

Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶の誘起キャリアの輻射緩和

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

Radiative relaxation of photo-induced carriers of Al-doped anatase titanium dioxide single crystal

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

Abstract

Photoluminescence (PL) and thermoluminescence (TL) were measured on Al-doped anatase titanium dioxide single crystals grown by a chemical vapor transport method. Al-doped anatase single crystal has a broad PL band around 2.25 eV below 60 K and red-shifts to 1.98 eV with increase in temperature above 60 K. TL can be observed from the crystal irradiated UV-light at pre-determined temperatures below 70 K and is due to recombination of persistently trapped carriers generated by UV-irradiation. The TL band has constant peak energy of 2.07 eV at pre-determined temperatures below 30 K and red-shifts to 1.95 eV with increase in the pre-determined temperatures above 30 K. Phosphorescence is also observed just after end of UV-irradiation at 10 K. The phosphorescence spectrum is compared with the TL one.

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-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。ドーピングがなく、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 において光誘起キャリアが単結晶中の不純物 Al と相互作用した sextuplet 信号が観測される [2]。また、Al ドープ anatase 型単結晶の ESR 測定によれば、紫外光遮光後も 70 K 以下において Al 近傍のアクセプターにトラップされた正孔が永続的にトラップされる。40 K 以下では一部の電子が Ti 上にトラップされる [3]。また、Al 近傍のつくる

トラップ上には ESR 活性準位と不活性準位が存在し、40 K 以下では不活性準位に、40 K 以上では活性準位に正孔がトラップされる。これら永続的にトラップされたキャリアの挙動は興味深い。そこで本研究では Al ドープ anatase 型二酸化チタン中の紫外光照射によって導入されたキャリアの輻射的な緩和過程についての知見を得ることを目的とした。

2. 実験

2.1 単結晶の育成

Al ドープとドーピングの無い 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。Al ドープ量 2.0mol%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。得られた結晶には酸素欠陥が含まれるため、800°C、1MPa の酸素雰囲気下で 60 時間の加熱処理を施した。

2.2 サーモルミネッセンス測定

育成された Al 2.0 mol%ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶をクライオスタット中に保持し、10K~70K の各温度において、LED 3.40eV(365nm)で1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。

2.3 フォトルミネッセンス測定

8K~160K 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 パルスレーザーシステムを用い、励起光エネルギーは 3.50eV(355nm)とした。発光はアクロマチックレンズで集光し、CCD カメラを備えた分光器に導いた。

2.4 燐光測定

10K において LED3.40eV(365nm)を励起光源とし、に1分間照射した後、その照射を止めた直後から、32ch 光センサモジュールを用いて燐光の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 サーモルミネッセンス

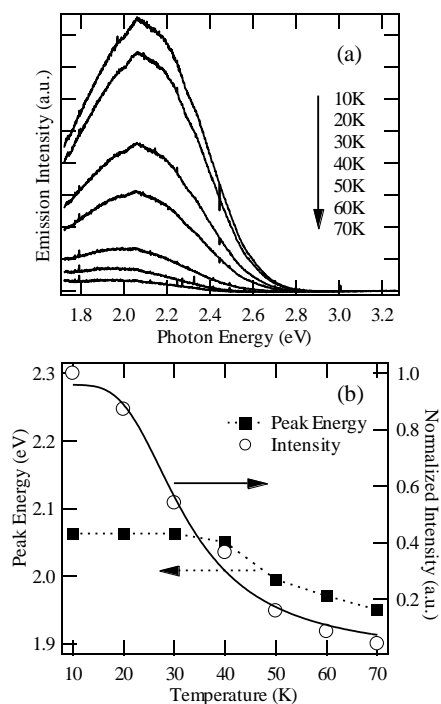


Fig.1 (a) Al 2.0 mol%ドープ anatase 二酸化チタン単結晶のサーモルミネッセンス (b)発光強度とピークエネルギーの温度依存性

Fig.1 に Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶のサーモルミネッセンスの温度依存性を示す。紫外光を照射する温度の上昇に伴い発光強度が減少し、70K より高温で発光は観測されなくなった。また、ピークエネルギーは 30 K 以下では 2.07 eV と一定になったが 40 K 以上では紫外光照射時の温度上昇に伴い 1.95 eV へレッドシフトした。また、後述するフォトルミネッセンスと比較してピークエネルギーが 0.2~0.3 eV 低エネルギー側にシフトした。サーモルミネッセンスが 70 K 以下で観測されたことは永続的にトラップされた正孔が熱的に再励起され、再結合することで輻射緩和しているものと考えられる。また、正孔がトラップされる ESR 活性/不活性準位の違いがピークエネルギーのレッドシフトに関係する可能性がある。

3.2 フォトルミネッセンス

Fig.2 に Al ドープとドープの無い anatase 型二酸化チタン単結晶のフォトル

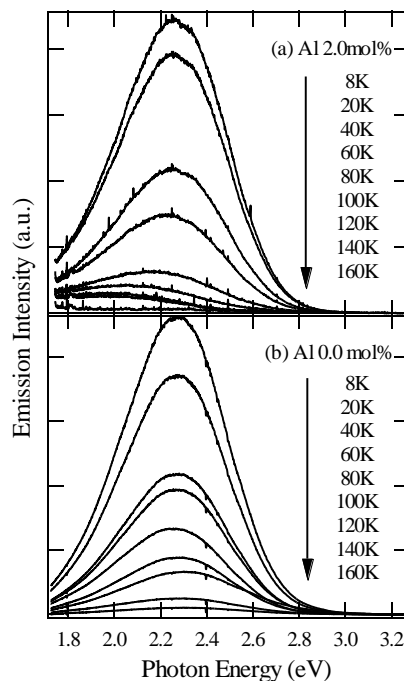


Fig.2 anatase 二酸化チタン単結晶のフォトルミネッセンスの温度依存性(a)Al 2.0 mol% (b)Al 0.0 mol%

ミネッセンスの温度依存性を示す。共に幅広いスペクトル形状を示した。Fig.3には発光強度とピークエネルギーの温度依存性を示す。それらは Tang ら[4]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(STE)に緩和するとしている[5]。Fig.3 発光強度は共に温度の低下に伴い増加し、その温度依存変化は熱活性化型の無輻射過程を仮定し $\eta \propto A / \{A + s \exp(-E_a/k_B T)\}$ でフィッティングした。ドーブが無いものと Al ドーブの活性化エネルギーはそれぞれ $E_a = 7.5$ 、 10.9 meV となり、Al ドーブの方が大きい値となった。また、ピークエネルギーはドーブのないものは温度に依存せず、およそ 2.25 eV と一定の値となったが、Al ドーブしたものは 60 K より低温ではおよそ 2.25 eV と一定の値をとり、 60 K より高温では温度の上昇に伴い 1.98 eV にレッドシフトした。また 100 K おける Al ドーブしたフォトルミネッセンスとサーモルミネッセンスはよく一致した。我々はフォトルミネッセンスのピークシフトの温度依存性を説明するのに単一のバンドではなく複数のバンドによる複合的なものと考えてい

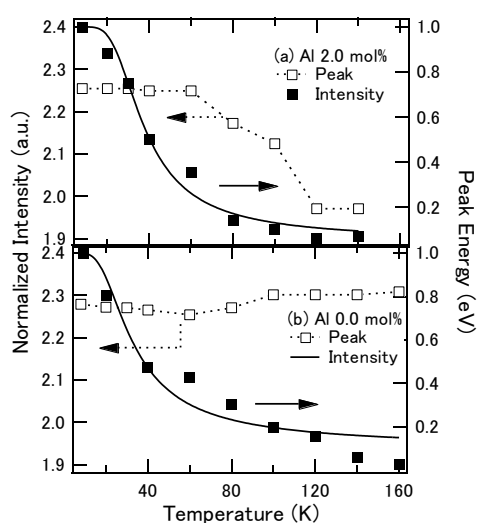


Fig.3 anatase 二酸化チタン単結晶のフォトルミネッセンスの温度依存性(a)Al 2.0 mol% (b)Al 0.0 mol%

る。そこで、Al ドーブ anatase 二酸化チタン単結晶のフォトルミネッセンスを低エネルギー側はサーモルミネッセンスと起源を同じとする永続的誘起キャリアによる影響、高エネルギー側は自己束縛励起子 (STE) の再結合に起因するものと考え二成分に分離した。Fig.4 に 8 K における波形分離の図を、Fig.5 には各温度でのそれぞれの発光強度比を示す。 50 K より低温領域では STE が支配的だが、 50 K より高温では低エネルギー側の成分が温度の上昇に伴い増大し、 100 K において 100 %となった。これは温度に依存して STE、ドーブされた Al 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た。以上より二成分の発光強度比の変化により、結果としてレッドシフトし

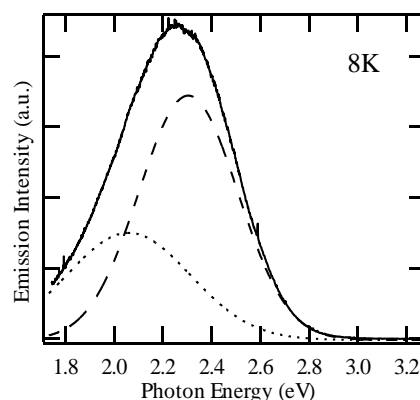


Fig.4 8 K におけるに成分に波形分離された Al 2.0 mol%ドーブ anatase 二酸化チタン単結晶のフォトルミネッセンス

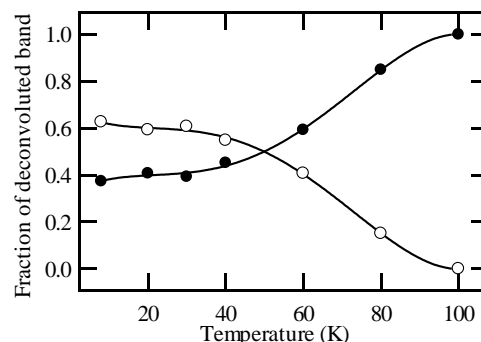


Fig.5 Al 2.0 mol%ドーブ anatase 二酸化チタン単結晶の発光強度比の温度依存性

たように見えたと考えられる。よって本研究の結果は観測された発光帯が STE の再結合による単一の発光体ではなく、不純物 Al も関与した複合的な発光帯であることを示している。

3.3 燐光

10 K において Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶の紫外光照射終了直後に極めて弱い燐光が観測された。Fig.6 にその燐光の時間強度変化を示す。紫外光照射終了直後から発光強度は急激に減少した。また、減衰波形は単一の指数関数ではフィッティングできなかつたため、拡張型指数関数 $I_s \exp\left\{-\left(t/\tau_d\right)\right\}^\beta$ でフィッティングした。 $\beta=0.70$ となり、これは様々なレベルのトラップ準位が存在しそれらからの緩和によるものであることが示唆される。また、減衰時定数は $\tau=0.19s$ となった。anatase 型二酸化チタン単結晶のフォトルミネッセンスの減衰時間は $10^{-5} \sim 10^{-7}$ であり [6]、それと比較すると極めて長い値となった。また、燐光の形状とサーモルミネッセンスのスペクトルはよく一致した。このことから、燐光はサーモルミネッセンスと同様にトラップされたキャリアの再結合に由来するものと考えられる。

4 まとめ

本研究では、Chemical Vapor Transport

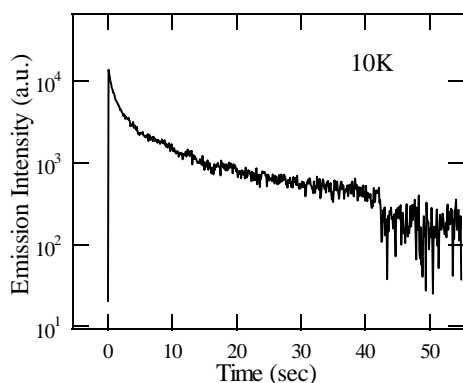


Fig.6 Al 2.0 mol% ドープ anatase 二酸化チタン単結晶の燐光の時間強度変化

法を用いて育成した Al 2.0 mol% ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶のサーモルミネッセンス、フォトルミネッセンス、燐光を測定した。サーモルミネッセンスは紫外光を照射する温度に依存し 70K 以上では観測されなくなった。ピークエネルギーは 30 K 以下では一定だが 40 K 以上ではレッドシフトする。サーモルミネッセンスは永続的にトラップされたキャリアが熱的励起され再結合することに由来するものと考えた。また、フォトルミネッセンスと比較してピークエネルギーが 0.2~0.3 eV 低エネルギー側にシフトする。フォトルミネッセンスは幅広いスペクトル形状を示し、温度の低下に伴い発光強度が増加した。またドープのないもののピーク位置は温度に依存せず一定の値をとったが、Al ドープのピークエネルギーは 60 K 以下では一定で、それよりも高温では温度の上昇に伴いレッドシフトする。これは温度の変化により誘起キャリアが、Al 準位を経由してからの緩和と STE 状態からの緩和の割合の変化によるものと考えた。10 K において観測された Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶の燐光はフォトルミネッセンスの減衰時間と比較すると極めて長く、そのスペクトルがサーモルミネッセンスとよく一致する事から同じ起源であると考えた。

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] 竹田康浩 第 22 回光物性研究会論文集 p277-280
- [4] H. Tang, F. Lévy, H. Berger, and P. E. Schmid, Phys. Rev. **B52** (1995) 7771
- [5] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, and F. Lévy, Solid. State. Commun. **87** (1993) 84
- [6] K. Wakabayashi, Y. Yamaguchi, T. Sekiya, S. Kurita, J. Lumin. **112**, 50 (2005)