

窒素プラズマ支援を用いたパルスレーザ堆積法 (PLD) による 酸化チタン薄膜の成膜

Synthesis of Titanium Oxide Films by Nitrogen Plasma

Assisted Pulsed Laser Deposition

○林 政隆¹, 木川 翔太², 胡桃 聡³, 松田 健一³, 鈴木 薫³

*Masataka Hayashi, Syota Kigawa, Satoshi Kurumi, Ken-ichi Matsuda, Kaoru Suzuki

Abstract: We have deposited TiO₂ film on a quartz substrate to produce hydrogen using Honda - Fujishima effect by nitrogen plasma Assisted Pulsed Laser Deposition. In order to generate hydrogen gas from the films by visible light irradiation, Nitrogen atoms were implanted onto a TiO₂ film by inductively coupled plasma. Energy gap of growth films were decreased from 2.90 to 2.62 by nitrogen plasma assisted pulsed laser deposition.

1. はじめに

水素エネルギーは自然環境に害のないクリーンな新エネルギーとして注目されている。水素を自然エネルギーで生成する方法として本多・藤嶋効果が有名である⁽¹⁾。本多・藤嶋効果は酸化チタン(TiO₂)表面における光触媒反応によって水分解を促し、対向電極側に水素を発生させるものである。

しかし、水素を発生させるには水素の伝導帯と酸素の価電子帯との間のエネルギーギャップ E_g に相当する紫外線が必要であり、効率を向上するためには可視光応答化することが望まれる。可視光応答化するためには不純物ドーパせ、 E_g に不純物準位を形成することが有効である。伝導帯の下端電位が H^+/H_2 の酸化還元電位よりも負であることと、TiO₂ の価電子帯の上端電位が水の酸化電位よりも正である必要がある。しかし、TiO₂ の上端電位は水の酸化電位限界に近い。そのため、TiO₂ に窒素 (N) をドーパし、価電子帯上部にアクセプタ準位を得ることで可視光応答型の TiO₂ が生成されると考えられる。⁽²⁾ よって本研究ではパルスレーザ堆積法:Pulse Laser Deposition (PLD) に窒素プラズマ支援することで N ドープの TiO₂ 薄膜を成膜し、薄膜の透過率測定と成膜中の発光スペクトル評価を行った。⁽³⁾

2. 実験方法

2.1 PLD 法による TiO₂ の堆積

Figure 1 に PLD 法の実験装置簡略図を示す。

チャンバー内にターゲットとなる TiO₂ バルクと石英基板を TiO₂ バルク上部に配置する。TiO₂ バルクは TiO₂ 粉末(石原産業:ST-01)に圧力を加え作製した。圧力は 20 kN とし 30 分間加圧した。雰囲気ガスとして窒素ガス 100 sccm を流入し気圧は 1.6 Pa とした。Nd: YAG Laser (LOTIS: TEE LS 2147, Wavelength: 355 nm, Power:

17.0 mJ) を集光して TiO₂ バルクに照射しアブレーションを起こし、これを基板上に堆積させ TiO₂ を生成した。

さらに、TiO₂ 成膜中に高周波誘導結合プラズマ:Inductively Coupled Plasma (ICP) で N ドープを行った。ICP の出力電力は 0, 50, 100 W とした。評価として成膜した TiO₂ 薄膜に CCD 分光器(StellarNet: EPP2000)を用いて透過率の測定と E_g を求めた。

成膜中にチャンバー外部から CCD 分光器を用いて窒素プラズマ支援されたアブレーションプラズマの発光について分光測定した。その際の窒素プラズマの発生条件は、出力電力 20 W、管内気圧 1.6 Pa、窒素ガス流量 100 sccm とした。

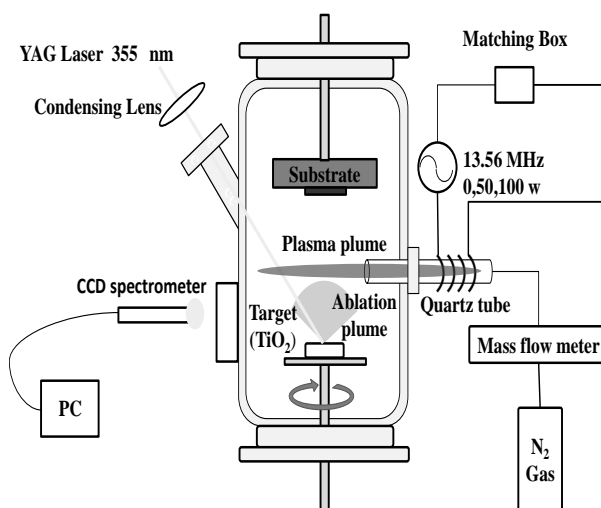


Figure 1. Experimental set up of N-plasma assisted PLD

3. 実験結果と検討

3.1 透過率測定結果

Figure 2 に透過率の測定結果を示す。すべての試料が波長 380 nm 以下の波長を吸収し、可視光領域にお

いて透明性が得られていることがわかる。

Figure 3 に各条件で生成された薄膜のタークプロットによる E_g 導出結果を示す。プラズマ支援されていない薄膜の E_g は 2.90 eV であるのに対して、プラズマ支援の出力電力 50 W および 100 W にて成膜した試料の E_g は 2.62 eV 前後であった。つまり、これは窒素プラズマ支援によってアクセプタ準位が形成され、吸収波長領域が可視光領域側に拡張したことを示唆している。

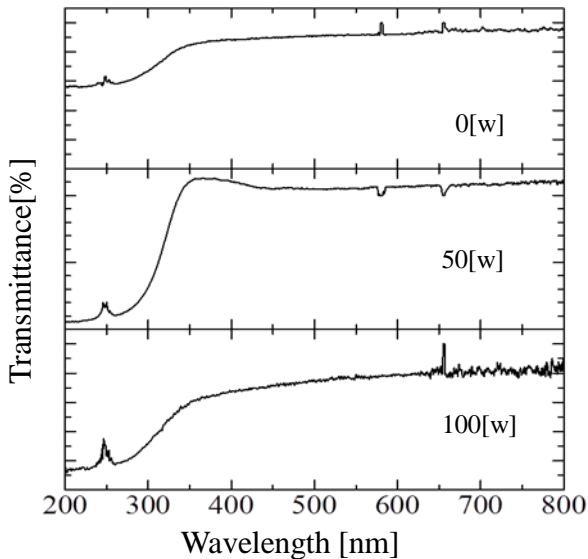


Figure.2. Transmittance measurement results

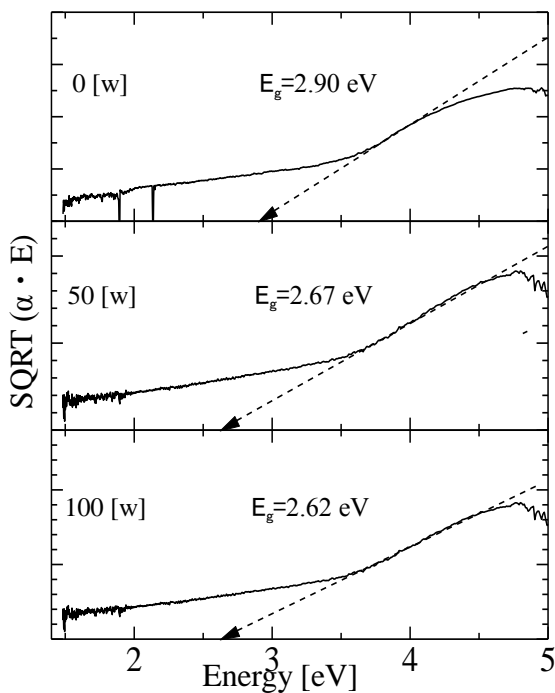


Figure.3. Band cap calculation result

3.2 アブレーションプラズマの発光スペクトル

Figure 4 にアブレーションプラズマの発光スペクトルを示す。波長 355 nm は使用した YAG レーザの波長

起因である。波長 500 nm 付近の強い発光は Ti 起因の発光であり、これは、アブレーションプラズマ中に Ti が放出されていると分かる。プラズマ支援有無で比較すると、プラズマ支援時のアブレーションプラズマには窒素のスペクトルが確認できる。これらの窒素プラズマがアブレーションプラズマと反応し、TiO₂ のアクセプタとして機能したと推測される。

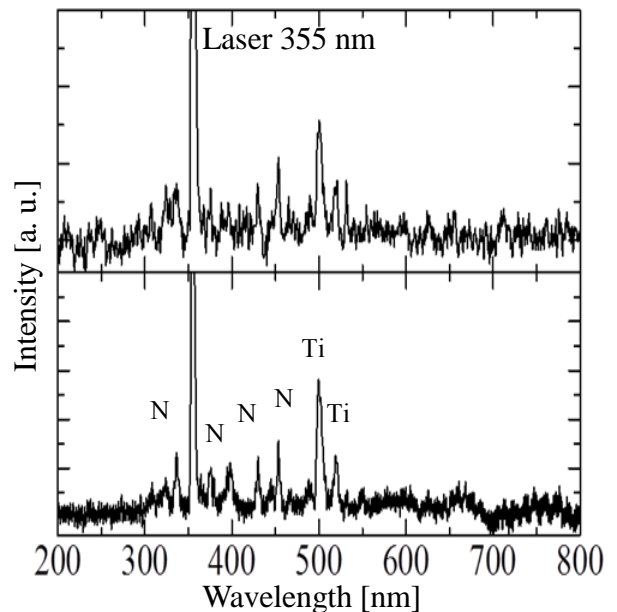


Figure.4. Emission spectrum measurement results

4. まとめ

本研究では、窒素プラズマ支援を用いた PLD 法を使用して TiO₂ 薄膜の成膜を行った。発光スペクトルの評価結果から TiO₂ が石英基板に堆積していることが確認できる。 E_g 算出結果より、窒素プラズマ支援を行うことで E_g が減少していることがわかる。これにより紫外光だけでなく可視光を用いても光触媒反応が可能になると考えられる。

文献

- (1) A. Fujisima and K. Honda, Nature, Vol.238, p.37 (1972).
- (2) H. Haneda and K. Tada, Sci. Tech. Trends., Vol. 21, p. 35 (2002).
- (3) Water Photolysis by TiO₂ Electrode - Honda - Fujishima Effect, denki kagaku, p. 568 (2003)