

氏名・(本籍)	なかむらあきお 中村彰男 (岡山県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博甲第 6 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当 電子科学研究科 電子材料科学専攻
学位論文題目	アモルファス酸化タンゲステン薄膜の光吸収スペクトルの研究
論文審査委員	(委員長) 教授 三橋廣二 教授 山田祥二 助教授 藤安 洋 教授 井本文夫

論文内容の要旨

アモルファス酸化タンゲステンは、表示素子への応用面から活発に研究が進められているが、研究者により実験データの間にかかなりのばらつきが存在する。これは、膜の基礎特性の相異に起因していると思われるが、この分野の研究はほとんどなされていない。本研究は、光学的手法を用いて主に基礎吸収端領域を中心に、膜の基礎特性の評価を試みたものである。

まず、X線回折の研究から真空蒸着された膜はアモルファス状態であることを確認し、また膜の屈折率は透過光の干渉縞の位置から 2.08 ± 0.04 密度は 6.0g/cm^3 と見積られた。これらの値は、結晶の場合の屈折率2.5、密度 7.3g/cm^3 に比して共に約83%に減少しており、真空蒸着膜はかなりの void を持つことを示している。

一方、基礎吸収端領域の研究から吸収係数が、約 10^4cm^{-1} 以下の領域では Urbach tail が観測され、その勾配は 9.1eV^{-1} であった。また吸収係数が約 10^4cm^{-1} 以上の領域の吸収特性から、光学ギャップが 3.41eV と得られた。これらの膜を空气中で 100°C 、 200°C 、 300°C で各々3時間熱処理すると、光学ギャップは低エネルギーの方向へ移動し、かつ Urbach tail の勾配は緩かになる。作成されたままの膜の赤外吸収スペクトルには膜中の水分による2つの大きな吸収ピークが観測された。しかし、これらの吸収ピークは 100°C の熱処理により大きく減少する。このことから、基礎吸収端領域におけるこれらの変化は、作成されたままの膜中にあらかじめ含まれていた水分の膜からの離脱に関係しているものと推論される。また、Urbach tail の発生原因については明確には示されていないけれどもその勾配の値が膜中の無秩序性の程度を表わしているものと考えられる。熱処理により勾配が緩かになっていることから、膜からの水分の離脱が膜中の無秩序性を増加させている可能性がある。また温度依存性の研究から、光学ギャップの温度係数は $-2 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ と見積

られた。Urbach tail の勾配は、200°C までの温度範囲では測定温度と関係なく一定であった。これは、材料の作成条件などにより物質内にあらかじめ存在する構造的な乱れが、測定温度における熱的な乱れより大きく作用しているためと考えられる。

一方、電解液着色による研究からは着色にともない光学ギャップの高エネルギー側への移動が観測された。H イオンを用いた場合この移動量は、color center 濃度が $7.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ で 0.05eV である。この光学ギャップの移動効果が、Burstein-Moss model で説明できなかった。また着色の間基礎吸収端領域において吸収端の移動以外には吸収スペクトルの変化は認められていない。したがって、着色にともない膜中に注入された電子はポーラロンのような状態にあり、Faughnan らによる原子価間遷移にともなう光吸収のモデルを支持する結果を得た。さらに、Li イオンを用いて着色させた場合には H イオンの場合に比してこのギャップの移動量が大きいことから、この光学ギャップの移動は注入電子の増大による直接効果と考えるよりは、むしろ着色の間に電子と同時に注入される H イオンもしくは Li イオンによる結合長や結合角の変化などの母体材料の構造的な変化に起因しているものと考えられる。

さらに、近赤外吸収帯の吸収スペクトルは H イオンを用いて着色させた場合 1.34eV にピークを持ち、高エネルギー側に裾を引くブロードな非対称型スペクトルであった。Li イオン着色の場合、この吸収スペクトルは、半値幅が広がりピークエネルギーも高エネルギー側へ移動する。この陽イオンによる効果を定量的に取り扱うためこのスペクトルに配位座標モデルを適用し解析を試みた。実験的に得られた吸収スペクトルと理論曲線との比較から、局在中心の固有角振動数が注入された陽イオンの種類にかなり強く依存していることがわかった。このことは、陽イオンは着色に関係するセンター内に入っているか、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おり、膜中に同時注入された電子と陽イオンとは全く無関係ではなく何らかの相関性を有する位置を占めるものと推論できる。従来より、注入陽イオンは電子との電荷中性を保つだけの役割を担っているものと考えられており、このような陽イオンによる大きな影響は本研究で初めて明らかにしたものである。

以上のように、エレクトロクロミックデバイスに使用される酸化タングステン膜の構造及び性質を調べる際に、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。