



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高温高压下におけるV205-V203系からの二酸化バナジウム単結晶の育成
Author(s)	小平, 紘平; 常間地, 功; 島田, 志郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 105, 103-108
Issue Date	1981-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41697
Type	departmental bulletin paper
File Information	105_103-108.pdf



高温高圧下における $V_2O_5-V_2O_3$ 系からの 二酸化バナジウム単結晶の育成

小 平 紘 平 常 間 地 功*
島 田 志 郎 松 下 徹

(昭和 56 年 3 月 31 日受理)

Growth of Vanadium Dioxide Single Crystals from $V_2O_5-V_2O_3$ System under Pressure

Kohei KODAIRA, Isao JOGENJI*,
Shiro SHIMADA and Toru MATSUSHITA
(Received March 31, 1981)

Abstract

Vanadium dioxide single crystals were grown from a mixture of VO_x ($x=2.0-2.4$) compositions in the $V_2O_5-V_2O_3$ system under a pressure of 10 kbars. In the $V_2O_5-V_2O_3$ system mixtures, there was a solubility limit to dissolve VO_2 into liquid phase among $VO_{2.2}$ and $VO_{2.3}$ compositions at 1200°C and under pressure. Prismatic crystals with a maximum size of $0.6 \times 0.6 \times 2.5$ mm were obtained at 1200 and 1300°C for 4 hours. The x in VO_x of single crystals was calculated to be about 2.03. About $3 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$ discontinuity of the resistivity took place at the transition point. The crystallographic direction of a long edge of the crystals was consistent with a -axis.

1. 緒 言

バナジウム酸化物のうち、 V_2O_3 と VO_2 はそれぞれ -133°C と 65°C で急激に抵抗が変化する特異な現象で注目されている。¹⁾ 1959 年 Morin²⁾ がこれらの酸化物について半導体-金属転移を報告して以来、これらの転移について多くの研究者によって研究されてきた。 VO_2 に代表されるこれらの酸化物には、 V_2O_3 と VO_2 の間に V_nO_{2n-1} ($n=3, 4, 5, 6, 7, 8$), VO_2 と V_2O_5 の間に V_nO_{2n+1} ($n=3, 4, 6$) の一般式で示される 2 系列の中間化合物が存在している。これら一連の化合物の相平衡および結晶構造に関する研究も精力的になされてきた。とくに、二酸化バナジウムは 65°C 付近で半導体-金属転移を示すことからスイッチング素子,³⁾ 記憶素子などの開発を目的としてその単結晶の合成、薄膜の作成など数多くの研究がなされてきている。二酸化バナジウム単結晶は水熱法,⁴⁾ V_2O_5 融液分解法,^{5,6)} 気相法⁷⁾ などにより合成されているが高圧力下でその育成に関する報告はいまだ見当たらない。

Kosuge⁸⁾ らによる $V_2O_3-V_2O_5$ 系状態図では、 $VO_{2.0}$ より酸素過剰の組成領域での温度では液相

と VO_2 の固相が共存する。この系の熔融体を冷却すると、液相線に添って VO_2 単結晶の育成が可能と考えられるが、開放系では結晶成長中に試料中の酸素に増減が起って好ましくない。したがって、本研究において、 V_2O_3 - V_2O_5 系試料を閉鎖系にするために高圧力を応用し、 VO_2 単結晶の育成を試みたので、これらの詳細について報告する。

2. 実験

メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) を酸素気流中、 400°C で 10 時間加熱分解して得た V_2O_5 および同じ試料を窒素気流中、 400°C で 10 時間加熱分解後、水素気流中、 600°C で 10 時間還元して得た V_2O_3 をそれぞれ $\text{VO}_{2.0}$ - $\text{VO}_{2.4}$ の組成になるように混合した。これを直径 5 mm、長さ 7 mm のペレットに成型し、白金カプセルに包んで図-1 に示す高圧実験用セル中に挿入した。10 kb の加圧下で、約 2 分間で 1000 – 1300°C まで昇温し、その温度で 5 分から 4 時間保持後、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で 800°C まで徐冷し、室温まで放冷した。高温高圧処理後の試料は白金カプセルから取り出し、過酸化水素水中で 10 時間処理して V_2O_5 を溶解除去後、 VO_2 単結晶を分離した。このようにして得られた単結晶の重量と最初に用いた出発試料の重量比からその収率を求めた。 VO_2 単結晶中のバナジウムと酸素の組成比は結晶を酸素雰囲気中で V_2O_5 まで酸化、および水素気流中で V_2O_3 まで還元した際、それぞれの重量の増減から決定した。さらに、ホイットストーンブリッジを使用し、結晶の成長方向に対する電気伝導度を室温から 100°C までの範囲で昇温、降温して測定した。また、結晶の X 線振動写真からその結晶学的成長方位を決定すると同時に、SEM および顕微鏡により、その成長状態および形状を観察した。

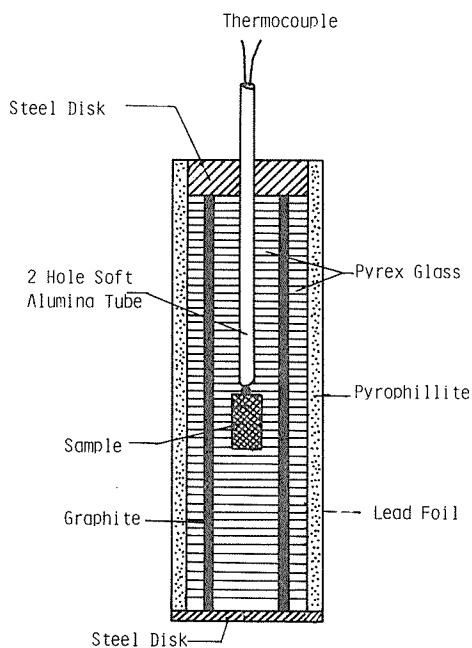


Fig. 1 Schematic diagram of cell assembly for pressure experiments.

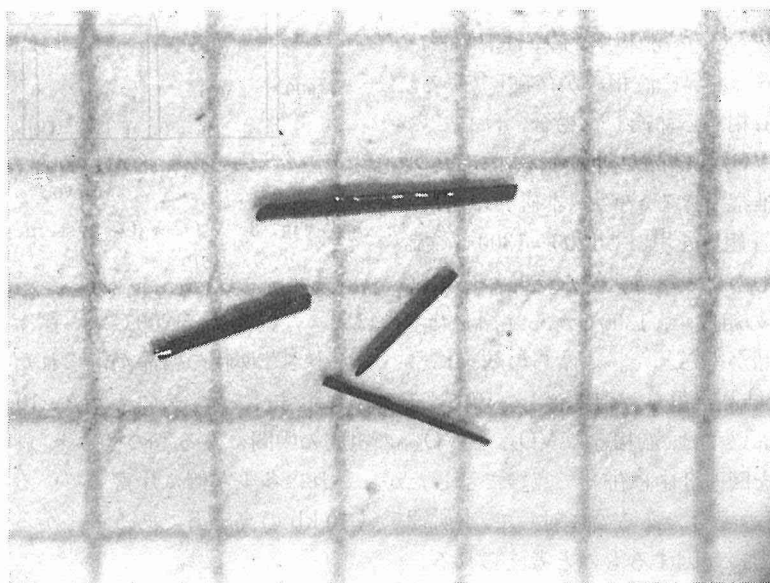
3. 結果および考察

各種組成の原料を用い、種々の条件下で高圧処理して VO_2 結晶を成長させた結果を表-1 に示す。 $\text{VO}_{2.0}$ の組成原料を 1000 – 1300°C で高圧処理して得られたものの生成相は VO_2 単一相になり、その他の組成ではすべて VO_2 と V_2O_5 の二相から成っていた。しかし、 $\text{VO}_{2.0}$ および $\text{VO}_{2.1}$ の組成の時、 1200 – 1300°C 、4 時間高圧処理しても 0.5 – 1 mm 程度の微細な塊状の結晶となり、大きなものは得られなかった。

VO_2 単結晶は $\text{VO}_{2.2}$ - $\text{VO}_{2.4}$ の組成のものから得られた。この時の結晶は試料中心から白金カプセル壁に向かって放射状に成長していた。この組成範囲では、 1000 – 1200°C で 5 分間高圧処理した場合に細かい針状晶が生成し、 1200 – 1300°C で 4 時間高圧処理した場合には四角柱状の黒褐色を示す最大 $0.6 \times 0.6 \times 2.5$ mm の結晶に成長した。このような結晶は処理温度が高い程、また、原料組

Table 1. Representative results on VO_2 single crystals grown under pressure.

Composition	Temperature (°C)	Duration	Yield (%)	Remarks on the crystals
$VO_{2.0}$	1000	5 min.	—	only VO_2 powders
$VO_{2.3}$	1000	5 min.	—	fine needle
$VO_{2.4}$	1200	5 min.	—	fine needle and block
$VO_{2.0}$	1200	4 hour	—	fine block
$VO_{2.1}$	1200	4 hour	23.4	fine block
$VO_{2.3}$	1200	4 hour	12.8	tetragonal prism with $0.5 \times 0.5 \times 2.5$ mm
$VO_{2.4}$	1200	4 hour	10.8	tetragonal prism with $0.5 \times 0.5 \times 2.8$ mm
$VO_{2.2}$	1300	4 hour	69.4	tetragonal prism with $0.6 \times 0.6 \times 2.5$ mm
$VO_{2.3}$	1300	4 hour	34.9	tetragonal prism with $0.6 \times 0.6 \times 2.5$ mm

**Fig. 2** Typical single crystals after separation from crystallized mass.

成が $VO_{2.4}$ に近くなる程大きくなる現象が認められた。結晶の具体的な例として、 $VO_{2.3}$ 組成のものを 1200°C 4 時間高圧処理して得られた写真を図-2 に示す。得られた結晶の SEM 観察によると、その成長方向に垂直な断面は常に折れた状態になっており、結晶の成長面は認められなかった。この現象は 800°C まで徐冷後、室温まで放冷する際、 690°C で凝固した V_2O_5 によって応力を受けたためか、あるいは、 VO_2 単結晶自身が約 65°C 付近で転移による大きな体積変化が起るためのによるものか、これらのいずれかによるものと考えられる。したがって、室温付近まで徐冷を行ない、この単結晶の破損を防げば、さらに大きな単結晶が得られるものと考えられる。

生成した VO_2 の収率は出発原料組成から計算した理論生成量にほぼ等しいことから、高温高圧処理によっても白金カプセル内の試料は出発時の組成をそのまま保って反応し、結晶が成長した

ものと考えられる。したがって、本実験に使用した高圧セル中の白金カプセルは完全に密閉されており、酸素の出入などによる組成変動は全くない閉鎖系での実験であった。このような閉鎖系のもので、 $\text{VO}_{2.1}$ – $\text{VO}_{2.4}$ の組成の原料を、 1000°C 、5分間高圧処理しただけでもいずれの組成で、 VO_2 と V_2O_5 の相から成っていた。したがって、高温においては V_2O_3 が V_2O_5 溶融体と直ちに反応して VO_2 が生成し、過剰の V_2O_5 溶融体と共存するものか、あるいは V_2O_5 と V_2O_3 から成る均一な溶融体が生成し、徐冷に際して VO_2 単結晶が析出したものと考えられる。

図-3に示す V_2O_5 – V_2O_3 系状態図では、 708°C 以上の高温においては固相の VO_2 と液相が共存する領域と、 VO_2 が V_2O_5 溶融体中に完全に溶解した均一な液相の領域の境界に液相線が存在している。もしも、均一な液相から徐冷した場合には、この液相線に添って VO_2 単結晶が析出し、結晶成長が進行するものと推察できる。事実、本研究の場合、 $\text{VO}_{2.3}$ および $\text{VO}_{2.4}$ 組成を用いて 1200 – 1300°C の温度から徐冷したものはすべて大きな結晶が得られた。

また、 $\text{VO}_{2.2}$ の組成で、 1300°C から徐冷したものは大きな結晶が、 1200°C から徐冷したものは小さな塊状の結晶が得られた。これらの結果について、小さな塊状の結晶が得られた場合を×印で、また、大きな結晶が得られた場合を○印で図-3中に示す。これらのことから、 10 kb 、 1200°C の高温高圧下においては、液相線は $\text{VO}_{2.2}$ と $\text{VO}_{2.3}$ の組成の間にあるものと考えられる。本実験における液相線を図-3中に併せて点線で示したが、これは多少左側に片寄っている。しかし、相図では、常圧下の場合であるのに対して、本研究では 10 kb の高圧下であることからこの液相線の片寄りが高圧力に起因するものと考えられる。

X線振動写真から求めた結晶の成長方位は室温における単斜晶系のa軸方向になっていた。これはSasakiら⁵⁾による V_2O_5 を石英管中で分解して得た四角柱状の VO_2 単結晶の成長方向と一致していた。

VO_2 単結晶を粉砕後、水素気流中で V_2O_3 まで還元した際の重量減、および、酸素気流中で V_2O_5 まで酸化した際の重量増加を図-4に示す。重量減は 600°C で一定になり 9.8% であった。また、重量増加は 650°C でほぼ一定になり 8.95% であった。これらの重量増減から単結晶 VO_x のxを計算したところ、 $x=2.03$ となった。 V_2O_5 – V_2O_3 系状態図において、 VO_2 の単一相は $\text{VO}_{1.91}$ – $\text{VO}_{2.02}$ の組成範囲で生成するが、測定した値はこれよりいくぶん酸素過剰な組成となっていた。測定に用いた単結晶が $\text{VO}_{2.3}$ と $\text{VO}_{2.4}$ のような酸素がかなり過剰の組成原料から成長しているので、 $x=2.03$ の値は大体納得できるものと考えられる。

得られた単結晶の成長方向に対する電気抵抗には図-5に示すように、単斜晶系から正方晶系に変化するときの転移温度(65°C)前後において急激な変化が認められ、転移温度以上で、電気

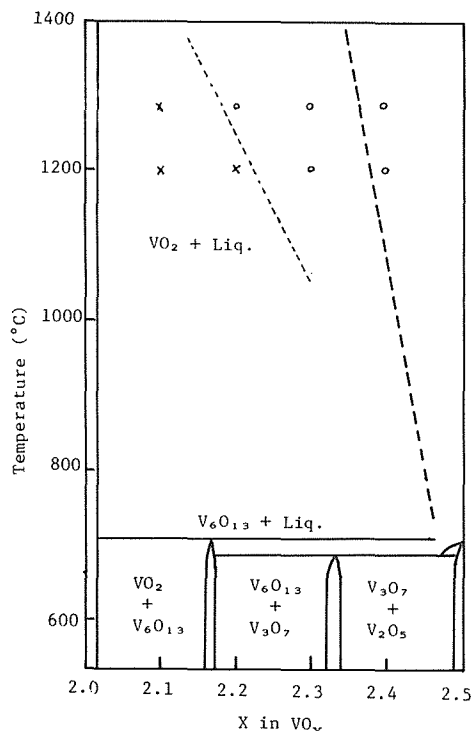


Fig. 3 V_2O_5 – V_2O_3 system phase diagram.

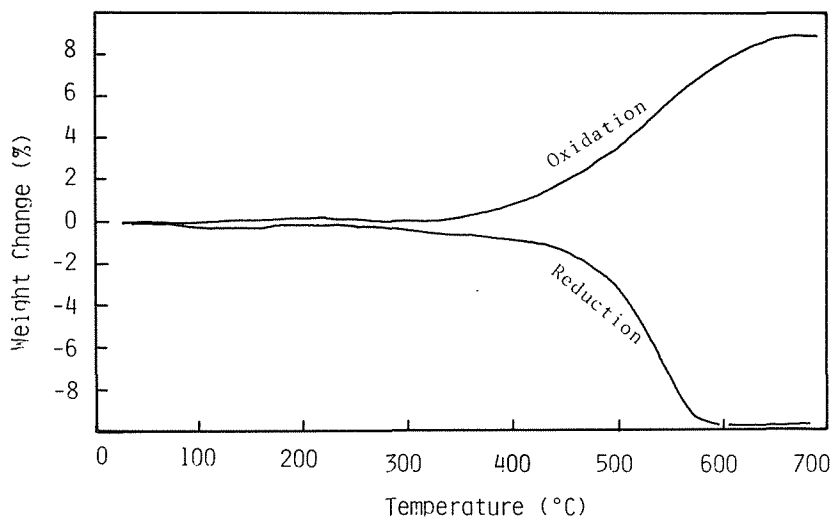


Fig. 4 Weight change of the crystals by oxidation and reduction.

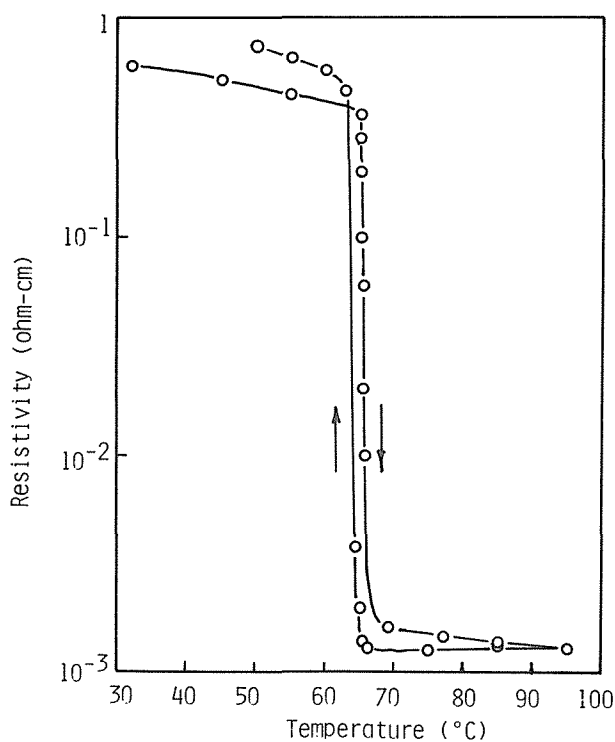


Fig. 5 Correlation between the electrical resistivity and temperature.

抵抗は約 3×10^2 分の 1 に低下していた。Kimizuka ら⁹⁾ は化学量論組成をもった VO_2 単結晶は転移温度以上で、約 1 桁の電気抵抗の低下を示し、この変化は化学量論組成からずれる程大きくなることを報告している。例えば、 $VO_{2.07}$ の単結晶の電気抵抗の低下は約 2×10^4 分の 1 に達している。本研究で得られた単結晶の電気抵抗の低下が約 3×10^2 分の 1 であることから、結晶組成が $VO_{2.03}$

であり、化学量論組成からいくぶんずれていることも良く説明できる。

4. 結 言

本報告では、10 kb の高圧力を用いることにより、 V_2O_5 - V_2O_3 系から二酸化バナジウム単結晶の育成とその性質について明らかにした。

本実験に用いた高圧セル中の白金カプセルは完全に密閉されており、 $VO_{2.2}$ - $VO_{2.4}$ の出発原料組成で液相線に添って徐冷した場合、最大 $0.6 \times 0.6 \times 2.5$ mm 程の単結晶が育成した。

得られた単結晶は $VO_{2.03}$ のものであり、その結晶成長方位は室温における単斜晶系の a 軸に一致していた。

単結晶の成長方向に対する電気抵抗は転移温度 (65°C) 付近で急激な変化が認められ、その温度以上では約 3×10^2 分の 1 に低下していた。

参 考 文 献

- 1) Lazukova N. L. and Gubanov V. A. Solid State Comm., **20** (1976) 649
- 2) Morin F. J. Phys. Rev. Letters, **3** (1959) 34
- 3) Mansingh A., Sigh R. and Krupanidhi S. B., Solid-State Electronics, **23** (1980) 649
- 4) Laudise R. A. and Nielsen J. W. Solid State Phys., **12** (1961) 209
- 5) Sasaki H. and Watanabe A. J. Phys. Soc. Jap., **19** (1964) 1748
- 6) Macchesney J. B. and Gugenheim H., J. Phys. Chem. Solids, **30** (1969) 225
- 7) Nagasawa K., Bando Y. and Takada T., J. Cryst. Growth, **17** (1972) 143
- 8) Kosuge K., J. Phys. Chem. Solids, **28** (1967) 1617
- 9) Kimizuka N., Ishii M., Kawada I., Saeki M. and Nakahira M., J. Solid State Chem., **9** (1974) 69