

「ルテニウム・チタン基化合物」に関する研究
Study on (ruthenium, titanium) based compounds

2003

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第9号

AML/NIMS Reports No. 9

目次

1. 研究の概要	1
2. 合成と評価に関する研究	3
2.1. 結晶構造の解析・評価による物質データの体系化に関する研究	3
2.2. Kietic study of nano crystallization in the amorphous oxides	9
2.3. Use of emanation thermal analysis in microstructure characterization of environmental oxide materials	15
3. 物性に関する研究	21
3.1. イオン注入による酸化チタン薄膜への亜鉛ドーピングの効果	21
3.2. イオン注入による酸化チタン薄膜への鉄属金属元素のドーピングの効果	29
3.3. アナターゼ型二酸化チタンの光半導体的物性の評価	43
3.4. TiO ₂ 発光のダイナミズム	47
3.5. Na _{3-x} Ru ₄ O ₉ のイオン伝導 NMRによる研究	51
3.6. 熱物性	57
4. 化学特性に関する研究	66
4.1. メカノケミカル処理による二酸化チタン表面の局所的かつ高速な水の接触角御	66
4.2. Development of thermally stable lanthanum-ruthenate materials for catalytic applications	68
5. 今後の課題	74
6. 研究成果	75
論文	
特許	
受賞	

Study on Environmental Oxide Materials - (ruthenium, titanium) based compounds -

This report summarized the results of Environmental Oxide Materials Group during April, 1999 to March 2003. The research was focused on the evaluation and search of the new useful functions relating to the photo response, ion conductivity, or catalytic property, mainly in (ruthenium-titanium) based compounds.

- The immiscibility in the binary components (Ti^{4+} and Ru^{4+} with very close ion radii) was discussed from a view of crystal chemistry to derive the importance of the bond angle (O-M-O) consideration.
- A method of kinetic analysis of crystallization processes in amorphous oxides was proposed. This method characterizes unambiguously the crystallization process and are used in the kinetic diagram. This diagram helps to visualize the complexity of the crystallization process and provides a useful tool for the determination of the most suitable kinetic model.
- The use of emanation thermal analysis in the microstructure characterisation of environmental oxide materials and their precursors was reviewed. Mathematical modelling and evaluation of the ETA results characterising thermal behaviour of porous titania films is presented.
- Iron family transition metal ions were implanted into polycrystalline films of anatase. The positions of light absorption edges of the films depended on the type of transition metal ions. In this respect, Mn ions induced the widest change from UV to visible light range.
- The photoluminescence (PL) was observed with a broad luminescence band centered at about 2.3 eV for the excellent epitaxial structure of anatase film. A DLTS measurement was precisely performed for this anatase film. The activation energy and the large capture cross section of the two deep levels were estimated on the spectrum. The frequently quoted "self-trapping" model of the PL of anatase samples should be re-considered, because of the Stokes shift value of the PL (0.9eV) and the ultra fast charge transfer analysis using femto-second laser pulses.
- It was shown by means of a NMR study, that $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ is useful for electrode of Na battery, and the H substituted one may be a good proton conductor below nearly 500K.
- RuO_2 , MRuO_3 (M: Sr, Ba La), $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$, TiO_2 , $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (M: Na, K, Rb) and $\text{K}_x\text{Ga}_{16+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}$ ($x=1.2$) were prepared for the heat capacity measurement from 300 to 820K. The normalized C_p difference between Ru- and Ti-oxides may be mainly attributed to the lower Debye temperatures and larger anharmonic terms of the former compounds. The large anharmonic terms may be relating to the prominent contribution of 4d electrons and unique characteristics in Ru-based oxides. Thermal diffusivity and mechanical properties of RuO_2 thin films were evaluated by femto-second TRG method.
- It was found that a position-controlled high-speed hydrophilic to hydrophobic transition is possible on single crystalline anatase- TiO_2 surfaces applying a new 'wet rubbing' method
- The new synthetic methods have been developed for producing ruthenium perovskites LaRuO_3 and $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ of large surface areas. It was revealed that these materials, which are sustainable up to 950 °C at least, exhibits the excellent catalytic properties for the reduction of NO_x and the oxidation of methane and soot at the low temperatures, and the promising candidates for environmental catalysts.

第1章 研究の概要

TiO₂とRuO₂はTi⁴⁺とRu⁴⁺のイオン半径と結晶構造が酷似しているにもかかわらず、対比的な特性（前者は絶縁体/半導体、後者は有数の高電気伝導体）を持っている。更に、TiO₂は最も有望な環境用素材、特に光触媒として内外で精力的な研究が多面的に行われており、既に実用化されている機能もあるが、太陽光の有効利用や光触媒反応効率の改善等なお多くの基本的課題が残されている。一方、RuO₂系は環境材料としては断片的な研究が散見出来る程度で報告例は少ない。本課題では両者間の構造的・機能的ハイブリッド化の可能性を念頭に置きながら、両者の基本特性の解明とRu複合酸化物について、機能発現と環境材料としての可能性を明らかにすることに焦点を当てながら研究を進めた。主な成果を以下に要約する。

合成と評価に関する研究(2章)

主に機能評価・発現を目的とし、結晶化学、合成過程における結晶化と熱処理の評価、及び薄膜合成について検討した。

・TiO₂-RuO₂間のハイブリッド化に関して、Ti⁴⁺とRu⁴⁺のイオン半径（6配位）はそれぞれ0.62及び0.61nmで、両者間の差は2%以内にもかかわらず、均一固溶体を得ることが出来なかった。我々の基本問題の一つであるとの観点から、TiO₂-RuO₂間の安定な相互固溶領域が狭い理由について結晶化学的考察を行った。O-M-Oの結合角をパラメータとした様々な検討を行った。結合角（共有性）に注目すると、両者はかなり構造的に離れた関係にあり、固溶体を形成することは強く制限されていることが明らかになった。更に、各種無機結晶の構造データの体系的検討からZnのイオン半径の異常性を見出した(2.1)。

・非晶質の結晶化に関して、従来から多くの議論がなされてきた速度論モデルの新しい判定法を提案し、ZrO₂のゲルからの結晶化の解析を行った(2.2)。

・エマネーション熱分析法の新たな解析モデルを提案し、粉末や固体表面の熱処理過程における表面積及び欠陥のin-situ評価法としての信頼性を改善し、TiO₂-RuO₂系における変化を観測・解析した(2.3)。

・共沈法によりLaRuO₃及びより耐熱性が優れた

欠陥型La_{3.5}Ru₄O₁₃の高純度合成方法を開発した。1050°Cまでの熱処理により得られた生成物の比表面積は2.0~6.0m²/gであったが、コーデライト坦体(ハニカム)あるいはアルミナ粉末(アルカリ土類酸化物あるいは希土類酸化物を事前に被覆しておく)へのLaRuO₃の被覆法を開発し、比表面積を60m²/g以上に拡張することに成功し、触媒材料への道を開いた(4.2)。

・MOCVD装置及び直流反応性マグネトロンスパッタリング法により、アナターゼTiO₂(004)回折線の半値幅が0.26°及び0.22°の高結晶性エピタキシャル膜及びRuO₂の成膜技術を確立した。これらの高品質薄膜を用いて、各種物性評価をおこなった(3.3)。

物性に関する研究(3章)

主に光物性の観点から、光触媒やフォトルミネッセンスの発現とメカニズムの解明を図り更に、NMRや熱容量の観点から、可動イオンの特性や熱現象と機能性の相関性を検討した。

・アナターゼ型TiO₂にZn⁺や(Zn⁺+O⁺)のイオン注入を行い、熱処理による状態の変化と光吸収端の変化を観測した(3.1)。更に、鉄族金属元素のイオン注入ドープ(注入量1-5x10¹⁶ions/cm², ピーク濃度2.9-14.5x10¹⁸/cm³)により、Co, Ni, Mn, Znのイルメナイト型化合物が生成すること、光吸収端近傍のスペクトルが不純物に強く依存することを明らかにした(3.2)。

・アナターゼ型二酸化チタン材料に対して初めてのDLTS測定を実施することにより、2種の深い順位が禁制帯中に存在していることを確認し、その密度、活性化エネルギー、捕獲断面積を決定した。またアナターゼ二酸化チタン薄膜の成膜手法の違いにより、フォトルミネッセンス特性もDLTS法による深い順位の測定においても顕著な違いがみられ、これらの半導体評価手法は二酸化チタン材料の光触媒現象をより深く理解するための有力な手がかりになりうることを示した(3.3)。

・アナターゼ薄膜の光励起後の励起状態の動的振る舞いを明らかにするために、発光のダイナミクスを検討した。薄膜の発光は高温側では温度活性型を示し、活性化エネルギーは58mVであること、発光のメカニズムは自由励起子や単結晶の自己束縛励起子によるものとは異なることを示した(3.4.1)。

・関連研究として、無機有機複合高分子系に

においてフェムト秒過渡吸収測定を行い、荷電ソリトン、中性ソリトン、自己束縛励起子との生成過程と相関性を解析した(3.4.2)。

・ $\text{Na}_{2.6}\text{Ru}_4\text{O}_9$ 中の Ru^{4+} イオンの4d電子は Na^+ イオンのNMR線形、スピン格子緩和時間 T_1 に強く影響していること、トンネル内の Na^+ の運動の活性化エネルギー0.22eV、トンネル間の活性化エネルギーとして0.4eVが求められた。高電子伝導性を示すことから、電極材料への応用が期待される。更に、 Na^+ を置換した H^+ は非局在型で、活性化エネルギーは0.17eVで有望なプロトン導電体であることをしめした(3.5)。

・フェムト秒過渡反射格子法により、薄膜の熱拡散率評価法を示し、 RuO_2 薄膜の熱物性を観測評価した。更に、レーザ光の短波長変換により、透明セラミックスの熱物性評価を可能にした(3.6.1)。

・ RuO_2 , MRuO_3 (M: Sr, Ba, La), $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$, TiO_2 , $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (M: Na, K, Rb), $\text{K}_x\text{Ga}_{16+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}$ ($x=1.2$), LaRuO_3 と $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ の熱容量を ± 0.5 以内の誤差で熱容量を測定した。熱容量調和項の高温近似の拡張を行い、Ru系酸化物が異常に大きな非調和項を持つことを見いだした(3.6.2)。

表面特性に関する研究(4章)

親水性/疎水性、 CO_2 吸脱着、大気汚染ガス浄化機能を評価・検討し、光触媒、あるいは熱触媒材料としての可能性を検討し、以下の結果を得た。

・二酸化チタンの紫外線照射親水表面の通常の疎水化回復時間(暗中保存で2週間程度)を数分以内に短縮し、かつ局所的・選択的な高速疎水化プロセスを新しく発見した(4.1)。

・新規合成法で得られた LaRuO_3 を流通式触媒反応装置を用いて触媒反応評価をした。 LaRuO_3 は、メタンの酸化(CO の生成無し)反応及び CO の酸化対して優れた触媒特性を示した。また、この物質はプロピレン及び一酸化炭素による NO_x の還元反応に対して低温(150-250°C)で優れた触媒特性を示した。 $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ は LaRuO_3 より耐熱性が優れており、ディーゼル排出PM酸化触媒として期待される触媒であることを見いだした(4.2)。

研究構成員

酸化物環境材料グループ 平成11年4月から同15年3月(同11年4月-13年3月:科学技術庁無機材質研究所環境材料グループ、同13年4月-15年3月:物質・材料研究機構物質研究所酸化物環境材料グループ)

ディレクター:三橋武文、主席研究員:小野田義人(同11年4月-同14年3月)小野晃(同14年4月-同15年3月)、同:大橋晴夫(同14年4月-同15年3月)、同:渡辺明男、主幹研究員:和田芳樹、大吉啓司(同11年4月-同12年3月)、同:亀井雅之、主任研究員:村松国孝(同14年4月-同15年3月)(注:期間無記入:同11年4月-同15年3月)。

客員研究員:山崎淳司(早大教授)、渡部俊哉(東大教授)、黒田一幸(早大教授)。

STA(JSPS)フェロー:Nitin K. Labhsetwar(同12年4月-同14年3月)。

招聘研究者(クロスオーバー):Vladimir Balek(Nuclear Research Institute Rez), Jiri Malek(Univercity of Pardubice)。

大学院生:角直樹(早大)、小川知之(慶大)見矢木崇平(早大)、寺坂俊樹(早大)、南野泰和(早大)、非常勤職員:酒井和子。

執筆分担

1章:三橋武文、2章1:大橋晴夫、2章2:Jiri Malek、2章3:Vladimir Balek、3章1,2:大吉啓司、3章3:亀井雅之、3章4:和田芳樹、3章5:小野田義人、3章6:三橋武文、4章1:亀井雅之、4章2:Nitin K. Labhsetwar、5章:三橋武文。

謝辞

山崎淳司(早稲田大学教授)、渡部俊哉(東京大学教授)、黒田一幸(早稲田大学教授)の各先生には客員研究員として大学院生の派遣および研究上の貴重な助言を頂いた。また、Jiri Malek教授、Vladimir Balek博士、Nitin K. Labhsetwar(現NEERI)博士は本グループの実質的なメンバーとして、あるいは所外メンバーとして大きな貢献を頂いた。本報告書においても、3氏の貢献を記録に残すために特に執筆をお願いした。岡谷伸一氏(理学電機)、有井忠博士(理学電機)をはじめ、所内外の多くの方々の協力によって研究を遂行することが出来た。ここに、謝意を表する。

第2章 合成と評価に関する研究

2.1. 結晶構造の解析・評価による物質データの体系化に関する研究

2.1.1 はじめに

原子に固有の性質として、イオン半径と電気陰性度とを選び、これらが物差しとして使用できるように、結晶構造の解析・評価をとおして、精密化をはかる。先の報告(報告書・第92号(1996年);第118号(2001年))に続き、本報では、ルチル型酸化物の結晶化学およびZnの有効イオン半径と電気陰性度の結晶場依存性につき検討した結果を報告する。電気陰性度の測定法の概略は本研究所報告書第42号(1985年)及び第92号(1996年)に紹介済みである。なお、Znの有効イオン半径と電気陰性度に関しては、すでに一部を報告書・第61号(1990年)、第92号(1996年)に報告済みである。

2.1.2 ルチル型酸化物の結晶化学

ルチル型酸化物は結晶構造に関して自由度の少ない化合物である。しかも化学結合は複雑でイオン性や共有性が混ざっており、腑分けの方法により化学種の影響を調べることを困難にしている。たとえば軸比と酸素の原子位置、格子定数と陽イオンの有効半径、金属-酸素の平均距離と陽イオンの有効半径などの間の相関性が調べられている⁽¹⁾が、いずれにおいても、例外をもって、そこその関係性が認められるだけで、ルチル酸化物の研究を進めるにあたっての指針を与えるものではない。以下では構造の自由度が少ないために生じる規制を逆用し、化学種の置換効果を検討するための、指針となりうる記述方法を提起する。

ルチル型酸化物の構造はFig. 2.2.1.に示すように、格子定数(a軸およびc軸)と酸素の原子位置(x)によって記述される。Fig. 2.2.2.はO-M-O角に対しプロットしたshared edgeとunshared edgeの距離比^(1,2,3)で、一次の相関性がルチル型構造に対しては認められる。先に、「システムに特有の関係性を見出すことが、多種類の化学種置換体のデータを体系化する際のテーマの一つとなろう」⁽⁴⁾と記したが、このような関係性、すなわち言い換えるならば規制のもとで、個々のルチル型酸化物はどのようにO-M-O角を変化さ

せるであろう。

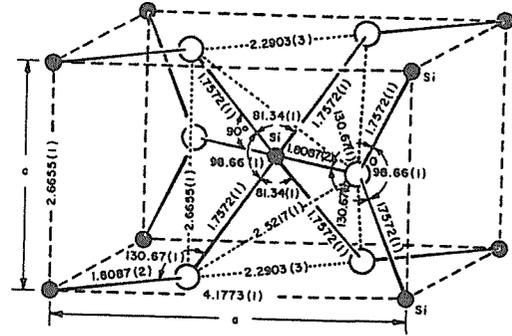


Fig.2.2.1. Unit-cell diagram of stishovite crystal structure. The shared and unshared edges are 2.2903Å and 2.6655Å, respectively. The apical and equatorial Si-O distances are 1.8087Å and 1.7572Å, respectively. Data are from Ref. 22.

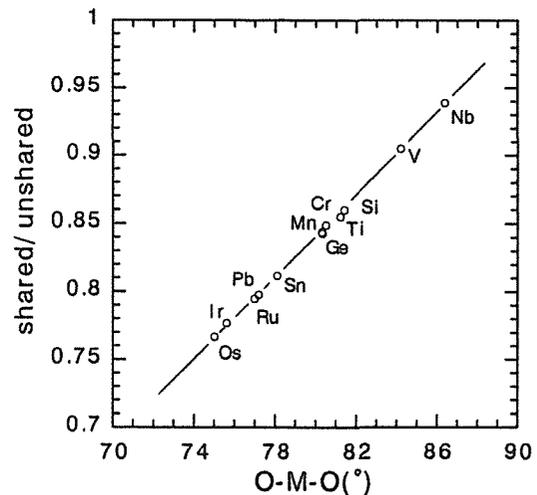


Fig.2.2.2. Ratio of the shared edge and the unshared edge plotted against the O-M-O angle. Data are from Ref. 1, 2 and 3.

Fig. 2.2.3. および Fig. 2.2.4. は、それぞれ $\text{SiO}_2^{(5)}$, $\text{RuO}_2^{(6)}$, および $\text{TiO}_2^{(6)}$, $\text{SnO}_2^{(7)}$ に圧力をかけた際のO-M-O角の変化を示す。 SiO_2 では、15GPaまで加圧し結合距離や格子定数が縮んでも、O-Si-O角はほとんど変化しない。 TiO_2 や SnO_2 では加圧によりO-Ti-O角やO-Sn-O角が小さくなる。共有結合性の強いものではO-M-O角に自由度がなく、イオン結合性の強いものではO-M-O角を変化しうるのであろう。

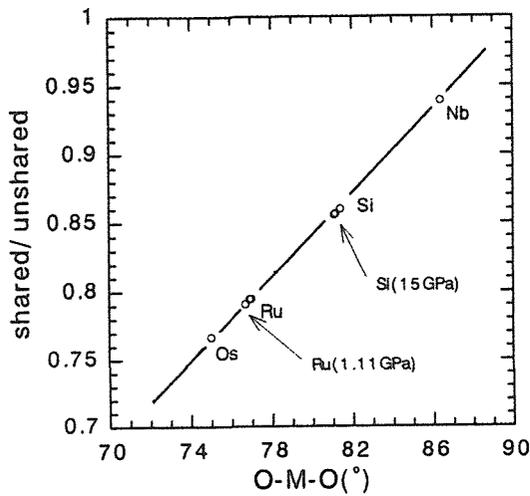


Fig.2.2.3. Variation of the O-M-O angle of SiO₂ and RuO₂ at high pressure. Data are from Ref. 5 and 6

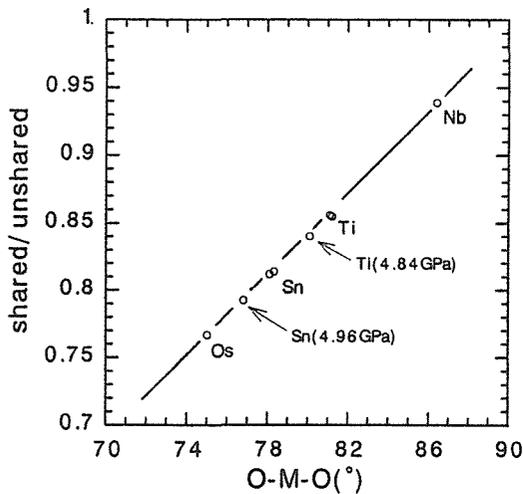


Fig.2.2.4. Variation of the O-M-O angle of TiO₂ and SnO₂ at high pressure. Data are from Ref. 6 and 7.

. Fig. 2. 2. 5. はルチル型酸化物におけるO-M-O角と陽イオンの有効半径⁽⁸⁾との関係を示す。全体としてみると両者の間に特別な相関性は認められない、けれども、周期表を考慮に入れると、4種類の傾向が存在する。Os, Ir, Ru を結ぶ線の延長上にTi やV が並ぶが、それらは同じ傾向を示すと考えるべきではないだろう。なぜなら別のプロット、たとえばO-M-O角に対しapical/equatorialの距離比をプロットすると、Fig. 2. 2. 6. のように構成原子は同じまま、同じく4種類の傾向の存在が認められるが、Os, Ir, Ru を結ぶ線の延長上にTi, V はプロットされない。

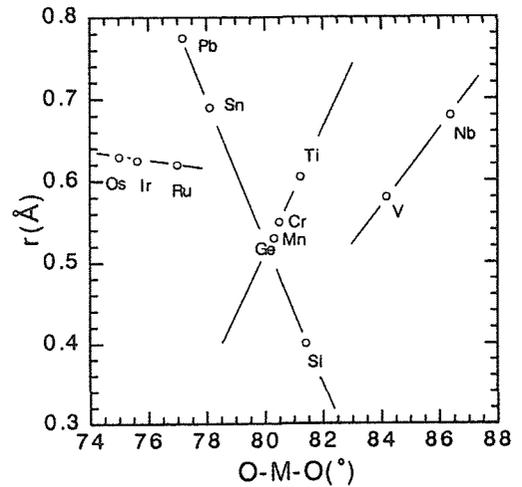


Fig.2.2.5. Effective ionic radii plotted against the O-M-O angle.

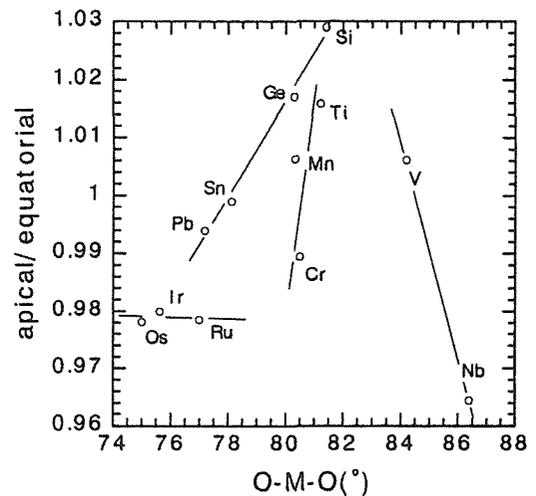


Fig.2.2.6. Ratio of the apical M-O distance and the equatorial M-O distance plotted against the O-M-O angle.

これらの図は、ルチル型酸化物が周期表の科学を考えると貴重な舞台であることを示している。固体や中間化合物を形成する複数の陽イオンからなるルチル型酸化物においては、O-M-O角を記述することは、構造に関する情報を土台として仕事を進めるための基礎的な仕事といえるだろう。

2.1.3. Znの有効イオン半径と電気陰性度

イオン半径は古典的な考えである。便利ではあってもイオンの性質を厳密には表現しえないとされている。しかし定義は、議論の性質に応じて適度な綿密さを備

ってもイオンの性質を厳密には表現しえないとされている。しかし定義は、議論の性質に応じて適度な綿密さを備えているときに、その議論のために役に立つ。ある種のイオンでは、結晶場の変化とともに、容易に種々の電子状態（たとえば高スピン状態、低スピン状態あるいは d10 状態、d-s 混成状態、d-p 混成状態など）をとる。従って、そのようなイオンでは、温度、圧力、化学組成などの変化により、種々のイオン半径がとられる。

6 配位席を占める Zn の標準的な有効イオン半径は 0.75Å である。先の報告書（第 9 2 号）においては、CaZnSi₂O₆, CaZnGe₂O₆, ZnTiO₃, Zn₂P₄O₁₂ (高圧相および低圧相), ZnCO₃, ZnWO₄ などにおいて、6 配位席を占める Zn の有効イオン半径が 0.75Å であることを示した。類似のものは (Mg, Zn) ₂SiO₄ オリビンや ZnGeO₃ イルメナイトにおいても認められる。6 配位席を占める Zn にはほかに若干大きな 0.755Å タイプ⁽⁹⁾ や 0.77Å タイプ⁽¹⁰⁾ などもある。それらの電気陰性度はポーリングの尺度でそれぞれ 1.6, 1.7, 1.0 である。

2.1.3.1 異常に大きな有効半径をもつ Zn

Zn は異常に大きな有効半径をとることがある。それは格子定数や席選択率（報告書・第 6 1 号）から判定されるが、酸素イオンの配位の仕方は異様であり、6 配位席を占めるとするには異論もある。異常に大きな Zn は、ZnSiO₃⁽¹¹⁾ (Fig. 2.3.1.)、ZnMoO₄⁽¹²⁾ (Fig. 2.3.2.)、Zn(ReO₄)₂⁽¹³⁾ (Fig. 2.3.3.)、MnZnGeO₄⁽¹⁴⁾ (Fig. 2.3.4.) などにおいて認められる。

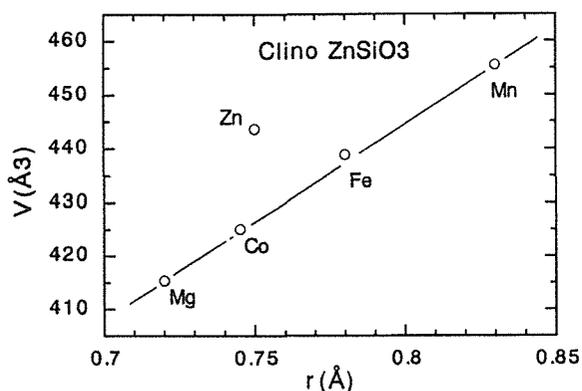


Fig.2.3.1. Variation of cell volume with M cation radius for the clinopyroxenes MSiO₃. Data are from Syono et al.(1971).

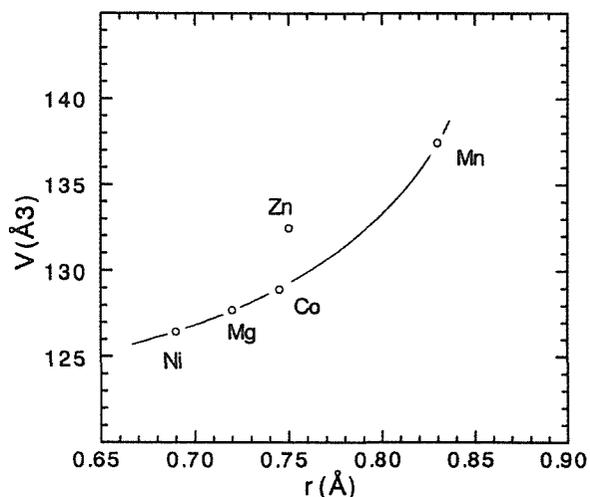


Fig.2.3.2. Variation of cell volume with M cation radius for the high-pressure molybdates MMoO₄. Data are from Young and Schwartz(1963).

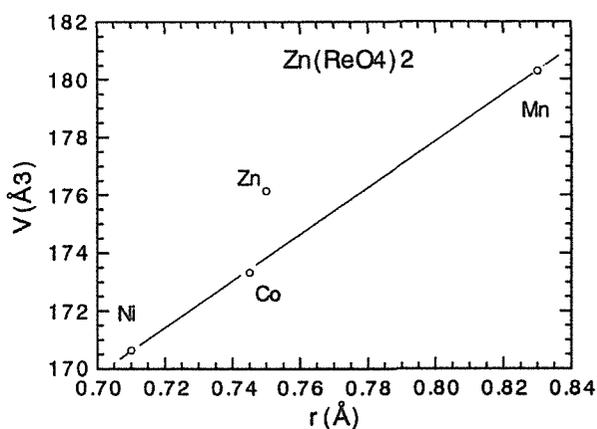


Fig.2.3.3. Variation of cell volume with M cation radius for the anhydrous perrhenates M(ReO₄)₂. Data are from Butz et al.(1998).

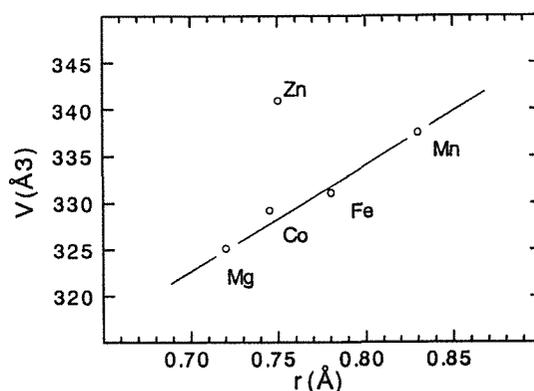


Fig.2.3.4. Variation of cell volume with M cation radius for the mixed metal-manganese orthogermanate (Mn,M)₂GeO₄. Data are from Lumpkin and Ribbe(1983).

5 配位席を占める Zn においても、異常に大きな有効半径を示す例が認められる。(5 配位席を占める有効イオン半径が未知なものもあるため) 4 配位席を占める陽イオンの有効半径⁽⁸⁾と、YFeO4 型構造の InGaMO4 および InAlMO4 の格子容⁽¹⁵⁾ との関係を示す Fig. 2. 3. 5. および Fig. 2. 3. 6. に示す。InGaZnO4 においては、Zn は標準的な有効イオン半径を示すが、InAlZnO4 においては異常な大きさを示す。

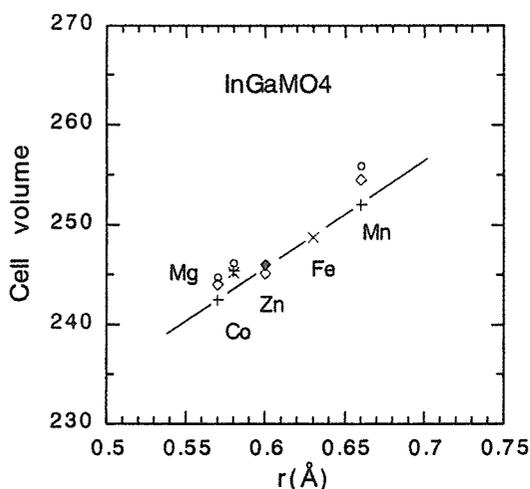


Fig.2.3.5. Variation of cell volume with M cation radius for the InGaMO4. Data are from Kimizuka et al.(1990).

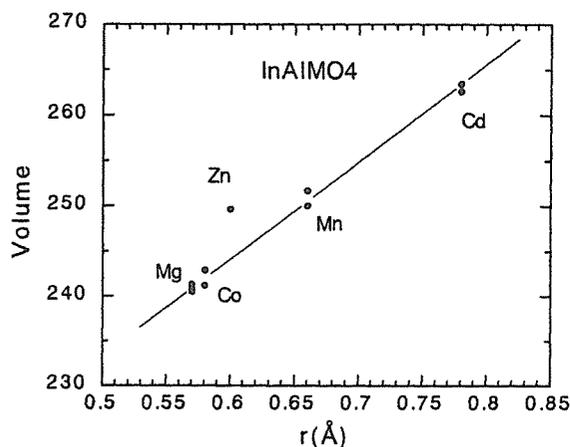


Fig.2.3.6. Variation of cell volume with M cation radius for the InAlMO4. Data are from Kimizuka et al.(1990).

YFeO4 型構造では軽原子 (Al) を含有する場合に異常が認められたが、スピネル型構造をとる場合には逆の現象が認められる。M(Ga, In)2O6 スピ

ネルの格子容の化学組成依存性を Fig. 2. 3. 7. に示す。Mg(Ga, In)2O4⁽¹⁶⁾ においては異常は認められない。他方 Zn(Ga, In)2O4⁽¹⁷⁾ においては固溶領域が狭い (図中のスピネルは 6GPa、1500° C において ZnGaInO4 組成の出発物質から合成された) ばかりでなく、1 気圧で合成したものからの外挿値に比べ高压合成したスピネルの格子容は異常に大きい。ただし、大きな原因は不明で、Zn が大きく振舞っていることが原因とは限らない。

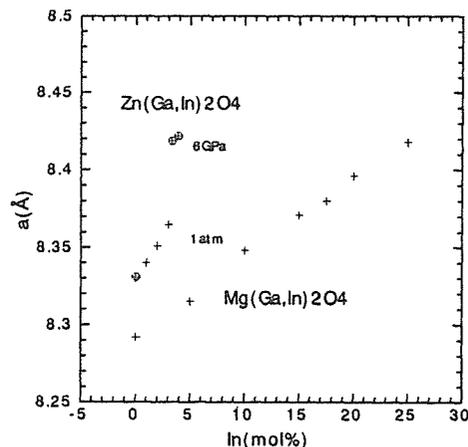


Fig.2.3.7. Variation of a(Å) dimension plotted against the chemical composition for Mg(Ga,In)2O4 and Zn(Ga,In)2O4 spinels. Data for Mg(Ga,In)2O4 are from Moriga et al.(1999). Data for Zn(Ga,In)2O4 at 1 atm and 6GPa are from Kimizuka et al.(1990) and Ohashi et al.(in prep.), respectively.

異常に大きな Zn が 6 配位席を占める場合の電気陰性度は、わずかな固溶量からの外挿値のため精度は低い、標準的な大きさの Zn と同様の値 (1.6)⁽¹⁸⁾ が Ca(Mg, Zn)Si2O6 系において求められている。

2. 1. 3. 2 小さく振舞う Zn

このところもっとも広く引用されるイオン半径は Shannon と Prewitt の作成した表からのものである。彼らは 1960 年代後半から 1970 年代前半にかけて、短い期間に何度も表を書き換えている。5 配位の Mg とか 8 配位の Co(2+) のように、新しいデータが加わって、配位数依存性について充実してきてはいる。けれども新しいデータが加わっての変更が、必ずしも改良につながっていない場合がある⁽¹⁹⁾。ある種のイオン、例えば 6 配位席を占める Mg のイオン半径は 0.72Å と一定である。

しかし Zn のイオン半径は $0.745\text{\AA}^{(20)}$, $0.750\text{\AA}^{(21)}$, $0.740\text{\AA}^{(14)}$ と頻繁に数値が変わっている。

化合物によっては、軌道収縮によって Zn-O 距離が通常の値よりも短くなる場合がある。そのようなデータが付け加えられることによって、標準値 0.75\AA よりも短い側に変動したものと考えられる。以下に、小さく振舞う Zn の例を紹介する。

Fig. 2.3.8 はイオン半径に対してプロットした KM(PO₃)₃ の格子容である。Ca, Mn, Co, Mg シリーズと Cd, Zn シリーズとの 2 系列が認められる。Cd, Zn 置換体においては、見かけ上有効イオン半径が収縮している。同様のことは Fig. 2.3.9 に示すように AgM(PO₃)₃ においても認められる。

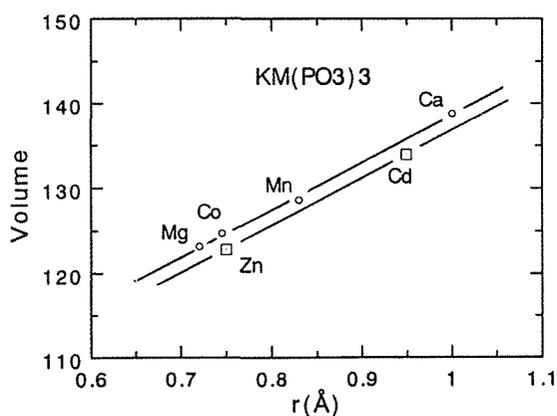


Fig.2.3.8. Variation of cell volume with M cation radius for the KM(PO₃)₃.

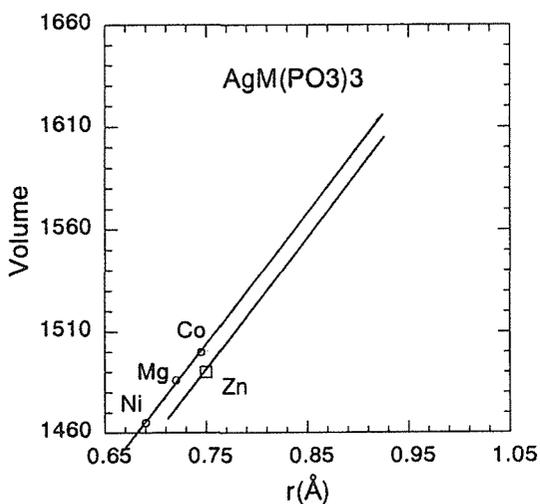


Fig.2.3.9. Variation of cell volume with M cation radius for the AgM(PO₃)₃. Data are from Averbuch-Pouchot and Durif(1983).

Shannon と Prewitt はおもに酸化物・フッ化物における有効イオン半径を検討したが、Zn における見かけ上の収縮はフッ化物においても認められる。Fig. 2.3.10. はイオン半径に対してプロットした NaM₂Zr₂F₁₁ における平均 M-F 距離である。Zn 置換体においては Zn-F 距離が軌道収縮により短くなっている。Fig. 2.3.11. はイオン半径に対してプロットしたルチル型化合物 MF₂ の格子容である。ZnF₂ の格子容はイオン半径から予想されるものよりも小さい。Zn の軌道収縮を反映してのことであろう。

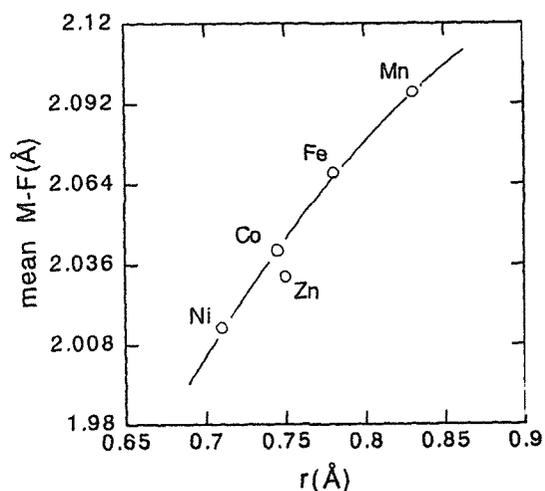


Fig.2.3.10. Variation of mean M-F distance with M cation radius for the NaM₂Zr₂F₁₁. Data are from Kettani et al.(1995).

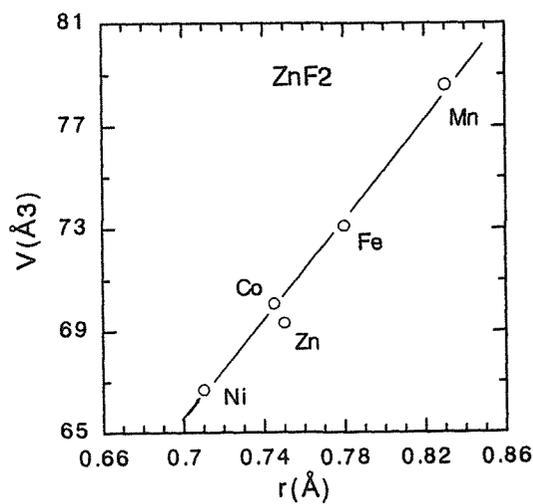


Fig.2.3.11. Variation of cell volume with M cation radius for the MF₂. Data are from O'Toole and Streltsov (2001).

文献

- (1) A.A.Bolzan, C.Fong, B.J.Kennedy and C.J.Howard, *Acta Cryst.*, B53, 373(1997).
- (2) T.Yamanaka, R.Kurashima and J.Mimaki, *Z.Krist.*, 215, 424(2000)
- (3) C.E.Boman, *Acta Chem. Scan.*, 24, 123(1970).
- (4) 無機材質研究所研究報告書第 118 号 53 頁 (2001)。
- (5) N.L.Ross, J.F.Shu, R.M.Hazen and T.Gasparik, *Am.Min.*, 75, 739(1990).
- (6) R.M.Hazen and L.W.Finger, *J.Phys.Chem.Solids*, 42, 143(1981).
- (7) J.Haines and J.M.Leger, *Phys.Rev.*, B55, 11144(1997).
- (8) R.D.Shannon, *Acta Cryst.*, A32,751(1976)
- (9) H.Ohashi, T.Osawa, A.Sato and K.Tsukimura, *J.Min.Pet.Econ.Geol.*, 91, 21(1996)
- (10) H.Ohashi, T.Osawa and A.Sato, in preparation.
- (11) Y.Syono, S.Akimoto and Y.Matsui, *J.Sol.St.Chem.*, 3, 369 (1971)
- (12) A.P.Yang and C.M.Schwartz, *Science*, 141, 348(1963)
- (13) A.Butz, G.Miehe, H.Paulus, P.Strauss and H.Fuess, *J.Sol.St.Chem.*, 138, 232(1998)
- (14) G.R.Lumplin and P.H.Ribbe, *Am. Min.*, 68, 164(1983)
- (15) N.Kimizuka, E.Takayama-Muromachi and K.Shiratori, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.13, Chapter 90, 283(1990)
- (16) T.Moriga, T.Sakamoto, Y.Sato, A.H.K.Haris, R.Suenari and I.Nakabayashi, *J.Sol.St.Chem.*, 142, 206(1999)
- (17) H.Ohashi, T.Osawa and A.Sato, in preparation.
- (18) H.Ohashi, J.Yoshimoto and A.Sato, in preparation.
- (19) 松井義人 (1979) . 岩波講座：地球科学 4、岩波書店 12p
- (20) R.D.Shannon and C.T.Prewitt, *Acta Cryst.*, B25, 925(1969)
- (21) R.D.Shannon and C.T.Prewitt, *Acta Cryst.*, B26, 1046 (1970)
- (22) R.J.Hill, M.D.Newton and G.V.Gibbs, *J.Sol.St.Chem.*, 47, 185(1983)

2.2 KINETIC STUDY OF NANO-CRYSTALLIZATION IN AMORPHOUS OXIDES

Introduction

Oxide ceramics are one of the promising materials for advanced technologies. They can be fabricated by sintering nano-crystalline powders prepared by thermal treatment of amorphous oxides. There are two main reasons for studying kinetics of this crystallization process. One reason is the practical importance of the ability to predict kinetic behavior. A good knowledge of crystal growth kinetics is extremely important in order to prepare ceramic material with defined properties. Another reason is related to an understanding of underlying mechanism corresponding to the kinetic process. In the first case we can find a suitable mathematical description for most crystallization processes and, therefore, we may be able to optimize the crystallization in order to obtain final material with well defined properties. In the second case, however, things are more complicated and the exploration the crystallization mechanism is an uneasy task where a careful study including several complementary experimental techniques and morphological observation is needed.

During the last 8 years the kinetics of the crystallization process in amorphous oxides has been studied extensively in our laboratory by DSC, especially for ZrO₂ [1,2], ZrO₂-Y₂O₃ system [3], RuO₂ [2,4], and TiO₂-RuO₂ system [5]. The aim of this paper is to analyze the limits of applicability of the Johnson-Mehl-Avrami model for the description a complex crystallization process in amorphous zirconia under non-isothermal conditions.

Theoretical part

The crystallization rate of amorphous material can be expressed as a differential change of the fractional conversion α ($0 \leq \alpha \leq 1$) with time ($d\alpha/dt$). A general rate is then written in differential form as:

$$(d\alpha/dt) = K(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

By integrating Eq.(1), the following equation is obtained:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t K(T) dt \quad (2)$$

where $K(T)$ is a temperature dependent rate constant and $f(\alpha)$ is an algebraic expression of the kinetic model.

The crystallization kinetics of amorphous material is usually described in the form of nucleation-growth kinetic model (JMA) that have been formulated by Johnson and Mehl [6] and Avrami [7] (see Table 1). It should be noted that the JMA model is valid in isothermal conditions for homogeneous nucleation or heterogeneous nucleation at randomly dispersed second-phase particles. The growth rate of the new phase should be controlled only by temperature, being independent of time [8], and anisotropy of the growing crystals should be low [9]. It has been shown that the validity of the JMA model can be extended in non-isothermal conditions if the entire nucleation process takes place during the early stages of the crystallization and becomes negligible afterward [8,10]. The crystallization rate is then defined by temperature only and does not depend on the previous thermal history. The situation is even more complicated in crystallization processes where the crystallites are spatially constrained, they exhibit irregular shapes, polydispersity, preferred orientations, etc. [2] Under such circumstances, it is reasonable to expect some deviations from the JMA model. This idea led to formulation of empirical kinetic model containing the smallest possible number of kinetic exponents, so that there is yet some flexibility sufficient to describe real data as closely as possible. It can be shown that these requirements are fulfilled in the case of two-parameter Autocatalytic model (AC) [11-13] (see Table 1).

Table 1 The kinetic models

Model	$f(\alpha)$
Nucleation-growth (JMA)	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$
Autocatalytic (AC)	$\alpha^M (1-\alpha)^N$

It is well known that the kinetic parameters of $K(T)$ and $f(\alpha)$ function are mutually correlated. Therefore, it seems to be hardly possible to determine the kinetic model and all kinetic parameters by non-linear regression analysis of experimental data. For this reason it is

The shape and symmetry of the kinetic curve defined by Eq.(1) strongly depends on experimental conditions. However, the function $f(\alpha)$ should be invariant in this respect. It can easily be separated from $K(T)$ function. In isothermal conditions the function $f(\alpha)$ is proportional to the crystallization rate ($d\alpha/dt$):

$$f(\alpha) \propto (d\alpha/dt) \quad (3)$$

In non-isothermal conditions the temperature dependence of the rate constant should be assumed. It is frequently written in a simple Arrhenius form: $K(T) = A_a \exp(-E_a/RT)$, where A_a is the preexponential factor and E_a is the apparent activation energy. Thus, in non-isothermal conditions the function $f(\alpha)$ is proportional to the crystallization rate and the Arrhenius exponential term:

$$f(\alpha) \propto (d\alpha/dt) \cdot \exp(E_a/RT) \quad (4)$$

The shape of the $f(\alpha)$ function is very useful, though it does not provide an unambiguous determination of kinetic model [14]. This can be done in combination with another function defined as $f(\alpha) \cdot g(\alpha)$ and obtained by combining Eqs.(1) and (2). In isothermal conditions such function can be written as:

$$f(\alpha) \cdot g(\alpha) \propto (d\alpha/dt) \cdot t \quad (5)$$

In non-isothermal conditions, assuming Arrhenius rate constant the temperature integral in Eq.(2) is proportional to $\approx K(T) \cdot T^2$, therefore, the function $f(\alpha) \cdot g(\alpha)$ can be written as follows [15,16]:

$$f(\alpha) \cdot g(\alpha) \propto (d\alpha/dt) \cdot T^2 \quad (6)$$

The maxima of the $f(\alpha)$ and $f(\alpha) \cdot g(\alpha)$ function are characteristic features that can be used for the kinetic model determination. This is shown in Fig.1 where the typical maxima for the JMA and AC model are given. This type of plot is called here *the kinetic diagram*. It is evident that the maximum of the $f(\alpha) \cdot g(\alpha)$ function for the JMA model is constant being equal to 0.632 while the maximum of the $f(\alpha)$ function depends on the value of kinetic exponent m being equal to $1 - \exp(m^{-1} - 1)$ as shown by the solid line. The maxima for the AC model strongly depend on the kinetic exponents M and N as shown by broken lines. The whole area of the kinetic diagram can be covered by the suitable combination of M and N parameters provided that the maximum of the

$f(\alpha)$ is lower than for the $f(\alpha) \cdot g(\alpha)$ function. This condition can be considered to be a theoretical limit for any kinetic model (dash-dot line in Fig.1).

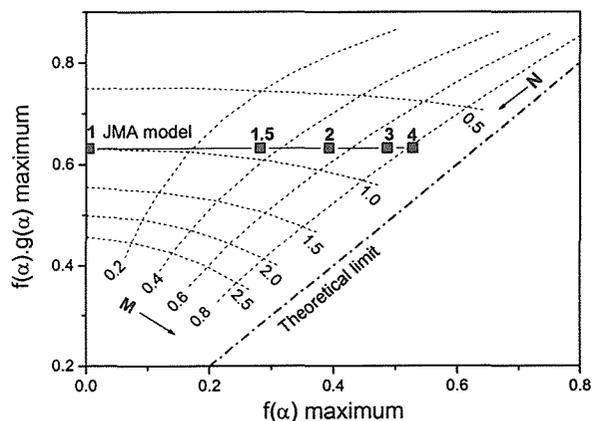


Fig.1 The kinetic diagram showing the differences between the kinetic models. The broken lines correspond to the different values of kinetic exponents of the AC model. Points connected by the solid line represent the JMA model. The kinetic exponents M , N and m are indicated by numbers.

The method of kinetic analysis outlined above has a general validity and it can be used for any type of kinetic data and for most of the $f(\alpha)$ functions. The kinetic diagram is especially effective in the case of a systems that exhibit a complex behavior. Such behavior is observed for example in the case of the crystallization kinetics in amorphous oxides [1-5]. In the following sections we will show the applicability of this method to the crystallization of amorphous and partially crystalline zirconia.

Experimental part

An amorphous zirconia was prepared by precipitating a 0.1M stirred aqueous solution of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ with a 1M solution of ammonia added slowly at room temperature. The precipitated hydrated zirconia was washed, filtered and vacuum dried at R.T.

This partially dried amorphous powder (residual water content 13.7 %) was used to DSC measurements of crystallization kinetics in a dry nitrogen flow. Non-isothermal DSC curves were obtained in the range of 30-500°C at heating rates 2, 5, 10, 15 and 20 $K \cdot min^{-1}$. The crystallization rate at a given temperature ($d\alpha/dt$)_i is proportional to the heat flow measured at the same temperature ϕ_i , normalized per sample mass:

$$(d\alpha/dt)_i = \phi_i / \Delta H_c \quad (7)$$

where ΔH_c corresponds to the enthalpy change associated with the crystallization process. It was found to be $175 \pm 5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ for as-prepared ZrO_2 . The fractional conversion α can be easily obtained by partial integration of DSC crystallization peak:

$$\alpha_i = \frac{1}{\Delta H_c} \int_{T_0}^{T_i} \phi \cdot dT \quad (8)$$

Crystalline phase identification was performed by using X-ray diffraction (XRD). The morphology of amorphous and partially crystallized samples was examined by SEM and HRTEM.

Results and discussion

Fig.2 shows the DSC curves for as-prepared amorphous sample (A) and partially crystallized samples (B-G) of amorphous zirconia powder obtained under non-isothermal conditions (heating rate: $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Partially crystallized samples were prepared by annealing of as-prepared zirconia powder at different temperatures for 1 hour (see Table 2). There is a distinct shift of the crystallization peak to lower temperatures with increasing crystallinity of the sample. This is probably due to the fact that the nucleation process is suppressed in partially crystalline samples and thus the zirconia nanocrystals grow from preexisting nuclei [1].

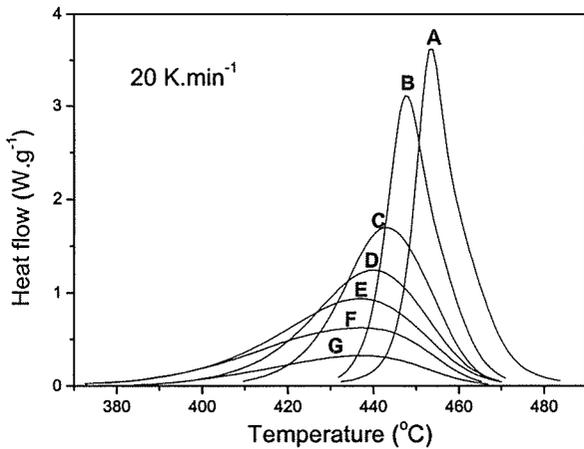


Fig.2 DSC curves of amorphous sample (A) and partially crystallized ZrO_2 samples (B-G). The thermal treatment is shown in Table 2.

Another feature of DSC data shown in Fig.2 is a substantial change of the crystallization peak symmetry that affects considerably both the $f(\alpha)$ and $f(\alpha)\cdot g(\alpha)$ function.

Table 2 Partially crystallized zirconia samples prepared by annealing at T_{iso} for 1h

Sample	T_{iso} (°C)	Partial crystallinity
A	-	-
B	340	8 %
C	360	19 %
D	365	22 %
E	367	25 %
F	370	42 %
G	375	66 %

These functions calculated using Eqs.(4) and (6) are shown in Fig.3. The apparent activation energy was found to be $264 \pm 11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for sample A, and $234 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for sample F [1].

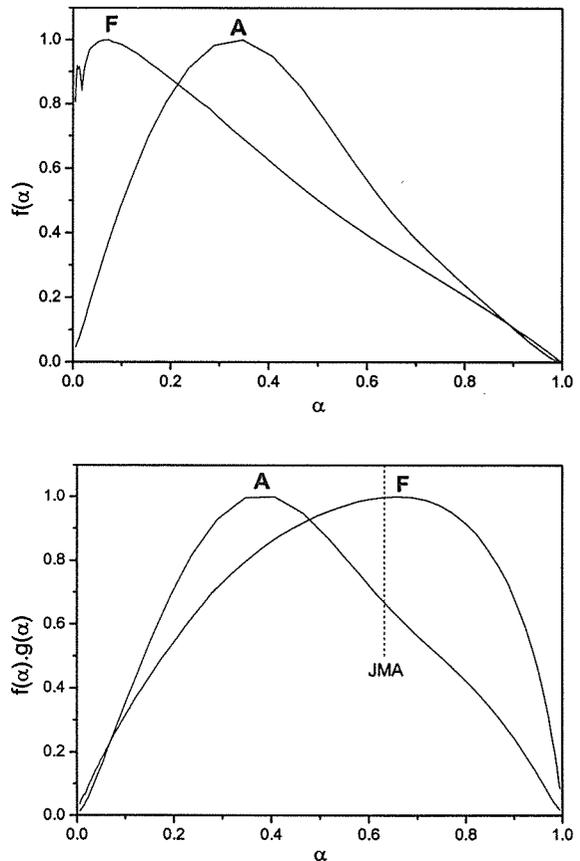


Fig.3 The $f(\alpha)$ and $f(\alpha)\cdot g(\alpha)$ plots corresponding to amorphous zirconia sample (A) and partially crystallized sample (F).

It is evident that the maximum of the $f(\alpha)\cdot g(\alpha)$ function for sample A is shifted to considerably lower values of α than predicted for JMA model

(i.e. $\alpha < 0.632$). Nevertheless, there is a shoulder that appears close to this value. This rather complicated shape of the $f(\alpha)g(\alpha)$ function for the sample A could be explained assuming that there is non-negligible nucleation during the crystal growth for $\alpha < 0.5$. At higher conversion, however, zirconia crystals are growing from a practically constant number of nuclei. In contrast, the behavior of partially crystallized sample is quite different. The maximum position of the $f(\alpha)g(\alpha)$ function well corresponds to the prediction of for the JMA model. Almost linearly shaped $f(\alpha)$ function suggests that the kinetic exponent should be close to $m = 1$.

A complex crystallization behavior of the sample A and all partially crystallized zirconia samples B-G can be visualised in the kinetic diagram shown in Fig.4.

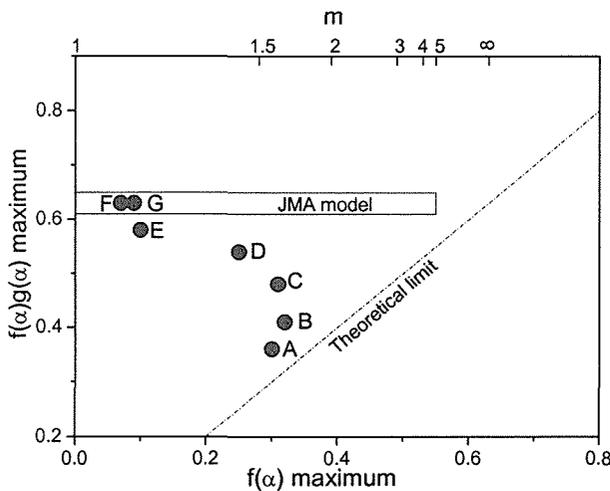


Fig.4 The kinetic diagram for the crystallization of amorphous and partially crystalline zirconia (see Table 2).

The basic part of the diagram is redrawn from Fig.1. The area confined by by solid lines corresponds to the JMA model. It is assumed that the typical experimental inaccuracy in maxima of the $f(\alpha)$ and $f(\alpha)g(\alpha)$ function is ± 0.02 . The total area of the diagram corresponds to the AC model. Therefore, the autocatalytic model is a plausible mathematical description of all kinetic models discussed.

It is evident that the amorphous sample A exhibits fast self-accelerated crystallization and, therefore, the corresponding point in the kinetic diagram is located near the theoretical limit. This self-acceleration process gradually slows down in partially crystalline samples ($\leq 25\%$) as the system approaches the region where the JMA model can

be applied ($\geq 42\%$). The kinetic exponent m is close to 1, which well corresponds to nearly linear dependence of the $f(\alpha)$ function. This value of m is expected in the case of the growth of very small particles dispersed in amorphous matrix.

The HRTEM observations revealed that a great number of randomly distributed tetragonal zirconia nanocrystals (approx. 13 nm in size) are formed after heat treatment of as prepared powder [1]. Similar crystal size was estimated from the corrected halfwidth of (011) XRD peak (15 ± 5 nm). The Rietveld analysis of XRD data confirmed [17] that the structure of crystalline phase is very similar to high temperature of tetragonal ZrO_2 [18].

It is obvious that the non-isothermal crystallization in amorphous amorphous zirconia and partially crystalline samples ($< 42\%$) reveals a complex behavior that cannot be interpreted in terms of the JMA nucleation-growth model. As anticipated above the JMA model is valid under non-isothermal conditions only when the nucleation process takes places during the early stages of transformation, and it becomes negligible during the crystal growth. This seems to be consistent with the fact that the crystallization process in partially crystallized sample F well corresponds to the JMA model. In this case one can expect that the nucleation process is over and the crystals are growing from a practically constant number of nuclei as has been anticipated above. The difference of $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ between the value of E_a for amorphous and partially crystalline sample is probably associated with the fact that the nucleation process is no longer operative for a partially crystallized sample.

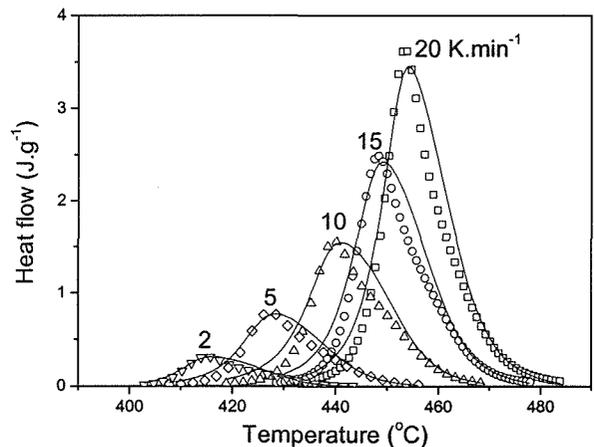


Fig.5 Experimental DSC data (points) and calculated curves (solid lines) for the AC model.

As we have pointed above, the complex crystallization process in amorphous zirconia (sample A) can be described well by the AC model. This is shown in Fig. 5 where the non-isothermal DSC data for amorphous sample are compared with theoretical prediction. The curves in Fig. 5 were calculated by using Eqs.(1) and (7) for kinetic parameters: $M = 0.58 \pm 0.08$, $N = 1.35 \pm 0.05$, $E_a = 264 \pm 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\ln(A/s^{-1}) = 41.8 \pm 0.1$ and $\Delta H_c = 157 \pm 3 \text{ J.g}^{-1}$. The same kinetic model is applicable for partially crystallized samples too. The kinetic exponents corresponding to the best fit of experimental data are summarized in Table 3.

Table 3 The kinetic exponents for the AC model calculated for amorphous sample (A) and partially crystallized zirconia samples (B-G).

Sample	M	N
A	0.58 ± 0.08	1.36 ± 0.05
B	0.58 ± 0.06	1.23 ± 0.05
C	0.48 ± 0.06	1.15 ± 0.02
D	0.39 ± 0.06	1.15 ± 0.02
E	0.10 ± 0.10	1.10 ± 0.10
F	0.09 ± 0.04	1.14 ± 0.04
G	0.10 ± 0.08	1.00 ± 0.10

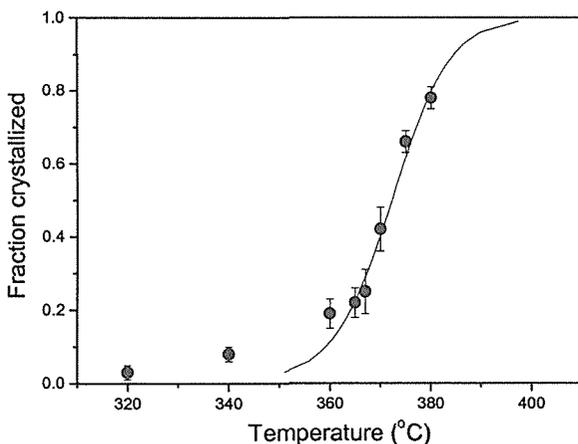


Fig.6 Temperature dependence of the fraction crystallized for amorphous ZrO_2 annealed isothermally for 1 hour. Points coorespond to experimental data and solid line were calculated by Eq.(9).

The AC kinetic model can also be used to predict the crystallization kinetics under isothermal isochronal conditions. This is shown in Fig.6 where the experimental data and calculated α -T plots are compared.

Direct isothermal measurement of crystallization kinetics of the sample A is practically impossible as the exothermic crystallization effect is overlapped with endothermic effect corresponding to the release of residual water retained in amorphous powder. Therefore, the experimental data were obtained by annealing of sample A in a DSC cell at various temperatures for 1 hour. These samples were subsequently quenched to room temperature and measured at heating rate 10 K.min^{-1} . The fraction crystallized during isothermal treatment was estimated from the following equation: $\alpha = (\Delta H_c - \Delta H_i)/\Delta H_c$, where ΔH_i is the crystallization enthalpy measured after annealing. The theoretical curve was calculated by using following equation that can be obtained by integration of Eq.(1) for the AC model:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha^M (1-\alpha)^N} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (9)$$

It is seen that the AC model provides a reasonably good prediction for $\alpha \geq 0.2$, but apparently fails for lower fractions crystallized. This seems to be consistent with a complex character of crystallization process in amorphous zirconia.

Conclusions

A method of kinetic analysis of crystallization processes in amorphous oxides is proposed. This method is based on the $f(\alpha)$ and $f(\alpha)g(\alpha)$ plots that can easily be obtained by a simple transformation of experimental data. Their maxima characterize unambiguously the crystallization process and are used in the kinetic diagram. This diagram helps to visualize the complexity of the crystallization process and provides a useful tool for the determination of the most suitable kinetic model.

It seems that the nucleation and crystal growth processes are overlapped at the beginning of crystallization of amorphous ZrO_2 . As a consequence, the JMA nucleation-growth model cannot be used under non-isothermal conditions. On the other hand, it is shown that the two-parameter AC model provides a reasonably good prediction both in non-isothermal and isothermal conditions.

In the case of a partially crystallized ZrO_2 sample (crystallinity $\geq 42\%$) the Johnson-Mehl-Avrami model can be applied for the kinetic exponent $m \cong 1$ that probably corresponds to the crystal growth of very small particles (nanocrystals) dispersed in amorphous matrix. Such nano-crystalline tetragonal zirconia phase has been

confirmed by HRTEM (≈ 13 nm) and XRD (≈ 5 nm).

Acknowledgment

This work was supported by the Cross-over Research Project of Nuclear Energy; promoted by The Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

References

- [1] J. Málek, T. Mitsuhashi, J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, *J. Mater. Res.* **14**, 1834 (1999).
- [2] J. Málek, T. Mitsuhashi, J.M. Criado, *J. Mater. Res.* **16**, 1862 (2001).
- [3] J. Málek, S. Matsuda, A. Watanabe, T. Ikegami, T. Mitsuhashi, *Thermochim. Acta* **267**, 181 (1995).
- [4] J. Málek, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, *Thermochim. Acta* **282-283**, 131 (1996).
- [5] J. Málek, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, *J. Therm. Anal. Cal.* **60**, 699 (2000).
- [6] W. A. Johnson, R.F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Miner. Eng.* **135**, 419 (1939).
- [7] M. Avrami, *J. Phys. Chem.* **8**, 212 (1940).
- [8] D. W. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids* **30**, 301 (1979).
- [9] M.P. Shepilov, D.S. Baik, *J. Non-Cryst. Solids* **171**, 141 (1994).
- [10] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 639 (1984).
- [11] J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta* **3**, 1 (1971).
- [12] M.E. Brown, *Thermochim. Acta* **300**, 93 (1977).
- [13] W.L. Ng, *Aust. J. Chem.* **28**, 1169 (1975).
- [14] J. Málek, *Thermochim. Acta* **138**, 337 (1989).
- [15] J. Málek, *Thermochim. Acta* **200**, 257 (1992).
- [16] J. Málek, *Thermochim. Acta* **355**, 239 (2000).
- [17] J. Málek, L. Beneš, T. Mitsuhashi, *Powder Diff.* **12**, 96 (1997).
- [18] G. Teufer, *Acta Crystallogr.* **15**, 1187 (1962).

Jiří Málek
Department of Physical Chemistry
University of Pardubice
Czech Republic

チェコ

2.3. USE OF EMANATION THERMAL ANALYSIS IN THE MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION OF ENVIRONMENTAL OXIDE MATERIALS

Abstract

The use of emanation thermal analysis in the microstructure characterisation of environmental oxide materials and their precursors is reviewed. Mathematical modelling and evaluation of the ETA results characterising thermal behaviour of porous titania films is presented.

Introduction

Emanation Thermal Analysis (ETA) [1-3] is based on the measurements of the release of inert (radioactive) gases from previously labelled solid sample during heating under controlled conditions. The release of inert gases makes it possible to monitor changes in surface area, morphology and crystal structure of solid samples under „*in situ*“ conditions of their heat treatment. The inert gas atoms are serving in the ETA as the nanostructure probe of the materials. The processes of the interaction of solids with gases, liquids or other solid components were investigated by ETA in numerous systems[1]. The high sensitivity of the ETA towards order–disorder structure transitions, sintering, corrosion of solid surfaces, processes of radiation damage and its annealing , alteration and degradation of materials surfaces,etc. has been demonstrated in[1,2]. The ETA results were complementary to the results of DTA,TG, XRD, surface area, porosity ,optical and electron microscopy characteristics of the samples.

Principles of emanation thermal analysis application

In our investigations[4] the emanation thermal analysis (ETA) involved measurements of radon release rate from oxide materials. As the solids we investigated did not naturally contain radon, it was necessary to label the samples. The samples were labeled by adsorption of ^{228}Th and ^{224}Ra from the acetone solution containing traces of ^{228}Th and ^{224}Ra nitrates. The specific activity after sample labeling was 10^5 Bq/g. Atoms of ^{220}Rn were formed by the spontaneous α - decay of ^{228}Th and ^{224}Ra . The ^{224}Ra and ^{220}Rn atoms were incorporated into the samples due to the recoil energy (85 keV/atom), which the atoms gain by the α -decay. The maximum depth of ^{220}Rn penetration into titania and ruthenia based materials was 80 nm as calculated using TRIM code [5].Thorium ^{228}Th (half-life 1.9 years) represents a quasi-permanent source of radon ^{220}Rn (half-life 55 seconds). The release of radon atoms from the

samples was measured continuously under "*in-situ*" conditions of the sample treatment [1].

The ETA measurements were performed on samples during heating in a selected gas medium(argon, air, hydrogen containing argon) and at a selected heating rate (e.g. 6K/min). The ETA equipment was developed at Nuclear Research Institute Rez,plc (CZ) in cooperation with Netzsch Ltd., Selb (Germany). During ETA measurements the labeled samples (amount 0.1 g)were situated in a corundum crucible being overflowed by the selected gas (flow-rate 40 ml/min), which carried the radon released from the sample into the measuring chamber of radon radioactivity[1].

Background of materials diagnostics based on ETA

It is supposed that ^{228}Th and ^{224}Ra do not migrate in the solid. If no chemical or physical changes take place in the solid studied under quasi-stationary conditions the total emanating power E_{TOTAL} is composed by three terms, namely E_R , E_P , and E_S . The term E_R of the emanating power due to recoil can be expressed as

$$E_R = K_1 S_1 \quad (1)$$

where K_1 is a temperature-independent constant, that depends on the path of the recoiled gas atoms in the solid, and S_1 is external surface area (involving the surface roughness) of the sample. The path of recoiled atoms of radon is dependent on the "nuclear stopping power" of the sample material (for details see [1] page 29). Expression (1) is valid for isolated grains of the solid that are larger than the path of the recoiled radon atoms. For finely dispersed solids, the constant K_1 depends on the dispersity and morphology of the sample, on the shape and size of the grains.

The term E_P of the emanating power due to the inert gas diffusion in the inter-granular space and open pores can be expressed as

$$E_P = K_2 S_2 \quad (2)$$

where K_2 is a constant that depends on temperature, and S_2 is the internal surface area of the sample.

The term E_S of the emanating power due to the inert gas diffusion in the solid matrix of the sample can be expressed as

$$E_S = K_3 \{ (D/\lambda)^{1/2} \} S_3 \quad (3)$$

where K_3 is a temperature-independent constant, $(D/\lambda)^{1/2} = L_D$ is diffusion length, λ is radon decay constant (0.01272 s^{-1}), D is radon diffusion coefficient, $D = D_0 \exp(-Q/2RT)$, Q is activation energy of radon diffusion in the solid, R is molar gas constant, T is absolute temperature and S_3 is surface area

representing the sum of the cross sections of all diffusion paths, such as dislocations, grain boundaries, etc. The total emanating power E_{TOTAL} measured experimentally can be expressed as a sum of the terms

$$E_{TOTAL}=E_R+E_P+E_S \quad (4)$$

Each of the terms characterises different properties of the surface and subsurface layers of the sample. Radon atoms served as a diffusion structural probe in the microstructure characterisation of dispersed and disordered solids.

Principles of radon use as diffusion structural probe

It was assumed that solids contain various types of defects (structure irregularities), which might serve as channels for radon diffusion. The changes in the radon diffusion mechanism taking place during heating may reflect the microstructure changes of the intermediate products. Taking into account that the diffusion length L_D of radon increases with the temperature it is supposed that the thickness of the near surface layers to be characterized by ETA on heating can vary from the depth of several crystallographic distances (approx. 1 nm) to 100 nm, into which radon atoms were incorporated by recoil.

In the ETA experiments the rate of radon released from solids is measured. It is considered that in the range from room temperature up to $0.2 T_m$ (T_m is melting temperature in absolute scale) the radon release rate is due to the diffusion along subsurface irregularities in the depth of several crystallographic distances called "damage diffusion". Annealing of the surface roughness and subsurface structure irregularities is characterised as the decrease of the radon release rate in the corresponding temperature range. The mechanism of random "single jump" diffusion is considered for radon migration in the temperature range $0.2-0.5 T_m$. The decrease in the radon release rate, E , may indicate such processes as the thermal annealing of the microporosity, collapse of inter-laminar structure and/or sintering. The abrupt decrease of the radon release rate observed on the ETA curves can be described in the modelling by symmetric or asymmetric descending functions [6]. In the temperature range above $0.5 T_m$ the radon diffusion length increased, so that it exceeds the sum of the recoil penetration depths for R_a and R_n .

The function $\Psi(T)$ was suggested [6] for the description of the change of number of defects, which can serve as traps for radon atoms. The number of radon diffusion paths is changing during heating of the sample. In the temperature range approximately up to $0.2 T_m$ the function $\Psi(T)$ describes the change of number of the near surface defects serving as traps for radon atoms. During heating to temperatures exceeding this range the radon atoms escaped from the traps as the result of their annealing and diffused

to the sample surface. The decrease of E observed on the ETA curve characterised the near surface defects annealing process.

In the temperature range $0.2-0.5 T_m$ the $\Psi(T)$ is describing the annealing of surface roughness and/or the collapse of porous structure. It may correspond to the function describing the changes of surface area or opened porosity determined by the B.E.T. method.

In the modelling of the radon migration in the solids the product $D(T) \cdot \Psi(T)$ was used for the description of the annealing of the defects, phase changes or other solid state transitions (see Expression 5). In this case the function $\Psi(T)$ reflects the change of the number of radon diffusion paths during heating. The function $D(T)$ reflects the change of radon diffusion permeability of the average radon transport path. Thus, the product $D(T) \cdot \Psi(T)$ represents the change of radon permeability in all diffusion paths participating in process.

If solid state transitions in bulk of materials take place it is supposed that a series of intermediate metastable structures may be formed, considerably varying in the number of radon migration paths, in their permeability for radon atoms, as well as in the surface area accessible for gas release. In order to evaluate the ETA results different mechanisms for radon diffusion were considered, e.g. parallel diffusion in two channels, parallel diffusion with exchange of inert gas atoms between channels, parallel diffusion with exchange of inert gas atoms between channels and defect concentration change and/or consecutive diffusion mechanism in several channels.

In the presence of solid state transitions the temperature dependence of emanating power E_{TOTAL} can be schematically expressed as:

$$E_{TOTAL} = E_R + \sum D_n(T) \cdot \Psi_n(T), \quad (5)$$

where E_R is the emanating power due to recoil. The emanation power due to radon diffusion is determined by $D_n(T)$ and $\Psi_n(T)$ functions, characterising the diffusion and microstructure changes in the respective temperature intervals.

Modeling and evaluation of ETA results

The ETA results were evaluated by means of the mathematical model [6], supposing that nano-pores and subsurface structure defects served as paths for radon diffusion.

Following expression was used for the modeling of the temperature dependencies of the emanating rate E_D , due to diffusion

$$E_D = (3/y) (\coth y - \{1/y\}) \quad (6)$$

where $y(T) = (S/M) \rho / (D/\lambda)^{1/2}$, S/M is surface area of open pores, inter-granular space and of interfaces serving as radon diffusion paths, ρ is density of the

sample, $(D/\lambda)^{1/2}$ is average radon diffusion length. D is radon diffusion coefficient and λ is radon decay constant.

In the case that the number of radon diffusion paths and/or surface area decreases on heating, the structural function $\Psi(T)$ has descending character, whereas if the number of radon diffusion paths increases during the sample heating, the structural function $\Psi(T)$ has increasing character. Several expressions for $\Psi(T)$ functions were recently proposed [6] for the description of changes of the structure defects in solids. The descending character of the $\Psi(T)$ function can be expressed by Eq.(7)

$$\Psi(T) = 0.5 \left[1 + \operatorname{erf} \frac{1 - \frac{T_m}{T}}{\frac{T\sqrt{2}}{T}} \right] \quad (7)$$

where erf is the sign for the integral Gauss function, T_m is the temperature of maximal rate of the annealing of the defects which serve as radon diffusion paths, Δ is the temperature interval of the respective solid state process.

Temperature dependencies of radon release rate, E_D due to diffusion, were calculated by using Eq.(6). Temperature dependencies of $\Psi(T)$ functions, characterizing the annealing of surface and subsurface structure defects, were calculated by using Eq.(7).

ETA results characterising thermal behaviour of environmental oxides

Microstructure development of ruthenium oxide and ruthenia –titania based finely dispersed powders during heating their precursors

Ruthenium oxide RuO_2 has been proposed as the catalyst for several catalytic reactions of technological and environmental importance. It is well known as a corrosion resistant material possessing a metal-like conductivity and excellent thermal resistance characteristics. We used the ETA results to characterise the microstructure development of ruthenia based materials during heating of their precursors in the temperature range 20-600 °C[7]. Differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis(DTA), thermogravimetry (TG),X-ray diffraction (XRD), electron microscopy as well as surface area measurements have been used for the characterization of intermediate and final products of the thermal treatment of the precursors. A good agreement of the results obtained by various methods was found.

It is well known that ruthenia- based materials with various content of titania can be prepared by the thermal treatment of oxides or hydrous oxides in suitable gas environments. In order to use the optimal conditions for the heat treatment of ruthenia-based materials precursors it was necessary to investigate microstructure changes taking place during their heating. The thermal behavior of hydrous oxides $(\text{RuO}_2)_x\text{-(TiO}_2)_{1-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ and dehydrated oxides $(\text{RuO}_2)_x\text{-(TiO}_2)_{1-x}$ resp. ($x = 1, 0.9, \text{ and } 0.7$) was characterized on heating in argon and argon + 10% hydrogen, respectively[8,9]. The samples were heated in the range 20-600 °C at the constant heating rate 6 K/min. From TG and DTA results the temperature intervals of dehydration and/or reduction of ruthenium dioxide into Ru metal were determined. The ETA results brought about the information about surface area development and the annealing of the subsurface structure defects, serving as radon diffusion paths [9]. The results of ETA were compared with the results of TG ,DTA, X-ray powder diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM).

In the study published in [10] we used TG and DTA to investigate oxidation behavior of Ru/TiO_2 and metallic Ru fine particles on heating in air in the range 20 –1000 °C. The oxidation for two Ru/TiO_2 samples with the composition (92 wt. % Ru, 8 wt. % TiO_2) and (75 wt. % Ru, 25 wt. % TiO_2) and for pure metallic Ru fine particles agglomerates, respectively was characterized , and the temperature ranges of the oxidation were determined. It was assumed that after the partial oxidation of Ru in the sample containing 75 wt. % Ru and 25 wt. % TiO_2 and in the pure metallic Ru a diffusion barrier was formed, preventing further oxidation of Ru in Ru/RuO_2 and $\text{Ru/RuO}_2/\text{TiO}_2$ matrices[10]. XRD and TEM were also used for the samples characterization.

Preparation of titania-based materials

ETA was used in the preparation of titania based photosensitive materials by heating of hydrous titania and titania containing 10 % of ruthenia [11]. The ETA results of $\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{TiO}_2)_{0.9}\text{-(RuO}_2)_{0.1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, used as precursors for titania based materials, are presented in [11]. As it follows from the comparison of ETA, TG, DTA, XRD, TEM, and surface area results, the ETA made it possible to monitor the microstructure changes under *in situ* conditions of heat treatment and to determine the optimised conditions for the preparation of photosensitive materials based on titania.

The surface area of the sample heated to 300 °C was $S=148.4 \text{ m}^2/\text{g}$, it decreased to $S=89.7 \text{ m}^2/\text{g}$ after heating to 500 °C. At the temperatures of 400 °C and 500 °C, resp. a partially crystalline anatase phase was detected by XRD. In the titania sample heated to 800 °C, well developed crystals of anatase of the size $\sim 0.1 \mu\text{m}$ were observed ($S = 41.6 \text{ m}^2/\text{g}$).

The ETA results obtained during heating of the hydrous precursors of the titania-based materials $(\text{TiO}_2)_{0.9}(\text{RuO}_2)_{0.1}$ and $(\text{TiO}_2)_{0.7}(\text{RuO}_2)_{0.3}$ and their evaluation by mathematical modeling were published in [12]. The ETA results were in agreement with the results of parallel TG/DTA measurements, as well as with surface area, XRD and TEM characteristics of the samples heated to selected temperatures in the range 400-800 °C. The differences in the diffusion mobility of radon atoms reflected the different atomic transport properties of the respective samples in this temperature range. Moreover, the transport properties of the $(\text{TiO}_2)_{0.9}(\text{RuO}_2)_{0.1}$ and its intermediate products prepared after heating to selected temperatures 380, 580 and 980 °C were assessed [11] using the values of the activation energy Q of radon diffusion determined from the plot $\log(E-E_{25})$ vs. $(1/T)$.

Characterisation of porous titania thin films and their precursors

Thermal behaviour of sol-gel prepared hydrous titania gel thin films was studied by ETA, TG and DTA [13]. It was found that the dehydration takes place in the temperature range 30 – 250 °C followed by thermal decomposition of organic molecules remaining in the sample from Ti-*iso*-propoxide. Annealing of porosity and surface irregularities of dehydrated titania layers deposited on silica glass was indicated by ETA in the temperature range 255 - 440 °C. The temperature of 500 °C was recommended for the preparation of consolidated polycrystalline anatase layers [13]. Microstructure development of porous titania films on heating in various gas environment was characterised by ETA in order to obtain supplementary information to that which was published in [14]. From the results of XRD and SEM published in [14] it followed that titania films heated at 500°C/2 hours in oxygen were porous, of anatase structure, and contained micro-cracks on the surface. The ETA results published in [15] characterized the microstructure development of porous titania films in the range 20-900 °C under *in situ* heating in argon and oxygen, respectively. The differences in the thermal behavior of the samples observed on heating in these gas environments were assessed and evaluated [16] from the ETA results. Fig.1 presents both experimental ETA results (curves 1 and 2) and the theoretical curves (curves 1' and 2') describing the radon mobility in the samples on heating.

We assumed that the increase of the radon release rate, E , observed on both curves 1 and 2, Fig.1 in the temperature range 50-250 °C was due to the radon diffusion along structure irregularities in surface and subsurface layers. The random "single jump" diffusion mechanism of radon was supposed to control the radon release in this temperature range. From Fig.1 it followed that the slopes of the ETA curves 1 and

2, Fig.1 slightly differed in this temperature range. The reduced slope of the curve 2 (observed during the sample heating in oxygen) as compared to curve 1 (obtained on sample heating in argon) reflected the decreased amount of radon diffusion paths. The annealing of structure irregularities and porosity in the titania films in the respective gas environment was characterized by the decrease of the radon release rate, E , observed on further heating of the samples in both argon and oxygen in the ranges of 250-800°C and 250-550 °C, respectively (see Fig.1 curves 1 and 2). From Fig.1 it followed a good agreement of the mathematical modeling with the experimental ETA results in the range 50-550 °C on heating in argon and in the range 50-370 °C on heating in oxygen. Fig.2 presents the temperature dependencies of the functions $\Psi(T)$, that characterize annealing of subsurface structure defects serving as radon diffusion paths. The maximal rates of the annealing of structure irregularities in the titania films samples were reached at temperatures of 604 °C and 402 °C, when heated in argon and oxygen, respectively. The ETA results are in agreement with the findings of other authors [17] who measured by ellipsometry the thickness of the sol-gel made titania films heated 800 °C. XRD and SEM results presented in [14] confirmed that the titania films preserved anatase structure after the heat-treatment to 800 °C both in argon or oxygen. It was observed [14] that grain size growth took place in anatase film sample heated to 800°C/ 5 hours in nitrogen. The grain growth in sol-gel prepared porous titania thin films heated to 800 °C was observed also by other authors [18]. This is in agreement with the break observed above 870°C on curve 1,

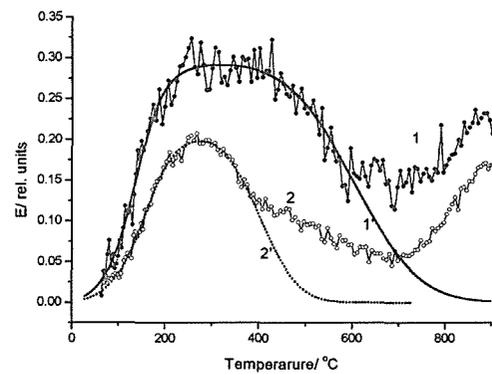


Fig. 1. ETA experimental results of porous titania films measured on heating in argon (curve 1) and oxygen (curve 2) compared with theoretical curves characterizing temperature dependence of radon mobility in the samples when heated in argon (curve 1') and oxygen (curve 2').

Fig.1, indicating the decrease of structure defects due to the grain growth of the anatase film. Moreover, the

enhanced release of radon observed in the temperature range above 750°C, due to radon diffusion in bulk indicated that above this temperature grains growth or sintering of titania grains is likely to take place. The effect of various gas environment and of Zn-ions implantation on porous titania films microstructure was characterized by means of ETA in [19].

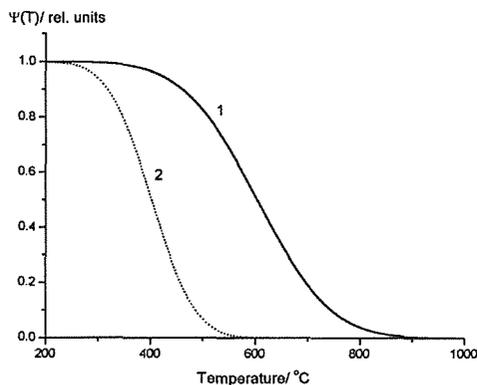


Fig. 2 Temperature dependencies of the $\Psi(T)$ functions characterizing the annealing of subsurface structure irregularities of porous titania films during heating in argon (curve 1) and oxygen (curve 2)

A mathematical model used for the microstructure development evaluation made it possible to quantitatively describe the annealing of porosity and subsurface structure defects of the anatase films, as enhanced on heating in oxygen in comparison with the heating in argon

Advantages of ETA use and recommendations

The ETA made it possible to investigate processes that were not accompanied by thermal effects or mass changes, such as sintering of powdered or geleous samples. The information obtained by ETA was in agreement with results of other methods.

The ETA made it possible to reveal even fine changes in poorly crystalline or amorphous solids. Continuous monitoring of surface changes at elevated temperatures was carried out by ETA without the necessity of interrupting the heat treatment and cooling the sample to liquid nitrogen temperature as it is required with adsorption method of surface area measurements. ETA results indicated the formation of intermediate phases with metastable surface at elevated temperatures, which was not possible to observe by adsorption measurements. The ETA applications in the field of advanced environmental oxide materials achieved in the frame of the cooperation of National Institute for Materials Research, Tsukuba with Nuclear Research Institute, Rež, plc were published in numerous publications [4, 7-13, 16, 19] and presented in international meetings [20-25].

REFERENCES

1. V. Balek and J. Tölgyessy, Emanation thermal analysis and other radiometric emanation methods, in: G.Svehla (Ed.) Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Part XIIC, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1984), 304 pp.
2. V. Balek, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 1.
3. V. Balek, M.E. Brown, Less common techniques, in: Handbook on Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1, Chapter 9. (Edited by M.E. Brown), Elsevier Science B.V. 1998, p. 445-471.
4. V. Balek, J. Šubrt, T. Mitsushashi, I.N. Beckman, K. Györyova *J. Therm. Anal. Cal.*, 67 (2002) 15,
5. F. Ziegler and J. P. Biersack, The stopping and range of ions in solids, Pergamon Press, New York, 1985
6. I.N. Beckman and V. Balek, *J. Therm. Anal. Cal.*, 67 (2002) 49
7. T. Mitsushashi, A. Watanabe, V. Balek, E. Klosova, J. Málek, J. Šubrt, V. Štengl, *Materials Letters*, 39 (1999) 46.
8. V. Balek, T. Mitsushashi, J. Šubrt, P. Bezdička, J. Fusek, *J. Therm. Anal. and Cal.*, 60 (2000) 691.
9. V. Balek, T. Mitsushashi, V. Zelenák, E. Večernikova, J. Šubrt, H. Haneda and P. Bezdička, *J. colloids and interface science*, 248 (2002) 47.
10. T. Mitsushashi V. Balek, V. Zelenák, J. Šubrt, P. Bezdička, J. Boháček, *J. colloids and interface science*, accepted for publication in (2003).
11. V. Balek, E. Klosova, J. Málek, J. Šubrt, J. Boháček, A. Watanabe and T. Mitsushashi, *Thermochim. Acta* 340-341 (1999) 301.
12. V. Balek, V. Zelenák, T. Mitsushashi, I. N. Beckman, H. Haneda, and P. Bezdička, *J. therm. anal. cal.* 67 (2002) 63
13. V. Balek, E. Klosová, N. Sumi, T. Mitsushashi, H. Haneda, J. Šubrt *Thin Solid Films* 394 (2001) 40
14. K. Oyoshi, N. Sumi, I. Umezumi, R. Souda, A. Yamazaki, H. Haneda, T. Mitsushashi, *Nucl. Inst. Methods, B* 168 (2000) 221
15. V. Balek, T. Mitsushashi, I.M. Bountseva, I. N. Beckman, Z. Málek and J. Šubrt, *J. Therm. Anal. Cal.*, 69 (2002) 93
16. V. Balek, T. Mitsushashi, I.M. Bountseva, H. Haneda, Z. Málek and J. Šubrt, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, accepted for publication in (2003).
17. H. Hirashima, T. Kusaka, in: M. J. Hampden-Smith, V. G. Klempner and C. J. Brinker (Eds.) *Better Ceramics Through Chemistry V*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 271, MRS Pittsburgh, Pa, 1992, p. 443-448
18. N. Negishi and K. Takeuchi, *Materials Letters*, 38 (1999) 150
19. V. Balek, T. Mitsushashi, I.M. Bountseva, J. Šubrt, *Nuclear Instr. Meth. B*, submitted

20. V.Balek, Z. Málek, J. Šubrt, P. Bezdicka, A. Watanabe and T. Mitsuhashi, Proc. Second Int. Symposium on Photoreaction control and photofunctional materials, March 16-17, 1999 Tsukuba, Japan, page 217.
21. V. Balek, V. Zeleňák, J. Šubrt, T. Mitsuhashi, A. Watanabe, I.N. Beckman, Proc. 4th NIMC Int. Symposium on photoreaction control and photofunctional materials 14.-16. March 2001, Tsukuba, Japan p. 234.
22. V. Balek, T. Mitsuhashi, N. Sumi, J. Šubrt, Proc. 4th NIMC Int. Symposium on photoreaction control and photofunctional materials 14.-16. March 2001, Tsukuba, Japan, p. 236.
23. V. Balek, Z. Málek, H. Mitamura, T. Banba, T. Mitsuhashi and I.N. Beckman, Proc. 11th Workshop on glasses, ceramics, hybrids and nanocomposites from gels, Abano, Italy, September 2001, P-46
24. T. Mitsuhashi, H. Haneda and V. Balek, Proc. 11th Workshop on glasses, ceramics, hybrids and nanocomposites from gels, Abano, Italy, September 2001, P-101
25. V. Balek, T. Mitsuhashi, H. Haneda, Z. Malek, J. Subrt, Proc. 11th Workshop on glasses, ceramics, hybrids and nanocomposites from gels, Abano, Italy, September 2001, P-45

Vladimír Balek*

¹Nuclear Research Institute 250 68 Rež, Czech Republic

第3章 物性に関する研究

3.1 イオン注入による酸化チタン薄膜への亜鉛ドーピングの効果

概要

ゾルゲルアナターゼ(酸化チタン)薄膜へのZn⁺注入あるいはZn⁺とO⁺の共注入およびその後の熱処理を行った。比較のためにAr注入した試料も同時に作成した。これらの試料は走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、電子線回折(ED)、薄膜X線回折(XRD)、光熱偏光分光(PDS)、電子エネルギー損失分光(EELS)で評価した。ポーラスな膜はイオン注入によって注入イオンの侵入長付近まで緻密化された。また、酸化チタン薄膜は窒素雰囲気、800℃で熱処理するとアナターゼからルチルに相変化し、結晶粒は膜厚程度のサイズに成長した。一方、未注入およびAr注入した試料を800℃で熱処理してもルチル相は検出されていない。この結晶相の変化は、ドーピングしたZnにより誘起されたものである。酸素の共注入や酸素雰囲気での熱処理では、この相変化を抑制する傾向があり、イルメナイト相(ZnTiO₃)が形成された。また、Zn⁺注入と熱処理により光吸収端は低エネルギー側にシフトし、この相変化によく対応している。EELSスペクトルも光吸収スペクトルと矛盾しない。

3.1.1 研究目的

酸化チタンは3eV程度のバンドギャップをもつ光触媒材料として良く知られている。酸化亜鉛もまた光触媒材料であり、同程度のバンドギャップをもつが、耐酸性などの面で酸化チタンが優れている。また、資源の立場からも亜鉛よりチタンが優位である。一方、酸化チタンにはアナターゼ、ルチルなどの異なる構造があることが知られているが、一般にアナターゼ型の構造が触媒活性が高いとされている。その原因には諸説(伝導帯下端のエネルギー位置の相違(真空順位からの伝導帯下端のエネルギー位置がアナターゼの方がわずかに高いの

で、触媒反応に寄与する電子の活性度が高い)あり、構造的な相違(TiO₆八面体ユニットのつながり方がルチルでは平面的であるが、アナターゼではユニット同士が前後して隙間が多いので触媒に活性なサイトが多い)、状態密度の差(伝導帯下端の状態密度がアナターゼ型の方が大きく、結果として光吸収係数が大きいのでキャリアが表面に発生しやすい)、移動度の差(電子格子相互作用が大きいルチルと比較してアナターゼの方が移動度が大きいので、光吸収により発生したキャリアが動きやすく、触媒反応に寄与しやすい))があり、単純ではない。一方、光触媒反応には被反応物のi)表面への吸着、ii)表面移動、iii)反応、iv)表面からの脱離といった4過程が考えられ、光触媒の表面が単一の材料・構造で形成されているよりも、nmスケールで異なる構造、異なる材料が組み合わされていることが上記4過程を活性化し、触媒反応全体の効率化に有効である可能性がある(アナターゼ・ルチル両相が混在した微粒子の方が単相のアナターゼと比較して高い光触媒活性を示すとの報告(日経メカニカル99年3月号に掲載)があるもの(詳細不明)。

本研究では、酸化チタン表面に異なる結晶相、析出物を形成する目的から、酸化チタン薄膜に亜鉛をイオン注入し、構造、表面形態、光学的性質および電子状態などを評価した。

3.1.2 実験

スピコートによるゾルゲル法により、石英ガラス基板上に150nmの膜厚の酸化チタン膜を形成した。^{1,2)}この膜に65KeV Ar⁺, 100keV Zn⁺, 30keV O⁺をイオン注入した。イオン注入には日新電機製(NH-20SR)200kV小電流イオン注入装置を用いた。各イオン種の投影飛程は約50nmである(TRIM³⁾による)。また、注入量は1-5×10¹⁶ions/cm²であり、ピーク濃度は2.9-14.5×10¹⁸cm⁻³程度である。熱処理は窒素または酸素雰囲気中、500-800℃で行った。

構造および表面形態の評価は走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、電子線回折(ED)および薄膜X線回折(XD)により行った。

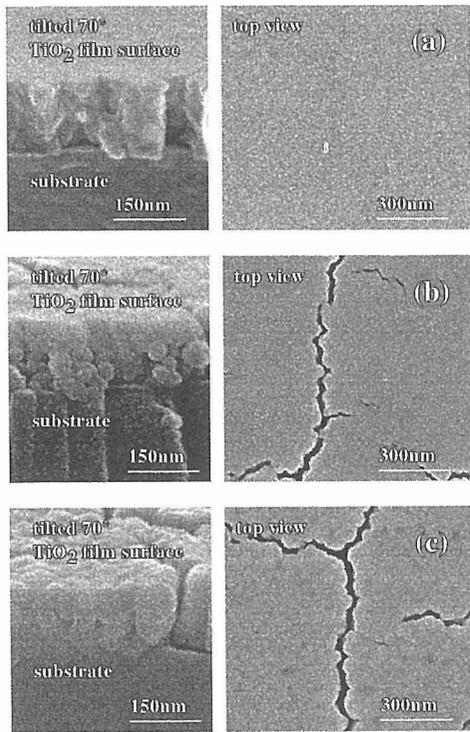


Figure 1. SEM micrographs of TiO₂ films on silica glass substrates from views of tilted (70° off normal to the surface) and top; (a) as-sintered, (b) 60keV Zn⁺-implanted at an ion dose of 1×10¹⁶ions/cm² and (c) subsequently annealed at 800°C for 5h in N₂¹⁾.

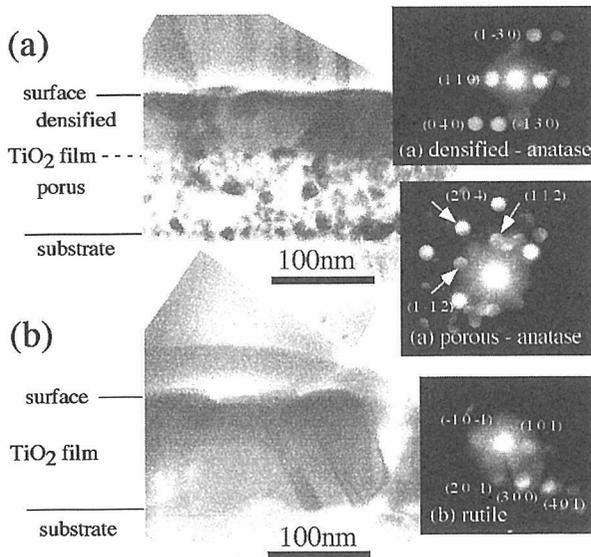


Figure 2. Cross-sectional TEM and ED of 100keV Zn⁺ implanted TiO₂ films on silica glass with an ion dose of 1×10¹⁶ions/cm² (a) as-implanted and (b) annealed at 800°C for 5h in N₂¹⁾.

SEMは日立製作所製S-5000を用い、電子線の加速電圧10kVで観察した。TEMはトプコン

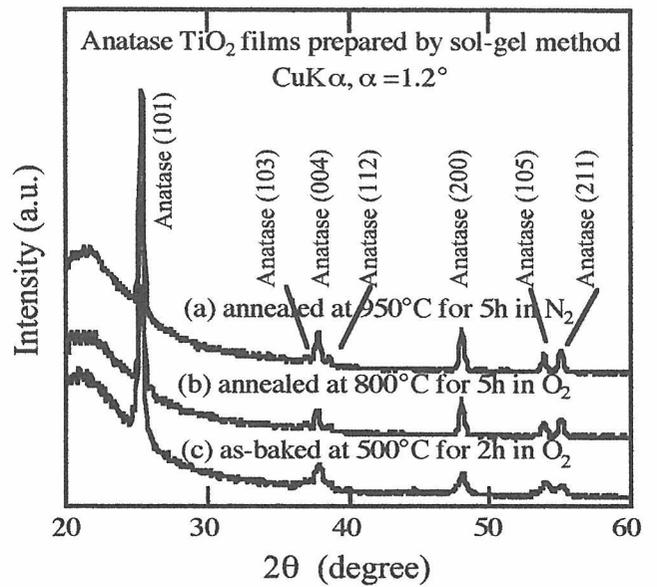


Figure 3. XRD pattern of the TiO₂ films of (a) as-baked and annealed at 800°C for 5h in (b) N₂ or (c) at 950°C for 5h in O₂¹⁾.

EM002Bを使用し、電子線の加速電圧200kVで観察を行った。薄膜X線は理学電機RINT2000を用い、Cu K_α線(40kV/400mA)を入射角 $\theta = 1.2^\circ$ で入射し回折角 $2\theta = 20-60^\circ$ で検出した。光吸収および電子状態の評価は光熱変換分光法(PDS)^{4,5)}および電子エネルギー損失分光(EELS)により行った。PDSの詳細は文献^{4,5)}に譲る。EELSの測定は500eVの電子線を試料垂直方向から65°傾斜した位置から照射し、散乱電子は垂直方向から検出した。真空容器内の背圧は 2×10^{-10} torrである。

3.1.3. 実験結果

(1) 表面形態と構造

Fig. 3.1.1はゾルゲル法による酸化チタン薄膜を垂直方向および垂直方向から70°傾斜させて撮影したSEM写真である。(a)はas-sintered、(b)は60KeV Zn⁺を 1×10^{16} ions/cm²イオン注入したものの、(c)はイオン注入後に窒素雰囲気中で800°C、5h熱処理したものである。as-sinteredでは平坦な表面および異なる粒径よりなる断面が認められる(Fig. 3.1.1 (a))。しかし、その平坦な表面には無数の亀裂が認められる。一方、イオン注入を行った試料ではその亀裂が著しく成長していることが判る(Fig. 3.1.1 (b))。さらに熱処理を加え

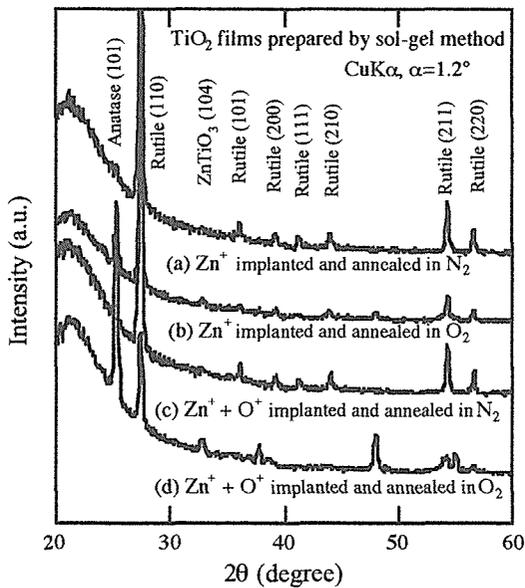


Figure 4. XRD pattern of 100keV Zn⁺ or both 100keV Zn⁺ and 30keV O⁺ implanted TiO₂ films with an ion dose of 1×10^{16} ions/cm² and annealed subsequently at 800°C for 5h in N₂ or O₂¹⁾.

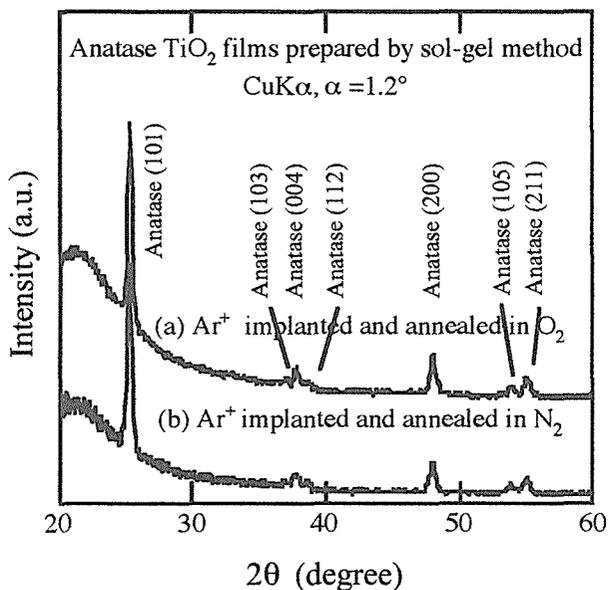


Figure 5. XRD pattern of 65keV Ar⁺ implanted TiO₂ films with an ion dose of 1×10^{16} ions/cm² and subsequently annealed at 800°C for 5h in N₂ or O₂¹⁾.

ると亀裂はさらに成長し、その表面は結晶粒の成長に伴い平坦度が低下した (Fig. 3.1.1 (c))。

Fig. 3.1.2はZnをイオン注入した酸化チタン薄

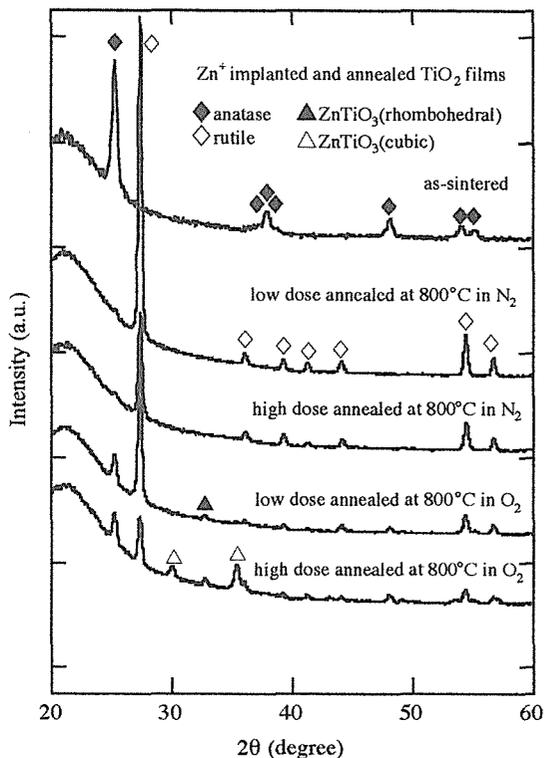


Figure 6. XRD pattern of 100keV Zn⁺ or both 100keV Zn⁺ and 30keV O⁺ implanted TiO₂ films with ion doses of 1×10^{16} ions/cm² (low) and 5×10^{16} ions/cm² (high) and annealed subsequently at 800°C for 5h in N₂ or O₂.

膜の断面TEM写真である。(a) はas implanted、(b) はイオン注入後に窒素雰囲気中で800°C、5h熱処理したものである。Fig. 3.1.2 (a) から、as-implantedの膜は二層から成っている。この二層構造はFig. 3.1.1 (b) のSEM像にも認められる。下層を構成する典型的な結晶粒のサイズは18 nmである。上層の結晶粒は下層よりはるかに大きい。EDパターンの解析結果から、結晶粒はアナターゼ相であることが判明した。一方、Fig. 3.1.2 (b) に示すように熱処理によって大きな変化が認められた。膜全体が緻密化し、as-sinteredでは150nmであった膜厚が約100nmに減少した。また、結晶粒のサイズは膜厚と同程度まで増大した。EDパターンの解析結果から、この結晶粒はルチル相であることが判明した。

Fig. 3.1.3は酸化チタン薄膜のX線回折パターンである。(a) はas-sintered、(b) および (c) はそれぞれ窒素および酸素雰囲気中で800°C、5h熱処理したものである (イオン注入は行っていない)

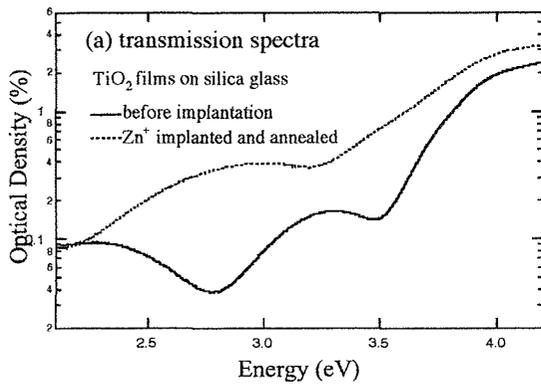


Figure 7. Transmission spectra of (a) as-sintered and (b) 100keV Zn⁺ implanted TiO₂ films with an ion dose of 1×10^{16} ions/cm² and annealed subsequently at 800°C for 5h in N₂.

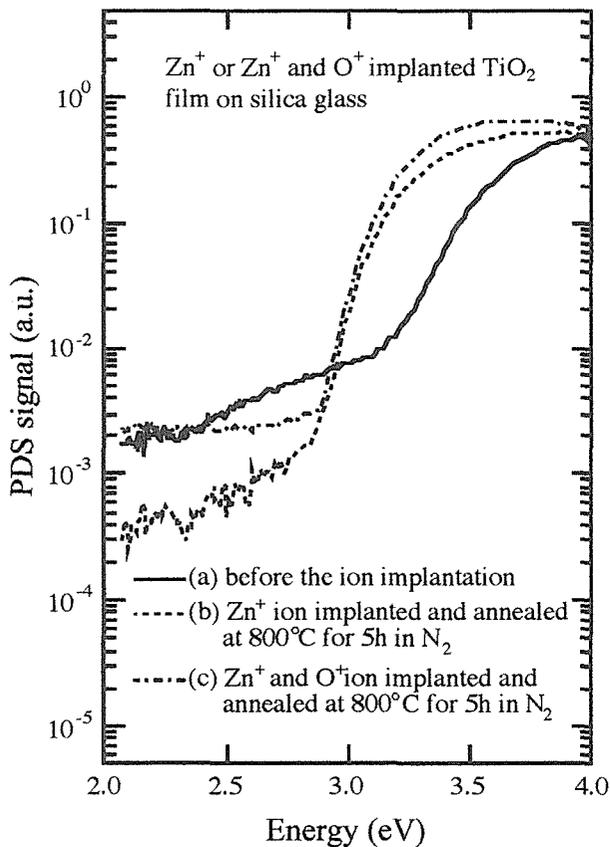


Figure 8. PDS spectra of the TiO₂ films on silica glass with or without 100keV Zn⁺ or 100keV Zn⁺ and 30keV O⁺ ion implantation at an ion dose of 1×10^{16} ions/cm² and annealed subsequently in N₂¹⁾.

い)。800°Cで熱処理したものについて、結晶相の相変化は認められない。これに対し、Zn⁺イオン注入と熱処理によって結晶相は劇的に変化している。Fig. 3.1.4はZn⁺またはZn⁺とO⁺を共注入し、窒

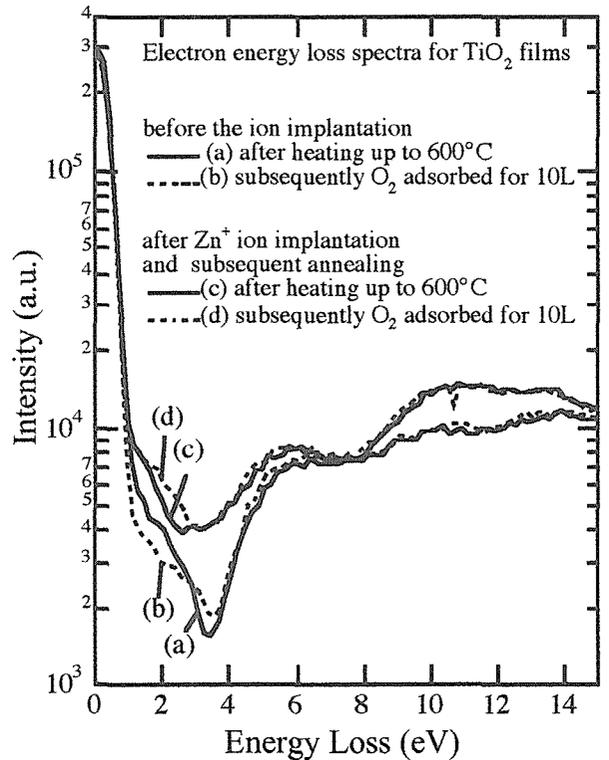


Figure 9. EELS spectra of the TiO₂ films on silica glass before and after 100keV Zn⁺ ion implantation with an ion dose of 1×10^{16} ions/cm² at 800°C in N₂ atmosphere. The spectra were taken after heating up to 600°C in ultrahigh vacuum or after the heating and subsequent O₂ adsorption for 10L¹⁾.

素または酸素雰囲気中で800°C、5h熱処理した酸化チタン薄膜のX線回折パターンである。各々のパターンには7-9本の回折ピークが認められるが、それらのほとんどはアナターゼ相またはルチル相に帰属できる。アナターゼおよびルチルに対応するもっとも強いピークは25.28° および27.44° であり、これらは膜の構造をよく反映している。アナターゼからルチルへの結晶相の完全な相変化はZn⁺イオン注入と窒素雰囲気中で熱処理した試料に認められる。この結果はEDパターンの解析結果と一致する (Fig. 3.1.2 (b))。ここで、窒素雰囲気中で熱処理した試料 (Fig. 3.1.4 (a), (c)) にはアナターゼは認められず、酸素雰囲気中で熱処理した試料 ((b), (d)) には両相が混在している。加えて、酸素雰囲気中で熱処理するか酸素注入を行った試料 ((b), (c), (d)) ではイルメナイト ZnTiO₃ の存在が認められた。Fig. 3.1.5はAr⁺をイオン注入し、酸素または窒素雰囲気中で熱処理を行った酸

化チタン薄膜のX線回折パターンである。確認できる全てのピークはアナターゼに帰属し、相変化は認められなかった。Fig. 3.1.6はZn⁺の注入量を 5×10^{16} ions/cm²に増加させた試料のX線回折パターンである。低ドーズと同様の傾向であるが、酸素雰囲気中で熱処理したものには $2\theta = 33^\circ$ 付近に認められたイルメナイト(菱面体) ZnTiO₃の主回折ピークの他に $2\theta = 30^\circ$ 付近にもう一つZnTiO₃に関係したピークが認められる。これは立方晶のZnTiO₃の主回折線に対応する。

(2) 光吸収と電子状態

PDSは表面付近の光吸収を感度よく評価することができる分析手法の一つである。もう一つ特徴的なことは、薄膜の透過スペクトルにしばしば現れる干渉縞を大幅に低減できることである。従って、この評価方法は酸化チタン薄膜の光吸収スペクトルの評価にも有効である。Fig. 3.1.7はゾルゲル法による酸化チタン薄膜の分光透過スペクトルである。分光透過スペクトルでは干渉が激しく、吸収端付近は評価できない。一方、PDSでは干渉の効果はほとんど認められない。Fig. 3.1.8はZn⁺またはZn⁺とO⁺を共注入し、窒素雰囲気中で800°C、5h熱処理したもの、および未照射の酸化チタン薄膜のPDSスペクトルである。Zn⁺注入と熱処理により、明らかに吸収端が低エネルギー側にシフトしている。考察でも触れるが、これはアナターゼとルチルのバンドギャップエネルギーの差に起因し、Zn⁺イオン注入と熱処理によりアナターゼからルチルに相変化したことを反映している。

Fig. 3.1.9は酸化チタン膜のEELSスペクトルである。このスペクトルは未注入試料およびZn⁺イオン注入と熱処理(窒素雰囲気、800°C、5h)後に測定されたものである。測定にあたり、超高真空中で600°Cまで昇温した後、10l(ラングミュア)の酸素に暴露する前後で測定したものである。1eV以下の強い裾は表面弾性散乱によるものである。1-3eVのエネルギー領域はギャップ内の電子状態を反映しており、酸素分子の吸着に敏感である。ギャップ3eV以上の領域は酸素分子の吸着にほとんど影響されていない。

3.1.4 考察

(1) 表面形態と構造

はじめに、SEMおよびTEMで観察された酸化チタン薄膜の二重の層状構造について考察する。上層の膜厚は60nm程度であり、イオンの侵入長 $65\text{nm} (R_p(48\text{nm}) + \Delta R_p(17\text{nm}))$ に対応する。ここで、イオン注入における侵入長までの原子変位の平均的な回数は、 κ を1イオン当たりの変位原子数(2143 displacements/ion)、 Φ をイオン注入量(1×10^{16} ions/cm²)、 ρ を原子密度(8.68×10^{22} atoms/cm³)とすると、 $\kappa \Phi / \{\rho(R_p + \Delta R_p)\} = 38$ となる。表面付近の各原子がこれだけのジャンプを行うので、質量輸送過程としてイオン注入によって増強された表面拡散や体拡散、粘性流動が考えられる。Fig. 3.1.1 (b)に示したクラックの成長は、イオン注入による侵入長までの膜の緻密化とこれに伴う引張り応力により理解できる。同様の表面形態の変化はAr注入でも観測されている。一方、Znのイオン注入量は原子変位の蓄積という観点からみれば結晶相を破壊するに足るものであるが、アナターゼ相が緻密化された領域から確認できる。これについては2つの原因が考えられる。第1はグレインのある面に垂直な方向とイオンビームの入射方向が平行であることでチャネリングが起きる可能性である。この場合、弾性衝突で入射イオンがエネルギーを失う確率は激減し、結果として原子変位の絶対数が大きく減少する。第2に本実験におけるイオン注入条件では弾性衝突により発生した欠陥の蓄積が遅い可能性である⁶⁾。

これについて、NaguibとKelly^{6,14)}は多数の結晶の耐照射線性(非晶質化するかしらないか)を調査し、結晶を構成する元素間の化学結合のイオン性が欠陥の蓄積に影響を与えるとする仮説および熱スパイクの局所的な高温状態から急冷される過程で非晶質(液相)が凍結されるか、一部分再結晶化が起きるかで非晶質化するかしらないかが決定されるとする仮説を検討した。Matzke¹⁵⁾はこれらを理解しやすく図表化した。それによれば、室温での照射にはフィリップスのイオン性で0.47-0.6の範囲に境界があり、それ以下の共有結合性が高い領域

では非晶質化し、それ以上では非晶質化しない。酸化チタンは非晶質化が起きるか起きないかの境界近傍に位置付けられており、非晶質化が欠陥の蓄積によるものと考えれば、生成した点欠陥が対消滅する確率が高いか、欠陥が拡散して蓄積しないほど非晶質化しにくいことになる。この非晶質化の境界は点欠陥の移動が熱で活性化されることを考慮すると照射時の温度に強く依存するはずである。実際、Hartmann等⁷⁾はTiO₂中の欠陥の蓄積が160K-300Kの領域で温度の増加に伴い大幅に減少することを報告している。本実験では300K付近でイオン注入を行っているので、結晶粒界から非晶質化が起きる^{8,9)}ことが予想される。その時大きなグレインは残留し、小さなグレインは消滅する。^{8,9)} 実際、Fig. 3.1.2 (a)でも下層には小さなグレインが存在するが、上層には大きなグレインしか認められない。さらに、Hartmann等⁷⁾は1.5MeVXe⁺のイオン注入で230Kという低温であるにも関わらず、結晶の成長と部分的なアモルファス化が起こることを報告している。この結果は、点欠陥(vacancyとinterstitial)がイオン注入領域に単に蓄積していくのではなく、移動し、対消滅している可能性を示している。この事情を考慮すると、第2の可能性の方が有力である。

熱処理後の緻密化した領域とポーラスな領域の統合は、Fig. 3.1.2 (b)に示したようにアナターゼからルチルへの相変化と膜厚程度の粒径までの粒成長を伴っている。Ding等¹⁰⁾は、アナターゼからルチルへの相変化に伴い結晶粒の粒径が著しく増加することを報告している。彼等の解釈に従えば、結晶粒の成長は相変化時の結合の切断による、高い原子移動度が原因である。本実験でもこれと同様な現象が起きた可能性があり、しかもイオン注入による欠陥の生成により、原子移動度はより活性化されたものと推察される。

XRDの結果はZn⁺を注入して熱処理した後に明らかにアナターゼからルチルへの相変化が起きていることが判るが、Ar⁺イオン注入して同様の熱処理を行ってもこの相変化は起こらない。この相変化を起こす鍵はイオンの照射効果ではなく、Znにあるものと考えられる。この不純物添加による相

変化の低温化については同様の報告があり、例えばPbTiO₃における立方晶から正方晶への相転位の低温化¹¹⁾がある。これは不純物による核生成率の増強効果と捉えることができる。

一方、Zn⁺イオン注入に続く酸素イオン注入か酸素雰囲気下の熱処理は、Fig. 3.1.3に認められるようにアナターゼからルチルへの相変化の割合を減少させる傾向がある。加えて、これらの試料にはZnTiO₃からの回折ピークが認められる。この酸素の供給がZnを酸化し、ZnTiO₃を形成したものと考えられる。ラザフォード後方散乱の測定結果によれば、酸素の供給がない場合、Znは熱処理後に注入領域から離脱するが、アナターゼからルチルへの相変化の割合にはこのZnの離脱が関与している可能性がある。

(2) 光吸収と電子状態

Zn⁺注入あるはZn⁺とO⁺の共注入は2.9eV以上で未注入と比較してPDS信号が増加している(Fig. 3.1.8)。これには2つの可能性があり、第1は単にアナターゼからルチルへの相変化に伴う吸収端のシフト(バンドギャップエネルギーE_gが3.2eVから3.0eVに変化)したこと、第2は注入したZnによる不純物準位あるいはイオン注入による欠陥準位の影響である。不純物準位による吸収帯なら吸収端に肩などの構造が現れるはずであるが、認められない。また、Znは熱処理後に注入領域から離脱している。欠陥準位ならAr⁺注入で同様の効果があるはずだが、PDSスペクトルは未注入と基本的に変わらない。従って、これはアナターゼからルチルへの相変化に伴う吸収端のシフトによるものと考えられる。

Fig. 3.1.9のEELSスペクトルに関して、酸素分子の暴露にほとんど影響されない3eV以上のエネルギー領域は、価電子帯から伝導帯への電子遷移に対応する。一方、1-3eVのエネルギー領域はギャップ内の電子状態を反映したものであり、酸素分子の吸着に敏感である。Henrich等はルチル¹²⁾とSrTiO₃¹³⁾について、Ar⁺注入後に表面近傍のギャップ内の状態密度が増加すること、これが酸素分子の吸着により減少することを報告した。

彼等はこのギャップ内の状態が Ti^{3+} -O vacancy 欠陥複合体に対応すると結んでいる。同様の効果がアナターゼでも認められる。しかしながら、 Zn^{2+} 注入について酸素分子の吸着後になぜギャップ内の状態密度が増加したかは明らかではない。これについての議論にはより詳細な研究が必要である。

3.5.1 まとめ

アナターゼ酸化チタン薄膜への Zn^{2+} 注入あるいは Zn^{2+} と O^{2-} の共注入およびその後の熱処理を行った試料について表面形態・膜構造・光吸収・電子状態を評価した。ポーラスな膜はイオン注入によって注入イオンの侵入長付近まで緻密化された。また、酸化チタン薄膜は窒素雰囲気下の熱処理(800℃, 5h)で、アナターゼからルチルに相変化し、結晶粒は膜厚程度のサイズに成長した。この結晶相の変化は、ドーピングした Zn により誘起されたものである。酸素の共注入や酸素雰囲気での熱処理はこの相変化を抑制する傾向があり、イルメナイト相($ZnTiO_3$)を形成した。また、 Zn^{2+} 注入と熱処理によりシフトした光吸収端はこの相変化によく対応している。

追記

このテーマは平成10-12年度に7G研究生の早稲田大学大学院学生角直樹(山崎研究室所属)を指導しながら実施した。報告書の執筆は平成13年12月および平成14年11月に大吉啓司(平成11年度にグループを4Gから7Gに移動し、13年度に離脱)が行った。役割分担は以下の通りである。ゾルゲル膜の成膜(角)、イオン注入(角・大吉)、薄膜X線の測定(角)、走査型電子顕微鏡(角)、透過型電子顕微鏡(日本板硝子テクノロジー)、分光光度計の測定(大吉)、光熱偏向分光(PDS)の測定(甲南大学・梅津郁郎)、電子エネルギー損失分光(右左田龍太郎)、実験データの解釈(大吉)。

また、本報告書の一部は原著論文として出版されている^{1,2)}。

References

1) K. Oyoshi, N. Sumi, I. Umezu, R. Souda, A.

Yamazaki, H. Haneda and T. Mitsuhashi, Nucl. Instr. Meth. phys. Res. B168, 221 (2000). Figures are reprinted from Nucl. Instr. Meth. phys. Res. Vol. B168, K. Oyoshi, N. Sumi, I. Umezu, R. Souda, A. Yamazaki, H. Haneda T. Mitsuhashi, Structure and optical absorption and electronic states of Zn^{2+} ion implanted and subsequently annealed sol-gel anatase TiO_2 films, Page 221, Copyright (2000) with permission from Elsevier Science.

2) 角直樹、大吉啓司、梅津郁郎、山崎淳司、羽田肇、三橋武文、第1回環境半導体シンポジウム講演予稿集 p.53 (埼玉大学、1999年12月)。

3) J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon, New York, 1985).

4) A.C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz, Appl. Phys. Lett. 36, 130 (1980).

5) I. Umezu, M. Daigo, K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L873 (1994).

6) H. M. Naguib and R. Kelly, Recent advances in Science and Technology of Materials, edited by A. Bishay, vol. 1, p.321 (Plenum Publ. Co., 1974).

7) T. Hartmann, L.M. Wang, W.J. Weber, N. Yu, K.E. Sickaufs, J.N. Mitchell, C.J. Wetteland, M.A. Nastasi, M.G. Hollander, N.P. Baker, C.R. Evance, J.R. Tesmer, C.J. Maggiore, Nucl. Instr. and Meth. B 141, 398, (1998).

8) H.A. Atwater, W.L. Brown, Appl. Phys. Lett. 56, 30 (1990).

9) K. Oyoshi, T. Yamaoka, T. Tagami, Y. Arima, S. Tanaka, J. Appl. Phys. 71, 648 (1992).

10) X. Ding, X. Liu, J. Mater. Res. 13, 2556 (1998).

11) N. Takesue, H. Chen, J. Appl. Phys. 76, 5856 (1994).

12) V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, Phys. Rev. B 17, 4908 (1978).

13) V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, J. Vac. Sci. Technol. 17, 534 (1978).

- 14) H. M. Naguib and R. Kelly, Rad. Eff. 25, 1 and 79 (1982).
- 15) H.J. Matzke, Radiat. Eff. 64, 3 (1982).

3.2 イオン注入による酸化チタン薄膜への鉄族金属元素のドーピングの効果

概要

ゾルゲル法によるアナターゼ(酸化チタン)多結晶膜に鉄族元素(Cr^+ , Mn^+ , Fe^+ , Co^+ , Ni^+ , Cu^+ , Zn^+)をイオン注入し、酸素または窒素雰囲気中で600℃または800℃の熱処理を行い、薄膜X線回折で結晶構造を、原子間力顕微鏡(AFM)で表面形態を、光熱偏光分光法(PDS)で光吸収スペクトルを評価した。これによりイオン種、温度や雰囲気に依存して600℃以上の熱処理で不純物をドーピングした多くの試料でアナターゼからルチルへの構造相転位が誘起されること、Co, Ni, Mn, Znについてイルメナイト型化合物(MTiO_3 , M:鉄族不純物元素)が生成されること、表面形態が著しく変化すること、光吸収端は前記構造相転位に依存してシフトすること、光吸収端近傍のスペクトルが不純物に強く依存することを明らかにした。これらによりアナターゼ相/ルチル相が混在した酸化チタン薄膜やこれに各種イルメナイト相が混在した膜、可視域に吸収を持つ膜、様々な表面形態を持つ膜など、多様多彩な酸化チタン薄膜に改質することが可能になった。

3.2.1 目的

酸化チタンは光触媒材料として良く知られた物質である。酸化チタンにはアナターゼ、ルチルなどの異なる構造があり、一般にアナターゼ型の構造は触媒活性が高いとされている。その原因には諸説(伝導体下端のエネルギー位置の相違には(真空順位からの伝導帯下端のエネルギー位置がアナターゼの方がわずかに高いので、触媒反応に寄与する電子の活性度が高い)があり、構造的な相違(TiO_6 八面体ユニットのつながり方がルチルでは平面的であるが、アナターゼではユニット同士が前後して隙間が多いので触媒に活性なサイトが多い)、状態密度の差(伝導帯下端の状態密度がアナターゼ型の方が大きく、結果として光吸収係数が大きいのでキャリアが表面に発生しやすい)、移動度の差(電子格子相互作用が大きいルチルと比較してアナターゼの方が移動度が大きいので、光吸収により発生したキャリアが表面に到

達しやすい))があり、単純ではない。一方、光触媒反応には被反応物のi)表面への吸着、ii)表面移動、iii)反応、iv)表面からの脱離といった4過程が考えられ、光触媒の表面が単一の材料・構造で形成されているよりも、nmスケールで異なる構造、異なる材料が組み合わされていることが触媒反応全体の効率化に有効となる可能性がある。また、ドーピングした金属元素が固溶限を超えて金属微粒子が析出した場合、金属電極担持触媒となる。また、酸化物と微量電極がnmスケールで混在した構造を形成することは低いキャリア移動度を補い、電子-正孔の再結合を抑制する上でも好ましい。一方、酸化チタンのバンドギャップは3eV程度であり、3eV以下のエネルギーの光(可視光を含む)では光触媒として機能しない。不純物として導入したこれら金属元素が酸化チタンに固溶した場合、その不純物準位により可視域に光吸収帯を形成すること、あるいはイオン半径が異なるが故にバンドテイルが発生してバンドギャップ以下のエネルギー域のすそ吸収帯を拡大することにより、光触媒活性に寄与する可能性がある。

本研究では、酸化チタンに酸化チタンとは異なる結晶相や析出物を形成すること、およびイオン注入による不純物のドーピングが光吸収スペクトルに与える影響を調査する目的から、酸化チタン薄膜に鉄族元素(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)をイオン注入して熱処理を行い、構造、表面形態および光学的性質などを評価した。

3.2.2 実験

スピコートによるゾルゲル法で石英ガラス基板上に150nmの膜厚のアナターゼ多結晶酸化チタン膜を形成した^{1,2)}。この膜に65keV Ar^+ , 80keV Cr^+ , 80keV Mn^+ , 80keV Fe^+ , 90keV Co^+ , 90keV Ni^+ , 100keV Cu^+ , 100keV Zn^+ をイオン注入した。イオン注入には日新電機製(NH-20SR)200kV小電流イオン注入装置を用いた。加速エネルギーは各イオン種の投影飛程が約50nm程度になるよう計算³⁾により調整した。また、注入量は $1-5 \times 10^{16}$ ions/cm²であり、ピーク濃度は $2.9-14.5 \times 10^{18}$ cm⁻³程度である。熱処理は窒素または酸素雰囲気中、500-800℃で行った。

これらの試料について、表面形態および構造を

原子間力顕微鏡 (AFM)、薄膜X線回折 (XD) で、光吸収スペクトルを分光光度計 (Shimadzu U-3500) 光熱偏光分光法 (PDS) ^{4,5)} で評価した。

AFMはDigital Instruments製Nanoscope IIを用い、カンチレバーとしてオリンパス製OMCL-TR400PSA-1 (針先の先端半径20nm以下) を使用してコンタクトモードで評価を行った。薄膜X線は理学電機RINT2000を用い、Cu K_α線 (40kV/400mA) を入射角 $\theta = 1.2^\circ$ で入射し回折角 $2\theta = 20-60^\circ$ で検出した。

ここで、製作したPDS装置について説明する。Fig. 3.2.1にその概略を示す。PDSは光熱変換分光法 (PTS) の一つである。PTSは、試料が吸収した光が熱に変換されることによる物理量の変化を観測するものである。薄膜試料の測定では、透過スペクトルの測定と比較して膜による干渉の影響を受けにくいこと、測定のダイナミックレンジが広いことなどの特徴がある。Fig. 3.2.2はPDSと透過分光法による酸化チタン薄膜の光吸収スペクトルを比較したものであるが上記特徴がよく現れている。このPTSの代表として光音響分光法 (PAS) が良く知られている。今回製作し、測定に使用したPDSは光吸収によって発生した熱により試料を浸漬した溶媒の屈折率が変化することを利用した分光法である。試料をテトラクロロエチレンに浸漬し、試料の近傍かつ表面に平行にレーザービームを走らせ、レーザースポットの位置を位置検出素子で観測する。試料に分光した光を当て、試料が光を吸収するとき、これが熱に変換されて試料を浸漬している溶媒 (テトラクロロエチレン) の試料近傍の屈折率を変化させ、これによるレーザースポットの位置変化を検出する。この

とき、分光した光はチョッパーで分断され、周期的に入射するので、レーザースポットの位置変化も周期的に変化する。この位置変化の振幅をロックインアンプで増幅し、コンピュータで記録する。コンピュータ制御でモノクロメータの波長の一定間隔での移動と測定を繰り返してスペクトルを得る。使用した光源はウシオ電機製LX300、モノクロメータは日本分光製M25-T、グレーティングは同社製ブレイズ波長300nm、He-NeレーザーはUniphase製1508-0、位置検出素子および信号処理回路は、浜松ホトニクス製S3979およびC3683-01、ロックインアンプはEG&G Princeton Applied Research社製model 5210である。

3.2.3 実験結果

(1) 結晶構造

Fig. 3.2.3 および Fig. 3.2.4 は酸化チタン膜にCr⁺, Mn⁺, Fe⁺, Co⁺, Ni⁺, Cu⁺, Zn⁺ をイオン注入し、酸素雰囲気中、600°Cおよび800°Cで5h熱処理した試料の薄膜X線回折パターンである。参考までに、ゾルゲル法で成膜し、500°Cで焼成した膜はアナターゼである。また、未注入のままか、Arをイオン注入した試料を800-900°Cで熱処理しても回折ピークは尖鋭化するが結晶相はアナターゼのままである¹⁾。Fig. 3.2.3から、600°Cで熱処理した試料にはNi注入に関してのみ、イルメナイトNiTiO₃(104)の主回折線に帰属するピークが確認できるが、これを除くとアナターゼ以外の結晶相は観測されていない。一方、Fig. 3.2.4に示すように800°Cで熱処理した場合、鉄を注入した試料にはアナターゼ以外の相は認められない。その他

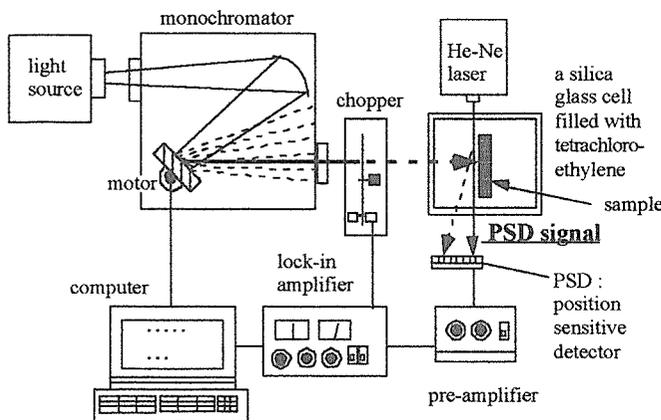


Fig. 3.2.1 Schematic diagram of PDS system.

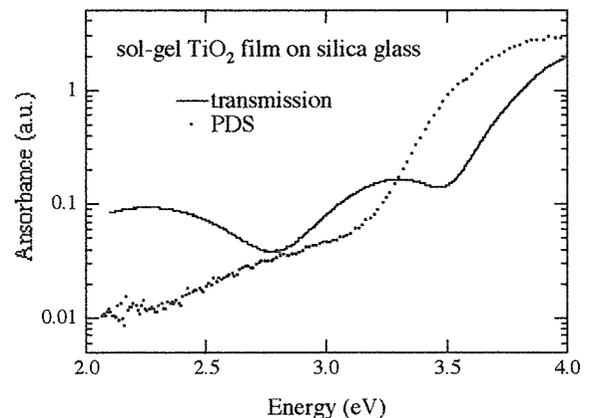


Fig.3.2.2 Comparison of absorption spectra of a TiO₂ thin film between PDS and transmission²⁷⁾.

の試料にはピーク強度の差はあるがアナターゼ（主ピーク：(101)）、ルチル（主ピーク：(110)）両相の存在が認められる。また、Co, Ni, Znをイオン注入した試料には弱いながらもイルメナイト CoTiO_3 , NiTiO_3 , ZnTiO_3 の主回折ピークの存在が確認できる。

これに対し、窒素雰囲気中で熱処理した場合、データは示さないが600℃ではやはり酸化チタンはアナターゼのままであるが、Mn, Co, Niをイオン注入した試料にイルメナイト MnTiO_3 , CoTiO_3 , NiTiO_3 の主回折ピークが認められた。熱処理温度を800℃に増加するとZnを注入した試料ではルチル相のみが観測されたが、その他の試料ではアナターゼ、ルチル両相が確認できた。また、Mnを

注入した試料ではアナターゼの主回折ピークがルチルのそれを大きく上回っていた。一方、 MnTiO_3 , CoTiO_3 , NiTiO_3 といったイルメナイト相からの回折ピークも600℃と同様に確認された。

(2) 表面形態

Fig. 3.2.5はAFMで観察した酸化チタン薄膜の表面(未照射およびas-impla)である。未照射でわずかに認められる表面のクラックが各種鉄族元素のイオン注入によって顕在化していることがわかる。これは既に詳しく報告¹⁾した通り、ポーラスな酸化チタン膜がイオン注入によりイオンの侵入長まで高密度化され、その結果表層に引張り応力が発生していることによるものであり、イオン照

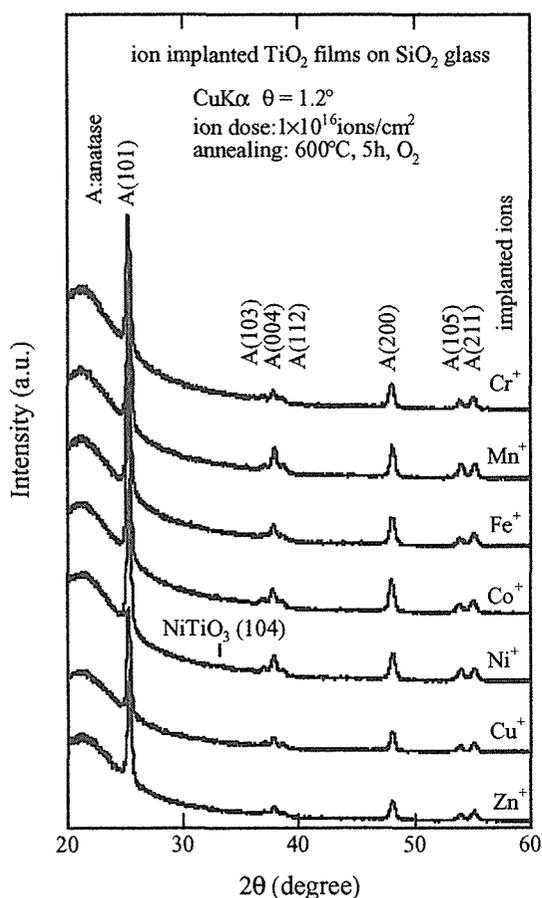


Fig. 3.2.3 X-ray diffraction pattern of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed^{1,27)}.

ion species : 80KeV Cr^+ , 80KeV Mn^+ , 80keV Fe^+ , 90KeV Co^+ , 90KeV Ni^+ , 100KeV Cu^+ , 100KeV Zn^+

ion dose : 1×10^{16} ions/cm²

annealing : oxygen, 600°C, 5h

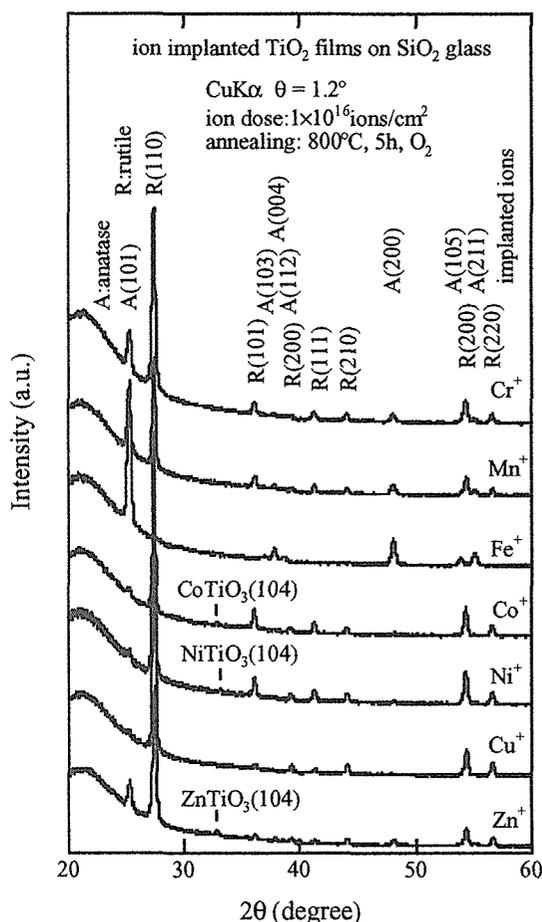


Fig. 3.2.4 X-ray diffraction pattern of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed^{1,27)}.

ion species : 80KeV Cr^+ , 80KeV Mn^+ , 80keV Fe^+ , 90KeV Co^+ , 90KeV Ni^+ , 100KeV Cu^+ , 100KeV Zn^+

ion dose : 1×10^{16} ions/cm²

annealing : oxygen, 800°C, 5h

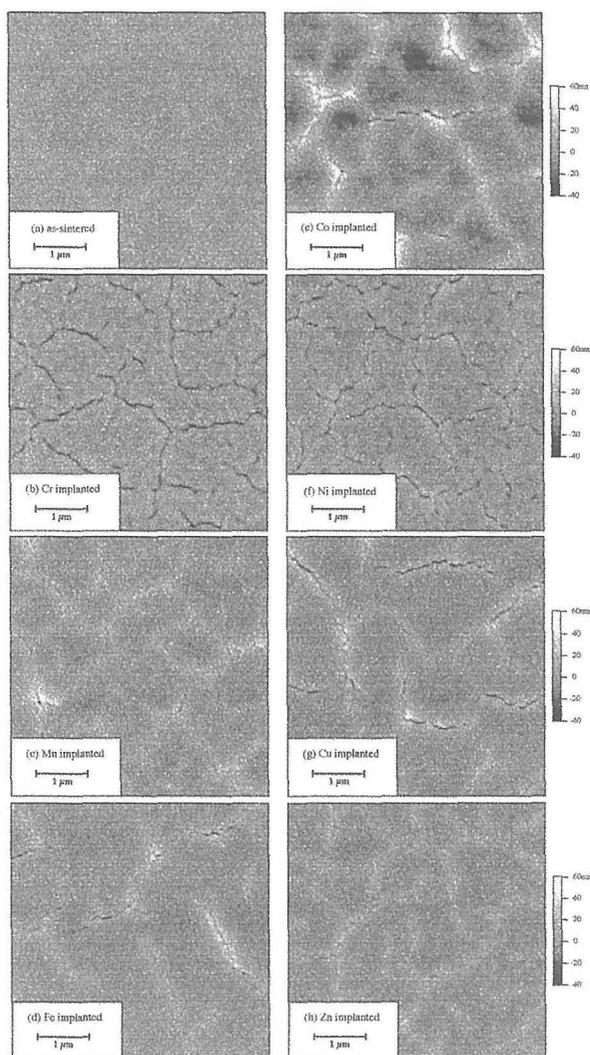


Fig. 3.2.5 AFM images of iron-group ion implanted TiO_2 films.
 ion species : 80KeV Cr^+ , 80KeV Mn^+ , 80keV Fe^+ ,
 90KeV Co^+ , 90KeV Ni^+ , 100KeV Cu^+ , 100KeV Zn^+
 ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
 annealing : oxygen, 600°C, 5h

射効果である¹⁾。一方、イオン注入後に酸素雰囲気下で600°C5hの熱処理を行った酸化チタン表面の様子をFig. 3.2.6に示す。全てのイオン種に共通してas-implaでは認められなかった細かな粒状の構造が表面に認められる。加えて、Mnを注入した試料表面にはas-implaで認められたクラックが消失している。

Fig. 3.2.7はイオン注入後に酸素雰囲気下で800°C5hの熱処理を行った酸化チタンの表面である。熱処理温度の上昇により、600°Cで認められた細かな構造が消失し、より大きな粒状の構造が認められる。それ以外の特徴はイオン種に強く依存している。Crを注入した試料表面は他より比較

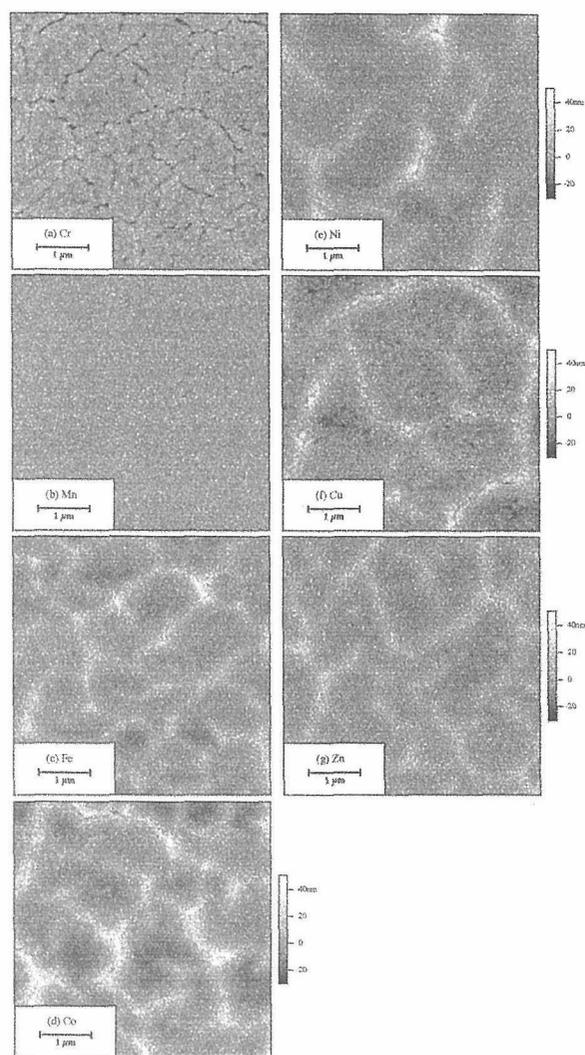


Fig. 3.2.6 AFM images of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed.
 ion species : 80KeV Cr^+ , 80KeV Mn^+ , 80keV Fe^+ ,
 90KeV Co^+ , 90KeV Ni^+ , 100KeV Cu^+ , 100KeV Zn^+
 ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
 annealing : oxygen, 600°C, 5h

的大きな200nm程度の粒状構造50nm-200nmの範囲である(ただし、表面形状の分解能はAFMのカンチレバー先端の探針の先端形状に依存するため、本チップの先端半径20nmと同程度のサイズの構造については信頼できない)。また、CoとNiをイオン注入した試料表面にはより顕在化した特徴がある。Coについては特に顕在化したクラック(亀裂幅の拡大、面内の起伏の増大)が、またその角部が丸みを帯びている。さらにNiについて、表面には筋状の構造が認められる。

(3) 光吸収スペクトル

はじめにイオン注入による照射損傷が光吸収ス

ペクトルに与える影響を示す。Fig. 3.2.8はAr⁺注入およびそれに続いて水素雰囲気中、300℃で1h熱処理した試料の光吸収スペクトルである。absorbanceへの変換は、試料スペクトル $I_s(\lambda)$ の測定後、ピログラファイトの測定から得た光源スペクトル $I_r(\lambda)$ を用い、 $\text{absorbance}(\lambda) = \log \{I_r(\lambda)/I_s(\lambda)\}$ により行った。未照射と比較して、Ar注入により3.5eV以下のエネルギー領域で光吸収係数が著しく増大している。この吸収帯については考察で述べるが、イオン注入時に形成された欠陥による吸収帯と考えられている。目視でNDフィルター状の吸収が認められるが、300℃程度で熱処理するとFig. 3.2.8に示すように3.5eV以

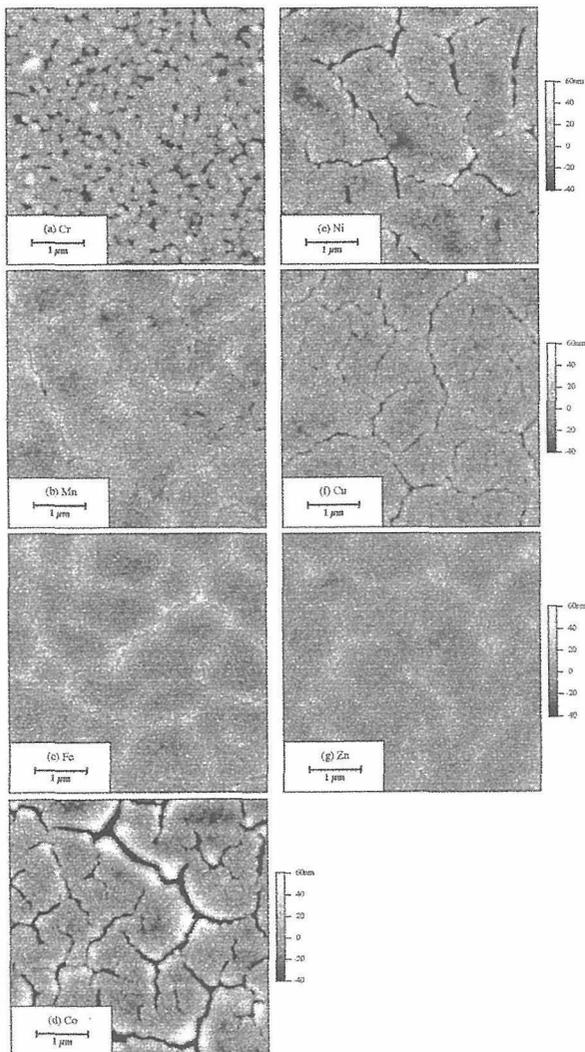


Fig. 3.2.7 AFM images of TiO₂ films for iron-group ion implanted and subsequently annealed.

ion species : 80KeV Cr⁺, 80KeV Mn⁺, 80keVFe⁺,
90KeV Co⁺, 90KeV Ni⁺, 100KeV Cu⁺, 100KeV Zn⁺
ion dose : 1×10¹⁶ions/cm²
annealing : oxygen, 800°C, 5h

下の吸収帯は弱まる。データは示していないが焼成温度である500℃の熱処理ではas-sinteredと同程度に回復した。

Fig. 3.2.9およびFig. 3.2.10は酸化チタン薄膜にCr⁺, Mn⁺, Fe⁺, Co⁺, Ni⁺, Cu⁺, Zn⁺をイオン注入し、酸素雰囲気中、600℃および800℃で5h熱処理した試料の光吸収スペクトルである。データを示していないが、各種金属を注入したas-implaの酸化チタン膜にはFig. 3.2.6のAr注入試料と同様照射欠陥に起因するブロードな吸収帯が認められる。600℃の熱処理ではこの欠陥吸収帯は消失するが、バンド端にすそ吸収(バンドテイル)が生じ、ZnとNiについてはas-sinteredと大差ないが、その他の試料はこのすそ吸収がやや大きい。一方、800℃で熱処理した試料には、イオン種に依存した大きな変化が現れた。Feは基本的に600℃の熱処理後と変わらない。Fe以外は吸収端が3eV付近にシフトし、ZnとNiはすそ吸収が小さく、Co, Cr, Cuの順に増加している。特にMnには大きな変化が認められ、2eV以上のエネルギー域で光吸収が顕著に増加している。この吸収の起源については考察で議論する。Fig. 3.2.11およびFig. 3.2.12は窒素雰囲気中、600℃および800℃

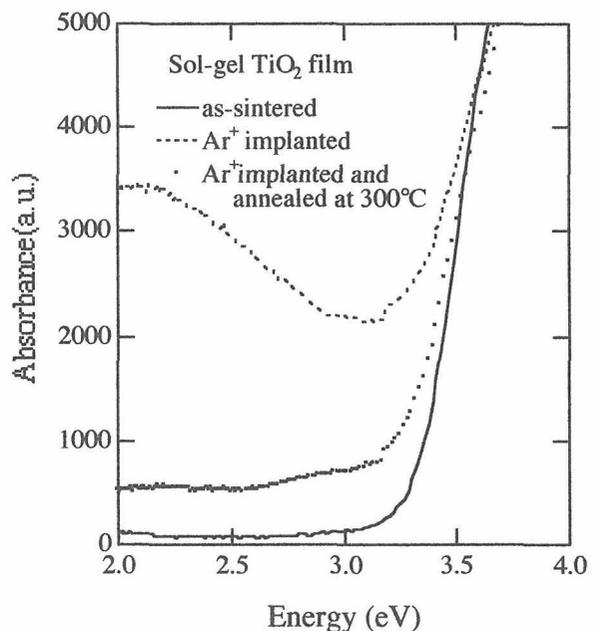


Fig. 3.2.8 PDS spectra of TiO₂ films for Ar⁺ ion implanted and subsequently annealed^{1,27}.

ion species : 65KeV Ar⁺,
ion dose : 1×10¹⁶ions/cm²
annealing : hydrogen, 300°C, 1h

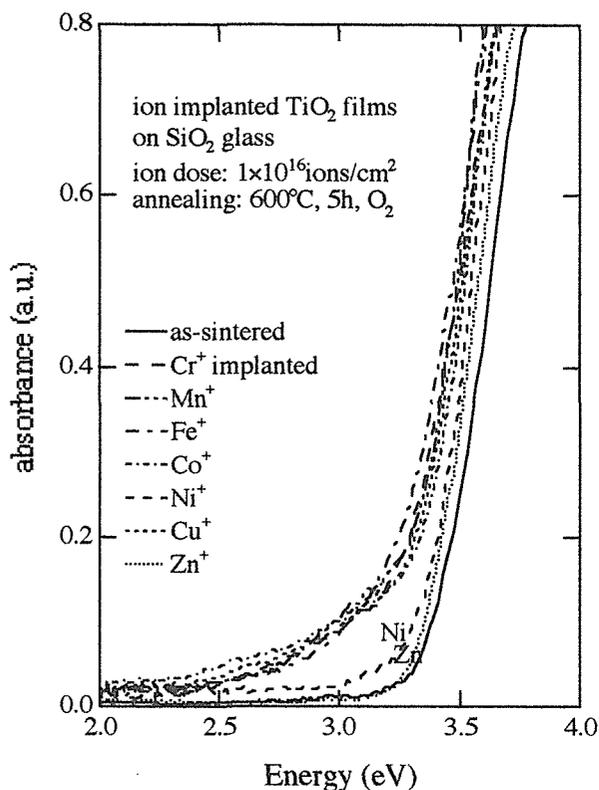


Fig. 3.2.9 PDS spectra of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed^{1,27)}.

ion species : 80KeV Cr^+ , 80KeV Mn^+ , 80keV Fe^+ ,
90KeV Co^+ , 90KeV Ni^+ , 100KeV Cu^+ , 100KeV Zn^+
ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
annealing : oxygen, 600°C, 5h

で5h熱処理した試料の光吸収スペクトルである。600°Cの熱処理では酸素雰囲気と同様にバンド端にすそ吸収（バンドテイル）が生じ、ZnとNiおよびMnについてはas-sinteredと大差ないが、その他の試料はこのすそ吸収がやや大きい。これに対し、800°Cで熱処理した試料には、酸素雰囲気と同様イオン種に依存した大きな変化が認められる。3eV以下の吸収はCrが最も強い。酸素雰囲気でも強かったMnはas-sinteredのスペクトルに最も近い。それ以外は吸収端が3eV付近にシフトしている。Co, FeにはZnやMnより強いすそ吸収が認められる。一方、CuやCrには2-3eVに吸収帯が形成されている。この吸収帯は形状が指数関数的ではないことから、すそ吸収ではないものと考えられる。これについても考察で議論する。

3.2.4 考察

(1) 結晶構造

はじめに各種金属のイオン注入と熱処理による

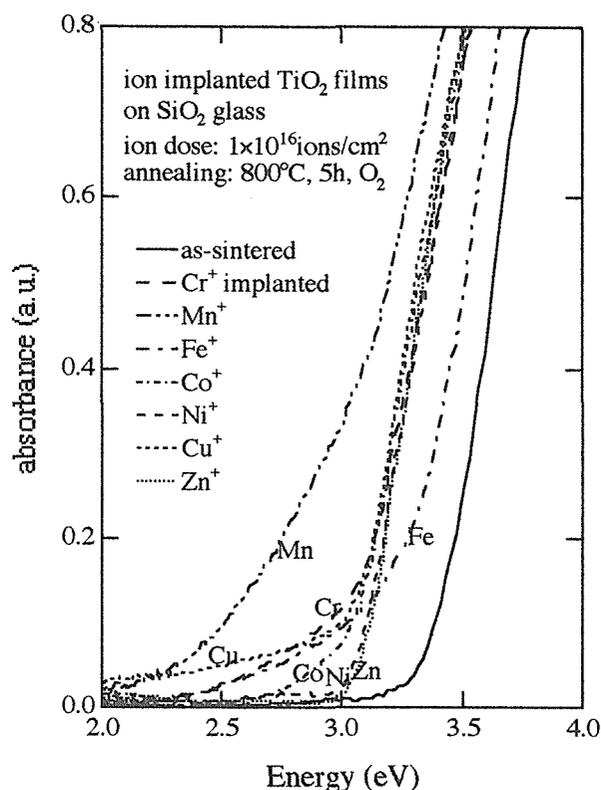


Fig. 3.2.10 PDS spectra of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed^{1,27)}.

ion species : 80KeV Cr^+ , 80KeV Mn^+ , 80keV Fe^+ ,
90KeV Co^+ , 90KeV Ni^+ , 100KeV Cu^+ , 100KeV Zn^+
ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
annealing : oxygen, 800°C, 5h

アナターゼ/ルチル構造相転位、イルメナイト相の形成について述べる。まず構造相転位について、800°Cの熱処理では酸素、窒素雰囲気ともに多くの試料でアナターゼからルチルへの構造相転位が認められた。この構造相転位は、不純物の添加による効果¹⁾（たとえば PbTiO_3 における立方晶から正方晶への相転位の低温化⁶⁾）と推察される。800°Cでも相転位が認められないのはFeをイオン注入し、酸素雰囲気でも熱処理したものだけである（窒素雰囲気ではルチルに相転位することからも不純物の効果が普遍的であることが伺える。データを示していないが、各種不純物のイオン注入量を5倍にしたところ、500°C程度でも相転位が認められた。これらは、添加した不純物が異なる結晶相の核生成や核成長を助長することを示している。酸化チタン膜の相転位温度を左右する要因は大別して2つあると考えられる。その第1は不純物の種類と量、もう1つは膜の応力や表面効果である。バルクの酸化チタンと薄膜で相転

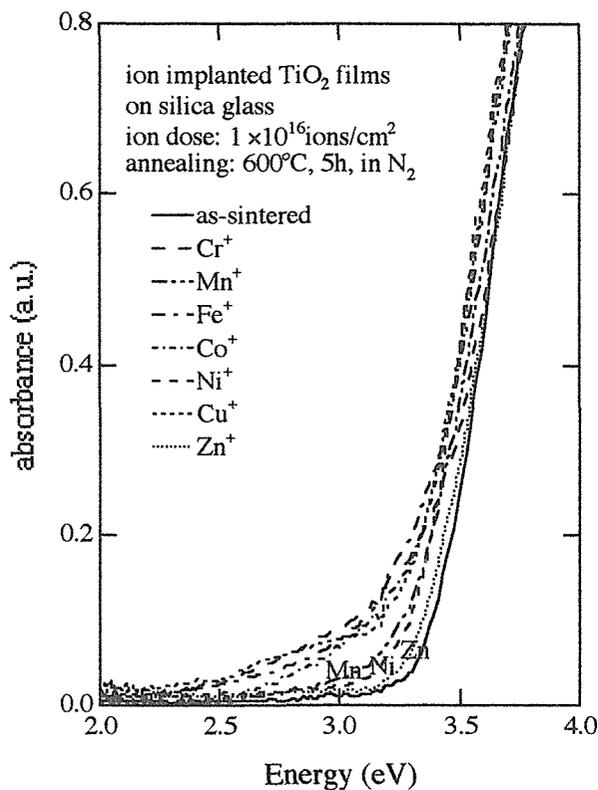


Fig. 3.2.11 PDS spectra of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed^{1,27}.

ion species : 80KeV Cr^+ , 80KeV Mn^+ , 80keV Fe^+ ,
90KeV Co^+ , 90KeV Ni^+ , 100KeV Cu^+ , 100KeV Zn^+
ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
annealing : nitrogen, 600°C, 5h

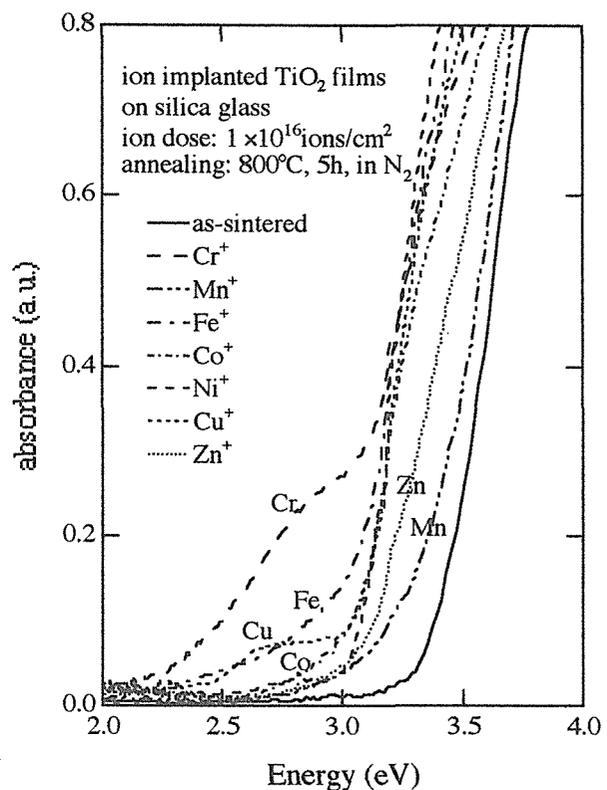


Fig. 3.2.12 PDS spectra of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed^{1,27}.

ion species : 80KeV Cr^+ , 80KeV Mn^+ , 80keV Fe^+ ,
90KeV Co^+ , 90KeV Ni^+ , 100KeV Cu^+ , 100KeV Zn^+
ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
annealing : nitrogen, 800°C, 5h

位温度が異なる、あるいは薄膜でも異なる研究グループ間でばらつきが大きい原因は上記要因によるものであろう。今回作成した酸化チタン膜には成膜後に不純物の添加を予定していたので、基板の汚れ、ゲルの不純物やスピコート時、焼成時の塵の付着がないよう、半導体技術を取り込みながら作業を進めた。その影響もあり、膜そのものを酸素や窒素雰囲気中で900°C程度まで過熱しても相転位は認められない。¹⁾

イオン注入でドーパした不純物は固溶するか固溶限を超えた分は分相して別の相を形成するかのどちらかである。今回の実験で熱処理温度、雰囲気依存してイルメナイトが形成された。結晶学的にはアナターゼはNaCl構造から導かれ、⁷⁾ ルチルやイルメナイトはコランダム構造から導かれる。⁷⁾ ルチルは酸素のhcp配列の八面体位置の1/2をTiが占有した構造、コランダムは2/3をAlが占有した構造と見ることができる。さらにイルメナイトはコランダムのAlサイトをTiとFe (Feに

代わりCo, Ni, MnまたはZn) が規則的に占めている構造とみなすことができる。結晶学的にはルチルとイルメナイトは近いと言えるが、Fig. 3.2.5 および Fig. 3.2.6 に示したようにルチル相とイルメナイト相の形成には相関は認められない(薄膜X線は低角でX線を入射するので通常より表面付近の情報が多いが、できている全ての結晶相が確認できる訳ではない。X線入射位置と散乱X線の測定位置がブラッグ反射の関係を満たした時のみ回折線が観測される。)

ルチル相やイルメナイト相の形成は熱処理雰囲気に強く依存する。たとえばMnは酸素雰囲気下800°Cの熱処理ではイルメナイトは検出されないがルチルへの相転位を誘起し、窒素雰囲気ではアナターゼの強い回折線を残したままルチルとイルメナイトを形成する。MnO-TiO₂の相図ではTiO₂ 53%以上ではイルメナイトとルチルが混在する。さらに、光吸収スペクトルの測定においてMnは酸素雰囲気ではバンド端付近の吸収が増大してい

るが窒素雰囲気ではバンド端付近の吸収の変化が小さいことを考え合わせると、酸素ではMnは固溶し、窒素ではイルメナイトや亜酸化物あるいは金属として分相した可能性がある(参考までにルチル単結晶にMnをイオン注入し、酸素雰囲気です熱処理を行うとAFMできれいな単位胞のステップが確認できる⁹⁾)。一方、窒素雰囲気です熱処理を行うとステップの他に分相した析出物らしき構造が認められる)。Znでは逆に酸素雰囲気ですイルメナイトができる(これは相図とよく対応する)が窒素ではZnが注入域から脱離(Znの脱離はその高い蒸気圧にも関係するものと考えられる)し、ルチルへの相変化のみが起きる⁵⁾。CoやNiではどちらの雰囲気でもイルメナイトの形成が確認できている(その他の金属より熱力学的に安定であることを反映したものと推察される)。FeTiO₃はイルメナイトの代表であるが、相図では1000℃以上の高温域で擬ブルッカイトの形成によりFeOが30mol%程度まで増加しなければイルメナイトはできない(しかし、この擬ブルッカイトに対応する回折線は検出されていない)。イルメナイトが生成するにはFeが局所的に高濃度になる必要がある。一方、ルチルへの相転位は熱処理雰囲気に強く依存し、酸素雰囲気ではルチルへの相転位はほとんど認められないが窒素雰囲気ではアナターゼの回折線はほとんど消失する。Crについては相図にイルメナイトはなく、Cr₂O₃ 5mol%程度までルチル相に固溶する⁸⁾。CuO-TiO₂系には相図がなく、JCPDSカードにイルメナイトの記述はない。一般にある系の化学反応や結晶構造は相図や熱力学的な検討(GibbsやHelmholtzの生成自由エネルギーの計算)からおおよそ予測が可能である。しかしながら本研究のようにイオン注入により物理的な手法で不純物元素を強引に添加し、熱処理した試料は、この実験条件の範囲では化学的に平衡な状態にあるとはいえず、相図や熱力学的な考察からの予測は必ずしも実験結果と一致しない。

(2) 表面形態

AFMで調べた表面形態で、as-implaでは未照射と比較してクラックの顕在化が明確に認められる。これは、ポーラスな酸化チタン膜がイオン侵

入長まで緻密化され、引張り応力が働いたことによる。¹⁾ 一方、熱処理すると600℃で粒状の構造が認められ、800℃ではこれが成長している。ここで、600℃ではas-implaで顕在化したクラックが閉じ、800℃で再度顕在化する傾向がある。この傾向はほとんどすべての試料に認められるが特にMn, Ni, Co, Cuに顕著である。これには結晶粒の成長過程でそれが小さい時には粒間の隙間の体積がクラックの隙間を一時的に吸収したこと、および結晶粒が大きくなるにつれてその隙間の体積が減少し、クラックが再度顕在化したことなどが寄与した可能性を指摘しておく。一方、X線回折の結果から、800℃の熱処理では多くの試料でルチルへの構造相転位が起きている。特にルチル相の主回折線強度が強いCr, Co, Ni, Cuは粒成長とクラック(隙間)の顕在化の効果が著しい。Ding等¹¹⁾は、アナターゼからルチルへの相変化に伴い結晶粒の粒径が著しく増加することを報告している。彼等の解釈に従えば、結晶粒の成長は相変化時の結合の切断による、高い原子移動度が原因である。本実験でもこれと同様な現象が起きた可能性があり、しかもイオン注入による欠陥の生成により、原子移動度はより活性化されたものと推察される。

光触媒材料としての酸化チタン薄膜について、膜の表面積は触媒の反応面積そのものであり、表面平坦度や気孔率、気孔同志のつながりに強く依存する。イオン注入および熱処理では結晶相の制御とともに表面積にも配慮する必要がある。

(3) 光吸収スペクトル

光吸収スペクトルについて議論する前にTiO₂の電子構造について、バンド計算の結果および鉄族元素が不純物として固溶した場合に形成される不純物準位について述べる。ルチルの電子構造をlocal density approximation法で計算した結果¹²⁾によれば、価電子帯はO2pから、伝導帯はTi3dから構成されている。価電子帯の頂点はΓ点にあり、Oのlone pair(π電子)からなっている。伝導帯の底もΓ点にあるので直接遷移型半導体のようであるが、僅かに高いエネルギー位置にM点があり、第一原理による計算ではM点が底であるとの報告¹²⁾もある。この場合には間接遷移型になる。

アナターゼについて、価電子帯や伝導帯を構成する電子軌道はルチルと基本的に変わらないが、第一原理計算によれば価電子帯の頂点はX点付近にあり、伝導帯の底は Γ 点にある間接遷移型である。¹²⁾

本題の光吸収スペクトルについて、まずアナターゼ薄膜へのAr⁺注入後に生じた可視域の吸収帯 (Fig.3.2.8) から述べる。Henrich等はルチル¹³⁾とSrTiO₃¹⁴⁾について、Ar⁺注入後に表面近傍のギャップ内の状態密度が増加することを報告した。彼等はこのギャップ内の状態がTi³⁺-O vacancy 欠陥複合体に対応すると結んでいる。先に述べたようにバンドギャップ付近の基本的な電子構造はアナターゼ、ルチルで大差ない。従って、ルチルで確認された欠陥複合体と同様の欠陥がアナターゼでも発生したものと考えられる。また、この吸収帯はルチルを還元性の雰囲気中で熱処理しても生じること、およびこの欠陥吸収帯の吸収係数に対応して電気伝導度が増加することが報告されている。¹⁵⁾ (正確に測定していないが、イオン注入でもテスターで確認できるほどに電気抵抗が低下することを参考までに付記しておく)。

不純物準位の研究は限られているが、ルチルについて数例の報告がある。Fig.3.2.13にMizushima等^{16,17)}による結果の概略を示す。また、Mo等¹⁸⁾は鉄族不純物を間に挟んだ3分子クラスター (MTi₂O₁₄, M: 鉄族不純物原子)を周期的なルチルの結晶格子に埋め込む構造モデルからlocal density functional theoryに基づいたdiscrete-variation法 (DV-X α 法) で計算している。VからCuまでの計算結果は、Mizushima等の報告とおおむね一致しているものの、Fe³⁺, Co³⁺, Ni⁴⁺, Cu³⁺で0.3-0.5eVのエネルギー差があり、エネルギー位置の絶対値は信頼性に乏しい。一方、アナターゼの不純物準位についての詳しい報告はない。

Fig.3.2.9とFig.3.2.11は600℃、酸素および窒素雰囲気中で熱処理した試料の光吸収スペクトルである。吸収量が3.2eV程度から急激に増加している。これはアナターゼの吸収端に対応する。それより低エネルギー側でイオン種に依存した弱いすそ吸収が認められる。その中でも酸素雰囲気のNi, Zn、窒素雰囲気のMn, Ni, Znはこの吸収が弱く、as-sinteredと大差ない。このうち、酸素雰囲

気のNiや窒素雰囲気のNi, Mnにはイルメナイト相が検出されている。また、酸素雰囲気のZnは800℃ではイルメナイトが検出されていること、窒素雰囲気では800℃でZnが脱離していることを考慮するとこれら特に弱い光吸収を示す不純物はアナターゼに固溶していない可能性が高い。このすそ吸収に関しては後に議論するが、800℃で熱処理した試料についてもFig.3.2.10とFig.3.2.12に示すように同様の傾向がある。すなわち、基礎吸収がルチルへの相転位に対応して3.2eVから3.0eV付近にシフトしていてもイルメナイトが検出された不純物のすそ吸収が弱い(酸素雰囲気のNi, Coや窒素雰囲気のCo, Ni, Mn)。600℃の熱処理で比較的すそ吸収が強い不純物(酸素雰囲気のCr, Mn, Fe, Co, Cuや窒素雰囲気のCr, Fe, Co, Cu)はアナターゼに固溶しているものと推察されるが、この場合にすそ吸収を生む可能性は2点ある。第1はイオン半径が異なる不純物がランダムに格子に入ることにより格子が空間的にランダムに変調され、結果として局所的な電子状態、バンド幅も空間的に不均一となりアーバックテイルの幅が拡張される (Fig.3.2.14) 可能性、第2の可能性はこれら不純物がアナターゼ禁制帯中になんらかの電子準位を形成する可能性である。これには不純物準位や格子欠陥と不純物が関与した欠陥複合体による準位の形成が考えられる。第1の可能性であればすそ吸収はアーバック則に従い、指数関数的な変化を示す。一方、不純物準位や欠陥の複合準位が形成された場合、アーバック則には従わず、Fig.3.2.8に示したような吸収ピークを、あるいはエネルギー位置次第ではショルダーを形成する。ただし、形成された電子準位の位置が価電子帯の頂点または伝導帯の底に近い場合にはアーバックテイルとの区別は困難とされている。

Fig.3.2.15およびFig.3.2.16はNiおよびMnをイオン注入後に600℃、酸素雰囲気で熱処理した酸化チタン薄膜のPDSスペクトルを解析した結果である。NiおよびMnを選んだ理由はすそ吸収の強弱が解析の結果にどう影響するかを示すことにある。すそ吸収を扱う前に吸収端付近の光吸収スペクトルについて説明する。バンドギャップ以上のエネルギーEの吸収係数 α は、直接遷移の場合

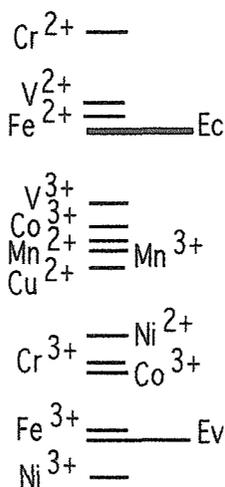


Fig. 3.2.13 Schematics of impurity levels in rutile¹⁷⁾.

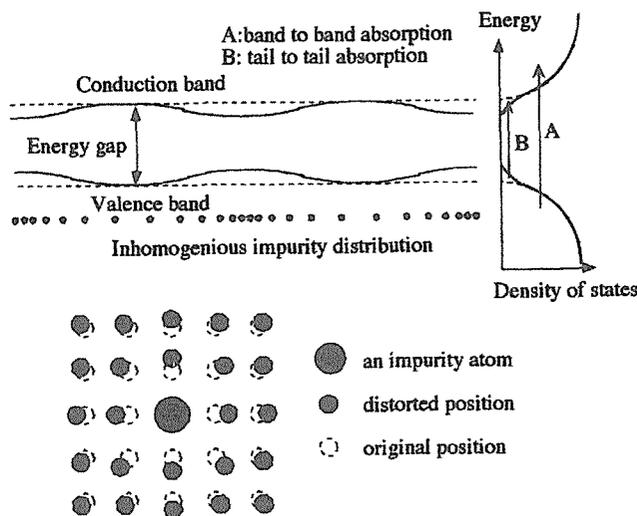


Fig. 3.2.14 Schematic diagrams of lattice distortion by impurity ions and Urbach tails.

には

$$\alpha(E) = A (E - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

となり、間接遷移の場合には

$$\alpha(E) = B (E - E_g - E_p)^2, \quad (2)$$

となる。²⁰⁾ ただし、 A, B : 比例定数、 E_g : バンドギャップ、 E_p : フォノンのエネルギーである。absorbance に変換した PDS の信号と α は比例し、直接遷移なら (absorbance)² に、間接遷移なら (absorbance)^{1/2} に比例する。Fig.3.2.15 および Fig.3.2.16 は両者に対してプロットしてある。両者共に直線で近似できるエネルギー域があるが、先に述べたようにバンド計算によればアナターゼは間接遷移型であり、また (absorbance)^{1/2} でプロットした方がアナターゼのバンドギャップ (3.2eV²⁰⁾ に近いことがバンドギャップの定義 ((2)式の直線 absorbance = 0 のエネルギー切片) からみても合理的である (E_p は $E_g = 3.2\text{eV}$ に比して小さい)。 (2)式による近似直線から外れた領域を Fig.3.2.15 および Fig.3.2.16 に示すように log プロットすると、あるエネルギー範囲が直線で近似できる。この領域がアーバックテイルになる。この直線から外れた低エネルギー側の吸収は不純物や欠陥によるものと考えられている。アーバック

E に依存し、

$$\alpha(E, T) = C \exp \{ (E) / E_e(T, X) \} \quad (3)$$

$$E_e(T, X) = D \{ \langle U^2 \rangle_T + \langle U^2 \rangle_X \} \quad (4)$$

となる。^{21,22)} ただし、 E_e : テイルの特性エネルギー、 $\langle U^2 \rangle_T$: 格子振動による原子偏位の効果 (格子振動による完全結晶の原子位置からの変位の 2 乗)、 $\langle U^2 \rangle_X$: 構造的な乱れによる原子偏位の効果 (完全結晶の格子位置からの構造的なずれの 2 乗) である。

Fig.3.2.14 で説明したように、不純物のドーブによる構造的な乱れは (4) 式の第 2 項に含まれる。 (3) 式によるアーバックテイルへのフィッティングの結果から各試料の E_e を見積もることができるが、これには不純物の効果だけでなく格子振動の効果や粒界、欠陥による構造的な乱れも含まれる。不純物の効果以外の E_e への影響は、同じ温度で熱処理した未注入の酸化チタン膜の E_e からおよそ推定した。ドーブした不純物による構造的な乱れの効果は Ti サイトに置換した不純物のイオン半径と相関があるものと推測し、 E_e をイオン半径²³⁾ に対して (ドーブした元素の化学結合状態 (価数) が明確ではないので 6 配位の 2 価および 3 価で) プロットした結果を Fig.3.2.17 および Fig.3.2.18 に示す。定性的には E_e 値が大きい程すそ吸収のエネルギー幅が広く、スペクトルへの影

響力が強くなる。実際、すそ吸収が弱い酸素雰囲気
のNi, Zn、窒素雰囲気
のMn, Ni, Co, Znの E_g 値は小さい。これらは先に述べたように別相を形成するなどにより、その大多数がアナターゼに固溶していないものと考えられ、横軸に平行な点線で示した未注入(800°C熱処理)の E_g 値と大差ない。これらを除いた元素にイオン半径との相関があれば、縦軸に平行な点線で示したTi⁴⁺のイオン半径との差が大きい程 E_g 値がX軸と平行な点線より増加するはずである。しかし、2価および3価について、また酸素雰囲気および窒素雰囲気両者で明確な相関は認められない。すそ吸収の起源については、これら不純物による電子準位や不純物と欠陥の複合準位が価電子帯の頂点または伝導帯の底に近いエネルギー位置にある可能性、不純物が結晶粒界や欠陥の構造的な乱れに關与している可能性がある。前者について、これら電子準位に関する報告がないので現段階では判断できないが、電子準位のエネルギー位置がドーパントの種類にほとんど依存しないとは考えにくい。後者についてAFM像には600°Cの熱処理後に微細な表面構造が認められるので不純物がイオン注入後のアナターゼの核形成を助長したことで結晶粒界の体積が増加し、結果として構造的な乱れを増加させた可能性があるものの、結論に至るにはさらなる検討が必要である。

一方、800°C、酸素および窒素雰囲気
で熱処理した試料の光吸収スペクトルはイオン種依存性が強い(Fig.3.2.10およびFig.3.2.12)。酸素雰囲気、窒素雰囲気共にX線折でルチル相が検出されている試料の基礎吸収端は酸素雰囲気
のFeお

よび窒素雰囲気
のMnを除き低エネルギー側にシフトし、3.0eV付近から吸収係数が急激に増加している。これは吸収スペクトルから求められたルチルのバンドギャップ(3.0eV²⁰)に対応し、構造相転位に起因するものと考えられる。先に述べたように、X線でイルメナイトが検出された不純物のすそ吸収は弱く、これら不純物の大多数は酸化チタン中に固溶していないものと考えられる。従って、これ以降は酸素雰囲気
のNi, Co, Zn、窒素雰囲気
のMn, Ni, Co, Znを除き、可視域に吸収帯が強いすそを引いている酸素雰囲気
のCr, Mn, Fe, Cuおよび窒素雰囲気
のCr, Fe, Cuについて考察する。これらの不純物がルチル相に固溶しているという保証はないが、Mo等¹⁸⁾の報告によればルチルの禁制帯中に以下のような不純物準位を形成する。Cr²⁺は浅いドナー準位が伝導帯の底から0.8eV下方に、Cr³⁺は深いアクセプタ準位が価電子帯の頂点から1eV上方に、Mn²⁺およびMn³⁺は浅いドナー準位を伝導帯の底から0.2eVおよび0.9eV下方に、Fe²⁺は浅いドナー準位が伝導帯の底から0.4eV下方に、Fe³⁺は深いアクセプタ準位が価電子帯の頂点から1.1eV上方に、Cu²⁺は浅いドナー準位が伝導帯の底から0.6eV下方に、Cu³⁺は浅いアクセプタ準位が価電子帯の頂点から0.3-0.6eV上方に、それぞれ形成される(Fig.3.2.13)とはエネルギー位置がやや異なる)。これら浅い不純物準位による吸収は、先に述べたようにバンドテイルとの区別をつけることは困難である。しなしながら、窒素雰囲気
のCrやCuにはショルダー状の構造が認められ、不純物準位である可能性が高い。一方、Fig.3.2.19およびFig.3.2.20は

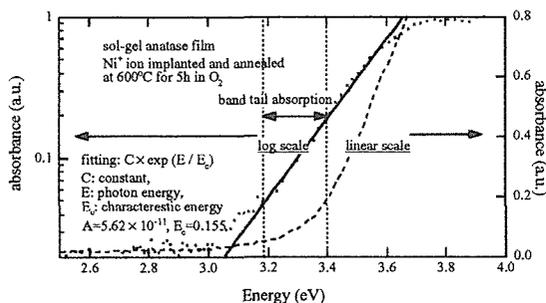


Fig. 3.2.15 PDS spectra of TiO₂ films for Ni⁺ ion implanted and subsequently annealed.

ion species : 90KeV Ni⁺
ion dose : 1×10¹⁶ions/cm²
annealing : nitrogen, 600°C, 5h

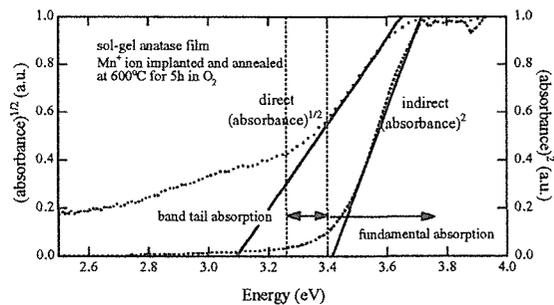


Fig. 3.2.16 PDS spectra of TiO₂ films for Mn⁺ ion implanted and subsequently annealed.

ion species : 80KeV Mn⁺
ion dose : 1×10¹⁶ions/cm²
annealing : nitrogen, 600°C, 5h

E_c をイオン半径²⁴⁾に対してプロットした結果である。窒素雰囲気には相関は認められないが、酸素雰囲気のCr, Mn, Fe, Cuには弱い相関があるように見える。しかし、ドーパントの価数が明確ではないこと、結晶粒界など構造を乱す他の要因が明確ではないことなどから置換したイオンによる効果であるとは断定できない。

以上光吸収スペクトルに関して議論してきたが、可視光で光吸収が強いことと光触媒活性は必ずしも対応しない。これは光吸収で生成した電子や正孔が表面の反応サイトまで届かず、触媒反応に寄与しない場合があることによる。その要因は電子や正孔の移動度の不足、不純物や欠陥による電子準位の再結合中心としての作用などである。従って、光電流の測定や光触媒反応そのものの評価を行う必要がある。

3.2.5 まとめと展望

酸化チタン膜に鉄族元素 (Cr⁺, Mn⁺, Fe⁺, Co⁺, Ni⁺, Cu⁺, Zn⁺) をイオン注入し、酸素または窒素雰囲気中で600°Cまたは800°Cの熱処理を行い、結晶構造、表面形態、光吸収スペクトルを評価した。これによりイオン種、温度や雰囲気に依存して600°C以上の熱処理でアナターゼからルチルへの構造相転位が誘起されること、一部イルメナイト化合物が生成されること、表面形態が著しく変

化すること、光吸収端は構造相転位に依存してシフトすること、バンドテイルや不純物準位や熱処理温度、雰囲気が可視光吸収スペクトルに大きく影響することを明らかにした。これらによりアナターゼ相/ルチル相が混在した酸化チタン薄膜やこれに各種イルメナイト相が混在した膜、可視域に吸収を持つ膜、様々な表面形態を持つ膜など、多様多彩な酸化チタン薄膜を形成することが可能になった。これらが酸化チタンへの金属イオン注入の効果や光触媒薄膜を形成する上で基礎的な知見となること、実用化に資する有益な情報になることを期待する。

残された課題は考察で詳しく述べたが、観測された現象の解明については他の分析手法や単結晶を用いた実験を積み重ねることにより理解を深めることが可能であろう。一方、実用化を目指すならイオン注入が引き出す個性ある特質を明確化することも一方策である。

しかしながら、現段階では酸化チタン薄膜へのイオン注入技術の適用と実用化には限界が感じられる。なぜなら水の分解や環境浄化を詠うなら表面積が大きい微粉体が圧倒的に有利であり、環境ホルモンなどの有害物質は分解するよりむしろ長期的には有害な化学物質を作らない、使わない、排出しないことの方が遥かに重要であり、その方向に社会が動き始めた時点で研究の長期的意義は

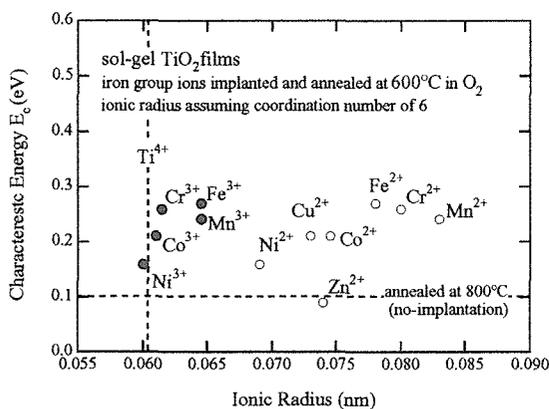


Fig. 3.2.17 Correlation between characteristic energy of E_c and ionic radius of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed.

ion species : 80KeV Cr⁺, 80KeV Mn⁺, 80keVFe⁺,
90KeV Co⁺, 90KeV Ni⁺, 100KeV Cu⁺, 100KeV Zn⁺
ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
annealing : oxygen, 600°C, 5h

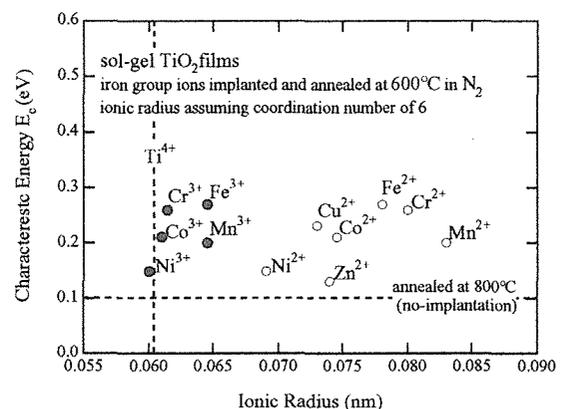


Fig. 3.2.18 Correlation between characteristic energy of E_c and ionic radius of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed.

ion species : 80KeV Cr⁺, 80KeV Mn⁺, 80keVFe⁺,
90KeV Co⁺, 90KeV Ni⁺, 100KeV Cu⁺, 100KeV Zn⁺
ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
annealing : nitrogen, 600°C, 5h

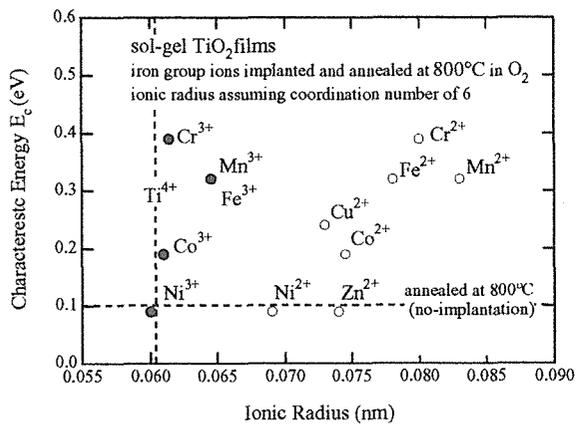


Fig. 3.2.19 Correlation between characteristic energy of E_c and ionic radius of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed.

ion species : 80KeV Cr⁺, 80KeV Mn⁺, 80keVFe⁺,
90KeV Co⁺, 90KeV Ni⁺, 100KeV Cu⁺, 100KeV Zn⁺
ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
annealing : oxygen, 800°C, 5h

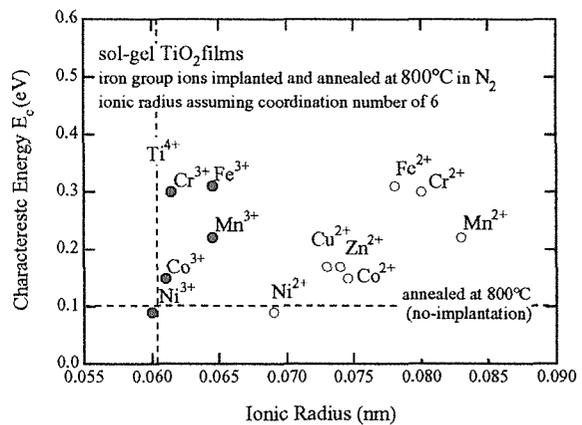


Fig. 3.2.20 Correlation between characteristic energy of E_c and ionic radius of TiO_2 films for iron-group ion implanted and subsequently annealed.

ion species : 80KeV Cr⁺, 80KeV Mn⁺, 80keVFe⁺,
90KeV Co⁺, 90KeV Ni⁺, 100KeV Cu⁺, 100KeV Zn⁺
ion dose : 1×10^{16} ions/cm²
annealing : nitrogen, 800°C, 5h

失われる。一方で抗菌性を生かしたタイルなど既に実用化されている薄膜技術もあり、親水性、疎水性を生かした防曇、防汚膜などにも感心が寄せられている。

一方、粉体へのイオン注入に関して、V, Crなどのイオン注入と熱処理によりバンドギャップが変化し、可視域に吸収を持たせ、可視光による光触媒反応を確認した例が報告されている²⁴⁻²⁶⁾。しかしながら、ギャップそのものが減少すれば酸化還元に寄与する電子や正孔の活性度もそれだけ低下することが予想され、反応速度の低下や光で誘起できる触媒反応が制限される。

最後にイオン注入が依然として高価な加工方法であることを考慮すると、再々語られてきたように実用化のためには他の手法では実現できない特徴ある応用技術の開発が必要である。

追記

このテーマは平成10-12年度に7G研究生の早稲田大学大学院学生角直樹(山崎研究室所属)を指導しながら実施した。報告書の執筆は平成13年12月および平成14年11月に大吉啓司が行った。役割分担は以下の通りである。ゾルゲル膜の成膜(角)、イオン注入(角・大吉)、薄膜X線の

測定(角)、分光光度計の測定・光熱偏光分光(PDS)測定装置の製作と測定・原子間力顕微鏡(AFM)による評価・実験データの解釈(大吉)。

また、本報告書の一部は原著論文として出版されている。^{1,27)}

References

- 1) K. Oyoshi, N. Sumi, I. Umezu, R. Souda, A. Yamazaki, H. Haneda and T. Mitsuhashi, Nucl. Instr. Meth. phys. Res. B168(2000)221.
- 2) 角直樹、大吉啓司、梅津郁朗、山崎淳司、羽田肇、三橋武文、第1回環境半導体シンポジウム講演予稿集(1999年12月、埼玉大学)53.
- 3) J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon, New York, 1985.
- 4) A.C. Boccara, D. Fournier, and J. Badoz, Appl. Phys. Lett. 36, 130 (1980).
- 5) I. Umezu, M. Daigo, and K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L873 (1994).
- 6) N. Takesue, and H. Chen, J. Appl. Phys. 76, 5856 (1994).
- 7) 中西典彦、坂東尚周編著、無機ファイン材料の化学、三共出版1988.
- 8) Phase Equilibria Diagrams, edited by R. S. ROTH,

- H. F. McMurdie, H. M. Ondik, M. A. Clevinger, K. M. Hill, T. Green, C. L. Cedeno, E. Hayward, N. Swanson, C. G. Messina, and P. K. Schenck, National Institute of Standards and Technology and The American Ceramic Society.
- 9) K. Oyoshi, Proceeding of JAPAN-UK joint workshop on Kankyo-Semiconductors: Works 2000, Tsukuba, 91.
- 10) X. Ding, and X. Liu, *J. Mater. Res.* 13, 2556 (1998).
- 11) K. M. Glassford, N. Troullier, J. L. Martins, and J. M. Chelikowsky, *Solid state communications*, 76, 635 (1990).
- 12) M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, and X. Gonze, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39(2000)L847.
- 13) V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, *Phys. Rev. B* 17, 4908 (1978).
- 14) V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, *J. Vac. Sci. Technol.* 17, 534 (1978).
- 15) D. C. Cronmeyer, *Phys. Rev.* 113(1959)1222.
- 16) K. Mizushima, M. Tonaka, A. Asai, and S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn* 32, 1519 (1972).
- 17) K. Mizushima, M. Tonaka, A. Asai, S. Iida, and J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* 40(1979)1129.
- 18) S. Mo, L. B. Lin, and D. L. Lin, *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 1309 (1994).
- 19) 例えば、工藤恵栄著、光物性の基礎、オーム社 1977 あるいは 櫛田孝司著、光物性物理学、朝倉書店 1991.
- 20) H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75, 2042 (1994).
- 21) G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, *Phys. Rev. Lett.* 47, 1480 (1981).
- 22) S. Yamasaki, *Phylos. Mag.* 56, 79 (1987).
- 23) Shannon, *Acta Cryst.* A32, 751(1976).
- 24) 安保正一、竹内正人、岸田悟、山下弘巳、表面化学 20, 60 (1999).
- 25) 山下弘巳、第79回CATSJ Meeting Abstract 39, 1A11 (1997).
- 26) 市橋裕一、玉田裕司、山下弘巳、吉成和博、安保正一、第79回CATSJ Meeting Abstract 39, 2B02 (1997).
- 27) K. Oyoshi, N. Sumi, I. Umezū, A. Yamazaki, H. Haneda and T. Mitsuhashi, Proceedings of The 18th Symposium on Materials Science and Engineering Research Center of Ion Beam Technology in Hosei University (1999) p.30 .

3.3 アナターゼ型二酸化チタンの光半導体的物性の評価

【背景】

1972年に本多・藤嶋¹⁾によって酸化チタン電極による水の完全分解の可能性が示されて以来、光触媒効果は水の分解のみならず、防曇、防汚等の機能を有するため広く研究がなされている。これら一連の光触媒効果は紫外線照射に拠って励起される自由電子およびホールの酸化還元力に起因するため、光触媒効果の理解・制御には二酸化チタン材料内の自由電子およびホールの挙動を明らかにすることが不可欠である。半導体中の電子・ホールの挙動を観測する手法の1つであるフォトルミネッセンス法(PL)は手軽に実施することが可能であるため最も広く用いられる手法の1つである。これに対して容量過渡応答法(DLTS)による禁制帯中の深い順位の計測は、PLでは不可能な非発光遷移の情報を得ることも可能であり、PL法よりも情報量が多い強力な手法である。しかしながらオーミック、ショットキー両電極を安定して形成する技術が必須であるなど実験的にPL法よりも複雑であるためPLほど一般的に実施されていない。特にアナターゼ型二酸化チタン材料に至っては本報告以前にはDLTSスペクトル1本さえ報告されていない未開拓の分野である。そこで本研究では、まずアナターゼ薄膜を種々の合成条件下において合成し、合成条件の変化がアナターゼ薄膜の構造と、フォトルミネッセンス、キャリア密度、深い準位などの半導体的物性へ与える影響を調べた。

【試料合成実験】

アナターゼ薄膜の作成にはMOCVD法及びDCマグネトロンスパッタリング法(以下スパッタ法)を使用した。基板にはNbを0.5wt%ドーピングし伝導性を持たせたチタン

酸ストロンチウム(100)単結晶基板を使用した。基板は前処理として、アルカリ洗浄溶液(セミコクリーン 56 フルウチ化学(株)製)中で超音波洗浄を行い脱脂したのち、超純水中で超音波洗浄を行い十分にすすぎを行った後、酸素雰囲気中で1000°C2時間の加熱処理を行った。MOCVD法、スパッタ法の成膜条件をそれぞれTable1及び2に示す。

Substrate	SrTiO ₃ (Nb0.5wt%)(100)
Deposition time (min)	80~90
Flow rate of oxygen (sccm)	10~200
Carrier gas (Ar) (sccm)	10
Deposition pressure (Torr)	1
Substrate temperature (°C)	750~850
Metal-organic source	Ti(i-OPr) ₂ (DPM) ₂
Source temperature (°C)	110

Table 1. The conditions of film growth for MOCVD.

Substrate	SrTiO ₃ (Nb0.5wt%)(100)
Deposition time (min)	120
Flow rate of oxygen (sccm)	5
Carrier gas (Ar) (sccm)	5
Electric power (W)	150~200
Deposition pressure (Pa)	1
Substrate temperature (°C)	650~850
Starting material	Ti(metal)

Table 2. The conditions of film growth for sputtering.

X線回折法(通常の θ - 2θ 法および極図形法)を用いて解析したところ、MOCVD、スパッタ両手法によって作成した薄膜ともに、基板面内にも配向を有するエピタキシャル成長アナターゼ単結晶膜であることが明らかになった。

【アナターゼ膜の合成条件とPL強度の関係】

Fig.1はMOCVD法を用いてST基板の上に基板温度を固定(850°C)し、酸素流量を変化させて作成したアナターゼ薄膜のPLスペクトルである。

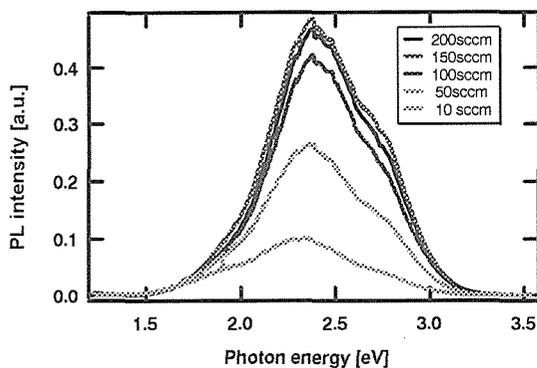


Fig. 1. PL spectra for anatase film grown on ST substrate.

under various flow rate of oxygen.

室温においてチタン酸ストロンチウム基板からの発光がないことを確認してある。酸素流量の減少にともない発光強度が減少することがわかり、また発光スペクトルの形状の変化も確認できる。一方、酸素流量を固定(150sccm)し、基板温度を変化させてアナターゼ薄膜を作成した場合の PL スペクトルが Fig.2 である。750°C から 850°C において発光強度の変化はみられず、700°C になると発光強度がおおよそ半減しスペクトルの形状の変化も確認できた。

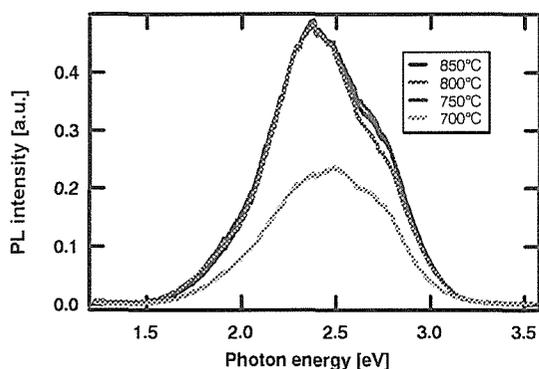


Fig.2. PL spectra for anatase film grown on ST substrate

under various substrate temperature.

Fig.3 はスパッタ膜と MOCVD 膜の PL スペクトルの比較である。MOCVD 膜の PL は合成時の酸素流量 10sccm であり、キャリア密度が最も高く ($3 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$)、また発光が弱いものである。一方、スパッタ膜はキャリア密度が $7 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$ であることを C-V 測定で確認してある。

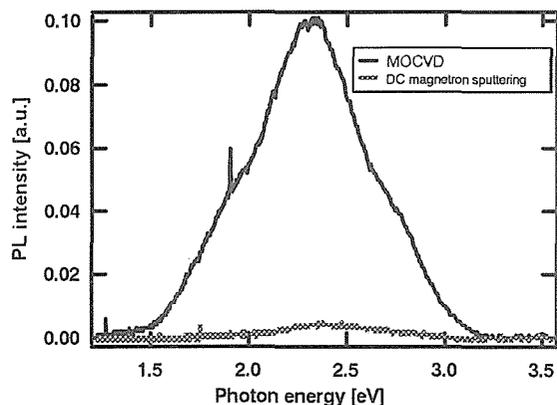


Fig. 3. PL spectra of anatase film grown on NST substrate

using MOCVD and sputtering method.

MOCVD 膜とスパッタ膜の比較からも、キャリアが多い結晶は発光が弱いことを裏付けている。

Fig.4 は MOCVD 法を用いて NST 基板の上に作成したアナターゼ膜の DLTS 測定結果である。90K(a)、400K(b) 付近に明瞭な DLTS 信号が確認できた。

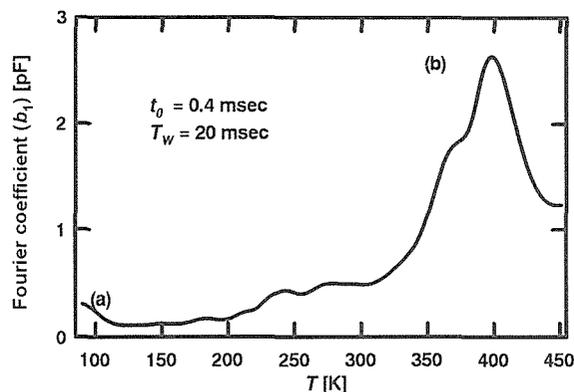


Fig. 4. DLTS spectrum for the anatase film grown on a NST substrate using MOCVD method.

それぞれについてアレニウスプロットを取り (Fig.5)活性化エネルギー、捕獲断面積を求めた。

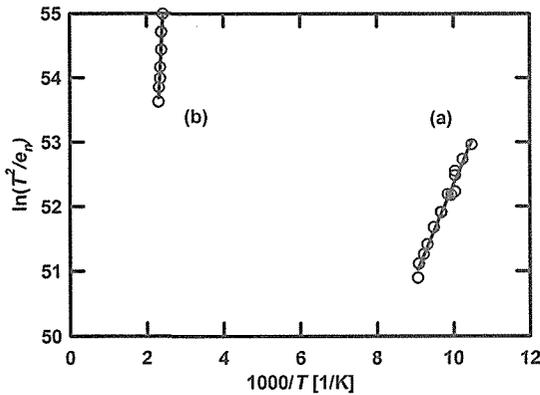


Fig. 5. Arrhenius plots of the peaks in the 90 K (a) and the 450 K (b) showing on Fig. 4.

また、C-V 測定からキャリア密度を算出し容量の変化から準位の密度を求めた。結果を Table3 に示す。一方、Fig.6 はスパッタ法で作成したアナターゼ膜の DLTS 測定結果である。300K 付近からの信号の立ち上がりは漏れ電流によることを確認しており、スパッタ膜はMOCVD膜と異なり深い準位が検出されなかった。

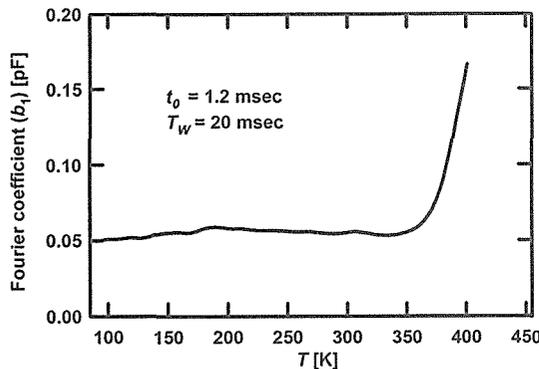


Fig. 6. DLTS spectrum for the anatase film grown on a

NST substrate using DC magnetron sputtering method.

MOCVD 膜で見られた深い準位の帰属は明らかではないが、PL 発光との関係について現時点では次のように考察している。

MOCVD 膜の PL の発光が 2.37eV 付近に見られ、また深い準位が伝導帯の下 0.96eV であり両者の和(3.33eV)はアナターゼのバンドギャップが 3.2eV に近い。さらに、発光が殆ど観測されないスパッタ膜においては、0.96eV の深い準位も観測されないことからアナターゼの PL 発光には 0.96eV の準位が関与している可能性がある (Fig.7)。この場合、アナターゼの発光の帰属は内因性の自己束縛励起子ではなく、外因性による自己束縛励起子となると考えられる。

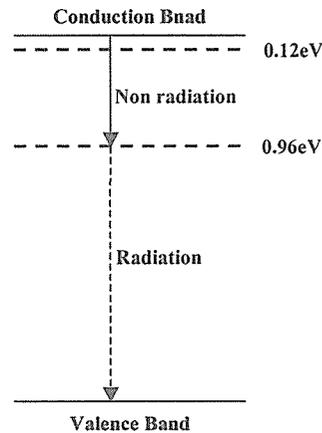


Fig.7. Deep levels in band gap of anatase film prepared by MOCVD.

Table 3. Activation energy ($E_T - E_C$), capture cross section (σ_n) and trap concentration (N_T) for the deep levels labeled (a) 90 K and (b) 400 K of the anatase film.

Deep Level	Activation energy $E_T - E_C$ (eV)	Capture cross section σ_n (cm ²)	Trap concentration N_T (cm ⁻³)
(a)	0.12	2.5×10^{-17}	6.1×10^{15}
(b)	0.96	8.3×10^{-13}	6.5×10^{16}

【まとめ】

アナターゼ型二酸化チタン材料に対して初めての DLTS 測定を実施することにより、2 種の深い順位が禁制帯中に存在していることを確認し、その密度、活性化エネルギー、捕獲断面積を決定した。またアナターゼ二酸化チタン薄膜の成膜手法の違いにより、フォトルミネッセンス特性も DLTS 法による深い順位の測定においても顕著な違いがみられ、これらの半導体評価手法は二酸化チタン材料の光触媒現象をより深く理解するための有力な手がかりになりうることを示した。

References

- (1) A. Fujishima and K. Honda: Nature 238 (1972) 37.
- (2) T. Miyagi, T. Ogawa, M. Kamei, Y. Wada, T. Mitsuhashi, A. Yamazaki, E. Ohta and T. Sato, Jpn. J. of Appl. Phys. 40, L404-L406 (2001).

3.4.1. TiO₂ 発光のダイナミクス

TiO₂ の光機能の発現のメカニズムを明らかにし、高機能化を図るためには、光励起後の励起状態の動的な振る舞いを明らかにすることが必要不可欠であると考えられる。特に光触媒活性が高いアナターゼ型が応用上重要である。そこで MOCVD 法より作成されたアナターゼ型 TiO₂ 薄膜について、その発光のダイナミクスについて研究を行った。

アナターゼ型単結晶においては、吸収端の形状の Urbach 則による解析により、励起子-格子相互作用の大きさが励起子が自己束縛を起こす領域に有ると考えられている¹⁾。さらにアナターゼ単結晶では大きなストークスシフトを示す幅の広い発光帯が観測され、自己束縛励起子発光とされている²⁾。

Fig.3.4.1 は紫外光 (3.82eV) で励起した場合の発光スペクトルである。単結晶の場合とほぼ同じ位置に幅広い発光が観測され、自由励起子発光等の幅の狭い発光帯は観測されない。4.5K から 295 K までの温度上昇に対し発光強度は減少するものの形状には大きな変化は見られなかった。

Fig.3.4.2 に、発光スペクトルの積分強度を温度

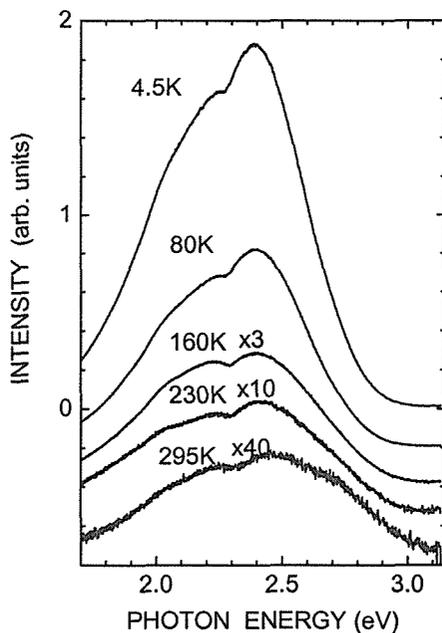


Fig.3.4.1 Luminescence spectra of TiO₂ thin film.

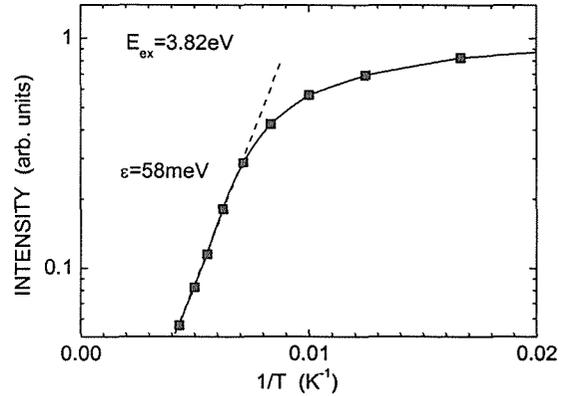


Fig.3.4.2 Temperature dependence of the intensity of the luminescence bands

の逆数に対しプロットした。発光は高温側では活性化型の温度依存性を示し。活性化エネルギーは約 58meV である。

Fig.3.4.3 は 5K における各観測エネルギーにおける発光の時間変化である。観測エネルギーが高いほど早く減衰していることがわかる。このような減衰の観測エネルギー依存性は、混晶系や高分子フィルム等によく観測される不均質広がり

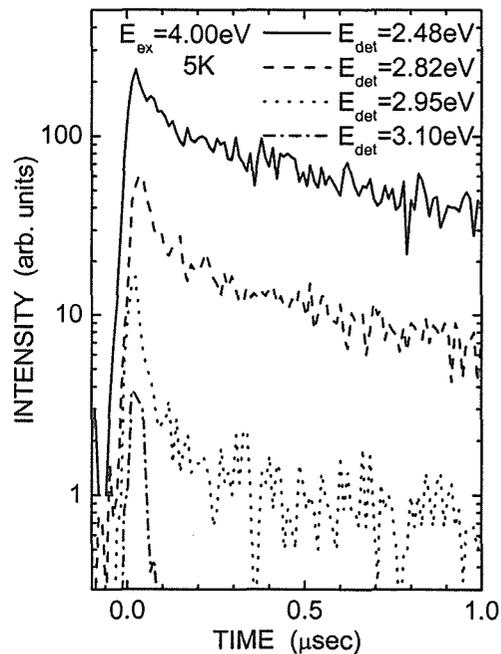


Fig.3.4.3 Time evolution of the luminescence of TiO₂ film

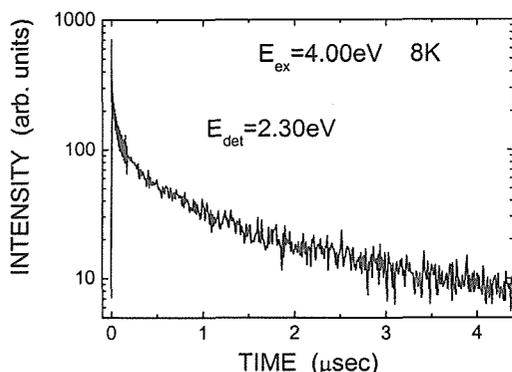


Fig.3.4.4 Time evolution of the luminescence of TiO₂ film.

持つ準位間のホッピングによるエネルギー緩和によると考えられる。これは薄膜内での構造の乱れに起因すると考えられる。

Fig.3.4.4 に見られる様に発光の時間減衰はピコ秒～マイクロ秒の時間領域で非指数関数型の減衰を示し、かつマイクロ秒領域に及ぶ長寿命の成分があることがわかる。このことは、発光のメカニズムが単結晶の自己束縛励起子のような単純な過程によらないことを示している。このような発光減衰の挙動は、1) 発光の起源がドナーアクセプター対発光で有ること、ないしは2) 電荷分離されトラップに一時的に局在した電子、正孔が活性化されて発光中心に捕獲され、ないしは自己束縛励起子を形成して対消滅していることによると考えられる。後者のメカニズムであった場合、発光の時間減衰は直接的に分離電荷の挙動を反映していることになり、発光の時間減衰測定により TiO₂ 薄膜中での分離電荷の時間的挙動の評価が可能になると考えられる。

References

- 1) Tang H, Levy F Berger H, and Schmid PE, Phys. Rev B 52, (1995), 7771-7774
- 2) Tang H, Berger H, Schmid PE, and Levy F; Burri G, Sol. Stat. Comm.87, (1993) 847-850.

3. 4. 2 有機無機複合高分子の光励起後の格子緩和ダイナミクス。

ポリアセチレン同様に基底状態に2重縮退を有する有機無機複合高分子で有るハロゲン架橋混合原子価金属錯体 (MX-錯体) は、構成要素の

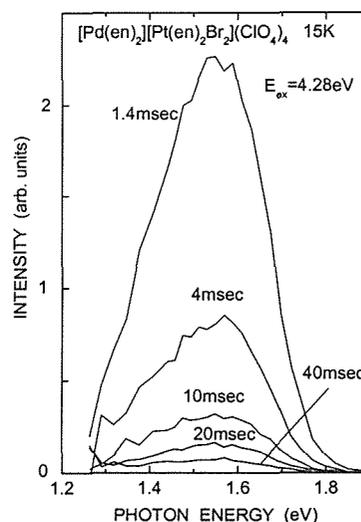


Fig.3.4.5 Time resolved luminescence spectra of [Pd(en)₂][Pt(en)₂Br₂](ClO₄)₄.

置換が容易である点、単結晶が容易に得られる点などから、一次元電子系の光物性の全体像を詳細に解明するのに適した物質であると考えられる。MX-錯体は、M^{3+p}-X-M^{3+p}-X-M^{3+p}-X-M^{3+p}-Xの様金属 (M=Pt,Pd,Ni) イオンとハロゲン (X=Cl, Br, I) イオンが交互に並ぶ構造を持ち¹⁾、ハロゲンのパイエルスひずみにより金属間距離の2倍周期の電荷密度波が形成されて、バンドギャップが開いている。この物質を光励起すると電荷分布が変化するため、大きな格子変形が起こり、ポーラロン、ソリトン、自己束縛励起子などの格子緩和状態が光生成する事が知られている。これらの格子緩和状態と光励起後のダイナミクスを明らかにすることは、基礎物性研究上重要なだけでなく、高分子におけるエレクトロルミネッセンス、光学非線形性などの光機能の高効率化の指針を得る上でも重要であると考えられる。光生成した緩和状態間の相互作用、格子緩和の初期過程のダイナミクス等について研究を行った。

Fig.3.4.5 は、[Pd(en)₂][Pt(en)₂Br₂](ClO₄)₄ のミリ秒時間分解発光スペクトルである。MX-錯体を光励起した場合、自己束縛励起子による発光が観測され、その寿命が数十～数百ピコ秒程度であることが知られている。観測された発光帯の極大のエネルギーや線幅は、自己束縛励起子発光帯のものとほぼ一致している。この錯体では自己束縛励起

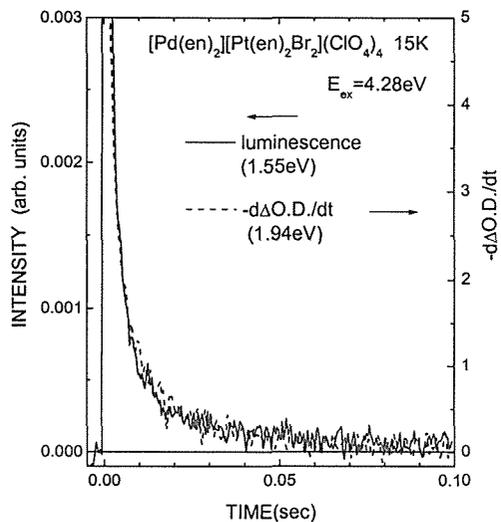


Fig.3.4.6 Time evolutions of the intensity of luminescence (solid line) and time derivative of absorption intensity (broken line).

子は、励起子を光励起した場合には効率良く生成し、バンド間励起を行った場合には生成効率が低くなる。これに対し、観測された長寿命の発光帯は励起子を光励起した場合には観測されず、バンド間励起を行った場合にのみ観測される。一方、この錯体において、光生成ポーラロンによる吸収帯もバンド間励起を行った場合にのみ観測される。これらのことから長寿命な発光は、光生成ポーラロンの対消滅の際、自己束縛励起子が生成しているためと考えられる。Fig.3.4.6 に発光強度とポーラロンの光誘起吸収強度の時間微分を光励起後の時間に対して作図した。発光強度の時間変化とポーラロンの光誘起吸収強度の時間微分の時間変化は一致している。吸収強度はポーラロンの濃度に比例すると考えられるので、これは、発光強度がポーラロンの数の単位時間あたりの減少量に比例することを示している。このことにより、長寿命な発光は光生成ポーラロンの対消滅の際に自己束縛励起子が生成していることが、定量的に証明された。さらに緩和状態間の相互作用として、欠陥に束縛された中性ソリトンと光生成ポーラロンの相互作用による高効率の効率のフォトクロミズムも発見された。これは、ポーラロンとの相互作用による中性ソリトンの吸収帯のエネルギーシフトに起因すると考えられる。

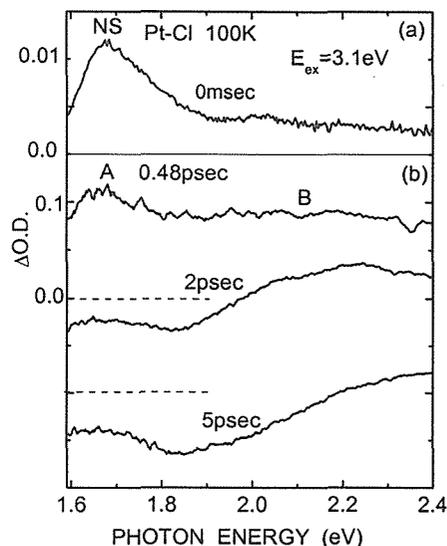


Fig.3.4.7 (a) millisecond photo-induced absorption spectra of Pt-Cl. (b) Transient absorption spectra of Pt-Cl.

光励起後の格子緩和の初期過程については、Pt-錯体単結晶について構成要素であるハロゲン (Cl, Br, I) イオンを置換し、電子格子相互作用と電子のトランスファーエネルギーを変化させ、緩和初期過程のダイナミクスと、これらの物理量と緩和初期過程との関係について、過渡吸収測定を主な手段として測定した。ここでは Cl を構成要素に持つ、 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Pt-Cl) の緩和初期過程について報告する。

Fig.3.4.7 は、励起子 (約 2.9eV) を光励起した場合の (a) ミリ秒、(b) フェムト秒過渡吸収スペクトルである。NS で示された吸収帯は中性ソリトンによる吸収帯である。A で示された吸収帯はエネルギー位置、線幅とも中性ソリトンによる吸収帯 (NS) と極めて近い値を取り、やはり中性ソリトンによって引き起こされた吸収帯と考えられる。理論による研究から、中性ソリトンは自己束縛励起子を経て生成することが報告されているが²⁾、実験結果から中性ソリトン吸収が時間分解能 (約 300 フェムト秒) 以下で生成する事が明らかになり、中性ソリトンは、励起子から直接生成することが示された。

中性ソリトン吸収帯の高エネルギー側に B で示された吸収帯が観測される。この吸収帯は時間の経過と共に高エネルギー側にシフトし、5 ピコ秒

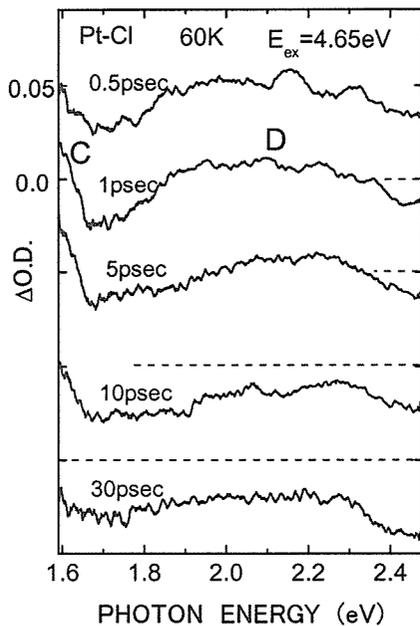


Fig.3.4.8 Transient absorption spectra of Pt-Cl

後にもエネルギーシフトは続いている。励起子を光励起した場合自己束縛励起子発光が観測されることから。この吸収帯は自己束縛励起子による吸収と考えられる。吸収帯のエネルギーシフトは光生成した自己束縛励起子が格子系と熱平衡に達しておらずそれが熱平衡に近づいていくことによると考えられる。

Fig.3.4.8 は、バンド間励起した場合の Pt-Cl の過渡吸収スペクトルである。Cで示された吸収帯は中性ソリトンより低エネルギー側に観測され、ミリ秒の過渡吸収では対応する吸収帯が観測されていない。バンドギャップの中央近辺にあること、励起子励起の場合観測されなかったことから荷電ソリトンによる吸収帯と考えられる。この吸収帯は、2.2 ピコ秒の時定数で立ち上がり、6.5 ピコ秒の時定数で減衰する。立ち上がりに 2.2 ピコ秒という時定数があることは、中性ソリトンの場合と大きく異なっており、生成のメカニズムに大きな差があることを示している。Dで示される吸収帯は、エネルギーや形状からポーラロンによる吸収と考えられる。ポーラロンによる吸収の立ち上がりは時間分解能以下であり、荷電ソリトンの立ち上がりと際だった違いを示すことがわかった。

References

1)M. Yamashita, N. Matsumoto and S. Kida, Inorg. Chim. Acta

3.5 Na_{3-x}Ru₄O₉のイオン伝導 NMRによる研究

3.5.1 はじめに

本物質はルテニウムブロンズと呼ばれ、空間群が $C2/m$ の単斜晶系 ($a = 2.318 \text{ nm}$, $b = 0.283 \text{ nm}$, $c = 1.099 \text{ nm}$, $\beta = 104.5^\circ$) で、 b 軸に平行なトンネル構造を持つ¹⁾。Fig.3.5.1 に示したようにトンネルは RuO_6 面体が 1 個 (Ru_1 位置)、2 個 (Ru_4 - Ru_4 あるいは Ru_5 - Ru_5)、そして 3 個 (Ru_3 - Ru_4 - Ru_3) が頂点共有、稜共有で連なって構成される。Darriet の解析では組成式の x は 0.9 であり、約 3 割の Na^+ イオン位置が空位という欠陥構造をなしている。

この物質の物性は超伝導関連物質として Florida 州立大の Cao 等によって研究され、単結晶での磁性および電子伝導特性が測定されている⁵⁾。伝導度は b 軸方向では金属的伝導を示し、 b 面内では半導体的挙動を示している。300K での伝導度の差は 10^5 もあり異方性は高いが、 b 面内でも 10^{-2} S/cm の伝導度がある。帯磁率は 100K から 300K までは Curie-Weiss 的挙動を示し、軸に平行な χ_0 として $7.9 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$ 、直交する χ_0 として $1.1 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ という大きい値を示した。彼らは金属的な伝導度と大きな χ_0 とからこの物質の一部の Ru^{4+} イオン位置の $4d$ 電子は局在していると考えている。

イオン伝導特性については、今までに研究してきた一次元イオン導電体 (プリデライト系、AGGTO 系や NTGO_x 系) の場合、トンネル中の伝導イオン位置は一つしかなく、伝導イオンは先にある伝導イオンを避けて先に進むことが出来きず、トンネル中の欠陥、不純物が直流イオン伝導を妨げていた^{2,3)}。それに対して本物質では三つの伝導イオン位置があり、それらに統計分布している伝導イオンはトンネル中に欠陥、不純物があってもそれを避けて先に進むことができそうである。その点で本系は直流イオン伝導が期待できる系である。また、トンネルの壁がさほど緻密でなく、トンネル間でのイオンの移動が容易と考えられ、総体的に高い直流イオン伝導度が期待される。電子伝導度も高く、混合導電体として電極材料としての可能性も期待できる。また、本物質は水を多量に吸蔵する性質があり、かなりの Na^+ イオンをプロトンに置換することも可能である。すなわちプロトン導電体としての可能性も本物質は秘めている。

前回の報告では Na^+ のイオン伝導特性を調べるため ^{23}Na の NMR 線形、線幅の磁場、温度依存性

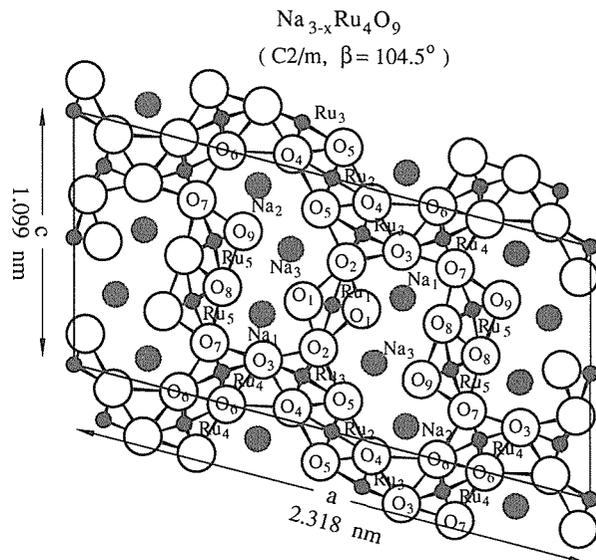


Fig.3.5.1 Projection of the crystal structure on the b -plane

およびスピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化を測定し、その結果から枠組イオンである Ru^{4+} イオン上の局在 d 電子が線幅、シフトに大きな影響を及ぼしていること、 Na^+ イオンの運動の活性化エネルギー E_{NMR} を求めてきた。⁴⁾

本報告ではそれらの結果を改めてまとめて記述するとともに、最近合成された、 Na^+ の殆んどが H_3O^+ でなく H^+ で置換されていると考えられる試料 ($\text{H}_{1-y}\text{Na}_y$)_{3-x}Ru₄O₉ 中でのプロトン伝導特性を調べるため ^1H の NMR 測定した結果を報告する。

3.5.2 実験

測定試料は RuO_2 と Na_2CO_3 の混合ペレットを Ar 気流中で 700°C で 24 時間、 850°C で 14 時間、 900°C で 10 時間と 3 段階に加熱して作成された粉末試料である。この物質は水と CO_2 を吸蔵する性質を持つ。NMR 測定用には Na^+ イオンの伝導特性へのこれらの影響をも評価するため、以下の 3 試料を用意した。① H_2O を取り除くため合成後 2 時間以内に 100°C 程度で温めながら石英管に試料を真空封入したもの、② 加熱温度を 150°C 程度で真空封入したもの、③ 異なるバッチの試料で合成後 1 カ月程空气中に放置してからそのまま真空封入したものである。なお、焼結体試料が作れないためイオン伝導度の測定はしていない。

プロトン置換試料は上記の粉末試料約 3g を 1N 塩酸水溶液約 500 ml 中で 100°C 、6 時間の酸処理をして作成した。NMR 測定には室温で石英管に真空封入したものをを用いた。なお、熱測定や、熱処理後の粉末 X 線回折から、プロトン置換した試料ではプロトンが H_3O^+ としてではなく、 H^+ として Na^+

を置換すること、そして多量の Na^+ が H^+ で置換されていることが推定されている。

NMR 測定は Bruker 社 MSL400 型装置を用いた。線形は $1\sim 2\ \mu\text{s}$ のサンプリングパルスを用い、デッドタイムディレイを $4\ \mu\text{s}$ 以内にとどめ Free Induction Decay (FID) を観測した。線形の周波数依存性は筑波大学の MSL300 型装置を借用した。スピナー格子緩和時間 T_1 の測定は $180\text{-}90^\circ$ パルス (Inversion recovery、反転回復) 法と飽和回復 (Saturation recovery) 法とを併用した。核磁化の回復は ^{23}Na の場合ばかりでなく ^1H の場合でも指数関数 1 成分あるいは 2 成分では表せないで、 T_1 として核磁化の回復 $(M^\infty - M(t))/M^\infty$ が初期値の $1/e$ になる時間 (T_1^*) を測定した。

3.5.3 ^{23}Na の NMR と Na^+ のイオン伝導特性

3.5.3.1 ^{23}Na 線形の温度変化と周波数依存性

温度依存性 Fig.3.5.2 に試料②の線形の温度依存性を示した。低温領域では線形は二つのピークと一つの肩からなっている。温度上昇とともに線形は徐々に変化し、 324K より高温では急に先幅が狭まり、 390K 付近で線形は比較的対称な 1 本のピークを示す。 390K では order-disorder 転移によると考えられる比熱のピークが観測されている。⁶⁾

線形の周波数 (磁場) 依存性 低温域に見られる構造を持つ線形がどのような相互作用に基づく線形なのか、すなわち 3 個ある Na^+ イオン位置の NMR

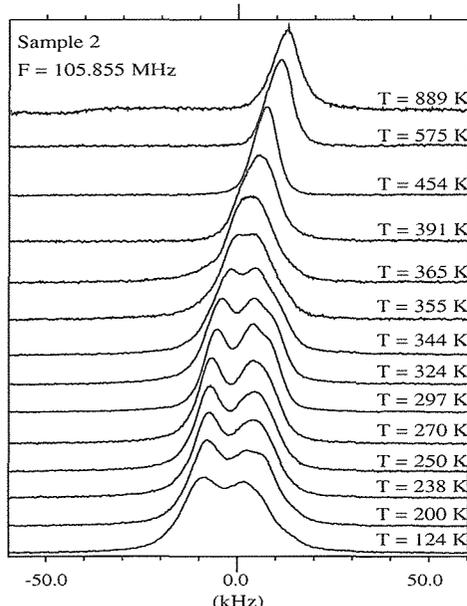


Fig.3.5.2 Temperature dependence of ^{23}Na line shape of sample-2.

シフトの違いによって分裂した線形か、四重極相互作用の二次摂動粉末線形に見られるピーク分裂なのかを知るために線形の周波数 (磁場) 依存性を測定したのが Fig.3.5.3 である。 ^{23}Na 核のような核スピン $I=3/2$ の場合、四重極相互作用の一次摂動で吸収線は中心線と一对のサテライト線とに分裂する。(本試料の場合二つの理由によってサテライト線は観測できない。) 四重極相互作用が大きい場合、さらに二次摂動の影響が中心線に現れ始める。 ^{23}Na 核のように四重極相互作用が小さい場合、この効果を考慮する必要がある。

四重極相互作用の粉末線形と外部磁場 対角化した電場勾配テンソルの最大成分を $V_{zz} = q$ 、その非対称性因子を η 、外部磁場 B_0 を z 軸とする座標系 Σ^B と電場勾配テンソルの主軸座標系 Σ^P との間の最初の二つのオイラー角を θ 、 ϕ で表せば、二次摂動による中心線の Larmor 周波数 ν_0 よりのシフト

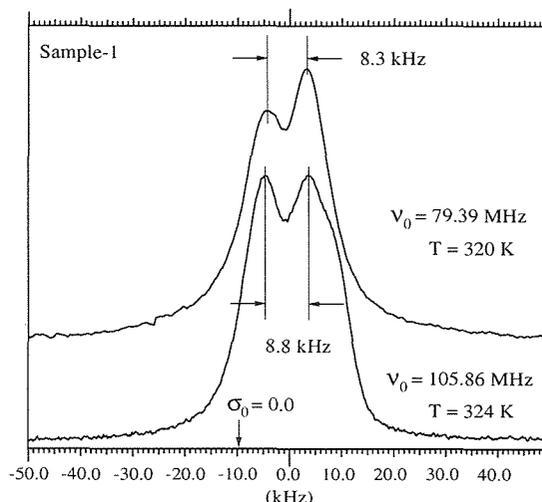


Fig.3.5.3 Magnetic field dependence of the line shape of ^{23}Na of the sample-1 measured at 9.4 T and 7.05 T . The position designated by $\sigma_0 = 0.0$ represents the NMR shift origin.

は

$$\nu \propto \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} F(\theta, \phi, \eta), \quad \nu_Q = \frac{3A}{2I(2I-1)} \quad (1)$$

で表される。ここで A は四重極結合定数で、核の四重極モーメント Q と電場勾配の最大主値 q とから、 $A = e^2 q Q / h$ で与えられる⁷⁾。式から明らかのようにシフトの大きさは ν_0 に反比例し、 ν_0 が大きい、すなわち外部磁場が大きいほど小さくなる。粉末試料の場合は上式を全方位に渡って積分した線形になり、 $\eta = 1$ でない限り、粉末線形の中心線は二つのピークを持つ。そしてピーク間隔および全体の線幅は磁場が強いほど小さくなる。

Fig.3.5.3 で明らかのように 79.4MHz で測定した

ピーク間隔は 105MHz でしたピーク間隔より僅かであるが狭まっている。このことは二つのピークが四重極相互作用の二次摂動による分裂でなく、Na⁺ イオンが NMR シフトの異なる位置に存在することによることを示している。高周波数側のピークが 105MHz で肩がはっきりしているのに対して 79MHz で測定した線形はより対称に近い線形を示している。肩のある非対称な線形が低周波数での線形で消えていることも、四重極相互作用が線形を決めている主因でないことを意味する。しかし低周波数側のピークは 79MHz で測定した線幅が僅かながら広がっている。これはこのピークの線幅が双極子相互作用による線幅だけでなく四重極相互作用の一次、二次摂動効果も寄与していることを示している。また 79MHz の線形の裾の部分により広がっていることも二次摂動効果を見逃すことができないことを示している。

3.5.3.2 ²³Na 線形解析

以上の結果を踏まえ、トンネル中の三つの位置に Na⁺ イオンが分布し、それぞれが異なった NMR シフトを持つという前提で線形解析を行った結果が Fig.3.5.4 である。重畳関数には $y(x) = w^{2p}/(w^2 + 4(2^{1/p} - 1)x^2)^p$ で表される Pearson VII 型関数を用いた⁸⁾。ここで w は半値幅、 x は周波数、 p は関数形が Lorentzian 的 ($p=1$) か Gaussian 的 ($p=\infty$) かを表すパラメータである。図は X 線構造解析で Na⁺ イオンが 3 位置に分布していることから三成分で解析した結果で良くあっている。右側の肩を

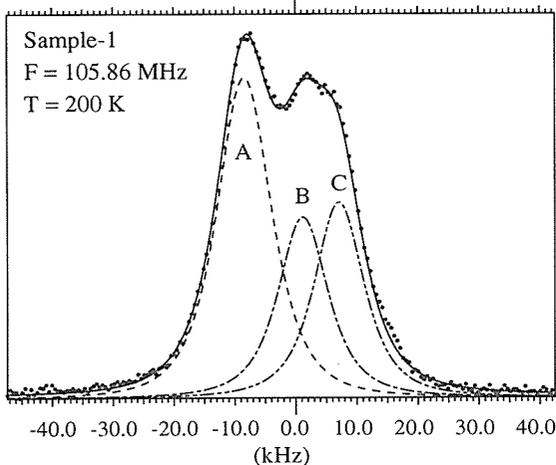


Fig.3.5.4 A line shape analysis of ²³Na measured at 200 K. Pearson IIV function was used as the convolution function.

持った非対称ピークを一つの四重極相互作用の粉末線形であると仮定した二成分による解析では良い結果が得られない。三成分に四重極相互作用の二次摂動の粉末線形を取り入れた解析でもその非対称性

は結果に現れず、対称な三成分になる。表 3.5.1 に四重極相互作用を入れない場合の最適のフィッティングパラメータを示したが、三成分とも半値幅は約 9kHz ほどで、Lorentzian 的である。

Table 3.5.1 Optimum fitting result of the line shape analysis

	shift (kHz)	intensity	FWHM (kHz)	p	Integrated area
A	-8.14	0.88	10.8	1.8	0.46
B	1.52	0.50	9.7	1.6	0.24
C	7.48	0.54	9.6	1.6	0.26

局在 d 電子の影響 200K の低温では Na⁺ イオンはほぼ完全に静止していると思われ、もし線幅が核スピン-核スピン双極子相互作用のみによれば線形は Gaussian 的で、線幅は数 kHz を越えることはない。線形が対称性のよい Lorentzian 的で線幅が 9kHz もあることはこの線形の主因が 4d 電子スピンと ²³Na 核スピン間の双極子相互作用に基づいていることを示す⁹⁾。二つのピーク間隔は 15kHz(140ppm) もある。トンネル中の三つの Na⁺ 位置はほぼ似た環境にあり、通常の化学シフトでこの大きなシフトの説明は難しい。Ru⁴⁺ の 4d 電子は 3d 電子より広がっており、NMR シフトにたいする 4d 電子の影響を評価する必要がある。4d 電子は 1) 直接的な transferred hyperfine 相互作用、2) 酸素の 2s、2p 軌道の偏極を通じた間接的な相互作用の二つが考えられる。Na⁺ 位置と Ru⁴⁺ 位置との距離は 0.303 ~ 0.311 nm である。Herman & Skillman の表によれば Ru の 4d 軌道の動径分布関数の振幅は 0.3 nm の距離では最大振幅の約 4% である¹⁰⁾。この程度の 4d 電子が ²³Na 核位置へしみ込めば 100ppm 程度のシフトは可能かと思われる。

ピークの同定 直接的な transferred hyperfine 相互作用が NMR シフトの主因とし、さらに 5 個ある Ru⁴⁺ 位置の個々の電子状態の変化を見逃し、単純に Na⁺ - Ru⁴⁺ の距離の短さが NMR シフトにプラスに効くと仮定すれば、Na₂ 位置が Ru⁴⁺ イオンからもっとも離れており、低周波数側のピーク A が Na₂ 位置の信号に対応すると推定できる。また、4d 電子の局在性が一番高いと思われる Ru₁ 位置から Na₂ 位置は最も遠いこともその推定を裏付ける。さらに点電荷モデルによる四重極相互作用定数の計算で、Na₂ 位置の ν_Q が一般に大きいという結果がでており、Fig.3.5.5 でピーク A の四重極相互作用が大きいという結果と併せて考えるとやはりピーク A が Na₂ 位置に対応する結論がでてくる。Darriet の

解析結果の占有数は $Na_1 \geq Na_2 \geq Na_3$ の順である。表 3.5.1 に示した線形解析の結果の積分面積強度は低周波数側のピーク A と、肩を含めた高周波数側のピーク (B,C) とでほぼ同じであり、もしピーク A が上述の解析のように Na_2 位置の Na^+ イオンに対応するとしたら分布の強度比は Darriet の結果と反する。しかし 2) の間接的な効果が NMR シフトにどう効くかなど不明な部分があり、 Na^+ イオン位置とピークとの対応関係を確定するためにはより慎重な検討が必要である。

3.5.3.3 ^{23}Na の T_1^* の温度依存性

スピナー格子緩和式 イオン導電体の場合、イオンの運動による格子系の揺動が NMR 緩和の原因となる。揺動の相関関数を $G(t)$ とすれば、そのフーリエ変換で求められるスペクトル密度関数 $J(\omega)$ により、スピナー格子緩和速度は次式で表される。

$$1/T_1 \propto J(\omega_0) + J(2\omega_0) \quad (2)$$

もし相関関数が $G(t) \propto \exp(-t/\tau)$ のように単純な指数関数で表される時 (Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) モデル¹¹⁾)、 $J(\omega)$ は次式で与えられる。

$$1/T_1 \propto J(\omega_0) \propto \tau / (1 + \omega_0^2 \tau^2) \quad (3)$$

ここで ω_0 は観測角速度 (^{23}Na の場合 105.855 MHz の 2π 倍)、 τ は運動の相関時間で、イオンの運動が活性化型の場合はイオンの跳躍周波数 ν と

$$\nu = 1/\tau = \nu_0 \exp(-E_{NMR}/kT) \quad (4)$$

の関係がある。

第 2 式より $\omega_0 \tau \gg 1$ のとき (低温極限)、 T_1 は ω_0^2 / τ に比例し、 $\omega_0 \tau \ll 1$ のとき (高温極限) は τ に比例する。従って、 τ が第 3 式で表され、Fig.3.5.5 のように縦軸を $\log(T_1)$ 、横軸を $1/T$ でプロットをすれば、第 3 式は傾きが E_{NMR} である対称な V 字形を示す。しかし多くのイオン導電体の場合、イオン間相関等のため相関関数が第 4 式のような単純な形にならず温度変化は非対称 V 字形を示す。

Fig.3.5.5 は 3 試料のスピナー格子緩和時間 T_1^* の温度依存性の測定結果である。試料 1,2,3 は実験の項で述べた試料①, ②, ③に対応する。図中実線でプロットした線は NMR 緩和に対する格子振動のラマン項の寄与で図の温度域では温度の自乗に反比例する¹²⁾。200K 以下でイオンは動いてなく、スピナー格子緩和は格子振動で支配されている。

試料③：吸蔵水の影響 いずれの試料も 200K 以上でラマン項より強い温度依存性を示し始める。試料①, ②が比較的似た温度変化をするのに対して

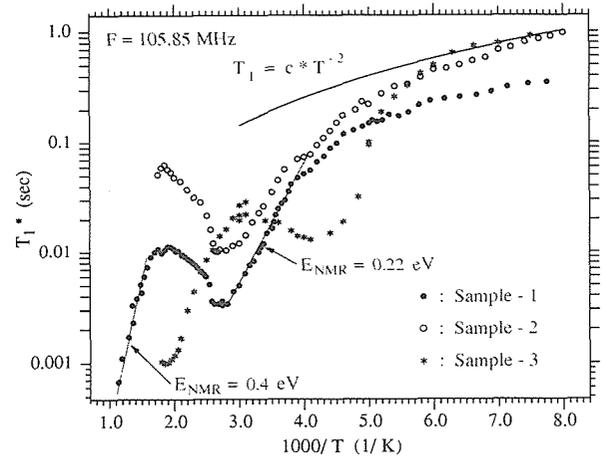


Fig.3.5.5 ^{23}Na spin-lattice relaxation times (T_1^*) measured at 105.85 MHz as a function of inverse temperature for three samples.

試料③は特異な温度変化している。240K 付近で T_1^* は極小値をとり、より高温では増加している。 T_1^* が 240K で極小値をとることはこの温度で跳躍周波数が観測周波数とほぼ同じ約 100MHz に達する何らかのイオン運動が起きていることを示している。試料①, ②の T_1^* にもこの運動によると思われるへこみが 250K 付近に現れているが、試料③ほどではない。このことはこの運動が Na^+ イオンではなく、プロトンの運動であることを示唆する。

試料①の温度変化： Na^+ イオンの運動 試料①で 270K 以上で見られる直線をもたらず運動は線形の変化やピーク位置の温度依存性のデータをも考え併せて、 Na^+ イオンの運動であると考えられる。この直線の傾きからこの運動の活性化エネルギーとして $E_{NMR} = 0.22$ eV が得られる。ここで E_{NMR} としたのは NMR から得られた活性化エネルギーと伝導度から得られた活性化エネルギー E_0 がイオン間の多体効果のため異なることが多いためである⁹⁾。大きさと傾きがやや異なるが試料②の E_{NMR} も同様な挙動を示す。この活性化エネルギーは代表的な Na^+ イオン導電体である β -アルミナの値 $E = 0.17$ eV よりはやや大きい¹³⁾。なお、線形が一本化する 390K 以下の T_1^* は線形全体を積分して求めたものをプロットしているため個々のピーク成分の T_1^* を表していない。しかし動き易い位置のイオンの運動が格子系全体の揺動を支配するため、求められた E_{NMR} は動き易い Na^+ イオンの活性化エネルギーを比較的正しく反映していると考えられる。

T_1^* は 370K 付近で極小値をとり、再び増加する気配を見せるが、比熱のピークが見られる 390K 付近で試料①, ②ともに T_1^* の飛びが観測される。既述したように 390K の転移は Na^+ イオンの運動がも

たらず秩序—無秩序転移と考えられている⁶⁾。Caoらの帯磁率のデータにはこの温度で目立った変化が現れてなく、この飛びは4d電子系の変化によるものとは考えにくい。一方、NMR緩和が四重極緩和だとすれば、転移点前後でNa⁺イオン位置の対称性が良くなると考えることで説明できる。

390Kから530K付近まで T_1^* は増加する。390Kの T_1^* の飛びで形が崩されているがこの増加は270Kから始まる T_1^* の減少と対応し、非対称V字形の一部であると考えられ、270Kから530Kまでの T_1^* は同じモードのイオン運動、すなわちトンネル中の三つのNa⁺位置間を飛び移るNa⁺の運動によって支配されていることを示す。

高温域の運動 590Kより高温で T_1^* は再び減少し始め、新しい運動モードがスピン—格子緩和を支配し始めることを示している。NMRや熱測定での昇降温測定での再現性の良さからFig.3.5.1に示したトンネル構造は590K以上の高温でも基本的に維持されていると考えられている。従ってこの新しい運動モードはトンネル間のNa⁺イオンの跳躍運動であると推定される。直線の傾きから求めた E_{NMR} は0.4eVである。一次元イオン導電体プリデライト中のLi⁺イオンの3次元的な運動の活性化エネルギーが0.5eVであった²⁾のに比べてこの値は小さいが、Li⁺の場合イオン半径が小さいため自縛ポテンシャルに捕獲されていた可能性があり、結果として活性化エネルギーが大きくなることが考えられること、一方本物質の枠組み構造は比較的柔軟だと考えられ、壁を通り抜けるときNa⁺イオンとRu⁴⁺イオンとの反発項が弱められる可能性があることのため不自然な値ではないと考えられる。

3.5.4 ¹HのNMRとプロトン伝導

3.5.4.1 ¹Hの線形の温度変化

Fig.3.5.6にNa⁺イオンをH⁺で置換した試料中の¹Hの吸収線形の373K以下の低温域での温度変化を示した。線形はこの範囲でLorentzian的で、半値幅は42kHzから30kHzへ単純に減少する。ピーク位置は105Kから300Kまで温度上昇とともに負方向へシフトし、300Kより高温では正方向へシフトする。105Kという低温で半値幅は42kHzのLorentzian的線形はこれがRu⁺イオン上にある局在d電子との双極子相互作用によっていることを示している。また、ピーク位置の変化も²³Na線形の重心のシフトの傾向と似ており¹²⁾、¹HのNMRシ

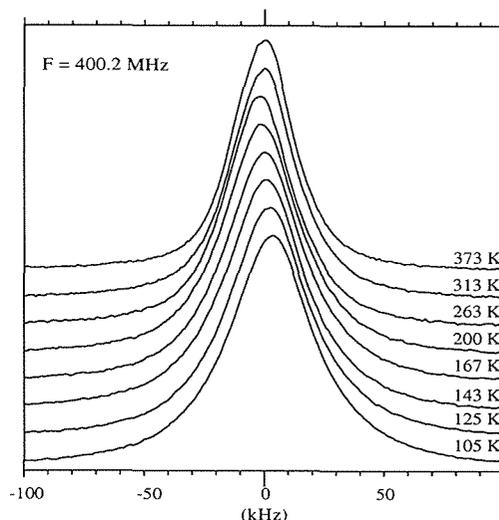


Fig.3.5.6 Temperature dependence of ¹H line shape in $(\text{H}_{1-y}\text{Na}_y)_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ where considerable amount of H⁺ ion is substituted for Na⁺.

フトもやはり局在スピンの影響を受けていることを示唆する。

しかし低温で²³Naの線形がトンネル中の三つの位置(Na₁,Na₂,Na₃)に対応して二つのピークと一つの肩を示したのに対し、¹Hの線形はかなり対称な線形を示している。²³Naの場合、100ppmものNMRシフトがあつたが、¹Hの場合、100ppm~40kHzに近いピーク位置の分離は見られない。Na⁺と同じ位置にプロトンが存在すると仮定して三つのPearson関数で線形解析すると¹Hの半値幅は²³Naの約3倍、ピーク間距離(ppm)は約1/4となる。半値幅は γ の比($\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Na}} \approx 4$)に近いが、シフトの説明はできない。このことはH⁺がNa⁺位置近傍に居ないことを示唆する。

3.5.4.2 ¹Hの T_1^* の温度履歴

Fig.3.5.7に同上試料の T_1^* の温度履歴を示した。¹H核で T_1 でなく T_1^* でプロットしたのは核磁化の回復曲線が単一の指数関数で表せなかったためである。この理由として、①: 線幅が広くスピン拡散速度が遅いためスピン温度が定義できない、②: 試料成分の乱れのため、スピン温度に空間的ゆらぎがあるとの二つの可能性があるが、①が主な理由であると考えられる。また、¹H核の緩和の機構として①: 局在電子スピンとの双極子相互作用の揺らぎ、②: しみこんで来たd電子との接触項の揺らぎ、の二つが考えられる。

図で測定-2は105Hから373Kまで測定した試料を数日後に再び同じ条件で測定した結果である。測定-3は2の測定後、室温から513Kまでの測定結

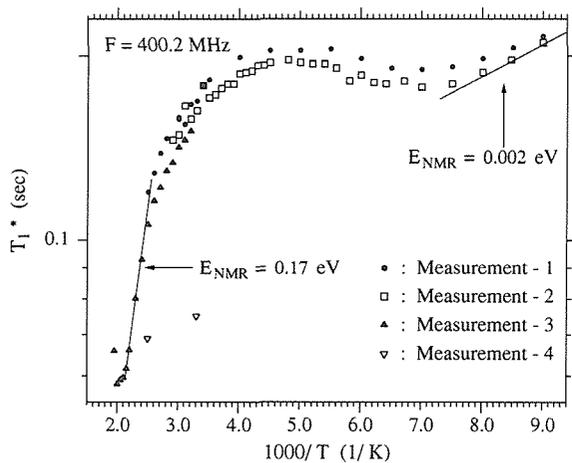


Fig.3.5.7 Thermal hysteresis of T_1^* of ^1H in $(\text{H}_{1-y}\text{Na}_y)_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$.

果で、測定-4は再現性のチェックため513 Kより温度を下げながら測定したものある。

低温域の緩和 T_1^* の値が少し異なるが、温度変化はほぼ同じであり、再現性は良い。140K 付近に T_1^* 極小を示す活性化型の運動は E_{NMR} が僅か数 meV であり、プロトンの運動にしては小さすぎる。トンネル軸に直行する方向の電子伝導が半導体的とする Cao らの測定データ²⁾ からホッピングの活性化エネルギーを見積もると約 1meV の値が得られる。従って、200K までの低温領域は電子のホッピングによる場の揺らぎに支配されていると結論できる。

高温での温度変化 250K 付近から 400K 付近まで T_1^* はゆっくり減少し始める。この減少は、金属的伝導を示す d 電子による T_1^* への寄与 ($T_1^* T = \text{一定}$) があるとしてもその温度依存性よりは大きく、プロトンの活性化型運動の始まりによる減少と推定できる。 T_1^* は 400K 付近から傾き E_{NMR} が 0.17 eV で 465K 付近まで直線的に減少し、513K 付近で T_1^* が極小値をとる傾向を見せるがその温度で T_1^* は突然大きくなる。この T_1^* の飛びは測定-4が測定-3と異なった値をとることから、不可逆的な構造の変化に対応していると考えられる。 $E_{\text{NMR}}=0.17$ eV はプロトン導電体としては良い数値であり、

3.5.5 まとめ

本物質では枠組を構成する Ru^{4+} イオンの 4d 電子が ^{23}Na および ^1H の線幅、シフトおよび T_1^* に強く影響を及ぼしている。 ^{23}Na の T_1^* の温度依存性の測定からトンネル内の Na^+ イオンの運動の活性化エネルギーとして $E_{\text{NMR}}=0.22\text{eV}$ 、トンネル間の運動の活性化エネルギーとして $E_{\text{NMR}}=0.4\text{eV}$ が求められた。このことは高い電子伝導性と併せてこの物質が電極材料として実用的であることを意味し

ている。

Na^+ イオンをプロトンで置換した試料中のプロトンの NMR シフト (ppm) は ^{23}Na の値よりはるかに小さく、プロトンが Na_1 、 Na_2 、 Na_3 の位置に Na^+ の場合のように統計分布している可能性は低い。このプロトンの活性化エネルギーは $E_{\text{NMR}}=0.17$ eV であり、構造が変化する温度より低い温度で使用するかぎり有望なプロトン導電体といえる。

以上、本物質のイオン伝導性について NMR から求めた特性をまとめたが、実用化のためには焼結性の問題の解決とイオン伝導度の測定、可逆性の検討、固体電解質あるいは電極とのぬれの問題など多くの問題が残されている

References

- 1) J.Darriet, Acta Cryst. **B30**, (1974) 1459.
- 2) 無機材質研究所研究報告第 57 号, 1989 年
- 3) 無機材質研究所研究報告第 79 号, 1994 年
- 4) 無機材質研究所研究報告第 107 号, 1999 年
- 5) G.Cao, S.McCall, J.Freibert, M.Shephard, P.Henning, and J.E.Crow, Phys.Rev. **B53**, 12215 (1996).
- 6) T.Mitsuhashi, T.Arai, and A.Watanabe, Abstract of 2th Int. Symp. and 4th JCSCTS, 152 (1999).
- 7) M.H.Cohen and F.Reif, Solid State Physics **5**, 321 (1957).
- 8) M.M.Hall Jr., J. Appl. Cryst. **10**, 66 (1977).
- 9) A.Abragam, "Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, (1961) p.123
- 10) F.Herman and S.Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963)
- 11) N.Bloembergen, E.M.Purcell, and R.V.Pound, Phys.Rev, **73**, 679 (1948).
- 12) J. van Kranendonk, Physica **20**, 781 (1954).
- 13) R.E.Walstedt, R.Dupree, J.P.Remeika, and A.Rodriguez, Phys.Rev. **15**, 3442 (1977).

3.6 熱物性

波長可変 200 フェムト秒レーザパルスを用いた過渡反射回折格子法による熱拡散と表面弾性波評価装置を試作し、RuO₂膜や可視光に透明なTiO₂ウエハーや薄膜等の測定・評価を行った。更に、主に、比較的少量の試料の熱容量測定法として従来型DSC法及び温度変調DSC法による高精度測定法を検討し、室温から820K程度の温度範囲で新規酸化物等の熱容量を±0.5%程度の精度で測定・評価した。

3.6.1. 極表面熱拡散率の評価

コヒーレントなレーザ光の重ね合わせによって出来る干渉パターンの中に光を吸収する物質を置くと干渉縞の周期と照射エネルギーの大きさによって各種の物性変化（光、密度、熱、音波等）が誘起される。光の照射によって熱分布が生じた場合、その発生した熱が熱膨張を介して表面超音波源となる。熱の空間的な分布パターンと表面超音波の波長は干渉縞間隔と等しくなる。ポンプ・プローブ法ではポンプ光に超短パルスを使用し、干渉縞間隔を制御することにより試料表面近傍の熱物性情報を与えることが出来る。

$$\Lambda = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

Fig. 1に示すように、干渉縞の間隔 Λ は式(1)の関係から励起光交差角度 2θ と励起光の波長 λ により決定され、また、回折光の回折角は 2θ に等しい。厚み L の平板試料に関して、Fig. 1のように格子の直角方向を x 軸、試料の厚み方向を z 軸と取ると、回折光強度の時間変化 $S(t)$ は、熱源が試料の深さ方向に均一に分布、試料表面に分布、及び吸収係数が η で分布している場合、それぞれ、(3) [1], (4) [2]及び(5)式[4]で与えられる。

$$S(t) = S_0 \cdot g(t)^2 \quad (2)$$

$$g(t) = \exp(-t / \tau_x) \quad (3)$$

$$g(t) = \exp(-t / \tau_x) \exp(-t / \tau_z) \quad (4)$$

$$g(t) = \exp(-t / \tau_x) \exp(t / \tau_z)$$

$$x \operatorname{erfc}(t / \tau_z)^{1/2} \quad (5)$$

ここで τ_x 、 τ_z は x 及び z 軸方向の熱の緩和定数、 erfc は余誤差関数である。 $g(t)$ は表面弾性波の成分を除いた表面変形に比例する成分である。 x 及び z 方向の熱拡散率 α_x 及び α_z はそれぞれ(6)及び(7)式で与えられる。

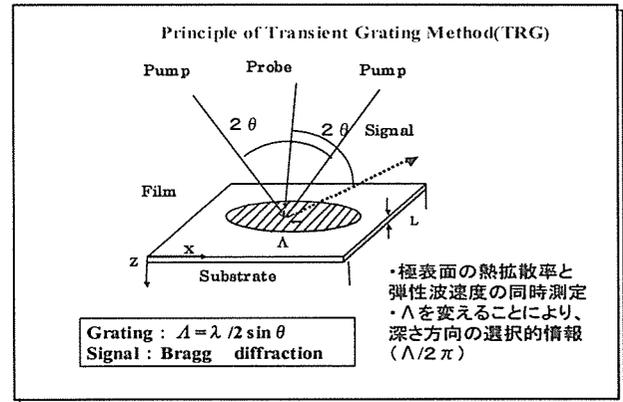


Fig.1. Principle of transient grating method

$$\alpha_x = \Lambda^2 / 4 \pi^2 \tau_x \quad (6)$$

$$\alpha_z = 1 / \eta^2 \tau_z \quad (7)$$

3.6.1.1. 装置の試作

フェムト秒過渡反射格子法を採用し、装置を試作した。試作装置のブロック図をFig. 2に示す。レーザ光の特性を以下に示す；光源：チタン・サファイヤ、パルス幅200フェムト秒、一次波長800nm、最大出力80mW、繰り返し周期9kHz。ポンプ光：スポット径200 μ m、最大出力71 μ Jmm⁻²/pulse、プローブ光：スポット径約150 μ m、最大出力6.6 μ Jmm⁻²/pulse。この基本波をBBO結晶を用いた3倍波発生モジュール(time-plate tripler)により267nm(400nmの2倍波も発生)に波長変換を行った。この結果、3倍波出力は約十分の一に低下した。測定は1.178から3.533 μ mの干渉縞間隔(交叉角は11°から29.1°)で測定した。なお、多くのセラミックスは可視光に対して透明ないし半透明なので、基本波800nmのレーザパルスを照射しても有意な信号を得ることが出来ない。しかしながら、照射光のエネルギーがバンドギャップより

高い場合、レーザ光を吸収することが出来る。三倍波267nmは4.65eVのエネルギーに相当し、ダイヤモンドやZrO₂等を除く多くのセラミックスに

よって吸収され、応答信号を得ることが期待される。

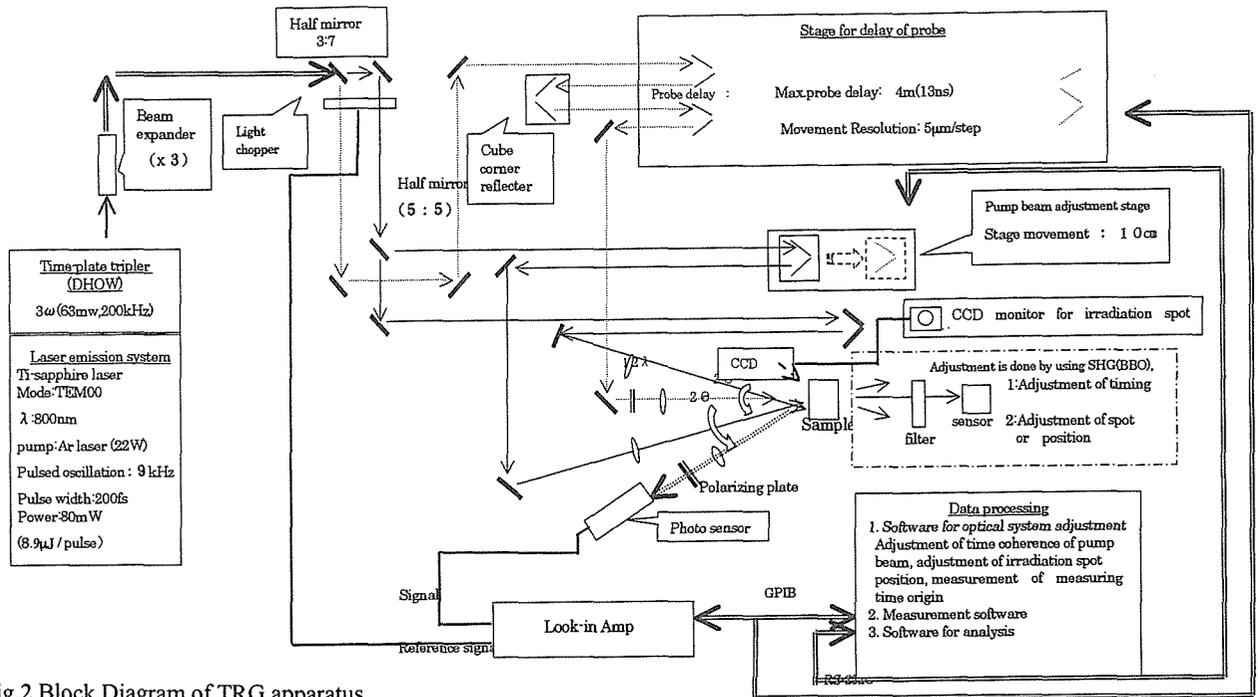


Fig.2 Block Diagram of TRG apparatus

3. 6. 1. 2. 試料の合成とキャラクタリゼーション

・SiCLG (S1) (6H型SiC(0001) 単結晶、厚み0.3mm、窒素ドーパ量 10^{17}cm^{-3} 、色：淡緑色、半導体用基板)、SiCG (S2) (6H型SiC(0001) 単結晶、厚み0.3mm、窒素ドーパ量 10^{18}cm^{-3} 、色：濃緑色、半導体用基板)、SiCP (S3) (多結晶SiC、厚み0.3mm、高純度、半導体用基板、SiCLGAr (S4)：SiCLGに 10^{16}cm^{-2} のArを液体窒素温度で注入)。Ti-サファイアの基本波800nmに対して、SiC結晶は大きな透光性を示すが、3倍波267nmに対しては十分な吸収があった。

・RuO₂の薄膜試料作成にはDCマグネトロンスパッタ装置を用いた。高品質膜を得るために、次の成膜条件について検討した；基板の種類：窒素ドーパ量が 10^{17}cm^{-3} の6H型SiC(0001)及び高純度MgO(100)、基板の厚み：何れも0.3mm、成膜温度：室温(RT)、350, 400, 450, 600, 700 °C、膜厚：25 ~ 3000nm。薄膜XRDの結果から、RuO₂膜はRuO₂(200)/SiC(0001)及びRuO₂(110)/MgO(100)のエピタキシャル成長膜であることが分かった。一部の試料については、試料を液体窒素で冷却しながら2MeVの加速電圧で 10^{16}cm^{-2} のArを注入し、物性

変化を検討した。

3. 6. 1. 3. RuO₂ 膜の熱拡散率

RuO₂膜の過渡反射格子(TRG)法による回折強度の測定結果をFig. 3に示す。

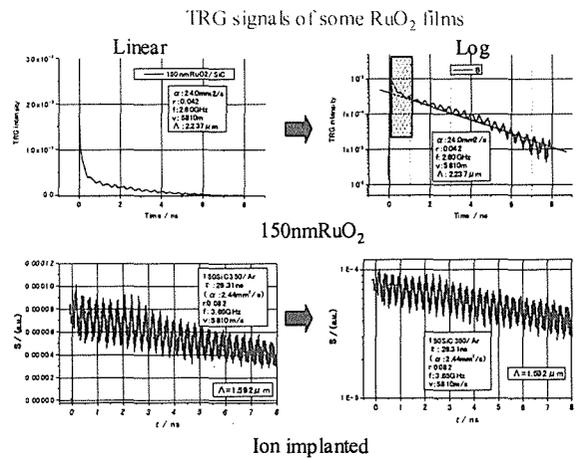


Fig. 3 TRG signals of pure RuO₂ and ion-implanted RuO₂ films

式(3)から直接計算された α は、多くの試料では

Λ と比較して膜厚が薄いので基板の影響を受けた見かけの値(α_{ap})を示す。このために、一定の Λ について、 τ と膜厚の関係を調べ、結果を Fig. 4 に示した。

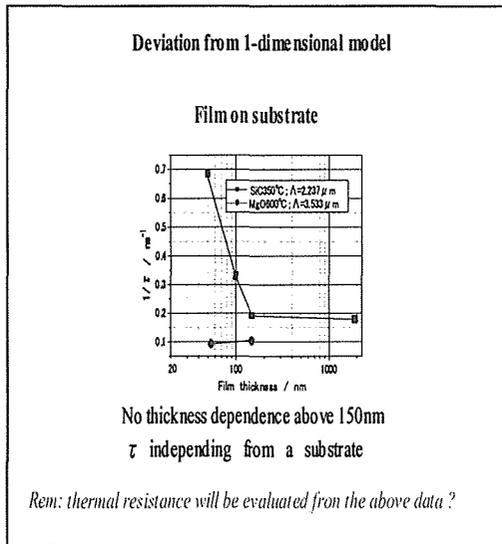


Fig.4 Relaxation time vs RuO₂ film thickness

図から分かるように、 Λ が数 μm 以下の場合、RuO₂(200)/SiC(0001)に関して100~1500nm以上の膜厚、及びRuO₂(110)/MgO(100)に関しては50nmの膜厚では、それぞれ熱の緩和過程は基板の影響が少ないと結論できる。更に、この見かけの熱拡散率 α_{ap} には、z軸方向の熱流の影響を受けている。文献[1, 2]に依れば、 $\tau^{-1}-4\pi^2/\Lambda^2$ プロットの勾配の値はx軸方向の試料の熱拡散率を与える。

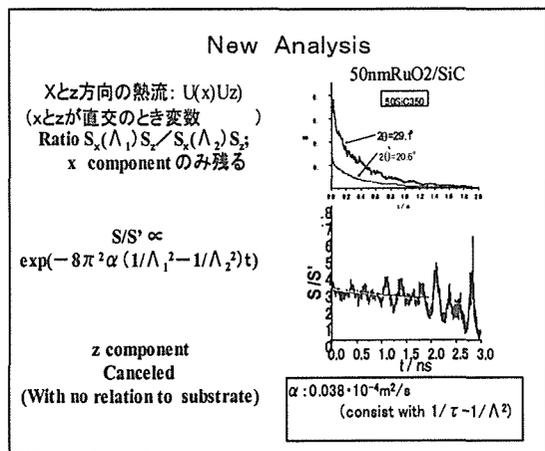


Fig.5 Ratio of TRG signals corresponding to two different Λ

150nm以上の膜厚の平均熱拡散率 α として $3.6 \pm 0.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ の値が得られた。一方、過渡格子熱源による熱流が直交するx, z軸で独立であるとする、異なる格子間隔で観測された過渡信号の比をとると、z軸(厚み方向)の成分がキャンセルされ、基板の影響を受けない膜固有の熱拡散率を求めることができる。これらの関係をFig. 5に示した。得られた値 $3.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ は $\tau^{-1}-4\pi^2/\Lambda^2$ プロットの値とほぼ一致した。RuO₂の800nmレーザー光に対する吸収率は(5)式から $2.4 \mu\text{m}^{-1}$ が得られた。なお、二次元モデルとして、 $\tau^{-1}-4\pi^2/\Lambda^2$ プロットの裏付けとなる(4)式は厳密な解ではないが、(5)式は厳密解である。(5)式のシミュレーションによれば、Fig. 6に示すように、光吸収率が小さい場合、過

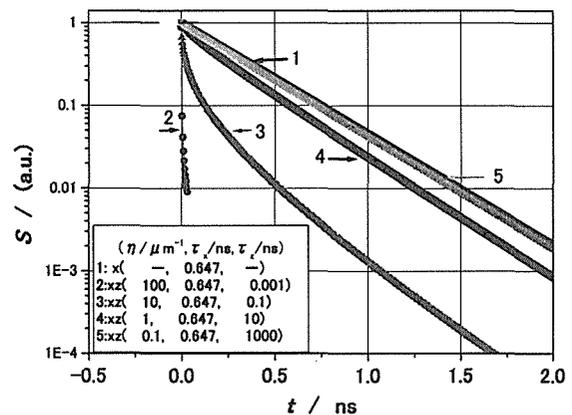


Fig.6 Reliability estimation of 1 dimensional model

渡信号の対数プロットは直線になる。即ち、一次元モデル(3)式は二次元モデル(5)式と一致する。この関係から、イオン注入RuO₂膜の熱拡散率は未注入試料の $3.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ から $0.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ に変化した。試料表面弾性波の音速は、Fig. 7(各試料名は、RuO₂の膜厚、基板の種類、成膜(基板)温度の順に対応)に示すように、MgO基板試料では5300-5400m/s、SiC基板試料では4100-4450m/sの値を示した。両者の値の差異はRuO₂結晶の異方性による可能性がある。又、膜の試料100SiC700にArを注入した場合、音速は5800 m/sに増加した。Fig. 8に、音速を $(2\pi/\Lambda)x$ 膜厚に対してプロットした。この関係から、3種類の分散関係があることがわかった。

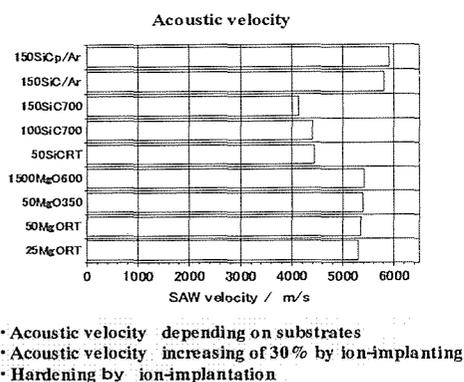


Fig.7 Surface acoustic velocities of RuO₂ films

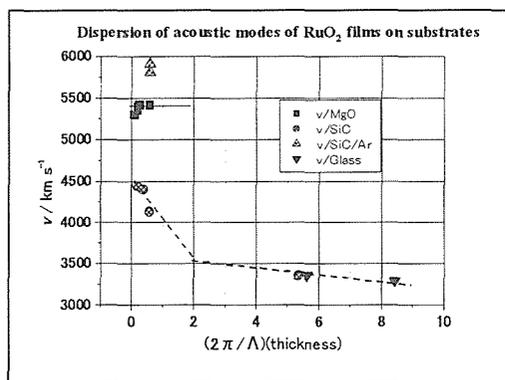


Fig.8 Dispersion of acoustic velocities of RuO₂ films

3. 6. 1. 4. 過渡格子反射法による熱拡散率測定のみまとめ

800nm/200fsのパルスレーザを用いた装置を試作し、可視光に対して不透明な基板上薄膜の熱物性(熱拡散率, 音速)同時評価技術を実現したが、次のような基本的課題が残されている。

- 800nm基本波を267nm3倍波に変換することにより、透光性セラミックスから過渡信号を得ることが出来た。しかしながら、この場合、過渡格子の形成が確認できなかったが、得られた過渡信号は指数関数に従い、その緩和係数は期待される熱物性に対応しているため、熱応答信号を示していることは明かである。格子が形成されない場合はポンプ光はスポット状に照射することになる。格子形成より技術的に簡単で適用性も拡大するので、この手法も興味深い。正確な熱拡散率を得るためにはポンプ光とプローブ光の照射領域をパラメーターに含むスポット照射モデルを構築する必要がある。

- 過渡反射格子法の特徴は熱拡散率と同時に音速

が極めて簡単に評価できる事である。但し、Young率等の機械的定数を求めるためには、特に基板上の薄膜の場合、音速の分散関係の解明が必要になるので [3], 格子周期をより広範囲に、且つ、より簡単に制御できる技術の開発が望まれる。この技術は基板上の薄膜の熱拡散率を高精度で求めるためにも重要である。

3. 6. 2. 熱容量

3. 6. 2. 1. 高精度測定条件の検討

DSC による熱容量測定は比較法であるために、比較試料部と測定試料部及び標準試料系と測定試料系が共に熱的に合同的であることが望ましい。しかしながら、実際の測定ではこれらの合同条件を完全に実現することは不可能である。この観点から多数の論文が発表され、装置が設計されている。[5-7]。しかしながら、従来の報告では特定の条件下で測定され解析されているので、実際に測定してみると期待されるような高精度測定が実現できないことが多い。特に理論的には現実の測定系を十分にシミュレートしているかどうか問題である。多くの無機材料を対象にするためには、焼結体や単結晶はその利用が極めて限定的であるために、粉末試料(セル+試料)が一般的である。現在多く使用されている熱補償型 DSC(パーキンエルマー, Pyris) の再現性誤差は±0.1%程度であるが、実際の粉末試料の定常熱容量測定では測定誤算は±2-4%程度まで低下する。これらの誤差要因は十分には解明されていない。本報告では、熱補償型 DSC による定常熱容量測定の誤差に関する実験的結果と高精度測定の可能性を明らかにするために、定常熱容量に関する誤差要因を実用に即した種々の実験条件から検討した。

3. 6. 2. 2. 酸化物の熱容量測定

TiO₂は代表的な誘電体用素材で、RuO₂はもっとも高い電気伝導性を持つ化合物の一つである。両者の固溶体の熱特性がRuO₂とTiO₂の特性とどのように関連するのかを知るのには基礎的観点から、また光触媒や電極材の面からも興味がある。チタニウム複合酸化物とルテニウム複合酸化物も同様な観点から測定対象にした。

試料調製 : TiO₂ (化学的純度99.99%以上、高純度

化学製), RuO₂ (化学的純度99.9%以上、フルヤ金属製), 又は炭酸塩を用いて, 所定組成の混合物の粉碎・混合・加熱処理を1220-1570Kで2度行った。得られた粉末試料はXRDとTGによって調べ, 以下に示す単一相であることを確認した。RuO₂, MRuO₃ (M: Sr, Ba, La), La_{3.5}Ru₄O₁₃, Na₂Ru₄O₉, Na_{3-x}Ru₄O₉, TiO₂, M₂Ti₆O₁₃ (M: Na, K, Rb), K_xGa_{16+x}Ti_{16-x}O₅₆ (x=1.2)。なお, LaRuO₃とLa_{3.5}Ru₄O₁₃は共沈法で(特許出願), また, Na₂Ru₄O₉とNa_{3-x}Ru₄O₉はAr雰囲気下で合成した。更に, 固溶体(Ti_xRu_{1-x})O₂はx<0.15とx>0.85の範囲でルチル型均一相として得られたので, これら均一相の熱容量を測定した。

測定装置: 熱容量測定には, 293~820Kの温度領域では熱補償DSC(Parkin-Elmar, Type Pyris)を使用した。前期研究ではTiO₂及びチタニウム複合酸化物については1550Kまでの高温領域ではサーモパイル型温度検出器を持つ熱流束型DSC装置(Setaram, Type MDHTC)も併用したが, 後期研究では熱補償型DSCについて詳細に検討した(付記:MDHTCでは, 新たに試作した改良型試料ホルダーにより, 再現誤差(平均偏差)が±3.5%から±2%以内に改善された)。標準試料としてサファイア粉(NBS熱容量用標準試料)を用いた。熱容量は標準試料と測定試料の信号強度の比較から計算した。

3.6.2.3. 測定精度の検討

過渡及び非定常熱流: 標準試料と測定試料の熱的整合性を調べFig. 9に示すように, 10K/min以下の昇温速度(β)の場合, 同一試料系(試料+セル)では β に依存せず, 波形 $d\Phi/dt$ が一致した。即ち, β は10K/min以下が必需であることを示している。一方, Alセル単独の $d\Phi/dt$ は(Alセル+アルミナ)のそれとは大きく異なるため, アルミナ粉末を標準試料にしてAlセルの熱容量を測定すると熱的コンパティビリティに問題があることを示している。また, 試料容器等に関係なく全ての試料系では昇温開始後30秒程度でほぼ定常状態に達したが, 30秒後の Φ にも僅かな非定常成分($d\Phi/dt \neq 0$)が存在し, 数分後でも完全には消失しなかった。(Fig. 9-b)この成分は比較法ではデータ処理の過程でほぼキャンセルできるが, 信頼性の

低下に影響を与える。

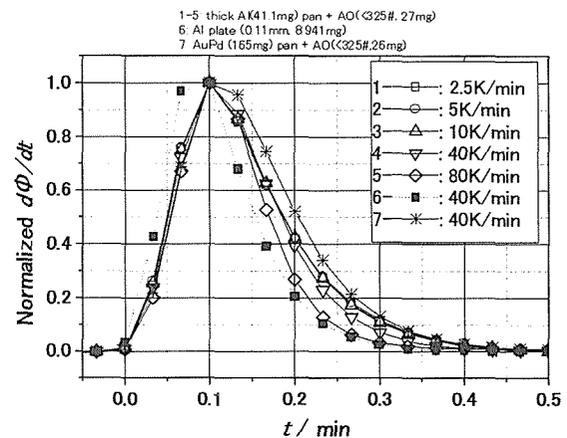


Fig.9-a Normalized time derivatives vs. heating rates

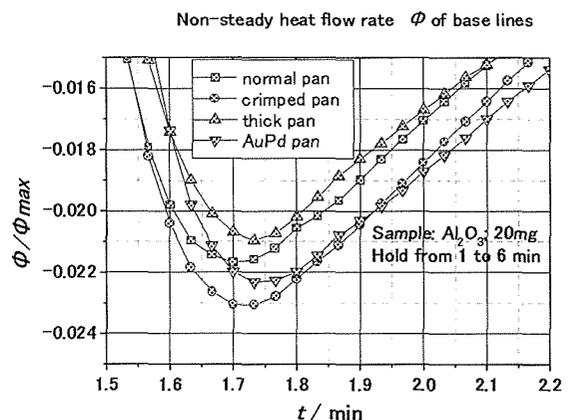


Fig.9-b Derivatives by time of DSC curves measured at various heating rates

試料容器: 標準試料パンではクリンプしない場合、1.0%程度の系統誤差をもたらす原因になった。クリンプした場合、誤差は数分の一に減少した。クリンプすることによりセルの底面平滑さが確保され, 試料ホルダーとの間で安定な熱接触が実現されると考えられる。

試料量: 試料量Wが少なくなると, Fig. 10に示すように, 熱流速 Φ との比 Φ/W が変化した。この変化は測定条件によっても異なり, 微量試料では高精度測定が困難になった。試料量が多くなると Φ/W はほぼ一定になり, 20-35mg程度の試料量(クリンプ前のAlパンとの容積比では35-65%程度)が適当であることが実験的に明らかになった。文献[5]ではWが少なくなるほど信頼性が増加す

るとの報告があるが、我々の実験は異なる結果になった。

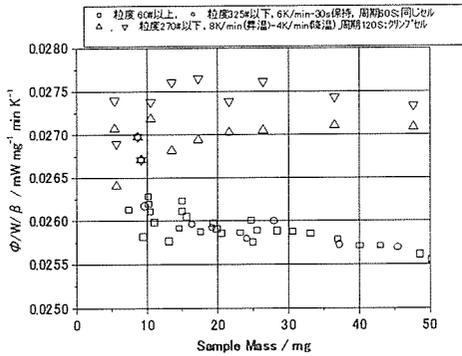


Fig.10 Sample mass and grain size dependence of DSC Signals

試料の粒度：Fig. 10に示すように、325メッシュ以下と60メッシュ-0.5mm径の試料で比較した場合、 Φ に有意差が認められなかった。通常の測定では150メッシュ以下の粒度に整粒した。

測定モード：CDSC法(ステップ加熱による従来法)では基線は空容器、試料、標準試料によって異なり、 Φ の差をとっても一意的に求められないことがしばしば起こる。この場合、基線の引き方が大きな誤差要因になる。一方、MDSC法(周期的なステップ及び三角波加熱)では基線も振幅から求められるので基線の評価に関する曖昧さが小さくなることにあり、高温下でもドリフトノイズの影響は相対的に小さくなった。

本研究では、主に、同一測定からDSC法とMDSC法の評価が出来るように周期的なステップ加熱(加熱時間=ホールド時間、標準的な周期120秒)で測定を行った。

昇温速度：Fig. 11に、5個のクリンプしたセル(Alパン+Al₂O₃; 25-35mg)を用いて調べた Φ/W の昇温速度依存性を示す。3-7K/minの範囲では昇温速度が小さくなるほど再現精度が明らかに改善された。しかしながら、昇温速度1.5K/minでは再現精度が逆に悪化した。この理由として、接触熱抵抗の影響は β が小さいほど小さくなるが、 β がより小さくなると Φ のS/N比が悪くなるためである。

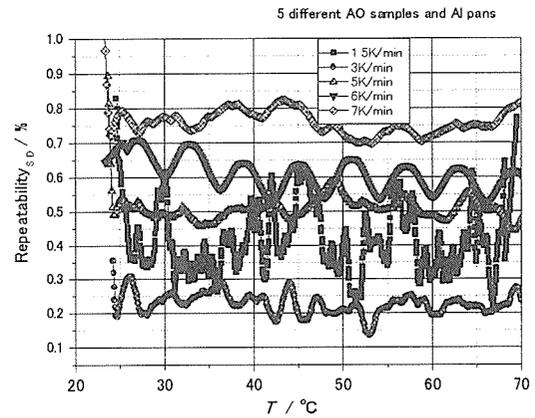


Fig.11 Standard deviation of 5 different measurements under same heating rates

従って、3K/minが最適昇温速度と見なされた。但し、本装置では氷をヒトリガーバーに用いているために、加熱時では4-5時間以上の連続測定が出来ないことから、室温から550℃までの連続測定を行う場合は、 $\beta=6K/min$ とした。Fig. 12に、20回測定したときのアルミナ試料の Φ/W (セルの成分は除去)の分布を示す。

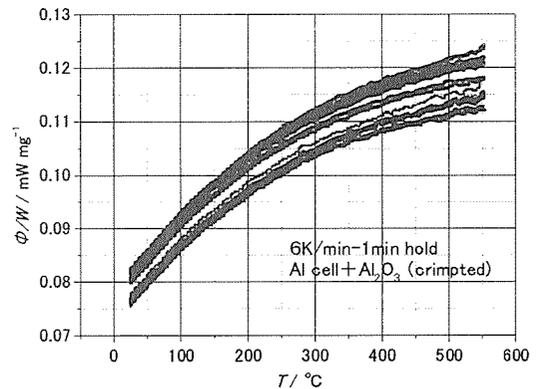


Fig.12 DSC signals of alumina powders, normalized by sample mass and heating rate

データの絶対値は10%程度の幅があるが、Fig. 13に示すように、65℃の値でノーマライズすると例外的な数個のデータを除くと各測定値の温度依存性は平均偏差 $\pm 0.3\%$ 以内で一致した。従って、絶対値は低温域(室温から100℃程度)において $\beta=3K/min$ から求め、温度依存性は $\beta=6K/min$ で求めることが合理的と思われる。

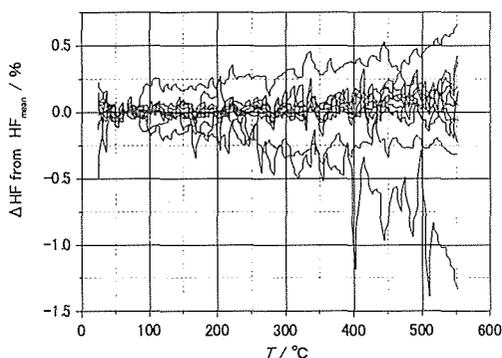


Fig.13 Mean deviation in values normalized at 65°C in Fig.12.

この方法でも例外的に異常なデータが散見される。2個の試料系(セル+試料)を独立に測定することにより、例外的なデータの混入を防ぐことが出来、信頼性は大きく向上すると考えられる。以上の精度に関する検討結果から、DSCによる粉末試料の不正確さ±0.5%以内と期待される高精度熱容量測定の場合はFig.14のように要約できる。

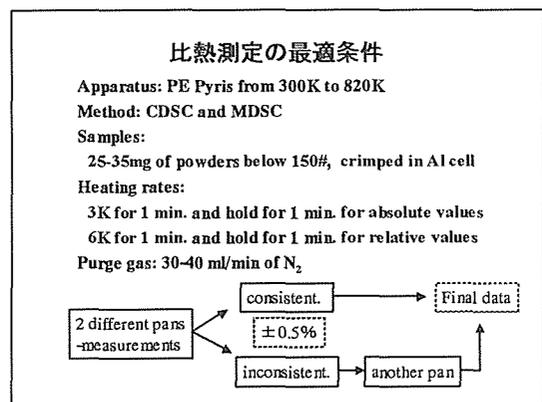


Fig.14 Optimum conditions of heat capacity measurement on DSC method

3.6.2.4. 熱容量の測定結果と解析

以上の最適化条件を踏まえて、Fig. 16に各種試料の熱容量の測定結果を示す。CDSC法ではベースラインの取り方に多少の任意性が存在する。Fig. 15に、ルチルの測定値と文献値の比較を示す。データ4は断熱法、データ5はレーザフラッシュ法で求めた値である。今回の我々の測定値(MDSC)はデータ4とよく一致している。通常、断熱法はDSC法より信頼性が高いとされているので、CDSC法よりMDSC法が高精度と言えるだろう。なお、ルチル

に関しては代表的なデータ集であるMalt及びJANAFの値は過大である可能性が高い。

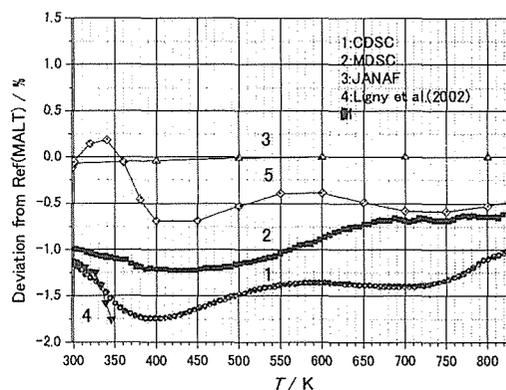


Fig.15 Comparison between this work and literatures on Cp of rutile

以上の事から MDSC 法による結果を熱容量値とした。各種化合物の MDSC 法による測定結果を Fig. 16 に示す。図では比較のために、モル熱容量 Cp を化学式中の原子数 z で除した値を示す。

Measurement results of Cp in this work

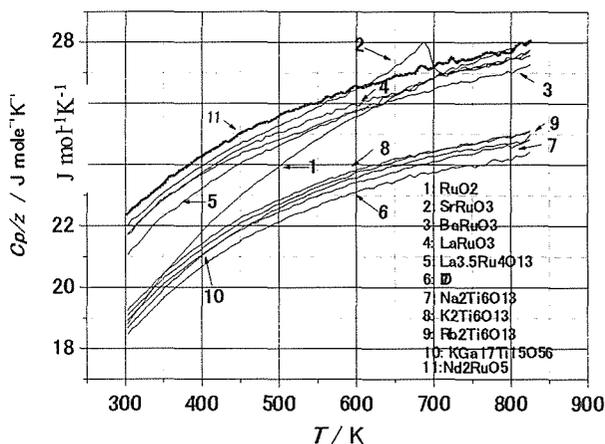


Fig.16 Heat capacities of various titanium and ruthenium oxides by MDSC method (this work)

明らかに、チタン系酸化物とルテニウム系酸化物では後者の方が10-15%も大きな値を示していることが分かった。これらの熱容量解析をするために、Debye 関数の高温近似式を新たに次のように求めた[8]。

$$C_{h,p}/z = 24.943 \{ 1 - 0.05008(\theta_D/T)^2 + 0.00032(\theta_D/T)^3 + 0.00157(\theta_D/T)^4 - 0.00003(\theta_D/T)^6 \} \quad (8)$$

$$C_{a,p}/z = AT \quad (9)$$

$$C_p = C_{h,p} + C_{a,p} \quad (10)$$

ここで、 θ_D : (高温)Debye温度, z : 化学式中の原子数, A : 定数である。

カーブフィティングから非調和項成分と調和項成分の分離を行い、これらの結果を Fig. 17, 18 に示した。

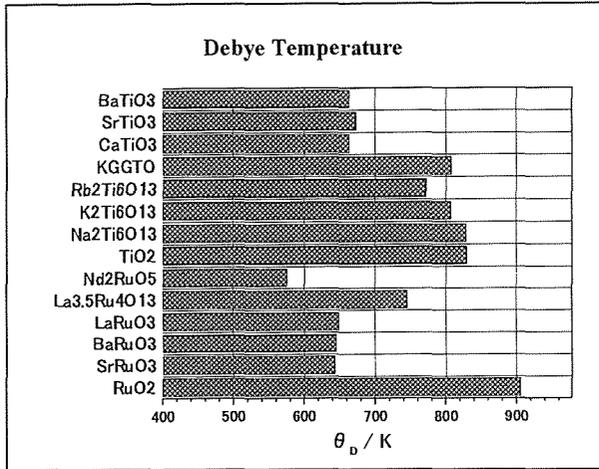


Fig. 17 Debye temperatures derived from high-temperature C_p

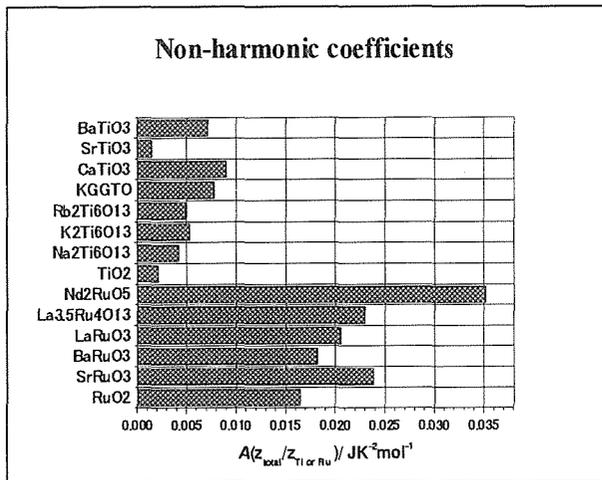


Fig.18 Anharmonic components derived from high temperature C_p

RuO₂は高いDebye温度を持つことを特徴としているが、他のRu化合物はTi化合物と比較して大きな温度一次項を持つことが示された。この大きな一次項の理論的解析はまだなされていないが、Ruの4d電子に起因すると考えられる。

3. 6. 2. 5. 熱容量測定のみとめ

・DSC法による熱容量測定は比較法のために、断熱法と比べて測定値の信頼性が低いことが大きな課題である。しかし、より少量の試料で、より簡

便に、遙かに安価な装置で評価出来ることが魅力であり、今後ますます普及する手法であることは確かと思われる。そのためには、測定値の信頼性の向上が不可欠である。本研究において、市販の熱補償型DSCに関する誤差要因を検討し、高精度測定のための最適化(室温-820K, 粉末試料)をほぼ完了した。特に、CDSC法よりMDSC法が定常熱容量測定には精度的に有利であり、後者の測定誤差は±0.5%程度と見積もることが出来る。この値は現有装置に関しては限界値に近いであろう。本課題では熱流速型DSCについて検討する機会がなかったが、同様な検討は有効であろう。

・各種セラミックスを評価した結果、データ集のY₂O₃やTiO₂の値は修正が必要であることが分かった。これまでに報告されていない8種類の化合物の熱容量について新規データを取得し、チタン酸化物とルテニウム酸化物の比較を行った。後者の系列は多くの典型的な酸化物より10%以上大きな熱容量を持つことが示された。

・新たな高温Debye近似式を求めたことによって、室温以上の高温データから定圧(高温)Debye温度を簡便に且つ正確に求めることが出来るようになり、その結果、上記ルテニウム酸化物は大きな温度一次項Aを持つことが明らかになった。なお、大きなAの値の解釈については今後の検討が必要である。

References

- [1] A. Harata, H. Nishimura, T. Sawada, Appl. Phys. Lett., 57,132(1990), and T. Sawada, A. Harata, Appl. Phys., A61, 263(1995)
- [2] M. Alam, R. E. Imof and B. Zhang, "Transient surface grating technique for thermal diffusivity measurement", J. De Physique 4,C7-299(1994)
- [3] J. Jauregui, E. Matthias, Appl.Phys.A54,35(1992).
- [4] Y. Taguchi, Y. Nagasaka, Int. J. Thermo phys, 22, 289(2001)
- [5] T. Ozawa, "Thermal analysis-review and prospect", Thermochemica Acta, 355,42, 35 (2000).
- [6] S. Rudtsch, "Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters, Thermochemica Acta, 382,17(2002)
- [7] K. L. Ramakumar, M. K. Saxena, S. B. Deb, "EXPERIMENTAL EVALUATION OF PROCERURES FOR

HEAT CAPACITY MEASUREMENT BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY, J. Therm Anal. Cal., 66, 387(2001)

[8]T.Mitsubishi, A. Watanabe, K. Sakai, Heat capacities of titanates and ruthenates, 2nd Int. Symp. New Frontier

Thermal Studies of Materials, TTI, 2001.11 (Yokohama), 近似式の他の形式は文献[9]に示された。

[9]松尾隆祐, 田中伸樹, 山室修, 稲葉章, “結晶の定圧熱容量と定積熱容量”, Netsu Sokutei, 29, 152(2002)

第4章 化学特性に関する研究

4.1 メカノケミカル処理による二酸化チタン表面の局所的かつ高速な水の接触角制御

【背景】

1997年に Wang⁽¹⁾らは二酸化チタン表面において「紫外線照射が本来疎水性の表面を親水化し、暗中保存によって再度疎水性を回復する」という親水・疎水性のスイッチング現象を報告し注目を集めた。この現象において紫外線による親水化処理は10分程度で完了するが、暗中保存による疎水性の回復には2週間程度の時間が必要であるとされてきた。本研究においてはこの親水・疎水スイッチング現象において疎水化プロセスを数分以内に短縮し、かつ局所的かつ選択的に表面の疎水化を引き起こすプロセスを新しく発見した。

【試料合成実験】

直流スパッタリング法を用い、アルゴン及び酸素の混合ガス（流量比50%+50%）圧力1Pa中でチタンの金属ターゲットを出発材料に反応性スパッタリング法により二酸化チタン薄膜を形成した。アナターゼ構造のエピタキシャル成長膜を得るためにアナターゼ型TiO₂と格子定数の整合性の良いSrTiO₃(100)単結晶を基板として用い、形成時の基板温度を800°Cに保って薄膜形成を行った。膜厚は100nm程度とし、薄膜の形成速度は1分あたり1nm程度とした。各種X線回折法による解析により、得られた薄膜がc軸を基板面

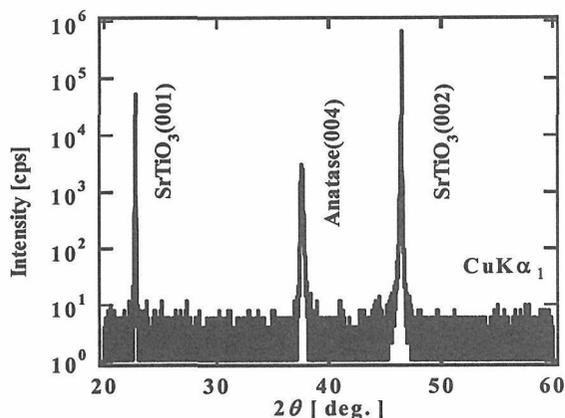


Fig.1. X-ray diffraction pattern of an anatase epitaxial film.

に垂直に配向し、基板面内も4回対称の配向を持ったアナターゼ構造のエピタキシャル薄膜であることが確認された (Fig.1)。

【親水・疎水スイッチング実験】

二酸化チタン試料表面への水の接触角計測には水の接触角計 (Tantec V) を用いた。前項に示したプロセスにて成膜を完了し、大気中へ取り出した直後のアナターゼ二酸化チタン薄膜の表面は水の接触角が80°程度を示す疎水性の表面であった。この試料の表面にキセノンランプで発生させた紫外線を20分照射して水の接触角が3°程度の均一な親水表面を得た (Fig.2a)。

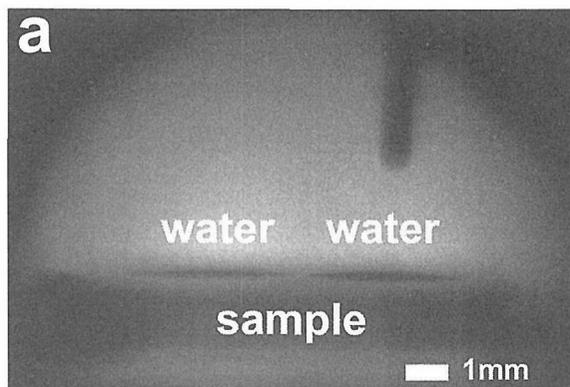


Fig.2a. The photograph of the water droplets contacting on the surface of 20 minutes UV irradiated anatase TiO₂ surface. Both of the two adjacent water spreads showing water contact angle of ~3°.

親水表面であるため表面に落とした二滴の水滴が表面に広がって観測される。その後向かって右側の水滴の位置に超純水を含ませたリントフリー紙 (旭化成 PS-2) で表面に軽く擦るよう刺激を与え、測定に用いた水滴を窒素ガス等を用いて除去した後、再度当該位置の水の接触角を測定した。その結果、機械刺激による処理を行った領域のみ (Fig.2b の向かって右側の水滴が乗っている領域のみ水分の存在下において非常に弱い機械刺激を与えた) が疎水性を回復して接触角80°程度を示すようになった。

この二酸化チタン表面の疎水化プロセスは全工程で1~2分程度のものであり、従来報告されていた数週間の暗中保存による疎水性の回復と比較して非常に高速(数分以内で完了)である。また

この二酸化チタン表面のメカノケミカル処理による疎水化現象は表面の任意局所位置を選択的に高速に疎水性に変化させることが可能であるという特徴を有している。

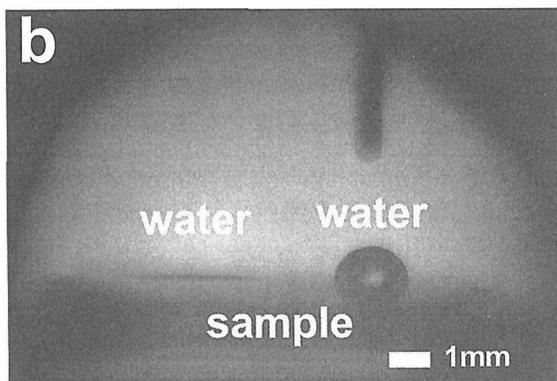


Fig.2b. The photographs of the water droplets contacting on the surface of 20 minutes UV irradiated and partially “wet rubbed” anatase TiO₂ surface. The “wet rubbing” process, which last for only one minute or less, on the water spread on our right surprisingly turned the rubbed region hydrophobic with contact angle of 80°.

本研究で報告した水分の存在化で表面に機械刺激を与えると親水化ではなく疎水化が高速に進行するという、常識とは逆の現象であり、当初は疎水性の物質によるコンタミネーションを強く疑った。そこでリントフリー紙に代えて清浄化処理を行ったガラス棒を用いて機械刺激を与えてみた。その結果やはり同様に水分と機械刺激が共存した領域のみ高速疎水化現象が発現し、本現象が表面のコンタミネーションによるものではないことが確認できた。

またこの局所高速疎水化現象には水分と機械刺激が共存していることが特徴である。この水分と機械刺激の共存が必須であるか否かを調査するために各種条件下でアナターゼ型二酸化チタン表面の水に対する接触角変化の様子を測定した。Fig.4 に水分の存在化での機械刺激 (●)、乾燥した状態における機械刺激 (○)、80°C程度の温水に 30 秒浸す (■)、水に 30 秒浸す (▲) という 4 種類のプロセスを 3 回繰り返した時のアナターゼ型二酸化チタン表面の水に対する接触角変化の様子を示した。当初二酸化チタン表面は 80° 程度の疎水表面を示しており、紫外光線照射により水の接触角は 5° 以下へと下がり、親水性となるところまでは全て同じである。上記 4 種類

の疎水化プロセスのうち、水分に浸す操作は全く効果が無く、疎水化が生じないが、乾燥した状態の機械刺激、温水に浸す、水分の存在下での機械刺激の順序で疎水化を促進する効果が高いことがわかる。この結果からおそらく疎水化プロセスにおいては水分の存在と何らかの形でのエネルギー供給 (機械刺激、温度等) が必須であるものと考えられる。

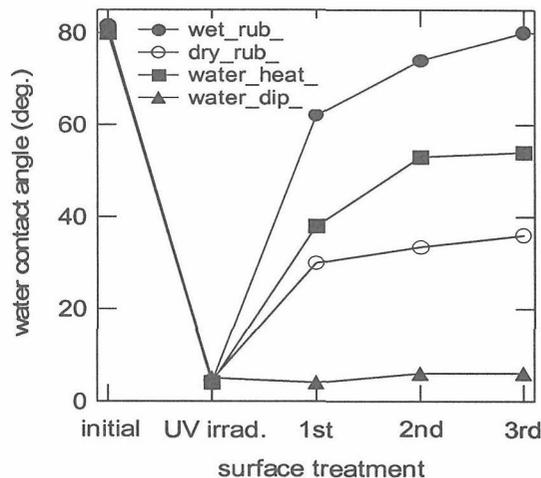


Fig.3. The surface treatment process dependence of the water contact angle of the rutile TiO₂ (001) surface. Note that supplying water and energy on the surface is necessary for the water contact angle.

紫外線照射による二酸化チタン表面の親水化は紫外光照射により発生する酸素空孔に水が乖離吸着することにより水酸基が形成され親水化するとされている。本研究において発見した疎水化プロセスは紫外光照射と交互に繰り返すことにより再現性良く親水・疎水スイッチング現象を繰り返すことから水酸基の形成と脱離を繰り返しているものと考えられるが、どのような原理で水分と機械刺激の共存が疎水化を促進しているか詳しいことは今後の研究に拠る。

References

- (1) Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. *Nature*, **388**, 431 (1997).
- (2) Masayuki Kamei and Takefumi Mitsuhashi *Surface Science Letters* **463**, L609-L612 (2000).

4.2. DEVELOPMENT OF THERMALLY STABLE LANTHANUM-RUTHENATE MATERIALS FOR CATALYTIC APPLICATIONS

Abstract

Ruthenium shows excellent catalytic activity in both metallic and oxide forms, for many reactions of commercial and environmental importance. Although ruthenium oxide shows peculiar thermal stability even depending on its particle size, its thermal stability has been a matter of concern for high temperature applications. Nevertheless, ruthenium can be thermally stabilized, by incorporating it in perovskite type structure. Perovskite type lanthanum ruthenate materials can be synthesized using various improved methods, and can be used even for high temperature applications. Such materials in supported and unsupported forms have been synthesized using various techniques, mostly used for the first time for lanthanum ruthenate synthesis. This improved synthesis of lanthanum ruthenates resulted in improved physical and catalytic properties and show good catalytic activity towards certain reactions of environmental importance. Some lanthanum ruthenates show high thermal stability with catalytic activity for oxidation reactions and may be used even for combustion reactions. The high thermal stability and catalytic activity of these ruthenium based catalytic materials depends to some extent on oxidation state of ruthenium and its incorporation in perovskite type structure.

Introduction

Ruthenium has long been recognized as an efficient catalyst in both metallic and oxide forms for a large number of reactions of commercial and environmental importance. It is an excellent oxidation catalyst while its efficiencies towards CO+NO and HC+NO made it a potential candidate for automotive applications, as early as in eighties. Nevertheless, its catalytic applications for high temperature oxidation reactions and automobile exhaust treatment could not find practical success due to its relatively inferior thermal stability. Ru is prone to the formation of its volatile oxides, which eventually restrict its catalytic applications at high temperature in oxidative atmosphere. Many attempts were consequently made to stabilize ruthenium for high temperature applications, and probably its stabilization as metal ruthenates in perovskites and pyrochlor structures received relatively better success. Metal ruthenates on the other hand have received important attention also due to their interesting metallic conductivity, chemical stability and magnetic properties (1-10). Improved synthesis of metal ruthenate is a key issue for most of these applications. While new advanced

techniques like spray pyrolysis has been recently reported for the synthesis of metal ruthenates including LaRuO₃ perovskites for their applications in thick film resistors (11), there has been limited success on catalytic front. Although, a number of ruthenium perovskites have been studied, it has been difficult to synthesize pure lanthanum ruthenates without substitution at A or B site of ABO₃ perovskite structure. Most of the earlier reports mention solid state synthesis of metal ruthenates at high temperature (12). It is also interesting to note that LaRuO₃ perovskite phase was initially not claimed as a catalyst but ruthenium metal from the reduced perovskite was described as an NO reduction catalyst. The Ru catalyst is said to attain catalytically inactive and thermally stable perovskite phase with LaRuO₃ composition under the oxidative cycles of vehicle exhaust, thereby preventing the ruthenium from the formation of its volatile oxides. However, considering the perovskite chemistry, lanthanum ruthenates can be expected to show useful catalytic properties. Lanthanum ruthenates have not been much reported for its catalytic applications for oxidation reactions under the oxidative atmosphere. These materials have often reported to possess very low surface area due to its unsupported synthesis at high temperature, leading to the formation of sintered phase. This can also be considered as one of the important reasons restricting its catalytic applications, especially in the areas where high space velocities are required for practical feasibility. Our studies on perovskite based catalytic materials infer their potential for applications in auto-exhaust catalysis including that for diesel soot oxidation (13-21).

Experimental

Lanthanum ruthenates with ruthenium in 3+ and 4+ valence states have been synthesized using different methods, with the aim of their easy and possibly low temperature synthesis. Efforts were also made to prepare supported lanthanum ruthenate materials to improve its surface area. The following synthesis methods have been used:

(A) Synthesis of un-supported Lanthanum Ruthenates

- (i) Co-precipitation Method – Sample LR-1
- (ii) Direct heating of mixed metal solution - Sample LR-2

(B) Synthesis of Supported Lanthanum Ruthenates

Due to high synthesis temperature required for the formation of lanthanum ruthenates, their surface area is always very low. Therefore, efforts were made to prepare supported lanthanum ruthenates

using many innovative synthesis routes. Lanthanum ruthenates were synthesized on both alumina powder and cordierite support, considering their applications in environmental catalysis. The alumina powder used was pre-coated with 20wt % of La_2O_3 as described elsewhere (13). Small pieces of cordierite honeycomb with 100-200 psi channel density were also used as supports for lanthanum ruthenates synthesis. These honeycomb supports were pre-coated with 20wt% of La_2O_3 by repeated impregnation in lanthanum metal solution and subsequent heating. The lanthana pre-coated cordierite honeycomb and alumina powder were used to prepare supported lanthanum ruthenates using following methods:

- (i) Using co-precipitated La and Ru hydroxides
- (ii) Using In-situ Method - Sample LR-3
- (iii) Using Deposition Precipitation Method- Sample LR-4

Characterization of Lanthanum Ruthenate Samples

All the samples were characterized for chemical composition using both wet chemical analysis and ICP-AES technique. Powder X-ray diffraction data were recorded at room temperature on a Rigaku Rint-2200HF using Bragg-Brentano geometry with $\text{CuK}\alpha$ radiation (40kV, 50mA). XRD data were analyzed with Rietvelt Refinement Programme RIETAN-2000 for phase identification and detailed structure determination. Lattice parameters and atomic coordinates were determined. BET surface area of samples was determined following the standard nitrogen adsorption method using Micromeritics ASP-200 instrument. Thermal stability experiments were performed by heating the various materials at temperatures ranging from 900-1200°C, under both inert and air atmospheres. These post-heated samples were investigated by XRD and chemical analysis. Thermal stability experiments were also performed using TGA technique in the same temperature range, mainly to study the possibility of thermal loss by the formation of volatile ruthenium oxides. These experiments were conducted using Rigaku-TAS-200, Thermal Analyzer, at three different temperatures 900, 1000 and 1100°C by heating the samples in air atmosphere for 12 hours.

Catalytic Evaluations

Many samples have been investigated in detail for their catalytic activity towards a few common reactions of environmental importance. These catalytic reactions have been carried out using a pure gas laboratory evaluation assembly equipped with precise gas flow control and heating system. Gas

analysis was carried out using an auto-sampling PC controlled, MTI-P-200, GC. The following reactions have been studied for the catalytic activity of supported and unsupported lanthanum ruthenates samples:

- (i) CO Oxidation: Feed used: CO =2000 ppm + O_2 =2% and balance He
- (ii) HC (propene) Oxidation: Feed used: HC =1000 ppm + O_2 =2% and balance He
- (iii) NO+CO Reaction: Feed used: CO =1000 ppm + NO=1000ppm and balance He
- (iv) NO+HC Reaction: Feed used: HC =200 ppm + NO=1800 ppm and balance He
- (v) Methane combustion: Feed used: Methane=1.5% + O_2 = 18% and balance He.

The W/F space velocity used for the reaction is approximately 0.2 g.s./ Ncm^{-3} for methane combustion reaction and approximately 0.15 g.s./ Ncm^{-3} for other reactions.

Results and Discussion

Co-precipitation can be considered as an effective process to prepare perovskites with high purity, depending on their chemical composition. Therefore, co-precipitated samples were investigated in detail for their structure. Formation of highly crystalline lanthanum ruthenate phases has been confirmed by crystallographic investigations using X-ray powder diffraction data. The structure was refined using the Rietvelt refinement programme RIETAN-2000. The inter-atomic distances have been calculated and these crystallographic data were compared with the previously reported studies on the same materials synthesized through solid state synthesis routes and claimed to possess pure lanthanum ruthenate phases. X-ray diffraction analysis of samples prepared by other methods confirms the presence of crystalline lanthanum ruthenate phases with different purity, depending on synthesis method. In general, precipitation based methods resulted in formation of lanthanum ruthenates with much better crystallinity and purity. The specific surface areas of various materials were found in the range of 3-5 m^2/g .

Due to very low specific surface area of lanthanum ruthenates materials, it is necessary to improve the surface area for their catalytic applications. Preparation of supported lanthanum ruthenates is therefore necessary since no substantial improvement in surface area can be achieved by attempting lower temperature synthesis.

We have attempted to prepare lanthanum ruthenates supported on alumina powder and cordierite supports precoated with lanthanum oxide. The precoat of lanthana on alumina helps in two ways. It improves the thermal stability of alumina while also making it quite inert towards perovskite precursor. Some amount of other phases was also found to be present in a few samples, especially those prepared by in-situ method. In this method, sample is prepared by directly contacting support materials with precursor mixed metal ion solution. Despite the presence of lanthana precoat on alumina powder, this sample shows relatively poor formation of lanthanum ruthenate phase along with presence of relatively more impurity phases with higher intensities. Ionic solution of precursor metal ions although gives best mixing of metal ions to help form the mixed oxides or perovskites, however, metal ions in solution can penetrate the support materials and are also more reactive (13,14). This generally results in the formation of undesired phases mainly by reaction of these ionic precursors with support materials. Relatively much inert support materials with higher surface area are likely to overcome this problem. The specific surface area of these samples was in the range of 60-65 m²/g.

The samples prepared by "deposition precipitation"(DP) method (22) show relatively better formation of lanthanum ruthenates on support materials. The XRD data show relatively better formation of lanthanum ruthenates as compared to other two supported samples. The DP method offers controlled co-precipitation of precursor metals and their uniform dispersion. This method therefore is more suitable for the preparation of supported lanthanum ruthenates especially for their preparation on alumina washcoated honeycombs or alumina powder pre-coated with suitable oxides.

The BET surface area of these samples is also observed to be in the range of 60-65.0 m²/g. As shown in Table -1 that alumina loses its surface area drastically after heating above 800^oC, due to the phase transformation and particle sintering. There is significant improvement in surface area of post-heated alumina after pre-coat on alumina. The supported lanthanum ruthenates were synthesized on this pre-coated alumina samples. After formation of lanthanum ruthenates phase, the specific surface area of lanthana pre-coated alumina was found to be decreased from 97 m²/g to about 62 m²/g, however, this is much higher than unsupported lanthanum ruthenates powder.

Thermal Stability of Lanthanum Ruthenates

These materials show different thermal stability depending on their composition. LaRuO₃ with ruthenium in 3+ state is stable up to 1000^oC, however,

this material has a tendency to get oxidized in oxidative atmosphere and therefore its thermal stability is also a factor of partial oxygen pressure. This material is stable up to 950^oC in oxygen atmosphere.

The lanthanum ruthenate material with Ru⁴⁺ was also studied for its thermal stability under different atmospheres. This material shows relatively better thermal stability than LaRuO₃ and is found to be stable up to 1050^oC. This material was also heated at 1000^oC with increased oxygen concentration, as LaRuO₃ type perovskite material shows oxidation of phase even at 1000^oC. This material does not show any weight loss or structural changes, which could be due to the presence of ruthenium in stable 4+ oxidation state. This material shows the similar stability even at 1075^o C, under the oxygen flow. It is therefore clear, that ruthenium can be thermally stabilized, by incorporating it in to perovskite structure. Ru³⁺ has strong tendency to get oxidized in to Ru⁴⁺, which probably affect its thermal stability (even in perovskite structure) beyond 950^oC and especially under the oxygen atmosphere. Lanthanum ruthenate with Ru in almost 4+ state does not show any significant effect of oxygen partial pressure on its thermal stability. The thermal stability of lanthanum ruthenates under air and oxygen atmosphere is remarkable and these materials can be used for high temperature applications.

Catalytic activity of Lanthanum Ruthenates

Perovskite catalysts in general and lanthanum ruthenates based perovskites in specific are good oxidation catalysts. These synthetic lanthanum ruthenate based perovskite materials were investigated for their catalytic activity towards a range of reactions mentioned in experimental section. Most of the catalytic evaluations were performed on LR-1 sample while some catalytic runs were also made on supported LR-4 sample. The catalytic activity results confirm high CO oxidation activity. The HC oxidation activity is also good however this is relatively inferior to CO oxidation. The better catalytic activity of Lanthanum ruthenates towards CO oxidation can be explained considering favoured CO adsorption on perovskites, relatively lesser oxygen requirement and due to minimum steric hindrance in CO oxidation reaction.

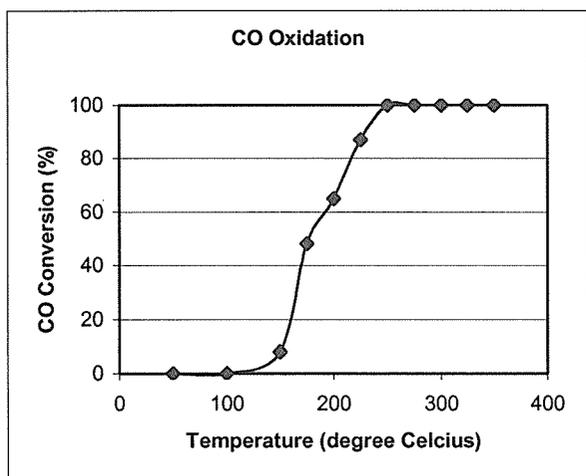


Fig. 1: CO Oxidation Results

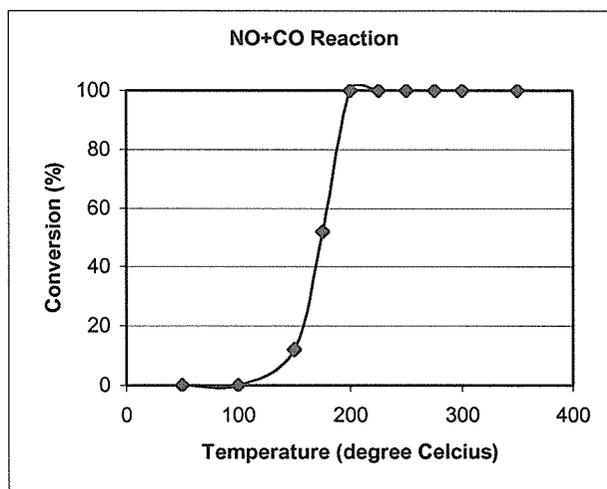


Fig. 3: Catalytic activity for NO+CO Reaction

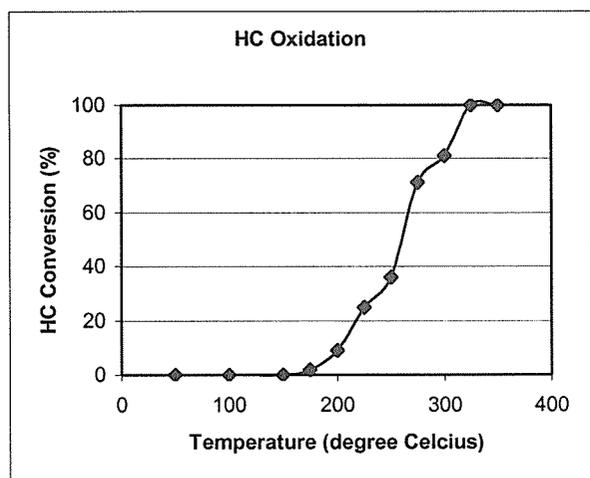


Fig. 2: HC Oxidation Results

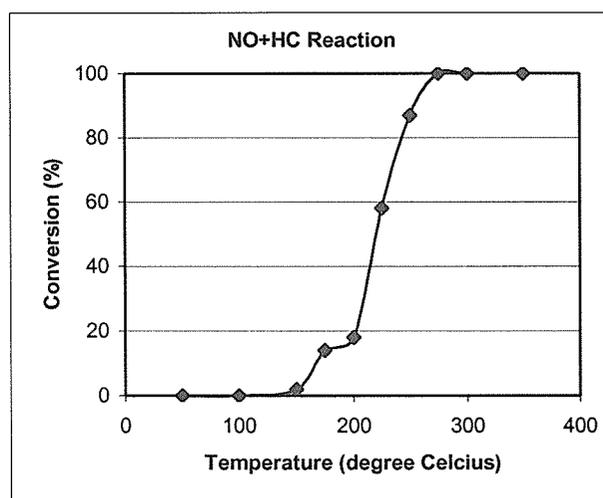


Fig. 4: Catalytic activity for NO+HC Reaction

Lanthanum ruthenates with Ru³⁺ shows relatively better oxidation activity towards CO and HC oxidation as compared to lanthanum ruthenates with Ru⁴⁺. The supported sample has also been studied for its CO and HC oxidation activity. There was some improvement in T₅₀ and T₁₀₀ temperatures in case of supported lanthanum ruthenate materials for these catalytic reactions while, there was considerable improvement in catalytic activity of supported material in comparison of LR-1 at higher space velocity. This is obviously due to the higher surface area of supported lanthanum ruthenate sample. It is quite significant to achieve good catalytic activity at high space velocity, as perovskites invariably show surface area limitations.

Similar catalytic activity was observed for CO+NO and HC+NO reactions. LR-1 shows high catalytic activity for NO+CO reaction and almost 100% NO conversion was achieved at temperature as

low as 200°C in case of LaRuO₃ (13). This activity was of almost same degree for both the ruthenates with ruthenium in 3+ and 4+ state. Lanthanum ruthenates can therefore, be considered as good catalysts for CO+NO reaction, which is of environmental importance. These materials show relatively inferior activity for NO+HC reaction. These catalytic reactions can be explained by MVK mechanism described elsewhere (13). The catalytic activity for methane oxidation reaction shows T₅₀ at around 480°C for lanthanum ruthenates. Methane oxidation activity was found relatively better in case of Ru⁴⁺ based material. In view of the high thermal stability of lanthanum ruthenates and their catalytic activity for methane oxidation, such materials can be considered as a potential methane oxidation catalyst.

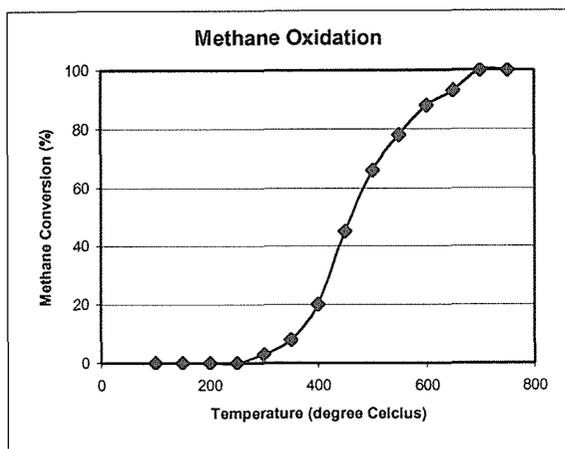


Fig.5: Catalytic activity for Methane Reaction

Conclusion

Our detailed studies on lanthanum ruthenate based perovskites inferred that such materials can be easily synthesized using the improved synthesis methods and show potential catalytic activity towards several reactions. Lack of suitable synthesis procedures, low surface area of these materials and thermal stability of ruthenium based catalysts have always been limitations for their catalytic applications. As observed in our recent studies, it is possible to stabilize ruthenium in perovskite type matrix, which offers high thermal stability, while use of improved synthesis methods make possible easy synthesis of both supported and non-supported lanthanum ruthenates. Such synthesis results in several fold increase in their surface area, thereby making them suitable even for high space velocity applications.

Perovskite type lanthanum ruthenate with ruthenium in 4+ oxidation state shows better thermal stability as compared to LaRuO₃ ruthenium in 3+ oxidation state. “Deposition precipitation” method offers relatively better synthesis of supported lanthanum ruthenates. These lanthanum ruthenates show high thermal stability as expected and may be used even for high temperature reactions. Catalytic activity of lanthanum ruthenates for a range of oxidation reactions and its high thermal stability can be exploited for environmental applications and to investigate other related metal ruthenates in future.

Table-1

BET Surface Area Results

Sample	Specific surface area (m ² /g)
LR-1	4.1
LR-2	3.8
LR-3	62
LR-4	61
γ - alumina	273
Post-heated alumina	62
La-alumina	97

Table-2

Characterization of various Lanthanum-ruthenate Samples by XRD

Sample	Phases Present				
	LaRuO ₃	RuO ₂	Ru	La ₂ O ₃	Other
LR-1	Yes (highly crystalline)	Yes (very weak)	Yes (very weak)	No	No
LR-2	Yes (highly crystalline)	Yes (very weak)	Yes (very weak)	No	No
LR-3	Yes (low intensity)	Yes	No	Yes	Yes
LR-4	Yes (moderate intensity)	Yes	No	Yes	Yes (relatively less number of other phases with lower intensity)
γ -alumina	No	No	No	No	No
La-alumina	No	No	No	Yes	Yes

Reference-13

References

1. E.A. Seddon and K.R. Seddon, The Chemistry of Ruthenium, Elsevier Pub. (1984), p.116.
2. W.Y. Hsu, R.V. Kasowski, T. Miller and T.C. Chiang, Appl. Phys. Lett. 52(1988) 792.
3. R.G. Egdell, J.B. Goodenough, A. Hemnett and C.C. Naish, J.Chem.Soc.,Farad. Trans. 1, 79(1983)893.
4. H.W. King, G. Murphy, K.M. Castelliz, W. Manual and M. Rockwell, High Temp. Sci., 13(1980) 135.
5. P.A. Cox, J.B. Goodenough, P.J. Tavener, D. Telles and R.G. Egdell, J.Solid State Chem., 62(1986) 360.
6. R.J. Bauchard and J.L. Gillson, Mat. Res. Bull., 7(1972)873.
7. R. Aleonard, E.F. Bertaut, M.C. Montmory and R. Pauthenet, J.Appl. Phy., 33(1962)1205.
8. A. Callaghan, C.W. Moiller and R. Ward, Inorg. Chem., 5(1966)1572.
9. T.C. Gibb, R. Greetrex, N.N. Greenwood and P. Kaspi, J.Chem Soc.,Dalton Trans., (1973)1253.
10. F.M. Da Coata, R. Greetrex and N.N. Greenwood, J. Solid St. Chem., 20(1977)381.
11. T.C. Gibb, R. Greetrex, N.N. Greenwood and K.G. Snowdon, J.Solid St. Chem., 14(1975)193.
12. T.C. Gibb, R. Greetrex, N.N. Greenwood, D.C. Puxley and K.G. Snowdon, J. Solid St. Chem., 11(1974)17.
13. N.K. Labhsetwar, A. Watanabe and T. Mitsuhashi, Applied Catalysis-B 40 (2003) 21-30.
14. Nitin K. Labhsetwar, A. Watanabe, A. A. Belik, D.C. Park and T. Mitsuhashi, "Advances in Environmental Materials" Vol-I, MRS Singapore (2001) p. 309.
15. Nitin K. Labhsetwar, A. Watanabe, R.B. Biniwale, R. Kumar and T. Mitsuhashi, App. Catal. B, 33(2001)165.
16. Nitin K. Labhsetwar, A. Watanabe and T. Mitsuhashi, SAE Paper No 2001-01-0020(2001).
17. N.K.Labhsetwar, A.Sohoni, M.M. Deshmukh, R.Biniwale, R.Kumar and P.Khanna SAE Paper No. 990006(1999).
18. Nitin K. Labhsetwar, A. Watanabe and T. Mitsuhashi, SAE Paper No-2001-28-0044.
19. R.B. Biniwale. N.K. Labhsetwar , R. Kumar and M.Z. Hasan, SAE Paper No 2001-01-1303(2001).
20. R.B. Biniwale, Moqtik Bawase, M.M. Deshmukh, N.K. Labhsetwar , R. Kumar and M.Z. Hasan, J. Sci. and Ind. Res. 60(2001)728.
21. Rajesh B. Biniwale, Nitin. K. Labhsetwar, R. Kumar and M. Z. Hasan, SAE Paper No -2002-01-0061(2002).
22. S. Cimino, L.Lisi, R.Pirone, G. Russo and M. Turco, Cat. Tod., 59 (2000).

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to the Director NEERI and Director General, N.I.M.S. Tsukuba for providing necessary facilities. We sincerely acknowledge the help received from Dr. A. Belik and Dr. F. Grasset.

"This work is dedicated to Dr. T. Mitsuhashi on his superannuating from his present scientific assignment and for his valuable support to carry out this research"

Nitin K. Labhsetwar*,

*National Environmental Engineering Research Institute,
Nehru-Marg, Nagpur – 440020 India

第5章 今後の課題

TiO₂ と RuO₂ との固溶関係はイオン半径のみでは理解できないことが解った。これらルチル型酸化物は結晶構造に関して自由度の少ない化合物であるが、化学結合は複雑でイオン性や共有性が混ざっている。固溶体や中間化合物を形成する複数の陽イオンからなるルチル型酸化物においては、イオン半径と同時に多角的に O-M-O 角の関係が重要であり、ルチル型酸化物が周期表の科学を考えるうえで貴重な舞台を与えた。多くの無機結晶は共有性が無視できないので、この観点から多くの構造の体系的整理が必要である。

非晶質の結晶化プロセスのマクロ的解析のこれまでの報告にはかなり矛盾が見られる。ミクロ的な実験・考察も当然必要であるが、2.2 で示したような合理的な判断基準による系統的な速度論の見直しが必要と思われる。

イオン注入による TiO₂ の光吸収端は、吸収端近傍では注入イオン種によって敏感に変化し、特に、Mn の場合、600nm 近くまで変化した。一方、純粋な TiO₂ の発光の時間減衰はピコ秒～マイクロ秒の時間領域で非指数関数型の減衰を示し、かつマイクロ秒領域に及ぶ長寿命の成分がある。このような発光減衰の挙動は、1) 発光の起源がドナーアクセプター対発光で有ること、ないしは 2) 電荷分離されトラップに一時的に局在した電子、正孔が活性化されて発光中心に捕獲され、ないしは自己束縛励起子を形成して対消滅していることによると考えられる。後者のメカニズムであった場合、発光の時間減衰は直接的に分離電荷の挙動を反映していることになり、発光の時間減衰測定により TiO₂ 薄膜中での分離電荷の時間的挙動の評価が可能になると考えられる。不純物や欠陥と励起子のダイナミックスの相関性の把握が、光触媒のメカニズムを理解し、広域な可視光吸収と効率の向上を図るために重要である。

超端パルスを用いた過渡反射格子法は薄膜や固体表面の熱物性評価法として貴重な手法であ

るが、格子間隔の制御に操作的な困難さがある。迅速な格子制御技術が開発されれば、熱拡散率以外に弾性波の速度分散の観測が可能になり、薄膜のポアソン比やヤング率の計測が可能になると期待される。透明結晶の場合、バンドギャップ以上の高エネルギーパルスが必要となるが、一方で、光励起キャリアが発生し、熱信号に重畳する。両者を如何に分離するかが重要な課題である。

DSC 法の進歩により、数十 mg の粉末試料でも多様な物質の高温熱容量のデータがかなりの高精度で得られるようになってきたが、定積熱容量、や非調成分等に関する実験的・理論的検討が不足している。

紫外線照射による二酸化チタン表面の親水化は紫外光照射により発生する酸素空孔に水が乖離吸着することにより水酸基が形成され親水化するとされている。本研究において発見した疎水化プロセスは紫外光照射と交互に繰り返すことにより再現性良く親水・疎水スイッチング現象を繰り返すことから水酸基の形成と脱離を繰り返しているものと考えられるが、どのような原理で水分と機械刺激の共存が疎水化を促進しているか詳しいことは今後の研究が必要である。

本研究では NO_x の還元作用はかなり低温 (150-250°C) まで活性であったが、ディーゼル排出すすや PM の燃焼には低温活性の酸化触媒の開発が要求されている。Ru とその化合物について環境触媒としての手がかりが得られたが、まだ十分な検討が完了していない。Ru を含む多成分触媒の検討も必要であろう。

第6章 研究成果

発表論文

- 1) T. Mitsuhashi, A. Watanabe, V. Balek, E. Klosove, J. Malek, J. Subrt, V. Stengl, "In-situ monitoring of microstructure changes during the heating of amorphous ruthenia by means of Emanation Thermal Analysis", *Materials Letters*, 39,46 (1999).
- 2) T. Mitsuhashi and Y. Wada, "Evaluation of thermophysical properties using femtosecond laser excitation technique", *Proceedings of The 20th Japan Symposium on Thermophysical properties*, 392 (1999).
- 3) T. Mitsuhashi, Y. Onoda, A. Watanabe, "Thermal properties and Na⁺ ion Dynamics on Na_{3-x}Ru₄O₉", *Proceedings of 16th International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, 206 (1999).
- 4) V. Balek, E. Klosova, J. malek, J. Subrt, J. Bohacek, P. Bezdicka, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, "Use of emanation thermal analysis fro in-situ monitoring of microstructure changes during heating of hydrous titania and titania containing 10% ruthenia, " *Thermochimica Acta*, 340-341, 301 (1999).
- 5) V. Balek, Z. Málek, J. Šubrt, P. Bezdicka, A. Watanabe and T. Mitsuhashi, "In situ microstructure characterisation of titania based materials using Emanation Thermal Analysis, in: Proc. " *Second Int. Symposium on Photoreaction control and photofunctional materials*, March 16-17, Tsukuba, Japan, page 217. (1999)
- 6) P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei, I. Yasui "Electrical and Structural Properties of Tin-doped Indium Oxide Films Deposited by DC Supttering at Room Temperature " *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (5A) 2921-2927 (1999).
- 7) P. K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, I. Yasui "Preparation and Crystallization of Tin-doped and Undoped Amorphous Indium Oxide Films Deposited by Sputtering" *Japanese Journal of Applied Physics* 38, 5224-5226 (1999).
- 8) J. Málek, T. Mitsuhashi, J. Ramírez-Castellanos, Y. Matsui, " Calorimetric and high-resolution transmission electron microscopy study of nanocrystallization in zirconia gel" *J. Mater. Res.*, 14 [5] 1834-1843. (1999)
- 9) M. Kamei, and T. Mitsuhashi, "Hydrophobic drawings on hydrophilic surfaces of single crystalline titanium dioxide -Surface wettability control by mechanochemical treatment-", *Surface Science Letters* 463, L609-L612 (2000).
- 10) J. Malek, and T. Mitsuhashi, "Testing Method for the Johnson-Mehl-Avrami Equation in Kinetic Analysis of Crystallization Processes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2103(2000)
- 11) Y. Onoda, S. H. Chung, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, "Na⁺ Ion Motion in Na_{3-x}Ru₄O₉: an NMR Study of 23Na Line Shape", *Solid State Ionics* 136-137, 365. (2000)
- 12) T. Mitsuhashi, A. Watanabe, "Anomalies in heat capacity measurements of RuO₂-TiO₂ system", *J. Therm. Anal. Cal.*, 60, 683(2000).
- 13) M. E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, A. Burnham, J. Opfermann, R. Strey, H. L. Anderson, A. Kemmler, R. Keuleers, J. Janssens, H. O. Desseyn, Chao-Rui Li, Tong B. Tang, B. Roduit, J. Málek, T. Mitsuhashi, "Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetic project-data, methods and results" *Thermochim. Acta*, 355 125 - 143. (2000)
- 14) 三橋武文、“耐火物の熱的・機械的性質の評価 熱伝導率”、耐火物、52, 105 (2000)
- 15) V. Balek, T. Mitsuhashi, J. Subrt, P. Bezdicka, J. Fusek, "Emanation Thermal Analysis of precursors for ruthenia -based materials", *J. Therm. Anal. Cal.*, 60, (2000).
- 16) Y. Takata, H. Haneda, T. Mitsuhashi, Y. Wada, "Evaluation of thermal diffusivity for thin gold films using femtosecond laser excitation technique", *Proc. Japan-US Workshop on Combinatorial Material Science and Technology*, 231(2000). M Kamei, and T. Mitsuhashi,

- "Hydrophobic drawings on hydrophilic surfaces of single crystalline titanium dioxide -Surface wettability control by mechanochemical treatment-", *Surface Science Letters* 463, L609-L612 (2000). T. Miyagi, T. Ogawa, M. Kamei, Y. Wada, T. Mitsuhashi, A. Yamazaki, E. Ohta, T. Sato "Deep level transient spectroscopy analysis of an anatase epitaxial film grown by metal organic chemical vapor deposition" *Japanese Journal of Applied Physics* 40, L404-L406 (2001)
- 19) 和田芳樹, 田部井弘明、上江洲由晃, 松下信之, 平理子, 三橋武文 "Transient Absorption and Luminescence Studies of the Relaxation Processes of the Photoexcited States in Wide Gap MX-Chain Compounds" *Synthetic Metals* 116, 397-400(2001).
- 20) V. Balek, V. Zeleňák, T. Mitsuhashi, S. Bakardjieva, J. Šubrt, H. Haneda, "Emanation thermal analysis of SiC based materials", *J. therm. anal. cal.* 67, 83. (2001)
- 21) V. Balek, T. Mitsuhashi, N. Sumi, J. Šubrt, "Characterization of microstructure changes during heating of hydrous titania layers", in: *Proc.4th NIMC Int. Symposium on photoreaction control and photofunctional materials* 14.-16.March, Tsukuba, Japan p.236. (2001)
- 22) V. Balek, Z. Málek, H. Mitamura, T. Banba, T. Mitsuhashi and I. N. Beckman, "Diffusion structural analysis of perovskite ceramics prepared from sol gel precursors. in": in: *Proc. 11th Workshop on glasses,ceramics, hybrides and nanocompostes from gels, Abano, Italy, September, P-46* (2001)
- 23) 和田芳樹, 松下信之, 平理子, 三橋武文、 "Ultrafast Relaxation Prosecces of the Photoexcited States in MX-chains"、 *Synthetic Metals* 120,1063-1064(2001).
- 24) V. Balek, T. Mitsuhashi, H. Haneda, Z. Malek and J. Subrt, "Diffusion structural analysis study of titania films deposited by sol-gel technique on silica glass", *Proc. 11th Workshop on glasses,ceramics, hybrides and nanocomposites from gels, Abano, Italy, September, P-45.* (2001)
- 25) V. Balek, E. Klosová, N. Sumi, T. Mitsuhashi, H. Haneda, J. Šubrt , "Use of emanation thermal analysis in the characterization of microstructure changes during heating of hydrous titania gal layers deposited by sol gel techniques on silica glass", *Thin Solid Films* 39,440 (2001)
- 26) 和田芳樹, 松下信之, 平理子, 三橋武文、 "Ultrafast Relaxation Processes of Solitons, Polarons, and Self-trapped Excitons in MX-chain", *J. Lumi.* .94-95,787-790 (2001)
- 27) V. Balek, E. Klosová, N. Sumi, T. Mitsuhashi, H. Haneda, J. Šubrt , "Use of emanation thermal analysis in the characterization of microstructure changes during heating of hydrous titania gal layers deposited by sol gel techniques on silica glass", *Thin Solid Films* 39,440 (2001)
- 28) V. Balek, V. Zeleňák, J. Šubrt, T. Mitsuhashi, A. Watanabe, and I. N. Beckman, "Ruthenium containing titania: Microstructure diagnostics by means of emanation thermal analysis", in:*Proc.4thNIMC Int. Symposium on photoreaction control and photofunctional materials* 14.-16.March, Tsukuba, Japan p. 234. (2001)
- 29) 三橋武文、"ISO 規格"ファインセラミックスの熱拡散率"、 *Netsu Bussei* 15,87 (2001)
- 30) J. Malek, T.Mitsuahsi, J. M. Criado,"Kinetic "analysis of solid-state process", *J. Mater. Res.,* 16,1862 (2001)
- 31) T. Mitsuhashi, H. Haneda, and V. Balek, "Effect of Zn⁺ ions bombardment on optical properties and microstructure of sol gel titania films", in: *Proc. 11th Workshop on glasses,ceramics, hybrides and nanocomposites from gels, Abano, Italy, September, P-101、* (2001)
- 32) V. Balek, V. Zeleňák, T. Mitsuhashi, I. N. Beckman, H. Haneda, and P. Bezdička, "Thermal behavior of titania based materials. Mathematical modeling of emanation thermal analysis results" , *J. therm. anal. cal.,* 67,63. (2002)

- 33) V. Balek, T. Mitsushashi, V. Zeleňák, E. Vecernikova, J. Šubrt, H. Haneda and P. Bezdicka, "Emanation thermal analysis study of ruthenia-titania based finely dispersed powders", *J. colloids and interface science*, 248,47. (2002)
- 34) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, T. Mitsushashi, "Development of de-NO_x catalyst for the control of NO_x emissions from Lean-burn gasoline engines", SAE, 2001-01-0019
- 35) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, T. Mitsushashi, "Possibilities of the application of catalyst technologies for the control of particulate emissions from Diesel viecles", SAE No. 2001-28-0044
- 36) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, R. B. Biniwale, R. Kumar, T. Mitsushashi, " Alumina supported, Perovskite oxide based catalytic Materials and their Auto-exhaust application", *Applied Catalysis-B, Environmental* 33, 165 (2001)
- 37) T. Miyagi, M. Kamei, T. Ogawa, T. Mitsushashi, A. Yamazaki and T. Sato "PULSE MODE EFFECTS ON CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF TITANIUM DIOXIDE FILMS IN PULSE MAGNETRON SPUTTERING" 4th International Conference on Coatings on Glass, Braunschweig Stadthalle, Braunschweig, Germany 3-7 Nov. p.143-148(2002)
- 38) M. Miyauchi, N. Kieda, S. Hishita, T. Mitsushashi, A. Nakajima, A. Watanabe, K. Hashimoto, "Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation", *Surface Science* 511,401-407(2002)
- 39) Y. Takata, H. Haneda, Y. Adachi, Y. Wada, T. Mitsushashi, M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. Koimuma, "Anomaly of Thermal Properties in Thin Films of La_{1-x}Sr_xCoO₃ Series Fabricated as Thermoelectric Materials", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.730*,221 (2002)
- 40) V. Balek, J. Šubrt, T. Mitsushashi, I. N. Beckman, K. Györyová, "Emanation thermal analysis: ready to fulfil the future needs of materials characterisation", *J. therm anal. cal.*, 67,15 (2002)
- 41) Y. Takata, Y. Adachi, H. Haneda, Y. Wada, T. Mitsushashi, "Anomaly of Thermal Properties in Thin Films of La_{1-x}Sr_xCoO₃ Series Synthesized with a Combinatorial Processing", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.700*,167 (2002)
- 42) V. Balek, T. Mitsushashi, I. M. Bountsewa, I. N. Beckman, Z. Málek and J. Šubrt, "Effect of gas environment on titania films microstructure development characterized by emanation thermal analysis", *J. Therm. Anal. Cal.*, 69,93 (2002)
- 43) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, T. Mitsushashi, "New improved syntheses of LaRuO₃ perovskites and their applications in environmental catalysis", *Applied Catalysis B: Environmental* 40 ,21-30 (2003)
- 44) T. Mitsushashi, H. Haneda, V. Balek, V. Zeleňák, J. Šubrt, P. Bezdicka, J. Boháček, "Oxidation behavior of Ru/TiO₂ and Ru fine particles on heating in air", *J. colloids and interface science. in printing .*
- 45) V. Balek, T. Mitsushashi, H. Haneda, I. M. Bountsewa, Z. Málek and J. Šubrt, "Diffusion structural analysis study of titania films deposited by sol-gel technique on silica glass", *J. Sol-gel Sci. and Technol.* accepted for publication.
- 46) V. Balek, T. Mitsushashi, V. Zeleňák, J. Šubrt, T. Terasaka, N. Labsethwar, "Preparation and characterisation of ruthenia based catalysts", *Materials Letters.* submitted for publication.
- 47) V. Balek, T. Mitsushashi, H. Haneda, I. M. Bountsewa, Z. Málek and J. Šubrt, "Use of diffusion structural analysis for microstructure charaterization of porous titania films." *Nucl.Instr. Meth. B.* submitted for publication.
- 48) V. Balek, T. Mitsushashi, H. Haneda, I. M. Bountsewa, I. N. Beckman, Z. Málek and J. Šubrt, "Effect of Zn ions implantation on titania films microstructure development characterized by emanation thermal analysis", *J. Europ. Cer. Soc.* submitted for publication.

(その他の論文)

- 49) T. Futagami, M. Kamei, I. Yasui, Y. Shigesato, N. Sugimoto, and Y. Hayashi, "Persistent spectral hole burning in samarium and aluminum codoped silica films prepared by RF sputtering," J. Ceram. Soc. Japan 107[5], 494-496 (1999).
- 50) H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, T. Ishigaki and J. Tanaka, "Oxygen diffusion in single- and poly-Crystalline Zinc Oxides", J. Electroceramics 4:S1 41-48, (1999)
- 51) T. Futagami, M. Kamei, I. Yasui, N. Sugimoto, and Y. Hayashi, and A. Hayashi, "Photoluminescence of samarium-doped aluminosilicate thin films deposited by rf sputtering with a ceramic target," J. Ceram. Soc. Japan 107[8], 707-710 (1999).
- 52) J. Malek, T. Mitsuhashi, J. R. Castellanos, and Y. Matsui, "Calorimetric and high-resolution transmission electron microscopy study of nanocrystallization in zirconia gel", J. Mater. Res., 14, 1834 (1999)
- 53) H. Miyazaki, M. Kamei, Y. Shigesato* and I. Yasui "Influence of unbalanced magnetron and Penning ionization for rf reactive magnetron sputtering". Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 186-191.(4). (1999)
- 54) H. Miyazaki, M. Kamei, and I. Yasui "Vanadium oxide thin films deposited onto Cu buffer layer by RF magnetron sputtering" Thin Solid Films 343 / 344, 168 (1999).
- 55) F. Kawamura, M. Kamei, and I. Yasui, "Effect of Impurity Cations on the Growth and Habits of SnO₂ Crystals in the SnO₂-Cu₂O Flux System" J. Am. Ceram. Soc. 82 (3) 774-776 (1999).
- 56) H. Miyazaki, H. Sakamura, M. Kamei, and I. Yasui "Electrochemical evaluation of oriented vanadium oxide films deposited by reactive rf magnetron sputtering" Solid State Ionics 122, 223-229 (1999).
- 57) Y. Shigesato, N. Shin, M. Kamei, P. K. Song, and I. Yasu, "Study on fluorine-doped indium oxide films deposited by RF magnetron sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. 39, 6422-6426 (2000).
- 58) M. Kamei*, H. Enomoto, and I. Yasui "Origin of Crystalline Orientation Dependent Doping Efficiency in Tin-Doped Indium Oxide Films" Thin Solid Films submitted.
- 59) N. Taga, Y. Shigesato and M. Kamei "Electrical properties and surface morphology of heteroepitaxial-grown tin-doped indium oxide thin films deposited by molecular beam epitaxy" Journal of Vacuum Science and Technology A, 18 (4) 1663-1667 (2000).
- 60) A. Ono, and A. Watanabe, "Phase transition and superconductivity of (Ba,Sr,La)₂YCu₂O_z (z>6.9)", Physica C330.165-168. (2000)
- 61) H. Haneda, I. Sakaguchi, S. Hishita, T. Mitsuhashi, "Oxygen meta-stable defects in calcium titanate thin films", J. Therm. Anal. Cal., 60, 675 (2000).
- 62) T. Sato, M. Hubacek, V. Balek. J. Subrt. O. Kriz, T. Mitsuhashi, "Formation of B-C-N ceramis investigated by Emanation thermal analysis ,TG and DTA", J. Therm. Anal. Cal., 60, (2000)
- 63) T. Sekine, T. Mitsuhashi, "High temperature metastability of cubic spinel Si₃N₄", Applied Physics Letter, 79, 2719 (2001)
- 64) B. Okai, A. Ono, T. Mitsuhashi, "Preparation of over doped superconducting RBa₂Cu₃O_{y+Δy}", Physica C, 366, 164(2002)
- 65) V. Balek, T. Mitsuhashi, T. Tanaka, "Thermal behavior of composite materials based on SiC fibres, J.therm.anal.cal.,accepted for publication.
- 特許 [発明者、特許名 (出願番号 または 登録番号) (年)]
- (1)特願平 11-343788, 「親水化した酸化物固体表面の高速疎水化方法」, 亀井雅之、三橋武文(1999)
- (2)特願 2001-89084, 「光触媒効果を利用したリフトオフ法によるパターン形成方法」, 亀井雅之、三橋武文(2001)
- (3)特願 2001-042890, 「ルテニウムペロブスカイトの製造方法」, ニチン ラブセトワール、渡辺

明男、三橋武文(2001)

- (4) 特願 2002-075361、「マスク位置あわせ及びフォトリソグラフ工程を必要としない多層薄膜パターンの形成方法」、亀井雅之、三橋武文
- (5)特願 2002-126911, 「ルテニウムペロブスカイトの製造方法」, ニチン ラブセトワール、三橋武文、渡辺明男 (2002)
- (6) 特願 2002-218667、「カラーホイールの形成方法」、亀井雅之、三橋武文
- (7)米国特許: US-2002-0114752-A1, "Process for producing ruthenium perovskite", Nitin K . Labhsetwar, T. Mitsuhashi, A. Watanabe
- (8)米国特許 : US6338877 B1, Jan. 15, 2002, "Method for rapidly imparting hydrophobicity to a hydrophilicity imparted oxide solid surface", M. Kamei and T. Mitsuhashi

学会賞受賞

第 11 回 (2001 年秋季) 応用物理学会講演奨励賞、
「MOCVD 法を用いて合成したアナターゼ薄膜の容量過渡応答法による深い準位の評価」(早大理工 1), 物材機構物質研 2), 慶大理工 3): 小川智之 2), 3), 亀井雅之 2), 和田芳樹 2), 三橋武文 2), 山崎淳司 1), 2), 太田英二 3), 佐藤徹哉 3))

発 行 日 平成 15 年 3 月 31 日

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第 9 号

「ルテニウム・チタン基化合物」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1 - 1

電 話 029-859-2000

F A X 029-852-7449
