

2B-06

酸素欠損サイトを含む TiO₂におけるバンド吸収端励起由来の キャリアダイナミクス

(京都大院・理¹、東理大・理²) ○白井健次¹、渡邊一也¹、杉本敏樹¹、工藤昭彦²、
松本吉泰¹

Dynamics of carriers excited at the band edge of TiO₂ with surface oxygen vacancies

(Kyoto U.¹, Tokyo U. of Science²) ○Kenji Shirai¹, Kazuya Watanabe¹, Toshiki Sugimoto¹, Akihiko
Kudo², Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】本田・藤島効果が発見されて以来、太陽エネルギーを再生可能エネルギーへと変換する有力な方法として太陽光による水の完全分解があげられ、このための高効率な光触媒の開発が期待されている。光触媒の高効率化への大きな障害は光励起により生成された電子-正孔対の再結合反応である。したがって、触媒反応機構の解明には、まず光照射により生成したキャリアダイナミクスの理解が重要である[1]。この理解のためには、光触媒の電子構造や光励起により生成されたキャリアが、そのサイズやそれが置かれた化学的環境によりどのように変化するかを知ることが重要である。しかし、特に、もっとも再結合反応が有効に起きる電子-正孔対生成直後の数 10 ps 程度の時間領域のキャリアダイナミクスの環境依存性については

系統的な研究例はまだ少ない。
そこで本研究では、粒径の異なる 2 種類のアナターゼ型の TiO₂ を対象とし、酸素および水雰囲気下でのキャリアダイナミクスを系統的に調べた。

【実験】試料には、数 100 nm および数 10 nm の粒径を持つアナターゼ型の TiO₂ の粒子を用いた。これらを CaF₂ 板にスキージ法によって薄膜を作製して使用した。これを真空セルに取り付け、酸素や水を導入し、光触媒の化学的環境制御を行った。過渡吸収の測定にはポンプ光としてフェムト秒 Ti:Sapphire パルスレーザーの 2 倍波(400nm)および 3 倍波(266 nm)を用い

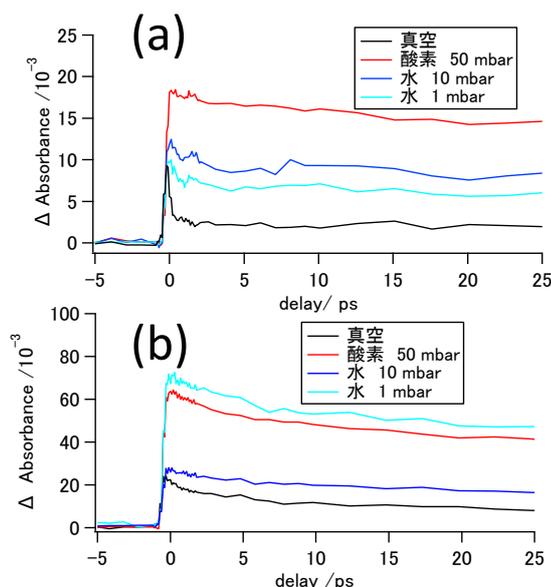


図 1 環境を変化させたときの(a)TiO₂ (数 100 nm)および(b)TiO₂ (数 10 nm)における 400 nm ポンプ、2500 cm⁻¹ プローブでの過渡吸収。

た。また、プローブ光には Ti:Sapphire パルスレーザーを OPA および DFG 過程によって変換した 2500 cm^{-1} の中赤外光を用いた。過渡吸収の時間変化は、プローブ光のサンプルからの透過光強度をポンプ光からの遅延時間の関数として測定することにより得た。また、定常状態の赤外吸収スペクトルは同試料を FT-IR で測定することによって得た。

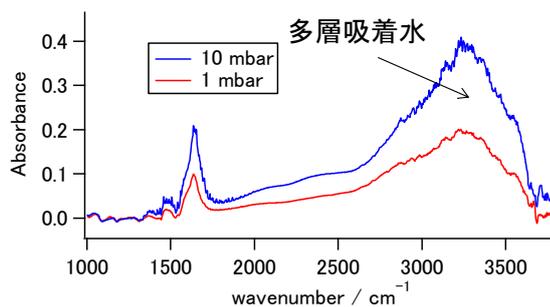


図 2 FT-IR によって観測した TiO_2 (数 10 nm) 粒子に吸着した水の赤外吸収スペクトル。

【結果と考察】図 1 にさまざまな環境下での 400 nm ポンプ、 2500 cm^{-1} プローブの過渡吸収を示す。 TiO_2 における赤外領域の吸収は伝導帯の電子の伝導バンド内、および浅いトラップ準位から伝導バンドへの遷移に帰属されている[2]。まず、数 100 nm の粒径をもつ試料(図 1(a))では、真空下において 400 fs 程度の寿命を持つ緩和が観測された。真空下では酸素欠損サイトに由来する電子状態がバンドギャップ内に形成され、この速い減衰は、光励起によって生じたこの状態に局在した電子と正孔の再結合、あるいはこの状態に生じた正孔と伝導バンド内の電子との再結合に起因すると考えられる。酸素、および水雰囲気下でこの速い減衰成分が消失するのは、酸素欠損サイトへの酸素の分子状吸着、あるいは水の解離吸着によりこのバンドギャップ内電子状態が消失するためである。

次に、数 10 nm の粒径をもつ試料 (図 1 (b)) では、排気しても上記の速い減衰成分は観測されなかった。その代わりに、酸素雰囲気下では吸収強度が著しく増大し、水雰囲気下においては 1 mbar で吸収強度が大きく増加するが 10 mbar では著しく減少することがわかった。水雰囲気下で測定した赤外吸収スペクトル(図 2)では、1 mbar に比べて 10 mbar の場合に水素結合をした吸着水が明らかに増大している。これらの結果から、数 10 nm のナノ粒子においては吸着する分子の種類、および特に水の場合はその吸着量によってナノ粒子の電子状態が鋭敏に影響を受け、特にバンド端近傍の励起波長では著しく励起効率が変化すると考えられる。

266 nm 励起においては、数 100 nm の粒径の試料では環境による変化は現れなかったが、数 10 nm の試料では 400 nm 励起に比べると顕著ではないが同様な環境依存性が観測された。266 nm 励起がバルク励起であるのに対して、400 nm 励起はバンド吸収端励起であり、表面の欠陥準位を主に励起する。したがって、本研究で観測した環境依存性は、数 100 nm の試料ではバルクとは異なる電子構造をもつ表面電子系のみが鋭敏に環境の影響を受けるが、数 10 nm の試料では試料全体の電子構造が吸着種により大きな影響を受けることを示唆している。

[1] A. Fujishima et al., Surf. Sci. Rep., **63**, 515 (2008).

[2] A. Yamakata et al., J. Mol. Catal. A: Chemical, **199**, 85 (2003).