Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶の フォトルミネッセンスとサーモルミネッセンス

中川 勇、内山裕太、関谷隆夫 横浜国立大学大学院 工学研究院

Photo- and Thermoluminescence of Al-doped anatase titanium dioxide single crystal

Isamu Nakagawa , Yuta Uchiyama, Takao Sekiya Graduate School of Engineering Yokohama National University

Abstract

Temperature dependences of photo- and thermoluminescence of Al-doped anatase titanium dioxide single crystal were investigated. Photoluminescence band observed around 2.3eV shifts to lower energy side with the increase in Al content. The intensity increases with decrease in temperature up to 20K. Thermoluminescence can be observed at initial sample temperatures below 60K. The peak energy of thermoluminescence band is lower than that of photoluminescence.

1. 序論

光触媒反応は、半導体材料にバンドギ ャップ以上のエネルギーを持つ光の照射 により、生成されたキャリアが表面に移 動して表面吸着物を酸化、還元する反応 である。結晶内での光励起ー緩和過程や 光によって生成されたキャリアの振舞い、 欠陥や不純物が半導体材料に及ぼす影響 は、光触媒反応と密接に関わっていると 考えられる。光触媒反応等で注目を集め ている二酸化チタンの、rutile、anatase、 brookite 3 つの同質多形の中から、我々 は anatase 型に注目し研究を行っている。 ドープがなく、長時間の酸素雰囲気化で の熱処理により最も欠陥の少ないとされ ている anatase 型二酸化チタン単結晶 (colorless 結晶)[1] が紫外光照射下の 30K~100Kにおいて単結晶中の不純物 Al

にスピンがトラップされることを ESR 測 定から報告した[2]。本研究では anatase 型二酸化チタン中の不純物 Al の影響に関 するさらなる知見を得るため、積極的に ドープした Al によって生じる電子状態の 変化を光学的測定により調査することを 目的とした。

2. 実験

2.1 単結晶の育成

Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結 晶の育成は Chemical Vapor Transport 法を用いて行った。原料は、rutile 型二酸 化チタン粉末に水酸化アルミニウム粉末 を 所 定 の 濃 度 で 混 合 し 焼 成 し た [Ti,Al]O₂₋₆ 固溶体を用いた。Al ドープ量 0.1mol%、1.0mol%の固溶体粉末に塩化ア ンモニウムを輸送剤として石英ガラスア ンプル中に真空封入し、温度勾配を持つ 水平管状電気炉で 2~3 週間保持した。結 晶相はラマンスペクトルの測定によって anatase 型と確認し、(100)面を両面平行 鏡面研磨し光学測定用試料とした。

2.2 発光スペクトル測定

育成した Al ドープ単結晶をクライオ スタット中に保持し、4K~100K の範囲で の発光の温度依存性を測定した。励起光 源として、OPO を備えた Nd:YAG パルス レーザシステムを用い、励起光エネルギ ーは 3.35eV(370nm)とした。発光はアク ロマチックレンズで集光し、励起光カッ トフィルターを通過させ CCD カメラを 備えた分光器に導いた。なお得られたデ ータに対し分光感度補正を行い発光スペ クトルを得た。

2.3 サーモルミネッセンス測定

10K~70K の各温度において、Nd:YAG レーザ(3.35eV)で 3 分間照射した後その 照射を止め、一定時間の経過後に温度を 120K まで一気に上昇させた。

3. 結果と考察

3.1 発光スペクトル

Fig.1 に 80Kにおける Al ドープ量の異 なる anatase 型二酸化チタンの発光スペ クトルを示す。ドープのない anatase 型 二酸化チタンで過去に測定された光吸収、 ESR 測定から最も欠陥の少ない結晶と考 えられる colorless 結晶(Al=0.0%)の発光 スペクトルも比較のため示した。 Al 0.0mol%、0.1mol%では 2.3eV、1.0mol% では 2.2eV 付近を中心とした幅広いスペ クトル形状を示した。しかしながらその ピークは Al ドープ量によって異なってお り、Al 0.1mol%の発光帯はドープのない ものに一致しているが、Al 1mol%の発光 帯は低エネルギー側に観測された。Fig.2



Fig.1 温度 80K における Al ドープ量の異 なる anatase 型二酸化チタンの発光 スペクトル



Fig.2 Al ドープ anatase 型二酸化チタン単
 結晶の発光強度と発光ピークの温度
 依存性。20K における発光強度で規
 格化した。(a) Al 0.1mol% (b) Al 1.0mol%

に Al ドープ anatase 型二酸化チタン単 結晶の 4K~100K における発光強度、発 光ピークの温度依存性を示す。温度の低 下に伴い発光強度が増加したが、20Kよ り低温で発光強度はほぼ一定となった。 20K~100K の変化は、熱活性化型の無輻 射過程を仮定した曲線でフィッティング できる。一方、発光のピークエネルギー は80Kまではほぼ一定で80K以上で大き くレッドシフトする。この発光スペクト ル強度とピークエネルギーの温度変化は Tang ら[3]の結果ともほぼ同様であった。 Tang らは吸収端の形状の温度解析から anatase の励起子は自己束縛状態に緩和 するとしたが[4]、本研究の結果は観測さ れた発光帯が自己束縛励起子の再結合に よる単一の発光帯ではなく、不純物準位 も関与した複合的な発光帯であることを 示唆している。Al ドープ単結晶には酸素 欠陥や不純物としての Al が含まれており、 それらがバンド内に作る準位が発光に関 与すると考えられる。発光の温度依存性 は自己束縛、ドープされた Al 準位、酸素 欠陥準位を経由する主たる緩和経路の変 化によるものと考えられる。ドープのな い単結晶の発光帯が高エネルギー側に位 置することは、ドープ Al 準位、酸素欠陥 準位は自己束縛より低いエネルギーを有 することを示す。

3.2 サーモルミネッセンス

ドープのない anatase 型二酸化チタン は紫外光照射終了後も電気伝導[5]、80K 以下における永続的 ESR シグナルの存在 が報告されている[6]。また、Al ドープ anatase 型単結晶の ESR 測定から Al の 関与した ESR シグナルが残存することが 確認された。ESR 測定によれば紫外光照

射後も低温で Ti にトラップされた電子と Al にトラップされた正孔の長時間存在す ることが示唆されている[7]。以上の報告 から、トラップされたままのキャリアを 温度上昇させることで開放し、再結合発 光(サーモルミネッセンス)の観測が期待 できる。Fig.4 に Al ドープ量 0.1mol%、 1.0mol%の anatase 型二酸化チタン単結 晶のサーモルミネッセンスを示す。紫外 光を照射する温度の上昇に伴い発光強度 が減少し、60K 以上の紫外光照射では発 光は観測されなくなった。また、紫外光 励起の発光スペクトルと比較して発光ピ ークが低エネルギー側にシフトした。 Fig.5 にサーモルミネッセンスのモデル を示した。紫外光照射により励起された



Fig.4 Al ドープ anatase 型二酸化チタンの サーモルミネッセンス。図中の温度は 紫外光照射時の温度。
(a) Al 0.1mol% (b) Al 1.0mol%



Fig.5 Al ドープ anatase 型二酸化チタンの サーモルミネッセンスの緩和過程

電子は Ti に、生じた正孔は Al にトラップ される。紫外光遮蔽後も電子、正孔はト ラップされたまま残り、温度上昇させる ことによってこれらの深い準位からのキ ャリアの再結合が起こりサーモルミネッ センスが観測されたと考えた。

4 まとめ

本研究では、Chemical Vapor Transport 法を用いて育成した Al ドープ anatase 型 二酸化チタン単結晶の発光スペクトルを 測定した。発光スペクトルのピークは Al の濃度に依存するものの、2.3eV付近を中 心とした幅広いスペクトル形状を示した。 ピーク位置は温度依存性を示し、また温 度80K以上でレッドシフトする。発光強 度の変化は 20K~100K まで熱活性化型の 無輻射過程に従うが、20K 以下での発光 強度はほぼ一定になった。サーモルミネ ッセンスでは、紫外光を照射する温度の 上昇に伴い発光強度が減少した。サーモ ルミネッセンスは 60K 以下で観測され、 フォトルミネッセンスよりも低エネルギ ー側にピークを持つ。また、起源を Al 上 の正孔と、Ti 上の電子としたサーモルミ ネッセンスのモデルを提案した。

参考文献

[1] T. Sekiya, T. Yasuzawa, N. Kamiya,

- J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 703
- [2] T. Sekiya, Y. Takeda, S. Ohya, and T.
- Kodaira, Phys. Status. C8 (2011) 173

[3] H. Tang, F. Lévy, H. Berger, and P. E.Schmid, Phys. Rev. **B52** (1995) 7771

[4] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, and F. Lévy, Solid. State. Commun. 87 (1993) 847

[5] C. Itoh and A. Wada, Phys. stat. sol.C2 (2005) 629

- 集 p35-38

[7] 竹田康浩 第 22 回光物性研究会論文集 印刷中