

【助成 41-13】

特異ナノ構造を利用したディラック電子系 Zintl 相化合物の熱電物性制御に関する研究

研究者 茨城大学工学部 助教 坂根 駿也

〔研究の概要〕

薄膜熱電材料はエネルギーハーベスティング技術の一つとして期待されている。これまで室温近傍の熱電材料として Bi_2Te_3 系材料が最も高い性能を示してきたが、Mg 系 Zintl 相化合物がそれに匹敵する熱電性能を示すことが報告され、近年活発に研究されている。本研究では、ディラック電子を有する Mg_3Bi_2 を用いたナノ構造含有薄膜を作製し熱電物性を制御することを目的に研究を行なっている。それに先立って、まずは高品質なエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜の作製条件の探索と熱電物性の評価を行なった。薄膜は分子線エピタキシー法を用いて $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に作製した。作製前に大気下で基板の熱処理を行なうと、基板表面が原子レベルで平坦化され、結果として高品質なエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜が形成されることが分かった。さらに熱電物性を測定すると、これまで報告されている Mg_3Sb_2 薄膜と比較して高い移動度が得られ、結果として高い出力因子を得ることに成功した。

〔研究経過および成果〕

エネルギーハーベスティング技術の一つとして、熱を直接電気エネルギーに変換することができる熱電材料が注目されている。熱電材料の性能は無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率、 T : 絶対温度) で表され、高い S , σ , 低い κ が求められる。室温近傍で高熱電性能を示す Bi_2Te_3 ($ZT>1$) には希少で毒性の強い Te が含まれているため、その代替材料として Mg 系 Zintl 相化合物が注目されている。中でも半金属である Mg_3Bi_2 は Γ 点近傍にディラック点を有しており、ディラック電子由来の高い移動度によって高い $S^2\sigma$ を示すことから、 Mg_3Bi_2 をベースとした $\text{Mg}_3\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$ は Bi_2Te_3 に匹敵する ZT を示すことが報告されている。

そこで、結晶方位の揃ったエピタキシャルナノ構造を含有した Mg_3Bi_2 系熱電材料を作製することで、ディラック電子由来の高い移動度とナノ構

造界面におけるフォノン散乱によって低い熱伝導率を同時に実現することを目的として研究を行なった。

しかし、 Mg_3Bi_2 は大気安定性が低いことが知られているため、まずは比較的大気安定性の高い半導体である Mg_3Sb_2 を用いてエピタキシャル薄膜の作製に取り組み、成長条件の探索を行なった。 Mg_3Sb_2 や Mg_3Bi_2 の格子不整合を考慮すると基板としては $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ が最適である。しかし、これまでに報告されているエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜には基板と薄膜の界面に中間層が形成されていることや、歪み層が形成されていることからバルクと比較して移動度が小さくなっていた。そこで、まずは $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 基板の表面処理に注目し、中間層のない高品質なエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜を作製することを目指した。 $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 基板は大気下 1000°C 以上で熱処理することで表面が原子レベルで平坦化しステップが現れることが知られており、 Mg_3Sb_2

の成長の際に重要な影響を及ぼすことが期待できる。

薄膜試料の作製は分子線エピタキシー (MBE) 法を用いた。まず $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板を有機洗浄、酸処理を行った後に大気下 1000°C で加熱し、基板表面を平坦化した。この基板を MBE 装置に導入し、基板温度 550°C で Mg と Sb を同時に蒸着することでエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜の作製を行なった。作製した薄膜の構造は X 線回折法、高角度散乱暗視野 (走査透過電子顕微鏡) 法 (HAADF-STEM) を用いて行なった。また、熱伝物性は ZEM-3 (ADVANCE RIKO) を用いて測定した。

図 1 に作製した試料の XRD パターンを示す。基板の熱処理を行っていない Mg_3Sb_2 薄膜においては c 面 Mg_3Sb_2 由来の回折ピークだけでなく $10\bar{1}1$ もしくは $01\bar{1}1$ 回折ピークも検出された。一方で、基板の熱処理を行なった試料では、 c 面 Mg_3Sb_2 のみの回折ピークが検出され、完全に c 面配向したエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜が形成されていることが分かった。

HAADF-STEM 像 (図 2) を観察すると、基板と薄膜の界面近傍に中間層が形成されておらず、基板上にダイレクトに Mg_3Sb_2 がエピタキシャル成長していることが分かった。さらに、原子間隔から格子定数を算出す

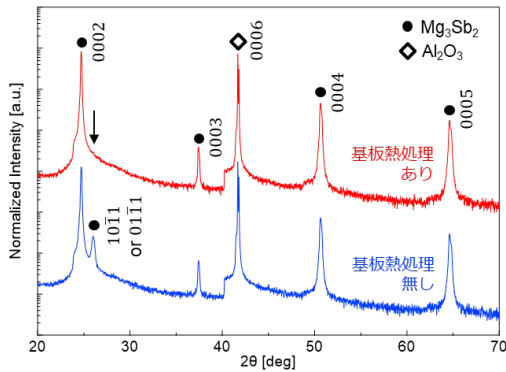


図 1 Mg_3Sb_2 薄膜の XRD パターン.

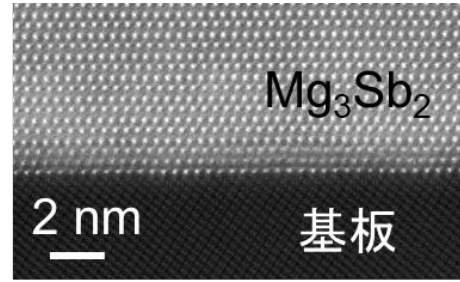


図 2 Mg_3Sb_2 薄膜の HAADF-STEM 像.

ると、基板近傍では $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ に近い格子定数となっていたのが基板から数 Å 離れると完全に歪みが緩和している様子が観察され、全体としては歪みが緩和した薄膜となっていることが分かった。以上より、歪み緩和した Mg_3Sb_2 薄膜が基板上にダイレクトに成長した高品質なエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜の形成に成功した。

熱電物性を測定すると、これまで報告されている Mg_3Sb_2 薄膜と比較して移動度が 4 倍以上増大していることが分かった。これは、高品質なエピタキシャル薄膜が形成されたためだと考えられる。また、ゼーベック係数はこれまでの報告値と同等の傾向を示したことから、結果として出力因子 ($S^2\sigma$) は約 3 倍の値を示した。

以上より、基板の熱処理により高品質なエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜を作製することに成功し、高い熱電物性を得ることが可能となった。今後は Mg_3Bi_2 ベースのナノ構造薄膜を作製し熱電物性の制御を行なう。

〔発表論文〕

1. Akito Ayukawa, Nozomu Kiridoshi, Wakaba Yamamoto, Akira Yasuhara, Haruhiko Udonon and **Shunya Sakane***, Epitaxial growth of high-quality Mg_3Sb_2 thin films on annealed c -plane Al_2O_3 substrates and their thermoelectric properties. *Appl. Phys. Express* **17**, 065501 (2024).