

課題番号 :2022A-E14  
利用課題名 (日本語) :窒化 TiO<sub>2</sub> 生成の素過程解明に向けたリアルタイム光電子分光  
Program Title (English) :Real-time photoelectron spectroscopy for elucidating elementary processes of TiO<sub>2</sub> nitride  
利用者名(日本語) :阿部真之<sup>1)</sup>, 大野 真也<sup>2)</sup>, 勝部 大樹<sup>3)</sup>, 稲見 栄一<sup>4)</sup>, 金 庚民<sup>1)</sup>, 秋山舜<sup>1)</sup>,  
中野脩己<sup>1)</sup>, 佐藤 楓馬<sup>2)</sup>  
Username (English) :M. Abe<sup>1)</sup>, S. Ohno<sup>2)</sup>, D. Katsube<sup>3)</sup>, E. Inami<sup>4)</sup>, K. Kim, S. Akiyama<sup>1)</sup>,  
S. Nakano<sup>1)</sup>, F. Sato<sup>2)</sup>  
所属名(日本語) :1) 大阪大学, 2) 横浜国立大, 3) 理化学研究所 4) 高知工科大学

キーワード : 窒化物、TiO<sub>2</sub>、チタニア、素過程、X線光電子分光、ドーピング

### 1. 概要 (Summary)

二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は光触媒の材料や色素増感太陽電池の電極材料など幅広い応用が期待される重要な物質である。さらに、近年、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 表面において、二次元電子ガス状態が発見・報告されており、電子デバイス応用の観点からも注目されている。TiO<sub>2</sub> を光触媒として利用する場合、紫外光(波長 400nm 以下)が必要となる。日光には紫外線が含まれているので、屋外での利用では、実用上の問題はないが、室内(蛍光灯や照明器具)での利用には、可視光応答の光触媒が重要であり、それは、例えば窒素を光触媒にドーピングすることで実現可能であることが明らかにされている。窒素を固体材料へドーピングするには、ガス元素イオンの打込みとアニールを組み合わせた処理、ガス雰囲気下における超高温での焼成、薄膜等の合成中のプラズマ反応の付加、などの強力な運動エネルギー、熱エネルギー、イオン化エネルギー、化学エネルギーを用いた制御が必要である。これらのプロセスには酸化物材料の利用によって致命的な酸素欠損というプロセスダメージを引き起こす可能性があるとともに、プロセスコストや時間を要する場合もあり、決して実用的な手法とは言えない。

近年、我々のグループでは NO 分子線を TiO<sub>2</sub> 表面に照射した場合、窒素を TiO<sub>2</sub> にドーピングできていることを、BL23SU(表面化学実験ステーション)に常設している X 線光電子分光装置を用いて発見した。これは、超熱状態の分子線を使った熱反

応に依らない新たな元素ドーピング方法の開拓であり、通常、多くの酸化物が n 型であることに対する、p 型伝導特性の付与を可能とするものである。材料表面プロセスの基礎研究としての重要性ばかりでなく、他の多くの酸化物材料に対する伝導性の制御と機能化処理の研究、それらの pn 接合を利用した発光・受光デバイスなどの新たな応用研究の可能性を秘めるものである。

以上を踏まえて本研究では、これまで実用化に向けてネックであった、TiO<sub>2</sub> の窒化に関して、プロセス面における問題を解決することを目指すために、その素過程解明を目的とした放射光リアルタイム光電子分光分析を行った。具体的には、BL23SU(表面化学実験ステーション)に常設している放射光光電子分光を用いて、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 表面における欠陥や吸着種の定量化や反応のダイナミクスを解明するとともに、価電子帯スペクトルを得る。NO 分子の吸着状態や NO 分子線の並進エネルギーによる表面状態の違いと表面電子物性との関係を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

測定試料として、ルチル型 TiO<sub>2</sub>(110)、PLD 法により作製されたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub>(001)薄膜(成膜条件により欠陥密度等を制御する)を用いた。水分子およびガス分子(O<sub>2</sub>もしくは H<sub>2</sub>O)を流して TiO<sub>2</sub> 表面との反応の光電子分光(XPS)によるリアルタイム計測を行った。超音速分子線により、

改変した表面の反応性の変化についても検討を行った。室温ガス(0.03 eV)および超音速分子線(0.05~2.3 eV)を利用した。具体的な測定としては、以下の2点を行った。

- ・大気中から導入した表面未処理のアナターゼ TiO<sub>2</sub> への NO 分子線の照射(分子線発生装置のノズル加熱の有無による反応性の検証)
- ・清浄表面および水吸着表面への NO 分子線の照射(ノズル加熱の有無による反応性の検証)

参照試料としてルチル型 TiO<sub>2</sub>(110)面において同様の測定も行った。実験は表面化学実験ステーション(BL23SU)にある XPS 装置を用いて行った。

これまでの実験では、超音速 NO 分子線の並進エネルギーやノズル温度、また、照射される表面の状態に依り、形成された N1s 状態が異なっていること(TiN、TiON 等の比が異なっている)が観測されている。また、清浄表面と水吸着表面では、NO 分子線との反応性が異なっていることも観測されており、表面の OH 基が N1s 状態の形成に深く関わっているだろうと推測している。これらについて、現段階では大まかな変化のみが観測できているに留まっている。そのため、NO 分子線による反応での N1s 状態の密度(吸着量)はあらかじめ表面に存在する OH 基に依存しているのか、並進エネルギーを変化させると反応性が変化するのか、NO 分子の振動励起の有無により反応性が変化するのか、といった反応制御を決定する基礎的な支配的な反応因子や条件、また、それに付随する NO 分子のドーズ量による反応過程については未だ明らかにできていないため、それを明らかにしたいと考えた。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

以下の 2 つのパラメータの依存性について、超音速分子線照射中におけるリアルタイム放射光 X 線光電子分光解析を行うことで、超音速 NO 分子線照射により N 元素との反応条件、反応素過程について調べた。

(1)表面状態：水分子吸着量の異なる水吸着表面(存在する OH 基の数が異なる表面)

(2)超音速 NO 分子線のノズル温度による NO 分子振動励起の有無(室温(振動励起無)、1150 °C(振動励起有))

(1)に関しては、表面処理を行わないアナターゼ型 TiO<sub>2</sub>(001)への NO 分子線照射による反応について理解するために、真空中で表面清浄化処理を行った清浄表面と水分子を吸着させ OH 基で被覆した表面への NO 分子線照射による反応の比較を行った。清浄表面へ NO 分子線を照射した際には、酸素欠陥を示す Ti2p の低価数成分の減少が確認された。しかし、N1s の状態が観測できなかったことから、表面での NO 分子の吸着、及び、反応は起きなかった。一方、水分子を吸着させた表面へ NO 分子線を照射した際には、O1s の OH 成分ピークの減少、Ti2p の低価数成分の減少が観測されるとともに、N1s 状態が観測できることから、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>(001)表面で NO 分子が反応したことが確認できた。また、観測できた N1s 状態の成分分析を行ったところ、分子吸着成分や単原子吸着成分は観測されなかった。また、Ti-O-N 結合成分が観測されていることから、表面で化学結合が起きていると考えられる。

(2)に関しては、照射される分子線における NO 分子の振動状態が反応性に影響を与えるかについて調べるために、分子線ノズルが室温の場合(分子振動無)と 1150 °Cに加熱した場合(分子振動有)について NO 分子線照射の反応を調べた。今回の実験では、N1s 状態の成分強度は加熱ノズルによる分子線の方がわずかに大きい結果となった。ただ、この結果については厳密な表面の初期状態にも依存するため、今回の実験だけでは、分子振動が反応性に影響を与えるかについて、はっきりと結論付けることはできない。そのため、次回以降のマシントイムで再現性も含めて詳細に調査する必要があると考えている。

4. その他・特記事項 (Others)

なし