

酸化チタンの物性とくに着色の電子構造

野 崎 弘・飯 田 武 揚

酸化チタン TiO_2 は種々特異な物性をもち、学術上にも工業的応用の面でも魅惑的なものが多い。われわれはその物性と応用研究に従事しているが物性によってくる微視的構造を捕えることを念願としている。ここでは主としてルチル TiO_2 に注目し、その比較的容易に着色する現象と、それに伴って電導性が著しく増加する事実をとりあげた。前者についてはアルカリハロゲン化物の着色の究明で成功を収めた電子共鳴吸収およびこれに核磁気共鳴を重畳させる ENDOR の方法を解説し、 TiO_2 についてのそれらの実例を述べる。

ま え が き

酸化チタン TiO_2 はダイヤモンドをしのぐ屈折率をもっている。このため光の散乱が大きく、隠蔽と着色を目的とする顔料の用途には、なみなみならぬ性能を示しうる。今日白色顔料として質的にも量的にも、他の顔料を圧して王者の位にある。ところが、この優れた白色が主として還元作用によって着色する。従来 TiO_2 に関する研究にはおびただしいものがあるが、これを着色現象に限っただけでもその物理的および化学的研究は大きなものがある。これらのすべてはつくしえない。ここには近代物理学の固体物性論による着色中心の概念に注目しながら本問題をながめてゆきたい。

以下 TiO_2 の生立ちとその一般的性質から述べることにする。

性 質 と 応 用

TiO_2 顔料はふつう硫酸チタンを加水分解してメタチタン酸 $\text{TiO}_2\text{H}_2\text{O}$ を作り、これを焼成して TiO_2 とする。また四塩化チタンを原料とすることもある。このときは加水分解法または直接燃焼法によって TiO_2 にする。これらはいずれも粉体で得られるが大きな単結晶にするにはベルヌイー法（火焰溶融法）があって親指大のものが比較的容易に得られて、市販されている。研究にはしごく便利である。

TiO_2 の結晶型は天然にルチル型、アナターゼ型、brookite型の3種がある。人為的にはルチル型とアナターゼ型は製造可能であるが、brookite型は困難とされている。物性的におもしろいのはルチル型である。ここではもっぱらこのルチルに注目する。このルチルの用途をあげるならば白色顔料・宝石・ルチルコンというコンデンサの絶縁体、その他の電気材料がある。またルチルの光学的および電気的性質を利用した電子写真的用途がある。これは当研究室によって新しく開拓された分野である。最近にはレーザー、メザ一等の電子デバイス方面にも研究の対象とされている。また $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SO}_3$ 系の触

媒担体として、 TiO_2 が用いられ特有の選択性を示すことが報告されている¹⁾。このような多彩な用途をもつ TiO_2 の物性はどこからくるか。これらを統一的に知りたいものである。もとより結晶母体の構造性のかもし出す物性こそ基本的性質と考えられるが、近年論議の盛んな格子欠陥もまた大きな役目を演ずるであろうことも疑うべくもない。以下主として後者の問題について考えてみたい。

格子欠陥と最近の研究

TiO_2 を $300\sim 1000^\circ\text{C}$ で H_2 ガス、あるいは真空中で熱したり、常温でも真空中で光を照射すると還元条件ができて淡黄色→緑色→青黒色→黒色と着色してくる。いわゆる着色中心 (F-中心のような着色中心があると決定したわけではないが、これは酸素欠損によって生じたドナーセンタと同じ意味に用いる) ができてきたことによるものである。着色と同時に絶縁体 ($\rho > 10^{12} \Omega\text{cm}$, 20°C) である TiO_2 が N 型半導体 ($10^4 < \rho < 10^8 \Omega\text{cm}$) になってくる。これは格子にあった酸素が飛び去り、いままで Ti^{4+} と 2O^{2-} とを結んでいた二つの電子が残され、いわゆる酸素欠損が生じたために、二つの電子がその酸素格子欠陥 (O_v)⁺⁺ を中心にして、トラップ化されて (O_v)⁰ と考えると一番わかりやすいようにも思える。ところが、研究が進むにつれて、光学的吸収、ホール効果、電子共鳴吸収 ESR 等の測定結果から、このような単純なモデルでは解釈できないいくつかの物性が得られてきた。しかしこの中でも現在の状況では ESR の結果が事の真相に迫っているようである。それにしてもこの TiO_2 の格子欠陥の構造は明らかでない点が多い。ごく最近では ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) まで登場して²⁾、その格子欠陥の構造と、電導機構、バンドのエネルギー準位を明らかにしようとして研究が続けられている。

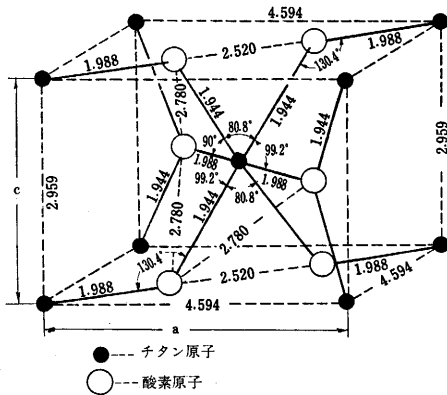
このような TiO_2 の物性の根本を知ることは顔料ペイントのチョーキング (ペイント中の TiO_2 に日光があたり、ペイントの表面に TiO_2 が出てきて白亜化する現

象), 粉体 TiO₂ の界面の触媒作用, 光電導性とそれに伴う色素増感等に新しい対策も生まれ, 新用途も開拓されることが期待されよう。

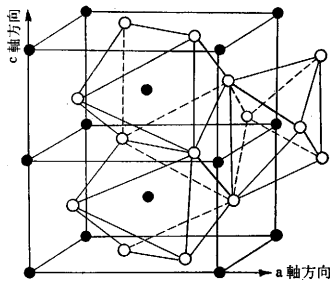
結晶構造

ルチル単結晶の正規の結晶構造は Bauer 等³⁾ の X 線回折の詳細なデータより, ほとんど完全にわかっている。

第1図の (a) はルチルの unit cell を示したもので, (b) は Ti のまわりの六つの酸素が作る 8 面体 (octahedron) を示している。第1図の (a) からわかるように a 軸と c 軸の長さが $c/a=0.644$ の正方晶系で, 結晶の空



(a) TiO₂ の unit cell
単位は Å, 単位格子中に 2 モルの TiO₂ を含む



(b) 酸素の作る八面体
6 個の酸素がチタン原子をかこんで distorted octahedron を作っている

第1図 ルチル TiO₂ の結晶構造

間群は D_{4h}¹⁴ (4/mmm) であり, unit cell に 2 mol の TiO₂ を含んでいる。6 個の酸素の作る 8 面体は c 軸が a 軸より短いために, 上からおしつぶされたようになっており, Ti と O を結ぶ距離の中心の Ti から見て [110] 方向の 2 個の酸素間が 1.988 Å で他の 4 個の酸素間 1.944 Å より 0.044 Å だけ長くなって, いわゆる distorted octahedron をなしている。また酸素を中心にとると, これは 3 個の Ti にかこまれて [110] 方向に結ばれている。このような結晶構造から, TiO₂ が c 軸の方向へ電気を導きやすいというような, あるいは光学的,

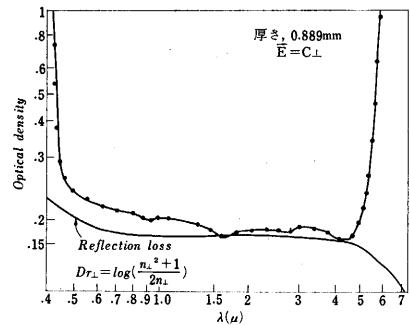
磁氣的異方性 anisotropy の生じてくることが理解される。Ti⁴⁺ のイオン半径は 0.68 Å, O²⁻ のイオン半径は 1.40 Å であるが, TiO₂ は純粋なイオン結晶ではなく, 共有結合が他の結晶にくらべて非常に大きく, イオン結合と共有結合が 50% 前後共存している。このことが TiO₂ の物性を非常に複雑にしているとも言える。TiO₂ の誘電率は 100~114 の程度であり, 屈折率は 2.40_{1C}, 2.57_{1C} である。

以上はルチル型についての構造と物性の一部であるがアナターゼやbrookiteについても詳細な報告がある⁴⁾。

ルチルの光学的性質

ルチル型 TiO₂ の光学的性質は Cronemeyer⁵⁾ により研究された Cronemeyer 等は屈折率を可視光線部分で測定し, さらに赤外部へ計算をしてその変化について調べた。この屈折率から誘電率が算出されるが, これを TiO₂ にあてはめて計算して得られる光学的誘電率は実測とかなり違う結果を与える。誘電体の構造とその光学的性質の問題として興味ある分野である。

第2図に示すように, TiO₂ の単結晶の赤外線吸収は c 軸に垂直に光を通して, 4050~4200 Å のところに強

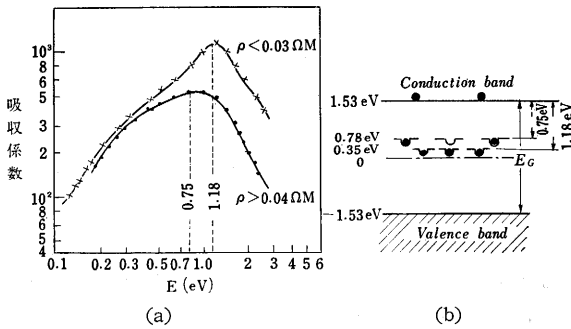


第2図 TiO₂ の赤外線吸収 (at 20°C)

い固有吸収端をもち, 6μ~7μ のところまで吸収がつづくことを示している。この 4050~4200 Å の固有吸収端は温度の関数であり, Cronemeyer は温度を変えて 22~500°C までの固有吸収端の変化をみたところ, 温度の上昇につれて 4050 Å から 4800 Å へと固有吸収端が長波長側へずれてゆくことを見出した。これは TiO₂ を熱してゆくと黄色を帯びてくることを理解させてくれる。

さらに Cronemeyer は TiO₂ の光電導を測定し, TiO₂ の量子収率 (quantum yields) が 4070 Å すなわち 3.05 eV のところに極大があるため, この TiO₂ を真性半導体と考えると, そのバンドのエネルギーギャップは 3.05 eV であることを示した。

また Cronemeyer⁶⁾ は還元ルチルの赤外線吸収係数を詳細にわたって測定し, 第3図 (a) のような結果をえた。ρ が 0.03 ΩM より小さいものと ρ が 0.042 ΩM より大きいもので二つのはっきりちがった吸収の山がえ



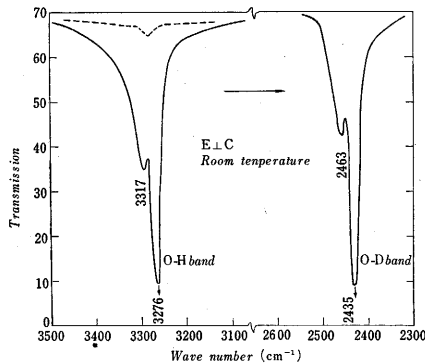
(a) 還元ルチルの赤外線吸収係数とエネルギーの関係
(b) 二つのトラップ単位を持つバンドモデル

第 3 図 還元 TiO₂ のバンド模型

られた。これは酸素欠陥にとらえられた二つのエレクトロンのイオン化エネルギーに対応すると考え、第 3 図 (b) のようなトラップ単位が二つある簡単なバンドモデルを提出した。

一方 A. von Hippel 等⁷⁾ は、TiO₂ を水素で還元した場合には真空高温還元と同様な物性を示さず、TiO₂ の中に OH 結合のできていることを赤外線吸収から明らかにした。

第 4 図からわかるように波数 3276 cm⁻¹ のところにある OH 結合の吸収線が重水素によって置換すると OD



第 4 図 TiO₂ 結晶中の O-H から、O-D band への吸収の移動

結合に変えることにより、吸収が 2435 cm⁻¹ の低振動数の方へ移動する。このようなことから OH 結合の存在が結論された。このような結論は水素が単なる還元作用を行なうのではなく、結晶中の酸素と OH 結合を作ること示している。水素あるいは重水素が OH...O、OD...O とトラップ化された状態にあることを意味する。自由回転をしている OH 基の吸収が 3700 cm⁻¹ であることから、結晶内にある OH 基の波数との差は Δν ≈ 423 cm⁻¹ であり、これは OH...O の O—O 距離が 2.75 Å に相当する⁸⁾。第 1 図よりこの距離にある O—O は 8 面体の一稜をなす O—O の間にトラップ化されると考えるべきことを示した。このトラップ化されたプロトンは後に述べる TiO₂ の電導機構や ESR の結果に影響を与える

が、それらの機構は、いまだ明らかではない。

電 気 的 性 質

還元を強くうけないわずかに淡黄色を帯び透明な TiO₂ は常温下では 10⁸~10¹⁴ Ωcm という高抵抗を示す。結晶が完全であれば絶縁体である。常温で絶縁体に近い TiO₂ も高温の 500~1500°C において真性半導体となる。

Cronemeyer⁹⁾ はこの TiO₂ の高温側の抵抗を測定し

$$\rho = A \exp \frac{E_g}{2kT} \dots \dots \dots (1)$$

$$\log \rho = \log A + \frac{E_g}{2kT} \dots \dots \dots (1)'$$

ここに ρ は抵抗値、A は定数、E_g は価電子バンドから電導バンドのエネルギー差。(1)' より log ρ と $\frac{1}{kT}$ のグラフをかき、そのこう配から $\frac{E_g}{2}$ を求めた。ここに

$\frac{E_g}{2}$ としたのはフェルミレベルが真性半導体では禁制帯の真中にできているとする理論⁹⁾ にもとづいている。このような実験から得られた値は活性化エネルギーが 1.526 eV でバンドのギャップは 3.052 eV となり、光学的吸収の値と一致することを認めた。

このように TiO₂ を水素で還元したり、高温真空中で焼成したりすると、酸素が格子点よりぬけ出し、緑色から青色→黒青色に着色する。いわゆる酸素の欠損による着色中心ができて、TiO₂ の重量が減少するとともに、電気伝導が増加する。700°C、5×10⁻⁴ mmHg で 5 時間焼成すれば、常温で数オームの半導体になってくる。現在この還元 TiO₂ の電導機構については明らかになっていない。二三の説があるので、これをのべてみよう。

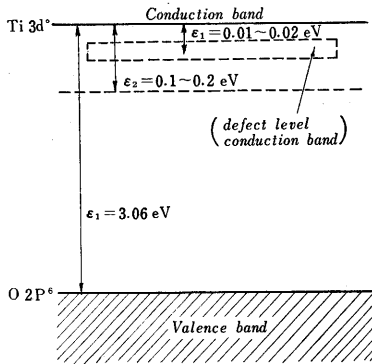
橋口等¹⁰⁾ はつぎのような考え方から出発した。常温での電気伝導の抵抗が数オームの TiO₂ では活性化エネルギーが小さい。これは不準物準位からばかりでなく価電子バンドからも多くの電子が電導帯にのぼっているであろう。このような場合には低温にして、外部からの熱的エネルギーを減少させ、格子欠陥のつくる微細なバンド準位だけを浮き出させて実験にかけようというのである。このような方針のもとに TiO₂ の電導度を液体ヘリウムの温度までにして測定した。これによると (1) 800~200 °K で活性化エネルギー 0.1~0.2 eV, (2) 200~20°K で 0.01~0.02 eV, (3) 20~1.7°K で 0.0005~0.005 eV あることを報告している。これらの値よりつぎのことが言える。

(a) (1)~(2)の範囲はチタン原子が作る 3d バンドへ、いわゆる電導帯へ、ドナーレベルから励起された電子の電導によるもので、酸素欠陥にとらえられた 2 個の電子の最初のイオン化エネルギーが 0.01~0.02 eV で、つぎのイオン化エネルギーが 0.1~0.2 eV である。

(b) (3) の範囲はドナーの濃度が高くなった場合

に、ドナーの波動関数が隣接のドナーに重なって生じる defect level conduction である。

以上のモデルを第5図に示す。これは酸素欠陥にとらえられた2個の電子はヘリウム原子のようなモデルでは



第5図 還元 TiO₂ の defect level conduction band の図

なく、トラップ化された2個の電子のエネルギー準位は等しくないこと、極めて低温での活性化エネルギーが0.0005~0.005 eV で非常に小さく、これは図に示したような defect level が作る幅のせまい conduction band による電導によるものとした。さらに橋口等は誘電率と電子の有効質量の概算値から、(O_v)⁺を中心にして1個の電子がこのドナーの中心のまわりを半径 = 13 Å の軌道をえがく水素模型になることを述べている。このようなバンドモデルの提出は次のホール効果の測定より、さらに詳細に明らかにされた。

ホール効果は導体を電流 I の方向 x と直角な方向 z の磁場 H の強さの中におくと、電流と磁場がつくる xz 平面に垂直な $-y$ 方向に電圧が生じる効果である。

$-y$ 方向に発生した電場を E_y とすると電荷 q にはたらく力 f_y は $f_y = qE_y$ となる。これが y 方向の磁気力 quH と釣り合う。ここに μ は荷電粒子の易動度である。

$$E_y = \mu H \dots\dots\dots (1)$$

x 方向の電流密度を i とすれば

$$i = \frac{I}{bd} = qn\mu \dots\dots\dots (2)$$

ここに b は試料の y 方向の長さ、 d は試料の z 方向の厚さ、よって

$$E_y = \frac{Hi}{nq} = RHi \dots\dots\dots (3)$$

Hall 起電力 V は

$$V = E_y b = \frac{RHi}{d} \dots\dots\dots (4)$$

Hall 係数 R は

$$R = \frac{1}{nq} \dots\dots\dots (5)$$

(5)からもわかるようにホール効果を調べることは電導

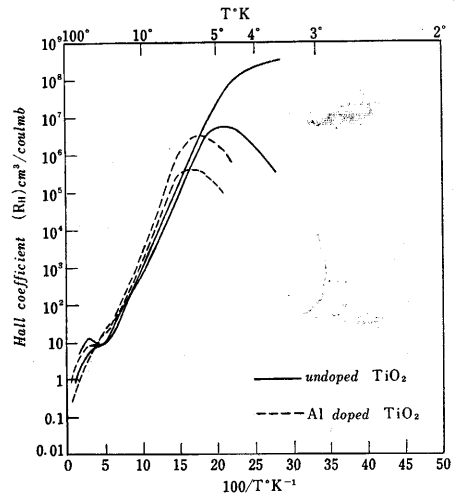
粒子の濃度を知る上に有効な手段である。

一般の半導体においては電子、正孔が同時に存在すると次式 (24) となる

$$R = \frac{3\pi}{8q} \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \dots\dots\dots (6)$$

ここに添字 e, h はそれぞれ電子および正孔を示す。

Becker と Hosler¹¹⁾ は常温で数オームの還元 TiO₂ について、ヘリウム温度までのホール係数、ホール易動度を測定した。それによると高温で真空還元した種々の試料について第6図の結果を得た。

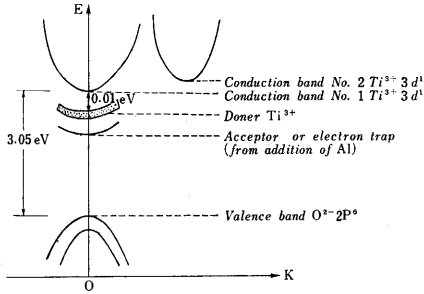


Al を添加したものは極大値がわずかに高温側へずれている

第6図 真空高温還元 TiO₂ のホール係数

すなわち、(1) 100~50°K では R は温度の低下とともに増加している。(2) 50~5°K でも同様に増加するが、ある極大点を与える。(3) 5~2°K では温度とともに減少する。Al₂O₃ を入れて結晶を生長させたものは、Al₂O₃ が p 型であることから、電荷が補償されることによって純粋な TiO₂ に対して R に変化が起きたためである。電荷補償作用によって R がわずかに大きくなり、極大値は高温側にずれる。このことはつぎのように解釈される。(5) から R の増加はキャリアーの濃度が減少するからである。低温で R がますこともキャリアーの数が減少するためである。このホール係数が 10~5°K で極大値を示すのは、いままで支配的であった Ti³⁺ の 3d¹ の conduction からドナー準位の defect level conduction が支配的な方へと移動したことを意味するものである。また R の極大値の高温側にずれるということは、Al₂O₃ を加えることによる電荷補償により、ドナーの電子がアクセプター準位にとらえられる確率が増すために、defect level conduction が比較的高い温度で支配的になることを意味している。このような現象は Ge や Si について Fritzsche¹²⁾ や Atkins¹³⁾ によって得られた結果と、まったく一致する。

これらは前述橋口の極低温における defect level conduction の存在の主張にも有利な事実を提供している。Becker 等は次のようなバンドモデルを提出した。これを第 7 図に示す。橋口のモデルとちがうところは、二つ



第 7 図 Becker 等によって提出された還元 TiO₂ のバンドモデル

の conduction band を考え、Al 添加によるアクセプタの位置を明らかにした点であるが、これは後に述べるように ESR の結果から格子間隙に入った Ti³⁺ がドナーセンタであるという考察を加味しなければ、このようなモデルにならない。これが橋口のモデルと異なる点である。

さらに TiO₂ の単結晶における c 軸方向と a 軸方向の電導度の異方性について述べる。TiO₂ はその結晶構造からもわかるように、c 軸方向に電気を導きやすい。この異方性はある還元度でいちじるしく強調される。Hollander¹⁴⁾ 等は弱い還元度から種々の還元度の $\rho // c$, $\rho // a$ を測定して、還元度の減少にともなって a 軸方向の defect band が消失してゆくこと、さらにその $\rho // a$ / $\rho // c$ がある還元度の試料では 10⁴ にも達することを -60°C~100°C の温度範囲の測定で認めている。このことは TiO₂ の還元条件、その他の焼成条件により、多種多様な物性とその異方性があらわれ、還元 TiO₂ もその還元条件により大きく左右されることを示している。

着色中心の常磁性共鳴吸収

電子スピン共鳴吸収 ESR (あるいは常磁性共鳴吸収 EPR) は不対電子のスピンによる共鳴吸収を調べることにより、物質の原子的欠陥に捕えられている不対電子を通じてその母体の構造解析を行なうものである。角運動量 $\frac{1}{2}h$ と磁気能率 $\beta = he/2mc$ をもった電子が磁場 H におかれると、スピン軸のとりうるむきは磁界と平行か逆平行かで二つの準位に分離する。この状態にこの準位に等しい $h\nu$ の電磁波をあてると、相互の準位に遷移が起り、その電磁波が下記の式を満たす場合は強く吸収がおきる。

$$h\nu = g\beta H \dots\dots\dots (1)$$

H が 5000 エルステッドでは電子の共鳴周波数はマイク

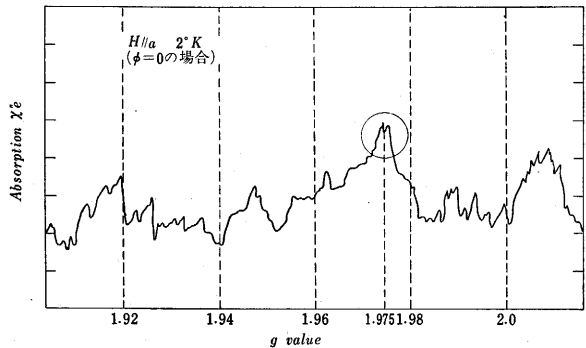
ロ波領域であり、ESR では一定のマイクロ波を試料にあて、その磁場を変えることにより吸収線を描かせる。

(1) の g は g 値またはスペクトルの分裂因子 spectroscopic splitting factor とよばれ、自由電子の場合は 2.0023 であるが、結晶中においては結晶内電場により、磁気能率が純粋にそのスピンに由来するものだけでなく、電子の軌道運動による磁気能率が入ってくる。このために g 値はさらにこの 2.0023 よりずれる。このずれを検討することによって着色中心の電子の状態に対して多くの知見が得られる。 g 値が 2.0023 からずれる関係は下記の式で示される。

$$g = 2.0023(1 - \lambda A_{\mu}) \dots\dots\dots (2)$$

ここに λ はスピン-軌道相互作用のパラメータで電子の場合は正で、正孔の場合は負になる。 A_{μ} はスピンハミルトニアンを解いて得られる結晶場をもつテンソル量¹⁵⁾ で通常 10⁻⁴ cm⁻¹ くらいである。

還元 TiO₂ の ESR は Chester¹⁶⁾、伊達¹⁷⁾、山香¹⁸⁾ によって行なわれた。還元 TiO₂ が ESR にかかるかどうか、これは吸収にあずかったスピンの寿命の大小による。寿命をみじかくする原因はスピン軌道相互作用を通じての格子振動なので、このときの寿命はスピン格子緩和時間 (spin-lattice relaxation time) τ_{SL} とよばれる。還元 TiO₂ はこの τ_{SL} が非常に小さいため、液体ヘリウム温度の 4.2°K にして、初めて ESR が観測される。Chester によると、19,660 Mc のマイクロ波を使い、磁場を 500~8400 Oe まで変えていったとき第 8 図のように g 値が 1.92~2.2 (これは約 250 Oe の変化に相当) にわたって、いくつもの吸収が観測された。



○印の部分が F-中心の電子の吸収と考えられる

第 8 図 還元 TiO₂ の ESR 吸収線

この観測値は TiO₂ 中の不規則性を物語るものであるが、その中で g 値 1.97~1.98 の強い吸収が TiO₂ の還元や酸化において生き残っており、これが着色中心をめぐる電子のスピン共鳴吸収であるという考えのもとに、その g 値のところの吸収の微細構造について下記の結果を得た。

(a) 4.2°K で磁場を a 軸に平行にかけた場合、カ

ップリングしている吸収線がわかれてきて、a 軸と磁場のなす角 ϕ によって、 $\phi=0^\circ$ で 2 本、 $\phi=9^\circ$ で 4 本、 $\phi=18^\circ$ で 3 本の線に分かれてくる。けれども c 軸と平行に磁場をかけた場合は、線は 1 本しかあらわれない。

(b) 着色中心をめぐる電子は吸収線の強度から $s = \frac{1}{2}$ 、その吸収の表われる磁場の値と式 $g = g_x^2 \cos^2 \theta_x + g_y^2 \cos^2 \theta_y + g_z^2 \cos^2 \theta_z$ から、 $g_x = 1.974$ 、 $g_y = 1.977$ 、 $g_z = 1.941$ である。 $\theta_x, \theta_y, \theta_z$ は磁場 H と磁軸 x, y, z とのなす角である。

(c) スピナー格子緩和時間は 2.16°K で 0.012 sec である。

以上の (a) の結果は温度が 7°K にもなると再びカップリングしてしまうが、この結果はかなりの程度決定的な結晶学的解釈をなす点で注目すべきものである。

すなわち TiO_2 の unit cell を描き、一番前の左端の Ti を $(0, 0, 0)$ とするなら、格子間隙 interstitial の Ti は $(a/2, 0, 0)$ の位置にくる。この unit cell をさらに合計四つ重ね合わせて描き、interstitial Ti^{+3} を中心にして最近接の酸素原子を注意深く観察すると、それは a 軸と約 31° の角度をなす酸素が作る distorted octahedron にかこまれていることがわかる。この interstitial Ti^{+3} とその distorted octahedron の作る non-equivalent な site の方向が ESR の吸収に (a) のような異方性を与えると考えねばならない。もしそうでないとするなら、正規の位置にある Ti なら (a) のような角変化をしたとき、次近接の酸素の摂動が小さいと考えれば、non-equivalent な site は二つ以上はあり得ないから、吸収線が 2 本以上分離することはない。そのため (a) のような磁場と a 軸とのなす角で、吸収線の数が変わってくるようなものは正規の位置になく、interstitial に Ti が存在するとの結論が得られる。(b) の g 因子は着色中心をめぐるキヤリアーが軌道をもっているために、軌道スピン coupling の係数 λ が 0 でなく、しかも g 因子が 2 より小さくなっていることは着色中心のまわりをある軌道をもつてまわるトラップ化された電子の模型をもつてこなくては説明できない。

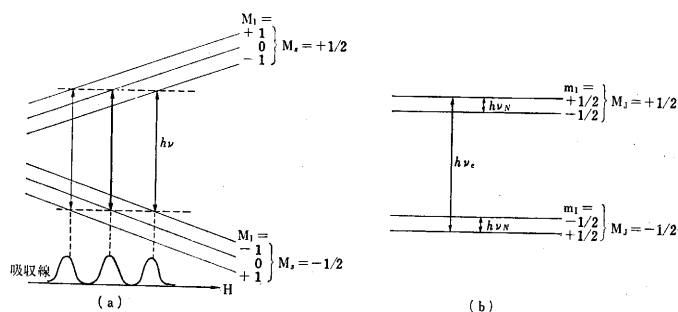
ところがこのように微細構造に関する解釈は、格子間隙の Ti^{+3} がドナーであるというモデルで説明されたが、 g 因子についての (b) の結果は、まったくこのモデルから説明されない。伊達⁷⁾は g 因子の symmetry axis が結晶学的に言えば、第 1 図より $[110]$ 方向の 2 個の酸素が他の 4 個よりも長い、さらに 3 個の Ti に O がかこまれている面が $[110]$ 面になっている。またドナーが interstitial Ti^{+3} だとしても、これは a 軸とある角度をもった方向にゆがんでいる 8 面体なので、も

し電子が深くトラップ化されているなら g 因子の symmetry axis は理論的には少なくとも $[110]$ 方向になければならない。実験では g テンソルが (b) の結果のように c 軸を symmetry axis にしている。これは電子が浅くトラップ化されていると考える以外に解釈できないことを指摘し、その電子の分布を一つの波動関数にくみこめることを論じた¹⁹⁾。

しかし上記の ESR は共鳴吸収の一部の $g = 1.94 \sim 1.97$ までのものを取り上げただけである。他の吸収線の構造については不明な点が残されていて、それはかなり複雑である。

また水素で還元したものは水素が格子の中に入っているのだから⁷⁾、それらによる相互作用から違った型の吸収を与えているはずである。非常に強く還元すると上記の (a) のような結果は得られず、吸収線は $s = \frac{1}{2}$ 、 $g_x = g_y = 1.976$ 、 $g_z = 1.941$ の 1 本になってしまう¹⁶⁾。また高真空中で還元したものは違った型の吸収を示すことが報告されており¹⁶⁾、 Ti^{+47} と Ti^{+49} の natural abundance の問題もあり、これらを統一的に明らかにしたモデルはいままでのところわかっていない。伊達等は ESR が試料の作成の際や、その他の種々な還元条件に強く影響されることを痛感し、多くの条件での TiO_2 の ESR について検討を行ないつつある。また TiO_2 に V^{+4} ¹⁸⁾、または Gd^{+3} ²¹⁾ のような不純物を入れ、その超微細構造から、このドナーの構造を解析するような研究も進められているが、これという手がかりもない。

このような状況の中で、山香は TiO_2 の V^{+4} の ENDOR を観測した²⁾。ENDOR (electron nuclear double resonance) は 1956 年頃から Feher²²⁾ 等により KCl 中の F-中心の構造について開拓された分野である。ESR と NMR (核磁気共鳴) の double resonance を用いる方法である。原理的には第 9 図 (b) に示すように ESR による帯磁率の分散の上に、これと同時に数 Mc 程度の高周波 ν_N をかけて NMR を行なうと核スピンの方は簡



(a) ESR スペクトルに表われる超微細構造 (*h. f. s.*)
(b) ENDOR の原理図 ν_N は NMR 領域のラジオ波 ν_e は ESR 領域のマイクロ波を示す

第 9 図 ESR, ENDOR の原理

単に飽和して核準位間の母集団 population が変化し、これが ESR の ν_0 の変化として観測される仕組である。感度は ESR の 10^4 倍位となる。スピン格子緩和時間を大きくするために、 1.8°K のような極低温下で ESR のマイクロ波 (~ 10000 Mc/sec) を試料にあて、 $m_J = \pm \frac{1}{2}$ のスピンレベルの population を部分的に飽和させ、それと同時に NMR 領域のラジオ波 (~ 50 Mc/sec) をあて、その共鳴吸収をとれば、着色中心の電子そのまわりの原子核との相互作用の間で遷移が起き、それが NMR 領域に観測されるものである。この方法は着色中心の構造とそれをかこむ原子の状態を解析するのに最も有力で正確な方法と思われる。TiO₂ についてなされた山香の ENDOR の結果²⁾ については理論的説明はいまだ十分でない。

以上述べたように ESR や ENDOR の新しい方法によって TiO₂ の着色中心ともいべき構造解析へと迫ったわけであるが、明確な結論は今後の研究に待たねばならない。

結 び

TiO₂ とくにルチル型についての物性、光学的物性、電気的性質、ESR または ENDOR の研究のこれまでに得られた結果をまとめてみた。TiO₂ が純粋なイオン結晶でなく、誘電率の大きい共有結合性をもつ複雑さからか、アルカリハロゲン化合物などで成功したとみられる ESR や ENDOR をもってしても、この場合は、まだ明確な結論は得られていない。TiO₂ の F 中心とよばれる構造が真に存在するかどうか、そのエネルギー準位と電導機構はどうかなど不明な点が多い。

TiO₂ について根本的問題が解決されれば、それを基礎にして、TiO₂ の光との相互作用、粉体顔料の問題、界面での触媒作用等の諸問題も逐次解決に向かうであろう。さらに応用研究も十分な基礎研究の上に大きなパターンを拡散してゆくものであろう。

今後はいかなる研究をすべきか。従来 TiO₂ の研究は基礎ならびに応用研究が極めて多いが、これを光学的吸収と電気伝導の問題に限ったにしても試料の作成の方法や還元条件をもっと厳密にチェックして新しい立場で研究せねばならぬ。大勢がどこにあるかを知ることがまず先決であろうと思われる。つぎに物性として観測されるものは、いわゆる物性として全体の性質を代表している

が、その構成要素は何であるかを究明することである。それでこそその構成要素の微視的構造を捕えるために新しい方法がつぎつぎに用いられているわけである。BaTiO₃-S_m⁺³ のルミネセンスが報告されている²³⁾ が、TiO₂ についても不準母準位によるルミネセンスの研究手法も微細構造の究明に多くを期待されよう。電子の有効質量を知る唯一の方法として、サイクロトロン共鳴があるが、これについてのデータも必要となろう。さらに ESR や ENDOR のデータが、いまだ不足であるし、これが多くの試料についてなされなければならない。酸化物として代表的な酸化チタン TiO₂ において根本的な問題が、しだいに解決されてゆくことを期待してこの総説を終わりたい。

なお本稿を終るにあたり平素固体物性についてご懇篤なるご助言をたまわっている物性研牧島教授に感謝したい。また酸化チタン関係の研究を推進する上に研究費その他の便益を提供されている石原産業 K K にこの機会に厚く感謝する。

(1964 年 5 月 4 日受理)

文 献

- 1) 柿本等：触媒，vol. 6 (1964) No. 1
- 2) 山香：日本物理学会，春の分科会，1964.
- 3) W. H. Bauer: Acta Cryst. **9**, 515 (1956)
- 4) 桐山：チタニウム，**9**, 26 (1961)
- 5) D. C. Cronemyer: phys. Rev. **87**, 876~886 (1952)
- 6) D. C. Cronemyer: phys. Rev. **113**, 1222~1226 (1959)
- 7) A. von Hippel et al: J. P. C. S. **23**, 779 (1962)
- 8) G. C. Pimental, A. L. McClellan "The Hydrogen Bond" (1960)
- 9) C. Kittel: Int. Solid State Physics 302 (1953)
- 10) R. R. Hashignchi: J. phys. Soc. Japan **16**, 2223~2226 (1961)
- 11) J. H. Becker & W. R. Hosler: J. phys. Soc. Japan **18**, (1963)
- 12) H. Fritzche: J. phys. Chem. Solids **6**, 69~80 (1958)
- 13) K. R. Atkins et al: phys. Rev. **118**, 411~414 (1960)
- 14) L. E. Holander et al: phys. Rev. **119**, 1882~1885 (1962)
- 15) J. H. van Vleck: phys. Rev. **32**, 467 (1929)
- 16) P. E. Chester: J. appl. phys. **32**, 866~886 (1961)
- 17) 伊達：物性 vol. 1, 22 (1960)
- 18) 山香：日本物理学会，秋の分科会 (1962)
- 19) 伊達：日本物理学会，秋の分科会 (1962)
- 20) 伊達：日本物理学会，春の分科会 (1964)
- 21) 山香：日本物理学会，秋の分科会 (1963)
- 22) G. Feher: physical Rev. **105**, 1122 (1957)
ibid. **103**, 834 (1956)
- 23) 山元，塩谷，牧島：日本物理学会，春の分科会 (1963)
- 24) Shockley: Electrons and Holes in Semiconductors (1950)

