

酸化バナジウム系非晶質薄膜の一軸加圧下熱処理と電気特性評価

Uniaxial compression annealing and electronic property
of vanadium oxide-based amorphous thin films東工大物質理工¹, 神奈川県産技総研²○(M1)中西 昂¹, 岩佐 健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, K. Iwasa¹, 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VOからV₂O₅までの様々な酸化状態を示す半導体であり,その酸化・還元に応じて構造や物性が変化するため, Li イオン電池の正極材料や光学スイッチ等への応用が期待されている^[1,2]。また,酸化バナジウムは温度に対して導電性が大きく変化する特徴を示すことも知られている^[3]。このことから,我々はこれまでに,酸化バナジウム系熱電変換材料に着目し,特に低熱伝導率と導電性の観点から,ガラスへの結晶析出とその基礎特性, n 型および p 型の伝導制御について報告してきた^[4]。一方で,熱電性能指数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ の改善には,フォノンの平均自由行程を短縮することが望ましく,非晶質の酸化バナジウム系薄膜においても電気伝導率を改善することで変換効率の向上が期待できる。本研究では,酸化バナジウム系非晶質薄膜による新奇な熱電材料の創製を目的として,成膜条件及び一軸加圧下熱処理による結晶析出抑制ならびに電気特性への影響を評価した。

【実験と結果】 薄膜は組成ずれ低減のため, KrF エキシマレーザ(波長 248 nm, パルス幅 20 ns)を用いたパルスレーザ堆積(PLD)法により作製した。90V₂O₅-5Bi₂O₃-5WO₃(mol%)系混合焼結体ターゲットを用い,室温(基板非加熱),高真空中(~10⁻⁵ Pa)で V-Bi-W 系酸化物アモルファス薄膜を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,熱ナノインプリント装置(SCIVAX X-300)を用いて, Ar 置換後の真空中(~20 hPa)で,面直圧力 10 MPa を印加および昇温速度 8.5 °C/min で加熱し, 300~400°C・1 min の一軸加圧下熱処理(UCA)を行った。また真空中(~1 Pa)で,昇温速度 10 °C/s で加熱し,同様の保持温度・時間の急速熱処理(RTA)も行った。Fig. 1 に堆積直後, UCA および RTA 処理を行った薄膜の RHEED 像と XRD 結果を示した。XRD パターンにおいて,成膜直後は明瞭な回折がみられないことから非晶質であると考えられ, UCA を行った薄膜にも有意な変化が見られなかったが, RTA を行った薄膜は単斜晶 VO₂ の回折が見られた。また, RHEED 観察でも, UCA を行った薄膜に関しては成膜直後と同様 halo 像であったのに対し, RTA 後の薄膜は ring 像を示し結晶析出が示唆された。以上の結果から,基板および薄膜表面からの熱伝導により加熱される UCA においても基板-薄膜界面から結晶化が生じると考えられるが,圧力印加が原子拡散による結晶析出を阻害し,非晶質薄膜のアニーリングにより適していることが示唆された。当日は異なる作製条件での熱電特性や TEM 構造評価等についても報告する。

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

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

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

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

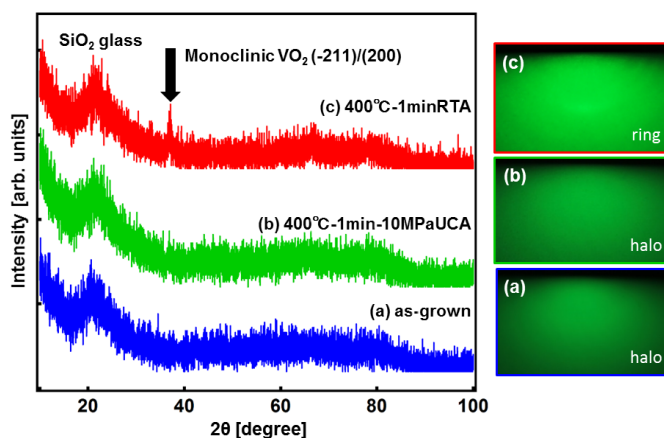


Fig. 1 XRD (left) and RHEED (right) patterns of a 90V₂O₅-5Bi₂O₃-5WO₃ thin film (a) grown by PLD, (b) after UCA of the as-grown film under 10 MPa, and (c) after RTA of the as-grown film both at 400 °C for 1 min.