

原子間力顕微鏡(AFM)による三酸化タンゲステンW03の研究

著者	広瀬 敏和, 西浦 敏文, 郡山 泰章
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要=Reports of the Faculty of Science, Kagoshima University
巻	39
ページ	1-10
別言語のタイトル	Study of Tungsten Trioxide W03 by Atomic Force Microscope (AFM)
URL	http://hdl.handle.net/10232/00004160

原子間力顕微鏡 (AFM) による三酸化タングステン WO_3 の研究

広瀬敏和¹⁾・西浦敏文²⁾・郡山泰章³⁾

(2006年7月4日受理)

Study of Tungsten Trioxide WO_3 by Atomic Force Microscope (AFM)

Toshikazu HIROSE, Toshifumi NISHIURA, and Yasuaki KOORIYAMA

Abstract

WO_3 has the spontaneous polarization along the c -crystal axis. The cleavage plane of WO_3 is the c -plane. The twin domain structures holding in common $\langle 110 \rangle$ axes of a WO_3 single crystal have been measured by Polarized Light Microscope. The twin angle on the c -plain have been measured by Atomic Force Microscope (AFM) at room temperature. The twin angle θ calculated from the lattice consatnts a and b is represented $\theta = 2\tan^{-1}(\frac{a}{b}) - 90^\circ$, and $\theta = 1.78^\circ$ calculated from the ratio $a/b=0.969$. On the other hand, the twin angle θ measured from AFM is 1.48° , and the obtained ratio $a/b=0.974$.

1 序論

三酸化タングステン WO_3 の結晶構造は歪んだ ReO_3 型構造をしており、ペロブスカイト結晶 ABX_3 の A イオンが完全に欠落した構造をしている。図 1 に 8 単位胞を含む WO_3 の結晶構造を示す。 WO_3 は温度変化に対して、表 1 に示すように 6 つの結晶相をもち変位型の逐次相転移をする [1]。

昇温過程と降温過程で相転移温度が違うのは、一次の相転移であることを示している。最近、 WO_3 は応用面からも注目されている。例えば、エレクトロクロミック・電気化学材料物質として [2]、ガスセンサー (NO , NO_2) [3, 4] として、また触媒デバイスとして注目されている [5]。

希土類アルミネイトで観測されているように [6, 7]、ペロブスカイト結晶 ABX_3 の A イオンの半径が小さくなると共に相転移温度が増加する。

¹⁾ 広瀬敏和 鹿児島大学理学部物理科学科 〒 890-0065 鹿児島市郡元 1-21-35
Department of Physics, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065, Japan
²⁾ 西浦敏文 アイテップ株式会社 〒 892-0823 鹿児島市住吉町 1-5
ITEP Co., Ltd., 1-5 Sumiyosi-cyou, Kagoshima, 892-0823, Japan
³⁾ 郡山泰章 株式会社南日本情報処理センター 〒 891-0115 鹿児島市東開町 4-104
MIC Co., Ltd., 4-104 Tokai-cyou, Kagoshima, 891-0115, Japan

このことは、A イオンのサイズが小さくなれば結晶の不安定性が増すことを示しており、A イオンが完全に欠落した WO_3 の場合不安定性が最大になることを示している。

WO_3 の逐次構造相転移は、河南・広瀬によりソフトフォノンの凍結によって引き起こされていることが示された [8]。表 2 に、仮想立方相 (空間群 $P_{m3m} - O_h^1$) の表現で各相転移温度でのソフトフォノンの凍結モードを示している。室温以上の X, M, R モードは反強誘電的変位モードであり、 R_{25} モードは WO_6 八面体の回転モードである。monoclinic (II) はこれらの凍結モードに加えて、強誘電的変位モード T_{15}^z の凍結が起きており全体としてフェリ強誘電体ないしは弱い強誘電体になっていることを示している。

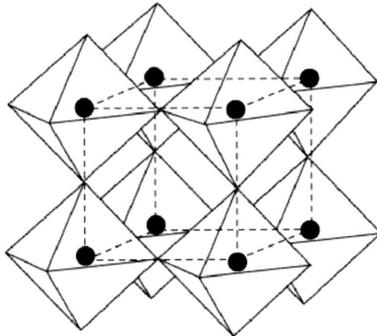


図 1: WO_3 の W を中心とした酸素八面体構造 (8 単位胞)

一方、 WO_3 は monoclinic (I)-triclinic 相転移温度で半導体-金属転移を起こし [9]、加えて大きな誘電異常が起きている [10]。巨大誘電率を示すこの誘電異常は、広瀬・古川により強誘電的マイクロ領域 (FMR) が反強誘電的母体に存在し自発分極が隣接する分極と平行になるか反平行になるかのフラストレーションが起きていることにより引き起こされていることが示された [11]。triclinic 相で強誘電的 monoclinic (II) 相と反強誘電的 monoclinic (I) 相が共存していることは我々の Cr^{3+} の ESR(EPR) の結果から分かっており [12]、最近の Filho らのラマン分光の実験からも共存が確かめられている [13]。

WO_3 が双晶構造を示すことは分かっているが、この論文は原子間力顕微鏡 (AFM) を使って双晶角を測定し、格子定数から予測される双晶角と比較検討することが目的である。

Table 1 WO_3 の逐次構造相の晶系、空間群、単位胞内分子数、格子定数。

Temperature (←)	-40	17	285	710		
(°C) (→)	-20	20~30	330	740		
Crystal system	monoclinic(II)	triclinic	monoclinic(I)	orthorhombic	tetragonal	(cubic)
Space group	$P_c - C_s^2$	$P\bar{1} - C_1^1$	$P2_1/n - C_{2h}^5$	$Pmnb - D_{2h}^{16}$	$P4/nmm - D_{4h}^7$	$(Pm3m - O_h^1)$
Z	4	8	8	8	2	1
Lattice constant (Å)	$a = 5.28$ $b = 5.16$ $c = 7.67$	$a = 7.31$ $b = 7.52$ $c = 7.68$ $\alpha = 88.8^\circ$ $\beta = 90.9^\circ$ $\gamma = 90.9^\circ$	$a = 7.31$ $b = 7.54$ $c = 7.69$ $\beta = 90.9^\circ$	$a = 7.34$ $b = 7.57$ $c = 7.75$	$a = 5.25$ $c = 3.92$	

Table 2 WO₃ の逐次構造相と各相転移温度におけるソフトフォノンの凍結モード。

(°C)	←	-40	17	285	710		
	→	-20	20~30	330	740		
		Monoclinic(II)	Triclinic	Monoclinic(I)	Orthorhombic	Tetragonal	(Cubic)
		Γ_{15}^z	R_{25}^x	R_{25}^x	$(M_5^y)^z$	M_3^z	
		$(X_5^z)^x$	R_{25}^y	M_3^y	$3(X_5^z)^y$		
		$(X_5^z)^y$	R_{25}^z	R_{25}^z			

2 WO₃ の双晶構造と偏光顕微鏡写真

WO₃ の双晶構造は、図 2(b) に示すように *c* 面内で $\langle 110 \rangle$ 軸を共有した双晶分域構造になる。双晶軸は $\langle 110 \rangle$ であり、図 2(b) に示すように、隣同士の双晶分域で *a* 軸と *b* 軸が交換され 90° 方向が違っている。

WO₃ の室温における格子定数は、表 1 に示すように $a = 7.31 \text{ \AA}$, $b = 7.54 \text{ \AA}$ と違っているので双晶分域間は 90° からずれた双晶角 θ を持つ。図 7 に示すように双晶角 θ は

$$\theta = 2 \tan^{-1}\left(\frac{a}{b}\right) - 90^\circ \quad (1)$$

で表わせる。

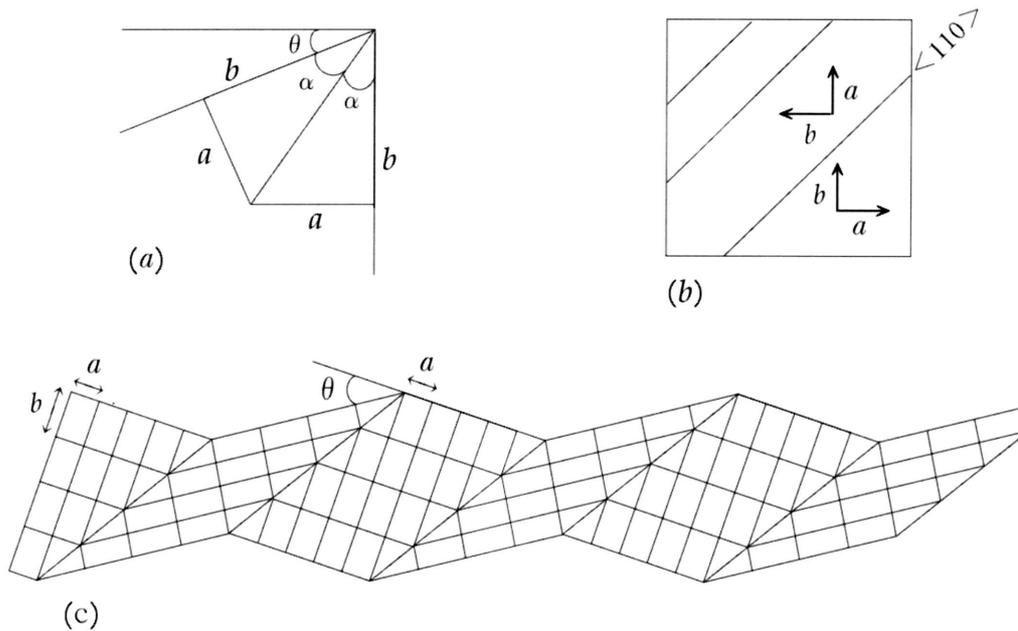


図 2: (a) WO₃ の *c* 面内の双晶角 θ , (b) $\langle 110 \rangle$ 双晶分域, (c) WO₃ の双晶概念図

試料の複素屈折率は $n^* = n - ik$ で表わされる。 n は屈折率で、 k は消衰係数である。試料に入射した光の振幅反射率 r は

$$r = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1}, \quad (2)$$

で与えられる。エネルギー反射率 R は

$$R = |r|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (3)$$

で与えられる。

WO_3 の屈折率は 23°C 白色光で、 $n_a = 2.703$ 、 $n_b = 2.376$ 、 $n_c = 2.283$ 、平均屈折率 $\bar{n} = 2.454$ と測定されている [1]。従って、 c 面内で a 軸の屈折率 n_a と b 軸の屈折率 n_b に差があるので、偏光顕微鏡の偏光板を通った反射波に明暗ができる。偏光顕微鏡 (Nikon LABOPHOT-POL) で撮った WO_3 の c 面内写真の一例を図 3 に示す。双晶軸は $\langle 110 \rangle$ であり、図 2 (b) に示すように、隣同士の双晶分域で a 軸と b 軸が交換され 90° 方向が違っている。

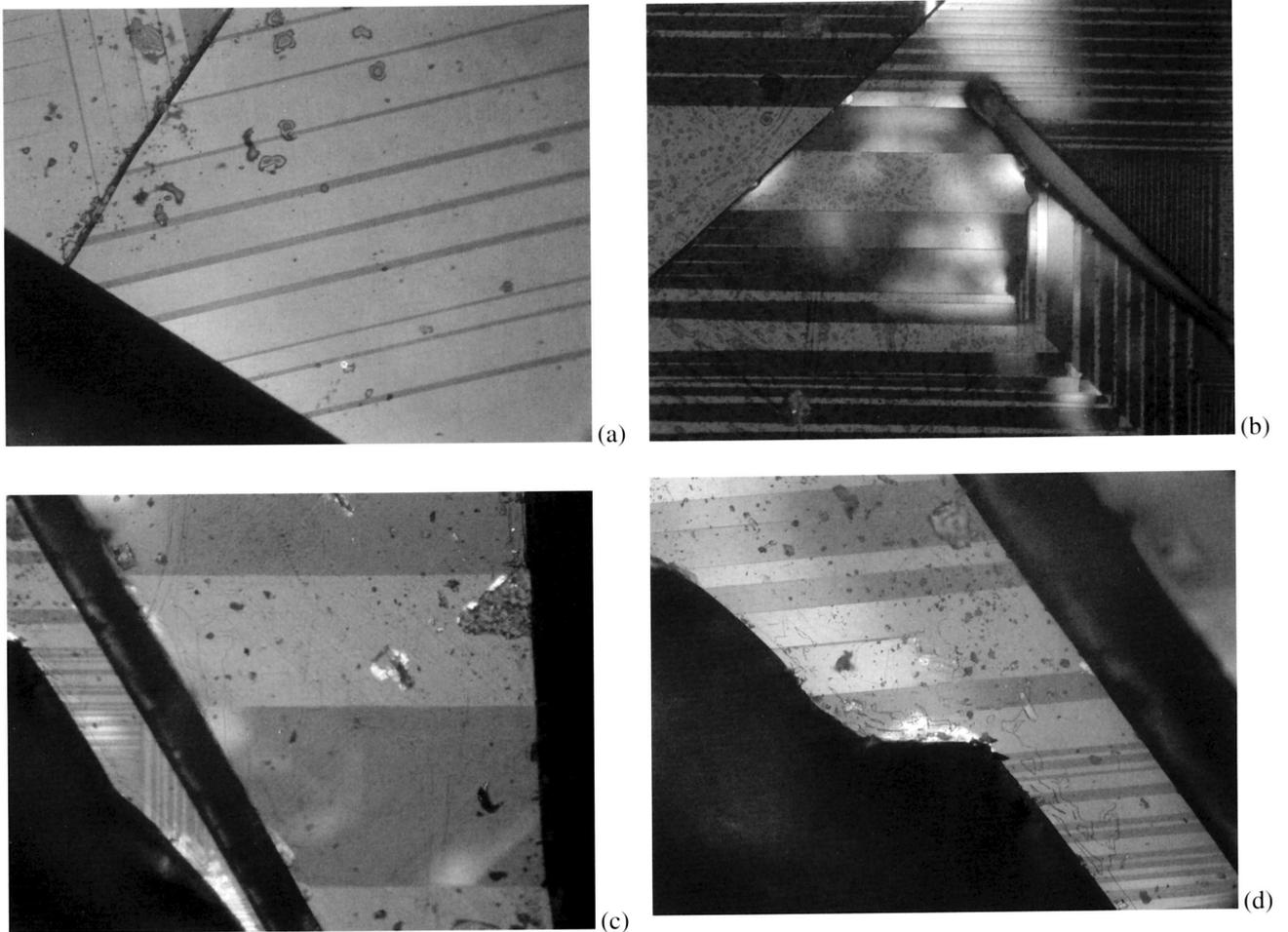


図 3: WO_3 の偏光顕微鏡写真。双晶軸は $\langle 110 \rangle$ である。

3 原子間力顕微鏡（A F M）の原理

原子間力顕微鏡（A F M）は大気圧下で原子レベルの分解能を有する顕微鏡であり、試料表面の微細形状のみならず表面粗さなどが容易に測定できるという特徴がある。観察対象としては導電性試料だけでなく、高分子などの絶縁物の観察にも有効である。また測定の際に走査型電子顕微鏡（S E M）のように、金属蒸着などの前処理を必要としない。また液中でも測定できるという利点がある。A F Mの動作原理は、カンチレバーと呼ばれる微小な探針と試料表面間に働く原子間力（斥力あるいは引力）を検出し、

その力が一定になるように試料表面を走査し、表面凹凸を描き出すというものである。力は、カンチレバーの変位で検出する。カンチレバー背面にレーザーを照射し、反射光を4分割のフォトディテクタに入射させ、光の変位量として検出する。測定手法としては斥力領域で動作するコンタクトモードと引力領域で動作するノンコンタクトモードの2種類がある。前者は金属材料などの硬い試料に適し、後者は高分子材料や生体試料など柔らかい試料の観察に有効である。原子間力顕微鏡（A F M）装置の概略図を図4に示す。

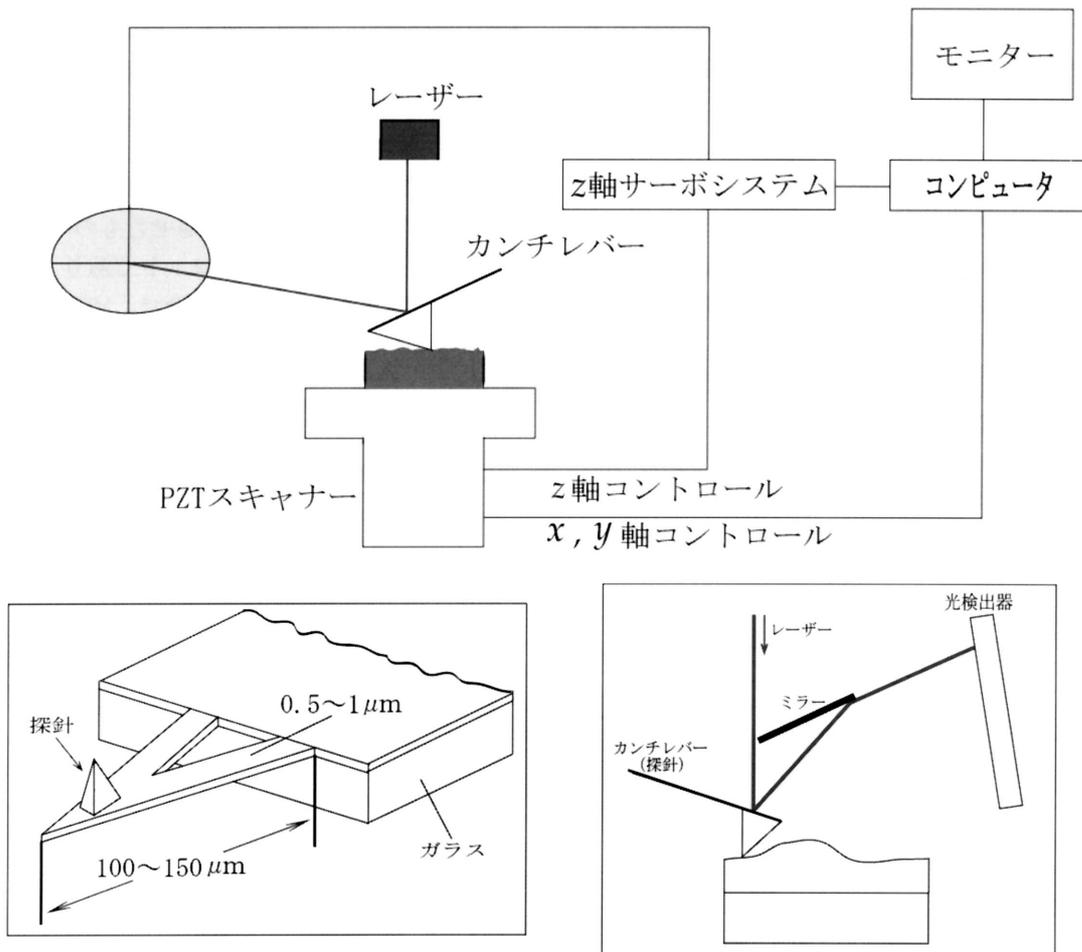


図4: 原子間力顕微鏡（A F M）装置の概略図

検出されるカンチレバーの変位は、作用する力が一定になるように、フィードバックによりサンプルをのせたピエゾ素子（圧電アクチュエータ素子）の z 軸を上下させる駆動電圧を測定して求めます。同時に x, y 方向にもピエゾ素子をスキャンする駆動電圧を測定して、コンピュータで3次元の表面像を描きます。

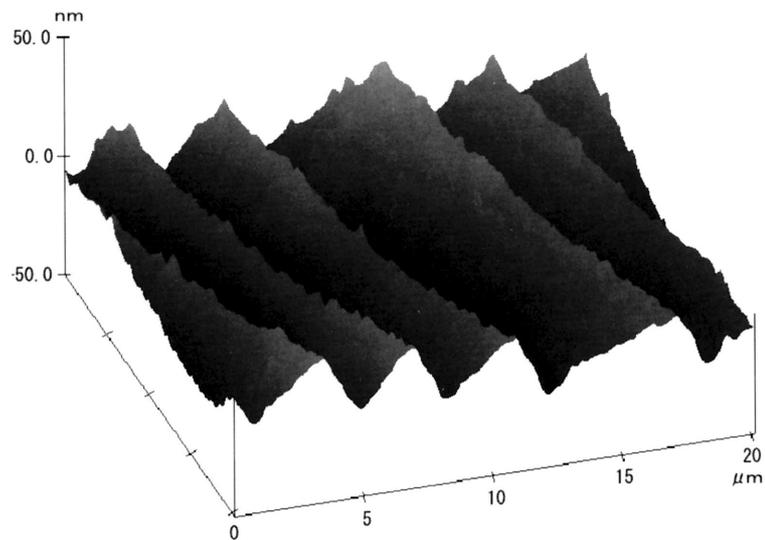
即ち、3次元ピエゾ素子のコントロール信号が、3次元の表面像の情報を与えます。詳しくは、参考文献 [14], [15], [16] を参照していただきたい。

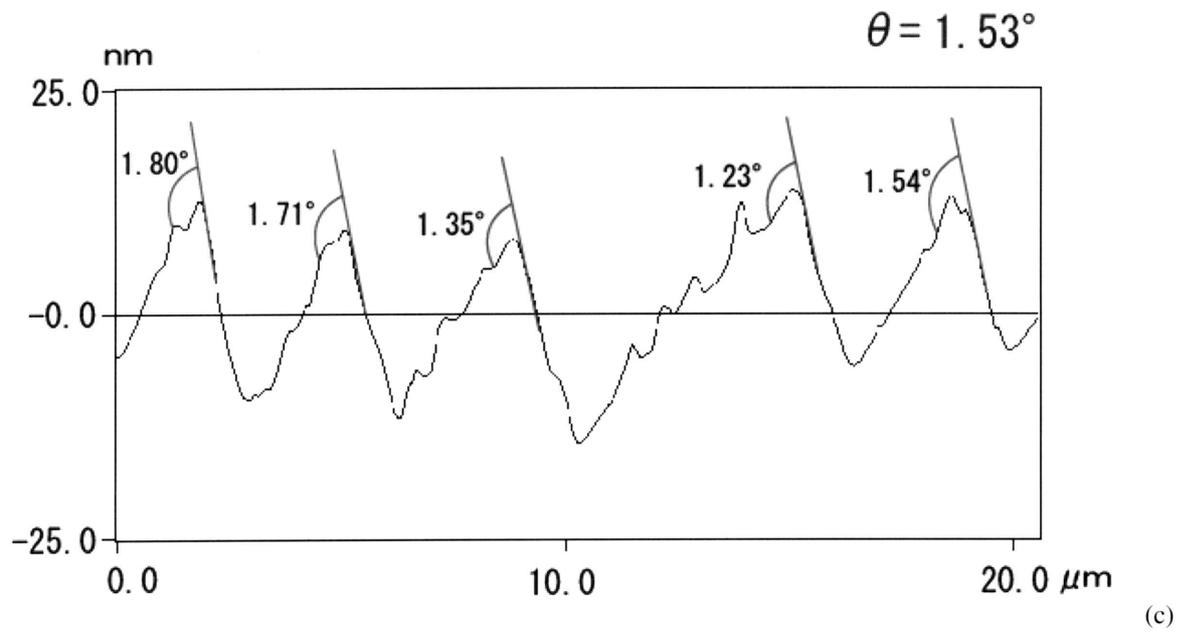
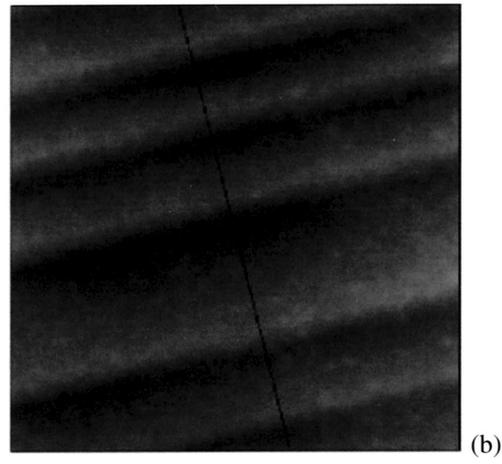
4 WO₃ の A F M 写真

今回実験に使用した原子間力顕微鏡（A F M）装置は、鹿児島大学地域共同センターに設置された Digital Instruments 社製の NanoScope III 走査型プローブ顕微鏡システム (MMAFM-K) である。

WO₃ の c 面の A F M 写真を図 5、図 6 に示す。図 5(b), 図 6(b) の黒い直線上のデータをコンピュータ処理し、表面の凸凹をグラフ化したものを図 5(c), 図 6(c) に示す。図 5(b), 図 6(b) は真上からの画像であり、原子間力顕微鏡（A F M）装置のデータ処理の操作手順は、ツールバーの FILE を選択し SELECT DIRECTORY から開きたいディレクトリを選ぶ。

図 5(c), 図 6(c) は、ツールバーの ANALYZE から SECTION を選択しマウスで図 5(b), 図 6(b) の画面に線を引く。角度を測るにはツールバーの DRAW をクリックし、マーカーを表示させ切断面の 2 点を選びその傾斜角を測る。記入された角度が双晶角に対応する。図 5(a), 図 6(a) は A F M 写真のデータをコンピュータ処理して、表面の凸凹の様子をグラフ表示させたものである。図 5(a), 図 6(a) は三次元プロットであり、操作手順は 1, 図 5(b), 図 6(b) の画像で、VIEW から SURFACE PLOT を選択しマウスで画面の視点を決める。



図 5: WO_3 の顕微鏡 (AFM) 写真と双晶角 θ

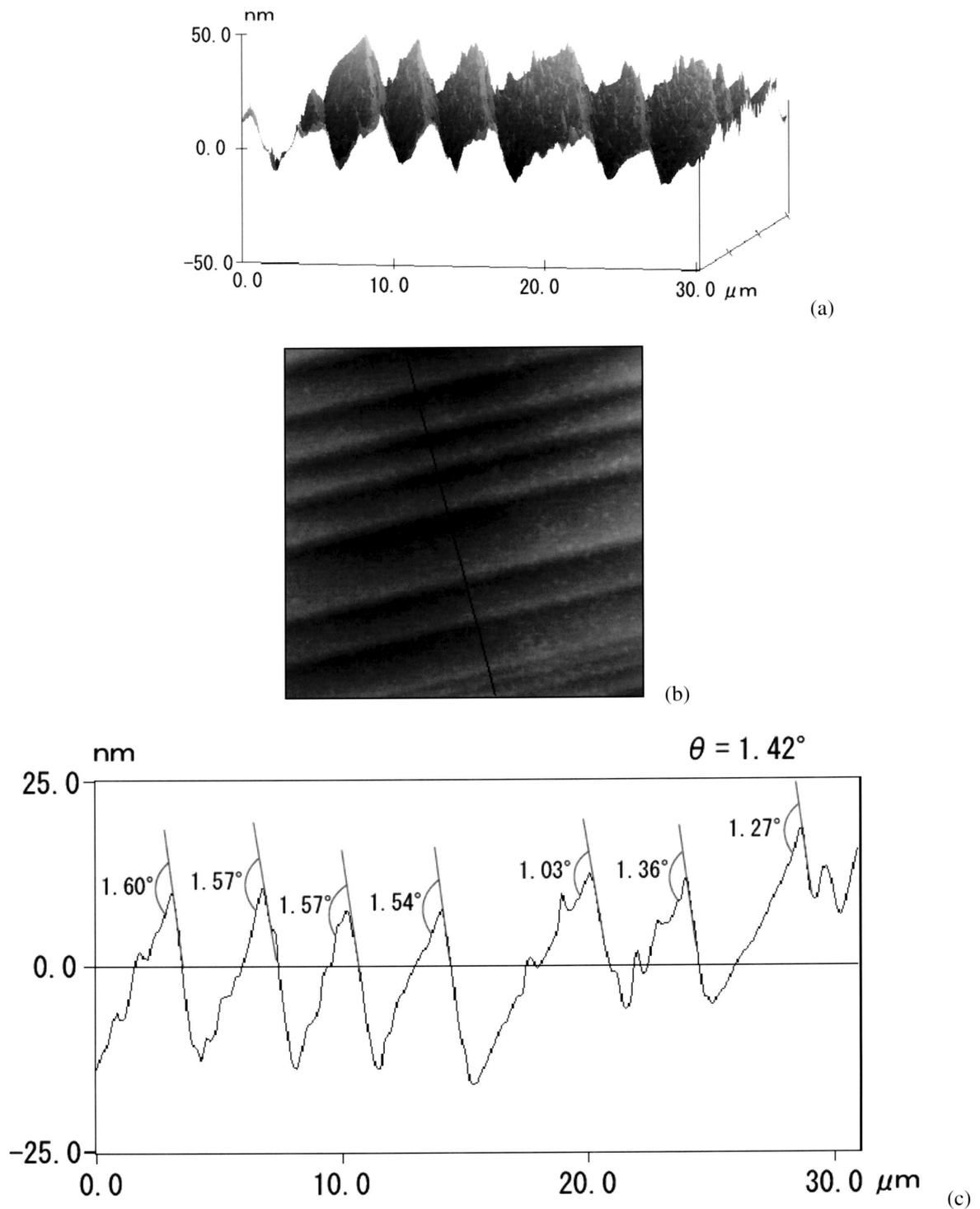


図 6: WO_3 の顕微鏡 (AFM) 写真と双晶角 θ

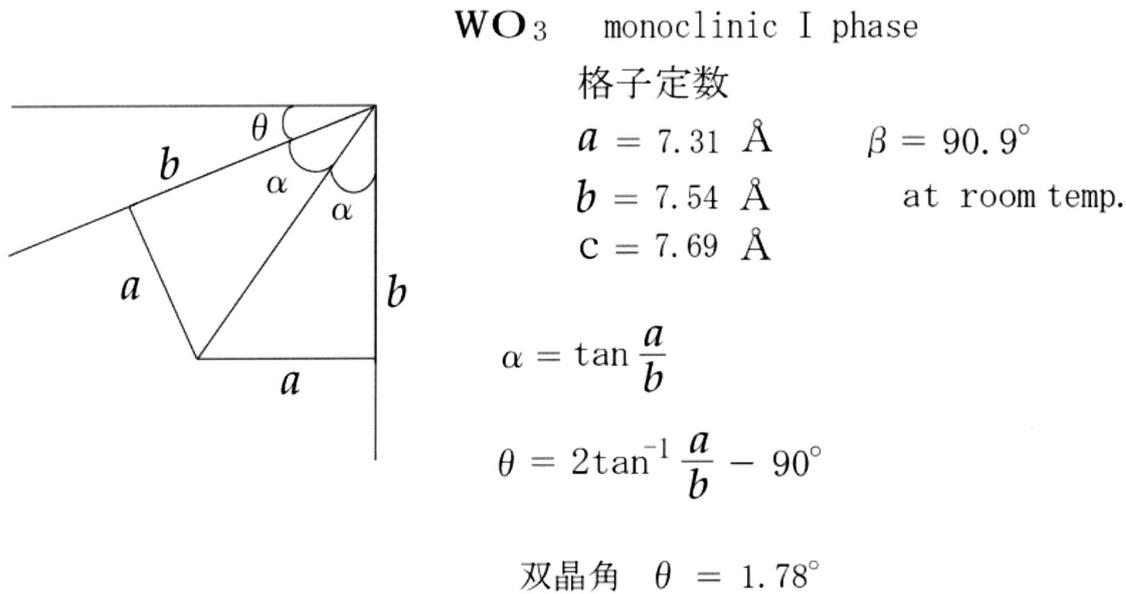


図 7: 格子定数から計算した双晶角 θ

5 結論

格子定数から計算された双晶角と AFM 測定から求められた双晶角とを比較する。図 7 に示すように格子定数と双晶角は $\theta = 2 \tan^{-1}(\frac{a}{b}) - 90^\circ$ の関係があり、 $\theta = 1.78^\circ$ となる。AFM 測定から求められた双晶角は図 5、図 6 に示すように 1.53° と 1.42° であり平均して 1.48° である。格子定数から計算された双晶角とは 16.9% 違いがある。格子定数 a と b の比 a/b は 0.969 であり、一方 AFM 測定から求められ比は 0.974 である。

6 謝辞

AFM によるこの実験は、鹿児島大学地域共同センターに設置された装置で行ったが、坂元渉氏に測定・指導いただいたことにたいし感謝いたします。また偏光顕微鏡を使用させていただいた根建心具氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] Ferro- and Antiferroelectric Substances, in Landolt-Börnstein New Series, ed. K. -H. Hellwege (Springer-Verlag, Berlin, 1969) Vol.3, p.88.
- [2] P. K. Biswas, N. C. Pramanik, M. K. Mahapatra, D. Ganguli and J. Livage: Materials Letters, **57**, 4429 (2003).
- [3] A. A. Tomchenko, V. V. Khatko and I. L. Emelianov: Sensors and Actuators, **B46**, 8 (1998).

- [4] V. Guidi, M. A. Butturi, M.C. Carotta, S. Galliera, A. Giberti, C. Malagu and B. Vendemiati: *Sensors and Actuators*, **B100**, 277 (2004).
- [5] Y. Xu, S. Carison and R. Norresam: *J. Solid State Chem.*, **132**, 123 (1997).
- [6] J. F. Scott and J. P. Remeika: *Phys. Rev. B1*, **112**, 4182 (1970).
- [7] J. F. Scott: *Rev. Mod. Phys.*, **46**, 83 (1974).
- [8] M. Kawaminami and T. Hirose: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 864 (1979).
- [9] T. Hirose: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49**, 562 (1980).
- [10] K. Furukawa and T. Hirose: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 4137 (1986).
- [11] T. Hirose and M. Kawaminami: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, 843 (1981).
- [12] T. Hirose and K. Furukawa: *phys. stat. sol. (a)* **203**, 608 (2006).
- [13] A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, V. N. Freire, A. P. Ayala, J. M. Sasaki, P. T. C. Freire, J. F. Juliao and U. U. Gomes: *J. Raman Spectrosc.*, **32**, 695 (2001).
- [14] NanoScope III Contact AFM オペレーションガイド (東陽テクニカ) .
- [15] 森田清三：固体物理 **27**, No.8, 531 (1992).
- [16] 川見 浩、井上誠司、吉村雅満、八尾隆文：固体物理 **29**, No.2, 139 (1994).