

## 機能性無機材料開発と評価

別府 孝介  
Kosuke BEPPU

理工学部物質化学科 助教

Assistant Professor, Department of Materials Chemistry



### 1. はじめに

2018年4月に物質化学科に助教として着任しました別府孝介です。専門は機能性無機材料の開発および評価です。機能性無機材料とはその名が示す通り、様々な機能（性能）を有する無機材料のことであり、多くの分野において重要な役割を担っています。本稿では、そのような無機材料の中で私の研究分野である、非鉛反強誘電体、p型透明導電膜について、ならびに無機材料の評価手法の一つであるX線吸収分光法について簡単に紹介したいと思います。

### 2. 非鉛反強誘電体

反強誘電体について説明する前に誘電体について説明しておこうと思う。まず、誘電体とはその名が示す通り、誘電性を示す物質のことであり、基本的には絶縁体である。誘電性とは誘電分極（外部電場に応じて物質内の電荷の偏りが生じること）を起こすことのできる性質のことである。また、誘電体はその特性に応じて常誘電体、圧電体、焦電体、強誘電体に分類される（図1）<sup>1)</sup>。常誘電体とは外部電場が印加されたときに誘電分極が生じる材料のことであり、誘電体の定義そのものであるため全ての誘電

体がこの常誘電体に属している。圧電体とは応力が加えられた時に分極を生じ（正圧電効果）、外部電場が印加された際に構造が変位し応力を生み出す（逆圧電効果）材料のことを指す。焦電体とは圧電体の中で外部電場の印加すること無しに分極を有する（自発分極）材料であり、微細な温度変化に応じて誘電分極を生じさせることのできる（焦電効果）。強誘電体とは焦電体の中で自発分極を外部電場の印加により反転させることのできる材料のことを指す。このような関係から、強誘電体は焦電性も圧電性も示すことができる材料であるということがわかる。また、上記の性質から圧電体はアクチュエーター、焦電体は赤外線センサー、強誘電体は不



図1 誘電体の分類

揮発性メモリといった様々なデバイスに応用されている。

では、いよいよ筆者の研究対象である反強誘電体について説明していこうと思う。反強誘電体とは外部電場を印加することなしに分極を有しているものの、その分極の向きがお互いを打ち消すように並んでいるため、全体としての分極をほとんど有していない材料のことである(図2)。構造的には強誘電体に近いため、これらの分極は外部電場の印加により整列させることができ、強い電場を印加すると強誘電体のような挙動を示す。しかし、印加する電場が弱いと常誘電体のような挙動を示す、このような特性から反強誘電体の分極-電場曲線はダブルヒス

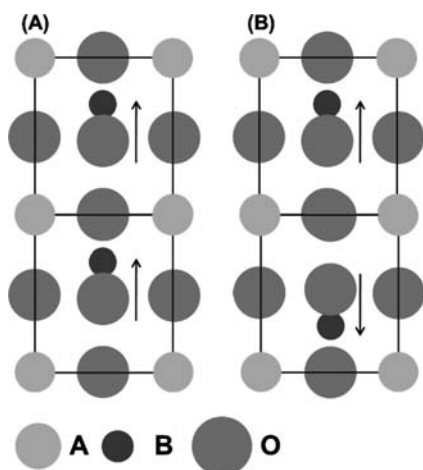


図2 ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  の分極方向の模式図  
矢印の向きが分極方向を示している。  
(A) 強誘電体, (B) 反強誘電体。

テリシスループと呼ばれる特徴的な曲線を描く(図3)<sup>2)</sup>。反強誘電体は常誘電体や強誘電体と比べ、大きなエネルギー密度、誘電率を持つことから、エネルギー貯蔵用やパワーエレクトロニクス用コンデンサといった電子デバイスへの応用が期待されている材料である。

代表的な反強誘電体として  $PbZrO_3$  が知られているが、 $Pb$  を含むため地球環境の観点から問題が指摘されており、 $Pb$  を含まない材料の開発が世界的に緊急を要する課題となっている。非鉛の反強誘電体として、 $NaNbO_3(NN)$  が着目されている。本材料は室温で反強誘電体だが、電場を印加すると強誘電体へと転移し、電場の印加をやめても、強誘電体としての構造が安定化してしまい、反強誘電体に戻ることはない。NN を反強誘電体として利用するためには、その構造を安定化させなければならず、如何に反強誘電体としての構造を安定化させるかに注目が集まっている。反強誘電体の設計指針としてペロブスカイト型酸化物のトレランスファクターが提唱されている<sup>3)</sup>。筆者の所属研究室においてもトレランスファクターを考慮した材料設計を参考にすることで NN に異種金属酸化物を添加した金属酸化物 ( $NaNbO_3-SrZrO_3$ ,  $NaNbO_3-CaZrO_3$ ) 薄膜が反強誘電性を示すことを初めて報告している<sup>4,5)</sup>。このようにトレランスファクターが反強誘電体の設計指針として使えそうだという結果が出ているものの、なぜトレランスファクターが指標となるのかについて実験的に明確な解は未だ出していない。そのため、反

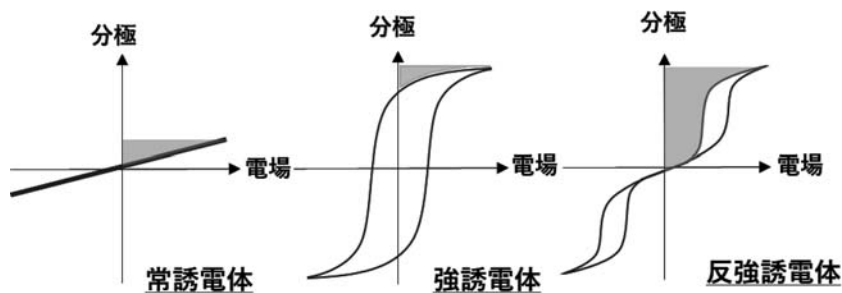


図3 各誘電体の分極-電場曲線  
網掛け部分がエネルギー密度を示している。

強誘電体の設計指針について現在も精力的に議論が続いている。

### 3. p 型透明導電膜

前項の反強誘電体は電気を通さない絶縁体の話であったが、今度は逆に電気を通す導電性を有する材料の解説である。まずは透明導電膜について説明したいと思う。透明導電膜とは読んで字のごとく、高い可視光透過性（透明である）と電気伝導性を有する薄膜のことである。タッチパネルや太陽電池の電極のように光を透過させる必要がある場での電極材料として用いられており、現在の我々の生活には欠かすことのできない材料となっている。

透明導電膜として最も著名な材料が  $\text{In}_2\text{O}_3$  に 5~10 wt% の  $\text{SnO}_2$  を固溶させた Indium Tin Oxide: ITO である。ITO 膜は 1968 年、Philips 社により開発された材料である<sup>6)</sup>。ITO は抵抗率の低さ、ガラス基板に対する強固な付着力、透明性の高さ、適度な薬品耐性、電気化学的な安定性を有していることから最も多く用いられている透明導電性材料である。ITO では  $\text{In}_2\text{O}_3$  に添加された Sn が  $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶中の  $\text{In}^{3+}$  サイトに  $\text{Sn}^{4+}$  として置換され 1 個の自由電子を放出することにより導電性を向上させている。また、負の電荷をもつ自由電子がキャリアとなるため、ITO は n(negative) 型導電性を示す。一方で、電子の不足によって生じる正孔がキャリアとなる p (positive) 型透明導電性材料の開発は ITO と比較してごくごく最近のことであった。1997 年に Kawazoe らによってデラフォサイト型の構造を有する  $\text{CuAlO}_2$  が p 型導電性を示すことが初めて報告された<sup>7)</sup>。1998 年にも同一グループにより  $\text{SrCu}_2\text{O}_6$  が p 型導電性を示すことが報告されている<sup>8)</sup>。これを皮切りとして p 型透明導電性材料の研究が盛んに行われるようになった。導電性材料において自由電子の伝導経路は金属イオンの軌道が担っており等方的であるのに対し、正孔の伝導経路はカルコゲン元素 (O, S, Se, Te) の軌道が担っているため異方性が生じてしまう。また電気陰性度の関係からカルコゲン

元素は電子を引き付けやすく、正孔が移動しにくいというデメリットが生じてしまう。そのため、p 型透明導電膜の電気伝導率は n 型のそれに比べて数桁低いという、導電性材料としては致命的な欠点を有してしまっている。p 型透明導電膜の実用化に向けては電気伝導性の向上が必須とされ、現在も研究が続けられている。

筆者の所属研究室では p 型透明導電膜として MCuQF (M=Ba, Sr; Q=S, Se, Te) に着目し、化合物薄膜太陽電池の裏面電極への応用を目指した研究を行っている<sup>9-12)</sup>。化合物薄膜太陽電池の光吸収層である CdTe や  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  は p 型の半導体であるため、効率的なデバイス作成のためには p 型の透明導電膜が適している。MCuQF は  $(\text{M}_2\text{F}_2)^{2+}$  層と  $(\text{Cu}_2\text{Q}_2)^{2-}$  層が c 軸方向に交互に重なった層状構造を有している (図 4)。2 つの層のうち、 $(\text{Cu}_2\text{Q}_2)^{2-}$  層が正孔の生成と電気伝導に寄与している。また、O 原子より電気陰性度が低い S, Se, Te を利用しているため、ある程度の正孔も動きやすさも担保されると考えられる。実際に BaCuSeF や SrCuSeF を CdTe 太陽電池の裏面電極としての応用に成功している。また、MCuQF を電気伝導性の高い ITO とトンネル接合を形成させることで、MCuQF 単膜や ITO 単膜を裏面電極として利用した場合ははるかに超える太陽電池の変換効率を達成している。今後は MCuQF 自身のチューニングにより電気伝導性を向

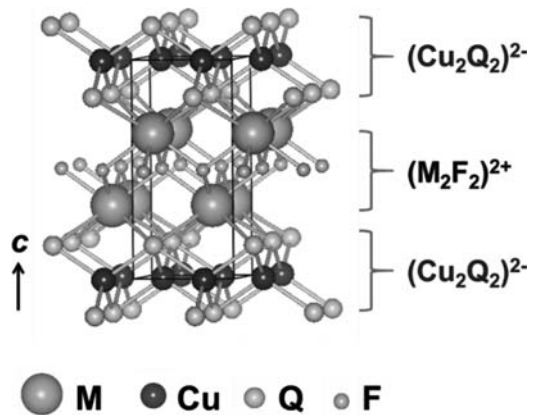


図 4 MCuQF の結晶構造

上させ、さらなる変換効率の向上を目指したいと考えている。

#### 4. X線吸収分光法

無機化合物の解析法にはX線回折(XRD)、透過型、走査型電子顕微鏡(TEM, SEM)、紫外可視分光(UV-Vis)、赤外分光法(IR)、ラマン分光...のように様々な解析法が存在している。本項ではそういった解析法の中でも、筆者が得意とするX線吸収分光法について解説する。X線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)とは、試料にX線を照射した際の内殻準位(1s, 2s, 2p...)から空の軌道、連続状態への電子遷移を利用した分光法である。その吸収スペクトルはX線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)、広域X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)に分けられ、両者を合わせてX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)と呼ばれている(図5)<sup>13)</sup>。XAFSの特徴として、試料の相(ガス、液体、固体、アモルファス)を選ばない、ターゲット原子種の周辺構造や電子状態がわかる、非破壊測定であることなどが挙げられる。このような利点から、触媒材料、電池材料といったワーキングの状態を見ることが重要とな

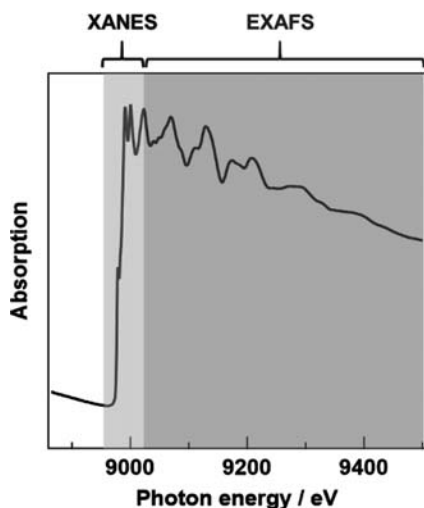


図5 典型的なXAFSスペクトル (Cu-foil)

ってくる材料などで非常に活躍している測定手法である。筆者は学生時代、触媒材料の研究を行っていたため、多分に漏れず、本測定手法には大変お世話になった<sup>14-18)</sup>。通常、XAFS測定は高輝度のX線を必要とするため、放射光施設で測定が行われる。龍谷大学に近い施設だと、滋賀県草津市にある立命館大学SRセンター、愛知県瀬戸市のあいちシンクロトロン光センター、兵庫県佐用郡のSPring-8といった施設でXAFS測定を行うことができる。限られた施設での測定がほとんどを占めるため、そのユーザー数は必然的に実験室規模で行える他の測定法のものと比較して少ない。

XAFSは測定試料のX線の吸収量を計測するため、通常、透過法で測定が行われる。二つのイオンチャンバー(検出器)の間に試料を置き、入射X線と透過X線を計測することで試料が吸収したX線の量を計測する。その吸収スペクトルは上述したようにXANES, EXAFSに分けられ、それぞれから異なった情報を得ることができる。XANESから得られる情報は原子価状態、非占有軌道に強く関連したターゲット元素への配位状況が挙げられる。これはXAFSの原理を考えると理解しやすいのではと思う。XAFSは試料がX線を吸収し、内殻の1sや2s, 2p軌道に存在している電子が非占有軌道へ遷移する過程を反映する。ターゲット元素の原子価状態は内殻電子の結合エネルギーに影響を与えるため、吸収端の位置は原子価状態によってシフトする。また、ターゲット元素への配位環境によって遷移先の非占有軌道は変化するので、XANESのポストエッジ領域に影響を与えることが知られている。では、EXAFSはどうだろうか。内殻電子が結合エネルギーより十分大きいエネルギーをもったX線によって励起されると、励起された電子は運動エネルギーを持った光電子として吸収原子から飛び出していく。飛び出した電子は球面波状に広がっていき、近くにいる原子に散乱され戻ってくる。この散乱した波と、もとの波が干渉を起こすことで、エネルギーに対して波打ったスペクトルが得られるという

ことになる。散乱する近接原子の種類、距離により、散乱波の位相は変わるので、EXAFS 振動の位相から配位原子の種類、結合距離を決めることができる。また、配位数が変わると散乱波の干渉の度合いが変わってくるので、EXAFS 振動の振幅の大きさを見ることで配位数を決定することができる。実際の解析では各散乱成分を EXAFS の理論式でフィッティングを行うことで、ターゲット元素への配位原子、配位数、結合距離の決定を行うことができる。

筆者らの研究室では化合物太陽電池材料 Cu (In, Ga) Se<sub>x</sub> 系の材料の XAFS 解析を行っている<sup>19, 20)</sup>。本材料群は化合物薄膜太陽電池材料の最有力候補として挙げられている材料であり、数十年にわたって研究が行われてきた材料である。しかし、その構造について未だ議論が続いているのが現状である。これまでの研究では、主に XRD を用いた解析が採用されてきたため、局所構造に関する議論ができていなかった。XAFS を採用することによって、局所構造に関する議論ができるようになり、高効率太陽電池材料の設計指針に一石を投じる結果の兆しが見え始めている。本材料群には膨大な組成の材料が存在しているため、筆者らが報告したのはほんの一部に過ぎない。今後も XAFS を用いた検討を続けていきたいと考えている。

## 5. おわりに

本稿では3つのトピックについてざっくりとした解説を行った。非鉛反強誘電体、p型透明導電膜いずれの材料もまだまだ未解決の問題が残されている。太陽電池材料に XAFS があまり使われていなかったことには言及したが、実を言うと誘電体や導電膜の分野においても XAFS はほとんど用いられていない。現在の環境は、筆者の触媒材料→セラミックスと研究分野がシフトした経歴が十二分に生かせる場所なのではと考えている。異分野からの知識、経験を存分に生かし、未解決の問題に取り組んでいけたらと思う。もちろん、無機材料の研究を存

分に楽しみたいとも思っている。

## 参考文献

- 1) 中村偉良 監修, 圧電材料の高性能化と先端応用技術, サイエンス&テクノロジー, 2007.
- 2) X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, K. G. Webber and D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**, 4091-4107.
- 3) H. Shimizu, H. Guo, S. E. Reyes-Lillo, Y. Mizuno, K. M. Rabe and C. A. Randall, *Dalton. Trans.*, 2015, **44**, 10763-10772.
- 4) I. Fujii, Y. Iida, H. Adachi and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, **57**, 11UF12.
- 5) I. Fujii, T. Shimasaki, T. Nobe, H. Adachi and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, **57**, 11UF13.
- 6) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会 編, 透明導電膜の技術 (改訂3版), オーム社, 2014.
- 7) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, *Nature*, 1997, **389**, 939-942.
- 8) A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 220-222.
- 9) K. Yamamoto, H. Sakakima, Y. Ogawa, A. Hosono, T. Okamoto and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2015, **54**, 08KC01.
- 10) H. Sakakima, M. Nishitani, K. Yamamoto and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2015, **54**, 08KC07.
- 11) S. Kitabayashi, Y. Shiina, A. Murata, T. Okamoto and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017, **56**, 08MC18.
- 12) K. Miki, T. Kawabe, Y. Shiina, S. Okamoto, T. Okamoto and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, **57**, 08RC19.
- 13) 日本 XAFS 研究会 編, XAFS の基礎と応用, 講談社, 2017.
- 14) K. Beppu, S. Hosokawa, K. Teramura and T. Tanaka, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 13540-13545.
- 15) K. Beppu, S. Hosokawa, T. Shibano, A. Demizu, K. Kato, K. Wada, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 14107-14113.
- 16) A. Demizu, K. Beppu, S. Hosokawa, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 19358-19364.
- 17) K. Beppu, S. Hosokawa, A. Demizu, Y. Oshino, K. Tamai, K. Kato, K. Wada, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11186-11193.
- 18) K. Beppu, A. Demizu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 22182-22189.

- 19) S. Yamazoe, H. Kou and T. Wada, *J. Mater. Res.*, 2011, **26**, 1504-1516.
- 20) F. Gao, S. Yamazoe, T. Maeda and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2012, **51**, 10NC28.