

金属酸化物の表面欠陥の操作反応

(東北大融合研*, 理研 Kim 表面界面研**, 京大産官学***,
University College London****, 東北大 WPI-AIMR*****,
千葉大院理*****, 東大院新領域*****)
○湊 丈俊^{*, **, ***, ****}・Pang Chi-Lun^{****}・浅尾直樹^{*****}・
山本嘉則^{*****}・中山隆^{*****}・川合真紀^{*****}・金 有洙^{**}

Manipulation of surface defects on metal oxide

(International Advanced Research and Education Organization, Tohoku University*, Kim Surface and Interface Laboratory, RIKEN **, Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University***, University College of London****, WPI-Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*****, Department of Physics, Chiba University*****, Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo*****)
○Taketoshi Minato^{*, **, ***, ****}, Chi-Lun Pang^{****}, Naoki Asao^{*****},
Yoshinori Yamamoto^{*****}, Takashi Nakayama^{*****},
Maki Kawai^{*****}, Yousoo Kim^{**}

【序】

金属酸化物は、触媒、電極、半導体、超伝導など様々な興味深い機能を示す [1, 2]。これらの機能は、酸素欠損、吸着物、格子間金属などの原子欠陥（ルチル型二酸化チタン (TiO_2) の例を図 1 に示す。) に強く影響を受けることから、欠陥制御により新規な機能創成が期待されており、その実現の為に、原子欠陥の物性解明が強く求められている [1,2]。これまで我々は、金属酸化物の原子欠陥との相互作用が

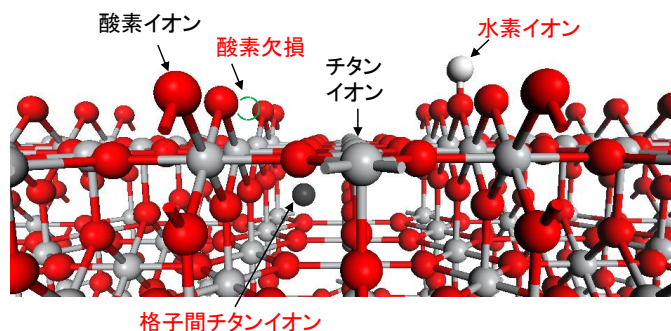


図 1. TiO_2 に存在する原子欠陥 (赤字)

触媒作用に与える効果 [3]、原子欠陥が創る非局在した電子状態 [4]、秩序性が局所伝導性に与える効果 [5]などを明らかにしてきた。本発表では、 TiO_2 の原子欠陥について、電場と電子励起によって進行する制御反応の機構 [6]と、原子欠陥に電場を印加することによる反応生成物 [7]について報告する。

【実験・計算】

実験は、超高真空中（ベース圧 = 4×10^{-9} Pa）、低温（77 K）下で走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて行った。試料は TiO_2 の単結晶 110 面を用いた。試料表面は、 Ar^+ スパッタリングとアニーリングで清浄化した。原子欠陥の反応機構解析はアクションスペクトロスコピー [8]により解析した。密度汎関数計算は、Tokyo ab initio program package (TAPP) [9]を用いた。電場の効果を解析する為に field-induced charge sheets methods [10]を用いた。

【結果と考察】

TiO_2 表面の代表的な原子欠陥である吸着水素イオンは STM の探針からの電圧刺激により脱離することが出来る [11, 12]。この反応について、アクションスペクトロスコピーを用いて反応機構を解析し、電場による反応障壁の幅の減少と電子励起によりトンネル反応が進行するという新しい反応機構（図 2）を明らかにした。これまで、異種イオン間のオーグメント緩和過程 [13]や陽電子 [14]を用いた励起により、酸素イオンの電荷を変化させ、チタンイオンとの静電反発により表面欠陥を制御する方法が明らかとなっていたが、本研究で新たな反応機構を明らかにした [6]。講演では、電場印加による原子欠陥の反応によって、 TiO_2 表面に生成する新たな生成物 [7] についても報告する。

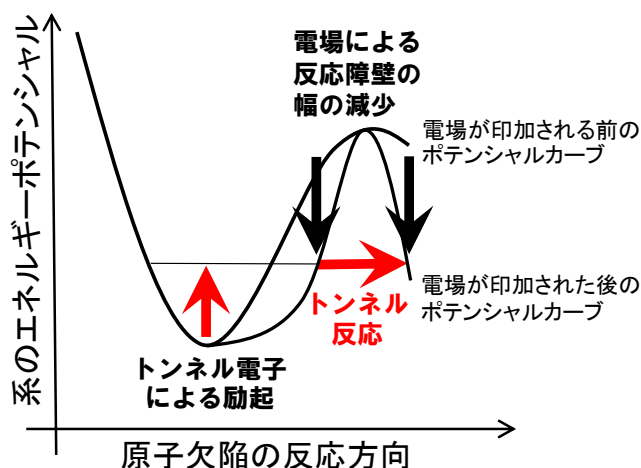


図 2. 解明した原子欠陥の反応機構

【文献】

- [1] C. L. Pang *et al.*, *Chem. Rev.*, **113**, 3887–3948 (2013).
- [2] T. Minato, *The Chemical Record*, **14**, 923–934 (2014).
- [3] T. Minato *et al.*, *Surf. Sci.*, **566-568** 1012-1017 (2004).
- [4] T. Minato *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 124502 (2009).
- [5] K. Iwaya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 126104 (2013).
- [6] T. Minato *et al.*, *ACS Nano*, **7**, 6837–6842 (2015).
- [7] *in preparation*.
- [8] Y. Kim *et al.*, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 85-143 (2015).
- [9] J. Yamauchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 5586–5603 (1996).
- [10] S. Kajita *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 044701 (2007).
- [11] S. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2156–2159 (2000).
- [12] T. Minato *et al.*, *J. Mater. Res.* **27**, 2237–2240 (2011).
- [13] M. L. Knotek *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 964–967 (1978).
- [14] T. Tachibana *et al.*, *Phys. Rev. B*, **89**, 201409(R) (2014).