

光電子回折分光法による Rh ドープ SrTiO₃ 光触媒の原子構造解析

奈良先端大物質創成, 東大物性研^A, JASRI/SPring-8^B

嶽太輔, Mikk Lippmaa^A, 松下智裕^B, 太田紘志, 松井文彦

Atomic structure analysis of Rh-doped SrTiO₃ photocatalyst surface dopant site by photoelectron diffraction

NAIST, ISSP, Univ of Tokyo^A, JASRI/SPring-8^B

D. Take, M. Lippmaa^A, T. Matsushita^B, H. Ota, F. Matsui

ペロブスカイト構造である SrTiO₃ 薄膜に Rh をドープすると、光触媒機能を発現する。近年 Rh³⁺をドープすると高い光触媒活性を示すが、Rh⁴⁺ではほとんど不活性になると報告されており、より精密なドーパントの制御が期待されている[1]。そこで我々は、Rh³⁺が Ti⁴⁺サイトを置換することで、伝導帯の底に近い準位に酸素欠損由来の非占有状態が形成されることに着目し、Rh³⁺の置換サイトと表面からの深さについて明らかにしようとして取り組んだ。本研究では、Rh^{3+/4+}:SrTiO₃ と Rh⁴⁺:SrTiO₃ のエピタキシャル薄膜を試料に用いて、2次元光電子回折の測定を行った。

実験は、SPring-8 BL25SU に設置されている 2次元表示型球面鏡分析器(DIANA)を用いて行った。Rh^{3+/4+}:SrTiO₃ と Rh⁴⁺:SrTiO₃ を DIANA に導入し、酸素雰囲気中で、基板温度 ~500°C で 20 分間のアニール後に、X 線光電子分光と 2次元光電子回折の測定を行った。運動エネルギーを 600 eV に設定し、Rh 3d、Ti 2p、Sr 3d の光電子回折模様を取得した。Rh 3d の回折模様には Sr 3d 由来の回折模様が混ざっていたが、その成分を除去することにより、Rh 3d 本来の回折模様が現れた。また表面では Rh^{3+/4+}:SrTiO₃ と Rh⁴⁺:SrTiO₃ 両方に Rh³⁺と Rh⁴⁺が混在していることが判明し、X 線光電子分光スペクトルから、Rh⁴⁺と Rh³⁺の組成比を求め、Rh⁴⁺と Rh³⁺それぞれ由来の回折模様を分離できた。図 1 に Rh⁴⁺と Rh³⁺それぞれ由来の回折模様を示す。緑の破線円は Rh から見た第一近接の Sr であるが、Rh³⁺ではだいぶ弱い。また、赤の実線円と青の実線楕円はそれぞれ表面から酸素のピークであり、青はより表面に近い場所の酸素を示している。Rh⁴⁺では表面に近い酸素の強度に対し、表面から深い場所の酸素の強度が高い。一方、Rh³⁺では酸素の表面に近い酸素の強度が高い。これは、Rh³⁺が表面近傍にあることを示している。現在、Rh³⁺と Rh⁴⁺の深さ方向の分布について詳しく調べている。

[1]S. Kawasaki et al, J. Phys. Chem. C 116, 24445(2012)

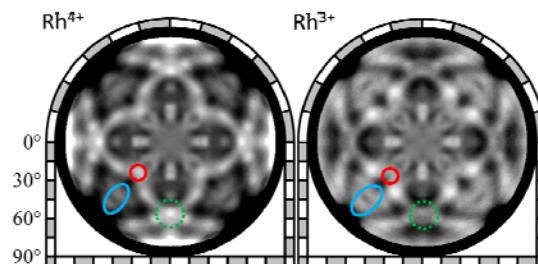


図1、Rh⁴⁺ 3d と Rh³⁺ 3d の光電子回折パターン
Ek=600 eV