

卒業論文要旨

ルチル TiO₂(001) 表面に現れる新奇構造の解析

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1210146 廣田 大河

1. 諸言

光触媒は、表面に光が当たることで触媒作用を示す物質であり、現在、殺菌や消臭、汚れの分解など、私たちの生活環境の様々な場面で応用されている。さらに、環境関連技術との融合や、エネルギー関連分野への応用も見据えて、光触媒効率をはじめとする性能の向上化に向けた研究が活発になされている。光触媒効率を向上させるには、まず光触媒反応の機構の理解が重要となる。特に、反応の舞台である触媒表面の構造と光触媒反応の相関を微視的に解明することは、大きな課題として挙げられる。

現在、代表的な光触媒表面としては、ルチル TiO₂(001)表面が広く研究されている。しかし、その表面構造と光触媒反応の相関については、未解明な点が数多く残されている。その大きな理由には、この表面構造が作製条件に依存して変化し、一般的なテラス構造以外に、特異な構造が出現することが挙げられる⁽¹⁾。ルチル TiO₂(001)表面での光触媒反応を理解するには、一般的な表面と併せて、この特異構造の詳細を明らかにしたうえで、それら表面上での光触媒反応を包括的に理解する必要がある。そこで、本研究では、ルチル TiO₂(001)表面を対象に、新奇構造が発現する条件を特定し、その構造をナノスケールで解明することを目的とする。そのため、本研究では、原子間力顕微鏡(AFM)を主力装置として活用した。AFMは、先端が原子レベルで鋭く尖った探針で試料を走査することで、表面の形状や物性をナノスケールで観察することができる⁽²⁾。研究では、様々な焼成温度で作製したルチル TiO₂(001)表面の構造を AFM で観察を行い、各焼成温度で出現する新奇構造の特徴を系統的にまとめ、それら構造の詳細について考察した。

2. 試料作製と実験方法

対象試料には研磨、洗浄、焼成を施したルチル TiO₂(001)表面基板を用いた。焼成では、温度を 800-1000°C の範囲で設定し、1 時間行った。試料の観察には AFM を用いて、高さ像を取得した。

3. 実験結果

図 1 には、系統的に温度を変化させた、ルチル TiO₂(001)表面の AFM 高さ像を示す。未焼成(研磨、洗浄のみ施した)の表面[図 1(a)]では、輝点が多く存在し表面は不純物で覆われていることが確認された。一方、800°C で焼成を行った表面[図 1(b)]では、未焼成の表面と比べて輝点が減少していることから、不純物が徐々に取り除かれていると考えられる。また、850°C で焼成を行った表面[図 1(c)]では、鮮明ではないものの、テラス構造が確認された。さらに、900°C で焼成を行った表面では、ステップ-テラス構造が鮮明に観察された[図 1(d)]。

一方、900°C 焼成のルチル TiO₂(001)表面では、図 1(d)に示したステップ-テラス構造以外にも、特異な構造が観察された。

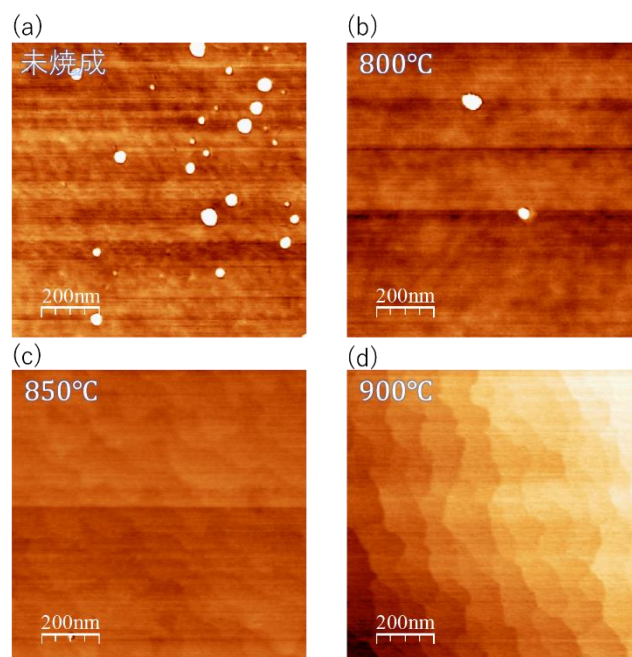


Fig. 1 AFM topography images of rutile TiO₂(001) surfaces (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) before, (a), and after calcination at 800 °C, (b), 850°C, (c), and 900 °C, (d).

図 2 は、実験の再現性確認を目的に、図 1(d)と同条件で作製したルチル TiO₂(001)表面の AFM 高さ像を示している。図 2(a)では、三角系のパッチ構造が確認できる。この表面の拡大像[図 2(b)]から、三角パッチは一辺が430 nm程度で高さが400 nm程度であることが明らかとなった。一方、図 2(c)では、表面が微粒子で覆われていることが確認できる。この表面の拡大像 [図 2(d)]では、表面が図 3(b)よりも小さなサイズ(1 辺が73 nm程度で高さが61 nm程度)の三角形のパッチ構造で占められていることが明らかとなった。さらに図 2(e)では表面に細かい輝点が分布していることが確認できる。この表面の拡大像[図 2(f)]では、太さが17nm程度の複数の線状構造が表面上で互いに直行する方位に成長した紗綾型構造が形成されることを確認した。

図 3 に、焼成温度をさらに 1000°C まで上げて作製したルチル TiO₂(001)表面の AFM 高さ像を示す。図 3(a)では、表面上に複数の輝点が点在し、また線状構造が互いに直行する方位に成長した様子を確認できる。一方、図 3(b)では、表面の特定方位に伸びた楕円の構造物が確認された。

4. 考察

図 1(d)で確認されたステップ-テラス構造は、Y. Wang 等が報告した構造に酷似している⁽¹⁾。彼らの研究では 820 °C で平坦なステップ-テラス構造が出現すると主張しており、本

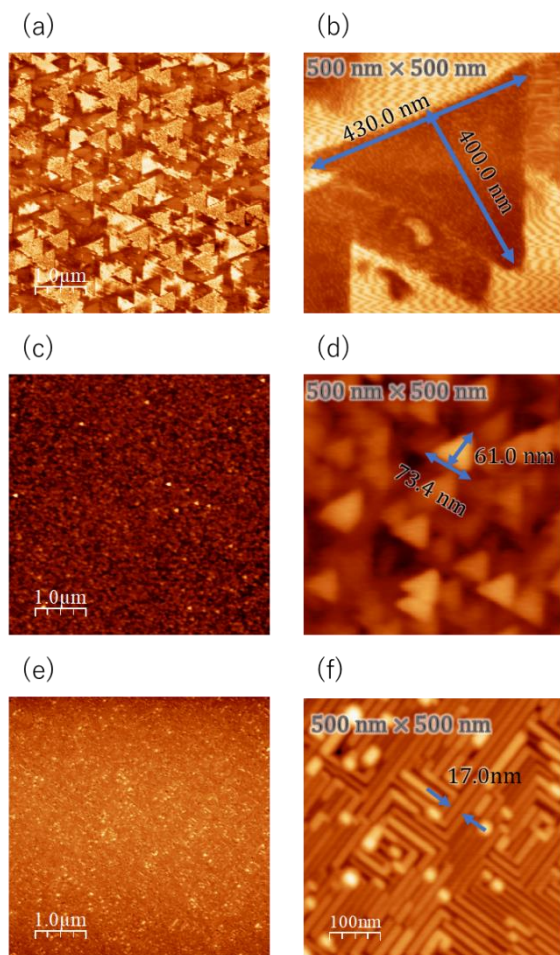


Fig. 2 AFM topography images of rutile $\text{TiO}_2(001)$ surfaces after calcination at 900 °C.

研究の条件(900 °C)よりも焼成温度は低い。この理由としては、彼らの焼成時間は 5 時間であり、本研究における焼成時間(1 時間)に比べて長いことが挙げられる。

一方、図 2(e)にて確認された紗綾型構造も Y. Wang らの先行研究にて確認された構造と酷似している。また、本研究で紗綾型構造が出現する焼成温度(900 °C)も、彼らの報告と一致している。彼らは、830 °Cの焼成で出現する線状構造ドメインは *faceted islands* (様々な面方位のテラスの集合体) に対応していると主張しており、それらは、900 °Cで焼成すると表面全体を占めると主張している。現段階で、本研究で確認された紗綾型構造が *faceted islands* に対応しているかは定かではないが今後、X 線回折法(XRD)を用いた面方位解析により、明らかにできると考えている。

図 2(b), (d)にて確認された三角構造は、900 °C のみで形成され、1000 °C では出現しなかった。ルチル $\text{TiO}_2(001)$ 面は正方晶であるため、表面上に三角構造が出現することは不自然である[一般に三角構造は六方晶格子を構成するルチル $\text{TiO}_2(111)$ 面で形成される]。したがって、現段階では三角構造の詳細も不明であるが、今後、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)による、構造組成解析により、その発現起源の詳細を解明できると考えている。

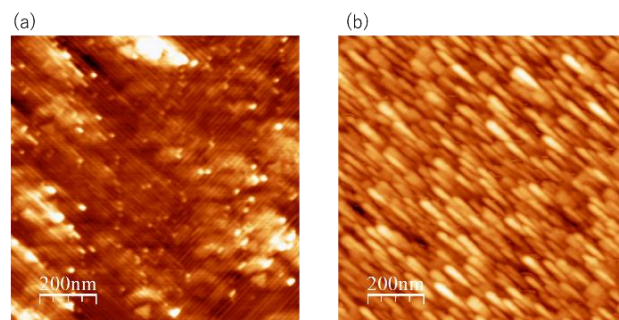


Fig. 3 AFM topography images of rutile $\text{TiO}_2(001)$ surfaces after calcination at 1000 °C.

5. 結論と今後の課題

今回、900 °Cにてステップ-テラス構造と紗綾型、三角構造が出現することを明らかにした。本実験結果と先行研究に基づく考察からは、紗綾型構造が *faceted islands* に対応すると推察し、その検証には XRD 解析が必要であることを示した。一方で、三角構造の詳細は、現在不明であり、今後 EDX 等を用いた詳細な構造解析が必要であることを示した。

文献

- (1) Y. Wang, Appl.Phys.Lett. 108, 091604-2 (2016).
- (2) G. Binnig, C. F. Quate, Phys. Rev Lett. 56, 930 (1986).