

課題番号 :2023A-E12
利用課題名 (日本語) :窒化 TiO₂ 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 TiO₂ nitride
利用者名(日本語) :阿部真之¹⁾, 大野 真也²⁾, 勝部 大樹³⁾, 稲見 栄一⁴⁾, 金 庚民¹⁾, 秋山舜¹⁾,
中野脩己¹⁾, 佐藤 楓馬²⁾
Username (English) :M. Abe¹⁾, S. Ohno²⁾, D. Katsube³⁾, E. Inami⁴⁾, K. Kim, S. Akiyama¹⁾,
S. Nakano¹⁾, F. Sato²⁾
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、TiO₂、チタニア、素過程、X線光電子分光、ドーピング

1. 概要 (Summary) 目的・用途・実施内容

二酸化チタン(TiO₂)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 TiO₂ 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。TiO₂ 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と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 TiO₂ 表面に照射した場合、窒素を TiO₂ 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 (XPS) を用いて発見した (特願 2018-057186)。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、TiO₂ 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う。具体的には、前回と同様に、BL23SU に常設している XPS を用いて、アナターゼ型 TiO₂ 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標とする。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

測定試料として、ルチル型 TiO₂(110)、PLD 法により作製されたアナターゼ型 TiO₂(001)薄膜(成膜条件により欠陥密度等を制御する)を用いた。表面で観測される酸素欠陥量の異なる薄膜試料に対し、超音速 NO 分子線を照射した際の表面の反応性について検討を行った。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。

1. 大気中から導入した表面未処理のアナターゼ TiO₂ への NO 分子線の照射(分子線発生装置のノズル加熱無)
2. 清浄表面および酸素欠陥導入表面、水吸着表面への NO 分子線の照射(ノズル加熱無)

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、表面に存在する酸素欠陥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。具体的には、酸素欠陥量の異なる清浄表面(存在する酸素欠陥の量が異なる表面)、および、水吸着表面の表面状態を調べた。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、酸素欠陥を導入した表面へ 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 TiO₂(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。水分子を吸着させることで OH 基が存在する表面への NO 分子線照射した際には、O1s の OH 基成分の減少が観測されるとともに、N1s 状態の形成が観測された。N1s ピークの成分分析を行ったところ、酸素欠陥が存在する表面とは異なり、N-H 結合を示す成分が観測されていることから、表面に存在する吸着種や欠陥により NO 分子線との反応性が変化することが明らかになった。

今回の実験では、表面状態が反応性に影響を与えるかについて調べ、反応性の違いが表面血管腫、吸着種によるものであることが分かった。ここに分子振動の要素が反応性に関わるかについては、調査できていない。そのため、次回以降のマシントimeで再現性も含めて分子振動を励起した際の反応性についても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。