

## 学位論文の要旨

## Abstract of Thesis

研究科 School	環境生命科学研究科
氏名 Name	栈敷 剛

学位論文題目 Title of Thesis (英語の場合は和訳を付記)

スパッタ法により作製されたナノアイランド構造を有する非晶質酸化ニオブの  
光電気化学特性と構造解析

学位論文の要旨 Abstract of Thesis

昨今のエネルギー問題や化石燃料の枯渇問題のため、再生可能エネルギーを利用した発電システムの開発が急務とされている。現在はシリコン太陽電池を中心に様々な太陽電池が研究開発されているが、変換効率や生産コスト・材料供給の面で課題を抱えている。光電気化学電池 (PEC) では電力の他に水素も同時に得られるが、製造コストが比較的安価であり製造時のエネルギー消費量も少ないなどの特徴を有することから、再び注目を集めている。TiO<sub>2</sub> を電極材に用いた PEC が精力的に研究されてきたが、更なる特性向上を目指した新規材料の探索も行われている。

本研究では新規材料として酸化ニオブに注目した。Nb は価数+2~+5 を取り、最も安定な Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のバンドギャップは 3.4eV とやや大きいが、NbO<sub>2</sub> の場合は 1.2eV 付近と報告されており、価数を制御することでバンドギャップも制御可能と考えた。そこで、反応性マグネトロンスパッタ法により酸化ニオブを作製したところ、以下に示すように連続膜ではなく、ナノメートルサイズの島状の不連続構造 (ナノアイランド構造) を有する場合は最も高い光電変換特性を有することを見出した。しかし、反応性 RF マグネトロンスパッタ装置で製膜された酸化ニオブはアモルファス (NbO<sub>x</sub>) であり、その構造は未解明であった。NbO<sub>x</sub> 膜の構造 (原子配列や電子状態) を解明することで、光電変換特性の向上や新たな応用も期待できる。

過去の成果より、蒸留水中に浸した、酸化亜鉛 (ZnO) ナノアイランド/下地金属 Al/glass 基板に、ZnO 側から紫外線を当てると、下地金属 Al がエッチングされ溶出する現象が観察されていた。これより、連続膜に加えてナノアイランド膜も作製し、特性評価を行った。

PEC は ZnO と NbO<sub>x</sub> (ZnO or NbO<sub>x</sub>/Al/glass|KNO<sub>3</sub>aq.|Al/glass) を用い、電気化学、および光電気化学特性について測定を行い、測定前後の基板表面を AFM 観察した結果や光吸収測定の結果を総合して、両特性の発現メカニズムについて考察した。まず電気化学的特性を調査するために暗所で電極電位を測定したところ、ZnO は測定中に電位が一定せず自己溶出が観察されたが、NbO<sub>x</sub> は測定中の電位変動や成分の溶出は見られず非常に安定していた。これは電位と pH の関係を表したプルバダイアグラム (Pourbaix Diagram) に基づいて説明することができ、ZnO や NbO<sub>x</sub> が製膜時に下地金属 Al に与えたダメージ痕である、微小な窪みに発生する隙間腐食によって Zn が溶出したと結論付けた。次に光電気化学的特性を調査したが、ZnO の場合は照射による Al や Zn の溶出の増加が確認されたが、NbO<sub>x</sub> では Al や Nb の溶出はまったく確認されなかった。そこで、NbO<sub>x</sub> の製膜時間を変化させた素子において I-V 特性を測定し、最大電力の変化を調査した。製膜時間 17 秒で最大に達した後、30 秒で極小に達した後再び上昇し、150 秒以降は緩やかに減少した。AFM 観察より得られた凹凸像と位相像により、Al と NbO<sub>x</sub> を判別した結果、製膜時間 17 秒ではナノアイランド状態、150 秒では連続膜状態として存在していることが示唆された。製膜時間の異なる試料の吸収スペクトルを測定した結果、製膜時間と吸収率はほぼ比例し、スペクトルの形状も変化が無いことから、組成や構造は膜厚に依存せず変化してしないことが分かった。AFM の位相像を解析することにより、NbO<sub>x</sub> ナノアイランドの境界長を求めた結果、最大電力と同様に製膜時間 17 秒で最大になっていることが判明した。この境界とは、ナノアイランド NbO<sub>x</sub>、下地金属 Al、電解液の 3 者の界面を意味することから、本素子はこの界面近傍で光電変換反応が起きていることが示唆された。照射によって NbO<sub>x</sub> は溶出しなかったが、照射によって励起され膜表面に到達した電子が、一部の Nb を還元して全 pH 領域で不溶である NbO<sub>2</sub> や NbO に変化することで、NbO<sub>x</sub> の溶出が抑制されたと考察した。

$\text{NbO}_x$ について、以下の3つの手法により構造解析を行った。①既存の結晶構造からクラスターを切り出し分子軌道計算により電子状態を評価解析、②種々の酸化ニオブ結晶の動径分布関数 (RDF) と比較し Nb の配位数や  $\text{NbO}_n$  多面体の連結様式を評価解析、③逆モンテカルロ (RMC) 計算によって構造モデルを作製することでより詳細な構造を評価解析。①は、 $\text{NbO}_x$  の XPS や UPS 測定で得られる価電子帯 (VB) スペクトルと分子軌道計算 (DV-X $\alpha$  法) で得られた計算 VB スペクトルを比較した。 $\text{NbO}_x$  をアニールすると 600°C で結晶化し T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  相が生成することや、T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  結晶と  $\text{NbO}_x$  膜の吸収スペクトルの形状がほぼ一致することから、T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  結晶の構造を参考に異なる Nb サイトを中心としたクラスターを複数抽出した。これらのクラスターモデルから求めた計算 VB スペクトルを合算することで、実測 VB スペクトルを再現することができたことから、 $\text{NbO}_x$  膜は歪んだ  $\text{NbO}_6$ 、 $\text{NbO}_7$  多面体で構成されていることが示唆された。②は、SPring-8 で測定した高エネルギー X 線回折結果から求めた  $\text{NbO}_x$  膜の RDF と種々の酸化ニオブ結晶の RDF を比較した。その結果、 $\text{NbO}_x$  膜では  $\text{NbO}_6$  八面体が支配的であり、八面体は頂点共有の他に稜共有によっても連結していることが示唆された。③において、②の情報に加えて SPring-8 で測定した XAFS の情報も RMC 計算に組み込んで構造モデルを求めた。その結果、①②と同様の傾向に加え、膜中の水素は水分子としてではなく、OH 基として主に存在していることが示唆された。

(1673+689=2362 文字)









