

水素および希ガスイオンを照射した酸化タングステンの表面ナノ構造変化の検討

Investigation of surface nanostructure change of tungsten oxide

by hydrogen and noble-gas ion irradiation

北大工 ○中川 祐貴, (M2)林 雄也, Yang Subing, 柴山 環樹

Hokkaido Univ. ○Yuki Nakagawa, Yuya Hayashi, Subing Yang, Tamaki Shibayama

E-mail: y-nakagawa@eng.hokudai.ac.jp

【緒言】三酸化タングステン(WO_3)はクロミズムを示す材料の一つであり、エレクトロクロミックウィンドウやスマートウィンドウに採用されている。例えば、エレクトロクロミズムでは電圧の印加により水素を導入することで、タングステンブロンズ(H_xWO_3)が生成される。一方で、 WO_3 にイオン照射を行うことでクロミズムが生じることが報告されているが[1, 2]、イオン照射が表面構造へ及ぼす影響については十分な理解がなされていない。本研究では、 WO_3 のロッドに H_2^+ , He^+ , Ar^+ のイオンを照射し、その表面構造について体系的な評価を行った。

【実験方法】ロッド状の金属タングステン(99.5%W ニラコ)を電気炉にて 800°C で 1~2 時間保持することで、金属タングステンの周囲に酸化タングステン相を成長させた。このロッドを以下 WO_3 ロッドと称する。北海道大学の複合量子ビーム超高压電子顕微鏡のイオン加速器を用いて、室温で WO_3 ロッドに H_2^+ , He^+ , Ar^+ イオンを照射した。照射フルーエンスは、 10^{16} ions/ cm^2 オーダーとした。また、一部の試料は照射後に 500°C 、 10^{-5} Pa オーダーで 4 時間の真空加熱処理を行った。試料の表面構造について、ラマン分光、X 線光電子分光(XPS)、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、フォトルミネッセンス(PL)装置等により評価を行った。

【結果】FE-SEM 観察より、2 時間加熱したロッドでは、酸化物層の厚さは約 $200\mu\text{m}$ であった。イオン照射したロッドでは、照射部が青く着色した。その色の濃さをグレイ値により評価したところ、 H_2^+ , He^+ , Ar^+ 照射部の順に色が濃くなった。XPS の W 4f スペクトルより、未照射部では W^{6+} に起因するピークが観測されたが、イオン照射部では W^{5+} のピークが増加し、 H_2^+ , He^+ , Ar^+ 照射部の順にその面積が増加した。この結果は、原子番号の大きいイオン種の照射により、多くの酸素欠損が導入されたことを示唆している。 He^+ , Ar^+ 照射部の O 1s スペクトルでは、

WO_3 の格子由来のピークよりも O-H 基や H_2O 吸着種に起因するピークが多く観測されたが、真空加熱後では未照射の WO_3 と比べて 0.6 eV 高エネルギー側にシフトした格子由来のピークが観測された。これは、回復・再結晶による WO_{3-x} 相の生成によるシフトであると考えられる。

[1] 村上俊太郎, 北海道大学工学部 卒業論文 (2016). [2] X. D. Zheng *et al.*, Nanotechnology 29 (2018) 155301.

謝辞: 本研究の一部は、北海道大学共同利用施設(光電子分光分析研究室、複合量子ビーム超高压顕微鏡解析研究室)にて実施された。

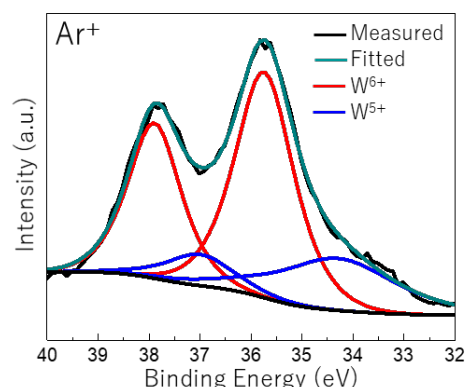


Figure. XPS W 4f spectra of Ar^+ irradiated WO_3 rod.