

anatase 二酸化チタン中の Al の局所構造

田辺裕亮^A、中川勇^A、小澤一謹^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 化学プロセス研究部門^B

Local structure around Al in anatase titanium dioxide

Y. Tanabe^A, I. Nakagawa^A, K. Ozawa^A, T. Sekiya^{A,B}, T. Kodaira^B

Faculty of Engineering, Yokohama National University^A

Research Institute for Chemical Process, AIST^B

Local structure of doped aluminum in anatase TiO₂ was investigated using EPR, XRD, XPS and photoluminescence. Relaxation of the photoinduced persistent EPR signal at 90 K suggests that the photogenerated hole trapped on Al-O bond is destabilized with increase in Al content. XRD and XPS measurements reveal that doped aluminum reduces distortion of the MO₆ octahedron in anatase crystal. Temperature dependence of photoluminescence intensity can be evaluated with assumption of two non-radiative relaxation processes.

1. はじめに

我々は、これまでに Al を含む anatase 型二酸化チタン単結晶に関する研究により、以下の特異的な物性を明らかにした[1-3]。

図1に示すように紫外光照射 ESR の温度依存性において、30~100K の温度域で観測される 6 本一組のシグナル (sextuplet、図中 A) は等強度等間隔で、その角度依存性から Al-O 結合上に局在する正孔に起因すると考えられ、sextuplet の g 値と超微細構造定数 A 値、singlet の g 値は Al のドーブ量によらず良い一致を示した。この信号は紫外光照射により観測され、紫外光の照射を止めても永続するため、紫外光誘起キャリアの永続的トラップが生じていると考えられる。10~30K の温度域で観測される 1 本のシグナル (singlet、図中 B) は Meriaudeau らの結果[4]との一致から Ti³⁺に起因すると考えられ、この信号も紫外光照射で強度増大する。Al ドープ anatase 型二酸化チタンにおける紫外光励起の発光スペクトルはピーク位置が 80K での 2.1eV 近傍から、20K では 2.3eV 近傍にシフトする。一方、20~80K にて数分間の紫外光照射後、1 分間の暗状態を経て、120K に試料温度を上昇させる間の発光を測定した永続的トラップキャリアの緩和発光では紫外光照射時 80K のピーク位置は 1.9eV 近傍であり、これが 20K では 2.2eV 近傍にシフトする。これは定常発光と比べて 0.1~0.2eV 低エネルギー側である。

本研究ではこれらの特異性をドーブした Al 近傍の局所構造に起因すると考え、Al ドープ anatase 型二酸化チタンについて紫外光照射 ESR や XRD、XPS、発光測定から低温での紫外光照射によって Al 付近の局所構造を調べ、局在する正孔の挙動に関する情報を得ることを目的とする。

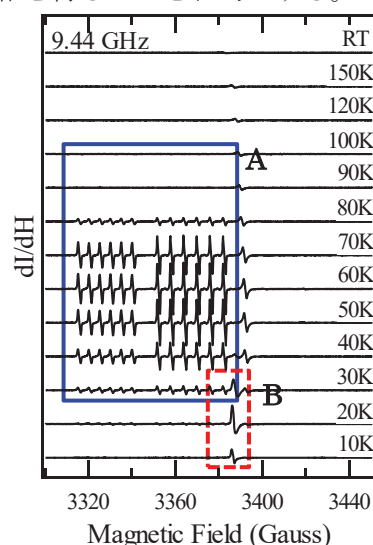


図1. Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶の紫外光照射 ESR

2. 実験

2.1 結晶育成

Al をドーブした anatase 型二酸化チタン単結晶を Chemical Vapor Transport 法で育成した。rutile 型二酸化チタン粉末に Al がそれぞれ 0.0、0.1、2.0、5.0mol% となるように水酸化アルミニウム粉末を混合、

1400°Cで焼成した粉末を原料とし、輸送剤として塩化アンモニウムを加えた混合粉末を石英ガラス中に真空封入して温度勾配のある水平管状炉中で2~3週間保持した。得られた結晶はラマンスペクトルにて anatase 型であることを確認し、X線回折で結晶の方位を決定した。

2.2 物性測定

ESR測定はBruker ESP 300Eを用いてXバンドマイクロ波で行った。紫外光の光源にはピーク波長365nmの紫外光LED(日亜化学, NSHU591B)を用い、レンズで集光してキャビティ内の試料に照射した。クライオスタット(Oxford, GFS600)と温度調節器(Oxford, ITC503)にて温度を制御した。

Alドープanatase型二酸化チタン粉末をチタンテトライソプロポキシドとアルミニウムトリイソプロポキシドからゾルゲル法で作製し、リガクのRINT-2500を用いてXRD測定を行った。またその結果についてRIETAN-FPを用いてRietvelt解析した。

ゾルゲル法で作製したAlドープ二酸化チタン粉末についてULVAC-PHIのQuantera SXMを用いてXPS測定を行った。X線源としてAlを用いた。

Alドープ二酸化チタン単結晶について8~160Kにおける紫外光照射時の定常発光スペクトルを測定した。励起光としてピーク波長355nmのパルスNd:YAGレーザー(Spectra Physics, PRO-230-10)を用いた。発光はアクロマチックレンズで集光、CCDを備えた分光器(Oriel, MS-257)で測定した。

3. 結果・考察

これまでの結果から定常発光と永続的トラップキャリアの緩和発光について考えているモデルを図2に示す。100K以下での紫外光照射で伝導帯へ電子が励起、価電子帯に正孔が生成する。その後、一部の正孔はAl-O結合上の準位にトラップされ、残りのキャリアは自己束縛励起子となる。定常発光はこれら両準位に由来する複合的な発光であると考えている。紫外光遮光後は、自己束縛励起子に由来する発光は即座に観測できなくなるが、Al-O結合上の正孔トラップには熱障壁が存在し、紫外光照射後もトラップが永続化する。永続的トラップキャリアの緩和発光はこの準位からのみの発

光であると考えられる。また、この熱障壁は温度上昇により相対的に小さくなるために紫外光照射時の温度上昇によって永続的トラップキャリアの緩和発光が弱くなり低エネルギーシフトすると考えている。[1]

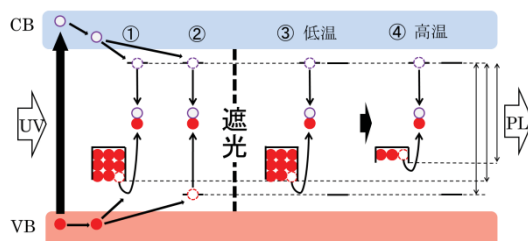


図2. 紫外光照射による緩和発光モデル

3.1 ESR

不純物としてAlが存在するanatase型二酸化チタン単結晶の紫外光照射 ESR で観測される sextuplet は紫外光遮光後も永続性があり、60Kでは数時間にわたって観測される。この永続性は温度上昇により低下し、100Kでは1時間程度で消失する[3]。そこで、Alドープ量の違いによる sextuplet の永続性について、90Kにおける紫外光遮光後のシグナル強度の変化を図3に示す。各シグナル強度は紫外光照射時の強度で規格化した。またこの強度変化を(1)式の拡張型指数関数で評価した結果を表1に示す。 τ は緩和時定数、 β は減衰指数を表す。

$$I = I_0 \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (1)$$

sextuplet の永続性はAl濃度が0.0mol%の結晶が一番高く、Alの増大に伴い永続性が低下した。Alドープ量の増加に伴い、トラップされた正孔が不安定化していることを示すと考えられる。



図3. 紫外光遮光後の sextuplet の強度変化

表 1. sextuplet の緩和パラメータ

Al (mol%)	τ (sec)	β
0.0[3]	2.3×10^4	0.72
0.1	2.2×10^3	0.69
2.0	5.8×10^2	0.59
5.0	3.7×10^2	0.87

75K における紫外光照射時の Al ドープ量による sextuplet のシグナル強度の変化を図 4 に示す。各シグナル強度は測定条件の補正に MgO 中の Mn²⁺に起因するシグナルを用い、単位質量あたりの強度を比較するために結晶の質量で補正、また、Al 濃度が 0.1mol%の結晶のシグナル強度で規格化した。sextuplet の強度は Al のドープ量 0.1mol%で極大値を示したが、Al ドープ量 0.0mol%に含まれる Al が非常に少ないことを考えると、ドープ量の増加に伴い Al-O 結合上にトラップされる正孔の数が減少していると考えられる。

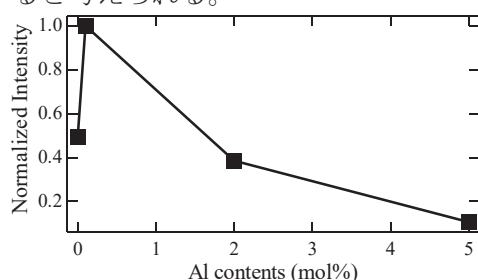


図 4. sextuplet のシグナル強度

3.2 XRD

ゾルゲル法で作製した Al ドープ anatase 型二酸化チタン粉末の XRD から求めた結晶格子の体積を図 5 に示す。Al をドープすることで結晶格子体積が縮小していることから、Al ドープ量の増加に伴い anatase 結晶中の TiO₆ 八面体の Ti に置換した Al 近傍の大きなゆがみが解消されつつあることを示している。

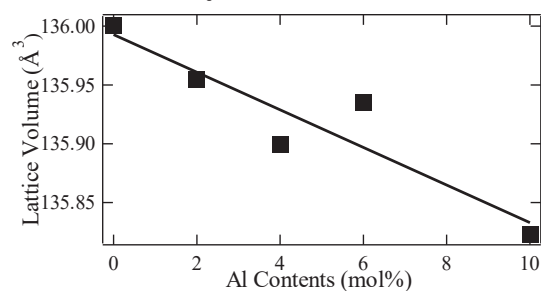


図 5. 単位格子体積の変化

3.3 XPS

ゾルゲル法で作製した二酸化チタン粉末の Al2p と O1s のピークをそれぞれ図 6 に示す。各ピーク強度は Al 濃度 20mol%の試料の強度で規格化した。結合エネルギーの帯電補正は C-C 結合を 284.8eV[6]として行った。Al の 2p 軌道は 74.2eV 付近に観測され、Al 濃度が 0.0mol%では、高エネルギー側に顕著に広がっているが、Al 濃度が増大するに伴いピークが鋭くなった。これは、XRD の結果から考えられるように Al 濃度が少ないときは Al 近傍の歪が大きいことに対し、Al 濃度の増加に伴い、結晶中の配位多面体の大きな歪が解消し、Al 濃度が 20mol%に達すると、配位多面体の歪が小さくなり、同時に Al 近傍の歪も解消しているためと考えられる。また、O の 1s 軌道では Al 濃度が 20mol%に達すると、ピークのわずかな広がり観測された。こちらは O-Ti と O-Al の 2つの結合が存在し、Al の濃度の増大に伴い、O-Al 結合が生じるためと考えられる。

今後、単結晶中の Al のドープ量について XPS を用いて評価し、他の測定 Al ドープ量に対する依存性をより詳細に調査する予定である。

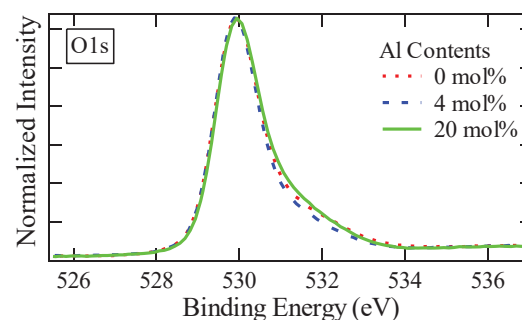
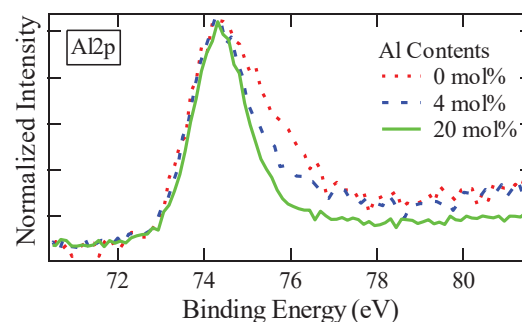


図 6. Al2p (上)と O1s (下)ピーク

3.5 発光

Al ドープ量が 0.0、2.0mol%の単結晶における定常発光スペクトルと強度変化を図5に示す。Al 濃度が 0.0mol%の結晶はピーク位置が 2.25eV 近傍で温度依存性を示さないことに対し、Al 濃度が 2.0mol%の結晶は 60K 以下のとき 2.25eV で一定であるが、60K 以上では温度上昇に伴い 1.98 eV まで前述のようにシフトした。この発光強度の温度依存性について熱活性型の無輻射過程と仮定し、また、図 2 で示したように緩和過程が 2 つ存在するとして(2)式で評価した。結果を表 2 に示す。

$$\eta = \frac{A}{A + s_1 \exp\left(-\frac{\Delta W_1}{k_B T}\right) + s_2 \exp\left(-\frac{\Delta W_2}{k_B T}\right)} \quad (2)$$

この表 2 より 2 成分あると仮定した無輻射過程のうち成分①は Al のドープによって活性化エネルギー ΔW_1 、頻度因子 s_1 ともに減少しているが、もう一方の成分②の ΔW_2 、 s_2 はともに増大している。紫外光照射 ESR にて 90K で sextuplet が生じることから成分①の方がドープした Al に関する準位であると考えられる。成分②は Al のドープによって頻度因子が増大していることから、自己束縛励起子の無輻射緩和過程が促進され、Al の添加による発光ピークのブルーシフトに寄与していると考えている。

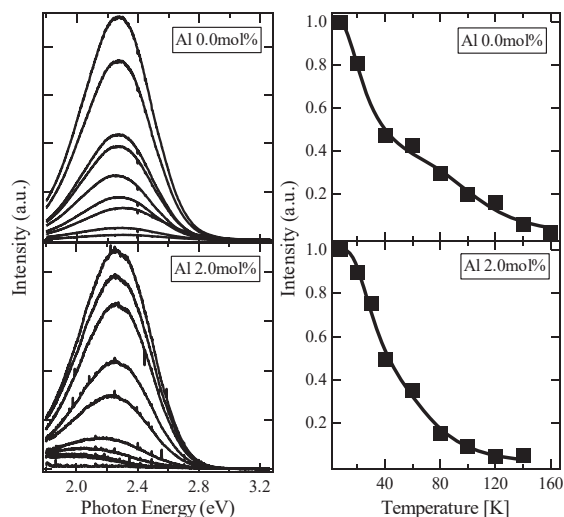


図 7. 定常発光スペクトル(左)と発光強度(右)

表 2. 活性化エネルギーと頻度因子

Al (mol%)	成分①		成分②	
	s_1 (sec ⁻¹)	ΔW_1 (meV)	s_2 (sec ⁻¹)	ΔW_2 (meV)
0.0	3.10 $\times 10^{15}$	59.4	8.58 $\times 10^{12}$	4.7
2.0	2.76 $\times 10^{15}$	40.5	3.05 $\times 10^{13}$	7.7

4. まとめ

本研究では Al ドープの anatase 型二酸化チタンについて、ESR、XRD、XPS、発光を測定し、Al の局所構造に関する知見を得た。ESR の永続シグナルの緩和測定から、Al のドープ量の増加に伴い Al-O 結合上にトラップされた正孔が不安定になると考えた。このことは XRD と XPS の測定から Al をドープすることで結晶内の酸素配位多面体構造に生じた歪が解消することに起因していると考えている。また、定常発光スペクトルでは 2 成分の無輻射過程が存在すると仮定し、スペクトルの温度依存性を評価した。

5. 参考文献

- [1] 田辺裕亮 第 26 回光物性研究会論文集 291-294
- [2] T. Sekiya, et al., phys. stat. sol.(c) 8(1) (2011) 173-176.
- [3] T. Sekiya, et al., J. Phys. Soc. Jpn 81(12) (2012) 124701_1-8.
- [4] P. Meriaudeau., et al Chem. Phys. Lett. 5 (1970) 131.
- [5] F. Izumi, et al., Solid State Phenom., 130 (2007) 15.
- [6] Jone F. Moulder, et al., *Handbook of Xray Photoelectron Spectroscopy*.