

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 $R_{\text{Ba}/\text{Si}}$ 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 型混成汎関数を採択した。

【結果・考察】

Fig. 2 に $R_{\text{Ba}/\text{Si}} = 1.8-3.4$ 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。 $R_{\text{Ba}/\text{Si}} = 2.6$ 以下では n型、 $R_{\text{Ba}/\text{Si}} = 3$ 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 $R_{\text{Ba}/\text{Si}} = 3.2$ 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_α サイトへの 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).

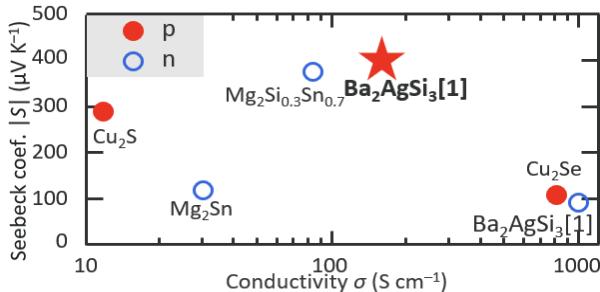


Fig. 1 Seebeck coefficient (S) and conductivity (σ) of p and n type thermoelectric materials near room temperature.

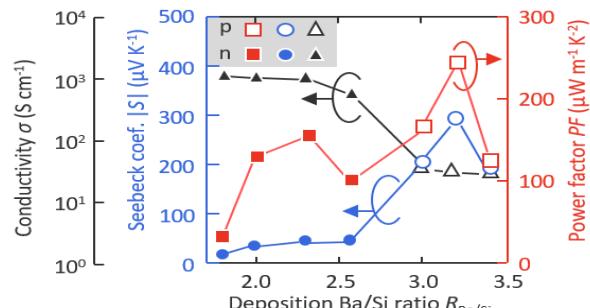


Fig. 2 Conductivity (σ), Seebeck coefficient (S), and power factor (PF) as a function of the $R_{\text{Ba}/\text{Si}}$ ratio.

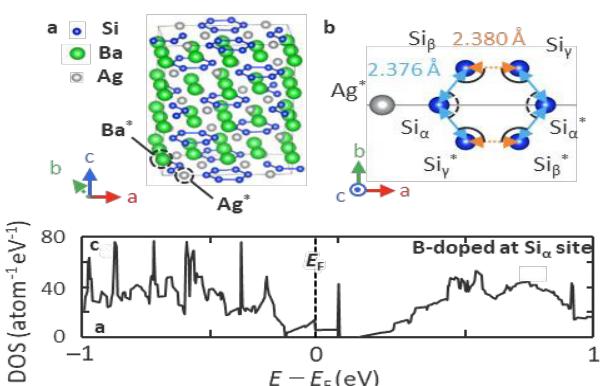


Fig. 3 Ba_2AgSi_3 after structural relaxation: (a) unit cell, (b) Ag/Si layer, and (c) DOS of Ba_2AgSi_3 with B doped at the Si_α site.

■キーワード:

- (1) 热電発電
- (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)