

二酸化チタンの真性欠陥と赤外発光の関係

Relationship between intrinsic defects and infrared emission for titanium oxide

澤 蒔音¹⁾

指導教員 黒木 雄一郎¹⁾

1) サレジオ工業高等専門学校 専攻科生産システム工学専攻 電子セラミック研究室

クロムを添加した酸化チタンに紫外線を照射することにより、近赤外発光が得られることが報告された。しかし、添加しているクロムが6価クロムになる可能性があり安全性において不安がある。一方、我々の研究室ではこれまでにクロムを添加していない酸化チタン粉末やアルミニウムを添加したものを熱処理することでも赤外発光が得られることを明らかにした。本研究では、さまざまな実験を通して、熱処理したクロム添加、アルミニウム添加および無添加酸化チタンにおける赤外発光を比較し、その発光メカニズムを検討する。

キーワード：酸化チタン、熱処理、赤外発光、真性欠陥

1. 諸言

酸化チタンは多様な用途に使われている代表的な機能性材料である。株式会社信光社の特許において、クロムを添加した酸化チタンに紫外線（波長 400nm 以下）を照射することにより、近赤外発光（830nm）が得られることが報告された[1]。しかし、酸化雰囲気などの特殊な環境下では、添加しているクロムが6価クロムに変化する可能性があり安全性において不安がある。我々の研究グループでは、クロムを添加していない酸化チタン粉末やアルミニウムを添加したものを熱処理することでも赤外発光が得られることを明らかにした[2]。本研究では、熱処理したクロム添加、アルミニウム添加および無添加酸化チタンにおける赤外発光を比較し、その発光メカニズムを検討する。

2. 実験方法

アルミナボートおよび小型チューブ炉(光洋サーモ,KTF045N1)を用いて粉末試料の熱処理を行った。熱処理条件は、1100℃、2時間、空気中とした。X線回折装置(株式会社リガク,RINT2500)を用いて得られた試料の結晶相を同定した。粉末試料を乳鉢と乳棒で粉砕した後、ガラス試料板に充填して測定を行った。また、ラマン散乱分光器を用いて振動解析を行った。励起光として波長532nmの半導体励起固体レーザーを使用した。波長

325nmのヘリウム・カドミウム(He-Cd)レーザー、干渉フィルター、ミラー、平凸レンズ、励起光カットフィルターおよび光ファイバー分光器で構成されたフォトルミネッセンス(PL)測定装置を用いて粉末試料の室温の発光特性を調査した。

3. 結果

図1に、クロム添加、無添加およびアルミニウム添加酸化チタンのXRDパターンを示す。いずれの試料もルチル型の結晶構造であることがわかった。

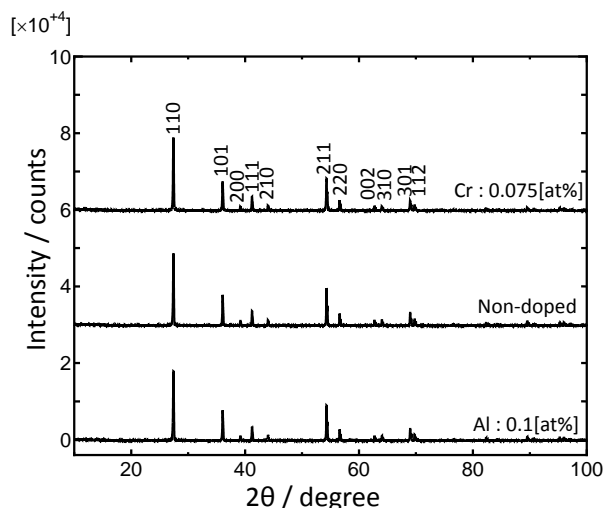


図1 試料のXRDパターン

図2に、クロム添加、無添加およびアルミニウム添加酸化チタンのラマンスペクトルを示す。いずれの試料もルチルの B_{1g} 、multi phonon process、 E_g 、および A_{1g} の振動モードに起因するピークが観測され、XRD パターンと同様、ルチル型の酸化チタンであることを確認した。

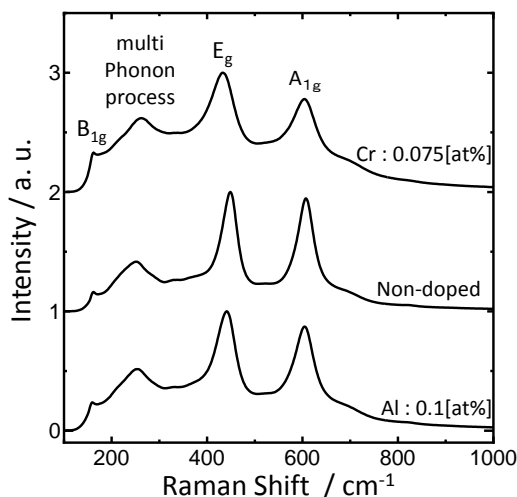


図2 試料のラマンスペクトル

図3に室温におけるクロム添加、無添加およびアルミニウム添加酸化チタンの発光スペクトルを示す。いずれの試料も波長 840nm(1.47eV)にピークを有する赤外発光を示した。クロムを添加した試料は無添加よりも発光強度が約5倍高く、アルミニウムを添加した試料は無添加よりも約半分の強度であった。しかし、半値幅や形状に大きな差は見られなかった。

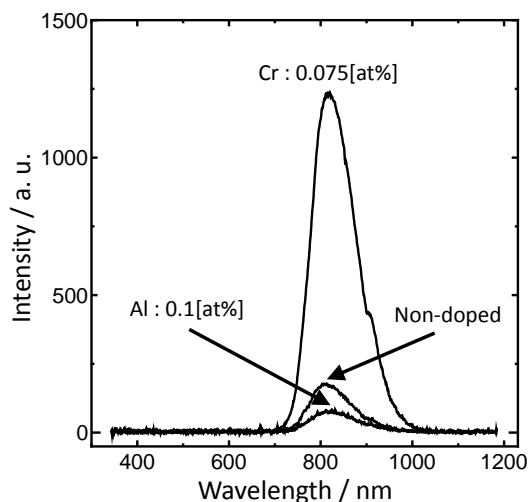


図3 試料の発光スペクトル

4. 考察

実験結果より、得られた赤外発光はクロムイオン特有のものではなく、結晶内の真性欠陥が関係しているものと考察した。図4に今回得られた発光に関係が深いと思われる真性欠陥のエネルギー準位を示す。Heらのグループは、電子状態計算により4価のチタン空孔が価電子帯上端より1.44eV上にアクセプター準位を形成すると報告している[3]。一方、Ghoshらのグループはルチル型酸化チタンの光電プロセスの解析から、3価の格子間チタンが伝導帯下1.47-1.56eVにドナー準位を形成すると報告している[4]。3価のチタンはチタンサファイアレーザの発光種としても知られている。従って、我々が観測した赤外発光の原因は3価の格子間チタンである可能性が示唆された。

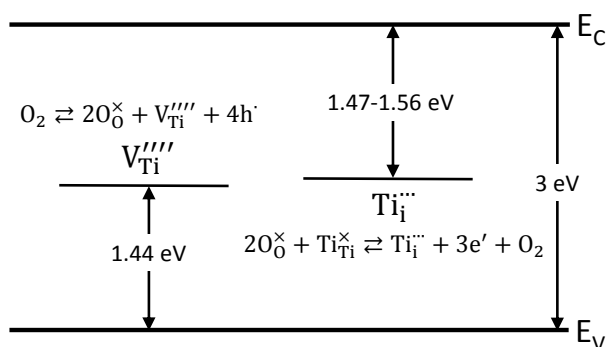


図4 真性欠陥のエネルギー準位

5. 結言

実験結果より、発光種は3価の格子間チタンである可能性が示唆されたが、特定には至っていない。今後、クロム添加、無添加およびアルミニウム添加酸化チタンの欠陥生成を詳細に検討する必要がある。

参考文献

- [1] 特開 2010-53213「蛍光発光材料及びその製造方法」(株式会社信光社)
- [2] 菊池 優宏, 黒木 雄一郎, 大学コンソーシアム八王子 学生発表会, 要旨集 172 (2017)
- [3] J.He, R.K.Behera, M.W.Finnis, X.Li, E.C.Dickey, S.R.Phillpot and S.B.Sinnott, Acta Mater., **55** 4325 (2007).
- [4] A.K.Ghosh, F.G.Wakim and R.R.Addiss,Jr, Phys. Rev., **184** 979 (1969).