

信州大学審査学位論文

無機化合物結晶層のビルドアップ
フラックス創成に関する研究

2013年3月

鈴木 清香

目 次

第1章 緒論	・・・1
1. 1 無機結晶材料	・・・3
1. 2 結晶薄膜	・・・4
1. 3 フラックス法	・・・5
1. 3. 1 フラックス法と結晶層形成	・・・6
1. 3. 2 フラックスコーティング法	・・・7
1. 4 本論文の目的	・・・8
1. 5 各章の概要	・・・9
参考文献	・・・12
第2章 層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成とナノ結晶層形成への応用	・・・13
2. 1 まえがき	・・・15
2. 2 実験方法	・・・19
2. 2. 1 層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成と層剥離	・・・19
2. 2. 2 ナノ結晶層の作製と有機薄膜の光触媒分解	・・・20
2. 2. 2. 1 ナノチューブ層の作製	・・・20
2. 2. 2. 2 ナノシート層の作製	・・・22
2. 2. 2. 3 2次元パターンナノ結晶層の作製	・・・22
2. 2. 2. 4 3次元パターンナノ結晶層の作製	・・・23
2. 2. 3 NbO _x ナノ結晶-CSCNT複合体の作製	・・・25
2. 3 結果と考察	・・・26
2. 3. 1 層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成と層剥離	・・・26
2. 3. 2 ナノ結晶層の作製と有機薄膜の光触媒分解	・・・33
2. 3. 2. 1 ナノチューブ層の作製	・・・33
2. 3. 2. 2 ナノシート層の作製	・・・39
2. 3. 2. 3 2次元パターンナノ結晶層の作製	・・・47
2. 3. 2. 4 3次元パターンナノ結晶層の作製	・・・48
2. 3. 3 NbO _x ナノ結晶-CSCNT複合体の作製	・・・53

2. 4	まとめ	・ ・ ・ 57
	参考文献	・ ・ ・ 59
第 3 章	NaTaO ₃ 結晶層のビルドアップ形成	・ ・ ・ 63
3. 1	まえがき	・ ・ ・ 65
3. 2	実験方法	・ ・ ・ 69
3. 2. 1	Ta 基板表面からの NaTaO ₃ 結晶層のフラックスコーティング形成	・ ・ ・ 69
3. 2. 2	アモルファス TaO _x 層からの NaTaO ₃ 結晶層のフラックスコーティング形成	・ ・ ・ 70
3. 3	結果と考察	・ ・ ・ 71
3. 3. 1	Ta 基板表面からの NaTaO ₃ 結晶層のフラックスコーティング形成	・ ・ ・ 71
3. 3. 2	アモルファス TaO _x 層からの NaTaO ₃ 結晶層のフラックスコーティング形成	・ ・ ・ 83
3. 4	まとめ	・ ・ ・ 87
	参考文献	・ ・ ・ 89
第 4 章	Ta ₃ N ₅ 結晶層のビルドアップ形成	・ ・ ・ 91
4. 1	まえがき	・ ・ ・ 93
4. 2	実験方法	・ ・ ・ 96
4. 2. 1	Ta 基板上 NaTO ₃ 結晶層の Ta ₃ N ₅ 結晶層への変換	・ ・ ・ 96
4. 2. 2	アモルファス TaO _x 層からの Ta ₃ N ₅ 結晶層の形成	・ ・ ・ 96
4. 2. 3	Ta 基板表面からの Ta ₃ N ₅ 結晶層のフラックスコーティング形成	・ ・ ・ 96
4. 3	結果と考察	・ ・ ・ 98
4. 3. 1	Ta 基板上 NaTO ₃ 結晶層の Ta ₃ N ₅ 結晶層への変換	・ ・ ・ 98
4. 3. 2	アモルファス TaO _x 層からの Ta ₃ N ₅ 結晶層の形成	・ ・ ・ 102
4. 3. 3	Ta 基板表面からの Ta ₃ N ₅ 結晶層のフラックスコーティング形成	・ ・ ・ 106
4. 4	まとめ	・ ・ ・ 119
	参考文献	・ ・ ・ 121
第 5 章	NaYF ₄ :Ln (Ln = Yb, Er, Tm) 結晶層のビルドアップ形成	・ ・ ・ 125
5. 1	まえがき	・ ・ ・ 127
5. 2	実験方法	・ ・ ・ 130

5. 2. 1	NaYF ₄ :Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶の低温フラックス育成	・ ・ ・ 130
5. 2. 2	NaYF ₄ :Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶層のフラックスコーティング形成	・ ・ ・ 131
5. 3	結果と考察	・ ・ ・ 132
5. 3. 1	NaYF ₄ :Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶の低温フラックス育成	・ ・ ・ 132
5. 3. 2	NaYF ₄ :Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶層のフラックスコーティング形成	・ ・ ・ 140
5. 4	まとめ	・ ・ ・ 146
	参考文献	・ ・ ・ 147
第6章 K ₂ Ti _n O _{2n+1} (n = 4, 6)結晶層のビルドアップ形成		・ ・ ・ 149
6. 1	まえがき	・ ・ ・ 151
6. 2	実験方法	・ ・ ・ 153
6. 3	結果と考察	・ ・ ・ 154
6. 4	まとめ	・ ・ ・ 162
	参考文献	・ ・ ・ 163
第7章 結論		・ ・ ・ 165
研究業績		・ ・ ・ 171
謝辞		・ ・ ・ 179

第 1 章

緒論

第1章 緒論

1. 1 無機結晶材料

“物質”と“材料”はどちらも英語ではマテリアル(material)である。しかし、日本語では“材料”とは、「物質に形態を与えてある機能を果たす役目をもたせたもの」、「用途をもった物質」あるいは「物質がもつさまざまな特性を利用して実用的に用いられる際のその物質」などであり、“物質”と区別されることが多い¹⁾⁴⁾。物質を材料にするために、また、材料をより良い材料にする(性能向上)ために、さまざまな分野で物質および材料が研究されている。

一般に、材料はそれを構成する物質によって、無機材料、金属材料および有機・高分子材料に分類されることが多い¹⁾²⁾。無機材料は、周期表のほとんどの元素を対象とし、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、硫化物、ホウ化物およびケイ化物などがある。これらの多くは、融点や蒸発点が高い、電気や熱の不良導体である、硬いが脆いなどの特徴をもつが、一部の物質では克服されている²⁾。無機材料の機能で分類すると、電子・イオン伝導材料、誘電・圧電材料、磁性材料、光学材料、生体材料および環境関連材料などが挙げられ、その応用面は多岐にわたる。

無機材料において、物質を材料にする方法は、形態を与えることである。同じ化学組成の物質に異なる形態を与えることで、異なる性質・機能をもつ材料となる¹⁾。形態とは、材料そのものの形状だけでなく、純度、結晶かアモルファスか、単結晶か多結晶かなど、広い意味での化学組成以外の因子を指す¹⁾。例えば、アルミナ(Al_2O_3)は、 Cr^{3+} をドーピングして単結晶化すれば宝石結晶として有名なルビーとなる。また、多孔質化すれば、触媒担体として使用できる。ほかにもアルミナ繊維や高温断熱材など、形態を変化させることでさまざまな材料となる¹⁾。

物質を材料にできても、その材料の性能は物質の品質、すなわち物質を構成する原子の規則正しさや欠陥・不純物の有無に左右される。固体物質は単結晶、多結晶、非晶質(アモルファス)の3種類に大別できる⁵⁾。単結晶とは、1つの固体試料で、端から端まで構成原子が規則正しく配列し、方位の変化がないものをいう⁶⁾。多結晶は、さまざまな方位をもった多数の単結晶が集まってできている試料である⁶⁾。また、結晶のような3次元的な規則性をもたない試料をアモルファスという⁷⁾。単結晶あるいは高品質な結晶が求められる分野は数多く、それらを作る技術は工業的に重要である。その物質の1つがシリコン(ケイ素, Si)である。半導体は「産業の米」と呼ばれ、日本の産業の中枢を担っている。この半導体製造に欠かせない材料がSi単結晶である。パソコンや携帯電話で使われる集積回路(IC)には、イレブンナイン(99.99999999%)以上の高純度のSi単結晶が使われる⁸⁾。ICの製造では、Siウェハー上への回路を形成する際の洗浄やエッチング

などの技術も重要であるが、回路を形成する前のウェハの原材料となる単結晶 Si インゴットの純度や結晶欠陥の数が IC の歩留まりとコストを左右する。また、近年、家庭にも普及している太陽電池の多くは多結晶 Si であるが、実際は単結晶 Si のほうが変換効率が低い⁹⁾。2012 年 8 月に出版された文献によると、単結晶 Si、多結晶 Si およびアモルファス Si 太陽電池の変換効率の最高値は、それぞれ 25.0、20.4 および 10.5%である⁹⁾。結晶性 Si がアモルファス Si に比べて高性能であることは明らかである。製造コストが高いために、多結晶 Si 太陽電池が最も多く使用されているが、単結晶 Si 太陽電池は、実用化されている他の太陽電池と比較しても変換効率はトップレベルであり、長期間安定であるという特長をもつ¹⁰⁾。Si に次いで多く生産されている単結晶である水晶(SiO_2)は、優れた圧電特性を活かし、振動子、発振器およびフィルターなどとして、時計や電子製品に組み込まれている¹¹⁾。また、サファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)単結晶は、高硬度材として時計窓に、耐熱材として高温炉用窓に、耐摩耗材として軸受けに用いられるなど、さまざまな工業用途に用いられる¹¹⁾。

1. 2 結晶薄膜

近年のパソコンやディスプレイの技術は、薄膜作製技術に支えられている。半導体や磁気記録をはじめとする各種の情報関連デバイスの高集積化、高速化、小型化および軽量化などは、薄膜作製技術が進歩したことによる。

1.1 で Si 太陽電池を例に挙げたように、高い結晶性の薄膜を用いることで高い性能が得られることがわかっている。Si 太陽電池のほかにも、薄膜の高品質化によって性能が向上した例がある。近年、低消費電力、長寿命、小型であるため照明や電光掲示板などに応用されている発光ダイオード(LED)では、高品質な GaN 結晶が得られたことで青色 LED が実現した。青色 LED を実現するワイドギャップ(2.5~2.9 eV)の半導体材料で発光素子を作製するためには、欠陥の少ない高品質な薄膜作製、p 型・n 型の電気伝導性制御および高効率発光構造の作製が課題であった。この課題は、サファイア基板上への AlN バッファ層の成膜によって、高品質な GaN 結晶のエピタキシャル成長を実現できたことで解決された¹²⁾。青色 LED が実用化されるとともに、青色 LED を実現できたことで白色 LED も実現した。

薄膜形成法は、気相成長法と液相成長法の 2 種類に大別される。気相成長法は、さらに物理蒸着(PVD)法や化学蒸着(CVD)法などに大別できる¹³⁾。PVD 法では、真空中での目的物質の加熱蒸発あるいはイオンの衝撃によってスパッタリングし、生成した原子や分子気体を基板上に凝縮させ、薄膜を形成する。CVD 法では、目的物質の成分を含むガスを導入し、基板表面あるいは気相

での化学反応により薄膜を形成する。熱、プラズマあるいは光などで化学反応を活性化する場合もあり、それぞれ熱 CVD、プラズマ CVD および光 CVD などと呼ばれる¹³⁾。一方、液相成長法には、融液を使用する液相エピタキシー法や溶液を使用するゾルーゲル法、めっき法およびスピノコート法やスプレー法などの各種塗布法がある¹³⁾。液相エピタキシー法では、高温で熔融した過飽和溶液に単結晶基板を浸し、エピタキシャル成長させる¹⁴⁾。真空装置、プラズマ発生装置あるいは高温など、特殊・高価な装置や高度な成膜環境が要求される。また、成膜が簡易・低コストであっても、その方法で高品質な結晶薄膜を形成することは難しい。

1. 3 フラックス法

結晶の育成方法は、気相法、液相法および固相法に分類できる。液相から結晶を育成する方法には、溶液法と融液法がある¹⁴⁾。フラックス法は、溶液法に属する。そもそもフラックスとは分析操作や金属精錬における高温溶媒(融剤)のことであり、それが転用されて高温溶媒からの結晶育成法をフラックス法と呼ぶようになった¹⁵⁾。フラックス法では、まず目的物質(溶質)をフラックス(溶媒)に溶かして高温溶液をつくる。その後、フラックスの蒸発あるいは溶液の冷却を駆動力に過飽和状態をつくることで結晶として晶出させる^{16),17)}。すなわち、フラックスが蒸発すれば、溶液中に溶けている溶質成分は過飽和になる。一方、溶液が冷却されると、フラックスに対する溶質の溶解度が減少し、溶液中に溶解していた溶質成分が過飽和となる。結晶(A)とフラックス(B)から成る2成分系の共晶型状態図を図1.1に示す。実際には過飽和状態であるため、液相線よりも若干低い温度(図中の点線上)で結晶が晶出する^{16),17)}。

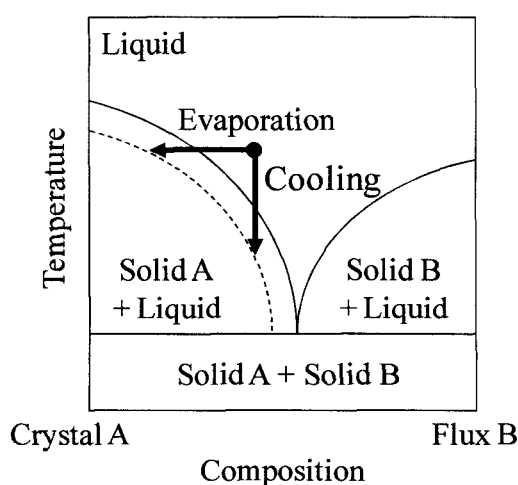


Fig. 1.1 Phase diagram of two-component eutectic system.

フラックス法の特徴を以下にまとめる^{16),17)}。

長所

- 目的結晶の融点よりも低い温度で結晶を育成できる。
- 欠陥のない高品質な結晶が得られる。
- 分解溶解する物質や多形転移がある物質の結晶を育成できる。
- 簡便な装置および簡易な操作で結晶を育成できる。

短所

- フラックスの選択が難しい。
- フラックスが不純物として結晶中に混入する可能性がある。
- 結晶成長の過程が複雑である。

1. 3. 1 フラックス法と結晶層形成

結晶成長では、過飽和状態に達した後、核形成が進行する。核形成は、他の助けを借りないで起こる均一核形成(自発核形成)と容器壁や不純物が助けとなって核が形成される不均一核形成(異質核形成)の2つに区別できる^{18),19)}。前者は後者に比べて大きな駆動力を必要とし、現実系で起こる核形成の多くは後者の不均一核形成とみなせる。不純物、未溶解粒子および容器壁の表面にあるステップ(高さの異なるテラス間の段差)、凹凸および傷などは、不均一核形成のサイトの役割を果たす¹⁹⁾。先述の単結晶薄膜を作製するエピタキシー法は、ステップや界面のエネルギー寄与を考慮に入れて不均一核形成を活用したものである¹⁹⁾。また、ブリッジマン法やチョクラルスキー法における種子結晶の使用は、核形成の過程を省略することであり、結晶成長を助ける¹⁹⁾。

一般的に、フラックス法には育成容器としてるつぼが使用される。金属合金系の結晶育成には炭素やセラミックスのるつぼが、酸化物結晶の育成には貴金属るつぼが使用されることが多い¹⁵⁾。Teshimaらは、るつぼを用いた結晶育成において、るつぼに原料試薬(溶質とフラックス)に加えて基材を挿入して加熱することで、基材表面へのルビー($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$)やフッ素アパタイト(FAp, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)結晶薄膜(結晶層)の形成に成功している²⁰⁾⁻²²⁾。アルミナ(Al_2O_3)るつぼにフラックスの MoO_3 およびドーパントの Cr_2O_3 のほかに、3次元アルミナ基材(例えば、小型なるつぼやチューブなど)、サファイア(単結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)基板あるいはPtワイヤーを挿入して加熱することで、その基材表面にルビー結晶を作製した^{20),22)}。Ptワイヤーの場合、生成するルビー結晶のAl源はるつぼの Al_2O_3 である。いずれの場合も、るつぼ内に挿入した基材だけでなく、るつぼ内側の壁面もルビー結晶でコーティングされる。また、FApの原料として $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ およ

び KF を、フラックスとして KNO_3 および LiNO_3 を用い、これらの混合物とともにポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを Pt るつぼ中で加熱することで、PET フィルム表面に FAp 結晶層を形成した。結晶育成温度は、PET フィルムが耐える 150°C である^{21),22)}。これらのるつぼ内での結晶層の形成は、フラックス法と不均一核形成を活用した結果である。いずれも結晶面の発達した結晶から成る結晶層が形成した点および目的物質の融点より十分低温で結晶層が形成した点に、フラックス法の特長が認められる。

るつぼを使用する結晶層形成では、溶液中に基材を浸してその表面に結晶層を形成するため、3次元形状の基材表面に結晶をコーティングするのに有効である。しかし、結晶層を成膜できる基材のサイズは、るつぼ(容器)のサイズに制限される。

1. 3. 2 フラックスコーティング法

フラックスコーティング法は、通常るつぼなどの容器内で結晶を育成するフラックス法の原理を応用した結晶層(薄膜)形成手法である。フラックスコーティング法の模式図を図 1.2 に示す。通常のフラックス法でるつぼに充填する出発原料(溶質およびフラックス)に水やエタノールなどを加えて溶液やペーストを作製し、それを基材(基板や担体)の表面に塗布する。塗布方法は、スピンコート法、バーコート法、インクジェット法あるいはダイコート法など、溶液やペーストの粘度や塗布量あるいは基材サイズや形状などに合わせて、さまざまな方法が可能である。溶液(あるいはペースト)の加熱方法は、通常のフラックス法で使用する電気炉以外のほかにも、ヒートガン、ホットプレートあるいはプラズマ照射なども利用できる²²⁾。加熱によって塗布した溶質がフラックスに溶解し、フラックスの蒸発あるいは溶液の冷却を駆動力として基材表面で結晶が成長する。核形成は、基材表面の凹凸を利用して進行すると考えられる。基材と結晶(層)が物理的に結合するだけでなく、化学的に結合することも可能となり、基板への良好な密着性をもつ結晶層の形成が期待できる。また、フラックスコーティング法は、通常のフラックス法の特長(目的物質

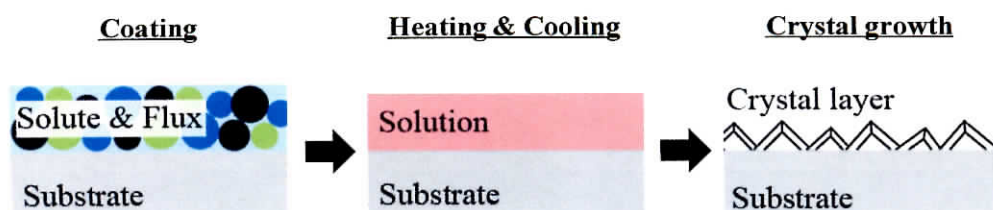


Fig. 1.2 Schematic illustration of flux coating method.

の融点よりもはるかに低い温度で高品質な結晶を育成できること)を備えるとともに、基材表面で目的結晶を育成するため、容器による成膜面積の制限がないことおよび原料ロスが少ないことなどが特長である。一方、最終的に得られる結晶層の化学組成や品質は、基材へ塗布する出発原料の量、化学組成、結晶性あるいは均質性などに大きく左右されると考えられ、基材やその表面に塗布する出発原料を制御することが重要である。

1. 4 本論文の目的

本論文では、フラックス法を導入したプロセスにより、金属、単結晶あるいはガラスなどの基材表面に酸化物、窒化物あるいはフッ化物結晶層を形成することを目的とした。いずれも光触媒、太陽電池あるいは水素製造など、環境問題やエネルギー問題の解決の一端を担う材料である。また、それらの応用に適した基材を選択し、その基材の性状や特徴を維持したまま結晶層を形成することや基材表面に形成する過程での結晶層への基材からの不純物の混入を抑制することなどを考慮した。本研究で用いた結晶層の形成プロセスは、フラックス育成結晶から作製したナノ結晶をコーティングするトップダウンプロセスと基材表面で目的結晶をフラックス形成するビルドアッププロセスに分けられる。

まず、ナノシートやナノチューブを用いた光触媒結晶層の形成をめざした。ナノシートやナノチューブの作製には、ソフト溶液プロセスによる層状化合物の層剥離を選択した。層剥離はすでに報告されている技術であるが、剥離する層状化合物にフラックス育成した高品質結晶を使用することで、高品質なナノ結晶を作製し、結晶層形成に応用する点が特徴である。基板には UV 光を透過するシリカガラスを選択し、ナノ結晶層の光触媒効果によってナノ結晶層と接触させた表面を改質することを狙いとした。また、複雑・高価な装置が不要で、環境にもやさしいテンプレート法にて、ナノ結晶層の空間構造制御を試みた。さらに、基板だけでなく、ナノカーボン材料へのナノ結晶コーティングも試み、広い意味での結晶層形成を試みた。

次に、 NaTaO_3 および Ta_3N_5 結晶層の形成をめざした。 NaTaO_3 および Ta_3N_5 は、それぞれ水を分解できるポテンシャルをもつ紫外 (UV) 光および可視光応答光触媒として知られる。導電性基板表面に光触媒層を形成した光電極を利用すれば、光照射下での光電気化学的な水分解、すなわち水素製造が可能となる。また、基板に Ta を使用し、目的結晶の Ta 成分を基板から供給することや目的結晶への基板からの不純物の混入を防止することを狙いとした。

また、 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ 結晶層の作製では、近赤外光を可視光に変換する結晶層をめざした。太陽光に含まれる近赤外光を可視光に変換できる層を太陽電池に導入すれば、発電効率の向上が期待でき

る。基板には、太陽電池にも応用できるガラスを選択した。

最後に、光触媒特性をもつ $K_2Ti_nO_{2n+1}$ 結晶層の作製をめざした。光触媒として応用する際、光触媒材料が基材に固定されていたほうが扱いやすい。すでに報告されている固相反応法やフラックス法によるチタン酸塩結晶の育成では、Ti 源に TiO_2 が使用されていることが多い。本研究では Ti 源を金属 Ti とし、その基材表面から生えるように結晶が成長し、ハンドリングが容易な結晶が生成することを期待した。

1. 5 各章の概要

各章の概要を述べる。

第 1 章 緒論

第 1 章では、無機結晶材料や結晶薄膜の有用性や高品質化の必要性について、具体的な物質を例に挙げて説明した。一般的な薄膜形成手法とその課題についても述べた。従来法に代わる簡易な操作・装置で高品質な結晶薄膜(結晶層)を作製する手法として、溶液法の一種であるフラックス法を導入することを提案し、フラックス法やフラックスコーティング法について説明した。

第 2 章 層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成とナノ結晶層形成への応用

第 2 章では、層状構造をもつ $K_4Nb_6O_{17}$ 、 KNb_3O_8 および $KTiNbO_5$ 結晶の KCl フラックス育成、フラックス育成結晶の層剥離によるナノ結晶作製およびナノ結晶を塗布するトップダウンプロセスでのナノ結晶層形成について述べた。自形の発達したフラックス育成結晶を用いることで、高品質なナノシートやナノチューブが得られた。また、塗布する結晶のサイズや形態を制御することで、厚さ十数 nm の結晶層を作製できた。 $K_4Nb_6O_{17}$ 剥離ナノシートを用いた場合、ナノシートおよびナノシートが加熱によりロールアップしたナノチューブが混在した結晶層であった。一方、 KNb_3O_8 および $KTiNbO_5$ 結晶剥離ナノシートを用いた結晶層では、ナノシートのみが観察された。作製したナノ結晶層が UV 光照射下で良好な光触媒特性を示すことを有機薄膜の光分解によって確認した。また、結晶をナノサイズ化することで、テンプレートを利用した結晶層の微細構造制御やナノカーボン材料との複合化に成功した。

第 3 章 $NaTaO_3$ 結晶層のビルドアップ形成

第 3 章では、Ta および $SrTiO_3$ 単結晶基板表面での $NaTaO_3$ 結晶層のビルドアップ形成について述べた。目的結晶の Ta 成分は基板あるいはあらかじめスパッタリング法にて基板表面に成膜した

TaO_x層から供給し、Na 源兼フラックスには NaNO₃を用いた。いずれの場合も、平坦な結晶面で囲まれた立方体状の NaTaO₃ 結晶がビルドアップ成長した。SrTiO₃ 基板を用いた場合、生成した多くの立方体結晶の稜の向きが揃っていた。加熱中の Ta 基板と NaNO₃ の反応を In-situ 観察し、結晶の成長過程を明らかにした。

第 4 章 Ta₃N₅ 結晶層のビルドアップ形成

第 4 章では、NH₃ 気流下での加熱による Ta₃N₅ 結晶層の形成について述べた。第 3 章で作製した Ta 基板上 NaTaO₃ 結晶層を NH₃ 気流下で加熱し、多孔質な立方体結晶から構成された Ta₃N₅ 結晶層を得た。窒化前の NaTaO₃ 結晶の立方体状を維持したまま、その内部まで多孔質に変化することがわかった。また、第 3 章で Ta 源として使用したスパッタリング成膜した TaO_x 層を NH₃ 気流下で加熱しても、Ta₃N₅ 結晶層が形成することを示した。結晶層は数十 nm の粒子から構成され、粒子同士の接着が観察された。窒化前後での膜厚の変化は認められず、膜厚約 250 nm の TaO_x 層から約 250 nm の Ta₃N₅ 結晶層が得られた。さらに、NH₃ 気流下でのフラックスコーティング法による Ta₃N₅ 結晶層の形成にも成功した。NaCl-Na₂CO₃ フラックスを用いた場合、柱状結晶が基板表面全体に生成した。NaNO₃、Na₂CO₃ および NaCl をフラックスとして用いた結晶層形成および保持温度や保持時間を変更した結晶層形成を実施することで、結晶層の形成メカニズムを考察し、NH₃ 気流下での結晶層形成に適したフラックスを見い出した。作製した光電極(Ta₃N₅/Ta)の可視光照射下での光電気化学測定を実施し、低電位からのアノード応答を確認した。

第 5 章 NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶層のビルドアップ形成

NaNO₃ フラックスからの六方晶 NaYF₄ (Ln = Yb, Er, Tm)結晶および結晶層の作製について述べた。保持温度 400°C にて、六角柱状 NaYF₄ 結晶の育成に成功した。同温度条件にてさまざまな混合比でドーパント(希土類元素)を添加して結晶を育成すると、980 nm 赤外レーザー照射下で緑、橙、青あるいは赤色に発光する NaYF₄:Ln 結晶が得られた。これらの結果を参考に、フラックスコーティング法による結晶層の作製を試み、保持温度 350°C にてガラス基板表面に六角柱状結晶から成る NaYF₄:Ln 結晶層を作製できた。NaNO₃-NaF 混合フラックスを用いると、単一相の NaYF₄:Ln 結晶から成る結晶層を作製できた。

第 6 章 K₂Ti_nO_{2n+1}(n = 4, 6)結晶のビルドアップ形成

金属 Ti 基材を Ti 源として用いたチタン酸カリウム結晶層の KCl フラックス形成について述べ

た。金属 Ti 基材には、比較的滑らかな表面形状をもつ Ti ボールおよび凹凸形状をもつ Ti 粉末の 2 種類を使用した。Ti ボールを用いた場合、 TiO_2 粒子層から $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーが放射状に生成した。また、 TiO_2 粒子層の内部は空洞であった。一方、Ti 粉末を用いた場合、生成したのは $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ の 2 種類のウィスカーであり、2 層構造をもたないウィスカー集合体であった。Ti 基材を用いた場合の結晶層形成メカニズムを考察し、UV 光照射下での有機塩素化合物の光分解によって光触媒特性を示すことを確認した。

第 7 章

第 7 章では、以上の結果をまとめて結論とした。

参考文献

- 1) 足立吟也, “新無機材料科学”, 足立吟也, 島田昌彦, 南努 編, 化学同人 (1990), pp.1-8.
- 2) 塩川二郎, “入門無機材料”, 化学同人 (1997), pp.3-7.
- 3) 片山恵一, 大倉利典, 橋本和明, 山下仁大, “工学のための無機材料科学 —セラミックスを中心に—”, サイエンス社 (2006), p.3.
- 4) 岸輝雄, 橋本和仁, 遠山暢之, “材料概論”, 岩波書店 (2005), p.9.
- 5) 河本邦仁, “無機機能材料”, 河本邦仁 編, 東京化学同人 (2009), p.5.
- 6) 砂川一郎, “結晶 成長, 形, 完全性”, 共立出版 (2003), p.8.
- 7) 柳田博明, 永井正幸, “(第二版) セラミックスの科学”, 技報堂出版 (1981), p.37.
- 8) 島田直伸, “第5版 実験科学講座 27 —機能性材料—”, 日本化学会 編 (2004), pp. 56-68.
- 9) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **20**, 606 (2012).
- 10) 中野昭一, 八木啓吏, “太陽電池”, 濱川圭弘 編, コロナ社 (2004), pp.49-56.
- 11) 白水晴雄, 青木義和, “宝石のはなし”, 技報堂出版 (1989), pp.53-58, 75-80.
- 12) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 353 (1986).
- 13) 安田幸夫, “薄膜工学”, 金原粲 監修, 白木靖寛, 吉田貞史 編著, 丸善 (2003), pp.6-28.
- 14) 土谷敏雄, “(第二版) セラミックスの科学”, 技報堂出版 (1981), pp.113-147.
- 15) 結晶成長学辞典編集委員会 編, “結晶成長学辞典”, 共立出版 (2001), pp.235-236.
- 16) 大石修治, “溶液からの結晶成長 —構造と形のデザイン—”, 佐藤清隆 編, 共立出版 (2002), pp.107-127.
- 17) 大石修治, “フラックス結晶成長のはなし”, 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥 著, 日刊工業新聞社 (2010), pp.1-6.
- 18) 齋藤幸夫, “結晶成長”, 裳華房 (2002), pp.16-41.
- 19) 砂川一郎, “結晶 成長, 形, 完全性”, 共立出版 (2003), pp.27-29.
- 20) 大石修治, 手嶋勝弥, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **16**, 3 (2009).
- 21) K. Teshima, S. H. Lee, K. Yubuta, Y. Kamenno, T. Suzuki, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **9**, 3832 (2009).
- 22) 手嶋勝弥, “フラックス結晶成長のはなし”, 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥 著, 日刊工業新聞社 (2010), pp.111-127.

第 2 章

層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成とナノ結晶層形成への応用

第2章 層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成とナノ結晶層形成への応用

2. 1 まえがき

半導体産業に代表される先進工業分野では、ウェットプロセスによる表面改質が多用されている¹⁾。しかし、このウェットプロセスは、強酸や強アルカリ廃液が生じるなど、環境負荷が高いという欠点がある¹⁾。現在では、ウェットプロセスの代替技術として、光を利用したドライプロセスが注目されている^{2),3)}。たとえば、波長 100~200 nm の真空紫外(VUV)光は直接酸素を励起でき、活性酸素種を生成することで表面を改質・洗浄できる^{4),5)}。しかし、この場合も特殊な光源や雰囲気制御が必要であるなどの欠点がある。

酸化チタンに代表される光触媒は、VUV 光に比べて低エネルギー光である近紫外光をエネルギー源として有機物を分解できる⁶⁾。光触媒を用いれば、低エネルギー光照射下にて、簡易な装置で大面積を改質できると期待できる。光触媒を有機材料表面の改質に応用する場合、ハンドリングのしやすさや工業化を考慮すると、光触媒が薄膜であることが望まれる。膜厚が厚いと光透過性が悪いため、光触媒層と有機材料表面の間で活性酸素種が生成しない、もしくは、光触媒層の上部で生成した活性酸素種が有機材料表面まで拡散しない。そのため、光触媒層をきわめて薄くすることが重要である。きわめて薄い光触媒層を作製するには、光触媒材料のサイズを小さくすることが重要となる。

また、半導体分野ではナノメートルオーダーでの薄膜の構造制御も要求されている。そのためには、ナノ材料が必要であり、その構造制御は複雑・高価な装置や操作を用いることなく、環境にもやさしい方法であることが望まれる。

ナノ材料を作製する方法として、層状化合物の層剥離によるナノシート化が挙げられる^{7),8)}。層剥離することで、きわめて薄い 2 次元結晶、すなわちナノシートが得られる。層状化合物を構成する最小構成単位である層 1 枚までその層を分割(単層剥離)可能であり、厚さは 1 nm 前後となる。層状化合物が剥離によって変化するのは積層方向のみであり、シート内の原子の配列は崩れない。そのため、前駆体の層状酸化物結晶に欠陥がなく高品質であれば、高品質なナノシートが得られると考えられる。一般的なナノシートへの層剥離は、層状化合物の酸処理と塩基性分子のインターカレート⁹⁾の 2 段階プロセスである⁹⁾。層状遷移金属酸素酸塩 $A_xM_yO_z$ (A = アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属, M = 遷移金属) は、一般的に負電荷を帯びた遷移金属酸化物層 $[M_yO_z]^{m-}$ の間に、陽イオン A^{n+} が挟まれた構造をもつ。 $[M_yO_z]^{m-}$ 層と層間の A^{n+} の静電結合が強いため、イオン交換特性が低く、直接のイオン交換では無機イオンしかインターカレートできない。しかし、層

層状遷移金属酸素酸塩を酸処理すると、層間に H^+ をもつ遷移金属酸素酸が生成し、その遷移金属酸素酸に塩基性分子をインターカレートできる。層間の H^+ が Brønsted 酸点として働いて、有機アミンなどの塩基性分子を層間に引き込むためである。嵩高い塩基性分子をインターカレートすることで、物理的に層間を広げて剥離できる。すべての層状遷移金属酸素酸塩にも使える万能な剥離試薬は存在しないが、四級アンモニウムイオンは多くのホスト化合物を剥離できることが知られている¹⁰⁾。四級アンモニウムイオンは嵩高く、静電的相互作用を低減できる。さらに、正電荷が分子の中心にあること、あるいはアルキル基が中心の窒素原子から sp^3 混成に基づいて空間的に四方に広がっていることが剥離に有効に働く要因である。代表的な四級アンモニウムイオンに、テトラブチルアンモニウムイオン (TBA^+ ; $(C_4H_9)_4N^+$) がある。 TBA^+ はインターカレートされた後、膨潤して、さらに層間を広げる。これは粘土鉱物において知られるオスモティック膨潤に相当する現象であると考えられる。静電的相互作用を断ち切ることができる層間隔まで TBA^+ が膨潤すると層状化合物が剥離する。剥離ナノシート化が報告されている層状酸化物としては、ニオブ酸塩、チタン酸塩、チタン酸ニオブ酸塩のほか、マンガン酸塩、タンタル酸塩、タングステン酸塩、ルテニウム酸塩などがある¹¹⁾⁻³⁶⁾。これらの層状酸化物を剥離したナノシートは、半導体性^{11),12),15)-27)}、導電性^{35),36)}、強磁性^{13),14)}、フォトクロミック特性³⁴⁾などをもつ材料となる。酸化物を前駆体としたナノシート合成やその物性に限らず、粘土鉱物³⁷⁾や遷移金属カルコゲナイド^{38),39)}からの層剥離によるナノシートの合成、ナノシートからナノチューブへの変換¹⁵⁾、交互吸着法によるナノシートの積層^{25),27),32)}およびコア・シェル粒子の作製⁴⁰⁾など、合成から応用まで幅広く研究されている。

$K_4Nb_6O_{17}$ ¹⁵⁾⁻¹⁹⁾、 KNb_3O_8 ¹⁹⁾および $KTiNbO_5$ ^{19),26),27)} は、層状構造をもち、イオン交換特性やインターカレーション特性をもつため層剥離できることが知られている。また、いずれも光触媒特性をもち、水や色素の光分解が報告されている⁴¹⁾⁻⁴⁵⁾。結晶構造を図 2.1 に示す。 $K_4Nb_6O_{17}$ は、斜方晶系に属し、空間群は $P2_1nb$ 、格子定数は $a = 0.783$, $b = 3.321$ および $c = 0.646$ nm である (図 2.1(a))⁴⁶⁾。 NbO_6 八面体が酸素原子で架橋された $[Nb_6O_{17}]$ シートと層間の K^+ から構成される^{47),48)}。 K^+ の配位環境が異なる 2 種類の層間 (層間 I および層間 II) が交互に連続する。これは他の層状ニオブ酸塩およびチタン酸塩には無い構造上の特徴である。層間 I の K^+ は、より“開いた”環境にあり、常温常圧で水和され、 $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ となる⁴⁹⁾。 KNb_3O_8 は、斜方晶系に属し、空間群は $Amam$ 、格子定数は $a = 0.8903$, $b = 2.116$ および $c = 0.3799$ nm である (図 2.1(b))⁵⁰⁾。 NbO_6 八面体が酸素原子で架橋された $[Nb_3O_8]$ シートと層間の K^+ から構成される⁵¹⁾。 $K_4Nb_6O_{17}$ とは異なり、その層間は 1 種類である。 $KTiNbO_5$ は、斜方晶系に属し、空間群は $Pnma$ 、格子定数は $a = 0.6459$, $b = 0.3792$ および $c = 1.8472$ nm である (図 2.1(c))⁵²⁾。 TiO_6 あるいは NbO_6 八面体が頂点または稜を共有した

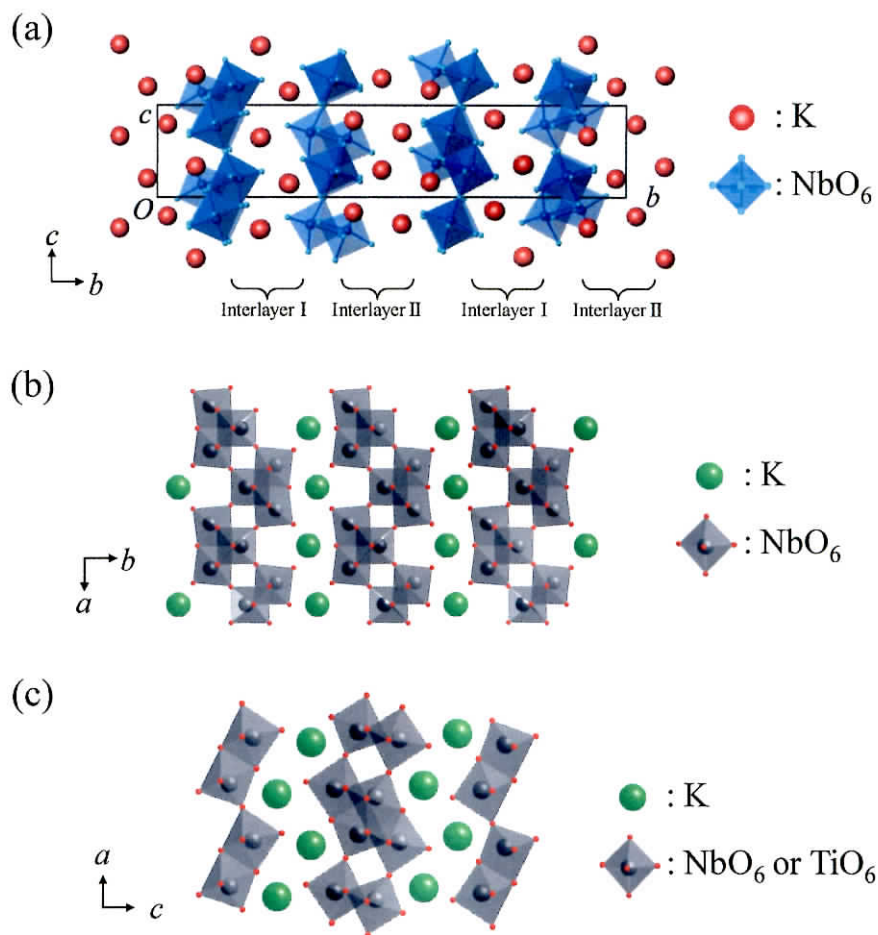


Fig. 2.1 Schematic representations of (a) $K_4Nb_6O_{17}$, (b) KNb_3O_8 and (c) $KTiNbO_5$ crystal structures.^{47),48),51),53)}

[$TiNbO_5$]シートと層間の K^+ から構成される⁵³⁾。

本章では、層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成、層剥離によるナノ結晶の作製およびナノ結晶層の形成を目的とした。まず、層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成では、 KCl フラックスからの $K_4Nb_6O_{17}$ 、 KNb_3O_8 および $KTiNbO_5$ 結晶の育成を試みた。 KCl は、目的結晶と共通の陽イオンをもち、水への溶解度も高い。また、自然に豊富に存在すること、環境や人体に無害であることおよび比較的低い融点 ($776^\circ C$)⁵⁴⁾ をもつことも特長である。次に、フラックス育成した層状ニオブ酸塩結晶の層剥離によるナノシートやナノチューブ(ナノ結晶)の作製を試みた。フラックス育成結晶は欠陥がなく高品質であるため、高品質なナノ結晶が得られることを期待した。最後に、作製したナノシートやナノチューブを用いて、光触媒効果によって有機薄膜表面を表面改質できるナノ結晶層の作製、テンプレート法によるナノ結晶層の構造制御およびカーボン材料表面へのナノ結晶コーティング(ナノ結晶-カーボン材料複合体の作製)を試みた。いずれも、ナノ結晶を

基材表面にコーティングするトップダウンプロセスによる作製であり，結晶のナノサイズ化を活かした薄膜形成をめざした。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成と層剥離

層状ニオブ酸塩結晶の育成には、市販試薬の K_2CO_3 (試薬特級, 和光純薬工業), Nb_2O_5 (99.9%, 和光純薬工業), TiO_2 (アナターゼ, 化学用, 和光純薬工業) および KCl (試薬特級, 和光純薬工業) を用いた。所定の溶質濃度になるよう秤量した粉末試薬を乾式混合した。各調合物を白金るつぽに充填し、電気炉内に設置した。所定の温度プログラムにて加熱、保持および冷却した後、 $500^{\circ}C$ から室温まで放冷した。固化したフラックスを温水中で溶解除去し、生成した結晶を分離・回収した。各結晶の育成条件を表 2.1 にまとめる。

次に、フラックス育成した 3 種類の層状ニオブ酸塩結晶から、2 段階の溶液プロセスを用いた層剥離によってナノシートを作製した。図 2.2 では、 $K_4Nb_6O_{17}$ にて説明しているが、他の 2 つの層状化合物でも同様である。まず、層状ニオブ酸塩結晶に H_2SO_4 あるいは HCl 溶液を加え、3~6 d 浸漬した。このとき、酸性溶液は 1 d 毎に交換した。プロトン交換後、pH が中性になるまで結晶を蒸留水にて洗浄した。次に、プロトン交換結晶に蒸留水および TBA^+OH^- 40 wt% 水溶液 ($(C_4H_9)_4NOH$, Fluka) を添加し、3 d 振盪した。層剥離後の溶液の遠心分離にて、層剥離が不十分な結晶からナノシートを含む上澄み液(コロイド溶液)を分離した。

さらに、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶から作製したナノシートをナノチューブに変換した(図 2.3)。ナノシートのコロイド溶液に HCl 溶液を加えた。酸性溶液を加えることで、ナノシートの電荷のバランスが崩れ、ロールアップしてナノチューブを形成する。

育成した結晶およびその剥離によって作製したナノ結晶(ナノシートおよびナノチューブ)を走査型電子顕微鏡(SEM; JCM-5700, 日本電子あるいは JSM-7000F, 日本電子)および透過型電子顕微鏡(TEM; EM-002B, トプコン, JEM-2100, 日本電子あるいは JEM-200EX II, 日本電子)にて観察した。粉末 X 線回折装置(XRD; MiniFlex II, リガクあるいは XRD-6000, 島津製作所)にて結晶相を同定した。

Table 2.1 Growth conditions of the crystals from a KCl flux.

Target crystal	Solute conc. (mol%)	Solute			Flux KCl / g	Heating rate / $^{\circ}C \cdot h^{-1}$	Holding temp. / $^{\circ}C$	Holding time / h	Cooling rate / $^{\circ}C \cdot h^{-1}$
		K_2CO_3 / g	Nb_2O_5 / g	TiO_2 / g					
$K_4Nb_6O_{17}$	20	5.382	15.526	-	5.806	45	800	5	300
KNb_3O_8	5	0.928	5.353	-	19.015	250	800	5	250
$KTiNbO_5$	20	2.479	4.763	2.862	10.687	45	800	10	250

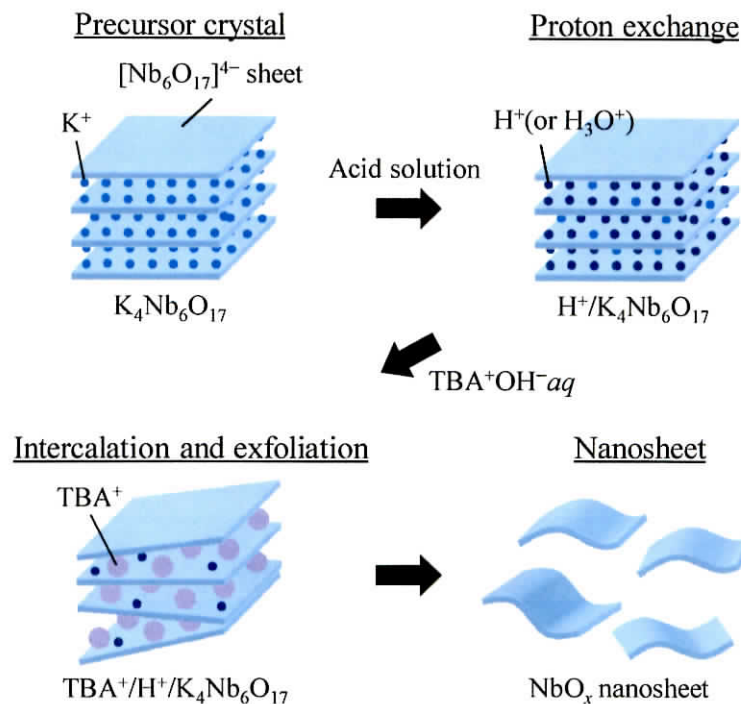


Fig. 2.2 Schematic illustration of transformation from layered $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ crystals into NbO_x nanosheets.

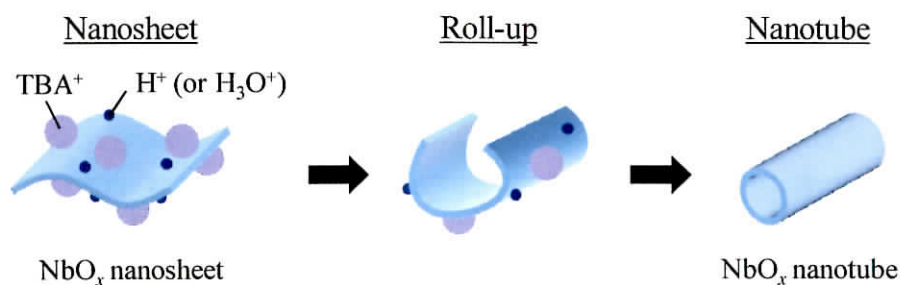


Fig. 2.3 Schematic illustration of transformation from NbO_x nanosheets into nanotubes.

2. 2. 2 ナノ結晶層の作製と有機薄膜の光触媒分解

2. 2. 2. 1 ナノチューブ層の作製

まず、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶から作製したナノチューブを含む溶液を遠心分離することで、糊状のコロイド沈殿物(ナノチューブ)を取り出した。次に、ポリエチレングリコール(PEG ; 分子量 20,000 和光純薬工業)と蒸留水を重量比 1:2 で混合し、PEG 水溶液を作製した。この PEG 水溶液 10 mL とナノチューブ 1 または 5 g を混合・攪拌し、ナノチューブペーストを作製した。最後に、真空

紫外(VUV)光(波長 172 nm, UER20-172, ウシオ電機)を 15 min 照射して洗浄したシリカガラス基板(20 × 20 × 0.5 mm)あるいは Si 基板(15 × 15 × 0.625 mm)に、作製したナノチューブペーストをスピスコート法(2500 rpm, 30 s)あるいはバーコート法により塗布した。バーコート法では、基板の両端をメンディングテープ(テープ厚 0.058 mm)で固定し、テープ上でガラス板をスライドさせることで、テープ間に乗せたナノチューブペーストを基板上に引き伸ばした。ナノチューブペーストを塗布した基板を電気炉内に設置し、 $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で 500°C まで加熱し、その温度で 90 min 保持した。保持終了後、室温まで放冷した。

作製したナノチューブ層を SEM(JCM-5700, 日本電子あるいは S-4100, 日立製作所)およびデジタルマイクロスコープ(VHX-900, キーエンス)にて観察した。また、デジタルマイクロスコープの面積計測機能を利用し、対象物の明暗によってナノチューブ層の被覆率を算出した。さらに、XRD(SmartLab, リガク)を用いて結晶相を同定し、ナノチューブ層の紫外-可視(UV-vis)吸収スペクトルを分光光度計(UV-3150, 島津製作所)にて測定した。

作製したナノチューブ層の光触媒特性を UV 光照射下での有機薄膜の光分解にて評価した。Si 基板上に形成した有機薄膜を有機物基準物質とした。まず、Heptadeca-fluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl-1-trimethoxysilane(FAS ; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Gelest) 200 μL を入れたサンプル管瓶と VUV 光照射により洗浄した Si 基板を耐熱容器に入れ、蓋をして 150°C で 3 h 加熱した。加熱により FAS が気化して、基板上に自己集積化することで、はっ水性を示す FAS 薄膜を得た。次に、FAS 薄膜にナノチューブ層を重ね合わせ、ナノチューブ層側から水銀キセノンランプ(UV 光 ; 200 W, $\lambda = 254\text{--}443\text{ nm}$, UVF-204S, 三永電機製作所)を照射した(図 2.4)。UV 光照射時間を

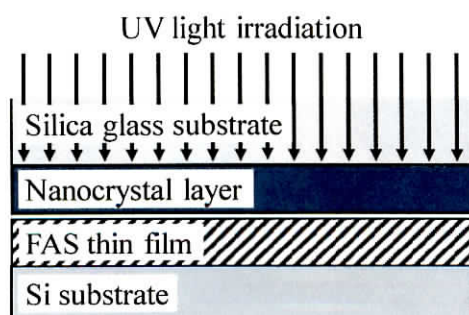


Fig. 2.4 Schematic illustration of photodegradation tests of FAS thin film by the use of photocatalytic nanocrystal layer.

変化させたときの FAS 薄膜の水滴接触角変化を接触角計 (DropMaster DM 500, 協和界面科学) を用いて評価した。さらに, FAS 薄膜の化学組成変化を X 線光電子分光法 (XPS, X 線源 Al K α 線, AXIS-ULTRA DLD, Kratos Analytical) にて評価した。

2. 2. 2. 2 ナノシート層の作製

まず, 層状ニオブ酸結晶 ($K_4Nb_6O_{17}$, KNb_3O_8 および $KTiNbO_5$) の層剥離にて得た各ナノシート溶液を遠心分離することで, 糊状のコロイド沈殿物 (ナノシート) を取り出した。以後, 各層状ニオブ酸塩結晶を層剥離したナノシートをそれぞれ $K_4Nb_6O_{17}$ 剥離ナノシート, KNb_3O_8 剥離ナノシートおよび $KTiNbO_5$ 剥離ナノシートと記載する。次に, PEG と蒸留水を 3:10 の重量比で混合し, PEG 水溶液を作製した。この PEG 水溶液 4 mL, エタノール (99.5 %, 精密分析用, 和光純薬工業) 2 mL およびナノシート 0.1 g を混合・攪拌し, ナノシートペーストを作製した。最後に, VUV 光を 15 min 照射して洗浄したシリカガラス基板 ($20 \times 20 \times 0.5$ mm) に, スピンコート法 (2500 rpm, 30 s) にてナノシートペーストを塗布した。ナノシートペーストを塗布した基板を電気炉内に設置し, $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で 500°C まで加熱し, その温度で 90 min 保持した。保持終了後, 室温まで放冷した。

作製したナノシート層を SEM (JCM-5700, 日本電子あるいは SU8020, 日立製作所) およびデジタルマイクロスコープにて観察し, 結晶層の化学組成を XPS (Mg K α , ESCA-3400, Kratos Analytical) および SEM (SU8020, 日立製作所) に付属のエネルギー分散形 X 線分析装置 (EDS ; EMAX, 堀場) にて分析した。また, UV-vis 吸収スペクトルを分光光度計 (UV-3150, 島津製作所) にて測定した。さらに, 作製したナノシート層の光触媒特性を 2.2.2.1 に示した UV 光照射下での FAS 薄膜の光分解にて評価した。 $K_4Nb_6O_{17}$ 剥離ナノシート層を用いた FAS 薄膜の光触媒分解では, その化学組成変化を XPS (Mg K α , ESCA-3400, Kratos Analytical) にて評価し, その形状を走査型プローブ顕微鏡 (SPM ; SPA-300HV および NANONAVI SPI4000, セイコーインスツル) のダイナミック・フォース・モード (DFM) にて観察した。

2. 2. 2. 3 2次元パターンナノ結晶層の作製

まず, 2.2.2.1 に記載した方法で, Si 基板上に FAS を成膜した。この基板に, フォトマスク (ライン&スペース, $200\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$) を介して VUV 光を照射した。その結果, 位置選択的に FAS 薄膜を分解でき, はっ水/親水テンプレートを作製できた。このはっ水/親水テンプレートに, ナノシートペーストをスピンコート法 (1500 rpm, 20 s) にて塗布した。このとき, FAS 薄膜が残存するはっ水性部分にはナノシートペーストは付着せず, FAS 薄膜が分解した親水性部分に結晶ペーストが

付着する。スピンコート後、基板を電気炉内に設置し、 $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で 500°C まで加熱し、その温度で 90 min 保持した。保持終了後、室温まで放冷した。以上の実験の模式図を図 2.5 に示す。作製した結晶層を SEM(JCM-5700, 日本電子)にて観察した。

2. 2. 2. 4 3次元パターンナノ結晶層の作製

3次元パターンナノ結晶層の作製には、ポリスチレン(PS)微粒子テンプレート法を用いた。実験手順の模式図を図 2.6 に示す。まず、PS 微粒子テンプレートを作製した。PS 微粒子(直径約 $1.62\ \mu\text{m}$)の懸濁液を蒸留水の上に滴下し、気液界面に PS 微粒子層を形成した。シリカガラス基板($10 \times 10 \times 0.5\ \text{mm}$)を浸漬し、引き上げることで、PS 微粒子層を基板に移し、室温で乾燥した。次に、ナノシートペーストを作製した。2.2.1の方法で $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶からナノシートを作製し、溶液を遠心分離することで、糊状のコロイド沈殿物(ナノシート)を得た。PEG と蒸留水を 1:10 の重量比で混合した PEG 水溶液 4 mL, エタノール 2 mL およびナノシート 0.1~1.0 g を混合・攪拌し、ナノシートペーストを作製した。最後に、ナノシートペーストを PS 微粒子テンプレートにコーティン

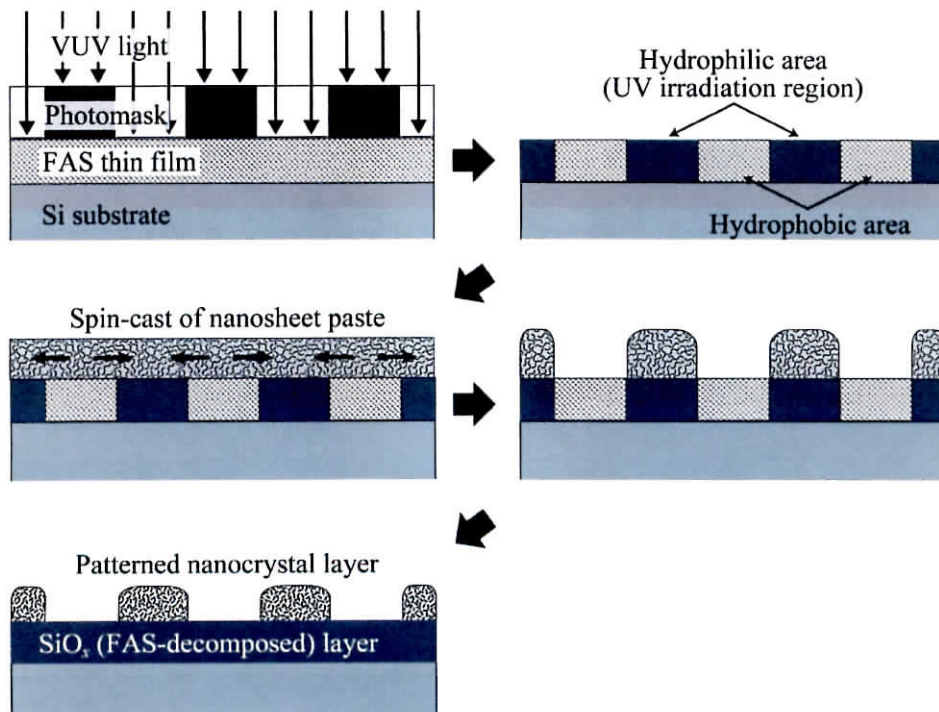


Fig. 2.5 Schematic illustration of preparation of a 2D patterned nanocrystal layer.

グし,加熱することで3次元パターンナノ結晶層を得た。PS 微粒子テンプレートに VUV 光を 5 min 照射することで,テンプレート表面を親水化した後, 2500 rpm, 20 s のスピncóóトにより各ナノシートペーストを塗布した。ナノシートペーストを塗布した基板を電気炉内に設置し, 10 min で 100°C まで加熱し, その温度で 30 min 保持した後, さらに 500°C まで 100°C・h⁻¹ で加熱し, その温度で 90 min 保持した。保持終了後, 室温まで放冷した。

作製した PS 微粒子テンプレートおよびナノ結晶層を SEM(JCM-5700, 日本電子)にて観察した。また, FAS 薄膜の光触媒分解にて, ナノ結晶層の光触媒特性を評価した。FAS 200 μL を入れたサンプル管瓶とナノ結晶層を耐熱容器に入れ, 蓋をして 150°C で 1 h 加熱した。加熱により, ナノ結晶層が FAS で被覆される。その後, ナノ結晶層に水銀キセノンランプを照射し, UV 光照射時間の増加に伴う水滴接触角変化を接触角計(DropMaster DM 500, 協和界面科学)にて評価した。

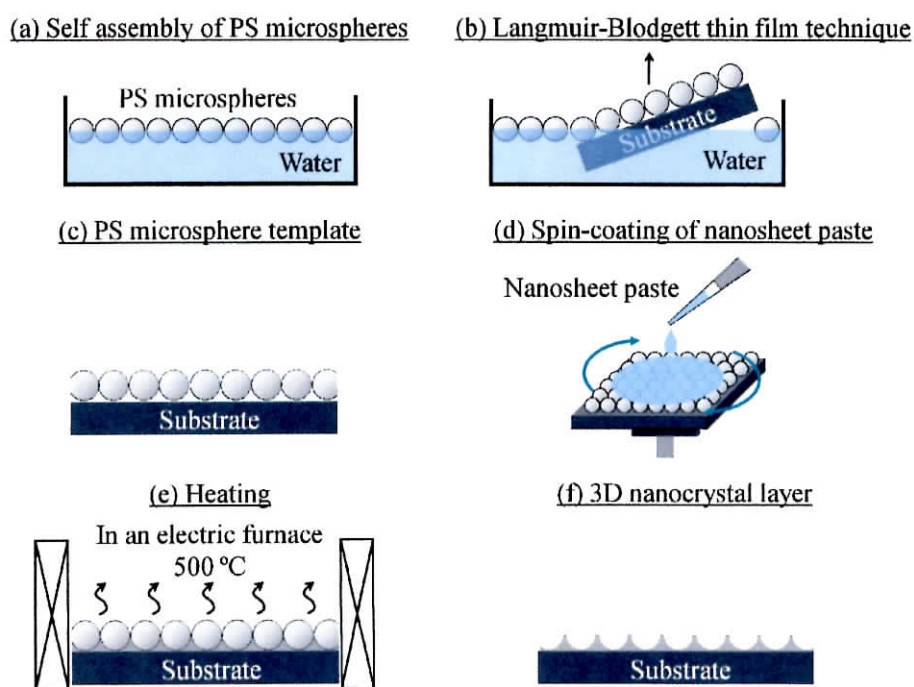


Fig. 2.6 Schematic illustration of preparation of a 3D patterned nanocrystal layer.

2. 2. 3 NbO_x ナノ結晶-CSCNT 複合体の作製

まず、ナノシート分散液を作製した。2.2.1 の方法で K₄Nb₆O₁₇ 結晶からナノシートを作製し、層剥離後のコロイド溶液を遠心分離することで剥離が不十分な結晶を取り除き、複合体の作製には上澄み液を使用した。上澄み液は、NbO_x 系ナノシートと溶媒の TBA⁺OH⁻ 水溶液から成り、この溶液を A-0 (pH11) とする。A-0 にエタノールを加え、A-0 を 20 倍 (A-1) および 5 倍 (A-2) に希釈したナノシート分散液を作製した。エタノールで希釈したナノシート分散液 A-1 および A-2 の pH は、それぞれ 7 および 8 であった。

次に、カーボンナノチューブ (CNT) 分散液を作製した。CNT には、カップスタック型カーボンナノチューブ (CSCNT) を用いた。CSCNT 10 mg を薬包紙の上に広げて乗せ、VUV 光を 30 min 照射した。スクリー管瓶にエタノール 100 mL および VUV 光照射した CSCNT を入れ、超音波洗浄器 (高周波出力 150 W, 発振周波数 38 kHz, US-104, エスエヌディ) を用いて 60 min 超音波処理した。超音波処理した溶液を 3000 rpm で 10 min 遠心分離し、上澄み液を使用した。この上澄み液を B-0 とする。VUV 光処理前後の CSCNT を XPS (X 線源 Mg K α 線, Axis-Ultra DLD, Kratos Analytical) にて分析した。

最後に、ナノシートと CNT を複合化した。5 mL の CNT 分散液 B-0 に 1 mL のナノシート分散液 A-1 あるいは A-2 を加え、それぞれ C-1 および C-2 を得た。さらに、C-1 および C-2 に 1 M HCl を 1 mL ずつ加えて D-1 および D-2 を得た。このとき、溶液の pH はいずれも 1 である。作製した複合体を TEM (EM-002B, トプコン) にて観察した。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成と層剥離

KCl フラックス冷却法で育成した $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶およびプロトン交換結晶の SEM 像を図 2.7 に、剥離後のナノシートの TEM 像を図 2.8 に示す。フラックス育成した $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶(図 2.7(a))は板状であり、プロトン交換後(図 2.7(b))も形態は変化しなかった。TBA⁺OH⁻水溶液を用いた層剥離により、ナノシートを作製できた(図 2.8)。赤色の矢印で示す非常に薄い結晶が、複数枚重なっている様子が観察された。これらはほぼ完全に剥離されたシングルシートであると考えられる。また、青色の矢印で示す濃い黒色の結晶も見られた。これらは完全に層が剥離されていない結晶で

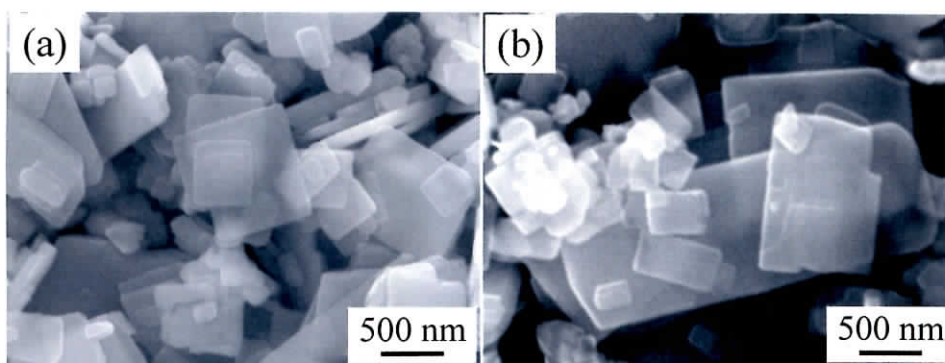


Fig. 2.7 SEM images of (a) flux-grown $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ crystals and (b) their proton exchanged crystals.

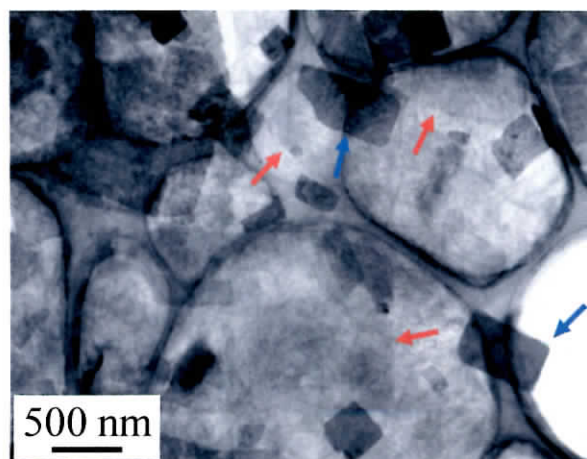


Fig. 2.8 TEM image of typical NbO_x nanosheets fabricated by exfoliation of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ crystals.

あると考えられるが、層剥離前の結晶に比べ厚さが薄くなっていることがわかる。フラックス育成結晶、プロトン交換結晶(プロトン交換した結晶を 100°C で乾燥)およびナノシート(遠心分離で取り出したコロイド沈殿物を 500°C で加熱)の XRD パターンを図 2.9 に示す。フラックス育成結晶の XRD パターンは、 $K_4Nb_6O_{17}$ の ICDD PDF⁴⁶⁾とよく一致した。プロトン交換結晶の XRD パターンは、 $K_4Nb_6O_{17}$ ⁴⁶⁾および Nb_2O_5 ⁵⁵⁾の両方の ICDD PDF に近いパターンであった。また、 $K_4Nb_6O_{17}$ の積層方向である(040)面の回折線($2\theta = 10.6470^\circ$)のシフトや強度の変化が観察されることから、層間距離が変化したと考えられる。500°C で加熱したナノシートの XRD パターンは、 Nb_2O_5 の ICDD PDF⁵⁵⁾とほぼ一致した。 $K_4Nb_6O_{17}$ (斜方晶系)と Nb_2O_5 (斜方晶系)の結晶構造が似ていることから、ナノシートを 500°C で加熱することで、構造が似ている安定な Nb_2O_5 (斜方晶系)に変化したと考えられる。

さらに、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を層剥離して得られたナノシートをロールアップすることでナノチューブを得た。 $K_4Nb_6O_{17}$ は、 K^+ 配位環境が異なる 2 種類の層間をもつ。そのため、 $K_4Nb_6O_{17}$ 剥離シートの表と裏の電荷のバランスが崩れるとロールアップする。ナノチューブの TEM 像を図 2.10 に

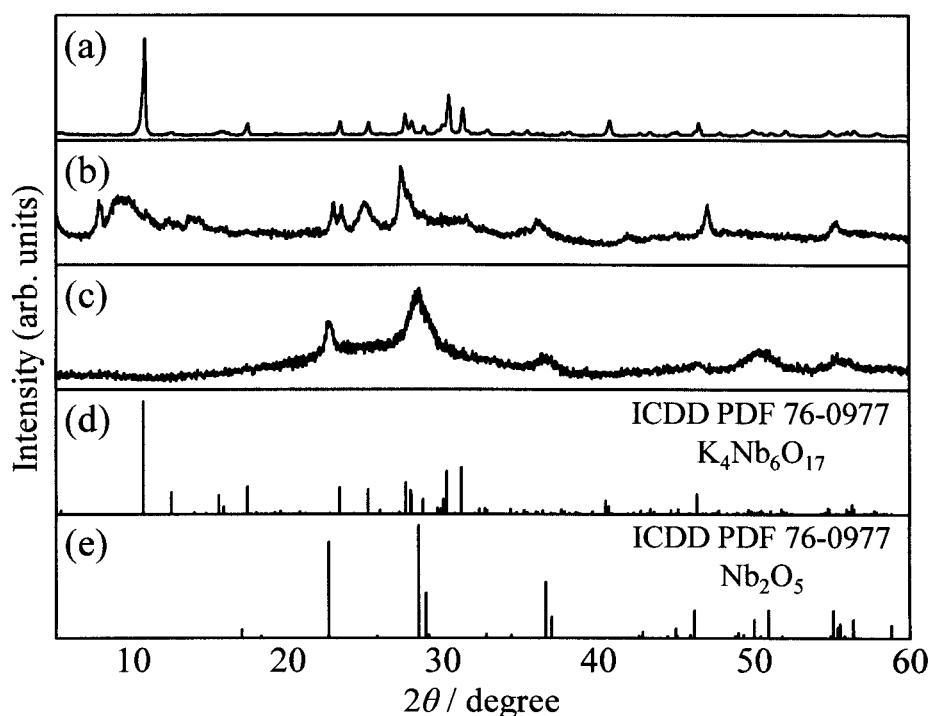


Fig. 2.9 XRD profiles of (a) flux-grown crystals, (b) proton exchanged crystals, (c) nanosheets (heated at 500 °C), (d) $K_4Nb_6O_{17}$ ICDD PDF⁴⁶⁾ and (e) Nb_2O_5 ICDD PDF⁵⁵⁾.

示す。直径 15~20 nm, 長さ 100~500 nm のナノチューブが生成した(図 2.10(a))。ナノチューブの両端は開いており, 節は存在しないことが確認された。また, Nb_2O_5 の(001), (180)/(200), (181) および(002)面に起因するリング状の電子回折パターンが得られた(図 2.10(b))。

次に, KCl フラックス冷却法で育成した KNb_3O_8 結晶の SEM 像および TEM 像を図 2.11 に示す。フラックス育成した KNb_3O_8 結晶は, 板状あるいは柱状であった(図 2.11(a))。TEM 観察より, よ

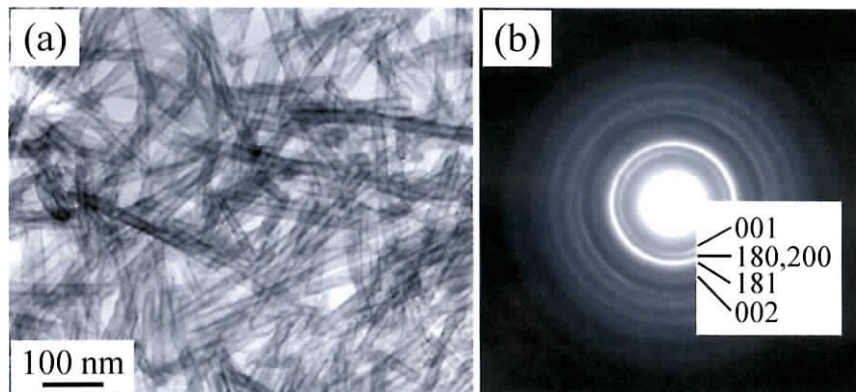


Fig. 2.10 (a) Bright-field TEM image and (b) the corresponding ED pattern of the nanotubes derived from flux-grown $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ crystals.

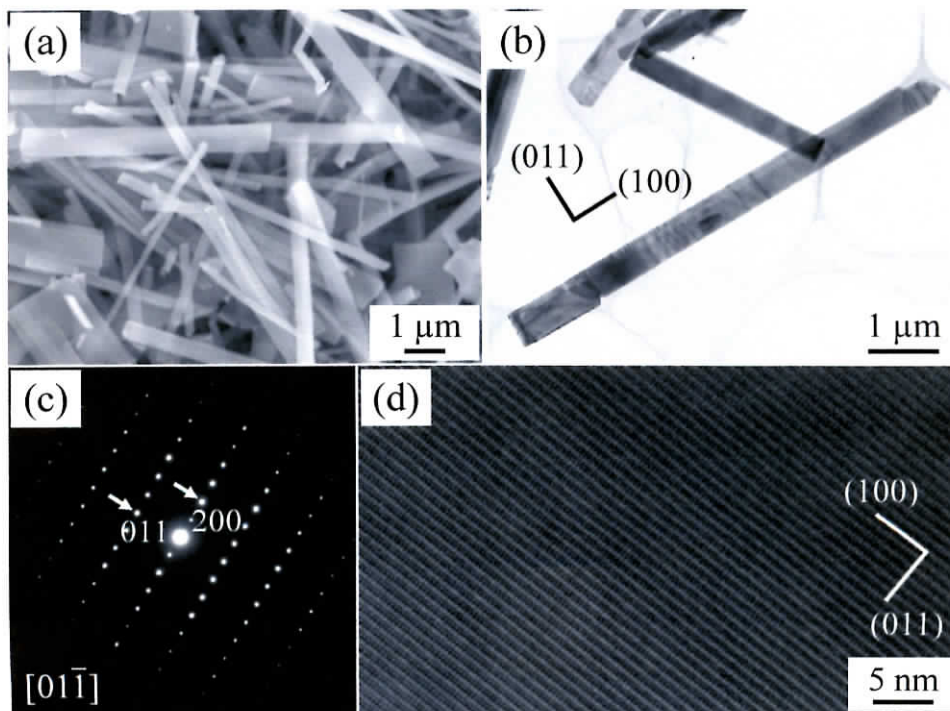


Fig. 2.11 (a) SEM image, (b) bright-field TEM image, (c) SAED pattern and (d) lattice image of flux-grown KNb_3O_8 crystals.

く発達した結晶面およびファセット(図 2.11(b)), 明瞭な回折斑点(図 2.11(c))および規則的な原子配列が観察され(図 2.11(d)), 育成した結晶に欠陥がなく, 結晶性が高いことがわかった。プロトン交換結晶の SEM 像を図 2.12 に示す。プロトン交換後も基本形態は変化しなかった。層剥離後のナノシートの TEM 像を図 2.13 に示す。グラフェンで観察されるようなシートが折り返された構造が観察された。得られたシートはシングルシートあるいはそれに近いシートであると考えられる。フラックス育成結晶, プロトン交換結晶(プロトン交換した結晶を 100°C で乾燥)およびナノシート(遠心分離で取り出したコロイド沈殿物を 500°C で加熱)の XRD パターンを図 2.14 に示す。フラックス育成結晶の XRD パターンは, KNb_3O_8 の ICDD PDF⁵⁰⁾とよく一致した。しかし, $2\theta = 10.6470^\circ$ に $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ⁴⁶⁾の回折線がわずかに観察された。プロトン交換結晶の XRD パターンは,

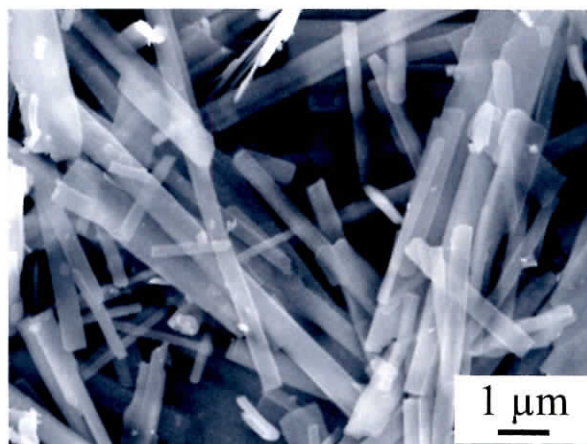


Fig. 2.12 SEM image of the crystals after proton-exchange treatment of flux-grown KNb_3O_8 crystals.

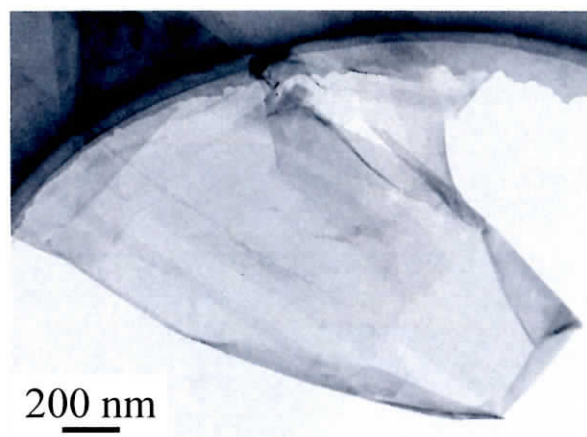


Fig. 2.13 Bright-field TEM image of NbO_x nanosheets fabricated by exfoliation of flux-grown KNb_3O_8 crystals.

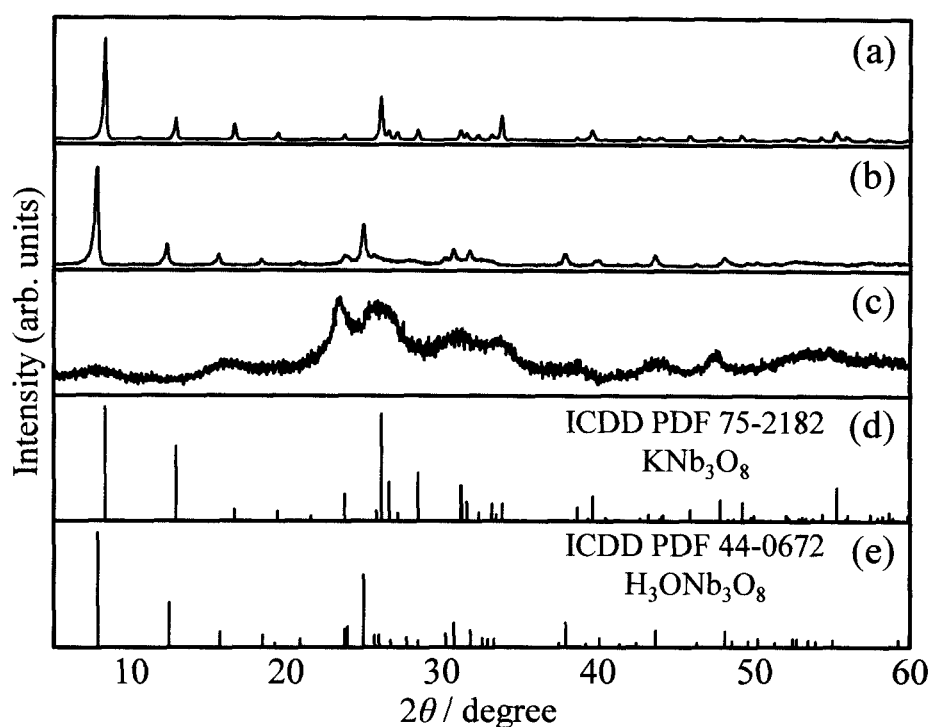


Fig. 2.14 XRD profiles of (a) flux-grown crystals, (b) proton exchanged crystals, (c) nanosheets (heated at 500 °C), (d) KNb_3O_8 ICDD PDF⁵⁰⁾ and (e) $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ ICDD PDF.⁵⁶⁾

$\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ の ICDD PDF⁵⁶⁾と一致した。ニオブ酸シート $[\text{Nb}_3\text{O}_8]$ の層間の K^+ は、プロトン交換処理により H_3O^+ に置き換わったと考えられる。500°C で加熱したナノシートの XRD パターンは、斜方晶 Nb_2O_5 とは一致せず、層剥離前の KNb_3O_8 やプロトン交換後の $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ に近いブロードなパターンであった。しかし、層の積層方向である b 軸方向に由来する(020)面の回折線($2\theta = 7.87^\circ$)がブロードに変化したため、層剥離によって層状構造が変化すると予測できる。プロトン交換結晶の化学組成が $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ であったことから、層剥離後では K^+ を含まない NbO_x 系ナノシートが生成したと考えられる。

最後に、KCl フラックス冷却法で育成した KTiNbO_5 結晶およびプロトン交換結晶の SEM 像を図 2.15 に示す。フラックス育成した KTiNbO_5 結晶は、板状あるいは柱状であった(図 2.15(a))。プロトン交換後も形態は変化しなかった(図 2.15(b))。層剥離後のナノシートの明視野 TEM 像より、平坦なファセットを確認できた(図 2.16(a))。ナノシートは、プロトン交換結晶の形状を維持していた。 KTiNbO_5 結晶の積層方向である c 軸方向が層剥離によって薄くなったと考えられる。シン

グルシートまで剥離したかは明らかではないが、剥離前の結晶より薄いシートになったことは明らかである。また、矢印で示す結晶の SAED パターン(図 2.16(b))では、規則正しく配列した回折斑点が観察された。剥離前のフラックス育成した KTiNbO_5 結晶が高品質であり、層剥離後のナノシートも高い結晶性を維持したと考えられる。フラックス育成結晶、プロトン交換結晶(プロトン交換した結晶を 100°C で乾燥)およびナノシート(遠心分離で取り出したコロイド沈殿物を 500°C で加熱)の XRD パターンを図 2.17 に示す。フラックス育成結晶の XRD パターンは、 KTiNbO_5 の ICDD PDF⁵²⁾とよく一致した。また、プロトン交換結晶の XRD パターンは、 HTiNbO_5 の ICDD PDF⁵⁷⁾と一致したことから、 KTiNbO_5 結晶の K^+ が H^+ に交換したと考えられる。 500°C で加熱したナノシートの XRD パターンは、層剥離前の KTiNbO_5 やプロトン交換後の HTiNbO_5 に近いブロードなパターンであった。しかし、 KNb_3O_8 結晶を層剥離したナノシートと同様に、 KTiNbO_5 結晶の積層方向である c 軸方向に由来する(002)面の回折線($2\theta = 10.56^\circ$)がブロードになった。これは、ナノシ

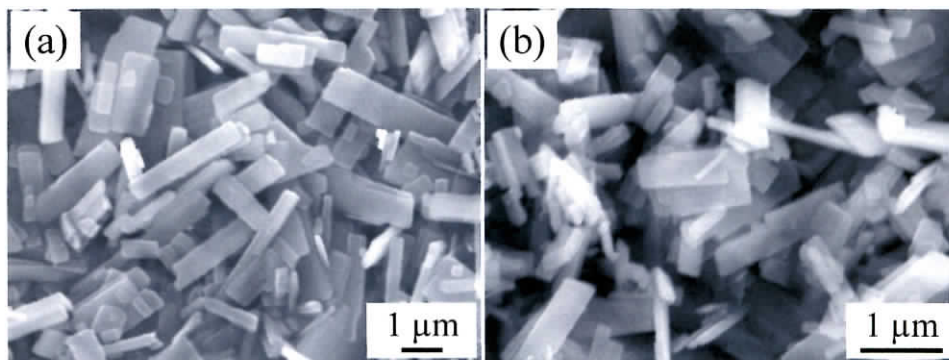


Fig. 2.15 SEM images of (a) flux-grown KTiNbO_5 crystals and (b) their proton exchanged crystals.

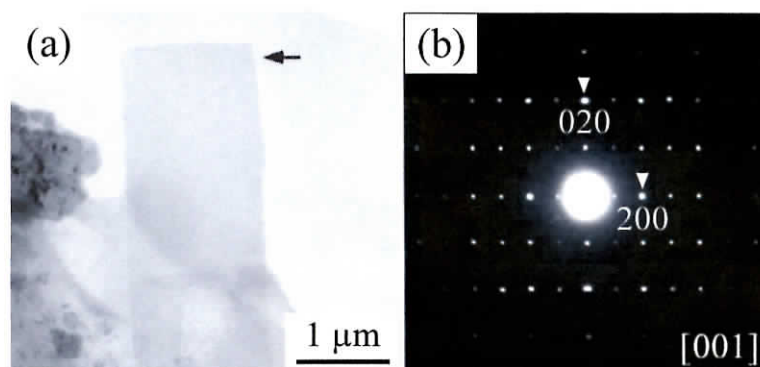


Fig. 2.16 (a) Bright-field TEM image and (b) SAED pattern of the nanosheets derived from flux-grown KTiNbO_5 crystals.

ートになることで層状構造が変化したことを表している。プロトン交換結晶の化学組成が HTiNbO_5 であったことから、層剥離後では K^+ を含まない TiNbO_x 系ナノシートが生成したと考えられる。

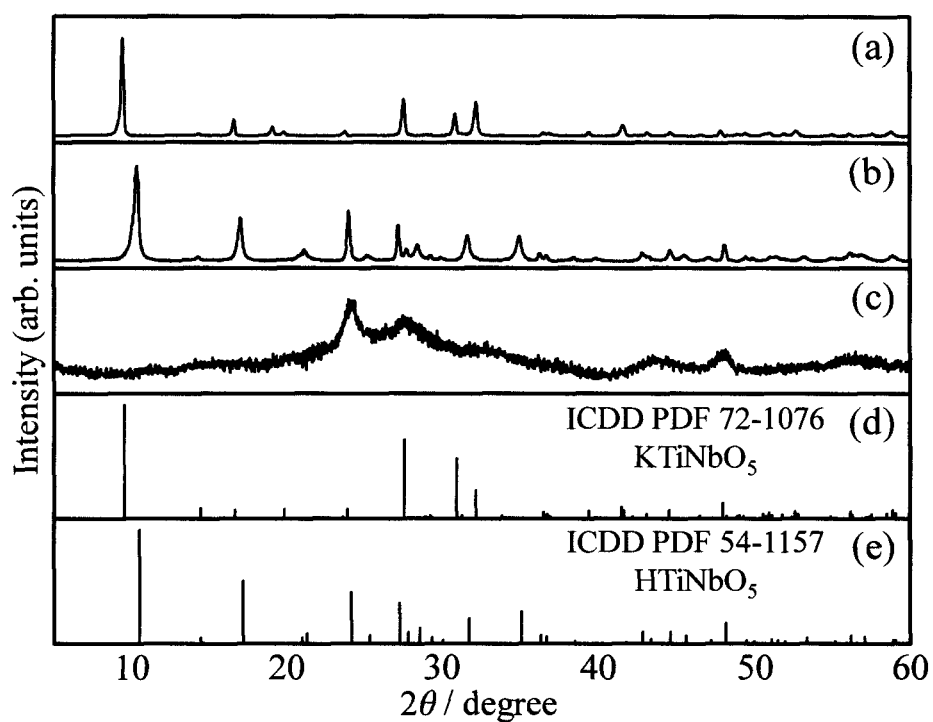


Fig. 2.17 XRD profiles of (a) flux-grown crystals, (b) proton exchanged crystals, (c) nanosheets (heated at 500 °C), (d) KTiNbO_5 ICDD PDF⁵²⁾ and (e) HTiNbO_5 ICDD PDF⁵⁷⁾

2. 3. 2 ナノ結晶層の作製と有機薄膜の光触媒分解

2. 3. 2. 1 ナノチューブ層の作製

作製したナノチューブ層の光学写真を図 2.18 示す。スピンコートの場合、いずれのナノチューブ濃度でも無色透明のナノチューブ層が得られた(図 2.18(a),(b))。バーコートの場合、ナノチューブ層は半透明であった(図 2.18(c))。これは膜厚が厚いためと考えられる。また、図 2.18(d)は、ナノチューブの代わりに、自動乳鉢で 2 h 粉碎した $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を PEG 水溶液と混合して作製したペーストをシリカガラスにスピンコートした場合の光学写真である。自動乳鉢での粉碎では結晶サイズが十分に小型化しないため、無色透明の結晶層は得られなかった。ナノチューブ化することで、結晶サイズを低減でき、無色透明な結晶層を作製できた。

ナノチューブ層のデジタル顕微鏡写真を図 2.19 に示す。白色部分がナノチューブで被覆されている部分であり、黒色部分が被覆されていない部分である。また、写真右上の数値はデジタル顕微鏡写真から算出したナノチューブの被覆率である。ナノチューブ 1 g の場合、被覆されていない部分が多い(被覆率 26.2%)。PEG 水溶液に対するナノチューブ量を 5 g に増加すると、被覆率

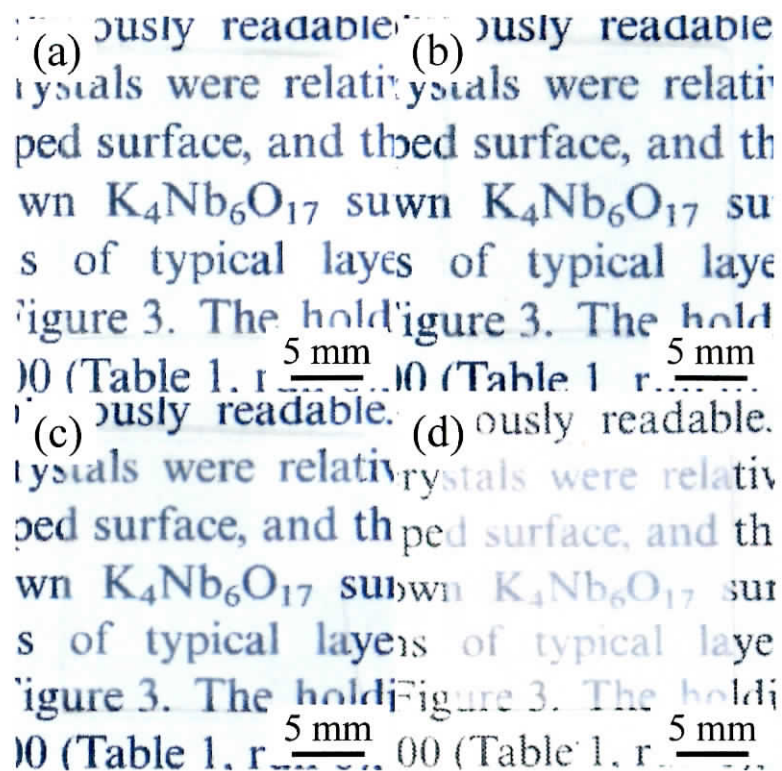


Fig. 2.18 Digital photographs of the crystal layer: (a) nanotube 1 g, spin-coating, (b) nanotube 5 g, spin-coating, (c) nanotube 5 g, bar-coating and (d) $K_4Nb_6O_{17}$ crystals, spin-coating.

は 75.0%に増大した。ただし、ナノチューブ量を増加することで被覆率は増大したが 100%にはならず、ナノチューブの凝集により、部分的に結晶層が厚くなった。バーコートの場合、被覆率は 100%に近く、基板全体がナノチューブで被覆された。

表面 SEM 観察より、デジタル顕微鏡で観察された白色部分がナノチューブで構成されることを確認した(図 2.20(a))。個々のナノチューブは、図 2.10 に示すような直径約 20 nm、長さ数百 nm であった。図 2.20(b)~(d)は各ナノチューブ層の断面 SEM 像であり、右上に膜厚を示す。断面 SEM 像より、ナノチューブ濃度の増加とともに、膜厚が増加することがわかった。バーコートの場合、同じナノチューブペーストをスピncコートした場合と比べて、膜厚が小さい。バーコートしたナノチューブ層は、比較的均一な膜厚であるのに対し、スピncコートでは、不均一な膜厚となった。これは、デジタル顕微鏡による観察結果とよく一致する。

バーコートしたナノチューブ層を XRD (2θ スキャン, $\omega = 0.5^\circ$) にて同定した。図 2.21(a)はシリカガラスに被覆したナノチューブ層の XRD パターンであり、比較として図 2.21(b)にシリカガラスの XRD パターンを、図 2.21(c)に Nb_2O_5 の ICDD PDF⁵⁵⁾を示す。ナノチューブ層の XRD パターンは Nb_2O_5 とよく一致した。

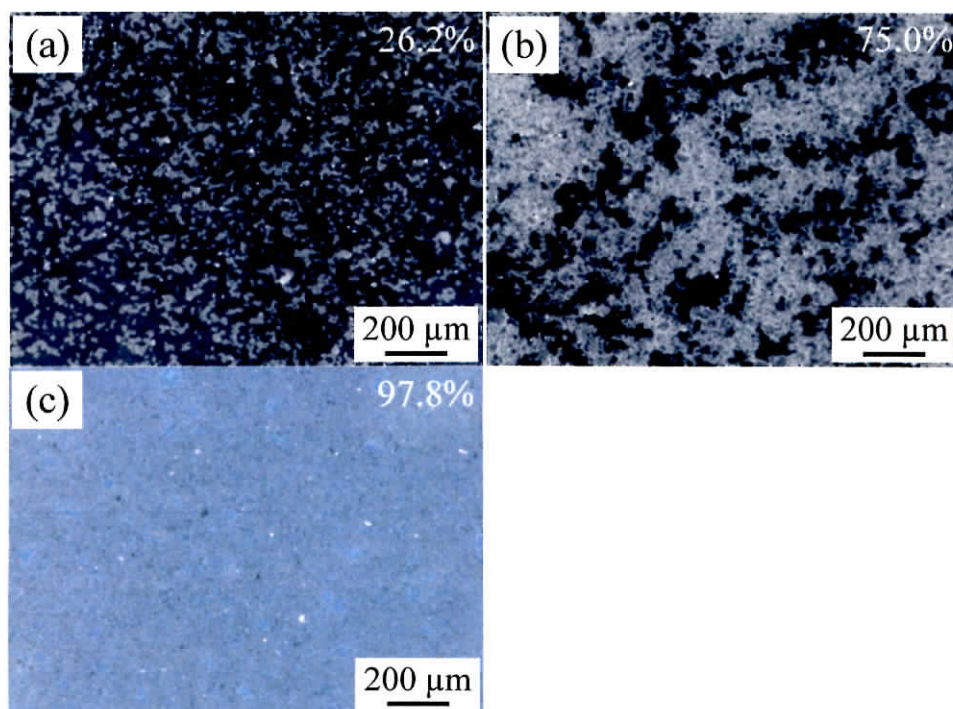


Fig. 2.19 Digital micrographs of the nanotube layer and its coverage: (a) nanotube 1 g, spin-coating, (b) nanotube 5 g, spin-coating and (c) nanotube 5 g, bar-coating.

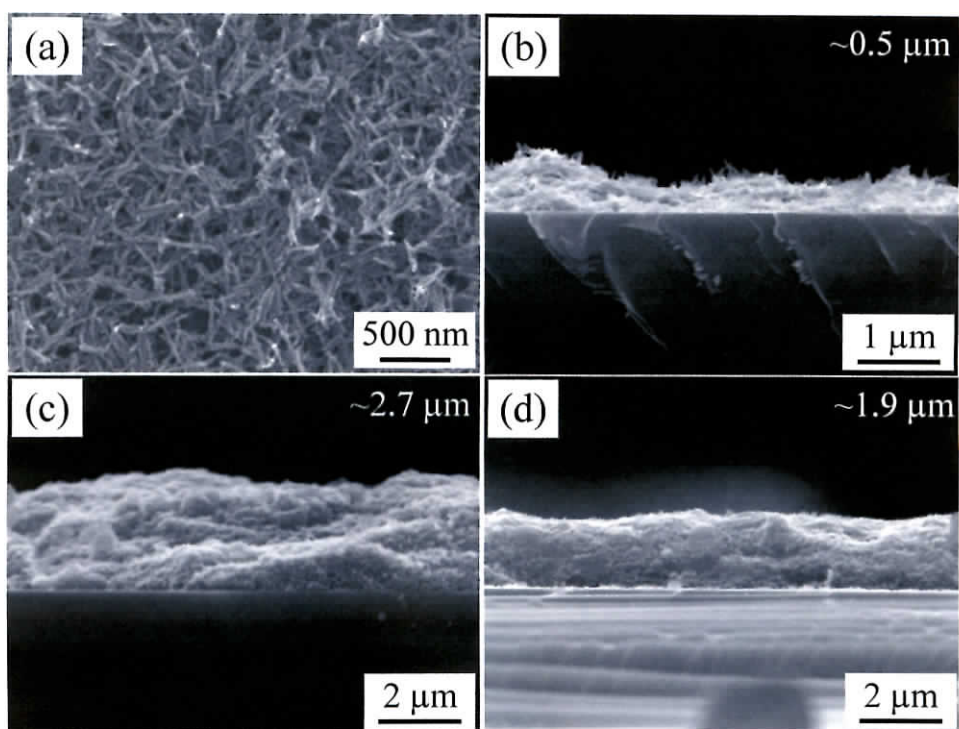


Fig. 2.20 (a) Surface and (b–d) cross-sectional SEM images of the nanotube layers and their thickness (inset): (b) Nanotube; 1 g, spin-coating, (c) 5 g, spin-coating, (d) 5 g, bar-coating.

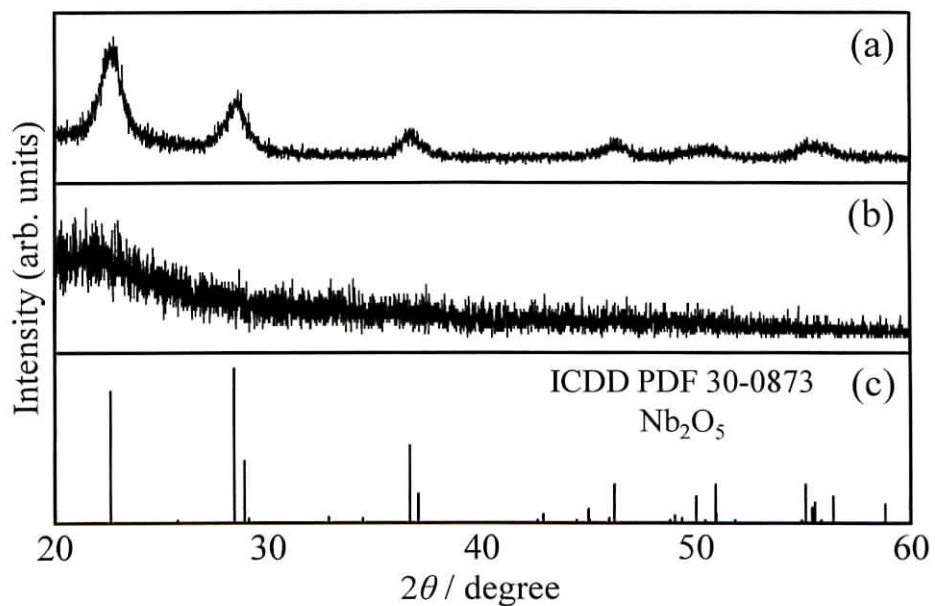


Fig. 2.21 2θ scan XRD profiles ($\omega = 0.5^\circ$) of (a) nanotube layer (bar-coating) and (b) silica glass; (c) Nb_2O_5 ICDD PDF.⁵⁵⁾

ナノチューブ層の光吸収スペクトル(図 2.22)より、その吸収端波長は約 390 nm であり、UV 光を吸収することを確認した。UV 光照射時間に対する FAS 薄膜表面の水滴接触角変化を図 2.23 に示す。UV 光照射前の FAS 薄膜には、長鎖フルオロ基が存在するため、水滴接触角が約 110°のはっ水性を示した。ナノチューブ層を介して UV 光を照射すると、水滴接触角が減少し、いずれの条件でも 5 min 以上の UV 光照射で超親水性(水滴接触角 $< 5^\circ$)に変化した。しかし、ナノチューブ 5 g をスピコートしたナノチューブ層を用いた場合(◆)、UV 光照射時間 1 min では他の 2 条件に比べて水滴接触角が減少したが、UV 光照射時間 3 min では他に比べて水滴接触角が大きかった(水滴接触角のばらつきも大きい)。これは、形成されたナノチューブ層の膜厚が不均一であることが原因であると考えられる(図 2.20(c))。例えば、膜厚が厚い部分では、FAS 薄膜-ナノチューブ層界面まで UV 光が透過しにくく、界面での光触媒反応が抑制されるあるいはナノチューブ層上部(ナノチューブ層-ガラス基板界面付近)で生成した活性酸素種は FAS 薄膜-ナノチューブ層界面まで拡散する間に減少すると考察する。ナノチューブ層がない場合、水滴接触角はほとんど変化しなかった(▲)。したがって、UV 光照射下でのナノチューブ層の光触媒効果により、FAS 薄膜が分解され、その表面の濡れ性が変化したと考えられる。ナノチューブ層を介した UV 光照射前後の FAS 薄膜の XPS スペクトルを図 2.24 に示す。水滴接触角が 5°以下の超親水性になった表面では、UV 光照射前に見られる $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ (291.4 eV) および CF_3-CF_2- (293.7 eV) に帰属するピー

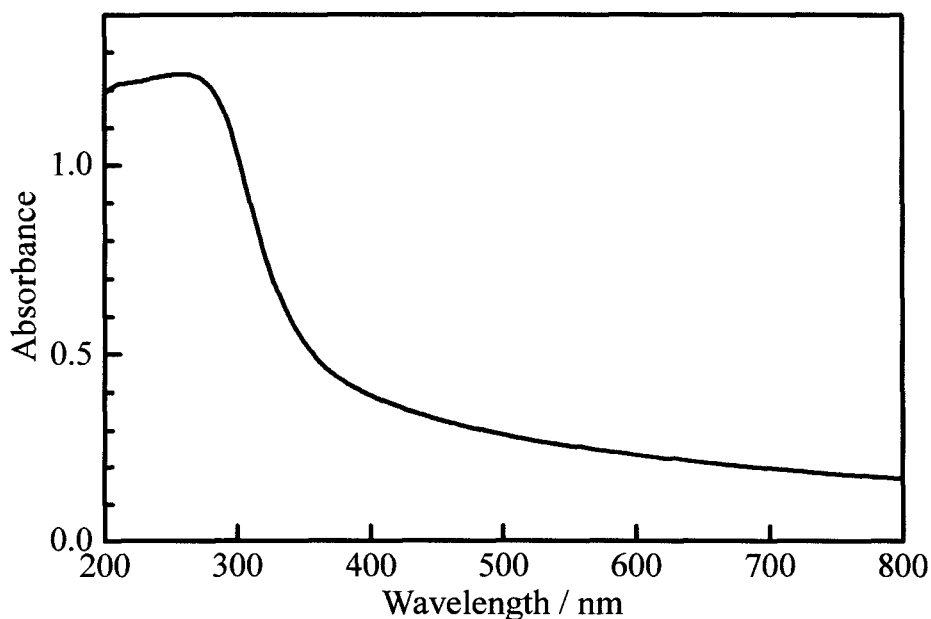


Fig. 2.22 UV-vis absorption spectrum of nanotube layer (bar-coating).

クが消失した(図 2.24(a))⁵⁸⁾。また, F 1s スペクトルのピークも消失した(図 2.24(b))。したがって, FAS 薄膜が光触媒分解したといえる。

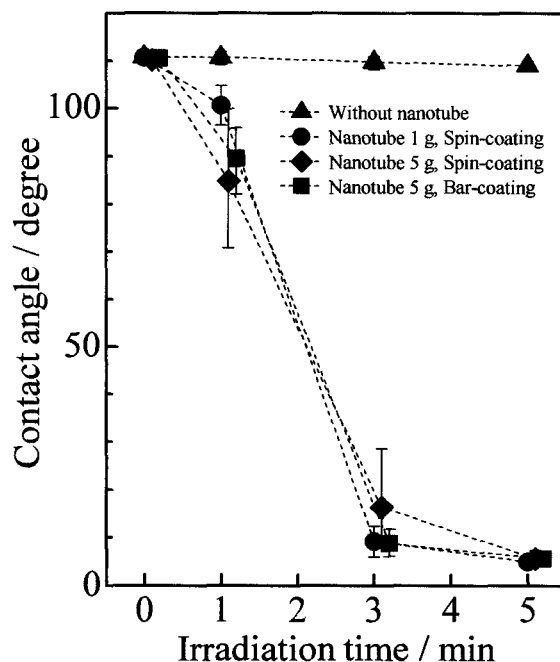


Fig. 2.23 Variation in the water contact angle on FAS thin films under UV light irradiation with nanotube layer.

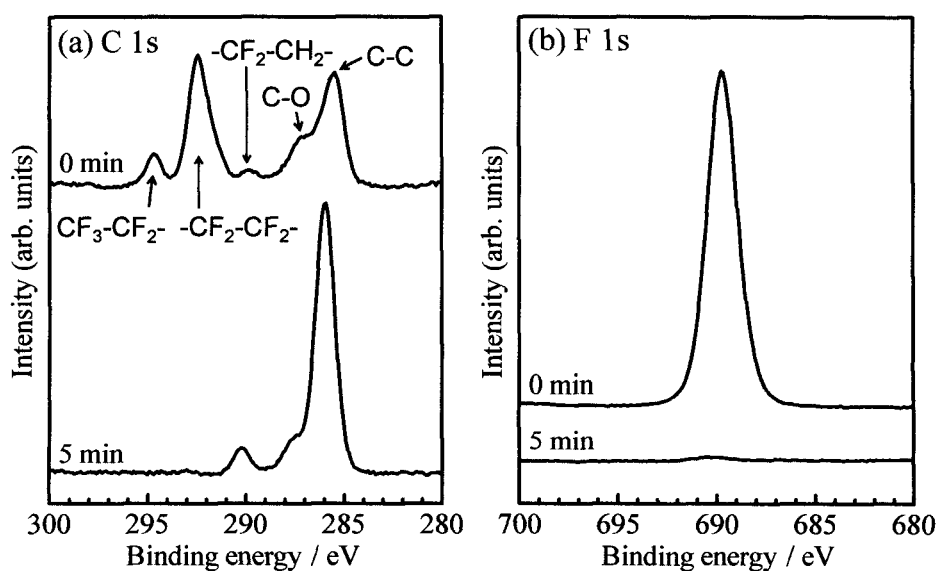


Fig. 2.24 (a) C 1s and (b) F 1s XPS spectra of pristine (UV light irradiation time: 0 min) and photocatalytically decomposed (5 min) FAS thin films.

FAS 薄膜分解のメカニズムを以下のように考察する(図 2.25)。まず、UV 光を照射するとナノチューブ層の光触媒効果により、活性酸素種が生成する。生成した活性酸素種は、FAS 薄膜のフルオロ基およびアルキル基と反応する。その結果、末端の官能基が-COOH, -COH あるいは-OH などの親水基に変化し、最終的にはほとんどが-OH 基で覆われると考えられる⁵⁹⁾。

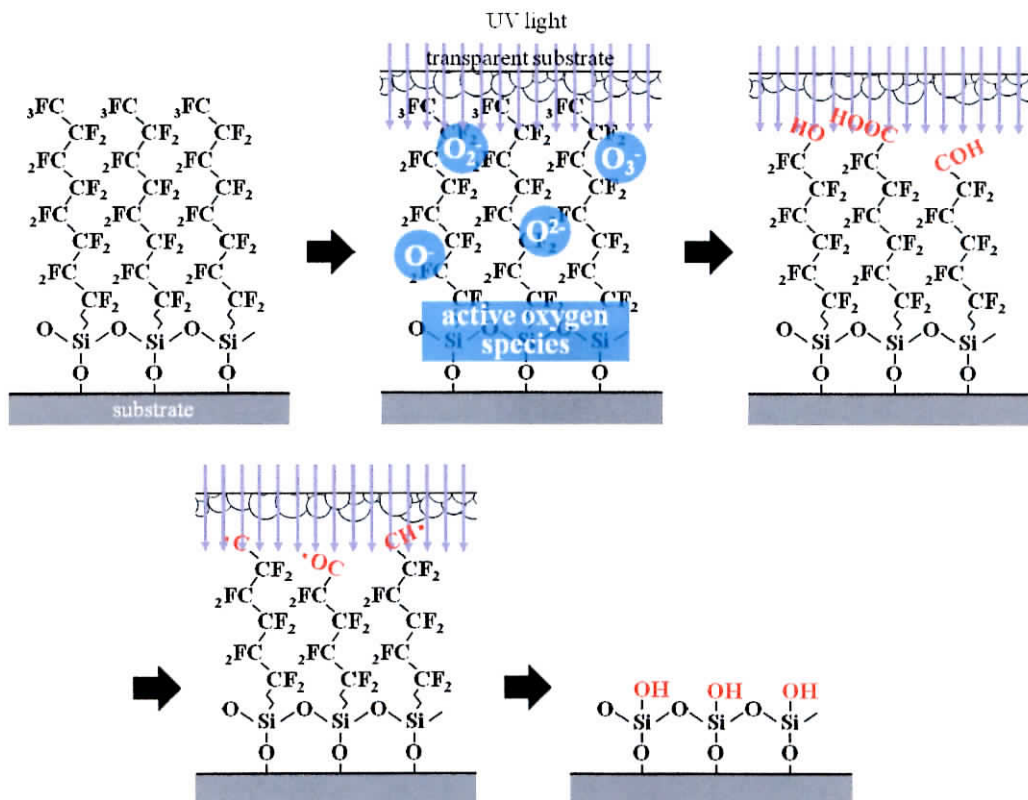


Fig. 2.25 Schematic illustration of photocatalytic decomposition mechanism of FAS thin film.

2. 3. 2. 2 ナノシート層の作製

シリカガラス基板上 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 剥離ナノシート層の光学写真を図 2.26(a)に示す。無色透明のナノシート層が得られた。この結晶層を拡大したデジタル顕微鏡写真を図 2.26(b)に示す。また、写真右上の数値は、デジタル顕微鏡写真から算出した被覆率である。被覆率は 100%に近く、緻密なナノシート層が得られた。この表面をさらに拡大観察した SEM 像(図 2.26(c))からは、ナノチューブが多数観察された(ナノチューブを含む結晶層であるが、コーティング時の形態がナノシートであるため、本論文では便宜上ナノシート層と呼ぶ)。ナノシートは、層剥離に使用する TBA^+OH^- 水溶液中の TBA^+ がナノシート表面に付着することでその形状を保つ。加熱すると TBA^+ が分解し、ナノシートの電荷バランスが崩れてロールアップすると考えられる。しかし、ナノシート同士が重なるためロールアップできないナノシートもある。また、ペースト化した際、ナノチューブよりもナノシートのほうが分散性が高く、スピンコート時の均一性が高い。そのため、ナノチューブをコーティングした場合よりも緻密なナノ結晶層を形成できたと考えられる。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 剥離ナノシート層の断面 SEM 像および EDS マッピング像を示す。SEM 像(図 2.27(a)) より、膜厚は約 11.5

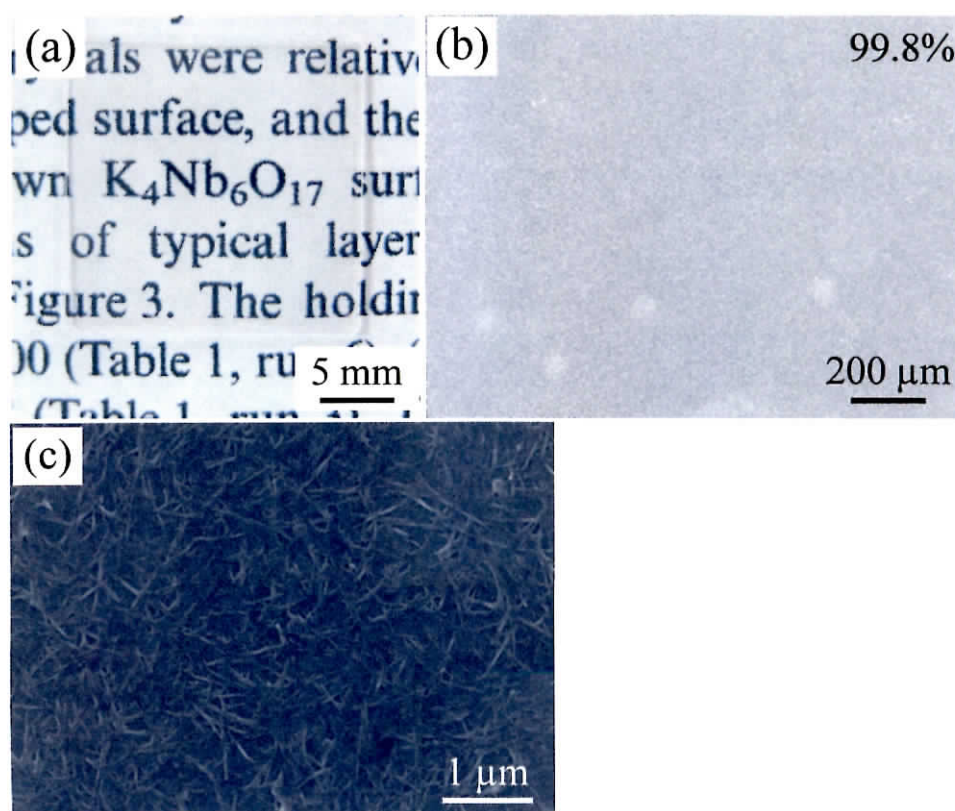


Fig. 2.26 (a) Digital photograph, (b) digital micrograph and (c) surface SEM image of the nanocrystal layer fabricated using $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -exfoliated nanosheets.

nm であることがわかる。ナノチューブ層(図 2.20)に比べ、膜厚を大幅に減少できた。2.3.1 で示したように、HCl 溶液にてロールアップしたナノチューブの直径が約 20 nm であること(図 2.10(a))を考慮すると、膜厚は 20 nm 以上であるべきであり、表面と断面の SEM 観察結果は矛盾する。しかし、ナノシート同士が重なってナノシートが完全にロールアップできないため、表面 SEM 像(図 2.26(c))ではロールアップが不完全なチューブ状ナノ結晶が観察されたと考えられる。また、EDS マッピング像(図 2.27(c)–(e))より、Nb 原子を含む層が確認され、SEM 像(図 2.27(a))で見られる白色の薄膜がナノシート層であると判断した。分解能の都合上、この部分の O 原子の存在有無や

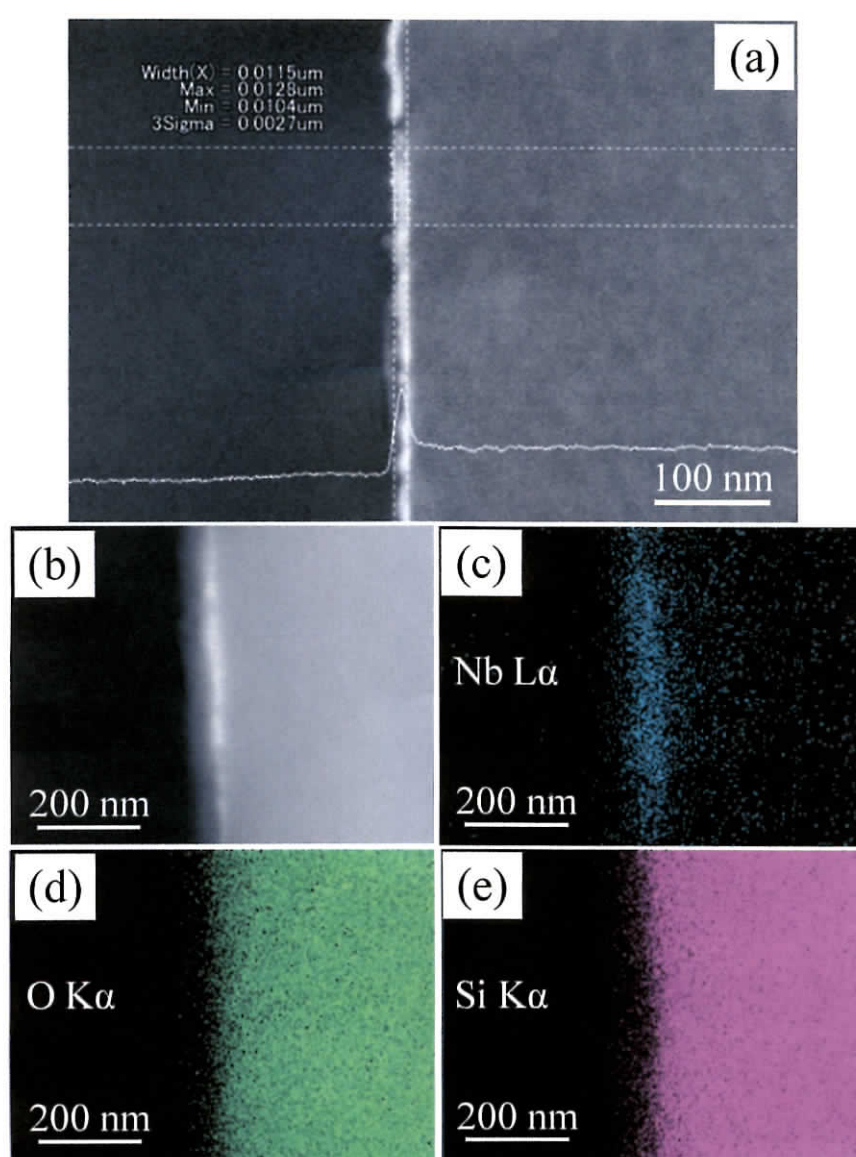


Fig. 2.27 Cross-sectional (a, b) SEM and (c–e) EDS mapping images of the nanocrystal layer on a silica glass.

ナノシート層－基板界面の様子は明らかではない。ナノシート層の XPS スペクトルを図 2.28 に示す。Nb および O 元素のほかに K 元素も検出された。検出された K 元素は、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の剥離されていない層間の K^+ であると考えられる。しかし、XPS スペクトルより、ナノシートを用いた結晶層の K:Nb は 2:20.9 (atomic%) であり、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の K:Nb が 2:3 であることを考慮すると、約 9 割の層を剥離できていると考えられる。また、ナノシート層作製時と同条件で加熱したナノシート (粉末) の XRD パターン (図 2.9(c)) は Nb_2O_5 と一致していることから、ナノシート層の化学組成はほぼ Nb_2O_5 であると考えられる。

$K_4Nb_6O_{17}$ 剥離ナノシート層の UV-vis 吸収スペクトルを図 2.29 に示す。その吸収端は約 350 nm であり、UV 光を吸収することを確認した。UV 光照射時間に対する FAS 薄膜表面の水滴接触角変化を図 2.30 に示す。ナノシート層を介して UV 光を照射すると、水滴接触角が減少した。40 s の UV 光照射で水滴接触角 $<5^\circ$ の超親水性となり (●), ナノチューブ層を用いた場合 (図 2.23) に比べ、速い光触媒分解を示した。また、各照射時間での水滴接触角のばらつきも小さい。これらは、ナノシート層の場合、ナノチューブ層に比べて膜厚が小さいことおよび被覆率が高く緻密であることに起因すると考えられる。また、基板への $K_4Nb_6O_{17}$ 剥離ナノシートペーストのスピコート回数を 10 回としてナノシート層を作製し、そのナノシート層を用いて FAS 薄膜を光触媒分解すると、スピコート 1 回の場合に比べて水滴接触角の減少速度が低下した (◆)。ペーストのコーティング回数を増加することでナノシート層の膜厚が厚くなり、UV 光透過率が低下したためあるいはナノシート層上部 (シリカガラス基板に近い部分) で発生した活性酸素種が FAS 薄膜表面まで拡散しにくくなったためと考えられる。次に、UV 光照射時間に対する FAS 薄膜表面の XPS スペ

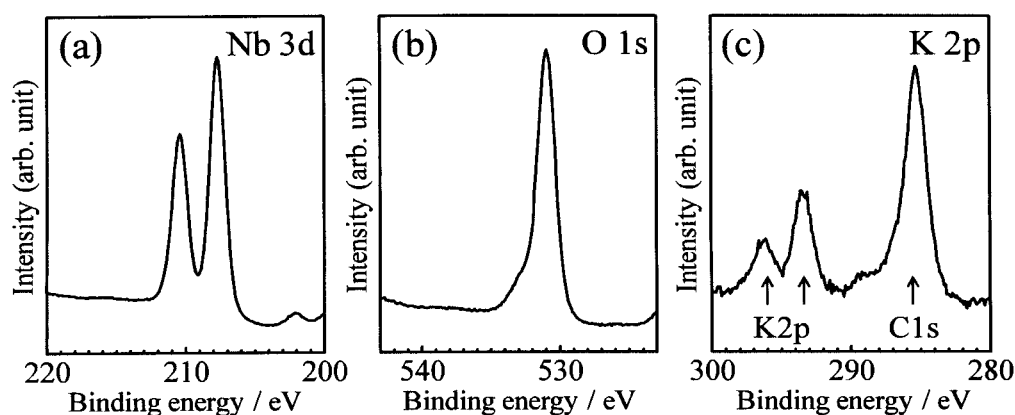


Fig. 2.28 (a) Nb 3d, (b) O 1s and (c) K 2p XPS spectra of the nanocrystal layer fabricated using $K_4Nb_6O_{17}$ -exfoliated nanosheets.

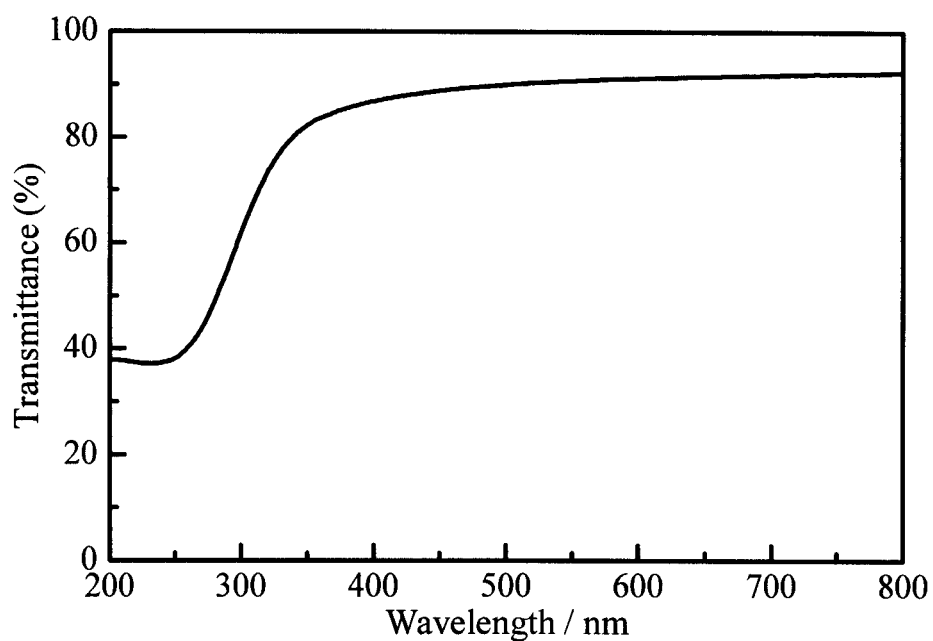


Fig. 2.29 UV-vis absorption spectrum of the nanocrystal layer on a silica glass fabricated using $K_4Nb_6O_{17}$ -exfoliated nanosheets.

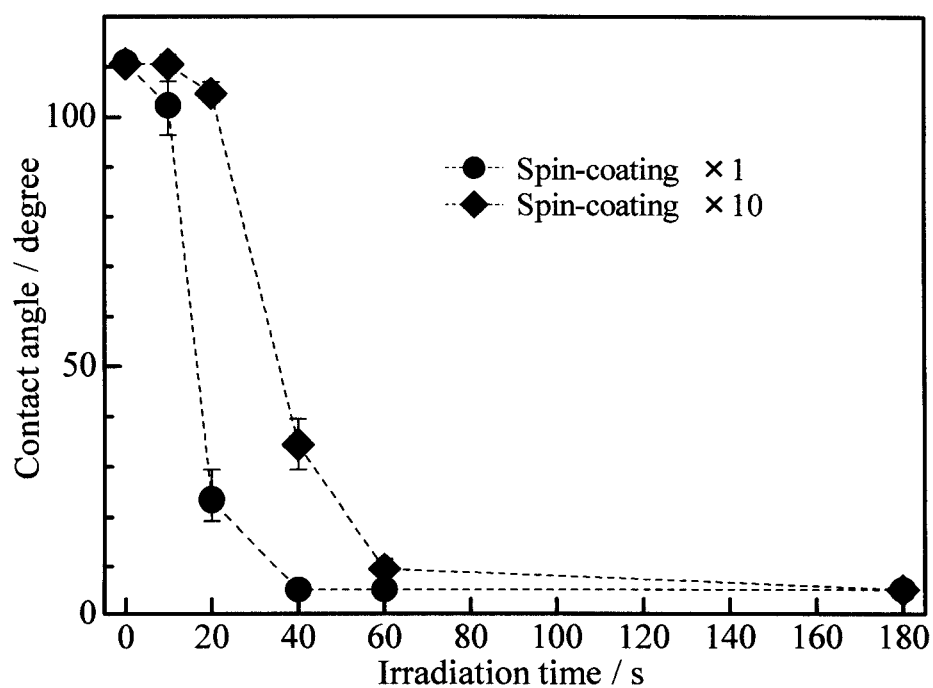


Fig. 2.30 Variation in the water contact angle on FAS thin films under UV light irradiation with nanocrystal layer fabricated using $K_4Nb_6O_{17}$ -exfoliated nanosheets. The number of spin-coating of the nanocrystal layer is (●) 1 and (◆) 10.

クトルを図 2.31 および表 2.2 に示す。UV 光照射時間の増加とともに、F 1s および C 1s の $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ (292.3 eV) および CF_3-CF_2- (294.7 eV) に帰属するピークの減少が見られた⁵⁸⁾。また、Si に対する F の割合が減少したため、FAS 薄膜が分解したといえる。さらに、FAS 薄膜表面の SPM 像を図 2.32 に示す。図の中央下の数値は、RMS を示す。分解前の FAS 薄膜では、FAS の凹凸構造が観察され、FAS の重合が観察された(図 2.32)。UV 光照射時間の増加とともに、FAS の凹凸構造が小さくなり、FAS が光触媒分解したことがわかる。

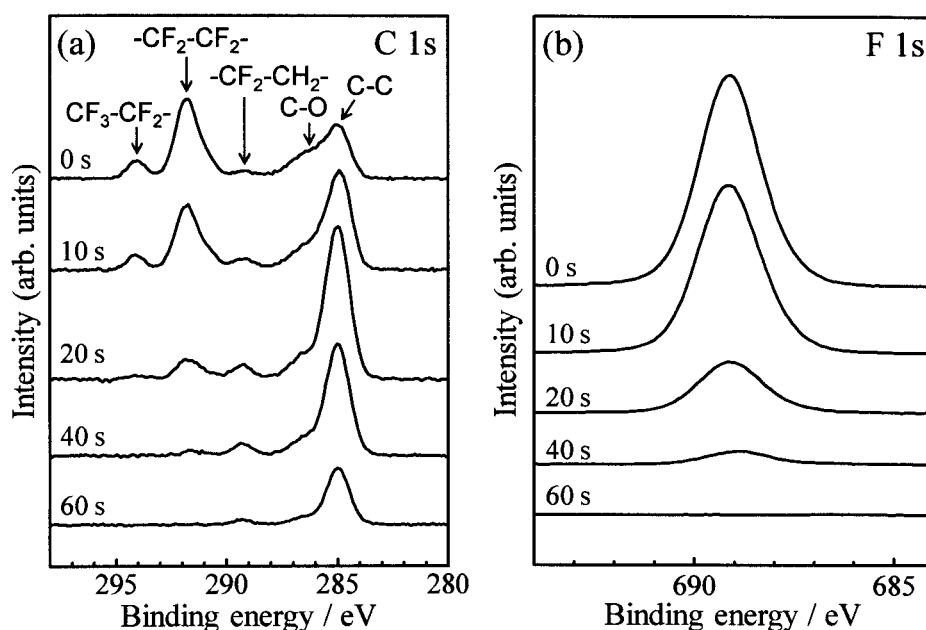


Fig. 2.31 (a) F 1s and (b) C 1s XPS spectra of the pristine and photocatalytically decomposed FAS thin films.

Table 2.2 Relative atomic concentrations from XPS analysis of the pristine and photocatalytically decomposed FAS thin films.

Irradiation time / s	F (atomic%)	Si (atomic%)	F/Si
0	46.19	15.78	2.93
10	37.08	17.83	2.08
20	15.12	23.92	0.63
40	3.43	27.23	0.13
60	0.49	29.86	0.02

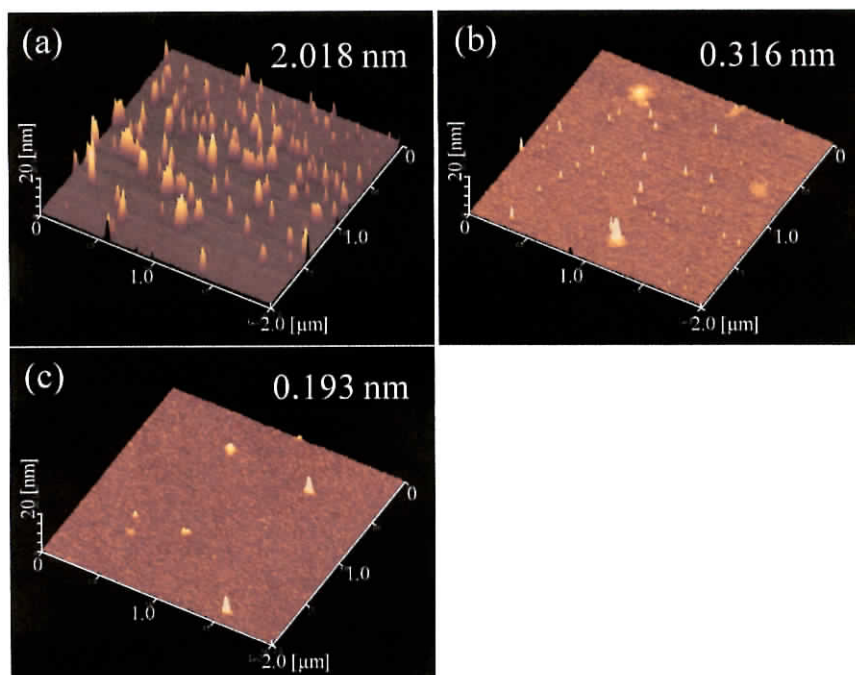


Fig. 2.32 SPM images and RMS values (upper right) of pristine and photocatalytically decomposed FAS thin films: (a) pristine, after UV irradiation for (b) 10 s and (c) 40 s.

KNb_3O_8 および KTiNbO_5 剥離ナノシート層についても同様に観察・分析・評価した。いずれのナノシートを用いた場合も、無色透明のナノシート層が得られた(図 2.33(a),(c))。表面 SEM 像(図 2.33(b),(d))では、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 剥離ナノシートを用いたナノシート層で見られたようなナノチューブは観察されず、白色の曲線あるいは直線が多数観察された。これらはナノシートのエッジ部分であると考えられる。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の層間が 2 種類であるのに対し、 KNb_3O_8 および KTiNbO_5 の層間は 1 種類である。そのため、 KNb_3O_8 および KTiNbO_5 剥離ナノシートは加熱してもロールアップせず、ナノシートから成る結晶層が得られた。

KNb_3O_8 および KTiNbO_5 剥離ナノシート層の UV-vis 吸収スペクトルを図 2.34 に示す。吸収端はそれぞれ約 350 nm(図 2.34(a)) および 360 nm(図 2.34(b)) であった。 KNb_3O_8 および KTiNbO_5 剥離ナノシート層を介して UV 光照射時間したときの FAS 薄膜表面の水滴接触角の変化を図 2.35 に示す。 KNb_3O_8 剥離ナノシート層の場合、UV 光照射時間 20 s で(図 2.35(a))、 KTiNbO_5 剥離ナノシート層の場合 40 s で(図 2.35(b))、水滴接触角 $<5^\circ$ の超親水性に変化した。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 剥離ナノシート層の場合と同様、水滴接触角のばらつきが小さく、FAS 薄膜の均一な光触媒分解が生じたと考察される。

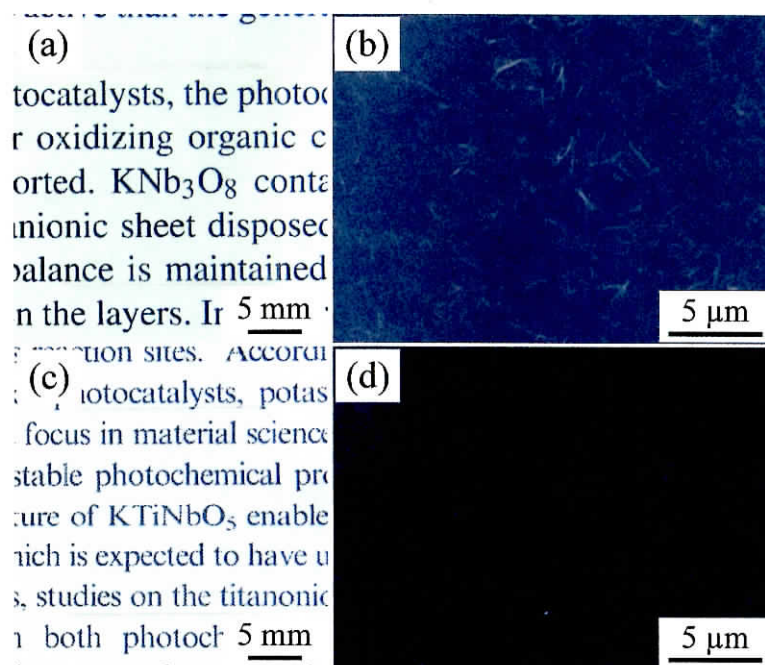


Fig. 2.33 Digital photographs and surface SEM images of the nanocrystal layer fabricated using (a, b) KNb_3O_8 -exfoliated nanosheets and (c, d) KTiNbO_5 -exfoliated nanosheets.

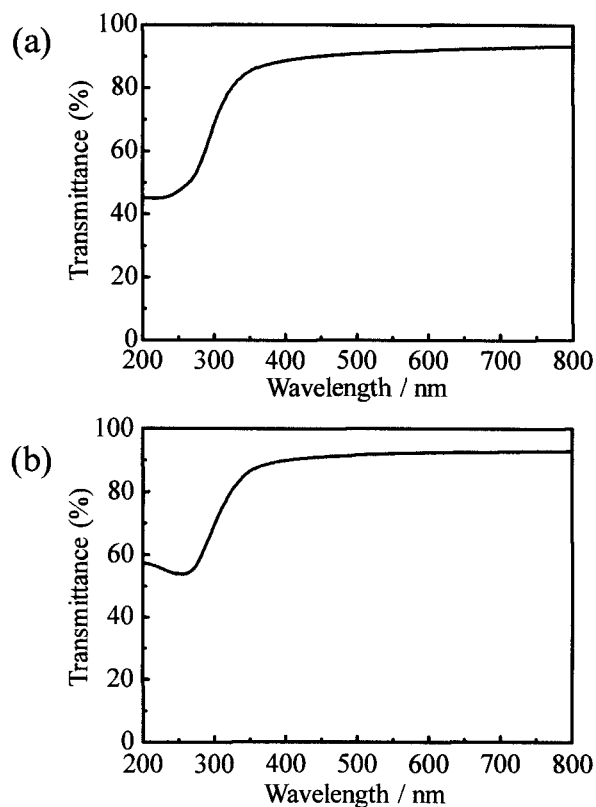


Fig. 2.34 UV-vis absorption spectra of the nanocrystal layer on a silica glass fabricated using (a) KNb_3O_8 -exfoliated nanosheets and (b) KTiNbO_5 -exfoliated nanosheets.

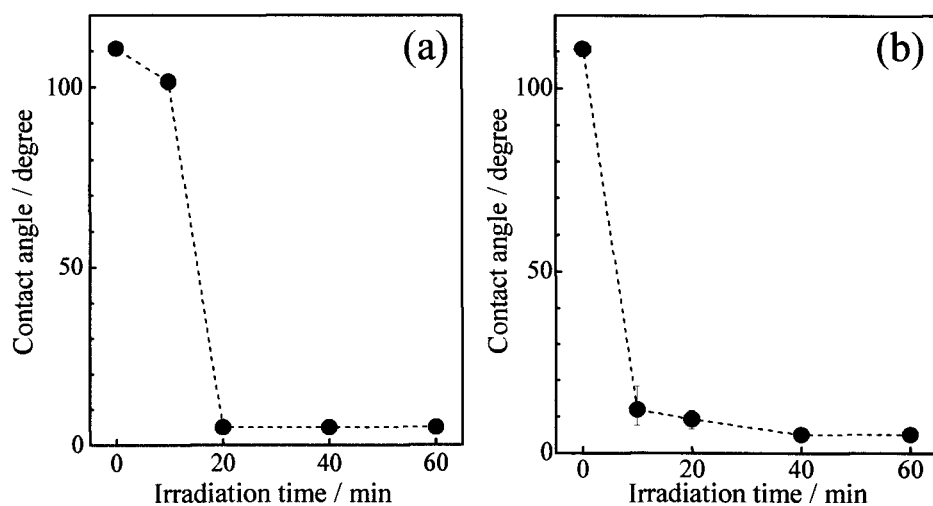


Fig. 2.35 Variation in the water contact angle on FAS thin films under UV light irradiation with the nanocrystal layer fabricated using (a) KNb_3O_8 -exfoliated nanosheets and (b) KTiNbO_5 -exfoliated nanosheets.

2. 3. 2. 3 2次元パターンナノ結晶層の作製

200 μm /100 μm のライン&スペースのフォトマスクを用いて作製した結晶層の SEM 像を図 2.36 に示す。SEM 像より、ライン状の結晶パターンの形成を確認した。白色領域がナノ結晶で被覆された部分であるが、そのライン幅はフォトマスクのスペース幅の 100 μm よりも広がった。これは、VUV 光照射によるはっ水/親水テンプレートの作製時に、生成した活性酸素種がマスクされた部分にも拡散し、スペース幅以上の FAS 薄膜が分解されたためと考えられる。その結果、スペース幅以上の領域が親水化し、ナノシートペーストが付着したと考えられる。ナノ結晶で被覆された部分を拡大して観察すると、図 2.26(c)と同様のナノシートとナノチューブが混在した緻密な結晶層が観察された。

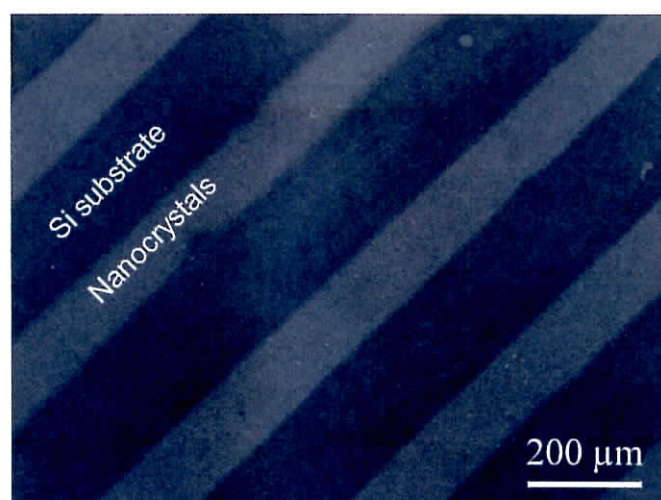


Fig. 2.36 SEM image of the patterned nanocrystal layer fabricated using $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -exfoliated nanosheets.

2. 3. 2. 4 3次元パターンナノ結晶層の作製

まず、ナノシート 0.1 g (+ PEG 水溶液 + エタノール) のペーストを用いて作製した結晶層について示す。図 2.37 に、PS 微粒子テンプレートおよび 3 次元パターンナノ結晶層の光学写真を示す。PS 微粒子テンプレートは半透明であった (図 2.37(a))。ナノシートペーストをコーティングして 100°C で乾燥すると、微粒子間に結晶ペーストが充填されるため、透明度がわずかに向上した (図 2.37(b))。電気炉内にて 500°C で加熱すると、微粒子は除去され、無色透明に変化した (図 2.37(c))。各基板の表面 SEM 像を図 2.38 に示す。PS 微粒子テンプレートでは、微粒子が最密充填していることを確認した (図 2.38(a))。また、微粒子表面は滑らかであった (図 2.38(b))。100°C 乾燥後では、PS 微粒子が結晶ペーストで覆われ、微粒子間にも結晶ペーストが充填している様子が観察された (図 2.38(c))。拡大像ではナノチューブが観察された (図 2.38(d))。これは、100°C での加熱により、ナノシートの電荷のバランスが崩れてロールアップしたためと考えられる。また、100°C では、PS 微粒子はその形状を保って残存していることを確認した。500°C 加熱後では、PS 微粒子が除去され、その部分が空孔になったハニカム状の結晶層が観察された (図 2.38(e))。拡大像から、ハニカム状の結晶層が主にナノチューブから構成されていることを確認した (図 2.38(f))。

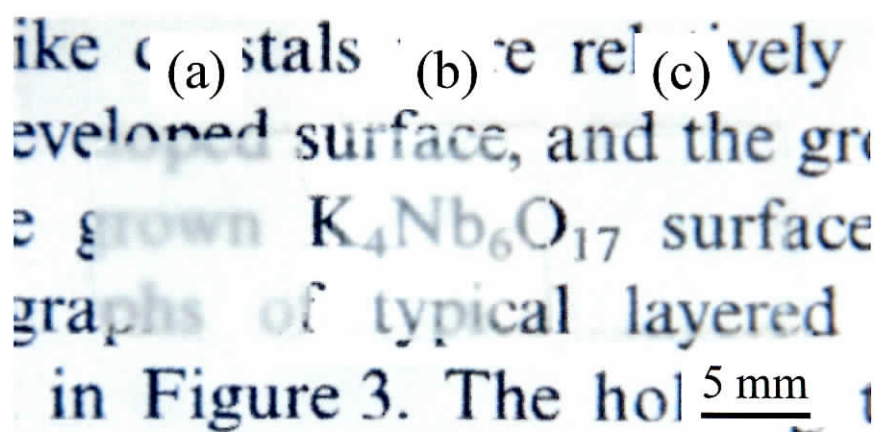


Fig. 2.37 Digital photographs of (a) a PS microsphere template on silica glass, (b) crystal layer on a PS microspheretemplate after drying at 100 °C and (c) a 3D nanotube layer after heating at 500 °C.

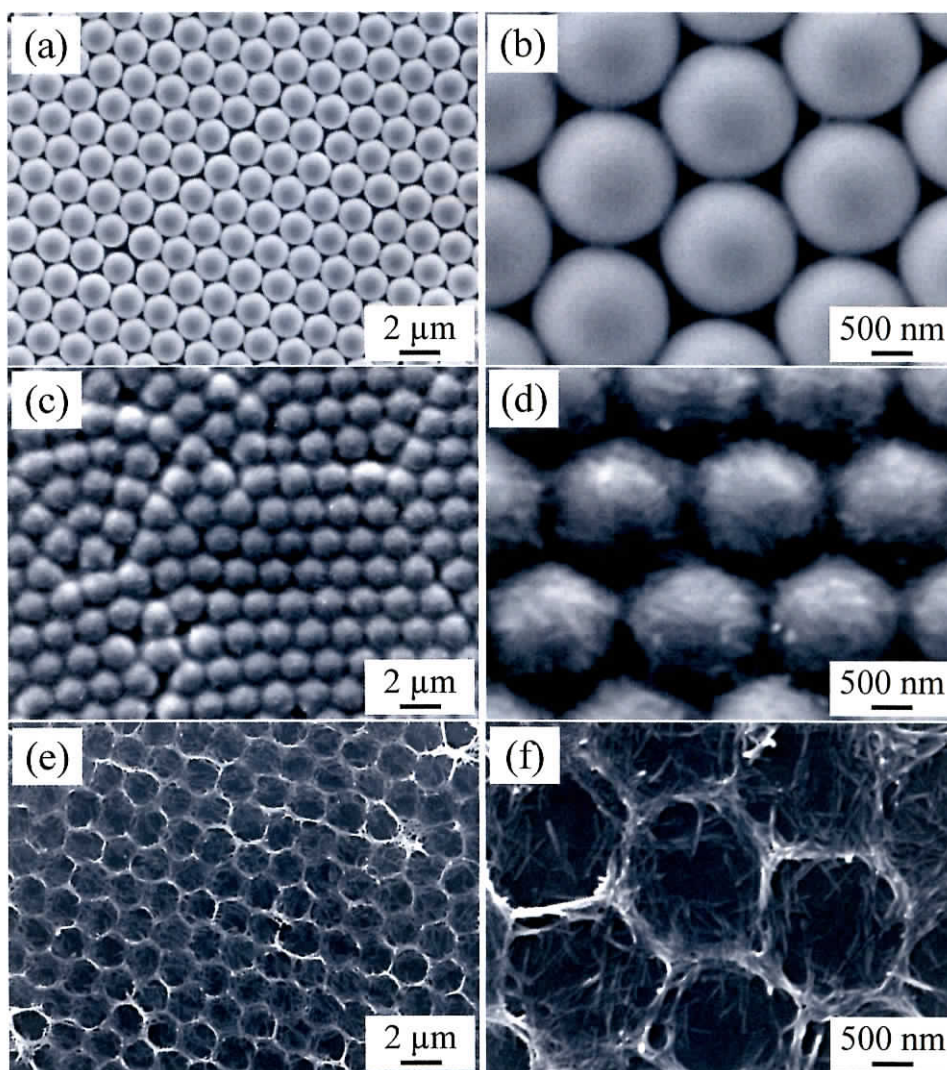


Fig. 2.38 SEM images of (a) a PS microsphere template on a silica glass, (b) crystal layer on a PS microspheretemplate after drying at 100 °C and (c) a 3D nanotube layer after heating at 500 °C.

次に、ペースト中のナノシート濃度を増加した。ナノシート 0.2 g のペーストのとき、ハニカム構造の壁の厚さが厚くなり、緻密になる様子が観察された(図 2.39(a),(b))。また、ナノシート 1.0 g のペーストでは、PS 微粒子があった部分にもナノシートがロールアップしたナノチューブが存在し、わずかに PS 微粒子の窪みが存在する程度であった(図 2.39(c),(d))。

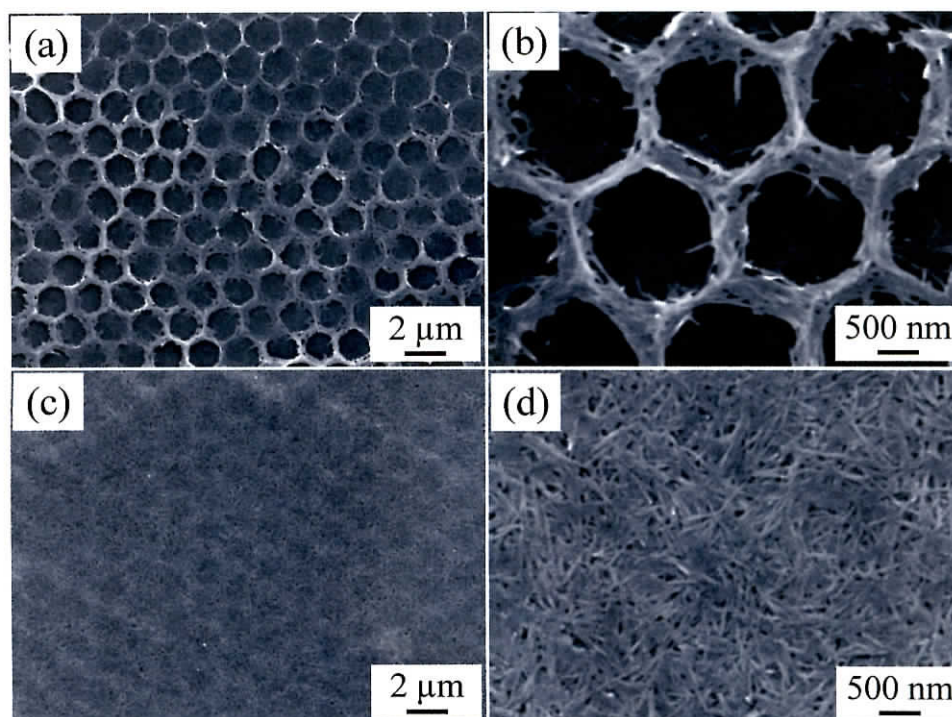


Fig. 2.39 SEM images of a 3D crystal layer fabricated using paste containing (a, b) 0.2 g and (c, d) 1.0 g of nanosheets.

100°C で保持せず、より短時間で 500°C まで加熱した場合、規則的な 3 次元構造は形成されなかった。ナノシートのチューブ化、3 次元構造の形成および PS 微粒子の分解および蒸発が同時に起こったためにハニカム形状が崩れたと考えられる。また、PEG 水溶液の PEG 濃度が高い場合でも、3 次元構造が形成しなかった。ナノシートペーストの粘度が高い場合、PS 微粒子が除去されにくいためと考えられる。

以上のことを踏まえ、3 次元パターンナノ結晶層形成メカニズムを図 2.40 のように考察した。まず、結晶ペーストを PS 微粒子テンプレートに塗布すると、PS 微粒子間に結晶ペーストが充填される。100°C で一端保持することで、水やエタノールなどの溶媒が蒸発し、ナノシートがロールアップしてナノチューブに変化する。ナノチューブになることで PS 微粒子が分解および蒸発するための隙間ができる。100°C から 500°C まで 100°C・h⁻¹ で加熱することで、徐々にナノチューブの隙間から PS が除去され、3 次元構造が崩れない。最後に 500°C で 90 min 加熱することで完全に PS 微粒子が除去され、基板上には 3 次元結晶層が形成する。

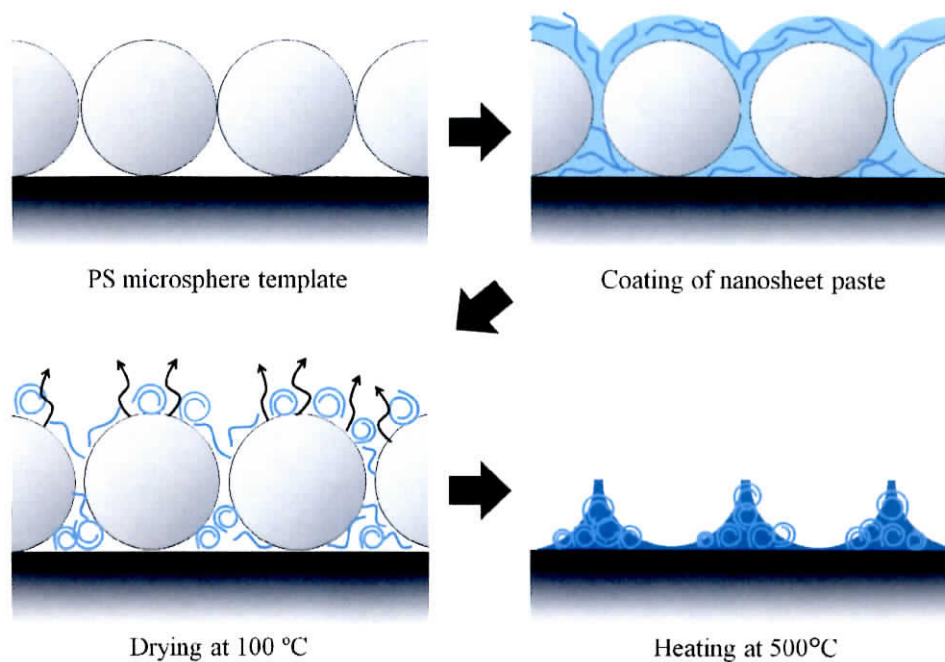


Fig. 2.40 Schematic illustration of the formation mechanism of a 3D crystal layer: (a) PS microspheretemplate, (b) crystal paste coating on a PS microsphere template, (c) heating at 100 °C and (d) heating at 500 °C.

3次元パターンナノ結晶層をXRD測定したところ、回折線は観測されなかった。これは、結晶層の膜厚が薄く、基板表面の結晶量が少ないためと考えられる。PS微粒子テンプレートは加熱により分解するため、結晶相には影響しないと考えられる。PS微粒子テンプレートの有無の違いはあるが、前述のナノシート(粉末)のXRDパターン(図2.9(c))より、その結晶相を Nb_2O_5 と判断した。

3次元パターンナノ結晶層にFAS薄膜を被覆し、UV光を照射したときの水滴接触角変化を図2.41(a)に示す。作製したナノ結晶層にFAS薄膜を被覆する(図2.41(b))と、水滴接触角約 148° 以上の高いはっ水性を示した。これは、ナノ結晶層がもつ微細凹凸構造およびFAS薄膜による表面エネルギーの減少の2つの効果である。UV光を照射すると、3次元パターンナノ結晶層の光触媒効果によってFAS薄膜が分解し(図2.41(c))、その表面の水滴接触角が減少した。

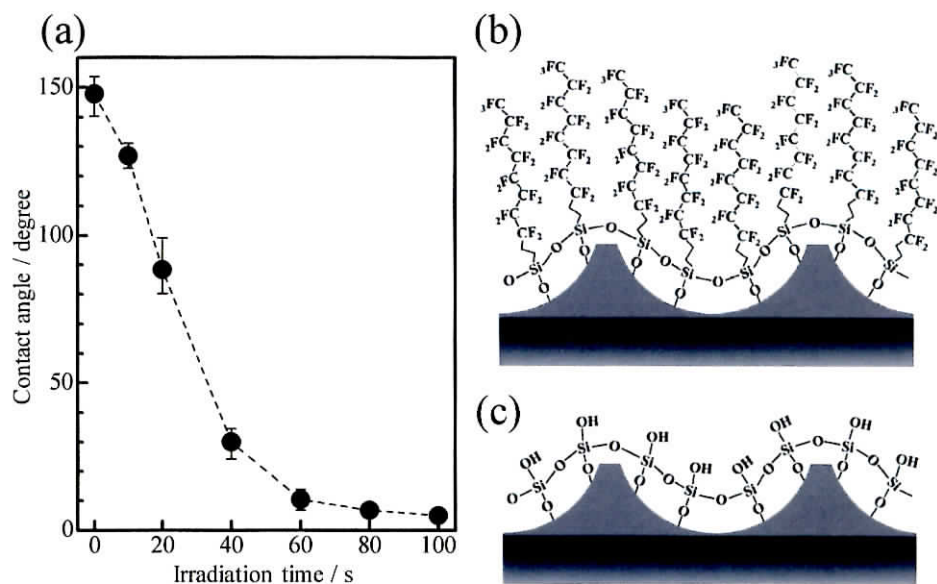


Fig. 2.41 (a) Variation in the water contact angle of a 3D crystal layer coated with an FAS thin film as a function of UV light irradiation time. Cross-sectional illustration of a 3D crystal layer (b) before UV light irradiation and (c) after UV light irradiation for 100 s.

2. 3. 3 NbO_x ナノ結晶-CSCNT 複合体の作製

VUV 光処理前後の CSCNT の XPS スペクトルを図 2.42(a)に示す。284.6 eV 付近に-C-C-結合に帰属する強いピークを確認した。VUV 光処理後では、-COOH (289.6 eV), -C=O (287.2 eV), -C-O 結合 (285.9 eV) に帰属するピークの強度が増加した^{60),61)}。CSCNT は、切頭円錐形炭素網層積層構造をもち、チューブの表面や内面には炭素六員環エッジ面が露出している^{62),63)}。この炭素六員環エッジ面が改質されやすく、VUV 光処理により比較的簡単に親水基が導入されたと考えられる。VUV 光処理した CSCNT は、簡単な超音波処理によって、エタノールに分散した(図 2.42(b))。

この CSCNT 分散液にナノシート分散液および HCl 溶液を混合して得られた複合体の TEM 像を図 2.43 に示す。CSCNT (B-0) では、直径 60~80 nm のナノチューブが観察された(図 2.43(a))。拡大像(図 2.43(b))から、CSCNT の滑らかな表面が観察され、CSCNT 表面に付着物がないことを確認した。一方、CSCNT 分散液にナノシート分散液および HCl 溶液を添加した場合、CSCNT 表面に付着物が観察された(図 2.43(c)~(f))。ナノシート分散液の濃度が低い場合(D-1)、CSCNT 表面に直径約 20 nm、長さ数百 nm のナノチューブが付着したことを確認した(図 2.43(d))。HCl 添加によりナノシート表面の電荷のバランスが崩れ、NbO_x ナノチューブに変化したと考えられる。また、

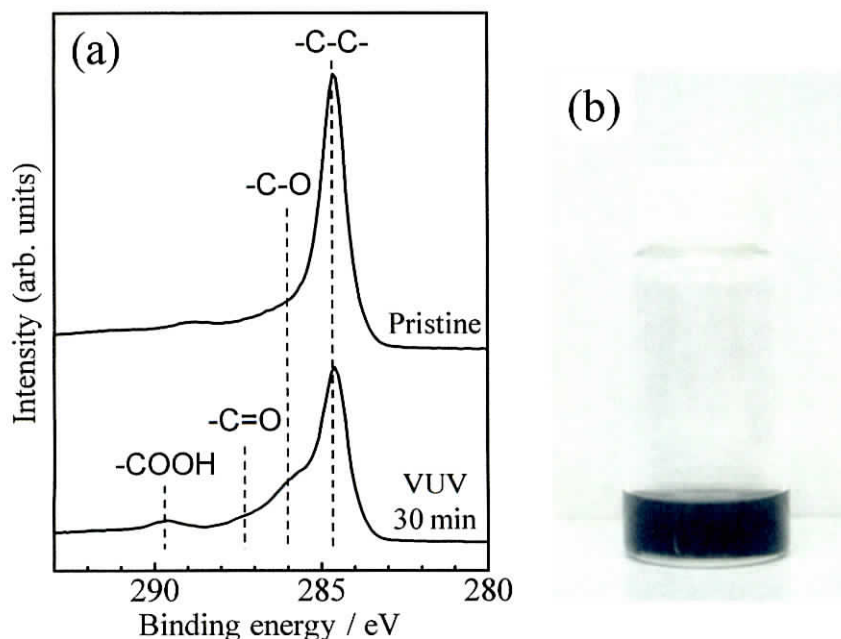


Fig. 2.42 XPS C 1s spectra of the pristine CSCNTs and the VUV-CSCNTs. (b) Digital photograph of the VUV-CSCNTs dispersed in ethanol.

ナノチューブが付着していないと思われる部分でも、複合化していない CSCNT 表面に比べて凹凸があるように見える。したがって、ナノシートがナノチューブに変化せず、CSCNT 表面に付着している可能性が示唆される。ナノシート濃度が高い場合 (D-2), より多数のナノチューブが CSCNT 表面に付着した様子が観察された (図 2.43(e),(f))。ナノシート濃度を高くしたことで、CSCNT と接触する NbO_x ナノ結晶 (ナノシートあるいはナノチューブ) が増加し、付着量が増加したと考えられる。

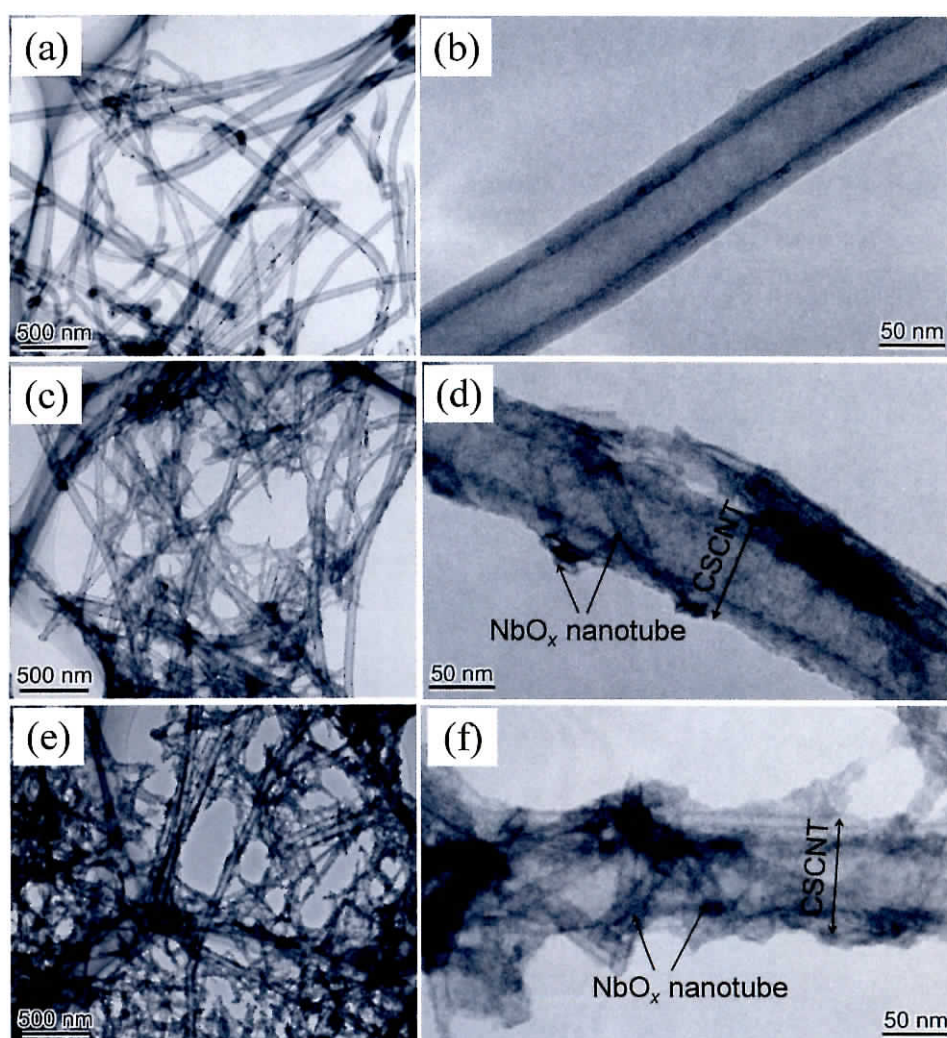


Fig. 2.43 TEM images of the (a, b) VUV-CSCNTs and NbO_x nanotube/CSCNT nanocomposites prepared from a suspension with (c, d) low nanosheet content and (e, f) high nanosheet content.

図 2.44 に NbO_x ナノ結晶-CSCNT 複合体形成過程の光学写真を示す。CNT 分散液(B-0, 図 2.44(a))にナノシート分散液(A-1)を加えても変化は見られなかった(C-1, 図 2.44(b))。この混合液に HCl 溶液を加えるとナノシートがロールアップし始め、混合分散液が若干白色に濁った(D-1, 図 2.44(c))。HCl 添加 3 h 後、白色と黒色の混合物が沈殿していた(図 2.44(d))。HCl 添加 24 h 後では、液中の CSCNT とナノシートがほぼすべて沈殿した様子が観察された(図 2.44(e))。CSCNT の沈殿が、添加したナノシートとの複合化により生じることを確認するため、CSCNT 分散液、CSCNT 分散液 + 0.5 M TBA^+OH^- 水溶液および CSCNT 分散液 + 1 M HCl 溶液の 3 種類の分散液を 3 h 静置した(図 2.45)。いずれの場合も、液中の CSCNT の沈殿は観察されるが、ナノシートを含む場合(図 2.44(d))と比較すると、その量は明らかに少ない。したがって、CSCNT は主にナノシートを加えて NbO_x ナノ結晶と複合体を形成することで沈殿したと考えられる。

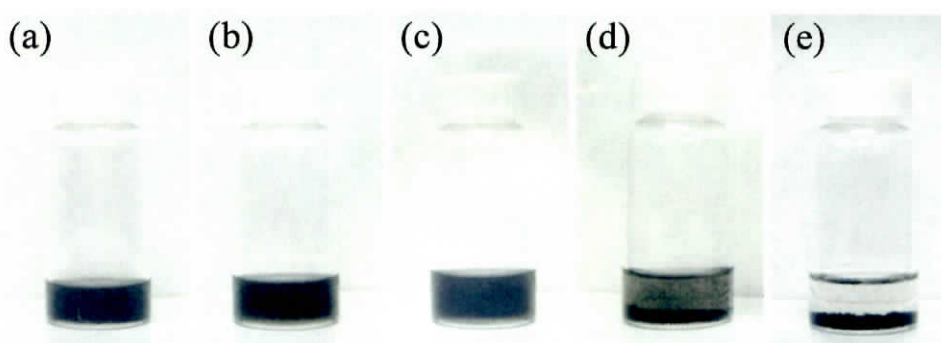


Fig. 2.44 Digital photographs of the CSCNT dispersion states under various nanocomposite fabrication processes: (a) solo VUV-CSCNTs (B-0); (b) VUV-CSCNTs and NbO_x nanosheets (C-1); (c) VUV-CSCNTs, NbO_x nanosheets and HCl (D-1, 0 h holding); (d) VUV-CSCNTs, NbO_x nanosheets and HCl (D-1, 3 h holding); (e) VUV-CSCNTs, NbO_x nanosheets and HCl (D-1, 24 h holding).

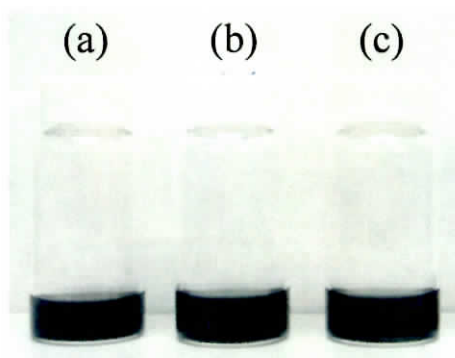


Fig. 2.45 Digital photographs of (a) solo VUV-CSCNTs after holding for 3 h; (b) VUV-CSCNTs and TBA^+OH^- aq after holding for 3 h; (c) VUV-CSCNTs and HCl after holding for 3 h.

複合体の形成メカニズムを以下のように考察した。CSCNT は、MWNT および SWNT などの他の種類の CNT と同様に、VUV 光の照射によりその表面に-COOH などの酸素を含む官能基が導入された(図 2.42(a))。そのため、酸性溶液中では表面が負に帯電すると考えられる。Dong らは、TiO₂ と MWNT の複合体作製において、酸性溶液中では MWNT 表面が負に、TiO₂ は正に帯電することをゼータ電位測定により確認している⁶⁴⁾。一方、K₄Nb₆O₁₇ 結晶を層剥離した NbO_x ナノシートには TBA⁺ が付着している。この正電荷によってナノシート(あるいはナノチューブ)が負に帯電した CSCNT 表面に引きつけられた可能性が考えられる。

2. 4 まとめ

KCl フラックスから自形の発達した層状 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, KNb_3O_8 および KTiNbO_5 結晶を育成し、各層状結晶を層剥離することで高品質なナノシートが得られた。また、得られたナノシートやナノチューブを基板、テンプレート基板あるいは CNT にコーティングし、ナノ結晶から成る無色透明の光触媒層、規則配列をもつ結晶層およびナノ結晶-CNT 複合体の作製に成功した。

KCl フラックス冷却法にて、板状の $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶、板状あるいは柱状の KNb_3O_8 結晶および板状の KTiNbO_5 結晶を育成できた。これらの層状結晶の酸性溶液を用いたプロトン交換では、結晶のサイズや形態は変化せず、その化学組成が変化した。プロトン交換に続いて、 TBA^+OH^- 溶液を用いて層状結晶の層間に TBA^+ をインターカレートすることで層剥離し、きわめて薄いナノシートが得られた。さらに、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶を層剥離したナノシートに酸性溶液を添加することで、ナノシートをロールアップし、ナノチューブを得た。層剥離前のフラックス育成結晶が高品質であるため、高品質なナノシートやナノチューブが得られた。

シリカガラス基板表面にナノチューブペーストをスピンコート法あるいはバーコート法にて塗布して加熱することでナノチューブ層を作製した。 $0.5\sim 2.7\ \mu\text{m}$ の結晶層が形成し、スピンコートの場合、基板内での膜厚は不均一であった。ナノチューブ層の光触媒特性評価では、水滴接触角約 110° のはっ水性を示す FAS 薄膜を基準物質として使用した。いずれのナノチューブ層を用いた場合も 5 min の UV 光照射で水滴接触角が 5° 以下の超親水性に変化した。ナノチューブ層を介さずに UV 光照射しても水滴接触角は減少しないことから、水滴接触角の減少はナノチューブ層の光触媒効果によると考えられる。また、FAS 薄膜表面の XPS 分析より、フルオロ基に帰属するピークの減少が認められ、FAS が光触媒効果により分解したと考えられる。

一方、シリカガラス基板表面にナノシートペーストをスピンコート法にて塗布して加熱すると、無色透明なナノシート層を作製できた。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 剥離ナノシートを用いた場合、ナノチューブが混在した。膜厚は約 11.5 nm であり、ナノチューブペーストを用いた場合に比べ、膜厚の減少および均一性の向上に成功した。UV 光照射下での FAS 薄膜の光触媒分解では、約 20~40 s で水滴接触角 5° 以下の超親水性に変化し、ナノチューブ層を用いた場合よりも高速で FAS 薄膜を分解できた。また、各照射時間における水滴接触角のばらつきが小さかった。これは、ナノシート層がナノチューブ層に比べて膜厚の均一性が高いことに起因すると考えられる。ナノシートペーストのスピンコート回数の増加によって膜厚を増加すると、FAS 分解速度は低下したことから、膜厚を減少する優位性を確認できた。

はっ水/親水テンプレートおよび PS 微粒子テンプレート表面に $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 剥離ナノシートペース

トを塗布・加熱すると、2次元および3次元に規則的に配列したナノ結晶層を作製できた。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 剥離ナノシートを用いることで、ナノシートがロールアップし、結晶層中にナノチューブが観察された。特に、PS テンプレートをを用いた3次元パターンナノ結晶層の場合、ほとんどのナノシートがロールアップし、 Nb_2O_5 ナノチューブから成るハニカム構造というユニークな結晶層を作製できた。ナノシートペーストの濃度を増加すると、ハニカム構造の壁の厚さが厚くなり、さらに増加すると、わずかにPS微粒子の窪みが残る程度の結晶層が形成した。

さらに、ナノシートとCSCNTを混合し、少量の酸性溶液を添加するだけの簡単な手法で、 NbO_x ナノ結晶-CSCNT複合体を作製できた。直径60~80 nmのCSCNT表面に、直径約20 nm、長さ数百 nmのナノチューブが付着していることを確認した。ナノチューブの生成は酸性溶液の添加によって $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 剥離ナノシートがロールアップすることによる。また、ロールアップしていないナノシートもCSCNTの周囲に付着していると推測される。ナノシート分散液のナノシート濃度を増加すると、CSCNT表面に付着するナノ結晶(ナノチューブやナノシート)の量も増加した。

本研究では、層状結晶を層剥離することでナノ結晶を作製し、さまざまな結晶層形成に応用した。光触媒層の薄膜化、マイクロオーダーでの結晶層の構造制御およびナノカーボンとの複合化のいずれも、結晶をナノサイズ化できたことによって達成できた。また、フラックス育成結晶からナノシートを作製することで、高品質なナノ結晶から構成される結晶層を作製できた。ナノシートは1枚の厚さが約1 nmであるため、数 nm 単位での膜厚制御や微細構造形成を可能にする材料といえる。デバイスの小型化が進む現代では、本研究で示したようなナノシートやナノチューブといったナノ材料、その材料を容易に作る技術や規則正しく並べる技術がますます重要になると考えられる。

参考文献

- 1) 平塚豊, 精密工学会誌, **70**, 898 (2004).
- 2) 遠藤真一, ウシオ電機株式会社 光技術情報誌「ライトエッジ」, **No.31**, 11 (2008).
- 3) 角田光雄, 精密工学会誌, **70**, 879 (2004).
- 4) ウシオ電機株式会社 光技術情報誌「ライトエッジ」, **No.25**, 12 (2002).
- 5) 杉村博之, 表面技術, **63**, 751 (2012).
- 6) 野坂芳雄, “実力養成化学スクール”, 日本化学会 編, 丸善 (2005), pp.43–54.
- 7) M. Osada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2503 (2009).
- 8) M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **24**, 210 (2012).
- 9) 中戸晃之, “無機ナノシートの科学と応用”, 黒田和幸, 佐々木高義 監修, シーエムシー出版 (2005), pp.56–58.
- 10) 佐々木高義, “無機ナノシートの科学と応用”, 黒田和幸, 佐々木高義 監修, シーエムシー出版 (2005), pp.137–139.
- 11) N. Miyamoto, K. Kuroda, M. Ogawa, *J. Mater. Chem.*, **14**, 165 (2004).
- 12) W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami, Y. Takasu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3814 (2002).
- 13) M. Harada, T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**, 273 (2002).
- 14) M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 295 (2006).
- 15) G. B. Saupe, C. C. Waraksa, H.-N. Kim, Y. J. Han, D. M. Kaschak, D. M. Skinner, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **12**, 1556 (2000).
- 16) N. Miyamoto, H. Yamamoto, R. Kaito, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, 2378 (2002).
- 17) N. Miyamoto, T. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6152 (2004).
- 18) G. H. Du, L.-M. Peng, Q. Chen, S. Zhang, W. Z. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1638 (2003).
- 19) T. Nakato, N. Miyamoto, A. Harada, *Chem. Commun.*, 78 (2004).
- 20) F. F. Xu, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9638 (2003).
- 21) M. M. J. Treacy, S. B. Rice, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.*, **2**, 279 (1990).
- 22) E. C. Carroll, O. C. Compton, D. Madsen, F. E. Osterloh, D. S. Larsen, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2394 (2008).
- 23) Y.-S. Han, I. Park, J.-H. Choy, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1277 (2001).
- 24) Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, *Solid State Ion.*, **151**, 177 (2002).
- 25) R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **12**, 2513 (2000).

- 26) A. Takagaki, T. Yoshida, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11549 (2004).
- 27) M. Frag, C. H. Kim, G. B. Saupe, H.-N. Kim, C. C. Wawaksa, T. Miwa, A. Fujishima, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **11**, 1526 (1999).
- 28) Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3568 (2003).
- 29) Z.-H. Liu, K. Ooi, H. Kanoh, W.-P. Tang, T. Tomida, *Langmuir*, **16**, 4154 (2000).
- 30) Q. Gao, O. Giraldo, W. Tong, S. L. Suib, *Chem. Mater.*, **13**, 778 (2001).
- 31) T. C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, K. Kurashima, K. Kosuda, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1312 (2008).
- 32) R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **12**, 3427 (2000).
- 33) R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Commun.*, 706 (2002).
- 34) K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, R. Ma, K. Takada, I. Nakai, T. Sasaki, *ACS Nano*, **2**, 1689 (2008).
- 35) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).
- 36) K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto, Y. Takasu, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2997 (2009).
- 37) P. H. Nadeau, M. J. Wilson, W. J. McHardy, J. M. Tait, *Science*, **225**, 923 (1984).
- 38) D. W. Murphy, G. W. Hull Jr., *J. Chem. Phys.*, **62**, 973 (1975).
- 39) P. Joensen, R. F. Frindt, S. R. Morrison, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 457 (1986).
- 40) L. Wang, T. Sasaki, Y. Ebina, K. Kurashima, M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **14**, 4827 (2002).
- 41) H.-Y. Lin, T.-H. Lee, C.-Y. Sie, *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**, 4055 (2008).
- 42) Y. Hosogi, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17678 (2008).
- 43) U. Unal, Y. Matsumoto, N. Tamoto, M. Koinuma, M. Machida, K. Izawa, *J. Solid State Chem.*, **179**, 33 (2006).
- 44) G. Zhang, J. Gong, X. Zou, F. He, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, B. Hu, *Chem. Eng. J.*, **123**, 59 (2006).
- 45) H. Takahashi, M. Kakihana, Y. Yamashita, K. Yoshida, S. Ikeda, M. Hara, K. Domen, *J. Alloy. Compd.*, **285**, 77 (1999).
- 46) ICDD PDF 76-0977.
- 47) M. Gasperin, M. T. Le Bihan, *J. Solid State Chem.*, **33**, 83 (1980).
- 48) M. Gasperin, M. T. Le Bihan, *J. Solid State Chem.*, **43**, 346 (1982).

- 49) 中戸晃之, “無機ナノシートの科学と応用”, 黒田和幸, 佐々木高義 監修, シーエムシー出版 (2005), p.61.
- 50) ICDD PDF 75-2182.
- 51) P. M. Gasperin, *Acta Cryst.*, **B38**, 2024 (1982).
- 52) ICDD PDF 72-1076.
- 53) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **17**, 623 (1964).
- 54) 和光純薬工業 MSDS No. JW160354.
- 55) ICDD PDF 30-0873.
- 56) ICDD PDF 44-0672.
- 57) ICDD PDF 54-1157.
- 58) A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai, *Langmuir*, **15**, 7600 (1999).
- 59) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai, *Langmuir*, **16**, 885 (2000).
- 60) S. H. Lee, Y. C. Jung, Y. A. Kim, H. Muramatsu, K. Teshima, S. Oishi, M. Endo, *Nanotechnology*, **20**, 105708 (2009).
- 61) I. Y. Jang, S. H. Lee, K. C. Park, W. Wongwiriyan, C. Kim, K. Teshima, S. Oishi, Y. J. Kim, M. Endo, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1472 (2009).
- 62) H. Terrones, T. Hayashi, M. Munoz-Navia, M. Terrones, Y. A. Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Davila, R. Escudero, M. S. Dresselhaus, M. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 241 (2001).
- 63) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1267 (2002).
- 64) H. Dong, K. Lu, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **6**, 216 (2009).

第 3 章

NaTaO₃ 結晶層のビルドアップ形成

第3章 NaTaO₃結晶層のビルドアップ形成

3. 1 まえがき

1972年に本多-藤嶋効果が発見されて以来、光触媒を利用した水の分解による水素製造技術が盛んに研究されている¹⁾。水素は、アンモニアやメタノールなどの原料、半導体用シリコンの製造、スペースシャトルの燃料あるいは燃料電池の燃料など、化学工業や次世代クリーンエネルギーに欠かせない物質である。この中でも燃料電池は、水素と酸素を燃料として電力を取り出す電池であり、反応して水しか排出しないクリーン電池として、モバイル機器充電用の小型なものから自動車用の大型のものまで注目されている。一般的に水素は、天然ガス、LPG(液化天然ガス)、ナフサおよび灯油などの化石燃料に水蒸気を反応させる水蒸気改質法で合成されている²⁾。このプロセスでは、化石燃料を消費し、二酸化炭素を排出する。すなわち、水素を使用するプロセスのみに着目すると低環境負荷であるが、水素を製造するプロセスを含めると環境負荷が高く、エネルギー問題や環境問題の解決にはならない。水素を化石燃料からではなく、地球に豊富に存在する水から製造することができれば、水素は地球にやさしい燃料と言える。

すべての固体光触媒は、半導体や絶縁体(ワイドギャップ半導体)であり、電子が完全に詰まった価電子帯、空の伝導帯および電子を収容できない禁制帯(バンドギャップ)をもつ物質である³⁾。バンドギャップより大きなエネルギーをもつ光を照射すると、価電子帯にある電子が伝導帯に励起され、電子正孔対が形成される性質を利用して他の物質を酸化・還元できる。1段階励起水分解の模式図を図3.1に示す^{2),4),5)}。励起された電子がH⁺を還元して水素(H₂)を、正孔が水(H₂O)を酸化して酸素(O₂)を生成する。このとき、光触媒となる物質の伝導帯の下端がH⁺/H₂の酸化還元電位(0 V vs. NHE)よりも十分に負側に、価電子帯の上端がO₂/H₂Oの酸化還元電位(+1.23 V vs. NHE)よりも十分に正側になければならない。金属酸化物の場合、主に価電子帯はO 2p軌道から成るため、価電子帯の上端は+1.23 V よりもかなり深い位置となる。その結果、H₂Oに対して強い酸化力をもつが、必然的にバンドギャップが広がるため、UV 光にしか応答しない。また、伝導帯の上端を決める遷移金属は、経験的に、水の全分解に有望な材料が限られている^{2),4),5)}。イオン状態にある金属のd軌道に電子を全く含まないd⁰系遷移金属(Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Ta⁵⁺, Nb⁵⁺など)化合物およびd軌道が電子で満たされたd¹⁰系典型金属(Ga³⁺, In³⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Sb⁵⁺など)化合物が水の全分解(H₂とO₂が2:1のモル比で生成)が期待できる材料である。これらの共通点は、金属イオンが最高酸化状態にあることであり、d軌道が部分的に満たされた状態(d¹~d⁹)の金属イオンを含む材料では、水の全分解は報告されていない。

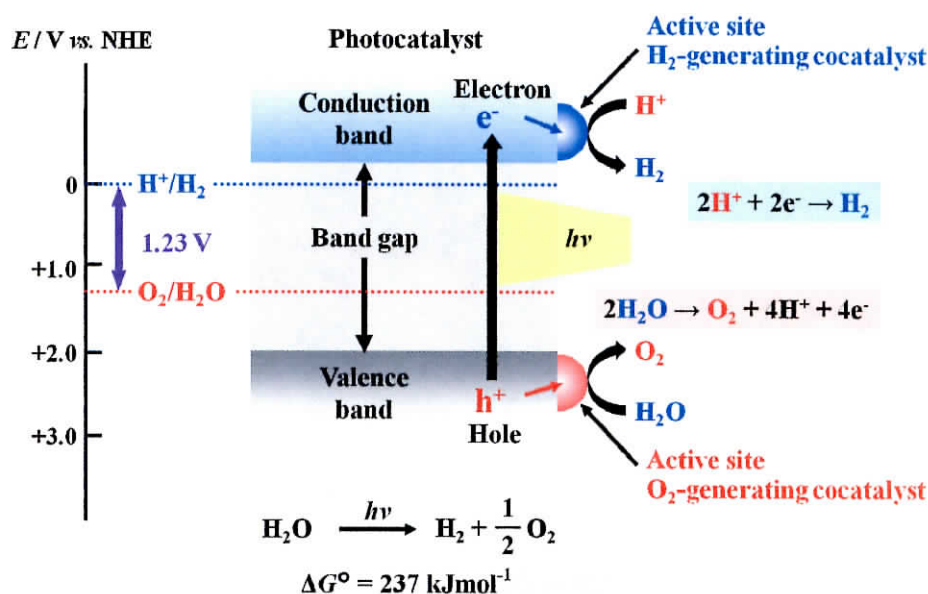


Fig. 3.1 Schematic view of water splitting process by one-step excitation in a single photocatalyst.

第2章に示した有機薄膜の表面改質，空気や水の浄化，防曇・防汚(セルフクリーニング)あるいは超親水性などの機能や応用を考慮すると，光触媒は薄膜(結晶層)であることが期待される。これは，水の光分解に使用する光触媒でも同様である。水(液体)と光触媒(固体)が接触しなければ水を分解できないため，粉末状の光触媒では扱いづらい。一方，光触媒が薄膜であれば，水中の光触媒の回収が容易である。さらに，導電性基板表面に光触媒層を作製すれば，光電気化学的な水の分解が可能となる⁶⁾。図3.2に光電極を使った水分解の模式図の例を示す。アノードとして導電性基板上に作製した光触媒層(n型半導体)を，カソードにPtを使用すれば，アノード側からは O_2 ，カソード側からは H_2 が生成し， O_2 と H_2 を分離して得られる。また，外部バイアスをかければ，反応を促進できる。

$NaTaO_3$ は，価電子帯と伝導帯がそれぞれTa 5dおよびO 2p軌道により形成され，バンドギャップは約4.0 eVである⁷⁾。 $NaTaO_3$ は他の光触媒物質に比べ，水の光分解に対して高い活性をもつことが報告されている⁸⁾。その例として， H_2 生成や O_2 生成の活性点となる助触媒を担持しない場合でも水の全分解に成功している点が挙げられる⁸⁾。また， $NaTaO_3$ にLaを1~2%ドープしてNiO助触媒を担持したNiO/ $NaTaO_3$:Laは，量子効率56%という高い光効率を示すことが報告されている⁹⁾。 $NaTaO_3$ は，温度によって結晶系が変化する。斜方晶系の場合，空間群は $Pc2_1n$ あるいは $Pcmn$ ，

格子定数は $a = 0.5513$, $b = 7750$ および $c = 0.5494$ nm である^{10),11)}。また, NaTaO_3 はペロブスカイト型構造をもつ。結晶構造を図 3.3 に示す¹⁰⁾。 TaO_6 八面体が頂点を共有して連結する。8 個の TaO_6 八面体に囲まれるように 1 つの Na^+ が存在する¹⁰⁾。ペロブスカイト型構造をもつ代表的な物質に BaTiO_3 がある。 BaTiO_3 は TiO_6 八面体と Ba^{2+} で構成され, TiO_6 八面体は頂点の O を共有して 180° で連結される。また, KTaO_3 の骨格中の Ta-O-Ta 角も 180° であり, TaO_6 八面体が歪みなくつながっている⁸⁾。一方 NaTaO_3 の場合, TaO_6 八面体の連結に使用される Ta-O-Ta 結合角は 163° であり, 歪んだ連結を形成する⁸⁾。 NaTaO_3 結晶は, 固相反応法^{7),8),12)}, ゼルーゲル法¹²⁾, 水熱合成法¹²⁾⁻¹⁴⁾ あるいはフラックス法¹⁵⁾などで合成されている。粒子の合成に加えて, 薄膜の作製も報告されている。Lee らは, Ta 基板と NaOH を用いた水熱・電気化学的手法による $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ および NaTaO_3 薄膜を作製した¹⁶⁾。単一相の NaTaO_3 薄膜を得るには, 比較的高濃度の NaOH (5 M) や長時間の加

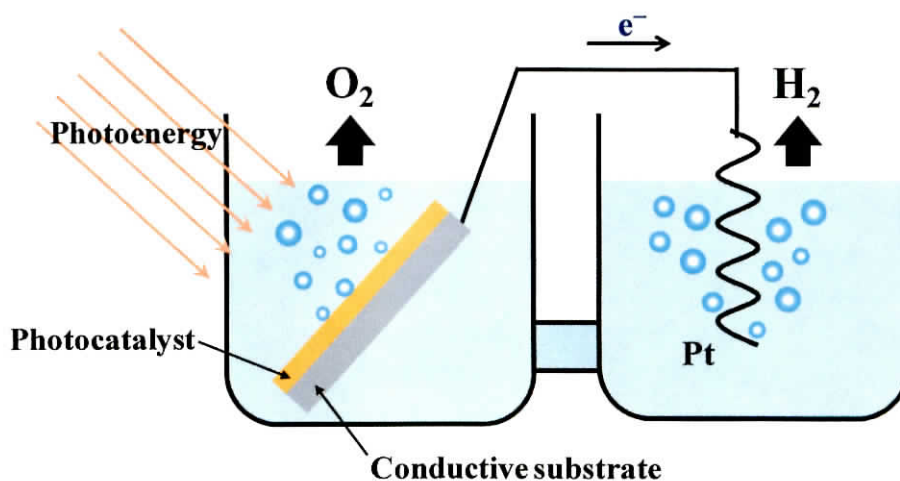


Fig. 3.2 Schematic illustration of photoelectrochemical water splitting.

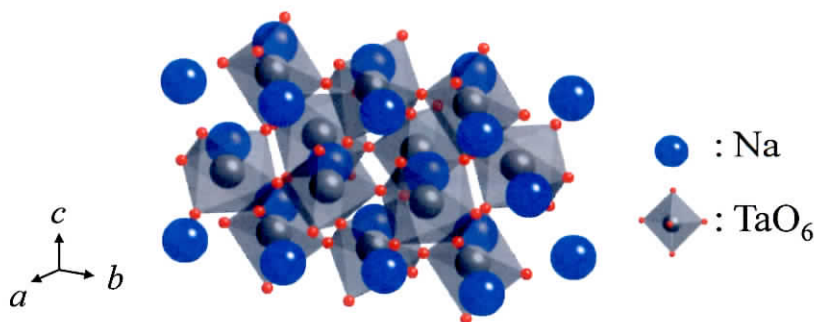


Fig. 3.3 Schematic representation of orthorhombic NaTaO_3 crystal structure.¹⁰⁾

熱(> 5 h)を必要とした。Zhou らは、Ta 箔を NaOH 溶液に浸漬する水熱合成法にて、形状を制御した NaTaO₃ 薄膜の作製に成功している¹⁷⁾。

第 2 章では、ナノ結晶を作製して、それを塗布するトップダウンプロセスでさまざまな結晶層を作製した。容易にかつ緻密な結晶層を作製できる高品質なナノ結晶を得るため、フラックス育成した結晶を層剥離した。しかし、剥離できる化合物は層状構造をもつ物質に限られる。また、フラックス法では、育成条件を工夫すればある程度サイズを制御できるが、塗布に適切なナノサイズ結晶を得るのは難しい。これはフラックス法で育成する結晶に限らない。さらに、結晶を塗布できても、結晶と基材の良好な密着性は得られにくい。このような課題は、フラックスコーティング法で結晶層を作製することで解決できる可能性がある。基板表面で出発原料を反応させることで、基板から結晶が生えるように直接成長させて結晶層を作製するビルドアップ形成であれば、フラックス育成結晶(目的結晶)を塗布する工程は不要である。また、基材を核として結晶成長すれば、結晶層と基材の良好な密着性を期待できる。一方、目的結晶を合成するための出発原料(試薬)を塗布する工程は必要であるが、原料試薬の種類は豊富であり、例えば水溶性あるいはナノサイズの試薬を選択するなどの工夫で解決できる。先述の NaTaO₃ 薄膜の作製は、基板(基材)となる Ta と NaOH の反応による NaTaO₃ 薄膜の形成であり、ビルドアップ薄膜形成の例と言える。また、第 2 章では、PS 微粒子やはっ水／親水パターンを用いたテンプレート法(トップダウンプロセス)にて、任意のエリアに結晶を並べることに成功している。簡易・安全・安価なビルドアッププロセスにて、基板表面に生成する結晶の形状や配向を制御できれば、先進デバイス分野への応用や無機結晶成長研究の進歩の一助となる。

本章では、フラックスコーティング法による基材表面からの NaTaO₃ 結晶層の直接形成を目的とした。1 つめは、水分解への応用をめざした金属 Ta 基板表面からの NaTaO₃ 結晶層の形成である。Na 源兼フラックスとして主に NaNO₃ を用い、NaNO₃ を塗布した Ta 基板を大気雰囲気加熱するだけの簡易な手法である。また、結晶層の形成メカニズムを明らかにするために、2 種類の In-situ 観察を実施した。2 つめは、特定の結晶面をもつ SrTiO₃ 単結晶基板上での NaTaO₃ 結晶層の作製である。Na 源兼フラックスには NaNO₃ を、Ta 源にはスパッタリング法にて SrTiO₃ (100)基板表面に成膜したアモルファス TaO_x 層を用いた。SrTiO₃ 基板の配向を利用し、配向した NaTaO₃ 結晶層の形成をめざした。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 Ta 基板表面からの NaTaO₃ 結晶層のフラックスコーティング形成

NaTaO₃ 結晶層の形成には、Na 源として NaNO₃ (試薬特級, 和光純薬工業) または NaOH (粒状, 試薬特級, 和光純薬工業) を用い、Ta 源として金属 Ta 板 (10 × 15 × 0.1 mm, 99.95%, ニラコ) を用いた。まず、Na 源となる各粉末試薬を Na 濃度が 2 M となるよう蒸留水に溶解した。VUV 光 ($\lambda = 172$ nm) を 15 min 照射することで親水化した Ta 基板表面に Na 源水溶液を塗布し、100°C で 30 min 乾燥した後に基板重量を測定した。10 サンプルについて NaNO₃ 塗布・乾燥前後の基板重量を測定して平均重量を算出したところ、Ta 基板上の NaNO₃ は 1.59 mg であった。基板重量測定後、大気雰囲気下の赤外線加熱炉にて加熱した。100°C・min⁻¹ で 450~700°C まで加熱し、その温度で 0~30 min 保持した。保持終了後、電気炉内で放冷した。室温まで冷却後、残存する NaNO₃ を温水中で溶解除去し、結晶層を得た。

作製した結晶層を SEM (JCM-5700, 日本電子または SU8000, 日立ハイテク) および TEM (EM-002B, トプコン) にて観察した。生成した結晶相を XRD (MiniflexII, リガク) にて同定した。また、Ta 基板の酸化を抑制して NaTaO₃ 結晶層を得るため、結晶層作製の予備実験として、Ta 基板の示差熱重量同時測定 (TG-DTA ; TG8120, リガク) や赤外線加熱炉を用いた Ta 基板のみでの加熱 (加熱速度 5°C・min⁻¹) を実施した。

次に、環境制御型その場レーザー顕微鏡 (LM) 観察システム (1LM21P, レーザーテック) を使用し、Ta 基板表面での結晶層の形成過程を In-situ LM 観察した^{18),19)}。具体的には、NaNO₃ を塗布した Ta 基板 (5 × 15 × 0.1 mm) を下部からレーザー加熱し、加熱中の基板表面を上部より LM 観察した。レーザー加熱時の基板表面の温度変化を図 3.4 に示す。

さらに、赤外線加熱高温装置 (リアクターX, リガク) を備えた X 線回折装置 (SmartLab, リガク) を用い、大気雰囲気における Ta 基板表面での結晶層の形成過程を In-situ XRD 分析した。NaNO₃ を塗布した Ta 基板 (10 × 15 × 0.1 mm) を約 15°C・min⁻¹ で 500°C まで加熱し、その温度で 20 min 保持した。保持終了後、加熱装置内で放冷した。500°C から室温 (約 30°C) までの放冷に要する時間は約 43 min であった。XRD 測定時の走査軸は $2\theta/\theta$ である。走査速度は 40 deg・min⁻¹ であり、走査が終了してゴニオメーターが測定開始位置に戻る時間を含めた 1 測定 (測定開始から次測定開始まで) は、約 2 分 50 秒である。

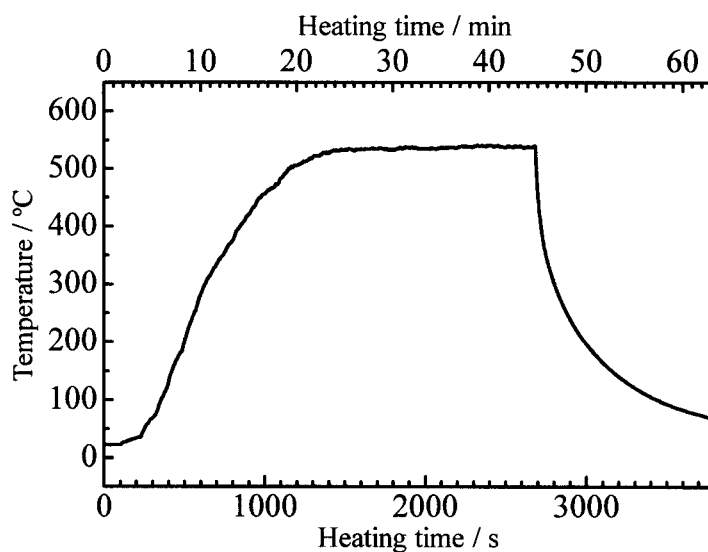


Fig. 3.4 Temperature variation on the Ta substrate during in-situ LM observation.

3. 2. 2 アモルファス TaO_x 層からの NaTaO_3 結晶層のフラックスコーティング形成

NaTaO_3 結晶層の作製には、Na 源として NaNO_3 を、Ta 源として TaO_x 層を用いた。 TaO_x 層は、 SrTiO_3 (100)基板(信光社)の表面に金属 Ta をターゲットとしたスパッタリングにて成膜した。スパッタリングには、SEM 試料作製に使用するオートファインコータ (JFC-1600, 日本電子)を使用した。スパッタガスを Ar とし、スパッタリング時間は 3 min とした。 TaO_x 層成膜後、VUV 光 ($\lambda = 172 \text{ nm}$) を 15 min 照射することでその表面を親水化した。その後、2 M NaNO_3 水溶液 10 μL を TaO_x 層表面に滴下し、赤外線加熱炉で加熱した。 $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で 600°C まで加熱し、保持せずに放冷した。室温まで冷却後、残存する NaNO_3 を温水中で溶解除去し、結晶層を得た。

作製した結晶層を SEM (JCM-5700, 日本電子または SU8000, 日立ハイテック)、TEM (JEM-2010, 日本電子)および SPM (SPA-300HV および NANONAVI SPI4000, セイコーインスツル)の DFM にて観察した。生成した結晶相を XRD (MiniflexII, リガクまたは SmartLab, リガク)にて同定した。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 Ta 基板表面からの NaTaO_3 結晶層のフラックスコーティング形成

Ta 基板の TG-DTA 曲線を図 3.5 に示す。TG 曲線より、約 600~900°C で酸化による重量増加が観測された。ここで、測定に使用した Ta 基板は 18 mg であり、TG-DTA 分析で 4 mg の重量増加が見られた。この重量増加は、18 mg の Ta が Ta_2O_5 に変化した場合の増加分に一致する。600°C まで重量増加は確認されないが、DTA 曲線は、室温から 550°C まで吸熱を示す。また、未処理の Ta 基板および赤外線加熱炉にて 500, 600 および 700°C にて保持なしで加熱した Ta 基板の SEM 像を図 3.6 に示す。未処理の Ta 基板の表面が平坦であるのに対し、加熱温度が増加するにつれて凹凸が大きくなっていることがわかる。700°C では、丸みを帯びた凹凸が観察され、クラックも観察された。XRD 分析から、500°C では Ta_4O 相(▼)が、700°C では Ta_2O_5 相(✕)の生成が認められた(図 3.7)。600 および 700°C で観測された $2\theta = 55.1^\circ$ の回折線は不明であるが、Ta-O 系の化合物に由来すると考えられる。以上の結果から、500°C でも Ta 基板表面の酸化が始まっていることがわかる。また、600°C から TG 曲線の上昇が認められることから、600°C で保持した場合、Ta の酸化が進行すると予想される。さらに、700°C では、保持なしでも安定な Ta の酸化物である Ta_2O_5 が生成することがわかった。したがって、Ta 基板の酸化を抑制して NaTaO_3 結晶層を作製するに

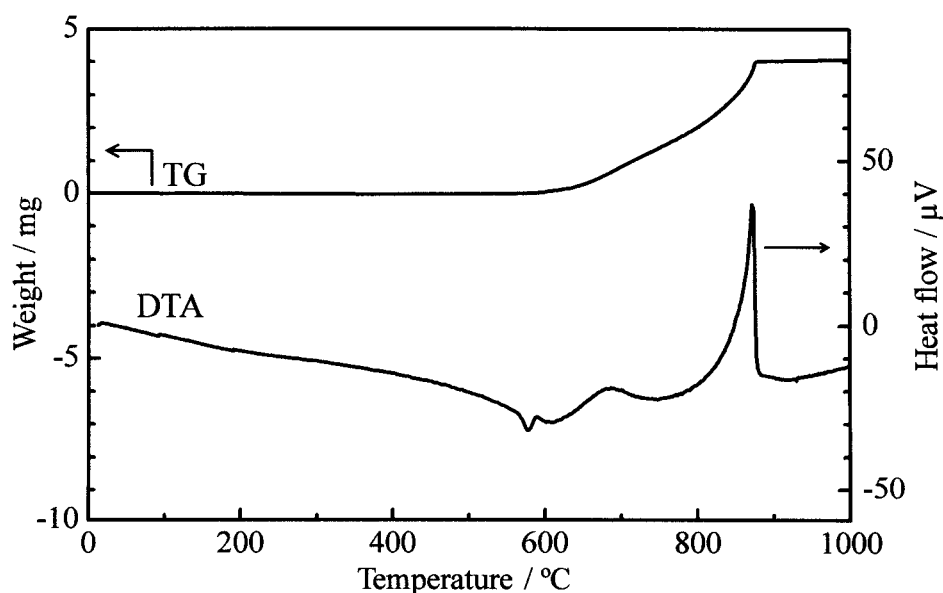


Fig. 3.5 TG-DTA curves of Ta substrate. 18 mg of Ta was heated from room temperature to 1000 °C at the rate of 10 °C·min⁻¹ to form Ta_2O_5 . The increased weight indicated by the TG curve perfectly agreed with the transformation of Ta to Ta_2O_5 .

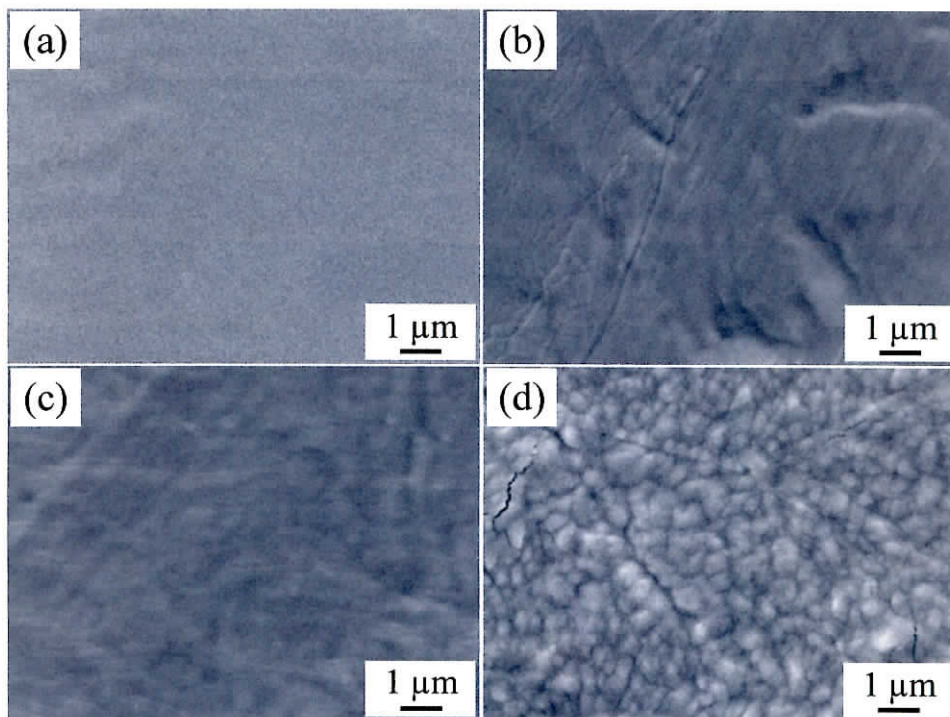


Fig. 3.6 Surface SEM images of (a) raw, (b) 500 °C-heated, (c) 600 °C-heated and (d) 700 °C-heated Ta substrates (holding time = 0 min).

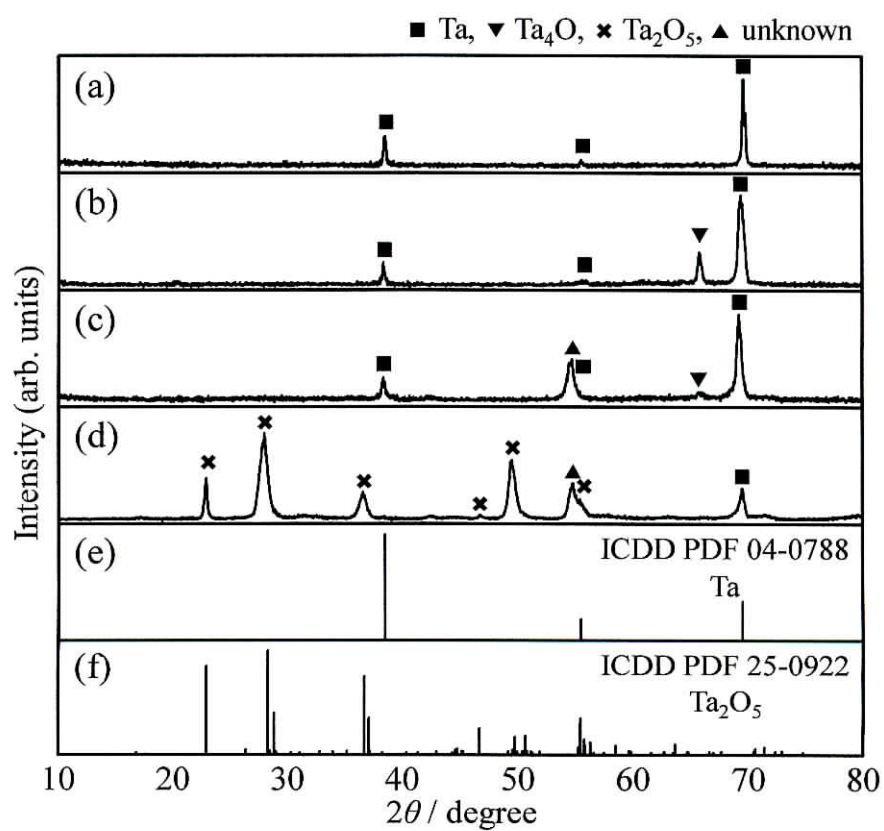


Fig. 3.7 XRD patterns of (a) raw, (b) 500 °C-heated, (c) 600 °C-heated and (d) 700 °C-heated Ta substrates (holding time = 0 min), (e) Ta ICDD PDF²⁰⁾ and (f) Ta₂O₅ ICDD PDF.²¹⁾

は、加熱温度を 500°C 以下にする必要がある、すなわち 500°C 以下で融解あるいは溶解する Na 化合物を Na 源として選択しなければならない。この条件を満たす Na 化合物として、NaNO₃ (融点 306°C)²²⁾ および NaOH (融点 318°C)²³⁾ を選択し、NaTaO₃ 結晶層の形成を試みた。

図 3.8 に Na 源として NaNO₃ を用いて、さまざまな保持温度および保持時間にて作製した NaTaO₃ 結晶層の表面 SEM 像を示す。450°C で 10 min 保持した場合、立方体結晶は観察されなかった。保持時間を 30 min に増加すると立方体結晶が観察されたが、一部の基板表面では観察されなかった。保持温度 500°C のとき、保持なしでは立方体結晶の生成が見られない部分が点在した。10 min 保持すると基板表面全体に立方体結晶が生成した。保持時間を 30 min に増加すると、個々の立方体結晶のサイズの増加が確認された。保持なしで加熱温度を 600 および 700°C に増加すると、500°C

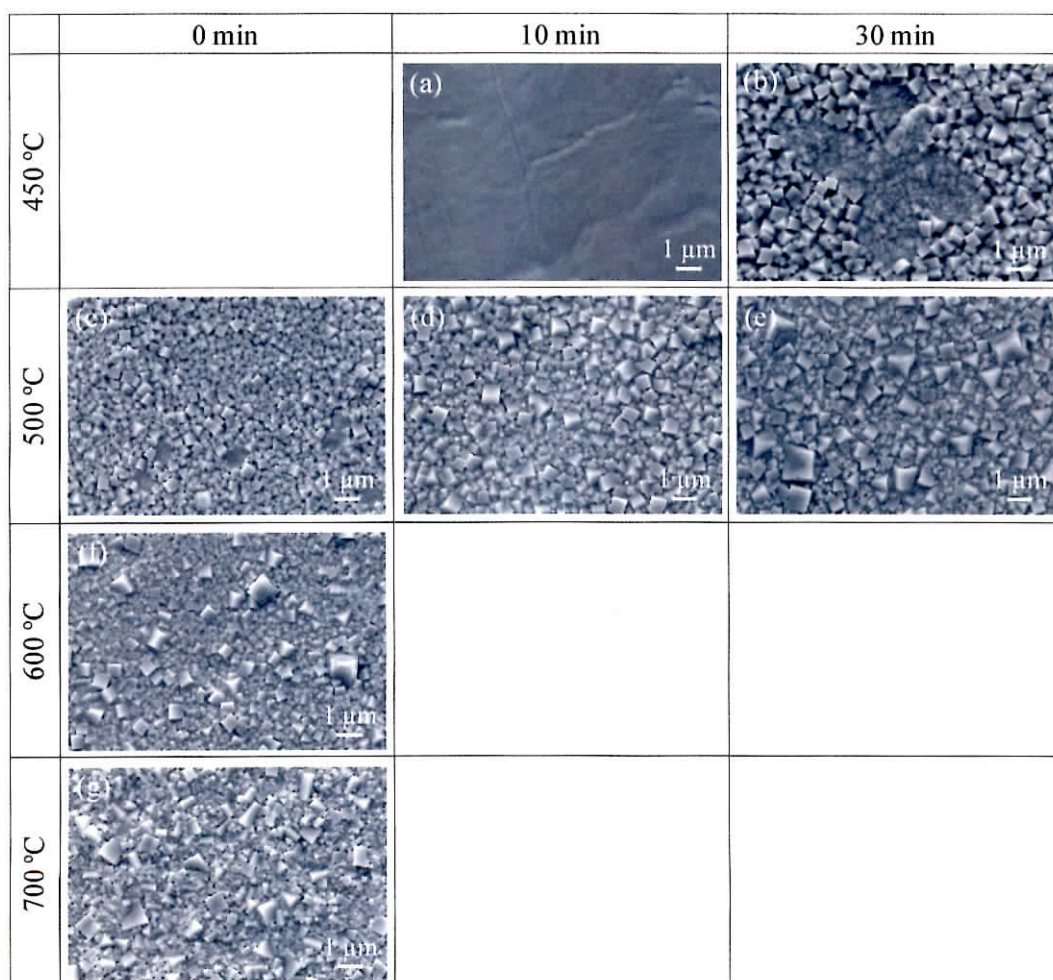


Fig. 3.8 Surface SEM images of the crystal layers fabricated on Ta substrate at various holding temperatures and times; (a) 450 °C-10 min, (b) 450 °C-30 min, (c) 500 °C-0 min, (d) 500 °C-10 min, (e) 500 °C-30 min, (f) 600 °C-0 min and (g) 700 °C-0 min.

よりも個々の結晶サイズが増加するとともに、不均一化した。以上より、最も低温かつ短時間で基板全体に均一に立方体結晶 (NaTaO_3 結晶) が生成した保持温度 500°C 、保持時間 10 min を最適条件とし、以後の分析・評価を進めた。

図 3.9(a)に未処理の Ta 基板の光学写真を、図 3.9(b)に NaNO_3 を用い、保持温度 500°C 、保持時間 10 min にて作製した結晶層の光学写真を示す。結晶層を形成すると、未処理の基板で観察される金属光沢が消失した。図 3.9(b)の結晶層の表面 SEM 像を図 3.9(c)および(d)に示す。 NaNO_3 を塗布した基板表面全体で、凹凸構造が観察され、結晶が生成したことを確認した。拡大像より、生成した結晶は平坦な結晶面に囲まれた立方体状であることがわかった。個々の結晶のサイズは不均一であり、最大 600 nm 程度であった。生成結晶の成分の一部である Ta を基板から供給したた

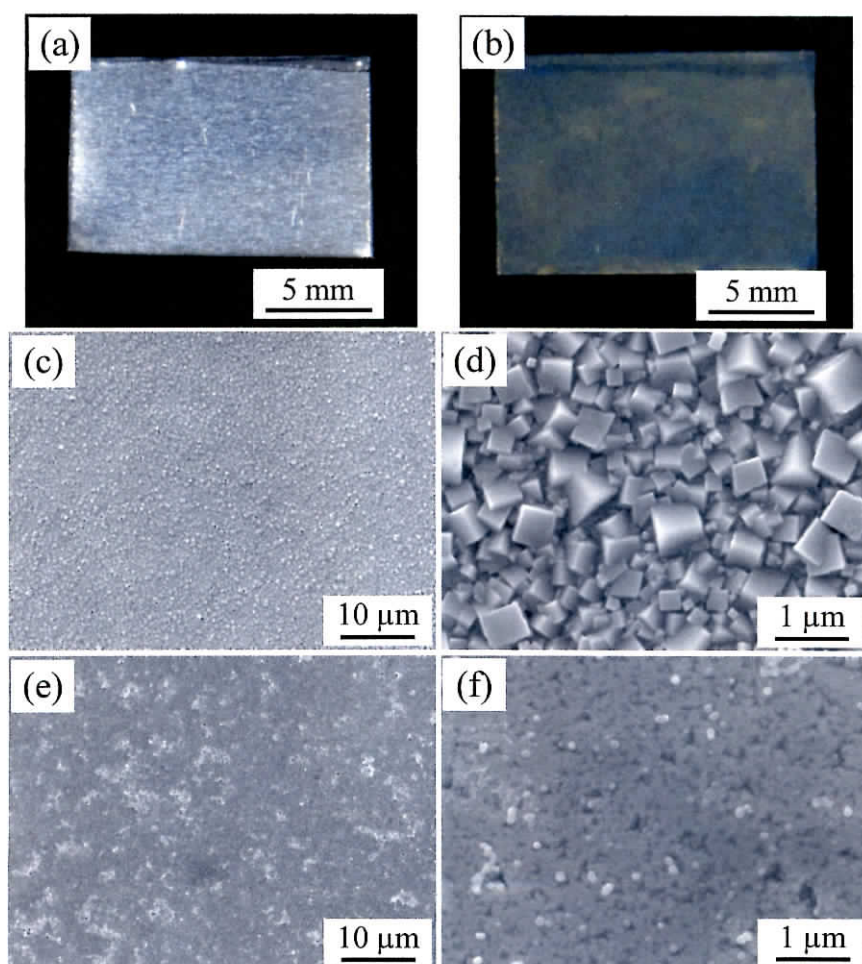


Fig. 3.9 Digital photographs of (a) raw Ta substrate and (b) the Ta substrate after crystal growth with NaNO_3 . Low- and high-magnification surface SEM images of the crystal layer fabricated on the Ta substrate with (c, d) NaNO_3 and (e, f) NaOH .

め、基板と結晶層の密着性はきわめて強固であった。Na 源に NaOH を用いて作製した結晶層の SEM 像を図 3.9(e)および(f)に示す。基板表面が反応した様子は観察されたが、結晶面の発達した結晶は観察されなかった。XRD 分析から、 NaTaO_3 相は観測されなかった。NaOH を Na 源とした場合、 700°C にて 10 min 保持したとき、 NaTaO_3 結晶が生成したが Ta_2O_5 相も生成し、結晶面の発達した結晶の生成は見られなかった。以降、Na 源に NaNO_3 を用いて作製した結晶層(保持温度 500°C 、保持時間 10 min)について、観察・評価結果を示す。

図 3.10 に NaNO_3 を用い、保持温度 500°C 、保持時間 10 min にて作製した結晶層の断面 TEM 像を示す。明視野像(図 3.10(a))より、膜厚は約 150 nm であることがわかる。また、拡大像(図 3.10(b))から、自形の発達した立方体あるいは直方体状の結晶が最表層に成長している様子が観察された。最表層の立方体結晶の SAED パターンより、規則正しく並んだ回折斑点が観察され、1 つの立方体結晶は単結晶であることがわかった。図 3.11 に結晶層断面の EDS マッピング像を示す。観察サンプルは、イオンミリング(IB-19010CP, 日本電子)にて研磨した。研磨中の結晶層表面への研磨屑の堆積を避けるため、あらかじめ、結晶層表面に Pt を堆積した(図 3.11(b))。立方体結晶からは Na, Ta および O 原子の均一な分布が確認された(図 3.11(c)-(e))。結晶層の XRD パターンは、 NaTaO_3 の ICDD PDF⁽¹¹⁾とよく一致した(図 3.12)。断面 EDS マッピングおよび XRD より、立方体結晶を NaTaO_3 と同定した。

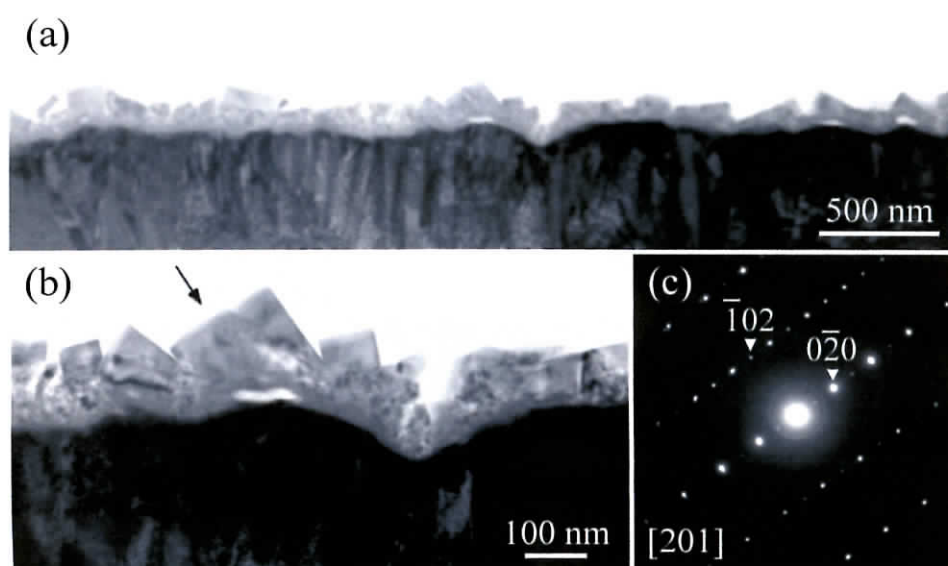


Fig. 3.10 (a) Low- and (b) high-magnification cross-sectional TEM images of the NaTaO_3 crystal layer on the Ta substrate. (c) The corresponding SAED pattern of the NaTaO_3 crystal.

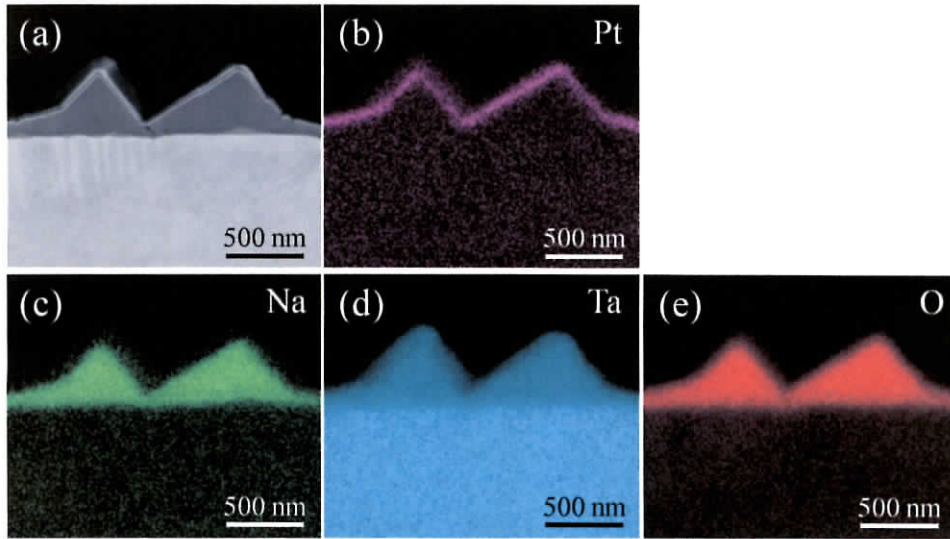


Fig. 3.11 Cross-sectional (a) FESEM and (b–e) EDS mapping images of the NaTaO₃ crystal layer on the Ta substrate.

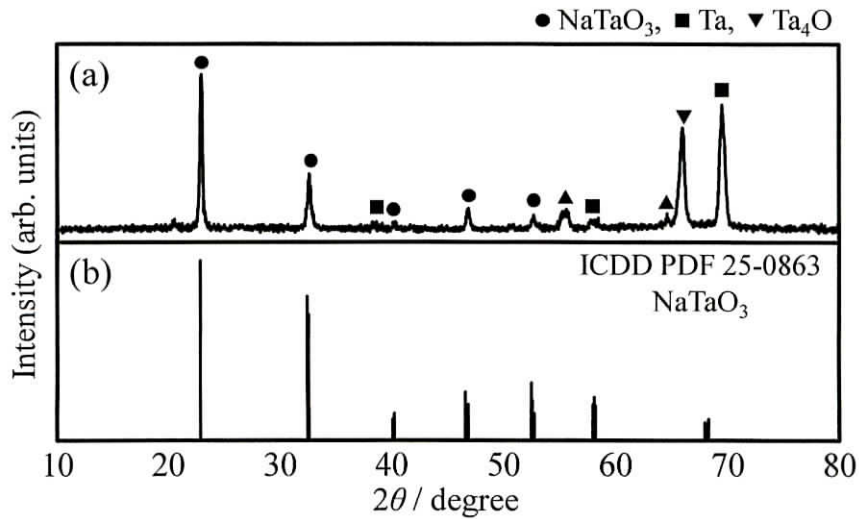


Fig. 3.12 XRD profiles of (a) the crystal layer on the Ta substrate and (b) NaTaO₃ ICDD PDF.¹¹⁾

図 3.13(a)に Na 源を塗布せずに、保持温度 500°C、保持時間 10 min にて加熱した Ta 基板の XRD パターンを示す。 $2\theta = 38.5, 55.6$ および 69.9° の回折線を Ta と同定した²⁰⁾。図 3.7(a)に示したとおり、Ta 基板では、Ta の ICDD PDF とは回折線の強度比が異なり、(211)面の回折線が強く現れる。Ta の回折線に加え、 $2\theta = 50.8$ および 66.0° に Ta₄O (400)および(411)面と一致する回折線が観測された(▼)²⁴⁾。Ta および Ta₄O は、それぞれ立方晶系および斜方晶系に属する^{20),24)}。Ta の格子定数は $a = 0.33058 \text{ nm}^{20)}$ 、Ta₄O は $a = 0.72200, b = 0.32710, c = 0.32010 \text{ nm}$ である²⁴⁾。Ta₄O の格子定数 a

の値は、Ta のその約 2 倍である。また、 Ta_4O と Ta の格子定数 b および c の値は近い。以上のことから、Ta {211}面が加熱によって酸化することで Ta_4O {411}面の強い回折線が現れたと考えられる。 NaNO_3 を塗布せずに Ta 基板を 500°C にて 10 min 加熱したときの SEM 像を図 3.14(a)および (b)に示す。基板表面に多数の三角形模様が観察された。上述の格子定数より、Ta {211}が酸化することで Ta_4O {411}面に由来する三角形模様が現れたと考えられる。以上より、Ta 基板表面の NaTaO_3 結晶層(図 3.12(a))で観測された $2\theta = 66.0^\circ$ の回折線を Ta_4O (411)面と決定した。また、

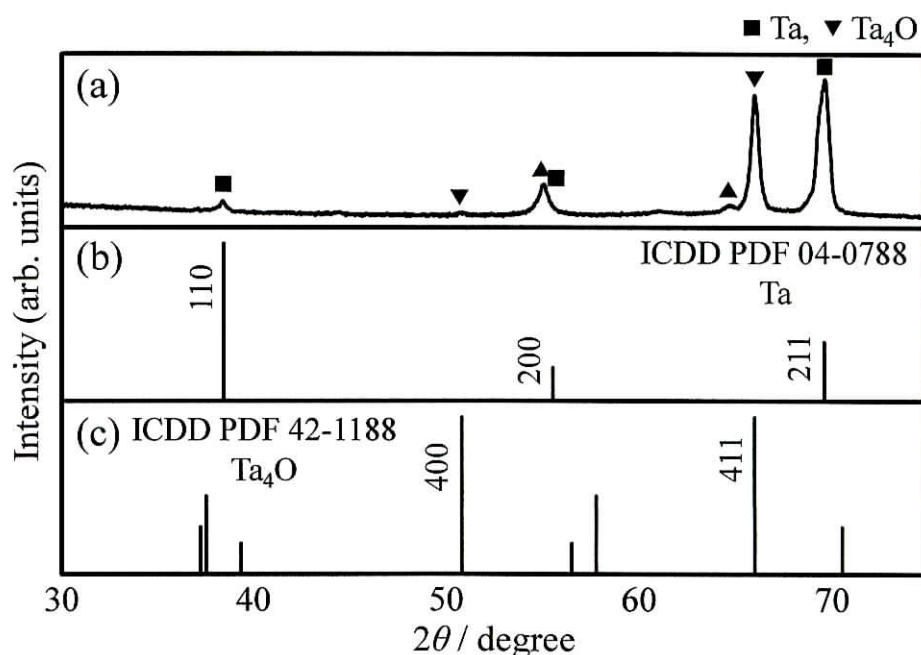


Fig. 3.13 XRD profiles of (a) the Ta substrate heated without NaNO_3 at 500°C for 10 min, (b) Ta ICDD PDF²⁰⁾ and (c) Ta_4O ICDD PDF.²⁴⁾

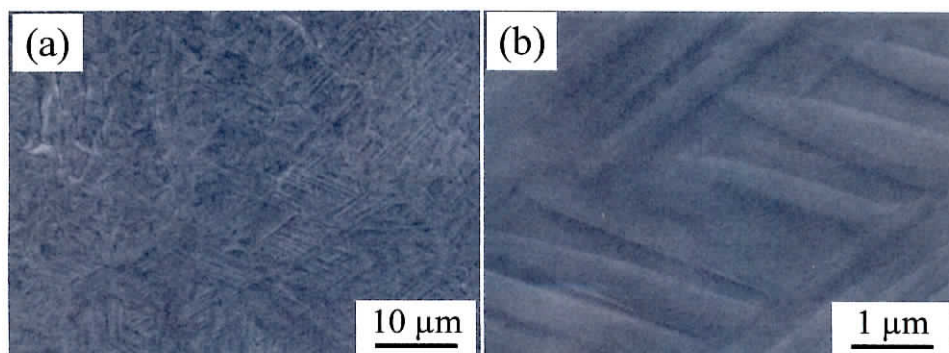


Fig. 3.14 (a) Low- and (b) high-magnification surface SEM images of Ta_4O layer on Ta substrate. The Ta_4O layer was fabricated by heating the Ta substrate at 500°C for 10 min in air.

NaTaO₃ 結晶層の XRD パターンでは、 $2\theta = 55.1$ および 64.7° にも回折線が見られる。NaNO₃ の塗布なしで加熱した Ta 基板 (図 3.13(a)) においても、同位置に回折線が観測されたことから (▲), Ta-O 系の化合物 (TaO_x 相) であると考えられる。さらに、500~700°C にて保持なしで加熱した Ta 基板の XRD 結果 (図 3.7) も考慮すると、Ta₄O よりも O リッチで、Ta₂O₅ よりも O プアな TaO_x 相であると考えられる。

Ta 基板上 NaNO₃ 結晶層の断面 TEM 明視野像および暗視野像をそれぞれ図 3.15(a) および (b) に示す。Ta 基板の立方体 NaTaO₃ 結晶層に近い部分で、コントラストの違い、すなわち化学組成の違いが観察された。図 3.15(c) および (d) に図 3.15(a) および (b) に示したエリア A および B のナノビーム電子回折 (NBED) 像を示す。エリア A からは、規則正しく配列した Ta に帰属する回折斑点が観察された。一方、エリア B では、規則正しく配列した Ta の回折斑点とは別に、Ta₄O (111) 面に帰属すると考えられるスポットが観察された。したがって、Ta 基板表面が NaNO₃ と反応して NaTaO₃ 結晶層が形成する際、Ta 基板が酸化されることで Ta₄O 相が生成し、その相は NaTaO₃ 結晶層に近い部分に存在することがわかった。

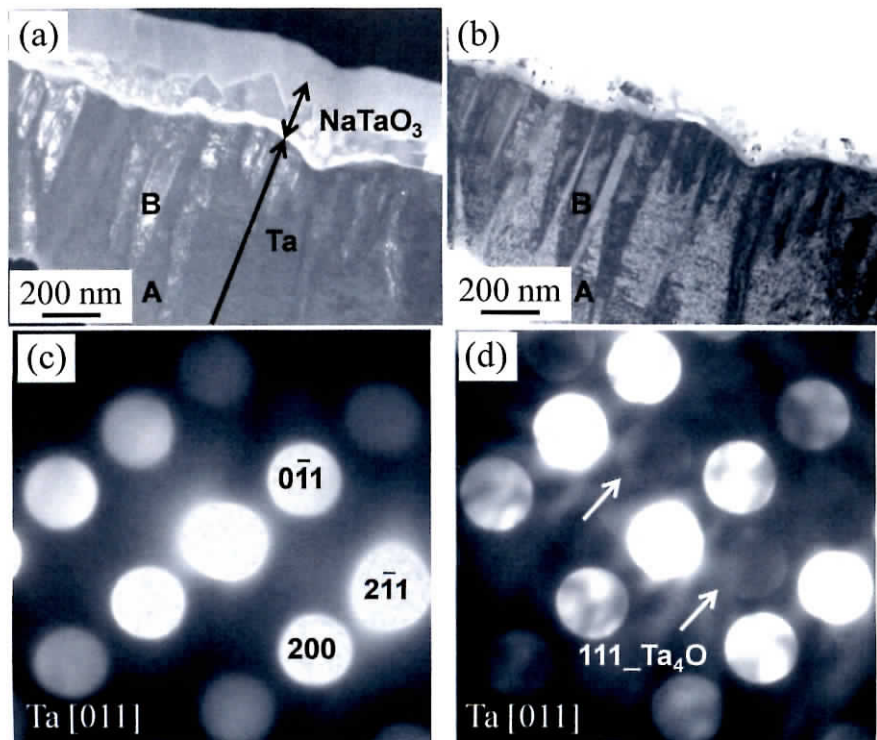


Fig. 3.15 Cross-sectional (a) bright- and (b) dark-field TEM images of the NaTaO₃ crystal layer on the Ta substrate and the corresponding NBED patterns in (c) area A and (d) area B.

次に、環境制御型その場 LM 観察システムを使用した Ta 基板表面での NaTaO_3 結晶層形成過程の In-situ LM 像を図 3.16 に示す。加熱前から約 270°C までは基板表面に変化は見られず、基板設置前の乾燥によって固化した NaNO_3 が観察された(図 3.16(a), 白色部分)。固化した NaNO_3 の堆積により基板表面の反射率は低い。 270°C 以上になると NaNO_3 が融解し始め(図 3.16(b),(c)), 融点 (306°C) 以上になると、完全に融解した(図 3.16(d))。その後, NaNO_3 融液の縞模様が観察され(図 3.16(e)), 融液が激しく基板上を移動して基板表面に濡れ広がる様子が観察された。このとき、基板表面の反射率が増大した。 420°C 付近になると融液の移動が小さくなり(図 3.16(f)), 440°C 前後の数秒間で基板表面の様子が変化した(図 3.16(g)–(i))。 442°C (図 3.16(i)) では、基板表面に微細凹凸形状が形成したように見える。また、基板表面の反射率も減少した。したがって、 440°C 付近

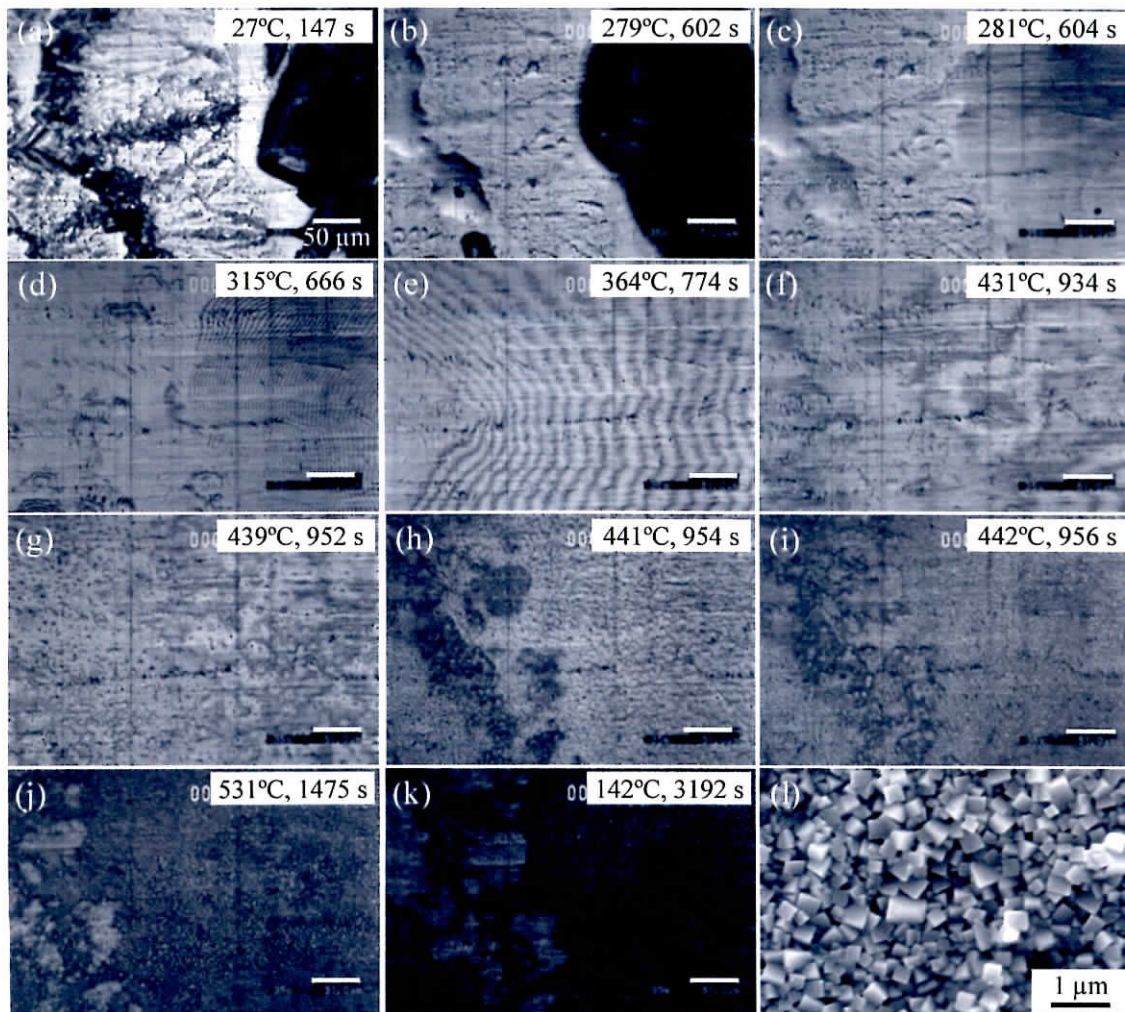


Fig. 3.16 (a–k) A series of the LM images of NaNO_3 -coated Ta surface at various heating temperature. (l) Surface SEM image of NaTaO_3 crystal layer.

で NaNO_3 と Ta が反応し、基板表面に NaTaO_3 結晶が形成したと考えられる。以降、約 530°C まで加熱し、その温度で約 20 min 保持し、室温まで冷却したが、基板表面の様子はほとんど変化しなかった。531 および 142°C の LM 像 (図 3.16(j),(k)) において像が暗いのは、 NaNO_3 の蒸発によって観察窓が曇ったためである。残存する NaNO_3 を温水中で溶解除去した後の基板表面の SEM 像では、自形の発達した立方体 NaTaO_3 結晶が観察された (図 3.16(l))。また、XRD 分析から、 NaTaO_3 相が生成したことを確認した。レーザー顕微鏡では、数百 nm の個々の結晶までは観察できなかったが、基板表面の様子の变化および反射率の変化から、 440°C 前後の温度で NaTaO_3 結晶の生成が始まることが予測される。また、その結晶層の形成は、きわめて短時間であることがわかった。

同様に、窒素雰囲気では NaNO_3/Ta 基板の加熱および大気雰囲気では $\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板の加熱を実施した。窒素雰囲気では、 430°C 付近までは大気雰囲気下での実験と同様の像が観察されたが、それ以降はほとんど変化が見られなかった。ただし、XRD 分析では目的の NaTaO_3 と一致する回折線を確認できた。基板表面での結晶生成がきわめて微量であったため、レーザー顕微鏡では観察できなかったと考えられる。窒素雰囲気でも、 NaTaO_3 相が生成したことから、出発原料の NaNO_3 に含まれる酸素が溶質 (NaTaO_3 の O 源) となったと考えられる。SEM 観察では、立方体結晶は観察されず、自形の発達の乏しい結晶が観察された。したがって、自形の発達した NaTaO_3 結晶の成長には、大気中の酸素が有効に働くことがわかる。また、 NaNO_3 と反応しないと考えられる Al_2O_3 を基板として用いた場合、結晶層形成に相当する像は観察されなかった。以上の結果から、図 3.16(g)–(i) で見られる基板表面での微細凹凸形状の形成および基板表面の反射率の低下は、 NaTaO_3 結晶層の形成に起因すると考えられる。

さらに、Ta 基板表面での NaTaO_3 結晶層形成過程の In-situ XRD パターンを図 3.17 に示す。加熱前から約 270°C までの XRD パターンでは、出発原料である NaNO_3 に一致する回折線 (★) が観測された²⁵⁾。この間、 $2\theta = 29.4, 47.9$ および 72.5° 付近の回折線が低角側にシフトした。約 311°C になると、 NaNO_3 の回折線は消失した。加熱速度は異なるものの、 270°C 付近で NaNO_3 に変化が生じた点は In-situ LM 観察の結果とよく一致する。約 352°C の XRD パターンから、 $2\theta = 66.0^\circ$ 付近に Ta_4O に帰属する回折線 (▼) が現れた²⁴⁾。また、約 393°C までの XRD パターンでは、 $2\theta = 55^\circ$ 付近に 2 本の回折線が観測されるが、次の約 435°C の XRD パターンでは 1 本の回折線 (▲) に変化した。この回折線は図 3.12(a) や図 3.13(a) で $2\theta = 55.1^\circ$ 付近に観測された TaO_x に起因する回折線と考えられる。 475°C の XRD パターンでは、 NaTaO_3 に一致する回折線 (●) が現れた¹¹⁾。 $435\sim 475^\circ\text{C}$ の間で NaTaO_3 結晶が生成したことがわかる。これは、In-situ LM で基板表面の様子が変化した温度 (約 440°C) を含む温度領域である。また、 NaTaO_3 相が現れた 475°C の XRD パターンでは、

Ta_4O ($2\theta = 66.0^\circ$)の回折線強度が減少したことから、生成した一部の Ta_4O が NaNO_3 と反応して NaTaO_3 結晶に変化したと考えられる。昇温過程で NaTaO_3 相が出現したことから、 NaTaO_3 結晶生成の駆動力は Na 源兼フラックスである NaNO_3 の蒸発である(溶液の冷却ではない)ことがわかる。さらに、 500°C での保持過程において、 NaTaO_3 の回折線($2\theta = 22.9^\circ$)強度が増加していることから、保持過程では、さらに NaNO_3 が反応・蒸発し、 NaTaO_3 結晶が生成・成長したと考えられる。この回折線強度の増加は、冷却が開始された 460°C の XRD パターンで終了していることから、 NaTaO_3 結晶の生成・成長の駆動力の一部は NaNO_3 を含む溶液の冷却の可能性はあるが、そのほとんどは NaNO_3 の蒸発であると考えられる。また、冷却が始まった 460°C から、再び Ta_4O ($2\theta = 66.0^\circ$)の回折線強度が増加した。このことから、以下のことが考察できる：(1)保持過程では、 Ta_4O 相が生成しても NaNO_3 と反応して NaTaO_3 相に変化することで Ta_4O が消費されている、あるいは Ta_4O 相を経由せずに NaTaO_3 相が生成するため Ta_4O 相の生成が抑制されている。(2)冷却過程では NaTaO_3 結晶が生成・成長せず、大気中の酸素によって Ta 基板の酸化(Ta_4O 相の生成)が進行している。冷却過程の約 212°C から室温までの XRD パターンでは、 $2\theta = 29^\circ$ 付近に回折線(★)が現れた。この回折線は、 NaNO_3 と同定した²⁵⁾。残存した NaNO_3 が冷却によって固化し、XRD で検出されたと考えられる。 NaNO_3 は、 NaTaO_3 結晶の生成・成長の Na 源(消費)およびフラックス(蒸発)として働いたため、その回折線強度は加熱前よりも明らかに小さい。また、昇温過程で NaNO_3 の回折線が低角側にシフトしたのに対して、冷却過程では高角側にシフトし、最終的な回折線的位置は NaNO_3 の ICDD PDF とよく一致した($2\theta = 29.4^\circ$)²⁵⁾。

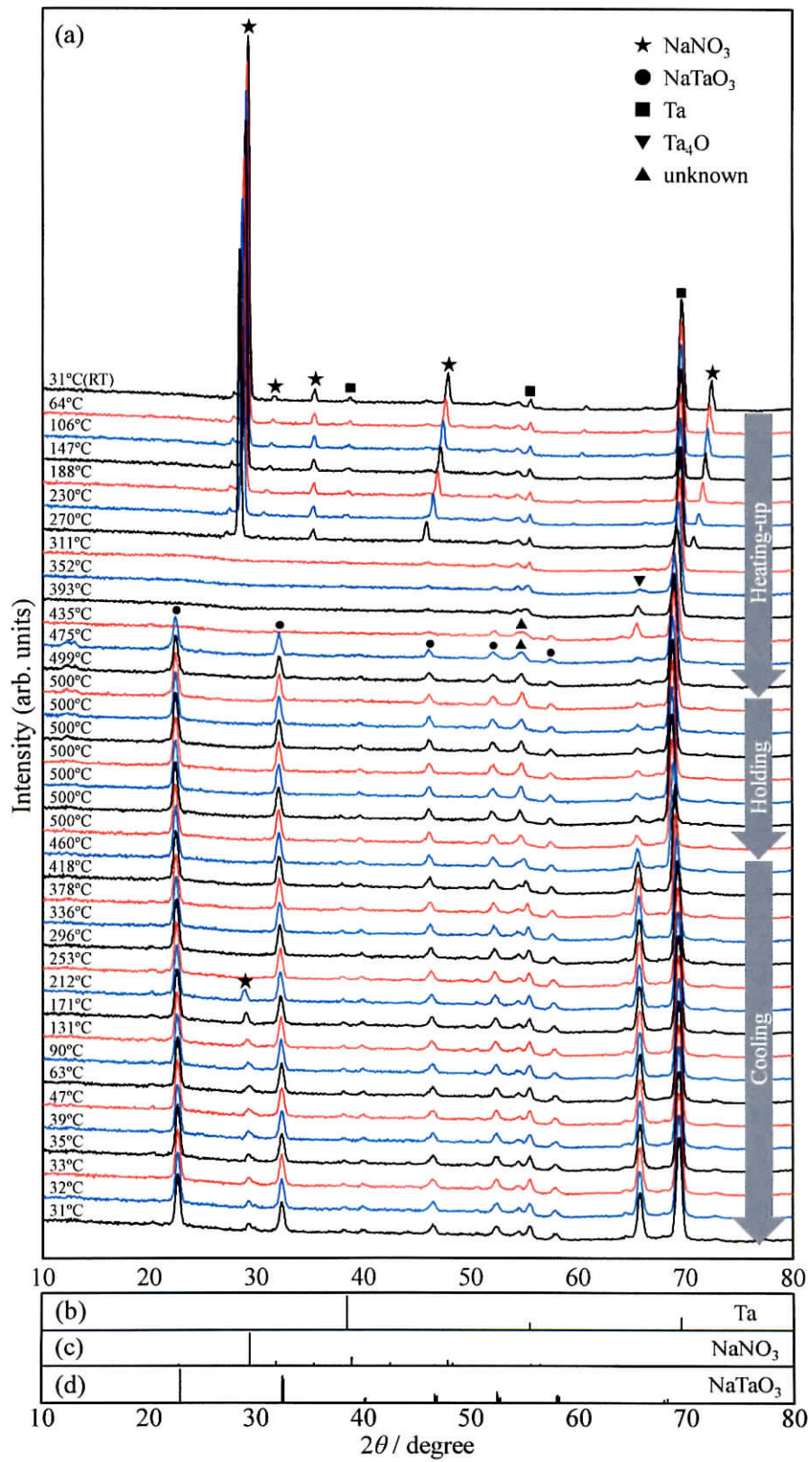


Fig. 3.17 (a) A series of XRD profiles of NaNO₃-coated Ta surface at various heating temperature; (b) Ta ICDD PDF,⁽²⁰⁾ (c) NaNO₃ ICDD PDF⁽²⁵⁾ and (d) NaTaO₃ ICDD PDF.⁽¹¹⁾

3. 3. 2 アモルファス TaO_x 層からの NaTaO_3 結晶層のフラックスコーティング形成

スパッタリング成膜した薄膜の断面 TEM 観察より、その膜厚が約 9.5 nm であることがわかった(図 3.18(a))。また、基板部分を拡大すると、 SrTiO_3 単結晶基板を使用したため、格子縞が観察された。一方、基板上的スパッタリング成膜した薄膜では格子縞が観察されず、アモルファスであることがわかった。スパッタリング成膜した薄膜の XRD 分析では、基板に由来する回折線のみが観測された。スパッタリング時間を増加することで膜厚を増加した薄膜でも、基板に由来する回折線のみが観測され、薄膜に由来する回折線は観測されなかった。簡易な雰囲気制御であったため、スパッタリング成膜時にチャンバー内に残存した大気によって金属 Ta が酸化され、 TaO_x 相が堆積したと考えられる。また、基板を加熱せず室温で成膜したため、結晶化せず、アモルファス相が得られたと考えられる。図 3.19 にスパッタリング成膜した薄膜の XPS スペクトルを示す。Ta 金属(Ta^0)に帰属するピーク ($4f_{5/2}$: 23.7 eV, $4f_{7/2}$: 21.8 eV)に加え、O 原子と結合した Ta^{5+} のピーク ($4f_{5/2}$: 28.2 eV, $4f_{7/2}$: 26.3 eV)が観測された(図 3.19(a))²⁶⁾。また、O 1s のピークも明瞭に観測された(図 3.19(b))。以上から、金属 Ta をターゲットとしたスパッタリング法にて成膜した薄膜を TaO_x と同定した。

NaNO_3 を塗布して加熱した後の基板表面の SEM 像を図 3.20 に示す。立方体結晶が多数観察された。このような立方体結晶は、スパッタリング法にて成膜した加熱前の TaO_x 層では見られないことから、 NaNO_3 と TaO_x 層が反応して生成した結晶であることは明らかである。また、平坦な結晶面が基板と平行になるように成長した 400 nm 程度の結晶が多数観察され、それらの結晶の稜の向きはそろっていた。立方体結晶の SPM 観察より、その高さは約 70 nm であることがわかった(図

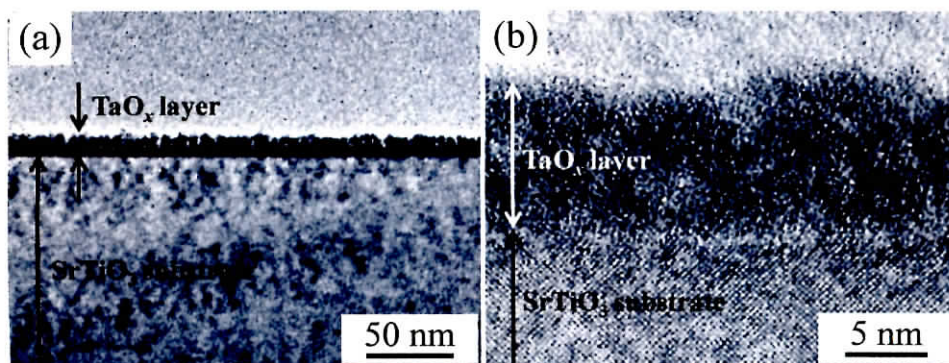


Fig. 3.18 (a) Low- and (b) high-magnification cross-sectional TEM images of the sputtered thin film.

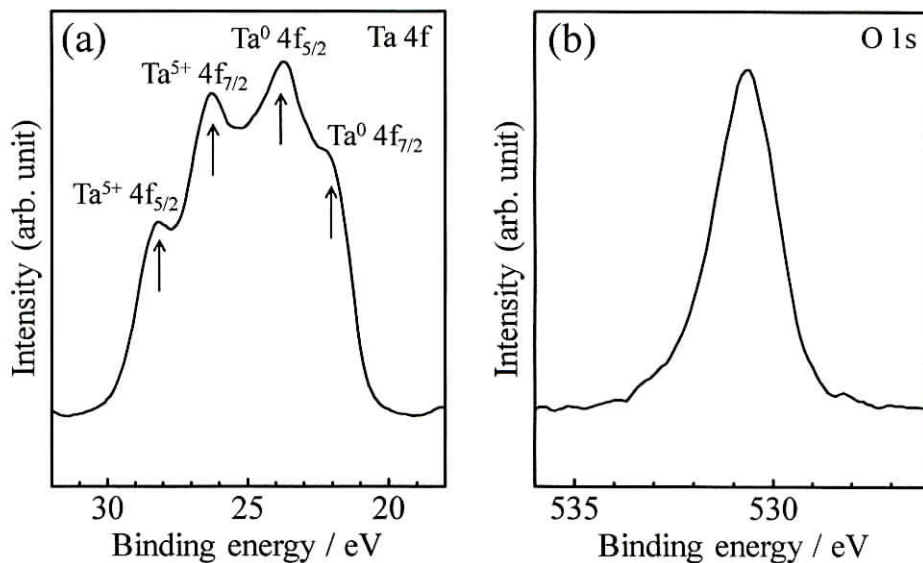


Fig. 3.19 (a) Ta 4f and (b) O 1s XPS spectra of the sputtered thin film. The measurement sample was fabricated on Al_2O_3 substrate at a sputtering time of 30 min.

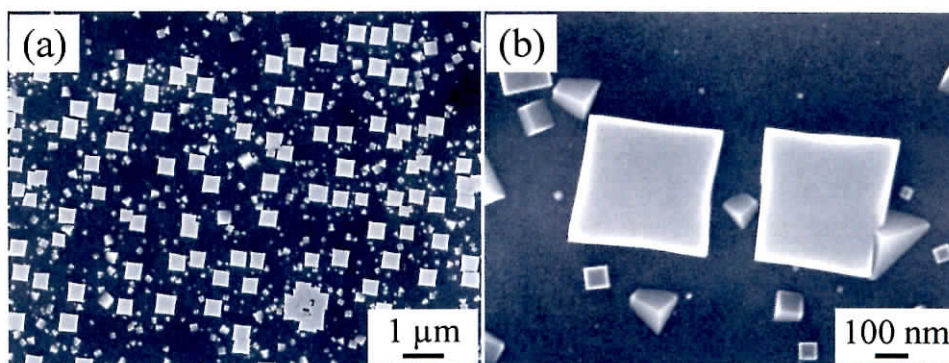


Fig. 3.20 (a) Low- and (b) high-magnification surface SEM images of the crystals grown on an SrTiO_3 (100) substrate.

3.21)。結晶層の断面 TEM 像を図 3.22 に示す。結晶の上に堆積している 10 nm 程度の粒子は、TEM 観察前に蒸着した Au 粒子である。立方体結晶の結晶面が基板と平行ではないことがわかった。また、図 3.22(a)中央の立方体結晶の高さは 50~100 nm であり、 TaO_x 層の膜厚よりも明らかに大きい。エリア B からエリア A に向かって膜厚の傾斜が観察されたことから、立方体結晶が成長する際、その周辺の TaO_x が結晶成長場集まるように引きつけられたと考えられる。図 3.22(a)のエリア A の拡大像では、立方体結晶および基板から明瞭な格子縞が観察され、生成結晶の結晶性が高いことがわかった(図 3.22(b))。また、立方体結晶と基板の界面からはアモルファス層は観察されず、立方体結晶が生成した箇所では、 TaO_x 層が残存することなく NaNO_3 と反応し、基板表面か

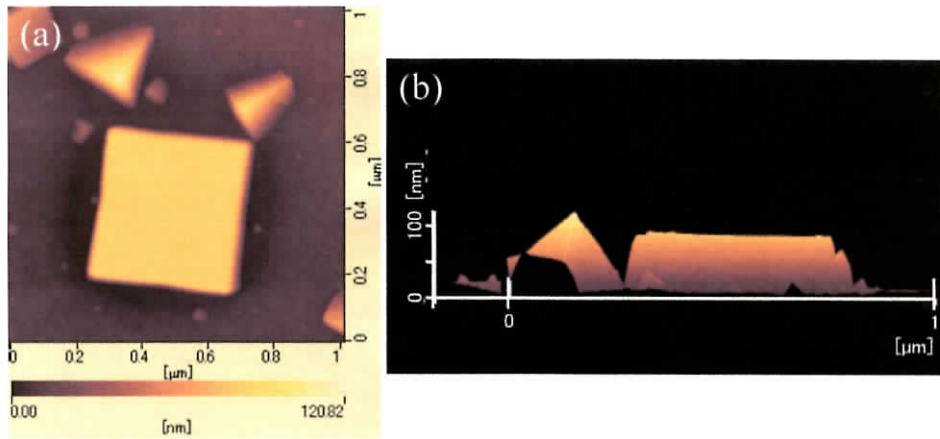


Fig. 3.21 SPM images of the crystals grown on an SrTiO_3 (100) substrate: (a) top- and (b) side-view.

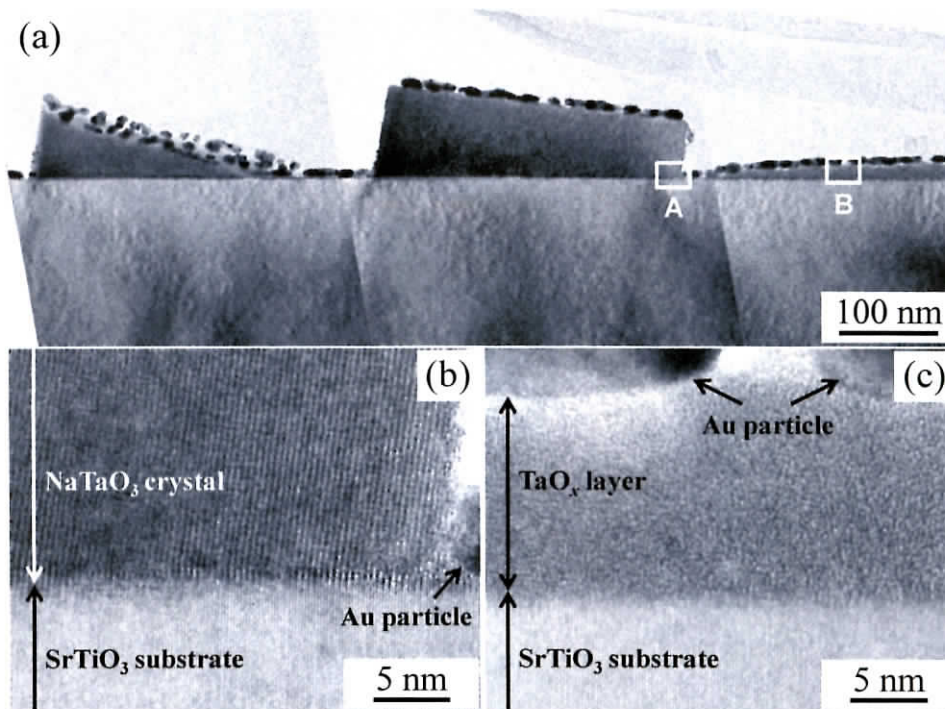


Fig. 3.22 (a) Low- and (b) high-magnification cross-sectional TEM images the crystals grown on an SrTiO_3 (100) substrate.

ら結晶が成長したと考えられる。一方、エリア B の拡大像では、基板上の薄膜から格子縞は観察されず、アモルファスであることがわかった(図 3.22(c))。この膜厚が約 10 nm であり、スパッタリング成膜した薄膜の膜厚とほぼ同じであることから、未反応の TaO_x 層と考えられる。また、加熱しても結晶化しなかったことがわかった。

結晶層を $2\theta/\theta$ スキャンにて XRD 分析したところ、結晶層の膜厚が小さく、結晶量が少ないた

め、基板のみの回折線が得られた。入射角 $\omega = 1.0^\circ$ の 2θ スキャンにて測定した XRD パターンを図 3.23(a)に示す。NaTaO₃ の ICDD PDF¹¹⁾に一致する回折線が観測された。同条件で測定した SrTiO₃ 基板(図 3.23(b))や TaO_x層を成膜した SrTiO₃ 基板(図 3.23(c))では、NaTaO₃ に一致する回折線が観測されないことから、立方体結晶を NaTaO₃ と同定した。SEM 観察から、一部の結晶が配向成長している可能性が示唆されるが、 2θ スキャンであるためあるいは配向していない立方体結晶が存在するため、ICDD PDF とほぼ同じ強度比の回折パターンが得られた。また、 $2\theta = 53.8$ および 55.0° に不明な回折線が観測された。この 2 本の回折線は、同条件で測定した SrTiO₃ 基板や TaO_x層を成膜した SrTiO₃ 基板でも観測されたことから、基板あるいは測定ユニットに起因すると考えられる。

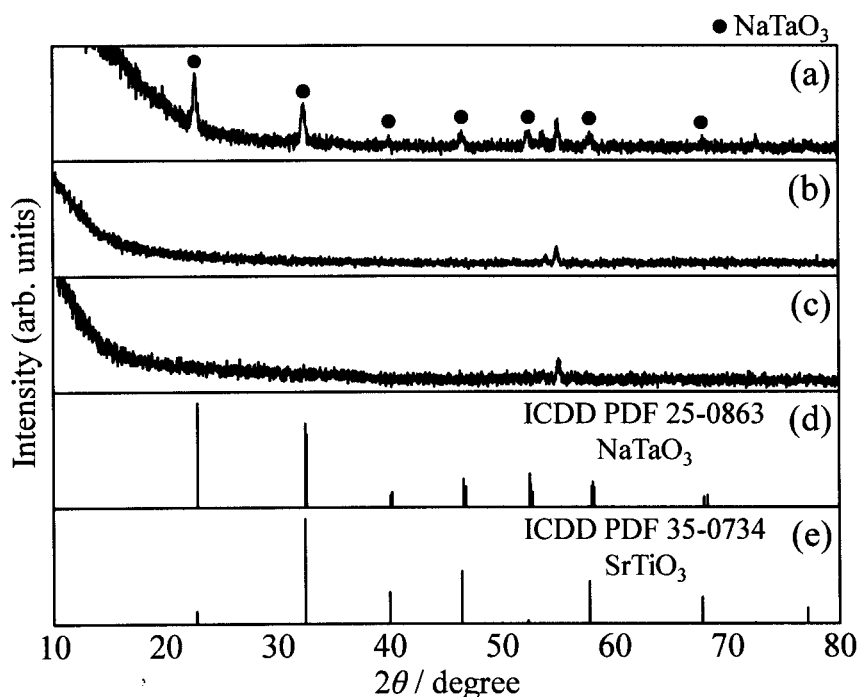


Fig. 3.23 2θ scan XRD profiles ($\omega = 1.0^\circ$) of (a) the crystals grown on an SrTiO₃ (100) substrate, (b) SrTiO₃ substrate and (c) TaO_x-sputtered SrTiO₃ substrate; (d) NaTaO₃ ICDD PDF¹¹⁾ and (e) SrTiO₃ ICDD PDF.²⁷⁾

3. 4 まとめ

フラックスコーティング法により, Ta 基板表面および SrTiO₃ 基板上アモルファス TaO_x 層から, 立方体形状をもつ NaTaO₃ 結晶から成る結晶層をビルドアップ形成できた。NaNO₃ を Na 源兼フラックスとして選択することで, 比較的低温で NaTaO₃ 結晶を育成できた。

Ta 基板表面からの NaTaO₃ 結晶層の形成では, 保持温度 500°C, 保持時間 10 min のとき, 立方体結晶が基板表面全体に生成した。XRD 分析では, NaTaO₃, Ta および Ta₄O に一致する回折線が検出された。結晶層断面の EDS 分析より, 立方体結晶中の Na, Ta および O 原子の均一な分布を確認し, 立方体結晶が NaTaO₃ であると同定した。大気中での加熱であることおよび Na 源に酸素を含む NaNO₃ を使用したことで, 金属 Ta 基板が酸化され, Ta₄O 相が生成したと考えられる。加熱開始から冷却終了まで約 30 min と短時間の加熱プロセスであるため, 金属 Ta 基板は完全には酸化せず, Ta₂O₅ の回折線は検出されなかった。結果として, 基板の性状を維持したまま, Ta 基板表面の数百 nm のみを NaTaO₃ 結晶層に変化させ, 光電極に必要な光触媒層 (NaTaO₃ 結晶層) / 導電性基材 (Ta 基板) の構造を作製できた。断面 TEM 観察より, NaTaO₃ 結晶層の膜厚が約 150 nm であること, 立方体 NaTaO₃ 結晶の結晶性が高いことおよび Ta 基板の NaTaO₃ 結晶層に近い部分に Ta₄O 相が存在することがわかった。

Ta 基板表面と NaNO₃ の反応を In-situ LM 観察および In-situ XRD 分析し, NaTaO₃ 結晶層形成過程を明らかにした。LM 観察では, 昇温過程である 440°C 前後の数秒間で基板表面の形状が変化する様子が観察された。また, XRD 分析では, 昇温過程である約 475°C で NaTaO₃ に一致する回折線が現れ, 約 435~475°C で NaTaO₃ 相が生成することがわかった。以上より, 昇温過程で NaTaO₃ 結晶が生成していることが明らかとなり, NaTaO₃ 結晶の生成・成長の主な駆動力は NaNO₃ の蒸発であると言える。

SrTiO₃ (100) 基板表面にスパッタリングにて成膜したアモルファス TaO_x 層からの NaTaO₃ 結晶層の作製では, 加熱温度 600°C, 保持なしのとき, 立方体結晶が生成した。出発原料であるアモルファス TaO_x 層の膜厚は約 9.5 nm であり, NaNO₃ を塗布して加熱すると, 高さが 50~100 nm の立方体結晶が生成した。XRD 分析より, 生成した立方体結晶を NaTaO₃ と同定した。一部の立方体結晶は, 稜の向きがそろうように生成した。これは, 単結晶基板の結晶面の影響を受けたためと考えられる。

本研究では, Ta 源である基板あるいはアモルファス層の表面に, Na 源兼フラックスとして NaNO₃ を塗布して加熱するというきわめて簡易な方法で, 自形の発達した NaTaO₃ 結晶の育成に成功した。その手法の簡易さや単純さは, 光触媒材料としての応用に有効であると考えられる。

また、その手法が単純であることから In-situ 観察を導入でき、結晶層の形成過程の一部を明らかにできた。結晶成長の基礎的な知見を得るためにも、手法の単純さは有効であると言える。

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 2) 工藤昭彦, “実力養成化学スクール 5 光触媒”, 日本化学会 編, 丸善 (2005), pp.63–80.
- 3) 大谷文章, “実力養成化学スクール 5 光触媒”, 日本化学会 編, 丸善 (2005), pp.21–30.
- 4) K. Maeda, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **12**, 237 (2011).
- 5) 守屋映祐, 章福祥, 高田剛, 堂免一成, *J. Flux Growth*, **6**, 56 (2011).
- 6) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **11**, 179 (2010).
- 7) H. Kato, A. Kudo, *Chem. Phys. Lett.*, **295**, 487 (1998).
- 8) H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4285 (2001).
- 9) H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082 (2003).
- 10) M. Ahtee, L. Unonius, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, **A33**, 150 (1977).
- 11) ICDD PDF 25-0863.
- 12) C.-C. Hu, C.-C. Tsai, H. Teng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 460 (2009).
- 13) J. W. Liu, G. Chena, Z. H. Li, Z. G. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 2269 (2007).
- 14) X. Li, J. Zang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19411 (2009).
- 15) S. H. Lee, K. Teshima, Y. Mizuno, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi, *CrystEngComm*, **12**, 2871 (2010).
- 16) Y. Lee, T. Watanabe, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Yoshimura, K. Domen, *Chem. Mater.*, **17**, 2422 (2005).
- 17) X. Zhou, Y. Chen, H. Mei, Z. Hu, Y. Fan, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2803 (2008).
- 18) Y. Matsumoto, T. Obata, M. Hiraoka, M. Katayama, “Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials II: Ceramic Transitions, Vol. 198”, Ed. by K. Ewsuk, K. Nogi, R. Waesche, Y. Umakoshi, T. Hinklin, K. Uematsu, T. Tomsia, H. Abe, H. Kamiya, M. Naito, Wiley (2007), pp. 15–20.
- 19) R. Takahashi, Y. Tsuruta, Y. Yonezawa, T. Ohsawa, H. Koinuma, Y. Matsumoto, *J. Appl. Phys.*, **101**, 033511, (2007).
- 20) ICDD PDF 04-0788.
- 21) ICDD PDF 25-0922.
- 22) 和光純薬工業 MSDS No. JW190254.

- 23) 和光純薬工業 MSDS No. JW191376.
- 24) ICDD PDF 42-1188.
- 25) ICDD PDF 36-1474.
- 26) J.-Y. Zhang, I. W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.*, **168**, 234 (2000).
- 27) ICDD PDF 35-0734.

第 4 章

Ta_3N_5 結晶層のビルドアップ形成

第4章 Ta₃N₅結晶層のビルドアップ形成

4. 1 まえがき

太陽光は、植物の光合成をはじめとして、地球上の生物の生命活動の源泉となっている。近年、太陽電池が過程にも普及し始め、化石資源の使用や二酸化炭素の排出を低減するために太陽光の利用がますます進んでいる。太陽電池のように、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換して利用する技術はすでに実用化されている。一方、太陽エネルギーを光電気化学的に化学エネルギーに変換する技術は研究段階である。太陽光を利用して得ることをめざしている化学エネルギーの1つとして水素がある。すなわち、可視光応答光触媒を利用した水分解による水素製造である。

3.1 で記述した通り、光触媒を使って水を分解するためには、光触媒となる物質の伝導体の下端および価電子帯の上端が適切な位置になければならない。この条件に加え、可視光に応答するには、バンドギャップを小さくしなければならない。バンドギャップの小さな材料を開発する方針として以下が挙げられる：(1) 水を分解できるポテンシャルをもつ紫外光応答光触媒 (TiO₂ や SrTiO₃ など) に、ある種の元素をドーピングして、そのバンドギャップ内に O 2p に代わる電子ドナー準位を作る^{1),2)}。(2) O 2p に代わる価電子帯をもつ材料を探索する¹⁾。(3) 固溶体を形成することでバンド構造を制御する¹⁾。以下に H₂ あるいは O₂ の生成に活性を示すことが報告された光触媒の例を示す(適切な助触媒を担持した場合や犠牲試薬を含む水溶液を利用した場合を含む)。(1) のドーピングでは、Rh をドーピングした SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh) が可視光応答光触媒として優れることが報告されている³⁾。水分解ではなく、有機物の分解などの環境浄化光触媒では、N(窒素)ドーピングが有効であることが知られている⁴⁾。(2) の価電子帯の形成では、Bi³⁺ (6s 軌道)、Ag⁺ (4d 軌道) あるいは Sn²⁺ (5s 軌道) が O 2p よりも浅い準位に価電子帯を形成し、可視光に応答する光触媒となる。具体的な物質としては、BiVO₄⁵⁾、AgNbO₃⁶⁾、Ag₃VO₄⁷⁾ および SnNb₂O₆⁸⁾ などが報告されている。近年では、価電子帯が N³⁻ や S²⁻ から成る(酸)窒化物や(酸)硫化物が注目されている。具体的には、Ta₃N₅⁹⁾、TaON^{9),10)}、LaTiO₂N^{11),12)} および AETaO₂N (AE = Ca, Sr, Ba)¹³⁾ などの(酸)窒化物や Ln₂Ti₂S₂O₅ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)¹⁴⁾⁻¹⁶⁾、AgGaS₂¹⁷⁾ および NaInS₂¹⁸⁾ などの(酸)硫化物である。(3) の固溶体では、ZnS と CuInS₂ や AgInS₂ を固溶させた (CuIn)_xZn_{2(1-x)}S₂¹⁹⁾、(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂²⁰⁾ および (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-x)}S₂^{21),22)}、ZnO と GaN を固溶させた (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)^{23),24)} などが報告されている。

また、近年、可視光応答光触媒を利用した光電極の研究が活発である。可視光応答光触媒 Ta₃N₅²⁵⁾⁻³¹⁾、TaON³²⁾⁻³⁵⁾、LaTiO₂N^{36),37)} および SrNbO₂N³⁸⁾ などの光電極が報告されている。図 3.2 に

示したように、導電性基板上に可視光応答光触媒層を形成すれば、太陽光照射下での光電気化学的な水の分解が可能となる。将来的には、可視光応答光触媒がコーティングされた光電極を太陽電池パネルのように並べ、太陽光照射下で水を分解して H_2 と O_2 を製造することが理想である。

Ta_3N_5 は、価電子帯と伝導体がそれぞれ Ta 5d および N 2p 軌道により形成され、バンドギャップは約 2.1 eV であり、波長が約 600 nm 以下の光を吸収する³⁹⁾。犠牲試薬存在下で H_2 と O_2 をともに生成する⁹⁾。 Ta_3N_5 の結晶構造について、1977 年に Terao は、晶系は単斜晶系、空間群は $C2/m$ 、格子定数は $a = 1.02290$ nm, $b = 0.38750$ nm, $c = 1.02290$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ と報告している⁴⁰⁾。これらの格子定数を考慮すると晶系は正方晶系のはずであるが、単斜晶系としている。一方、1991 年に Brese らは、晶系は斜方晶系、空間群は $Cmcm$ 、格子定数は $a = 0.38862$ nm, $b = 1.02118$ nm, $c = 1.02624$ nm と報告している⁴¹⁾。この報告の中で、『もし Ta_3N_5 が単斜晶系ならば、それは区別できないくらい斜方晶系に近い』と言及している。Brese らの報告をもとに描いた結晶構造を図 4.1 に示す⁴¹⁾。歪んだ TaN_6 八面体が頂点および稜を共有して連結する。

一般的に Ta_3N_5 粉末は、市販試薬の Ta_2O_5 粉末を NH_3 気流下で加熱することで得られる^{42)–45)}。 $Ta_2O_5 \rightarrow TaON \rightarrow Ta_3N_5$ の順に窒化が進行する⁴⁵⁾。 NH_3 流量、保持温度および保持時間を比較的穏やかな条件にすると、 $TaON$ が生成するが、 NH_3 流量や保持温度を増加すると、 $TaON$ を通過して Ta_3N_5 が生成する。さらに過酷な条件で加熱すると、 $Ta_3N_5 \rightarrow Ta_4N_5 \rightarrow Ta_5N_6 \rightarrow TaN \rightarrow Ta_2N$ のように、 Ta_3N_5 の分解が進行する⁴⁶⁾。 Ta_3N_5 までは Ta の価数は +5 であるが、分解に伴って N/Ta 比は減少し、Ta の価数も +5 から +4 や +3 に減少する。このとき、粉末粒子と NH_3 の反応は、粒子表面から内部へと進行するはずである。 Ta_3N_5 から Ta_4N_5 などへの化学組成の変化までは起こらないまでも、窒

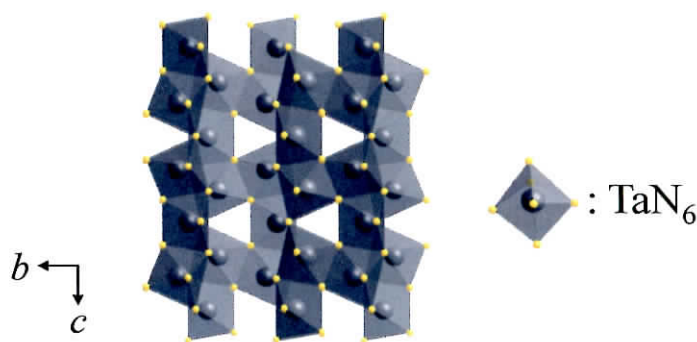


Fig. 4.1 Schematic representation of Ta_3N_5 crystal structure.⁴¹⁾

化すれば結晶構造が変化し、粒界や格子欠陥が形成される。実際に、 Ta_2O_5 を窒化して Ta_3N_5 に変化すると、結晶構造の変化に伴って、細孔や空隙が生成することが示されている⁴⁷⁾。そのため、粒子の内部まで窒化が進行する頃には、その表層には多くの欠陥が生成している可能性が高い。水分解用光触媒への応用では欠陥が少ないことが望まれる。Takata らは、窒化に伴う欠陥の生成を低減する手法として、 Ta_3N_5 粒子の合成にフラックス法を応用した⁴⁸⁾。 Ta_2O_5 あるいは TaCl_5 にフラックスとして NaCl や Na_2CO_3 を混合し、 NH_3 気流下で加熱した。途中、粉碎やフラックスの追加・混合を繰り返したプロセスであるものの、 Ta_3N_5 の結晶系(斜方晶系)を反映した柱状結晶が得られている。

本研究では、金属基板表面への Ta_3N_5 結晶層の形成を目的とした。1 つめは、Ta 基板上 NaTaO_3 結晶層の Ta_3N_5 結晶層への変換である。第3章で示したTa基板表面に直接形成した NaTaO_3 結晶層を NH_3 気流下で加熱した。2 つめは、Ta 基板上アモルファス TaO_x 層からの Ta_3N_5 結晶層の作製である。第3章でも用いたスパッタリング成膜した TaO_x 層を NH_3 気流下で加熱した。3 つめは、フラックスコーティング法によるTa基板表面からの Ta_3N_5 結晶層の直接形成である。前駆体層の作製とその窒化という2段階プロセスではなく、フラックスとなる試薬を塗布したTa基板を NH_3 気流下で加熱する1段階プロセスでの Ta_3N_5 結晶層の形成をめざした。フラックスにはTakata らによる Ta_3N_5 粒子のフラックス処理の報告⁴⁸⁾を参考に、Na化合物を選択した。また、作製した結晶層の光電気化学測定を実施し、水分解用光電極としての可能性を調査した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 Ta 基板上 NaTaO₃ 結晶層の Ta₃N₅ 結晶層への変換

3.2.1 に示した方法(保持温度 500°C, 保持時間 10 min)で作製した Ta 基板上 NaTaO₃ 結晶層を窒化した。NaTaO₃ 結晶層を形成した Ta 基板をアルミナボートに乗せ、アルミナボートを水平なアルミナチューブ内に設置した。このアルミナチューブを管状炉に設置し、100 mL·min⁻¹ の NH₃ (99.9995%, 住友精化) 気流下にて、10°C·min⁻¹ で 850°C まで加熱し、その温度で 15 min 保持した。保持終了後、300°C まで NH₃ 気流下にて、300°C から室温まで N₂ 気流下にて炉内で放冷した。

作製した結晶層を SEM(JCM-5700, 日本電子または SU8000, 日立ハイテク)および TEM(EM-002B, トプコン)にて観察した。生成した結晶相を XRD(MiniflexII, リガク)にて同定した。

4. 2. 2 アモルファス TaO_x 層からの Ta₃N₅ 結晶層の形成

3.2.2 のスパッタリング法にて、Ta 基板(30 × 15 × 0.1 mm, 99.95%, ニラコ)の表面にアモルファス TaO_x 層を成膜した。スパッタガスを Ar とし、スパッタリング時間は 30 min とした。TaO_x 層を成膜した基板をアルミナボートに乗せ、アルミナボートを水平なアルミナチューブ内に設置した。このアルミナチューブを管状炉に設置し、100 mL·min⁻¹ の NH₃ 気流下にて、10°C·min⁻¹ で 850°C まで加熱し、その温度で 15 min 保持した。保持終了後、300°C まで NH₃ 気流下にて、300°C から室温まで N₂ 気流下にて炉内で放冷した。

作製した結晶層を SEM(JCM-5700, 日本電子または SU8000, 日立ハイテク)および TEM(JEM-2010, 日本電子)にて観察した。生成した結晶相を XRD(MiniflexII, リガク)にて同定した。さらに、作製した光電極(Ta₃N₅ 結晶層/Ta 基板)を作用極として電気化学測定を実施した。対極には Pt を、参照極には Ag/AgCl を用い、これらの三極式セルを NaOH で pH11 に調整した 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液に浸漬した。光源には 300 W キセノンランプ用い、カットオフフィルター(L-42)を取り付けることで可視光($\lambda > 420$ nm)を照射した。また、Ta₃N₅ 結晶層に Co 系助触媒(Co-Pi)を担持し、助触媒なしの場合と特性を比較した。Co 源には Co(NO₃)₂ を用い、リン酸カリウム(KPi)緩衝液中にて光電気化学的手法によって担持した。

4. 2. 3 Ta 基板表面からの Ta₃N₅ 結晶層のフラックスコーティング形成

Ta 源として Ta 基板(10 × 15 × 0.1 mm)を、フラックスとして NaNO₃, Na₂CO₃ および NaCl(試薬

特級，和光純薬工業)を使用した。フラックスの粉末試薬を所定の濃度で蒸留水に溶解し，水溶液を作製した(以後，フラックス水溶液と記載する)。使用した具体的なフラックスおよびその濃度を表 4.1 にまとめる。VUV 光を 15 min 照射することで親水化した Ta 基板表面にフラックス水溶液を塗布し，100°C で 30 min 乾燥した。フラックス水溶液を乾燥した Ta 基板をアルミナボートに乗せ，アルミナボートを水平なアルミナチューブ内に設置した。このアルミナチューブを管状炉に設置し，100 mL \cdot min⁻¹の NH₃ 気流下にて，10°C \cdot min⁻¹で 700~850°C まで加熱し，その温度で 0~1 h 保持した。保持終了後，300°C まで NH₃ 気流下にて，300°C から室温まで N₂ 気流下にて炉内で放冷した。室温まで冷却後，残存するフラックスを温水中で溶解除去し，結晶層を得た。

作製した結晶層を SEM(JCM-5700，日本電子)にて観察し，生成した結晶相を XRD(MiniflexII，リガク)にて同定した。また，4.2.2 と同様に，作製した光電極(Ta₃N₅ 結晶層/Ta 基板)を作用極として電気化学測定を実施した。電解液には NaOH で pH11 に調整した 0.2 M Na₂SO₄ 水溶液を使用し，Ta₃N₅ 結晶層には助触媒として Co-Pi を担持した。

Table 4.1 Fabrication conditions of Ta₃N₅ crystal layers.

Run No.	Flux (molar ratio)	Flux			Water / mL	Na conc. / M	Amount of coating / μ L	Holding temp. / °C	Holding time / h
		NaNO ₃ / g	Na ₂ CO ₃ / g	NaCl / g					
1	NaNO ₃	1.700	-	-	10	2	10	850	1
2	Na ₂ CO ₃	-	1.060	-	10	2	10	850	1
3	NaCl	-	-	1.169	10	2	10	850	1
4	NaCl-Na ₂ CO ₃ (4 : 1)	-	0.424	0.935	10	2.4	10	850	1
5	NaCl-Na ₂ CO ₃ (4 : 1)	-	0.424	0.935	10	2.4	5	850	1
6	NaCl-Na ₂ CO ₃ (4 : 1)	-	0.424	0.935	10	2.4	5	700	0
7	NaCl-Na ₂ CO ₃ (4 : 1)	-	0.424	0.935	10	2.4	5	750	0
8	NaCl-Na ₂ CO ₃ (4 : 1)	-	0.424	0.935	10	2.4	5	800	0
9	NaCl-Na ₂ CO ₃ (4 : 1)	-	0.424	0.935	10	2.4	5	850	0

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 Ta 基板上 NaTaO_3 結晶層の Ta_3N_5 結晶層への変換

図 4.2 に NaTaO_3 結晶層窒化後の光学写真および SEM 像を示す。窒化前の結晶層が白色に近いのに対し(図 3.9(b))，窒化後では赤色に変化した(図 4.2(a))。図 4.2(b)より，立方体結晶から成る結晶層であることがわかる。個々の立方体結晶の形状やサイズは，窒化前の NaTaO_3 結晶層と同様であった。しかし，拡大して観察すると，立方体結晶の表面に多数の空孔が観察された(図 4.2(c))。窒化前の NaTaO_3 結晶層では，立方体結晶の表面は平坦であり，窒化後の結晶層で観察されるような空孔は観察されない(図 4.2(d))。これらの空孔は，結晶相の変化およびそれに伴う結晶構造の変化によると考えられる。また，その空孔は，規則正しく配列しているように見える。これは，窒化前の結晶の結晶性が高いためと考えられる。 NaTaO_3 結晶の窒化の過程では，結晶が融解することなく，Na および O が除去されたと考えられる。

結晶層断面の TEM 像を図 4.3 に示す。結晶層の膜厚や全体の形態に変化は見られなかった(図 4.3(a))。しかし，拡大して観察すると，個々の立方体結晶の表面だけでなく内部まで多孔質に変化した様子が観察された(図 4.3(b))。多孔質な立方体結晶をさらに拡大すると，数十 nm のナノ結晶から成ることがわかった。図 3.10(c)に示すように，窒化前の 1 つの立方体 NaTaO_3 結晶が単結

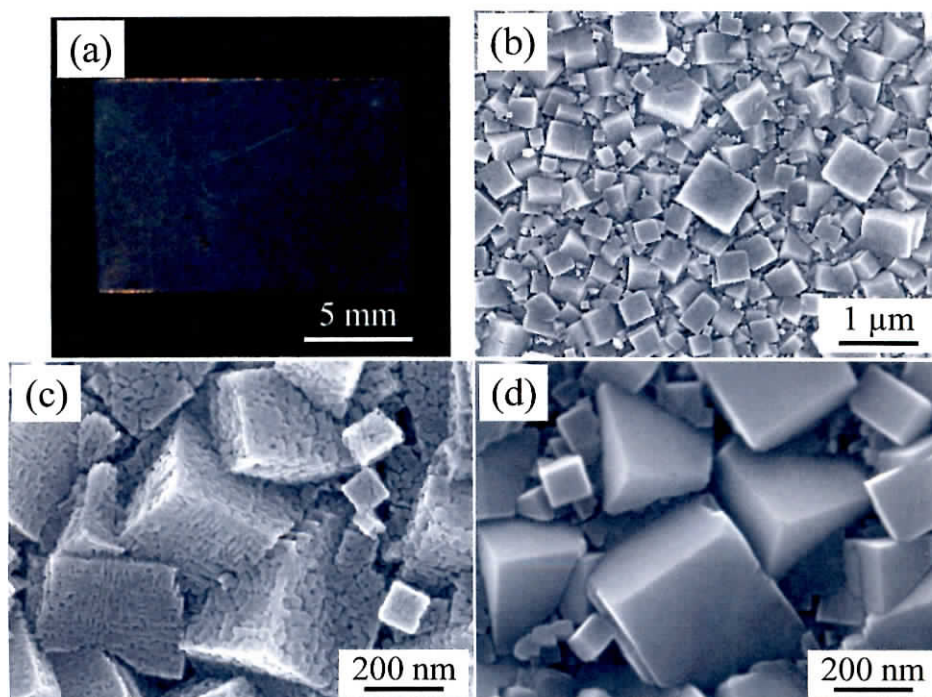


Fig. 4.2 (a) Digital photograph and (b, c) surface SEM images of the crystal layer after nitridation of the NaTaO_3 crystal layer shown in (d).

晶であったのに対し、窒化によって立方体状の多結晶体に変化した。個々のナノ結晶からは規則的な格子縞が観察され、結晶性が高いことがわかる。さらに、図 4.3(a)エリア A の SAED パターンより、シャープな回折斑点が観測されたことから、立方体結晶を構成するナノ結晶は高品質であることがわかる。一方、図 4.3(a)エリア B の SAED パターンからは、Ta に一致する規則正しく配列した回折斑点が観測された。このことから、 NaTaO_3 結晶層より内側の Ta 基板は、ほぼ窒化の影響を受けていないと考えられる。また、窒化後の結晶層からは、 NaTaO_3 や Ta_4O などの窒化前に観測された結晶相は確認されなかった。

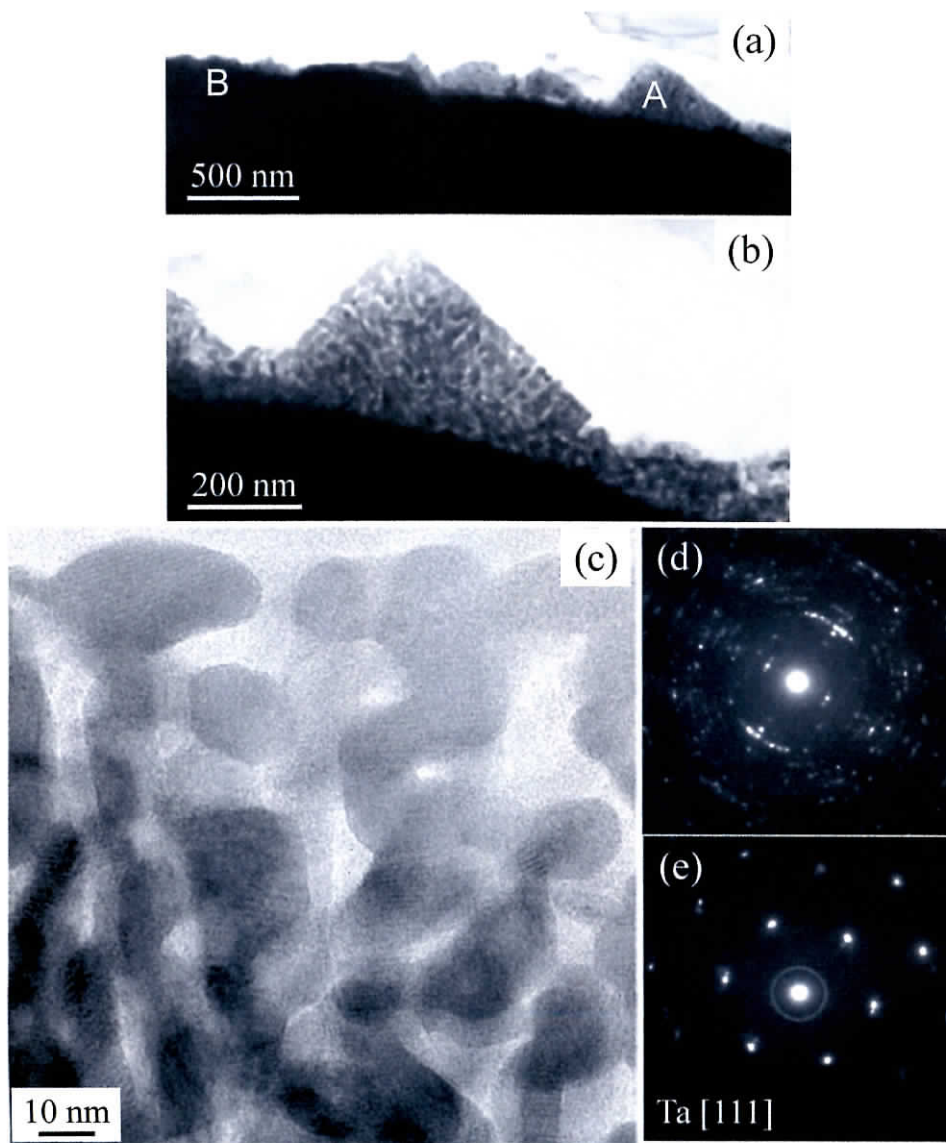


Fig. 4.3 (a–c) Cross-sectional TEM images of the Ta_3N_5 crystal layer on the Ta substrate and the corresponding SAED patterns in (d) area A and (e) area B.

図 4.4 に NH_3 気流下にて保持温度 850°C 、保持時間 15 min で加熱したさまざまな結晶層(あるいは基板)の XRD パターンを示す。 NaTaO_3 結晶層を窒化した結晶層(図 4.4(a),(b)) では、 Ta_3N_5 の ICDD PDF⁴⁹⁾ に一致する回折線が観測された。 NaTaO_3 に一致する回折線は観測されなかったことから、ほぼ完全に Ta_3N_5 相に変化したと考えられる。また、窒化前の結晶層で観測された Ta_4O ($2\theta = 66.0^\circ$) や TaO_x ($2\theta = 55.1, 64.7^\circ$) の回折線も消失した。一方、 $2\theta = 60.9$ および 64.0° (✚) に回折線が現れた。図 4.4(c) に Ta 基板のみを大気雰囲気にて 500°C で 10 min 加熱することで作製した Ta_4O 層 (XRD: 図 3.13(a)) を NH_3 気流下にて 850°C で 15 min 加熱した場合の XRD パターンを示す。 Ta_4O や TaO_x に一致する回折線が消失していることから、 NH_3 気流下での加熱によって Ta に還元したあるいは窒化物に変化した(ただし、回折線が弱いため確認できない)と考えられる。また、この場合も $2\theta = 60.9$ および 64.0° (✚) に回折線が観測された。さらに、Ta 基板のみを NH_3 気流下で加熱した場合(保持温度 850°C 、保持時間 15 min) も同角度に回折線が観測された(図 4.4(d))。したがって、Na や O 元素を含まない Ta-N 系の化合物に由来すると考えられる。さらに、この XRD パターンから Ta_3N_5 相が見られないことから、Ta 基板を NH_3 気流下で単純加熱しても目的物質である Ta_3N_5 相が生成しないことが明らかである。

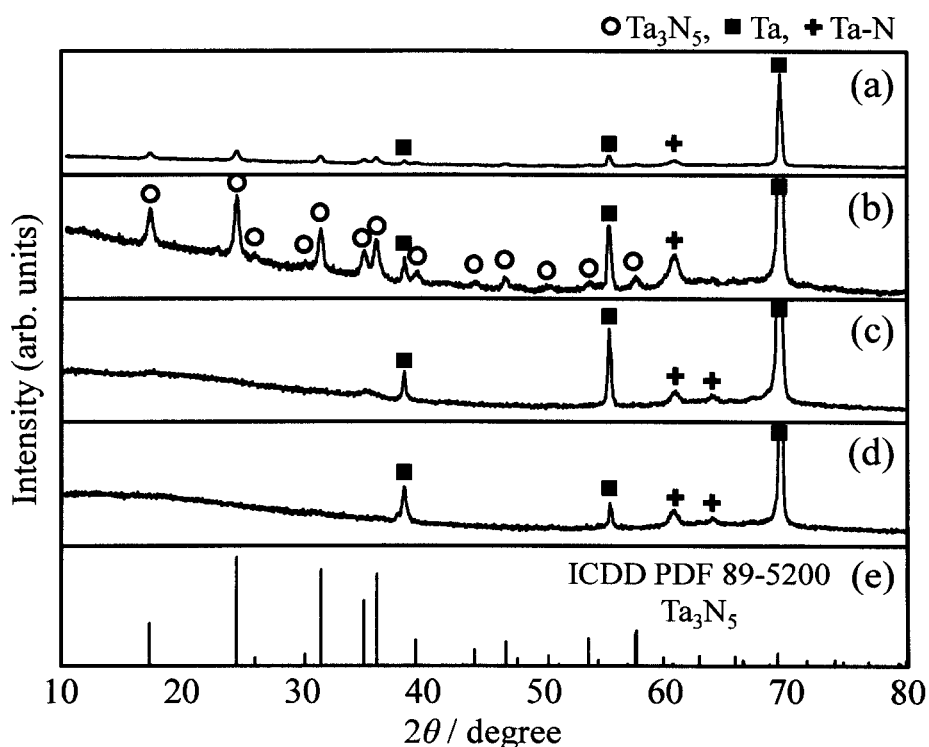


Fig. 4.4 XRD profiles of various layers heated under an NH_3 flow: (a) NaTaO_3 crystal layer, (b) magnification of (a), (c) Ta_4O layer and (d) Ta substrate. (e) Ta_3N_5 ICDD PDF.⁴⁹⁾

通常、 Ta_2O_5 粉末(市販試薬)を NH_3 気流下で加熱することで Ta_3N_5 粒子を得る^{42)–45)}。Takata らは、フラックスとして Na_2CO_3 を用い、 Ta_2O_5 - Na_2CO_3 の粉末混合物を NH_3 気流下で加熱することで平坦な結晶面をもつ Ta_3N_5 粒子の合成に成功している⁴⁸⁾。この Ta_3N_5 粒子の生成プロセスを、まず Ta_2O_5 と Na_2O が反応することで NaTaO_3 が生成し、 NaTaO_3 から Na_2O が脱離して生成する Ta_2O_5 が窒化されると考察している。本研究でも、 Na_2O の脱離による Ta_2O_5 の生成を経由し、 NaTaO_3 結晶層から Ta_3N_5 結晶層に変化したと考えられる。保持時間を 15 min から 10 min に変更した場合、SEM では空孔が少ない立方体結晶が観察され(図 4.5(a),(b))、XRD を拡大して観察すると、 NaTaO_3 相と Ta_3N_5 相の存在が確認された(図 4.5(d))。このとき Ta_2O_5 相が観測されないことから、 $\text{NaTaO}_3 \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TaON} \rightarrow \text{Ta}_3\text{N}_5$ と相変化すると仮定した場合、 NaTaO_3 相から Ta_2O_5 相への変化(NaTaO_3 相からの Na_2O の脱離)が律速段階であると考えられる。

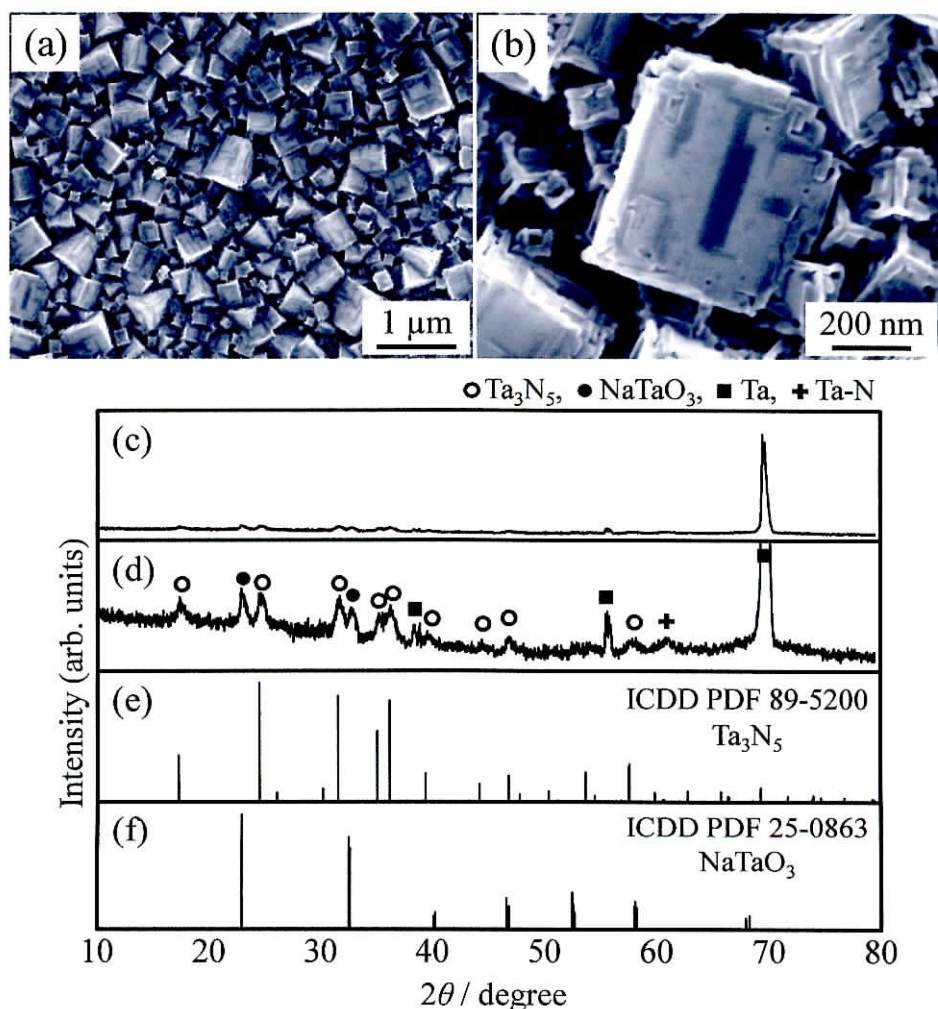


Fig. 4.5 (a, b) SEM images and (c, d) XRD profiles of the crystal layer after heating NaTaO_3 crystal layer under NH_3 flow at 850 °C for 10 min. (e) Ta_3N_5 ICDD PDF⁴⁹⁾ and (f) NaTaO_3 ICDD PDF.⁵⁰⁾

4. 3. 2 アモルファス TaO_x 層からの Ta_3N_5 結晶層の形成

図 4.6 に、Ta をターゲットとしたスパッタリング法にて成膜した TaO_x 層の光学写真を示す。Ta 基板上的 TaO_x 層では干渉色が現れた。円形のターゲットを用いてスパッタリング成膜したため、膜厚の違いによって色が異なる。基板中央は、エッジに比べて膜厚が大きい。 Al_2O_3 基板上に成膜した TaO_x 層からその色が明らかであり、薄い茶黒色であることがわかる。 TaO_x 層表面の SEM 観察では、クラックがあるものの比較的緻密な表面が観察された(図 4.7(a),(b))。断面 SEM 像(反射電子像)より、膜厚は約 250 nm であるとわかる(図 4.7(c))。スパッタリング成膜した薄膜は、図 3.8 の XPS 分析の通り、アモルファスな TaO_x 相である。

TaO_x 層窒化後の光学写真を図 4.8 に示す。Ta 基板表面の結晶層は、窒化前と色がわずかに変化したことがわかる(図 4.8(a))。 Al_2O_3 基板上的薄膜で比較すると、窒化前後の薄膜の色の違いが明らかである。窒化後の薄膜は赤色透明であり、可視光応答窒化物光触媒で特徴的な暖色が観察された(図 4.8(b))。Ta 基板上的結晶層を SEM にて観察すると、50 nm 以下の粒子が観察され、膜全体が多孔質であると観察された(図 4.9(a),(b))。また、粒子同士の接着が観察された。断面 SEM 像より、膜厚は約 250 nm であり、窒化前とほとんど変化がなかった(図 4.9(c))。窒化(加熱)によって密度の高い粒子に変化するため、多少の膜厚の減少があると考えられる。しかし、アモルファス TaO_x 層は融解せず、比較的 TaO_x 層の膜厚を維持して窒化されたため、空隙が増加し、多孔質な結晶層が得られたと考えられる。窒化後の結晶層を拡大して観察すると、粒子同士が横(面内)方向だけでなく縦(膜厚)方向でも接着した様子が観察された(図 4.9(d))。また、結晶層の表面だけでなく基板との界面近傍でも空隙が観察されることから、 TaO_x 層全体が窒化されたと考えられる。図 4.10 に示す断面 TEM 像でも、多孔質な結晶層が得られたことが明らかである。図 4.10(a)の丸

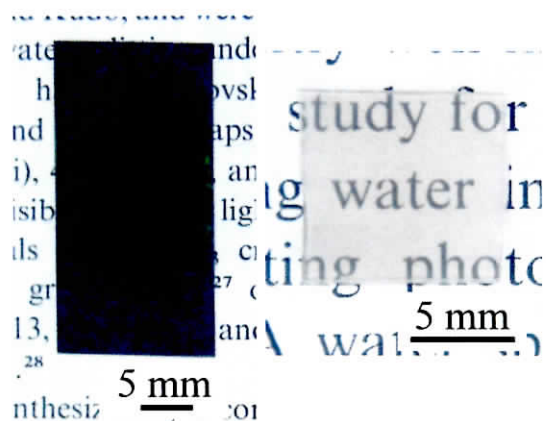


Fig. 4.6 Digital photograph of the sputtered layer on (a) a Ta substrate and (b) an Al_2O_3 substrate.

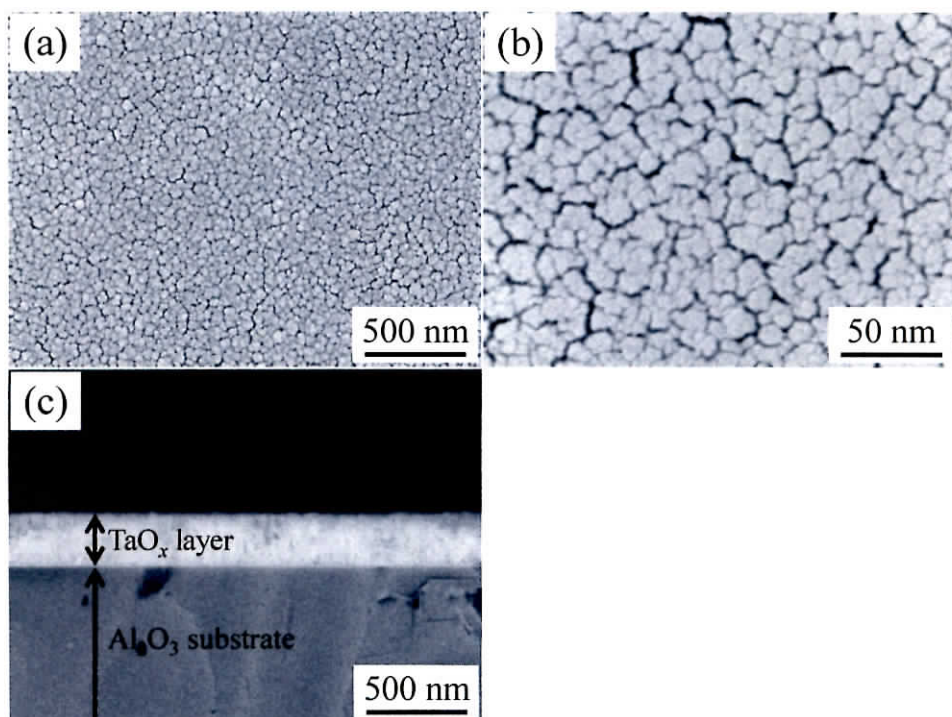


Fig. 4.7 (a, b) Surface SEM images of sputtered layer on a Ta substrate and (c) cross-sectional SEM image of sputtered layer on an Al_2O_3 substrate.

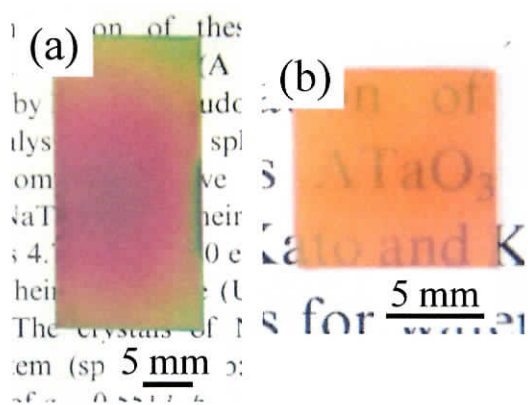


Fig. 4.8 Digital photograph of the crystal layer obtained by nitridation of sputtered layer on (a) a Ta substrate and (b) an Al_2O_3 substrate.

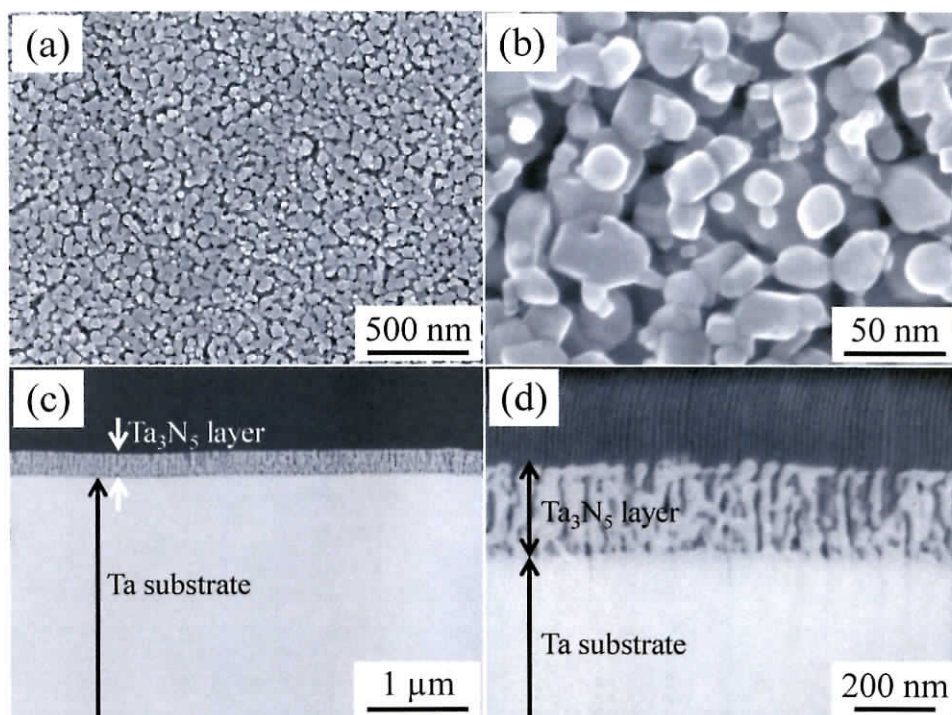


Fig. 4.9 (a, b) Surface and (c, d) cross-sectional SEM images of the crystal layer obtained by nitridation of sputtered layer on a Ta substrate.

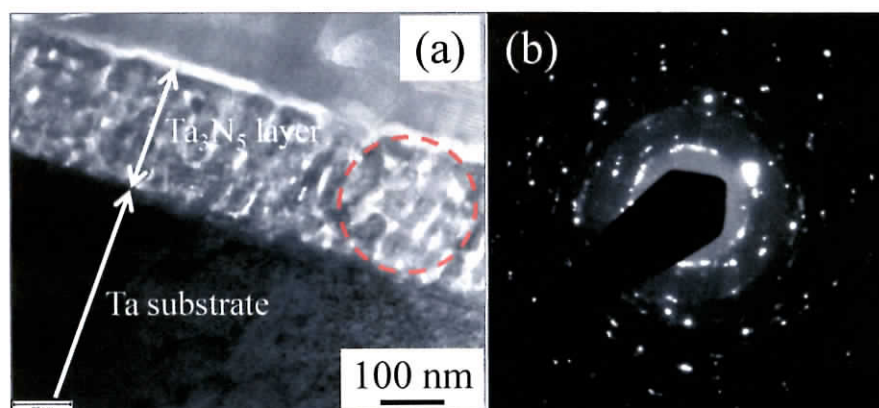


Fig. 4.10 (a) Bright-field TEM image and (b) the corresponding ED pattern of the crystal layer obtained by nitridation of sputtered layer on a Ta substrate.

く囲まれたエリアから得られたパターンにて、シャープな回折斑点が観察されたことから、結晶層を構成する個々の粒子の結晶性が高いと言える(図 4.10(b))。図 4.11 に結晶層の XRD パターンを示す。主に、 Ta_3N_5 (○)⁴⁹⁾および Ta (■)⁵¹⁾の ICDD PDF に一致する回折線が観測された。4.3.1 に示した通り、Ta 基板を NH_3 気流下で加熱しても Ta_3N_5 相は生成しない。したがって、結晶層の

XRD 分析で観測された Ta_3N_5 の回折線は、アモルファス TaO_x 層が窒化された多孔質な結晶層から検出されたとと言える。また、 $2\theta = 60.9$ および 64.0° の回折線(+)は、Ta 基板が窒化されることで生成した Ta-N 系化合物に由来すると考えられる。

図 4.12 に可視光照射下での Ta_3N_5 電極(基板：金属 Ta)における光電流変化を示す。助触媒とし

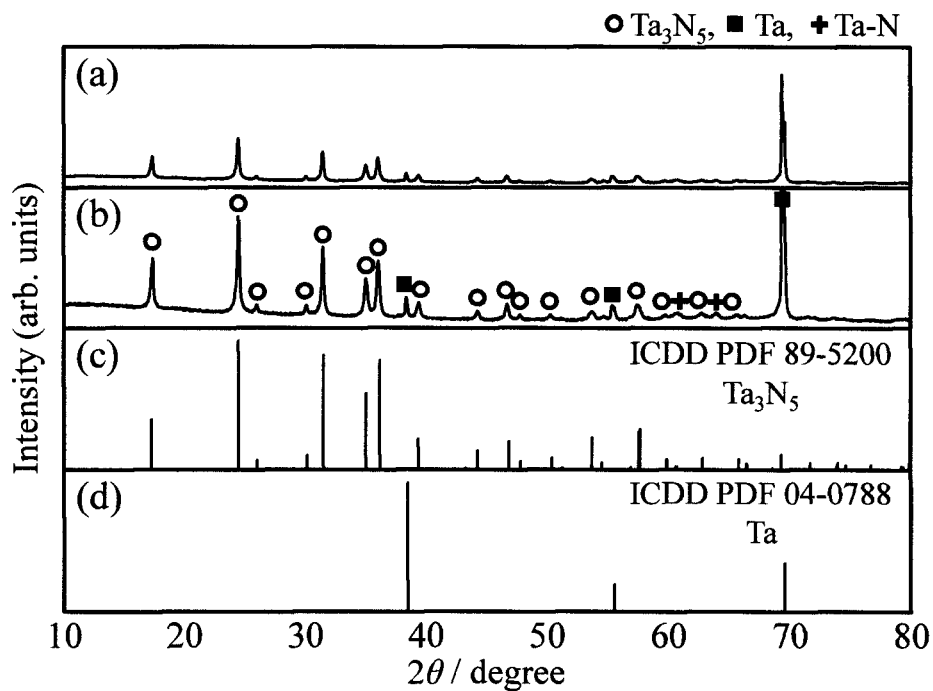


Fig. 4.11 XRD profiles of (a) the crystal layer obtained by nitridation of sputtered layer on a Ta substrate, (b) magnification of (a); (c) Ta_3N_5 ICDD PDF⁴⁹⁾ and (d) Ta ICDD PDF.⁵¹⁾

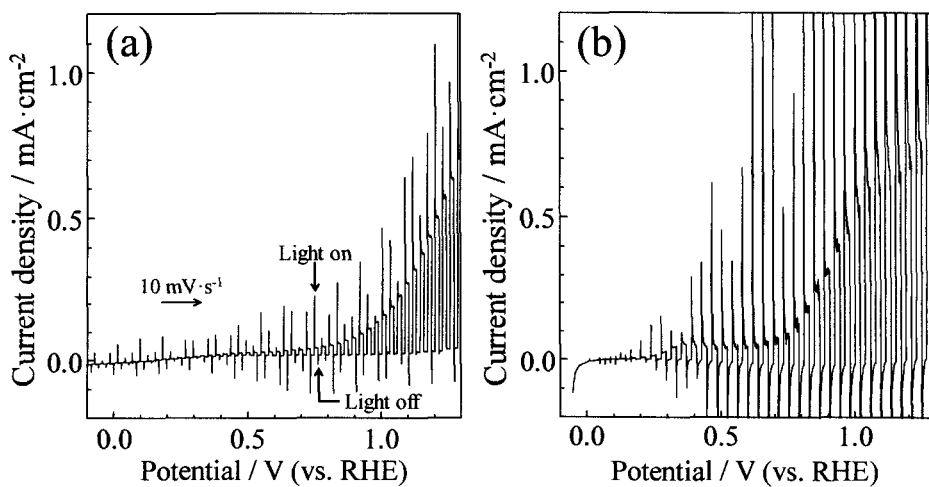


Fig. 4.12 Current-potential curves for (a) $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}$ and (b) $\text{Co-Pi}/\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}$.

て Co-Pi を担持することで、光電流が増加することを確認した。また、比較的低電位の約 0.25 V からのアノード応答が確認された。

4. 3. 3 Ta 基板表面からの Ta₃N₅ 結晶層のフラックスコーティング形成

まず、保持温度を 850°C に、保持時間を 1 h に固定し、さまざまなフラックスから結晶層を作製した。Ta 基板上の結晶層の光学写真を図 4.13 に示す。NaCl 単独フラックスの場合 (Run No. 3, 図 4.13(c)) を除いて、赤色の生成物が観察された。赤色が濃いほど、Ta₃N₅ 結晶の生成量が多い(膜厚が厚い)と考えられる。赤色の濃さから、NaNO₃ (Run No. 1, 図 4.13(a)), Na₂CO₃ フラックス (Run No. 2, 図 4.13(b)) の順に Ta₃N₅ 結晶の生成量が多いと考えられる。しかし、NaNO₃ および Na₂CO₃ の各単独フラックスの場合、基板面内で赤色の濃さにばらつきがあり、結晶生成量の均一性が乏しいと考えられる。NaCl フラックス (Run No. 3) では、目視では赤色の生成物は観察されなかった。基板の色は未処理の Ta 基板とも異なり、金色に近かった(図 4.13(c))。Ta 基板を NH₃ 気流下で単純加熱したとき、同様の金色の基板表面が観察されることから、Ta 基板表面と NaCl の反応性は乏しいと考えられる。NaCl-Na₂CO₃ フラックス (Run No. 4, 5) では、薄く赤色の生成物が観察された(図 4.13(d),(e))。フラックスの滴下量が 10 μ L (Run No. 4) では、基板面内で赤色の濃さにばらつきが見られたが、5 μ L に変更すると (Run No. 5)、比較的均一な結晶層が得られた。

図 4.14 に各フラックスを用いて作製した結晶層の表面 SEM 像を示す。NaNO₃ フラックスのとき、0.5~2 μ m 程度の多面体結晶が観察された(図 4.14(a))。拡大して観察すると、その結晶の表面は平坦ではなく、多孔質であった(図 4.14(b))。Na₂CO₃ フラックスを用いて作製した結晶層(赤色が比較的薄い部分)では、柱状結晶が観察された(図 4.14(c))。柱状結晶の幅や長さにはばらつきがあった(図 4.14(d))。NaCl フラックスの場合、基板表面に微細凹凸が観察された(図 4.14(e))。拡大像より、幅 100 nm 以下、長さ 500 nm 以下の柱状結晶の生成を確認した(図 4.14(f))。NaCl-Na₂CO₃ フラックス、塗布量 10 μ L (Run No. 4) では、結晶面の発達の乏しいバルク結晶の凝集体が観察された(図 4.14(g))。拡大して観察すると、部分的に結晶面の発達した柱状結晶が観察された(図 4.14(h))。塗布量を 5 μ L に変更すると (Run No. 5)、主に柱状結晶が生成した(図 4.14(i))。個々の結晶は、平坦な結晶面で囲まれた四角柱状であり、その幅は 500 nm 以下であった(図 4.14(j))。NaCl の混合および塗布量の減少によって、個々の結晶形状やサイズの均一性が向上するとともに、基板全体に均一に結晶層を形成できた。

図 4.15 に各フラックスを用いて作製した結晶層の XRD パターンを示す。すべてのフラックス条件で、Ta₃N₅ (○)⁴⁹⁾、Ta-N (⊕) および基板に由来する Ta (■)⁵¹⁾ に一致する回折線が観測された。

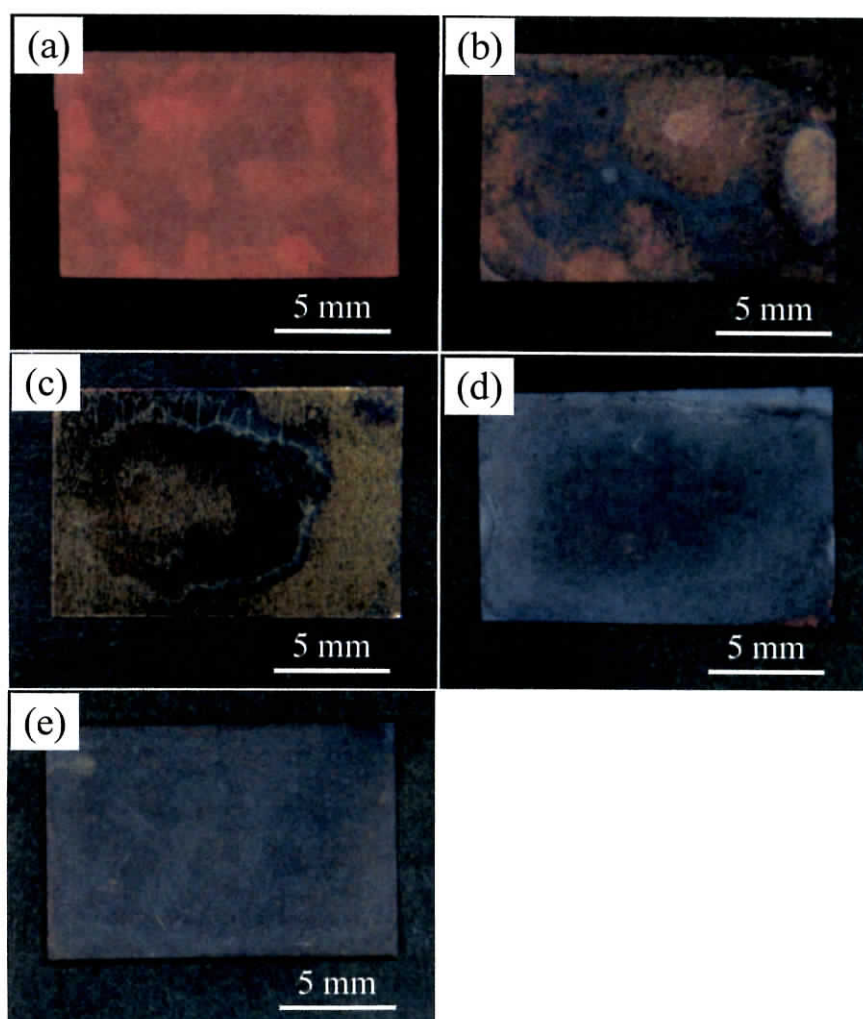


Fig. 4.13 Digital photographs of the crystal layers fabricated with (a) NaNO_3 (Run No. 1), (b) Na_2CO_3 (Run No. 2), (c) NaCl (Run No. 3) and (d, e) $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ fluxes. (d) 10 μL (Run No. 4) and (e) 5 μL (Run No. 5) of an aqueous $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ solution was used.

NaNO_3 フラックス (Run No. 1) の場合, Ta_3N_5 ⁴⁹⁾, Ta-N および $\text{Ta}^{51)}$ 以外の回折線は観測されなかった (図 4.15(a))。 Na_2CO_3 フラックス (Run No. 2) のとき, わずかに NaTaO_3 に一致する回折線 (●)⁵⁰⁾ が観測された (図 4.15(b))。 NaCl フラックス (Run No. 3) では, XRD パターンの $2\theta = 15\sim 38^\circ$ 付近を拡大すると, Ta_3N_5 に一致する回折線 (○)⁴⁹⁾ が観測された (図 4.15(c))。 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックス, 塗布量 10 μL (Run No. 4) では, Ta_3N_5 に比べて回折線強度が弱い NaTaO_3 に一致する回折線 (●)⁵⁰⁾ が観測された (図 4.15(d))。 また, 帰属が不明な回折線 ($2\theta = 52.8, 55.0^\circ$, ★) が観測された。 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックス, 塗布量 5 μL (Run No. 5) では, 主に Ta_3N_5 に一致する回折線 (○)⁴⁹⁾ が観測され, NaTaO_3 の回折線は観測されなかった (図 4.15(e))。 また, 塗布量 10 μL の場合と同様に, 不明な回折線 (★) が確認された。

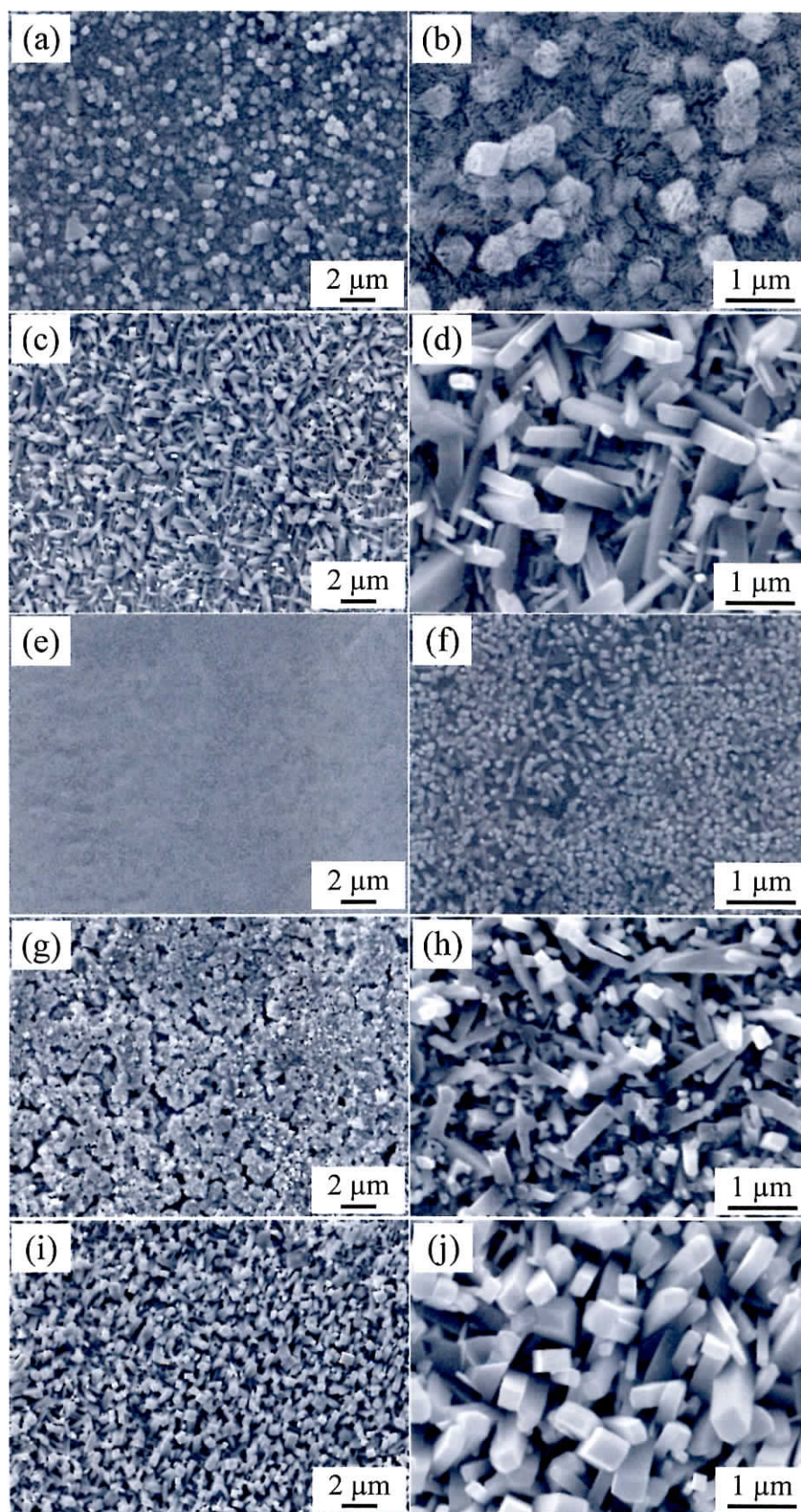


Fig. 4.14 SEM images of the crystal layers fabricated with (a, b) NaNO_3 (Run No. 1), (c, d) Na_2CO_3 (Run No. 2), (e, f) NaCl (Run No. 3) and (g–j) $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ fluxes. (g, h) 10 μL (Run No. 4) and (i, j) 5 μL (Run No. 5) of an aqueous $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ solution was used.

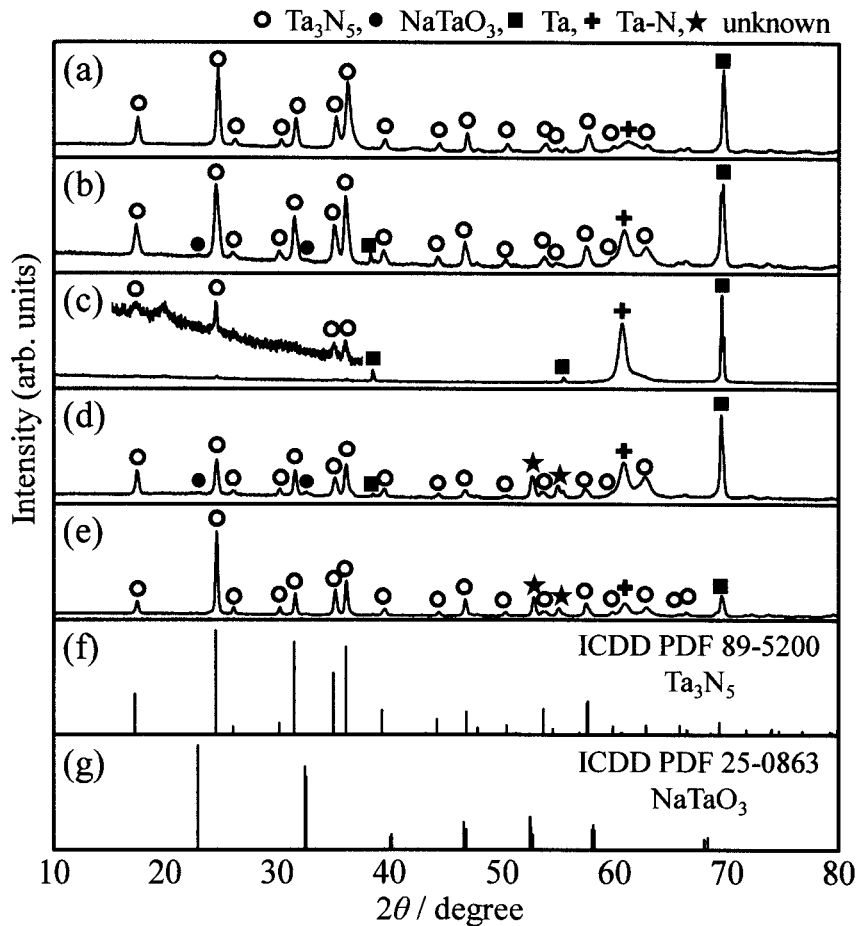


Fig. 4.15 XRD profiles of the crystal layers fabricated with (a) NaNO_3 (Run No. 1), (b) Na_2CO_3 (Run No. 2), (c) NaCl (Run No. 3) and (d, e) $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ fluxes; (f) NaTaO_3 ICDD PDF⁵⁰⁾ and (g) Ta_3N_5 ICDD PDF.⁴⁹⁾ (d) 10 μL (Run No. 4) and (e) 5 μL (Run No. 5) of an aqueous $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ solution was used.

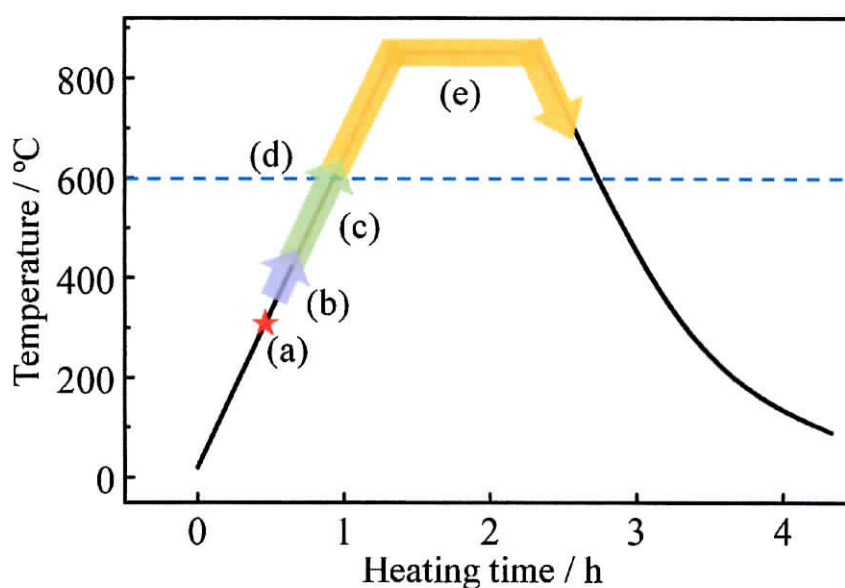
光学写真, SEM および XRD より, さまざまなフラックスから作製した結晶層およびその形成過程について以下のように考察する。まず, すべてのフラックスから Ta_3N_5 結晶が生成した理由として, Ta 基板表面のフラックスによる溶解やフラックスとの反応が考えられる。目的結晶 Ta_3N_5 の Ta 源が Ta 基板であり, N 源が NH_3 ガスであることを考慮すると, Ta 基板表面に塗布した Na 化合物は目的結晶には不要な成分である。しかし, 先述のとおり, Ta 基板を NH_3 気流下にて単純加熱しても, Ta_3N_5 相は生成しない。したがって, Na 化合物(フラックス)によって Ta 基板が溶解するだけでなく, Na 化合物と反応して別の化合物(前駆体)を経由することで Ta_3N_5 相が生成したと考えられる。前駆体としては, (1)一般的に Ta_3N_5 の前駆体として使われる Ta_2O_5 , (2)4.3.2 で示した TaO_x 系化合物(フラックスに含まれる O 成分によって生成する酸化物)および(3)4.3.1 で記述した NaTaO_3 あるいはそれに類似した Na-Ta-O 系化合物などの酸化物が考えられる。Ta 基板に塗

布したフラックス(O 源)が少量であることおよび高純度 NH_3 気流下での加熱であることから、(1)の Ta_2O_5 が前駆体として Ta から直接生成することは難しいと考えられ、(2) TaO_x や(3) NaTaO_3 である可能性が高い。 Na_2CO_3 フラックスおよび $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックス、塗布量 10 μL のとき、XRD にて NaTaO_3 相がわずかに観測されたのは、前駆体の残存と考えられる(図 4.15(b),(d))。

フラックスに NaCl を単独で用いた場合(Run No. 3)、 NaCl によって Ta 基板表面がわずかに溶解し、系の中に含まれるわずかな O 成分によって酸化され、前駆体が形成したと考えられる。 NaCl は溶質の溶解度が小さく、前駆体形成に必要な O 元素を含まないことから、 Ta_3N_5 結晶の生成量が少なかったと考えられる(図 4.14(e),(f)、図 4.15(c))。

次に、 NaNO_3 フラックスからの Ta_3N_5 結晶層の形成(Run No. 1)について考察する。考察される NaNO_3 フラックスからの結晶層の形成過程を図 4.16 に示す。 NaNO_3 の融点が 306°C であることから⁵²⁾、昇温過程の 300°C 付近で NaNO_3 が融解し、Ta 基板表面と反応することで、まず NaTaO_3 相が生成したと考えられる。なお、 NH_3 ガスの分解温度は 600°C 以上であるため、この温度での NH_3 ガスと基板の反応はなく、 NaNO_3 と基板の反応への NH_3 ガスの影響はほとんどないと考えられる。 NaNO_3 は 360°C で分解して NaNO_2 と O_2 を生じ、さらに強熱すると主に Na_2O が生成する⁵³⁾。 NaNO_2 や Na_2O と Ta 基板表面の反応が進行し、 NaTaO_3 相が生成することで NaNO_3 が消費される。 NH_3 の分解温度である約 600°C に達する頃には、 NaNO_3 はほとんど消費され、 850°C での保持およびその前後で、 NaTaO_3 相が気相中で Ta_3N_5 相に変化(窒化)すると考えられる。本研究では、結晶層の作製手順としては 1 段階(NH_3 気流下での 1 回の加熱)である。しかし、結果として、 Ta_3N_5 結晶層の形成過程は NaTaO_3 結晶の生成およびその窒化の 2 段階となり、3.3.1 (NaTaO_3 結晶層の形成)および 4.4.1 (NaTaO_3 結晶層の窒化)と同様の過程を経過したと考えられる。3.3.1 の NaTaO_3 結晶層は大気雰囲気中で形成されたのに対し、本実験では非酸素雰囲気であったため、立方体状でない多面体結晶や形の崩れた結晶が生成したと考えられる。また、4.4.1 では保持時間が 15 min であったのに対し、本実験では保持時間が 1 h であったため、個々の結晶の多孔化が過剰に進行したと考えられる。これらの結果、図 4.14(a)および(b)に示す多孔質な結晶から成る結晶層が形成したと考えられる。さらに、 NaNO_3 が低温で融解し、 NaNO_3 と Ta 基板表面が反応する時間が長かったことで、膜厚の厚い NaTaO_3 結晶層が形成し、それが窒化されたことで厚い Ta_3N_5 結晶層となり、濃い赤色の結晶層(図 4.13(a))が得られたと考えられる。

以上のように、結果として Ta_3N_5 相の生成過程が 2 段階になった理由は、フラックスとして選択した NaNO_3 の融点(および分解温度)が低いことである。平坦な結晶面で囲まれた自形の発達した Ta_3N_5 結晶から成る結晶層を得るには、 Ta_3N_5 結晶層の形成、すなわち前駆体である NaTaO_3 相



- (a) Melting point of NaNO_3 ($T = 308^\circ\text{C}$)
- (b) Decomposition of NaNO_3
- (c) Growth of NaTaO_3
- (d) Decomposition of NH_3 ($T > 600^\circ\text{C}$)
- (e) Transformation from NaTaO_3 to Ta_3N_5

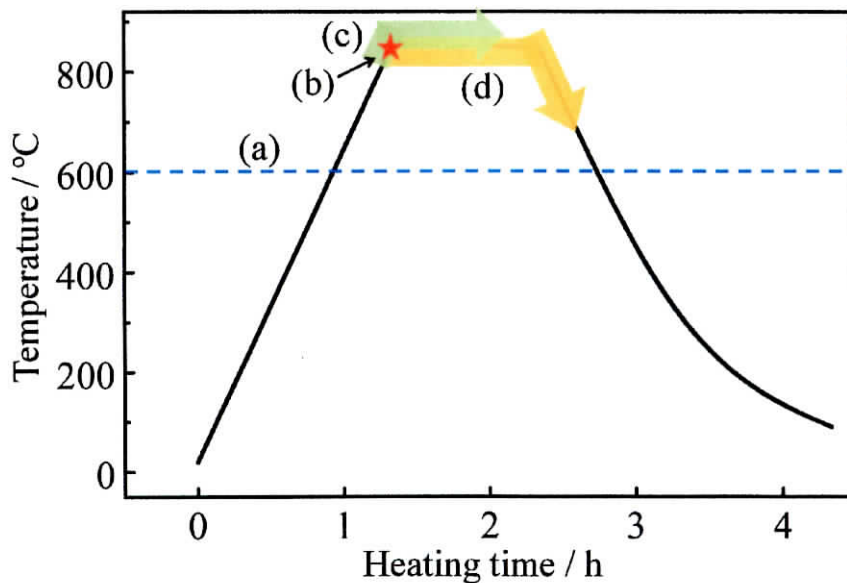
Fig. 4.16 Formation mechanism of Ta_3N_5 crystals from an NaNO_3 flux.

あるいは TaO_x 相の窒化がフラックス中(液相)で起こる必要がある。

続いて、 Na_2CO_3 フラックスからの Ta_3N_5 結晶層の形成について考察する (Run No. 2, 図 4.17)。 Na_2CO_3 は 851°C の融点をもつため、 NH_3 ガス分解前での NaTaO_3 相の生成はほとんどないと考えられる。 850°C での保持過程およびその前後で Na_2CO_3 が融解し、 NaTaO_3 相の生成および Ta_3N_5 相への変化がほぼ同時に起こると考えられる。これら 2 つが完全に分かれて起これば、結晶構造の変化のために多孔質な Ta_3N_5 結晶層が得られたはずである。しかし、平坦な結晶面をもつ柱状 Ta_3N_5 結晶が得られたことから、液相で Ta_3N_5 相への変化が起こったと考察される。すなわち、あたかも Ta 基板と NH_3 ガスが反応して Ta_3N_5 結晶が溶液成長するような環境が作られたと考えられる。上述のように、 NaTaO_3 相の生成過程が保持温度到達に近い昇温過程および保持過程であるならば、その駆動力は溶液の冷却ではなくフラックスの蒸発と言える。 Na_2CO_3 は徐々に蒸発するものの、完全には消失せず、 NaTaO_3 相から Ta_3N_5 相への変化が液相で起こったと考えられる。また、生成結晶が柱状であることから、結晶生成の駆動力はフラックスの蒸発と考察される。柱状結

晶から成る Ta_3N_5 結晶層が形成したものの、光学写真(図 4.13(b))に示すようにその均一性は乏しかった。これは、フラックスの融点が保持温度とほぼ同じであり、融液が基板表面に均一にぬれ広がることなく基板表面と反応したためと考えられる。保持温度を増加する方法もあるが、基板の損傷を考慮し、本研究では 850°C に固定した。したがって、 NH_3 分解温度である 600°C 以上かつ保持温度である 850°C 以下で融解あるいは溶解するフラックスを選択すれば、主な結晶成長過程(フラックスの蒸発過程)であると考えられる 850°C での保持過程までにフラックスがぬれ広がり、均一性が向上すると考えられる。

NaCl と Na_2CO_3 を 4 : 1 のモル比で混合すると、その液相線温度は約 730°C (★)である(図 4.18)⁵⁴⁾。この混合フラックスを用いた場合(Run No. 4, 5), 図 4.13(d)および(e)に示すように、 Na_2CO_3 単独フラックスに比べて結晶層形成の均一性が向上した。これは、 730°C 付近から保持温度 850°C に到達するまでの間に、フラックスが基板表面に均一にぬれ広がったためと考えられる。また、滴下量 10 および $5\ \mu\text{L}$ のいずれの場合も柱状結晶が生成し、XRD 分析では Ta_3N_5 に一致する強い回折線が観測された。 Na_2CO_3 および NaCl の各単独フラックスからの結晶層形成の結果より、



- (a) Decomposition of NH_3 ($T > 600^\circ\text{C}$)
- (b) Melting point of Na_2CO_3 ($T = 851^\circ\text{C}$)
- (c) Growth of NaTaO_3
- (d) Transformation from NaTaO_3 to Ta_3N_5

Fig. 4.17 Formation mechanism of Ta_3N_5 crystals from an Na_2CO_3 flux.

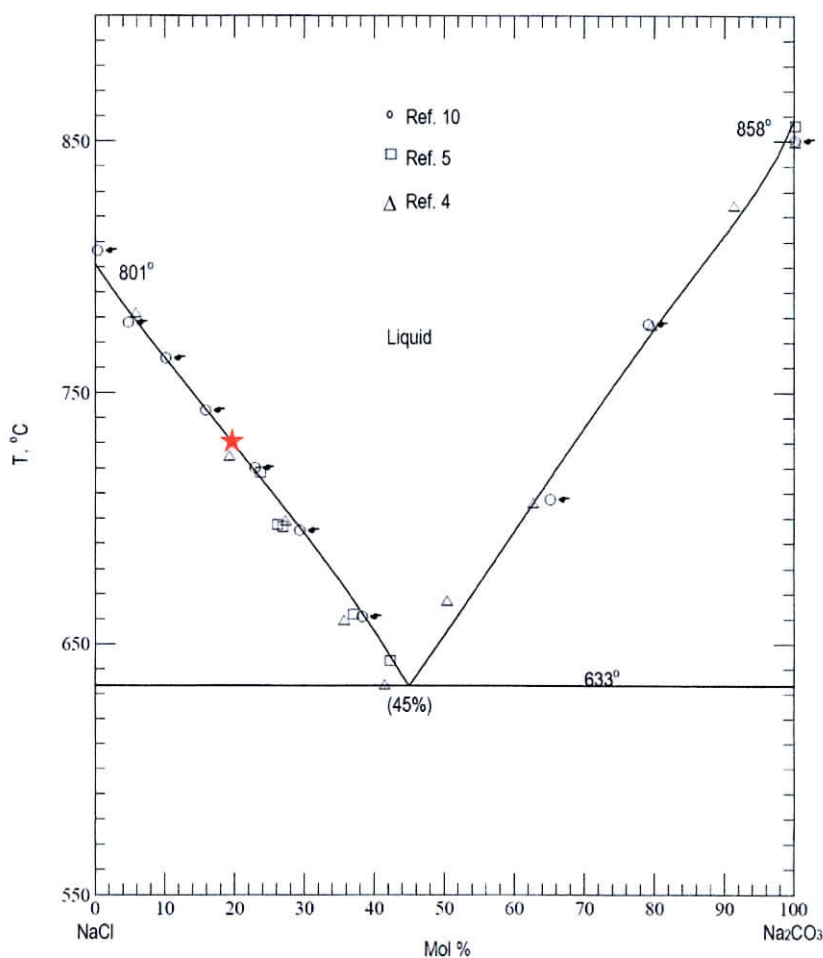


Fig. 4.18 Phase diagram of NaCl-Na₂CO₃.⁵⁴⁾

NaCl-Na₂CO₃ フラックスでは、前駆体 NaTaO₃ 相の Na 源となったのは主に Na₂CO₃ であり、NaCl は基板表面へのフラックスのぬれ広がり性を向上 (Na₂CO₃ のぬれ広がりをアシスト) したと考えられる。結晶生成の駆動力は、Na₂CO₃ 単独の場合と同様に、フラックスの蒸発であると考えられる。NaCl の融点は 801°C であり^{54),55)}、850°C での保持過程では Na₂CO₃ よりも容易に蒸発したと考えられる。Ta 基板表面へ塗布した Na₂CO₃ 量が多い Na₂CO₃ (Run No. 2) および NaCl-Na₂CO₃ フラックス、塗布量 10 μL (Run No. 4) から作製した結晶層の XRD パターンにおいて、わずかに NaTaO₃ 相の残存が確認されたのは、生成する NaTaO₃ 結晶が多いことあるいは結晶層表面への Na₂CO₃ (Na₂O) の残存によって窒化の進行が妨げられたことが原因と考えられる。

次に、ここまでの最適条件である NaCl-Na₂CO₃ フラックス、塗布量 5 μL の条件にて、保持温度および保持時間を変更して結晶層を作製した。なお、本論文では便宜上、保持時間 0 h で加熱し

た場合の温度も“保持温度”と記述する。作製した結晶層の光学写真を図 4.19 に示す。保持温度 800°C 以下 (Run No. 6–8, 図 4.19(a)–(c)) では白色に近い結晶層であるのに対し, 保持温度 850°C, 保持時間 0 (Run No. 9, 図 4.19(d)) および 1 h (Run No. 6, 図 4.19(e)) では薄い赤色の結晶層が観察された。結晶層の表面 SEM 像を図 4.20 に示す。保持温度 700°C (Run No. 6, 図 4.20(a)) では, 他の保持温度に比べて凹凸が小さな結晶層が得られた。Ta 基板表面とフラックスの反応が乏しかったと考えられる。保持温度 750°C (Run No. 7, 図 4.20(b)) では, 幅の小さな柱状結晶と頂点が丸み

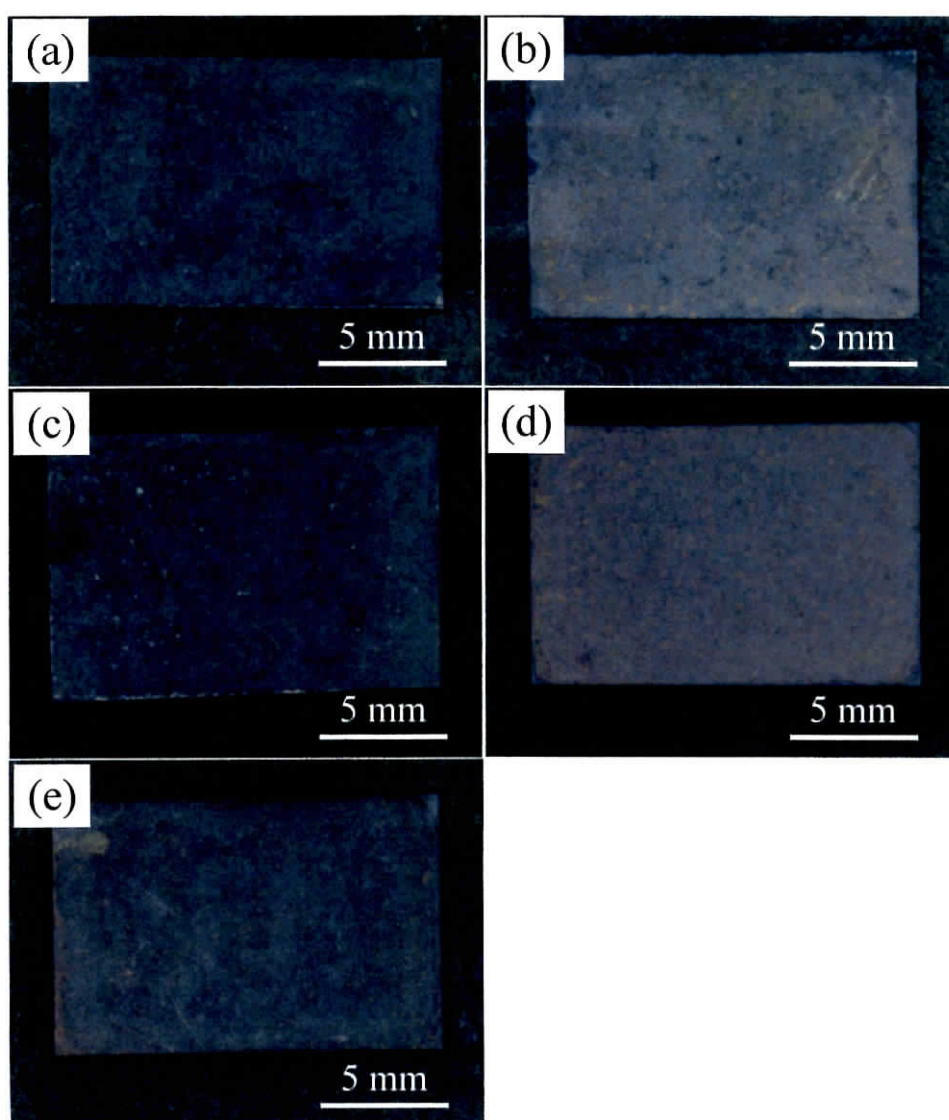


Fig. 4.19 Digital photographs of the crystal layers fabricated using an NaCl-Na₂CO₃ flux at various holding temperatures and holding times: (a) 700 °C-0 h (Run No. 6), (b) 750 °C-0 h (Run No. 7), (c) 800 °C-0 h (Run No. 8), (d) 850 °C-0 h (Run No. 9) and (e) 850 °C-1 h (Run No. 5).

を帯びた直方体状結晶が観察された。保持温度 700°C から 750°C に変更したとき生成結晶量が大きく増加したのは、 $\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 4 : 1$ の液相線温度が 730°C であり⁵⁴⁾、750°C ではフラックスがよく溶解したためと考察される。保持温度 800°C (Run No. 8, 図 4.20(c)) では、直角の頂点をもつ直方体結晶およびその長さが増加した柱状結晶が増加した。さらに保持温度を 850°C に増加すると (Run No. 9, 図 4.20(d))、800°C に比べて長さが増加した柱状結晶が生成した。また、保持時間を 1 h に増加すると (Run No. 5, 図 4.20(e))、保持時間 0 h に比べて幅の小さな柱状結晶が生成した。700~850°C で作製した結晶層の XRD パターンを図 4.21 に示す。基板由来の Ta⁵¹⁾ および Ta-N のほかに、 NaTaO_3 ⁵⁰⁾、 Ta_3N_5 ⁴⁹⁾あるいはその両方の ICDD PDF と一致する回折線が観測された。保

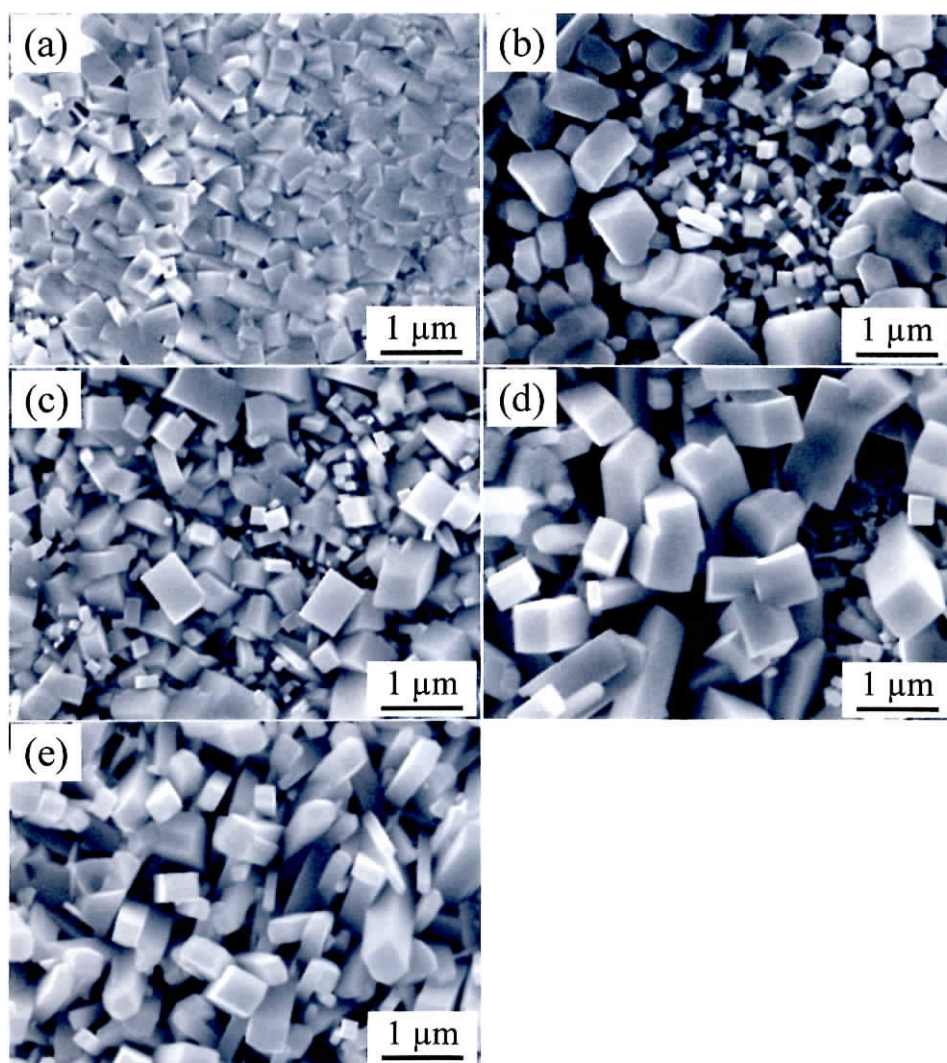


Fig. 4.20 SEM images of the crystal layers fabricated using an $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ flux at various holding temperatures and holding times: (a) 700 °C-0 h (Run No. 6), (b) 750 °C-0 h (Run No. 7), (c) 800 °C-0 h (Run No. 8), (d) 850 °C-0 h (Run No. 9) and (e) 850 °C-1 h (Run No. 5).

保持温度 700°C では NaTaO_3 相のみが得られた (図 4.21(a))。750~850°C では保持温度の増加に伴い、 NaTaO_3 に一致する回折線強度が減少し、 Ta_3N_5 に一致する回折線強度が増加した (図 4.21(b)–(d))。850°C にて 1 h 保持した場合、 Ta_3N_5 相のみが得られた (図 4.21(e))。

主に保持温度を変化して作製した結晶層の SEM および XRD より、 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックスからの Ta_3N_5 結晶層の形成について以下のように考察する。まず、保持温度 700°C では、 NH_3 の分解開始温度を 600°C と仮定した場合、加熱速度が $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ であることおよび 700°C 以降放冷であることを考慮すると、計 11 min 程度しか NH_3 分解温度で加熱されない。また、未蒸発・未反応の Na_2CO_3 が多く存在するため、 NaTaO_3 結晶が形成してもそれらが窒化されにくい環境であったと考えられる。SEM で観察される結晶が立方体状であることから、わずかに溶解したフラックス

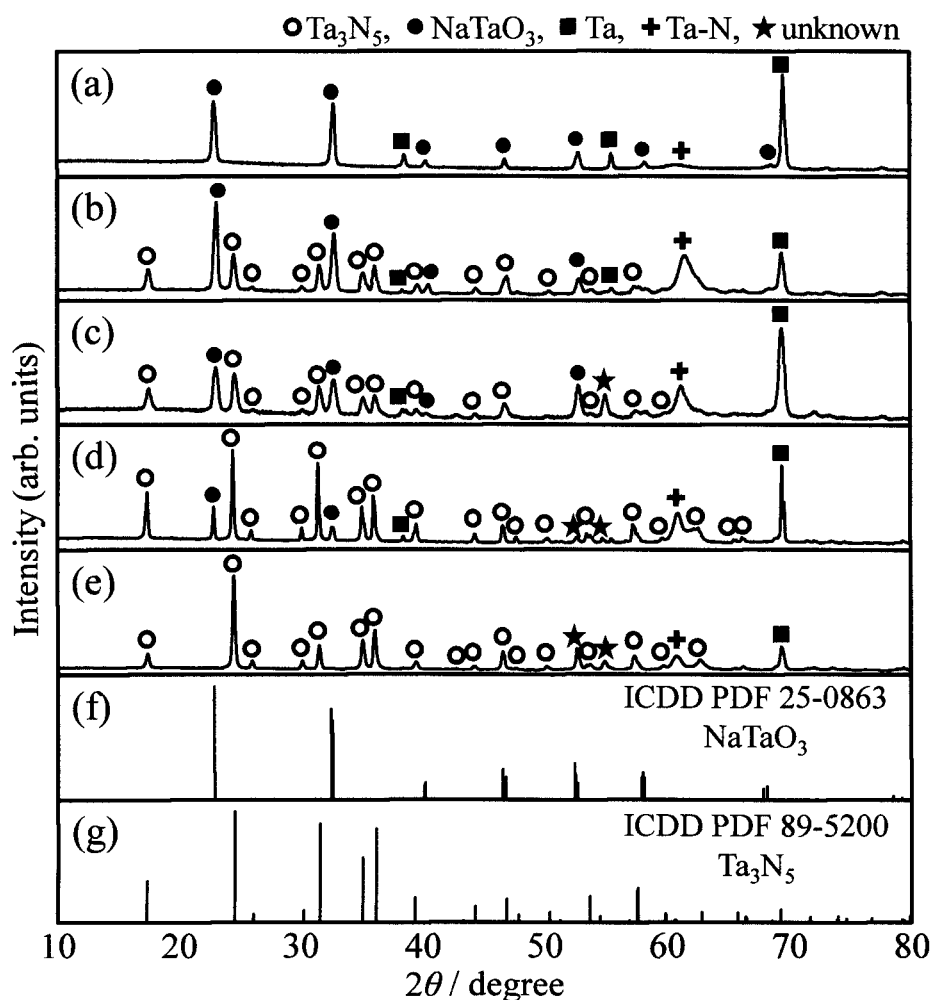


Fig. 4.21 XRD profiles of the crystal layers fabricated using an $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ flux at various holding temperatures and holding times: (a) 700 °C-0 h (Run No. 6), (b) 750 °C-0 h (Run No. 7), (c) 800 °C-0 h (Run No. 8), (d) 850 °C-0 h (Run No. 9) and (e) 850 °C-1 h (Run No. 5). (f) NaTaO_3 ICDD PDF⁵⁰⁾ and (g) Ta_3N_5 ICDD PDF.⁴⁹⁾

が Ta 基板表面と反応し、冷却過程で結晶が成長したと考えられる。750, 800 および 850°C と保持温度を増加すると、フラックス蒸発量は増加し、 Ta_3N_5 相に変化する時間が増加する。フラックスの蒸発を駆動力として結晶成長することで柱状結晶が生成し、保持温度の増加とともに柱状結晶の存在率が増加したと考えられる。一方、直方体状結晶の成長の駆動力はフラックスの冷却であると考えられる。保持温度の増加とともに蒸発を駆動力として成長する結晶が増加する一方、冷却を駆動力として成長する結晶は減少し、直方体状結晶の存在率は減少する。また、保持温度 850°C にて、保持時間 1 h よりも 0 h のほうが個々の柱状結晶の幅が大きくなった。これは、保持時間 1 h ではフラックスの蒸発を駆動力とした柱状結晶が成長したのに対し、0 h では昇温過程で蒸発を駆動力として成長した柱状結晶が冷却過程でその幅が大きくなる方向に成長したためと考えられる。したがって、生成結晶の形状には結晶成長の駆動力が大きく影響し、その駆動力を左右するのは保持温度や保持時間であると言える。また、その保持温度や保持時間によって NH_3 が分解して窒化が進行する時間が左右され、 Ta_3N_5 相が生成するか否かや NaTaO_3 相が残存するか否かが決まる。

図 4.22 に可視光照射下での Ta_3N_5 電極(基板：金属 Ta)における光電流変化を示す。約 0.4 V からアノード応答が確認された。 TaO_x 層の窒化によって作製した Ta 基板上 Ta_3N_5 結晶層(図 4.12)に比べて、オンセット電位が高い。これは、結晶層中あるいは結晶層－基板界面の不純物(例えば

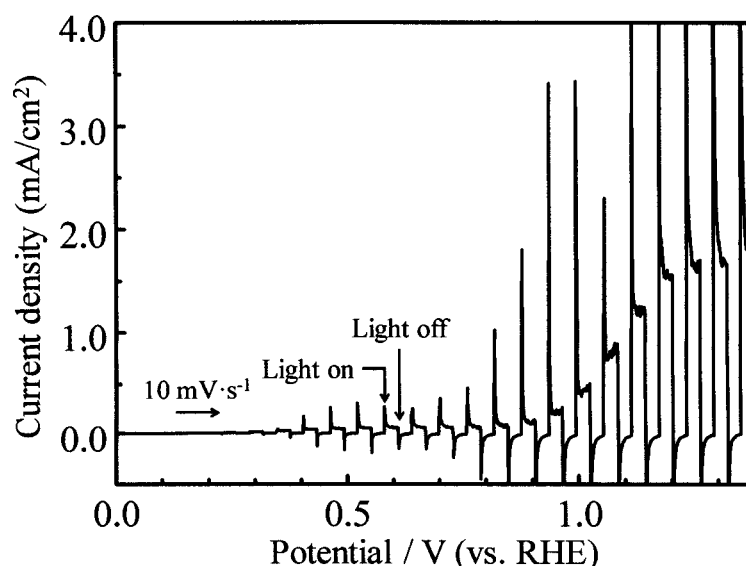


Fig. 4.22 Current-potential curves for Co-Pi/ Ta_3N_5 /Ta. The Ta_3N_5 crystal layer was fabricated using an $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ flux at a holding temperature of 850 °C and a holding time of 1 h.

Ta-N 系化合物や未同定の回折線に起因する相)の量が多いためと考えられる。フラックス法の特長は、自形の発達した結晶が成長することであるが、フラックス成分が不純物として混入する可能性があることが欠点である。特に、本研究で得られた Ta_3N_5 結晶層を構成する個々の結晶は、 NaTaO_3 相を前駆体として生成すると考えられるため、Na 成分がわずかに混入している可能性が考えられる。また、 TaO_x 層の窒化によって作製した Ta 基板上 Ta_3N_5 結晶層に比べてアノード光電流値が小さい。これは、 Ta_3N_5 結晶層の膜厚が小さい(結晶量が少ない)ためと考えられる。

4. 4 まとめ

NH₃ 気流下での前駆体層の窒化あるいはフラックスコーティング法により, Ta 基板表面に Ta₃N₅ 結晶層を形成できた。作製手法の違いにより, それぞれ異なる構造をもつ Ta₃N₅ 結晶層が得られた。また, 可視光照射下での光電気化学測定を実施し, 比較的低電位からのアノード応答を確認した。

NaTaO₃ 結晶層の窒化による Ta₃N₅ 結晶層の形成では, Ta 基板上 NaTaO₃ 結晶層を NH₃ 気流下にて 850°C で加熱すると, 多孔質な立方体結晶から成る Ta₃N₅ 結晶層が得られた。NaTaO₃ 相が Ta₃N₅ 相の前駆体となることを初めて見い出した。Ta₃N₅ 結晶層は, 窒化前の NaTaO₃ 結晶と同様の立方体結晶から構成された。しかし, その立方体結晶は多孔質であり, 断面 TEM 観察から立方体結晶の内部まで細孔が観察された。この多孔質立方体結晶は, 数十 nm の高品質なナノ結晶の集合体であった。窒化後の結晶層では, Ta₃N₅ および基板由来の Ta の回折線のほかに, Ta₃N₅ 以外の Ta-N 系化合物に由来すると考えられる回折線も観測された。しかし, 窒化前の結晶層で観測された酸化相は窒化することで消失した。結果として, 光電極への応用に必要な可視光応答光触媒層 (Ta₃N₅ 結晶層) / 導電性基材 (Ta 基板) の構造を作製できた。

アモルファス TaO_x 層の窒化では, Ta 基板表面に成膜した TaO_x 層を NH₃ 気流下にて 850°C で加熱すると, 数十 nm の粒子から成る Ta₃N₅ 結晶層が得られた。一般的には市販試薬の Ta₂O₅ (結晶性) を前駆体として用いるが, 本研究では Ta₂O₅ ほど酸化が十分でないアモルファスな TaO_x 相が Ta₃N₅ 相の前駆体となることを見い出した。窒化後の Ta₃N₅ 結晶層の膜厚は, 窒化前の TaO_x 層の膜厚をほぼ維持した。一方, 薄膜の構造は窒化前後で大きく変化した。窒化前は比較的緻密な薄膜であるのに対し, 窒化後の結晶層は数十 nm の粒子から構成され, 粒子同士が接着していた。

フラックスコーティング法による Ta₃N₅ 結晶層の作製では, Na 化合物をフラックスとして用い, Ta 基板表面に Ta₃N₅ 結晶層を直接形成できた。フラックスコーティング法による窒化物結晶層の形成に初めて成功した。Ta₃N₅ 結晶層の Ta 成分を基板から供給したため, 結晶層の基板との密着性は強固であった。保持温度を 850°C, 保持時間を 1 h に固定したとき, 結晶層を構成する個々の結晶の形状やその表面形態および結晶層の均一性はフラックス種に大きく依存した。フラックスとして NaNO₃ を用いると, 多孔質な多面体結晶から成る結晶層が形成し, Na₂CO₃ を用いると平坦な結晶面をもつ柱状結晶が生成した。NaCl-Na₂CO₃ フラックスの場合, 四角柱状の Ta₃N₅ 結晶から成る結晶層が形成した。結晶層の XRD 分析より, いずれのフラックスからの Ta₃N₅ 結晶の生成においても, 前駆体として NaTaO₃ 相が生成している可能性が示唆された。自形の発達した Ta₃N₅ 結晶から成る結晶層の形成には, NH₃ 分解温度以上で溶解 (あるいは融解) するフラックスを選択

し、 NaTaO_3 相から Ta_3N_5 相への変化が液相で起こることが重要であることがわかった。また、 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックスにて、保持時間を 0 h に固定して保持温度を $700\sim 850^\circ\text{C}$ に変化させて結晶層を作製した結果、加熱温度の増加に伴い、 NaTaO_3 相が減少し、 Ta_3N_5 相が増加した。 850°C にて 1 h 保持したとき、 NaTaO_3 相は検出されず、主に Ta_3N_5 に一致する回折線が観測された。また、保持温度や保持時間の増加に伴ってフラックスの蒸発率が増加することで、柱状結晶が生成し、冷却を駆動力とした場合ほど直方体状結晶が生成する傾向が見られた。さらに、蒸発が不十分のため冷却を駆動力とした場合ほど、直方体状結晶が多く観察された。いずれも NaTaO_3 および Ta_3N_5 の晶系(斜方晶系)をよく反映した結晶形状であることから、結晶がフラックス成長したと考えられる。

本研究では、前駆体層あるいはフラックスを成膜・塗布した Ta 基板を NH_3 気流下で加熱するという簡易な方法で、それぞれ形状や構造が異なる高品質 Ta_3N_5 結晶層の作製に成功した。前駆体層の作製手法や装置もきわめて簡易であり、 NH_3 気流下での加熱時間は比較的短時間である。短い加熱時間は、前駆体層やフラックスが少量であることに起因する。また、基板表面で目的結晶を作製することで、基板と Ta_3N_5 結晶層の密着性は強固であった。水分解を見据えての光電気化学特性は他に劣る部分があり、性能向上のための改善が必要である。しかし、作製手法の単純さ、生成結晶の結晶性、独特の結晶の形状および結晶層の構造を考慮すると今後の展開が期待される。

参考文献

- 1) A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, *Chem. Lett.*, **33**, 1534 (2004).
- 2) R. Niishiro, H. Kato, A. Kudo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2241 (2005).
- 3) R. Kenta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8992 (2004).
- 4) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- 5) A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami, *Catal. Lett.*, **53**, 229 (1998).
- 6) H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12441 (2002).
- 7) R. Kenta, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3061 (2003).
- 8) Y. Hosogi, K. Tanabe, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Chem. Lett.*, **33**, 28 (2004).
- 9) M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi, K. Domen, *Catal. Today*, **78**, 555 (2003).
- 10) G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Commun.*, 1698 (2002).
- 11) A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6750 (2002).
- 12) A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 791 (2003).
- 13) Y.-I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-Kishi, C. W. Tai, *Chem. Mater.*, **16**, 1267 (2004).
- 14) A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13547 (2002).
- 15) A. Ishikawa, Y. Yamada, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Mater.*, **15**, 4442 (2003).
- 16) A. Ishikawa, T. Takata, T. Matsumura, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2637 (2004).
- 17) A. Kudo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 197 (2006).
- 18) A. Kudo, A. Nagane, I. Tsuji, H. Kato, *Chem. Lett.*, 882 (2002).
- 19) I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7323 (2005).
- 20) I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13406 (2004).
- 21) I. Tsuji, H. Kato, A. Kudo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 3565 (2005).
- 22) I. Tsuji, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Mater.*, **18**, 1969 (2006).
- 23) K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8286 (2005).

- 24) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature*, **440**, 295 (2006).
- 25) A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, Michikazu Hara, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11049 (2004).
- 26) D. Yokoyama, H. Hashiguchi, K. Maeda, T. Minegishi, T. Takata, R. Abe, J. Kubota, K. Domen, *Thin Solid Films*, **519**, 2087 (2011).
- 27) B. A. Pinaud, P. C. K. Vesborg, T. F. Jaramillo, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 15918 (2012).
- 28) Y. Cong, H. S. Park, S. Wang, H. X. Dang, F.-R. F. Fan, C. B. Mullins, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14541 (2012).
- 29) H. X. Dang, N. T. Hahn, H. S. Park, A. J. Bard, C. B. Mullins, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19225 (2012).
- 30) Y. Cong, H. S. Park, H. X. Dang, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, C. B. Mullins, *Chem. Mater.*, **24**, 579 (2012).
- 31) Y. Li, T. Takata, D. Cha, K. Takanabe, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, *Adv. Mater.*, **25**, 125 (2013).
- 32) R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, *Chem. Lett.*, **34**, 1162 (2005).
- 33) R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8920 (2005).
- 34) R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828 (2010).
- 35) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6968 (2012).
- 36) C. L. Paven-Thivet, A. Ishikawa, A. Ziani, L. L. Gendre, M. Yoshida, J. Kubota, F. Tessier, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 6156 (2009).
- 37) N. Nishimura, B. Raphael, K. Maeda, L. L. Gendre, R. Abe, J. Kubota, K. Domen, *Thin Solid Films*, **518**, 5855 (2010).
- 38) K. Maeda, M. Higashi, B. Siritanaratkul, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12334 (2011).
- 39) W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1798 (2003).
- 40) N. Terao, *C. R. Acad. Sci., Serie B: Sci. Phys.*, **285**, 17 (1977).
- 41) N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, **C47**, 2291 (1991).
- 42) G. Brauer, J. R. Weidlein, J. Straehle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **348**, 298 (1966).
- 43) G. Brauer, J. R. Weidlein, *Angew. Chem.*, **77**, 218 (1965).
- 44) J. H. Swisher, M. H. Read, *Metall. Trans.*, **3**, 489 (1972).
- 45) E. Orhan, F. Tessier, R. Marchand, *Solid State Sci.*, **4**, 1071 (2002).

- 46) C. Stampfl, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **71**, 024111 (2005).
- 47) D. Lu, G. Hitoki, E. Katou, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Chem. Mater.*, **16**, 1603 (2004).
- 48) T. Takata, D. Lu, K. Domen, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 33 (2011).
- 49) ICDD PDF 89-5200.
- 50) ICDD PDF 25-0863.
- 51) ICDD PDF 04-0788.
- 52) 和光純薬工業 MSDS No. JW190254.
- 53) 大木道則, 田中元治, 大沢利昭, 千原秀昭 編, “化学大辞典”, 東京化学同人 (1989), p.1122.
- 54) “Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database Version 3.4”, American Ceramic Society, Fig. 7060.
- 55) 和光純薬工業 MSDS No. JW191087.

第 5 章

NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶層のビルドアップ形成

第5章 NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶層のビルドアップ形成

5. 1 まえがき

発光とは、電気や光のエネルギーを吸収した物質が、そのエネルギーを光として放出する現象である¹⁾。固体の発光現象には温度輻射とルミネッセンスがある。前者は高温に熱励起された物質の発光である。一方、後者の場合、物質そのものは低い温度で、その中の不純物原子や格子欠陥を中心とする局所的な一部分(発光中心)だけが励起状態となり、これが緩和する際の発光を指す²⁾。蛍光体の発光はこの基本原理に基づく。蛍光体はホスト結晶と発光中心としての賦活イオン(ドーパント)で構成される³⁾。

3 価の希土類イオンは、他の光学活性イオンと比較して、異なる特徴をもつ。例えば、狭い波長領域で光を吸収あるいは発光する、発光や吸収遷移の波長がホスト材料に対して敏感でない、準安定励起状態の寿命が長い、発光量子効率が高いなどである⁴⁾。また、希土類イオンの発光には、アップコンバージョンと呼ばれる赤外-可視変換現象を示すものがある。ホスト材料に添加された Er³⁺、Ho³⁺あるいは Tm³⁺などの希土類イオンの準位を利用し、近赤外光を可視光に変換する。図 5.1 にアップコンバージョン発光機構を示す⁵⁾。一般に、発光イオンが 2 つ以上の近赤外フォトン吸収し、S₀ から S₃ に励起された後、熱を伴って準安定状態の S₂ に緩和し、S₀ 状態に遷移する。つまり、近赤外光が希土類イオンの離散的な準位間で多段階吸収されることで、近赤外光よりも高いエネルギーに励起され、可視光を発する。この機構を励起状態吸収といい、発光中心を 1 つの光子が励起し、続く光子によってさらにエネルギーの高い準位に励起する⁵⁾。アップ

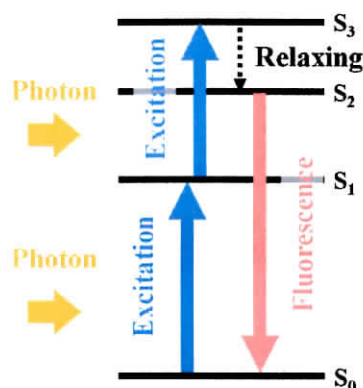


Fig. 5.1 Schematic illustration of typical upconversion process.

コンバージョン発光のもう 1 つの機構にエネルギー移動アップコンバージョンがある⁵⁾。これはすでに励起状態にある発光中心が、近傍の増感イオンから光子を受け取って励起するため効率が良い⁵⁾。この機構を示すイオンには、 $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ および $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ などがある⁶⁾。いずれも Yb^{3+} が連続的に近赤外光子を吸収し、発光イオンに与える増感剤として働く。

希土類イオンを発光イオンとして結晶中に導入する際、置換するホストの構成イオンが重要となる。例えば、イオン半径が希土類イオンに近い、発光する希土類イオンの発光準位付近に電子エネルギー準位をもたないことが挙げられる⁷⁾。これに加え、アップコンバージョン発光のホストには、フッ化物が用いられることが多い。フッ化物はフォノンエネルギーが小さいため、高い発光効率を示す^{8),9)}。 NaYF_4 は、立方晶あるいは六方晶に属する。六方晶($\beta\text{-NaYF}_4$)は立方晶($\alpha\text{-NaYF}_4$)よりも高い発光効率を示すことが知られている¹⁰⁾。

六方晶 NaYF_4 の格子定数は、 $a = 0.596 \text{ nm}$ 、 $c = 0.351 \text{ nm}$ である。六方晶 NaYF_4 の結晶構造を図 5.2 に示す¹⁰⁾。 NaYF_4 は、水熱合成法¹¹⁾や熱分解法¹²⁾などで合成されている。また、Teshima らは、 NaF あるいは NaF-KF フラックスを用いて、 NaYF_4 結晶の育成に成功している¹³⁾。しかし、 NaF-KF フラックスの共晶温度約 710°C のため、 800°C より低温での NaYF_4 結晶のフラックス育成には成功していない。

近年、エネルギー問題や環境問題が深刻化し、家庭にも太陽電池が普及し始めている。太陽電池の変換効率向上の手段の 1 つとして、太陽光に含まれる近赤外光の利用が挙げられる。アップコンバージョン蛍光体を用いることで、近赤外光を可視光に変換でき、近赤外光を利用できる。太陽電池に応用する場合、アップコンバージョン蛍光体を薄膜状(結晶層)とすることで効率よく利用できる。アップコンバージョン発光層の作製手法として、ゾルーゲル法($\text{LiYF}_4\text{:Ln}$ 層)¹⁴⁾やパルスレーザー堆積法($\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.25}\text{Pb}_{0.3}\text{Li}_{0.098}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.002}\text{F}_{2.354}$ 層)¹⁵⁾が報告されているが、結晶性は低く、

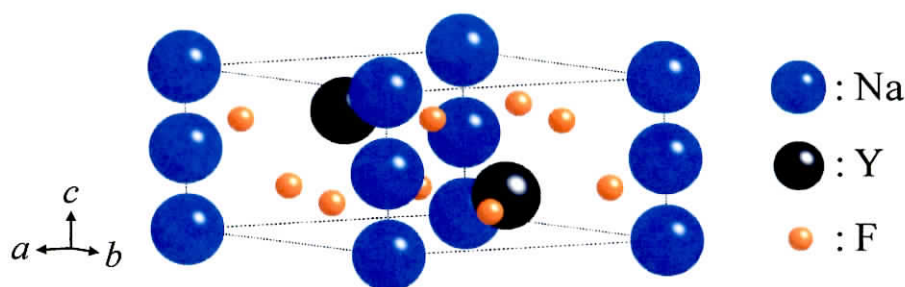


Fig. 5.2 Schematic representation of hexagonal NaYF_4 crystal structure.

光学材料としての特性は劣る。結晶性の向上には、高温でのアニーリングが必要である。太陽電池に用いられるガラスの歪み温度は 511°C であり¹⁶⁾、この温度以下で高品質な結晶層を作製することが求められる。

本章では、NaNO₃ フラックスを用いた NaYF₄ 結晶の低温育成およびガラス基板表面への NaYF₄ 結晶層の形成を目的とした。NaNO₃ の融点は 306°C であり¹⁷⁾、低温で結晶を育成できる可能性をもつ。また、目的結晶と共通の陽イオンをもち、水への溶解度も高い(92.1 g / 100 mL, 25°C)¹⁷⁾。まず、NaNO₃ フラックスから 500°C 以下の低温で六方晶 NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶を育成できる条件を探索した。次に、フラックスコーティング法によるガラス基板表面への六方晶 NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶層のビルドアップ形成を試みた。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶の低温フラックス育成

NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶の育成には、溶質(およびドーパント)に NaF(試薬特級, 和光純薬工業), YF₃(キャノンオプトロン), YbF₃(99.5%, 和光純薬工業), ErF₃(99.5%, 和光純薬工業)および TmF₃(99.9%, 和光純薬工業)を、フラックスに NaNO₃(試薬特級, 和光純薬工業)を用いた。これらの粉末試薬を溶質濃度 1~20 mol%となるように秤量し、乾式混合した。調合物を白金るつぽに充填し、電気炉内に設置した。約 45°C・h⁻¹で 350~500°C まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。保持終了後、200°C・h⁻¹で 100°C まで冷却し、以後室温まで放冷した。固化したフラックスを温水中で溶解除去し、生成した結晶を分離・回収した。実験条件を表 5.1 にまとめる。

育成した結晶を SEM(JCM-5700, 日本電子)および TEM(EM-002B, トプコン)にて観察し、XRD (MiniflexII, リガク)にて同定した。SEM 像より、柱状 NaYF₄結晶の長さ(L , c 軸に平行な方向)および幅(W , c 軸に垂直な方向)を測定し、上位 100 個の平均サイズ($L_{av} \times W_{av}$)およびアスペクト比(L_{av}/W_{av})を算出した。また、育成した結晶の元素比を誘導結合プラズマ発光分光(ICP, SPS5510, セイコーインスツル)にて測定した。各条件で育成した結晶を 3 回ずつ測定し、平均値を算出した。さらに、波長 980 nm の赤外レーザー(TC35-98300-4.5, ネオアーク, 最大出力 300 mW)照射下でのアップコンバージョン発光を観察し、蛍光分光光度計(FP-6000, 日本分光)を用いて蛍光スペクトルを測定した。

Table 5.1 Growth conditions of NaYF₄ and NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm) crystals from NaNO₃ flux.

Run No.	Solute conc. (mol%)	Solute		Flux	Dopant			Holding temp. / °C
		NaF / g	YF ₃ / g	NaNO ₃ / g	YbF ₃ / g	ErF ₃ / g	TmF ₃ / g	
1	5	0.222	0.773	9.005	-	-	-	500
2	5	0.222	0.773	9.005	-	-	-	400
3	5	0.222	0.773	9.005	-	-	-	350
4	1	0.048	0.168	9.784	-	-	-	400
5	20	0.685	2.381	6.934	-	-	-	400
6	100	2.235	7.765	-	-	-	-	400
7 ^{*1}	5	0.222	0.765	80959	-	0.012	-	400
8 ^{*2}	5	0.221	0.684	8.959	0.123	0.012	-	400
9 ^{*3}	5	0.217	0.370	8.796	0.605	0.012	-	400
10 ^{*4}	5	0.221	0.684	8.954	0.123	-	0.012	400

*1 Y:Yb:Er = 99:0:1; NaYF₄:1%Er

*2 Y:Yb:Er = 89:10:1; NaYF₄:10%Yb,1%Er

*3 Y:Yb:Er = 49:50:1; NaYF₄:50%Yb,1%Er

*4 Y:Yb:Tm = 89:10:1; NaYF₄:10%Yb,1%Tm

5. 2. 2 NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶層のフラックスコーティング形成

NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶層の作製には、溶質(およびドーパント)に NaF, YF₃, YbF₃, ErF₃ および TmF₃ を、フラックスに NaNO₃ および NaF を用いた。溶質濃度 5 mol%になるよう各試薬を秤量し、溶質およびフラックスを別々に乾式混合した。試薬 100 mg に対して 100 μ L となるよう蒸留水を添加し、溶質およびフラックスの各ペーストを調製した。結晶層作製用の基板には、無アルカリガラス(Corning1737, VIN KAROLA Instruments, 10 \times 10 あるいは 30 \times 30 mm)を用いた。エタノールおよび蒸留水で洗浄後、基板に VUV 光を照射し、その表面を光洗浄した。基板の両端にメンディングテープ(厚さ約 60 μ m)を貼り、溶質ペーストをバーコート法にて塗布した。基板を 100°C にて 5 min 乾燥後、さらにマスキングテープを 3 枚貼り、フラックスペーストをバーコート法にて塗布し、再び基板を 100°C にて 5 min 乾燥した。乾燥後の測定より、基板上的溶質およびフラックスの平均重量はそれぞれ 2.9 および 11.5 mg である (Run No. 11 の条件にて測定)。電気炉内に基板を設置し、10°C \cdot min⁻¹ で 350 あるいは 400°C まで加熱し、その温度で 5 あるいは 10 h 保持した。保持終了後、100°C \cdot h⁻¹ で 200°C まで冷却し、以後室温まで放冷した。固化したフラックスを温水中で溶解除去し、結晶層を得た。実験条件を表 5.2 にまとめる。

得られた結晶層を SEM(JCM-5700, 日本電子または SU8000, 日立ハイテック)にて観察し、XRD (MiniflexII, リガク)にて結晶相を同定した。また、980 nm の赤外レーザー(TC35-98300-4.5, ネオアーク, 最大出力 300 mW)照射下でのアップコンバージョン発光を観察し、蛍光分光光度計 (FP-6000, 日本分光)を用いて蛍光スペクトルを測定した。

Table 5.2 Fabrication conditions of NaYF₄:Ln (Ln . Yb, Er, Tm) crystal layers.

Run No.	Solute		Flux		Dopant			Holding temp. / °C	Holding time / h
	NaF / mg	YF ₃ / mg	NaNO ₃ / mg	NaF / mg	YbF ₃ / mg	ErF ₃ / mg	TmF ₃ / mg		
11 ^{*1}	10.6	34.2	447.9	-	6.2	0.6	-	350	5
12 ^{*1}	51.3	165.5	-	-	30.0	2.9	-	350	5
13 ^{*1}	10.6	34.2	447.9	-	6.2	0.6	-	400	5
14 ^{*1}	10.6	34.2	447.9	-	6.2	0.6	-	350	10
15 ^{*1}	21.2	68.4	895.8	-	12.4	1.2	-	350	5
16 ^{*2}	21.8	37.0	879.6	-	60.6	1.2	-	350	5
17 ^{*3}	22.0	60.6	891.8	-	24.6	-	1.2	350	5
18 ^{*4}	21.3	-	860.3	-	117.3	1.2	-	350	5
19 ^{*1}	10.6	34.2	447.9	18.5	6.2	0.6	-	350	5
20 ^{*1}	21.2	68.4	895.8	37.0	12.4	1.2	-	350	5

Substrate size: Run No. 11-14 10 \times 10 mm, Run No. 15-20 30 \times 30 mm

*1 Y:Yb:Er = 89:10:1; NaYF₄:10%Yb,1%Er

*2 Y:Yb:Er = 49:50:1; NaYF₄:50%Yb,1%Er

*3 Y:Yb:Tm = 79:20:1; NaYF₄:20%Yb,1%Tm

*4 Y:Yb:Er = 0:99:1; NaYbF₄:1%Er

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm)結晶の低温フラックス育成

まず、生成結晶への保持時間の影響を調査した。溶質濃度を 5 mol%に固定し、保持温度 500°C (Run No. 1)、400°C (Run No. 2) および 350°C (Run No. 3) で育成した結晶の SEM 像を図 5.3 に示す。保持温度 500°C では、自形の発達した六角柱状結晶が生成し、その平均サイズは $2.9 \times 0.3 \mu\text{m}$ であった。保持温度 400°C の場合も、六角柱状結晶が生成したが、そのサイズは $1.0 \times 0.4 \mu\text{m}$ であり、保持温度 500°C に比べてアスペクト比が減少した。保持温度 350°C のとき、自形の発達が乏しいバルク状の凝集体が得られた。育成温度が低いため、溶質が十分に溶解しなかったと考

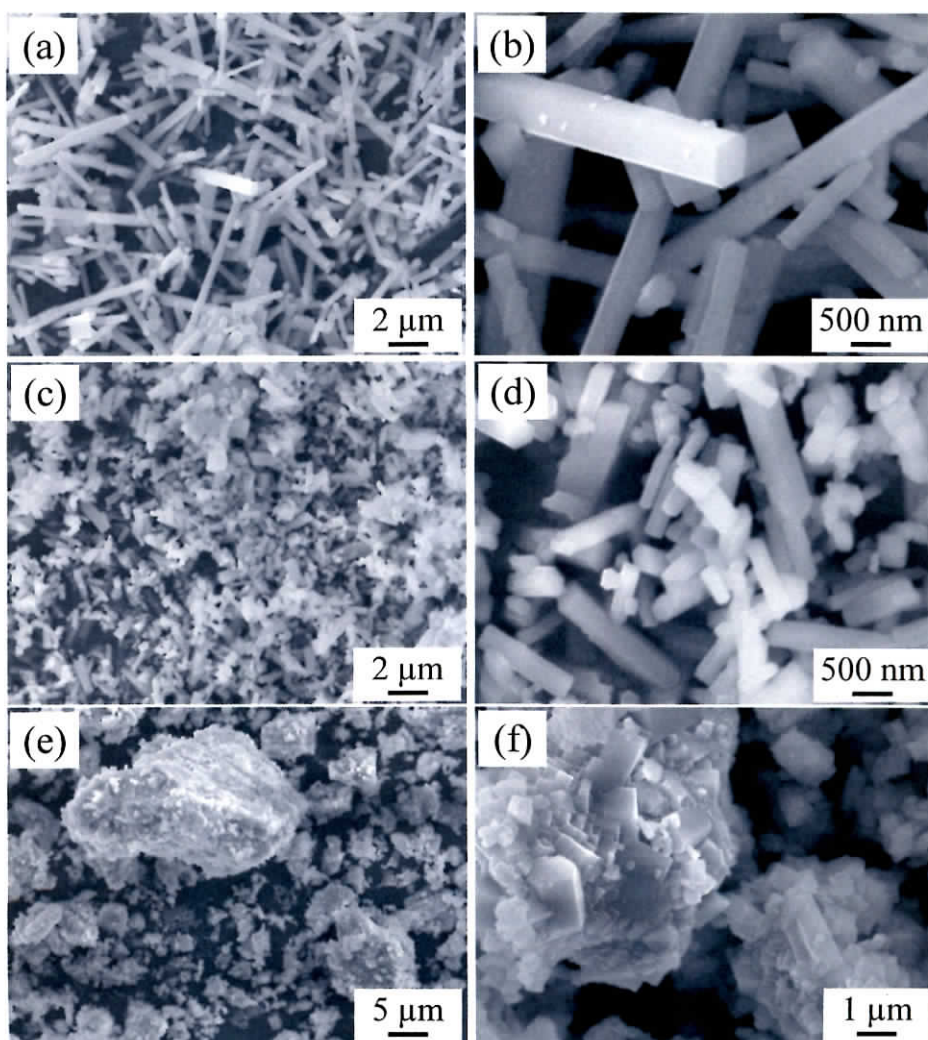


Fig. 5.3 Low and high magnification SEM images of NaYF₄ crystals grown at holding temperatures of (a,b) 500 (Run No. 1), (c, d) 400 (Run No. 2) and (e, f) 350 °C (Run No. 3).

えられる。図 5.4 に生成結晶の XRD パターンを示す。350～500℃ のいずれの保持温度でも、目的の六方晶 NaYF_4 (●)¹⁸⁾ に一致する回折線を確認した。保持温度 500℃ では、六方晶 NaYF_4 に加えて、 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ (★)¹⁹⁾ に一致する回折線が見られた。大気中の酸素と出発原料の反応が進み、副産物として $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ が生成したと考えられる。保持温度 400℃ のとき、六方晶 NaYF_4 以外に出発原料である YF_3 (▲)²⁰⁾ の回折線がわずかに観測された。保持温度 350℃ では、出発原料である YF_3 (▲)²⁰⁾ と一致する回折線が見られた。低温であるため、反応が不十分であり、 YF_3 が残存したと考えられる。

次に、保持温度を 400℃ に固定し、生成結晶への溶質濃度の影響を調査した。溶質濃度 1 mol% (Run No. 4)、20 mol% (Run No. 5) および 100 mol% (フラックスなし, Run No. 6) で育成した結晶の SEM 像を図 5.5 に示す。溶質濃度 1 mol% のとき、比較的アスペクト比の小さな結晶面の

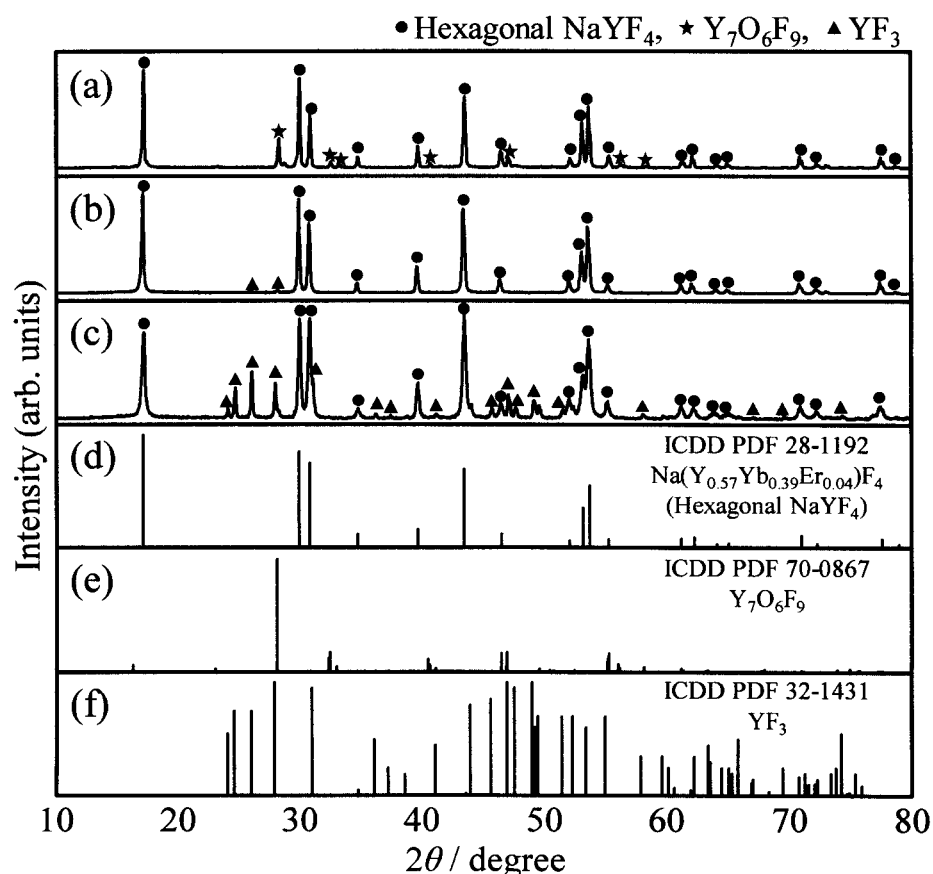


Fig. 5.4 XRD profiles of data for pulverized crystallites grown at holding temperatures of (a) 500 (Run No. 1), (b) 400 (Run No. 2) and (c) 350 °C (Run No. 3) and for (d) $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04})\text{F}_4$ ICDD PDF,¹⁸⁾ (e) $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ ICDD PDF¹⁹⁾ and (f) YF_3 ICDD PDF.²⁰⁾

発達した六角柱状結晶が生成した。溶質濃度 20 mol%では、結晶面の発達が乏しい小型結晶の凝集体が生成した。それぞれの平均結晶サイズは、 $3.7 \times 0.6 \mu\text{m}$ および $0.7 \times 0.3 \mu\text{m}$ であった。溶質濃度 100 mol%では、結晶面の発達が乏しいバルク結晶が生成した。XRD パターン(図 5.6) より、いずれの溶質濃度でも、六方晶 NaYF_4 (●)¹⁸⁾のほかに YF_3 (▲)²⁰⁾の残存を確認した。

以上の結果から、保持温度および溶質濃度が生成結晶の形状や化学組成に大きく影響することがわかる。また、保持温度 400°C, 溶質濃度 100 mol%のとき、 YF_3 が多く残存したことから、六方晶 NaYF_4 結晶の育成において NaNO_3 フラックスが有効に働くことが明らかとなった。本研究では、保持温度 400°C, 溶質濃度 5 mol%を最適条件と決定し、以降の結晶育成および評価を進めた。

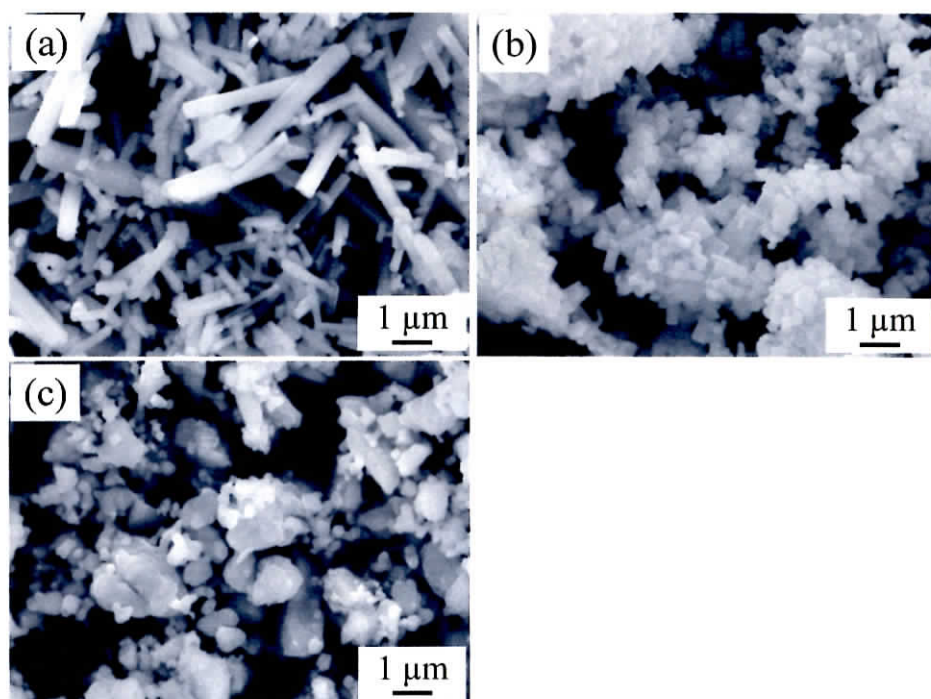


Fig. 5.5 SEM images of NaYF_4 crystals grown at solute concentrations of (a) 1mol % (Run No. 4), (b) 20 mol % (Run No. 5) and (c) 100 mol % (i.e., without NaNO_3 flux, Run No. 6).

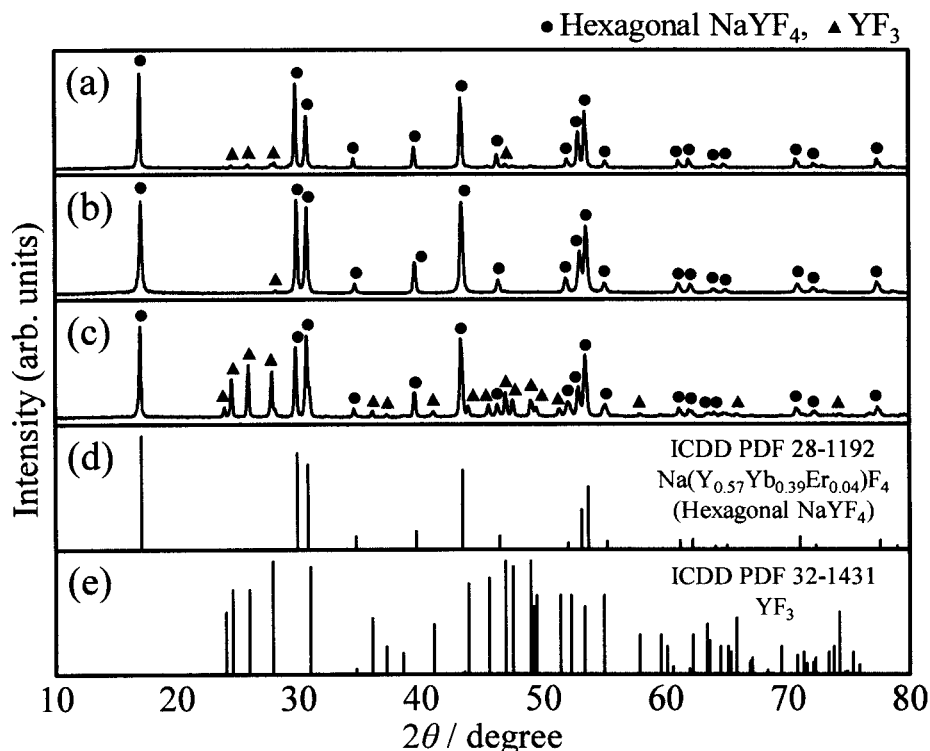


Fig. 5.6 XRD profiles of data for pulverized crystallites grown at solute concentrations of (a) 1 mol % (Run No. 4), (b) 20 mol % (Run No. 5) and (c) 100 mol % (i.e., without NaNO₃ flux, Run No. 6) and for (d) Na(Y_{0.57}Yb_{0.39}Er_{0.04})F₄ ICDD PDF¹⁸⁾ and (e) YF₃ ICDD PDF.²⁰⁾

図 5.7 に保持温度 400°C, 溶質濃度 5 mol% で育成した NaYF₄ 結晶の TEM 像を示す。明視野像(図 5.7(a)) より, 発達した結晶面およびファセットが観察された。SAED パターン(図 5.7(b)) より, 明瞭なスポットが観察された。さらに, 格子像(図 5.7(c)) から, 規則的な原子配列を確認した。以上より, 生成した NaYF₄ 結晶は欠陥がなくきわめて高品質であることがわかった。

さらに, ドーパントを添加し, NaYF₄:Ln 結晶を育成した。Y:Yb:Er = 99:0:1 (Run No. 7), Y:Yb:Er = 89:10:1 (Run No. 8), Y:Yb:Er = 49:50:1 (Run No. 9) および Y:Yb:Tm = 89:10:1 (Run No. 10) のいずれのドーパント比で育成した場合も, 結晶形状に変化はなく, 六角柱状結晶が得られた(図 5.8)。生成結晶の XRD パターンを図 5.9 に示す。いずれの生成結晶も六方晶 NaYF₄(●)¹⁸⁾と一致する回折線が観察され, Yb³⁺, Er³⁺および Tm³⁺に起因する回折線は確認されなかった。ホストの Y³⁺とドーパントとして添加した Yb³⁺, Er³⁺および Tm³⁺のイオン半径は, それぞれ 0.121, 0.118, 0.120 および 0.119 nm である²¹⁾。イオン半径が近い為, SEM 像や XRD パターンに違いが観察されないと考えられる。NaYF₄:Ln 結晶の ICP 分析結果を表 5.3 にまとめる。いずれのドーパント比でも, 育成した結晶の化学組成は出発原料組成比とよく一致した。

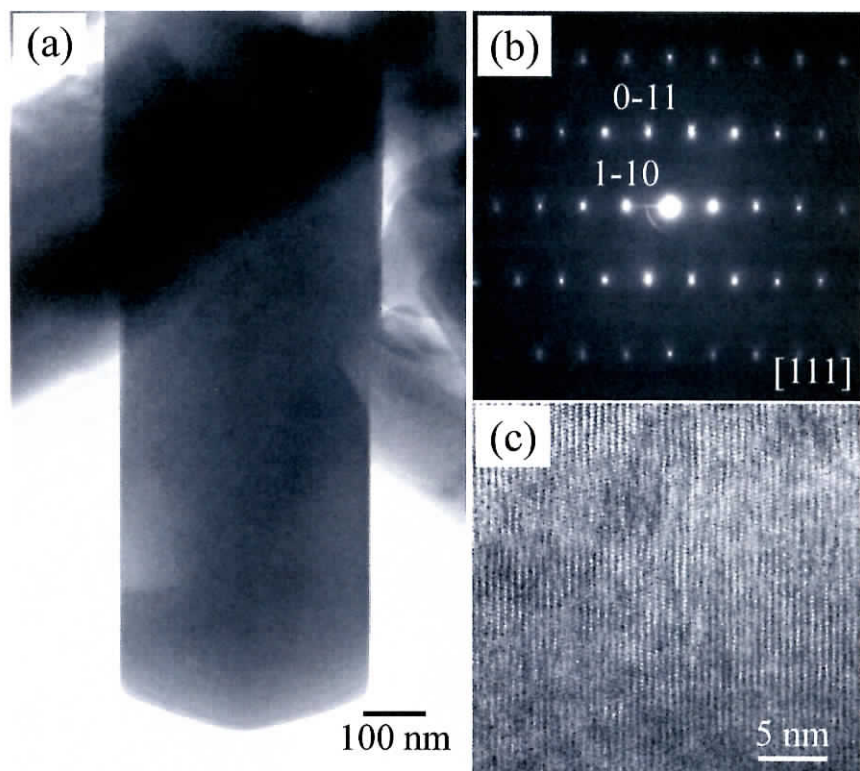


Fig. 5.7 (a) Bright-field TEM image, (b) SAED pattern and (c) lattice image of a NaYF_4 crystal grown at a holding temperature of 400 °C and a solute concentration of 5 mol % (Run No. 2).

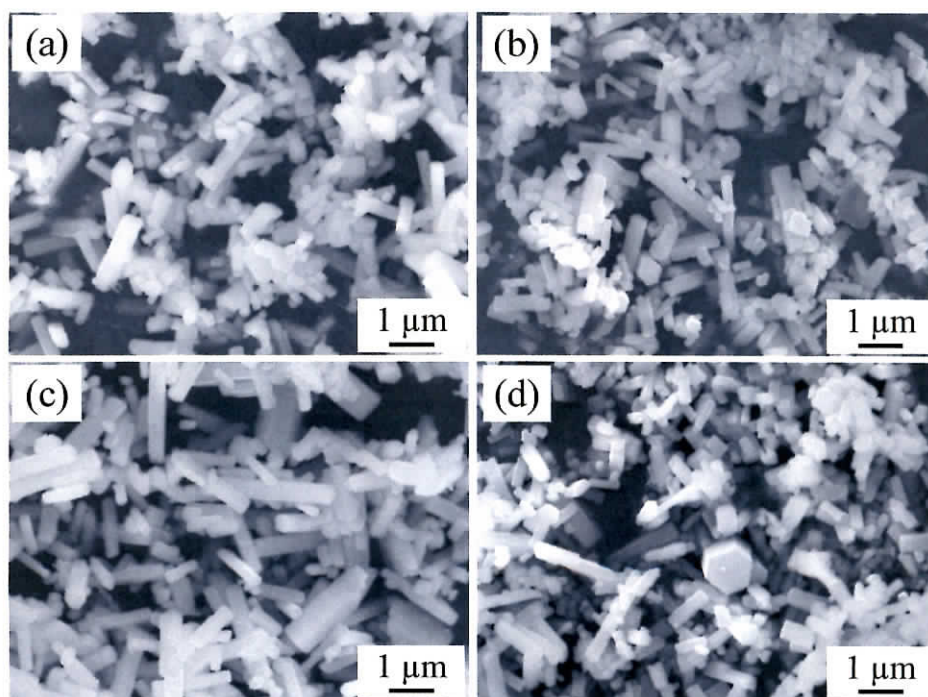


Fig. 5.8 SEM images of the $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ crystals grown at the added dopant ratio (Yb:Er:Tm) of (a) 0:1:0 (Run No. 7), (b) 10:1:0 (Run No. 8), (c) 50:1:0 (Run No. 9), and (d) 10:0:1 (Run No. 10).

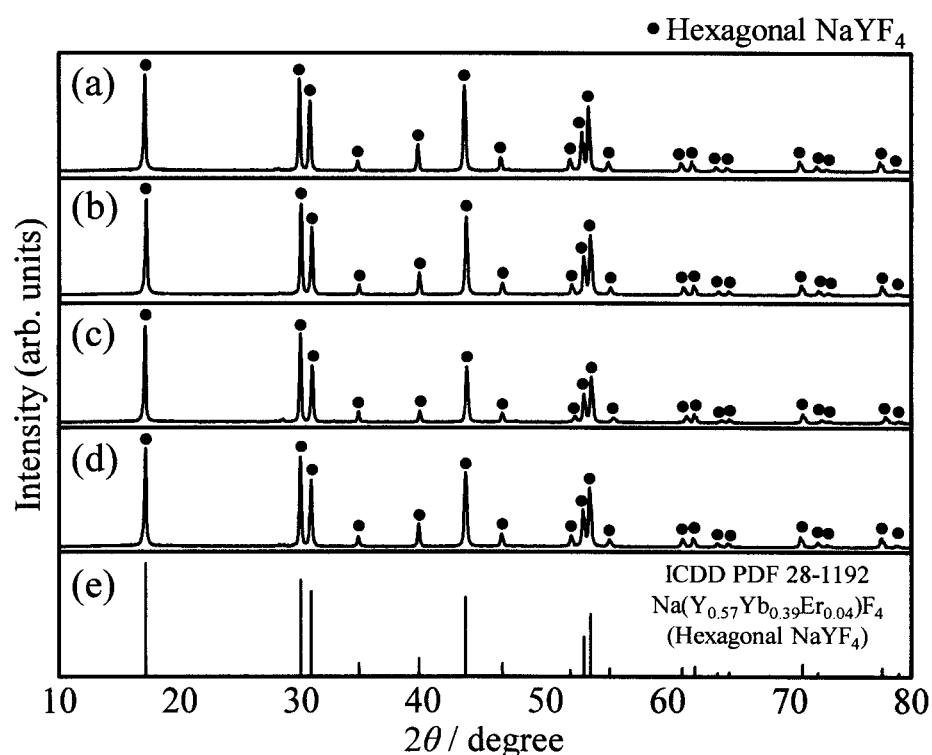


Fig. 5.9 XRD profiles of data for pulverized crystallites grown at the added dopant ratio (Yb:Er:Tm) of (a) 0:1:0 (Run No. 7), (b) 10:1:0 (Run No. 8), (c) 50:1:0 (Run No. 9), and (d) 10:0:1 (Run No. 10) and for $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04})\text{F}_4$ ICDD PDF.¹⁸⁾

Table 5.3 ICP analyses of $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ (Ln = Yb, Er, Tm) crystals.

Crystal (Starting composition)		Amount (mol%)		
		Y	Yb	Er or Tm
$\text{NaYF}_4\text{:1\%Er}$	analysis 1	99.79	-	0.21
	analysis 2	98.83	-	1.17
	analysis 3	98.86	-	1.14
	average	99.16	-	0.84
$\text{NaYF}_4\text{:10\%Yb,1\%Er}$	analysis 1	89.18	9.35	1.47
	analysis 2	88.19	10.38	1.43
	analysis 3	88.38	10.19	1.43
	average	88.58	9.97	1.44
$\text{NaYF}_4\text{:50\%Yb,1\%Er}$	analysis 1	47.69	51.26	1.04
	analysis 2	49.35	49.51	1.14
	analysis 3	49.51	49.32	1.17
	average	48.85	50.03	1.12
$\text{NaYF}_4\text{:10\%Yb,1\%Tm}$	analysis 1	89.51	9.54	0.95
	analysis 2	88.77	10.17	1.06
	analysis 3	88.87	10.27	1.02
	average	89.05	9.99	1.01

図 5.10 に NaYF₄:Ln 結晶の 980 nm 赤外レーザー照射下でのアップコンバージョン発光および蛍光スペクトルを示す。Y:Yb:Er = 99:0:1 (Run No. 7) では、暗い緑色発光を示し、Er³⁺の 3 つの遷移 ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ および $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) に起因する非常に弱いピークが観察された。Y:Yb:Er = 89:10:1 (Run No. 8) のとき、明るい緑色発光が観察され、Er³⁺の 3 つの遷移に起因する強いピークが観測された。特に、緑色の波長領域である $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ に起因するピーク (約 542 nm) が強く観察され、目視の発光色とよく一致した。Y:Yb:Er = 49:50:1 (Run No. 9) の場合、橙色の発光が観察され、Er³⁺の 3 つの遷移のうち赤色の波長領域である $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 遷移に起因するピーク (約 656 nm) が強く現れた。さらに、Y:Yb:Tm = 89:10:1 (Run No. 10) では青色発光を示し、蛍光スペクトルからは青色の波長領域である Tm³⁺の $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 遷移が強く観測された。以上の結果から、ドープメント種あるいはその比を変更することで発光色を制御できることが明らかである。NaYF₄:Ln 結晶の発光過程を図 5.11 に示す⁶⁾。まず、Yb³⁺が 980 nm の光子を吸収すると、電子は $^2F_{7/2}$ から $^2F_{5/2}$ へ励起する。次に、増感剤である Yb³⁺から 2 あるいは 3 段階のエネルギー伝達によって、Er³⁺の $^4F_{7/2}$ あるいは Tm³⁺の 1G_4 または 1D_2 へ励起する。 $^4F_{7/2}$ の励起電子は、無放射遷移を経て $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ あるいは $^4F_{9/2}$ へ遷移する。これらの準位から Er³⁺の基底状態である $^4I_{15/2}$ へ遷移する際、それぞれのエ

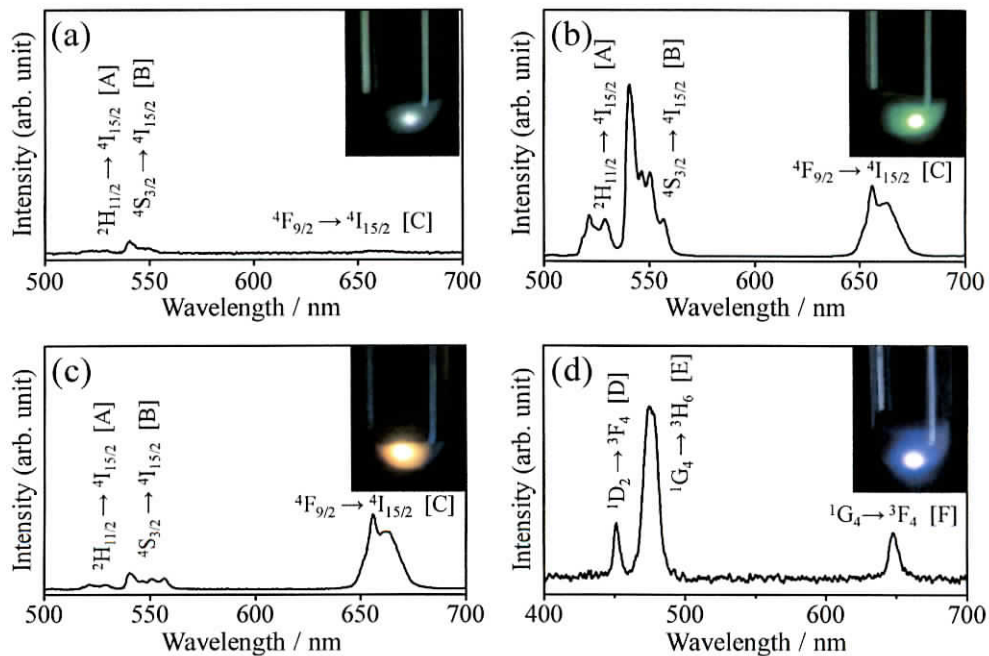


Fig. 5.10 Various color upconversion emissions and upconversion fluorescence spectra under 980 nm excitation of (a) NaYF₄:1%Er (Run No. 7), (b) NaYF₄:10%Yb,1%Er (Run No. 8), (c) NaYF₄:50%Yb,1%Er (Run No. 9), and (d) NaYF₄:10%Yb,1%Tm (Run No. 10) crystals.

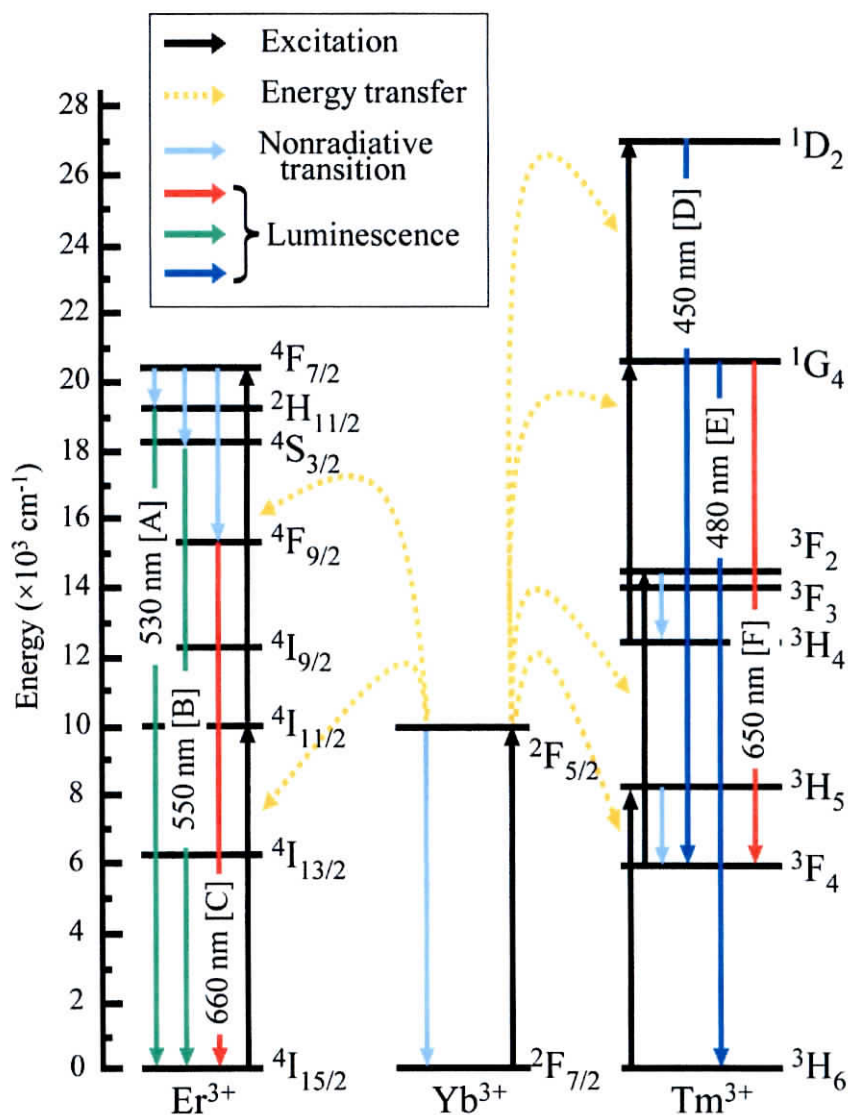


Fig. 5.11 Energy level and upconversion scheme for the NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm) system.⁶⁾

エネルギー差に相当する波長の可視発光(緑色あるいは赤色)が観察される。一方、 $1G_4$ または $1D_2$ へ励起された電子は、 $3F_4$ あるいは $3H_6$ に遷移し、そのエネルギー差に相当する青色発光が観察される。

5. 3. 2 NaYF₄:Ln (Ln = Yb, Er, Tm) 結晶層のフラックスコーティング形成

保持温度 350°C, 保持時間 5 h, フラックスありで作製した NaYF₄:10%Yb,1%Er 結晶層 (Y:Yb:Er = 89:10:1, Run No. 11) の SEM 像を図 5.12 に示す。ガラス基板表面に柱状結晶が緻密かつ均一に生成した (図 5.12(a))。拡大像 (図 5.12(b)) より, 個々の結晶は平坦な結晶面に囲まれた自形の発達した六角柱であることがわかる。一方, 同温度条件にてフラックスなしで結晶層を作製すると (Run No. 12), 結晶面の発達が乏しい凝集体から成る結晶層が生成した。これらの結果から, NaNO₃ フラックスの効果によって自形の発達した結晶から成る結晶層が形成したことがわかる。保持時間

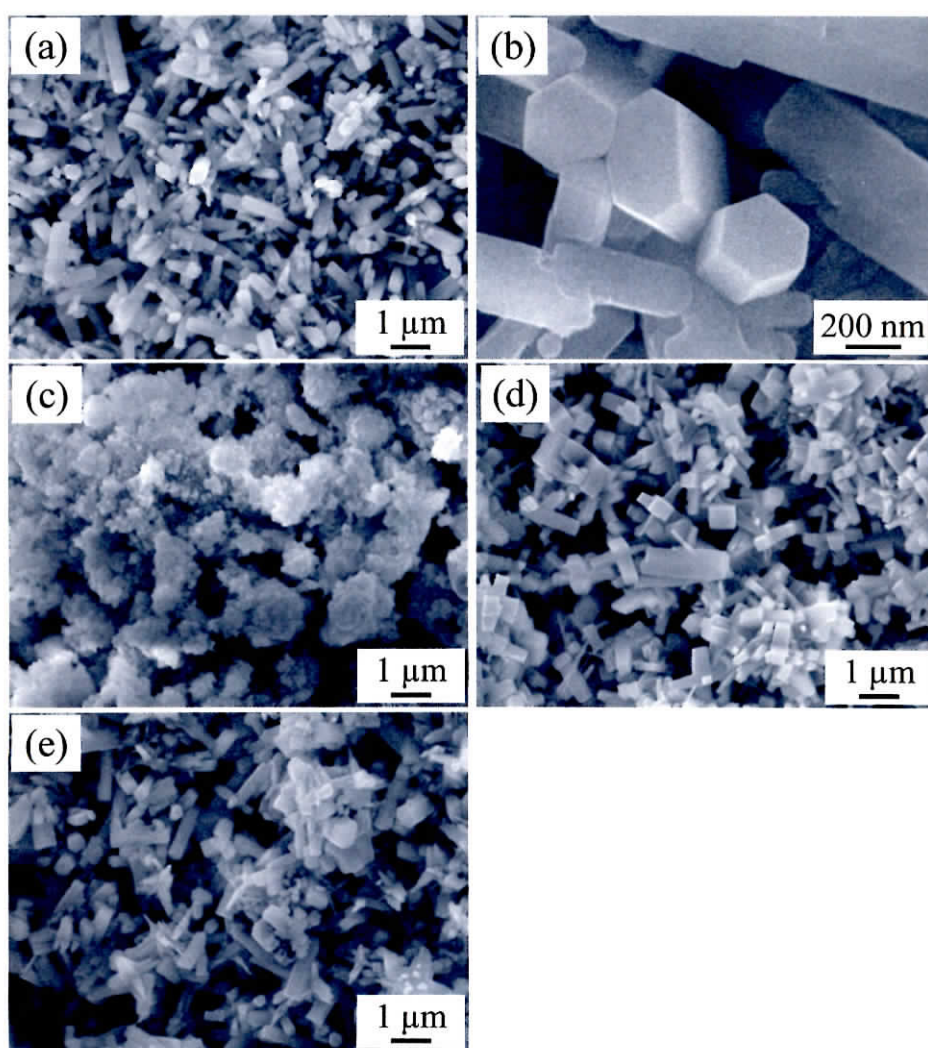


Fig. 5.12 Surface SEM images of NaYF₄:10%Yb,1%Er crystal layers fabricated at 350 °C for 5 h (a, b) with the NaNO₃ flux (Run No. 11) and (c) without the NaNO₃ flux (Run No. 12); surface SEM image of NaYF₄:10%Yb,1%Er crystal layers fabricated with the NaNO₃ flux (d) at 400 °C for 5 h (Run No. 13) and (e) at 350 °C for 10 h (Run No. 14).

を 5 h に固定し、保持温度を 400°C に変更すると (Run No. 13), 柱状結晶が生成した。しかし、個々の結晶の端面を観察すると、六角形に加えて四角形の結晶が観察された (図 5.12(c))。また、保持温度 350°C に固定し、保持時間を 10 h に増加した場合 (Run No. 14), 保持時間 5 h の場合とほぼ同じ六角柱状結晶から成る結晶層が生成した (図 5.12(d))。図 5.13 に各結晶層の XRD パターンを示す。いずれの条件でも六方晶 NaYF_4 (●)¹⁸⁾ に一致する回折線が観測された。 Yb^{3+} および Er^{3+} をドーパントとして添加しているが、 Y^{3+} , Yb^{3+} および Er^{3+} のイオン半径が近いいため、 NaYF_4 と一致する回折線が得られた。保持温度 350°C, 保持時間 5 h の場合, フラックスあり (Run No. 11) およ

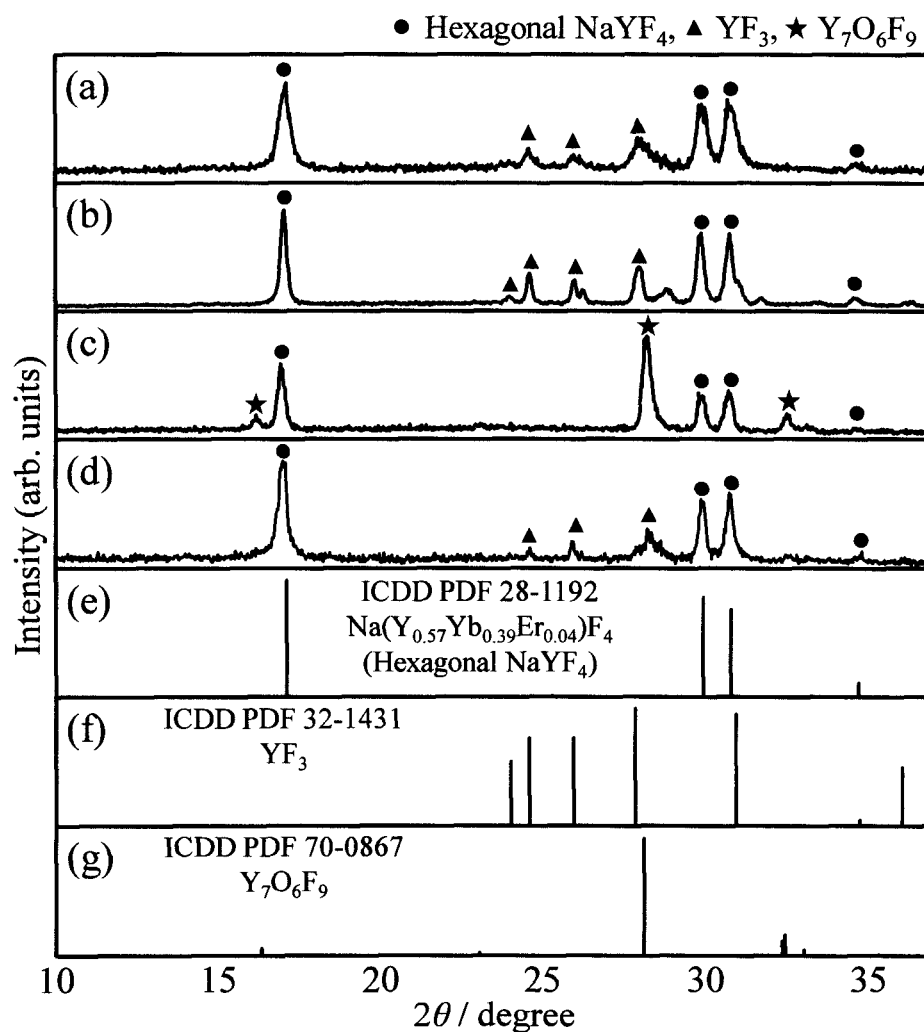


Fig. 5.13 XRD profiles of NaYF_4 :10%Yb,1%Er crystal layers fabricated at 350 °C for 5 h (a) with the NaNO_3 flux (Run No. 11) and (b) without the NaNO_3 flux (Run No. 12); XRD patterns of NaYF_4 :10%Yb,1%Er crystal layers fabricated with the NaNO_3 flux (c) at 400 °C for 5 h (Run No. 13) and (d) at 350 °C for 10 h (Run No. 14); (e) $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04})\text{F}_4$ ICDD PDF,¹⁸⁾ (f) YF_3 ICDD PDF²⁰⁾ and (g) $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ ICDD PDF.¹⁹⁾

びフラックスなし (Run No. 12) のいずれの場合も、 YF_3 (▲)²⁰⁾ の回折線が観察された。単一相としての結晶層の作製をめざし、保持温度や保持時間の増加により YF_3 の減少を試みたが、保持温度 400°C (保持時間 5 h, Run No. 13) では $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ (★)¹⁹⁾ の強い回折線が観察され、保持時間 10 h (保持温度 350°C) では YF_3 (▲)²⁰⁾ が残存した。

基板サイズを $10 \times 10 \text{ mm}$ から $30 \times 30 \text{ mm}$ に変更し、保持温度 350°C 、保持時間 5 h にて作製した結晶層 (Run No. 15) の光学写真を図 5.14 に示す。個々の結晶は無色透明であるが、個々の結晶の光散乱のため、結晶層は半透明あるいは不透明であった。太陽電池モジュールの構造を考慮すると、結晶層は可視光に対して透明である必要はない⁸⁾。

保持温度 350°C 、保持時間 5 h、フラックスありの条件にて、さまざまなドーパント比で $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ 結晶層を作製した。980 nm レーザー照射下でのアップコンバージョン発光および蛍光スペクトルを図 5.15 に示す。Y:Yb:Er = 89:10:1 (Run No. 15) では緑色に、Y:Yb:Er = 49:50:1 (Run No. 16) では橙色に発光した。いずれも Er^{3+} の $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ および $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に起因する発光ピークが観測された。その発光中心は 523, 542 および 657 nm であった。このとき、Y:Yb:Er = 89:10:1 (Run No. 15) では、緑色発光の波長領域である $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移 (542 nm) が強く観測された。一方、Y:Yb:Er = 49:50:1 (Run No. 16) では、 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移 (523 nm) や $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移 (542 nm) の緑色発光に起因するピークに比べ、赤色発光の波長領域である $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移 (657 nm) に起因するピークが強く観測された。また、Y:Yb:Tm = 79:20:1 (Run No. 17) のとき、結晶層は青色に発光し

user-friendly methods are used
 NaYF_4 nanospheres with strong
 core-shell structure. NaYF_4 nanosph
 on the surface. Multicolor up
 produced by encapsulating or
 (QDs) with silica shell, and
 gene expression based on fluorescer
 (FRET) using NaYF_4 nanos
 QDs. Upconversion na
 also demonstrated, 10 mm

Fig. 5.14 Digital photograph of the $\text{NaYF}_4:10\%\text{Yb},1\%\text{Er}$ crystal layer fabricated onto the large substrate at 350°C for 5 h with the NaNO_3 flux (Run No. 15).

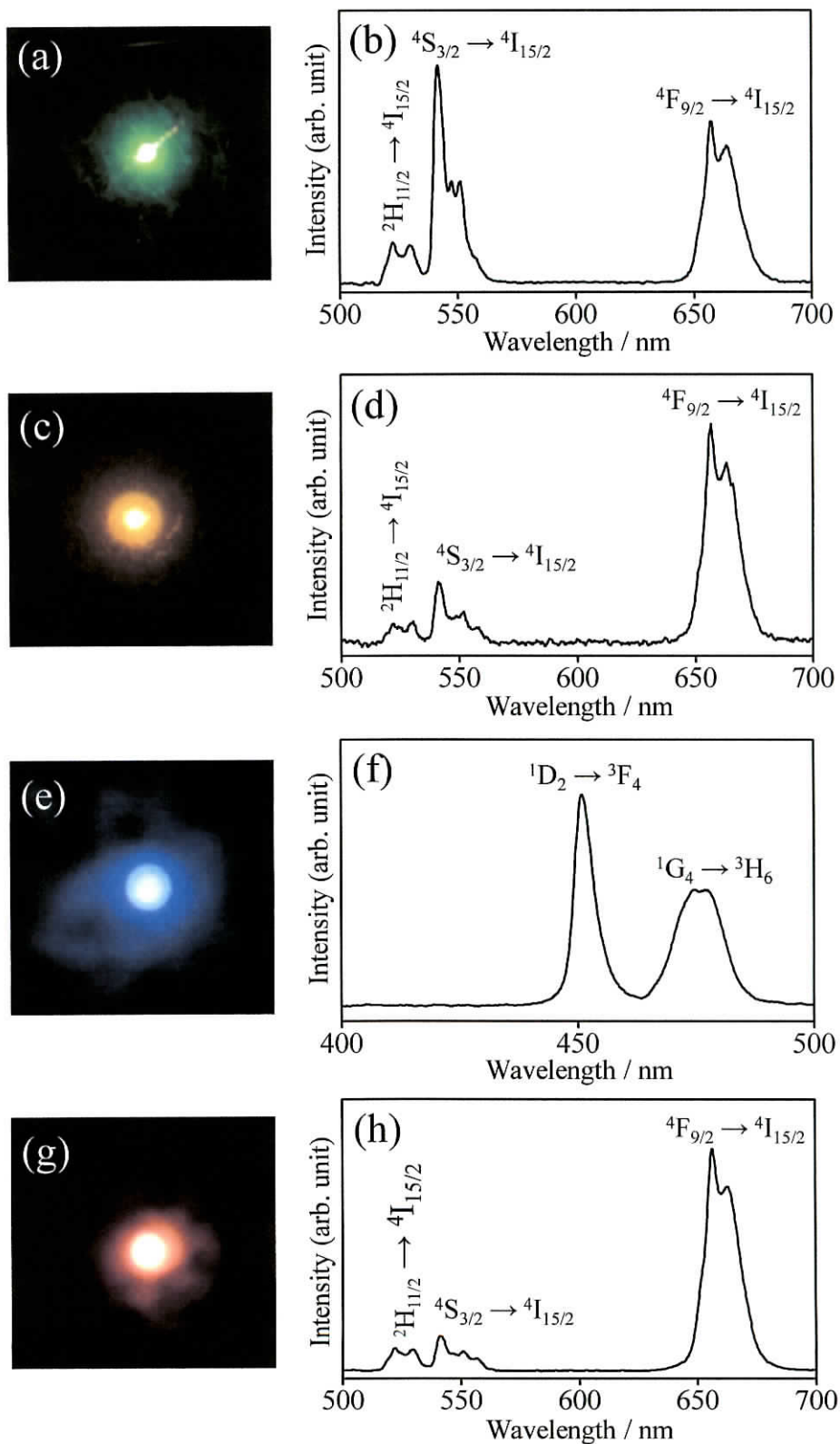


Fig. 5.15 Various color upconversion emissions and upconversion fluorescence spectra under 980 nm excitation of (a, b) NaYF₄:10%Yb,1%Er (Run No. 15), (c, d) NaYF₄:50%Yb,1%Er (Run No. 16), (e, f) NaYF₄:20%Yb,1%Tm (Run No. 17) and (g, h) NaYbF₄:1%Er (Run No. 18) crystal layers fabricated at 350 °C for 5 h with the NaNO₃ flux.

た。蛍光スペクトルより、青色発光の波長領域である Tm^{3+} の $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (発光中心 451 nm) および $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (476 nm) に起因する発光ピークを確認した。さらに、 $\text{Y}:\text{Yb}:\text{Er} = 0:99:1$ (Run No. 18) のとき、結晶層は赤色に発光した。橙色発光を示した $\text{Y}:\text{Yb}:\text{Er} = 49:50:1$ に比べて、 Er^{3+} の $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移 (657 nm) に起因するピークが強く観測されたことから、赤色発光を示したと考えられる。

保持温度および保持時間を変更した場合でも、出発原料の YF_3 が残存し、六方晶 NaYF_4 を単一相で得られなかったため、フラックスを $\text{NaNO}_3\text{-NaF}$ (96.5:3.5) に変更した。 $\text{NaNO}_3\text{-NaF}$ フラックスから作製した結晶層 (Run No. 19) の SEM 像を図 5.16 に示す。フラックスを変更しても、緻密で均一な結晶層を形成できた。結晶層を構成する個々の結晶は自形の発達した六角柱であり、そのサイズは NaNO_3 単独フラックスの場合よりも大型化した (図 5.16(a),(b))。断面 SEM 像より、結晶層の膜厚は約 5 μm であった。XRD 分析では、六方晶 NaYF_4 (●)¹⁸⁾ の回折パターンと一致し、目的結晶を単一相で作製できた (図 5.17)。 $\text{NaNO}_3\text{-NaF}$ フラックスから六方晶 NaYF_4 を単一相で得られた理由を以下のように考察する。 NaNO_3 の融点は、比較的低温の 306°C である¹⁷⁾。 $\text{NaNO}_3:\text{NaF} = 96.5:3.5$ の液相線温度は 303°C であり²²⁾、 NaF を混合することで液相ができる温度はわずかに低下する。しかし、本研究では、 NaF が過剰な溶質として働くことで、 YF_3 の残存がなくなったと考えられる。また、フッ化物フラックスは、溶質を溶解しやすい。したがって、フラックスとし

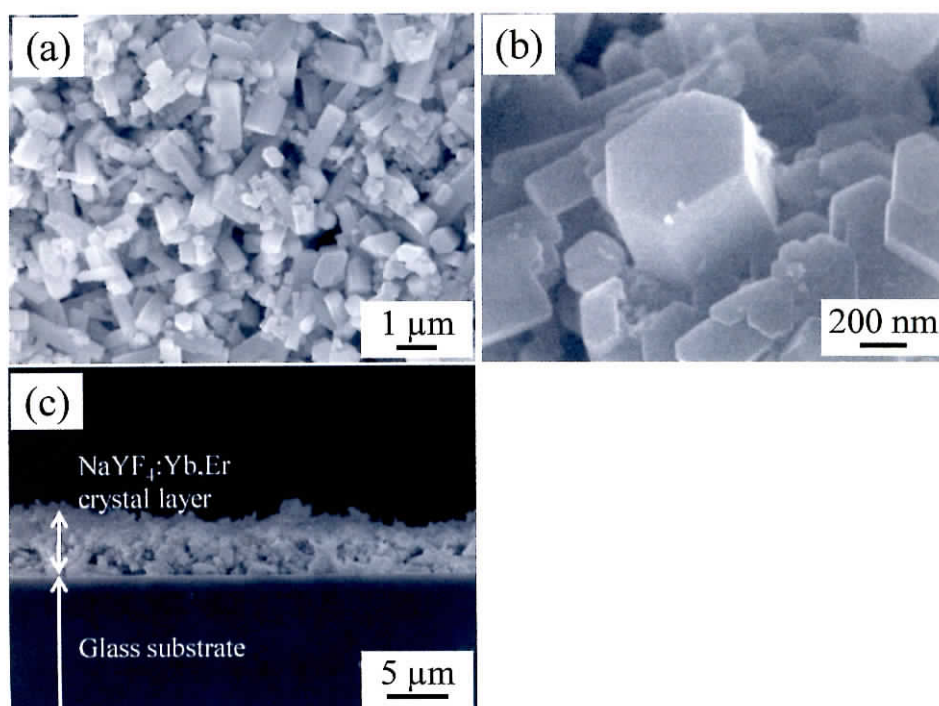


Fig. 5.16 (a) Low and (b) high magnification surface SEM images and (c) a cross-sectional SEM image of the $\text{NaYF}_4:10\%\text{Yb},1\%\text{Er}$ crystal layer fabricated at 350 °C for 5 h with $\text{NaNO}_3\text{-NaF}$ flux (Run No. 19).

て NaF を混合することで、350°C、5 h の保持過程で溶質である YF₃ が溶解しやすくなったと考えられる。YF₃ を NaF と完全に反応させることで、単一相の六方晶 NaYF₄:Ln 結晶から成る結晶層を形成できた。

最後に、NaNO₃-NaF フラックスから作製した結晶層 (Run No. 20) の 980 nm レーザー照射下でのアップコンバージョン発光および蛍光スペクトルを図 5.18 に示す。緑色発光が観察され、Er³⁺ の 3 つの遷移ピークのうち緑色発光の波長領域である ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 遷移 (542 nm) が最も強く観測された。

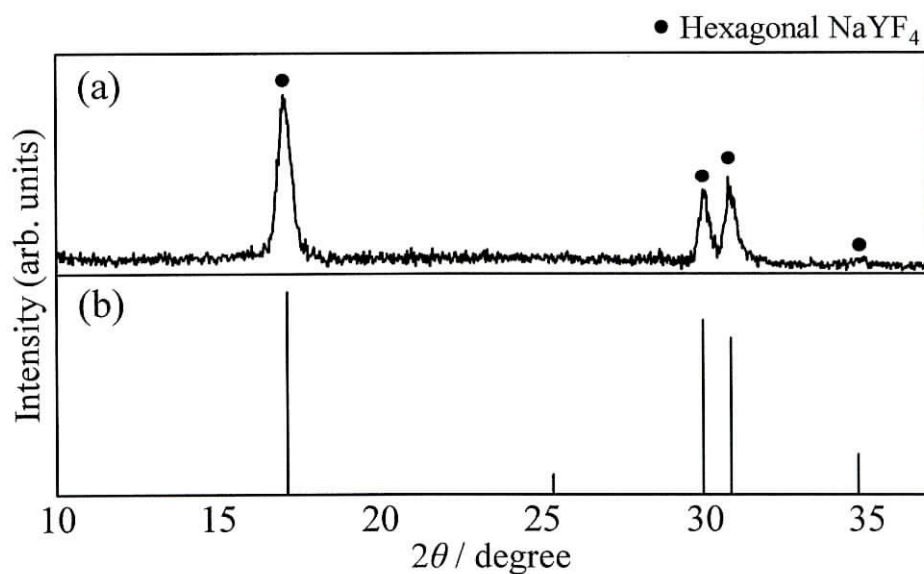


Fig. 5.17 XRD profiles of (a) NaYF₄:10%Yb,1%Er crystal layer fabricated at 350 °C for 5 h with NaNO₃-NaF flux (Run No. 19) and (b) Na(Y_{0.57}Yb_{0.39}Er_{0.04})F₄ (Hexagonal NaYF₄) ICDD PDF.¹⁸⁾

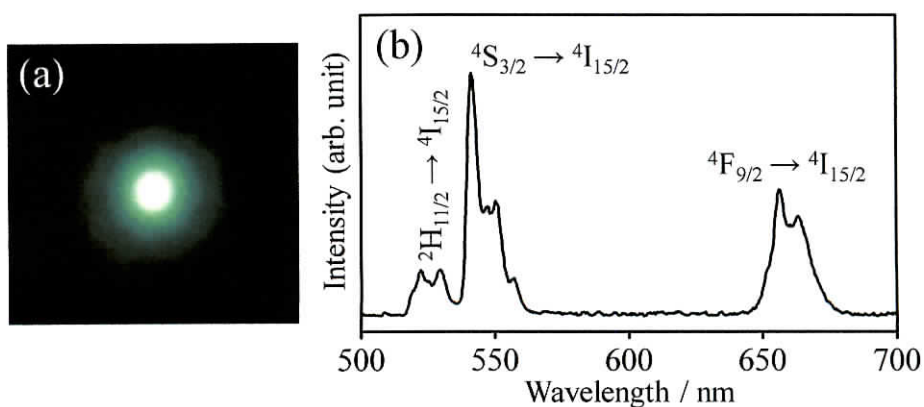


Fig. 5.18 (a) Green upconversion emission and (b) upconversion fluorescence spectrum under 980 nm excitation of NaYF₄:10%Yb,1%Er crystal layer fabricated at 350 °C for 5 h with NaNO₃-NaF flux (Run No. 20).

5. 4 まとめ

NaNO_3 をフラックスとして用い、 $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) 結晶および結晶層を作製できた。融点 306°C の NaNO_3 をフラックスに選択することで、育成温度の低温化に成功した。また、アップコンバージョンのホストとして高い発光効率を示すことが知られる六方晶 NaYF_4 が得られた。さらに、ドーパントとして添加する希土類イオンの種類および組成比を変更することで、 980 nm 赤外レーザー照射下での発光色を制御できた。

$\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ 結晶の低温育成では、保持温度 400°C 、保持時間 10 h にて六方晶 NaYF_4 を単一相で育成できた。育成した結晶は自形の発達した六角柱を基本形状とし、その平均サイズ ($L_{\text{av}} \times W_{\text{av}}$) は $1.0 \times 0.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。TEM 観察より、欠陥がなく高品質な結晶であることがわかった。ドーパントを添加した結晶に 980 nm のレーザーを照射すると、 $\text{Y:Yb:Er} = 89:10:1$ では緑色に、 $\text{Y:Yb:Er} = 49:50:1$ では橙色に、 $\text{Y:Yb:Tm} = 89:10:1$ では青色に発光し、蛍光スペクトル測定の結果とよく一致した。

$\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ 結晶層のフラックスコーティング形成では、保持温度 350°C 、保持時間 5 h にて $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ 結晶層を作製できた。出発原料をガラス基板表面にバーコートして加熱すると、自形の発達した六角柱状結晶が基板表面で直接形成し、均一な結晶層を作製できた。添加するドーパントの比が $\text{Y:Yb:Er} = 89:10:1$ では緑色に、 $\text{Y:Yb:Er} = 49:50:1$ では橙色に、 $\text{Y:Yb:Tm} = 79:20:1$ では青色に、 $\text{Y:Yb:Er} = 0:99:1$ では赤色に発光した。また、 NaNO_3 単独フラックスでは出発原料の YF_3 が残存したが、フラックスを $\text{NaNO}_3\text{-NaF}$ に変更することで、六方晶 NaYF_4 が単一相となった。フラックスとして添加した NaF が、セルフフラックスとして作用したと考えられる。

本研究では、酸素原子を含む硝酸塩をフラックスとして選択し、大気雰囲気で結晶(層)を作製した。それにも関わらず、 NaNO_3 フラックスから酸素を含まないフッ化物結晶を作製できた。また、硝酸塩は比較的融点が高い。他の非酸化物結晶も大気雰囲気での低温育成できる可能性が窺える。さらに、結晶育成温度の低温化により、耐熱温度約 500°C のガラス基板表面での結晶層のビルドアップ形成を実現できた。 350°C は、多くのガラスや一部の金属がその性状を維持できる温度であり、太陽電池をはじめとするクリーンエネルギーデバイスに応用できる高品質結晶薄膜のフラックスコーティング形成が期待される。

参考文献

- 1) 片山恵一, 大倉利典, 橋本和明, 山下仁大, “工学のための無機材料科学”, サイエンス社 (2006), p.98.
- 2) 中西洋一郎, セラミックス, **43**, 450 (2008).
- 3) 小栗康生, 工業材料, **40**, 37 (1992).
- 4) 足立吟也, “希土類の科学”, 化学同人 (1999), p.775.
- 5) 足立吟也, “希土類の科学”, 化学同人 (1999), pp.800, 801.
- 6) F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 976 (2009).
- 7) 加納剛, “レア・アース —その特性と応用—”, 加納剛, 柳田博明 編, 技報堂出版 (1980), pp.185–186.
- 8) A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 829 (2007).
- 9) Z. Li, L. Zheng, L. Zhang, L. Xiong, *J. Lumin.*, **126**, 481 (2007).
- 10) K. W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, S. R. Lüthi, *Chem. Mater.*, **16**, 1244 (2004).
- 11) X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Inorg. Chem.*, **45**, 6661 (2006).
- 12) J.-C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7444 (2006).
- 13) K. Teshima, S. H. Lee, N. Shikine, T. Wakabayashi, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 995 (2011).
- 14) D. Boyer, R. Mahiou, *Chem. Mater.*, **16**, 2518 (2004).
- 15) G. Qin, W. Qin, C. Wu, S. Huang, J. Zhang, S. Lu, D. Zhao, H. Liu, *J. Appl. Phys.*, **93**, 4328 (2003).
- 16) 中尾泰昌, “21 世紀版 薄膜作製応用ハンドブック”, 権田俊一 監修, エヌ・ティー・エス (2003), p.252.
- 17) 和光純薬工業 MSDS No. JW190254.
- 18) ICDD PDF 28-1192.
- 19) ICDD PDF 70-0867.
- 20) ICDD PDF 32-1431.
- 21) 足立吟也, “希土類の科学”, 化学同人 (1999), p.473.
- 22) “Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database Version 3.4”, American Ceramic Society, Fig. 7085.

第 6 章

$\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 4, 6$) 結晶層のビルドアップ形成

第6章 $K_2Ti_nO_{2n+1}$ ($n = 4, 6$) 結晶層のビルドアップ形成

6. 1 まえがき

光触媒は、光照射下で有機物の酸化分解力を示す。光触媒反応を利用した、空気浄化、水浄化、セルフクリーニングおよび抗菌・殺菌が注目されている¹⁾。これらの効果は、現在すでに製品となって利用されている。その製品の例としては、空気清浄機、窓ガラス、外壁タイル、カーテン、トンネル照明、カテーテルなどがあり、用途は幅広い¹⁾。また、イオン交換体は、構造変化を伴わず組成変換する固体を指す²⁾。イオン交換樹脂に代表される有機イオン交換体に比べ、無機イオン交換体は、イオン選択性、耐熱性、耐酸性および耐放射性などに優れることが特長である。これらの特長を活かし、海水中の微量成分(Li, U および Mo など)の吸着、放射性廃液からの核種(Cs および Sr など)の選択的分離および水中からの重金属イオンの除去などへの応用が研究されている³⁾⁻⁷⁾。粉末の光触媒材料やイオン交換材料は、特に液相からの分離・回収が困難なため、用途が限られる。薄膜にすればハンドリングは容易になるが、表面積は減少する。粉末材料が物質表面に固定できれば、表面積が減少することなく、ハンドリングも容易になると考えられる。また、大気中の汚染物質や汚染水など、3次元的に大量の物質を処理する場合、処理効率を向上するため、浄化材料の3次元的な形態制御が望まれる。

チタン酸アルカリ金属塩は、 TiO_6 八面体の連鎖構造をもつ。その連鎖様式に基づき、トンネル構造、層状構造および食塩型構造に大別される⁸⁾。また、それぞれの構造の特異性に起因する特性をもつ。 $M_2Ti_nO_{2n+1}$ ($M =$ アルカリ金属)で示されるチタン酸塩のうち、その化学組成が $n \geq 6$ および $M = Na, K, Rb$ のとき、トンネル構造を形成する⁹⁾⁻¹²⁾。代表的な化合物は六チタン酸カリウム($K_2Ti_6O_{13}$)であり、耐熱材料、断熱材料あるいは摩擦材料として応用されている。また、 $n = 2 \sim 4$ のとき、層状構造を形成する¹³⁾⁻¹⁶⁾。代表的な化合物は四チタン酸カリウム($K_2Ti_4O_9$)や三チタン酸ナトリウム($Na_2Ti_3O_7$)である。これらの化合物は、陽イオン交換体や触媒担体としての応用が研究されている¹⁷⁾⁻²⁰⁾。食塩型構造をもつチタン酸塩は M_2TiO_3 であり、チタン酸リチウム(Li_2TiO_3)がリチウムイオン二次電池の負極材料として研究されている^{21),22)}。

本研究では、陽イオン交換特性や光触媒特性を示す $K_2Ti_4O_9$ および $K_2Ti_6O_{13}$ に注目した。 $K_2Ti_4O_9$ は単斜晶系に属し、空間群は $C2/m$ 、格子定数は $a = 1.825$, $b = 0.3791$, $c = 1.201$ nm, $\beta = 106.4^\circ$ である²³⁾。 $K_2Ti_4O_9$ の結晶構造を図 6.1(a)に示す¹⁴⁾。稜を共有して直線的に結合した4個の TiO_6 八面体が基本単位となる。この基本単位が稜および頂点を共有して連なり、層状構造を形成する。各層は負に帯電し、その負電荷は層間の K^+ により中和される。 $K_2Ti_4O_9$ は、固相反応法、ゾルーゲ

ル法あるいはフラックス法などで合成されている^{24)–26)}。900～1080℃での固相反応法が一般的である。フラックス法では、 K_2MoO_4 フラックスからの育成が報告されている²⁶⁾。一方、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は、単斜晶系に属し、空間群は $C2/m$ 、格子定数は $a = 1.5582$, $b = 0.3820$, $c = 9112$ nm, $\beta = 99.764^\circ$ である²⁷⁾。 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の結晶構造を図 6.1(b)に示す¹¹⁾。基本単位である稜を共有して直線的に結合した 3 個の TiO_6 八面体が稜および頂点を共有して b 軸方向に鎖状的に連なっている。 $-\text{Ti}-\text{O}-$ の作る骨格の間には、 b 軸方向に段階的に隙間が存在し、 K^+ が位置する。 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は、固相反応法、水熱合成法およびフラックス法などで合成されている^{28)–34)}。

本章では、KCl フラックスを用いた金属 Ti 表面からの $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ および $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶のビルドアップ形成を目的とした。通常、チタン酸塩の合成には、Ti 源として TiO_2 を使用する。比較的粒径の大きな金属 Ti を使用し、その表面からチタン酸塩結晶を直接成長することを試みた。また、金属 Ti 材料には形状および表面構造が異なる 2 種類の粉末を使用し、生成結晶の形状や化学組成などへの出発原料の影響を調査した。さらに、生成結晶の光触媒特性を評価した。

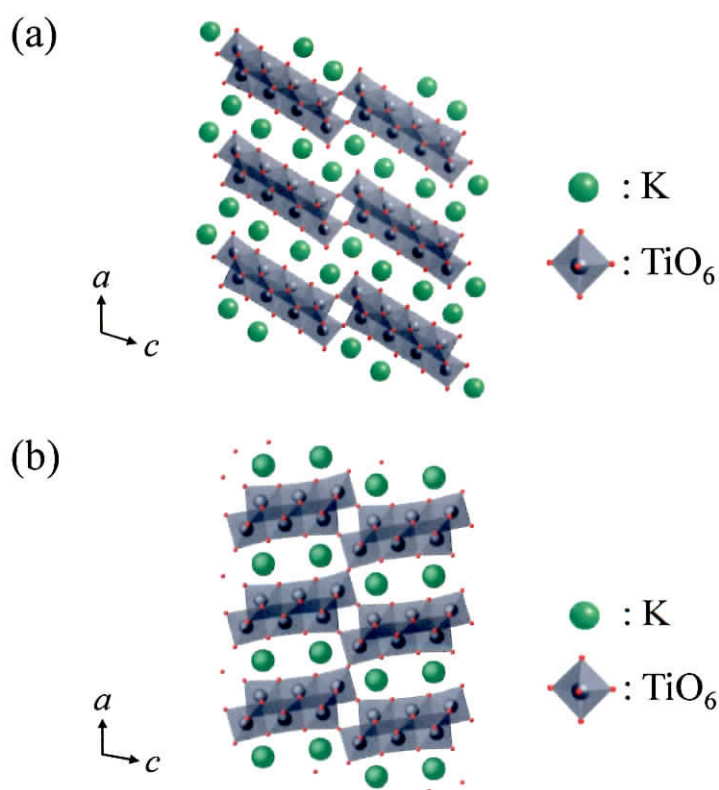


Fig. 6.1 Schematic representations of (a) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and (b) $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ crystal structures.^{11),14)}

6. 2 実験方法

$K_2Ti_nO_{2n+1}$ 結晶の作製には、溶質として金属 Ti および K_2CO_3 (試薬特級, 和光純薬工業製) を、フラックスとして KCl (試薬特級, 和光純薬工業) を用いた。金属 Ti は、大気中の酸素により、 TiO_2 に酸化されると仮定し、本研究では溶質として扱うこととする。また、金属 Ti には、“Ti ボール” (150 mesh, 99.9%, Alfa Aesar) あるいは “Ti 粉末” (325 mesh, 99%, ナカライテスク) の 2 種類の粉末状金属 Ti を使用した。図 6.2 に金属 Ti 材料の SEM 像を示す。Ti ボールは Ti 粉末に比べてサイズが大きく、滑らかな表面をもつ球状である。本研究では、目的結晶を $K_2Ti_4O_9$ と設定し、溶質 [K_2CO_3 0.246 g, Ti 0.177 g, K_2CO_3 :Ti = 1:4 (モル比)] およびフラックス (KCl 9.469 g) を溶質濃度が 1 mol% になるように調製した。調合物を白金るつぼに充填し、電気炉内に設置した。約 $45^{\circ}C \cdot h^{-1}$ で $800^{\circ}C$ まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。保持終了後、 $5^{\circ}C \cdot h^{-1}$ で $500^{\circ}C$ まで冷却し、以後室温まで放冷した。固化したフラックスを温水中で溶解除去し、生成した結晶を分離・回収した。

育成した結晶を SEM (JCM-5700, 日本電子あるいは JSM-7000F, 日本電子) および TEM (EM-002B, トプコン) にて観察した。XRD (MiniflexII, リガク) および SEM (JSM-7000F) に付属の EDS (JED-2300, 日本電子) にて同定した。

また、育成した結晶の光触媒特性をトリクロロエチレン (TCE) の光触媒分解により評価した。KBr 窓の付いた赤外ガスセルに生成結晶 0.4 g および TCE (飽和蒸気) 2 mL を入れ、水銀キセノンランプ (200 W, $\lambda = 254\text{--}443$ nm, UVF-204S, 三永電機製作所) により UV 光を照射した。UV 光照射時間の増加にともなう TCE の光触媒分解をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR, FT/IR-6100, 日本分光) にて評価した。

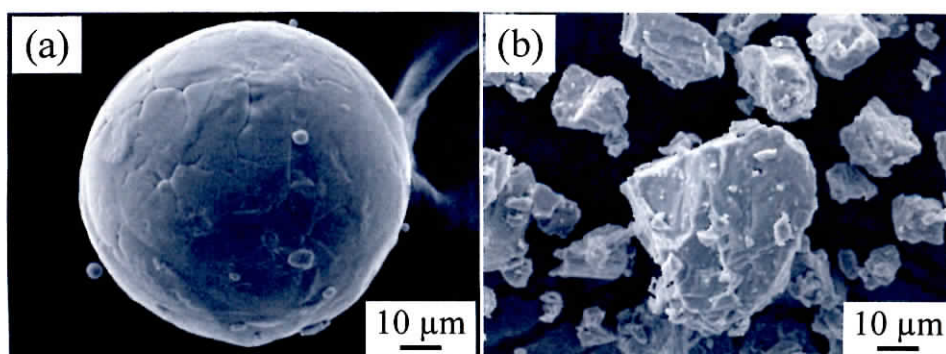


Fig. 6.2 SEM images of raw titanium (a) ball and (b) powders.

6. 3 結果と考察

図 6.3 に Ti ボールおよび Ti 粉末から作製したチタン酸塩結晶の SEM 像を示す。図 6.3(a)および (b)より、多数のウィスカーから成る球状生成物が観察された。出発原料に Ti ボールを用いた場合、Ti ボールの球状を維持したまま、その表面から高いアスペクト比をもつウィスカーが生成した(図 6.3(c))。断面 SEM 像(図 6.3(e))より、Ti ボールの中心から放射状にウィスカーが成長した様子が観察された。また、ウィスカー層の内側にバルク状結晶から成る層が存在し、さらにその内側(球の中心)は空洞であった。一方、出発原料に形が整っていない Ti 粉末を用いた場合も球状のウィスカー集合体を得られ、高いアスペクト比をもつウィスカーが生成した(図 6.3(d))。しかし、その成長方向は不揃いであった。また、断面 SEM 像(図 6.3(f))より、球体の内側にバルク状結晶や空

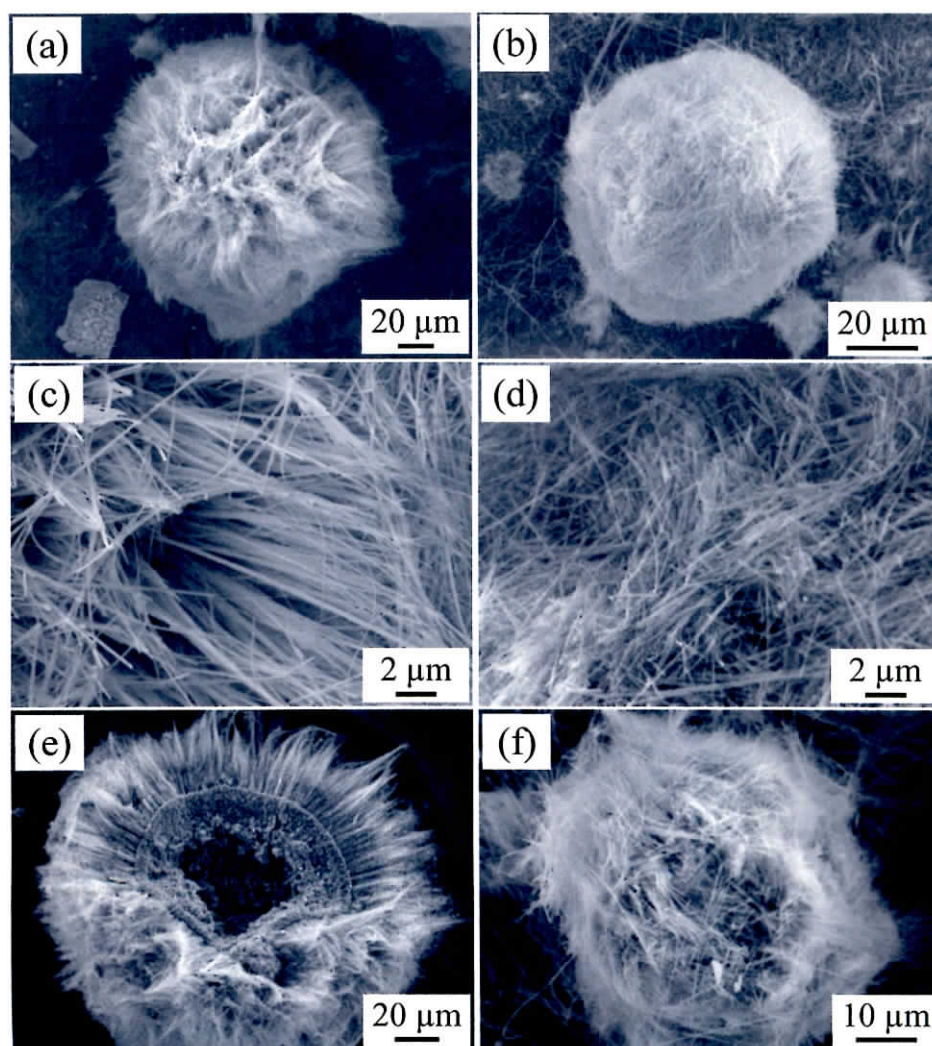
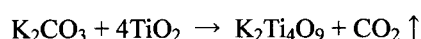
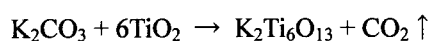
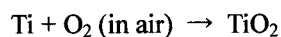


Fig. 6.3 (a, b) Low-magnification, (c, d) high-magnification and (e, f) cross-sectional SEM images of potassium titanate whiskers grown from (a, c, e) Ti ball and (b, d, f) Ti powder.

洞は観察されなかった。図 6.4 に生成結晶の XRD パターンを示す。出発原料に Ti ボールを用いた場合、回折パターンは $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の ICDD PDF²⁷⁾とよく一致した(●, 図 6.4(a))。また, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ に加えて TiO_2 (ルチル) (★)³⁵⁾に一致する回折線もわずかに観測された。一方, 出発原料に Ti 粉末を用いた場合, 生成結晶を $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (●)²⁷⁾および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (▲)²³⁾と同定した(図 6.4(b))。 TiO_2 (ルチル) の回折線は確認されなかった。以上の TiO_2 , $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 結晶は以下のように生成したと考えられる。



金属 Ti 材料の全体形状や表面構造を考慮すると, Ti ボールの場合, フラックス中に溶解した Ti^{4+} は周囲に均一な濃度で拡散し, その表面に $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーが生成したと考えられる。その結果, ウィスカーが放射状に成長したと考えられる。本研究では, 目的結晶を $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ と設定し, $\text{K}_2\text{CO}_3:\text{Ti} = 1:4$ (すなわち $\text{K}:\text{Ti} = 1:2$) になるよう出発原料を調製した。もし, Ti ボールが K_2CO_3 (K_2O) と完全に反応すれば, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ が生成するはずである。しかし, 本実験では Ti リッチ

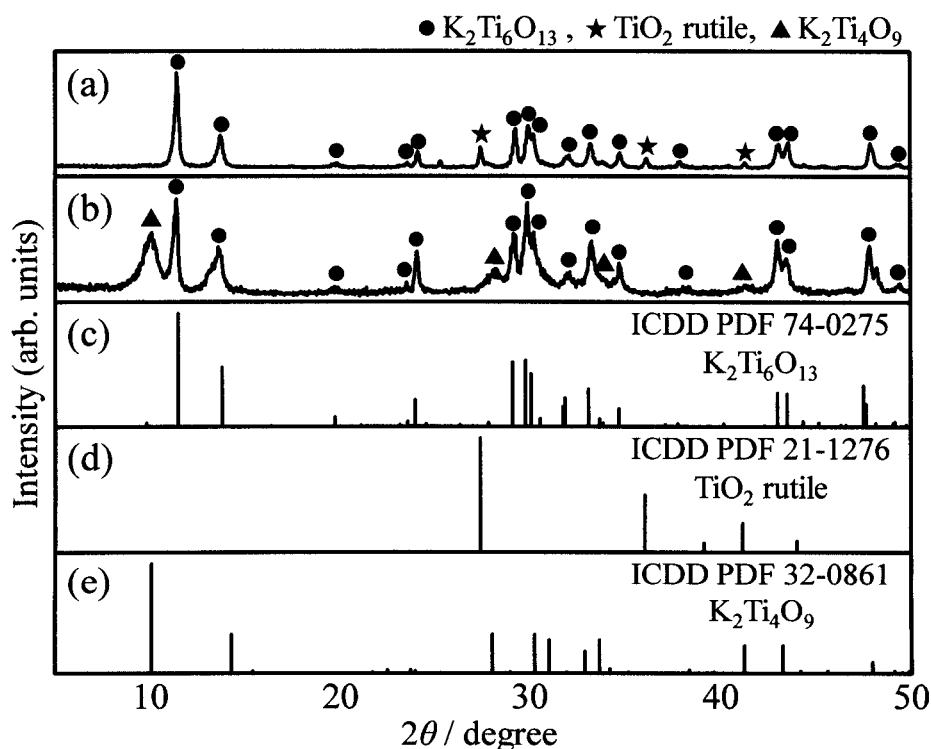


Fig. 6.4 XRD patterns for pulverized crystallites of whiskers grown from (a) Ti balls and (b) Ti powders; (c) $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, ICDD PDF²⁷⁾ (d) TiO_2 rutile ICDD PDF³⁵⁾ and (e) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ICDD PDF²³⁾

な $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\text{K}:\text{Ti} = 1:3$) が生成し、 K_2O と未反応の Ti 成分が TiO_2 (ルチル) として残存した。出発原料を Ti 粉末にした場合、 TiO_2 の残存は確認されず、目的結晶である $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ が得られた。これは、 Ti 粉末は Ti ボールに比べて、 KCl フラックスに溶解しやすく、 K_2O と反応が進行したためと考えられる。 KCl フラックスに溶解しやすい理由は、 Ti 粉末はその表面に凹凸構造をもち、大きな表面積をもつことに由来すると考えられる。以上のことから、出発原料の Ti 粉末の形状が、生成結晶の形状、構造、成長様式および化学組成に影響することがわかった。

図 6.5 に Ti ボールから育成した結晶断面の SEM および EDS マッピング像を示す。ウィスカー層(外側)およびバルク結晶層(内側)の 2 層構造であり、バルク結晶層は緻密なウィスカー層で覆われていた。ウィスカー層には K 、 Ti および O 原子の、バルク結晶層には Ti および O 原子の均

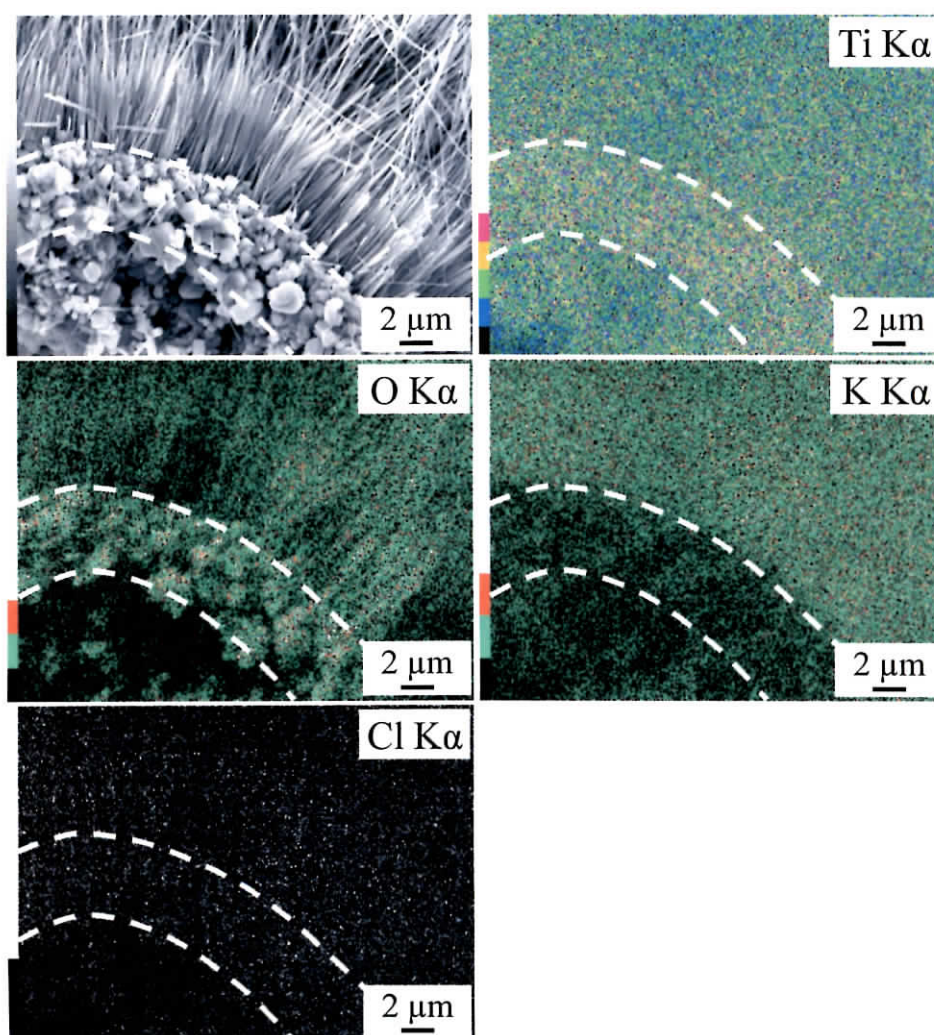


Fig. 6.5 Cross-sectional SEM and EDS mapping images of potassium titanate whiskers grown from Ti ball at 800°C for 10 h.

一な分布が観察された。また、KCl フラックスに起因する Cl 元素の結晶層への混入は確認されなかった。EDS マッピングと XRD 分析の結果から、ウィスカー層を $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、バルク結晶層を TiO_2 (ルチル) と同定した。一方、Ti 粉末から育成した結晶の断面 EDS マッピング像では、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ のどちらの結晶も一次元形状であるため、ウィスカーの化学組成を区別することができなかった。

図 6.6 に Ti ボールから作製したウィスカーの TEM 像を示す。明視野像(図 6.6(a))より、ファセットが確認できた。SAED パターン(図 6.6(b))では、規則的で明瞭な回折斑点が観察された。また、格子像(図 6.6(c))から規則正しい原子配列を確認した。以上より、生成した $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーは欠陥がなく高品質であることがわかった。同様に、Ti 粉末から作製したウィスカーの TEM 観察(図 6.7)では、生成した $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ウィスカーが高い結晶性をもつことを確認した。

図 6.8 に SEM, XRD および EDS 分析を基に考察した Ti ボールからの $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーの生成メカニズムを示す。まず、加熱すると Ti ボールの表面が大気中の酸素によって酸化する(図

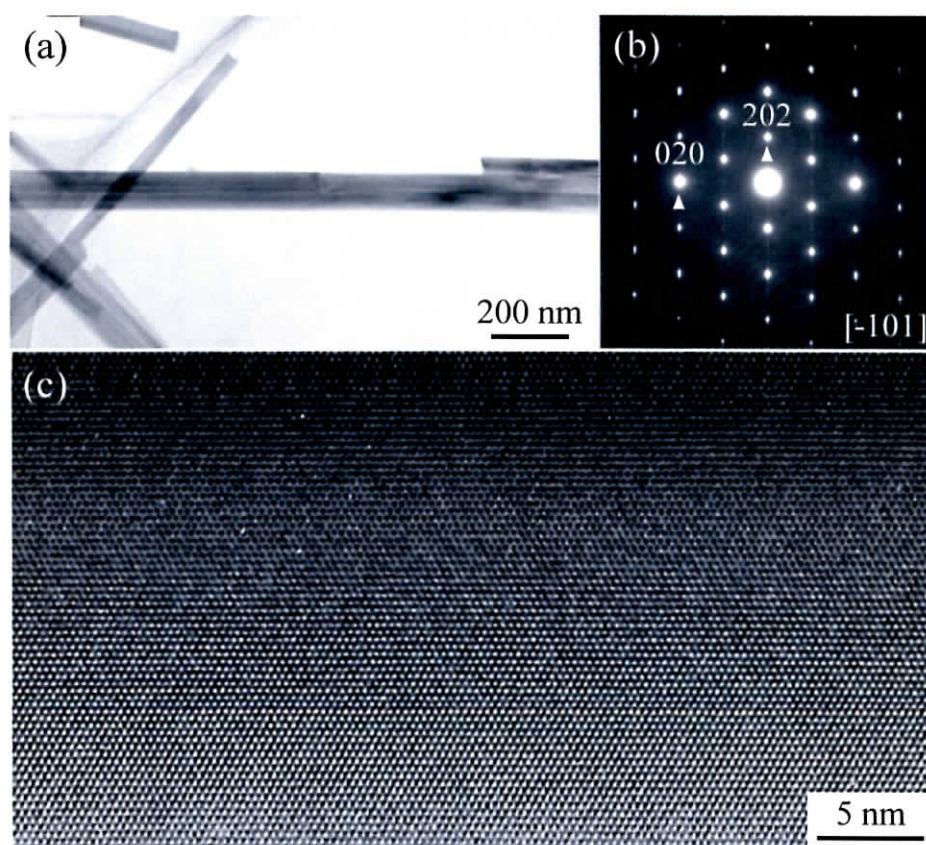


Fig. 6.6 (a) Bright-field TEM image, (b) the corresponding SAED pattern and (c) the lattice image of a typical $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whisker grown from Ti balls.

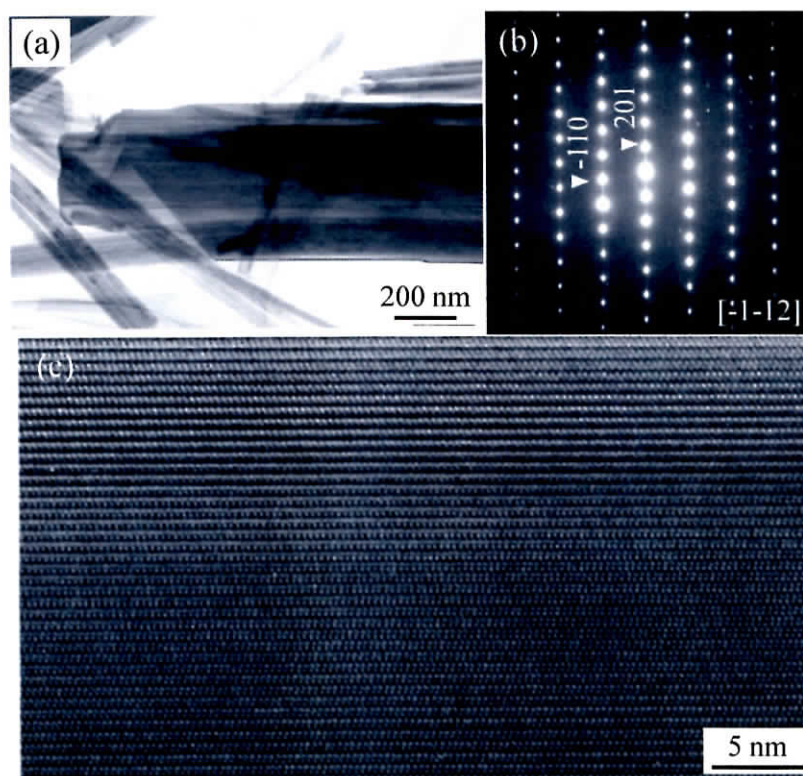


Fig. 6.7 (a) Bright-field TEM image, (b) the corresponding SAED pattern and (c) the lattice image of a typical $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ whisker grown from Ti powders.

6.8(a))。酸化した TiO_2 結晶層は、Ti ボールの保護層として働き、球状を維持する役割を果たす。 TiO_2 層の形成と同時に、内部の Ti が KCl フラックスに溶解し、徐々にポーラスに変化する(図 6.8(b))。なお、出発原料の Ti ボールの断面を観察すると、その内部は緻密であり(図 6.9(a))、KCl の効果によって内部が空洞化することを K_2CO_3 なし(Ti + KCl)で加熱することで確認している(図 6.9(b))。外側の TiO_2 層は、 K_2CO_3 が分解して生成した K_2O ($\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2$) と反応し、短い(アスペクト比の小さな) $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーが生成する(図 6.8(c))。これらのウィスカーは、 TiO_2 あるいは Ti イオンと K_2O の反応が進行すると、高アスペクト比の $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーに成長する(図 6.8(d))。

図 6.10 に Ti ボールを用い、保持温度を 10 から 20 h に増加して作製したウィスカーの SEM および EDS マッピング像を示す。 TiO_2 のバルク結晶層は観察されず、放射状に成長したウィスカーのみから成る球状の集合体が観察された。XRD 分析(図 6.10(d))からも、 TiO_2 層(あるいは Ti ボール)が K_2O との反応によって消費され、ウィスカーに変化したことがわかる。また、 K_2O との反応が進行することで、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相の生成も確認された。Ti 粉末からのウィスカーの基本的な生成メカニズムは、Ti ボールと同様と考えられる。

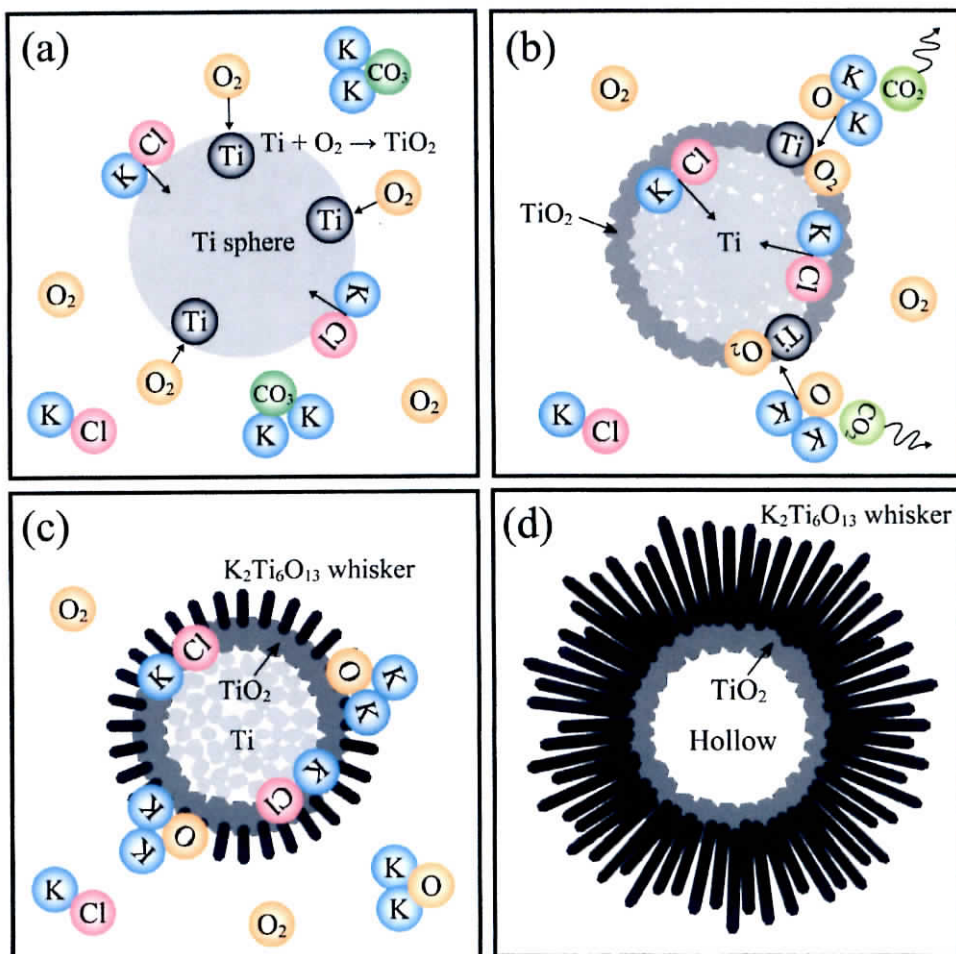


Fig. 6.8 Illustrations of the formation mechanism of potassium titanate whiskers from Ti ball.

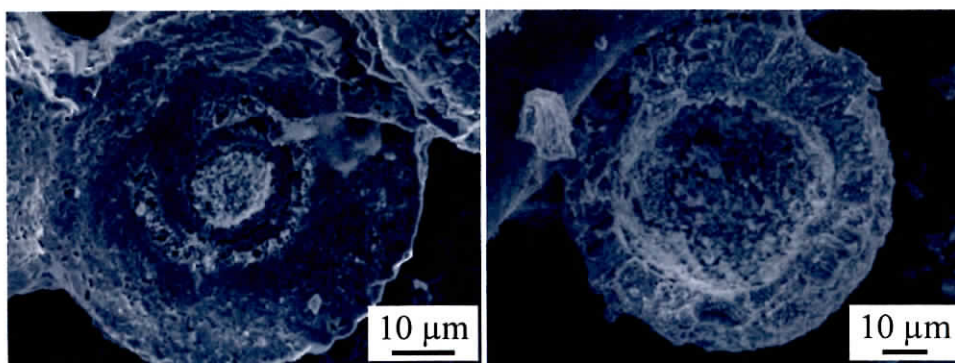


Fig. 6.9 Cross-sectional SEM images of (a) raw Ti ball and (b) Ti ball heated with KCl at 800 °C for 10 h.

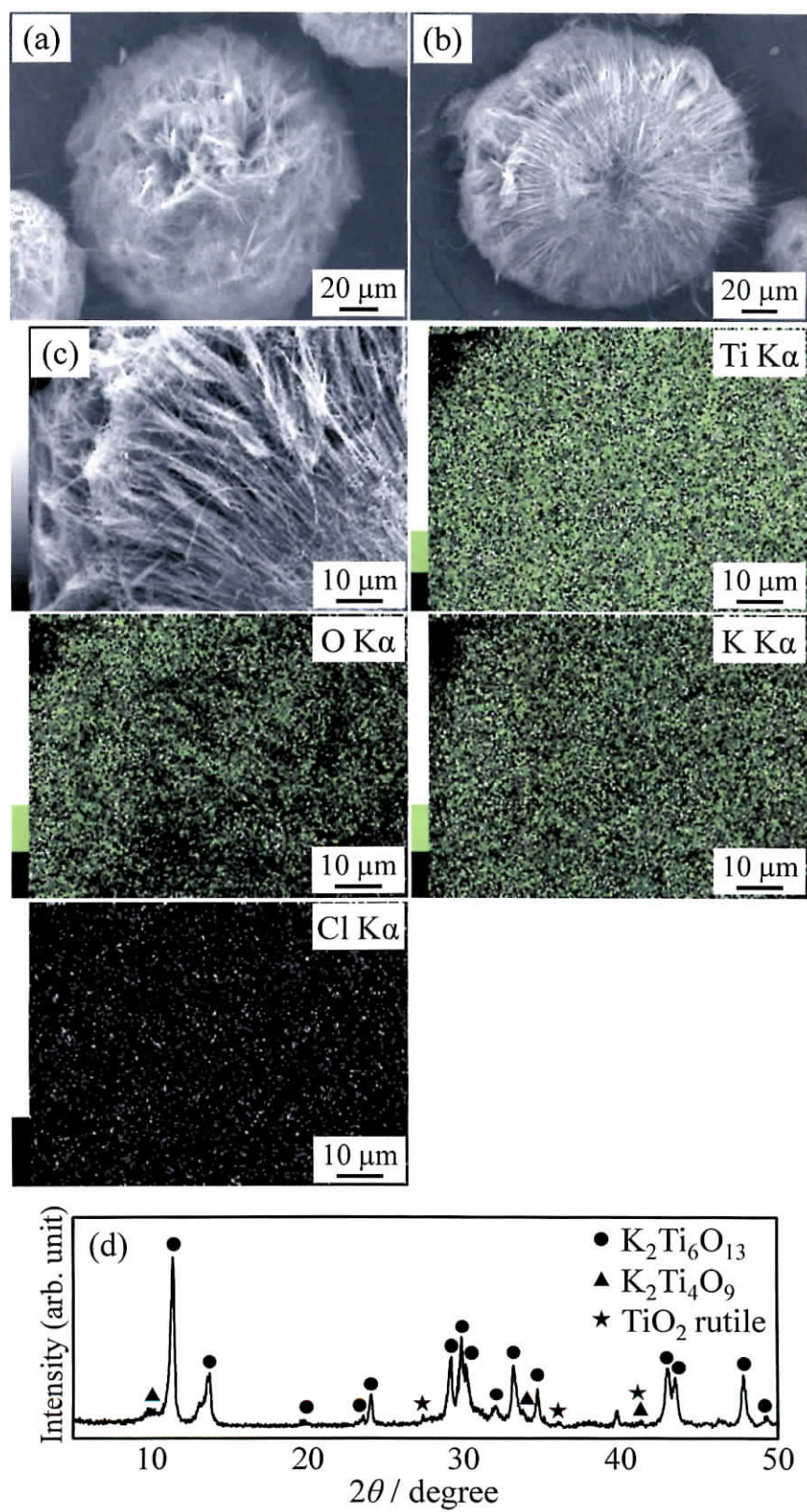


Fig. 6.10 (a) Surface and (b) cross-sectional SEM images, (c) magnification of (b) and the corresponding EDS mappings and (d) XRD pattern of potassium titanate whiskers grown from Ti balls at 800 °C for 20 h.

Ti ボールあるいは Ti 粉末から保持温度 800°C、保持時間 10 h にて育成したウィスカーを用い、TCE の光触媒分解を実施した。図 6.11 に各 UV 光照射時間における TCE ガスの FT-IR スペクトルを示す。UV 光照射前では、960 から 720 cm^{-1} に TCE 分子(C_2HCl_3)に帰属する吸収バンドが検出された。UV 光照射時間の増加とともに、これらの吸収バンドの強度は減少するとともに、 CO_2 (2390~2280 cm^{-1})および CO (2220~2060 cm^{-1})に帰属する吸収バンドが観測された。 CO_2 や CO は、TCE の光触媒分解によって生じる。Ti ボールおよび Ti 粉末から作製した結晶を使用し、それぞれ 30 および 20 min で TCE を完全に分解できた。通常 TCE は、ジクロロアセチルクロリド (DCAD ; CHCl_2COCl , 1768~1614 cm^{-1}) およびホスゲン (COCl_2 , 1852~1768 cm^{-1}) を経て、塩化水素 (HCl , 3050~2700 cm^{-1}) や二酸化炭素 (CO_2 , 2390~2280 cm^{-1}) に分解することが知られている³⁶⁾。本光触媒分解実験で中間生成物の吸収バンドを確認できなかったのは、TCE の分解反応が速かったためと考えられる。

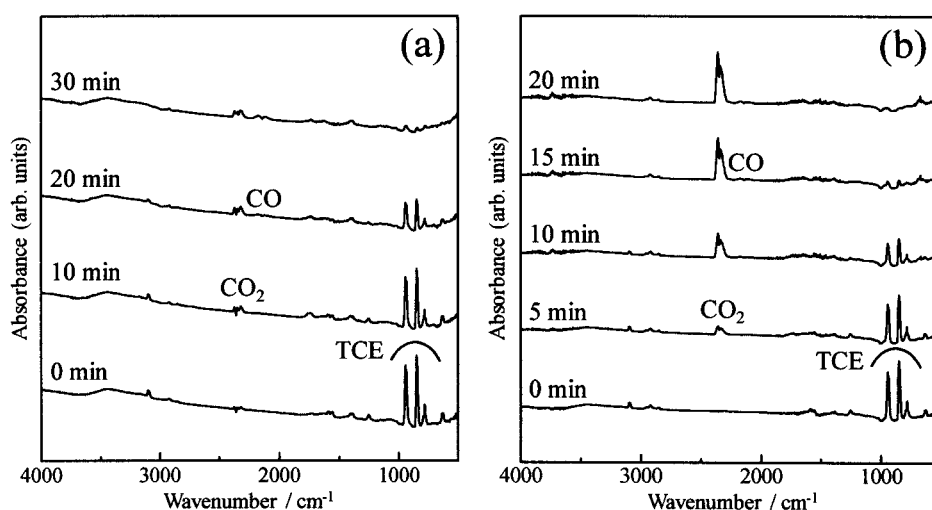


Fig. 6.11 FT-IR spectra obtained during TCE gas photocatalytic degradation under UV light irradiation with whiskers grown from (a) Ti balls and (b) Ti powders.

6. 4 まとめ

溶質に金属 Ti および K_2CO_3 を、フラックスに KCl を用い、保持温度 $800^{\circ}C$ 、保持時間 10 h にて、 $K_2Ti_6O_{13}$ および $K_2Ti_4O_9$ ウィスカーを育成できた。粉末状金属 Ti 材料を用いることで、その表面からウィスカーがビルドアップ形成し、ウィスカーが球状に集合したユニークな構造をもつ結晶が得られた。

比較的滑らかな表面をもつ球状の“Ti ボール”を Ti 源としたとき、その中心が空洞の 2 層構造をもつ結晶層が形成した。空洞を囲む TiO_2 結晶層の外側に、 $K_2Ti_6O_{13}$ ウィスカー層が形成した。幅が 500 nm 以下、長さは 10 μm 以上に達するウィスカーが緻密に放射状に生成した。一方、表面に凹凸構造をもつ“Ti 粉末”を Ti 源としたとき、ウィスカーのみから構成される球状集合体を得られた。ウィスカーは $K_2Ti_6O_{13}$ および $K_2Ti_4O_9$ であり、 TiO_2 は残存しなかった。出発原料である金属 Ti 材料の形状や表面構造が、生成結晶の形態や構造、成長様式および化学組成に影響した。

ウィスカーの球状集合体の形成メカニズムを以下のように考察した。まず、金属 Ti 表面に TiO_2 層が形成する。KCl が内部の金属 Ti を溶解し、金属 Ti が中空状に変化する。同時に TiO_2 と K_2O の反応が進行し、 TiO_2 層の外側に $K_2Ti_6O_{13}$ が成長する。最終的に、金属 Ti はすべてウィスカーに変化し、 $K_2Ti_6O_{13}$ および $K_2Ti_4O_9$ ウィスカーから構成される球状集合体が形成する。

さらに、育成したウィスカーの光触媒特性を TCE の光触媒分解にて評価した。FT-IR スペクトル測定より、UV 光照射時間の増加とともに TCE に帰属する吸収バンド強度の減少および分解生成物である CO_2 および CO に帰属する吸収バンド強度の増加を確認した。

本研究では、出発原料として独特の形状や構造をもつ金属 Ti 材料を用いることで、ユニークな形状および構造をもつチタン酸塩結晶を育成した。その応用の 1 つとして、UV 光照射下で良好な光触媒特性をもち、有機物を分解できることを示した。 $K_2Ti_4O_9$ は層状構造をもつ化合物であり、陽イオン交換体として水浄化への応用も期待できる。ナノ結晶は、表面積が大きいことから、光触媒や陽イオン交換体として有利であるが、ハンドリングには難がある。一方、本研究で得られたようなナノ結晶の集合体ならば、その性能をほぼ維持でき、ハンドリングが容易になると考えられる。性能と扱いやすさが両立した環境浄化材料の作製手法として、溶質に金属材料を、フラックスに塩化物を用いた結晶(層)の作製が期待できる。

参考文献

- 1) 藤嶋昭, “実力養成化学スクール 5 光触媒”, 日本化学会 編, 丸善 (2005), pp.2-13.
- 2) 小松優, “図解 最先端イオン交換体技術のすべて”, 日本イオン交換学会 編, 工業調査会 (2009), pp.18-21.
- 3) K. Yoshizuka, M. Holba, T. Yasunaga, Y. Ikegami, *J. Ion Exchange*, **18**, 450 (2007).
- 4) 大井健太, “無機イオン交換体 —選択的分離機能の発現と応用—”, エヌ・ティー・エス (2010), pp.194-210.
- 5) 藤木良規, 小松優, 佐々木高義, 太田進啓, 日本化学会誌, 1656 (1981).
- 6) 三村均, *J. Ion Exchange*, **21**, 2 (2010).
- 7) 小田僚平, 新井剛, 永山勝久, 渡部創, 佐野雄一, 明珍宗孝, *J. Ion Exchange*, **22**, 25 (2011).
- 8) 藤木良規, 固体物理, **16**, 50 (1981).
- 9) S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **15**, 194 (1962).
- 10) T. Sasaki, Y. Fujiki, *J. Solid State Chem.*, **83**, 45 (1989).
- 11) H. Cid-Dresdner, M. J. Buerger, *Z. Kristall.*, **117**, 411 (1962).
- 12) A. D. Wadsley, W. G. Mumme, *Acta Cryst. B*, **24**, 392 (1968).
- 13) S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta. Chem. Scand.*, **15**, 663 (1961).
- 14) A. Verbaere, M. Tournoux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 1237 (1973).
- 15) M. Dion, Y. Piffard, M. Tournoux, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 917 (1978).
- 16) S. Andresson, A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **14**, 1245 (1961).
- 17) 池永中正, 黒川秀樹, 大嶋正明, 杉山和夫, 三浦弘, *J. Ion Exchange*, **16**, 10 (2005).
- 18) L. M. Nunes, A. G. de Souza, R. F. de Farias, *J. Alloy. Compd.*, **319**, 94 (2001).
- 19) H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Polyhedron*, **2**, 741 (1983).
- 20) W. Shangguan, A. Yoshida, *Int. J. Hydrog. Energy*, **24**, 425 (1999).
- 21) K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima, H. Nagai, J. Akimoto, Y. Idemoto, K. Ohshima, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 168 (2009).
- 22) G. Vitiņš, G. Kizāne, A. Lūsis, J. Tīliks, *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 311 (2002).
- 23) ICDD PDF 32-0861.
- 24) H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5023 (1982).
- 25) E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, E. Skou, *Solid State Ionics*, **27**, 181 (1988).
- 26) 藤木良規, 太田進啓, 窯業協会誌, **88**, 111 (1980).

- 27) ICDD PDF 74-0275.
- 28) K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida, H. Yoshida, *Chem. Commun.*, **47**, 8958 (2011).
- 29) T. Zhang, Q. Chen, L.-M. Peng, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3018 (2008).
- 30) G. L. Li, G. H. Wang, J. M. Hong, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 2341 (1999).
- 31) C.-Y. Xu, Y.-Z. Liu, L. Zhen, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7547 (2008).
- 32) X. Zhang, S. Tang, L. Zhai, J. Yu, Y. Shi, Y. Du, *Mater. Lett.*, **63**, 887 (2009).
- 33) X. Zhang, S. Tang, J. Yu, L. Zhai, Y. Shi, Y. Deng, Y. Du, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 5111 (2010).
- 34) L. Xu, L. Cheng, *Mater. Charact.*, **61**, 245 (2010).
- 35) ICDD PDF 21-1276.
- 36) M. D. Driessen, A. L. Goodman, T. M. Miller, G. A. Zaharias, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 549 (1998).

第 7 章

結論

第7章 結論

本研究では、“フラックス結晶成長”と“基材表面への結晶層形成”をキーワードに、酸化物、窒化物およびフッ化物の結晶(層)を作製した。目的とした結晶は、環境世紀と呼ばれる21世紀に求められる機能をもつ物質、すなわち材料である。また、結晶層の形成手法として、目的の化学組成やサイズをもつ結晶を作ってコーティングする“トップダウンプロセス”に加え、基材表面で直接結晶を育成する“ビルドアッププロセス”による結晶層形成を試みた。結晶層のビルドアップフラックス創成は、簡易・安全・安価が求められる21世紀のものづくりに符号するプロセスである。

本論文は以下の7章から成る。

第1章 緒論

第2章 層状ニオブ酸塩結晶のフラックス育成とナノ結晶層形成への応用

第3章 NaTaO_3 結晶層のビルドアップ形成

第4章 Ta_3N_5 結晶層のビルドアップ形成

第5章 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) 結晶層のビルドアップ形成

第6章 $\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 4, 6$) 結晶層のビルドアップ形成

第7章 結論

以下に本研究で得られた結果をまとめ、本論文の結論とする。

第1章では、本論文のタイトルに使用した言葉あるいはそれに関連した言葉について記述し、本論文の背景を説明した。具体的には、無機結晶材料の説明として、物質と材料の違い、材料の中の無機材料の位置付けおよび無機材料の中の結晶材料の重要性について記述した。また、一般的な結晶薄膜の作製方法とその課題について説明した。次に、本研究における結晶や結晶層の作製方法であるフラックス法およびそれを導入した薄膜形成手法であるフラックスコーティング法について説明した。最後に、本研究の目的を明らかにし、本論文の概要をまとめた。

第2章では、フラックス育成した層状ニオブ酸塩結晶から NbO_x 系ナノ結晶を作製し、そのナノ結晶を基板に塗布するトップダウンプロセスにてナノ結晶層を作製した。まず、 KCl フラックス

から層状構造をもつ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, KNb_3O_8 および KTiNbO_5 結晶を育成した。いずれも比較的低温の保持温度 800°C にて、自形の発達した板状あるいは柱状結晶が生成した。これらの結晶を酸性溶液中でのプロトン交換および TBA^+ のインターカレーションの 2 段階プロセスによって層剥離すると、高品質なナノシートが得られた。層状結晶の積層方向が分割されたため、ナノシートは剥離前の結晶形状(板状あるいは柱状)およびサイズを反映した。また、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶から作製したナノシートは HCl 溶液を添加することでロールアップし、直径 20 nm、長さ数百 nm のナノチューブが生成した。PEG 水溶液を混合したナノチューブペーストをシリカガラス基板表面に塗布すると、膜厚 $0.5\sim 2.7\ \mu\text{m}$ の結晶層が形成し、比較的厚い結晶層あるいは膜厚が不均一な結晶層しか得られなかった。一方、ナノシートペーストをシリカガラス基板表面にスピンコートすると、膜厚は約 11.5 nm であり、緻密で均一な膜厚をもつ無色透明の結晶層が得られた。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶から作製したナノシートを用いた場合、加熱によって一部のナノシートがロールアップし、ナノシートとナノチューブが混在した結晶層であった。一方、 KNb_3O_8 あるいは KTiNbO_5 結晶を剥離したナノシートを塗布した場合、ナノチューブは観察されず、ナノシートから成る結晶層であった。いずれの結晶層も吸収端は波長 $350\sim 360\ \text{nm}$ であり、波長 $254\ \text{nm}$ 付近の UV 光を最もよく吸収した。作製したナノ結晶層を介した FAS 薄膜の光触媒分解によって、UV 光照射下で有機物を高速分解できること確認した。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶から作製したナノシートをはっ水／親水テンプレートや PS 微粒子テンプレートに塗布して加熱することで、2 次元および 3 次元の規則配列をもつナノ結晶層を作製できた。また、ナノカーボン材料にもナノ結晶をコーティングできた。

第 3 章では、Ta および SrTiO_3 基板表面に NaTaO_3 結晶層をビルドアップ形成した。Ta 基板表面での結晶層形成では、目的結晶の Ta 成分を基板から供給し、Na 源兼フラックスとして基板表面に塗布した NaNO_3 との反応を利用した。その結果、Ta 基板表面に立方体結晶が緻密に成長し、膜厚約 150 nm の NaTaO_3 結晶層を形成できた。また、Ta 基板表面と NaNO_3 の反応の In-situ 観察を実施し、 NaTaO_3 結晶が昇温過程の 440°C 前後で生成することが明らかとなった。昇温過程で結晶が生成したことから、結晶成長の駆動力は NaNO_3 の蒸発であると考察される。さらに、 SrTiO_3 基板表面での結晶層形成では、スパッタリング法にて成膜した TaO_x 層と Na 源兼フラックスである NaNO_3 を反応させた。その結果、立方体状の NaTaO_3 結晶が生成した。生成した立方体結晶は、単結晶基板の結晶面の影響を受け、その稜の向きがそろっていた。

第 4 章では、Ta 基板表面にて 3 種類の方法で Ta_3N_5 結晶層を形成した。1 つめは NaTaO_3 結晶層

からの Ta_3N_5 結晶層の作製である。第 3 章で Ta 基板表面にビルドアップ形成した NaTaO_3 結晶層を NH_3 気流下で加熱することで、 Ta_3N_5 結晶層に変換できた。 NaTaO_3 相が Ta_3N_5 相の前駆体となることを初めて明らかにした。結晶層を構成する個々の結晶は、前駆体 NaTaO_3 結晶層の結晶サイズや形状を維持したが、多孔質に変化した。断面観察より、窒化前後で膜厚の変化がないことや窒化によって立方体結晶の内部まで多孔質に変化したことが明らかとなった。2 つめの TaO_x 層からの Ta_3N_5 結晶層の作製では、スパッタリング法にて成膜したアモルファス TaO_x 層を Ta_3N_5 結晶層の前駆体として使用した。 TaO_x 層を NH_3 気流下で加熱することで、数十 nm の粒子から構成され、粒子同士が面内方向および厚さ方向で接着した Ta_3N_5 結晶層を得た。可視光照射下での光電気化学測定から低電位からアノード応答することを確認した。3 つめはフラックスコーティング法による Ta_3N_5 結晶層の直接形成であり、フラックスとして Na 化合物を Ta 基板表面に塗布して NH_3 気流下で加熱することで、 Ta_3N_5 結晶層を得た。結晶層を構成する個々の結晶の形状や表面構造および結晶層の均一性は、フラックス種に大きく依存した。フラックスに NaNO_3 を用いると、多孔質な多面体結晶から成る結晶層が、 Na_2CO_3 を用いると、柱状結晶から成る結晶層が得られた。また、 Na_2CO_3 に NaCl を混合して用いると、結晶層を構成する個々の結晶の結晶面がより発達し、結晶層の均一性が向上した。 NH_3 ガスの分解温度以上の融点あるいは液相線温度をもつフラックスを選択することで、結晶面の発達した Ta_3N_5 結晶が成長することがわかった。

第 5 章では、フラックスとして NaNO_3 を用い、六方晶 $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) 結晶および結晶層を作製した。酸素を含むフラックスを使用し、大気雰囲気中でフッ化物結晶および結晶層を作製した点が特徴である。また、硝酸塩を用いることで、作製時の加熱温度を低温化できた。具体的には、保持温度 400°C にて、六方晶 NaYF_4 結晶を単一相で育成できた。育成した結晶は自形の発達した六角柱状であった。ドーパントを添加し育成した結晶では、 980 nm 赤外レーザー照射下で緑、橙、青あるいは赤色に発光した。また、結晶層の作製では、2 段階のフラックスコーティング法により、保持温度 350°C にてガラス基板表面に $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ 結晶層を作製できた。フラックスを NaNO_3 から $\text{NaNO}_3\text{-NaF}$ に変更することで、単一相の六方晶 $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ 結晶から成る結晶層を作製できた。

第 6 章ではフラックスとして KCl を用い、Ti 源として用いた金属 Ti ボールあるいは粉末から、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 結晶層をビルドアップ形成した。特に Ti ボールを用いた場合、空洞を囲む TiO_2 層の外側に $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーが放射状に成長し、ユニークな構造をもつウィスカー集合

体が生成した。一方、Ti 粉末を用いた場合、2 層構造は形成されず、出発原料(Ti)の化学組成が同じであっても、その形状や表面構造の違いが生成結晶の形状、構造、成長様式および化学組成に寄与することがわかった。育成した結晶(ウィスカー集合体)の光触媒特性を UV 光照射下での TCE 分解にて評価し、良好な光触媒特性をもつことを確認した。

第 7 章では、本研究で得られた結果を要約し、本論文の結びとした。

研究業績

1. 学術論文(博士論文関連)

- 1) SH. Lee, K. Teshima, Y. Niina, S. Suzuki, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi: Highly crystalline niobium oxide converted from flux-grown $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ crystals; *CrystEngComm*, 11(11), 2326–2331 (2009).
- 2) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 大石修治: 高結晶性光触媒 Nb_2O_5 ナノチューブ層による有機薄膜改質; *J. Flux Growth*, 5(1), 6–10 (2010).
- 3) K. Teshima, SH. Lee, A. Yamaguchi, S. Suzuki, K. Yubuta, T. Ishizaki, T. Shishido, S. Oishi: The growth of highly crystalline, idiomorphic potassium titanoniobate crystals by the cooling of a potassium chloride flux; *CrystEngComm*, 13(4), 1190–1196 (2011).
- 4) S. Suzuki, K. Teshima, T. Ishizaki, SH. Lee, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Unique three-dimensional nano-/micro-textured surfaces consisting of highly crystalline Nb_2O_5 nanotubes; *J. Cryst. Growth*, 318(1), 1095–1100 (2011).
- 5) S. Suzuki, K. Teshima, SH. Lee, K. Yubuta, T. Ishizaki, T. Shishido, S. Oishi: Fabrication of highly crystalline NbO_x nanotube/cup-stacked CNT nanocomposites; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11(7), 6335–6340 (2011).
- 6) S. Suzuki, K. Teshima, T. Wakabayashi, H. Nishikiori, T. Ishizaki, S. Oishi: Novel fabrication of NIR-vis upconversion $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ (Ln = Yb, Er, Tm) crystal layers by a flux coating method; *J. Mater. Chem.*, 21(36), 13847–13852 (2011).
※Hot Article に採用(2011年9月26日)
- 7) S. Suzuki, K. Teshima, T. Wakabayashi, H. Nishikiori, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Low-temperature flux growth and upconversion fluorescence of the idiomorphic hexagonal-system NaYF_4 and $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ (Ln = Yb, Er, Tm) crystals; *Cryst. Growth Des.*, 11(11), 4825–4830 (2011).
- 8) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 山口亜希子, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 大石修治: 高結晶性 TiNbO_x 系ナノシートを用いた透明光触媒層の作製と有機物の高速分解への応用; 表面技術, 62(12), 723–725 (2011).
- 9) S. Suzuki, K. Teshima, A. Yamaguchi, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Fabrication and photocatalytic performance of highly crystalline nanosheets derived from flux-grown KNb_3O_8 crystals; *CrystEngComm*, 14(3), 987–992 (2012).
- 10) S. Suzuki, K. Teshima, M. Kiyohara, H. Kamikawa, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Growth of ultralong potassium titanate whiskers by the KCl flux method with metallic titanium materials; *CrystEngComm*, 14(12), 4176–4180 (2012).
※“Crystal Clear” (Category; June Crystal Clear) に採用(2012年6月14日)
- 11) S. Suzuki, K. Teshima, K. Yubuta, S. Ito, Y. Moriya, T. Takata, T. Shishido, K. Domen, S. Oishi: Direct fabrication and nitridation of a high-quality NaTaO_3 crystal layer onto a tantalum substrate; *CrystEngComm*, 14(21), 7178–7183 (2012).
※*CrystEngComm*, Vol.14, No.21 裏表紙(Back Cover) に採用

2. 学術論文(その他)

- 1) K. Teshima, S. Suzuki, K. Yubuta, Y. Sonobayashi, T. Suzuki, T. Shishido, H. Sugimura, S. Oishi: Wettability control of photocatalytic crystal layers by hydrophobic coating and subsequent UV light irradiation; *Surf. Coat. Technol.*, 203(5-7), 812-815 (2008).
- 2) K. Teshima, SH. Lee, S. Murakoshi, S. Suzuki, M. Kiyohara, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi: A unique three-dimensional photocatalytic structure consisting of highly crystalline $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ whiskers grown from a NaCl flux; *Cryst. Growth Des.*, 10(6), 2533-2540 (2010).
- 3) K. Teshima, SH. Lee, S. Murakoshi, S. Suzuki, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi: Highly crystalline, idiomorphic $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers grown from a NaCl flux at a relatively low temperature; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010(19), 2936-2940 (2010).
- 4) 森力, 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 上川秀哉, 大石修治: 熔融 KNO_3 により表面改質した活性炭の金属イオン吸着特性, 表面技術, 61(10), 698-702 (2010).
- 5) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 清原瑞穂, 上川秀哉, 大石修治: 層状 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶の NaNO_3 フラックス育成と浄水特性; *J. Flux Growth*, 6(1), 8-11 (2011).
- 6) 山口亜希子, 手嶋勝弥, 鈴木清香, 大石修治: 塩化ナトリウムフラックスからの NaNbO_3 結晶の育成; *J. Flux Growth*, 6(2), 63-66 (2011).
- 7) SH. Lee, K. Teshima, C. Mori, S. Suzuki, K. Yubuta, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi: Fabrication of Ni compound nanocrystal/nanocarbon composites by cooling of chloride-based fluxes; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12(2), 1530-1534 (2012).
- 8) 鈴木清香, 清原瑞穂, 白崎明美, 我田元, 高見沢美穂, 上川秀哉, 手嶋勝弥, 大石修治: NaNO_3 フラックスからの水処理材料用 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶の大バッチ育成; *J. Flux Growth*, 7(1), 10-15 (2012).
※*J. Flux Growth*, Vol.6, No.1 表紙に採用

3. 受賞

- 1) 表面技術協会第 14 回学術奨励講演賞(第 117 回講演大会), 2008 年 3 月 13 日.
- 2) 日本化学会東海支部長賞, 2008 年 3 月 22 日.
- 3) IUMRS-ICEM2010 Best Poster Presentation Awards, 2010 年 8 月 26 日.
- 4) 日本フラックス成長研究会発表賞口頭発表の部(第 6 回日本フラックス成長研究発表会), 2011 年 12 月 9 日.
- 5) IUMRS-ICEM2012 Symposium Award (Symposium D-10 : Synthesis, Processing, and Characterization of Nanoscale Functional Materials), 2012 年 9 月 28 日.
- 6) 日本フラックス成長研究会発表賞口頭発表の部(第 7 回日本フラックス成長研究発表会), 2012 年 12 月 7 日.

4. 学会発表

- 1) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治: 光触媒単結晶を用いた超はっ水表面の作製と紫

- 外光照射による表面改質; 口頭発表, 表面技術協会第116回講演大会, 18D-9 (p.195), 2007年9月18日.
- 2) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 水野祐介, 鈴木孝臣, 大石修治: 二段階プロセスによる超はっ水表面の作製—フラックス育成した光触媒単結晶の応用—; 口頭発表, 第21回『ナノテク部会』研究会, 講演番号なし (p.86), 2007年11月18日.
 - 3) S. Suzuki, K. Teshima, Y. Mizuno, K. Yubuta, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi: Fabrication of ultrahydrophobic/ultrahydrophilic micropatterns utilizing photocatalytic crystal layer; ポスター発表, 第18回日本MRS学術シンポジウム, J-P18-B (p.237), 2007年12月9日.
 - 4) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 水野祐介, 鈴木孝臣, 大石修治: フラックス育成した光触媒タンタル酸塩結晶による表面改質; ポスター発表, 第2回日本フラックス成長研究発表会, 1P06 (p.128), 2007年12月14日.
 - 5) S. Suzuki, K. Teshima, T. Suzuki, S. Oishi: Fabrication of ultrahydrophobic surfaces using photocatalytic oxide crystals grown by nature-mimetic flux growth; ポスター発表, 8th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-8), P-57 (p.94), 2008年1月23日.
 - 6) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治: 多孔質光触媒結晶薄膜の作製と表面改質への応用; ポスター発表, 表面技術協会第117回講演大会, PC-19 (p.90), 2008年3月12日.
 - 7) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治: 光触媒単結晶による有機シラン薄膜の光分解; 口頭発表, 表面技術協会第117回講演大会, 12D-29 (p.258), 2008年3月12日.
 - 8) K. Teshima, S. Suzuki, K. Yubuta, Y. Sonobayashi, T. Suzuki, T. Shishido, H. Sugimura, S. Oishi: Wettability control of photocatalytic crystal layers by hydrophobic coating and subsequent UV light irradiation; 口頭発表, 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2008), G1-2-6 (pp.111-112), 2008年5月2日.
 - 9) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 鈴木孝臣, 大石修治: 光触媒ニオブ酸塩結晶層による有機材料の表面改質; 口頭発表, 表面技術協会第118回講演大会, 2D-21 (p.196), 2008年9月2日.
 - 10) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 鈴木孝臣, 大石修治: 光触媒結晶を利用した新規表面改質手法の提案; ポスター発表, SURTECH 2008, 13 (p.14), 2008年9月12日.
 - 11) 鈴木清香, 李先炯, 手嶋勝弥, 菌林豊, 鈴木孝臣, 杉村博之, 大石修治: 光触媒ナノシートによる有機シラン分子被覆表面の改質; ポスター発表, 第3回日本フラックス成長研究発表会, 1P16 (p.121), 2008年12月19日.
 - 12) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 鈴木孝臣, 大石修治: 光触媒 Nb 系ナノシートのポリマー表面改質への応用; 口頭発表, 表面技術協会第119回講演大会, 18D-02 (p.258), 2009年3月18日.
 - 13) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 大石修治: NbO_x系透明光触媒結晶薄膜を用いた表面濡れ性制御; 口頭発表, 第1回ものづくりをつなぐ会, O-02 (p.3), 2009年6月13日.
 - 14) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 湯蓋邦夫, 穴戸統悦, 大石修治: 金属酸化物ナノマテリアルの光触媒効果による物質表面組成制御; 口頭発表, 2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会, 11a-H-7 (p.569), 2009年9月11日.
 - 15) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 湯蓋邦夫, 穴戸統悦, 大石修治: フラックス育成した層状 K₄Nb₆O₁₇ 結晶からの高結晶性光触媒ナノシートの作製とその応用; ポスター発表, 日本セ

ラミックス協会第22回秋季シンポジウム, 1PK09 (p.271), 2009年9月16日.

- 16) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 大石修治: ポリマーテンプレート法による光触媒ナノ結晶層の微細構造制御; 口頭発表, 表面技術協会第120回講演大会, 17C-29 (p.109), 2009年9月17日.
- 17) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 山口亜希子, 李先炯, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 大石修治: KCl フラックス育成した KTiNbO_5 結晶による環境調和型表面改質技術; 口頭発表, 第4回日本フラックス成長研究発表会, 1YO02 (p.81), 2009年12月12日.
- 18) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 大石修治: ワイドギャップ酸化物半導体結晶層の溶液成長; 口頭発表, 表面技術協会第121回講演大会, 15B-09 (p.130), 2010年3月15日.
- 19) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 大石修治: 光触媒効果を発現する透明酸化物ナノ結晶薄膜の作製; 口頭発表, 日本化学会第90春季年会(2010), 4G5-42 (PDF_4G5-42), 2010年3月29日.
- 20) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 大石修治: 規則配列構造をもつ Nb_2O_5 ナノチューブ層の作製; ポスター発表, 第2回ものづくりをつなぐ会, PA-06 (p.25), 2010年5月23日.
- 21) S. Suzuki, K. Teshima, SH. Lee, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Unique three-dimensional nano/micro-textured surfaces consisting of highly crystalline Nb_2O_5 nanotubes; ポスター発表, The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), PC209, 2010年8月12日.
- 22) S. Suzuki, K. Teshima, SH. Lee, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Fabrication of highly crystalline NbO_x nanotube/cup-stacked CNT nanocomposites; ポスター発表, NANO KOREA 2010, NKP_TS05_010 (p.94), 2010年8月19日.
- 23) S. Suzuki, K. Teshima, A. Yamaguchi, SH. Lee, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Nature-mimetic flux growth and photocatalytic application of layered KNb_3O_8 crystals; ポスター発表, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2010 (IUMRS-ICEM2010), PI-198 (PDF_PI-198), 2010年8月23日.
- 24) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 遠藤守信, 大石修治: 真空紫外光処理したカーボンナノチューブ表面への酸化ニオブナノ結晶コーティング; 口頭発表, 表面技術協会第122回講演大会, 6E-31 (p.239), 2010年9月6日.
- 25) S. Suzuki, K. Teshima, SH. Lee, S. Oishi: Fabrication of SnO_2 crystal layers by flux coating method; ポスター発表, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), S6-P011 (p.91, PDF_S6-P011), 2010年11月15日.
- 26) M. Oishi, S. Suzuki, K. Teshima, SH. Lee, S. Tajima, S. Tsuchiya, T. Ichiki, S. Oishi: Low-temperature fabrication of highly crystalline ZnO layers by an atmospheric pressure plasma-assisted flux coating (APP-FC); ポスター発表, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), S6-P014 (p.92, PDF_S6-P014), 2010年11月15日.
- 27) A. Yamaguchi, S. Suzuki, K. Teshima, SH. Lee, S. Oishi: Fabrication of KTiNbO_5 crystal photoactive electrodes for the dye-sensitized solar cells; ポスター発表, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), S9A-P025 (p.122, PDF_S9A-P025), 2010年11月16日.
- 28) S. Mori, S. Suzuki, K. Teshima, SH. Lee, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Environmentally friendly growth and characterization of highly crystalline and idiomorphic hydroxyapatite crystals; ポスター発表, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), S13-P035 (p.165, PDF_S13-P035), 2010

年 11 月 16 日.

- 29) S. Suzuki, K. Teshima, SH. Lee, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: High performance photocatalytic nanosheets prepared from flux-grown layered crystals; 口頭発表, Pacificchem2010, MATL-217 (p.211, PDF_MATL-217), 2010 年 12 月 16 日.
- 30) M. Kiyohara, S. Suzuki, K. Teshima, H. Kamikawa, SH. Lee, S. Oishi: Nature-mimetic flux growth and water purifier application of sodium trititanate crystals; ポスター発表, 11th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-11), P-53 (p.81), 2011 年 1 月 26 日.
- 31) K. Teshima, SH. Lee, S. Suzuki, M. Fujisawa, S. Oishi: Preparation of macroporous potassium tungstate arrays through spray pyrolysis method using polystyrene colloidal templates; ポスター発表, 11th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-11), P-56 (p.84), 2011 年 1 月 26 日.
- 32) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 李先炯, 守屋映祐, 高田剛, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 堂免一成, 大石修治: 溶液法による Ta 基板表面への光触媒タンタル酸塩結晶層の形成; 口頭発表, 表面技術協会第 123 回講演大会, 18D-07 (p.265), 2011 年 3 月 18 日.
- 33) 西村直之, 山口亜希子, 鈴木清香, 高田剛, 手嶋勝弥, 久保田純, 堂免一成: LaTiO_2N 微結晶の合成と光電気化学的水分解; 口頭発表, 日本化学会第 91 春季年会(2011), 3B4-31 (PDF_3B4-31), 2011 年 3 月 28 日.
- 34) 守屋映祐, 章福祥, 馬貴軍, 山口亜希子, 鈴木清香, 手嶋勝弥, 高田剛, 堂免一成: ペロブスカイト酸窒化物 LaTiO_2N の光触媒的水分解性能に及ぼす酸化物前駆体合成法の影響の検討; 口頭発表, 日本化学会第 91 春季年会(2011), 3B4-55 (PDF_3B4-55), 2011 年 3 月 28 日.
- 35) S. Suzuki, K. Teshima, T. Wakabayashi, T. Ishizaki, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: NIR-vis upconversion $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) crystal layers fabricated by an environmentally friendly flux coating method; ポスター発表, E-MRS 2011 Spring Meeting, R 5 23 (Web_R 5 23), 2011 年 5 月 9 日.
- 36) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 大石修治: Ta 基板上での NaTaO_3 結晶のビルドアップ育成; 口頭発表, 第 3 回ものづくりをつなぐ会, 10-11 (p.11), 2011 年 5 月 21 日.
- 37) K. Teshima, H. Enomoto, S. Suzuki, T. Ishizaki, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi: Novel flux coating method of highly crystalline hydroxyapatite layers for bone tissue engineering; ポスター発表, The 18th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-18), BIO 3(Word_BIO 3), 2011 年 8 月 1 日.
- 38) S. Endo, K. Teshima, S. Suzuki, T. Ishizaki, S. Oishi: Environmentally friendly flux growth of solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ crystals for all-solid-state lithium ion batteries; 口頭発表, The 18th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-18), 10:45-11:00 (Word 10:45), 2011 年 8 月 5 日.
- 39) K. Sakurai, K. Teshima, S. Suzuki, T. Ishizaki, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi: High quality, superlong cobalt oxide crystals grown via environmentally friendly flux method; 口頭発表, The 18th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-18), 11:30-11:45 (Word 11:30), 2011 年 8 月 5 日.
- 40) K. Teshima, T. Ishizaki, H. Inagaki, S. Suzuki, M. Hozumi, T. Sakaguchi, K. Kohama, S. Oishi: Environmentally friendly flux growth of high-quality lithium-containing oxide crystals for all solid lithium-ion rechargeable batteries, 口頭発表, XX International Materials Research Congress 2011

(IMRC XX), S14-18 (p.133, PDF_S14-18), 2011 年 8 月 16 日.

- 41) 清原瑞穂, 手嶋勝弥, 鈴木清香, 上川秀哉, 大石修治: NaNO_3 フラックス育成した層状 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶の水処理への応用; 口頭発表, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 1I03 (p.199), 2011 年 9 月 7 日.
- 42) M. Kiyohara, S. Suzuki, K. Teshima, H. Kamikawa, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi: Direct growth of ultralong potassium titanate whiskers on various titanium materials by a KCl flux cooling method; ポスター発表, International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN2011), P-147 (p.P-147), 2011 年 9 月 11 日.
- 43) K. Sakurai, S. Suzuki, K. Teshima, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi: Novel growth of high quality, ultralong cobalt oxide crystals via carbon-assisted flux method; ポスター発表, International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN2011), P-148 (p.P-148), 2011 年 9 月 11 日.
- 44) 大石将宏, 鈴木清香, 手嶋勝弥, 大石修治: 透明導電性 ZnO 結晶層のフラックスコーティング形成; 口頭発表, 表面技術協会第 124 回講演大会, 22F-03 (p.241), 2011 年 9 月 22 日.
- 45) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 守屋映祐, 丸山伸伍, 高田剛, 湯蓋邦夫, 松本祐司, 宍戸統悦, 堂免一成, 大石修治: 光触媒電極用タンタル化合物結晶層の高速作製; 口頭発表, 表面技術協会第 124 回講演大会, 22F-08 (p.245), 2011 年 9 月 22 日.
- 46) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 守屋映祐, 高田剛, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 堂免一成, 大石修治: 新規フラックスコーティング法による ATaO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$) 結晶層のビルドアップ形成; 口頭発表, 第 41 回結晶成長国内会議, 03pA04 (p.16), 2011 年 11 月 3 日.
- 47) M. Kiyohara, K. Teshima, S. Suzuki, M. Takamizawa, H. Kamikawa, S. Oishi: Water purification application of layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ crystals grown by NaNO_3 flux method; ポスター発表, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), P-S14-23 (p.439), 2011 年 11 月 10 日.
- 48) S. Suzuki, K. Teshima, Y. Moriya, T. Takata, K. Yubuta, T. Shishido, K. Domen, S. Oishi: Direct growth of idiomorphic NaTaO_3 crystals onto tantalum substrates; ポスター発表, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), P-S14-30 (p.446), 2011 年 11 月 10 日.
- 49) S. Suzuki, K. Teshima, K. Yubuta, T. Shishido, K. Domen, S. Oishi: Photocatalytic application of transparent-colorless, high quality nanocrystal layers; ポスター発表, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), P-S14-31 (p.447), 2011 年 11 月 10 日.
- 50) K. Shimizu, S. Suzuki, K. Teshima, S. Oishi: Environmentally friendly flux growth of perovskite-type strontium stannate crystals; ポスター発表, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), P-S14-37 (p.453), 2011 年 11 月 10 日.
- 51) S. Suzuki, Y. Oe, K. Teshima, K. Yubuta, T. Shishido, K. Domen, S. Oishi: Environmentally friendly growth of photocatalytic $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ crystals from a SrCl_2 flux; ポスター発表, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), P-S14-39 (p.455), 2011 年 11 月 10 日.
- 52) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 守屋映祐, 高田剛, 湯蓋邦夫, 伊藤俊, 宍戸統悦, 堂免一成, 大石修治: 微細凹凸 NaTaO_3 結晶層の作製と窒化処理; 口頭発表, 第 6 回日本フラックス成長研究発表会, 1O09 (p.81), 2011 年 12 月 9 日.
- 53) S. Suzuki, K. Teshima, M. Oishi, S. Oishi: Flux coating fabrication of molybdenum- and tungsten-system oxide crystal layers on titanium substrate; ポスター発表, International

Symposium on EcoTopia Science 2011 (ISETS '11), 10P05-24 (p.290), 2011 年 12 月 10 日.

- 54) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 守屋映祐, 高田剛, 湯蓋邦夫, 伊藤俊, 宍戸統悦, 堂免一成, 大石修治: 可視光応答型光触媒 Ta_3N_5 結晶層の新規形成手法の提案; 口頭発表, 表面技術協会第 125 回講演大会, 14C-22 (p.210), 2012 年 3 月 14 日.
- 55) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 守屋映祐, 丸山伸伍, 高田剛, 湯蓋邦夫, 伊藤俊, 松本祐司, 宍戸統悦, 堂免一成, 大石修治: フラックス形成 NaTaO_3 結晶層からの可視光応答型光触媒 Ta_3N_5 結晶層の作製; 口頭発表, 日本化学会第 92 春季年会(2012), 3G1-13 (PDF_3G1-13), 2012 年 3 月 27 日.
- 56) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 我田元, J.J.Clune, 嶺岸耕, 堂免一成, 大石修治: 水分解光電極用可視光応答 Ta_3N_5 結晶層の二段階形成; 口頭発表, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 12p-C11-1 (PDF_12p-C11-1), 2012 年 9 月 12 月.
- 57) K. Shimizu, K. Teshima, S. Suzuki, S. Oishi: Flux fabrication of high-quality SrSnO_3 crystals and crystal layers; ポスター発表, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), D-10-P25-007 (PDF_D-10-P25-007), 2012 年 9 月 25 日.
- 58) N. Handa, K. Teshima, M. Kiyohara, S. Suzuki, A. Shirasaki, M. Takamizawa, H. Kamikawa, S. Oishi: Large scale flux growth of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ crystals and their water treatment performance; ポスター発表, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), D-10-P25-012 (PDF_D-10-P25-012), 2012 年 9 月 25 日.
- 59) Satoki Suzuki, K. Teshima, Sayaka Suzuki, Y. Moriya, T. Takata, K. Domen, S. Oishi: Direct growth of niobium-system oxide and oxynitride crystals on niobium substrate; ポスター発表, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), D-10-P25-014 (PDF_D-10-P25-014), 2012 年 9 月 25 日.
- 60) S. Suzuki, K. Teshima, Y. Moriya, T. Takata, K. Yubuta, T. Shishido, K. Domen, S. Oishi: Flux coating fabrication of NaTaO_3 crystal layers on tantalum substrate; ポスター発表, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), D-10-P25-015 (PDF_D-10-P25-015), 2012 年 9 月 25 日.
- 61) 鈴木聡希, 手嶋勝弥, 我田元, 鈴木清香, J.J.Clune, 守屋映祐, 嶺岸耕, 高田剛, 堂免一成, 大石修治: Nb 基板表面への可視光応答光触媒 SrNbO_2N 結晶層のフラックスコーティング形成; 口頭発表, 表面技術協会第 126 回講演大会, 28E-06 (p.241), 2012 年 9 月 28 日.
- 62) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 我田元, J. J. Clune, 嶺岸耕, 堂免一成, 大石修治: 導電性基板上への窒化物光触媒結晶層の作製と特性評価; 口頭発表, 表面技術協会第 126 回講演大会, 28E-07 (pp.242-243), 2012 年 9 月 28 日.
- 63) 手嶋勝弥, 鈴木清香, 我田元, 堂免一成, 大石修治: 次世代グリーンイノベーションに資する可視光応答光触媒結晶薄膜の新規フラックスコーティング形成; ポスター発表, 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, P-OS7-1 (pp.295-296), 2012 年 10 月 23 日.
- 64) 清水康介, 鈴木清香, 我田元, 手嶋勝弥, 大石修治: CuInS_2 結晶の塩化物フラックス育成; ポスター発表, 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, P-OS7-7 (pp.307-308), 2012 年 10 月 23 日.
- 65) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 我田元, 堂免一成, 大石修治: 可視光応答光触媒 Ta_3N_5 結晶層をビル

- ドアップ形成するフラックスイノベーション, 口頭, 第42回結晶成長国内会議(NCCG-42), 09pA03 (p.8), 2012年11月9日.
- 66) 田中麻優, 我田元, 鈴木清香, 手嶋勝弥, 大石修治: “硝酸塩フラックスコーティング法によるアップコンバージョン発光 YOF:Ln 結晶層の作製” 口頭, 第42回結晶成長国内会議(NCCG-42), 09pA04 (p.9), 2012年11月9日.
- 67) 手嶋勝弥, 鈴木清香, 我田元, 大石修治: “スパッタリング TaO_x 層を前駆体とした可視光応答光触媒 Ta₃N₅ 結晶層の作製” ポスター, スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会(SP 部会)第9回技術交流会, ② (p.26), 2012年12月6日.
- 68) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 我田元, J.J.Clune, 高田剛, 嶺岸耕, 守屋映祐, 湯蓋邦夫, 伊藤俊, 宍戸統悦, 堂免一成, 大石修治: “フラックスコーティング法によるタンタル酸化物および窒化物結晶層のビルドアップ形成” 口頭, 第7回日本フラックス成長研究発表会, 1O01 (p.68), 2012年12月7日.
※*J. Flux Growth*, Vol.7, No.2 表紙に採用
- 69) 田中麻優, 鈴木清香, 我田元, 手嶋勝弥, 堂免一成, 大石修治, “光触媒 La₂Ti₂O₇ および LaTiO₂N 結晶のフラックス育成” ポスター, 第7回日本フラックス成長研究発表会, 1P04 (p.87), 2012年12月7日.
- 70) 清水康介, 鈴木清香, 我田元, 手嶋勝弥, 大石修治, “塩化物フラックス蒸発法による CuInS₂ 結晶の育成” ポスター, 第7回日本フラックス成長研究発表会, 1P08 (p.91), 2012年12月7日.

謝辞

本研究の遂行にあたり、その機会と環境をお与えいただくとともに、多大なる御指導と御助言を賜りました信州大学工学部環境機能工学科 大石修治教授および手嶋勝弥教授に深く感謝申し上げます。

本論文の作成にあたり貴重な御指導と御助言を賜り、さらに本論文を御審査いただきました東京大学大学院工学系研究科 堂免一成教授、信州大学工学部 樽田誠一教授、同 鈴木孝臣准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、信州大学工学部 李先炯助教(現 サムスン電子)、信州大学工学部環境機能工学科 我田元助教に多大なる御助言と御協力をいただきました。水分解用可視光応答光触媒に関する研究において、東京大学大学院工学系研究科 堂免一成教授、嶺岸耕特任助教、守屋映祐研究員、Justin J. Clune 氏および独立行政法人物質・材料研究機構 高田剛 NIMS 特別研究員に実験設備を御提供いただくとともに、多大なる御協力と御助言をいただきました。TEM 観察およびその試料作製では、東北大学金属材料研究所 宍戸統悦准教授(現 技術補佐員)、湯蓋邦夫准教授および伊藤俊技術専門職員に多大なる御協力と御助言をいただきました。In-situ レーザー顕微鏡観察および前駆体薄膜作製では、東京工業大学大学院応用セラミックス研究所 松本祐司准教授ならびに松本研究室の皆様に多大なる御協力と御助言をいただきました。

本研究を遂行するにあたり御協力をいただきました信州大学工学部環境機能工学科 大石・手嶋・我田研究室の修了生、卒業生ならびに在学生の皆様に心より感謝申し上げます。

2013 年 3 月

鈴木 清香