

# 酸化した窒化チタンにおける窒素の電子状態と局所構造 Electronic State and Local Structure of Nitrogen in Oxidized Titanium Nitride

村野あやね, 船曳晴香, 関谷隆夫  
横浜国立大学大学院理工学府

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Ayane MURANO, Haruka FUNABIKI, and Takao SEKIYA\*  
Faculty of Engineering Science, Yokohama National University  
79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan

## 1 はじめに

化学輸送法を用いて作製されたアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  単結晶に酸化または還元雰囲気下で熱処理を行うと、pale blue(as-grown)  $\rightarrow$  yellow  $\rightarrow$  colorless  $\rightarrow$  pale blue  $\rightarrow$  yellow のように各色が示す欠陥状態を可逆的に変化させることが出来る[1]。yellow 単結晶の ESR スペクトルを測定すると、窒素の核スピン  $I=1$  と結合した  $S=1/2$  のスピンに由来するシグナル(triplet)が観測され[2]、これにより結晶中には輸送剤  $\text{NH}_4\text{Cl}$  由来の不純物窒素が存在することが明らかになった。第一原理計算で窒素は  $\text{O}(2p)$  軌道と  $\text{Ti}(3d)$  軌道の間に  $2p$  軌道由来の準位を形成することが予見されており[3]、yellow 単結晶には 2.9 eV の吸収帯が発現している。熱処理前後の yellow 単結晶で ESR シグナルと吸収帯が可逆的に確認されることから、結晶中の不純物窒素は熱処理で脱離することなく結晶中に留まり、2.9 eV の吸収帯の生成・消滅には窒素の存在のみならず、窒素の電子状態変化等が必要であると考えている。窒素の局所構造については複数のモデル[4, 5]が提案されているが、結晶中の欠陥状態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。

アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  は  $\text{NaCl}$  格子の陽イオンが  $1/2$  欠損して歪んだ正方晶構造を持つ。本研究では高濃度窒素ドープ  $\text{TiO}_2$  を作製するため、 $\text{NaCl}$  構造を持つ  $\text{TiN}$  を酸化させた。酸化処理を行った  $\text{TiN}$  粉末における窒素の電子状態および局所構造を調査することを目的とする。

## 2 実験

$\text{TiN}$  粉末(IoLiTec、粒径 20 nm)を  $250^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$  で 2 時間空气中焼成し酸化させ、焼成温度に対応して各粉末を S- $n$  ( $n=0\sim 800$ )と名付けた。酸化させた  $\text{TiN}$  粉末について、高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設内の BL-11A で XANES 測定を行った。導電性両面テープで粉末試料を塗布したニッケル板をサンプルプローブに取り付け、チャンバーに入れて測定した。測定方法は蛍光収量法と全電子収量法を用いた。

## 3 結果および考察

Fig. 1~2 に酸化させた  $\text{TiN}$  粉末における XANES スペクトルの焼成温度依存性を示す。スペクトル強度は全電子収量法で測定した  $\text{Ti L-edge}$  ピーク面積で規格化した。

Fig. 1 より、蛍光収量法で測定した S-0 の NK-edge スペクトルでは、399.1、401.9 eV にピーク  $\text{N}_{\alpha 1}$ 、 $\text{N}_{\alpha 2}$  が観測された。これらのピークは  $\text{N}(1s)$  軌道から  $\text{N}(2p)$  軌道と  $\text{Ti}(3d)$  軌道の混成軌道への遷移に対応する[5]。ピークの分裂は  $\text{Ti}(3d)$  軌道が結晶場分裂によって  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂することによるものである。また、411 eV 付近にみられるブロードなピークは  $\text{N}(1s)$  軌道から  $\text{N}(2p)$  軌道と  $\text{Ti}(4sp)$  軌道の混成軌道への遷移に対応する[5]。以上のピークは  $\text{N-Ti}$  結合の存在を示唆している。S-325 では新たなピーク  $\text{N}_{\beta}$  が 402.0 eV に出現した。焼成温度の上昇に伴いピーク  $\text{N}_{\alpha 1}$ 、 $\text{N}_{\alpha 2}$  の強度は減少し、S-375~S-800 ではピーク

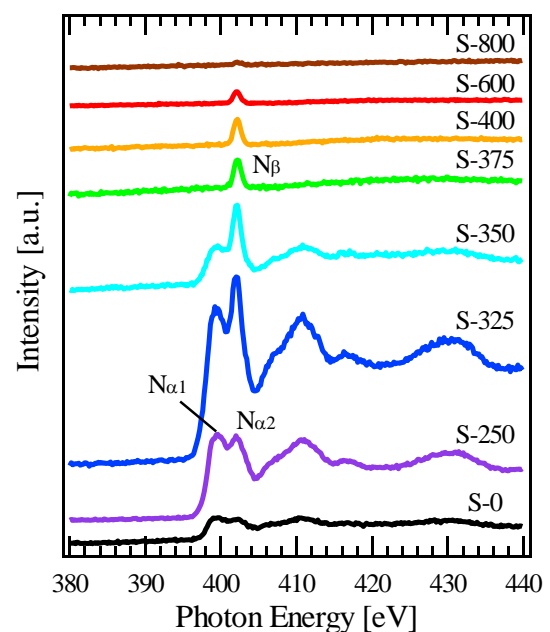


Fig. 1 酸化  $\text{TiN}$  粉末における  
NK-edge スペクトルの  
焼成温度依存性(蛍光収量法)

ク  $N_{\beta}$ のみが観測された。ピーク  $N_{\beta}$ は硝酸塩にみられるピークと類似しており[6]、N-O結合を含む窒素種の存在を示唆している。S-375~S-800では焼成温度の上昇に伴ってピーク  $N_{\beta}$ の強度減少が確認された。これは粉末に含まれる窒素の量が減少したことを意味している。しかし、窒素の含有量が多いS-0やS-250はS-325よりもピーク強度が小さかった。これは自己吸収効果により吸収係数と蛍光X線強度が比例しなかったことが原因と考えられる。高温焼成した粉末のNK-edgeスペクトルを全電子収量法で測定すると、下に凸なピークが観測された。XRD測定より高温焼成の粉末は主に絶縁体である $TiO_2$ で構成されているため、チャージアップの影響を受けたと思われる。

Fig. 2より、全電子収量法で測定したTi L-edgeスペクトルでは、全ての粉末で4本のピーク $T_{\alpha 1}$ 、 $T_{\alpha 2}$ 、 $T_{\beta 1}$ 、 $T_{\beta 2}$ が観測された。Ti(2p)軌道はスピン軌道相互作用によって2つの軌道Ti(2p<sub>1/2</sub>)、Ti(2p<sub>3/2</sub>)に分裂している。ピーク $T_{\alpha 1}$ 、 $T_{\alpha 2}$ はTi(2p<sub>3/2</sub>)軌道からTi(3d)軌道とN(2p)またはO(2p)軌道の混成軌道への遷移、ピーク $T_{\beta 1}$ 、 $T_{\beta 2}$ はTi(2p<sub>1/2</sub>)軌道からTi(3d)軌道とN(2p)またはO(2p)軌道の混成軌道への遷移に対応する[7]。ピーク $T_{\alpha 1}$ と $T_{\alpha 2}$ 、 $T_{\beta 1}$ と $T_{\beta 2}$ の分裂はTi(3d)軌道が結晶場分裂によって $t_{2g}$ 軌道と $e_g$ 軌道に分裂することによるものである。これらのピークはTi-N結合またはTi-O結合の存在を示唆している。焼成温度の上昇に伴い、ピーク $T_{\alpha 1}$ と $T_{\alpha 2}$ 、 $T_{\beta 1}$ と $T_{\beta 2}$ の間のエネルギー差は大きくなる傾向にあった。これはチタンの配位子が窒素から酸素へ変化したことで、結晶場分裂の大きさが変化したためであると考えられる。蛍光収

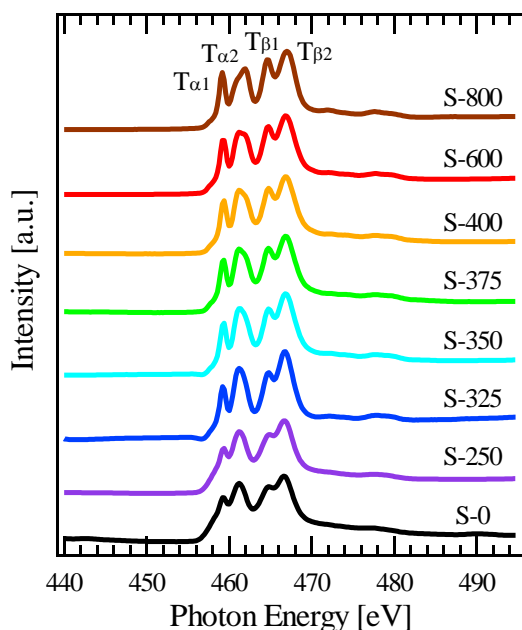


Fig. 2 酸化TiN粉末におけるTi L-edgeスペクトルの焼成温度依存性(全電子収量法)

量法で測定したTi L-edgeスペクトルでは弱いピークしか観測されなかった。これは、チタンが窒素や酸素に比べて蛍光X線収率が小さいことが原因である[8]。

全電子収量法で測定したS-800のO K-edgeスペクトルでは、532.0、534.8 eVにピーク $O_{\alpha 1}$ 、 $O_{\alpha 2}$ が観測された。これらのピークはO(1s)軌道からO(2p)軌道とTi(3d)軌道の混成軌道への遷移に対応する[5]。ピークの分裂はTi(3d)軌道が結晶場分裂によって $t_{2g}$ 軌道と $e_g$ 軌道に分裂することによるものである。ピーク $O_{\alpha 1}$ 、 $O_{\alpha 2}$ はO-Ti結合の存在を示唆している。低温焼成の粉末でピーク $O_{\alpha 1}$ と $O_{\alpha 2}$ の間のエネルギー差が小さくなる傾向にあった。これは全電子収量法で測定したTi L-edgeスペクトルと同様の理由であると考えられる。以前の測定では、全ての測定元素のエネルギー範囲を一度に測定し、M2の角度を窒素のK吸収端エネルギーに合わせていた。今回の測定では、元素ごとに測定を行い、M2の角度は測定元素の吸収端エネルギーに合わせていた。これにより、蛍光収量法のO K-edgeスペクトルで以前の測定よりもS/N比の良いスペクトルが得られた。

#### 4 まとめ

窒素ドーパTiO<sub>2</sub>中の窒素の電子状態と局所構造を解明するため、空气中焼成により酸化させたTiN粉末のXANES測定を行った。窒素と結合する原子は、焼成温度の上昇に伴いチタンから酸素へと変化することが明らかになった。

#### 謝辞

BL-11A担当の北島義典様には装置の操作方法をはじめ様々なご指導をいただきました。ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] T. Sekiya, T. Yagisawa, N. Kamiya, D. D. Mulmi, S. Kurita, Y. Murakami, and T. Kodaira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 703.
- [2] T. Sekiya, N. Kamiya, S. Ohya, S. Kurita, and T. Kodaira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 114701.
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science* **293** (2001) 269.
- [4] C. D. Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, and E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 11414.
- [5] Z. Zhang, X. Wang, J. Long, Q. Gu, Z. Ding, and X. Fu, *J. Catal.* **276** (2010) 201.
- [6] P. Leinweber, J. Kruse, F. L. Walley, A. Gillespie, K.-U. Eckhardt, R. I. R. Blyth, and T. Regier, *J. Synchrotron Rad.* **14** (2007) 500.
- [7] T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto, S. Ogawa, T. Nomoto, and S. Yagi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **365** (2015) 79.
- [8] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 307.

\* sekiya-takao-jx@ynu.ac.jp