ゾル-ゲル法によるバナジウム-チタン系酸化物薄膜の作製とそのエレクトロクロミック特性

長瀬克己・清水陽一・三浦則雄・山添 昇

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園 6-1

Preparation of Vanadium-Titanium Oxide Thin Films by Sol-Gel Method and Their Electrochromic Properties

Katsumi NAGASE, Youichi SHIMIZU, Norio MIURA and Noboru YAMAZOE

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1, Kasugakoen, Kasuga-shi, Fukuoka 816

[Received March 26, 1993; Accepted June 16, 1993]

Vanadium-titanium oxide thin films were prepared by sol-gel method. Spin-coating solutions containing $\text{VO}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ and $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ in isopropanol could be stabilized properly with the addition of acetylacetone and excess acetic acid. Electrochromic properties of the coated films were strongly dependent both on the atomic ratio of titanium and vanadium, i.e., $\text{Ti}/(\text{V}+\text{Ti})$ (x) in the coating solutions of alkoxides and on the calcination temperatures. In the case of calcination at 400°C , the films having $x=0-0.17$ gave the two-step electrochromism, that is, blue $\leftrightarrow$ green $\leftrightarrow$ yellow, while the titanium-rich films, especially those having $x=0.60-0.67$, exhibited new coloration of reddish-brown at a cathodic potential of -0.8 V vs. SCE . On the other hand, the electrochromism of the films calcined at 500°C was similar to that of a pure V_2O_5 film. No crystalline phases but poorly crystalline TiO_2 (anatase) were detected in the 400°C -calcined films having $x\geq 0.60$ by XRD, indicating that vanadium oxide should be amorphous. The formation of V^{3+} in the cathodically polarized films was observed by XPS measurement, which seems to cause the reddish-brown coloration.

Key-words: Sol-gel method, Vanadium-titanium oxide, Thin-films, Electrochromism, Reddish-brown

1. 緒 言

エレクトロクロミック表示 (ECD) 素子は、その表示が印刷した文字のように鮮明であり、視野角依存性が小さく、しかも開回路時においてメモリー性を示すといった特長を有するため、大面積表示板^{1,2)}をはじめ、調光ガラス^{3,4)}、自動車用防眩ミラー⁵⁾などへの応用が期待され、一部実用化されている。表示極部の材料としては、無機系、有機系を問わず、幅広く研究がなされているが、特に寿命、安定性の面から WO_3 を中心とした遷移金属酸化物系が有望であり、最も研究が進んでいる。ECD 素子を得るためには、遷移金属酸化物薄膜の合成が不可欠となるが、同一の材料を用いても成膜方法によってエレクトロクロミック (EC) 特性がかなり異なるため、乾式法^{7,8)}や湿

式法^{9~11)}による成膜法について様々な検討がなされている。EC 素子の色調変化に関しては、還元発色型の WO_3 ⁶⁾、 MoO_3 ¹²⁾、 TiO_2 ¹³⁾、 Nb_2O_5 ¹⁴⁾などは青色 $\leftrightarrow$ 無色の変化を、酸化発色型の NiO 、 CrO_x 、 CoO_x 、 MnO_x ¹⁵⁾などでは無色 $\leftrightarrow$ 褐色の変化を示すが、多色性あるいは色調の多様性に乏しい。また、応答性、着色効率、寿命などの特性も必ずしも満足されておらず、その改善のために表示材料の多成分化が試みられている。例えば、 $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ 系¹⁶⁾では着色効率の向上が、 Pt-WO_3 ¹⁷⁾、 Co-WO_3 、 Fe-WO_3 系¹⁸⁾では高速応答化が、また $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 系¹⁹⁾では長寿命化が検討されている。一方、このような多成分化は多色化をはかる上でも有効と考えられており、例えば、 WO_3 への貴金属^{20,21)}、酸化物^{22,23)}あるいは有機物²⁴⁾の添加が試みられ、特に Au-WO_3 ²⁰⁾、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-WO}_3$ ²²⁾、 $\text{CuO}_x\text{-WO}_3$ ²³⁾で赤系統の発色が見いだされ、注目されている。

ところで、 V_2O_5 ^{25~27)}は他の遷移金属酸化物とは異なり、青色 $\leftrightarrow$ 緑色 $\leftrightarrow$ 黄色、あるいはそれらの中間色を示すことから多色表示材料として興味深い。著者らは、この V_2O_5 を基本材料として、これに種々の酸化物を加えた 2 成分系薄膜の EC 特性を調べ、ゾル-ゲル法で調製したバナジウム-チタン系酸化物薄膜が、還元時において V_2O_5 、あるいは TiO_2 単独の薄膜が示す青色とは全く異なる赤茶色を示すことを見いだした²⁸⁾。ここでは、このバナジウム-チタン 2 成分系酸化物薄膜のゾル-ゲル法を用いた合成法、合成した薄膜の性質と EC 特性を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 薄膜作製法

金属酸化物の出発原料としては、バナジリイソプロポキシド ($\text{VO}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ 、高純度化学研究所製) とチタニイソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 、高純度化学研究所製) を用いた。図 1 に示すように、まず $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ に直接アセチルアセトンを添加して、イソプロパノールで希釈した後、種々の量の $\text{VO}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ を加えた。これに種々の組成のイソプロパノール-水-酢酸の混合溶液を

Fig. 1. Procedure for the preparation of vanadium-titanium oxide thin film.

ビュレットで徐々に滴下することによってアルコキシドの部分的な加水分解反応を起こし、ゾル状のコーティング溶液を得た。なお、すべてのコーティング溶液のアルコキシド添加量は0.5 M となるようにした。この溶液をITO ガラス（ジオマテック製）基板上に3000 rpm でスピンコーティングし、室温で乾燥後、所定温度で熱処理する操作を5~10回繰り返すことによって、バナジウム-チタン系酸化物薄膜を作製した。なお、溶液の調製やスピンコーティングはすべて乾燥窒素箱中で行った。

作製した膜の性質を、X線回折分析計（XRD, 理学電機製, 4011）、フーリエ変換赤外分光分析計（FT-IR, 日本電子製, JIR-40X）及びX線光電子分光光度計（XPS, 日本電子製, JPS-90MC）を用いて調べた。また、作製した膜の表面及び断面観察は走査電子顕微鏡（SEM, 日本電子製, JSM-840F）により行った。

2.2 EC 特性

得られた種々の薄膜のサイクリックボルタモグラム（CV）は、1M LiClO₄-プロピレンカーボネート溶液中において、対極に白金板を用い、飽和カロメル電極（SCE）に対する電位を、ポテンショスタット（北斗電工製, HA-303）及びファンクションジェネレーター（北斗電工製, HA-104）で制御しながら測定した。

薄膜の吸光度測定は、ダブルビーム分光光度計（日立製作所製, 200-10）を用いて400~800 nm の波長範囲で行った。

3. 結果及び考察

3.1 スピンコーティング用溶液の調製

著者らはこれまでにチタンイソブトキシドとバナジウムイソブトキシドをイソプロパノール中に溶解させた溶液をスピンコーティングしてもV₂O₅-TiO₂系薄膜が作製できることを報告している²⁸⁾。ただし、この溶液はやや不安定であり、保存中に雰囲気中の水分により部分的に加水分解して微粒子の析出が起るため、成膜用溶液としては十分なものではない。そこで、種々の添加剤について検討したところ、アセチルアセトンと酢酸の使用が溶液の安定性の

Table 1. Stability of coating solutions containing various concentrations of reagents.

Ti/(V+Ti) (x)	0	0.17	0.67	1
Ti(O-i-C ₃ H ₇) ₄ (M)	0	0.08	0.33	0.5
VO(O-i-C ₃ H ₇) ₃ (M)	0.5	0.42	0.17	0
Acetylacetone (M)	0.5	0	0.08	0
Acetic acid (M)	0	5	0	5
Water (M)	0.75	0.75	0.75	0.75
Stability ^{a)}	×	△	×	×

^{a)}The durations for which the solutions stand stable in storage: ◎ more than 3 weeks,

○ 1-2 weeks, △ about 3 days, × unstable.

(Solvent: isopropanol)

向上に有効であることが分かった。表1には、種々の組成比で調製したコーティング溶液の安定性を示す。まず、チタン単独系（Ti/(Ti+V)= x とすると、 $x=1$ ）においては、アセチルアセトン単独あるいはアセチルアセトンと酢酸との共存下において水を加えても沈殿を生じない安定な溶液が得られた。なお、Ti(O-*i*-C₃H₇)₄ とアセチルアセトンとは発熱反応を起こし、溶液は無色から黄色に着色した。この場合、Ti(O-*n*-C₄H₉)₄ を用いた Livage らの報告^{29),30)}と同様に、チタンアルコキシドへアセチルアセトンが配位する反応が起っていると思われる。一方、バナジウム単独系（ $x=0$ ）では、チタン単独系の場合とは全く異なり、アセチルアセトンの添加で即座に赤い沈殿を、また酢酸の添加では徐々に緑色の沈殿を生じ、これらの添加は溶液の安定性にとって逆効果であった。

Ti(O-*i*-C₃H₇)₄ 及び VO(O-*i*-C₃H₇)₃ の共存系においては、アセチルアセトンと Ti(O-*i*-C₃H₇)₄ とのモル比 r (r =アセチルアセトンのモル数/Ti(O-*i*-C₃H₇)₄ のモル数) が $r \leq 2$ の場合には、VO(O-*i*-C₃H₇)₃ を加えても溶液は黄色のままで変化はなかったが、 $r > 2$ のときは添加後、黄色から赤色に変化した。チタンアルコキシドにアセチルアセトンが配位した錯体では $r=2$ の6配位錯体である Ti(OR)₂(OCCH₃CHCOCH₃)₂ (R: CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ 等) が安定であるとされている³¹⁾。 $r=3$ のときには Ti(OR)(OCCH₃CHCOCH₃)₃ が生成するが、これは不安定であり、即座に次式のような分解が起るといわれている³¹⁾。

したがって、この場合には(1)式の反応で生成した CH₃C(O-*i*-C₃H₇)CHCOCH₃ が VO(O-*i*-C₃H₇)₃ に配位し、CH₃C(O-*i*-C₃H₇)CHCOCH₃ から VO(O-*i*-C₃H₇)₃ への電荷移動によって新たな吸収帯が生じたために赤色に変化したと考えられる。この時点で既に赤くなってしまった溶液に、更に酢酸を所定量添加しても安定性はあまり向上しなかった。したがって、溶液安定化のためには、アセチルアセトンの添加が有効であり、また添加量は常に $r \leq 2$ とすることが重要であると考えられる。ただし、アセチルアセトンは焼成後でも薄膜中に残存しやすいことから、使用量はできるだけ少ない方が好ましいため、以下では $r=1$ の溶液を用いた。この溶液にイソプロパノールと水の混合溶液を

滴下すると、チタン単独系では安定なままであったが、2成分系の場合にはチタンの含水酸化物と思われる白色の沈殿が生じた。そこで、さきのイソプロパノール-水に更に含有全アルコキシド量の10倍モルの酢酸を添加したところ、3週間以上も安定な溶液が調製できた。これは酢酸が $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ に配位することにより安定な錯体が形成されたためと思われる。このとき共存する $\text{VO}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ も、過剰な酢酸の存在にもかかわらず安定に存在していることから、 $\text{VO}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ は $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ との縮合反応などによって安定化されているものと思われる。

したがって、添加剤は $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ に対してアセチルアセトン1モル、また全アルコキシド総モル数に対しては、酢酸は10倍モル、水は1.5倍モルとし、しかも全アルコキシド濃度が0.5 M となるようにイソプロパノールで希釈することにより、種々のスピコーティング用溶液を調製して薄膜を形成し、以下の実験に供した。

3.2 薄膜の性質

3.2.1 X線解析

作製した薄膜を200~500°Cの間の種々の温度で焼成した後、その構造をX線回折分析によって調べた。300°C以下で焼成した試料では、 $x=0$ の試料を除いてすべて回折ピークがブロードであり、薄膜はアモルファス状態であると思われる。400°C及び500°Cで焼成した薄膜のX線回折パターンを図2に示す。まず、400°C焼成膜では、 x の値の小さい試料では、 VO_2 と V_2O_5 の結晶相が、また、 $x=0.17$ の試料では、 TiO_2 （アナターゼ）と VO_2 の結晶相が確認されたが、 $x \geq 0.60$ の試料では、 TiO_2 の結晶相のみが観察された。500°C焼成の場合には、 $x=0.29$ の試料では

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of various vanadium-titanium oxide thin films ($x=\text{Ti}/(\text{V}+\text{Ti})$). (a) Films calcined at 400°C, (b) Films calcined at 500°C.

TiO_2 （アナターゼ）と V_2O_5 , VO_2 の結晶相が析出しており、 $x=0.67$ では、 TiO_2 （アナターゼ）と V_2O_5 の両方の、また、 $x \geq 0.82$ では TiO_2 のピークのみが見られた。ただし、いずれの場合にも結晶性はあまりよくなかった。

3.2.2 FT-IR測定

図3には、400°Cで焼成した種々の組成の薄膜のFT-IRスペクトルを示す。 $x=0$ の試料については、Hirashima³²⁾やSakuraiとYamaki³³⁾による結晶性 V_2O_5 薄膜についての結果とはほぼ同様なスペクトルが得られた。すなわち、図3の(a)に示すように $\text{V}=\text{O}$ 結合の伸縮振動に帰属される 1019 cm^{-1} における吸収ピークをはじめ、 820 cm^{-1} 付近の $\text{V}-\text{O}$ 結合や 650 cm^{-1} 及び 520 cm^{-1} の $\text{O}-\text{V}$ 結合の伸縮振動による吸収ピーク、更に 480 cm^{-1} に $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 結合の変角振動による吸収ピークが観察された。

一方、 $x \geq 0.17$ の試料のスペクトル(b~d)においては、 x の値が大きくなるにつれ、(a)で見られたいずれの吸収ピークもブロードになるとともに、いずれも低波数側にシフトする傾向がみられた。特に、 1019 cm^{-1} の $\text{V}=\text{O}$ 伸縮振動のピークは、 $x=0.67$ では(c)に示すように 960 cm^{-1} までシフトしている。これらの結果は、Ti含量が増加するほど $\text{V}=\text{O}$ 結合は長くなっているとともに、結合長に分布が生じたことを示している。すなわち、バナジウム-酸素間の2重結合性が弱くなり、400°C焼成後でもバナジウムイオンが5価よりも還元された状態であることが考えられ、更に前記のX線解析より、 $x=0.67$ の場合にはバナジウム酸化物の回折ピークが観察されなかったことより、バナジウムイオンは TiO_2 マトリックス中に分散し、アモルファス酸化物を形成していると考えられる。図3(d)の $x=0.90$ の場合には、もはや $\text{V}-\text{O}$ 結合に帰属される吸収ピークは存在せず、 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ で $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合によると思われるブロードな吸収³⁰⁾だけが観測された。

3.2.3 薄膜の表面及び断面観察

図4には $x=0.67$ 、400°C焼成後の薄膜の表面及び断面

Fig. 3. FT-IR spectra of various vanadium-titanium oxide thin films calcined at 400°C. (a) $x=0$ (pure V_2O_5), (b) 0.17, (c) 0.67, (d) 0.90.

Fig. 4. SEM photographs of vanadium-titanium oxide thin film calcined at 400°C ($x=0.67$). (a) Top view, (b) Cross-sectional view.

の走査電子顕微鏡写真を示す。(a)の表面は亀裂もなくかなり平滑であることが分かる。また、断面の写真(b)より、膜厚が350~400 nmの比較的均一な膜がITO上に形成されていることが分かる。この試料では、5回コーティングを繰り返しているため、1回のコーティングで約60 nmの薄膜が形成されていることになるが、この断面写真においても5層の重なりを見分けることができる。これらの5層はほとんど均一な厚さであり、コーティング回数によって膜厚が制御可能であることが分かる。

3.3 薄膜のエレクトロクロミック特性

3.3.1 サイクリックボルタンメトリーと色調変化

種々の組成の薄膜試料についてのエレクトロクロミズムを調べた結果を以下に示す。300°C以下で焼成した場合には、 $x=0$ のみカソード分極で黄色→緑色→青色、あるいはこの逆方向に可逆的に変化するエレクトロクロミズムを示したが、ほかの組成ではほとんど色の変化は見られなかった。図5には、400°Cで焼成した試料のサイクリック

ボルタモグラム(CV)を示す。(a)の $x=0$ では、アノード、及びカソードに分極しても二つのピークを示す可逆的なCV曲線が得られたが、 $x \geq 0.17$ の2成分系試料(b, c)では、ピークがややブロードになり、対称的なCV図は得られていない。 $x=0.17$ の場合、(a)と同様に黄色→緑色→青色と変化した。色の変化は(a)に比べて鮮明ではなかった。(b)の $x=0.29$ では、カソード分極で茶色、アノード分極では緑色を示し、これまでとは異なる茶系統の色調が得られた。ただし、全体的に灰色がかっており、色の鮮明さに欠けていた。 $x=0.67$ となる場合には、(c)に示すようにカソード分極時に V_2O_5 及び TiO_2 が示す青色とは全く異なる赤茶色を示すことを見いだした。この試料の色調は、赤茶色⇌灰色⇌黄色と可逆的に変化した。ただし、 $x=0.90$ となるともはやカソード分極時に赤茶色ではなく灰色を示すようになった。(d)の $x=1$ では、これまで報告されているようにカソード分極時に青色を示した。

一方、500°Cで焼成した場合には、400°C焼成時に茶色あるいは赤系統の色調を示したものと同組成でも、灰色又は灰青色しか示さなかった。特に図6に示すように $x=0.67$ では灰青色⇌緑色⇌黄色と変化した。CV曲線の形状も400°C焼成の場合とはかなり異なることが分かった。この $x=0.67$ の試料のX線回折分析では、500°C焼成後には TiO_2 及び V_2O_5 のピークが観察されたことから、サイクリックボルタンメトリーにおいても V_2O_5 及び TiO_2 がそれぞれ独立で電気化学的な酸化還元を受けることにより上述したようなCV曲線及び色調変化が見られたものと考

Fig. 6. Cyclic voltammograms of various vanadium-titanium oxide thin films calcined at 500°C ($x=0.67$, Sweep rate: 50 mV/s).

Fig. 5. Cyclic voltammograms of various vanadium-titanium oxide thin films calcined at 400°C (Sweep rate: 50 mV/s). (a) $x=0$ (pure V_2O_5), (b) 0.29, (c) 0.67, (d) 1 (pure TiO_2).

えられる。ただし、 VO_2 あるいは V_2O_5 の相の混在する膜ではいずれも灰色がかった色調しか示さなかった。このような CV の結果と先に示した XRD の結果を見比べることにより、バナジウム-チタン系酸化物薄膜中においてこれまでにない赤茶色の EC を示す条件としては、 $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{V})=0.67$ の仕込み組成で、しかも焼成後の薄膜中で酸化バナジウムがアモルファス状態であることが必要なことが分かった。

3.3.2 可視光吸収スペクトル

図 7 に 400°C で焼成した $x=0$ (a) 及び $x=0.67$ (b) の薄膜の可視光吸収スペクトルを示す。(a) ではカソード方向に分極するほど 500 nm 以上の吸収が増加し、吸収スペクトルの吸収端がより短波長側にシフトしており、黄色→緑色→青色の明瞭な色調変化を示している。これに対して、新しい色調の得られた (b) ではカソード分極によって吸収スペクトルの吸収端が低波長側にシフトしているが、(a) の場合とは異なり長波長側の吸収の増加はなく、かつ $400\sim 600\text{ nm}$ での吸収の増加が観察された。このような吸収スペクトルの変化が新しい赤系統の色調の出現と対応している。

3.3.3 新しい色調発現の原因

$x=0.67$ を 400°C で焼成した薄膜で得られた赤系統の色調発現の原因を検討するために、薄膜の XPS 分析を行った。この薄膜に種々の電位を印加し、色調変化を起こした後の XPS スペクトルを図 8 に示す。(a) に示す Ti_{2p} スペクトルの $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ ピークはカソード分極して還元するに従って、ピーク位置が徐々に低エネルギー側にシフトする傾向がみられた。ただし、ピークの形状はほとんど変化しなかった。一方、(b) に示す V_{2p} スペクトルの場合には、 $\text{V}_{2p_{3/2}}$ のピーク位置は Ti_{2p} スペクトルと同様、還元する

Fig. 7. Optical absorption spectra of 400°C -calcined thin films under polarization at various applied potentials. (a) $x=0$ (pure V_2O_5), (b) $x=0.67$.

Fig. 8. XPS spectra of 400°C -calcined vanadium-titanium oxide thin film ($x=0.67$) after polarization at various applied potentials. (a) Ti_{2p} level, (b) V_{2p} level.

に従って低エネルギー側にシフトした。赤茶色が出現した -0.4 V 印加時には特に大きなシフト (約 1.8 eV) がみられ、ピークの半値幅も広がって形状がかなり変化した。 V_2O_5 単独の場合³⁴⁾にも同様な電位変化で 0.7 eV のシフトが起こると報告されているが、この薄膜の場合には 2 倍以上のエネルギー変化が観察されており、より強くバナジウムイオンが還元されていることを示している。半値幅が広いので種々の原子価のバナジウムイオンが存在していると考えられるが、特に V^{3+} のエネルギー値でピークを示していることが分かる。このように、チタン及びバナジウムイオンはカソード分極によってともに還元されるが、特に -0.4 V 印加膜ではチタニオンに比べてバナジウムイオンの還元度が大きいことから、主に $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}-\text{V}^{5+}$ 間での逐次的な電子遷移により新しい赤系統の色調が発現しているものと考えられる。ただし、チタニオンとの相互作用などについては、今後、更に検討する必要がある。

4. 結 論

ゾル-ゲル法によりバナジウム-チタン系酸化物薄膜を作製し、それらの性質を調べるとともに、エレクトロクロミック特性を調べた結果、次のような知見が得られた。

(1) 安定なコーティング溶液を調製するためには、出発原料の $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ にアセチルアセトン $1:1$ (モル比) の割合で添加して安定化させ、 $\text{VO}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ を加えた後に更に全アルコール量の 10 倍モルの酢酸を添加することが重要である。

(2) バナジウム-チタン系酸化物薄膜については、明

瞭なエレクトロクロミズムを与えるためには、400°C以上の焼成が必要であった。Ti/(Ti+V)=0.29~0.67のときにカソード分極によって茶系色が現れたが、特にTi/(Ti+V)=0.60~0.67のときに、これまでにない赤茶色が得られた。

(3) 赤茶色を示す膜は、5価よりも還元されたバナジウムイオンがアモルファス状態の酸化物としてTiO₂中に分散していると考えられる。VO₂やV₂O₅の結晶相を形成した2成分系膜は、灰色あるいは灰青色しか示さなかった。

(4) 赤茶色の発現原因としては、主にバナジウムイオンの低原子価状態の存在によると考えられる。

文 献

- 1) N. Matsudaira, K. Fukuyoshi, Y. Yorimoto, Y. Ikeda and K. Yoshida, *Japan Display Digest*, 54-56 (1983).
- 2) 永井順一, 表面科学, 9, 25-29 (1988).
- 3) S. F. Cogan, T. D. Plante, R. S. McFadden and R. D. Rauh, *SPIE*, 823, 106-12 (1987).
- 4) C. G. Granqvist, *Solid State Ionics*, 53-56, 479-89 (1992).
- 5) H. Demiryont, *SPIE*, 1536, 2-28 (1991).
- 6) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. W. Heyman, *RCA Review*, 36, 177-97 (1975).
- 7) 岩佐浩二, 第4回エレクトロクロミー研究会資料, 1-5 (1986).
- 8) T. Yoshimura, *J. Appl. Phys.*, 57, 911-19 (1985).
- 9) J. Livage and J. Lemerle, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 12, 103-22 (1982).
- 10) H. Tada, K. Fujino, H. Kawahara and N. Baba, *Denki Kagaku*, 54, 584-89 (1986).
- 11) K. Yamanaka, H. Okamoto, H. Kidou and T. Kuko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, 1420-26 (1986).
- 12) T. C. Arnoldussen, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 527-31 (1976).
- 13) T. Ozuku and T. Hirai, *Electrochimica Acta*, 27, 1263-66 (1982).
- 14) P. K. Shen, J. Syed-Bokhari and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2778-83 (1991).
- 15) T. Seike and J. Nagai, *Solar Energy Materials*, 22, 107-17 (1991).
- 16) B. W. Faughnan and R. S. Crandall, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 834-36 (1977).
- 17) P. J. Kulesz and L. R. Faulkner, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 707-13 (1989).
- 18) G. Barral and C. Montella, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1444-51 (1990).
- 19) S. Hashimoto and H. Matsuoka, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2403-08 (1991).
- 20) E. K. Sichel, J. I. Gittelmann and J. Zelez, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 109-11 (1977).
- 21) P. V. Ashirt, G. Bader, F. E. Girouard, Vo-Van Truong and T. Yamaguchi, *Physica A*, 157, 333-38 (1989).
- 22) 佐藤 進, 清野洋介, 電気通信学会論文誌, J65-C, 629-36 (1982).
- 23) H. Suiyang, Z. Jicai and C. Jingyi, *SPIE*, 823, 159-64 (1987).
- 24) H. Yonezawa, S. Hirao and S. Kuwabata, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 3141-46 (1992).
- 25) Y. Shimizu, K. Nagase, N. Miura and N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 1708-10 (1990).
- 26) K. Nagase, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 802-04 (1992).
- 27) Y. Shimizu, K. Nagase, N. Miura and N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, 53-56, 490-95 (1992).
- 28) K. Nagase, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 61, 243-45 (1992).
- 29) S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, 89, 206-16 (1987).
- 30) J. Livage, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 72, 323-30 (1986).
- 31) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press (1978) p. 212.
- 32) H. Hirashima, S. Kamimura, R. Muratake and T. Yoshida, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 394-98 (1988).
- 33) Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 791-96 (1988).
- 34) R. J. Colton, A. M. Guzman and J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*, 49, 409-16 (1978).