

sol-gel 法を用いた anatase 型二酸化チタンへの Al ドープ

小澤一謹、関谷隆夫
横浜国立大学大学院 工学研究院

Al-doped titanium dioxide prepared by sol-gel method

K. Ozawa, T. Sekiya
Faculty of Engineering, Yokohama National University

Photoluminescence, Raman spectra and XRD were measured for Al-doped anatase $x\text{AlO}_{3/2}-(1-x)\text{TiO}_2$ powders ($x=0$ to 0.1) were prepared by sol-gel method. Rietveld analysis shows the decrease in lattice parameter of c -axis and increase in fractional coordinate of oxygen with increase in Al content. All Raman bands blueshift except two E_g bands (around $145, 640\text{cm}^{-1}$) above $8\text{ mol}\%$ redshift with increase in Al content. The Al-doped powders annealed at 700°C has a PL band at 2.0eV which is observed at lower energy than that of non-doped one, as well as single crystal. The PL band of non-doped powder redshifts with decrease in the crystallite size.

1. はじめに

sol-gel 法は金属アルコキシド溶液を加水分解し、同時に起こる重縮合によってゾルをつくり、さらに反応を進めゲルとし、それを低い温度で加熱して試料を得る方法である。この方法は低温で多様な原子を混合でき、均一な試料を得ることができるため、固溶体を形成しない $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系[1]において、新しい組成の材料をつくることができる。Al をドープした anatase 型二酸化チタン単結晶では $30\sim 100\text{K}$ の温度域で光誘起キャリアが Al の近傍にトラップされる[2]。本研究では sol-gel 法を用いて高濃度に Al をドープした二酸化チタン粉末を作製し、Al ドープに伴う構造の変化を調査し、ラマンスペクトルと発光スペクトルを測定した。また、sol-gel 法を用いた二酸化チタン粉末作製において、結晶子サイズの成長に伴うラマンスペクトルや発光スペクトルの変化が報告されており[3,4]、本研究でもその関係を調査した。

2. 実験

2.1 試料作製

チタニウムテトライソプロポキシド

25mmol とアルミニウムトリイソプロポキシドをその $0\sim 10\text{mol}\%$ となるようにエタノールに混合し、希硝酸を滴下して、24 時間 80°C で攪拌し溶液ゾルを作製した。溶液ゾルを室温で乾燥させゲル化させ、 $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成し、Al ドープ二酸化チタン粉末を得た。

2.2 物性測定

作製した Al ドープ二酸化チタン粉末の結晶相は XRD 測定 (リガク, RINT2500) で同定した。また、得られた回折パターンをローレンツ関数でフィッティングし、シェラーの式を用いて結晶子サイズを見積もった。また RIETAN-FP[5]を用いてリートベルト解析を行った。また作製した粉末のラマンスペクトル (Renishaw, in Via Reflex) を測定した。

発光スペクトルの測定は、作製した粉末をクライオスタット内で保持し、 80K において行った。励起光としてピークエネルギー 3.5eV のパルス Nd:YAG レーザー (Spectra Physics, PRO-230-10) を用いた。発光はアロマティックレンズで集光し、CCD 付き分光器 (Oriel, MS257) で測定した。

3. 結果と考察

3.1 ドープのない anatase 型二酸化チタン粉末

焼成温度の異なるドープのない anatase 型二酸化チタン粉末を作製した。ドープのない二酸化チタンの XRD を図 1 に示す。すべての焼成温度で anatase 相の回折線が見られた。シェラーの式より求めた結晶子サイズは、低温から順に、7nm、27nm、84nm であった。なお 700°C 焼成では rutile 相のピークが見られ、メインピーク強度比より見積もった含有量は 11% であった。

ドープのないドープ二酸化チタン粉末のラマンバンドのピーク位置を表 1 に示す。結晶子サイズの増大に伴い、144 cm^{-1} 付近の E_g 、395 cm^{-1} 付近の B_{1g} 、516 cm^{-1} 付近の $A_{1g}+B_{1g}$ ラマンバンドの低波数シフトが見られた。一方で 640 cm^{-1} 付近の E_g ははじめ

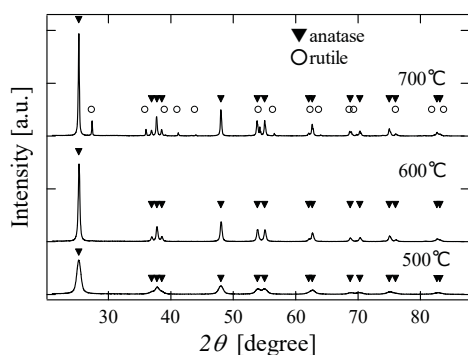


図 1 焼成温度の異なる二酸化チタン粉末の XRD

表 1 ドープのない二酸化チタン粉末のラマンバンド

| サイズ (nm) | E_g (cm^{-1}) | B_{1g} (cm^{-1}) | $A_{1g}+B_{1g}$ (cm^{-1}) | E_g (cm^{-1}) |
|----------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 7 | 144.6 | 396.0 | 517.3 | 638.5 |
| 27 | 144.0 | 395.2 | 517.0 | 639.2 |
| 87 | 143.4 | 394.8 | 516.2 | 638.7 |
| 単結晶 [6] | 144.5 | 396.6 | 515.3 | 638.6 |

高波数シフトしたのち低波数シフトした。このことは Zhu らや Zhang らの報告[3,4]と一致した。

80K における焼成温度の異なるドープのない anatase 型粉末の発光スペクトルを図 2 に示す。すべての発光のピークはドープのない anatase 型二酸化チタン単結晶の発光のピーク 2.25eV[7]より低エネルギー側に位置し、結晶子サイズの減少に伴い、2.2eV 付近から 2.0eV 付近へ低エネルギーシフトした。これは 2.6eV で励起した場合、結晶子サイズの減少に伴い発光のピーク位置が高エネルギーシフトするという Zhang らの結果[4]と異なる。これは本研究で用いた励起光はバンドギャップ 3.2eV[8]以上のエネルギーであり、自己束縛励起子に由来する発光成分を含めた発光を測定しているためであると考えられる。結晶子サイズの減少に伴い、自己束縛励起子に由来する発光成分が減少し、表面の状態に由来する発光成分が増加したため、発光のピーク位置が低エネルギーシフトしたと考える。つまりドープのない anatase 型二酸化チタン粉末の発光は、高エネルギー側に自己束縛励起子に由来する発光成分、低エネルギー側に表面の状態に由来する発光成分を持つ複合発光であると考えている。

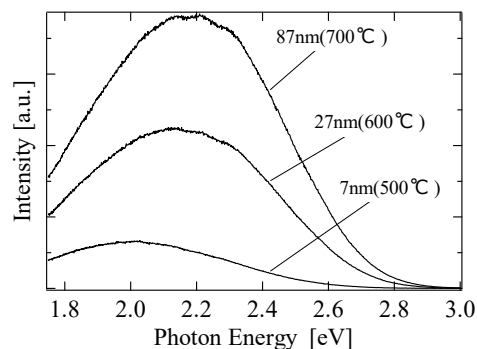


図 2 結晶子サイズの異なるドープのない二酸化チタン粉末の発光スペクトル

3.2 Al ドープ二酸化チタン粉末

500°C~700°Cで焼成した Al ドープ二酸化チタン粉末の XRD 測定から、すべての粉末が anatase 相であることを確認した。anatase 型二酸化チタンの結晶構造を図 3 に示す。得られた XRD パターンに対し、4a サイトの Ti を Al に置換するモデルでリート

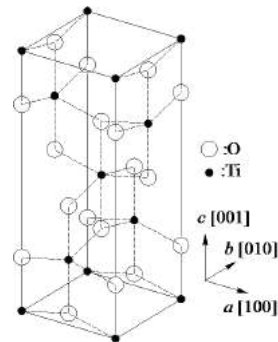


図 3 anatase 型二酸化チタンの結晶構造

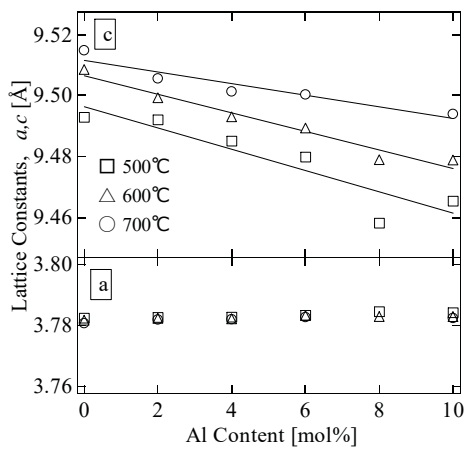


図 4 Al ドープ量に対する格子定数の変化

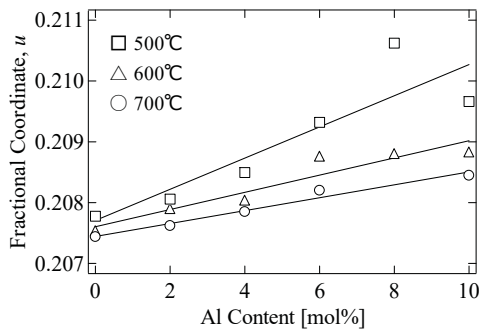


図 5 Al ドープ量に対する O 原子の分率座標の変化

ベルト解析を行った。すべての解析でおおむね良い一致を示し、 $R_{wp}=8.29$ 、 $R_B=1.08$ 、 $S=1.40$ (それぞれ平均値) であった。Al ドープ量に対する格子定数の変化を図 4 に、Al ドープ量に対する O 原子の分率座標 u の変化を図 5 に示す。Al ドープ量の増加に伴い c 軸の格子定数が小さくなり、O 原子の分率座標 u は増加した。

Al ドープ二酸化チタン粉末の Al ドープ量に対するラマンバンドの変化を図 6 に示す。Al ドープ量の増加に伴い 394cm^{-1} 付近の B_{1g} 、 516cm^{-1} 付近の $A_{1g}+B_{1g}$ のハードニングが見られた。一方で Al ドープ量 8mol% まで 144cm^{-1} 付近の E_g のハードニングが見られ、 639cm^{-1} 付近の E_g は 6mol% 以下でハードニングが見られるが、8mol% 以上でソフトニングが見られた。このソフトニングはドープ量の増加に伴う不安定化を示唆し、相分離に至る過程を反映していると考えている。

anatase 型二酸化チタンの結晶構造は、2倍の NaCl 型格子の Na サイトの 1/2 を Ti に、Cl を O に置き換え長軸方向に変位させたもので、 c 軸方向に伸びた ($c/a=2.51$) 構造で

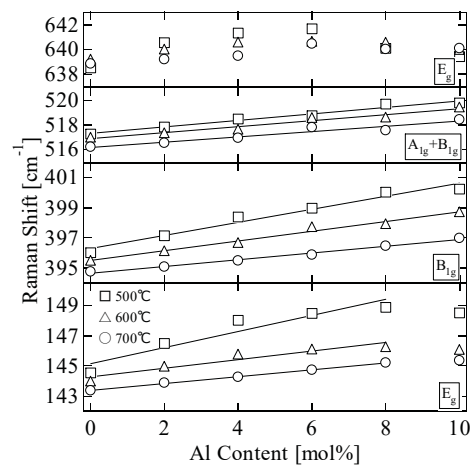


図 6 Al ドープ量に対するラマンバンドの変化

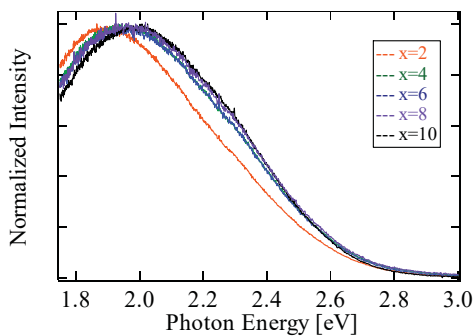


図 7 Al ドープ二酸化チタン粉末の発光スペクトル

ある。Ti 原子の周囲には 2 つの長い Ti-O 結合と、4 つの短い Ti-O 結合がありゆがんだ TiO_6 八面体を構成しているが、イオン半径が Ti^{4+} (0.605 Å[9]) より小さい Al^{3+} (0.535 Å[9]) で置換することによりこの歪みを解消するように c 軸が収縮したと考える。また Al ドープにより TiO_6 八面体の歪みを反映する u が増加したことは八面体の歪みも解消することを意味している。 c 軸の収縮は結晶に応力を加えた時と同様[6]、 394cm^{-1} 付近の B_{1g} 、 516cm^{-1} 付近の $\text{A}_{1g}+\text{B}_{1g}$ のハードニングの原因であると考えられる。

700°C で焼成した Al ドープ二酸化チタン粉末の発光スペクトルを図 7 に示す。Al ドープ粉末の発光のピーク位置が 2.0eV 付近に観測された。単結晶における先行研究[7]では Al ドープ単結晶の発光のピーク位置が 2.2eV 付近に観測されると報告されており、粉末と単結晶の発光のピーク位置の差は結晶子サイズによる影響であると考えている。

4. まとめ

sol-gel 法を用いて Al を高濃度にドープした anatase 型二酸化チタン粉末を作製し、その物性を調査した。ドープのない anatase 型二酸化チタン粉末の発光スペクトルでは、結晶子サイズの減少に伴う発光のピーク位

置の低エネルギーシフトを観測した。この発光体は自己束縛励起子と表面状態に由来する 2 成分からなり、結晶子サイズの減少に伴い低エネルギー側に存在する表面の状態に由来する成分が増加し自己束縛励起子に由来する発光成分が減少したためと考えられる。

Al をドープした anatase 型二酸化チタン粉末のリトベルト解析から、Al ドープ量の増加に伴い c 軸の収縮と O 原子の分率座標 u の増加がみられ、ラマンスペクトルからラマンバンドのハードニングが見られた。Ti よりイオン半径の小さい Al が置換することで、 TiO_6 八面体の歪みを解消するように c 軸が収縮し、分率座標 u が増加した。 c 軸の収縮により結晶に応力が加わり、ラマンバンドが高エネルギーシフトしたと考えている。Al ドープ二酸化チタン粉末の発光ピークは 2.0eV 付近に観測され、単結晶における先行研究より低エネルギー側に位置するが、これは表面の状態が発光スペクトルに影響を及ぼしたためであると考えている。

参考文献

- [1] Standards J Research, **11** (1933) 725
- [2] JPSJ **81** (2012) 124701
- [3] Physics Letters **A340** (2005) 220
- [4] phys. Stat. sol. (a)**179** (2000)319
- [5] Solid State Phenom., **130** (2007) 15
- [6] Journal of Physics and Chemistry of Solids, **62** (2001) 717
- [7]第 23 回光物性研究会論文集、133 項
- [8] Science, **293** (2001) 269
- [9] ActaCrystallogr., **A32** (1976) 751