

(様式第5号)

酸化物結晶蓄電ダイナミクスの XAFS 解析

XAFS Analysis of electron storage dynamics of oxide crystal

梶山博司、大友惇

Hiroshi Kajiyama、Atushi Otomo

徳島文理大学、広島大学

Tokushima Bunri University、Hiroshima University

1. 概要

CVD 気相成長法で合成した ZnSiO ナノ結晶は紫外線照射によりフォトクロミズムを発現する。紫外線照射による ZnSiO ナノ結晶の Zn 原子の周囲の局所構造変化を XAFS 測定により解明することを目的とした。転換電子収量法で測定したが、試料の電気伝導度が低すぎたため、信頼性のあるデータを取得することができなかった。

The ZnSiO nanocrystals synthesized using a chemical vapor deposition method exhibit a photochromic transition by Ultraviolet irradiations. The purpose of this study is to clarify the effects of UV irradiation on the local atomic structures around Zn atoms. We applied a conversion electron yield method to measure the XAFS spectra at Zn-K edge. Because of low conductivity of the samples, the reliable spectra were not obtained in this study.

2. 背景と目的

地球温暖化の原因である炭素の排出量削減のために、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの電力化研究が盛んに行われている。蓄電池はこれらの電力を有効活用するために不可欠なデバイスである。現在、リチウムイオン電池(LIB)が大容量蓄電池として広く普及している。最近 LIB と同等の蓄電容量を有する MgSnO 薄膜蓄電池が提案されている。これは MgSnO 酸化物結晶への紫外線照射によるフォトクロミズムを応用するものであり、次世代大容量蓄電池として注目されている。九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)で実施したこれまでの測定により、紫外線照射による電子トラップ形成過程、電子トラップ空間分布、結晶構造変化に関する重要な治験が得られている。本研究では、気相法で合成した ZnSiO ナノ結晶におけるフォトクロミズム、エレクトロクロミズムの発現メカニズムを XAFS 測定により解明し、次世代蓄電デバイスとして期待されている酸化物蓄電池の高性能化のための指針を得る事を目的としている。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

図1に、試料作製に用いた超短波帯(VHF)プラズマCVD装置の概略を示す。周波数80MHzのVHF電力をマッチングボックス経由でフローティング電極に印加してVHFプラズマを発生させた。VH電力印加によって低電子温度、高電子密度プラズマの生成が可能である、これによって、原料ガスの高効率励起、高速製膜、低プラズマダメージ損傷の薄膜成長が期待できる。

ZnSiO結晶の合成は次のようにおこなった。原料ガスには、室温で液体であるジエチル亜鉛 $\{(C_2H_5)_2Zn\}$ とヘキサメチルジシロキサン $\{O[Si(CH_3)_2]_2\}$ を使用した。アルゴンをキャリアガスにして原料蒸気を酸素プラズマ中に導入した。プラズマ合成は周波数80 MHz、電力150 W、全ガス圧力133 Paの条件で、無加熱のITO付ガラス基板上でおこなった。

図2に示すZnSiO膜のAFM形状観察像から、プラズマCVDで合成したZnSiO膜は直径数10nmの球形粒子が堆積していることが明らかになった。この試料に紫外線(波長: 254 nm)を照射すると、紫外線照射量に依存して可視光透過率が低下することが明らかになった。すなわち、プラズマ合成法によりフォトクロミズムを発現するZnSiO結晶を合成できることが実証された[2]。

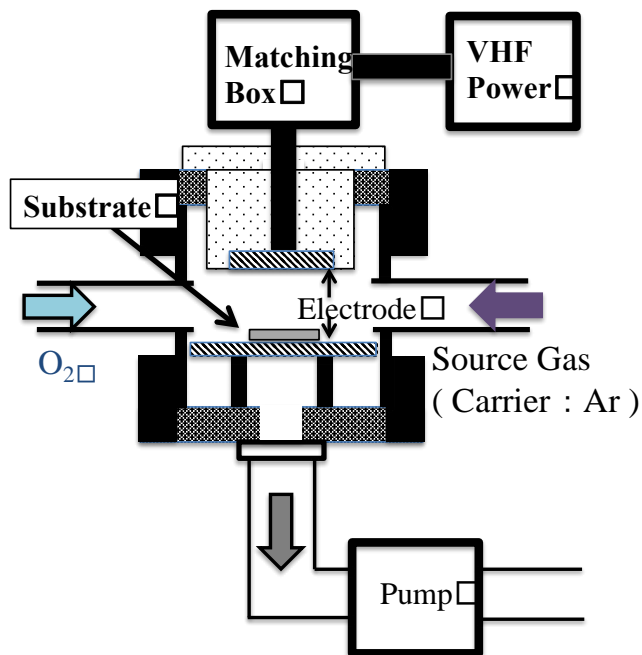


図1 VHFプラズマCVD装置の概要

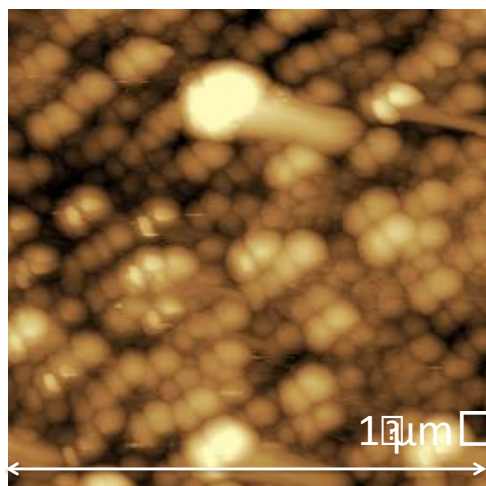


図2 ZnSiO膜のAFM形状像

試料特性および測定法は以下の通りである。

- (1) Zn -K 吸収端測定：XAFS, NEXAFS 測定。
- (2) 測定モード：転換電子収量モード
- (3) 試料数：10 時間。UV 照射時間が異なる 7 試料
- (4) 試料組成：ZnSiO
- (3) 試料形状：固体薄膜。剥離性なし
- (4) 試料測定時の条件：室温
- (5) 雰囲気：大気圧
- (5) 揮発性：なし
- (6) 腐食性成分：含まず
- (7) 反応性：なし

4. 実験結果と考察

SAGA-LS で行った MgSnO 結晶の XAFS 測定と小角散乱(SAS)測定によって、UV 照射により MgSnO 結晶の酸素振動抑制 [3](図 3)、電子トラップ体積増加 [4] (図 4) を明らかにした。同時期に広島大学で実施した熱ルミネッセンス(TL)測定では、UV 照射によるトラップ準位形成が明らかになっている [5] (図 5)

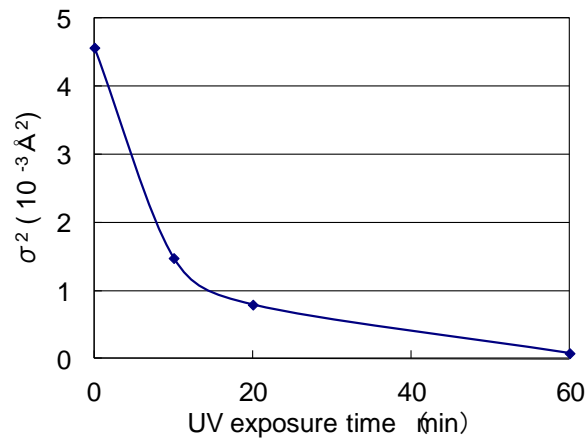


図 3 デバイワラー因子に及ぼす紫外線照の影響 (MgSnO 薄膜) [3]

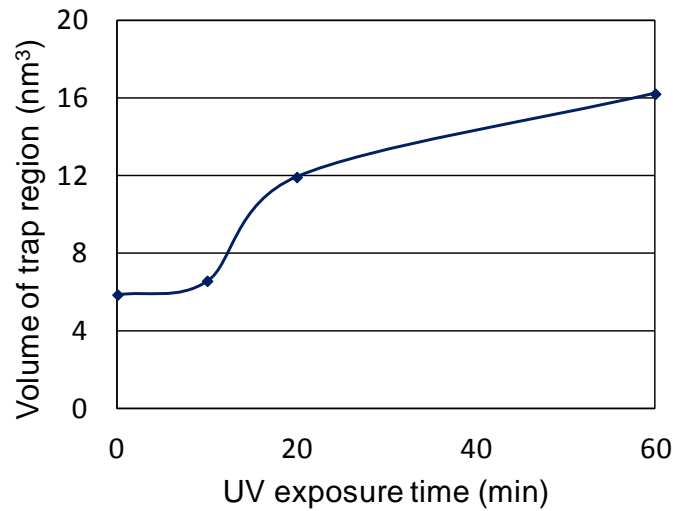


図 4 電子トラップ領域に及ぼす紫外線照射の影響(MgSnO 薄膜)[4]

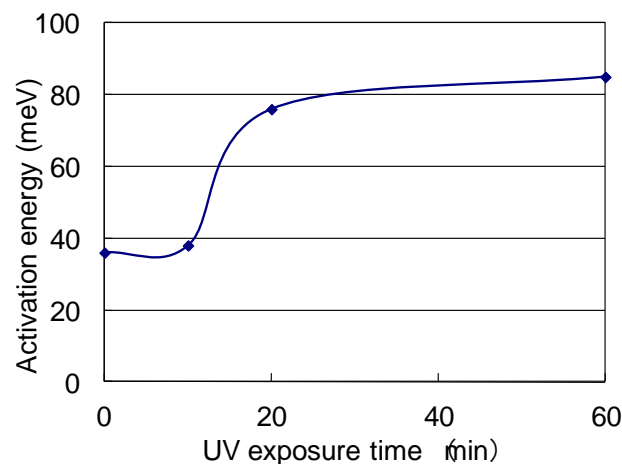


図 5 電子トラップ準位に及ぼす紫外線照射の影響 (MgSnO 薄膜) [5]

CVD で合成した ZnSiO 薄膜は、直径の数十ナノメートルの粒子で構成されている。紫外線照射によるフォトクロミズム(PC)発現はその再現性、安定性を十分に確認している[5]。ZnSiO 薄膜の PC 発現は、MgSnO 薄膜と同じメカニズムで説明できるのかどうか不明である。今後も XAFS, SAX 測定を継続することで、ZnSiO 薄膜の結晶状態解析、電子トラップ状態解析をおこない、PC 発現メカニズム解明をめざす。

5. 今後の課題

今回の測定では、ZnSiO 膜の電気伝導度が低すぎて転換電子収量法での XAFS 測定はできなかった。試料の電気伝導度が低くなりすぎたのは、CVD 製膜プロセスが不安定であるのが原因である。測定試料の組成、膜厚を調整することで、転換電子収量モードで XAFS 測定をおこない、ZnSiO 薄膜結晶の振動状態、電子トラップ状態に及ぼす紫外線照射の影響を明らかにする。

6. 参考文献

[1] 中澤明、“電子移動型着色ディスプレイ”、ITE Technical Report Vol.31, No9, PP-13~16, IDY2007-41・2007.

[2] 松浦俊啓、Shin Daegy, 梶山博司、田中大、大友惇、井上修平。高田啓二、内野喜一郎、“VHF プラズマ CVD で合成した ZnSiO ナノ粒子膜おフォトクロミズム特性”、2013 年度応用物理・物理系学会中四国支部合同学術講演会（香川大学）、2013 年、Ba-9.

[3] 大友惇、宮本真太郎、田中大、中澤明、井上修平、梶山博司、“XAFS による酸化物半導体の電子状態解析”、第 72 回応用物理学学会学術講演会（山形大学）、2011 年、2a-ZK-1.

[4] 大友惇、宮本真太郎、田中大、寺門信明、中澤明、井上修平、梶山博司、“フォトクロミック半導体薄膜の X 線小角散乱測定”、第 59 回応用物理学関係連合講演会（早稲田大学）、2012 年、18p-F6-8.

[5] 宮本真太郎、大友惇、田中大、中澤明、井上修平、梶山博司、“熱ルミネッセンス法による酸化物半導体の電子トラップ状態計測”、第 72 回応用物理学学会学術講演会（山形大学）、2011 年、2a-ZK-2.

7. 論文発表・特許

該当なし

8. キーワード

ZnSiO, ナノ結晶、フォトクロミズム、電子トラップ

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい（2012 年度実施課題は 2014 年度末が期限となります。）

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期：2013 年 8 月）