

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 長塚直樹

本論文は「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」と題し、論文提出者が行った研究の成果をまとめたものである。

論文は7章から成っている。

第1章は序論であり、二酸化チタンの一般的性質を述べたのち、二酸化チタンに電子ドープを行ったときの電子状態についてまとめている。ドープされた電子が非局在化する場合とポーラロンを形成して局在化する場合があることを論じ、ルチル型二酸化チタンではスモールポーラロンが形成されるのに対して、アナターゼ型二酸化チタンでは統一的な解釈が得られていないことを指摘している。また光伝導や光触媒における電子励起状態の重要性について述べ、励起状態を調べる実験手法として二光子光電子分光に言及している。これらの研究背景を踏まえて研究の具体的な課題設定を行っている。

第2章では、本研究で研究対象としたアナターゼ型二酸化チタンの性質についてまとめている。二酸化チタンには、ルチル型とアナターゼ型の結晶多型が存在すること、いずれもバンドギャップが3 eV程度の絶縁体であること、主たる構造欠陥として酸素欠損と水素がありいずれも電子ドープ効果があること、などがまとめられている。

第3章では、本研究で用いた研究手法について述べている。表面の構造を調べる手法として低速電子線回折、電子状態を調べる手法として光電子分光、水素を定量する手法として核反応法、について、原理と実際に用いた実験装置について詳述している。また、本研究で使用したアナターゼ型TiO₂(101)試料について表面処理法と欠陥生成法について述べている。

第4章では、論文提出者が本研究で新たに開発した二光子光電子分光の装置について述べている。超短パルスチタンサファイアレーザーをもとに光パラメトリック発振により得られる近赤外光の第4高調波発生により、3.4-4.0 eVの波長可変レーザー光を発生させ、光源として用いている。これに静電半球型電子分光器を組み合わせることで二光子光電子分光の装置を完成させ、ルチル型二酸化チタンについて先行研究の結果を再現できることを示している。

第5章は、実験結果である。

5.1節では、清浄なTiO₂(101)表面の基底および励起電子構造をそれぞれ一光子と二光子光電子分光で調べた研究結果を述べている。これを踏まえ、5.2節では酸素欠損のある表面、5.3節では水素の吸着した表面に関する実験結果を詳述している。系に電子がドープされると、表面近傍のバンドベンディングと表面双極子層が誘起される。実験的に、仕事関数と価電子帯のシフトを観測することで、これらを定量的に見積もっている。試料温度を変化させて酸素欠損を生成することで、表面双極子層の符号が反転することを見出している。

また酸素欠損形成によりフェルミ面下1.2 eVにギャップ中準位が形成されることを見出し、その温度依存性と水素との反応性を調べている。一方、試料表面を水素原子に曝露すると表面に水素が吸着することを明らかにし、飽和水素量を0.48原子層と定量している。このとき、酸素欠損と同様フェルミ面下1.2 eVにギャップ中準位が形成されることを見出し、その温度依存性を調べている。続いて、水素吸着表面について二光子光電子分光のスペクトルを測定し、フェルミ面から上方+6.5(A), +5.1(B), +4.7 eV(C)に特徴的な構造を見出している。Aはルチル型TiO₂(110)表面で報告されているものと類似しているのに対して、BとCはアナターゼ型TiO₂表面特有の電子状態である。強度依存性を測定し、Bは光強度の2乗、Cは1乗に比例することを明らかにした。さらにBは波数が $\sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ を中心に大きな分散を持つことを見出した。

第6章では、実験結果の考察を行っている。

酸素欠損を生成した表面においてギャップ中準位が観測されたことから表面では余剰電子がスモールポーラロンを形成することを論じ、さらに温度依存性の実験結果に基づき、酸素欠損と余剰電子の拡散を議論している。また、このギャップ中準位強度が水素分子曝露により減少することから、ヒドリドが形成される可能性を指摘している。水素吸着表面について、温度依存性の実験から水素と余剰電子の拡散を議論し、さらに拡散障壁を見積もっている。また二光子光電子分光の結果に基づき、励起電子状態のエネルギー準位を特定し、特徴的な分散関係の起源について議論している。

第7章は、本研究の結論であり、本論文の研究結果をまとめている。

以上を要約すると、本研究は、アナターゼ型 TiO₂(101)表面の基底および励起電子状態に関する研究を、実験手法の開発を踏まえて進めたものであり、表面物理学の進展に大きな寄与があったと評価でき、物理工学としての貢献が大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位申請論文として合格と認められる。