

卒業論文要旨

光触媒反応のその場観察へ向けた STO ステップ基板の作成

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1210007 ALYAHMED MOHAMEDSA YED

1 研究背景と目的

光触媒とは光照射によって触媒作用を示す物質であり、防汚、防臭、抗菌、さらにクリーンエネルギー創生等、様々な分野での活用されている。一方、光触媒反応が誘起されるために必要な紫外線は、太陽光には6%ほどしか含まれておらず、さらに、蛍光灯やLEDランプの光には含まれない。そのため、現在、光触媒を可視光下でも使えるようにすることや触媒活性の向上といった性能の向上が望まれており、様々な研究が行われている。

光触媒の性能を向上させるには、光触媒反応の機構の理解が重要であり、そのためには、光触媒表面におけるミクロな構造と光触媒プロセスの相関を解明する必要がある。現在、代表的な光触媒には酸化チタン(TiO_2)、酸化タングステン(WO_3)⁽²⁾、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)⁽³⁾などの金属酸化物が挙げられる。これら金属酸化物の中で、 SrTiO_3 は、構成元素にチタン(Ti)とストロンチウム(Sr)の2種類の金属元素を含んでおり、特定の面方位[例えば(100)表面]ではSrO面と TiO_2 面といった異なる原子組成の表面が出現する可能性がある。このような表面上で光触媒反応を観察することで、原子組成の違いが光触媒反応に及ぼす効果を明らかにできる。これまで SrTiO_3 (001)表面を対象に、このような表面の作成には既に成功している⁽⁴⁾。しかしながら、作成した表面のテラス領域が狭いため、光触媒反応で対象とする物質サイズが制限される。より広領域かつ異なる原子組成のステップ&テラス構造を作成するには、従来とは異なる試料作製法を確立する必要がある。そこで、本研究では SrTiO_3 を対象に、先行研究とは異なる手法で、表面でSrO面や TiO_2 面といった異なる原子組成かつ広領域のステップ&テラス構造が出現する条件を確立することを目的とした。本研究目的を達成するにあたり、 SrTiO_3 表面の微視的構造の知見を得る必要があるため、表面のミクロな構造を実空間観察できる原子間力顕微鏡を活用した。実験では、初めに広領域のステップ&テラス表面が形成される条件を確立し、その後異なる原子組成の面が形成される条件を探索した。

2 実験方法

本研究で用いた SrTiO_3 試料は、研磨の有無、焼成時間、焼成温度などのパラメータを系統的に変化させ作成した。表1に作成試料の条件を示す。また本研究では、AFM装置にOXFORD INSTRUMENT社製、ASYLUM RESEARCH Cypher VRSを用いた。観察では形状像、位相像を同時に測定した。

3 実験結果

図1に、研磨条件と焼成条件を系統的に変化させながら作成した SrTiO_3 (100)表面の形状像(I)、および高さヒストグラム解析の結果(II)を示す。研磨および焼成を行わなかった場合[図1(a)I]、表面には輝点が確認された。またテラスがわずかに確認できるが、表面全体は40nm程度の微粒子で覆われていた。図1(a)IIのヒストグラムからも、各テラスに対応するピーク構造は識別できなかった。図1(b)は、研磨のみを行った場合の表

Table.1 Sample preparation conditions

	polishing	annealing time	annealing temperature
pattern1	×	×	0°C
pattern2	○	×	0°C
pattern3	×	1 hour	500°C
pattern4	○	1 hour	900°C
pattern5	○	1 hour	1000°C
pattern6	○	1 hour	1100°C
pattern7	○	3 hour	1100°C

面 AFM 形状像を示している。図1(b)Iでは図1(a)Iと同様に輝点が確認できる。また図1(b)Iでは、テラス構造が図3.1(a)よりも鮮明に確認できるが、依然、表面全体が40nm程度の粒子に覆われているため判別が難しい。図1(b)IIのヒストグラムからも、各テラスに対応するピーク構造は識別できなかった。一方、500°Cで1時間焼成した表面[図1(c)I]では、図1(a, b)Iと比較して、表面上の輝点の数が明らかに減少している。また図3.1(c)IIにおいて、テラス構造が鮮明に判別でき、高さヒストグラム[図1(c)II]においても、各テラスに対応したピーク構造が明確に識別できる。このような清浄なステップ-テラス構造は、焼成温度を900°C(1時間焼成)まで上げた表面においても同様に確認された[図1(d)]。以上の結果から、未焼成の表面[図1(a, b)I]は不純物で覆われており、それらが、500°Cの焼成で除去された結果、表面のステップテラス構造が最表面に露出したと結論できる。本条件で作成したステップ-テラス構造[図1(c, b)I]では、テラスの幅は、約150nm~200nmとなった。したがって、試料の研磨と500°C以上の焼成によって、先行研究の結果⁽⁴⁾より広いテラスを作成できたと結論できる。

図1で得られた試料のステップ高さを評価するため、図1(c, d)IのAFM像から高さプロファイルを解析した。図2(a)は、図1(c)Iの点Aから点A'までの高さプロファイルを示す。解析の結果、2つのステップの高さが約0.39nmとなった。同様に、図1(d)Iの点Bから点B'までの高さプロファイルを図2(b)に示す。図2(b)においても、2つのステップの高さが約0.39nmとなった。このステップ高さは、 SrTiO_3 (100)の格子定数は0.39nmに対応しており、異なるテラスはシングルステップを介して形成されていることが明らかである。これら2つのAFM像[図1(c, d)I]に対する高さヒストグラム解析[図1(c, d)II]からも、ステップに対応するピーク間の距離はすべて約0.39nm程度であったため、本条件で作成した SrTiO_3 (100)表面上のテラスは、全て同一の元素組成であると結論できる。

図3に、研磨および1000°Cで1時間焼成した SrTiO_3 (100)表面のAFM形状像(I)、高さヒストグラム解析(II)、高さプロファイル解析(III)および位相像(IV)を示す。図3(I)では、図1(c,

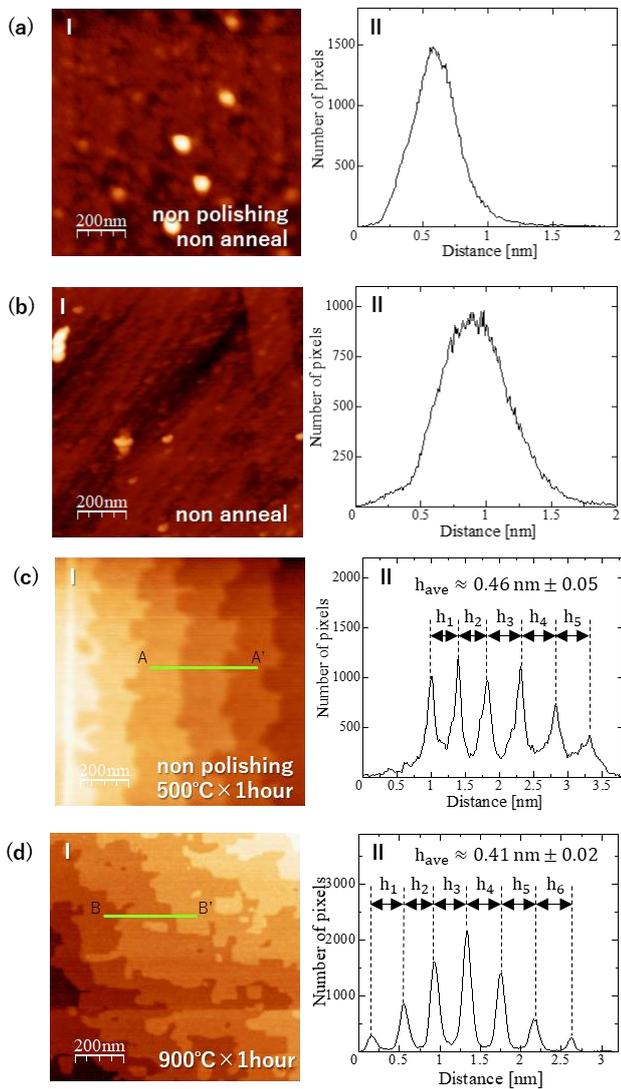


Fig.1 Sample conditions (a): non polishing & annealing, (b): with polishing & non annealing, (c): with polishing & annealing at 500°C for 1 hour, (d): with polishing & annealing at 900°C for 1 hour. I: Topography (1 μ m \times 1 μ m), II: Histogram analysis of I.

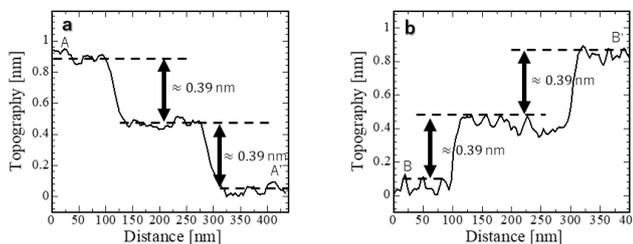


Fig.2 (a): Height profile analysis of point A to point A' in Figure 1(c)I, (b): Height profile analysis of point B to point B' in Figure 1(d)I.

d)Iと同様に、不純物が少なく、テラス構造が鮮明に判別できる。図 3(II)では、各テラスに対応したピーク構造が明確に識別できる。図 3(II)のピーク間隔を計測すると、シングルステップの2倍の高さに相当する $h_1 \approx 0.80$ nmと併せて、1/2ステップ高さに相当する $h_2 \approx 0.19$ nmが確認された。図 3(I)において、点 C から点 C'までの高さプロファイル[図 3(III)]からは、高さが約0.20 nmのテラスが確認された。図 3(IV)では、図 3(I)の点線で囲まれた領域が暗くなっており、そのことから位相遅れの減少が確認できる。そのため領域内の構造物は

周りとは別組成であることを示唆している。以上の結果から、本条件で作成したSrTiO₃(100)表面上では1/2ステップを介した異なる原子組成のテラスが発生していると結論できる。

図 4に焼成温度を1100°Cで固定し、焼成時間を変化させながら作成したSrTiO₃(100)表面のAFM形状像(I)、および高さヒストグラム解析結果(II)を示す。1100°Cで1時間焼成した場合[図 4(a)I]、テラス構造が鮮明に判別できるが、表面には大きさ20 nm程度の粒子が点在している。またヒストグラム[図 4(a)II]からは、各テラスに対応したピーク構造が明確に識別できるが、ピークの間隔はすべて 0.37 ± 0.04 nmであった。一方、1100°Cで3時間の焼成を行った場合[図 4(b)I]も、テラス構造は鮮明に同様に識別できるが、図 4(a)Iと比べて、表面を覆っている粒子の数が明らかに増加していることが確認された。また、図 4(b)Iでは、図 4(a)Iで確認された20 nmサイズの粒子に加え、サイズの大きな粒子(~60 nm)も新たに確認された。図 4(b)IIのヒストグラムにおいても、各テラスに対応したピーク構造が明確に識別できるが、図 4(a)IIと同じくピークの間隔はすべて 0.40 ± 0.03 nmであり、1/2ステップは確認されなかった。

図 4で得られた試料のステップ高さを具体的に評価するため、図 4(a, b)IのAFM像で高さプロファイルを評価した。図 5(a)は、図 4(a)Iの点Dから点D'までの高さプロファイルを示す。図 5(a)では2つのステップの高さが約0.39 nmだった。同様に、図 4(b)Iの点Fから点F'までの高さプロファイルを図 5(b)に示す。図 5(b)においても、ステップの高さが約0.39 nmとなった。このステップ高さは、SrTiO₃(100)の格子定数は0.39 nmに対応しており、異なるテラスはシングルステップを介して形成されていることが明らかである。これら2つのAFM像[図 4(a, b)I]に対する高さヒストグラム解析[図 4(a, b)II]においても、ステップに対応するピーク間の距離はすべて約0.39 nm付近であったため、本条件で作成したSrTiO₃(100)表面上のテラスは、全て同一の元素組成であると結論できる。

4 考察

実験結果より、広領域のステップ&テラス表面が形成されるには500°C以上で焼成する必要があると考えられる。しかし1100°Cで1時間焼成した試料では表面に20 nmの粒子が出現し始め、1100°Cで3時間焼成した試料では表面に60 nmの

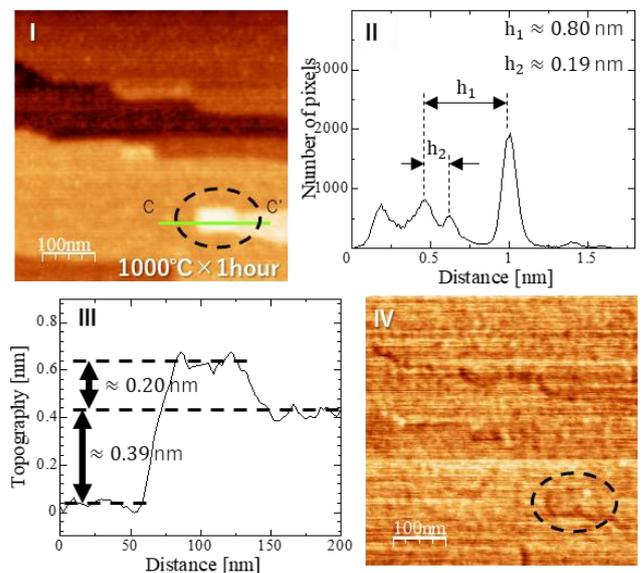


Fig.3 Sample condition: Polished & annealed at 1000°C for 1 hour. I: Topography (500nm x 500nm), II: Histogram analysis of I. III: Height profile from point C to point C' of I, IV: Phase image of I.

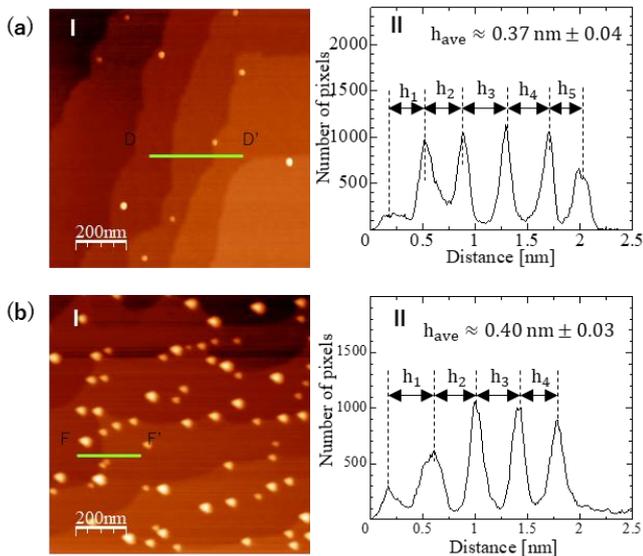


Fig.4 Sample conditions (a): with polishing & annealing at 1100°C for 1 hour, (b): with polishing & annealing at 1100°C for 3 hours. I: Topography (1 μ m \times 1 μ m), II: Histogram analysis of I.

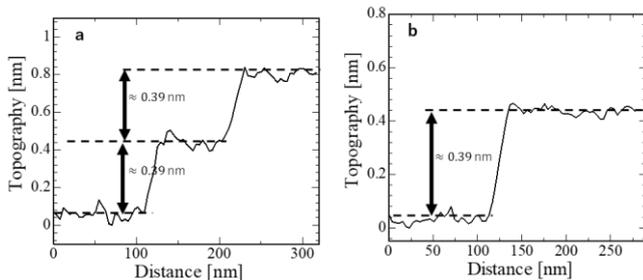


Fig.5 (a): Height profile analysis of point D to point D' in Figure 4(a)I, (b): Height profile analysis of point F to point F' in Figure 4(b)I

粒子が大量に出現した。焼成時間を長くしたことによって粒子の数とサイズが増加したことから、SrTiO₃(100)試料内に存在していた不純物が表面に析出したと考えられる。

本実験では、広領域のステップ&テラス表面のおよび 1/2 ステップを介した異なる原子組成のテラスの作成に成功した。しかし形成された 1/2 ステップを介した異なる原子組成のテラスの広さは 40 nm \times 60 nm 程度であり、周辺のテラスと比べて狭く、光触媒の基板として活用するには不十分である。それに加え、形成された 1/2 ステップを介した異なる原子組成のテラスが TiO₂ または、SrO など表面固有のテラスか、不純物なのかは識別できていない。そのため今後の研究では、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)等を用いて、1/2 ステップを介したテラス組成の同定を行う必要がある。また、上記研究により、1/2 ステップを介したテラスが表面に固有のテラスであることが判明した場合は、そのようなテラスが表面上の広域にわたり成長する条件を特定することも課題として挙げられる。そのためには、より厳密な焼成条件の絞り込みが必要となる。

本研究では 1100°C で焼成した結果、1/2 ステップを介したテラスは確認されず、表面には不純物が逐次的に析出することが明らかとなった。したがって、焼成温度を 1100°C 以上にすることは、表面の汚染を促進するだけであり、1/2 ステップを介したテラスの出現には至らないと考えられる。一方、1000°C で 1 時間の焼成を行った際には、僅かではあるが 1/2 ステップを介したテラスの出現が確認された。したがって、

この 1000°C 付近での焼成時間を長くすることで、形成されたテラスの広さが成長してくのではと推察される。

参考文献

- (1) A. Fujishima, and K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- (2) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, and B. Ohtani, J. Am. Chem. Soc 130 (2008) 7780.
- (3) F. T. Wagner, and G. A. Somorjai, Nature 285 (1980) 559.
- (4) N. P. Guisinger, T. S. Santos, J. R. Guest, T-Y Chien, A. Bhattacharya, J. W. Freeland, and M. Bofe, ACS Nano 3 (2009) 4132.