

論文の内容の要旨

論文題目 アナターゼ型二酸化チタン表面における欠陥制御と
 基底・励起電子状態

氏 名 長塚 直樹

酸化物では、局所的な構造欠陥が物質の光学的、電気的特性を支配する。典型的な遷移金属酸化物である二酸化チタンは、光触媒や透明導電膜としての応用が期待されるが、キャリアの生成や移動を支配する表面電子状態は、強い電子相関と電子-格子相互作用、さらに表面特有の構造欠陥の制御性などから、多くの点が未解明である。これまで光励起や欠陥により生成された余剰電子が空間的に局在した状態や非局在化し自由電子のように振舞う状態をとることが報告されてきたが、その条件は未解明である。表面の電子状態変化を明らかにするためには、電子相関や電子-格子相互作用を制御した表面の作成が必要不可欠であり、欠陥の密度や生成位置の制御が鍵を握る。

酸化物のようなイオン結晶では、電子やホールが局所的な構造緩和とクーロン相互作用によって結びつき、ポーラロンと呼ばれる準粒子を形成する。ポーラロンの状態を決める電子-格子相互作用の強さは、遷移金属原子の配位子やその対称性、キャリア密度などに左右される。これに加えて、表面付近では深さによっても電子-格子相互作用が変化すると考えられている。構造欠陥は、電子数を増減させるとともに、構造緩和に大きな影響を与えるため、その密度や生成位置を変化させることにより電子相関や電子-格子相互作用を制御できると考えられる。また、キャリアの数は電子励起によっても変化するため、基底状態と励起状態の双方を観測することも有用である。

二酸化チタンは結晶多形であり、組成が同じ構造異性体が複数存在する。本研究で用いたアナターゼ型二酸化チタンは光触媒活性が高いことで知られている。また、表面エネルギーが低く、表面が支配的な薄膜やナノ粒子表面はアナターゼ型の構造をとる。さらに、アナターゼ型二酸化チタンの表面では、欠陥が表面からバルクへ移動することが予測されており、温度により欠陥の生成位置の制御が期待される。

本研究では、光触媒反応に伴って生成すると考えられる酸素欠損や吸着水素原子といった点欠陥に注目し、密度や生成位置を制御し、基底・励起電子状態の変化を調べた。

酸素欠損は電子線照射により生成し、照射エネルギーによって生成深さを制御した。その結果、生成深さによって異なる電子状態を形成することを見出した。さらに、表面の温度を制御することにより、酸素欠損が表面から内部へと拡散することを明らかにした。また、電子線回折により酸素欠損の移動に伴って表面の構造が変化することを見出した。表面と水素の相互作用は、水素分子や水素原子を表面に雰囲気曝露することによりより調べた。水素分子は清浄表面とは反応せず、酸素欠損のみと反応し、欠陥に由来する余剰電子を減少させることを観測した。水素原子を曝露すると、水素は表面に吸着し新たな電子状態を形成することを見出した。また、共鳴核反応法を用いて吸着水素を直接観測することにより、その飽和量や温度変化に伴いバルクへ拡散することを明らかにした。さらに加熱時間と固体中水素分布から拡散障壁を見積もっている。励起状態は、超短パルスレーザーを用いた2光子光電子分光の装置を開発することにより観測した。その結果、水素吸着によって新たな励起状態が形成されることがわかった。さらに、水素吸着に伴い、表面が特異な電子放出角度を示すことを発見した。

本論文ではこれらの結果から、ポーラロンの状態や拡散について議論している。ポーラロンの形成は酸化物中で普遍的にみられる現象であり、これらの結果は二酸化チタンのみならず、他の酸化物中のキャリアや欠陥の生成に伴う電子状態変化について知見を与える。また、二酸化チタンの最安定構造であるルチル型との比較により、光触媒活性の起源解明にも貢献があると考えられる。

