

N ドープ二酸化チタン yellow 単結晶中のトラップキャリアの緩和過程

打出知章^A、関谷隆夫^B

横浜国立大学大学院理工学府^A

横浜国立大学大学院工学研究院^B

Relaxation of trapped carriers in a yellow-colored N-doped titanium dioxide single crystal

T. Uchide^A, and T. Sekiya^B

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University^A

Faculty of Engineering, Yokohama National University^B

ESR triplets of a yellow-colored N-doped anatase titanium dioxide single crystal are induced by visible light irradiation due to the presence of an absorption band around 2.9 eV. Above 160 K, ESR triplets gradually decrease in intensity because of a thermal relaxation of photo-induced carriers but persist over seven hours in the dark. The thermal relaxation of carriers is significantly prohibited below 160 K. The reduction in intensity of the ESR triplets at 120K indicates that light irradiation of 1.7~1.8 eV is effective for photo-induced carrier relaxation.

1. 序論

NH₄Cl を輸送剤に用いた化学輸送法により作製された anatase 型 TiO₂ 単結晶は、酸化または還元雰囲気下で熱処理を行うと pale blue(as grown)→yellow→colorless→pale blue→yellow のように各色が示す欠陥状態を可逆的に変化させることができ、各欠陥状態ではそれぞれ特徴的な ESR シグナルが観測される[1]。pale blue から colorless への酸化雰囲気下での熱処理の過程で得られる 2.9 eV 付近に吸収帯を有する yellow 単結晶では、ESR 測定により 2 組の triplet シグナルが観測される[2]。これは輸送剤である NH₄Cl 由来の不純物としてドーパされた N の核スピン $I = 1$ と相互作用した $S = 1/2$ のスピンの由来する信号であるが、yellow 以外の状態の結晶では N の核スピンの影響を受けた triplet シグナルは観測されない。しかし、yellow 状態から窒素を含まない酸化または還元雰囲気下で熱処理を行うと、colorless, pale blue を経由して再び yellow 状態が現れることから、各欠陥状態を示す結晶中には N が存在し続けていると考えられる。そのため、triplet シグナルの発現

には N が存在するだけでなく、N 近傍の電子状態変化が必要であると示唆される。当研究室では、TiN 粉末を空气中で焼成することで各欠陥状態を再現した TiO₂ 粉末における N の電子状態を調べた。XPS 測定により酸化雰囲気下での熱処理により blue→yellow→colorless と欠陥状態が変化するにつれて N の原子価は負→中性(正)へ変化することが示された。中性または正の原子価を持つ N の存在は N-O 結合を含む複合体が形成されていることを示唆している。また、XAFS 測定により欠陥状態が変化するにつれて N の局所構造は TiN 類似環境から O との結合へ変化することが明らかになった[3]。これにより、yellow 単結晶における 2.9eV の吸収帯はこの N-O 複合体を含む局所構造に起因し、また ESR 測定における triplet シグナルは、N-O 複合体の O 原子に局在化した不対電子(キャリア)が N の核スピンと相互作用することで観測されると考えている。本研究では可視光照射によって N 近傍にトラップされた yellow 単結晶中のキャリアの緩和過程を明らかにし、キャリアの光制御を目指すことを目的とする。

2. 実験

TiO₂ 単結晶は rutile 型 TiO₂ 粉末(高純度化学研究所)を原料とした化学輸送法により育成した。TiO₂ 粉末は表面吸着水を取り除くために 1400°C24 時間の焼成を行い、輸送剤として NH₄Cl 粉末(純正化学)をアンプル管の体積に対して 3mg/cm³、Ti₂O₃ 粉末(高純度化学研究所)をモル比 Ti⁴⁺:Ti³⁺ = 99:1 となるように石英ガラスアンプル管に真空封入した。析出した pale blue 単結晶を 1MPa の O₂ 雰囲気下で 500°C2h 焼成を行うことで yellow 単結晶を得た。結晶はラマンスペクトルにより anatase 型 TiO₂ 単結晶であることを確認した。

yellow 単結晶の ESR 測定には、磁場測定器 ES-FC5(日本電子)を備えた JES-FA200(日本電子)を、温度可変測定には ES-DVT4(日本電子)を用いた。照射光の光源としてタングステンランプを用い、プリズム分光器(Carl Leiss)で波長分光を行った。

3. 結果・考察

3.1 温度変化による熱的キャリア緩和

ESR 測定において、H//(110)となるように設置した yellow 単結晶に可視光を照射したときに現れる triplet シグナルについて、室温および 120K におけるスペクトルを Fig. 1 に、triplet シグナルの極大、極小値の強度と磁場間隔から求めた面積強度の温度変化を Fig. 2 に示す。室温から 160K にかけては温度低下に伴い面積強度が上昇した。室温から 160K までの強度変化は $I = A\exp(\varepsilon/k_B T)$ を用いてフィッティングが可能であり、これは ε を仮の熱障壁とする熱的緩和過程が光によりキャリアトラップを生じる過程よりも支配的であることを示している。160~120K の温度範囲では面積強度の変化がほとんど見られないが、これは光によりキャリアトラップを生じる過程と熱的緩和過程が定常状態に達しているからだと考えられる。そのため、160K 以下で

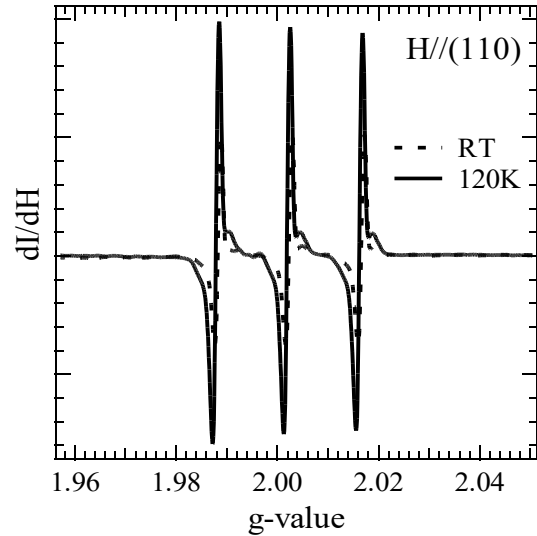


Fig. 1 yellow 単結晶の ESR スペクトル

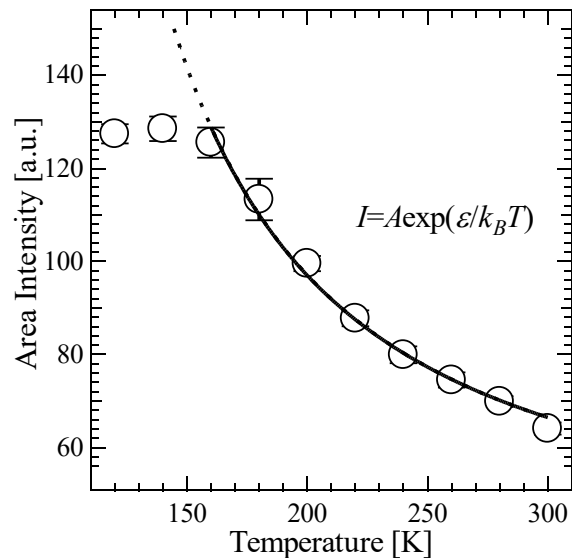


Fig. 2 triplet シグナル強度の温度依存性

はトラップ準位がキャリアでほぼ満たされている状態であると考えられる。

室温から 120K まで 40K ごとの各温度において、yellow 単結晶に可視光を照射してキャリアを最大までトラップさせたのち、遮光したときの triplet シグナル強度の時間変化を Fig. 3 に示す。また、遮光開始時($t = 0$)での強度を 1 として規格化を行い、拡張型指数関数 $I = \exp\{-(t/\tau)^\beta\}$ を用いてフィッティングを行った結果を Table 1 に示す。ここで、 τ は平均減衰時間、 β は減衰時間のばらつきを示すパラメータである。Table 1 より、光により励起され

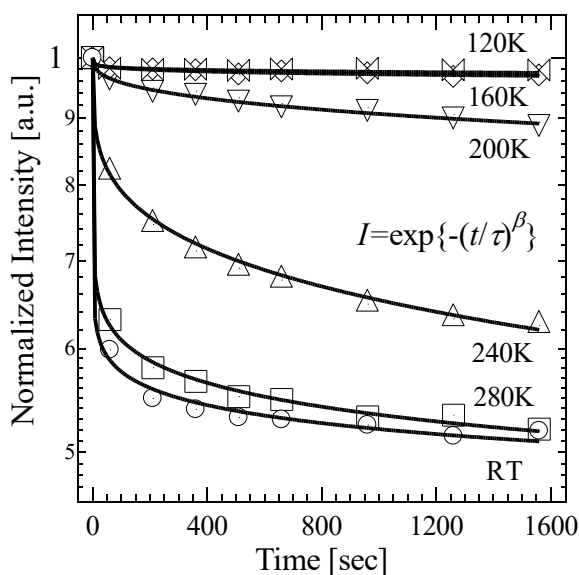


Fig. 3 遮光による triplet シグナルの強度変化

Table 1 各温度における
平均減衰時間 τ と減衰時間分布 β

温度[K]	τ [sec]	β
120	1.01×10^{13}	0.18
160	4.32×10^{10}	0.20
200	6.71×10^5	0.36
240	2.66×10^4	0.26
280	9.65×10^4	0.10
RT	3.47×10^5	0.073

たキャリアは N 近傍にトラップされ、7 時間以上の寿命を持つことが確認された。平均減衰時間 τ は温度の低下に伴って長くなり、160K 以下では強度がほとんど変化しない。これは、低温下ではトラップされたキャリアの熱的緩和が極度に抑制されるからだと考えられる。平均減衰時間 τ に対して $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$ を適用すると、 $\Delta E = 0.15$ [eV]を得た。これは、トラップされたキャリアに対する平均的熱障壁に対応すると考えられる。減衰時間分布 β は 1.00 よりも非常に小さく、緩和の始状態に大きな分布があることを示している。

3.2 光照射によるキャリア緩和

熱的緩和が極度に抑制される 120K におい

て、yellow 単結晶に可視光を照射してキャリアを最大までトラップさせたのち、600~800nm の波長を持つ光を照射したときの triplet シグナルの面積強度の時間変化を Fig. 4 に示す。 $t = 0$ のときの強度を 1 として規格化を行い、指数関数 $I = \exp\{-(\lambda t)\}$ を用いてフィッティングを行った。ここで λ は単位時間あたりの面積強度の減衰確率を示している。照射光波長とエネルギーの関係、減衰確率を Table 2 に示す。照射光波長が 800-850nm ではシグナル強度の減衰はほとんど起こらないが、照射光の波長を短くすると強度の減衰確率は大きくなり、700-750nm で最大となった。照射光の波長をさらに短くすると減衰確率は減少した。ここで、 $t = 0$ のときの面積強度を基準とした照射光のエネルギーに対する

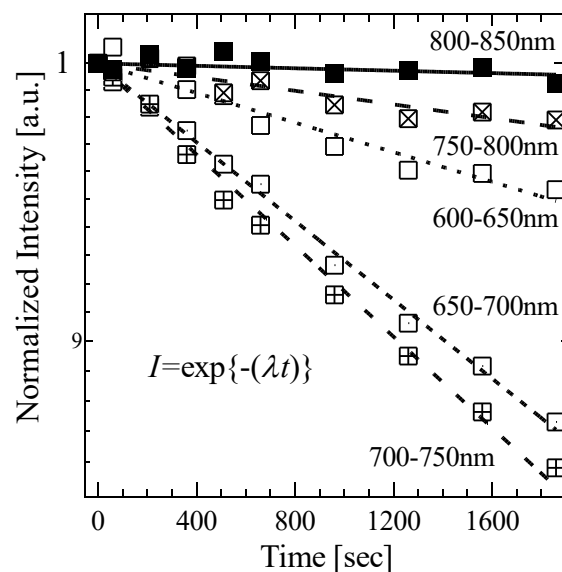


Fig. 4 120K における光照射による triplet シグナルの面積強度変化

Table 2 各照射光波長における
エネルギーと減衰確率

波長[nm]	エネルギー[eV]	減衰確率 λ
800-850	1.46-1.55	2.30×10^{-6}
750-800	1.55-1.65	1.30×10^{-5}
700-750	1.65-1.77	8.63×10^{-5}
650-700	1.77-1.91	7.46×10^{-5}
600-650	1.91-2.07	2.80×10^{-5}

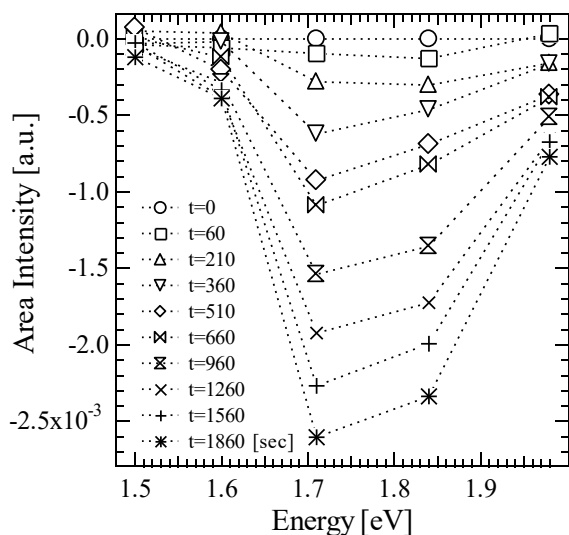


Fig. 5 120Kにおける照射光エネルギーに対する triplet シグナルの面積強度の変化量

経過時間ごとの triplet シグナルの面積強度の変化量を Fig. 5 に示す。Table 1、Fig. 5 より、N 近傍にトラップされたキャリアは、1.5eV 以上のエネルギーを持つ光を照射することでトラップから逃れてさらに上の準位を経由して緩和することが可能になり、1.7~1.8eV 付近の光の照射が最も多くのキャリアを緩和できることが分かった。照射光のエネルギーをさらに大きくすると緩和過程に移ることができる準位を超えてしまい、キャリアの緩和量が減少すると考えられる。

最後に、光照射によるキャリアトラップから緩和過程までのモデルとして Fig. 6 を提案する。まず、yellow 単結晶に可視光を照射すると、2.9eV 付近の窒素不純物吸収帯が励起され、キャリアは N 近傍にトラップされる。トラップされたキャリアが熱的緩和をする場合、熱障壁は 0.15eV であると見積もられる。また、光照射によりトラップ準位からさらに上の準位を経由して緩和過程に移る場合、1.7~1.8eV の光を照射することで最も多くのキャリアを緩和できる。

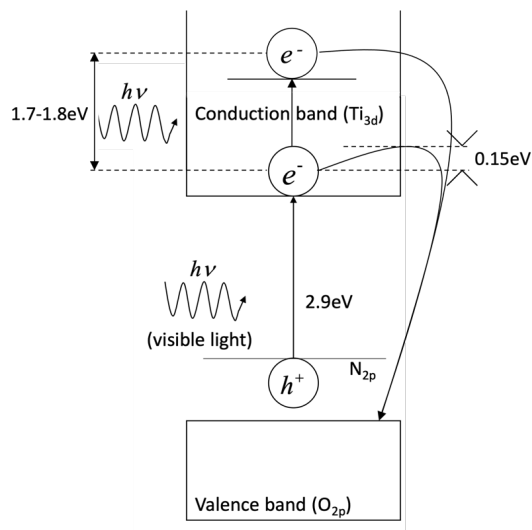


Fig. 6 バンド構造モデル

4. まとめ

NH₄Cl を輸送剤に用いた化学輸送法で育成され、熱処理により yellow を呈した anatase 型 TiO₂ 単結晶を用いて ESR 測定を行った。可視光により励起されたキャリアは N 近傍にトラップされ、室温以下では 7 時間以上の寿命を持つことが分かった。トラップされたキャリアは 160K 以上では 0.15eV の熱障壁を超えて緩和過程に移るが、160K 以下ではキャリアの熱的緩和が極度に抑制されて永続的にトラップされることが分かった。120K において N 近傍に永続的にトラップされたキャリアは、バンドギャップに満たない 1.7~1.8eV の光を照射することでトラップから逃れて緩和できることが分かった。これにより、キャリアの励起から緩和までを光によって制御可能になることが期待される。

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] A. Murano, H. Funabiki, et al., J. Phys. Chem. Solids **168** (2022) 110817.