The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Crystal growth of transition metal oxide thin films on two-dimensional layered hexagonal boron nitride and their device application
Author(s)	玄地, 真悟
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92223
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　玄　地　真　悟　）	
論文題名	Crystal growth of transition metal oxide thin films on two-dimensional layered hexagonal boron nitride and their device application （二次元層状六方晶窒化ホウ素上への遷移金属酸化物薄膜結晶成長と素子応用）

論文内容の要旨

3d遷移金属酸化物には数桁もの抵抗変化を伴う金属-絶縁体相転移を示す材料があり、新奇素子応用が薄膜物性と共に注目されている。素子応用に適した明瞭な相転移特性を発現する薄膜結晶を得るには、薄膜物質と基板物質の間で、結晶構造や格子定数の良好な格子整合が求められているが、多様な結晶構造と格子定数を有する遷移金属酸化物群に対し基板となる物質の組み合わせは限定的で、良質な遷移金属酸化物の薄膜結晶成長における制約が存在する。

こうした制約に囚われない自由自在な遷移金属酸化物薄膜結晶成長を目指して、新基板材料として各層が弱い結合力で結合し、化学的安定性や転写性に優れた二次元層状の六方晶窒化ホウ素（hBN）に薄膜成長基板として着目し、具体的に以下のことを達成した。

（1）金属-絶縁体相転移を示す異なる結晶構造、格子定数を持つ3種類のVO_2、Fe_3O_4、$NdNiO_3$をそれぞれhBN上でパルスレーザー堆積法により成長させた結果、3種類全てで薄膜相転移特性の観測に成功した。また、いずれの薄膜成長面もhBN(001)面とそれぞれ13%（VO_2）、5%（Fe_3O_4）,7%($NdNiO_3$)もの格子不整合が推定されるにも関わらず、界面近傍で格子配列を維持した状態で薄膜が成長することを発見した。また、通常の酸化物基板上への酸化物の薄膜結晶成長においては、界面格子歪みにより薄膜の転移温度は通常大きく変化するが、hBN上に成長させた酸化物薄膜の転移温度はいずれの場合もバルク単結晶のそれと同等であり界面格子束縛が無視できるほど小さいこと示す結果を得た。加えて、成長した酸化物薄膜結晶の成長面は表面エネルギーが低いことから、hBN表面では結合力が弱く、その表面上では格子整合性を無視した薄膜結晶成長が実現可能であることが結論づけられた。またこの知見により、hBN結晶が、結晶構造の異なる多様な物質群に対する結晶成長用の基板としての汎用的に利用できることを示した。

（2）（1）の結晶成長でhBN上に成長させたVO_2薄膜結晶において、相転移特性を決める金属ドメインのサイズ同定を行った。平均サイズはサブミクロスケール(約500 nm)であり、通常の格子不整合の大きな薄膜結晶成長の場合と比して、非常にサイズの大きな金属ドメイン形成が実現可能なことを発見した。加えて、ミクロスケールのリソグラフィーによる2端子電極付き細線構造形成により、この大きな金属ドメインを用いた金属ドメイン閉じ込めに伴う急峻な温度誘起抵抗変化を発見した。この結果から、マイクロ構造形成による急峻変化デバイスの可能性を提示した。

（3）（2）の結果をもとに、数マイクロスケールにドメインを閉じ込めたVO_2/hBN二端子素子において、電圧印加に伴うジュール加熱により少数～単一ドメインの相転移を反映した階段状電流変化を観測した。ドメイン生成の様子を光学顕微鏡でオペランド観察することも成功し、個々ドメインの素子応用展開を実証した。

（4）二次元層状物質の弱い表面結合力に起因する剥離/転写性を利用し、酸化物薄膜/hBN積層構造を、金、紙、ポリマーなど種々の材料上への自在な転写に成功し、転写後も相転移特性が維持されることを発見した。これらの結果から、従来困難であった酸化物薄膜結晶のフレキシブルエレクトロニクスへの道を拓いた。

以上(1)～(4)を通じて、遷移金属酸化物結晶成長と二次元層状物質の新規結晶成長様式を見出すとともに、その性質を利用した素子応用実証に成功し、新たな応用可能性を提示することに成功した。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　玄　地　真　悟　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教 授	田 中 秀 和
	副 査	教 授	芦 田 昌 明
	副 査	教 授	石 原 一

論文審査の結果の要旨

金属-絶縁体相転移を示す3d軌道に電子を有する遷移金属酸化物材料であるVO_2、Fe_3O_4、$NdNiO_3$はいずれもその巨大な物性変化を用いたスイッチ素子やメモリ素子等の応用展開が精力的に研究されており、明瞭な相転移特性を示す薄膜の作製が不可欠である。薄膜成長において基板と薄膜の界面格子不整合は薄膜相転移特性の鈍化に繋がるため、界面格子整合の良い単結晶基板が従来使用されていた。しかし、限定的な成長基板と薄膜材料の組み合わせは高品質薄膜合成における現状大きな障壁であり、それを取り払うことで新規材料探索の発展が期待される。

申請者の玄地氏は、二次元六方晶窒化ホウ素（hBN）を用いてこの問題の解決に取り組み博士研究を行った。玄地氏は、パルスレーザー堆積法を用いてVO_2、Fe_3O_4、$NdNiO_3$の3種類の結晶構造、格子定数が異なる薄膜材料をhBN上で成長させ、その結晶性や相転移特性を調べた。成長させた薄膜結晶の結晶性を、ラマン分光法、原子間力顕微鏡、透過型電子顕微鏡により多角的に評価し、相転移特性は電気伝導特性測定より評価を行った結果、hBN上では3種類全ての薄膜成長が実現し、成長させたいずれの薄膜材料も明瞭な相転移に伴う抵抗変化を示すことを見出した。特に、従来は歪みに敏感な遷移金属酸化物薄膜いずれの相転移特性でも転移温度はバルクと同等であることを見出したことは重要な知見であり、断面電子顕微鏡像解析による結晶成長面の結果と併せて界面格子束縛が少ない自在な薄膜成長が実現したと結論付けられた。これは、hBNが従来の二次元性による他材料上への貼り付け等のみならず、種々の遷移金属酸化物薄膜に対する汎用結晶成長基板としての機能を有することを初めて示した。

さらに、相転移特性を決定づける重要な空間単位である金属ドメインサイズの同定をhBN上VO_2薄膜において行い、サブミクロスケール（平均サイズ：約500 nm）のドメインがhBN上VO_2薄膜の相転移特性を決定することを明らかにした。解明したドメインサイズを基に2端子電極付き細線を設計し、温度変化によりミクロスケールでも金属ドメインの閉じ込めに伴う1-2桁もの相転移による一段飛び巨大抵抗変化を引き出すことに成功した。また、この知見を基に金属ドメイン閉じ込めを利用した室温電圧印加によるジュール加熱相転移スイッチ素子も作製した。結果、個々のドメインの相転移を反映した電流-電圧スイッチ特性が達成され、ドメイン出現は同時観察によるオペランド観察からも確認された。

加えて、玄地氏は薄膜/hBN積層構造のフレキシブル・貼り付け素子への応用を見据えた展開にも取り組み、ポリマーや紙等の薄膜結晶の直接的な成長が困難な材料上にも転写することに成功し、転写後も相転移特性が維持されていることを初めて発見した。

これらの結果は、hBNが種々の遷移金属酸化物材料に対する自由自在な薄膜成長場であることを示し、かつhBNと遷移金属酸化物薄膜の融合による素子応用展開における重要な知見を与えるもので、薄膜結晶成長の新しい学術分野の発展に寄与するものである。

以上の結果より、本学位論文を博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。