

MBE法を用いた新規熱電材料 Ba_2AgSi_3 の薄膜合成と第一原理計算によるドーパント探索

SATテクノロジー・ショーケース2026

■ はじめに

IoT用センサーやウェアラブル機器の自立電源として、薄膜熱電デバイスの開発が期待されている。これらの応用には、室温付近で高い熱電性能を示す無毒材料の創出が求められる。しかし現行の高性能材料は、有毒元素を含む化合物に限られており、安全性と性能を両立する代替材料の開発が急務である。本研究では無毒元素で構成され、高い熱電性能が期待される新規材料 Ba_2AgSi_3 に着目した。組成比変調により合成されたバルクp型試料は、不純物添加を行わずに室温付近で無次元性能指数 $ZT = 0.52$ [1] を示し、他材料と比較して突出した性能が報告されている (Fig. 1)。一方で、 Ba_2AgSi_3 薄膜に関する研究例はこれまでになく、成膜技術の確立が不可欠であった。また、伝導型制御に有効なドーパント元素も未特定であった。本研究では、 Ba_2AgSi_3 薄膜の合成に初めて成功するとともに、伝導型制御に有効なドーパント候補を同定した [2, 3]。

■ 活動内容

【実験方法】

MBE法によりBa, Ag, Siの三元素共蒸着を行った。Ag/Siレート比を1:3に固定し、Ba供給レート $R_{\text{Ba/Si}}$ を1.8-3.4に変化させて組成を制御した。第一原理計算はVASPを用い、 Ba_2AgSi_3 単位胞に対してHSE06型混成汎関数を採用した。

【結果・考察】

Fig.2に $R_{\text{Ba/Si}}=1.8-3.4$ における室温付近での導電率、ゼーベック係数およびパワーファクタを示す。 $R_{\text{Ba/Si}}=2.6$ 以下ではn型、 $R_{\text{Ba/Si}}=3$ 以上ではp型を示し、組成によるp/n変調を確認した。n型では高い導電率と小さなゼーベック係数が観測され、金属的振る舞いを示した。一方で、p型では導電率が低下しつつもゼーベック係数が大きく増大した。この傾向はバルク Ba_2AgSi_3 の報告値 [1] とよく対応している。特に $R_{\text{Ba/Si}} = 3.2$ の試料では、室温付近で最大パワーファクタ $250 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ を示した。続いて、第一原理計算を用いて伝導型制御に有効なドーパントを探索した。 Ba_2AgSi_3 は、Ba層とAg/Si層が交互に積層する構造 (Fig. 3a) を有し、各Ag/Si層には歪んだ六員環Si構造内にAg原子が配置されている (Fig. 3b)。代表的な置換サイト (Si_α , Si_β , Si_γ , Ba^* , Ag^*) に各元素を導入して評価した結果、Siサイト (Si_α) へのB置換時のDOS (Fig. 3c) では、フェルミ準位が価電子帯側へシフトしp型挙動を示した。他元素についてもDOS解析を行ったうえで形成エネルギーの計算を行った結果、13族のBおよび15族のP・As・Sbが有効ドーパントであることが示された。詳細な結果は当日発表にて議論する。

■ 参考文献

- [1] Y. Koda *et al.*, TOSOH Res. Technol. Rev. **65**, 63 (2021).
- [2] K. Kajihara *et al.*, J. Appl. Phys. **135**, 075107 (2024).
- [3] K. Kajihara *et al.*, ACS Appl. Energy Mater. **8**, 6713 (2025).

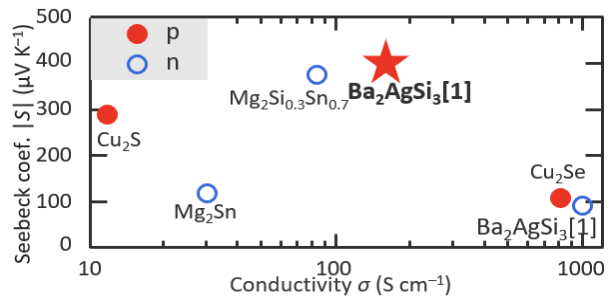


Fig. 1 Seebeck coefficient (S) and conductivity (σ) of p and n type thermoelectric materials near room temperature.

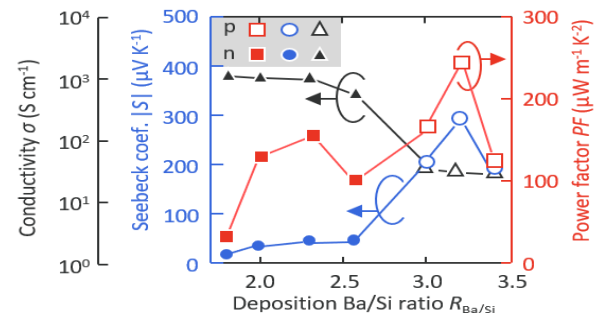


Fig. 2 Conductivity (σ), Seebeck coefficient (S), and power factor (PF) as a function of the $R_{\text{Ba/Si}}$ ratio.

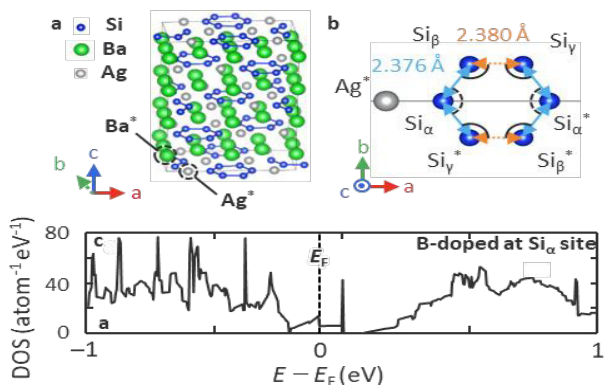


Fig. 3 Ba_2AgSi_3 after structural relaxation: (a) unit cell, (b) Ag/Si layer, and (c) DOS of Ba_2AgSi_3 with B doped at the Si_α site.

代表発表者 梶原 君円 (かじはら きみまる)
所 属 筑波大学大学院 数理物質科学研究群
応用理工学学位プログラム
問合せ先 〒305-0005 茨城県つくば市天王台 1-1-1
TEL: 029-853-5472

■ キーワード: (1) 熱電発電
(2) 新規シリサイド系半導体
(3) 第一原理計算
■ 共同研究者: (1) 石山 隆光 (筑波大学)
(2) 都甲 薫 (筑波大学)
(3) 幸田 陽一朗 (東ソー株式会社)
(4) 召田 雅実 (東ソー株式会社)
(5) 本多 周太 (関西大学)
(6) 末益 崇 (筑波大学)