

金属イオンをドープしたGa₂O₃の光励起ダイナミクス

¹豊田工大院工, ²山口大院工

○山方 啓¹, Junie Jhon M. Vequizo¹, 石山 翔太², 酒多 喜久²

Photodynamics on Metal-ion Doped Ga₂O₃ Photocatalysts

○Akira Yamakata¹, Junie Jhon M. Vequizo¹, Shouta Ishiyama², Yosihisa Sakata²

¹Graduate School of Engineering, Toyota Institute of Technology, Japan

²Graduate School of Engineering, Yamaguchi University, Japan

【Abstract】 Ga₂O₃ is active for overall photocatalytic water splitting reaction. Its activity drastically enhanced by Ca and Zn ion-doping and the quantum efficiency reaches > 70%. In this work, we investigated the mechanism of the enhancement by using time-resolved visible to mid-IR absorption spectroscopy. We found that the photogenerated electrons are surviving as free and/or shallowly trapped electrons in Ga₂O₃, and their lifetime is drastically elongated by Zn and Ca doping. The longer lifetime is responsible for the activity enhancement.

【序】

エネルギー問題や環境問題を解決するために太陽光を用いて水を分解して水素を製造できる光触媒が注目されている。この光触媒の活性を向上させるのに有効な方法の一つは触媒に不純物をドープすることである。つい最近、山口大学の酒多教授らはGa₂O₃にCaとZnを共ドープすると、254 nmの紫外光における水分解の量子効率が70%を超えることを発見した[1-3]。しかし、ZnとCaをドープすると、なぜ活性が向上するのかそのメカニズムは分かっていない。そこで、本研究では時間分解可視近赤外中赤外分光法を用いて活性向上のメカニズムを調べた。この分光測定を用いると、バンドギャップを励起して生成した光励起キャリアの再結合失活過程やエネルギー状態を調べることができる。そこでGa₂O₃にCaやZnをドープすると、光励起キャリアの再結合速度や電子のエネルギー状態がどのように変化するかを調べた。

【実験方法】

CaとZnをドープしたGa₂O₃はGa(NO₃)₂水溶液にCaイオンとZnイオンを混ぜ、アンモニア水を滴下し、生成した沈殿物を焼成して調製した。これらのドープ量はそれぞれ3.5 mol%と3 mol%とした。時間分解分光測定は自作の装置 [4-6]を用いて行った。調製した光触媒に266 nmのレーザーパルス (6 ns, 0.1 Hz)を照射し、可視域から赤外域 (25000~1000 cm⁻¹, 400~10000 nm)の過渡吸収を測定した。

【結果・考察】

まず、何もドープしないGa₂O₃に266 nmのレーザーパルスを照射して測定した過渡吸収スペクトルをFig. 1Aに示す。バンドギャップを励起すると、20000~15000 cm⁻¹に負の吸収が観測された。これは光励起キャリアの再結合に伴う発光である。また、5000~1000 cm⁻¹に右肩上がりの構造の無いブロードな吸収が観測された。この吸収は伝導帯に励起された自由電子によるバンド内遷移、あるいは浅い欠陥に捕捉されたトラップ電子の伝導帯への遷移に帰属され、SrTiO₃単結晶[4]やアナターゼ型TiO₂[5,6]でも観察されている。一般に、粉末の欠陥に深くトラップされた電子や正孔は可視から近赤外域 (20000~5000 cm⁻¹)に吸収ピークを与えるが[4-6]、Ga₂O₃粉末の場合、そ

のような吸収は観察されなかった。この結果は、 Ga_2O_3 の場合、大部分の電子は自由電子あるいは浅くトラップされた電子として残存していることを意味している。

次に、Ca と Zn を共ドーピングして Ga_2O_3 に 266 nm のポンプ光を照射して測定した過渡吸収スペクトルを Fig. 2B に示す。バンドギャップを励起すると、 1600 cm^{-1} ($\sim 0.2\text{ eV}$) 付近にピークが現れると同時に $5000\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ の吸収強度が増加した。この結果は、 Ga_2O_3 に Ca と Zn を共ドーピングすると、浅い欠陥準位が形成され、電子の寿命が延びることを意味している。一方、何もドーピングしていない Ga_2O_3 で観測された $20000\sim 15000\text{ cm}^{-1}$ の発光はドーピングにより消失した。この結果は、Zn や Ca をドーピングすると、発光再結合を誘起するサイトが消失することを示唆している。

次に、ドーピングによる再結合速度への影響を詳しく調べるために、 2000 cm^{-1} における吸収強度の時間変化を調べた (Fig. 2)。その結果、 Ga_2O_3 に Ca をドーピングすると、 $0\sim 1\text{ ms}$ における減衰速度が徐々に遅くなるのが分かる。次に Ca と Zn を共ドーピングすると、減衰速度そのものは Ca をドーピングしたものと同様であるが、 $1\text{ }\mu\text{s}$ 以前の吸収が増加し、電子の寿命が著しく伸びることが分かる。その結果、 1 ms 秒後における電子の残存量は、ドーピング前に比べて 10 倍以上多いことが分かる。

実際に水分解における定常反応活性を調べると、Ca や Zn をドーピングすると水素生成活性が著しく向上する[1-3]。そして、この定常反応活性と光励起電子の寿命には良い相関があることが分かった。Fig. 1 で示したように Ca や Zn をドーピングすると、発光再結合中心が消失する。さらに、 1600 cm^{-1} に新しい吸収ピークが出現する。これは、Ca や Zn をドーピングすると、再結合中心となるサイトが消失し、逆に浅い欠陥準位が形成されることを示唆している。電子が浅くトラップされると、電子の動きが遅くなり、正孔と衝突する確率が低下する。その結果、再結合が抑制され電子の寿命が長くなった可能性がある。講演では、ドーピングが再結合に及ぼす効果をより詳しく議論する。

【参考文献】

- [1] Y. Sakata et al, ChemSusChem, 4 (2011) 181.
- [2] Y. Sakata et al, J. Catal., 310 (2014) 45.
- [3] Y. Sakata et al, Chem. Commun., 51 (2015) 12935.
- [4] Y. Yamakata, J. J. M. Vequizo, and M. Kawaguchi, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 1880.
- [5] A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, and H. Matsunaga, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 24538.
- [6] J. J. M. Vequizo et al, ACS Catal., 7 (2017) 2644.

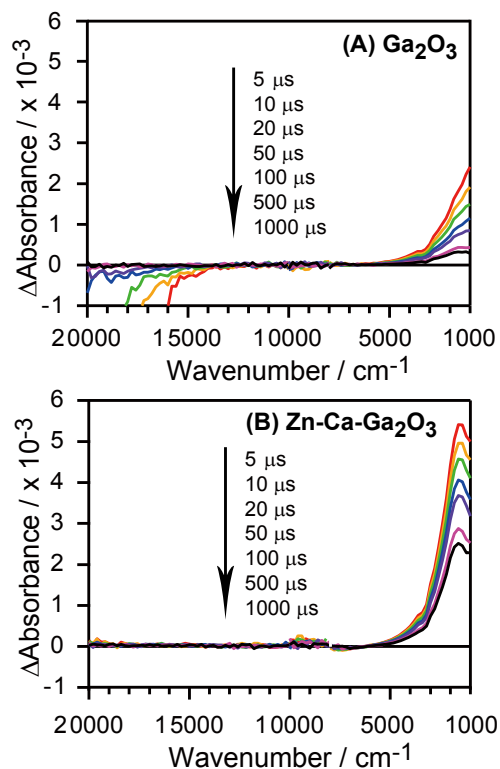


Figure 1. Transient absorption spectra of Ga_2O_3 (A) and (Ca, Zn)-doped Ga_2O_3 (B) powder photocatalysts excited by 266 nm laser pulses.

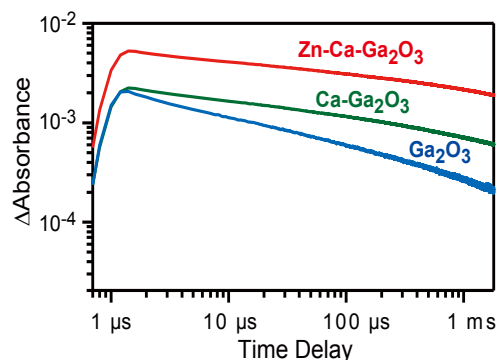


Figure 2. Decay of transient absorption of free electrons and/or shallowly trapped electrons (at 2000 cm^{-1}) in Ga_2O_3 and (Ca, Zn)-doped Ga_2O_3 powders excited by 266 nm laser pulses.