焼成雰囲気中の酸素分圧と膜中残留炭素による還元の重畳効果による酸化バナジウム膜の酸化数制御

Oxidation number control of vanadium oxide film by superimposing effect of partial pressure of oxygen in the firing atmosphere and reduction by residual carbon in the film

中部大工 [1]，名大工 [2] ○(B) 青木保尚 [1]，田橋正浩 [1]，高橋誠 [1]，後藤英雄 [1]，土屋雄司 [2]，吉田隆 [2]

Chubu Univ. [1], Nagoya Univ. [2], ○Aoki Yasunao[1], Masahiro Tahashi[1], Makoto Takahashi[1], Hideo Goto[1], Yuji Tsuchiya[2], and Yutaka Yoshida[2]

E-mail: tahashi@isc.chubu.ac.jp

１．研究背景

酸化バナジウムは金属―絶縁体転移する材料として注目されている。酸化バナジウムは多数の結晶相を有しており，その酸化数によって転移温度は大きく異なる。酸化バナジウムの酸化数の制御は難しく，真空度や焼成雰囲気中の酸素分圧によって得られる酸化バナジウムの試みは多数報告されている[1]。酸化バナジウム膜の作製には PLD 法やスパッタ法など様々な方法での作製が報告されているが，本研究では簡便かつ安価で大面積での膜形成が可能な有機金属分解（Metal-Organic Decomposition: MOD）を採用した。また MOD 法に用いられる原料には有機酸塩などが使用されておりこれには炭素が多く含まれており，膜中に炭素を残留させた状態で熱処理を施すことで酸化物は還元されることが報告されている[2, 3]。

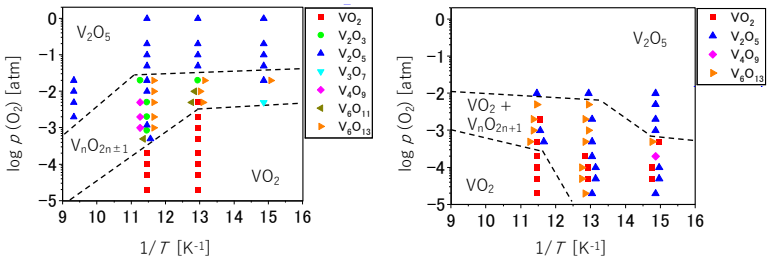
そこで本報では原料溶液に多数の炭素が含まれるナフテン酸バナジウムを採用し、MOD 法により酸化バナジウム膜を作製した。得られる結晶相と膜中に残留される炭素による還元効果および焼成雰囲気中の酸素分圧の関係について調べたので報告する。

２．実験方法

原料にはナフテン酸バナジウムを、基板には石英板を用いた。基板上にナフテン酸バナジウムを回転数 4500 rpm で 30 秒間スピンコートし，ただちに空気中 300 °C で 20 分間の仮焼成を行った。スピンコートから仮焼成の工程を 5 回繰り返すことでプリカーサ膜を作製した。次に得られたプリカーサ膜に窒素ガスと酸素ガスの混合ガスにより調整された酸素分圧のもとで 2 時間の熱処理を施した。その際、酸素分圧は 2×10^{-5}~1 atm、焼成温度は 400~800 ℃で変化させた。一方，比較試料としてあらかじめプリカーサ膜を空気中 600℃で焼成することで膜中の残留炭素を除いた V_2O_5 を作製し，これを前述のプリカーサ膜と同様の条件で熱処理を施した。得られた試料の構造解析には XRD を用いた。

３．実験結果

図 1 にプリカーサおよび V_2O_5 を酸素分圧を変化させた雰囲気中で熱処理を施すことで得られた結晶相を $p(O_2)$-$1/T$ に対してプロットした結果を示す。残留炭素が含まれるプリカーサを熱処理すると，得られる結晶相の領域を隔てる破線の傾きは正の値を示し還元反応であることがわかる。また V_2O_5 と VO_2 の間の領域では，V_6O_{13} などの V_nO_{2n+1} だけでなく V_2O_{2n-1} で表される V_6O_{11} が混在する結果が得られた。一方，V_2O_5 を熱処理した場合には，得られる結晶相の領域を隔てる破線の傾きは負の値を示し酸化反応であることがわかる。V_2O_5 と VO_2 の間の領域で得られる結晶相は，プリカーサ膜の場合とは異なり，V_2O_5, V_4O_9, V_6O_{13} といった V_nO_{2n+1} のみ存在することがわかった。



(a) precursor film　　(b) V_2O_5 film

Fig.1 Equilibrium oxygen partial pressure vs. temperature diagram.

参考文献

[1] Le Ngoc Son, Takashi Tachiki, and Takashi Uchida : Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 025803 (2011).
[2] Anran Guo, *et al.*: J. Mater. Sci., **50**, 2735–2746 (2015).
[3] Van Nhu Hai, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 075506 (2019).

© 2021年 応用物理学会