

氏 名	ドルジパラム インクトビシン Dorjpalam Enkhtuvshin
学位の種類	博士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2392 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Photoelectrochemical properties of TiO_2 -based thin film electrodes chemically modified by homogeneous- and sectional-doping processes (均一及び局所ドーピングにより化学修飾した TiO_2 系薄膜電極の光電気化学特性)
論文調査委員	(主 査) 教授 横 尾 俊 信 教授 川 崎 昌 博 教授 今 堀 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アナタース TiO_2 系薄膜電極の光応答を可視光領域に拡張して高効率半導体電極を作製すること、およびその実現のために不可欠である可視光応答性や再結合の機構を解明することを目的として行なった一連の研究をまとめたものである。本論文は 2 部から構成されており、それぞれ 2 章から成っている。

第 1 部では V または Cr を均一にドーブした薄膜をゾルゲル法により作製し、固溶体形成、可視光応答性、光生成キャリアの再結合に対するドーパント濃度の影響を議論している。

第 1 章の第 1 節では $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜電極における固溶体形成、光電気化学的挙動に対する V 添加量の効果を $x = 0 \sim 0.1$ の範囲で調べた。 V^{4+} イオンのアナタース TiO_2 への固溶限界は約 $x = 0.06$ であった。これ以上の添加量は可視光応答性の向上に寄与していないばかりか、未固溶の V^{4+} は再結合中心を形成し、光電流の生成を阻害することがわかった。

第 1 章の第 2 節では、 $\text{V}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 多層膜の光アノードとしての検討を行った。光電流開始電位は、 TiO_2 膜をオーバーコートすることにより 0.4 V (白色光: $0.2 \rightarrow -0.2$ V, 可視光: $0.5 \rightarrow -0.1$ V vs. SCE) 卑側にシフトした。光電気化学的特性の向上と励起キャリアの再結合機構を V イオンの拡散による組成傾斜層の形成により解釈した。

第 2 章では、 $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜電極に関して報告している。インピーダンス解析結果より、Cr 3d アクセプター準位が伝導帯下端から約 1.6 eV 下のバンドギャップ中に形成されていることが見いだされた。ドーピング濃度が 2 at% 程度まで不純物準位が形成されること、バンドギャップ中に形成されるこの不純物準位は主に再結合中心として作用することを示した。

第 2 部では、 TiO_2 の光電気化学的特性を向上させるために $\text{TiO}_2/\text{M}_m\text{O}_n/\text{TiO}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$) サンドイッチ型多層膜電極を提唱し、その作製、構造および光電気化学的特性について報告している。

第 1 章では、誘導結合型 Ar プラズマスパッタリング装置による TiO_2 薄膜の作製について報告している。まず、薄膜のドナー密度に及ぼすチャンバー圧や酸素分圧の影響について検討し、酸素分圧を制御することにより TiO_2 薄膜のドナー密度を 4 桁 ($10^{16} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) にわたって制御することが可能となった。ドナー密度の異なる TiO_2 薄膜の I-V 特性を空間電荷層形成に基づいて解釈した。

第 2 章では、 $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ および $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 遷移金属酸化物サンドイッチ型多層膜を作製し、遷移金属酸化物層の挿入位置、厚さ、 TiO_2 の特性が多層膜の光電気化学的特性に及ぼす影響について検討した。純粋な TiO_2 薄膜電極と比べて、最適位置に数 nm の厚さの遷移金属酸化物層を挿入した多層薄膜では、電荷担体の光生成量の増大あるいは分離効率の向上により光電流の顕著な増大が観測された。3d 軌道のエネルギー準位と系のフェルミレベルの位置関係および相互作用に基づいて多層膜電極における高効率電荷担体分離機構について議論した。

以上のように本研究では、 TiO_2 薄膜電極に対する可視光応答性の賦与、さらには電荷担体の高効率光生成と分離による光電気化学的特性の向上に関して重要な知見を提供している。特に、空間電荷層の修飾による光生成制御という概念は従来にはないものであり、応用上も重要な成果である。近年の環境保護に対する意識の高まりに伴って増えているエコロジー関

連デバイスのニーズに対し、 TiO_2 電極の効率向上は極めて重要な課題である。したがって、本研究結果は環境デバイス作製に関しても重要な指針を与えるものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アナタース TiO_2 系薄膜電極の光応答を可視光領域に拡張して高効率半導体電極を作製すること、およびその実現のために不可欠である可視光応答性や再結合機構の解明について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. TiO_2 薄膜電極中に3d遷移金属による不純物準位を均一あるいは空間選択的に導入することにより、可視光応答性を賦与することができた。
2. 安定かつショットキー障壁のないナローギャップ半導体電極を得るために、 $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ および $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 系均一固溶体電極をゾルーゲル法により作製した。得られた電極はそれぞれ540 nm, 580 nmの波長まで可視光応答性を示した。膜厚最適化による空間電荷層制御や組成傾斜による傾斜バンドの形成により再結合を抑制することができた。
3. Cr^{3+} による不純物準位が TiO_2 の伝導帯下端から約1.6 eV低エネルギー側に形成されることをインピーダンス解析により初めて実験的に示した。不純物準位形成は1原子%以上のドーピング量で観測されることを見いだした。
4. 遷移金属の導入に伴って生ずる激しい再結合を抑制するために空間選択的ドーピングという概念を提案し、それに基づいて $\text{TiO}_2/\text{M}_m\text{O}_n/\text{TiO}_2$ 多層膜構造の電極を考案し、スパッタ法により作製した。遷移金属種Mの M_mO_n 層の挿入位置を制御することにより、光生成の最適化を行った。遷移金属イオンにより形成される3d不純物準位が系のフェルミレベルとほぼ同じ電位に存在する場合に光生成の増大が起こることを見いだした。また、 TiO_2 層のキャリア密度を制御することも光生成の高効率化に不可欠であることを示した。

以上、要するに本論文は、可視光応答型 TiO_2 薄膜電極の設計、作製及び光電気化学特性に関して貴重な知見を提供したもので学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。