

1D17

TiO₂ (110) 表面の sub-surface Ti サイトにおける余剰電子の強い局在化

(東大院・理¹, 東工大・物質理工², 理研 CEMS³, 物材機構・機能性材料⁴, 東北大 AIMR⁵)

○神坂 英幸¹, 清水 亮太², 岩谷 克也³, 大澤 健男⁴, 白木 将⁵,

長谷川 哲也¹, 一杉 太郎²

Electron localization at the second-layer Ti sites of rutile TiO₂ (110)

(Univ. of Tokyo¹, Tokyo Tech², RIKEN³, NIMS⁴, Tohoku Univ.⁵)

Hideyuki Kamisaka,¹ Shimizu Ryota,² Katsuya Iwaya,³ Takeo Ohsawa,⁴

Susumu Shiraki,⁵ Tetsuya Hasegawa,¹ Taro Hitosugi²

【序】

二酸化チタン(TiO₂)の電子輸送や光触媒反応において、バンドギャップ内に生成する不純物準位の関与が議論されている。バルク内部での不純物準位は、これまで種々の分光法により、酸素欠損によって生じる余剰電子が、隣接した Ti 3d 軌道にトラップされる描像で説明されてきた[1]。しかしながら、近年の走査型トンネル顕微鏡/分光法(STM/STS)によれば、表面酸素欠損近傍における余剰電子は隣接する Ti 数原子に渡って広がっており[2]、余剰電子のトラップ機構はバルク内部と異なることが指摘されている。そこで本研究では、原子スケールでの構造・電子状態評価が可能な STM/STS を用いて、ルチル型 TiO₂ (110) 清浄表面における欠陥種とその電子状態を調べ、余剰電子の強い局在化を引き起こす要因を検証した。さらに、第一原理計算による STM 像のシミュレーションも行った。

【実験および計算手法】

信光社製のノンドーブルルチル型 TiO₂(110)単結晶基板を用い、20%フッ化水素酸による化学エッチングを施した[3]。超高真空内において、サンプル裏面に蒸着した Pt 薄膜を通じて直流通電加熱を行い、500°Cにて脱ガス後に 1050°Cにて 5 分の加熱処理した後、78 K において STM/STS 測定を行った。

標準的なバンド計算ソフト (VASP) を用いて、ルチル型 TiO₂(110)面を薄膜モデル (単位セルの表面積 1.32×1.21nm, 膜厚 1.92 nm, 真空層 4.08 nm) の電子状態計算と構造最適化を行った。Ti_{2nd} に配位した酸素に水素付加を行い、構造最適化して H 付加モデルとした。H 付加モデルから H⁺を抜き取り、Ti_{2nd} に電子が補足されたポーラロンモデルとした。PBE+U 汎関数を用い、Hubbard パラメータは +U(Ti 3d) = 3.90 eV, +U(O 2p) = 5.25 eV とした。表面から 0.42 nm 離れた高さで、 Tersoff-Hamann 法に基づく STM 像の計算を行った。電子状態の積分範囲は、伝導体下端から 1.35 eV までとした。

【結果と考察】

非占有状態の STM 像(図 1)においては 3 種類の欠陥が確認された。6 配位 Ti 上の酸素欠損(V_o, 欠陥 I)と残留水分子との反応によって生じる水酸基(-OH, 欠陥 II)の他に、5 配位 Ti 列上に緩やかな凸構造をとる欠陥 III を確認した。単位格子を重ね合わせたところ、この欠陥 III の中心は再表面の原子サイトではなく、第 2 層目に存在する Ti_{2nd} サイトに相当することがわかった。続いて、これらの欠陥を含む領域において Ti³⁺由来の不純物準位で局所状態密度をマッピングした(図 2)。すると、表面第 1

層の V_O や $-OH$ 近傍では局在は見られないものの、 Ti_{2nd} サイト上で余剰電子の強い局在を確認した。

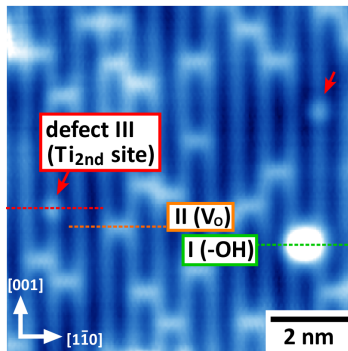


図 1: TiO_2 (110)表面の STM 像。
 $V_s = +2.5$ V, $I_t = 30$ pA. V_O , $-OH$ の他に欠陥 III が観測されている。

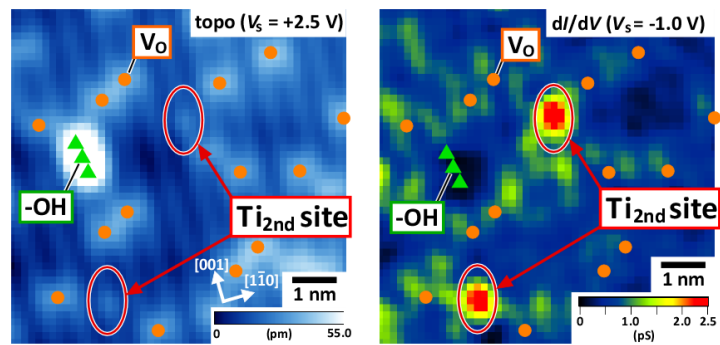


図 2: STS 測定中に取得した STM 像と不純物準位($V_s = -1.0$ V)での局所状態密度マップ。 V_O 周辺では隣接 Ti 数原子に状態密度が確認されるが、 Ti_{2nd} サイトには強い局在がみられる。

図 3 に、ポーラロンモデルで捕捉された電子の波動関数、および STM 像のシミュレーション結果を示す。酸素欠陥や格子間 Ti , H 不純物, Al 不純物等では STM 像と Ti_{2nd} の電子局在が説明できない。また、ポーラロンモデルの電子捕捉エネルギーは 0.27 eV と見積もられ、 78 K よりも十分に大きかった。これらの結果から、defect III は表面ポーラロンによるものと結論した。

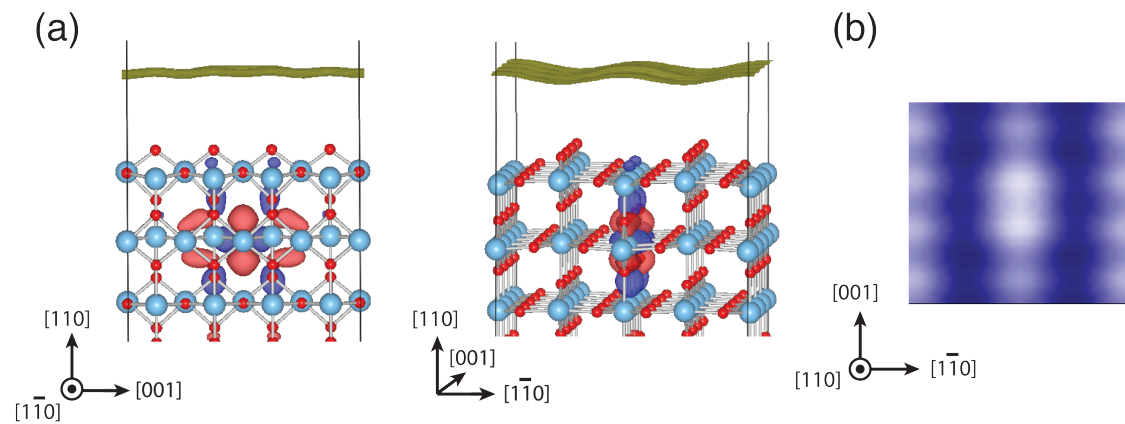


図 3: (a) 第一原理計算で求めた TiO_2 (110)表面の Ti_{2nd} に捕捉された電子の波動関数を二方向から図示したもの。 (b) シミュレーションで求めた STM 像。

【謝辞】

本研究は日立中央研究所の橋詰富博博士のご協力を頂いた。本研究の計算の一部は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの計算機資源を用いて行われた。

【参考文献】

- [1] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (1998).
- [2] T. Minato *et al.*, *J. Chem. Phys.* **130**, 124502 (2009).
- [3] Y. Yamamoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **L44**, 511 (2005), R. Shimizu *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 4867 (2011).