

2022（令和4）年度 修士学位論文

ルチル TiO_2 (001)階段状格子構造の
熱成長プロセスの解析

Thermal growth process of lattice-work structure
on rutile TiO_2 (001) surface

2023年3月3日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
航空宇宙工学コース

1255024 ALY AHMED MOHAMED SAYED

稲見 栄一 准教授

目次

1 序論	1
1.1 研究背景と目的	1
1.2 本論文の構成	2
1.3 走査プローブ顕微鏡	2
1.4 原子間力顕微鏡 (AFM) の概要と原理	2
1.4.1 AFM の概要	2
1.4.2 光てこ法	3
1.4.3 カンチレバー	4
1.4.4 探針-試料間相互作用力	5
1.4.5 AFM の動作モード	6
1.4.6 ダイナミックモード	8
1.4.7 振幅変調方式 AFM (AM-AFM)	9
1.4.8 位相 (Phase) 像	10
1.5 ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM)	11
1.6 TiO ₂	12

1.7 先行研究	14
2 実験手法および装置	17
2.1 試料作成方法	17
2.2 実験装置および観察手順	17
3 実験結果	21
3.1 階段状格子構造の出現条件の確認	21
3.2 階段状格子構造の成長過程解析	22
3.3 表面電化分布の電子的性質解析	25
4 考察	27
4.1 階段状格子構造の成長過程解析	27
4.2 表面電化分布の電子的性質解析	27
5 総括	29
謝辞	30

1 序論

1.1 研究背景と目的

持続可能な社会を実現する上で、無尽蔵なエネルギー源である太陽光の有効活用は重要課題の1つとして挙げられる。そのなかで、光触媒は先進的な環境エネルギー材料として注目されている。光触媒とは光照射によって触媒作用を示す物質である[1. 1]。光触媒に光を当てると、図 1.1 のように励起電子と正孔が生成される。この励起電子と正孔は、非常に強い還元力と酸化力を有するために、光触媒表面上の有機物や水を分解する。これにより、光触媒は防汚、防臭、抗菌、さらにクリーンエネルギー創生(水素の生成や二酸化炭素の還元)等、様々な分野での活用が期待されている。しかしながら、現在実用化されている光触媒には太陽光に3%しか含まれていない紫外線しか利用できないため、より高効率な光触媒反応の実現に向けて、触媒活性の向上化や可視光応答型光触媒の開発が進められている[1. 5]。

光触媒反応は、触媒表面にて進行するため、より高性能な光触媒を開発するためには、触媒表面におけるミクロな構造が光触媒プロセスに与える影響を理解することが必要不可欠である。現在一般的な光触媒材料として、ルチル型やアナターゼ型 TiO_2 が用いられており、触媒反応の場として双方とも活性な(001)表面が用いられることが多い。特にルチル型 TiO_2 (001)は TiO_2 低面指数表面の中でも不安定な表面であるため、表面再構成の際に数多くの表面構造を持つことが知られている[1. 6, 7]。特に TiO_2 (001)上現れる表面構造の内の1つである階段状格子構造は、作成条件が明らかにされているものの[1. 8, 1. 19]、成長メカニズムや、詳細な物性に関する研究は不十分である。そこで、本研究では TiO_2 (001)階段状格

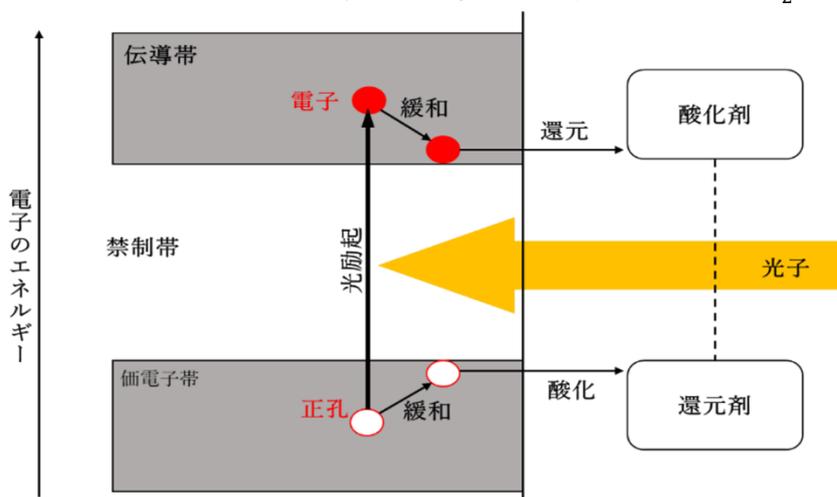


図 1.1 光触媒の原理

子構造の構造、および電子的性質を明らかにすることを目的とした。本研究目的を達成するにあたり、階段状格子構造の成長過程解析と表面電化分布の電子的性質解析を行った。

1.2 本論文の構成

本論文では、第1章3節にて、SPMに関する基礎知識、4節では本研究での主力装置として用いたAFMの動作原理、5節ではKPFMの動作原理、6節では本研究の観察対象であるTiO₂の物性、7節では先行研究について述べる。第2章の1節では試料の作成方法、2節では実験装置及び実験手法について述べる。第3章の1節では階段状格子構造の出現条件の確認、第2節では階段状格子構造の成長過程解析、第3節では表面電化分布の電子的性質解析について述べる。第4章では実験結果に対する考察、第5章では本論文の総括について述べる。

1.3 走査プローブ顕微鏡

走査プローブ顕微鏡(SPM: Scanning Probe Microscope)とは、先端が原子レベルで尖った探針(プローブ)で試料表面を走査し、探針-試料間に現れる様々な物理量の変化を検出することで試料表面の形状や諸物性を測定する顕微鏡である。代表的なSPMとして、探針-試料表面間に流れるトンネル電流を測定する走査型トンネル顕微鏡[1.9](STM: Scanning Tunneling Microscope)と、探針-試料表面間に働く原子間力を測定する原子間力顕微鏡[1.10](AFM: Atomic Force Microscope)が挙げられる。

1.4 原子間力顕微鏡(AFM)の概要と原理

1.4.1 AFMの概要

本節では本研究で主力装置として用いているAFMについて説明する。図1.2にAFMの概要を示す。一般的なAFMでは、先端に探針が取り付けられている片持ち梁(カンチレバー)を試料表面に接近させ、その反りや振動の変化を検出して表面の形状や物性を観察・測定する。

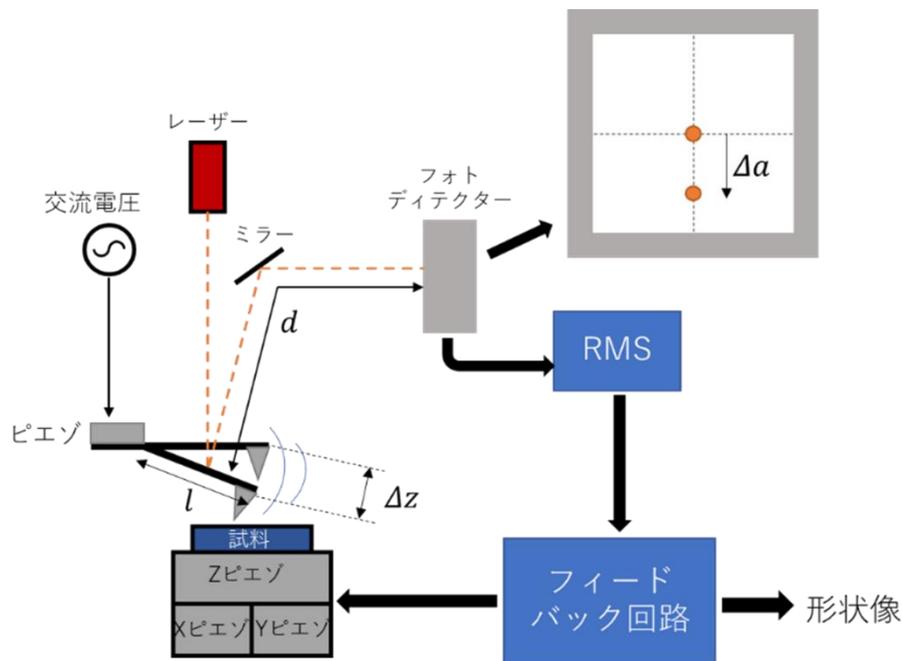


図 1.2 AFM の構成

カンチレバーの反りやの振動の変化を検出する方法として、カンチレバー背面にレーザーを照射し、反射光をフォトディテクターで検出する光てこ法が挙げられる。光てこ法で用いるフォトディテクターは四分割されており（二分割のときもある）、カンチレバーの微小な変位により変化した反射光の強度を各ディテクターが高感度に検出する。また、AFM では、探針で表面を走査するために、カンチレバー又は試料台のいずれかには印加電圧によって伸縮するピエゾ素子を取り付けられている。水平方向に取り付けられたピエゾ素子は試料の位置や試料表面の測定位置を変えるため用いられ、垂直方向のピエゾ素子は探針-試料間距離の調整に用いられる。このように、AFM では、カンチレバーの動きを光てこ法で監視し、水平方向の走査位置に対応した試料表面像が得られる。

1.4.2 光てこ法

光てこ法の概略を図 1.2 で説明する。この方法ではカンチレバーの背面にレーザー光を照射し、反射した光はミラーを介して四分割または二分割されたフォトディテクターに届く。この時、カンチレバーの変位によって変化した光路のずれは、各ディテクターの光強度の変化として検知される。カンチレバーがたわむ量を Δz 、カンチレバーの長さを l 、カンチレバーからフォトディテクターまでの距離を d と置くと、レーザースポット位置の変位 Δa は次式のようになる [1.11]。

$$\Delta a = \frac{2d}{l} \Delta z \quad (1.1)$$

具体例として $l = 100\mu\text{m}$ 、 $d = 10\text{nm}$ の場合、 $\Delta a = 200\Delta z$ となるので、カンチレバーのたわみ量は 200 倍のレーザースポット位置の変位として検出される。このように光てこ法を用いることで、わずかなカンチレバーのたわみ量を高感度に検出できる。

1.4.3 カンチレバー

AFM の探針はカンチレバーの先端に取り付けられているが、動作モードによって使用されるカンチレバーの形状や性質は大きく異なる。図 1.3 のような三角形状のものは横方向の力でねじれにくい性質を利用してコンタクトモードのときに用いられるが、ダイナミックモードの時は振動しやすいように短冊状のものを用いる。材質はばね定数が $6\sim 400\text{ pN/nm}$ 程度の柔らかいカンチレバーには窒化シリコン、ばね定数が $1000\sim 70000\text{ pN/nm}$ 程度の硬いカンチレバーには単結晶シリコンが用いられている。またカンチレバーや探針は用途に合わせて磁性体、導電膜やダイヤモンドライクカーボンがコーティングされていることがある。一般的に大気中共振周波数が $10\sim 20\text{kHz}$ 程度の柔らかいカンチレバーはコンタクトモードに用いられ、大気中共振周波数が $150\sim 400\text{kHz}$ 程度の硬いカンチレバーはダイナミックモードに用いられる。典型的なカンチレバーは長さが $100\sim 200\mu\text{m}$ で厚さは $1\sim 5\mu\text{m}$ 、探針の長さは数 μm で探針先端の曲率半径は 20nm 程度である [1. 12]。

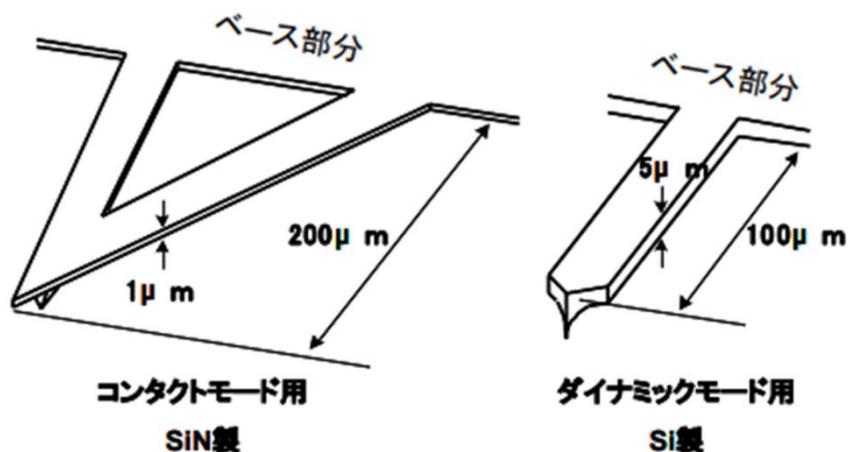


図 1.3 カンチレバーの種類

1.4.4 探針-試料間相互作用力

探針を試料表面近傍に近づけると、ファンデルワールス力やパウリ斥力、表面のダングリングボンドによって生じる化学結合力、接触電位差などによって生じる静電気力など様々な相互作用力が生じる。基本的に AFM ではこれらの相互作用力を原子間力として検出している。本節では簡単化のためファンデルワールス力とパウリ斥力のみ考慮して、相互作用力について説明する。一般的に図 1.4(a) で示すような中性二原子間のポテンシャルとしては、レナード・ジョーンズポテンシャルが知られており、次式で表わされる (6, 12) ポテンシャルで記述される [1. 13]。

$$U_{LJ}(z) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

ただし上式の z は原子間距離、 ε は結合手がもつ結合エネルギー、 σ は $U_{LJ} = 0$ となる距離を示す。式(1.2)における 12 乗の項はパウリ斥力、6 乗の項はファンデルワールス力のポテンシャルを表している。ポテンシャルを z に関して微分すると力が得られるため、原子間力 F_{LJ} は次式で与えられる。

$$F_{LJ}(z) = -\frac{\partial U_{LJ}}{\partial z} = 4\frac{\varepsilon}{\sigma} \left[12 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{13} - 6 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^7 \right] \quad (1.3)$$

次に図 1.4(b) で示すように、単原子と原子密度 ρ_0 の半無限に広がる平面の間 (試料表面) に働くポテンシャルを考える。この場合、平面の原子に対して積分することでポテンシャル U_{LJ} が求まり、次式のように表すことが出来る。

$$U_{LJ}(d) = 4\pi\varepsilon\sigma^3\rho_0 \left[\frac{1}{45} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^9 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^3 \right] \quad (1.4)$$

この時に働く原子間力 F_{LJ} は $d = z$ としてポテンシャルを z に関して微分したものになり、次式で与えられる。

$$F_{LJ}(z) = 4\pi\varepsilon\sigma^3\rho_0 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right] \quad (1.5)$$

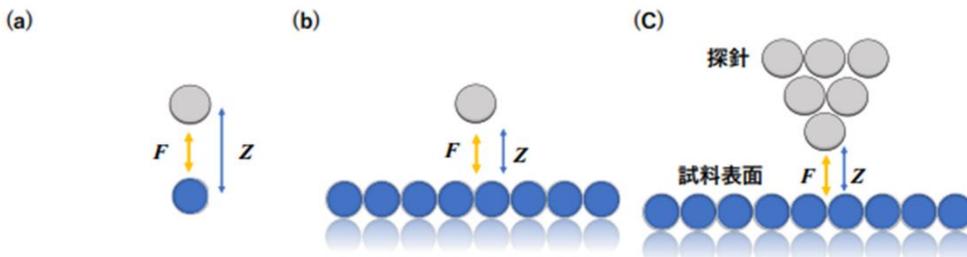


図 1.4 相互作用

最後に図 1.4(c)で示すように、曲率半径 R_0 の探針と原子密度 ρ_0 の半無限に広がる平面の間(試料表面)の場合を考える。探針先端を放物面 $z = x^2/2R_0 + d$ で近似してレナード・ジョーンズポテンシャル U_{LJ} を求めると次式が得られる。

$$U_{LJ}(d) = \frac{2}{3}\pi^2\varepsilon\sigma^5\rho_0^2R_0 \left[\frac{1}{210}\left(\frac{\sigma}{d}\right)^7 - \frac{\sigma}{d} \right] \quad (1.6)$$

この時に働く原子間力 F_{LJ} は $d = z$ としてポテンシャルを z に関して微分したものになり、次式で与えられる。

$$F_{LJ}(z) = \frac{2}{3}\pi^2\varepsilon\sigma^4\rho_0^2R_0 \left[\frac{1}{30}\left(\frac{\sigma}{d}\right)^7 - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^2 \right] \quad (1.7)$$

典型値として $R=20$ nm, $\varepsilon=0.001$ eV, $\rho_0 = 5.0 \times 10^{28}$ m⁻³, $\sigma = 0.25$ nm とした場合、図 1.5 のようになる。図のように、原子間力は、探針-試料間距離が 1 nm 以上の場合ほとんど働かず、1nm 以下になると急激に変化する。このため原子間力顕微鏡は垂直方向の分解能が非常に高い。

1.4.5AFMの動作モード

AFMのカンチレバーは走査中に様々な動作モードが採用される。代表的な動作モードとしては、表1で示すようにカンチレバーを励振しないコンタクトモード(DCモード又は静的モ

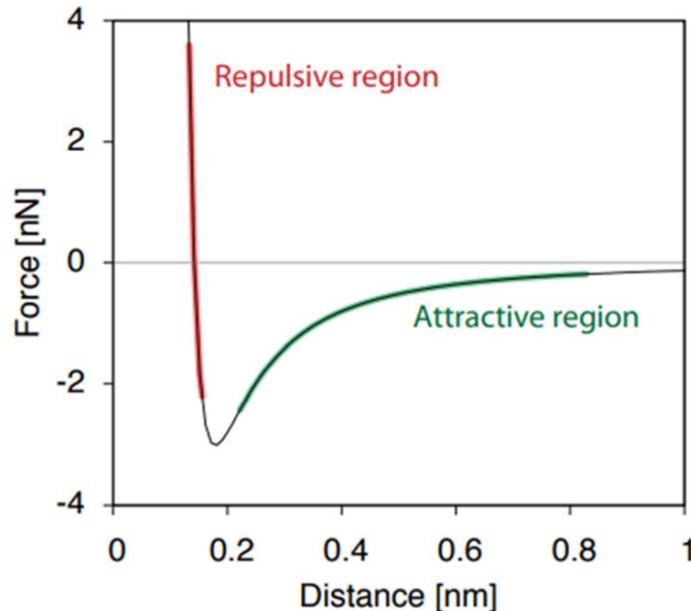


図 1.5 レナード・ジョーンズポテンシャル

緑で示されている部分は引力領域、赤で示されている部分は斥力領域である。

ード)、励振するダイナミックモード[1. 14] (AC モード、動的モード又は共振モード)の二つに分けられる。コンタクトモードではカンチレバーを励振させずに試料表面まで接近させ、原子間力によってカンチレバーをたわませる。表面を走査するときこのたわみ量が一定になるようにカンチレバーの高さがフィードバック制御され、フィードバック量を計算機に取り込み表面の凹凸を画像化する。原理は非常にシンプルであるため従来の SPM で最も用いられたモードである。しかし大気中では試料表面の吸着水膜に浸かった状態で走査しているため、原子間力以外に擬着力の影響を受け、引きずり線のようなノイズが乗りやすい。また動きやすい試料や軟らかい試料などの観察に向いておらず、測定できる試料は比較的硬い試料に制限される[1. 13]。

ダイナミックモードでは、カンチレバーを共振周波数付近で振動させる。この時探針を試料表面に接近させると、原子間力の影響を受けたカンチレバーの振動状態は変化する。走査するとき、振動状態の変化量が一定になるようにカンチレバーの高さがフィードバック制御され、フィードバック量を計算機に取り込み表面の凹凸を画像化する。ダイナミックモードの中でも振幅変化を検出する AFM は振幅変調方式 AFM (AM-AFM : Amplitude-Modulation AFM)、カンチレバーの共振周波数の変化を検出する AFM は周波数変調方式 AFM (FM-AFM : Frequency-Modulation AFM) とよばれる。ダイナミックモードではコンタクトモードのように試料に制限はなく、基本的にどの硬さの試料でも測定できる。

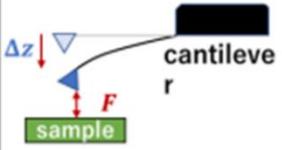
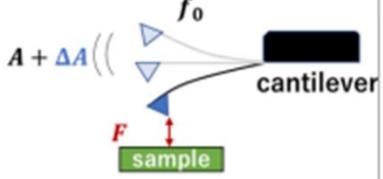
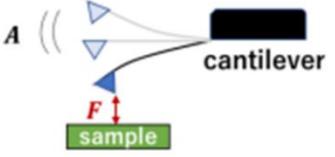
AFM:測定方法		
Static mode (DCモード)	Dynamic mode AFM (ACモード)	
	Amplitude modulation	Frequency modulation
カンチレバーのたわみ: Δz  $F = \Delta z \times k$ 検出感が悪い 相互作用力で表面を破壊してしまう	振動振幅の変化量: ΔA 周波数一定 振幅変化  力検出度がFM-AFMに比べ悪い相互作用力で表面を破壊してしまう	共振周波数の変化: Δf 周波数変化 振幅一定  高感度検出 真の原子分解能達成 (1995年)

表1 コンタクトモードとダイナミックモード

1.4.6 ダイナミックモード

本節ではダイナミックモードでの振動特性を説明する。振動するカンチレバーは図 1.6 で示すような調和振動子モデルで考えることが出来る。カンチレバーの質量を m 、ばね定数を k 、カンチレバーの減衰定数を γ 、カンチレバーを振動させる外力を F_{ext} 、探針-試料表面間の原子間力を F_{int} と置くと運動方程式は次式であらわされる [1. 11]。

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + kz = F_{\text{ext}} + F_{\text{int}} \quad (1.8)$$

原子間力が働いていない、すなわち $F_{\text{int}} = 0$ のとき、カンチレバーに振幅 A 、角振動数 ω の外力 $F_{\text{ext}} = A_{\text{ext}} \cos \omega t$ を加えた時に定常状態にあったとすると、定常解 $z = A \cos(\omega t + \phi)$ の振幅 A 、位相 ϕ は以下ようになる。

$$A = \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2 \omega^2}} \quad (1.9)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{\gamma \omega}{m\omega^2 - k} \right) \quad (1.10)$$

このとき、共振周波数は以下で与えられる。

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{\gamma^2}{2m^2}} \quad (1.11)$$

また、 $\gamma \ll \sqrt{k/m}$ のとき、上式は次式のように近似できる。

$$f_0 \equiv \frac{\omega_0}{2\pi} \equiv \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.12)$$

上式のカンチレバーの振幅と振動数、位相と振動数の関係は図 1.7 のようになる。図より、共振周波数では振幅が最大となり、位相は 90° 遅れていることが確認できる。Q値とは、

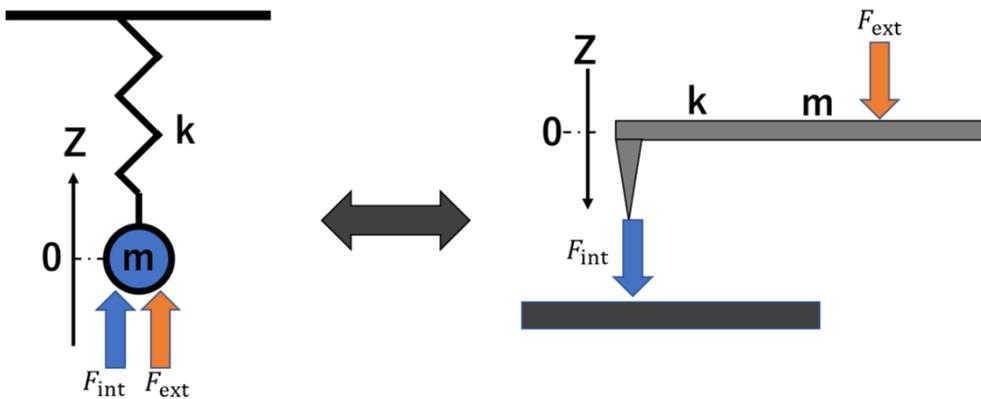


図 1.6 調和振動子モデルカンチレバー

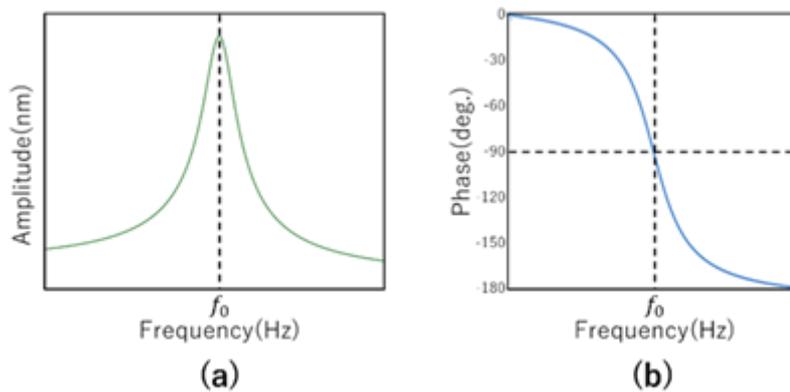


図 1.7 共振周波数における振幅と位相の関係

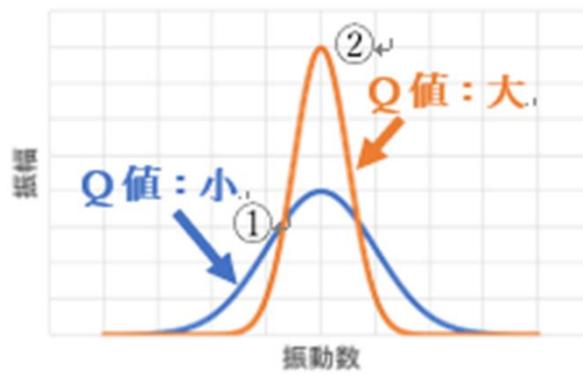


図 1.8 Q 値と Q カーブの関係

共振ピークの鋭さを指す値であり、振幅の最大値の $1/\sqrt{2}$ となる角周波数 ω_{\pm} を用いると次式のように表せる。

$$Q = \frac{\omega_0}{\omega_+ - \omega_-} = \frac{m\omega_0}{\gamma} \quad (1.13)$$

ここで与えられたQ値や f_0 で特徴づけられる振動特性をQカーブと呼ぶ。Q値とQカーブの関係を表す図を図 1.8 で示す。図 1.8 のようにQ値が小さい場合は共振周波数付近の振幅の変化は緩やかだが、Q値が大きい場合は共振周波数付近の振幅は急激に変化する。そのため、Q値が大きいときの方が小さな振動の変化を大きな振幅の変化として高感度に検出できる。

1.4.7 振幅変調方式 AFM (AM-AFM)

AM-AFM は前節で述べたように、カンチレバーを共振周波数付近で振動させたときに原子間力の影響を受けた Q カーブの振幅変化を検出する AFM である。探針-試料間に原子間力 $F_{\text{int}} = -k_{\text{int}}z$ が働いているとき、1.9 式の振幅は次式のように近似できる。

$$A = \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k - k_{\text{int}})^2 + \gamma^2\omega^2}}$$

$$\sim \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2}} \left[1 + k_{\text{int}} \frac{m\omega^2 - k}{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2} \right] \quad (1.14)$$

そのため振幅変化 ΔA は、次式で与えられる。

$$\Delta A \sim k_{\text{int}} \frac{A_{\text{ext}}(m\omega^2 - k)}{[(m\omega^2 - k - k_{\text{int}})^2 + \gamma^2\omega^2]^{3/2}} \quad (1.15)$$

実際の AFM ではカンチレバーに取り付けられたピエゾ素子に交流電圧を加え、カンチレバーを励振させる。励振した状態で試料表面を走査すると、上式により ΔA に相当する振幅変化が発生する。カンチレバーの振動状態は光てこ法により監視されており、 ΔA は変位信号として出力される。出力された変位信号は二乗平均平方根 (RMS) 回路を通じて振幅信号に変換されフィードバック回路へ入力される。このとき、フィードバック回路は ΔA を小さくするように試料側の Z ピエゾに電圧をかけ、探針-試料間距離が一定になるように制御されている。PC では、Z ピエゾへ出力された信号をマッピングすることで試料表面の形状像が得られる。

1.4.8 位相 (Phase) 像

位相像とは、ダイナミックモードの中でも AM-AFM においてカンチレバーの加振信号に対する応答信号の位相差を検出しイメージングしたものである。位相は上式で示した通り、質量 m 、角振動数 ω 、ばね定数 k 、減衰定数 γ であらわされる。測定の際、減衰定数 γ 以外のパラメータは変化しないため試料の硬さや粘性に依存した γ のみの変化を位相 ϕ の変化として検出できる。そのため図 1.9 で示すように位相像からは試料表面の硬さや粘性の相

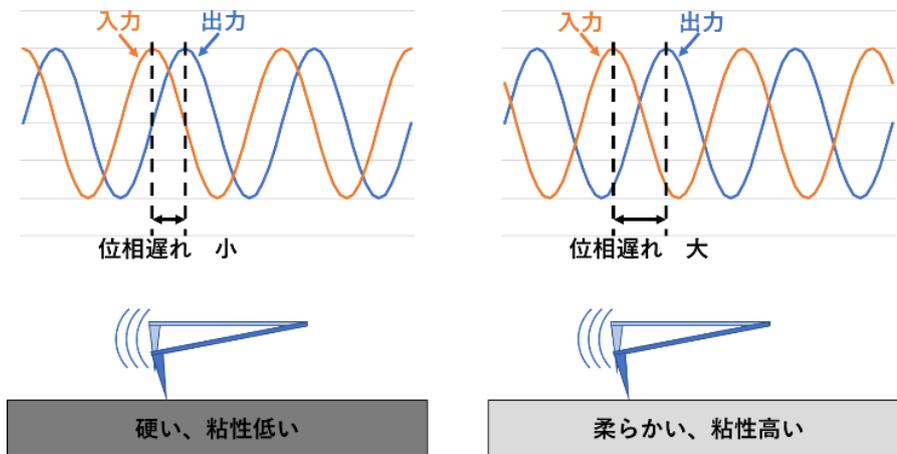


図 1.9 硬さや粘性と位相の相

対的な分布像が得られる。ただし試料表面の凹凸が急激に変化するような場所でも位相は変化するので、位相像の取り扱いには注意が必要である。

1.5 ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM)

ケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscope : KPFM) は導電性のカンチレバーに交流電圧を印可して、探針と試料の間に働く静電気力から試料表面の電位を計測する顕微鏡法である。ここで、KPFM の原理を図 1.10 を用いて説明する。図 1.10①のようにそれぞれ異なる仕事関数を持つ探針(ϕ_A)と試料(ϕ_B)が接触していない状態から図 1.10②のように探針と試料を電氣的に接触させたとき、両者のフェルミ準位を一致させるために電位の高い側から低い方へ電子が流れ接触電位差 V_{sp} が生じる。KPFM ではこの接触電位差を検出するために、接触電位差を打ち消すような電圧を探針と試料の間に印可する。具体的には、図 1.10③のように、印可電圧により接触電位差が解消された際、その電圧値 V_{sp} が接触電位差に相当する。また一般的な AM-AFM ではカンチレバーの励振にピエゾ素子を用いているが、KPFM ではカンチレバーの励振に探針-試料間で働く静電気力を用いている。探針-試料間に直流電圧と交流電圧を印加すると、交流電圧がカンチレバーを励振させる駆動力となる。探針と試料間の距離を z 、静電容量を C 、印加電圧を V として平行板キャパシタンスのモデルで考えると、探針と試料間に働く静電気力 F_{ele} は次式で与えられる。

$$F_{ele} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \quad (1.16)$$

探針と試料間の電位差 V は交流電圧の振幅 V_{ac} 、接触電位差 V_{sp} 、および直流電圧 V_{dc} を用いて次式で与えられる。

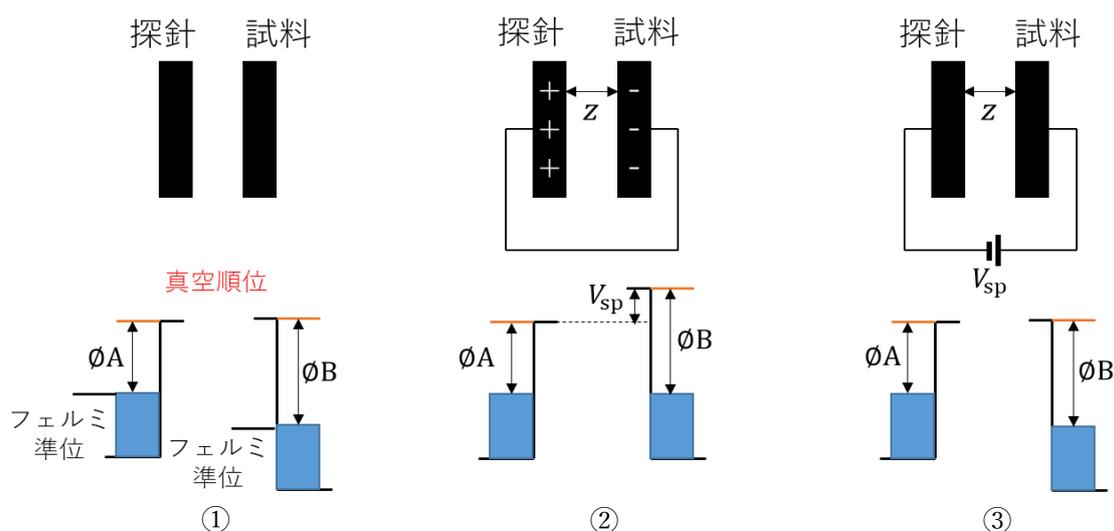


図 1.10 ケルビンプローブ原子間力顕微鏡の原理

$$V = -V_{sp} + V_{dc} + V_{ac} \sin \omega t \quad (1.17)$$

1.17 式を 1.16 式に代入して整理すると次式になる。

$$F_{ele} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left\{ \left[(V_{dc} - V_{sp})^2 + \frac{1}{2} V_{ac}^2 \right] + 2[(V_{dc} - V_{sp})V_{ac} \sin(\omega t)] - \left[\frac{1}{2} V_{ac}^2 \cos(2\omega t) \right] \right\} \quad (1.18)$$

上式右辺の各項のうち、周波数 ω で振動する第二項は、探針と試料間の電位差に比例している。つまり、電位差がゼロ ($V_{dc} = V_{sp}$ となるような V_{dc}) では、カンチレバーの振幅がゼロになる。KPFM では、このような振動がゼロになる V_{dc} の値を観測領域にわたりマッピングすることで、表面電位像が得られる [1.15]。

1.6TiO₂

TiO₂ は古くから、白色顔料や日焼け止めとして身近な場所で使われてきた材料である。1967 年に本多健一氏と藤嶋昭氏が TiO₂ に光を照射すると光触媒として機能することを発見 [1.1] して以来、TiO₂ の光触媒としての研究が盛んに行われるようになった。

原子番号 22 のチタンは ${}_{22}\text{Ti}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ のような電子配置であるため、4 価の陽イオンで安定する。原子番号 8 の酸素は ${}_{8}\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4$ のような電子配置であるため、2 価の陰イオンで安定する。Ti⁴⁺ は 74.5 pm、O²⁻ は 124 pm のイオン半径を持ち、その半径比は 0.6 になるため、TiO₂ は配位数 6 の八面体構造になる。酸素が形成する八面体の中心にある隙間にチタンが入り込むことによって図 1.11 のような基本構造を形成する。TiO₂ は安定相のルチル型、準安定相のアナターゼ型とブルックカイト型の 3 つの結晶構造を持ちそれぞれの単位格子は図 1.12 と物性比較表は表 2 [1.16] で示す。ルチル型 TiO₂ とアナターゼ型 TiO₂ は正方晶、ブルックカイト型 TiO₂ は斜方晶だが、いずれの結晶系においても、

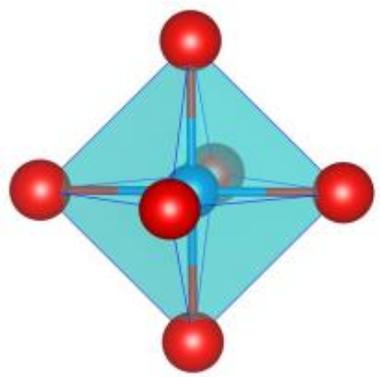


図 1.11 TiO₂ の基本構造

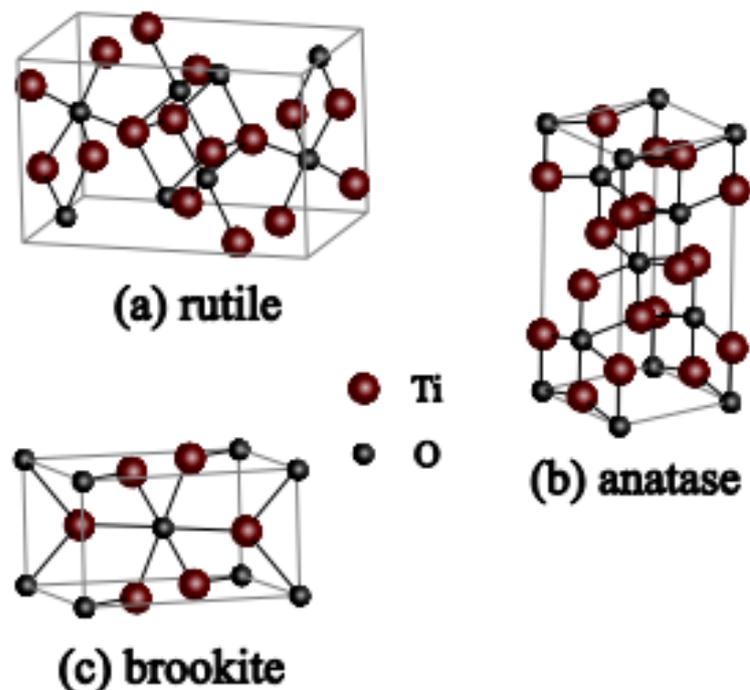


図 1.12 TiO₂の各型の単位格子

図 0 の基本構造は同様で、連なる方向が異なるだけである。ルチル型TiO₂は非常に安定した相であるため白色顔料に、アナターゼ型TiO₂は主に光触媒として工業的に生産されているが、ブルックカイト型TiO₂は学術的対象として少量生産されているのみである。

本研究で使用したルチルTiO₂は $a=b=4.59 \text{ \AA}$ 、 $c=2.96 \text{ \AA}$ の格子定数を持つ(図 1.12)。ルチルTiO₂ (001) 表面の top view を図 N で示す。(001) 最表面層は O-Ti-O が直線状に並んだTiO₂

物性	ルチル	アナターゼ	ブルックカイト
結晶系	正方晶	正方晶	斜方晶
格子定数a	4.58 Å	3.78 Å	9.18 Å
格子定数b	---	---	5.45 Å
格子定数c	2.95 Å	9.49 Å	5.12 Å
比重	4.2	3.9	4.1
屈折率	2.17	2.52	2.63
硬度(旧モース)	7.0~7.5	5.5~6.0	5.5~6.0
誘電率	114	48	78
融点	1,185°C	915±15°Cでルチルへ転移	650°Cでルチルへ転移
電気伝導度	$10^{-13} \sim 10^{-14}$	$10^{-13} \sim 10^{-14}$	

表 2 TiO₂の物性表

ユニットが[1. 8]方向に配列した構造を形成する。第2層では第1層を90°回転させたものになる。ルチルTiO₂(001)表面は低指数面のなかでも熱力学的に不安定である[1. 17, 18]ため、他の面に比べ複雑な表面構造を数多く持つことが知られている[1. 6, 7]。

1.7 先行研究

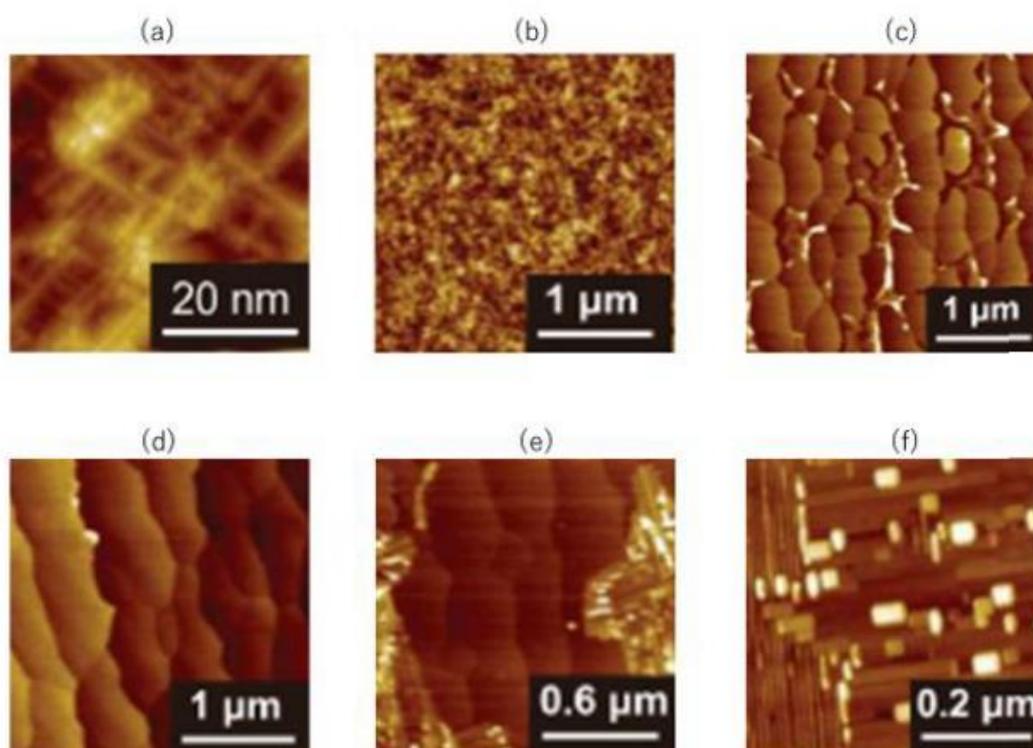


図 1.13 (a) TiO₂(001)表面を超高真空において焼成した時に現れる構造. (b)焼成なしの表面. (c)大気中で 800°C焼成した表面. (d)大気中 820°Cで焼成した表面. (e)大気中で 850°C焼成した表面. (f)大気中で 900°C焼成した表面

Y. Wang らはルチルTiO₂(001)表面を様々な条件で作成し、AFM や STM で観察することによって、ルチルTiO₂(001)表面がどのような表面構造をとるか報告している[1. 19]。彼らはルチルTiO₂(001)を超高真空で Ar スパッタリングを行った後、800°Cで2時間焼成を行うと図 1.13(a)で示すような階段状格子構造が出現すると報告している。また彼らは、大気中の焼成に関する研究も行っており図 1.13(b)～(f)のような表面構造が出現することも報告している。焼成していない試料は図 1.13(b)のような RMS 粗さが 0.76nm の凹凸がある表面が出現する。800°Cで試料を焼成すると、図 1.13(c)のように表面に小さいパッチ状の構造が

出現し始め、820°Cの焼成では図 1.13(d)のように大きなテラス状の構造へ成長する。さらに 850°Cで試料を焼成すると図 1.13(e)のようにテラス状構造の上に互いに垂直な線状の構造が出現し始め、焼成温度が 900°Cでは図 1.13(f)のように互いに垂直な線状の構造が表面全体に形成されることを報告した。彼らはルチルTiO₂(001)表面がこのような表面構造を形成する理由として表面再構成による表面エネルギーの減少によるものと考察している。

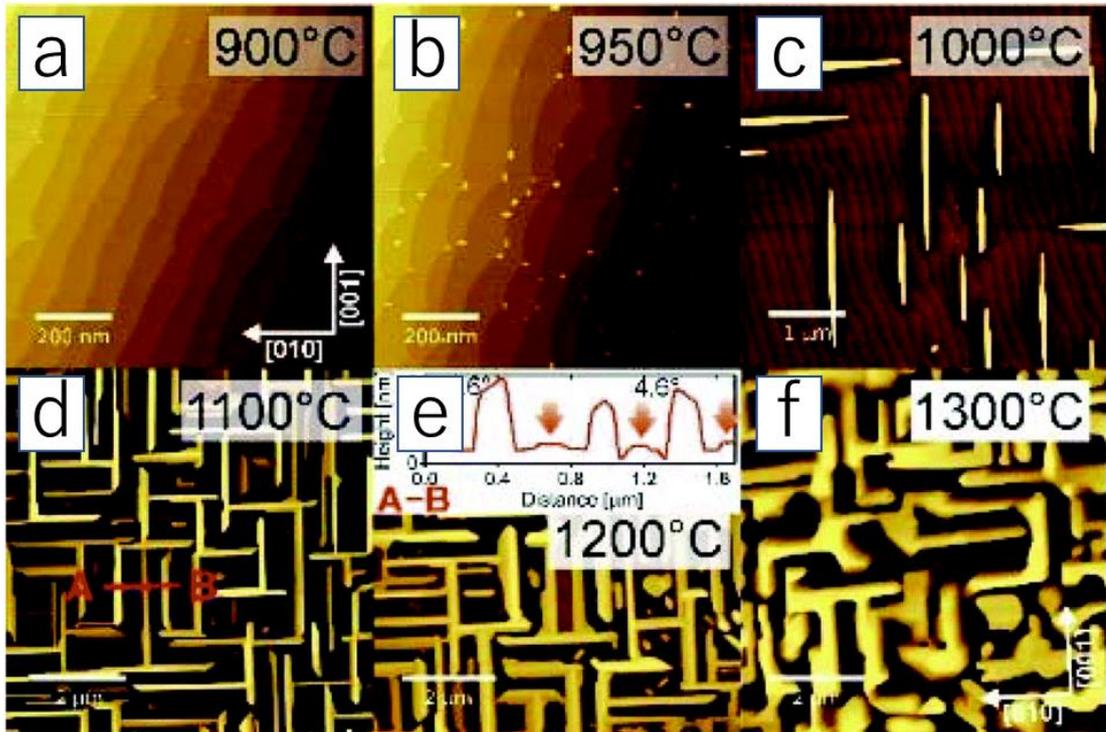


図 1.14 SrTiO₃(001)表面を超高真空中において Si 酸素ゲッターと共に焼成した時に現れる構造.
(a)900°C (b)950°C (c) 1000°C (d)1100°C (e)1200°C (f) 1300°C

また D. Wrana らは図 1.14(a)～(f)のように SrTiO₃(100)表面を酸素ゲッターとともに超高真空中で焼成を行うことで、階段状格子構造を作成することに成功したことを報告している[1.20]。900°Cの焼成では図 1.14(a)のようにテラス構造が表れるが、温度を 950°Cに上昇して焼成を行うと図 1.14(b)のようにテラス構造上に微小な構造が現れる。温度をより上昇させて 1000°Cで焼成を行うと図 1.14(c)のように輝点が成長しお互い垂直な線状の構造が現れ、温度の上昇とともに図 1.14(d)～(f)のようにお互い垂直な線状の構造がより成長した表面が現れる。彼らはこの線状構造は O と Sr が抜け、TiO で構成されていることを報告した。

参考文献

- [1.1] A. Fujishima, and K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [1.2] M. Anpo, *Catalysis Surveys from Asia*. 1997, 1, p.169-179.
- [1.3] S. Yamazaki, K. Kozasa, K. Okimura and K. Honda, *RSC Adv.* 2020, 10, 41393
- [1.4] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Japanese Journal of Applied Physics*. 2001, Vol40, p.561-563.
- [1.5] A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, *表面科学* Vol. 27. 2006, No. 7, pp. 386-391
- [1.6] T. Kubo and H. Nozoye, *表面科学*, 2004, Vol.25, No.9, p. 548-554.
- [1.7] G. Li, K. Fang, Y. Ou, W. Yuan, H. Yang, Z. Zhang and Y. Wang, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2021, Vol.31, 1, p. 1-13
- [1.8] 廣田大河, “ルチルTiO₂(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)
- [1.9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57.
- [1.10] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [1.11] 木村知玄, “原子間力顕微鏡を用いた有機半導体グレイン/電極界面の局所電気特性評価” 博士論文, 京都大学 (2016).
- [1.12] 粉川良平, “原子間力顕微鏡の力感度向上による高分解能化と溶媒和測定に関する研究” 博士論文, 神戸大学 (2015).
- [1.13] 澤田大輔, “半導体表面における相互作用力とトンネル電流の原子分解能同時測定に関する研究” 博士論文, 大阪大学 (2010).
- [1.14] Garcia, R. Perez, R, *Surf. Sci. Rep.* 47, 197-301 (2002).
- [1.15] S. Sadwasser, and T. Glatzel, “Kelvin Probe Force Microscopy”, (Springer, 2012).
- [1.16] 中村 美沙, “露出結晶面の反応特性を利用した 酸化チタン光触媒の高性能化” 博士論文, 九州工業大学 (2013).
- [1.17] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, and R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* 49, 16721 (1994).
- [1.18] R. H. Tait and R. V. Kasowki, *Phys. Rev. B* 20, 5178 (1979).
- [1.19] Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 108, 091604 (2016).
- [1.20] D. Wrana, C. Rodenbücher, B. R. Jany, O. Kryshstal, G. Cempura, A. Kruk, P. Indyka, K. Szot and F. Krok, *Nanoscale* 11, 89-97, 2019.

2 実験手法および装置

本章では実験に用いた試料、実験装置および実験手法について述べる。

2.1 試料作成方法

本研究では、対象試料として株式会社信光社製の TiO_2 (001) 基板(0.05%ニオブドープ)を採用した。はじめに、購入した $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ のルチル TiO_2 (001) 基板をダイヤモンドカッターを用いて本実験で用いる $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ または $2\text{mm} \times 10\text{mm}$ のサイズにカットした(図 2.1)。カット後は超音波洗浄機を用いて、5 分間のアセトン洗浄を 3 回、その後、超純水での 5 分間の洗浄を 1 回行い、試料の固定に用いられている接着剤を除去した。洗浄後、試料を乾燥させた後、電気炉(図参照)を用いて $0^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度、1~10 時間の間で焼成した。焼成では目標温度まで一時間かけて温度を上げていき、目標温度に到達した時点焼成開始時間と設定した。本研究で作成した試料の焼成時間・焼成温度は表 3 に示す。

2.2 実験装置および観察手順

本研究では、AFM 装置に OXFORD INSTRUMENT 社製、ASYLUM RESEARCH Cypher VRS を用いた(図 2.2 参照)。本 AFM システムでは、カンチレバーのたわみの検出法として四分割

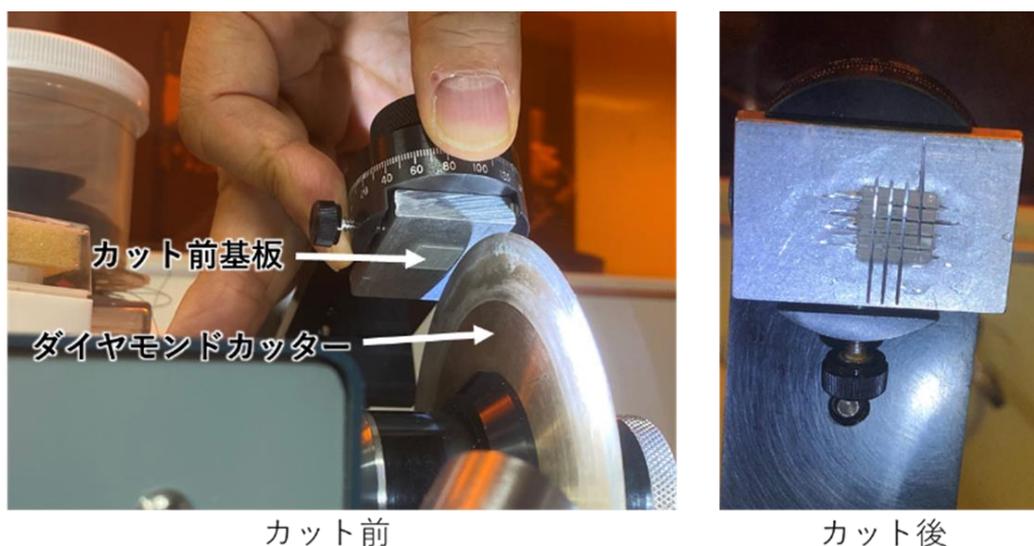


図 2.1 ルチル TiO_2 (001)のカット

	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	9h	10h
100°C	○	---	---	---	○	---	---	---	---	○
200°C	○	---	---	---	○	---	---	---	---	○
300°C	○	---	---	---	○	---	---	---	---	○
400°C	○	---	---	---	○	---	---	---	---	○
500°C	○	---	---	---	○	---	---	---	---	○
600°C	○	---	---	---	○	---	---	---	---	○
700°C	○	○	○	---	○	---	○	---	---	○
800°C	---	---	---	○	---	---	---	---	---	---
900°C	○	---	---	---	---	---	---	---	---	---

表3 試料リスト

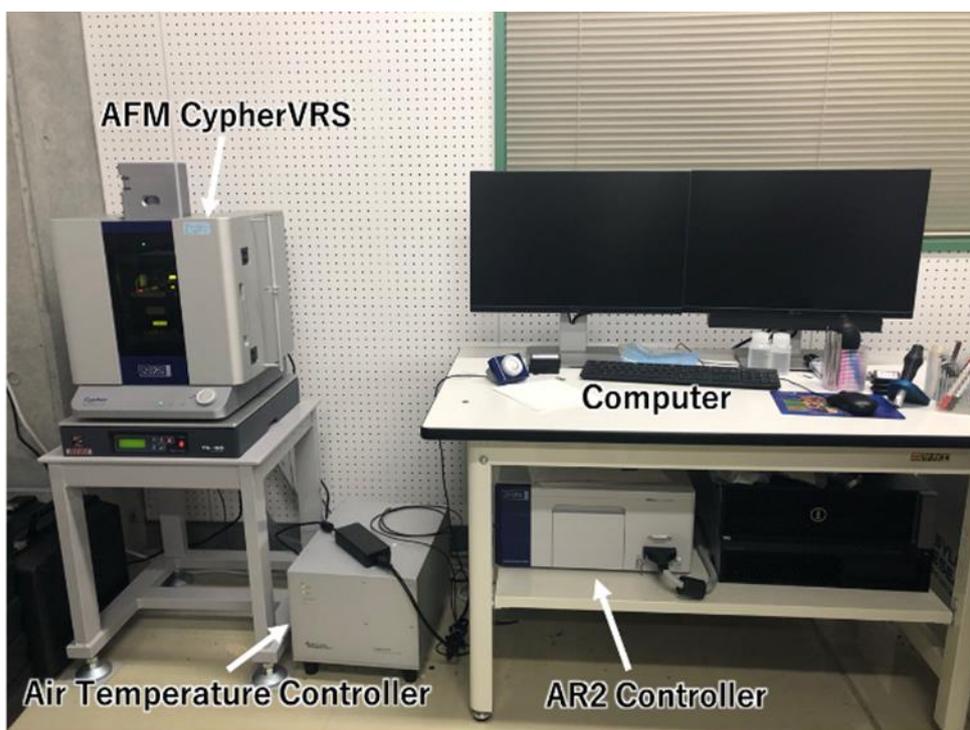


図2.2 Cypher VRS

フォトダイオードを用いた光てこ法が採用されている。またカンチレバーを励振させる方法には、一般的なピエゾ励振法のほかに光熱励振法(Cypher VRSでは blue drive と呼ばれる)が採用されている。光熱励振法とは、レーザーによる熱でカンチレバーを励振させる方法である。具体的にはカンチレバー背面の局部に青色レーザーを照射すると、温度勾による熱ひずみが発生し、それがカンチレバーをたわませる応力となる[2.1]。光熱励振法のメリ

Model	AC160TSA-R3
Lever Material	Silicon
Lever Coating	Cr/Au (5/65)
Tip Material	Silicon
Tip Coating	non
Tip Radius	7 nm
Resonance Frequency (kHz)	300 (200-400)
Spring Constant (N/m)	26 (8.4-57)

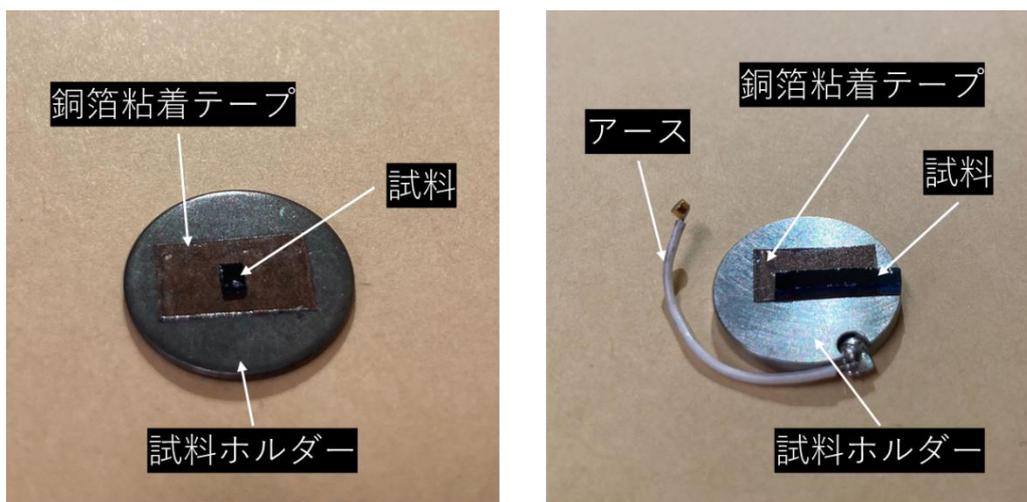
表 4.1 カンチレバーの諸元表

Model	ASYELEC-01-R2
Lever Material	Silicon
Lever Coating	Ti/Ir (5/20)
Tip Material	Silicon
Tip Coating	Ti/Ir (5/20)
Tip Radius	28 +/- 10 nm
Resonance Frequency (kHz)	75 (58-97)
Spring Constant (N/m)	2.8 (1.4-5.8)

表 4.2 カンチレバーの諸元表

ットとして、周波数特性にノイズがほとんど重畳されないため、 piezoelectric 励振法に比べて安定性や再現性が向上することが挙げられる。また、Z スキャナには、通常の piezoelectric アクチュエータと併せて、広範な試料起伏が正確に検出できる線形可変差動変圧器センサー (Z センサー) が搭載されている。

形状測定では AM-AFM を採用した。カンチレバーには OXFORD INSTRUMENT 社製の AC160TSA-R3 を用いた (表 4.1 にカンチレバーのパラメータを示す)。カンチレバーの励振には光熱励振法を採用した。測定する試料は銅粘着テープで試料ホルダーに固定 (図 2.3①参照)、AFM 観察ステージに設置した。観察では形状像 (Topography)、振幅像 (Amplitude)、位相像 (Phase)、を同時に測定した。



① AM-AFM用試料ホルダー

② KPFM用試料ホルダー

図 2.3 試料観察準備

表面電荷分布測定では KPFM を採用した。カンチレバーには導電性のある OXFORD INSTRUMENT 社製の ASYELEC-01-R2 を用いた(表 4.2 にカンチレバーのパラメータを示す)。カンチレバーの励振にはピエゾ励振法を採用した。測定する試料は銅粘着テープで KPFM 用試料ホルダーに固定し(図 2.3②参照)、AFM 観察ステージにグラウンドと接するように設置した。観察では形状像(Topography)、位相像(Phase)、表面電荷分布像(Nap Potential)を同時に測定した。

参考文献

[2.1] S. Nishida, D. Kobayashi, Y. Nishimori, and H. Kawakatsu, 生産研究 61 巻 6 号 (2009) 1011.

3 実験結果

本章ではルチル $\text{TiO}_2(001)$ 表面の AFM 観察結果をまとめる。3.1 節では階段状格子構造の出現条件の確認、3.2 節ではルチル $\text{TiO}_2(001)$ 表面に現れる階段状格子構造の成長過程の実験結果、3.3 節では階段状格子構造の電子的性質の実験結果を示す。

3.1 階段状格子構造の出現条件の確認

図 3.1 に、温度を 900°C 、時間を 1 時間で焼成したルチル $\text{TiO}_2(001)$ 試料表面の AFM 形状像(図 A)とその一部の高さヒストグラム解析(図 B)の結果を示す。形状像では表面に互いに直交する方位に成長した線状の構造が出現していることを確認できた。本実験で得られた表面構造は廣田らの研究[1.8]で見られた階段状格子構造と酷似しているため、本表面は階段状格子構造であるといえる。また形状像に出現した階段状格子構造の一部の高さヒストグラム解析からは、ワイヤの幅が 34nm 、高さが 11.6nm と評価された。

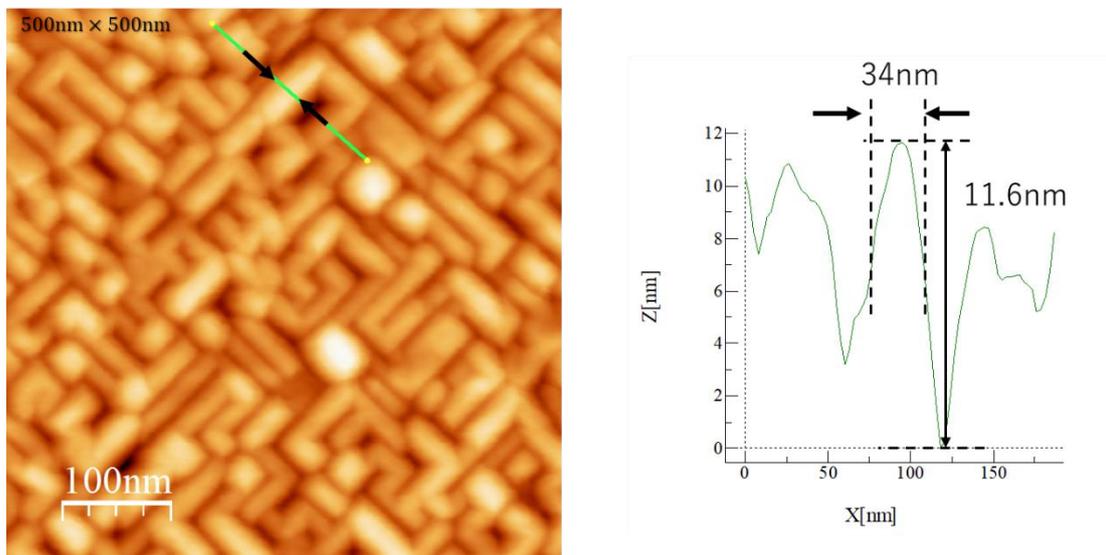


図 3.1 $900^\circ\text{C} \times 1$ 時間焼成した試料

3.2 階段状格子構造の成長過程解析

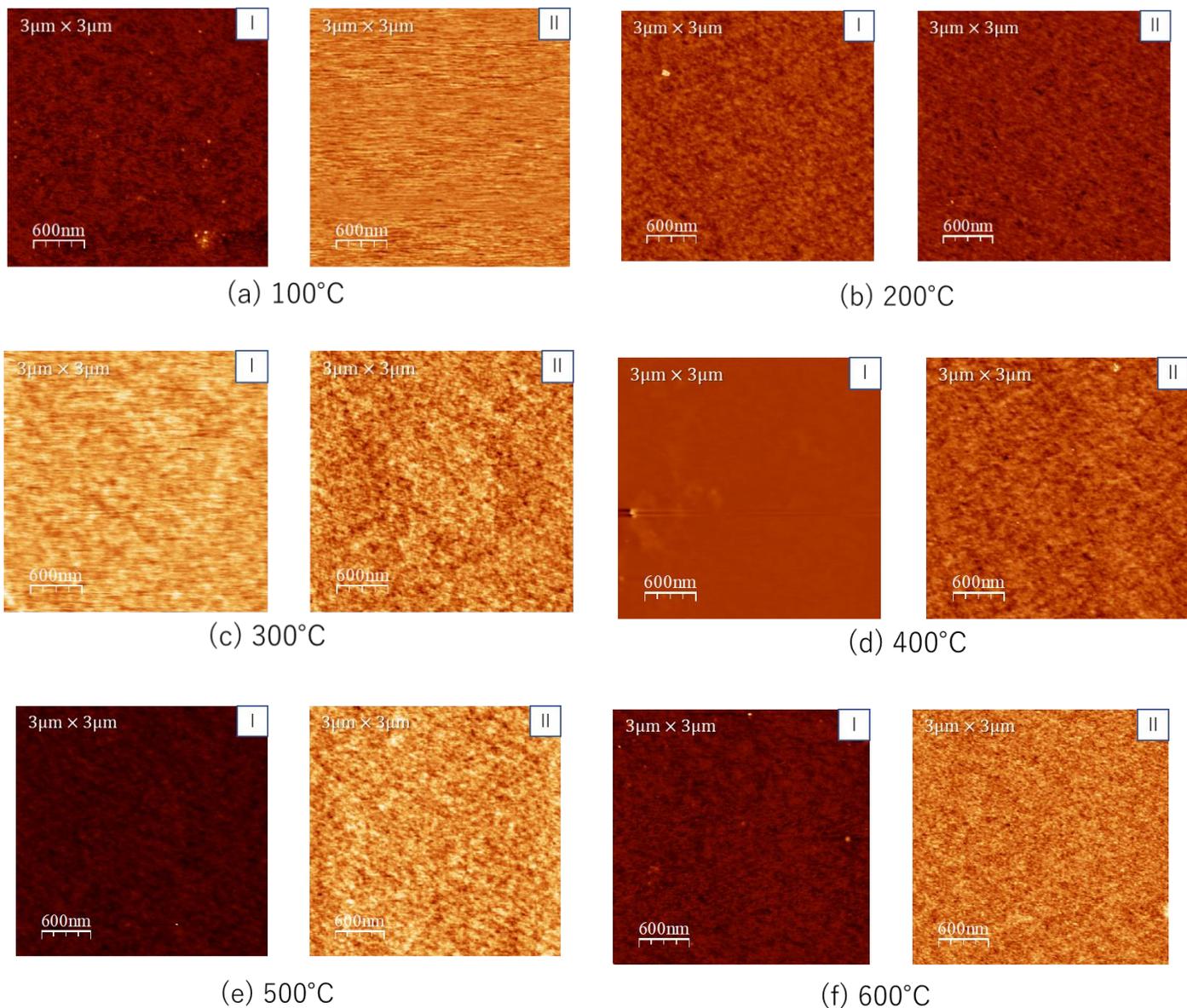


図 3.2 様々な条件で焼成した試料

図 3.2 に、焼成条件を 100~600°C の間で徐々に温度を変化させながら作成したルチル TiO_2 (001) 表面の AFM 形状像 ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ サイズ) を示す。図では I に 1 時間焼成、II に 10 時間焼成を行った表面の形状像をまとめている。また今回の観察を行うにあたって、可能な限り観察点を試料の中心付近に設定した。はじめに、100°C で 1 時間焼成を行った試料の表

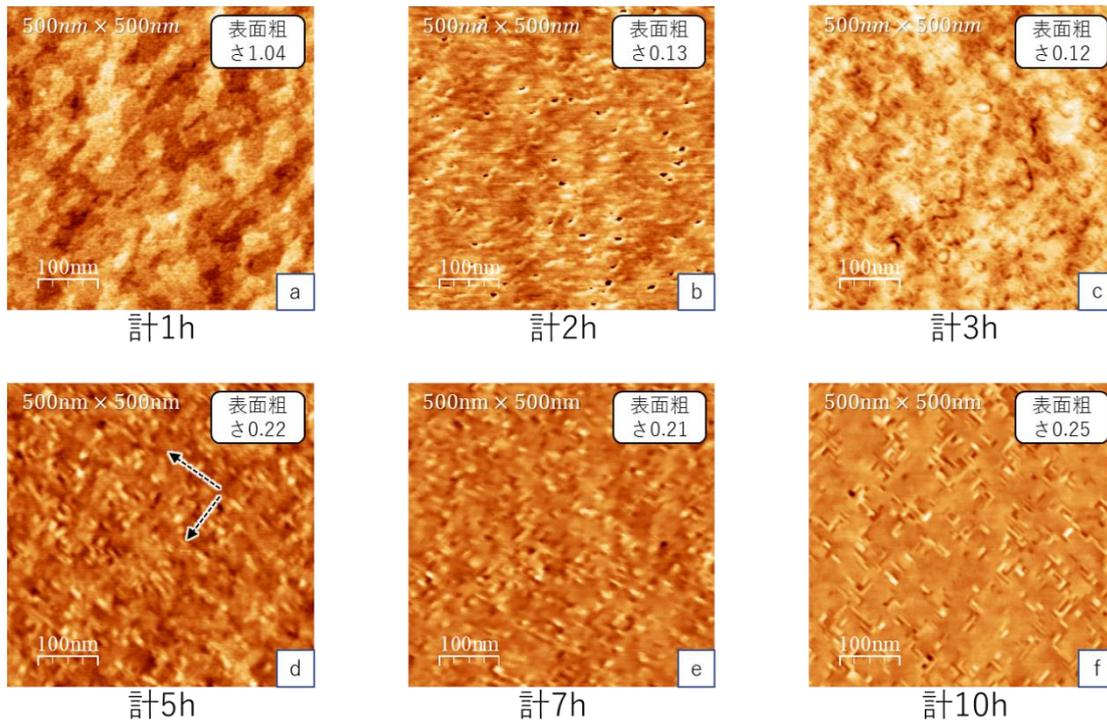


図 3.3 700°Cで焼成した試料

面では特徴的な構造は出現せず、明るい輝点のみ確認できる。10 時間焼成を行った図Ⅱの表面でも同様に特徴的な構造の出現は確認されなかった。また、焼成温度を 200°C~600°C で 1 時間焼成を行った試料(図)と 10 時間焼成を行った試料表面の形状像からも、100°Cで焼成した試料と同様に構造の変化が確認されなかった。

図 3.3 に焼成条件を 700°Cで固定し、時間を 1 時間から 10 時間の間で徐々に変化させた際のルチルTiO₂(001)表面の AFM 形状像を示す。700°Cで 1 時間焼成した表面では特徴的な構造は出現せず、表面粗さ(RMS)は 1.04 を示した。2 時間焼成した表面においても特に特徴的な構造は現れなかったが、表面粗さは 1 時間と比べ 0.13 にまで低下した。さらに 3 時間焼成した表面においても、特徴的な構造が現れず、表面粗さが 0.12 を示した。一方、5 時間焼成した表面では、互いに直交した方向にのびた線状構造(図では矢印方面)が確認され、表面粗さは 0.22 を示した。また 7 時間焼成した表面においても 5 時間焼成した表面と同様に、互いに直交した方向にのびた線状の構造が確認され、表面粗さが 0.21 を示した。最後に、10 時間焼成した表面では、階段状格子構造が出現しており、表面粗さが 0.25 を示した。

図 3.3 より、700°Cで 5 時間と 700°Cで 7 時間焼成を行った際に出現した微小な線状の構造は 700°Cで 10 時間焼成を行った際に出現した階段状格子構造ののびている方位と一致している。それに加え表面粗さが似たような値を示しているため、微小な線状の構造は階段状

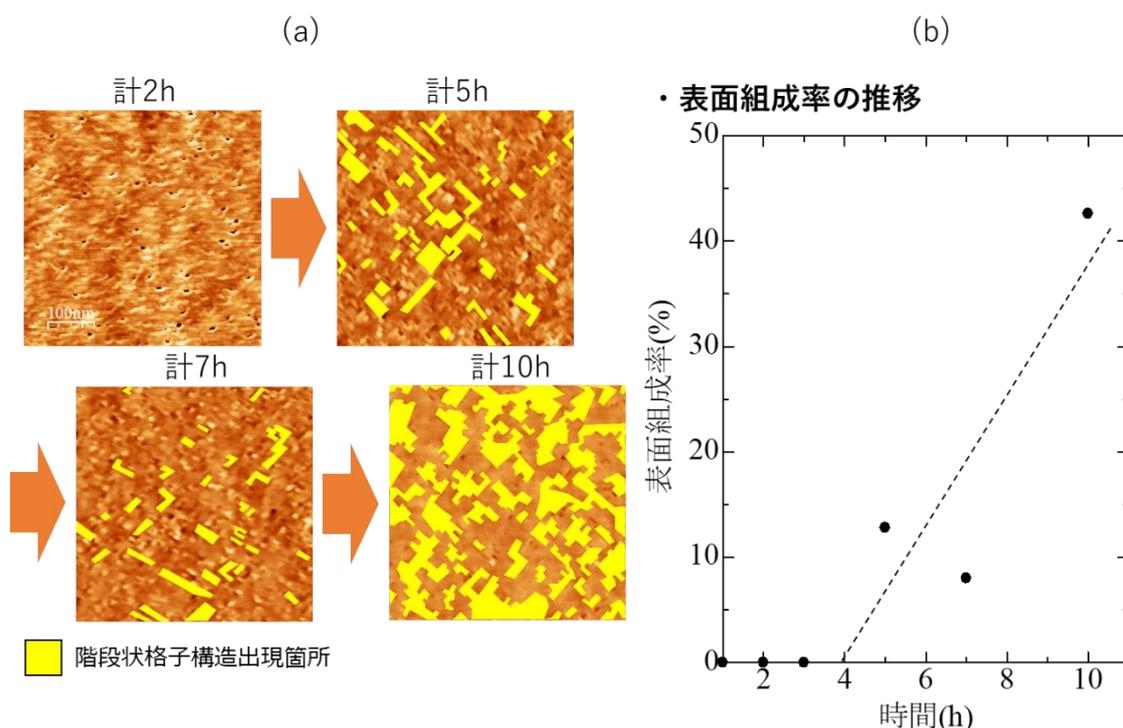


図 3.4 700°Cで焼成した試料の解析

格子構造の成長途中の状態だと考えられる。そこで、700°Cで焼成した時の試料表面に出現した階段状格子構造の表面組成率(階段状格子構造がどれくらいの割合でできたか)を次式に基づき解析を行った。

$$\text{表面組成率(\%)} = \frac{\text{線状構造の面積}}{\text{全体の面積}} \times 100 \quad (3.1)$$

図 3.4(a)の左側は、700°Cで各時間焼成した際に得られた AFM 像に対して、階段状格子構造の領域を黄色で塗りつぶして表示している。塗りつぶした領域を階段状格子構造が形成された場所とみなし焼成時間に対する表面組成率の変化を定量的に解析した結果、図 3.4(b)のグラフが得られた。図から、表面組成率は、3 時間の焼成までは、0%だが、5 時間の焼成により約 13%までに増加し、その後 8%に減少するものの、最終的に約 43%にまで増大した。この結果から、階段状格子構造は、表面全体が変化して形成されるのではなく、核を中心に逐次的な過程で成長することが明らかとなった。

3.3 表面電化分布の電子的性質解析

図 3.5 に 800°C で 4 時間焼成を行った試料(試料サイズ 2mm×10mm)の異なる場所で取得した形状像(I)、位相像(II)、表面電荷分布像(III)を示す。図 3.5 の(a)は試料端付近、(c)は試料端からある程度離れた箇所、(b)は(a)と(c)の中間点付近で取得した。図 3.5(a)の形状

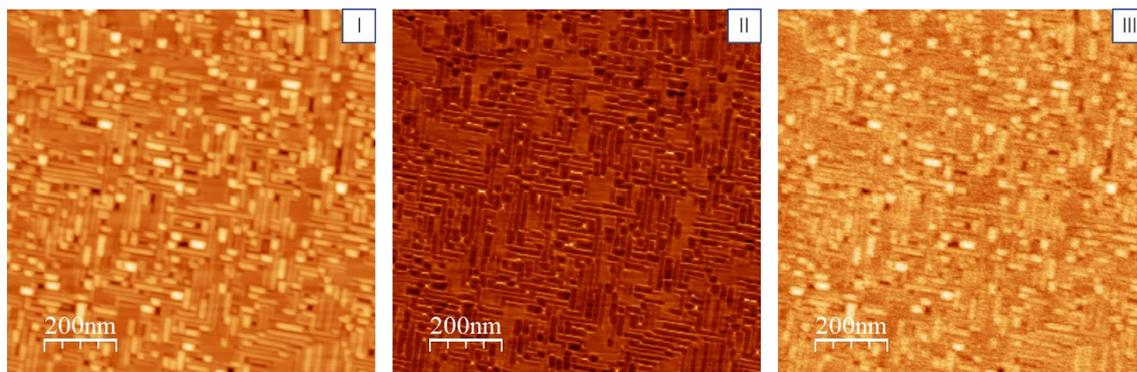


図 3.5(a)

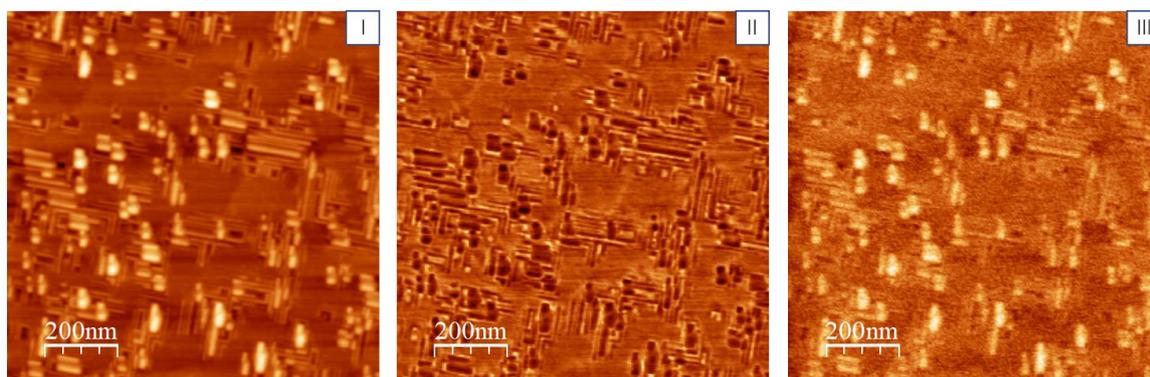


図 3.5(b)

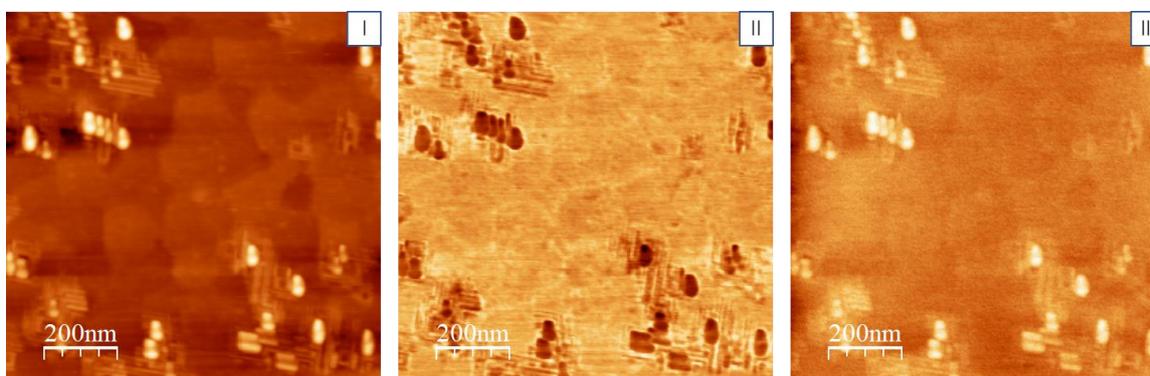


図 3.5(c)

像では観察領域を全体に階段状格子構造が形成されていることが確認できる。また、階段状格子構造の出現箇所は位相像では暗く、表面電荷分布像では明るく観察されていることが確認された。一方、図 3.5 (b) の形状像では観察領域の半分程度の面積に階段状格子構造が形成されており、階段状格子構造の出現領域は出現していない箇所と比較して位相像では暗く、表面電荷分布像では明るく映っている。さらに、図 3.5 (c) の形状像では、図 1.13 (c) の Y. Wang らの先行研究(1.19)で見られたパッチ構造表面が現れ、そのごく一部上のみ階段状格子構造が現れていることが確認できる。また (a) と (b) と同様に階段状格子構造の出現領域は出現していない箇所と比較して位相像では暗く、表面電荷分布像では明るく映っている。これらの結果から、階段状格子構造は一般的なルチル TiO_2 (001) 表面と比べ負に帯電していることを示している。また、図 3.5 (a)-(c) を通した全体的な傾向として、階段状格子構造の高い箇所では、表面電荷分布像がより明るく観察されていることも確認できる。以上より、階段状格子構造のサイズは帯電状態に影響を及ぼしていると考えられる。

4 考察

4.1 階段状格子構造の成長過程解析

図 3.3, U より、600°C以下の焼成ではどの焼成時間でも階段状格子構造は出現しなかった。したがって、階段状格子構造は、700°C付近を閾値としていその核形成と成長が誘起されると結論できる。このような結果は先行研究[1. 19]で報告されている階段状格子構造の出現温度(850°C)に比べて 150°C低い。このような出現温度の違いは、本研究では、焼成温度と焼成時間を先行研究より精密に調整し、その結果得られる構造変化を高感度に検出できたためだと考えられる。

一方、図 3.4 にて、階段状格子構造は焼成時間とともに、そのサイズが成長することが明らかとなったが、焼成時間が 5 時間から 7 時間にかけては、表面組成率が 13%から 8%に減少することが確認された。この理由には、解析時の統計量が十分でなかった点、および TiO₂(001)焼成時の炉内温度が均一に保たれなかったことが挙げられる。特に、後者については、実際に図 3.5(a)～(c)にて、階段状格子構造の形成状態が観察点によって異なっていたことから明らかである。図 3.4 の解析では、試料の場所依存性の効果を排除するために、試料の同一箇所を対象に行ったが、図 3.5(a)～(c)で確認された場所依存性の効果を完全に排除することはできない。今後、このような問題を解決するには、解析時の統計数を現在よりも大きくすること、および、試料のサイズや炉内環境を見直して、焼成時の試料表面の温度むらを極力低減させることが課題に挙げられる。

4.2 表面電化分布の電子的性質解析

図 3.5 より階段状格子構造では、負電荷に帯電していることが確認された。この結果は、今回採用した試料の予測と同じである。今回、採用した TiO₂のウエハは Nb をドーピングした n 型の試料であり、フェルミエネルギーは結晶伝導体の直下に位置している。このような結晶表面に今回のような階段状格子構造が形成された場合、図 4.1 に示すように、その表面電子状態は、結晶バンドギャップ中に形成され、そこへは伝導体に存在する自由電子が流入する。したがって、TiO₂(001)表面上に形成される階段状格子構造が帯電する場合、電荷の極性は負になる。また、バンドギャップ中に表面電子状態が形成されたことから、光触媒の活

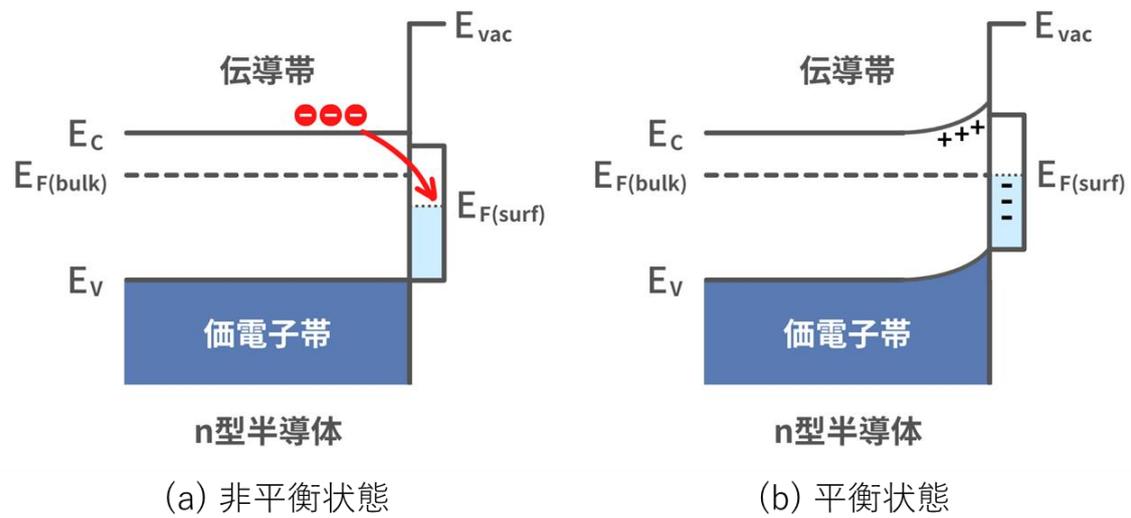


図 4.1 半導体のバルクと表面の関係

性化エネルギーは低下している可能性があり、階段状格子構造は可視光応答触媒であることを示唆している。今後は、本実験の再現性も兼ねて、超高真空環境下での実験も併せて行い、階段状格子構造の構造的・電子的性質を多角的に解析する必要がある。

5 総括

本研究ではTiO₂(001)階段状格子構造の構造・電子的性質を明らかにすることを目的とした。実験では、様々な条件で作成したTiO₂(001)試料表面の構造をAFMで観察し、階段状格子構造が成長していく過程を探った。その結果、階段状格子構造は700度を閾値として核形成・成長が誘起されることを明らかにした。また、表面電荷分布像からは、階段状格子構造が負に帯電していることが明らかとなった。電荷状態の詳細をより明らかにするには、今後は、大気中・超高真空中で、本表面の構造を多角的に解析することが重要課題に挙げられる。

謝辞

本研究は高知工科大学 稲見栄一准教授のご指導の下で行い、ここに論文としてまとめることができました。本研究を行うにあたり終始精緻なご指導をいただきました稲見栄一准教授に心から御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、助言を下された大阪大学 阿部真之教授、長岡科学技術大学 勝部大樹助教に感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、様々な場面でお世話になりました、稲見研究室の皆さんに深く感謝します。