光吸収スペクトルによる非晶質酸化タングステン膜の評価*

中村彰男**・川内敏央***・浦部和雄***・喜多尾道火児***・山田祥二***

(昭和56年3月26日 受理)

Characterization of Amorphous Tungsten Oxide Films through Optical Absorption Spectra

Akio NAKAMURA

(Graduate School of Electronic Science and Technology,
Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432)

Toshihisa KAWAUCHI, Kazuo URABE, Michihiko KITAO and Shoji YAMADA

(Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432)

(Received March 26, 1981)

Absorption spectra of evaporated amorphous WO_3 films were measured under various conditions. Slope of the Urbach tail of fundamental absorption edge was found to decrease with increasing temperature of annealing. Decrease of the slope at the annealing temperature of 100°C is caused by the release of water from the films, while the decrease at 300°C is originated from crystallization. Shift of optical gap was also observed with increase of annealing temperature. These effects are considered to be caused from the change in the disorder of atomic configurations.

Electrolytic coloration procedure induces a near-infrared absorption band. The absorption band produced by H^+ injection was narrower than that by Li^+ injection. This kind of difference in absorption spectra is believed to relate with the difference of frequency of atomic vibrations in the color centers. Optical gap was found to shift to higher energies during electrolytic coloration. This shift is brought about by incorporation of H^+ or Li^+ ions into WO_3 matrix.

1. はじめに

非晶質酸化タングステンが、電圧をかけることによって可逆的に着色及び消色を起こす、いわゆるエレクトロクロミック (EC; electrochromic) 現象を室温において示すことを1969年に Deb¹⁾ が報告している。その後この現象の表示デバイスなどへの応用に関する研究が活発に進められてきており、現在では家電製品や時計の数字表示としての利用の分野が開けようとしている****。しかし酸化タングステン膜の構造や性質には未知の事柄が極めて多い。

ECデバイスに用いられる酸化タングstenは通常 WO_3 と書かれる。しかし実際に調べた結果によれば、酸素原子は化学量論的組成よりもかなり少ない²⁾。そして幾分少な目の場合にのみ良好なEC特性が得られる。これはタングstenが遷移金属であって、6価のみでなく5価や4価の状態を取り得るためであろう。また、真空蒸着法で作成した WO_3 膜は相当量の水分 (あるいはOH基) を含むことが知られており、この水分がEC特性に深く関係しているようである。さらに、 WO_3 のECデバイスは通常結晶状態ではなく非晶質状態で用いられる。このような事が複雑に関係しているために、同じ WO_3 膜と言ってもその示す性質には研究者によっても製作装置によってもまた作成後の処理や時間経過によっても相当の差異がある。組成分析やX線の解析は有力な情報を与えてはくれるが、この複雑な構造の実体を明

*昭和55年10月17日第41回応用物理学会学術講演会にて一部講演

**静岡大学大学院電子科学研究科 (浜松市城北3-5-1)

***静岡大学電子工学研究所 (同上)

****一般的なECの性質及びデバイスの開発状況については、松広、増田両氏による優れた解説が本誌23巻11号にあるので参照されたい。

らかにするには程遠い状態にある。したがって WO_3 膜の示す性質を各方面から検討してその様子を探りその評価を行うことが現象理解のために必要と考えられる。著者らは主として光学的手段による検討・評価を試みたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

測定に用いた試料は、純度99.99%の WO_3 粉末を真空中度 1.3×10^{-3} Pa 下でタングステンボートから電流加熱によって石英基板上に真空蒸着して作成した。蒸着速度は $50 \text{ \AA/s}$ である。基板と蒸着源との距離は8 cm ないし15 cm としたが、この範囲で距離を変えても蒸着膜の性質には差異は認められなかった。後述の熱処理の実験を行うためには、基板温度をできるだけ低く保つのが望ましい。しかしボート加熱による基板温度の上昇を完全に除くことができなかったため、蒸着時の基板温度は約80℃とした。0.05~2.5 μm の各種の膜厚の試料を作り、広い範囲にわたって吸収係数を決定した。光の透過スペクトルは日立-340形自記分光光度計を用いて、190~2,600 nm の波長域で室温において測定した。干渉縞を用いた屈折率の測定から反射率を求め、反射補正をして吸収係数を得た。反射補正時に入る誤差を小さくするため10%以下の透過率の値のみを解析に使用した。

3. バンド間遷移

3.1 膜の充填率

作成した蒸着膜の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。作成したままの試料は消色状態にあって、EC現象に特有の近赤外にピークを持つ吸収帯は認められず、高い光子エネルギー域の基礎吸収帯のみが存在する。図には蒸着時の真空度の異なる2種の試料の場合が示されている。図からわかるように真空度は吸収スペクトルの形にはほとんど影響を与えず、吸収係数の絶対値の違いとなって現われる。この吸収係数の比は広い光子エネルギーの範囲にわたってほぼ1:0.84であった。一方膜厚と重量とから求めた密度は、 1.3×10^{-3} Pa の真空度の場合は 6.0 g/cm^3 であり、 1.3×10^{-1} Pa の場合には 5.1 g/cm^3 であって、この密度比は1:0.85となり吸収係数の比とよく一致している。なお、干渉縞より求めた屈折率は 1.3×10^{-3} Pa で蒸着した試料では基礎吸収端より十分長波長において2.08であった。この値は単結晶 WO_3 の屈折率2.5の約83%であって、単結晶の密度 7.3 g/cm^3 に対する蒸着膜の密度の比(約82%)と合致する。以上のことから、蒸着膜の充填率あるいは多孔性の程度を吸収係数の絶対値及び屈折率から推定することが可能と考えられる。この点についてはさらに蒸着速度・基板温度など

Fig. 1 Absorption spectra of virgin films evaporated under the pressure of 1.3×10^{-3} and 1.3×10^{-1} Pa.

の蒸着条件を変えて確めることが必要であろう。

3.2 Urbach tail

吸収係数の値が 10^4 cm^{-1} 付近及びそれより小さい範囲では、Fig. 1 からわかるように吸収係数 α は光子エネルギー $\hbar\omega$ に対して指数関数的に依存する。

$$\alpha = \alpha_0 \exp(\Gamma \cdot \hbar\omega) \quad (1)$$

ここで α_0 と Γ とは定数である。この吸収域は基礎吸収帯の裾であって、Urbach tail と呼ばれる。結晶の半導体や誘電体では Γ の値は絶対温度に逆比例し、結晶内原子の配置の熱的な乱れの反映と考えられている。非晶質半導体では Γ の値は、一般に結晶より小さくかつ温度にほとんど依存しない。これは、非晶質の持つ構造的な乱れが測定時の温度による乱れより優越しているためと見られる。従って Urbach tail の勾配 Γ の値が小さい程原子配列などの規則度が低下して欠陥の多い状態にあると考えてよいであろう。

Fig. 2 は、 WO_3 蒸着膜の吸収スペクトルを Urbach tail 領域について示したものであって、空气中で100~300℃において3時間アニールした場合の効果を示してある。

吸収係数が 10^4 cm^{-1} における勾配を以って定義した Γ の値は作成したままの試料で 9.1 eV^{-1} であり、100, 200, 300℃でアニールした試料ではそれぞれ5.2, 5.1, 2.9 eV^{-1} であった、このことから膜構造の大きな変化が、100℃付近及び300℃付近でのアニールによって引き起こ

Fig. 2 Annealing effect on the Urbach tail of evaporated films.

されていることがわかる。

赤外域の吸収スペクトルの測定を行ってみると、蒸着したままの試料で見られる約 $3\ \mu\text{m}$ と約 $6\ \mu\text{m}$ とにピークを持つ吸収帯が 100°C 以上の温度での加熱によってほとんど消失する。これらの赤外吸収帯はOH基の固有振動数に相当していると思われる。また Randin³⁹⁾は WO_3 薄膜の示差熱分析から、 100°C 付近で水分の放出が起こることを示している。従って、水分の放出が系の乱れを増加させているものと推論できる。この際に膜の亀裂などの生じている様子はないので、微視的な乱れと考えられ、例えばダングリングボンドのような種類の欠陥が発生している可能性が大きい。

300°C でのアニールが結晶化を引き起こしていることはX線的に確認することができる。また示差熱分析から Randin³⁹⁾は、 300°C 以上の加熱が非可逆的な変化を生じこれが結晶化によるものであると結論している。結晶化した試料で Urbach tail が極めて緩やかである理由は今の所必ずしも明瞭ではない。しかし微結晶の集合体となった場合には、光の散乱によって見かけの透過率が低下することが少なくともその原因の1つであろう。

WO_3 膜はスパッタリングによっても作成できる。我々は、ターゲットとして WO_3 を用いアルゴン90%、酸素10%の雰囲気中でスパッタリングして試料を作成した。この場合の Urbach tail の勾配 Γ は $4.1\ \text{eV}^{-1}$ であって真空蒸着の場合の値 $9.1\ \text{eV}^{-1}$ に比して小さい。従って、スパッタリング法は比較的欠陥の多い膜を作るものと思われる。なお、Deb⁴¹⁾により報告されている蒸着膜

Fig. 3 Variation of absorption coefficient with annealing temperature in the non-direct transition region.

の Γ の値は $5.6\ \text{eV}^{-1}$ でかなり小さく、おそらくは相当量の欠陥を含んだものである。ただし欠陥の多少が、EC特性とどのように結び付くかは簡単な問題ではない点に留意する必要がある。

3.3 光学的ギャップ

吸収係数が $10^4\ \text{cm}^{-1}$ より大きい領域では次式が成り立つ。

$$\alpha\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_g)^2 \quad (2)$$

ここで B 及び E_g は、定数である。吸収係数をこの式の形に表示したものが Fig. 3 である。ただし 300°C でアニールを行った試料については式(2)は成り立たなかった。

この型の吸収は、価電子帯から伝導帯への電子遷移の場合に期待されるものであって、非晶質では波数保存則が意味を持たなくなるのでいわゆる非直接遷移となる。図で外挿した直線の横軸との交点が E_g の値を与える。この量は光学的ギャップ (optical gap) と呼ばれ、非晶質半導体の禁止帯幅の定義の1つである。

Table 1 には、こうして得られた E_g の値を Urbach tail の勾配 Γ と共に示してある。なお Deb⁴¹⁾ の報告している値も参考のため記載してある。

表からわかるように、 E_g と Γ の値の間にはかなり明確な相関性がある。前述したように欠陥の多い試料では Γ

Table 1 Optical gap E_g and slope of Urbach tail Γ for various films.

	E_g (eV)	Γ (eV ⁻¹)
virgin (evaporation)	3.41	9.1
annealed at 100°C	3.31	5.2
annealed at 200°C	3.27	5.1
anneadat at 300°C	—	2.9
sputtering	3.21	4.1
Deb (evaporation)	3.23	5.6

の値は小さいと考えられる。従って E_g の大きい試料ほど原子間の結合の規則性がより高いものと推定してよいであろう。

4. 着色に用いるイオンの影響

非晶質 WO_3 は 1 価の陽イオン (H^+ , Li^+ など) と電子とを同時に注入することにより着色すると考えられている⁵⁾。本研究では電解質溶液を用いた WO_3 膜の着色は次の手続きによった。

石英基板上に SnO_2 をコートし、これを透明な電極として用いる。その上に WO_3 を真空蒸着して試料とした。電解質溶液中に試料を浸し、 SnO_2 に対して 1.0 V の直流電圧を電解質中に入れたもう 1 つの電極(対向電極)に加えて、電解質溶液からは陽イオンを SnO_2 からは電子を WO_3 に注入させることで着色させた。消色は逆方向にバイアスして行った。陽イオンとして H^+ を注入する場合には、1N- H_2SO_4 -グリセリンを電解質溶液として用い、 Li^+ を注入するときには、1M- LiClO_4 -プロピレンカルボナートを用いた。

Fig. 4 には、 WO_3 の近赤外にピークを持つ吸収帯を H^+ イオン注入の場合と Li^+ イオン注入の場合について示す。両試料で光学的密度のピーク値が等しくなるように着色時の通電量を調整した。この吸収帯は陽イオンと同時に注入された電子が W^{6+} イオンの一部を W^{5+} に変え、次式による価電子交換が起こるために生ずるとされている⁵⁾。

ここで A 及び B は、隣接した 2 個の原子を識別するための記号である。そして陽イオンはこの電子を安定に存在させるためのものであって、光吸収とは直接的な関係はないものと考えられてきている。Fig. 4 に示した我々の結果では、注入イオンの種類で吸収スペクトルが大きく変化しているわけではない。しかし Li^+ イオンを用いた場合の方が吸収帯の幅が広くなることが認められる。

Fig. 4 Near-infrared absorption band induced by electrolytic coloration.

配位座標モデル*に従うと、局在中心における吸収スペクトルの低エネルギー側は一般に次式で記述される。

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp[-W(\hbar\omega - 4U)^2] \quad (4)$$

ここで α_0 は定数であり、 U はポーラロン**エネルギーである。また W は吸収帯の幅に関するパラメータであって、低温近似下では次式で表わされる。

$$W^{-1} = 8U \cdot \hbar\omega_0 \quad (5)$$

ここで ω_0 は考えている局在中心における原子系の固有振動数である。測定結果を式(4)及び(5)と比較することにより **Table 2** に示す数値が得られる。

測定値と式との合わせ方によって表の値に不確かさが生ずるが、この種の誤差は大きく見積っても 10% を越えることはない。従って着色に関係する center (W^{5+} とその周辺) での固有振動数が、陽イオンの種類にかなり強く依存していることがわかる。

Li^+ の電解質を用いた場合でも着色に実際に関係しているものは H^+ であるとする報告がある⁶⁾。しかしながら、我々の実験結果は Li^+ イオンが着色に関係する center 内に入っているか、あるいは少なくともすぐ近くに存在していなければならないことを示している。

着色は、また基礎吸収端にも影響を与える。着色時に生ずる近赤外吸収帯は幅が広く高いエネルギーに裾を引いているため、着色した試料では Urbach tail は不明瞭になる。しかし光学的ギャップの決定は可能である。

Fig. 5 は Li^+ の電解質溶液を用いた場合の測定結果であって、着色が進むに従って光学的ギャップが増加して

*配位座標モデル：電子状態の変化にともなって格子緩和が起こる場合その原子系の変位を表わす量を配位座標と言う。原子系の変位にともなう系のエネルギーの変化のために吸収スペクトルは幅広い吸収帯となる。

**ポーラロン：電子状態の変化に際してその周辺のイオン等の荷電粒子の変位が生ずるとき、電荷の衣を着た電子と言う意味でポーラロンと呼ぶ。

Table 2 Polaron energy U and vibration energy $\hbar\omega_i$ determined from the absorption spectra for the samples colored with H^+ - and Li^+ -electrolyte.

	U (eV)	$n\omega_0$ (eV)
H^+	0.32	0.14
Li^+	0.33	0.21

いる。同様な変化は H^+ の場合にも見られるが、その効果は Li^+ の場合より小さい。その様子を Fig. 6 に示す。図の横座標の着色に関する center の濃度は、吸収係数の積分値から Smakula の式⁷⁾を用いて求めたものである。その際振動子強度は 0.1 とした⁴⁾。

一般に高濃度の電子注入は電子の縮退分布を導き、基礎吸収端を高エネルギー側へ移動させることが知られていて、Moss-Burstein 効果と呼ばれている⁸⁾。しかしながらここに示した実験結果を Moss-Burstein 効果によって解釈することはできない。第 1 に、導電帯内電子の有効質量を通常の電子質量に等しいものと仮定すると電子濃度が $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の場合に Moss-Burstein 効果による移動量は 1.07 eV となり、実験結果に比し桁違いに大きい。第 2 に、Moss-Burstein 効果では吸収端はフェルミ分布に従うべきであるのに対し、実験的には非直接遷移形の吸収端が見出されている。また吸収端の移動量は用いたイオンの種類によりことなり、電子濃度と直接関係しているとは考え難い。さらに近赤外域の吸収帯は自由電子吸収の性質を持っていない。前述の如く注入された電子はポーロン状態となって局在していると考えるべきであって、自由電子的な Moss-Burstein 効果が Fig. 5 及び Fig. 6 の吸収端の移動と関係しているとは考え難い。

禁止帯幅は一般に物質母体の性質である。従って、 H^+ や Li^+ が母体内に実際に取り込まれていなければ Fig. 6 のような現象は生じない。 Li^+ の方が H^+ より大きな効果を持つことは、恐らくはイオン半径が大きいことによるのであろう。このようにして、基礎吸収端の移動は取り込まれた陽イオンの種類や濃度を推定する手段となり得る。基礎吸収端の移動と近赤外吸収帯の吸収スペクトルとは密接な関係があると思われるが、この点については今後検討したいと考えている。

5. おわりに

EC に用いられる WO_3 膜は、複雑な膜構造をしている。このため少数の種類の測定をもって直ちに結論を出

Fig. 5 Variation of absorption coefficient with electrolytic coloration by Li^+ in the non-direct transition region.

Fig. 6 Shift of optical gap ΔE_{go} with color center concentration.

すことは危険であろう。この種の膜の構造や性質を調べる際に、光吸収スペクトルの詳細な検討が 1 つの有力な解析手段となりうることを示した。

最後に、本研究を行うに際し御援助、御協力いただいた中村恒夫氏、坂本安弘氏、加藤文子氏に感謝したい。また分光器の便宜を図っていただいた静岡大学工業短期大学の桑原弘助教授に深く感謝したい。

〔文 献〕

- 1) S. K. Deb: Appl. Opt. Suppl. **3** (1969) 192.
- 2) A. Deneuve and P. Gerard: J. Electron. Mater. **7** (1978) 559.
- 3) J. P. Randin: J. Electron. Mater. **7** (1978) 47.
- 4) S. K. Deb: Phill. Mag. **27** (1973) 801.
- 5) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. M. Heyman: RCA Rev. **36** (1975) 177.
- 6) 近藤繁雄・吉池信幸: テレビジョン学会技術報告 **3** (1979) 7.
- 7) D. L. Dexter: Solid State Physics **6** (1968) 370.
- 8) E. Burstein: Phys. Rev. **93** (1954) 632.