

Nドーピング anatase 二酸化チタン中の可視光誘起永続キャリアについて

小澤 一謹、船曳 晴香、関谷 隆夫

横浜国立大学大学院 工学研究院

Persistent trapped carrier irradiated by visible light in N-doped anatase titanium dioxide

K. Ozawa, H. Funabiki, T. Sekiya

Faculty of Engineering, Yokohama National University

Diffusion reflectance spectrum shows that N-doped anatase titanium dioxide powder made by sol-gel method has absorption band at around 2.9 eV. EPR measurement under visible light irradiation was performed on N-doped anatase titanium dioxide powder. EPR signal can be simulated using parameters of g-values and hyperfine coupling constants similar to single crystal. The intensities of light-induced EPR signals reduces with increase in temperature. The EPR signal are induced by irradiation of visible light over 2.2 eV. The light-induced EPR signal persist over 7days at room temperature in the dark. The presence of EPR signal indicates that carriers induced by irradiation of visible light are persistently trapped at around doped N.

1. 序論

遷移金属酸化物は d 電子や酸素欠陥、不純物、結晶構造に依存して様々な物性を示す。d 電子を持たない遷移金属酸化物である二酸化チタンは様々な不純物金属をドーピングすることができ、種々の物性を示すことが知られているが、陰イオン不純物の研究例は少ない。

不純物として N を含む anatase 二酸化チタン単結晶に関する我々の研究より、単結晶に酸素雰囲気熱処理を施すことで pale blue から yellow を経て colorless、水素還元熱処理を施すことで colorless から pale blue のように単結晶の色を変化させることに成功した[1]。2.9eV に吸収帯を有する yellow 結晶では、不純物 N に由来する EPR シグナル(triplet)の角度依存性から不純物 N は O 原子のサイトを置換していることを明らかにした[2]。さらに N を積極的にドーピングした二酸化チタン粉末に熱処理を加えることで単結晶と同様の変化を示すことを見出した[3]。以上のことから 2.9eV の吸収帯は単純に N の存在によるものではなく N の電子状態に依存するものであると考え、更なる研究が求められる。

本研究では、sol-gel 法を用いて作成した窒素ドーピング anatase 二酸化チタン粉末の拡散反射スペクトルおよび EPR を測定して、anatase 二酸化チタン中の N の電子状態に関する知見を得ることを目的とする。

2. 実験

sol-gel 法を用いて N をドーピングした anatase 二酸化チタン粉末を作成した。チタニウムテトライソプロポキシド 7.4ml とヒドラジーン水合物 1.6ml を 75ml のエタノール中で混合し、80℃で 3 時間還流攪拌し沈殿物を得た。沈殿物を室温で乾燥させ、アンモニア気流中で 180℃で 1 時間、300℃で 1 時間仮焼成したのち、空気中で 500℃で焼成し黄色の粉末を得た。また、チタニウムテトライソプロポキシド 7.4ml と水 0.7ml を 75ml 中のエタノール中で混合し、80℃で 3 時間還流攪拌し沈殿物を得た。沈殿物を室温で乾燥させ、500℃で焼成しドーピングのない粉末を得た。

拡散反射スペクトル測定には島津製作所製 UV365 を用いた。EPR 測定には JEOL 製 JES-FA200 を用い、X バンドマイクロ波を用いて測定した。マイクロ波カウンタ (ADVANTEST, R5372)、NMR フィールドメーター (JEOL, ES-FC5) を用いて、マイクロ波と磁場を校正した。温度の制御には JEOL 製 ES-DVT4 を用いた。光照射の光源にはタングステンランプを用い、遮光されたキャビティー内の試料にレンズと光ファイバーで集光した光を照射した。

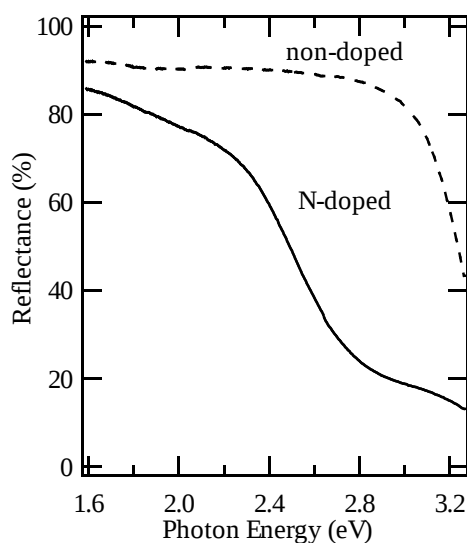


図 1 拡散反射スペクトル

3. 結果・考察

N をドーピングした anatase 二酸化チタン粉末の拡散反射スペクトルをドーピングのない anatase 二酸化チタン粉末と共に図 1 に示す。N をドーピングした粉末では 2.9eV 付近に単結晶と同様に吸収帯が見られた。

N をドーピングした粉末の光照射下での EPR スペクトルの温度依存性を図 2 に示す。室温で $g=2.005$ 付近を中心に粉末に特徴的なシグナルが得られた。粉末の EPR シグナルは単結晶とは異なる形状を示すが、このシグナルが N の核スピン $I=1$ と結合した $S=1/2$ のスピンの由来すると考え、easyspin[4]を用いて EPR シグナルのシミュレーションを行った。結果を図 2 に示す。シミュレーションに用いたパラメータ $g_{xx}=2.0070$ 、 $g_{yy}=2.0060$ 、 $g_{zz}=2.0047$ 、 $A_{xx}=2.26$ 、 $A_{yy}=3.60$ 、 $A_{zz}=31.8$ (Gauss) は N ドーピング anatase 二酸化チタン単結晶中の EPR シグナルの解析結果 $g_{aa}=2.00638$ 、 $g_{bb}=2.00376$ 、 $g_{cc}=2.00558$ 、 $A_{aa}=2.26$ 、 $A_{bb}=31.8$ 、 $A_{cc}=3.60$ (Gauss) [2]とよい一致を示した。よって粉末中の N は単結晶と同様の状態にあると考えている。

室温から温度の上昇に伴い、EPR シグナルの強度は減少し、170°Cでシグナルは消失した。キャビティを遮光した後、室温まで温度を下げてシグナルは現れなかった。このことからこの EPR シグナルは熱的にトラップされたキャリアに由来し、光誘起できると考えられる。また温度の上昇に伴いトラップされたキャリ

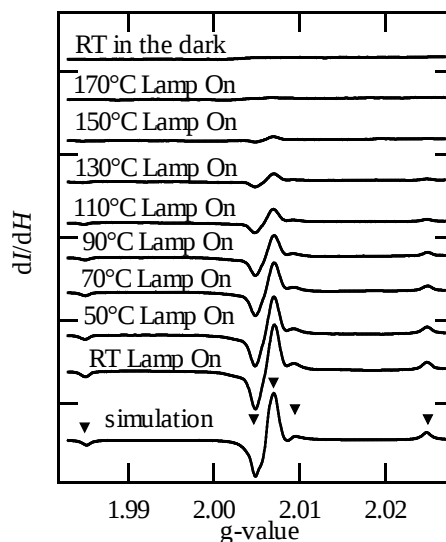


図 2 EPR シグナルの温度依存性

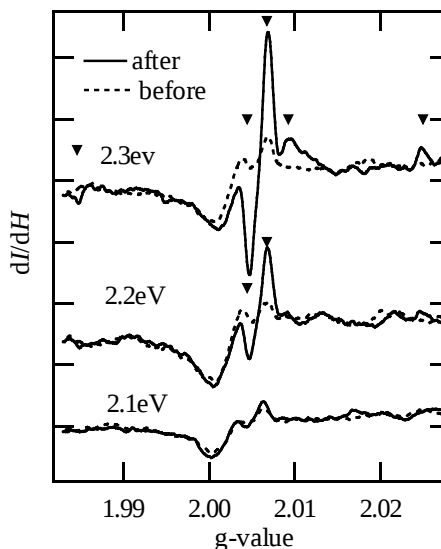


図 3 EPR シグナルの光励起

アが減少するため、シグナル強度が減少すると考えられる。

EPR シグナルを光誘起する目的で、カラーフィルターを用いて照射する光のエネルギーを変えながら EPR 測定を行った。初めに表面欠陥に由来する微弱な EPR シグナルのみが観測されていることを確認し、5 分間フィルター分光した光を照射した。結果を図 3 に示す。2.1eV の光では変化が見られず、2.2eV の光を照射したとき N に由来する EPR シグナルが観測された。この結果は Kokorin らの報告[5]と一致する。このことから 2.2eV 以上のエネルギーを持つ光で N 近傍に光誘起キャリアを

熱的にトラップできることが分かった。2.2eV は 2.9eV の吸収帯の裾に当たると考えられる。

N 近傍にトラップされたキャリアの緩和時間を調べるため、EPR シグナル強度の時間変化を調べた。室温から 110℃における励起光遮光後の EPR シグナルの強度の時間変化を図 4 に示す。励起光照射時の強度を 1 として強度を規格化した。EPR シグナルは室温で 7 日以上観測でき、110℃では 30 分程度で 1/10 程度になった。得られた曲線を拡張型指数関数 $I = \exp(-(t/\tau)^\beta)$ で評価した結果を表 1 に示す。ここで τ は平均緩和時間、 β は減衰指数である。室温 (25℃) から温度の上昇に伴い平均緩和時間は短くなった。このことから可視光で誘起されたキャリアが室温では永続的に N 近傍にトラップされ、温度の上昇に伴い熱障壁を超えてトラップから逃れやすくなったことが分かる。

試料の加熱前後で光照射 EPR シグナルの強度に差があることが分かった。この変化を図 5 に示す。50℃から 150℃で 1 時間アニールした試料を用いて、以下の(a)~(c)に示す手順で室温における光照射時の EPR シグナル強度を

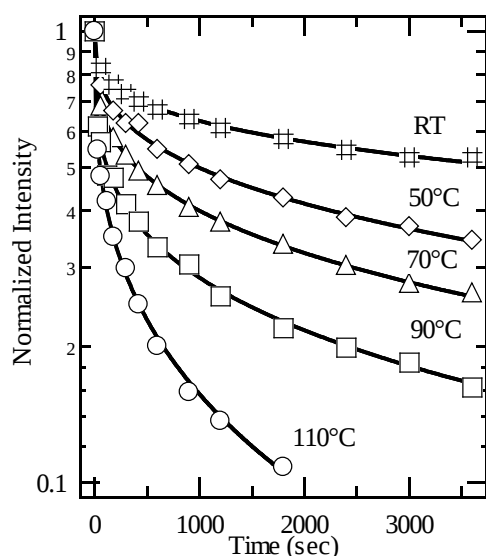


図 4 各温度での EPR シグナル強度の緩和

表 1 シグナルの緩和パラメーター

温度 (°C)	τ (sec)	β
25	1.4×10^4	0.30
50	2.9×10^3	0.33
70	1.3×10^3	0.30
90	4.4×10^2	0.28
110	1.6×10^2	0.33

測定した。

- (a) 各温度で試料を 1 時間アニールした。
- (b) 室温でタングステンランプを照射した。
- (c) 光照射下で EPR シグナルの最大強度を測定した。

図 5 に示すように、試料がアニールされると観測されるシグナル強度は 1.0 に回復しない。比較のため各温度で測定した光照射 EPR シグナルの強度を図 5 に示す。アニール後室温で測定した試料のシグナル強度は、そのアニール温度と等しい温度におけるシグナル強度より大きい。つまり試料のアニール温度は N 近傍にトラップされたキャリアの安定性に影響を及ぼすことが分かる。このことは試料のアニールによりトラップされるキャリアの数は不可逆的に減少し、加熱温度の上昇に伴いトラップされるキャリアの数が減少していることを示している。

室温における励起光遮光後のアニールした試料の EPR シグナル強度の時間変化を図 6 に示す。アニール温度の上昇に伴い緩和時間が短くなった。緩和曲線を拡張型指数関数でフィッティングした結果を表 2 に示す。アニール温度の上昇に伴い、平均緩和時間は短くなり、減衰指数はわずかに大きくなった。減衰指数は緩和時間の分布を反映し、 $\beta=1$ のとき単一の緩和時間をもち、 β が小さくなるほど緩和時間が広く分布していることを意味している。アニール温度の上昇に伴い平均緩和時間が短くなり β

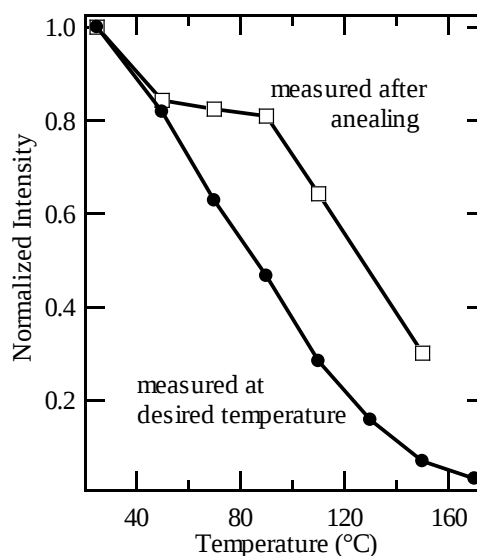


図 5 アニールした試料の EPR シグナル強度変化 (光照射下)

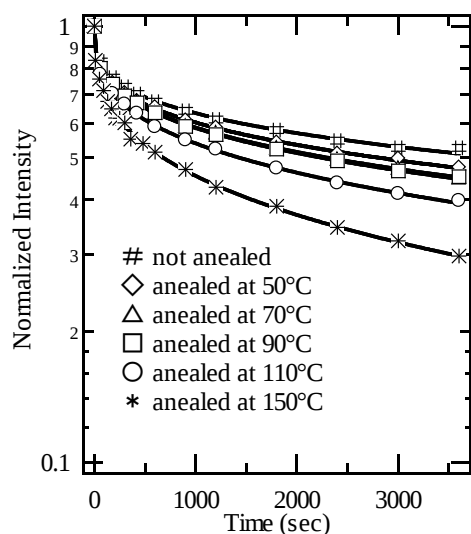


図6 アニールした試料のシグナル強度の緩和

表 2 アニールした試料のシグナルの緩和パラメーター

アニール温度 (°C)	τ (sec)	β
アニール無し	1.4×10^4	0.30
50	9.4×10^3	0.30
70	7.4×10^3	0.31
90	7.1×10^3	0.32
110	4.4×10^3	0.32
150	2.0×10^3	0.33

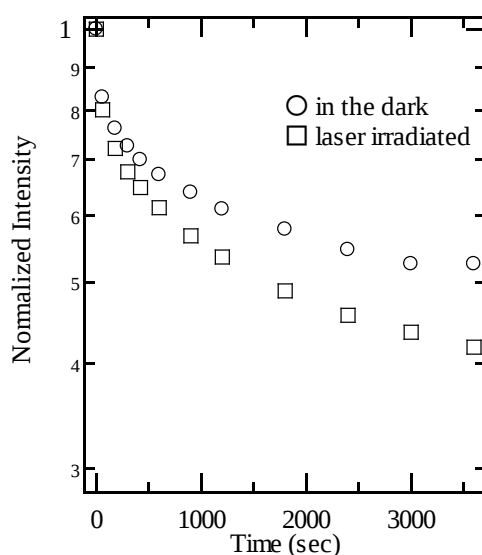


図7 レーザーによる EPR シグナルの光緩和

が増加したことは、アニール前には緩和時間の違うキャリアトラップが多く存在していたが、アニールにより分布が狭まり相対的に緩和時

間の短いトラップが増加したと考えられる。

EPR シグナルの光緩和を調べた。0.9mW の He-Ne レーザーをキャビティ内に直接照射した。アニールしていない試料を用いて室温で測定した。図7はレーザー光を照射したときに緩和が早くなることを示している。2.0eV の光を用いて N 近傍にトラップされたキャリアを光緩和することができることが示された。

5. まとめ

N をドーピングした anatase 二酸化チタン粉末について拡散反射スペクトル測定と EPR 測定を行った。拡散反射スペクトルと N ドーピング anatase 二酸化チタン単結晶の解析結果を用いた EPR シグナルのシミュレーションから、作成した粉末は 2.9eV 付近に吸収帯を持ち、N ドーピング anatase 二酸化チタン単結晶と同じ EPR シグナルを持つことが分かった。温度の上昇によってこの EPR シグナルは 170°C で消失すること、2.2eV の光で誘起されること、室温では 7 日以上永続することが明らかになった。これらのことから EPR シグナルは N 近傍にトラップされた可視光誘起永続キャリアである。試料を加熱することにより、室温における光照射時のシグナル強度は減少し、シグナルの緩和曲線が変化し、緩和時間が短くなった。試料の加熱によりトラップが不可逆的に浅くなり、トラップできるキャリアの絶対数が減少し、緩和時間の短いキャリアが相対的に増加したと考えられる。また He-Ne レーザーの光を照射することで EPR シグナルの緩和時間が短くなった。

参考文献

- [1] T. Sekiya, et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 703.
- [2] T. Sekiya, et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 114701.
- [3] 小原敦紀ら、第 25 回光物性研究会論文集 (2014) 197.
- [4] S. Stoll et al., J. Mag. Reson. **178** (2006) 42.
- [5] A. I. Kokorin, et al., Kinet. Catal. **54** (2013) 373.