

MOD 法による $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 熱電薄膜の作製Fabrication of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric thin film by MOD method

九工大 吉原 秀明, 堀出 朋哉, 松本 要

Kyushu Institute of Technology, Hideaki Yoshihara, Tomoya Horide, Kaname Matsumoto,

E-mail: yoshiharah@post.matsc.kyutech.ac.jp

緒言 薄膜型熱電変換材料の作製においては様々の製膜法が検討されている。本研究ではその中でも安価で簡単に作製できる MOD 法を用いて、毒性が低く高温で安定して使用できる p 型熱電変換材料 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の薄膜を作製し、作製条件に対する表面・断面観察、組成及び熱電特性の評価の比較を行った。

実験方法 塗布溶液には 0.48mol/l CaO 溶液と 0.39mol/l CoO 溶液の複合溶液を用い、塗布方法にはスピナーコーティング法を選択した。基板との密着力を向上させるために予め PLD 法により基板にバッファ層(CeO_2)を付着させた。試料の同定には X 線回折(XRD)測定、表面・断面観察は走査型電子顕微鏡(SEM)、また、熱電特性評価装置(ZEM-1)を用いて、ゼーベック係数 S と電気伝導度 σ の測定を行った。熱電特性の評価方法として本研究では熱伝導率の測定は行わないためパワーファクター($\text{PF} = S^2 \sigma$)を採用した。

結果と考察 XRD による構造解析の結果から、バッファ層が付着した基板に $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ が生成したことが分かった。しかし、本焼を 24 時間行った試料や、本焼温度が 900°C を超えた試料は $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ が生成されなかった。これは高温酸化によって分解が進み Co_3O_4 が生成されてしまうからであると考えられる。また、本焼温度での比較では 850°C で本焼した試料が最も XRD の回折強度が大きかった(図 1)。熱電性能を表わすパワーファクターは XRD での回折強度が強かった No.2 が最も大きな値を示した(図 2)。また、高温にするに従いパワーファクターは減少した。これは、測定雰囲気酸素を含まないヘリウム中であるため温度上昇とともに酸素が抜けて $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ が還元されるためであると考えられる。

結言 CaO 溶液と CoO 溶液の複合溶液を用いて MOD 法により石英ガラス基板上に $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜を作製することは可能であったが、PLD 法を用いて予め石英ガラス基板上にバッファ層を付着させる必要があることが分かった。本研究での $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜作製の最適条件はバッファ層が付着した基板において酸素雰囲気中で 850°C 、1 時間の本焼工程による作製であった。

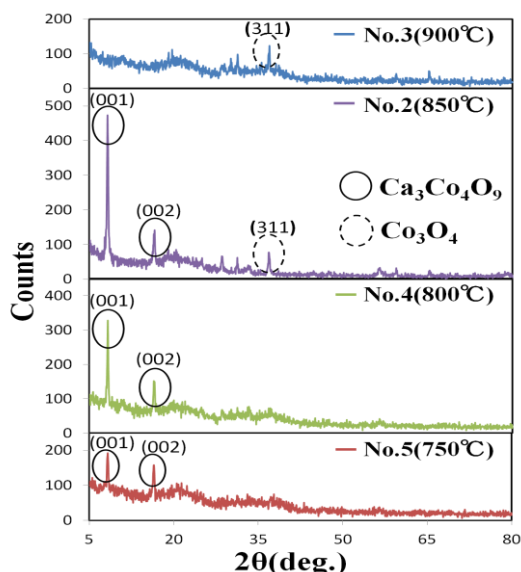


図 1 本焼温度による生成物の変化

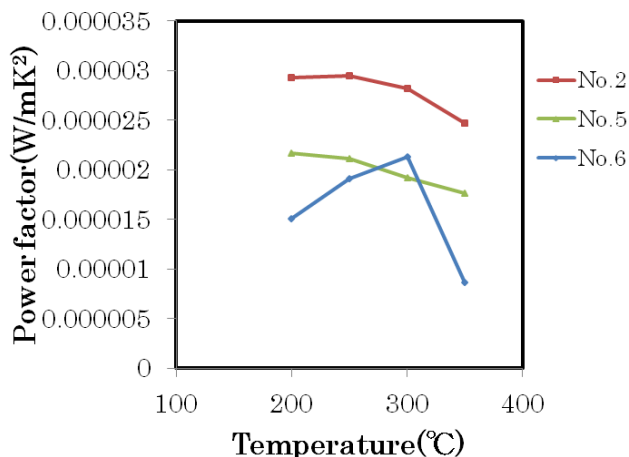


図 2 パワーファクターの温度依存性