

TiO₂-VO₂系における異原子価 (Al³⁺, Nb⁵⁺) ドーピングの スピノーダル分解に及ぼす効果

Kinetics of spinodal decomposition in the TiO₂-VO₂ system

The effect of aliovalent (Al³⁺, Nb⁵⁺) doping

尾形 誠¹、村岡 祐治¹、横谷 尚睦¹ (1. 岡山大学院自然科学)

Makoto Ogata¹, Yuji Muraoka¹, Takayoshi Yokoya¹ (1. Okayama Univ.)

E-mail: pcwa5sh9@s.okayama-u.ac.jp

スピノーダル分解は相分離現象の一種である。この分解では周期的な濃度揺らぎが自発的に起こる。スピノーダル分解は構成イオンの拡散速度の差によるので、時間に対する拡散の進行度合いは物質によって異なると理解されている[1]。このことから拡散速度の制御に注目した研究が行われてきた。

本研究では TiO₂-VO₂系スピノーダル分解を対象とした。この系はルチル型正方晶に属し、スピノーダル分解は *c* 軸方向に対してラメラ状に起こる。同じルチルの系の TiO₂-SnO₂系では価数の異なる陽イオン (Al³⁺, Ta⁵⁺) をドーピングした際、相分離の速さに変化が生じることが知られている。Al³⁺ドーピングは相分離を促進し、Ta⁵⁺ドーピングは相分離を抑制する効果がある[2]。我々は TiO₂-VO₂系でも同様の変化が生じるかどうかに興味を持って実験を行った。

試料は固相法を用いて作製した。実験には、TiO₂-VO₂系で最も分解しやすい組成である Ti_{0.4}V_{0.6}O₂ 固溶体を用いた。この固溶体へのドーピング物質として Al₂O₃ (1%mol) ならび Nb₂O₅ (0.5%mol) を選択した。本系の分解は *c* 軸方向に対して起こる[3]。よって、アニール時間による *c* 軸長の変化を調べることで、相分離の進行度合いの違いが分かる。得られた試料は 400℃でアニールした。*c* 軸長は XRD 測定より決定した。その結果、アニール時間に対して Ti_{0.4}V_{0.6}O₂:Al₂O₃ 固溶体は 1h、Ti_{0.4}V_{0.6}O₂ 固溶体は 8h、Ti_{0.4}V_{0.6}O₂:Nb₂O₅ 固溶体は 80h でそれぞれ 2 相に分離する様子が見られた。このことは、Al³⁺ドーピングは相分離を促進し、Nb⁵⁺ドーピングは相分離を抑制する効果があることを示している。この結果は、TiO₂-SnO₂系の場合と同じである。TiO₂-VO₂系でも Al³⁺と Nb⁵⁺のような異原子価により相分離の速さに変化が生じることが分かった。講演では Al³⁺と Nb⁵⁺ドーピングによって相分離の速さに変化が生じた理由を、点欠陥と拡散に注目をして考察する。

<参考文献>

[1] Hui-Chiao Yu, Pouyan Shen, J. Eur. Ceram. Soc. **28** (2008) 91.

[2] T. C. Yuan and A. V. Virkar *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **71** (1988) 12.

[3] Z. Hiroi *et al.*, Chem. Mater. **25** (2013) 2202.