



## $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の電子構造

曾田一雄, 森田啓介, 高浜健太, 加藤政彦,  
安芸裕一<sup>1</sup>, 丹羽健<sup>1</sup>, 白子雄一<sup>1</sup>, 長谷川正<sup>1</sup>  
名古屋大学大学院工学研究科 量子工学専攻  
<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科 結晶材料工学専攻

### 1. 測定実施日

2014年12月10日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL7U  
2014年12月25日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL7U

### 2. 概要

高圧合成した $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>型 Re<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>の価電子帯電子構造を真空紫外線光電子分光および軟 X 線分光で調べ、バンド構造計算と比較した。

### 3. 背景と研究目的

TiO<sub>2</sub> は有機物質の分解など、安価で安定した光触媒としての用途が期待されている。代表的なルチル型やアナターゼ型に加え、高圧相として $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型が存在することが知られ、その構造に起因した機能性の相違が注目される[1]。実際、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の光化学活性がルチル型やアナターゼ型よりも優れるという報告もある[2]。我々は、Re 置換によるバンドギャップ縮小を期待して $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 Re<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> を高圧合成した。しかし、その電子構造や触媒活性は未だよくわかっていない。そこで我々は、真空紫外線光電子分光 UPS, 軟 X 線吸収分光 XAS およびバンド構造計算を用いて $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 Ti<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の電子構造を調べている。今回は母材である $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の結果について報告する。

### 4. 実験内容

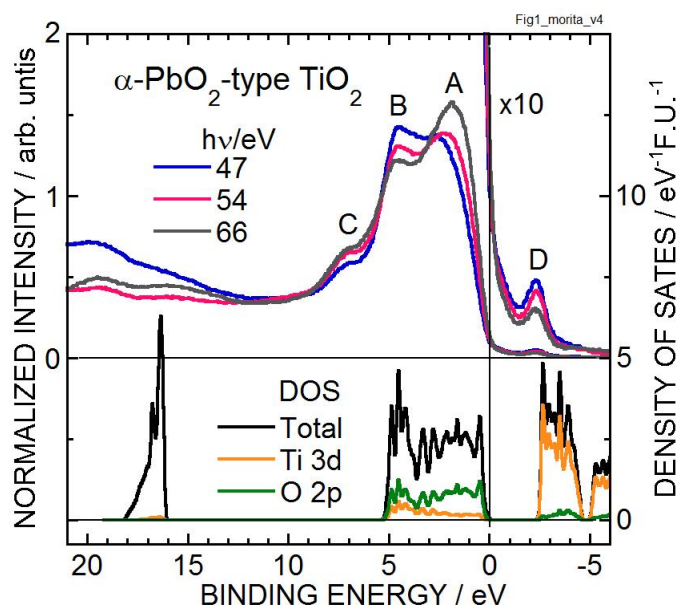
UPS 測定, O K および Ti L<sub>2,3</sub> 吸収端 XAS 測定は、あいちシンクロトロン光センターの BL7U で全エネルギー分解能~0.14 eV で行った。試料には $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 Ti<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 高圧合成多結晶を用いた。合成試料は脆いため、大気中で合成試

料を2分割して測定面を得た後、測定面以外は合成時の金泊で覆われたまま試料ホルダーに取り付けた。帯電を押さえるため室温で測定したが、ルチル型TiO<sub>2</sub>とは異なり、UPSスペクトルに帯電効果が顕著に見られた。したがって、表面酸素欠損のTi 3d状態によるピーク（後に示す構造D）を一致させてUPSスペクトルを比較した。この方法で価電子帯頂上も重なる（Fig.1参照）ため、この方法が有効だと判断する。軟X線吸収分光は全電子収量法で行った。

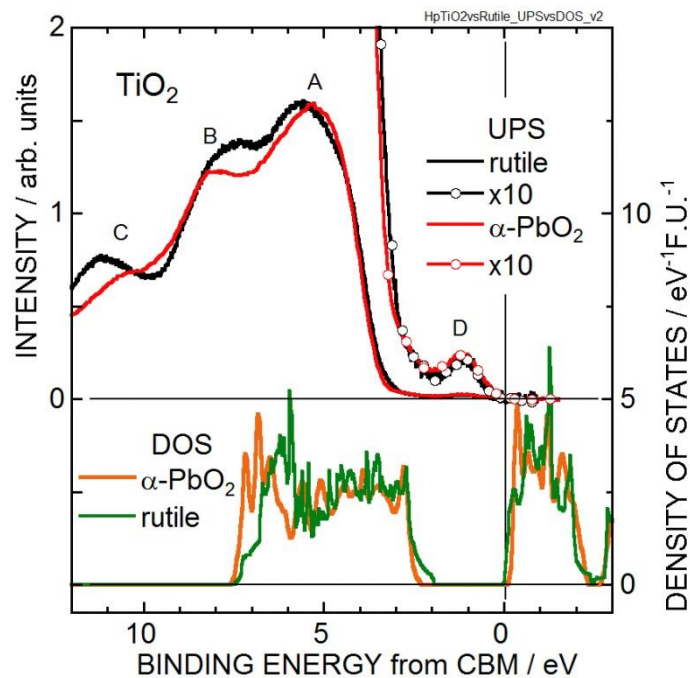
バンド構造計算は、結晶構造パラメタに実験値[1]を用い、交換相関にGGA近似を用いたFLAPW (Full-potential linearized augmented plane wave)法によりWIEN2kコード[3]を用いて行った。

## 5. 結果および考察

Fig. 1に $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>型TiO<sub>2</sub>のUPSスペクトルとバンド構造計算による電子状態密度を比較した。励起光子エネルギー $h\nu$ は図中に示した。束縛エネルギー $E_B$ の原点は、価電子帯の頂上とし、UPSスペクトルは $E_B = 11.5$  eVまでの価電子帯の積分強度で規格化した。 $E_B \sim 15$  eV以上には浅いO 2s内殻準位による構造があり、価電子帯のそれぞれ $E_B \sim 2, 4.5$  および7 eVには3つの構造A, BおよびCが見られる。また、10倍に拡大すると、 $E_B \sim -2.3$  eVに小さなピーク構造Dが見られる。Ti 3p-3d共鳴光電子放出によって構造BおよびDは $h\nu = 47$ eV



**Fig.1**  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>型TiO<sub>2</sub>の光電子スペクトルと電子状態密度。価電子帯頂上を束縛エネルギーの原点として示している。

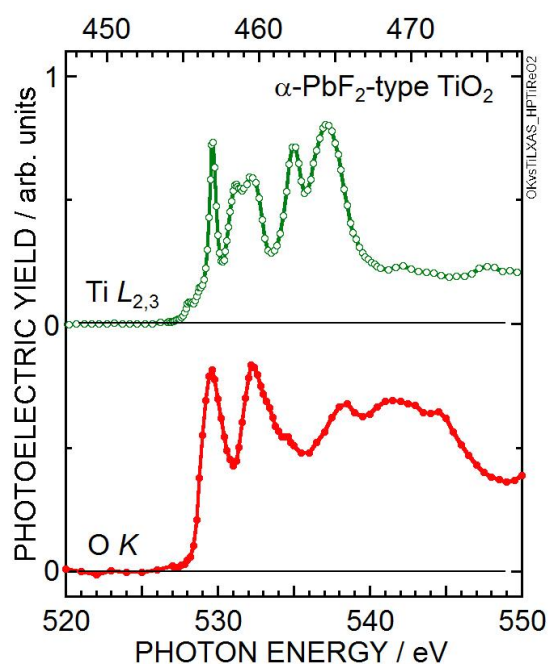


**Fig.2**  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 型およびルチル型  $\text{TiO}_2$  の光電子スペクトルと電子状態密度分布. 伝導帯底を束縛エネルギーの原点として比較している。

で顕著となり，これらの構造に  $\text{Ti } 3d$  状態の寄与が大きいことが分かる。構造 B の  $\text{Ti } 3d$  成分が構造 A よりも大きいことはバンド構造計算の結果とも一致する。構造 D は酸素欠損によって伝導帯底付近に生じた  $\text{Ti } 3d$  状態と考えられる。また，構造 C も表面欠陥によると思われる。

Fig. 2 に  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  の結果をルチル型  $\text{TiO}_2$  と比較した。ルチル型  $\text{TiO}_2$  は購入した単結晶を測定した結果である。ここでは，伝導帯底を基準として示した。価電子帯立ち上がり位置から評価したバンドギャップ  $E_G$  は  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型およびルチル型  $\text{TiO}_2$  で 3.2 および 3.0 eV であり，これまでの報告と一致する[2]。今回の GGA 近似による計算では， $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型およびルチル型  $\text{TiO}_2$  で  $E_G = 2.3$  および 1.9 eV であり，絶対値は実測値より小さいが， $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  がルチル型より大きなバンドギャップをもち，定性的に実験と一致する。また，価電子帯は主として  $\text{O } 2p$ - $\text{Ti } 3d$  混成バンドであるが，Fig. 1 で述べた構造 B における大きな  $\text{Ti } 3d$  成分とともに，ルチル型に比べて  $E_B \sim 3$  eV の価電子帯立ち上がり形状が急峻な傾向（構造 A の低束縛エネルギー側へのシフト）や構造 B の高束縛エネルギー側へのシフトのようなスペクトル形状の相違もバンド構造計算結果によって定性的に説明できる。

Fig. 3 は， $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  の  $\text{O } K$  および  $\text{Ti } L_{2,3}$  吸収端 XAS スペクトルを示す。 $\text{Ti } L_{2,3}$  吸収端スペクトルの  $h\nu = 458 - 460$  eV にある 2 つのピーク強度比はアナ



**Fig.3**  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 型  $\text{TiO}_2$  の Ti  $L_{2,3}$  および O  $K$  吸収端軟 X 線吸収スペクトル.

ターゼ型に似ており、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  同様、Ti 周りの  $\text{O}_6$  八面体の歪みに起因すると考えられる[4]。一方、O  $K$  吸収端スペクトルの 536 eV より高い光子エネルギーに見られる O  $2p$ -Ti  $4p$  混成状態への遷移に対応するバンドはルチル型に似て 3 つのピークをもつが、これはアナターゼ型  $\text{O}_6$  八面体よりさらに低い対称性が原因と推測される。

## 6. 今後の課題

今後、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_2$  の測定を進め、Re ドープが電子構造に及ぼす効果とともに触媒活性との関係を明らかにし、新規触媒開発に資す。

## 7. 参考文献

- [1] M.-Y. Kuo *et al.*, Phys. Rev. B **71** (2005) 125405.
- [2] H. Murata *et al.*, Phys. Status Solidi PRL **8** (2014) 822.
- [3] P. Blach *et al.*, Compt. Phys. Commun. **59** (1990) 399.
- [4] J. G. Zhou *et al.*, J. Mater. Chem. B **19** (2009) 6804.
- [5] Z. Y. Wu *et al.*, Phys. Rev. B **55** (1997) 10382.