

Al をドーブした anatase 型二酸化チタン単結晶の ESR

竹田康浩^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 ナノシステム研究部門^B

ESR of Al-doped Titanium Dioxide Single Crystal

Y. Takeda^A, T. Sekiya^{A,B}, 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 Al-doped crystal, characteristic ESR sextuplet signals are observed at temperatures of 100-40K. 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 $g_{xx}=2.0254$, $g_{yy}=2.0016$, $g_{zz}=2.0129$. ESR signal due to bulk Ti³⁺ is also observed at temperatures below 40K. The behaviour of photoinduced carriers are investigated without uv irradiation. A trap model for photoinduced carriers is proposed.

1. はじめに

ESR は高感度で試料中のスピンを検出でき、そのスペクトルの形状や観測磁場からスピンの存在する化学的環境を特定できるため、光誘起キャリアの挙動の研究には有効な手段と言える。われわれはドーブのない 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[1]。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 単結晶)を用いた紫外光照射下での ESR 測定において、3315~3385Gauss の領域に、100~40K の温度域で 6 本の対称なシグナル(sextuplet シグナル)が観測されることを報告し[2]、この sextuplet シグナルは紫外光を遮光した後も永続することを報告した [3]。本研究では sextuplet シグナルの起源が不純物として含まれる Al であると考え、Al を積極的にドーブした単結晶を育成し、紫外光照射状態での ESR スペクトルの温度依存性、角度依存性、ESR シグナルの永続性の測定、紫外光遮光後の温度依存性の測定を行い、光誘起キャリアの挙動を調査した。

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。単結晶育成原料には、rutile 型二酸化チタン粉末に、Al(OH)₃ を所定の濃度となるように混合した粉末を焼成し、Al を固溶させた rutile 相の粉末を用いた。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中で 2~3 週間保持した。得られた単結晶は、ラマンスペクトルを測定し anatase 型であることを確認した。結晶の方位は X 線回折により決定し、(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。

3. 結果と考察

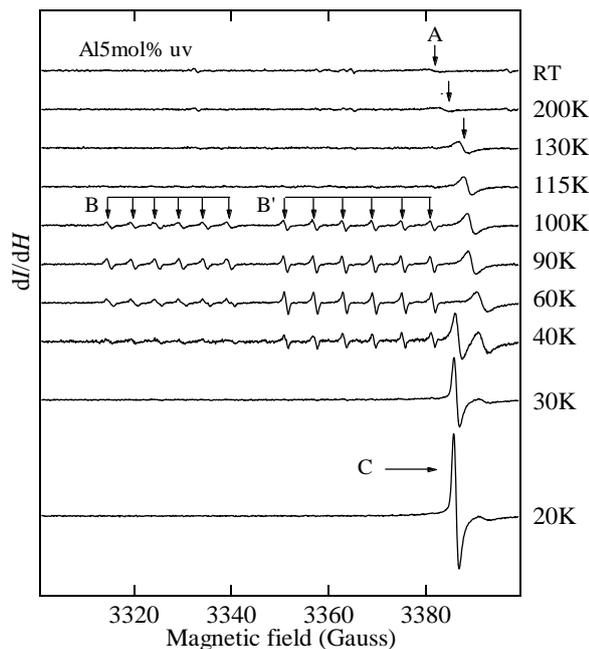


Fig. 1 Al5mol%ドーブ単結晶 紫外光照射下での温度依存性

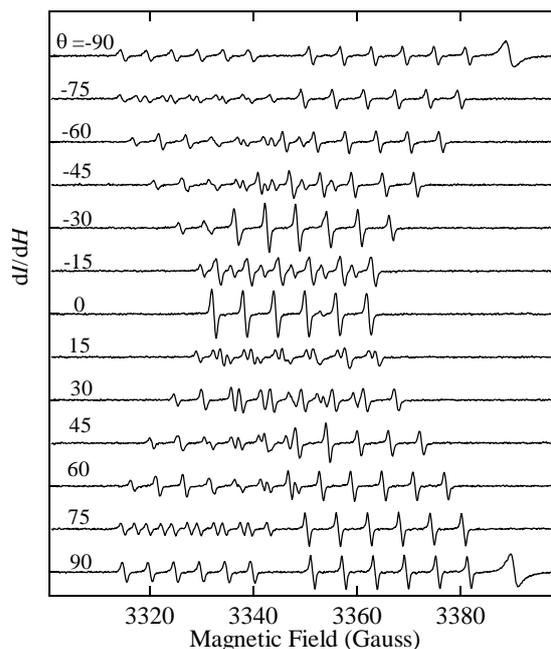


Fig. 2 Al5mol%単結晶 90K における (ac)面内の回転での角度依存性

Fig. 1 に Al を 5mol%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温度依存性を示した。シグナル A は温度の低下に伴い強度が増大し、高磁場側にシフトした。また、紫外光照射の有無にかかわらず同様の温度依存性を伴って観測された。このことから、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 から 60K では二組の sextuplet シグナル B、B' が観測された。その(ac)面内での角度依存性を測定した結果が Fig. 2 である。 $\theta = \pm 90^\circ$ において低磁場側で 6 本あったシグナルが $\theta = \pm 75^\circ$ のスペクトルでは 6 本から 12 本に分裂し、高磁場側の 6 本の強度がその 2 倍ほどになっていることがわかる。このことから、sextuplet シグナルを与えるスピンは 4 種あり、高磁場側に観測されたものは常に二重縮退していると考えられる。そこで Fig. 3 のようなモデルを仮定し g 値、超微細結合定数(hfc) A の解析を行った。フィッティングの結果、得られたパラメータは $g_{xx}=2.0254$ 、 $g_{yy}=2.0016$ 、 $g_{zz}=2.0129$ 、 $A_{xx}=4.91$ 、 $A_{yy}=6.04$ 、 $A_{zz}=5.98$ 、結晶軸とスピンの主軸とのズレ δ は $8.4(\text{deg})$ となった。Al は核スピン $I_N=5/2$ 、天然存在比 100% であることから、sextuplet シグナルは Al の核スピンと結合したスピンに由来する。

Ti^{4+} と Al^{3+} の配位数 6 のイオン半径は $\text{Ti}^{4+} = 0.61[\text{\AA}]$ $\text{Al}^{3+} = 0.54[\text{\AA}]$ であるので、 Al^{3+} が Ti^{4+} サイトに置換すると考えると、 Al^{3+} は Ti^{4+} よりイオン半径が小さいため Ti^{4+} の占める八面体の中心の位置からずれて存在し、4 種のスピンの起源となると考えられる。またこの時、 Ti^{4+} と Al^{3+} の原子価の差を考えると紫外光で形成されたホールが Al にトラップされていると考えられる。

40K 以下で観測される singlet シグナル C の g テンソルの主軸は結晶軸と一致していた。角度依存性の測定と g 値の解析を行った結果、 $g_{aa}=g_{bb}=1.990$ 、 $g_{cc}=1.960$ となった。これは anatase 型二酸化チタン中の Ti^{3+} によるシグナルとして報告されたバルク

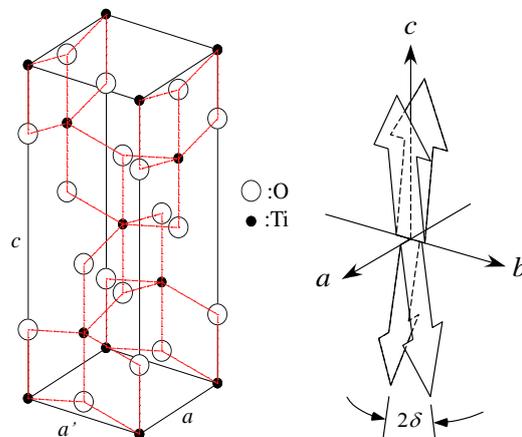


Fig. 3 anatase 型二酸化チタンの結晶構造と g 、 A テンソルの主軸方向のモデル図

中の g 値[4] $g_{aa}=g_{bb}=1.990$ 、 $g_{cc}=1.960$ に一致している。このことから低温ではバルク中の一部の Ti^{4+} に紫外光照射によって生じた電子がトラップされ Ti^{3+} となっているものが存在すると考えられる。

Fig. 4 に Al5mol%ドープ単結晶における 110K、100K、70K、60K、10K での紫外光遮光後の sextuplet シグナル、singlet シグナルの強度の時間変化を示す。紫外光照射時の強度を 1 として規格化してある。110K、100K では遮光後すぐに減衰が始まる。70K、60K では減衰はほとんどなく、遮光後も sextuplet シグナルが一時間以上の長期間にわたり持続することがわかる。10K では遮光後すぐに singlet シグナルは減衰するが 30 分を経過したのちはほとんど減衰がなくなる。

Fig. 5 に colorless 単結晶における紫外光遮光後の温度制御にもなうスペクトルの変化を示した。(a)は 10K の紫外光照射前の状態で、シグナルは観測されない。(b)は 10K で紫外光を照射した状態であり、singlet シグナルが観測される。次に 10K のままで紫外光を遮光する。遮光直後が(c)、遮光から 5 分経過したものが(d)であり、singlet シグナルの遮光直後の減衰が確認できる。そこから 60K まで温度を上げたものが(e)である。singlet シグナルは観測されず、紫外光を照射していないにも関わらず sextuplet シグナルが観測される。(f)は再び 10K まで温度を下げたもので、singlet、sextuplet シグナルともに観測されない。再度温度を上げ 60K とした(g)では sextuplet シグナルが再び観測される。また、sextuplet シグナルは 120K 以上となると観測されず、再び温度を下げて観測されない。

これらの結果と sextuplet と singlet それぞれのシグナルが永続性を示すことから Fig. 6 のようなキャリアトラップのモデルを考えた。Al のつくるトラップ上には実線で示した ESR 活性の準位と点線で示した ESR 不活性の準位の二つの準位が存在し、30K 以下の温度域において、紫外光照射によ

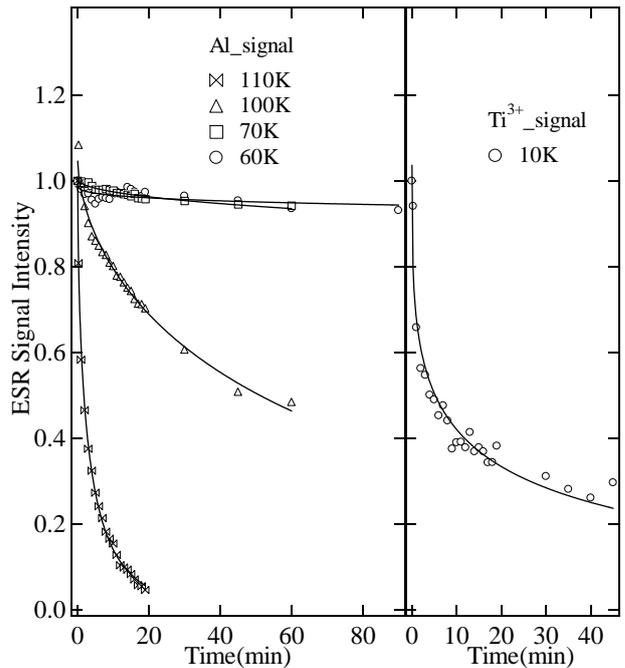


Fig. 4 Al 5mol%ドープ anatase 単結晶の紫外光遮光後の永続性 Al、 Ti^{3+}

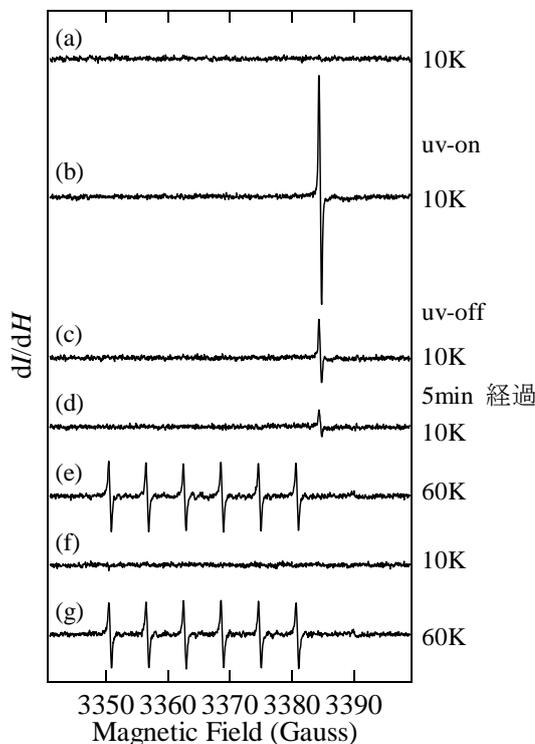


Fig. 5 colorless 単結晶 紫外光遮光後の温度依存性

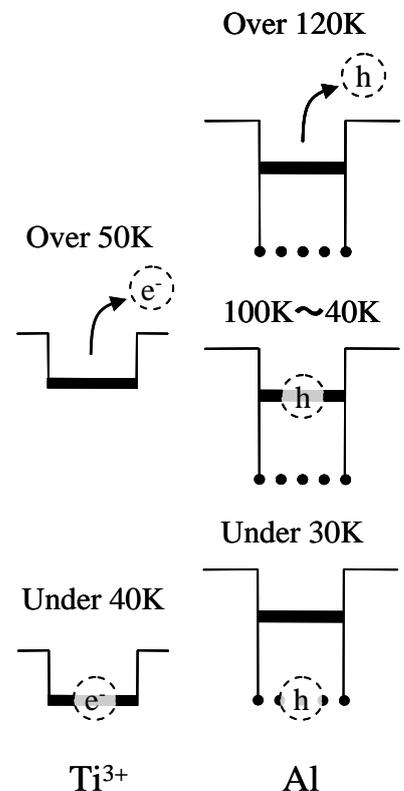


Fig. 6 キャリアトラップのモデル

って生じたホールは ESR 不活性の準位にトラップされており、sextuplet シグナルは観測されない。40K から 100K の温度域ではホールは熱的に励起されるものの、ESR 活性の準位にトラップされており、sextuplet シグナルが観測される。120K 以上の温度域では Al 上にトラップされていたホールはその束縛を逃れるため、再び温度を下げてでも sextuplet シグナルは観測されない。Fig. 1 に示した sextuplet シグナルの温度依存性もこのモデルで説明可能である。ただし、ESR 不活性の準位が Al 上に存在するとの確証は得ていない。

一方、 Ti^{3+} のつくるトラップ上には実線で示した ESR 活性の準位があり、40K 以下の温度域では紫外光で形成された電子がトラップされ singlet シグナルが観測される。紫外光遮光後、一部の電子は熱的に励起を受けトラップの束縛を逃れ singlet シグナルは減衰するが、残りの電子はトラップされ続けるためシグナルは永続する。50K 以上の温度域では電子は Ti^{3+} の束縛を逃れるのでシグナルは観測されない。

5. まとめ

Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶を育成し ESR 測定を行った。100K から 40K の温度域では sextuplet シグナルが観測され、これは Al に光誘起ホールがトラップを起源とする。Sextuplet シグナルの角度依存性から、結晶の c 軸から主軸のずれた 4 種のスピンの共存するモデルを考え解析を行った。その結果 $g_{xx}=2.0254$ 、 $g_{yy}=2.0016$ 、 $g_{zz}=2.0129$ 、 $A_{xx}=4.91$ 、 $A_{yy}=6.04$ 、 $A_{zz}=5.98$ を得た。10K から 40K の温度域では、 Ti^{4+} にトラップされた光誘起電子に由来する singlet シグナルが観測され、角度依存性の解析の結果 $g_{aa}=g_{bb}=1.990$ 、 $g_{cc}=1.960$ を得た。

光誘起キャリアに由来するシグナルの所定の温度での永続性の測定から、sextuplet シグナルは 60K、70K において永続化すること、singlet シグナルは 10K において減衰があるものの一部が永続化することを明らかにした。

また、紫外光遮光後の温度制御に伴うスペクトルの変化の観測を行い、その結果とシグナルの永続性から、ESR 活性と ESR 不活性の二つの準位が Al 上にあり、Fig. 1 に見られる温度依存性の説明を可能とするモデルを提案した。

参考文献

- [1] T. Sekiya, T. Yagisawa, N. Kamiya, D. D. Mulumi, S. Kurita, Y. Murakami, T. Kodaira, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 703
- [2] T. Sekiya, H. Takeda, N. Kamiya, S. Kurita, T. Kodaira, Phys. Stat. Sol. C3 (2006) 3604.
- [3] 竹田裕史, 神谷希, 関谷隆夫, 栗田進, 小平哲也, 第 16 回光物性研究会論文集 (2005) 35
- [4] P. Meriaudeau, M. Che, P. C. Gravelle and S. J. Teichner, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 13 (1971)