

原子濃度制御による高性能カルコゲナイド熱電薄膜の創製

石 部 貴 史*

Development of High Performance Chalcogenide Thermoelectric Film by Tuning Atomic Concentration

Takafumi ISHIBE*

Film thermoelectric (TE) materials, which convert a vast amount of heat to electricity, are drawing much attention as one of the power sources of Internet of things sensors because of small size, light weight, and stand-alone power generation. To enhance the TE conversion efficiency, low thermal conductivity, high Seebeck coefficient, high electrical conductivity are required. In 2016, theoretical research reported that GeS would exhibit high TE conversion efficiency because GeS has the layered crystal structure and sharp density of states near Fermi energy, leading to low thermal conductivity and high Seebeck coefficient, respectively. However, there have been no experimental studies about TE properties of GeS. This is likely attributed to the difficulty in forming GeS because of high volatility of Sulfur. In this study, we reveal the growth condition of GeS film. High temperature growth of more than 300°C volatilized S completely, concluding that 250°C is suitable for GeS film growth. When varying the growth rate at the fixed temperature of 250°C, GeS film was obtained at the lowest growth rate of 0.6 nm/min. It is considered that too high growth rate could deviate the compositional ratio of Ge and S from the optimal one due to the difference of sputtering rate. In the future study, it is expected to optimize the growth condition of GeS film and to obtain TE properties.

1. 研究背景と目的

脱炭素社会実現に向けて、新たなクリーンエネルギー源の創出が期待される[1, 2]. 特に、廃熱は消費エネルギーの 70 % を占める。身の周りの低温 (300 °C 以下) に限ればその内のさらに 70 % (全体の 49 %) を占めるため、熱を電気に直接変換可能な熱電発電は、再生可能エネルギーの一つとして注目されている (図 1)。また、現在の internet of things 化により、センサ需要が高まっており、それと同時にセンサ駆動用電源の確保が必要である。こうした背景の下、小型・自立型発電可能といった特徴を持つ熱電薄膜は有力な電源候補と言える。

環境温度 T における熱電材料の性能は $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率) と表され、熱電変換効率向上には ZT 増大が求められる。これまで高 ZT を示してきた材料は、原子スケールでの高密度界面 (低 κ に直結)、フェルミエネルギー近傍に複数のバンド (高 $S^2\sigma$ に直結) を有する Bi_2Te_3 (@室温)、 SnSe (@400-500 °C) といった層状物質である。現状、 ZT 値は 2-3.1 程度まで増大した報告例があるが、主に有毒元素を使用、あるいは高温領域で使用した際の性能に過ぎず、低温廃熱に適した環境調和型の高 ZT 材料が求められる。

SnSe に似た層状結晶構造を有し、かつ低毒元素から構成された GeS がある。原子レベルでの層界面がフォノン散乱を誘発するため低い κ が期待される。さらに、 GeS はフェルミエネルギー近傍に急峻な電子状態密度 (DOS) を有する。通常、 S は DOS のエネルギー微分に比例するため、高い S を示すことが期待される。実際 2016 年に、 GeS の熱電特性の理論計算結果が報告され[3], SnSe よりも高熱電性能を有しうることが明らかとなった。しかし、実験的に GeS で高 ZT が得られた例は無い。その理由として、硫黄の高い揮発性による単相 GeS の作製の困難さに挙げられる。

これまで申請者は、様々な材料において原子濃度制御に成功し、熱電性能向上を達成してきた[4-6]. 本研究では、申請者の得意とする原子濃度制御技術を基軸として、これまで現存しない GeS 薄膜を創製することを目的とする。

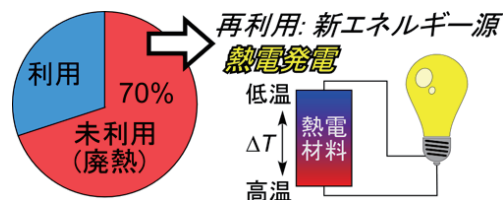


図 1 新エネルギーとしての熱電発電。

2. 実験方法

GeS 薄膜の成長には、パルスレーザー堆積法を用いる。高真空槽（背圧： 1×10^{-5} Pa 以下）に洗浄済みの Si 基板または MgO 基板を導入し、成長温度：200-300 °C、ターゲット-基板間距離：50mm の条件で GeS ターゲットにレーザーを照射して GeS を蒸着する。硫黄は揮発性が高いため、GeS の原子濃度比は成長温度、蒸着速度、真真空度に強く依存する。本研究では、真真空度を 1×10^{-5} Pa 程度に固定して成長温度、蒸着速度を調整して成長を行った。作製した薄膜の構造評価には、走査型電子顕微鏡法、X 線回折法を用いた。

3. 実験結果と考察

Si(001)基板を用いて 200, 250, 300 °C と基板温度を変えて GeS 薄膜の成長を試みた。図 2(a)は XRD 2θ - ω スキャンの結果である。200, 250 °C では、Si 基板由来のピークしか現れなかったが、300 °C では、(004)_{Ge} 由来のピークが現れた。これは、300 °C では温度が高すぎるため、硫黄が全て揮発してしまい、Ge 薄膜が成長したことを示唆する。このため硫黄が揮発せず、なるべく高温で成長できる可能性のある 250 °C が GeS 薄膜の適切な成長温度であると考えた。次に、この条件を参考に GeS との格子不整合歪の小さな MgO(001) 基板上への成膜を試みた。基板温度を 250 °C に固定して、蒸着速度を 0.6-2.5 nm/min で制御して成膜したところ、蒸着速度 0.7 nm/min 以上では、MgO 基板に由来するピークのみが観測された(図 2(b))。一方で、蒸着速度 0.6 nm/min では、(008)_{GeS} のピークがわずかに観測された(図 2(b, c))。蒸着速度が高い場合、つまり GeS ターゲットに照射されるエネルギーが高い場合、Ge と硫黄のスパッタ効率の違いから原子濃度ずれが生じて、GeS 薄膜の成長が促されなかったと考察される。一方で、蒸着速度が低い場合、原子濃度の制御が成長促進に適切な範囲に収まったことで、GeS 薄膜が成長したと考えられる。

4. まとめと今後の展望

本研究では、成長温度、蒸着速度に注目して GeS 薄膜の成長技術開発に取り組んだ。硫黄が揮発せず、比較的高温である 250 °C が適切な成長温度であることがわかった。さらに、蒸着速度を低下させて Ge と硫黄の原子濃度比を制御することで、GeS 薄膜が成長する条件を明らかにすることに成功した。今後、より蒸着速度を低下させて GeS 薄膜成長条件の最適化を図るとともに、熱電特性を取得することを目指す。

REFERENCES

- 1) Y. Nakamura, *et al.*, *Nano Energy*, **15** (2015) 845-851.
- 2) T. Ishibe, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15** (2023) 26104-26110.
- 3) G. Ding, *et al.*, *Sci. Rep.*, **5** (2015) 9567.
- 4) T. Ishibe, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (2018) 37709-37716.
- 5) T. Ishibe, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **119** (2021) 141603.
- 6) T. Ishibe, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **118** (2021) 151601.

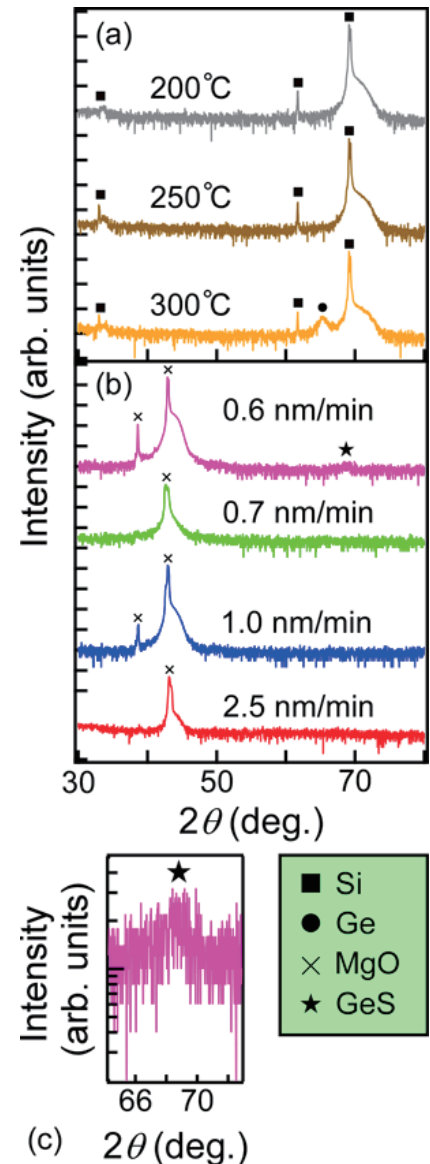


図2 (a, b) Si基板上 (a) とMgO基板上 (b) に成膜した試料のXRD 2θ - ω スキャン。 (c) 250 °C, 0.6 nm/min で成膜した試料の (008) GeS ピーク近傍のXRD 2θ - ω スキャン。