

光触媒作用をもつアナターゼ型 TiO_2 表面に誘起される機能解析: 電子状態と表面構造

湯川龍, 簗原誠人, 志賀大亮, 北村未歩, 堀場弘司, 望月出海, 兵頭俊夫, 組頭広志: KEK 物構研

アナターゼ型酸化チタン (a-TiO_2) 表面は、持続可能な社会を支える光触媒機能を示すことでよく知られている。また、近年、 a-TiO_2 の表面極近傍に電気伝導層が形成されることが報告され[1]、透明電極としての電子デバイス応用が期待されている。これら表面における機能の性能向上、および新機能創製のためには、その発現機構を基礎的な電子状態・表面構造から理解することが非常に重要となる。しかしながら、 a-TiO_2 表面における電子状態や構造、特に、水分解で生成される水素が a-TiO_2 表面の電子状態に及ぼす影響についてはよく分かっていない。

そこで今回、我々は、機能発現の舞台である表面の電子状態と構造を、放射光と低速陽電子とを用いて精度よく決定して a-TiO_2 表面機能に関する知見を得ることを目的として実験を行った。具体的には、 a-TiO_2 試料表面・水素吸着面の電子状態を KEK-PF BL-2A MUSASHI ビームラインに設置された「*in situ* 角度分解光電子分光-レーザー-MBE 複合装置」を用いて角度分解光電子分光 (ARPES) で、表面構造は KEK-PF 低速陽電子実験施設 SPF-A3 ビームラインにて全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) で決定した。

図 1 に a-TiO_2 (001) 清浄面における H 吸着前後での ARPES 測定結果を示す。 a-TiO_2 (001) 清浄面ではフェルミ面を構成する伝導帯が存在する。さらに H 吸着に伴い、このフェルミ面のフェルミ波数 (k_F) が増大していることが見て取れる。このことは、表面に吸着した H が電子ドナーとして働き、 a-TiO_2 (001) 表面に電子をドーピングしていることを示している。さらに、H 吸着後においては明瞭なサブバンド構造が形成されていることから、ドーピングされた電子は、 a-TiO_2 (001) 表面で量子閉じ込めを受けていることが示された。詳細な解析の結果、ドーピングされた電子は表面近傍 1-2 nm の領域に閉じ込められていることが分かった。また、TRHEPD による表面構造解析においては、

長らく構造が分からなかったアナターゼ TiO_2 (001) 表面の 1×4 構造が “ Ad-molecule model ” であることが分かった[2]。これらは、分子吸着時における光触媒作用のモデル構築につながる成果であると考えられる。

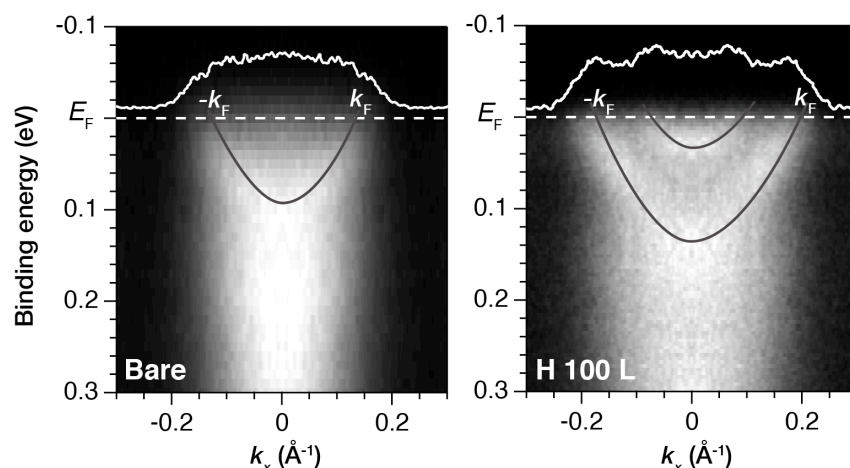


図 1. H 吸着前後における a-TiO_2 (001) 表面の ARPES イメージ。フェルミ準位での運動量分布曲線を白の実線で示す。

参考文献

- [1] S. Moser *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 196403 (2013).
- [2] M. Lazzeri and a Selloni, Phys. Rev. Lett. **87**, 266105 (2001).