

MBE 成長した単結晶 WO_3 薄膜のエレクトロクロミック特性 (2)Electrochromic Properties of MBE Grown Single-Crystalline WO_3 Films (2)大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター¹, 株式会社リガク X線研究所²○村山喬之¹, 栗形航行¹, 原田義之¹, 小池一步¹, 佐々誠彦¹, 矢野満明¹, 稲葉克彦², 小林信太郎²Osaka Inst. of Tech., NMRC¹, Rigaku Corp., X-Ray Res. Lab.²○Takayuki Murayama¹, Wataru Kuwagata¹, Yoshiyuki Harada¹, Kazuto Koike¹,Shigehiko Sasa¹, Mitsuaki Yano¹, Katsuhiko Inaba², Shintaro Kobayashi²

E-mail: m1m15343@st.oit.ac.jp

前回我々は, r 面サファイア基板上に MBE 法で成膜した monoclinic (γ) WO_3 薄膜を溶液ゲートタイプのエレクトロクロミック素子へ加工して, バイアス印加によるプロトンのインターカレーション効果を調べた. プロトンが薄膜中にインターカレーションされると, タングステンブロンズ (H_xWO_3) と水和物 ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が生成され, 可視から赤外域にかけて光透過率が大きく減衰すると報告した [1]. 今回, インターカレーション前後の結晶状態や電氣的, 光学的特性を詳しく調べるとともに, アモルファス膜と比較を行ったので報告する.

前回と同様に, r 面サファイア基板上に MBE 成長した厚さ 50nm の c 軸配向 γ - WO_3 薄膜を準備した. オーミック電極を形成した後, 溶液ゲート表面を濃度 10mmol/L の硫酸水溶液で満たし, そこへ白金線を浸した. 図 1 に白金線に対して +4V で 1 分間印加し, 続けて -4V で 1 分間印加したときの XRD パターンを示す. 正バイアスを印加すると, γ - WO_3 002 回折ピークが消滅し新たに 2 つのピークが現れた. 続けて負バイアスを印加すると, 高角度側に現れたピークがほぼ消滅して低角度側のピークが支配的になった. 低角度側で現れたピークは, 100°C の熱処理で消滅し印加前の状態に戻ったことから, このピークは $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に由来していると考えられる. 高角度側で現れたピーク角度は hexagonal (h) H_xWO_3 の 001 反射角度と一致した. 正バイアス印加後に, 膜厚由来の X 線フリンジが一旦消滅していることから, 薄膜中に H_xWO_3 がランダムに生成された可能性が示唆される. 図 1 に対応する透過スペクトルを図 2(a) に示す. 正バイアスを印加すると可視光から赤外域にかけて透過率が大きく減衰した. 続けて, 負バイアスを印加すると可視光の透過率は回復したが, 赤外域の透過率は低く保たれることが判った. ここでは示していないが, 正バイアス印加後にキャリア密度が 4 桁以上増加しており, 負バイアス印加後も高いキャリア密度が保たれたことから, 赤外域の大きな吸収は, 水和物生成に伴うドルーデ反射が原因と考えられる.

これまで WO_3 のエレクトロクロミック特性に関する報告は, アモルファス膜に対するものがほ

とんどであった. そこで我々は, r 面サファイア基板上に基板温度 200°C の低温で MBE 成長を行い, アモルファス膜を準備し, 単結晶膜の結果と比較した. 図 2(b) にアモルファス膜に対するバイアス印加前後の透過スペクトルを示す. +4V で 1 分間印加すると, 可視光から赤外域にかけて透過率が減衰したが, その度合いは単結晶膜ほどではなかった. 続けて -4V で 1 分間印加すると, 正バイアス印加前の状態にほぼ回復することが判った. アモルファス膜は, 単結晶膜と比較してペロブスカイト構造の A サイトが少ないため, 水和物が生成されにくいと予想される. 従って, アモルファス膜の場合, プロトンのインターカレーションによって H_xWO_3 が優先的に生成された可能性が考えられる.

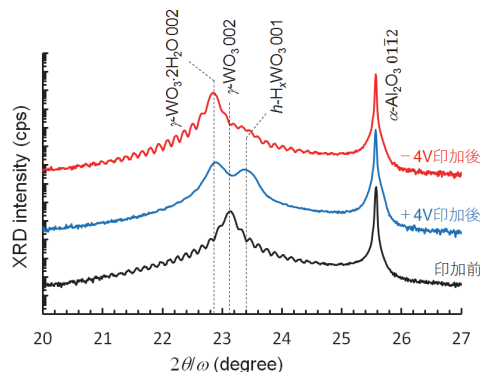
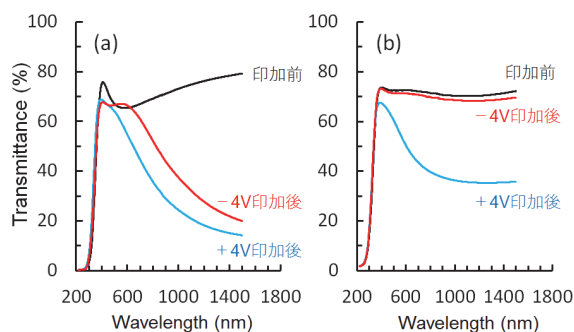


図 1 バイアス印加前後の XRD パターン (単結晶膜)

図 2 バイアス印加前後の透過スペクトル
(a) 単結晶膜, (b) アモルファス膜

[1] 村山ほか, 2016 年春季応物予稿, 21a-S222-10.