

Title	親水性向上を伴うルチル型二酸化チタン上へテロエピタキシャル成長酸化シリコン層のナノスケール表面解析
Author(s)	LE, TRAN UYEN TU
Citation	
Issue Date	2013-12
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/11934
Rights	
Description	Supervisor: 富取 正彦, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	LE, Tu Tran Uyen		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 339 号		
学位授与年月日	平成 25 年 12 月 20 日		
論文題目	Nano-scale surface analysis of ultra-thin silicon oxide layers hetero-epitaxially grown on a rutile titanium dioxide with improvement of water hydrophilicity (親水性向上を伴うルチル型二酸化チタン上へテロエピタキシャル成長酸化シリコン層のナノスケール表面解析)		
論文審査委員	主査	富取 正彦	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		下田 達也	同 教授
		水谷 五郎	同 教授
		谷池 俊明	同 准教授
		堀田 将	同 准教授
		大西 洋	神戸大学大学院 教授

論文の内容の要旨

Titanium dioxide (TiO₂)-based substrates and added silicon oxide (SiO₂) layers are the subjects of an extensive research aiming at applications to photocatalysts for environmental purification, photoinduced superhydrophilic coatings, and electrodes of dye-sensitized photochemical solar cells. The SiO₂-TiO₂ composite system is promising to extend the lifetime of the hydrophilicity in dark, which is activated with UV light irradiation. Control of the crystalline structures and thickness of SiO₂ layers deposited on TiO₂ surfaces can enhance their unique physical and chemical properties. To date various kinds of SiO₂-TiO₂ systems have been studied using a range of different techniques, including sol-gel dip coating, evaporation-induced self-assembly using dip-coating, electrochemical deposition, and ion milling. Nevertheless, most of the techniques cannot control side reactions nor film homogeneity on a nanoscale. Thus, it is keenly expected to reveal the mechanism of their fascinating phenomena fully using surface analytical methods by combining with sample preparation methods to prepare well-defined surfaces of SiO₂-TiO₂ systems.

In this study, silicon oxide growth on a single crystal rutile TiO₂(110) surface by annealing in a quartz case (SiO₂) in air at 1000°C is characterized by X-ray photoemission spectroscopy (XPS), low energy electron diffraction (LEED), frequency modulation-atomic force microscopy (FM-AFM) operated in pure water. Furthermore, to

confirm the growth of silicon oxide by SiO vapor from the quartz case, we anneal the TiO₂ substrate stored in a single crystal sapphire case (Al₂O₃), from which no SiO vapor comes out, as a control experiment. We evaluate the hydrophilicity of the silicon oxide overlayers on the TiO₂ surface by water contact angle (WCA) measurement. This leads us to fundamental understanding of the relationship between nano-scale surface features and its wettability, which is useful to improve the characteristics of industrial and ecological products using TiO₂.

XPS analysis for the silicon oxide deposited on TiO₂(110) were as follows: contamination were found for as-received TiO₂(110), and disappeared after chemical cleaning and annealing processes in both quartz case and sapphire case. On one hand, Si 2s and 2p XPS peaks found for samples annealed in the quartz case were not observed for annealed in the sapphire case. The shoulders on the higher binding energy side of each O peak were assigned to either hydroxyl group or O atoms bonded to Si and Ti. The hydroxyl group can be associated with water hydrophilicity. The existence and increasing of the Si XPS peak with annealing time as well as the change of LEED patterns of TiO₂(110) periodicity from (1x1) to (1x2) indicated the formation of epitaxial growth of silicon oxide ultra-thin layers on TiO₂(110) substrate. The patches were found in FM-AFM images of annealed TiO₂ in quartz case, which are attributed to the SiO₂ growth: rectangular shaped patches were grown with extending annealing time.

Water wettability measurements showed that the surface annealed in sapphire, corresponding to a fully oxidized stoichiometric surface, was less hydrophilic at a WCA of 32°. Due to photo-catalytic nature, TiO₂(110) surfaces were strongly affected by UV irradiation, showing super-hydrophilicity. As in a large amount of literature, the hydrophilicity quickly disappears when those are stored in dark. On the other hand, SiO₂/TiO₂ surfaces formed by vapor phase epitaxial deposition in air displayed more hydrophilic. In particular for 72 hours annealing, the SiO₂/TiO₂ surface showed super-hydrophilic without UV illumination. The super-hydrophilicity corresponds to the saturated Si peak height in XPS analysis, the transition of atomic periodicity from (1x1) to (1x2) in the LEED pattern, and the rectangular patch formation of silicon oxide. Moreover, the ability of the sample annealed for 72 hours to maintain hydrophilicity was greater than that of TiO₂(110) surfaces annealed for shorter time. This is probably attributed to the hardness and durability of top most silicon oxide layer as well as the photo-catalytic power of sub-surface TiO₂(110) surface. An atomic model of SiO₂/TiO₂ surface was proposed to elucidate the relationship between the change in atomistic characteristics at the surfaces and the conversion of hydrophobic/hydrophilic properties of SiO₂/TiO₂ systems.

In this study, we demonstrated to distinctly fabricate a fully oxidized $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface and ultra-thin layers of SiO_2 hetero-epitaxially grown on a rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface by annealing in air in different cases of sapphire and quartz, in which the substrate was stored. Their structures and characteristics were analyzed on a nano-scale, and the surface wettability was examined; the correlations between them were discussed to disclose the fascinating properties of titanium dioxide and silicon dioxide systems. The findings in this study suggest the potential of conventional hetero-epitaxial growth of oxides by vapor phase transport in air, and shed light on the mechanism of super-hydrophilicity utilized in commercial products such as anti-fog mirrors of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ hybrid materials.

論文審査の結果の要旨

光触媒機能をもつ代表的酸化物である二酸化チタン (TiO_2) は、水の光分解、環境浄化や太陽電池電極などへの応用で注目されている材料である。紫外線照射で誘発される超親水性もその機能の一つである。 TiO_2 の光励起超親水性は暗所に放置すると劣化する。しかし、酸化シリコン (SiO_2) を混合することで暗所でも親水性を長時間維持でき、自己洗浄機能がある被膜として自動車のサイドミラーなどに応用されている。一方、この混合酸化物の表面物性には未解明な点も多い。従来の表面学的手法を適応できる単結晶試料の調製が容易ではないことも一因となっている。本論文では、安定な構造を持つ単結晶ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 表面に、研究室独自の大気中気相成長法で SiO_2 の単結晶超薄層を成長させ、その表面を X 線光電子分光 (XPS)、水中動作周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM)、低速電子線回折 (LEED) で解析し、また、この表面での水の接触角を測定した。ナノスケールでの表面解析の結果と巨視的接触角の相関を調べて、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 酸化物の超親水性の機構を考察した。

超薄層 SiO_2 は、化学的に洗浄したルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 基板を蓋付熔融石英の容器に格納し、大気雰囲気電気炉で 1000°C で加熱して成長させた。加熱時間を長くすることで、一層分の SiO_2 が基板表面にエピタキシャルに堆積していくことを確認した。その根拠は以下のものである。(1) XPS 解析の結果、48 時間までの加熱では表面の Si 原子の量が増加し、72 時間以上では増加が認められなかったこと、(2) FM-AFM の観察では、パッチ状の島成長が観察され、72 時間の加熱では全面がパッチ状の膜で覆われたこと、パッチのステップ高さは SiO_2 の単分子層に相当したこと、(3) LEED 解析ではパッチで覆われた表面からルチル(110)の表面周期性に対して (1×2) の長周期構造が観察されたこと。以上の結果、および、XPS 解析の酸素ピークの化学シフト量から、ルチル型構造を持つステショバイト SiO_2 がルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 基板表面に成長したと結論した。また、上記の結果を説明できる SiO_2 超薄層の原子配列を考察した。対照実験として、格納容器を単結晶サファイア (Al_2O_3) に変更して加熱を行った。この条件では SiO_2 の堆積が検出されないことを確認し、酸化シリコンの発生供給源が石英格納容器であると結論づ

けた。

上記の試料表面に対して水の接触角を計測した。また、紫外線を照射し、光励起超親水性の発現、および暗所での接触角の時間変化を測定した。 SiO_2 で覆われた表面では接触角 10° 以下の超親水性が 10 時間以上維持された。 SiO_2 被膜がない表面では数時間で接触角が 40° 以上になった。 SiO_2 パッチの表面占有率が高いほど接触角の増加は少なかった。サファイア格納容器で加熱して十分に表面を酸化させた表面は親水性が低いことを見出した。以上のことから、ステショバイト相の成長で歪みを受けた表面には多くの酸素欠損が導入され、そのサイトでの水の解離吸着が進み超親水性がもたらされると結論した。

以上、本論文は、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ が示す親水性に対してナノスケールの表面解析手法でアプローチしたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。