

# 高効率カルコゲナイト系化合物薄膜熱電材料の開発

東京工業大学工学院電気電子系 助教 西村 昂人

## 1. 緒言

カーボンニュートラルの実現に向けて高まるクリーンエネルギーの要求を背景に、産業分野での未利用熱量全体の 76%を占める 200 °C以下中低温域における廃熱エネルギーの有効活用技術の開発が急務である。排熱を有用な電気エネルギーに直接変換する熱電発電システムは、可動部がなく、省スペースでの駆動が可能であり、また、無振動であるため省メンテナンスかつ長寿命が期待される。熱電変換材料のエネルギー変換性能は、ゼーベック係数  $S$ 、絶対温度  $T$ 、導電率  $\sigma$ 、熱伝導率  $\kappa$  を用いて、無次元性能指数  $zT = (S^2\sigma/\rho\kappa)T$  により表すことができる。パラメータ  $S^2\sigma$  は、温度差 1 Kあたりの発電量に対応したパワーファクター(PF)である。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料は、長きに亘り、中低温域における無次元性能指数の最高値を保持し続けてきた。しかし、量産化の観点で  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料は、構成元素の毒性と希少性、原料コストが問題となる。それゆえ、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料に代わり、資源量が豊富な元素から構成される低コストかつ低環境負荷な高効率熱電材料の開発が望まれる。

近年、低環境負荷である新たな熱電材料群として Sn 系<sup>[1,2]</sup>・Cu 系<sup>[3-9]</sup>・Ag 系<sup>[10-12]</sup>などのカルコゲナイトに関する研究が活発に進められている。これらのカルコゲナイト化合物材料では、ドーピングや組成による結晶構造および格子欠陥に関する結晶成長制御を実現することで、広い動作温度域での高い無次元性能指数  $zT$  が報告されている。 $\text{Cu}_2\text{Se}$  は、低コストかつ地殻中に比較的豊富に存在する元素から構成される熱電材料として魅力的である。 $p$  型半導体として知られる  $\text{Cu}_2\text{Se}$  は、強固な Se 副格子内部において、流動性が高い Cu・Ag イオンの liquid-like な挙動<sup>[9,12]</sup>を示すことで知られており、低い熱伝導率が報告されている。この特徴から、バルク系  $\text{Cu}_2\text{Se}$ において、1000 K で 2.6<sup>[3]</sup> や 850 K で 1.5<sup>[9]</sup> といった高い無次元性能指数  $zT$  が達成されている。

薄膜系熱電材料は、薄膜化に伴う原料使用量削減による原料コストの低減が期待できる他、フレキシブル熱電モジュールとして応用できることから、曲率面への設置等の電源用途として幅広い需要と市場開拓が期待できる。しかし、 $\text{Cu}_2\text{Se}$  系薄膜材料においては、熱電変換材料としての研究事例<sup>[13,14]</sup>が少なく、高い熱電変換特性が得られていない。本稿では、多元同時蒸着法を用いて  $\text{Cu}/\text{Se}$  組成比を 1.9 から 2.6 の範囲で精密に制御した  $\text{Cu}\text{-Se}$  系薄膜材料について、560 K (287 °C)以下の中低温域での動作に着目し、結晶構造、電気特性、および熱電変換特性を評価したので報告する。Cu および Se 蒸着源の供給量制御に伴う  $\text{Cu}/\text{Se}$  組成比の変動が結晶構造に対して及ぼす影響について詳細に議論する。また、作製した  $\text{Cu}\text{-Se}$  系薄膜における Hall 効果測定による電気特性の評価から  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  結晶内部の Cu 空孔の形成による  $p$  型伝導の発現と、 $\text{Cu}/\text{Se}$  組成比の変化に伴ったキャリア密度の制御性を明らかにする。さらに、 $\text{Cu}\text{-Se}$  系薄膜の組成変動に伴う結晶構造と、導電率・

ゼーベック係数・出力因子（パワーファクター）の温度依存性との関係について議論を展開する。高い熱電変換特性の実現に向けて、組成による結晶構造および電気特性の精密制御の重要性を示すと共に、熱電材料としての Cu-Se 系薄膜の可能性について議論する。

## 2. 実験方法

分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy)装置による多元同時蒸着法を用いて、無アルカリガラス基板上に Cu-Se 系薄膜を堆積した。真空間度  $1 \times 10^{-6}$  Pa の高真空環境下において成膜を行った。蒸発源として、99.9999%(6N)の純度を有する Cu 原料と Se 原料を用いた。クヌーセンセルを用いて Cu 原料および Se 原料のそれぞれの坩堝を加熱することにより蒸発量（原料フラックス）を制御した。Cu 蒸発源については、坩堝開口部での材料デポを防止するため、ホットリップ構造を有したデュアルフィラメントセルを用いた。基板温度は 600 °C に設定した。セルシャッターを開けることにより Cu 原料と Se 原料の供給を開始し、60 分間加熱することで Cu-Se 系薄膜の結晶化を行った。60 分後に Cu 原料のセルシャッターを閉じて成膜を終了した後、基板の自然冷却を行った。高温下では Cu-Se 系薄膜の結晶中から Se 元素が脱離することが想定されるため、基板温度が 300 °C に達するまでは冷却過程においても Se 元素の供給を続けた。Cu 原料フラックスおよび Se 原料フラックスを調整することにより、Cu-Se 系薄膜の Cu/Se 組成比を制御した。この時、Se 原料のセル温度を 138 °C の一定とし、Cu 原料のセル温度を 1164 °C から 1190 °C まで制御することで、Cu と Se のフラックス比 [Cu]/[Se] を 0.12 から 0.20 まで変化させた。

走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察および触針式膜厚段差計による測定結果から、組成の異なる全ての Cu-Se 薄膜の膜厚は約 1 μm であることを確認した。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いたエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)による組成解析の結果から、Cu/Se 組成比は 1.9, 2.0, 2.2, および 2.6 であることを確認した。作製した Cu-Se 系薄膜に対して、室温下で X 線回折法による  $\theta$ - $2\theta$  測定を実施することで、結晶構造の評価を行った。また、Cu-Se 系薄膜の電気特性を議論するため、室温下で Hall 効果測定を行うことにより、キャリア密度、移動度、および抵抗率を評価した。Cu-Se 系薄膜の熱電特性を議論するため、導電率、ゼーベック係数、および出力因子（パワーファクター）の温度依存性について 300 K から 560 K の温度範囲で評価を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Cu-Se 系薄膜の Cu/Se 比変化に伴う結晶構造への影響

Cu/Se 組成比の異なる Cu-Se 系薄膜におけるモフォロジーおよび結晶構造の解析を行うため、走査型電子顕微鏡による観察と X 線回折法による評価を実施した。図 1 に、Cu/Se 組成比 1.9, 2.0, 2.2, 2.6 を有する Cu-Se 系薄膜の走査型電子顕微鏡による表面観察像を示す。

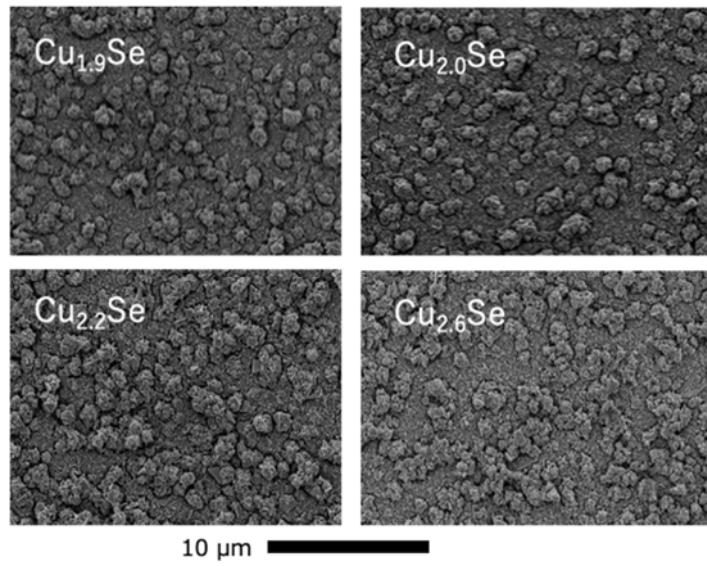


図 1 Cu/Se 比 1.9, 2.0, 2.2, 2.6 を有する Cu-Se 系薄膜の走査型電子顕微鏡の表面像

す。何れの組成比においても、数  $\mu\text{m}$  程度の粒径を有する Cu-Se 系多結晶が形成されていることがわかった。図 2 に、室温下での X 線回折法による結晶構造解析の測定結果を示す。 $2\theta$  が  $26\text{--}27^\circ$  と  $43\text{--}44^\circ$  において特徴的なピークが観測された。Cu/Se 組成比が 1.9 から 2.6 へと増加するのに伴って、 $26\text{--}27^\circ$  および  $43\text{--}44^\circ$  のピークは、共に低角側にシフトした。 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  において、cubic 相と orthorhombic 相が存在する。Cu/Se 比が 2.0 以下の回折ピークにおいては、明確に cubic  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  が現れることが明らかとなった (JCPDS card No. 01-071-0044)。さらに、Cu/Se 比が 2.0 から増加するのに伴って、cubic 相のピーク強度が減少する一方、orthorhombic 相 (JCPDS card No. 00-047-1448) のピーク強度が増加した。結局、Cu/Se 比が 2.6 においては、orthorhombic  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の単相となり、これが安定となることを見出した。以上の結果から、Cu-Se 系薄膜においては、Cu/Se 組成比の変動が結晶構造に対して影響を及ぼすことが明らかとなった。

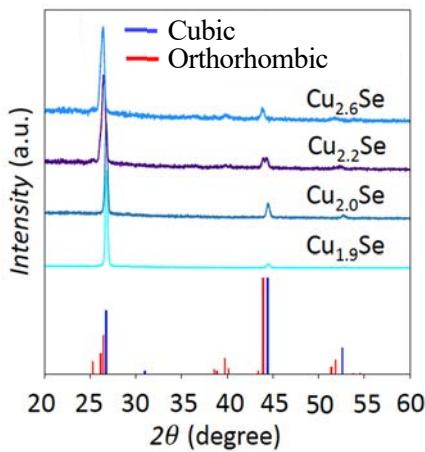


図2 Cu/Se 比 1.9, 2.0, 2.2, 2.6 を有する Cu-Se 系薄膜の XRD スペクトル

### 3.2 Cu-Se 系薄膜の室温下での電気特性解析

Cu-Se 系薄膜の電気特性について議論するため室温下での Hall 効果測定を実施した。図3に、Cu-Se 系薄膜におけるキャリア密度( $n$ )、移動度( $\mu$ )、抵抗率( $\rho$ )の Cu/Se 比依存性を示す。Cu/Se 比が 1.9 から 2.6 まで増加するのに伴って、キャリア密度が  $5.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  へと単調に減少することが明らかとなった。Cu<sub>2-x</sub>Se 結晶において、アクセプタ型欠陥である Cu 空孔が比較的形成しやすく、これが p 型伝導に寄与することで知られる。実際、本測定においても全ての試料で p 型伝導を示しており、Cu 空孔の形成が電気特性に対して顕著に影響を及ぼすものと考えられる。Cu 組成が増加すると、Cu 空孔が補填されることでアクセタ密度が減少する。結果として、Cu/Se 比の増加によって、キャリア密度の増加に繋がったものと考えられる。また、Cu/Se 比が 1.9 から 2.6 まで増加するのに伴って、抵抗率は  $2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  から  $6.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  へと増加した。これは主に、Cu 組成の増加に伴うキャリア密度の大幅な減少が主に影響している。

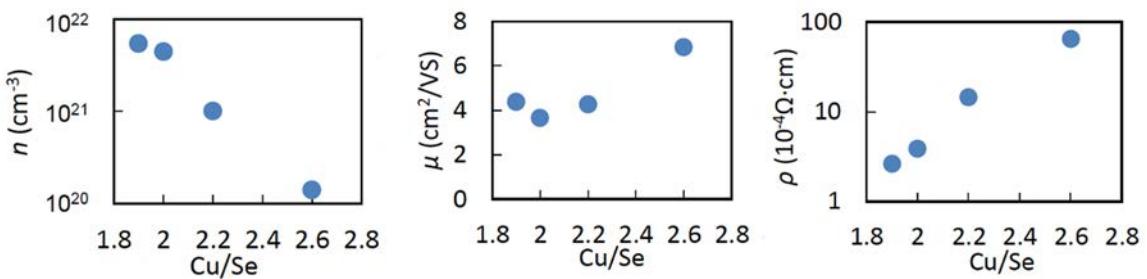


図3 Cu-Se 系薄膜におけるキャリア密度( $n$ )・移動度( $\mu$ )・抵抗率( $\rho$ )の Cu/Se 比依存性

### 3.3 Cu/Se 組成比の変化に伴う熱電特性に対する影響

図 2において cubic 構造を示した Cu/Se 比 2.0 の Cu-Se 系薄膜と orthorhombic 構造を示した Cu/Se 比 2.6 の Cu-Se 系薄膜に関して熱電特性を議論するため、導電率( $\sigma$ )、ゼーベック係数( $S$ )、および出力因子(PF)の温度依存性を評価した。図 4 に、300 K から 560 K の温度範囲で熱電特性を評価した結果を示す。Cu/Se 比 2.0 の Cu-Se 系薄膜においては、温度の増加に伴って導電率が単調に減少した。一方、Cu/Se 比 2.6 の Cu-Se 系薄膜においては、約 360 K 付近の温度域で導電率が不連続的に増加することが分かった。Orthorhombic 構造を有する  $Cu_{2-x}Se$  結晶は、350–400 K の温度域において、cubic 構造へと相転移することが知られている。従って、室温下で orthorhombic 構造を有する Cu/Se 比 2.6 の Cu-Se 系薄膜は約 360 K で cubic 構造への相転移が生じたものと考えられる。ゼーベック係数においても同様、Cu/Se 比 2.0 の Cu-Se 系薄膜では、温度の増加に伴って導電率が徐々に増加し単調な変化を示した一方、Cu/Se 比 2.6 の Cu-Se 系薄膜においては、約 360 K 付近の温度域で導電率の不連続的減少が観測された。Cu/Se 比 2.6 の Cu-Se 薄膜のゼーベック係数は、342 K で  $89 \mu\text{V/K}$ 、560 K で  $289 \mu\text{V/K}$  が得られ、Cu/Se 比 2.0 の Cu-Se 薄膜より高い値を示した。これに伴って、ゼーベック係数の 2 乗と導電率の積で表される出力因子( $S^2\sigma$ )は、Cu/Se 比 2.6 の場合、約 360 K 付近の相転移より低い温度 302 K で  $1.5 \mu\text{W/cmK}^2$  の極大値をとり、560 K で  $5.4 \mu\text{W/cmK}^2$  と高い値が得られた。

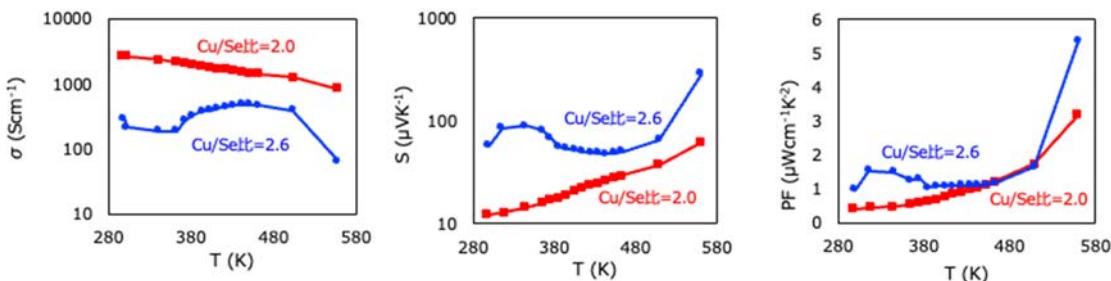


図 4 Cu-Se 系薄膜の導電率( $\sigma$ )・ゼーベック係数( $S$ )・出力因子(PF)の温度依存性

## 4. 結言

多元同時蒸着法を用いて、Cu および Se 原料フラックスにより Cu/Se 組成比が制御された Cu-Se 系薄膜を作製した。SEM による表面分析から、全ての Cu/Se 組成比において、数  $\mu\text{m}$  程度の粒径を有する多結晶膜が形成されていることが確認できた。室温下での X 線回折法による結晶構造解析の結果、Cu/Se 比が 2.0 以下では cubic  $Cu_{2-x}Se$  が優勢である一方、Cu/Se 比が 2.0 を超えると orthorhombic 相のピーク強度が増加し、Cu/Se 比が 2.6 においては orthorhombic  $Cu_{2-x}Se$  の単相が安定であることを見出した。室温下での Hall 効

果測定の結果、全ての試料において、アクセプタ型欠陥の Cu 空孔に伴う p 型伝導を示すことが分かった。Cu/Se 比が 1.9 から 2.6 まで増加するのに伴って、キャリア密度が  $5.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  へと単調に減少することを明らかにした。これは、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  結晶における Cu 空孔の密度減少に起因するものと考えられる。結局、Cu 組成の増加に伴うキャリア密度の大幅な減少に伴って、抵抗率は  $2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  から  $6.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  へと増加した。cubic 構造を有する低い Cu 組成の Cu-Se 系薄膜と orthorhombic 構造を有する高い Cu 組成の Cu-Se 系薄膜に対して熱電特性の測定を行った。高い Cu/Se 比 2.6 の orthorhombic  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の熱電特性の温度依存性においては、約 360 K 付近の温度域で相転移に伴う不連続的な特性変化が観測された。高 Cu/Se 比の orthorhombic  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ においては、ゼーベック係数は、342 K で  $89 \mu\text{V/K}$ 、560 K で  $289 \mu\text{V/K}$  が得られ、Cu/Se 比 2.0 の Cu-Se 薄膜より高い値を示した。これに伴って、出力因子は約 360 K 付近の相転移より低い温度 302 K で  $1.5 \mu\text{V/cmK}^2$  の極大値となった。また、560 K で  $5.4 \mu\text{V/cmK}^2$  の高い出力因子が得られた。

以上の結果は、組成変動が  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の結晶構造および電気特性に対して大きな影響を及ぼすと共に、これらの精密な制御技術を構築することによって、Cu-Se 系薄膜の高い熱電特性を発揮する可能性を示すものである。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団技術研究助成の支援を得て実施されました。関係各位に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nat. 2014 5087496* **2014**, *508*, 373.
- [2] S. Roychowdhury, R. K. Biswas, M. Dutta, S. K. Pati, K. Biswas, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1658.
- [3] A. A. Olvera, N. A. Moroz, P. Sahoo, P. Ren, T. P. Bailey, A. A. Page, C. Uher, P. F. P. Poudeu, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1668.
- [4] Y. He, T. Day, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen, G. Jeffrey Snyder, Y. He, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen, T. Day, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3974.
- [5] D. R. Brown, R. Heijl, K. A. Borup, B. B. Iversen, A. Palmqvist, G. J. Snyder, *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* **2016**, *10*, 618.
- [6] H. Liu, X. Yuan, P. Lu, X. Shi, F. Xu, Y. He, Y. Tang, S. Bai, W. Zhang, L. Chen, Y. Lin, L. Shi, H. Lin, X. Gao, X. Zhang, H. Chi, C. Uher, H. Liu, X. Yuan, P. Lu, X. Shi, F. Xu, Y. He, W. Zhang, L. Chen, Y. Tang, S. Bai, Y. Lin, L. Shi, H. Lin,

- X. Gao, X. Zhang, H. Chi, C. Uher, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6607.
- [7] L. Bo, R. Zhang, H. Zhao, Y. Hou, X. Wang, J. Zhu, L. Zhao, M. Zuo, D. Zhao, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 6453.
- [8] K. Zhao, P. Qiu, Q. Song, A. B. Blichfeld, E. Eikeland, D. Ren, B. Ge, B. B. Iversen, X. Shi, L. Chen, *Mater. Today Phys.* **2017**, *1*, 14.
- [9] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G. Snyder Jeffrey, *Nat. Mater.* **2012** *11* **2012**, *11*, 422.
- [10] G. Kim, D. Byeon, S. Singh, K. Hirata, S. Choi, M. Matsunami, T. Takeuchi, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2021**, *54*, 115503.
- [11] B. Jiang, P. Qiu, H. Chen, Q. Zhang, K. Zhao, D. Ren, X. Shi, L. Chen, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11658.
- [12] P. Jood, R. Chetty, M. Ohta, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 13024.
- [13] Z. H. Zheng, D. L. Zhang, B. Jabar, T. B. Chen, M. Nisar, Y. F. Chen, F. Li, S. Chen, G. X. Liang, X. H. Zhang, P. Fan, Y. X. Chen, *Mater. Today Phys.* **2022**, *24*, 100659.
- [14] P. Fan, X. lan Huang, T. bao Chen, F. Li, Y. xing Chen, B. Jabar, S. Chen, H. li Ma, G. xing Liang, J. ting Luo, X. hua Zhang, Z. hao Zheng, *Chem. Eng. J.* **2021**, *410*, 128444.