TiO2 光触媒薄膜の作製 と電子物性の制御

物質工学講座

1010033 児玉玲

目次

1) 序論

光触媒とは TiO₂光触媒の原理 TiO₂の構造と性質 これまでの研究

- 2) 実験目的
- 3) 実験内容

TiO₂薄膜の作製

TiO₂とFeの交互蒸着による薄膜の作製

4) 実験結果と考察

結晶構造の評価 電子物性の評価 比抵抗の測定

- 5) 結論
- 6) 参考文献
- 7) 謝辞

1) 序論

光触媒とは

近年、河川や湖沼などへの化学物質の流入や土壌汚濁による水源の汚染、化 石燃料の大量消費による大気汚染など、地球規模での環境汚染が深刻な問題 となっている。身近なところでは悪臭、カビ、菌などによる住環境の汚染も 深刻な社会問題となっている。

そのような中で環境浄化材料として光触媒が注目されている。光触媒とは、 太陽などの光を受けてエネルギーの高い状態になり、それを有害物質などの 対象物質に与えて分解や無害化する機能を持った触媒のことである。

Ti0, 光触媒の原理

光触媒の作用原理は半導体機構に基づくといわれている。半導体にそのバン ドギャップ以上のエネルギーをもつ波長の光を照射すると、荷電子帯の電子 がその光エネルギーを吸収し、励起され、伝導帯に移動し、半導体内部に電 子・正孔対が発生する。

TiO₂の光触媒機構は、図 1 に示したように、アナターゼ型では 380nm、ルチ ル型では 400nm 以下の波長域にある紫外線を照射すると、TiO₂の光触媒に生 じた電子と正孔は表面部に移動して、電子による還元反応と正孔による酸化 反応のいずれもが進行する。TiO₂の光触媒の特徴として、正孔が直接酸化反 応に関与する場合もあるが、正孔が結晶表面の水分や OH 基と反応して生じ る、・OH(ヒドロキシラジカル)が酸化反応に関わることが多い。一方の電子 は TiO₂の表面に存在する酸素を還元して、O₂-(スーパーオキシドイオン)を生 成し、水分と反応して過酸化水素経てさらに・OH が生じるといわれている。 この・OH はオゾンより強い酸化力を示し、あらゆる有機物のチェーンを切断 したり、酸化、分解により炭素や水に変化させる。

3



図1 TiO2の光触媒機構

TiO2 の構造と性質

TiO₂の構造図と主な性質を図 2 に示す。TiO₂は主にアナターゼ型とルチル型 に分けられる。バンドギャップはアナターゼ型が 388nm、ルチル型が 413nm で、これをエネルギーに換算するとそれぞれ 3.2eV、3.0eV である。



● 0原子	0-00	
	アナターゼ型	ルチル型
結晶系	正方晶系	正方晶系
格子常数 a	3.78	4.58
格子常数 c	9.49	2.95
比重	3.9	4.2
屈折率	2.52	2.71
硬度	5.5~6.0	6.0~7.0
誘電率	31	114
融点	高温でルチル型へ転移	1858
バンドギャップ	388nm	413nm

図 2 TiO₂の構造と主な性質

これまでの研究

TiO₂ 光触媒の発見の経緯としては、1972 年に発表されたいわゆる「本多・藤 嶋効果(図3)」に始まる。光触媒半導体である TiO₂単結晶電極と Pt 電極に よる水の直接分解であり、「光触媒による太陽光エネルギーの水素エネルギ ーへの直接的変換」ということで、人類が未曾有エネルギーを入手できる可 能性があるとして世界に脚光を浴びた。以来、主として水の分解を目的とし た研究が数多く研究なされてきたが、いくつかの技術課題があり、現在まだ 実用化には至っていない。

1990 年代に入ってからは、この光触媒の反応機構を環境浄化に応用しようと する活動が活発になり、TiO₂ 光触媒を水処理、脱臭、抗菌、防汚などの分野 に適用しようとした論文や特許出願が数多く見られるようになった。1995 年 以降になって、日本においてこの分野での光触媒の商品化が一段と進み、抗 菌タイル、空気清浄機、エアコン、防曇フィルムなどの適用商品に関する情 報が新聞、雑誌、テレビなどでよく見られるようになってきている。



図3 本多・藤嶋効果

2) 実験目的

前述のように TiO₂ 光触媒は、光と水があれば有害物質を安全かつ容易に分解す ることができる「地球にやさしい」環境浄化材料といえる。しかしながら、太 陽光中にわずか 3~4%しか含まれていない紫外線のみを利用するので、分解効 率の悪さが問題点となっている。

そこで本研究では TiO₂ 光触媒薄膜の作製と電子物性の制御による可視光化を目的とした。

3) 実験内容

Ti0, 薄膜の作製

レーザーアブレーション法を用いて TiO₂ 薄膜の作製を行った。ターゲットに は TiO₂ を、基板にはガラスを用い、蒸着時間 120min で設定温度 400 、 500 、600 の3つのサンプルを作製した。

Ti0, と Fe の交互蒸着による薄膜の作製

TiO₂ 薄膜の可視光化を試みるため、文献に基づき、遷移金属である Fe と、
TiO₂ をレーザーアブレーション法を用いて交互蒸着させた。基板にはコーニング F1737 を用い、基板温度は 500 、蒸着時間は、TiO₂ を 10min 蒸着した後 Fe を 1min 蒸着させる操作を 12 回繰り返したもの(以後「10:1」)と、
TiO₂ を 10min 蒸着した後 Fe を 2min 蒸着させる操作を 12 回繰り返したもの(以後「10:2」)の2つのサンプルを作製した。

その後、この 2 つのサンプルを設定温度 600 の電気炉で 60min アニ・ルを 行った。このときの最大上昇温度は 621 であった。

4) 実験結果と考察

結晶構造の評価

作製した薄膜の結晶構造を調べるために X 線回折装置を用いて解析を行った。 まず、 と の実験で用いた基板の解析結果を図4、図5に示す。

次に、ターゲット TiO₂の解析結果を図 6 に示す。CD-ROM 検索を行った結果、 ルチル型(21-1276)であることがわかった。

次に、の実験で作製した3つのサンプルの解析結果を設定温度400、 500、600の順に図7、図8、図9に示す。図6とそれぞれを比較してみる と、いずれのサンプルもルチル型の結晶ピークが観察された。また、設定温 度が高温になるにつれ、結晶化が進んでいることもわかった。

さらに、 の実験で作製した 2 つのサンプルの解析結果を 10:1、10:2 のア ニ - ル前とアニ - ル後の順に図 10、図 11、図 12、図 13 に示す。アニ - ル前 は 10:1、10:2 いずれのサンプルも目立ったピークは観察されずアモルファ スであったが、アニ - ル後には 10:1、10:2 いずれのサンプルからもルチル 型の結晶ピークが観察された。



図4 ガラス基板の解析結果



図 5 コーニング F1737 基板の解析結果



図 6 **ターゲット** TiO₂ の解析結果



図 7 400 サンプルの解析結果







図 9 600 サンプルの解析結果



図 10 10:1 サンプルの解析結果(アニール前)



図 11 10:2 サンプルの解析結果(アニール前)



図 12 10:1 サンプルの解析結果(アニール後)



図 13 10:2 サンプルの解析結果(アニール後)

電子物性の評価

作製した薄膜のバンドギャップを調べるために紫外分光光度計を用いて解析 を行った。

まず、との実験で用いた基板の解析結果を図14、図15に示す。

次に、 の実験で作製した 3 つのサンプルの解析結果を設定温度 400 、 500 、600 の順に図 16、図 17、図 18 に示す。いずれのサンプルも 400nm 付近にルチル型のバンドギャップに相当するピークが現れた。

さらに、 の実験で作製した 2 つのサンプルの解析結果を 10:1、10:2 のア ニ - ル前とアニ - ル後の順に図 19、図 20、図 21、図 22 に示す。アニ - ル前 は 10:1、10:2 いずれのサンプルも目立ったピークは現れずアモルファスで あったが、アニ - ル後には 10:1、10:2 いずれのサンプルからも 400nm 付近 にルチル型のバンドギャップに相当するピークが現れた。さらに、600nm 付 近に幅の広いピークも現れた。







図 15 コーニング F1737 基板の解析結果



図 17 500 サンプルの解析結果











図 20 10:2 サンプルの解析結果(アニール前)







図 22 10:2 サンプルの解析結果(アニール後)

比抵抗の測定

、の実験で作製した薄膜のおおよその抵抗を図 23 の様にして測定した。 なお、膜厚は測定しなかったため 500 と仮定した。

抵抗 Rと比抵抗の間には

 $=R \times l/s$ l:電極の間隔(cm) s:薄膜の断面積(cm²)の関係があり、ここでは

l = 1.0(cm) $s = 500 \times 10^{-8} \times 1.5 = 7.5 \times 10^{-6}$ (cm²)

なので

 $=R \times 1.33 \times 10^{5} ($ /cm)

となる。

このようにして得られた値を表 1、表 2 に示す。X 線解析の結果と比較すると、 ルチル型の結晶性が高くなるにつれて、比抵抗が高くなっていることがわか る。これは、アモルファスには結晶粒界がないためである。



図 23 抵抗値の測定方法

サンプル名	抵抗值(K)	比抵抗值(M /cm)
400	3.70	492
500	2.65	352
600	2.37	315

表1 の実験で作製した薄膜の抵抗値と比抵抗値

サンプル名	抵抗值(K)	比抵抗值(M /cm)
10:1(アニール前)	0.560	75
10:2(アニール前)	0.775	103
10:1(アニール後)	20以上	2660 以上
10:2(アニール後)	20以上	2660 以上

表2 の実験で作製した薄膜の抵抗値と比抵抗値

5) 結論

本研究では TiO₂ 光触媒薄膜の作製と電子物性の制御による可視光化を試みた。 その結果、Fe と TiO₂ をレーザーアブレーション法を用いて交互蒸着させて 作製した薄膜サンプルで 600nm 付近に幅の広いピークが現れた。この起源は 現在の所は同定できていないが、TiO₂ 光触媒薄膜の可視光化に結び付く可能 性があるといえる。

6) 参考文献

吉田隆 "最新光触媒技術",エヌ・ティー・エヌ(2000)

- 田中寿賢,山下勝則,池田光佑,岩本信也,高山良一,豆塚廣章,安保正一,平尾 孝 "RF スパッタ法を用いた可視光応答型 TiO₂薄膜の作製と評価",第61 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 3p-E-4(2000)
- 渡辺剛弘,田中秀和,川合知二 "超五感センサに向けた TiO₂ ガス・アルコー ルセンサ薄膜の作製",第 61 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 3p-E-5(2000)
- 赤松雅洋,粂井正美,安田善昭,谷雅直,吉田誠,近藤健一 "アーク放電イオ ンプレーティング法による TiO₂薄膜の作製",第 61 回応用物理学会学術講 演会講演予稿集 3p-E-11(2000)
- 藤沢浩訓,神田剛,清水勝,丹生博彦,野島秀雄 "スパッタ法による TiO₂薄 膜の作製とその評価",第61回応用物理学会学術講演会講演予稿集 3p-E-12(2000)
- 谷卓行,小野茂,堤井信力 "RF マグネトロンスパッタによる TiO₂薄膜作成 とそのプラズマ観測",第61回応用物理学会学術講演会講演予稿集 6p-F-12(2000)

7) 謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導、御鞭撻下さいました谷脇雅文教授ならび に藤原弘助手に深く感謝し、御礼申し上げます。また、紫外分光光度計を貸 して下さいました高知県工業技術センター、さらに紫外分光光度計の測定方 法を教えて下さいました同センターの皆様に深く感謝いたします。