

二酸化チタン anatase 型単結晶におけるドリフト移動度

木村祐紀、笠森浩平、山口裕、関谷隆夫

横浜国立大学大学院 工学研究院

Drift mobility in anatase titanium dioxide single crystals

Yuuki Kimura, Kouhei Kasamori, Yutaka Yamaguchi, Takao Sekiya

Graduate School of Engineering, Yokohama national university

Abstract

Drift mobility of UV-induced carriers in anatase titanium dioxide single crystals grown by chemical vapour transport method were measured with a blocking electrode technique. Photo-induced electron has higher mobility than photo-induced hole at room temperature as well as 77K. The increase at temperatures of 50K-120K in electrical conductivity under UV-irradiation will be due to the large mobility of carriers at low temperatures.

1. はじめに

近年、液晶や有機 EL 等の画像表示デバイスを用いた機器が数多く開発され、フラットパネルディスプレイの需要が急激に増加している。それを構成する材料のなかで、特に優れた導電性と透明性を有する透明電極材料が必須である。透明電極材料の例として ITO が挙げられるが、これは材料にレアメタルであるインジウムを必要とするため、安定供給には限界がある。代替物質として Nb の d 電子がドナーとして振る舞う Nb ドープ二酸化チタンが提案された [1]。本研究ではマトリックスとしての二酸化チタン中のキャリア移動度に注目した。

二酸化チタンには、rutile、anatase、brookite の三種の同質多形が存在する。特に rutile 型が安定相で研究報告も数多くなされているが、anatase 型もその光触媒活性の高さから注目されている。二酸化チタンの光触媒機構には三つの段階がある。①光吸収によりキャリア対が生成、②生成されたキャリア対が触媒表面まで移動、③表面に吸着している物質と反応、の三段階であるため、移動度の評価は光触媒作用の理解に重要である。

我々は育成が困難とされてきた非ドープ

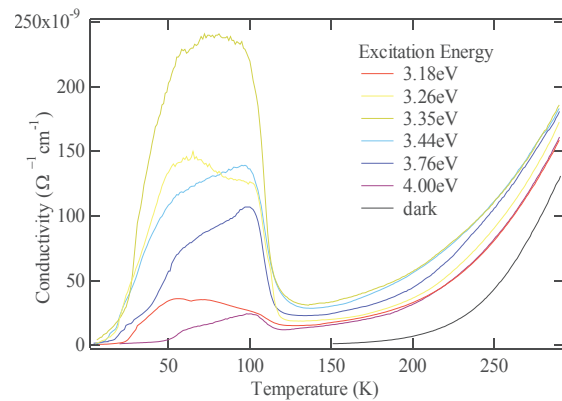


Fig.1 二酸化チタン anatase 型単結晶の紫外光照射下での電気伝導度

anatase 型TiO₂単結晶の育成に成功し、紫外光照射下での電気伝導度の温度依存性・励起エネルギー依存性に関する測定を行っている。我々の測定結果の例を Fig.1 に示した [2]。紫外光照射がない時の伝導度は室温で約 $130 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ だが、温度を低下させていくと単調に減少し、150K 付近で測定不能となる。紫外光照射時は照射しない場合に比べ伝導度は増大するが、室温時同様温度の低下とともに減少する。室温から 120K までの伝導度の低下は、キャリア密度の温度変化と考えている。しかし、120K から伝導度が急激に上昇し、50K 以下で再び減少するという特異な現象が観測された。この増大

の大きさは紫外光のエネルギーに依存していた。この 110K~50K にかけての電気伝導度の急激な増加についての原因を調べるため、本研究では二酸化チタン anatase 型単結晶のドリフト移動度をブロッキング電極法により直接測定することを目的とした。

2. 実験

試料の anatase 型単結晶は化学輸送法を用いて育成した。輸送剤として塩化アンモニウムを用い、これと原料の二酸化チタン rutile 型粉末を石英アンプル管に真空封入し、所定の温度に設定した電気炉に入れ作製した。

キャリア移動度の測定法としてはブロッキング電極を用いた Time-of-flight 法を用いた。概略図を Fig.2 に示す。育成した試料の両面を研磨し、試料を絶縁膜、透明電極の順で両側から挟み、コンデンサのような配置にする。これと抵抗により Fig.2 のような RC 回路を作製した。一定の直流電圧を加えるとコンデンサに電荷が充電され、単結晶に直流電場が印加される。充電が完了したところへ、透明電極の一方からパルス紫外光を照射すると、結晶表面にキャリア対が生成される。生成されたキャリアのうち電子またはホールが電場により、他方の表面側へ結晶内を移動する。このとき、移動したキャリアに応じ電源から新たに電荷が供給されるので外部回路に電流が流れる。キャリアが他方

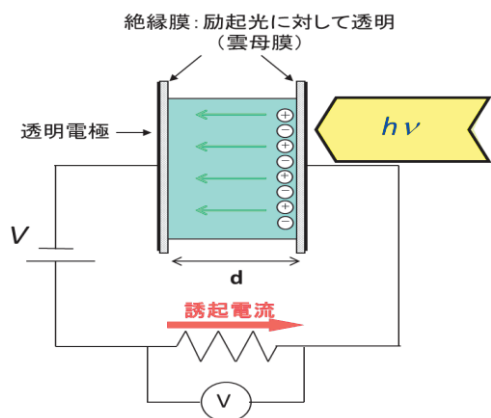


Fig.2 測定回路

の結晶表面へ到達すると電荷の供給が止まる仕組みである。この誘起電流を電圧信号として時間に対し測定することにより、ドリフト時間を求めることが可能である。

今回使用した試料の厚さは $d=0.032\text{cm}$ である。励起光には Nd:YAG レーザの第 3 高調波 (波長 355nm) を使用し、読み出し抵抗は $1\text{k}\Omega$ とした。二酸化チタン anatase 型のバンドギャップエネルギーは約 3.2eV で [3]、励起に用いた光のエネルギーは約 3.49eV なので生成されるキャリア対はほぼ結晶表面にのみ形成されることになる。低温下での測定はクライオスタット内に試料が浸かるよう液体窒素を貯めて、77K で測定を行った。

キャリアの生成、移動、停止の三段階の挙動に伴い、理想的には Fig.3 のような信号が得られるはずである。 $t=0$ のパルス光照射により、誘起電流信号が立ち上がり、キャリアが移動している間は一定の値をとる。キャリアが他方の端に到達後、回路の時定数によって減衰する。

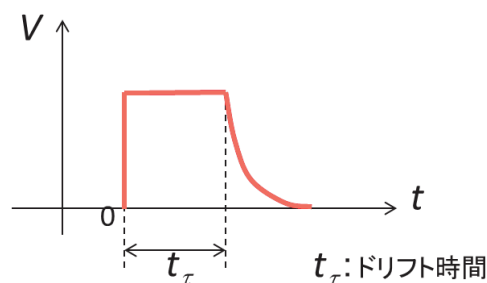


Fig.3 予想される波形

Fig.3 のような波形からドリフト時間 t_τ が求まれば、印加電場 E と試料の厚さ d から式(1)を用いてドリフト移動度 μ を求めることができる。

$$t_\tau = \frac{d}{\mu E} \quad (1)$$

3. 実験結果と考察

光誘起キャリア移動度の測定について、Time-of-flight 法を用いて測定した電子が移動したときの信号とホールが移動したときの信

号をそれぞれ Fig.4 に示す。

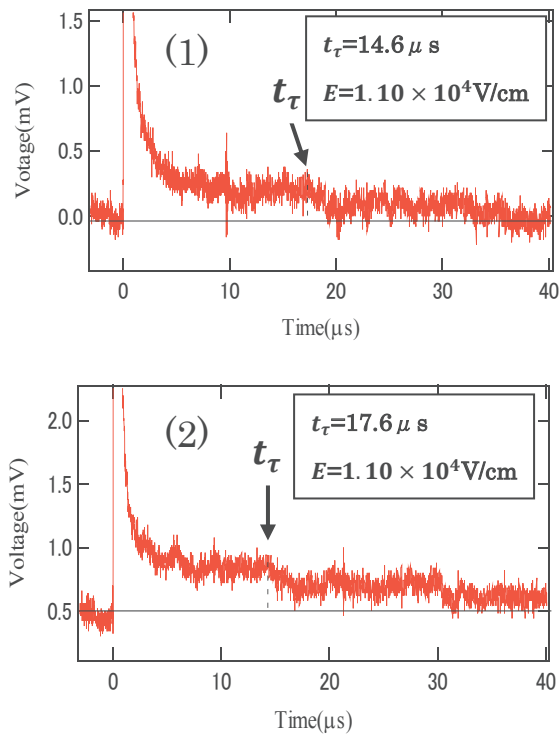


Fig.4 測定結果 (1)電子 (2)ホール

得られた結果は Fig.3 の理想的な波形とは異なっているが、これらをモデル化すると Fig.5 のような波形となる。a で示した部分のような、突出した信号が紫外光照射直後に見られた。この巨大な信号は数百 ns 程度で急激に減衰する。これは光照射直後にキャリア対が生成されたものの、大半が再結合し消滅するためと考えられる。しかし、消滅を免れた一部のキャリアは印加電圧により電子とホールに分離

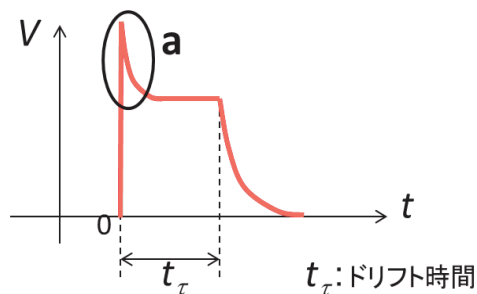


Fig.5 観測された典型的な電圧信号

され、電場に沿って移動する。そのため、再結合による減衰後、一定の誘起電流が t_τ だけ流れ

ていると考えている。キャリアが他方の結晶表面に到達後、回路の時定数 RC で減衰していくという波形になった。

Fig.4-(1)、(2)において $t = 0$ から矢印で示した部分までがキャリアが結晶内を移動することによる信号である。電子、ホールについての結果ともに屈曲点が確認でき、ドリフト時間を求めることが可能であった。

同様にして印加電圧を変化させ、測定した結果を Table.1 にまとめた。印加電圧を増加させるとドリフト時間が減少した。このことと式(1)を考慮すると観測している信号の妥当性は高い。

Table.1 測定されたドリフト時間

$E(\text{V/cm})$	$t_\tau (\mu\text{s})(\text{電子})$	$t_\tau (\mu\text{s})(\text{ホール})$
6.25×10^3	24.8	—
9.38×10^3	14.8	33.3
1.10×10^4	14.6	17.6
1.25×10^4	8.08	14.3
1.41×10^4	8.62	12.5
1.56×10^4	3.12	9.55

さらにドリフト時間を縦軸、印加電場の逆数を横軸として、グラフにプロットした。測定結果に多少のばらつきはあるが、大きな差異なく比例関係を示す結果が得られた。式(1)に従い一次関数でフィッティングし、傾きから移動度を求めた。結果を Fig.6 に示す。これより常温での電子の移動度は、 $0.20\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、ホールの移動度は、 $0.12\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と求まり、電子に比べホールの方が、移動度が小さいことが分かった。

次に 77K での測定結果を Fig.7 に示す。常温の時と同様の解析を行ったところ、電子の移動度は $0.36\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、ホールの移動度は $0.17\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ が得られた。77K では常温に比べ電子の移動度は約 1.8 倍、ホールの移動度は 1.4 倍になることが分かった。

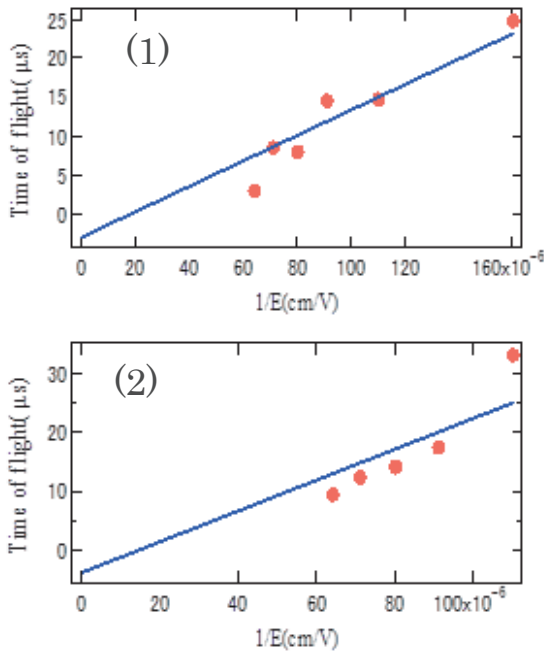


Fig.6 ドリフト時間の電場依存性
(1)電子 (2)ホール

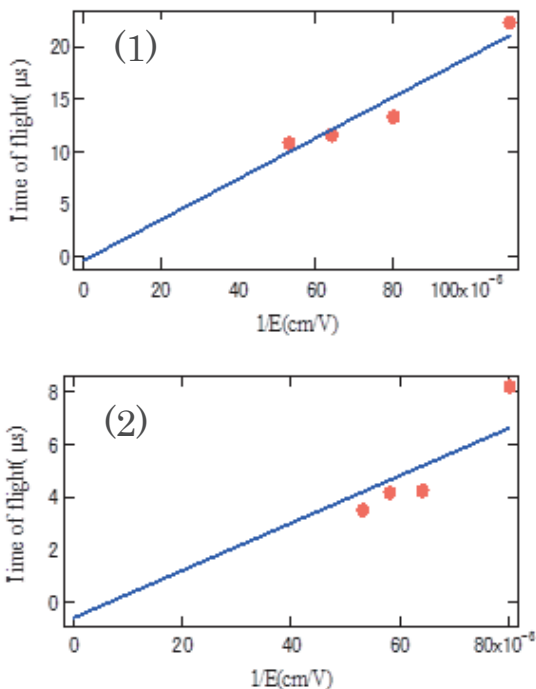


Fig.7 77Kでのドリフト時間の電場依存性
(1)電子 (2)ホール

G.Breckenridge らによれば二酸化チタンの rutile 型において室温での電子の移動度は $0.1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ から $1.0\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度となる [4] の

で今回の結果は妥当性が高いと言える。

この結果から $50\text{K}\sim 120\text{K}$ で Fig.1 のように伝導度が急激に増加する要因として、キャリアの移動度が大きく寄与している可能性が高いことが明らかとなった。

4. まとめ

非ドープ二酸化チタン anatase 型単結晶のドリフト移動度測定を行い、紫外光照射によりキャリアが生成され、生成した光誘起キャリアの一部が電場により移動することによって外部回路に誘起電流が生じることが確認できた。

常温と 77K について電子、ホール共にドリフト移動度をそれぞれ求めることに成功した。また、電子の方がホールに比べ、移動度が高いことも分かった。

非ドープ二酸化チタン anatase 型単結晶の光伝導において $50\text{K}\sim 120\text{K}$ でみられる伝導度の増大がキャリア移動度によるものである可能性が示された。

参考文献

- [1] Y. Frubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inabe, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett, **86** (2005) 252101.
- [2] 山口裕, 若林和弥, 関谷隆夫, 栗田進, 第 16 回光物性研究会論文集 (2005) 39.
- [3] 藤嶋昭, 瀬川浩司, 光機能化学, 昭晃堂, (2005).
- [4] G. Breckenridge, R. Hosler, Phys. Rev, **91** (1953) 798.