

Al₂O₃ (001)基板上(011)配向 VO₂ 薄膜の成長と M2 相を経由する構造相転移 Growth of (011)-oriented VO₂ films on Al₂O₃ (001) and structural transition through M2 phase

東海大院工, °松岡 耕平, 沖村 邦雄

Graduate School of Engineering, Tokai Univ. °Kohei Matsuoka and Kunio Okimura

二酸化バナジウム(VO₂)は室温では Monoclinic 構造(M1)であり, 68°C 付近で Rutile 構造(R)に構造相転移(SPT)する材料である. M1 相では絶縁体的性質を示し, SPT に伴い絶縁体-金属転移(IMT)が生じ抵抗値が 4-5 桁変化する. Cr をドーピングした VO₂ 薄膜では M1 相とは異なる Monoclinic 構造(M2)が出現することが報告されており, M1 相と R 相の中間的な状態であると考えられている.^[1] M2 相は M1 相とは異なる V 原子配向を有し, モット転移を生じると考えられることからモットトランジスタの実現に役立つことが期待される.^{[2][3]}

我々は前回高周波(Rf)基板バイアス印加法を用いた Al₂O₃ (001)基板上 VO₂ 薄膜の成膜において基板バイアス電力を制御することで, 格子整合に基づく(020)面(マトリクス結晶粒)とは異なる(011)配向面を有する巨大な単結晶粒(数十 μm サイズ)の混在を観測した. マイクロラマンマッピング測定の結果, (011)配向の結晶粒ではマトリクス結晶粒と比較して, 結晶性の向上とストレス緩和を観測し, VO₂ 薄膜が再結晶化したと考察した. 再結晶化した VO₂ 薄膜において温度上昇過程で M2 相が出現した.^[4]

本研究では Rf 基板バイアスを印加した Rf マグネトロンスパッタ法を用いた実験(実験 1)と通常の Rf マグネトロンスパッタ法を用いた実験(実験 2)を行った. 実験 1 の成膜条件として基板温度 450°C, Ar-O₂ ガス圧 0.5 Pa, O₂ 流量 2.5 sccm, Ar 流量 38 sccm, ターゲット電力 200 W, 成膜時間 40 min, 基板バイアス電力を 0~40 W(負の自己バイアス電圧 V_{dc}: 0~-88 V)に変化させて Al₂O₃ (001)上に VO₂ 薄膜を成膜した. 実験 2 の成膜条件として基板温度 450°C, Ar-O₂ ガス圧 0.5 Pa, O₂ 流量 1 sccm, Ar 流量 38 sccm, ターゲット電力 200 W とし, 成膜時間を 10~60 min に変化させて Al₂O₃ (001)上に VO₂ 薄膜を成膜した. その結果, 実験 1 では基板バイアス電力 20 W (A), 実験 2 では成膜時間 30 min (B)で再結晶化の特徴を観測した.

Fig. 1 に A と B のサンプルに対する BSE (Back Scattered Electron) 像と EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による酸素濃度マッピングを示す. EPMA の酸素濃度は赤色になるにつれて高くなることを示している. A のサンプルでは数十 μm サイズの粒が成長した領域(○)が観測され, マトリクス領域(△)に比べ酸素濃度が低い. B のサンプルでは数 μm 程度の粒が密集した数百 μm 程の領域(○)が観測され, やはりマトリクス結晶粒領域(△)に比べ酸素濃度が低くなっている. A と B のサンプルにおいて○の領域の酸素濃度が低くなった要因として, 低融点の過酸化相結晶粒を核として VO₂ 薄膜が再結晶化したことが考えられる. Fig. 2 に A と B のサンプルの温度変化 XRD パターンを示す. A と B のサンプルは共に M1 相の VO₂ (011)のピークが 66°C 付近で二つのピークに分岐し, 温度上昇と共に R 相の VO₂ (110)へとシフトした. 72°C 付近では 2θ = 28.2° 付近にブロードなピークが存在しており M2 相の VO₂ (201)の存在が示唆される. Al₂O₃ (001)基板上において M1 相の(011)配向面を有し, 酸素濃度の減少を伴う大きな結晶粒が成長した VO₂ 薄膜は M2 相を経由する SPT を生じることが考えられる. 発表では VO₂ 結晶成長(粒成長, 配向性)と M2 相の出現の関係を考察する.

[1] M. Marezio and D. B. McWhan, *et al.*, Phys. Rev. B **5**, 2541 (1972).

[2] T.M. Rice and I. H. Launois *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 0342 (1994).

[3] A. Teslev and A. Luk'yanchuk *et al.*, Nano. Lett. **10**, 4409 (2010).

[4] N. H. Azhan, K. Okimura, K. Matsuoka *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **35**, 061508 (2017).

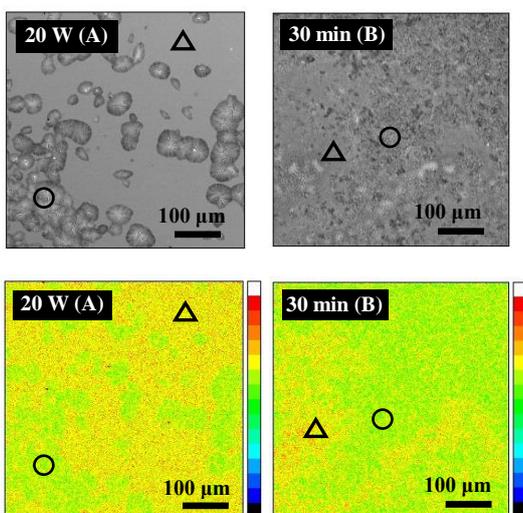


Fig. 1 バイアススパッタ (20 W; V_{dc} -67 V) によるサンプル A とバイアスなしスパッタによるサンプル B に対する BSE 像及び EPMA による酸素濃度マッピング結果.

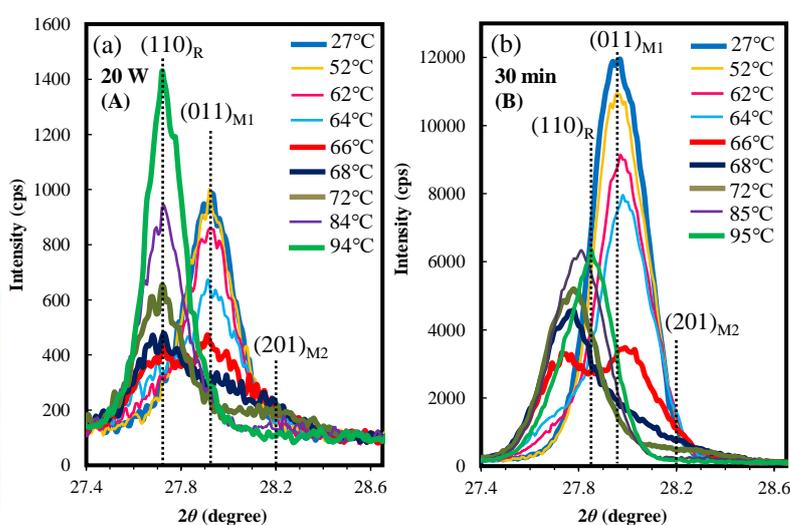


Fig. 2 バイアススパッタ (20 W; V_{dc} -67 V) によるサンプル A (a) とバイアスなしスパッタによるサンプル B (b) の温度変化 XRD パターン.