

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05323

研究課題名(和文)水熱合成法によるアナターゼ酸化チタン単結晶薄膜の成長メカニズムと局所構造の解明

研究課題名(英文)Elucidation of growth mechanism and local structure of anatase titanium oxide single crystal thin film by hydrothermal synthesis

研究代表者

下村 勝 (Shimomura, Masaru)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20292279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ソルボサーマル法によってLaAlO₃(LAO)等の単結晶基板上に大面積アナターゼ型酸化チタン薄膜をヘテロエピタキシャル成長させ、その成長メカニズムを解明することである。また、ドーパント周辺の局所構造と電子状態を詳細に解明することである。本研究では、エピタキシャル薄膜を成長させるための安定剤としてアセチルアセトンが使用された。作製したエピタキシャル薄膜は(001)[100]TiO₂|(001)[100]LaAlO₃の配向を有しており、その厚さはおよそ2.5 μmであった。また、蛍光X線ホログラフィーを用いて、ドーパント原子がTiサイトを置換していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、酸化チタンアナターゼ薄膜がソルボサーマル法によりLaAlO₃単結晶基板上にエピタキシャル成長できることが判明したことは、大きな学術的意義がある。また、ランタノイドであるErをドーパした際のサイトがTiの置換サイトであることが判明したことについても意義深い。これらの結果は、大面積アナターゼ結晶が安価な液相成長できる可能性を示しており、これまで様々な応用がされてきたアナターゼ型酸化チタンが微粒子ではなく大型結晶として応用できる可能性を含んでいる。特に電極や太陽電池などへの応用において、単結晶酸化チタンが応用できると、これまでとは全く異なる技術を生み出す可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, a large-area anatase-type titanium oxide thin film is heteroepitaxially grown on a single crystal substrate such as LaAlO₃ (LAO) by the solvothermal method, and the growth mechanism is clarified. Another objective is to elucidate the local structure and electronic state around the dopant in detail. In this study, acetylacetone was used as a stabilizer for growing epitaxial thin films. The grown epitaxial thin film has (001)[100]TiO₂|(001)[100]LaAlO₃ orientation and its thickness is about 2.5 μm. Also, by using fluorescent X-ray holography, it was clarified that dopant atoms substituted Ti sites.

研究分野：結晶成長

キーワード：アナターゼ 酸化チタン エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

アナターゼ型の酸化チタンは、光触媒、色素増感太陽電池の光電極材料、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層など、多岐にわたる応用先があり、古くから多くの研究がなされてきた。アナターゼ型酸化チタンは、間接遷移型のバンド構造を有することから、励起電子の寿命がルチル型酸化チタンに比べて長いことなど、物性として優れた特性を有している[1]。しかし、アナターゼ型酸化チタンはルチル型に比べて、ミリメートルサイズの単結晶を得ることが困難であり、現在販売されている基板は天然結晶の切り出しによって得られる極めて高価なものに限定されている。このため、パルスレーザー堆積法、あるいは固相成長法によって、 SrTiO_3 (STO)や LaAlO_3 (LAO)等の単結晶基板上へのヘテロエピタキシャル成長薄膜に関する研究が行われてきた [1,2]。ナノサイズのアナターゼ結晶へのドーピングについては、我々も含め、様々な研究結果が報告されている [3,4]。ただし、これらは結晶のひずみや表面欠陥が大変多いナノ構造体へのドーピングであり、単結晶へのドーピングとは状況はかなり異なる可能性が高い。一方、理論計算を用いたドーピングに関する研究は多数行われており、ドーパントと酸素欠陥との関連が予想されている [5]。しかし、ドーパントや酸素欠陥等の局所構造を直接的に証明するような実験結果について、当初は知見が得られていなかった。

我々は、水熱合成法を用い、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム (Ammonium hexafluorotitanate, AHFT)と四塩化チタンを原料として用いた場合に、ミクロンサイズの板状アナターゼ結晶がフッ素ドーパ酸化スズ基板上に薄膜成長することを見出した[6]。興味深いことに、AHFTを用いず、四塩化チタンのみで合成すると、ルチル相の結晶が得られる。我々は、表面に吸着したフッ素イオンが結晶成長に多大な影響を与えていると考えているが、これを証明した研究はこれまでのところまだ無い。この結晶成長法を応用し、STO等の単結晶基板上に本手法でアナターゼ薄膜を成長させることができれば、極めて効率的に、高品質かつ大面積のアナターゼ単結晶薄膜が得られる可能性がある。また、水熱合成法では、ドーパント原料を加えるというシンプルな手法で、均一なドーピングが可能である。アナターゼ単結晶へのドーピングを制御できれば、デバイス応用の道がさらに大きく拓けると予想される。特に、ドーパント周辺の局所構造の解明によって、電子デバイス用材料として応用先が一気に開拓される可能性がある。

[1] M. Emori, H. Sakama et al., Phys. Rev. B 85, 035129 (2012).

[2] D. E. Barlaz, E. G. Seebauer, J. Vac. Sci. Technol. A 34, 020603 (2016).

[3] 例えば、K. Singh, M. Shimomura et al., Appl. Surf. Sci. 489, 883 (2019).

[4] 例えば、K. Singh, M. Shimomura et al., Appl. Surf. Sci. 449, 755 (2018).

[5] H. Kamisaka et al., J. Phys. Chem. C 114, 12777 (2010).

[6] S. Nithiananth, M. Shimomura et al., Materials Letters, 264,127354 (2020).

2. 研究の目的

本研究の目的は、大きく分けて、以下の2点である。

1) 水熱合成法(溶媒を選ばない言い方をすればソルボサーマル法)によって大面積アナターゼ型酸化チタン単結晶薄膜を成長させ、その成長メカニズムを解明する。

2) 大面積アナターゼ型酸化チタンの単結晶にランタノイドであるエルビウム(Er)のドーピングを行い、ドーパント周辺の局所構造と電子状態を詳細に解明する。

結晶成長メカニズムの解明については、前述の通り、成長中のフッ素イオンの影響が鍵になる。

現時点では、成長後のアナターゼ微結晶薄膜表面においてフッ素の存在が確認されているが、基板に取り込まれて影響を与えているのか、表面に吸着してサーファクタントとして働いているのか不明である。この点については、水熱合成法によるヘテロエピタキシャル成長のメカニズムを、段階的に明らかにすることで、重要な知見を得ることができると考えられる。

我々はこれまで、光電子ホログラフィ、蛍光 X 線ホログラフィといった特殊な局所構造解析法の研究を数多く実施してきた。これらの手法では、光電子及び蛍光 X 線の発生源となる元素を選別し、その元素から見た周辺原子の位置情報を決定することができる。つまり、ドーパント原子に着目すると、ドーパント周辺の原子位置を 3 次元的に解明することができる。ただし、これらの手法は、多結晶試料では角度方向の構造情報が消失してしまうため、ナノ構造結晶などには応用ができない。このため、本研究によって水熱合成法によって作製した単結晶薄膜を用いることで、ドーパント周辺の原子配置を解明することができるようになる。

3. 研究の方法

本研究では、ソルボサーマル法によって、LAO 基板上へのアナターゼ薄膜ヘテロエピタキシャル成長の実験を行った。図 1 のように、ステンレス製耐圧容器の中に、溶媒、溶質を入れ、LAO 基板を成長表面を下にして入れ、24 時間加熱することで薄膜成長を試みた。

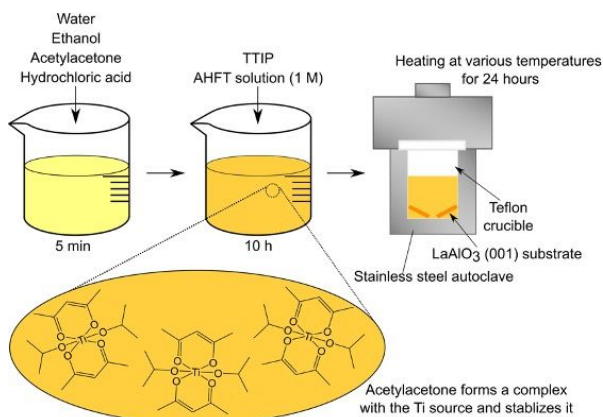


図 1 開発したソルボサーマル法の概略図

成長後、以下の 2 点の実験を行なった。

- 1) 成長に成功した場合には、ランタノイドのドーピングの実験を開始する。
- 2) ドーピングが成功した場合には蛍光 X 線ホログラフィによって、ドーパント周辺の構造を明らかにする。

4. 研究成果

水、エタノール、アセチルアセトンベースとする溶媒に、チタン源となる試薬と成長制御を目的としてフッ素化合物を加えた酸の使用量を抑えた溶液を調整した。この溶液を用いてソルボサーマル法によるアナターゼ型酸化チタンのエピタキシャル薄膜の簡便な新規作製法を確立した。また課題であった薄膜成長とアルミン酸ランタン単結晶基板溶解の抑制を両立している。さらに本手法を用いて、希土類元素の一種であるエルビウムを添加した同薄膜を作製し、蛍光 X 線ホログラフィ (XFH) を行った。XFH によりアナターゼ型酸化チタン中に導入されたエルビウム原子はチタン原子位置を置換していることが明らかになった。アナターゼ型酸化チタンに希土類元素や遷移金属元素などを添加することにより光触媒作用をはじめとする物性が変化することが多数報告されている。この結果は今後、その物性変化とドーパントの関係を構造変化の観点から実験的に調査する上で先駆的な結果である。

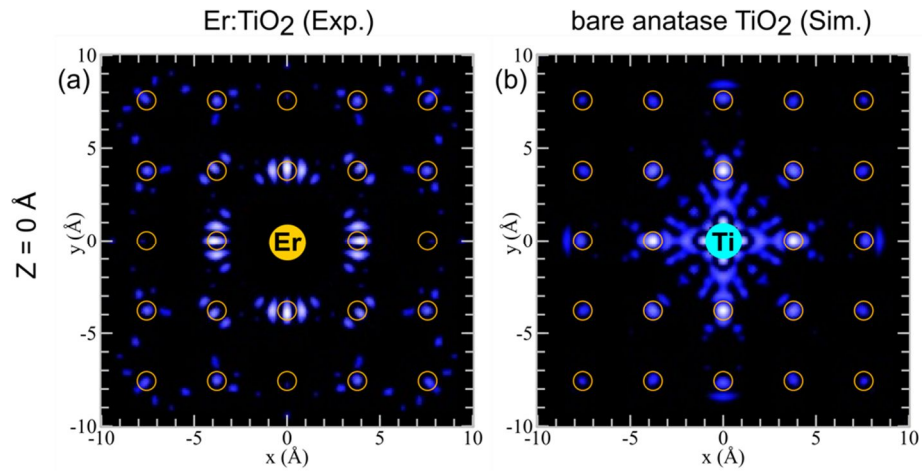


図2 蛍光X線ホログラフィーによる解析結果 (a)実験、(b)シミュレーション
 (a)と(b)では中心の元素がエルビウムとチタンと別種の元素であるが黄色の円の位置に見える輝点の配置は一致しており、エルビウムがチタンの位置を置換していることを示す。

酸化チタンは光触媒作用による汚染物質分解のほか、水を水素と酸素に分解することが可能である。またペロブスカイト太陽電池に利用されるなど次世代のエネルギー戦略において重要な物質である。しかしながら現状では光触媒的な水素発生には多数の課題がある。今後は光触媒作用等の物性変化とドーパントの関係に関する構造解析的観点からの研究を進め、この課題解決に取り組んでいきたいと考えている。また酸化チタンの電子的および光学的な分野での新規応用先検討にも取り組んでいく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ono Kosuke, Kimura Koji, Kato Tatsuya, Hayashi Kouichi, Rajapakse Rajapakse M.G., Shimomura Masaru	4. 巻 451
2. 論文標題 Epitaxial growth of a homogeneous anatase TiO ₂ thin film on LaAlO ₃ (0 0 1) using a solvothermal method with anticorrosive ligands	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 138893 ~ 138893
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cej.2022.138893	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 M. Shimomura
2. 発表標題 Atomic-scale structural analysis by X-ray fluorescence holography and photoelectron diffraction
3. 学会等名 6th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩間司, 小野公輔, 八方直久, 木村耕治, 林好一, 松下智裕, 木下豊彦, 下村勝
2. 発表標題 大面積二次元検出器を用いたノーマルモード蛍光 X 線ホログラフィー測定
3. 学会等名 第20回 日本表面真空学会中部支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Shimomura, K. Ono, K. Singh, S. Nithiananth, S. Jayawardena, S. M. Mokhtar, S. Harish
2. 発表標題 Recent progress of TiO ₂ films and nanostructures for photocatalytic and sensor applications
3. 学会等名 7 th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology-ICONN 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kosuke Ono, Koji Kimura, Tatsuya Kato, Kouichi Hayashi, Rajapakse M.G. Rajapakse, Masaru Shimomura
2. 発表標題 Solvothermal epitaxy of anatase TiO ₂ thin film with fluoride ions and its local structural analysis
3. 学会等名 The 9th International Symposium toward the Future of Advanced Researches innShizuoka University
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小野公輔、木村耕治、加藤達也、林好一、Rajapakse M.G. Rajapakse、下村勝
2. 発表標題 フッ化物イオンによるアナターゼ型酸化チタンエピタキシャル薄膜の成長制御
3. 学会等名 第 22 回 日本表面真空学会中部支部 学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 アナターゼ型酸化チタン膜の製造方法	発明者 下村勝、小野公輔	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-168390	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スリランカ	ペラデニヤ大学			
インド	SRMIST			