

金属及び Si 基板上への Wadsley 相 V_6O_{13} 及び $VO_2(B)$ 薄膜の選択成長Selective growth of Wadsley phase V_6O_{13} and $VO_2(B)$ thin films on metal and Si substrate

東海大院理工 ○ヌルー ハニス アズハン, 沖村 邦雄

Graduate School of Science and Technology, Tokai University

○ Nurul Hanis Azhan and Kunio Okimura

nurulhanisazhan@gmail.com

バナジウム(V)はチタン(Ti)と同様に多様な酸化状態を取り、4~5 桁に及ぶ急峻な抵抗率変化を伴う絶縁体-金属転移 (Insulator-Metal Transition: IMT) を発現する $VO_2(M)$ や絶縁性の高い V_2O_5 などの研究が盛んに行われている。 VO_2 の準安定相である $VO_2(B)$ 結晶は特徴的な平板やロッド状のモフォロジーを持つことから、最近になって Li イオンバッテリーの電極応用などに期待されている。[1] また、 VO_2 に近い組成の V_6O_{13} も積層構造となり易くバッテリー等へ応用できる可能性がある。[2] これらはいずれも VO_6 八面体の連結において、酸素原子及びその稜共有率が低く大きなユニットセルを形成する。したがって、これらの結晶成長条件は、 $VO_2(M)$ とは異なると予想される。このような背景から、本研究では、反応性スパッタ法により金属及び Si 基板上に V_6O_{13} 及び $VO_2(B)$ 結晶薄膜を成長させ、それらの成長条件や結晶モフォロジーを調べることを目的とした。一部の薄膜は酸素中でのポストアニール処理によって酸化度を制御した。

成膜は金属 V (99.9%) をターゲットとする反応性スパッタ法によって、金属 (Ti, Mo) 及び Si(100) 基板上へ行った。成膜の基本条件は Ar- O_2 ガス圧 0.5 Pa, O_2 流量 1.0 sccm, ターゲット RF 200 W, 成膜時間 20 min 一定とした。まず基板温度を 250~400°C の間で変化させ、基板温度依存性を調べた。また、ポストアニール用の as-depo. 薄膜として微小流量マスフローコントローラを導入して酸素流量を制御し、Si 上において基板温度は 400°C, O_2 流量 0.6 sccm, Ar- O_2 ガス全圧 0.5 Pa, RF パワー 200W で 10 min の成膜を行った。このサンプルに対して 50 Pa の O_2 雰囲気中で温度 550°C でポストアニールを行った。

Fig.1 は Ti 金属上に堆積した薄膜の XRD 及び SEM 像である。基板温度が高い 400°C では $VO_2(M1)$ 相が成長するが、250°C では $VO_2(B)$ の成長が確認できる。この薄膜の SEM 像から細長いロッド状の結晶が密に詰まって、ランダムに成長している様相が見て取れる。基板温度が下がることにより基板上でのマイグレーション効果が抑制されることに起因すると考えられる。Fig.2 に as-depo. とポストアニールによって作製した Si 上の V_6O_{13} 薄膜の XRD パターンを示す。基板温度 400°C で成膜した as-depo. 膜及びポストアニール膜の両者とも $V_6O_{13}(001)$ が配向成長している。 V_6O_{13} 以外の結晶相は僅かであり、ほぼ単相の V_6O_{13} が形成された。ポストアニール膜については (001) 面に対して、半値全幅 (FWHM) が 0.41° であり、配向性が高いことが分かる。SEM 像によりポストアニール膜では数 μm に及ぶ大きな結晶粒が主体であるが、as-depo. 膜では結晶粒がより細かく成長していることが分かる。また、両方の as-depo. とポストアニール膜では部分的に積層構造となって成長している様相が見られる。このような積層構造で隙間の多いモフォロジーは Li イオンの挿入反応に都合がよいものとなる。講演において $VO_2(B)$ と V_6O_{13} 薄膜のより詳細な構造や電気的特性及びそれらの選択的な成長条件について報告する。

[1] S. R. Popuri et al.: Inorg. Chem. 52 (2013) 4780.

[2] M.Z.A. Munshi, W.H. Smyrl, and C. Schmidtke: Solid State Ionics 47 (1991) 265.

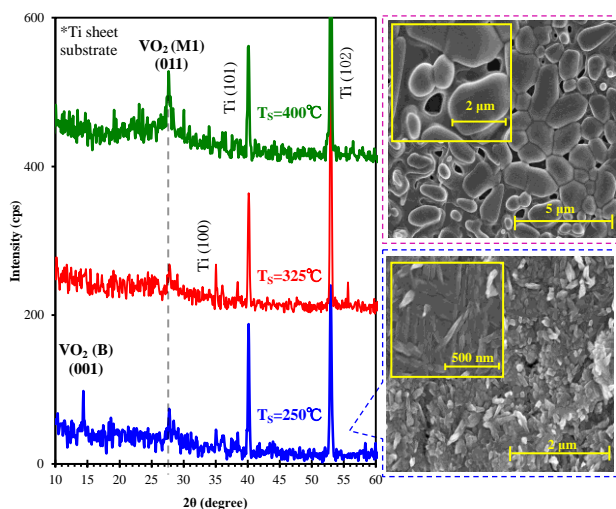


Fig.1. XRD patterns of films deposited on Ti substrate at 250°C, 325°C, and 250°C. Figure shown at the right lower side refers to the SEM image of film deposited at low temperature, 250°C.

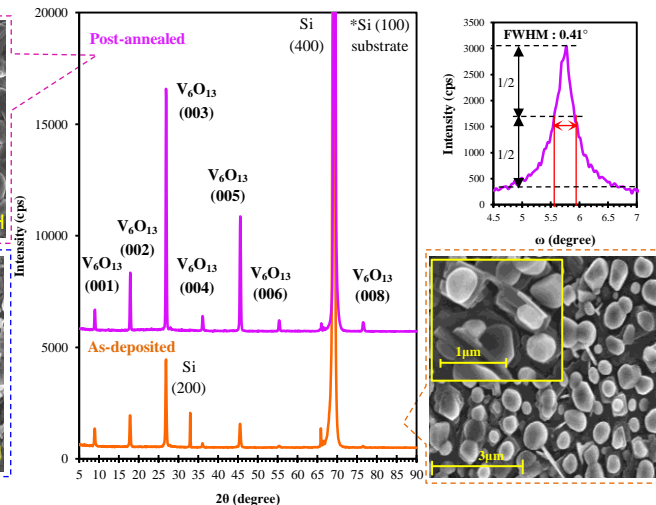


Fig.2. XRD patterns of as-deposited and post-annealed films with the orientation growth of $V_6O_{13}(001)$. Upper figures at right and left sides refer to the rocking curve of (001) plane and SEM images for post-annealed film, respectively. Figure at the right lower side refers to the SEM image of as-deposited film.