

論文内容の要旨

博士論文題目

Improving thermoelectric properties of oxide semiconductor thin films by controlling carrier concentration and crystal structure

キャリア密度と結晶構造制御による酸化半導体薄膜の熱電性能改善

氏 名 FELIZCO JENICHI CLAIRVAUX ESCUBIO

(論文内容の要旨)

Thermoelectric energy conversion has gained attention for its ability to directly and reversibly transform heat to electrical energy without the need for mechanical or noisy components. Thermoelectric efficiency is typically described by a dimensionless figure of merit $zT = \sigma S^2 T / \kappa$, where σ stands for electrical conductivity, S for Seebeck coefficient and κ for thermal conductivity. The electrical contribution on zT , which is the power factor ($PF = S^2 \sigma$), is critical in achieving high zT , but the main challenge lies with the coupled but inverse relationship of σ and S with carrier concentration (n). Thus, optimizing n is central to attaining better thermoelectric performance. Among potential thermoelectric materials, ZnO and its related materials are desirable for flexible and transparent applications because of its low toxicity, low temperature fabrication and good tunability of electrical properties. In this research, an enhancement in the PF of ZnO-related thin films was achieved by optimizing the carrier concentration and crystal structure.

Three approaches are proposed to improve the PF . Firstly, ZnO thin films were sandwiched with dopant layers of TiO₂ or HfO₂ by atomic layer deposition (ALD) to form a multilayered thin film. The TiO₂/ZnO thin film showed a twofold improvement in n compared to pure ZnO, which led to a successful increase in the PF . On the other hand, HfO₂/ZnO thin film not only improved the PF , but also exhibited superior cyclic thermal stability. This can be attributed to a shift towards the c-axis orientation upon addition of Hf⁴⁺, as well as the high bond dissociation energy of Hf-O. Secondly, hydrogen incorporation during post-deposition annealing was utilized to introduce additional carriers in an InGaZnO thin film. It was found the effect of annealing atmosphere on the PF of the thin films depend on their crystallinity. For amorphous InGaZnO, annealing with pure nitrogen yields the highest PF owing to the formation of a high amounts of oxygen-related defects. On the other hand, adding hydrogen in the annealing atmosphere significantly improved the PF in the case of c-axis aligned crystalline InGaZnO. Its stable crystal structure hinders defect formation, thus additional source of carriers in the form of H⁺ is needed to enhance its thermoelectric performance. Lastly, integrating an InGaZnO thin film in a thin film transistor (TFT) was successful in enhancing the PF compared to pure InGaZnO thin films. By utilizing a standard InGaZnO/SiO₂ TFT, it was observed that the σ exponentially increased as gate voltage is supplied, while maintaining only a slight decline in S values. This is likely due to the formation of a charge accumulation layer near the InGaZnO/SiO₂ interface, which significantly narrows down the thickness of the thermoelectrically active region to ~1.3 nm. Because of this, the InGaZnO TFT exhibited a significantly higher PF compared to those of pure InGaZnO thin films. The suppression of the coupling reaction of S and σ is suppressed probably through a phenomenon called energy filtering.

(論文審査結果の要旨)

本論文は、Zn系酸化物薄膜の熱電性能向上を目的とし、原子層堆積法による多元積層技術と結晶性の影響および薄膜トランジスタ構造による効果を研究したものであり、以下の成果を得ている。

- 1、 原子層堆積法により、ZnO層とHfO₂層またはTiO₂層の積層構造を作製し、その電気伝導度およびゼーベック係数を評価した。ZnO薄膜にHfO₂層を挿入することで電気伝導度およびゼーベック係数の熱サイクル安定性の向上を実現した。XPSにより膜中酸素結合を評価し、熱サイクル後のHfO₂層挿入膜は、酸素欠陥由来の結合の増加が抑制されていることを見出した。
- 2、 InGaZnO薄膜に対し非晶質および微結晶による熱電特性の違いと水素含有雰囲気での熱処理効果の影響を明らかにした。c軸配向膜に一部ランダム配向を含む膜では、非晶質やc軸配向膜に比べて水素の取り込みにより熱電性能が大幅に変化することを見出した。
- 3、 非晶質InGaZnO薄膜をチャンネルとする薄膜トランジスタ構造における蓄積層の電気伝導度およびゼーベック係数を評価し、薄膜に比べ熱電性能が向上することを明らかにした。チャンネル長が900μmである薄膜トランジスタから得られた電気伝導度及びゼーベック係数の結果に対し、パーコレーション伝導を取り入れたKamiya-Nomura modelからポテンシャル障壁の違いにより実験結果が説明できることを明らかにした。非晶質InGaZnO薄膜では、膜中のポテンシャル障壁の高さに大きな分散が存在することに対し、薄膜トランジスタの蓄積状態では、ポテンシャル障壁の分散が小さいことを示した。さらに、熱電性能の向上とポテンシャル障壁によるエネルギーフィルタリング効果が関連していることを示した。

このように、本論文はZnO系酸化物半導体薄膜の熱電特性評価とその基礎物性理解を目的とし、異種材料との積層効果および結晶性の影響を評価し、また薄膜の限界を超える熱電特性が薄膜トランジスタ構造により可能であることを示した。これらの成果は、酸化物半導体の熱電特性の理解や薄膜熱電材料の研究展開に強く寄与するものと考えられる。よって審査員一同は、本論文が博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認めた。