

プロトンをインターカレーションした単結晶 WO₃ 薄膜の状態保持特性

Retention characteristics of a proton intercalated single-crystalline WO₃ film

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, 村上聡¹, 岩田知也¹, 小池一步¹, 原田義之, 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, Satoshi Murakami¹, Tomoya Iwata¹, 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 法で成膜した monoclinic (γ) 構造の単結晶 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, プロトンのインターカレーション効果を調べた[1,2]. 溶液中に浸した白金線に正バイアスを印加したところ, プロトンのインターカレーションによってタングステンブロンズ (H_xWO₃) と水和物 (β -WO₃ · 0.33H₂O) 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し, 移動度とキャリア密度が増大することが判った. 今回, プロトンインターカレーションした後の結晶構造, 電気特性, 光学特性の時間変化を調べた結果について報告する.

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 γ -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, 光透過率の減衰が飽和するまで待った. 図 1 の挿入図にバイアス印加前後の光透過スペクトルを示す. 印加前の光透過率は可視光 (波長 650nm) に対して 67%, 赤外光 (波長 1500nm) に対して 80% で, 印加後は前者が 39%, 後者が 13% まで減衰した. それぞれの光透過率の時間変化を図 1 に示す. 可視光の透過率は, 約 1 日で印加前の状態まで回復していることが判る. 一方, 赤外光に対する透過率の回復は緩やかで, 完全に回復するまで約 2 ヶ月かかった. 前回我々は, 可視

光の透過率は H_xWO₃ の生成によって, 赤外光の透過率は β -WO₃ · 0.33H₂O の生成によって減衰することを報告している. ここでは示していないが, バイアス印加直後の X 線回折パターンは, H_xWO₃ 由来の回折ピークが支配的で, その回折強度は β -WO₃ · 0.33H₂O のそれよりも 1 桁以上大きかった. しかし, バイアス印加終了直後から H_xWO₃ 由来の回折ピークが減衰し, 数時間後に消滅することが判った. このピークが消滅する過程で, β -WO₃ · 0.33H₂O 由来の回折ピーク強度がさらに増加したことから, 状態不安定な H_xWO₃ が, いったん水和物に置き換わった可能性が示唆される. 当日は, アモルファス膜と対比して, 光透過率, 構造, 電気特性の時間変化について報告する.

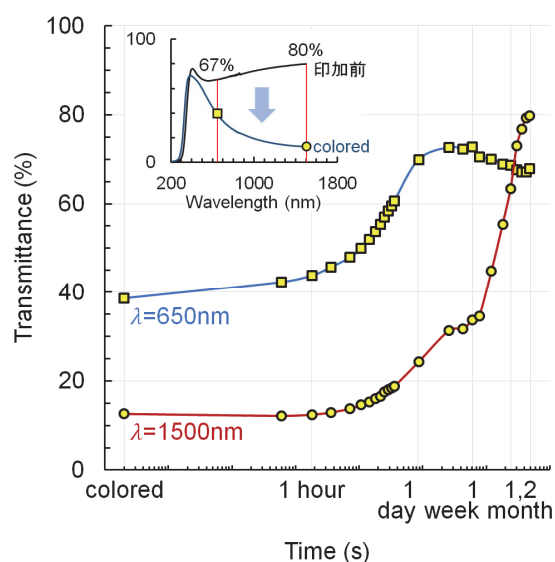


図 1 単結晶 WO₃ 薄膜の可視光と赤外光に対する透過率の時間変化

[1] 村山ほか, 2016 年春季応物予稿, 21a-S222-10.

[2] 村山ほか, 2016 年秋季応物予稿, 16p-A22-5.