

メタデータ	言語: jpn					
	出版者: 室蘭工業大学					
	公開日: 2014-03-04					
	キーワード (Ja):					
	キーワード (En):					
	作成者: 尾崎, 正義, 小野, 正寛, 小林, 秀寿, 南條, 淳二,					
	野村, 滋, 原, 進一					
	メールアドレス:					
	所属:					
URL	http://hdl.handle.net/10258/1096					

尾	崎	Æ	義・小	野	正	寛・小	林	秀	寿
南	條	淳	二・野	村		滋・原		進	

Investigation of Photoelectrolysis of Water with Semiconductor Electrodes

Masayoshi Ozaki, Masahiro Ono, Hidetoshi Kobayashi Junji Nanjo, Shigeru Nomura and Shin-ichi Hara

Abstract

Photoelectrolysis of water with two types of semiconductor electrodes which are the Cr-doped single crystal TiO₂ and the Si/TiO₂ heterojunction has been investigated. The Photoresponse of Cr-doped TiO₂ electrode showed longer wave length (visible light region) spectral response than that of non-doped TiO₂ electrode. The visible light response is explained by the formation of the d-band due to Cr-doping below the conduction band edge of the TiO₂ in energy diagram. Photocurrent of Cr-doped TiO₂ electrode, however, decreased. This decrease is mainly due to the structural defects induced in the single crystal TiO₂ by high temperature treatment of Cr-doping resulted in localized deep levels in forbidden band. These deep levels enhance the recombination rate of the photo-generated carriers. The electrode of n-Si/TiO₂ heterojunction was fabricated by coating the Si substrate surface with TiO₂ thin film using CVD technique. The thickness of TiO₂ film determines of the onset potential of photocurrent. The onset potential were shifted to negative potential side with decreasing the TiO₂ film thickness.

I. まえがき

半導体/水溶液系を用い,太陽光を利用して,水素を発生させるための新しい半導体材料並 びに電極構造の開発・研究が数多く行なわれている^{1~4}。

太陽光スペクトルを有効に利用するためには、禁止帯幅が約1.0 eVの半導体材料が適して おり、かつ、光電気反応において、溶解を伴なわない安定なものが必要とされている。 n 型酸 化チタン単結晶 (n-TiO₂) は光電気化学的には安定であるが、禁止帯幅が3.0 eV と大きいため、 太陽光の短波長側しか利用できない欠点を有している。A・K・Ghosh 氏らは、この欠点を補う ために、結晶成長時に遷移金属である Cr をドープすることを試み、その結果、可視光領域にお いても光応答が観測されることを報告している¹⁻²。筆者らは、n-TiO₂ 単結晶中に Cr を高温酸 素中でドーピングすることにより、禁止帯内に d-band を形成し⁵⁻⁶⁰見かけ上の禁止帯幅を狭く

尾崎正義・小野正寛・小林秀寿・南條淳二・野村 滋・原 進一

することを目的として,より長波長側の太陽光スペクトルを利用し,水素発生の効率改善を試 みた。

次に、シリコン単結晶は、禁止帯幅が1.12 eV であり、太陽光スペクトルを有効に利用する 面で、n-TiO₂よりも優れた半導体材料である。しかし、シリコンは光電気化学的反応によって 溶解し、不安定であるため、水素発生用電極としては、そのままでは使用不可能である。そこ で、シリコン表面上に、化学的堆積法(CVD法: Chemical Vapor Deposition method)によ り、光電気化学的に安定な TiO₂ 薄膜を形成することで保護し、溶解反応を防ぎ電極材料として 使用する可否を調べた。この電極構造がヘテロ接合型であることから、窓電極の TiO₂ 薄膜内で も太陽光を吸収して水素発生の効率が改善されるかどうか、その諸特性を調べると共に、その 反応機構を調べた。ここに、これらの結果と検討を報告する。

II. 実 験 方 法

II-1 Crドープ酸化チタン単結晶電極の作製

試料は、純度 99.99%の n-TiO₂ 単結晶 (001) 面でこれを 0.3 μ m のアルミナでポリッシング し、鏡面仕上げされた。この試料は、粉末状の Cr と TiO₂ が 1 : 2 の割合で混合されたもので 包まれ、900°C、60 分間、酸素雰囲気中で加熱し、Cr の拡散処理がなされた。その後、比抵抗 を 20~30 Ω ・cm まで下げる目的で、600°C、50 分間、水素雰囲気中で還元処理が行なわれた。

光電気化学反応の諸特性を調べるための電極の構造は, 試料裏面を#2000 のカーボランダム でラッピングした後, In を真空蒸着しオーム性接触を得, それに銀ペーストを用いてリード線 が取り付けられた。反応を行なわせる面以外は, 溶液と接触しないように注意をはらってピセ インで被覆された。

II-2 $n-Si/n-TiO_2$ ヘテロ接合型電極の作製ⁿ

基板として使用した n-Si は、化学的に鏡面仕上げされた比抵抗 2 Ω ・cm で面方位が(100) 面 の単結晶である。n-TiO₂ 薄膜の形成に用いた CVD 装置をFig. 1に示す。TiO₂ 薄膜の成長条件 は、70°C の温度で保温されたオルトチタン酸テトライソプロピル(以後、T.P.T.と略す。)と水 をキャリアガスである窒素を用いて 270°C に加熱された Si 基板上に運び、図中の反応式に従っ て TiO₂ 膜が形成される。キャリアガスとしての窒素ガス流量は、それぞれ、500 ml/min と 200 ml/min である。膜厚は、成長時間で制御し、エリプソメトリー法で測定が行なわれた。

II-3 光電気化学的測定

水素発生のための光電気化学的反応に使用した電解液は、 0.5 mol/dm^3 の KCl 溶液である。 この電解液の pH を 4.7 と一定に保つために、緩衝液として 0.05 mol/dm^3 の CH₃COOH と 0.



05 mol/dm³の CH₃COONa をそれぞれ5% (体積比) 加えられた。電解液中の溶存酸素を除去 するため,溶液は,測定前の3時間,測定中も窒素ガスがバブリングされた。対向電極には白 金電極が,参照電極には飽和カロメル電極(以下,S.C.E.と略す)が用いられた。試料と白金電 極間には,ポテンシオスタットによってバイアスが印加された。光電気化学反応で試料に照射 した光源は500 W の Xe ランプである。電極の分光感度特性は,光源にハロゲンランプを用い たモノクロメータで測定された。

III. 実験結果及び考察

III-1 Cr ドープ n-TiO₂ 電極

Fig. 2 は、Cr をドープした試料としない試料に対する分光感度特性である。縦軸は、それぞれの試料の光電流の最大値を 100 とした場合の相対目盛りで表わしている。この結果から、Cr をドープすることで、より可視光領域での光吸収が行なわれるようになったことが解る。これは、Cr をドープすることで太陽光スペクトルを有効に利用することにつながる重要な結果であり、また、A・K・Ghosh 氏らの報告²⁰ とよく一致している。光電流の可視光領域への拡張が行なわれた原因は、Fig. 2 において吸収波長端 550 nm であることから、エネルギーギャップが約2.25 eV と計算され、Fig. 3 のバンド構造に示すように、本来の TiO₂ の伝導帯下の 0.75 eV まで Cr の 3 - d 軌道の相互作用による d-band が形成されたことによるものと考えられる。

Fig.4は、Crドープされた試料とドープしない試料の光電流-電圧特性である。両電極にお

尾崎正義・小野正寛・小林秀寿・南條淳二・野村 滋・原 進一

ける立ち上がり電位は、約-0.5 V と変わらないが、正方向のバイアス側で、Cr ドープした試料としない本来の n-TiO₂ 試料の光電流値よりもかなり小さな値になっていることがわかる。 このことは、前述の Cr ドープによって禁止帯内に d-band が形成されるとして説明された光応 答が可視光領域へ拡張する結果とは矛盾する。このことに関しては、現在、明確な解釈がなさ れていなく、究明中であるが、Cr をドープする際の高温処理や、Cr が結晶内に入り込むことで 起きる結晶歪による新たな準位が光励起された電子-正孔対の再結合中心として作用する結 果⁹、光電流の減少を起こしていると考えられる。

III-2 n-Si/n-TiO₂ ヘテロ接合型電極

Fig.5 と Fig.6 は、TiO₂膜の厚さが 2000 A の場合の n-Si/n-TiO₂ ヘテロ型電極の分光感度 特性と光電流-電圧特性を示す。実験に先き立ち、シリコン基板上の TiO₂ CVD 膜は、長時間 の実験においても、シリコンの溶解を防ぎ、完全な保護膜の役割を果たしていることを確認し ている。Fig.5 において、印加バイアスが 2V以上では、約 410 nm の位置に、2 V 以上では約 1100 nm の位置に吸収波長端を持っており、前者は、n-TiO₂ の、後者は、n-Si 単独の場合のそ れと一致する。したがって、ヘテロ接合型電極にすることにより、n-Si 基板による長波長側の 光吸収の増大の分だけ、光電流が増大しており、ヘテロ接合型構造の効果が現われている。n-





Fig. 3 Band structure of Cr-doped TiO₂



I-V characteristic for n-TiO₂ electrode and Cr-doped TiO₂ electrode

I-V characteristics for TiO₂/Si electrode



Fig. 7 Photocurrent vs. wavelength for n -TiO₂/n-Si electrode

尾崎正義・小野正寛・小林秀寿・南條淳二・野村 滋・原 進一

TiO₂単結晶だけの光電流値を、印加バイアス5 V のところで比較すると、今回のヘテロ接合型 電極の方が約 100 倍大きい。これは、効率の面で大きな改善がなされたことになる。また、両 図から印加バイアスが 2 V 附近で n-TiO₂ 電極と n-Si 電極の光電気化学反応が加算される転 移点であることが解った。

Fig. 7 は、n-TiO₂ の吸収波長端と、1.5 V以上では、n-Si のそれと一致する。この結果と、2000 。 Aの膜厚の場合を考慮すると、n-TiO₂ 膜厚の減少は、n-TiO₂ と n-Si のそれぞれが加算され、 へ テロ接合型構造の効果が現われる転移点を、より小さな印加バイアス側へ移行させることを示 唆している。

上記の結果にもとずき、CVD 法による n-TiO₂ 薄膜の膜厚をパラメータに光電流-電圧特性 を測定した結果が Fig. 8 である。膜厚の減少に伴なって、立ち上がり電位が卑な方向に移動し ていることが解る。この原因として、以下のことがらが考えられる。

一般に、n型半導体が溶液と接触する前の、バンド図をFig.9(a)に示し、Fig.9(b)には、接触後、半導体側から溶液中へ向って電

子が移動し系全体のフェルミ準位が一致して平 衡状態になる様子を示している。ここで,窓電 極のn-TiO2 膜が極めて薄く,フェルミ準位を 一致させるだけ充分な電子をその薄膜から供給 できなくなれば,表面層のn-TiO2 膜は完全に 電子が枯渇した状態になる。この様な状態の TiO2 膜中へ,基板である n-Si から電子が移行 する。この場合,熱平衡条件下では表面層の電 子はわずかしか存在せず,電子統計を支配する フェルミ準位は,伝導帯を離れて禁止帯中央附 近に移動し,n-TiO2 膜は,あたかも真性半導 体の様な作用をする。この様子を示したのが,



Fig. 8 I-V characteristics for TiO₂/Si electrode



Fig. 9 Band transition under consideration of interface states. (a) : before contact (b) : after contact (c) : thinner TiO_2 film

Fig. 9(c) である。これが原因で価電子帯にできる電位障壁は、元のフェルミ準位との差だけ減 少する。電位障壁の減少によって、より小さなバイアスで n-Si 電極の光反応の影響が現われる ことになる。したがって、TiO₂ 膜の減少が、立ち上がり電位を卑な方向へ移動させたと考えら れる。

IV. 結 論

太陽光スペクトルを有効に利用する目的で、TiO₂単結晶中に遷移金属であるCrをドープした結果、この電極での可視光領域への光応答の拡張が得られた。これは、CrドーピングによるTiO₂禁止帯内の d-band の形成が原因していると考えられる。しかし、反面、光電流が大きく減少した。これは、Crドーピングの結果、結晶構造の歪による準位の発生、Cr³⁺による禁止帯内の deep level の発生が光発生したキャリアの再結合中心として作用することに起因していると考えられる。今後、Crドープの最適条件を見い出すことと、同時に禁止帯内に局在する準位の密度、分布、状態を詳細に調べる必要がある。

光電気化学的に不安定であるが、吸収波長領域の広い n-Si 上に、CVD 法により、TiO₂ 膜を 形成して、ヘテロ接合型電極構造にすることにより、TiO₂ 単結晶電極の場合よりも大きな光電 流が得られた。この電極構造による上ち立がり陽極電流の値は、TiO₂ 膜が薄いほど卑な方向へ 移動する結果を得ている。しかし、印加バイアスなしには光生成した正孔によって水素発生が なしえないのが現状である。今後は、基板の半導体材料をシリコンとは別の GaAs や InP また はアモルファス材料を用い更に基礎的研究を続行していく予定である。

(昭和 59 年 5 月 19 日 受理)

参考文献

- 1) A. K. Ghosh, and H. P. Maruska J. Electrochem. Soc. : 124, 10, (1977)
- 2) A. K. Ghosh, and H. P. Maruska Solar Energy Material : 20, pp 237 (1978)
- 3) P. A. Kohl, S. N. Frank, and A. J. Bard J. Electrochem. Soc. : 124, 2, (1977)
- 4) J. Augustynski, J. Hinden, and Chs. Stalder J. Electrochem. Soc. : 224, 7, (1977)
- 5) Y. Matsumoto, J, Kurimoto, T. Shimizu, and E. Sato J. Electrochem. Soc. : 127, 10, (1980)
- 6) Y. Matsumoto, J. Kurimoto, T. Shimizu, and E. Sato J. Electrochem. Soc. : 128, 5, (1981)
- 7) 矢沢一彦 電気化学: 49, 7, pp 418 (1981)
- 8) 千川原, 大江, 石田, 南條, 野村, 原 第18回応用物理学会北海道支部学術講演予稿集(1983)
- 9) G. Campet, J. Verniolle, J. P. Doumerc, and J. Claverie Mat. Res. Bull. : 15, pp 1135, (1980)