

4P140

オージェ - 光電子コインシデンス分光法による二酸化チタン清浄表面 (TiO₂(110)) とその欠陥表面の Ti 2p 内殻電子励起に由来したオージェ遷移と Coster-Kronig 遷移の研究

(総研大物質構造¹、横国大院工²、KEK 物構研³、JST さきがけ⁴)

垣内拓大¹、藤田斉彦²、間瀬一彦^{1,3,4}

【序】 二酸化チタン (TiO₂) は代表的な光触媒であり、有害物質の分解や、水分解による水素の発生などに利用されている。このような TiO₂ の機能と物性を理解するには、その価電子状態に関する研究が不可欠である。このため、紫外光電子分光、2光子光電子分光、X線発光分光、走査トンネル分光等を用いた TiO₂ の価電子状態研究がこれまで精力的に行われてきた。近年、表面の特定原子近傍の局所価電子状態を研究する手法として、オージェ - 光電子コインシデンス分光法 (APECS) が注目されている。そこで我々は高分解能高感度の APECS 装置を自作し、ルチル型 TiO₂(110) 清浄表面と欠陥表面の研究を行った。その結果、個々のオージェピークを分離して測定することに成功するとともに、欠陥表面においては清浄表面の場合よりも Ti L₂L₃V Coster-Kronig (CK) 遷移確率が增大することを示す結果を得たので報告する。

【実験】 使用した APECS 装置は、同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA、エネルギー分解能 (E'/E) ≤ 80)、円筒鏡型電子エネルギー分析器 (CMA、 E'/E ≤ 20) および飛行時間型イオン質量分析器 (TOF-MS) から構成される (図1) [1]。TiO₂(110)単結晶表面は、超高真空槽 (到達圧力: 1.3×10^{-8} Pa) 中で Ar⁺スパッタとアニール (600 °C) を数回繰り返したのち、酸素中で数分間アニール (600 °C) して作製した[2]。この TiO₂(110)清浄表面は 1×1 構造の LEED パターンを示した。また、表面の汚染および酸素欠損を防ぐために、24 時間ごとに表面の清浄化を行った。TiO₂(110)欠

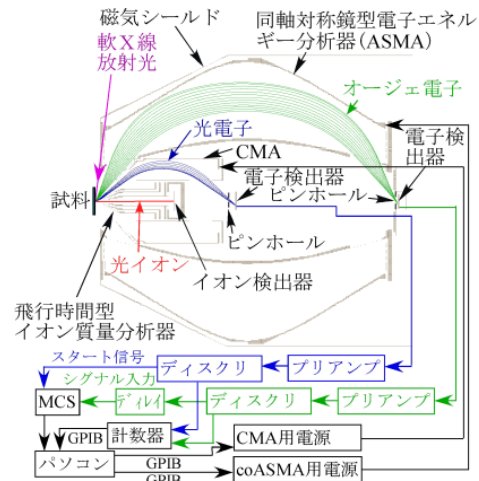


図1 . APECS 装置[1]。

陥表面は、上記の TiO₂(110)清浄表面を数分間 Ar⁺スパッタ (イオンの運動エネルギー: 1.0 keV、イオン電流: 0.8 μA、圧力: 2.6×10^{-4} Pa) することによって作製した。欠陥表面では表面酸素が脱離し Ti³⁺の密度が増大している。これらの試料に $h\nu=510\text{eV}$ 、p 偏光の軟 X 線放射光を表面法線方向から 84 ° より入射し APECS 測定を行った。

【結果と考察】 TiO₂(110)清浄表面と欠陥表面の Ti 2p X線光電子スペクトル (XPS) と Ti L₂₃M₄₅M₄₅、Ti L₂₃M₄₅V オージェ電子スペクトル (AES) を図2、図3 に示す。

XPS では、スピン - 軌道結合による Ti 2p_{1/2} と Ti 2p_{3/2} ピークがはっきり分離されるが、AES では Ti 2p_{1/2} と Ti 2p_{3/2} イオン化に由来する 2 種類のオージェ電子がほぼ同じ運

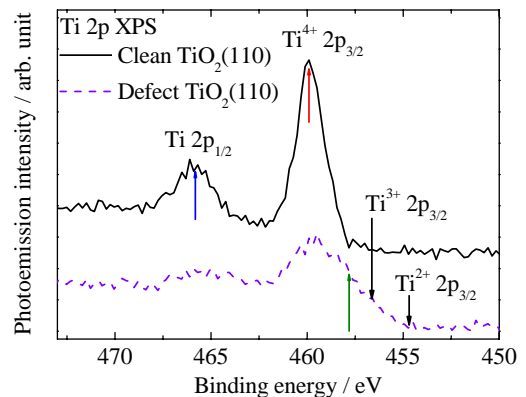


図2 . ASMA によって測定した TiO₂(110)清浄表面 (黒) および欠陥表面 (紅色) の Ti 2p 光電子スペクトル。

動エネルギー（KE）領域に現れている。そこで AES を分離するため、TiO₂(110) 清浄表面の Ti⁴⁺ 2p_{1/2}、Ti³⁺ 2p_{3/2} イオン化に由来するオージェ - 光電子コインシデンス スペクトル（APECS）を測定した（図 4 (a)、(b)）。a1、a2 は Ti⁴⁺ 2p_{1/2} イオン化に由来するオージェ電子、b1、b2 は Ti⁴⁺ 2p_{3/2} イオン化に由来するオージェ電子に帰属した。一方、a3、a4 ピークは、b1、b2 ピークと同じ KE 領域に現れていることから、Ti⁴⁺ 2p_{1/2} イオン化後に Ti⁴⁺ L₂L₃V CK 遷移によって生じた Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 正孔に由来する Ti⁴⁺ L₃M₄₅M₄₅、L₃M₄₅M₄₅ オージェ電子[2]に帰属した。a5 ピークは、KE が小さいことから 3 正孔以上のオージェ終状態に対応すると考えられる。

次いで、TiO₂(110) 欠陥表面の XPS、AES、APECS に関して考察する。欠陥表面の XPS では、Ti³⁺ 2p_{1/2}、Ti³⁺ 2p_{3/2} ピーク[3]が低結合エネルギー側に現れている。一方、欠陥表面の AES は清浄面に比べ全体的に低 KE 側にシフトしている。AES のシフトの原因としては次の 2 つが考えられる。1) Ti³⁺に由来した Ti L₂₃M₄₅M₄₅、L₂₃M₄₅V オージェピークが低 KE 側に現れる、2) Ti³⁺サイトでは d 電子密度が Ti⁴⁺サイトより高いため、Ti³⁺ L₂L₃V CK 遷移確率が Ti⁴⁺ L₂L₃V CK 遷移確率よりも大きくなる。その結果、Ti³⁺ 2p_{3/2} 正孔に由来する Ti³⁺ L₃M₄₅M₄₅、Ti³⁺ L₃M₄₅M₄₅ オージェ電子が増えて AES が全体として低 KE 側にシフトする。2 つの可能性のいずれが正しいかを明らかにするために、Ti³⁺ 2p_{3/2} イオン化に由来するオージェ電子のみを反映する Ti-L₃M₄₅M₄₅、L₃M₄₅V-Ti³⁺-2p_{3/2} APECS を測定した（図 4 (c)）。Ti³⁺ 2p_{3/2} 正孔由来の APECS のピーク c1、c2 は、Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 正孔由来の APECS（図 4 (b)）のピーク

b1、b2 よりも高 KE 側にピーク現れている。このピークシフトは Ti³⁺の M₄₅、V の位置が Ti⁴⁺よりも低結合エネルギー側に分布していることを示しており、上述の 1) の可能性は排除できる。すなわち、TiO₂ 欠陥表面の AES が低 KE 側にシフトする原因は、上述の 2) の、Ti³⁺における L₂L₃V CK 遷移確率が Ti⁴⁺の場合よりも増大すること（Giant CK 遷移[4, 5]）であることを示唆している。

本研究により TiO₂(110)清浄表面、欠陥表面の個々のオージェ電子ピークの由来を明らかにすることができた。さらに、Ti³⁺ L₂L₃V CK 遷移確率が Ti⁴⁺の場合よりも増大することを示す証拠を得た。

引用文献 [1] T. Kakiuchi *et al.*, JESRP, in press. [2] J. Danger *et al.*, PRB, 64 (2001) 45110. [3] S. Hashimoto *et al.*, Surf. Sci., 556 (2004) 2. [4] P. L. Févre *et al.*, PRB, 69 (2004) 155421. [5] D. A. Arena *et al.*, PRL, 91 (2003) 176403.

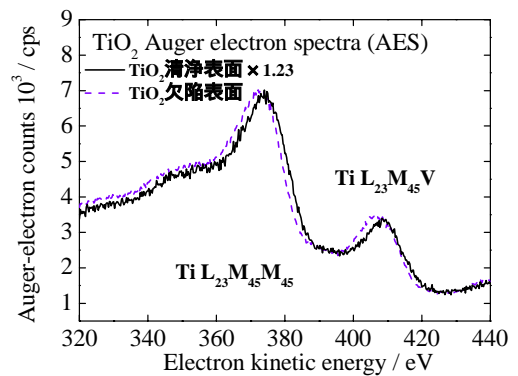


図 3 . TiO₂(110)清浄表面（黒線）と欠陥表面（紫色線）の Ti L₂₃M₄₅M₄₅、Ti L₂₃M₄₅V オージェ電子スペクトル。

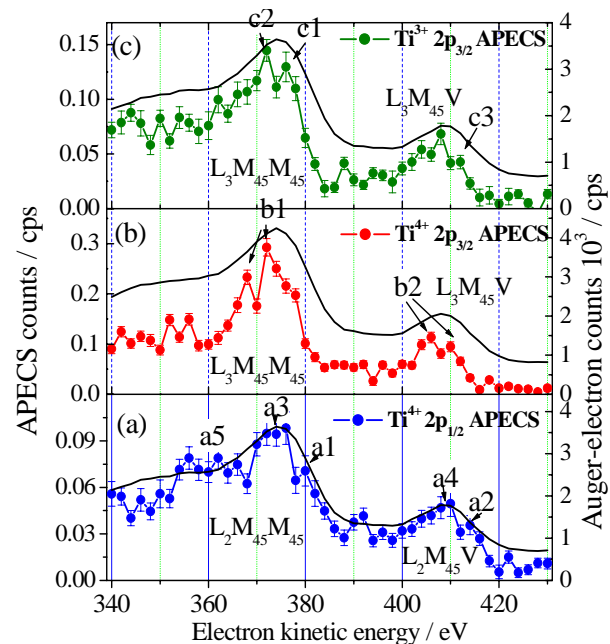


図 4 .TiO₂(110)清浄表面の(a) Ti-L₂M₄₅M₄₅、L₂M₄₅V-Ti⁴⁺-2p_{1/2} APECS（青の実線 + ）、(b) Ti-L₃M₄₅M₄₅、L₃M₄₅V-Ti⁴⁺-2p_{3/2} APECS（赤の実線 + ）および(c) 欠陥表面の Ti-L₃M₄₅M₄₅、L₃M₄₅V-Ti³⁺-2p_{3/2} APECS（緑の実線 + ）。黒の実線は、全て通常のオージェ電子スペクトル（Singles）。