

16.非晶質・微結晶, 16.2 エナジーハーベスティング, 160201 熱電材料・素子 (口頭発表)

酸化バナジウム系非晶質薄膜の一軸加圧下熱処理と p/n 及び熱電特性制御

Modification of thermoelectric property and p- / n-type conduction of vanadium oxide-based amorphous thin film formed by uniaxial compressive annealing

東工大物質理工¹, 神奈川県産技総研²○(M2) 中西 昂¹, 篠崎 佳晴¹, 金子 智^{2,1}, 木村 好里¹, 松田 晃史¹, 吉本 護¹Tokyo Tech. Materials¹, KISTEC²,○Subaru Nakanishi¹, Y. Shinozaki¹, S. Kaneko^{2,1}, Y. Kimura¹, A. Matsuda¹, M. Yoshimoto¹

E-mail: nakanishi.s.ag@m.titech.ac.jp

【緒言】酸化バナジウムは V^{2+} から V^{5+} まで様々な価数状態を示す酸化物半導体, かつ金属-絶縁体相転移を有する強相関電子系材料であり^[1,2], また網目形成酸化物として非晶質材料中において異なる価数のバナジウムイオン間のホッピング伝導による導電性を示すことで知られている^[3]。我々はこれまでに, 酸化バナジウム系ガラス材料に着目し, 低熱伝導率なアモルファス母相と結晶析出による高電気伝導率化, その結果としての熱電特性制御や n 型/p 型伝導制御を報告してきた^[4]。さらなる低熱伝導率化の観点からは, 結晶化ガラスよりもフォノンの平均自由行程の短い非晶質が熱電特性向上に望ましい。一方で, 我々はまた酸化物薄膜への一軸加圧下熱処理(UCA)を行い, 面直の圧力印加による酸化インジウムの結晶成長抑制や, 酸化バナジウムにおける圧力誘起のカチオン価数制御を報告してきた^[5,6]。UCA プロセスを用いた結晶化抑制と価数制御による酸化バナジウム系非晶質薄膜の p 型/n 型制御および電気伝導率変化に対する知見は, 酸化物薄膜基の新奇な熱電材料の創製に貢献できる。本研究では, 酸化バナジウム系非晶質薄膜熱電材料の合成と特性制御を目的として, 成膜条件及び UCA 条件が結晶析出抑制ならびに熱電特性にどのような影響を与えるか調査した。

【実験と結果】まず, 酸化バナジウム系薄膜は組成ずれ低減のため, KrF エキシマレーザー(波長 248 nm, パルス幅 20 ns)を用いた PLD 法により作製した。90V₂O₅-5Bi₂O₃-5WO₃(mol%)系混合焼結体ターゲット等を用い, 室温~500°C, 高真空中(~10⁻⁵ Pa)で石英ガラス基板上に堆積した。ここで Bi₂O₃ は熱伝導抑制, WO₃ は導電性制御のためにターゲットへ添加された。続いて, 得られた薄膜に対して, UCA を行った。薄膜の構造評価は X 線回折(XRD)および反射型高速電子線回折(RHEED)装置により行った。また, 熱電特性は直流 2 端子法を用いて評価した。Fig.1 に堆積直後および UCA 処理を行った薄膜の XRD 結果及び RHEED 像を示す。XRD 結果および RHEED 像のいずれにおいても明瞭な回折ピークがみられず, 圧力印加が原子拡散による結晶析出抑制に寄与し, 非晶質が維持されたと考えられる。また, Fig.2 に示した熱電特性評価の結果から, UCA 処理後の薄膜の熱電特性は堆積直後の薄膜と比較して顕著に改善されており, UCA により還元されたためであると考えられる。当日は異なる成膜条件及び UCA 条件のサンプルの熱電特性等についても報告する。

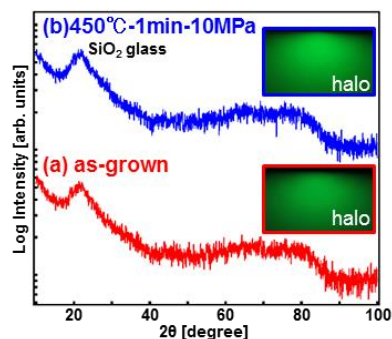


Fig.1 XRD (2θ/θ) and RHEED (inset) patterns of 90V₂O₅-5Bi₂O₃-5WO₃ thin films (a) grown by PLD and (b) after UCA of the as-grown at 450°C for 1 min under 10 MPa.

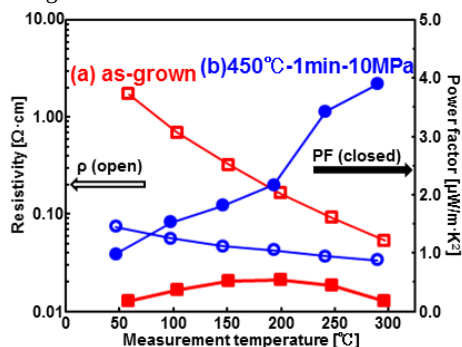


Fig.2 Temperature dependent of resistivity and power factor (right) of 90V₂O₅-5Bi₂O₃-5WO₃ thin films (a) grown by PLD and (b) after UCA of the as-grown at 450°C for 1 min under 10 MPa.

[1] N. Bahlawane et al., *Chem. Vap. Deposition*, **20**, 300 (2014).

[2] A. L. Pergament et al., *ISRN Condensed Matter Phys.*, **2013**, 6 (2013).

[3] S. Chakraborty et al., *J. Mater. Sci.*, **30**, 5139-5145 (1995).

[4] A. Matsuda et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **123** [7], 618-622 (2015).

[5] 野沢 靖久 他, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-A13-4 (2014).

[6] A. Matsuda et al., *Appl. Surf. Sci.*, **480**, 956-961 (2019).