科学研究費助成事業

研究成果報告書

科研費

			令和	元 年	5 1 0	月	10	日現在
機関番号: 32601								
研究種目: 若手研究(B)								
研究期間: 2016~2018								
課題番号:16K21338								
研究課題名(和文)ホモロガスIn203 Z	Zn0薄膜の超格子形	成機構とその熱	熱電特性の解	明				
研究課題名(英文)Formation mechanis thermal/electrical	sm of homologous I properties	In203(ZnO)m s	uperlattice	thin	films	and	thei	r
研究代表者								
賈 軍軍(Jia, Junjun)								
青山学院大学・理工学部・助教								

研究者番号:80646737

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):汎用性が高いガラス基板上に、高温で化学的に安定なIn203(ZnO)m超格子熱電薄膜の 作製が成功した。その形成メカニズムも解明した。高温においてIn203(ZnO)m超格子薄膜のキャリア発生源とし ては酸素空孔のほかに、格子間亜鉛も寄与する。In203(ZnO)m超格子薄膜の熱伝導率は2 W/mK以下で、アモルフ ァス薄膜と同程度である。第一原理計算を用いて、In203(ZnO)m超格子構造中のヘテロ界面及びAntisite Inによ るフォノン散乱が熱伝導率への影響を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究では汎用性があるガラス基板上に超格子構造薄膜の形成方法を確立でき、高分解能TEM観察とin-situ XRD 測定の統合により、後焼成によるアモルファスIZO薄膜からホモロガス構造In203(ZnO)n薄膜への固相反応に関す る新しい評価手法を提案した。加えて、In203(ZnO)m超格子薄膜の熱伝導機構を理解し、高温で薄膜中の欠陥生 成・消滅機構を解明した。高温超格子熱電素子の実用化に向けて、これまで利用が困難であった高温領域の未利 用熱エネルギーを効率的に回収することに役立つと考えられる。

研究成果の概要(英文):We developed a new method to fabricate the In203(ZnO)m thin film with superlattice structure on the glass substrate as thin-film thermoelectric materials. Our results suggested that the majority carriers originate from oxygen vacancies in the In02 layer and Freckle-type Zn interstitials at the temperature range of 400 to 600 . The superlattice structure also leads a rather low thermal conductivity (2 W/mK), which is due to the phonon scattering from the inner interface of superlattice structure and those modulated In atoms in In203(ZnO)m structure.

研究分野:応用物理

キーワード: 熱・電気特性 超格子構造 アモルファス In203 ZnO In-situ XRD XAFS

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通) 1.研究開始当初の背景

研究代表者は、高温において化学的に安定かつ高い熱電性能指数を持つホモロガス構造 In₂O₃(ZnO)_m超格子薄膜の作製及び熱電特性の評価を研究してきた。熱電発電は、自動車の排熱、 地熱、温泉熱などの未利用熱エネルギーを電気エネルギーとして直接回収する技術であり、環 境面から世界的に注目を集めている。現在熱電材料として主に使用される材料はBiTe系やPbTe 系合金である。しかし、これらの合金は高温で酸化、分解、蒸発してしまうという問題があり、 使用温度領域や寿命が限られる。そのため、環境耐久性が高い新たな酸化物材料が求められて いる。熱電材料の性能は、性能指数(ZT)で評価される。

 $ZT = S^2 \times T/(\times)$ (1)

ここで、Sはゼーベック係数、 は電気抵抗率、 実用化の目安とされる。 式(1)より、 熱電材料は電気抵 抗率と熱伝導率が低く、熱起電力が大きくなければな らない。現在新しい高温熱電材料として ITO など透明 導電酸化物材料に注目が集まりつつある。しかし ITO は大気中かつ高温下ではキャリアの放出源である酸素 欠陥が減少して、電気抵抗率の上昇を招き、結果とし て熱電変換効率が低下する。そのため、高温で安定な 熱電材料が必要である。本研究では、図1に示す InO2 と ZnO が積層した超格子構造を有するホモロガス ln₂0₃(ZnO)_m薄膜に注目する[1]。ここで m は整数であり、 m+1 は InO2 層に存在する ZnO 層の挿入数と考えればよ い。先行研究において、In203とZn0の粉末を原料とし た固相合成法で In203(Zn0)mペレットの合成がなされた [2]。しかし、このようなペレットでは充填密度や粒径、 ミクロな組成の不均質などの影響を受けるために、物 質そのものの電気・熱伝導特性の評価及び最大熱電性 能指数の実現は困難である。

は

熱伝導率、

T は

温度である。

ZT > 1 が



造 (n=5)

本研究では、直流スパッタ法を用いて、In₂O₃とZnOのアモルファス複合酸化物薄膜を堆積し、 後焼成することによって、ホモロガス構造を持つ In₂O₃(ZnO)_m薄膜の作製が成功した。膜厚方向 に C 軸が配向し、高い均一さと緻密さを持つホモロガス In₂O₃(ZnO)_m薄膜を作製した。さらに、 後焼成により高配向のホモロガス構造 In₂O₃(ZnO)_m薄膜への自発的な超格子形成メカニズムの 解明及びその熱・電気特性の評価を行った。

2.研究の目的

本研究では、ガラス基板上に高温で化学的に 安定かつ高い熱電性能指数を持つ In₂O₃(ZnO)_m 酸化物超格子薄膜を作製し、その形成メカニズ ムの解明及び熱・電気特性の評価を目的とした。

3.研究の方法

直流スパッタ法を用いて、In₂O₃と ZnO のアモ ルファス複合酸化物薄膜を堆積し、後焼成する ことによって、ホモロガス構造を持つ In₂O₃(ZnO)_m超格子薄膜の作製が成功した。この 超格子薄膜の形成メカニズム、及び熱・電気特 性評価に関して、以下の三つ研究手法を用いて 研究を進めた。

1)透過型電子顕微鏡、In-situ XRD 及びX線 吸収微細構造測定(XAFS)を用いて、アモルフ ァス薄膜からホモロガス構造への形成メカニズ ムを解明した。

2) 高温での In-situ ホール効果測定により (C In₂O₃(ZnO)_m薄膜のキャリア密度と酸素分圧の関 係を測定し、高温でのキャリア発生源を明らかにした。



図2、後焼成によるIn₂0₃-Zn0薄膜のTEM 像及び電子線回折パターン(内挿の 図)。焼成温度:(a)600、(b)700、 (c)800、(d)900。

3)パルス光加熱サーモリフレクタンス法による In₂O₃(ZnO)_m薄膜の C 軸方向の熱伝導率を定 量的に測定した。さらに、熱伝導に関して、第一原理計算を用いて、In₂O₃(ZnO)_m超格子構造中 のヘテロ界面(InO₂層と In-Zn-O 層の界面)と Antisite In によるフォノン散乱の効果を明ら かにした。

4.研究成果

4.1 ガラス基板上における In₂O₃(ZnO)_mのホモロガス構造の形成メカニズム

4.1.1 透過電子顕微鏡を用いたアモルファス構造からホモロガス構造への結晶化過程の解明

直流スパッタ法によってガラス基板上にアモルファス In₂O₃ と ZnO 複合酸化物薄膜を作製し、 700 の大気焼成によるホモロガス構造を持つ高配向 In₂O₃(ZnO)_m 薄膜を合成した。トルコの Sabanci University の Prof. Ow-Yang と共同研究を行い、走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用い

てアモルファス構造からホモロガス構造への結晶化 過程を解明した。図2に示したように、アモルファ ス In₂O₃ と ZnO 複合酸化物薄膜(In:Zn=1:1 at.%)は、 焼成温度 600 で、面内にランダム配向した微結晶 (図 2a)が見られ、焼成温度 700 になる(図 2b) と、薄膜表面に対して C 軸が垂直になる方位で結晶 化が生じ、ホモロガス構造の多結晶膜となった。さ らに温度を 900 まで上げると分相が生じて二層構 造(図 2d)になり、上部の層は In₂O₃ ビックスバイ ト構造であることが確認できた。この実験事実から、 ファス構造からホモロガス In₂O₃(ZnO)_m構造への結晶 化において、アモルファス薄膜表面から先に結晶化 し、膜厚方向に沿って結晶化していく現象が明らか になった。

4.1.2 In-situ XRD 測定を用いて In₂O₃(ZnO)_mの母 材料であるアモルファス In₂O₃の結晶化過程の実験 調査

アモルファス構造からホモルガス In₂O₃(ZnO)_m構造 への固相反応に関する理論を構築するために、アモ ルファス In₂O₃薄膜とアモルファス In₂O₃-ZnO 複合酸 化物薄膜を加熱しながら、高強度の X 線の利用が可 能な放射光を用いた In-situ XRD 測定を行い、結晶 化温度付近で長距離秩序性の変化を系統的に調べた。 さらに、広域 X 線吸収微細構造(XAFS)の測定を行い、 焼成温度によって In₂O₃(ZnO)_m 薄膜の短距離秩序性 (局所構造)の変化を把握した。特に、結晶化する 際に局所構造の変化を検討し、固相反応においてア ニオン元素とカチオン元素の拡散現象を定性的に説 明した。

In₂O₃ 薄膜の結晶化に関しては、従来の経験では 160 付近にすぐ結晶化しているが、本研究では、焼



図 3、大気中 150 の焼成において、焼成 経過時間によりアモルファス In₂O₃ 薄膜 の XRD 回折パターン。



図 4、大気中 150 の焼成におけるアモ ルファス In₂0₃薄膜の結晶化過程。

成温度が150 になってから30分経過した時点で結晶化することが明らかになった。図3には、 150 において、In-situ XRD 測定によって測定した(222)の解析ピークの時間変化を示した。 焼成時間の増加と共に、(222)面のピーク強度が強くなり、半値幅も狭くなった。これは薄膜中 にIn₂O₃の結晶子サイズが徐々に大きくなったものと考えられる。

図4に、焼成時間の増加に伴う(222)面の回折ピークの積分強度の変化を示した。ここで、縦軸にはIn₂0₃(222)面の最大積算強度で規格化したものであり、結晶化度と対応する。Avrami式を用いて、結晶化度と焼成時間の関係曲線をフィッティングした。その結果、アモルファス酸化物薄膜は低い温度で薄膜内部から結晶化し、高い焼成温度で界面から結晶化することが明らかになった。透過電子顕微鏡を用いて、結晶化した薄膜構造を詳細に分析した結果とほぼ同じ

である。これらの結果に基づいて、 アモルファス構造からの結晶化 過程を定量的に評価するため、 In-situ XRD 測定法は有効な研究 手法といえる。

4.1.3 XAFS 測定を用いてアモ ルファス In₂O₃-ZnO 薄膜の結晶化 温度付近で局所構造の変化に関 する調査

XAFS 測定を用いて、アモルフ ァス構造からホモルガス In₂O₃(ZnO)₁構造への結晶化過程



図 5、As-deposited および焼成した In₂O₃-ZnO 薄膜の Zn K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。 において、結晶化温度付近で局所構造の変化を調べた。図5はAs-depositedおよび焼成した In₂O₃-ZnO薄膜のZnK-edge XAFSスペクトルから得られた動径分布関数である。As-deposited 薄膜は第一近接原子(酸素)のピークしか見えないことから、アモルファス薄膜中に短距離秩 序性だけがあることが明確した。また、焼成温度の増加に伴って、第二近接のピークが顕著に 増加し、結晶化に起因した中距離秩序性が向上したと考えられる。これは結晶化に伴って、Zn 原子周りの局所構造を変化することが示唆している。一方、結晶化に伴って、In周りの第一近 接原子(酸素)のピークが大きくなるが、第二近接のピークがあまり変化しない。

4.2 高温においてホモロガス In₂O₃(ZnO)_m薄膜のキャリア発生源

高温においてホモロガス In₂O₃(ZnO)^m薄膜のキャリア発生源 を調べるため、スパッタ法によって エピタキシャルホモロガス In₂O₃(ZnO)^m薄膜を作製し、高温 in-situホール測定装置を用いて、 様々な酸素分圧でIn₂O₃(ZnO)^m薄膜 のキャリア密度と移動度を調べ、 Brouwer Diagramを用いてキャリア 発生源に関する欠陥形成メカニズ ムを解明した。

図6 に示すように、400 と600 における様々な酸素雰囲気中で平 衡状態になった In₂O₃(ZnO)_m薄膜の キャリア密度は酸素分圧の-2/5 と -1/4 乗に比例している。通常酸素空 孔がキャリア発生源の場合には、キ ャリア密度は酸素分圧の-1/6 乗に 比例する。この違いにより、高温で In203(Zn0) 薄膜中に酸素空孔以外 のキャリア発生源が存在している ことが明らかになった。そして、酸 素空孔以外のキャリア発生源を調 べるために、 In₂0₃(Zn0)_m 薄膜を 600 から室温まで急冷し、サンプ ル中に残留したキャリアの活性化 エネルギーを測定した。そのキャリ アの活性化エネルギーは 30 meV で あり、伝導帯直下の浅い準位に不純 物準位として存在することが示唆 している。ホモロガス In₂O₃(ZnO)_m 構造中に、In がZnのサイトに置換 した場合 (Antisite In) には、イ オン化するのは 55 meV のエネルギ ーが必要で、この不純物準位は Antisite In に起因したものではな い。一方、A. Janotti らは格子間 Zn が浅い準位ドナーであると報告 した[3]。Brouwer 分析の結果及び欠 陥の生成メカニズムに基づいて、高 温(400 と 600)において、 In₂O₃(ZnO)^m 薄膜中にフレンケル型 のZn欠陥が存在する可能性が高い。



度の Log-log プロット(Brouwer Analysis 結果)



図 7、In₂O₃(ZnO)^m薄膜における結晶構造の異方性に起因 した電気伝導と熱伝導の異方性。緑線:自由電子の寄 与による熱伝導率;赤線:様々な電気伝導率を持つア モルファス In₂O₃-ZnO 薄膜(In:Zn=5:1 in at .%)の熱伝導 率;ピンク線:様々な電気伝導率を持つ In₂O₃(ZnO)₃ピ タキシャル薄膜の熱伝導率;青線:様々な電気伝導率 を持つ In₂O₃(ZnO)₅エピタキシャル薄膜の熱伝導率。

即ち、高温でのホモロガス In₂O₃(ZnO)m 薄膜のキャリア発生源は酸素空孔以外に、Zn フレンケ ル欠陥の形成によりできた格子間亜鉛も寄与する。この研究成果は IUMRS-ICAM 2017 国際会議 (The 15th International Conference on Advanced Materials)で Award for Encouragement of Research 賞を受賞した。

4.3 ホモロガス In203(Zn0) 薄膜における熱伝導機構の解明

ホモロガス In₂O₃(ZnO)_m薄膜における熱伝導機構を解明するため、スパッタ法によって In₂O₃ と ZnO 複合酸化物ターゲットを用いて、サファイア C 面基板上にエピタキシャル In₂O₃(ZnO)_m (m=2, 3, 5) 薄膜を作製した。産業技術総合研究所と協力し、パルス光加熱サーモリフレクタ ンス法装置を利用し、エピタキシャル In₂O₃(ZnO)_m薄膜の熱伝導率を評価した。

図7に示したように、作製したホモロガス構造を持つ In₂0₃(ZnO)_m薄膜の熱伝導率は2 W/mK 以下である。既報の多結晶 In₂0₃薄膜と多結晶 ZnO 薄膜の熱伝導率より小さい(In₂O₃:~3.5 W/mK [4]とZnO:~5.4 W/mK [5]) ホモロガス構造を持つ In₂O₃(ZnO)_m薄膜の熱伝導率はアモルファ ス In₂O₃-ZnO 薄膜(In:Zn=5:1 in at.%)の熱伝導率の約半分程度である。これはフォノンが超格 子構造中のヘテロ界面を通過する際のインピーダンスにより無視できない界面熱抵抗が生じた ためだと考えられる。また、In₂O₃(ZnO)_m薄膜の InO₂ 層間の In-Zn-O 層数が増加するにつれ、熱 伝導率は小さくなった。これはホモロガス In₂O₃(ZnO)_m構造中の InO₂ 層と In-Zn-O 層の界面での フォノン散乱及び In-Zn-O 層中の In のフォノン散乱効果による影響だと考えられる(図1に参 考)。

図7に、ホモロガス構造 In₂O₃(ZnO)_m薄膜の熱伝導率と電気伝導率をヴィーデマン・フランツ 則の形で得られた傾きは一般的のヴィーデマン・フランツ則の傾き(緑線)より小さいことを示 した。一般的に、等方性の材料中において、ヴィーデマン・フランツ則は自由電子による熱伝 導率を表す。この小さい傾きは In₂O₃(ZnO)_m超格子薄膜の結晶構造異方性に起因した熱伝導率と 電気伝導率の異方性によるものだと考えられる。そのため、膜面に測定した電気伝導率と膜厚 方向の熱伝導率がヴィーデマン・フランツの法則を用いて説明できない。

4.4 今後の課題

本研究では、汎用性があるガラス基板上に In₂O₃(ZnO)_m超格子薄膜の作製が成功した。アモル ファス In₂O₃-ZnO 薄膜は薄膜表面から先に結晶化し、膜厚方向に沿ってホモロガス In₂O₃(ZnO)_m 構造へ結晶化していく現象が解明した。また、放射光を用いた In-situ XRD 測定及び XFAS 測定 によって、アモルファス構造からの結晶化における固相反応プロセスに関する新しい実験評価 手法を構築した。今後これらの実験データを定量的に解析し、薄膜の結晶化に関する物理モデ ルを構築する。

4.5 参考文献

- 1) J. L. Da Silva, et al., Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 255501.
- E. Mitchell Hopper, et.al, J. Appl. Phys. 109 (2011) 013713; J. Appl. Phys. 112 (2012) 093712.
- 3) A. Janotti, et. al, Phys. Rev. B 76 (2007) 165202.
- 4) M. Ohtaki, et. al, J. Appl. Phys. 79 (1996) 1816.
- 5) Junjun Jia, et. al,, Applied Physics Express, 6 (2013) 021101.

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1、 Junjun Jia, Cleva Ow-Yang, Guliz Inan Akmehmet, Shin-ichi Nakamura, Kunihisa Kato,

Yuzo Shigesato, Formation of homologous $In_2O_3(ZnO)_m$ thin films and its thermoelectric properties, Journal of Vacuum Science & Technology A, 34, 041507 (2016).

2, Junjun Jia, Ayaka Suko, Yuzo Shigesato, Toshihiro Okajima, Keiko Inoue, Hiroyuki Hosomi,

Evolution of defect structures and deep subgap states during annealing of amorphous In-Ga-Zn oxide for thin-film transistors, Physical Review Applied, 9, 014018 (2018). 3、<u>賈軍軍</u>、岡島敏浩、重里 有三、放射光を用いたアモルファス In₂O₃系薄膜の結晶化に関する 評価、九州シンクロトロン光研究センター2017 年報、pp. 10-12, 2019.

〔学会発表〕(計 12 件)

1、<u>Junjun Jia</u>, Hans Wardenga, Andreas Klein, Yuzo Shigesato, In-situ Brouwer analysis on defects in homologous In₂O₃(ZnO)_m films, European Materials Research Society (E-MRS) 2016 Spring Meeting, 2016/05/02 - 05/06, Lille, France. (国際学会)

2、<u>賈軍軍</u>、Hans Wardenga、Andreas klein、重里有三、ホモロガス構造を持つ In₂0₃(ZnO)_m薄 膜の熱物性、第 77 回応用物理学会・秋季学術講演会、2016/09/13 - 9/16、朱鷺メッセ、新潟 県。(国内学会)

3、<u>買軍軍</u>、八木貴志、山下雄一郎、重里有三、ホモロガス In₂0₃(ZnO)_m薄膜中の熱伝導現象、 第 37 回日本熱物性シンポジウム(日本熱物性学会)、2016/11/28 - 11/30、岡山国際交流セン ター、岡山県。(国内学会)

4、<u>賈軍軍</u>、山下雄一郎、八木貴志、竹歳尚之、重里 有三、層状構造を持つ In₂O₃(ZnO)_m薄膜の 熱伝導特性、第 64 回応用物理学会・春季学術講演会、2017/03/14 - 03/17、パシフィコ横浜、 横浜市。(国内学会)

5、<u>J. Jia</u>, Y. Yamashita, T. Yagi, Y. Shigesato, Thermal conduction in homologous In₂O₃(ZnO) m Films, 2017 MRS Spring Meeting, 2017/04/17 - 4/21, Arizona, USA. (国際学会)

6、<u>J. Jia</u>, H. Wardenga, A. Klein, Y. Shigesato, Characterization of layered In₂O₃(ZnO) m films, IUMRS-ICAM 2017 Symposium B-1 (3rd Bilateral MRS-J/E-MRS symposium), 2017/08/27 - 09/01, Kyoto, Japan. (国際学会)

7、<u>賈軍軍</u>、岡島敏浩、重里 有三、後焼成によるアモルファス IGZO 薄膜の欠陥変化及びそのメ カニズム、第 78 回応用物理学会・秋季学術講演会、2017/09/05 - 09/08、福岡国際会議場、福 岡市。(国内学会)

8、<u>J. Jia</u>, S. Yamamoto, T. Okajima, Y. Shigesato, Experimental investigation on structural evolution of amorphous indium-based oxide films during annealing by in-situ XRD and EXAFS measurements, 2017 MRS Fall Meeting, 2017/11/26 - 12/01, Boston, USA. (国際学会)

9、<u>J. Jia</u>, T. Sugane, Y. Shigesato, Fabrication of p-type SnO_x thin films and its defect structure, 2018 Materials Research Society (MRS) Spring Meeting, 2018/4/2 - 4/6, Arizona, USA. (国際学会)

10、J. Jia, Y. Shigesato, Phonon Engineering on 1n₂0₃- and ZnO-based Thin Films, CIMTEC 2018, 2018/6/4 - 6/14, Perugia, Italy (招待講演) (国際学会)

11、賈軍軍、重里 有三、アモルファス IGZO トランジスタにおける欠陥構造と電子構造の関係 性の解明、第 28 回日本 MRS 年次大会(MRS-J)、2018/12/18 - 12/20、北九州国際会議場、北 九州。(国内学会)

12、岩崎慎平、<u>賈軍軍</u>、岡島敏浩、重里 有三、アモルファス In₂O₃系薄膜の結晶化に関する研 究、第 28 回日本 MRS 年次大会 (MRS-J)、2018/12/18 - 12/20、北九州国際会議場、北九州。(国 内学会)

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

- (a) 重里有三 教授 (青山学院大学)
- (b) 八木貴志氏と山下雄一郎氏 (産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門)
- (c) Prof. Andreas Klein (Technische Universität Darmstadt)

ローマ字氏名:

- (a) Prof. Shigesato Yuzo (Aoyama Gakuin University)
- (b) Dr. Takashi Yagi, and Dr. Yuichiro Yamashita (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))
- (c) Prof. Andreas Klein (Technische Universität Darmstadt)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。