

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	遷移金属酸化物薄膜の作製と光電気化学特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	増子尚徳
Author(English)	Hisanori Mashiko
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10133号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大友 明,和田 雄二,山中 一郎,波多野 睦子,神谷 利夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10133号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文

「遷移金属酸化物薄膜の作製と光電気化学特性に関する研究」

要約

増子 尚徳

本論文は「遷移金属酸化物薄膜の作製と光電気化学特性に関する研究」と題し、 $3d^n$ 系遷移金属酸化物の良質な単結晶薄膜を作製して、配向、表面状態、組成、電子構造を系統的に制御することで、それらの因子が光電気化学特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、可視光を吸収するコランダム型構造の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や Cr_2O_3 、またそれらと類似の原子配置をとるイルメナイト型構造の MTiO_3 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) を対象に、表面やバルクの電子構造や光電気化学特性に基づき、光電極材料の設計指針とその有用性について述べたものである。

第1章「序論」では、太陽光水分解反応や光電極材料開発に関する研究例やその原理について概説されている。 $3d^n$ 系遷移金属酸化物からなる光電極の重要性を述べ、良質な単結晶薄膜を試料に用いて電子構造を明らかにしつつ光電極材料を開発することの意義を述べられている。

第2章「配向を制御した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光電極の作製と光電気化学特性評価」では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の配向、すなわち光電極の面方位と光電気化学特性の相関について述べられている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は c 軸に平行な方向よりも垂直な方向で高い導電率を示すことが知られ、多結晶光電極ではその導電率異方性による光電気化学特性への影響を詳細に評価することは困難である。そこで、パルスレーザ堆積法により c -および m -sapphire 基板上に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ta}:\text{SnO}_2$ 二層膜をエピタキシャル成長させることで、 c 及び m 軸方向に単一配向した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光電極構造を作製し、その光電気化学特性を評価された。 m 軸配向の方が光電流は大きく、 c 軸配向の方が光電流の立ち上がりポテンシャルは低いこと、表面準位容量が c 軸配向と m 軸配向で大きく異なることが明らかにされた。光電流の立ち上がりポテンシャルは c 面と m 面の表面ポテンシャルの違いを反映しており、電解液と接触した際に形成される表面終端構造や酸素原子密度の違いによるものであることが強く示唆されている。

第3章「 $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の作製と光電気化学特性評価」では、 $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ 混晶のバンド構造と分光感度特性について述べられている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 は全率固溶体を形成するため、組成を変えて電子構造を制御できる。また、良質な単結晶薄膜を用いることで、水分解に寄与しない欠陥由来のギャップ内遷移と電子構造に由来するバンド間遷移を判別することができる期待される。 c -sapphire 基板及び Pt/c -sapphire 上に $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜及び光電極を作製し光電気化学特性を評価された。成膜条件を探索することで表面平坦で単相の薄膜が得られること、ならびに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や Cr_2O_3 よりも固溶体のバンドギャップが狭帯化することを見出された。そして、電子構造評価からバンドギャップ狭帯化の起源が Cr

$3d \rightarrow Fe\ 3d$ の光学遷移であることを明らかにされた。 $(Cr_xFe_{1-x})_2O_3$ 光電極 ($0 \leq x \leq 0.25$) は光アノード特性を示し、その分光感度特性はバンドギャップの狭帯化に応じてより長波長の光に応答すること、Cr 組成の増加に伴い光アノード電流がより正のポテンシャルで立ち上がることが、局在性の強い Cr $3d$ 軌道由来の価電子帯を光生成正孔が伝導する際に、より強い電界が必要であるためと推論されている。

第 4 章「表面を修飾した光電極における光電気化学特性評価」では、Co-Pi (リン酸コバルト塩) や NiO を用いた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光電極への表面修飾による作用について述べられている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光電極の実用化を考えた場合、光電流の立ち上がりポテンシャルをより低くする必要がある。そこで水分解に活性な Co-Pi や NiO など表面修飾を行い評価した。マイクロ波加熱処理を含む方法で作製した Co-Pi ナノ粒子では光電流立ち上がりが低ポテンシャル側にシフトすることが分かった。光電気化学インピーダンス解析を用いて、このことが電荷移動抵抗の低下と Co-Pi ナノ粒子の静電容量の変化によるものであることが明らかにされている。NiO 極薄膜についても同様に、光電流立ち上がりの低ポテンシャル側へのシフト、電荷移動抵抗の低下、そして NiO 極薄膜の静電容量の変化が確認されている。

第 5 章「 $MTiO_3$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) 薄膜の作製と光電気化学特性評価」では、 $3d^n$ 系遷移金属酸化物の同周期内の元素で傾向を調べる目的で、イルメナイト型構造の $MTiO_3$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) に注目し、それらの薄膜合成と光水分解能について述べられている。C-sapphire 基板上に $MTiO_3$ 薄膜を作製し、単相薄膜が得られる条件を見出し、その条件下で Ta:SnO₂/m-sapphire 上に $MTiO_3$ 薄膜を作製し、光学特性、電子構造、光電気化学特性を評価された。共鳴光電子分光法を用いた電子構造評価により、 $MnTiO_3$ は Mn $3d$ 軌道に由来する局在化した価電子帯上端バンドを有し、他の試料は酸素との混成により広がったバンドを有することが明らかにされた。このことは、 $MnTiO_3$ 光電極だけが低い光電流と高い光電流の立ち上がりポテンシャルを示すことと一致した。また、第一原理計算と光電気化学インピーダンス解析により、 $FeTiO_3$ 、 $CoTiO_3$ および $NiTiO_3$ 光電極の順に光電流は大きくなる傾向が、後周期の遷移金属ほど価電子帯上端における O $2p$ の寄与が大きくなることに起因すると結論されている。

第 6 章「総括」では、本研究の結果を総括されている。