

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630120

研究課題名(和文)新規シリサイド半導体の熱電物性の探索

研究課題名(英文)Study of thermoelectric properties of semiconducting silicides

研究代表者

末益 崇 (Suemasu, Takashi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：40282339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：Bドープp-BaSi<sub>2</sub>膜をスパッタ法で石英基板上に基板温度470℃で堆積した。B濃度が1cc当たり10の21乗のとき、室温で抵抗率は0.005 Ωcmまで下がった。しかし、熱電応用のためには、抵抗率をさらに下げる必要があると考え、基板温度をさらに昇温できるよう別のスパッタ装置に移行した。しかし、BaSi<sub>2</sub>ターゲットと基板間の距離が7cmから20cmへと大きくなったことで、スパッタ膜のSi/Ba比がストイキオメトリーからズレた。この現象はArに対するBaとSiの質量差に起因する散乱の影響で説明できた。Ar圧力を3.0Paと高めに設定することで、600度でBaSi<sub>2</sub>膜の形成に成功した。

研究成果の概要(英文)：B-doped p-BaSi<sub>2</sub> films were grown at 470 °C on quartz substrates by sputtering. The resistivity of grown films decreased down to 0.005 Ωcm at room temperature. For thermoelectric applications, however, the resistivity should be decreased by more than one order of magnitude. We thereby changed the growth chamber so that higher temperature growth up to 600 °C was available. Differently from our prediction, we faced difficulties, that is, the Si/Ba ratio of grown films differed from that of the target used. The Si/Ba ratio was more than 3. This is probably caused by the fact that the distance between the target and the substrate was increased from 7 cm to 20 cm. This phenomena was well explained by the scattering of Ba and Si atoms against Ar ions during the growth. We finally found a recipe for growing the stoichiometric BaSi<sub>2</sub> film at 600 °C, that is, to sputter the target at an Ar pressure of 3.0 Pa, which is quite high compared to the conventional Ar pressure of 0.1 Pa.

研究分野：半導体電子工学

キーワード：熱電材料

## 1. 研究開始当初の背景

ボイラーや自動車での廃熱を有効利用するために、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ や $\text{PbTe}$ 等の重元素つまり有毒な元素を含む従来の熱電材料から、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 等の軽元素かつ資源が豊富な元素で構成される熱電材料へと研究対象がシフトしてきている。このような時代背景の中、新しい材料を求めて熱電材料の探索が行われている。申請者は、現在、新しい薄膜結晶太陽電池材料として $\text{BaSi}_2$ に注目して研究を行っている。 $\text{BaSi}_2$ の基礎物性を評価する過程で、 $\text{BaSi}_2$ は熱電材料としても十分なポテンシャルがあるとの着想を得た。熱電材料の性能指数は無次元の $ZT$ で次式のように表せる。 $ZT$ 値が1を上回ることが実用可能性のある熱電材料の指標とされている。

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$$

ここで、 $\kappa$ は電気伝導率、 $S$ はゼーベック係数、 $\sigma$ は熱伝導率、 $T$ は温度である。つまり、電気伝導率とゼーベック係数が大きく、熱伝導率が小さい必要がある。 $\text{BaSi}_2$ の熱伝導度が極めて小さく(J. Appl. Phys. 102, 003703, 2007)、さらに、n型およびp型ともに不純物ドーピングにより、分子線エピタキシー法(MBE法)で形成した不純物ドーブ $\text{BaSi}_2$ 膜では、 $10^{20}\text{cm}^{-3}$ に達する高いキャリア密度を実現でき、室温で $0.001\text{ cm}$ 以下の低抵抗化が達成できている。また、伝導帯下端および価電子帯上端で状態密度が大きく、第一原理計算からも大きな熱起電力が期待できることを知った。このような可能性をもつ熱電材料を資源の豊富な元素で構成される半導体で実現できる可能性があることがとりわけ新しい。しかし、研究代表者の知る限り、 $\text{BaSi}_2$ を使って熱電素子を目指した研究は殆ど行われていない。

これまでの研究により、MBE法では、BドーブおよびSbドーブにより、それぞれホール密度および電子密度が $10^{20}\text{cm}^{-3}$ に達する高濃度ドーブ $\text{BaSi}_2$ を実証してきた(Appl. Phys. Lett. 102, 112107, 2013; Appl. Phys. Express 1, 051403, 2008)。このような折、スパッタ法でガラス基板上に形成した厚さ $5\mu\text{m}$ の多結晶p- $\text{BaSi}_2$ 膜( $p \sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ )について、ゼーベック係数を測定したところ、 $200\mu\text{V/K}$ を超える大きな値が得られた。このような経緯から $\text{BaSi}_2$ は熱電材料として取り組むべき新しい材料であるとの着想を得た。

## 2. 研究の目的

本研究では、不純物を $10^{19} \sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ に高濃度にドーピングしたn- $\text{BaSi}_2$ 膜及びp- $\text{BaSi}_2$ 膜をスパッタ法でガラス基板上に堆積し、これらの膜のゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率等の基礎物性を測定して熱電材料の性能指数を求め、熱電素子を作る前段階として、 $\text{BaSi}_2$ の熱電材料としてのポテンシャルを明確にすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) スパッタ法による不純物ドーブ $\text{BaSi}_2$ 膜の形成

本研究の遂行には、堆積速度が大きく、ドーパント不純物の量や種類を容易に変えられる成膜方法としてスパッタ法が適している。 $10^{20}\text{cm}^{-3}$ の高いホール密度を実現できる不純物としてBを選び、 $10^{19} \sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の範囲でホール密度を変えた厚さ $5\mu\text{m}$ のp<sup>+</sup>- $\text{BaSi}_2$ 膜をガラス基板上にRFマグネトロンスパッタ法で形成する。Bのドーピング濃度は、 $\text{BaSi}_2$ ターゲット上に設置するBターゲットと $\text{BaSi}_2$ ターゲットの面積比により制御する。n<sup>+</sup>- $\text{BaSi}_2$ についてはBをSbに置き換えて、同様の実験を行う。ガラス基板上への $\text{BaSi}_2$ 膜の形成は、基板温度 $470^\circ\text{C}$ で可能である(ヌルル他 2013年秋季応用物理学会 20a-D6-9)であることが分かっているため、この温度領域で試料を作製する。

### (2) 熱電特性の評価

試料の電気特性を室温から $800\text{K}$ までの温度領域で評価する。また、試料内部の微細構造が熱伝導率の低減に有効に働くと考えられるため、試料の断面TEM像を得て、堆積条件と微細構造の関係についても知見を得る。

## 4. 研究成果

$\text{BaSi}_2$ ターゲットの一部にBシートを置いて、BがBaおよびSiと同時にスパッタされるようにして、Bドーブp型 $\text{BaSi}_2$ 膜をスパッタ法にて石英基板上に堆積した。堆積時の基板温度は $470^\circ\text{C}$ に固定し、Bのドーブ量を図1に示すように、Bシートの数を変えて制御した。これら3つの試料のX線回折パターンを図2に示す。図2に示す通り、堆積層については $\text{BaSi}_2$ に起因する回折ピークのみが得られたが、Bのドーピングが増えるにつれ、 $\text{BaSi}_2$ の回折ピーク強度が弱くなり、結晶品質が劣化しているといえる。

これら3つの試料について、B濃度を測定し、さらに、4端子法で抵抗率を室温で測定したところ、図3に示すように、Bの濃度増加とと

もに、室温で抵抗率は減少し、0.005 cmまで下がった。しかし、BaSi<sub>2</sub>の熱電応用のためには、抵抗率をさらに1桁下げる必要があると考えている。これまで、B濃度をさらに増やすなど試みたが、抵抗率はこれ以上低下しなかった。

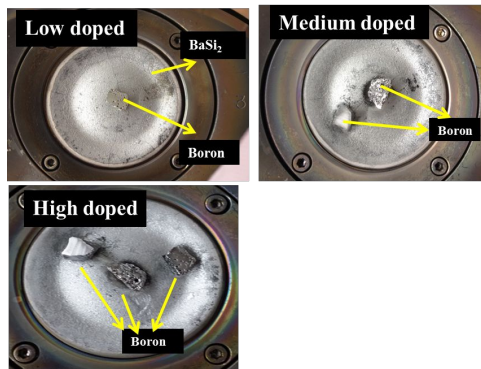


図1 BaSi<sub>2</sub>ターゲットとターゲット上のBシート

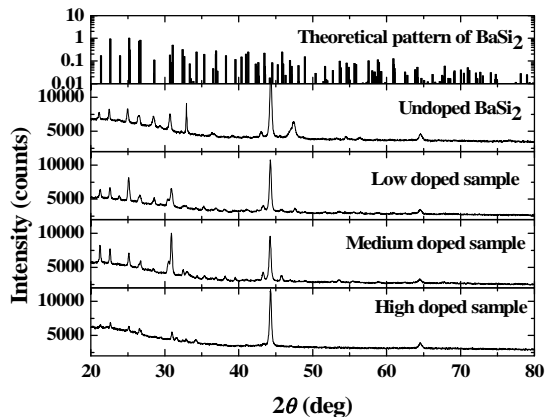


図2 BドーブBaSi<sub>2</sub>膜の X線回折パターン

抵抗率を下げるにはドーブしたBの活性化率向上が不可欠である。このため、スパッタ時の基板温度をさらに高温まで昇温できるように別のスパッタ装置に移行し、さらに、ヒーター部を改造してランプ加熱により600℃まで基板温度を昇温できるようにした。また、加熱下での電気特性評価を考え、BaSi<sub>2</sub>とほぼ同じ熱膨張係数をもつCaF<sub>2</sub>(111)基板を用いた。当初、従来の条件を用いて直ぐにBaSi<sub>2</sub>膜が形成できると考えていたが、装置を変えたことでBaSi<sub>2</sub>ターゲットと基板間の距離が7cmから20cmへと大きくなり、Ar圧力が0.1 Paで作製した試料はスパッタ膜のSi/Ba比がストイキオメトリーから大きくSiリッチ

側にズレた(図4)

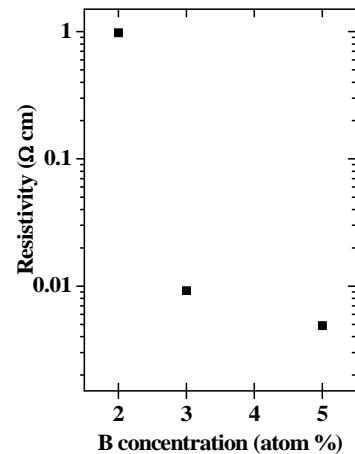


図3 BドーブBaSi<sub>2</sub>膜の比抵抗のB濃度依存性。

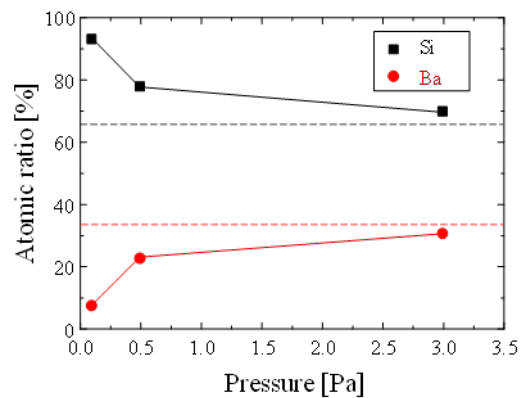


図4 堆積時の基板温度を室温とし、Ar圧力を変えて作製した試料のSi/Ba比

一方、スパッタ時のAr圧力を高くするにつれ、膜の組成比がターゲットの組成比に近づいた。このターゲットとの組成比のずれは二つの要因から起きていると考えられる。第一に、Baのスパッタ率がSiに比べ非常に小さいためと考えられる。第二にプロセスガスのArに対するBaとSiの質量差に起因する散乱の影響が考えられる。スパッタされた粒子の平均自由行程は圧力に反比例する。また、Ba原子とSi原子の質量数はAr原子に比べ、それぞれ約3.5倍、0.7倍である。このためAr圧力の増加に伴い、Arに比べ軽いSiが衝突による散乱の影響を大きく受け、膜内の組成比が変化したと考えられる。図4に示すように、Ar圧力を3.0Paと高めに設定することで、基板温度600度でBaSi<sub>2</sub>膜の形成に成功した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 2件)

(1) 横山晟也、召田 雅実、倉持 豪人、都甲 薫、末益 崇、RF スパッタリング法による多結晶 BaSi<sub>2</sub> 薄膜の形成、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月20日、東京工業大学、東京都目黒区

(2) 横山晟也、召田 雅実、倉持 豪人、都甲 薫、末益 崇、ヘリコン波プラズマスパッタ法による BaSi<sub>2</sub> 薄膜の作製、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月15日、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~ecology/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

末益 崇 (Suemasu, Takashi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：40282339

### (3)連携研究者

舟窪 浩 (Funakubo, Hiroshi)

東京工業大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：90219080