

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

表面構造マクロ分析手法としての電子トラップ密度エネルギー分布解析

○大谷文章*, 高島舞

北海道大学触媒科学研究所

Studies on energy-resolved distribution of electron trap as a macroscopic surface-structural analysis

○Bunsho Ohtani* and Mai Takashima

Institute for Catalysis, Hokkaido University

1. 同定のための表面マクロ分析

分子状の有機化合物は、元素分析結果やNMRパターンなどをつかって構造を特定して化合物名を決定、すなわち「同定」しないかぎり報告することができない。このような厳密さが問われるのは、かつて同定されないうまま、まちがって報告された結果、混乱が生じたためであることは容易に想像できる。いっぽう、無機固体材料は同定をもとめられることはないから、すでに「混乱」があることを容認しているにすぎない。固体の構造を特定できる「なまえ」を記述するのがむずかしいのは、特定のために最低限必要と考えられるバルク構造、表面構造およびサイズのうち、とくに表面構造（バルク構造でもアモルファスは記述できない）を記述することが事実上不可能であるからである。

われわれは、金属酸化物などの半導体固体がもつ空の電子準位である「電子トラップ」のエネルギー分布（energy-resolved distribution of electron traps=ERDT）を計測できる逆二重励起光音響分光法（reversed double-beam photoacoustic spectroscopy=RDB-PAS）を開発し [1, 2], 各種金属酸化物試料について検討した結果、ERDTがアモルファス相をふくむ表面構造を反映すること、すなわちRDB-PASがあらたな表面マクロ分析手法であること、および、ERDTパターンを表面構造の「指紋」として利用できることを見いだした [3].

2. 逆二重励起光音響分光法（RDB-PAS）

RDB-PASでは、波長走査した分光単色光（ポンプ光）を光音響（PAS）セル中に設置した粉末あるいは薄膜試料に照射し、試料の価電子帯（VB）の電子を電子トラップ（ET）に直接励起させる。このとき生じるVB中の正孔は雰囲気中のメタノールによって捕捉されるため、ETに電子が蓄積される。これによってあらたに生じる

光吸収を変調光（プローブ光）によって生じるPAS信号として検出する。ポンプ光の波長を長波長側すなわち低エネルギー側から走査すると、低エネルギーの（深い）ETから順に埋まる積分曲線が得られ、これを微分した相対的なERDTを、べつに光化学法でえられるETの総密度で補正することによって、VB上端（VBT）をエネルギーの基準とするERDTとなる。おなじ装置をつかってシングルビームで測定されるPASから吸収端波長（バンドギャップ）をもとめ、これをもちいて伝導帯下端（conduction-band bottom=CBB）をVBTを基準としてERDTパターンに追加したものがERDT/CBBパターンであり、これにET総密度（TD）をくわえたものが、試料ごとに測定され、「指紋」として利用できる。

3. ERDT/CBBパターンによる同定

金属酸化物試料のうちでERDTパターンが得られなかったのは比較的純度の高い絶縁体だけであり、窒化炭素も同様に測定できた。

多数の市販チタニア粉末について測定した結果、TDは試料の比表面積とともに増大する傾向をしめしたことから、RDB-PASで測定されるETのは試料表面に存在すること、および、点欠陥ではなく、表面再構成構造中に分布していることが示唆された。また、バルクがおなじ結晶構造（CBBがほぼ一致）で、比表面積がほぼひとしい（TDがほぼ一致）場合でも、異なる試料ではERDTパターンが異なっていることから、ERDTパターンが表面構造を反映していることがしめされた。

2種の試料について、ERDTパターン形状、TDおよびCBBのそれぞれの一致度（0~1）の積（ ζ ）がたかいほど、さまざまな光触媒に対する活性の一致度がたかいことから、ERDT/CBBパターンによって「同定」できることがしめされた。

1) *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12096-12099.2) *Electrochim. Acta* **2018**, 264, 83-90.3) *Catal. Today* **2019**, 321-322, 2-8.

*ohtani@cat.hokudai.ac.jp