



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

Local Crystal Structure of W-doped Nano VO₂ Analyzed by XAFS and Mechanism of
the Depression of Metal-Insulator Phase Change Temperature

苗 薈¹⁾、陳 如¹⁾、種村 榮^{1),2)}、橋本 忍³⁾、町野達也³⁾、
村松拓人³⁾、皆合哲夫⁴⁾

Lei Miao¹⁾, Ru Chen¹⁾, Sakae Tanemura^{1),2)}, Shinobu Hashimoto³⁾, Tatsuya Matino³⁾,
Takuto Muramatsu³⁾, and Tetsuo Minaai⁴⁾

1 桂林電子技術大学 材料科学与工程専攻、2 ファインセラミックスセンター、
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

1 Dept. of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology,
2 Japan Fine Ceramics Centre, 3 Dept. of Material Engineering, Nagoya Institute of
Technology, 4 Japanese Centre for Research & Development, Nippon Sheet Glass Co.
Ltd.

1. 測定実施日

2015 年 1 月 29 日 10 時 – 6 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

2015 年 1 月 30 日 10 時 – 6 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

2. 概要

相転移温度 (T_c) の W 添加による大きな低下 (103 K/at% W, 1.0-2.0 at% 領域) を実現する $V_{1-x}W_xO_2$ 単一相 (単斜晶系の結晶相 (半導体・絶縁体 : 以後、M 相) から正方晶系の結晶相 (金属 (ルチル型) : 以後 R 相) に相転移する物質 : 以後 (M/R) と記載) nanorods を合成できた。このような大きな T_c 低下の理由は議論が現在も続いており、解明すべき課題である。このため、本研究では W 添加量と T_c 低下の関連解明を $V_{1-x}W_xO_2$ (M/R) 単一相試料中の W 及び V 原子群周りでの局所構造を XAFS (X-ray absorption fine structure) によって明らかにする。

3. 背景と研究目的

強相関物質の一つである Bulk・薄膜形状の二酸化バナジウム (バナディウム)

は、周囲温度(約 68°C)において単斜晶系の結晶相から正方晶系の結晶相に相転移する(金属-絶縁体転移(MIT)あるいは Mott 絶縁体相転移と言われる現象¹⁾) 特異な材料である。本材料は、この性質から熱調光材料、感熱センサー、電気・光スイッチなど energy management 分野や optoelectronics 分野で注目されている²⁾。また、バナディアに 4f 電子を有する金属(例えば W, Mo 等)を添加することにより相転移温度を低温化でき、さらに調光特性(調光高速化、調光幅など)が改良できることが実験的に知られている³⁾。

$W_xV_{1-x}O_2$ bulk 材への W^{6+} イオン添加による MIT 温度低下メカニズムは、以下のように考えられている。

- ①結晶中での典型的な $V^{4+}-V^{4+}$ dimers の崩壊に伴って起きる単斜晶系半導体相の局所的不安定性⁴⁾
- ②孤立した W^{6+} 添加イオンが近くの対称性の高い単斜晶系 VO_2 結晶格子を、テ 正方晶系金属結晶へ転移するように駆動する働きをする⁵⁾
- ③ VO_2 中への W^{6+} イオン注入が V^{4+} から V^{3+} へ還元を伴う⁶⁾
- ④たとえ僅かな W^{6+} イオン添加であっても、添加 W の周りに出現する局所的なルチル構造を原因とする構造誘導ドメインが形成される⁶⁾

しかし、いずれも決定的な決め手が無く未だに議論が続いている。特に、本研究の対象となっている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がどこまで及ぶのかが全く不明で、上記の bulk・薄膜でのメカニズムがそのまま適用できるか否かは学術上も解明すべき重要な課題である。

今回の実験では、化学的湿式法(ソルボサーマル法)で合成された、W 添加により相転移温度(T_c)が大きく低下(103 K/at% W、1.0-2.0 at% 領域)した $V_{1-x}W_xO_2$ (M/R)単一相 nanorods の集合粉体⁷⁾を対象とした。バナディア・nanorods 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であるバナディア中の酸素との距離(結合距離)等を AichiSR での XAFS 測定によって精密解析し、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した。

4. 実験内容

化学的湿式法(ソルボサーマル法)⁷⁾により、 $V_{1-x}W_xO_2$ (M/R)単一相 nanorods

を合成した（濃紺色の析出物）。この時、W の添加量 x (at%)は、0.0（試料 a）、0.5（試料 b）、1.0（試料 c）、2.0（試料 d）、4.0（試料 e）、6.0（試料 f）、10.0（試料 g）である。それぞれ 3 回脱イオン水と無水アルコールで洗浄した後、5 分間遠心分離（6000rpm）した。その残滓物を 4 時間 60°C で真空乾燥し、それを粉碎後ペレット状に整形したものを XAFS の測定試料とした。尚、W 添加による 103 K/at% W にも達する大きな MIT 温度低下は、x=1.0-2.0 at% 領域、autoclave 温度 270°C、保持時間 72 時間の試料で認められた⁷⁾。今回の AichiSR での XAFS 測定は W 添加レベル x= 0.5, 1.0, 4.0 at%の試料を用いた。

5. 結果および考察

1) 粒子形態及び相転移前後での結晶構造と相転移温度

W 添加量の異なる試料粒子の SEM による形態、及び粒径分布 histogram 観察結果⁷⁾から、以下が結論される：

- ① $V_{1-x}W_xO_2$ x=0 at%の試料（W 添加無し）では block 及び snowflake 状の VO_2 （M相）が観察されるが、x=0.5 at%の試料では rod 形状結晶（直径約 400 nm、長さ 5 μ m）が支配的となる
- ② W 添加量を 1.0 から 2.0 at%迄増加させると、 VO_2 （R相）nanorods の aspect 比は約 5 から 10 に増加し長尺の形態が得られる。この結果は W 添加が粒成長を促進させると共に、長尺方向への結晶成長が促進される
- ③ W 添加量を x=4.0 から 10.0 at%に増大させると、逆に W 添加が粒成長や長尺方向への選択的成長を阻害するようになり、aspect 比は結果として減少する

SPring-8 を用いて得た W 添加量 x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0 at%の試料（autoclave 温度 280°C、72 時間保持）の温度変化環境下 XRD（波長 $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ ）より、 $2\theta = 8.7 \sim 9.3^\circ$ 、及び $2\theta = 8.7 \sim 9.4^\circ$ 範囲に見られる M 相及び R 相のピーク分離（前者は M 相 011 反射と R 相 110 反射、後者は M 相 130 反射と R 相の 310 反射と 002 反射）から相転移温度判定⁷⁾をおこなった。さらに、次式で定義される η 値で W 添加による MIT 低温化の効果（doping 効果）を評価した⁷⁾。その結果を Table 1 に示す⁷⁾。

$$\eta = \{T_c(j) - T_c(i)\} / \{W(j) - W(i)\}$$

ここで、 $T_c(j)$ 及び $T_c(i)$ は試料 j 及び i の MIT 温度、 $W(j)$ 及び $W(i)$ は試料 j 及び i の添加量 x 値を指す。

Table 1 Observed MIT temperature and doping efficiency vs W-doping level
W-doped level (at %)

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

x が 1 at% から 2 at% に増加する時 η は ~ 103 K/at% W と大きな低下効率を示す。

2) AichiSR による W-L₃ 端 EXAFS スペクトル

Fig.1(a)に W 添加量 x=0.5, 1.0, 4.0 at% の V_{1-x}W_xO₂ 試料の W-L₃ 端の EXAFS スペクトルを示す。W 添加に伴う W-L₃ 端 EXAFS スペクトルの形状は互いに類似している。特に k が 3.5-7.5 Å⁻¹ 範囲で顕著である。この様相は Fig.1(b) に示すフーリエ変換図において一層はっきりする。フーリエ変換図の最初の 3 つの主ピークはそれぞれ、W-O, W-V1, W-V2 の原子相関に対応する。Fig.1(b) の振動形状は R 相の V core を W 置換した正方晶系の結晶構造モデルで充分 fit できる。このことは、VO₂ R 相での V 原子がそうである様に、W が x=0.5 at% の低濃度の場合であっても、添加 W の周りで局所的にはルチル構造を取っていることを示唆している。こうした構造誘導 domain の形成という観点からは、Wu 等が提案している W 添加低温化メカニズム⁶⁾を支持するものといえる。

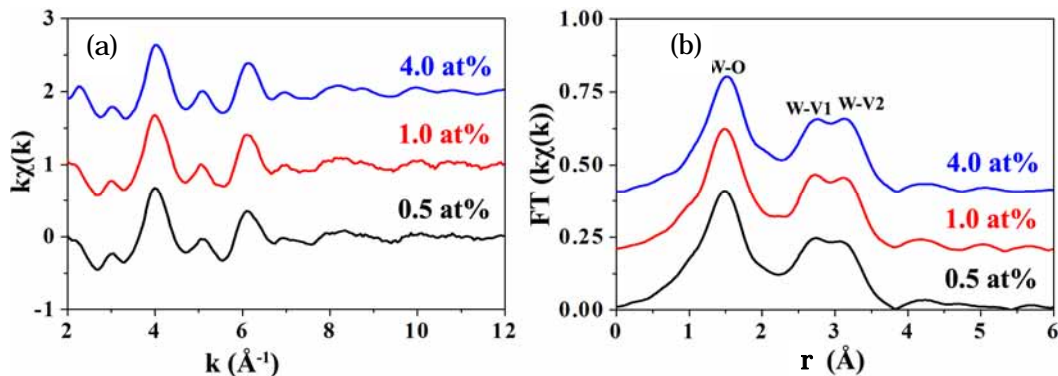


Fig.1 The W L₃-edge XAFS oscillations (a) and their Fourier transforms (FTs) (b) for the V_{1-x}W_xO₂ samples

3) AichiSR による V-K 端 EXAFS スペクトル

Fig.2(a), (b)に V_{1-x}W_xO₂ 試料の V-K 端 EXAFS スペクトル及びフーリエ変換図を示す。フーリエ変換図は W 添加量 x が 0.5 から 1.0 at% に増大するに従って大きく変化する。添加量 x=0.5 at% では V-K 端 EXAFS スペクトルの k が 4.5

～5.8 Å⁻¹ の範囲で他と異なる微細構造が出現した。そのフーリエ変換図で見られる $r=1.4$ Å 近傍での非対称的な V-O ピークは、M 相と R 相が共存していることを示唆していると考えられる。W 添加量 x が 1.0 at% に達すると、局所構造は完全にルチル構造に変態する。Fig.2 の振動は R 相のそれと良く fit する。W 添加量 $x=0.5$ at% の試料で $r=1.4$ Å に出現する非対称な V-O ピークは、W 添加量 $x=1.0$ 及び 4.0 at% では比較的対称なピークに変わる。

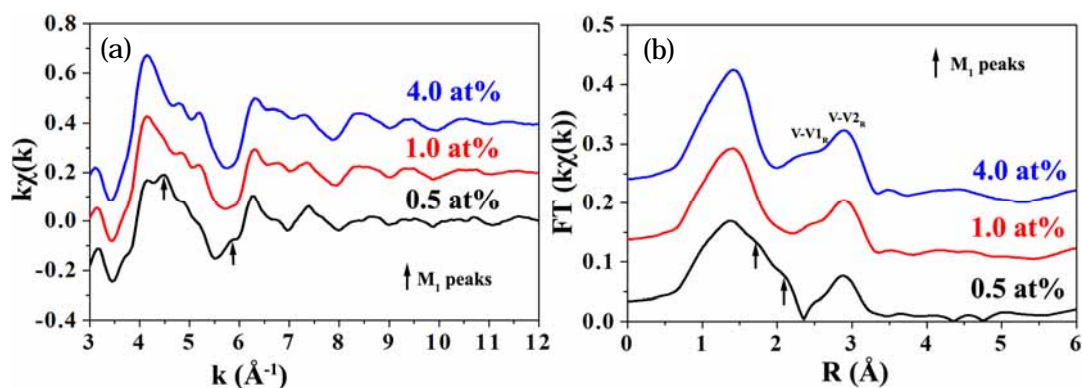


Fig.2 The V K-edge XAFS oscillations (a) and their Fourier transforms (FTs) (b) for the $V_{1-x}W_xO_2$ samples

6. 結論

本研究に於いて、簡易な一段階水熱合成法を用いる事により純粋な $V_{1-x}W_xO_2$ (M/R) nanorods ($x=0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 10.0$ at%) を合成できた。W 添加量 x が 1.0-2.0 at% の試料では MIT 温度低下の効率が従来性能を凌ぐ 103 K/at% W に達する場合があった。AichiSR の XAFS 実験結果から、W が低濃度の 0.5at% ですから、 VO_2 (R 相) での V 原子がそうである様に、添加 W の周りで局所的にルチル構造を取っていることを示唆している。こうした構造誘導 domain の形成という点からは、Wu 等の W 添加低温化メカニズム⁶⁾ を支持することが示された。しかし、構造誘導 domain 形成に粒子ナノ構造が果たす役割に関して未だ解明に至っていない。

7. 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.