

TiO₂/SnO₂ 積層薄膜の光触媒活性

日大生産工（院）

○鈴木 康寛

日大生産工

新妻 清純・移川 欣男

1.はじめに

TiO₂ の光触媒活性を向上させるための重要な課題の一つは光照射によって生じた励起電子と正孔の再結合を抑制し、光触媒表面での酸化還元反応の効率を向上させることにある¹⁾。電荷分離の手段として、TiO₂ と異なった半導体とを組み合わせることにより、励起電子および正孔を各々の半導体に速やかに移動させる、異種半導体との複合化が広く検討されている²⁾。そこで、本研究では、RF マグネトロンスパッタ法により、TiO₂ 薄膜と SnO₂ 薄膜を積層させることで TiO₂/SnO₂ 積層薄膜を作製し、光触媒活性に及ぼす積層効果について検討した³⁾。

2.実験方法

2.1 成膜条件

本実験に用いた TiO₂/SnO₂ 積層薄膜試料はマグネトロンスパッタ法により作製した。装置の概略図を Fig.1 に示す。成膜時においてターゲットには純度 99.5[%]Ti ならびに純度 99.5[%]Sn を用いた。まず、チャンバー内の真空度を 5.0×10^{-4} [Pa]以下まで高真空排気した後、SnO₂ 薄膜を作製する際には、スパッタガスとして、Ar+5[%]O₂ 混合ガスを用い、成膜ガス圧を 1.0[Pa]一定とし、高周波電源により、投入電力 15[W]一定として放電を行い SnO₂ 薄膜を成膜した。SnO₂ 薄膜を成膜した後、大気中に取り出すことなく TiO₂ 薄膜をオーバーコートすることで TiO₂/SnO₂ 積層薄膜を作製した⁴⁾。

なお、TiO₂ 薄膜を作製する際には、スパッタガスとして、Ar+40[%]O₂ 混合ガスを用い、成膜ガス圧を 3.0[Pa]一定とし、高周波電源により、投入電力 150[W]一定として放電を行い TiO₂ 薄膜を成膜した。なお、ターゲットの距離(55[mm])を隔てた基板上へ成膜を行った。基板として、状態分析には無酸素銅基板、その他の測定にはソーダライムガラス基板を用いた。

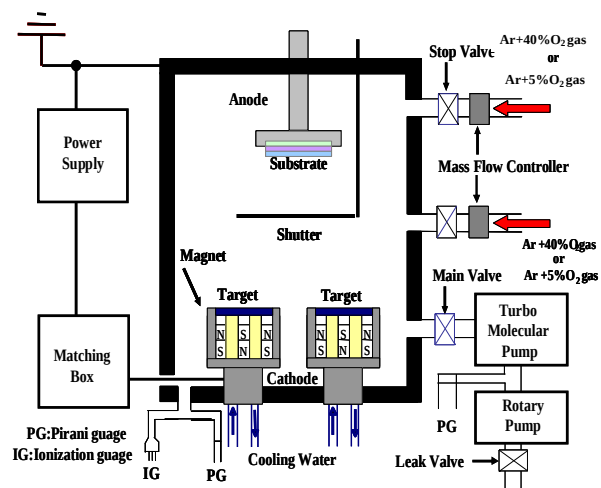


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

2.2 膜の構成

TiO₂/SnO₂ 積層薄膜の構成を Table1 に示す。TiO₂/SnO₂ 積層薄膜の全膜厚は 500[nm]一定とし、膜表面は TiO₂ 薄膜となるようにした。なお、比較のため TiO₂ の単層膜ならびに SnO₂ の単層膜（膜厚:500[nm]）も作製した。

Photocatalytic Activity for TiO₂/SnO₂ Multilayered Thin Films

Yasunori Suzuki, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

Table1 Composition of TiO₂/SnO₂ thin films.

TiO ₂ t[nm]	SnO ₂ t[nm]	Thickness ratio	TiO ₂ thin film composition ratio [%]	SnO ₂ thin film composition ratio [%]
0	500	1:4	0	100
100	400		20	80
200	300	2:3	40	60
300	200	3:2	60	40
400	100	4:1	80	20
500	0	4:1	100	0

2.3 試料評価方法

作製した試料の評価方法として、結晶構造解析にはCu-K_αを線源とするX線回折装置(XRD)、吸収スペクトルならびにバンドギャップの測定には紫外可視分光光度計(UV-Vis)電気抵抗率の測定には直流四端子法、接触角の測定にはデジタルカメラならびに純水、表面形状観察には原子間力顕微鏡(AFM)、状態分析には電子線マイクロアナライザ(EPMA)、膜厚の測定には繰り返し反射干渉計をそれぞれ用いた⁵⁾。

3. 実験結果

3.1 X線回折による結晶構造解析

測定範囲2θを20～80°の高角領域におけるTiO₂単層膜,SnO₂単層膜並びにTiO₂/SnO₂積層薄膜のX線回折図形をFig.2に示す。

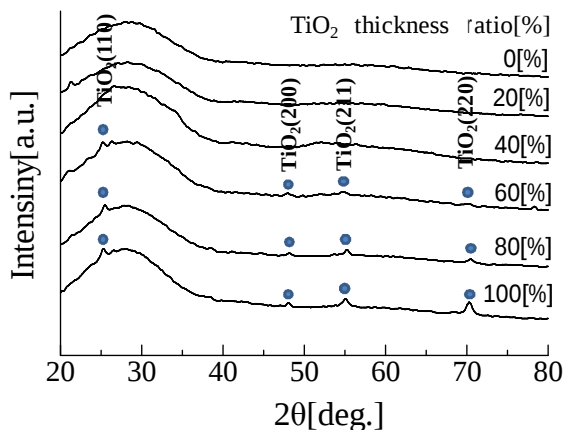


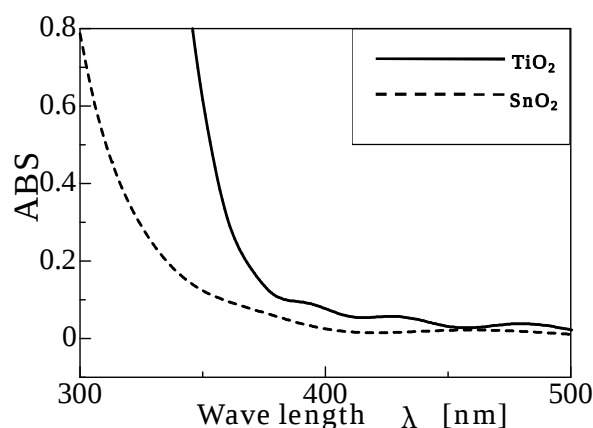
Fig.2 X-ray diffraction patterns TiO₂, SnO₂ and TiO₂/SnO₂ thin films

図より SnO₂ 単層膜では顕著な回折線は認められなかった。一方,TiO₂ 単層膜においては 2θ

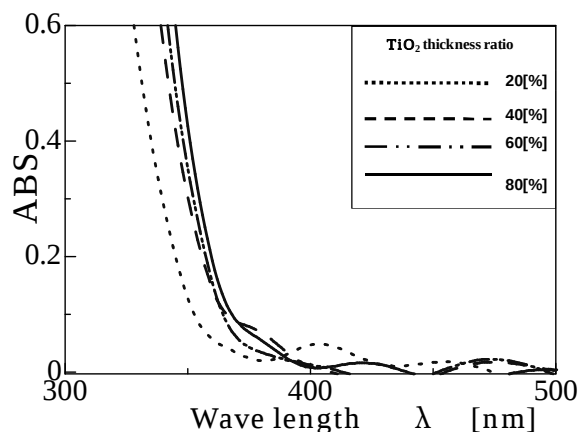
= 25.3°,48.0°,55.1°,70.3°付近にアナターゼ型 TiO₂ である(110),(200),(211),(220)の各回折線が認められた。TiO₂/SnO₂ 積層薄膜においては TiO₂ と SnO₂ との化合物からの回折線は認められず,TiO₂ 膜厚比 60[%]以上で TiO₂ の回折線のみが認められた。

3.2 光吸収端波長λ₀のTiO₂膜厚比依存性

TiO₂ 単層膜ならびに SnO₂ 単層膜の吸収スペクトルを Fig.3(a)に,TiO₂/SnO₂ 積層薄膜の吸収スペクトルを Fig.3(b)に示す。



(a) TiO₂ thin film and SnO₂ thin film



(b) TiO₂/SnO₂ thin films

Fig.3 Dependence of absorption spectra for TiO₂,SnO₂ and TiO₂/SnO₂ thin films on wave length.

Fig.3(a)より,SnO₂ 単層膜における吸収端波長は 340[nm]付近となり,TiO₂ 単層膜では 370[nm]付近を示し共に紫外光応答であることが認められた。

Fig.3(b)より,TiO₂膜厚比 20 ~ 80[%]の条件で成膜した TiO₂/SnO₂ 積層薄膜において,光吸収端波長が TiO₂ 膜厚比の増加に伴い長波長側にシフトすることが認められた。次にこの結果を Table2 に示す。

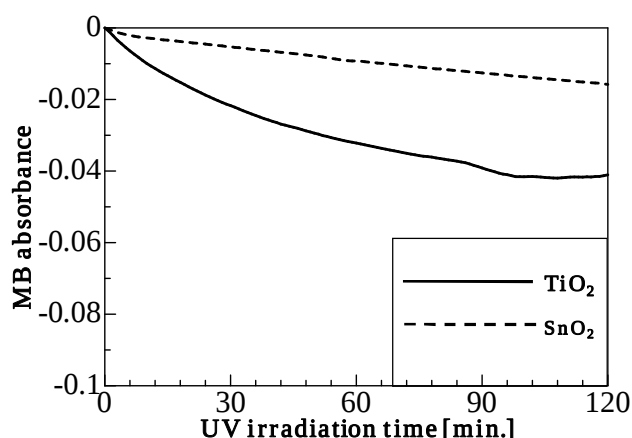
Table2 Dependence of absorption edge λ_0 on TiO₂ thin film composition ratio.

TiO ₂ thin film composition ratio [%]	Absorption edge λ_0 [nm]
0(SnO ₂)	340
20	345
40	355
60	355
80	360
100(TiO ₂)	370

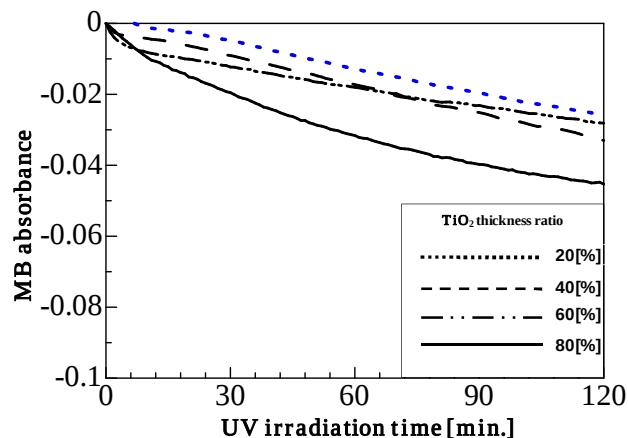
Table2 より吸収端波長の長波長側へのシフトには SnO₂ 薄膜よりも TiO₂ 薄膜の膜厚が大きく影響していることが分かる。

3.3 酸化分解反応の紫外線照射時間依存性

TiO₂, SnO₂ 単層膜および TiO₂/SnO₂ 積層薄膜に塗布したメチレンブルー色素に対する吸光度の紫外線照射依存性を Fig.4(a),(b)に示す。一般的に,吸光度が負に増加するほど酸化分解力が良好であることを意味する。



(a) TiO₂ thin film and SnO₂ thin film



(b) TiO₂/SnO₂ thin films

Fig. 4 Dependence of MB absorbance for TiO₂, SnO₂ and TiO₂/SnO₂ thin films under UV irradiation time.

Fig.4(a)より,SnO₂ 単層膜において紫外線照射 120min 後の吸光度は-0.015 を示し, TiO₂ 単層膜では-0.041 を示した。この結果より TiO₂ 単層膜には劣るが SnO₂ 単層膜も酸化分解反応を有することが認められた。また、TiO₂ 単層膜は SnO₂ 単層膜に比べ倍以上の酸化分解反応を示した。

Fig.4(b)より TiO₂ 膜厚比 20 ~ 80[%]の条件で成膜した TiO₂/SnO₂ 積層薄膜において吸光度の減少幅が TiO₂ 膜厚比の増加に伴い増加していることが認められた。TiO₂ 膜厚比 80[%]では紫外線照射 120min 後の吸光度が-0.045 を示し,TiO₂ 単層膜とほぼ同じ値となった。

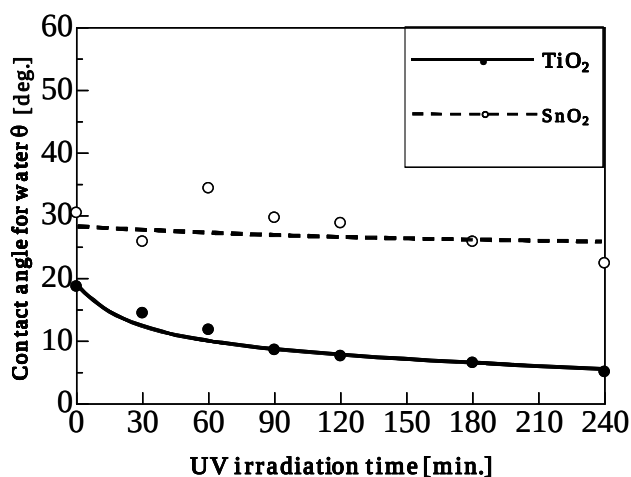
3.4 純水における接触角の紫外線照射時間依存性

TiO₂, SnO₂ 単層膜および TiO₂/SnO₂ 積層薄膜の純水の接触角に対する紫外線照射依存性を Fig.5(a)(b)に示す。

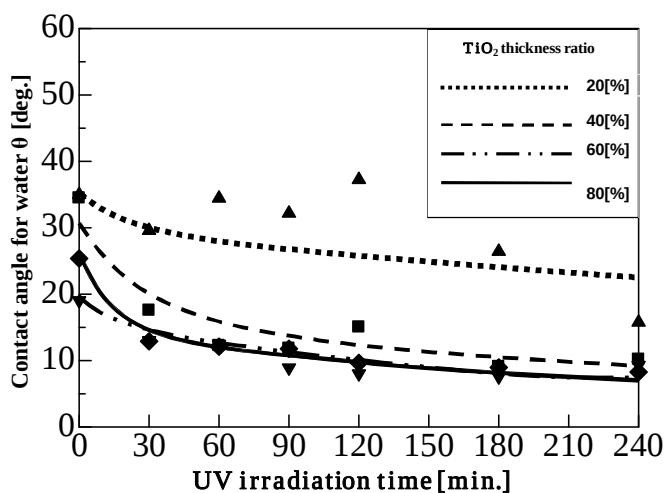
Fig.5(a)より SnO₂ 単層膜においては顕著な接触角の減少は確認できなかった。一方,TiO₂ 単層膜では紫外線照射 240min 後において接触角約 6° を示した。

Fig.5(b)より TiO₂ 膜厚比 20 ~ 80[%]の条件で成膜した TiO₂/SnO₂ 積層薄膜において紫外線照射 240min 後の接触角は TiO₂ 膜厚比の増加に

に伴い減少していることが認められた。



(a) TiO₂ thin film and SnO₂ thin film



(b) TiO₂/SnO₂ thin films

Fig.16 Dependence of contact angle for pure water on TiO₂, SnO₂ and TiO₂/SnO₂ thin films under UV irradiation time.

4.まとめ

RF マグネトロンスパッタ法により, TiO₂, SnO₂ 単層膜及び TiO₂/SnO₂ 積層薄膜を作製し, 光触媒活性に及ぼす積層効果について検討した。

本実験結果をまとめると次の通りである。

- 1) TiO₂ 単層膜からアナターゼ型の結晶構造を有していることが確認され、SnO₂ 単層膜からは顕著な回折線は認められなかった。TiO₂/SnO₂ 積層薄膜からは積層による新しい回折線は認められず、TiO₂ 膜厚比 60 [%]

以上で TiO₂ の回折線のみが認められた。

- 2) 吸収スペクトルの測定結果より吸収端波長は SnO₂ 単層膜において 340[nm] 付近, TiO₂ 単層膜においては 370[nm] 付近を示し, TiO₂/SnO₂ 積層薄膜では TiO₂ 膜厚比の増加に伴い長波長側にシフトすることが確認された。
- 3) 紫外線照射時において SnO₂, TiO₂ 単層膜ともに酸化分解反応を有することが認められ, TiO₂ 膜厚比 80[%] で TiO₂ 単層膜とほぼ同じ値が確認された。
- 4) 純水における接触角の測定より, 紫外光照射時において SnO₂ 単層膜には顕著な変化は確認されず, TiO₂ 単層膜では紫外線照射 240min 後において接触角約 6° を示した。また, TiO₂/SnO₂ 積層薄膜において紫外線照射 240min 後の接触角は TiO₂ 膜厚比の増加に伴い減少していることが認められ, TiO₂ 膜厚比 80[%] で接触角約 8° を示した。

参考文献

- 1) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会:「透明導電膜の技術」:オーム社(1999)
- 2) 高橋圭, Harold Y. Hwang:「アナターゼ型 TiO₂ 薄膜の酸化物薄膜結合形成によるキャリアドーピング」第 55 回応用物理学関係連合講演会予稿集, p.609, (2008)
- 3) 鈴木康寛・新妻清純・移川欣男:「TiO₂/SnO₂ 積層薄膜の光触媒活性並びに電気的性質に関する研究」電気学会基礎・材料・共通部門大会 O-46-I(2009)
- 4) 大橋和憲・新妻清純・移川欣男:「TiO₂/ZnO 薄膜の諸物性に及ぼす積層効果」電気学会基礎・材料・共通部門大会 -4(2007)
- 5) 早川孝宏・新妻清純・移川欣男:「マグネトロンスパッタ法による TiO₂ 薄膜の紫外光照射に伴う光触媒効果ならびに電気抵抗率の減少」電気学会論文誌 A, Vol.126, No.5, pp385-390 (2006)