

(様式第5号)

金属 Zr 板を用いた大気中簡便酸化による 黒色 ZrO₂ 薄膜の微細構造解析 Microstructural analysis of Black-ZrO₂ Thin Film Produced by Oxidation of Zr Metal Plate in Air

松田光弘¹⁾, 姫野雄太²⁾, 志田賢二³⁾, 松田元秀¹⁾
Mitsuhiro Matsuda¹⁾, Yuta Himeno²⁾, Kenji Shida³⁾, Motohide Matsuda¹⁾

¹⁾熊本大学大学院 先端科学研究部, ²⁾熊本大学大学院 自然科学教育部,
³⁾熊本大学 工学部技術部,

¹⁾ Div. Mater. Sci. Chem., Fac. Adv. Sci. Tech., Kumamoto Univ.

²⁾ Dep. Mater. Sci. Eng., Grad. School Sci. Tech., Kumamoto Univ.

³⁾ Tech. Div., Fac. Eng., Kumamoto Univ.

- ※ 1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

純 Zr 金属箔を用いた大気中簡便酸化による Black-ZrO₂ 薄膜に対して、シンクロトロン放射を利用した XAFS 測定を行った。Black-ZrO₂ 試料における Zr の K 吸収端近傍での XAFS ピークスペクトルは、白色を呈する ZrO₂ 試料と比較して低エネルギー側にシフトしていたことから、通常 4 価を示す Zr イオンの価数変化および Zr イオン周辺のエネルギー状態が変化していることが明らかとなった。このことは Black-ZrO₂ 試料内の酸素欠損を示唆しており、これは黒色化の原因となる不純物準位の形成につながるものといえる。

It is aim of the present study to clarify the origin of blackening for monoclinic-ZrO₂ thin film produced by oxidation of Zr metal in air based on the XAFS measurements using synchrotron radiation. The XAFS spectrum of black-ZrO₂ thin film shifts toward lower energy in comparison with that of white-ZrO₂ sample, indicating the change of valence and binding energy of Zr ion. This means that the oxygen vacancy is forming in the black-monoclinic ZrO_{2-x} thin film, leading to the blackening for monoclinic-ZrO_{2-x} thin film originated from the impurity levels.

2. 背景と目的

太陽エネルギーを利用した太陽光発電や電気化学電池分野は地球温暖化の防止にも有望であり、特に天然資源に恵まれない我が国においては、将来の国産エネルギーとして期待されている¹⁾。光による起電力効果に関する半導体の性質は、エネルギーバンドギャップで特徴づけられる。例えばシリコンでは、1.1 eV よりもエネルギーの大きな光(波長 λ = 1130 nm 以下)を照射することで、電流を取り出すことができる。したがって、太陽光の多くの波長域の光エネルギーを利用可能にするため、バンドギャップの小さな新物質の創製と製造工程の簡略化が喫緊の課題である。そこで我々の研究グループでは、クリーンで尽きることのない太陽エネルギーを利用できる可視光応答型の導電性かつフレキシブルな酸化物半導体の開発を行っており、偶然にも、金属 Zr の大気中簡便酸化プロセスにより、黒色を呈する導電性 Black-ZrO₂ 薄膜の作製に成功した。そのエネルギーギャップ値は約 0.72 eV と極

めて小さく、紫外光・可視光を吸収可能であることがわかっている。このエネルギーギャップの減少および導電性化は、酸素欠損^{2,3)}による Zr 元素の価数変化が関係していると考えられるが、現状では明らかとなっていない。

本課題では、このエネルギーギャップの減少および導電性化の原因を解明するため、まずはシンクロトロンによる XAFS 測定により、黒色を呈する Black-ZrO₂ 薄膜の価数変化を調査する。それにより、これまでに解明されていない酸素欠損量と不純物準位形成量の定式化につなげる。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

供試材として純Zr金属箔(純度99.2 mass%, 厚さ20 μ m)を用いた。まず熱処理として、熱重量測定の結果をもとに大気中にて酸化が開始する700 $^{\circ}$ C~1300 $^{\circ}$ Cの各種温度へ加熱後、15分~1時間保持し、水冷および炉冷を施した。得られた熱処理材に対して、XRD測定およびSEM観察により微細構造解析を行うとともに、バンドギャップを見積もるためのUV測定およびシンクロトロン放射によるXANES測定によりZrの価数変化について検討した。シンクロトロン放射に関する測定条件を以下に示す。

測定: 「BL07」 XAFS測定装置

測定温度: 室温のみ ・測定雰囲気: 大気中 ・測定範囲: Zr K端, XANES領域

供試材: ① Black-ZrO₂材 (板状: 約1cm角, 厚さ0.6mm程度)

② 純Zr金属箔 (箔: 約1cm角, 厚さ0.1mm程度)

③ White-ZrO₂粉末 (比較材: 粉末, 東ソー製, 粉末粒径: ミクロンオーダー)

板状試料: 転換電子収量法

標準試料: 透過法

4. 実験結果と考察

純 Zr 金属箔に対して、大気中にて 800 $^{\circ}$ C-15 分間の熱処理後、水冷した結果、図 1 に示すように黒色を呈する試料が得られた。さらに試料断面を SEM 観察した結果、厚さ約 10 μ m 程度の酸化物層が形成しており、酸化物層内および金属/酸化物界面にも、き裂やボイドなどの欠陥のない健全な試料が作製できていることがわかった。

次に UV 測定による拡散反射率を求めた結果、通常の白色 ZrO₂ 粉末は、約 300 nm の波長域から反射するのに対し、本黒色試料は 200~1400 nm 波長域にかけて約 10% 程度の低反射率を保つなど、低波長から、近赤外光となる長波長域にかけても光を吸収することが明らかとなった。これは試料内の酸素欠損に伴う不純物準位の形成に起因したものと考えられる。

この酸素欠損の存在を明らかにするために、まずは XRD 測定による格子定数の比較を試みた。その結果、本黒色試料はすべて単斜晶 ZrO₂ の回折ピークにて指数付けが可能であり、Pawly 法により格子定数を精密化したところ、単斜晶-ZrO₂: $a = 0.514$ nm, $b = 0.519$ nm, $c = 0.533$ nm, $\beta = 99.1^{\circ}$ と通常の白色 ZrO₂ 材の格子定数とほぼ同程度を示すことから、格子定数の観点からは酸素欠損の存在を説明することができなかった。

そこで、シンクロトロン放射による XAFS 測定を行った。比較のため 3 種類の試料 (①Black-ZrO₂ 材 ②白色 ZrO₂ 粉末 ③純 Zr 金属箔) を測定した結果、図 2 に示すように K 吸収端近傍における Black-ZrO₂ 試料の XAFS スペクトルは、純 Zr 金属箔および白色 ZrO₂ 粉末のもの

と比較して両者の中間の位置でのエネルギー幅に位置していることがわかる。通常、ZrO₂ 粉末の Zr イオンは、Zr⁴⁺ の 4 価を示すことから、この Black-ZrO₂ 試料の低エネルギー側へのピークシフトは、Zr イオンの価数変化およびエネルギー状態の変化によるものと考えられる。この結果は Zr と結合する酸素に関連して酸素空孔の存在を示唆していることから、本 XAFS 測定により、黒色 ZrO₂ 試料内での酸素欠損を明らかにすることができ、これが不純物準位の形成につながったものといえる。

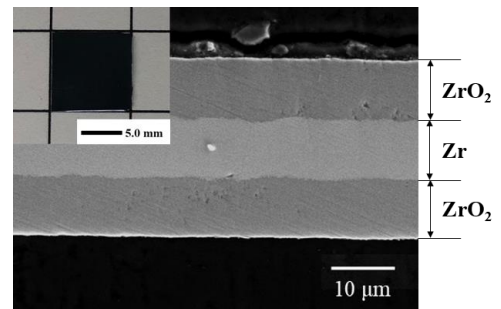


図 1 800 $^{\circ}$ C-15 分間、大気中熱処理材の外観写真と断面 SEM 写真.

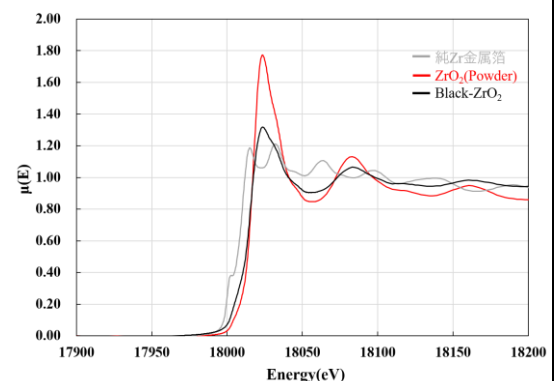


図 2 各種試料のシンクロトロン放射による XAFS 測定結果.

5. 今後の課題

今回の XAFS 測定により、まずは黒色化した Black-ZrO₂ 試料における Zr の価数変化等について、明らかにすることができた。今後、さらに種々の酸素欠損量を有する試料を作製し、XAFS 測定による価数変化等を調査することで、将来的にはこれまでに解明されていない酸素欠損量と不純物準位形成量の定式化につなげたい。また本試料の作製方法である大気中簡便熱処理法は、Zr と同族となる Ti や Hf 金属板・箔を用いた TiO₂ 薄膜や HfO₂ 薄膜にも適用可能と考えられることから、第IV族元素を用いた酸化物半導体に関する価数変化を調査する予定であり、今後も貴施設にご支援を賜りたい。

6. 参考文献

- 1) M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, Nature 414 (2001) 338–344.
- 2) A. Sinhamahapatra, J. Jeon, J. Kang, B. Han, J. Yu, Oxygen-deficient zirconia (ZrO_{2-x}): a new material for solar light absorption, Sci. Rep. 6 (2016) 27218.
- 3) S.R. Teeparthi, E.W. Awin, R. Kumar, Dominating role of crystal structure over defect chemistry in black and white zirconia on visible light photocatalytic activity, Sci. Rep. 8 (2018) 5541.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [学術論文 1] M. Matsuda, Y. Himeno, K. Shida, M. Matsuda: “Black-ZrO₂ thin film produced by oxidation of Zr metal plate in air”, Mater. Lett., Vol. 230 (2018), 117-119.
- [学術論文 2] M. Matsuda, Y. Himeno, K. Shida, M. Matsuda: Microstructural characterization of black-monoclinic oxygen defective HfO_{2-x} film formed on metal Hf plate in air”, Ceramics Inter., Vol. 46 (2020), 6796-6800.
- [特許出願] 2018-036640 「第 4 族元素酸化物からなる導電性成形体，それを含む傾斜材料及びその製造方法」 松田光弘，松田元秀，志田賢二，姫野雄太

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

黒色ジルコニア，酸化，XAFS 測定

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ください。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ください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2020年 10月頃)