

## 離散的ナノ柱状構造化 InN 薄膜の 非水電解質中の AiEC における表面吸着物の変化

### Change of the surface absorbate for Adsorption-induced Electrochromism of Isolated Nanocolumnar InN Films in Nonaqueous Electrolyte Solution

○ 柘川 尊重<sup>1</sup>、井上 泰志<sup>1</sup>、高井 治<sup>2</sup>

(1.千葉工大、2.関東学院大)

○○ T. Masukawa<sup>1</sup>, Y. Inoue<sup>1</sup>, O. Takai<sup>2</sup>

(1. Chiba Inst. Technol., 2. Kanto Gakuin Univ.)

E-mail: s0921330GJ@s.chibakoudai.jp

**【緒言】** 窒化インジウム(InN)は、電解質水溶液中での分極によって色が可逆的に変化するエレクトロクロミック(EC)現象を示す。このInNのEC現象は、分極によって表面吸着物 $H^+$ 、 $OH^-$ が交代することで、InN中のキャリア密度が増減し、フェルミレベルが上下することで光学ギャップが変化し、膜が色変化を起こすという、吸着誘起型のモデルによって説明されている。このモデルに基づいて、膜の微細構造化によって反応が起こる表面積を拡大することで、EC特性の向上に成功している。しかし、水溶液中でのEC繰返しにおいて、徐々にInNが $In(OH)_3$ へ不可逆的に変質し、色変化を示さなくなることが報告されており、耐久性を向上させる上での課題となっている。そこで本研究では、非水電解質溶媒中で分極を行い、非水電解質溶媒中でのEC発現の確認と、水溶液中の $H^+$ 、 $OH^-$ に代わって、色変化を引き起こす表面吸着物についての調査を行う。

**【方法】** InN 薄膜は、活性窒素源支援蒸着法を用いて成膜した。離散的ナノ柱状構造制御のため斜め堆積法を適用し、基板は坩堝からのIn蒸気流に対して85度傾斜させて設置し、8 rpmで自転させた。EC測定は、 $Na_2SO_4$ 水溶液(0.01 M)および過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)のアセトニトリル(MeCN)溶液(0.01 M)中で、ポテンシostatを用いて分極を行った状態で、分光光度計を用いて透過率スペクトルを測定した。スペクトル測定後、洗浄・乾燥し、X線光電子分光(XPS)分析を行った。

**【結果と考察】** 図1および図2に、水溶液中、非水溶液中で分極後、洗浄・乾燥した試料表面のXPS S 2p および Cl 2p スペクトルをそれぞれ示す。水溶液中では、アノード分極後の表面にのみ $SO_4^{2-}$ に由来するSが検出された、同様に、非水溶液中では、アノード分極後の表面にのみ、 $Cl_4^-$ に由来するClが検出された。それぞれの表面におけるSおよびClの組成比は、Inに対して約1/15程度であり、XPSの検出深さを考慮すると、どちらも最表面吸着物であると考えられる。一方、カソード分極後の試料については、水溶液中の試料ではNaは検出されなかった。一般に、吸着 $Na^+$ は洗浄により溶出しやすいため、検出されなかった可能性がある。非水溶液中の試料では、吸着が予想される $TBA^+$ は、C、NおよびHから構成されており、表面汚染物由来のCおよびInN由来のNと重なっているが、カソード分極後の試料表面におけるCおよびNの組成比が、わずかに増加していることから、 $TBA^+$ として表面吸着していると考えられる。以上の結果から、InNの分極時には、溶質イオンが表面吸着物としてEC現象に関与していると考えられる。

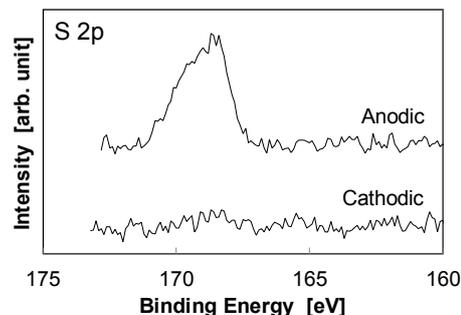


図1 水溶液中で分極後、洗浄・乾燥した表面のXPS S2p スペクトル。

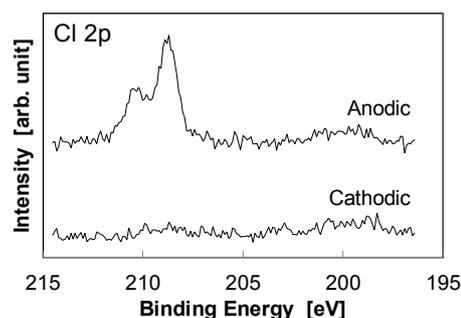


図2 非水溶液中で分極後、洗浄・乾燥した表面のXPS Cl2p スペクトル。