非晶質 WO₃薄膜の電子状態

無機材料化学研究室 大 09-133 石川 雅之

【緒言】

非晶質WO₃(a-WO₃)薄膜は、電気化学的酸化還元反応により色調が可逆的に変化するエレクトロクロミック(EC)特性を有するクロモジェニック材料の一つとして広く研究され、smart windowに代表される調光ガラス、防眩ミラー、表示素子等に実用されている。このEC特性は膜の表面モフォロジー、多孔性及び膜内に含まれる吸着水や構造水の量とその存在形態、WとOの原子比などと深い相関があるので膜の作製方法・条件にも依存することになる。つまり、原子レベルでの薄膜の構造が大きく影響していると言える。これまでに我々のグループは、動径分布関数解析により非晶質WO₃薄膜(以下、a-WO₃薄膜と略す)の構造解析を行い、真空蒸着法、液相合成法により作製した膜は、RFマグネトロンスパッタ法により作製した膜と異なる構造を有することを明らかにしてきた[1]。すなわち、前者の膜は局所的にhexagonal-WO₃(h-WO₃)結晶類似の骨格構造を有するのに対して、RFマグネトロンスパッタ法により作製した膜 では骨格構造がスパッタ条件、特に酸素分圧に大きく依存しており、低酸素分圧下で作製した膜の はした膜は、h-WO₃結晶類似の骨格構造を有し、高酸素分圧下では、tetragonal-WO₃(t-WO₃)結晶類似の骨格構造を有し、高酸素分圧下では、tetragonal-WO₃(t-WO₃)結晶類 の構造を有するというものであった。また、膜の骨格構造-EC特性間に相関関係があること も明らかにしてきた[2,3]。

しかし、a-WO₃薄膜のEC特性発現機構に関しては未だ詳細なことは分かっていない。物質 の光学的、電気的及び化学的性質は、その電子状態によって決まるので、この発現機構の解明 にa-WO₃薄膜の電子状態からのアプローチは必要不可欠と考えられる。本研究では膜の着色 に伴う電子状態変化に着目し、その電子状態を分子軌道計算によりシミュレートし、電子状 態及び結合状態を解析・検討することよりEC特性発現機構を解明することを目的としている。 RFマグネトロンスパッタ法、電子ビーム蒸着法により作製したa-WO₃薄膜(以下、それぞれSP 膜、EB膜と略す)に対して電気化学的なカチオン(Li⁺,H⁺)挿入に伴う価電子帯光電子スペクト ル変化を測定するとともにWO₃結晶構造中から切り出した種々のクラスターモデルを用いて 分子軌道計算を行い、価電子帯光電子スペクトルをシミュレートすることによりa-WO₃膜の 電子状態について考察した。

【実験および計算】

SP-WO₃膜はRFマグネトロンスパッタ装置(神港精機(株)SOK-3302)を用い、タ-ゲットには 金属W(フルウチ化学(株)製99.99%)を使用し、アルゴンと酸素の混合ガス(分圧比Ar/O₂=4/1、 1/1)雰囲気下でITO(透明導電膜:Indium Tin Oxide)コ-トガラス基板(旭硝子(株)製)上に成膜し た。作製条件として基板温度は室温、全圧を9.3×10⁻¹Paに保持し、RF出力は30ワットとした。 EB-WO₃膜は反応性蒸着装置(日本電子(株)JEBG-1675SB)を用い、蒸着源にはWO₃タブレット (高純度化学研究所製99.9%)を使用し、酸素ガス雰囲気下でITOコ-トガラス基板上に成膜し た。基板温度は室温、全圧は5.3×10⁻²Paとした。膜の着色には電気化学セル(Li*挿入時:作用電 極:a-WO₃膜,参照電極:Ag線,対向電極:Pt線,電解液:1mol/1のLiClO₄/PC(プロピレンカーボネー ト)溶液、 H^+ 挿入時:作用電極:a-WO₃膜,参照電極:飽和 カロメル電極,対向電極:Pt線,電解液:1mol/1のH₂SO₄ 水溶液)を用いた。また、電子状態の評価としてX線 光電子スペクトルの測定及びWO₃結晶構造中から切 り出したクラスターモデルに対して、スピン分極を 考慮したDV-X クラスター法[4]による分子軌道計 算を行った。ここで、先の構造解析より高酸素分圧下 で作製したSP膜(以下、SP2膜と呼ぶ)は、t-WO₃結晶類 似の骨格構造、低酸素分圧下で作製したSP膜(以下、 SP1膜と呼ぶ)及びEB膜は、h-WO₃結晶類似の骨格構 造を有することが分かっているので、計算には実際 のt-、h-WO₃結晶座標[**5**,**6**]から切り出したtetragonal-[W₇O₃₆]³⁰,hexagonal-[W₇O₃₄]²⁶⁻クラスターモデルを用 いた。(Fig.1) また、クラスターを電気的に中性に保 つためモデル周辺に点電荷を配置した。





【結果および考察】

Fig.2にSP1、SP2膜とEB膜のLi⁺挿入に伴う実測価電子帯光電子スペクトルを示す。また、 Fig.3にSP膜のH⁺挿入に伴う実測価電子帯スペクトルを示す。ここで、xの値はタングステン 1mol当たりの膜内への挿入カチオンのモル数を表す。Fig.2,3より挿入カチオンの違いによる スペクトルの形状変化は観察されないことより、Li⁺やH⁺は結合にあまり関与しておらず、 電荷を中性に保つ役割をしていることが分かる。また、挿入量増加に伴いフェルミ準位付近 のピークが成長していることが観察できる。

Fig.4には分子軌道計算より算出された価電子帯スペクトルを示した。計算に用いたクラス ターにおいて、挿入されるカチオンは考慮していないので電子を空のW5d軌道に入れて、電子 挿入に伴う価電子帯スペクトル変化をシミュレートした。ここでxの値は、タングステン1mol 当たりのクラスターモデルのW5d軌道へおいた電子のモル数を表す(Table1)。





Fig.2 Experimental valence band spectra of Li_xWO_3 for (a) SP1 and SP2 films and (b) EB films.

Fig.3 Experimental valence band spectra of H_xWO_3 for SP1 and SP2 films.

結果は、実測スペクトルの形状 及びx値増加に伴うフェルミ準位 (0eV)付近のピークの傾向を良好 に再現していることが分かり、計 算に用いたクラスターモデルは 適切であったと言える。ピーク成 分の解析よりフェルミ準位付近 のピークはカチオンと共に挿入 された電子がW5d軌道に入るた めに出現するものであることが 分かった。

より詳細に電子状態を解析するために、計算 より算出されたエネルギー準位図と状態密度 図をFig.5に示す。状態密度図に関してはx=1の 結果を示した。

エネルギー準位図に関して、実線部は占有軌 道を示しており、点線部は非占有軌道を示して いる。tetragonal 及び hexagonal typeにおいても 電子挿入に伴い伝導帯の底に電子が詰まって いくことが分かる。また、x=1/7,1の時はUPスピ ン軌道に入る電子数とDOWNスピン軌道に入



Fig.4 Calculated valence band spectra of (a)tetragonal and (b)hexagonal cluster models with different amounts of inserted electron.

Table 1. Cluster models used in this calculation

tetragonal-[W ₇ O ₃₆] cluster	
x-value	model cluster
x=0	$[W^{6+}_{7}O_{36}]^{30-}$
x=1/7	$[W^{5+}W^{6+}_{6}O_{36}]^{31-}$
x=6/7	$[W_{6}^{5+}W_{6}^{6+}O_{36}]^{36-}$
x=1	$[{\mathbf{W}^{5+}}_{7}{\mathbf{O}_{36}}]^{37-}$
hey	kagonal-[W7O34] cluster
hex x-value	agonal-[W ₇ O ₃₄] cluster model cluster
hex x-value x=0	$\frac{\text{kagonal-}[W_7O_{34}] \text{ cluster}}{\text{model cluster}}$ $[W^{6+}_7O_{34}]^{26-}$
hex x-value x=0 x=1/7	$\frac{\text{kagonal-}[W_7O_{34}] \text{ cluster}}{\text{model cluster}}$ $\frac{[W^{6+}_7O_{34}]^{26-}}{[W^{5+}W^{6+}_6O_{34}]^{27-}}$
key x-value x=0 x=1/7 x=6/7	$ \begin{array}{c} \mbox{kagonal-}[W_7O_{34}] \mbox{ cluster} \\ \hline \mbox{ model cluster} \\ [W^{6+}_7O_{34}]^{26-} \\ [W^{5+}W^{6+}_6O_{34}]^{27-} \\ [W^{5+}_6W^{6+}O_{34}]^{32-} \end{array} $

る電子数が異なるためスピン分極によるエネルギー分裂が生じていることもシミュレートされている。状態密度図より価電子帯は主にO2p軌道によって構成されておりW5d軌道も多少 混在している。一方、伝導帯は主にW5d軌道により構成されておりO2p軌道も多少混在している。



Fig.5 Energy level diagrams and density of states (x=1) for (a)tetragonal- $[W_7O_{36}]$ and (b)hexagonal- $[W_7O_{34}]$ cluster models with different amounts of inserted electron.

Fig.6 [Ctetragonal-[W₇O₃₆], hexagonal- $[W_7O_{34}]$ $\mathcal{O} \supset \mathcal{A} \supset \mathcal{A}$ の骨格構造の基本単位で ある中心のWOG八面体にお ける6組のW-O間のBond overlap population(以下、 BOPと略す。この値は共有 結合性を反映)を示す。電子 挿入に伴いW-O結合間の BOP値が増加するものと減 少するものがあることが分 かる。BOP値が減少するも のは、その結合間の共有結 合性が減少するものであり、 結合距離が長くなることを 示唆している。BOP値が増 加するものは、その結合間 の共有結合性が増大し、結 合距離が短くなることを示 唆している。つまり、電子挿 入に伴い局所的な構造のひ ずみが生ずることが示唆さ れた。

この局所的なひずみが生



Fig.6 Bond overlap population of each W-O bond for (a)tetragonal and (b)hexagonal cluster models with different amounts of inserted electron.

じる要因について、ここではtetragonal type の計算結果を例として説明する。

Fig.7にx=0、つまり、電子を入れてない時の6つのW-O間のOverlap Population Diagram(以下、 OPDと略す)を示す。これは、WとOが各エネルギーでどのような相互作用を及ぼしあっている かを意味している。負の値は反結合性相互作用を示し、正の値は結合性相互作用を示す。図に おいて、フェルミ準位までは電子が詰まっている。よって、挿入電子は0eVより上の伝導帯(先 に述べたがW5d軌道とO2p軌道に構成されている帯)の底に詰まっていくのだが、W1-O2,W1-O4,W1-O5,W1-O6のOPDに関しては、伝導帯の底においてW5d軌道とO2p軌道が逆位相で重な っている、つまり、反結合的相互作用をしているので、ここに電子が入ることにより共有結合 性は減少する。一方、W1-O3,W1-O7のOPDに関しては、伝導帯の底においてW5d軌道とO2p軌 道が同位相で重なっている、つまり、結合的相互作用をしているので、ここに電子が入ること により共有結合性が増大することになる。この傾向はhexagonal type の計算結果においても 言える。

以上のような結果より、電子挿入に伴いW-O結合距離が増加するものと減少するものが生じることになり、局所的な構造のひずみが生じる。



Fig.7 Overlap population diagram of each W-O bond for tetragonal cluster models (x=0).

また、Fig.8に先ほどの6つのBOPの和、Total BOP を示した。これは、中心のWと周りのOの各原子軌 道同士の重なった領域に存在する全電子数を反映 している。tetragonal type, hexagonal typeとも電子挿 入によりTotal BOPが減少する傾向にあり、重なっ た領域に存在する電子数が減少する、つまり、原子 軌道同士の重なりが小さくなることを示唆してい る。これより、電子がW上に局在化し便宜的にW⁶⁺ とW⁵⁺の混合原子価状態をとることが示唆された。

以上、電子挿入に伴い局所的な構造のひずみが 生じること、及び電子がW上に局在化し混合原子 価状態をとることが示唆された。これは、非晶質 WO₃薄膜のEC特性発現機構として提案されてい るスモールポーラロン吸収[7]や原子価間遷移吸 収[8]理論を支持する結果であると考えている。

ここで、スモールポーラロン吸収、原子価間遷移 吸収理論について簡単に説明しておく。この2つの 理論は原理的には同じで、下に示す段階 と段階



each W-O bond for (a)tetragonal and (b)hexagonal cluster models with different amounts of inserted electron.

という過程により着色するというものである。段階 では、W(A)の格子サイトとW(B)の格 子サイトがあるとして、カチオンと共に挿入された電子がAサイトのみに獲得される。この時、 電子獲得による格子のひずみが生じる。これがスモールポーラロンの形成である。また、局所 的な電子獲得により、W⁵⁺(A)とW⁶⁺(B)という混合原子価状態が生じる。次の段階 ではフォト ンを吸収して、Aサイトにある電子がBサイトにホッピングし、AサイトのWは酸化され6価に 戻り、Bサイトは還元されて5価となる。このような過程の連続により着色が起こる(Fig.9)。今 回の計算では、段階 、つまり電子のホッピングに関しては、シミュレートしていないが段階

が起こっていることがシミュレートされた。また、Fig.5のエネルギー準位図におけるx=1/7、 1の時の伝導帯の底に詰まった電子がW⁵⁺の局

 \Rightarrow W⁵⁺(A) + W⁶⁺(B)

 \Rightarrow W⁶⁺(A) + W⁵⁺(B)

在準位であり、この電子がx=0 (₩⁶⁺)の空の伝 導帯の底にホッピングしていくと考えられ る。

 $W^{6+}(A) + W^{6+}(B) + e^{-}$

 $W^{5+}(A) + W^{6+}(B) + h$



and model for the small-polaron absorption in WO₃.

G Fig.9 Schematic illustration of lattice structure

【総括】

段階

段階

- ☞ XPS 価電子帯スペクトルにおいて、カチオン挿入に伴い 0eV 付近に出現・成長するピーク はカチオンと共に挿入された電子が空の W5d 軌道に入るためである。
- ☞ 電子状態解析より価電子帯は主に O2p 軌道、伝導帯は主に W5d 軌道により構成されており、電子挿入に伴い伝導帯の底に電子が詰まっていくことが示唆された。
- ☞ WとO間の共有結合性の検討より、電子挿入に伴い局所的なひずみが生じること、また、電子がW上に局在化し、(便宜的に)W⁵⁺/W⁶⁺の混合原子価状態をとる傾向にあることが示唆され、EC 特性発現機構として提案されているスモールポーラロン吸収や原子価間遷移吸収理論を支持する結果となった。

【参考文献】

- [1] T. Nanba, T. Takahashi, S. Takano, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, T. Kudo and I. Yasui, *J.Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 222-229 (1995).
- [2] T. Nanba, T. Takahashi, S. Takano, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, T. Kudo, I. Yasui, A. Kishimoto and T. Kudo, J. Non-Cryst. Solids., 178, 233-237 (1994).
- [3] 谷野明寛, 岡山大学大学院工学研究科 修士論文 (1997)
- [4] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875-883 (1978).
- [5] R. W. G. Wycoff, "Crystal Structures, 2nd ed.", Chap. VB, Wiley, New York (1964) pp. 81-93.
- [6] B. Gerans, G. Nowogrocki, J. Guenot and M. Figlarz, J. Solid State Chem., 29, 429-434 (1979).
- [7] O. F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur and G. Brandt, J. Electrochem. Soc., 124, 749-753 (1977).
- [8] B.W. Faughnan, R.S. Crandall, and P.M. Heyman, RCA Rev., 36, 177-197 (1975).