



## 半導体光触媒中の軽元素マッピング

大阪公立大学 吉田 朋子

透過型および走査透過型電子顕微鏡 (TEM/STEM) による観察・分析は、いまや原子レベルのスケールにまで達している。最近では、収束ビーム (FIB) を利用した薄膜試料作製技術と相まって、ナノメートルの分解能で場所毎の化学状態を可視化できるようになってきた。このような電子分光を利用したスペクトラムイメージングの概念は、電子ビームを用いて複数の分光スペクトルを試料の各部から同時に取得し、データを統計処理することによって、二次元物性マップを構築することにある。このうち、特性 X 線分析の主流であるエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) では、斜入射型分光器と回折格子、CCD を組み合わせた分光システムや、マルチキャピラリを利用した波長分散型 X 線分光器の開発により、高エネルギー分解能での測定も最近可能となってきたが、それでも軽元素の分析は困難な場合が多い。一方、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) は、物質へ入射した電子が物質を構成する原子の内殻電子や価電子によって非弾性散乱される時に失うエネルギー分布を測定するものであり、基本的に X 線吸収分光法 (X-ray Absorption Spectroscopy : XAFS) と同様な情報を得ることができる。筆者らは、低エネルギー領域における EELS スペクトル強度が大きいこと、即ち軽元素分析に有利であることに着目し、窒素ドープした半導体光触媒に対して、EELS を応用した軽元素マッピングを試みた。

水分解反応やCO<sub>2</sub>還元反応に活性を示す酸化ガリウム (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) への窒素ドープによる可視光応答化を試みた[1]。ここでは、酸化ガリウムの前駆体であるGaOOHをアンモ

ニア雰囲気下、所定の温度で焼成し、試料を調製した(以降 S(XK) X:窒化温度と表記する)。XRD、XAFS測定の結果から、773、873Kで窒化した試料ではGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されるが、1073K以上ではGaN単相になり、高温で窒化した試料ほどGaN相の結晶性も向上することが分かった。窒素がドーブされた試料S(1073K)、S(1173K)、S(1273K)に白金助触媒を担持し、可視光照射下でメタノール水溶液からの水素生成反応に用いたところ、特にS(1173K)がH<sub>2</sub>生成活性を示したが、S(1273K)は不活性であった。

N K-edge EELSによる元素マッピングから、S(1073K)、S(1173K)、S(1273K)の全ての試料において、窒素は試料全体に分散して存在していることが分かった。一方、O K-edge EELSマッピングにより可視化された酸素の分布からは、S(1073K)及びS(1173K)については、窒素と同様に試料全体に存在しているが、S(1273K)中の酸素は表面近傍に偏在していることが示唆された。一般的にGaN中のN原子より酸窒化ガリウム (Ga<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NやGaONなど) 中のN原子の方が安定して存在することが知られている。つまり、S(1273K)はS(1173K)よりも結晶性が高いにもかかわらず、試料表面のN原子は不安定で酸化が著しく進行するため反応活性を示さなかったと結論することができた。試料表面近傍に偏在している酸素と酸窒化ガリウム中の酸素の化学状態の違いは表面敏感O K-edge XAFSスペクトルに明確に表れており、現在解析を進めている。このような電子分光と放射光分光を融合したユニークな分析手法を今後も発展させながら、本分野に少しでも貢献できれば幸いである。

[1] Y. Kato, M. Yamamoto, A. Ozawa, T. Tanabe, T. Yoshida, *Appl. Cat. B*, **250**, 112-116 (2019).

[2] M. Yamamoto, Y. Kato, S. Yagi, T. Tanabe, T. Yoshida, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* (2022) in press.