

論文の内容の要旨

論文題目「Study on Effect of Substrate Biasing on Crystalline Growth and Insulator-Metal Transition Properties of Vanadium Dioxide Films on Sapphire Substrates」

(基板バイアス印加法によるサファイア基板上への二酸化バナジウム薄膜の結晶成長と絶縁体-金属転移特性に関する研究)

学位申請者 NURUL HANIS BINTI AZHAN

キーワード：二酸化バナジウム，絶縁体-金属転移，転移温度制御，格子長変化，
基板バイアス

遷移金属酸化物の一つである二酸化バナジウム(Vanadium dioxide: VO_2)は 68°C で絶縁体-金属転移(Insulator-Metal Transition: IMT)を生じ、抵抗率が数桁に亘って急峻に変化する特性を有することから、その電子素子への応用を目指した研究が盛んに実施されている。更に、 VO_2 は IMT に伴い赤外光透過率も大きく変化するため、赤外線検知用のボロメーターや調光機能を有するスマートウィンドウなど光学的な応用への期待も大きい。 VO_2 の IMT は低温時の単斜相構造から高温時の正方晶構造への構造相転移に付随して生じるため、単結晶では構造変化によるクラックの生成が問題となる。したがって、 VO_2 の工学的応用には構造相転移の繰り返しに対して耐久性を備えた薄膜化が有効であり、様々な薄膜堆積方法を用いて結晶性 VO_2 薄膜を作製する試みが成されてきた。しかしながら、IMT が生じる転移温度が室温よりも高いことから、応用を促進するためには室温付近まで転移温度を低下させる必要性があり、近年になって転移温度制御の方法が盛んに研究されてきた。現在までに、転移温度制御のために VO_2 薄膜への不純物ドーピング法と基板との格子整合に基づく格子長変化を利用する方法の二つが主に提案されている。しかし、不純物ドーピング法では転移温度シフトに伴う転移特性の鈍化が著しく、基板との格子整合に基づく格子長変化を利用する方法では、臨界膜厚以上で格子緩和が生じて転移温度制御が効かなくなるという大きな欠点がある。したがって、幅広い VO_2 膜厚に対して抵抗変化の転移幅を維持しながら転移温度制御ができる方法が求められている。

本研究は室温付近において IMT を発現する VO_2 薄膜を作製し、電子素子や光学素子への応用を進展させることを目的として実施した。薄膜堆積法として高周波マグネトロンスパッタ法を用い、基板バイアス印加法を導入することで結晶成長の改善および転移温度制御を目指した。単斜相 VO_2 結晶では V 原子間隔を与える a 軸長が転移温度を決定するこ

とから、 a 軸が面内配向するサファイア(001)面を基板として用いることで、成膜によって生じる面内方向ストレスによる a 軸長変化に基づく転移温度制御を試みた。その結果、基板バイアス電力を増加させることで、転移温度の大幅な低温化を実現した。また、比較的低いバイアス電力において、結晶性に優れ、且つ従来報告に比べ格段に大きな結晶粒が成長する新規な現象を見出した。

本論文は5章で構成されており、各章の内容と成果は以下の通りである。

第1章は序論であり、本研究の対象とした VO_2 の結晶構造及び構造相転移にともなう IMT について説明するとともに、IMT が生じる転移温度制御に関する研究の現状と問題点を述べ、本研究の目的を明らかにした。本研究で適用する高周波基板バイアス印加法について説明し、期待される効果と達成目標を示した。

第2章では、本研究で用いた高周波マグネトロンスパッタ成膜法および基板バイアス印加法について記述した。バイアス印加による VO_2 結晶成長および転移特性の変化を明確化するために、酸素分圧の高い成膜条件を選定した。基板温度をサファイア上の VO_2 結晶成長に適する 400°C 一定として、基板バイアス電力を $0 \sim 40 \text{ W}$ の間で変化させた。作製した VO_2 薄膜の結晶構造およびバンド構造の温度依存性の結果を示した。更に、抵抗値および赤外光透過特性の温度依存性を示し、基板バイアス印加によって構造相転移および IMT の温度依存性が大きく変化することを示した。バイアス印加によって VO_2 結晶成長が促進され、バイアス電力に応じて転移温度シフトが観測された。基板バイアス電力が 40 W では、2桁近い抵抗変化を維持しながら転移温度は約 36°C まで低下し、基板バイアス印加法が転移特性制御に非常に有効であることを示した。

第3章では、第2章で示したサファイア(001)面上の VO_2 薄膜の転移温度がバイアス電力に応じて系統的に変化する要因について検討した。非対称反射 X線回折測定の結果より、バイアス電力 10 W では面内配向した a 軸長が一旦伸び、 20 W 以上になると短縮することを示した。即ち、基板バイアス電力の増加による入射イオンエネルギー増加が VO_2 薄膜に圧縮性ストレスを誘起し、面内格子長の短縮によって転移温度の低温化が生じることが明らかになった。しかし、 30 W を超えるバイアス電力では入射イオンエネルギーが過大となり、酸素欠陥生成が転移特性に影響すると考察された。酸素欠陥の存在は、より低温からの構造相転移を助長し、転移温度の低温化に寄与する反面、転移特性の鈍化をもたらすことがわかった。

第4章では、基板バイアス電力が 10 W のとき、約 70°C の比較的高い転移温度と約3桁の大きな抵抗変化を有する IMT が達成されるとともに、従来報告例のない数 μm 平方サイズの大きな VO_2 結晶粒が成長する現象を見出した。この大きな VO_2 結晶粒は(011)配向した単結晶粒であることが判明した。本研究において、酸素分圧が高い成膜条件に設定したことで、低いバイアス電力では低融点の酸素過剰相が成長初期に存在し、高エネルギー

イオン入射のアシストによって VO₂ の再結晶化が実現されると考察された。このような特異な結晶成長は、酸素分圧の高い成膜条件下で基板バイアス印加による VO₂ 薄膜堆積を行ったことで初めて実現した成果である。

第5章は結論であり、本研究の成果をまとめるとともに、研究を更に発展させるための課題を示した。

以上のように本論文は、汎用性に優れる反応性スパッタ成膜法による VO₂ 薄膜堆積において基板バイアス印加法を適用することで、高エネルギーイオン入射の効果による結晶成長の促進と同時に、面内方向へのストレスによる格子長変化に基づく転移温度制御の効果を示したものである。本論文で示した成果は、幅広い VO₂ 膜厚に対して抵抗変化の転移幅を維持しながら転移温度を制御できる新規な方法を提示したものであり、VO₂ 薄膜の電子素子や光学素子応用への進展に貢献するものである。