

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のそれより高くなっても(障壁が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。

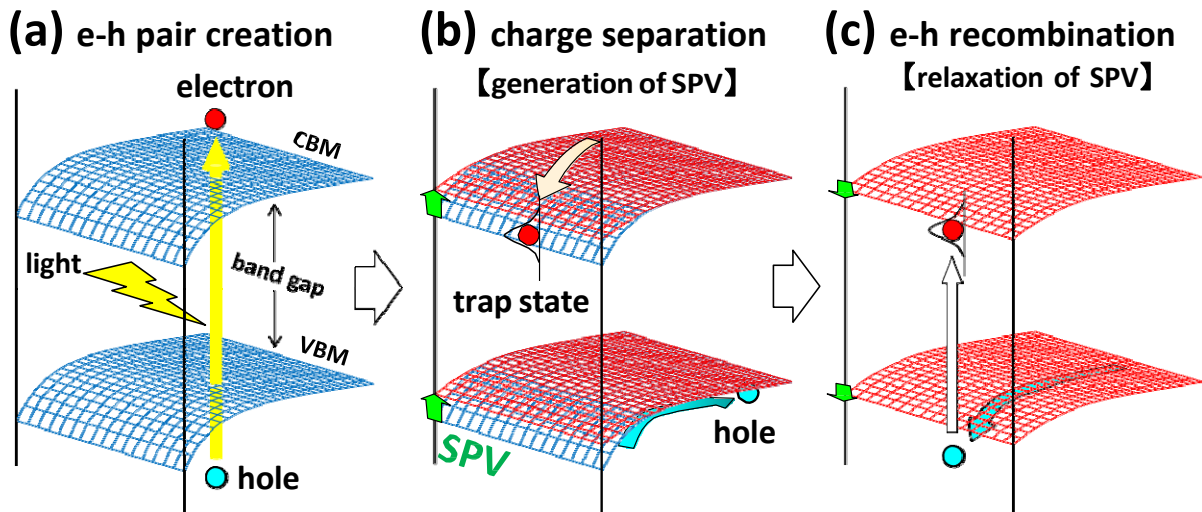


図 1 表面光起電力(SPV)効果の過渡現象。(a) 光吸収による電子-正孔対生成、(b) 電荷分離による SPV 発生、(c) 電子-正孔再結合による SPV 緩和。

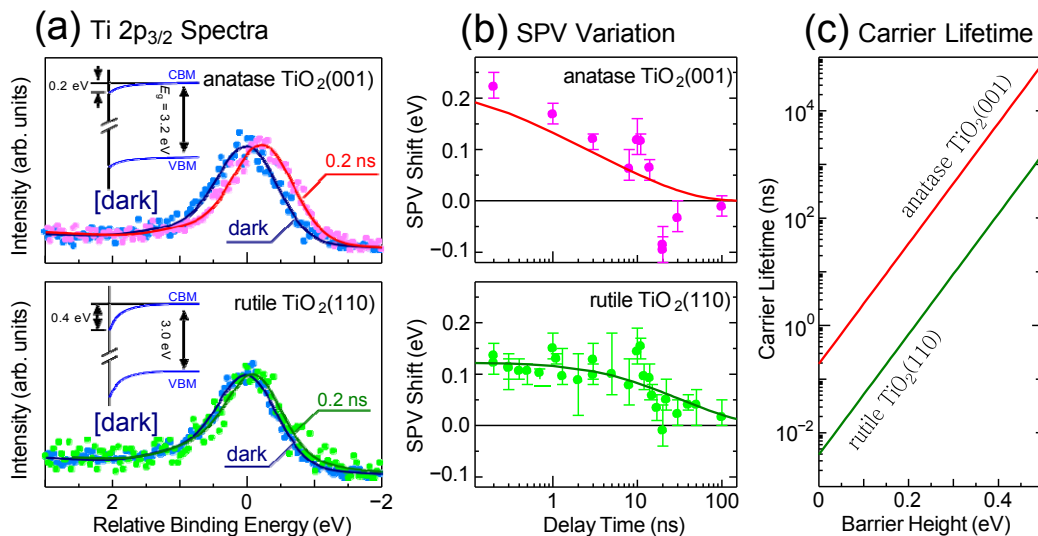


図 2 アナターゼ TiO₂(001)とルチル TiO₂(110)表面における、(a) パルスレーザー照射前後の Ti 2p_{3/2} スペクトル(挿入図は照射前の表面バンド構造の模式図)、(b) SPV の時間変化、(c) キャリア寿命の表面ポテンシャル障壁の高さ依存性。

