

Al ドープ anatase 二酸化チタンにおける 永続的紫外光励起キャリアの挙動と Al 近傍の局所構造について Behavior of UV-generated persistent carriers and local structure around doped aluminum in anatase titanium dioxide

横浜国大院工学研究院¹、産総研² 小澤一謹¹、田辺裕亮¹、関谷隆夫^{1,2}、小平哲也²

Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.¹, AIST²

Kazuchika Ozawa¹, Yusuke Tanabe¹, Takao Sekiya^{1,2}, Tetsuya Kodaira²

e-mail:ozawa-kazuchika-gd@ynu.jp

1. 序論

遷移金属酸化物は d 電子や酸素欠陥や、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である二酸化チタンは様々な不純物をドーピングすることができる。近年では有機太陽光電池の機能向上のため、二酸化チタンへの Al ドープが注目されている[1]。不純物として Al を含む anatase 二酸化チタン単結晶では、30-100K の温度域で、紫外光照射により、Al 核と結合した正孔に由来する 2 組の EPR シグナル (sextuplets) が観測され、sextuplet は低温で永続化することから正孔は Al 近傍に局在化することが明らかになった[2]。Al ドープ anatase 二酸化チタン中の紫外光誘起正孔の挙動と Al の局所構造の関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

Al ドープ anatase 二酸化チタン単結晶と sol-gel 法を用いて作製した高濃度に Al をドーピングした anatase 二酸化チタン粉末に対し EPR、XRD、Raman スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

Al ドープ単結晶と粉末の両方で紫外光で誘起される EPR シグナル (sextuplet) が観測された。Al ドープ粉末で観測されたパウダーパターンは単結晶の角度依存性から求めた g 値と超微細構造定数により完全に再現できるので、紫外光で誘起され、トラップされる正孔周辺の環境は単結晶と粉末で同じであると考えられる。Fig.1 に示すように紫外光照射下において Al ドープ量 0.1mol% で sextuplet のシグナル強度は最大となり、Al ドープ量の増加に伴い減少した。このことから Al ドープ量の増加に伴いトラップされる正孔の数が減少すると考えられる。紫外光遮蔽後の sextuplet のシグナル強度の時間変化を Fig.2 に示す。シグナル強度は拡張型指数関数 $I(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$ で表される曲線で減衰した。ここで τ は平均緩和時間、 β は減衰指数である。また Al ドープ量の増加に伴いシグナル強度の減衰時間が短くなったことから、Al ドープ量の増加に伴い正孔が Al 近傍に局在する寿命が短くなったと考えられる。粉末の XRD パターンのリートベルト解析から、ドーピングされた Al は Ti を置換しており、ドーピング量の増加に伴い格子体積が小さくなると考えられる。Al ドープ量が増加するにつれて、粉末のラマンバンドは高周波数シフトした。これらの構造変化から組成に対する Al の局所構造の変化と sextuplet の安定性を議論する。

参考文献

[1] R. Valaski et al., Thin Sol. Films, **572** (2014) 2.

[2] T. Sekiya et al., JPSJ, **81** (2012) 124701.

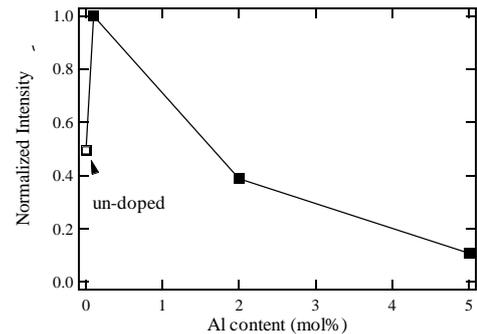


Fig. 1 Normalized intensity of the sextuplets depending on composition. The line was drawn for eye guide.

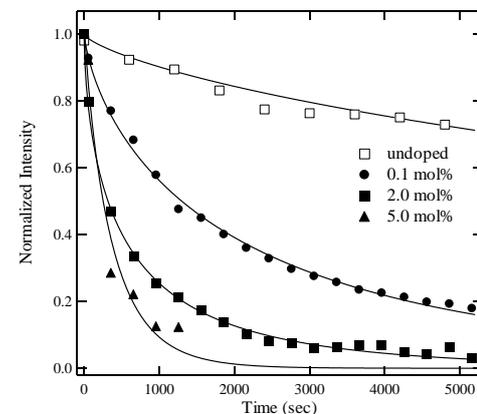


Fig. 2 Decay of normalized intensity of the sextuplet just after the end of UV-irradiation. The lines are results for the curve fitting analysis using extended exponential function