

# 六方晶タングステンブロンズ微粒子におけるプラズモンとポーラロンの共存

## Coexistence of plasmon and polaron in hexagonal tungsten bronze nanoparticles

住友金属鉱山株式会社 市川研究センター<sup>1</sup>, 大口電子株式会社 インク材料部<sup>2</sup>

○町田 佳輔<sup>1</sup>, 岡田 美香<sup>2</sup>, 足立 健治<sup>1</sup>

Ichikawa Research Center, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.<sup>1</sup>, Ink Materials Department, Ohkuchi

Electronics Co., Ltd.<sup>2</sup>, ○Keisuke Machida<sup>1</sup>, Mika Okada<sup>2</sup>, Kenji Adachi<sup>1</sup>

E-mail: Keisuke\_Machida@ni.smm.co.jp

酸化タングステン ( $\text{WO}_{3-x}$ ) が示す選択的な近赤外光吸収の起源は、過去の研究ではポーラロンとプラズモンのいずれか一方の機構のみで解釈されてきた。我々は本報告で、六方晶タングステンブロンズ (HTB) 微粒子ではポーラロンとプラズモンが互いに近接したエネルギー領域で共存することで、幅広い近赤外吸収が発現することを示す。

アルカリ金属塩とタングステン酸を混合し、還元雰囲気下で焼成して  $\text{M}_{0.33}\text{WO}_{3-y}$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) サンプルを得た。組成分析により、これらサンプル中には酸素欠陥が存在し、その正確な組成は  $\text{K}_{0.33}\text{WO}_{2.99}$ ,  $\text{Rb}_{0.32}\text{WO}_{2.83}$ ,  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_{2.76}$  であることが確認された。

粉末サンプルのホットプレス焼結体の研磨面に対してエリプソメトリー測定を行い、誘電関数と損失関数を決定した。損失関数の  $1.0\text{eV}\sim 1.2\text{eV}$  のピークはプラズモンロスピークと同定される。 $1.5\sim 1.7\text{eV}$  のピークは誘電関数虚部に現れた  $1.6\text{eV}$  ピークに対応する。ナノ微粒子分散液の吸光係数を測定したところ、 $0.8\sim 1.0\text{eV}$  のプラズモンピークと  $1.5\text{eV}$  付近のピークが観察された。両ピークとも、酸素欠陥の多い HTB ほど高エネルギーへシフトし、吸収ピーク強度も増大した (Fig. 1)。また Cs タングステンブロンズは、強く還元処理された酸素欠陥の多いサンプルほど、2 つのピークが並行して増大した。以上から、後者のピークをポーラロンピークと同定した。アルカリ元素からの電子は一定なので、酸素欠陥により生成した電子は、プラズモンに寄与する自由電子と、ポーラロンをもたらす局在電子の双方に供給されると考えられる。

焼結体試料を真空中破断した表面の XPS 測定により、HTB を構成する W に 4+ の価数は存在せず、 $\text{W}^{5+}$  および  $\text{W}^{6+}$  の存在比は酸素欠陥の比率と相関を持つことが分かった (Table 1)。またポーラロン半径から、酸素欠陥に起因する電子の一部が  $\text{W}^{5+}$  の周囲に強く局在した状態が、HTB 中のポーラロンの形態として示唆された。

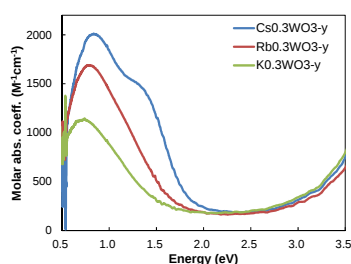


Fig. 1 Molar absorption coefficient of  $\text{M}_{0.3}\text{WO}_{3-y}$

Table 1 Valence of W ions in HTB samples determined by XPS measurement

| sample                           | Ratio           |                 |                 |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                  | $\text{W}^{6+}$ | $\text{W}^{5+}$ | $\text{W}^{4+}$ |
| $\text{K}_{0.3}\text{WO}_{3-y}$  | 67.15           | 32.85           | 0               |
| $\text{Rb}_{0.3}\text{WO}_{3-y}$ | 64.91           | 35.09           | 0               |
| $\text{Cs}_{0.3}\text{WO}_{3-y}$ | 47.23           | 52.77           | 0               |