

パルスレーザーアブレーション過程での TiO_2 ナノ結晶の網目構造凝集体形成とその光吸収特性

Web-structured agglomeration in TiO_2 nanocrystallite formation by pulsed laser ablation and its optical absorption

甲南大理工¹, 阿南高専², [○]若宮 千司¹, 梅津 郁朗¹, 杉村 陽¹, 吉田 岳人²

Dept. of Phys., Konan Univ.¹, Anan Nat. Coll. of Tech.²

[○]Katsushi Wakamiya¹, Ikurou Umezumi¹, Akira Sugimura¹ and Takehito Yoshida²

Email : m1321009@center.konan-u.ac.jp

I. はじめに

光触媒粒子をナノ化すると、比表面積が向上することで活性化が期待できる。我々は、Niを100～166Paの酸素ガス中でパルスレーザーアブレーション(PLA)すると自己組織的成長によって比表面積の大きな網目状構造が発現することを報告している(図1)¹⁾。そこで、本研究では TiO_2 においても同様な網目構造の発現を期待し、酸素ガス中で TiO_2 のパルスレーザーアブレーション法を行った。しかし、太陽光を利用した光触媒を目指した際にはナノ結晶化することで、量子サイズ効果によりバンドギャップエネルギー(E_g)が大きくなり、利用できる波長域は減少するという問題が懸念される。そこで、 E_g を評価することが重要である。

II. 実験

雰囲気ガスに酸素を用いて、67～530Paの領域でガス圧を変化させ、 TiO_2 ターゲットのPLAを行った。堆積させたナノ結晶凝集体は、X線回折(XRD)、SEM、透過吸収分光測定により評価した。

III. 結果および考察

XRDによる結晶構造の評価により、ガス圧67, 100, 133Paの試料はアナターゼ、266Paはルチルの結晶構造を示した。SEMでの表面構造の観察より266Pa以下では、ナノ粒子の空間数密度が高く、266～465Paのガス圧で網目状構造に近い構造が発現している(図2)。さらにガス圧を上げると網目構造に近い構造は発現しなくなる。透過率から光学密度(ad)を求め、光子エネルギー3.5eVでの ad をグラフにすると、ガス圧が高くなるにつれ、 ad が小さくなっていく(図3)。これは、ガス圧が高くなるにつれ、網目構造化することにより、ナノ粒子の空間数密度が小さくなっていくからだと考えられる。また、バルク TiO_2 は、間接遷移型半導体であるので、 $(ad)^{1/2}$ とエネルギーの関係より E_g を見積もると2.0～2.5eVとバルクの文献値²⁾よりもかなり小さな値になってしまう。そこで直接遷移型を仮定し、 $(ad)^2$ とエネルギーの関係(図4)から E_g を見積もったところ、3.2～3.5eVと比較的バルクの文献値²⁾に近い値となった。これは、バルク TiO_2 は間接遷移型だと言われているが、ナノ結晶化により、直接遷移型の光吸収が顕著に現れたと考えられる。直接遷移型としての E_g は、アナターゼ型よりもルチル型の方が小さく、この傾向はバルクと同様である(図3)。

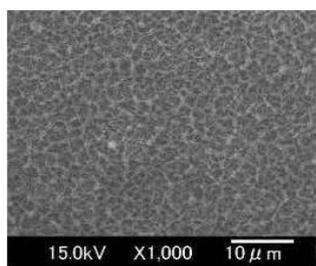


図1: NiO ナノ結晶の表面 SEM 像

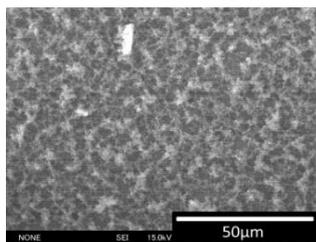


図2: TiO_2 ナノ結晶の表面 SEM 像

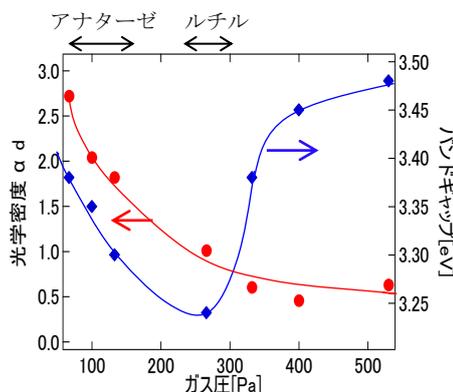


図3: 光学密度(ad)とバンドギャップ(E_g)の酸素ガス圧依存性

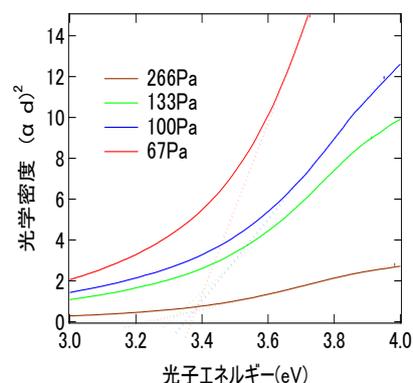


図4: 光学密度(ad)²の光子エネルギー依存性

参考文献

- 1) 吉田他, 第60回応用物理学関係連合講演予稿集, p. 04-249
- 2) H. Tang, et al : J. Appl. Phys. 75, 2042 (1994).