

酸化ニッケル・酸化チタンナノシートを用いた pn 接合の光電気化学的応答性

大学院自然科学研究科 教授 伊田進太郎
// 前期課程 栗屋恵介

p 型・n 型半導体のナノシートを組み合わせると数原子層からなる pn 接合を作ることができる。先行研究においては、酸化ニッケル(NiO)・カルシウムニオブ酸化物ナノシート($\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, CNO)から作製した pn 接合が光エネルギー変換素子として動作することが示され、十分に薄い系でも界面の電位勾配により電子・正孔間の再結合を防ぐことが示唆された。もし、1 nm 程度の厚みをもった系において pn 接合の効果が認められるならば、接合に伴う空間電荷層の形成には限界膜厚が存在しないことを証明することができる。このことを背景として本研究では、酸化ニッケル(NiO)・酸化チタン($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)を用いた極薄の pn 接合を作製し、その光電気化学特性を調べた。

酸化チタンは酸化モリブデンを用いたフラックス法にて作製した。まず TiO_2 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , MoO_3 をモル比で 1.73:1.67:0.13:1.27 となるよう混合し、 1200°C で 10 時間焼成して $\text{K}_{0.8}[\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}]\text{O}_4$ を得た。次いで、この粉末中の K^+ 及び Li^+ を H^+ で交換したのち、TBAOH(テトラブチルアンモニウムヒドロキシド)で剥離した。一方、酸化ニッケルの前駆体である水酸化ニッケルの層状体は $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SDS(ドデシル硫酸ナトリウム), HMT(ヘキサメチレンテトラミン)の混合溶液を 120°C で 1 日水熱処理して得た。ここにホルムアミドを加えて剥離し水酸化ニッケルナノシートとした。

ナノシートの光電気化学特性を評価するため、Langmuir-Blodgett 法により単分子層を ITO 基盤上に担持した。Topography 像より、NiO と $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ が重なった領域の高さは約 1.4 nm であった。また、In-plane XRD($2\theta/\phi$ 軸)からはそれぞれのナノシートに由来するピーク($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ の 200 面, NiO の 100 面)が得られ(Fig.1), さらに Out-of-plane XRD($2\theta/\theta$ 軸)で層間に由来するピークが見られなかったことから、1-3 層で担持されたことを確認した。Fig.2 に ITO 基板上の $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2 \cdot \text{NiO} \cdot \text{NiO}/\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2 \cdot \text{Ti}_{0.87}\text{O}_2/\text{NiO}$ (上層/下層)の 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.1$ M CH_3OH 中における UV 光に対する電流値の応答(I-E 曲線)を示した。2 種のナノシートを組み合わせたものについては、それぞれが単体で担持された場合と比べ、光酸化のオンセット電位が卑にシフトしていた。このことから、空間電荷層における電位勾配が UV 照射により生じた電荷の再結合を妨げ、より卑な電位でも十分な光酸化電流が観測されたものと考えられる。

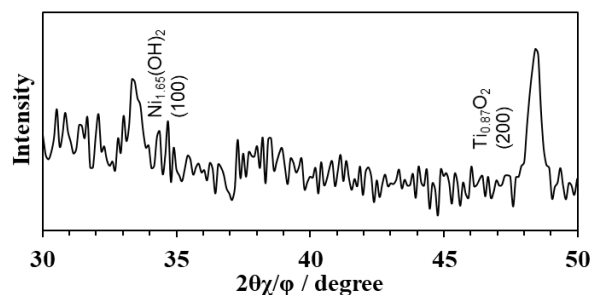


Fig.1 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2/\text{NiO}/\text{ITO}$ の In-plane XRD パターン。

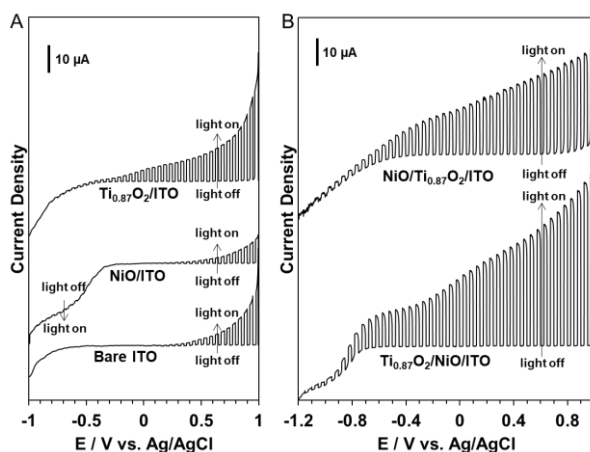


Fig.2 ITO 基板上に担持した各ナノシートの UV 光に対する光電気化学的応答性(I-E 曲線)。