

# ルチルTiO<sub>2</sub>(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<sub>2</sub>(001) surface

航空宇宙工学コース

稲見研究室 1255024 ALY AHMED MOHAMED SAYED

### 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)。光触媒に光を当てると、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(2,3)。

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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>(001)はTiO<sub>2</sub>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[4,5]。特にTiO<sub>2</sub>(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[6,7]、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<sub>2</sub>(001)階段状格子構造の構造、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。

### 2. 実験方法

本研究では、対象試料として株式会社信光社製のTiO<sub>2</sub>(001)基板(0.05%ニオブドープ)を採用した。購入したルチルTiO<sub>2</sub>(001)基板はダイヤモンドカッターを用いて本実験で用いるサイズにカットした。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回行った。洗浄後、試料を乾燥させた後、電気炉を用いて0°C~900°Cの温度、1~10時間の間で焼成した。

AFM(原子間力顕微鏡)観察装置には、OXFORD INSTRUMENT社製のASYLUM RESEARCH Cypher VRSを用いて、形状測定と表面電荷分布測定を行った。形状測定では振幅変調モードを採用しカンチレバーにはOXFORD INSTRUMENT社製のAC160TSA-R3を用いた。また、表面電荷分布測定では、カンチレバーに、導電性のあるOXFORD INSTRUMENT社製のASYLEEC-01-R2を用いた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 階段状格子構造の成長過程解析

階段状格子構造の成長過程を確認するために、焼成条件と

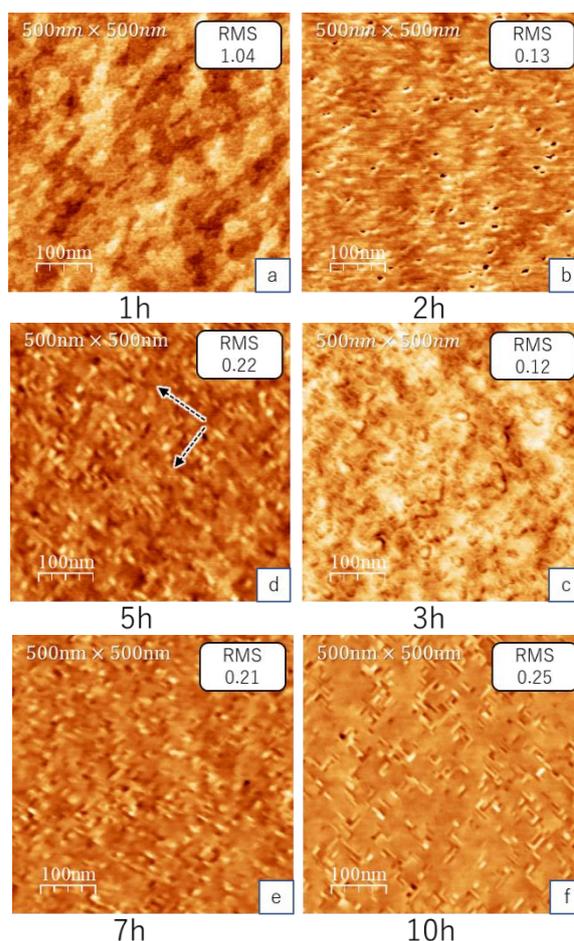


Fig.1 The surface of annealing at 700°C

して、温度を100~700°C、時間を1h~10hの間で系統的に変化させた。その表面形状の確認を行った結果、700°C以上で、階段状格子構造が形成されることを明らかにした。図1(a)~(f)に700°Cで1h~10h焼成した表面のAFM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。これらの結果から、階段状格子構造は700°C付近を閾値として、発生・成長することが明らかになった。

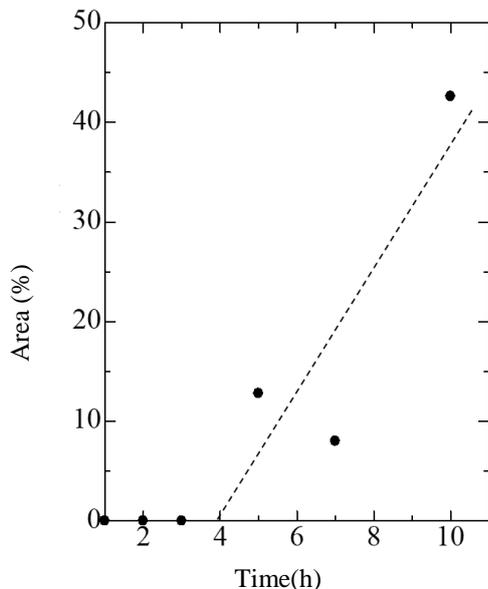


Fig.2 Changes of lattice-work structure area ratio

図1より、700°Cで5時間と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類似した値を示しているため、微小な線状の構造は階段状格子構造の成長途中の状態だと考えられる。試料表面に出現した階段状格子構造の表面組成率(階段状格子構造の生成割合)を解析した。その結果を図2で示す。図2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。

図2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TiO<sub>2</sub>(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。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。

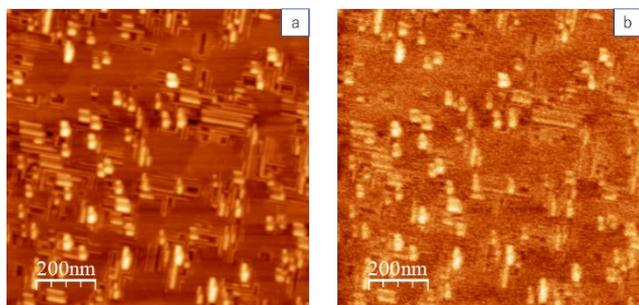


Fig.3 (a)Topography and (b)Potential

### 3.2 表面電化分布の電子的性質解析

続いて、階段状格子構造の電子的性質を明らかにするために、焼成温度を800°C、焼成時間を4時間で作成した試料の表面形状と表面電荷分布の確認を行った。図3(a)にAFM形状像、図3(b)にKPFM表面電荷分布像を示す。Fig.3より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いることが確認できる。また表面電荷分布像では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<sub>2</sub>(001)表面と比べ負に帯電していることを示している。今回、採用したTiO<sub>2</sub>のウエハはNbをドープした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、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、ルチルTiO<sub>2</sub>(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と考えられる。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・電子的性質を多角的に解析する必要がある。

### 4. まとめと展望

本研究ではTiO<sub>2</sub>(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TiO<sub>2</sub>(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、階段状格子構造が正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。

#### 文献

- (1) A. Fujishima, and K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- (2) M. Anpo, Catalysis Surveys from Asia. 1997, 1, p. 169-179.
- (3) T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, Japanese Journal of Applied Physics. 2001, Vol40, p. 561-563.
- (4) T. Kubo and H. Nozoye, 表面科学, 2004, Vol.25, No.9, p. 548-554.
- (5) 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
- (6) 廣田大河, "ルチルTiO<sub>2</sub>(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)
- (7) Y. Wang, Appl. Phys. Lett. 108, 091604 (2016).