法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-12

高周波熱プラズマ法を用いた酸化チタン基ナノ粒子の合成

池田, 征史 / IKEDA, Masashi

(発行年 / Year)
2008-03-24
(学位授与年月日 / Date of Granted)
2008-03-24
(学位名 / Degree Name)
修士(工学)
(学位授与機関 / Degree Grantor)
法政大学 (Hosei University)

2007 年度　修士論文

高周波熱プラズマ法を用いた酸化チタン基ナノ粒子の合成

指導教授　浜中廣見　教授
守吉佑介　教授

大学院工学研究科
物質化学専攻

06R2102

池田　征史

目次

序論 5
0.1　緒言 5
0.2　プラズマを用いた材料合成 6
0.2.1　プラズマの性質 6
0.2.2　熱プラズマの材料合成場としての特徴 7
0.2.4　高周波熱プラズマ法による酸化チタン合成 9
0.3　酸化チタン 11
0.3.1　酸化チタンの結晶構造と特徴 11

第Ⅰ部
Eu^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子の合成

1.　緒言 17
1.1　蛍光体 17
1.1.1　固体の発光 17
1.1.2　基礎吸収 17
1.1.3　希土類イオンの電子配置 18
1.1.4　Eu^{3+}からの発光 19
1.1.5　市販されている蛍光体の合成法 19
1.2　従来のナノサイズ蛍光体の合成と本研究の目的 20

2.　実験 24
2.1　緒言 24
2.2　液体原料調整 24
2.3　プラズマ発生条件 25
2.4　分析法 26
2.4.1　X線回折法（XRD） 26
2.4.2　ラマン分光法（Raman spectroscopy） 26
2.4.3　走査電子顕微鏡（SEM） 27
2.4.4　昇温脱離ガス分析法（TDS） 28
2.4.5　紫外・可視分光法（UV-vis） 28

2.4.6　発光および励起スペクトル分析法 29
3.　生成物の特徴と考察 33
3.1　緒言 33
3.2　走査電子顕微鏡を用いた形態観察 33
3.3　昇温脱離ガス分析法を用いた塩素含有量の分析 34
3.4　X 線回折法による構成相・結晶子径の分析 36
3.5　ラマン分光法による酸素空孔濃度の分析 39
3.6　紫外・可視吸収スペクトル法による結晶の吸収波長の分析 40
4.　発光特性と考察 51
4.1　緒言 51
4.2　フォトルミネッセンス分光法による発光分析 51
4.3　励起スペクトル法による発光メカニズムの解明 52
5.　対向流による発光強度の改善 59
5.1　緒言 59
5.2　冷却ガス注入法 59
5.3　冷却ガス注入による結晶相の構成比・発光強度の変化 60
6.　結論 69
参考文献 71

第 II 部
ニオブ・鉄を同時置換した酸化チタンナノ粒子の合成

1.　緒言 73
1.1　磁性体 73
1.1.1　磁性の起源 73
1.1.2　磁性原子の軌道とスピン 74
1.1.3　強磁性 74
1.1.4　伝導電子の分極による間接交換相互作用 75
1.2　室温強磁性になる希薄磁性半導体の合成と本研究の目的 76
2.　実験 80

2.1　緒言 80
2.2　液体原料調製 81
2.3　プラズマ発生条件 81
2.4　分析方法 82
2.4.1　発光分光分析法 82
2.4.2　SQUID 分析法 83
3.　生成物の特徴と考察 86
3.1　緒言 86
3.2　走査電子顕微鏡による形態観察 86
3.3　ICP-AES を用いた元素含有量分析 87
3.4　X 線回折法による構成相・結晶子径・格子定数の分析 87
3.4.1　ニオブドープ酸化チタン 87
3.4.2　ニオブ・鉄ドープ酸化チタン 90
3.5　ラマン分光法を用いた酸素空孔濃度の分析 91
3.5.1　ニオブドープ酸化チタン 91
3.5.2　ニオブ・鉄ドープ酸化チタン 91
4.　磁気特性と考察 107
4.1　緒言 107
4.2　SQUID 分析法による磁化測定 107
4.2.1　ニオブ添加量固定・鉄添加量の依存性 107
4.2.2　鉄添加量固定・ニオブ添加量の依存性 109
5.　結言 116
参考文献 117
謝辞 118

序論

0.1　緒言

酸化チタンは伝統的な顔料としての用途に加え、光触媒、太陽電池、ガスセンサー、バイオセンサーなど新しい分野に応用されており、特に光触媒の分野ではすでに実用化が進んでいる。酸化チタンはバンドギャップが約 3 eV であるので、可視・赤外光領域で高い透明性を示し、熱的に安定であるため光エレクトロニクス材料への展開が期待されている。

我々が用いる高周波熱プラズマ法は、ナノ粒子合成法の一つであり、材料合成反応場として高いポテンシャルを有している。反応場が 1 万度以上の高い温度を有しており、プラズマ尾炎部では $10^{4\text{-}6}$ K/sec の超急冷プロセスをとるので、気相で生成した核の成長が抑えられ、ナノサイズの非平衡相物質が生成する。ナノ粒子合成と任意元素のドーピングを 1 段階で行え、ナノ粒子に高機能を持たせる事ができる。反応が高温の熱流体中で進行するため、高結晶性で分散性の高いナノ粒子が合成でき、ナノ粒子構造体への応用が期待されている。

本研究では、光エレクトロニクスの分野で期待されている高機能酸化チタンナノ粒子の合成を目的とし、希土類元素であるユーロピウム（Eu^{3+}）をドープすることにより蛍光体の合成を試みた（第 I 部）。また、遷移金属元素であるニオブ（Nb^{5+}）と鉄（Fe^{3+}）をドープすることにより室温で強磁性を示す希薄磁

性半導体の合成を試みた（第 II 部)。本章では、初めに高周波誘導熱プラズマに関して、次に酸化チタンに関して述べる。

0.2　プラズマを用いた材料合成

0.2.1　プラズマの性質

物質は分子が集まって構成されており、物質中の分子はそれぞれあるエネルギーを持って相互に衝突しながら運動している。この運動の平均エネルギーの大きい状態が温度の高い状態に対応する。圧力が低く、かつ温度の高い状態では飛び回る分子間の距離が長くなり、全ての物質は気体となる。

物質の分子はいくつかの原子からなっており、その原子は電荷を持たない中性の粒子である。そして原子にも内部構造がある。原子の中心には正（＋）の電荷を持つ重い原子核があり、その周りを負（－）の電荷の電子がいくつかまわっている。

気体の温度を上げていくと、原子同士が高いエネルギーで激しく衝突することになり、ついには原子が壊れて電子が飛び出し、残りは正の電荷を持つ粒子となる。電子の一部を失って正の電荷を持つようになった原子がイオンである。分子や原子が壊れて電子とイオンに分かれる現象を電離という。気体の電離は、気体中にエネルギーを持つ電子が打ち込まれた場合にも発生する。中性の気体中で電離が生じても、電子の負電荷の数とイオンの正電荷の数がつり合っている場合は、気体全体として中性のままでありこのような状態の物質を総称してプラズマと言う。固体、液体、気体に対してプラズマは第４の状態と呼ばれる

ことがある。

0.2.2　熱プラズマの材料合成場としての特徴

熱プラズマの材料合成場としての特徴をあげると次のようになる。

（１）１万～１万５千度の超高温を有し、また大気圧近くの比較的高い圧力で発生するのでプラズマ密度が高く、軽い電子だけでなく原子や分子などの重い粒子の温度も高いため平衡プラズマとみなすことが出来る（局所熱平衡状態)。

（２）高濃度のラジカルなどの活性化学種が含まれ、化学的反応性が高い。

（３）プラズマ流が高温領域（電力供給領域）から離れるとき、その尾炎部において $10^{4\text{-}6}$ K/s で超急冷される。

また、一般に動作ガスとしては通常アルゴンが用いられる。その理由として、アルゴンは 1 原子気体であるため電離過程で容易にプラズマ化すること、及び高温でも比較的不活性であるため、装置との反応がほとんどないということがあげられる。

熱プラズマの代表的な発生方法としては直流アーク放電を発生するプラズマトーチと、高周波（ＲＦ）磁場による誘導熱プラズマがあげられる。ＲＦ熱プラズマは次のような材料プロセスに有利な特徴を有している。

（１）ＲＦコイルを通して周波数・数 MHz、入力・数十 kW の高周波を供給すると、直径 30～50mm のプラズマ発生が可能であり、超高温場の体積が大きい。

（２）ＲＦ熱プラズマ中の軸方向の流速は数十 m/s 以下と低いため、高温領域の滞留時間が 10～20ms となり、化学プロセスの進行に十分な長さを持っている。

（３）ＲＦ熱プラズマ法は、反応性豊かな高温の熱プラズマ空間が無電極状態で実現できるため、電極間のアーク放電を利用する直流プラズマと比較して、電極金属（陰極：タングステン、陽極：銅）のスパッタリングによる汚染問題から開放されたクリーンな高温・高速のプラズマ媒体を形成できる。この特徴は、材料生成分野では不純物の混入の危険性が少なく、任意の媒体中（酸化雰囲気・還元雰囲気・反応性雰囲気）で反応を促進させることが出来るので非常に有利である。反応性豊かな高温の熱プラズマ空間が無電極状態で実現できるため、酸化、還元、反応性といった各種雰囲気のプラズマが発生でき、特異な化学反応場を提供する。

このような理由から、高周波誘導熱プラズマは、その合成プロセスが進行する反応場の制御性を高めることにより、形態・結晶構造・化学組成において従来にない材料創製が可能である。

熱プラズマは非常に大きな熱量を提供する熱源であるので、3,070℃という高融点をもつチタンカーバイドでもプラズマ中に供給すると瞬時に溶融して球状化される。数十 μm の大きさをもった不規則球状粒子を球状化するプロセスは工業的に広く使われており、たとえば、1 時間に 30 kg、すなわち一週間に１トンの高融点タングステン粉末の球状化が可能である[1)]。すなわち、熱プラズマ材料プロセスは工業的に利用可能な素地を有しており、その有効性さえ示すこと

が出来れば短時間に工業的な利用に結びつくことが期待される。

0.2.4　高周波熱プラズマ法による酸化チタン合成

石垣らは炭化チタン、窒化チタン粉末の熱プラズマ反応により、酸化チタンを合成した[2)3)]。酸素含有熱プラズマ中で粒径 30-40 μm の粒子は溶融する。溶融と同時に、発熱反応である酸化反応が進行し、粒子温度は上昇し、高濃度の蒸発種をプラズマ中に拡散する。したがって、この固体プリカーサー法では、気体原料を用いた場合と比較して、気相過飽和度が高くなり、合成粒子の粒径がミクロン～ナノまで広く取れる。

固体粉末を原料とした場合には、粗大粒子の混入は避けられないので、近年は、合成粒子の高い均質性が望める液体プリカーサー法に取り組んでいる。チタンを含むアルコキシドや塩化物水溶液のミストを熱プラズマ中に注入し、酸化または熱分解により窒素、塩素をドープした酸化チタンナノ粒子を合成した[4)5)]。窒素、塩素含有酸化チタンナノ粒子は可視光照射下で高い光触媒活性を示した。

化学的知見を駆使した新しい液体プリカーサーの利用により、酸化チタンに非平衡レベルまで遷移金属（Fe^{3+})、希土類元素（Eu^{3+}, Er^{3+})を高濃度ドープしたナノ粒子が合成された[6)7)8)]。これらのナノ粒子は、発光特性、光触媒特性、磁気特性などの機能性発現の兆候を見せている。液相法による酸化チタンへの鉄ドープ量の上限は 5 モル%程度であることが知られているが、熱プラズマプロセスを用いると、約 17 モル%（$R_{Fe/Ti}$:0.2）という高濃度まで構造変化をともな

って結晶中にドープ可能であることが示された。また、ユーロピウムドープでは、Ti^{4+}よりイオン半径がずっと大きい Eu^{3+}を酸化チタン中に 0.5 at%までドープすることが出来た。このユーロピウムドープ酸化チタンでは、波長 617 nm にピークを持つ純粋な赤色発光が得られた。吸収・励起スペクトルの解析により、主として、バンド遷移により、酸化チタンに吸収されたエネルギーが Eu^{3+}イオンに移動して発光することが分かった。

0.3　酸化チタン

0.3.1　酸化チタンの結晶構造と特徴

酸化チタンには、酸化数 4 の TiO_2 の他、マグネリ相の Ti_nO_{2n-1}（n = 4 ～9）、ほぼ安定化合物である Ti_2O_5 及び Ti_2O_3、不定比化合物 TiO（$Ti_{1+X}O$、X = -0.23 ～+0.25）があるが、一般に酸化チタンとは TiO_2 をさす。また、酸化チタンには、アナターゼ（Anatase；鋭錐石）・ルチル（Rutile；金紅石）・ブルッカイト（Brookite；板チタン石）の３種の結晶形態がある。このうち、工業的に利用されているのはアナターゼとルチルで、ブルッカイトは学術的に取り上げられるのみで、工業面での利用はない。酸化チタンの結晶中の原子配列は、３種の結晶形とも１個の Ti 原子を中心に 6 個の O 原子が配位し、O 原子により８面体の稜が形成されている。アナターゼは**図 0.1(a)**のように 4 稜共有の連なった構造であり、ルチル結晶は**図 0.1(b)**のように８面体の 2 稜が共有され C 軸方向に鎖状に伸びた構造である。結晶の単位格子ユニットセルは、ルチルが TiO_2 の化学単位を 2 個含み、ブルッカイトが 8 個、アナターゼが 4 個含む構造になっている。3 結晶のデータを**表 0.1** にあげた。ルチルとアナターゼは正方晶系で、ブルッカイトは斜方晶系である。また、１モル当りの体積はルチル、ブルッカイト、アナターゼの順に大きくなる。

結晶構成原子の化学結合のイオン性、共有性については Pauling の電気陰性度が広く普及している。Ti-O 結合のイオン性に関しては様々な報告があるが、イオン性・共有性ほぼ半々の結合と考えられている。また、8 面体の稜の共有数が増えるほど、イオン性が減少すると言われており、イオン性はルチル、ブル

ッカイト、アナターゼの順に低下し、共有性が強くなる。

酸化チタンは、アナターゼ、ルチルともに、弗酸・熱濃硫酸及び溶融アルカリ塩に溶解するが、それ以外の酸・アルカリ・水・有機溶媒等には溶解しない。また、常温・常圧下では HF・SO_3・Cl_2・H_2S など反応性の強いガスと酸化チタンは反応することはないが、高温では HF と反応し TiF_4 となる。さらに還元剤の共存下高温で Cl_2 などハロゲンと反応し $TiCl_4$ などハロゲン化チタンを生成する。また、高温下、H_2・CO_2 などで還元されて低次酸化物に変化する。

このように酸化チタンは特殊条件下では他の物質と反応することはあるが、通常の使用条件では極めて安定で、燃焼・暴発などの危険性はまったくない。また、工業的製造方法として硫酸法・塩素法があるが、どちらも 800～1100℃の熱処理を経ているため、酸化チタン自身は 800℃以下の加熱による変質は本質的にない。

酸化チタン自身は、このように反応性に乏しい酸化物であるが、市販製品には無機含水酸化物あるいは有機物の表面処理を施した顔料が多く、表面処理のない顔料では製造工程で添加した条件剤などが微量ながら残留している。

酸化チタンの性質を**表 0.2** に示した。酸化チタンの 3 種の結晶形態中、ルチルが最も安定で、アナターゼ・ブルッカイトは加熱によりルチルに転位する。転位抑制剤や促進剤のない場合、アナターゼは 915℃±15℃でルチルに転位し、ブルッカイトは 650℃以上でルチルに転位する。この反応は不可逆反応であるため、ルチルからアナターゼあるいはブルッカイトに転位することはない。ルチルはさらに加熱すると 1825℃で溶融する。

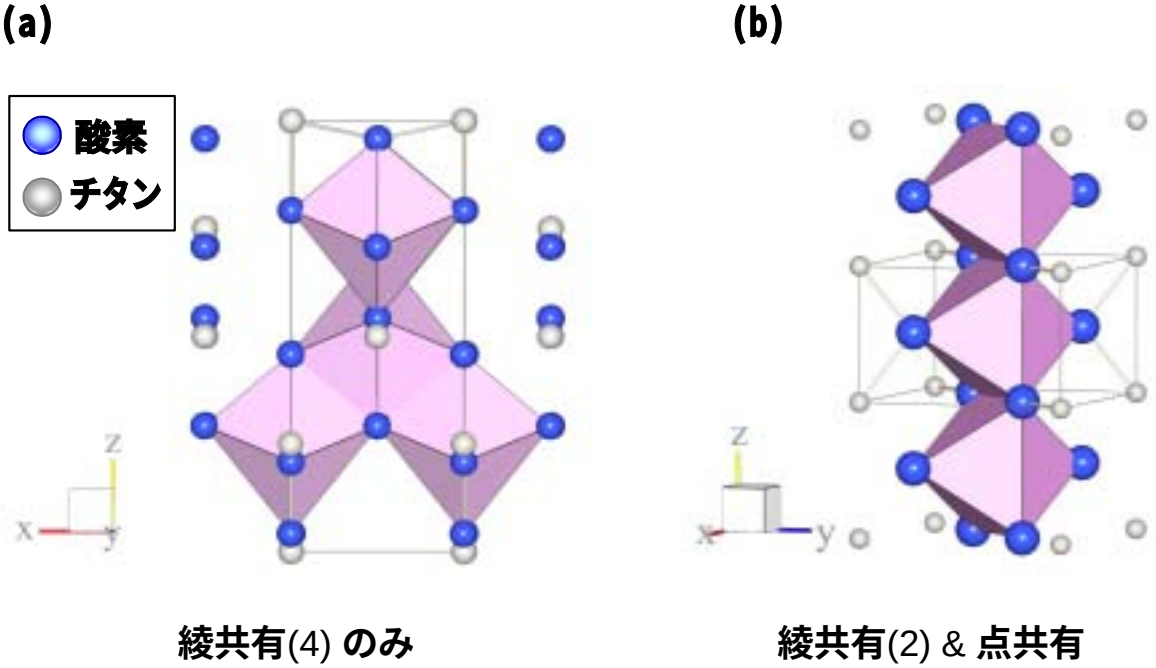


図 0.1 酸化チタンの代表的な結晶構造
(a)アナターゼ、(b)ルチル

表 0.1　酸化チタンの結晶データ

結晶特性		アナターゼ	ルチル	ブルッカイト
結晶形 ユニットセルの体積(A)		正方晶系 136.1	正方晶系 62.4	斜方晶系 257.6
$TiO_2$1mol 当りの体積(A)		34	31.2	32.2
格子定数(A)	a	3.785	4.593	5.45
	b	-	-	9.18
	c	9.514	2.959	5.15
Ti -O の原子間距離(A)		1.937(4) 1.964(2)	1.946(4) 1.984(2)	1.99(1) 2.04(1) 1.94(1) 1.87(1) 1.92(1) 2.00(1)
平均		1.946	1.959	1.96

表 0.2　酸化チタンの物理的データ

結晶特性	アナターゼ	ルチル	ブルッカイト
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
密度(g/cm^2)	4.27	3.9	4.13
屈折率　n_D	2.72	2.52	2.63
C 軸に垂直な光	2.613	2.554	
C 軸に平行な光	2.909	2.493	
モース硬度	7.0～7.5	5.5～6.0	5.5～6.0
比熱 (cal/℃·g at 25℃)	0.169	0.169	
熱伝導率　(cal/cm/sec/℃)	0.148	0.43	
熱膨張係数　(×10^{-6}/℃) a 軸 c 軸	 7.19 9.94	 2.88 6.64	
電気伝導度　(mho/cm)	10^{-13}～10^{-14}	10^{-13}～10^{-14}	
		5.5×10^{-8} 注 1)	
誘電率	114	48	78 注 2)
融点　(℃)	1825	ルチルに転位	ルチルに転位

注)　1)　at 500℃　　2)　a 軸方向

第 I 部

Eu^{3+} ドープ酸化チタンナノ粒子の合成

1.　緒言

1.1　蛍光体

1.1.1　固体の発光

発光とは物質の電子状態が外部からの何らかのエネルギーが与えられることによって励起され、励起エネルギーが光として放出される現象である。この場合の光とは狭義には光、すなわち波長 400～700 nm をさすが、普通は、特に物理的にはその前後の波長も含めて、紫外-可視-赤外域の電磁波を意味する。

固体の発光現象には、温度ふく射（熱ふく射）とルミネッセンスがある。前者が高温に熱励起された物質全体の発光であるのに対し、ルミネッセンスでは物質そのものは低い温度にあり、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だけが励起状態となり、これが緩和する際に発光する。このとき、その発光に関係する局所的部分を発光中心（luminescence center）と呼ぶ。蛍光体では、付活剤（activator）として故意に添加した微量の不純物原子が効率の高い発光中心を形成していることが多い。

1.1.2　基礎吸収

結晶に光を照射すると、この光は透過したり、反射したり、結晶中で吸収されたりする。光が吸収されるのは、光子がエネルギーを結晶中の電子や格子に与えて消滅するからである。ところで、電子がエネルギーを格子からもらうと、さらに高いエネルギー準位に上がるが、その確率はその結晶のエネルギー準位

の状態に依存する。また、励起された電子は、光や格子振動の形でエネルギーを放出してもとの準位に戻る。簡単には、入射光のエネルギーがバンドギャップよりも小さい時には吸収が起こらずに透過するが、バンドギャップに達すると電子の励起が可能になる。

1.1.3　希土類イオンの電子配置

希土類元素とは、通常 La（原子番号 57）から Lu（原子番号 71）までのランタノイド元素に、Sc（原子番号 21）と Y（原子番号 39）を加えた 17 族元素をいう。その 3 価の陽イオン電子配置を**表 1.1** に示す。Sc^{3+}は Ar に、Y^{3+}は Kr に、La^{3+}は Xe に等しく、Ce^{3+}から Lu^{3+}に至るランタニドイオンは Xe の電子配置に内殻電子として 4f 電子を 1 個ないし 14 個付加した電子配置をとる。4f 電子を 1 個ないし 13 個付加した Ce^{3+}から Yb^{3+}に至るイオンは、近紫外部から近赤外部において、励起発光に関与するエネルギー準位をもち、各イオンに特有の多彩な発光を示す。希土類イオンの 4f 電子は、その外側にある $5s^2$、$5p^6$ 電子によって外部の影響から遮蔽されているので、そのエネルギー準位は、環境にあまり依存せず、イオン固有の値をとる。これは、鉄族イオンの 3d 電子が環境の影響を強く受けるのと対照的である。これらの発光イオンを、Y^{3+}、Gd^{3+}または La^{3+}を構成成分イオンとした化合物結晶に固溶させたものが、希土類蛍光体として一般的に用いられる。

4f 軌道の軌道角運動量子数（l）は 3 で、$(2l+1=)7$ の軌道があり、それぞれに 2 個の電子を収容できる。基底状態においては、合成スピン角運動量 S を最大

にするように電子が配置されている。S は軌道角運動量 L と結合して全角運動量 J を与えるが、基底状態における結合の様式は 4f 電子が 7 個以下の時には $J=L-S$、7 個以上の時には $J=L+S$ となる。電子状態は $^{2S+1}L_J$ であらわされ、L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 に対応して、おのおの S, P, D, F, G, H, I と書かれる。

1.1.4　Eu^{3+}からの発光

Eu^{3+}は $^5D_J \rightarrow {}^7F_J$遷移により多数の線状発光スペクトルを示す。$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 遷移は磁気双極子遷移で結晶場の対称性に鈍感であるが、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ は電気双極子遷移で結晶場の奇の成分に強く依存し、反対称性のある格子点では弱い。また、赤色領域の視覚度は、長波長側で急激に低下するので、同一色調を示すスペクトルの中では、スペクトル幅の狭い方が明るい。Eu^{3+}の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 発光（610～630 nm）はスペクトルの幅が狭いので、カラーブラウン管用・高演色蛍光ランプ用の赤色蛍光体として、Mn^{2+}付活蛍光体を代替し独占的地位を占めている。

1.1.5　市販されている蛍光体の合成法

市販されている蛍光体は、ごくわずかの例外を除きすべて高温で原料間の固相反応（焼成）により合成される。一般的な工程の概略を以下に示す。まず、よく精製された母体、付活剤、融剤などの原料を混合した後、るつぼに入れ、炉中で焼成する。反応終了後の段階では、生成物は一般にかなり焼結しているので、適当な方法で粉砕し、さらに粗大粒子や微粒子を除くための分級を行う。一部の蛍光体（硫化亜鉛系）では、この後表面処理を行うことが必要である。

このように、固相反応を利用した合成では、粉砕が必要であり、一次粒子の破壊に至ると、格子欠陥の生成により再結合が起きるために大きな発光低下を起こすことが考えられる。そこで、できるだけ強力な粉砕を必要としないように、融剤、焼成条件、分級などの諸条件を選択している。解像度の飛躍的向上、前方粒子の光散乱減少を期待するためには粒子の微細化が必要となるが、固相法では微細化に限度があり、粒子径をそろえることも困難であるため新たな材料合成法が模索されている[9]。

1.2　従来のナノサイズ蛍光体の合成と本研究の目的

古くから酸化物や硫化物に希土類イオン（Eu^{3+}、Tb^{3+}など）をドープした物質が様々な発光材料に利用されてきた。酸化チタンはバンドギャップが約 3 eV の半導体であるため、可視・赤外光領域で高い透明性を示し、熱的に安定であるため光学材料に適している。現在、希土類元素をドープした酸化チタンの合成が盛んに行われている。

また、蛍光体の微粒子化が注目されている。蛍光体粒子を可視光の波長以下の大きさにすることにより、理想的に樹脂中やガラス中に完全分散できれば、前方粒子の光散乱が減るため、発光効率、彩度の向上が期待できる。

奥山らは、気相合成法である火炎法を用いて硝酸塩から Eu^{3+}をドープした Y_2O_3 ナノ粒子（平均粒子径 24 nm）を合成した[10]。254 nm で励起すると、610 nm にシャープなスペクトルが確認されたが、市販のミクロンサイズの Eu^{3+}ドープ Y_2O_3 粒子と比較すると、低い発光強度を示した。ナノサイズの蛍光体の発

光強度が減少した理由を、不規則な粒子形態、凝集、低結晶性と述べている。

現在、比較的粒子形態のそろったナノサイズの蛍光体を得るには水溶液法が主流であり、ゾル・ゲル法、水熱合成法、逆ミセル法などで合成した多くの報告例がある[11)12)13)]。しかし、Ti^{4+}のイオン半径が 0.61 Å であるのに対し、Eu^{3+}のイオン半径が 0.95 Å と非常に大きいのに加え、チタンとユーロピウムでは溶液中で沈殿する時の pH が大きく異なるので、酸化チタン結晶中への Eu^{3+}の固溶は難しい。粒子表面のみに Eu^{3+}が存在すると、Eu^{3+}自身の吸収による発光は起きるが、酸化チタン結晶の吸収によるエネルギー遷移の発光は起きないので、発光強度が高い蛍光体を合成するためには Eu^{3+}を酸化チタン結晶中へ確実に固溶させることが重要である[14)]。また、水溶液法で合成すると、生成粒子が低結晶性であることが多く、合成後にアニーリングを必要とするので、粒子間の強い凝集が起きてしまい、ナノサイズの粒子の特性をひきだせない。

一方、高周波熱プラズマは、高温・超急冷プロセスをとるので結晶性の良い球状ナノ粒子を一段階で得ることができ、合成と同時に発光中心元素のドーピングが可能である。当研究室では、チタニウムテトラブトキシド(TTBO)と硝酸ユーロピウムを熱プラズマ処理することにより 617 nm に鋭い発光を示す Eu^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子を合成した[7)]。吸収・励起スペクトルの分析より、合成した酸化チタン中には確かに Eu^{3+}が固溶しており、エネルギー遷移による発光が確認された。しかし、Ti^{4+}に Eu^{3+}を置換すると式（1）に示すように酸素空孔が生じ、欠陥準位で再結合が起きることにより発光強度が低下すると考えられる。Vogtender らは、酸化チタンの表面に酸素空孔などの欠陥が存在

するとき、塩素が空孔を埋めると報告している[15]。そこで、本研究では、式（2）のように O^{2-}を Cl^{-}に置換し、電荷補償により酸素空孔を抑制し、発光強度の増加を期待した（式 3）。

$$Eu_2O_3 \rightarrow 2Eu_{Ti}^{'} + V_O^{\bullet\bullet} + 2O_O^{\times} \tag{1}$$

$$TiCl_4 \rightarrow 4Cl_O^{\bullet} + V_{Ti}^{''''} \tag{2}$$

(1) ×2 + (2)

$$2Eu_2O_3 + TiCl_4 \rightarrow 4Eu_{Ti}^{'} + 4O_O^{\times} + 4Cl_O^{\bullet} \tag{3}$$

本研究では、チタン源として塩素を含む、または含まないプリカーサーから合成することにより、塩素の存在が Eu^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子の特性変化に与える影響について報告する。

表 1.1　希土類元素の電子配置

原子番号	イオン種	電子配置 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰	4f	5s² 5p⁶	S $\sum s_i$	L $\sum l_i$	J $L+S$
21	Sc^{3+}	(Ar)			0	0	0
39	Y^{3+}	(Kr)			0	0	0
57	La^{3+}				0	0	0
58	Ce^{3+}		↑		1/2	3	5/2
59	Pr^{3+}		↑ ↑		1	5	4
60	Nd^{3+}		↑ ↑ ↑		3/2	6	9/2
61	Pm^{3+}		↑ ↑ ↑ ↑		2	6	4
61	Sm^{3+}		↑ ↑ ↑ ↑ ↑		5/2	5	5/2
63	Eu^{3+}		↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑		3	3	0
64	Gd^{3+}	(Xe)	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑		7/2	0	7/2
65	Tb^{3+}		↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑		3	3	6
66	Dy^{3+}		↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑		5/2	5	15/2
67	Ho^{3+}		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑		2	6	8
68	Er^{3+}		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑		3/2	6	15/2
69	Tm^{3+}		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑		1	5	6
70	Yb^{3+}		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑		1/2	3	7/2
71	Lu^{3+}		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		0	0	0

2.　実験

2.1　緒言

本研究では、合成粒子の精密な組成制御が可能な液体プリカーサー法を選択した。液体プリカーサー法は、固体原料を供給する場合に比べて、高い気相過飽和状態を得ることが出来るだけでなく、出発原料の組成を容易に変化できることが大きな利点である。本研究では、塩素のドーピングのために、チタン源として、三塩化チタン水溶液(III)を選択した。チタンの塩化物は、四塩化チタンが一般的であるが、水溶液中でチタンは Ti^{4+}よりも Ti^{3+}のほうが安定であるために、3 価のチタンである三塩化チタン水溶液を用いた。

本章では、液体原料の調整法、分析手法、プラズマ発生条件について述べる。

2.2　液体原料調整

本実験では、チタン源として三塩化チタン水溶液（20 wt%, 和光純薬工業製)、ユーロピウム源として硝酸ユーロピウム水溶液（Aldlich 製）を選択した。Eu^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子合成のための混合溶液を以下の手順により調整した。まず初めに、三塩化チタン水溶液中のチタン含有量と硝酸ユーロピウム水溶液中のユーロピウム含有量を ICP-AES（SPS1700HVR, Seiko Instruments 製）を用いて定量した。三塩化チタン水溶液 50 mL (0.1 mol)に硝酸ユーロピウム水

溶液濃度を Eu^{3+}組成が 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、2.0、5.0 at%になるように加えた。その後、マグネティックスターラーを用いて 10 分間攪拌し、沈殿や分離のない均質な溶液であることを確認した。

2.3　プラズマ発生条件

本実験装置の主要部は、プラズマトーチ(Model PL-50,TEKNA Plasma System Inc., Canada 製)、高周波電源(日本高周波製)、水冷チャンバー、ポーラス構造を有するステンレスフィルター、真空ポンプからなる。装置図の概略を**図 2.1** に示す。そして、装置の写真より、非常に大きなスケールの装置を使用して実験を行っていることが分かる**(図 2.2)**。トーチ内を流れるアルゴンを主体としたガスに、2 MHz , 25 kW の高周波電力を印可し、熱プラズマを発生させた。装置内の圧力を 53.3 kPa (400 Torr)とし、セントラルガス中のアルゴンガス流量を 30 L/min、シースガス中のアルゴンガス流量を 50 L/min、酸素流量を 40 L/min で行った。

調製した液体原料をプラズマ流の中心に、供給速度 5 mL/min で水冷プローブを経由して供給した。超高温中でも耐えられるように水冷したアトマイゼーションプローブ(model SA792-260-100, TEKNA Plasma System Inc, Canada. 製）を使用し、アトマイゼーションガスを 5 L/min 用いてミスト状にし、超高温のプラズマ中に噴霧した。実験条件の概略を**表 2.1** に示す。

2.4　分析法

2.4.1　X線回折法（XRD）

物質は原子や分子で構成されている。これらの原子や分子は、大きく分けて、物質内で規則的に並んで存在しているものと、不規則に存在しているものがあるが、一般に前者を結晶性物質、後者を非晶質物質と呼ぶ。結晶性物質は、原子分子の規則正しい配列が物質全体に連なっている単結晶と、細かな結晶片がランダムな方向を向いて集まっている多結晶に分けることが出来るが、いづれにしても、これらの物質の原子や分子は 1～3Å 程度の距離をおいて隣り合っている。このような物質に原子間距離と同程度の波長を有する単色X線を入射すると、各原子は散乱体となってX線を散乱する。この各原子の配置と散乱角から生ずる波の行路差によって互いに強めあったり弱めあったりする。各散乱角に対して散乱強度を記録すると、その物質の原子や分子の配列特有の散乱曲線が得られるため、未知の物質の同定が可能である。

2.4.2　ラマン分光法 (Raman spectroscopy)

物質に特定波長の光を当てるとその光は散乱される（レイリー散乱）。また、非常に弱いが、当てた光の波長と異なる光も散乱されている。その弱い光がラマン光と呼ばれるものである。一般に、このラマン光を強くするために、励起光源としてレーザー光が用いられる。このラマン散乱光は、その物質を構成する分子の振動や回転に基づいてある決まった波数（4000 cm^{-1}～1 cm^{-1}）に表れる。その波数値をラマンシフトという。ラマンシフトは、励起波長からのずれ

で表す。ラマンスペクトルがもたらす情報は、その分子に特有であるため物質の同定が可能である。また、ラマン強度は、レーザー光の強度、分子数に比例するため定量も可能である。特に、ラマン分光法を酸化チタンに用いた場合、その相の状態（組成）に非常に感度が高いため、酸化チタン粉末の特徴づけに有利である。

2.4.3　走査電子顕微鏡（SEM）

走査型電子顕微鏡の原理は、10^{-3} Pa 以上の真空中に置いた試料表面を、1～100 nm 程度に絞った電子線で X-Y の２次元方向に走査を行い、試料表面から発生する２次電子、反射電子、透過電子、カソードルミネッセンス（可視光、赤外線）、X線などを検出して、ブラウン管画面上に拡大像表示あるいは記録計に記録することで、試料の形態、微細構造の観察や組成元素の分布、定性、定量の分析を行う装置である。金属などの導体、酸化物などの半導体、高分子材料やセラミックスなどの絶縁物の固体、粉体、薄膜が試料となる。主に、２次電子が試料の形態観察、反射電子やX線が組成分析に使用される。走査型電子顕微鏡は光学顕微鏡に比べて、得られる画像の焦点深度が 2 桁以上深く、かつ 2 桁以上高い分解能が得られる。主に使用される 2 次電子像は、光学顕微鏡よりも高倍率で、かつ立体感のある像となるため、像の解釈は見たままで判断できる。

2.4.4　昇温脱離ガス分析法（TDS）

昇温脱離ガス分析装置は、高真空下に設置された試料を一定速度で加熱させながら、脱離していく化学種による圧力や脱離化学種の量の変化を、質量分析計により計測するものである。昇温脱離ガス分析装置に組み込まれている加熱チャンバー内には、石英ガラスで作られた試料加熱台があり、これはチャンバー外に置かれた赤外線導入装置からの赤外線によって加熱される。試料台に置かれた試料は赤外線によって加熱され、その温度は温度コントローラーによって制御される。脱離ガスによる加熱チャンバー内の圧力上昇は、電離真空計によって測定される。一方、脱離ガスは四重極方式マスフィルタによって分析される。

2.4.5　紫外・可視分光法（UV-vis）

可視及び紫外領域の光が物質を通過する時、光のエネルギーによって物質の電子状態に変化が起き、そのエネルギーの一部を失う。この現象を吸収と呼び、光が失うエネルギーはその物質の電子状態に対応している。そこでどの波長の光によって変化が起こっているかを調べるため、光の波長を連続的に変化させながら試料に照射し、光が試料に入る前と試料から出た後の光の強度比を透過パーセントで表し、吸収の強さ（吸光度）に変換してから照射した波長との関係曲線を求めたものが吸収スペクトルである。吸収スペクトルとその強度は原子団によって特徴を示し、化合物の定性、構造解析に対し有用な情報を与えてくれる。また、分光光度計は感度が高く、測定結果の再現性もよく、操作も簡

単であることから定量分析によく使用される。

2.4.6　発光および励起スペクトル分析法

測定の基本原理は励起源（光、電子線、X線など）により試料を励起し、試料の発光を分光器で分光し、適当な受光器で各波長に対応する光強度を求めることである。励起源のエネルギー分布を一定にしておき、試料の発光を波長走査して分光した結果を発光スペクトルという。逆に、発光スペクトルのある特定波長における光強度に着目し、その励起エネルギー依存性を観測したものが励起スペクトルである。すなわち、励起源が光の場合は分光器などで単色化して試料に照射する。光励起スペクトルの励起光波長範囲で一番用いられるのが、紫外・可視領域である。この領域の光を発生させる光源には、タングステンランプ、キセノンランプ、水素放電管、レーザーなどが使われる。

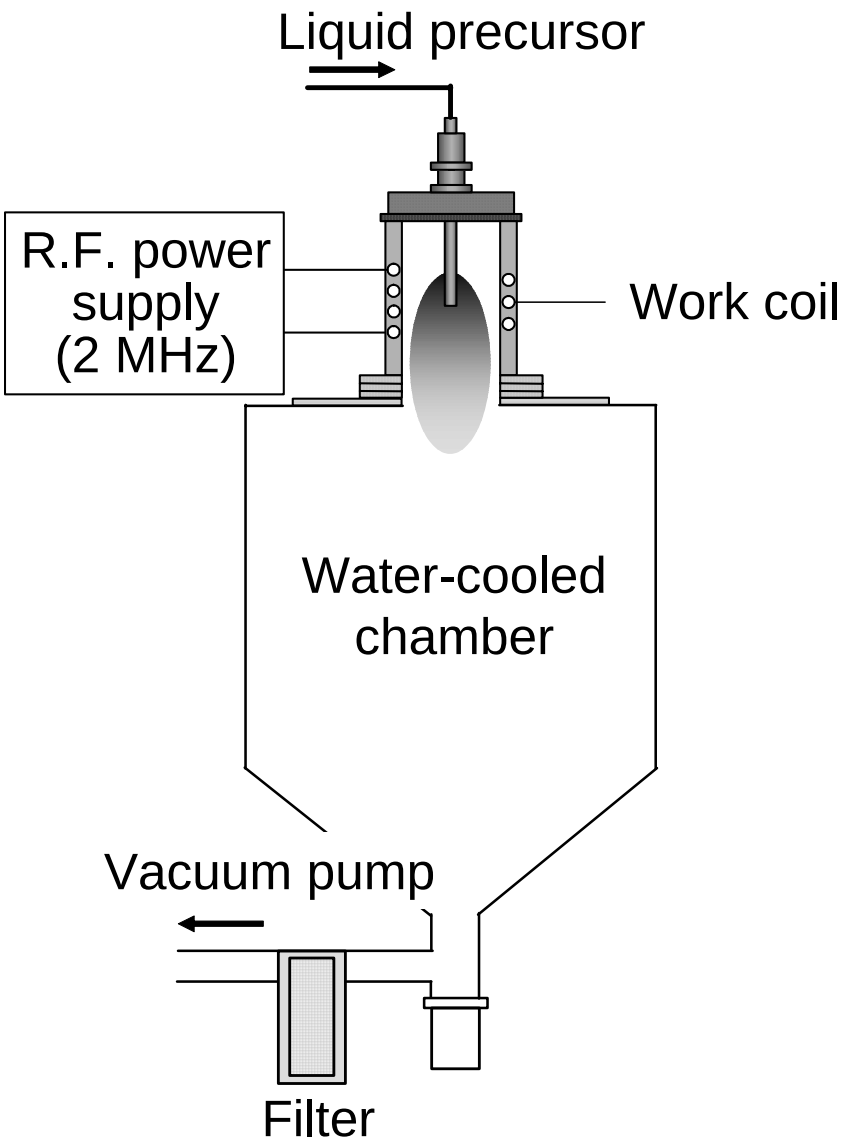


図 2.1　高周波熱プラズマ装置

図 2.2　高周波熱プラズマ装置写真

表 2.1　Eu^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子合成の実験条件

Parameter	Value
Central gas and flow rate	Ar, 30 L/min
Sheath gas and flow rate	Ar, 50 L/min, O_2 40 L/min
Atomization gas and flow rate	Ar, 5 L/min
Precursor feeding rate	3.0 mL/min
Induction power for plasma generation	25 kW
Chamber pressure	66.7 kPa

3.　生成物の特徴と考察

3.1　緒言

蛍光体の発光特性を決める要因として、形状、大きさ、結晶相、酸素空孔濃度、結晶の吸収波長などがあげられる。そこで、本章では、高周波熱プラズマで合成した Eu^{3+}ドープ酸化チタンの特性について詳しく調べた結果を述べる。また、異なる出発原料のチタニウムテトラブトキシドを用いて合成した実験結果と比較を行う。

3.2　走査電子顕微鏡を用いた形態観察

電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM, Model S-5000,日立製）を用いて、得られた試料の形態観察を行った。試料の作成方法は以下の通りである。蓋付きのガラス容器に約 2 mL のエタノールと約 0.5 mg の試料を入れ、超音波を用いて 2 分間分散させた。分散液を採取し、シリコンウエハーの上に一滴滴下して完全に乾燥させた後、ドータイト（藤倉化成製）で試料台に固定した。そして最後に、タングステンで 185 秒間コーティングした。

図 3.1 に 0.1%の Eu^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子の電子顕微鏡写真を示す。30 nm ～ 50 nm で固結凝集のない分散性の良好なナノ粒子であることが分かる。

3.3　昇温脱離ガス分析法を用いた塩素含有量の分析

試料中の微量な塩素含有量を測定するために、昇温脱離ガス分光装置（TDS, Model EMD-WA1000S,電子科学製）を用いて分析を行った。TDS は、高真空中で、質量分析計にセットした特定の質量数を独立して得ることができるので、試料から他のガスが多量に放出される場合でも、微量物質のマスフラグメントスペクトルが得られ、その解析から微量物質の定量を行うことができる。

黒色石英ホルダーに 0.2 mg の試料を載せ、測定チャンバー内の圧力が 10×10^{-9} Torr 以下になったところで昇温を開始した。昇温速度は 30 ℃/min で 1000 ℃まで加熱した。得られたスペクトルの面積強度から以下に示した計算式を用いて分子定量計算を行った。

$$Nx = Ax \times Ns/As \times (FFxm \times XFx \times TFm \times Qm)s \,/\, FFxm \times XFm \times Qm)x$$

Nx　：求める分子 x の脱離分子量

Ax　：求める分子 x のピーク面積強度

Ns　：標準試料（H_2）からの脱離分子量

As　：標準試料（H_2）のピーク面積強度

FFxm　：分子 x の質量数 m におけるフラグメント係数

XFx　：分子 x のイオン化係数

TFm　：質量数 m の 28 に対する通過ファクター

Qm　：質量数 m のターボ分子ポンプの排気速度

(****)s　：標準試料（H_2）の係数

(****)x　：求める分子 x の係数

塩素を含む試料を真空中で加熱した場合、塩化水素（HCI, m/z=36）と塩素（Cl,

m/z =35）の 2 通りのガスとして発生することが考えられる。そこで、**図 3.2** にからチタニウムテトラブトキシドから合成した試料（Eu 0.1%添加)、三塩化チタンから合成した試料（Eu 0.1%添加)、市販の酸化チタンである P-25（日本エアロゾル製）からそれぞれ発生した塩化水素（m/z=36）のスペクトルを示す。塩素含有量を比較すると、三塩化チタンから合成した試料が最も多く、P-25、チタニウムテトラブトキシドから合成した試料の順に少なくなった。P-25 は、原料である四塩化チタンガス火炎法で処理し、製造されていることが知られているので、試料中に微量の塩素が含まれていたと考えられる。一方、同様にチタンの塩化物である三塩化チタンをプラズマ処理して合成した試料では、P-25 よりもかなり多くの塩素を含んでいた。この理由として以下の 2 点が考えられる。1 つ目は、P-25 は製造過程で脱塩素処理を行って、塩素含有量が少ない酸化チタンとして販売している。2 つ目は、熱プラズマ法の特徴である高温・超急冷プロセスにより、火炎法で合成した P-25 よりも多くの塩素が酸化チタン中にドープされた可能性が考えられる。

次に、温度とスペクトルの関係をみると、三塩化チタンから合成された試料では、150 ℃付近に最大ピークを示し、次に 400℃付近にピークを示した。低温側の 1 つ目のピークは、物理的な結合により酸化チタン表面に存在する塩素が脱離したもの、2 つ目の高温領域のピークは、物理的な結合よりも強く結合した化学的な結合により存在する塩素や、酸化チタン結晶中に固溶した塩素が脱離したものであると考えられる。そこで、蛍光体の特性に重要であると思われる化学結合により表面に存在する塩素と、結晶中に固溶した塩素を定量するため

に 300～1000 ℃の範囲で塩素含有量を半定量的に測定した。**図 3.2** から三塩化チタンから合成した試料、チタニウムテトラブトキシドから合成した試料、P-25 についてそれぞれ塩素含有量をもとめると、1.8 × 10^{-4}、9.8 × 10^{-6}、3.6 × 10^{-5} mol/g であった。三塩化チタンをプラズマ処理により合成した試料には約 5 倍の塩素が含まれている。同様に、Eu^{3+}濃度と塩素含有量の関係を**図 3.3** に示す。Eu^{3+}添加量が 0.3%までの時には塩素含有量が増加傾向を示し、その後、減少して一定になった。後に述べるが Eu^{3+}が 0.3%という値は、酸化チタン結晶中への Eu^{3+}固溶限と一致している。

3.4　X 線回折法による構成相・結晶子径の分析

得られた試料を X線回折（XRD, Model RINT 2200,リガク製）を使用し、XRD パターンを得た。X線は CuKα 線を使用し、チューブ電圧 40 kV、チューブ電流 40 mA、スキャンスピードを 1.000°/ min 、サンプリング幅を 0.010°、走査軸を 2θ/θ、捜査範囲を 20.000 - 80.000°とした。測定試料は、乳鉢による粉砕などを行わず、回収した試料をそのままガラス製のサンプルホルダーに載せ、スライドガラスで圧粉し、X 線照射部を平滑にしたものを用いた。

XRD 測定結果を**図 3.4** に示した。プラズマ処理により得られた生成物のピークは、代表的な酸化チタンの結晶系であるアナターゼとルチルからなり、不純物のピークが現れなかったことから、生成物はアナターゼとルチルの混合組成であることが分かった。シェラーの式を用いてアナターゼ（101）とルチル（110）から結晶子径を算出したところ、アナターゼ、ルチルともに 35～60 nm の範囲

にあり、Eu^{3+}濃度による結晶子の値の変化の依存性は確認されなかった。

Eu^{3+}濃度が 0.3%以上になると、パイロクロア構造を有する $Eu_2Ti_2O_7$ が析出した。この結果から Eu^{3+}の酸化チタン結晶中への固溶限界は 0.3%であることが分かる。一方、チタニウムテトラブトキシドを原料として合成した Eu^{3+}ドープ酸化チタンの固溶限界は 0.5%であったので [7]、塩素は酸化チタン結晶中へのEu^{3+}固溶量を減少させることが示唆された。

アナターゼとルチルはそれぞれ XRD の干渉角が異なることから、アナターゼ、ルチル混合系粉末の測定結果よりアナターゼ、またはルチル含有量を計算により求めることができる。以下に、計算式である Spurr と Myers の式を示す。

$$f_A = 1 / 1 + (1.26 I_{R(101)} / I_{A(110)}) * 100$$

f_A：アナターゼの重量パーセント（%）

I_R： ルチルの強度（cps）

I_A： アナターゼの強度（cps）

アナターゼの最強ピークである（101）と、ルチルの最強ピークである（110）の相対強度から上式を用いて計算した各試料の結晶相の組成を**図 3.5** に示す。三塩化チタン、チタニウムブトキシドから合成した Eu^{3+}無添加の酸化チタンナノ粒子のルチル含有量は、約 20～35 wt%であった。つまり、本研究において、超急冷過程であるプラズマ処理により得られた粒子は、一万度以上の超高温を有する熱プラズマで合成したにもかかわらず、熱力学的に準安定相であるアナターゼ相が優先的に生成した。この現象について石垣らは、熱力学計算から、溶融酸化チタンが急冷されて粒子が生成するとき、準安定相のアナターゼ相が

優先的に生成することを示した[6]。**図 3.5** はアナターゼとルチルに関して、それぞれ臨界核生成自由エネルギー(ΔG*)を計算し、温度と $\Delta G^*_{rutile}/\Delta G^*_{anatase}$ の関係を示している。$\Delta G^*_{rutile}/\Delta G^*_{anatase}$ が温度に依存していることが分かる。Skapski らは、均一核生成は**図 3.5** に斜線部で示した最大過冷却温度（0.81 T_m）～融点（T_m）で起きると報告している。この温度領域において $\Delta G^*_{rutile}/\Delta G^*_{anatase}$ の値は 1 より大きい。つまり、準安定相であるアナターゼの臨界角核生成自由エネルギーが安定相であるルチルの臨界角核生成自由エネルギーよりも小さいので、過冷却液体中に核が生成するときには、アナターゼが優先的に生成する。

Eu^{3+}添加量が増えるにつれてルチル含有量が増加傾向を示した。我々は、チタニウムテトラブトキシドを原料として、酸化チタンへ３価の Fe^{3+}、Eu^{3+}、Er^{3+} をドープした際、今回の結果と同様に添加量が増えるにつれてルチル含有量が増加した[6)7)]。また、Vemury と Pratnis は火炎法を用いて酸化チタンに３価のアルミニウムをドープするとルチル相が優先的に生成すると報告している[16)]。価数の異なる元素をドープしたことによりルチル相の生成が増える要因は、酸化チタン結晶中の酸素空孔濃度が増加したためであると考えられる。アナターゼとルチルでは第 1 章ですでに示したように結晶構造が異なる。アナターゼは TiO_6 正八面体構造が 4 つの綾を共有しているために共有結合性が強いのに対し、ルチルは TiO_6 正八面体構造が 2 つの綾と点共有による構造をとるので、共有結合性が弱い。よって、結晶中の酸素が抜けて空孔を生じるときには、ルチル構造の方が安定である。石垣らは、プラズマ雰囲気中の酸素圧を下げてルチル相のみの酸化チタンナノ粒子を選択的に生成させた[3)17)]。本研究でも、3 価の Eu^{3+}

ドープにより酸素空孔が生成していると考えられる。よって、Eu^{3+}の添加量が増えるにつれて酸素空孔濃度が増加し、ルチル含有量が増加したと考えられる。また、三塩化チタンから合成した試料の方が、チタニウムテトラブトキシドから合成した試料よりもすべての Eu^{3+}濃度においてルチル含有量が多かった。よって、酸化チタン中の塩素が酸素空孔生成を促進したと考えられる。酸素空孔濃度の詳細な分析については、ラマン分光法による分析の部分で詳しく述べる。

3.5　ラマン分光法による酸素空孔濃度の分析

顕微ラマン分光装置（NR-1800, 日本分光製）を用いて試料の酸素空孔濃度の評価を行った。スライドガラス上にサンプルを載せ、もう一枚のスライドガラスではさみ、平らにした表面に 50 mW、励起波長 514 nm の Ar^{+}レーザーを照射した。

図 3.6 に Eu^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子のラマンスペクトルを示す。アナターゼを示す 146 (E_g)、200 (E_g)、401 (B_{1g})、519 (B_{1g})、 641 (E_g) cm^{-1} の位置に、ルチルを示す 449 (E_g) 、614 cm^{-1} (A_{1g})の位置にそれぞれシャープなスペクトルが確認された [18)19)]。XRD の結果と同様に、Eu^{3+}添加量が増えるにつれてルチルのピーク強度が増加傾向を示した。酸化チタン結晶中の酸素空孔濃度が増加すると、アナターゼでは 146 (E_g) cm^{-1}が高波数側へ、ルチルでは 449 (E_g) cm^{-1}が低波数側へシフトすることが知られている [6)]。アナターゼ、ルチルのピーク位置を**図 3.7** に示す。三塩化チタンから合成した試料では、アナターゼ、ルチルの両方とも 1% の Eu^{3+}添加まではピークシフトを示し、その後一定となった。

一方、チタニウムテトラブトキシドから合成した場合には、5% の Eu^{3+}を添加したときでさえもピークシフトを示さなかった。また、三塩化チタンから合成したときには Eu^{3+}を無添加のときでさえピークシフトを示した。これらの結果から、酸化チタンに Eu^{3+}と塩素をドープすると酸素空孔の生成が促進されることが分かった。ラマンスペクトルにより塩素含有試料では酸素空孔が多く生成していることが確認されたので、三塩化チタンから合成するとチタニウムテトラブトキシドから合成したときよりも、結晶中の酸素空孔受容力が大きいルチル相が多く生成したことが説明できる。

3.6　紫外・可視吸収スペクトル法による結晶の吸収波長の分析

紫外・可視分光光度計（model V-570,日本分光製）を用いて試料の吸収スペクトルを測定した。ガラスホルダーに試料を詰め、200 nm から 800 nm の範囲で測定した。

三塩化チタンから合成した試料の紫外・可視吸収スペクトルに加え、チタニウムテトラブトキシドから合成した試料、プラズマ処理により合成した $Eu_2Ti_2O_7$ の吸収スペクトルを比較のために示す（**図 3.8**）。チタニウムテトラブトキシドから合成した試料は、酸化チタンの吸収エネルギー（3.06 eV）に関する 405 nm の吸収を示した。一方、三塩化チタンから合成した試料では吸収波長が高波長（440 nm）にシフトした。Luo らは、ハロゲン元素である塩素や臭素を酸化チタンにドープし、吸収端の拡大により可視光で高い活性を示す光触媒を合成したと報告している [20]。塩素の有無に関わらず、Eu^{3+}の添加量の違い

による吸収端の変化は起きなかった。パイロクロア構造を有する $Eu_2Ti_2O_7$ では、Eu^{3+} 自身の吸収波長である 395、416、467、538 nm に吸収ピークがみられた。

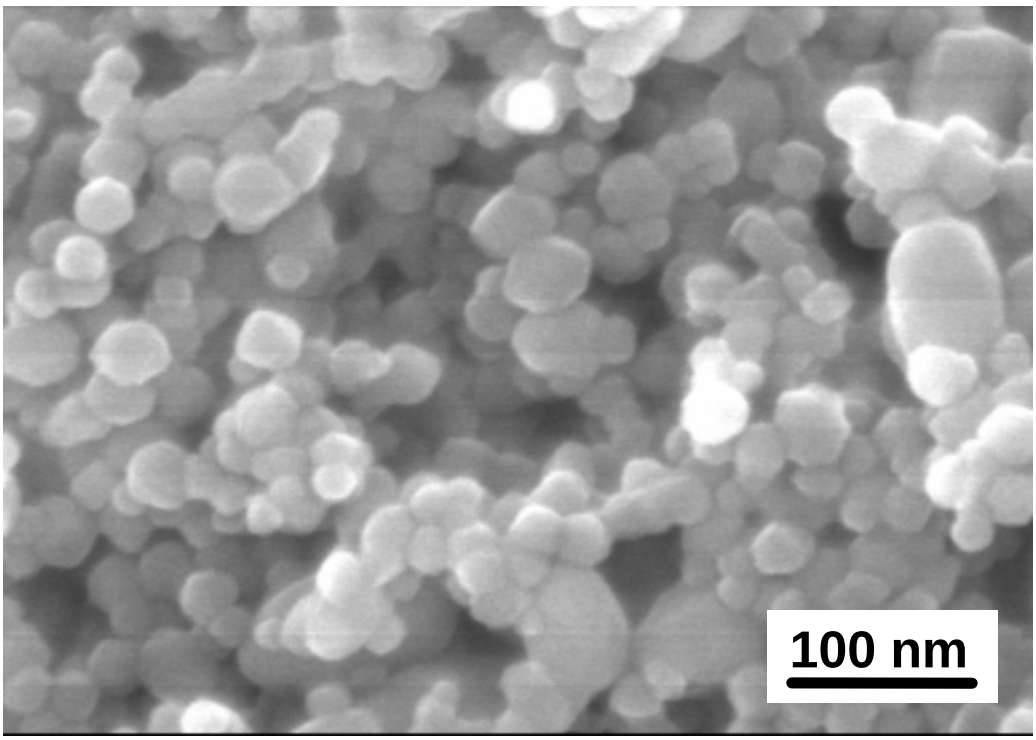


図.3.1　Eu^{3+} 0.2%ドープ酸化チタンナノ粒子の形態

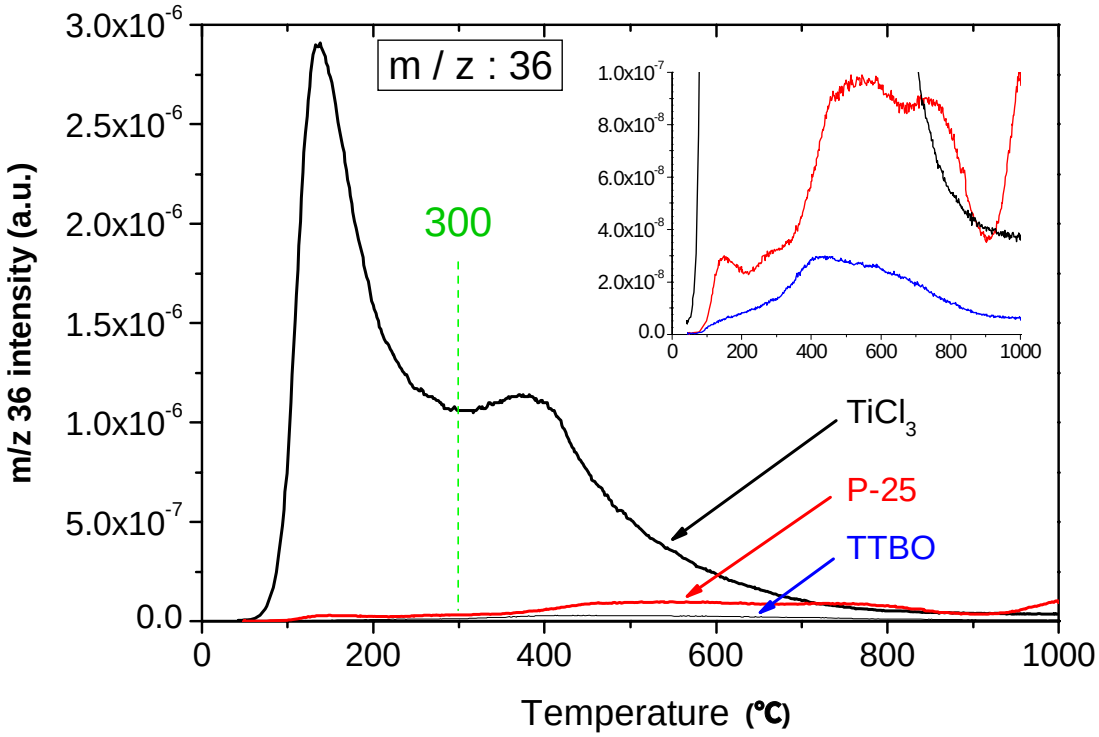


図.3.2　$TiCl_3$、TTBO から熱プラズマを用いて合成した酸化チタン、市販の酸化チタン（P-25）に関するピーク(m/z 36)強度の比較

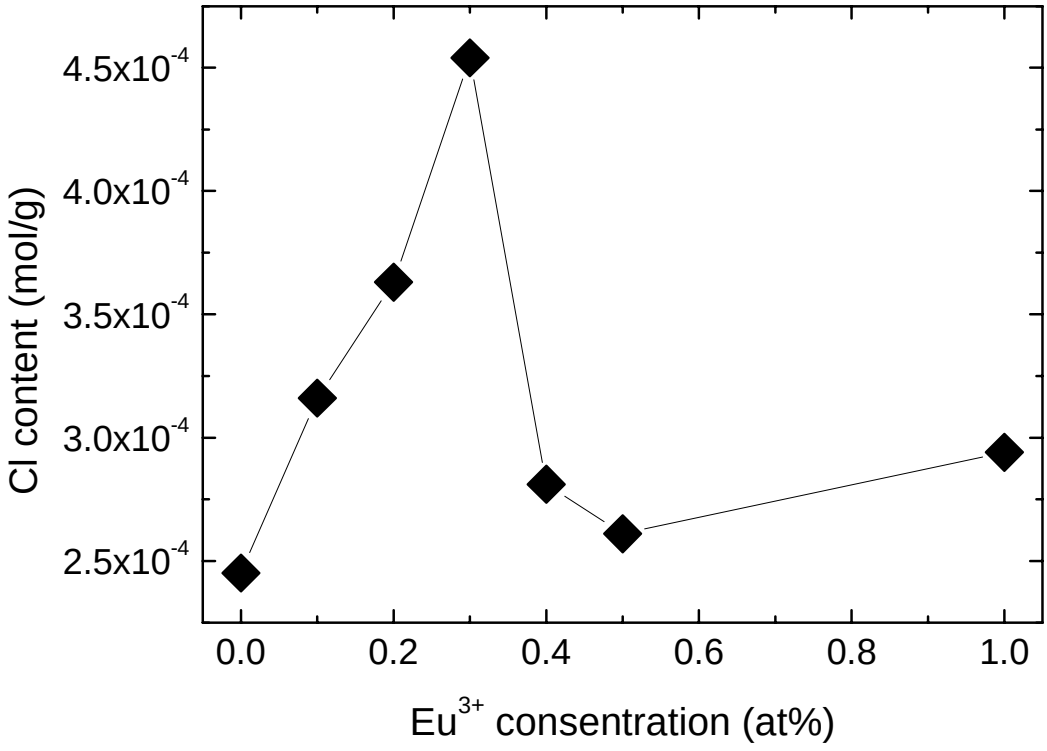


図.3.3　$TiCl_3$から合成した酸化チタン中に含まれる
Eu^{3+}濃度と塩素含有量の関係

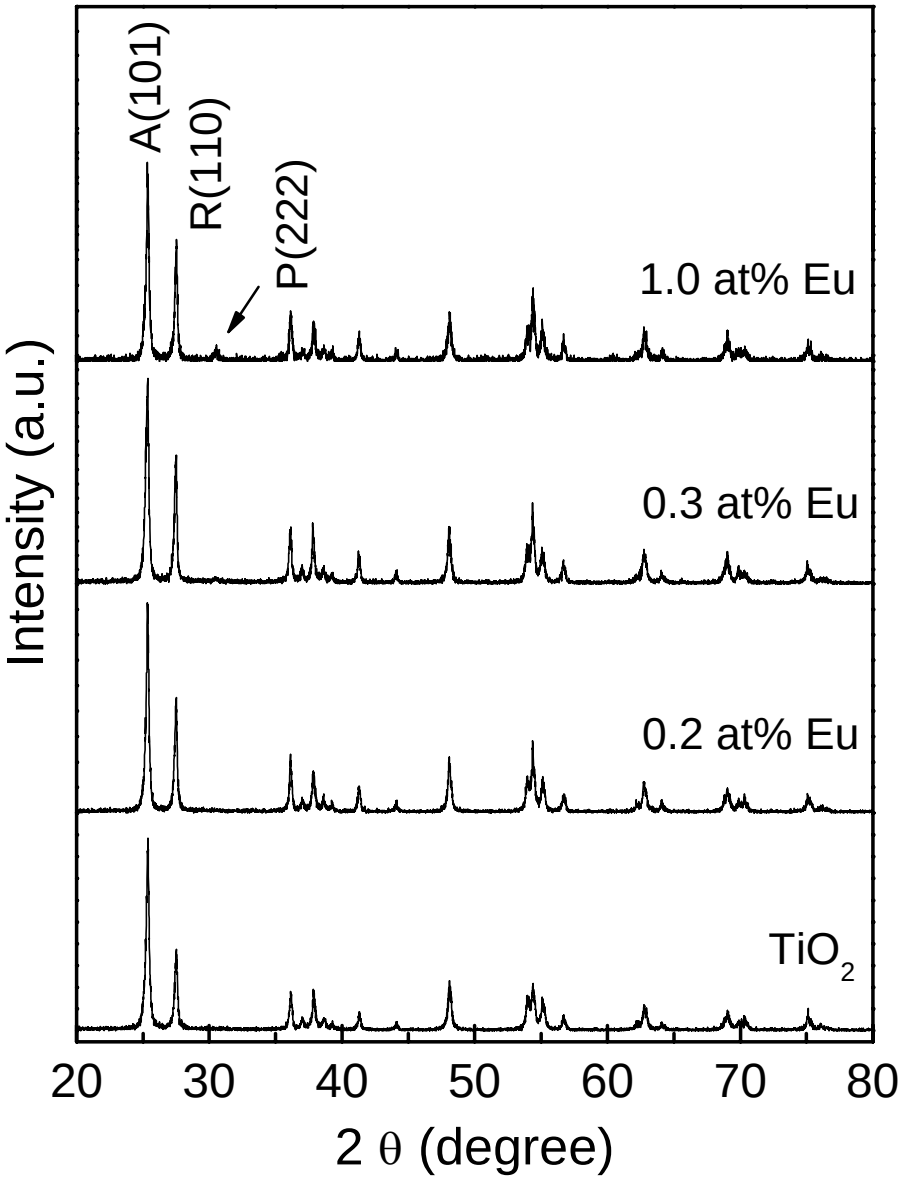


図.3.4　Eu^{3+}ドープ酸化チタンのＸ線回折

A:アナターゼ、R:ルチル、P:パイロクロア $Eu_2Ti_2O_7$

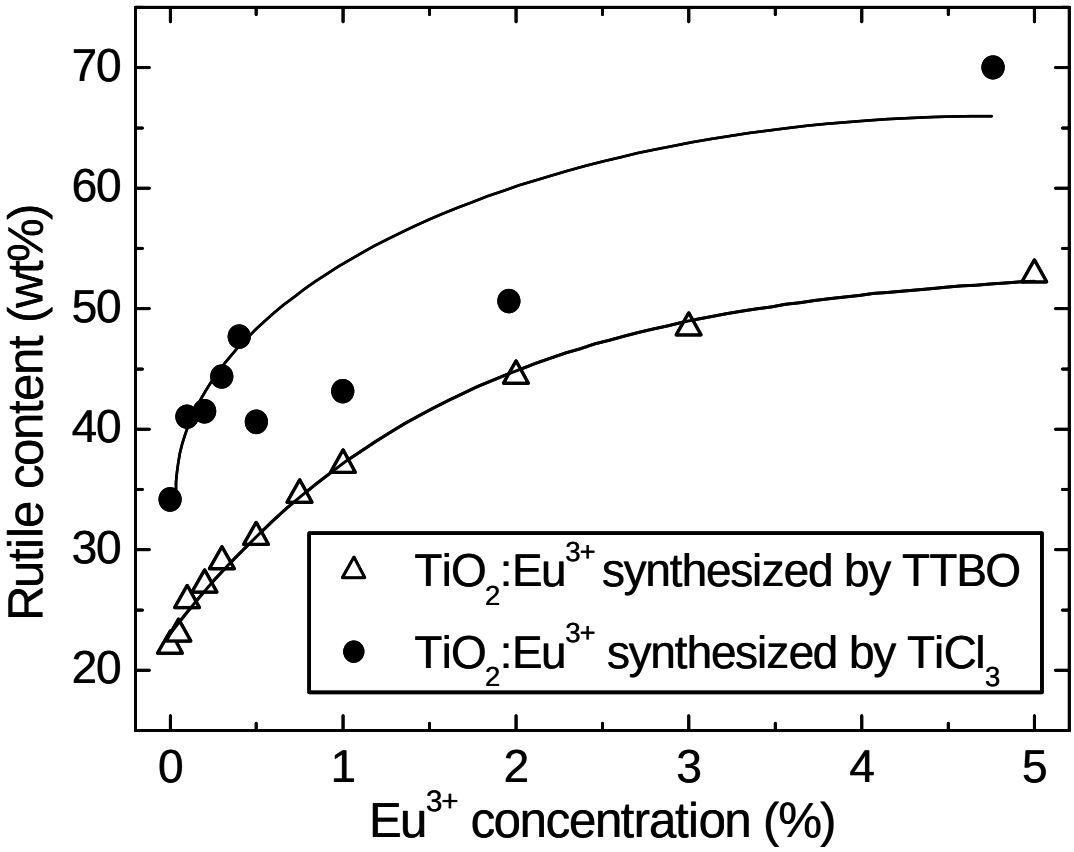


図.3.5　異なるプリカーサーから合成した
Eu^{3+}ドープ酸化チタンの結晶相：△ TTBO、● $TiCl_3$

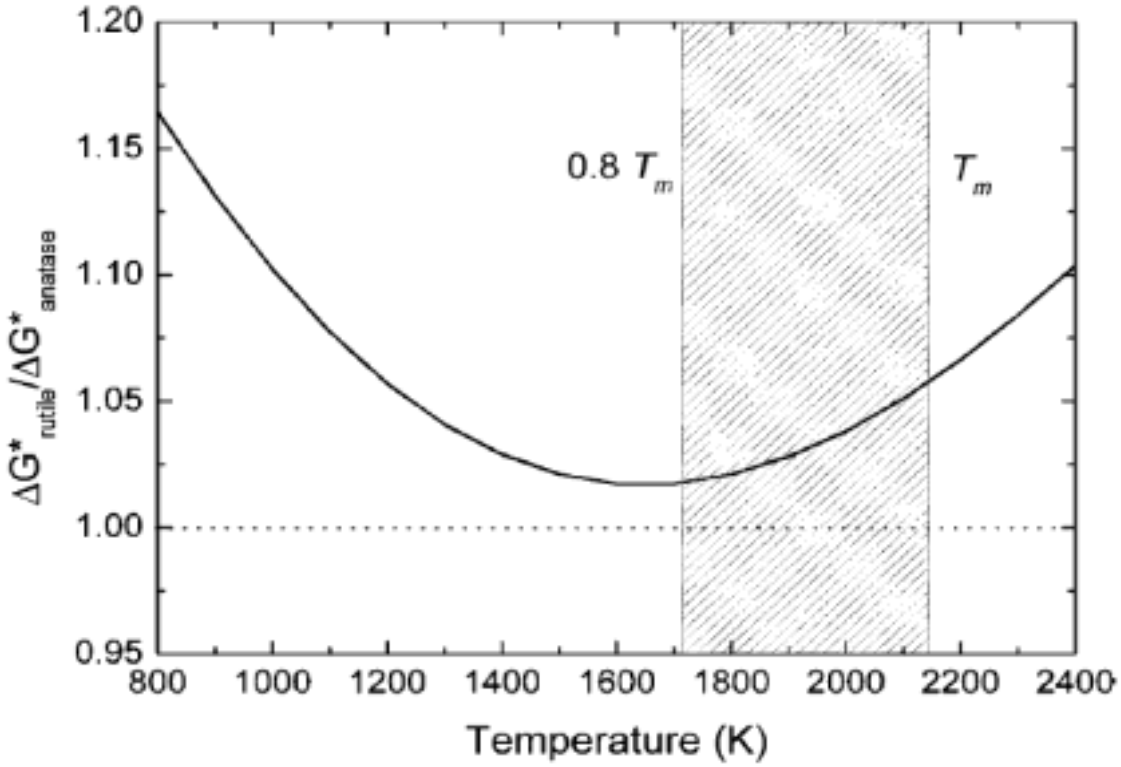


図.3.5　アナターゼとルチルの臨界核生成自由エネルギー(ΔG*)

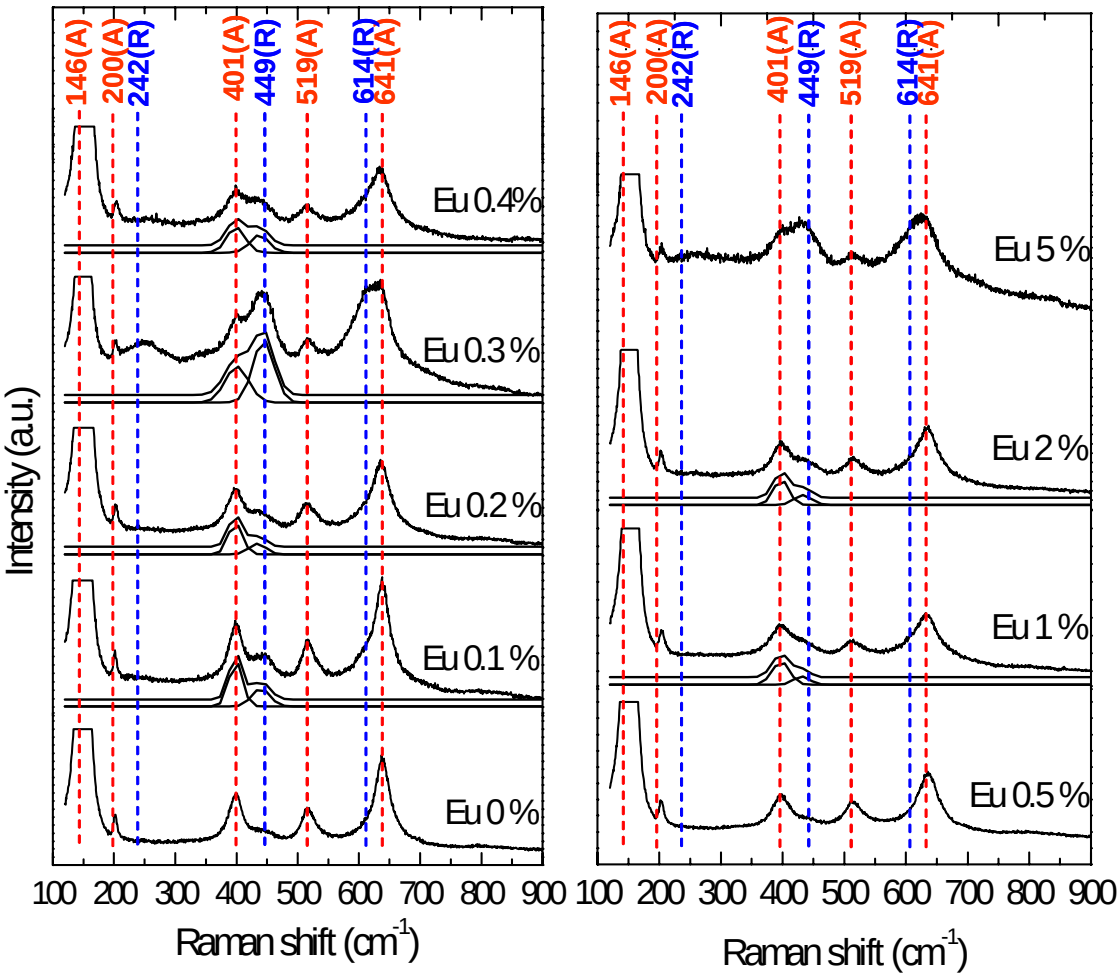


図.3.6　Eu^{3+}ドープ酸化チタンのラマンスペクトル

A:アナターゼ、R:ルチル

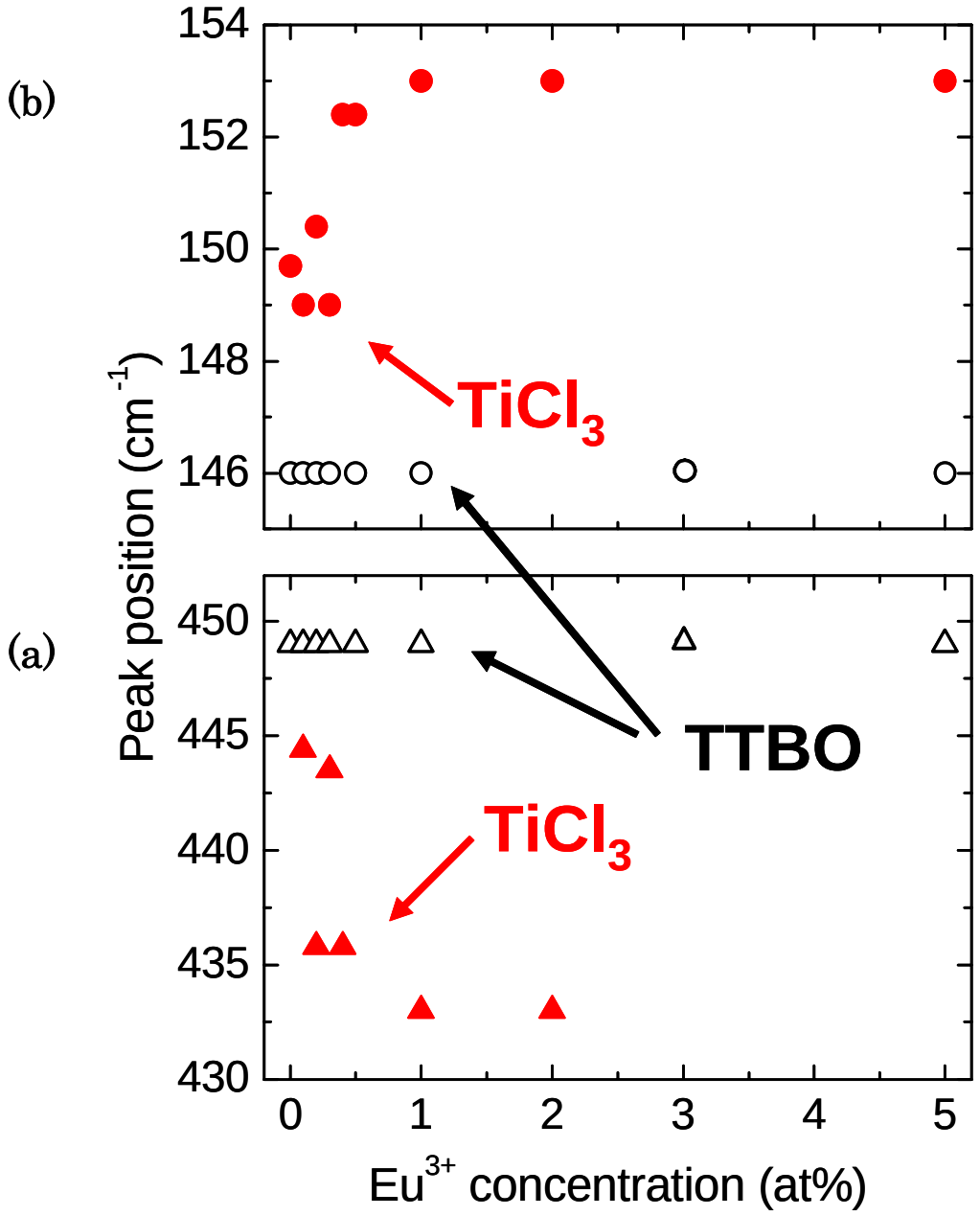


図.3.7　異なるプリカーサーから合成した
Eu^{3+}ドープ酸化チタンのピーク位置：(a)アナターゼ ○:$TiCl_3$、
●:TTBO、(b)ルチル ▲:$TiCl_3$、△:TTBO

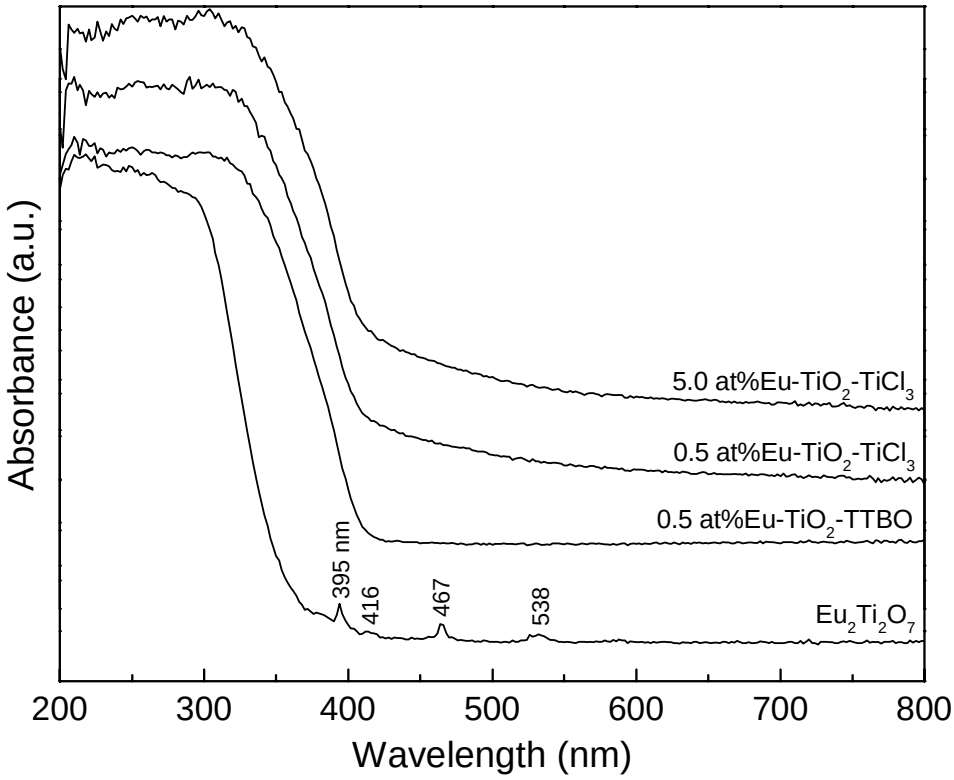


図.3.8　異なるプリカーサーから合成した

Eu^{3+}ドープ酸化チタンと $Eu_2Ti_2O_7$ の紫外・可視吸収スペクトル

4.　発光特性と考察

4.1　緒言

第 3 章で述べたように、三塩化チタンを熱プラズマ処理して得られた試料は、TDS、XRD の測定結果から、塩素とユーロピウムが酸化チタン結晶中に確かに固溶していることが分かった。また、以前実験を行ったチタニウムテトラブトキシドを用いて合成した試料と比較すると、ルチル相の割合や酸素空孔濃度が高いことが分かった。本章では、異なる出発原料である三塩化チタンとチタニウムテトラブトキシドから合成した Eu^{3+}ドープ酸化チタンについて、フォトルミネッセンス測定と励起スペクトル測定を行い、塩素が発光特性に与える影響について述べる。

4.2　フォトルミネッセンス分光法による発光分析

フォトルミネッセンス分光分析装置（Renishaw plc, Gloucestershire, U.K.）を用いて測定を行った。励起源には He-Cd レーザーを用い、325 nm のレーザーを測定試料に照射した。発光強度の比較を行うために、測定試料をそれぞれ 40 mg 量り取り、SiC の成型器に詰め、18 Mpa の圧力をかけて直径 80 mm のペレットにした。ペレット上の異なる 3 点を測定し、平均した値をその試料の発光強度とした。

図.4.1 に三塩化チタンとチタニウムテトラブトキシドから合成した 0.1%

Eu^{3+}ドープ酸化チタンの発光スペクトルを示す。フォトルミネッセンス測定の結果から、熱プラズマで合成したEu^{3+}ドープ酸化チタンは、325 nm の He-Cd レーザーで励起すると、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$遷移に関連する 617 nm のシャープな発光を示すことが分かった。この発光は、ユーロピウムの酸化物である Eu_2O_3 の 610 nm、ユーロピウムとチタンの化合物である $Eu_2Ti_2O_7$ の 610 nm とは波長、スペクトルの形が異なっている。617 nm の発光強度を比較すると、三塩化チタンから合成した試料はチタニウムテトラブトキシドから合成した試料よりも強度が著しく小さいことが分かる。同様に、三塩化チタンを用いて、さまざまな Eu^{3+} 濃度で合成した試料と、チタニウムテトラブトキシドから合成した試料の 617 nm の発光強度比較を**図.4.2** に示す。三塩化チタンから合成したすべての試料は、チタニウムテトラブトキシドから合成した試料よりも発光強度が低かった。つまり、酸化チタンに塩素をドープしたことにより発光強度が低下した。

4.3　励起スペクトル法による発光メカニズムの解明

蛍光分光光度計（model: F-4500,日立製）を用いて発光・励起スペクトルを測定した。617 nm の励起スペクトル測定条件は、以下の通りである。測定範囲を 300～560 nm、ホトマル電圧を 700 V、スキャンスピードを 240 nm/min、Ex スリット、Em スリットには 5 nm のものを使用した。同様に、発光スペクトル測定条件を以下に示す。励起スペクトルで得られた値の 350、469、542 nm の波長をそれぞれ用いて励起し、測定範囲を 350～750 nm、ホトマル電圧を 700 V、スキャンスピードを 240 nm/min、Ex スリット、Em スリットには 10 nm、5 nm のものを使用した。また、励起波長自身が発光スペクトルとして検出されない

ように、それぞれ適切なフィルターを使用して励起波長をカットした。

図.4.3に三塩化チタンとチタニウムテトラブトキシドから合成したEu^{3+}ドープ酸化チタンの最も発光強度が大きかった 617nm における励起スペクトルと、特定の波長（360、467、542 nm）で励起した発光スペクトルを示す。チタニウムテトラブトキシドから合成した試料では、グラフの 1 番下に示している 617 nm の励起スペクトルの結果より、この強い発光はEu^{3+}自身の吸収（467、542 nm）と、酸化チタン結晶の吸収（360 nm）に由来することが示された（**図.4.3a**）。そのうえ、Eu^{3+}自身の吸収による発光よりも、母体結晶である酸化チタン結晶の吸収エネルギーによる発光の方が大きい。この結果は、酸化チタン結晶から発光中心である Eu^{3+}に効果的にエネルギー遷移が起きたことを示唆している。一方、三塩化チタンから合成した試料は、励起スペクトルの結果から、617 nm の発光はほとんどがEu^{3+}自身の吸収（400、416、467、542 nm）であり、酸化チタン結晶の吸収による発光（360 nm）は確認されなかった（**図.4.3b**）。つまり、本研究において酸化チタンに塩素をドープしたことにより、酸化チタン結晶から発光中心である Eu^{3+}へエネルギー遷移が起きなかったことを示唆している。

母体結晶である酸化チタン結晶から発光中心である Eu^{3+}へエネルギー遷移が起きるメカニズムは、Frindell らによって報告されている[21)]。**図.4.3(a)**に示したように、エネルギー遷移が起きるとき、酸化チタンのバンド端吸収により電子が励起され、欠陥準位、希土類元素の準位へと緩和が起きる。この緩和が起きるためには、希土類元素の準位が欠陥準位のエネルギーより低いことが重要

である。例えば、酸化チタンに Tb^{3+}をドープした場合には、Tb^{3+}の準位は、酸化チタンの欠陥準位よりもわずかに高いため、エネルギー遷移は確認されていない[21)]。一方、Eu^{3+}の準位は、酸化チタンの欠陥準位よりも低いエネルギーのため、チタニウムテトラブトキシドから合成した試料は、エネルギー遷移が起きたと考えられる（**図.4.3a**）。しかし、塩素含有原料から合成した試料ではエネルギー遷移を示さなかった。ラマンスペクトル分析の結果より、塩素ドープ酸化チタンでは酸素空孔が多く生成していることが分かったので、欠陥準位でのエネルギー散逸が増加したためにエネルギー遷移が起きなかったと考えられる（**図.4.3b**）。その結果、塩素をドープした試料では Eu^{3+}自身の吸収による発光のみであったので、発光強度が著しく低下したことが考えられる。

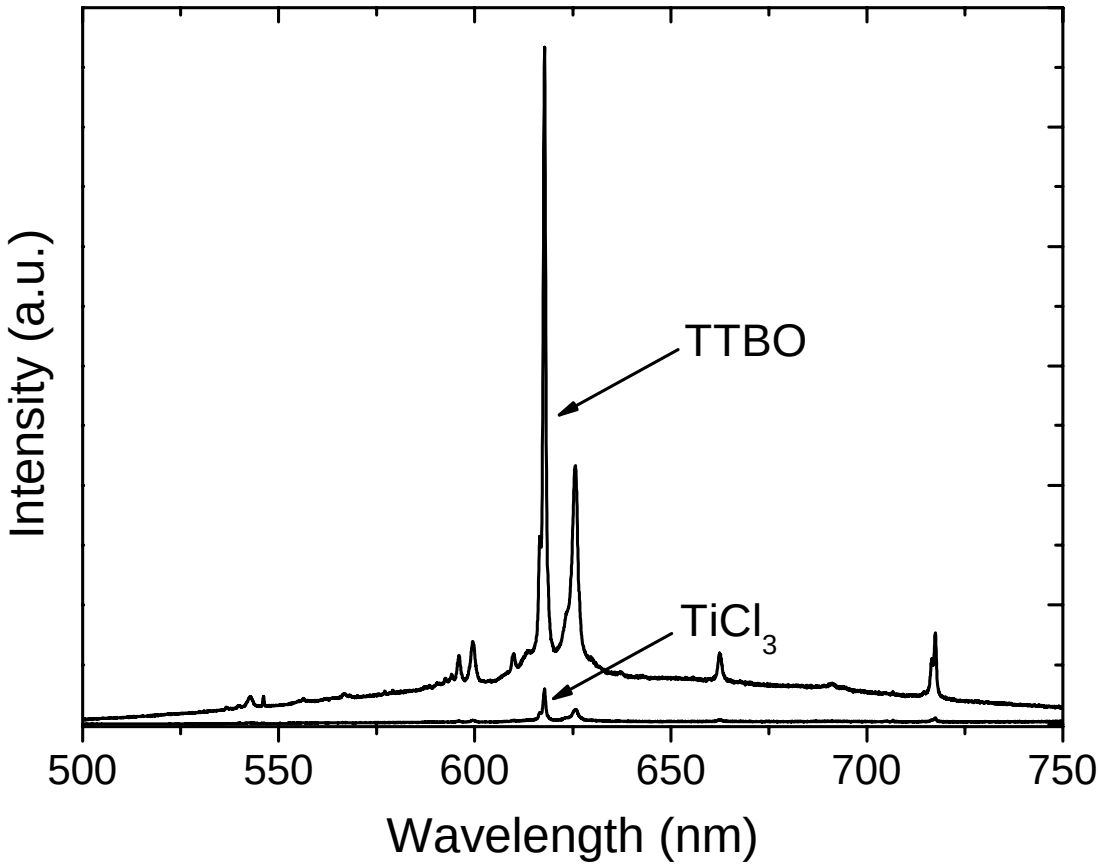


図.4.1　異なるプリカーサーから合成した

Eu^{3+}ドープ酸化チタンの発光スペクトル（ex. He-Cd:325 nm）

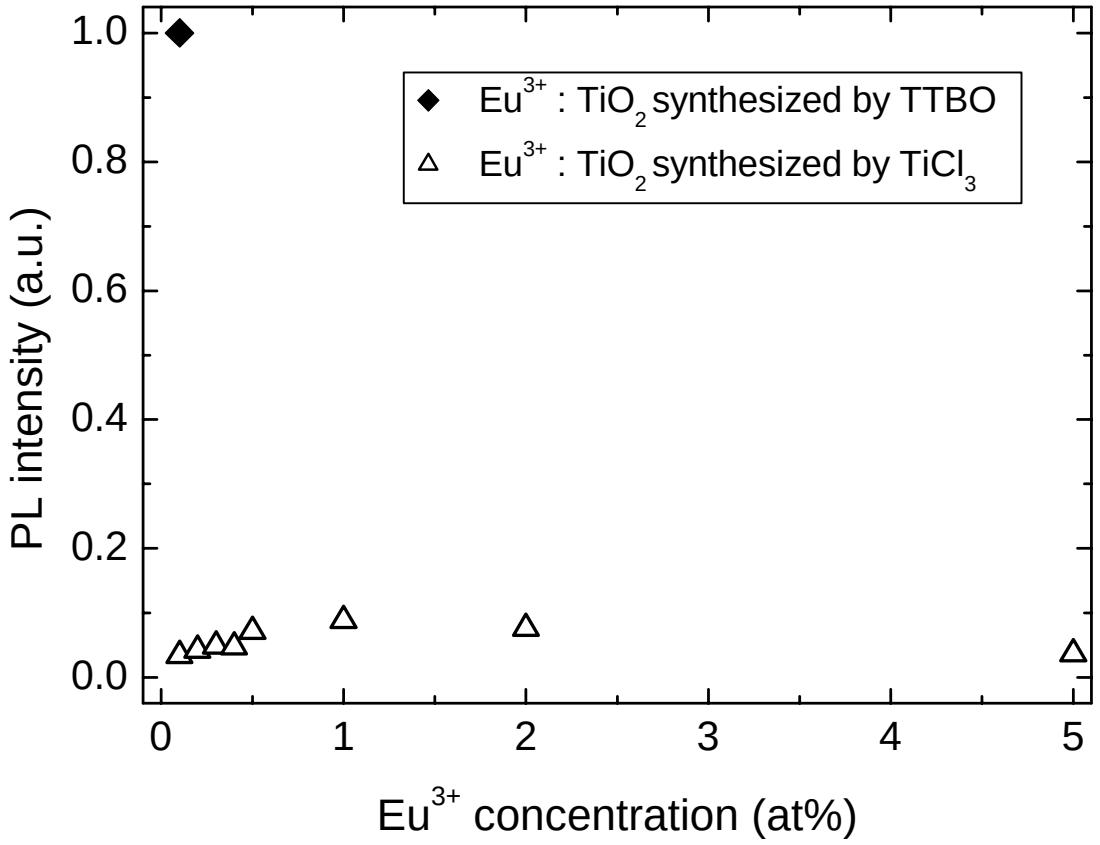


図.4.2　様々な Eu^{3+}濃度で $TiCl_3$から合成した試料と Eu^{3+} 0.1%で TTBO から合成した試料の 617 nm における発光強度の比較

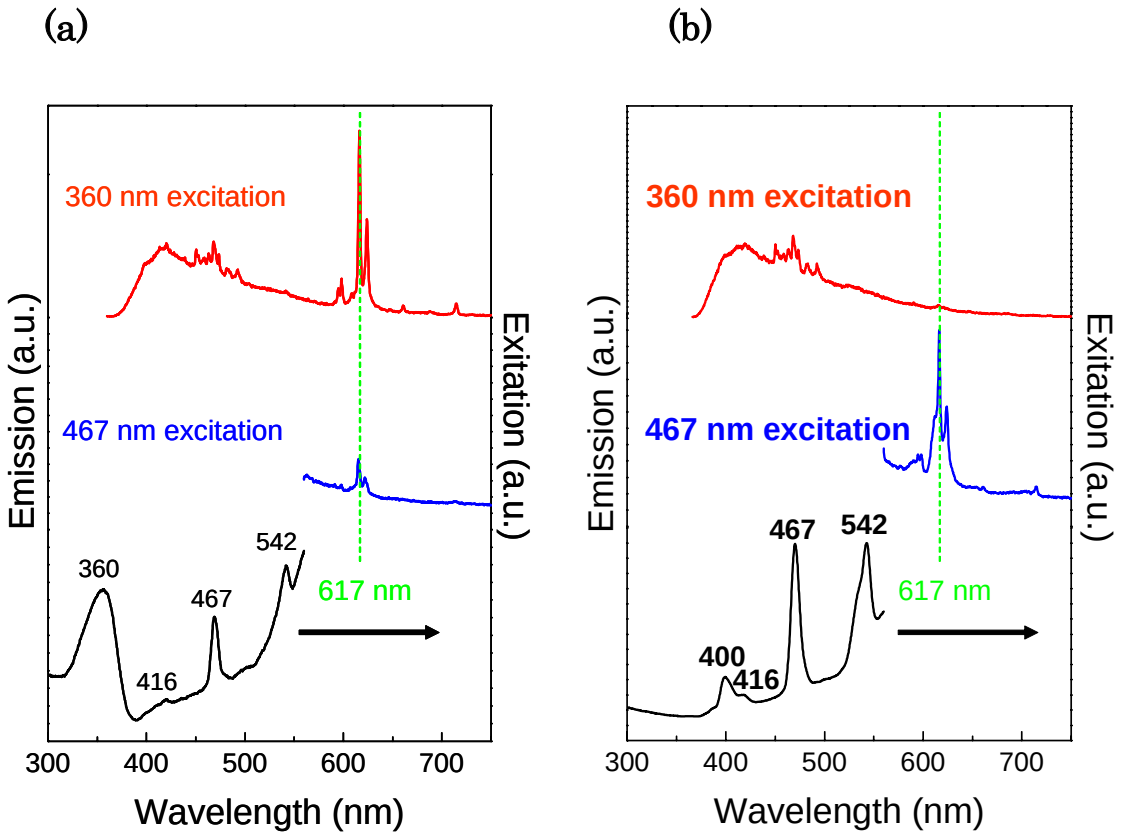


図.4.3　発光・励起スペクトル (a)Eu^{3+} 0.05%で TTBO から合成した試料 (b)Eu^{3+} 1.0%で $TiCl_3$から合成した試料

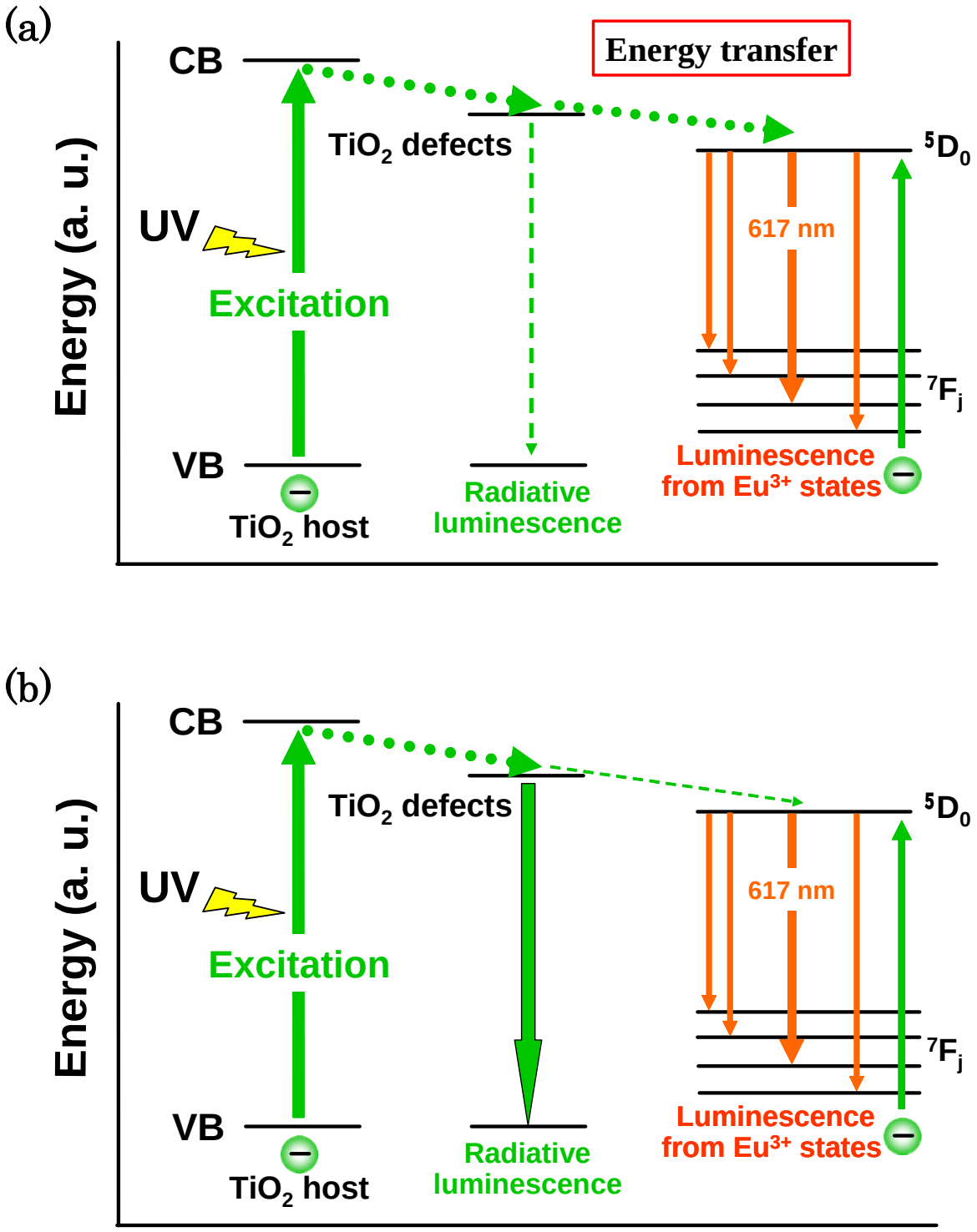


図.4.4　エネルギー遷移メカニズム (a)Eu^{3+} 0.05%で TTBO から合成した試料 (b)Eu^{3+} 1.0%で $TiCl_3$ から合成した試料

5.　対向流による発光強度の改善

5.1　緒言

酸化チタンに塩素をドープすると発光強度が減少したのは、エネルギー遷移が起きていないためである可能性が高いと前章で述べた。酸素空孔などの欠陥準位でエネルギー散逸が増加した原因の一つとして、塩素添加により結晶中の酸素空孔濃度が高いルチル相の割合が増えたためと考えられる。塩素添加によって期待した発光強度の向上は起きなかったが、発光強度と酸素空孔濃度の関連性を示すことは、今後、蛍光体の研究を進めていくうえで重要であるといえる。我々は、酸化チタンの生成領域に冷却ガスを注入することにより、急冷速度を増加させ、結晶中に酸素空孔が少ないアナターゼ相の割合を増やすことが可能であると報告してきた [22]。そこで、本研究では、冷却ガスを使用して酸素空孔の生成濃度を制御することにより発光強度の向上を試みた。

5.2　冷却ガス注入法

図.5.1 に冷却ガス注入の概略図を示した。プラズマ装置の下部からプラズマ尾炎部に向かってガスの流れが対向するように、冷却ガスを同軸方向に注入した。冷却ガスとしてアルゴン、酸素、ヘリウムを用い、それぞれガス流量を 50 L/min、100 L/min とした。**図.5.2** に数値解析を用いて予想した冷却ガスによるプラズマ装置内のガス流、温度分布の変化を示す [21]。冷却ガスをプラズマ流に対向して注入すると、プラズマ尾炎部の高温領域が狭くなっていることがわ

かり、より冷却速度が増加していることが予想される。

プラズマ発生条件は、すでに示した条件と同じである。また、すべての液体原料の Eu^{3+}濃度は 1.0%で固定して行った。

5.3　冷却ガス注入による結晶相の構成比・発光強度の変化

アナターゼの最強ピークである（101）と、ルチルの最強ピークである（110）の相対強度からもとめた結晶相の組成を**図.5.3** に示す。冷却ガス流量が増えるにつれてルチル含有量が減少傾向を示した。プラズマ尾炎部に冷却ガスを注入すると、冷却速度が上昇し、準安定相であるアナターゼが優先的に生成したと考えられる。また、ガスの種類による比較では、ヘリウムを用いた場合に最もルチル含有量が少なかった。アルゴン、酸素、ヘリウムの熱伝導率を比較すると、ヘリウムが最も熱伝導率が高いので、同様に、冷却速度が大きく、アナターゼが多く生成したと考えられる。

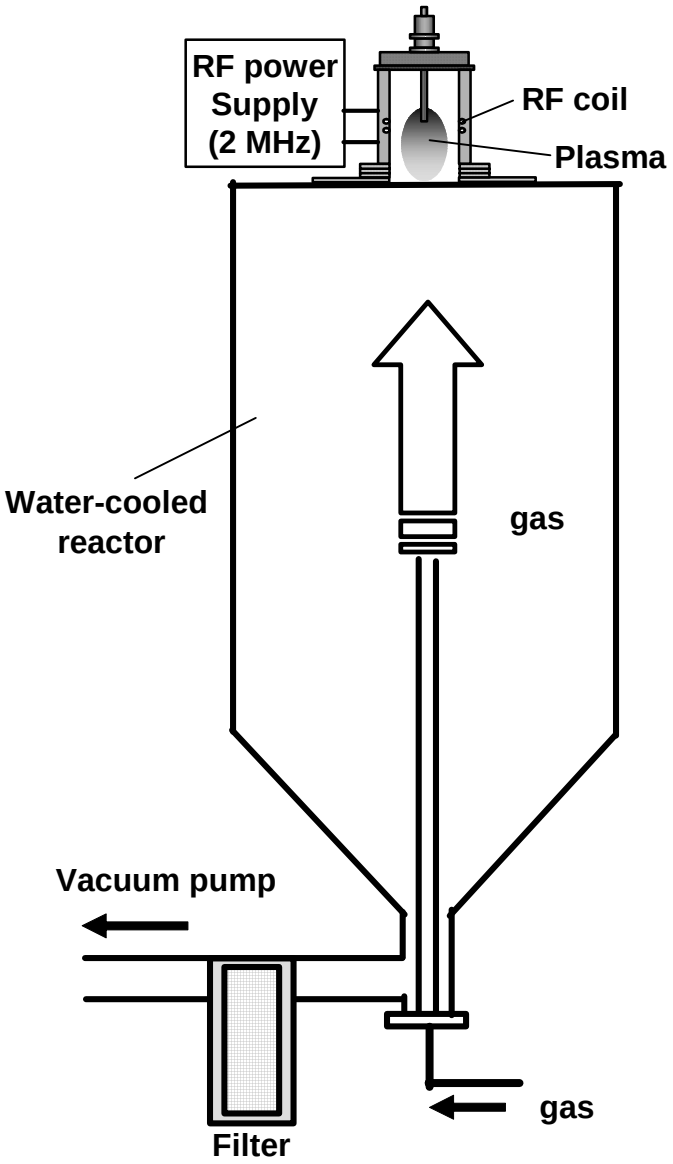
図.5.4 に冷却ガスとしてヘリウムを 50、100 L/min 注入した Eu^{3+}1.0%添加酸化チタンのＸ線回折を示す。すでに述べたように、冷却ガスにより、冷却ガスを用いない場合に比べてルチルのピーク強度が減少していることがわかる。図中に黒い矢印で示した 30 度付近に注目すると、冷却ガスの流量が増えるにつれて、パイロクロア構造を有する $Eu_2Ti_2O_7$ のピーク強度が減少した。冷却ガスを用いない場合には、Eu^{3+}0.3%添加で $Eu_2Ti_2O_7$ のピークが確認されたが、ヘリウムを 100 L/min 用いた場合には、Eu^{3+}1.0%添加にもかかわらず $Eu_2Ti_2O_7$ のピークがほとんど確認されなかった。つまり、冷却ガスにより、酸化チタン結晶中への Eu^{3+}固溶限が 1.0%に増えたことが考えられる。**図.3.5** に示したよう

に、Eu^{3+}の添加量を増やしていくと、ルチル相が増加し、Eu^{3+}の酸化チタン結晶中への固溶限に達していることから、ルチル相よりもアナターゼ相のほうがEu^{3+}の結晶中への固溶限が大きいことが予想される。よって、冷却ガスを用いたことにより、Eu^{3+}を 1.0%添加してもアナターゼ相が優先的に生成したので、酸化チタン結晶中へ Eu^{3+}がより多く固溶したと考えられる。よって、酸化チタン結晶中の発光中心である Eu^{3+}量増加により、発光強度の増加が期待できる。

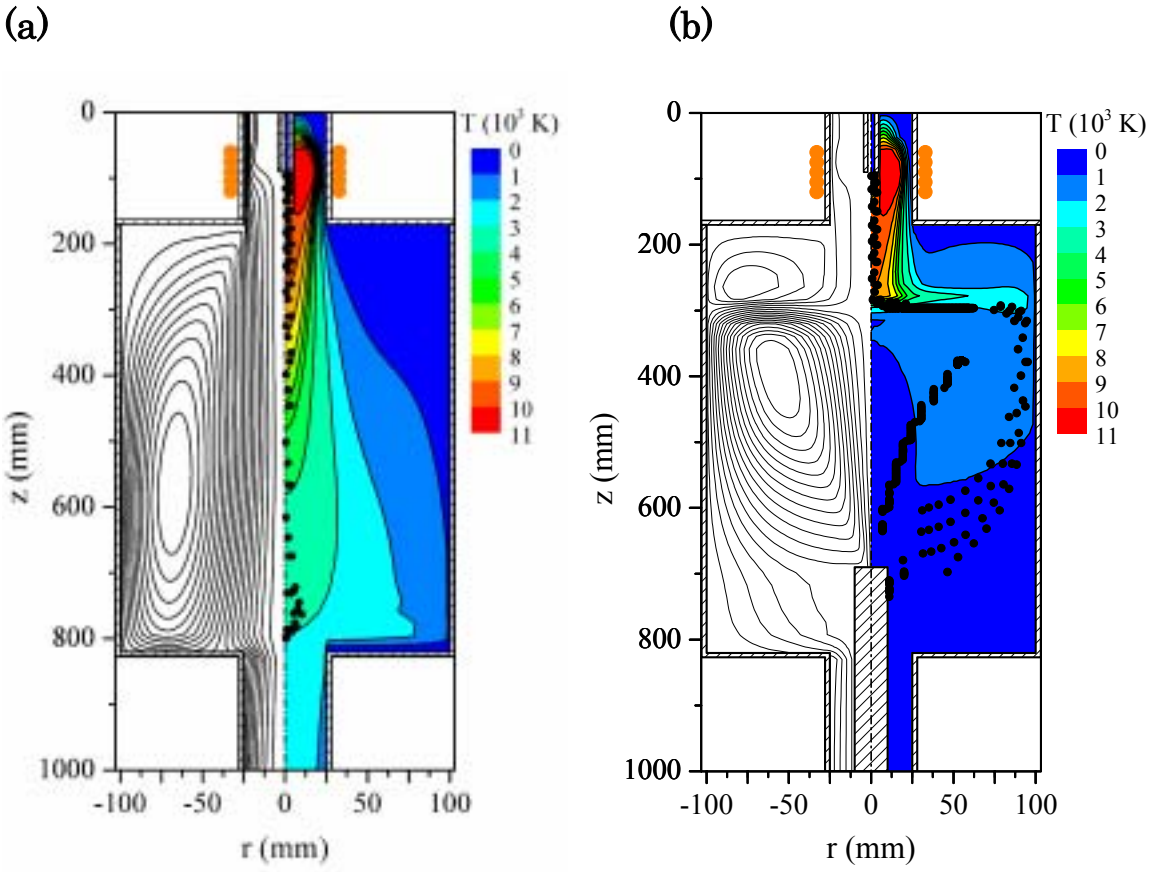
冷却ガス種と冷却ガス流量が発光強度に与える影響を**図.5.5** に示す。冷却ガス流量が増えるにつれて発光強度は増加傾向を示した。また、冷却ガスの種類の比較ではヘリウムが最も発光強度が大きく、ヘリウム 100 L/min で合成した試料が最大強度を示した。冷却ガスと発光強度の関係は、冷却ガスと結晶相の関係（**図 5.3**）と非常に傾向が似ていることから、結晶相の変化にともない発光強度が変化することが示唆された。

冷却ガスとしてヘリウムを 50、100 L/min 注入した Eu^{3+}1.0%添加酸化チタンの結晶中の酸素空孔濃度に由来する、アナターゼ 146 (E_g) cm^{-1} のピーク位置と発光強度の関係を**図 5.6** に示す。合成した試料は、アナターゼ含有量が多かったため、ルチル 449 (E_g) cm^{-1} はピーク強度が弱かったので評価できなかった。冷却ガスを用いた合成したすべての試料は、冷却ガスなしの場合と比較すると、アナターゼのピークが低波数側に位置していた。したがって、冷却ガスの影響で酸化チタン結晶中の酸素空孔濃度が減少したといえる。これは、冷却ガスにより、ルチルと比較すると、酸素空孔が少ないアナターゼが多く生成したために、試料中の酸素空孔濃度が減少したと考えられる。また、酸素空孔濃度が低

い試料は発光強度が高いことがわかり、発光強度を向上させるためには酸素空孔濃度を小さくすることが重要であることを示唆している。



図．5.1　冷却ガス注入プロセスを利用したプラズマ装置



図．5.2　冷却ガス注入によるガス流、温度分布の変化
(a)冷却ガス注入なし、(b)アルゴン 100 L/min 注入

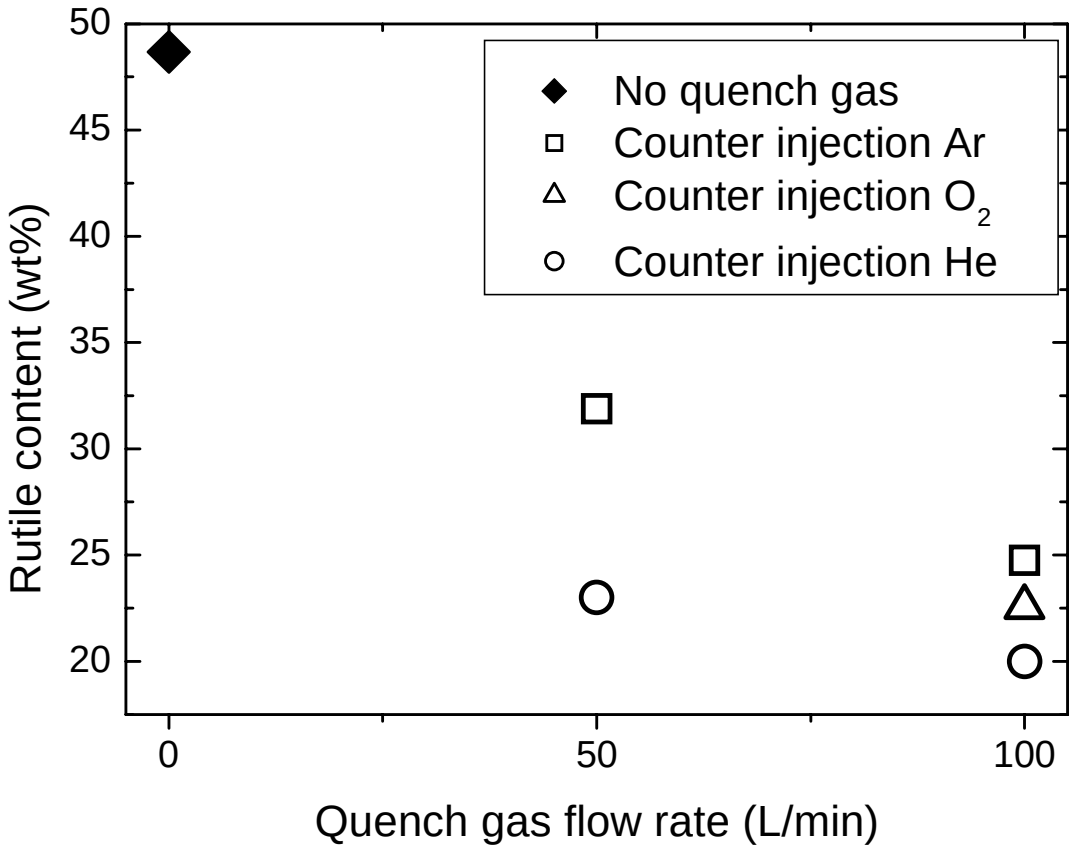


図.5.3　冷却ガスの種類、流量と結晶相の関係

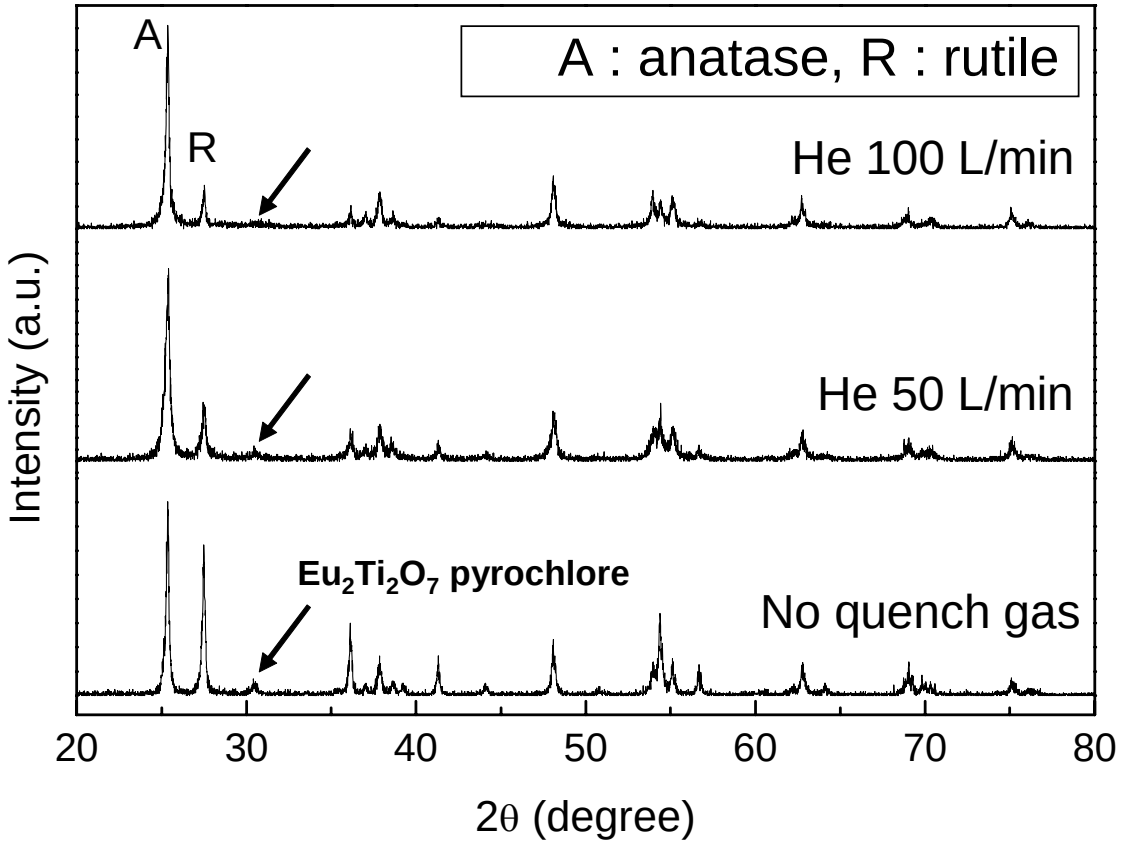


図.5.4　ヘリウムを注入して合成した試料のＸ線回折

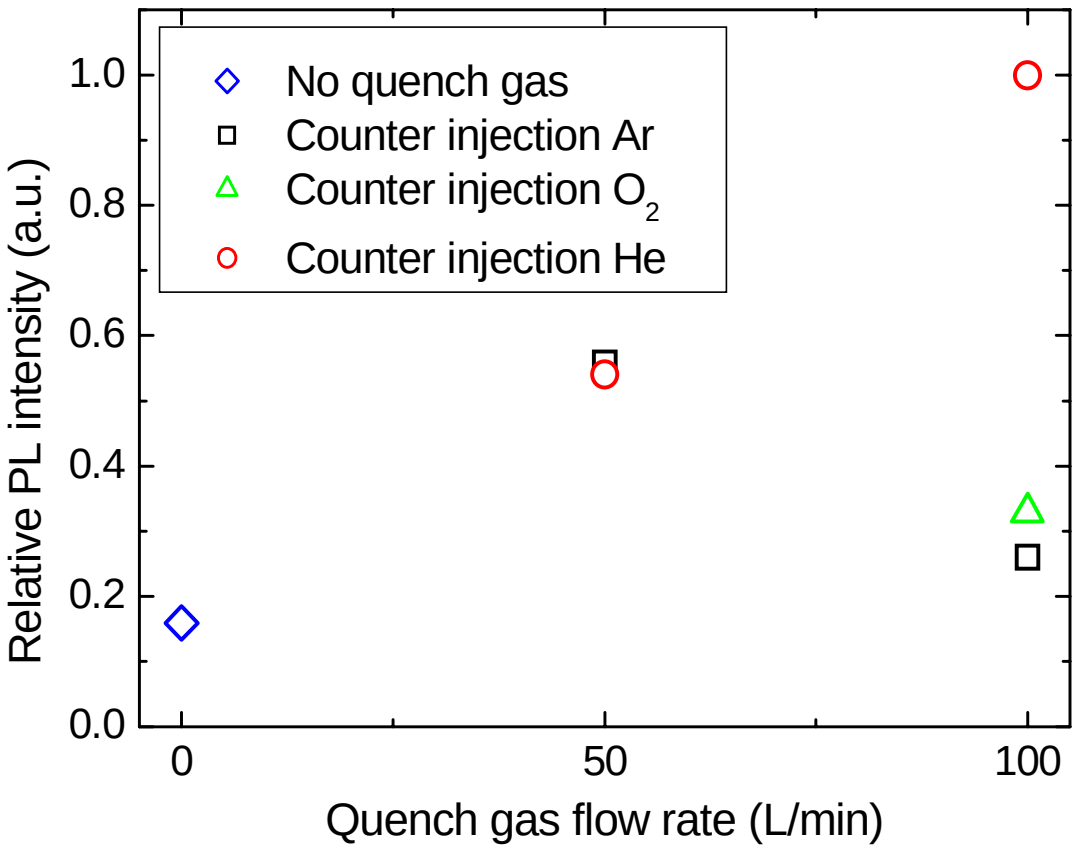


図.5.5　冷却ガスの種類、流量と 617 nm の発光強度の関係

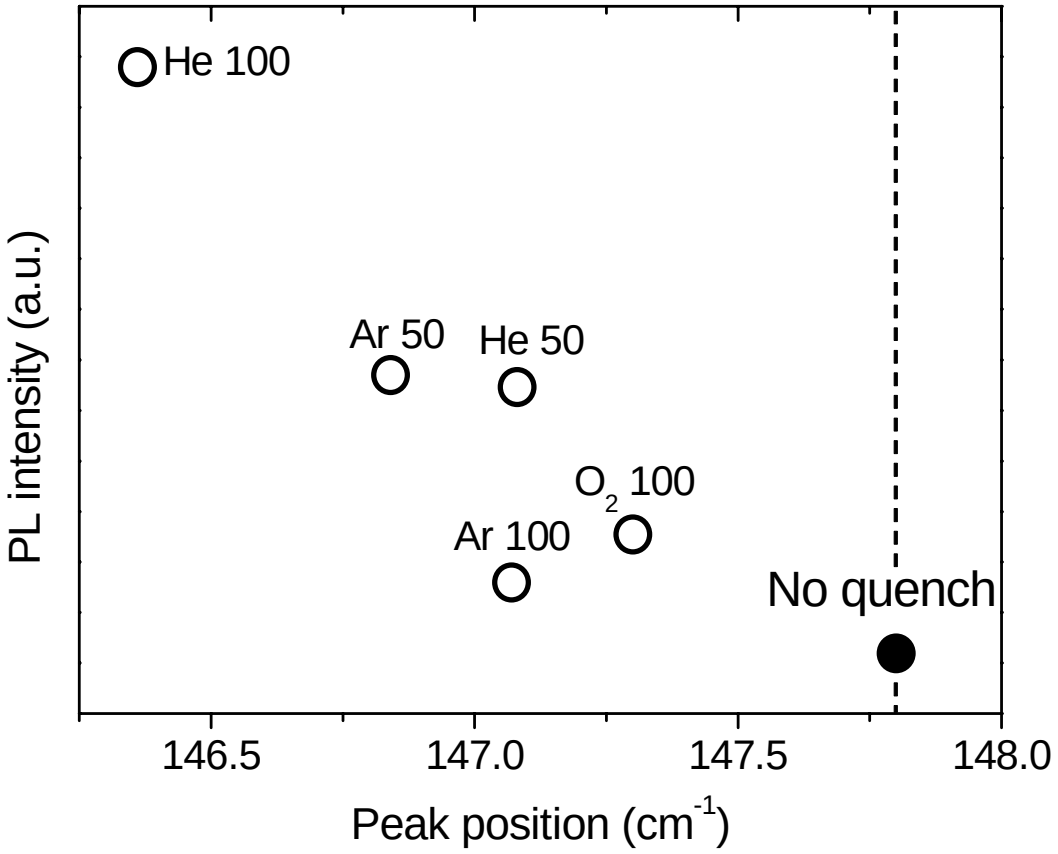


図.5.6　冷却ガスを用いて合成した試料の
酸素空孔濃度に由来するアナターゼのピーク位置と発光強度の関係

6. 結論

アルゴン・酸素熱プラズマ中で、三塩化チタンと硝酸ユーロピウムの混合溶液を熱分解することにより Eu^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子を合成した。

塩素添加による主な影響を以下に示す。

1. 酸化チタン結晶中への Eu^{3+}固溶量が減少した。
2. ルチル含有量が増加した。
3. 酸化チタン結晶の吸収端が可視光領域まで広がった。
4. 酸素空孔濃度が増加した。
5. エネルギー遷移による発光は起きず、617 nm の発光強度が著しく減少した。

冷却ガスを注入し冷却速度を増加すると発光強度が改善された。

冷却ガス注入による主な影響を以下に示す。

1. 酸化チタン結晶中への Eu^{3+}固溶量が増加した。
2. アナターゼ含有量が増加し、酸素空孔濃度が減少した。
3. 発光強度が増加した。

本研究では、酸化チタンの Ti^{4+}を Eu^{3+}で、O^{2-}を Cl^{-}で同時置換することにより、電荷の補償で酸素空孔の生成を抑制し発光強度の向上を試みた。しかし、塩素を添加すると、新たな不純物準位の導入、酸素空孔の生成の促進により発光中心以外でのエネルギー散逸が増加し、発光強度が著しく低下した。

冷却ガス注入プロセスにより、アナターゼ相を優先的に生成させると、酸素

空孔濃度が減少し、発光中心以外でのエネルギー散逸を抑制することにより、発光強度が改善された。

参考文献

1) Ya-L. Li, T. Ishigaki., J. Am. Ceram. Soc., **84,** 1929 (2001).

2) Ya-L. Li, T. Ishigaki.,Chem. Mater., **13**, 1577 (2001).

3) S.-M. Oh, J.-G. Li T. Ishigaki., J. Mater Res., **20**, 529 (2005).

4) J.-G. Li, H. Kamiyama, X.-H. Wang, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki., J. Eur. Ceram. Soc., **26**, 423 (2006).

5) J.-G. Li, M. Ikeda, C. Tang, Y. Moriyoshi, H. Hamanaka, T. Ishigaki., J. Phys. Chem. C, **111**, 18018 (2007).

6) X.-H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki., J. Am. Chem. Soc., **127**, 10982 (2006).

7) 蛍光体ハンドブック，蛍光体同学会 (1987).

8) J.-G. Li, X.-H. Wang, K. Watanabe, T. Ishigaki., J. Phys. Chem. B, **110**, 1121 (2006).

9) J.-G. Li, H. Kamiyama, X.-H. Wang, T. Ishigaki, T. Sekiguchi., Thin Solid Films., **506**, 292 (2006).

10) A. Purwanto, I.-W. Lenggoro, H. Chang, K. Okuyama., J. Chem. Eng. Japan., **39**, 68 (2006).

11) A.-C. Gallardo, M.-G. Rocha, I-H. Calderon, R.-Palomino Merino., Appl. Phys. Lett., **78**, 3436 (2001).

12) J. Ovenstone, P. J. Titler, R. Withnall, J.Silver., J. Phys. Chem.B., **105**, 7170 (2001).

13) A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad., Chem. Mater., **15**, 3650, (2003).

14) H. Xin, R. Ma, L. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki., Appl.Phys. Lett., **85**, 4187 (2004).

15) D. Vogtender, R. Poducky, J. Redinger, W. Habenstreit, U.Diebold., Phys. Rev. B., **65**, 125411 (2002).

16) S. Vemury, S. E. Pratsinis., J. Am. Ceram. Soc., **78**, 2984 (1995).

17) Ya-L. Li, T. Ishigaki., J.Phsy. Chem. B., **108**, 15536 (2004)

18) G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Coony, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. J. Seakins., Raman Spectrosc., **26**, 57 (1995).

19) Y. H. Zhang, C. K. Chan, J. Porter, W. Guo., J. Mater. Res., **13**, 2602 (1998).

20) H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan., Chem. Mater., **16**, 846 (2004).

21) K. L. Frindell, M. H. Bartl, M. R. Robinson, G. C. Bazan, A. Popitsch, G. D. Stucky, J. Solid State Chem., **172**, 81 (2003).

22) J.-G. Li, M. Ikeda, R. Ye, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki., J. Phys. D Appl. Phys., **40**, 2348 (2007).

第 II 部
ニオブ・鉄を同時置換した酸化チタンナノ粒子の合成

1.　緒言

1.1　磁性体

1.1.1　磁性の起源

物質の磁性の起源は原子を構成する電子にある。電子は原子核の周りを軌道運動していると同時に自転している。電子は電荷を持つので、電子の軌道運動により磁気モーメントが生じる。また電子の自転によっても磁気モーメントが生じ、これをスピン磁気モーメントと呼ぶ。このような単一の電子の軌道運動から発生する磁気モーメントをボーア磁子と呼ぶ。つまりボーア磁子は電子一個から生ずる磁気モーメントの最小単位となる。

原子核の周りには多くの電子が様々な軌道で運動しているが、パウリの禁制率によって各軌道には上向きスピンと下向きスピンの２個しか入れないので、大部分の電子のスピンは打ち消しあって磁気モーメントに寄与しない。一方、電子の軌道運動による磁気モーメントも幾つかの軌道からの磁気モーメントによって打ち消されて、磁気モーメントに寄与しない。ところが 3d 軌道が閉殻となっていない遷移金属や 4f 軌道が閉殻となっていない希土類元素の場合、電子のスピンにより磁気モーメントが生じ、フントの法則によって、最外殻の電子は構成スピンが最大になるように配列する。つまり遷移金属の d 軌道の原子が１から５まで増えると上向きスピンが１から５まで増加し、それ以降、電子が増えるとスピンが打ち消しあってトータルの差し引きのスピン量は d 電子が 5

のときに 5 ボーア磁子を持ち、最大となる。実際の金属の原子一個あたりの飽和磁化は 5 ボーア磁子の半分程度にしかならない。これは結晶では d 電子が自由電子として多くの原子に共有されてバンド構造を取るためである。

1.1.2　磁性原子の軌道とスピン

遷移金属および希土類金属元素は結晶の中で磁性原子としての働きをもつ。いま d 軌道が n 個の電子で占められているものとする。d^n （n=1, 2, …, 10）この軌道に占められた電子はスピンをもつのでこの原子の中の電子と軌道のスピンの間に次の 3 種の相互作用がある。

①　軌道ー軌道

②　スピンースピン

③　スピンー軌道

通常、①と②の効果の和は③よりもずっと大きい。その場合には核の中の全電子に対する全スピン角運動量の和

$\Sigma s_i = S, \quad \Sigma m_i = L$

をとりあげてスピンと軌道の相互作用を考えることができる。

遷移金属元素について、フントの規則とパウリの原理を満足する S と L の値を**表 1.1** に示す。

1.1.3　強磁性

磁性原子、または金属の自由電子が、正の交換相互作用によって磁気モーメ

ントを平行に整列させて自発磁化を形成している場合の磁性。強磁性を示す物質を強磁性体とよぶ。磁区構造を持ち、特有の磁化過程で磁化曲線に従って磁化されるが、比較的弱磁場で飽和磁化になるため、磁化率は一般に非常に大きい。自発磁化は温度の上昇とともに熱運動の擾乱によって減少し、キュリー温度で消失する。キュリー温度以上では一般に常磁性を示し、磁化率はキュリー・ワイスの法則にしたがって変化する。鉄、コバルト、ニッケルの場合は 3d 電子のスピン磁気モーメントによって、テルビウムなどの希土類元素の場合には 4f 電子のスピンのほか軌道磁気モーメントによって形成されている。

1.1.4　伝導電子の分極による間接交換相互作用

結晶中の局在磁気モーメントの間の磁気的結合の重要な機構は、結晶中を伝播する伝導電子が局在モーメントと相互作用して、結果として離れた局在モーメントの間に磁気的な相互作用を生ずる、というものである。伝導電子の分極と伝播は最初 Ruderman と Kittel（1954 年）によって示された。彼らは広がっている伝導電子の中に埋まっている核磁気モーメントを扱った。糟谷とさらにその後芳田がこの理論を発展させ、s-f、s-d 相互作用に拡張した。この機構は 4 人の研究者の頭文字を取って RKKY 理論として知られている。伝導電子のスピン分極は局在モーメントの近くにとどまらず、振動しながら遠くまで広がっている。

この機構による磁気的相互作用で重要なのは次の点である。第 1 に、電荷分布の重なりによる直接交換相互作用よりもずっと遠くまで相互作用が届くこと。

第 2 に、距離やスピン密度の周期が少し変わるだけで相互作用の強さが大きく変わり、符合の逆転すら起こること。

1.2　室温強磁性になる希薄磁性半導体の合成と本研究の目的

酸化チタンはバンドギャップが約 3 eV の半導体であり、可視光に対して透明であるので、蛍光体、磁性半導体など光デバイス、光磁気デバイス分野への応用が期待されている。コバルトを添加した酸化チタンが室温で強磁性をもつ希薄磁性半導体（DMS）になると報告されて以来、酸化チタンに遷移金属元素を添加した多くの研究が進められている [1)]。これまでの報告では、薄膜や単結晶の合成例がほとんどであり、特に鉄を添加した酸化チタンナノ粒子での DMS の報告例はほとんどない [2)]。

高周波熱プラズマは、高温・急冷プロセスをとるので、ナノ粒子合成や非平衡相物質の合成が可能である。当研究室では、熱プラズマを用いて、20%近い高濃度の鉄ドープ酸化チタンナノ粒子を合成した [3)]。この鉄ドープ酸化チタンは、可視光領域で光触媒機能が現れた点で興味深いが、磁性に関しては、室温で組成にかかわらず常磁性であり、反強磁性的相互作用が検出された [4)]。

GaAs を初めとする DMS は、添加された磁性イオンの *d* 電子局在スピンが、**図.1.1** に示したように伝導キャリアとの相互作用を介してスピン偏極すると考えられている [5)]。長谷川らは、PLD 法を用いて、アナターゼ型酸化チタン薄膜に、５価のニオブ（Nb^{5+}）やタンタル（Ta^{5+}）を添加することにより [6)7)]、キャリア量を広範囲に制御できることを報告している。そして、磁性イオンである

鉄、またはコバルトをニオブとともに同時置換することにより室温で強磁性となる磁性半導体を合成した[8)]。キャリアが導入されると磁性が発現し、さらにキャリア濃度が高くなると、飽和磁化が増大した。磁性イオンが希薄であっても、キャリア濃度が高いと局在スピン間をキャリアが媒介し、磁化を増大させた現象は興味深い。

そこで、本研究では Ti^{4+}のサイトを Nb^{5+}で置換することにより伝導キャリア濃度の制御を試みた。次に、Ti^{4+}に Nb^{5+}と局在スピン中心になる Fe^{3+}の同時置換により、室温で強磁性を示す酸化チタンナノ粒子の合成を試みた。また、5 価のニオブと 3 価の鉄添加が酸化チタンの結晶相選択性に与える影響について述べる。

表.1.1　遷移金属元素の電子配置

m_l \ n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1		↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
0			↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
−1				↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓
−2					↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
$S=\Sigma s_z$	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
$L=\Sigma m_z$	2	3	3	2	0	2	3	3	2	0
$J=\|L+S\|$	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0
基底状態	$^2D_{3/2}$	$^3F_2$	$^4F_{3/2}$	$^5D_0$	$^6S_{5/2}$	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$	$^2D_{5/2}$	$^1S_0$
λ (cm^{-1})	154	104	87	57		−100	−180	−335	−850	
$(2S+1)\times(2L+1)$	10	21	28	25	6	25	28	21	10	1
イオン	Sc^{2+}	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}				
	V^{4+}	Cr^{4+}	Mn^{4+}							

（a）3d 遷移金属原子（イオン）の軌道とスピン状態（最低項），$3d^n$ の n は $3n$ 電子数

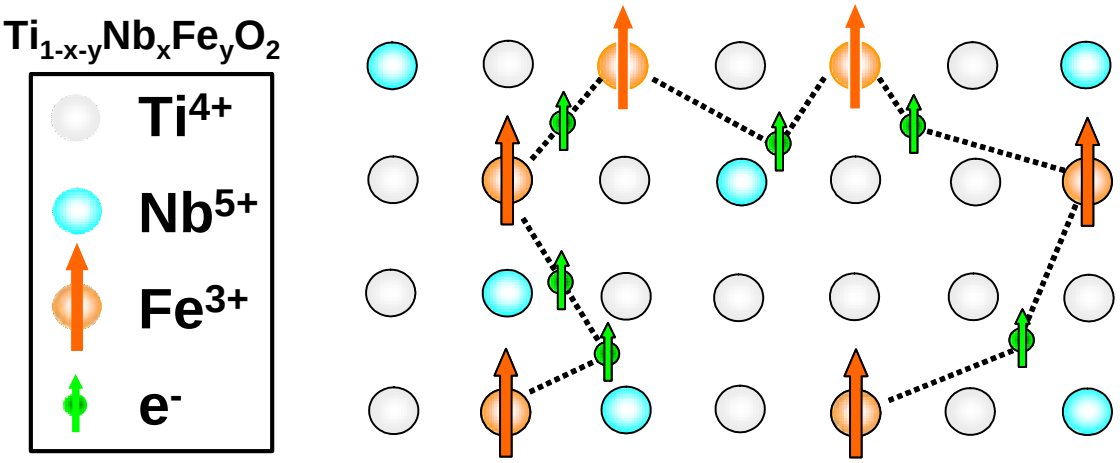


図.1.1　ニオブ・鉄ドープ酸化チタンの強磁性発現イメージ

2.　実験

2.1　緒言

本研究では、液体プリカーサーとして、チタン源、ニオブ源にはアルコキシドを、鉄源にはフェロセンを選択した。水溶液法で酸化チタンにニオブをドープするには、五塩化ニオブを用いるのが一般的であるが、塩化ニオブが強酸であるために、チタン源は、強酸である $TiCl_3$ や $TiOSO_4$ などに限定される。第 I 部で述べたように、酸化チタン中に塩素をドープすると、酸素空孔が生成し、結晶相や、バンドギャップなどの特性が変化することが分かったので、ニオブと鉄添加の影響をみるためには、塩化チタンはチタン源として適さない。また、三塩化チタンは空気中で腐食性が強いために、ステンレス製の装置でさえ一部腐食してしまった。

これまでの実験から、熱プラズマ中に噴霧するプリカーサーは水溶液よりもアルコキシドを用いる方が適していることがわかった。水は蒸発潜熱が大きいのでプラズマ中の熱を消耗するが、アルコキシドは炭素と酸素の化合物なので、プラズマ中で酸化熱を利用できる。そこで、本研究では、チタン源、ニオブ源、鉄源として、チタニウムテトラブトキシド、ニオビウムペンタブトキシド、フェロセンを用いた。鉄源であるフェロセンは、エタノールなどの有機溶媒に可溶であり、すでに報告した鉄ドープ酸化チタンナノ粒子合成[3)]の鉄源として用いられていたので、本実験でも用いた。

本章では、液体原料の調整法、分析手法、プラズマ発生条件について述べる。

2.2　液体原料調製

チタン源、ニオブ源、鉄源として、それぞれチタニウムテトラブトキシド、ニオビウムペンタブトキシド、フェロセンを用いた。本研究ではまず、ニオブ添加の影響を調べるために、出発原料濃度を $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2)とした。次に、ニオブと鉄添加による結晶相と磁気特性の変化を明らかにするために、ニオブ量を固定し、鉄を添加して $Ti_{1-y}Fe_yO_2$、$Ti_{0.98-y}Nb_{0.02}Fe_yO_2$、$Ti_{0.94-y}Nb_{0.06}Fe_yO_2$ 、$Ti_{0.9-y}Nb_{0.1}Fe_yO_2$ (y=0.001, 0.005, 0.01, 0.02)とした。また、ニオブ添加が磁気特性に与える影響を調べるために、鉄の量を固定し、$Ti_{0.899}Nb_{0.1}Fe_{0.001}O_2$ とした。溶液の濃度を**図 2.1** に示す。アルコキシドは粘度が高く、プラズマ中への供給が難しいので、それぞれ、エタノールを加え、溶液の粘度を下げた。すべての溶液は 50 mL とし、チタンの濃度が一定（Ti=1.5 mol/L）になるように調製した。アルコキシドは空気中の水分と反応し、容易に不溶性のゲルを生じるので、マグネティックスターラーで攪拌中もビーカーをパラフィルムで覆い、水分との接触をさけた。

2.3　プラズマ発生条件

トーチ内を流れるアルゴンを主体としたガスに、4 MHz , 40 kW の高周波電力を印可し、熱プラズマを発生させた。装置内の圧力を 26.7 kPa (200 Torr)とし、セントラルガス中のアルゴンガス流量を 15 L/min、シースガス中のアルゴ

ンガス流量を 60 L/min、酸素流量を 10 L/min で行った。

調製した液体原料をプラズマ流の中心に、供給速度 5 mL/min で水冷プローブを経由して 4 mL/min で供給した。超高温中でも耐えられるように水冷したアトマイゼーションプローブ(model SA792-260-100, TEKNA Plasma System Inc, Canada.製）を使用し、アトマイゼーションガスを 5 L/min 用いてミスト状にし、超高温のプラズマ中に噴霧した。実験条件の概略を**表 2.1** に示す。

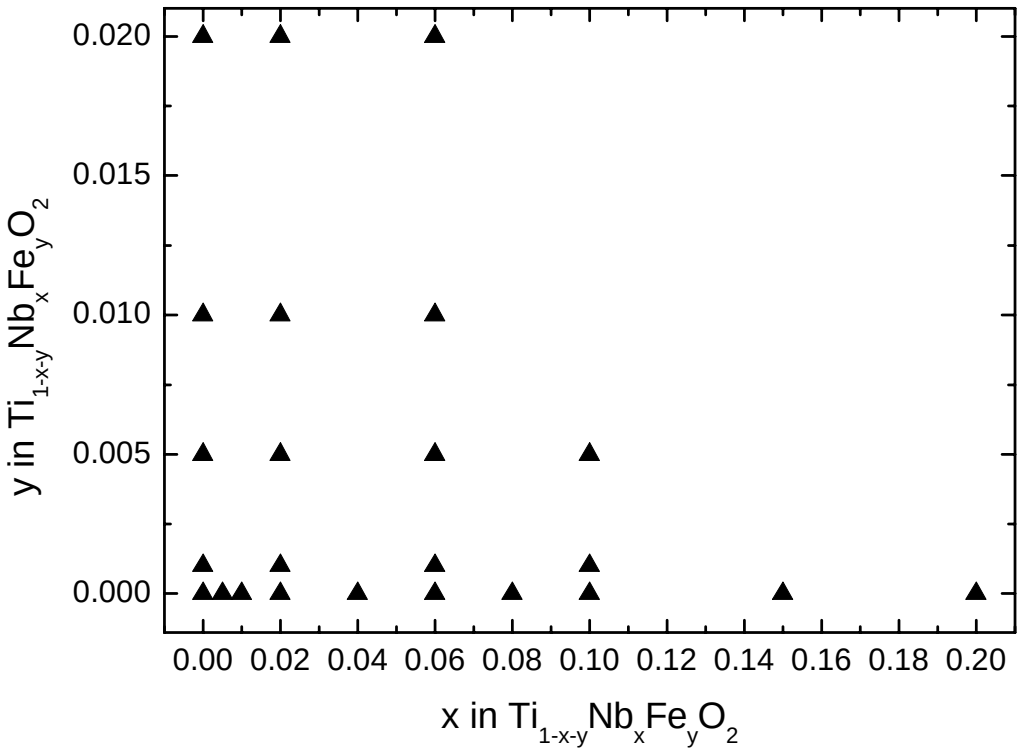
2.4　分析方法

2.4.1　発光分光分析法

熱、電気、光などのエネルギーを外部から分析試料に与えて成分元素を励起し、放射された光を分光して得られるスペクトル線の位置から成分元素の種類を判定し、その強度から各元素の含有量を求める分析法をいう。基本的には電気励起原子からの発光スペクトルに基づく分析法である。スペクトル線は原子かイオンに起因するものが多いが、簡単な分子スペクトルも利用される。分析試料は、固体・液体いずれでもよく、試料の励起には炎、直・交流アーク、高圧スパーク、誘導結合高周波プラズマ(ICP)が用いられる。ダイナミックレンジが広いため、最近は ICP が用いられる。発光分光分析法は一般に高感度であり、かつ多元素の同時検出、定量ができるので、重要な管理分析法の 1 つとして利用されている。

2.4.2　SQUID 分析法

超伝導量子干渉素子（Superconducting Quantum Interface Device）の略。超伝導体で作られたリングの中に 1 個以上のジョゼフソン接合を含む高感度磁束計。10^{-5}T 程度の磁束変化まで検出可能である。超伝導リングに 2 個の接合を含み直流バイアス電流で駆動する dc 型と、1 個の接合を含みラジオ周波数バイアス電流で駆動する rf 型とがある。磁束トランスとよばれる超伝導線の検出コイルを使って磁場や磁場勾配を測定する。心臓電流のつくる磁場の検出、脳磁場の測定、磁気資源調査、地磁気観測などにも利用される。また、超伝導線の相互誘導コイルと組み合わせて極微弱電流、電圧などの測定にも使える。



図．2.1　調製溶液中のニオブ・鉄の濃度

表 2.1　Nb^{5+}・Fe^{3+}ドープ酸化チタンナノ粒子合成の実験条件

Parameter	Value
Central gas and flow rate	Ar, 15 L/min
Sheath gas and flow rate	Ar, 60 L/min, O_2 10 L/min
Atomization gas and flow rate	Ar, 5 L/min
Precursor feeding rate	3.0 mL/min
Induction power for plasma generation	40 kW
Chamber pressure	26.7 kPa

3.　生成物の特徴と考察

3.1　緒言

アナターゼとルチルではバンドギャップ、キャリア移動度などの特性が異なるため、生成する結晶相を評価することは重要である。第 I 部では、急冷過程を含む熱プラズマプロセスで合成を行うと、準安定相のアナターゼが優先的に生成した。それに対して、3 価の Eu^{3+}を 4 価の Ti^{4+}に置換すると酸素空孔が生成し、ルチルの形成が促進されることを述べた。本研究では、5 価の Nb^{5+}、3 価の Fe^{3+}を 4 価の Ti^{4+}に単独、または同時に置換するときの結晶相選択性について評価した。

3.2　走査電子顕微鏡による形態観察

電解放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM, Model S-5000,日立製）を用いて、得られた試料の形態観察を行った。試料の作成方法は以下の通りである。蓋付きのガラス容器に約 2 mL のエタノールと約 0.5 mg の試料を入れ、超音波を用いて 2 分間分散させた。分散液を採取し、シリコンウエハーの上に一滴滴下して完全に乾燥させた後、ドータイト（藤倉化成製）で試料台に固定した。そして最後に、タングステンで 185 秒間コーティングした。

図 3.1 に 2%の Nb^{5+}ドープ酸化チタンナノ粒子の電子顕微鏡写真を示す。10 nm～100 nm の粒度分布をもった分散性の良好なナノ粒子であることが分かる。

3.3　ICP-AES を用いた元素含有量分析

ICP-AES（SPS1700HVR, Seiko Instruments 製）を用いて試料中のニオブ、鉄の量を定量した。硫酸とフッ酸の混合液を使用し、加圧酸分解で酸化チタンを溶かした。測定波長は、それぞれ Ti: 337.377 nm、Fe: 238.277 nm、Nb: 316.431 nm とした。液体原料中の仕込み組成と測定結果について**表 3.1** に示す。ほぼ、すべての組成で仕込み組成と生成物の組成が一致していることから、液体原料を用いて熱プラズマ合成すると目的組成の均一な粒子を合成できたといえる。

3.4　X 線回折法による構成相・結晶子径・格子定数の分析

3.4.1　ニオブドープ酸化チタン

得られた試料をＸ線回折（XRD, Model RINT 2200,リガク製）を使用し、XRD パターンを得た。Ｘ線は CuKα線を使用し、チューブ電圧 40 kV、チューブ電流 40 mA、スキャンスピードを 1.000 °/ min 、サンプリング幅を 0.010 °、走査軸を 2θ/θ、捜査範囲を 10.000 - 60.000 °とした。

XRD 測定結果を**図 3.2** に示した。x≦0.1 では酸化チタンの代表的な結晶系であるアナターゼとルチルのピークのみで、ニオブ添加による結晶相の変化はほとんどなかった。また、x≧0.15 では 14 度付近と 28 度付近に新たなピークが現れた。このピークは Ti と Nb の酸化物には帰属できず、今のところ不明である。ニオブ添加量を増やしていっても Ti と Nb からなる酸化物のピークがあらわれないので、ニオブの固溶限は x≧0.2 であると考えられる。Zakrzewsaka らは、高周波スパッタリングを用いた薄膜合成において、x≧0.06 のときに、

$TiNb_2O_7$が析出したと報告している[9]。また、水熱合成やゾル・ゲル法などの水溶液法では数%～10%置換が限界[10)11)]であると報告されている。これらの合成法と比較すると、高濃度（x≧0.2）の非平衡ドーピングができたのは、急冷プロセスを含む熱プラズマ法の特徴である。

図 3.3 にアナターゼの最強ピークである（101）と、ルチルの最強ピークである（110）の相対強度から計算した各試料のアナターゼ含有量を示す。アナターゼがそれぞれ 70～85 wt%であり、気相合成で優先的に生成するアナターゼが多く生成した。ニオブ添加量と結晶相構成の依存性はなく、x=0.2 の試料においても、アナターゼ相が優先的に生成していることから、ニオブの添加は、アナターゼとルチルの相構成比に影響を与えないと考えられる。

アナターゼ（101）と、ルチル（110）のピークからシェラーの式を用いて結晶子径を求めた結果を**図 3.4** に示す。ニオブ添加量が増えるにつれて、アナターゼ、ルチルともに結晶子径が増加し、x≧0.06 ではほぼ一定になった。粒子表面に存在するニオブが粒成長に影響を与えたと考えられる。

図 3.5 に格子定数の測定結果を示す。格子定数測定方法を以下に記す。標準 Si 粉末（SRM 640c）と酸化チタン粉末をメノウ乳鉢で十分に混合し、X線回折(XRD, Model RINT 2200,リガク製）を使用し、スキャンスピードを 0.250°/min で XRD パターンを得た。アナターゼは、(101)、(112)、ルチルは(110)、(111)のピークからもとめた。格子定数の測定には高角度のピークを選ぶことが望ましいが、高角度のピークは強度が非常に弱かったので、ある程度の強度があり、(hkl)に 0 を多く含まないピークを選択した。そして正方晶の試料に適用

できる次式を用いてアナターゼ、ルチルの格子定数をそれぞれ決定した。
できる次式を用いてアナターゼ、ルチルの格子定数をそれぞれ決定した。

$$a = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{l_1^2(h_2^2+k_2^2)-l_2^2(h_1^2+k_1^2)}{l_1^2\sin^2\theta_2-l_2^2\sin^2\theta_1}} \qquad c = \frac{\lambda a l}{\sqrt{4a^2\sin^2\theta-\lambda^2(h^2+k^2)}}$$

(hkl)：ミラー指数
λ　：X 線波長
θ　：Bragg 角（radian）

4 価の Ti^{4+}のイオン半径が 0.61 Å であるのに対し、5 価の Nb^{5+}のイオン半径は 0.64 Å であるので、Ti^{4+}のサイトに Nb^{5+}が置換固溶すると単位格子が膨張し、格子定数は大きくなると予想される。アナターゼ、ルチルともにニオブ添加量が増えるにつれて、Vegard 則に従いほぼ直線的に増加していることがわかる。ルチルでは、a 軸、c 軸それぞれ約 1%、約 0.3%増加しているのに対し、アナターゼでは a 軸のみが約 1%増加し、c 軸はほぼ一定であった。長谷川らは、PLD 法を用いて同様に x=0.2 の高濃度まで固溶したと報告しており、高濃度固溶によって a 軸、c 軸ともに約 1%伸張した [8)]。

高濃度のニオブドープ試料（$Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_2$、$Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$）を空気中で 900℃、3 時間アニールした試料の X 線回折を**図 3.6** に示す。どちらの試料も、相転位温度以上で加熱されたために、熱力学的に安定なルチルに転位した。また、Nb と Ti の酸化物相である $TiNb_2O_7$ が析出した。x=0.2 の方が試料中にニオブを多く含んでいるので、x=0.1 よりも $TiNb_2O_7$ が多く析出している。また、x≧0.15 で現れた新しい構造のピークは、アニール後に確認できないことから、この構造は熱力学的に不安定な相であると考えられる。

3.4.2　ニオブ・鉄ドープ酸化チタン

図 3.7 に鉄のみを添加した $Ti_{1-y}Fe_yO_2$ (y=0.001, 0.005, 0.1, 0.2)の X 線回折を示す。鉄の濃度が増加すると、ルチルのピーク（110）強度が増加しており、4 価の Ti^{4+}に 3 価の元素をドープした報告例と同様である [3)12)]。これは、式(1)に示したように Ti^{4+}を Fe^{3+}で置換したことにより酸素空孔が生成し、結晶中の酸素空孔受容力が大きいルチルが優先的に生成したと考えられる。

次にニオブ添加の影響を調べるために、鉄濃度を固定し、ニオブ量を変化させた試料($Ti_{0.98-x}Nb_xFe_{0.02}O_2$)の X 線回折の結果より、鉄を 2%添加しているにもかかわらず、ニオブ添加量の増加とともに、ルチルのピーク（110）強度が減少した（**図 3.8**）。さまざまな組成で鉄、ニオブを同時置換した試料の X 線回折から得られたアナターゼ（101）、ルチル（110）のピーク強度からアナターゼ含有量を算出した結果を**図 3.9** に示す。$Ti_{1-y}Fe_yO_2$ と $Ti_{0.98-y}Nb_{0.02}Fe_yO_2$ では、鉄添加の影響によりルチル相生成量が多くなったのに対し、ニオブ添加量が多い $Ti_{0.94-y}Nb_{0.06}Fe_yO_2$ においては、y=0.02 までアナターゼ含有量が一定であった。これは、Ti^{4+}に 5 価の Nb^{5+}と 3 価の Fe^{3+}を同時置換することにより、電荷が補償され、酸素空孔の生成が抑制されたことを示している（式 3）。

$$Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_{Ti}^{'} + V_O^{\bullet\bullet} + 2O_O^{\times} \qquad (1)$$

$$Nb_2O_5 \rightarrow 2Nb_{Ti}^{\bullet} + 2e + 5O_O^{\times} \qquad (2)$$

(1) + (2)

$$Fe_2O_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2Nb_{Ti}^{\bullet} + 2Fe_{Ti}^{'} + 7O_O^{\times} \qquad (3)$$

3.5　ラマン分光法を用いた酸素空孔濃度の分析

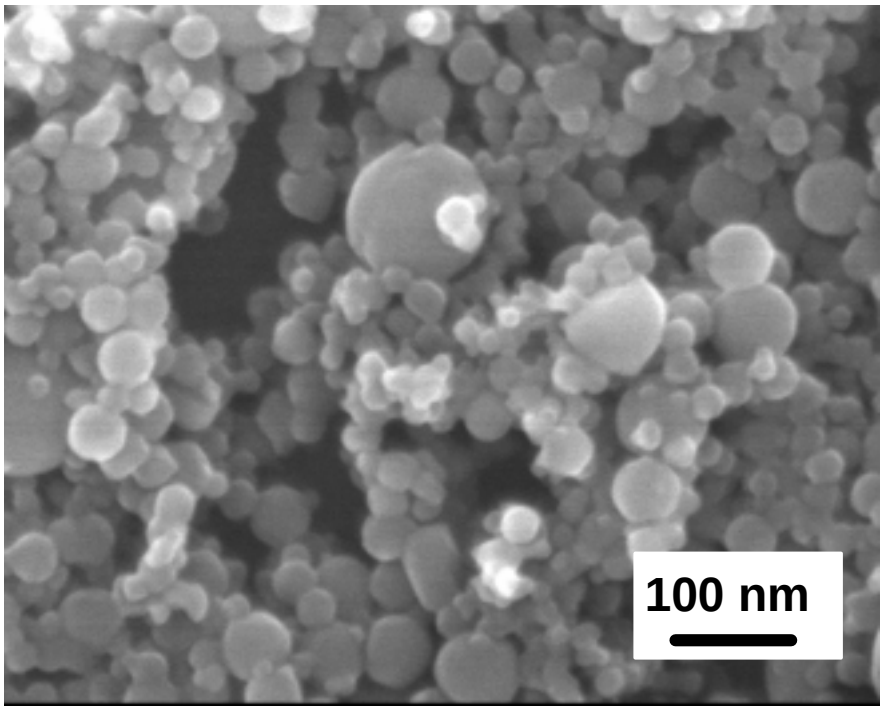
3.5.1　ニオブドープ酸化チタン

図 3.10 にニオブドープ酸化チタンナノ粒子のラマンスペクトルを示す。アナターゼを示す 146 (E_g)、200 (E_g)、401 (B_{1g})、519 (B_{1g})、 641 (E_g) cm^{-1} の位置に、ルチルを示す 449 (E_g) 、614 cm^{-1} (A_{1g})の位置にそれぞれピークが確認された [13)14)]。添加量が増えるにつれてピーク強度が減少し、x≧0.1 添加では、ピークの半価幅の広がりが顕著に現れた。ニオブを高濃度添加すると結晶性が低下することが考えられる。酸化チタン結晶中の酸素空孔濃度が増加すると、アナターゼでは 146 (E_g) cm^{-1} が高波数側へ、ルチルでは 449 (E_g) cm^{-1} が低波数側へシフトすることが知られている [3)]。ニオブドープ酸化チタンの結晶相構成比は、アナターゼが約 80 wt%であり、ルチルに由来する 449 (E_g) cm^{-1} のピークは強度が弱く評価できなかったため、アナターゼのピーク位置を**図 3.11** に示す。ニオブを添加しても、組成にかかわらずピーク位置はほぼ一定である。つまり、4 価の Ti^{4+}を 5 価の Nb^{5+}で高濃度置換しても、酸素空孔が生成しないことが示唆された。

3.5.2　ニオブ・鉄ドープ酸化チタン

同様に鉄ドープ酸化チタンナノ粒子のラマンスペクトルを**図 3.12** に示す。鉄添加量が増えると、ルチルのピーク強度が増加し、アナターゼ中の酸素空孔濃度の増加を示すピークシフト（146 cm^{-1}）が確認された。これは、Ti^{4+}を Fe^{3+}で置換したことにより、電荷補償によって酸素空孔が生成した。一方、ニオブ

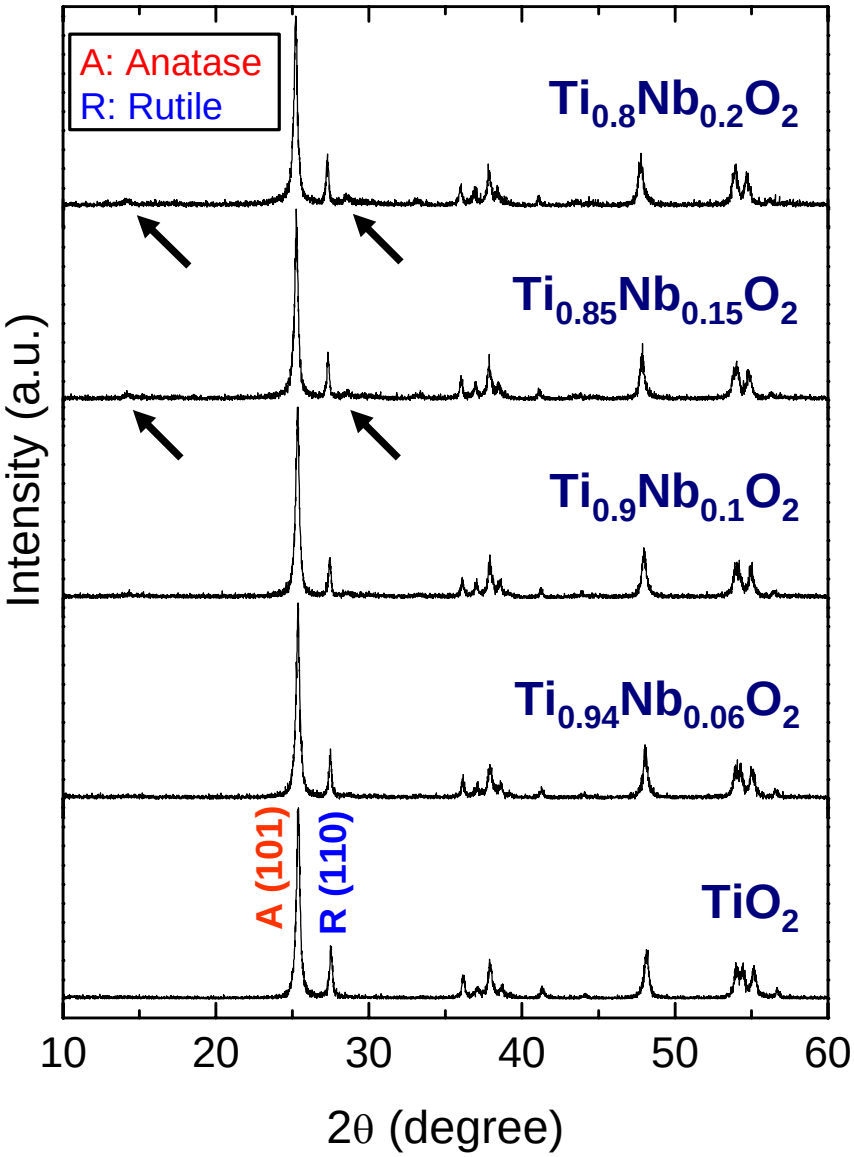
添加量が多い $Ti_{0.94-y}Nb_{0.06}Fe_yO_2$ においては、y=0.02 までピークシフトが小さかった（**図 3.13**）。これは、Ti^{4+}に 5 価の Nb^{5+}と 3 価の Fe^{3+}を同時置換することにより、電荷が補償され、酸素空孔の生成が抑制されたことを示している。酸素空孔濃度とアナターゼ、ルチルの相構成比は相関があることがわかった。よって、3 価と 5 価の元素の置換により酸素空孔濃度を制御すれば、アナターゼとルチルの結晶相選択が可能であることが示唆された。



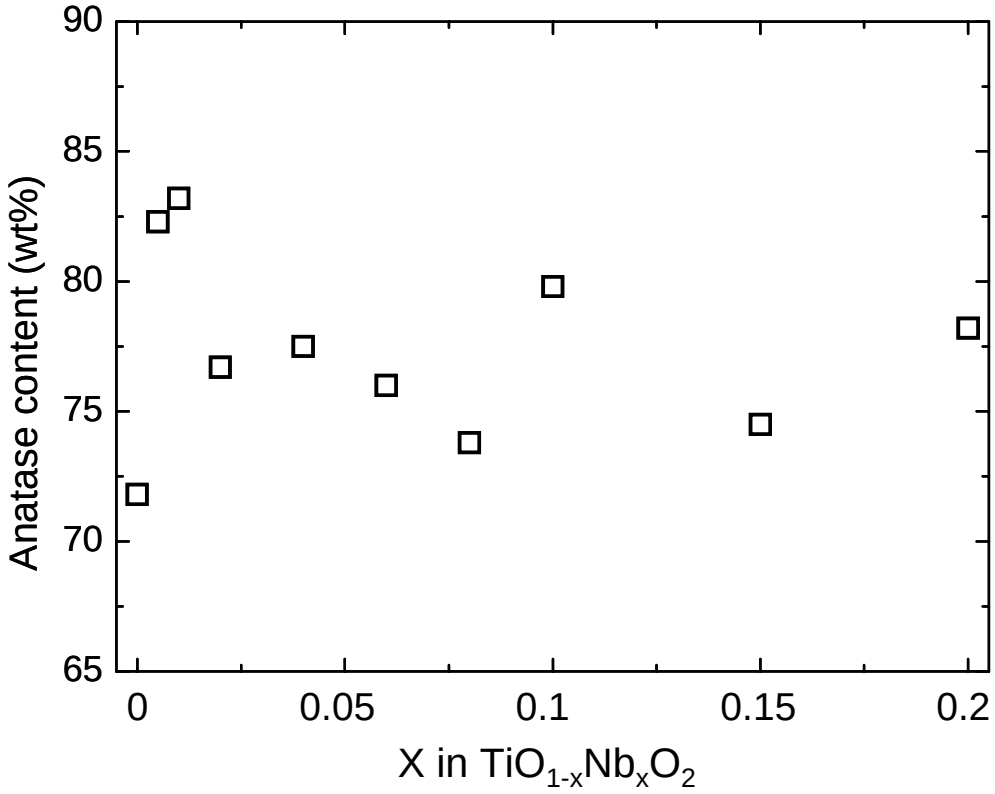
図．3.1　$Ti_{0.98}Nb_{0.02}O_2$のナノ粒子の形態

表 3.1　液体原料の仕込み組成と生成物中のニオブ・鉄含有量

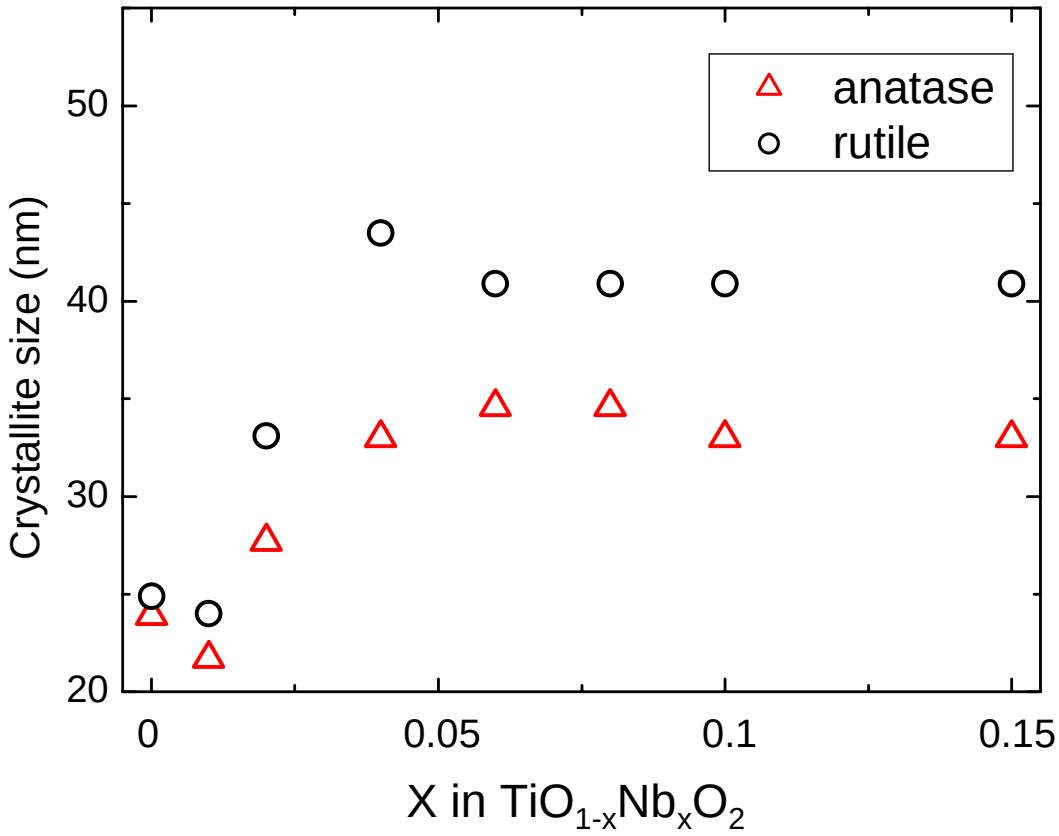
プリカーサー中の仕込組成	生成物中の含有量
Nb (at%)	Nb (at%)
0	<0.1
1.0	1.0
2.0	2.0
4.0	4.0
6.0	6.0
8.0	7.8
10.0	9.9
15.0	15.1
20.0	20.2



図．3.2　ニオブ添加酸化チタンの X 線回折

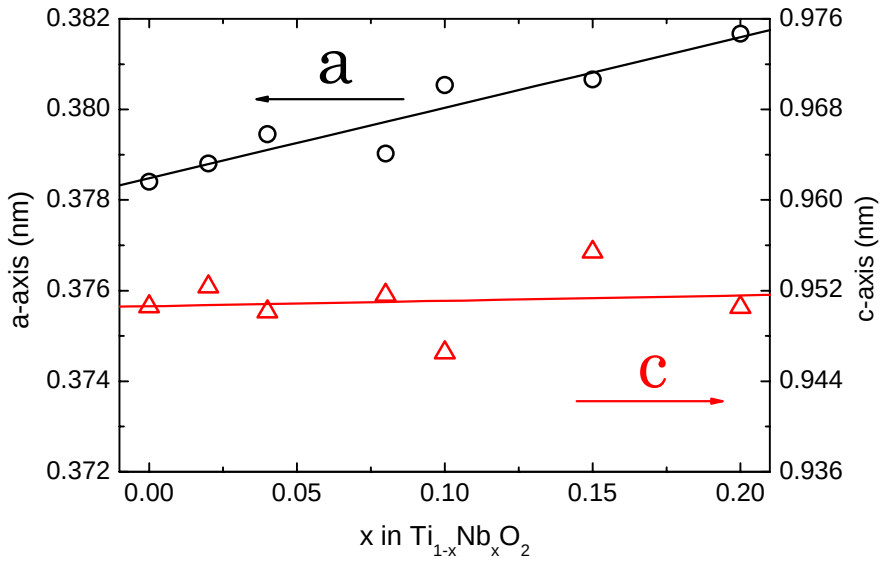


図．3.3　ニオブ添加酸化チタン中のアナターゼ含有量

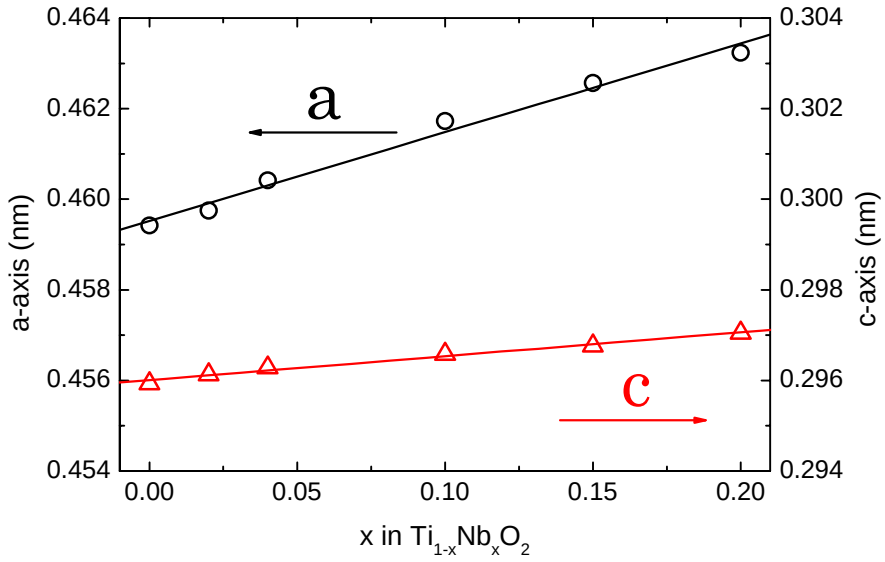


図．3.4　ニオブ添加による結晶子径の変化

(a)

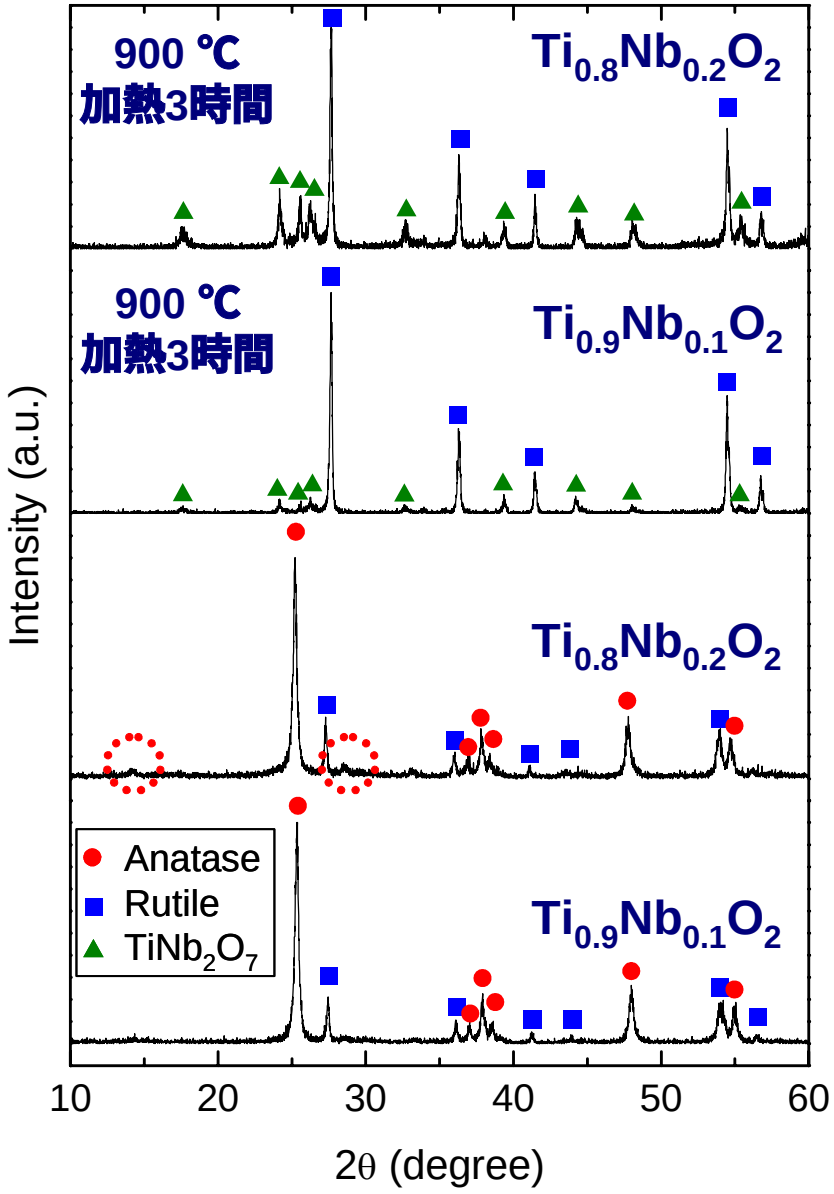


(b)

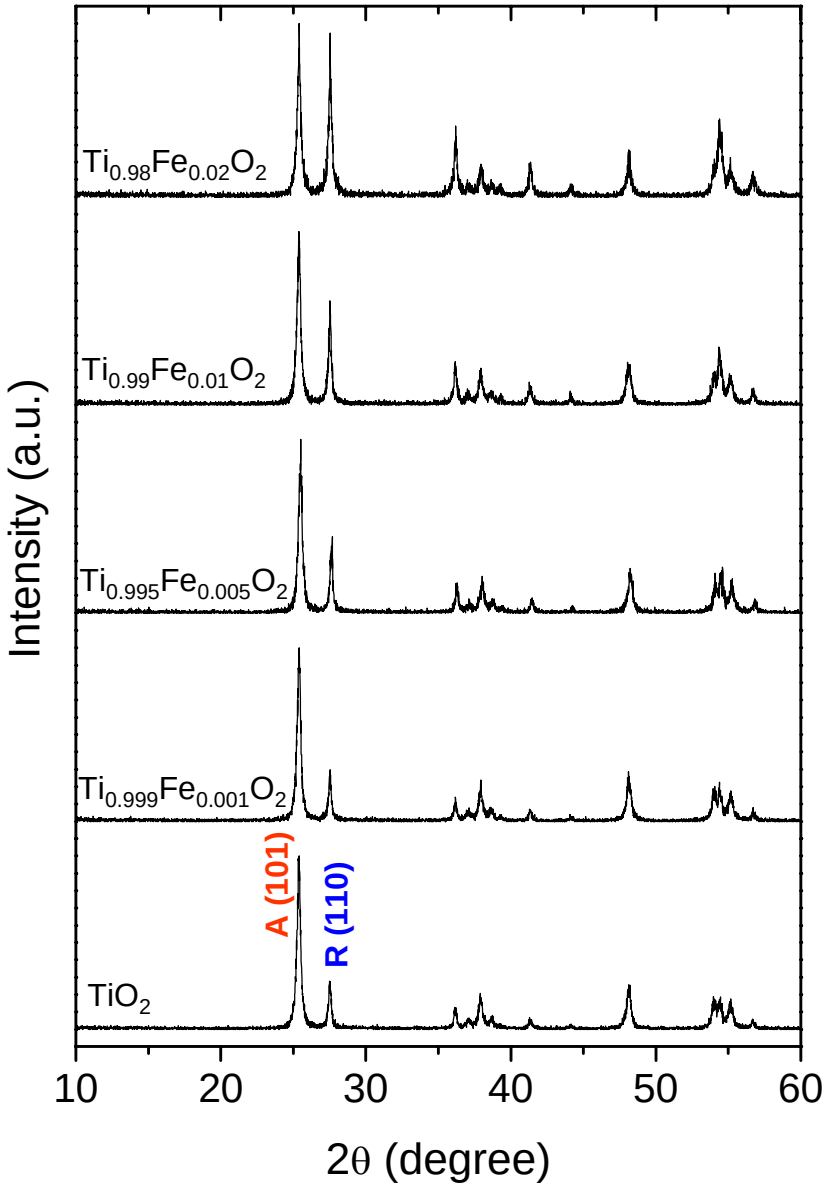


図．3.5　ニオブ添加による格子定数の変化

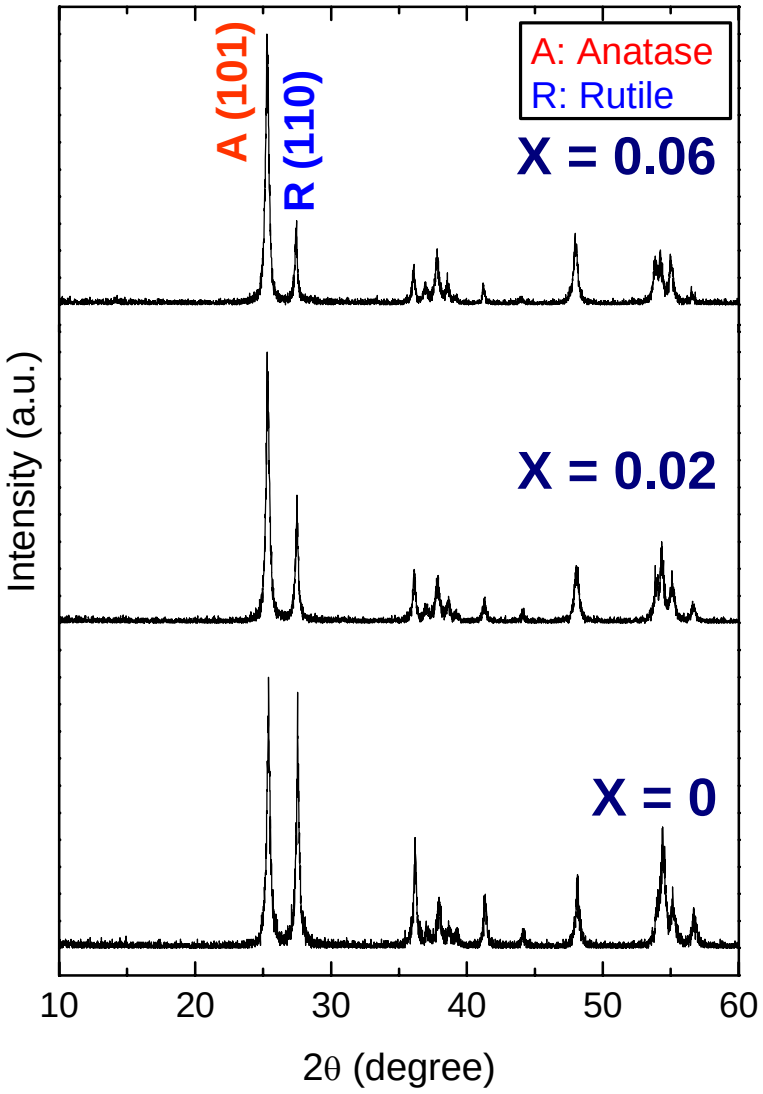
(a) アナターゼ、(b) ルチル



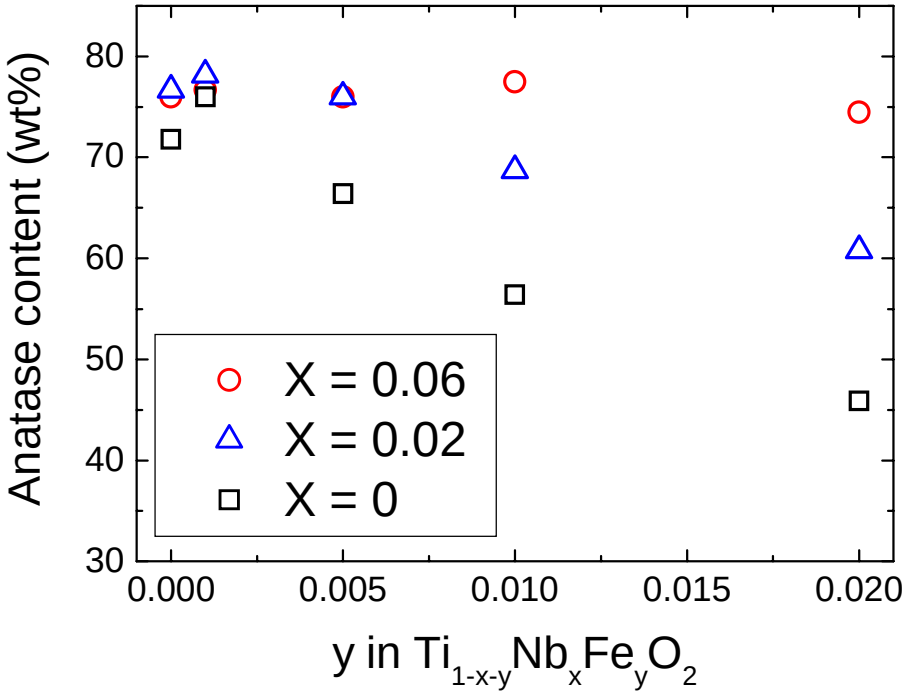
図．3.6　ニオブ高濃度添加酸化チタン($Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_2$，$Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$)の空気中アニールによる組成変化



図．3.7　鉄添加酸化チタン($Ti_{1-y}Fe_y0_2$)の X 線回折



図．3.8　ニオブ・鉄添加酸化チタン($Ti_{0.98}Nb_xFe_{0.02}O_2$)のX線回折



図．3.9　ニオブ・鉄添加酸化チタン($Ti_{1-x-y}Nb_xFe_yO_2$)中のアナターゼ含有量

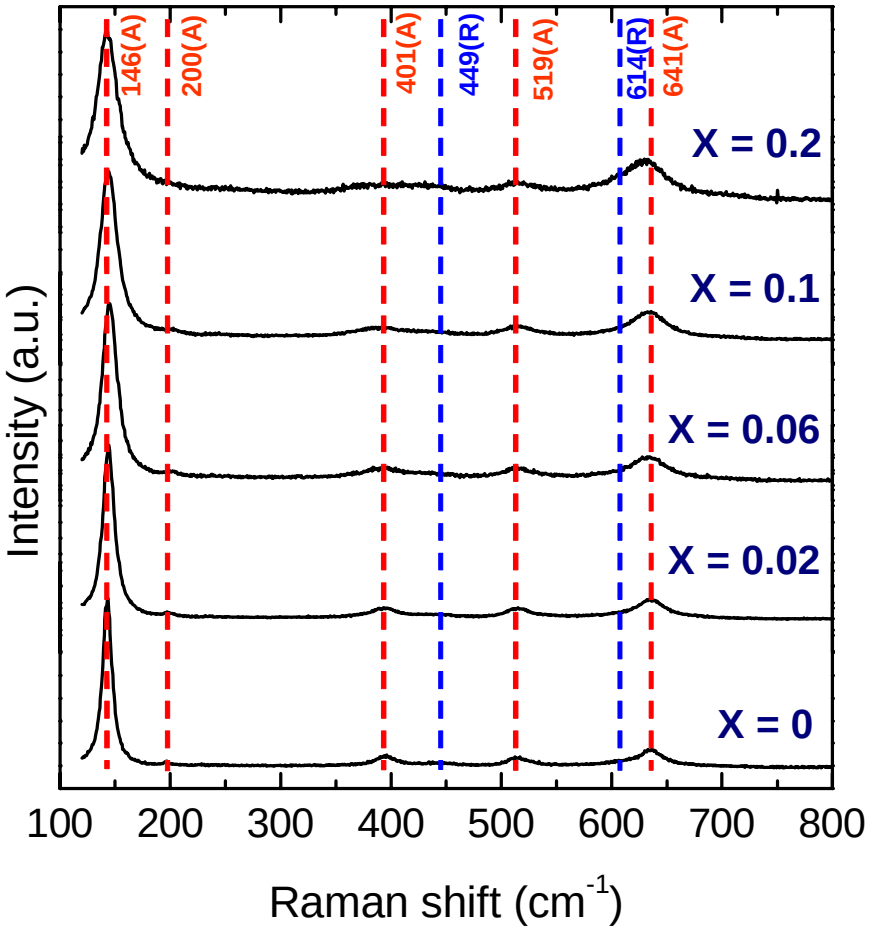


図.3.10　ニオブ添加酸化チタン（$Ti_{1-x}Nb_xO_2$）のラマンスペクトル

A:アナターゼ、R:ルチル

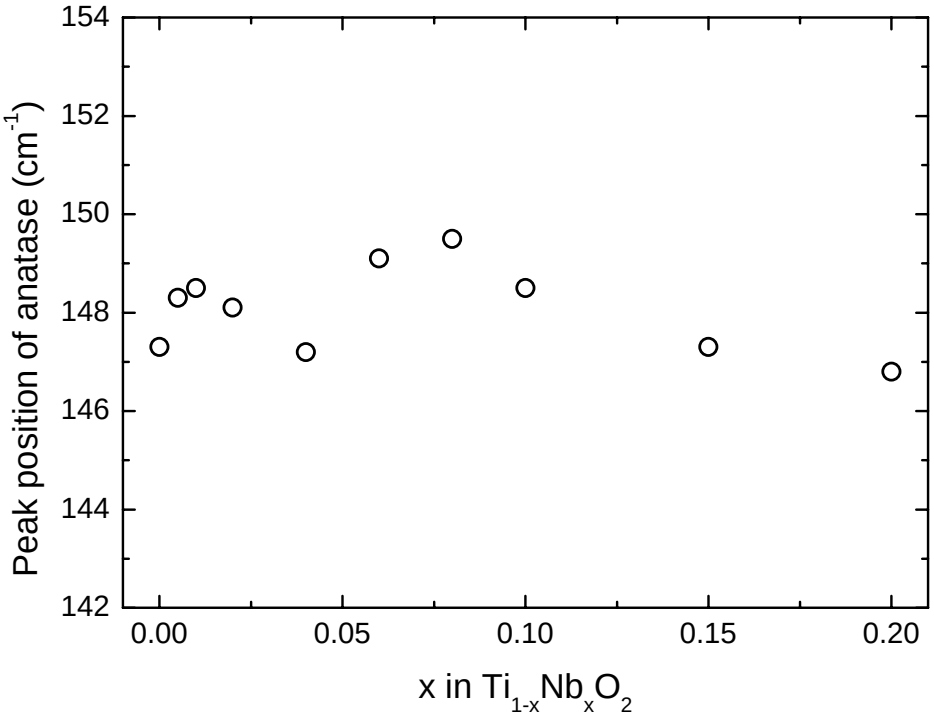


図.3.11　ニオブ添加酸化チタン（$Ti_{1-x}Nb_xO_2$）のピーク位置

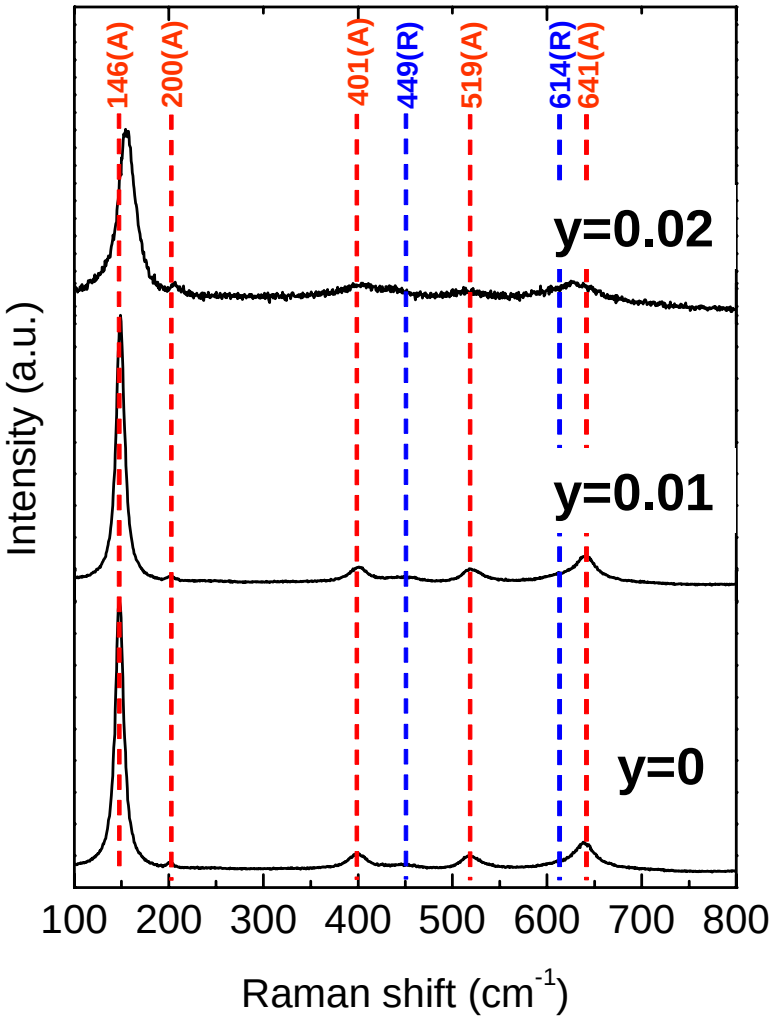


図.3.12　鉄添加酸化チタン（$Ti_{1-y}Fe_yO_2$）のラマンスペクトル
A:アナターゼ、R:ルチル

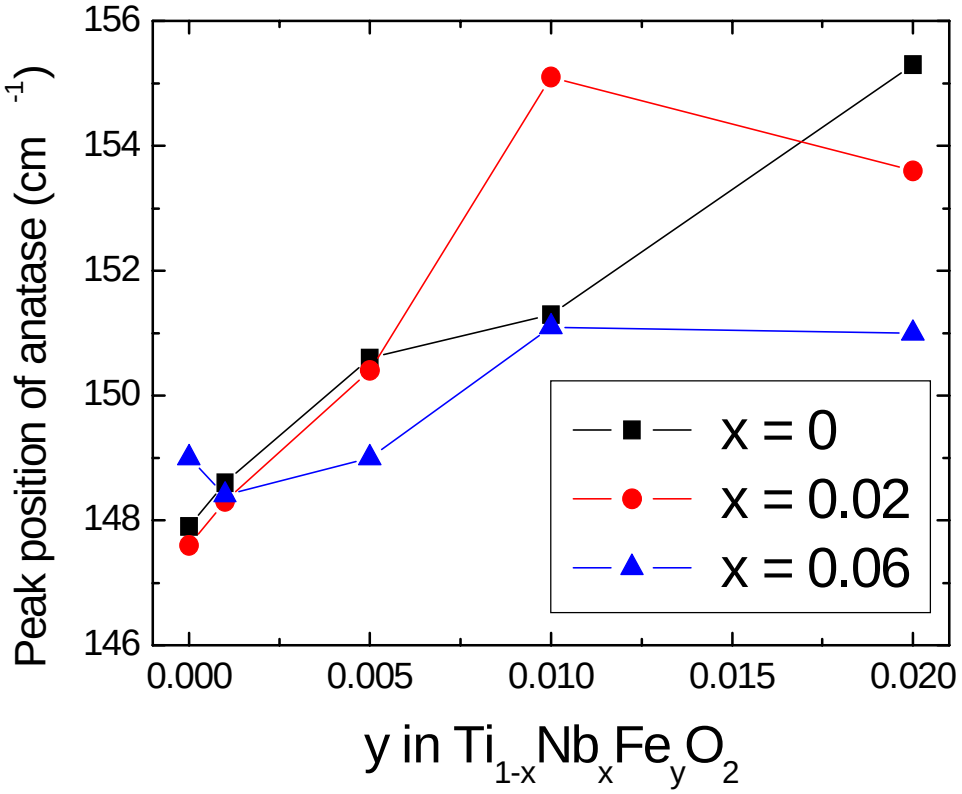


図.3.13　ニオブ・鉄添加酸化チタン($Ti_{1-x-y}Nb_xFe_yO_2$)のピーク位置

4.　磁気特性と考察

4.1　緒言

第 3 章で述べたように、チタニウムテトラブチキシド、ニオビウムペンタブトキシド、フェロセンを熱プラズマ処理することにより、Ti^{4+}が Nb^{5+}と Fe^{3+}で同時置換された酸化チタンナノ粒子を得た。本章では、局在スピン中心と伝導キャリアの強磁性相関を明らかにするために、SQUID 分析法を用いて、それぞれニオブと鉄の濃度を変化させた酸化チタンを評価した。磁気特性に対する鉄の添加量依存性、ニオブの添加量依存性の順で述べる。

4.2　SQUID 分析法による磁化測定

4.2.1　ニオブ添加量固定・鉄添加量の依存性

SQUID 磁束計を用いてすべての試料を 300K、-10000～10000 Oe の範囲で測定した。$Ti_{0.98-y}Nb_{0.02}Fe_yO_2$ の室温における磁化曲線を**図 4.1** に示す。磁化曲線は、常磁性成分と強磁性成分からなり、原点付近で強磁性を示すヒステリシスが確認された。鉄添加量が最も微量（y=0.001）のときに飽和磁化が最大値（$M\mu_B$/Fe=～0.05）を示し、他の組成では 10000 Oe までの範囲で飽和しなかった。酸化チタン中の鉄の濃度は 0.1 at% (1000 ppm)と非常に微量であり、局在モーメントが離れているにもかかわらず、大きな磁化が発生した現象は大変興味深い。Kim らは MBE 法により、室温で強磁性をしめす鉄ドープ酸化チタン

薄膜を作成したと報告したが、強磁性の起源は不純物相である Fe_3O_4 であったと報告している[15]。本研究においても、磁性の起源が、Fe、Fe_2O_3、Fe_3O_4 の可能性がある。鉄、もしくは鉄の酸化物は、鉄を多量に加える条件で析出することが予想されるが、本研究では鉄微量添加の試料が最大値であるので、酸化チタン結晶中に固溶した鉄による強磁性であると考えられる。また、磁気クラスターであるとすると、よりはっきりとしたヒステリシスが現れるはずである[16]。XPS 分析法により、鉄の結合状態を調べれば、不純物の存在の有無がよりわかるだろう。

図 4.2 に鉄添加量と常磁性磁化率の関係を示す。**図 4.1** の磁化曲線から、それぞれ 2000 Oe～10000 Oe の範囲の正・負の傾きを求め、その絶対値の平均値を常磁性磁化率とした。図中の直線は、さまざまなスピン量子数を以下の式に代入し、算出した理論値である。

$$\chi_m = Ng^2\mu_B^2S(S+1) / 3kT$$

χ_m：モルあたりの磁化率　　N：アボガドロ数

g：ランデの g 因子　　μ_B：ボーア磁子

S：スピン量子数　　k：ボルツマン定数

T：温度

実測値から求めた直線を理論値から求めた直線を比較すると、S=2、S=5/2 の直線とほぼ同じ値をとっている。測定試料は、室温で常磁性と弱い強磁性を示しているので、この実測値は理論値と一致せず、かつ理論値よりも小さい値を示すと考えられる。よって、スピン量子数は 5/2 であり、3 価の鉄のエネルギー状態だと予想される。つまり、酸化チタン中にドープされた鉄の 3 価が常磁性に

寄与していることが示唆された。本研究の合成雰囲気の酸素分圧から検討しても、鉄は Fe^{3+}で結晶中に多く固溶していると考えるのが妥当だろう。

4.2.2　鉄添加量固定・ニオブ添加量の依存性

図 4.3 に $Ti_{0.999-x}Nb_xFe_{0.001}O_2$ の室温における磁化曲線を示す。x=0.02 のときに最も大きなヒステリシスループを描き、x=0、0.06、0.1 の磁化曲線はほぼ一致した。飽和磁化と残留磁化を**図 4.4** に示す。残留磁化はほぼ一定であるが、x=0.02 の時に飽和磁化は最大になった。鉄のみの添加では室温で弱い強磁性しか発現しなかったので、ドープされたニオブが強磁性の発現に寄与したことを示唆する。キャリアである伝導電子により強磁性が発現した現象は RKKY 理論で説明できる。しかし、ニオブの添加量が増えると強磁性が弱くなり、鉄のみの添加と変わらなかった。これは、ニオブが多く結晶中にドープされると捕獲準位を形成し、伝導電子をトラップしたために、磁化が低下したと推測した。長谷川らは、アナターゼ型酸化チタン薄膜にニオブと鉄をドープしたところ、キャリア濃度が高いほど飽和磁化が大きくなり、あるキャリア濃度で一定になったあとは、ニオブを多く添加しても磁化は低下しなかった [8)]。このように、粒子と薄膜では異なる現象が観察された。PLD 法で作成された試料は、エピタキシャルアナターゼ薄膜のみであるのに対し、熱プラズマで合成した酸化チタンナノ粒子は、キャリア移動度の大きいアナターゼ（6-10 $cm^2/V\cdot s$）と、キャリア移動度の小さいルチル（0.05-0.02 $cm^2/V\cdot s$）の混合組成であるので特性に違いがでたと考えた。

図 4.5 に鉄添加量固定（y =0.001）で鉄の添加量を変化させた酸化チタン

($Ti_{0.999-x}NbxFe_{0.001}O_2$)に関する磁化の温度依存性を示す。低温になるにつれて磁化の値が大きくなり、強磁性を示した。x=0.02 の磁化が最も大きく、室温でも弱い磁化を持つ強磁性体であるといえる。

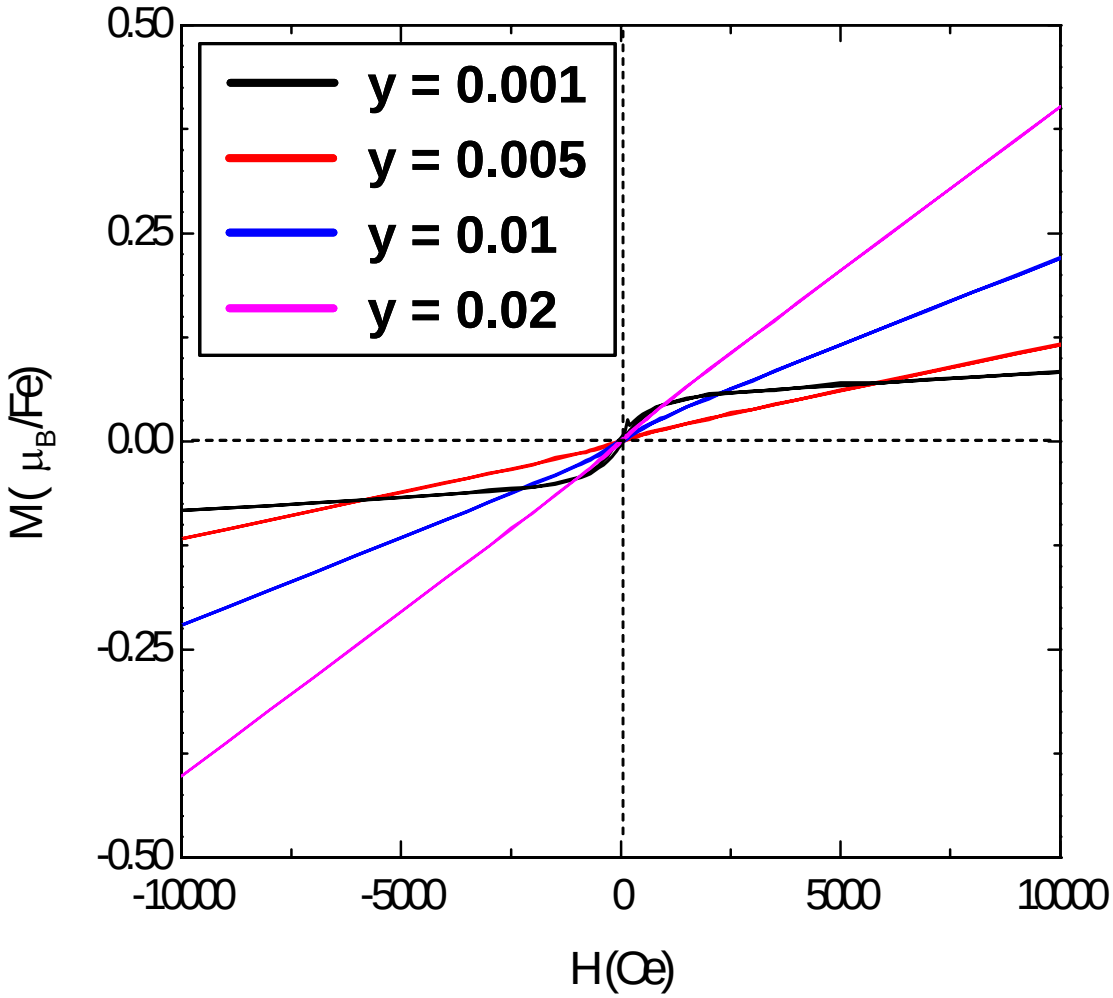


図.4.1　ニオブ添加量固定(x=0.02)で鉄の量を変化させて添加した酸化チタン($Ti_{0.98-y}Nb_{0.02}Fe_yO_2$)の M-H 曲線

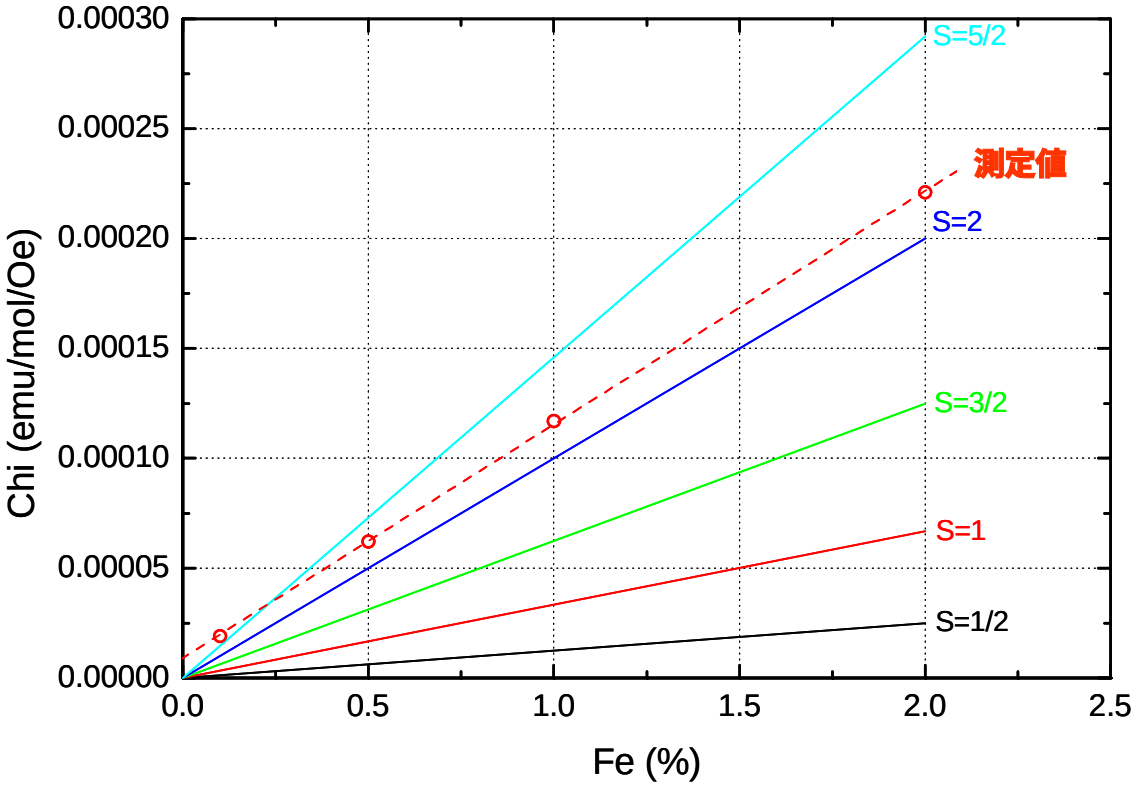


図.4.2　ニオブ添加量固定(x=0.02)で鉄の量を変化させて添加した酸化チタン($Ti_{0.98-y}Nb_{0.02}Fe_yO_2$)の常磁性磁化率

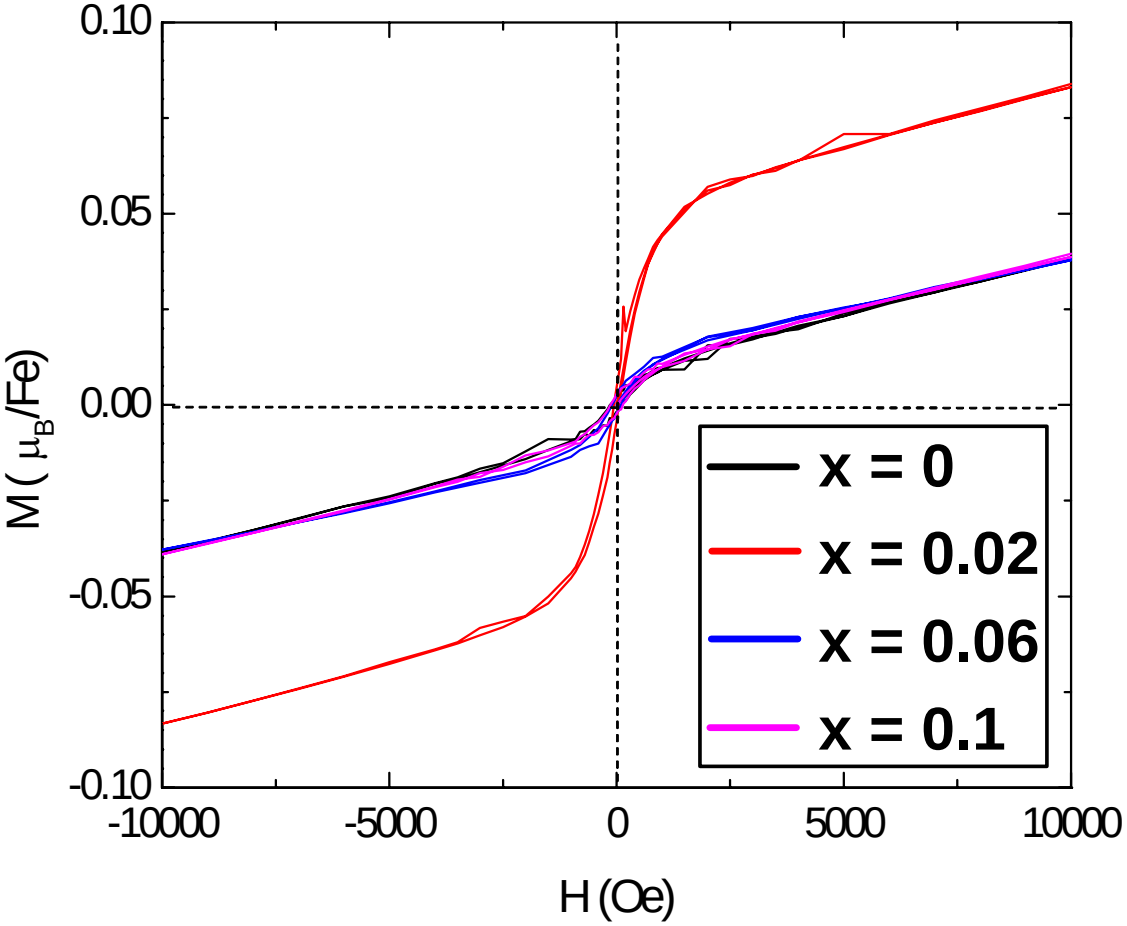


図.4.3　鉄添加量固定(y=0.001)で鉄の添加量を変化させた酸化チタン($Ti_{0.999-x}Nb_xFe_{0.001}O_2$)の M-H 曲線

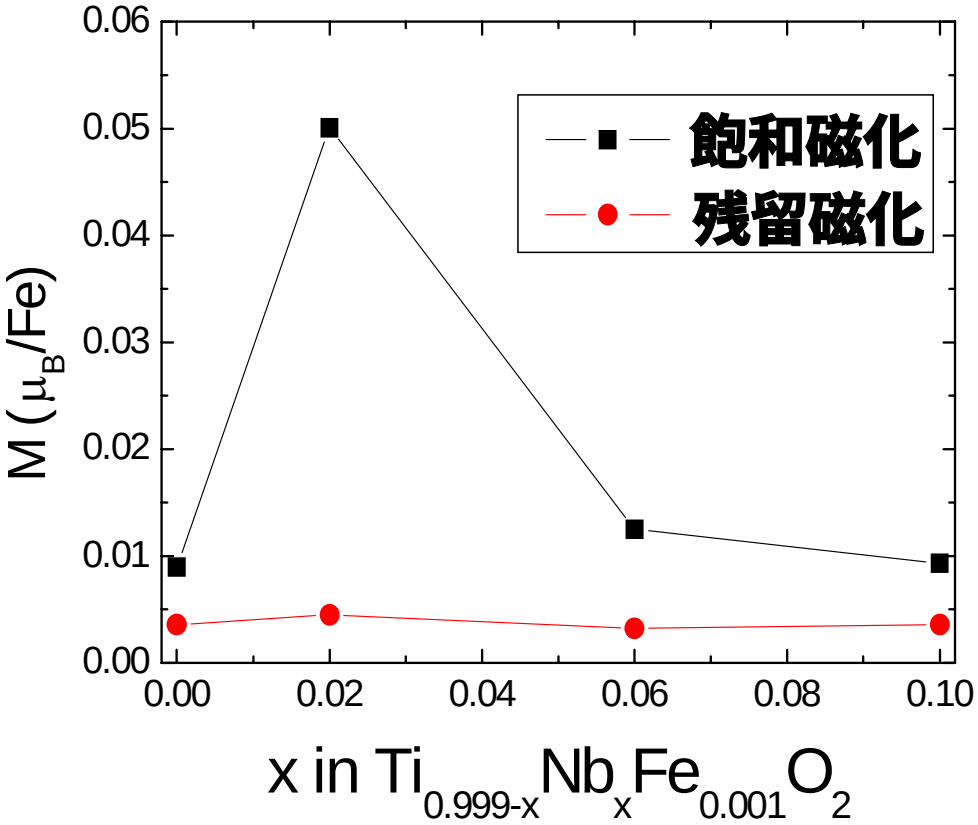


図.4.4　鉄添加量固定(y=0.001)で鉄の添加量を変化させた酸化チタン($Ti_{0.999-x}Nb_xFe_{0.001}O_2$)の飽和磁化と残留磁化

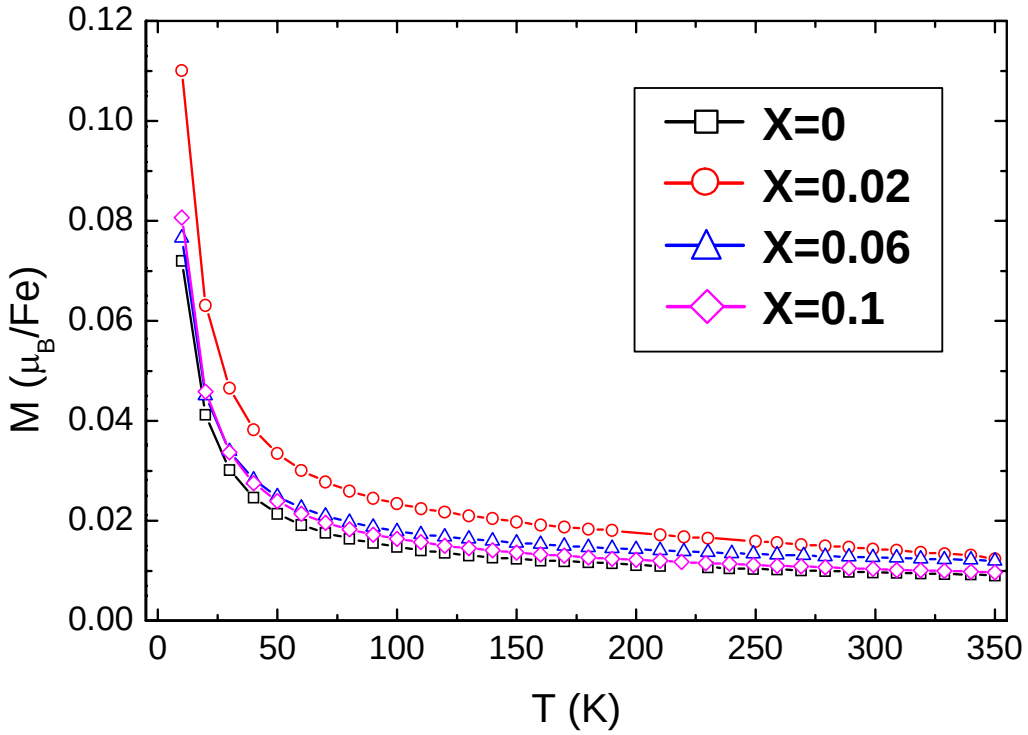


図.4.5　鉄添加量固定(ｙ=0.001)で鉄の添加量を変化させた酸化チタン($Ti_{0.999-x}Nb_xFe_{0.001}O_2$)に関する磁化の温度依存性

5.　結言

高周波熱プラズマを用いて、チタン、ニオブ、鉄を含むアルコキシドを酸化することで、ニオブ・鉄ドープ酸化チタンナノ粒子を合成した。ニオブ添加量が増えるにつれて格子定数は直線的に増加し、20%以上の高濃度ドーピングが可能であることが示唆された。ニオブと鉄を同時置換すると、電荷補償によって酸素空孔濃度が減少し、アナターゼ相が優先的に生成した。４価の Ti^{4+}に 3 価のカチオンを置換するときには、5 価のニオブを同時置換することにより、ある程度結晶相を選択することができることがわかった。

本研究では、酸化チタンナノ粒子において、キャリアと局在スピン導入により、強磁性相関を明らかにすることを試みた。ニオブの置換により、キャリア濃度が増加したため、室温で強磁性が発現した。磁性の発現にはキャリアが重要であることが示された。しかし、なぜ局在スピン中心となる鉄の濃度が少ないほうが磁化は大きくなるのか。そして、なぜニオブ添加によりキャリア濃度が増えすぎると磁化が低下するのか。という現象は解明できていない。今後は、プラズマ反応場、キャリア濃度、局在スピンの価数、酸素空孔濃度などを制御し、磁性発現のメカニズムを明らかにするとともに、磁気特性の向上を期待したい。

参考文献

1) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow,S. Koshihara, and H. Koinuma, Science., **291**, 854 (2001).

2) K. Yamaki, N. Shimizu, E. Kita, T. Mochiku, H. Fujii, K. Yamada, S. Itoh, K. Kadowaki., Phys. stat. sol., **3**, 4127 (2006).

3) X.-H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki., J. Am. Chem. Soc., **127**, 10982 (2006).

4) K. Yamaura, X.-H. Wang, J.-G. Li, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi., Mater. Res. Bull., **41**, 2080 (2006).

5) H. Ono, Science., **291**, 840 (2001).

6) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada, T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett., **86,** 252101 (2005).

7) T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, K. Itabashi, K. Inaba, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada, T. Hasegawa., Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 34 (2005).

8) T. Hitosugi, Y. Furubayashi, K. Inaba, Y. Hirose, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Shimada, T. Hasegawa., J. Appl. Phys., **99**, 08M121 (2006).

9) K. Zakrzewska, M. Radecka, M. Rekas., Thin Solid Fihns., **310**, 161 (1997).

10) M. Hirano, K. Matsushima., J. Am. Ceram. Soc., **89**, 1, 110 (2006).

11) A.-M. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, A. Cornet, Joan R. Morante., Chem. Mater., **16**, 867 (2004).

12) J.-G. Li, X.-H. Wang, K. Watanabe, T. Ishigaki., J. Phys. Chem. B, **110**, 1121 (2006).

13) G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Coony, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. J. Seakins., Raman Spectrosc., **26**, 57 (1995).

14) Y. H. Zhang, C. K. Chan, J. Porter, W. Guo., J. Mater. Res., **13**, 2602 (1998).

15) Y. J. Kim, S. Thevuthasan, T. Droubay, A. S. Lea, C. M. Wang, V. Shutthanandan, S. A. Chambers, R. P. Sears, B. Taylor, B. Sinkovic., Appl. Phys. Lett., **84**, 3531 (2004).

16) S. A. Koch, R. H. Velde, G. Palasantzas, J. Th. M. De Hosson., Appl. Phys. Lett., **84**, 556 (2004).

謝辞

本論文をまとめるにあたり，多くの方々の御指導やご助言をいただいてきたことに改めて感謝の意を表し，謝辞とさせていただきます。

法政大学工学部物質化学科　浜中廣見 教授には、研究室に配属となり今日に至るまで、親切丁寧な御指導を賜りました。深く敬意を表すると共に，心より御礼申しあげます。

法政大学工学部物質化学科　緒方啓典 教授には、本論文の審査過程において貴重なご教示と御助言を頂きました。

法政大学マイクロ・ナノテクノロジーセンター研究センター　守吉佑介 客員教授には、独立行政法人物質・材料研究機構で研究をさせていただける機会を与えて頂き、また、卒業生として配属されてから 3 年間、研究や日常生活全般について適切、かつ熱心なご指導を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

独立行政法人物質・材料研究機構　ナノセラミックスセンター　プラズマプロセスグループ　石垣隆正 グループリーダーには、指導担当者として、興味深いテーマと本研究を遂行するにあたっての研究の場を与えていただき、研究や日常生活全般について多くの貴重な助言を頂き、多大なるご指導を賜りました。心から感謝の意を表します。

プラズマプロセスグループ　李 継光 主任研究員には、共同研究者として、本研究に関して親切丁寧な御指導を賜りました。心より御礼申しあげます。

超伝導材料センター　新物質探索グループ　磯部雅朗 主任研究員には SQUID 分析をしていただいただけでなく、磁性全般について親切丁寧な御指導を賜りました。心より御礼申しあげます。

法政大学在学生ならびに卒業生の方々、独立行政法人物質・材料研究機構・物質研究所・プラズマプロセスグループ研究員の方々には多くの励ましのお言葉を頂き、有意義、かつ楽しく研究する環境を与えて頂きました。

多くの方々に心から御礼申し上げます。