

アモルファス酸化タングステン薄膜の光吸収スペクトルの研究

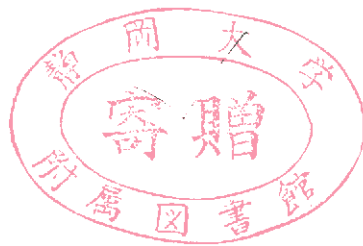
メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-03-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中村, 彰男 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006435

電子科学研究科中 GD
K
0002512242 R 5
静岡大学附属図書館

博 士 論 文

アモルファス酸化タングステン薄膜の
光吸収スペクトルの研究

静岡大学図書



1981年3月

中 村 彰 男

概 要

アモルファス酸化タング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なりのばらつきがある。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基礎吸収端領域を中心に膜の基礎特性を調べたものである。

まず、真空蒸着法でアモルファス酸化タングステン薄膜を作成した。蒸着したままの膜の屈折率は 2.08, 密度は 6.0 g/cm^3 であった。室温での optical band gap は、 3.41 eV でありその温度係数は $-2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ であった。また、annealing により optical gap は低エネルギー方向へ移動し、かつ Urbach tail の勾配は緩かになる。これらは、作成し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思われる。

一方、電解液着色にともなう optical gap の高エネルギー側への移動が見られ、 H^+ イオンを用いた場合この移動量は、color center 濃度が $7.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ において 0.05 eV である。 Li^+ イオンを用いた場合には、この移動量は大きくなる。この移動効果の研究から、膜中に注入された電子はポーラロンのような状態にあること、またこの移動効

果は注入電子の増大による直接的効果よりは、むしろ同時に注入される陽イオンによる母体材料の構造的変化に起因していることがわかった。さらに、近赤外吸収帯に配位座標モデルを適用することにより、これら陽イオンは着色に関係するセンターでの系の固有振動数をも変化させていることがわかった。これらのことから、膜中に注入される陽イオンは単なる電荷補償用としての役割だけでなく、母体材料および局在中心に大きな影響を与えていると推定される。

目 次

第 1 章	序 論	1
1.1 節	エレクトロクロミック物質の 現在までの研究状況	2
1.2 節	エレクトロクロミック物質の 一般的特徴	8
1.3 節	本研究の意義	10
第 2 章	着消色機構の一般論	12
2.1 節	吸収特性	12
2.2 節	着消色モデル	14
2.3 節	電圧—電流特性	17
第 3 章	薄膜作成と実験方法	20
3.1 節	薄膜作成法	20
3.1.1	真空蒸着膜	20
3.1.2	スパッタ膜	21
3.1.3	SnO ₂ 透明導電膜	21
3.2 節	吸収測定法	23
3.2.1	吸収測定装置	23

3.2.2	吸収係数の算定法	24
3.3 節	反射測定法	29
3.4 節	着消色方法	30
第 4 章	実験結果と考察	35
4.1 節	X 線回折	35
4.2 節	屈折率の評価	40
4.3 節	基礎吸収端の性質	44
4.3.1	アモルファス半導体の基礎吸収端 の一般的性質	45
4.3.1.1	非直接遷移	46
4.3.1.2	Urbach 則	47
4.3.2	Virgin film の基礎吸収端	50
4.3.3	膜の作成条件による評価	54
4.3.3.1	真空度変化	54
4.3.3.2	スパッタ法	57
4.3.4	アニーリング効果	61
4.3.5	温度依存性	70

4.4 節	電解液着色による効果	75
4.4.1	基礎吸収端の移動	79
4.4.1.1	electron による効果	84
4.4.1.2	陽イオンによる効果	86
4.4.2	近赤外吸収帯	91
4.4.2.1	反射率変化	92
4.4.2.2	配位座標モデルの導入	95
第 5 章	結 論	103
謝 辞		105
参 考 文 献		107
付 録		113
1.	起電力	
2.	電流の時間依存性	
3.	消色特性	
4.	非直接遷移	
5.	Smakula の式	
6.	Burstein-Moss モデル	
7.	異常分散と共鳴吸収	
8.	調和振動子モデル	
9.	配位座標モデル	

第 1 章 序 論

従来より、display device としては LED (発光ダイオード) , LC (液晶) , EL (エレクトロルミネッセンス) , PD (プラズマ) , CRT (カソードルミネッセンス) などが幅広く使用され、機械と人間とのインターフェイスとして重要な役割を担っている。ところが、最近の電子回路技術の目覚ましい進歩により、電子機器は小型化、軽量化、低電圧化、低電力化さらには低価格化へと進み、おのずとこれらの電子回路に適合した表示素子が要求されはじめ、従来から使用されていた表示素子が改めて見直されつつあるのが現状である。これらのバックグラウンドの要求に応じて、従来の表示素子に加えて新しくエレクトロクロミズム (Electrochromism) 現象を示す物質が表示素子として注目を集めるようになってきた。エレクトロクロミズムという言葉は 1960 年に Platt¹⁾ により提案されたもので、主として分子の吸収あるいは発光スペクトルの Stark 効果に基づく現象をさしていた。現在ではより一般化し、電圧を印加した時電極面近傍で起こる酸化還元反応によって可逆的に色や光透過度の変化を呈する現象の総称として使用されている。本章では、1.1 節にエレクトロクロミズムを示す種々の材料の現在までの研究状況について述べ、1.2 節ではその一般的特徴について記述する。そして、1.3 節では本研究の意義について述べる。

1.1 節 エレクトロクロミズム物質の現在までの研究状況

エレクトロクロミズムを示す無機物は、フォトクロミズムも示すことが多い。フォトクロミズムとは、紫外線照射により着色を起こすもので、この着色原因はエレクトロクロミズムの場合と同様と考えられている。しかし、このフォトクロミズムによる着色では濃い着色が得難いこと、一様な着色濃度が得にくいこと、および一度着色させると消色させることが困難などの点からその使用範囲は限られており、一般の表示素子としては実用的でない。以下では主としてエレクトロクロミズムについて述べる。

エレクトロクロミズムを示す物質には、大きく分けて固体系と液体系がある。液体エレクトロクロミック系では溶液中の分子が電極表面上へ拡散し電極との電子の授受による酸化還元反応を起こし、吸収スペクトルが変化する。液体系はこの酸化還元反応機構によって分類されており、無色種が可視域に吸収を持つ発色種へ変化するもの（ポリタングステンアニオン水溶液、メチルピオロゲン溶液²⁾³⁾）、陰極面上へ金属が析出するもの（AgI 水溶液⁴⁾）、陽イオンラジカルと陰イオンラジカルの再結合にともない化学発光するもの（芳香族炭化水素化合物⁵⁾）、けい光の消光によるもの（Eu³⁺ - β ジケトン⁶⁾）がある。中でも、C.J. Schoot ら⁷⁾によって報告されたペプチルピオロゲン水溶

液が現在のところ表示素子として有望であり、研究が進められている。この液体系物質は、多色性を有している点の実用面から興味深い。たとえば、ペピチルピオロゲンが赤紫色、シアノフェニールピオロゲンが緑、ポリマ形ピオロゲンが青色のようにその発色は多様であり、近年これら数種類のEC物質を組み合わせたり、あるいは印加電圧や通電電荷量を制御したりすることで表示色を変化させようとする報告がある。⁸⁾ ここでは、これら液体エレクトロクロミック系に関しては論文の紹介にとどめ深く立ち入らないことにする。

一方、固体エレクトロクロミック系物質は、無機物を中心にこれまで精力的な研究が進められてきており分類すると、アルカリハライド、不純物を添加した SrTiO_3 , BaTiO_3 、および WO_3 , MoO_3 等の遷移金属酸化物が主なものである。以下これらについて簡単に述べる。

固体系において最初にエレクトロクロミック現象が確認された物質は、アルカリハライドであって 1963 年に Shulmanら⁹⁾ により報告されている。これは、注入された電子がアルカリハライド結晶中の陰イオンの欠陥にトラップされ、いわゆる F-center が形成されて着色するものである。しかし、発色させるためには結晶を 700°C 以上に加熱する必要がある、実用にはほど遠いものであった。 SrTiO_3 結晶においては、フォトクロミズムについて

B.W.Faughnan ら^{10) 11) 12)} および K.A.Müller ら¹³⁾ により、以前より精力的に研究されてきている。また、J. Blanc ら¹⁴⁾ は、不純物として Ni^{2+} と Mo^{6+} を $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度加えた場合のエレクトロクロミズムの研究を報告している。これによると、電圧印加により陽極側では $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ の酸化反応が生じ Ni^{3+} により茶色に発色し陰極側では $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ の還元反応が起こり Mo^{5+} による青色が生ずる。しかしながら約 130°C 以上に温度を上げなければ発色せず、実用化には程遠いものである。

MoO_3 に関しては、1966 年に S.K.Deb ら¹⁵⁾ によりその光学的特性が調べられている。その後、アモルファス状態の酸化タングステンが室温において良好なエレクトロクロミック現象を示すことを、1969 年に初めて Deb¹⁶⁾ が報告している。これを契機に、アモルファス酸化タングステンをを用いた実用的固体エレクトロクロミックデバイスの研究が活発に押し進められてきた。酸化タングステン自体は特に新しい材料ではない。結晶酸化タングステンに関しては従来より多くの報告がなされており、その結晶構造¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾ 室温での着色性²⁰⁾²¹⁾ , 電気的性質²²⁾²³⁾²⁴⁾ , 光学的性質²⁵⁾ などが詳細に調べられてきている。また、水素で還元した水素タングステンブロンズ (H_xWO_3) 結晶の研究も多くなされている。²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾ しかしながら、Deb によって報告された酸化タングステンはアモルファス状態であるこ

とが重要な点である。アモルファス材料では一般に結晶に比してイオンの拡散係数が大きく、また多孔質であって電圧印加にともなって膜中に注入される陽イオンが動きやすい。このため応答速度が速く、また室温で十分動作でき、かつ薄膜として使用することにより小形化が可能である。このため、現在このアモルファス酸化タングステンを用いた研究が主流になっている。

アモルファス酸化タングステンを用いたエレクトロクロミックデバイスの現在までの研究の流れは、大別すると2つに分類される。1つは、電解質溶液を用いた素子であり、もう1つは固体電解質を用いた全固体化表示素子である。

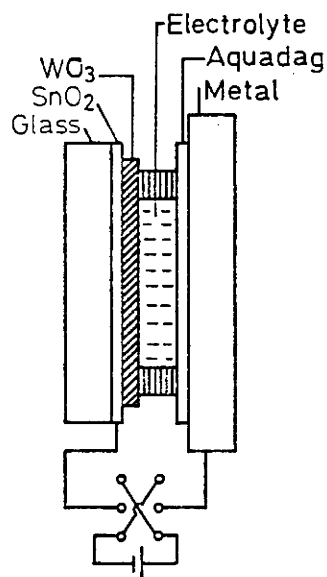


図1. 電解質溶液を用いたエレクトロクロミック素子。B.W. Faughnanらによる。

電解質溶液を用いた素子は、B.W. Faughnanら³⁴⁾により提案されており、図1に示す構造をしている。電解液には7規定硫酸水溶液とグリセリンの混合溶液を用い、これは酸化タングステンに H^+ イオンを供給する電解液となる。その後、J.P. Randin³⁵⁾は酸化タングステンが硫酸水溶液中に溶解するため素子の劣化が起こることを報告しており、現在では非プロトン系の電解液を使用

するようになってきている。主に用いられる陽イオンは Li^+ イオンであり H^+ に比較してイオン半径が大きく応答速度は遅くなるが、非水溶媒と組み合わせることにより酸化タングステン膜の電解液中への溶解が押えられ、素子の信頼性が極めて高くなっている。非水溶媒としては、プロピレンカルボナート (PC), テトラヒドロフラン (THF), アセトニトリル (AN), エチレンカルボナート (EC), γ -ブチロラクトン (BL) などがあり、溶質としては LiClO_4 , LiBF_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 などが知られている。³⁶⁾ 現在では、過塩素酸リチウム-プロピレンカルボナート (LiClO_4 -PC) の組み合わせが最も広く使用されている。³⁷⁾³⁸⁾

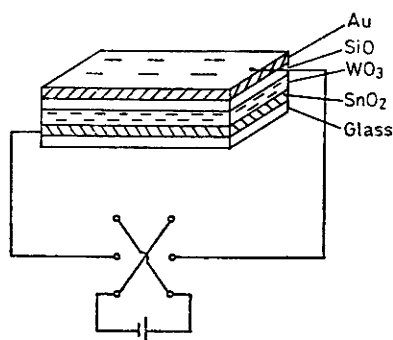


図2. 全固体化エレクトロクロミック素子。S.K. Deb による。

一方、Deb²⁹⁾ により報告された全固体化素子を図2に示す。これは、適当な基板上に薄膜を積層化して得られるもので、その動作機構は電解質溶液の場合と同様であると考えられている。しかし、電解質の役

割については不明確な点が多い。Deb によって指摘された MgF_2 , CaF_2 , SiO などの絶縁層を有する薄膜型素子は、真空中では全く着色を示さず、水の影響を受けやすいと考えられている。³⁰⁾ このような湿度依存性のほか、使用温度

範囲が限られているなどの欠点があるが、薄膜による全固体化素子への期待から、種々の固体電解質を用いた研究が現在進められている。³¹⁾³²⁾³³⁾

電極材料としては、表示素子の観点からガラス基板上にコートされた透明電極が用いられており、対向電極としては、Deb は図2 に示すように Au 電極を用いた素子を報告している。しかしながら、素子の寿命は酸化タングステン膜の劣化よりも、むしろ対向電極によって支配されるという報告³⁹⁾ もあり、対向電極材料の選択も重要視されている。R.D.Giglia ら⁴⁰⁾ は、ステンレス基板上に表示電極の着消色を容易にする目的で、 WO_3 を混ぜたカーボンの電極を用いている。また鉛⁴¹⁾ や、タングステンブロンズ³⁸⁾⁴²⁾ を用いた対称型構造も報告されており、長寿命化へ向けての研究が活発になされている。

多色性の観点からは、E.K.Sichel ら⁴³⁾ の報告が興味深い。彼らは、酸化タングステン母体中に金粒子を分散した金サーメット形のエレクトロクロミック薄膜を形成し、電圧印加で青から赤に色調が変化する結果を得ている。

1.2 節 エレクトロクロミック物質の一般的特徴

エレクトロクロミック物質は電氣的に着消色でき、従来から使用されている表示素子と比較して、以下に述べる多くの特徴を有しているため多くの研究者の注目を集めている。

第1 にあげられるのは色が鮮かなことである。一般的な色は青か紫であるが、液晶などに比してコントラストが高い。第2 に、どの角度からもよく見え液晶のような視角依存性がなく、偏光板の使用が不要なことから光の減衰や色のにごりなどが無い。第3 に、非発光型ディスプレイである。すなわち、自ら発光して表示する LED, PDP, CRT などとは異なり外部周囲光を吸収することにより表示を行なうタイプであるため、直射日光の下で表示が見えなくなるような心配がなく、また長時間見ても目が疲れ無い。第4 には、不揮発性メモリを有していることである。これは、一度着色させた後印加電圧を除去しても数日間表示を維持できるものである。この状態ではエネルギー消費がないので、高効率な表示素子として期待できる。消色状態は、逆極性の電圧印加により行なわれる。第5 に、駆動電圧が低く、消費電力も比較的少ないことである。駆動電圧は、素子の種類によって異なるが 1 V 程度のものが多く、回路的には IC との適合が可能で、場合によっては 1.5 V の

乾電池による直接駆動も可能である。第6に、薄膜素子構造および液体表示素子の観点から大面積表示が可能である。第7には、材料を選択することおよびそれらの組み合わせより表示色を変化できる多色性が可能であることがあげられる。これらの魅力が多く、研究者を引きつけており、米国のアメリカン・サイアナミド社、オブテル社、IBM、ゼンスラジオ社、RCA、ゼネラルモーターズ社、TI社、ゼロックス社、タイムックス社、オランダのフィリップス社、イギリスのプレッシー社、インペリアル・ケミカル・インダストリーズ社などが研究を進めている。また国内では、松下電器産業、松下電子工業、シャープ、諏訪精工舎、第二精工舎、シチズン、日立製作所、東京芝浦電気、日本電気、キャノン、リコー、大日本印刷など表示素子に関心を持つ所は、大半がなんらかの形で手がけている。⁴⁴⁾

一方、欠点もある。たとえば、表示変化の激しい表示素子では消費エネルギーが大きくなること、応答速度が液晶なみで遅いことである。なお素子寿命は延べ動作時間ではなく表示の繰り返し回数により決まるため、繰り返し着消色を多く行なう用途には向かない。しかしながら、着実にこれらの問題点が解決されつつあり、デジタル時計や電卓などの数字表示素子への応用が活発に研究されている。

1.3 節 本研究の意義

前節で述べたような特徴から、アモルファス酸化タングステンを用いた表示素子に関する研究が活発になされている。しかし、酸化タングステン膜自体の構造や性質には未知の事がらが極めて多く、これらの基礎特性が明らかにされないまま、性能向上へ向けての研究が応用のみを指向して行なわれていると言っても過言ではない。

エレクトロクロミックデバイスに用いられる酸化タングステンは、通常 WO_3 と書かれるが Deneuille ら⁴⁵⁾ が $\text{WO}_{2.7}$ と報告しているように、一般に化学量論比からずれた組成を持っており、これはタングステンが 6 価だけではなく、他の原子価状態をも取り得ることを示している。また、全固体化素子は真空中ではほとんど着色を示さないことから、このタイプの素子の動作に水分を必要としていることが明らかである。真空蒸着法で作成した酸化タングステン膜中には多量の水分が含まれており、この膜中の水分がプロトンの移動度を大きくするという Hurditch⁴⁶⁾ の報告にみられるように、水分と酸化タングステン膜のエレクトロクロミック特性とは密接な関係があると言われている。さらに、通常酸化タングstenはアモルファス状態で使用されており、その膜構造には不明確な点が多く残されている。これらの事が複雑にからみあっているため、酸化

タングステン膜を用いた表示素子といっても、その示す性質は研究者によっても、膜作成装置によっても、また作成後の処理や時間経過によっても大きな差異が現われる。特に素子の応答特性や寿命、青色を示す近赤外吸収帯の形やピーク位置のばらつきなどとなって現われてくる。従って、素子の性能向上へ向けての研究と平行して、酸化タングステン膜の示す性質を各方面から検討してその様子を探り、膜自体の特性の評価を行なうことが重要であると考えられる。このような観点から、本研究は光学的手法を用いて、基礎吸収端領域を中心に酸化タングステン膜の基礎特性の評価を試みたものである。この基礎吸収端領域の研究は、膜の性質を特徴づける重要なパラメータの1つであるにもかかわらず、現在までほとんど研究されていない分野である。最初に、この基礎吸収端領域における研究について報告し、次に着色によって生ずる近赤外吸収帯について述べ、その理論的考察を行なう。

第 2 章 着消色機構の一般論

2.1 節 吸収特性

図 3 に、アモルファス酸化タングステン薄膜の近紫外域から近赤外域までの光子エネルギー範囲にわたる吸収帯の模式図を示す。大きく分けて基礎吸収端領域と近赤外吸収帯がある。可視域は図に示してある。作成されたままの膜（以下 virgin film と言う）には破線で示すように近赤外吸収帯は存在せず、可視光を透過させるので膜は透明である。膜に電圧を印加すると、膜中に color center が形成され近赤外吸収帯が現われる。この吸収帯が可視域にすそを引くため、膜が青く着色する。膜中の color center 濃度が高くなるにともない、この近赤外吸収帯は大きくなり膜はより濃く着色するようになる。逆に膜中の color center 濃度を減少させれば、元の状態になり膜は透明になる。次節ではこの近赤外吸収帯に関する着消色モデルについて述べる。

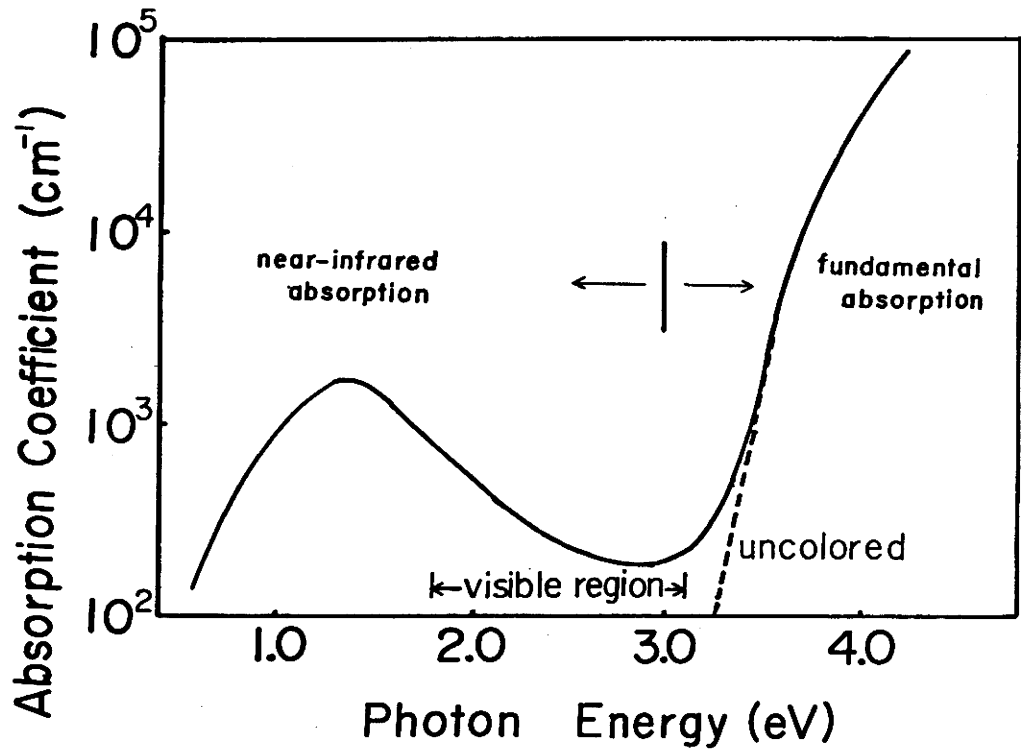


図3 タングステン薄膜の吸収帯の模式図。
 基礎吸収領域と近赤外吸収領域がある。
 近赤外吸収帯が可視域にすそを
 引くため、膜が青く着色する。

2.2 節 着消色モデル

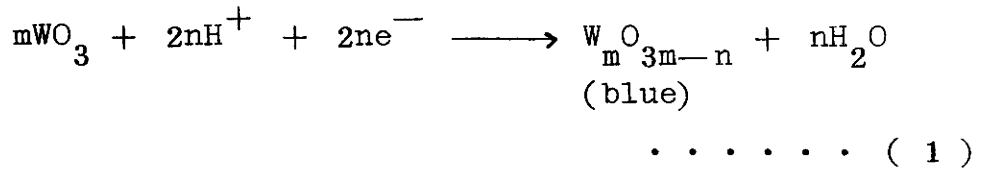
アモルファス酸化タングステン膜を用いた素子は、電気化学的に着消色させることが可能である。しかし、この着消色機構に関しては明らかにされていない部分が多い。着色は、酸化タングステンの中に何らかの原因で可視光を吸収する color center が形成されるものと考えられており、どのような color center が出来るかで議論が分かれている。以下に、現在までに提案されている二、三のモデルについて述べる。

1) S.K. Deb 説³⁰⁾

彼は、バンドモデルを用いて説明している。陰極から酸化タングステンの伝導帯中に注入された電子は、酸素欠陥に捕えられていわゆる F-center が形成され着色すると考えている。これは一般にアルカリハライド中で観測される事実に基づいたものである。Deb が最初に報告した固体素子は湿度の高いふん囲気中でなくては着色を示さないことから、この着色現象に水分が関与していることを認めている。この水分は酸化タングステン表面で H^+ と OH^- に分解し、 OH^- は陽極で取り除かれ H^+ は電荷補償イオンとして働くと考えている。

2) I.F.Chang 説²⁾

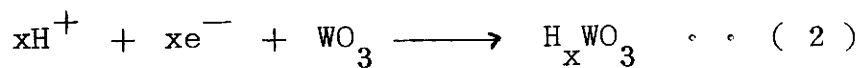
酸化タングステン膜と電解液との間で酸化還元反応が生じ、次式のように W_mO_{3m-n} が形成されると考えている。



ここで H^+ が膜中を拡散し WO_3 の酸素と結合して H_2O を作っているのか、または陰極から注入される電子が酸化タングステンを還元し過剰の酸素イオンが膜中を拡散して電解液中の H^+ と結合し H_2O を作るのか定かではない。いずれにせよ H^+ により WO_3 中の酸素が引き抜かれ着色している。

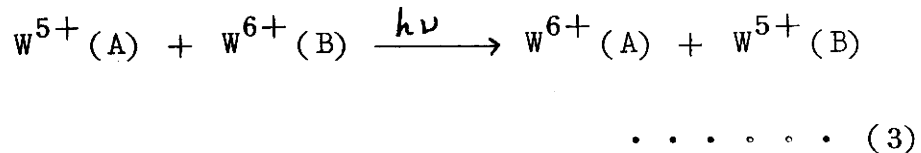
3) B.W.Faughnan 説³⁴⁾

着色は W^{6+} に捕えられた電子の原子価間遷移による光吸収⁴⁷⁾ (intervalence transfer absorption) によると考えている。プロトン (H^+) と電子が酸化タングステン膜中に同時注入されるとする。この際プロトンは酸化タングステンと次式に示すように、タングステンブロンズ (H_xWO_3) を形成する。



一方、電子は H_xWO_3 の W^{6+} に捕えられこれを W^{5+} にする。

W^{6+} に捕えられた電子による光吸収は、次式のような原子価間遷移により生ずる。



ここで (A) (B) は、隣接した 2 つの原子を識別するための記号である。注入される H^+ イオンは、電荷補償用としての役割のみを果たしているものと考えられている。一方、 W^{6+} に捕えられた電子は、周囲の荷電粒子の配置の変化をともなって安定化しており、局在したポーラロン (polaron) のような状態にあると考えられている。

以上のような種々のモデルが提案されており、明確な結論は得られていない。しかしながら、Hollingner ら⁴⁹⁾ また Colton ら⁵⁰⁾ による XPS の実験から、着色にともないタングステンの 5 価状態が増加することが報告されている。さらに、Wittwer ら⁵¹⁾ および Crandall ら⁵²⁾ による伝導機構の研究から W^{5+} と W^{6+} の間のホッピング伝導が認められるにいたり、現在では Faughnan らによる電子とプロトンとの二重注入による原子価間遷移機構が有力視されつつある。

2.3 節 電圧—電流特性

Faughnan らは、電子とプロトンとの二重注入によるブロンズ形成機構に着目して、着消色反応の律速過程についての研究を報告している。この律速過程の研究は素子の応答特性と密接な関係があり重要な分野であると思われるので、ここに簡単に記述しておく。

着色にともない膜中に陽イオンが注入されていくために着色膜では起電力 (EMF) が現われ、一種の電池になる。この起電力に関する研究は、Crandall ら⁵³⁾ により熱力学的に取り扱われており次式のように与えられる。

(付録 1 を参照のこと)

$$E = a + bx - \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad \dots (4)$$

ここで、 a, b は定数、 x はタングステンブロンズを H_xWO_3 と書いた時の x の値、 F は Faraday 定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 E は起電力である。通常この起電力の大きさは、 0.5 V 程度にもなり着色現象に大きく影響を与える。すなわち、印加電圧と逆起電力の釣合いが保たれた所で着色が停止する。また着色膜は、印加電圧を除去した後両電極を短絡すれば、この逆起電力により自己消色を行なう。

着色の場合の電圧—電流特性は、主に酸化タングステン膜と電解液との界面の性質で決定される。この界面を横

切る H^+ イオンの電流密度は、次式の Butler—Vollmer の式で表わされる。⁵⁵⁾

$$J_p = J_0 \left[\exp \left(\frac{(1-\alpha)e\eta}{kT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha e\eta}{kT} \right) \right] \quad \dots (5)$$

ここで J_0 は平衡時に界面を等量でお互い逆方向へ流れる交換電流密度、 α は障壁の対称性を表わす因子、 η は過電圧で印加電圧と逆起電力の差で定義されるものである。

Crandall ら⁵⁶⁾ は、この式と前述した EMF の表式 (4) を用いて、理論的に次式のような電流の時間依存性を導いている。(付録 2 を参照のこと)

$$J_p = J_0 (t/\tau_0)^{-1/2} \quad \dots \dots (6)$$

ここで τ_0 は、タングステン原子の密度や膜厚に関係する定数である。この理論式は、比較的低電圧たとえば 0.1 V 程度までの印加電圧の範囲内で実験データをよく説明するものである。

一方、消色過程については Faughnan ら⁵⁷⁾ が理論的に解析しており、 H^+ イオンの空間電荷制限電流 (space charge limited current 略して SCLC) が主に支配的であると報告している。彼らによれば、電流の時間依存性は次式のようになる。(付録 3 を参照のこと)

$$J(t) = A (P^3 \epsilon_s \epsilon_0 \mu_p)^{1/4} V^{1/2} t^{-3/4} \dots (7)$$

ここで ϵ_s は比誘電率, ϵ_0 は真空誘電率, μ_p は H^+ イオンの移動度, P は H^+ イオンの電荷密度, V は印加電圧である。この式に見るように、素子を流れる電流 $J(t)$ は時間 t の $-3/4$ 乗依存性を持っており、彼らの実験データに従えば、時間が $0.05 \sim$ 約 10 秒の範囲でよく実験値と合致している。

これら着消色過程の電流—電圧および電流—時間特性は、初めて Crandall, Faughnan らにより理論的に明らかにされたものである。比較的实验データをよく説明することから、現在ではこれらの理論が一般的に使用されるようになっている。

第 3 章 薄膜作成と実験方法

3.1 節 薄膜作成法

現在までに酸化タングステンは、真空蒸着、スパッタスプレー⁵⁸⁾、陽極酸化法⁵⁹⁾、熱酸化法⁶⁰⁾といくつかの方法で作成されている。しかしながら、その実用面の点から現在では真空蒸着法とスパッタ法が主流となっており、本研究においてもこの 2 通りの方法で膜を作成した。本節では、真空蒸着およびスパッタ膜の作成法について述べ、次に透明導電膜の作成法にも言及する。

3.1.1 真空蒸着膜

本研究に用いるアモルファス酸化タングステン薄膜は、純度 99.99 % の WO_3 powder (フルウチ化学製) をタングステンボート (東京カソード製 $0.1 \times 17 \times 100$ mm) から真空蒸着することにより得た。基板には熔融石英を用い、蒸着時の基板温度は約 80°C であった。真空度は 1.3×10^{-3} Pa であり、ボート温度はオプティカルパイロメータでモニターし 1140°C であった。蒸着速度は水晶式膜厚モニタ (日電バリアン EVM-32B) で監視し、 $50 \text{ \AA}/\text{sec}$ に保った。光学的吸収測定用には、 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の間の数種類の厚さ

の膜を準備した。一方着消色実験用としては、透明導電膜として SnO_2 をコートした石英ガラス基板上に上述した方法で蒸着した。膜厚は干渉顕微鏡により $\pm 500 \text{ \AA}$ の精度で決定した。蒸着面積は吸収測定の便宜上 $30 \times 15 \text{ mm}$ の長方形とした。

3.1.2 スパッタ膜

本研究に使用するスパッタ膜は、日本真空 SBR-1104E 高周波スパッタリング装置を用いて作成した。使用した周波数および出力は 13.56 MHz , 250 W であり、使用電源電圧は 200 V である。ターゲットに直径 100 mm 厚さ 6 mm の WO_3 の板 (99.99%) を用いて、石英ガラス基板上に高周波スパッタした。ふん囲気はアルゴン 90% 酸素 10% で、真空度は $1.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ である。アルゴンと酸素は、あらかじめじゅうぶん混合した後高真空に排気しておいたスパッタ装置に導いた。吸収測定用には、 $0.85 \mu\text{m}$ までの数種類の膜厚の試料を準備した。

3.1.3 SnO_2 透明導電膜

透明導電性薄膜は、塩化第二スズ (SnCl_4) の塩酸溶液からスプレー法を用いて作成することができる。塩酸溶液

は次のようにして作製する。 H_2O 50 cc に $SbCl_4$ 0.7 g を溶解させると白色沈殿が生ずる。これに HCl を 10 cc 加え $70^\circ C$ 前後に加熱しながら $SnCl_4$ 100 g を溶解させる。この液をスプレー用原液とする。

スプレーは、図4に示す炉を用いて次のような方法で行なう。ガラス基板をガラス筒に入れ炉中で加熱する。基板が $400\sim 450^\circ C$ になったらスプレーを開始する。

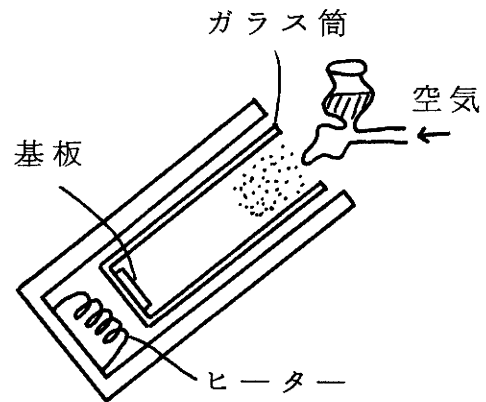


図4 スプレー用電気炉

スプレーが直接基板に当たると白い斑点が生じるので、ガラス筒の側壁にあてそこから反射して基板に付く様にする。また膜の均一性をよくするため、スプレーの方向を変えたりガラス基板を回転させる。1回のスプレーは15秒前後行なう。スプレー時にガラス筒内の温度が下がるので、次回のスプレーは温度が元に戻ってから行なう。スプレー時の温度が低いと透明度はよくなるが、低抵抗にならない。一方温度が高いと低抵抗にはなるが、白濁し透明度が悪くなる。スプレー回数はガラス基板の反射と干渉縞から判断する。最初黄色になり、ついで赤から緑と変化しこれを2~3回繰り返すとあまり変化しなくなるのでこの時点で完了とする。このような方法で面抵抗 $100 \Omega/cm$ 、透過率 95% 以上の比較的均一な透明導電膜が得られる。本研究に使用した SnO_2 の膜厚は 1500 Å 前後である。

3.2 節 吸収測定法

酸化タングステン材料は、他の遷移金属酸化物と同様にかなり大きなバンドギャップを有しており、基礎吸収端領域の測定には近紫外域までの吸収測定を行なわなければならない。一方、青色を生ずる吸収帯は近赤外にピークがある。これらのことから、広い波長範囲にわたって測定を行なわなくてはならない。以下では、吸収測定に用いた装置および吸収測定データからの吸収係数算定法について述べる。

3.2.1 吸収測定装置

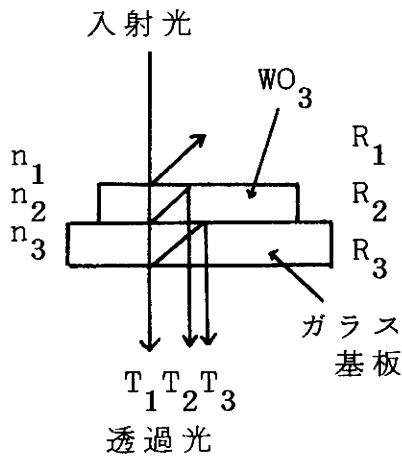
近紫外域から近赤外域、波長にして $0.19\sim 2.6\ \mu\text{m}$ の範囲では日立ダブルビーム 340 形自記分光光度計を用いて測定を行なった。光源には、紫外域は D_2 ランプ、可視および近赤外域には W ランプを用い、検知器には紫外および可視域ではフォトマルチプライヤ、近赤外域では PbS セルを用いている。スリット幅は $0.5\ \text{mm}$ である。光源からの光は分光した後 sample に導かれる。一方、遠赤外域、波長にして $2.5\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲は日本分光 DS-701 G 型回折格子赤外分光光度計を用いて測定を行なった。光源にはニクロム発熱体を使用し検知器には真空熱電対を使用している。基板としては、遠赤外測定用には KRS-5 を用いている。この基板材料

は、2.5~50 μm の間では全く吸収が認められなかった。一方、紫外、可視、近赤外域測定用には、紫外光を比較的透過しやすい熔融石英基板を使用している。石英基板は 190~220 nm 付近に弱い吸収帯を持つが、これについてはデータ処理の際補正を行なっている。また測定は温度依存性の実験を除いて、すべて室温で行なった。

3.2.2 吸収係数の算定法

光の透過率より吸収係数を算定することができる。こ

こでは、この吸収係数の算定法につい



て少し定量的に考察しておく。透

過光については、膜の表面、膜と基

板および基板と空気との間での反

射を考慮しなければならない。図

のように界面での反射率をそれぞ

れ R_1, R_2, R_3 とすると

図5 垂直入射光をわかりやすく図示したものの。

$$R_1 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad R_2 = \left(\frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \right)^2$$

$$R_3 = \left(\frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right)^2 \quad \dots \dots \dots (8)$$

ここで n_1, n_2, n_3 は各々空気, WO_3 , 基板の屈折率である。次に、全透過率が図5に示すように主に一次, 二次, 三次の透過率 T_1, T_2, T_3 によって決定されると仮定すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 T_1 &= (1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)e^{-\alpha d} \\
 T_2 &= (1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)R_1R_2e^{-3\alpha d} \\
 T_3 &= (1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)R_2R_3e^{-\alpha d} \\
 &\dots\dots\dots (9)
 \end{aligned}$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \dots\dots\dots (10)$$

ここで α および d は、各々 WO_3 の吸収係数および膜厚である。吸収がない波長領域では、 $\alpha \approx 0$ として (9) 式は、

$$\begin{aligned}
 T_1 &= (1-R_1)(1-R_2)(1-R_3) \\
 T_2 &= (1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)R_1R_2 \\
 T_3 &= (1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)R_2R_3 \\
 &\dots\dots\dots (11)
 \end{aligned}$$

ここで、これらの値を算定する。500 nm での WO_3 の屈折率は、 $n_2=2.2$ (後述する本研究の屈折率の測定から), また、ガラス基板の屈折率を $n_3=1.5$, 空気の屈折率を

$n_1=1.0$ と仮定すると

$$R_1=0.41 \quad , \quad R_2=0.036 \quad , \quad R_3=0.04 \quad \dots (12)$$

$$T_1=0.795 \quad , \quad T_2=0.004 \quad , \quad T_3=0.001$$

$$\therefore T = 0.800 \quad \dots (13)$$

一方、R. Tsu ら⁶¹⁾ による全透過率の式

$$T = \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)\exp(-\alpha d)}{(1-R_2R_3)\left[1-(R_1R_2+R_1R_3(1-R_2)^2)\exp(-2\alpha d)\right]} \quad \dots (14)$$

を用いて同様な操作を行なうと

$$T = 0.804 \quad \dots (15)$$

を得る。

(13) および (15) は共に透過率約 80 % を示しており、この値は実験的に得られた吸収スペクトルの絶対値と一致している。したがって、膜中の吸収が存在しない時の吸収スペクトルの絶対値の上限を示しているものと考えてもさしつかえない。この様子を図6に示す。

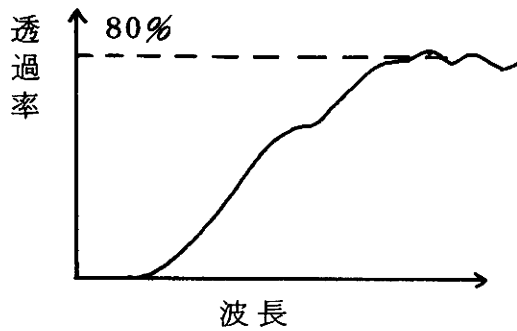


図6 透過率の波長依存性の模式図。
長波長域で一定値80%になる。

次に、(14)式において

$$1 \gg (R_1 R_2 + R_1 R_3 (1 - R_2)^2) \exp(-2\alpha d)$$

と仮定すると、

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{1 - R_2 R_3} \exp(-\alpha d)$$

$$= T_0 \exp(-\alpha d)$$

$$\therefore \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{T_0}{T} \quad \dots \dots \dots (16)$$

となる。

ここで、 $T_0 = 0.80$ であるから

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{0.80}{T} \quad \dots \dots \dots (17)$$

を得る。

この (17) 式が、膜中で光が吸収される時その透過率 T と吸収係数 α を関係づけるものである。ただし透過率 T の高い場合には近似度が低くなる。この (17) 式により、基礎吸収端領域におけるすべてのエネルギーに対する吸収係数を見積ることができる。

一方、近赤外吸収帯においては吸収係数のかわりに光学密度 (optical density, O.D) を用いたので、ここに吸収係数との関係を導いておく。O.D を求める式は次のように与えられる。

$$O.D = \log_{10} \frac{T_0}{T} = \log_{10} \frac{0.80}{T} \dots (18)$$

(17) , (18) 式より

$$\alpha d = 2.303 \times (O.D) \dots (19)$$

次に、ここで吸収係数 α の実験的誤差について考察しておく必要がある。(16) 式を変形すると、

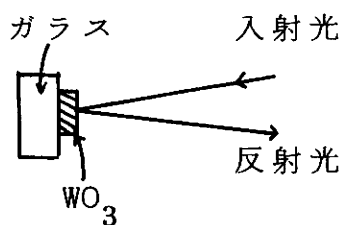
$$\alpha d = \ln T_0 + \ln \frac{1}{T} \dots (20)$$

ここで T_0 の値は、膜の屈折率によって変化する。後述するように、屈折率の波長依存性の実験から酸化タングステンの屈折率は 2.1~2.5 の間である。それゆえ、 $n=2.1$ の

時 $\ln T_0 = -0.269$, $n=2.5$ で $\ln T_0 = -0.407$ であるから、 $\ln T_0$ の誤差は $0.407 - 0.269 = 0.138$ となる。本研究においては、吸収スペクトルの透過率 T を10%以下の領域のみ用いているので $\ln(1/T) \geq 2.30$ となり、 $\ln T_0$ の誤差 0.138 と比較することにより、 αd の実験的誤差は6%以下に押えられているものと解釈してよいことがわかる。

3.3 節 反射率測定法

アモルファス酸化タングステン膜の表面反射率は、着色にともない膜中にイオンが注入されるため、着色により変化する可能性が考えられる。後述するように、近赤外吸収帯のスペクトルの形を正確に求めるためには、この反射率の変化の程度を評価しておく必要がある。



測定方法は模式的に図7に示す。分光された光は、試料に入射した後試料から反射される。この反射光を測定することにより、図7 反射測定系の模式図。 広いエネルギー範囲にわたって

膜の反射率を決定することができる。最初、*virgin film* に対して反射率測定を行ない、前節で述べた吸収測定結果から得られる値と比較することにより、*virgin film* の反射率の絶対値を決定する。次に、着色させた膜について同

様な方法で測定を行ない、*virgin film* の絶対値と着色膜の反射率とを比較することにより、着色膜の反射率の絶対値を見積ることができる。実験には、膜厚 $1\mu\text{m}$ と $2.5\mu\text{m}$ の試料を用い着色の濃さは、光学密度で $1.0\sim 3.0$ までの数種類の濃度で測定を行なった。着色に用いた電解液は硫酸水溶液で、注入陽イオンは H^+ イオンである。

3.4 節 着消色方法

酸化タングステン薄膜は、電気化学的に着消色させることができる。透明導電膜として SnO_2 をコートした石英ガラス基板上に酸化タングステンを真空蒸着する。これを電解液のプールの中に入れ、透明導電膜と対向電極との間に、透明導電膜が負になるように直流電圧 1.0 V を印加して着色させる。消色は逆電圧の印加により行なった。電圧印加時間の長さにより、種々の着色濃度を得ることができる。対向電極には透明電極または金を用いた。電解液は 2 種類準備した。1 つは 1 規定 H_2SO_4 —グリセリン混合溶液であり、他の 1 つは 1 M—過塩素酸リチウム (LiClO_4)—プロピレンカルボナート (PC) である。前者は着色にともない H^+ イオンを、後者は Li^+ イオンを酸化タングステン膜中に供給するものである。以後、これらを各々 H^+ 電解液、 Li^+ 電解液と呼ぶことにする。 H^+ 電解液は、1 N—

H_2SO_4 10 cc グリセリン 40 cc の割合で混合したものである。一方、 Li^+ 電解液は水分を除去するため、過塩素酸リチウム (LiClO_4) を空气中 100 °C で 10 時間乾燥させた後、同じく 100 °C で 3 時間乾燥させたプロピレンカルボナート (PC) に溶解させることにより得た。この操作により Li^+ 電解液内での水分の含有量は、無視してさしつかえないものと思われる。しかしながら、蒸着膜中には水分が含まれていることは、考慮しておく必要がある。

図 8 には、着色濃度の時間依存性を測定できるように対向電極にも SnO_2 を用い、電解液をスペーサーを用いて封入したサンドイッチ型のセル構造およびその電圧—電流の測定回路を示す。ここでは、電解液として H^+ 電解液を用いている。図 9 には、印加電圧特性と光透過度の関係を示してある。光透過度は近赤外吸収スペクトルのピークに対応した 913 nm で測定している。直流電圧 0.1 V が、酸化タングステン側の SnO_2 が負になるように印加されると膜は着色し、光の透過度が減少する。逆に、消色電圧を印加すると急速に光透過度は回復してくる。この電圧—光透過度特性は、測定上の都合により低電圧で長時間かけて行なったものであるが、1 秒程度で着消色を行なわせることが可能である。図 10 には、このような方法で着色させた素子を消色状態と比較して示す。

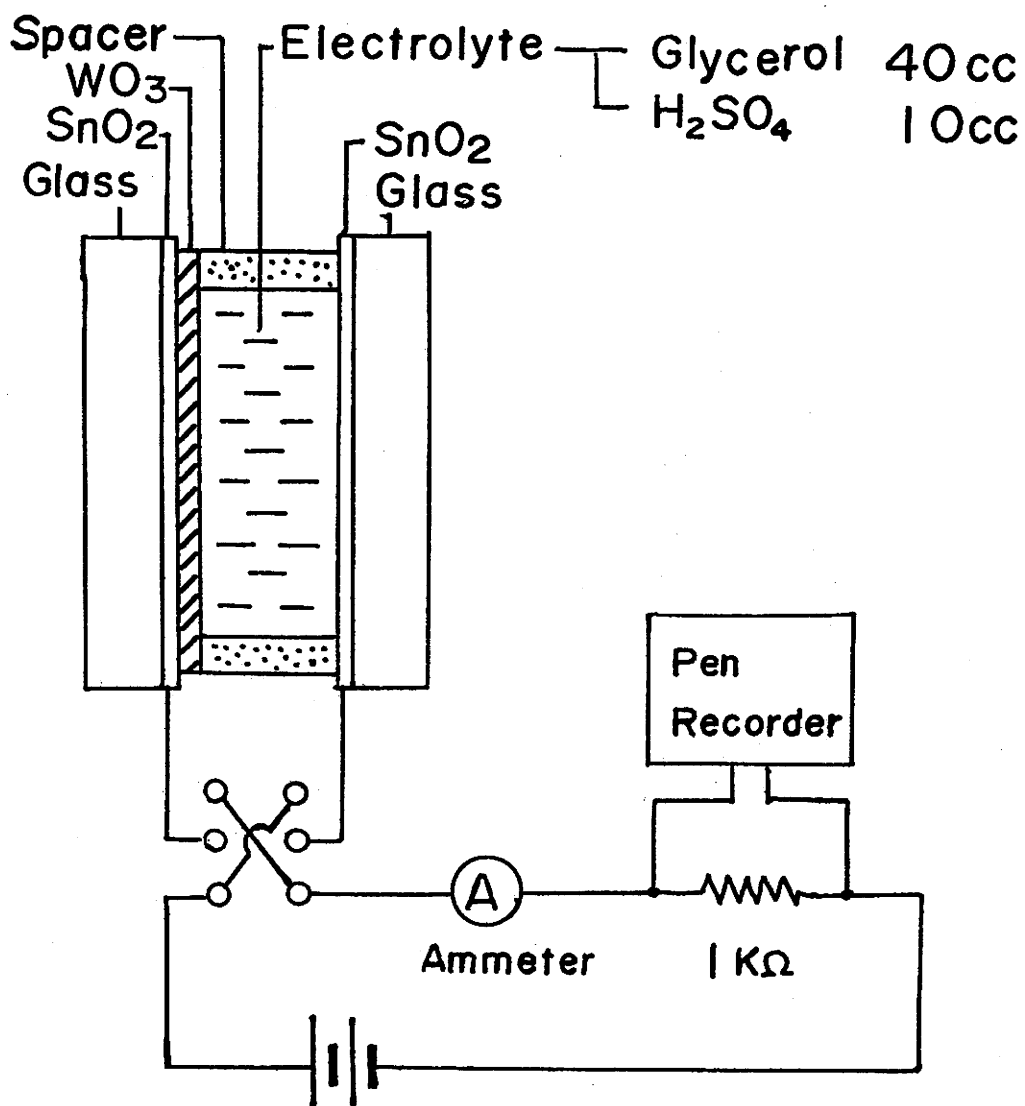


図8 アモルファス酸化タングステン素子の
サンドイッチ型セル構造。
光透過測定用に、対向電極にも透明電
極を用いている。

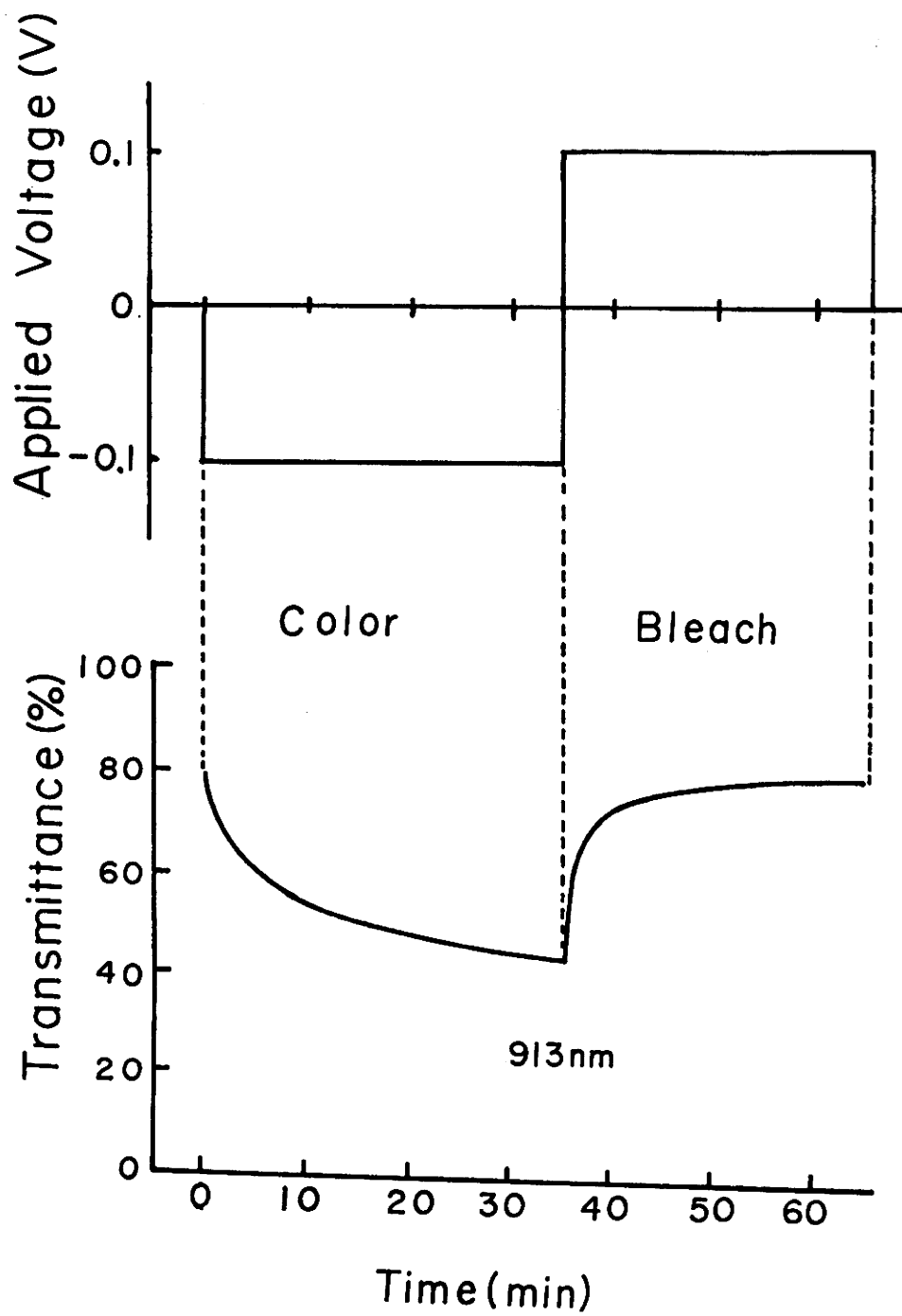
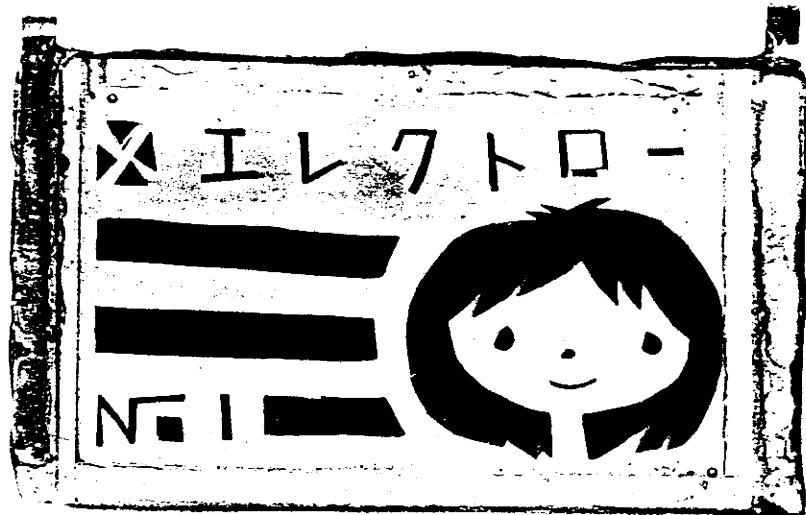
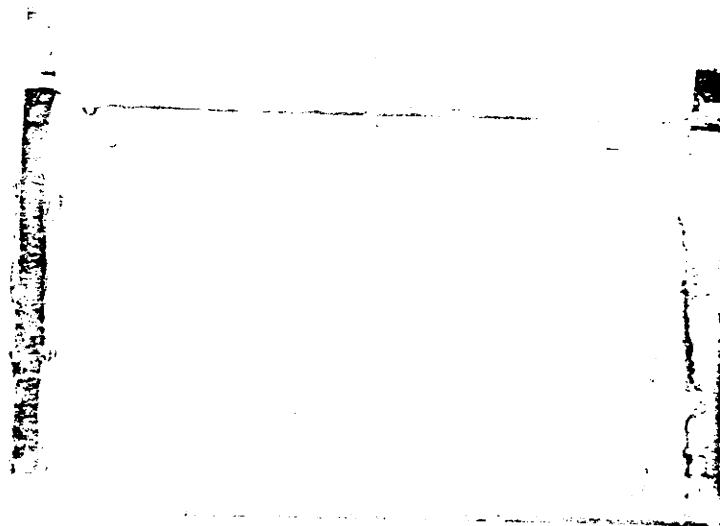


图9 印加电压—光透过度特性



Color



Bleach

図10 着色—消色状態の対比図。
上が着色 下が消色に対応
している。

第 4 章 実験結果と考察

4.1 節 X 線回折

一般に室温で真空蒸着された酸化タングステン薄膜はアモルファス状態であり、このアモルファス性が膜の着消色現象に大きな役割を担っているものと考えられている。本研究で作成した酸化タングステン膜についても、アモルファス状態であるかどうか確認する意味で X 線回折実験 (diffractometer 法) を行なった。測定には、新型 X 線回折装置 (理学ガイガーフレックス RAD) を用い、Cu K α 線 (1.5418 Å) を使用した。管電圧 30 KV, 管電流 15 mA, 走査速度 2°/min. 時定数 1 秒, チャート速度 20 mm/min. である。

図 11-1 に、蒸着源としての WO₃ 粉末試料 (99.99 %) の X 線回折結果を示す。この結果は、単斜晶系 (monoclinic) 構造 WO₃ の場合に合致しており、回折面は図中に示してある。図 11-2 には、真空蒸着膜を空气中 300 °C で 3 時間アニーリングした後の X 線回折結果を示している。膜厚は 0.3 μm である。この図には主に 4 つのピークが観測されており、これらは、図 11-1 の (200), (220), (140), (14 $\bar{1}$) の回折面にそれぞれ対応している。このことから、300 °C でアニーリングした膜は結晶化を起こしているものと解釈で

きる。一方図11-3には、*virgin film*のX線回折結果を示す。真空蒸着法では $2.5\ \mu\text{m}$ より厚い膜の作成が困難であるため、約20枚の蒸着膜より採取した酸化タングステン膜をプレスして、約 $100\ \mu\text{m}$ の厚さにして用いた。質量吸収係数を用いた計算を行なうと約 $30\ \mu\text{m}$ で入射X線強度は、90%以上減衰する結果が得られており、 $100\ \mu\text{m}$ の厚さではガラス基板の効果を考慮しなくてもよいものと思われる。図11-3には、酸化タングステンによる2つのブロードなスペクトルが観測される。また図中の小さなピークは、同一の操作を繰り返しても同じ位置には存在せずランダムに発生しており、これは雑音によるものと解釈できる。このことから、*virgin film*はこのようなX線回折の実験からは、アモルファス状態にあるものと考えられる。

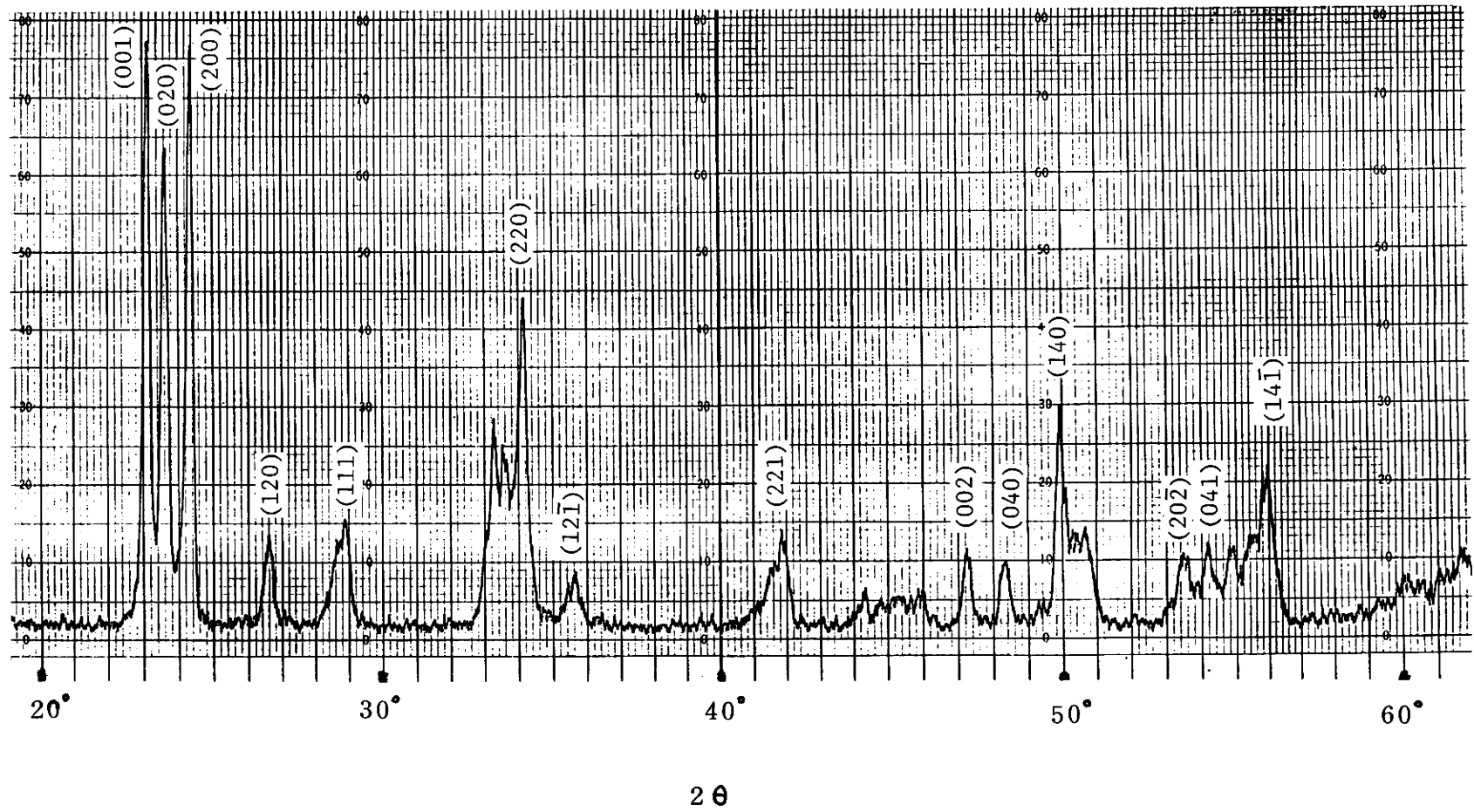


図11-1 真空蒸着源 WO_3 粉末試料 (99.99%) の X 線回折結果。

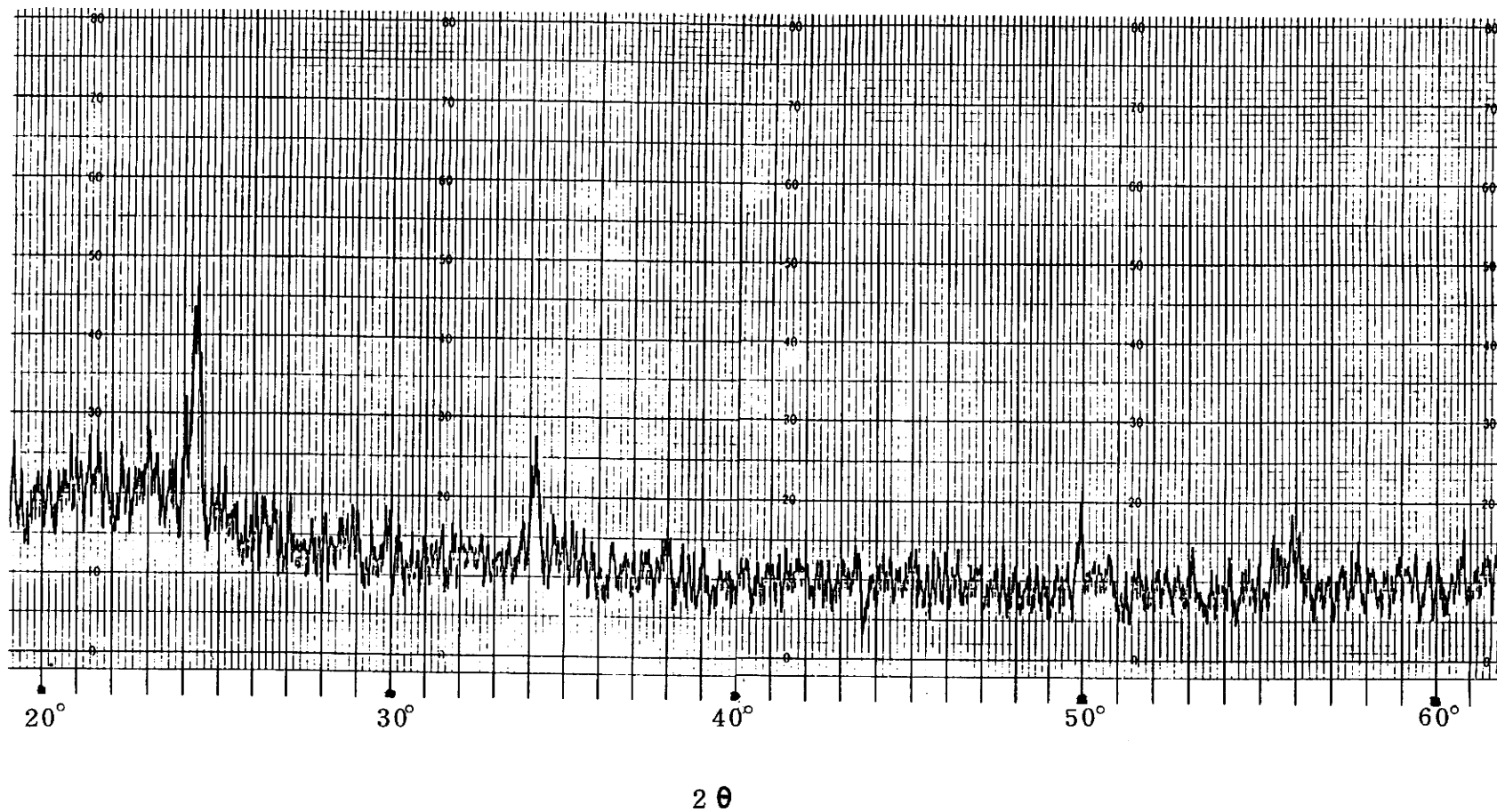


図 11—2 真空蒸着膜を空气中 300 °C で 3 時間アニーリングした後の X 線回折結果。
膜厚は、0.3 μm である。

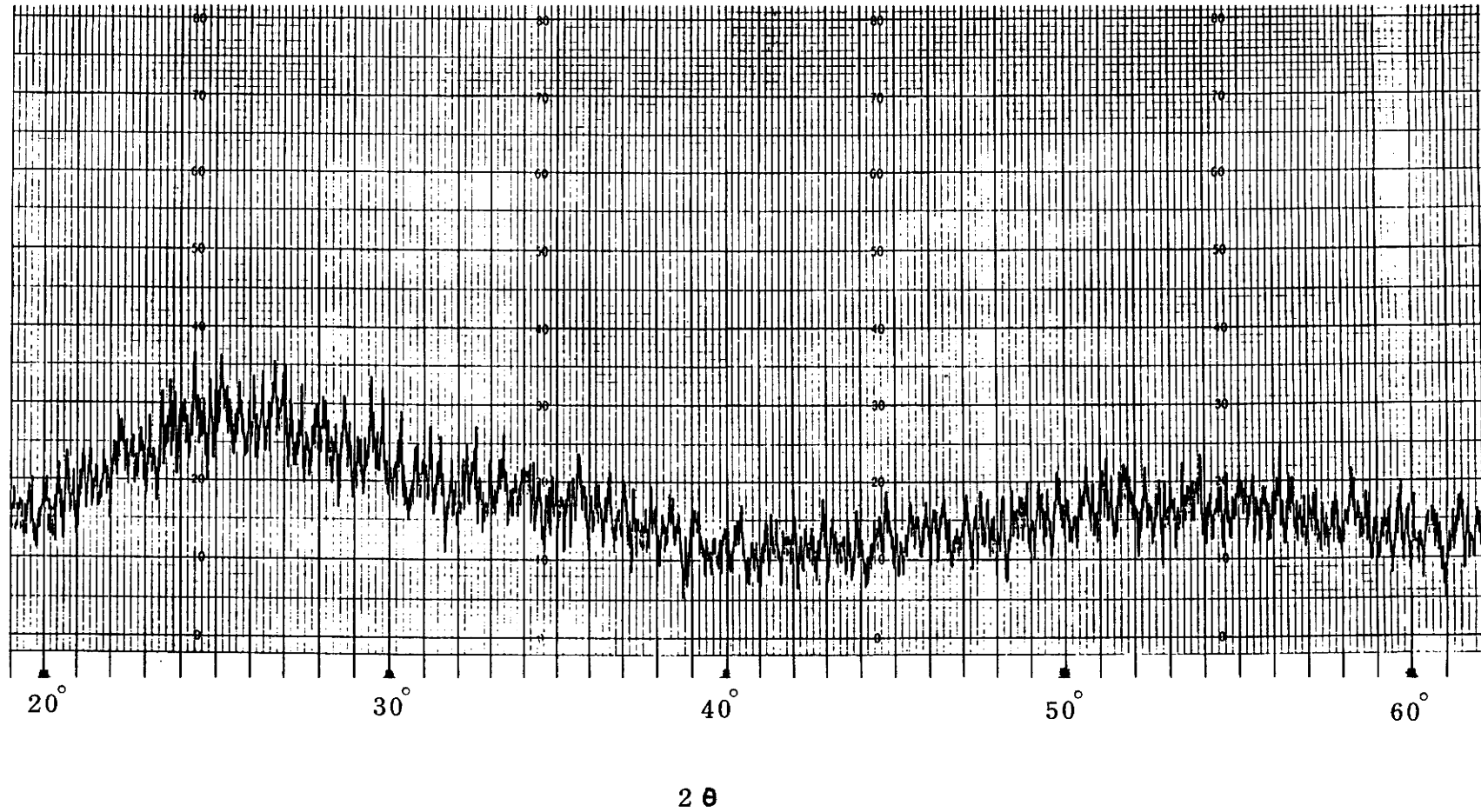


図11-3 Virgin film の X 線回折結果。
試料の厚さは、約 $100\ \mu\text{m}$ である。

4.2 屈折率の評価

アモルファス酸化タングステンの屈折率に関する報告は、著者の知るかぎり現在までに S.K.Deb³⁰⁾, J.P.Randin³⁵⁾ B.W.Faughnan³⁴⁾ の 3 件あるのみである。Deb は、蒸着真空度が 1.3×10^{-3} Pa で 2.2, Randin は、 2.6×10^{-2} Pa で 2.06 ± 0.08 と報告している。また Faughnan らは 2.6 と報告している。しかしながら結晶酸化タングステンの屈折率は、Sawada ら⁶²⁾ により 2.5 と報告されている。したがって Faughnan の値は結晶の値より大きく、信頼度の低いものと思われる。このように、研究者により屈折率の値が異なっているのは、膜の作成条件,作成装置等の相異に起因しているものと思われる。この屈折率は、膜の特性を決めている重要なパラメータの 1 つであり、本研究で作成した膜の屈折率も後の 4.3.3 で述べる packing density と共にその値を評価しておく必要がある。前述したように本研究で用いた酸化タングステン薄膜は、真空度が 1.3×10^{-3} Pa で蒸着したものをを用いている。

屈折率は、酸化タングステン膜の透過光の干渉縞の位置から、次の Bragg の公式を用いて算出することができる。

$$2nd = m\lambda \quad \dots \dots (21)$$

ここで n は屈折率, d は膜厚, m は干渉縞の順番を示す整数, λ は干渉縞のピークの波長である。

図12には、横軸に整数 m , 縦軸に波長の逆数をとってあり、曲線上のデータのプロット点が干渉縞のピーク位置を示している。ここには $0.5, 0.63, 1.3$ および $1.65 \mu\text{m}$ の4種類の異なった膜厚でのデータを示してある。ここで直線からの測定値のずれは屈折率の分散を表わしている。

図13には、図12から求めた m および λ と (21) 式を組み合わせ得られる屈折率の波長依存性を示す。長波長側でほぼ一定値になり、その値は 2.08 ± 0.04 と見積ることができる。これは、前述した結晶の場合の屈折率 2.5 の約 83% である。このことは、真空蒸着した膜中には多数の void が存在していることを示唆している。

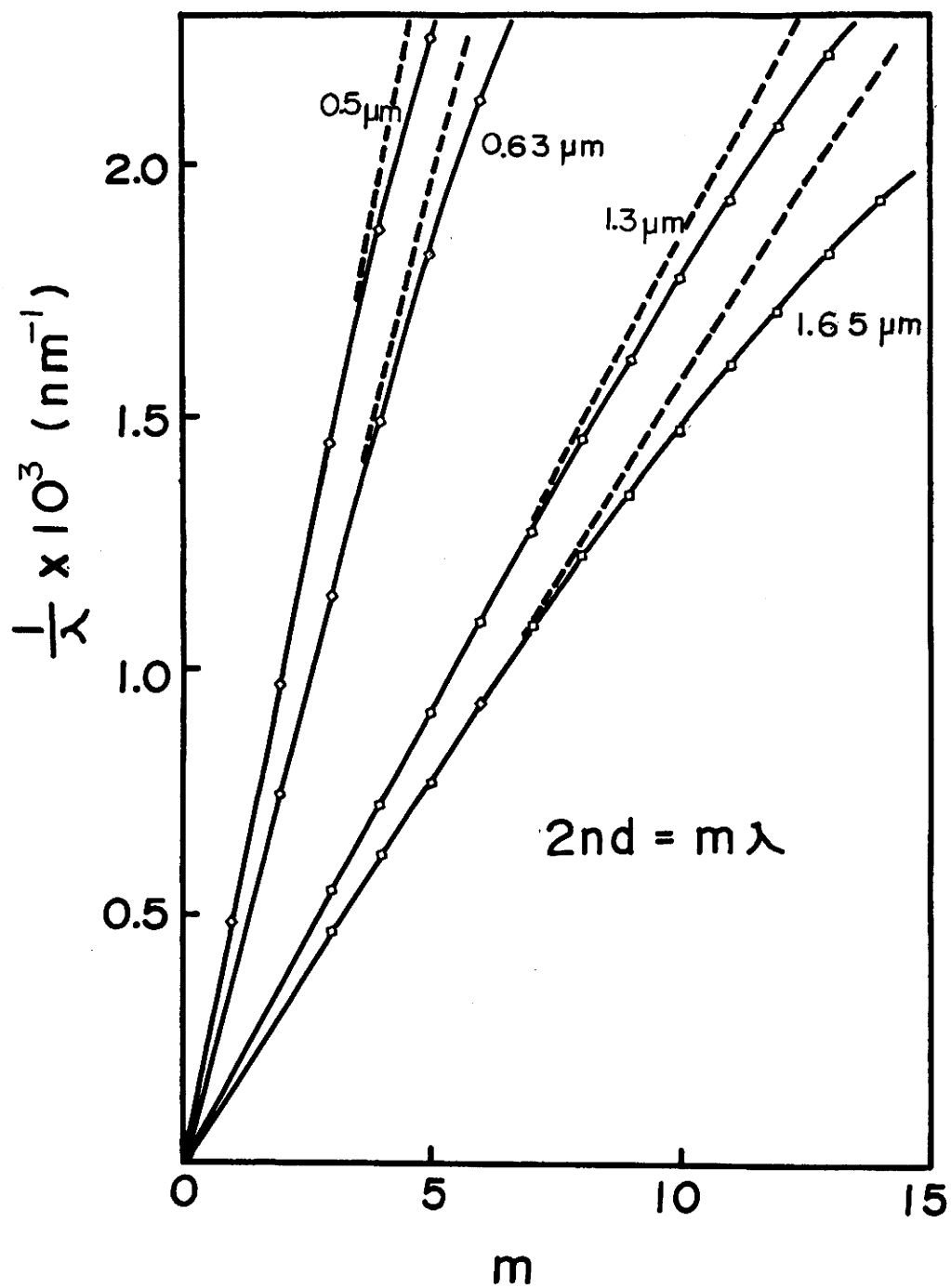


図12 Bragg の式をプロットした図。
直線からのずれが屈折率の分散を示している。

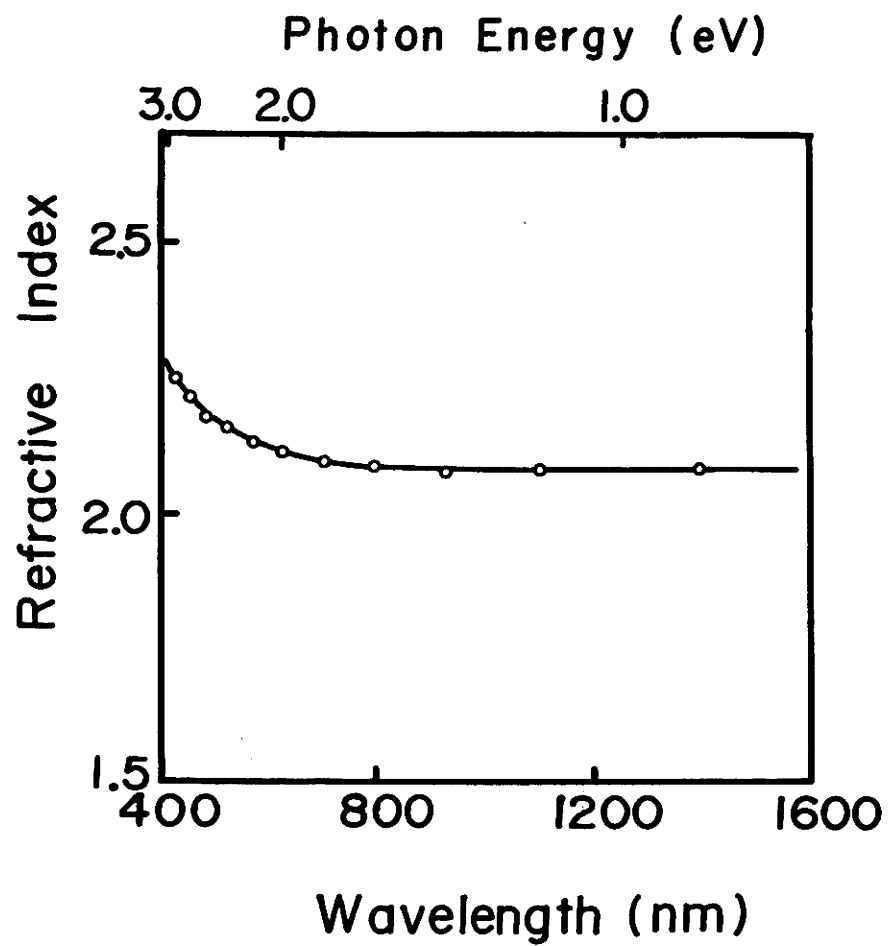


図13 屈折率の波長依存性。
 長波長域で 2.08 ± 0.04
 である。

4.3 節 基礎吸収端の性質

この節では、アモルフアス酸化タングステンの基礎吸収端について述べる。著者の知るかぎりでは、基礎吸収端に関しては現在までに Deb³⁰⁾ による報告が 1 編あるのみである。この基礎吸収端領域の研究からは、膜の特性に関する多くの情報を得ることができるにもかかわらず、現在まで全くと言ってもよいほど研究がなされておらず、直接膜を青く着色させる原因である近赤外吸収帯のみが注目されているのが現状である。前述したように、エレクトロクロミックデバイスに用いられる酸化タングステンはアモルフアス状態であり、そのふるまいに関しては未知な点が多く残されている。それゆえ、膜の特性を評価するパラメータを 1 つずつ押えていくことが要求される。この基礎吸収端領域における研究は、このような観点から行なったものである。以下 4.3.1 ではアモルフアス半導体に一般に観測される性質について述べる。4.3.2 では virgin film の基礎吸収端について述べ、4.3.3 では膜の作成条件による評価、4.3.4 では膜のアニーリング効果について述べ、4.3.5 では吸収端領域の温度依存性について議論を行なう。

4.3.1 アモルファス半導体の 基礎吸収端の一般的性質

アモルファス半導体の場合、結晶半導体のような長距離秩序性は存在しないが、短距離秩序性は保たれていると言われている。このためアモルファス半導体にも結晶と同じくエネルギーバンドの概念を適用することが可能で、内部の無秩序性のためバンドのすそが少し乱れたものと考えられている。

アモルファス半導体の基礎吸収端における一般的性質は、多くの研究者¹³⁾によりテトラヘドラル系およびカルコゲナイド系アモルファス半導体を中心に活発に研究が進められてきており、現在までに明らかになっている事実も少なくない。本研究に用いる酸化タングステンもアモルファス材料であり、これら一般のアモルファス半導体で観測される事がらが、酸化タングステンの場合にも適用できるかどうか興味ある問題である。ここでは、これらの中で本研究に関係あると思われる高エネルギー側での非直接遷移に関するものと Urbach tail の領域とに関して、簡単に記述する。

4.3.1.1 非直接遷移

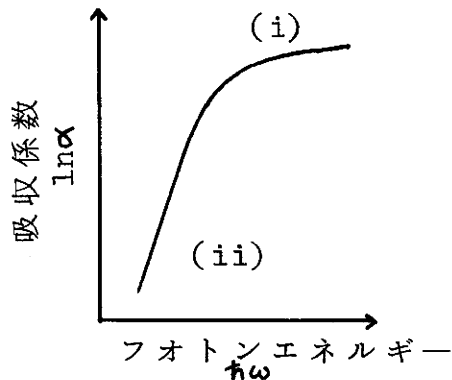


図14 吸収端領域における
吸収係数の $\hbar\omega$ 依存性

図14は、アモルファス半導体の基礎吸収端領域の吸収スペクトルを模式的に示したものである。まず、高エネルギー側の領域(i)の部分すなわち、吸収係数が約 10^4 cm^{-1} 以上の領域を考える。

この領域は、次式で表わされる式に従って変化している。⁶⁴⁾

$$\alpha \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_g)^2 \quad \dots \dots \dots (22)$$

ここで α は吸収係数、 $\hbar \omega$ は光子エネルギー、 B は定数であり E_g は光学ギャップ(optical gap)と呼ばれる量でアモルファス半導体の禁止帯幅の定義の1つである。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る。アモルファス半導体では、格子の長距離秩序の欠如により電子の波数の概念が不明確になるので、波数ベクトルの保存則が成立しなくなると考えられる。従って、アモルファス半導体でのこの型のバンド間遷移は非直接遷移と呼ばれる。(22)式は、伝導帯と価電子帯の

状態密度がエネルギーの $1/2$ 乗に比例すると仮定して遷移確率を計算することにより導かれる。詳細は、付録 4 に譲ることとする。

4.3.1.2 Urbach 則

図 14 の領域 (ii) の部分、すなわち吸収係数が約 10^4 cm^{-1} 以下の領域では、光子エネルギー $\hbar\omega$ に対して吸収係数 α が指数関数的に減少する。

$$\alpha = \alpha'_0 \exp \left\{ -\frac{\beta}{kT} (\hbar\omega_0 - \hbar\omega) \right\} \quad \dots (23)$$

ここで、 α'_0, β は定数、 T は絶対温度である。この性質は、1953 年 Urbach⁶⁵⁾ により最初アルカリハライドで観測されたもので、Urbach 則と呼ばれこの領域を Urbach tail と呼ぶ。

この指数関数部分の物理的発生原因については、不明確な点が多く現在明らかな説明は与えられていないが、以下のような提案がなされている。

i) エキシトンと格子振動との相互作用によるもの。これは、Toyozawa^{66) 67)} によるものでエキシトンの吸収線が格子振動との相互作用により、指数関数型の吸収端を

作るといふもので、アルカリハライドの場合をよく説明している。

ii) 吸収端の電界の存在による広がりによるもの。
すなわち、Franz-Keldysh 効果⁶⁸⁾⁶⁹⁾ によって、吸収端の波動関数が禁止帯中へしみ出し、低エネルギー側での吸収が増大するとするものである。この電界は内部的なものであり、帯電した欠陥や不純物状態、密度のゆらぎ、LO フォノン、長距離秩序の欠如による空間的ゆらぎなどによって生じているものと考えられる。

iii) エキシトン吸収線の内部電界による広がりによるもの。

これは、Dow と Redfield⁷⁰⁾ によるもので、彼らの計算によればエキシトン遷移による吸収線には指数関数部分が生じ、電界の増大と共に勾配が減少することを示している。

iV) 非局在状態と禁止帯中へすそを引く局在状態との間の遷移によるもの。

これは、Tauc ら⁷¹⁾ によるもので局在状態の密度分布をエネルギーに対して指数関数的に減少すると仮定した場合に、その間での遷移による吸収が指数関数型になるとするものである。しかし、結晶半導体においても同様な指数関数部分が存在することから、このような局在状態の反映と

考えることは困難であろう。

以上のような提案があるが、現在明確な結論は得られていない。Olley⁷²⁾ は、アモルファス As_2Se_3 を heavy イオンで照射すると disorder が増加し、Urbach edge の勾配が減少することを見出した。その後、試料をアニーリングすると再び勾配が増加することを報告している。これらのことから、Urbach tail の勾配は、物質内部にある何らかの無秩序性（たとえば dangling bond や void 等）によって作られる内部電場と関係しているものと考えられる。

一方、結晶半導体や誘電体では、直線の傾き β/kT の値は絶対温度に逆比例して変化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。しかしながら、多くのアモルファス半導体においては、直線部分の勾配 β/kT の値は温度にほとんど依存しないことが知られている。これはアモルファスの場合、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、測定温度によって作られ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。以上のことから、アモルファス半導体の場合には、式 (23) は $\beta/kT = P$ (定数) として次式のように書かれるべきである。

$$\alpha = \alpha_0 \exp(P \cdot \hbar\omega) \quad \dots \dots \dots (24)$$

したがって、Urbach tail の勾配 β の値が小さい程、原子配列などの規則度が低下しており乱れの多い状態にあると考えるよい。

4.3.2 Virgin film の基礎吸収端

図 15 に、基礎吸収端近傍における吸収係数のフットンエネルギー依存性を示す。この図は、0.05, 0.11, 0.25, 0.63, 1.31, 1.65, 2.5 μm の 7 種類の異なった膜厚を持つ試料の透過率のデータから得られたもので、3.2.2 で述べたように透過率 10 % 以下のデータを用い、かつ表面反射に対して補正されている。吸収係数が 10^4 cm^{-1} 以下の領域では式(24) で表わされる Urbach tail が観測される。真空蒸着法では 2.5 μm より厚い膜の作成が困難であり、図に示す範囲より低い吸収係数を正確に求めることができなかった。したがって、Urbach tail の始まりである約 10^4 cm^{-1} の吸収係数の勾配から β の値を見積ると 9.1 eV^{-1} である。この値は、Deb³⁰⁾ によって報告された 5.6 eV^{-1} よりかなり大きな値である。4.3.1.2 に述べたように、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、勾配 β は一般的にアモルファス材料の無秩序性の程度を表わしているものと考えられる。したがって、Deb によ

って報告された膜よりも本研究で作成した膜の方が、かなり秩序性のよいものであると解釈できる。一方、吸収係数が 10^4 cm^{-1} 以上の領域に 4.3.1.1 に示した非直接遷移型の (22) 式を適用したのが 図16 である。横軸に光子エネルギー縦軸に $(\alpha n \omega)^{1/2}$ を示している。データがよく直線に乗っていることから、この吸収係数の領域は非直接遷移型の吸収特性によって十分解釈することができるものと思われる。

Optical gap E_g の値は、破線で示すように直線の外挿値から $(\alpha n \omega)^{1/2} = 0$ の点として与えられ、 E_g の値は 3.41 eV と見積ることができる。この値もまた Deb によって報告された 3.25 eV の値よりかなり大きな値となっている。また、Salje¹⁸⁾ による結晶酸化タングステンの optical gap は 2.8 eV であり、結晶に比べてアモルファスの場合かなり大きな optical gap を持つことを示している。また 図16 から直線の勾配 B の値は $1.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ と見積ることができる。この値は、他のアモルファス材料の値たとえば Si で $5.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ (73) As_2Te_3 で $5.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ (74) などより少し大きめの値である。

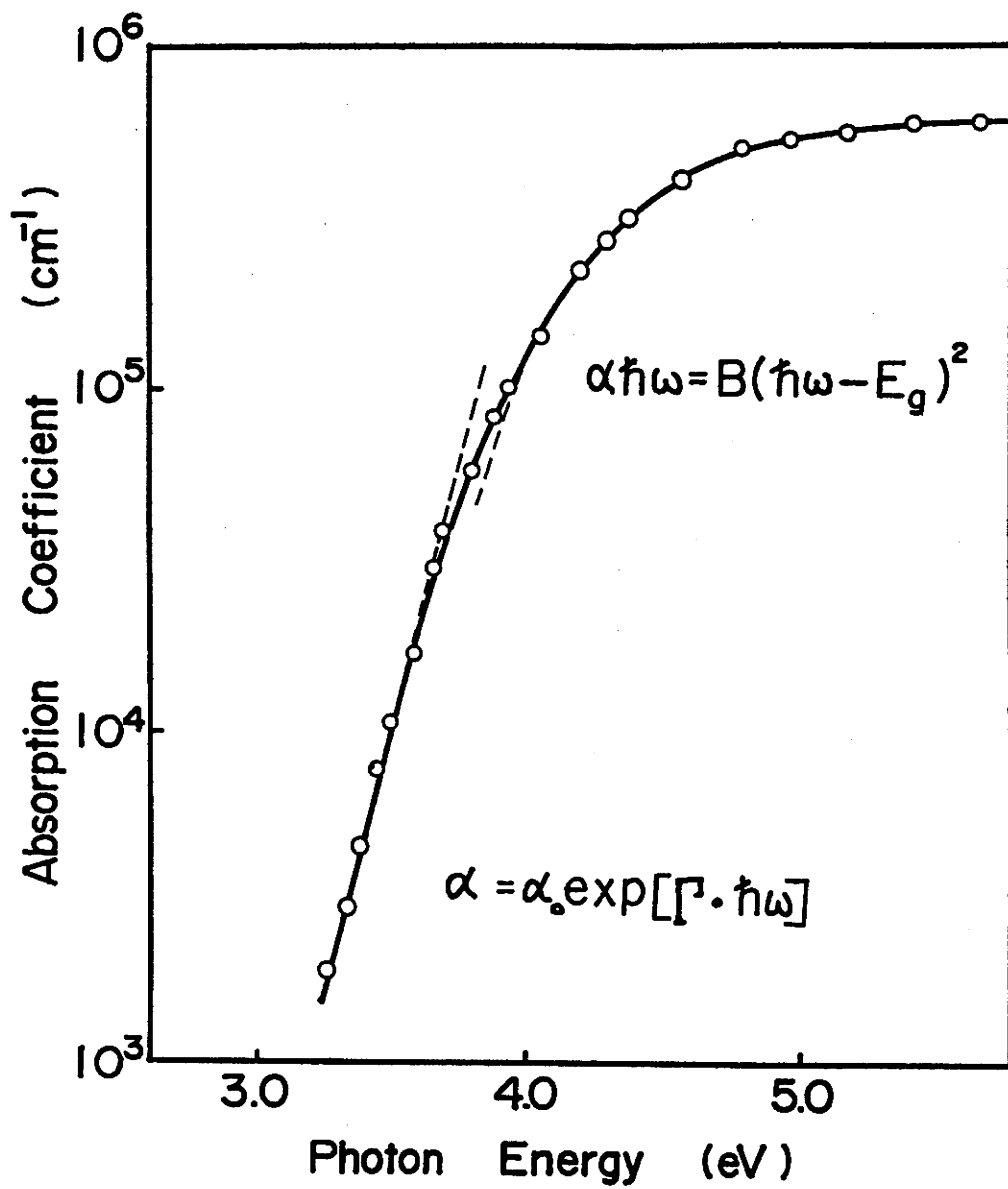


図15 吸収係数の光子エネルギー依存性。
 高エネルギー側で非直接遷移吸収, 低
 エネルギー側で Urbach tail が見られる。

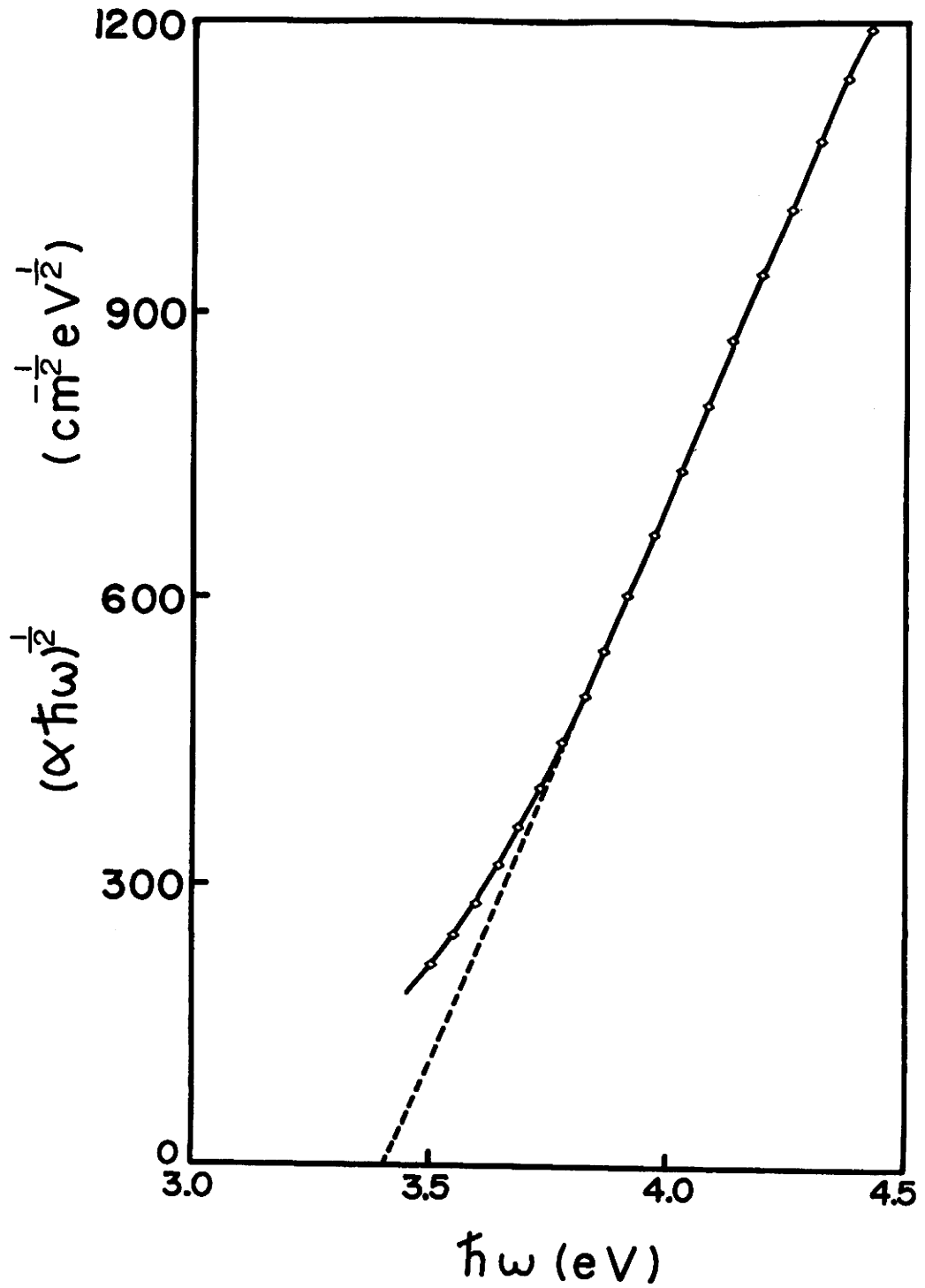


図16 非直接遷移領域における $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ の $\hbar \omega$ 依存性。直線の外挿値から E_g の値は 3.41 eV と見積られる。

4.3.3 膜の作成条件による評価

膜の性質は、その作成条件により大きく変化する可能性がある。Bahlら⁷⁵⁾は、アモルファス Si 薄膜において蒸着真空度,蒸着速度,基板温度等による膜の特性変化について詳しく報告している。しかしながらアモルファス酸化タングステン薄膜に関しては、全く報告されていない。本研究では、蒸着真空度変化による効果およびスパッタ法による膜の評価を試みた。

4.3.3.1 真空度変化

図17に、真空度 1.3×10^{-3} Pa と 1.3×10^{-1} Pa の場合の基礎吸収端領域の変化を示す。図からわかるように真空度変化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相異となって現われる。 1.3×10^{-1} Pa での吸収係数の値は、広いフォトンエネルギーの範囲にわたって 1.3×10^{-3} Pa でのものの約 84% に減少している。この吸収係数の減少効果は、packing density の相異と関係づけて考えることができる。

表1に、体積と重量の関係から算出した各々の packing density を結晶の値と比較して示す。 1.3×10^{-1} Pa での packing density 5.1 g/cm^3 は、 1.3×10^{-3} Pa での 6.0

g/cm^3 の約 85 % に減少している。この減少割合は、前
 述した吸収係数の比とよく一致している。このことは、真
 空度の変化によって膜の多孔性の程度が変化することを示
 している。なお、 1.3×10^{-3} Pa で蒸着した膜の packing
 density 6.0 g/cm^3 は、結晶の場合の 7.3 g/cm^3 の約
 83 % である。この値は 4.2 節で述べた屈折率の差（約
 83 %）とよく一致しており、膜中の多数の void の存在を
 強く示唆している。

表1 蒸着真空度変化による packing density
 の相異。

	vacuum (Pa)	packing density (g/cm^3)
evaporated film	1.3×10^{-3}	6.0
	1.3×10^{-1}	5.1
crystal	—	7.3

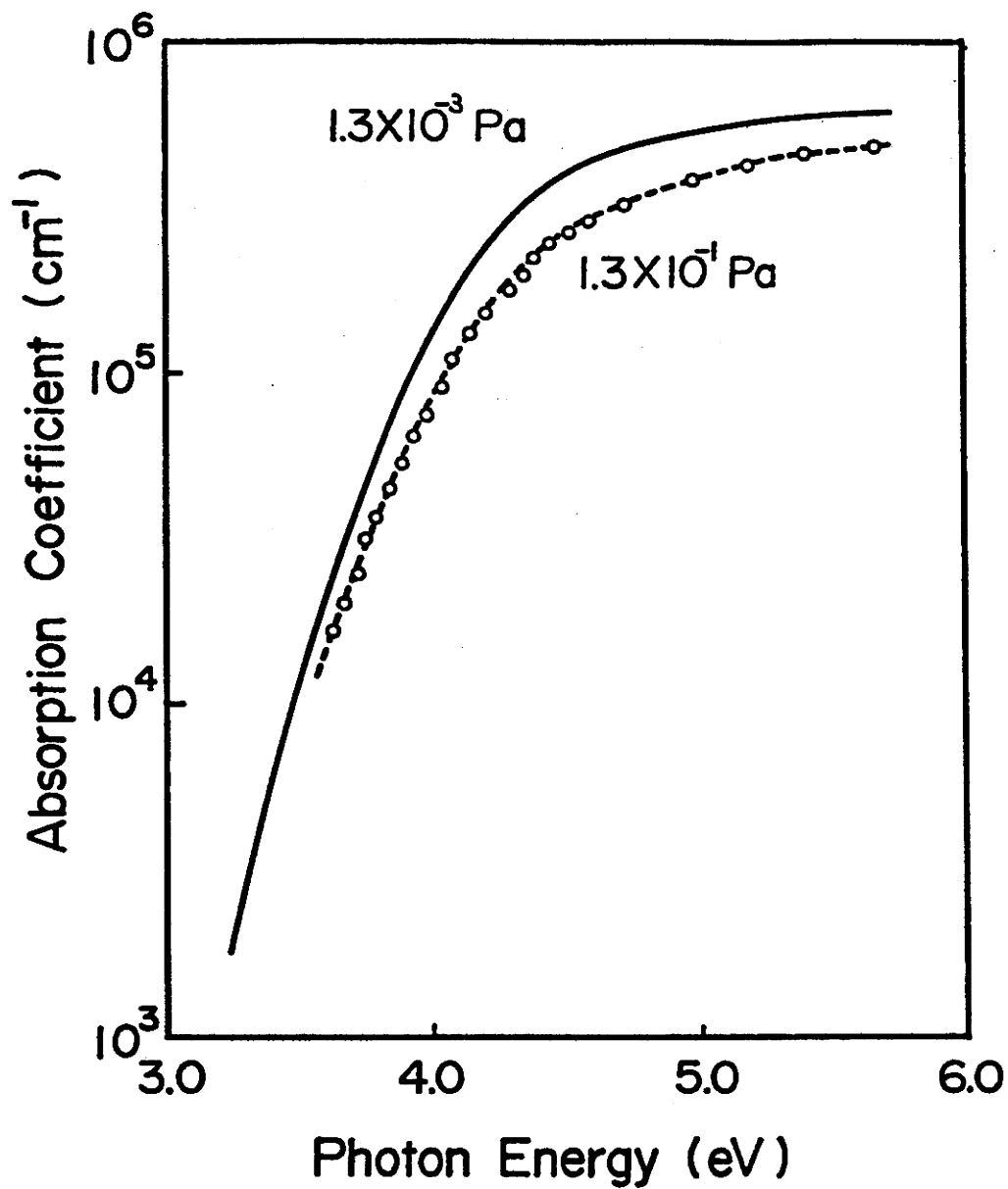


図17 蒸着真空度変化による吸収係数の相異。

4.3.3.2 スパッタ法

酸化タングステン薄膜は、スパッタ法によっても作成可能である。真空蒸着法とスパッタ法では膜の形成法が異なるので、膜の特性が変化しても不思議ではない。スパッタ法に関しては、膜中の酸素および水素量とそのエレクトロクロミック現象との関係を探るという観点から、Deneuilleら⁴⁵⁾ および Gerard ら⁷⁶⁾ により詳しく調べられている。本研究では、基礎吸収端領域における真空蒸着膜とスパッタ膜の特性変化を調べた。

図18に、2つの作成法による膜の基礎吸収端領域を比較して示す。スパッタ膜は前述したように、酸素10%を含むアルゴンふん囲気中で高周波スパッタして得たもので、*virgin film* は透明である。スパッタ膜と真空蒸着膜とでは、吸収スペクトルにかなりの変化が見られる。Urbach tail の勾配 ρ の値は 4.1 eV^{-1} であって、真空蒸着の場合の値 9.1 eV^{-1} に比して小さい。また図19には、(22)式に示した非直接遷移型のプロットを示す。この図の直線の外挿値から得られる optical gap E_g の値はスパッタ膜で 3.21 eV であって、真空蒸着膜の 3.41 eV より 0.2 eV 小さな値となっている。このようにスパッタ膜と真空蒸着

膜では、基礎吸収端領域に大きな相異が認められた。この相異の原因については、実験結果の不足および酸素、水素、アルゴンの混合比など膜作成時に多くのパラメータがあるため、統一的な結論を出すのは現在の所困難である。しかしながら、Urbach tail の勾配の値から見ると、スパッタ膜は比較的欠陥の多い膜を作るように思われる。

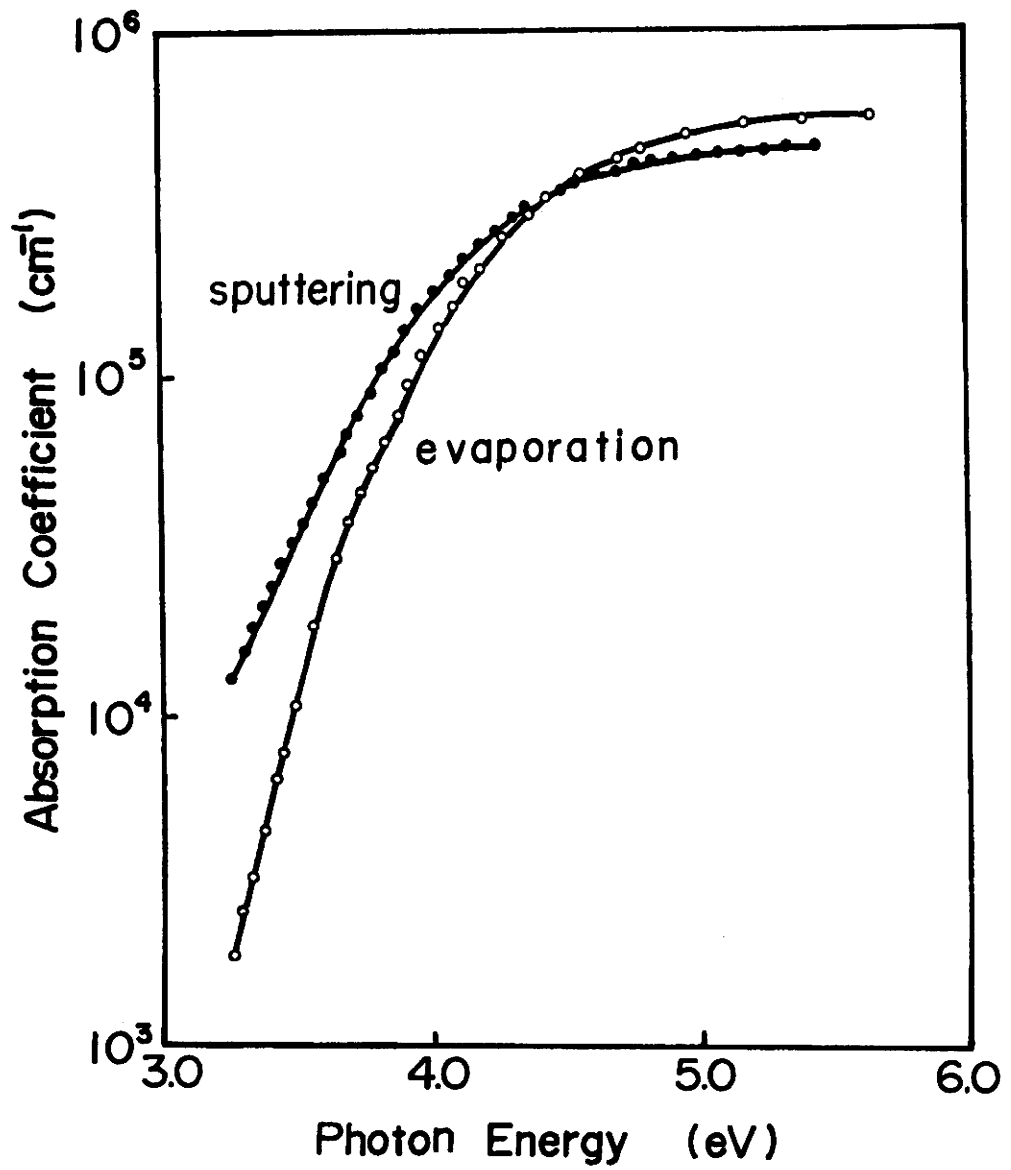


図18 真空蒸着膜とスパッタ膜との吸収係数。

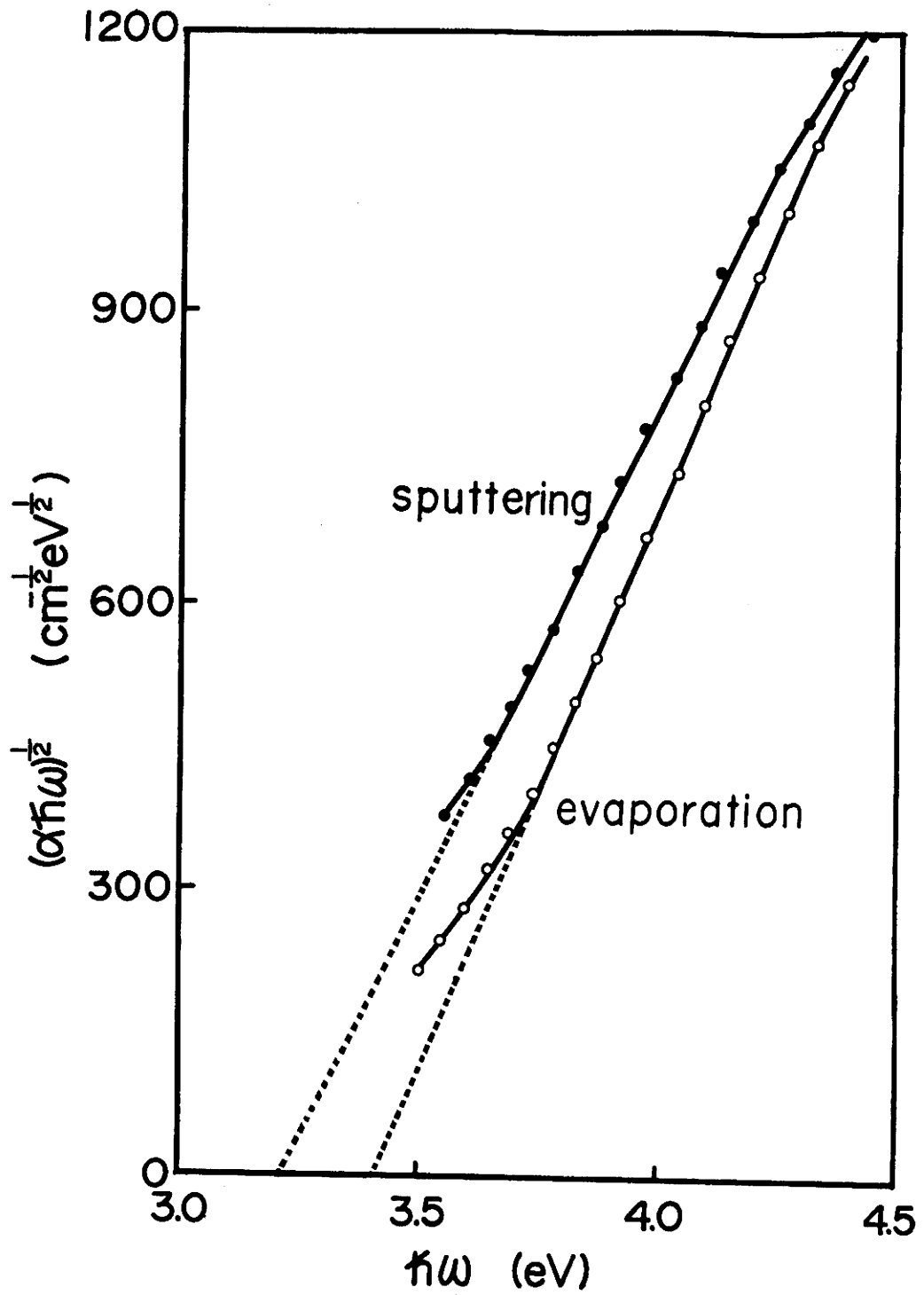


図19 非直接遷移領域における $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ の $\hbar\omega$ 依存性。 E_g はスパッタ膜で 3.21 eV である。

4.3.4 アニールリング効果

アモルファス酸化タングステンをアニールリングするとエレクトロクロミック現象を示さなくなると言われている。⁷⁷⁾⁷⁸⁾この原因については、Deneuville ら⁴⁵⁾ は赤外吸収帯のピークが低エネルギーの方向へ移動するのとの関係があると報告している。一方、エレクトロクロミック現象と水分とは密接な関係があると言われており、アニールリングにより膜中の水分が失なわれることと関係している可能性もある。本研究は、アモルファス膜をアニールリングすることにより基礎吸収端領域の吸収係数が、どのように変化していくかを明らかにすることを目的としたものである。現在まで、この領域におけるアニールリング効果については全く報告がなく、本研究が最初のものである。

アニールリングは、空气中 100,200,300 °C で各々 3 時間行なった。図 20 に、光子エネルギーの関数としての virgin film と 100,200,300 °C でアニールリングした膜の基礎吸収端領域の吸収係数を示す。吸収スペクトルは、表面反射に対して補正されている。アニールリング温度の増大にともない吸収係数の増加が認められる。吸収係数が、 10^4 cm^{-1} 以下の領域からは、アニールリング温度の上昇にともない Urbach tail の勾配は緩かになっている。この勾

表2 Urbach tail の勾配 Γ の
アニーリング温度依存性。

annealed temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Γ (eV^{-1})
virgin	9.1
100	5.2
200	5.1
300	2.9

配の値 Γ を表2 に示す。表から明らかなように、100 $^{\circ}\text{C}$ のアニーリングで勾配 Γ の値は大きく変化する。しかし、200 $^{\circ}\text{C}$ でのアニーリングにおいては、100 $^{\circ}\text{C}$ の場合と比較してほとんど変化が見られない。

一方、吸収係数が 10^4 cm^{-1} 以上の領域では、前述した非直接遷移型の (22) 式に従って変化する。図21 には、光子エネルギーの関数としての $(\alpha h\nu)^{1/2}$ のプロットを示す。300 $^{\circ}\text{C}$ でアニールした膜は、(22) 式に乗らないため省略してある。どれもよく直線に乗っており、その外挿値から得られる optical gap E_g の値を表3 に示す。この結果からわかることは、アニーリングにより optical gap は低エネルギーの方向へ移動しており、Urbach tail

表3 optical gap E_g のアニーリング
温度依存性

annealed temp. ($^{\circ}\text{C}$)	E_g (eV)
virgin	3.41
100	3.31
200	3.27

の場合と同様に、100 $^{\circ}\text{C}$ のアニーリングで大きく変化し、200 $^{\circ}\text{C}$ のアニーリングでは 100 $^{\circ}\text{C}$ の場合と比較してそれほど大きな変化は起こしていないということである。

これらの基礎吸収端領域におけるアニーリングによる吸収係数変化は、膜中の水分と関連しているものと思われる。すなわち、Randin⁷⁸⁾ は蒸着した酸化タングステン薄膜に対して示差熱分析の実験を行ない、100 $^{\circ}\text{C}$ 付近にブロードな吸熱ピークを観測し、これは膜からの水分の離脱によるものと説明している。一方著者は、膜中に含まれる水分に関する知見を得るため赤外吸収スペクトルを測定した。図22 に、virgin film および空气中 100 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ で各々 3 時間アニーリングした膜の赤外吸収スペクトルを示す。図に示すように、膜中の水分による 2 つの吸収ピークが観測された。1 つは 2.9 μm 付近にある O—H stretching

vibration に対応するものであり、他の 1 つは $6.2\ \mu\text{m}$ 付近にある H—O—H deformation vibration に対応するものである。⁴⁶⁾ $100\ ^\circ\text{C}$ 以上でこの膜をアニーリングすると、これらの赤外吸収ピークが大きく減少している。これらのことから、Urbach tail の勾配が $100\ ^\circ\text{C}$ のアニーリングで大きく変化し $200\ ^\circ\text{C}$ ではもはや変化が認められない原因は、virgin film に含まれる水分の膜からの離脱に関係しているものと思われる。また、アニーリングにより Urbach tail の勾配が緩かになっていることから、virgin film から水分が失なわれていくに従って、膜の無秩序性が増大しているものと推論される。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 dangling bond のような種類の欠陥の発生が起こっていることも考えられる。

$300\ ^\circ\text{C}$ でアニーリングした膜は、4.1 節で述べたように X 線回折の結果、結晶化していることが確認された。一方、Randin⁷⁸⁾ は示差熱分析の実験からこの温度付近での膜の結晶化を示している。これらのことから、 $300\ ^\circ\text{C}$ でアニーリングした膜の大きな吸収係数変化は、微結晶化の特徴を示しているものと考えられ、光の散乱によって見かけ上の光透過度が減少したものと推論される。

いままでの結果を表4にまとめて示す。 E_g は optical gap, Γ は Urbach tail の勾配を表わしており、参考のために Deb³⁰⁾ による値も示してある。アニーリングにより E_g , Γ とも減少しており、これは膜中の水分が失われていく時、膜中に欠陥を発生させる効果によるものと推論できる。また、Deb の値は 200 °C でアニーリングした膜の値に近いものとなっている。これらの結果は、膜の作成条件, 作成方法および熱処理により膜の特性が大きく変化することを示しており、また膜中に含まれる水分の効果も、膜の特性

表4 種々の条件の下での E_g および Γ の値

	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
annealed at 300 °C	—	2.9
sputtering	3.21	4.1
Deb (evaporation)	3.25	5.6

を評価する重要なパラメータの 1 つであることを示している。また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 の値は小さいと考えられる。したがって、 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。

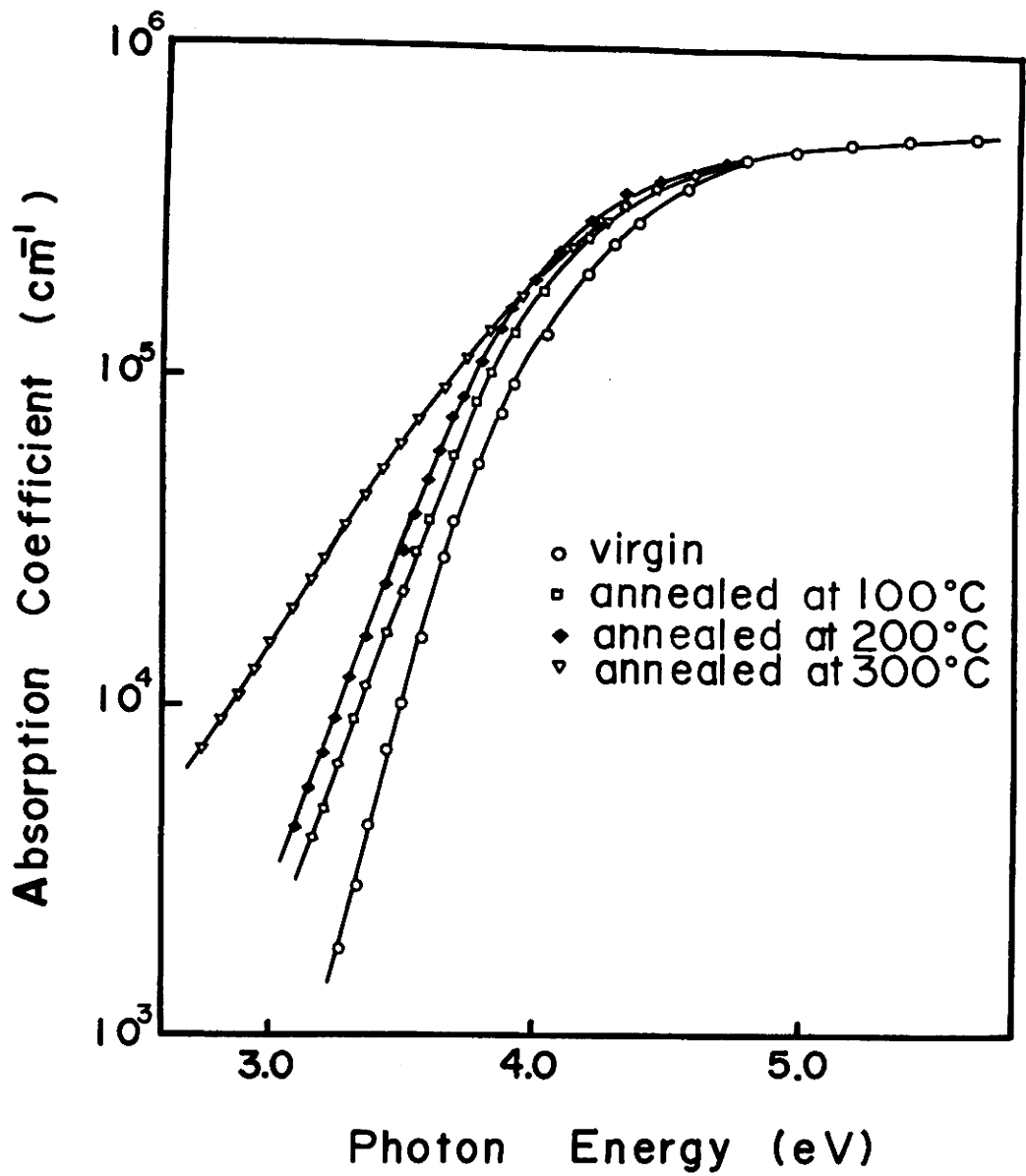


図20 基礎吸収端領域におけるアニーリング効果。
アニーリングにより吸収係数は増加し、
Urbach tail の勾配は緩かになる。

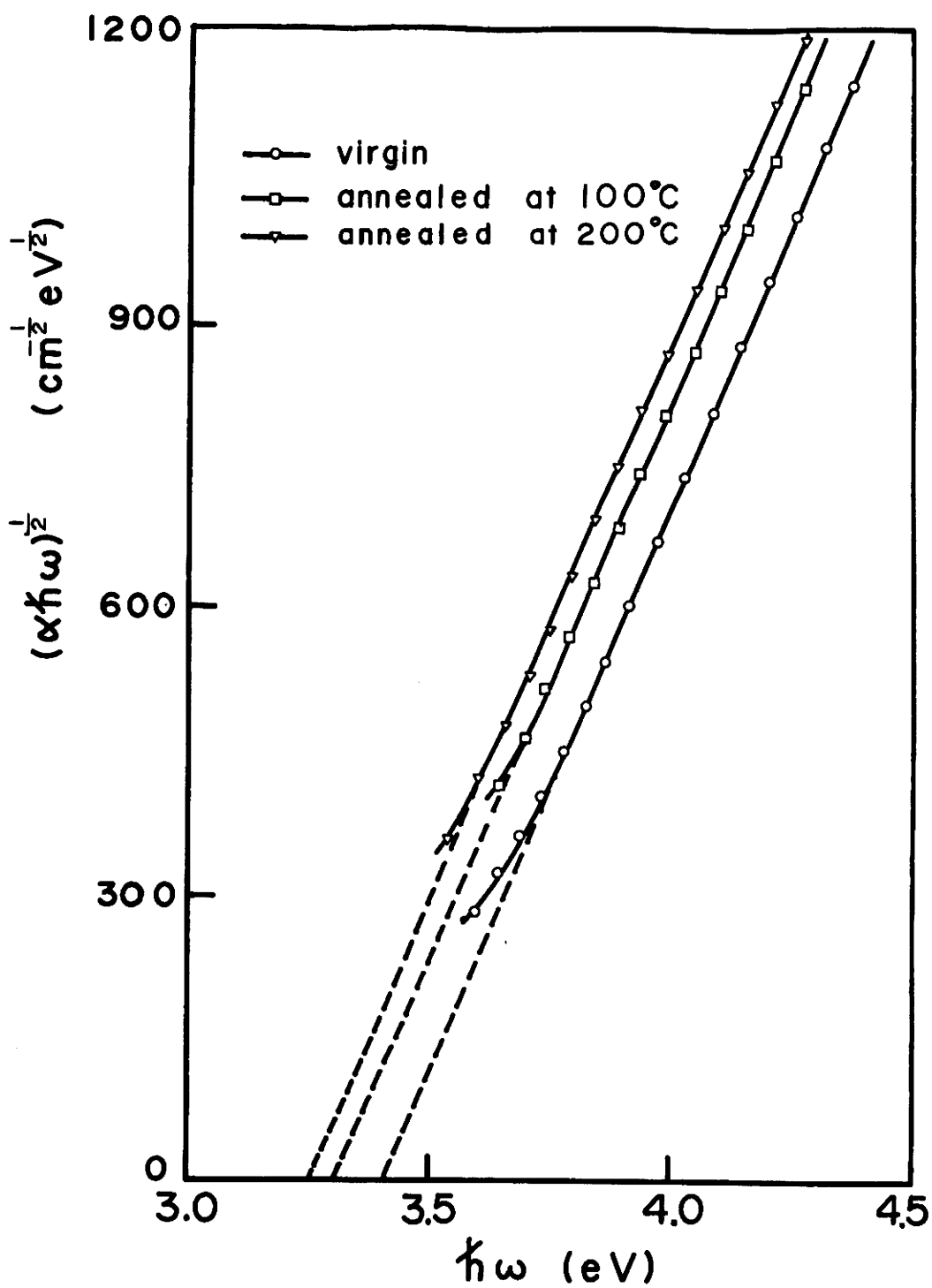


図21 アニール膜の $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ の $\hbar\omega$ 依存性。アニールにより optical gap は低エネルギーの方向へ移動する。

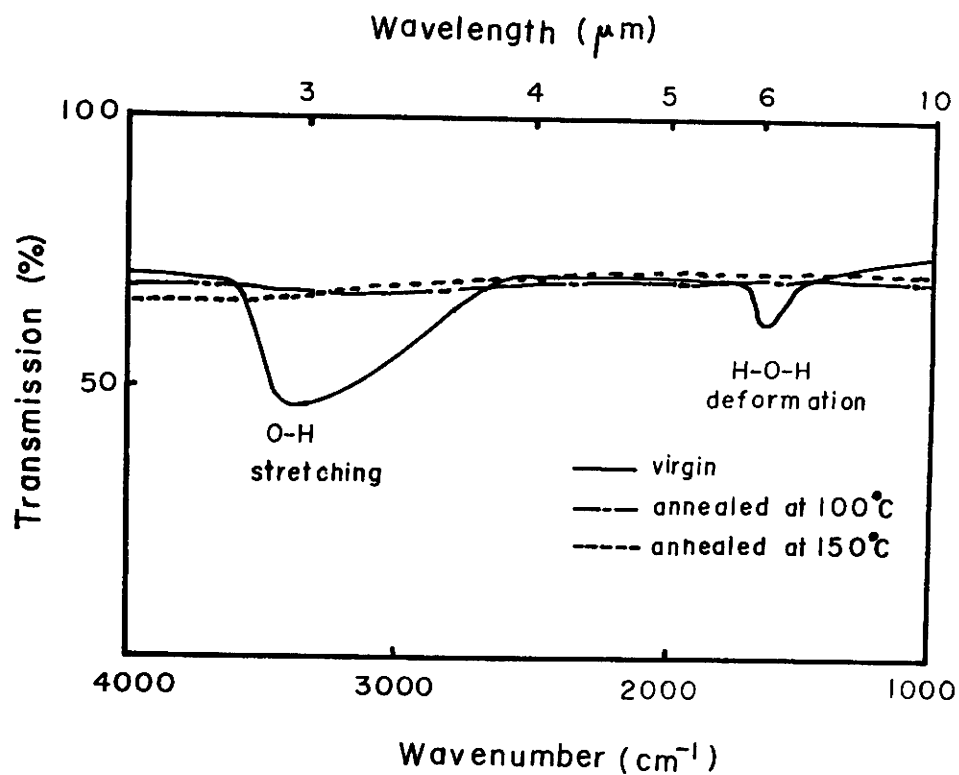


図22 酸化タングステン膜の赤外吸収スペクトル。
水分による2つの吸収帯があり、アニーリングによりそれらは大きく減少する。

4.3.5 温度依存性

アモルファス酸化タングステンに関する温度依存性の研究は、現在まで全く報告がなく本研究が最初のものである。

基礎吸収端領域の温度依存性の測定には、アニーリング効果を除去するため、あらかじめ空气中 200 °C で 3 時間アニーリングした膜を用いた。図 23 に 25, 100, 150, 200 °C の測定温度における光子エネルギーの関数としての $(\alpha h\nu)^{1/2}$ のプロットを示す。Optical gap E_g の値は、直線の外挿値から求められ 25, 100, 150, 200 °C の測定温度でそれぞれ 3.270, 3.255, 3.244, 3.235 eV であり、温度上昇にともない低エネルギーの方向へ移動している。図 24 に、温度の関数としての E_g のプロットを示す。実験値はよく直線に乗っており、この勾配から optical gap E_g の温度係数は -2×10^{-4} eV/K と見積られる。

一方、図 25 に Urbach tail 領域における吸収係数の温度依存性を示す。直線の勾配から Γ の値は、表 5 に示すように見積られる。このことから、Urbach tail の勾配 Γ 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ることがわかった。これは、アモルファス酸化タング

ステンの場合も多くのアモルファス半導体と同様、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、測定温度によって作られ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。

表5 種々の測定温度における
Urbach tail の勾配 Γ

	Γ (eV^{-1})
25 °C	5.0
100 °C	4.9
150 °C	4.8
200 °C	4.9

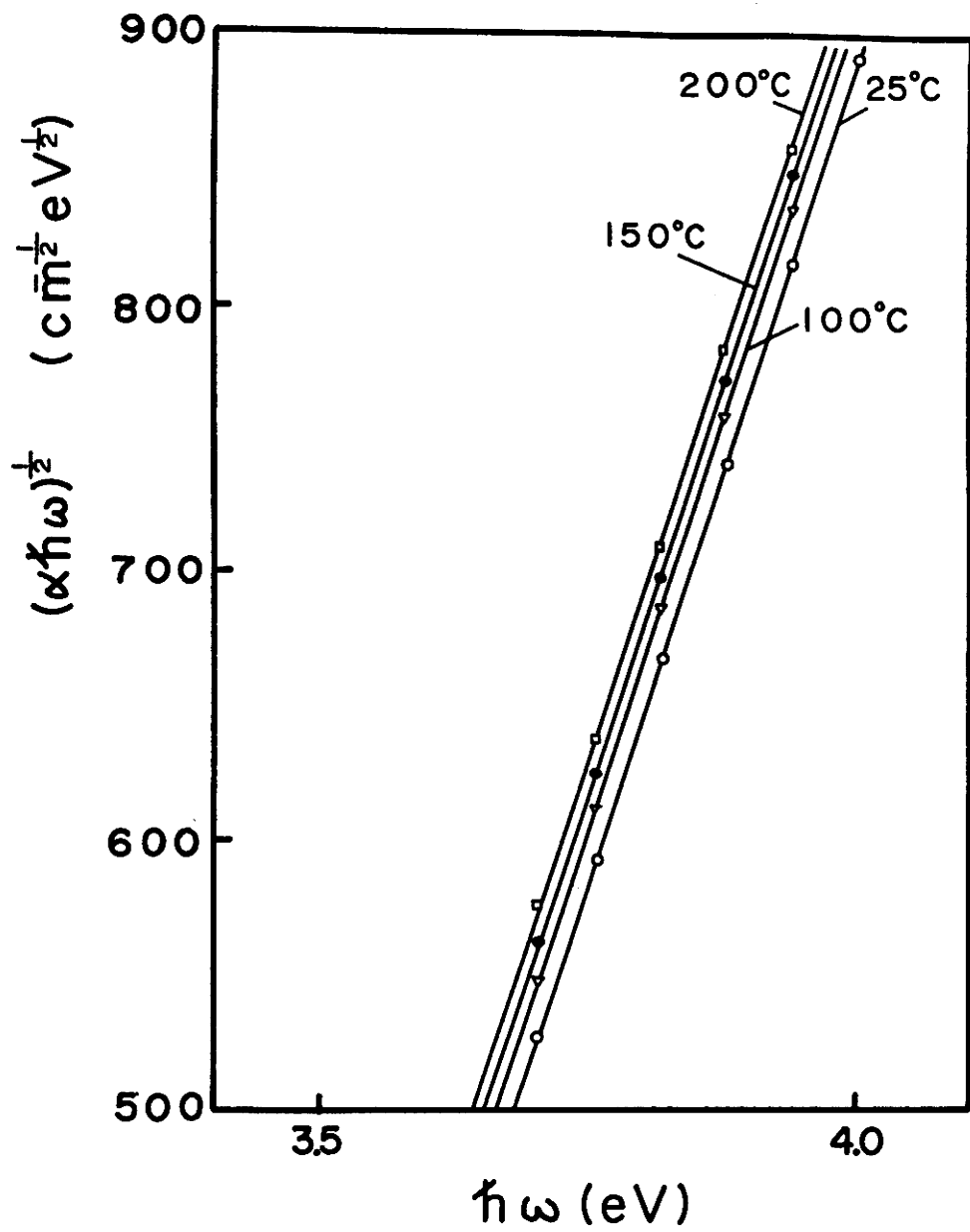


図23 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ の $\hbar \omega$ 依存性。
 図中の数字は測定温度を示す。

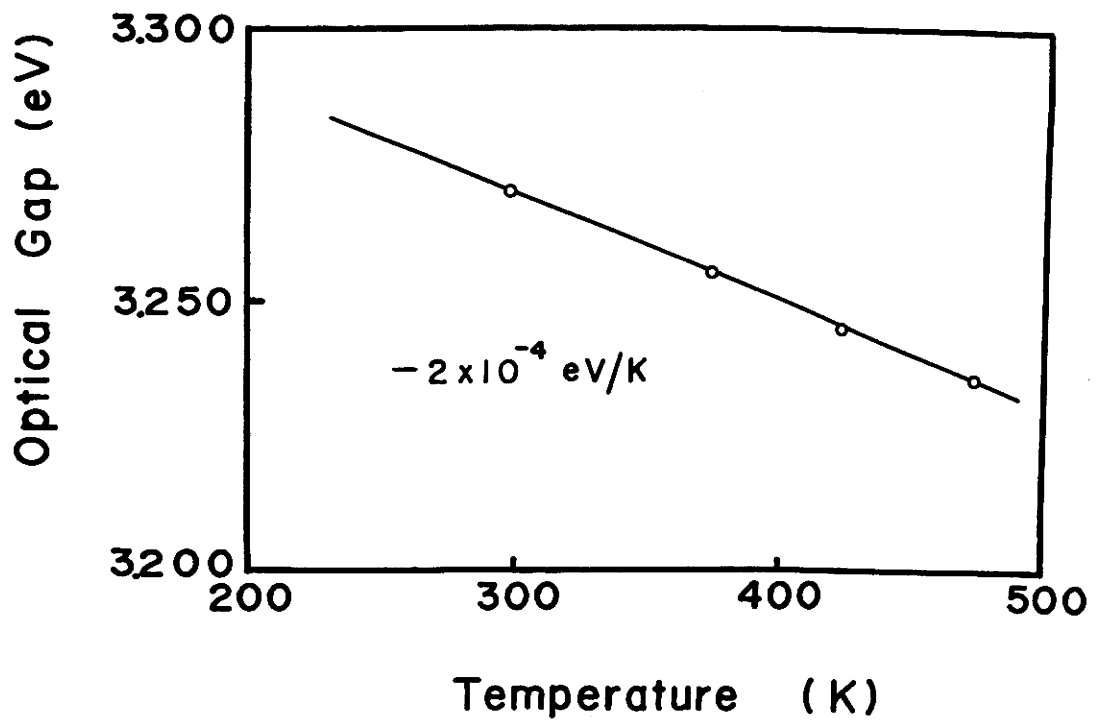


図24 Optical gap の温度依存性。
直線の勾配から温度係数が見積られる。

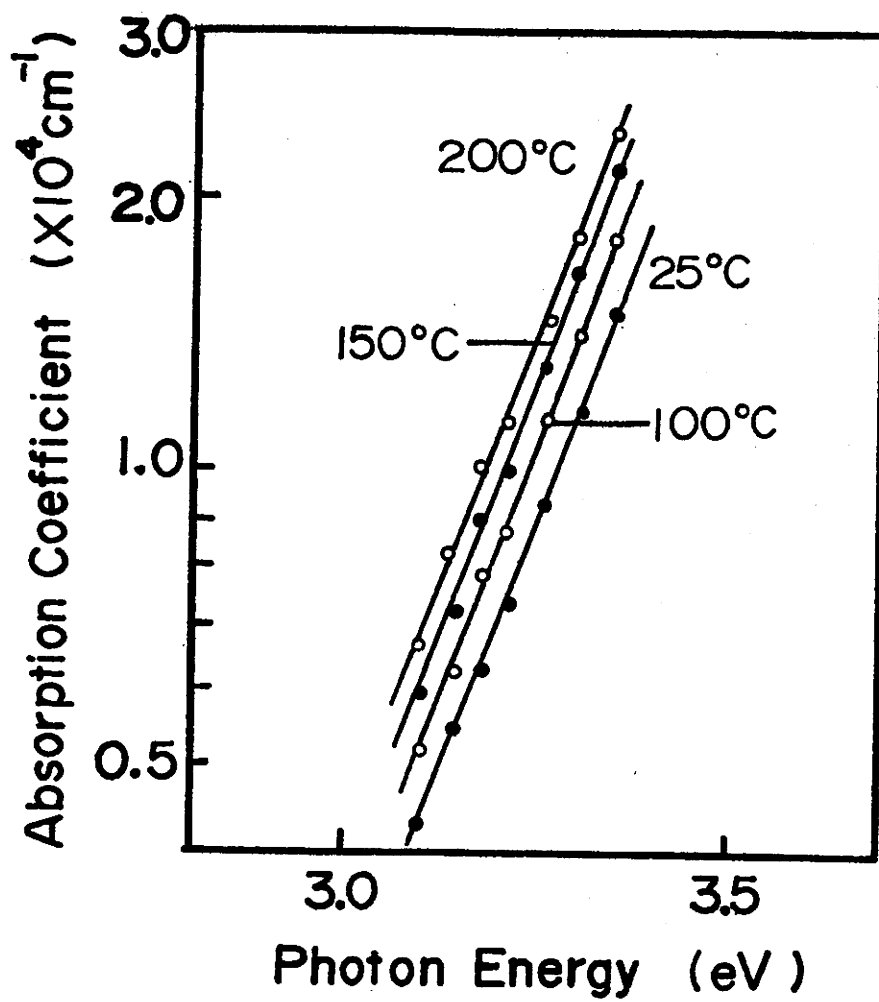


図25 Urbach tail の温度依存性。
直線の勾配は測定温度と関係なく一定となる。

4.4 節 電解液着色による効果

2.2 節で述べたように、着色は膜中に何らかの可視光を吸収する color center が形成されるため起こると考えられる。図26 に、着色原理を模式的に示す。ここには Faughnan ら³⁴⁾ のモデルについて示してある。透明電極側を負電圧になるように、着色電圧を印加すると透明電極側から電子が、電解液側からプロトンが膜中に注入され水素タングステンブロンズ (H_xWO_3) が形成され着色する。図27 に、結晶酸化タングステンの構造を示す。中心にタングステン原子があり、6個の酸素が八面体を形づくるようにタングステン原子をとり囲む ReO_3 型構造をしている。実際はアモルファス状態であるので、これが変形したような構造を持っているものと思われる。また、結晶状態の水素タングステンブロンズ (H_xWO_3) があり、その結晶構造は破線で示した立方体の角にプロトンが入るペロブスカイト構造 (perovskite structure) を有していることが報告されている。⁷⁹⁾⁸⁰⁾ このような考えから、Faughnan ら³⁴⁾ はアモルファス状態でも電荷補償用として膜中に注入されるプロトンは、立方体の角を占める可能性があることを主張している。一方電子は、タングステン原子に捕えられ隣接するタングステン原子との間の原子価間遷移により可視光を吸

収し、膜を青く着色させると考えている。このように、着色にともなって膜中に電子とプロトンが同時注入されると考えるならば、着色により膜自体の特性に影響を与えても不思議ではない。事実、基礎吸収端領域および近赤外吸収領域に着色による変化が観測されたので、これについて述べる。

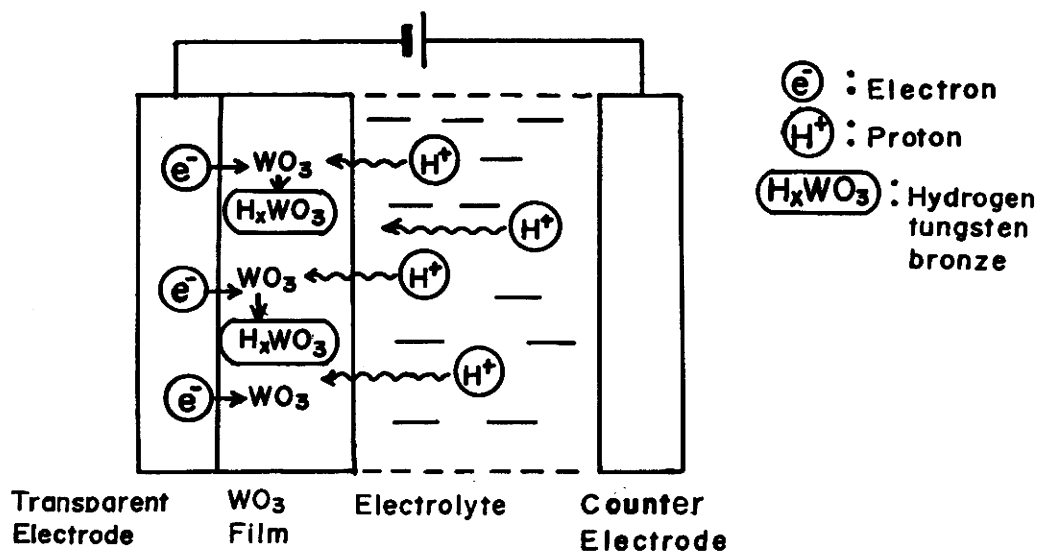
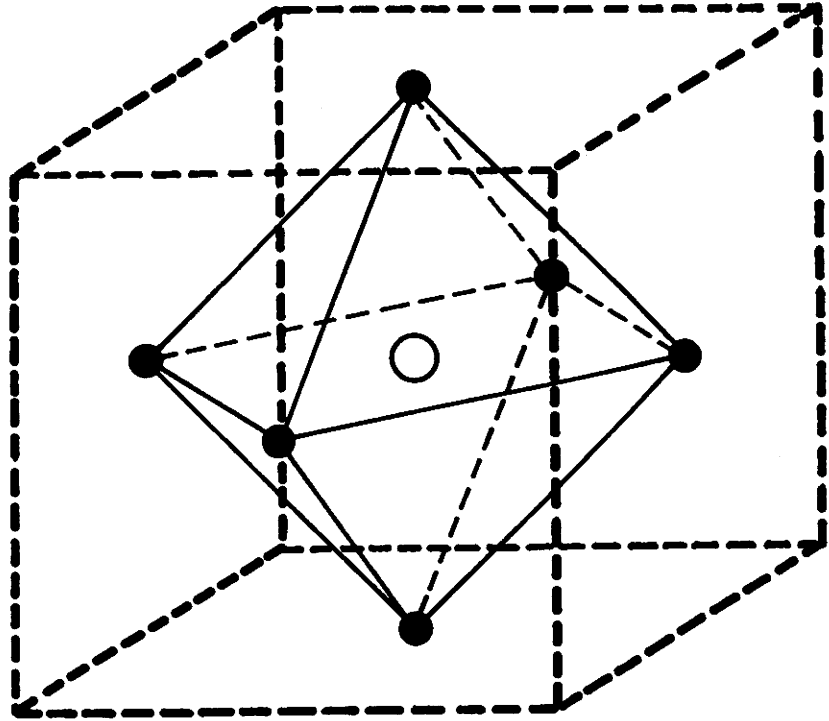


図26 着色原理の模式図。

透明電極側から電子, 電解液側から H⁺ イオンが注入される。

● O
○ W



ReO₃ type structure

図27 結晶酸化タングステンの結晶構造。
ReO₃ 型構造をしている。

4.4.1 基礎吸収端の移動

図28に、 H^+ 電解液を用いて着色した膜の近赤外吸収帯における光学密度 (optical density) の光子エネルギー依存性を示す。1~5の番号は、時間を変えて着色させた場合の着色濃度の順番を表わしている。これらの吸収スペクトルでは、着色にともなう反射率の変化に対する補正はなされていない。このように、着色によって生ずる近赤外吸収帯は幅が広く高エネルギー側にすそを引いているため、着色膜では Urbach tail は不明瞭になる。しかし、optical gap の決定は可能である。図29には、図28の着色濃度にそれぞれ対応した着色膜の基礎吸収端領域における吸収係数の変化を示す。この図は前述した非直接遷移型の(22)式を適用したもので、光子エネルギーの関数としての $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ のプロットを示している。実験値の低エネルギー側での直線からのずれは、近赤外吸収帯のすそとの重なりのためである。optical gap E_g は、直線の $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}=0$ への外挿値から得られる。着色濃度が高くなるに従って、optical gap は高エネルギーの方向へ移動し virgin film に対するこの移動量は、着色濃度番号が 1, 2, 3, 4, 5 の場合それぞれ 0.015, 0.020, 0.031, 0.040, 0.054 eV である。一方消色を行なうと optical

gap は低エネルギーの方向へ移動し、この gap 移動は着消色サイクルで可逆的である。この gap 移動に関しては、Colton ら⁵⁰⁾ による予備的な報告があるが、定量的測定結果はこれまで報告されていない。以下ではこれを定量的に取り扱い、この gap 移動の原因を考察する。

着色した膜中の color center 濃度は、Smakula⁸¹⁾⁸²⁾ の式から見積ることができる。(付録5を参照されたい)

$$N \cdot f = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_m \cdot W \dots \dots \dots (25)$$

ここで N は 1 cm^3 あたりの color center 濃度、 f は振動子強度、 n は屈折率、 α_m は cm^{-1} で表わした近赤外吸収帯のピークの吸収係数、 W は eV 単位の半値幅である。 n には 4.2 節で述べた 2.08 を使用し、 f の値としては Faughnan ら³⁴⁾ による 0.1 を用いた。この式を近赤外吸収帯に適用することにより、color center 濃度が見積られる。表6に、これらの値を virgin film の場合に対する optical gap の移動量と対応させて示す。ただし (25) 式はガウス型吸収曲線の仮定から導かれるものであるので、実際の N の値は数%これより大きいものと推定される。

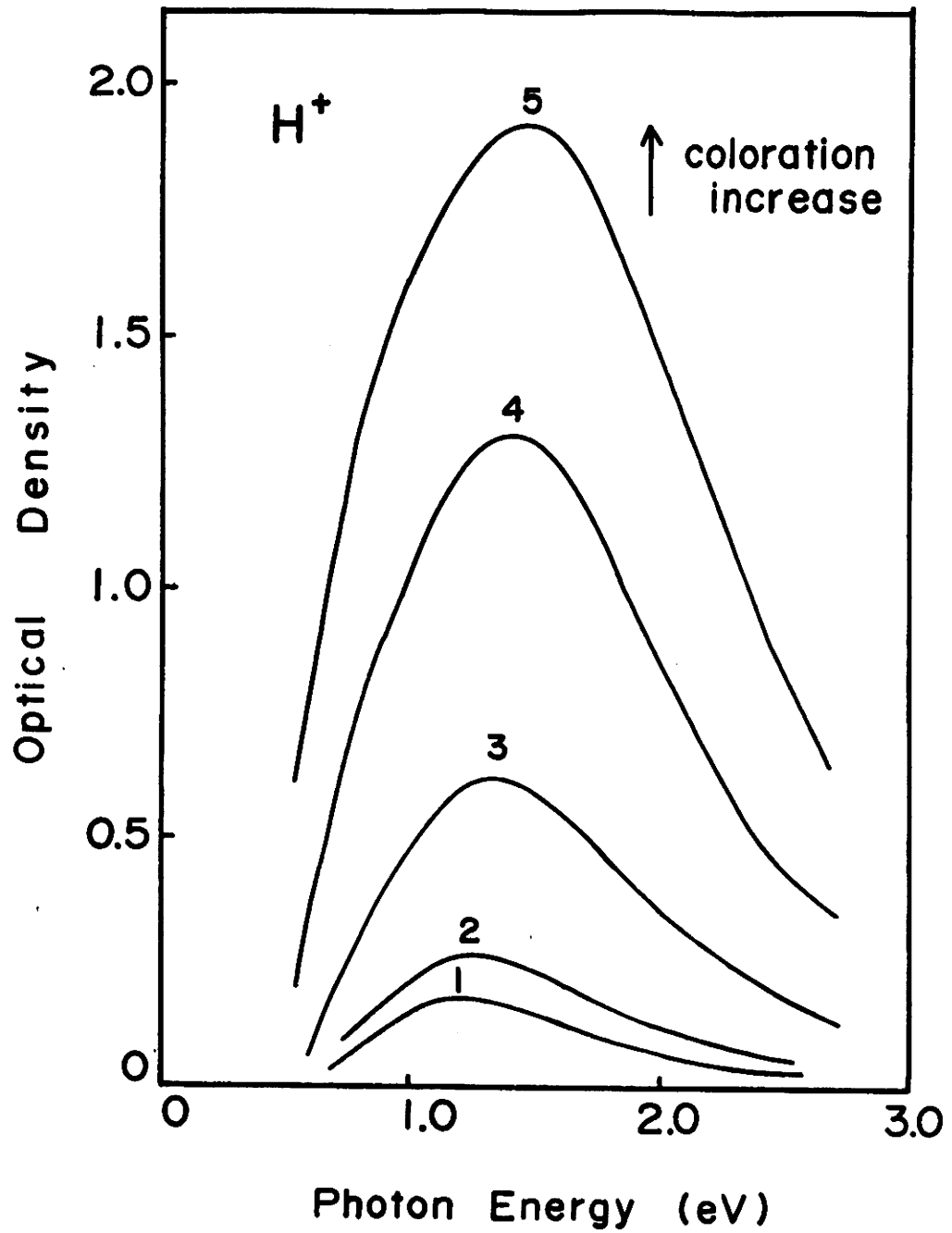


図28 近赤外吸収帯の光学密度の光子エネルギー依存性。図中の番号は、着色濃度の順番を表わす。

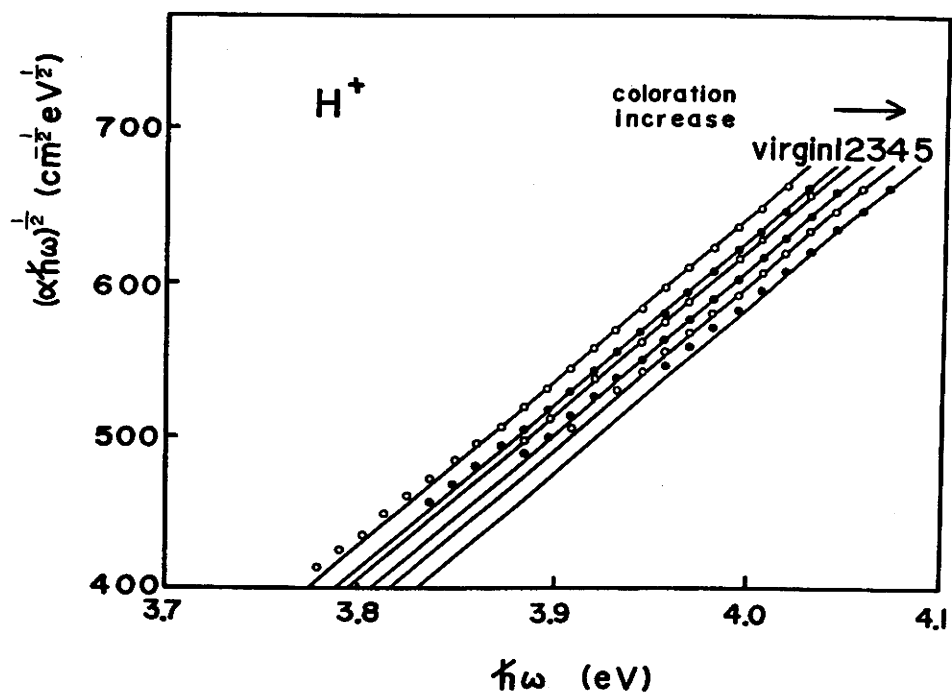


図29 着色膜の吸収端領域における $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ の $\hbar\omega$ 依存性。図中の番号は図28の近赤外吸収帯の着色濃度と対応している。

表6 近赤外吸収帯のパラメータとそれに対応する gap 移動。

Degree of coloration	Peak absorption coefficient α_m (cm^{-1})	Band width at half maximum W (eV)	Concentration of color centers N (cm^{-3})	Gap shift ΔE_g (opt) (eV)
1	8.9×10^3	1.06	4.3×10^{20}	0.015
2	1.3×10^4	1.19	7.2×10^{20}	0.020
3	3.1×10^4	1.35	1.9×10^{21}	0.031
4	6.6×10^4	1.48	4.4×10^{21}	0.040
5	9.7×10^4	1.71	7.5×10^{21}	0.054

ここで、着色による optical gap の移動に関してその起因を考察する。そのためには、膜中に同時注入される電子と陽イオンによる効果を区別して考える必要がある。最初に electron による効果について考察し、次に陽イオンによる効果について述べる。

4.4.1.1 Electron による効果

結晶半導体におけるこの種の吸収端の移動機構としては、Burstein—Moss shift⁸³⁾ が知られている。これは、着色にともない伝導帯中の電子濃度が増大し、フェルミ準位が伝導帯の底に対して高エネルギーの方向へ移動していくものである。もし注入電子が、放物面状の伝導帯中で縮退分布しているものと仮定すれば、電子濃度 N は次式で与えられる。(付録6を参照されたい)

$$N = \int_0^{E_F} 2^{1/2} \pi^{-2} \hbar^{-3} m^{*3/2} E^{1/2} dE \dots \dots \dots (26)$$

ここで m^* は有効質量， E と E_F はそれぞれ伝導帯の底から測ったエネルギーとフェルミエネルギーである。いま m^* が自由電子の質量に等しいと仮定すると次式を得る。

$$E_F = 3.65 \times 10^{-15} N^{2/3} \dots \dots (27)$$

ここで E_F の単位は eV, N の単位は cm^{-3} である。

もし吸収端の移動がフェルミ準位の移動量に等しいとするならば、 $N=10^{21} \text{cm}^{-3}$ で $E_F=0.36 \text{ eV}$, $N=5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ で $E_F=1.07 \text{ eV}$ となる。これに対して、実験では $N=7.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ で gap の移動量が 0.05 eV と得られており、Burstein—Moss モデルに比して極めて小さな値となっている。さらにこのモデルに従えば、吸収端における吸収スペクトルはフェルミ分布によって表現されなければならぬ。これに対して実験的に得られた吸収スペクトルは、非直接遷移型の (22) 式によって表現することができる。これらのことから、この Burstein—Moss モデルでは optical gap の移動効果を説明できないと結論される。このことはまた着色によって注入される電子は、アモルファス酸化タングステンの伝導帯中に自由電子の状態で存在しているとは考えにくいことをも示している。さらに、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ことから、価電子帯から F—center のような局在状態への遷移に対応する吸収帯は存在しないと思われる。それゆえ、電子はたとえばポー

ラロンのような状態で存在しなければならない。この概念は、2.2 節で述べた Deb の F-center モデル³⁰⁾ よりも Faughnan ら³⁴⁾ による intervalence transfer モデルもしくは small polaron モデルを支持するように思われる。

4.4.1.2 陽イオンによる効果

この項では、optical gap の移動に対する陽イオンの効果を考察する。これまで陽イオンとして H^+ イオンを用いて測定を行なってきた。しかしここでは陽イオンの母体材料への効果を考察するため、 H^+ イオンのかわりに Li^+ イオンを用いて同様な実験を試みた。電解液には、1M—過塩素酸リチウム—プロピレンカルボネートを用いている。

図30 に、 Li^+ イオンの場合の着色により生ずる近赤外吸収帯を示す。 H^+ イオンの場合より半値幅が広がっている。また、図31 には H^+ イオンの場合と同様な非直接遷移型のプロットを示す。 H^+ イオンの場合より gap の移動量は大きくなっており、5番の着色濃度 $N=6.48 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ で全移動量は 0.134 eV である。図32 には H^+ イオンと Li^+ イオンの場合の gap の移動量と color center 濃度との関係を比較して示してある。両者の間には顕著な相異が見られる。このことは、 Li^+ イオンの半径が H^+ イオンの

ものより約 4 倍大きいことと関係しているのであろう。

以上の議論から、膜中には着色にもなって電子と陽イオンとが同時注入されることは明らかであり、着色による optical gap の移動は注入電子の増大による直接的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 bond length や bond angle の変化など、母体材料の構造的変化に起因しているものと考えられる。従来、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、このように陽イオンが母体材料に影響を与えているという事実は本研究で初めて明らかにしたものである。またこの陽イオンによる効果は、基礎吸収端領域のみならず次節で述べる近赤外吸収帯領域にも現われている。

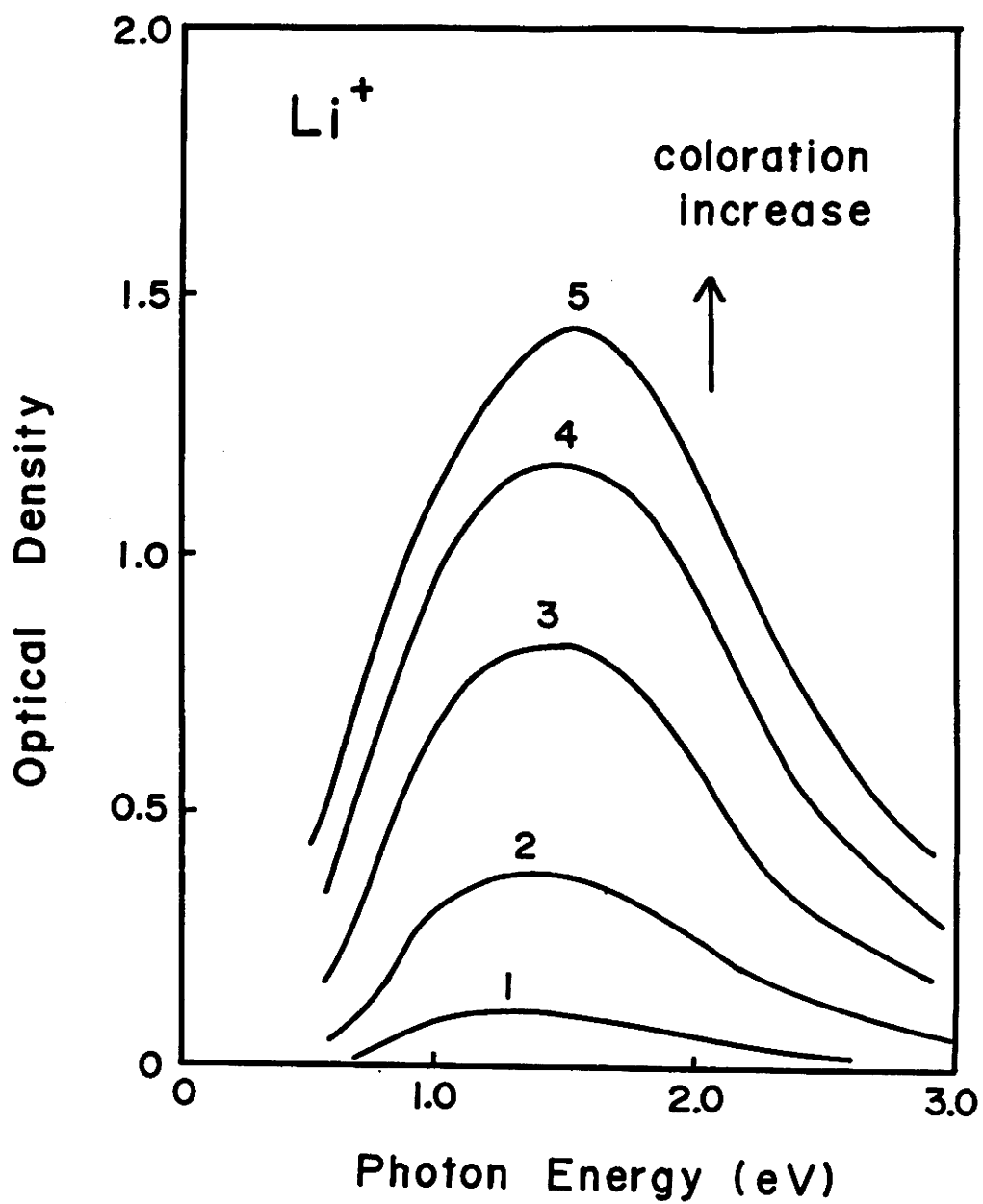


図30 近赤外吸収帯の光学密度の光子エネルギー依存性。図中の番号は着色濃度の順番を表わしている。

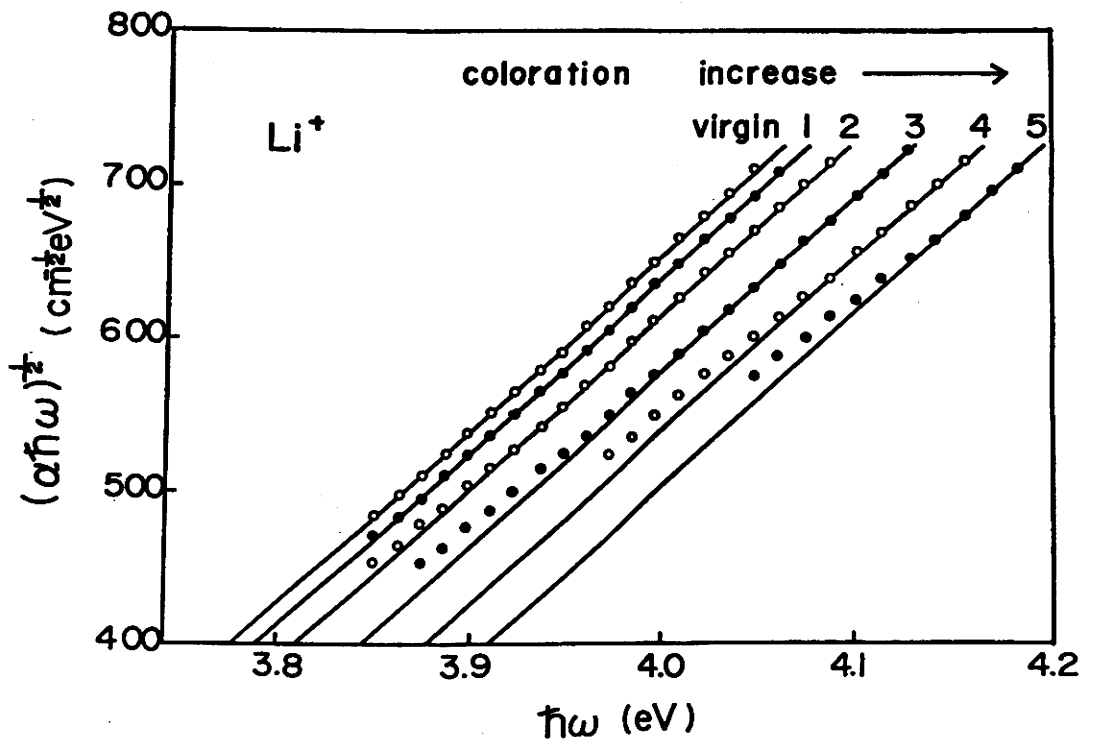


図31 着色膜の吸収端領域の $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ の $\hbar\omega$ 依存性。
 図中の番号は図30の近赤外吸収帯の着色濃度と
 対応している。

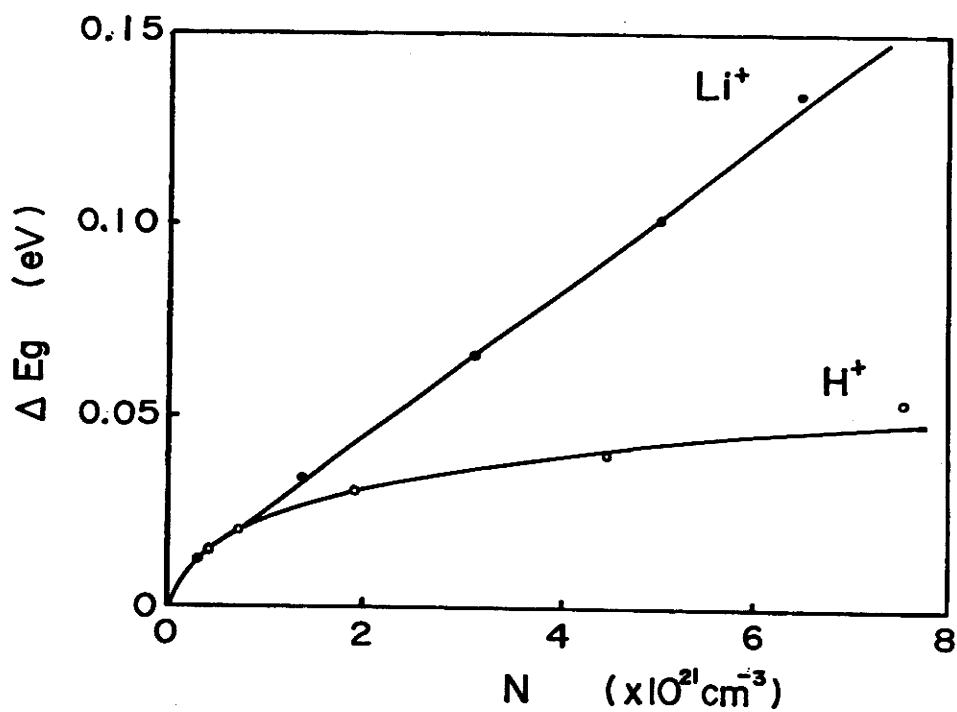


図32 H^+ イオンと Li^+ イオンの場合とのカラー
センター濃度 N 対 optical gap の移動量 ΔE_g

4.4.2 近赤外吸収帯

酸化タングステンのエレクトロクロミック現象は直接この近赤外吸収帯と関係があることから、当初より精力的に研究が進められてきている領域である。しかしながら、この吸収帯については研究者によりそのデータにかなりのばらつきがあり、特にスペクトルの形およびピーク値の光子エネルギーにかなりの相異がある。²⁾³⁰⁾³⁴⁾ この相異の発生原因について考察する前に、この近赤外吸収帯の起源について再度考察しておく必要がある。2.2 節で述べた Faughnan らのモデルに従うと、この近赤外吸収帯は陽イオンと同時に膜中に注入された電子が W^{6+} イオンの一部を W^{5+} イオンに変え、 W^{6+} と W^{5+} との間の原子価間遷移に基づく光吸収によるものである。この考えによれば、前述したように膜の作成条件、作成方法、作成者等により作成された膜の特性が変化している可能性が十分にあり、それにともないタングステンイオン間での原子価間移動にもなる光吸収エネルギーに相異が生じても不思議ではない。本研究で作成した膜についても、この近赤外吸収帯のスペクトルの形およびピーク値のエネルギーを正確に求めておく必要がある。Schirmer ら⁴⁸⁾ によって着色により膜の反射率が変化することが指摘されており、

4.4.2.1 ではこの反射率について述べる。また 4.4.2.2 ではこの近赤外吸収帯に配位座標モデルを適用することにより、膜中への陽イオンの注入効果を定量的に取り扱う。

4.4.2.1 反射率変化

図 33 は、*virgin film* と H^+ イオンを用いて着色した膜との反射率を比較したものである。ここには、光学密度 (O.D) 2.0 まで着色させた膜の結果を示してある。着色にともなって膜中に電子と H^+ イオンが同時注入され、膜の反射率に変化している。図に示すように、1.2 eV 付近を中心に誘電率の異常分散 (anomalous dispersion) が見られる。これは近赤外吸収帯のピーク位置に対応しており、共鳴吸収 (resonance absorption) の特徴を示すものであろう。

(付録 7 を参照されたい) この近赤外吸収帯のスペクトルの形を正確に求めるためには、この反射率のデータを用いて着色濃度も考慮の上反射率補正を行なう必要がある。図 34 には、この反射率補正を施した後の近赤外吸収スペクトルを示してある。縦軸は光学密度であり、吸収係数との関係については 3.2.2 で述べた。図に示すように、1.34 eV にピークを持つ幅広い吸収帯であり、高エネルギー側にすそを引く非対称形をしている。この非対称性については後で考察する。

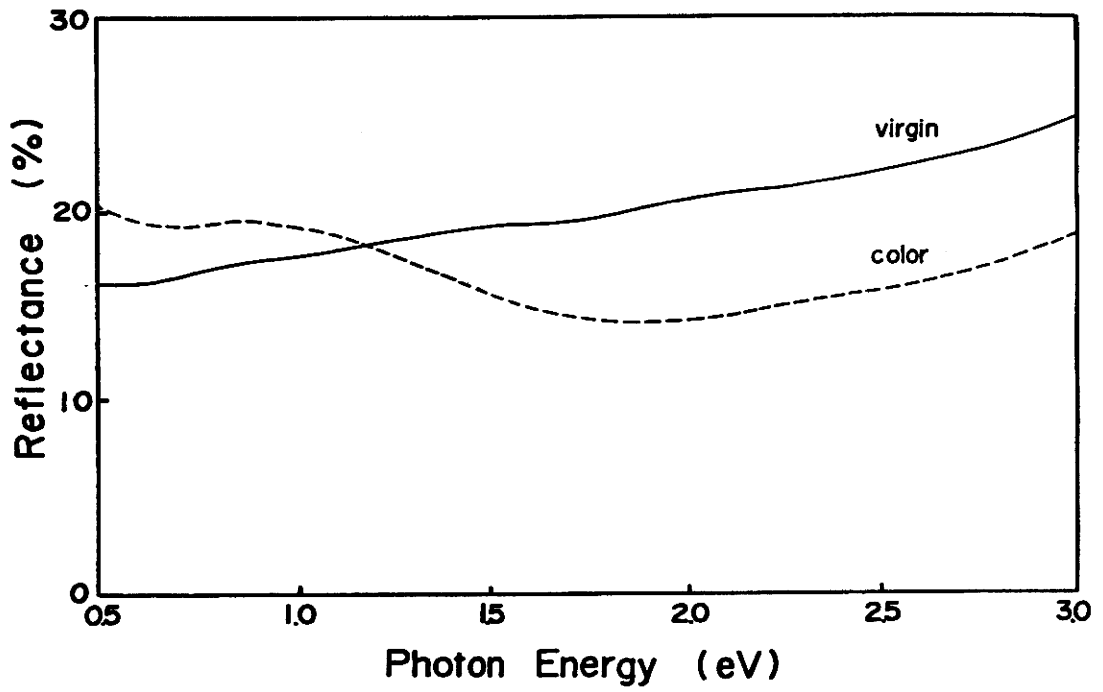


図33 Virgin film と着色膜での反射率

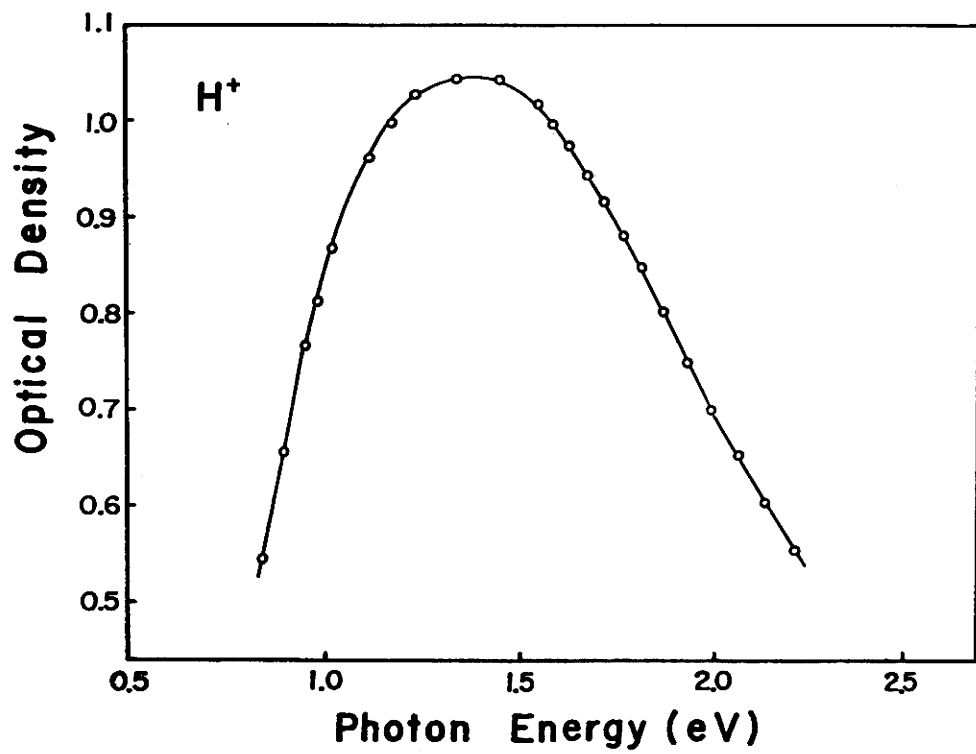


図34 反射率補正後の近赤外吸収スペクトル。
高エネルギー側にすそを引く非対称形を
している。

4.4.2.2 配位座標モデルの導入

図35に、 H^+ イオンおよび Li^+ イオンの場合の近赤外吸収スペクトルを比較して示す。 H^+ イオンを用いて着色させた場合に比べて Li^+ イオンの場合は、半値幅が広くなりピーク位置も高エネルギー側へ移動している。この近赤外吸収帯が、 W^{6+} と W^{5+} との間の原子価間遷移にともなう光吸収によって生じていることを考慮すると、この結果は膜中に注入される陽イオンが、原子価間遷移に影響を与えていることを示している。したがって、陽イオンは電荷補償用としてのみの役割を担っているとする従来からの考え方を否定するものとなりうる。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。

前述したように、酸化タングステンの中の電子はポーラロンのような状態で存在していると考えられる。このような電子とフォノンとの強い相互作用が存在する場合には、配位座標モデルの導入が必要となる。図36の横軸は原子系の位置を表現する配位座標 Q であり、縦軸は原子系全体のエネルギーを示している。いま、初期状態のエネルギーを調和振動子モデルを用いて $(1/2)M\omega_0^2 Q^2$ と表わすとすると、終

状態は座標が Q_0 だけずれた $(1/2)M\omega_0^2(Q-Q_0)^2$ と表わすことができる。(付録8を参照されたい) ここで ω_0 は考えている局在中心 (W^{5+} とその周辺) における原子系の固有角振動数、 M は原子系の質量であり、図中の U はポーラロンの安定化エネルギーである。これは、初期状態と終状態では電子と周囲の原子との相互作用が異なるから、系の最低エネルギーをとる原子の位置に関する配位座標が Q_0 だけ異なっていることに起因している。初期状態は $W^{5+}(A) + W^{6+}(B)$ に、終状態は $W^{6+}(A) + W^{5+}(B)$ にそれぞれ対応している。いま、フォトンの吸収を考えると Franck-Condon の原理により遷移は Q が同一の所で起こる。この時の吸収スペクトルは、一般に次式で示される $4U$ にピークを持つ Gauss 型吸収曲線になる。(付録9を参照)

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp\{-W(\hbar\omega - 4U)^2\} \dots \dots \dots (28)$$

ここで α_0 は定数、 W は吸収帯の幅に関するパラメータであり、低温近似下では

$$W^{-1} = 8U \cdot \hbar\omega_0 \dots \dots \dots (29)$$

である。この (28) 式の理論曲線と実験で得られた近赤外

吸収スペクトルとの比較から W と U とを実験的に決定することができ、さらに (29) 式から $\hbar\omega_0$ を見積ることが可能である。図37 と図38 に、この方法で求めた H^+ と Li^+ の場合の結果を示す。両方とも低エネルギー側で理論値と実験値がよく一致している。またこれから求められる U および $\hbar\omega_0$ の値を表7 に示す。

表7 H^+ イオンと Li^+ イオンの場合の U と $\hbar\omega_0$ 。

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

理論値と実験値との fitting のとり方により、これらの値には誤差が生じるが U の値はピークエネルギー $4U$ から求められるので、これらの数値は $\pm 10\%$ の精度で得ることができる。

一方、高エネルギー側での理論値と実験値とのずれは次のように解釈することができる。図36 に示した配位座標曲線の初期状態と終状態の間にエネルギー差 ϵ を導入することである。材料がアモルファス状態であることから、内

部の無秩序性のためすべてのタングステンが同一エネルギーにあるとは考えにくく、終状態の系のエネルギーがとだけ高い状態にあるものと仮定する。その結果、注入された電子は最初に低エネルギーのタングステン位置に優先的に捕えらるであろうから、吸収スペクトルは高エネルギー側にすそを引くものと解釈することができ、スペクトルの非対称性が起きる。このことから、この高エネルギー側での理論値と実験値とのずれは、多くの Gauss 形吸収スペクトルの重なりによって構成されていると見なすことができるであろう。

表7 に示すように、着色に関係する局在中心 (W^{5+} とその周辺) 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。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ランダムな位置を占めるのではなく、何らかの相関性を有する位置を占めるものと推定される。また、このことは 4.4.1 で述べた基礎吸収端領域における陽イオンの効果と関係づけて考えることができるものであろう。

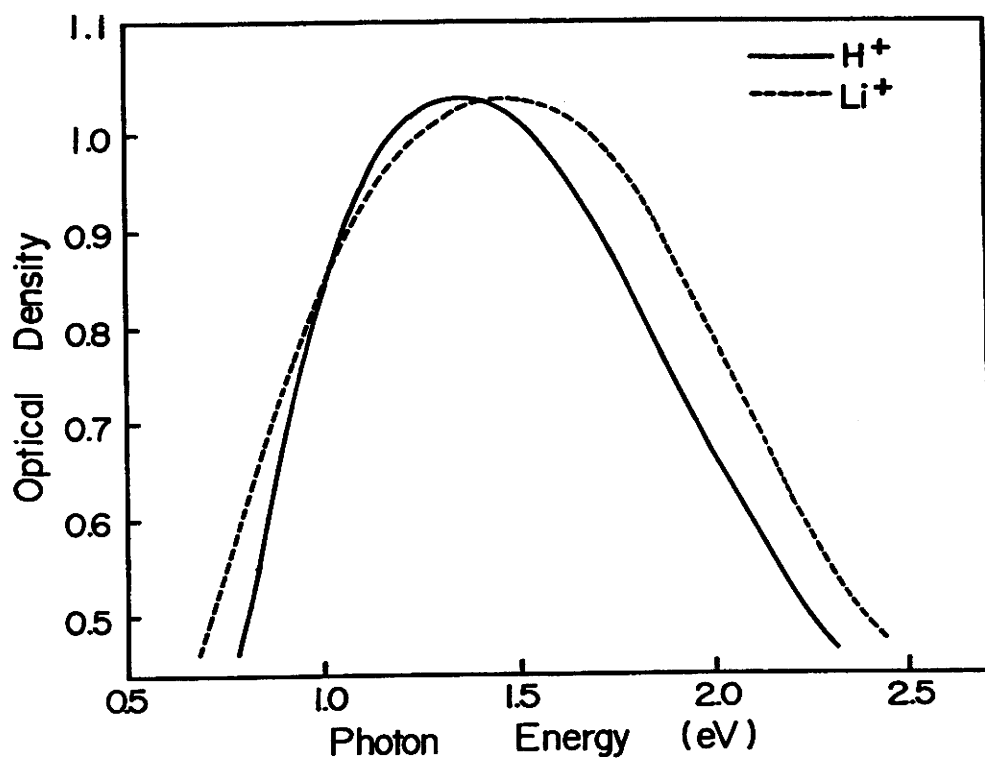
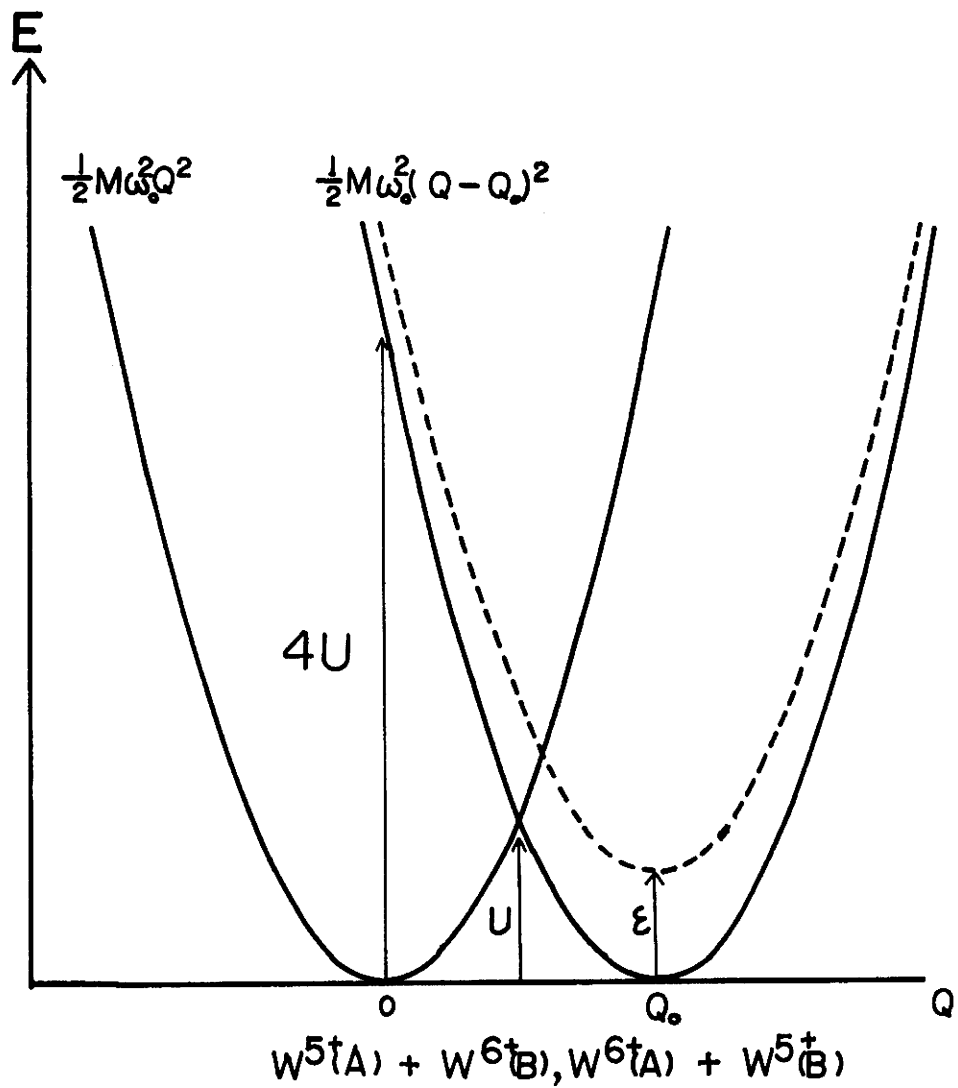


図35 H⁺イオンおよび Li⁺イオンを用いて着色させた膜の近赤外吸収帯。



Configuration Coordinate

図36 原子価間移動にともなう光吸収を表わす配位座標図。調和振動子モデルに基づいたもので U はポーラロンエネルギーである。

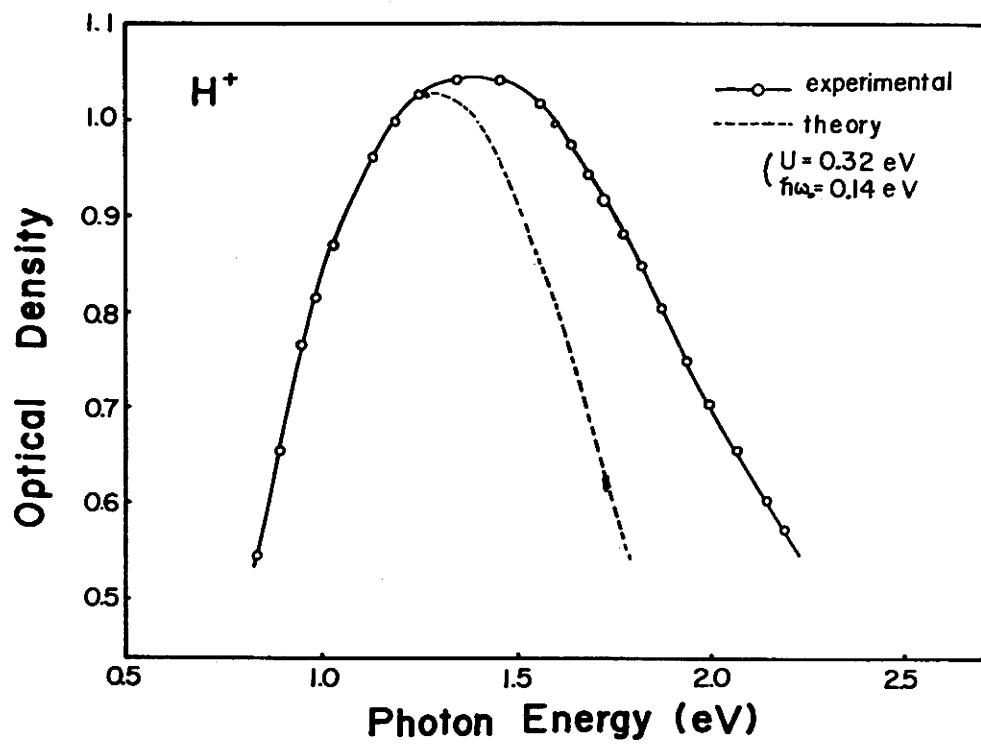


図37 H⁺イオン着色の場合の近赤外吸収スペクトルの実験値と理論式との比較。

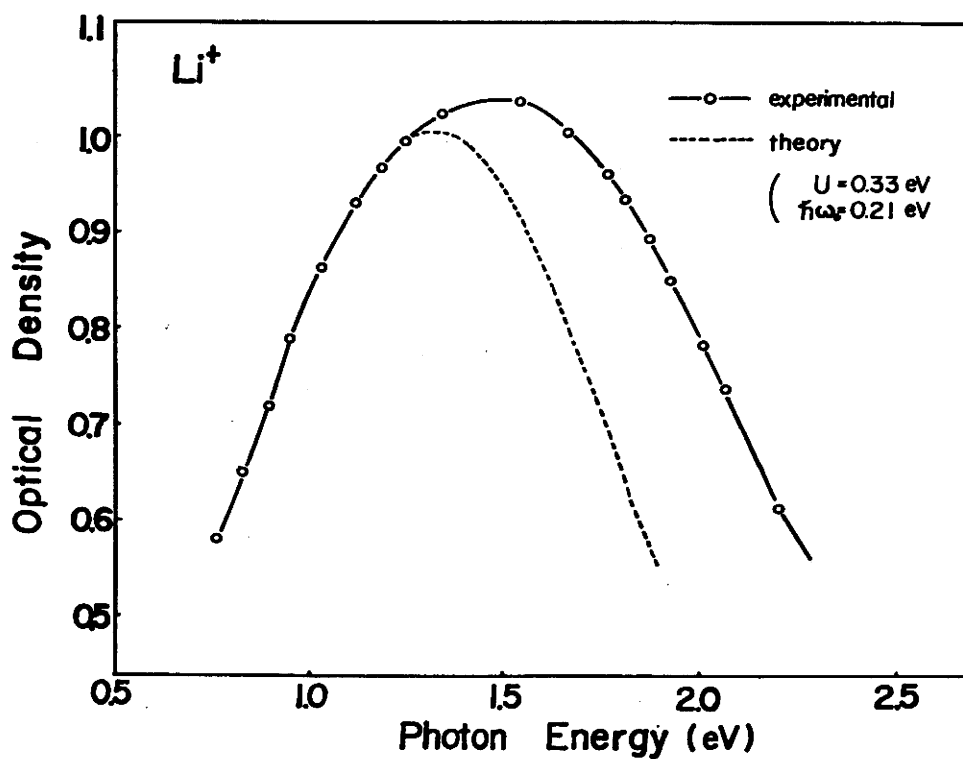


図38 Li⁺イオン着色の場合の近赤外吸収スペクトルの実験値と理論式との比較。

第 5 章 結 論

本研究は、光学的手法を用いて基礎吸収端領域を中心に膜の基礎的特性を調べたものである。その結果、*virgin film* では屈折率は 2.08 , 密度 6.0 g/cm^3 , optical gap は 3.41 eV であり、この温度係数は $-2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ と見積られた。また 100 °C のアニーリングにより、optical gap および Urbach tail の勾配が大きく変化することから、これは膜中に含まれる水分が膜から離脱していくことと関係があるものと推論した。また、この水分の離脱は膜中に欠陥を発生させている可能性があることを指摘した。一方、電解液着色の研究からは、着色により optical gap の高エネルギー側への移動が観測され、その定量的な議論から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 intervalence transfer モデルを支持する結果を得た。さらに、optical gap の移動は膜中に同時注入される陽イオンによる効果であり、この陽イオンは母体材料に影響を与えていることを明らかにした。さらに、近赤外吸収帯に配位座標モデルを適用することにより、これら注入された陽イオンは局在中心 (W^{5+} とその周辺) の固有振動数をも変化させていることが推定された。これらの実験結果は、注入陽イオンは電子との電荷中性を保つだけの役割

を担っているとする従来の考え方に相反する実験的証拠となりうるものである。

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およ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。しかしながら、複雑な膜構造および特性を有しているため、一方面からの測定だけではなく他の方面、例えば印加電圧—電流特性、電気伝導現象、X 線による構造的解析など総合的な研究が今後残された重要な課題であろうと思われる。

謝 辞

本研究は、1978年4月から1981年3月まで静岡大学大学院電子科学研究科 博士課程 電子材料科学専攻において行なわれたものである。

本研究を行なうに際し、静岡大学電子工学研究所 山田祥二教授には日頃から終始適切な御指導を賜わりここに深く感謝の意を表します。

また、本論文の作成に当り内容の検討をしていただいた井本文夫教授，三橋広二教授，藤安 洋助教授の諸先生方には、有意義な助言を賜りました事を深く感謝いたします。

また、日頃から当研究室の熊川征司助教授，早川泰弘助手にはひとかたならぬ助言をいただいた。実験面では、喜多尾道火児博士に大変御世話になった。ここに深く感謝いたします。

さらに、吸収測定の実験では、工業短期大学の桑原 弘助教授に御便宜を図っていただきました。ここに深く感謝いたします。

さらに、NESA 膜については川内敏央氏，坂本安弘氏に、スパッタ法については浦部和雄氏に、ポート作成では加藤文子嬢に大変御世話になりました。ここに深く感謝い

たします。

また、日頃から実験および考察面に積極的に参加して
いただいた修士課程学生 中村恒夫氏, 卒研究生 藺田不二夫氏
に感謝いたします。

最後に、本研究を行なうに際し、静岡大学電子科学研究
科, 電子工学研究所ならびに当研究室の皆様方には日頃な
にかと御世話になった。ここに謹んで感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) J.R.Platt : J. Chem. Phys. 34 (1961) 862
- 2) I.F.Chang, B.L.Gilbert and T.I.Sun :
J. Electrochem. Soc. 112 (1975) 955
- 3) I.F.Chang and W.E.Howard :
IBM Research Nov. 14 (1974)
- 4) S.Zaromb : J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 903
- 5) M.M.Nicholson :
J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 461
- 6) D.P.Hamblen and J.R.Clarke :
IEEE Trans. Electron. Devices ED-20 (1973) 1028
- 7) C.J.Schoot, J.J.Ponjee, H.T.Van Dam, R.A.Von Doorn
and P.T.Bolwijn : Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 64
- 8) M.Yamana : J. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2469
- 9) J.H.Shulman and W.D.Compton :
" Color Centers in Solids " (Pergamon Press, New
York 1963) P.38
- 10) B.W.Faughnan : Phys. Rev. B 4 (1971) 3623
- 11) B.W.Faughnan and Z.J.Kiss :
IEEE J. Quant. Electron QE-5 (1969) 17
- 12) B.W.Faughnan and Z.J.Kiss :
Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1331
- 13) K.A.Muller, Th. Von Waldkirch, W.Berlinger and

- B.W.Faughnan : Solid State Commun. 9 (1971) 1097
- 14) J.Blanc and D.L.Staebler :
Phys. Rev. B 4 (1971) 3548
- 15) S.K.Deb and J.A.Chopoorian :
J. Appl. Phys. 37 (1966) 4818
- 16) S.K.Deb : Appl. Opt. Suppl. 3 (1969) 193
- 17) S.Tanisaki : J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 573
- 18) E.Salje and K.Viswanathan :
Acta Cryst. A 31 (1975) 356
- 19) S.Tanisaki : J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 566
- 20) R.Ueda and T.Ichinokawa :
Phys. Rev. 80 (1950) 1106
- 21) T.Iwai : J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 1596
- 22) J.M.Berak and M.J.Sienko :
J. Solid state Chem. 2 (1970) 109
- 23) S.Sawada : J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 1237
- 24) H.Hirose, I.Kawano and M.Nino :
J. Phys. Soc. Japan 33 (1972) 272
- 25) B.L.Crowder and M.J.Sienko :
J. Chem. Phys. 38 (1963) 1576
- 26) B.S.Hobbs and A.C.C.Tseung :
J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 580
- 27) D.G.Dickens and D.J.Murphy :
J. Solid State Chem. 6 (1973) 370
- 28) B.S.Hobbs and A.C.C.Tseung :
J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 766
- 29) S.K.Deb : U. S. Patent 3521941 (1970)

- 30) S.K.Deb : Phil. Mag. 27 (1973) 801
- 31) H.J.Stocker, S.Singh, L.G.Van Uitert and
G.J.Zydzik : J. Appl. Phys. 50 (1979) 2993
- 32) I.Shimizu, M.Shizukuishi and E.Inoue :
J. Appl. Phys. 50 (1979) 4027
- 33) M.Green and K.S.Kang :
Thin Solid Films 40 (1977) L 19
- 34) B.W.Faughnan, R.S.Crandall and P.M.Heyman :
RCA Rev. 36 (1975) 177
- 35) J.P.Randin : J. Electron. Mater. 7 (1978) 47
- 36) 玉虫 伶太 他 : 電極反応の基礎 (共立出版 1978)
- 37) B.Reichman and A.Bard :
J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 583
- 38) S.K.Mohapatra :
J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 284
- 39) J.H.Mcgee, W.E.Kramer and H.N.Hersh :
SID. Tech. Digest (1975) 50
- 40) R.D.Giglia et al. : U. S. Patent 3827784 (1974)
- 41) T.C.Arnoldnssen :
Electrochem. Soc. Meeting Abstracts No.199
(1976) P.526
- 42) H.Witzke, D.K.Cartwell and S.K.Deb :
Electrochem. Soc. Meeting Abstracts No.202
(1976) P.534
- 43) E.K.Sichel, J.I.Gittleman and J.Zelez :
Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 109
- 44) 林 裕久 : NIKKEI Electronics (1977) 66

- 45) A.Deneuville and P.Gerard :
J. Electron. Mater. 7 (1978) 559
- 46) R.Hurditch : Electronic Lett. 11 (1975) 142
- 47) N.S.Hursh :
in " Progress in Inorganic Chemistry " Vol.8
F. A. Cotton, Editor, P.391, Interscience,
New York (1967)
- 48) O.F.Schirmer, V.Wittwer, G.Baur and G.Brandt :
J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 749
- 49) G.Hollinger and Tran Minh Duc :
Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1564
- 50) R.J.Colton, A.M.Guzman and J.W.Rabalais :
J. Appl. Phys. 49 (1978) 409
- 51) V.Wittwer, O.F.Schirmer and P.Schlotter :
Solid State Commun. Vol.25 (1978) 977
- 52) R.S.Crandall and W.Faughnan :
Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 232
- 53) R.S.Crandall, P.J.Wojtowicz and B.W.Faughnan :
Solid State Commun. 18 (1976) 1409
- 54) S.K.Mohapatra and S.Wagner :
J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1603
- 55) J.O.M.Bockris and A.K.N.Reddy :
" Modern Electrochemistry " Plenum / Rosetta 2
(1973) P.883
- 56) R.S.Crandall and B.W.Faughnan :
Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 95

- 57) B.W.Faughnan, R.S.Crandall and M.A.Lampert :
Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 275
- 58) R.Hurditch : Electronic Lett. 11 (1975) 142
- 59) A.DiPaola, F.Diquarto and C.Sunseri :
J. Electrochem. Soc. 125 (1978)
- 60) B.Reichman and A.J.Bard :
J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 583
- 61) R.Tsu, W.E.Howard and L.esaki :
Phys. Rev. 172 (1968) 779
- 62) S.Sawada and G.C.Danielson :
Phys. Rev. 113 (1959) 1008
- 63) N.F.Mott and E.A.Davis :
" Electronic Processes in Non-Crystalline
Materials " (Clarendon Press. Oxford 1979)
- 64) E.A.Davis and N.F.Mott : Phil. Mag. 22 (1970) 903
- 65) F.Urbach : Phys. Rev. 92 (1953) 1324
- 66) Y.Toyozawa :
Prog. Theor. Phys. Suppl. 12 (1959 a) 111
- 67) Y.Toyozawa : Prog. Theor. Phys. 22 (1959 b) 455
- 68) W.Franz : Z. Naturforsch 13 a (1958) 484
- 69) L.V.Keldysh : Sov. Phys. JETP 7 (1958) 788
- 70) J.D.Dow and D.Redfield :
Phys. Rev. B 1 (1970) 3358
- 71) J.Tauc :
" In the optical properties of solids "
(North-Holland Amsterdam 1970) P.277

- 72) J.A.Olley : Solid State Commun. 13 (1973) 1437
- 73) M.H.Brodsky, R.S.Title, K.Weiser and G.D.Pettit :
Phys. Rev. B 1 (1970) 2632
- 74) H.K.Rockstad : J. Non-Cryst. Solids 2 (1970) 192
- 75) S.K.Bahl, S.M.Bhagat and R.Glosser :
Solid State Commun. 13 (1973) 1159
- 76) P.Gerard, A.Deneuville and R.Courths :
Thin Solid Films 71 (1980) 221
- 77) H.R.Zeller and H.V.Beyeler :
Appl. Phys. 13 (1977) 231
- 78) J.P.Randin : J. Electron. Mater. 7 (1978) 47
- 79) P.Dougier and A.Casalot :
J. Solid State Chem. 2 (1970) 396
- 80) R.J.Benbow and Z.Hurych :
Phys. Rev. B 17 (1978) 4527
- 81) A.Smakula : Z. Physik 59 (1929) 603
- 82) D.L.Dexter : Phys. Rev. 101 (1956) 108
- 83) E.Burstein : Phys. Rev. 93 (1954) 632

付 録

1. 起電力
2. 電流の時間依存性
3. 消色特性
4. 非直接遷移
5. Smakula の式
6. Burstein—Moss モデル
7. 異常分散と共鳴吸収
8. 調和振動子モデル
9. 配位座標モデル

※ 付 録 1

起電力 (EMF)

着色にともない膜中に起電力が発生する。この起電力は熱力学的な考察から得られる。

N を Avogadro 数, k を Boltzmann 定数とする。 x モルの電子を 1 モルの W^{6+} に分配する方法 W は

$$W = \frac{N!}{(xN)! \{(1-x)N\}!} \dots \dots \dots (1)$$

通りである。ただし $x \leq 1$ とする。

ここで、エントロピー S は

$$S = k \cdot \ln(W) \dots \dots \dots (2)$$

で表わされるので、電子の供給による系のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \cdot \ln(W) - k \cdot \ln(1) \\ &= k \cdot \ln(W) \end{aligned}$$

ここで H^+ と電子とが互いに無関係に無秩序な分布をしていると仮定すると (1) 式は 2 乗になるから

$$\Delta S = k \cdot \ln \left[\frac{N!}{(xN)! \{(1-x)N\}!} \right]^2$$

. (3)

ここで Stirling の公式 $\ln(N!) = N \ln(N) - N$ を用いると(3)式は次のように近似される。

$$\Delta S = -2R \{ x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \}$$

($\because kN = R$) (4)

Gibbs の自由エネルギー G は次式で定義される。

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (5)$$

ここで H はエンタルピー, U は内部エネルギー, P は圧力 V は体積, T は温度である。この自由エネルギーの変化量 ΔG は(5)式より

$$\Delta G = \Delta U + \Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V - \Delta T \cdot S - T \cdot \Delta S$$

. (6)

である。ここで定温, 定圧, 定積を仮定すると

$$\begin{aligned} \Delta G &= -T \cdot \Delta S \\ &= 2RT \{ x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \} \end{aligned}$$

. (7)

となる。

次に chemical potential μ と Gibbs の自由エネルギーの変化量 ΔG との関係を導く。

内部エネルギーの変化量 ΔU は次式のように表わされる。

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta w + \sum \mu_i dx_i \quad \dots \dots \dots (8)$$

ここで ΔQ は、とり込まれる熱量、 Δw は外部になした仕事、 $\sum \mu_i dx_i$ は x モルの物質の混入により持ち込まれたエネルギーである。

エントロピーの変化量 ΔS と ΔQ との間には、次の関係が成り立つ。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \dots \dots \dots (9)$$

また、定温、定圧の下では $\Delta T = \Delta P = 0$ であるから

$$\Delta w = -P \cdot \Delta V \quad \dots \dots \dots (10)$$

となる。(8),(9),(10) 式を (6)式へ代入すると

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta Q + \Delta w + \sum \mu_i dx_i + \Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V \\ &= T \cdot \Delta S - P \cdot \Delta V + \sum \mu_i dx_i + \Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V \\ &= \sum \mu_i dx_i \end{aligned}$$

を得る。これを変形して次の関係式が得られる。

$$\mu_i = \left(\frac{\Delta G}{\Delta x_i} \right)_{T,P=\text{一定}} \quad \dots \dots \dots (11)$$

この式は、chemical potential が Gibbs の自由エネルギーの変化量を混入したモル数で微分したものであることを示している。Gibbs の自由エネルギーは、(7)式を用いることにより次のように書くことができる。

$$G = G_0 + Ax + Bx^2 + 2RT\{x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)\} \dots \dots \dots (12)$$

ここで G_0 は WO_3 自体の自由エネルギー、 Ax は W^{6+} の x モルが W^{5+} に変化した時の周囲の酸素との相互作用による自由エネルギー変化の項であり、 Bx^2 は W^{5+} 同志の相互作用により生ずる項である。よって chemical potential は (12) 式を x で微分して

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial x} = A + 2Bx + 2RT\ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \dots \dots \dots (13)$$

となる。

次に、起電力と chemical potential の関係を導く。

いま、電位差 E の 2 点間を Avogadro 数 N の電気素量が動いた時、外部回路での電気的工作は次の如くなる。

$$(e \cdot N) \times E = F \times E \dots \dots \dots (14)$$

ここで F は Faraday 定数である。

その時の電池の Gibbs の自由エネルギーの変化量 ΔG は外部にした仕事量に等しいので (14) 式から

$$\Delta G = -F \times E \quad \therefore E = -\frac{\Delta G}{F}$$

. (15)

ここで μ は系に 1 モルの物質を加えた時の Gibbs の自由エネルギーの増加分 ΔG であるから

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\Delta G}{F} \\ &= -\frac{\mu}{F} \\ &= -\frac{A}{F} - \frac{2B}{F}x - \frac{2RT}{F}\ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \\ &= a + bx - \frac{2RT}{F}\ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \end{aligned}$$

なる結果を得る。

この式が本論文の式(4) に相当する。

※ 付 録 2

電流の時間依存性

素子の印加電圧を V_A , chemical potential の変化を $\Delta\mu(x)$ とすると overpotential η は次式で定義される。

$$\eta = V_A - \Delta\mu(x) / N \cdot e \quad \dots (1)$$

ここで $\mu(x)$ は付録 1 より

$$\mu(x) = A + 2Bx + 2RT \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

となる。よって

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu(x)}{Ne} &= \frac{\mu(x) - \mu(x_0)}{Ne} \\ &= 2B(x-x_0) + \frac{2RT}{e} \ln\left\{ \frac{x(1-x_0)}{(1-x)x_0} \right\} \\ &\dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

となる。ここで x_0 は電圧印加前の膜中のプロトン密度である。次に $\eta = 0$ すなわち最大着色濃度 x_m を導入して(2)式を書きかえると $\eta = 0$ では

$$\begin{aligned}
 v_A &= \frac{\Delta \mu(x_m)}{Ne} \\
 &= \frac{\mu(x_m) - \mu(x_0)}{Ne} \dots \dots \dots (3)
 \end{aligned}$$

となるので、(1),(2)式より

$$\begin{aligned}
 \zeta &= v_A - \frac{\Delta \mu(x)}{Ne} \\
 &= \frac{1}{Ne} \{ \mu(x_m) - \mu(x_0) - \Delta \mu(x) \} \\
 &= 2B(x_m - x) + \frac{2RT}{e} \ln \left\{ \frac{x_m(1-x)}{(1-x_m)x} \right\} \dots \dots \dots (4)
 \end{aligned}$$

を得る。ここで Butler-Vollmer の式は

$$J_P = J_0 \left[\exp \left\{ \frac{(1-\alpha)e\zeta}{kT} \right\} - \exp \left\{ -\frac{\alpha e\zeta}{kT} \right\} \right] \dots \dots (5)$$

であるから (4)式を(5)式へ代入して整理すると

$$J_P = a \times x^{2\alpha-2} \dots \dots \dots (6)$$

なる結果が得られる。ここで a は定数、 α は障壁の形に関するパラメータであり、対称形を仮定すると $\alpha = 1/2$ であるから、

$$J_P = a/x \quad \dots \dots \dots (7)$$

を得る。

酸化タングステンと電解液の界面を横切る流れは、膜中のプロトンの濃度の時間的变化量に等しい。

$$\frac{dx}{dt} = J_P / f \cdot e \cdot l \quad \dots \dots \dots (8)$$

ここで x は膜中のプロトン濃度, J_P は界面を横切るプロトンによる電流, f は膜中のタングステン原子の密度, l は膜厚である。(7), (8)式より

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{fel} \cdot \frac{1}{x} = \frac{a}{\tau_0} \cdot \frac{1}{x} \quad \dots \dots (9)$$

を得る。ここで $\tau_0 = f \cdot e \cdot l$ である。積分して

$$x = b \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2}$$

これを(7)式に代入することにより

$$J_P = \frac{a}{b \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2}} = J_0 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{-1/2}$$

なる結果を得る。この式が本論文式(6)に相当する。

※ 付 録 3

消色特性

消色電流は、主に膜中に形成される空間電荷により決定され、従来よりよく知られている空間電荷制限電流 (space charge limited current 略して SCLC) に従う。この電流は、Poisson の方程式

$$\operatorname{div} E = \frac{\rho}{\epsilon_s \epsilon_0} \quad \dots \dots \dots (1)$$

から導かれる。ここで ϵ_s は比誘電率、 ϵ_0 は真空誘電率、 E は電界、 ρ は電荷密度である。

一方、電流密度 J と移動度 μ との間には次の関係がある。

$$J = \rho \cdot \mu \cdot E \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで簡単のため x 方向のみを考えると(1)(2)式より次式を得る。

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{\epsilon_s \epsilon_0} \cdot \frac{J}{\mu E} \quad \dots \dots \dots (3)$$

両辺 x で積分することにより、電界 E および電位差 V が求められる。

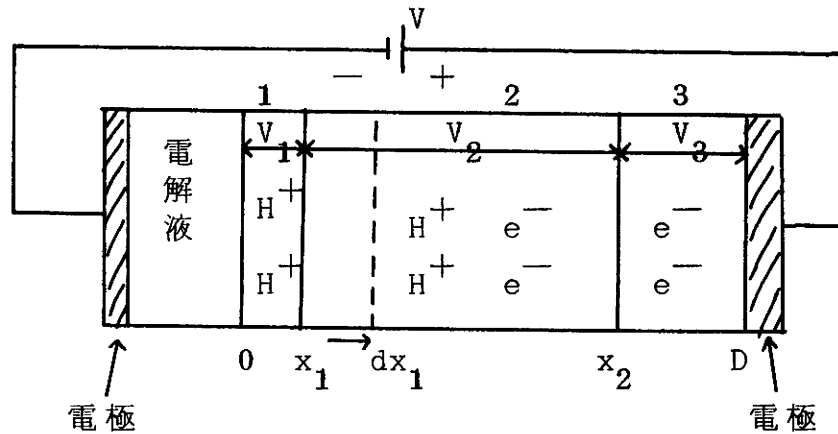
$$E = \left(\frac{2J}{\epsilon_s \epsilon_0} \right)^{1/2} x^{1/2}$$

$$V = \frac{2}{3} \left(\frac{2J}{\epsilon_s \epsilon_0} \right)^{1/2} x^{3/2} \dots \dots \dots (4)$$

(4)式を変形すると次の結果を得る。

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_s \epsilon_0 \mu V^2 / x^3 \dots \dots \dots (5)$$

これが空間電荷制限電流を与える式である。この式を酸化タングステンを用いた素子に適用する。



上図は着色膜の着色状態を模式的に描いたもので、領域 1 はプロトンのみ、領域 2 はプロトンと電子の両方、領域 3 は電子のみが存在する領域であり、領域 2 が着色域であって消色電圧印加により界面 x_1 が 0 から D の位置まで移動して消色完了するものとする。

全印加電圧 V は電解液を無視して

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

である。しかし、電子の移動度はプロトンの移動度に比して十分大きいから、領域 2 と領域 3 での電圧降下は無視して $V \approx V_1$ とする。(5) 式より領域 1 を流れる電流は

$$J(t) = \frac{9}{8} \epsilon_s \epsilon_0 \mu_p v^2 / x_1^3 (t) \dots \dots \dots (6)$$

である。

領域 1 へのプロトンの流入は領域 2 より生じる。時間 dt の間に流入する電荷量 ΔQ は領域 2 の電荷密度を P とすると

$$\Delta Q = P \cdot dx_1 = J(t) dt \dots \dots \dots (7)$$

である。(6),(7)式より

$$x_1^3 (t) dx_1 = \frac{9}{8} \epsilon_s \epsilon_0 \mu_p v^2 dt / P \dots \dots \dots (8)$$

が得られる。両辺を積分して

$$\int x_1^3 (t) dx_1 = \frac{9}{8} \epsilon_s \epsilon_0 \mu_p v^2 / P \int_{t_0}^t dt + C$$

となる。 $\dots \dots \dots (9)$

初期値として $t_0=0$ で $x_1^4(t_0) = 0$ とすれば

$$x_1^4(t) = \frac{9}{2} \xi_s \xi_0 \mu_p v^2 t / P$$

$$x_1^3(t) = \left(\frac{9}{2} \xi_s \xi_0 \mu_p \right)^{3/4} v^{3/2} t^{3/4} / P^{3/4} \dots \dots \dots (10)$$

である。(10)式を(6)式へ代入することにより次の結果を得る。

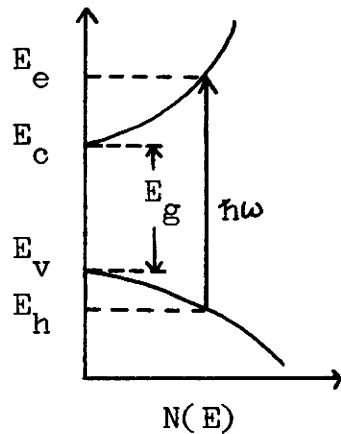
$$J(t) = A (\xi_s \xi_0 \mu_p P^3)^{1/4} v^{1/2} t^{-3/4} \dots \dots \dots (11)$$

この式が本論文式(7)に相当する。

※ 付 録 4

非直接遷移

下図に示す非局在状態間の遷移に対する吸収を考える。



N_i および N_f をそれぞれ初期状態
および終状態での状態密度、 $\hbar\omega$ を
入射光子のエネルギーとすれ
ば、吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ は次式の
ように与えられる。

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\hbar\omega} \int_{E_c}^{E_v + \hbar\omega} N_i(E_h) N_f(E_h + \hbar\omega) dE_e$$

ここで N_i , N_f を次のように仮定する。

$$N_i \propto (E_v - E_h)^{1/2}, \quad N_f \propto (E_e - E_c)^{1/2}$$

これを代入して

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\hbar\omega} \int_{E_c}^{E_v + \hbar\omega} (E_v - E_h)^{1/2} (E_e - E_c)^{1/2} dE_e$$

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\hbar\omega} \int_{E_c}^{E_v + \hbar\omega} (E_v + \hbar\omega - E_e)^{1/2} (E_e - E_c)^{1/2} dE_e$$

$$\propto \frac{1}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (\because E_g = E_c - E_v)$$

を得る。この式が本論文式 (22)

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

に相当する。

※ 付 録 5

Smakula の式

Smakula の式を導出する前に、吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ の量子論的表式を求めておく必要がある。電磁場中の電子の運動を表わす古典的ハミルトニアンは、ベクトルポテンシャルを $A(\mathbf{r})$, スカラーポテンシャルを $\varphi(\mathbf{r})$ とすると次式で記述される。

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\varphi \\
 &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 - e\varphi \\
 &\dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

\mathbf{A} のゲージを適当にとって $\text{div } \mathbf{A} = 0$ とすると

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$$

であるから

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 - e\varphi$$

となる。ここで $\frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2$ の値は小さくて省略できるとすれば、

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} - e\varphi, \quad H' = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$$

あるいは

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$$

$$H' = -\frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \text{grad}$$

..... (2)

と記すことができる。この H' を摂動ハミルトニアンとして取り扱う。時間を含む Schrödinger 方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + H')\Psi \quad \dots (3)$$

であり、その解を

$$\Psi(t, \mathbf{r}) = \sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(\mathbf{r}) \quad \dots (4)$$

とおき $a_n(t)$ を求める。(4)式を(3)式へ代入して

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \frac{\partial a_n}{\partial t} \cdot e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n + i\hbar \sum_n a_n \left(-\frac{iE_n}{\hbar}\right) \varphi_n e^{-iE_n t/\hbar} \\ = H_0 \sum_n a_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n + H' \sum_n a_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n \end{aligned}$$

ここで $H_0 \varphi_n = E_n \varphi_n$ であるから

$$i\hbar \sum \frac{\partial a_n}{\partial t} e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n = H' \sum a_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n \quad \dots \dots \dots (5)$$

となる。両辺に左から φ_l^* を掛けて積分すると

$$\int \varphi_l^* i\hbar \sum \frac{\partial a_n}{\partial t} e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n dz = \int \varphi_l^* H' \sum a_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n dz$$

となる。ここで規格化条件

$$\int \varphi_l^* \varphi_n dz = \delta_{ln} \quad \left(\begin{array}{l} l \neq n \\ l = n \end{array} \begin{array}{l} 0 \\ 1 \end{array} \right)$$

を用いると $\dots \dots \dots (6)$

$$i\hbar \sum \frac{\partial a_n}{\partial t} e^{-iE_n t/\hbar} \cdot \delta_{ln} = \sum a_n e^{-iE_n t/\hbar} \int \varphi_l^* H' \varphi_n dz$$

$$\therefore \frac{\partial a_n}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \sum a_n e^{i\omega_{ln} t} \int \varphi_l^* H' \varphi_n dz \quad \dots \dots \dots (7)$$

を得る。ここで $\omega_{ln} = (E_l - E_n) / \hbar$ である。

ここで初期条件として $t=0$ で系が 1 つの定常状態 φ_m にあり、かつ $t=0$ から擾動 H' が加わるものとすれば、次式のようになる。

$$a_{\ell}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt e^{i\omega_{\ell m} t} \left(\varphi_{\ell}^* H' \varphi_m \right) dz \dots \dots \dots (8)$$

次にベクトルポテンシャルを次の形の調和振動形光電磁場

$$A = A_0 \left[e^{i(k \cdot r - \omega t)} + e^{-i(k \cdot r - \omega t)} \right]$$

とすると(8)式は

$$\begin{aligned} a_{\ell}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{\ell m} t} dt \left(\varphi_{\ell}^* \left(-\frac{ie\hbar}{mc} \right) A_0 \left[e^{i(k \cdot r - \omega t)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. e^{-i(k \cdot r - \omega t)} \right] \cdot \text{grad} \varphi_m dz \right) \\ &= -\frac{A_0 e}{mc} \left[\int_0^t e^{i(\omega_{\ell m} - \omega)t} dt C_{\ell m}^+ + \int_0^t e^{i(\omega_{\ell m} + \omega)t} dt C_{\ell m}^- \right] \\ &= -\frac{A_0 e}{i mc} \left[C_{\ell m}^+ \frac{e^{i(\omega_{\ell m} - \omega)t} - 1}{\omega_{\ell m} - \omega} + C_{\ell m}^- \frac{e^{i(\omega_{\ell m} + \omega)t} - 1}{\omega_{\ell m} + \omega} \right] \\ &\dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

$$\therefore C_{\ell m}^{\pm} = \int \varphi_{\ell}^* e^{\pm i k \cdot r} e \cdot \text{grad} \varphi_m dz$$

を得る。

ここで第1項は吸収 第2項は放出を表わしている。よってここでは第1項のみについての吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ を求める。

時間 t に系が φ_l で表わされる状態へ遷移する確率は $|a_l(t)|^2$ で与えられる。単位時間あたりの遷移確率は

$$\begin{aligned}
 W_{lm} &= \frac{|a_l(t)|^2}{t} \\
 &= \frac{1}{t} \left| -\frac{A_0 e}{i m c} C_{lm} + \frac{e^{i(\omega_{lm}-\omega)t} - 1}{\omega_{lm} - \omega} \right|^2 \\
 &= \frac{8\pi e^2}{\hbar^2 c} I(\omega) \left| e \cdot r_{lm} \right|^2 \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{lm} - \omega) t}{t (\omega_{lm} - \omega)^2} \\
 &= \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 c} I(\omega) \left| e \cdot r_{lm} \right|^2 \delta(\omega_{lm} - \omega) \dots \dots \dots (11)
 \end{aligned}$$

となる。ここで

$$I(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi c} |A_0|^2$$

なる関係を用いた。

ここで、吸収断面積 I_F は (11) 式の遷移確率に 1 回の遷移で吸収される光量子のエネルギー $\hbar\omega$ をかけ、それを単位時間、単位面積を通過する光の強度 $I(\omega)$ で割ったものである。

$$I_F = \frac{8\pi^3 e^2}{3\hbar c} \sum \left\{ \omega \left| M_{lm} \right|^2 \delta(\omega_{lm} - \omega) \right\} \dots \dots \dots (12)$$

ここで $\left| e \cdot r_{lm} \right|^2 = \frac{1}{3} \left| r_{lm} \right|^2$ を用いた。

(12) 式が吸収断面積を与える式である。

次に Smakula の式を導出する。

各吸収フォトンエネルギー $h\nu$ に対する吸収係数 $\alpha(h\nu)$ をすべての振動数について積分した値は、物質が含むセンターの濃度に比例すると考えられる。

$$\int \alpha(h\nu) d(h\nu) = N \times I_F \quad \dots (13)$$

ここで I_F は吸収断面積で、1個のフォトンが1個の原子によって吸収される時の吸収係数である。 I_F は(12)式によって与えられる。

一方、物質中では1個のフォトンエネルギー $\hbar\omega$ に対する電場 E は、

$$\hbar\omega = \frac{k_0}{4\pi} E^2$$

の関係がある。次に、センターの電子に働く電場は真空中のものではなく、母体媒質の偏極を考慮した局所的有効電場 E_{eff} でなくてはならない。このことから媒質の屈折率を n として

$$\frac{n}{k_0} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E} \right)^2 \quad \dots (14)$$

を補正項として(12)式に乗ずる必要がある。

よって (12) 式は

$$I_F = \frac{n}{k_0} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E} \right)^2 \frac{8\pi^3 e^2}{3hc} \sum \sum \omega \left| M_{lm} \right|^2 \delta(\omega_{lm} - \omega)$$

$$= \frac{n}{k_0} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E} \right)^2 \frac{2\pi^2 e^2 n}{mc} \left(\frac{m}{m^*} \right) \cdot f \dots \dots \dots (15)$$

となる。ここで

$$f = \frac{4\pi m^* \nu}{3\hbar} \left| M_{lm} \right|^2 \delta(\omega_{lm} - \omega) \dots \dots (16)$$

であって、振動子強度と呼ばれる。

ここで、 $m = m^*$ とし、かつ E_{eff} を Lorentz 電場

$$E_{\text{eff}} = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (\text{c.g.s. 単位})$$

\dots \dots \dots (17)

にとる。

ここで $P = \chi E$ (χ : 誘電感受率) より

$$\frac{E_{\text{eff}}}{E} = 1 + \frac{4\pi}{3} \chi \dots \dots \dots (18)$$

となる。また、 $k_0 \approx n^2 = 1 + 4\pi \chi$

であるから

$$\frac{n^2 + 2}{3} = 1 + \frac{4\pi}{3} \chi \dots \dots \dots (19)$$

となる。

したがって (18), (19) 式より

$$\left(\frac{E_{\text{eff}}}{E}\right)^2 = \frac{(n^2+2)^2}{9} \dots\dots\dots (20)$$

を得る。(20) 式を (15) 式へ代入して $k_0=n^2$ を用いると、

$$I_F = \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot f \cdot \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{9mc} \dots\dots\dots (21)$$

となり、これを (13) 式へ代入すると

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{f} \cdot \frac{n}{(n^2+2)^2} \cdot \frac{9mc}{2\pi^2 e^2 \hbar} \cdot \int \alpha(h\nu) d(h\nu) \\ &= 0.821 \times 10^{17} \cdot \frac{n}{(n^2+2)^2} \cdot \frac{1}{f} \cdot \int \alpha(h\nu) d(h\nu) \\ &\dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

を得る。

ここで、Gauss 形吸収曲線を仮定すれば吸収曲線のピークの値を α_m , 半値幅を W とすれば

$$\begin{aligned} \int \alpha(h\nu) d(h\nu) &= (1/2)(\pi/\ln 2)^{1/2} \cdot \alpha_m \cdot W \\ &= 1.06 \alpha_m \cdot W \end{aligned}$$

となる。

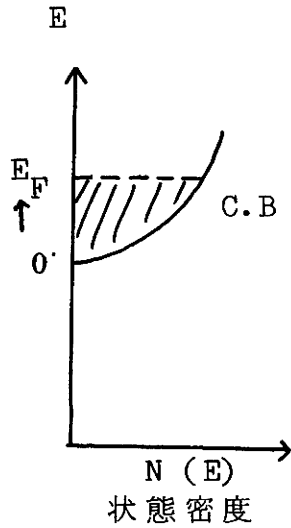
よって (22) 式は次の如く書かれる。

$$N \cdot f = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_m \cdot W$$

この式が本論文 (25) 式に相当する。

※ 付 録 6

Burstein—Moss モデル



室温で膜中の電子が縮退しており、左図のように伝導帯中にフェルミ準位があるような状態を考える。このフェルミ準位の移動量が、基礎吸収端の移動量に対応しているとする。状態密度 $N(E)$ は

$$N(E) dE = \frac{\sqrt{2} m^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE$$

であるから、 E_F 以下のエネルギーの状態の総数すなわち電子濃度は

$$N = \int_0^{E_F} \frac{\sqrt{2} m^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE$$

となる。これより

$$E_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) (3\pi^2 N)^{2/3}$$

を得る。

ここで $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{ s}$, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

$m^* = m = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ を用いると

$$E_F = 3.65 \times 10^{-15} N^{2/3}$$

なる結果を得る。ここで単位は E_F は eV , N は cm^{-3} である。

この式が本論文 (26), (27) 式に相当する。

※ 付 録 7

異常分散と

共鳴吸収

交番電界 $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ が印加された場合、質量 m , 電荷 $-e$ を持った粒子がどのような運動をするかを考える。いま、電子密度が N であり N 個の内 $f_0 N$ 個だけ固有角周波数 ω_0 を有するものとする、この運動方程式は次のようになる。

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{eE_0}{m} \exp(-i\omega t)$$

. (1)

ここで Γ は荷電粒子のうける制動力の項の定数である。
この方程式の解は次の如くなる。

$$x = -\frac{eE_0}{m} \frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}$$

. (2)

一方、 $f_0 N$ 個の電子の変位によって分極が生ずるから、分極を P とすると (2) 式から

$$\begin{aligned}
 P &= f_0 N (-eX) \\
 &= \frac{f_0 N e^2 E_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)}
 \end{aligned}$$

を得る。 (3)

ここで一般に次式が成り立つ。

$$D = \epsilon_0 E + P \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$P = \chi \epsilon_0 E \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$D = (1 + \chi) \epsilon_0 E = k \epsilon_0 E$$

$$\therefore k = 1 + \chi \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで P (分極率), χ (電気感受率), k (比誘電率) である。(3), (5)式から

$$\begin{aligned}
 \chi &= \frac{f_0 N e^2}{m \epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \\
 &\dots \dots \dots (7)
 \end{aligned}$$

となり、(6)式より

$$\begin{aligned}
 k &= 1 + \frac{f_0 N e^2}{m \epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \\
 &= 1 + \frac{f_0 N e^2}{m \epsilon_0} \left[\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} + \right. \\
 &\quad \left. i \frac{\omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \right]
 \end{aligned}$$

を得る。

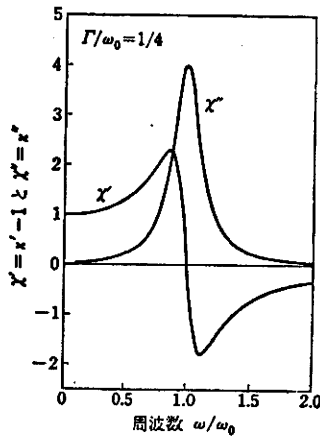
ここで $k = k' + ik''$, $\chi' = k' - 1$, $\chi'' = k''$ とすると

$$\chi' = k' - 1 = \frac{fNe^2}{m\epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}$$

$$\chi'' = k'' = \frac{fNe^2}{m\epsilon_0} \frac{\omega\Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}$$

..... (8)

となる。



式(8)を図示したのが左図である。

χ' は $\omega/\omega_0 = 1.0$ を中心に大きく変化しており異常分散と呼ばれる。これは原子または分子の動きが交番電界に追随しえなくなるためである。一方、 χ'' は $\omega/\omega_0 = 1.0$ にピークを持つ曲線で共鳴吸収と言われる。本研究においても、共

鳴吸収が現われている。ここでは、光の吸収量と χ'' が比例することを簡単に述べる。

物質に単位体積あたり吸収されるエネルギーは、

$$W = \int_{t=0}^{t=2\pi/\omega} E \cdot dD / \int_0^{2\pi/\omega} dt \dots \dots \dots (9)$$

である。

ここで

$$\begin{aligned}\frac{\partial D}{\partial t} &= \operatorname{Re}\left\{\frac{\partial}{\partial t}(k' + ik'')\xi_0 E_0 e^{-i\omega t}\right\} \\ &= \omega \xi_0 E_0 (k'' \cos \omega t - k' \sin \omega t) \\ &\dots\dots\dots (10)\end{aligned}$$

であるから

$$W = (\omega/2) \xi_0 k'' E_0^2$$

となる。 k' の項は消えて W は $k'' = \chi''$ に比例する。

すなわち、光エネルギーの吸収量は複素誘電率の虚数部 χ'' に比例する。

※ 付 録 8

調和振動子モデル

原子系の質量を M , 平衡位置からのずれを Q 固有角振動数を ω_0 とすると、これに作用する力 F は平衡位置からのずれの小さい範囲内において

$$F = -M \omega_0^2 Q$$

で近似することができる。

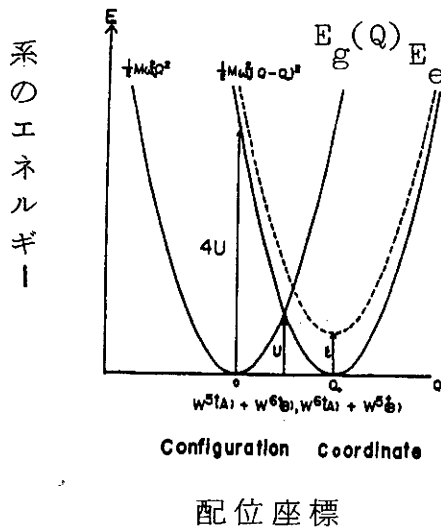
よって、原子系のエネルギー U は

$$\begin{aligned} U &= - \int_0^Q F \, dQ \\ &= (1/2) M \omega_0^2 Q^2 \end{aligned}$$

この式が、図 36 のエネルギー曲線を与える。

※ 付 録 9

配位座標モデル



電子とフォノンとの強い相互作用が存在する場合の吸収現象には、配位座標モデルが適用される。ここでは、吸収スペクトルの形を表わすガウス形吸収曲線の式を導いておく。

左図において調和振動子モデルから

$$E_g(Q) = (1/2) M \omega_0^2 Q^2 \quad \dots (1)$$

である。ここで M, ω_0, Q については付録 8 で述べた。一方、

$$E_e(Q) = (1/2) M \omega_0^2 (Q - Q_0)^2 \quad \dots (2)$$

である。したがって入射光子エネルギー $\hbar\omega$ と E_g, E_e との関係は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_e(Q) - E_g(Q) \\ &= (1/2) M \omega_0^2 Q_0^2 - M \omega_0^2 Q_0 Q \quad \dots (3) \end{aligned}$$

ここで(2)式より

$$E_e(0) = (1/2) M \omega_0^2 Q_0^2 = 4U \dots \dots \dots (4)$$

であるから、(3)式は次のように変形される。

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= 4U - M \omega_0^2 Q_0 Q \\ Q &= \frac{-(\hbar\omega - 4U)}{M \omega_0^2 Q_0} \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

一方、調和振動子型ポテンシャルの仮定から、一次元モデルにおける Schrödinger の方程式は次式のように与えられる。

$$\frac{d^2\psi}{dQ^2} + \frac{2M}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} M \omega_0^2 Q^2 \right) \psi = 0 \dots \dots \dots (6)$$

この解は次の如くなる。

$$\Psi_n(Q) = N_n H_n(aQ) \exp\left(-\frac{1}{2} a^2 Q^2\right) \dots \dots \dots (7)$$

ここで H_n は n 次の Hermite 多項式であり

$$N_n = \left(\frac{a}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \right)^{1/2}, \quad a = \left(\frac{M \omega_0}{\hbar} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (8)$$

である。

ここで、低温近似下では基底状態は $n=0$ の零点振動の状態と考える。その結果、(7)式は Gauss 形になる。また Franck—Condon の原理に従えば、吸収は図に示すように同一の Q の所で垂直に起こり、この時の遷移確率は

$|\Psi_n(Q)|^2$ に比例する。したがって

$$\begin{aligned} \alpha(\hbar\omega) &= A \left\{ \exp\left(-\frac{1}{2} a^2 Q^2\right) \right\}^2 \\ &= A \cdot \exp(-a^2 Q^2) \end{aligned}$$

となる。

ここで、(5),(8)式を代入すると

$$\alpha(\hbar\omega) = A \cdot \exp \left\{ - \frac{(\hbar\omega - 4U)^2}{M \omega_0^2 Q_0^2 \cdot \hbar\omega_0} \right\} \dots \dots \dots (9)$$

になるが、(4)式より

$$M \omega_0^2 Q_0^2 = 8U$$

であるから

$$\alpha(\hbar\omega) = A \cdot \exp \left\{ -W (\hbar\omega - 4U)^2 \right\}$$

$$\therefore W^{-1} = 8U \cdot \hbar\omega_0$$

なる結果が得られる。

この式が、本論文 (28), (29) 式に相当する。