

博 士 論 文

WO₃系蒸着膜の光吸収スペクトル

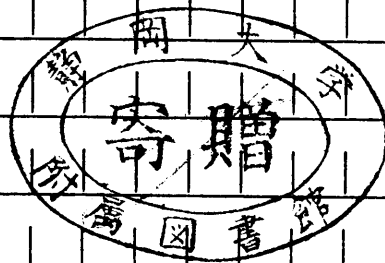
5

5

10

10

静岡大学図書



15

15

静岡大学大学院 電子科学研究科

電子材料科学専攻

20

20

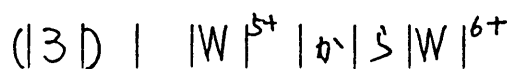
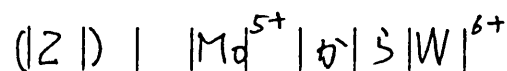
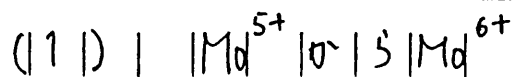
蛭田 陽一

概要

WO₃系蒸着膜 (WO₃, MoO₃, Mo_cW_{1-c}O₃各蒸着膜) は電圧の印加により着消色するエレクトロクロミズムを示す物質である。WO₃系蒸着膜が示すエレクトロクロミズムを利用して小型・軽量で低消費電力の表示素子を作製することが可能である。

本研究はWO₃系蒸着膜の着色機構を明らかにすることを目的としてWO₃系蒸着膜を電気化学的に着色し、その際生じる光学吸収帯の注入電荷密度依存性および温度依存性を調べたものである。

光吸収スペクトルの注入電荷密度依存性の測定から、WO₃系蒸着膜の吸収帯はGバンドとT成分の二種類の吸収成分より構成されていることが明らかとなった。Gバンドは遷移金属イオンに捕えられた電子が隣接する遷移金属イオンへ光学的に遷移することにより生じている吸収成分である。Mo_cW_{1-c}O₃膜では次の3種類の電子遷移が可能である。



着色時に膜中へ注入された陽イオン数の遷移金属イオン

数に対する比を x とすると、 $x < c$ では(1)と(2)の遷移が、 $x > c$ では(2)と(3)の遷移が生じていることが分った。このことにより、混合膜の着色機構に関して Falughmani の提案したモデルを確立することができた。(2)の電子遷移は混合膜中でのみ生じている高エネルギーの吸収成分である。この遷移過程の存在により混合膜の吸収のピークは WO_3 膜や MoO_3 膜よりも短波長側へ移動しており、表示素子の材料として考えた場合の光の吸収効率を改善することが出来る。

T-成分はG-バンドよりも主として高エネルギー側に存在する吸収成分である。T-成分は MoO_3 膜や Mo 濃度が高い混合膜に於て現われることから Mo 原子に関連した吸収成分であると考えられる。

吸収スペクトルの温度依存性を詳しく調べるために、温度変調分光法による測定を行った。その結果、光吸収に関与する電子は格子との強い相互作用によりスモールポーラロンを形成していることが明らかとなった。吸収スペクトルおよび温度変調分光スペクトルを解析し、ポーラロン束縛エネルギー W_p とフォノンエネルギー $\hbar\omega_0$ を決定することができた。 WO_3 膜では $W_p = 0.62\text{eV}$ 、 $\hbar\omega_0 = 0.14\text{eV}$ である。また MoO_3 膜では $W_p = 0.72\text{eV}$ 、 $\hbar\omega_0 = 0.10\text{eV}$ の値が得られた。 $Mo_cW_{1-c}O_3$ 混合膜では $x < c$ のとき、 $W_p = 0.71\text{eV}$ 、 $\hbar\omega_0 = 0.10\text{eV}$ であり、 $x > c$ のとき、 $W_p = 0.63\text{eV}$ 、 $\hbar\omega_0 = 0.14\text{eV}$ であった。この結果は混合膜の低

エネルギー領域の吸収が $\alpha < c$ では (1) の遷移により
生じており、 $\alpha > c$ では (3) の遷移により生じている
ことを示すものである。

5

5

10

10

15

15

20

20

目次

第1章 序論 1

第2章 試料の作製 10

2-1 吸収係数測定用試料 10

2-2 温度変調分光測定用試料 21

第3章 光吸収スペクトルの

注入電荷密度依存性 23

3-1 透過率および反射率の測定 25

3-2 吸収係数の算出 26

3-3 測定結果 30

3-4 考察 38

3-4-1 スモールポーラロン 38

3-4-2 価電子交換モデル 46

3-4-3 振動子強度 54

3-5 結論 57

第4章 | 光吸収スペクトルの温度依存性 | ... | 59

4-1 | 吸収スペクトルの温度依存性 | | 60

4-1-1 | 測定法 | | 60

4-1-2 | 測定結果 | | 61

4-2 | 温度変調分光 | | 66

4-2-1 | 温度変調分光法 | | 66

4-2-2 | 測定法 | | 71

4-2-3 | 測定結果 | | 76

4-3 | 考察 | | 84

4-4 | 結論 | | 103

第5章 | まとめ | | 105

謝辞 | | 108

参考文献 | | 110

第 1 章 序 論

酸化タングステン (WO_3) の真空蒸着膜は作製時には無色透明である。この物質に電圧を印加すると膜は青く着色することが Deb により初めて報告された¹⁾。続いて電解質を用いると低い電圧の印加により WO_3 膜を可逆的に着消色させることができることが明らかになった^{2,3)}。このような電圧印加により着消色するという性質はエレクトロクロミズム (electrochromism) と呼ばれ、 WO_3 が示すこの性質を利用した表示素子を作製しようとして多くの研究がなされて来た⁴⁾。 WO_3 が表示素子の材料として注目される背景として、コンパクトで鮮明な表示素子が要望されていることが挙げられる。近年の電子工学の進歩により、テレビ、コンピューター、電話等々の情報機器は小型化、軽量化される方向にある。電子機器の小型化にともなって、低電圧駆動が可能となり消費電力も漸減した。電子機器の改良に合わせて、表示素子としても小型・低電圧駆動で消費電力が少ないものが必要とされている。このような性能を持つ表示素子は能動素子であるブラウン管や発光ダイオードで実現することは困難であり、光の吸収によって表示する受動型の素子で初めて実現できるものである。受動素子の代表的なものとしてエレクトロクロミズムを示す材料を利用した素子 (ECD) と液晶の偏向性を利用した素子 (LCD) とが

ある。この中、LCDは実生活にかなり普及しているが偏光板を利用しているため表示の見え易さに視野角依存性があったり、基板部に表示文字の影が生じて文字がにじむ等の難点がある。これに対してECDはそれ自体の光吸収を利用しているため、視野角依存性はなく鮮明な文字を表示することができる。また膜の形成も蒸着法¹⁾やスパッタリング法⁶⁾によって行うため大面積の表示素子を容易に作る事ができる。ECDのこのような優れた性質を実現するため数多くの研究がなされ、 WO_3 膜を用いたECDは現在実用化の域に達しようとしている⁶⁾。

WO_3 膜を用いた素子の基本的な構造は使用する電解質が液体であるか固体であるかによって大きく二つに分けることができる。液体電解質を用いたECDの構造²⁾をFig. 1-1に示す。液体電解質としてはプロトン系の硫酸・アルコール溶液、硫酸・グリセリン混合液およびリチウム系の過塩素酸リチウム・プロ

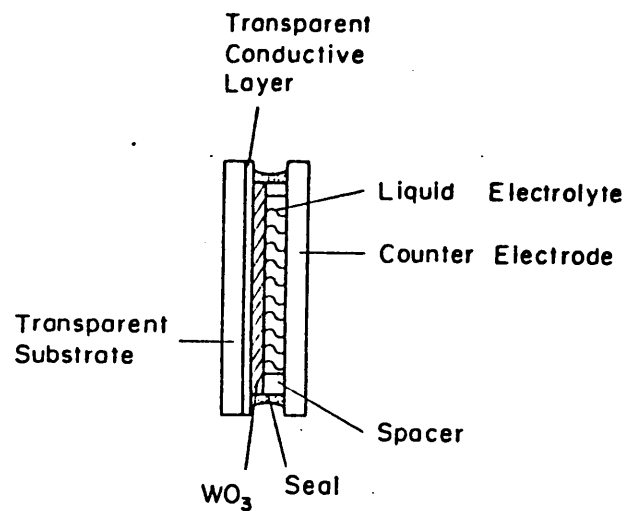


Fig. 1-1. Schematic diagram of the electrochromic cell using liquid electrolyte.

ピレニカーボネート溶液などが使われる。対向電極と透明電極を通して電解質と WO_3 膜の間に電圧が印加される。透明電極としてはITO (In添加酸化錫) が用いられる。

WO_3 に負、対向電極

に正の電圧を印加す

ると着色し、電圧を

反転すると消色する。

着色時には電解質側

から陽イオンが、透

明電極側から電子が

WO_3 膜中に注入され

消色時にはその逆反

応が起こると考えら

れている²⁾。

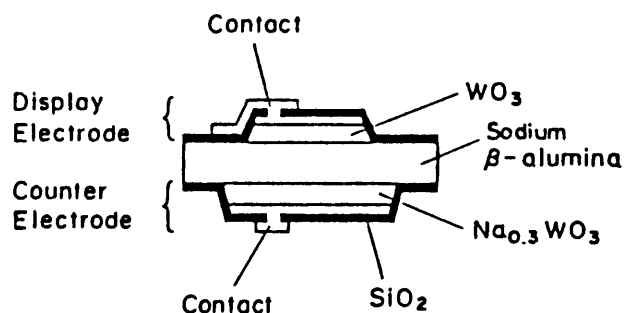


Fig. 1-2. An example of the electrochromic cell using solid electrolyte.

固体電解質を用いたECDの構造をFig. 1-2に示す。

固体電解質としては図に示したものの他に $RbAg_4I_5$ ³⁾、

Cl_2O_3 ⁸⁾ および LiF や MgF_2 ⁹⁾ 等が用いられている。 WO_3 膜

の着色には電解質中の陽イオンが関連していると考えら

れ、陽イオンの移動度が高い液体電解質を用いた方が応

答速度の速いECDを製作することができ^{2, 9)}。

酸化モリブデン (MoO_3) 真空蒸着膜も WO_3 膜と同様の

エレクトロクロミズムを示すことが知られている¹⁰⁾。着

色した MoO_3 膜は暗青色を呈する。

Falughnan¹¹⁾ は WO_3 膜を用いたECDの発色効率を改

善|する|ため|に|W|O₃|と|Mo|O₃|の|混|合|膜|Mo_cW_{1-c}O₃|を|使|う|こ|と|を|
提|案|し|て|い|る|。

エ|レ|ク|ト|ロ|ク|ロ|ミ|ッ|ク|材|料|と|し|て|は|W|O₃|と|Mo|O₃|の|他|に|
I|r|(O|H)₂|が|研|究|さ|れ|て|い|る^{12,13)}。I|r|(O|H)₂|は|W|O₃|膜|よ|り|も|
高|速|応|答|が|期|待|さ|れ|て|い|る|物|質|で|あ|る|。こ|れ|ら|無|機|材|料|
の|他|に|ビ|オ|ロ|ゲ|ン|化|合|物|等|の|有|機|材|料|も|エ|レ|ク|ト|ロ|ク|ロ|
ミ|ッ|ク|材|料|と|し|て|研|究|さ|れ|て|い|る¹⁴⁾。有|機|材|料|は、赤、
黄、緑|等|に|発|色|す|る|た|め|E|C|D|の|夕|色|化|の|期|待|が|寄|せ|ら|
れ|て|い|る|。

本|研|究|で|は|E|C|D|へ|の|応|用|研|究|が|進|ん|で|い|る|無|機|材|料|
で|あ|る|W|O₃|蒸|着|膜、Mo|O₃|蒸|着|膜|お|よ|び|吸|収|効|率|の|改|善|が|
期|待|さ|れ|る|

Mo_cW_{1-c}O₃ 混|合|
膜|を|取|り|挙|げ|
た。以|後|こ|れ|
ら|三|者|を|ま|と|
め|て|W|O₃|系|蒸|
着|膜|と|呼|ぶ|こ|
と|に|す|る|。

Fig. 1-1 お|よ|
び|Fig. 1-2 |に|示|
し|た|よ|う|な|構|
造|の|セ|ル|で|W|O₃|
系|蒸|着|膜|が|負|

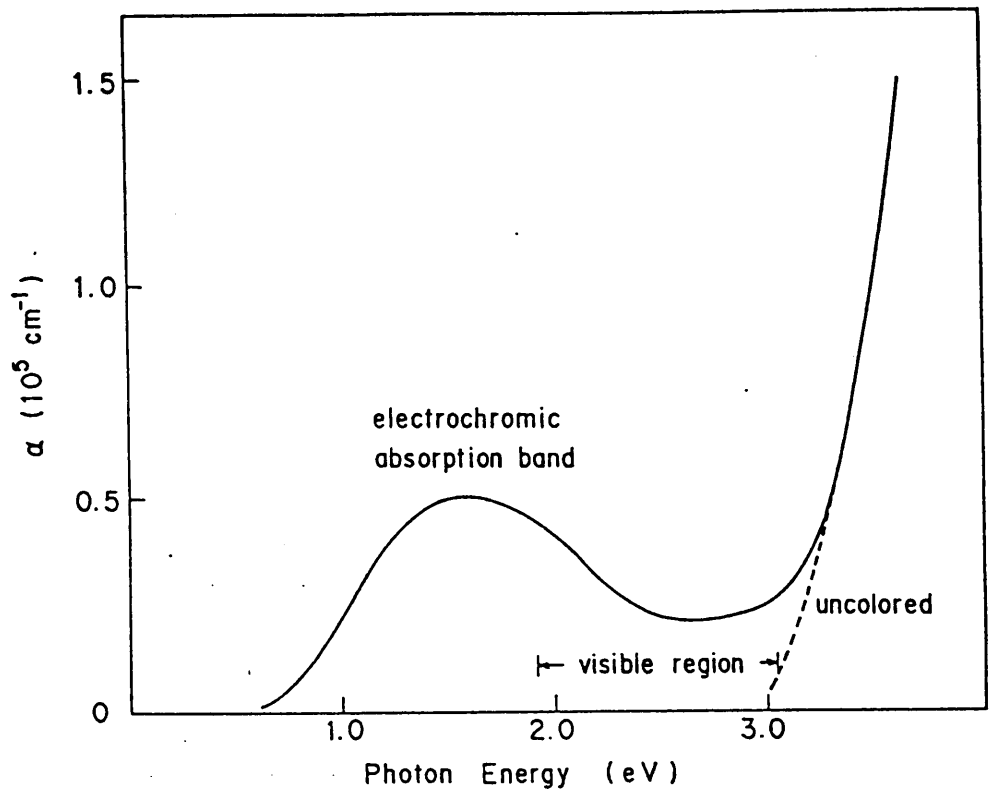


Fig. 1-3. Typical absorption spectrum of an electrochromic material, MoO₃. The solid and dashed lines correspond to the spectra of colored and uncolored states, respectively.

になるように対向電極との間に電圧を印加すると、蒸着膜には Fig. 1-3 に示すような近赤外または可視光の長波長域に吸収のピークをもつ吸収帯を生じる。図には MoO_3 の例を示す。着色によって生ずる吸収帯の高エネルギー側の裾は可視域にまで及んでいるため膜は青または黒く着色して見える。印加している電圧を取り去ってもこの吸収帯はそのまま残り、膜は着色状態を保持する。着色時と逆極性の電圧をセルに印加するとこの吸収帯は消滅し、膜は透明になる。 WO_3 系蒸着膜の着消色は吸収帯の生成消滅によるものであり、この吸収帯は着色時に注入された電子に起因するものと考えられている。

一般に自由電子による光吸収では吸収係数は波長とともに単調に増加する。これに対して、着色した WO_3 膜や MoO_3 膜の吸収スペクトルには吸収のピークが存在する。ことから、光吸収に関連する電子は局在性を持つものと考えられる。この局在電子については次の2つの説が提案されている。

(1) 酸素欠陥に捕えられた電子^{1, 10, 15)}

(2) 遷移金属イオンに捕えられた電子^{2, 16)}

WO_3 蒸着膜は酸素欠陥を多数含むことが報告されている¹⁷⁾。しかし、酸素欠陥に電子が捕えられているという

実験事実はいまだのところに得られていない。これに対
 してXPSの実験から電気化学的に着色させた WO_3 膜中
 に W^{5+} イオンが存在することが明らかになった¹⁸⁾。この
 W^{5+} イオンの起源については、Faughman²⁾は電解質中
 から陽イオンが、電極から電子が同時に膜中へ注入され
 WO_3 の還元状態であるブロンズ H_xWO_3 を作るためである
 と考えている。Heirsh¹⁹⁾はXPSの実験により着色し
 た WO_3 蒸着膜中から電解質に含まれる陽イオンを検出し
 て、Faughman²⁾の主張を実験的に裏づけた。Nakamura²⁰⁾
 は WO_3 蒸着膜の基礎吸収端を詳しく調べ、光学的バンド
 ギャップが着色とともに増加し、その増加の割合は注入
 される陽イオンの種類により異なることを見出した。
 Deneuvillie^{21,22)}も膜中のプロトンが着消色に関して
 いると考えている。

ECDの表示特性と関連して、 WO_3 膜の電気的特性も
 調べられている。Faughman^{23,24)}は着消色時にセルに流
 れる電流の時間依存性を調べ、その結果を電子とプロト
 ンの同時注入及び同時抽出として説明している。 WO_3 膜
 の電気伝導度については、膜への注入電荷量が増加する
 とともに増加し、温度依存性は弱くなるという実験結果
 が得られている^{25,26)}。 WO_3 膜は電解質中で Im 等の金属と
 接触すると接触点から着色し、時間とともに着色領域が
 広がることが知られている。Yamada²⁷⁾はこの着色領域
 の広がり時間の時間依存性について調べ、着色領域における

電子の拡散定数は室温で $7.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ であって、透明領域のそれよりも非常に大きいことを見出した。

MoO_3 膜については XPS²⁸⁾ 及び ESR²⁹⁾ の測定により、着色膜中に Mo^{5+} イオンが存在することが確かめられている。また MoO_3 蒸着膜も WO_3 蒸着膜と同様酸素欠陥を多数含むことが報告されている³⁰⁾。しかし、着色膜中に電解質中の陽イオンが注入されているかどうかについては報告がない。Zelaya - Angel's¹⁶⁾ は MoO_3 膜の着色特性を調べ電子の拡散係数は WO_3 膜で得られた値よりも1桁程小さな値であると報告している。Deb¹⁰⁾ は MoO_3 膜が光導電効果を示すと述べている。しかし、 MoO_3 膜の電気伝導度の測定例はこれまでのところ極めて少なく、その温度依存性については不明である。

Fauglman's¹¹⁾ は $\text{M}_a\text{cW}_{1-c}\text{O}_3$ 混合膜の Mo 濃度を変化させて吸収スペクトルを測定し、その結果を遷移金属イオン間の価電子の交換として説明している。しかし、彼らは $400 \text{ nm} \sim 2500 \text{ nm}$ の広い波長範囲で高々5~8個の異なる波長で吸収係数を測定しているだけであって、吸収スペクトルの詳細については不明のまま残されている。

先に中村は吸収スペクトルの測定が WO_3 膜の性質を調べる有かな1つの方法であると述べている³¹⁾。Fauglman's が主張するように注入された電子が W^{6+} イオンに捕えられ、 W^{5+} イオンが生ずるとすると、吸収スペクトルの形状は注入された電荷量に依存することが

考えられる。 MoO_3 膜や $\text{Mo}_c\text{W}_{1-c}\text{O}_3$ 膜は着色状態では、遷移金属イオンの一部が還元されるとするとその吸収スペクトルも注入電荷量に関連して変化することが期待される。このような理由から WO_3 、 MoO_3 、 $\text{Mo}_c\text{W}_{1-c}\text{O}_3$ の各種の蒸着膜の吸収スペクトルの注入電荷密度依存性について調べた。

WO_3 系蒸着膜では、その吸収スペクトルの形からみて吸収に関与する電子は局在性を持つと思われる。このような局在電子状態についての情報を得るため吸収スペクトルの温度依存性を調べることにした。これまで、 WO_3 系蒸着膜の吸収スペクトルの温度依存性については、Jactadish³²⁾による MoO_3 膜の吸収スペクトルを調べた予備的な報告が一例あるのみであり、他の膜については全く調べられていない。現在までのところ、吸収スペクトルの温度依存性から電子状態についての情報を得るには至っていない。本研究では、 WO_3 系蒸着膜の吸収スペクトルの温度依存性についての詳しい知見を得るために温度変調分光を行った。 WO_3 系蒸着膜についての温度変調分光に関する報告は本論文が初めてである。

以上本章では WO_3 系蒸着膜の基本的性質と研究状況および本研究の目的について述べた。続く第2章では、試料の作製方法について記す。第3章では吸収スペクトルの注入電荷密度依存性について、第4章では吸収スペクトルの温度依存性についてそれぞれ述べる。第5章で本

研 究 で 得 ら れ た 結 果 を ま と め る。

5

5

10

10

15

15

20

20

5

10

15

20

25

第2章 試料の作製

2-1 吸収係数測定用試料

吸収係数の測定に用いた試料の断面を Fig. 2-1 に示す。

基板は $16 \times 20 \times 0.2 \text{ mm}^3$ の大きさの透明溶融石英板 (以下石英ガラス板と呼ぶ) である。石英ガラス板は表面を光学研磨したものであって、半導体洗浄液 (フルウチ化学セミコクリン 56) で超音波により洗浄して用いた。

ITO は WO_3 膜

や MoO_3 膜を着色さ

せるときに、膜に

電圧を印加するた

めの透明電極であ

る。ITO 膜は高

周波スパッタリン

ク法により基板上

に形成した。スパ

ッタリングは 7.8 Pa

の圧力の $\text{Ar}-\text{O}_2$ 混

合雰囲気中で行っ

た。高周波電力は

200 W とした。酸

素濃度が異なる混

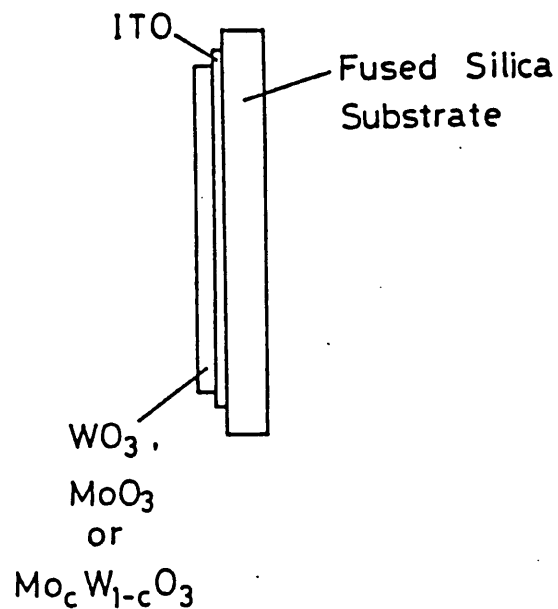


Fig. 2-1. Geometry of the sample used for measurements of the transmittance and reflectivity.

雰囲気気中で作製したITO膜の透過率を Fig. 2-2 に示す。

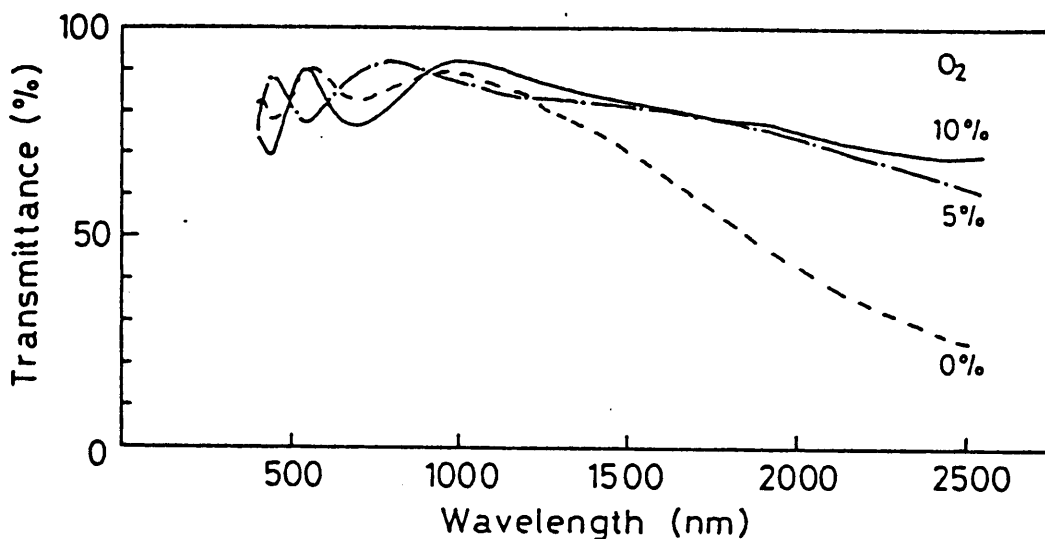


Fig. 2-2 Transmittance spectra of the ITO films deposited on the fused silica substrate by the rf sputtering. The concentrations of O₂ in the ambient gas are 0% (---), 5% (-.-) and 10% (—).

雰囲気中に酸素を含まない場合には、長波長側に吸収が生じ、透過率が低下する。酸素濃度が5%を越えると2000nmよりも長波長であっても透過率は70%以上になり400nm~2500nmの波長範囲で透明な膜を形成する。一方ITO膜の膜抵抗は雰囲気中の酸素濃度によっても異なり、酸素濃度が0%の場合は33Ω/□、5%の場合は760Ω/□、さらに10%の場合は790Ω/□であった。このように雰囲気中の酸素濃度が高くなると膜の透過率は良くなるが抵抗は高くなる傾向にある。着色したW₂O₃膜やMoO₃膜の吸収帯は幅が広く、2000nmよりも長波長側にも吸収帯が広がっている。従って、W₂O₃系蒸着膜の吸収スペクトルを

調べるためには広い波長範囲にわたって透明なITO膜を用いる必要がある。以上の理由からITO膜を形成するときの酸素濃度は10%とした。

真空蒸着法によりITO膜上に WO_3 膜、 MoO_3 膜あるいはこれらの混合膜 $Mo_xW_{1-x}O_3$ を形成した。蒸着に用いた WO_3 および MoO_3 粉末はフルウチ化学製のもので、純度は

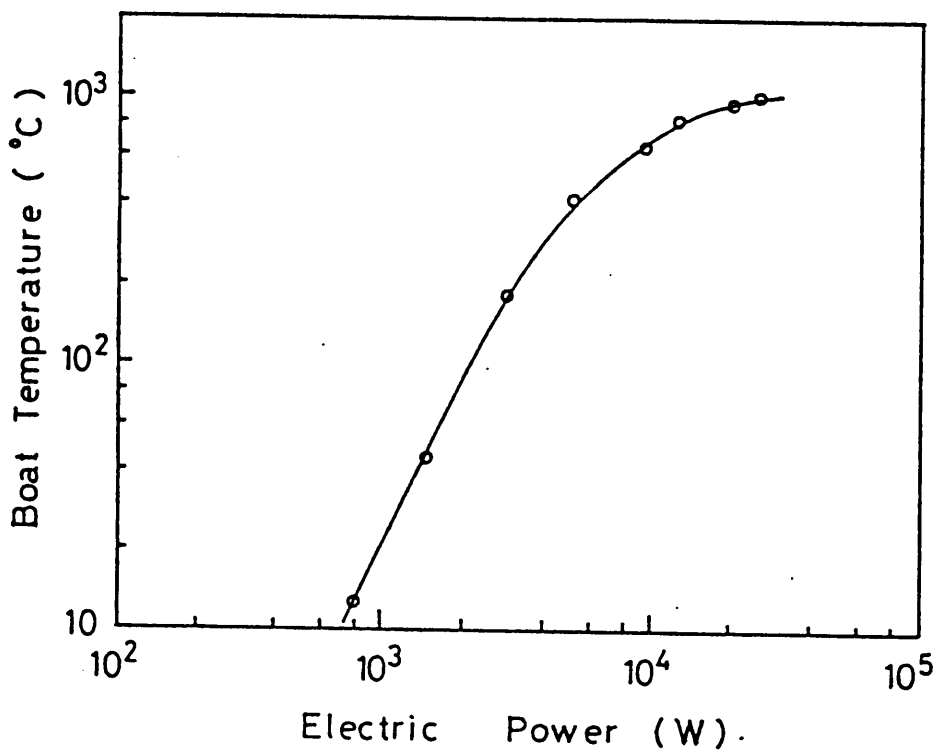


Fig. 2-3 Temperature of the tungsten boat as a function of the electric power.

いざれも99.99%である。蒸着に使用したボートはタンクステン製で $15 \times 100 \times 0.05 \text{ mm}^3$ の大きさである。 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ におけるボートの消費電力とボートの温度との関係をFig. 2-3に示す。温度はクロメル-アルメル熱電対により測定した。 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気した後 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空

中で蒸着を行った。WO₃の蒸着にはボートの温度を1000°C、基板とボートの間隔を4.5 cmとして行った。このときのWO₃の基板への堆積速度は約4 mm/sであった。MoO₃の蒸着ではボートの温度を450°Cとして行った。基板とボートとの間隔をやはり4.5 cmとした。MoO₃膜の堆積速度は約6 mm/sであった。蒸着時の基板温度はいずれも80°C以下であった。作製したWO₃膜の密度は6.7 g/cm³であった。またMoO₃膜の密度は4.18 g/cm³であった。

混合膜Mo_cW_{1-c}O₃は共蒸着法¹⁾により作製した。この際Fig. 2-4に示すようにAとBの2つのボートを用いてWO₃

とMoO₃を別々の蒸着源から昇華させた。この方法は各ボートに流す電流を調節することによって膜の組成を変えることができ、種々の組成の混合膜を作製するのに便利である。基板とボートAとの距離は4.5 cm、ボートBとの距離は10 cmである。ボート

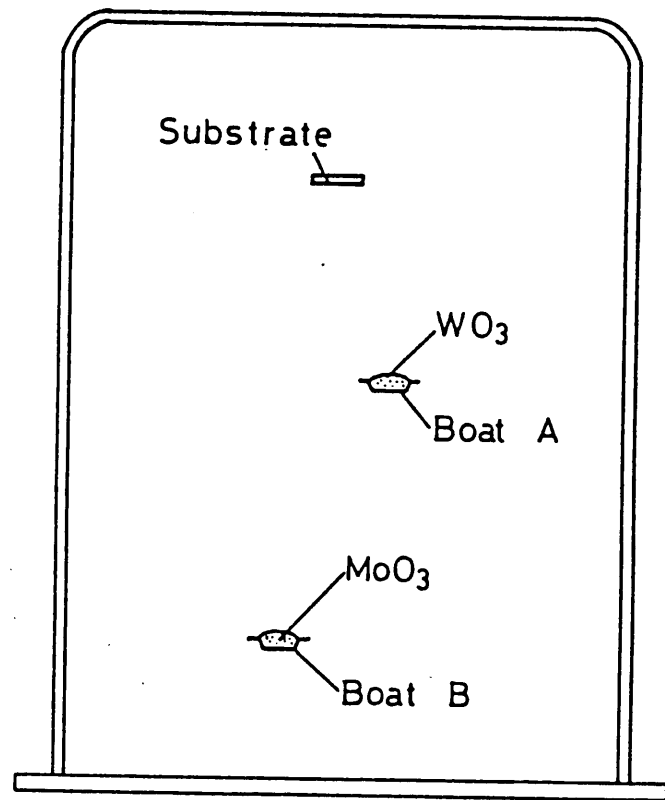


Fig. 2-4. Schematic arrangement of the coevaporation of WO₃ and MoO₃. The distance between the substrate and the boat is 4.5cm for A, and 10cm for B.

ト A からの $W O_3$ の
基板への堆積速度
およびボート B か
らの $Mo O_3$ の堆積速
度をボートに流し
た電流の関数とし
て Fig. 2-5 に示す。

堆積速度は蒸着を
行った時間と形成
された膜の膜厚よ
り算出した。堆積
速度を測定するこ
きには、堆積速度
を測定する蒸着源

にのみ $W O_3$ がある
いは $Mo O_3$ の粉末を載

せた。 $Mo O_3$ の堆積速度を測るときにはボート A には 150 A
の電流を流した。ボート B に通電していないときでも
 $Mo O_3$ が堆積しているが、これはボート A からの輻射熱に
より $Mo O_3$ が昇華しているからである。図はボートに流す
電流によって $Mo O_3$ および $W O_3$ が昇華する量を調節できる
ことを示している。必要とする混合膜の組成に合わせて、
各ボートに流す電流値を設定することにより所望の組成
をもった試料を作ることができる。形成された混合膜の

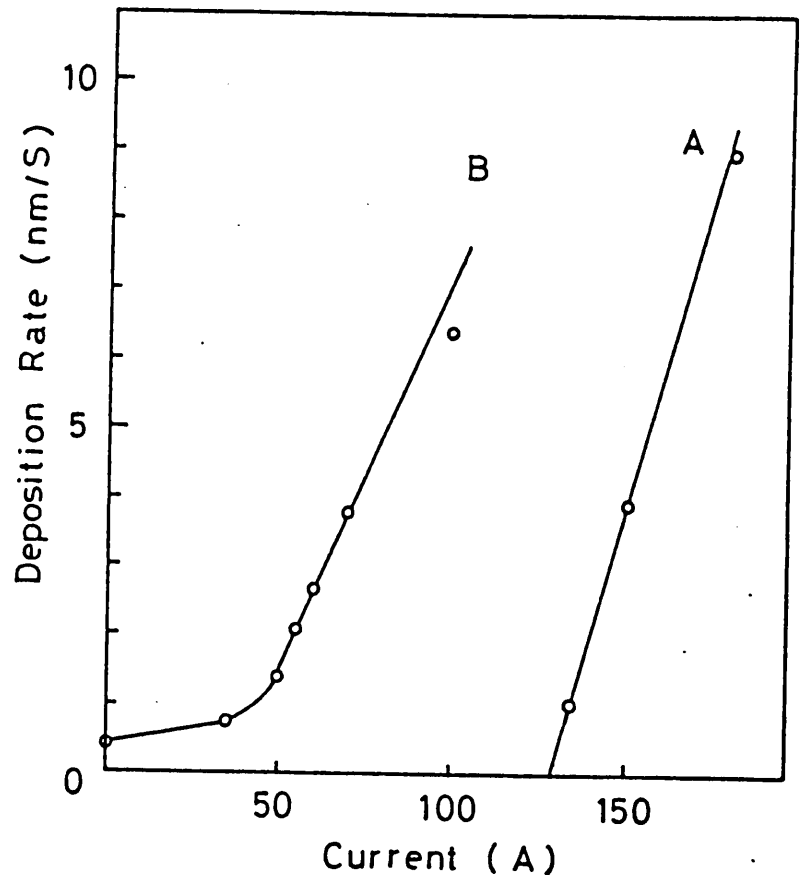


Fig. 2-5. Deposition rate of $W O_3$ and $Mo O_3$ as a function of the current through the boats A and B, respectively.

組成は Fig. 2-5 に基づいて、膜厚と蒸着時間より推定することができ、混合膜の組成はまた X 線微量分析法により決めることができる。これら二つの方法で求めた混合膜中の Mo の濃度を表わす c の値を Fig. 2-6 にプロットした。横軸は X 線微量分析法より求めた値 c_x 、縦軸は Fig. 2-5 より推定し

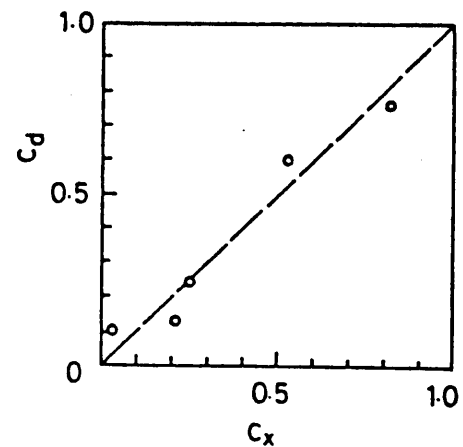


Fig. 2-6. Relation between c_d and c_x , where c_d is the c -value estimated from the deposition rate and c_x is the one determined from X-ray microanalysis.

た値 c_d である。図にはポート A に流す電流を 150A とし、ポート B に流す電流を変えたときの結果を示す。この図からポート B の電流値を調節することにより混合膜の組成を変えることができることが分る。以下で示す混合膜中の Mo 濃度 c には X 線微量分析法で求めた値を用いてある。Table 2-1 に本研究で用いた混合膜の c の値を示す。蒸着した膜の厚さは干渉顕微鏡を用いた多重干渉法により測定した。膜厚が 200nm ~ 1200nm の範囲の試料を製作した。

蒸着法により作製した $W O_3$ 系薄膜はアモルファスであると言われている^{1, 10)}。このことを確かめるために X 線回折実験を行った。測定方法は反射法であり、X 線検出器の回転角度 2θ は 10 度から 70 度までとした。X 線管の管電流は 20 μ A、加速電圧は 30 kV に設定した。 $W O_3$ 膜と

Table 2-1. Mo fraction c of mixed oxide $\text{Mo}_c\text{W}_{1-c}\text{O}_3$ films used for experiment. The c -values were determined from X-ray microanalysis.

| Sample | c |
|--------|-------|
| M1 | 0.008 |
| M9 | 0.09 |
| M13 | 0.13 |
| M25 | 0.25 |
| M52 | 0.52 |
| M80 | 0.80 |

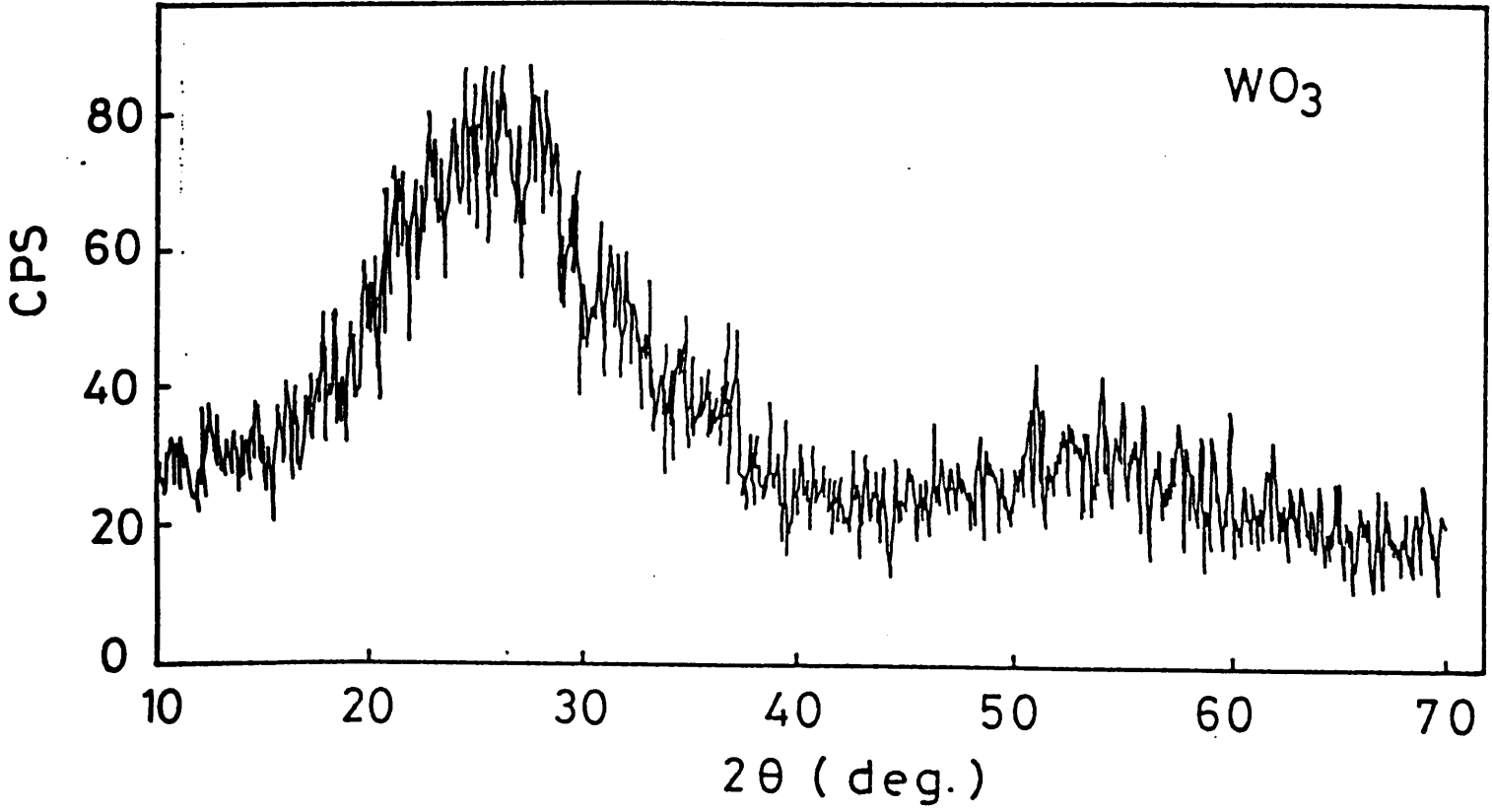


Fig. 2-7. X-ray diffraction pattern of the evaporated WO_3 film.

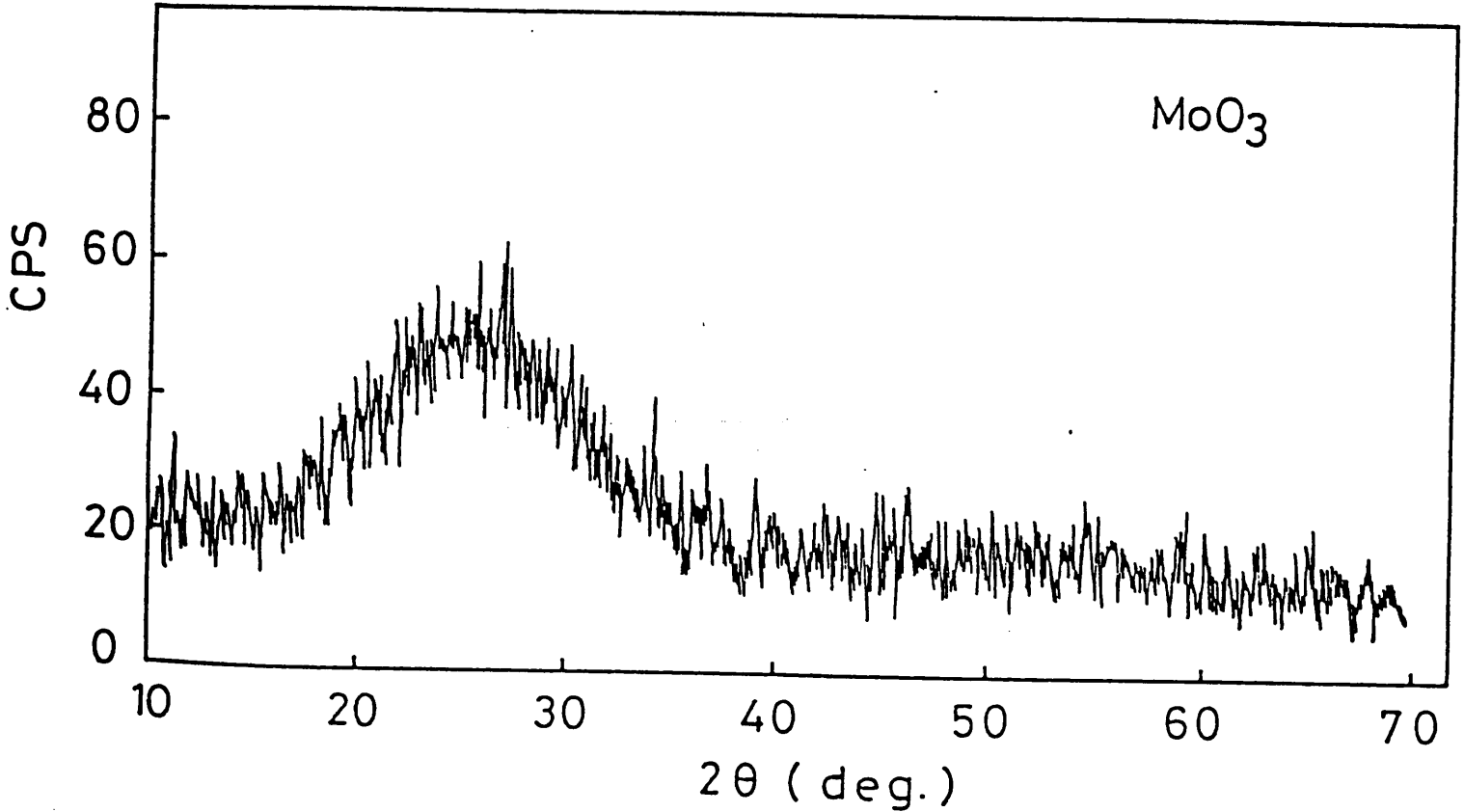


Fig. 2-8. X-ray diffraction pattern of the evaporated MoO_3 film.

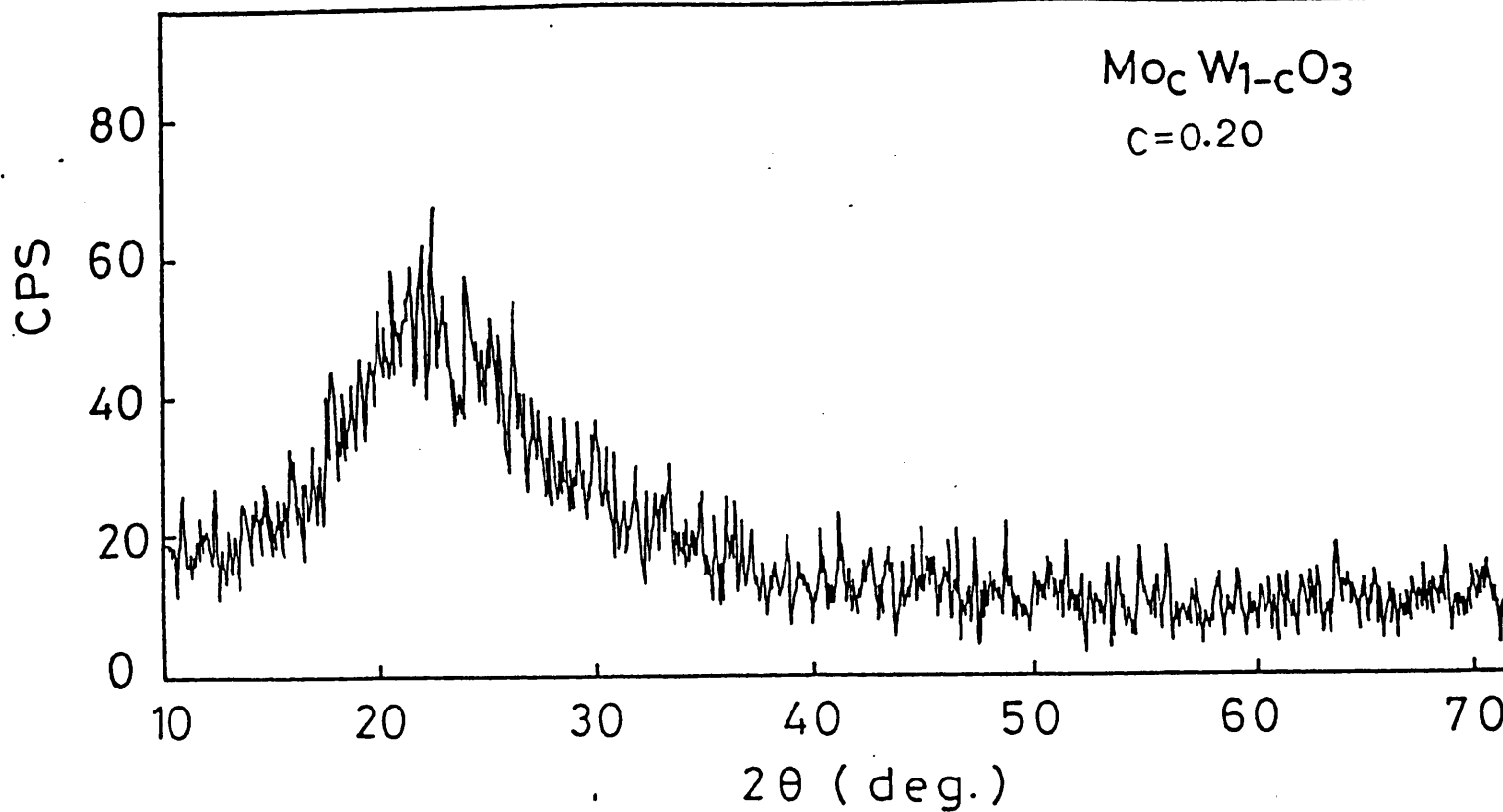


Fig. 2-9. X-ray diffraction pattern of the mixed $\text{Mo}_c \text{W}_{1-c} \text{O}_3$ film. The Mo fraction of the sample, c , is 0.20.

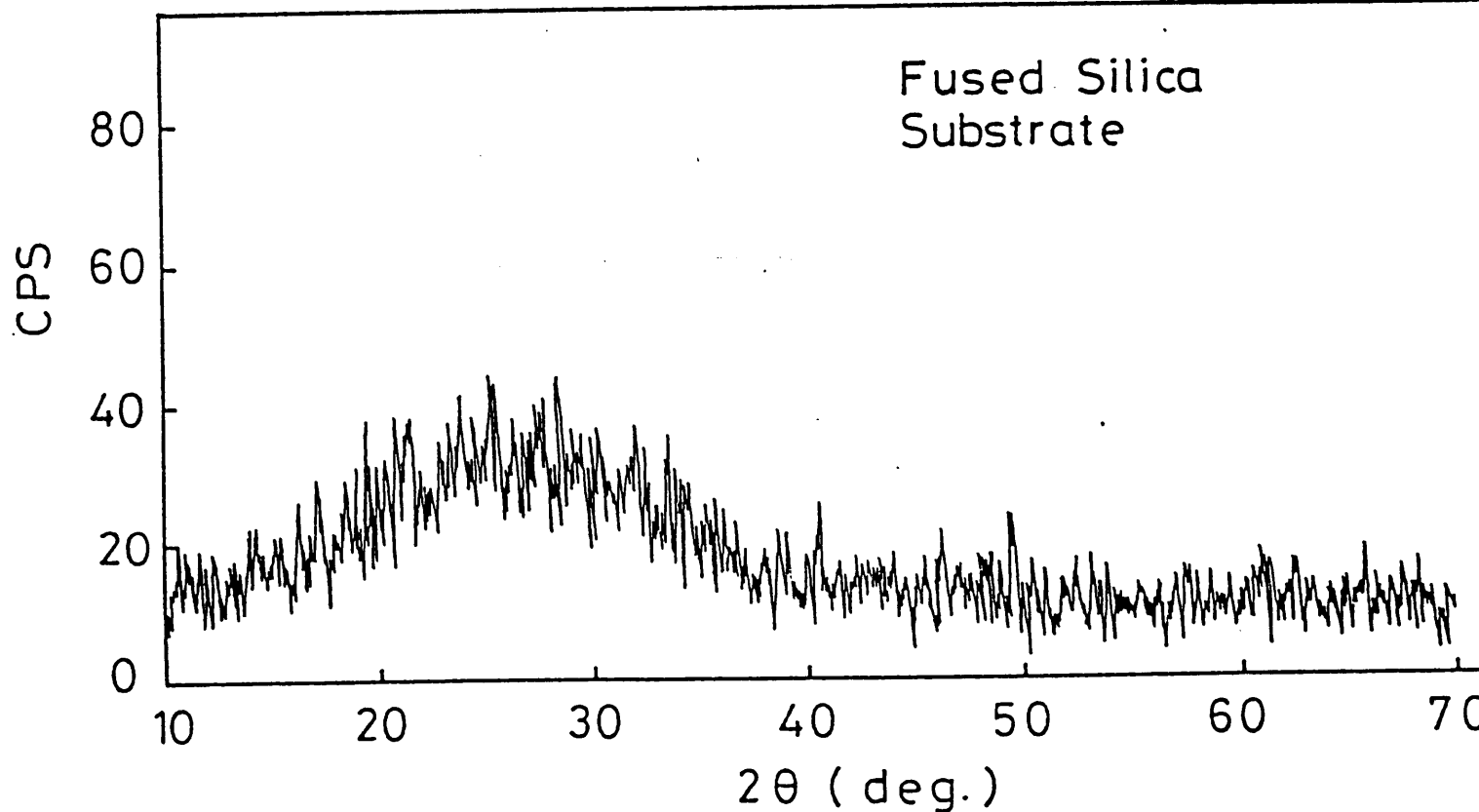


Fig. 2-10. X-ray diffraction pattern of the fused silica substrate.

MoO_3 膜のX線回折パターンをそれぞれFig. 2-7とFig. 2-8に示す。また混合膜の回折パターンをFig. 2-9に示す。X線微量分析法により決定したこの混合膜の c の値は0.2である。図に示した回折パターンには、 2θ が10度から40度にかけての低回折角度の領域に連続した弱い回折が生

いている。先に中村は WO_3 膜について0.1mmの膜厚の試料を用いてX線回折実験を行っているが³¹⁾、その結果とFig. 2-6の WO_3 膜の回折パターンは一致している。またいずれの試料の回折パターンもFig. 2-10に示した基板の石英ガラスの回折パターンとは異なっている。従って図に示した回折パターンは蒸着膜自体によるものであると考えられる。各試料のX線回折パターンに見られるピーク状の信号は全回折角度にわたって石英ガラスの場合と同程度の大きさで乱雑に現われている。また同一試料で測定を繰返しても現われるピークの位置、大きさは一定ではなかった。以上のことからこれらピーク状の信号は測定時の雑音によるものであり、X線回折パターンには結晶特有の回折ピークは現われていないと考えられる。従って作製した試料はX線的にみてアモルファス状態にあると考えられる。

試料の着色は電気化学的に行った。用いた電解質は1M-硫酸・エチルアルコール溶液である。溶液中でITOが負、対向電極が正になるようにこれらの電極間に1Vの定電圧を印加することにより着色させた(Fig. 2-11参照)。

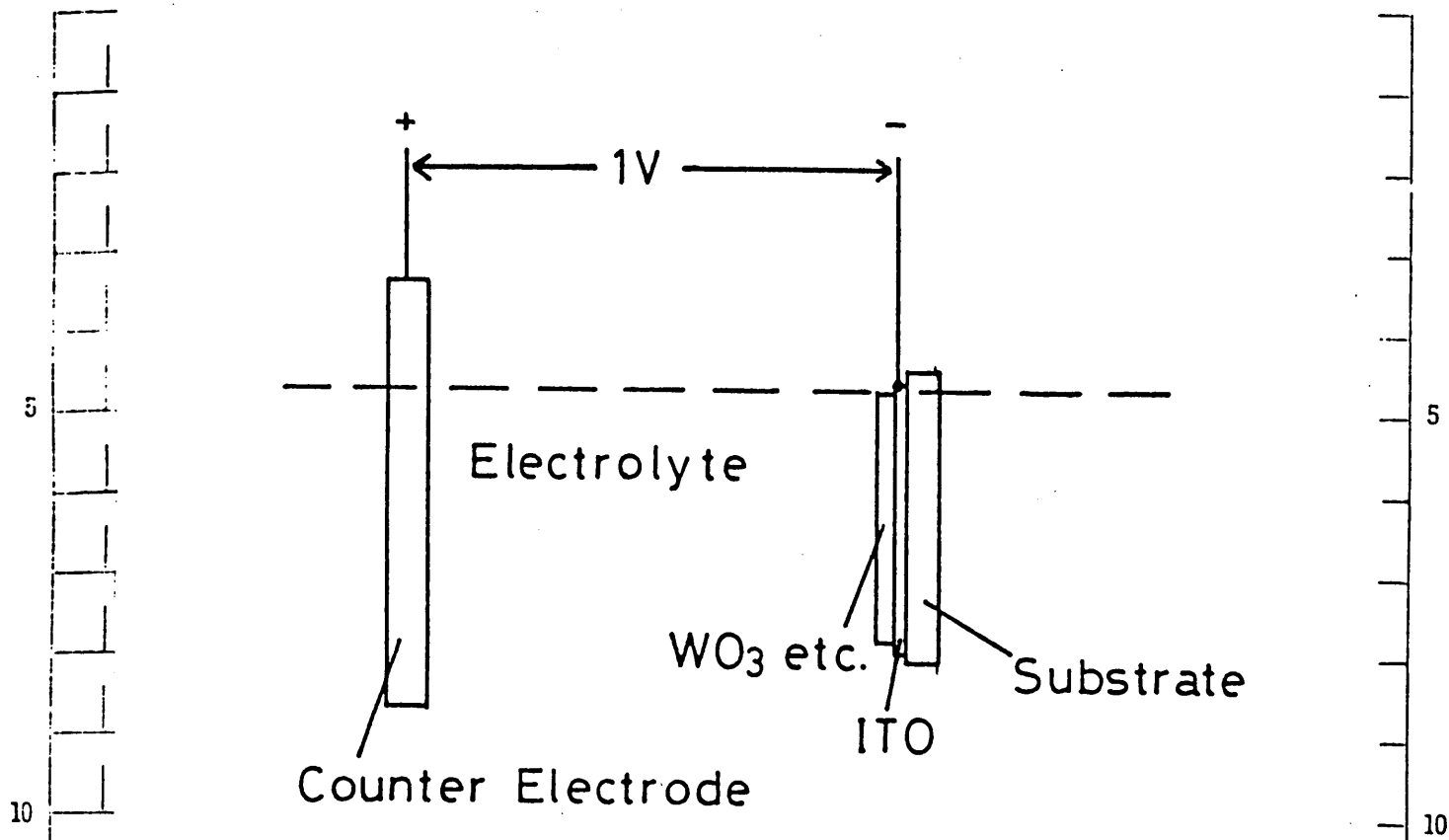


Fig. 2-11. Schematic diagram of the set up used for coloration.

対向電極には化学的に安定な炭素の板を用いた。流れた電荷の総量は回路に直列に接続したクローン・アンペア・アワー・メーター（北斗電工、HF 201）により測定した。試料の注入電荷密度はこの電荷の総量より求めた。

2-2 温度変調分光測定用試料

温度変調分光の測定に用いた試料の断面を Fig. 2-12 に示す。

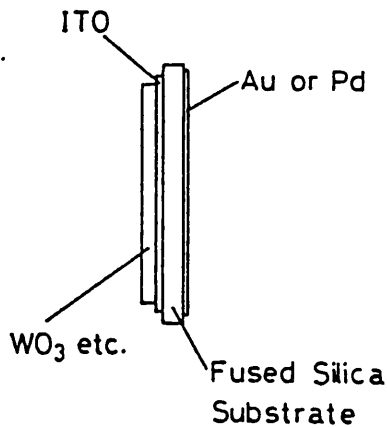


Fig. 2-12. Schematic side view of the sample used for thermomodulation spectroscopy.

この試料の場合も基板の洗浄、ITO膜の形成、WO₃膜等の蒸着の手順は2-1節で述べた吸収係数測定用試料の場合と全く同じである。ただし温度変調分光用試料の場合には試料の温度を変調するためにヒーターを必要とする。このため図に示すように石英ガラス基板上に金属の薄膜を蒸着し

て、これをヒーターとして用いた。ヒーターに用いる金属薄膜は透過率が良く透過率の波長依存性が少ないもので化学的に安定な物質が望まれる。この条件を満たすものとしてAu、PtおよびPdがある。この中で抵抗加熱蒸着法により薄膜を作ることのできるAuとPdを選んだ。700nm~2500nmの波長範囲での測定に対してはAuの半透明膜を用いた。着色した膜の透過率および反射率を測定した後、着色膜の付いていない側の基板面にAuを真空蒸着により付けた。Auは電気抵抗率が低いため薄くて透過率の良いヒーターを作ることが出来る。また、700nm~2500nmの波長範囲では透過率もほぼ一定である。しかし、Au膜には

500 nm 近傍に透過率が変化する波長域が存在し、この領域では Au 膜からも温度変調信号が出て、それが試料からの変調信号と重なってしまう。この不都合を避けるために 700 nm より短波長の測定にはヒーターとして Pd の半透明膜を用いた。Pd も真空蒸着法により基板につけた。この波長域では Pd の透過率のスペクトルは特別な構造を持たず、Pd 自体からの変調信号は検出されなかった。試料の構造を Fig 2-12 に示したような形にすると Au 膜や Pd 膜は拭き取ることができるので、 $W\text{O}_3$ 系蒸着膜を傷つけることなく同一の試料で吸収係数の測定と温度変調分光を行うことができ、同じ試料で注入電荷密度を変えて何回も測定できる利点がある。

第 3 章

光吸収スペクトルの

注入電荷密度依存性

W_2O_5 膜や Mo_2O_5 膜では、着色の際に負の電極から電子が、
 5 電解質からプロトン (H^+) が膜中へ注入されると考えら
 れている^{2), 16)}。膜中に注入された電子とプロトンは W_2O_5 や
 Mo_2O_5 を還元し、膜はタングステンブロンズ $H_xW_2O_5$ やモリ
 ブデンブロンズ $H_xMo_2O_5$ となる²⁸⁾。ブロンズ中では 6 価の遷
 10 移金属イオンの一部が還元されて 5 価のイオンが生じて
 いる。Faulkner²⁾ は W_2O_5 膜の着色時に生じる幅の広い
 15 吸収スペクトルを W^{5+} イオンの 6 電子が、隣接する W^{6+}
 イオンへ光学遷移することにより生ずる光吸収によるも
 のであると説明している。着色時の膜中への電子とプロ
 トンの同時注入によって生じた 5 価の遷移金属イオンが
 着色中心を形成するのであれば、膜中へ注入された電子
 やプロトンの数と吸収スペクトルの間には何らかの関連
 20 があるはずである。事実、 W_2O_5 蒸着膜について電荷の注
 入によって膜の光学密度が増加するのみでなく、吸収の
 ピークを与える光エネルギー E_p や半値幅もまた増加する
 ことが報告されている²⁾。これは吸収スペクトルの形状が
 注入された電子やプロトンの数に依存していることを示
 唆するものである。しかし、 Mo_2O_5 膜や $Mo_cW_{1-c}O_5$ 混合膜の
 吸収スペクトルについてはこのような報告はこれまでほ
 とんどなされていない。そこで、注入された電子やプロ

トンの数に直接関連したパラメーターとして着色時に通
 電した電荷の総量より求められる単位体積当りの注入電
 荷量 Q_i を採り挙げ $W O_3$ 系蒸着膜の吸収スペクトルの形状
 がこの注入電荷密度 Q_i にどのように依存するかを調べた³⁾。

5 膜中へ注入された電子やプロトンの単位体積当りの数は
 Q_i を電気素量で割ることにより求めることができる。

本章では $W O_3$ 系蒸着膜の光吸収スペクトルの注入電荷
 密度依存性について述べる。3-1 節、3-2 節では吸
 10 収係数の算出方法について、3-3 節では測定結果につ
 いて述べる。3-4 節では測定結果が遷移金属イオン間
 の価電子交換を仮定すると説明できることを示す。3-4
 節では価電子の交換を電子と格子との相互作用を取り入
 れたスモールポーラロンの光学遷移として扱う。また、
 上述の考察に基づいて $M_{0.6} W_{1-x} O_3$ を表示素子の材料として
 15 用いるのに適した組成について議論する。

3-1 透過率および反射率の測定

着色した $W O_3$ 系蒸着膜の吸収係数を算出するためには、膜の透過率と反射率を測定する必要がある。透過率の測定のための分光器としてはSPEX社製1702分光器を用いた。測定波長範囲は主に 400nm ~ 2500nm である。透過光の検出にはPbSセルを用い、出力信号をロップイン増幅器(NF回路設計ブロック、LI-572A)で増幅して測定した。試料の透過率は試料を透過した光の強度と試料がない場合の光の強度の比として求めた。入射スリットおよび射出スリットの幅を 0.5mm に固定した場合、透過光強度は試料がない場合の 10^{-4} の大きさまで検出することができる。

反射率の測定はダブルビームの分光器(日立製作所、340)を用いて試料への光の入射角度を5度にして行った。反射はAlの蒸着膜を基準として測り、測定値はAl蒸着膜の絶対反射率に基づいて補正した。

3-2 吸収係数の算出

透明な基板に載った厚さ d の薄膜に空気中から光が垂直に入射する場合を考える (Fig. 3-1 参照)。平行な境界面 A と B によって多重反射が起こり膜からは振幅と位相

が異なる光 r_1, r_2, \dots が透過されて来る。また、反射光 r_1, r_2, \dots も振幅と位相がそれぞれ異なっている。その結果

透過光および反射光は干渉を起こし、透過率および反射率は光の波長に対して波

状の曲線を描く。注入電荷密度が異なる種々の試料の吸収係

数を求め比較するためには、透過率および反射率への干渉の影響を考慮しなければならない。そこで

吸収係数を計算する際には干渉の効果を取り入れてある Tomlin の式³⁴⁾を用いた。着色膜の屈折率を n_1 、膜中の光の減衰定数を k_1 、基板の屈折率を n_2 、光の波長を λ と

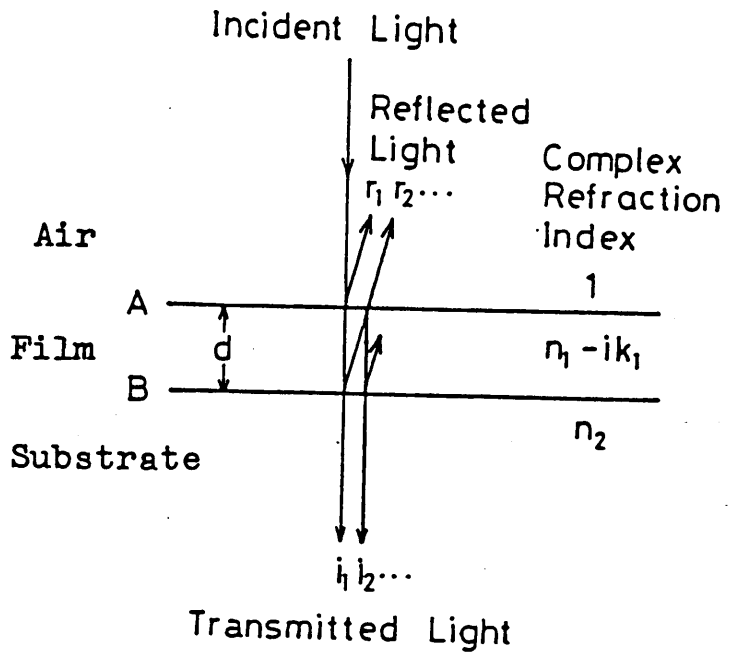


Fig. 3-1. Schematic diagram of the multiple reflection in a thin film.

すると、多重反射がある場合の透過率 τ および反射率 σ はそれぞれ次式で表わされる。

$$\tau = \frac{n_2 \{ (1 + g_2)^2 + h_2^2 \} \{ (1 + g_1)^2 + h_1^2 \}}{\exp(2a_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)\exp(-2a_1) + C \cos(2b_1) + D \sin(2b_1)}$$

--- (3-1)

$$\sigma = \frac{(g_1^2 + h_1^2)\exp(2a_1) + (g_2^2 + h_2^2)\exp(-2a_1) + A \cos(2b_1) + B \sin(2b_1)}{\exp(2a_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)\exp(-2a_1) + C \cos(2b_1) + D \sin(2b_1)}$$

--- (3-2)

そこで

$$\left. \begin{aligned} A &= 2(g_1 g_2 + h_1 h_2), & B &= 2(g_1 h_2 - g_2 h_1), \\ C &= 2(g_1 g_2 - h_1 h_2), & D &= 2(g_1 h_2 + g_2 h_1), \\ g_1 &= \frac{1 - n_1^2 - k_1^2}{(1 + n_1^2)^2 + k_1^2}, & g_2 &= \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}, \\ h_1 &= \frac{2k_1}{(1 + n_1)^2 + k_1^2}, & h_2 &= \frac{-2n_2 k_1}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}. \end{aligned} \right\} \text{--- (3-3)}$$

$$a_1 = \frac{2\pi k_1 d}{\lambda} \quad \text{--- (3-4)}$$

$$b_1 = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda} \quad \text{--- (3-5)}$$

である。膜の吸収係数 α と光の減衰定数 k_1 の間には次の関係がある。

$$\alpha = \frac{4\pi k_1}{\lambda} \quad \text{--- (3-6)}$$

吸収係数 α を求めるためには減衰定数 k_1 を求めねばよい。

しかし、測定された透過率 τ と反射率 σ の値を使って式

(3-1)と(3-2)から直接 k_1 を求めることは困難である。

そこで、次に述べる方法により k_1 を求めた。(3-1)式と

(3-2)式より $(1 \pm \sigma)/\tau$ を計算し、式の変形を行うと n_1 と

k_1 を変数とする次の2つの方程式が得られる。

$$4n_2(n_1^2 + k_1^2)(1 + \sigma) - \tau [(1 + n_1^2 + k_1^2) \{ (n_1^2 + n_2^2 + k_1^2) \cosh(2a_1)$$

$$+ 2n_1 n_2 \sinh(2a_1) \} + (1 - n_1^2 - k_1^2) [(n_1^2 - n_2^2 + k_1^2) \cos(2b_1)$$

$$- 2n_2 k_1 \sin(2b_1) \}] = 0 \quad \text{--- (3-7)}$$

$$2n_2(n_1^2+k_1^2)(1-\sigma) - \tau [n_1\{(n_1^2+n_2^2+k_1^2)\sinh(2a_1)+2n_1n_2\cos(2a_1)\} + k_1\{(n_1^2-n_2^2+k_1^2)\sin(2b_1) + 2n_2k_1\cos(2b_1)\}] = 0 \quad \text{--- (3-8)}$$

n_1 としてある値を仮定すると、測定より得られる τ と σ の値および n_2 として石英ガラスの屈折率1.46を用いて k_1 を(3-7)式の根として求めることができる。(3-7)式の根はニュートン法による逐次近似で求めた。次に、(3-7)式より求めた k_1 の値を使って(3-8)式の根として n_1 の値を決めることができる。これらの手続きを n_1 と k_1 の値が収束するまで行う。このようにして求めた k_1 の値から(3-6)式により吸収係数を求めることができる。なお、実際の計算では n_1 の初期値として透明な W/O_3 蒸着膜の近赤外光に対する屈折率2.5²⁾を用いた。

3-3 測定結果

色々な注入電荷密度の WO_3 膜について前節の方法で求めた吸収スペクトルを Fig. 3-2 に示す。これらの吸収スペクトルは近赤外の 1.3 eV 付近に吸収のピークを持つ幅の広い吸収帯を示している。吸収スペクトルは非対称な形をしていて、吸収のピークより高エネルギー側の吸収係数の方が低エネルギー側の吸収係数より大きい。以下にこのような吸収帯を G-バンドと呼ぶことにする。膜の注入電荷密度 Q_i の増加と共に吸収係数が増加し、吸収が最大になる光エネルギーの値 E_p も僅かに増加する。 WO_3 膜の光学的バンドギャップは $3.41 \text{ eV}^{1)}$ であって、基礎吸収帯は図には示されていないが高エネルギー側に存在する。

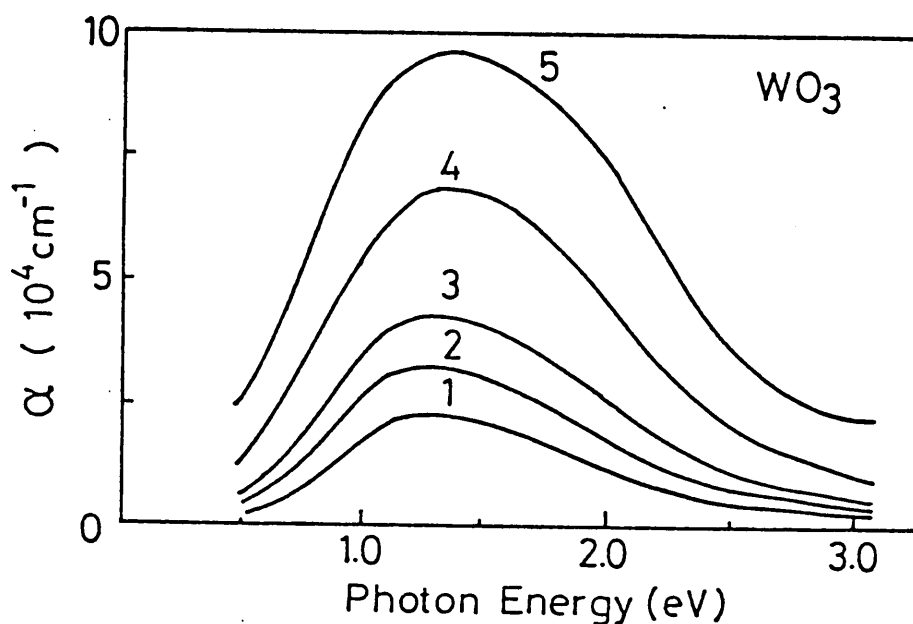


Fig. 3-2. Absorption spectra of the WO_3 film at several injection levels, 1: 190 C/cm^3 , 2: 450 C/cm^3 , 3: 540 C/cm^3 , 4: 1100 C/cm^3 , 5: 1800 C/cm^3 .

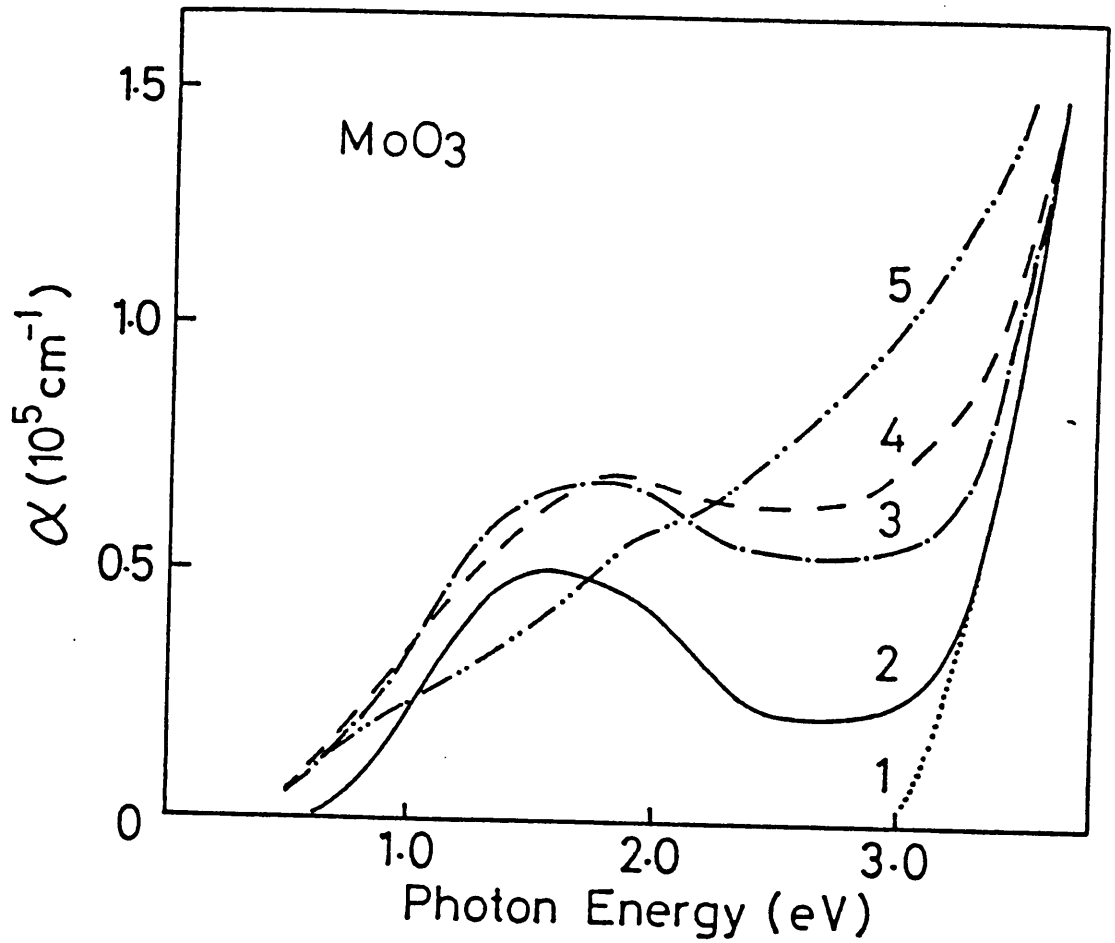


Fig. 3-3. Absorption spectra of the MoO_3 film at several injection levels, 1: 0 C/cm^3 , 2: 4900 C/cm^3 , 3: 16000 C/cm^3 , 4: 22000 C/cm^3 , 5: 38000 C/cm^3 .

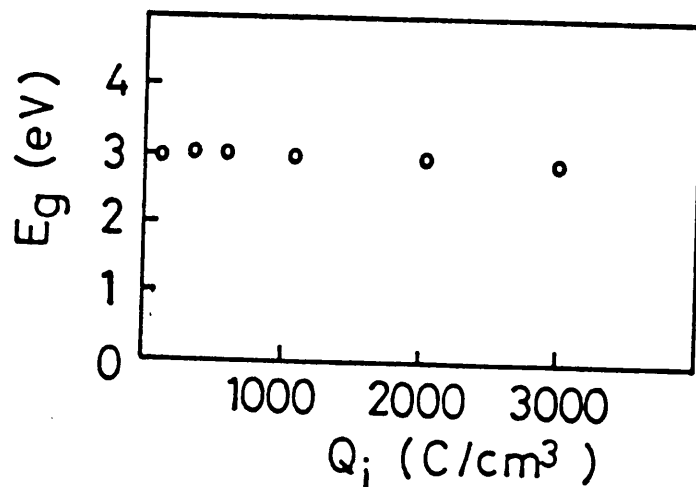


Fig. 3-4. Optical band gap of the MoO_3 film as a function of the density, Q_i , of injected charges.

MoO₃膜の吸収スペクトルをFig. 3-3に示す。図中2で示したスペクトルのように注入電荷密度が小さい場合には吸収帯はWO₃膜のGバンドに似ている。MoO₃膜の場合、吸収のピークの光エネルギーE_pは1.5 eV前後の値をとっておりWO₃膜のE_pよりも大きい。MoO₃膜のE_pはQ_iの増加と共に大きくなる。WO₃膜の吸収スペクトルと比較すると、注入電荷密度の増加に伴う高エネルギー側の吸収の増加が特徴的である。図中1の曲線は透明なMoO₃膜の基礎吸収帯である。透明な膜の光学的バンドギャップは非直接遷移を仮定すると2.96 eVである。この値はFig. 3-4に示すようにQ_iが増加してもあまり変化しなかった。従ってFig. 3-3に見られる高エネルギー側の吸収は基礎吸収帯の広がりによるものではなく、Gバンドと基礎吸収帯の間に存在する別の吸収成分によるものと考えられる。この吸収成分をT成分と名付ける。GバンドとT成分を模

式的にFig. 3-5に示す。このT成分はQ_iが増加すると大きくなる。注入電荷密度が3800 C/cm³のような大きな値になると、

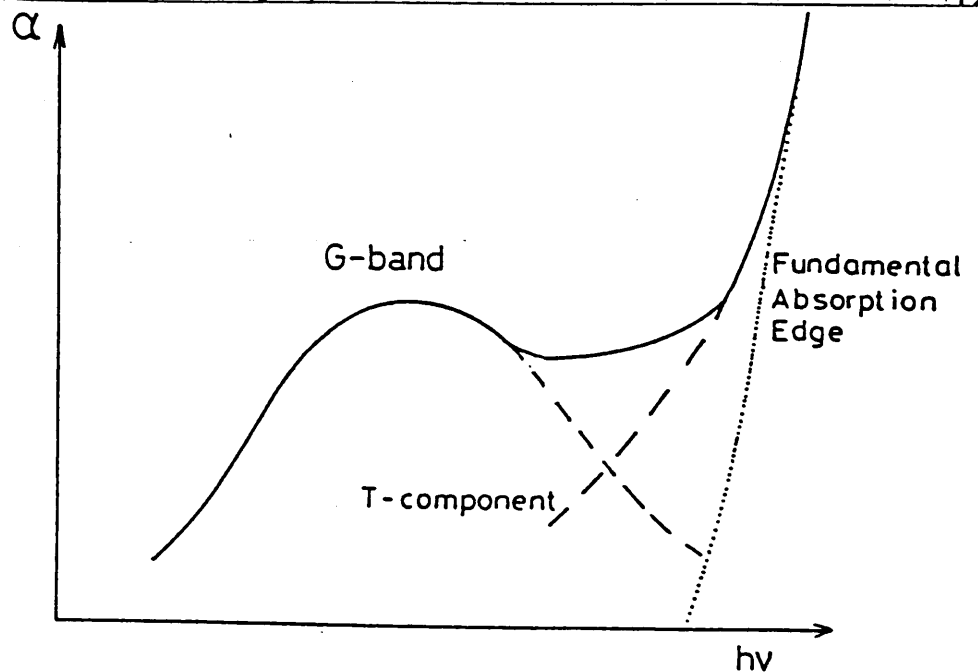


Fig. 3-5. Schematic illustration of the G-band and the T-component.

Fig. 3-3の曲線5に示すようにG-バンドは小さくなり、T-成分が吸収帯の主要な吸収成分となる。Fig. 2-77の配置において着色時と逆方向の電圧を印加するとG-バンドは消失する。従って注入電荷密度が低い場合にはMoO₃膜は着色を繰り返すことができる。これに対してT-成分はこのような方法では消失しない。このため注入電荷密度の高いMoO₃膜を消色することはできなかつた。

混合膜Mo_cW_{1-c}O₃の場合には吸収スペクトルの形はMo濃度によって変わる。測定に用いた混合膜の試料名とMo濃度はTable 2-1に示してある。混合膜の組成を表わすcの値が0.13の試料(試料M13)の吸収スペクトルをFig. 3-6に示す。また、Fig. 3-7にはc=0.25の混合膜(試料M25)の吸収スペクトルを示す。これらの試料の場合にもG-バンドが観測されるが、その幅はWO₃膜やMoO₃膜に比べて広い。

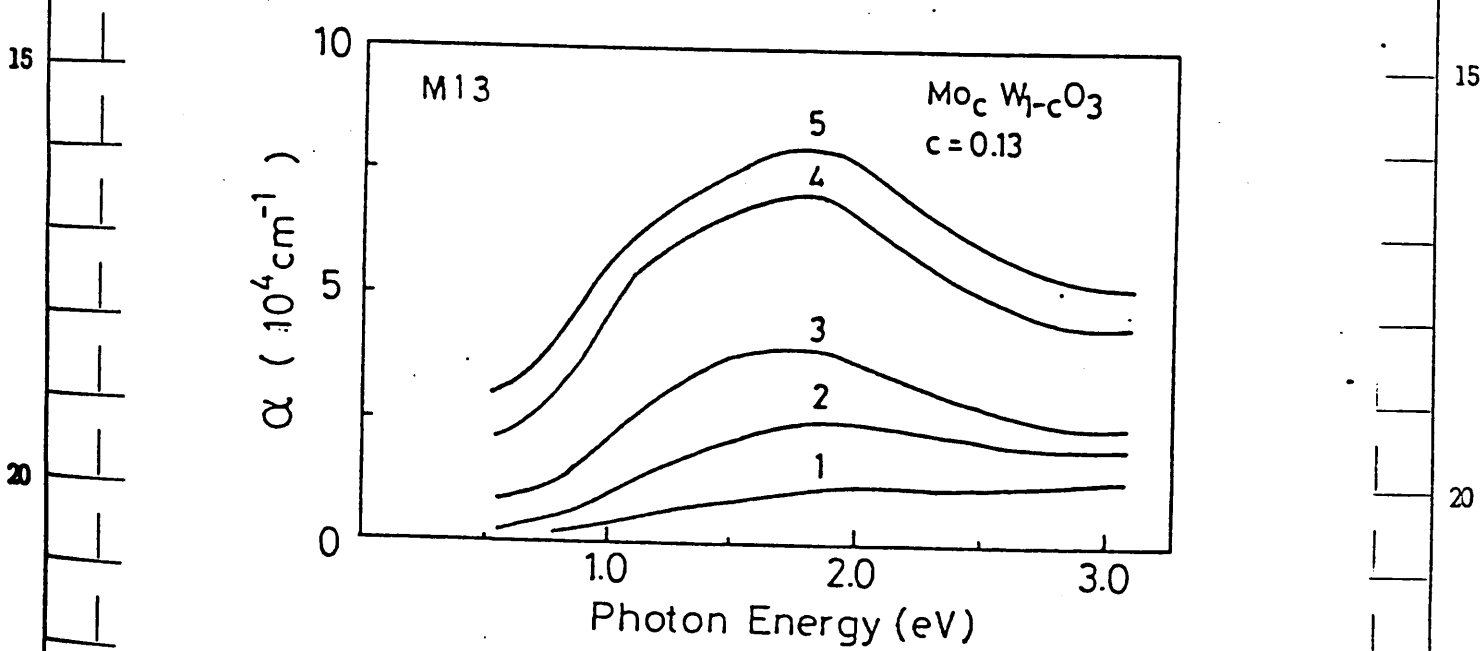


Fig. 3-6. Absorption spectra of the mixed Mo_cW_{1-c}O₃ film with c=0.13 at several injection levels, 1: 120C/cm³, 2: 270C/cm³, 3: 450C/cm³, 4: 1100C/cm³, 5: 2300C/cm³.

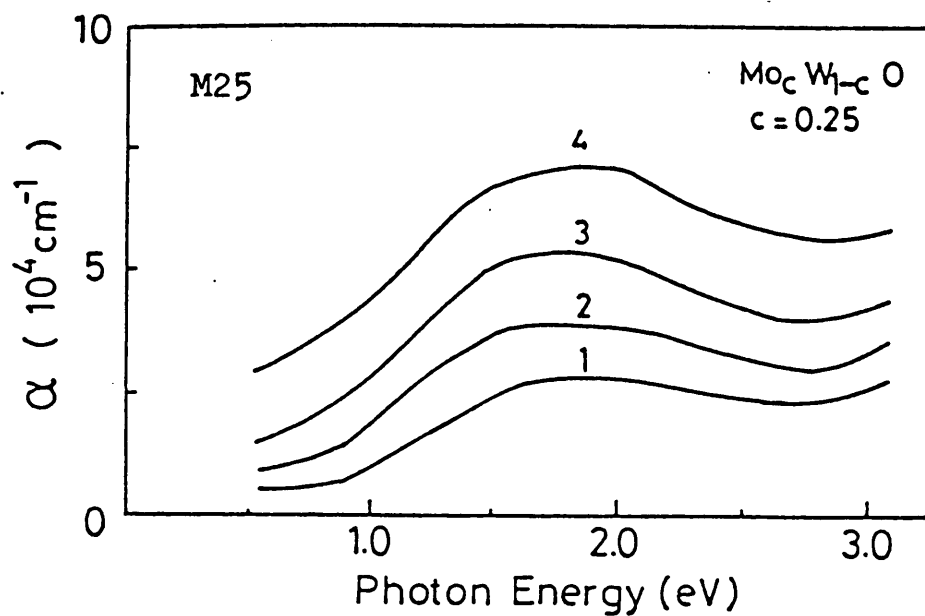


Fig. 3-7. Absorption spectra of the mixed $\text{Mo}_c \text{W}_{1-c} \text{O}_3$ film with $c=0.25$ at several injection levels, 1: 344 C/cm^3 , 2: 440 C/cm^3 , 3: 840 C/cm^3 , 4: 1430 C/cm^3 .

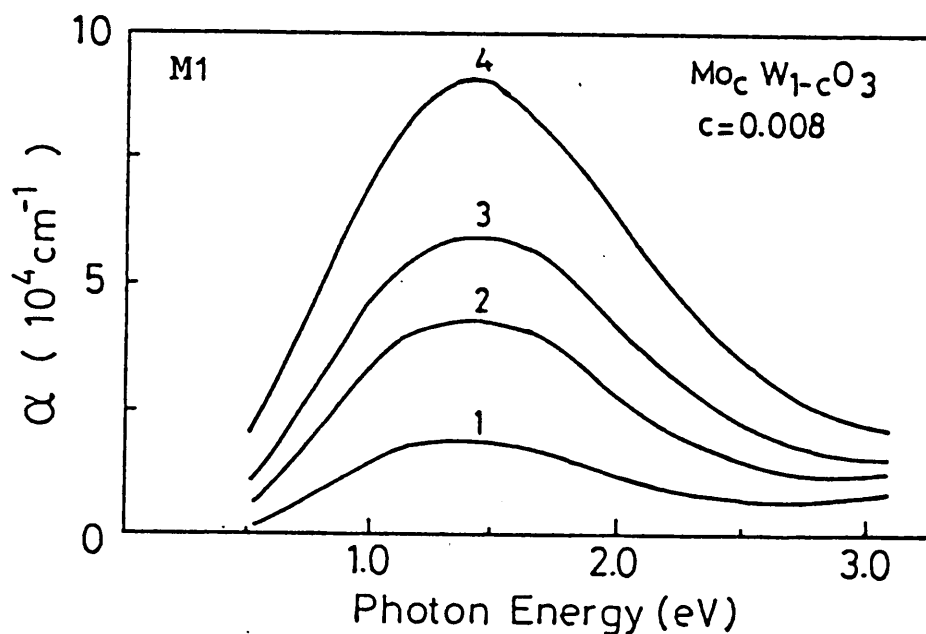


Fig. 3-8. Absorption spectra of the mixed film containing low concentration of Mo atoms at several injection levels, 1: 130 C/cm^3 , 2: 280 C/cm^3 , 3: 370 C/cm^3 , 4: 570 C/cm^3 .

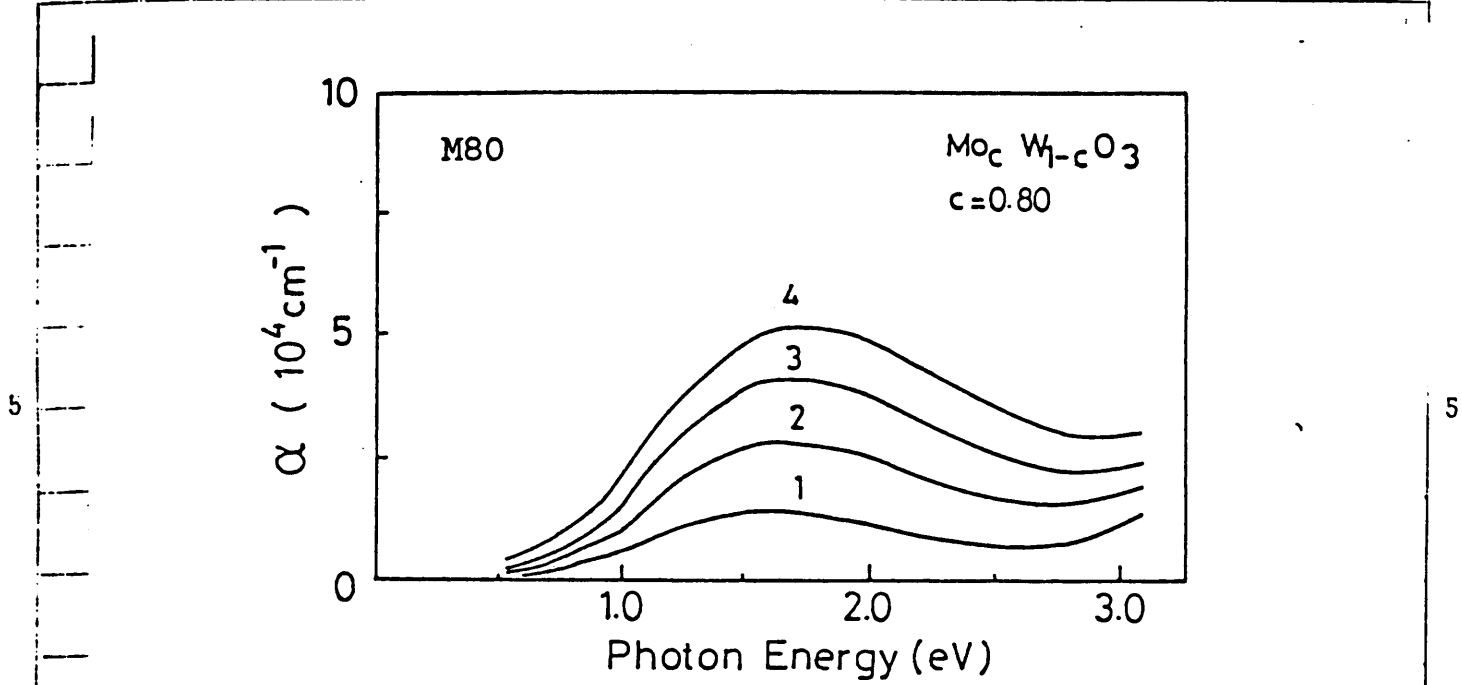
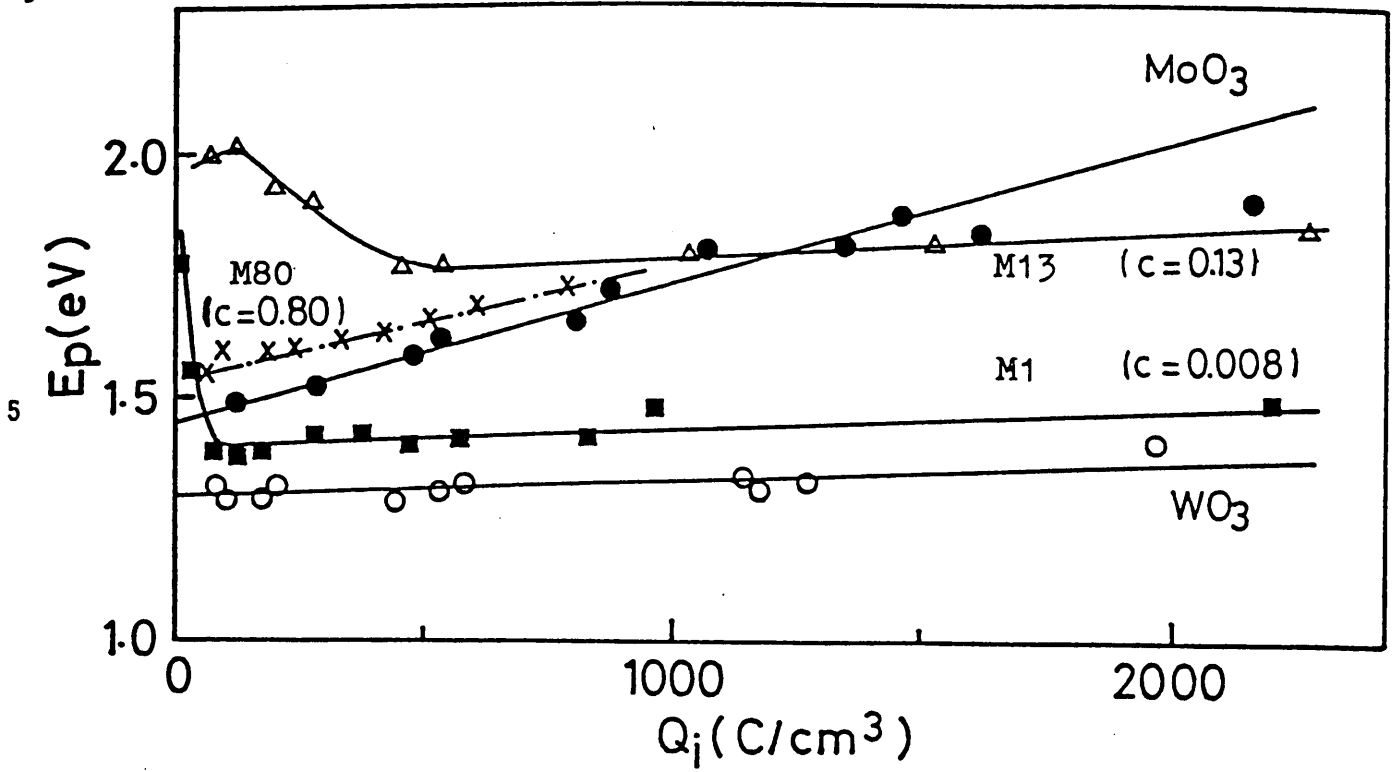


Fig. 3-9. Absorption spectra of the mixed film containing high concentration of Mo atoms at several injection levels, 1: 110C/cm³, 2: 340C/cm³, 3: 520C/cm³, 4: 800C/cm³.

図に示した吸収スペクトルでは2~3 eVの領域で吸収係数が大きく、これらの膜にもT成分が存在しているものと考えられる。Mo濃度が低いc=0.008の混合膜(試料M1)の吸収スペクトルではFig. 3-8に示すようにT成分が小さいと考えられ、WO₃膜の吸収スペクトルと似た形をしている。しかし、E_pはWO₃膜の場合よりも大きな値をとっている。Mo濃度が高いc=0.80の混合膜(試料M80)の吸収スペクトルはFig. 3-9に示されていてMoO₃膜の吸収スペクトルと似ているが、E_pはMoO₃膜の場合より大きな値になっている。

WO₃、MoO₃およびMo_cW_{1-c}O₃膜の吸収のピークエネルギーE_pはいずれも注入電荷密度Q_iに依存している。いくつかの試料のE_pの値をQ_iの関数としてFig. 3-10にプロットし



10 Fig. 3-10. Photon energy of the absorption peak E_p as a function of injected charge density Q_i .

た。 WO_3 膜と MoO_3 膜の E_p は Q_i の増加と共に単調に増加する。また、 Mo 濃度が高い混合膜 M80 の場合も、測定した注入電荷密度の範囲では E_p は単調に増加している。混合膜 M13 において特徴的な事柄は E_p が $Q_i = 130 C/cm^3$ で最大になり、 $Q_i = 500 C/cm^3$ で最小になっていることである。混合膜 M25 の場合も同様な傾向にあって E_p は極大と極小の2つの極値をとっているが図面の複雑化を避けるために Fig 3-10 では省略してある。 Mo 濃度が低い試料 M1 の場合には、 E_p は初め急激に減少し最小値をとった後緩やかに増加している。混合膜においては E_p が最小になった後の Q_i に対する増加の割合は WO_3 膜と MoO_3 膜の中間の値になっている。すなわち Q_i に対する E_p の増加の割合は Mo 濃度が高い試料で大きくなる傾向が認められる。 MoO_3

膜の Q_i に対する E_p の増加の割合は測定した試料の中で最も大きい。

5

5

10

10

15

15

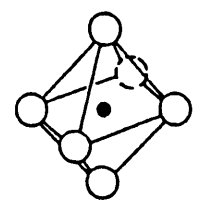
20

20

3-4 考察

3-4-1 スモールポラロン

WO₃膜のG-バンドはW⁵⁺イオンに局在している価電子が隣接するW⁶⁺イオンへ光学的に遷移することによって生ずると考えられている²⁾。WO₃膜やMoO₃膜中では、遷移金属イオンのd電子が光吸収に関与していると考えられる。WO₃やMoO₃の結晶はFig.3-11に示すようなReO₃構造を



● : Transition Metal Atom (W or Mo)
○ : Oxygen Atom

Fig. 3-11. Schematic diagram of the structure of WO₃ and MoO₃ crystals.

基にしてそれから歪んだ構造をとっている^{35~39)}。これは酸化物の価電子帯の頂上は主として酸素の2p軌道から成り、空の伝導帯は主としてWの5d軌道あるいはMoの4d軌道から構成さ

れている^{40,41)}。伝導帯に導入された電子は、従ってd電子の性格を持ち、幾分の局在的性質を持っている。これらの物質がアモルファス状態にある場合にはポテンシャルの乱れのために電子の局在性は高くなる^{18,42)}。このとき電子と光学フォノンとは強く相互作用してスモールポラロン (small polaron) を形成する⁴³⁾。従ってWO₃膜

やMoO₃膜の価電子の光学遷移は電子と格子との相互作用を考慮したスモールポロラロンのモデルによって取り扱う必要がある。

着色時に注入された電子が遷移金属イオンのd状態に入ると格子は分極を起こす。このとき電子が感じるポテンシャルエネルギーU_pは

$$U_p(l) = \begin{cases} -\frac{e^2}{k_p l} & l > l_p \\ -\frac{e^2}{k_p l_p} & l < l_p \end{cases} \quad \text{--- (3-9)}$$

で近似的に表現することが出来る⁴⁴⁾。ここでlはイオンと電子の間の距離、l_pは電気分極によって格子が歪む範囲を表わす。また、

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{\infty}} - \frac{1}{k_0} \quad \text{--- (3-10)}$$

である。ここでk_∞は高周波誘電率、k₀は静的誘電率である。このポテンシ

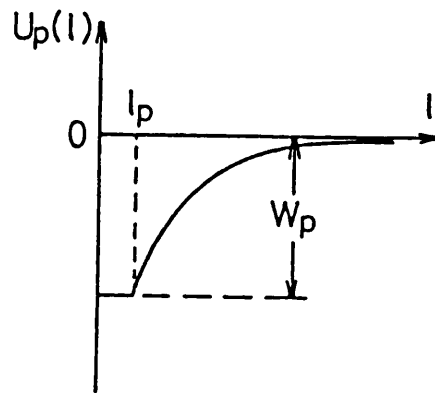


Fig. 3-12. Schematic diagram of the potential caused by the polarization of an ionic lattice around a trapped electron.

ャルを模式的に示すと Fig. 3-12 のようになる。格子の歪む
 範囲がイオン間隔と同程度かそれより小さい場合をスモ
 ールポラロンと呼び、これより大きい場合をラージポ
 ラロンと呼ぶ。ポラロンの束縛エネルギー W_p は、
 (3-9) 式の近似をそのまま使うと

$$W_p = \frac{e^2}{2k_p l_p} \quad (3-11)$$

と表わされる。すなわち、ポラロンを構成している電
 子に W_p 以上のエネルギーを与えると電子はポテンシャル
 の束縛から逃れられるようになる。 l_p が小さくなると W_p
 は大きくなり電子は強い束縛を受ける。

スモールポラロンのように電子の局在性の高い系を
 取り扱う場合には、配位座標モデル⁴⁵⁾ を用いるのが便
 利である。格子を作っている核（遷移金属原子や酸素原
 子）の質量は電子の質量に比べて桁違いに大きいので、
 核の運動を電子状態に対して断熱的に取り扱うことがで
 きる。この断熱近似の下では電子と核の運動を分離して
 解くことができる。その結果核の状態は電子の状態によ
 って決まる断熱ポテンシャル中を運動する質量 M の振動
 子の解として表わされる。従って、スモールポラロン
 は核と電子が作る 1 つの擬似粒子 (quasi-particle) で
 あり、その状態は核の状態を表わす量子数と電子の状態

を表現する量子数によって記述することが出来る。

断熱ポテンシヤルを配位座標 q で展開するとポテンシヤルの底は ϕ の2次関数で書き表わすことが出来る。また分極により電子が得るエネルギーは ϕ の1次関数で書き表わすことが出来る。従って、系の全エネルギー $V(\phi)$ は Fig. 3-13 に示したような放物線で表わすことが出来る。 $V_a(\phi)$ および $V_b(\phi)$ はそれぞれ電子状態 a および b に対応する系のエネルギーである。これらのエネルギーに対して

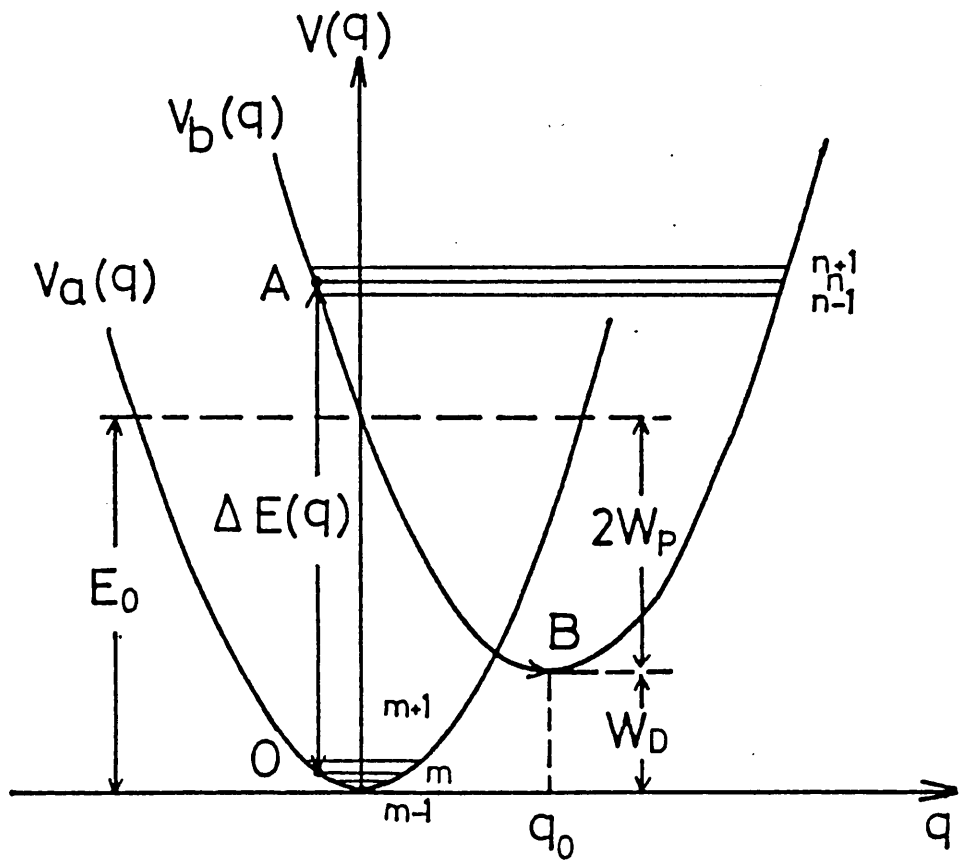


Fig. 3-13. Configurational coordinate diagram representing optical absorption process.

核の状態はそれぞれ量子数 m 及び n で表わされる。Frank-Condon の原理⁴⁶⁾に従えば、電子が光を吸収すると系の状態は 0 から A へ遷移し、配位座標は変化しない。その後格子緩和が起こり系はより安定な状態 B へ移る。なお量子数 n は一般に 1 に比べて大きな値をとる。

0 から A への遷移による光吸収の吸収係数 $\alpha(\nu)$ は次のように書くことができる。

$$\alpha(\nu) = \frac{n_1}{k_{\infty}} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E} \right)^2 \frac{2\pi^2 N_c}{3h\nu} F_{ba}(\nu) \quad \text{--- (3-12)}$$

$$F_{ba}(\nu) = \int |M_{ba}|^2 P_a(q) \delta(\Delta E(q) - h\nu) dq \quad \text{--- (3-13)}$$

$$P_a(q) = A\nu(m) [|\Psi_{a,m}(q)|^2] \quad \text{--- (3-14)}$$

ここで用いた記号は次の量を表わす。

N_c : 着色中心の密度

h : プラंक定数

ν : 光速

M_{ba} : 電気双極子遷移のマトリックス要素

$\Psi_{a,m}$: 電子状態 a 、核の状態 m における系の波動関数

ΔE : 0 と A の間のエネルギー差

また $A_{\nu}(m)$ は、状態 m についてボルツマン統計に従って統計的平均をとることを意味する。

L_{ax} ⁴⁶⁾ によれば系が唯一つの配位座標 q で記述できるとき $P_a(q)$ は次のように書くことができる。

$$P_a(q) = (2\pi \langle q^2 \rangle)^{-1/2} \exp\left(-\frac{q^2}{2 \langle q^2 \rangle}\right) \quad \text{--- (3-15)}$$

$$\langle q^2 \rangle = \frac{\hbar}{M\omega_0} \left[N(\omega_0) + \frac{1}{2} \right] \quad \text{--- (3-16)}$$

ここで ω_0 はフォノンの角振動数である。また $N(\omega_0)$ は熱平衡状態におけるフォノンの数であって

$$N(\omega_0) = \frac{1}{2} \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) - 1 \right] \quad \text{--- (3-17)}$$

で与えられる。ただし $\hbar = h/2\pi$ であり、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。従って (3-13) 式は次のようになる。

$$F_{ba}(\nu) = \bar{M}_{ba}^2 (4\pi W \hbar \omega_0)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(E_0 - h\nu)^2}{4W \hbar \omega_0}\right] \quad \text{--- (3-18)}$$

ただし

$$W = W_p \coth\left(\frac{\hbar \omega_0}{2kT}\right) \quad \text{--- (3-19)}$$

である。また、 $E_0 = A\nu(m) [\Delta E(\%)]$ であって、次式で与えられる。

$$E_0 = 2W_p + W_D \quad \text{--- (3-20)}$$

ここに W_D は遷移の前後の断熱ポテンシャルの底のエネルギー差である。なお、(13-18) 式を導く際 $|M_{ba}(\%)|^2$ はその平均の値 $\overline{M_{ba}^2}$ で置き換えた。以上の計算結果として吸収係数 $\alpha(\nu)$ は α_0 を定数として次式で表されること分かる。

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 (4\pi W \hbar \omega_0)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(E_0 - h\nu)^2}{4W \hbar \omega_0}\right] \quad \text{--- (3-21)}$$

なお

$$\Delta = W \hbar \omega_0 \quad \text{--- (3-22)}$$

とおくと、この吸収帯の幅は $2\Delta^{1/2}$ で与えられる。ここに吸収帯の幅としては、吸収のピークの光エネルギーと

吸収係数がピーク値の $1/e$ となる光エネルギーの差を用
 いた。このようにスモールポラロンの光学遷移によっ
 て生ずる光吸収のスペクトルは吸収のピークの光エネル
 ギー E_0 と吸収帯幅 $2\Delta^{1/2}$ によって特徴づけられるガウス型
 5 である。また、吸収帯幅は (3-19) 式と (3-22) 式によ
 5 っ てスモールポラロンの束縛エネルギー W_p とフォノン
 のエネルギー $\hbar\omega_0$ に密接に関連している。なお、本節以
 降 3-3 節で用いた測定より求まる光吸収のピーク E_p と
 10 区別して、理論上の光吸収のピークとして E_0 を用いるこ
 10 とにする。

3-4-2 価電子交換モデル

着色した WO_3 系蒸着膜の中で起きていると考えられる遷移金属イオン間の価電子の交換は 3-4-1 節で述べたアモルファスポーラロンの光学遷移として取扱うことができ、理論的に期待される吸収スペクトルは (3-21) 式で表わされるガウス型である。しかし、実際に観測される G-バンドは 3-3 節で見たように吸収のピークよりも高エネルギー側の吸収係数が低エネルギー側の吸収係数よりも大きい非対称な形をしている。この非対称性は以下のように解釈することができ(47)。

3-4-1 で述べたように光吸収のピークは $E_0 = 2W_p + W_0$ で与えられる。ここで W_0 は電子の光学遷移の前と後の状態を記述する断熱ポテンシャルの底のエネルギー差であった。結晶のように周期的規則性のある系では遷移金属イオン間の価電子の遷移の前後で電子が局在するイオンの周囲の状況は全く同じであるから $W_0 = 0$ と考えられ、 $E_0 = 2W_p$ である。しかし、格子欠陥を多数含む結晶やアモルファス物質では、電子から見た遷移金属イオンの周囲の状況は遷移の前後で異なっている場合があり得る。このようなときは W_0 は 0 とはならず有限の値をとることになり $2W_p + W_0$ に吸収のピークをもつ吸収が生じる。

2-1 節で述べたように WO_3 蒸着膜はアモルファスである。また、真空蒸着膜ではその組成は化学量論的組成か

らずれていると報告されていて¹⁷⁾、欠陥の多い構造と考えられる。従って、 WO_3 蒸着膜の場合、 W_D は種々の値をとると考えられる (Fig. 3-14)。このため吸収スペクトルは $2W_D$ に吸収のピークをもつ単一のカウス型の吸収スペクトルでは記述できず高エネルギー側の吸収が増大した非対称な形になっていると考えられる。

着色した MoO_3 膜の吸収スペクトルは非対称な G-バンドと吸収の弱い T-成分より成っていると考えられる。その様子を Fig. 3-5 に模式的に示した。 MoO_3 膜の G-バンドも WO_3 膜と同様に価電子の交換に起因していると考えられ、G-バンドの非対称性はやはり断熱ポテンシャルの底のエネルギー差のために生じていると解釈することが出来る。

MoO_3 膜では Fig. 3-3 で見られるように注入電荷密度が増加すると T-成分が大きくなり可視域の吸収が増え、同時に吸収のピークのエネルギー E_p が増加している。一方 WO_3 膜においては T-成分はほとんど認められず、また E_p の増加も僅かである。従って MoO_3 膜の E_p の著しい増加は T-成分の増大によるものと考えられる。T-成分は価電子の交換を仮定した吸収スペクトルの式 (3-21) では表わされない。従って T-成分は遷移金属イオン間の価電子の交換によって生じているものではないと思われる。空气中でアニールした MoO_3 膜³²⁾ や Li^+ イオンにより高濃度に着色した WO_3 膜⁴⁸⁾ には T-成分と同様のピークをもたない吸収帯が現われることが報告されている。このこと

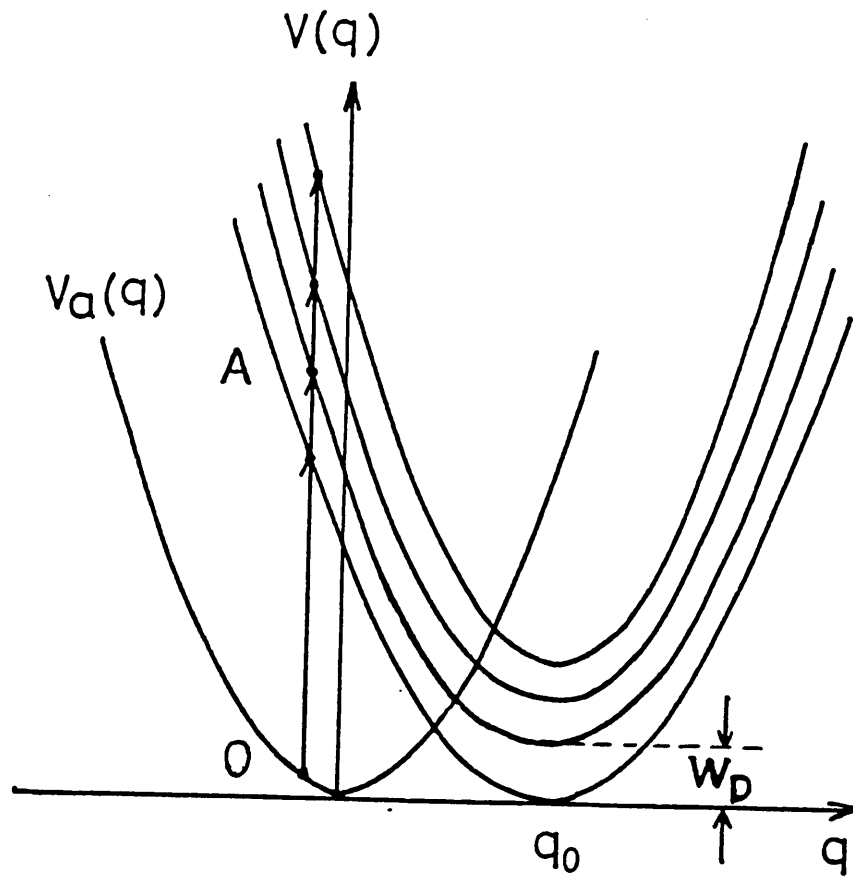


Fig. 3-14. Configurational coordinate diagram for the centers with various values of W_D .

はT-成分を生じるような高い注入電荷密度では蒸着膜は作製時と異なる状態にあることを示唆している。森田⁵⁴⁾はLi⁺イオンによる着消色を多数回繰り返したWO₃膜中には消色電圧を印加してもLi⁺イオンが残留してWO₃膜のエレクトロクロミックな性質の劣化をもたらしている⁵と報告している。従って、プロトンによる着色でも消色時に膜中にプロトンが残留することが考えられ、エレクトロクロミズムを示さないT-成分の生成は、これら膜中に留まるプロトンと関連していると思われる。

混合膜Mo_xW_{1-x}O₃のE_pの値は試料M1を除いてWO₃膜やMoO₃膜の値よりも大きい。試料M1のE_pもWO₃膜の値よりは大きくなっている。着色した混合膜もWO₃膜やMoO₃膜と同様にフロニズHxMo_xW_{1-x}O₃を形成し、一部の遷移金属イオンは還元されて5価になっていると類推される。

Faughnan⁵⁵⁾によれば混合膜における電子遷移にはFig. 3-15に模式的に示すように次の3つの過程が考えられる。

(1) Mo⁵⁺からMo⁶⁺への遷移

(2) Mo⁵⁺からW⁶⁺への遷移

(3) W⁵⁺からW⁶⁺への遷移

Mo⁵⁺に局在している電子のエネルギー準位がW⁵⁺のそれ

よりも低いと仮定すると、混合膜の E_p が WO_3 膜や MoO_3 膜の場合よりも大きいことは (2) の遷移によるものと解釈することができる。膜中へ注入された電子はエネルギー

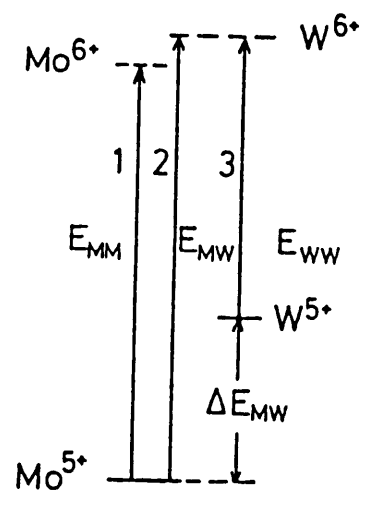


Fig. 3-15. Electron transition processes expected in the mixed films.

一準位の低いMoサイトへ優先的に入って行き Mo^{5+} を作る。x が c より小さいときはWサイトへは電子は入っていない。従って、(1) と (2) の遷移が生じ、(3) の遷移は起らない。x が c よりも大きくなるとすべてのMoサイトは注入された電子によって占有されてしまう。そして余分な電子はWサイトへ入って行き W^{5+} を生ずる。このときは

Mo サイトはすべて還元されて、 Mo^{5+} となっている。その結果 (1) の遷移はなくなり (2) と (3) の遷移が存在するようになる。(1)、(2)、(3) の遷移によって生ずる各吸収帯の幅が十分広い場合には測定から求められる E_p は各遷移のピークの加重平均として次のように与えられる⁽¹²⁾。

x < c の場合

$$E_p = \{ (1-c) E_{MW} + (c-x) E_{MM} \} / (1-x) \quad \text{--- (3-23)}$$

$x > c$ の場合

$$E_p = \{ c E_{Mw} + (x - c) E_{Ww} \} / x \quad \text{---(3-24)}$$

ここで E_{Mw} , E_{Mw} , E_{Ww} はそれぞれ電子の遷移 (1), (2), (3) に際して電子が必要とする光のエネルギーを表わす。

Mo^{5+} から Mo^{6+} への電子遷移に際して必要とされる光のエネルギー E_{Mw} は MoO_3 膜の $Q_i = 0$ における E_p の値と考えることができ、Fig. 3-10 の MoO_3 膜の E_p の値の $Q_i = 0$ への外挿値から $1.45 eV$ と見積られる。同様に E_{Ww} は $Q_i = 0$ における WO_3 膜の E_p の値と考えられ、 $1.30 eV$ と見積られる。混合膜についての測定で得られる E_p の値を (3-23) 式または (3-24) 式に代入することによって E_{Mw} を求めることができる。この計算に必要なプロトンの組成比 x は、注入電荷密度 Q_i と試料の密度から計算した。試料 M13 の場合は E_{Mw} の値は $2.06 eV$ であり、M25 の場合は $2.01 eV$ であって両者はよく一致している。Fig. 3-15 からわかるように Mo^{5+} と W^{5+} に束縛された電子のエネルギー準位の差 ΔE_{Mw} は E_{Mw} と E_{Ww} の差に等しい。M13 の場合この値は $0.76 eV$ 、M25 の場合 $0.71 eV$ となる。これらの値は Faughnan が報告している値 $0.73 eV$ と一致する。

式 (3-23) と (3-24) より計算された E_p の値を $c = 0.008$ と $c = 0.13$ の試料の場合について Fig. 3-16 に示す。図中 ■

および Δ の印は試料 M1 および M13 についての測定値である。実験結果と計算結果とは定性的に一致しており、

電子のエネルギー準位に関する先の仮定が正しかったことを示している。しかしながら、実験結果と計算結果とは次の二つの点で異なる。式 (3-23) と (3-24)

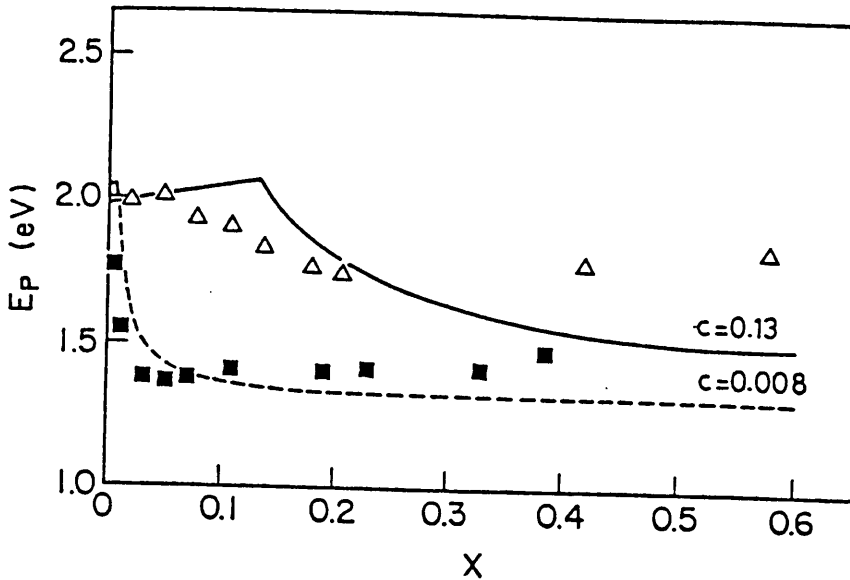


Fig. 3-16. Calculated values of E_p for mixed $H_xMo_cW_{1-c}O_3$ films.

によれば $x=c$ で E_p は最大値をとるべきである。これに対し M13 の E_p は $x=0.06$ で最大値をとっている。また、図には示していないが M125 の場合は $x=0.12$ である。これら x の値はそれぞれ試料の c の値 0.13 および 0.25 に近い。しかし、いずれの試料も E_p が最大になる値は予想される値よりも小さくなっている。これは実際の試料では Mo^{5+} や W^{5+} の電子のエネルギー準位が広がりをもっているために $x < c$ であっても W サイトに入る電子があるためと思われる。

第2点としては $x > c$ の領域では計算結果は x の増加と共に E_p は単調に減少することを示している。しかし、実験結果では x の大きいところで E_p が増加している。

Fig. 3-10 から E_{MW} や E_{HM} および E_{ww} に α 依存性があることが考えられる。しかし、 E_{MW} と E_{HM} の α 依存性を仮定して (3-24) 式の計算を行っても規格化の因子 α のために E_p が α と共に増加することにはならない。また、Fig. 3-10 から分るように E_{ww} の α 依存性は非常に弱く、混合膜の E_p の増加を説明することはできない。従って、 E_p の注入電荷密度依存性についての実験結果と計算結果の不一致は MoO_3 膜において顕著に見られた T-成分が混合膜にも存在するためと解釈される。T-成分が注入電荷密度の増加と共に増大し、この結果 α の大きいところで E_p を増加させているものと考えられる。

3-4-3 振動子強度

$W O_3$ 系蒸着膜を表示素子の材料として用いる場合、表示素子としての性能を決める重要な要因となるのは電子とプロトンの注入により生じた着色中心が光の吸収に対してどの程度有効に働いているかということである。着色中心の光吸収に対する寄与の割合を比較するときの目安となるのは振動子強度である。吸収係数を全エネルギーにわたって積分した値 S_t と振動子強度 f の間には一般に次の関係が成り立つ⁵⁰⁾。

$$S_t = \frac{\pi e^2 h}{9 m \nu} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n_1} \cdot N_c f \quad \text{--- (3-25)}$$

ここで m は電子の有効質量、 e は電気素量、 n_1 は膜の屈折率、 N_c は着色中心の密度である。(3-25)式において吸収帯の面積 S_t は着色中心の密度 N_c に比例している。着色時に膜中へ注入された電子がすべて着色中心を形成すると仮定すると着色中心の密度は注入電荷密度から求めることができる。

$W O_3$ 系蒸着膜のG-バンドは 0.5 eV から 3.0 eV までのエネルギー範囲にほとんど入っているので、 S_t としてこの範囲にわたって吸収係数を積分した値を用いることにする。 0.5 eV より低エネルギー側の吸収の S_t への寄与は無

視でさるほど小さい。積分の上限を3.0eVとしたのは基礎吸収帯の影響を除くためである。T成分の中で3.0eVより高エネルギーの領域での吸収は S_t の計算値に含まれないがその影響は最大10%と考えられる。このようにし

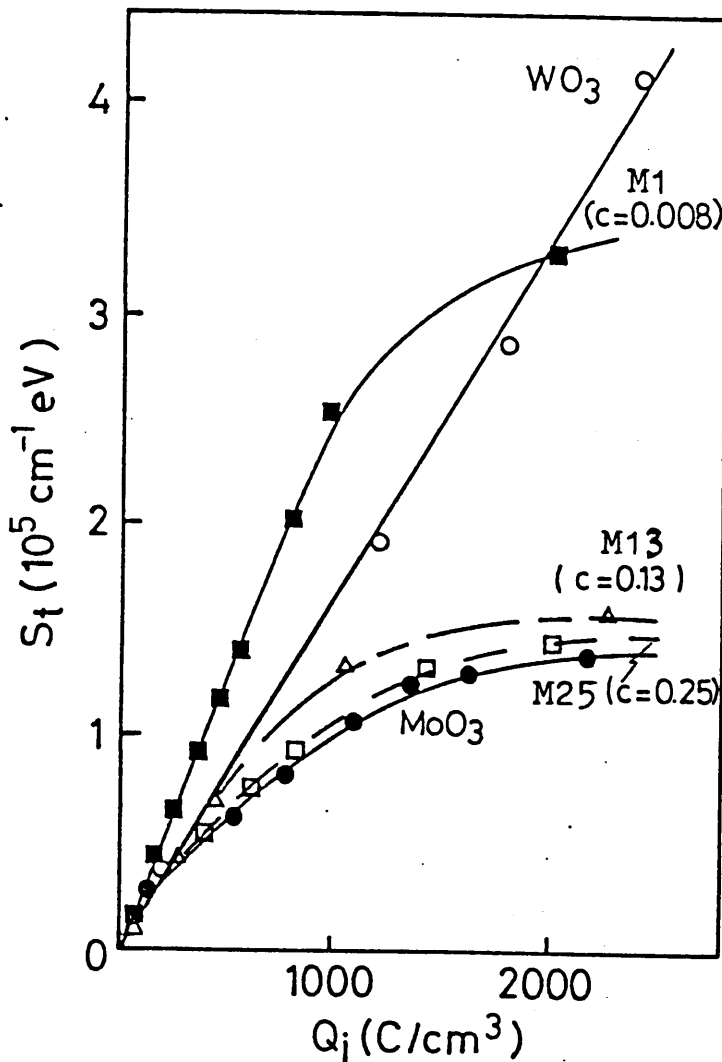


Fig. 3-17. Integrated value of the absorption coefficient S_t as a function of injected charge density Q_i .

て求められた S_t を Q_i の関数として Fig. 3-17 に示す。

図から分るように MoO_3 膜および混合膜では S_t は Q_i が大きくなる飽和する傾向がある。 WO_3 膜の場合、 S_t は Q_i に比例していることからこの飽和現象は Mo 原子に関連したものであると考えられる。 3-3 節で見たように MoO_3 膜では Q_i が大きくなると G-バンドによる吸収が減少し、吸収

帯は主に T-成分からできている。このような状態では、注入された電子が有効に Mo^{5+} イオンを作らなくなり、 T-成分に対応する異なる状態を生ずるように作用している

と考えられる。

各試料の振動子強度 f は図に示した S_t の曲線の傾きから求めることができる。 WO_3 膜のGバンドについて求められた振動子強度は0.08である。混合膜M1の f は0.12であって WO_3 膜の値よりも大きくなっている。Mo濃度が高い混合膜では S_t の飽和の傾向が強いため振動子強度を正確に求めることはできなかつたが WO_3 膜と同程度の値をとっているものと思われる。3-3節で示したようにMo濃度が高い混合膜では E_p は大きな値を持つものの、 S_t に飽和の傾向が出て来る。従って、表示素子の材料として混合膜を考えた場合、Mo濃度の低い混合膜は振動子強度が大きく着色効率が良いと結論づけることができる。

3-5 結論

W_0_3 、 Mo_0_3 および $Mo_cW_{1-c}O_3$ 蒸着膜の光吸収スペクトルの形状が注入電荷密度 Q_i にどのように依存しているかを調べた。吸収が最大となる光のエネルギー E_p について実験結果と価電子交換説に基づいた式とを比較した。これらの結果得られた結論は次の通りである。

1) W_0_3 膜と Mo_0_3 膜とでは、吸収が最大となる光のエネルギー E_p は注入電荷密度 Q_i の増加と共に単調に増加する。

2) $Mo_cW_{1-c}O_3$ 膜では、 E_p は注入電荷密度に依存して最大値と最小値をもつ。

3) 吸収スペクトルは G-バンドと T-成分より構成されている。G-バンドは近赤外または可視域に吸収のピークをもつ幅広い吸収帯で、その起源は遷移金属イオン間の価電子の交換によるものと考えられる。T-成分は G-バンドよりも高エネルギー側に存在するピークをもたない吸収成分であってその生成機構は今のところ明らかではない。注入電荷密度が大きくなると Mo_0_3 膜や Mo 濃度の高い混合膜では T-成分が主要な吸収成分となる。

4) 混合膜では、吸収のピークは W_2O_7 膜や MoO_3 膜よりも高エネルギー側にある。これは混合膜中では Mo^{5+} イオンから W^{6+} イオンへの価電子の遷移が存在するためと考えられる。この結果として混合膜では可視域における吸収が大きくなり、表示素子の材料として考えた場合の着色効率が高くなる。

5) 混合膜の中でも $C = 0.008$ の組成の試料では、振動子強度が W_2O_7 膜の振動子強度よりも大きく光の吸収効率が高い。従って、 Mo 濃度が低い混合膜は表示素子の材料として適した性質をもつ。

第4章 光吸収スペクトルの

温度依存性

第3章で述べたように WO_3 系蒸着膜の光吸収スペクトルはGバンドとT成分の2つの吸収成分より構成されている。Gバンドは遷移金属イオン間の価電子の交換によって生じていると考えた。混合膜 $Mo_cW_{1-c}O_3$ には3種類の電子遷移過程が存在するとしてGバンドを解釈することが可能であった。すなわち W^{5+} から W^{6+} への電子遷移と Mo^{5+} から Mo^{6+} への電子遷移の他に Mo^{5+} から W^{6+} への遷移が存在し、これが混合膜の振動子強度を増大させると共に吸収帯を短波長側に移動させてエレクトロクロミック材料としての着色の効率を高めていると推論した。この推論をより確実なものとするために各蒸着膜の吸収スペクトルの温度依存性について調べた。

この章では吸収スペクトルの温度依存性について述べる。4-1節では試料の温度を変えて透過率を測定した結果について述べる。透過率の測定から吸収スペクトルは温度に極めて弱く依存していることが分かった。吸収スペクトルの温度依存性の詳細を知るために温度変調分光法による測定を行った⁵¹⁾。温度変調分光の結果については4-2節で述べる。4-3節ではスモールポーラロンによる光吸収を仮定すると吸収スペクトルと温度変調分光スペクトルの両者を予言なく説明できることを示す。

4-1 吸収スペクトルの温度依存性

4-1-1 測定方法

室温から液体窒素温度まで試料の温度を変えることのできるクライオスタットを用いて透過率を測定した。クライオスタットの試料ホルダー部をFig. 4-1に示す。温度調節はPID制御により行った。測定を行った温度は、

80K、173Kおよび273Kである。

試料の形状は2-1節で述べた透過率測定用試料と同じ

である。クライオスタットの

ホルダー部に試料を置かない

場合を透過率100%として、

試料を置いた時の透過光強度

を測定して透過率を求めた。

この透過率から3-1節で述べ

た方法により吸収係数を計算

した。ただし、反射率として

は室温で測定した値を用いた。

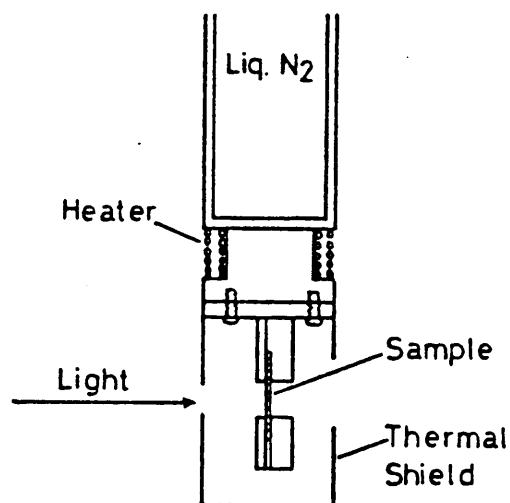


Fig. 4-1. Schematic diagram of the holder used for the measurement of transmittance of the sample at low temperatures.

4-1-2 測定結果

WO₃膜の80Kと273Kにおける吸収スペクトルをFig.4-2に示す。この試料の注入電荷密度Qは455C/cm³である。温度が上昇すると吸収帯のピーク付近の吸収係数は減少し、吸収帯の高エネルギー側の裾と低エネルギー側の裾の部分で吸収係数が増加する。吸収スペクトルのピークの光エネルギーE_pの値は80Kでの1.31eVから273Kでの1.29eVへ極く僅かではあるが減少している。吸収帯の幅ΔEは80Kにおいて0.57eVであった。この値は温度が273Kへ上昇しても変化量を見積れる程大きくは変化しなかった。なお173Kにおける測定結果は図を見易くするため

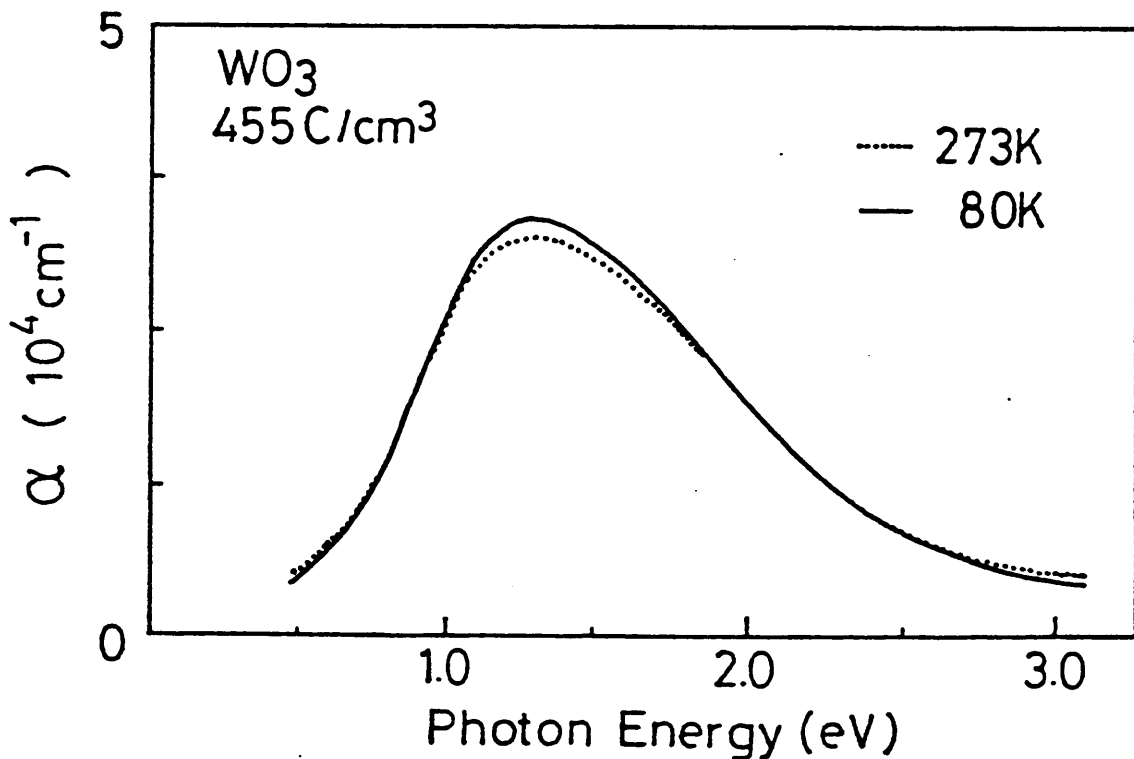


Fig. 4-2. Absorption spectra of the WO₃ film at 80K (solid line) and 273K (dotted line).

に省いてあるが、80 K と 273 K での測定結果の中間の値であった。ここで吸収帯幅 w_e は

$$w_e = E_p - h\nu_e \quad (4-7)$$

と定義した。ただし、 $h\nu_e$ は吸収のピークより低エネルギー側で吸収係数が吸収のピークにおける値の $1/e$ になる光のエネルギーであるとした。

MoO_3 膜の 80 K と 273 K における吸収スペクトルを Fig. 4-3 に示す。この試料の Q_i は 660 C/cm^3 である。80 K で E_p は 1.53 eV である。273 K では E_p は 1.52 eV となり温度の上昇にともなって僅かに減少している。また、 w_e は 80 K で 0.51 eV であったものが 273 K では 0.55 eV となり温度が上昇する

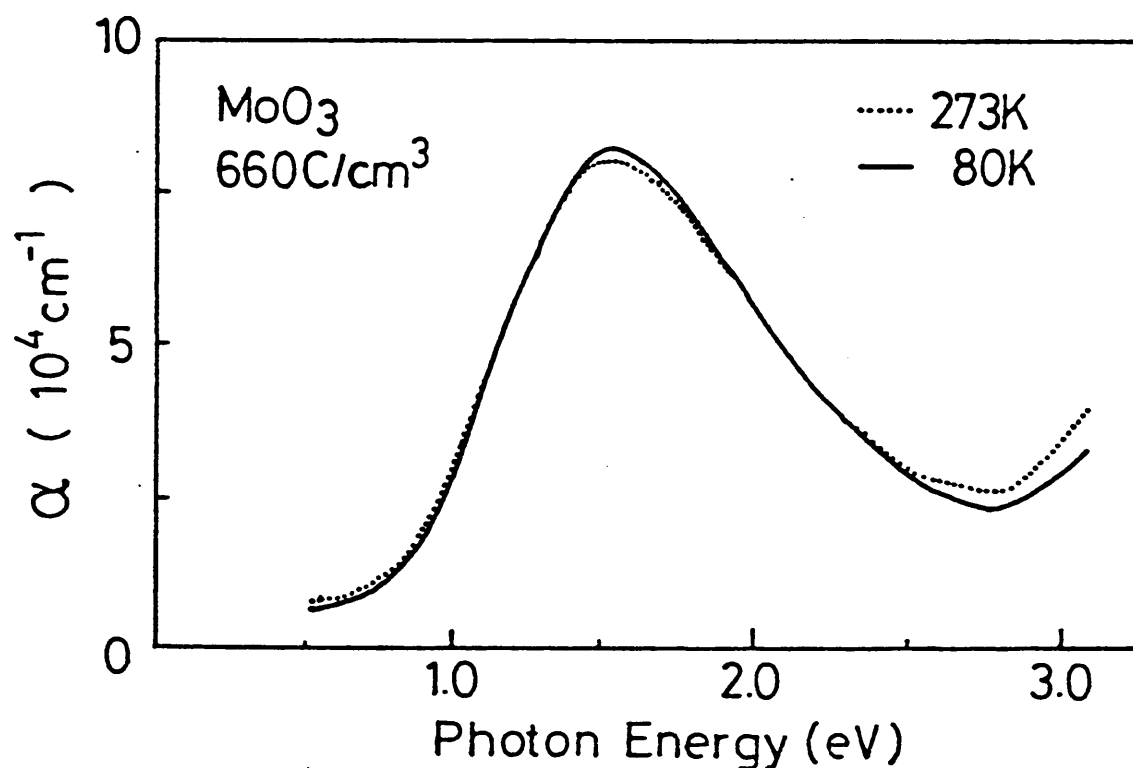


Fig. 4-3. Absorption spectra of the MoO_3 film at 80K (solid line) and 273K (dotted line).

と吸収帯幅は大きくなる。吸収のピークにおける吸収係数は温度上昇と共に減少している。

混合膜 M13 ($c = 0.13$) の吸収スペクトルを Fig. 4-4 に示す。この試料では Q は 1060 C/cm^3 である。この試料の場合、吸収帯の幅が広くピークを正確に定めることが困難であるため吸収のピークが温度上昇により移動しているかどうか判断できない。しかし、ピークの光エネルギー E_p は 1.77 eV 程度であって、この値は温度によって大きく変化しているとは考えられない。吸収帯幅 w_e の値は 80 K で約 0.99 eV であり、 273 K では 1.03 eV へ増加していると思われる。

Table 4-1 にこれらの膜の 80 K と 173 K および 273 K の各

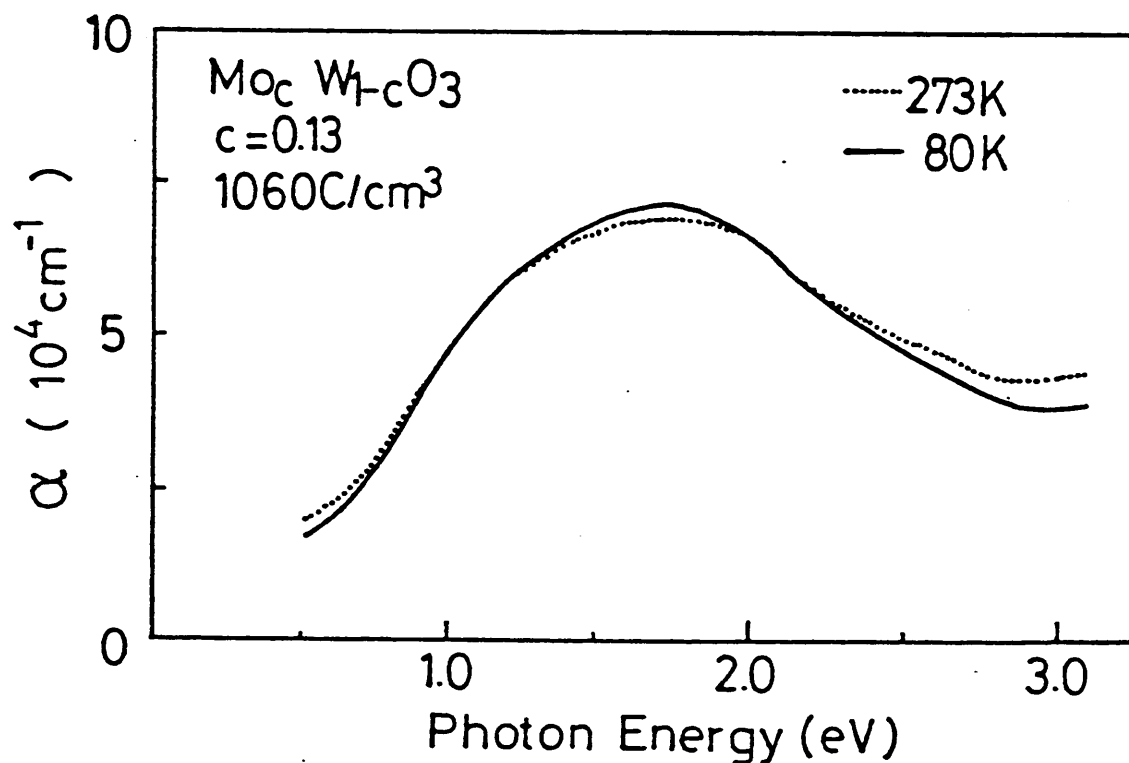


Fig. 4-4. Absorption spectra of the mixed film, $c=0.13$, at 80 K (solid line) and 273 K (dotted line).

Table 4-1 Temperature dependence of the absorption peak E_p , band width w_e and maximum absorption coefficient α_m for W_2O_3 , MoO_3 and $Mo_cW_{1-c}O_3$ films.

| Sample | Q_i (C/cm^3) | T(K) | E_p (eV) | w_e (eV) | α_m ($10^4 cm^{-1}$) |
|---------------------|--------------------|------|------------|------------|-------------------------------|
| W_2O_3 | 455 | 80 | 1.31 | 0.52 | 2.41 |
| | | 173 | 1.30 | 0.52 | 2.38 |
| | | 273 | 1.29 | 0.52 | 2.31 |
| MoO_3 | 660 | 80 | 1.53 | 0.51 | 8.19 |
| | | 173 | 1.53 | 0.52 | 8.00 |
| | | 273 | 1.52 | 0.54 | 7.94 |
| Mixture $c=0.13$ | 1060 | 80 | 1.71 | 0.99 | 7.14 |
| | | 173 | 1.71 | 0.97 | 7.06 |
| | | 273 | 1.71 | 1.03 | 7.00 |

温度における吸収スペクトルのピーク的光エネルギー E_p 、
 吸収帯幅 w_e および吸収係数のピーク値 α_m の値をまとめて
 示す。 E_p および w_e の温度微係数はそれぞれ、 $-5 \times 10^{-5} eV/K$
 $\lesssim dE_p/dK \lesssim 0$ および $0 \lesssim dw_e/dK \lesssim 2 \times 10^{-4} eV/K$ の範囲
 にある。また、吸収帯の極大における吸収係数 α_m の減少
 の割合は 80 K から 273 K の間において 4% 以下である。こ
 のように吸収係数の測定から W_2O_3 、 MoO_3 および $Mo_cW_{1-c}O_3$
 の蒸着膜の吸収スペクトルは温度に僅かに依存している
 ことが分った。

3-4-1節で価電子交換をスモールポラロンの光学遷移と考え、その際生じる吸収スペクトルの式(3-21)を導いた。式(3-21)は

$\hbar\omega_0 \gg kT$ のとき (低温近似)

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 (4\pi W_p \hbar\omega_0)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(E_0 - h\nu)^2}{4W_p \hbar\omega_0}\right] \quad \text{--- (4-2)}$$

$\hbar\omega_0 \ll kT$ のとき (高温近似)

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 (8\pi W_p kT)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(E_0 - h\nu)^2}{8W_p kT}\right] \quad \text{--- (4-3)}$$

と近似することができ。低温近似が成り立つときは吸収帯幅は $(4W_p \hbar\omega_0)^{1/2}$ となり陽には温度に依存せずスモールポラロンの束縛エネルギー W_p を通してのみ温度に依存する。一方、高温近似が成り立つときは吸収帯幅は $(8W_p kT)^{1/2}$ となり、陽に温度 T に依存する。

吸収スペクトルの温度依存性の測定結果は WO_3 系蒸着膜の吸収スペクトルに対しては低温近似を適用できることを示している。

4-2 温度変調分光

WO₃系蒸着膜の吸収スペクトルは温度依存性が弱い
ため、温度を変えて吸収スペクトルを測定しただけではス
5 ペクトルを解析するのに十分な情報が得られない。この
5 ためWO₃系蒸着膜の吸収スペクトルの温度依存性につ
いての詳しい情報を得る目的で温度変調分光を行った。

4-2-1 温度変調分光法

温度変調分光法^{52,53)}とは試料の温度を周期的に変化
させて温度の変化に対応した透過率や反射率の変化量を
測定する方法である。位相検波により変調信号を検出す
るので検出感度を高くすることができる。従って、この
15 方法は光学的諸量の極めて弱い温度依存性を調べるのに
15 適している。

本研究では透過光に含まれる変調信号を検出して吸収
係数の温度依存性を調べた。測定用の試料の構造はFig.
2-12に示してある。実験では試料の温度分布を均一に
20 するため、および熱放散の目的のため銅ブロックに試料
20 を取り付けた。試料の温度変調用ヒーターにFig. 4-5に
示すような方形波電流 i を流すと、試料の温度 T は時刻
 t と共に電流を流す前の温度 T_0 から徐々に上昇する。試
料の温度が上昇しても試料を取り付けた銅ブロックの温

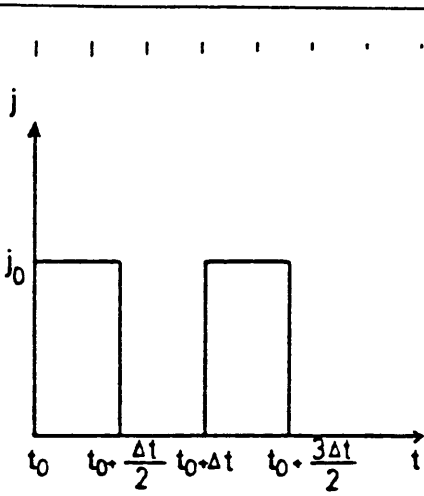


Fig. 4-5. Schematic diagram of the current through the heating element to modulate the temperature of the sample.

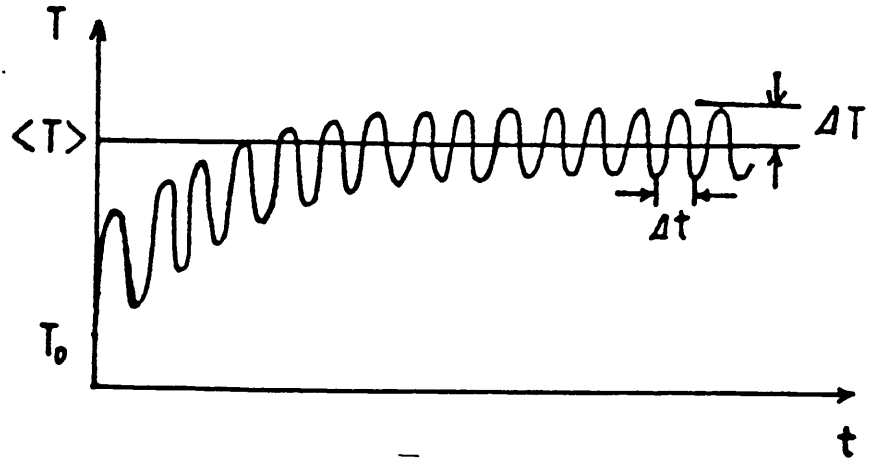


Fig. 4-6. Schematic diagram of the temperature of the sample when it is heated with the periodic current.

10 度は熱容量が大きいため T_0 のまゝであり、この銅ブロックを試料に対する熱浴とみなすことができる。十分長い時間を経過すると試料の温度は平均の温度 $\langle T \rangle$ を中心として振幅 ΔT をもって振動するようになる。その様子を Fig. 4-6 に示す。

15 次に変調周波数 f と温度の振幅 ΔT との関係を求める。以下の計算では次のことを仮定した。

(i) 試料内の温度は試料の面内の方向では均一である。

20 (ii) $\langle T \rangle - T_0 \gg \Delta T$ 。

これらの仮定は実際の実験においても十分に成り立っていると考えられる。試料の熱容量を C とすると試料から熱浴へ熱が放散されていくときの熱伝導方程式は

$$C \frac{dT}{dt} = j^2 r - Q(T - T_0) \quad \text{--- (4-4)}$$

となる。ただし、 Q は銅ブロックと試料の間に単位の温度差がある場合に試料から流出する単位時間当りの熱量であり、 r は温度変調用ヒーターの抵抗値である。仮定(ii)を用いると(4-4)式の右辺第2項の T は平均の温度 $\langle T \rangle$ で置き換えても差しつかえない。

$$C \frac{dT}{dt} = j^2 r - Q(\langle T \rangle - T_0) \quad \text{--- (4-5)}$$

定常状態では1周期 Δt の間に試料に供給される熱量と試料が失う熱量は等しいから

$$\langle T \rangle - T_0 = \frac{j_0^2 r}{2Q} \quad \text{--- (4-6)}$$

となる。(4-6)式を(4-5)式に代入して解くと

$$T(t) = \begin{cases} \langle T \rangle + \frac{j_0^2 r}{2C} \left(t - \frac{\Delta t}{4} \right) & 0 \leq t < \frac{\Delta t}{2} \\ \langle T \rangle + \frac{j_0^2 r}{2C} \left(\frac{3\Delta t}{4} - t \right) & \frac{\Delta t}{2} \leq t < \Delta t \end{cases} \quad \text{--- (4-7)}$$

となる。ただし、時刻の原点をある1つの電流パルスの流れ始めの時刻にとった。この式をフーリエ展開するとTに関する次の式が得られる。

$$T(t) = \langle T \rangle + \Delta T \left\{ \cos(2\pi ft) + \frac{1}{9} \cos(6\pi ft) + \dots \right\} \quad \text{--- (4-8)}$$

ただし

$$f = \frac{j_0^2 r}{\pi^2 C \Delta T} \quad \text{--- (4-9)}$$

である。試料の温度が(4-8)式で表わされるとき $\langle T \rangle$ に対応する平均の透過率を $\langle \tau \rangle$ とすると任意の時刻tにおける試料の透過率 τ は次のように表わされる。

$$\tau(t) = \langle \tau \rangle + \Delta \tau \left\{ \cos(2\pi ft) + \frac{1}{9} \cos(6\pi ft) + \dots \right\} \quad \text{--- (4-10)}$$

ロックイン増幅器を用いて透過光の中から変調周波数fに対応する周波数成分を選択的に取り出すことにより透過率の変化量 $\Delta \tau$ を測定することができ、吸収係数の変化量 $\Delta \alpha$ は

$$\Delta \alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{\langle \tau \rangle}{\langle \tau \rangle + \Delta \tau} \right) \quad \text{--- (4-11)}$$

5 与えらる。ここに d は試料の膜厚である。ただし、
 温度変動による反射率の変化の効果は小さいと考えられ
 るので無視してある。試料の透過率 $\langle T \rangle$ と透過率の変
 化量 ΔT の間に $\langle T \rangle \ll \Delta T$ なる関係が成り立つ場合に
 は、(4-11) 式は次のように近似することが出来る。

$$\Delta\alpha \approx -\frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta T}{\langle T \rangle} \quad \text{--- (4-11')}$$

10 (4-11) 式あるいは (4-11') 式で表わされる $\Delta\alpha$ を
 ΔT で割ると吸収係数を温度 T で微分した値が得られる。

したがって、温度変動分光では ΔT および $\langle T \rangle$ を測定
 することによって吸収係数の温度微係数 $\Delta\alpha/\Delta T$ の値を
 求めることが出来る。

4-2-2 測定法

測定系の概略図をFig. 4-7に示す。試料はFig. 4-8に示すように分光器の入射スリット側に取り付けた銅ブロックに銅板により圧着した。試料と銅ブロックの熱接触を良

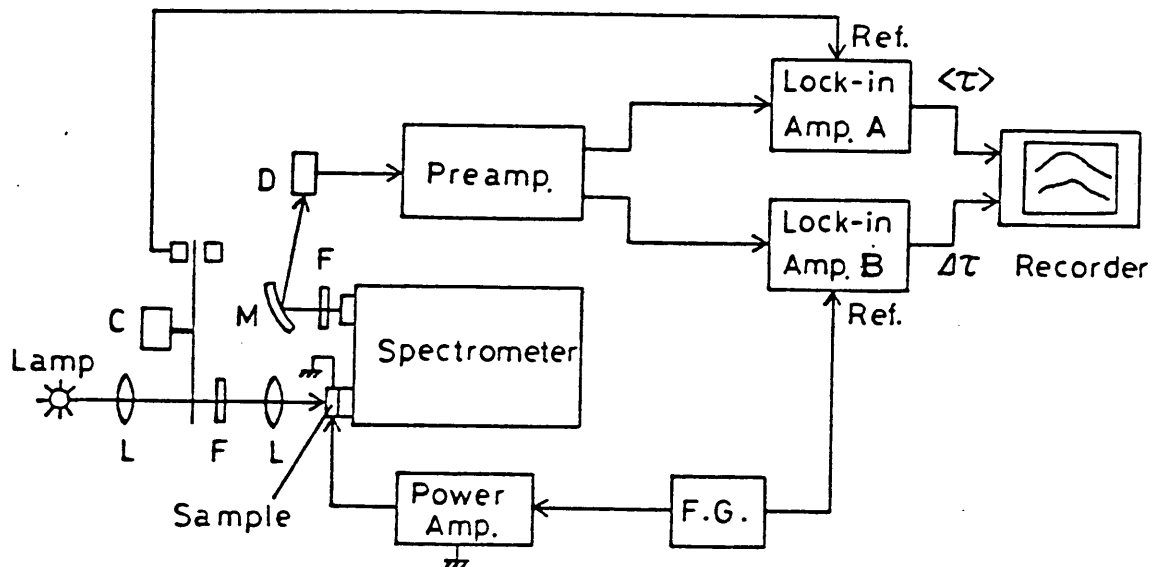


Fig. 4-7. Schematic diagram of the experimental setup used for thermomodulation spectroscopy, L: lens, C: chopper, M: mirror, D: detector, F: filter.

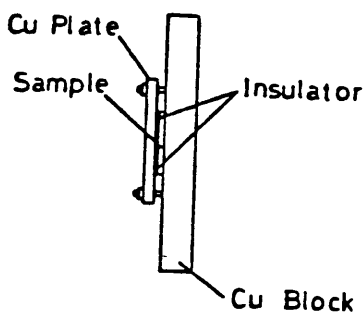


Fig. 4-8. Schematic diagram of the sample holder used for thermomodulation spectroscopy.

くするために銅ブロックの表面に研
磨を施した。ヒーターと銅板はテフ
ロンの薄膜により電気的に絶縁した。
関数発生器F.G.で発生させた方形
波を電力増幅して試料のヒーターに
電流を流し温度を変調する。チョッ
パーで断続された光は試料を透過し
た後分光されて検出器に入る。チョ

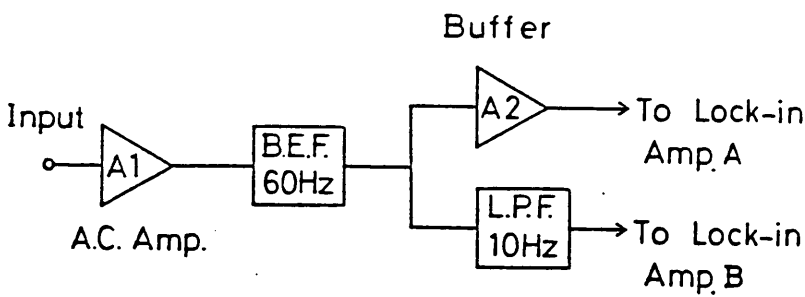
ッパー周波数は約 900 Hz である。検出器には $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$
 の波長範囲では光電子増倍管を、 $700 \text{ nm} \sim 2500 \text{ nm}$ では PbS
 セルを使用した。検出器からの信号は前置増幅器を通り
 ロックイン増幅器に入力される。ロックイン増幅器 A は
 5 試料の透過率を測定するものであって、その参照信号と
 してはチョッパー近くに取り付けた Si-フォトダイオー
 ドからの信号を用いた。ロックイン増幅器 B の参照信号
 には温度変調周波数と同じ周波数の信号を F.G. より取り
 出して使い、透過光中の温度変調成分 ΔT を検出して
 10 る。これらロックイン増幅器の出力は X-Y 記録計により
 記録される。

温度変調分光において安定した信号を得るためにはで
 きるだけ高い周波数で温度変調を行うことが望ましい。

(4-9) 式から分るようにある定まった温度振幅 ΔT を得
 15 るための変調周波数 f は試料の熱容量 C に反比例してい
 るので、 f を大きくするためには C の小さな試料を用い
 るのが効果的である。Fig. 2-72 に示した試料の場合、 C
 は主に基板の石英ガラスの値で決まるので、測定には厚
 さが 0.2 mm と薄い基板を用いた。この基板の熱容量は
 20 $0.13 \text{ J}/^\circ\text{C}$ である。 $i_0 = 0.3 \text{ A}$ 、 $r = 3 \Omega$ 、 $\Delta T = 0.1^\circ\text{C}$
 として (4-9) 式から f の値を見積ると約 2 Hz となる。
 このように薄い基板を用いても試料の熱容量を少なくす
 ることには限りがあるために、蒸着膜等の薄膜の温度変
 調分光では変調周波数は低くならざるを得ない。低い変

調周波数で高感度の測定を行うためには雑音の少ない信号をロックイン増幅器に入力する必要がある。検出器からの信号に重畳している雑音を減少させるためにフィルター回路を組み合わせて前置増幅器を製作した。

前置増幅器のブロック図をFig. 4-9に示す。増幅器は交流増幅回路A1、バンド・エリミネーション・フィルター(B.E.F.)、ローパス・フィルター(L.P.F.)およびバッファ回路A2により構成されている。A1の利得は20dBである。B.E.F.は2段のT型フィルターを入力段に



用いたアクティブフィルターである。このフィルターの中心周波数 f_0 は60Hzである。L.P.F.はマルチポールフィルター

Fig. 4-9. Block diagram of the preamplifier.

ドバック型のアクティブフィルターである。このフィルターの遮断周波数 f_c は10Hz、通過帯域利得は15dBである。検出器からの信号はまずA1により交流増幅された後電灯線からの60Hzの雑音を減らすためのB.E.F.を通る。検出器からの信号にはチョッパ周波数成分と温度変動成分が含まれている。チョッパ周波数成分は温度変動成分に比べて非常に大きいためバッファ回路A2を用いてロックイン増幅器に直接入力しただけで透過率を測定できる。これに対して温度変動信号は微弱である

ため直接ロックイン増幅器の入カとしたのでは雑音が多く信号の測定は困難である。そこで、L.P.F.を用いて低い周波数成分のみを増幅して取り出している。このような回路構成にすると透過率と温度変調信号とを同時に測定することが出来る。そのため、測定値から光源の時間変動による測定誤差を取り除くことができる。Fig. 4-10に

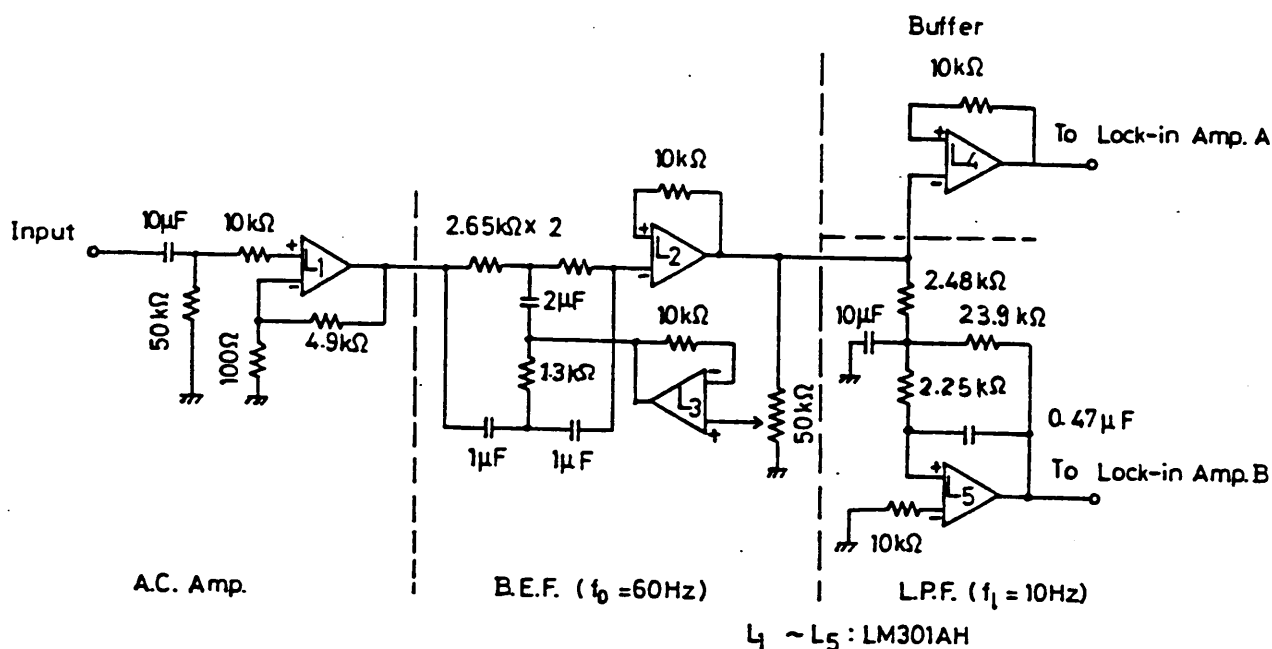


Fig. 4-10. Complete diagram of the preamplifier.

前置増幅器の全回路図を示す。回路の安定性を高めるために抵抗はすべて金属被膜抵抗を用いた。また、コンデンサーにはポリプロピレンカーボネート製のものを用いた。オペアンプはすべてLM301AHである。

検出器としてPbSセルを用い、変調周波数が2Hz、口

ックイン増幅器の時間数が40秒の場合、この回路を用いると雑音は入力換算で500 mVであった。また、検出器に光電子増倍管を用いたときは、50 mV以下であった。

$\Delta C / \langle C \rangle$ は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ の大きさと予想されるので透過率

測定用のロックイン増幅器の測定レンジが50 mVである

とすると温度変調信号測定用のロックイン増幅器は300 μ V

のレンジで測定することになる。このレンジは入力信号

の雑音レベルよりも大きいので温度変調信号の測定が十

分可能である。

4-2-3 測定結果

室温において温度変調周波数を 1.3 Hz に設定して測定を行ったところ安定した温度変調信号を得ることができた。 WO_3 膜の吸収スペクトルの温度変調分光スペクトルを Fig. 4-11 に示す。この試料の注入電荷密度 Q は 91 C/cm^3 である。測定中の試料の平均の温度を銅-コニスタニタ熱電対により測定したところ室温より約 3°C 高くなっていた。変調温度の振幅 ΔT を直接測定することは困難であったので $\Delta\alpha/\Delta T$ は任意目盛とした。ただし、(4-9) 式より変調温度の振幅 ΔT を見積るとおよそ 0.1°C であ

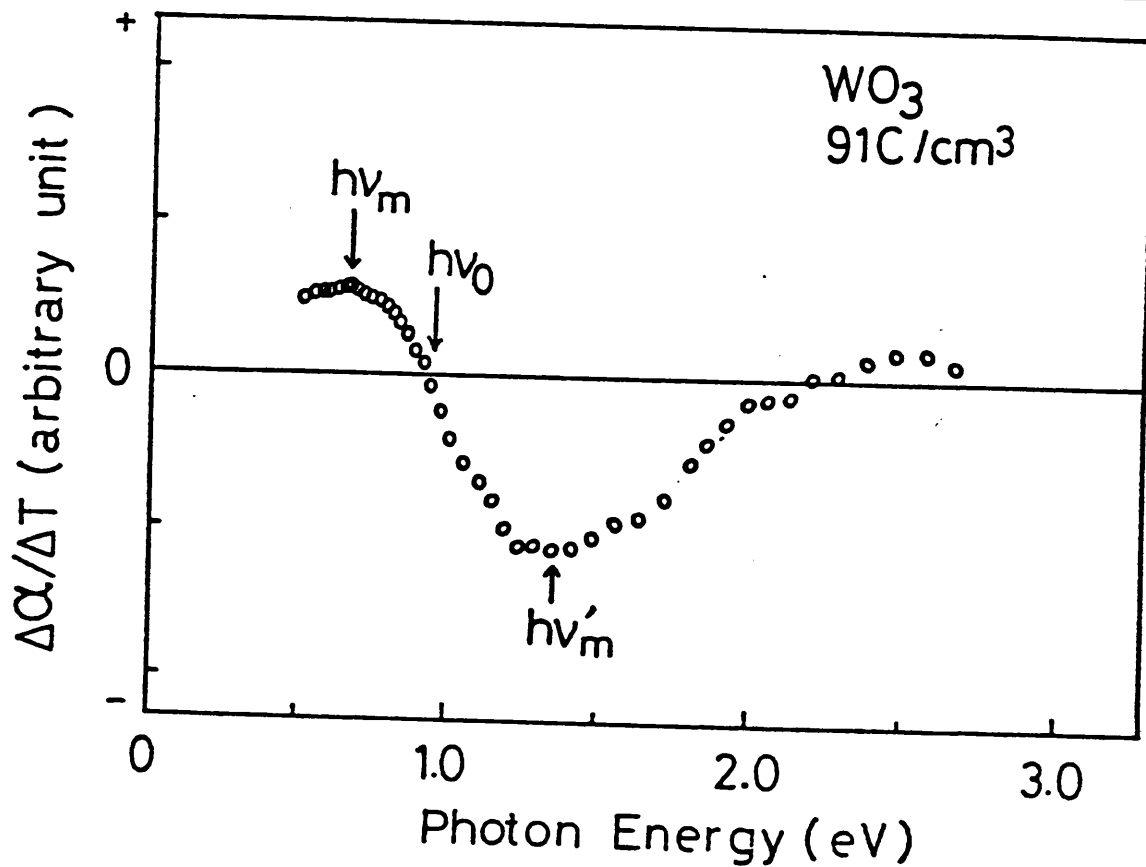


Fig. 4-11. Thermomodulation spectrum of the WO_3 film. The density of injected charges is 91 C/cm^3 .

た。本章第1節で述べたように液体窒素温度から室温まで温度を約200℃変化させても $W O_3$ 膜の吸収係数には極く僅かの変化しか見出せなかつたが、温度変調分光法を用いればFig. 4-11に見られるように吸収スペクトルの温度依存性の詳細を知ることが出来る。

$W O_3$ 膜について測定された $\Delta\alpha/\Delta T$ は0.67 eVにピークをもっている。 $\Delta\alpha/\Delta T$ のピークにおける光エネルギーを $h\nu_m$ で表わすことにする。 $h\nu_m$ 近傍は吸収帯の裾の部分に対応している。従つて、この領域の $\Delta\alpha/\Delta T$ には吸収スペクトルの裾の部分の特徴が現われることが期待される。 $h\nu_m$ より光エネルギーが高くなると $\Delta\alpha/\Delta T$ は減少し1.35 eVで最小値をとる。この光エネルギーを $h\nu'_m$ と表わすことにする。この試料の吸収のピークは1.31 eVにあり、 $h\nu'_m$ の方が吸収のピークより高エネルギー側にある。

$h\nu_m$ と $h\nu'_m$ の間で0.92 eVで $\Delta\alpha/\Delta T$ は0となる。このことはこのエネルギーのところでは、温度を変えても吸収係数が変化しないことを意味する。このように $h\nu_m$ と $h\nu'_m$ の間で $\Delta\alpha/\Delta T = 0$ となる光エネルギーを $h\nu_0$ で表わすことにする。なお、可視域の2.27 eVにおいても $\Delta\alpha/\Delta T = 0$ となつてゐる。

注入電荷密度を $18 \cdot 10^{10} \text{ C/cm}^3$ に増加させた $W O_3$ 膜の温度変調分光スペクトルをFig. 4-12に示す。 $h\nu_m$ は0.63 eV、 $h\nu_0$ は0.88 eVである。

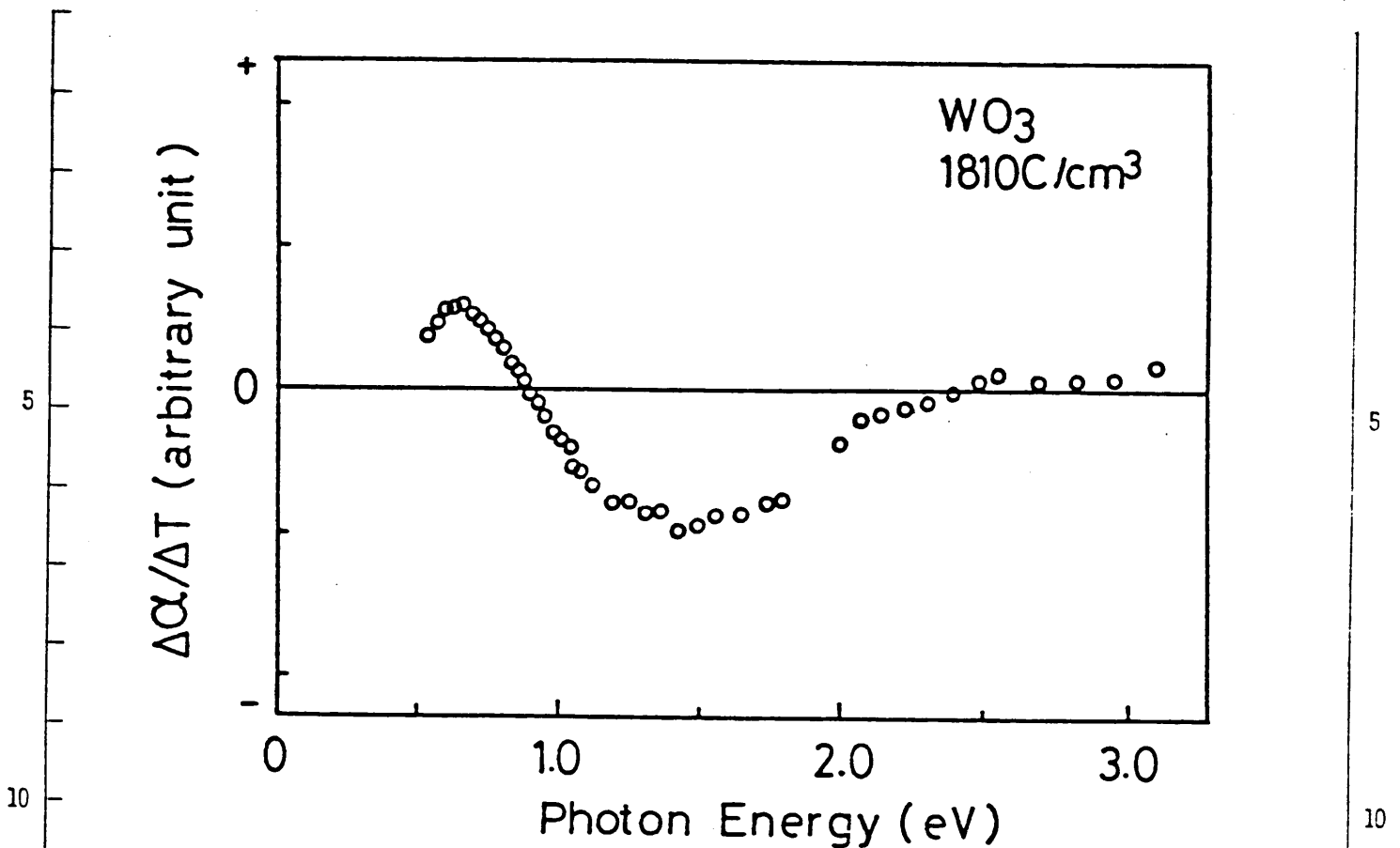


Fig. 4-12. Thermomodulation spectrum of the WO_3 film at the injection level of $Q_i=1810C/cm^3$.

Table 4-2 (a) に WO_3 膜で Q_i の異なる試料の温度変調分光スペクトルより得られた $h\nu_0$ 、 $h\nu_m$ 等の値を示す。いずれの試料も $h\nu_0$ は 0.9 eV 前後、 $h\nu_m$ は 0.6 eV 前後の値をとっている。注入電荷密度 Q_i と $h\nu_0$ や $h\nu_m$ の値の間にははっきりとした相関関係は見出せなかった。

MoO_3 膜の吸収スペクトルの温度変調分光の結果を Fig. 4-13 と Fig. 4-14 に示す。注入電荷密度はそれぞれ $490C/cm^3$ および $1470C/cm^3$ である。注入電荷密度が増加すると $h\nu_m$ 近傍の $\Delta\alpha/\Delta T$ の相対的な大きさが減少している。

Table 4-2 (b) には種々の Q_i に対する MoO_3 膜の温度変調分光より得られた $h\nu_0$ と $h\nu_m$ の値を示してある。 MoO_3 膜

Table 4-2 Thermomodulation parameters $h\nu_0$, $h\nu_m$ and $h\nu'_m$ at several injection levels for (a) WO_3 film, (b) MoO_3 film and (c) mixed films. Peak photon energy E_p and the absorption band width w_e are also shown.

(a) WO_3

| Q_i (C/cm ³) | $h\nu_m$ (eV) | $h\nu_0$ (eV) | $h\nu'_m$ (eV) | E_p (eV) | w_e (eV) |
|----------------------------|---------------|---------------|----------------|------------|------------|
| 91 | 0.67 | 0.92 | 1.35 | 1.31 | 0.56 |
| 596 | 0.60 | 0.87 | 1.41 | 1.32 | 0.71 |
| 1180 | 0.58 | 0.93 | 1.58 | 1.31 | 0.61 |
| 1810 | 0.63 | 0.88 | 1.40 | 1.35 | 0.73 |

(b) MoO_3

| Q_i (C/cm ³) | $h\nu_m$ (eV) | $h\nu_0$ (eV) | $h\nu'_m$ (eV) | E_p (eV) | w_e (eV) |
|----------------------------|---------------|---------------|----------------|------------|------------|
| 125 | 0.97 | 1.21 | 1.60 | 1.51 | 0.52 |
| 291 | 1.01 | 1.18 | 1.63 | 1.51 | 0.51 |
| 305 | 0.88 | 1.21 | 1.77 | 1.50 | 0.59 |
| 490 | 0.77 | 1.12 | 1.56 | 1.58 | 0.63 |
| 1470 | 0.72 | 1.14 | 1.52 | 1.87 | 1.00 |
| 3180 | — | 1.23 | — | — | — |

(c) $Mo_cW_{1-c}O_3$

| c | Q_i (C/cm ³) | $h\nu_m$ (eV) | $h\nu_0$ (eV) | $h\nu'_m$ (eV) | E_p (eV) | w_e (eV) |
|------|----------------------------|---------------|---------------|----------------|------------|------------|
| 0.09 | 186 | 0.64 | 1.02 | 1.56 | 1.31 | 0.57 |
| | 558 | 0.60 | 0.98 | 1.72 | 1.31 | 0.62 |
| 0.52 | 570 | 0.85 | 1.21 | 1.62 | 1.57 | 0.67 |
| | 906 | 0.82 | 1.21 | 1.65 | 1.63 | 0.71 |
| | 1140 | 0.78 | 1.16 | 1.68 | 1.76 | 0.86 |

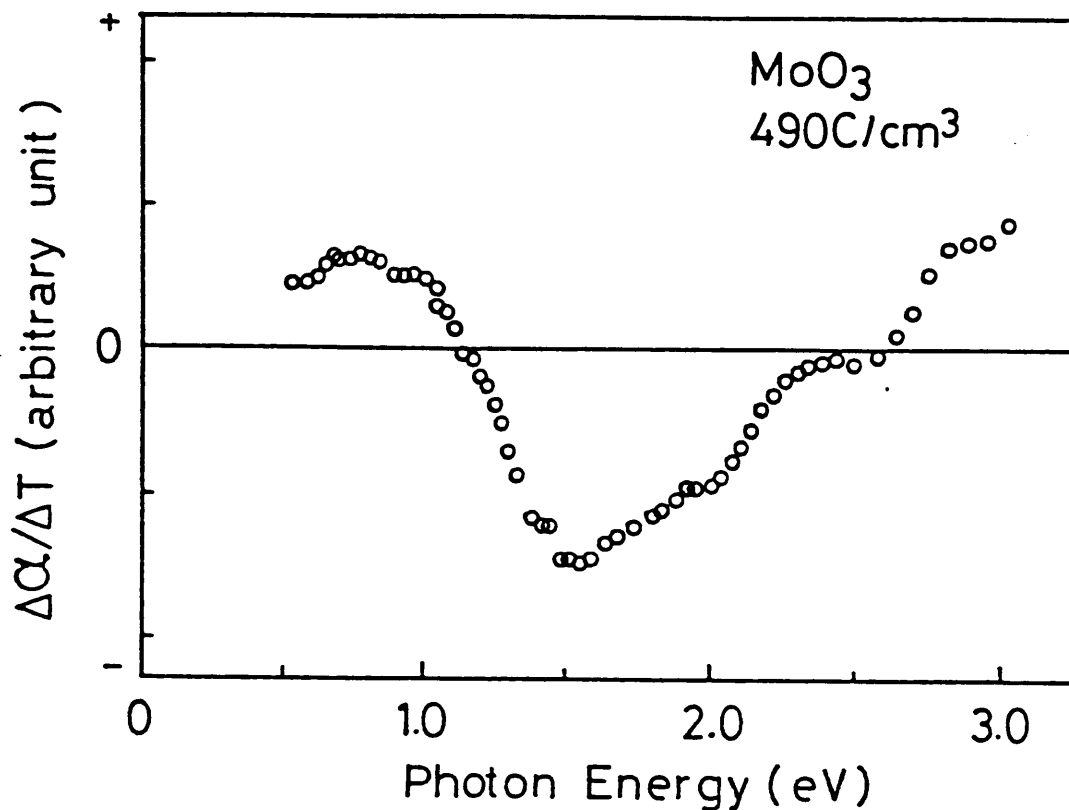


Fig. 4-13. Thermomodulation spectrum of the MoO₃ film. The injected charge density is 490C/cm³.

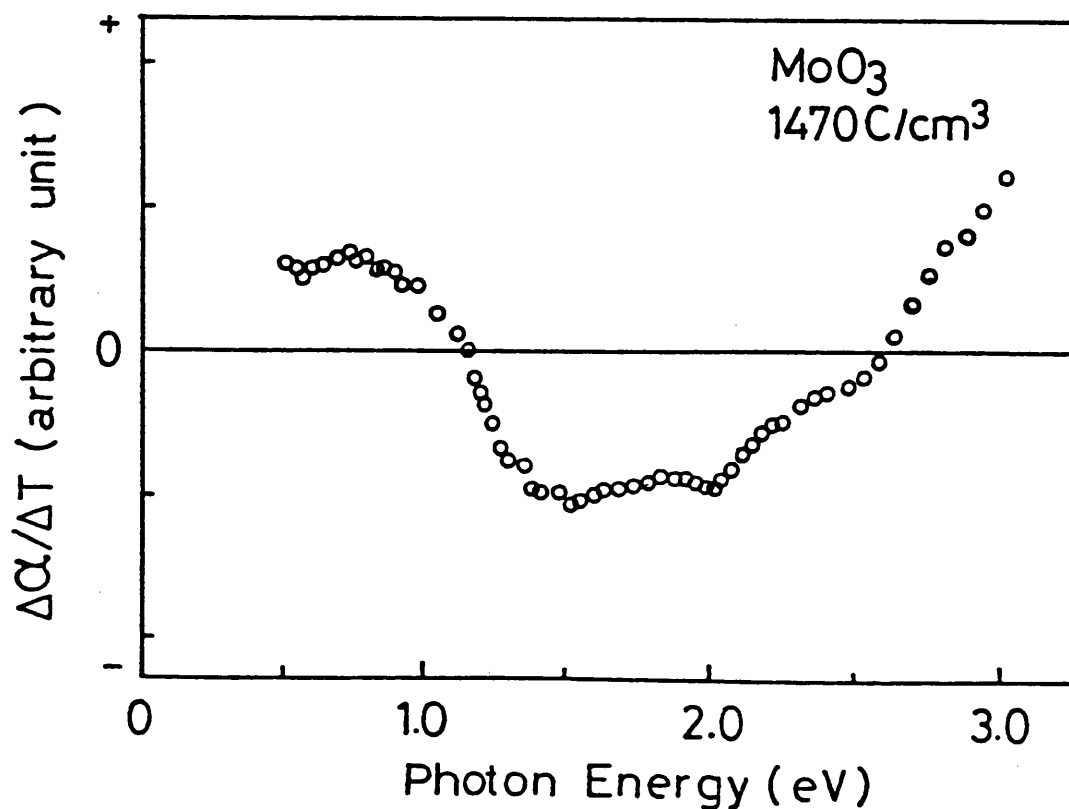


Fig. 4-14. Thermomodulation spectrum of the MoO₃ film at the charge density of 1470C/cm³.

の $h\nu_0$ と $h\nu_m$ の値はいずれも $W\text{O}_3$ 膜の値よりも大きくなっている。注入電荷密度が $3180\text{C}/\text{cm}^2$ と高い試料では吸収スペクトルが主に T-成分により構成されている。この試料の温度変調分光スペクトルは $h\nu_0$ よりも低エネルギー側で正であり、その値は光エネルギーの増加と共に半調に減少していき、スペクトルにはピークは現われていない。また、 $h\nu_0$ は他の MoO_3 膜よりも大きくなっている。

MoO_3 膜の場合、 $h\nu_m$ は Q_i が小さいときには E_p よりも大きいが Q_i が大きくなり T-成分が増大して来ると E_p の方が $h\nu_m$ よりも大きくなる。

混合膜の測定結果を Fig. 4-15 に示す。この混合膜 (試料 M52) の C の値は 0.52、注入電荷密度は $570\text{C}/\text{cm}^2$ である。同一試料で注入電荷密度を $1140\text{C}/\text{cm}^2$ まで増加させた場合の温度変調分光スペクトルを Fig. 4-16 に示す。注入電荷密度が $560\text{C}/\text{cm}^2$ での $C=0.09$ の混合膜 (試料 M19) の温度変調分光スペクトルを Fig. 4-17 に示す。試料 M52 と M19 の温度変調分光スペクトルを比較すると $h\nu_0$ や $h\nu_m$ の値が異なっていることが分る。

Table 4-2(C) に混合膜 M52 および M19 の吸収スペクトルの温度変調分光より得られた $h\nu_0$ 、 $h\nu_m$ 等の値を示す。Mo 濃度の高い M52 では $h\nu_0$ および $h\nu_m$ の値は MoO_3 膜の値に近い値をとっている。一方、Mo 濃度が低い M19 の場合、 E_p や $h\nu_0$ 、 $h\nu_m$ の値は $W\text{O}_3$ 膜とほぼ等しい値をとっている。

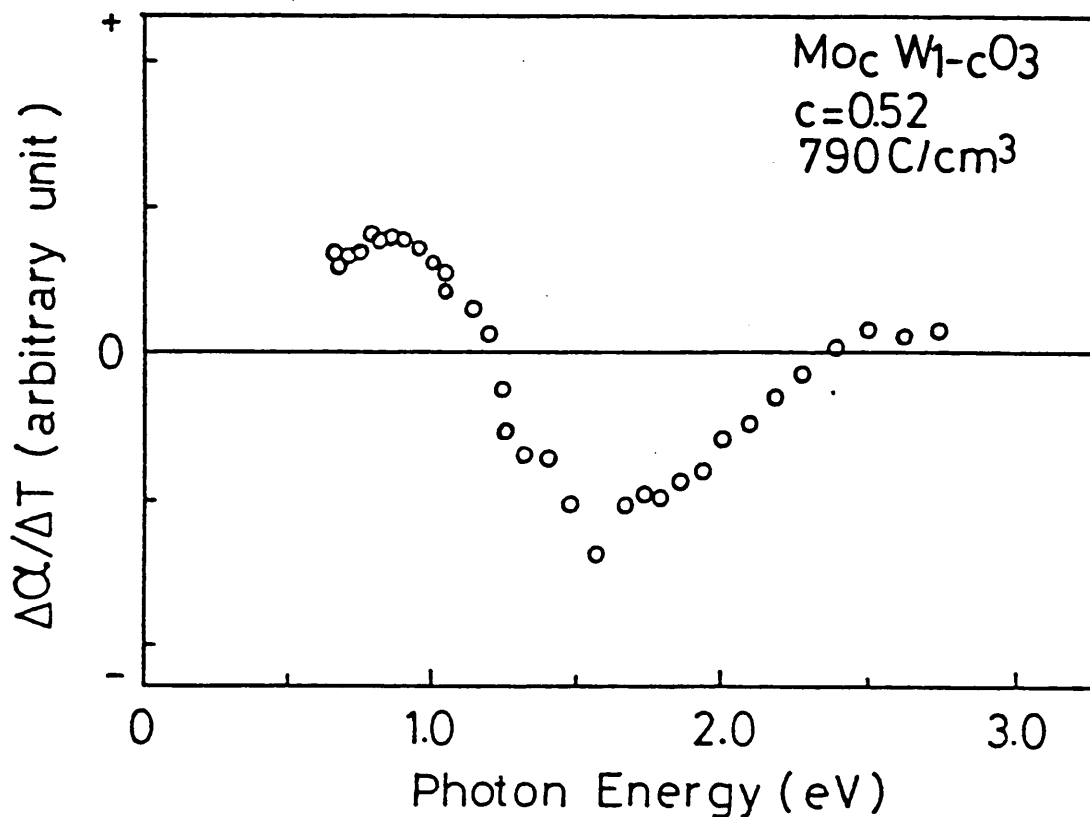


Fig. 4-15. Thermomodulation spectrum of the mixed film with $c=0.52$. The injected charge density is 1470 C/cm^3 .

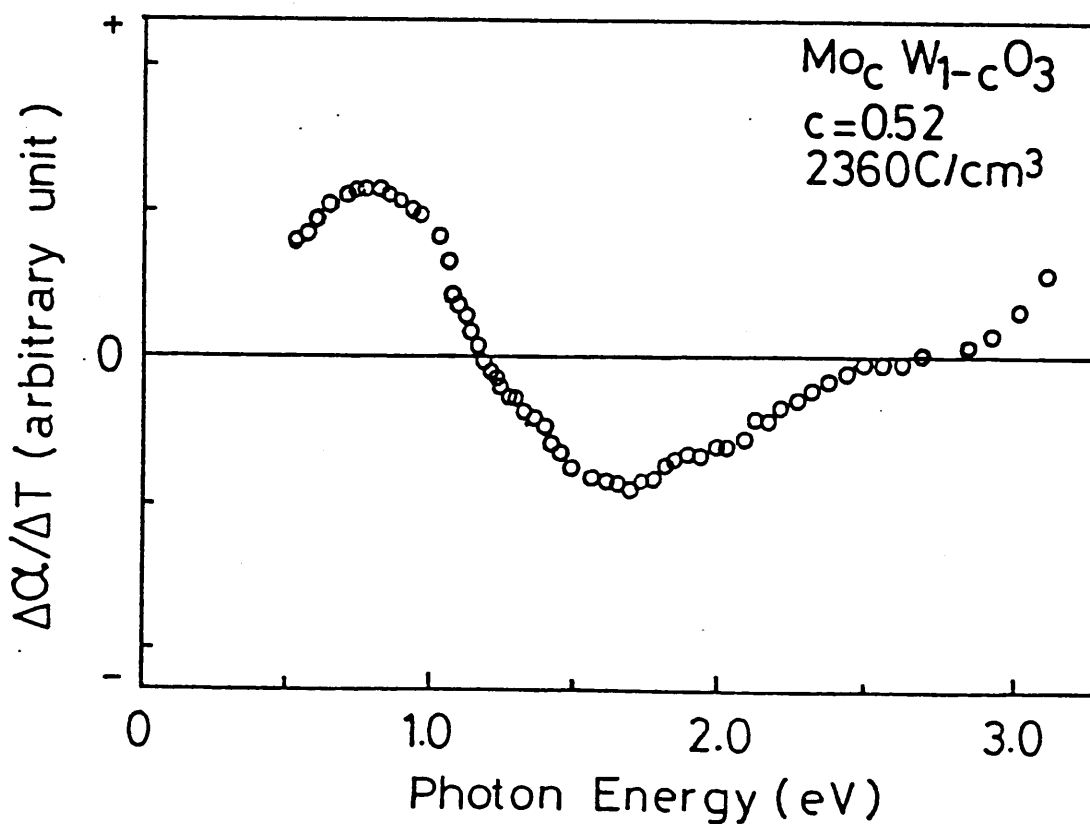


Fig. 4-16. Thermomodulation spectrum of the mixed film with $c=0.52$ at the high injection level of $Q_i = 2360 \text{ C/cm}^3$.

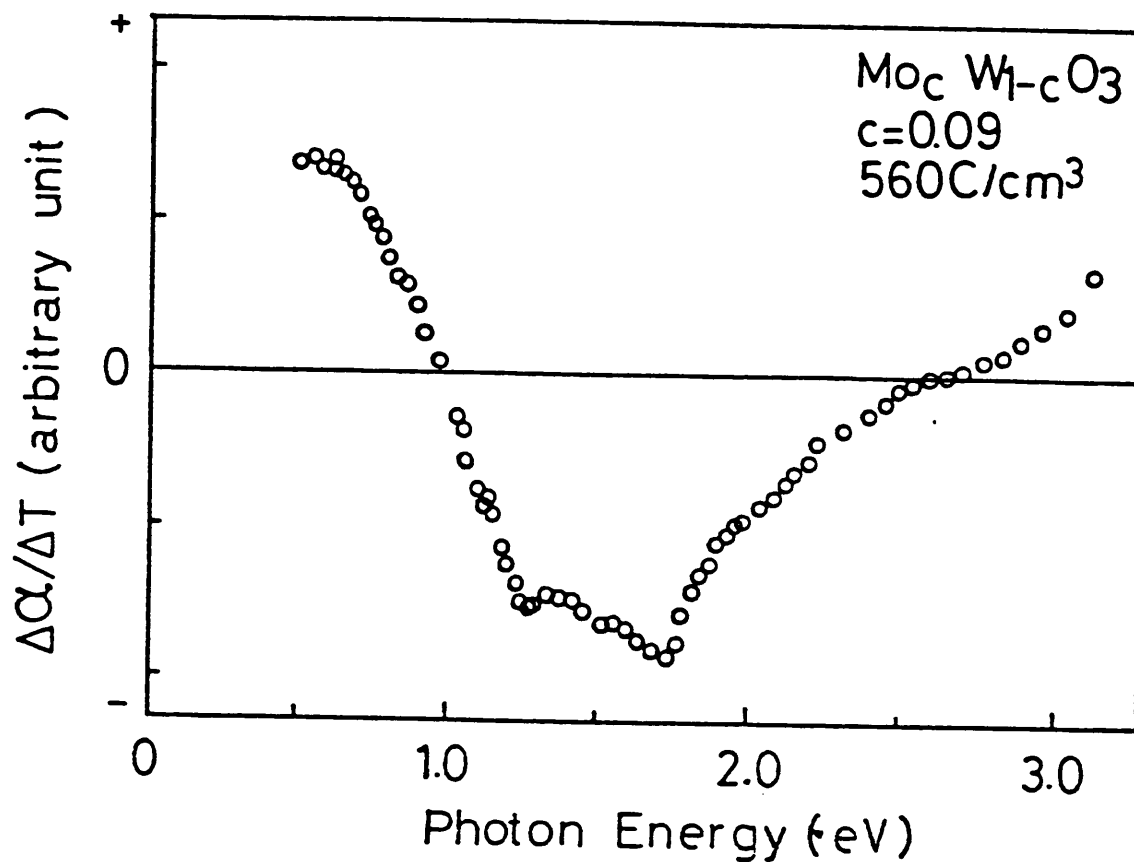


Fig. 4-17. Thermomodulation spectrum of the mixed film with $c=0.09$. The density of injected charges is $560\text{C}/\text{cm}^3$.

4-3 考察

3-4-1 節では $W\text{O}_3$ 系蒸着膜の中で生じていると考えられる価電子の交換をスモールポーラロンの光学遷移として取扱い、吸収係数 $\alpha(\nu)$ を求めた。この $\alpha(\nu)$ は (3-27) 式で表わされるように $h\nu = E_0$ を中心としたガウス型になる。このような吸収帯に対して温度変調分光を行つたときに期待される変調分光スペクトルの形を求め、その結果を $W\text{O}_3$ 系蒸着膜の温度変調分光スペクトルの解析に用いることにする。

初めに、計算の便利のために (3-27) 式に対して次のような変数変換を行つておく。

$$\alpha(x) = \alpha_0 (4\pi\Delta)^{-1/2} e^{-x^2} \quad \text{--- (4-12)}$$

$$x = \frac{h\nu - E_0}{2\sqrt{\Delta}} \quad \text{--- (4-13)}$$

$$\Delta = Wk\omega_0 \quad \text{--- (4-14)}$$

ここで、 E_0 と Δ は温度の関数であり、 α_0 は温度に依存しないものとする。

温度変調分光より得られる吸収係数の温度微係数 $d\alpha/dT$

は (4-12) 式を微分して得られる。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left\{ \left(x^2 - \frac{1}{2}\right) \frac{d}{dT} (\ln \Delta) + \frac{x}{\sqrt{\Delta}} \frac{dE_0}{dT} \right\} \alpha(x) \quad \text{---(4-15)}$$

この式の右辺大括弧中第1項は温度上昇による吸収帯幅の変化に対応した項であり第2項は吸収のピークの移動に関連した項である。

光のエネルギーが $h\nu_0$ のところで $d\alpha/dT = 0$ となるので、 E_0 の温度微係数は次の式で表わされる。

$$\frac{dE_0}{dT} = \xi_0 \Delta^{1/2} \frac{d}{dT} (\ln \Delta) \quad \text{---(4-16)}$$

ここで

$$\xi_0 = \frac{1}{2x_0} - x_0 \quad \text{---(4-17)}$$

$$x_0 = \frac{h\nu_0 - E_0}{2\sqrt{\Delta}} \quad \text{---(4-18)}$$

である。

4-2-3 節で見たように $d\alpha/dT$ は $h\nu = h\nu_m$ にピーク

-7 をもっている。従って、

$$\chi_m = \frac{h\nu_m - E_0}{2\sqrt{\Delta}} \quad \text{--- (4-19)}$$

とおくと、(4-15) 式を χ で微分したときの式の値は $\chi = \chi_m$ で 0 となる。

$$\left\{ (2\chi_m^3 - 3\chi_m) \frac{d}{dT} (\ln \Delta) + (2\chi_m^2 - 1) \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \frac{dE_0}{dT} \right\} \alpha(\chi_m) = 0$$

$$\text{--- (4-20)}$$

E_0 の温度微係数は、(4-20) 式を解いて次のように表わされる。

$$\frac{dE_0}{dT} = \xi_m \Delta^{1/2} \frac{d}{dT} (\ln \Delta) \quad \text{--- (4-21)}$$

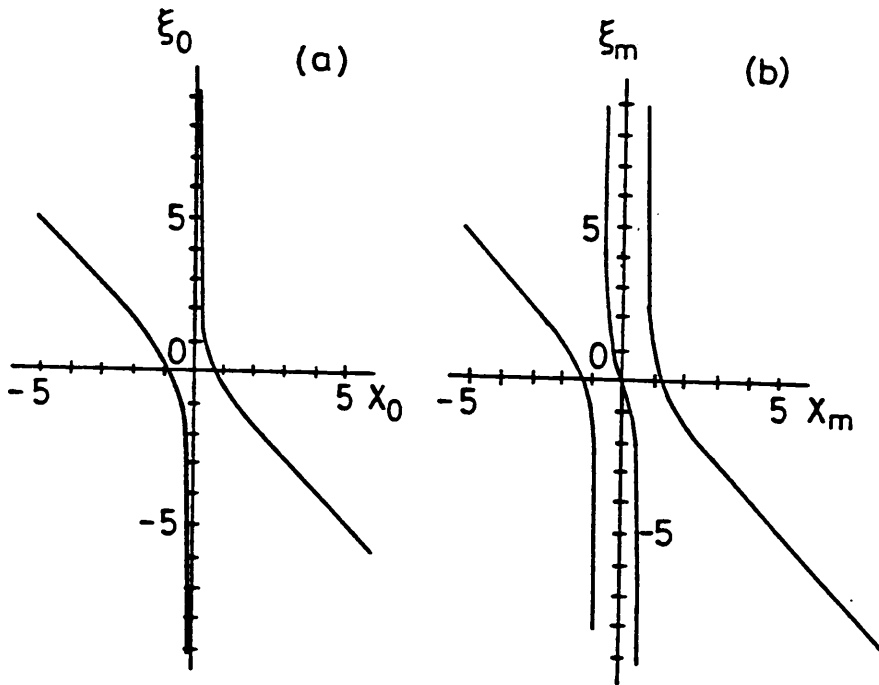
$$\xi_m = \frac{2\chi_m^3 - 3\chi_m}{1 - 2\chi_m^2} \quad \text{--- (4-22)}$$

(4-16) 式と (4-21) 式は dE_0/dT という同じ物理量を表わしているのので、その値は等しいはずである。従って

て、(4-12)式で表わされる吸収帯においては常に

$$\xi_0 = \xi_m \quad \text{--- (4-23)}$$

が成り立つ。 ξ_0 と ξ_m をそれぞれ x_0 および x_m の関数として Fig. 4-18 (a) と (b) に示す。 $\xi_0 = \xi_m$ を満たす x_0 の値は2つ、 x_m の値は3つある。 $d(\ln K)/dT > 0$ の場合には



$d\alpha/dT$ は2つのピークと1つの最小値をもつ。2つのピークが現れる位置は吸収帯の裾の部分に相当する。従って、吸収に余り寄与しない吸収帯の裾の部分でも温度変調分

Fig. 4-18. (a) Calculated value of ξ_0 as a function of the parameter x_0 . (b) Calculated value of ξ_m as a function of the parameter x_m .

光スペクトルには大きく寄与すると考えられる。

吸収スペクトルが Fig. 4-19 (a) に示すようなガウス型の場合、 $dE_0/dT < 0$ の場合 $d\alpha/dT$ としては Fig. 4-19 (b) に示すような形が期待され、実際に測定で得られた温度変調分光スペクトルの形は Fig. 4-19 (b) と類似している。

式(4-14)から分る様に $dE_0/dT < 0$ のときは、 $d\alpha/dT$ が最小値をとる x の値 x_m' は正である。 $dE_0/dT > 0$

の場合には、この α_m は負になる。このことは $h\nu_m'$ と E_0 の大小関係によつて dE_0/dT の符号を判定することができることを意味している。即ち、
 $h\nu_m' < E_0$ のときは、
 $dE_0/dT > 0$ であり、
 $h\nu_m' > E_0$ のときは、
 $dE_0/dT < 0$ である。

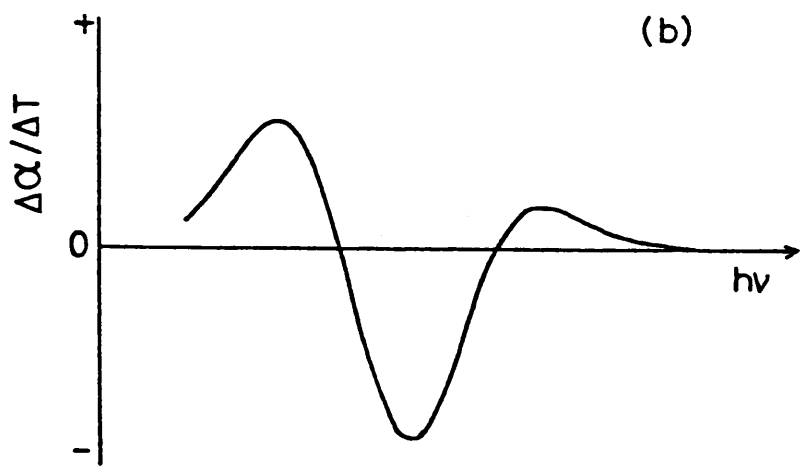
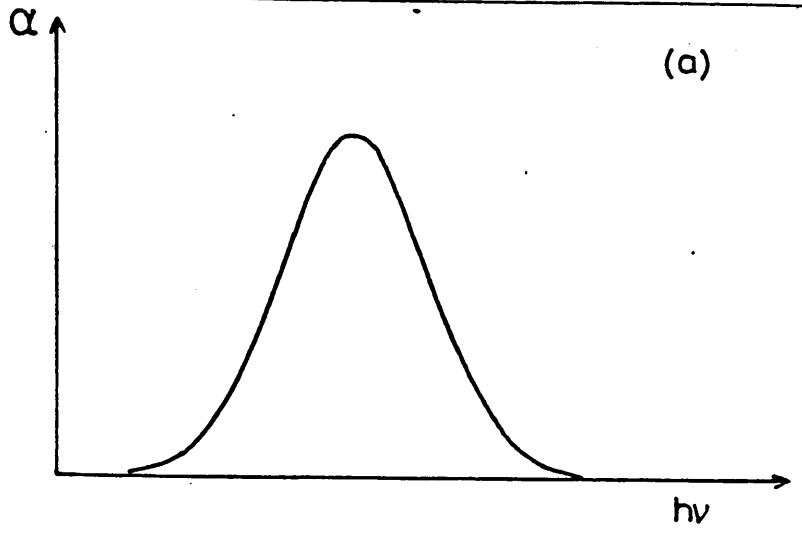


Fig. 4-19. (a) Theoretical absorption band caused by the small polaron transition. (b) Theoretical thermo-modulation spectrum for the small polaron absorption band. It is assumed that the absorption peak shifts to lower energy side when the temperature increases.

α_0 と α_m は $d\alpha/dT$ の形を特徴づける良いパラメーターになっている。また、吸収スペクトルの形は3-4-7節で述べたように E_0 と Δ で決まる。式(4-78)と式(4-79)はこれらのパラメーターが独立ではなく互いに関連していることを示している。従つて、温度変調分光の実験より得られる $h\nu_m$ と $h\nu_0$ の値を使つて逐次代入法により α_m が成り立つ E_0 を求めることができる。こうして求められた E_0 がスモールポラロンによる光吸収のピークに相当する。

3章で述べたように、 MoO_3 膜や $Mo_cW_{1-c}O_3$ 膜の吸収スペ

クトールにはT-成分や Mo^{5+} から W^{6+} への電子の遷移による
 高エネルギーの吸収成分が存在している。T-成分は特に
 注入電荷密度が低い場合には吸収のピークより低エネルギー
 領域の領域に対しては余り影響を与えない。また、混合
 5 膜における Mo^{5+} から W^{6+} への電子遷移によって生じる吸
 5 収のピークは2 eV程度にあると推定され、低エネルギー
 領域の吸収には余り寄与していないと思われる。従って、
 吸収のピークよりも低エネルギーの領域における $h\nu_m$ や
 $h\nu_0$ の測定値を用いて吸収スペクトルおよび温度変調分
 10 光スペクトルに対するフィッティングを行うことによりス
 10 モールポーラロンによる光吸収のピーク E_0 やポーラロン
 の形成に関するフォノンのエネルギー $h\nu_0$ を決めるこ
 とができる。

これまでに吸収スペクトルのピークより低エネルギー
 15 の領域をスモールポーラロン吸収と比較して、理論式と
 15 のフィッティングが試みられている⁴⁷⁾。しかしながら、
 吸収スペクトルのみのフィッティングではフィッティン
 グパラメーターの数値には任意性が大きい。それと比し
 て、温度変調分光より求まる数値をフィッティングに利
 20 用する方法では、実験的に求められる $h\nu_0$ と $h\nu_m$ を用い
 20 て吸収スペクトルと温度変調分光スペクトルの両者に対
 してフィッティングをとるため、ほとんど任意性をし
 スモールポーラロン吸収のピークエネルギー E_0 が決定で
 き、それに基づいて吸収スペクトルの所要のパラメータ

をすべて決定することができる。以下、この解析方法を実際の測定結果に適用する。

WO₃膜の吸収スペクトルと温度変調分光スペクトルに対するフィッティングの例をFig. 4-20 (a), (b)に示す。

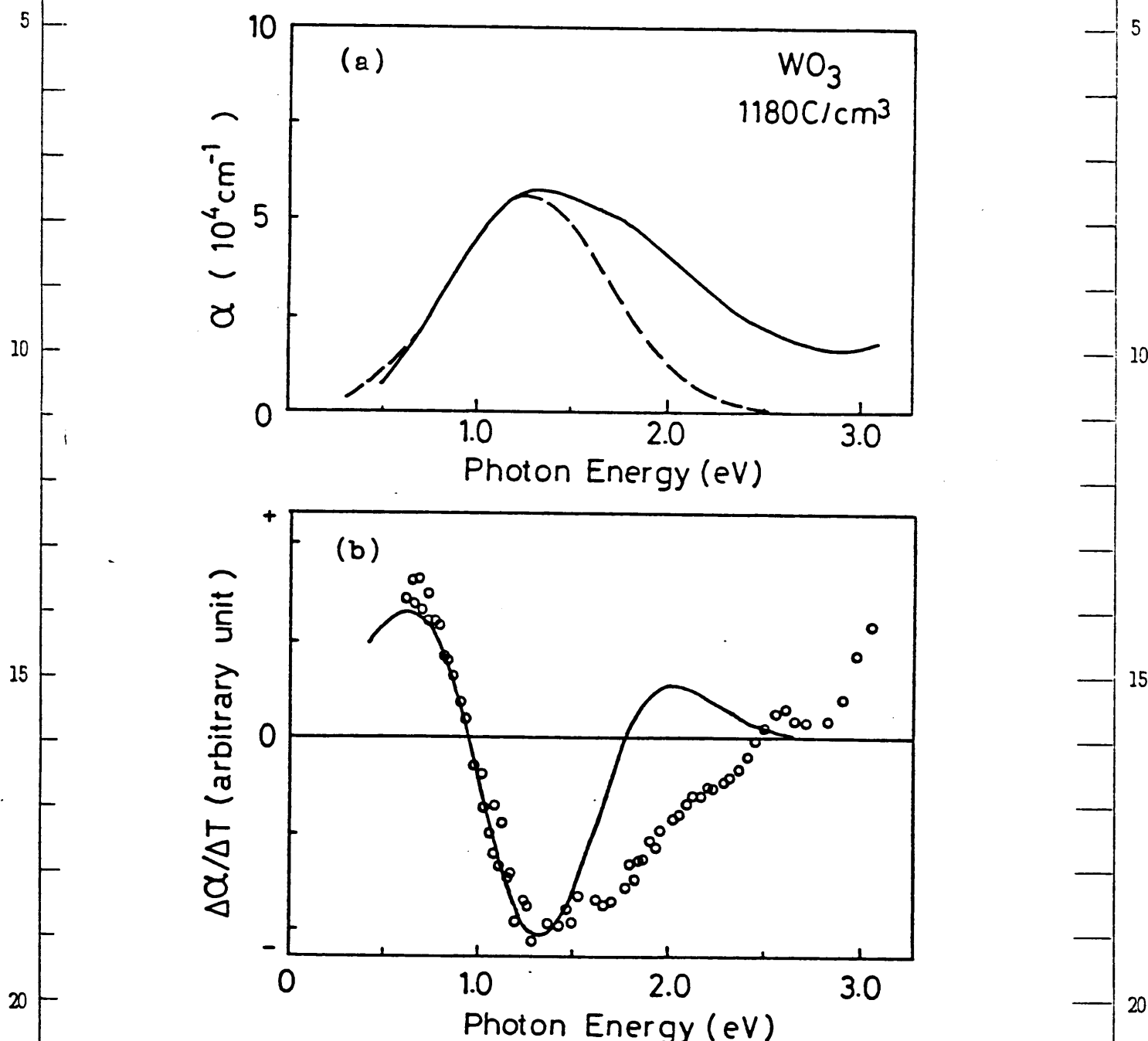


Fig. 4-20. (a) Absorption spectrum of the WO₃ film. The broken line is the theoretical curve and the solid line is the measured one. (b) Thermomodulation spectrum. The solid line is the theoretical curve and the open circles are the measured values.

求められた E_0 の値は 1.24 eV である。
 MoO_3 膜の測定結果に対するフィッティングの例を Fig. 4-21 (a), (b) に示す。 MoO_3 膜の場合 E_0 の値は 1.46 eV であ

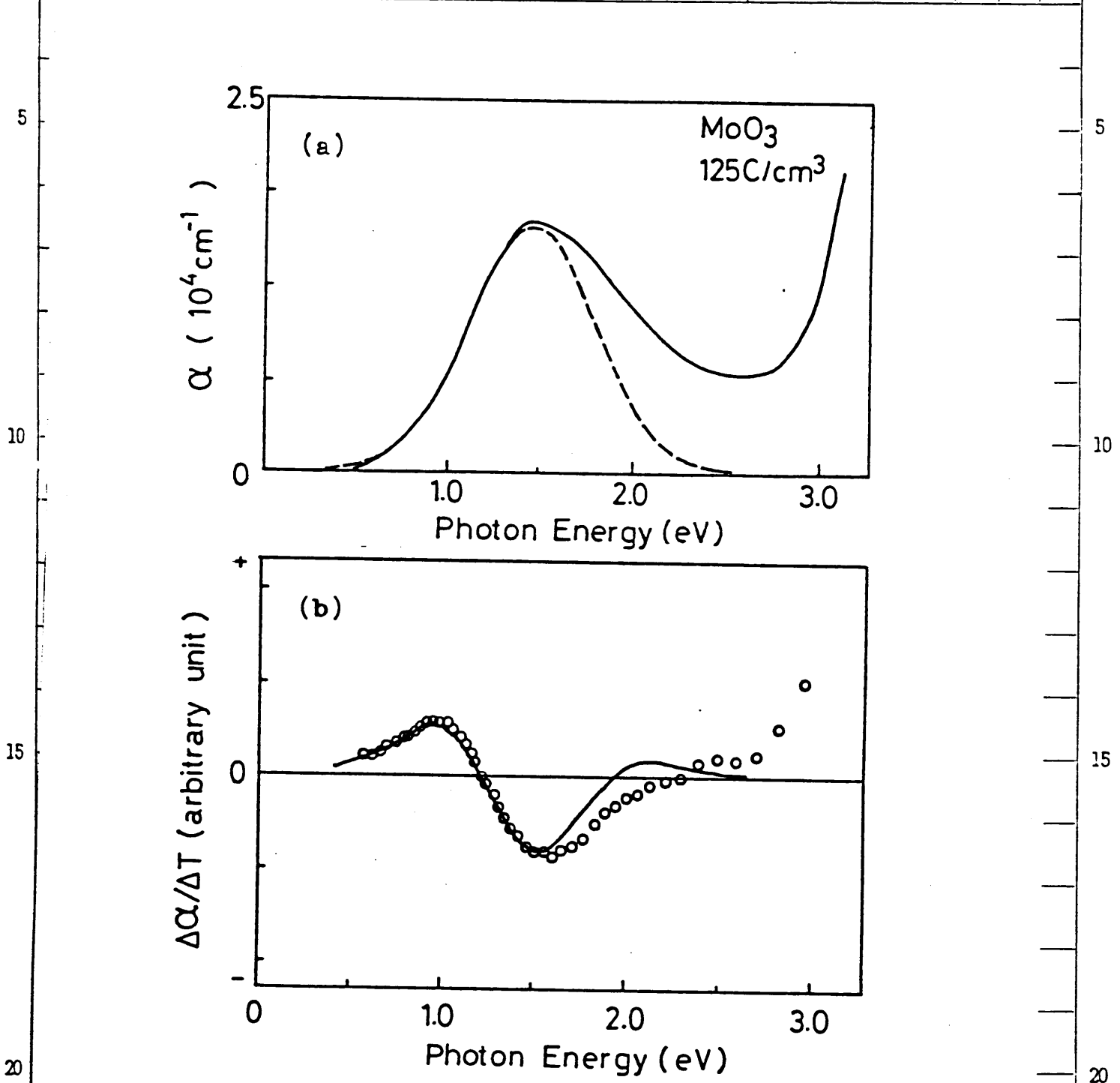


Fig. 4-21. (a) Absorption spectrum of the MoO_3 film. The broken line is the theoretical curve and the solid line is the measured one. (b) Thermomodulation spectrum. The solid line is the theoretical curve and the open circles are the measured values.

る。 $W\text{O}_3$ 膜および MoO_3 膜いずれの場合も吸収スペクトルの
 のピーク近傍まで実験結果を良く再現することにできた。
 この事実は G-バンドはスモールポラロンによる光吸収
 によって生じていると考えることに対する新たな証拠と
 なるものである。フィッティングに用いた E_0 の値、1.24
 eV および 1.46 eV はそれぞれ $W\text{O}_3$ 膜と MoO_3 膜に対して考え
 られる最小の E_0 であり、Fig. 3-13 に示した配位座標モデ
 ルにおいて $W_D = 0$ である状態間の遷移によるものである
 と考えられる。3-4-2 節で述べたように Fig. 4-20(a)
 や Fig. 4-21 (a) に見られる高エネルギー側の吸収の増大
 は、個々の原子の位置によって断熱ポテンシャルの基底
 エネルギーがアモルファス物質では等しくなく、 W_D が 0
 とはならないものがあるためと考えられる。

Fig. 4-22 (a) と (b) には MoO_3 膜で注入電荷密度が高い
 場合の測定結果に対するフィッティングの例を示す。こ
 の図の場合、注入電荷密度は 1470 C/cm^2 である。吸収ス
 ペクトルおよび温度変調分光スペクトルはいずれも低エ
 ネルギー側では理論と良く合っているが、 E_0 より高エネ
 ルギー側での不一致は著しい。これは第 3 章で述べたよ
 うに注入電荷密度が増加すると吸収の T-成分が増大し、
 その結果として温度変調分光スペクトルに対しても T-成
 分からの寄与が大きくなるためと考えられる。

混合膜中のスモールポラロンの状態について吸収
 スペクトルおよび $\Delta\alpha/\Delta T$ のスペクトルに対するフィッ

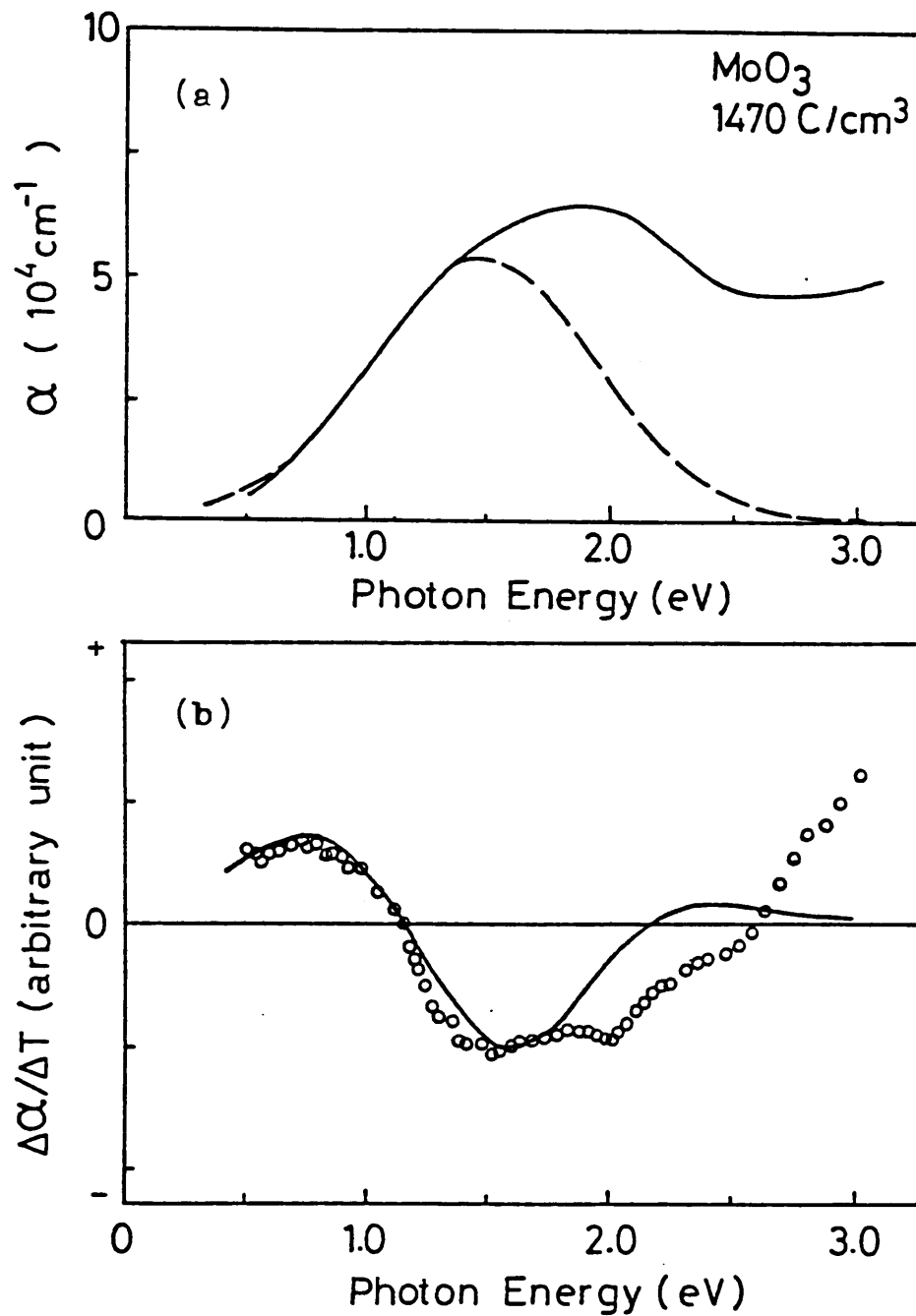


Fig. 4-22. (a) Absorption spectrum of the MoO₃ film at the high injection level. The broken line is the theoretical curve and the solid line is the measured one. (b) Thermomodulation spectrum. The solid line is the theoretical curve and the open circles are the measured values.

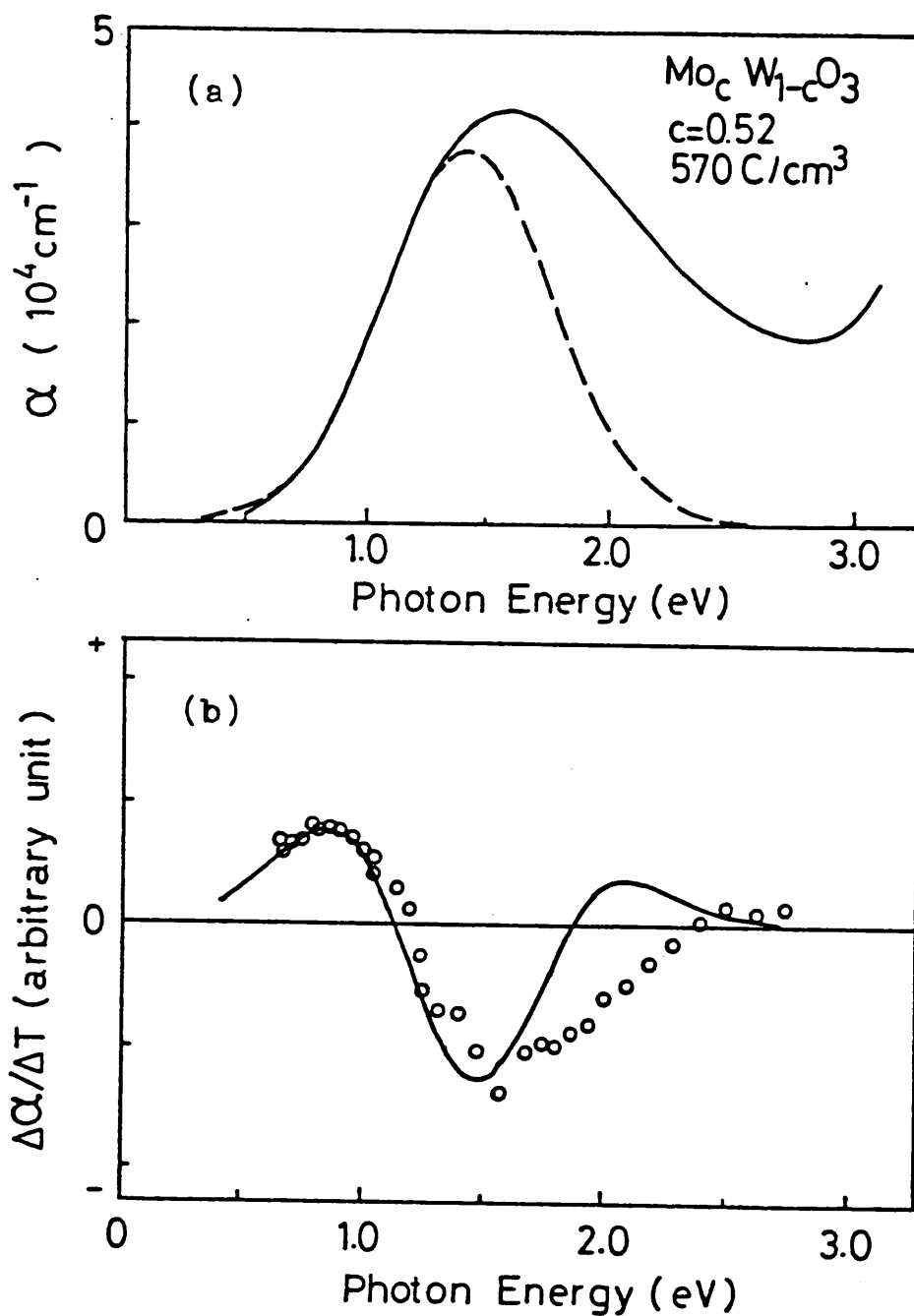


Fig. 4-23. (a) Absorption spectrum of the mixed film with $c=0.52$ at $Q_1=570 \text{ C/cm}^3$. The broken line is the theoretical curve and the solid line is the measured one. (b) Thermomodulation spectrum. The solid line is the theoretical curve and the open circles are the measured values.

ティングから知見を得ることが出来る。混合膜で C の値
 が 0.52 の試料 (試料 M52) で $Q_i = 570 \text{ C/cm}^3$ の場合にお
 ける測定結果に対してフィッティングを取ったものを Fig.
 4-23 (a) と (b) に示す。ただし、パラメーター $h\nu_0$ の
 値としては実験値の 1.21 eV よりも小さい値 1.13 eV を用い
 た。この試料の場合 $h\nu_0$ として 1.21 eV を用いたのでは E_0
 が実際の吸収スペクトルのピークの値 E_p よりも大きな値
 になってしまい吸収スペクトルを再現することはできな
 かった。第3章では混合膜の吸収スペクトルの注入電荷
 密度依存性を次の3つの電子遷移過程の存在に基づいて
 説明した。

(1) Mo^{5+} から Mo^{6+} への遷移

(2) Mo^{5+} から W^{6+} への遷移

(3) W^{5+} から W^{6+} への遷移

これらの過程の中で (1) は α の値が C の値よりも小さい
 ときに、また (3) は α が C よりも大きいときにのみ存在
 するものである。一方、(2) の過程は α と C の大小に依
 らず常に存在すると考えられる。図に示した試料 M52 の
 注入電荷密度より計算した α の値は 0.22 であり、 C の値
 よりも小さい。従って、この試料では (1) と (2) の過程

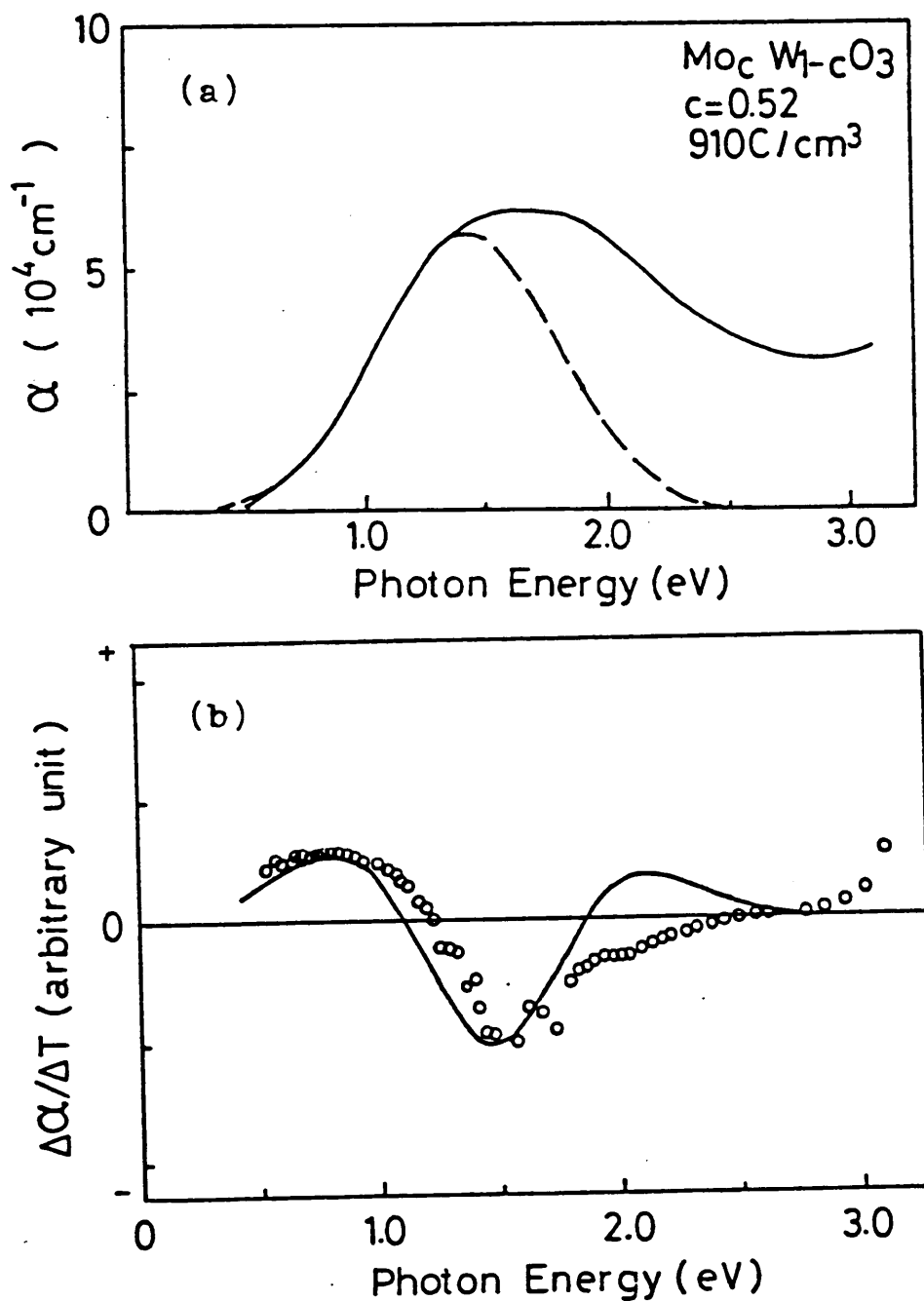


Fig. 4-24. (a) Absorption spectrum of the mixed film with $c=0.52$ at $Q_1=910 \text{ C/cm}^3$. The broken line is the theoretical curve and the solid line is the measured one. (b) Thermomodulation spectrum. The solid line is the theoretical curve and the open circles are the measured values.

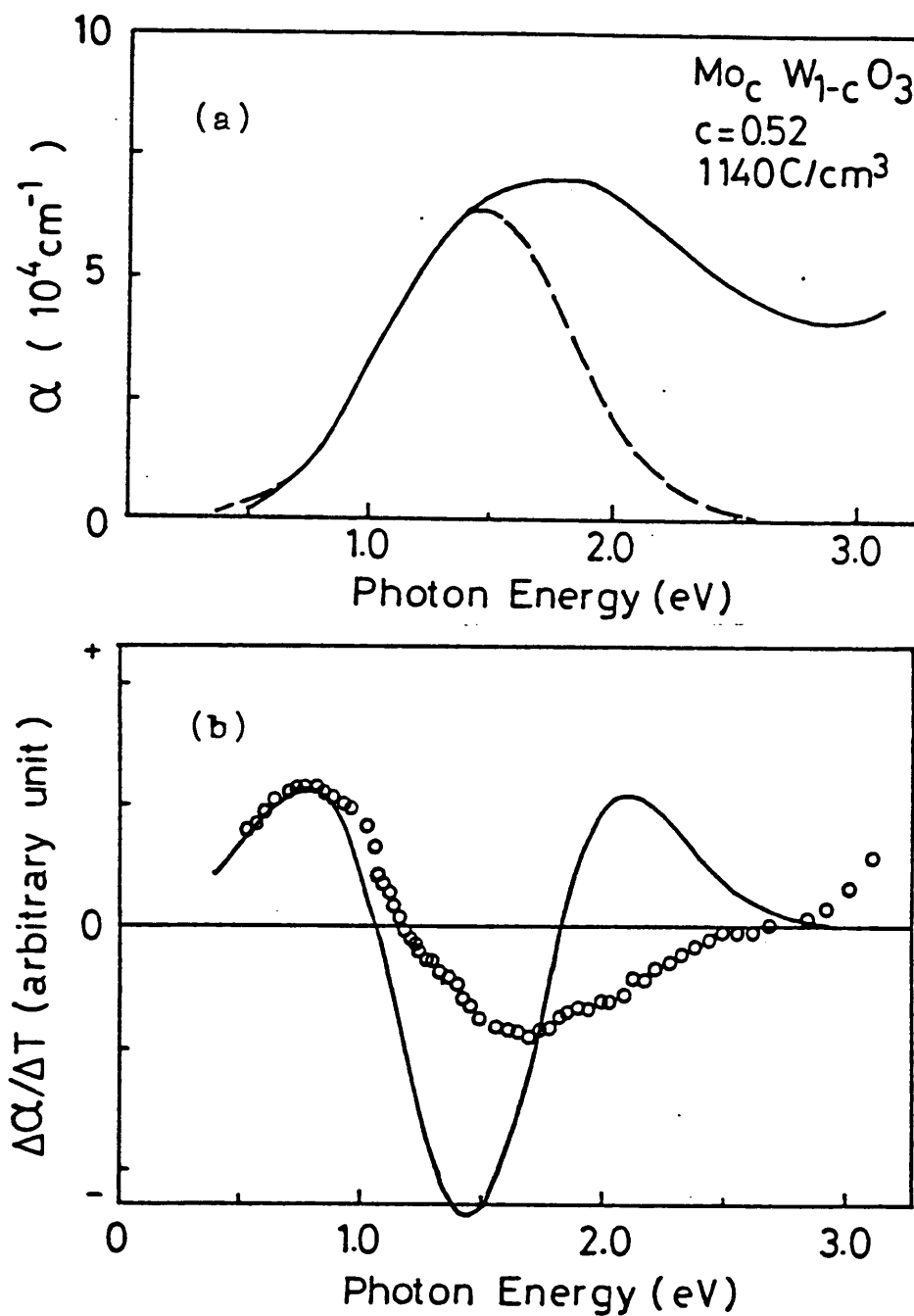


Fig. 4-25. (a) Absorption spectrum of the mixed film with $c=0.52$ at $Q_1=1140 \text{ C/cm}^3$. The broken line is the theoretical curve and the solid line is the measured one. (b) Thermomodulation spectrum. The solid line is the theoretical curve and the open circles are the measured values.

が存在すると考えられる。試料M52の測定結果に対する
 フィッティングの際、 $h\nu_0$ として MoO_3 膜と同程度の値1.13
 eVを用いると測定結果を良く再現できたのは、吸収スペ
 クトルの低エネルギー領域は MoO_3 膜中に存在する(1)の
 5 過程によつて主に生じているためと考えられる。

混合膜M52で、 $Q_i = 970 \text{ C/cm}^3$ における吸収スペクト
 ルと温度変調分光スペクトルの測定結果に対し理論式
 とのフィッティングを取ったものをFig 4-24に、また、

10 注入電荷密度を 1140 C/cm^3 に増加させた場合の同様の結
 果をFig 4-25にそれぞれ示す。注入電荷密度が高くなる

と Mo^{5+} から Mo^{6+} への遷移だけを考えたのでは実験結果を
 再現できる範囲が狭くなってくる。注入電荷密度が高い
 Fig 4-25に示した試料では $\Delta\alpha/\Delta T$ に対しては1eV以下

でのみフィッティングが可能である。このように高注入
 15 電荷密度になるとフィッティング可能な範囲が狭くなる

のはスモールポラロンによる吸収とは別の吸収成分で
 ある下成分が増大し、吸収スペクトルの低エネルギー領
 域にまで影響を与えるためと解釈される。弱い吸収成分

も温度変調分光スペクトルには寄与するのでFig 4-25(a)
 20 の吸収スペクトルでは不一致が目立たないエネルギー領
 域でもFig 4-25(b)の温度変調分光スペクトルでは不
 一致が顕著になっていると考えられる。

Fig 4-26(a)および(b)は混合膜M9($C = 0.09$)の
 $x = 0.22$ における測定結果に対してフィッティングを取

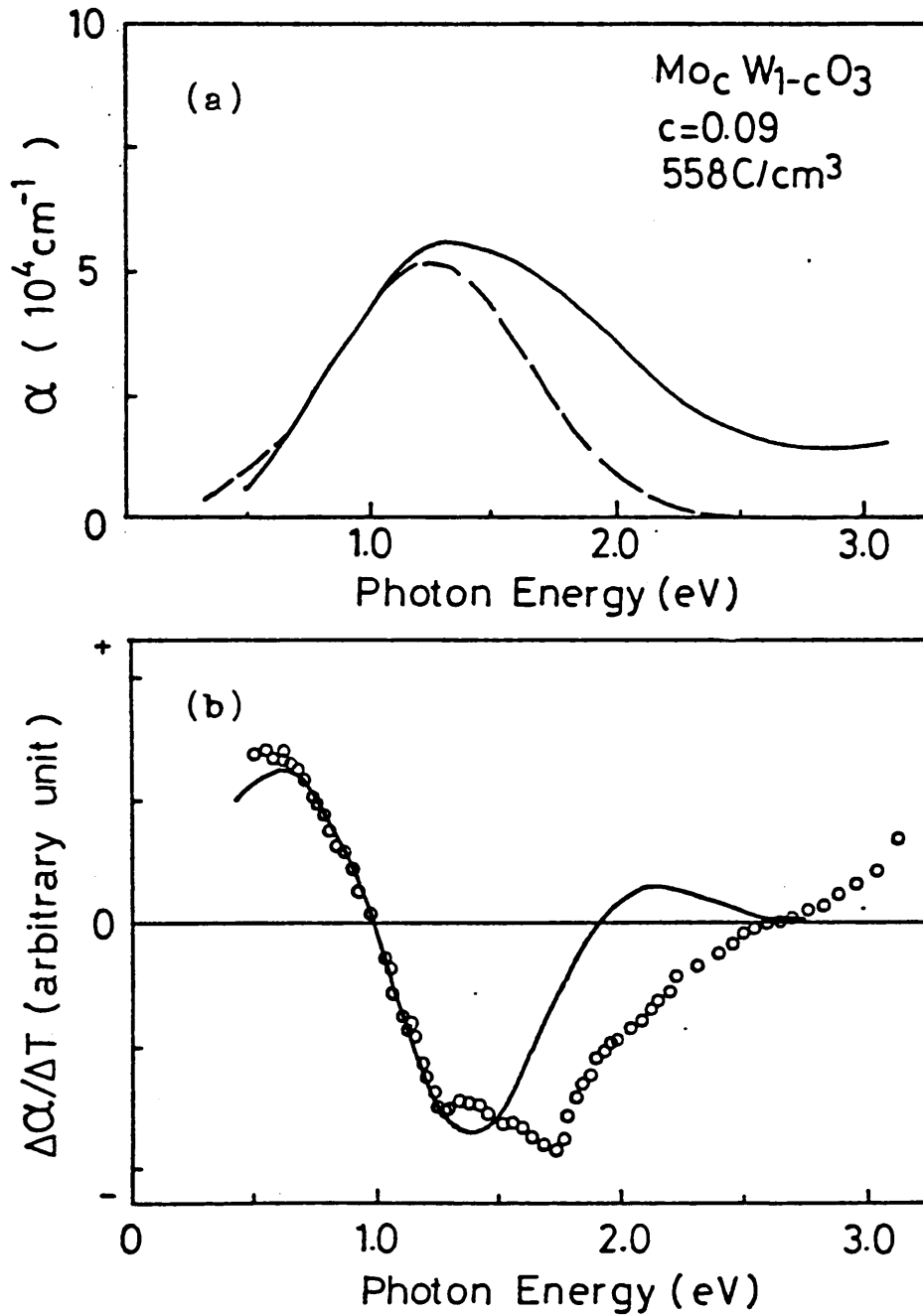


Fig. 4-26. (a) Absorption spectrum of the mixed film with $c=0.09$ at $Q_1=558 \text{ C/cm}^3$. The broken line is the theoretical curve and the solid line is the measured one. (b) Thermomodulation spectrum. The solid line is the theoretical curve and the open circles are the measured values.

Table 4-3 Parameters of small polarons in WO_3 , MoO_3 and $Mo_cW_{1-c}O_3$ films derived by fitting of the theoretical curves with the experimental results.

| Sample | Q_i (C/cm ³) | E_0 (eV) | W_p (eV) | $\hbar\omega_0$ (eV) |
|------------------------------|----------------------------|------------|------------|----------------------|
| WO_3 | 138 | 1.22 | 0.61 | 0.13 |
| | 1180 | 1.24 | 0.62 | 0.13 |
| | 1810 | 1.25 | 0.63 | 0.16 |
| MoO_3 | 125 | 1.46 | 0.73 | 0.08 |
| | 490 | 1.41 | 0.71 | 0.09 |
| | 1470 | 1.46 | 0.73 | 0.14 |
| $Mo_cW_{1-c}O_3$ $c=0.09$ | 186 | 1.24 | 0.62 | 0.13 |
| | 558 | 1.27 | 0.64 | 0.14 |
| $Mo_cW_{1-c}O_3$ $c=0.52$ | 570 | 1.41 | 0.71 | 0.09 |
| | 906 | 1.42 | 0.71 | 0.10 |
| | 1140 | 1.42 | 0.71 | 0.10 |

ったものである。測定結果と計算結果は吸収スペクトルのピーク近傍まで良く一致している。フィッティングより求めた E_0 の値は 1.27eV である。

4-1節で述べたように、 WO_3 系蒸着膜の吸収スペクトルの温度依存性は弱いので低温近似の式(4-2)を適用することができる。また、先に述べたように WO_3 膜や MoO_3 膜の吸収スペクトルはスモールポラロンの基底エネルギーの差 W_0 が0である状態間の遷移では説明することができる。従って、逐次近似より求めた吸収帯幅と E_0 の値よりスモールポラロンの束縛エネルギー W_p とフォノンエネルギー $k\omega_0$ を求めることができる。Table 4-3 にこのようにして求めた数種類の試料のスモールポラロンの状態に関する各パラメータを示す。

Table 4-3 から WO_3 膜や MoO_3 膜の W_p や $k\omega_0$ の値の Q_i 依存性は顕著でないことが分る。 WO_3 膜の W_p の平均値は 0.62eV であり、 $k\omega_0$ の平均値は 0.14eV である。また MoO_3 膜の場合にはこれらに対応する値はそれぞれ 0.72eV および 0.10eV である。 MoO_3 膜や WO_3 膜の W_p および $k\omega_0$ の値はそれぞれ電子の遷移過程(1)および(2)に対応する値と考えられる。混合膜の場合、Fig. 4-21 に示した試料 M52 では $\alpha < C$ であり、 $W_p = 0.71\text{eV}$ 、 $k\omega_0 = 0.10\text{eV}$ で MoO_3 膜の値とほぼ同じである。このことは、この試料の低エネルギー領域の吸収が遷移(1)によって生じていることを示すものである。一方、試料 M9 の場合には $\alpha > C$ であっ

て、求められた W_p の値は 0.64 eV であり k_{Mo} の値は 0.14 eV であつて W_{O_2} 膜の値にはほぼ等しい。従つて、この試料の場合には遷移 (3) によつて低エネルギー領域の吸収スペクトルの形が決まつてゐると考えられる。このように混合膜中では $x < c$ のとき Mo^{5+} から Mo^{6+} への遷移、 $x > c$ 5 5
 では W^{5+} から W^{6+} への遷移が生じ、これが吸収スペクトルの低エネルギー領域に支配的影響を与えていると結論される。

第3章では、混合膜 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ においては (1) Mo^{5+} から Mo^{6+} 、(2) Mo^{5+} から W^{6+} 、(3) W^{5+} から W^{6+} への3種類の電子遷移過程が存在することを推論した。その際 $x < c$ 10 10
 の条件下では (1) と (2) の過程が存在し、吸収スペクトルの低エネルギー成分は (1) の過程によるものと考えた。また、 $x > c$ では (2) と (3) の過程が存在してゐて、吸収スペクトルの低エネルギー域では (3) の過程が支配的 15 15
 であると考えた。この節の結論は吸収スペクトルおよび温度変調分光スペクトルの低エネルギー側の解析から、 $x < c$ の条件下では過程 (1) が $x > c$ の条件下では過程 (3) が支配的な影響を持つてゐることであつて、第3章 20 20
 での推論を実験的に確認したものである。

4-4 結論

W₂O₃系蒸着膜の吸収スペクトルの温度依存性を調べた。温度変調分光法を用いることにより吸収スペクトルの温度依存性について詳しく知ることができた。吸収スペクトルの温度依存性の測定結果を解析することにより次の結論が得られた。

1) 吸収スペクトルのピークおよび吸収帯幅は弱い温度依存性を示す。温度が上昇すると吸収のピークは低エネルギー側へ移動し、吸収帯幅は僅かに広くなる。

2) 吸収スペクトルのGバンドはスモールポラロンによる光吸収で生じているものである。

3) 高濃度に着色したMoO₃膜では高エネルギー領域においてスモールポラロンモデルによる解析結果との不一致は大きく、これは他の吸収機構であると推定される。T成分が存在するためであると考えられる。

4) W₂O₃膜におけるスモールポラロンの束縛エネルギー W_p およびフォノンのエネルギー $\hbar\omega_0$ の値はそれぞれ 0.62 eV、0.14 eV である。MoO₃膜の場合は、

$W_p = 0.72 \text{ eV}$ 、 $\hbar\omega_0 = 0.10 \text{ eV}$ である。

5) 混合膜 $\text{Mo}_c\text{W}_{1-c}\text{O}_3$ の W_p および $\hbar\omega_0$ の値は $x < c$ では MoO_3 膜の値と、 $x > c$ では WO_3 膜の値とほぼ一致している。従って、 $x < c$ では Mo^{5+} から Mo^{6+} への電子遷移が、 $x > c$ では W^{5+} から W^{6+} への電子遷移が存在する。ここに x は着色した膜がブロンズ $\text{H}_x\text{Mo}_c\text{W}_{1-c}\text{O}_3$ を形成しているとしたときの遷移金属イオン数に対するプロトン数の比である。

第5章 まとめ

電気化学的に着色させた $W O_3$ 系蒸着膜の光吸収スペクトルの注入電荷密度依存性並びに温度依存性について調べた。

注入電荷密度依存性の測定から $W O_3$ 系蒸着膜の吸収スペクトルはG-バンドとT-成分の2つの吸収成分より構成されていることを見出した。G-バンドは近赤外あるいは長波長の可視域に吸収のピークを持つ吸収成分であり、その起源は遷移金属イオン間の価電子の遷移によるものと考えられる。特に混合膜中では、 Mo^{5+} イオンから W^{6+} イオンへの高いエネルギーの価電子遷移が生ずるため吸収のピークが $W O_3$ 膜や $Mo O_3$ 膜よりも高エネルギー側に存在する。このため混合膜では可視域における吸収が大きくなり、表示素子用の材料として考えた場合、着色効率が改善される。特に Mo 濃度が低い混合膜では振動子強度が他の材料よりも大きくなっており、表示素子の材料として適している。

T-成分はG-バンドよりも主に高エネルギー側に存在するピークを持たない吸収成分であり、この成分は電気化学的に消色できない。 $Mo O_3$ 膜や Mo 濃度が高い混合膜では注入電荷密度が高くなるとT-成分が主要な吸収成分となる。一方、 $W O_3$ 膜や Mo 濃度が低い混合膜ではこのような現象は見出せなかった。このことからT-成分は Mo 原子に

関連したものと考えることができるが、その生成機構は今のところ明らかではない。以上の事柄から、高濃度のMoを含む混合膜は表示素子材料として適していないものと考えられる。

5 試料の温度を変えて行った透過率の測定からWO₃系蒸着膜の吸収スペクトルは温度に弱く依存していることが分った。その温度依存性の詳細を知るために温度変調分光を行った。温度変調分光はこれまで主にバルク半導体の基礎吸収端を調べるために用いられたものである。本
10 研究においては、試料の構造と測定系を工夫することにより薄膜であるWO₃系蒸着膜に適用することを可能にした。温度変調分光より得られる情報を使って吸収スペクトルと温度変調分光スペクトルを解析する方法を考案し、測定結果に適用した。その結果は遷移金属イオンに局在する電子の光学遷移によって説明でき、ポラロン束縛
15 エネルギーおよびフォノンエネルギーを決定することができた。着色膜中に注入されたプロトン数の全遷移金属原子数に対する比を α とすると、 $\alpha < c$ ではMo_cW_{1-c}O₃混合膜で求められたポラロン束縛エネルギーはMoO₃膜の
20 値に一致し、 $\alpha > c$ ではWO₃膜の値に一致した。従って混合膜では吸収帯のピークエネルギーはWO₃膜やMoO₃膜の値に比して大きいのが、これはMo⁵⁺イオンからW⁶⁺イオンへの遷移によるものであって、低エネルギー成分はMo⁵⁺イオンからMo⁶⁺イオンまたはW⁵⁺イオンからW⁶⁺イオン

への遷移によるものであることを確認することができた。

5

5

10

10

15

15

20

20

5

10

15

20

25

謝 辞

本研究を行なうにあたり、静岡大学電子工学研究所
山田祥二教授には終始適切な御指導を賜わりました。ま
た、電子材料科学に取り組む姿勢についても教えらるこ
とが多々ありました。ここに、衷心より感謝の意を表し
ます。

本論文の作成に際し、熊川征司教授、萩野実教授、
野上稔教授、山口十六夫助教授の諸先生方には有益な御
助言を賜わりました。ここに深く感謝致します。

Pd膜の使用については山口十六夫助教授の示唆による
ものであり、ここにあわせて御礼申し上げます。

本研究について日頃から有益な議論をして頂くと共に
御助言を頂きました喜多尾道火児博士に深く感謝致しま
す。

工業短期大学部桑原弘助教授には吸収係数の測定に際
し、御便宜を回って頂きました。ここに深く感謝致しま
す。

早川表弘助手には混合膜の組成分析について御世話に
なりました。また、試料作製にあたり浦部和雄技官に御
世話になりました。ここに深く御礼申し上げます。

電子工学研究所研究生鈴木伸幸氏、大学院博士課程学
生高野泰氏、修士課程学生立岡浩一氏には実験等に協力
して頂きました。ここに御礼申し上げます。

最後に、静岡大学大学院電子科学研究科の皆様、電子工学研究所の皆様ならびに電子物理部門の方々には日頃から御世話になりましたことをここに深く感謝致します。

1985年 2月

References

- 1) S.K.Deb: Philos. Mag. 27 (1973) 801.
- 2) B.W.Faughnan, R.S.Crandall and P.M.Heyman:
RCA Rev. 36 (1975) 177.
- 3) M.Green, W.C.Smith and J.A.Weiner: Thin Solid
Films 38 (1976) 89.
- 4) W.C.Dautremont-Smith: Disp. Tech. & Appl.
3 (1982) 3.
- 5) E.K.Sichel, J.I.Gittleman and J.Zelez: Appl. Phys.
Lett. 31 (1977) 109.
- 6) R.Gager: Appl. Manuf. Jul. (1982) 33.
- 7) M.Green and K.S.Kang: Thin Solid Films 40 (1977) L19.
- 8) I.Shimizu, M.Shizukuishi and E.Inoue: J. Appl. Phys.
50 (1979) 4027.
- 9) H.J.Stochen, S.Singh, L.G.VanUitert and G.J.Zydzik:
J. Appl. Phys. 50 (1979) 2993.
- 10) S.K.Deb and J.A.Chopoorian: J. Appl. Phys. 37 (1966)
4818.
- 11) B.W.Faughnan and R.S.Crandall: Appl. Phys. Lett.
31 (1977) 834.
- 12) L.M.Schiavone, W. .Dautremont-Smith, G.Beni and
J.L.Shay: Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 823.
- 13) J.L.Shay and G.Beni: IEEE Trans. Electron Devices
ED26 (1979) 1138.

- 14) I.F.Chang, B.L.Gilbert and I.I.Sun: J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 955.
- 15) R.Juryska: Phys. Status Solidi b 72 (1975) K161.
- 16) O.Zelaya-Angel, C.Menezes, F.Sanchez-Sinencio and G.F.L.Ferreira: J. Appl. Phys. 51 (1980) 6022.
- 17) P.Gerard, A.Deneuville, G.Hollinger and T.M.Duc: J. Appl. Phys. 48 (1977) 4252.
- 18) G.Hollinger, T.M.Duc and A.Deneuville: Phys. Rev. Lett. 23 (1976) 1564.
- 19) H.N.Hersh, W.E.Kramer and J.H.McGee: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 646.
- 20) A.Nakamura and S.Yamada: Appl. Phys. 24 (1981) 55.
- 21) A.Deneuville and P.Gerard: J. Electron. Mater. 7 (1978) 559.
- 22) P.Gerard, A.Deneuville and R.Courths: Thin Solid Films 71 (1980) 221.
- 23) B.W.Faughnan, R.S.Crandall and M.A.Lampert: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 275.
- 24) R.S.Crandall and B.W.Faughnan: Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 95.
- 25) R.S.Crandall and B.W.Faughnan: Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 232.
- 26) V.A.Gritsenko, Ya.O.Roisin, L.E.Semenchuk and N.L.Schwarz: Solid State Commun. 38 (1981) 351.

- 27) S.Yamada, T.Nakamura, Y.Hiruta, K.Urabe and M.Kitao:
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 789.
- 28) R.J.Colton, A.M.Guzman and J.W.Rabalais: J. Appl.
Phys. 49 (1978) 409.
- 29) H.J.Wagner, P.Driessen and C.F.Schwerdtfeger:
J. Non-Cryst. Solids 34 (1979) 335.
- 30) L.Kihlborg: Adven. Chem. Ser. 39 (1963) 37.
- 31) 中村彰男: 静岡大学大学院電子科学研究科博士論文. 1981.
- 32) M.S.Jagadeesh and V.Damodara Das: J. Non-Cryst.
Solids 28 (1978) 327.
- 33) Y.Hiruta, M.Kitao and S.Yamada: Jpn. J. Appl. Phys.
23 (1984) 1624.
- 34) S.G.Tomlin: Br. J. Appl. Phys. 1 (1968) 1667.
- 35) S.K.Deb: Phys. Rev. B16 (1977) 1020.
- 36) P.J.Wiseman and P.G.Dikens: J. Solid State Chem.
6 (1973) 374.
- 37) E.Salje: Acta Crystallogr. B33 (1977) 574.
- 38) P.G.Dikens, J.J.Birtill and C.J.Wright: J. Solid
State Chem. 28 (1979) 185.
- 39) E.Salje and R.Gehlig: J. Solid State Chem. 25 (1978)
239.
- 40) L.Kopp, B.N.Harmon and S.H.Liu: Solid State Commun.
22 (1977) 677.
- 41) J.W.Rabalais, R.J.Colton and A.M.Guzman: Chem. Phys.
Lett. 29 (1974) 131.

- 42) N.F.Mott: Philos. Mag. 22 (1970) 7.
- 43) T.Holstein: Annals Phys. 8 (1959) 343.
- 44) N.F.Mott and E.A.Davis: Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1979) pp.66-73.
- 45) J.J.Markhem: Solid State Physics Suppl. 8 (Academic Press, New York, 1966) pp.331-376.
- 46) M.Lax: J. Chem. Phys. 20 (1952) 1752.
- 47) O.F.Schirmer, V.Witter, G.Baur and G.Brandt: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 749.
- 48) F.Kanai, S.Kurita, S.Sugioka, M.Ii and Y.Mita: J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2633.
- 49) 森田. 鷺田: 応用物理 51 (1982) 488.
- 50) D.L.Dexter: Phys. Rev. 101 (1956) 48.
- 51) 蛭田. 喜多尾. 山田: 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 5 (1984) 1.
- 52) M.Cardona: Solid State Physics Suppl. 11 (Academic Press, New York, 1969) p.117.
- 53) F.P.Koffyberg and F.A.Benko: J. Non-Cryst. Solids 40 (1980) 7.