

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2007～2008
 課題番号： 19540333
 研究課題名 (和文) 光触媒半導体二酸化チタンにおける永続的光誘起キャリアの制御
 研究課題名 (英文) Control of persistent photoinduced careers
 on photocatalytic semiconductor titanium dioxide
 研究代表者 関谷 隆夫 (SEKIYA TAKAO)
 国立大学法人 横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号： 60211322

研究成果の概要：

アナターゼ型二酸化チタンの colorless 結晶について永続的光伝導と、光照射 ESR シグナルの永続性について詳細な実験を行い、伝導帯 (価電子帯) 直近に現れる結晶中の不純物レベルが大きく寄与しているモデルを提案した。yellow 結晶の ESR スペクトル解析から、colorless 結晶中にも N 原子が酸素と置換した状態で含まれることを明らかにした。Nb ドープした結晶では紫外光誘起永続伝導が観られない。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：固体物性、材料科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：二酸化チタン、アナターゼ、単結晶、光誘起キャリア、電気伝導

1. 研究開始当初の背景

抗菌性、防汚性など近年の環境衛生への関心の高まりとともに、二酸化チタンは光触媒材料として注目されている。光触媒作用は、基本的には紫外光照射により生じたキャリアによる酸化・還元反応であり、単純化すれば、①キャリア生成、②キャリアの拡散、③結晶表面での酸化還元反応、の3つのプロセスで表される複合反応である。二酸化チタンに関する光触媒研究における最大の関心事は、その「効率の低さ」にある。二酸化チタ

ンのバンドギャップは 3eV 程度と大きく反応には紫外線の照射が必要であること、反応に持続性が少なく、紫外線を照射しているときのみ反応が生じると考えられている。可視光応答型への1つの方法として、窒素や硫黄のドープなどの応用的事例が示されているが、電子移動などの基礎的メカニズムの解明など基礎的研究は不足している状態であり、かつ、反応の永続化に関する研究も望まれている。また、アナターゼ相はルチル相に比べバンドギャップが大きいことや光触媒として

の活性にも違いがあるなど結晶構造による物性の違いも指摘され、総合的な研究が望まれていた。

Chemical Vapor Transport 法により育成したアナターゼ型二酸化チタン単結晶は青色透明を呈しており、何らかの欠陥（大部分は酸素欠陥）が含まれることを示唆している。得られた単結晶に酸素圧 1MPa 下、又は水素流量 300ml/min の水素雰囲気下で熱処理を施す事で、異なる吸収スペクトル、すなわち結晶の色で区別可能な 5 つの状態を、可逆的に制御することが出来る。これら 5 つの状態は以下のような条件により作成される。

- ・ colorless 結晶：酸素雰囲気 800°C・60h
- ・ pale-blue 結晶：as-grown 或いは水素雰囲気 500°C・1h
- ・ dark-blue 結晶：水素雰囲気 650°C・16h
- ・ dark-green 結晶：dark-blue 結晶を酸素雰囲気 400°C・1h
- ・ yellow 結晶：pale-blue 又は dark-green を酸素雰囲気 500°C・2h

これらの結晶の欠陥状態と物性物性に及ぼす影響を調べることで、様々な物性制御の指針が得られることも期待できる。

2. 研究の目的

欠陥状態の異なる anatase 型二酸化チタンの結晶の欠陥状態と電気伝導などの諸物性を測定する過程で、永続的光伝導や、光誘起 ESR シグナルの永続性を見出した。紫外光照射時の物性は、光触媒作用とも関係が深いと考えられ興味深い。これら特異な物性は紫外光照射により生成するキャリアと結晶中に生じる欠陥、あるいは元来含まれる不純物などの相互作用にあると考え、本事業では、光照射による永続信号の原因解明とその制御を目的とした。

はじめに colorless 結晶で観測された紫外光照射下での電気伝導、紫外光照射 ESR スペクトルを詳細に測定する。ESR シグナルのパラメータから紫外光照射で発生する永続的 ESR シグナルの起源に関する情報を得る。

また、yellow 結晶は as-grown 結晶を酸素雰囲気下で熱処理して colorless 結晶を得る途中の過程で得られる状態であるため、yellow 結晶中の不純物が colorless 結晶中にも含まれることが推測され、yellow 結晶に特徴的な吸収帯を生じる不純物の状態を特定する必要がある。

積極的に不純物を導入することで、光伝導の永続性や ESR 信号の変化を追跡し、光誘起キャリアと不純物に関する情報を得る。イオン半径がチタンに近いニオブを不純物として採択し、Nb ドープ単結晶育成、電気伝導、光伝導測定を行う。不純物量を制御することで、永続的光伝導制御の可能性を探る。

3. 研究の方法

(1) 単結晶育成と酸素欠陥制御

NH₄Cl を輸送剤として、Chemical Vapor Transport 法により単結晶を育成する。酸素雰囲気下での熱処理により、yellow や colorless の各結晶を得る。結晶方位は X 線回折により決定し、必要に応じて成形・研磨等の処理を施す。Nb を所定量含んだ二酸化チタン粉末を原料として用いることで、Nb 含有量を変化させた単結晶の育成にも取り組んだ。

(2) 電気伝導・光伝導測定

単結晶に 0.5mmφ程度の大きさの Au 電極をスパッタ法で作製し、電気伝導の温度依存性を測定した。結晶試料を光学窓付きクライオスタット内に保持するためのプローブを自作し、試料に応じて高抵抗・低抵抗用のマルチメータを利用して、直流四端子法により電気伝導度を測定した。照射する紫外光は、キセノンランプの光を小型分光器で単色化して照射した。

(3) 光照射 ESR スペクトル

Xバンドでの ESR スペクトルを測定した。He 温度までの測定が可能なクライオスタット内に挿入したガラス管内に結晶方位が保たれるように試料を固定し、ガラスを回転させることで結晶軸と磁場の角度依存性と温度依存性を測定した。

(4) 時間分解発光スペクトル

OPO を備えたナノ秒 YAG レーザにより紫外光ナノ秒パルスを励起光とし、ストリークカメラで発光の時間変化を測定した。

4. 研究成果

(1) 単結晶育成

NH₄Cl を輸送剤として、Chemical Vapor Transport 法により anatase 型二酸化チタン単結晶を育成した。育成した単結晶は、薄青色を呈し、酸素欠陥の存在が示唆されたため、酸素雰囲気下 800°C で、長時間の熱処理を行い、colorless 結晶を得た。また、酸素雰囲気下 500°C で、2 時間の熱処理により yellow 結晶を得た。さらに、原料のルチル型二酸化チタンに所定量の NbO₂ を含む固溶体を用いることで、Nb 含有量を変化させた Nb ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶を育成した。なお、Nb ドープでは、最大 Nb/Ti=1% という高濃度のドーピングにも成功した。

(2) colorless 結晶

欠陥の最も少ないと思われる colorless 結晶における光伝導の温度依存性を Fig.1 に示す。紫外光照射によりすべての温度領域で光伝導度は増加するが、100K-50K 付近の領域では著しい増加が観られた。照射光のエネルギー依存性では、バンドギャップエネルギー付近から伝導度の増加が観られ、3.35eV 付近

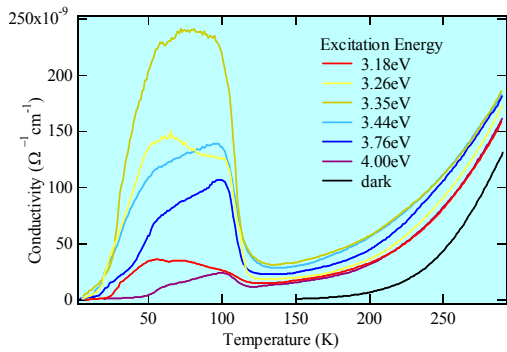


Fig.1 colorless 結晶の光伝導度の温度変化

で最大となり、高エネルギー側にかけて緩やかに減少した。この照射光エネルギー依存性は、発光の励起スペクトルに類似しており、anatase のバンド間吸収を反映したものになっていると考えられる。光伝導度の照射光強度依存性からは、伝導度の増加分は、照射光強度に比例しないことが判った。また、一定温度での時間経過を測定したところ (Fig.2)、紫外光照射直後から緩やかに伝導度が増加し、照射終了後の減衰も非常に緩やかで、光照射の効果が数時間も持続するという永続的効果が認められる。この緩和過程は拡張型指数関数的であり、複数の不純物準位が関与していることを示唆している。

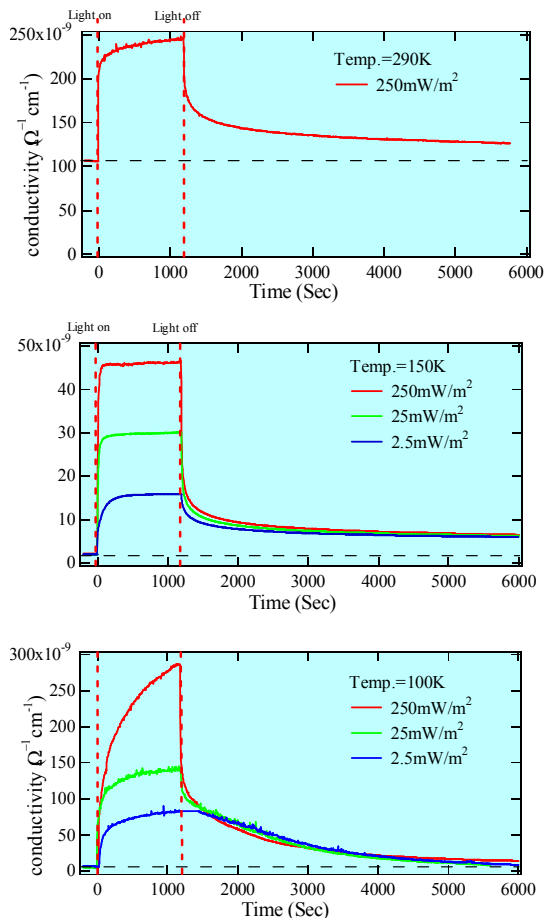


Fig.2 colorless 結晶の光伝導度 (時間変化)

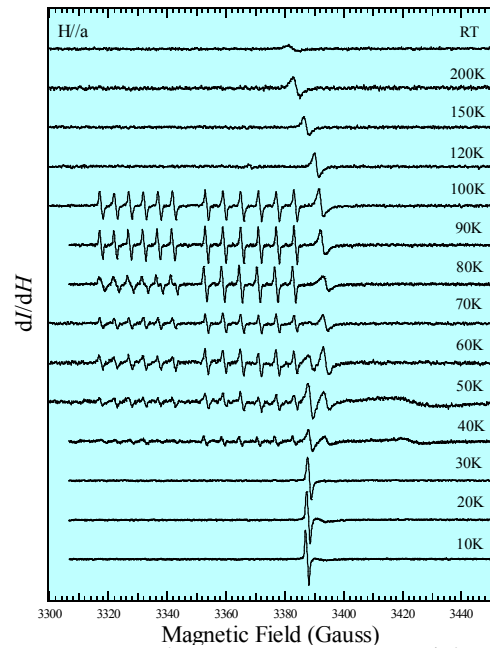


Fig.3 colorless 結晶の ESR スペクトルの温度変化

colorless 結晶の光照射 ESR スペクトルを Fig.3 に示す。100K~40K での光照射時に 2 組の sextuplet (6 重線) が観測された。このシグナルは温度の上昇と共に、強度が増加するが、100K 以上では観測されない。角度依存性から、 $g_{aa}=2.003$ 、 $g_{bb}=2.027$ 、 $g_{cc}=2.014$ であり、シグナルの分裂幅は 5~6Gauss であった。sextuplet への分裂は hfs であると考えているが、このシグナルを与える種の帰属は明らかではない。他に、光照射下で 60K~10K の領域で 3388Gauss Ti^{3+} に由来する信号が観測された。なお、室温から 50K 付近までの温度領域で 3380-3395Gauss に観測された信号は、紫外線照射により生成した表面の欠陥に由来する信号と考えられる。

この sextuplet もまた光照射による永続性を示す。Fig.4 に sextuplet 信号の光照射における時間経過を示した。いずれの温度でも紫外光照射直後から数分間以内で信号強度は飽和するが、照射終了後の信号強度の減衰は温度に強く依存し、80K 以下ではほぼ減衰しない。光照射下のさらに低温で観測される Ti^{3+} に由来する信号も、照射終了直後に大きく減衰するものの、照射時の 20% 程度の強度を数時間以上維持することが明らかとなった。

100K 付近で観られた光伝導度の変化や光照射 ESR における sextuplet 信号の有無は、欠陥準位が関係していると推測した。Anatase の偏光吸収スペクトルでは、室温で 3.2eV 付近に観られる吸収端が Urbach 則に従い、指数関数的な形状をしている。吸収端は温度の低下と共に高エネルギー側にシフトするが、90K 付近以下でそのシフトが止まる。この実験事実をバンドギャップが温度の低下と共に広がり、100K 以下でそれまでバ

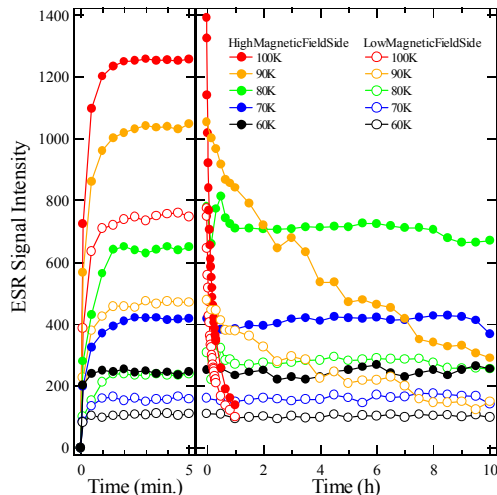


Fig.4 colorless 結晶の sextuplet 信号の時間変化
 ンドギャップ内に隠れていた不純物準位が現れるというモデルで考察する。紫外光照射により生じた大部分の励起子は、短時間（数十 μsec ）の内に再結合し発光を生じるが、一部の励起子は電子・正孔に分離し、電子は伝導帯の底に緩和し、光誘起キャリアとなる。100 K以上では anatase 固有の伝導帯が伝導帯の底になっているため、anatase 固有の物性が現れるが、100K 以下では anatase 固有の伝導帯直下に位置する不純物準位に電子がトラップされ、不純物準位の性質により物性が支配されることになる。トラップされた電子が不純物準位から伝導帯へ熱的に再励起されることで、光誘起キャリアの量は時間をかけて減少する。仮定した不純物準位が 100K 程度以上のギャップを有していれば、光誘起キャリアの消滅の確率は非常に小さくなり、観測されている光伝導度や sextuplet 信号が「永続的」に観測できていることを、よく説明できる。

(3) yellow 結晶

NH_4Cl を輸送剤として Chemical Vapor Transport 法により育成した直後の薄青色を呈する anatase 型二酸化チタン単結晶を、 500°C 程度の温度で熱処理することで、結晶の色は黄色に変化する。この yellow 単結晶の室温の ESR スペクトルには、Fig.5 に示すように、2 組の triplet 信号が観測され、 g 値、 hfs の角度依存性から、 $(g_{aa}, g_{bb}, g_{cc}) = (2.00638, 2.00376, 2.00558)$ 、 $(A_{aa}, A_{bb}, A_{cc}) = (2.26, 31.8, 3.60)$ (Gauss 単位) が得られた。これら ESR パラメータの異方性にスピン軌道相互作用を考慮することで、この triplet 信号の起源が、anatase 型二酸化チタン中の酸素と置換した窒素であることを明らかにした。この窒素に起因する triplet 信号は温度の低下と共にその強度を下げ、60K 程度で消滅する。それに変わって、90K

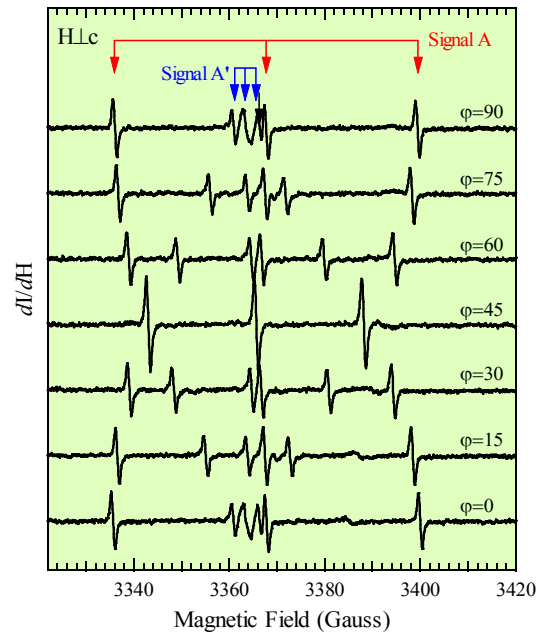


Fig.5 yellow 結晶の triplet 信号の角度依存性

付近から Ti^{3+} に起因する singlet 信号が現れる。これら EPR 信号強度の温度依存性は、窒素やチタンがいずれも電子を得るために生じていると考えることで説明できる。そのため、酸素欠陥などが電子の供給源として関与していることを示唆している。光吸収スペクトルでは、価電子帯直上に窒素に起因するバンドが形成されるという第一原理計算結果に対応する吸収帯を観測しているが、ESR に見られた窒素の電子状態の変化に対応せず、バンドギャップ直下の yellow 結晶に特徴的な吸収帯は温度に依存しない。さらに、酸化、還元熱処理を繰り返す過程で結晶の色は様々に変化するが、再び黄色を呈する結晶を得ることが可能であることなどの実験事実から、育成した単結晶中には窒素が含まれているものの、黄色の着色原因が必ずしも窒素に起因するものではないことが考えられる。

結晶中の窒素が永続的伝導に寄与する可能性がある。この窒素は単結晶育成時に輸送剤に用いた NH_4Cl から供給、混入したものと考えられる。そこで、窒素を含まない単結晶育成のため、四塩化テルルを輸送剤に使用して単結晶育成を試みたが、現在までに優良な単結晶は得られていない。

(4) Nb ドープ結晶

Nb^{4+} は Ti^{4+} にイオン半径が近く、 d 電子を 1 つ持ったため、 Nb^{4+} が anatase 中でチタンのサイトと置換し、ドナーレベルを形成することが期待できる。 NH_4Cl を輸送剤として Chemical Vapor Transport 法により育成した Nb ドープ単結晶の光吸収スペクトルでは、バンドギャップ付近に yellow 結晶に類似した弱い吸収帯を生じることが明らかとなっ

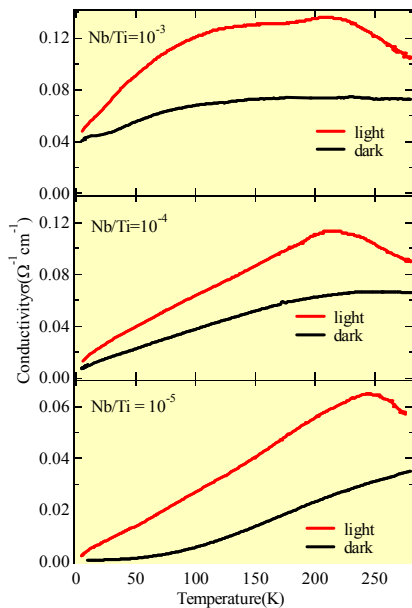


Fig.6 Nbドーパ as-grown 結晶の電気伝導

た。2.4eV 付近から長波長領域に広がるフリーキャリア吸収を示すなど、ドーパのない酸素欠陥を含む試料との吸収スペクトルにおける類似性も大きく、酸素欠陥も同時に存在する可能性が示唆される。

Nbドーパ量を変えた as-grown 状態の単結晶についての電気伝導の温度依存性を測定し、Fig.6 に示した。室温時から低温領域にかけて電気伝導度が緩やかに低下する傾向を示した。4K までの温度依存性測定では半導体試料に特徴的な伝導度の急激な低下は観測されなかった。これは、ドーパした Nb や酸素欠陥が作る不純物レベルが非常に浅い、もしくは伝導帯バンド中に存在することを意味している。さらに、colorless 結晶に観られた特定の温度領域での光伝導度の増加は、観測されなかった。また、電気伝導度は Nbドーパ量には比例していないことも明らかとなった。このことは、酸素欠陥量の違いをが一因であると考えている。さらに、バンドギャップ以上の紫外光照射を行ったところ、全体的な電子伝導度の増加は観測され、測定温度領域の中に極大を示す電気伝導度変化が得られたが、一定の温度領域での急激な増加、電気伝導の長時間の永続性などの colorless 結晶で観られた紫外線照射効果は確認できなかった。光誘起キャリアに比べドーパした Nb や酸素欠陥により導入されたキャリアが電気伝導を支配的に決定していると考えている。

ここまで述べてきた結果は、ドーパした Nb に比べ、結晶中の酸素欠陥の寄与が大きい可能性がある。そこで、酸素欠陥量を制御するために酸素雰囲気下での熱処理を施したところ、電気伝導度を測定不可能な程度まで、

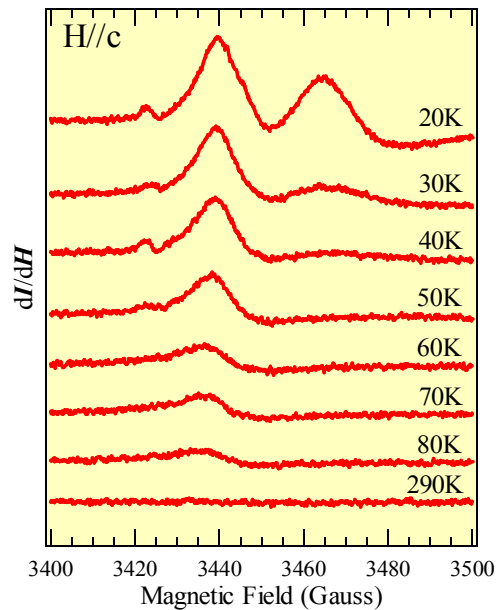


Fig.7 Nbドーパ as-grown 結晶の ESR スペクトルの温度依存性

高抵抗になった。この試料の光吸収スペクトルには、2.4eV 付近から長波長領域に広がるフリーキャリア吸収が観測されていること、ESR 測定では、90K 以上では信号が観測されず、80K から低温にかけて信号強度が強くなること、観測された信号も非対称でキャリアによる表皮効果を示すなど、いくつか欠陥状態と電気伝導性の関係に矛盾するデータを与えている。酸素欠陥のみを消滅させ、Nb の供給するキャリアの性質を残すという適度な酸素処理条件を検討する必要があり、現在条件を探索中である。なお、10K で観測した Nb/Ti=0.1% の単結晶の ESR スペクトルの温度依存性を Fig.7 に示す。2つのシグナルの g 値の角度依存性から、シグナルの起源は伝導帯の底への寄与の大きな $Ti3d_{xy}$ 軌道の性質を反映した Nb^{4+} と Ti^{3+} であると考えている。この組成では低温では、 Nb^{4+} が Ti^{3+} と共存していると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- 野木大輔, 星屋美保子, 土田浩輔, 関谷隆夫,
"Nb 含有 anatase 型二酸化チタン単結晶の電気伝導", 光物性研究会論文集 (2008), page- 390-393. (査読無)
- 土田浩輔, 山口 裕, 野木大輔, 関谷隆夫, 栗田 進,
"Nb⁴⁺ をドーパしたアナターゼ型二酸化チタン単結晶の電気伝導", 光物性研究会論文集 (2007), page- 211-214. (査読無)

[学会発表] (計 4 件)

1. 大屋翔平, 高橋智, 関谷隆夫
”窒素含有 anatase 型二酸化チタンの光学的性質”,
日本物理学会 第 64 回年次大会, (2009. 3. 27-30, 東京, 30aVD-13)
2. 野木大輔, 星屋美保子, 土田浩輔, 関谷隆夫,
”Nb 含有 anatase 型二酸化チタン単結晶の電気伝導”, 第 19 回光物性研究会,
(2008.12.12-13, 大阪, IIB-97).
3. 野木大輔, 土田浩輔, 関谷隆夫,
”Nb 含有 anatase 型二酸化チタン単結晶の電気伝導”, 日本物理学会 2008 年秋季大会
(2008.9.20-23, 盛岡, 22aPS-34)
4. 土田浩輔, 山口 裕, 野木大輔, 関谷隆夫, 栗田 進,
”Nb⁴⁺をドーブしたアナターゼ型二酸化チタン単結晶の電気伝導”, 第 18 回光物性研究会, (2007.12.14-15, 大阪, II B-53).

[図書] (計 1 件)

1. T. Sekiya and S. Kurita,
“Defects in Anatase Titanium, Dioxide”,
“Nano- and Micromaterials”,
Advances in Materials Research, vol. 9,
(Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2008) 121-141

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関谷 隆夫 (SEKIYA TAKAO)
国立大学法人 横浜国立大学・大学院工学
研究院・准教授
研究者番号：6 0 2 1 1 3 2 2

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者