

WをドーピングしたナノVO₂のXAFSによる 局所結晶構造解析と転移温度低温化メカニズム解明

苗 蕾¹⁾、陳 如¹⁾、種村 榮^{1),2)}、

橋本 忍³⁾、町野達也³⁾、村松拓人³⁾、皆合哲男⁴⁾

1桂林電子技術大学 材料科学与工程専攻、2 JFCC、

3 名古屋工業大学 物質工学専攻、4 日本板硝子(株) 研究開発部・日本統括部

背景・経緯

1) 研究背景

- 強相関物質の一つであるBulk 薄膜形状のVO₂ (バナディア)は、周囲温度(約68°C)によってモノクリニック結晶(半導体・絶縁体:M)相からテトラゴナル結晶(金属:R)相に相転移¹⁾(MIT転移とかMott絶縁体相転移)し、熱調光材料感熱センサー、電気・光スイッチなどopto-electronics分野やenergy management分野で注目²⁾。
- バナディアに4f電子を有する金属(例えばW,Mo等)のドーピングで相転移温度を低温化でき、さらに調光特性(調光高速化、調光幅、調光効率など)が改良できる³⁾。
- W_xV_{1-x}O₂ bulk材のW⁶⁺ イオン添加によるMIT温度低下メカニズムには、添加W原子周りの“局所構造揺らぎ”に関する3仮説あり⁴⁾⁻⁶⁾、未決着。
- ナノ化されたバナディアに関しては、ナノ化による電子構造の離散化の影響等が相転移に至る局所構造にどこまで及ぶのか不明で、上記のbulk・薄膜での3仮説のいずれが適用できるかを含め学術上解明すべき重要な課題。

2) 研究目的

あいちSRを用いたXAFS測定によって、化学的湿式法(水熱法)で合成され試料のW-dopingによる大きなMIT低下(103 K/at% W、1.0-2.0 at% 領域)を実現したV_{1-x}W_xO₂ (M/R)純粋相 nanorodsの集合粉体⁷⁾を対象に、バナディア・ナノロッド結晶中の酸素とバナジウム、添加金属とバナジウム、さらには添加金属とマトリックス・バナディア中の酸素との距離(結合距離)等の局所構造を精密解析し、ナノ・バナディアの添加金属による相転移低温化のメカニズムの解明を目的とする。

結果

○材料合成法、得られた異なったW添加level(X= 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0,及び 10.0 at %W)の試料について、その構成粒子形態、及び相転移前後での結晶構造と相転移温度については論文⁷⁾で明らかにした。尚、W添加level(X= 1.0, 2.0, 4.0 及び 6.0 at% W) 試料で観察されたMIT温度、及びdoping効果を Table 1 に再現した。doping効果値として、X= 1.0-2.0 at%W の範囲で、bulk及び薄膜で知られている従来値を凌駕する最大値103 K/at% W が得られた⁷⁾。

Table 1. Observed MIT temperature and doping efficiency vs W-doping level

W dopant in the precursor solution	W dopant in the final product	phase transition temperature	doping efficiency
1.0 at%	0.93 at%	300-310 K	
2.0 at%	1.66 at%	220-240 K	103 K/at% W
4.0 at%	3.00 at%	170-180 K	41 K/at% W
6.0 at%	4.61 at%	140-150 K	19 K/at% W

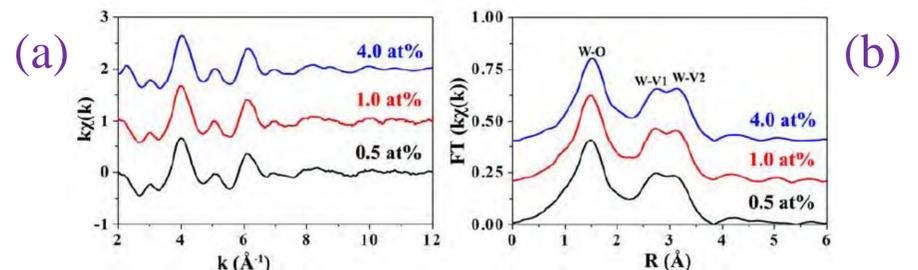


Fig.1. W L3-edge XAFS oscillations and their Fourier transforms (FTs) for the V_{1-x}W_xO₂

○あいちSRにより得られたV_{1-x}W_xO₂ 試料(X= 0.5, 1.0, 4.0 at%W)のXAFS W L₃-edgeの振動形状をFig. 1a に示す。WによるV置換の形状に似る。特にそれはkが3.5-7.5 Å⁻¹範囲で顕著である。この様相はFig.1bに示されたFT変換図において一層明確となる。W-置換 M₁ 相では1.0-2.0 Å のR 範囲で明らかなW-O peaksの分離が現れる。FT変換図の最初の3つの主peaksはそれぞれ、W-O, W-V1, 及び W-V2 殻に対応する。Fig1の振動形状はR相のV coreをW置換したtetragonal構造モデルで充分fitできる。このことは、Wが低濃度の=0.5at%の場合ですら、添加Wの周りで局所的なrutile構造を取っていることを物語る(VO₂ R相でのV原子の場合と同様)。MIT低温化のメカニズムがrutile構造誘導domainの形成という点から、Wu等のW添加低温化メカニズム⁶⁾を支持するとの示唆を与える。しかし、構造誘導domain形成にナノ構造が果たす正確な役割に関しては未だ解明に至っていない。

[参考文献] 1)F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 3, 34, 2) S. A. Corr, et al, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 6396, 3) C. Z. Wu, et al, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 4509, 4)C. Tang, et al, *Physical Review B*, 1985, 31 1000, 5) X.G. Tan et al, *Sci. Report*, 2012, 2:466, 6) Y. F. Wu, et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 17705, 7) R. Chen, L.Miao, S.Tanemura et al, *J.Mater.Chem.A*,2015, 3, 3726.

期待される効果・社会的インパクト

- W添加 V_{1-x}W_xO₂ のMIT低温化機構に関して、ナノロッドの集合体の様なナノ材料であっても、さらに、たとえ添加levelが僅か0.5at%Wの場合であっても、添加Wの周りに高温層であるrutile構造が局所的に形成されるとの、rutile構造誘導型機構を示唆できたことは、今まで学術上解決されていない低温化機構解明にとって重要な成果。
- これらの知見は、本材料のenergy management材料やopto-electronic材料への応用展開をさらに図る上で、その特性(調光特、感熱特性、熱switchin特性等)向上への物性論的な指導原理をもたらす貴重でimpactの大きなもの。