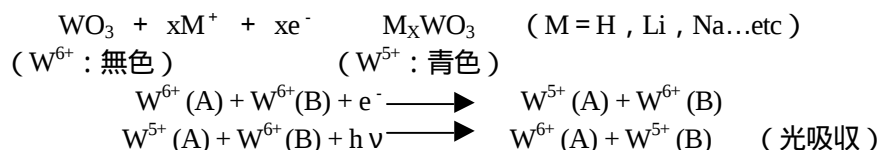


ZnO 含有 WO₃ 薄膜の作製とエレクトロクロミック特性

環境無機化学講座 08-408 喜多 真貴

1. 緒言

酸化タングステンはカチオンと電子の電気化学的な共挿入により、可逆的な色調変化を示すいわゆる、エレクトロクロミック (EC) 特性を持つ代表的な物質である。着色機構としては以下の式に示すような機構が提唱されている[1]。



上式で示したように還元電圧を印可して電解液から WO₃ 膜内にカチオン(M⁺)と電子(e⁻)を共挿入させることにより、W⁶⁺がW⁵⁺に還元される。また W⁶⁺と W⁵⁺の間で原子価間電荷移動遷移が起こり、電子移動による幅広い光吸収ピークが生じる。このピークの裾が可視領域にかかり赤色側の吸収量が大きい事を反映して、膜は青色に着色する。一方、酸化電圧を印可する事により、膜内からカチオンを抜き脱色させることができ、さらに印可電圧を取り除いた後も着消色の状態が維持されるのでメモリー性も有している。これらの特徴から、非晶質 WO₃ 薄膜は EC 調光ガラスや表示素子として一部実用化されている。

挿入されるカチオンとしてこれまでは一般的に H⁺や Li⁺などイオン半径の小さな 1 価のカチオンが用いられてきたが、本研究では、これらのイオンの代わりに Zn イオンの挿入を試みた。Zn イオン含有ガラスは紫外線照射に伴う着色現象(フォトリソリズム)を示す[2]ことが知られており、この原因として Zn イオンが電子トラップとして作用するためと考えられている。従来、電解液又は固体電解質を用いて、上記の電気化学酸化還元反応を制御する事により着脱色を行っていたのであるが、本研究では、あらかじめ Zn イオンの挿入された WO₃ 膜内で、Zn イオンによる電子トラップ現象を利用すれば、電解質を用いずに膜を着脱色させることが可能になるのではないかと考えた。この手法では Li⁺などを介さず、光照射や熱処理という外的刺激を膜に与えることで、挿入された Zn イオンと W イオンとの間で直接的に電子を移動させて着脱色させる事が可能になるものと考えられる。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて 2 種類の非晶質 WO₃ 薄膜(hexagonal 結晶類似構造 : SP1、tetragonal 結晶類似構造 : SP2)を作製し、定電位ステップ法により電解液(ZnCl₂/PC:炭酸プロピレン)から Zn イオンを膜内に挿入した。そこで得られた還元電流値を時間に対して積分することにより電荷量を計算し、ファラデーの法則から膜内に挿入された Zn イオンのモル数を求めることにより挿入量 x を決定した。XPS 測定により Zn イオンの存在を確認した。またその膜の透過率を測定する事により光学バンドギャップを求めた。W - Zn 間で電子移動させる目的で光照射(500W Xe lamp)、及び炉内で熱処理 (350 °C で 30 分間) を施して、その前後での透過率の変化を観察した。また基本物性である電気抵抗率を測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 に価電子帯近傍の XPS スペクトルを示す。as-depo 膜とは、Zn イオン挿入前の非晶質 WO_3 薄膜すなわち $x=0$ のものである。Zn イオンを含むものは XPS 測定において 10eV 付近に Zn3d のピークが現れる。Fig.1 より Zn イオンが挿入された膜は 10eV に as-depo 膜には見られなかったピークが出現し、Zn イオンの挿入量が増加するのに伴い、そのピーク強度は増大した。また、ここでは示していないが、1020 及び 1045eV 付近に現れる Zn2p のピークについても、Fig.1 と同様な結果が得られた。

またこれらの膜は、SP1, SP2 とともに Zn イオン挿入直後には着色したが、SP2 についてはデシケーター内、常温で保持したところ約 1 日で脱色した。これは膜内の W^{5+} の電子が Zn イオンにトラップされ W^{6+} に還元されたためではないかと考えた。

次に Fig.2 に Zn イオンの挿入された SP1 の光照射前後の透過スペクトルを示す。SP1、SP2 とともに光照射後の膜は照射前に比べて、透過率が大きくなっている。これは光吸収により、膜内の W^{5+} の電子が Zn イオンにトラップされたことにより W^{6+} に酸化された結果、脱色が進行したものと考えた。また透過率曲線より光学バンドギャップを見積もったところ、SP1、SP2 とともに Zn イオン挿入後は約 4.0eV であった。

Fig.3 に Zn イオンの挿入された SP1 の熱処理前後の透過スペクトルを示す。熱処理により SP1、SP2 とともに非常に大きく透過率が増加した。特に近赤外線領域においては 250% 以上にも達した。透過率が 100% を超えるということは赤外線が放射されていると可能性が考えられるが、その詳細は現在考察中である。

4. 総括

従来の電気化学的手法により非晶質 WO_3 薄膜内に Zn イオンを挿入できることが確認できた。光照射あるいは熱処理により Zn にトラップされた電子を開放し、 W^{6+} の還元を利用することを期待した。しかし期待に反して光照射・熱処理により透過率は増加してしまい、電子の流れが予想とは逆になった。

今後は、Zn イオンの挿入方法を工夫することにより電子を効率よく Zn イオンにトラップさせたいと考えている。

5. 参考文献

- [1] C.G. Granqvist, HANDBOOK OF INORGANIC ELECTROCHROMIC MATERIALS (1995)
- [2] H. Kawazoe et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **111**, 16 (1988)

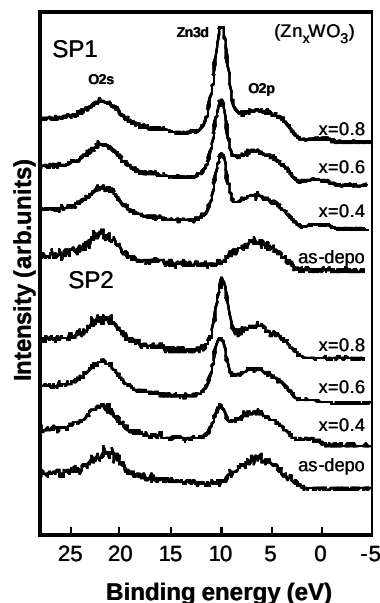


Fig.1 価電子帯光電子スペクトル

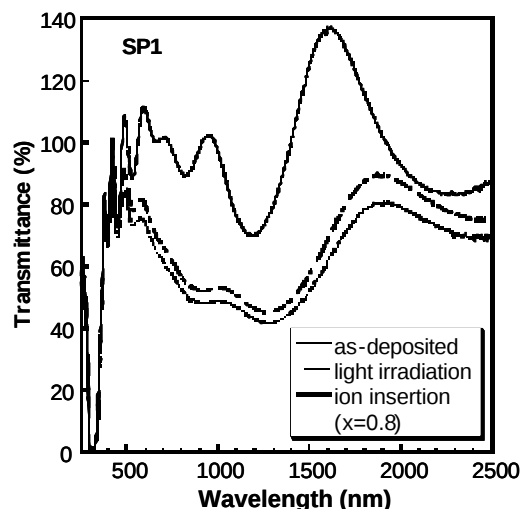


Fig.2 光照射前後の透過スペクトル変化

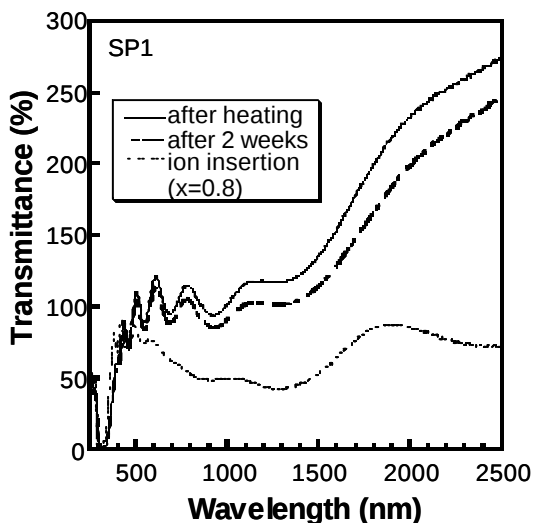


Fig.3 熱処理前後の透過スペクトル変化