

密度汎関数法による $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ における 表面再構成の安定化機構の研究

○岩崎 正弥¹, 三輪 寛子², 朝倉 清高²

¹北海道大学工学院,²北大触媒研

Stabilization mechanism of $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ surface reconstruction studied by density functional theory

○Masaya Iwasaki^{*1}, Hiroko Miwa² and Kiyotaka Asakura²

¹Graduate School of Engineering and ²Institute for Catalysis Hokkaido University, Hokkaido University

1. 序論

二酸化チタン (TiO_2) は光触媒や金属ナノ粒子担体など幅広い用途があり、最安定表面である $\text{TiO}_2(110)$ 面は触媒モデル表面として広く研究されてきた。さて、超真空高温下で $\text{TiO}_2(110)$ を処理すると、 $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ 構造への相転移がおきる。大西らは STM 観察の結果 Ti_2O_3 -added row 構造を提案した[1]。近年最表面構造に敏感な高速陽電子回折法(TRHEPD)の実験[2]がなされ、非対称 Ti_2O_3 -added row 構造が提案された。本研究では、非対称 Ti_2O_3 -added row 構造の安定化の原因を調べるため、密度汎関数理論計算で詳細に解析した。

2. 理論計算手法

計算は密度汎関数法を用いた第一原理計算に基づいたソフトウェアである VASP5.4.4 を用いた。対称 Ti_2O_3 added row 構造[1]と、非対称 Ti_2O_3 added row 構造[2]のそれぞれについて、周期境界条件の下、8 層最適化した。それぞれの構造エネルギーや電荷密度、状態密度、バンド構造を導出した。

3. 結果

両構造のエネルギーを比較すると、非対称 Ti_2O_3 added row 構造では -715.55eV、対称 Ti_2O_3 added row 構造では -715.33eV と、非対称 Ti_2O_3 added row 構造が 1 ユニットセルあたり 0.22eV 低いという結果を得た。

非対称 Ti_2O_3 added row 構造と対称 Ti_2O_3 added row 構造それぞれの状態密度(DOS)を Fig. 1 に示す。対称 Ti_2O_3 added row 構造では、状態密度がフェルミエネルギーを横切っている。 TiO_2 は本来半導体であるので、

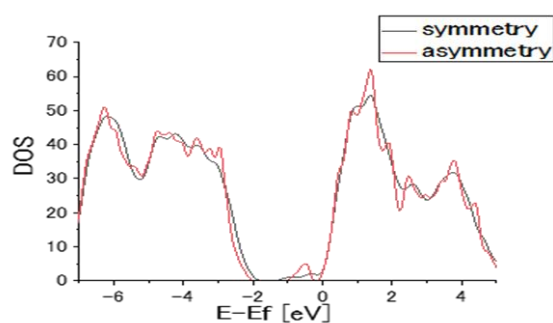


Fig. 1. 非対称 Ti_2O_3 構造 (赤) と対称 Ti_2O_3 構造 (黒) の DOS

バンドギャップ内に準位は存在しない。 $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ 構造では、 Ti^{3+} が表面ユニットセルあたり、2 個できる。このため、伝導帯直下に Ti に由来する欠陥準位が予想される。対称 Ti_2O_3 added row 構造では、Fermi 面を横切る欠陥準位が生成していると考えられる。一方非対称 Ti_2O_3 added row 構造では欠陥準位に起因するバンド幅は小さく、フェルミ準位付近には殆ど状態を持たない。現在、局所電子密度やバンド構造を詳細に検討し、安定化機構の詳細について検討している。

文 献

- [1] H. Onishi and Y. Iwasawa, Surface Science, 313(1-2), 1994.
- [2] I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Shidara, K. Asakura and T. Hyodo Phys.Chem.Chem.Phys., 18(10), 7085-7092., 2016.

*E-mail: mesamasa24@eis.hokudai.ac.jp