

MBE 成長した WO₃ 薄膜のプロトネーションによる構造変化

Protonation-Induced Structural Change of MBE-Grown WO₃ Films

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

°栗形航行¹, 美藤大輝¹, 小池一步¹, 原田義之¹, 矢野満明¹, 稲葉克彦², 小林信太郎²

Osaka Inst. of Tech., NMRC¹, Rigaku Corp., X-Ray Res. Lab.²

°Wataru Kuwagata¹, Hiroki Mito¹, Kazuto Koike¹, Yoshiyuki Harada¹, Mitsuaki Yano¹,

Katsuhiko Inaba², Shintaro Kobayashi²

E-mail: m1m16317@st.oit.ac.jp

はじめに

前回我々は, *r* 面サファイア基板上に MBE 法で成長した monoclinic 構造の *c* 軸配向 WO₃ 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, 溶液ゲート表面を硫酸水溶液で満たしてバイアスを印加することで, プロトネーション効果を調べた. 溶液中に浸した白金線に正バイアスを印加したところ, プロトネーションによってタングステンブロンズ (H_xWO₃) と水和物 (orthorhombic-WO₃·0.33H₂O) が生成され, その後の大気中保管で前者は数時間で消滅するが, 後者は長期間保たれることを, 水素の脱離過程を中心に報告した[1]. 今回, プロトネーションの初期過程すなわち水素注入による結晶構造の変化を詳しく調べたので報告する.

実験と結果

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 WO₃ 薄膜を準備し, エレクトロクロミック素子を試作した. 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. 白金線に対して +4V の直流バイアスを印加した. 印加時間 *t* に対する XRD パターンの変化を図 1 に示す. 印加前は monoclinic-WO₃ 002 (①) に由来するピークのみ現れ, 膜厚由来の反射フリンジも現れた. *t*=5s から 60s にかけて, orthorhombic-WO₃·0.33H₂O (②) が現れ, つづけて monoclinic-WO₃·2H₂O (③) と hexagonal-WO₃ (④) のピークが現れた. この際, フリンジの振幅が減衰し, やがて消滅した. *t*=180s では②と③のピークが減衰していき, ④のピークが支配的になった. その後③のピークはほぼ消滅し, hexagonal-H_xWO₃

(⑤) が現れ始めた. *t*=600s に達すると, ⑤の増加に伴って④のピークが減衰していき, *t*=1500s で⑤のみのピークとなり, 反射フリンジが復活した. なお, さらにバイアスを印加しても, それ以上パターンの変化は見られなかった. この結果は, ③の monoclinic-WO₃·2H₂O の出現を除いて脱離過程と逆プロセスとなっており, 反応が可逆的であることを示している. 次に, バイアス印加時間と透過スペクトルの関係を調べたところ, 水和物が生成される過程で赤外光の透過率が減衰しはじめ, やがて H_xWO₃ に構造が変化してゆく過程で可視光の透過率も減衰し始めることが明らかになった.

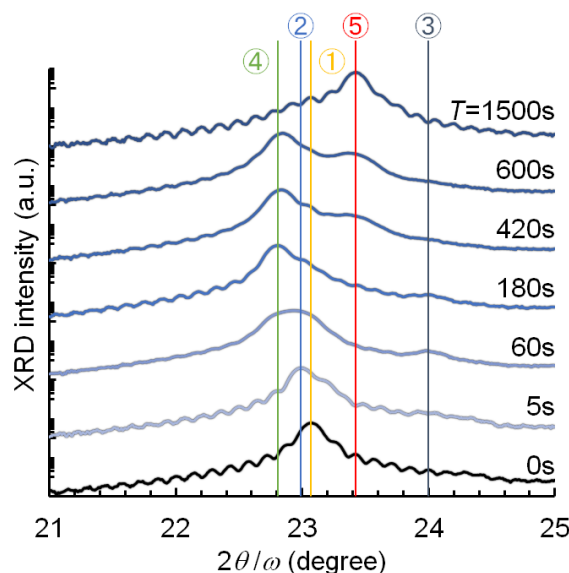


図 1 プロトネーションによる WO₃ 薄膜の XRD パターンの時間変化.

(①monoclinic-WO₃→②orthorhombic-WO₃·0.33H₂O→③monoclinic-WO₃·2H₂O→④hexagonal-WO₃→⑤hexagonal-H_xWO₃)

[1] 栗形ほか, 2017 年春季応物予稿, 16a-502-12.