



## 新しいPN型光触媒材料の局所構造解析

早川知克, 大塚喬仁, 橋本晴人

名古屋工業大学 工学専攻 生命応用化学系プログラム

キーワード : p型半導体、デラフォサイト型結晶、水熱合成、EXAFS、局所構造

### 1. 背景と研究目的

環境汚染の社会問題化に伴い、光触媒に注目が集まる中で、光触媒として活用できる新たなp型半導体材料の開拓が求められている。本研究は、これまでに合成条件、物性共に詳細な研究報告がなされていないp型半導体材料であるDelafossite型CuGaO<sub>2</sub>の特性及び、CuGaO<sub>2</sub>とn型半導体であるZnOとの複合化を試み、その光触媒特性について調査を行っている[1-3]。水熱条件の違いにより光電子特性の違いがあり、結晶構造を含めた多角的な検討を行う必要に迫られている。今回、放射光を用いてCuGaO<sub>2</sub> (p型)半導体のEXAFS, XANES測定を行い、CuおよびGa周りの周囲情報を取得することを目指した。

### 2. 実験内容

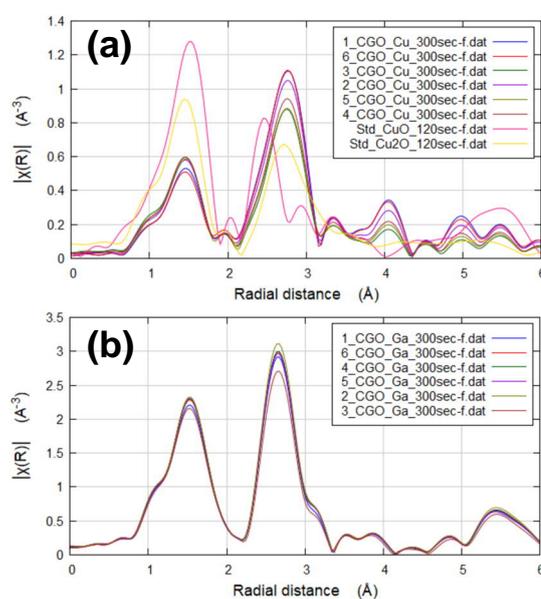
試料は異なる水熱条件で作成した6つのCuGaO<sub>2</sub>結晶試料で、水熱処理後の試料をろ過し、希硝酸溶液、希アンモニア溶液等で洗浄し室温で乾燥させた[1]。Cu及びGa-K吸収端を含むエネルギー領域8.68~10.0keV (Cu-K-edge: 8.98keV) 及び10.1~11.5keV (Ga-K-edge: 10.37 keV) のXANESおよびEXAFS領域をAthenaソフトウェアを用いて解析した。位相因子補正はArtemisソフトウェアを用いて行った。

### 3. 結果および考察

まずCu-XANESスペクトルから6つの試料ともにCuの価数は1価であることを、また、Ga-XANESスペクトルからはCuGaO<sub>2</sub>中のGaはすべて3価として存在していることを確認した。Cu-及びGa-EXAFS波形データをフーリエ変換して得られる2体分布関数(位相因子補正前)をFig.1(a,b)に示す。Cu-EXAFSから得られる2体分布関数はピークの位置に大きな違いは見られないものの、相関強度分布に大なり小なり試料ごとに異なるデータであり、Ga周りの2体分布関数(Fig.1(b))の挙動とは異なることが分かった。両者ともに最近接に位置している元素は酸素であり、Cu-O距離を分析したところ1.86Åで、Ga-Oの距離は1.98Åであった。そして、Cu-Cu, Cu-Gaの距離はそれぞれ2.97Å, 3.34Å、また、Ga-Gaの距離は2.99Åで、三方晶(*R-3m*) Delafossite型CuGaO<sub>2</sub>のICDDデータ(PDF:04-008-3298)とよく一致していることが分かった。Cu欠損が光・電気特性に大きく影響を与えることが知られており[2,3]、これらのデータはCu欠損などの存在を示唆するものであると考えられる。

### 4. 参考文献

- [1] M.U. Choi, T. Hayakawa, *Mater. Res. Bull.* **113** (2019) 84-89.  
 [2] M. Choi, S. Yagi, Y. Ohta, K. Kido, *J. Phys. Chem. Solids* **150** (2020) 109845.  
 [3] M. Choi, C.Brabec, T. Hayakawa, *Ceramics* **5** (2022) 655-672.



**Fig.1** Pair-distribution functions around (a) Cu and (b) Ga elements, obtained from Cu- and Ga-EXAFS signals of hydrothermally synthesized CuGaO<sub>2</sub> powders (#1-6).