

Title	光第二高調波分光法による触媒表面の電子状態の解析法の開発
Author(s)	村尾, 美紀
Citation	
Issue Date	2005-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2188
Rights	
Description	Supervisor:水谷 五郎, 材料科学研究科, 博士

光第二高調波分光法による触媒表面の電子状態の解析法の開発

水谷研究室 140020 村尾美紀

1. 研究の背景

現在、吸着、摩擦、結晶成長などの表面現象は私たちの生活と関係が深い触媒反応やメモリー素子などに応用されている。表面現象の基本メカニズムを理解することは私たちの生活を豊かにする為、様々な分野で興味を持たれ、研究が進められている。表面の研究が広く行われるようになった理由として、超高真空技術の進歩に伴い、原子配列や化学組成が十分制御された表面（規整表面）が比較的容易に得られるようになったことや測定手法が次々と開発されたことが挙げられる。しかし、触媒反応中などの表面は規制表面とはかなり異なる状態にある実表面である。実表面は原子配列も著しく乱れ、極めて複雑な構造を持ち、また状況によって構造も変化する。例えば、実用触媒に対しては反応ガス中で進行するものが多い為、真空を必要とする測定方法では観察に限界がある。その為、触媒表面現象を解明するには、真空を必要とせず in-situ で観察できる手法の確立が必要である。そこで、本研究では触媒表面を in-situ で観察する手法として、光をプローブとする光第二高調波発生（Second Harmonic Generation : SHG）法を提案する。

光触媒反応もまたその機構が解明されていない触媒反応の 1 つであるが、反応中の光触媒表面の原子配列、電子状態は明らかにされていない。本研究ではこの光触媒反応に注目する。光触媒として、 TiO_2 が有名であるが、その TiO_2 の光触媒反応は TiO_2 表面上で電子の授受が行われることにより進行する。その為、光触媒反応と触媒表面の電子状態の間には深い関係があり、反応中の触媒表面の表面電子状態に関する情報は触媒機構を解明する上で重要である。しかし、電子状態を得る一般的な測定手法は真空を必要とする為、光触媒反応中の電子状態を得るのは難しい。そこで本研究では、光をプローブとし光触媒反応中の触媒表面の電子状態を観測することができる SHG 法を用いて TiO_2 表面の電子状態を得る。また最近では、 TiO_2 と他の物質の混合効果が光触媒効果などを増強するとの報告がある。特に、 SiO_2 との組み合わせは TiO_2 のもう 1 つの性質である光誘起超親水性効果も向上するという報告もあり、ガラス産業などでとても有用である。その為、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の表面電子状態に関する情報は SiO_2 による光触媒効果などの増強を理解する上で重要である。よって本研究では、 TiO_2 表面上に SiO_2 層を作成した $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の表面電子状態を測定し、 SiO_2 層による TiO_2 の表面電子状態の変化も調べる。

しかし、SHG 法にもまだ解析方法など改良すべき点がある。SH 光が電気双極子からのみ発生する場合は、SH 光は反転対称性が破れた部分から発生し、反転対称性を持つ結晶媒質からは表面・界面からのみ情報が得られる。しかし、実際、SH 光は電気双極子からだけでなく、バルクの電気四重極子などからも発生する。 TiO_2 のように反転対称性がある媒質では電気双極子の寄与は表面からのみとなり、バルクの電気四重極子などからの寄与と同程度の場合がある。しかも、このバルクの電気四重極子には、禁制の場合がない。その為、多くの場合、得られた SH 光の起源が表面からの寄与かバルクからの寄与かが簡単に判断できず、その解析手法も確立していないのが現状である。よって、触媒表面の電子状態を議論する前に、得られる SH 光の起源を表面からの寄与かバルクからの寄与かを明らかにする解析方法を開発することは重要であり、本研究では TiO_2 を用いてその解析方法を確立する。また、本研究ではさらに TiO_2 表面から得られる SH 光の起源を得る為に第一原理計算を行う。結晶表面の SH 光強度を正しく計算した研究は非常に少なく、本研究で行う計算は第一原理計算が結晶表面からの SH 応答を解析するのに適しているか確かめる上でも重要である。

2. 研究目的

本研究では、反応中の触媒の機能とメカニズムを解明する強力な方法を開発する為、表面 SHG 法を発展させ、正確なテンソル解析をする方法を構築する。そして、その方法の適用例として代表的な光触媒である TiO_2 表面と SiO_2 層を堆積させた TiO_2 表面 ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) の解析を行い、その表面電子状態に関する具体的な描像を得る。

具体的には、 $\text{TiO}_2(110)$ と $\text{TiO}_2(001)$ の SH 光強度方位角依存性 (SH 光強度パターン) 測定を行い、その SH 光強度パターンの電磁気学的理論解析 (各非線形感受率成分の理論パターンによるフィッティング解析) を行うことによって、得られる SH 光の起源を表面の寄与かバルクからの寄与かを明らかにする。そして、フィッティング解析結果を用いて TiO_2 表面および SiO_2 層を堆積させた TiO_2 表面の電子状態を考察する。また、表面 SH 応答の第一原理計算を TiO_2 表面について行い、フィッティング解析の結果と合わせて TiO_2 表面電子状態について議論する。

3. 実験結果および考察

本研究で用いた試料はフッ酸処理したルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ と $\text{TiO}_2(001)$ である。フッ酸処理後の $\text{TiO}_2(110)$ の表面構造は (1×1) 構造であることが RHEED 観察によりわかった。また本研究では TiO_2 表面の他に SiO_2 層を TiO_2 表面に作成した表面 ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(110)$) の SHG 測定を行った。その SiO_2 層の作成にはゾル - ゲル法を用いた。SHG 測定はすべて大気中で行った。図 1(a)と図 2(a)、図 3(a)にそれぞれ $\text{TiO}_2(110)$ と $\text{TiO}_2(001)$ 、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(110)$ の SH 光強度パターン測定結果を示す。動径方向に SH 光強度を示している。SH 光強度は任意強度ではあるが、参照試料の $\alpha\text{-SiO}_2(0001)$ と強度比測定を行っており、図 1 と図 2、図 3 の SH 光強度は比較可能な強度を示している。図 1 と図 3 では 2 回対称のパターンが得られた。しかし、 SiO_2 層により $\text{TiO}_2(110)$ からの SH 光強度パターンが変化することがわかった。このことから、 $\text{TiO}_2(110)$ から得られる SH 光は表面のシグナルが支配的であることを実験的に確認できた。図 2 の $\text{TiO}_2(001)$ のパターンは $\text{TiO}_2(110)$ のパターンとは異なり、4 回対称のパターンが得られた。本研究では $\text{TiO}_2(001)$ の SH 光強度パターン測定結果と $\text{TiO}_2(110)$ の結果と一緒にフィッティング解析を行う。2 つの面を同時にフィッティングする点が新しいところである。

図 1(b)と図 2(b)、図 3(b)にそれぞれ $\text{TiO}_2(110)$ 、 $\text{TiO}_2(001)$ 、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(110)$ のフィッティング解析結果を示す。そして、このフィッティング解析結果を表面の寄与 (各図(c)) とバルクの寄与 (各図(d)) に分離した。その結果、表面の寄与がバルクからの寄与より大きく支配的であることがわかった。このことは実験結果と一致する。さらに $\text{TiO}_2(110)$ のフィッティング解析結果を各表面非線形感受率成分に分離したところ、 $\chi_{S113}^{(2)}$ の寄与が大きいことがわかった (ここで、 $\text{TiO}_2(110)$ の $[001]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向をそれぞれ 1、2、3 としている)。一方、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(110)$ のフィッティング解析結果を各表面非線形感受率成分に分離したところ、 $\chi_{S333}^{(2)}$ の寄与が大きいことがわかった。このことから、 SiO_2 層により SH 光に寄与する表面非線形感受率成分が $\chi_{S113}^{(2)}$ から $\chi_{S333}^{(2)}$ に変化することがわかった。次に、この支配的な表面非線形感受率成分から $\text{TiO}_2(110)$ と $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(110)$ について以下のように考察した。

(1) $\text{TiO}_2(110)$ について

$\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ の表面構造には Ti-O-Ti-O 鎖があり、この Ti-O-Ti-O 鎖は 1 と 3 の方向の面内に位置する。このことから、 $\text{TiO}_2(110)$ から得られる SH 応答には Ti-O-Ti-O 鎖が大きく寄与していることがわかった。このフィッティング解析で得た結果は、 $\text{TiO}_2(110)$ についての第一原理計算結果とも一致しており、信頼性のある結果が得られていると考えられる。

(2) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(110)$ について

SiO_2 層により $\chi_{S113}^{(2)}$ の成分が弱くなった理由は SiO_2 層が Ti-O-Ti-O 鎖を覆った為と考えられる。また、 $\chi_{S333}^{(2)}$ が強くなったのは、 SiO_2 層が Ti-O-Ti-O 鎖を覆うと表面は平均として面内で等方的な構造となり、その結果として SH 光が等方的な応答を与えたからと考えられる。

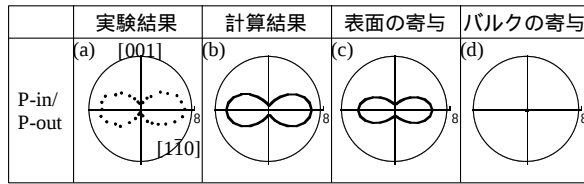


図 1 TiO₂(110)の SH 光強度パターンと
フィッティング結果

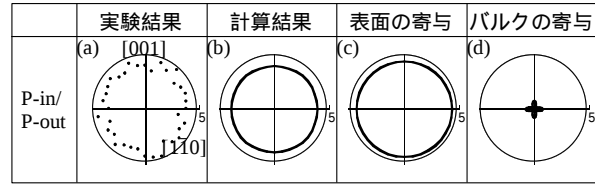


図 2 TiO₂(001)の SH 光強度パターンと
フィッティング結果

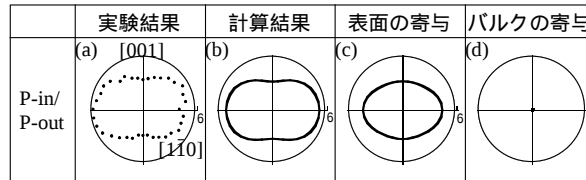


図 3 SiO₂/TiO₂(110)の SH 光強度パターンとフィッティング結果

また、TiO₂(110)の SH 光強度スペクトル測定を行った結果、TiO₂(110)の SH 光強度スペクトルの立ち上がりには偏光配置によって違いが見られ、S-in/P-out (S 偏光入射/P 偏光出射) のスペクトルの立ち上がりのエネルギーは P-in/P-out (P 偏光入射/P 偏光出射) のスペクトルのときより大きいことがわかった。この TiO₂(110)の SH 光強度スペクトルの立ち上がりの違いについて、フィッティング解析から得られた支配的な非線形感受率成分を用いて考察し、Ti-O-Ti-O 鎖の中での電子の閉じ込めの効果を反映しているのではないかと定性的に考えている。

次に、SiO₂ 層による TiO₂(110)からの SH 光強度の変化をエネルギー軸上で見るために、測定配置を P-in/P-out (P 偏光入射/P 偏光出射) 入射方向を [001] 方向に固定して、それぞれの表面の SH 光強度スペクトル測定を行った。その結果を図 4 に示す。

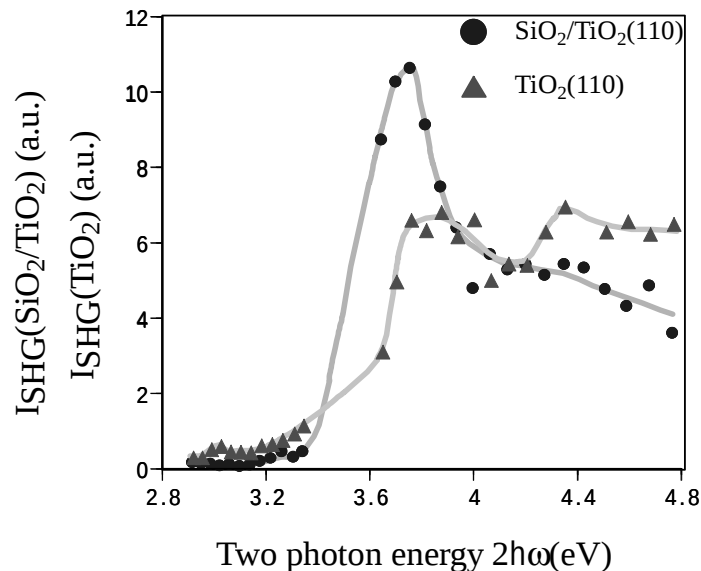


図 4 TiO₂(110)と SiO₂/TiO₂(110)の SH 光強度スペクトル

縦軸は SH 光強度を示し、横軸は SH 光子エネルギーである。SiO₂/TiO₂(110)と TiO₂(110)の SH 光強度スペクトルはともに 3.2eV 付近で立ち上がるところは同じである。しかし、3.6-3.8eV 付近のピークの大きさは異なり、SiO₂/TiO₂(110)のピークは低エネルギー側にずれていることがわかった。このことを考察する為に、TiO₂表面と TiO₂表面の Ti 原子を Si 原子に置き換えた表面のクラスターの電子状態を DV-X α 法で計算した。その結果、Si への置き換えにより、表面電子状態のバンドギャップエネルギーは小さくなることがわ

かった。そしてこれは、置き換え位置付近の酸素原子の占有電子準位のエネルギーが、置き換えにより高エネルギー側にシフトしたことによることがわかった。

酸化チタンの光触媒活性が向上する理由の 1 つは、価電子帯のホールが活性に寄与していると言われている。このホールの生じ方を考察する為に、本研究で用いたクラスターモデルの Si 原子と Ti 原子の置き換え原子周辺の共有結合に寄与している電子数について調べた。Si 原子の周辺には 1.9 個の共有結合的電子があるのに対し、Ti 原子の周辺には絶対値の合計として共有結合的な電子は 0.8 個しかない。これは Ti 原子が Si 原子よりイオンのように O 原子と結合していることを意味し、同時に Si 原子と結合している O 原子は充分イオン化していないことを意味している。このことは、Si 原子と結合している O 原子はより低い原子価になりやすい傾向、すなわちホールを発生させやすい傾向があることを示唆している。この事情により、光励起によるホールの発生段階でホールが生じやすいか、ホールが電子と対消滅する際にその速度が抑制される効果があることが考えられる。このことが SiO₂ の結合した TiO₂ は触媒活性が向上している、という理由の 1 つとして考えられる。

4. 結論

本研究では TiO₂ を例として、光第二高調波発生の実験的解析法、現象論的および第一原理計算による理論的解析法を発展させて確立し、それを用いて TiO₂ および SiO₂/TiO₂ の表面の電子準位とその物理的描像を得ることができた。

5. 博士論文目次

第 1 章 序論 (背景と研究目的)	第 7 章 STM 観察により表面構造を確認した TiO ₂ (110)からの SH 光強度測定の試み
第 2 章 光第二高調波発生 (SHG)	第 8 章 TiO ₂ 表面、SiO ₂ /TiO ₂ 表面からの SH 光の現象論的解析と第一原理計算による解析
第 3 章 ルチル型 TiO ₂ の特徴およびその研究	第 9 章 DV-X α 法によるクラスター計算
第 4 章 実験装置	第 10 章 結論
第 5 章 HF 処理後の TiO ₂ (110)、TiO ₂ (001)からの SH 光強度測定	
第 6 章 SiO ₂ /TiO ₂ (110)からの SH 光強度測定	

6. 発表論文

- 1) M. Murao, E. Kobayashi, and G. Mizutani, "Optical second harmonic generation from SiO₂/rutile TiO₂(110)", Technical Digest of CLEO/Pacific Rim'2001, vol. II, p146-147 (2001).
- 2) H. Miyaoka, G. Mizutani, H. Sano, M. Omote, K. Nakatsuji, and F. Komori, "Anomalous electro-migration of oxygen vacancies in reduced TiO₂", Solid State Communications, vol. 123(9), p399-404 (2002).
- 3) 表 美紀, 水谷五郎, "TiO₂(110)上の SiO₂ 薄膜の非線形光学効果", 真空, 45(3), p285-288 (2002).
- 4) M. Omote and G. Mizutani, "Second order nonlinear optical effect of SiO₂/rutile TiO₂(110)", Technical Digest of Nonlinear Optics Topical Meeting 2002, p.219-221 (2002).
- 5) M. Omote, H. Kitaoka, E. Kobayashi, O. Suzuki, K. Aratake, H. Sano, G. Mizutani, W. Wolf, R. Podlousky, "Spectral, tensor, and ab initio theoretical analysis of optical second harmonic generation from the rutile TiO₂(110) and (001) faces", Journal of Physics : Condensed Matter, 17, S175-S200 (2005).
- 6) M. Omote and G. Mizutani, "Optical second harmonic analysis of the SiO₂/TiO₂(110) interface", (to be published).