

Nb⁴⁺をドーブしたアナターゼ型二酸化チタン単結晶の電気伝導

土田浩輔、山口裕、野木大輔、関谷隆夫、栗田進

横浜国立大学大学院 工学研究院

Electrical conductivity on Nb⁴⁺-doped anatase titanium dioxide single crystals

Kohsuke Tsuchida, Yutaka Yamaguchi, Daisuke Nogi, Takao Sekiya, Susumu Kurita

Abstract

Anatase titanium dioxide single crystals doped Nb⁴⁺ up to 1mol% have been grown by chemical vapour transport method. We have measured temperature dependence of optical absorption and electrical conductivity. In optical absorption spectra, a broad absorption was observed in the lower energy region than 2.5 eV, and a weak absorption band was observed at around 2.2 eV. Temperature dependence of electrical conductivity reveals that an activation energy of donor level is about 19 meV.

1. 序論

光触媒反応は、触媒材料に照射された光が内部で吸収され、それにより生成されたキャリアが表面に移動して起こる反応である。近年光触媒材料等で注目を集めているTiO₂には、rutile、anatase、brookiteの3つの同質多形が知られている。3つの同質多形の中では rutile 型が安定相で研究報告も数多くなされているが、anatase 型もその光触媒効率の高さから注目されている。結晶内での光励起 - 緩和過程や光によって生成されたキャリアの振舞い、欠陥や不純物が光触媒材料に及ぼす影響は、光触媒反応と密接に関わっていると考えられる。我々は育成が困難とされてきた anatase 型 TiO₂ 単結晶の育成と、その単結晶を水素、酸素雰囲気下で熱処理を加えることによって欠陥の量を制御することに成功している。

Fig.1 に anatase 型の結晶構造を示す。結晶構造は正方晶系で、Ti⁴⁺は 6 個の O に囲まれている。本研究は Nb⁴⁺をドーブした

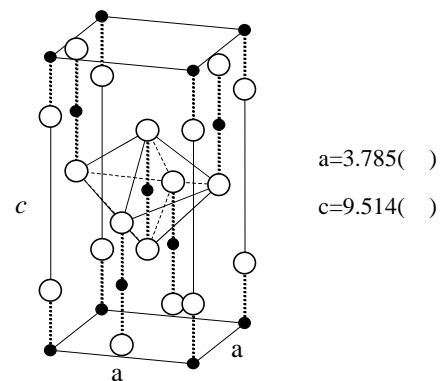


Fig.1 anatase 型の結晶構造

anatase 型 TiO₂を得ることとドーブされたキャリアの振る舞いに対する知見を得ることを目的とした。ドーブした Nb⁴⁺は Ti⁴⁺のサイトを占めると考えている。また、多量の不純物を TiO₂に加えることでその不純物に依存して電気・光学特性が変化する。これまで酸素欠陥を制御し偏光吸収スペクトルが大きく変化することを明らかにした (Fig.2)[1]。

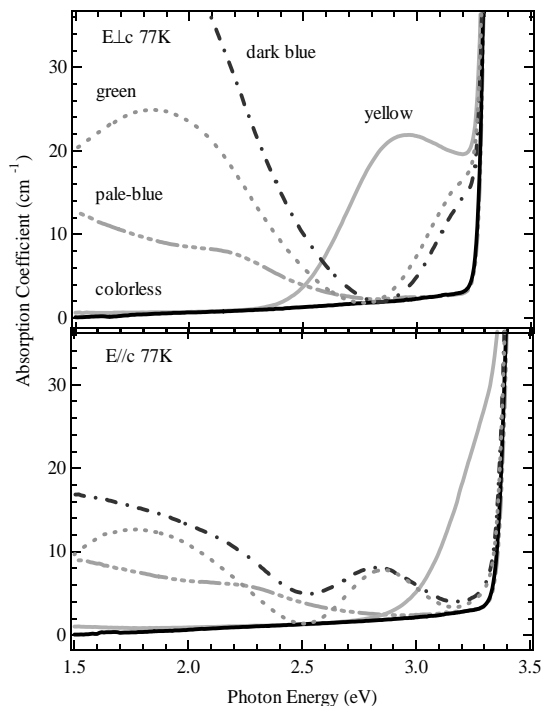


Fig.2 anatase 型 TiO₂ 単結晶の吸収スペクトル

2. 実験

試料となる Nb⁴⁺をドープした anatase 型 TiO₂ 単結晶を化学輸送法にて育成した。rutile 型 TiO₂ 粉末に対し NbO₂ 粉末の濃度を変化させて混合したものを焼成し同溶体化したものを数種類用意した。これを原料とし、NH₄Cl を輸送剤として石英ガラスアンブル中に真空封入し、温度勾配を持つ水平管状電気炉で 2~3 週間保持した。得られた単結晶の (010) 面を両面鏡面研磨し光学測定用試料とした。

偏光吸収スペクトル測定は、光源にキセノンランプ、タングステンランプを用いて、1.7eV ~ 3.5eV のエネルギー領域で測定した。試料の温度は He フロータイプのクライオスタット(Oxford,CF1204)にて温度調節器で制御し、80K、130K、300K での測定データを得た。

電気伝導度測定は直流四端子法を用いて

測定した。測定端子は両面鏡面研磨した試料の結晶表面に銀ペーストで銅線(=0.06mm)をとりつけた。試料の長辺方向に定電流源(KEITHLEY 220)を用いて 1mA の定常電流を流し、デジタルメーター(HP 34401A、KEITHLEY 6514)で測定した。サンプル温度はクライオスタット(Oxford,CF1204)内にて温度調節器で制御し、4K ~ 300K の範囲を 1K 刻みで測定データを得た。

3. 結果及び考察

これまでに Nb⁴⁺含有量が 1mol% までの単結晶育成に成功した。得られた試料を Fig.3 (a)、(b)に示す。

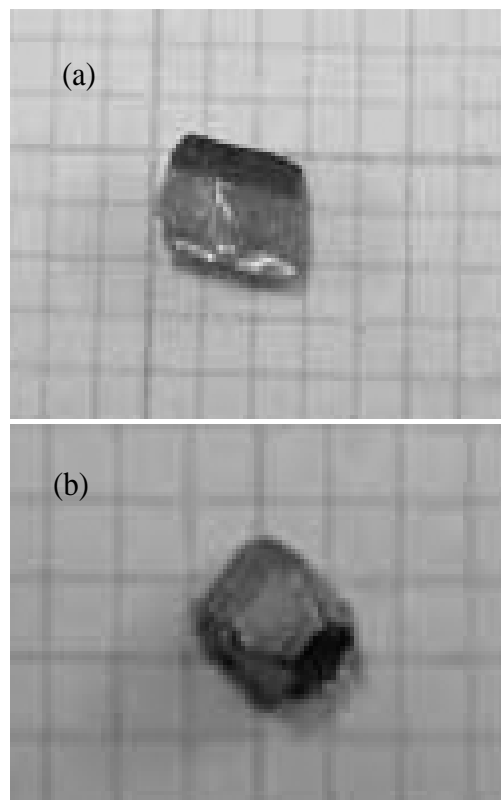


Fig.3 測定に用いた試料(加工前)

(a) 試料 A (NbO₂ 含有量 0.001mol%)

(b) 試料 B (NbO₂ 含有量 1mol%)

1mm 方眼紙

Nb^{4+} の含有量が多いと濃青色、少ないと淡青色を呈した。また、X線回折(背面反射ラウエ法)により結晶構造が anatase 型であることを確認した。

試料 B (NbO_2 含有量 1mol%) の E//c、E \perp c の偏光吸収スペクトルの温度依存性を Fig.4 に示す。両偏光で 2.7eV から低エネルギー側へかけて吸収が増加する。この吸収は温度の低下により強度が減少した。これはフリーキャリア吸収であると考えている。これに加えて約 2.2eV 付近に弱い幅広なバンドが見られる。これらの吸収により単結晶の濃青色になる。

通常、異元素ドーブのない anatase 型 TiO_2 単結晶の吸収端は酸素欠陥が少ない場合は指数関数型の形状を示す[2]。今回の Nb^{4+} をドーブした試料では吸収端近傍に肩が観測された。Fig.5 に吸収端近傍の温度依存性を示す。偏光により吸収端の位置が変化する

ことがわかる。E \perp c、E//c とともに吸収曲線は温度低下とともに高エネルギー側へシフトした。温度の低下とともにシフト量は減少した。

純粋な anatase 型 TiO_2 単結晶は 90K 以下では吸収端はシフトしないことが報告されている[2]。130K と 80K の吸収曲線がほぼ一致していることから、 Nb^{4+} をドーブした場合も同様であると考えられる。E \perp c で吸収端近傍に鋭いピークの存在が見られた。これは温度の低下とともに鋭くなるのがわかる。そのピーク的位置も温度によりシフトする。これらの吸収帯は酸素欠陥を含む dark-blue、dark-green の単結晶試料のものに類似している(Fig.2)[1]。本研究より Nb^{4+} 含有量が小さい試料の場合には現われない[3] ので Nb^{4+} 含有量に依存すると考えている。

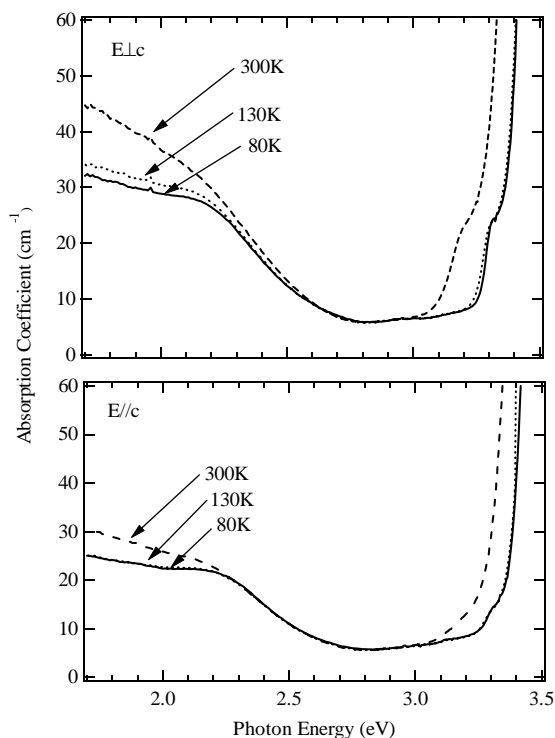


Fig.4 光吸収スペクトルの温度依存性 (試料 B)

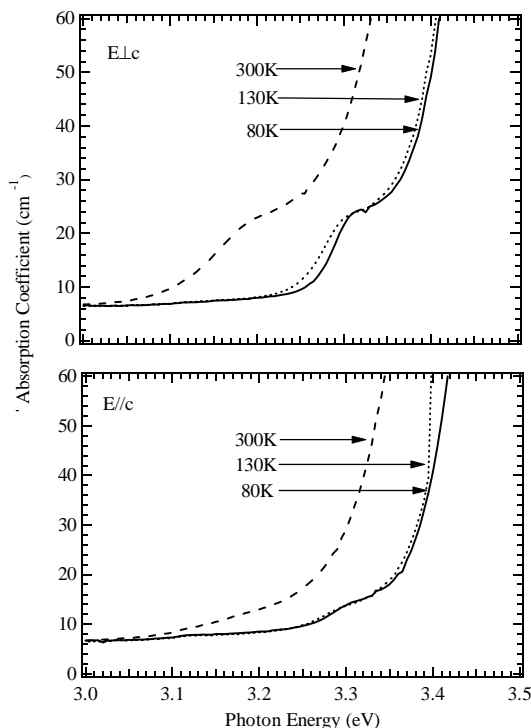


Fig.5 吸収端近傍の温度依存性 (試料 B)

Fig.6,7 に電気伝導度の温度変化を示す。加えたNb⁴⁺は結晶中でTiのサイトを占めると考えると、Nb⁴⁺はTi⁴⁺と比べ1つ多くd電子を持ち、バンドギャップ内にドナーレベルを形成すると考えられる。その結果、高抵抗である anatase 型 TiO₂ 単結晶の伝導度が大きくなる。As-grown 結晶における電気伝導度のオーダーが 10⁻³Ω⁻¹cm⁻¹ であるのに対し 10³Ω⁻¹cm⁻¹ のオーダーの結果が得られた。

300K から 150K までは温度低下とともに伝導度は増加し、その後 50K までは一定に保つが更に温度を下げていくと減少していった。このことは不純物であるドナーレベルの準位の影響であると考えられる。ドナーレベルの準位の深さを見積もるためにアレニウスプロットを行った(Fig.7の点線)。その結果ドナーレベルの準位の深さは約19meVと求められた。

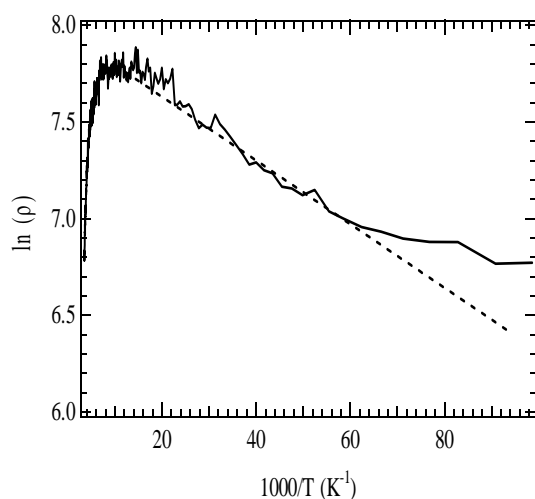


Fig.7 電気伝導度の温度依存性(ln() vs 1000/T)

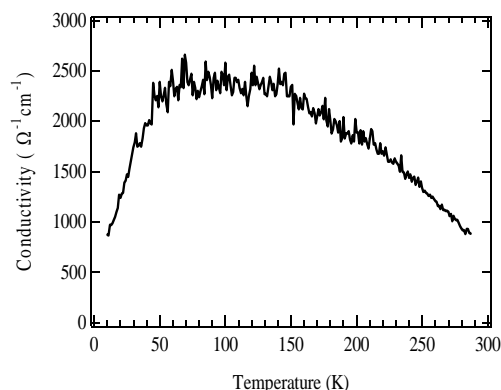


Fig.6 電気伝導度の温度依存性 (試料 B)

4 . まとめ

今回我々は Nb⁴⁺をドーピングした anatase 型 TiO₂ 単結晶の育成に成功し、これを試料として吸収スペクトルと電気伝導度の温度変化を測定した。その結果純粋な anatase 型 TiO₂ 単結晶の吸収スペクトルの形状や伝導度の強度に影響を与えることがわかった。今後は Nb⁴⁺の濃度を変えた anatase 型 TiO₂ 単結晶の測定を行い、濃度による各スペクトルの影響を詳しく調べていく予定である。

5 . 参考文献

- [1]T. Sekiya, T. Yagisawa, N. Kamiya, D. D. Mulmi, S. Kurita, Y. Murakami, T. Kodaira, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 703-710
- [2]H. Tang, F. Levy, H. Berger, P. E. Schmid, Phys. Rev. **B 52** (1995) 7771-7774
- [3]D. D. Mulmi, T. Sekiya, N. Kamiya, S. Kurita, Y. Murakami, T. Kodaira, J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1181-1185