反応性スパッタ法による相転移 V_2O_3 薄膜のサファイア基板上への
エピタキシャル成長*沖村 邦雄^{*1}・鈴木 康史^{*1}Epitaxial Growth of Phase Transition V_2O_3 Thin Films on c- Al_2O_3 in Reactive SputteringKunio OKIMURA^{*1} and Yasushi SUZUKI^{*1}^{*1}Department of Electronic and Electrical Engineering, School of Engineering, Tokai University,
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

(Received November 6, 2010, Accepted November 26, 2010)

Vanadium sesquioxide (V_2O_3) is known as a crystalline phase of vanadium oxide with metal-insulator transition (MIT). This V_2O_3 has hexagonal corundum crystalline structure same as sapphire. In this study, highly c-axis textured V_2O_3 crystalline growth on c-plane sapphire substrate was realized even at film thickness around 15 nm under carefully-controlled small oxygen flow conditions in reactive magnetron sputtering. In-plane compressive strain state was found for the thin V_2O_3 films, while lattice relaxation was observed with increase of film thickness. Under higher growth temperature, abrupt MIT of the films with resistance change over several decades was achieved at temperature around 160 K.

1. はじめに

バナジウム (V) 酸化物は VO , V_2O_3 , VO_2 などが金属-絶縁体相転移 (Metal-Insulator Transition; MIT) を示す電子相関酸化物として知られており、近年は VO_2 薄膜の MIT とそのデバイス応用に高い関心が集まり盛んに薄膜成長及びスイッチング素子の基礎特性評価が行なわれている¹⁻³⁾。一方、V に対する酸化度の低い V_2O_3 は 165 K 付近の低温で抵抗変化の大きな MIT を示すことが知られており^{4,5)}、低温域での測温体やスイッチング素子等への応用や MIT 現象の物性研究の対象として魅力ある酸化物である。また最近、 VO_2 薄膜の応用を目指す研究において、急峻な相転移を発現する薄膜においても VO_2 相以外の複数の相共存が指摘されており⁶⁾、酸化度の異なる結晶相の成長は相共存の抑制や制御にとって効果的なアプローチの一つである。

V_2O_3 薄膜の成長に関する論文は 2004 年頃から増加している⁷⁻¹¹⁾。その中で、Grygiel ら⁷⁾や Allimi ら^{9,10)}による研究において V_2O_3 薄膜のエピタキシャル成長の結果が示されている。しかし V_2O_3 成長に関する研究の多くはパルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いており、反応性スパッタ法の適用例はほとんど見られない状況である。これは、PLD 法では酸素ガスのみ導入するため酸化度制御が比較的容易であるのに対して、反応性スパッタ法では酸化度を抑制することが困難であることが一因である。バナジウム酸化膜の幅広い応用を考えると、スパッタ法による成長を実現することは利点が多い。

本研究では、反応性スパッタ法により単結晶サファイア c 面基板 (c- Al_2O_3) 上へ V_2O_3 薄膜の堆積を試みた。サファイア c 面基板は VO_2 薄膜の成長用によく利用される基板であり、 V_2O_3 結晶と VO_2 結晶の成長条件の差異を明確にできる。本論文では酸素分圧を排気後のベース圧から精密に制御

できるマスフローコントローラを導入して成膜を行ない、 V_2O_3 薄膜の c- Al_2O_3 基板上へのエピタキシャル成長を実現した結果について報告する。 V_2O_3 結晶が非常に薄い膜厚において成長することを示した後、化学結合状態や MIT の発現について述べる。

2. 実験方法

V_2O_3 薄膜の堆積には rf (13.56 MHz) マグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲット (V, 99.9%, 100 mm ϕ) とアース電極の間隔は 50 mm であり、単結晶 c 面サファイア基板をアース電極上に置いて成膜を行なった。Rf 電力は 200 W 一定、基板温度を 400~500°C とした。バナジウム酸化物の Ellingham diagram によれば V_2O_3 成長は酸素分圧が 10^{-4} Pa 程度以下で生じる¹²⁾。そこでピエゾバルブ方式微小流量マスフローコントローラ (フルスケール 1 sccm) を導入して酸素流量を制御したところ、酸素分圧をベース圧 (2×10^{-4} Pa) からコントロール可能となった。Ar ガス流量 60 sccm 一定として、酸素流量を 0.5~1.0 sccm の間で変化させて、排気バルブの開度を調整して Ar- O_2 全圧を 0.50 Pa に保って成膜を行った。成膜時間は 1 min から 30 min の間で変化させた。

作製した薄膜の結晶性は X 線回折法 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) によって分析した。また、化学結合状態を X 線光電子分光法 (XPS) によって分析した。薄膜の温度-抵抗特性は、試料を液体窒素 (LN_2) で冷却した後に温度上昇する過程で抵抗値を測定することで取得した。尚、低温での抵抗測定のために試料上に Al スポット (0.5 mm ϕ) を真空蒸着により 2箇所堆積して電気的コンタクトの安定化を図った。

3. 実験結果と検討

Fig. 1 は基板温度 400°C, Ar + O_2 全圧 0.5 Pa 一定において O_2 流量及び成膜時間を変えた場合の XRD パターンである。 O_2 流量 0.7 sccm で成膜した (a)~(c) の場合 $2\theta \sim 38.4^\circ$ に

* 平成22年11月4日 第51回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 東海大学工学部電気電子工学科 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for as-grown films on *c*-Al₂O₃ substrates for different deposition time in cases of O₂ flow of 0.7 sccm [(a), (b) and (c)] and 1.0 sccm [(d)].

Fig. 2 Unit cell for hexagonal corundum V₂O₃ crystal.

ピークが見られる．これは O₂ 流量 1.0 sccm の条件で 30 min 成膜した (d) の $2\theta = 39.95^\circ$ のピークと明らかに異なるものである．(d) の $2\theta = 39.95^\circ$ のピークはよく知られている VO₂ (020) に対応し VO₂ 結晶の成長を示している．一方、O₂ 流量 0.7 sccm において見られる $2\theta \sim 38.4^\circ$ 及び 82.0° 付近に現れたピークは酸化度の低い V₂O₃ の (006) 及び (0012) に対応するものである．V₂O₃ の結晶構造は **Fig. 2** に示すようにサファイアと同一の六方晶系コランダム構造である．図中に併記したように菱面体晶でもあるが、通常ユニットセルとして六方晶を取る場合が多いので本論文でもそれに従う．V₂O₃ 及びサファイアのユニットセルの格子長を **Table 1** に示す．これより V₂O₃ の *a* 軸長 (4.95 Å) は Al₂O₃ の *a* 軸長 (4.72 Å) に比べて 4.9% 長い、一般的に理解されている格子マッチングの許容範囲内にあり、且つ結晶型が同一であることからエピタキシャル成長に適することがわかる．**Fig. 3**

Table 1 Crystalline lattice parameters for corundum V₂O₃ and Al₂O₃.

Oxides	Lattice constants [Å]
Al ₂ O ₃ (Sub.)	<i>a</i> = 4.72, <i>c</i> = 12.82
V ₂ O ₃	<i>a</i> = 4.95, <i>c</i> = 14.00

Fig. 3 X-ray ϕ scans for fixed diffraction angles corresponding to Al₂O₃ (012), (a), V₂O₃ (012), (b), and V₂O₃ (116), (c).

は **Fig. 1** (c) の試料に対して XRD- ϕ スキャンを行なった結果である．**Fig. 3** (a) は Al₂O₃ (012) に対応するブラッグ角に固定して試料を回転したものであり、(b), (c) は V₂O₃ の (012) 及び (116) に対応するブラッグ角に固定して得た ϕ スキャンの結果である．これより成長した薄膜が Al₂O₃ 基板と同一の面内対称性を有し、六方晶系 V₂O₃ が *c*-Al₂O₃ 上にエピタキシャル成長したことがわかる．**Fig. 1** (a) の成膜時間が 1 min と短い場合も V₂O₃ (006) 及び (0012) に対応する明瞭な回折ピークが見られる．ロッキングカーブ測定の結果、**Fig. 1** (a) の $2\theta = 38.35^\circ$ ピークに対する半値幅は 0.1° 程度であり、**Fig. 1** (d) の VO₂ 膜の $2\theta = 39.95^\circ$ ピークに対する半値幅 0.3° に比べて狭かった．1 min 成膜時の膜厚は後述の 3 min 成膜時の TEM 像から推定して 15 nm 程度であり、V₂O₃ が *c*-Al₂O₃ との界面で結晶成長し易いことがわかる．V₂O₃ 薄膜の *c* 軸長は 3 min 成膜では $2\theta = 38.42^\circ$ より 14.06 Å であり **Table 1** に示した 14.0 Å に比べて 0.4% 長い．一方、面内の *a* 軸長は XRD の非対称反射である (012), (104) 及び (116) の結果から外挿した結果 4.91 Å でありバルク長の 4.95 Å に比べて 0.8% 短い値であった．**Fig. 1** (a) の 1 min 成膜においても同様の傾向であり、*c*-Al₂O₃ 上に成長した V₂O₃ 薄膜は格子整合に符合して面内で圧縮性の歪みを有しており、面直方向へやや伸びたユニットセルを形成している．一方、**Fig. 1** (c) の 30 min 成膜 (膜厚 280 nm 程度) の場合、*a* 軸長は 4.96 Å とバルク値に近い値となった．膜厚増加に伴い格子がバルク長に近づく緩和が生じたと考えられる．**Fig. 1** には示していないが、O₂ 流量 0.7 sccm であっても、成膜時間を 40 min 以上にすると XRD のピークは 39.9° 近くにシフトして抵抗値が非常に高い VO₂ 結晶薄膜であった．

Fig. 4 TEM and SEM images for V_2O_5 film shown in Fig. 1 (b), whose O_2 flow of 0.7 sccm and deposition time of 3 min. (a) STEM cross-sectional view, (b) high resolution cross-sectional view, (c) TEM diffraction spots and (d) SEM surface image.

Fig. 5 XPS spectrum for V_2O_5 film shown in Fig. 1 (b), whose deposition time of 3 min. The spectrum was taken after Ar ion etching with 1 kV, 30 s.

即ち、酸素流量を抑制することで Al_2O_3 基板上に V_2O_5 が初期成長し、ある程度の膜厚までは V_2O_5 結晶相が支配的であるが、膜厚の増加と共に VO_2 相へと変化する様相が見られた。この結果は c 面サファイア基板上へのバナジウム酸化膜の成長において V_2O_5 相と VO_2 相が僅かな成膜条件の違いで変態すること或いは共存する可能性を示唆している。

Fig. 4 は Fig. 1 (b) に示した成膜時間 3 min の薄膜の TEM 像 (a), (b), (c) 及び表面の SEM 像 (d) である。Fig. 4 (a) の断面像から膜厚は 35 nm 程度であり表面は滑らかである。また (d) の SEM 像からも表面が滑らかで平坦な表面形態であることがわかる。また (b) の高分解格子像において V_2O_5 及び Al_2O_3 基板の (012) 面の格子が両者の界面において連続しており、 V_2O_5 結晶が良好にエピタキシャル成長している様子がわかる。(c) の回折スポット像から評価した格子長は XRD から評価した軸長とはほぼ一致している。

薄膜の化学結合状態を示す XPS スペクトルを **Fig. 5** に示す。ここでは V 原子の $V2p_{3/2}$, $V2p_{1/2}$ 及び O 原子の $O1s$ に対応するピークを示した。本測定は Ar イオンエッチング (1 kV, 30 s) を実施後に得た信号である。V 原子の化学結

Fig. 6 Resistance changes against temperature (R-T) upon heating for V_2O_5 film shown in Fig. 1 (a)~(c). R-T's for V_2O_5 films deposited under higher substrate temperatures of 465°C and 500°C are also shown as (d) and (e).

合状態は $V2p_{3/2}$ ピークによって検討できる¹³⁾。Fig. 5 の $V2p_{3/2}$ ピークはカーブフィッティングの結果からわかるように、513.5 eV のメインピークと 515.8 eV 及び 517.0 eV のサブピークの重ね合わせとして良く近似できる。513.5 eV は V^{3+} に対応する結合エネルギーとして報告されている 515.0 eV に比べて低い^{13,14)}、 V_2O_5 結晶中の V^{3+} は 512.7 eV 付近の低エネルギーまで広がるとの報告もあることから¹⁴⁾、 V^{3+} 状態を強く反映するものと考えてよい。一方、515.8 eV 及び 517.0 eV のサブピークはそれぞれ VO_2 における V^{4+} 及び V_2O_5 における V^{5+} 状態によく一致する¹³⁾。したがって、 O_2 流量 0.7 sccm で 3 min 堆積して得られた薄膜は V_2O_5 結晶の V^{3+} 状態がメインであるが、 V^{4+} , V^{5+} といったより高い価数状態が混在していると考えられる。

最後に、試料の抵抗値の温度依存性 (R-T) 測定の結果を **Fig. 6** に示す。Fig. 1 (a)~(c) の薄膜はいずれも室温から 150 K よりも低い温度にかけて通常の半導体に見られる抵抗増加を示したが、急峻な抵抗値の変化即ち MIT 特性を示さなかった。Luo らは c- Al_2O_3 基板上に成長した V_2O_5 薄膜は面内の圧縮性ストレスの影響により MIT の発現が抑制されるとしている⁷⁾。同様に Allimi らも面内ストレスが引張り性となる LTO 単結晶基板上に成長した V_2O_5 薄膜では薄い膜厚から MIT が明瞭に発現する結果を示している^{9,10)}。そこで基板温度を 465°C に上げて 30 min 成膜した V_2O_5 薄膜の R-T 特性を調べた結果、Fig. 6 (d) に示したように 150 K 付近から低温側で抵抗が急峻な増大を示した。150 K は V_2O_5 が結晶変態して高抵抗になる MIT 温度として報告されている 160 K に近く、反応性スパッタ法により作製した V_2O_5 薄膜の低温相転移を実現することができた。更に、基板温度 500 °C で 30 min 成膜した試料は Fig. 6 (e) に示したように 240 K 付近から 80 K 付近にかけて 5 桁に及ぶ抵抗値変化を示した。室温から 350 K にかけて抵抗が増大する金属的な伝導を示している結果と併せて考えれば、基板温度を上げることで V_2O_5 の結晶性が向上し、 V_2O_5 に特徴的な金属的な伝導性か

ら高抵抗へと転移する試料を作製できることが示された。抵抗の増加が始まる温度が240 K と高い原因としては、前述のように膜厚増加に伴い格子長が変化し、膜中の一部に VO_2 結晶の成長が生じることに起因することが考えられる。今後、膜厚変化に伴う結晶の変化を丹念に調べる必要がある。

4. 結 言

反応性スパッタ法においてピエゾバルブ方式マスフローコントローラを導入して c- Al_2O_3 基板上へバナジウム酸化膜の堆積を行ない、酸素流量制御によって V_2O_3 結晶薄膜のエピタキシャル成長を達成した。 V_2O_3 は Al_2O_3 と同一の結晶型を有することから15 nm の膜厚において良好な結晶配向を示した。一方、膜厚の増加や酸素流量の僅かな増加によって VO_2 へと変化していく様子を示した。膜の化学結合状態は V^{3+} が主であったが V^{4+} , V^{5+} の混在が見られ、酸化度の異なる相の共存が起こり易いことが示唆された。作製した試料の抵抗-温度特性を測定した結果、薄い膜においては急峻な MIT 特性を示さなかったが、より高い基板温度で膜厚を厚くした場合は抵抗値の急峻な増大を伴う MIT が発現した。今後、 V_2O_3 薄膜の結晶性の向上について研究を進めることで、 V_2O_3 薄膜の応用と共にバナジウム酸化膜の酸化状態制御の進展を図る。

謝辞

本研究の XRD, SEM 及び XPS 測定は東海大学・未来科学技術共同研究センターにおいて実施された。本研究は日本

学術振興会科学研究費補助金（基盤研究 C，課題番号 20560016）の援助を受けて行なわれた。

〔文 献〕

- 1) F. J. Morin: Phys. Rev. Lett., **3** (1959) 34.
- 2) C. H. Griffiths and H. K. Eastwood: J. Appl. Phys., **45** (1974) 2201.
- 3) A. Zylbersztein and N. F. Mott: Phys. Rev. B, **11** (1975) 4383.
- 4) P. D. Dernier and M. Marezio: Phys. Rev. B, **2** (1970) 3771.
- 5) S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosugi and S. Kachi: Phys. Rev. B, **41** (1990) 4993.
- 6) M. M. Qazilbash, M. Brehm, B-G Chae, P-C Ho, G. O. Andreev, B-J Kim, S. J. Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, H-T Kim and D. N. Basov: Science, **38** (2007) 1750.
- 7) Q. Luo, Q. Guo and E. G. Wang: Appl. Phys. Lett., **84** (2004) 2337.
- 8) C. Grygiel, Ch. Simon, B. Mercey, W. Prellier, R. Fresard and P. Limelette: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 262103.
- 9) B. S. Allimi, S. P. Alpay, C. K. Xie, B. O. Wells, J. I. Budnick and D. M. Pease: Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 202105.
- 10) B. S. Allimi, M. Aindow and S. P. Alpay: Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 112109.
- 11) C. Muller, A. A. Nateprov, M. Klemm, A. Wixforth, R. Tidecks and S. Horn: J. Appl. Phys., **103** (2008) 063705.
- 12) I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Tsuchiya, T. Nakajima, M. Sohma and T. Kumagai: Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) 1022.
- 13) M. Demeter, M. Neumann and W. Reichelt: Surf. Sci., **454-456** (2000) 41.
- 14) S. Surnev, M. G. Ramsey and F. P. Netzer: Progress in Surf. Sci., **73** (2003) 117.