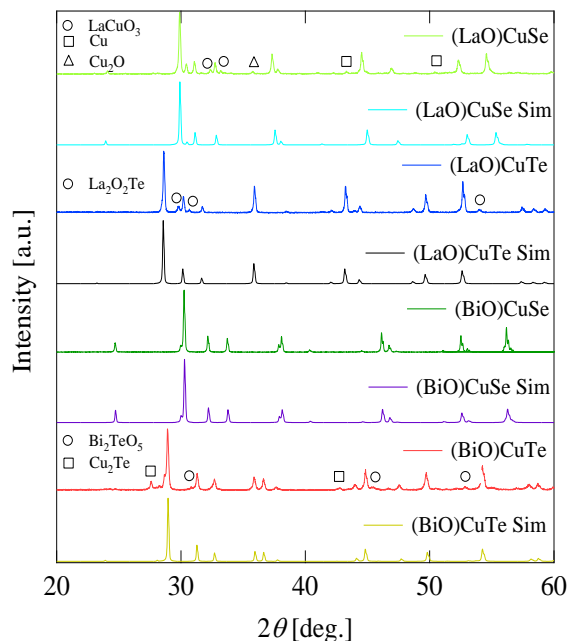


Figure 4. Powder XRD patterns of (MO)CuCh

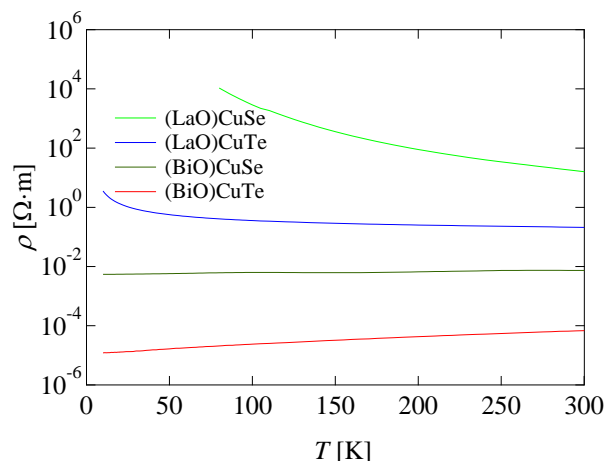


Figure 5. Temperature dependence of electrical resistivity

・参考文献

- [1] 寺崎 一郎 進化する熱電材料  
<http://vlab-nu.jp/assets/files/pdf/materia.pdf> (2017 年 9 月 19 日アクセス)  
 [2] Son D. N. Luu and Paz Vaquero, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 12270