

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560800

研究課題名(和文) 異元素ドーピング二酸化チタン単結晶を用いた紫外光誘起キャリアの永続化とその挙動

研究課題名(英文) Behavior of persistently trapped carriers induced by UV-irradiation in doped titanium dioxide single crystals

研究代表者

関谷 隆夫 (sekiya, takao)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60211322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：Alをドーピングしたアナターゼ型二酸化チタン単結晶の紫外光誘起ESR スペクトルには、Alの核スピンの影響を受けた超微細結合分裂hfsが観測され、80K以下の温度で紫外光照射を止めても、永続的に観測できる。ESRシグナルが永続化する温度で、紫外光を照射した後、暗所で試料温度を上昇させることで、2.05eV付近に輻射緩和発光が観測でき、光誘起永続化キャリアの再結合によるものと考えられる。通常の発光スペクトルは2.25eV付近に観測され、永続化キャリアの再結合発光のスペクトルとのピーク位置の違いは、永続化キャリアの再結合発光が主にAlに起因する不純物準位によるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In UV-irradiated EPR spectra of Al-doped anatase titanium dioxide single crystal, EPR sextuplet due to a hyper fine splitting (hfs) interacting with nuclear spin of doped Al, is observed at temperatures below 80 K. The UV-induced EPR sextuplet signal can be persistently observed in the dark below 80 K. An optical emission due to the recombination of UV-generated and persistently trapped carriers can be observed at around 2.05 eV, when the sample crystal irradiated UV light below 80 K is heated in the dark. In photoluminescence measurement, a broad band is observed at around 2.25 eV. The difference between photoluminescence and emission by persistently trapped carrier recombination is mainly caused by impurity level formed by doped Al. In Nb-doped anatase titanium dioxide single crystal, little change induced by UV-irradiation is observed on optical absorption, EPR spectra and electric conductivity. This indicates UV-induced absence of persistently trapped carriers in Nb-doped crystal.

研究分野：材料科学・光物性

キーワード：光誘起永続物性 輻射緩和 二酸化チタン 不純物ドーピング 光誘起キャリア

### 1. 研究開始当初の背景

光触媒、太陽電池などの高機能材料として二酸化チタンが注目されている。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、キャリア生成、キャリアの拡散、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」にあった。二酸化チタンのバンドギャップは 3eV 程度と大きく光触媒反応には紫外線の照射が必要であること、光触媒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。光触媒反応の高効率化へ向けて、のキャリア生成を可視光でも可能にするアプローチが提案された。その一つは、表面付近に可視光を吸収する色素や遷移金属を導入する試みであるが、あまり良い結果が得られていない。その一方で、窒素や硫黄をアニオンとしてドーピングする比較的有效性の高い事例が示されている[1,2]。しかしながら、紫外光に比べ活性が依然として低いことに加え、光誘起キャリアの挙動などの基礎的反應メカニズムが未解明であるなど基礎的研究課題は多く残されている状態である。

我々の研究グループでは、育成が困難とされているアナターゼ型二酸化チタンの良質の単結晶育成に成功し[3]、それをを用いた酸素欠陥制御に取り組んできた。単結晶を用いることで、粉末や薄膜では避けられない結晶粒界や不純物、粒子サイズ、体積に対して大きな表面積の影響を極力排除することが可能である。育成直後のアナターゼ型二酸化チタン単結晶は as-grown 状態で酸素欠陥の存在を示唆する薄青色 (pale-blue) を呈している。酸素欠陥は熱処理により可逆的に制御でき、colorless、pale-blue、dark-blue、dark-green、yellow など特徴的な吸収スペクトルを示す単結晶が得られる[3]。これまで、その ESR、発光スペクトル、電気伝導と酸素欠陥状態の関係を調べてきた[3-7]。これら多彩な色を示す単結晶の中で、比較的酸素欠陥の少ないと考えられる yellow 結晶や colorless 結晶において、単結晶中の不純物とそれに起因する特異的な現象が観測された。酸素欠陥が少ないと考えている colorless 結晶に関しては、80K での発光が約  $10^{-5}$  秒程度の減衰を示したのに対し、光伝導においては紫外光照射後に数時間にも及ぶ永続的電気伝導を観測できること、ESR においても紫外線照射により不純物 Al と光誘起キャリアが結合した sextuplet シグナルが 90K 以下で観測され、紫外光照射後 13 時間が経過しても観測できることを見出した[8]。また、吸収端付近に強く偏光した局在バンドを示す yellow 結晶においては育成時に混入した不純物窒素の存在が確認され[7]、可視光応答型光触媒の性質を調べる素地にできる。これら特異的な物性は不純物が起源であることは明確である。さらに、二酸化

チタンは透明電気伝導体としても期待されているが、電気伝導特性が経時的に変化することが報告[9]されており、様々な物性が酸素欠陥の影響を受けることは既に確認できている。

このように異元素ドーピング、酸素欠陥制御を通じて電子状態を変化させた二酸化チタンにおける物性制御、電子状態の解明、光誘起キャリアのダイナミクスの研究は、光触媒や太陽電池などの高効率化に向けた材料設計指針を提供できると考えている。

#### 【参考文献】

- [1] Science **293** (2001) 269.
- [2] Jpn. Appl. Phys. **40** (2001) L561.
- [3] J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 1237.
- [4] J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 703.
- [5] J. Lumin. **108** (2004) 69.
- [6] J. Lumin. **112** (2005) 50.
- [7] J. Phys. Soc. Jpn **79** (2009) 114701.
- [8] phys. stat. sol. **C3** (2006) 3603.
- [9] J. Appl. Phys. **75** (1984) 633.

### 2. 研究の目的

アナターゼ型二酸化チタンへの異元素ドーピング、酸素欠陥制御により、バンド内外に形成される局在電子準位のキャラクタリゼーションと、光励起により形成されるキャリアの局在電子準位との相互作用を明らかにすることで、光触媒作用や、太陽電池用電極材料としての高効率化に寄与する材料設計指針を得ることである。伝導特性やバンドギャップは不純物の種類と濃度、酸素欠陥量に非常に敏感であり、酸素欠陥量を制御した丁寧かつ精密な実験が求められる。本研究では不純物を積極的にドーピングし、ドーピングした異種元素や酸素欠陥が光誘起キャリアに及ぼす影響を明らかにし、光誘起キャリアの物性の制御に関する研究を行う。

### 3. 研究の方法

化学輸送法により異元素ドーピングアナターゼ型二酸化チタン単結晶を育成し、さらに酸素欠陥の制御を施す。ドーピングする陽イオンの種類やドーピング量は、使用する原料粉末として rutile 型固溶体を用いることで結晶内の異元素の分布を均一化できると考えている。酸素欠陥制御は、酸素 1MPa 下、水素気流中での熱処理で制御した。酸素欠陥制御による変化は、光吸収スペクトルで評価した。ドーピングした異元素、酸素欠陥量の違いにより、ESR や電気伝導に観測された永続的物性の変化を調べた。ESR 測定は、He フロータイプのクライオスタットを用いて低温から室温までの温度依存性について測定を行い、紫外光照射 ESR については、バンドギャップ近傍の紫外光を発する LED を光源として用いた。ドーピングした異元素の量は XPS を用いて評価した。なお、装置に付属したスペクトル強度比のほかに、独自に検量線を作成して解析に用いた。電気伝導特性は直流 4 端子法を用い、

低温から室温までの温度依存性について検討した。

#### 4. 研究成果

Al ドープ二酸化チタン単結晶を化学輸送法により育成した。原料には  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と  $\text{TiO}_2$  から作成した固溶体粉末を用いる予定であったが、rutile 型固溶体粉末は得られず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の混合物となったが、5mol%までのドーパ量で単結晶育成には成功した。得られた単結晶は、概ね無色であった。酸素欠陥の影響を排除するため、酸素雰囲気下での熱処理を施した。光照射のない ESR 測定では、室温から液体 He 温度付近まで、有意なシグナルは観測されず、この段階で欠陥が少ないことを示している。バンドギャップ以上のエネルギーの紫外光照射 ESR スペクトルを室温から液体 He 温度付近までの温度範囲で測定したところ、いずれの試料においても、Fig.1 に示すような 90K-30K 以下の温度領域でドーパした Al の核スピンの影響を受けた超微細結合分裂 hfs の影響を受けた sextuplet シグナルが、40K 以下で  $\text{Ti}^{3+}$  に起因する singlet シグナルが観測された。この紫外光誘起 sextuplet シグナルの角度依存性を Fig.2 に示す。この解析から得られたパラメータ  $g_{xx}=2.027$ 、 $g_{yy}=2.003$ 、 $g_{zz}=2.014$ 、 $A_{xx}=4.95$ 、 $A_{yy}=6.04$ 、 $A_{zz}=6.01$  から、sextuplet が、Al 近傍にトラップされた光誘起キャリアに起因することが判った。40K 以下で観測された singlet は  $\text{Ti}^{3+}$  の  $g$  値に一致した。これらの信号はいずれも紫外光照射を止めても観測され、永続性が見られた 20K で数分間紫外光を照射し、その後光照射せずに温度を上昇させると、60K で sextuplet 信号が観測できたため、100K 以下で光誘起キャリアが Al

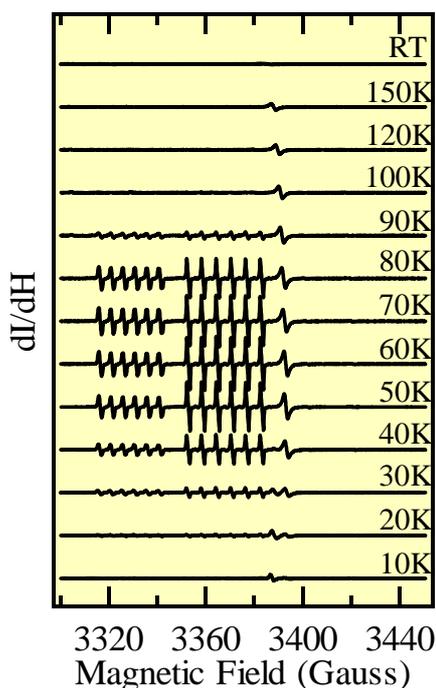


Fig.1 紫外光照射 ESR の温度依存性 (2mol%Al ドープ)

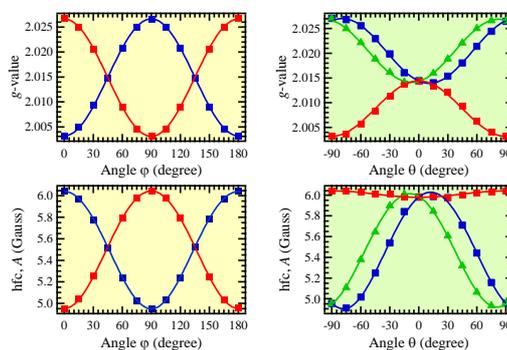


Fig.2 sextuplet 信号のパラメータ (2mol%Al ドープ)

近傍の酸素にトラップされること、光照射を止めても 70K 以下で永続化すること、光誘起 ESR シグナルが観測されない 40K においても光誘起キャリアのトラップが起きていること、等の光誘起キャリアの温度依存性に関する新たな知見が得られた。

Al をドーパした単結晶の発光スペクトルは 2.25eV 付近に幅広いブロードなピークが観測され、その温度上昇とともに低エネルギー側へシフトすることが判った。その強度の温度依存性は、熱活性化型の無輻射緩和過程の存在を示唆している。Fig.3 は、ESR シグナルが永続化する温度で、紫外光を照射した後、暗所で試料温度を上昇させることで観測した光誘起永続的トラップキャリアの再結合輻射緩和である。2.00eV-2.15eV 付近にブロードなピークが観測できる。この発光のスペクトルは紫外光照射時の温度の上昇とともに低エネルギーシフトした。発光と永続化キャリアの再結合のスペクトルのピーク位置の違いは、後者が主に Al に起因する不純物準位に起因するためと考えられる。

単結晶中の Al ドープ量を正確に求めるために XPS 測定を行ったが、原料組成との差が大きく原因を考察し、精度を上げる必要がある。

4 価の Nb ドープアナターゼ単結晶については、育成した直後の単結晶を用いて電気伝導度測定を行った。Nb のドーパ量が多くなるほど伝導度が大きくなった。育成直後の結晶を用いていること、Nb ドープ量に伝導度が比例しないことから、酸素欠陥の影響を受けていると思われる。酸素

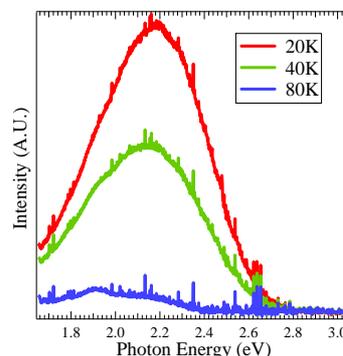


Fig.3 永続的トラップキャリアの輻射緩和の紫外光照射温度依存性(2mol%Al ドープ)

雰囲気下の熱処理により欠陥を制御した電気伝導度の変化を Fig.4 に示した。電気伝導度は酸素雰囲気下での熱処理温度の上昇とともに低下し、曲線の傾きも変化した。この電気伝導度は二種類の不純物準位の存在を仮定した Fitting 曲線によく再現でき、酸素欠陥由来、ドーブした Nb<sup>4+</sup>由来のキャリアの共存を示唆している。十分に熱処理を施し、酸素欠陥を減らした単結晶について ESR を測定したところ、伝導電子による表皮効果の影響を受けた幅広い信号が観測され、g 値の解析の結果、Ti<sup>3+</sup>の信号であることが判った。これはすなわち、Nb<sup>4+</sup>由来のキャリアは Nb 上ではなく、Ti 上に移動し、Nb<sup>4+</sup>+Ti<sup>4+</sup> ⇌ Nb<sup>5+</sup>+Ti<sup>3+</sup>のように電荷移動していることを示唆している。期待された紫外光照射効果、キャリアの永続化などはいずれも観測できなかった。

Al ドープ単結晶で見られた紫外光照射による光誘起キャリアの永続的トラップが、Nb 系で見られないことは、Al のドーブによりもたらされる酸素欠損が光誘起キャリアの永続的トラップに大きく貢献していることを意味するものであり、永続的にトラップされるキャリアはホールである可能性が高いことが明らかとなった。更なる研究が求められる。

#### 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計1件)

T. Sekiya, Y. Takeda, H. Takeda, S. Ohya, T. Kodaira, "Persistent Trapping of Photo-generated Carriers in Colorless Anatase TiO<sub>2</sub> Single Crystal", J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 124701\_1-8.

〔国際会議発表〕(計1件)

T. Sekiya, I. Nakagawa, Y. Takeda, and T. Kodaira, "Persistent Trapping and

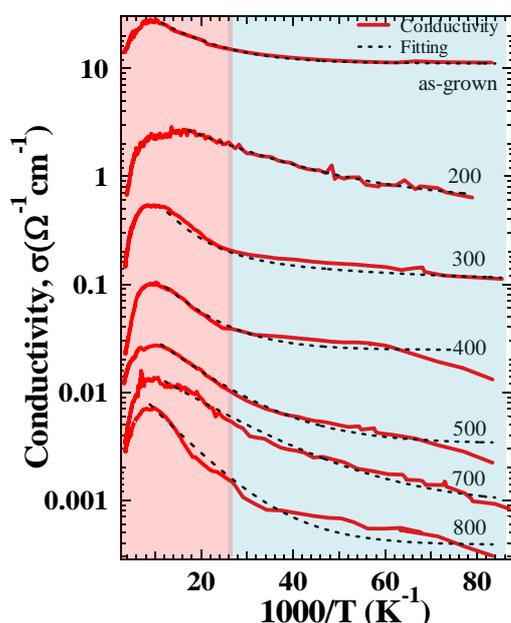


Fig.4 Nb ドープ単結晶の電気伝導度の酸素処理温度依存性(0.1mol%Nb ドープ)

Relaxation of UV-generated Carriers in Al-doped Anatase Titanium Dioxide Single Crystal", 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, ICEAN2012 (2012.10.22-25, Brisbane, QLD, Australia, 1D IL 3) 招待講演

〔学会発表〕(計8件)

田辺裕亮, 加藤光太, 関谷隆夫, 小平哲也, "ESR からみた Al をドーブした anatase 型 TiO<sub>2</sub> 単結晶における局所構造", 第 10 回ナノテク交流シンポジウム (2015.3.6, 横浜市立大学, 横浜市, N7).

加藤光太, 田辺裕亮, 関谷隆夫, "Al ドープ Anatase 型に酸化チタン単結晶中の光誘起キャリアの緩和", 第 10 回ナノテク交流シンポジウム (2015.3.6, 横浜市立大学, 横浜市, N8).

岡田遼介, 加藤光太, 田辺裕亮, 関谷隆夫, 小平哲也, "Nb ドープ二酸化チタン Anatase 型単結晶の欠陥制御と電気伝導", 第 25 回光物性研究会, (2014.12.12-13, 神戸大学 百年記念会館, 神戸市, IB-37).

岡田遼介, 関谷隆夫, "Nb ドープ二酸化チタン Anatase 型単結晶の電気伝導と欠陥状態", 日本物理学会 2014 年秋季大会, (2014.9.7-10, 中部大学春日井キャンパス, 愛知県春日井市, 10aPS-94).

清水ありさ, 中川勇, 小平哲也, 関谷隆夫, "anatase 型二酸化チタン単結晶における Al ドープの効果", 第 9 回ナノテク交流シンポジウム (2014.3.7, 横浜国立大学, 横浜市, n21).

秋元郁子, 関谷隆夫, "Al ドープした TiO<sub>2</sub> 結晶における紫外線励起スピン種のパルス ESR 観測", 第 52 回電子スピンサイエンス学会年会 SEST2013, (2013.10.24-26, 大宮ソニックシティ, さいたま市, 1B-02).

岡田遼介, 関谷隆夫, "Anatase 型二酸化チタン単結晶中への Nb によるキャリアドーピング", 日本物理学会 2013 年秋季大会, (2013.9.25-28, 徳島大学常三島キャンパス, 徳島県徳島市, 26pPSA-48).

中川勇, 内山裕太, 関谷隆夫, "Al ドープ anatase 型二酸化チタン単結晶の誘起キャリアの輻射緩和", 第 23 回光物性研究会, (2012.12.7-8, 大阪市立大学, 大阪市, IB-31) 〔その他〕

<http://www.sekiya-lab.ynu.ac.jp/research/anatase.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

関谷 隆夫 (SEKIYA TAKAO)  
横浜国立大学・工学研究院・教授  
研究者番号: 60211322