

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05406

研究課題名(和文)放射光光電子分光とレーザー二光子光電子分光を用いたアナターゼTiO₂電子状態研究研究課題名(英文)The electronic structures of Anatase TiO₂ studied by photoemission spectroscopy using synchrotron light and laser

研究代表者

東 純平 (Azuma, Junpei)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・准教授

研究者番号：40372768

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒として知られるアナターゼ型二酸化チタンTiO₂天然単結晶の(100)面、(110)面、(001)面の清浄表面を作製し、放射光を用いた三次元角度分解光電子分光測定を行った。これにより、詳細な三次元バンド構造が明らかになった。これまで理論計算では価電子帯上端が -MラインのM点寄りに存在することが予想されていたが、実際はM点直上であることが分かった。酸素欠損による電子ドーピングされた伝導帯下端が点であり、間接バンドギャップが3.2eVであることが直接観測できた。レーザーを用いた二光子光電子分光測定では、ギャップ中に酸素欠損によって作られたTiの3d軌道由来の表面電子状態が調べられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アナターゼ型二酸化チタンTiO₂は光触媒として既に実用化されているが、バンド構造について実験的にほとんど確かめられていなかった。これは二酸化チタン結晶が劈開性を持たないため、角度分解光電子分光測定が可能な清浄表面を得ることが困難であることに由来する。本研究では、二酸化チタン結晶の清浄表面を複数の面方位で作製する事に成功した。また得られた清浄表面について、複数の面方位で三次元角度分解光電子分光測定を行う事で、アナターゼTiO₂の三次元バンド構造に関する詳細な知見が得られた。この成果は光触媒の詳細なメカニズムを明らかにし、光による水素発生などのクリーンエネルギー技術の発展に寄与すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Clean surfaces of (100), (110) and (001) surfaces of anatase-type TiO₂ natural single crystals, known as photocatalysts, were prepared and measured by three-dimensional angle-resolved photoemission spectroscopy using synchrotron radiation. The experimental results have revealed a detailed three-dimensional band structure. It is found that the valence band maximum is located just above the M point, whereas that has been predicted to be near the M point along the -M line by theoretical calculations. It is directly observed that the conduction band minimum, which is electron-doped by the oxygen vacancies, is at point and that the indirect band gap is 3.2 eV. The surface electronic states due to the surface oxygen defects were found by the laser-based two-photon photoemission spectroscopy, which are derived from the Ti 3d orbitals.

研究分野：数物系科学

キーワード：光電子分光 放射光 レーザー 光触媒 二酸化チタン 電子状態

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタン酸化物の一種である二酸化チタンは Fujishima, Honda らによって光触媒として機能することが報告され[1], 既に様々な製品に応用されている. 二酸化チタンはアナターゼ型, ルチル型, ブルッカイト型の結晶多形を持ち, 特にアナターゼが光触媒活性が高い事などが知られているが, 更なる高効率化を実現する為に, 光触媒作用と結晶構造および電子状態との関係や不純物効果など様々な研究がなされてきた. ただしワイドバンドギャップの半導体である事や人工的に大きなアナターゼ単結晶の作製が難しい事などからアナターゼにおける光電子分光を用いた電子状態研究の例は少なく, 薄膜試料についていくつかの報告があるだけである[2,3].

特に光触媒活性のメカニズム解明を目指したこれまでの研究では, 光励起キャリアダイナミクスを調べる事を目的に過渡吸収や過渡反射などのレーザーを用いた時間分解分光が盛んに行われてきた[4-6]. しかしながら, 時間分解光学測定ではマクロな誘電率変化しか測定に掛からない事などから光触媒活性の詳細なメカニズムについて明らかになっていない. 最近になって, アナターゼ型の結晶表面での光励起キャリア寿命がルチル型に比べて 10 倍以上長いという, 光触媒活性の違いは表面でのキャリア寿命に起因することを示唆する結果が, アナターゼとルチルの単結晶薄膜に対して行われたレーザーと放射光を用いた時間分解光電子分光による表面光起電力効果測定により報告され, 新しい局面を迎えつつある[7].

2. 研究の目的

アナターゼ単結晶を人工的に作製することは困難であるが, 鋭錐石という名前の天然鉱物として単結晶を手に入れる事が可能である. そこで本研究では, 天然のアナターゼ単結晶に対して波長可変の放射光を用いた三次元角度分解光電子分光測定を行い, バルク電子状態や表面電子状態のバンド構造を明らかにする. また光触媒活性のメカニズムに関する知見を得る為, 時間分解角度分解二光子光電子分光測定により, バルクおよび表面電子状態における非占有状態に光励起されたキャリアのダイナミクスを直接的に調べる事を目的とする.

3. 研究の方法

ラウエ測定により(100), (001), (110)面を出して成形研磨されたアナターゼ型二酸化チタン天然単結晶を購入し, 超高真空下で清浄表面を作製する. これらの試料について, 放射光を用いた三次元角度分解光電子分光測定によりバルク電子状態のバンド構造を調べる. またそれぞれの面方位について表面電子状態に関する知見を得る. また非占有電子状態に励起された光励起キャリアのダイナミクスについてレーザーを用いた二光子光電子分光測定により情報を得る.

4. 研究成果

アナターゼ TiO_2 単結晶を超高真空下で 1kV の加速電圧でイオンスパッタを行った後, 10^{-4}Pa 台の酸素雰囲気下, 試料温度 800K でアニールしたところ, 角度分解光電子分光可能な清浄表面が得られることが分かった. この試料について励起光のエネルギーを変えながら垂直方向に放出される光電子のスペクトルを測定した. 束縛エネルギー4~10eVの領域に大きく分けて 3 つのバンドで構成される価電子帯が存在し, そのバンドの位置が励起光によって変化する事が分かった. 表面処理をイオンスパッタのみ, あるいは酸素雰囲気下のアニールが十分ではないと, 価電子帯よりも低束縛エネルギー側 0~3eV 付近に酸素欠損に由来する Ti 3d バンドが現れる事も分かった. また放射光による酸素の光脱離によっても表面酸素欠陥によりギャップ中に Ti3d に由来する表面電子状態が現れる事が分かった. その為, 放射光を用いた三次元角度分解光電子分光測定では, 1 回のスペクトル取得毎に試料を動かし, 常に新しい清浄表面で光電子分光測定を行っている. 照射し続けた場合の表面電子状態については後述する.

スペクトルに周期的に現れる構造から対称点を決め, 終状態自由電子モデルでフィッティングすることで, 電子の有効質量 $m^*=(0.93\pm 0.01)m_e$, インナーポテンシャル $V_0=17\pm 1\text{eV}$ が求められた. この結果は Emori らのエピタキシャル薄膜で得られた結果($0.88\pm 0.01)m_e$, $16\pm 1\text{eV}$ に近い値

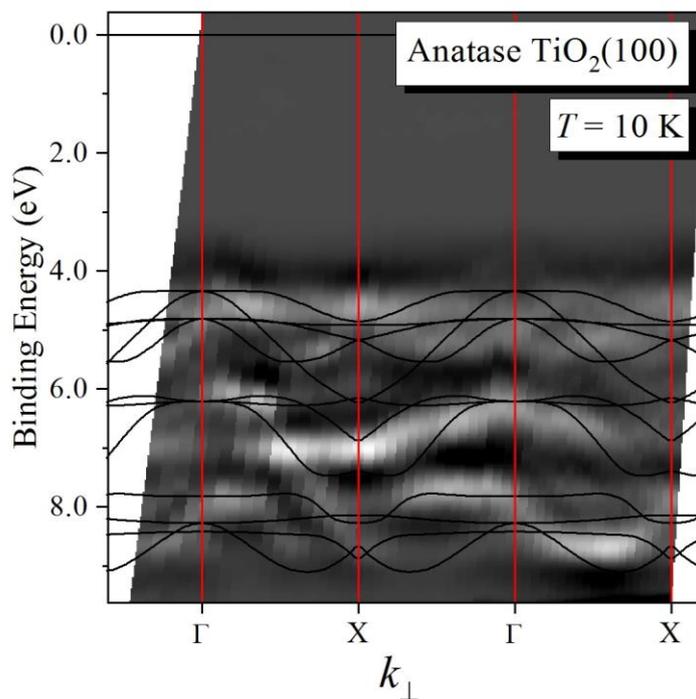


図1 アナターゼ $\text{TiO}_2(100)$ の表面垂直方向バンド分散.

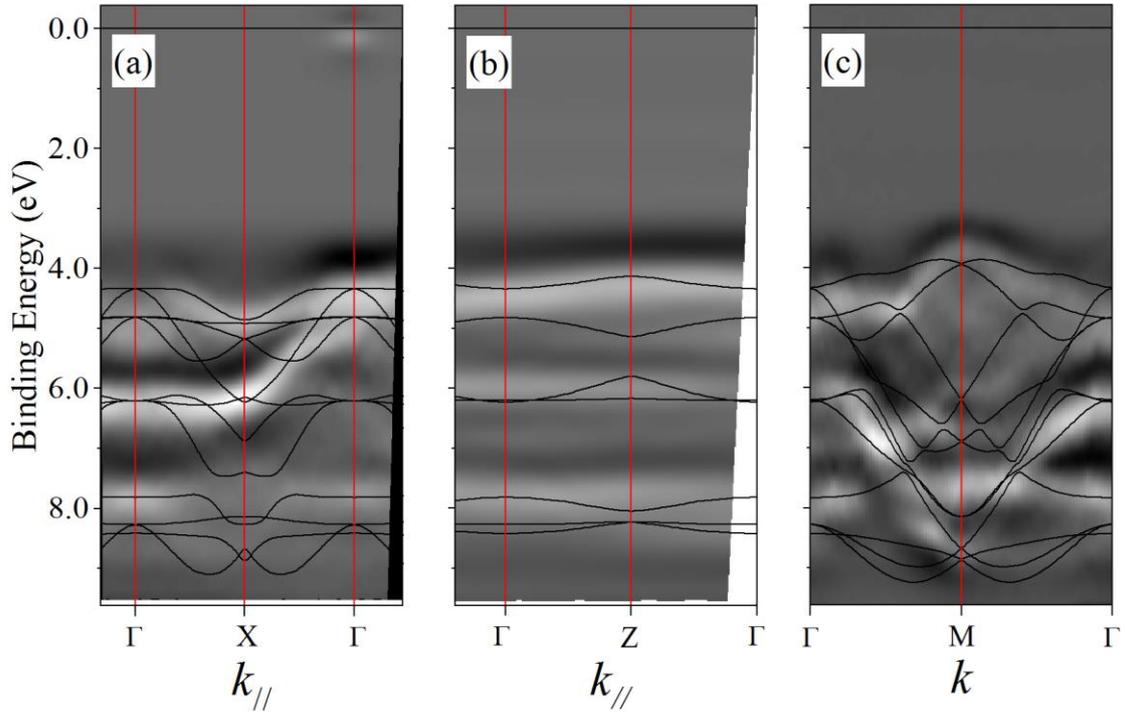


図 2 (a)(b)アナターゼ $\text{TiO}_2(100)$ の面内バンド分散, (c) Γ -M 方向のバンド分散.

となっている[3]. これにより励起光エネルギーから表面垂直方向の波数に変換可能となった. 図 1 は表面垂直方向の Γ -X ライン上のバンド分散である. 横軸が計算で得られた表面垂直方向の波数, 縦軸が束縛エネルギー, 白黒の濃淡はスペクトルの二次微分強度を表しており, 二次微分することでピーク構造を強調している.

表面垂直方向の波数が Γ 点になるように励起光エネルギーを合わせて, 面内のバンド分散を測定した光電子二次微分イメージが図 2 の(a)と(b)である. 面内の Γ -X 方向, Γ -Z 方向の両方についてバンド分散が実験的に得られた. 実線は Zhang 等による理論計算の結果であり[8], 4~5eV 付近, 6eV 付近のバンドについては概ね実験結果を再現している. 図 2(c)は励起光エネルギーを変化させて表面垂直方向の波数を変えながら測定した面内バンド分散の三次元データを処理して Γ -M 方向の分散を求めたものである. この結果から価電子帯の上端は M 点に存在する事が分かった. 実線は理論計算の結果であるが, おおよそその辺りにバンドが存在するかが一致しているだけで, 価電子帯上端の位置も含め実験結果を再現しているとは言い難い.

(100)面と相補的なデータを得るために, 同様の方法で(110)面に対して得られた表面垂直方向と水平方向の Γ -M ラインにおける分散を示したものがそれぞれ図 3(a)と(b)である. フィッティングで得られた有効質量 $m^*=(0.98\pm 0.02)m_0$ とインナーポテンシャル $V_0=18\pm 2\text{eV}$ は(100)面にお

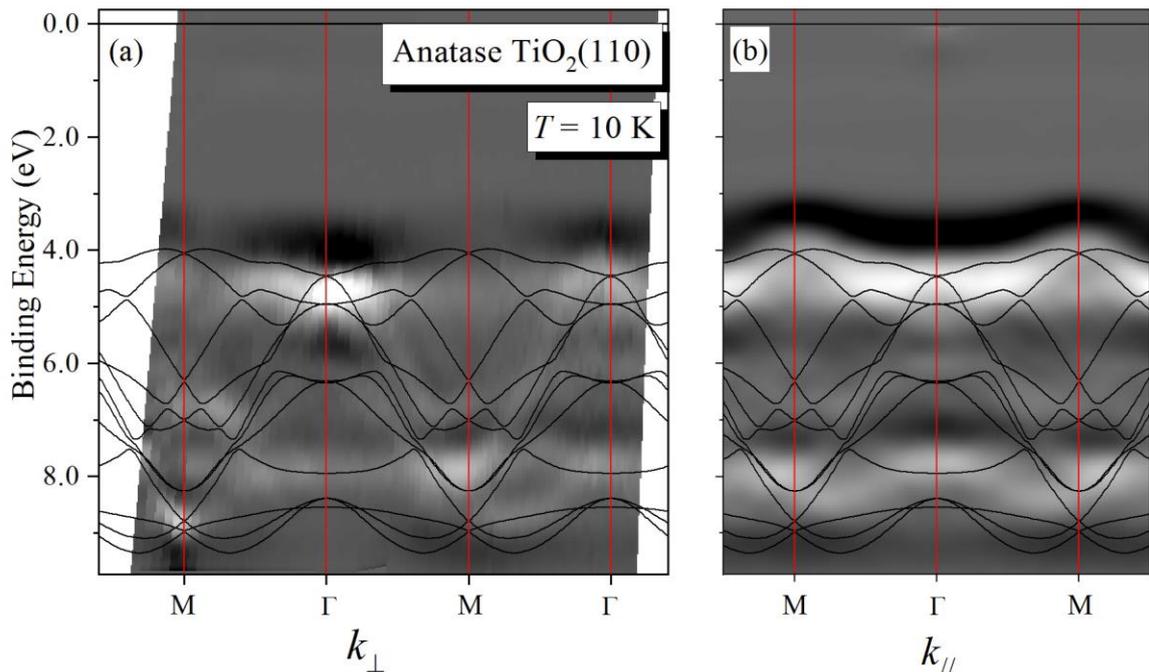


図 3 アナターゼ $\text{TiO}_2(110)$ の表面垂直方向(a)と表面平行方向(b)のバンド分散.

ける値に近い。表面垂直方向では価電子帯の一番上側にある4~5eV付近のバンドがM点近傍で強度が弱く不明瞭であるが、逆に面内の Γ -M方向では一番上側のバンドが最も強度が強い。表面垂直方向と面内とで波数と光の電場方向との関係が異なる事から、偏光による波動関数の遷移確率の違いであると考えられる。6~10eV付近のバンド分散は2つの結果で非常に良い一致を示している。また(100)面で得られた図2(c)と(110)面における図3(b)は4~5eV付近のバンドが Γ 点付近で平らだったのがM点で上に凸の形状になる点や、6eV付近のバンドが Γ 点で上向きに凸であり、M点に向けて下がっていくなど、全体的に非常に良い一致を示している。また図2(a)及び図3(b)の Γ 点でフェルミ準位直下にわずかに見える構造は、酸素欠陥により電子ドーピングされた伝導帯下端である。この測定で伝導帯下端と価電子帯上端が同時に観測にかかっており、間接バンドギャップが3.2eVであることが分かった。

この様に、ほぼ同じ有効質量ならびにインナーポテンシャルでデータを解析でき、バンド分散も一致する事から、アナターゼTiO₂の Γ -X、 Γ -Z、 Γ -M方向のバンド構造が得られたと考えられる。図では示さないが、同じ三次元データセットからX-M方向などの他の対称線での分散も得られている。すなわち本研究でアナターゼTiO₂の詳細な三次元バンド構造が初めて明らかになった。

続いて表面電子状態についてであるが、前述した通りアナターゼTiO₂は(100)、(001)、(110)面の全てで光照射により酸素脱離が起こり、ギャップ中にTi3d軌道に由来する表面電子状態が出来る事が分かった。図3(b)で示した様に、表面の酸素脱離前から結晶全体の酸素欠陥による電子ドーピングにより試料はn型半導体となっており、バンドギャップ中に出来た表面電子状態は占有電子状態である。レーザーによる二光子光電子分光測定でも測定中に経時変化としてこの表面電子状態が成長していく様子が観測できた。つまり酸素の光脱離は高エネルギーの放射光だけでなくバンドギャップを超える程度の紫外光でも起きるということである。また二光子光電子分光測定でポンプ光とプローブ光の遅延時間を変化させても二光子光電子強度に遅延時間依存性、すなわち光励起キャリアによる非占有電子状態の成分は見られなかった。本研究では光照射による酸素脱離によりバンドギャップ内に表面電子状態が短時間で成長することが明らかになったが、光触媒作用との関係については今後更なる研究が必要である。

<引用文献>

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [2] A. G. Thomas, W. R. Flavell, A.R. Kumarasinghe, A. K. Mallick, D. Tsoutsou, G. C. Smith, R. Stockbauer, S. Patel, M. Grätzel and R. Hengerer, *Phys. Rev. B* **67**, 035110 (2003).
- [3] M. Emori, M. Sugita, K. Ozawa and H. Sakama, *Phys. Rev. B* **85**, 035129 (2012).
- [4] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita and M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3120 (1999).
- [5] T. Yoshihara, R. Katoh, A. Furube, Y. Tamaki, M. Murai, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa and M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B* **108**, 3817 (2004).
- [6] A. M. Peiró, C. Colombo, G. Doyle, J. Nelson, A. Mills and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **110**, 23255 (2006).
- [7] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama and I. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1953 (2014).
- [8] Yong-fan Zhang, Wei Lin, Yi Li, Kai-ning Ding, and Jun-qian Li, *J. Phys. Chem. B* **109**, 19270 (2005).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 東純平、山本勇、今村真幸、高橋和敏
2. 発表標題 アナターゼTiO ₂ の角度分解光電子分光
3. 学会等名 平成30年度日本表面真空学会・九州支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東純平，山本勇，今村真幸，高橋和敏
2. 発表標題 アナターゼTiO ₂ の三次元バンド構造
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 純平
2. 発表標題 時間分解光電子分光の現状と将来発展
3. 学会等名 佐賀大学シンクロトン光応用研究センター研究会「シンクロトン光が拓く学際的物理研究の可能性」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 東純平、成富綾恵、渡邊雅之、山本勇、今村真幸、高橋和敏
2. 発表標題 マグネリ相Ti ₄₀₇ の角度分解光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東純平
2. 発表標題 時間分解光電子分光の現状と将来発展
3. 学会等名 京都大学 輻射物理学講座百周年記念 光物性シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 東純平, 山本勇, 今村真幸, 高橋和敏
2. 発表標題 アナターゼTiO ₂ の角度分解光電子分光
3. 学会等名 第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 東純平
2. 発表標題 シンクロトロン光とレーザーを用いた光電子分光による表面・界面の電子状態研究
3. 学会等名 九州大学エネルギーウィーク2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 東純平, 山本勇, 今村真幸, 高橋和敏
2. 発表標題 アナターゼTiO ₂ の角度分解光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会 第72回年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----