

Nb ドープ二酸化チタン Anatase 型単結晶の欠陥制御と電気伝導

岡田遼介^A、加藤光太^A、田辺裕亮^A、関谷隆夫^A、小平哲也^B

横浜国立大学院 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

Defects Control and Electrical Conductivity of Nb-doped TiO₂ Anatase Single Crystal

Ryosuke Okada^A, Kota Kato^A, Yusuke Tanabe^A, Takao Sekiya^A, Tetuya Kodaira^B

Faculty of Engineering, Yokohama National University^A

Nanosystem Research Institute, AIST^B

Abstract

Optical absorption, electrical conductivity, EPR spectra were measured for Nb-doped anatase TiO₂ single crystal annealed under oxygen pressure or hydrogen atmosphere at the desired temperatures. A broad absorption was observed in lower energy region than 2.0eV. The band decreased in intensity depending on oxygen annealing temperature. The band was composed not only of free carrier absorption but also of weak bands originated from defects or impurities in the crystal. Electrical conductivity decreased with increasing oxygen annealing temperature. Carriers from oxygen vacancies is dominant than that from doped Nb. EPR measurement reveals that one asymmetrical signal was observed at temperature range of 15K-150K. The asymmetric feature of the signal is due to the skin effect of the conduction electrons. The signal intensity increases with decreasing temperature.

1. はじめに

二酸化チタン Anatase 型単結晶は高抵抗を持つことが期待されるワイドギャップ半導体であるが、不純物のドーピングや欠陥状態により物性は大きく変化すると期待できる。化学輸送法で作られた Anatase 型二酸化チタンは酸素欠陥を含むと考えられている。Nb をドーピングした二酸化チタン単結晶は青色を呈し、電気伝導性を示す[1]。Nb⁴⁺は *d* 電子を一つ持つので、これがキャリアになると考えられるが、単結晶中のキャリアには酸素欠陥から供給されているものも含まれていると考えられる。Fig. 1 に Nb ドープ二酸化チタン単結晶の電気伝導度の温度依存性を示した[2]。ドーピング量の変化に対して電気伝導度が比例せず、活性化エネルギーは

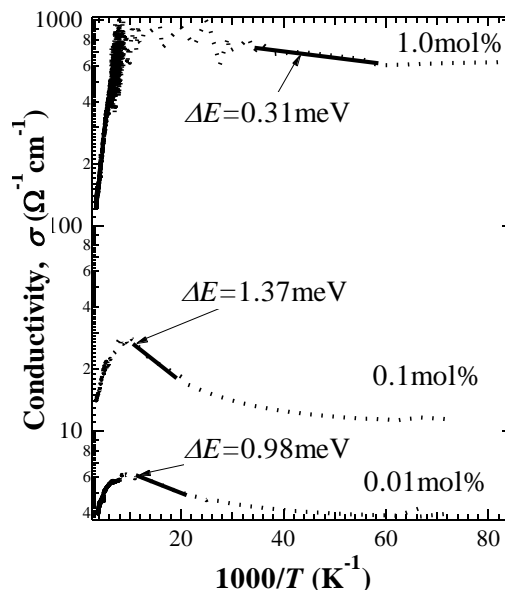


Fig. 1 Nb ドープ TiO₂ 単結晶の電気伝導度[2]

0.31meV(Nb ドープ 1.0mol%)、

1.37meV(0.1mol%)、0.98meV(0.01mol%)と

ドーピング量との相関が見出せないことから、ドーピングした Nb⁴⁺由来のキャリアと酸素欠陥由来のキャリアによる影響が共存していると考えられる。本研究では酸素欠陥を制御した Nb ドープ単結晶の電気伝導度・偏光吸収スペクトル・ESR スペクトル測定を行うことで、酸素欠陥が及ぼす電氣的・光学的影響についての知見を得ることを目的とした。

2. 実験

Nb ドープ Anatase 型二酸化チタン単結晶を化学輸送法によって育成した。Rutile 型 TiO_2 粉末に NbO_2 粉末を 5mol% となるよう混合したものを石英ガラス管に真空封入して 1400°C で焼成し原料粉末とした。原料粉末にさらに Rutile 型 TiO_2 粉末を加え、Nb ドープ量が 0.1mol% となるように混合した。輸送剤として NH_4Cl を加え石英ガラス管に真空封入し、温度勾配のある水平管状電気炉で 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。X 線回折により結晶方位を決定し、(010)面に平行鏡面研磨を施し整形した。

育成した単結晶について酸素雰囲気下で熱処理を行い、熱処理温度ごとに偏光吸収スペクトル測定と電気伝導度測定を行った。 $200^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ まで 100°C ごとに 2h 酸素圧 1MPa 下で熱処理を行い、 800°C 処理後のスペクトル測定を行った後、 800°C で 60 時間の熱処理を行った。続けて水素流量 300ml/min の水素気流中で熱処理を行い偏光吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定には光源にキセノンランプ、タングステンランプを用い、 $0.8\text{eV} \sim 3.5\text{eV}$ のエネルギー領域で測定した。試料温度はフロー型のクライオスタット(Oxford,CF1204)にて温度調節し常温と 80K での測定データを得た。電気伝導度測定は直流四端子法で測定を行い、測定端子は結晶表面を研磨して平坦にし、銀ペーストで金線を取り付けた。1mA の定常電流を流し、デジタルメーター(HP34401)で端子間の電圧を測定した。試料はクライオスタット内に固定し、 $4\text{K} \sim 300\text{K}$ までの測定データを得た。

育成した as-grown 単結晶と 2h 酸素圧 1MPa 下で 800°C の熱処理を行った単結晶について ESR スペクトルの温度依存性と角度依存性を測定した。測定には X バンドマイクロ波を使用した。

3. 結果と考察

Fig. 2 に酸素雰囲気下における熱処理温度ごとの Nb ドープ TiO_2 単結晶の吸収スペクトルを示した。as-grown の時、 $E \perp c$ で 3.3eV に吸収端が存在した。 3.1eV と 2.2eV に弱い吸収が存在し、 $2.0\text{eV} \sim 1.0\text{eV}$ にかけて光子エネルギーの低下にともない強度を増す吸収が存在した。酸素熱処理を行ったことで 3.1eV 付近の吸収は増加し、 2.0eV から低エネルギー側に広がる吸収は減少した。 2.2eV の吸収は赤外側の大きな吸収の裾の影響を受けていると考えると、一定の強度を維持していると考えている。非ドープ Anatase 型 TiO_2 単結晶の酸素熱処理ごとの吸収スペクトル [3]と比較すると、酸素熱処理によるそれぞれの吸収の増減の傾向が一致していることが分かった。 2.2eV 付近の吸収については、酸素欠陥がある時に存在する Ti^{3+} の d-d 遷移による吸収である可能性を示した [4]。 2.0eV 以下に広がる吸収は酸素欠陥の減少にともない強度が減少するので、フリーキャリア吸収と考えられる。フリーキャリア吸収の吸収係数 α は $\alpha = Ne^2 h^2 / E^2 \pi m^* \tau$ (N : キャリア濃度 E : 光子エネルギー n : 屈折率 τ : 緩和時間 m^* : 電子の有効質量)であり、光子エネルギーに対し吸収係数の形状は $1/E^2$ に比例する。しかし Fig. 2 ではいずれの熱処理温度においても

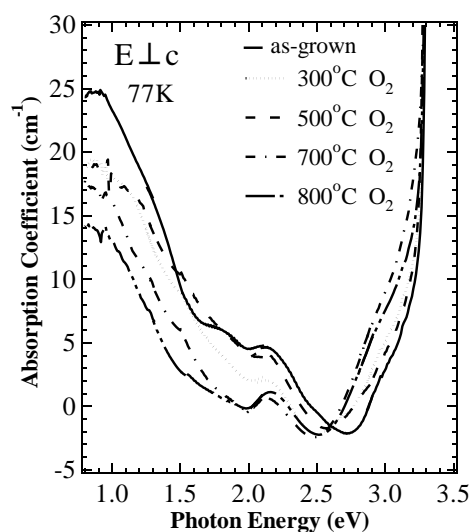


Fig. 2 酸素熱処理温度ごとの 0.1mol%Nb ドープ TiO_2 単結晶の吸収スペクトル

吸収がそのような形状になっていないことから、フリーキャリア吸収とは断定できない。2.0eV 以下のエネルギー領域に弱い構造がみられるので、結晶中に含まれる欠陥による吸収がフリーキャリア吸収と共存しているとも考えられる。弱い吸収の原因は、ドーパした Nb⁴⁺による可能性があると考えている。Fig. 3 に水素気流中における熱処理により酸素欠陥を導入した温度ごとの吸収スペクトルを示した。熱処理を行ったことで 3.1eV 付近の吸収は減少し、2.0eV 以下に広がる吸収は増加した。2.2eV 付近の吸収は赤外側の大きな吸収の裾の影響を受けており、一定の強度を維持していると考えている。2.0eV 以下の吸収について、酸素欠陥の導入にともなって強度が増加していったことと、強度が $1/E^2$ に比例していないことから、Fig. 2 における 2.0eV 以下の吸収と同様、欠陥による弱い吸収とフリーキャリア吸収が共存していると考えられる。

Fig. 4 に酸素雰囲気下での熱処理を行った 0.1mol%Nb ドープ単結晶の電気伝導度の温度依存性を示した。すべての結晶において電気伝導度が存在しており、十分なキャリアが結晶内に存在していることが分かった。これは酸素欠陥とドーパした Nb⁴⁺から供給されたキャリアだと考えている。酸素熱処理を行うことで電気伝導度は減少した。このことから伝導度が低下したのは酸素欠陥由来のキャリアの減少によるものと考えられる。800°C熱処理後において、非ドーパ TiO₂ 単結晶では酸素欠陥がほぼなくなる[3]ので、ドーパした Nb 由来のキャリアが支配的であるとされる。活性化エネルギーは熱処理にともなって増加していった。このことから、酸素欠陥を排除していったことで伝導帯下部のドナー準位が狭まっていったと考えられる。

Fig. 5 に 800°C酸素熱処理後の Nb0.1mol% ドープ TiO₂ 単結晶の ESR スペクトルの温度依存性を示した。290K ではシグナルは観測されなかったが、150K 付近から非対称なシグナルが現れ、温度の低下にともなってシグナル強度が大きくなっていった。非対称な形状は金属、半導体における表皮効果を表しており、キャリアが存在することを示している。これは Fig. 4 で 800°C熱処理後の電気伝導度が存在することと一致する。Fig. 4 より、800°C熱処理後の電気伝導度は温度とともに低下していることから、温度の低下

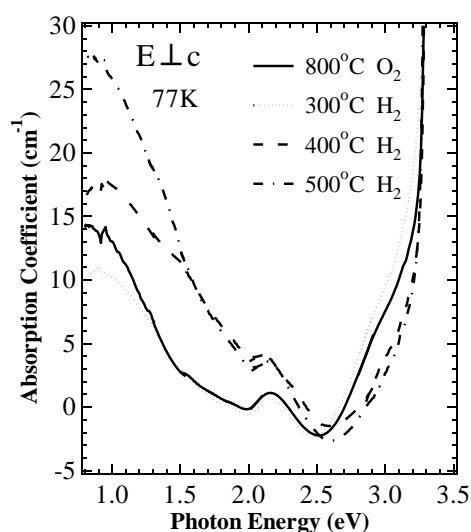


Fig. 3 水素熱処理温度ごとの 0.1mol%Nb ドープ TiO₂ 単結晶の吸収スペクトル

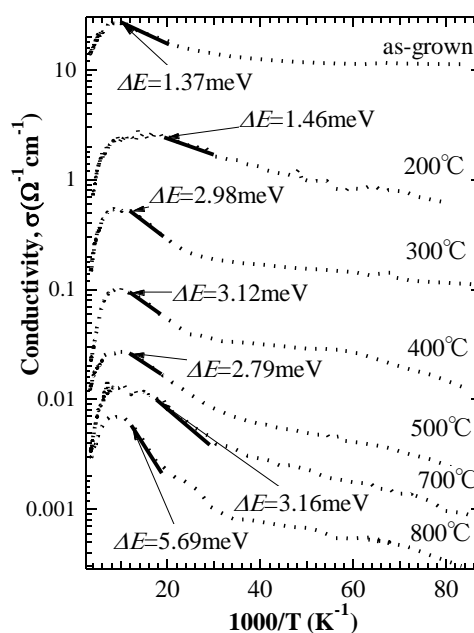


Fig. 4 0.1mol%Nb ドープ TiO₂ 単結晶の電気伝導度の温度依存性

によって伝導帯から下の準位にトラップされるキャリアが増加し、それがシグナル強度の増加に表れていると考えられる。as-grown 単結晶と 800°C 熱処理後の単結晶の ESR スペクトルからおおよその g 値を計算すると、as-grown が

$g_{(100)}=1.99$ 、 $g_{(001)}=1.96$ 、
800°C 熱処理後が $g_{(100)}=1.99$ 、
 $g_{(001)}=1.96$ となり、非ドーブ TiO₂ 単結晶の ESR シグナルの g 値[4]とほぼ一致した。その値から不対電子は Ti³⁺ の d_{xy} 軌道上にあると考えられる。15K のスペクトルにおいて、3410G から 3470G にかけていくつかのシグナルが確認できた。このシグナルは非ドーブや Nb ドーブ as-grown 単結晶において確認できなかったことから、酸素欠陥が排除されたことで新たに局在化した準位が現れた可能性がある。

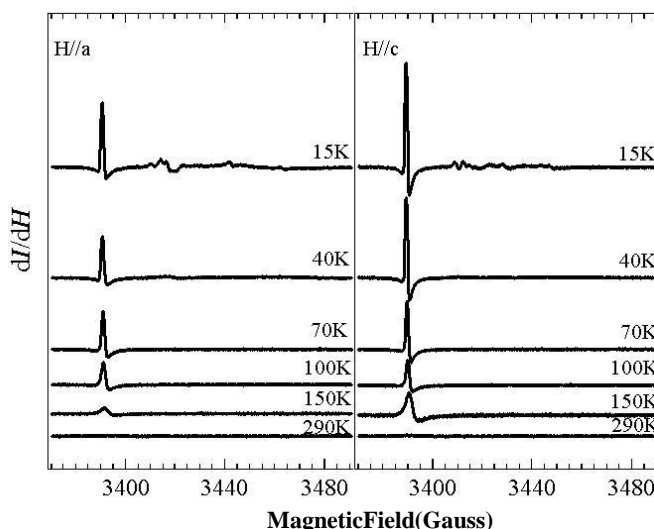


Fig. 5 0.1mol%Nb ドーブ TiO₂ 単結晶の ESR スペクトルの温度依存性

4. まとめ

0.1mol%Nb ドーブ TiO₂Anatase 型単結晶を育成し、酸素雰囲気下で熱処理を行い吸収スペクトルと電気伝導度を測定した。3.1eV と 2.2eV 付近に弱い吸収が見られ、2.0-1.0eV にかけて光子エネルギーの低下にともない増加する吸収が確認できた。熱処理によって 3.1eV 付近の吸収は増加し、2.0-1.0eV の吸収は減少した。2.2eV 付近の吸収は一定の強度を維持していたと考えている。2.0eV 以下に広がる吸収はフリーキャリア吸収とは異なる形状を示したが、欠陥による弱い吸収と共存している可能性がある。水素気流中で熱処理を行い吸収スペクトルを測定した。酸素欠陥を導入したことで、吸収の増減は酸素熱処理時とは逆の傾向を示した。電気伝導度は全ての熱処理温度で存在し、熱処理にともなって減少した。このことから結晶中に酸素欠陥と Nb⁴⁺ から供給された十分なキャリアが存在しており、酸素欠陥の減少にともなって Nb⁴⁺ のキャリアが支配的になっていったと考えられる。

as-grown 単結晶と 800°C 酸素熱処理後の単結晶の ESR スペクトルを測定した。温度低下にともなって強度が増す非対称なシグナルが観測された。非対称な形状は表皮効果によるもので、キャリアが存在する事を示している。シグナル強度の増加は不純物準位にトラップされたキャリア数の増加によるものと考えられる。計算したおおよその g 値は非ドーブ TiO₂ 単結晶とほぼ一致し、Ti³⁺ の d_{xy} 軌道上に不対電子が存在すると考えられる。3410G から 3470G にかけて現れた複数のシグナルについては、酸素欠陥が排除されたことで局在化した準位が現れた可能性がある。

5. 参考文献

- [1]D. D. Mulmi, et al., J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1183.
- [2]岡田遼介 2013 年度日本物理学会秋季大会 講演番号 26pPSA-48
- [3]T. Sekiya, et al., J. Phys. Soc. Jpn **73** (2004) 703.
- [4]T. Sekiya, et al., J. Phys. Soc. Jpn **78** (2009) 114701-5.