

欠陥量を低減した Rh:SrTiO₃ 薄膜における可逆的な Rh の価数制御

Reversible Rh valence change in optimized Rh:SrTiO₃ thin films

東大物性研¹、JST さきがけ²、[○]細川喜久¹、高橋竜太^{1,2}、リップマーミック¹

Univ. of Tokyo, ISSP¹, JST PRESTO²

Yoshihisa Hosokawa¹, Ryota Takahashi^{1,2}, Mikk Lippmaa¹

E-mail: y.hosokawa@issp.u-tokyo.ac.jp

[背景] 光触媒による水分解反応は太陽光の照射と水から水素を生成することが可能な方法として期待されている中、Rh ドープ SrTiO₃ (Rh:STO) は可視光に応答する光カソード材料として注目を浴びている。我々は成膜時の酸素圧を変えることによって Rh³⁺:STO(10⁻⁶Torr) と Rh⁴⁺:STO(100mTorr) 薄膜を作り分け、Rh³⁺:STO 薄膜の方が高い光触媒活性を示すことを報告してきた[1]。しかし、Rh³⁺:STO 薄膜は格子欠陥を多く含むため、光キャリアが再結合しやすく、触媒活性が低くなってしまう原因にもなっている。本研究では、格子欠陥の低減を目標に、成膜プロセスを最適化し、格子欠陥を低減した Rh³⁺:STO 薄膜を合成するプロセスを開発した。

[実験・結果] パルスレーザー堆積法で Rh⁴⁺:STO 薄膜を 700℃、100mTorr の条件で作製した。レーザーエネルギー密度を精密に最適化した条件で Rh⁴⁺:STO 薄膜を堆積した。この薄膜を真空中 800℃でアニールすると Rh³⁺:STO に還元する。図 1 にその XRD パターンを示す。700℃、10⁻⁶Torr で成膜された欠陥量の多い薄膜では基板と薄膜のピークが分離しているのに対し(a)、真空アニールによって得られた薄膜では欠陥量の低減に伴い基板と薄膜の格子定数が一致する薄膜となった(b)。さらに大気中でアニールすると Rh⁴⁺:STO 薄膜に酸化されることもわかった。図 2 には成膜後の Rh⁴⁺:STO 薄膜(A)、真空中で還元することで得られた Rh³⁺:STO 薄膜(B)、そして大気中でアニールして酸化された Rh⁴⁺:STO (C) の透過測定の結果を示す。アニールによって Rh の価数を可逆的に制御できることに成功した。欠陥の多い Rh:STO 薄膜では可逆的に Rh の価数を制御することはできず、薄膜中の欠陥構造の低減が重要であることがわかった。

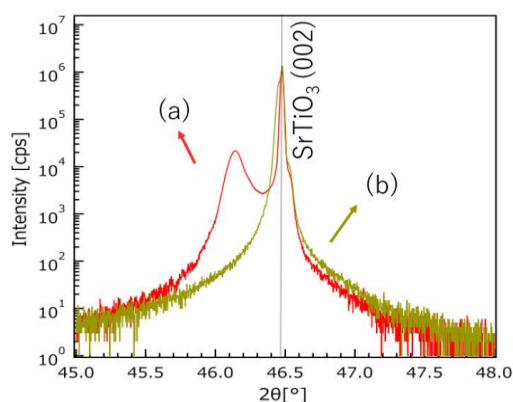


図 1. (a) 欠陥量の多い Rh³⁺:STO 薄膜と (b) 最適化された Rh³⁺:STO 薄膜の XRD パターン

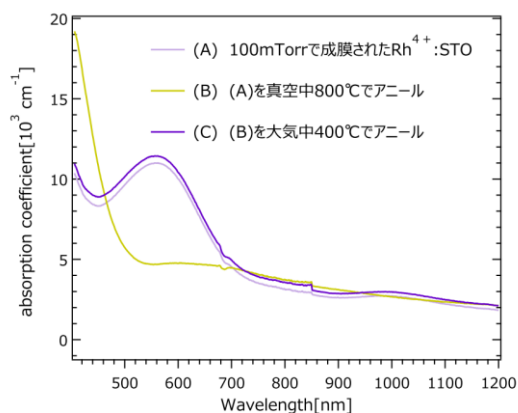


図 2. 成膜条件とアニールによって価数を制御された Rh:SrTiO₃ 薄膜の吸光係数

[1] S. Kawasaki et al., *Appl. Phys. Lett.* **101**, 033910(2010)