

酸化チタンナノ構造体の光キャリアダイナミクスの 解明による高機能光触媒への展開

Photocarrier recombination dynamics in TiO₂-based nanomaterials and its applications to functional photocatalysts

京都大学化学研究所 特定准教授 山田 泰裕

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Yasuhiro Yamada

1. はじめに

酸化チタンは、色素増感型太陽電池や光触媒材料として優れた性質を示し、太陽光エネルギーの有効活用を目指す立場から盛んに研究が行われている [1,2]。酸化チタンベースのデバイスは既に実用化されているものの、光触媒反応に関してはその量子収率が数%程度に留まっており、この改善が重要な課題となっている。

酸化チタンには、アナターゼ・ルチル・ブルッカイトの異なる三つの結晶構造が室温で安定に存在し、光触媒性能に関してはアナターゼ型が優れているとされている。しかし、高品質な単結晶まで育成できるルチル型と、育成が困難なアナターゼ・ブルッカイト型を同一条件下で比較した研究例はほとんどなく、アナターゼ型が優れているとする根拠は極めて脆弱である。実際、最近の研究では、ナノサイズのポア（空孔）を導入するなど形状を工夫することで、アナターゼ型より高い光触媒性能を示すルチル型酸化チタンが得られるとの報告もなされている [3]。このように光触媒反応のメカニズムは未だに解明から程遠い。

光触媒反応では、物質に吸収された光が電子と正孔（光キャリア）を生成し、これらが化学反応に寄与する。したがって、光キャリアのエネルギー移動過程を理解することは本質的に重要である。しかしながら、光キャリアの性質や再結合過程はこれまでほとんど研究されておらず、このことが高効率光触媒の開発における大きな障害となってきた。

そこで本研究では、時間分解発光分光やフェ

ムト秒時間分解過渡吸収分光、時間分解光伝導を用いて、ルチル型およびアナターゼ型二酸化チタンの光キャリアダイナミクスの解明を試みた。

一般に、酸化チタンのように誘電率の大きい物質では、室温で励起子は安定に存在できず、光励起によって生じる電子と正孔は、それぞれ独立に運動している。このような場合、発光は電子と正孔の二体衝突過程によって決定されており、発光強度 $I(t)$ は、

$$I(t) \propto n(t)p(t) \quad (1)$$

となる。ここで、 t は励起後の時間であり、 $n(t)$ と $p(t)$ はそれぞれ電子と正孔の密度である。一方、光伝導度 $\sigma(t)$ と過渡吸収信号 $A(t)$ は、

$$\sigma(t) \propto e(\mu_e n(t) + \mu_h p(t)) \quad (2)$$

$$A(t) \propto f_e n(t) + f_h p(t) \quad (3)$$

と表される。ここで、 μ_e と μ_h は電子と正孔の移動度、 f_e と f_h は電子と正孔の過渡吸収信号への寄与を表す比例係数である。特に、多くの酸化物半導体では正孔は局在化し、移動度は極めて小さいために、近似的に光伝導度は電子のダイナミクスを反映すると考えてよい。したがって、発光・過渡吸収・光伝導のダイナミクスを調べることによって、電子と正孔のダイナミクスを独立に決定することができる。本研究の結果、ルチル型とアナターゼ型の光キャリアダイナミクスには大きな違いがあることが明らか

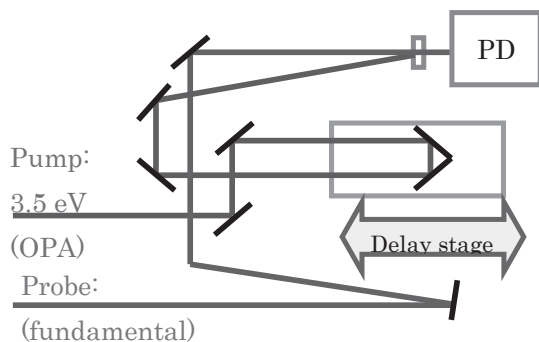


図1 フェムト秒過渡吸収分光測定の実験配置図。

かになった。ルチル型においては、電子と正孔の寿命はほとんど変わらないのに対して、アナターゼ型では、電子の寿命は正孔と比べて非常に長い。本稿では、実験結果の詳細について述べた後、ルチル型・アナターゼ型におけるこのような光キャリアダイナミクスの違いが光触媒反応に与える影響について議論する。

2. 実験手法

時間分解発光分光は Yb:KGW 再生増幅器ベースの光パラメトリック増幅器 (OPA、3.5 eV) を光源とし、ストリークカメラ (時間分解能 20ps) を用いて行った。繰り返し周波数は 200kHz、パルス幅は 150fs である。フェムト秒過渡吸収測定は、ポンプ-プローブ法を用

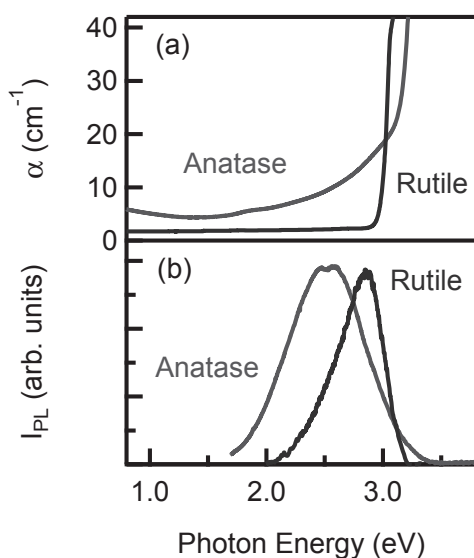


図2 ルチル型およびアナターゼ型二酸化チタンの (a) 光吸収スペクトルおよび (b) 発光スペクトル。

いて行った。Yb: KGW 再生増幅器の基本波 (1.2 eV) をプローブ光、OPA で波長変換した光 (3.5 eV) をポンプ光として用いている (図1 参照)。測定系の時間分解能は 200 fs である。

また、ナノ秒領域での過渡吸収測定は、連続光をプローブ光 (0.9 eV) とし、ポンプ光として Ti:sapphire 再生増幅器 + OPA のシステムを用いた。繰り返し周波数は 1kHz、励起エネルギーは 3.5 eV とした。さらに、時間分解光伝導測定は、試料上に 100 μm の距離を隔てて二つの金電極を蒸着し、金電極間に 3.5 eV のパルスレーザーで光励起した。電極間には 10V のバイアス電圧を印加している。光電流を電流-電圧コンバーターで電圧に変換しオシロスコープで時間変化を観測した。測定系の時間分解能は 5 ns である。

全ての実験は室温で行った。試料はルチル型およびアナターゼ型単結晶を用いた。

3. 実験結果

図2(a) にアナターゼ型およびルチル型二酸化チタンの光吸収スペクトルを示す。吸収端はルチル型でおよそ 3.0 eV、アナターゼ型で 3.2 eV にあり、文献値によるバンドギャップエネルギーとほぼ一致している。

図2(b) に発光スペクトルを示す。励起光源

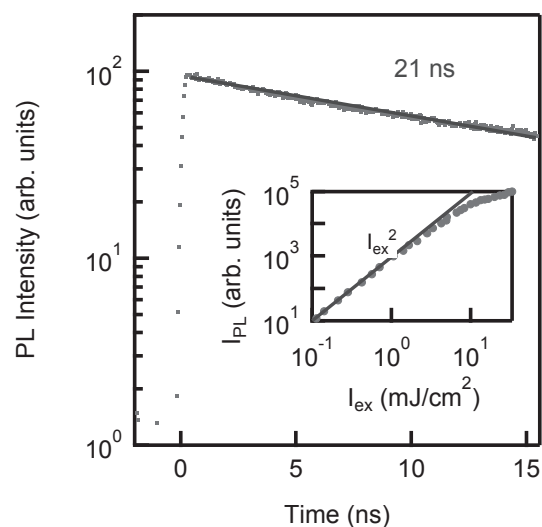


図3 ルチル型二酸化チタンの 0.2 mJ/cm^2 における発光ダイナミクス。挿入図は、発光強度の励起密度依存性。[データは Ref.[4] より]

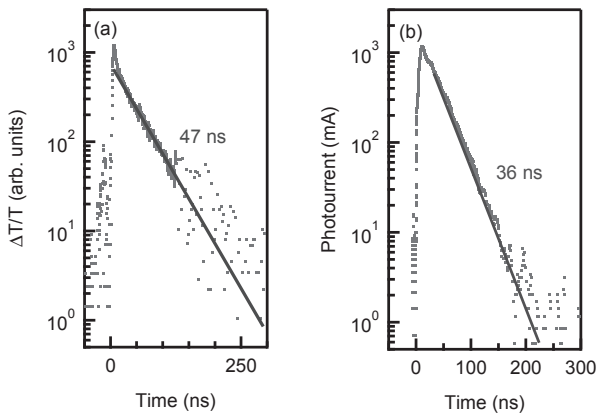


図4 ルチル型二酸化チタンの (a) 過渡吸収ダイナミクスおよび (b) 光伝導ダイナミクス。

はルチル型に対してはフェムト秒パルスレーザー (3.5 eV)、アナターゼ型は He-Cd レーザー (連続光、3.8 eV) を用いた。ルチル型では、パルスレーザーを用いた高密度励起下でのみ発光が現れた。発光スペクトルの形状は、励起エネルギーや励起密度に依存しない [4]。どちらの発光スペクトルもブロードなスペクトル幅と大きなストークスシフト (バンドギャップエネルギーと発光ピークエネルギーの差) を示す。このことは、発光の始状態が局在状態であることを示唆している。

図3にルチル型二酸化チタンの 0.2 mJ/cm^2 での発光ダイナミクスと発光強度の励起密度依存性 (挿入図) を示す。 5 mJ/cm^2 以下の励起密度では、発光強度は励起密度の二乗に比例して増大している。このことは、発光が電子と正孔の二体衝突によって決定されていることを

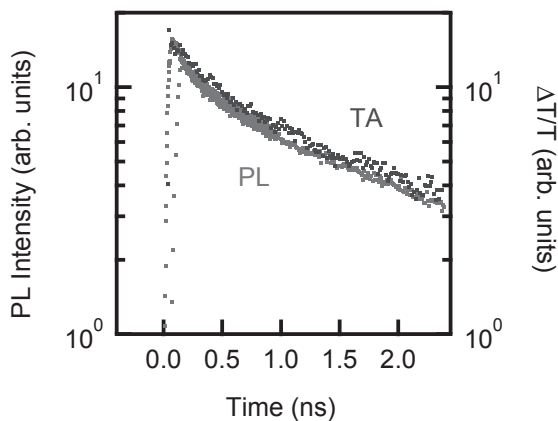


図5 アナターゼ型二酸化チタンの発光ダイナミクス (PL) と過渡吸収ダイナミクス (TA)。

示唆している。さらに励起密度を上げていくと、発光強度は飽和するが、この飽和現象は Auger 再結合とバンド縮退によるものであることがこれまでの我々の研究によって分かっている [4]。図2に示した発光ダイナミクスは Auger 再結合が支配的にならない弱励起下であり、単一指関数によるフィッティングの結果、発光寿命として 21 ns を得た。

図4には、ルチル型における (a) 過渡吸収ダイナミクスおよび (b) 光伝導ダイナミクスを示す。二酸化チタンでは、光励起によって赤外 - 可視域に Drude-like な吸収帯が現れる。過渡吸収ダイナミクスは数 ns の速い緩和成分と長寿命の指数関数減衰成分 ($\tau = 47 \text{ ns}$) を示す。早い緩和成分は、励起光強度に強く依存することから上述した Auger 再結合によるものと考えられる。また、光伝導ダイナミクスは単一指関数型の減衰を示し、寿命は 36 ns であった。既に述べたように、光伝導ダイナミクスは電子の緩和過程を反映していることから、電子の寿命が 36 ns であることが分かる。一方、Auger 再結合の無視できる弱励起条件下では、電子・正孔の寿命 (τ_e , τ_h) と発光寿命 (τ_{PL}) には、式 (1) より $1/\tau_{PL} = 1/\tau_e + 1/\tau_h$ の関係が成り立つ。発光寿命 (21 ns) と電子の寿命 (36 ns) から、正孔の寿命として 48 ns を得る。これは、過渡吸収ダイナミクスの寿命とよく一致しており、ルチル型二酸化チタンにおける過渡吸収が主に正孔からの寄与によるものであることを示

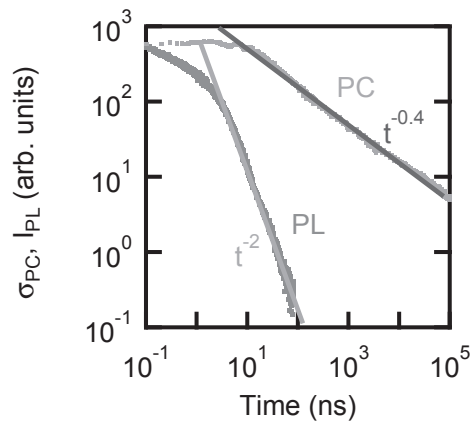


図6 アナターゼ型二酸化チタンの光伝導ダイナミクス (PC) と発光ダイナミクス (PL)。

唆している。

次に、アナターゼ型における発光ダイナミクスおよび過渡吸収ダイナミクスを図5に示す。発光と過渡吸収ダイナミクスはほぼ一致している。発光・過渡吸収ダイナミクスはともに非指数関数型の減衰を示し、数 ns 程度で緩和する。強度が $1/e$ となる強度を非指数関数型減衰における寿命と定義すると、 $\tau^{(1/e)}_{PL} = \tau^{(1/e)}_{TA} \cong 1$ ns となる。この値はルチル型の発光・過渡吸収寿命と比べて非常に短い。

図6にアナターゼ型の光伝導ダイナミクスと発光ダイナミクスを log-log プロットで示す。発光ダイナミクスは、5 ns 以降で t^2 のべき乗の緩和を示す一方、光伝導ダイナミクスは 20 ns 以降で $t^{0.4}$ のべき乗のダイナミクスを示す。このようなべき乗のダイナミクスは、非線形な緩和過程（二体衝突過程や多体相互作用など）が支配的な場合に現れる他、緩和過程にキャリア拡散が重要な役割を果たす場合にも現れる。光伝導ダイナミクスは数 μ s 程度の寿命を持っており、発光ダイナミクスや過渡吸収ダイナミクスよりも明らかに長寿命である。光伝導ダイナミクスは電子の緩和を反映していることから、アナターゼ型では、電子が長寿命に存在している一方で、正孔が速やかに局在状態へ緩和することが示唆される。

二体衝突過程や Auger 再結合のような三体の再結合過程が支配的な場合、電子と正孔の密度は同じレートで減少していくはずだが、電子と正孔の緩和レートが大きく異なっていることから、非線形な緩和過程ではべき乗の緩和を説明できない。そのため、アナターゼ型ではキャリア拡散が再結合過程において本質的に重要であると考えられる。

4. 考察

ここで得られた知見を基に、ルチル型とアナターゼ型の光キャリアダイナミクスと光触媒反応について考察する。ルチル型の場合、電子と正孔の寿命は、ともに 40 ns 程度であった。ホール測定による電子の移動度 ($1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を基に

キャリアの拡散長を求めると、100 nm 程度になる。このことは、バルクでは表面近傍の 100 nm 程度に励起されたキャリアのみが表面での光触媒反応に寄与できることを示唆しており、光励起キャリアを効率よく光触媒反応に寄与させるためには、100 nm 程度以下のナノ構造を利用することが有益となる可能性がある。

アナターゼ型の場合は、電子が μ s 程度の寿命をもつ一方、正孔は数 ns 程度の短寿命であった。電子の移動度 ($20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) から、拡散長は数 $10 \mu\text{m}$ となる。このことから、アナターゼ型の場合は、ルチル型と比べて表面からより深い位置に励起された光キャリアも光触媒反応に寄与することができる。このような光キャリアダイナミクスや拡散長の違いがルチル型とアナターゼ型における光触媒反応に大きな影響を与えていると考えられる。

5. まとめ

本研究では、ルチル型およびアナターゼ型二酸化チタンの発光・過渡吸収・光伝導ダイナミクスを測定することで、電子と正孔の緩和ダイナミクスを明らかにした。ルチル型では電子と正孔の寿命はともに 40 ns 程度である。アナターゼ型の場合は、電子の寿命は数 μ s 程度と非常に長い一方、正孔は数 ns 程度の短い寿命しか持っていない。この結果、アナターゼ型では、光キャリアの拡散長が数 $10 \mu\text{m}$ スケールにまで広がっているのに対し、ルチル型では 100 nm 程度に留まる。このようなキャリアダイナミクスの違いがアナターゼ型とルチル型における光触媒反応に決定的な違いを与えると考えられる。

6. 謝辞

本研究は、京都大学化学研究所の金光義彦教授との共同研究です。また、本研究を援助して頂いた財団法人近畿地方発明センターに感謝いたします。

[参考文献]

[1] A. Fujisjima and K. Honda, Nature 238

37, (1972).

- [2] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and Hasegawa: *Applied Physics Letters* 86, 252101 (2005).
- [3] Y. Mizukoshi and N. Masahashi, *Materials Transactions*, 51, 1443 (2010).
- [4] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, *Physical Review B* 82, 113103 (2010).

[研究成果発表]

- [1] 山田泰裕、金光義彦、2012年春季 第59回 応用物理学関係連合講演会 (17a-E4-11).
- [2] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, 5th international conference on optical, optoelectronic and photonic materials and applications (ICOOPMA12) (4B2-3) (口頭発表予定).