

Ni-Cr 酸化物薄膜の EC 特性における作製時の酸素分圧依存性

齋藤 順雄^{a)}・野村 典史^{b)}・仲秋 勇^{c)}・岩田 弘^{d)}・西岡 賢祐^{e)}

Dependence of Oxygen Partial Pressure on the EC Properties of Ni-Cr Composite Oxide films

Nobuo SAITO, Norifumi NOMURA, Isamu NAKAAKI, Hiromu IWATA and Kensuke

NISHIOKA

Abstract

Thin films of NiO-Cr₂O₃ were deposited on the substrate of ITO coated glass substrate by r.f. magnetron sputtering method under an atmosphere of O₂ and Ar gas mixtures. As the EC (Electro Chromic) properties of films were affected by preparation conditions, the effect of the partial pressure ratio R of O₂ to the total gas pressure on EC properties has been investigated. EC characteristics of NiO-Cr₂O₃ films depend on R; especially, the optical density of coloring and bleaching depends remarkably on R. It is found that the microcrystalline size has a correlation to the coloring efficiency.

Keywords: NiO-Cr₂O₃, Electro Chromism

1. はじめに

エレクトロクロミック材料は、電圧印加により電気化学的にその光学的性質が変化する物質である。光学的性質の変化は可逆的であり、極性を反転させた電圧が加えられると初期状態に戻る。エレクトロクロミズム、即ち、エレクトロクロミック (Electro chromic 以下 EC) 現象とは、このような現象の総称であり、1973 年に Deb による酸化タングステン (WO₃) の報告¹⁾以来、その基礎物性と応用に関する研究・開発が進んでいる。

EC 物質として望まれる条件を満たす材料として挙げられるのは、遷移金属化合物である。遷移金属化合物は、最外殻の s 軌道は満たされているが、内部の d 軌道または、f 軌道は不完全な配置を取っている。さらに、もともと外からの影響を受けにくく、化学反応による原子価の変

化に対する許容度が大きい。そのため、電子・カチオンの出入りや導入量の増大に対しても耐性が高く安定であると考えられる。また、構造的に考えても、層状のものや、主格子に大きな空隙があるものが多く存在する。代表的な遷移金属化合物に、酸化タングステン (WO₃) と酸化ニッケル (NiO) があり、EC 物質はそのほとんどが遷移金属化合物である。この中で、EC 膜側にマイナスの電圧を加えたときに着色する物質はカソードイック (陰極性) EC 物質と呼ばれ、Ti, Nb, Mo, Ta, W などの酸化物のうち WO₃ がもっとも幅広く研究されている。一方、EC 膜側にプラスの電圧を加えたときに着色する物質がアノードイック (陽極性) EC 物質であり、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Ir の酸化物があり、それらの中ではニッケルとイリジウムの酸化物が幅広く研究されている。

EC 膜は通常、ガラス基板上に透明電極を堆積した膜の上にさまざまな方法で堆積されるが、EC セルとして使用する場合は、「ガラス/透明電極/EC 膜/電解質/対向電極」の構成を持つ。ここで EC 膜は電気化学的には作用電極となっている。電圧が透明電極と対向電極との間に加えられると、電解質中のイオンが EC 膜内に注入 (注出) される。そのとき外部回路を通して電荷を補償する電子が注

a) 電子物理工学科教授

b) 元応用物理学専攻大学院生 現在所属先：イビデン株式会社

c) 静岡県静岡工業技術センター

d) 香川高専高松校教授

e) 電子物理工学科准教授

入 (注出) され、膜内で電子密度の変化もしくは構造変化が起こり、それによって光学的性質が変化する。しかしながら分子レベルでの厳密な着消色メカニズムはいまだに完全には解明されていない。

著者らは、高感度、高速応答性をもつ赤外線センサへの応用を視野に入れ、基礎物性を明らかにすることを目的として NiO-Cr₂O₃ ターゲットを用い、高周波マグネトロンスパッタ法で作製した NiO-Cr₂O₃ 薄膜を研究している。酸化物ターゲットを用いることにより、金属 Ni-Cr ターゲットの場合のようなターゲット組成比を変えることなく薄膜化できるが、酸化物の場合には酸素の離脱現象が起こることが多いので、Ar などの希ガスの他に酸素を導入してスパッタを行い、酸素分圧比の変化による薄膜の諸特性の変化を調べてきている²⁾。本稿は、薄膜作製条件中の酸素分圧比が EC 特性へ及ぼす影響を調べるために、酸素分圧比を 0~40% に変化させて作製した薄膜について着色効率などの EC 特性を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 薄膜の作製

ガラス基板 (Corning#7059: 10mm×20 mm×0.7 mm) 上に ITO (Indium Tin Oxide インジウム・スズ酸化物) 薄膜をスプレー法を用いて堆積した。スプレー法の溶液は In₂O₃ に Sn を添加したものをを使用した。ガラス基板をホットプレート上に置き、基板温度を約 450°C に加熱し、スプレー時間を 1 秒、スプレー間隔を 29 秒として 30 回スプレーして作製した。

高周波マグネトロンスパッタ法による NiO-Cr₂O₃ 薄膜の作製条件を Table.1 に示す。前述したように酸素分圧比 R をパラメータとした理由は、ターゲット材料が酸化物の場合には、酸素の離脱現象が起こることが多いので、Ar などの希ガスの他に反応ガスとしての酸素を導入して、ターゲット材料の組成比と薄膜のそれが変化することなく成膜することが重要なためである。

Table. 1 NiO-Cr₂O₃ 薄膜作製条件

ターゲット	NiO-Cr ₂ O ₃ (純度 99.9 %)
スパッタガス	①O ₂ (純度 99.9995 %) ②Ar (純度 99.9999 %)
スパッタ圧力	1.3 Pa
投入電力	100 W
O ₂ 分圧比 R (パラメータ)	0 ~ 40 %

2.2 EC 特性の測定

EC 特性を測定するための実験系を Fig.1 に示す。NiO-Cr₂O₃ 膜は、アノードイック EC 物質であるので、(+) に電圧印加した場合に着色 (C:Coloring) し、(-) に電圧

印加すると消色 (B:Bleaching) する。ガラス板と ITO 導電膜と EC 膜を表示極とし、対向電極には炭素棒、電解液には水酸化ナトリウムの 1 N (規定) 溶液を用いた。印加電圧は 2.6V に設定した。

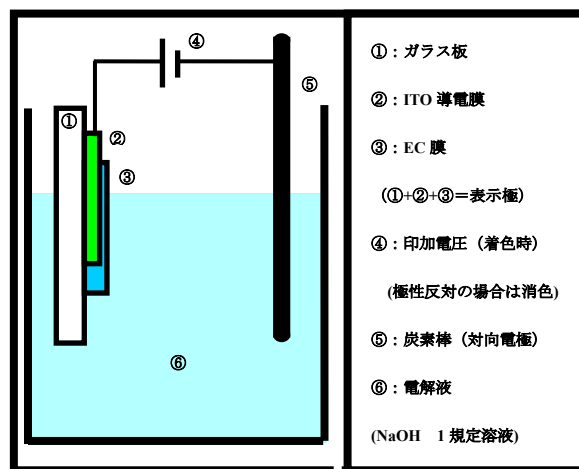
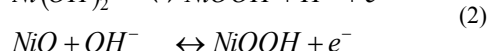


Fig.1 EC 現象実験系

ニッケルの酸化物は NiO, Ni(OH)₂, Ni₂O₃, NiOOH の組成を取りうる。化学組成に関する事柄を除き便宜的にこれらを酸化ニッケルと総称する。電気化学的な着消色による酸化ニッケル薄膜の色変化は透明と黒褐色の間で起こる。サイクリックボルタモグラムや赤外線吸収などから着色反応モデルとして次の三つの反応式が挙げられている³⁾。



即ち、(1)式のようなカチオンの注出もしくは (2)式および (3)式のようなアニオンの注入により着色するというモデルが報告されている。直接的な実験証拠として、核反応分析や圧縮応力の測定による着色膜内での水素量の減少から (1)式のようなカチオン(プロトン)注出の反応であると示唆された。一方 QCM (Quartz Crystal Microbalance) 法によると着色膜の重量増加が OH⁻ 即ちアニオンの注入だと解釈され、(2)式および (3)式の反応であるとされた。これはカラーセンターとしての Ni の原子価状態による吸収帯の変化に基づく EC 現象を想定している^{4,5)}。また、酸化ニッケル膜が NiO 微粒子で構成されていて、微粒子の形状やその表面の Ni 原子が EC 現象に関与しているものと指摘もされている。このほかインターカレーション効果による格子歪に基づく着色反応モデルなども考えられている。酸化ニッケル薄膜で EC 現象がどのようにして起こっているかは未だわかってなく、将来の課題であるが、いずれにしても Ni²⁺ が消色状態、Ni³⁺ が着色状態である。このことから酸化着色であるためアノードイック EC 物質と呼ばれている。

EC 物質は、先にも述べたが、着色と消色により色変化

が起こる。EC 膜の着色と消色による光学吸収スペクトルの変化を求めるために、2 ビーム法の分光光度計（日本分光製 V-570）を用いて光学密度を測定した。EC 膜のみの光学吸収スペクトルを抽出するために、測定時のリファレンスとして NiO-Cr₂O₃ 薄膜が堆積されていない ITO のみがコーティングされたガラス板を用いた。

光学密度 (OD optical density) とは、試料が光を吸収する度合いを意味する。可視域 (400~800 nm 赤:625-740 nm、緑 500-565 nm、青:450-485 nm) での光吸収量が着色量を決定することになる。OD は膜への入射光強度を I_0 、透過光強度を I とすると

$$OD = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4)$$

で定義される。また、着色中の透過光強度を I_1 、消色中の透過光強度を I_2 として光学密度の変化 (ΔOD) を表すと

$$\Delta OD = \log\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (5)$$

で定義される。

EC 特性を示す着色効率 (η :Coloration Efficiency) は、式(6)の ΔOD を着色時と消色時の挿入電荷量の差である注入電荷量 (Q) から求められる。

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q} \quad (6)$$

なお、着色効率の値は、波長 640 nm の光学密度の変化を測定して求めた。また、消色時、NiO が無色になるのに対し、Cr₂O₃ は赤紫色に変化する。赤紫色の吸収帯は、520nm~590nm に存在するので、その付近で、光学密度に大きな変化が見られると思われる。

CV (Cyclic Voltammetry) 測定には、北斗電工製 HZ5000 を使用した。CV 測定では、対象としている電気化学系について、反応物の酸化・還元電位や電解生成物の後続反応と安定性、電極反応の速度、後続反応の有無や速度についての知見を得ることができる。今回は、EC 実験の着色・消色反応つまり酸化・還元反応の CV 測定による詳細な観測を試みた。印加電圧は 2.6V、1 回の測定プロセスの電圧印加時間を 20 秒として、CV による EC 実験を行った。

3. 実験結果と考察

EC 膜においては、一般に作製直後すなわち as depo の状態にある膜からの着色 (C/B: Coloring/Bleaching) サイクルは、可逆可能な C/B サイクルになるまでに数回の着色消色回数を必要とする。また、NiO 系の EC 膜は、着色状態で成膜されるため最初に消色過程から行った。Fig. 2 に R=6% で作製した膜における C/B サイクルを示す。横軸は、C/B サイクルの回数を意味し、縦軸は、C/B 過程の間に膜に注入もしくは注出された電荷量を表している。● or ■ は、表示極である薄膜側に正の印加電圧をかけ、十分に電荷が注入されて着色した状態を表し、■ は、逆に負の印加電圧

をかけ、十分に電荷が注出されて、消色した状態を表している。また、実線が着色過程、点線は消色過程を示している。

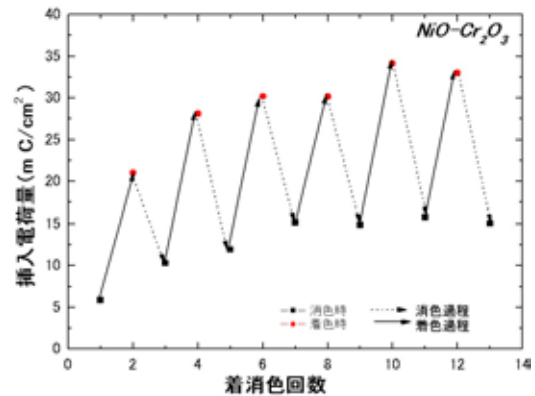


Fig. 2 NiO-Cr₂O₃ の C/B サイクル(R=6%)

as depo 膜は、着色過程で電荷が注入されることにより着色する。逆に消色過程では、電荷が注出され消色する。C/B サイクルを行う都度、電気的中性を保つために同じ量の電荷が膜内にとどまる。注入電荷量と注出電荷量は、Fig. 2 に示すように C/B サイクルの初期段階において、注入電荷量のほうが上回る。これは、電荷が消色状態の膜を中性に保つために膜内にとどまることを意味する。膜にとどまるこの電荷は、C/B サイクルを重ねることで増加していき、ある程度の回数を重ねて飽和に達する。この段階においては注入・注出の電荷量は等しくなっている。この段階への到達過程をエージング過程といい、その後、可逆可能な C/B サイクルが観測される。また、可逆可能な状態のことをエージングピリオドと呼ぶ。エージングピリオドの状態では消色過程を終えた時点でその膜にとどまっている電荷を残存電荷と呼ぶ。Fig. 2 から、C/B サイクルの初期段階において注入電荷量のほうが上回り、膜にとどまる電荷が、C/B サイクルを重ねることで増加していき、ある程度の回数を重ねて飽和に達し、可逆可能なエージングピリオドに達するという状況が判断できる。

X 線回折の結果から、R を変化させることにより薄膜内の微結晶相が変化することが解っており、R=0~8% において $2\theta = 43^\circ$ 付近に Cr, NiCr₂O₂ の相による回折ピークを確認できるが、R=12~40% においては観測されていない²⁾。また、NiO の回折ピークも確認されている。そこで、R=0~8% と 12~40% において C/B サイクルにおける着色消色による光学密度の差 ΔOD に変化が見られるか注目した。Fig. 3 は、R=6% におけるエージングピリオド後の着色・消色の光学密度の変化であり、実線は着色時、破線が消色時を示す。着色時と消色時に明らかな差があるため EC 現象が起こっていることが確認できる。図中の ΔOD_{640} および ΔOD_{565} はそれぞれ波長 640nm および 565nm における着色・消色の光学密度の差である。前述したように、NiO は着色時の黒褐色から消色時の透明に、また Cr₂O₃ は、着色

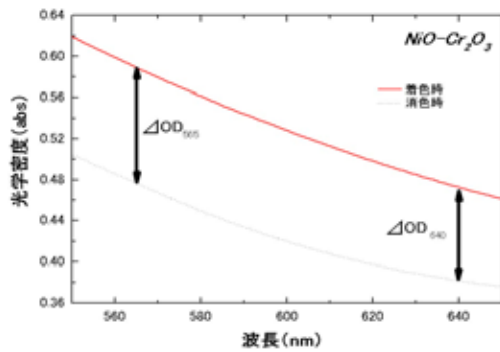
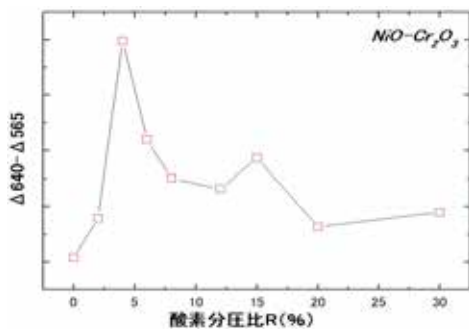


Fig. 3 着色消色時の光学密度(R=6%)

時の黒灰色から消色時の赤紫に変化する。黒褐色は波長640nm 近辺で変化するために、 ΔOD_{640} はNiOの色変化の指標とみなすことができる。同様に、赤紫は565nm 近辺で変化するので、 ΔOD_{565} は Cr_2O_3 の色変化の指標とみなすことができる。これらの ΔOD が大きいほど色変化が顕著に起こっていると判断できる。一般に、光学密度の変化は $\Delta OD \geq 0.1$ であれば肉眼で色変化を確認出来るので、図からR=6%時の膜は、 $\Delta OD \approx 0.11$ であり、肉眼での着色・消色変化の確認と一致している。

Fig. 4 $\Delta OD_{640} - \Delta OD_{565}$ の R 依存性

膜が黒褐色か黒灰色から赤紫に変化しているかどうかを判断するために NiO- Cr_2O_3 の R による $\Delta OD_{640} - \Delta OD_{565}$ の変化を調べた結果を Fig.4 に示す。消色時に赤紫になっていれば ΔOD_{640} より ΔOD_{565} の変化が少ないと考えられる。R=4%で $\Delta OD_{640} - \Delta OD_{565}$ が最大となっており、この前後の R において、着色消色に寄与する Cr_2O_3 が多く含まれている可能性が示唆される。X 線回折の結果²⁾より、 Cr_2O_3 相は R=0~8%では観測されていたが、Fig.4 より Cr_2O_3 が多く含まれていると考えられるのは R=3~6%ぐらいである。このことから、R=0~2%、R=7~8%に含まれている Cr_2O_3 相はあまり着色消色に寄与していないのではないかと考えられる。

Fig.5 に残存電荷密度の変化を示す。残存電荷密度とは C/B サイクルにおける残存電荷量をさらに膜厚で割ったものである。全体的には R の増加とともに次第に増加し、R=10%近辺で最大値を示しており、その後次第に減少している。ただし R=6%で最小値を示しているが、これは、R=6%の試料が最大の膜厚となっていることを反映して値が低くなったと考えられる。

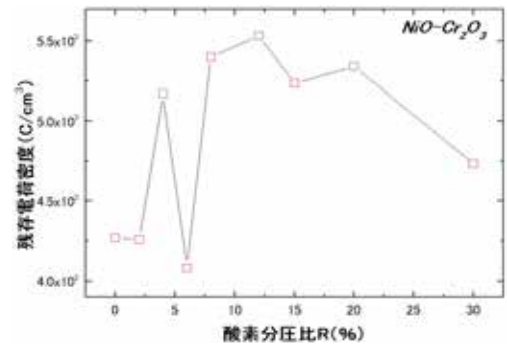


Fig. 5 残存電荷密度の R 依存性

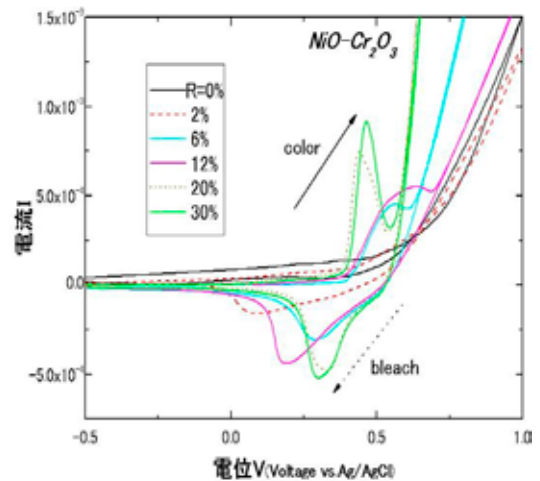


Fig. 6 ボルタモグラムの R による変化

Fig.6 は R=0, 2, 6, 12, 20, 30%の各試料についての CV 測定におけるボルタモグラムである。掃引速度は 100mV/s とした。R=0%のときは酸化・還元反応が見られないが、R の増加に伴い反応が大きくなっていることが分かる。X 線回折で確認された結晶構造の変化が関係しているの可能性があるが、X 線回折の結果²⁾を考慮すると R の増加に伴い NiO 相の回折ピークが増加し、ボルタモグラムでの酸化・還元反応が大きくなったと考えられる。また、R の変化により反応電位が変化していることが分かる。R=0,2%の反応電位が顕著ではないが、R=6, 12%で還元反応電位は多少違うものの、酸化反応電位はほぼ一緒である。R=20, 30%の反応電位はほぼ一定である。このことは、NiO 相の存在比や構造の変化が反応変化の一因であることを示唆している。そこで、構造変化の目安として、微結晶粒径の変化に注目した。文献²⁾において X 線回折の測定は、理学製 RINT2000 を使用し、X 線源として CuK α 線 (波長 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を使用し、管電圧 40kV、管電流 150mA で測定を行った。微結晶粒径 d は、回折ピークの半値幅 B と λ からシェラーの式

$$d = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (7)$$

を用いて求めた。Fig. 7 に微結晶粒径と着色効率の R 依存性を示す。

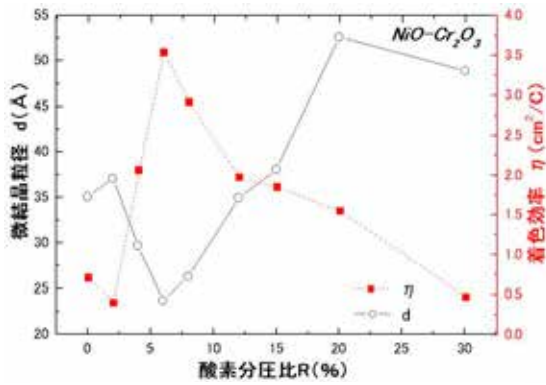


Fig. 7 微結晶粒径と着色効率の R 依存性

微結晶粒径と着色効率は逆の相関にあることが分かる。前述したように、着色効率は $R=6\%$ で最大となったが、これは主に NiO の微結晶粒径の減少に関係していると思われる。結晶における理想的な回折条件としては、結晶面で散乱された X 線の位相において、正確に波長の整数倍の差が生ずる必要がある。しかし、結晶粒が非常に小さくなればそのような条件を満たす結晶面がない場合が生ずるために、位相の不一致の程度と結晶粒の大きさとの間には相関があると考えられる。 $R=6\%$ で結晶粒が最小となっており、アモルファス状態に近いといえる。EC 現象における着色効率は、結晶に比べてアモルファス状態の方が高くなるのが一般的であるが、今回のデータによって、この傾向を明確に把握することができた。なお、 Cr_2O_3 の結晶粒は観測されていないので、以上の知見は NiO 相にのみ適用できることに注意する必要がある。

4. まとめ

高周波マグネトロンスパッタ法で作製した $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜の EC 特性について、以下の知見が得られた。

- 1) エージングプロセスにおいて、着消色の繰り返しとともに、徐々に注入・注出電荷量が増加してエージングピリオドに至ることが確認された。
- 2) 光学密度は、着色・消色時に明らかな差 ΔOD が見られ、 $\Delta\text{OD}_{640} - \Delta\text{OD}_{565}$ は $R=6\%$ で最大となる。残存電荷密度は、 $R \sim 10\%$ で最大となった。
- 3) 微結晶粒径と着色効率との関係について、逆の相関がみられることが明らかになった。
- 4) サイクリックボルタントリーにおいて、 R の増加に伴い酸化・還元反応が顕著になる傾向が観測された。

謝辞

ITO 作製に協力頂いた吉野准教授に感謝する。

参考文献

- 1) S.K. Deb, Philos. Mag., **27** (1973) 801.
- 2) 斎藤順雄, 仲秋勇, 岩田弘, 杉山治, 真空, **49** (2006) 443.
- 3) 喜多尾道火児, 応用物理, **65** (1996) 508.
- 4) P.Oliva, J.Leonardi, J.F.Laurent, C.Delmas, J.J.Branconnier, M.Figlarz, F.Fievet and A. de Guibert, J. Power Sources **8,229** (1982) 5.
- 5) C.G.Granqvist, Handbook of Inorganic Electro-chromic Materials (Elsevier, Amsterdam, 1995)