

ホランダイト型チタン酸化物の電子構造 Electronic state of the hollandite-type titanium oxides

村岡祐治¹, 野網健悟¹, 田嶋光俊¹, 矢尾裕一郎², 岩井啓介¹, 岡田誠¹, 土居智彰¹, 中村祥明¹, 鈴木逸良¹
Y. Muraoka¹, K. Noami¹, M Tajima¹, Y. Yao², K. Iwai¹, M. Okada², T. Doi¹, Y. Nakamura², I. Suzuki²

¹岡山大学大学院自然科学研究科

²岡山大学理学部物理学科

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

²Department of Physics, Faculty of Science, Okayama University

新規ナノ機能性材料であるホランダイト型チタン酸化物 $K_xTi_8O_{16}$ の多結晶および薄膜試料の電子状態を、大型放射光施設SPring-8のBL27SUに設置された光電子分光装置を用いて調べた。Ti2*p*内殻準位スペクトルからチタンは+3と+4の混合価数となっており、その平均価数は+3.89であることがわかった。価電子帯スペクトル測定からはフェルミ準位近傍に局在したTi3*d*電子の存在を観測した。また、価電子帯スペクトルからこの試料のバンドギャップを3.6eVと見積もった。この値はルチル型(3.0eV)やアナターゼ型(3.2eV)TiO₂の値よりも大きい。本研究結果は、ホランダイト型チタン酸化物がバンド幅やフィリングの制御により酸化物エレクトロニクス有力材料となることを示している。

Electronic states of the hollandite-type titanium oxide polycrystalline and thin film, $K_xTi_8O_{16}$ were investigated by means of photoemission spectroscopy measurements at BL27SU in SPring-8. Ti2*p* core-level spectrum shows the presence of Ti³⁺ and Ti⁴⁺ state in Ti ion, and averaged Ti valence is estimated from Ti2*p* core-level spectrum to be +3.89. From valence-band spectrum, we observe a localized Ti 3*d* electron state near the Fermi level. Band-gap of this material is estimated also from valence-band spectrum to be 3.6 eV which is larger than that of rutile-type (3.0 eV) and anatase-type (3.2 eV) TiO₂. Present results indicate that the hollandite-type Ti oxide can be a promising material for oxide electronics by the band width and filling control.

キーワード：ホランダイト型チタン酸化物、光電子分光測定、ナノスケールトンネル構造

背景と研究目的：ホランダイト型チタン酸化物は二酸化チタンTiO₂の多形の1つである。その化学組成は $A_xTi_8O_{16}$ (A: アルカリ金属 $0 \leq x \leq 2$) と表され、結晶構造はTiO₆八面体が稜を共有して*c*軸方向にジグザグチェーンをなして伸びており、それらの4つが頂点を共有して*c*軸方向にナノサイズの一次元的なトンネルを形成している(図1)。Aイオンはこのトンネル内に入り結晶構造を安定化するとともにチタンを+3価と+4価の混合価数にする要因となっている。この物質では、トンネル空間を利用した機能や系の一次元性に起因する特性の出現が期待されている。前者に関しては、ガス吸着による伝導性の変化やリチウムインターカレーションによる電池特性が精力的に調べられている。後者に関しては極最近、磁化率測定において室温で弱強磁性的な

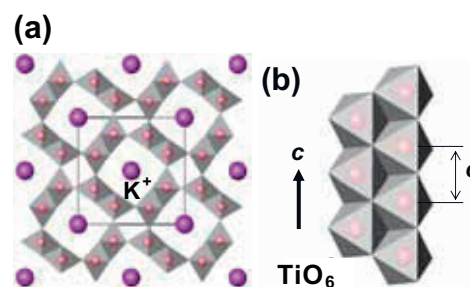


Fig. 1. (a) The crystal structure of $K_xTi_8O_{16}$ with tetragonal unit cell of $a = 10.2 \text{ \AA}$ and $c = 2.96 \text{ \AA}$. (b) The linkage of the double chains viewed perpendicular to the *c*-axis.

振る舞いが観測され、系の低次元性との関係に興味を持たれている。

本研究では新規ナノ機能性物質であるホランダイト型チタン酸化物 $K_xTi_8O_{16}$ の電子状態を明らかにするために、光電子分光法を用いて内殻準位のスペクトル形状および価電子帯電子状態の測定を行った。本物質内のチタンイオンの価数状態や価電子帯電子構造を知ることが、この物質の機能性の起源を明らかにすることにつながる。また、機能性最適化の指針も得られると期待される。

実験： 実験はBL27に設置されている光電子分光装置を用いて行った。測定に用いた光のエネルギーは1300 eV、全エネルギー分解能は500 meVである。測定には $K_xTi_8O_{16}$ の多結晶体と $Al_2O_3(0001)$ 基板上に作製した薄膜を用いた。粉末X線回折測定より両試料とも単一相であり、また薄膜は(110)配向していることを確認している。また、多結晶体のK/Ti比は蛍光X線分析より1.46/8であり、チタンの平均酸化数は+3.82と求められている。光電子分光測定にあたり、多結晶体は破断表面を、薄膜試料は予備室で200°C10分間の加熱後の清浄化表面を観測した。測定は全て室温で行った。

結果と考察： まず、広範囲の光電子分光スペクトル測定より、K, Ti, O由来以外のピークのみが観測されることを確認した。次に多結晶体試料について、 $Ti2p$ 内殻準位スペクトルの測定から Ti^{4+} に加えて Ti^{3+} に起因するスペクトルを観測した。スペクトルの面積比から Ti^{4+}/Ti^{3+} を求めチタンの平均価数を算出すると+3.89となり、蛍光X線の結果と概ね良い一致を示した。また、価電子帯スペクトルを測定すると、主に $O2p$ と $Ti3d$ から構成された幅の広いバンドのスペクトルが得られた(図2)。興味深いのはフェルミ準位近傍の様子であり、フェルミ準位から0.8 eVはなれた結合エネルギーに Ti^{3+} に起因する状態が存在する。この結果は、 $Ti2p$ 内殻準位の測定結果とよく対応している。バンドの幅は相対的に狭くフェルミ準位上に状態を持たないことから、 $Ti3d$ 電子はホランダイトの格子上で局在していることが分かる。この局在電子が強磁性の起源となっている。価電子帯スペクトルからこの試料のバンドギャップを見積もってみた。一般に、ルチル型などの TiO_2 ではフェルミ準位が伝導帯直下にピン止めされることが知られている。そこで、フェルミ準位と価電子帯上端のエネルギー差よりこの物質のバンドギャップを求めてみた。その結果、3.6 eVとなり、

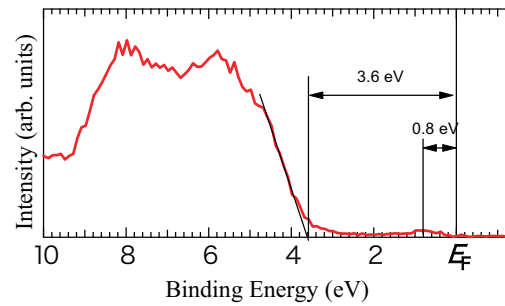


Fig. 2 Valence-band spectrum of $K_xTi_8O_{16}$

ルチル型の3.0 eV、アナターゼ型の3.2 eVよりも大きいことがわかった。結晶構造の違い、とくに TiO_6 八面体の歪み具合との関連に興味もたれる。

我々はサファイア基板上に $K_xTi_8O_{16}$ 薄膜を作製することに成功している。ホランダイト型チタン酸化物では初めての例である。この薄膜試料の光電子分光測定でも多結晶体と同様の結果が得られており、電子状態の観点からもホランダイト型薄膜試料の作製を確認することができた。

まとめと今後の課題： 本研究で取り扱ったホランダイト型チタン酸化物 $K_xTi_8O_{16}$ は、結晶構造内にある一次元ナノサイズのトンネルに異種イオンや分子をインターカレーションしたり吸着したりすることが可能である。その特長は、母物質の基本的な結晶構造を変えずに結晶に化学・物理修飾が出来ること、これに伴い母物質のキャリア数を連続的に変化できる点である。ナノ空間を利用した物質創製や物性制御が可能である。ホランダイト型チタン酸化物はこれまでにリチウムインターカレーションによるバッテリー材料の観点から興味をもたれることが多く、リチウム以外のイオン・分子種を含む物質の開発およびその基礎物性には多くの注意が払われてこなかった。今回の電子状態の研究で明らかになったことはチタンの3d電子が格子上に局在していることだが、この結果は今後適当なイオン種のインターカレーションにより格子の大きさ(バンド幅)やキャリア数(フィリング)を調節すればこの試料が酸化物エレクトロニクス的有力材料と成り得る事を示している。本研究はホランダイト型チタン酸化物を用いて、ナノサイズトンネル空間を利用した機能性材料の探索および機能の開発に先鞭をつける役割を担ったと思われる。