

Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶における永続的紫外光誘起キャリアの挙動

田辺裕亮^A、加藤光太^A、関谷隆夫^{A,B}、小平哲也^B

横浜国立大学大学院 工学研究院^A

産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門^B

Behavior of Persistent UV-induced Carriers in Al-doped TiO₂ Single Crystal

Y. Tanabe^A, K. Kato^A, T. Sekiya^{A,B}, T. Kodaira^B

Faculty of Engineering, Yokohama National University^A

Research Institute for Chemical Process, AIST^B

ESR signal and luminescence induced by the irradiation of UV light were measured for Al-doped anatase TiO₂ single crystals prepared by a method of chemical vapor transportation. In 0.1, 2.0, 5.0 mol% Al-doped crystals, characteristic ESR sextuplet signals are observed under UV irradiation at temperatures of 30-80 K. The *g* and *A* matrix elements were optimized to experimental data for all crystals. UV-induced carrier has persistence at temperature below 100 K. The emission band of 2.0 mol% Al-doped crystal was observed around 2.0 eV at 100 K and blue-shifted to 2.3 eV at 20 K. An emission band due to thermal relaxation of trapped carriers from 100 K is centered around 1.9 eV, while it from 20 K is observed at 2.2 eV. A model for UV-induced carriers trapping and thermal relaxation is proposed.

1. はじめに

光触媒材料として知られる二酸化チタンは d 電子をもたない遷移金属酸化物であるが、様々な陽イオンが可溶であり、ドーパントの影響により種々の物性を示す。Al が不純物として存在する anatase 型二酸化チタンでは紫外光照射 ESR において、30~100K の温度域という条件で Al に起因すると考えられる 6 本の等強度等間隔なシグナル(sextuplet)が観測されており、この sextuplet は 60K を維持することで数時間にわたって永続性をもつことが報告されている[1]。本研究では Al のドーパ量が 0.1、2.0、5.0mol%となるように育成した anatase 型二酸化チタン単結晶の ESR における sextuplet の *g* 値と超微細構造定数 *A* 値を比較するとともに、Al のドーパ量 2.0mol%の単結晶の発光を測定することで紫外光照射による誘起キャリアの緩和過程を調査した。

2. 実験

2.1 結晶

Al をドーパした anatase 型二酸化チタン単結晶を Chemical Vapor Transport 法で育成した。rutile 型二酸化チタン粉末に Al がそれぞれ 0.1、2.0、5.0mol%となるように水酸化アルミニウムを混合、1400℃で焼成した粉末を原料とし、輸送剤として塩化アンモニウムを加えた混合粉末を真空封入して温度勾配の

ある水平管状炉中で 2~3 週間保持した。得られた結晶はラマンスペクトルにて anatase 型であることを確認し、X 線回折によって結晶の方位を決定した。

2.2 ESR

ESR 測定は Bruker ESP 300E を用いて X バンドマイクロ波で行った。紫外光の光源にはピーク波長 365nm の紫外光 LED(日亜化学, NSHU591B)を用い、レンズで集光してキャビティ内の試料に照射した。クライオスタット(Oxford, GFS600)と温度調節器(Oxford, ITC503)にて温度を制御、ゴニオメータにて結晶を回転した。

2.3 発光

20~100K における定常発光スペクトルの測定を行った。励起光としてピーク波長 355nm のパルス Nd:YAG レーザー(Spectra Physics, PRO-230-10)を用いた。発光はアクロマチックレンズで集光、分光器(Oriel, MS-257)で測定した。

また、100K 以下の低温では紫外光誘起キャリアが永続的にトラップされるため[1]、20~80K の所定の温度で 3 分間紫外光を照射し、暗状態のまま 1 分間放置した後、120K 以上まで一度に温度を上昇させることで永続的トラップキャリアの緩和発光を測定した。紫外光源には ESR 測定時と同じ紫外光 LED を用い、発光スペクトルと同じ光学系で測定した。

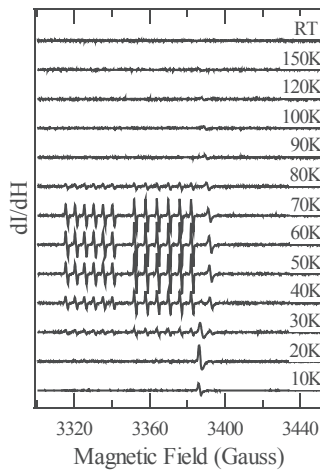


図 1. 紫外光照射下での H//a の温度依存性

3. 結果と考察

3.1 ESR

図 1 に Al を 2mol% ドープした単結晶の H//a における紫外光照射 ESR スペクトルの温度依存性を示す。室温で 3385Gauss に観測された 1 本のシグナルは温度の低下とともに高磁場側にシフトし、30K では 3393Gauss に観測された。また、このシグナルは紫外光の有無にかかわらず観測されたため、紫外光と無関係な欠陥に起因する。

3320~3380Gauss 付近の磁場領域で 30~80K の温度域に 6 本のシグナル(sextuplet)が二組観測された。この sextuplet は天然存在比 100%で核スピン $I_N=5/2$ である Al の超微細相互作用を受けた $S=1/2$ のキャリアに起因すると考えられる。sextuplet の(ac)面内での回転の角度依存性を図 2 に示す。この図で低磁場側の sextuplet が分裂していることから、sextuplet は本来 4 組存在しており、その主軸

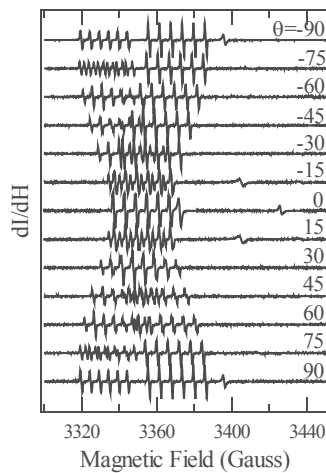


図 2. sextuplet の 70K での(ac)面内の回転における角度依存性

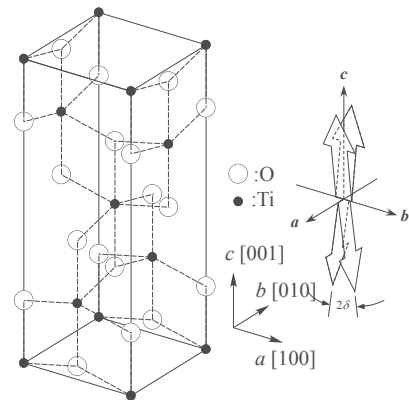


図 3. anatase 型二酸化チタンの結晶構造と g 値と超微細構造定数 A 値の主軸の傾き

が図 3 に示すように c 軸から ab、ac 面にそれぞれ傾いていることが分かる。この特徴は Al のドープ量にかかわらず観測された。sextuplet の角度依存性から求めた Al のドープ量ごとの g 値の対角成分と g 値の主軸の傾き δ を表 1、超微細構造定数 A 値の対角成分と A 値の主軸の傾き δ を表 2 に示す。表 1 と表 2 から g 値や A 値の対角成分は Al のドープ量によらずほぼ一致していることがわかる。また、この超微細構造定数 A 値の対角成分は Zwingel の報告にある Al をドープした rutile 型二酸化チタン結晶中の Al が示す超微細構造定数の対角成分 $A_{xx}=5.99$ 、 $A_{yy}=4.97$ 、 $A_{zz}=5.99[2]$ と一致した。g 値と A 値の主軸の傾き δ には 1° 程度の差が見られるが、この差は解析時の誤差によるものであり、本来は一致すると考えている。

表 1. Al のドープ量ごとの sextuplet の g 値の対角成分と主軸の傾き

Al (mol%)	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	δ (deg.)
0.0[1]	2.0268	2.0030	2.0144	8.6
0.1	2.0266	2.0031	2.0142	9.6
2.0	2.0266	2.0031	2.0141	9.2
5.0	2.0265	2.0030	2.0140	9.9

表 2. Al のドープ量ごとの sextuplet の超微細構造定数 A 値の対角成分と主軸の傾き

Al (mol%)	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	δ (deg.)
0.0[1]	4.91	6.00	6.04	8.6
0.1	4.95	6.04	6.00	10.2
2.0	4.95	6.03	6.01	10.8
5.0	4.95	6.04	6.02	10.5

anatase 型二酸化チタンにドーブされた Al は Ti と置換していると考えられる。結晶中で Ti が Ti^{4+} として存在するのに対し、Al は Al^{3+} として存在するために正電荷が不足することから、Al はホールを Al 近傍の準位にトラップさせると考えられる。anatase 型は歪んだ TiO_6 の 4 稜共有八面体で構成されているが、八面体中心の Ti と赤道の 4 つの O との Ti-O 結合が赤道面から仰角 11.9° をなす。この歪みの方向は sextuplet の g 値や A 値の主軸の傾きとよく一致している。以上のことから、紫外光の照射によって Al-O 結合につくられたホールが局在するために sextuplet が観測されると考えた。また、図 3 に示した主軸の傾きのモデルは S_4 配置であり、anatase 型を構成する八面体の歪みも S_4 配置であることから Al-O 結合に局在化したスピンの存在を裏付けられると思われる。また、Ti と Al の陽イオン半径を比較すると 6 配位を構成する Ti^{4+} は 0.61 \AA 、6 配位を構成する Al^{3+} は 0.53 \AA であるため[3]、Al の積極的なドーブのない結晶は八面体のひずみが小さいと考えられ、 g 値や A 値の主軸の傾きが小さくなり、Al を積極的にドーブした結晶では g 値や A 値の主軸の傾きが大きくなると考えられる。

10~30K の温度域で 3385 Gauss に 1 本のシグナル(singlet)が観測された。singlet の角度依存性から求めた Al のドーブ量ごとの g 値の対角成分を表 3 に示す。この表から singlet の g 値の対角成分についても Al の濃度にかかわらずほぼ一致したことが分かる。また、この g 値の対角成分は Meriaudeau らの報告にある anatase 型二酸化チタン中の Ti^{3+} によるシグナルの g 値の対角成分 $g_{//}=1.990$ 、 $g_{\perp}=1.959$ [4]と一致した。

singlet や sextuplet には紫外光を遮光した後も永続性があり、singlet は 20K で数分程度、sextuplet は 60K で数時間にわたってシグナルが永続する[1]。そこで、紫外光照射後の singlet と sextuplet の温度変化による振る舞いを図 4 に示す。まず、暗状態の 150K と 20K で目的とするシグナルが観測されないこ

表 3. Al のドーブ量ごとの singlet の g 値の対角成分

Al (mol%)	$g_{//}$	g_{\perp}
0.0[1]	1.9929	1.9643
0.1	1.9911	1.9619
2.0	1.9915	1.9618
5.0	1.9915	1.9625

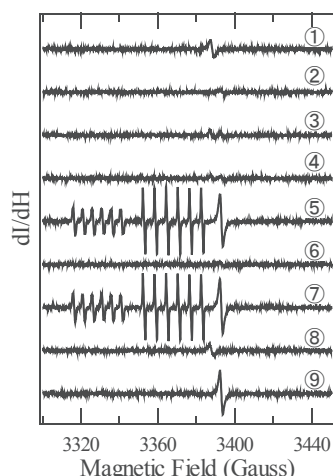


図 4. 紫外光遮光後の温度依存性

とを確認した(図中①、②)。その後 20K で紫外光を照射すると singlet が観測された(図中③)。紫外光を遮光し、温度を 20K で維持した 1 分後の測定では singlet は観測されたが、強度が半減した(図中④)。これは singlet の永続性が数分程度であるという傾向と一致している。次に暗状態で 60K まで温度を上昇させると sextuplet が観測された(図中⑤)。このことから 20K で紫外光を照射した時点で、sextuplet が観測されないにもかかわらずキャリアがトラップされたと考えられる。その後、再び暗状態のまま 20K まで温度を下げると singlet は観測されなかった(図中⑥)。再度 60K まで温度を上げると sextuplet は再び観測された(図中⑦)。さらに温度を 150K まで上昇させると sextuplet は観測されず(図中⑧)、その後 60K まで温度を下げて sextuplet は観測されなかった(図中⑨)。以上のことから、100K 以下では紫外光の照射によって sextuplet の有無にかかわらず、キャリアがトラップされており、また、永続的であるといえる。さらに、singlet と sextuplet の緩和時間が大きく異なることから、この 2 つのシグナルには別の起因があると考えられ、このことが Ti^{3+} に電子を、Al-O 結合上にホールをトラップさせることを裏付けられる。この性質はすべての結晶に共通して観測された。

3.2 発光

20~100K における Al を 2mol% ドーブした anatase 型二酸化チタン単結晶の定常発光スペクトルを図 5 に示す。定常発光スペクトルは温度の低下に伴い強度が増加し、ピーク位置が 100K での 2.0eV 近傍から 20K での 2.3eV 近傍へとシフトした。また、永続的ト

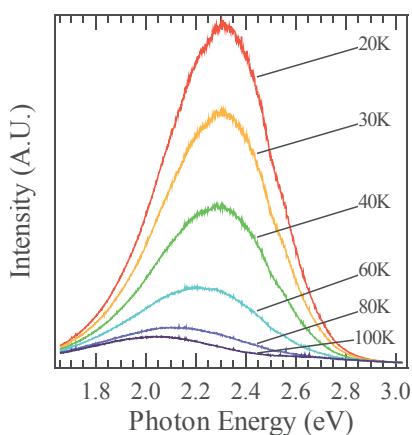


図 5. 定常発光スペクトル

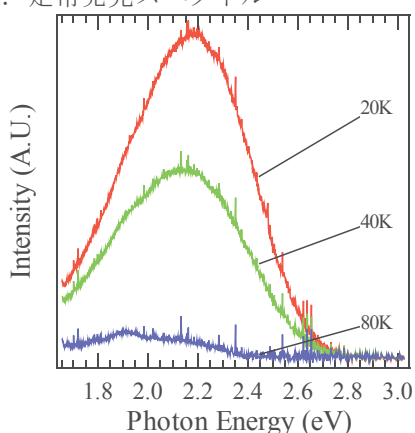


図 6. 永続的トラップキャリアの緩和発光スペクトル(時間積分)

ラップキャリアの緩和発光スペクトルを図 6 に示す。こちらにも、紫外光照射時の温度の低下に伴い強度が増加し、ピーク位置が 100K の 1.9eV 近傍から 20K の 2.2eV 近傍へとシフトした。このピーク位置は発光スペクトルのピーク位置より 0.1eV 程度低エネルギー側である。以上の結果から発光スペクトルと永続的トラップキャリアの緩和発光スペクトルのピークシフトについて想定しているモデルを図 7 に示す。まず、100K 以下の低温で紫外光を照射すると伝導帯へ電子が励起され、価電子帯にホールが生成される。その後、一部の電子は Ti の準位、ホールは Al-O 結合上の準位にトラップされ(図中①)、残りのキャリアは自己束縛励起子としてトラップされる(図中②)。定常発光スペクトルはこの①と②の両準位からのキャリアの再結合による発光である。紫外光を遮光後、自己束縛励起子からの発光は短時間で観測できなくなる。一方、Al-O 結合上にトラップされたホールには熱障壁が存在するためホールがトラップされたままとなる(図中③)。そのため、低温での永続的ト

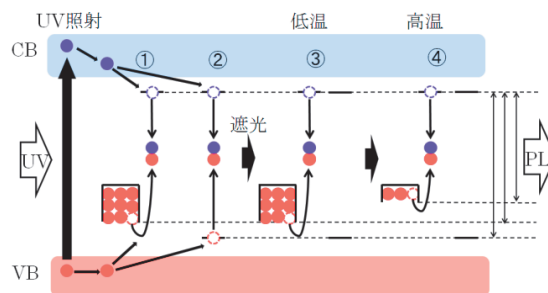


図 7. 紫外光による誘起キャリアの緩和発光モデル

ラップキャリアの緩和発光スペクトルは定常発光スペクトルに比べて低エネルギー側にピークを有する。紫外光を照射する温度が上昇すると Al-O 結合上のトラップの熱障壁が小さくなるためにトラップされたホールはトラップから脱離し、トラップされたキャリアの再結合による発光エネルギーは小さくなる(図中④)。このことにより温度の上昇に伴うピーク位置の低エネルギー側へのシフトが説明される。

4. まとめ

本研究では anatase 型二酸化チタン単結晶について Al のドーパ量を変化させた結晶の ESR と Al を 2mol% ドープさせた結晶の発光を測定した。ESR 測定から sextuplet の g 値や超微細構造定数 A 値が Al のドーパ量によらないことが示された。また、このシグナルは Al-O 結合に局在するホールに起因すると考え、Al を積極的にドーパすることで anatase を構成する八面体のひずみが大きくなるために g 値や A 値の主軸の傾きが大きくなると考えた。発光の測定から、定常発光スペクトルと永続トラップキャリアの緩和発光スペクトルのピーク位置の差や、紫外光照射時の温度の低下に伴ってピークのシフトについて、Al-O 結合上にホールをトラップする準位の熱障壁が温度の上昇によって小さくなるモデルを提案した。

5. 参考文献

- [1] T.Sekiya, et al., JPSJ **81** (2012) 124701
- [2] D.Zwingel, Solid State Commun. **20** (1976) 397.
- [3] R.D.Shannon, et al., Acta Cryst. **B25** (1969) 925
- [4] P.Meriaudeau, et al., Chem. Phys. Lett. **5** (1970) 131.