## 金属誘起層交換による p/n 型 Si1-,Ge,薄膜合成と熱電応用

p- and n-type Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> thermoelectric thin films formed by metal-induced layer exchange

<sup>0</sup>辻美紀江<sup>1</sup>, 末益崇<sup>1</sup>, 都甲薫<sup>1,2</sup> (1. 筑波大院 数理物質, 2. JST さきがけ) <sup>°</sup>Mikie Tsuji<sup>1</sup>, Takashi Suemasu<sup>1</sup>, and Kaoru Toko<sup>1,2</sup> (1. Univ. of Tsukuba, 2. JST PRESTO) E-mail: s1920329@s.tsukuba.ac.jp

【はじめに】SiGe 混晶は、宇宙用の熱電変換素子として高い信頼性と実績を持つ. 我々は「金属誘起層 交換」を用いることで、p型SiGe 薄膜を汎用基板(ガラス、プラスチック)上に低温合成してきた [1,2]. さら に、金属触媒にあらかじめ不純物を添加しておくことで、層交換後のSiGe 膜中に不純物が自己組織的 にドーピングされることを見出し、熱電特性向上およびn型SiGe 薄膜合成に成功した[3,4]. 今回、これら の現象を包括的に整理し、金属種による結晶性および熱電特性の傾向を明らかにしたので報告する.

【実験方法】 石英ガラス上に金属層(Al, Al:B(1%), Ag, Ag:B(10%), Ag:As(10%), Zn, Zn:As(10%))を50 nm 堆積 した. その後, 非晶質 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>(x: 0, 0.15, 0.3, 0.6, 0,8, 1)層を 50 nm 堆積し, N<sub>2</sub>雰囲気で熱処理(80–550 ℃, 1–100 h)を施 すことで, 層交換を誘起した(Fig. 1). 堆積にはスパッタリング 法を用いた. 層交換後の試料について, 上部 Al, Ag, Zn 層 をそれぞれ希釈 HF, リン硝酢酸, 塩酸で除去した.

## 【結果·考察】

層交換発現の温度帯は金属種および x により異なるが,全て の条件でポリイミド(XENOMAX)の耐熱温度(500 ℃)以下で の結晶化に成功した. 特に Zn 誘起層交換では極低温 (80 °C)での Ge 結晶化が見られた(Fig. 2). 正孔密度 p は, p型金属ドーパントの固溶度に起因して, x 増加に伴い増加し た(Fig.3(a)). また, Al 中の B 添加により p が増加することが 判った. 一方, 電子密度 n は金属種により異なり, また, SiGe 中 As 固溶度を反映して x 低下に伴い増加した(Fig. 3(b)). Ag:As 誘起層交換では 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>を超える高い n が得られた. 層交換 SilarGer 層の結晶粒径は Al>Ag>Zn であり、金属種 による有意差が確認された. 熱伝導率は結晶粒径を反映し, 特に Zn 誘起層交換では小粒径(<300 nm)に起因した低い 値(2.9 W/mK@Ge)が得られた. 室温での出力因子 PF の最 高値は, p 型で 400 µW/mK<sup>2</sup>(Al:B, Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.6</sub>), n 型で 1000 µW/mK<sup>2</sup>(Ag:As, Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>)に及び, 低温合成(≤ 500 °C)し た SiGe 熱電薄膜として最高であることが判明した(Fig. 4). 無 機材料をベースとしたフレキシブル熱電変換素子を開拓する 成果である.

- [1] K. Kusano et al., ACS Appl. Energy Mater. 1, 5280 (2018).
- [2] K. Kusano, M. Tsuji et al., APEX. 12, 055501 (2019).
- [3] M. Tsuji et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 53, 075105 (2020).
- [4] M. Tsuji et al., APL 116, 182105 (2020). Featured Article







Fig. 4. *PF* of  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $0 \le x \le 1$ ) thin films as a function of process temperature.