

Al をドーブした anatase 型二酸化チタン単結晶の紫外光照射下での ESR

竹田康浩^A、関谷隆夫^{A,B}、大屋翔平^A、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 ナノシステム研究部門^B

ESR of UV-irradiated Al-doped Titanium Dioxide Single Crystal

Y. Takeda^A, T. Sekiya^{A,B}, S. Ohya^A, T. Kodaira^B

Faculty of Engineering, Yokohama National University^A

Nanosystem Research Institute, AIST^B

ESR measurement under uv light irradiation was performed on Al-doped anatase TiO₂ crystals grown by chemical vapor transport method. In as-grown crystal, characteristic ESR sextuplet signals are observed at temperatures of 100-40 K. The intensities of the sextuplets reduce gradually with decrease in temperature. The sextuplet arising from a paramagnetic species of $S=1/2$ interacting with $I=5/2$ is due to a photogenerated hole interacting with doped Al. The angular dependence of the sextuplet is successfully explained by a model where symmetrically equivalent four paramagnetic species giving the sextuplet are present in the crystal and the principal z -axis of a diagonal g -matrix for the paramagnetic species has a small deviation from the crystalline c -axis. Analysis for angular dependence of the sextuplets gives anisotropic g -values of $g_{xx}=2.0254$, $g_{yy}=2.0016$, $g_{zz}=2.0129$, and hyperfine coupling constants of $A_{xx}=4.93$ $A_{yy}=6.04$ $A_{zz}=5.98$ G. EPR signal due to bulk Ti³⁺ is also observed at temperatures below 40K regardless of uv irradiation. While, annealed crystal has no signal corresponding to bulk Ti³⁺ and sextuplet is observed at temperatures below 70 K. These experimental results are largely different from as-grown crystal.

1. はじめに

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二酸化チタンには、rutile、anatase、brookite の 3 つの同質多型があり、中でも anatase 型は光触媒効率の高さから注目されている。われわれは、不純物の積極的なドーブのない anatase 型二酸化チタン単結晶を育成し、その単結晶を水素、酸素雰囲気下で熱処理することによって酸素欠陥の量を制御することに成功している。その中で、もっとも欠陥が少ないとされる無色透明の単結晶 (colorless 結晶) を用いて紫外光照射下において ESR 測定を行った。その結果、3315 ~ 3385 Gauss、100 ~ 40 K において 6 本の対称なシグナル (sextuplet) が観測された (Fig. 1 シグナル B、B') [1]。本研究では、その sextuplet シグナルの起源が不純物として含まれた Al であると考え、積極的に Al をドーブした単結晶を育成し ESR 測定を行った。また、酸素熱処理の前後での ESR の変化も測定した。

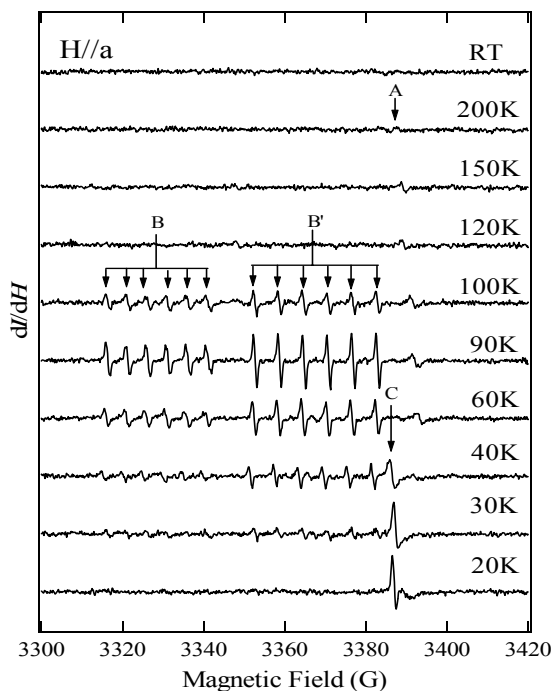


Fig. 1 ドーブのない無色透明の anatase 型単結晶の紫外光照射 ESR の温度依存性

2. 実験

Chemical Vapor Transport 法により Al をドーブした anatase 型二酸化チタン単結晶を育成した。rutile 型二酸化チタン粉末に、Al(OH)₃ を濃度が 5mol% となるように混合した粉末を焼成し、Al を固溶させた rutile 相の粉末を単結晶育成原料として用意した。2mol% ドーブした単結晶の育成原料としては、これに rutile 型二酸化チタン粉末をさらに加えることで Al の濃度が 2mol% となるように調節した。NH₄Cl 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炉で 2~3 週間保持した。得られた単結晶は、角度依存性を測定するために X 線回折によりその方位を測定し、(100)、(001)面に研磨を施して整形した。ESR 測定では X バンドマイクロ波を用いた。紫外光照射 ESR にはピーク波長が 365nm の LED (日亜化学 NSHU591B) を用いて、キャビティ中にセットされた試料に照射することで実現した。サンプルの温度はクライオスタット (Oxford GFS600) と温度調整機を用いて制御し、10K から室温まで温度可変とした。角度依存性はゴニオメータによってサンプルを回転させることにより測定した。また、Al を 2mol% ドーブした単結晶は一度 ESR 測定を行った後、酸素雰囲気下 1Mpa、800 °C で 60h 熱処理を施したのちに再び ESR 測定を行い、酸素熱処理の前後でのシグナルの変化を観測した。

3. 結果と考察

Fig. 2 は Al を 5mol% ドーブした anatase 型単結晶の紫外光照射下における H//a での ESR の温度依存性である。Al ドーブのない anatase 型単結晶とほぼ同じ 3380G 付近に単一のシグナル A が観測された。これは温度が下がるにつれて強度が増し、高磁場側にシフトした。またこのシグナルは紫外光照射のない状態でも観測される。このことから、これは光照射と関係のない欠陥に起因するシグナルであると考えられる。

100K ~ 60K では Al ドーブのない無色透明の anatase 型単結晶と同じように二組の sextuplet シグナル B、B' が観測された。この sextuplet シグナルが等強度、等間隔であることから、これらはスピン $S=1/2$ に対する核スピン $I_N=5/2$ の超微細構造分裂によるものと考えられる。シグナル B、B' について、90K における角度依存性を測定した。Fig. 3 は (ab)、(ac) 面内での回転における角度依存性を示している。この図から、(ab) 面内における回転では、90° 回転するごとに B と B' が入れ替わる。(ac) 面内の回転では、低磁場側の 6 本のシグナルが 12 本に分裂することが分かる。(たとえば 75° のスペクトル) さらに高磁場側のシグナルの強度は、分裂した低磁場側のものの約 2 倍ある。このことから、sextuplet シグナルを与えるスピンは 2 個ではなく、結晶中に 4 個存在していると考えられる。(ab) 面内の回転では 2 つは等価であり、(ac) 面内の回転では高磁場側のものだけが等価となるようなモデルとして Fig. 4 を考えた。4 つの電子スピンの主軸方向がそれぞれ δ だけ傾いていると考えた。

Fig. 5 は (ab) 回転、(ac) 回転それぞれでの g 値と超微細結合定数 (hfc) A の角度変化である。sextuplet シグナルを与えるスピンの 4 個あるとして、 g 値、 A の解析を行った。 $g = \left[\mathbf{n} \cdot \mathbf{R} \cdot \left(\mathbf{g}_D \cdot \mathbf{g}_D \right) \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{n} \right]^{1/2}$ を用いて g 値の fitting を行った結果、 g 値はおおよそ

$$(g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}) = (2.0254, 2.0016, 2.0129)$$

となった。ただし、 \mathbf{R} は結晶軸とスピンの主軸のずれのために導入した δ を含む回転テンソルである。

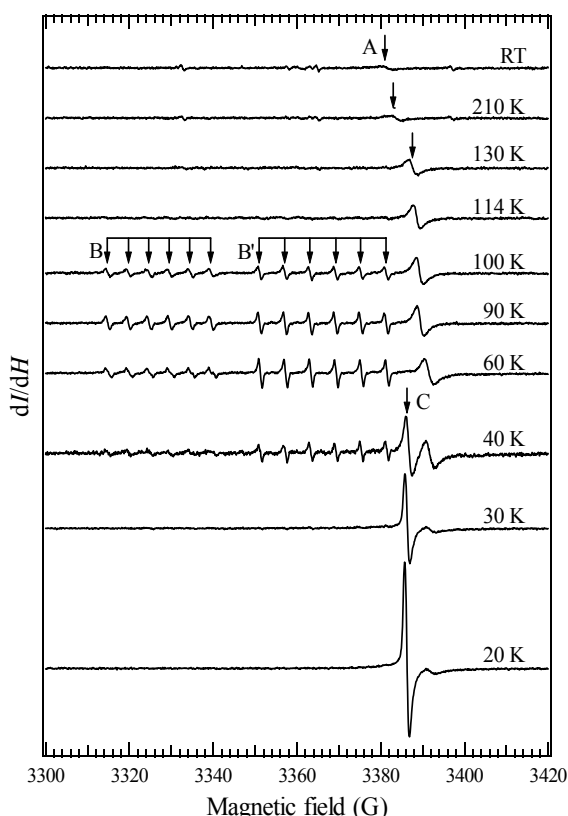


Fig. 2 Al を 5mol% ドーブした anatase 型単結晶の紫外光照射 ESR 温度依存性

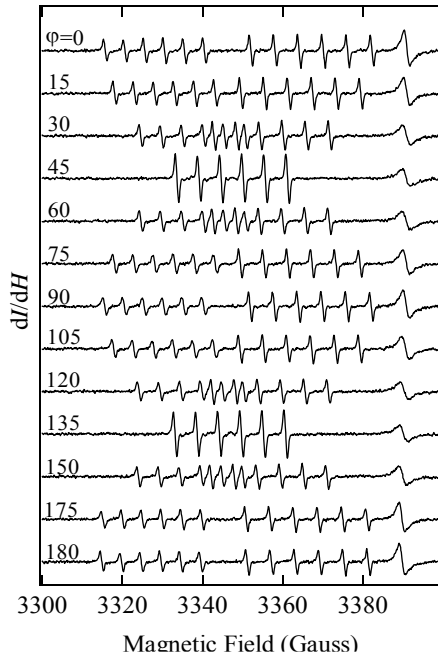
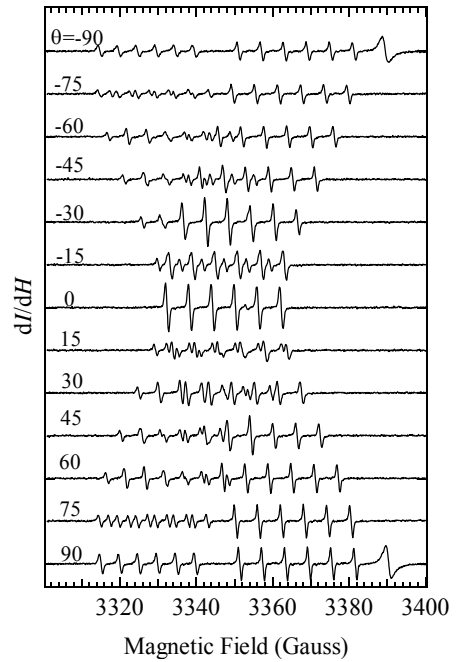


Fig. 3 90K での (ab)面内の回転での角度依存性



(ac)面内の回転での角度依存性

また、超微細結合定数 (hfc) A についても $A = [\mathbf{n}^t \mathbf{R} \cdot (\mathbf{A}_D \cdot \mathbf{A}_D) \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}]^{1/2}$ を用いて解析を行った。その結果

$$(A_{xx}, A_{yy}, A_{zz}) = (4.91, 6.04, 5.98)$$

となった。この結果から結晶軸とスピンの主軸のずれ δ は 8.6° となった。

ここで、sextuplet シグナルの起源をイオン半径の観点から考えてみる。Ti⁴⁺とAl³⁺の配位数6のイオン半径は

$$\text{Ti}^{4+} = 0.61[\text{\AA}] \quad \text{Al}^{3+} = 0.54[\text{\AA}]$$

である Ti⁴⁺に置換する形で Al³⁺が存在しているとすると、イオン半径がもとの Ti⁴⁺のイオン半径よりも小さいので

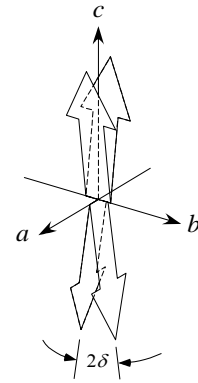


Fig. 4 g 、 A テンソルの主軸方向のモデル図

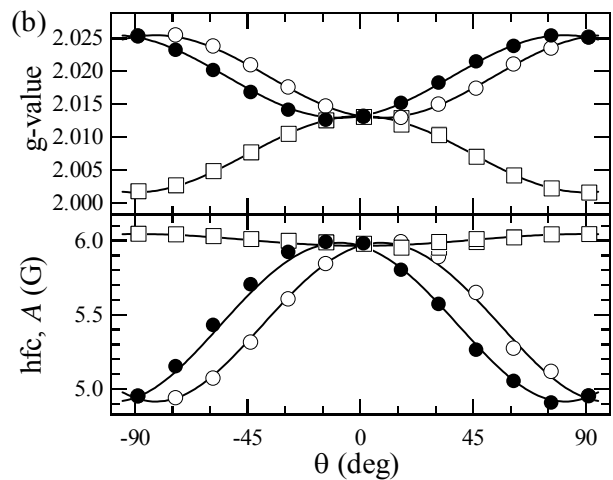
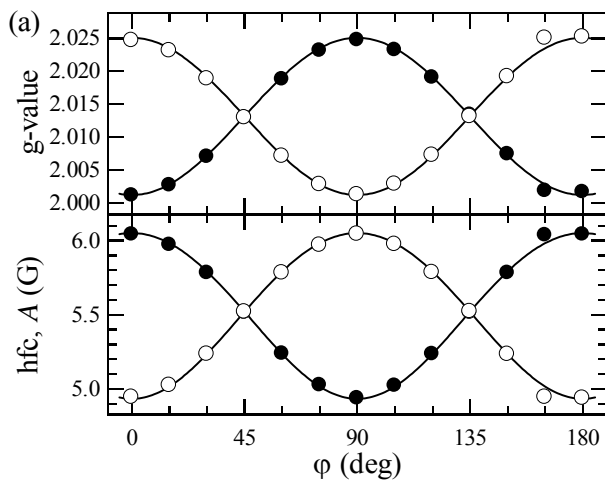


Fig. 5 (ab)、(ac)面内の回転における g 値 A 値の角度変化

左) : (ab)面内での回転 右) : (ac)面内での回転

Ti⁴⁺の占める八面体の中心の位置からずれて存在することができ、4種類の電子スピンの起源となることができると考えられる。このことから、シグナル B、B'の起源は ²⁷Al と考えられる。またこの時、Al³⁺は TiO₆八面体中で、電気的中性を保つ要請から h⁺をトラップしていると考えられる

40K 以下で見られるシグナル C は 3385G に観測され、共鳴磁場が同じであるから無色透明の anatase 型結晶で観測されるものと同じであると考えられる。

シグナル C の角度依存性を測定し、g 値の解析を行った結果

$$g_{aa} = g_{bb} = 1.990, \quad g_{cc} = 1.960$$

となった。これは、anatase 型二酸化チタン粉末中の Ti³⁺によるシグナルとして以前に報告されたバルク中の g 値[2]

$$g_{aa}=g_{bb}=1.990 \quad g_{cc}=1.960$$

に一致している。このことから低温ではバルク中の Ti⁴⁺に不対電子がトラップされ Ti³⁺となっているものが存在すると考えられる。[1] しかし、Al を 5mol%ドーブした anatase 型単結晶ではシグナル C は温度の低下とともに強度が増し、鋭くなっている。また、紫外光照射のない状態で観測されるという点ではドーブのない無色透明な anatase 型単結晶とは異なっている。

Fig.6 に酸素雰囲気下 1Mpa、800 で 60h 熱処理を施した Al を 2mol%ドーブした anatase 型二酸化チタン単結晶の H//a における温度依存性を示す。シグナル A は酸素雰囲気下での熱処理を行っていないものと同様に観測されているが、観測される温度領域が大きく異なっている。また Ti³⁺を起源とするシグナル C が観測されなかった。

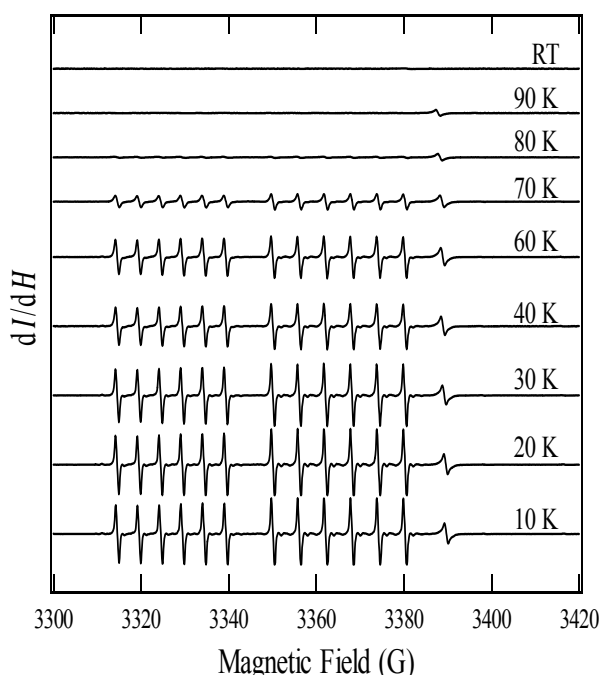


Fig. 6 酸素熱処理後の Al を 2mol%ドーブした anatase 型単結晶の H//a での温度依存性

5. まとめ

不純物ドーブのない無色透明の anatase 型単結晶の ESR 測定で観測された sextuplet シグナルは Al に由来するものであり、4 個のスピが存在し、スピンの主軸方向と結晶軸とのずれが 8.6° であるとわかった。低温でみられた Ti³⁺に由来するシグナルは Al をドーブすることで、紫外光照射のない状態でも観測された。これについては、5mol% の単結晶以外にも Al の濃度を变化させたサンプルを育成し ESR 測定を行う予定である。また、酸素雰囲気下での熱処理前後のシグナル変化に関しても、Al の濃度を変えたサンプルを数種類作り ESR 測定を行っていく予定である。

参考文献

- [1] T. Sekiya, H. Takeda, N. Kamiya, S. Kurita, T. Kodaira, Phys. Stat. Sol. (c) **3** (2006) 3604.
- [2] P. Meriaudeau, M. Che, P. C. Gravelle and S. J. Teichner, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 13 (1971)