二酸化チタン結晶表面の光励起キャリア寿命: ルチルとアナターゼニ酸化チタンの比較

東京工業大学	小澤	健-	•	
上智大学	坂間	弘		
東京大学	山本	達、	松田	巌

研究背景

二酸化チタン(TiO₂)の光触媒作用が発見されてからほぼ半世紀が経過し、現在では TiO₂ を用いた多くの光触媒関連製品が市場に投入されている。TiO₂の光触媒作用は、紫外光吸収により生成した励起電子と正孔が結晶表面で O₂ と H₂O と相互作用して活性酸素種である O₂-(スーパーオキサイドイオン)や・OH(ヒドロキシラジカル)をつくり、さらにこれらの活性酸素種が有機化合物と反応することで発現する。この一連の素過程の最初が、光励起キャリアと吸着化学種との相互作用であるため、キャリアのダイナミクスが光触媒活性を決定する重要な因子の一つであることは衆目の一致するところである。光触媒としてはアナターゼ型とルチル型の TiO₂が用いられるが、多くの化学反応に対してアナターゼ TiO₂ はルチルより高い光触媒活性を示す[1]。また、アナターゼ/ルチル混合材料がアナターゼよりさらに高い活性を示すという報告もある[2]。このような材料混合によるシナジー効果はアナターゼ/ルチル接合界面で電子と正孔の電荷分離が促進されることで発現すると考えられており、光励起キャリアの挙動が光触媒活性を規定している証拠の一つとして捉えることができる。従って、TiO₂の光触媒活性を議論する上で、光励起キャリアのダイナミクスを理解することは非常に重要である。

TiO₂の光励起キャリア寿命を検証する研究はこれまでも行われている[3]。しかしその多くは、バルクと表面のキャリ アを区別することなしに評価している。光触媒反応が結晶表面で進行することを考えると、キャリアがどのような時間ス ケールで結晶表面に移動するのか、結晶表面に形成されるポテンシャル障壁がどの程度キャリアの振舞いに影響を及ぼす のか、というような情報をバルクキャリアと切り離して議論することは重要である。そこで本研究では、TiO₂結晶表面に おける光励起キャリアを評価し、キャリア寿命に及ぼす表面ポテンシャルの影響や、ルチル型とアナターゼ型の結晶形に 依存したキャリア寿命の違いを検証した[4]。

実験結果

本研究では、TiO₂がバンドギャップを持つ半導体(アナターゼ型が 3.2 eV、ルチル型が 3.0 eV)であることを利用して、 半導体に特有な現象である表面光起電力(SPV; surface photovoltage)による表面電子状態のエネルギーシフトを時間分解 光電子分光法により評価した。実験では、チタンサファイアレーザーの第二次高調波パルス(3.06 eV、パルス幅 35 fs)に より TiO₂結晶表面に SPV を発生させ、シンクロトロン放射光パルス(600 eV、パルス幅 50 ps)で光電子スペクトルを測 定するポンプープローブ法により、サブナノ秒の時間分解能で SPV の時間変化をリアルタイムで追跡した。

SPV 効果は、空間電荷層のある半導体表面で生成した励起キャリアの電荷分離により発生する(図 1)。SPV 効果によるエネルギー準位のシフトは、常に空間電荷層によるバンドベンディングが解消される方向におこり、シフトの大きさがそのまま SPV となる。図 2a はアナターゼ TiO₂(001)とルチル TiO₂(110)単結晶表面の Ti 2p_{3/2} スペクトルであり、ポンプ光照射前と照射後 0.2 ns 経過したところで測定したスペクトルを比較している。どちらの表面においても、Ti 2p スペクトルはポンプ光照射により低結合エネルギー側にシフトしている。このシフトが SPV 効果によるものであることは、二つの TiO₂ 表面には電荷蓄積層が形成されており(図 2a 挿入図)、下方バンドベンディングが解消される方向(低結合エネルギー側)にスペクトルがシフトしていることから支持される。SPV の大きさはポンプ光照射からの時間経過に伴い小さくなり(図 2b)、数百 ns 後にはゼロになる。

電荷蓄積層が形成されている TiO₂ 表面では、励起電子は励起直後に表面へ移動して表面準位(酸素欠陥準位)にトラッ プされ、正孔はバルクに移動する(図 1b)。時間の経過とともに、表面トラップ電子はバルクから表面に拡散してきた正孔 との再結合により減少する(図 1c)。トラップ電子密度の時間変化が SPV シフトの時間変化に反映されているため、TiO₂

物性研だより第 54 巻第 3 号 19

表面では電子-正孔再結合過程がナノ秒オーダーの時間スケールで進行することが図 2b から分かる。図 2b の実線は、熱 電子放出モデル(表面ポテンシャル障壁を超えるエネルギーを持つ正孔のみが表面に到達できるとするモデル)により SPV の時間変化を解析した結果である。これより、キャリア寿命とポテンシャル障壁の関係を定量的に評価して、図 2c に示すような結晶形の異なる二つの TiO2表面でのキャリア寿命の比較ができるようになった。図 2c から次の 3 つのこと が分かる。一つは、ポテンシャル障壁の高さに依存してキャリア寿命はピコ秒からマイクロ秒まで変わるという事である。 先行研究で報告されている TiO2 のキャリア寿命はピコ秒からマイクロ秒までの幅広い範囲に渡っているが[3]、その原因 の一端が結晶表面のポテンシャル障壁にあるかもしれないことをこの結果は示唆する。二つ目は、ポテンシャル障壁が同 じであれば、アナターゼ表面でのキャリア寿命はルチル表面より寿命が長いということである。最後は、たとえルチル表 面のポテンシャル障壁がアナターゼ表面でのキャリア寿命はルチル表面より長か高いほど寿命は指数関数的に延びる)、その差が 0.15eV 以下であればアナターゼ表面でのキャリア寿命はルチル表面より長いということである。二番目と三番目は、アナ ターゼ表面ではルチル表面に比べてキャリアが長寿命化する傾向が強いことを意味する。表面でのキャリア寿命は吸着化 学種と相互作用する確率と正の相関があるので、この結果はアナターゼがルチルより高い光触媒活性を示す原因が表面キ ャリア寿命で説明できることを示している。



図 1 表面光起電力(SPV)効果の過渡現象。(a) 光吸収による電子-正孔対生成、(b) 電荷分離による SPV 発生、 (c) 電子-正孔再結合による SPV 緩和。



図 2 アナターゼ TiO₂(001)とルチル TiO₂(110)表面における、(a) パルスレーザー光照射前後の Ti 2p_{3/2} スペ クトル(挿入図は照射前の表面バンド構造の模式図)、(b) SPV の時間変化、(c) キャリア寿命の表面ポテンシャ ル障壁の高さ依存性。

今後の展望

今回の研究では、ルチル TiO₂(110)とアナターゼ TiO₂(001)表面のキャリア寿命を表面ポテンシャル障壁の関数として 評価し、アナターゼ表面でのキャリアはルチル表面より長寿命になる傾向が強いことを明らかにした。しかしなぜそのよう な傾向にあるのかという点には答えられていない。キャリア寿命は、ポテンシャル障壁以外に、キャリアの熱拡散速度、電 子-正孔再結合断面積、および再結合中心の密度に依存する。結晶形の異なる二つの TiO₂表面でのキャリアダイナミクスを 正しく理解するためには、これらの因子を定量評価することが必須であり、今後さらに研究を発展させる必要がある。

謝辞

本研究は、SPring-8の東京大学物質科学アウトステーション BL07LSU を利用して得られた成果をまとめたものである(課題番号 2102A7426、2012B7433、2013A7444)。近藤寛教授(慶応大学)には、解釈に対して有益なコメントを頂きました。実験に協力していただいた坂間研究室と松田研究室のメンバー(江森、湯川、山本真、保原、藤川)に感謝致します。

参考文献

[1] See, for example, A. Sclafani, and J. M. Herrmann, J. Phys. Chem. 100, 13655-13661 (1996).

- [2] T. Ohno *et al.*, Appl. Catal. A 244, 383–391 (2003); Y. K. Kho *et al.*, J. Phys. Chem. C 114, 2821–2829 (2010); R. Su *et al.*, J. Phys. Chem. C 115, 24287–24292 (2011).
- [3] D. P. Colombo Jr. et al., Chem. Phys. Lett. 232, 207–214 (1995); K. Wakabayashi et al., J. Lumin. 112, 50–53 (2005);
 L. Cavigli et al., J. Appl. Phys. 106, 053516-1–053516-8 (2009).
- [4] K. Ozawa et al., J. Phys. Chem. Lett. 5, 1953-1957 (2014).