

2Dp08

時間分解 2 光子光電子分光法による TiO_2 (110) 清浄および O_2 , H_2O 吸着表面の構造とダイナミクス

(ピッツバーグ大・物理) 恩田健[○]、Bin Li、Hrvoje Petek

e-mail: keo1@pitt.edu

[序]

二酸化チタン(TiO_2)はバンドギャップ(3.1 eV)を越えるエネルギーの紫外光励起により光触媒や光電池、超親水性膜として働くことが知られている。このような過程を深く理解するためには電子励起状態のダイナミクスを明らかにすることが重要である。一方、非常に短い時間幅のフェムトレーザーを用いた時間分解 2 光子光電子分光(2PPE)法は結晶表面の電子励起状態のダイナミクスを直接観測するのに最適である[1]。そこで 2PPE 法により TiO_2 (110)のほぼ完全な表面および欠陥表面、分子(O_2 , H_2O)吸着表面の測定を行った。ここで欠陥表面は欠陥が反応サイトとして働くために重要である。

[実験]

光源として分散補償ミラーを用いた自作のチタンサファイアレーザーを用い、その出力の 2 倍波(3.1 eV)を超高真空槽(base pressure < 10^{-10} Torr)中に保持したサンプルに照射し、放出された光電子のスペクトルを半球型エネルギーアナライザーで測定した。時間分解は 2 つに分けたパルスのサンプル表面での干渉 2 光子相関(I2PC)をとることにより行った。サンプルの位置でのパルスの時間幅は約 10 フェムト秒であった。一方、 TiO_2 結晶は全体を真空中で還元した後、ほぼ完全な(110)面を Ar^+ 衝撃、酸素雰囲気中(1×10^{-7} Torr)でのアニールの繰り返しにより得た。

[結果・議論]

1. 清浄欠陥表面

ほぼ完全な表面を作成後、欠陥表面を真空中でのアニール、電子衝撃、 Ar^+ 衝撃により作成した。それぞれの 90 K における 2PPE スペクトルを図 1 に示す。 TiO_2 はイオン性結晶であるためバンド構造は図 1 中に示したように、主に O 2p 軌道からなる荷電子帯(VB)及び、Ti 3d 軌道からなる伝導帯(CB)から構成され、その間のバンドギャップは 3.1 eV 程度である。また還元したサンプルのフェルミ面は伝導帯の底に近いところにある。

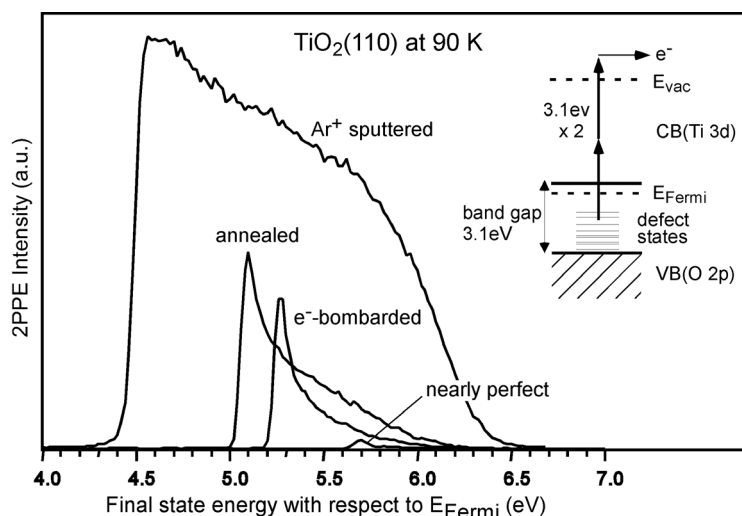


図 1 様々な欠陥表面における 2PPE スペクトル

ここで用いた 3.1 eV の光 2 光子では電子を荷電子帯から真空準位(E_{vac})まで上げることが出来ないため、スペクトルは全てバンドギャップ内にある欠陥サイトからのものと帰属できる。そのためより完全な表面ほど信号が弱い。また酸素欠陥が多いほど仕事関数が下がるためより低エネルギーからの信号が観測されと考えられる。

2. 水吸着表面

次にこれらの表面に H_2O を 90 K で様々な導入量で吸着させスペクトルの測定を行った。その結果スペクトルの低エネルギー側の立ち上がりの値(仕事関数)が導入量の増加に伴い小さくなることが判明した。図 2 にそれぞれの表面における仕事関数の導入量依存性を示した。この仕事関数変化は基本的に分子の双極子モーメントおよび分極率を考慮に入れた式により再現することが

できる[2]。その結果、吸着水分子の双極子モーメントが表面欠陥の状態に依存することが明らかになった。またこのモデルのみでは説明できないサブピークの出現も観測された。サブピークの存在は吸着量や表面の状態に依存する。これは表面の状態が均一ではなく仕事関数が異なる2種類以上の領域が表面に存在すると考えると説明できる。さらにやや高い表面温度(200 K)で水吸着表面にレーザーを長時間(30分以上)あて続けるとサブピークのみが消失する現象も観測された。これはこのサブピークとして現れる吸着種が光反応を起こすものであることを示している。

3. 酸素吸着表面

同様に 90K において、 O_2 を導入しながら 2PPE スペクトルの測定も行った。その結果、仕事関数変化は水吸着と同様上記のモデルで説明出来ることが判明した。ただし酸素の場合、吸着に伴い仕事関数の増加が起こることから双極子モーメントの方向が逆向きである。しかしながら仕事関数変化のみではなく、吸着量に依存した 2PPE 強度の大きな変化も観測された。特に Ar^+ 衝撃表面においては、ある導入量からわずかな導入量の増加(< 1L)によって一桁以上の極端な強度の増加および減少が見られた。これは今まで知られていない現象であり単純なモデルで説明するのは困難である。分子吸着による状態密度(DOS)の増加などが考えられるが詳細は検討中である。

4. 時間分解測定

さらにそれぞれの表面で時間分解測定を行った。一例として図3に真空中のアニールによって欠陥を生成させた表面における干渉2光子相関(I2PC)を示す。この干渉パターンを理論式によりフィットすることにより、中間状態のエネルギー緩和寿命(T_1)、および、初期状態(0)、中間状態(1)、最終状態(2)間の位相緩和寿命(T_{201} , T_{212} , T_{202})を見積もった。その結果、中間状態すなわち伝導帯中の励起電子にたいして 10-20 fs の速い緩和寿命が得られた。またこの値はエネルギーの増加とともに減少する傾向があるものの分子吸着による影響はなかった。このことは 2PPE の中間状態が、(用いた光子のエネルギーの関係で)伝導帯の高い位置にあるために吸着分子への電子移動よりも伝導帯内での緩和が優先されていると考えられる。一方、伝導帯の底近くに位置する電子ならばより長い寿命を持つと考えられるため、吸着分子への緩和過程が観測されることが期待される。そのため現在3倍波(4.7 eV)を用いた時間分解測定を進めている。

[1] H. Petek and S. Ogawa, *Prog. Surf. Sci.* **56**, 239 (1997).

[2] S. M. Mate, C.-T. Kao, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **206**, 145(1988).

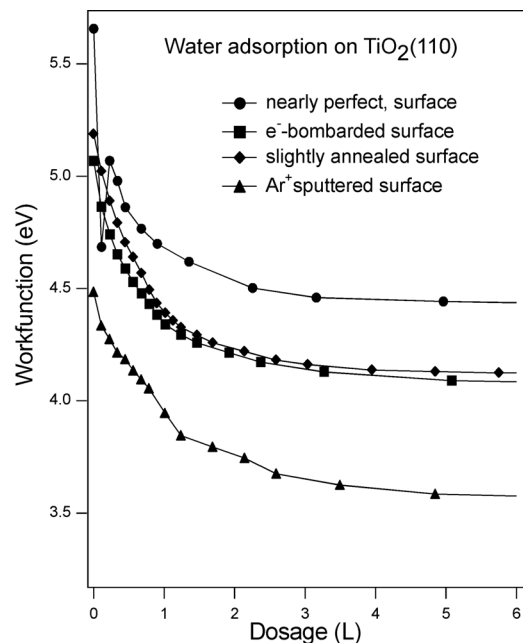


図2 水吸着による仕事関数変化

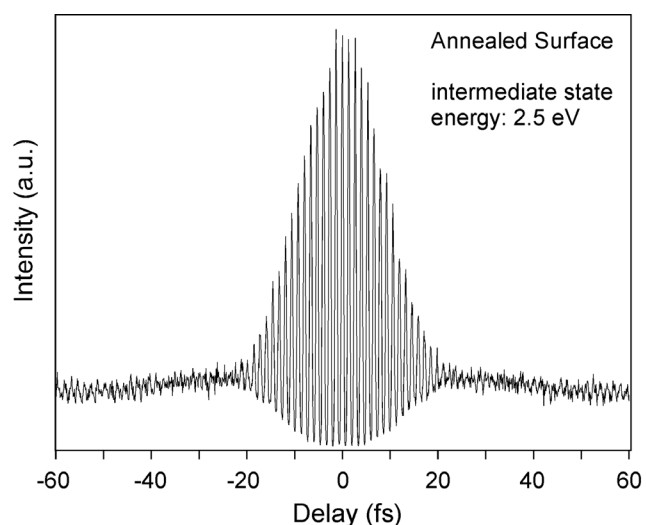


図3 アニール表面での干渉2光子相関