

## 熱電応用に向けた $\text{AgBa}_2\text{Si}_3$ 膜のエピタキシャル成長と低温成膜条件の探索

### Epitaxial growth of $\text{AgBa}_2\text{Si}_3$ films for thermoelectric applications and search for low temperature deposition conditions

筑波大院<sup>1</sup>, 東ソー株式会社<sup>2</sup>, 関西大学<sup>3</sup>

梶原君円<sup>1</sup>, 石山隆光<sup>1</sup>, 都甲薫<sup>1</sup>, 幸田陽一朗<sup>2</sup>, 召田雅実<sup>2</sup>, 本多周太<sup>3</sup>, 末益崇<sup>1</sup>

Univ. of Tsukuba<sup>1</sup>, Tosoh Corporation<sup>2</sup>, Kansai Univ<sup>3</sup>

°K. Kajihara<sup>1</sup>, T. Ishiyama<sup>1</sup>, K. Toko<sup>1</sup>, Y. Koda<sup>2</sup>, M. Mesuda<sup>2</sup>, S. Honda<sup>3</sup>, and T. Suemasu<sup>1</sup>

E-mail: s2320265@u.tsukuba.ac.jp

**【はじめに】** IoT 用センサーやウェアラブル・デバイスの普及に向けて、熱電材料を薄膜合成した「フレキシブル熱電変換シート」の開発が期待されている。利用者の健康に直結する用途が想定されるため、有毒元素を含まない環境調和型材料の開発が必須となる。我々が深い洞察を与えている  $\text{AgBa}_2\text{Si}_3$  は環境調和型材料であり、バルクの組成比変調による p 型試料は不純物添加無しにも関わらず無次元性能指数  $ZT = 0.52$ [1]という、他材料[2-5]と比較して突出した性能が報告されている(Fig.1)。前回の応用物理学会において我々は、 $\text{AgBa}_2\text{Si}_3$  薄膜の作製と熱電特性評価に初めて成功したことを報告した[6]。Ba の供給量を変調したことによってエピタキシャル成長にも成功した。しかし、フレキシブル薄膜デバイスの開発が期待される以上、今後耐熱プラスチック(<500 °C)上での成膜が必須となる。前回、基板温度を 550 °C と固定したため、耐熱温度を超えていた。よって本研究では基板温度 500 °C 以下での成膜を目指し、成膜条件の探索を行った。

**【試料作製と評価方法】** 分子線エピタキシー法を用いて Ag, Ba, Si の三元素堆積を行った。Ag と Ba の供給量を 1:3 と固定し、Ba の Si に対する供給比  $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$  と基板温度  $T_{\text{sub}}$  を変調することで複数のサンプルを試作し、XRD より成膜条件を探索した。

**【結果・考察】** Fig.2 は  $T_{\text{sub}} = 550$  °C において  $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$  を変調したサンプルの熱電特性を示す。XRD を用いた解析によりすべてのサンプルにおいて  $\text{AgBa}_2\text{Si}_3$  が形成されたことを確認済みである。このうち、エピタキシャル成長に成功した  $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 3.2$  のサンプルは室温付近 (311K) において  $250 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$  を達成した。この結果は undoped 材料としては室温付近で比較的高く、不純物添加によるキャリア密度の最適化により、室温での操作を前提とした熱電応用材料として高いポテンシャルを有することを強く示唆している。Fig.3 は Ba 供給量を  $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 3.2$  と固定し、 $T_{\text{sub}}$  を 500 °C, 450 °C と変調したサンプルの XRD パターンを示す。いずれのサンプルでも  $\text{AgBa}_2\text{Si}_3$  のピークが確認され、500 °C 以下での成膜に成功した。しかし、 $\text{AgBa}_2\text{Si}_3$  以外の複数のピークも確認され、エピタキシャル成長には至らなかった。これは  $T_{\text{sub}}$  温度の変化により Ba の再蒸発量が増加したためであると推察される。

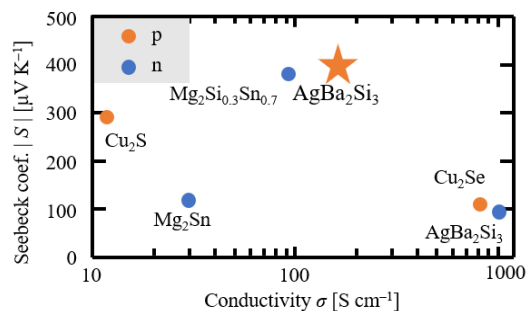


Fig. 1 Positioning of  $\text{AgBa}_2\text{Si}_3$  in environmentally friendly materials.

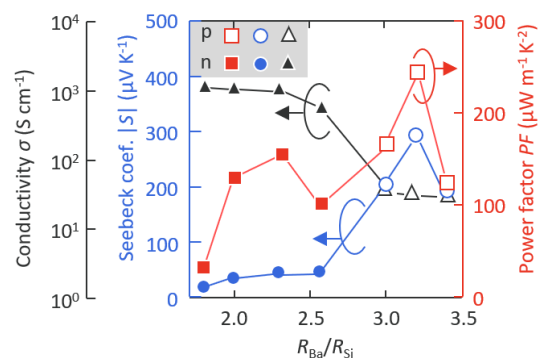


Fig. 2 Electrical conductivity (black), Seebeck coefficient (blue), and power factor (red) for samples formed with different values of  $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ .

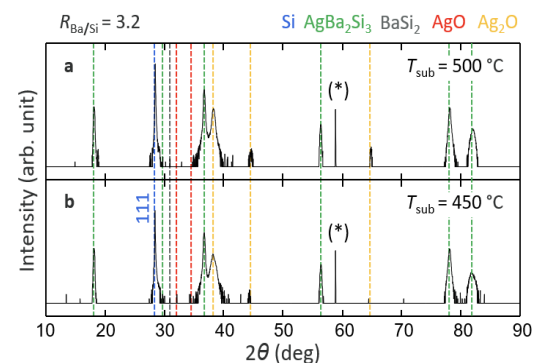


Fig. 3 Out-of-plane XRD patterns for samples formed at (a)  $T_{\text{sub}} = 500$  °C and (b)  $T_{\text{sub}} = 450$  °C. Blue, green, gray, red, and orange dotted lines indicate diffraction peaks of Si,  $\text{Ba}_2\text{AgSi}_3$ ,  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{AgO}$ , and  $\text{Ag}_2\text{O}$ . The asterisk (\*) indicates the peak for the Si substrate used.

[1] Y. Koda *et al.*, TOSOH Res. Technol. Rev **65**, 63 (2021).

[2] Y. He *et al.*, Adv. Mater. **26**, 3974 (2014).

[3] Z. Zhou *et al.*, Nat. Commun. **14**, 2410 (2023).

[4] W. Saito *et al.*, Sci. Rep. **10**, 2020 (2020).

[5] G. K. Goyal *et al.*, ACS AEM **2**, 2129 (2019).

[6] 梶原 他, 2024 年 秋応物 18a-A24-3.