

**Study of Reduced Rutile TiO<sub>2</sub> (110) Surfaces  
based on the Density Functional Theory**

September 2015

**Taizo Shibuya**

# 主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第 号	氏 名	澁谷 泰蔵
主 論 文 題 目： Study of Reduced Rutile TiO <sub>2</sub> (110) Surfaces based on the Density Functional Theory (密度汎関数理論によるルチル型 TiO <sub>2</sub> (110)還元表面の研究)			
(内容の要旨)			
<p>TiO<sub>2</sub>は、太陽光による水からの水素製造を可能とする光触媒作用や、有害有機物の分解を実現する強い光酸化力などの機能が知られ、その本格応用に向けた研究が続けられている材料である。これらの機能は材料表面と分子との間の電子のやり取りがその本質にあるため、系統的な性能改善には、まずモデル表面での電子状態（反応に関与する電子の分布など）を理解する必要がある。最も研究されているのは、作成方法が確立されているルチル型 TiO<sub>2</sub> (110) 表面である。この表面をイオンスパッタ・真空アニールすると固有の表面電子状態が現れる。これが表面反応に寄与していると考えられており、この表面は還元表面と呼ばれる。この電子状態を記述するモデルとして、1970年代に光電子分光や経験的分子軌道計算をベースに「酸素欠陥モデル」が提案された。このモデルでは、表面電子状態は表面酸素欠陥 (V<sub>O</sub>) 近傍に存在する V<sub>O</sub>由来の余剰電子で説明される。これが現在も還元表面の反応性理解の基礎となっているが、近年これでは説明できない結果が報告され、その有効性についての議論が起きている。</p> <p>80年代に登場した走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、表面電子状態を空間分解できるため、原理的には上記問題の解決の糸口となる。しかし、結果の解釈に必要な還元表面の電子状態計算は難しく、現状では様々な解釈が乱立している。2000年代に入ってから、密度汎関数理論 (DFT) にハイブリッド汎関数 (HF) あるいは DFT+<i>U</i>法を施せば、V<sub>O</sub>由来の電子が Ti サイトに局在し、還元表面が正しく計算できることが示された。ところが、補正手法や計算ごとに異なる電子の局在位置が報告され、2010年代に入っても STM 像の統一的な解釈には程遠い状況にあった。</p> <p>本論文では、まず HF と DFT+<i>U</i>法による計算結果の比較から、格子緩和の初期構造と表面セルサイズを適切に選べば、どちらの手法も同じ最安定構造を与えることを示す。最安定構造では、V<sub>O</sub>によって導入された電子は表面第2層の5配位 Ti の下 (Ti<sub>5c-2nd</sub> サイト) に局在して Ti<sup>3+</sup>を形成する。この際、1つの Ti<sup>3+</sup>は(001)方向に広がりを持ち、実効的には3つの Ti<sub>5c-2nd</sub>を占有する。また、全エネルギーの比較から Ti<sup>3+</sup>は V<sub>O</sub>の遠方ではなく近傍に安定して存在することが示される。さらに、理想表面における Ti<sup>3+</sup>の安定状態の解析などから、伝導帯直下に状態を形成するには Ti<sub>5c-2nd</sub>が Ti<sup>3+</sup>で実効的に埋まる必要があることが示される。以上の結果を基礎に、これまでに報告されている STM 像の統一的な解釈が提示される。特に、5 K と 78 K の STM 像の違いから、少なくとも 78 K 以上の温度では、表面電子状態は V<sub>O</sub>だけでなく、表面下層に存在する格子間 Ti の影響も無視できないことが示される。この描像は酸素欠陥モデルでは説明できない酸素分子の吸着反応における矛盾を説明でき、その他の表面反応にも有効であると考えられる。</p> <p>少なくとも低温では表面欠陥由来の電子は最表面ではなく Ti<sub>5c-2nd</sub> サイトに局在している。また少なくとも 78 K 以上では表面下層の格子間 Ti 由来の電子も表面反応に参加すると考えられる。この2点は現状の酸素欠陥モデルには含まれていないが、還元表面の化学反応をより良く理解するためには重要な視点である。</p>			

## SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School School of Science for Open and Environmental Systems	Student Identification Number	SURNAME, First name SHIBUYA, Taizo
<b>Title</b>  Study of Reduced Rutile TiO <sub>2</sub> (110) Surfaces based on the Density Functional Theory		
<b>Abstract</b>  <p>TiO<sub>2</sub> has many attractive applications such as solar water-splitting, photo-degradation of harmful organics, gas sensors or dye-sensitized solar cells. Behind those functions is an electron transfer to/from molecules at the surface. Thus, it is essential to know the electronic structure of the model surface in order to systematically improve the efficiency of these applications. To date, the most studied surface is reduced rutile TiO<sub>2</sub> (110). Its reactivity is usually described by the so-called “oxygen-vacancy model”. In this model the surface states are associated with excess electrons introduced by surface bridging oxygen vacancies (V<sub>O</sub>), and they are assumed to exist near V<sub>O</sub> at the first layer. However, recently doubt has been cast on the validity of this model due to seemingly inconsistent reports of O<sub>2</sub> chemisorption. Although scanning tunneling microscopy (STM) can solve this problem by directly imaging those states, a unified interpretation of STM images is missing due to complexities in density functional theory (DFT) calculations for this system.</p> <p>In this study it is shown that both hybrid DFT and DFT+<i>U</i> give identical results if the same initial structures in surface relaxations and sufficiently big calculation cells are used. In the stable structure, an excess electron introduced by V<sub>O</sub> localizes at the second layer Ti below the five-fold coordinated Ti (Ti<sub>5c-2nd</sub>), forming Ti<sup>3+</sup>. One Ti<sup>3+</sup> has an extension along the (001) direction, effectively occupying three Ti<sub>5c-2nd</sub> sites. Through a total energy analysis, Ti<sup>3+</sup> ions are shown to be stable near the V<sub>O</sub> rather than far from it. It is also shown when Ti<sub>5c-2nd</sub> sites are effectively fully occupied shallow donor states are formed. Based on these results, STM images reported in other works can be interpreted consistently. Particularly, from the difference between a 5 K image and two 78 K images, it is concluded that at least above 78 K the contribution from Ti interstitials is non-negligible. Finally, it is shown that this view can explain the seemingly contradictory O<sub>2</sub> chemisorption experiments. This suggests that the oxygen-vacancy model needs to be modified at least above this temperature.</p>		