

ルチル TiO₂(110) 清浄面およびスパッタ面における励起キャリアダイナミクス

Photoinduced Carrier Dynamics on Clean and Sputtered Rutile TiO₂(110) Surfaces

江森万里 (上智大)

Masato Emori (Sophia University)

1. 緒言 チタニア(TiO₂)は光触媒として用いられる主要材料である。触媒中で光励起によって生成した電子および正孔は拡散して触媒表面へたどり着き、表面吸着物質と酸化還元反応を起こす。光触媒活性は材料の光学遷移やバンドギャップ、表面積、表面活性サイトなど多くの要因に左右される。中でもキャリア寿命は重要な因子であると考えられている。昨年、我々はTiO₂表面におけるキャリア寿命について、時間分解光電子分光法(TRPES)を用いた調査を行った^[1]。ここでは、光照射による表面光起電力(SPV)効果の時間依存性を追跡することで、キャリア寿命に及ぼす表面ポテンシャル障壁の影響を評価し、アナターゼ型TiO₂表面のキャリア寿命がルチル型表面より長くなることを明らかにした。キャリア寿命は、表面ポテンシャル障壁の他にキャリアの熱拡散速度、電子-正孔の再結合断面積および再結合中心密度に依存する。TiO₂表面におけるキャリアダイナミクスを正確に理解するためには、これらの因子を定量的に評価する必要がある。TiO₂の場合、酸素欠陥が生じるとTi³⁺が形成される。このTi³⁺はバンドギャップ中に準位を形成し、電子と正孔の再結合中心として作用することが知られている。本研究では再結合中心密度がキャリア寿命に与える影響を明らかにするため、酸素欠陥量の異なる2つの試料におけるキャリア寿命を比較検証した。

2. 実験 ルチルTiO₂は市販の(110)バルク単結晶を用いた。試料表面はAr⁺スパッタおよび酸素アニールで清浄化した。酸素欠陥は、清浄表面を5分間Ar⁺スパッタすることで導入された。TRPES測定は、SPRING-8のBL07LSUにおいて、ポンプ=プローブ法を用いて行った^[2]。

3. 結果 図1はポンプ光照射前後における、ルチルTiO₂スパッタ面のTi 2p_{3/2}内殻スペクトルである。ポンプ光照射後のスペクトルでは、照射前と比べて低結合エネルギー側へ、約220 meVのピークシフトがみられる。今回使用したルチルTiO₂試料では清浄面、スパッタ面いずれもバンドは下方(高結合エネルギー側)に曲がっていることが光電子分光測定から確認されている。SPVシフトはバンド曲がりを緩和する方向に出ることから、ポンプ光照射後にみられる低結合エネルギー側へのピークシフトはSPVによるものである。

表面におけるSPVシフトの時間変化を図2に示す。清浄面とスパッタ面のどちらにおいても、ポンプ光照射によって生じたピークシフトが時間経過と共に緩和されていく様子が確認できる。熱イオン過程による緩和モデルを用いたフィッティングから、清浄面(初期バンドベンディング $\psi_s = 0.4$ eV)における緩和時定数 $\tau_s^{\text{clean}} = 180$ nsが得られた。また、 $\psi_s = 0.5$ eVのスパッタ面における緩和時定数は $\tau_s^{\text{spu}} = 270$ nsと、清浄面と比べて大きい値が得られた。これはスパッタにより表面に酸素欠陥が導入されたことで、表面ポテンシャルが0.1 eV増加したことに起因する。しかしながら、 τ_s^{clean} から予想される $\psi_s = 0.5$ eVのときの緩和時定数は600 nsであり、 τ_s^{spu} はこれと比べて明らかに小さい。

Ti³⁺ピークの定量分析から、スパッタ面におけるTi³⁺の原子密度は清浄面における値と比べて20倍近く増大していることが確認された。スパッタ面におけるキャリア寿命が予想より小さい値となったのは、Ar⁺スパッタによって試料表面に導入されたTi³⁺が再結合中心として作用したためだと考えられる。

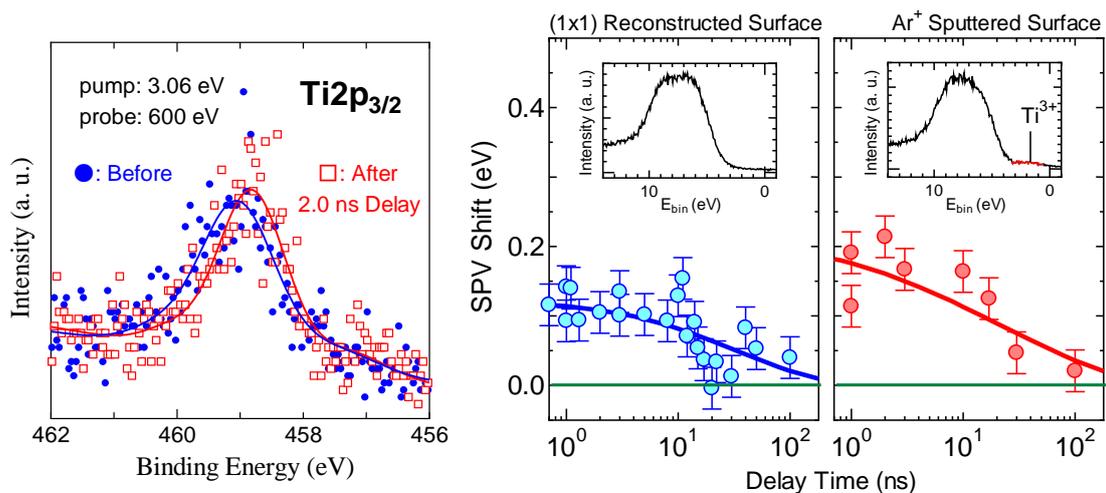


図 1.ポンプ光照射前後におけるルチル(110)スパッタ面の Ti2p_{3/2} スペクトル

図 2. (左)清浄面 (右)スパッタ面における SPV シフトの時間変化

[1] K. Ozawa, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett.,5, 1953 (2014).

[2] M. Ogawa *et al.*, Phys. Rev. B 87, 235308 (2013).