大気開放型 CVD 法による Cu-S 系化合物薄膜熱電変換材料の作製

Development of Cu-S system compound thin-film thermoelectric materials by open-air CVD method

東工大工学院 [1]，○(B) 徳田亘 [1]，(M2)Xi He[1]，(M1)古牧 郁弥 [1]，西村 昂人 [1]，山田 明 [1]

Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Tech. [1]

°Wataru Tokuda[1], He Xi[1], Fumiya Furumaki[1], Takahito Nishimura[1], Akira Yamada[1]

E-mail: tokuda.w.aa@m.titech.ac.jp

1. はじめに

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電発電は, 未利用排熱を有効利用する技術として活発に研究が進められている．Cu-S 系化合物は, 低環境負荷かつ低コストの熱電変換材料として注目される．本稿では，大面積化および量産に有利な大気開放型気相成長(open-air CVD)法を用いて Cu-S 系化合物薄膜熱電変換材料を作製し, 結晶構造および電気的特性の調査を行ったので報告する．

2. 実験方法

ガラス基板上に Cu-S 系化合物薄膜を，大気開放型 CVD 法を用いて作製した．原料にはジエチルジチオカルバミン酸銅を使用し, プロピレングリコールに混合したペーストをスクリーン印刷法によりガラス基板上に塗布, 乾燥させて蒸着源とした. 塗布した蒸着源を成膜用ガラス基板と対向させ, ホットプレートで加熱することにより Cu-S 系薄膜を堆積させた．加熱温度を，400 ℃から 500 ℃まで 20 ℃ずつ増加させた. 作製した Cu-S 系化合物薄膜の結晶構造, 組成的特性および電気的特性の評価を, X 線回析(XRD)，走査型電子顕微鏡(SEM)およびホール効果測定装置を用いて行った．

3. 結果および考察

に，各成膜温度で作製された Cu-S 系薄膜の XRD スペクトルと，Cu-S 系化合物における chalcocite 相，digenite 相，djurleite 相のピークを示す. 成膜温度が 480 ℃未満の試料では, 2θ =27.8°，32.1°，46.1°付近で強いピークを示したのに対し，成膜温度が 480 ℃以上の試料では 2θ =32.7°, 39.1°, 45.4°付近で強いピークが観測された．従って，480 ℃未満の低温領域では chalcocite 相または digenite 相が形成された一方，480 ℃以上の高温領域では djurleite 相が安定であることが明らかになった．更に，成膜温度 400 ℃, 460 ℃, 500 ℃の試料の Cu/S 比は, それぞれ 2.17, 2.24, 2.39 となり，温度上昇に伴って Cu/S 比が増加傾向にあることが分かった．これらの組成変動と相転移は, 成膜温度の上昇に伴う S 元素の脱離に起因するものである. また，ホール移動度は，成膜温度が 400 ℃から 500 ℃まで増加するに伴って，結晶粒径の増大に従い単調に増加した．

当日は, 結晶構造および電気的特性が熱電特性に与える影響について詳細に議論する．

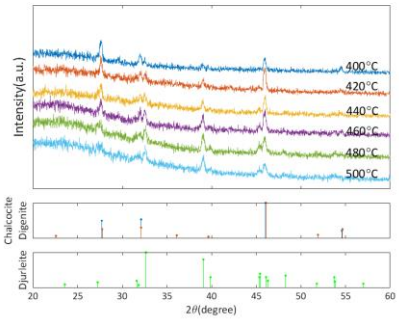

Fig. 1 XRD spectra of the Cu-S system thin-film fabricated by open-air CVD method.