

X線反射率測定による O/Nb 比の異なる非晶質 NbO_x の密度と 光電変換メカニズムの解明

Elucidation of Photovoltaic Conversion Mechanism and Density of Amorphous NbO_x with Changed O/Nb Ratio by Using X-ray Reflectivity

栈敷 剛

Go Sajiki

香川高等専門学校

National Institute of Technology, Kagawa College

非晶質 NbO_x 薄膜について X 線反射率測定を行うことにより、O/Nb 比が 2.5~2.9 の薄膜の密度を解析することを目的とした。入射 X 線を 8.0 mm×0.2 mm 程度に成形し、その強度はイオンチャンバーで計測し、試料からの散乱/回折 X 線強度は、回折計検出器軸に取り付けている 2 台の 4 象限スリットを通してシンチレーションカウンタで検出した。密度は O/Nb 比が 2.5 に近づくほど大きくなる結果となった。これまでの実験結果より、薄膜中の過剰酸素・水素が NbO_x の連結や電気伝導に寄与していることが示唆された。なお、膜厚依存性は確認されなかった。

キーワード： X-ray Reflectivity, Amorphous, Niobium oxide, Thin film, Density

1. 背景と研究目的：

化石燃料の枯渇に加えて東日本大震災に伴う原発事故後、環境と調和した持続可能な社会を支える電力源の開発が急務である。申請者は、薄膜形態を有する酸化ニオブ(NbO_x)に着目し、光電変換素子(NbO_x/Al/glass|KNO₃(0.1 mol/L)aq.|Al/glass)を開発した[1]。この素子は、水素を生成する光電気化学電池(photoelectrochemical cell : PEC)であり、製造コストや耐久性の観点において優れているだけでなく、下地金属に構造部材であるアルミニウムを使用していることから、フェンスや門扉、カーポート等のアルミ部材を用いた様々なエクステリア製品の高機能化が実現すると考えているが、光電変換機能の詳細な発現メカニズムはまだ解明されていない。光電変換機能の発現メカニズムの解明を困難にしている要因として、NbO_xが非晶質であり、構造が不明であることが挙げられる。このため、光電変換メカニズムの解明のみならず、最適素子の設計指針を得るためには、非晶質 NbO_x の構造解析が不可欠である。そこで我々は、SPRING-8 のビームライン BL46XU・BL01B1・BL04B2(BL13XU)を利用して構造解析を試みた。その結果、Nb の 5 価の組成よりも大きい O/Nb 比=2.9 ということや、過剰酸素・水素を含むことが示唆された[2]。

上記の結果より、本素子の効率アップや光電変換メカニズムのさらなる解明を目指し、薄膜内に混入する過剰酸素や水素を制御して O/Nb 比を変えた NbO_x 薄膜を製膜した。光励起キャリア移動度測定の結果、O/Nb 比が 2.5 に近づくにつれて電子・正孔の移動度はやや低くなるものの、励起発生キャリア数は増加する結果となったが、PEC の性能は逆に O/Nb 比が 2.5 に近い程悪化する結果となった。励起キャリアは本来、外部電流となって得られると考えられるため、PEC の性能劣化は他の大きな要因が効いている可能性が高いと考えられる。その要因の一つとして、薄膜内に発生した空隙に電解液が入り込むことによって接触界面が増加して電流が増加することが挙げられることから、NbO_x 薄膜の密度の大小による影響は大きいと考えられる。

上記の考察より、本研究において、O/Nb 比の異なる NbO_x 薄膜の X 線反射率(X-ray Reflectivity : XRR)測定から密度の変化を調査することを目的とした。さらに、高エネルギー XRD や XAFS 測定の情報と合わせて、逆モンテカルロ(RMC)法により構造モデルを構築することができると考えられ、構造解析において、密度は必須測定事項である。組成の違いにより、明確な光電変換の違いが得られていることから、構造モデルより本素子の光電変換メカニズムの解明が進むと考えられる。実用化に向けて発電効率の更なる向上を目指すためには、構造や形態の制御、製膜条件の最適化が必要となり、基盤技術を確立する上で本測定は重要であると考えられる。

2. 実験：

2.1 試料：

本 PEC に利用している NbO_x 薄膜は Nb ターゲットを用いて Ar:O₂=1:1 の流入ガスを用いた反応性 RF マグネトロンスパッタ法で製膜を行っている。また、 1.0×10^{-3} Pa 以下になるまで真空引きを行い、製膜圧力 0.39 Pa としている。今回、この条件で製膜された NbO_x 薄膜の O/Nb 比は 2.7 となった。O/Nb 比の低い薄膜を作製するために、基板加熱を 150 度、500 度に設定して、O/Nb 比それぞれ、2.6 と 2.5 が得られた。一方、O/Nb 比 2.7 より高い薄膜を作製するために、背圧を 8.0×10^{-3} Pa 以上、また、基板とターゲットの距離を離すと、それぞれ O/Nb 比 2.8 と 2.9 を得ることができた。さらに、比較対象として、大気中、600°C でアニールして結晶化(T-Nb₂O₅)させた薄膜も測定することとした。

膜厚は PEC の性能試験に用いた 25 nm と、他の測定に用いた膜厚での観察も行う必要があると考え、XAFS・吸収率測定等に用いた 100 nm の 2 種類を測定の対象にすることとした。下地基板は全て石英基板(20 mm×20 mm×厚み 0.5 mm)を用い、この上に種々の NbO_x 薄膜を製膜した。

2.2 実験条件：

XRR 測定は BL19B2 の第 1 ハッチに設置されている HUBER 社多軸回折計で実施した。2 結晶分光器は 15KeV の X 線が最大になるようにセットし、2 結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と縦集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料に入射する X 線を 8.0 mm×0.2 mm 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの散乱/回折 X 線は回折計検出器軸に取り付けている 2 台の 4 象限スリットを通してシンチレーションカウンタで検出した。光量の調整には、試料上流側とシンチレーションカウンタ直前に設置しているリボルバー式のアッテネータで調整した。バックグラウンドの低減と X 線照射による試料損傷を低下させるために試料周りはカプトドームを用いてヘリウム雰囲気置換した。測定の際、試料への入射角は回折計 θ 軸で設定し、 2θ 軸で検出器軸を走査し、走査する範囲は散乱角で 0~8°、刻みは 0.005° とした。試料のアライメントは試料ステージ zs, rxs, rys 軸を用いて傾きと高さを調整した。

3. 結果および考察：

膜厚 100 nm および 25 nm の非晶質 NbO_x 薄膜に対する測定結果をそれぞれ Fig.1(a)と(b)に示す。膜厚 100 nm の傾向として、いずれも振動が小さく解析に不向きであることがわかる。しかし、全体のプロファイルから、大きなうねりが確認できないことから、多層膜構造では無いことは明らかである。高エネルギー XRD や XAFS 測定は強度の関係上、100 nm 以上の膜厚を利用しているが、多層膜は考える必要が無いことが示唆された。

上記から、密度解析は膜厚 25 nm のプロファイルを対象とし、解析ソフトは motofit を用いた。その結果、T-Nb₂O₅ の密度が最も高く、O/Nb 比が小さい程、つまり過剰酸素・水素が少ない程、密度が増加する傾向となった。この結果から、過剰酸素・水素が NbO_x の連結に関係している可能性があると考えられる。さらに、過剰酸素・水素が少なくなる程、光電変換が小さくなることが実験事実にあることから、過剰酸素・水素が電導媒体に寄与している可能性や、薄膜内に電解液が入り込むことで接触面積が増加している可能性があることが示唆された。

4. 今後の課題：

O/Nb 比 2.5~2.9 の薄膜を用いて、高エネルギー XRD と XAFS 測定を行い、構造因子と EXAFS スペクトルから構造解析をすることを検討している。また、この 2 つに Bond Valence Sum を加えた拘束条件より RMC 計算を行うことで、3 次元構造モデルを得ることも可能となり、上記の考察にある“過剰酸素・水素が NbO_x の連結に関係している可能性”を数値的・視覚的に考察することが可能となる。さらに、“過剰酸素・水素が電導媒体に寄与している可能性”があるならば、製膜時の流入ガスに Ar+H₂O など、意図的に過剰酸素・水素を増やして光電変換効率の向上を図ることも検討している。

参考文献：

- [1] G. Sajiki, et al., *Mater. Sci. Appl.*, 6, 292-309, (2015).
- [2] G. Sajiki, et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 125 [10], 760-765, (2017).

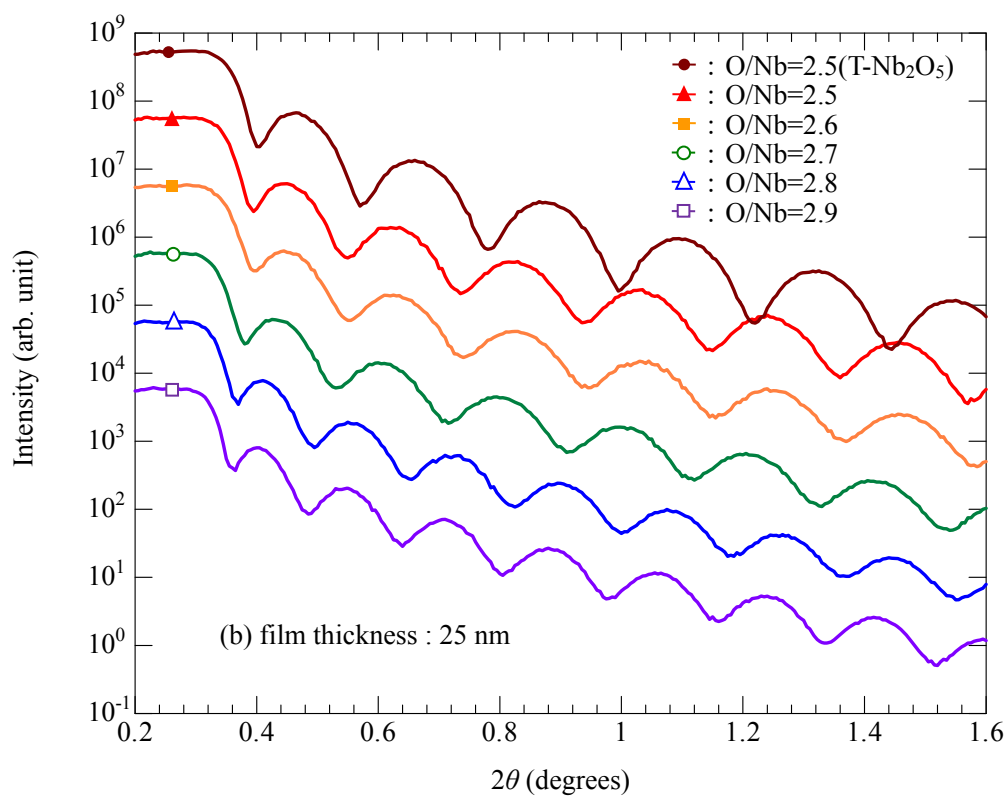
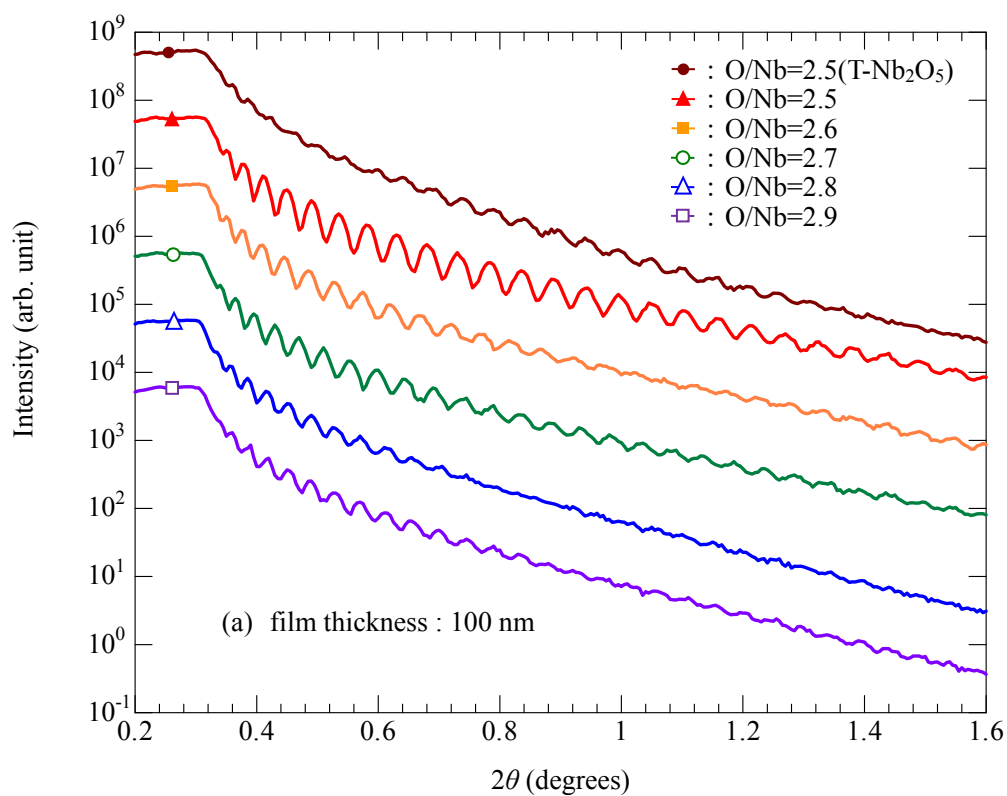


Fig.1 The profiles of (a) film thickness : 100 nm and (b) film thickness : 25 nm obtained from the XRR measurement.