

R1571

アークプラズマ蒸着により調製した金属酸窒化物薄膜の XAFS による局所構造解析

Local structure analysis of the metal oxynitride thin film prepared via arc plasma deposition by XAFS

森本 直樹^a, 東 正信^a, 小林 洋冶^a, 阿部 竜^a, 山中 恵介^b, 光原 圭^b
Naoki Morimoto^a, Masanobu Higashi^a, Yoji Kobayashi^a, Ryu Abe^a, Keisuke Yamanaka^b, Kei
Mitsuhara^b

^a京都大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, Kyoto University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

低圧窒素雰囲気下において金属ニオブを電極基板にアークプラズマ蒸着した試料は、可視光応答を示す光電極として機能する。様々な条件で調製した薄膜試料に含まれる N、Nb の価数や結合状態を明らかにするため、それぞれ K、L3 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。この結果、基板を加熱しながら調製することで NbON や NbN のような Nb と結合を持つ N が増加し、Nb は 5 価から還元する傾向にあることがわかった。

Nb thin films prepared by arc plasma deposition under nitrogen of low pressure showed n-type photoresponse in acetonitrile solution containing I⁻ under visible light irradiation. To investigate valence and bonding state of prepared samples under various conditions, Nb L3-edge and N K-edge XANES measurements were carried out. The sample prepared by heating showed that ratio of N species such as NbON and NbN was increased. On the other hand, Nb⁵⁺ species in the sample was reduced.

Keywords: photoelectrode, oxynitride, arc plasma, N K-XANES, Nb L3-XANES,

背景と研究目的: 半導体材料と太陽光を用いた光エネルギー変換は、太陽光を有効利用する方法の一つとして盛んに研究が行われている。この光エネルギー変換の高効率化を図るためには、太陽光の大部分を占める可視光の有効利用が重要である。

TaON や Ta₃N₅ のような酸窒化物や窒化物はバンドギャップが比較的小さく可視光を利用可能な材料として研究されてきた。Ta を Nb へ置き換えることによりバンドギャップのさらなる減少と可視光の有効利用が期待できる。しかし、金属酸化物の前駆体を高温のアンモニア気流下で加熱する従来の合成法では、Nb 系(酸)窒化物半導体の合成は極めて困難であった。われわれは窒素ガスを窒素源とするアークプラズマ蒸着法を用い、低温で Nb 系(酸)窒化物薄膜を調製した。これを光電極へ応用したところ、明らかな可視光応答を示した。この試料に含まれる窒素および Nb の価数や結合状態を明らかにするために XAFS 測定により、局所構造解析をおこなった。

実験: 各種 Nb 系薄膜試料はアークプラズマ蒸着装置を用い、蒸着時の条件を変えることによって調製した。基板には Al 板を用いた。

(1)各雰囲気下、室温での調製

窒素雰囲気下 (6.0 Pa)、酸素雰囲気下 (6.0 Pa) および真空中 (1.0×10^{-3} Pa) で蒸着した。

(2)基板を加熱しながらの調製

窒素雰囲気下において、基板を 100°C ~ 300°C で加熱しながら蒸着した。

(3)調製後に試料を焼成

窒素雰囲気下、室温で蒸着した試料を、Ar 気流下、400°C で 1 h 焼成した。

(4)Ti を同様に蒸着

窒素雰囲気下、室温において Ti を同様に蒸着した。

また、標準試料として NbN、NbON、Nb₂O₅ についても測定を行った。

立命館大学 SR センターにて、調製した試料の主な構成成分である N-K および Nb-L3 の吸収端 XANES 測定をそれぞれ BL-11 と BL-13 で行った。測定モードは全電子収量 (TEY)、部分電子収量 (PEY) および部分蛍光収量 (PFY)

にて行った。

結果、および、考察： Fig. 1 に窒素雰囲気下（室温）で調製した試料と標準試料（NbN、NbON）の N-K 吸収端 XANES 測定の結果（PEY および PFY）を示す。PEY すなわち表面に関して、調製した試料には鋭い Peak A とブロードな Peak B の二つが観測された。NbN に関するもよく似た二つのピークが観測された。Peak B については酸素雰囲気下、真空中で調製した試料、および Al 基板のみを測定した場合にも観測されており、これが何に由来するのか判断するのは難しい。NbON については Peak A よりも低エネルギー側に Peak C が観測された。これは Nb との結合を持った窒素由来のピークであり、窒化物や酸窒化物で観測される[1]。

PFY すなわちバルクの状態は表面とは異なっていることがわかった。調製した試料において、PEY と同様に強く鋭い Peak A が観測された。しかし、Peak B については大幅に強度が減少しており、B よりも低エネルギー側に小さな Peak B' が観測された。また、NbN に関しては Peak C に類似したピークが顕著となっており、PEY では NbN の酸化した表面状態を観測していると考えられる。NbON については PEY と PFY で大きな変化は見られなかった。

Fig. 2 に各温度で基板を加熱しながら調製した試料の N-K 吸収端 XANES 測定の結果（PEY および PFY）を示す。温度が高くなるにつれ、Fig. 1 の Peak C と類似した Peak C' の強度が大きくなる傾向があった。すなわち、基板を加熱しながら蒸着することにより、窒化物や酸窒化物が形成されることが示唆された。一方で Peak B については温度を高くするにつれ、強度が低下する傾向があった。PFY についても PEY とほぼ同様の傾向を示した。

以上の結果から、室温で調製した試料に含まれる N の大部分は、Nb との結合を有した窒化物や酸窒化物の N の状態とは異なると考えられる。401.5 eV 付近の鋭い Peak A の存在から、 N_2 や $NO_x(1 \leq x \leq 2)$ の可能性も考えられるが[2,3]、断定するには更なる検討が必要である。基板を加熱しながら調製することで NbON や NbN のような Nb と結合を持つ N が増加し、Nb は 5 価から還元する傾向にあることがわかった。

文献

- [1] A.J. Craven, *J. Microsc.-Oxf.*, 180, 1995, 250
 [2] J. C. Jan, P. D. Babu, H. M. Tsai, C. W. Pao, J.

W. Chiou, S. C. Ray, K. P. K. Kumar, W. F. Pong, M. H. Tsai, C. A. Jong, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 2005, 161910.

[3] T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto, T. Nomoto, S. Yagi, *J. Colloid Interface Sci.*, 447, 2015, 278

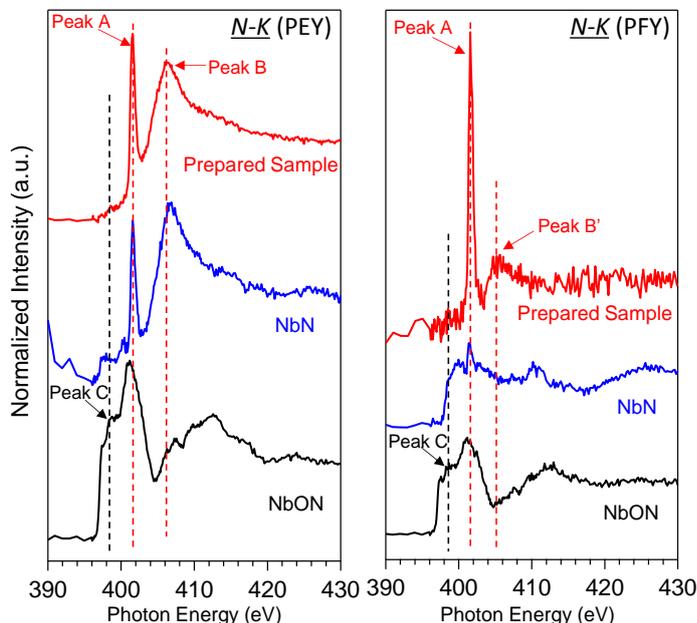


Fig. 1 Observed N K-edge XANES spectra of the sample prepared under N_2 and two reference samples

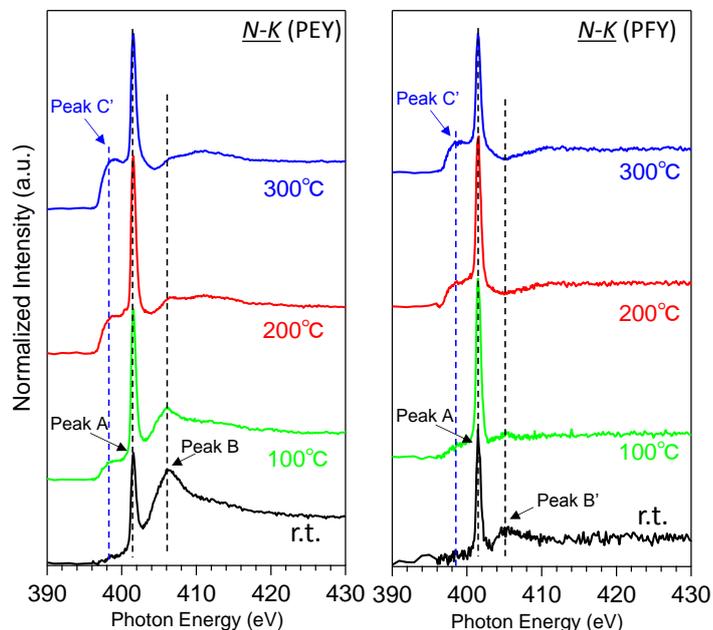


Fig. 2 Observed N K-edge XANES spectra of samples prepared under various temperatures