

anatase 型二酸化チタン中の N 不純物のキャラクタリゼーション

小原敦紀、関谷隆夫

横浜国立大学大学院 工学研究院

Characterization of Nitrogen in Anatase Titanium Dioxide

Kohara Atsuki, Takao Sekiya

Faculty of Engineering Yokohama National University

Defect state as well as color, of anatase TiO_2 can be cyclically controlled by annealing under hydrogen atmosphere or oxygen pressure. Yellow TiO_2 with characteristic optical absorption at around 2.9eV in $E_{\perp c}$ configuration contains nitrogen as impurity but colorless TiO_2 has no absorption in visible regional. These facts indicate that appearance to the characteristic absorption band is indispensable not only to existence of nitrogen as impurity but also another additional condition. EPR measurement shows that nitrogen radical have no correlation with the absorption band. Anatase TiO_2 annealed ammonium atmosphere below 650°C turned yellow by annealing under air at 400°C . These suggests that reduction procedure to pale blue anatase TiO_2 with hydrogen is important. Rudeuction using metal Ti is applicable to elucidation of influence of hydrogen for the yellow absorption band.

1. はじめに

我々は NH_4Cl を輸送剤とする Chemical Vapor Transport 法により anatase 型二酸化チタンの単結晶を育成し、酸素圧下熱処理と水素雰囲気下熱処理により、結晶の欠陥状態を可逆的に制御することができることを示した[1]。熱処理による色の変化を Fig.1 に示す。anatase 型二酸化チタンの色は、欠陥の状態変化に対応し、結晶が完全であれば無色透明となる。本研究では

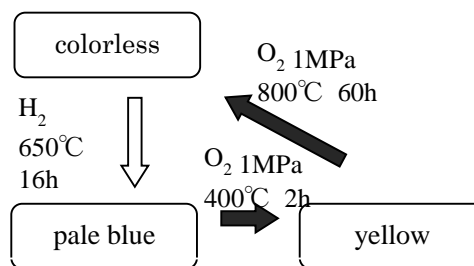


Fig.1 熱処理と欠陥状態

yellow 状態に注目する。この yellow 状態は $E_{\perp c}$ の偏光光吸収スペクトルで 2.9eV 付近に吸収帯が存在する。asahi らの第一原理計算によると、結晶中の不純物 N が価電子帯の直上に状態密度を生じることが示されており [2]、このことが 2.9eV 付近の吸収帯の出現に関係していると考えられる。多くの N ドープ粉末においても 2.9eV 付近の吸収帯が形成されることが示されている[3]。我々は、ESR スペクトルによって、他の色の状態では観測されない窒素ラジカルの ESR シグナルを yellow 状態において観測している [4]。しかし、Fig.1 に示したように、欠陥が少ないとされる colorless 状態から pale blue 状態を経て yellow 状態に可逆的に変化させることが可能であることは、可逆的熱処理

中も結晶中に N が存在することを示しているので、yellow 状態に特徴的な 2.9eV 付近の吸収帯を生じるためには N の存在以外の付加条件が必要であることを示している。また、yellow 状態にのみ観測される窒素ラジカルの存在に由来する ESR シグナルと、2.9eV 付近の吸収帯の温度依存性は異なっており[4]、anatase 型二酸化チタン中の N の電子状態は未解明なる部分が多い。本研究は、2.9eV 付近の吸収帯に対する、より詳細な起源について、不純物 N の関わりを調べることを目的とした。そのために、より限定的な欠陥の制御と、並びに光吸収スペクトル、ESR スペクトルの測定、さらに窒素を積極的にドーピングする熱処理条件の発見を目指した。

2. 実験

試料に施した熱処理条件を以下に示す。

熱処理	雰囲気条件	熱処理温度	処理時間
酸化処理 I	酸素圧下 1MPa	400°C	2h
酸化処理 II	酸素圧下 1MPa	800°C	60h
H ₂ 還元処理	水素気流中(0.3L/min)	650°C	16h
NH ₃ 処理	アンモニア気流中(0.8L/min)		24h
Ti還元処理	真空 (2×10^{-5} (Torr))下、 チタン粉末 0.8g を同時封入		10h

光吸収スペクトルは、透過方式で、ダブルビームダブルロックイン法を採用し、1.5eV ~3.5eV のエネルギー領域の偏光吸収スペクトルを測定した。光源はキセノンランプ又はタングステンランプを用いた。ESR スペクトル測定は、X バンドマイクロ波を使用し、常温で測定した。拡散反射スペクトル測定は、粉末をペレット状にし、Reference 側の試料には標準白色として硫酸バリウム粉末を使用し、常温、測定範囲 860nm~250nm で測定した。粉末 XRD スペクトルは CuK α 線を用いた。得られた粉末 X 線回折は粉末 X 線回折ソフト「ジェイド」を用いて、含まれる結晶相を決定した。

3. 結果・考察

Fig.2 は as-grown 状態の anatase 型二酸化チタン単結晶に酸素処理 I を施した後の、2.9eV 付近の吸収帯の存在が N を不純物として含むことを示す(yellow1)、光吸収スペクトルである。酸化処理 II で colorless 状態、続いて H₂還元処理で pale blue 状態を経て、再び酸化処理 I で yellow 状態を得た(yellow2)。yellow1 および yellow2 で 2.9eV 付近の吸収帯の強度は変化していないことが分かる。一方、Fig.3 に示すように、yellow1 と yellow2 の ESR スペクトルは、窒素ラジカルを示すシグナルの強度は大きく異なっている。これらの結果は、2.9eV 付近の吸収帯の強度と窒素ラジカル量の間に関係がないことを示している。

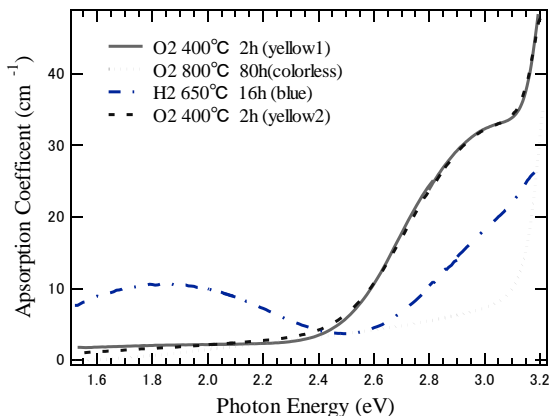


Fig.2 欠陥制御状態と光吸収スペクトル

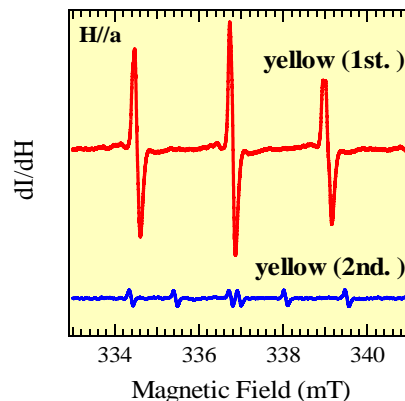


Fig.3 欠陥制御前後の yellow 状態の ESR スペクトル

Fig.4 (a)は anatase 型二酸化チタン粉末に対し、 NH_3 処理を施した粉末、(b)は(a)の粉末に対しさらに $400^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$ の空気中での熱処理を施した粉末の拡散反射スペクトルである。Fig.4 (a)における可視域全体にわたる反射率の低下は、 NH_3 処理により酸素欠陥が生成され、その欠陥量が処理温度に依存して増加していることを示す。ここでは 2.9eV 付近の吸収帯は明確ではない。しかし、その後の空気中での $400^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$ の熱処理を施すことで、酸素欠陥が減少し、低エネルギー側の反射率が增大することで、 2.9eV 付近の吸収帯が明確に現れており、その吸収強度は処理温度に依存して増加していることが分かる。つまり、N をドーピングする際に酸素欠陥も同時に生成し、その後酸素欠陥を消滅させる過程で 2.9eV 付近の吸収帯が現れる。これまでの実験では、還元には H_2 、 NH_3 を用いているので、N の存在に加えて、水素の存在が 2.9eV 付近の吸収帯の発現に関与する可能性がある。そのため、水素の介在しない還元方法として金属 Ti による還元を次に検討する。また、Fig.4(b)で、 700°C の NH_3 処理の試料の吸収端が低エネルギー側にシフトしていることが分かる。Fig.5 に示した XRD スペクトルでは、 650°C までは結晶構造の転移がないが、 700°C では R(110)が示す rutile 型の(110)面のピークが強度比を増している。これは 700°C 以上では一部が rutile 型に転移し始めていることを示している。ゆえに、anatase 型二酸化チタンに対する、 2.9eV 付近の吸収帯を発現する窒素ドーピングのための NH_3 還元処理の最適温度は 650°C であるといえる。

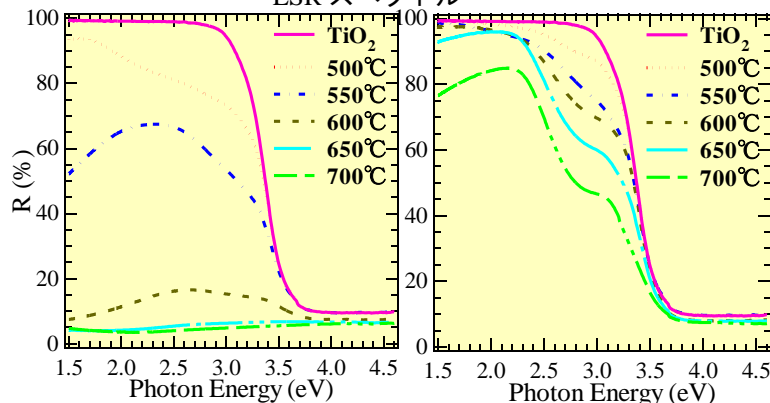


Fig.4(a)、(b) NH_3 熱処理後 TiO_2 の拡散反射スペクトル

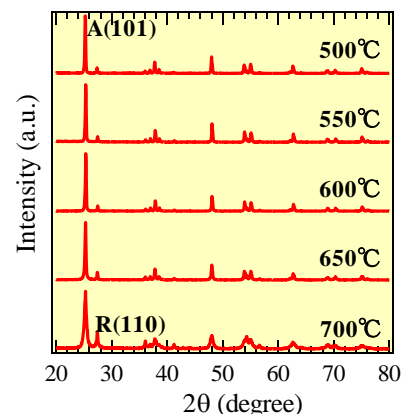


Fig.5 NH_3 熱処理後 TiO_2 の XRD スペクトル

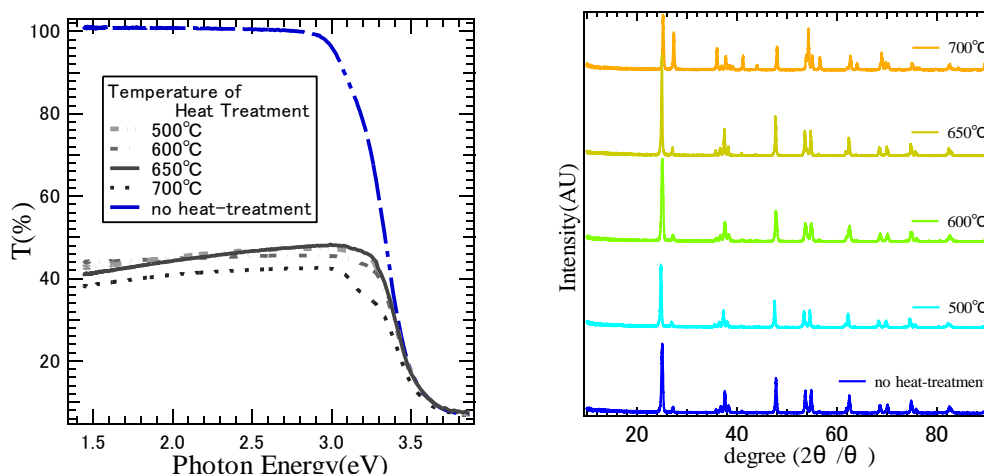


Fig.6(a) Ti を用いた還元処理を施した TiO₂ の処理温度別拡散反射スペクトル(左)
 (b) Ti を用いた還元処理を施した TiO₂ の XRD スペクトル(右)

真空中で Ti とともに二酸化チタン粉末に熱処理を施した。Fig.6(a)は、各処理温度依存で測定した拡散反射スペクトル、Fig.6(b)はその XRD スペクトルである。(a)から、処理温度が高いほど低波長側の反射率が減少していることが分かる。このことから、処理温度が高いほど酸素欠陥が多く生成されていることが推測される。また、700°Cでは 3.2eV 付近の吸収端のシフトがみられ、(b)では、Fig.5 同様に 700°C以上で rutile 型のピーク強度が相対的に増大しているため、これらより、anatase 型二酸化チタンが一部 rutile 型に転移していることが分かる。ゆえに、anatase 型の構造を保ったまま純チタンを用いて酸素欠陥を作るための最適な温度は 650°Cであると結論付けた。これによって水素を介さない還元処理が可能になり、この処理を単結晶に施すことで、2.9eV 付近の吸収帯と N-H 状態の関係を解明することが可能となる。

4. まとめ

2.9eV 付近の吸収帯と不純物窒素とのより詳細な関係の知見を得ることを目的とし、ESR スペクトルと光吸収スペクトルを測定し、吸収帯強度と窒素ラジカル量の間には相関関係がないことを示した。anatase 型二酸化チタン粉末において、2.9eV 付近の吸収帯は NH₃ 処理の後では明確には確認できないが、さらに酸素圧下熱処理を経ると明確に発現することが判明した。また、窒素ドーピングのための最適な NH₃ 処理温度は 650°Cであることが判明した。2.9eV 付近の吸収帯と N-H 状態との相関関係を調べるために有効な、水素を介さない還元処理に成功し、最適な処理温度は 650°Cであることが判明した。本処理方法によって還元された N ドープ二酸化チタンに 2.9eV 付近の吸収帯が発現するかの知見を得ることが今後の課題である。

5. 参考文献

- [1] T. Sekiya, T. Yagisawa, S. Kurita, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 109 8 (2001)
- [2] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001)
- [3] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto *J. Phys. Chem. B*, **107** 23 (2003)
- [4] T. Sekiya, N. Kamiya, S. Ohya, S. Kurita, T. Kodaira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 114701 (2009)