交互蒸着法による金属-酸化バナジウム系薄膜の作製とそのエレクトロクロミズム

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 Metal-Vanadium Oxide Thin Films by Alternate Thermal Deposition for New Electrochromic Coloration

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 December 20, 1993; Accepted March 16, 1994]

Metal (Au, Ag, Cu)-V₂O₅ thin films were prepared by means of an alternating thermal deposition technique and tested for physical and electrochromic properties. XRD analysis and TEM observation revealed that in the Au-V₂O₅ films ultrafine Au particles are well dispersed in the V₂O₅ matrix, while complex metal-vanadium oxides seemed to form in Ag-V₂O₅ and Cu-V₂O₅ films. In accordance with these results, only the Au-V₂O₅ films showed strong optical absorption at around 600 nm ascribable to the Au particles and gave new clear electrochromism of green (anodic) ↔ reddish-violet (cathodic), in contrast to the dull electrochromism of orange ↔ bluish-green or orange ↔ brown of the other systems. Unlike the other systems, the Au-V₂O₅ system exhibited essentially the same cyclic voltammograms as those of a pure V₂O₅ film, indicating that the new coloration involves the plasmon resonance absorption of the Au particles. The clearest reddish-violet coloration on the cathodic polarization was obtained with the Au-V₂O₅ film which had 20-30 at% Au and was calcined at 400°C. On the basis of the Maxwell-Garnett theory, the reddish color seems to result from a change in the effective dielectric constant of dispersed Au particles, as was proposed in the Au-WO₃ system.

Key-words : Electrochromism, Thin films, Au-V₂O₅, Ag-V₂O₅, Cu-V₂O₅, Alternating thermal deposition, Cyclic voltammogram

1. 緒 言

エレクトロクロミズム (Electrochromism, EC) とは、物質の電気化学的酸化還元反応により光吸収スペクトルが可逆的に変化する現象を総称するが、このような現象は主に複数の原子価をとることが可能な遷移金属酸化物の薄膜において観察されている。なかでも、WO₃^{1)~3)}は、還元によって青色を呈する還元発色型酸化物で、応答速度、着色効率、長期安定性に優れており、唯一実用化に至ってい

る材料である。しかし、WO₃ 単独薄膜では青色でしか有色表示ができず、色調の多様性に乏しい。他の還元発色型酸化物、例えば、MoO₃⁴⁾、TiO₂⁵⁾、Nb₂O₅⁶⁾でも同様に青色のみ、また、酸化発色型のNiO_x^{7),8)}でも褐色のみである。これに対して、V₂O₅^{9)~14)}は青色 (灰色)、緑色、黄色といった多色表示が可能な点で注目される。これまでの報告⁹⁾によると、V₂O₅ の発色機構は、WO₃ と同様に(1)式に示すようなバナジウムブロンズ (M_xV₂O₅, M=H, Li, Na など) を形成する際に、注入された電子が、光吸収に

より V⁵⁺-V⁴⁺ 間で原子価間遷移を起こすことによって緑色、青色 (灰色) を呈するとされている。つまり結晶質の V₂O₅^{10)~13)}では、還元されることによって WO₃ と同様、近赤外域に幅広い吸収ピークが生じるが、黄色の発色を担う 400 nm 付近の吸収が更なる還元によって短波長側 (紫外域) にシフトすることにより、緑色更に青色へと変化する。非晶質 V₂O₅^{14),15)}の場合では、近赤外域よりもむしろ 400~600 nm の吸収が増加するために灰色を呈する。

従来、遷移金属酸化物単独系では可逆的な赤色系統の発色は難しいことから、多成分化による新たな色調発現の試みがなされてきた。これまでに V₂O₅ を含む多成分系、例えば、V₂O₅-WO₃、V₂O₅-MoO₃-WO₃ 系¹⁶⁾において還元時に赤系統の発色が可能なことが報告されており、V₂O₅ 系が赤系統発色に有効であると考えられる。そこで著者らも、V₂O₅ を基本材料として種々の 2 元系酸化物薄膜の EC を調べたところ、V₂O₅-TiO₂ 系^{17),18)}において、還元時に赤茶色が発現することを見いだした。この薄膜の場合、V³⁺ の存在を光電子分光分析 (XPS) により確認したところ、V³⁺、V⁴⁺、及び V⁵⁺ 間における電子遷移が新たな発色に関与したと考えている。

ところで、最近、非線形光学材料として注目されている金属や半導体微粒子を分散させたガラス^{19)~21)}は可視域にプラズマ共鳴あるいは励起子吸収帯をもち、例えば、Au、

[†] 現在：九州工業大学工学部自然科学教室，804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

Now with Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1, Sensui, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804

Cu では赤色, Ag では黄～オレンジ色, CdS-CdSe では黄～赤色を呈することが知られている²²⁾. 赤系統色を示す EC 材料を設計する上でこれらの微粒子分散系は興味深い. これまでに例えば, WO_3 に Au の貴金属コロイドを分散させた系^{23)~25)}について検討がなされており, 還元時に赤色もしくはピンク色が得られたと報告されている.

そこで本研究では, 更に赤系統色を示す新たな材料を開発するため, 多色材料として注目される V_2O_5 をマトリックスとして Au などの金属を添加した 2 元系薄膜を交互蒸着法により作製し, それらの性状と EC 特性について検討を加えた.

2. 実験方法

2.1 薄膜作製方法

金属 (Au, Ag, Cu)- V_2O_5 薄膜は, 2.7×10^{-3} Pa の真空中で ITO ガラス基板 (甲子光学工業製) 上に V_2O_5 と金属 (Au, Ag あるいは Cu) を交互に蒸着し, 最終的に V_2O_5 層が最表面となるように作製した. 1 回の蒸着による金属層及び V_2O_5 層の厚さは水晶振動子を用いた膜厚モニターにより調べ, それぞれ 1.5 nm, 10~40 nm であった. 焼成後の全膜厚は干渉型顕微鏡によって調べ, 150~250 nm であることが分かった. 蒸着後, 空气中, 所定の温度で 30 分間焼成することによって金属- V_2O_5 薄膜を作製した.

得られた薄膜の性状は, X 線回折分析計 (XRD; 理学電機製, 4011), 透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JSM-840F), 及び X 線マイクロアナライザ (EPMA; 日本電子製, JXA-8621 SX/MX) を用いて調べた.

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 LiClO_4 -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, 飽和カロメル参照電極 (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. 電圧印加時の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 金属 (20~30 at%) - V_2O_5 薄膜の性状

3.1.1 薄膜の性状

Au- WO_3 薄膜において, 還元時に赤色が最も強く現れた組成が 20~30 at% と報告されている²³⁾ことから, Au, Ag あるいは Cu の添加量をそれぞれ 26, 20 あるいは 30 at% とした. まず, 蒸着直後のそれぞれの薄膜を種々の温度で焼成した後, それらの特性を調べた. 図 1 には, 種々の温度で焼成した後の Au (26 at%) - V_2O_5 系薄膜の XRD パターンを示す. これより, 200°C 焼成膜はアモルファスであるが, 300°C で Au と V_2O_5 の結晶ピークが見られ, 400°C では更に結晶化が進行していることが分かる. 図 2

Fig. 1. XRD patterns of Au (26 at%) - V_2O_5 thin films calcined at various temperatures for 30 min. (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C.

Fig. 2. XRD patterns of various thin films.

(A) Ag- V_2O_5 thin film calcined for 30 min at 300°C (a) and 400°C (b). A pure Ag film calcined at 400°C (c) is given as a reference.

(B) Cu- V_2O_5 thin film calcined at 200°C (a), 300°C (b) and 400°C (c). A pure Cu thin film calcined at 400°C (d) is given as a reference.

(A) には Ag 単独, 及び Ag- V_2O_5 薄膜の XRD パターンを示す. Ag 単独膜では 400°C 焼成において金属 Ag のピークが見られた. Ag (20 at%) - V_2O_5 系では, 400°C で弱い結晶ピークが見られたが, Ag や酸化バナジウム, あるいは既報の Ag-V 複合酸化物のピークとは一致しないため, 新たな複合酸化物の形成が考えられる. 図 2 (B) には, Cu 単独及び Cu- V_2O_5 薄膜の XRD パターンを示す. Cu 単独では 400°C 焼成によって CuO のピークが見られたが, Cu (30 at%) - V_2O_5 系では, 酸化銅や酸化バナジウム, あるいは既報の Cu-V 複合酸化物のピークとは一致せず, Ag 系と同様に新たな Cu-V 複合酸化物の形成が考えられる.

添加金属の薄膜中での存在状態を調べるために TEM 観察を行った. 図 3 は種々の温度で焼成した後の Au- V_2O_5 系薄膜の TEM 写真を示す. いずれの場合もマトリックス中に Au の微粒子が分散しているが, 焼成温度上昇に伴い, 粒子径が大きくなっていることが分かった. このような傾向は, 焼成温度上昇に従い, 粒子の凝集, 合体が容易になったためと考えられる. 表 1 には任意の 150 個の Au

Fig. 3. TEM photographs of Au-V₂O₅ thin films calcined at various temperatures : (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C.

微粒子についての平均粒子径 ($\bar{d}$) 及び粒子径分布の標準偏差 (Standard deviation, S.D.) を示した. 平均粒子径は200°C, 300°C及び400°C焼成膜において, それぞれ3.0, 4.3, 7.0 nmであった. 図4にはAg及びCu-V₂O₅系薄膜の400°C焼成後のTEM写真を示す. いずれの場合も新たに形成した化合物のものと思われる格子像が観察されるが, Au-V₂O₅系に見られたような超微粒子の存在は確認できなかった.

Table 1. Mean Diameter and Standard Deviation of Diameter of Au Particles Dispersed in Au-V₂O₅ Thin Films Calcined at Various Temperatures

Calcination temp.	200 °C	300 °C	400 °C
$\bar{d}^1$ /nm	3.0	4.3	7.0
S. D. ²⁾ /nm	1.3	1.4	2.2

¹⁾ Mean diameter of Au particles.

²⁾ Standard deviation of diameter.

Fig. 4. TEM photographs of thin films calcined at 400°C : (a) Ag (20 at%)-V₂O₅, (b) Cu (30 at%)-V₂O₅.

図5には種々の温度で焼成したAu-V₂O₅薄膜の吸収スペクトルを示す. スペクトル中に現れている吸収帯は, これまでに報告されているAu-SiO₂薄膜等^{26),27)}と同様に, マトリックスであるバナジウム酸化物中に分散したAu微粒子のプラズマ共鳴吸収によると考えられる. 焼成温度を高くするにつれて, ピークの位置が短波長側にシフトするとともにピークも鋭くなり, 更に吸光度が増加した. Doremusによる報告²⁸⁾によれば, 金属微粒子によるプラズマ共鳴吸収帯幅が金属微粒子の導電率に反比例する関係式が示されている. すなわち, 古典論的²⁹⁾には金属微粒子径が伝導電子の平均自由行程 (Auの場合, 35.4 nm) よりも小さいとき, 伝導電子が粒子表面で散乱されるため導電率が粒子径に依存するようになり, 粒子径が小さくなるほど導電率が低下し, 半値幅が大きくなるとされている. 本結果の場合, 焼成温度上昇により, 共鳴吸収ピークが鋭くなった原因は, 図3のTEM観察によって確認したように温度上昇に伴って粒子径が増大したためと思われる. また, 温度上昇による吸収ピークの短波長側へのシフトについては, マトリックスの結晶性あるいは導電性の変化が影響していると考えられるが, 今後詳しく検討する余地がある. なお, 200°C, 300°C, 400°C焼成後の薄膜の色調はそれぞれ, 緑がかった灰色, 灰色がかった緑色, 鮮やかな緑色を示した. これに対し, TEM観察により微粒子の存在が確認されなかったAg及びCu系では, Au系のようなプラズマ共鳴吸収帯のような明確な吸収帯は存在せず, ブロードな吸収スペクトルを示した. なお, 薄膜の色調はAg系, Cu系それぞれ300°C以下では黄緑色, 茶色, 400°C焼成膜はいずれもオレンジ色を示した. このような色調は先程のXRDの結果より, それぞれの金属とバナジ

Fig. 5. Optical absorption spectra of Au (26 at%)-V₂O₅ thin films calcined at various temperatures : (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C.

ウムとの複合酸化物のものと思われる。以上より、いずれの場合においても、400°C焼成膜の色調が最も鮮明であったので、400°C焼成膜のEC特性について以下に述べる。

3.1.2 金属-V₂O₅ 薄膜のEC特性

図6にV₂O₅単独薄膜及びAu(26 at%)-V₂O₅薄膜のCV曲線を示す。V₂O₅単独の場合には、カソード、アノード両分極方向ともにほぼ可逆的なCV曲線を示し、薄膜の色調も黄色⇄緑色⇄青色と可逆的に変化した。またAu-V₂O₅系においても、膜厚の違いによる電流密度の差は多少あるもののV₂O₅単独薄膜とほとんど同様なCV曲線を示した。ただし、後者のAu添加膜では、アノード分極で緑色を呈し、カソード分極では最初の10サイクルまでは紫色であるが、その後徐々に赤みが強くなり、20サ

Fig. 6. Cyclic voltammograms of various thin films calcined at 400°C (sweep rate : 50 mV/s) : (a) Pure V₂O₅, (b) Au (26 at%)-V₂O₅.

イクル後には赤紫色を呈するようなV₂O₅単独の場合とは全く異なる色調変化が見られた。このように両薄膜において電圧印加時の色調変化には大きな差があるものの、CV曲線の形状にはほとんど変化が見られなかったことより、Au-V₂O₅膜においても、(1)式のような電気化学的な酸化還元反応がV₂O₅単独の場合と同様に進行していると思われる。

図7には、カソード分極(−0.4 V)及びアノード分極(+1.2 V)後の両薄膜の吸収スペクトルの変化を示す。V₂O₅単独の場合には、カソード分極によってスペクトルの吸収端が短波長側にシフトするとともに500 nm以上の吸収が増加することにより、黄色から青色へと変化した。これに対してAu添加膜ではこのようなV₂O₅単独膜の特性に加えて、アノード分極時に610 nm付近にAuのプラズマ共鳴による吸収ピークが見られ、緑色を呈した。これをカソード分極すると吸収ピークは560 nmまでシフトし、紫色へと変化した。また、このような分極を20サイクル繰り返した後は、吸収ピークはアノード分極時に595 nm、カソード分極時には555 nmといずれも短波長側にシフトし、色調もカソード分極時にはより赤みが強くなり、赤紫色へと変化した。

図8には400°Cで焼成した後のAg-V₂O₅及びCu-V₂O₅薄膜のCV曲線を示した。まず、(a)のAg-V₂O₅系のCV曲線は、V₂O₅単独の場合と比べると、ピークが幅広く、形状も異なっている。この膜はアノード分極でオレンジ色、カソード分極で青緑色に着色した。(b)に示した

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 7. Optical absorption spectra of thin films under anodic and cathodic polarization : (a) Pure V₂O₅, (b) Au (26 at%)-V₂O₅.

Fig. 8. Cyclic voltammograms of thin films calcined at 400°C : (a) Ag (20 at%)-V₂O₅, (b) Cu (30 at%)-V₂O₅.

Fig. 9. Optical absorption spectra of thin films under anodic and cathodic polarization : (a) Ag (20 at%)-V₂O₅, (b) Cu (30 at%)-V₂O₅.

Cu-V₂O₅ 系においては、Ag-V₂O₅ 系よりも特に低電位側での CV 曲線の変化が大きく、より複雑な電気化学的反応が進行していると思われる。この薄膜はアノード分極でオレンジ色、カソード分極で茶色を呈した。このように Ag あるいは Cu の添加により、V₂O₅ 単独の場合とは CV 曲線の形状及び色調変化が異なるのは、生成した Ag-V₂O₅ 及び Cu-V₂O₅ 系の新たな化合物中において Ag あるいは Cu イオンと V イオン間で分極時に新たな電子遷移が起こるためと思われる。図 9 には、Ag-V₂O₅ 系及び Cu-V₂O₅ 系薄膜をアノード及びカソード分極した後の吸収スペクトルを示す。Au 系と異なり明確な吸収ピークは見られず、いずれの場合にも幅広い吸収が観察された。

3.2 Au-V₂O₅ 薄膜の最適化

3.2.1 最適焼成温度

前述の結果より、Au 系のみについて金属微粒子分散によるプラズマ共鳴吸収を示し、更に還元時にこの吸収帯と V₂O₅ の吸収端がシフトすることによって赤紫色を呈することが分かった。したがって、以下では可逆的に鮮やかな赤系統色を示す Au-V₂O₅ 薄膜作製のための最適条件について検討した。まず、焼成温度のエレクトロクロミズムに及ぼす影響について調べた。図 10 に種々の温度で焼成した Au (26 at%) - V₂O₅ 薄膜をカソード分極したときの可視光吸収スペクトルを示す。200°C、300°C 焼成膜はいずれもそれぞれピーク波長が 540、550 nm と 400°C 焼成膜の 555 nm に比べ、やや短波長側にシフトしたが、色調はそれぞれ灰紫色、紫色であり鮮明でなく、また再びアノード分極しても、もとのピーク位置まで戻らなかった。特に 200°C 焼成膜はすぐに基板からはがれてしまった。したがって、図 5 で示した焼成直後の薄膜のスペクトルの傾向と同様に、カソード分極時においても、400°C 焼成膜が最も吸収が強く色調が鮮明であることを確認した。なお、Au-WO₃ の場合、WO₃ を結晶化させると WO₃ 自身の EC 特性が著しく劣化するために、Au を添加しても赤色は現れないので²⁴⁾、WO₃ の結晶化を抑えるために焼成温度は 250°C 以

下にしなければならないが、その条件下では Au 微粒子径が成長していないため、吸収があまり強くない²⁵⁾。このように、結晶質でも優れた EC 特性を示す V₂O₅ は、WO₃ 系に比べて Au 微粒子のプラズマ共鳴吸収を色調変化に生かし得る点で優れていると考えられる。

3.2.2 最適 Au 含有率

図 11 に種々の組成の Au-V₂O₅ 薄膜の可視光吸収スペクトルを示す。Au の含有率が高くなるにつれてピーク強度は高くなり、それとともに、ピーク位置も長波長側にシフトする傾向を示した。このような吸収スペクトル変化を反映してこれらの薄膜の色調は、5、15、26、44 at% でそれぞれ緑色がかった黄色、黄色がかった緑色、鮮やかな緑色、暗い緑色を呈した。これらの薄膜をカソード分極した時の可視光吸収スペクトルを図 12 に示す。カソード分極時の吸収ピーク波長は Au の含有率が低くなるにつれて、わずかながら短波長側にシフトし、5 at% のときは 550 nm であった。このとき、プラズマ共鳴吸収のほかに、V₂O₅ が部分的に還元されることによって生じる 670 nm 以上の吸収が強くなるため、色調は鮮明でなく、うすい紫色であった。逆に Au の含有率が 40 at% 以上になると吸収はかなり強くなるが、サイクル試験中に基板から薄膜がはく離してしまい、耐久性に乏しいことが分かった。以上より、400°C で焼成した Au (26 at%) - V₂O₅ 薄膜は、可逆性が良好で、還元時に最も赤みの強い紫色を呈することが分かった。

3.3 Au-V₂O₅ 薄膜におけるプラズマ共鳴吸収

金属微粒子が分散した系の光学特性の説明には、Maxwell-Garnett の理論³⁰⁾が適用される。この理論に基づき、これまでに系の吸収係数 α は以下のように表されることが知られている^{31), 32)}。

$$\alpha = \frac{18 \pi Q n^3 \varepsilon_2}{\lambda (1-Q)^2} \cdot \frac{1}{\{\varepsilon_1 + (2+Q)/(1-Q) \cdot n^2\}^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2)$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ はそれぞれ金属微粒子の誘電率の実数部及び虚数部、

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12

Fig. 10. Optical absorption spectra of Au (26 at%) - V₂O₅ thin films under polarization at -0.4 V : (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C.

Fig. 11. Optical absorption spectra of various Au-V₂O₅ thin films calcined at 400°C. Au content (at%) : (a) 0, (b) 5, (c) 14, (d) 26, (e) 44.

Fig. 12. Optical absorption spectra of various Au-V₂O₅ thin films under polarization at -0.4 V. Au content (at%) : (a) 0, (b) 5, (c) 14, (d) 26.

n はマトリックスの屈折率, Q は金属の体積分率である. この(2)式を用いれば, 図11の結果に見られた体積分率増加に伴う吸光度の増大について, 大まかに説明できる.

ところで, (2)式より共鳴吸収ピークは,

$$|\varepsilon_1| = \frac{2+Q}{1-Q} \cdot n^2 \quad (3)$$

が成り立つ波長付近に現れる^{31),32)}. これまで報告されている金属微粒子分散系の光学特性において, 体積分率増加に伴う共鳴吸収ピークの長波長側へのシフトが観察されており^{26),27)}, 本研究でも図11に示すように同様な傾向が得られている. なお, バルク Au の $|\varepsilon_1|$ の値は, 特に500~650 nm の波長域では, ほぼ正比例の波長依存性がある³¹⁾ことから, 前記の傾向は(3)式から大まかに説明することもできる. ただし, $|\varepsilon_1|$ の値は本研究のような微粒子の場合には, バルクの値とやや異なることが考えられ, 観察された共鳴吸収ピークのシフトはこれまでにいくつか報告されている^{28),33)}ような粒子径の変化に起因している可能性もある.

Maxwell-Garnett 理論は微粒子が3次元的に一様に分布する, 完全な球形で同一半径を有する, などと仮定しているが, 実際には仮定とかなり異なる状態で微粒子が存在しており, そのため理論スペクトルと実際の試料のスペクトルとは半値幅や吸光度が幾分異なり, 特に Q が大きくなるにつれて ($0.01 < Q$), ずれが大きくなると報告されている^{32),34)}. より厳密な近似を行うためには, 粒子径や微粒子間の相互作用なども考慮するなどの細かな処理が必要と思われる, これまで種々の検討がなされている^{27),35),36)}. 更に, 本研究で作製した試料はITO ガラス上に成膜しているため, 実際にはITO 層やガラス表面での反射の影響などの詳細な検討も必要となろう.

ところで, Sichel らの Au-WO₃ 系に関する報告²³⁾では, 酸化還元時の吸収ピークのシフトは, マトリックスの屈折率変化だけでは十分に説明できず, カソード分極時に膜中に注入されたカチオンや電子が Au 微粒子を取り囲むことによって Au 微粒子の表面状態が変化し, Au 微粒子の有効誘電率が変化することが主な原因としている. 本 Au-V₂O₅ 系においても, カソード分極によって Au 微粒子によるプラズマ共鳴吸収のピークが40 nm 程度短波長側にシフトした原因としては, 恐らく前記の場合と同様なことを考える必要があろう.

また, 20サイクル後に, アノード分極時の吸収ピークが595 nm にシフトした原因としては, 通常, 酸化物 EC 薄膜中には数回サイクルを行った後, アノード分極を行ってもカチオンが膜中に残存する³⁷⁾ことから, 残存カチオンが Au 微粒子表面に影響を及ぼしたものと思われる. カソード分極時のわずかなシフトは, サイクルを繰り返すことによってカチオンの出入りが容易になり, 注入量の増加が起こる³⁷⁾ことに起因していると思われる.

4. 結 論

交互蒸着法により M (M=Au, Ag, Cu)-V₂O₅ 系薄膜を

作製し, それらの性状及び EC 特性を調べた結果, 以下のような知見が得られた.

(1) Au-V₂O₅ 系では, Au は微粒子として V₂O₅ マトリックス中に分散して存在したが, Ag-V₂O₅ 系及び Cu-V₂O₅ 系薄膜では, Au-V₂O₅ 系のような超微粒子の存在はなく, Ag-V あるいは Cu-V 複合酸化物の形成が考えられる.

(2) Au, Ag, Cu 系は, それぞれカソード分極及びアノード分極でそれぞれ赤紫色⇌緑色, 青緑色⇌オレンジ色, 暗い茶色⇌オレンジ色の EC 特性を示した.

(3) Au-V₂O₅ 系について, 最も鮮明な色調を可逆的に示す薄膜は Au を20~30 at% 含み, 400℃焼成したものであることが分かった.

(4) カソード分極により, 赤紫色が現れた原因としては, V₂O₅ マトリックスの吸収端の短波長側へのシフト, 及び膜中に分散する Au 超微粒子のプラズマ共鳴吸収のシフトによる. 後者は主に Au 微粒子の有効誘電率の変化によると思われる.

文 献

- 1) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. W. Heyman, *RCA Review*, **36**, 177-97 (1975).
- 2) K. Yamanaka, H. Okamoto, H. Kidou and T. Kuko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 1420-26 (1986).
- 3) H. Tada, K. Fujino, H. Kawahara and N. Baba, *Denki Kagaku*, **54**, 584-89 (1986).
- 4) T. C. Arnoldussen, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 527-31 (1976).
- 5) T. Ozuku and T. Hirai, *Electrochimica Acta*, **27**, 1263-66 (1982).
- 6) P. K. Shen, J. Syed-Bokhari and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2778-83 (1991).
- 7) T. Seike and J. Nagai, *Solar Energy Materials*, **22**, 107-17 (1991).
- 8) D. A. Wruck and M. Rubin, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1097-104 (1993).
- 9) 小林敏志, 坂本弘和, 金子双男, 斉藤 昇, 電子通信学会論文誌, **J67-C**, 397-404 (1984).
- 10) S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perrotti and R. D. Rauh, *J. Appl. Phys.*, **66**, 1333-37 (1989).
- 11) Y. Shimizu, K. Nagase, N. Miura and N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1708-10 (1990).
- 12) K. Nagase, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 802-04 (1992).
- 13) Y. Shimizu, K. Nagase, N. Miura and N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **53-56**, 490-95 (1992).
- 14) T. Kobayashi, T. Takemura and F. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1274-76 (1987).
- 15) D. Wruck, S. Ramamurthi and M. Rubin, *Thin Solid Films*, **182**, 79-85, (1989).
- 16) 佐藤 進, 清野洋介, 電子通信学会論文誌, **J65-C**, 629-36 (1982).
- 17) K. Nagase, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 243-45 (1992).
- 18) 長瀬克己, 清水陽一, 三浦則雄, 山添 昇, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1032-37 (1993).
- 19) N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5399-409 (1987).
- 20) T. Akai, K. Kadono, H. Yamanaka, T. Sakaguchi, M. Miya and H. Wakabayashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 105-07 (1993).
- 21) D. Richard, Ph. Roussignol and Chr. Flytzanis, *Opt. Lett.*, **10**, 511-13 (1985).
- 22) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明, “ガラスハンドブック”,

- 朝倉書店 (1975) pp. 162-69.
- 23) E. K. Sichel, J. I. Gittleman and J. Zelez, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 109-11 (1977).
- 24) E. K. Sichel and J. I. Gittleman, *J. Electron. Mater.*, **8**, 1-9 (1979).
- 25) P. V. Ashirt, G. Bader, F. E. Girouard, Vo-Van Truong and T. Yamaguchi, *Physica A*, **157**, 333-38 (1989).
- 26) R. W. Cohen, G. D. Cpdy, M. D. Coutts and B. Abeles, *Phys. Rev. B*, **8**, 3689-701 (1973).
- 27) T. Yamaguchi, M. Sakai and N. Saito, *Phys. Rev. B*, **32**, 2126-31 (1985).
- 28) R. H. Doremus, *J. Appl. Phys.*, **37**, 2775-81 (1966).
- 29) E. Anno and R. Hoshino, *J. Phys. Soc. Japan*, **51**, 1185-92 (1982).
- 30) J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **203**, 385-420 (1904).
- 31) G. W. Arnold, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4466-73 (1975).
- 32) T. Kineri, M. Mori, K. Kadono, T. Sakaguchi, M. Miya, H. Wakabayashi and T. Tsuchiya, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1340-45 (1993).
- 33) U. Kreibig and L. Genzel, *Surface Sci.*, **156**, 678-700 (1985).
- 34) J. I. Gittleman and B. Abeles, *Phys. Rev. B*, **15**, 3273-75 (1977).
- 35) T. Yamaguchi, M. Takiguchi, S. Fujioka and H. Takahashi, *Surface Sci.*, **138**, 449-63 (1984).
- 36) A. Liebsch and P. V. Gonzalez, *Phys. Rev. B*, **29**, 6907-20 (1984).
- 37) P. Judeinstein, R. Morineau and J. Livage, *Solid State Ionics*, **51**, 239-47 (1992).