

卒業論文要旨

ルチルTiO₂(001)階段状格子構造表面の構造解析

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1230151 益井 絵美里

1 緒言

光触媒は、触媒表面で酸化還元反応を誘起する物質であり、殺菌や消臭などの作用を持つことから様々な分野で活用されている。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行われている。光触媒反応の機構を理解するには、反応が起こる光触媒表面の構造を原子レベルで明確にする必要がある。しかし、TiO₂表面には未解明な点が数多く残されている。例えばこれまでTiO₂(001)表面では一般的なステップ・テラス構造とあわせて特異な構造(階段状格子構造)が現れることが報告されている⁽¹⁾。このような表面での光触媒反応の理解には、(a)の一般的な表面と併せて、(b)の階段状格子構造の詳細も包括的に理解する必要がある。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)階段状格子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。

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後、アセトンと超純水を用いて超音波洗浄を行った。洗浄後は、超高真空中にてスパッタ・アニール処理を行った。試料の観察には、室温超高真空 STM⁽²⁾を用いた。観察は、トンネル電流一定モードで行った。

3 実験結果

3.1 TiO₂(001)階段状格子構造のSTM観察

スパッタリングとアニーリングを規定回数行い、図1(a)に示すような階段状格子構造をもつ表面を作製した。図より、一つの次元鎖が複数の輝点から構成されていることが確認できる。そこで、より詳細に輝点の配列を解析するために、ハイパスフィルタ処理を行った[図1(b)]。これにより、ワイヤー最上層では3つの輝点が、第二層以降では2つの輝点が並んでいることが確認された。図2(a)(b)は、最上層のワイヤ

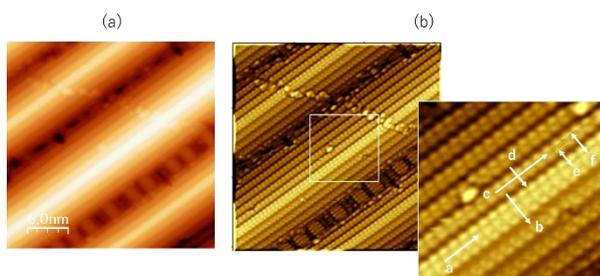


Fig. 1 STM images of lattice-work structure on TiO₂(001) surfaces. (a) row image. (b) high-pass filtered image. Right side image is the expanded scale of the area indicated by the white rectangle in (b).

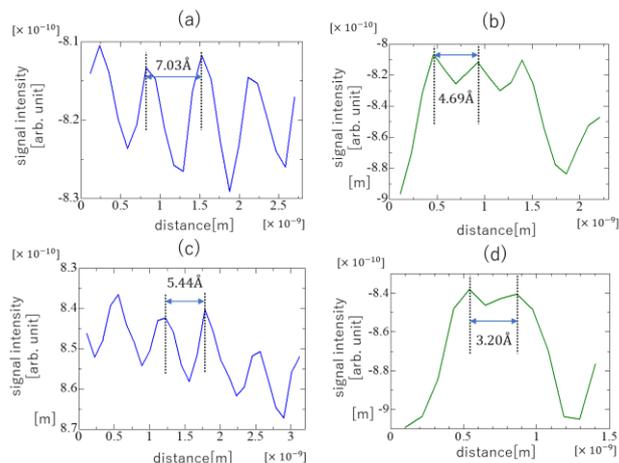


Fig. 2 Line profiles along the lines indicated in the expanded image in Fig. 2(b).

一長手方向[図1(b)中の直線 a]と短手方向[図1(b)中の直線 b]に沿ったラインプロファイルを示している。図2(a)からワイヤーに平行な方向での輝点間隔は0.70 nm、また図2(b)からワイヤー垂直な方向の輝点間隔は0.47 nmであることが確認できた。同様の解析をワイヤー上の複数領域で行い、結果を統計的に解析した結果、ワイヤーに平行な方向の輝点間隔は 0.66 ± 0.06 nm、垂直な方向の輝点間隔は 0.48 ± 0.05 nmと評価された。さらに、第二層のワイヤーに対しても平行な方向[図1(b)中の直線 c]と垂直な方向[図1(b)中の直線 d]に沿ってラインプロファイルを抽出した結果を図2(c)と(d)に示す。図2(c)より、ワイヤーに平行な方向での輝点間隔は0.54 nm、図2(d)からワイヤーに垂直な方向での輝点間隔は0.32 nmであった。最上層の場合と同様の統計解析を行った結果、ワイヤーに平行な方向の輝点間隔は 0.60 ± 0.07 nm、ワイヤーに垂直な方向の輝点間隔は 0.35 ± 0.06 nmと評価された。解析では、さらに最上層と第二層のワイヤー位置関係についてもプロファイルにより評価した。その結果、最上層の中央に位置する輝点と、第二層に位置する2つの輝点の間の距離[図1(b)中の両矢印 e, f]は、 1.22 ± 0.05 nm、 1.53 ± 0.03 nmとなった。

3.2 TiO₂(001)階段状格子構造のSTS解析

図3(a)は、最上層ワイヤー内の中央の輝点において計測した dI/dV 曲線を示している。図から、dI/dV 強度は正電圧側でのみ 1V 付近から立ち上がることが確認された。図3(b), (c)は再現性確認のために、図3(a)と同様の計測を繰り返し行った結果を示している。図3(b)では、図3(a)と同様に、正電圧側でのみ dI/dV が 1 V 付近から立ち上がっている様子を確認できる。一方、図3(c)では、dI/dV が正電圧側と負電圧側(-0.7 V 付近)で立ち上がる様子が確認できる。図3(c)から表面状態のエネルギーギャップを評価した結果、1.35 eV となった。

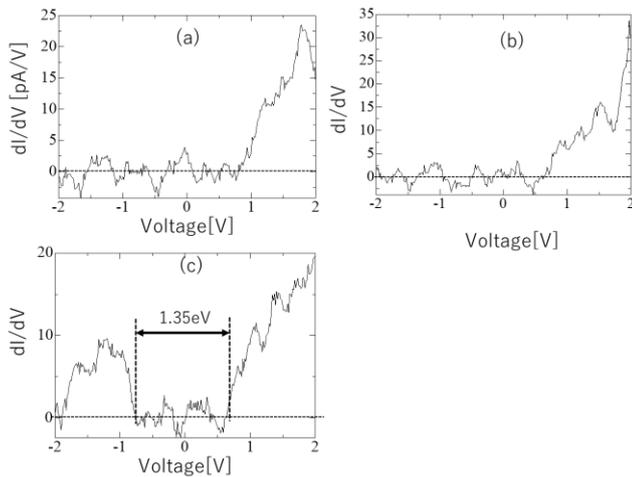


Fig. 3 dI/dV spectra measured at the bright spot of the top surface chain in Fig.2(b).

4 考察

4.1 TiO₂(001)階段状格子構造の原子配列

4.1.1 最上層ワイヤーの原子配列

本研究で観察した階段状格子構造の原子構造は、H. Ariga らによって提唱されている⁽³⁾。彼らのモデルでは、1つの4価チタン原子と、2つの5価チタン原子、これらチタン原子と結合する10個の酸素原子が1つのユニットを構成している。また、ユニットセル内の3つのチタン原子は、ワイヤーの短手方向に0.325nmの間隔で、またユニットセルはワイヤー長手方向に0.65nmの間隔で並びワイヤーを形成している。これら原子間隔は、本研究で観察されたワイヤー最上部における3つの輝点の間隔 0.48 ± 0.05 nmおよび、ワイヤー長手方向の輝点の間隔 0.66 ± 0.06 nmとよい一致を示す。したがって、本研究で観察された最上層ワイヤーの輝点はH. Arigaのモデルにおける最上層ワイヤー内の3つのTi原子(4価, 5価のチタン原子)に対応すると結論できる。

4.1.2 第2層ワイヤーの原子配列

本研究では、階段状格子構造の第二層においても、2つの輝点をユニットセルとしたワイヤーが確認された。最上層中央の輝点から第二層の2つの輝点までの距離はそれぞれ、 1.22 ± 0.05 nm, 1.53 ± 0.03 nmであり、この結果をH. Arigaらのモデルと比較すると、第二層ワイヤーを構成する2つの輝点は、モデルにおける第2層ワイヤー(図4.1B列)上の中央に位置する4価のチタン原子とその外側([$\bar{1}10$]方向)に位置する5価のチタン原子に対応すると結論できる。

4.2 TiO₂(001)階段状格子構造のSTS解析

本研究では、ワイヤー最上部で、すべてのdI/dV曲線が+1eV付近からの立ち上がりを示した。一方、負電圧側では、dI/dVが-0.7V付近から立ちあがる場合と立ち上がらない場合が確認され、再現性に問題があった。再現性が得られなかった理由には、第一に探針の状態変化によるもの、第二に室温環境下での観察で起こる熱ドリフトの影響が考えられる。しかし、-0.7eV付近でのdI/dVの立ち上がり自体は、少なくとも、そのエネルギー位置における電子状態の存在を示している。解析で得られたエネルギーギャップ(1.35 eV)は、ルチルTiO₂の結晶エネルギーギャップ3.0eVよりも非常に小さいため、階段状格子構造は可視光応答型の光触媒として応用が期待できる。

5 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、ルチルTiO₂(001)階段状格子構造表面の構造や電子状態を明らかにすることを目的とした。実験では、まずTiO₂(001)階段状格子構造表面を原子分解能で観察し、表面の詳細な原子配列について解析を行った。その結果、ワイヤーに対して垂直な方向に並ぶ輝点が、ワイヤー最上層では3つ、第二層以降では2つずつ確認できた。この輝点間隔とH. Arigaらの構造モデルを比較して、観察した表面にみられる構造についての考察を行った。またSTSにより、バンドギャップが結晶のバンドギャップよりも小さいことが明らかとなった。このような結果は、将来、階段状格子構造が可視光応答型の光触媒として応用可能であることを示している。今後は、熱ドリフト効果を抑えるために低温下での観察を行い、再現性を確認することが課題として挙げられる。

文献

- (1) 廣田大河, ルチルTiO₂(001)に現れる新奇構造の解析, 学資論文, 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) H. Ariga, T. Taniike, H. Morikawa, R. Tero, H. Kondoh, Y. Iwasawa, Chem. Phys. Lett., 454, 350(2008)

