

[課題番号] 2024202006

イオン注入による Mg 系薄膜熱電材料の高性能化

Thermoelectric performance enhancement of Mg-based thin films by ion implantation

坂根駿也[#]、鮎川瞭仁、切通望、鶴殿治彦
Shunya Sakane[#], Akito Ayukawa, Nozomu Kiridoshi, Haruhiko Uono
Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

Abstract

In this study, we prepared high-quality epitaxial Mg_3Sb_2 thin films by molecular beam epitaxy method and doped Mg and La into the thin films by ion implantation method. We confirmed that the crystal structures after ion implantation were recovered by annealing. The carrier conduction type was n- and p-type for La^{1+} and Mg^{1+} implantation sample, which is due to the impurity doping effect.

Keyword: Ion implantation, Thin film, Thermoelectric materials

1. はじめに

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。中でもバルク Mg_3Sb_2 は Bi_2Te_3 に匹敵する ZT を示すことが報告されている。また、近年薄膜の Mg_3Sb_2 についての研究も活発に行われており、分子線エピタキシー法やスパッタ等での作製が行われている。

我々もこれまで、分子線エピタキシー法により高品質なエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜の作製に成功してきた [1]。基板として用いる $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 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、これにより、中間層がなく完全に c 軸配向した Mg_3Sb_2 薄膜が形成されることを見出した。また、熱電特性を測定すると、これまで報告されているスパッタ等で作製された多結晶の Mg_3Sb_2 薄膜と比較して移動度が 4 倍以上増大し、結果として出力因子 (S^2s) は 3 倍向上した。しかし、これらの薄膜の Mg 系 Zintl 相化合物において不純物ドーピングは実現されておらず、熱電性能は頭打ちしている。熱電性能を最適化するためには、キャリア密度を最適化する必要がある、不純物ドーピングが不可欠である。

そこで本研究では、分子線エピタキシー法により作製した高品質なエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜に対して Mg や La のイオン注入を行なうことで Mg_3Sb_2 薄膜の熱電性能を最適化することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料作製

大気下 1000°C で熱処理した $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 基板を分子線エピタキシー装置に導入し、Mg と Sb を同時に蒸着

することでエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜を作製した。

2.2 イオン注入

400kV イオン注入装置を用いて、 Mg^{1+} を 20keV , La^{1+} を 80keV で約 3 時間照射することで薄膜に注入した。その後、Ar 雰囲気中で熱処理することで活性化を狙った。

2.3 構造評価、熱電物性評価

イオン注入前後の薄膜の構造はラマン分光法により行った。また、熱電物性は ZEM-3 (ADVANCE RIKO) によりゼーベック係数 S を測定した。

3. 実験結果

3.1 構造評価

Mg イオン注入した試料の注入前後のラマン分光法の結果を Fig. 1 に示す。イオン注入前は Mg_3Sb_2 の典型的なラマンピークが現れていたのに対し、イオン注入後の試料ではそのピークが若干減少していた。そのため、イオン注入のダメージにより結晶構

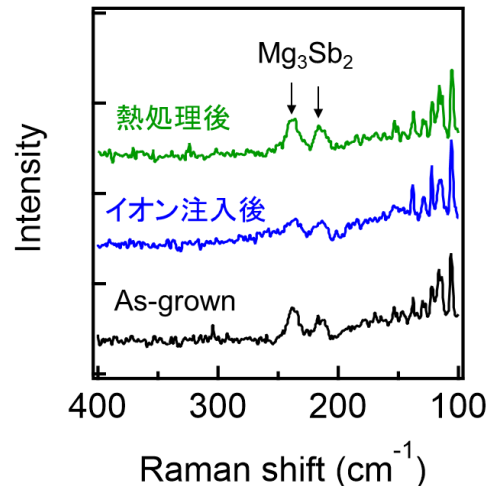


Fig.1 Raman spectra of Mg_3Sb_2 thin films

造が少しアモルファス化したことが分かる。また、熱処理後のラマンピークは注入前のピーク強度に戻ったため、熱処理によって結晶構造が回復したと考えられる。

3.2 熱電物性評価

S を測定すると、La イオン注入した試料では負の値に、Mg イオン注入した試料では正の値になっており、それぞれ n 型、p 型に不純物ドーピングすることができたと考えられる。今後、そのメカニズムについて詳しく調べ、他のイオン種の検討や注入量を増やすことで、さらに熱電性能を最適化する予定である。

参考文献

[1] A. Ayukawa, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **17**, 065501 (2024).