

ATR型遠紫外分光法による金属酸化物粉末の測定  
(関西学院大学) ○田邊一郎, 山田庸介, 尾崎幸洋

Spectral measurements of metal oxide powders by  
ATR far-ultraviolet spectroscopy  
(Kwansei Gakuin University)  
○Ichiro Tanabe, Yosuke Yamada, Yukihiro Ozaki

【序論】

波長 200 nm 以下の遠紫外(Far-ultraviolet, FUV)領域は、物質の電子状態に関する数多くの情報を含むが、特に液体や固体の凝集相では、その大きな吸収のためにスペクトルを測定するには大型設備や超高真空雰囲気が必要とするなど大変手間のかかる物質が大半だった。そこで、当研究室では、減衰全反射法(ATR法)を採用した新しい遠紫外分光装置(ATR-FUV装置)を開発し、簡便な FUV スペクトル測定に成功した[1]。最近では代表的な光触媒である酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉末に本装置を適用し、放射光測定や理論計算と一致する FUV スペクトルを測定した。さらに、金属ナノ粒子修飾に伴う  $\text{TiO}_2$  のスペクトル変化と光触媒活性変化を見出し、修飾金属種(Au, Pd, Pt)、修飾金属ナノ粒子サイズ(5-60 nm)、形状(Sphere, Rod, Cube)、 $\text{TiO}_2$  結晶形(Anatase, Rutile)が金属ナノ粒子修飾  $\text{TiO}_2$  粉末の電子状態と光触媒活性に及ぼす影響を明らかにした[2]。

本研究では、ATR-FUV 装置の無機材料への汎用性を検討するため、 $\text{TiO}_2$  に次ぐ代表的な光触媒として注目される酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )や、光機能性材料として広く研究されている硫化亜鉛( $\text{ZnS}$ )の FUV スペクトル測定を行った。また、本装置で得られる無機粉末試料のスペクトルについて、FDTD 法によるシミュレーションも行った。

【ATR-FUV 装置による  $\text{ZnO}$  および  $\text{ZnS}$  粉末のスペクトル測定】

市販の  $\text{ZnO}$  粉末(Figure 1a)および  $\text{ZnS}$  粉末(Figure 1b)を、減衰全反射測定用のサファイヤ製プリズムに押しつけ、FUV 領域を含む 150-300 nm のスペクトル(Figure 1c&d)を測定した。

$\text{ZnO}$  は約 180 nm に、 $\text{ZnS}$  は約 180nm と約 230nm にブロードなバンドが観察された。サイクロトロン等の放射光測定結果と比較すると、今回測定されたスペクトルは消光係数  $k$  (複屈折率の虚部)よりも屈折率  $n$  (複屈折率の実部)の強い影響を受けていることが分かった。これは、放射光測定が単結晶基板の反射スペクトルを測定しているのに対して、本研究では粉末の反射スペクトルを測定しているために、散乱の影響が強く表れているためだと考えられる。

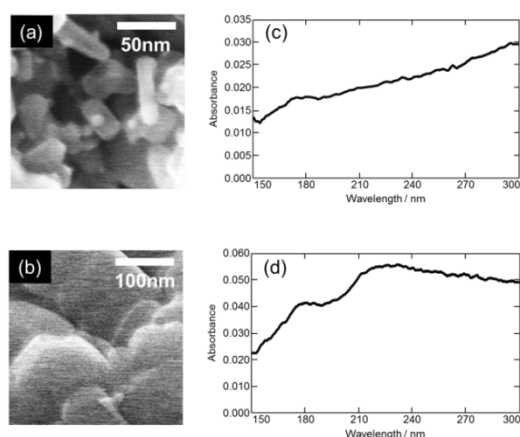


Figure 1 (a, b) Typical SEM images and (c, d) FUV-DUV spectra of (a, c)  $\text{ZnO}$  and (b, d)  $\text{ZnS}$ .

### 【FDTD 法による ZnS 粉末のスペクトル計算】

サファイヤ側( $n = 2.14$ )から空気( $n = 1.00$ )との界面に向かって入射角度  $70^\circ$  で波長  $150 \text{ nm}$  の平面波が入射するモデル(Figure 2a)を用いて電場強度を計算した。その結果、サファイヤ/空気界面で光が全反射し(Figure 2b)、空気側へ数十 nm 程度にわたってエバネッセント波が染み出している様子がシミュレーションされた。

次に、ZnS 粉末を想定したキューブの一部をカットしたモデルをサファイヤ上に載せ(Figure 2c)、同様に電場強度を計算した(Figure 2d)。ZnS の光学定数は文献値[3]に則り  $n = 1.52$ ,  $k = 1.60$ , とした。ZnS がいない場合の反射光強度を  $I_0$ 、ZnS がある場合の反射光強度を  $I$  として、吸光度  $\alpha = -\log(I/I_0)$  として計算した。その結果、 $\alpha = 0.025$  となり、ZnS 粉末を置くことで僅かに反射光強度を小さくなるのが分かった。これは、ZnS 粉末の吸収および散乱によるものだと考えられる。さらに、波長  $150\text{-}300 \text{ nm}$  の各波長での ZnS の光学定数を使って同様のシミュレーションを行い、Figure 2e に示すような吸収スペクトルを計算した。Figure 1d で示した実験結果と同様、2 つのバンドが存在し、長波長側でも強度が大きなスペクトルが得られた。

なお、水(液体試料)を想定したモデル(サファイヤの上に直方体を載せたモデル;  $n = 2.14$ ,  $k = 0.00$ )で計算を行ったところ、波長  $150 \text{ nm}$  での吸光度  $\alpha$  は約  $0.20$  と算出された。これらの結果は、本装置を用いた無機粉末試料の測定においては、液体サンプルの場合と比較して、スペクトル強度が 1 桁小さくなることを示しており、実験結果とも一致する。このようなスペクトル強度の違いは、測定範囲(=エバネッセント波の浸み出し範囲)に存在する試料の量の違いによるものだと考えられる。

以上のように、当研究室で開発した ATR-FUV 装置を利用することで、無機粉末材料の光学特性を測定することができることが示された。本手法は従来の方法と比較して、装置が小型であること、超高真空雰囲気が必要としないこと、試料系が大気開放されていることなど、汎用性の面で大きな長所を持つ。

- [1] Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata and N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **2012**, 66, 1.  
[2] I. Tanabe and Y. Ozaki, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 2117; I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 7749; I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *RSC Advances*, **2015**, 5, 13648.  
[3] J. L. Freouf, *Phys. Rev. B*, **1973**, 7, 3810.

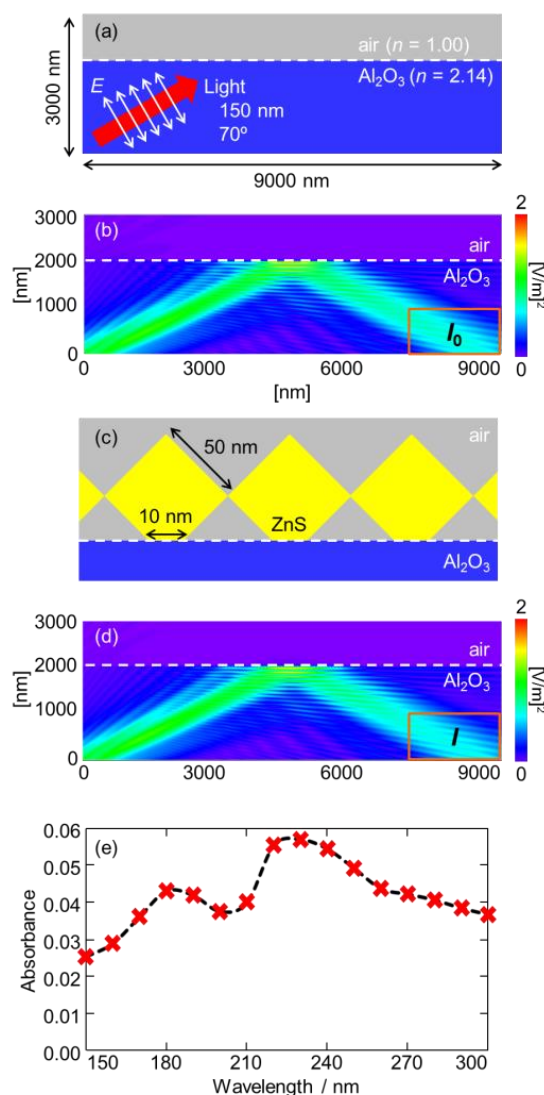


Figure 2 (a, c) FDTD simulation models and (b, d) spatial distributions of electric field intensities (c, d) with and (a, b) without ZnS nanoparticles. (e) A calculated absorption spectrum of ZnS.