六方晶タングステンブロンズ中の酸素欠陥に由来する構造変化と光学吸収

Structural change and optical absorptions derived from oxygen deficiencies in hexagonal 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[1]
Ichikawa Research Center, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.[1], Ink Materials Department, Ohkuchi Electronics Co., Ltd.[2], °Keisuke Machida[1], Mika Okada[2], Kenji Adachi[1]
E-mail: Keisuke_Machida@ni.smm.co.jp

酸化タングステン（WO_{3-x}）が発揮する近赤外光の吸収は、多くの先行研究ではポーラロン機構で解釈されている。六方晶タングステンブロンズ（HTB）もまた近赤外吸収を示し、その機構は自由電子モデルで解釈されてきたものの、ポーラロン共存の可能性も否定されてはいなかった。本報告では HTB 構造を有する Cs タングステンブロンズ中の酸素欠陥が、結晶構造及び光吸収に大きく影響することを示し、近赤外吸収バンドを構成する要素を明らかにする。

Cs 塩とタングステン酸を混合し還元雰囲気下高温で焼成したサンプルの化学分析により、サンプル中には酸素欠陥が存在し、Cs/W=0.33 で仕込んだ場合はその正確な組成は $Cs_{0.32}WO_{3-y}$ ($y \leqq 0.46$)であることが確認された。このとき還元の進行による酸素欠陥の増加に伴って、格子定数は WO_6 八面体の歪みが緩和される方向に線形に変化した。Cs/W=0.33, 0.25, 0.15 の粉末はホットプレス焼結して分光エリプソメトリーで誘電関数を求めた。

粉末サンプルのナノ微粒子分散液の光吸収を測定したところ、0.8～1.0eV と 1.4eV 付近にピークが観察され、両者とも酸素欠陥の多いサンプルほど増大した。低エネルギー側ピークは、焼結ディスクで測定した損失関数の対応するピークが Cs ドープ量と共に増大する為自由電子による局在表面プラズモン共鳴ピークとみなせる。高エネルギー側サブピークは、Cs ドープ量に対して損失関数ピークが変化せず、誘電関数虚部にピークが観察され、かつ酸素欠陥量依存性を示す為に、ポーラロン吸収ピークと考えられる。

Cs-HTB には Drude 項の結晶異方性が報告されているが、Lorentz 項を含めた結晶異方性を仮定し、更に粒子間ばらつきを考慮した Drude-Lorentz モデルによってフィッティングを行った(Fig. 1)。その結果、微粒子の吸収バンドは互いに近接したエネルギーで共存する 2 つの LSPR ピークと 1 つのポーラロンピークからなり、各ピークがスクリーニング効果により、酸素欠陥濃度に対して非線形な挙動を示すことが分かった。

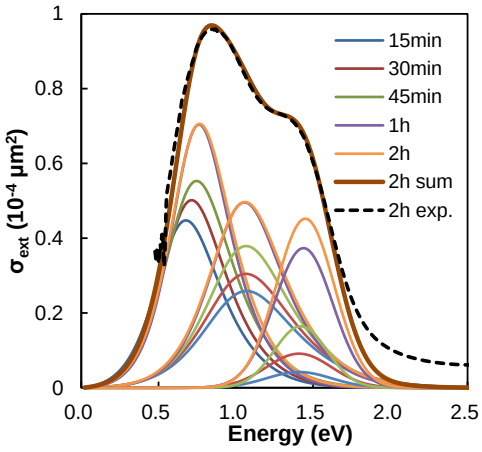

Fig. 1 Absorption peak of Cs-HTB NPs and the deconvuluted peaks for samples of various reduction time at 550 °C.