

# RTA の合金化プロセスにおける不純物形成の抑制と高品質な熱電ホイスラー合金 $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ 薄膜の作製

Suppression of impurity formation in the alloying process using RTA to fabricate high-quality thermoelectric Heusler alloy  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  thin films

東工大電気電子, ○(B)飯田 大介, (M2)熊谷 洋志, 高村 陽太, 中川 茂樹

Dept. of Elect. Elec. Eng., Tokyo Tech, ○D. Iida, H. Kumagai, Y. Takamura, and S. Nakagawa

E-mail: [iida.d.aa@m.titech.ac.jp](mailto:iida.d.aa@m.titech.ac.jp)

【はじめに】低温排熱や体温を用いた熱電発電デバイス[1]を実現するには、 $100^\circ\text{C}$ 以下の低温環境でも高い ZT を示す材料の開発が必要である。その候補として豊富で無害な元素から構成される Fe 基ホイスラー合金に注目が集まっている[2]。我々はこれまでホイスラー合金を高品質に形成する技術として、合金の構成元素の単体膜を積層した構造を Rapid thermal annealing(RTA)によって合金化する方法を開発してきた[3]。この手法を熱電フルホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  薄膜に適用した結果、窒素雰囲気 RTA により  $L2_1$  構造の形成には成功したが、表面や基板との界面に酸化物などの不純物層が形成された[4]。本研究では酸化防止層を新たに設け、かつ、アルゴンと水素の混合ガスの還元雰囲気中で RTA を行うことで、不純物の形成を大幅に抑制し、高品質な  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  薄膜が形成できたため報告する。

【実験方法】Fig. 1 に RTA による  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  の形成方法を示す。熱酸化した Si 基板上にスパッタ法で W と Ti, Fe, Al, W をこの順でそれぞれ膜厚 30 nm, 43 nm, 57 nm, 40 nm, 30 nm だけ真空一貫成膜した。上下の W 層は表面酸化や合金  $\text{SiO}_2$  間との反応防止層である。その後、RTA を温度  $700^\circ\text{C}$ 、時間 20 分の条件で行った。RTA 中の雰囲気ガスは、窒素やアルゴンと水素の混合ガスの 2 種類とした。深さ方向の組成分布は、in-situ エッチングとオージェ電子分光法を組み合わせで解析した。

【評価結果】Fig. 2 に様々な試料の深さ方向の組成分布を示す。Fig. 2 (a)に示した試料は、先行研究で示した防止層がなく窒素ガス中で RTA した参考試料である。まず、反応防止層 W を導入すると (Fig. 2(b)), 酸化物の形成は抑えられたが、上部 W の下部に Ti や N 由来の大きな信号が現れた。微分スペクトルの詳細な解析から、この信号は TiN の形成によるものだとわかり、雰囲気ガスの窒素と Ti が反応したと考えた。そこで、雰囲気ガスを窒素からアルゴンと水素の混合ガスに変更したところ、窒化反応物がなく、表面での不純物の形成もかなりの程度抑えることができた(Fig. 2(c))。合金層においては、深さ方向に対する Fe と Ti, Al の組成がかなり均一なもの形成できた。この試料の XRD パターンからは、 $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  の(220)回折と下地層の回折のみが観測され、 $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  (110)配向膜が形成されていることがわかった。格子定数は、 $5.85\text{\AA}$  と反応防止層がない試料とほとんど同じ値だった。Fig. 3 に角度を煽りながら測定した XRD パターンを示す。基本格子線(400)と超格子線(200)と(111)回折がすべて見られていることから、 $L2_1$  規則構造を有する  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  結晶相の形成を確認した。 $B2$  規則度と  $L2_1$  規則度はともにほぼ 100%となり、形成したホイスラー合金層がかなり高い規則度を有することがわかった。

【謝辞】東工大オープンファシリティセンターの分析部門と電子物性設備共用推進体を利用した。本研究の一部は artience 株式会社との共同研究により実施した。東工大未来研・菅原聡准教授に感謝いたします。

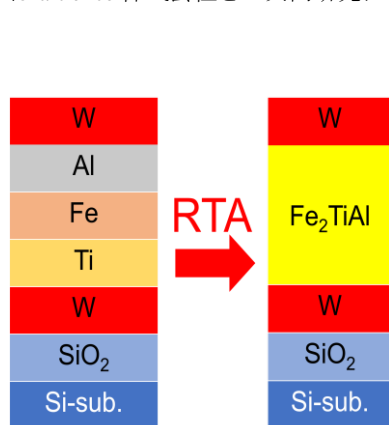


Fig. 1 Rapid thermal alloying process for full-Heusler  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  alloy thin films with reaction prevention W layers.

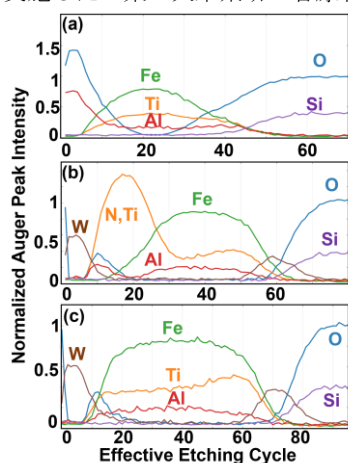


Fig. 2 Compositional-depth analysis using Auger electron spectroscopy for  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  films with RTA-formation condition of (a)  $\text{N}_2$  atmosphere with no reaction prevention layer (b)  $\text{N}_2$  atmosphere with W layers (c) Ar and  $\text{H}_2$  atmosphere with W layers.

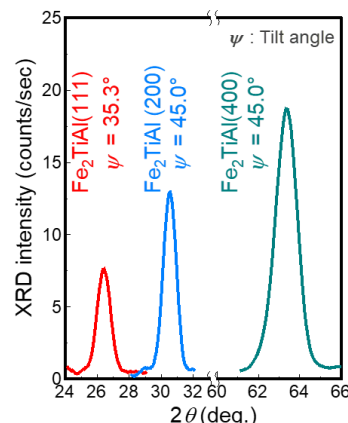


Fig. 3  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  (111), (200), and (400) XRD patterns for the  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  film formed with RTA in Ar and  $\text{H}_2$  atmosphere with reaction prevention W layers.

【参考文献】[1] Y. Shiotsu, *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, **67**, 3834 (2020). [2] Y. Nishio, *et al.*, AIP Advances, **9**, 125003 (2019). [3] Y. Takamura, *et al.*, J. Appl. Phys., **103**, 07D719 (2008). [4] 廣木他, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-Z17-5, 2021.