

3D-nanoESCA による $\text{La}_2\text{Ti}_5\text{MS}_5\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$) のピンポイント電子状態解析

Spatial analysis of $\text{La}_2\text{Ti}_5\text{MS}_5\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) by 3D-nanoESCA

○坂井 延寿¹、永村 直佳²、Liu, Jingyuan¹、久富 隆史¹、山田 太郎¹、尾嶋 正治¹、堂免 一成¹

(1. 東大院工、2. NIMS)

○Enju Sakai¹, Naoka Nagamura², Jingyuan Liu¹, Takashi Hisatomi¹,

Taro Yamada¹, Masaharu Oshima¹, and Kazunari Domen¹ (1.Univ. Tokyo, 2.NIMS)

E-mail: e_sakai@arpchem.t.u-tokyo.ac.jp

$\text{La}_2\text{Ti}_5\text{CuS}_5\text{O}_7$ (LTC)、 $\text{La}_2\text{Ti}_5\text{AgS}_5\text{O}_7$ (LTA)はそれぞれ 1.9 eV、2.2 eV と可視光領域にバンドギャップを持つ酸硫化物半導体であり、可視光水分解光触媒電極として期待されている [1]。特に LTC では、Ti サイトを Sc や Ga など低価数のイオンで置換することでカソード光電流の増大が報告されている [2]。この結果は LTC へのホールキャリアドーピングの影響を示唆するが、試料形状や下部電極の影響から、通常の輸送特性測定や分光手法により Ga ドーピングの影響を明らかにすることは困難であった。そこで本研究では、nm オーダーで局所的に電子状態を調べることができる 3D-NanoESCA を用いて試料をプローブし、下部電極の影響を最小限に抑えることで、LTC、LTA における Ga ドーピングの有無による局所電子状態変化を調べた。

まず、集光を行っていない軟 X 線（ビームサイズ数十 μm ）を用いて光電子分光測定を行ったが、下部電極として使われている金由来の価電子帯スペクトルの影響が大きく、LTC、LTA の価電子帯スペクトルを特定することが困難であった。そこで、3D-NanoESCA を用いて試料をプローブし、金の影響が小さい試料箇所を選択して、測定を行った。図 1 に最適化された測定位置における Valence band の光電子スペクトルを示す。LTC、LTA いずれも、Ga ドーピングにより Valence band の立ち上がりが高 Binding Energy 側にシフトしている。このことから、Ga ドーピングによりホールキャリアがドーピングされていることが分かるが、そのシフト量は LTC においてより大きくなっている。また、LTC、LTA それぞれのバンドギャップの大きさを考えると、Ga ドーピング後の試料に関しても、そのフェルミ準位はバンドギャップの中ほどに存在しており、Ga ドープの有無に依らず、真性半導体的な性質を維持していることが分かる。

以上の結果から、Ga ドーピングによる光電流の増大はホールドーピングによるキャリア濃度の増大に由来することが示唆された。しかし、そのホールキャリアの増大量は Ga のドーピング量に比べて非常に小さいものに留まっており、今後適切なドーパントの探索やドーパントの活性を上げるような作製手法の検討により、さらなる光電流の増大が期待される。

【参考文献】

[1] T. Suzuki *et al.*, Phys. Chem. Chem Phys. **44**, 15475 (2012). [2] J. Liu *et al.*, Energy Environ. Sci., **7**, 2239 (2014).

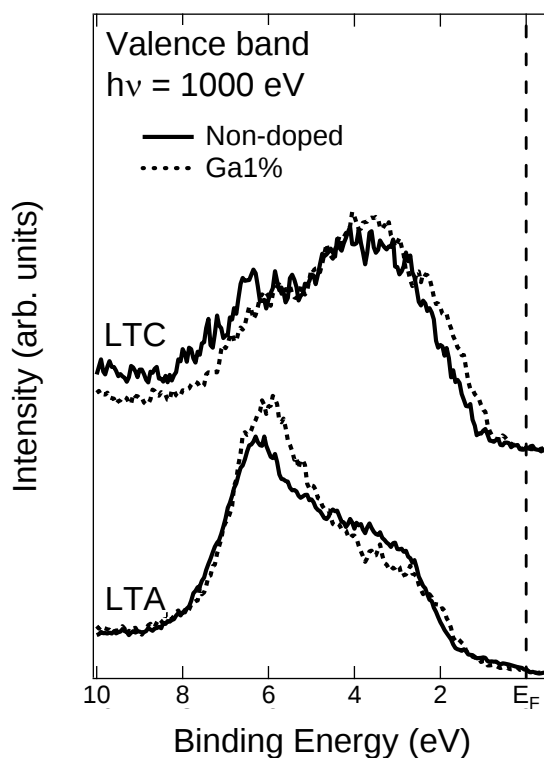


図 1 : Valence band の光電子スペクトル