

局在表面プラズモン共鳴を有する TiO₂ におけるキャリア再結合

Carrier recombination in TiO₂ with localized surface plasmon resonance

名工大[○] (M1)張 銘鑫¹, (D)張 恩棟¹, 加藤 正史¹

NITech¹, [○]Mingxin Zhang¹, Endong Zhang¹, M Kato¹

E-mail:m.zhang.029@stn.nitech.ac.jp

現在、持続可能な社会を実現するために環境負荷を与えない再生可能エネルギーの生成方法として、半導体光触媒を用いた水の光分解による水素生成が注目を集めている。TiO₂ は電解液中での耐腐食性に優れ、親水性を持つ光触媒材料として期待されている。更に局在表面プラズモン共鳴を適用することで、より多くの太陽光を利用することとなり、変換効率を向上させる可能性がある。一方で、局在表面プラズモン共鳴を引き起こすための構造が、光触媒反応を律速する物性の1つであるキャリア再結合に与える影響は未だ明確になっていない[1]。本研究では、局在表面プラズモン共鳴を有する TiO₂ のキャリア再結合の測定を行った。

測定試料はベルヌーイ法により成長された2つのルチル型 TiO₂ 単結晶を用いた。それらは面方位(111)を両面研磨で処理され、意図的なドーピングはしていない。試料の一つには表面に真空蒸着法で金を蒸着した。この試料における蒸着面を金側、蒸着していない面を基板側と呼ぶ。また、蒸着をしていない試料を Bare と呼ぶ。それらの試料を反射マイクロ波光導電減衰(μ -PCD)法により評価した。励起光は波長が 266 nm もしくは 1064nm のパルスレーザーを用いた。

図1に波長 266 nm で励起した金蒸着した試料の金側、基板側および金が未担持な試料(Bare)の μ -PCD 減衰曲線を示す。金側を励起した場合遅い減衰が現れた。一方で、基板側を励起した場合は、Bare の場合とほぼ同じ減衰曲線を示した。したがって、金側の励起で引き起こされた遅い減衰は、TiO₂ と金の界面に起因すると考えられる。

波長 1064nm を用いた場合、Bare の試料からは μ -PCD 減衰曲線が得られなかった。一方、金を蒸着した試料からは図2に示すようにどちらの側からも μ -PCD 信号が得られ、図1の金側の励起の場合のように遅い減衰を示した。1064nm はバンドギャップより低いエネルギーのため、Bare では励起できずに信号が得られなかったと考えられる。一方で、金を蒸着した試料の場合は金と TiO₂ の間で、局在表面プラズモン共鳴を起こし、キャリアが励起され信号が得られたと考えられる[2]。また、基板側からの照射でも信号が得られたことは、光が試料内部を通過し金側に光が到達したためだと考えられる。

したがって、ルチル型 TiO₂ においては金の担持が局在表面プラズモン共鳴効果を起こし、バンドギャップより低いエネルギーの光を吸収することが確認された。また TiO₂ と金の界面でのキャリアの減衰は遅いため、トラップが形成されたと考えられる。

本研究は公益財団法人 池谷科学技術振興財団の助成を受けました。

[1] J. F. Baumard et al., J. Chem. Phys. 67, 857 (1977). [2] X. Dai et al., J. Phys. Chem. C 123, 20325 (2019).

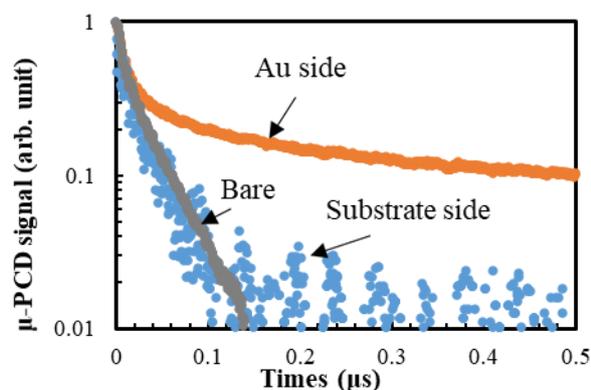


Fig.1 μ -PCD decay curves for Au side, Substrate side and Bare. (266nm)

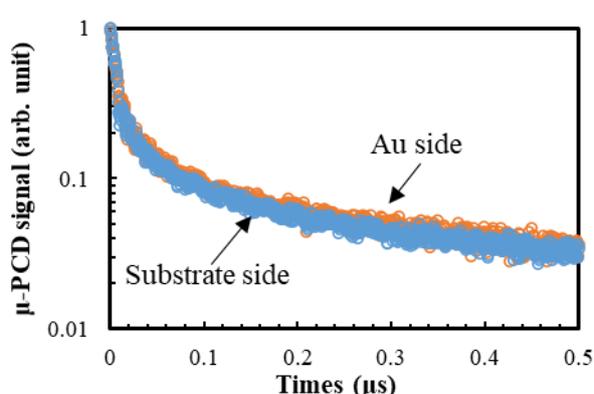


Fig.2 μ -PCD decay curves for Au side and Substrate side. (1064nm)