

ゾルゲル法を用いて作製したSiO₂-TiO₂ 薄膜の光伝導特性

平井ゆかり、伊東千尋

和歌山大学システム工学部

Photoelectronic property of SiO₂-TiO₂ films prepared by sol-gel method

Yukari Hirai and Chihiro Itoh

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University
Sakaedani 930, Wakayama 640-8510, Japan

Abstract

We have prepared SiO₂-TiO₂ films with SiO₂/TiO₂ ratio in the range from 0 to 0.2 by sol-gel method. Crystallinity of TiO₂ component was proved by X-ray diffraction measurement. All SiO₂-TiO₂ films prepared in the present study showed persistent photoconductivity by 300-nm excitation at room temperature. We found that the magnitude of the persistent photoconductivity was largely reduced by the doping of SiO₂. The photoconductivity decay became faster with the increase of the SiO₂ content.

1. 緒言

アナターゼ型に酸化チタン（以下、アナターゼ結晶と略記する。）は、代表的な光触媒として知られている。アナターゼ結晶の光触媒反応のメカニズムは次のように説明されている。二酸化チタンに紫外線を照射すると、価電子帯の電子が励起され電子-正孔対が生じる。生成した電子、正孔は物質表面に拡散し、電子はO₂分子をO₂⁻(酸素分子イオン)に、正孔はH₂O分子をOH・(ヒドロキシルラジカル)に変化させる。生成したこれらの活性種が、酸化剤・還元剤として働き、大気中の有害物質などを分解する。このような機構故、その触媒活性は光照射によって形成される電子-正孔の遍歴性と大きく関係している。

Wadaら[1]は、アナターゼ結晶の光伝導を測定し、同一条件で測定したルチル型二酸化チタン結晶（以下ルチル結晶と略記する。）の結果と比較した。この結果、アナターゼ結晶はルチル結晶に比べて数桁高い光伝導度を示す。さらに、アナターゼ結晶では、照射する光を遮断した後、1000秒以上にもわたって電気伝導度が高い状態を示す、いわゆる永続光伝導を示すことを見いだした。しかしながら、これまでのところ、永続光伝導が生じるメカニズムは明らかにされていない。また、応用上の観点からみると、永続光伝導はアナターゼ結晶の

高い光触媒活性に寄与していると考えられ、その特性を制御することができれば、光触媒活性の制御が可能になると期待される。

光照射によって形成されるキャリアの遍歴性を制御する方法の一つとして、アナターゼ結晶を他の酸化物と混合する方法が考えられる。アナターゼ結晶の価電子帯は主に酸素原子の2p軌道からなり、伝導帯は主にチタン原子の3d軌道から形成される。禁制帯は=3.2 eVの直接遷移型である。一方、二酸化ケイ素（SiO₂）は、比較的高いイオン性のため、8 eVにもおよぶ大きなバンドギャップを持つ。その価電子帯は、二酸化チタンと同様主に酸素原子の2p軌道からなり、伝導帯はケイ素原子の3p軌道から形成されている。このような2つの物質を混合して得られた混晶は、価電子帯がほぼ一致するものの、伝導帯が大きく異なるため、Fig.1のようなバンド構造を持つと期待される。このようなモデルでは、二酸化チタン（TiO₂）のみを励起する3 eV程度の紫外光励起によって生成したキャリアのうち、電子はTiO₂領域に閉じ込められるため、キャリアの拡散を制限することができる。

本研究は以上のような着想に基づき、SiO₂-TiO₂の混晶をゾルゲル法により作成し、その光伝導特性を明らかにすることを目的とした。

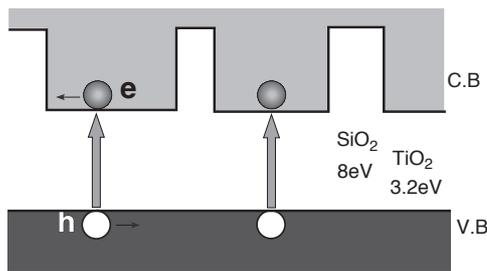


Fig.1 SiO₂-TiO₂混晶の予測されるバンド構造

2. 実験方法

測定に用いた試料は、ゾル-ゲル法により作成した。本研究では、出発物質である金属アルコキシドにTi(OC₃H₇)₄ (TPOP)およびSi(OC₂H₅)₄ (TEOS)を用いた。これらは、逐次的に水と反応して加水分解され、-OC₃H₇基および-OC₂H₅基が-OH基となりTi(OH)₄およびSi(OH)₄が生成される。さらにこれが脱水縮合してTiO₂およびSiO₂となる。TPOPとTEOSはともに液体であり、反応開始時は完全に混和した溶液を作るが、TEOPとTEOSでは加水分解性が大きく異なるため、TiO₂とSiO₂は最終的に相分離すると考えられる。

エタノールに、TEOP、TEOS、水および触媒としての塩酸を加えて混合し、約1週間熟成させた。得られたゲルを耐熱ガラス板にディップコートし、500°Cで2時間焼成を行って、SiO₂-TiO₂薄膜を得た。反応仕込み時のTPOPとTEOSの割合を変化させ、TiO₂:SiO₂=95:5, 90:10, 80:20の混晶薄膜を作成した。

試料の光伝導測定は、Xeランプ(HAMAMATSU, L2273)の光を、分光器(SPEX, TRIAX190)で単色化したものを励起光として用いた。クライオスタット(DAIKIN, V24SC6LSCP)のコールドフィンガーに取り付けた試料に、コンピュータ制御のシャッターを用いて、30秒間、励起光を照射し、これによって生じる伝導度の変化をエレクトロメーター(KEITHLY Model 6517)で測定した。試料には1mmのギャップを持つ一対の電極を金蒸着により

形成し、エレクトロメーターの内臓電源を用いて一定電圧を印可した。

3. 実験結果

Fig.2にゾル-ゲル法で作成したTiO₂薄膜と、SiO₂-TiO₂薄膜(SiO₂/TiO₂=1/9)のXRDの結果を示す。TiO₂薄膜の示すXRDピークは、アナターゼ結晶のピークとほぼ一致し、図中に記した結晶面からの回折ピークに同定できる。SiO₂-TiO₂薄膜の示すピークは、若干ブロードになっているものの、アナターゼ結晶のピークと一致している。この結果から、SiO₂-TiO₂薄膜は明らかにTiO₂結晶を含んでいることがわかる。一方、SiO₂結晶に帰属されるピークはえられないことから、SiO₂はアモルファス状態で存在していると考えられる。以上の結果は、TPOPとTEOSの混合物を用いることにより、TiO₂結晶とSiO₂の混合物が得られることを示している。また、紙面の都合で示してはいないが、得られたSiO₂-TiO₂薄膜の光吸収は、3.2 eV付近で立ち上がることを確認できている。

Fig.4に、温度300 K、印加電圧1 Vで300 nmの励起光を30秒間照射したときの光電流を測定した結果を示す。図中の“light on”で照射を開始し、“light off”で遮光した。いずれの試料においても暗時には1 pA以下であった電流が、光照射と共に大きく増大し、遮光後はゆるやかに減少

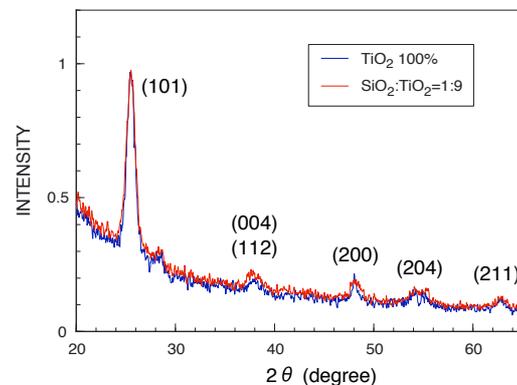


Fig.2 SiO₂-TiO₂薄膜のXRDチャート

する永続光伝導を示した。5%のSiO₂を混合した試料では光電流強度はTiO₂薄膜に比べ、約1/7と大きく減少した。

Fig. 5に”light off”時の光伝導度とSiO₂の混合割合の関係を示す。SiO₂の混合割合が増加するにつれて、伝導度が著しく減少することがわかる。

SiO₂の混合による光伝導の減衰を明らかにするために、Fig. 6に最大電流値をI₀、その後の電流値をI(t)とし、I(t)/I₀を時間に対してプロットした。SiO₂の混合比率が増えるとともに、光伝導は早く減衰することがわかる。

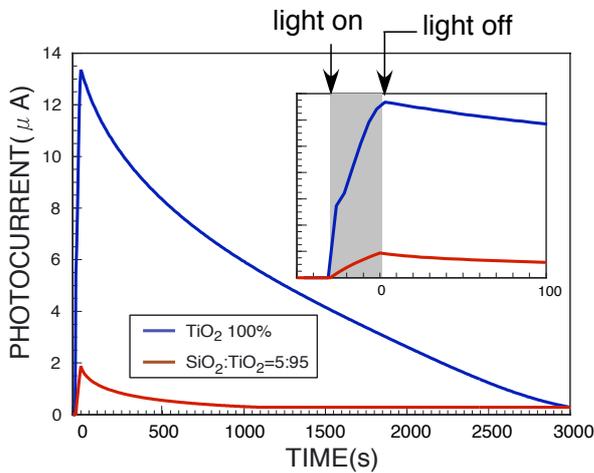


Fig. 3 SiO₂-TiO₂薄膜と-TiO₂薄膜の光伝導度の時間変化。(λ_{ex}=300 nm、T=300 K) 図中、light onで励起光が照射され、light offで

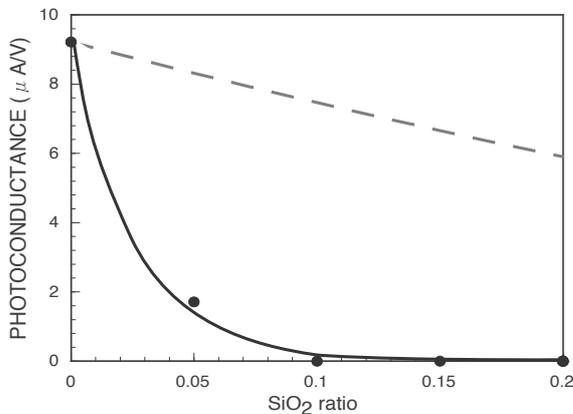


Fig. 4 光伝導度とSiO₂の混合割合の関係

4. 考察

TiO₂薄膜におけるキャリア濃度をn₀ [m⁻³]、移動度をμ₀ [m²V⁻¹s⁻¹]とすると、伝導度σ₀ [Sm⁻¹]は

$$\sigma_0 = en_0\mu_0 \quad (1)$$

と表される。300 nmの光を照射するとき、キャリアはTiO₂領域のみで生成されるため、試料中に含まれるSiO₂の割合をrとすると、SiO₂-TiO₂薄膜におけるキャリア濃度nは、

$$n = (1 - r)n_0 \quad (2)$$

となる。緒言で述べたように、SiO₂の伝導帯はTiO₂の伝導帯とエネルギー的に大きく離れていることから、TiO₂領域で生成された主たるキャリアである電子はSiO₂領域に侵入できない。よって、低い混合比では、試料全体としての移動度がTiO₂領域の割合に比例すると考えられる。このとき、移動度μは

$$\mu = (1 - r)\mu_0 \quad (3)$$

で与えられる。ゆえに伝導度σは

$$\sigma = en_0\mu_0(1 - r)^2 = \sigma_0(1 - r)^2 \quad (4)$$

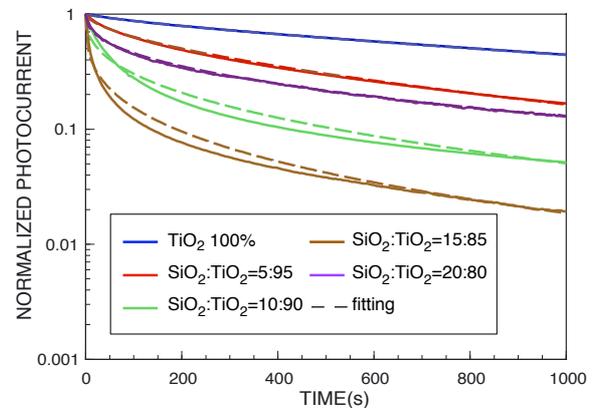


Fig. 5 SiO₂-TiO₂薄膜の励起終了後の光伝導度の時間減衰

となると予想される。Fig. 4に示した点線はこの式によって予測される伝導度の変化である。上記の考察で予測される伝導度の現象よりも大きな減少が生じていることがわかる。この結果は、TiO₂薄膜とSiO₂を混合した試料では、キャリア生成量あるいは移動度が大きく異なることを示唆する。

キャリア移動度は電子状態もしくは欠陥状態によって大きく変化する。しかし、X線回折および光吸収測定の結果より、SiO₂を混合することによるTiO₂結晶の構造とその電子状態の変化は小さく、TiO₂領域の変化による効果とは考えにくい。一方、SiO₂はアモルファスであるため、TiO₂とSiO₂の境界にキャリアがトラップされ、移動度が極端に低下する可能性が考えられる。また、本研究の当初の目的通りにキャリアがTiO₂領域に閉じ込められたと考えると、キャリアの再結合確率が増加するため、やはり光電流強度は減少すると考えられる。本研究で見いだした、SiO₂混合による伝導度の著しい減少は、これら2つの効果のいずれかあるいは、両方によるものと考えられる。

これまでに行ってきた二酸化チタンの光伝導についての研究の結果、アナターゼ型二酸化チタンの永続光伝導は式(5)で表される拡張指数関数型の減衰を示すことが明らかとなっている。[1]

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right] \quad (5)$$

ここで I_0 は光遮断直後の光電流値、 $I(t)$ は遮断してから t 秒後の光電流値、 τ は永続光伝導の減衰時定数、 β は減衰指数を示す。作製したSiO₂-TiO₂薄膜においても同様に拡張指数関数型の減衰を示すと考え、式(5)を用いて、Fig. 5のデータにフィッティングを行った。Fig. 5中の点線がフィッティング曲線である。フィッティングの結果を表1にまとめる。TiO₂薄膜では拡張指数関数型の減衰とよい一致を示したが、SiO₂を混合することにより、早い時間領域では拡張指数関数型よりも早い減衰を示している。この結果は、TiO₂領域で生成したキャリア

が閉じ込められることにより、電子-正孔再結合確率が増加することを示唆する。

また、Table 1に示した τ の値を比較すると、混合するSiO₂が15%までは、SiO₂の増加に伴って τ が小さくなっている。一方、 β の値は、SiO₂の割合が10%以上で0.4程度でほぼ一定となる。一般に、キャリアが欠陥などにより捕獲と放出を経て再結合する場合、 β 値が小さくなると考えられている。フィッティングの結果は、先に述べた考察と矛盾しない。

| | β | τ |
|---|---------|--------|
| TiO ₂ 100% | 0.78 | 1300 |
| SiO ₂ :TiO ₂ =5:95 | 0.6 | 373 |
| SiO ₂ :TiO ₂ =10:90 | 0.398 | 64 |
| SiO ₂ :TiO ₂ =15:85 | 0.324 | 15 |
| SiO ₂ :TiO ₂ =20:80 | 0.42 | 181 |

Table 1 Fig.5に示したデータへの式(5)のフィッティングにより得られたパラメータ

5. 結論

本研究では、ゾルゲル法によりSiO₂を混合したアナターゼ型二酸化チタンを作製し、光伝導度が混合するSiO₂の体積割合から予想される変化よりも著しく減少することを示した。さらに、光電流の減衰は、SiO₂を混合することにより、早い時間領域で拡張指数関数型の減衰から外れることを見いだした。得られた結果が当初目的としたバンド構造の変化によるものか、TiO₂とSiO₂の境界での捕獲によるものかを明らかにするためには、更なる研究が必要である。

6. Reference

- [1] A. Wada and C. Itoh, phys. stat. sol. (c) 2(2005), 629.