

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06421

研究課題名(和文) 遷移金属酸化物にドーピングしたアニオンの電子状態とそれに及ぼす酸素欠陥の影響

研究課題名(英文) Electronic state of doped anion in transition metal oxides and influence of oxygen defects

研究代表者

関谷 隆夫 (sekiya, takao)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60211322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ゾルゲル法により作成した高濃度窒素ドーピングTiO₂粉末では、単結晶と同様、可視紫外分光から2.9eV付近に吸収帯を持つこと、ESR測定から窒素のHFSに起因するシグナルが観測されることを見出した。粉末の熱処理により、高窒素ドーピング粉末においても、窒素の化学的環境が保たれていることを明らかにした。この粉末のN1sのXPS測定から、酸化、還元熱処理により窒素の原子価が変動することを見出した。スパッタリングで作成したZrON薄膜は、酸素流量の増加に伴い、ZrNからZr₂ON₂、Zr₈O₇N₄、ZrO₂のように結晶相が変化し、XPS測定でZr周囲の酸素/窒素比を反映したZr3dピークのシフトを観測した。

研究成果の概要(英文)：Highly N-doped anatase titanium dioxide powders have an optical absorption band at 2.9 eV and a photo-induced EPR signal with hyper fine splitting, as is the same as N-doped single crystals. The heat treatment under hydrogen or oxygen atmosphere revealed that the chemical and electronic environment of doped nitrogen in the powders is the same as the single crystals. XPS measurement for N1s for the powders indicated that atomic valence of doped nitrogen can be controlled by the oxidation and reduction heat treatments.

In zirconium oxynitride thin films deposited by reactive sputtering method, main crystalline phase changes from ZrN through Zr₂ON₂ and Zr₈O₇N₄ to ZrO₂ depending on oxygen flow rate. XPS measurement revealed a shift of Zr3d band reflecting the ratio of oxygen/nitrogen around Zr ion.

研究分野：材料科学・光物性

キーワード：光物性 窒素化ジルコニウム 二酸化チタン 窒素ドーピング 薄膜

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現に貢献する PEFC は、電極触媒として使用する Pt 資源の枯渇、価格高騰が懸念されるため本格普及が妨げられている。これに対して Pt 代替触媒として TiON、ZrON や TaON 等の遷移金属酸窒化物が有望視されている[1-3]。これらの材料は、10 年ほど前に開発が始まったばかりだが、触媒能は既に Pt に匹敵するレベルにまで達しており、数年以内に Pt を超えることが予想されている[1]。現在も酸素還元開始電圧の向上、高効率化を目指した実用研究が進められている。これら遷移金属酸窒化物の触媒反応には、表面付近の窒素や酸素欠陥の関与が指摘されているものの、依然として酸素還元反応メカニズムの解明には未解明の部分が残されている。一方、抗菌性、防汚性など近年の環境衛生への関心の高まりとともに注目された酸化チタン系光触媒材料においても、酸化チタンの 3eV 程度の大きなバンドギャップのために、触媒反応を誘起するには紫外線の照射が必要であり、太陽光の利用や高効率化のために窒素や硫黄をアニオンとしてドーピングし、可視光応答化させる比較的有效性の高い事例が示されている[4,5]。これら TiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅ などの遷移金属酸化物は化学的に安定で、様々な環境下での触媒としての利用に耐えることができ、理想的な母体であると考えられる。異元素をドーピングした新しい材料の基本的な特徴は、遷移金属酸化物に酸素以外の異元素をドーピングする事で、バンドギャップ内に新たな準位を形成させることに起因していると考えられ、ドーピングしたアニオンの電子状態は、非常に興味深い。ドーピングしたアニオンの電子状態を解明することができれば、これら遷移金属酸窒化物の触媒としての高効率化に寄与できると期待できる。

しかしその一方で、窒素やイオウなどの異元素アニオンを酸化物へドーピングすることは、陽イオンのように容易ではない。遷移金属酸化物の作成には、高温での焼成が欠かせないが、高温を加える事で窒素やイオウが分解、脱離すると考えられる。また、母体としての遷移金属酸化物の分解、酸素欠陥の発生などを引き起こす。当然、酸素欠陥の発生は、試料の電子状態に大きな変化を及ぼす事になる。申請者の研究グループは、育成が困難とされているアナターゼ型二酸化チタンの良質の単結晶育成に成功し、それを用いた酸素欠陥制御と電子状態の解明に取り組んできた[6]。その過程のなかで、不純物と酸素欠陥、それらに起因する特異的な現象が観測された[7,8]。酸素欠陥は熱処理により可逆的に制御でき、colorless、pale-blue、dark-blue、dark-green、yellow など特徴的な光吸収スペクトルを示す。特に yellow 結晶の吸収スペクトルではバンド端近傍の 3.0eV 付近に新たな準位の形成が確認でき、ESR スペクトルでは N ラジカルの超微細構造スペクトルが得られている。しかしながら酸素雰囲気下の熱処理

で得られる酸素欠陥の少ない colorless 結晶や水素還元して得られる pale-blue、dark-blue 結晶では、2.9eV 付近の吸収帯や N ラジカルに起因する ESR シグナルは観測できない。colorless 結晶を熱処理して再び yellow 結晶とした際には、2.9eV 付近の吸収帯や N ラジカルに起因する ESR シグナルが観測できるようになる。これらの実例に観られるように、遷移金属酸化物への異元素アニオンドーピングは、ドーピングするだけに留まらず、酸素欠陥の制御により、その電子状態と物性が大きく変化することを明確に示している。すなわち、異元素アニオンをドーピングした遷移金属酸化物において、必要な物性発現のためには、ドーピングの種と量が重要なファクターであるものの、酸素欠陥状態の制御が重要であり、酸素欠陥がこれら異元素アニオンの電子状態に及ぼす影響を明らかにすることは、非常に有意義である。

異元素アニオンドーピング、酸素欠陥制御を通じて電子状態を変化させた遷移金属酸化物における電子状態の解明は、燃料電池用触媒や光触媒などの高効率化に向けた材料設計指針を提供できると考えている。とりわけ、異元素アニオンドーピングや酸素欠陥導入は、バンドギャップ近傍に局在準位を形成することがわかっている[4]ので、これらを組み合わせることで、特異的な電気的・光学的物性発現も期待でき、理学的にも非常に興味深い。デバイスの作成の際に必要な現実的な情報の提供と、新奇デバイス開発に至る発展の可能性を秘めていると考えている。

2. 研究の目的

物性測定から多くの情報を得るためには、単結晶を用いることが最善であると考えられる。しかしながら、局所構造解析のためには多量ドーピングを必要とするが、異元素の多量ドーピング単結晶試料の育成は困難が予想されるが、ドーピング量を多くする際にはゾルゲル法やスパッタリングなどの手法を利用し、試料育成に利用する。

これまでの二酸化チタンに関する研究[6-9]で、結晶中の不純物や酸素欠陥が、光誘起永続的キャリアの形成やバンドギャップ近傍に新しい局在吸収帯を発現させるなどの電気的・磁気的物性の改変に大きく寄与できることが明らかとなった。この過程で培った技術を応用することで、ドーピングした異元素アニオンが形成する局在準位の電子状態を光学、XPS、ESR スペクトルの測定から評価する。構造的な評価は X 線回折により行うことが可能である。酸素欠陥制御と組み合わせることで、局在準位の電子状態の変化を捕らえることができると考えている。

3. 研究の方法

本研究では異元素アニオンドーピングを施した遷移金属酸化物試料の確保が出発点である。ドーパントとしては、酸素と原子価

の異なる窒素を中心に行う。これまでの実績から、窒素の導入により、バンド内外に局在電子準位が形成されることが期待できる[1]。この育成した窒素ドープ遷移金属酸化物に、さらに酸素欠陥を導入することで、導入された異元素アニオンの作る局在準位を制御できると考えられる。酸素欠陥の制御に伴うドープした窒素イオンの電子状態のキャラクタリゼーションを中心に物性測定を行う。マトリックスの結晶相は X 線回折、窒素イオンの作る局在準位は光吸収、発光、ESR、XPS により、光励起により導入されるキャリアの挙動は、光誘起 ESR スペクトルなどの測定手法を用いて明らかにする。酸素欠陥状態は同じく光吸収測定、伝導度測定で評価できる。局在状態の測定結果と、酸素欠陥制御の測定結果を組み合わせ、詳細に検討を行うことで、異元素アニオンの作る局在準位に及ぼす影響を明らかにする。

4. 研究成果

4.1 Nドープ anatase 二酸化チタン

窒素源としてヒドラジン 1 水和物を用いたゾルゲル法により窒素をドープした anatase 二酸化チタン粉末を作成した。チタンテトライソプロポキシドとヒドラジン一水和物を用い、加水分解で得た沈殿物を乾燥後、アンモニア気流中仮焼成、空气中で最終焼成を 500 で行った。最終焼成温度を 500 としたのは、最終焼成温度が上昇することで、rutile 相への転移割合が増加するためである。これは、窒素の含有量の増加や粒子サイズ低下の影響で転移温度が著しく低下しているためと考えられる。作成した粉末は黄色を呈し、拡散反射率スペクトルにより、2.9eV の吸収帯の存在を確認した。作成した yellow 粉末の ESR スペクトルの測定により、窒素の HFS を受けたシグナルが観測された。この粉末の ESR スペクトルの解析から得られた g 値、HFS パラメータは、単結晶のものと同様一致

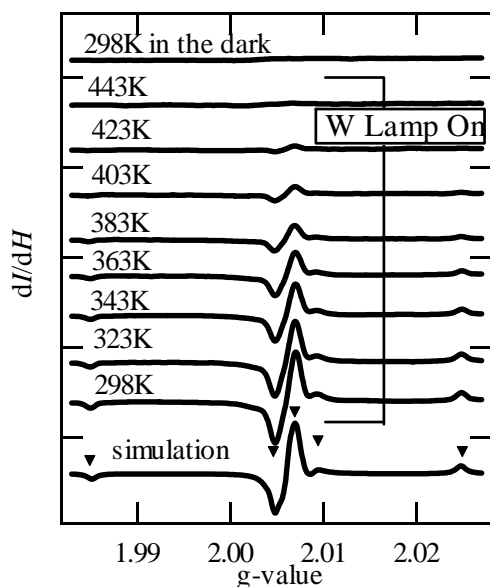


Fig.1 ESR スペクトルの温度依存性

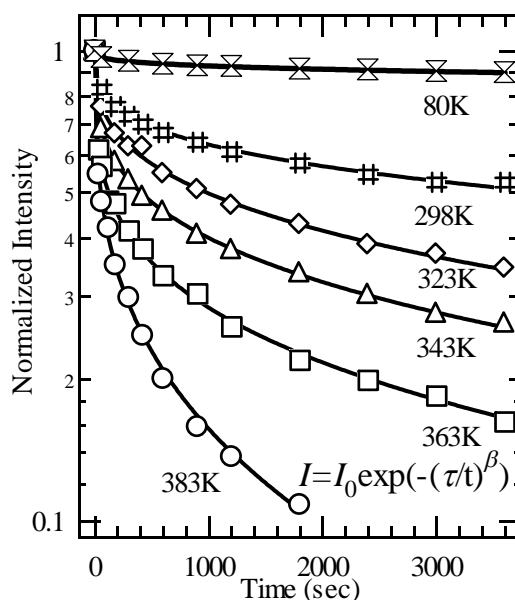


Fig.2 ESR シグナル強度の時間変化

した。以上の実験事実は、粉末と単結晶で窒素の電子状態や化学的環境が同じであることを示している。この ESR シグナルの温度依存性を測定したところ、430K 以上で消失することを見出した。これに続けた室温の測定では ESR シグナルは観測されないことから、ESR シグナルは熱的にトラップされたキャリアに由来することを見出した。次に光照射 ESR スペクトルの測定を行い、2.2eV 以上の可視光で ESR シグナルが励起できることを見出した。これは、yellow 結晶に特徴的な 2.9eV の吸収帯の裾に相当するエネルギーである。光照射でキャリアを注入し遮光後の ESR シグナル強度の変化を測定することで、ドープした窒素近傍にとらえられた光誘起キャリアの安定性を拡張型指数関数

$$I(t) = \exp\left[-\left(\tau/t\right)^\beta\right]$$

にて評価した。室温

における平均緩和時間は 1.4×10^4 s で、383K では 1.6×10^2 s であった。この永続的にトラップされた光誘起キャリアは、2.0eV のレーザー光を照射することで光緩和できることがわかった。

この試料について、空气中 423K までのアニールを施すことで、アニール温度の上昇とともに ESR シグナル強度が不可逆的に低下し、平均緩和時間が短くなった。このアニール処理で酸素欠陥と光誘起キャリアのトラップ準位の安定性に相関があることは明確になったが、他の物性における変化は非常に小さくその検出には至っていない。

結晶の色を変化させるため、高窒素ドープ yellow 粉末に酸素・水素雰囲気下での熱処理を施すことにより、colorless 粉末、dark-blue 粉末を作製し、XPS 測定を行った。Fig.3 に、熱処理段階ごとの N1s の XPS スペクトルを示した。試料表面は吸着窒素で覆われていると考えられるため、高真空下でアルゴンイオン

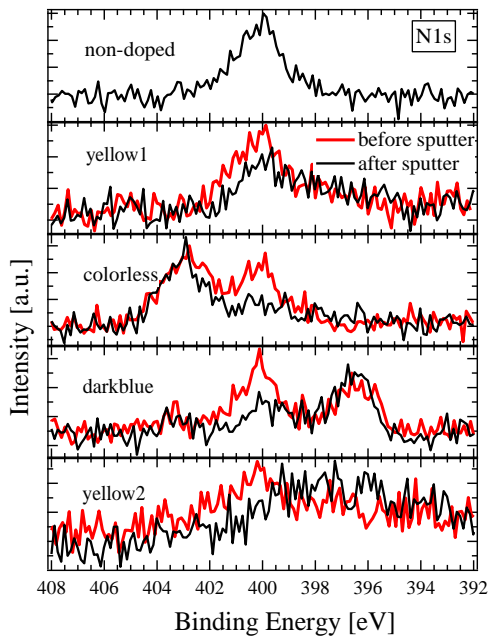


Fig.3 各色の粉末のN1sのXPSスペクトル

によるスパッタリングを施した。赤線と黒線はそれぞれスパッタ前後のスペクトルで、スパッタ後はどの試料も400eV付近のピーク強度が減少している。400eVのピークは無ドーブ二酸化チタン粉末のXPSスペクトルにも見られる表面吸着窒素由来のピークである。なお、O1sおよびTi2pのXPSスペクトルは熱処理、アルゴンイオンスパッタ処理の有無に依らず、すべて同じ結合エネルギーを示すピークが観測された。スパッタ後のN1sのXPSスペクトルからは、作成直後のyellow1結晶、還元酸化熱処理を経て再度黄色を呈するよう調製したyellow2粉末は399.5eV付近のピークと低エネルギー側のピークが重なって観測され、colorless粉末は402.9eV、darkblue粉末は396.5eVのピークが確認できる。スパッタ後のスペクトルから確認できるピークは、バルクにドーブされた窒素由来のピークと考えられ、酸化還元処理に伴って結合エネルギーのピークシフトが起こっている。また、NISTのデータベース[10]から、N1sの結合エネルギーは、硝酸塩では406.6~408.1eV、亜硝酸塩では403.3~405.0eV、窒化物では396.2~397.8eVと報告されている。このことからcolorless粉末の402.9eVのピークはN-O結合の窒素に匹敵し正の原子価を持つ窒素に、darkblue粉末の396.5eVのピークは金属窒化物に匹敵し負の原子価を持つ窒素に由来すると考えられる。yellow結晶の399.5eV付近のピークをもつ電子状態の窒素の原子価は表面吸着窒素に等しく、ほぼゼロであると考えられる。このように、酸化・還元熱処理により窒素の原子価が変動することを見出した。試料を酸化熱処理して得られ

るcolorless粉末中の正の原子価を持つ窒素の存在は、窒素原子単独の電子状態の変化では説明し難く、NHやNOのような複数原子の欠陥が要因であるモデルの妥当性を示していることが明らかとなった。

4.2 酸窒化ジルコニウム

酸窒化ジルコニウム薄膜を、中空円筒型カソードを有する反応性マグネトロンスパッタリング装置を用いて石英ガラスまたはグラッシーカーボン基板上に作成した。スパッタリングガスとしてArを50sccm、スパッタリング時にN₂を40sccm導入し、O₂を0~1.1sccm加え、基板ダメージを最小にする目的で、円筒底面直下で成膜を行なった。ターゲット表面をクリーニングするためのプレスパッタを60分、バックグラウンド圧力1×10⁻³Pa以下、スパッタ時圧力0.7Pa、スパッタ電力600W、基板ヒーター温度900で作成した薄膜のX線回折をFig.4に示す。ZrNのピークは酸素流量が0sccmで最大強度となり、酸素流量の増加と共にピーク強度は減少し、0.3sccmまで観測できた。酸窒化物であるZr₂ON₂、Zr₇O₈N₄のピークは0.1sccmから微弱に現れ、0.3sccmで最大強度となり、0.5sccmでは見られない。また、酸化物であるmonc-ZrO₂のピークは0.4sccmから見られ、0.5sccm以降の酸素流量ではほぼ同強度

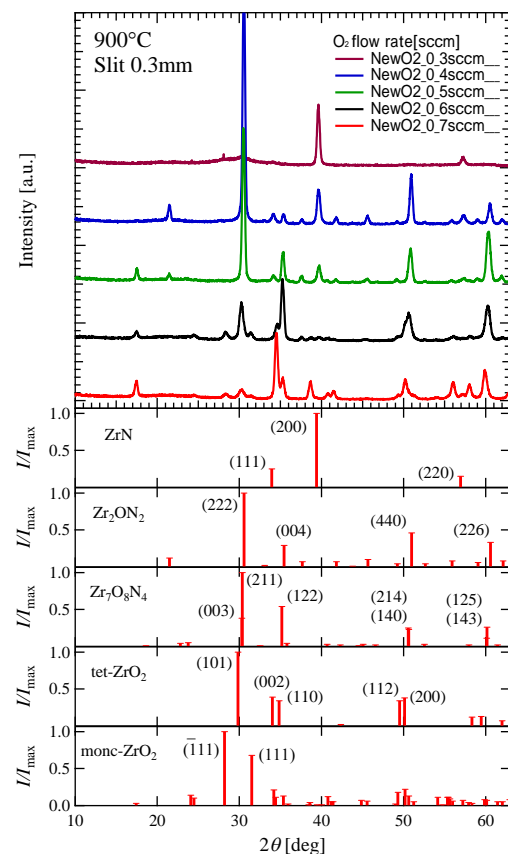


Fig.4 ZrON膜のXRDスペクトル

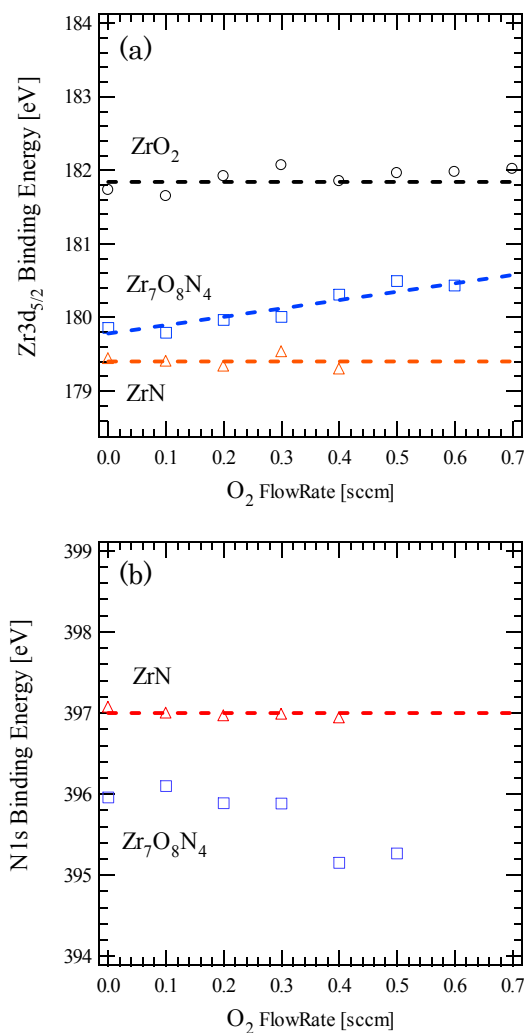


Fig.5 ZrON 膜の XPS スペクトルにおける
(a)Zr3d と(b)N1s の結合エネルギー

であった。詳細に検討すると、酸素流量の増加に伴い、ZrN から Zr₂ON₂、Zr₈O₇N₄、ZrO₂ のように主要結晶相が変化すること、表面近傍に比べ膜の内部は、より酸素欠陥を多く含む結晶相の割合が高いことが判った。

XPS 測定では、酸素流量の増加に伴う結晶相の変化に対応する変化が確認できた。特に、Zr3d、N1s、O1s のピーク[11]では、ZrN や、monc-ZrO₂ に対応するピークの結合エネルギーはほとんど一定であるのに対し、Zr₂ON₂、Zr₈O₇N₄ に帰属されるピークでは、結合エネルギーのシフトが観測された。これは、これらの結晶中の Zr 周囲の酸素/窒素比のみならず、酸素欠陥量の減少を反映しているものと考えている。酸素流量増加に伴う光学吸収端のブルーシフトから窒素ドーピングの影響はバンドギャップ直下に現れることが判った。

酸窒化ジルコニウム試料について、触媒活性評価のために電気化学測定を行なった。ZrN を多く含む 0~0.2sccm の試料や monc-ZrO₂ である 1.0~1.1sccm の試料と比較し、Zr₇O₈N₄ を主成分とする 0.3sccm の試

料、monc-ZrO₂ と Zr₇O₈N₄ が混在していた 0.4sccm の試料、monc-ZrO₂ を主成分とし内部に酸素の欠陥を持つ 0.5~0.9sccm の試料についての測定結果は、~ の試料で全て同様に 0.42~0.47 V(vs.Ag/AgCl)と高い酸素還元触媒性能を示した。Zr₇O₈N₄ の結晶構造は monc-ZrO₂ 型から酸素が欠陥し窒素に置換された構造を持っており、0.5~0.9sccm の試料も XRD および XPS 測定の結果より、monc-ZrO₂ 型から僅かに酸素が欠損し、窒素が置換されている構造を持つことが予想される。~ の試料で触媒性能が高かったことから、酸窒化ジルコニウム系化合物ではこのような窒素の導入に伴い生成する酸素欠損が触媒性能の向上に寄与すると考えられることが判った。

【参考文献】

- [1] K. Ota et al., "Electrocatalysis in Fuel Cells" (Springer, 2013) p.391.
- [2] A. Ishihara et al., *Electrochimica Acta* **53**, 5442 (2008).
- [3] 庄山昌志ら, *三重県工研報*, **34** (2010) 71.
- [4] R. Asahi, et al., *Science* **293** (2001) 269.
- [5] T. Morikawa, et al., *Jpn, J. Appl. Phys.* **40** (2001) L561.
- [6] T. Sekiya, et al., *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 1237.
- [7] T. Sekiya, et al., *J. Phys. Soc. Jpn* **79** (2009) 114701.
- [8] T. Sekiya, et al., *phys. stat. sol.* **C8** (2011) 173.
- [9] 土井和史ら、日本物理学会第 67 回年次大会、講演概要集 (2012), 24pPSA-74.
- [10] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: <https://srdata.nist.gov/xps/>
- [11] M. Matuoka, et al., *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 3129.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

H. Iwata, K. Okada, H. Ishii, D. Kato, T. Sekiya, M. Tanaka, Development of low damage sputtering cathode and evaluation of its performance, *Proceedings of 37th International Symposium on Dry Process (DPS2015)*, (2015) 127. 査読無, 【ISBN:978-4-86348-532-7】

K. Kodama, H. Iwata, M. Furusawa, M. Tanaka, T. Sekiya, Evaluation of plasma parameters for hollow cylindrical magnetron sputtering cathode, *Proceedings of 14th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP2017)*, (2017) 58-60. 査読無,

【ISSN : 2187-7637】

H. Iwata, H. Ishii, D. Kato, S. Kawashima, K. Kodama, M. Tanaka, T. Sekiya, Characterization of ZrON thin films prepared by reactive sputtering using a hollow cylindrical cathode, Proceedings of 14th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP2017), (2017) 88-91. 査読無, 【ISSN : 2187-7637】

〔学会発表〕(計 16 件)

加藤大輝, 石井裕樹, 古澤将司, 岩田寛, 関谷隆夫, 田中正俊, “反応性スパッタリングを用いた酸化ジルコニウム薄膜の作製と評価”, 2015 年真空・表面科学合同講演会(日本表面科学会第 35 回表面科学学術講演会ならびに日本真空学会第 56 回真空に関する連合講演会), (2015.12) 1P11. 石井裕樹, 加藤大輝, 古澤将司, 岩田寛, 関谷隆夫, 田中正俊, “DC マグネトロンスパッタリングによる窒化ジルコニウム薄膜の作製と物性”, 2015 年真空・表面科学合同講演会(日本表面科学会第 35 回表面科学学術講演会ならびに日本真空学会第 56 回真空に関する連合講演会), (2015.12) 1P08.

岩田寛, 岡田圭佑, 石井裕樹, 加藤大輝, 関谷隆夫, 田中正俊, “低ダメージスパッタカソードの開発と評価”, 2015 年真空・表面科学合同講演会(日本表面科学会第 35 回表面科学学術講演会ならびに日本真空学会第 56 回真空に関する連合講演会), (2015.12) 3Ga08.

古澤将司, 石井裕樹, 加藤大輝, 岩田寛, 関谷隆夫, 田中正俊, “低ダメージスパッタリングカソードを用いた酸化、窒化ジルコニウム薄膜の作成”, 第 26 回光物性研究会, (2015.12) IIA-45.

古澤将司, 石井裕樹, 加藤大輝, 岩田寛, 関谷隆夫, 田中正俊, “低ダメージスパッタリングカソードを用いた酸化ジルコニウム薄膜作成”, 第 11 回ナノテク交流シンポジウム (2016.3) N14.

加藤大輝, 石井裕樹, 古澤将司, 岩田寛, 関谷隆夫, 田中正俊, “反応性スパッタリングを用いた窒化ジルコニウム薄膜の作製と評価”, 第 11 回ナノテク交流シンポジウム (2016.3) N16.

加藤大輝, 石井裕樹, 古澤将司, 岩田寛, 田中正俊, 関谷隆夫, “反応性スパッタリングによる Zr-O-N 薄膜の光学特性”, 第 12 回ナノテク交流シンポジウム (2017.3) N58.

石井裕樹, 加藤大輝, 古澤将司, 岩田寛, 田中正俊, 関谷隆夫, “DC マグネトロンスパッタリングにより作製した Zr-O-N 薄膜の電気化学特性”, 第 12 回ナノテク交流シンポジウム (2017.3) N59.

児玉翔, 岩田寛, 古澤将司, 田中正俊, 関谷隆夫, “円筒型マグネトロンスパッタリ

ング装置のプラズマ密度の評価”, 第 12 回ナノテク交流シンポジウム(2017.3) N60. 松井明佑, 関谷隆夫, “チタン還元によるアナターゼ型二酸化チタン単結晶の窒素欠陥制御”, 第 12 回ナノテク交流シンポジウム (2017.3) N61.

岩田寛, 石井裕樹, 加藤大輝, 川島奨平, 児玉翔, 田中正俊, 関谷隆夫, “中空円筒型カソードを用いた反応性スパッタリングにより作成した ZrON 薄膜の特性”, 2017 年真空・表面科学合同講演会: 第 37 回表面科学学術講演会・第 58 回真空に関する連合講演会 (2017.8) 1P13.

川島奨平, 児玉翔, 岩田寛, 田中正俊, 関谷隆夫, “反応性スパッタリング法により作成した Zr-O-N 薄膜の構造分析”, 第 28 回光物性研究会 (2017.12) IB-34.

児玉翔, 古澤将司, 岩田寛, 田中正俊, 関谷隆夫, “円筒型マグネトロンスパッタリング装置の開発と基板に対する光学的ダメージ評価”, 第 28 回光物性研究会 (2017.12) IIA-75.

小澤一謹, 船曳晴香, 関谷隆夫, “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”, 第 28 回光物性研究会 (2017.12) II-77.

船曳晴香, 関谷隆夫, 小澤一謹, “窒素ドープ二酸化チタンの欠陥制御と窒素の局所構造”, 第 13 回ナノテク交流シンポジウム (2018.3) N59.

小澤一謹, 船曳晴香, 関谷隆夫, “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”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018.3) 19a-P4-3.

〔その他〕

<http://www.sekiya-lab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関谷 隆夫 (SEKIYA, Takao)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60211322