

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月21日現在

機関番号：56101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22510116

研究課題名（和文）反応性パルス励起プロセスによる窒化物半導体ナノ結晶の可視光応答化

研究課題名（英文）Visible-light-operating photocatalysts of oxy-nitride semiconductor nanocrystallites synthesized by reactive pulsed excitation processing

研究代表者

吉田 岳人 (YOSHIDA TAKEHITO)

阿南工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：20370033

研究成果の概要（和文）：光触媒の活性を向上させることを目的として、非熱平衡プロセスである反応性パルスレーザーアブレーション法を導入し、光触媒粒子のナノ化を試みた。窒化物半導体（GaN）では、不活性であるが安全・安価な窒素ガスを反応性ガスとして、GaN ナノ結晶が生成できることを立証した。酸化物半導体（TiO<sub>2</sub>）では、簡単なプロセス条件の調整で、生成 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の堆積モフォロジーのみならず結晶構造を制御できること、及びそれがプロセスの冷却過程の急峻さから説明できることを明らかにした。TiO<sub>2</sub> ナノ結晶の光触媒活性は、生成後の短時熱処理による結晶性の回復に伴って向上することを見出した。

研究成果の概要（英文）：We have tried nano-downsizing for photocatalyst particles using reactive pulsed laser ablation as a thermally non-equilibrium process, aiming at increase of photocatalytic activities. Wurtzite nanocrystalline GaN was successfully synthesized, even though inert N<sub>2</sub> was introduced as a reactive background gas. In TiO<sub>2</sub>, It was clarified that crystal structures (rutile or anatase) as well as assembly morphologies of TiO<sub>2</sub> nanocrystallites, can be controlled by varying process parameters (eg. gas pressure). The relation between the process parameters and the formed crystal structures was explained from the cooling process of the ablated species. Photocatalytic activities of the TiO<sub>2</sub> nanocrystallites increased with recovering crystallinities, by rapid thermal annealing.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料化学

キーワード：ナノ材料創製，パルスレーザーアブレーション，窒化物半導体，可視光応答化，光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 持続的発展が可能な工業社会を維持するためには、環境保全を配慮しなければならないことは言うまでもない。しかしながら、エネルギー源を埋蔵燃料に依存している限りは、その枯渇と、放出される汚染から逃れることはできない。その汚染は、CO<sub>2</sub>を中心と

した温室効果ガス排出による温暖化，NO<sub>x</sub>・SO<sub>x</sub>による酸性雨，有害粒状物質の排出，放射性廃棄物の生成等々，本質的に地球環境保全を脅かす深刻なものである。このことを鑑みて，多元系窒化物半導体材料を用いて，水を可視光誘起で水素（H<sub>2</sub>）と酸素（O<sub>2</sub>）に完全分解することで，クリーンエネルギー（燃

料:  $H_2$ ) を継続的に供給することのできる“夢の光触媒”が世界で初めて報告されて以降 ( $In_{1-x}Ni_xTaO_4$ : Z. Zou et al. Nature 414, 625, (2001)), この分野の研究が注目されている。

(2) ここで触媒粒子のサイズをナノ領域で制御することは極めて重要である。例えば、光触媒が触媒作用に有効な光吸収を行う過程では、直接・間接遷移型を問わず  $10^4$ - $10^5$   $cm^{-1}$  の吸収係数が必要となる。とすると、入射光は触媒材料の表層 1  $\mu m$  以内でほぼ完全に吸収されていることになる。このことから光触媒材料の形状として、サブミクロン領域の均一粒度が必要条件となるのであるが、従来の高温焼結法により作製した光触媒では数  $\mu m$  ~ 数百  $nm$  の領域でばらついているものが多いのが現状である。光触媒以外の一般的触媒でも、表面露出原子比率の大きいナノ領域の粒径が、高活性触媒として注目されている。また、 $In_{1-x}Ni_xTaO_4$  においては、 $x=0.1$  の組成領域に  $H_2O$  可視光分解の最高効率があると報告されており、組成比を制御することも重要である。これらの点に対して PLA 法は、プロセスガスの種類と圧力を設定することで、揮発性元素を含めた多元系化合物の組成比を制御しつつ、ナノ結晶として創製することが可能である。

(3) 本研究代表者は、このナノ領域機能材料の創製法として、いち早く減圧雰囲気 PLA 法の開発に着手し、世界に先駆けて、Si ナノ結晶の生成とその可視光発光素子への応用 (T. Yoshida et al., Appl. Phys. Lett. 68, 1772, (1996), T. Yoshida et al., J. Appl. Phys. 83, 5427, (1998)),  $In_2O_3$  結晶薄膜・ナノ結晶の低温形成等に展開してきた (Y. Yamada, N. Suzuki, T. Makino, and T. Yoshida, J. Vac. Sci. & Technol. A 18, 83, (2000)). また現時点では、非化学量論組成多元系金属酸化物半導体である  $In_{1-x}Ni_xTaO_4$  のナノ単結晶 (平均粒径 4.5  $nm$ : 酸素欠損なし) の生成に成功し、さらに Ni ドープ (Ni と In の骨格置換) による可視光応答性の発現並びに可視光誘起光触媒機能の確認をしている (T. Yoshida et al., Appl. Phys. A 93, 961, (2008), T. Yoshida et al., Appl. Sur. Sci. 255, 9634, (2009)).

## 2. 研究の目的

(1) 近年、紫外域にバンドギャップを持つ 2 つの化合物半導体: 窒化物 (III-V 族, GaN) と酸化物 (II-VI 族, ZnO) の混晶を合成することで、可視光応答型の光触媒が得られることが報告されているが、可視光応答性をもたらずバンド形成機構は十分な解明がされていない。本応募研究者が独自に開発した減圧反応性雰囲気パルスレーザーアブレーション (PLA) 法を用いれば、高品質で制御性の

良い  $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  混晶ナノ構造体の創製も可能となる。そこで本応募研究では、先ず制御されたナノ構造材料を創製することによって、酸窒化物混晶のバンド構造形成機構を明らかにし、次にナノ構造化による可視光応答型光触媒機能の向上を目指す。

(2) 減圧反応性 PLA 法を駆使して、GaN と ZnO の  $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  混晶ナノ粒子の創製法を構築し、元来紫外域応答型の 2 つの化合物半導体の現状の平均粒径約 500  $nm$  を 2 桁引き下げ、5  $nm$  とすることで (比表面積で 2 桁向上)、可視光誘起水分解量子効率を現状の 2.5% から約 1 桁向上の 20% 台に到達させることを最終目標とする。

$(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  混晶 (K. Maeda and K. Domen, J. Phys. Chem. C 111, 7851, (2007)) を導入する理由は、この典型金属の酸窒化物の伝導帯が Ga, Zn の空の  $s$ - $p$  混成軌道で構成されており、ひとたび伝導電子が励起されると、波動関数の拡がりが大きく (大きな移動度を持ち)、光励起電子-正孔対の電荷分離が有効に発現するとされているからである。このことが水の完全分解達成において重要である。

また、元来紫外応答材料である GaN と ZnO が混晶化することで、光学吸収端が可視域の 3.0 eV 以下まで引き下げられる。これは半導体のバンドギャップ ( $E_g$ ) エンジニアリングとして大変希有なことである。その機構として、Zn-3d 軌道が N-2p 軌道と反発を起し、HOMO (価電子帯頂上) の位置を卑な方向へ押し上げていると考えられているが、このバンド構造形成機構に対して、より綿密な光物性を中心とする評価から、電子論的解釈を行うことも目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 減圧反応性雰囲気中での PLA 法を駆使して、GaN と ZnO から多元系酸窒化物半導体  $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  の混晶ナノ粒子を創製することで、その光学吸収端を、各母材: GaN, ZnO の値から引き下げ (母材はそれぞれ紫外応答材料)、可視光応答性を発現させる。ここで綿密な光物性評価を実施することで、可視光応答を発現するバンド構造の形成機構に、電子論的を解釈を与える。次に主触媒となる  $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  混晶ナノ粒子の表面に、助触媒ナノ粒子の担持による表面修飾を行い、複合ナノ触媒粒子の合成法を構築する。最後に光触媒機能の検証として、可視光励起による、メタノール溶液中での  $H_2$  の発生、硝酸銀溶液中での  $O_2$  の発生を経て、可視光励起による純水の分解の機能を検証する。

(2) 多元系酸窒化物半導体触媒を創製するに当たって、先ずは主触媒粒子の粒径・組成比・結晶性を制御することが重要となる。反

応性 PLA 法によれば、プロセス雰囲気の種類と圧力にかかわる自由度が高いため、これらを適切に設定することで、ナノ領域の粒径で、しかも組成比と結晶性が制御された、多元系窒化物半導体粒子を創製できる可能性がある。

具体的には、パルスレーザー光源として、主に紫外域に吸収領域を持つ多元系窒化物ターゲットに対応するため、Qスイッチ Nd:YAG レーザーの第3高調波(波長 355 nm, パルス幅 7 ns, パルスエネルギー 10 mJ/pulse, 照射エネルギー密度 2.8–4.0 J/cm<sup>2</sup>)を用いる。プロセスチャンパーとして、1) 到達真空度が 10<sup>-3</sup> Pa 以下, 2) 数十~千 Pa の領域で純度 6N 以上の NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, と微量の O<sub>2</sub> を安定に差動排気導入可能, 3) 多元系窒化物ターゲットの保持・回転機構を保持, 4) 生成粒子の捕集基板が設置可能, であることが必要である。これら二つの装置の結合による反応性 PLA 法により、ナノ領域で非化学量論組成の多元系窒化物半導体(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)混晶触媒粒子の創製法を構築する。

従来のバルク(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)混晶創製法では、2種(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO)の窒化物混合粉末を NH<sub>3</sub> 雰囲気中で高温焼成して作製されている。窒化物を合成する際は、化学的に安定な窒化物が優先生成され易い。H の介入で余分な O を H<sub>2</sub>O として放出しつつ、N の介入で窒化物を生成する。一方、反応性 PLA 法では、劇的な励起場の形成が可能なので、有毒な NH<sub>3</sub> を導入せずとも、H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> の導入でそれぞれのイオン・ラジカル(活性種)の生成が可能である。

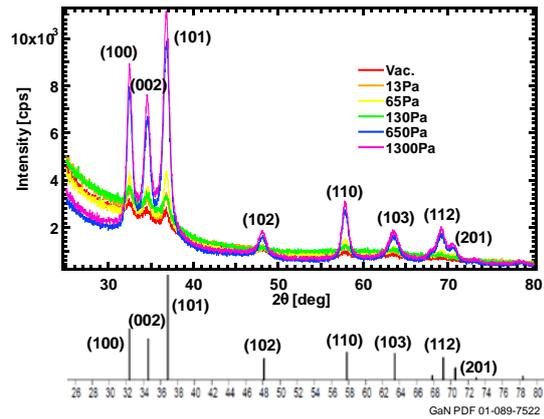
創製された(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)混晶ナノ粒子に対して、可視域光物性評価を行い、十分な光吸収の確認、及び新しいバンド構造形成に対する電子論的解析を行う。

次に主触媒となる(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)混晶ナノ粒子の表面に、助触媒となる Rh<sub>2</sub>-CryO<sub>3</sub> ナノ粒子担持による表面修飾を行い、複合ナノ粒子を創製するプロセスを構築する。助触媒粒子としては 2 nm を想定している。

さらに光触媒としての機能検証に着手する。可視光(波長 410 nm 以上)励起により、メタノール溶液中での H<sub>2</sub> の発生、硝酸銀溶液中での O<sub>2</sub> の発生を経て、可視光励起による純水の分解機能を評価する。この H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の発生(水分解光触媒機能)の評価には、ガスクロマトグラフを中心に構成する、発生ガス分析系を用いる。

#### 4. 研究成果

(1) 窒化物半導体としては、GaN に注目し、組成比と結晶性を維持しながら、ナノ領域の超微粒子にすることで表面積比率を増大することで、触媒機能の活性化を目指した。ナノ結晶構造体の形状の制御ができる、反応性



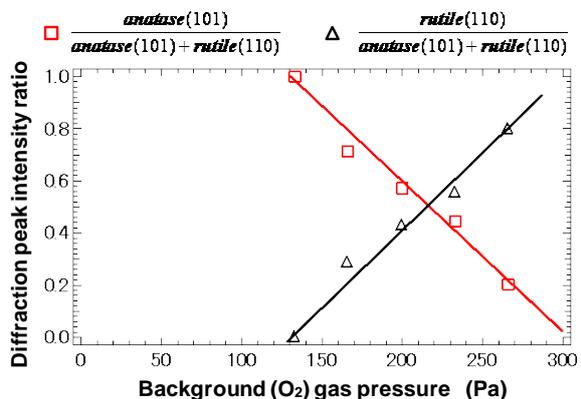
**Fig. 1** X-ray diffraction (XRD) pattern of GaN species deposited in N<sub>2</sub> background gas. N<sub>2</sub> gas pressure was varied from 13 Pa to 1300 Pa.

パルスレーザーアブレーション(PLA)法を用いて GaN 作製し、形状・結晶性に関する評価を行った。

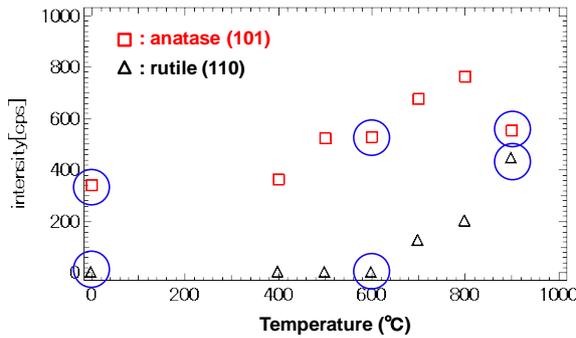
焼結 GaN ターゲットに、Q-スイッチ Nd-YAG レーザー光(355 nm, 10 mJ/pulse, 4 J/cm<sup>2</sup>)を集光照射した。生成 GaN 中の N 欠損の補償を目的として、雰囲気ガスとして N<sub>2</sub> を導入した。対向堆積基板には石英ガラスを加熱せずに用いた。雰囲気ガス圧力が生成物に及ぼす影響を調べるために、0–20 Torr の範囲で条件を変えて実験を行った。

真空中で作製した試料は N 欠損により金属光沢が見られ、高ガス圧力領域では金属光沢は見られなかった。しかし、ガス圧力を上げるにつれて GaN の六方晶系の XRD 回折ピークが顕著に現れてくる。このことからガス圧力の上昇に伴い、結晶性が向上することが判明した (**Fig. 1**)。

ガス中 PLA を用いれば、独自の高温・高圧の励起状態と揮発性元素の閉じ込め効果により、NH<sub>3</sub> を用いずとも、安全・安価で低活



**Fig. 2** Diffraction peak intensity ratios as functions of O<sub>2</sub> background gas pressures. Definitions of diffraction peak intensity ratios are indicated in the figure, using main diffraction peak intensities: (101) planes in anatase, (110) planes in rutile structure.



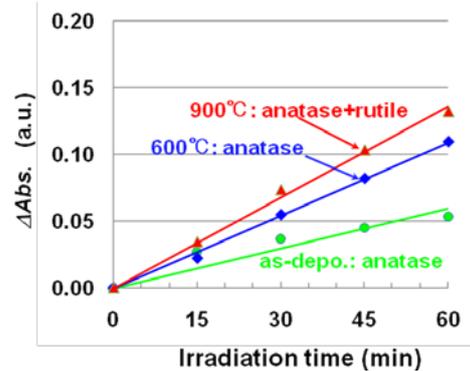
**Fig. 3** Main diffraction peak intensities of anatase (101) and rutile (110) as a function of the RTP temperature, in the TiO<sub>2</sub> nanocrystallites of which as-deposited structure was anatase (O<sub>2</sub> gas pressure : 133 Pa).

性な N<sub>2</sub> の活用で、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ結晶を創製できる可能性が示されたといえる。

(2) 酸化物半導体としては、TiO<sub>2</sub> に着目し、反応性 PLA 法のプロセス条件が、生成される TiO<sub>2</sub> ナノ結晶の構造に与える影響を評価した。具体的実験条件としては、焼結 TiO<sub>2</sub> ターゲット (ルチルとアナターゼの混合) に、Q-スイッチ Nd-YAG レーザー光 (355 nm, 10 mJ/pulse, 2.8 J/cm<sup>2</sup>) を集光照射した。生成 TiO<sub>2</sub> ナノ結晶中の O 欠損の補償を目的として、雰囲気ガスとして O<sub>2</sub> を導入した。対向堆積基板には石英ガラス、Si 基板を加熱せずに用いた。生成 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の結晶性に及ぼす影響を調べるために、基本プロセス条件を、O<sub>2</sub> ガス圧力は 26-260 Pa、ターゲット/基板 (T/S) 距離は 8-20 mm、の範囲で変化させた。結果としてえられた知見を列挙する。

- 1) O<sub>2</sub> ガス圧力あるいはターゲット-基板間距離の調整により、結晶構造を制御することが可能である (非晶質から準安定相アナターゼを経て安定相ルチルまで (Fig. 2)).
- 2) 1) はターゲットからの射出種の冷却過程 (速度) により、説明することができる。
- 3) 堆積された TiO<sub>2</sub> ナノ結晶に対して、短時間照射加熱を施すことによっても、結晶性の向上や、結晶構造の変態を実現できる。

次に、TiO<sub>2</sub> ナノ結晶堆積後に短時間熱処理 (RTP) を導入し、ナノ粒子の結晶性の回復と光触媒活性の関係を評価した。TiO<sub>2</sub> ナノ結晶堆積後に、常圧 O<sub>2</sub> 中、400-900°C、60sec の RTP を施した。反応性 PLA 法において、O<sub>2</sub> ガス圧力 130 Pa では、準安定相のアナターゼ構造の TiO<sub>2</sub> ナノ結晶が生成された。これに RTP を施し、XRD における主回折ピーク強度の処理温度依存性を評価した。アナターゼ構造の主回折面 (101) からの回折強度は、800°C までは処理温度とともに増加した。ま



**Fig. 4** Fused SiO<sub>2</sub> substrates on which the TiO<sub>2</sub> nanocrystallites deposited, in methylene blue aqueous solution (0.01 mmol/l) were irradiated by an excitation light (band-pass-filtered Xe lamp: 355 nm (FWHM: 10 nm), irradiation density: 1.0 mW/cm<sup>2</sup>). The vertical axis means decrease of main absorption peak (664 nm).

た、700°C 以上ではアナターゼからルチル (安定相) への転移が観測された (Fig. 3). RTP なし (as-deposition), 600°C, 900°C の 3 点の TiO<sub>2</sub> ナノ結晶構造体について、光励起によるメチレンブルー溶液の分解特性を測定することで、光触媒活性評価を行った。励起光: 355 nm, 照射密度: 1.0 mW/cm<sup>2</sup>, メチレンブルー初期濃度: 0.01 mmol/l, とした。メチレンブルーの主吸収ピーク (664 nm) の吸光度変化の照射時間依存性から、RTP 処理温度の上昇にともない、光分解活性が向上することが判明した (Fig. 4).

以上の結果から、RTP の導入による結晶性の回復が、光触媒ナノ粒子表面層における電子-正孔再結合を抑制することで、光触媒活性の向上が実現できたものと考えられる。

## 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 5 件)

- ① 豊山博一, 吉田岳人, 梅津郁朗, 杉村陽, 反応性パルスレーザーアブレーション法による InTaO<sub>4</sub> 系ナノ構造体の作製とその光触媒特性, Mem. Konan Univ., Sci. & Eng. Ser., 査読無, Vol. 57, 2010, pp.1-15.
- ② 中川将, 香野淳, J. M. Warrender, J. S. Williams, S. Charnvanichborikarn, 内藤宗幸, 吉田岳人, M. J. Aziz, 杉村陽, 梅津郁朗, YAG レーザーを用いたパルスレーザーメルトン法による硫黄を過飽和ドーピングした結晶シリコンの作成, Mem. Konan Univ., Sci. & Eng. Ser., 査読無, Vol. 57, 2010, pp.29-34.
- ③ T. Yoshida, S. Kakumoto, A. Sugimura and I. Umez, Synthesis of GaN nanocrystallites by pulsed laser ablation in pure nitrogen background gases, Applied Physics A, 査読

- 有, Vol. 96, 2011, pp.907-911.
- ④ Y. Deguchi, E. Morimoto, T. Yoshida, A. Shimada, N. Akamatsu, H. Maei, N. Shiokawa, H. Nakanishi, and T. Kouda, Questionnaire research and development of self-motivating education method using intellectual property rights, Int. J. of Engineering Pedagogy, 査読有, Vol. 1, 2012, pp.82-84.
  - ⑤ I. Umezu, N. Yagi, A. Sugimura and T. Yoshida, Non-equilibrium growth processes of porous TiO<sub>2</sub> nanocrystal-films during pulsed laser ablation, Proceedings of Materials Research Society, 査読有, Vol. 1497, 2013, K03-20.  
〔学会発表〕(計6件)
  - ① T. Yoshida, S. Kakumoto, A. Sugimura and I. Umezu, Synthesis of gallium nitride nanocrystallites by pulsed laser ablation in pure nitrogen background gases, 7th International Conference on Photo-Excited Process and Applications, 2010年8月20日, Copenhagen, Denmark.
  - ② 吉田岳人, 梅津郁朗, 杉村陽, 光触媒ナノ結晶の反応性ガス中パルスレーザーアブレーションによる創製(招待講演), 第58回応用物理学関係連合講演会, シンポジウム: グリーンイノベーションを実現するレーザープロセッシング技術, 2011年3月24日, 神奈川県, 神奈川工科大学.
  - ③ T. Yoshida, N. Yagi, A. Sugimura, and I. Umezu, Controlling crystal structures and morphologies of TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposited by reactive pulsed laser ablation for photocatalyst applications, 11th International Conference on Laser Ablation, 2011年11月13日, Playa del Carmen, México.
  - ④ 吉田岳人, 八木信賢, 中郷力, 杉村陽, 梅津郁朗, 反応性パルスレーザーアブレーション法によるTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の結晶性制御と光触媒機能(招待講演), 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月15日, 東京都, 早稲田大学.
  - ⑤ T. Yoshida, N. Yagi, R. Nakagou, N. Kondou, A.Sugimura and I. Umezu, Controlling photoalytic activities and crystal structures of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by reactive pulsed laser ablation, 8th International Conference on Photo-Excited Process and Applications, 2012年08月12日, Rochester NY, USA.
  - ⑥ I. Umezu, N. Yagi, A. Sugimura and T. Yoshida, Non-equilibrium growth processes of porous TiO<sub>2</sub> nanocrystal-films during pulsed laser ablation, Materials Research Society 2012 fall meeting, 2012年11月25

日, Boston NY,USA.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www01.anan-nct.ac.jp/souran/takehito>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

吉田 岳人 (YOSHIDA TAKEHITO)

阿南工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号: 20370033

### (2)研究分担者

梅津 郁朗 (UMEZU IKUROU)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号: 30203582