

ルチル $\text{TiO}_2(001)$ 階段状格子構造の原子・電子状態解析

Structural/electrical properties of lattice-work structure on rutile $\text{TiO}_2(001)$ surface

航空宇宙工学コース

極限ナノプロセス研究室 1265027 古賀 清河

1. 研究背景と目的

光触媒は、光照射により触媒作用を示す物質で殺菌や消臭などの有用な機能を発揮する。光触媒反応は一般に表面を反応場として進行するため、反応の高効率化には表面構造を原子レベルで詳細に理解し、その光触媒反応への影響を明らかにすることが重要となる。現在、代表的な光触媒には酸化チタン(TiO_2)が広く用いられており、特にルチル型 $\text{TiO}_2(001)$ は、光触媒活性が他の面より比較的に高いため注目されている。また、(001)表面は、エネルギー的に不安定な表面であり、多彩な表面構造や電子的性質を示すことが知られている。例えば、図 1 は、 $\text{TiO}_2(001)$ 面を原子間力顕微鏡(AFM)で観察した結果である。一般的な(001)面は、図 1(a)のようなテラス構造を示すが、特定条件では図 1(b)のような階段状格子構造が形成される。これまで、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)を用いて、この階段状格子構造の原子配列に関する研究が行われてきた⁽¹⁾。一方で、この表面の電子構造は完全には明らかにされていない。そこで、本研究では、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、 $\text{TiO}_2(001)$ 階段状格子構造の電子的性質を明らかにすることを目的とした。特に、本論文では、ケルビンプローブ力顕微鏡(KPFM)による表面電位分布の計測結果を中心にその詳細をまとめる。

2. 実験方法

本研究では、Nb ドープ(0.05%)された $\text{TiO}_2(001)$ 基板(信光社)を 5 mm×12 mm のサイズに切り出して使用した。大気中の観察試料の作製にあたり、まず試料をアセトンと超純水で超音波洗浄し、その後電気炉を用いて 0°C~900°C の範囲で 1~10 時間焼成した。焼成後の試料は AFM (cypher VRS, オックスフォード社製)を用いて表面形状および電位分布を測定した。形状測定には振幅変調モードを、電位分布測定には AM-KPFM⁽²⁾ と FM-KPFM⁽²⁾ モードを採用した。

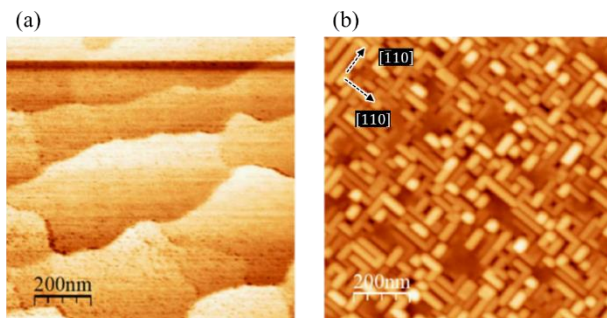


Fig.1 Ambient AFM topography of rutile $\text{TiO}_2(001)$ surfaces, (a) terrace structure. (b) lattice-work structure.

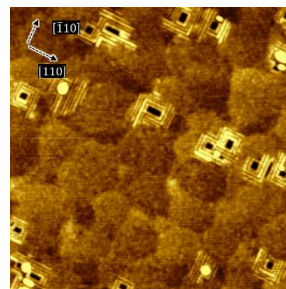


Fig.2 AFM topography of lattice-work structure on rutile $\text{TiO}_2(001)$ surface.

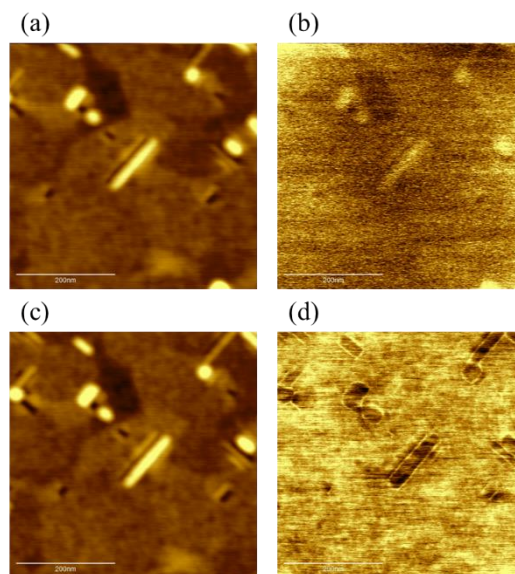


Fig.3 Topography, (a), and surface potential image, (b) measured by AM-KPFM. Topography, (c), and surface potential image, (d) measured by FM-KPFM.

3. 実験結果

3.1 AM-KPFM と FM-KPFM の比較

図 2 は、階段状格子構造を含む $\text{TiO}_2(001)$ テラスを AFM 観察した結果を示している。図のように、階段状格子構造は、 $[110]$ および $[\bar{1}10]$ 方向に沿った複数のワイヤーから構成されることが確認できる。今回は、階段状格子構造を構成する特定のワイヤーを AM-KPFM および FM-KPFM で観察し、両者の結果を比較した。図 3(a)(b) は、それぞれ AM-KPFM における階段状格子構造付近の形状像と表面電位像を示している。また、図 3(c)(d) は、それぞれ FM-KPFM における階段状格子構造付近の形状像と表面電位像を示している。AM-KPFM の表面電位像では、階段状格子構造の領域の表面電位がテラス

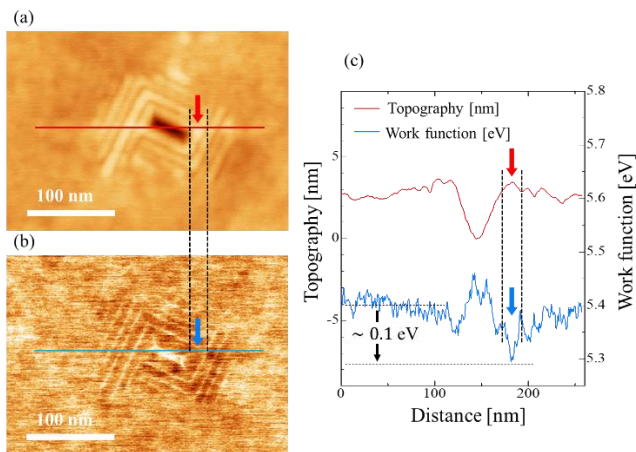


Fig.4 Topography, (a), and surface potential image, (b) measured by FM-KPFM. (c) Line profiles along lines in (a) and (b).

に比べてやや高くイメージされている[図 3(b)参照]. 一方, FM-KPFM の表面電位像では, 階段状格子構造のエッジの箇所で電位が高いが, 構造内部では電位が低くイメージされていることが確認できる[図 3(d)参照]. これらの結果は, AM-KPFM では観察できなかった階段状格子構造内部の電位分布を FM-KPFM によって計測できたことを示している. また, 二つの測定モードで探針試料間距離を系統的に変えながら表面電位を測定した結果, AM-KPFM に比べて FM-KPFM 測定での電位の絶対値は小さくなることが確認された. 両者の測定原理⁽²⁾に基づくと, この結果は, FM-KPFM は AM-KPFM よりも高い空間分解能で表面電位を観察可能であることを示している.

3.2 階段状格子構造の仕事関数解析(FM-KPFM)

そこで, 本研究ではさらに FM-KPFM での計測結果に基づき, 階段状格子構造の仕事関数を評価した. 図 4(a), (b)は, それぞれテラス上に部分的に階段状格子構造が含まれる領域で AFM 形状観察および電位分布計測を行った結果を示している. これらの図から, 階段状格子構造が形成された領域はテラス領域に比べて電位が低くイメージされていることが確認できる. これは, 階段状格子構造がテラス領域に比べて負に帯電していることを示唆している. さらに, 図 2(a)中央の階段状格子構造を対象に仕事関数を評価するために, 形状像[図 4(a)]と電位分布像[図 4(b)]の同一線に沿ってプロファイル解析を行った[図 4(c)参照]. 解析に使用した探針の仕事関数は, 事前に金表面上で校正した結果(4.92 eV)を採用した. 図 4(c)から, 階段状格子構造の内部はテラス領域よりも仕事関数が最大 0.1 eV 程度低いことが明らかとなった. さらに, このような解析を複数の階段状格子構造を対象に行った結果, 階段状格子構造内部の仕事関数は 5.41 eV, 一方, テラス上の仕事関数は 5.44 eV と評価された.

4. 電位分布像と STS 解析に基づく表面電子構造の考察

図 4(b)より, 階段状格子構造は一般的な $\text{TiO}_2(001)$ の表面テ

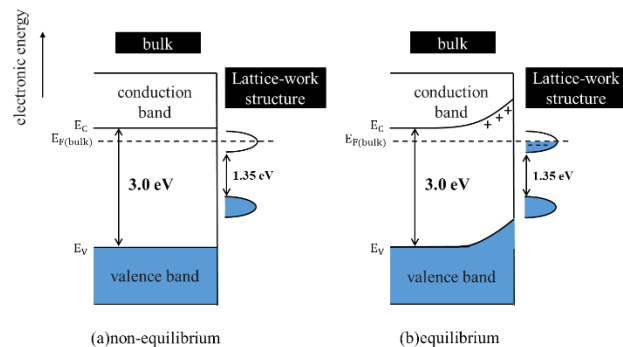


Fig.5 Energy diagram of $\text{TiO}_2(001)$ lattice-work structure and bulk. (a) non-equilibrium condition, (b) equilibrium condition.

ラスと比べて, 負に帯電していることが確認された. この結果と先行研究で得られている STS 解析の結果⁽¹⁾を踏まえて, 階段状格子構造の電子構造について考察する. 本研究で採用した $\text{TiO}_2(001)$ 基板が Nb ドープの n 型酸化物半導体であり, フェルミエネルギーは結晶の伝導体直下に位置している. STS スペクトルで得られた階段状格子構造のエネルギーギャップ(1.36 eV)⁽¹⁾に基づくと, 階段状格子構造は, 結晶バンドギャップ中に表面電子状態を形成すると考えられる(図 5 参照). このような表面状態では, 結晶の伝導電子が捕獲されるため, 表面近傍では正のバンドベンディングが誘起される. さらに, 階段状格子構造のエネルギーギャップ(1.36 eV)は表面テラスのエネルギーギャップ(2.0 eV)⁽³⁾に比べて小さいことを踏まえると, 伝導電子はテラスよりも階段状格子構造の領域により効果的に捕獲される. その結果, 階段状格子構造はテラス表面と比べて相対的に負に帯電すると考えられ, 今回の FM-KPFM の結果も合理的に説明できる.

5. まとめと展望

本研究では, 原子間力顕微鏡 AFM を用いて, $\text{TiO}_2(001)$ 階段状格子構造の電子的性質を明らかにすることを目的とした. 実験では, FM-KPFM によって, 階段状格子構造内部の電位分布を計測した結果, テラス構造に比べて本構造が負に帯電していることを明らかにした. さらに, 今回の電位分布像と先行研究での STS スペクトル解析の結果⁽¹⁾からは, 階段状格子構造由来の電子状態が結晶ギャップ中に形成されている可能性を示した. ギャップ中準位の存在は, 本表面が一般的な $\text{TiO}_2(001)$ 表面と比べてより低エネルギーでバンド間遷移を起こせることを意味し, 将来的に可視光応答型光触媒としての応用が期待される. そのため, 今後, 階段状格子構造が光触媒効率に与える効果の検証が望まれる.

文献

- (1) 益井絵美里, ルチル $\text{TiO}_2(001)$ 階段状格子構造表面の構造解析, 学士論文, 高知工科大学(2022).
- (2) Axt, Amelie, et al. Beilstein J. Nanotechnol. 9, 1, 1809-1819 (2018).
- (3) B.Wei, F.Tielens, and M.Calatayud, Nanomaterials, 9, 1199 (2019).