

ミュオンスピン回転・緩和法を用いたルチル型 TiO_2 欠陥構造解析

○三輪寛子^{1,*}, 下村浩一郎², Amba Datt Pant², 鳥養映子³, 永嶺兼忠^{2,4}, 朝倉清高⁵

¹電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター, ²高エネルギー加速器研究機構,

³山梨大学大学院医学工学総合研究部, ⁴カリフォルニア大学リバーサイド校, ⁵北海道大学触媒科学研究所

Structural analysis of defect structure in rutile TiO_2 by μSR method

○Hiroko Ariga-Miwa^{1,*}, Koichiro Shimomura², Amba Datt Pant², Eiko Torikai³, Kanetada Nagamine^{2,4}, and Kiyotaka Asakura⁵

¹The University of Electro-Communications, ²High Energy Accelerator Research Organization, ³University of Yamanashi,

⁴University of California, ⁵Institute for Catalysis, Hokkaido University

金属酸化物内部の欠陥構造は、その化学特性や物性を大きく変えることが知られているが、欠陥は周期性を持たないため構造を明らかにすることが容易ではない。 TiO_2 は光触媒として広く用いられており、欠陥の導入により吸収波長を変化させられることが知られているが、やはりその欠陥構造はわかっていない部分が多い。一方、ミュオンをプローブとして用いたミュオンスピン回転/緩和/共鳴(μSR)法は、物質中の磁場分布や水素の存在状態を調べる有力な手法である。本講演では、還元した単結晶 rutile 型 TiO_2 について、 μSR 測定から酸素欠陥内に安定化した水素の構造と電子状態に関する知見が得られた。

素粒子(レプトン)であるミュオンには、正ミュオン(μ^+)と負ミュオン(μ^-)がある。今回用いた μ^+ には重要な特徴が二点ある。第一点は、 μ^+ が水素の軽い同位体とみなせることである。 μ^+ は水素原子核(プロトン)と同じ電荷を持ち、また、質量はその 1/9 であることに由来する。もう一点は、 μ^+ が物質内部の磁気環境のプローブとして振る舞う点である。これは μ^+ のスピンが 1/2 の磁気モーメントを持つためである。これらの特徴を生かした測定手法が、今回用いた μSR 法である。

我々は μSR 法を用いて還元した rutile 型 TiO_2 の bulk の欠陥が、どのように観測されるか検討した。これまでに、横磁場と縦磁場内とゼロ磁場の条件下での μSR 測定から興味深い結果が得られた。ここではゼロ磁場での μSR 測定から得られた結果を報告する。Fig. 1 に還元雰囲気下で加熱する前とした後の rutile 型 TiO_2 から得られた μSR スペクトルを示す。 TiO_2 を還元することで、酸素欠陥が結晶内に生じることが知られている。

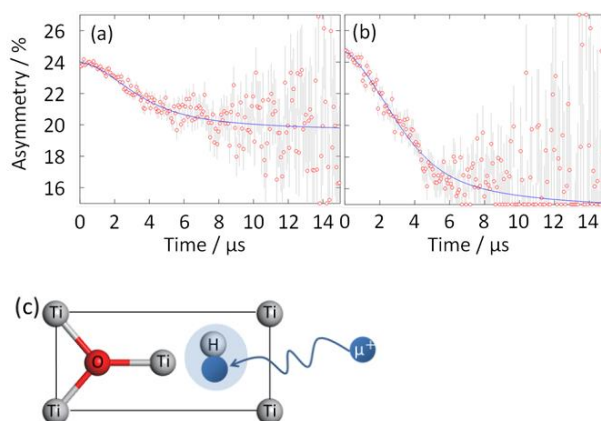


Fig. 1. Zero field μSR spectrum of (a) stoichiometric and (b) reduced rutile TiO_2 at 15 K with error bar. Blue lines are fitting curve. (c) Structure model of muon stabilized site.

還元することで、より早い緩和、また、振動成分が観測された。還元前のスペクトルを久保鳥谷部関数でフィッティングしたところ、ミュオンの安定化サイトには 0.22 mT の内部磁場が存在することがわかった。これはその大きさから不純物として存在する水素の核スピン由来であると考えられる。振動成分が観測された還元後のスペクトルからは、水素の核スピンとミュオンのスピンの相互作用を考慮したフィッティングにより、ミュオンは水素から 1.7 Å の距離のサイトで安定化していることがわかった。つまり、ミュオンは水素の同位体と考えられることから、Fig. 1(c)に示したような酸素欠陥に水素が 2 つ安定化する構造が存在し得ることを見出した。

*E-mail: h-miwa@uec.ac.jp