

アナターゼ TiO₂ の光電子スペクトルの光照射効果 Spectral Change in Photoemission Spectra of anatase TiO₂ by Irradiating Synchrotron Radiation

相浦義弘^{1,*}, 小澤健一², 間瀬一彦^{3,4}

¹産業技術総合研究所(AIST) 電子光技術研究部門, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

²東京工業大学 理学院, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

³高エネルギー加速器研究機構(KEK) 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁴総研大(総合研究大学院大学), 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yoshihiro Aiura,^{1,*} Kenichi Ozawa,² and Kazuhiko Mase^{3,4}

¹Electronics and Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

²Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan

³Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁴SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

TiO₂ は、光触媒のような実用的なアプリケーションに用いられる実用的な酸化材料の 1 つである[1]。その結晶構造は、最も安定なルチル型（正方晶）に加え、準安定なアナターゼ型（正方晶）およびブルックサイト型（斜方晶）がある。アナターゼ型の TiO₂ (a-TiO₂) は、ルチル型の TiO₂ (r-TiO₂) より触媒活性であることは良く知られている。a-TiO₂ の光触媒反応の起源を探るために、各種分光学的な手法により、電子構造が精力的に調べられてきた。紫外（UV）光照射により、酸素欠損が a-TiO₂ 表面に容易に生成し、光触媒効果と密接に関連している。それ故、酸素欠損により注入された電子の微視的な振る舞いを解明することが、光触媒の起源を解明する鍵となる。

近年、a-TiO₂ に対して、2 次元電子ガス/液体（2DEG/L）と呼ばれる金属状態が UV 光照射により形成されることが報告された[2]。この特徴的な金属的表面状態は r-TiO₂ では現れない。UV 照射による酸素欠損はキャリアの伝導経路に直接的な乱れを引き起こすと考えられ、注入された電子は酸素欠損により直接的な影響を被ると考えられる。

a-TiO₂ 表面に注入された電子キャリアに対する伝導経路の直接の乱れの効果を理解するために、放射光（SR）照射により現れる電子状態を軟 X 線高分解能光電子分光により調べた。単純なバンド描像に基づくと、注入された電子は Ti 3t_{2g} と O 2p から成る反結合軌道の伝導経路に注入され、伝導すると考えられる。本研究において、光照射により生成する酸素欠損がそれほど多くない場合は、注入された電

子の一部は金属状態となり伝導に寄与することが示された。酸素欠損量が増加させると、金属状態の成長が止まり、それ以上の注入させた電子は全て局在化することが示された。注入した電子の伝導経路の直接の乱れの効果を微視的な立場から明らかにすることは、（電子）キャリアの移動度や生成効率のような巨視的な半導体特性を理解する上で不可欠である。

2 実験

自然成長した a-TiO₂ 単結晶を用いた。バンド計算によると、酸素欠損の無い理想的な a-TiO₂ は絶縁体と考えられるが[3]、本研究で用いた自然成長した単結晶は伝導性を示した。X 線蛍光分析やエネルギー分散 X 線分光では不純物が観測されないことにより、この系の伝導特性は固体内に存在する酸素欠損に由来するものと考えられる。a-TiO₂ 表面は(101)へき開面を用い、角度分解光電子分光（ARPES）で示す運動量方向は、[010]軸方向とした。清浄表面は、結晶破砕機を用いて真空中でへき開することにより得た。

軟 X 線高分解能 PES 測定は、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設(KEK PF) BL-13B にて行った。電子注入により現れる a-TiO₂ のギャップ内状態および価電子帯に加えて、浅い O2s および Ti3p の状態を高分解能で測定するために、光エネルギーを 100 eV に設定した。100eV 近傍の KEK BL13 の放射光の光フラックス密度は非常に強く、a-TiO₂ の表面近傍の酸素を容易に欠損させることが出来る。光の偏光方向は p 偏光配置に設置した。測定は室温で

行った。放射光及び分析器によるエネルギー分解能は約 70 meV に設定した。

3 結果

光照射時間による PES の変化を調べた。図 1 に連続して 23 回測定した PES スペクトルを示す。1 スペクトル当たりの測定時間、つまり光照射時間は約 5 分である。故に、最後の PES スペクトル (SR #22) の光照射の積算時間は、約 2 時間である。図 1(e) に示すように、光照射直後 (SR#0) の Ti 3p 内殻スペクトルには Ti^{3+} の痕跡は示されなかった。一方、長時間の光照射後のスペクトル (SR#22) においては明瞭な Ti^{3+} 3p の構造が現れるとともに、O 2s 内殻スペクトルの強度の減少が示された。このことは、光照射により、酸素欠損が表面近傍に生成され、電荷補償のために Ti^{3+} 状態が出現したことを意味する。その結果、表面近傍に新たに生成された酸素欠損により、a- TiO_2 のギャップ内のスペクトルの変化をもたらす (図 1(b))。ここで、破碎直後のギャップ内の状態は、表面の酸素欠損に由来するのではなく、バルクにもともと存在する酸素欠損によるものである。ギャップ内の状態は、フェルミ準位 (E_F) 直下の「金属状態」と呼ばれる状態と E_F から離れた結合エネルギーに位置する (約 -1 eV) 幅広い in-gap state (IGS) と呼ばれる状態から成る。図 1(a) の ARPES イメージに示されるように、本実験で用いた実験条件 (光エネルギー 100 eV, p 偏光配置) では金属状態は第一表面 Brillouin zone (BZ) では現れず、第二表面 BZ の中心近傍にのみ観測された。表面酸素欠損や表面にカリウム堆積により現れる金属状態の起源は、近年、盛んに議論されている [2, 4]。一方、IGS は測定した運動量空間において一様に観測され、ほとんど分散を示さない (図 1(a))。過去の報告では、金属状態と IGS は各々浅いギャップ/捕獲状態 (SGS/STS) および深いギャップ/捕獲状態 (DGS/DTS) と呼ばれ、特に、SGS/STS の電子的振る舞いを知ることがこの系の光触媒特性を解明する鍵と期待された [5]。図 1(b) に示したエネルギー分布曲線 (EDC) は、測定した全運動量空間にわたって積分することにより得た。IGS は、金属状態が現れる運動量空間を除いて ARPES スペクトルを積分することにより得た (図 1(a) の緑線)。金属状態 (赤線) は、ギャップ内に現れる PES スペクトル (黒線) から IGS の寄与分を差し引いて得た。図 1(c) と 1(d) は、光照射による金属状態と IGS のスペクトル変化を示す。

図 1(c) に示すように、金属状態のスペクトル幅 (バンド幅) は、光照射による強度の増加とともに広がる。上記の手法により得られた IGS は、 E_F 近傍に有限の状態密度が現れる (図 1(d))。図 1(f) にギャップ内の PES スペクトルの全積分強度 (黒線)、IGS の寄与分 (青線)、金属状態 (赤線) の光照射による変化を示す。全積分強度と IGS の寄与は光照

射とともに単調に増加する。他方、金属状態の寄与は、光照射の初期の段階では単調に増加し、ある一定時間を超えるとゆっくりと減少していくことが示された。IGS のピーク位置は、当初、単調に低結合エネルギー側にシフトするが、光照射時間が一定時間を超えると -0.99 eV に留まることが示された。光照射による金属状態の強度変化と IGS のエネルギー位置のシフトが同様の経時変化を示すことにより、これら 2 つの状態の変化は同じ起源に由来するものと考えられる。

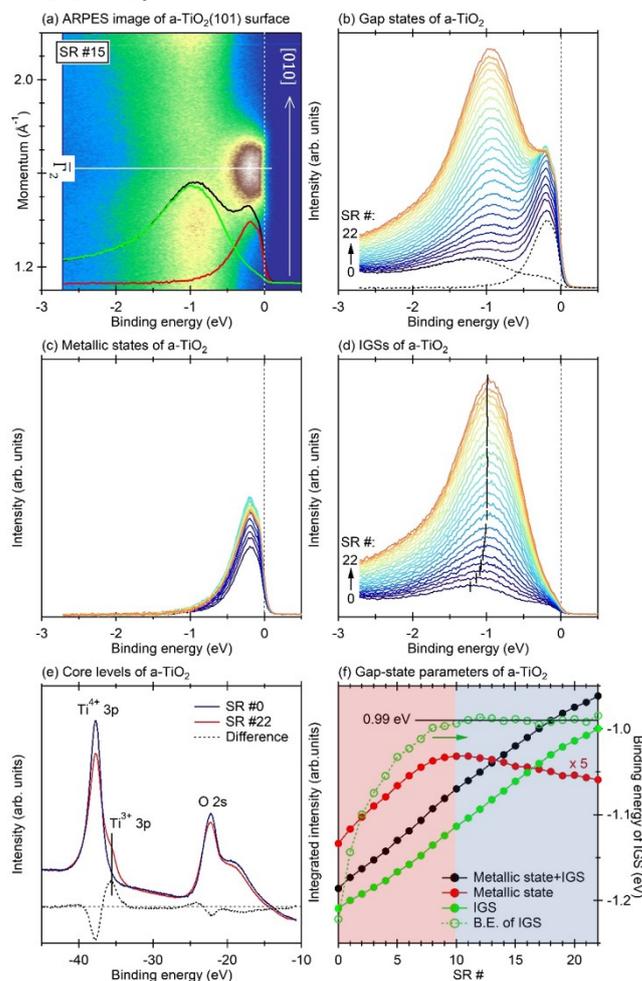


図 1 光照射による a- TiO_2 の PES スペクトルの変化。(a) 光照射後の ARPES イメージの例 (SR#15)。ARPES は、[010] 軸方向に沿って測定。(b) a- TiO_2 のギャップ内の PES スペクトルの光照射による変化。(c) および (d) IGS および金属状態からの寄与。(e) 光照射直後 (SR#0, 黒線) と長時間照射後 (SR#22, 赤線) の Ti 3p および O 2s 内殻スペクトル。(f) PES スペクトルの積分強度 (黒線)、金属状態の寄与 (赤線)、IGS の寄与 (青線)、IGS のピーク位置 (緑点線)。

4 議論

図 1(f) の赤線で示したように、金属状態のスペクトル強度は、暫くは光照射とともに強度が増大する。一定時間の光照射後、強度が一定となり、その後、ゆっくりと減少する。このことは、光電子の測定領

域において、光照射の初期の段階で、酸素欠損により生じた電子が一部キャリアとして注入されるが、表面近傍の酸素欠損量が一定量を超えると全くキャリアとして注入されないことを意味する。更に、IGS のピーク位置のシフトが、キャリアとして電子が注入される領域（図 1(f)のピンク色の光照射領域）では観測されるが、キャリアとして注入されない領域においては（青色の光照射領域）では IGS のピーク位置は一定となることが示された。単純な電子注入により予測されるピークシフトの方向と観測された IGS のそれとは逆となっている。加えて、IGS のピーク構造が非対称な形状を示している。これらの結果は、光照射の結果としての酸素欠損は表面近傍だけでなく表面の下側の領域の酸素からも起きていることを示唆している。光照射による IGS のピーク位置は酸素欠損量に依存すると仮定すると、観測された IGS の非対称性は光照射に伴う酸素欠損の不均一な分布により引き起こされていると推察できる。

図 2 は、光照射による表面近傍に注入された電子によるギャップ内状態の振る舞いを示した模式図である。表面の金属状態と IGS の微視的関連を解明することは、キャリア生成効率や移動度のような巨視的な半導体特性を理解する上で重要である。光フラックス密度があまり強く無い場合、表面層のみに酸素欠損が出来るだけで、表面下側の層にはほとんど酸素欠損が生じない。この場合、表面で生じた電子がすぐ下側の層へ注入され、金属状態（キャリア）として効率的に機能する。つまり、下側の層は伝導経路に乱れが無く、電子をキャリアとして効率良く注入することが出来る。しかし、光フラックスが強い場合、表面のみならず表面の下の層からも酸素欠損が生じる。その場合、電子供給部と電位移動部（伝導経路）の分離があいまいとなり、効率的な電子キャリア供給が出来ない。

5 結論

表面下側の層の酸素欠損を誘発させないような光フラックスの場合、表面の電子供給源と表面下（subsurface）の電子移動部が分離しており、電子供給から供給された電子が乱れの無い伝導経路に効率的に供給され、キャリアとして機能する。その結果、この領域では a-TiO₂ は半導体酸化物や光触媒材料として有効に機能するであろう。しかし、光フラックスが強くなり、表面の電子供給源と表面下（subsurface）の電子移動部があいまいになると、電子供給から供給された電子が酸素欠損に捕獲され、キャリアとして機能しなくなる。この領域では、a-TiO₂ は半導体酸化物や光触媒材料として有効に機能しないと考えられる。

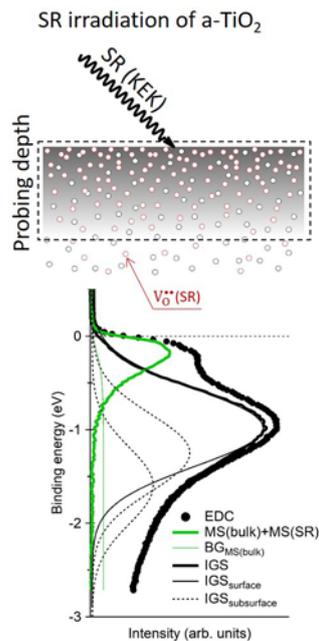


図 2 光照射により注入された電子によるギャップ状態の模式図

y.aiura@aist.go.jp

- [1] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **32**, 33-177 (2004); A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515-582 (2008); M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185-297 (2011).
- [2] T. C. Rödel et al., *Phys. Rev. B* **92**, 041106(R) (2015).
- [3] R. Asahi et al., *Phys. Rev. B* **61**, 7459-7465 (2000).
- [4] R. Yukawa et al., *Phys. Rev. B* **97**, 165428 (2018).
- [5] P. Reckers et al., *J. Phys. Chem. C* **119**, 9890-9898 (2015).