

実験番号：2506040



## ナノポーラス複合機能材料の研究

苗蕾

中国科学院広州能源研究所  
(名古屋工業大学との共同研究で利用)

### 1. 測定実施日

26年2月18日 18:00時 – 22時30分 (1シフト), BL5S1

### 2. 概要

二酸化バナジウムや二酸化カドミウムは、温度変化に対して結晶相転移を起こすが、その場合に材料特性にも大きな変化を起こす。それを利用した熱調光、センサー、発光材料などへの応用が知られている<sup>1)</sup>。本研究の目的は、 $W^{6+}$ イオンをドーブした二酸化バナジウム・ナノロッド集合体 ( $W_xV_{1-x}O_2$  NRA, NRA: Nano Rod Aggregation) のモノクリニック半導体相からテトラゴナル相(ルチル型)への相転移温度が、bulk材のそれに比べて大幅に低温化するメカニズムの解明である。ここでは、第1stepとして、添加量  $x$  を変化させた  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA の、タングステン原子を中心としたローカル構造が添加量  $x$  とともにどのように変化するかを、XAFS法により明らかにすることを試みた。

### 3. 背景と研究目的

既に概要で述べたように、省エネ建築における窓部材としての応用が期待される、金属-絶縁体相転移 (Metal-Insulator Transition、MIT) 物質の中から、二酸化バナジウム( $VO_2$ )を選定し、より高い性能を有する熱調光材料を得るため、 $W_xV_{1-x}O_2$  NRA を作製した。また、今回の実験目的から、多形を有する酸化バナジウムにおいて、常温でモノクリニック相 ( $VO_2$  (M)) のみから成る素性のよいナノ結晶を作製した。この確認には大型放射光施設(SPring-8)の粉末結晶構造解析専用ビームライン(BL44B2)を用いた。一方、我々の作製した  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA の MIT 温度は、 $W_xV_{1-x}O_2$  bulk 材に比較して大幅に低下した。 $W_xV_{1-x}O_2$  bulk 材の  $W^{6+}$  イオン添加による MIT 温度低下メカニズムとしては、

次のような説がある。

- ① Tang *et al*<sup>2)</sup>によると、結晶中での典型的な  $V^{4+}$ - $V^{4+}$  dimers の崩壊に伴って起きるモノクリニック半導体相の局所的不安定性が原因である。
- ② Tan *et al*<sup>3)</sup>によると、EXAFS 解析の結果に基づき、孤立した  $W^{6+}$  添加 ion が近くの対称性の高いモノクリニック  $VO_2$  結晶格子を、テトラゴナル金属相(ルチル型)結晶へ転移するように駆動する働きをする。
- ③ Wu *et al*<sup>4)</sup>によると、同じく EXAFS 解析の結果に基づき、 $VO_2$  中への  $W^{6+}$  イオン 注入が  $V^{4+}$  から  $V^{3+}$  への還元を伴う、及びたとえ僅かな  $W^{6+}$  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 domain の形成による。

しかし、未だに論争が続いている。

かかる背景の下、我々が作製した  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA の大幅な MIT 温度低下のメカニズムを解明することは、本材料の応用を見極める上でも、さらには学術上も大いに興味有るところである。すなわち、前述の bulk 材でのメカニズムのいずれかに相当するのか、あるいは nano 構造であるが故の特異的なメカニズムなのか、Mott 相転移あるいは強相関揺らぎといった本質的なことが原因なのかである。

そのため、作製した低温で  $VO_2$  (M) からのみ成る  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA に対して、(1)  $W$ - $L_3$  edge XAFS スペクトルから  $W$  周りの局所的な対称性を見極めるために、 $W$ - $O$  及び  $W$ - $V$  間距離を  $x$  の関数として調べること、さらには、(2)  $V$   $K$ -edge XAFS スペクトルから、初期のモノクリニック構造からルチル構造への相変態による歪みが、添加量  $x$  とともにどの様に出現するかを見極めるために、 $V$ - $O$  及び  $V$ - $V$  間距離を同じく  $x$  の関数として調べる必要とされる。かかる目的のために、注目する元素の試料中の平均的な局所構造を与える放射光を使った XAFS スペクトルを測定し、fitting による精密解析をすることとした。

#### 4. 実験内容

限られた実験時間及び用いたあいちシンクロトロン光センターの当日の BL 装置状況から、最初の step として、上記①の目的である添加元素タングステン周りの局所構造を調査すべきであろうと判断した。

測定に用意した  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA 試料は  $x$  がそれぞれ、0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2、及び 0.4 の 6 試料であった。参照試料として、構造既知の  $WO_3$  (粉末、試

葉特級) を用意した。XAFS スペクトルの測定には、あいちシンクロトロン光センターの XAFS 用ビームライン (BL5S1、硬 X 線領域専用) を用い、W- $L_3$  edge (約 10.198keV) 近傍の EXAFS スペクトルを、大気中にて透過法、ステップスキャンニング法で測定した。しかし、実際に spectra が得られたのは  $x > 0.05$  の 4 試料であった。

## 5. 結果および考察

### 5.1 $W_xV_{1-x}O_2$ NRA の XAFS スペクトル

タングステンをドーブした  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA ( $x=0.05, 0.1, 0.2,$  及び  $0.4$ ) および参照試料としての  $WO_3$  粉末試料に関して、W- $L_3$  edge (約 10.198keV) 近傍の XAFS スペクトルを測定した。 $x=0.1$  及び  $x=0.4$  から得られた EXAFS スペクトルをそれぞれ図 1 および図 2 に示す。

図 1 から、 $k$  ( $\text{\AA}^{-1}$ )  $\geq 7$  の波数領域で非周期性の振動 (ノイズ) が顕著となっており、質の高いデータが得られていないことがわかる。一方、図 2 は図 1 と比較してノイズ成分は少ないが、フーリエ変換後の動径分布曲線に統一性がなく、目的とした解析結果を得るに至らなかった。これらの原因として、次のようなことが考えられる。すなわち、(a) 試料の厚さが不均一 (被検試料が微量でペレット状に成形できなかったため、テープ上に塗布したものを数枚重ねて使用した)、(b) タングステン含有量が微量 (透過法を適用するための試料調整法の再検討、あるいは蛍光収量法などの測定を検討) などである。

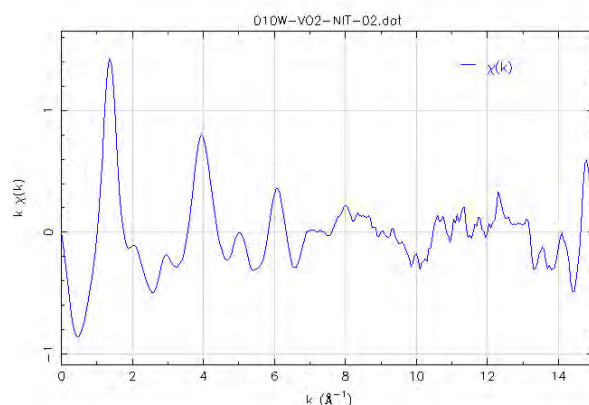


図 1  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA ( $x=0.1$ ) 試料から得られた W- $L_3$  edge EXAFS スペクトル

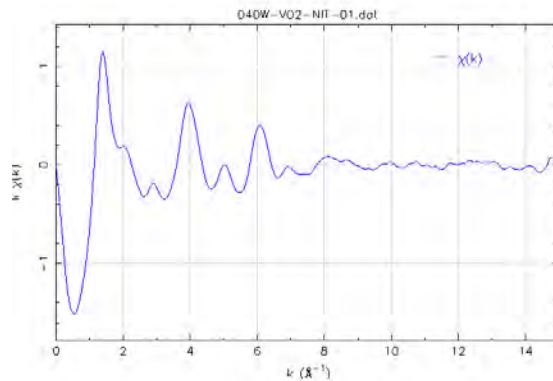


図2  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA ( $x=0.4$ ) 試料から得られた  $W-L_3$  edge EXAFS スペクトル

## 5.2 $WO_3$ の EXAFS スペクトル

参考試料の  $WO_3$  の  $W-L_3$  edge EXAFS スペクトルを図3に示す。この物質のスペクトルは、Tan ら<sup>3)</sup>によって得られたタングステンブロンズ型構造を持つ物質のそれとほぼ同一のプロファイル形状を示しており、解析の結果は以下の様に纏められる：低  $k$  領域 ( $3 - 8$  ( $1/\text{Å}$ )) では、 $4.0$  及び  $6.2$  ( $1/\text{Å}$ ) に  $k\chi(k)$  振動曲線はピークを持ち、それをフーリエ変換した  $FT(k^2\chi(k))$  (図に示していない) では分裂することなく、唯一の突出した  $W-O$  のピークを  $r=1.3\text{Å}$  近傍に有した。

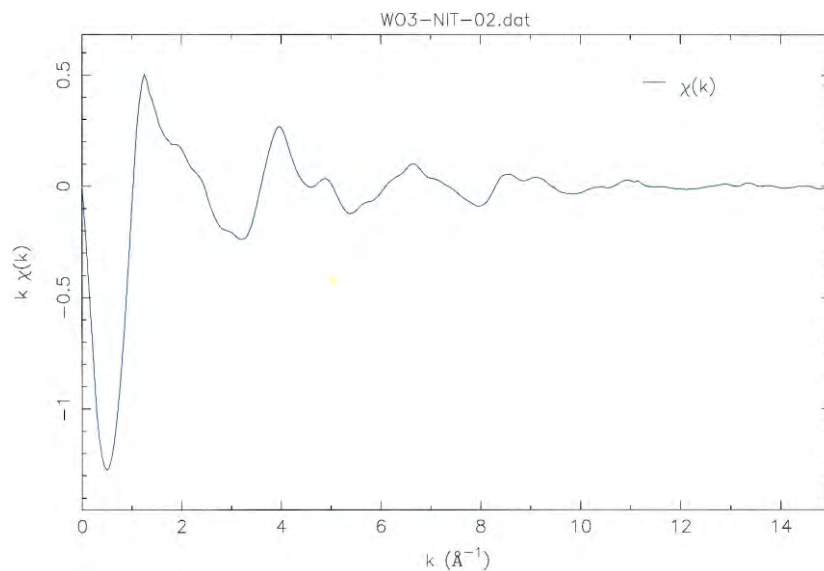


図3  $WO_3$  に関して得られた  $W-L_3$  edge EXAFS スペクトル

## 6.今後の課題

- ①今回測定出来なかった低濃度  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA ( $x=0.001, 0.05$ ) 試料での  $W-L_3$

edge XAFS スペクトルを測定するために試料のペレット化、さらには透過法のみならず蛍光法も試みる必要が有る。これらの新たな測定を加えることにより、W-O 及び W-V 間距離を  $x$  の関数とし精密解析することにより、当初目的である W 周りの局所的な対称性を見極めることを先ず完遂したい

②  $W_xV_{1-x}O_2$  NRA を実験対象にしているのも、既にある bulk の通常物質との差異を明らかにする目的から、W- $L_3$  edge XAFS スペクトルのみならず V-K edge XAFS スペクトルの測定を行う事が必要で(第二目的の完遂)ある。それは、本材料において  $W^{6+}$ イオン添加がもたらすであろう局所的な  $VO_2$  (M) 結晶格子への歪みの全体像把握には必須であり、次回には是非測定を実現したい。

## 7.参考文献

- 1) C.M. Lampert, C.G. Granqvist (Eds.), Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control, SPIE Institutes for Advanced Optical Technologies Vol. IS 4, SPIE – The International Society for Optical Engineering, Bellingham, WA, USA, 1990.
- 2) Tang C., Georgopoulos P., Fine M.E., Cohen J.B., Nygren M., Knapp G. S. and Aldred A. “Local atomic and electronic arrangements in  $W_xV_{1-x}O_2$ ” *Physical Review B* **31** 1000-11 (1985).
- 3) X.G. Tan, T.Yao, R. Lomg, & Y.Xie *et al*, “Unravelling Metal-Insulator Transition Mechanism of  $VO_2$  Triggered by Tungsten Doping, *Sci. Report*, **2**:466(DOI:10.1008/srep 004669), (2012)
- 4) Y. F. Wu, L.L.Fan, W.F.Huang, S.M. Chen, S. Chen, F.H. Chen, C.W. Zou, & Z.Y. Wu, “ Depressed transition temperature of  $W_xV_{1-x}O_2$ ; mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 17705-17714 (DOI: 10.1039/c4cp01661k), (2014).