Experimental and theoretical investigations of structural and thermoelectric properties of gallium doped ZnO thin films

ガリウム添加 ZnO 薄膜の構造・熱電特性の実験および理論的特性評価

Satoshi MORIKAWA, Tsukasa KOBAYASHI and Masayuki TAKASHIRI

Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211(EX.4203) FAX: +81-463-50-2096 e-mail: takashiri@tokai-u.jp

(Received 16 March, 2016 Accepted 30 August, 2016)

We performed experimental and theoretical investigations of structural and thermoelectric properties of Ga-doped ZnO thin films. We prepared the thin films by a RF magnetron sputtering with various argon gas pressures, followed by thermal annealing at 500°C for 60 min in vacuum condition. We evaluated surface morphology and crystallographic properties as the structural properties of the ZnO thin films. To estimate the thermoelectric properties, we performed Hall measurement and the measurements of electrical conductivity, Seebeck coefficient and power factor. For theoretical analysis, we estimated an energy band structure of ZnO by first-principle calculation (ABINIT) based on density function theory with local density approximation, followed by the calculation of transport properties by BoltzTraP code. As a result, we found that the thin films at 2.0 Pa obtained the highest power factor of $0.73 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$. Even though the transport properties were exhibited certain differences between the experimental results and the theoretical results, we observed the approximate trend of the transport properties of ZnO.

Keywords: ZnO, Sputtering, Thermoelectric, First-principle calculation, ABINIT, BoltzTraP

I. INTRODUCTION

地球温暖化の原因とされる CO_2 の削減のため、エネルギーハーベスティングと呼ばれる既存技術では活用されず廃棄されていたエネルギーを電力に変換する技術の開発が行われている。そのなかに熱電材料による熱電発電がある。熱電発電はゼーベック効果によって空気中などに放出される排熱を直接電力に変換することが可能である。熱電発電の性能はパワーファクター(PF)を用いて評価され、 $PF=S\sigma$ で表せる。ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率である。

熱電材料の多くは資源の希少性や遍在性による高価格や供給の不安定性を抱えていたり、あるいはその構成元素の人体への有毒性が懸念されている。これとは対照的にバンドギャップ 3.4 eV を持つ n 型半導体である ZnO は資源が潤沢かつ安全性が高い材料として知られている。ZnO はゴムの添加剤や医薬品、化粧品として用いられているほか、近年では透明電極への応用研究や熱電材料への適用が検討されている。¹

半導体の研究においては実際に試料を作製し、特性を

評価する方法のほかに、近年ではコンピュータによるシミュレーションも行われてきている。その一つに半導体の電子構造を理論的に求めることが出来る密度汎関数理論に基づいた第一原理計算が確立されてきている。これは固体材料の電気特性だけではなく輸送特性の計算にも応用できる手法である。

薄膜の成膜方法にはめっき法、² 真空蒸着法、³ スパッタリング法⁴ などが存在するが、我々はスパッタリング法の一種である RF マグネトロンスパッタリング法を用いて ZnO 薄膜を成膜し、成膜後試料にアニール処理を行った。また、それらのデータを用いて第一原理バンド計算および輸送特性解析を行い実験値と計算値の比較を行った。

II. EXPERIMENTAL METHOD

ZnO 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング装置 (Tokuda CFS-8EP) を用いて成膜した。ターゲットは直径 5.0 インチの高純度 (99.99%) ターゲット ZnO (95 at%)-Ga (5.0 at%) (高純度化学研究所製) を用いた。基板は

ガラス基板(EAGLE XG)(縦: 30 mm, 横: 20 mm, 厚さ: 1.1 mm)を使用した. 成膜条件として, 雰囲気ガスは高純度 Ar ガス, 成膜圧力は 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 Pa の 4 パターン, 印加 RF パワーは 1000 W, 基板加熱は行わなかった. また, 膜厚を約 1.0 μm になるよう成膜時間を設定した.

成膜後のアニール処理は電気炉を用いた. ロータリーポンプを作動させ炉内圧力を 10 Pa にしたままアニール処理を行った. アニール温度は 500°C とし, 昇温は 4 K/min で行い, 所定のアニール温度で 60 分間保持した. アニール処理後, 炉内の温度が 100°C 以下になったことを確認した後で試料を取り出した.

構造的特性として走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察と X 線回折による結晶学特性を評価を行った. 結晶粒径は X 線回折を用いて得られた回折強度の半値幅からシェラーの式を用いて平均結晶子サイズを算出した. また, 格子定数は以下の式で算出した.

$$1/d^2 = 4/3 \cdot h^2 + hk + k^2/a^2 + l^2/c^2 \quad (1)$$

式(1)の d は面間隔, a は a - b 軸方向の格子定数, c は c 軸方向の格子定数, h , k , l はミラー指数を表している.

電気的特性として電気伝導率 σ , ゼーベック係数 S とパワーファクター $P.F.$ ($P.F. = S^2\sigma$)を室温下で評価した. 電気伝導率は 4 探針抵抗測定装置(NAPSON, RT-70V)を用いて測定した. ゼーベック係数の測定では, 成膜した試料をヒートシンクとヒータ間に置き, その表面に K 熱電対を固定し, 膜面方向に温度差を 0~4 K 与えたときに発生する熱起電力から算出した. 得られた熱起電力には K 熱電対の材料であるアルメルとクロメル熱起電力を含んでいるため, その分を差し引いて熱電薄膜のみのゼーベック係数を算出した. パワーファクター $P.F.$ は得られた電気伝導率 σ とゼーベック係数 S から算出した.

III. CALCULATION METHOD

Fig. 1 に ZnO の結晶構造を示す. ZnO は空間群 P6₃mc に属している六方晶構造の結晶である. 格子定数は $a=b=3.253 \text{ \AA}$, $c=5.210 \text{ \AA}$, 軸角はそれぞれ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ となる. 本研究における格子定数の値は X 回折装置による測定結果の値を用いた.

第一原理バンド計算にはオープンソースソフトウェアである ABINIT を用いた.⁵ ABINIT は平面波法と擬ポテンシャル法を組み合わせた計算プログラムである.

また輸送特性解析には BoltzTraP を用いた.⁶ BoltzTraP はボルツマン方程式に従って輸送係数を求めることができ, 電気伝導率やゼーベック係数を理論的に求めることが出来る計算プログラムである.

本研究の計算条件は k 点メッシュを $12 \times 12 \times 12$, カット

Fig. 1. Schematic crystal structure of ZnO.

オフエネルギーを 40 Hartrees に設定した. 近似法は局所密度近似(Local Density Approximation, LDA)を用いた. また, 系を単純化するために, Ga 原子を計算に含めていない. BoltzTraP に用いたホール係数の値はホール効果測定法により求め, 緩和時間は $3.0 \times 10^{-15} \text{ s}$ に固定して解析を行った.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 に ZnO 薄膜の表面 SEM 画像を示す. 成膜圧力の変化による表面組織の変化は観察されなかった.

Fig. 3 に ZnO 薄膜の X 線回折結果を示す. 全ての試料で (002) のピークを示した. 成膜圧力が 1.5 Pa の時最も強いピークが得られた.

Fig. 4 に結晶子サイズ, 配向性, 格子定数と成膜圧力

Fig. 2. Surface morphologies of ZnO films on glass substrates imaged using SEM. (a)-(d) are images of ZnO films that deposited at various argon sputtering pressure as 0.5 Pa, 1.0 Pa, 1.5 Pa and 2.0 Pa respectively. Therefore, samples were annealed of 500°C.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnO films.

の関係を示す。結晶粒径は成膜圧力に大きな影響を受けない傾向が見られた。最大結晶子サイズは 1.5 Pa の時 59.5 nm であった。配向性はわずかであるが成膜圧力の増加にともない増加することが見られた。最大の配向性は 1.5 Pa の時 0.96 であった。格子定数は成膜圧力による影響が全く見られず、 a - b 軸方向の格子定数は 3.3 Å, c 軸方向の格子定数は 5.2 Å であった。

Fig. 5 にホール効果測定から得られたホール係数、キャリア濃度、キャリア移動度と成膜圧力の関係を示す。ホール係数およびキャリア移動度は成膜圧力の増加にともない増加する傾向が見られたが、2.0 Pa の時急激に

Fig. 4. Crystallite size, crystal orientation and lattice constants as a function of deposition pressure.

Fig. 5. Hall coefficient, carrier concentration and mobility as a function of deposition pressure.

減少した。反対にキャリア濃度は成膜圧力が増加にともない減少していく傾向だが、2.0 Pa の時急激に増加した。これらの理由として 1.5 Pa の時最も配向性が高くなっていることによりキャリア移動度が高くなったと考えられる。

Fig. 6 に第一原理計算から得られた ZnO のエネルギーバンド図を示す。バンドギャップ底部に位置する価電子帯のほとんどは酸素の p 軌道からなり、バンドギャップ上部に位置する伝導体は主に亜鉛の d 軌道からなる。バンドギャップは Γ 点で最少の 1.039 eV となり、これは一般的に知られている ZnO バンドギャップの 3.4 eV と比較するとかなり小さな値になった。その理由としては今回用いた近似法の LDA はバンドギャップを過小評価する傾向があるためだと考えられる。⁷

Fig. 7 に電気伝導率、ゼーベック係数、 $P.F.$ の実験値および計算値と成膜圧力の関係を示す。実験値において電気伝導率は成膜圧力の増加にともない増加する傾向が見られた。最大電気伝導率は 2.0 Pa の時、830 S/cm であった。ゼーベック係数は成膜圧力に大きな影響をうけないことが見られ、最大ゼーベック係数は $-33.4 \mu\text{V}/\text{K}$ であった。

Fig. 6. Energy band structure of ZnO.

Fig.7. Elctrical conductivity, Seebeck coefficient and Power Factor as a function of deposition pressure.

た. $P.F.$ は成膜圧力ともに増加することが見られ最大 $P.F.$ は $0.72 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ であった.

次に輸送特性の解析計算の結果を示す. 電気伝導率は成膜圧力の増加にともない増加する傾向が見られ, 実験結果と解析結果で電気伝導率の大きさは異なるものの, 同様な傾向が見られた. ゼーベック係数については, 成

膜圧力の増加にともない減少する傾向が見られ, 実験結果と傾向においても差異が見られた. $P.F.$ は電気伝導率とゼーベック係数を掛け合わせたものなのでゼーベック係数が高く出た 0.5 Pa , 1.0 Pa のものが高くなった. 全体として, 熱電特性の実験結果と解析結果を比較した場合, 改良の余地はあるものの, 簡単な系を用いた計算においてもある程度の傾向を把握することが可能であることが分かった. 本研究では, 第一原理計算において系の単純化のために Ga ドープの効果を取り入れていない. Ga は ZnO 格子中の Zn と置換されることが知られており, Zn が Ga に置き換わることでバンド構造に差異が生じ, それが輸送特性に影響を与えたのではないかと推測できる.⁸

V. CONCLUSION

本研究では熱電材料の ZnO 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて成膜した. 成膜条件としては成膜圧力を変化させながら成膜を行い, その後アニール処理を施した. また, それらの試料を理論的に評価するために第一原理バンド計算および輸送特性の解析を行った. 構造的特性においては SEM および X 線回折装置を用いて評価を行った. 表面 SEM 画像により成膜圧力による表面組織の変化は見られなかった. 成膜圧力の変化による格子定数の変化は見られなかったが, 配向性および結晶粒径においては成膜圧力が 1.5 Pa の時に最も高い値が得られた. 熱電特性では, 成膜圧力が増加するにつれて電気伝導率は向上し, ゼーベック係数は顕著な変化は見られなかった. その結果, 成膜圧力 2.0 Pa において最大の $P.F.$ [$0.72 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$] が得られた. 熱電特性の実験結果と解析結果を比較した場合, 改良の余地はあるものの, 簡単な系を用いた計算においてもある程度の傾向を把握することが可能であることが分かった.

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究のホール効果測定に協力していただいた東海大学の沖村邦雄教授、薄膜の評価・分析に協力していただいた東海大学の初田直樹大学院生、第一原理計算及び輸送特性解析に協力していただいた東海大学の稲本拓也大学院生に感謝する.

REFERENCES

- ¹ P. Mele et al., Appl. Phys. Lett., 102, 253903 (2013).
- ² K. Matsuoka et al., J. Alloys Compd, 649, 721 (2015).

- ³ M. Takashiri et al., J. Electron. Mater., 43, 1881 (2014).
- ⁴ K. Kusagaya et al., J. Electron. Mater., 44, 1632 (2015).
- ⁵ X. Gonze, et al., Comput. Mater. Sci., 25, 478 (2002).
- ⁶ G. K. H. Madsen et al., Comput. Phys. Commun., 175, 67 (2006).
- ⁷ A. Rubio et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter., 49, 5081 (1994).
- ⁸ S. Jantrasee et al., J. Electron. Mater., 43, 1689 (2014).