

Nb⁴⁺含有 anatase 型二酸化チタン単結晶の電気伝導

野木大輔、星屋美保子、土田浩輔、関谷隆夫

横浜国立大学大学院 工学研究院

Electrical conductivity on Nb⁴⁺ doped anatase titanium dioxide single crystals

Daisuke Nogi, Mihoko Hoshiya, Kohsuke Tsuchida, Takao Sekiya,

Abstract

Anatase titanium dioxide single crystals containing 0.001 – 0.1 mol% Nb⁴⁺ have been grown by chemical vapor transport method. Temperature dependence of optical absorption and electrical conductivity were investigated on the crystals. In optical absorption spectra, Nb doped anatase has a broad absorption in the lower energy region than 2.5 eV, as well as non-doped anatase. The electric conductivity increases with Nb content. These properties also are affected not only by substitutional Nb⁴⁺ but also by oxygen defects.

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。我々は不純物の積極的なドーブのない anatase 型 TiO₂ 単結晶を育成し、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。酸素欠陥を制

御すると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.1)[1]。また、

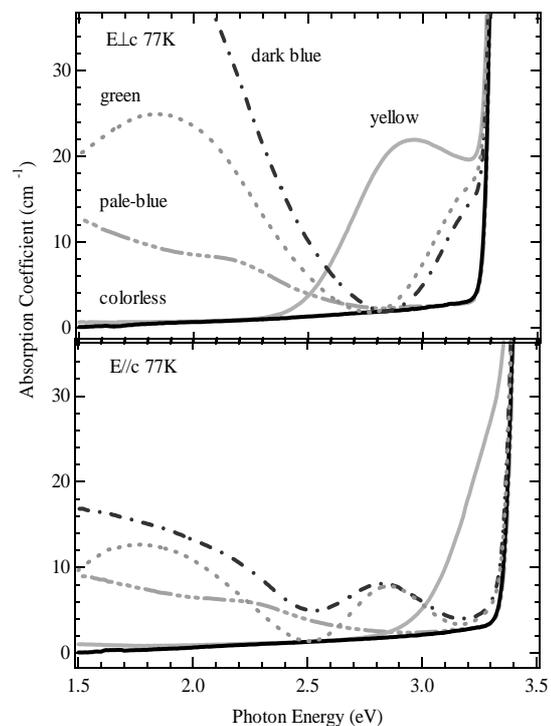


Fig.1 anatase 型 TiO₂ 単結晶の吸収スペクトル

不純物の積極的なドーピングのない単結晶では、これまでに光励起による永続電気伝導現象も確認されている。一方、多量の不純物を TiO_2 に加えることでその不純物のもたらす d 電子数に依存して電氣的・光学的特性が変化すると期待される。本研究では Ti^{4+} とイオン半径の近い Nb^{4+} をドーピングした anatase 型 TiO_2 を得ることとドーピングされた d 電子の振る舞いに対する知見を得ることを目的とした。

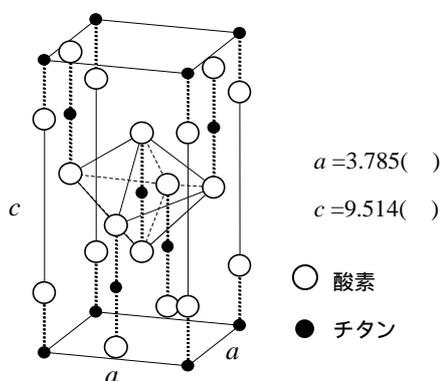


Fig.2 anatase 型の結晶構造

Fig.2 に anatase 型の結晶構造を示す。結晶構造は正方晶系で、 Ti^{4+} は 6 個の O に囲まれている。ドーピングした Nb^{4+} は Ti^{4+} のサイトを占めると考えている。 Nb^{4+} は Ti^{4+} 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。

2. 実験

化学輸送法により Nb^{4+} をドーピングした anatase 型 TiO_2 単結晶を育成した。rutile 型 TiO_2 粉末に対し NbO_2 の濃度が 5mol% となるように混合して石英ガラスアンブル中に真空封入した後、焼成し、固溶させた rutile 相の粉末を用意した。単結晶育成原料としては、これに rutile 型 TiO_2 粉末をさらに加え Nb^{4+} 濃度を調整し、 NH_4Cl を輸送

剤として加えた粉末を真空封入し、温度勾配を持つ水平管状電気炉で 2~3 週間保持した。得られた単結晶の両面を鏡面研磨し、(010) 面を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。試料の温度はクライオスタットにて 77K での測定データを得た。

電気伝導度測定は直流二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 (0.04mmφ) をとりつけた。試料に定電流源 (KEITHLEY 220) を用いて 0.01mA の定常電流を流し、デジタルマルチメーター (HP 34401A, KEITHLEY 6514) で測定した。電気伝導の温度依存性はクライオスタット内にてサンプル温度 4K ~ 300K の範囲を 1K 刻みで測定した。

3. 結果及び考察

これまでに Nb^{4+} 仕込み組成が 0.001mol%、0.01mol%、0.1mol% の単結晶育成に成功した。得られた単結晶は Nb^{4+} の仕込み量が多いと濃青色、少ないと淡青色を呈する傾向が見られた。得られる形状は Non-doped 単結晶と変わらない。得られた単結晶が anatase 型であることを確認するため、ラマン散乱スペクトルを測定し、結果の例を Fig.3(a) に示す。参照用に示した Fig.3(b) より、rutile 型と anatase 型では、スペクトル形状が大きく異なる。 Nb ドーピング単結晶で、anatase 型 TiO_2 に特徴的な 144、197、399、516、639 cm^{-1} にピークが観測されたので、今回得られた単結晶はいずれも anatase 型であると確認された。

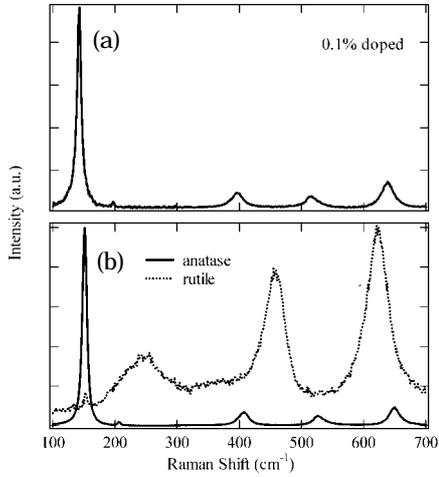


Fig.3 ラマン散乱スペクトル

NbO₂ 仕込み量 0.001mol%、0.01mol%、0.1mol% の as-grown 単結晶の E//c、E⊥c の偏光吸収スペクトルを Fig.4 に示す。

E⊥c の配置では 3.2eV 付近に鋭い吸収端が存在し、Nb⁴⁺仕込み量を変えても吸収端の位置が変わらず、ドーブのない試料とも一致した。一方、E//c の配置では Nb⁴⁺を含むものでは含まないものに比べて低エネルギー側に存在した。

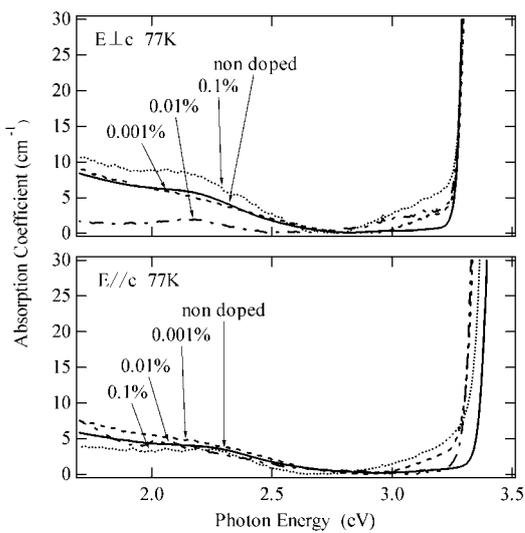


Fig.4 Nb⁴⁺ドーブ as-grown 結晶の偏光吸収スペクトル

通常、異元素ドーブのない anatase 型 TiO₂ 単結晶の吸収端近傍は酸素欠陥が少ない場合は光子エネルギーに依存する指数関数型の形状を示すことが知られている[2]。今回の Nb⁴⁺をドーブした試料では吸収端近傍の 3.0~3.2eV に小さな吸収帯が観測された。

また、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。酸素欠陥を含むドーブのない anatase 型 TiO₂ 単結晶にもこの吸収は見られることから、2.7eV から低エネルギー側へかけての吸収はフリーキャリア吸収であると考えている。Nb⁴⁺のドーブに伴うキャリアの導入によって、この領域の吸収の増加が期待されるが、E⊥c での吸収強度は Nb⁴⁺の仕込み量に比例していない。この原因として各試料における酸素欠陥量の違いが考えられる。

Nb⁴⁺をドーブした単結晶における酸素欠陥の影響を排除するため、仕込み量 0.01mol% の試料に酸素処理を行った。酸素処理の過程における各吸収スペクトルを Fig.5 に示す。

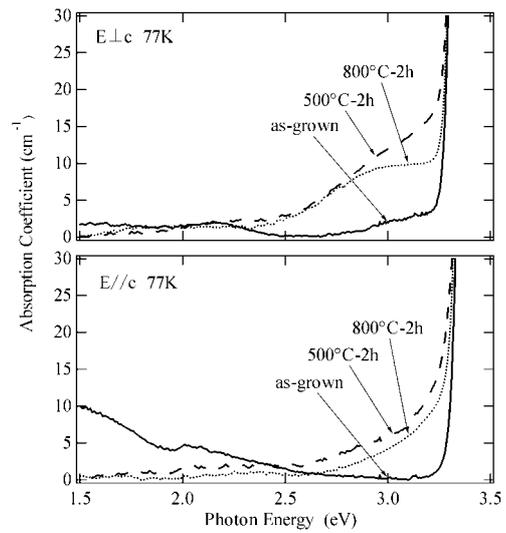


Fig.5 酸素圧 1MPa 下での熱処理後の偏光吸収スペクトル

酸素圧 1MPa 下で 500 -2h の酸素処理を施すと、2.7eV の吸収は減少したが吸収端付近にあった吸収が増加し、結晶は黄色透明となった。さらに 800 -2h や 800 -80h の酸素処理を施すと、この吸収は減少したものの、無色にはならなかった。異元素ドーブのない anatase 型 TiO_2 単結晶において 800 -2h の酸素処理を施すことで可視域の吸収帯が完全に消滅し、無色になることと異なる結果となった。E_{1c} で 3.0eV に見られた吸収はドーブのない結晶の酸素欠陥制御の過程でも見られた。

Fig.6 に as-grown 状態の電気伝導度の温度依存性を示す。それぞれのサンプルに共通して温度低下に伴う伝導度の減少が見られた。Nb⁴⁺ を含有しない単結晶の電気伝導度が $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度であるのに対し、Nb⁴⁺ を含有する単結晶では一桁以上の電気伝導度の増加が得られた。このことから Nb⁴⁺ を含有す

ることによる電気伝導の増加が確認され、これは導入したキャリアに起因すると考えられる。一方で、Nb⁴⁺ の濃度と電気伝導とは線形的に比例していない。ドーブした Nb⁴⁺ 量がキャリアの絶対数に比例すると仮定すれば、酸素処理を施していないサンプルを用いたことを考慮し、それぞれのサンプルが持つ酸素欠陥量の違いも電気伝導に強く関与していると考えられる。また、紫外線(3.5eV)を照射することにより電気伝導度は全ての温度領域で増加した。

4.まとめ

濃度の異なる Nb⁴⁺ をドーブした anatase 型 TiO_2 単結晶において吸収スペクトルと電気伝導度の温度依存性の測定を行った。吸収スペクトルの形状や伝導度の大きさに与える影響は、ドーブした Nb⁴⁺ によるものだけではなく、単結晶育成時に導入された酸素欠陥も影響していることが分かった。今後は酸素処理により酸素欠陥を排除した anatase 型 TiO_2 単結晶について同様の測定を行う。さらに、高濃度の Nb⁴⁺ ドーブによる影響についても明らかにしていく予定である。

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

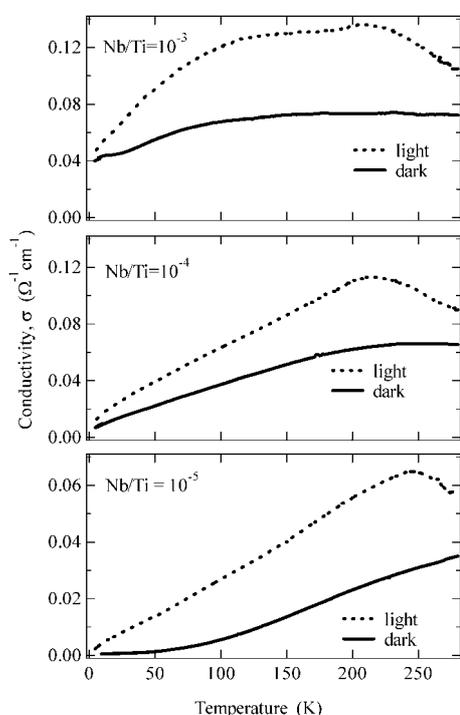


Fig.6 Nb⁴⁺ ドーブ結晶の電気伝導度 (as-grown)