

チタン系酸化物表面における水素の定量と電子状態評価

Quantification of hydrogen and electronic-structure analysis of titanium oxides surfaces

東大生研¹, 原研先端基礎研² °福谷克之^{1,2}

IIS, Univ. Tokyo¹, ASRC, JAEA², °Katsuyuki Fukutani^{1,2}

E-mail: fukutani@iis.u-tokyo.ac.jp

1. 序: 二酸化チタンやチタン酸ストロンチウムは、水素センサーや光触媒特性を示す材料として知られる。バンドギャップが ~ 3 eV の絶縁体であるが、水素が表面に吸着したり内部に侵入したりすると、電子状態が変調されそれに応じて伝導特性や光応答特性が変化することが予想されるが、その詳細は明らかではない。本研究では、 TiO_2 と SrTiO_3 の表面を水素原子や水素イオンに曝露した際の水素分布と電子状態の関係を調べた。

2. 実験: 用いた試料はルチル型 TiO_2 (110), アナターゼ型 TiO_2 (101), SrTiO_3 (001) である。 SrTiO_3 は (001) 方向に TiO_2 層と SrO 層が交互に積層した構造となっており、結晶学的に 2 つの異なる終端面を持つ。表面処理法を変えることで、主に TiO_2 で終端された表面と SrO で終端された表面を準備した。これらの表面を超高真空中で清浄化したのち、水素原子または水素イオン (エネルギー 500 eV) に曝露した [1, 2]。水素の定量および深さ分布測定は、 ^{15}N による核反応法を用いて行い [3], 電子状態は HeI 光源による光電子分光を用いて測定した。

3. 結果と考察: ルチル型 TiO_2 (110) を原子状水素に暴露すると水素が表面に吸着する様子が観測され、その密度は $3.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ である。このとき光電子分光により電子状態を測定したところ、水素からの電子供与のため表面でバンドが下方に湾曲し、バンドギャップ中に局在準位を形成する。供与された電子はスモールポーラロンを形成していると考えられる。一方、同じ試料に水素イオン

(エネルギー 500 eV) を照射したときの核反応プロフィールを Fig. 1 に示す。水素が深さ $\sim 20\text{nm}$ 程度まで侵入し、その総量は $4.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ と見積もられる。光電子分光の結果は、表面吸着の場合と同様に基板への電子供与を示す。局在準位の強度を表面近傍の水素密度と比較したところ、格子間水素だけでなく酸素欠損やヒドリドなどが形成されていることが示唆された。アナターゼ型 TiO_2 (101) や終端面を制御した SrTiO_3 (001) 表面での結果もあわせて、水素吸着と電子状態の関係について議論する。

参考文献

- [1] K. Fukada et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84, 064716 (2015); Y. Ohashi et al., J. Phys. Chem. C 123, 10319 (2019).
- [2] K. Takeyasu et al., J. Chem. Phys. 140, 084703 (2014); S. Ogawa et al., Phys. Rev. B 96, 085303 (2017).
- [3] M. Wilde, K. Fukutani, Surf. Sci. Rep. 69, 196 (2014). Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6, 153 (2002).

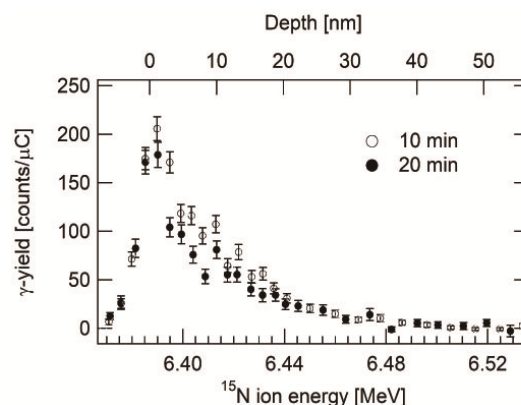


Fig. 1 Nuclear reaction profile for rutile TiO_2 (110) after H ion irradiation at 500 eV.