

# 窒素ドーピング酸化チタンの電子状態 Electronic State of N-doped Titanium Oxide

船曳晴香<sup>1</sup>, 村野あやね<sup>1</sup>, 関谷隆夫<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>横浜国立大学大学院 理工学府, <sup>2</sup>横浜国立大学大学院 工学研究院  
〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

Haruka FUNABIKI<sup>1,\*</sup>, Ayane MURANO<sup>1</sup> and Takao SEKIYA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Yokohama National University  
79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, 240-8501, Japan

## 1 はじめに

化学輸送法によって育成した anatase 型 TiO<sub>2</sub> 単結晶は、熱処理によって光の吸収帯が生成直後から変化し、blue (as grown) → yellow → colorless ⇒ blue → yellow (→ : 酸化, ⇒ : 還元)と欠陥状態の変化に応じて可逆的に色が変化することが確認されている[1]。一般に、純粋な anatase 型 TiO<sub>2</sub> は可視光域に吸収帯を持たないが、第一原理計算によると窒素をドーピングした anatase 型 TiO<sub>2</sub> は可視光域である 2.9eV 付近に吸収帯を発現し、黄色に呈する[2]。実際に、yellow を呈する TiO<sub>2</sub> は、2.2eV 以上の可視光照射時に誘起される EPR シグナルによって、不純物窒素の存在が明らかにされている[3,4]。これらのことから、blue や colorless 結晶中にも窒素は不純物として留まり、2.9eV 付近の吸収帯生成には窒素の存在以外にも局所構造の変化などの要因が必要であることを示唆している。窒素ドーピング TiO<sub>2</sub> 結晶中の N 周りの局所構造については NO 複合体[5]などのモデルが提案されているが、色の変化に対応した局所構造モデルは明らかにされていない。本研究では、ゾルゲル法で窒素ドーピング TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、加熱温度ごとに薄膜試料の N の K 吸収端の XANES スペクトルを測定し、窒素の局所構造について調査する。

## 2 実験

ゾルゲル法で導電性の高い GC 基板上に作製した窒素ドーピング anatase 型 TiO<sub>2</sub> 薄膜に対して 200°C~600°C の温度で空気中加熱を行い、blue、yellow、colorless に対応する欠陥状態の薄膜試料を作製した。結晶相は XRD で確認した。加熱前後の薄膜試料について、XANES 測定には軟 X 線斜入射回折格子分光ステーション(高エネルギー加速器研究機構・BL-11A)を利用し、全蛍光収量法により測定した。

## 3 結果および考察

各温度で熱処理した薄膜における XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。プリエッジ領域のスペクトルにみられる 3 種類のピークは、加熱温度の上昇とともに I・II→I・II・III→III と三段階に blue、yellow、colorless の状態に対応して変化していると考えられる。300°C 以下で焼成した試料にみられた 400eV 付

近の二本のピーク I、II は N1s 電子の Ti3d 軌道への遷移に帰属され[6]、N-Ti 結合の存在を示している (blue)。400°C 以上で焼成した試料にみられる 403 eV 付近のピーク III は、硝酸塩の N の K 端スペクトルと類似しており[7]、N-O 結合の存在を示唆している (colorless)。300°C 焼成の試料には I~III のピークが混在しており、N-Ti、N-O 結合の両方が存在すると考えられる (yellow)。

また、電子収量法による測定も行ったが、高温焼成の試料ではシグナルを明瞭に得ることができなかった。これは、yellow、colorless 試料における高い絶縁性に起因すると考えられる。

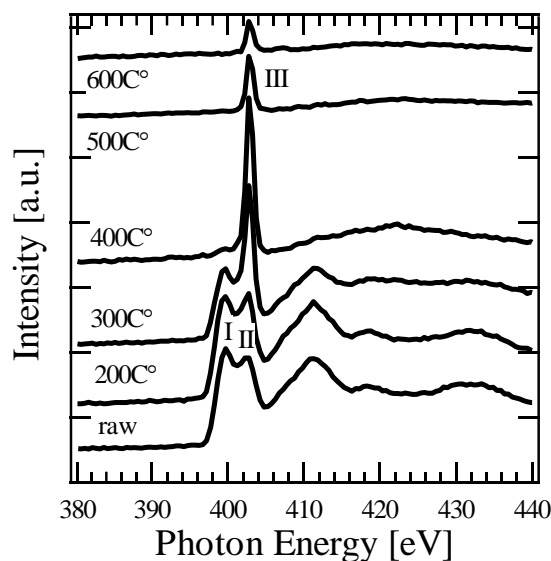


Fig. 1 各温度で焼成した N ドーピング TiO<sub>2</sub> 薄膜の N の K 端 XANES スペクトル

## 参考文献

- [1] T. Sekiya, et al. J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 703.
  - [2] R. Asahi, et al. Science **293** (2001) 269.
  - [3] T. Sekiya, et al. J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 114701.
  - [4] H. Funabiki, et al. J. Phys.: Conf. Ser. **1220** (2019) 012014.
  - [5] C. D. Valentin, et al. J. Phys. Chem. **B109** (2005) 11414.
  - [6] Z. Zhang et al. J. Catalyst. **276** (2010) 201.
  - [7] P. Leinweber, et al. J. Synchrotron Rad. **14** (2007) 500.
- \* sekiya-takao-jx@ynu.ac.jp