

TiO₂(110)表面における sub-surface Ti サイトでの余剰電子の強い局在化

Strong electron localization at the sub-surface Ti site on a rutile TiO₂(110) surface

東北大AIMR¹, 東大院理², 理研³, 物材機構⁴

清水亮太¹, 神坂英幸², 岩谷克也³, 大澤健男⁴, 白木将¹, 長谷川哲也², 一杉太郎¹

Tohoku Univ¹, Univ. Tokyo², RIKEN³, NIMS⁴

[✉]R. Shimizu¹, H. Kamisaka², K. Iwaya³, T. Ohsawa⁴, S. Shiraki,¹ T. Hasegawa², and T. Hitosugi¹

E-mail: shimizu@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

[序] 二酸化チタン(TiO₂)の電子輸送や光触媒反応では、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。

[実験と結果] 信光社製のノンドーブルルチル型TiO₂(110)単結晶基板(図1)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。

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_{sub}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_{sub}サイト上で余剰電子の強い局在を確認した。当日の発表では、密度汎関数法によるSTM像の計算を交えて、このTi_{sub}サイトにおける欠陥の構造・電子状態を詳細に議論する。

なお、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。

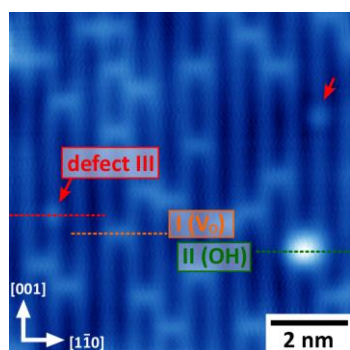


図 1: TiO₂(110)表面の STM 像。V_s=+2.5 V, I_t=30 pA。V_O, OH の他に欠陥 III が観測されている。

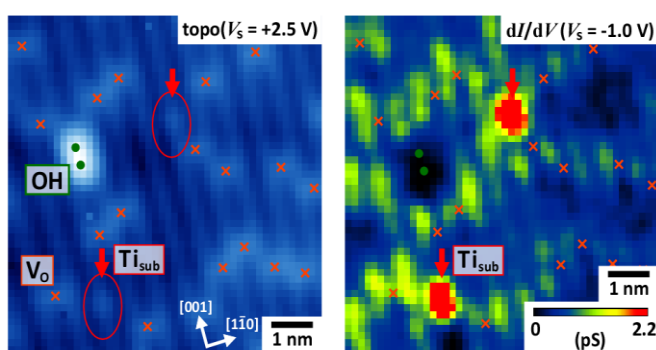


図 2: STS 測定中に取得した STM 像と不純物準位 (V_s = -1.0 V) での局所状態密度マップ。V_O 周辺では隣接 Ti 数原子に状態密度が確認されるが、Ti_{sub} サイトには強い局在が見られる。

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).