

Ag(110)における(1×1)TiO₂薄膜の電子状態 The electronic structure of a (1×1) TiO₂ film formed on Ag(110)

杉崎裕一¹, 石田周平¹, 中村卓哉¹, 枝元一之^{1,*}, 小澤健一²

¹立教大学理学部, 〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

²東京工業大学大学院物質科学専攻, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Yuichi Sugizaki¹, Shuhei Ishida¹, Takuya Nakamura¹, Kazuyuki Edamoto^{1,*} and Ken-ichi Ozawa²

¹Rikkyo Univ., 3-34-1 Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo, 171-8501, Japan

²Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8551, Japan

1 はじめに

光触媒として実用化されている TiO₂ について、さらなる高機能化を目指した研究が進められているなかで、最近二次元 TiO₂ ナノシートが高活性光触媒として注目を集めている。これが光触媒として高活性である理由は、低次元化により電子-正孔対再結合速度が抑制されるためと考えられているが、今のところその詳細は不明である。TiO₂ ナノシートは、最近溶液中の水酸化物の剥離により作成できることが見出され[1]、その構造は三次元結晶とは異なるレピドクロサイトとよく似た構造(L型)であることが見出された[2]。しかし、TiO₂ ナノシートは分光学的測定が可能なサイズの単結晶が得られておらず、光触媒機能と密接に関連する電子状態についてほとんどデータが得られていない。L型 TiO₂ を、金属基板上に単結晶薄膜として合成することができれば、電子分光的手法によりその二次元電子状態を解明することができる。今回、我々は L型 TiO₂ と格子の整合性の良い Ag(110) を基板として TiO₂ 薄膜を合成し、L型 TiO₂ 薄膜の生成の可能性を探る研究を行った。

2 実験

Ag(110)は、超高真空室内で Ar⁺イオン衝撃と加熱(500°C)を繰り返して清浄化した。TiO₂ 薄膜は、室温で Ag(110)上に 5×10⁻⁶ Torr の酸素雰囲気下で Ti を蒸着し、その後 500°C で 30 分加熱することで作製した。Ti の蒸着は、電子ビーム蒸着源(Omicron EFM3)を用いて行った。光電子分光(PES)、および NEXAFS 測定は、KEK、PF の BL-13B において、アンジュレータ-光源を用いて行った。PES 測定は、Gamma Data/Scienta SES200 電子エネルギー分析器を用いて行った。NEXAFS 測定は、放出電子の検出(全電子収率法)および試料の光電子電流の測定により行った。いずれの場合も、スペクトルは分析槽とミラー槽の間に挿入した金メッシュの光電子電流により規格化した。分析槽の基底圧は、3.8×10⁻¹⁰ Torr であった。

3 結果および考察

Ag(110)上に、酸素中で Ti を蒸着後、および 500°C で 30 分加熱後の薄膜における Ti 2p スペクトルを図 1 に示す。

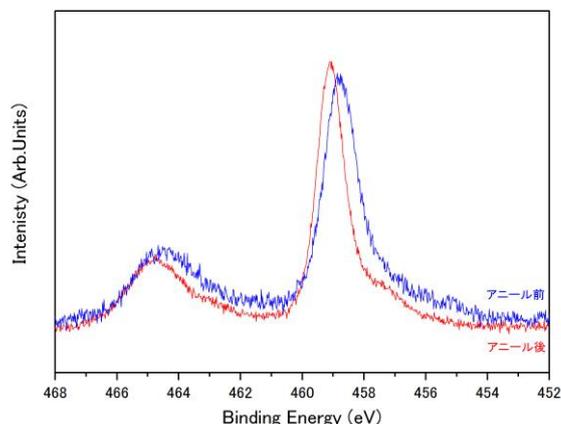


図 1 : TiO₂/Ag(110)の Ti 2p スペクトル。

スペクトルはほぼ Ti⁴⁺成分より成り、今回の条件で TiO₂ が生成していることが分かる。ただし、加熱後においても Ti³⁺成分からなるショルダーが観測される。このピークは、格子中に酸素欠陥が存在するため生じたと考えられるが、薄膜と Ag(110)との界面における Ti に起因している可能性もある。

上記と同じ条件で Ti 酸化物を蒸着すると、Ag(110)清浄表面で観測される(1×1)LEED スポットは消失し、バックグラウンドのみが観測される。したがって、蒸着直後の薄膜は無秩序な構造を持ち、結晶にはなっていないと考えられる。これを 500°C で 30 分加熱すると、(1×1)LEED パターンが観測される。加熱により(1×1)パターンが再現する理由は、①TiO₂ が部分的に脱離して膜が薄くなり、下地 Ag(110)のパターンが見えてくる、②TiO₂ が凝集して三次元アイランドを作り、下地が部分的に露出する、③TiO₂ 薄膜が(1×1)に結晶化する、の 3 通り考えられる。しかし、前 2 つの場合、AES および PES において Ti、O のシグナルが Ag に比べ減少するは

ずであるが、AES、PES ともにシグナルの減少は観測されなかった。よって、今回の作成条件により Ag(110)上に(1×1)で整合した TiO₂ 結晶薄膜が形成されたと結論できる。蒸着時間を様々に変えて試行した結果、膜厚 1 nm 以下では(1×1)薄膜を得ることができることがわかった。

(1×1)TiO₂/Ag(110)の O K 端 NEXAFS を図 2 に示す。

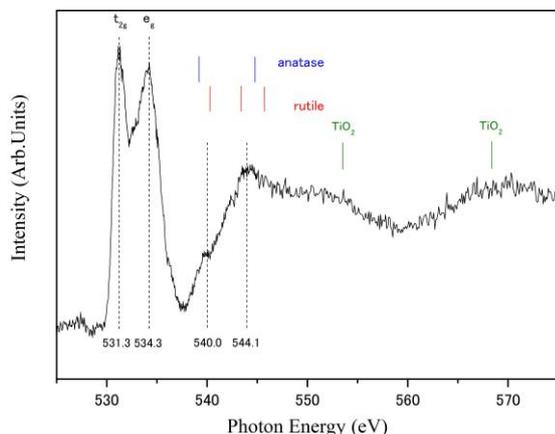


図 2 : (1×1)TiO₂/Ag(110)の O K 端 NEXAFS。

531 – 534 eV に見られるピークは、O 1s から Ti 3d/O 2p 混成バンドへの遷移に対応する。この領域は、結晶の局所的構造に敏感であることが知られている。この領域の吸収は、ルチルおよびアナターゼ TiO₂ とほぼ同様の t_{2g}、e_g 分裂を示し、薄膜における局所的構造が三次元結晶と同様のやや歪んだ八面体配位であることが示される。一方、540 – 545 eV に見られる構造は、O 1s から Ti 4sp/O 2p 混成バンドへの遷移に対応する。これらは軌道の広がりが大きく、結晶の長距離構造を敏感に反映することが知られている。この領域では、ルチルでは 3 本、アナターゼでは 2 本のピークが観測されることが知られている[3]。今回合成した薄膜では、ピークは 2 本観測されるが、ピーク位置はアナターゼとは少し異なる。以上により、薄膜は 3 次元結晶と異なる結晶構造を持つと結論できるが、アナターゼとは近い構造の可能性はある。

図 3 に、(1×1)TiO₂/Ag(110)の Ti L 端 NEXAFS を示す。これらは、Ti 2p から Ti 3d/O 2p 混成バンドへの遷移に対応する。スペクトルには、約 5.5 eV の間隔で分裂したピークが観測され、これは Ti 2p のスピン軌道分裂によるものである。OK 端 NEXAFS と同様、これらの吸収は t_{2g}、e_g 分裂を示す。e_g に属する Ti 3d 軌道は配位酸素原子の方向に伸びているため、そのピーク形状は結合に敏感である[4]。e_g ピークのさらなる分裂は、2p ホールと 3d に励起された電子のクーロン相互作用によると考えられているが、全体としてのピーク形状は特に第 2 隣接原子の

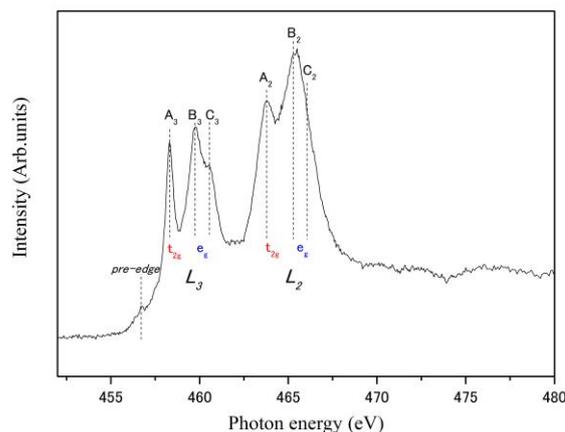


図 3 : (1×1)TiO₂/Ag(110)の Ti L 端 NEXAFS。

配列を敏感に反映すると考えられている[4]。そのため、3 次元結晶の NEXAFS においては e_g ピークはルチルでは高エネルギー側、アナターゼでは低エネルギー側のピーク強度が強く観測され、結晶構造を反映してピーク形状が異なる。今回合成した(1×1)TiO₂ 薄膜においては、e_g ピークは明瞭に低エネルギー側のピークが強く観測され、結晶としてはアナターゼに類似している可能性がある。

以上により、Ag(110)上に(1×1)TiO₂ 薄膜が形成できることが分かった。薄膜は、局所的には三次元結晶(ルチル、アナターゼ)と同様八面体配位を持つが、長距離秩序はこれらと異なる。結晶は、アナターゼと類似している可能性があるが、アナターゼは下地と(1×1)で整合できるとは考え難い。L 型 TiO₂ は、アナターゼの(100)に平行な O-Ti-O を一単位とする層を半周期ずらして圧縮した構造に対応し[2]、その結果(100)の格子(0.30×0.38 nm)が Ag(110)の格子(0.29×0.41 nm)とよく整合する。したがって、Ag(110)と(1×1)で整合し、かつアナターゼと類似した結晶であることから、今回合成した TiO₂ 薄膜は L 型 TiO₂ である可能性が高い。

4 まとめ

Ag(110)上に作成した(1×1)TiO₂ 薄膜について、PES および NEXAFS によるキャラクタリゼーションを行った。得られた結果を総合すると、Ag(110)上に L 型 TiO₂ 薄膜が形成されている可能性が高い。しかし今のところ構造について確証がなく、今後 STM による構造解析を行う予定である。

参考文献

- [1] T. Sasaki et al. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8329 (1996).
- [2] H. Sato et al. *J. Phys. Chem. B* **107**, 107 (2003).
- [3] V. S. Lusvardi et al. *Surf. Sci.* **397**, 237 (1998).
- [4] S. O. Kucheyev et al. *Phys. Rev. B* **69**, 245102 (2004).