

〈一般研究課題〉 金属—絶縁体相転移材料を用いた無電源スマート  
ウィンドウの開発～窓から変える室内環境～  
助成研究者 中部大学 田橋 正浩



## 金属—絶縁体相転移材料を用いた無電源スマート ウィンドウの開発～窓から変える室内環境～

田橋 正浩  
(中部大学)

Development of smart windows using metal-insulator phase transition materials  
～ Indoor environment changing by windows ～

Masahiro Tahashi  
(Chubu University)

### Abstract :

$(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  (RE=Y, Sm, Yb, etc.) and vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) exhibit a reversible transition in electrical resistivity from a metallic state to an insulator state, called the metal-insulator (M-I) phase transition. This change in electrical properties is accompanied by simultaneous changes in optical properties, including light transmittance in the infrared region. Therefore, this material could be used as window glass in smart windows to shield infrared radiation according to the temperature of the room. In this work,  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  films were prepared from Pr-Y-Ca-Co gel synthesized by ultrasonic irradiation, and  $\text{VO}_2$  films were prepared by metal-organic decomposition (MOD).

Vanadium oxalate n-hydrate was adopted as a raw material because it is inexpensive and easy to handle. The substrate was a soda-lime glass, which is used for window glass. During the heat treatment process, alkaline elements (Ca, Na) in soda-lime glass diffuse into the  $\text{VO}_2$  film, forming complex oxides containing Ca and Na. We attempted to prepare high-quality  $\text{VO}_2$  by sandwiching a  $\text{SiO}_2$  film between  $\text{VO}_2$  and a soda-lime glass substrate to suppress the diffusion of alkaline elements from the substrate. The resulting single-phase  $\text{VO}_2$  films showed significant changes in resistivity and light transmittance in the infrared region with the M-I transition.

Pr-Y-Ca-Co gel with a uniform composition was conveniently prepared by ultrasonic irradiation

of an ethanol suspension of praseodymium acetate, yttrium acetate, calcium acetate, and cobalt (II) acetate in a Pr:Y:Ca:Co molar ratio of 0.48:0.12:0.4:1 for 2 h. Upon drying the gel and calcination at 1200°C for 12h in oxygen gas,  $(\text{Pr}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  powders with good crystallinity were obtained more easily and more rapidly than with conventional solid-phase reactions or sol-gel methods. The film obtained by applying a paste mixed with the powder and ethylene glycol showed a large change in resistivity in response to temperature change.

## 1. はじめに

ある温度で可逆的な電気抵抗値の変化が数桁にもおよぶ金属-絶縁体(Metal-Insulator: MI)転移材料がある。この変化(転移)は電気的特性だけでなく、赤外線領域の光に対して「透明-不透明」の変化が生じる。

この材料を窓ガラスに用いることで、電源なしでも「窓ガラス自身が部屋の温度を感知」して「窓ガラス自身が自発的にカーテンを開け閉め」する窓、すなわち、「スマートウィンドウ」が実現される。

エネルギー問題が取り沙汰されている中、我々の身の回りの環境、特に居住環境においても省エネルギー化が求められている。ここで提案する「スマートウィンドウ」が実現されれば、空調に要する消費電力が抑えられるだけでなく居心地の良い居住環境が得られるようになる。

本研究では、このような変化を生じる M-I 転移材料として「多元系酸化物( $\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(RE=Y, Sm, etc.)」と「酸化バナジウム VO<sub>2</sub>」を採用した。多元系酸化物( $\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(RE=Y, Sm, etc.)は我々が開発した新規ゲル法を、酸化バナジウムVO<sub>2</sub>は簡便で安価な成膜方法である金属有機化合物分解法を用いてそれぞれ作製し、その物性評価を行ったので報告する。

## 2. 試料および実験方法

スマートウィンドウ材料に採用した「多元系酸化物( $\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(RE=Y, Sm, etc.)」と「酸化バナジウム VO<sub>2</sub>」についてそれぞれの実験方法を記す。

### 2.1 新規ゲル法による多元系酸化物( $\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(RE=Y, Sm, etc.)膜の作製

多元系酸化物( $\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(RE=Y, Sm, etc.)はPrCoO<sub>3</sub>を基本構造としたペロブスカイト構造を有する酸化物である。Prの一部をCaやY, Smなどで置換することにより導電性やM-I転移温度を変化させることができる。このような多元系酸化物は一般的には酸化物原料を用いた固相反応で作製されるが、高品質な多元系酸化物を得るためには焼成と粉碎を複数回繰り返す必要がある。本研究で採用した新規ゲル法では、上述のPr,Y,Coなどの元素は分子レベルで均一な状態となっているため、1回の焼成で高品質かつ組成ズレのない多元系酸化物を得ることが可能になる[1]。ここでは、多元系酸化物( $\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(RE=Y, Sm, etc.)において、REをYとした( $\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>のバルク体と厚膜を作製した。

原料には、酢酸プラセオジウム(Pr)、酢酸イットリウム(Y)、酢酸カルシウム(Ca)、酢酸コバルト(Co)を用いた。これらに含まれる金属種のモル比をPr:Y:Ca:Co= 0.48:0.12:0.4:1となるように秤量し、ここへ溶媒としてエタノールを加えることでPr-Y-Ca-Co溶液を作製した。エタノールの重量比は1mol/kgとした。この溶液に周波数42kHzの超音波を約2時間照射することによってゲルを作

製した。このゲルを真空アスピレータによって減圧乾燥を行ったあと粉碎して粉末状にした。これを大気中800℃で24時間焼成することで、 $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$  (以下、PYCCOと略す)粉末を得た。得られたPYCCO粉末を80 MPaの圧力でプレス成型を行うことで $\phi$  11 mmの円筒型ペレットを作製し、これを酸素ガス中において1200℃で12時間本焼成することによってバルク体を作製した。得られたバルク体を再度粉碎して粉末とし、ここへ重量濃度15%のエチレングリコールを混練してペーストを作製した。これをインコネル601テープ上に厚さ10-100  $\mu$ mで塗布し、酸素中1000℃で1時間の熱処理を施すことでPYCCO膜を作製した。得られた試料の構造解析にはX線回折装置を用いた。抵抗率は4端子法で測定した。

## 2.2 金属有機化合物分解法によるVO<sub>2</sub>薄膜の作製

二酸化バナジウム (VO<sub>2</sub>) は、68℃付近で金属から絶縁体へと可逆的に変化するM-I転移を示す。M-I転移は電気特性だけではなく、光学特性にも変化をもたらす[2]。特に赤外線領域の光の透過率がM-I転移にともない大きく変化するため、スマートウィンドウへの応用が考えられている[3]。

本研究では安価で簡便かつ大面積に成膜可能な金属有機化合物分解法を採用した。原料には比較的安価で入手可能なシュウ酸酸化バナジウムを用いた。エタノールとシュウ酸酸化バナジウムの重量比が5:1となるように混合し攪拌することでバナジウムを含む溶液を準備した。基板には表面にSiO<sub>2</sub>膜をコーティングした青板ガラスを用いた。SiO<sub>2</sub>膜の膜厚は100 nmとした。この基板の上にバナジウム溶液を4500 rpmで30秒間スピコートした後、大気中120℃で2分間の乾燥を行った。スピコートと乾燥の工程を2回繰り返した後、窒素中300℃で20分間の仮焼成を行った。さらにスピコートから仮焼成までの工程を計2回繰り返すことによりプリカーサ膜を作製した。得られたプリカーサ膜は酸素分圧 $2 \times 10^{-5}$  atmのもとで焼成温度500℃、焼成時間 15 ~ 120 分の種々条件下で焼成して酸化バナジウム膜を得た。得られた酸化バナジウムの膜厚は150 nmであった。なお、酸素分圧は酸素ガスと窒素ガスの流量を制御することで調整した。得られた試料の構造解析にはX線回折装置、光学特性は手作りによる透過率測定装置を用いた。抵抗率は4端子法で測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 新規ゲル法による多元系酸化物 $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (RE=Y, Sm, etc.) 厚膜の作製

図1に得られたPYCCO厚膜のX線回折パターンを示す。いくつかの回折ピークが見られ、それらはすべてPYCCOからの回折であることが分かった。PYCCO以外の異相からの回折ピークは見られないことから、単相のPYCCOであることが分かる。

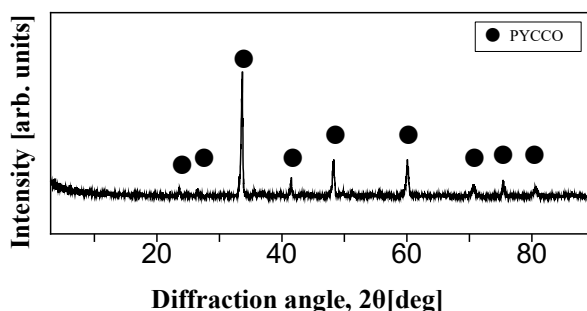


図1. PYCCO厚膜のX線回折パターン

図2に得られた試料の抵抗率の温度依存性を示す。参照試料として、酸素中1200℃で焼成したバルク体、これを粉砕してプレス成型したのちに酸素中1000℃で焼成したバルク体の測定値を示す。前者は粉砕して塗布溶液の母材としたもので、後者は厚膜の熱処理と同条件で焼成したものである。

酸素中1200℃で焼成したバルク体の室温における抵抗率は0.8 mΩ-cmを示し、そこから冷却を開始して180 Kまでは抵抗率に大きな変化は見られなかった。ところが、180 K以下になると抵抗率は急激に増大し、50 K付近において抵抗率は1000 mΩ-cmに達した[1]。室温から50Kまでの間に抵抗率の大きさは3桁変化した。厚膜および酸素中1000℃で焼成したバルク体の抵抗率測定は室温と液体窒素中のみとなる。粉砕してプレス成型したのちに酸素中1000℃で焼成したバルク体の抵抗率は酸素中1000℃で焼成したバルク体に比べて1桁大きな値を示した。また、液体窒素温度における抵抗率は室温での値と比べて2桁大きな値となった。厚膜の抵抗率は膜厚の増大に伴い抵抗率は大きくなったものの、室温での抵抗率に対して液体窒素温度における抵抗率は3桁以上の大きな変化が見られた。

新規ゲル法で作製した多元系酸化物PYCCOはバルク体、厚膜ともに温度変化に対して大きな抵抗率変化を示すことが明らかとなった。

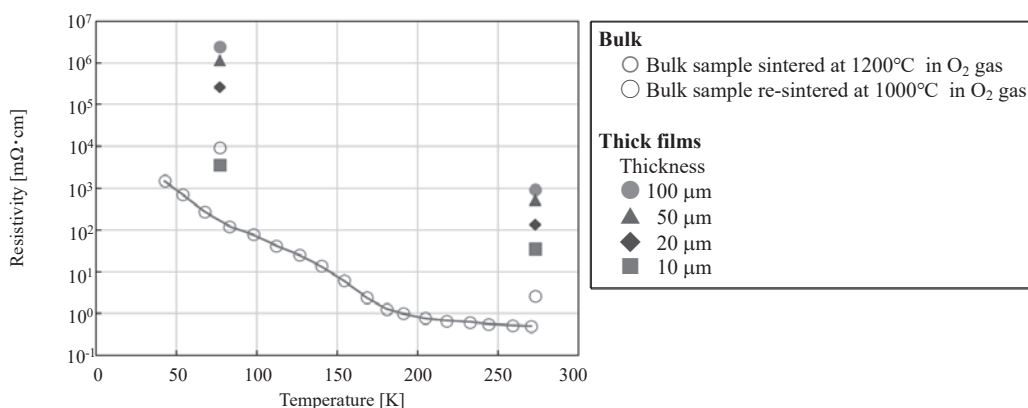


図2. PYCCOバルク体および厚膜の抵抗率の温度依存性

### 3.2 金属有機化合物分解法によるVO<sub>2</sub>薄膜の作製

基板上に形成した膜厚100 nm のSiO<sub>2</sub>膜が青板ガラスに含まれるCaやNaの拡散を抑制するとともに単相のVO<sub>2</sub>膜が形成される焼成条件を探索した。図3に500℃で焼成した膜のX線回折パターンを示す。焼成時間が15-60分で得られた膜では、2θ = 27.8°にVO<sub>2</sub> (011)に対応する回折ピークだけでなくV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの回折ピークも見られた。90分になるとV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの回折ピークは消失し、VO<sub>2</sub>単相の膜が得られた。さらに焼成時間を長くした120分では、基板である青板ガラスに含まれるCaやNaがVO<sub>2</sub>膜中に拡散したため、これらの複合酸化物であるCa<sub>0.17</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の回折ピークが現れた。これらのことから、焼成温度500℃、焼成時間90分の焼成条件では、青板ガラスからのCa, Naの拡散が抑えられるだけでなく、単相のVO<sub>2</sub>膜が得られることがわかった。

図4に焼成温度500℃、焼成時間90分で得られた単相VO<sub>2</sub>膜の抵抗率の温度依存性を示す。室温における抵抗率は4Ω-cmを示し、温度の増大とともに抵抗率は徐々に低下し、70℃を越えると抵

抗率は急激に低下した。90℃における抵抗率は0.03 Ω-cmであった。ここから冷却していき、70℃に達すると抵抗率は急激に増大した。70℃で可逆的な抵抗率の変化、すなわちM-I転移が確認された。

図5に単相VO<sub>2</sub>膜の透過率の波長依存性を示す。透過率測定は室温と上述の抵抗率測定においてM-I転移が確認された温度より少し高い90℃で行った。室温では波長800nm以上の赤外線に対して30-40%の透過率を示したのに対して、90℃では波長700nmあたりから透過率は減少し1200nm以上の波長域の透過率は大きく減少した。M-I転移により赤外線領域の透過率が大きく減少することがわかった。

シュウ酸酸化バナジウムを原料に金属有機化合物分解法で作製したVO<sub>2</sub>膜は抵抗率測定、透過率測定においてともに良好なM-I転移を示した。

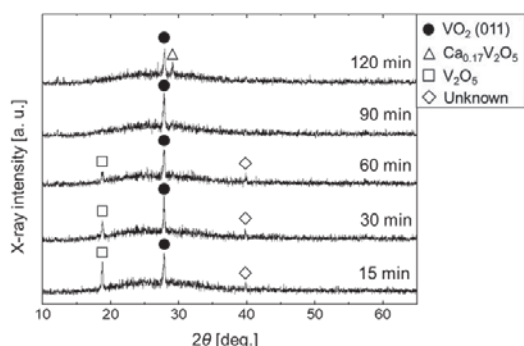


図3. 酸化バナジウム膜のX線回折パターンにおよぼす焼成時間の効果 (焼成温度：500℃)

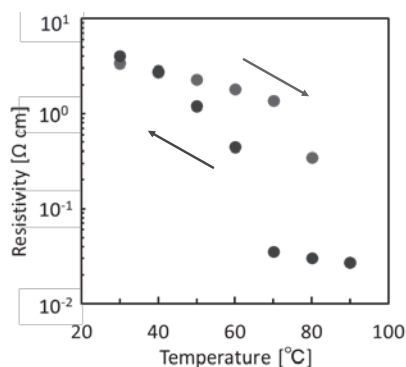


図4. VO<sub>2</sub>膜の抵抗率の温度依存性

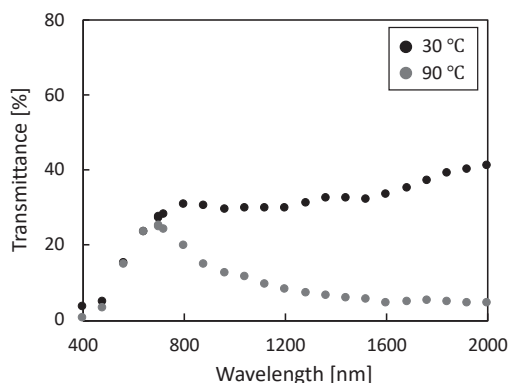


図5. VO<sub>2</sub>膜の透過率の温度依存性

## まとめ

本研究では、スマートウィンドウにM-I 転移材料である多元系酸化物( $\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>と酸化バナジウム VO<sub>2</sub>を採用した。多元系酸化物( $\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y$ )<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>は我々が開発した新規ゲル法を、酸化バナジウムVO<sub>2</sub>は簡便で安価な成膜法である金属有機化合物分解法を用いてそれぞれ作製しその物性評価を行った。

これら材料はともに良好なM-I転移を示した。特にVO<sub>2</sub>膜において、赤外線領域の光の透過率を大幅に減少させることが可能なことを確認した。ここで得たVO<sub>2</sub>膜の成膜方法は安価で簡便かつ大

面積に成膜可能であることから、高品質なスマートウィンドウを安価で大量に製造することが可能となる。スマートウィンドウの実現に向けて大きな一歩を踏み出したと言える。

#### 参考文献

- [1] M. Tahashi, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **61**, 018003 (2022).
- [2] C. P. K. Yeung, et al., Sol. Energy Mater Sol. Cells, **230**, 111238 (2021).
- [3] Z. Xiang, et al., Opt. Mater., **128**, 112359 (2022).