

**Nb-K 吸収端 XAFS 測定による, O/Nb 比の異なる非晶質 NbO_x の
構造解析と光電変換機能発現メカニズムの解明**
**Elucidation of Local Structure and Photovoltaic Function of Amorphous
NbO_x with changed O/Nb ratio by Using Nb K-Edge XAFS Study**

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 XAFS 測定を行うことにより, 組成の O/Nb 比が 2.5~2.9 の薄膜の局所構造を解析することを目的とした. 測定基板は NbO_x (100 nm)/Quarts 又, NbO_x (film or nanoislands/Al/glass) とし, 測定には蛍光法を採用し, 19 素子 Ge 検出器を使用した. O/Nb 比が 2.5 に近づくほど, 第一配位圏(Nb-O)のピークは若干長距離側にシフトして大きくなる結果となった. また, 下地金属や NbO_x の堆積状態の影響も受けないことが示唆された.

キーワード: XAFS, Amorphous, Niobium oxide, Thin film, Composition, Band-gap

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. 我々は, 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, 過剰酸素や水分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分を制御して 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, 薄膜を構成している Nb 周りの局所構造が大きく影響していると考えられる. また, 下地 Al との界面が反応に直接寄与していると考えられる[1]ことから, Nb 周りの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 比や下地基板の異なる NbO_x 薄膜の X 線吸収微細構造(X-Ray Absorption Fine Structure: XAFS)測定から Nb 周りの局所構造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 XRR 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る. 構造解析において, XAFS 測定から得られる EXAFS 振動はより精度の高い構造解析のために必要である. 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°C、500°C 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、校正試料用として結晶粉末、さらに、大気中 600°C でアニールして結晶化 (T-Nb₂O₅) させた薄膜を比較試料に加えた。

膜厚は石英基板 (20 mm×20 mm×厚み 0.5 mm) には 100 nm の膜厚で製膜し、Al/glass 基板 (50 mm×50 mm×厚み 0.5 mm) には薄膜 (5 nm) とナノアイランド状 (2.5 nm) の 2 つを用意した。

2.2 実験条件：

X 線エネルギーは Nb-K 吸収端の 19 keV を使用した。標準試料の粉末は、透過法でイオンチャンパーにて測定した。ハッチ内のセッティングを行った後、まずは 2014 年の課題時 (2014A1631) に測定したペレット状標準試料を用いてエネルギー校正を行った。その後、標準試料の Nb, NbO, Nb₂O₃, NbO₂, T-Nb₂O₅ をクイックスキャンで 1 試料およそ 4 分で測定した。これらの結果より E₀ が等しくなるように角度調整を行った。

薄膜試料は蛍光法で 19 素子 Ge 半導体検出器にて測定するように変更した。前回の測定結果より k 範囲を 15 以内とし、ステップスキャンで高波数側程測定時間を長くして、O/Nb=2.9, 2.8, 2.7, 2.6, 2.5 の薄膜をそれぞれ 1 試料およそ 1 時間の測定時間とした。

最後に Al/glass 上に製膜した薄膜状に 5 時間、また、ナノアイランド状に 10 時間の積算時間を費やし、測定強度が落ちないように検出器前のアルミシールドを調整した。

3. 結果および考察：

Fig.1 に測定 XANES 領域スペクトル、Fig.2 に EXFAS 振動とフーリエ変換で得られたグラフを示す。これらのグラフは全て校正済みである。また、粉末標準試料の T-Nb₂O₅ と、薄膜試料の T-Nb₂O₅ が同じ結果であることも確認できた。

Fig.1 の XANES スペクトルより、全てにおいてプリエッジピークが確認され、ほぼ同様グラフが得られていることが分かる。このプリエッジピークは 4 配位と 6 配位が存在する時に現れるということが過去の文献からわかっているが、過剰酸素や水分の量によってほぼ変化しないことが確認された。

Fig.2 のフーリエ変換で得られたグラフより、O/Nb 比が減少するにつれて、Nb の第一配位圏のピークがわずかながら長距離側にシフトし、そのピークも大きくなっていることが分かる。第二配位圏は非晶質構造のためブロードのピークになっている。

以上の結果から、過剰酸素や水分の減少によって NbO_n の基本構造にほぼ変化は無いが、Nb-O 間距離が長くなり、その数も増えていることが示唆された。この結果は、本薄膜の分光器から得られたバンドギャップの変化と、最小クラスター計算から得られた HOMO-LUMO gap の変化に一致するものである。Fig.3 に分光器から得られた吸収率曲線を示す。O/Nb 比が減少するとバンドギャップは減少していることが分かる。一方、これまでの研究成果より、Nb 周りの構造は NbO₆ 六配位構造が過半数を占め、頂点共有による連結が支配的であることが分かっている [2]。分子軌道計算より、正八面体構造 Oh で NbO₆ クラスターを頂点共有した Nb₇O₃₆ モデルを作製し、Nb-O 間距離が 0.01 Å の長くなると、HOMO-LUMO gap は約 0.1 eV 小さくなる計算結果となった。Fig.2 と Fig.3 より、Nb/O 比 2.8 と 2.5 のピーク値の距離差が約 0.01 Å で、この 2 つのバンドギャップの差は約 0.09 eV である。以上より、HOMO-LUMO gap はバンドギャップであると仮定すると、理論値の変動と実験から得られた変動がおおよそ一致する結果となった。

また、Al/glass 上の薄膜とナノアイランドの測定結果も、石英基板上に製膜したものと大差無く、下地金属や NbO_x の堆積状態の影響も受けないことが示唆された。

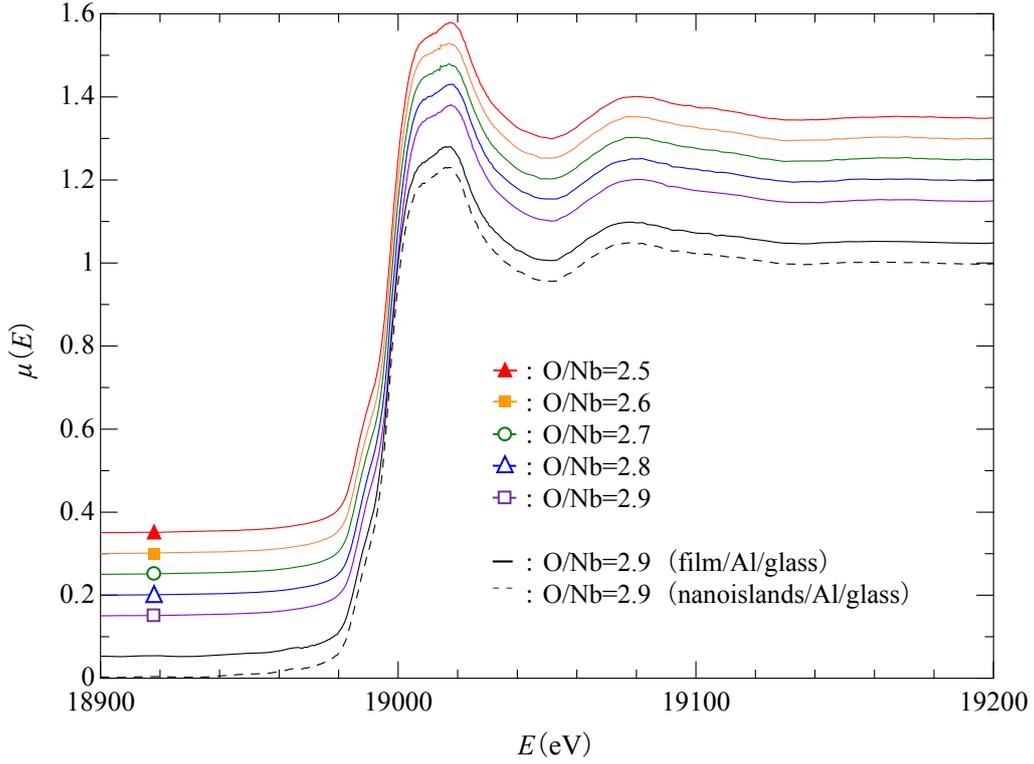


Fig.1 Experimental results of XAFS measurements. Absorption coefficients, $\mu(E)$ at a photon energy, E , for NbO_x deposits with changed O/Nb ratio and nanoislands.

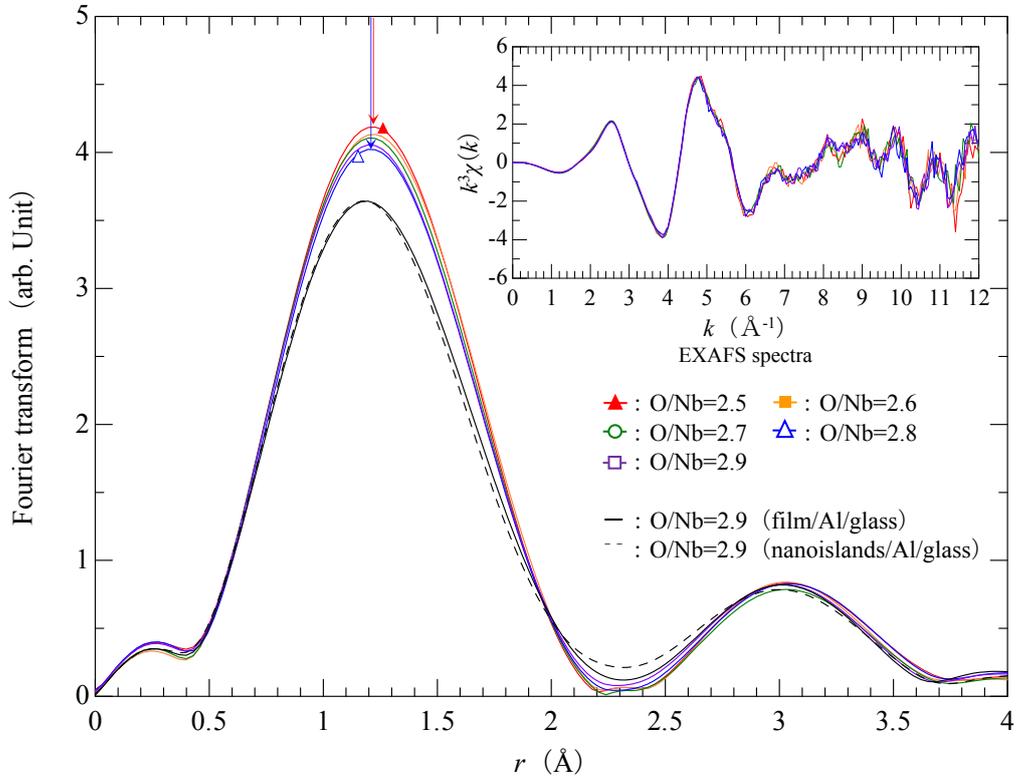


Fig.2 Magnitudes of Fourier transform of $k^3\chi(k)$ ($k = 2 - 7 \text{ \AA}^{-1}$) in EXAFS spectra for NbO_x deposits with changed O/Nb ratio and nanoislands. The difference in r at the peak of O/Nb=2.5 (Red triangle) and O/Nb=2.8 (Blue triangle) is 0.01 \AA .

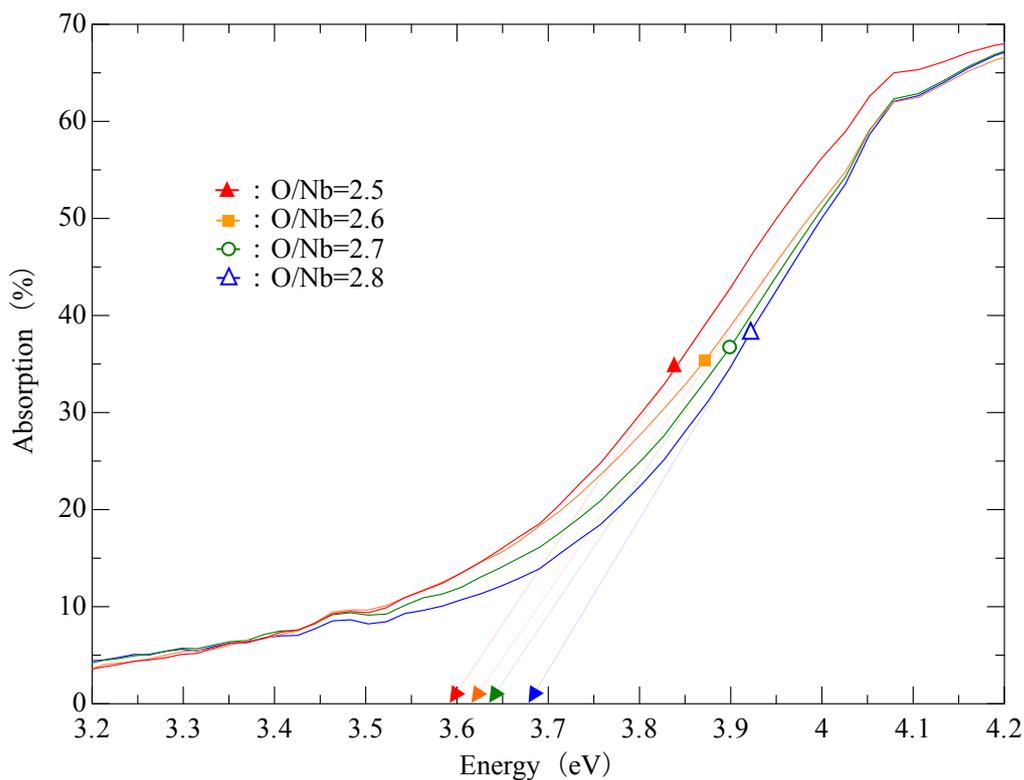


Fig.3 Absorption spectra of NbO_x deposits with changed O/Nb ratio. The difference in band gap between O/Nb=2.5 (Red triangle) and O/Nb=2.8 (Blue triangle) is 0.09 eV.

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、過剰酸素や水分が 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、過剰酸素や水分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、意図的に過剰酸素や水分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).