

N ドープ anatase 二酸化チタン中の可視光誘起永続キャリアについて

Persistent trapped carriers induced by irradiation of visible light in N-doped anatase titanium dioxide

横浜国大工学研究院 小澤一謹、船曳晴香、関谷隆夫

Faculty of Engineering, Yokohama National Univ. Kazuchika Ozawa, Haruka Funabiki, Takao Sekiya

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

1. 序論

可視光応答触媒として窒素ドープ二酸化チタンが注目されている[1]。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化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[2]。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)が見られた[3]。以上のことから N の電子状態に依存して 2.9eV の吸収帯や EPR シグナルが生成または消滅すると考えられ、更なる研究が求められる。

本研究では、sol-gel 法を用いて意図的に N をドープした anatase 二酸化チタン粉末の EPR を測定して、EPR シグナルの挙動と起源を明らかにした。

2. 実験

sol-gel 法を用いてチタニウムテトライソプロポキシドとヒドラジノー水和物から N をドープした anatase 二酸化チタン粉末を作成した。

EPR 測定には JEOL 製 JES-FA200 を使い、X バンドマイクロ波を用いて測定した。光照射の光源にはタングステンランプをフィルター分光して用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 に示すように光を照射することで室温で $g=2.005$ 付近を中心に粉末に特徴的なシグナルが得られた。また温度を上昇させると EPR シグナルの強度は消滅し、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観測された粉末 EPR スペクトル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、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られる。また 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。この EPR シグナルは 2.2eV 以上のエネルギーを持つ光を用いて誘起することができた。さらに Fig. 2 に示すようにこの光誘起 EPR シグナルは室温で 1 時間以上観測された。これらのことは EPR シグナルは N 近傍に熱的にトラップされた可視光誘起キャリアが永続することを示している。減衰曲線を拡張型指数関数 $I(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$ で表される曲線でフィッティングした。ここで τ は平均緩和時間、 β は減衰指数である。結果を Table 1 に示す。温度上昇に伴い、減衰時間に大きな差は見られず、シグナル強度の減衰時間は短くなった。温度上昇に伴い、キャリアがトラップから逃れやすくなったと考えられる。

参考文献

- [1]R. Asahi et al., Science **293** (2001) 269
- [2]T. Sekiya, et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 703.
- [3]T. Sekiya, et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 114701.
- [4]S. Stoll et al., J. Mag. Reson. **178** (2006) 42.

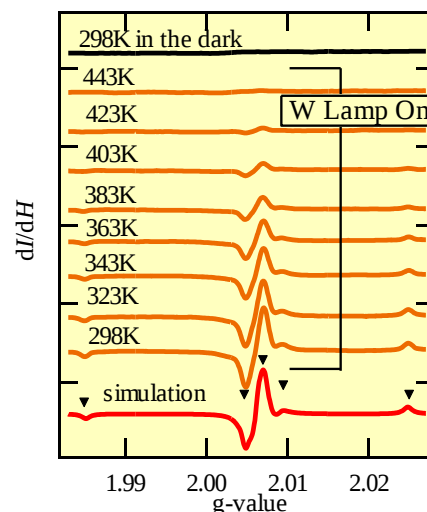


Fig. 1 Temperature dependence of EPR signals of N-doped powder under irradiation and simulated spectrum using easyspin[4]

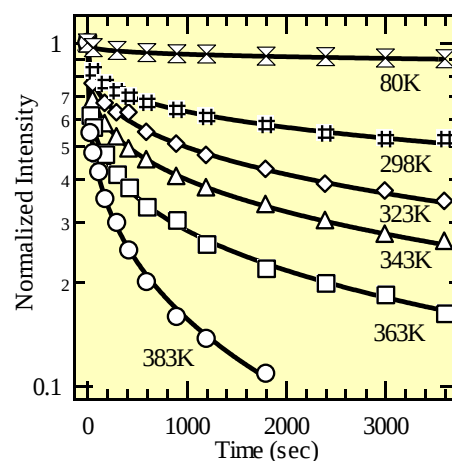


Fig. 2 Decay of normalized intensity of the EPR signals just after the end of visible light-irradiation. The lines are results for the curve fitting analysis using extended exponential function

Table 1 Decay parameters of extended stretched function for the EPR signals

Temperature (K)	τ (sec)	β
80	8.6×10^6	0.29
298	1.4×10^4	0.30
323	2.9×10^3	0.33
343	1.3×10^3	0.30
363	4.4×10^2	0.28
383	1.6×10^2	0.33