

卒業論文要旨

TiO₂(001)紗綾型構造表面の STM 解析

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1220066 古賀 清河

1 緒言

光触媒とは、光が当たると触媒作用を示す物質であり、殺菌や消臭などの有用な機能を発揮する環境エネルギー材料である。現在、代表的な光触媒である酸化チタン TiO₂を対象に、光触媒効率を向上させるための研究が広くなされている。そういった研究では、光触媒反応の機構を理解するために、反応の舞台である表面構造を原子レベルで明確にすることが求められる。しかし、TiO₂表面では未解明な点が多く残されている。例えば、図 1 に TiO₂(001)表面を原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)で観察した結果を示す。この表面では、(a)に示す一般的なステップ・テラス構造とは別に、(b)のような特異構造(紗綾型構造)も現れる⁽¹⁾。したがって、この表面での光触媒反応の理解には、一般的表面とあわせて、紗綾型構造の詳細も明らかにする必要がある。そこで本研究では、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)を用いて、TiO₂(001)紗綾型構造表面の原子配列や電子状態を原子レベルで解明することを目的とした。特に研究では、STM による紗綾型構造表面の原子分解能観察に必要な試料清浄化条件を確立することを主目的に設定した。

2 実験方法

実験では、試料としてルチル TiO₂(001)基板(信光社)を用いた。基板は、5 mm×12 mm のサイズに切り出したのち、アセトンと純水を用いて超音波洗浄を行った。洗浄後の基板は、一方を大気中で焼成後に超高真空中でアニール処理を行った。また他方は、大気中での焼成は行わず、超高真空中でのみスパッタ・アニール処理を行った。両試料の観察には室温超高真空 STM⁽²⁾を用いて行った。観察では、測定モードとしてトンネル電流一定モードを採用した。

3 実験結果と考察

3.1 大気焼成と超高真空アニールを行った表面の観察

図 2 の STM 像は、(a)が大気焼成(焼成温度：800°C、焼成時間：1 時間)後のルチル TiO₂(001)表面、(b)-(d)は、焼成後、

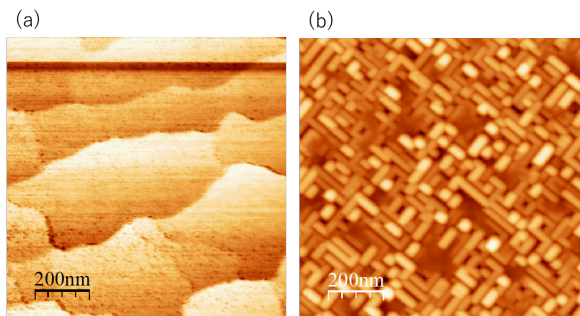


Fig. 1 Ambient AFM topography images of rutile TiO₂(001) surfaces. (a) step-and-terrace structure, (b) Saaya-type structure.

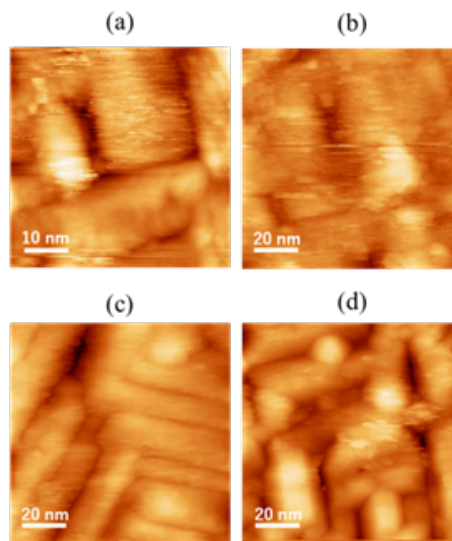


Fig. 2 UHV-STM images of Saaya-type structure on rutile TiO₂(001) surfaces before annealing, (a), after annealing with 380 °C, (b), 570 °C, (c), 650 °C, (d).

さらに超高真空中で(b) 380 °C, (c) 570 °C, (d) 650 °Cでアニール処理した表面を示している。図から、すべての像でワイヤー状の構造が表面に分布していることが確認できる。実際に、図 1(b)の紗綾型構造と図 2 の STM 像でワイヤーの幅を比較すると、それぞれ 35±15 nm, および 20±10 nm となり誤差の範囲で一致していることが確認された。したがって、図 2 の STM 像は、これまで AFM で観察された紗綾型構造[図 1(b)]に対応していると結論できる。

一方、図 2 では、アニール処理によって表面の不純物があがる程度除去されたことが確認できるが、ワイヤーの内部構造までは確認することができない。この結果は、超高真空中でのアニール処理だけでは、表面が依然、除去されていない不純物で覆われていることを示唆している。したがって、清浄表面の作成には、アニール処理だけでは不十分であり、別の清浄化処理を併せて行う必要がある。

3.2 超高真空スパッタ・アニールを行った表面の観察

図 3 の STM 像は、洗浄後の TiO₂(001)基板に対して大気焼成を行わずに、超高真空中でスパッタ・アニール処理を行った結果を示している。アニール時の温度は 1000 °C に設定した。図では、直交した複数のワイヤーを内部構造を分解して観察できていることが確認できる。図 4 (a)(b)で、特定のワイヤーに対して、ラインプロファイル解析を行った結果、ワイヤー幅は 12 nm と評価された。複数のワイヤーに対して、同様の解析を行った結果、ワイヤー幅は 12±5 nm となり、図 2 で示した紗綾型構造のワイヤー幅(20±10 nm)と誤差の範囲

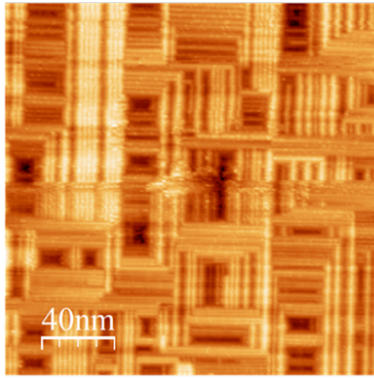


Fig. 3 (a) UHV-STM images of Saaya-type structure on rutile $\text{TiO}_2(001)$ surfaces after repeated cycles of Ar^+ sputtering and annealing.

で一致することが確認された。よって、図3の表面は、図2で示した紗綾型構造表面に対応していると結論できる。以上、本結果から、 $\text{TiO}_2(001)$ 表面を超高真空中でスパッタ・アニール処理することにより、表面の不純物が完全に除去され、紗綾型構造を原子分解能で観測できることが明らかとなった。

3.3 ワイヤ内部構造の解析

図3からワイヤの内部では、ワイヤ方向に伸びた複数の一次元原子鎖から構成されていることが確認できる。そこで、図4では、ワイヤ垂直方向とワイヤ方向に対して、ラインプロファイル解析を行い、ワイヤ内部に配列した原子間距離の評価を行った。その結果、図4(c)から、原子列間距離は2.7 nmであり、図4(d)より、原子列内の原子間距離は、0.65 nmであることが明らかとなった。STM観察は室温環境で行っているため、熱ドリフトによる画像の歪みが生じてしまうが、ワイヤ内部の輝点間隔は、一般的な $\text{TiO}_2(001)$ 表面のTi原子間の間隔(0.459 nm)⁶⁾と酷似している。一方で、原子列間隔は、本表面の基本格子よりも5倍大きな値を示すことから、観察された紗綾型構造表面では再構成が起きていると推察される。

4 まとめと展望

本研究では、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)を用いて、 $\text{TiO}_2(001)$ 紗綾型構造表面の構造や電子状態を原子レベルで解明することを目的とした。目的達成のために本実験では、まず $\text{TiO}_2(001)$ 紗綾型構造表面を原子分解能で観察するための試料処理条件を確立した。その

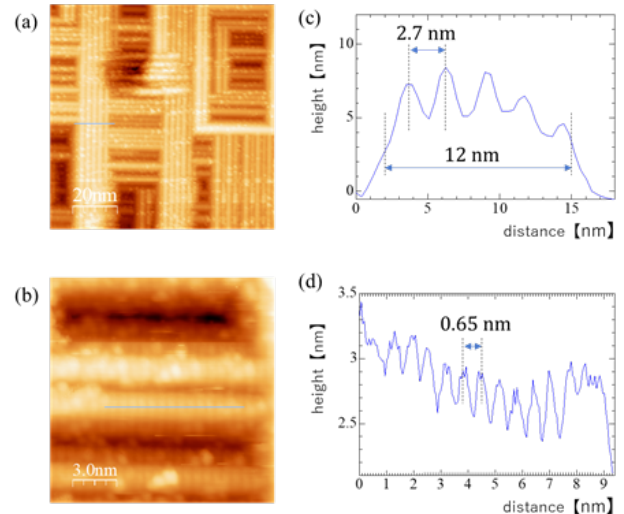


Fig. 4 Line profile analysis of Saaya-type structure on rutile $\text{TiO}_2(001)$ surfaces. (a), (b) STM images of Saaya-type structure. (c) topographic profile along the line in (a). (d) topographic profile along the line in (b).

結果、清浄表面を得るには、超高真空中でのアニールだけでなく Ar^+ スパッタリングを行うことで、表面の不純物を完全に除去する必要があることが明らかとなった。

今後は、印加電圧などのイメージング条件を変化させて、STM像がどのように変化するかを観察し、チタンと酸素それぞれの原子配列について明らかにしていきたい。また、STMでは、ある特定の局所領域で分光測定も行うことができる。このような計測により、表面の電子状態についても明らかにしていきたい。さらに、本研究では紗綾型構造表面のSTM観察では、 PtIr の探針のみを用いたが、今後は $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 表面上でコンディショニングを行ったW探針を用いて、表面を観察することも検討している。

文献

- (1) 廣田大河, ルチル $\text{TiO}_2(001)$ 表面に現れる新奇構造の解析, 学士論文, 高知工科大学(2020).
- (2) 重川秀実, 吉村雅満, 河津璋, 第6巻 走査プローブ顕微鏡—正しい実験とデータ解析のために必要なこと—, 共立出版株式会社(2009).
- (3) 久保利隆, 野副尚一, 表面化学. vol. 25, No. 9, 549(2004).