

ミスト CVD によるスマートウィンドウやサーモクロミック応用 に向けた N ドープ VO₂ 薄膜の形成及び物性評価

Growth and characterization of N-doped VO₂ thin films for the thermochromic and smart windows by the mist chemical vapor deposition.

京工繊大¹, °加納 大成¹, 新田 悠汰¹, 西中 浩之¹, 吉本 昌広¹

Kyoto Inst. of Tech.¹, °Taisei Kano¹, Yuta Arata¹, Hiroyuki Nishinaka¹, and Masahiro Yoshimoto¹

E-mail: m3621018@edu.kit.ac.jp

二酸化バナジウム(VO₂)は金属絶縁体転移が約 67°C で発生すると Morin によって報告[1]されて以来、数多くの研究がなされてきた。金属絶縁体転移を引き起こすトリガーとして、熱や電気、光等があり、転移によって光学的特性及び電気特性が大幅に変化する。この変化を利用して、幅広い製品に向けた研究がなされており、特に転移による赤外領域の透過率の変化を利用するスマートウィンドウは、外気温が高いときに室内への赤外線侵入を防ぐことができる。しかし、転移温度が約 67°C と室温よりやや高温であるために、スマートウィンドウの実用化の妨げとなっている。そのため、転移温度を下げる試みとして、VO₂ への N,F,Mo ドープなどの様々な試みや理論計算がなされてきた。

そこで、本研究では数多くの理論計算及び、ミスト CVD での無機酸化物へのドーピング報告例[2]がある窒素(N)ドープに注目した。先行報告[3]では真空系である PLD により N ドープ VO₂ を成膜し転移温度を 50°C まで減少させているが、室温に比べ依然高い結果である。また、Arata らによる合成雲母上に成膜した VO₂ の曲げの影響についての報告[4]では、転移温度がわずかに変化するのみであった。そのため、本研究ではミスト CVD を用いて N ドープを行い VO₂ の転移温度を室温近くの 30°C 付近まで大幅に低下させることを目標とし、電気的特性及び光学的特性について評価を行った。

まず、Arata らの報告[4]を参考に N ドープ VO₂ 薄膜を配向成長させるために SnO₂ バッファ層を合成雲母上に形成し、SnO₂ バッファ層上に N ドープ VO₂ 薄膜を成長させた。XRD2θ-ω 測定によりバッファ層に用いている SnO₂(100)及び VO₂(010)のピークが観測され、これは Arata らの報告内容と一致する結果となった。また、SIMS 測定により、425°C で成長した N ドープサンプルには窒素がおおよそ 10²⁰ cm⁻³ 含まれていることが分かり、N ドープ VO₂ 薄膜の成長に成功した。

次に転移温度の変化を評価するために温度-抵抗特性の計測を行った。425°C で薄膜成長を行ったサンプルでは、先行報告[3]を大幅に超える室温に近い 30°C での金属絶縁体転移を観測することができた。これは先行報告よりも 20°C 低い値であり、VO₂ 薄膜のスマートウィンドウの応用可能性を示すものである。また、450°C で薄膜成長を行ったサンプルでは、先行報告と同じ 50°C での転移が観測された。Fig.1 には 425°C で成膜した N ドープ及びアンドープの温度-抵抗特性の測定結果を示している。

サーモクロミックやスマートウィンドウへの応用可能性を調査するために、成膜したサンプルに対し光学的特性の評価も行った。温度-分光透過率測定により、電気的特性と同じく 425°C で成膜したサンプルにおいて 30°C 付近での転移に伴う赤外領域の透過率の変化を観測した(Fig.2)。

[1] F. J. Morin, Phys. Rev. Lett. 3, 34-36 (1959).

[2] J.G. Lu et al, Chemical Physics Letters 441 68-71 (2007).

[3] Simon Chouteau et al, Applied Surface Science Volume 554, 149661 (2021).

[4] Yuta Arata et al, ACS Omega 7 (45), 41768-41774(2022).

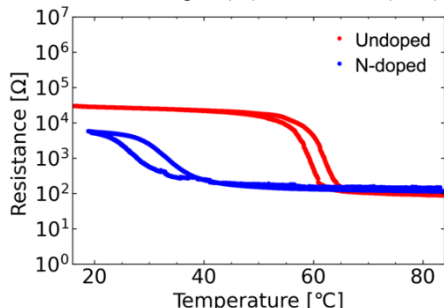


Fig.1. Resistance - Temperature characteristics of Undoped and N-doped VO₂ thin films.

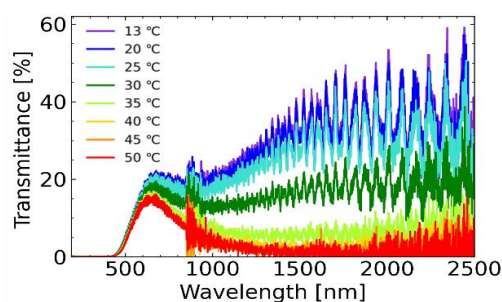


Fig.2. Temperature-Transmittance Change of N-doped VO₂ thin films growth at 425°C