

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面：6.3 酸化物エレクトロニクス

■ 2023年9月23日(土) 13:00 ~ 17:00 | 会 A307 (熊本城ホール)

■ [23p-A307-1~15] 6.3 酸化物エレクトロニクス

島 久(産総研)、高 相圭(株式会社村田製作所)

13:00 ~ 13:15

[23p-A307-1] SmNiO₃界面とナノ構造制御によるプロトン駆動型抵抗スイッチ機能の高効率化○(M2)梅崎 景都¹、萱尾 清人²、藤 大雪²、大勝 賢樹³、山口 航³、新田 亮介³、真島 豊³、李 好博¹、服部 梓¹、田中 秀和¹ (1.阪大産研、2.阪大院工、3.東工大フロンティア材料研究所)

13:15 ~ 13:30

[23p-A307-2] 電極/ルチルTiO₂単結晶の界面での電界に誘起された導電性の発現：温度に依存する二つのメカニズム○鈴木 拓¹、山下 良之¹、坂口 勲¹ (1.物材機構)

◆ 英語発表

13:30 ~ 13:45

[23p-A307-3] Empowering Efficiency: Scaling Device Area for Ultra-low-power Dissipation in Protonic Synapses

○SatyaPrakash Pati¹, Satoshi Hamasuna¹, Takeaki Yajima¹ (1.Kyushu Univ.)

13:45 ~ 14:00

[23p-A307-4] 各種多元系n形酸化物半導体薄膜を用いる透明ReRAMの作製と抵抗変化機構の検討

○木村 京介¹、石田 竜也¹、宮田 俊弘¹ (1.金沢工大)

14:00 ~ 14:15

[23p-A307-5] 単結晶hBNフレーク上に作製したVO₂の電流誘起抵抗スイッチングにおけるフレーク境界の効果○(M1)富田 雄揮¹、中払 周²、若山 裕²、渡邊 賢治²、谷口 尚²、李 好博¹、服部 梓¹、田中 秀和¹ (1.阪大産研、2.物質・材料機構)

14:15 ~ 14:30

[23p-A307-6] HfO₂-ReRAMへの電圧パルス印可でのコンダクタンス変化のoff time依存性○田中 正和¹、岡安 真治¹、黄 川洋¹、清水 智弘¹、伊藤 健¹、新宮原 正三¹ (1.関西大理工)

14:30 ~ 14:45

[23p-A307-7] ブリッジ型a-CaO犠牲層を用いた酸化物薄膜の選択成長に関する検討

○梶谷 亮介¹、田口 聖也¹、川江 健¹ (1.金沢大理工)

15:00 ~ 15:15

[23p-A307-8] 均一沈殿・水熱法を用いたシュウ酸チタン塩からの酸化チタンナノ粒子の合成：Anatase/Rutile相の制御

○(M2)梶原 奨平¹、板谷 清司^{1,2}、桑原 英樹¹、遠山 岳史²、横井 太史³、佐々木 哲朗⁴、黒江 晴彦¹ (1.上智大理工、2.日大理工、3.東医歯大生材研、4.静岡大電研)

15:15 ~ 15:30

[23p-A307-9] 熱処理による酸化チタンナノ粒子の電子状態

○中台 健太¹、奥平 幸司¹ (1.千葉大学)

15:30 ~ 15:45

[23p-A307-10] 液相析出法による異種元素添加酸化チタン光触媒の合成 とメタン分解への応用

○本田 光裕¹、吉井 祐作¹、岡山 誠史²、市川 洋¹ (1.名工大応物、2.ケイミュー株式会社)

15:45 ~ 16:00

[23p-A307-11] 室温成膜したCeO₂下地層付きTiO₂スパッタ薄膜の光触媒特性

○若生 仁志¹ (1.デクセリアルズ)

16:00 ~ 16:15

[23p-A307-12] ゼルゲル法より作製したNitrogen(窒素)ドーピング酸化亜鉛の電子状態

○(M1)本廣 慎太郎¹、奥平 幸司¹ (1.千葉大院融合理工)

16:15 ~ 16:30

[23p-A307-13] 高周波マグネトロンスパッタリング法による薄膜太陽電池用Cu₂O薄膜の作成

○石田 竜也¹、木村 京介¹、宮田 俊弘¹ (1.金沢工大)

16:30 ~ 16:45

[23p-A307-14] スピンスプレー法で作製したPET基板上Cu₂O膜に原料溶液濃度が与える影響

○高廣 徹¹、宮崎 尚¹、北原 功一¹、岡本 庸一¹ (1.防衛大材料)

16:45 ~ 17:00

[23p-A307-15] Ca(OH)₂を添加したグラファイト状窒化炭素の光触媒性能改善

○青木 瑞稀¹、栗田 雄平¹、大谷 直毅¹ (1.同志社大理工)

SmNiO₃ 界面とナノ構造制御による プロトン駆動型抵抗スイッチ機能の高効率化 Enhancement of Protonation Resistive Switching Property by Controlling SmNiO₃ Interface and Nanostructures

阪大産研¹, 阪大院工², 東工大フロンティア材料研究所³

○(M1)梅崎 景都¹, 萱尾 清人², 藤 大雪², 大勝 賢樹³, 山口 航³, 新田 亮介³,
真島 豊³, 李 好博¹, 服部 梓¹, 田中 秀和¹

SANKEN, Osaka Univ.¹, Grad. School of Eng., Osaka Univ.², MSL, Tokyo Tech.³,

°K. Umesaki¹, S. Kayao², D. Toh², G. Ohkatsu³, W. Yamaguchi³, R. Nitta³,

Y. Majima³, H.B. Li¹, A. N. Hattori¹, H. Tanaka¹

E-mail: umesaki77@sanken.osaka-u.ac.jp

強相関ニッケル酸化物 ReNiO₃ (Re=Nd, Sm, Eu) は、水素ドーピングにより巨大な抵抗上昇を生じる特徴から新たなイオントロンクス材料として注目され[1]、電界による抵抗スイッチ機能も報告されている[2]。プロトン駆動型スイッチデバイスでの抵抗変化は、チャンネルである ReNiO₃ 内での水素の電界拡散の結果として生じ、抵抗変調効率を向上させるには水素イオンを高速かつ効率的にチャンネル内を拡散させることが重要である。この効率的なイオン拡散を実現する手法として、(1)薄膜界面の超平坦均質化と(2)チャンネルのナノ構造化が有効であり、(1)について前回我々は STEP 基板を用いた薄膜界面平坦性向上による水素化抵抗変調効率の向上を報告した[3]。本研究では SmNiO₃ (SNO) デバイスのプロトン駆動による抵抗スイッチ機能の向上を目的とし、一層の欠陥低減が期待される触媒表面基準エッチング法 (Catalyst-Referred Etching : CARE 法[4]) による超平坦基板の利用、および電極ギャップのナノスケール制御による水素化電気伝導抵抗制御と抵抗スイッチ機能の向上を試みた。

CARE 法により表面平坦化をした単結晶 LaAlO₃ (LAO) (001) 基板 (CARE-LAO) (Fig. 1 inset) 上に、50 nm 厚さの SNO 薄膜を作成した。ギャップ長が 450 μm の Pt 二端子電極を付与した素子構造に対し、250°C で H₂/Ar 混合ガス (H: 4%, Ar: 96%) 内で抵抗変化率の時間変化を測定した (Fig. 1)。CARE-LAO 上の SNO 薄膜では、水素ドーピングの開始 ($t=0$ sec) から約 100 sec で 10⁶ に及ぶ急峻な抵抗上昇を示し、抵抗変化速度が約 1.4 倍、 $t=65$ s での抵抗変化率が二桁以上になる高速化と高効率化が界面制御によって実現した。チャンネルのナノ構造化に関しては、電子描画リソグラフィーにより Pt 電極幅 50 nm を有する SNO 薄膜の抵抗スイッチデバイス構造の作製に成功した (Fig. 2)。発表では、薄膜成長基板の界面制御と、ナノギャップ構造制御による抵抗スイッチ機能の向上に関して議論を行う。

References: (1) J. Shi *et al.*, *Nat. Commun.*, **5** 4860 (2014), (2) U. Sidik *et al.*, *Appl. Phys. Express.*, **16** 014001 (2023), (3) 梅崎ら, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 17p-A408-13, (4) A. I. Osaka *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4** 12091 (2021)

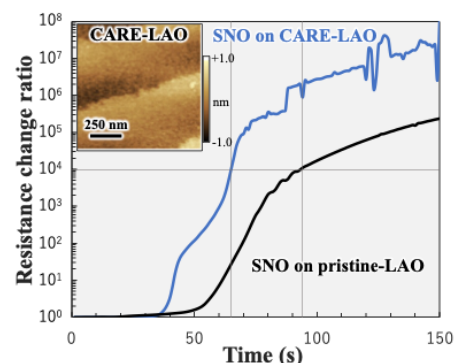


Fig. 1: Resistivity of SNO/pristine-LAO (black) and SNO/CARE-LAO (blue) during hydrogenation. The inset shows an AFM image of CARE-LAO.

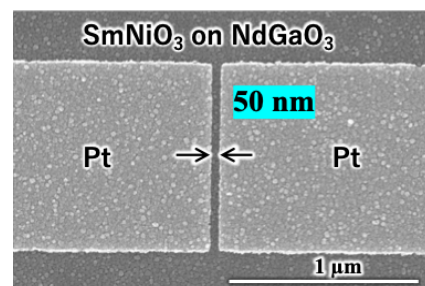


Fig. 2: SEM image of SNO film with 50 nm nano-gap Pt electrode.

電極/ルチル TiO₂ 単結晶の界面での電界に誘起された導電性の発現： 温度に依存する二つのメカニズム

Bias voltage induced - electrical conductivity at electrode interfaces of a rutile TiO₂
single crystal: two different mechanisms depending on temperature

物材機構 °鈴木 拓、山下 良之、坂口 勲

NIMS °Taku T. Suzuki, Yoshiyuki Yamashita, Isao Sakaguchi

E-mail: suzuki.taku@nims.go.jp

電極/TiO₂ 界面における印加電圧に誘起された導電性の発現は、抵抗スイッチングやそれに関連する様々な応用において重要である。その応用の一つとして我々は水素の選択的検知を提案しているが、検知機構の詳細が明らかになっていない [1]。水素検知は 500 K 程度に加熱して行われるため、本研究ではルチル型 TiO₂ 単結晶について、295 K（室温）から 600 K の間で、印加電圧に起因する電気特性を調べた。

TiO₂ 単結晶試料は、970 K、2 時間の条件での空气中熱処理により抵抗率が 1 MΩ・m 以上となるようにあらかじめ半絶縁化処理した。電気特性の評価は、純空气中（純度 G1、流量 0.2 slm、露点 200 K 以下）、又は超高真空（UHV）で行った。電極（Al 薄膜）は面内配置とした。飛行時間型 2 次イオン質量分析（TOF-SIMS）測定には PHI TRIFT V nanoTOF（ULVAC PHI）、室内光源を利用した硬 X 線光電子分光（HAXPES）測定には PHI Quantes（ULVAC PHI）を用いた。

電流電圧特性などから、昇温にともない導電性が発現すること、そしてこの導電性は欠陥を含むドーパントの電界に誘起された移動によることが示された。これは多くの先行研究と符合する結果である。本研究ではこれに加えて、導電性は温度に依存する二つのメカニズムによって発現することが見出された（図 1）。室温に近い低温では、水素の[001]チャンネル方向の移動が導電性発現を誘起する（図 1 の i）。一方、450 K 以上の高温では、酸素空孔（Vo）が[001]に垂直な方向に移動することで導電性が発現する（図 1 の ii）。さらに Vo はアノード界面で注入され、それがカソード界面に移動して凝集すると考えられる。XRD 測定からは、この Vo 注入はマグネリ相の形成を伴わないことが観察された。Vo に関する導電発現のメカニズムに関して、TOF-SIMS と HAXPES を用いて検証した。

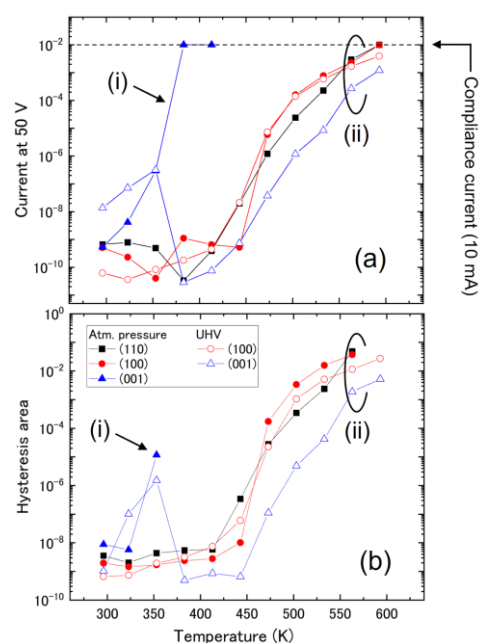


図 1 純空气中、または超高真空（UHV）中の I-V 測定から求めた(a) 50 V での電流と、(b) ヒステリシス曲線の面積と温度との関係。

[1] T.T. Suzuki et al., J. Appl. Phys 131 (2022) 034501.

Empowering Efficiency: Scaling Device Area for Ultra-low-power Dissipation in Protonic Synapses

Kyushu Univ.¹, ° Satya Prakash Pati¹, Satoshi Hamasuna¹ and Takeaki Yajima¹

Email: pati@con.ed.kyushu-u.ac.jp

The pursuit of energy-efficient computing systems has become increasingly important in various fields, including artificial intelligence and neuromorphic computing. Protonic artificial synapses have garnered significant attention as a potential solution for achieving ultra-low-power dissipation. However, optimizing the power efficiency of these synapses remains a key challenge. In this study, we focus on the concept of scaling the device area as a means to empower efficiency in 2-terminal protonic artificial synapses. By exploring the relationship between device area and power dissipation, we aim to unlock new possibilities for energy-efficient computing architectures. We demonstrate analogous resistance change in a high impedance range through homogeneous proton migration, instead of the conventional filamentary method. Power dissipation can be as low as 10fW for a 50nm diameter device. Our research builds upon prior studies that have investigated the use of protonic artificial synapses in neuromorphic systems [1-3]

Our two-terminal protonic device comprising Pt (30 nm)/WO₃ (120 nm)/Pd (30 nm) was grown on a Si/SiO₂ substrate having various diameter (100 μm-800μm) of top electrode. Figure 1(a) presents the I-V curve of samples with varying device sizes, all exhibiting a medium proton content in the conductance state. Notably, the output current of the device is directly influenced by the device area, indicating that the conductance state can be modulated not only by voltage and proton potential but also by the size of the electrodes. The dissipated power, determined by the formula $P=I \times V$, was examined under three conditions representing high, medium, and low conductance states (proton content) as shown in Figure 1(b), presented in a log-log plot. It is evident from the figure that scaling the device size can significantly reduce the dissipated power. By following the scaling law, it was observed that power dissipation can be lowered to below 10 fW with a device diameter of 50nm. Furthermore, additional reduction in power dissipation is achievable through control of device area, proton content, and operational voltage. The consistent linear relationship across all conductance states in the samples confirms the validity and robustness of the scaling law. Figure 1(c) demonstrates the existence of both filamentary and non-filamentary types of memristive devices. The reduction in power dissipation observed with scaling electrode size provides evidence for the non-filamentary nature and uniform dispersion of protons in the oxide layer. Our findings pave the way for the development of next-generation neuromorphic computing systems with improved power performance.

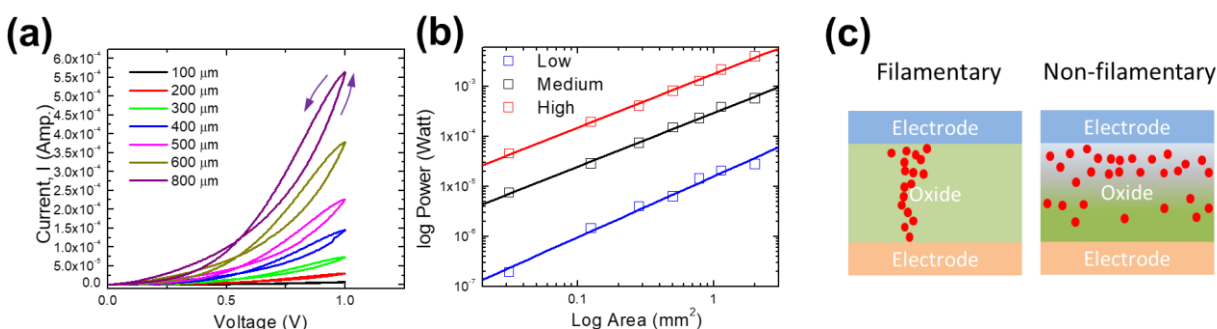


Fig1 (a) I-V curves measured for samples having various electrode diameters with medium proton content (b) Log-log plot of device area dependent power dissipation and corresponding linear fitting with low, medium and high proton content in the sample. (c) Demonstration of filamentary and nonfilamentary type memristive device.

This work was supported in part by JST CREST Grant Number JPMJCR19K2.

[1] S. P. Pati et al. *83rd JSAP Autumn Meeting* 21a-B204-4 (2022) [2] S. P. Pati et al., *70th JSAP Spring meeting* (2023) 18a-A302-6. [3] S. P Pati et al. *SSDM*, H-2-02 (2022).

各種多元系 n 形酸化物半導体薄膜を用いる透明 ReRAM の作製と 抵抗変化機構の検討

Preparation of transparent ReRAM using various multicomponent n-type oxide semiconductor thin films
and study of resistance change mechanism

金沢工大 ○ (M1) 木村 京介、石田 竜也、宮田 俊弘

KIT OEDS R&D Center.¹, °Kyosuke Kimura¹, Tatsuya Ishida, and Toshihiro Miyata

E-mail: tmiyata@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】本研究室では、長年にわたり多元系(複合)酸化物透明導電膜に関する研究を行っており、多元系酸化物透明導電膜は、その構成元素の組み合わせや組成を制御することにより、電気的特性、仕事関数、化学的特性等を変化させることができることを明らかにしている。[1]

今回、各種多元系 n 形酸化物半導体薄膜を抵抗変化層、上部及び下部電極に酸化物透明導電膜をそれぞれ採用する透明 ReRAM を作成し、そのメモリ特性を明らかにするとともに抵抗変化機構について検討したので報告する。

【実験方法】上部及び下部透明電極層としては、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)、ITO、もしくは $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO) 薄膜を採用した。FTO、及び ITO 薄膜は市販されている透明導電膜付きガラスを用い、AZO 薄膜はガラス基板上にターゲットとして AZO($\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 2%)、スパッタガスとして $\text{Ar}:\text{O}_2$ [Pa]を用いて形成した。抵抗変化層である多元系 n 形透明酸化物半導体薄膜は、 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 及び Ga_2O_3 粉末を単独もしくは混合して作成したターゲットを採用する高周波マグネトロンスパッタリング(rf-MSD)法を用いて、成膜温度：室温(RT)、 Ar もしくは $\text{Ar}+\text{O}_2$ 混合ガス雰囲気中、スパッタガス圧 0.6Pa 成膜条件下で形成した。上部電極としてメタルマスクを用いて直径を変化させた Al ドープ ZnO (AZO)透明導電膜を rf-MSD 法で形成した。作成した抵抗変化層薄膜は Van der Pauw 法、X 線回折法及び透過率測定により、電気的、結晶学的及び光学的特性をそれぞれ評価した。また、ReRAM のメモリ特性は I-V ヒステリシス特性及びパルス応答特性により評価した。

【結果と考察】一例として、Fig.1 に FTO を下部電極とした透明 ReRAM の典型的な抵抗変化特性を示す。また、ITO, AZO を下部電極に用いた場合も同様な抵抗変化特性が得られた。一方、FTO、ITO 及び AZO 下部電極上にそれぞれ形成した ZnO 抵抗変化層の結晶学的特性は、下部電極層の種類に大きく依存した。したがって、ReRAM の抵抗変化特性にはこれらの下部電極の違いによる、抵抗変化層の結晶学的特性は影響しないことが分かった。次に抵抗変化機構を検討するために、抵抗変化層として ZnO 薄膜を成膜し、その上に直径を 0.1、0.3、0.5、0.9 及び 1[mm]と変化させたメタルマスクを用いて AZO 透明電極を形成して作製した。Fig.2 に高抵抗及び低抵抗時の素子の電流値の上部電極直径依存性を示す。同図に示すように、高抵抗時及び低抵抗時共に素子で流れる電流値は電極直径に依存しなかった。したがって本研究で作製した ZnO 透明 ReRAM の抵抗変化メカニズムは、 ZnO 薄膜中の酸化還元反応による下部、上部電極間に電極の大きさに依存しないフィラメント状の導通経路の形成と消滅によって電極間の抵抗が変化していると考えられる。

【まとめ】本研究で作成した ZnO 透明 ReRAM の抵抗変化特性は、抵抗変化層の結晶性には影響しなかった。また、動作メカニズムとしては、抵抗変化層薄膜内の低抵抗フィラメントの形成及び消滅によるものと考えられる。

【参考文献】

1) T.Minami, "New n-Type Transparent Conducting Oxides", MRS Bulletin, Volume 25, No.8, Aug.2000

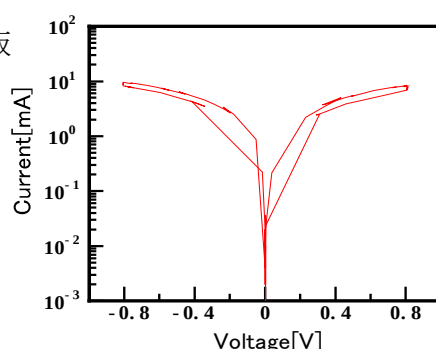


Fig.1 Set/reset characteristics of transparent of AZO/ZnO/FTO ReRAM

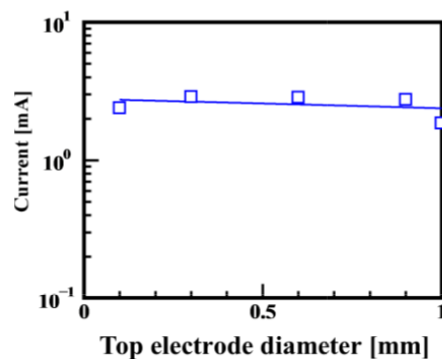


Fig.2 The current value of the device at low resistance as functions of electrode diameter

単結晶 hBN フレーク上に作製した VO₂ の 電流誘起抵抗スイッチングにおけるフレーク境界の効果

Effect of the hBN flake boundaries on current induced resistive switching of VO₂/hBN

阪大産研¹、物質・材料機構²、[○](M1) 富田雄揮¹、中弘周²、若山裕²、渡邊賢治²、
谷口尚²、李好博¹、服部梓¹、田中秀和¹

Osaka Univ.¹, NIMS², [○]Yuki Tomita¹, Shu Nakaharai², Yutaka Wakayama², Kenji Watanabe²,
Takashi Taniguchi², Haobo Li¹, Azusa N. Hattori¹, Hidekazu Tanaka¹

E-mail: yuki.tomita051677@sanken.osaka-u.ac.jp

二酸化バナジウム(VO₂)は室温近傍で絶縁体-金属相転移に伴う数桁の抵抗変化を示し、スイッチ素子等の展開が期待されている。これまで我々は、フレキシブルデバイス応用が期待される 2 次元層状材料の六方晶窒化ホウ素(hBN)の単結晶上で界面格子ミスマッチに制限されず高品質 VO₂ 薄膜の成長が可能であり[1]、電流誘起抵抗スイッチング動作などを報告してきた[2]。化学気相成長法(CVD 法)で成長させた大面積 hBN [3]を基板として利用することにより酸化物薄膜の応用展開が期待されるが、CVD-hBN には数~数十 μm 程度の結晶粒が存在するため、結晶粒界が酸化物薄膜に及ぼす機能物性の影響を調べる必要がある。本研究ではモデル試料として、境界を含む単結晶 hBN フレークを用いて VO₂ の電流誘起抵抗スイッチングに与える影響を評価した。

SiO₂/Si(001)基板上へ転写した単結晶 hBN フレーク上に、膜厚 60 nm の VO₂ をパルスレーザー堆積法により成膜し、フォトリソグラフィにより位置選択的に 2 端子 Pt/Cr 電極を取り付けた。20 μm の電極間に hBN フレーク境界を含む VO₂ デバイス (Fig.1(a)) と含まない VO₂ デバイス (Fig.1(b)) を作製し室温で電流-電圧(I - V)特性測定を行った(Fig.1(c))。その結果、フレーク境界を含まない VO₂ デバイスには高

電圧(37 V)で試料全体の相転移に起因する急激な電流上昇とその後 VO₂ 試料の破壊が観測されたのに対し、境界を含む VO₂ デバイスではより低い電圧(14~22 V)で試料の部分的相転移に起因する多数の微少抵抗スイッチが観測された。これは hBN のフレーク境界が高抵抗領域を形成し、部分的にジュール加熱を誘発した結果と考えられ、CVD-hBN 上での VO₂ においても低電圧多段階スイッチが可能なデバイスができることを示唆している。

参考文献 [1] S. Genchi et al., *Sci. Rep.* **9**, 2857 (2019) [2] S. Genchi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SG1008 (2023) [3] H. Ago et al., *Nature Electronics* **6**, 126 (2023)

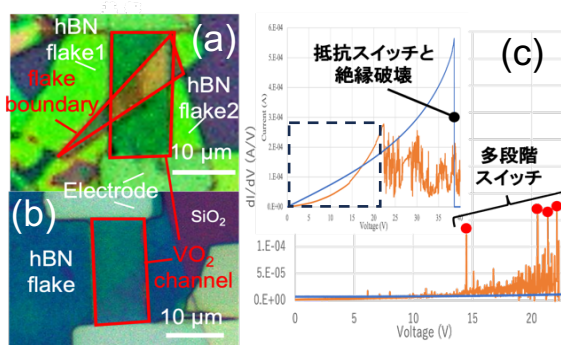


Fig.1: Optical microscopy image of the VO₂/hBN device (a) with and (b) without hBN flake boundary. (c) The plot of dI/dV vs V and I - V curve of VO₂/hBN devices. (orange: with boundary, blue: without boundary)

HfO₂-ReRAM への電圧パルス印可でのコンダクタンス変化の off time 依存性

Off time dependence of conductance change behavior of HfO₂ based ReRAM device
with voltage pulses stimulation

関西大学理工学研究科 ○田中 正和, 岡安 真治, 黄 川洋, 清水 智弘, 伊藤 健, 新宮原 正三

Kansai Univ., °M. Tanaka, S. Okayasu, C.Y. Huang, T. Shimizu, T. Ito and S. Shingubara

E-mail: k164209@kansai-u.ac.jp

【序論】

近年 ReRAM ではニューロモルフィックコンピューティングでの人工シナプス素子への応用が注目されている。人工シナプス素子として機能するためには電圧パルスに対してコンダクタンスが連続的に変化することが望ましい[1-2]。本研究では電圧の値のみでなく、パルスの on time、及び off time に対してコンダクタンス変化挙動を調査してきた。今回は特に off time 依存性に着目して検討を行ったので、報告する。

【実験方法】

Fig.1 に今回作製した素子の模式図を示す。HfOx 膜中に Au 中間層を導入し、HfOx 層に接して Hf 層を酸素スカベンジャー層として設けた。電極の交差部である素子部分は $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ である。HfO₂ 膜は Ar と O₂、TiN は Ar と N₂ の混合ガスを用いる反応性スパッタ法で製膜した。この素子について、定電圧パルスを印可し、その off time を変化させてコンダクタンス変化の相違を比較検討した。

【結果】

Fig.2 に電圧パルス(-4V,100 μs)によるコンダクタンス変化の測定結果を示す。off time が 100 μs のときコンダクタンス変化はパルス 10 発で数%の減少だったが、25 μs のときは 40%程度の大きなコンダクタンス変化が観測された。これより off time はコンダクタンスを変化させることに大きな影響があることが分かった。今回は RESET 時の適用を検討し

たが今後はさらに SET 時での適用も検討を進める予定である。

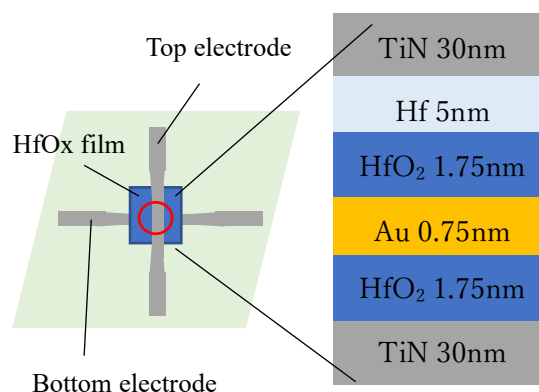


Fig.1 Schematic of fabricated ReRAM device

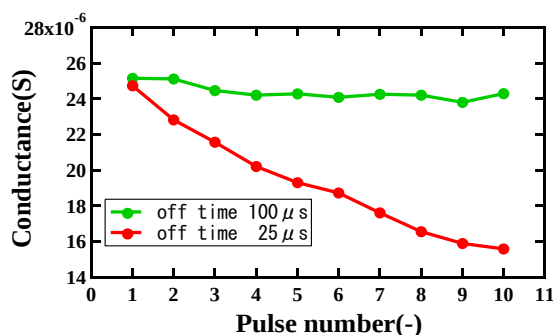


Fig.2 Voltage pulse characteristics

参考文献

- [1] Ryo Nakajima *et al* 2018 *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 06HD06
- [2] S. Shingubara *et al* 2022 *Jpn. J. Appl. Phys.* **61** SM1011

ブリッジ型 α -CaO 犠牲層を用いた酸化物薄膜の選択成長に関する検討Study of selective growth of oxide thin films using bridge structured α -CaO layer

金沢大理工 ○梶谷 亮介, 田口 聖也, 川江 健

College of Sci. and Eng., Kanazawa Univ.

R. Kajitani, S. Taguchi, and T. Kawae

E-mail: kaji85.riko@stu.kanazawa-u.ac.jp

【はじめに】

我々は潮解性を有するアモルファス CaO (α -CaO) 膜を犠牲層とした水リフトオフ (WLO) プロセスを提案し、配向制御した酸化物薄膜の選択成長・マイクロパターニング、およびデバイス構造の形成について報告してきた[1]。また、サブミクロンオーダーの金属薄膜を選択堆積するプロセス技術として、ブリッジ型レジスト構造を用いた Dolan 法が広く知られる[2]。

そこで今回、WLO 法によるサブミクロンオーダーの酸化物薄膜の選択成長を念頭に、ブリッジ型 α -CaO 犠牲層を用いた薄膜選択堆積に関する検討を行った。

【実験方法】

(100)Si 基板上にマスクレス露光機 (ネオアーク、DDB-701) のグレースケール露光を用いて、傾斜構造を有するレジストラインパターンを形成した (Fig.1 (a))。次に、PLD で α -CaO 膜を室温堆積した。その後、アセトン浸漬によるレジスト除去を行い、ブリッジ型の α -CaO 膜ラインパターンを形成した (Fig.1 (b))。作成したブリッジ型 α -CaO 膜ラインパターンに対し、PLD を用いて on-axis で Pt 薄膜を室温堆積した。最後に水浸漬による α -CaO 膜除去を行い、Pt 薄膜のラインパターンを形成した。なお、ここでは予備検証として Pt 薄膜を選択した。

【結果と考察】

Fig.1 (a) にレジストパターンの光学顕微鏡像、Fig.1 (b)にブリッジ型 α -CaO 膜の FE-SEM 像を示す。Si 基板上にレジストパターンのライン幅 (45 μ m) より狭い開口部 (20 μ m) を持つ、ブリッジ型 α -CaO 膜が形成されたことが分かる。Fig.1 (c)に作成された Pt 薄膜の光学顕微鏡像を示す。形成された Pt 薄膜のストリップラインについて、ブリッジ型 α -CaO 膜の開口部幅 (20 μ m) を数 μ m 程度上回る構造が確認された。これは、Pt 成膜時のプルームに含まれる、基板垂直方向以外からの入射成分によるものと推察される。今後は、PLD プルームの指向性を高める条件選択、開口部のサイズ・形状の最適化を踏まえた検討が望まれる。

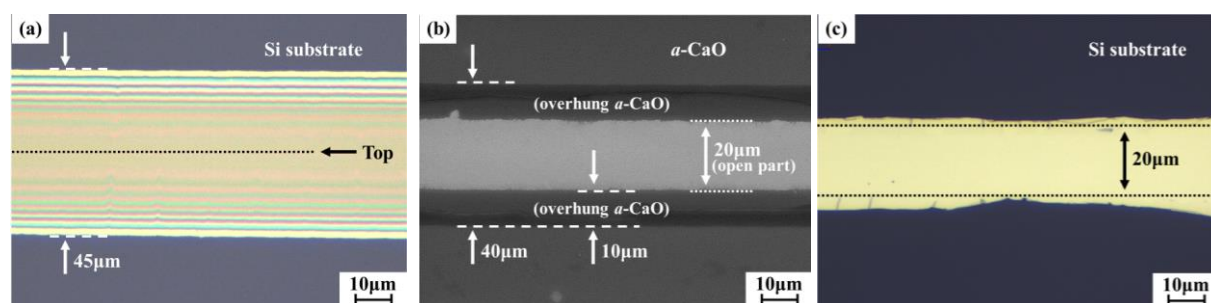


Fig.1 (a) Optical microscope image of photo-resist pattern, (b) FE-SEM image of bridge structured α -CaO layer, (c) optical microscope image of deposited Pt thin film.

[1] I. D. Antoro *et al.*, ECS J. Sol. State. Sci. and Tech., **10**, 083005 (2021).

[2] G. J. Dolan, Appl. Phys. Lett., **31**, 337-339 (1977).

均一沈殿・水熱法を用いたシュウ酸チタン塩からの酸化チタン ナノ粒子の合成：アナターゼ/ルチル相の制御

Synthesis of titanium oxide nano-powders from titanium oxalates by homogeneous
precipitation and hydrothermal methods: control of anatase/rutile phases

上智大理工¹, 日大理工², 東医歯大生材研³, 静岡大電研⁴

○(M2)梶原奨平¹, 板谷清司^{1,2}, 桑原英樹¹, 遠山岳史², 横井太史³, 佐々木 哲朗⁴, 黒江晴彦¹

Sophia Univ.¹, Nihon Univ.², Tokyo Medical and Dental Univ.³, Shizuoka Univ.⁴, [○]Shohei Kajiwara¹, Kiyoshi

Itatani^{1,2}, Hideki Kuwahara¹, Takeshi Toyama², Taishi Yokoi³, Tetsuo Sasaki⁴, Haruhiko Kuroe¹

E-mail: s-kajiwara-2i9@eagle.sophia.ac.jp

酸化チタン(TiO_2)の取る様々な結晶多形の一つであるアナターゼ相での強い光触媒効果が注目を集めている。この相を適量のルチル相と混合すると光触媒効果が更に強くなる。我々はチタン錯体溶液を出発材料として均一沈殿法と水熱法を組み合わせ、様々な結晶多形を持つ TiO_2 混合物を合成してきた。本発表では混合物内でのアナターゼとルチルの相存在比を制御するための諸条件について報告する。

シュウ酸チタンカリウム二水和物(Ti 源)に尿素(沈殿剤)と硝酸(pH 調整剤)を加えた出発材料を調製した。80°C、24 h の条件で均一沈殿処理を行った後、様々な条件(100~180°C、1 h)で水熱処理を行って加水分解を促進し、沈殿物を得た。この沈殿物とシリコン(内部標準物質)とを混合し、X 線回折・リートベルト解析を行い、試料内の非晶質成分の割合を求めた。Fig. 1(a) のように、水熱処理温度が増加すると非晶質成分が減少してアナターゼ相に変化した。また、160°C 以上ではルチル相が観測された。

沈殿物の赤外吸収スペクトルには水(3000 cm^{-1})や酸化チタン(1000 cm^{-1} 以下)に関わる物質固有の強い吸収が観測された。不純物(有機物、アンモニウムイオン、水酸化チタンクラスター)の吸収線も観測されたが、加熱処理(900°C、10 min)を行ったところ、これらの不純物に起因する吸収線は消失した。

様々な条件(200~900°C、10 min)で沈殿物を加熱すると、Fig. 1(b) に示すように、700°C 以下の加熱では非晶質相がアナターゼ相に結晶化することによってアナターゼ相の割合が増える一方、750°C 以上ではアナターゼ相がルチル相に転移してアナターゼ相の割合が減少した。以上の結果から、水熱処理と加熱処理の条件を最適化することによって、これらの相の割合を制御できることがわかった。

この研究の一部は生体医歯工学共同研究拠点の助成を受けたものである。

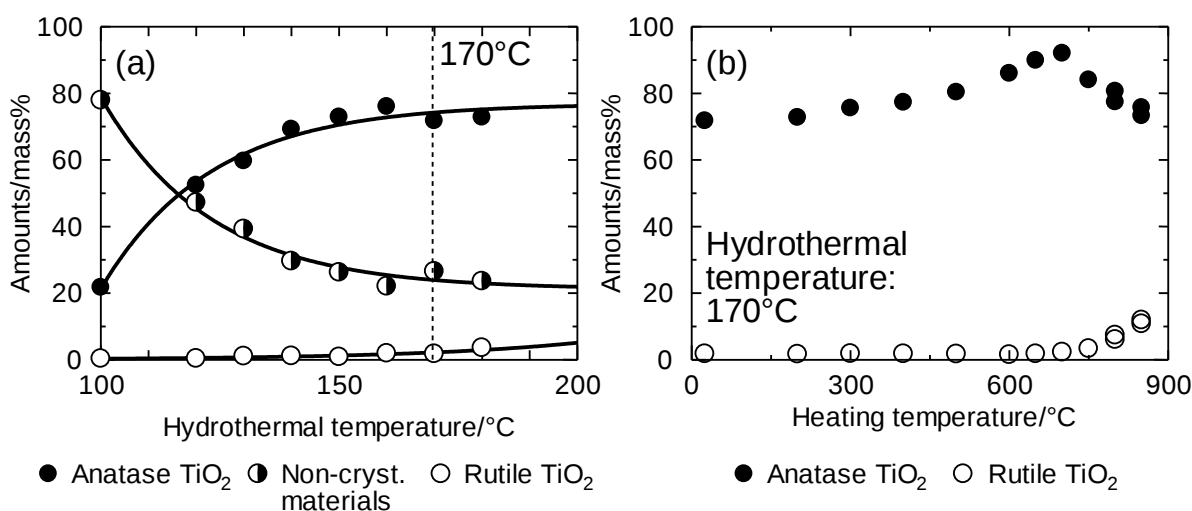


Fig.1 (a) Relative amounts of anatase/rutile TiO_2 and non-crystalline materials in the resulting powder as functions of the temperature for the hydrothermal treatment. The solid curves indicate the guides for the eye. (b) Relative amounts of anatase and rutile TiO_2 in the resulting powder (with the hydrothermal temperature of 170°C) as functions of the temperature for the heat treatment. The anatase and rutile TiO_2 amounts could be measured from the integrated intensities of X-ray diffraction from the anatase (101) and the rutile (110) planes, respectively.

熱処理による酸化チタンナノ粒子の電子状態

Effect of annealing process on electronic structure of titanium dioxide nanoparticles

千葉大院融合理工¹, (M1)中台 健太¹ 奥平 幸司¹

Graduate School of Science and Engineering, Chiba Univ. ¹,

Kenta Nakadai ¹ and Koji Okudaira ¹

E-mail: nakadai_0809@chiba-u.jp

二酸化チタン(TiO₂)は、有機薄膜太陽電池の活性層とエネルギーレベルのアライメントがよい事、化学安定性の高さ、薄膜作製の容易さなどから電子輸送層として利用されている。しかし、酸化物表面に出現する構造欠陥の一部は活性層の前駆体と化学・電氣的に反応し、太陽電池の性能を劣化させることが知られている。また、元素のドーピングや加熱処理により構造欠陥濃度、種類が変化することが報告されている。[1]このような性能劣化を防いで、良好な電子特性を達成するためには、欠陥がもたらす電子状態変化を明らかにする必要がある。本研究では、①加熱条件を変化させたときにもたらす構造変化②それによる価電子帯上端、伝導帯下端、及び内殻準位の変化との関連性について知見を得ることを目的としている。

試料作製は、ゾルゲル法を用いて作製した TiO₂ ナノ粒子を SiO₂ 基板にスピンキャストで製膜し、その後大気中 350°C, 450°C 又はアルゴン雰囲気中 350°C, 450°C にて二時間加熱処理して行った。XRD は、CuK α 線を光源として用いた。吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)は、放射光実験施設(フォトンファクトリー)BL11A にて全電子収量法で測定した。紫外光電子分光(UPS)は同施設 BL3B にて測定した。

図 1 に示す Ti L 端の NEXAFS スペクトルでは、t_{2g} 軌道、e_g 軌道由来のピークが確認できるが、大気中 500°C で加熱した TiO₂ は 400°C で加熱したものとは比べ、t_{2g} 軌道と e_g 軌道由来のピーク強度比が大きく変化し、さらに e_g 軌道由来のピークの形も変化している。これは TiO₂ の八面体構造の歪み、もしくは一部で Ti₂O₃ のような四面体配位が生じている可能性を示唆している。[2]

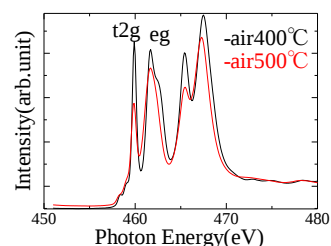


Fig.1 Ti L-edge NEXAFS spectra

of TiO₂

で伝導機構に最も深く関連する価電子帯上端部分が変化した。特にフェルミエネルギーに近い領域の状態密度が増大していることがわかる。アルゴン雰囲気中 450°C での加熱による試料表面の酸素欠損の発生に関連した欠陥準位の生成が考えられる。発表では XRD を用いた加熱による構造変化との関連性についても報告する。

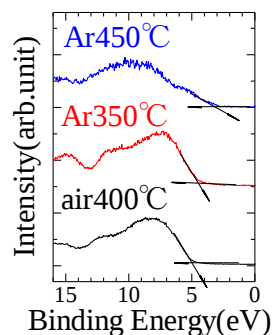


Fig.2 UPS spectra of TiO₂ at

$h\nu = 40\text{eV}$

参考文献

[1] R. Clayton Shallcross and N. R. Armstrong, J. Phys. Chem. C 2021, 125, 24011–24024

[2] T. Kubo and H. Nozoe, J. Vac. Soc. Jpn. 2000, 43, 7, 728-733

液相析出法による異種元素添加酸化チタン光触媒の合成 とメタン分解への応用

Elemental doping into TiO₂ photocatalyst via liquid phase deposition for decomposing methane

名古屋大応物¹, ケイミュー株式会社² °本田 光裕¹, 吉井 祐作¹, 岡山 誠史², 市川 洋¹

Nagoya Institute of Technology¹, KMEW Co., Ltd.², °Mitsuhiro Honda¹, Yusaku Yoshii¹,

Nobuchika Okayama², Yo Ichikawa¹

E-mail: honda.mitsuhiro@nitech.ac.jp

光触媒は、光吸収により空気や水の浄化・脱臭・抗菌や殺菌効果を示し、この作用は光触媒効果と呼ばれる。光触媒効果は、光吸収により生じる励起電子と正孔に起因することから、吸収できる光子数を増加させる、または励起電子・正孔のエネルギー失活を低減することができれば、光触媒効果を高効率化できる。¹⁾本研究では、低エネルギーかつ環境負荷が少ないプロセスである液相析出法(LPD)²⁾により、金属イオンを添加した酸化チタンナノ粒子を形成し、そのメタン分解に対する光触媒活性を検証した。

LPD 法により、ガラス基板上に元素添加酸化チタン膜を合成した。³⁾元素添加のために、銅、コバルト、鉄、ニッケルといった金属塩(0.1~10 mM)を使用し、恒温器を用いて 70℃で3時間、合成反応を進行させた。キセノンランプ (MAX303・朝日分光) の光 (波長: (360±10) nm) を各試料に照射して光触媒反応を誘起し、メタンガス濃度の変化をガスクロマトグラフィーにより観察した。

図1に、ガラス基板上に成膜された銅添加酸化チタン膜のSEM像とEPMAによる銅のマッピング画像を示す。LPD法によって合成される膜に見られる典型的な板状の構造が、元素添加酸化チタンにおいても同様に観察され、添加した銅は、板状の構造において均一に分布することが確認された。図2に、光照射によるメタンガス濃度の変化量を示す。LPD法により合成された膜、及び光触媒外壁材 光セラ(ケイミュー株)に使用されている光触媒(アナターゼ酸化チタン)において、光照射によるメタン濃度の減少が見られた。銅添加濃度によりメタン分解活性が変化することが判明し、0.1 mMで最大となることを見出された。

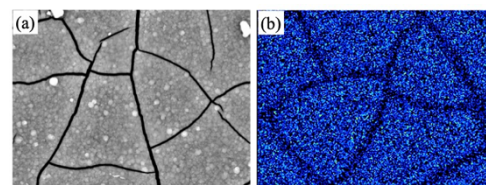
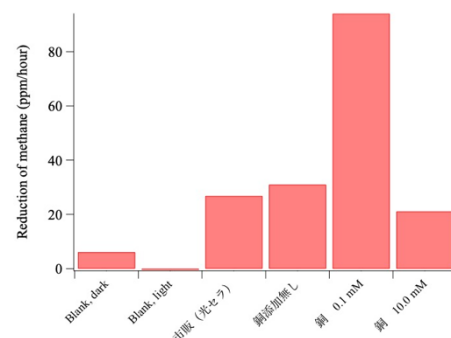


Fig. 1 (a) SEM image and (b) EPMA mapping of a Cu-doped TiO₂ film (10 mM)



参考文献: 1) A. M. Alotaibi et al., ACS Appl. Matter. Interfaces, 12, 15348 (2020), 2) 出来成人、水畑穰、日本結晶成長学会誌、Vol. 33, No3. (2006), 3) M. Honda et al., Materials, 16(2), 639 (2023)

室温成膜した CeO_2 下地層付き TiO_2 スパッタ薄膜の光触媒特性

Photocatalytic properties of TiO_2 sputter thin films with CeO_2 underlayer deposited at room temperature

デクセリアルズ株式会社¹ ○若生仁志¹

Dexerials Corp.¹, ○Hitoshi Wako¹

E-mail: Hitoshi.Wako@dexerials.com

近年の抗菌意識の高まりに対して、我々は光触媒性能を有する TiO_2 をスパッタリングにて成膜した抗菌フィルムを提供すべく開発を行っている。プラスチックフィルム上に成膜する際には基板温度を室温に保つ必要があるが、その温度では TiO_2 はほとんど結晶化せず光触媒性能も低い。そこで、 CeO_2 を下地層として形成しその上に TiO_2 を形成して結晶性の向上、および光触媒性能の向上を試みた。

ガラス基板上に TiO_2 を 150nm 成膜したものと、あらかじめガラス基板上に CeO_2 を 50nm 成膜したのちに TiO_2 を 150nm 成膜したものの X 線回折結果を Fig. 2 に示す。 TiO_2 のみの場合は 25.2° 付近にわずかながら TiO_2 由来にピークが確認できるのに対して、 CeO_2 下地を有する場合には、 CeO_2 由来のピークとともに TiO_2 のピークが明瞭に確認でき、 CeO_2 下地により TiO_2 の結晶性が向上していることを示唆している。

光触媒性能を評価するためにそれぞれのサンプルにオレイン酸をコートしたのちキセノン光を照射して光触媒の作用により分解されるかを水の接触角にて評価した。オレイン酸を塗布後、キセノン光を照射しつつ 30 分おきにサンプルの接触角を測定した。基板に用いたガラスの場合は、接触角は徐々に上がっていき、表面が清浄になることはなかった。 TiO_2 の場合は照射後 270 分以降に接触角が低下し始めるのに対して CeO_2 下地を有する場合は 150 分で接触角が低下し始め 10° 以下まで接触角が低下しており CeO_2 下地により光触媒性能が向上していること示している。

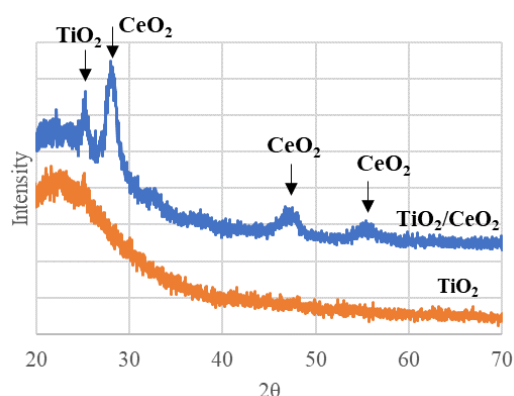


Fig. 2 XRD patterns of a titanium(IV) oxide film and a titanium(IV) oxide deposited onto a cerium(IV) oxide under layer

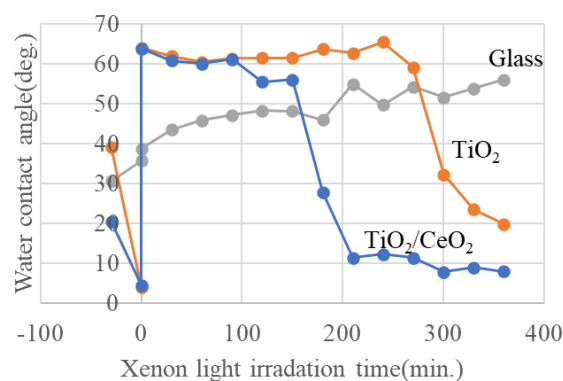


Fig. 1 Time dependence of the water contact angle when each sample is coated with oleic acid and irradiated with xenon light(4.0mW/cm²@365nm).

ゾルゲル法より作製した Nitrogen(窒素) ドープ酸化亜鉛の電子状態

Electronic structure of nitrogen-doped zinc oxide prepared by sol-gel method

千葉大院融合理工¹ ○(M1)本廣 慎太郎¹ 奥平 幸司¹

Graduate School of Science and Engineering, Chiba Univ.¹, Shintaro Motohiro^{○1}, Koji Okudaira¹

E-mail: motoshin8787@chiba-u.jp

1. 序論

酸化亜鉛(ZnO)を電子輸送層として用いて、有機薄膜太陽電池の高効率化を達成するためには、ドーピング等により、発電層の電子構造にあわせた電子輸送層の電子構造の改変が重要である。特に、効率的な p 型ドーピングを実現するために、ZnO の構成原子である酸素(O)原子のイオン半径に近い窒素(N)原子は、有望なアクセプタドーパントとみなされてきた。N ドープ p 型 ZnO 薄膜の作製にはゾルゲル法を用いることで、装置コストの低減、処理温度の低減、基板選択の自由度などの利点を得ることができる。しかしながら、ゾルゲル法から安定して N ドープ ZnO を製膜する報告は少ない。そのため本研究ではゾルゲル法をベースにして作製した N ドープ ZnO ゲルから製膜するのではなく、一度粉末を経由してから適切な溶媒に溶解しスピンコートを行うことを提案する。その際の使用する溶媒の極性によってドーピングの効率だけでなく、N 原子とその周りの原子との結合状態が影響を受けるのではないかと考えた。そこで、溶媒ごとの N 原子周りの結合状態、またそれに伴う電子状態の変化を探ることを目的とした。

2. 実験

ゾルゲル法を用いて、N:ZnO の粉末を合成した。[1]、合成した粉末の水（極性溶媒）、トルエン（非極性溶媒）溶液を作製して、ITO 基板の上にスピンコートした。さらに作製した薄膜に大気中 150℃加熱処理を行った。吸収端軟 X 線吸収微細構造(NEXAFS)は、放射光実験施設(フォトンファクトリー)の BL7A にて全電子収量法で測定した。また、同施設の BL3B にて紫外光電子分光法 (UPS) を測定した。

3. 結果と考察

Figure 1(a)に示した N K-edge NEXAFS において、N をドープした ZnO (N:ZnO) において、400eV 付近に吸収ピークが顕著にあらわれている。本吸収は N 1s から N-Zn 結合の $2p\pi^*$ への遷移と帰属される。[2] さらにその吸収強度は、トルエンを溶媒とした場合の N:ZnO の方が強い。こ

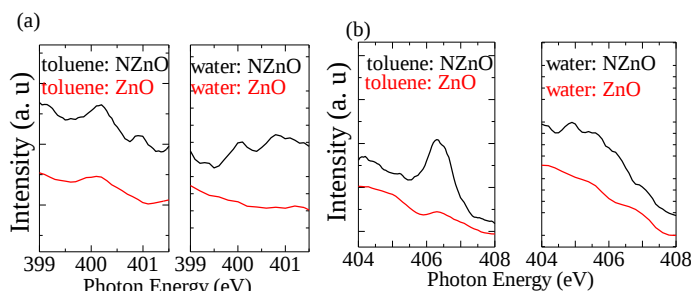


Fig1. NEXAFS N K-edge (a)N-Zn: the 1s to $2p\pi^*$ transition (b)N-O: 1s to $3p\pi^*$ transition

このことから、トルエンのような非極性溶媒を用いた方が、N が Zn と結合をした状態で効率よく導入されて(ドーピングされて)いると考えられる。N 原子より O 原子の方が、電気陰性度が高いことから、Zn-O 結合より Zn-N 結合の極性が減少していることが考えられ、非極性溶媒のトルエンの溶液中で水と比較して Zn-N 結合がより多く含まれる N:ZnO が溶媒中に分散している可能性がある。Figure 1(b)よりトルエンを用いた場合の N:ZnO でのみ 406.5eV 付近に非常に強い吸収ピークがあらわれている。同じ hv に N-O 結合の $3\pi^*$ への遷移由来の吸収が表れていることから、[2] これは非極性溶媒であるトルエンを使用することで N:ZnO 中で N が O で π 型の結合を形成している可能性を示唆している。

参考文献：

- [1]J. J. Macias-Sanchez *et al.* Photochem. Photobiol. Sci. 14, 536 (2015).
- [2] C. W. Zou, X. D. Yan, J. Han, *et al.* Appl. Phys. Lett. 94, 171903 (2009)

高周波マグネトロンスパッタリング法による薄膜太陽電池用 Cu_2O 薄膜の作成Preparation of Cu_2O thin film for thin film solar cells by r.f.magnetron sputtering method

金沢工大 ○ (M1)石田 竜也、木村 京介、宮田 俊弘

KIT OEDS R&D Center.¹, [○]Tatsuya Ishida¹, Kyosuke Kimura, and Toshihiro Miyata

E-mail: tmiyata@neputune.kanazaw-it.a.jo

【はじめに】本研究室においては、これまでに銅板を熱酸化して作製した亜酸化銅(Cu_2O)シートを採用するヘテロ結合太陽電池を作成し、高効率を実現しており、 Cu_2O が安価で高効率を実現可能な太陽電池用半導体材料であることを報告しているが¹⁾、近年、太陽電池の高効率化のアプローチとしてタンデム型太陽電池が注目されている。今回、 Cu_2O ヘテロ接合薄膜太陽電池をトップセル、Si 系太陽電池をボトムセルに採用するタンデム型太陽電池の実現を目的として、その第一段階として高周波マグネトロンスパッタ法により Cu_2O 薄膜を作成し、その成膜条件と薄膜の結晶学的特性との関係について検討したので報告する。

【実験方法】今回、下部透明電極としては Sn 添加 In_2O_3 (ITO)、F 添加 SnO_2 (FTO) または、Al 添加 ZnO (AZO) を採用し、各種透明導電膜を形成したガラス基板上にターゲット-基板間距離 (T-S):約 40[mm]、成膜電力: rf-50[W]、スパッタ時間を 180[min]、スパッタガス圧: $\text{Ar}+\text{H}_2=0.6\text{Pa}$ (H_2 含有量 0-9%)の条件下で Cu_2O 薄膜を成膜した。また、作製した Cu_2O 薄膜上に AZO を成膜しヘテロ結合 Cu_2O 薄膜太陽電池を作製した。作製した Cu_2O 薄膜の結晶学的特性は X 線回析 (XRD) 法を用いて評価を行った。 Cu_2O 薄膜太陽電池の電気的特性及び光電変換特性は、太陽光シミュレータを用いて AM1.5G 照射下、素子温度室温にて評価した。

【結果・考察】一例として、Fig.1 に、透明導電膜である ITO、AZO、FTO 薄膜をそれぞれ形成したガラス基板上に、成膜した Cu_2O 薄膜の X 線回析プロファイルを示す。図面に示すように FTO 上に形成した Cu_2O 薄膜では、ITO、AZO と比べ(200)に強く配向し結晶性に優れた Cu_2O 薄膜を形成できた。

次に優れた結晶性を有する Cu_2O 薄膜を形成できる透明下部電極を FTO 薄膜とし、スパッタガス中の水素ガス分圧を 0-9%まで変化させ、その影響について検討した。 Cu_2O 薄膜の結晶学的特性はスパッタガス中の水素ガス分圧に強く依存し、スパッタガス中の水素ガス分圧が 0%

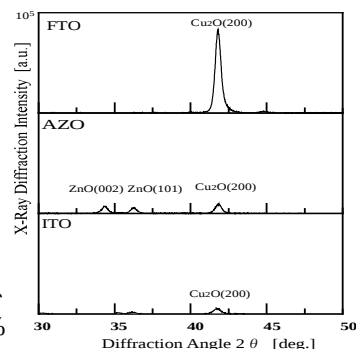


Fig.1 XRD patterns for Cu_2O thin films prepared on various transparent conducting bottom electrode.

で形成された薄膜は、 $\text{CuO}(002)$ 面、水素ガス分圧が 9%で形成された薄膜は $\text{Cu}(111)$ 面、スパッタガス中の水素ガス分圧が 2.5%-7%で形成した薄膜では、 Cu_2O (200)面からの回析ピークが観測された。特に水素ガス分圧 5%で形成された薄膜は、水素ガス分圧 2.5%と 7%で形成した薄膜よりも(200)面に強く配向し優れた結晶性を有する Cu_2O 薄膜を形成できた。一方、7%以上の水素分圧では還元反応が進みすぎた影響で Cu_2O の結晶性が低下したと考えられる。

FTO 透明導電膜上にスパッタガス中の水素分圧を 0-9%に変化させて作製した Cu_2O 薄膜を採用するヘテロ結合太陽電池を作製し、その時の光起電力特性について検討した。一例として、Fig.2 に水素ガス分圧 5%の条件下で成膜した Cu_2O 薄膜を用いた太陽電池の IV 特性と光起電力特性を示す。同図に示すように、不十分ではあるが、整流性が観測された。また、光起電力をわずかに観測することができた。高周波マグネトロンスパッタリング法により作成した Cu_2O 薄膜を透明導電膜で挟んだ透過型セルにおいてはじめて光起電力が実現できた。

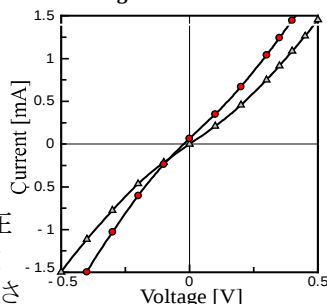


Fig.2 I-V characteristic for AZO/ Cu_2O /FTO thin film solar cell.

【おわりに】透明導電膜 FTO 上にスパッタガス中の水素ガス分圧を 5%で成膜することで、 $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ 面に強く配向した優れた結晶性を有する Cu_2O 薄膜を実現でき、透明導電膜で挟んだ透過型セルにおいて光起電力を実現できた。

[1]南内嗣、宮田俊弘：酸化物半導体を用いた高効率太陽電池、応用物理 86 巻 8 号 p677-679、2017

スピンスプレー法で作製した PET 基板上 Cu_2O 膜に原料溶液濃度が与える影響

Effects of Source Solution of Cu_2O Films on
the Polyethylene Terephthalate Substrates Sythesized Using Spin-Spray Process

防大材料, [○](M2)高廣 徹, 宮崎 尚, 北原 功一, 岡本 庸一

NDA MSE, Toru Takahiro, Hisashi Miyazaki, Koichi Kitahara, and Yoichi Okamoto

E-mail: em61022@nda.ac.jp

1. はじめに

我々はこれまで、低温かつ大気圧で製膜可能な堆積プロセスであるスピンスプレー法 (図 1) を用いて、 Cu_2O をガラス基板や銅張積基板上に製膜し、ヒーター温度が構造へ与える影響について報告した[1, 2]。ポリエチレンテレフタレート (PET) はフレキシブルで、大量生産が可能なため、様々な場所への応用が期待される。そこで、本研究では、低温で製膜可能なスピンスプレー法を用いて、PET 基板上に Cu_2O 膜を作製し、原料溶液および反応溶液の溶質の濃度が作製した試料の特性へ与える影響を調べた。

2. 実験方法

スピンスプレー法は、金属イオンを含む原料溶液と、酸化剤などを含む反応溶液を用意し、それぞれ別のスプレー口から回転加熱テーブルの上に噴霧し、膜を合成する方法である。原料溶液には、純水に硫酸銅 5 水和物と L(+)-アスコルビン酸を溶解したものを、反応溶液には、水酸化ナトリウムと酒石酸ナトリウム 2 水和物を溶解したものをを用いた。基板には親水性向上のため大気圧プラズマ処理を施した PET 基板を用いた。キャリアガスは窒素、テーブル回転数は 100 rpm、噴霧量は 50 mL/min、スプレー時間は 5 min、ヒーター温度は 393 K とした。スプレー後、テーブル回転数およびヒーター温度を保持して、試料を 10 min 乾燥させた。作製した試料は、XRD、SEM、EDX、分光反射率および透過率測定を用いて評価した。

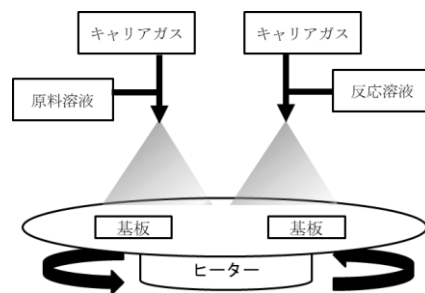


図 1. スピンスプレー装置の概略図

3. 結果および考察

図 2 にアスコルビン酸濃度を変化させて作製した試料の XRD パターンを示す。アスコルビン酸濃度が 6 mmol/L から 200 mmol/L の範囲で 36.6° に Cu_2O の 111 反射、 42.5° に 200 反射に起因するピークが確認された。これらの原料溶液の pH を試験紙を用いて測定したところいずれも pH の範囲が 3~4.5 程度であった一方で、ピークが確認できなかった原料溶液のアスコルビン酸濃度が 0.5 mmol/L のものは pH が 5 程度、500 mmol/L は pH が 2 程度であった。アスコルビン酸の還元能力は pH の範囲が 3.0~4.0 の弱酸性下で最も高いことが報告されているため^[3]、これが原因であると考えられる。

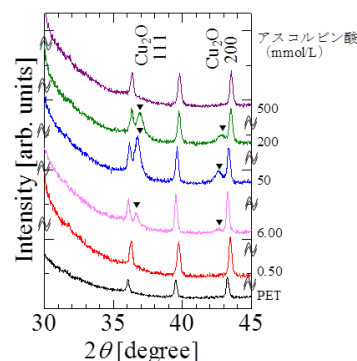


図 2. アスコルビン酸濃度を変化させた試料の XRD パターン

[1]高廣徹 他, 多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会, PS16 (2022).

[2]高廣徹 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 16P-PA08-18 (2023).

[3]石井謙二 他, 栄養学会誌, Vol. 48, No. 4, pp. 149-156, (1990).

Ca(OH)₂ を添加したグラファイト状窒化炭素の光触媒性能改善

Photocatalytic Performance in Graphitic Carbon Nitride Improved by Ca(OH)₂ Doping

同志社大理工, [○](M1)青木 瑞稀, 栗田 雄平, 大谷 直毅

Doshisha Univ., [○]Mizuki Aoki, Yuhei Kurita, and Naoki Otani

Email: ctwj0303@mail4.doshisha.ac.jp

1.はじめに

光触媒は、光を照射することによって触媒として機能を発生する物質である。従来光触媒として使用されてきた酸化チタン(TiO₂)は紫外光でしか活性せず、可視光では機能しない。それに対し、グラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)は 450nm 以下の可視光でも活性する光触媒として注目が集まっている。しかし、g-C₃N₄ 単体では比表面積の小ささや励起電子-正孔対の再結合率の高さに起因する光触媒活性の低さが課題となっており、実用化には至っていない。本研究では焼成により Ca(OH)₂ を g-C₃N₄ に添加し光触媒性能の改善を狙いとしている。

2.実験方法

g-C₃N₄ は尿素を焼成することによって合成できる[1]。本研究では尿素焼成により作製した g-C₃N₄ に対して Ca(OH)₂ の割合を 3, 4, 5wt%と変化した混合物を焼成して光触媒材料を合成した。反応系内に酸素が存在しない場合、光触媒の活性により水分子が還元されて水素を生成する。この反応を利用し、作製した試料に対してガスクロマトグラフを用いて水素生成量の調査を行い、性能評価を行った。また、PL、FTIR、XRD、SEM を行い発光特性の変化による再結合度の違い、構造変化も調査した。

3.実験結果と考察

Fig.1 に各試料の水素生成量比較を示す。Ca(OH)₂ を g-C₃N₄ に添加することで、水素生成量が増加することを確認できた。これは、Ca(OH)₂ を添加することで、g-C₃N₄ のバンドギャップ構造が変化したと考えられる。Fig.2 に各試料の PL スペクトルを示す。PL 強度は電子正孔対の再結合度を意味し、光触媒は電子正孔再結合度が低いほど活性が高くなるため水素生成量との結果の裏付けとなる[2]。以上の結果から、g-C₃N₄ に Ca(OH)₂ を添加することで、g-C₃N₄ の光触媒性能が改善されたと言える。今後は、焼成条件等を変更していくことでさらなる性能の向上が期待できる。なお、FTIR、XRD、SEM などのデータの詳細は当日学会にて報告する。

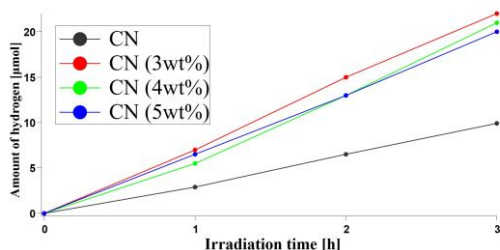


Fig.1 Amount of hydrogen

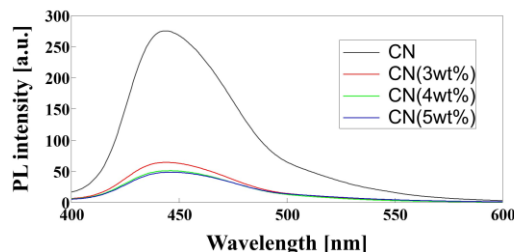


Fig.2 PL spectra of CN samples.

[1] K. Mizuno, Y. Kurita, M. Aoki, and N. Ohtani, Mol. Cryst. Liq. Cryst.

DOI: 10.1080/15421406.2023.221600 (2023).

[2] D. Baranowska, et al. , Mater. Res. Bulletin, 146, 111608(2022).