

コンビナトリアル PLD 表面分析複合装置の開発と アナターゼ TiO₂ エピタキシャル薄膜の ナノスケール表面修飾

大澤健男*・松本祐司**・鯉沼秀臣*, ***, ****

*東京工業大学応用セラミックス研究所 ☎ 226 8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
**東京工業大学フロンティア創造共同研究センター ☎ 226 8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
***科学技術振興機構 ☎ 332 0012 埼玉県川口市本町 4 1 8
****物質・材料研究機構 ☎ 305 0044 茨城県つくば市並木 1 1

(2004年5月19日受理)

Development of Combinatorial PLD-Surface Analysis System and Study of Nano-scale Controlled Epitaxial Anatase TiO₂ Thin Film Surface

Takeo OHSAWA*, Yuji MATSUMOTO** and Hideomi KOINUMA*, ***, ****

*Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226 8503

**Frontier Collaborative Research Center Laboratory, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226 8503

***CREST-JST, 4 1 8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332 0012

****NIMS-COMET, 1 1 Namiki Tsukuba, Ibaraki 305 0044

(Received May 19, 2004)

We have developed a combinatorial pulsed laser deposition (PLD) combined with *in-situ* surface analysis techniques such as a scanning tunneling microscope (STM) and a low energy electron diffraction (LEED). Based on an atomically controlled PLD growth of an epitaxial anatase thin film, we have quickly screened transition metals of Ti to Cu deposited on the anatase TiO₂(001) surfaces by combinatorial approach. The behavior of transition metals on the anatase could be well understood in terms of the relationship between oxide formation enthalpy and surface diffusivity for each transition metal. Furthermore, after such an intensive screening experiment, we successfully discovered a new surface reconstruction induced by an impurity of Cr diffused into the bulk. The advantage of the combinatorial approach for surface science study is discussed.

1. はじめに

私たちの生活をより豊かで快適なものにするため、二酸化チタン光触媒を利用したさまざまな技術が開発されている。一般に固体触媒の上で起こる化学反応は表面の構造に敏感であるとされている。光触媒表面で進行する光化学反応も例外ではない。触媒中で光励起されたキャリア（電子あるいは正孔）が吸着分子に移動する輸送過

程、キャリアを受け取った分子の反応過程は、分子と触媒が接触する表面・界面の構造に支配されると考えられる。光触媒の代表である二酸化チタン結晶の表面構造とその光触媒特性との関係をきちんと明らかにしていくことは、より微弱な光で効率よく作用する光触媒開発に資する重要な知見を与える。

一方で、近年ナノサイエンスの分野では、原子・分子層スケールで制御されたエピタキシー技術が注目され、ナノ集積化された材料の量子効果および表面/界面効果等の特異な物理化学現象に興味を持たれている。また、

表面は、バルクとは異なった低次元ナノ構造物質が存在するような新しい物質相としても期待され、新規ナノ構造や低次元物質の探索・創製に関する研究の重要性が高まってきている。しかし、そのような探索・創製の表面研究を進めるにあたり、従来のように1つ1つの試料について、表面の清浄化などの試料調整、表面観察・分析を行うのでは、研究に要する時間と労力は膨大となる。そこで、本特集号のキーワードであるコンビナトリアル技術に注目したい。コンビナトリアル技術とは有機合成・創薬の分野で当初注目を集め¹⁾、近年においては様々な材料開発にも適用され始めている。コンビナトリアル技術の狙いは、大量合成・高速評価による新材料の開発、および系統的な基礎データの収集の効率化にある。我々の研究グループでは、新規ナノ構造や低次元物質の探索・創製を効率良く行うことが可能なシステムとして、我々が独自に開発したコンビナトリアルパルスレーザー堆積法(PLD)と表面分析装置とを組み合わせた「コンビナトリアルPLD表面分析複合装置」を開発してきた。

本稿では、本装置の概要とそれを用いた二酸化チタンエピタキシャル薄膜表面上の金属担持構造の高速評価、およびその結果新たに見出されたCr:TiO₂の特異な再構成表面について報告する。

2. コンビナトリアルPLD 表面分析複合装置の開発

コンビナトリアルPLD表面分析複合装置の概念図をFig. 1(a)に示す。コンビナトリアルPLD法による成膜室と走査型トンネル電子顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)や低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)を備えた表面分析室とが超高真空下で繋がっており、大気に曝露せず試料搬送を行うことができる。成膜室には、複数のセラミックスターゲットを保持する機構とコンビナトリアル成膜を行うための1次元マスクが導入されている。石英の窓を通して、KrFエキシマレーザーなどの紫外線をターゲット上に集光することで、レーザーアブレーション現象によりターゲット成分が原子状に気化する。マスクで堆積場所を規定しながら、ターゲットのスイッチングにより堆積する材料の選択とパルス数による堆積量のデジタル制御を行うことで、原子・分子層スケールで制御された組成や構造の異なる複数の薄膜やナノ構造を1枚の基板の上に作製することが可能である。作製した試料は、大気に曝露することなく超高真空下で表面分析室へと搬送される。STMは、本来原子を実空間で観察できる非常に高い空間分解能を有する局所的な分析手法なので、コンビナトリアルPLD法により1枚の基板の上に作り込まれた複数の表面ナノ構造をそれぞれの場所で分析・評価する手法として適している。Fig. 1(b, c)は、ナノ集積化された試料表面上

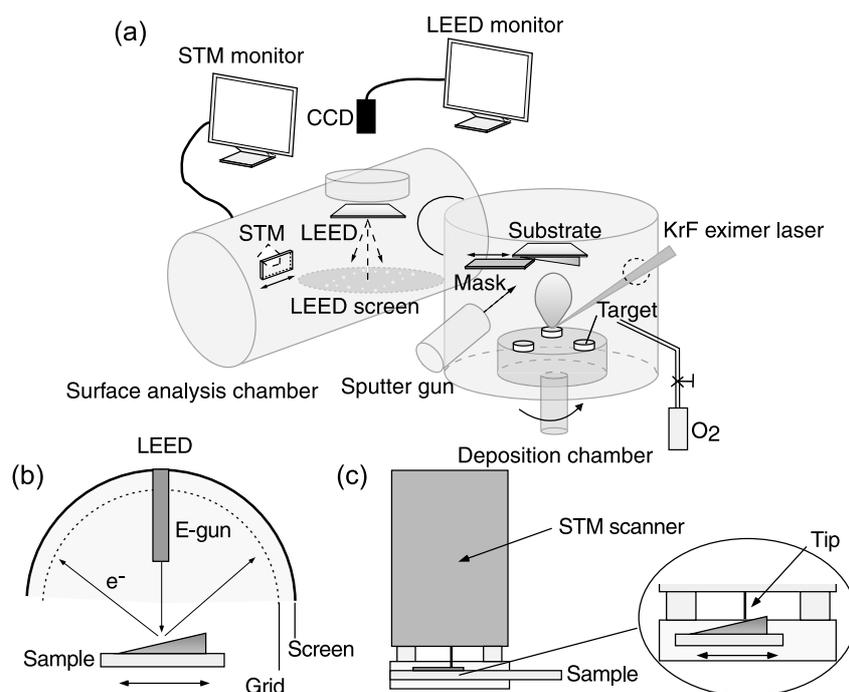


Fig. 1. Schematic illustration of combinatorial PLD-Surface analysis system.

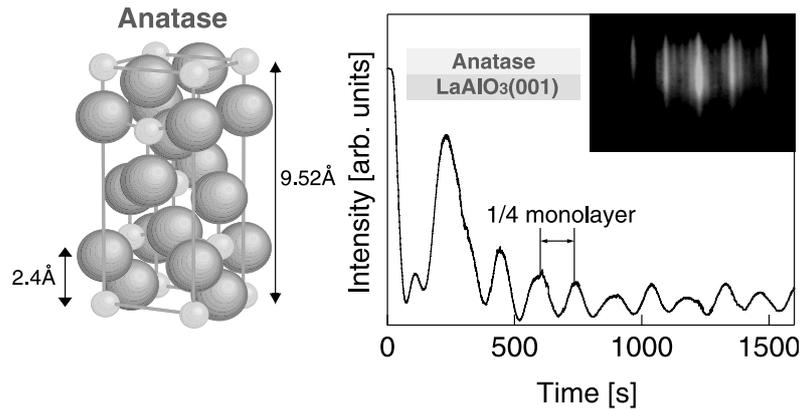


Fig. 2. RHEED intensity oscillation during the growth of the anatase film on the $\text{LaAlO}_3(001)$ substrate.

の各位置での表面構造を分析・評価する原理を示している。STM 探針や LEED の電子線に対して試料を 10 mm 程移動させる機構により、試料の各場所での電子線回折像や STM 像を観察することができる。

3. 二酸化チタン薄膜成長の原子レベル制御と STM 観察

二酸化チタンはアナターゼ型、ルチル型、ブルックাইト型の 3 つの結晶構造を有する。その中でも特にアナターゼ型は、光触媒活性が高いことで知られている。しかし、熱力学的に安定であるルチル型についてはバルク単結晶を用いた数多くの表面構造に関する研究が行われてきたのに対し²⁻⁴⁾、アナターゼ型についてはその構造制御が困難であるために、あまり研究例がない⁵⁻¹²⁾。そこで我々は PLD 法を用いて、まず高品質なアナターゼ薄膜の原子レベルでの成長制御技術を確立することから研究を開始した。

現在までに、配向の揃ったエピタキシャル二酸化チタン薄膜を PLD 法で作製するにあたって、 Al_2O_3 単結晶基板上ではルチル型が、ペロブスカイト酸化物として代表的な $\text{SrTiO}_3(001)$ 単結晶基板上ではアナターゼ型が選択的に成長することを見出してきた。特にアナターゼ薄膜成長については、より格子整合性の良い $\text{LaAlO}_3(001)$ 基板 (-0.2%) を用いることにより、反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) による *in-situ* での 2 次元成長モードを達成した (Fig. 2)^{3, 14)}。堆積条件は基板温度 650 °C、酸素圧 1×10^{-6} Torr である。Fig. 2 に示すようにアナターゼ薄膜が Layer-by-Layer 成長する条件を最適化し、原子・分子層スケールで制御されたエピタキシャルアナターゼ薄膜の作製が可能となった。更に、層状成長の成長単位がモデル図に示すアナターゼ単位格子の c 軸長の 1/4、つ

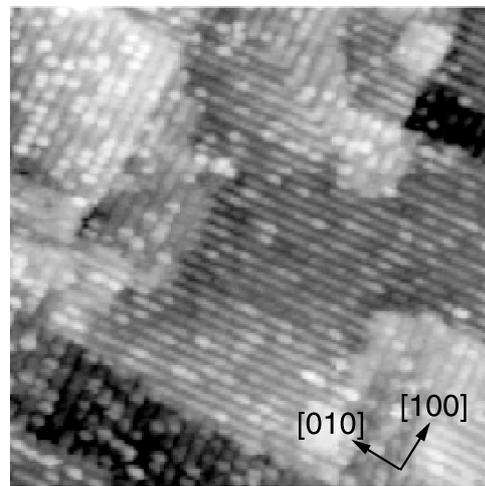


Fig. 3. *In-situ* STM image of anatase thin film surface grown on the Nb-doped $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate (50 nm \times 50 nm).

まり電荷中性を満たす 1 原子層の TiO_2 層を単位として成長している点が興味深い。

次に、STM によるその場観察を行うにあたって、Nb ドープ $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に同条件でアナターゼ薄膜を成長させた。薄膜堆積後の *in-situ* でのアナターゼ薄膜表面の LEED 像は (1×4) の表面再構成を示した。Fig. 3 はその表面の STM 像 (50 nm \times 50 nm) である。図中に示すように、 $[100]$ 、 $[010]$ 方向に沿った一次元構造が観察され、それらはアナターゼ格子定数の 4 倍の周期間隔を持つ。この表面は LEED パターンで得られた (1×4) 表面再構成に対応していることがわかる。また 2 方向の原子列が交差しているステップの高さが約 2.4 Å であり、この値は、RHEED 強度振動から見積もられる単位格子の 1/4 周期と一致している¹⁵⁾。

4. 遷移金属添加アナターゼ二酸化チタン表面のコンビナトリアル創製

触媒反応において、微量の遷移金属を添加することによりその反応特性が向上するとの報告がある¹⁶⁾。そのような効果のメカニズムを解明するために、これまで主にルチル単結晶表面上の遷移金属の挙動について STM を用いた研究が行われてきた。我々は、先に述べたような高品質なアナターゼ薄膜の成長技術を用いて、アナターゼ型二酸化チタン表面に各遷移金属を担持した構造すべてについて系統的に調べ、その中で Cr を担持した表面において特異な表面再構成の現象を見出すことに成功した¹⁷⁾。

Fig. 4 に本研究で用いた遷移金属添加アナターゼ二酸化チタン表面の作製手順を示す。まず Nb ドープ SrTiO₃ (001) 基板の上にアナターゼ薄膜を堆積し、降温後に室温・超高真空下においてアナターゼ表面上に Ti から Cu までの各遷移金属をパルス蒸着した。各遷移金属の蒸着の際に、コンビナトリアルマスクを使用し、1 枚の薄膜上での局所的な堆積量をナノスケールで制御した。その後 *in-situ* における一連の表面構造を LEED/STM を用いて

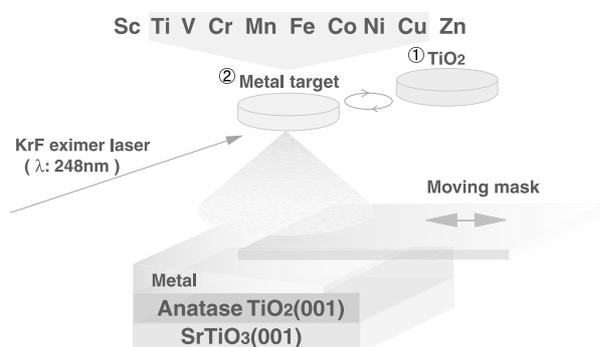


Fig. 4. Schematic diagram for the fabrication of the anatase surface on the top of which the each transition metals are deposited by using the moving mask.

観察を行った。また、サンプルを超高真空下で加熱し、加熱前後での表面構造変化についても併せて検討を行った。このような試料調製により、試料作製時間を大幅に短縮することが可能となり、かつ蒸着量依存に伴う系統的な結果を得ることができるのが、本手法の優れた点である。

遷移金属を室温で堆積した直後の表面のうち、Fe, Co, Ni, Cu を堆積した表面においては、その金属ナノ凝集体が明瞭に観察された。それに対し、Ti, V, Cr, Mn を堆積した表面ではそのような凝集体は一切観察されなかった。このようにアナターゼ表面上で遷移金属の挙動が異なる要因として、各遷移金属の酸化物表面での拡散の違いが考えられる。H.J. Freund らによれば、酸化物表面上の金属の拡散は、酸化物生成エンタルピー ΔH が小さいほど大きい¹⁸⁾。周期表では Cu から Ti に向けて $-\Delta H$ の値が大きくなる傾向にあり、その結果としてアナターゼ表面上の酸素原子との相互作用により、特に Ti から Mn 元素に関しては表面拡散が抑制されるのに対し、Fe から Cu 元素に関しては拡散が十分なため、各金属の凝集体が形成されるとすれば、本実験で得られた結果をよく理解することができる。

次に、これらの表面を超高真空下において 900 K まで加熱処理を行った表面の STM 像を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (c) に示す Cu を堆積した表面では、加熱処理前後で表面構造の変化はほとんど観察されず、室温堆積時にすでに熱力学的に安定な凝集体を形成していたと考えられる。このことは、Fe, Co, Ni についても同様であった。これは、通常加熱蒸着とは異なり、PLD 法では、飛来する金属粒子のエネルギーが 10 eV と大きいためであると考えられる。一方、Mn を堆積した表面では Mn 原子もしくはその関連化合物がアナターゼ(1×4)表面のステップエッジに選択的に凝集する様子が明瞭に観察された (Fig. 5 (b))。一方、Cr を堆積した表面では、Fig. 5 (a) に示すように加熱処理によって表面構造

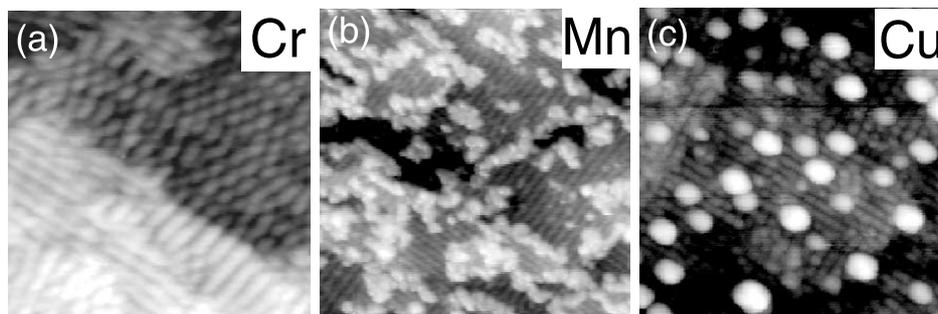


Fig. 5. STM images of the transition metal deposited anatase surfaces after annealing at 900 K in UHV, (a) Cr (25 nm × 25 nm), (b) Mn, (c) Cu, respectively (40 nm × 40 nm).

が変化する興味深い結果が得られたので、以下に詳しく述べる。

5. Cr 添加二酸化チタンにおける新規ナノ構造の発現

アナターゼ薄膜表面への Cr 金属の堆積は上記と同様に室温・超高真空下において PLD 法で行った。Cr 堆積前後の LEED 像および STM 像の変化はほとんど観察されておらず、Cr の堆積量は 1 層以下と推察される。また、XPS から Cr の含有率はおよそ 7 at% と見積もられた。室温堆積後、超高真空下で加熱すると Cr 添加による表面構造の変化が観察された。アナターゼ (1×4) の清浄表面では LEED パターンの 3/4 回折点がスポット状であったのに対し、700 K まで加熱するとストリークへと変化し始め、900 K においては [100], [010] 方向に延びたストリーク状の 3/4 回折点が明瞭に観察された (Fig. 6 挿入図)。また、Cr の堆積量の異なる試料を作製したところ、900 K での加熱後においては、Cr の堆積量が増大するにつれてストリークパターンへと変化していくことがわかった。

さらに興味深いことには、Cr を堆積し、加熱処理後の表面の LEED パターンにおける (01) と (03/4) スポットの間隔 (ΔG) を見積もると、清浄表面の (1×4) の場合と比較して長くなっていることがわかった。この

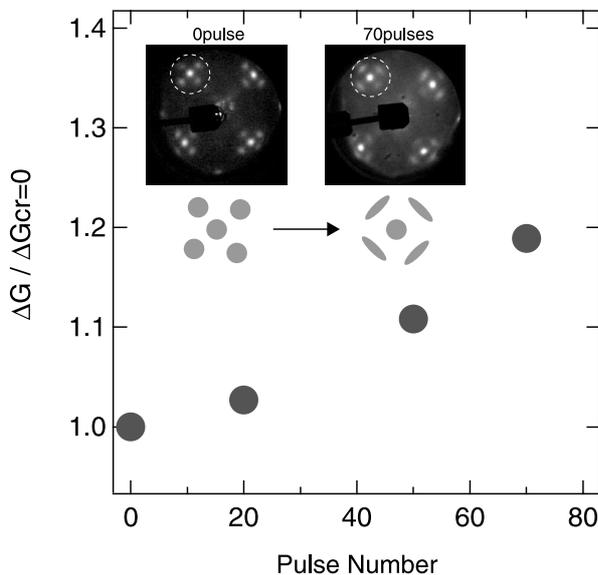


Fig. 6. The distance between (0 1) and (0 3/4) of LEED spots was increased with an increase of the laser pulses. The inset images show the LEED patterns of the Cr-deposited anatase surfaces after annealing in UHV together with a schematic illustration of their LEED patterns surrounded by open circle (dashed line).

様子を Cr 堆積量に対してプロットしたのが Fig. 6 である。Cr 堆積量に応じて ΔG が単調増加していることがわかり、アナターゼ表面原子列がいくぶん収縮していることが示唆された。

次に、そのような表面の *in-situ* STM 像を Fig. 7 に示す。アナターゼ清浄表面 (Fig. 7 (a)) が得られている領域から Cr 堆積量が増加するにしたがい、4 倍周期の 1 次元構造列の分岐がランダムに形成され始め、更に一次元構造が収縮していく様子が観察された (Fig. 7 (b) (d))。驚くべきことに、XPS 測定、および SIMS 測定から、加熱後のアナターゼ表面上には Cr 原子が存在せず、Cr は加熱によりアナターゼ薄膜中へと拡散していたことがわかった。これらの実験事実を踏まえると、Cr を堆積して得られたアナターゼ表面の構造変化は、これまで半導体や金属で知られていたものとは全く異なるタイプの表面再構成であると考えられる。すなわち、これまで報告されてきた表面再構成は、表面の吸着物か、また合金表面ではバルク組成ではなく表面組成に敏感であって、バルクの組成、不純物にはよらないとされてきた。今回見出された Cr を堆積して得られたアナターゼの表面構造変化は、バルク中に拡散した微量な Cr 原子によるものと推測される。アナターゼの (1×4) の再構成がそもそもストレス誘起であるとの理論結果が報告されているが⁷⁾、このことを考慮すると、酸化物では、金属・半導体と比べ格子がより剛直なため、僅かなバルク中の不純物が格子のストレスを変化させ、それが結果として酸化物表面の表面構造や電子状態を変化させることがあ

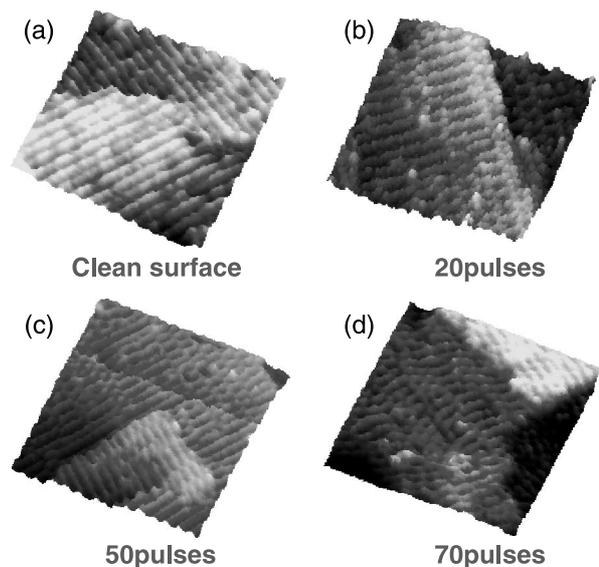


Fig. 7. High-resolution STM images (25 nm × 25 nm) of four regions corresponding to the sample surface in Fig. 6.

ることを今回の結果は示唆している¹⁶⁾。

6. ま と め

以上、本稿ではコンビナトリアル PLD 表面分析複合装置の開発と Ti から Cu までの遷移金属をナノスケールで堆積したアナターゼ薄膜表面の STM 観察結果について報告した。特に、コンビナトリアル技術を最大限に活用し、1つの試料に複数の表面ナノ構造を構築し、その表面を *in-situ* 観察することにより、作製から評価に要する一連の実験時間を大幅に短縮することができた。その結果、Cr を添加した表面において特異な表面再構成の現象を見出すことに成功した。本稿で紹介した通り、新規ナノ構造や低次元物質の探索・創製を行うにあたり、「コンビナトリアル PLD 表面分析複合装置」の有用性が示され、今後、有機合成や材料開発にとどまらず表面研究分野においてもコンビナトリアル技術を活用した研究が行われるものと期待される。

謝 辞

本研究にあたり、XPS 測定では山本研究員（旭硝子中央研究所）、SIMS 測定では角谷博士（静岡大学）に御協力頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) M.J. Plunkette and J.A. Ellman: *Sci. Am.* **276**, 68 (1997).
- 2) U. Diebold: *Surf. Sci. Rep.* **293**, 1 (2002).
- 3) F. Pesty, H.P. Steinriick and T.E. Madey: *Surf. Sci.* **339**, 83 (1995).
- 4) R.E. Tanner, I. Goldfarb, M.R. Castell and G.A.D. Briggs: *Surf. Sci.* **486**, 167 (2001).
- 5) G.S. Herman, M.R. Sievers and Y. Gao: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3354 (2000).
- 6) Y. Liang, S. Gan, S.A. Chambers and E.I. Altman: *Phys. Rev. B.* **63**, 235402 (2001).
- 7) M. Lazzeri and A. Selloni: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266105 (2001).
- 8) G.S. Herman and Y. Gao: *Thin Solid Films* **397**, 157 (2001).
- 9) R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak and M. Gratzel: *Surf. Sci.* **460**, 162 (2000).
- 10) 佐藤真理：触媒 **31**, 469 (1989).
- 11) R.E. Tanner, Y. Liang and E.I. Altman: *Surf. Sci.* **506**, 251 (2002).
- 12) S. Gan, A. El-azab and Y. Liang: *Surf. Sci.* **479**, L 369 (2001).
- 13) Y. Matsumoto, M. Murakami, Z.W. Jin, A. Nakayama, T. Yamaguchi, T. Ohmori, E. Suzuki, S. Nomura, M. Kawasaki and H. Koinuma: *Proc. SPIE* **3941**, 19 (2000).
- 14) M. Murakami, Y. Matsumoto, K. Nakajima, T. Makino, Y. Segawa, T. Chikyow, P. Ahmet, M. Kawasaki and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2664 (2001).
- 15) T. Ohsawa, Y. Yamamoto, M. Sumiya, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *Langmuir* **20**, 3018 (2004).
- 16) Y. Matsumoto, T. Shimizu, A. Toyoda and E. Sato: *J. Phys. Chem.* **86**, 3581 (1982).
- 17) T. Ohsawa, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *Appl. Surf. Sci.* **223**, 84 (2004).
- 18) M. Baumer, J. Libuda and H.J. Freund: "Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films", ed. by R.M. Lambert and G. Pacchioni (Kluwer Academic Publishers, Berlin, 1997).