

$\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の半導体光電極評価Characterization of Semiconductor-Photoelectrodes Based on  $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films東工大院理工<sup>1</sup>, JST-ALCA<sup>2</sup>, 元素戦略<sup>3</sup>増子 尚徳<sup>1</sup>, 宋 浚太<sup>1</sup>, 岩崎 孝之<sup>1</sup>, 波多野 睦子<sup>1</sup>, 大島 孝仁<sup>1</sup>, 大友 明<sup>1,2,3</sup>Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Tech.<sup>1</sup>, JST-ALCA<sup>2</sup>, TIES and MCES<sup>3</sup>,Hisanori Mashiko<sup>1</sup>, Jun Tae Song<sup>1</sup>, Takayuki Iwasaki<sup>1</sup>, Mutsuko Hatano<sup>1</sup>, Takayoshi Oshima<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1,2,3</sup>

E-mail: mashiko.h.aa@m.titech.ac.jp

【はじめに】半導体光電極を用いた太陽光の化学エネルギーへの変換は、人工光合成の観点から注目されている。我々は $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混晶が母物質よりも狭帯化したバンドギャップを有することを見出し、その可視光吸収型光電極材料としての可能性を示した[1]。今回、 $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混晶の半導体光電極特性を評価したので報告する。

【実験】400°C に加熱した $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に Pt を約 80 nm 真空蒸着し、その上にパルスレーザ堆積法により、成長温度 500°C、酸素分圧 1.0 mTorr で $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜( $x = 0, 0.25$ )を約 60 nm 成長させた。反射高速電子線回折(RHEED)により表面状態を、X 線回折(XRD)により結晶構造を評価した。光電極特性は $\alpha$ -(Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を作用極、Pt を対極とし、0.1 M NaOH (pH = 13)水溶液中でサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した。光源には Xe ランプを使用した。

【結果】Fig. 1 に示すストリーク状の RHEED パターンから、Pt と $\alpha$ -(Cr<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜は、高い表面平坦性と結晶性を有していることが示唆された。また XRD パターンから、各層の面直方向の配向関係が $\alpha$ -(Cr<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)//Pt(111)// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)のみであることが分かった。同様の結果は、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合でも得られた。これらの積層構造を有する半導体光電極試料に対して、暗時と光照射時に取得した CV 曲線を Fig. 2 に示す。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では既報とほぼ同じ特性を得た[2]。 $\alpha$ -(Cr<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では光電流の立ち上りが高電位側にシフトした。これは、電極表面のポテンシャルシフトに対応し、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べてキャリアの移動度端が高エネルギー側に移動した結果と考えられる。発表では光電流の分光感度特性についても議論する。

【謝辞】CV 評価法では東大物性研リップマー ミック准教授にご協力いただきました。本研究は文部科学省博士課程教育リーディングプログラム「環境エネルギー協創教育院」の支援を受けました。深く感謝申し上げます。

[1] H. Mashiko, T. Oshima, and A. Ohtomo, Appl. Phys. Lett. **99**, 241904 (2011).

[2] A. Kay, I. Cesar, and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. **128**, 15714 (2006).

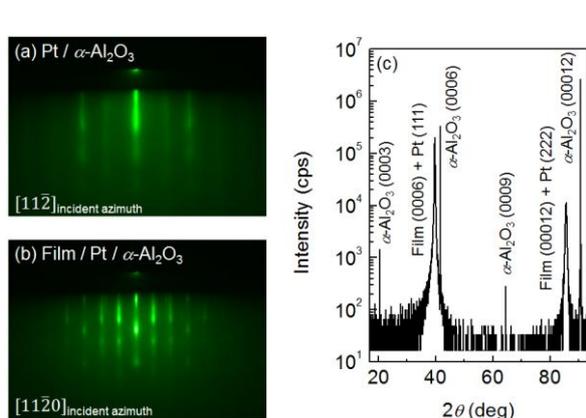


Fig. 1. RHEED patterns of (a) Pt bottom electrode and (b)  $\alpha$ -(Cr<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on the electrode. (c) XRD pattern of the  $\alpha$ -(Cr<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt layer.

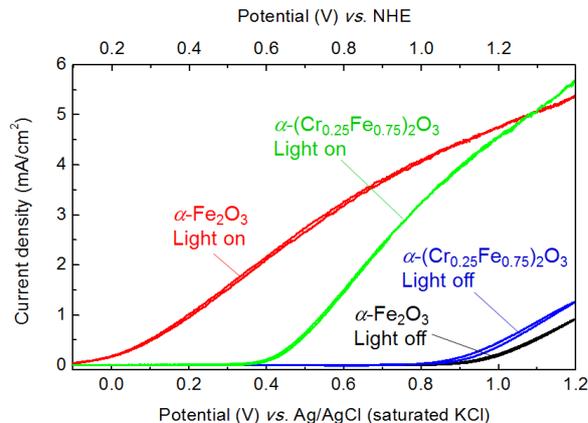


Fig. 2. Cyclic voltammograms of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -(Cr<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor electrodes in the dark and under Xe lamp light illumination.