

Cs タングステンブロンズの構造変化と光学特性

Structural change and optical property of cesium tungsten bronzes

住友金属鉱山株式会社 市川研究センター¹, 大口電子株式会社 インク材料部²○町田 佳輔¹, 岡田 美香², 足立 健治¹Ichikawa Research Center, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.¹, Ink Materials Department, Ohkuchi Electronics Co., Ltd.², Keisuke Machida¹, Mika Okada², Kenji Adachi¹

E-mail: Keisuke_Machida@ni.smm.co.jp

六方晶タングステンブロンズ (HTB) ナノ微粒子は可視透明性を持ちながら近赤外光に強力な吸収を有し、日射遮蔽をはじめ各分野で応用開発の進む材料である。しかしその吸収メカニズムや自由電子と局在電子の果たす役割は、これまで十分に論じられていなかった。本報告では Cs タングステンブロンズ (Cs-HTB) に着目し、電子供給源であるアルカリや酸素欠損の量を変化させた際の化学組成と結晶構造および光学特性の変化を、系統的に解析した結果を示す。

Cs 原料とタングステン酸を混合し、 H_2/N_2 気流下で $550^\circ C$ 結晶化後、高温保持して均質化するか、または真空焼成炉中で高温焼成することにより、Cs ドープ量 x と酸素欠損量 y の異なる一連のサンプルを作製した。Cs-HTB では焼成雰囲気のみならず原料中の水分等の影響でも構造中の酸素が容易に引き抜かれ、作製方法と還元度に応じた酸素欠損を有し、構造表記の一般式は Cs_xWO_{3-y} ($0.19 < x \leq 0.32$, $0 < y \leq 0.46$) が適切であることが明らかとなった。

格子定数 a , c は x , y に依存して同一の直線上で変化し、直線上の位置は原料や作製方法に依存しなかった (Fig. 1)。Rietveld 法で原子位置を評価することにより、Cs のドープおよび酸素欠損増加による構造変化は WO_6 八面体の正八面体からのズレの直線的な減少を伴っており、電子の注入による 2 次 Jahn-Teller 歪みの緩和に対応していることが示唆された。この緩和効率は Cs 増加と酸素欠損導入で大きく異なっており、酸素欠損に由来する電子の大半は自由電子とならず、局在化することが示唆された。

粉末サンプルは最終的にナノサイズまで湿式粉碎し、微粒子分散液の吸光曲線を測定した。またこれらの吸光曲線を、誘電関数の結晶方位異方性と粒子間ばらつきを考慮して解析し、各吸収メカニズムの寄与を見積もった。

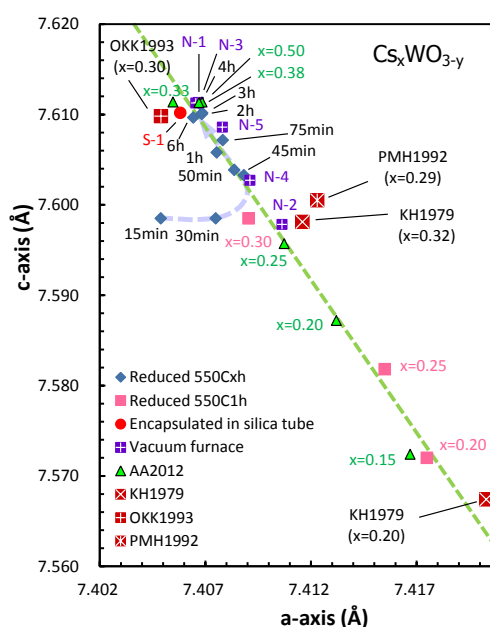


Fig. 1 Lattice constants of various Cs_xWO_{3-y} samples plotted in the a - c space with past works.