

第3章 結果

3.1 プランビュー観察

3.1.1 (100) 表面のステップ・テラス構造観察

・AFM観察

図 3.1 に熱処理前の無添加単結晶試料の(100)表面の AFM 像の一例、および像中の A-B 間、C-D 間の領域における高さプロファイルを示す。A-B 間の領域では単結晶表面は nm オーダーの凹凸を有していた。また、C-D 間の領域に示されるような数 nm 程度の高さの突起物が観察された。このように、熱処理前の試料の(100)表面には明瞭なステップ・テラス構造は認められない。

図 3.2 に大気中で 1000℃、2 時間の熱処理を施した無添加単結晶試料の(100)表面の AFM 像、および像中の A-B 間、C-D 間の領域における高さプロファイルを示す。プロファイルからは、原子レベルで平坦なテラスとステップが認められ、熱処理後の試料の(100)表面には明瞭なステップ・テラス構造が形成されていることが観察された。表面には A-B 間のプロファイルに示されるような 0.4nm 高さのステップと、C-D 間のプロファイルに示されるような 0.2nm 高さのステップが観察された。支配的なステップ高さは 0.4nm であった。

・HRTEM観察

図 3.3(a)、(b)に熱処理前のプランビュー観察用 TEM 試料の TEM 明視野像、および大気中で 1000℃、2 時間の熱処理を施した TEM 試料の(100)表面の TEM 明視野像を示す。熱処理後の試料には、矢印で示されるような線上のコントラストが観察される。これらのコントラストは熱処理によって(100)表面に形成されたステップのエッジであると考えられる。図 3.4 にこのコントラストの一部の HRTEM 像および観察領域から得られた電子線回折図形を示す。電子線回折図形からステップのエッジは[010]および[001]方向に観察されることが明らかとなった。

・HAADF-STEM観察

図 3.5(a)に同様の試料の HAADF-STEM 像を示す。像中にはコントラストの異なる領域が観察される。像中に長方形で示される領域のコントラスト強度の平均値のプロファイルを図 3.5(b)に示す。コントラストは、プロファイル中に矢印で示したような、強度が一定の領域を有する階段状となることが認められた。HAADF STEM 像では試料の厚い領域のコントラストは強く、薄い領域のコントラストは弱く観察されるため、コントラストが一定の領域はそれぞれテラスに対応し、コントラストが不連続的に変化する領域はステップに対応すると考えられる。ステップは HRTEM で観察されたものと同様に[010]および[001]方向に観察された。

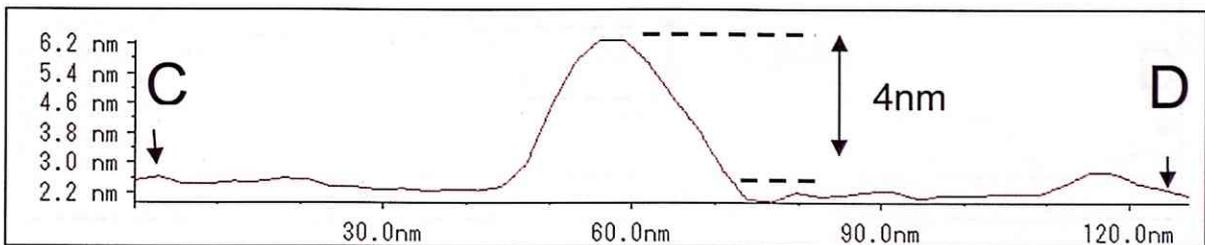
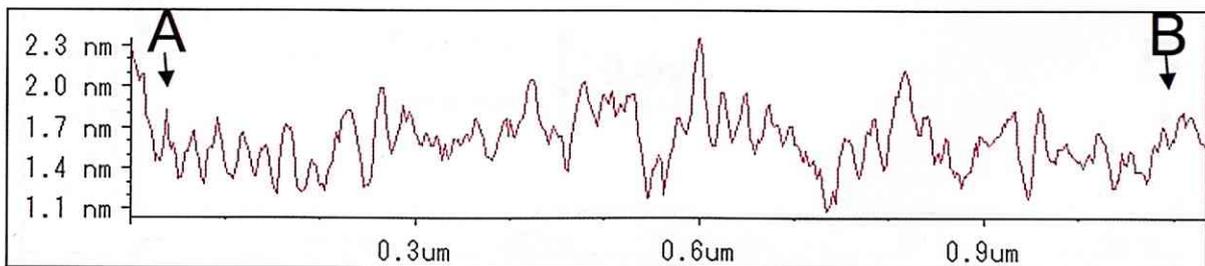
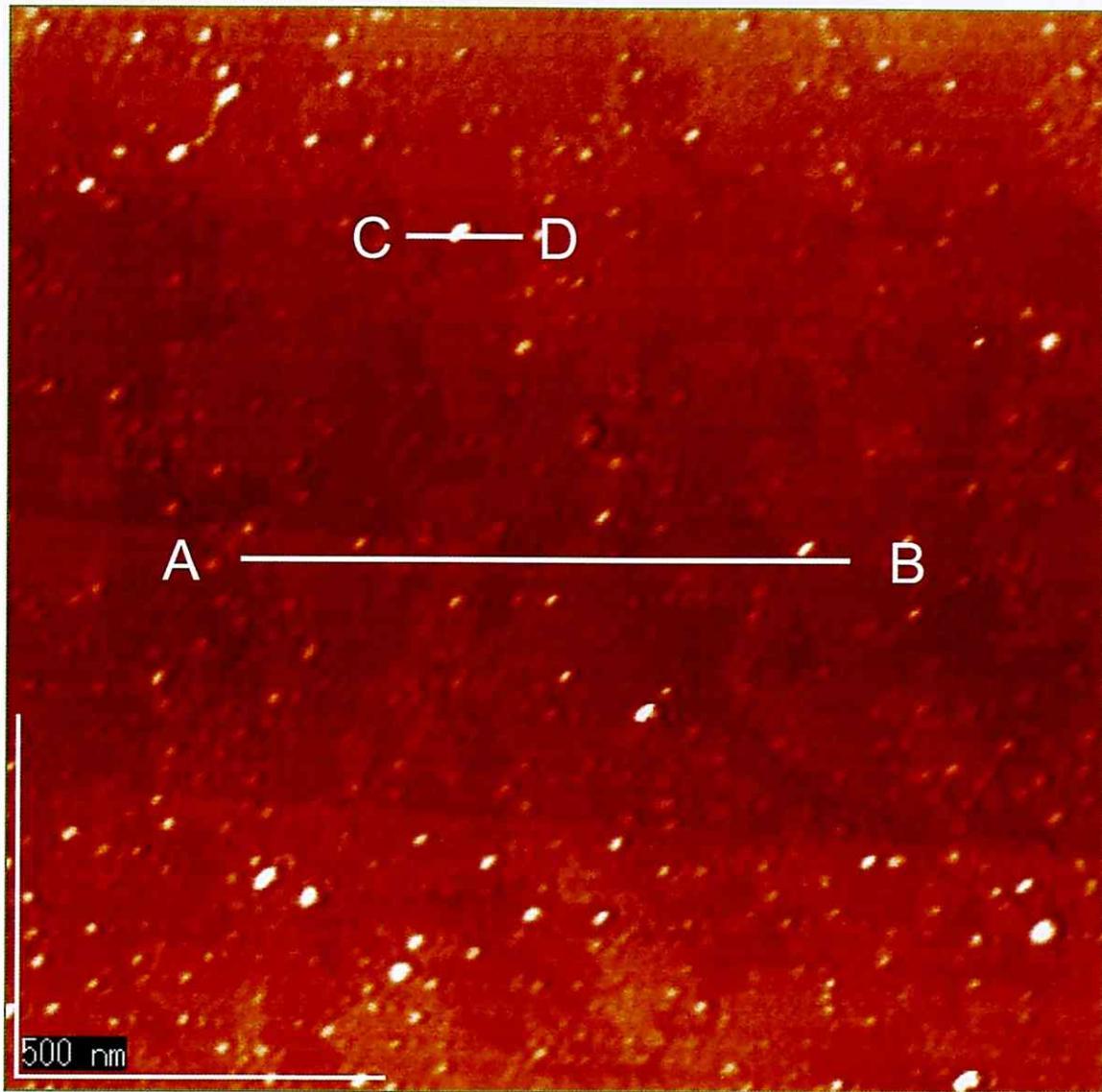


図 3.1 : 熱処理前の SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面の AFM 像および像中の A-B、C-D 間における高さプロファイル

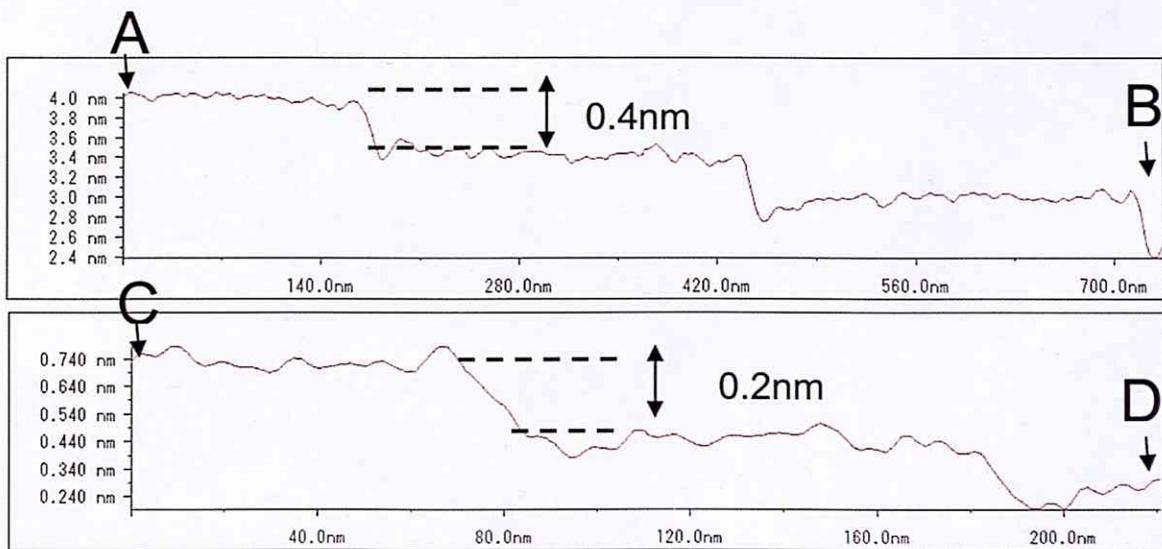
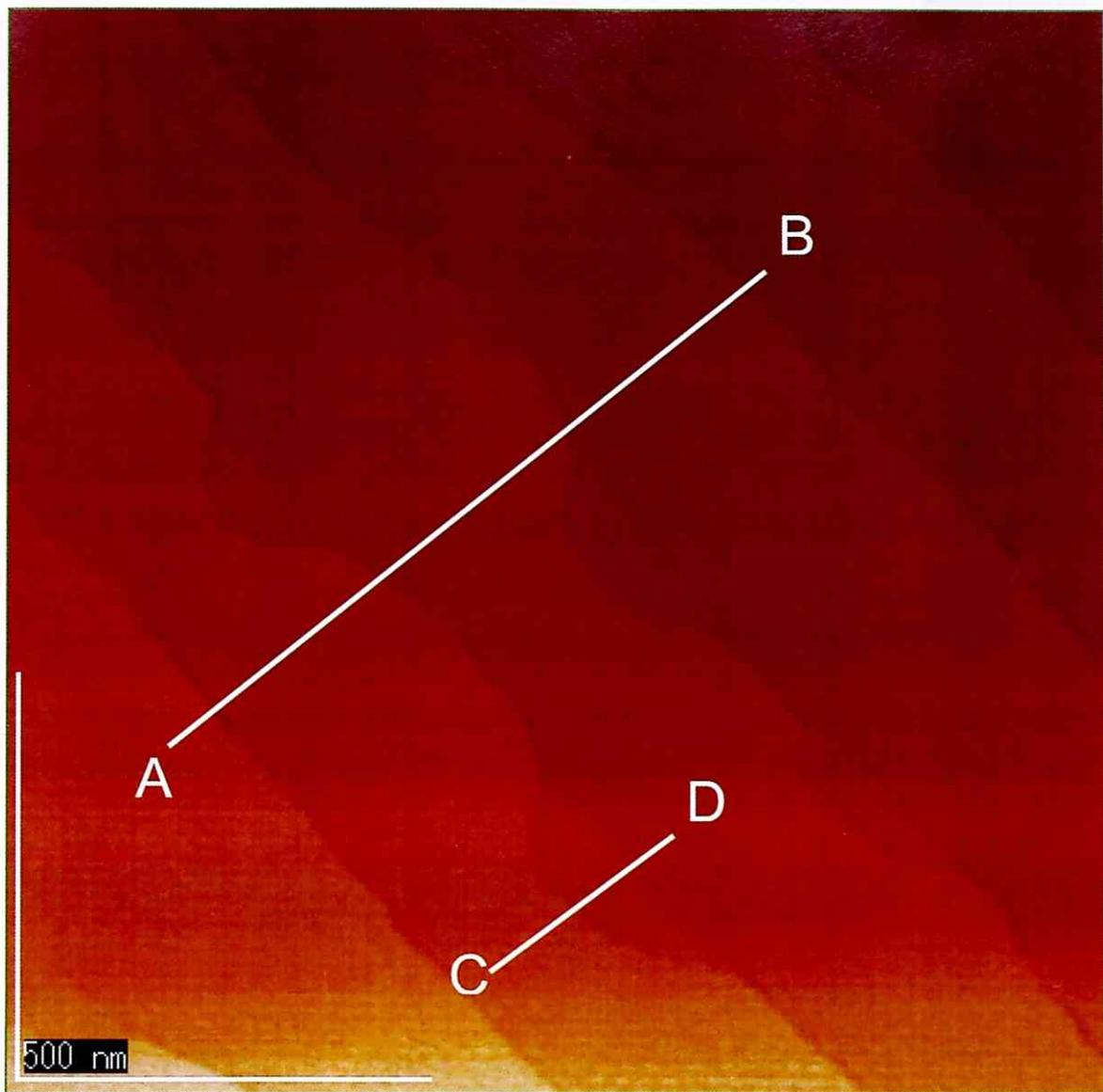
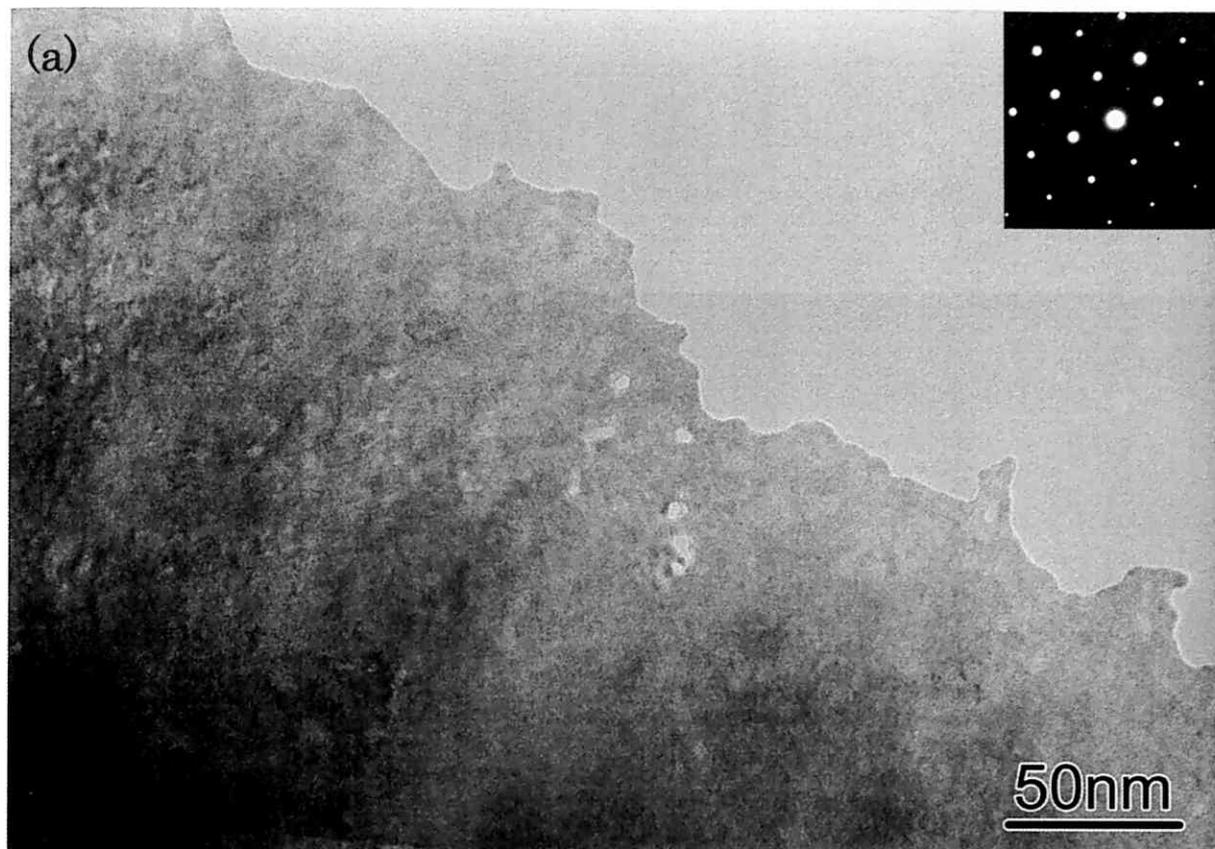


図 3.2 : 大気中で 1000°C、2 時間の熱処理を施した SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面の AFM 像
 および像中の A-B、C-D 間における高さプロファイル



⊙ [100]

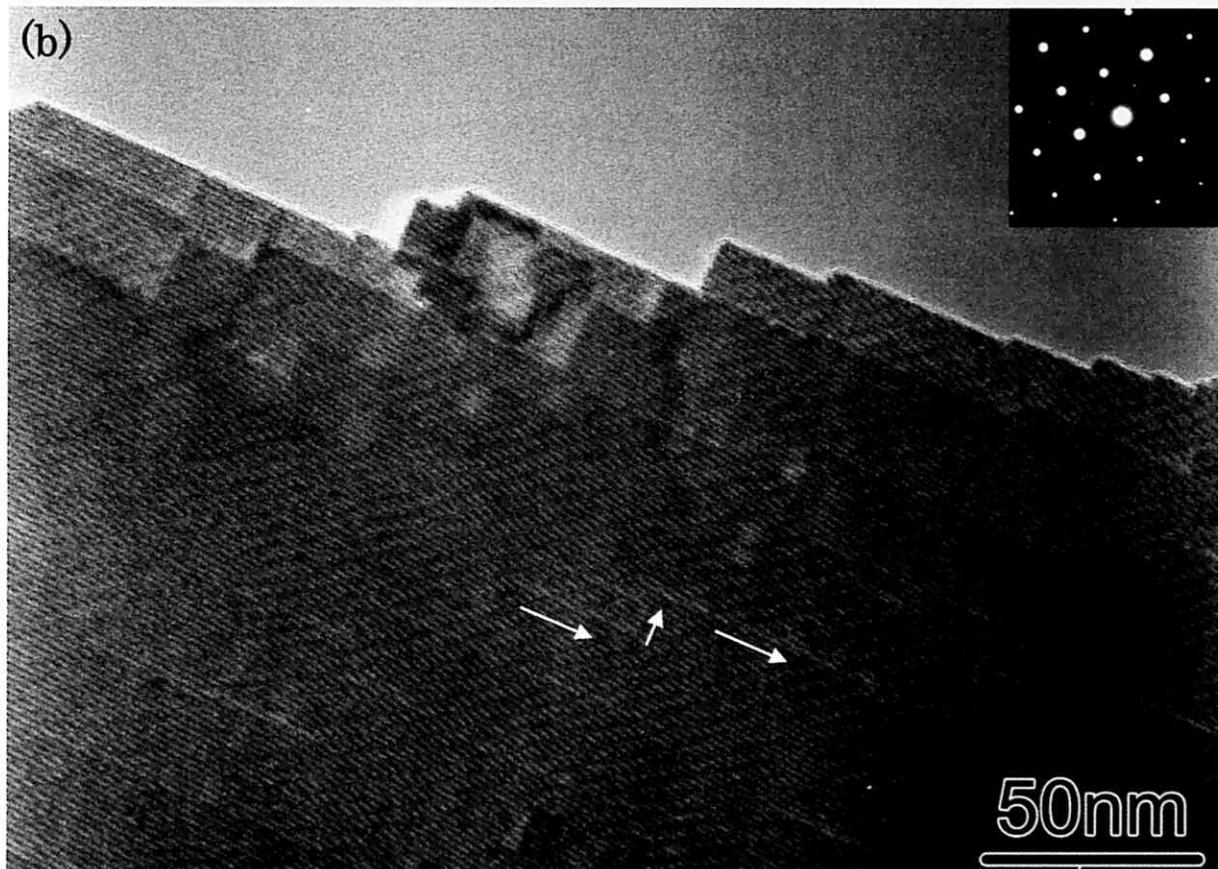
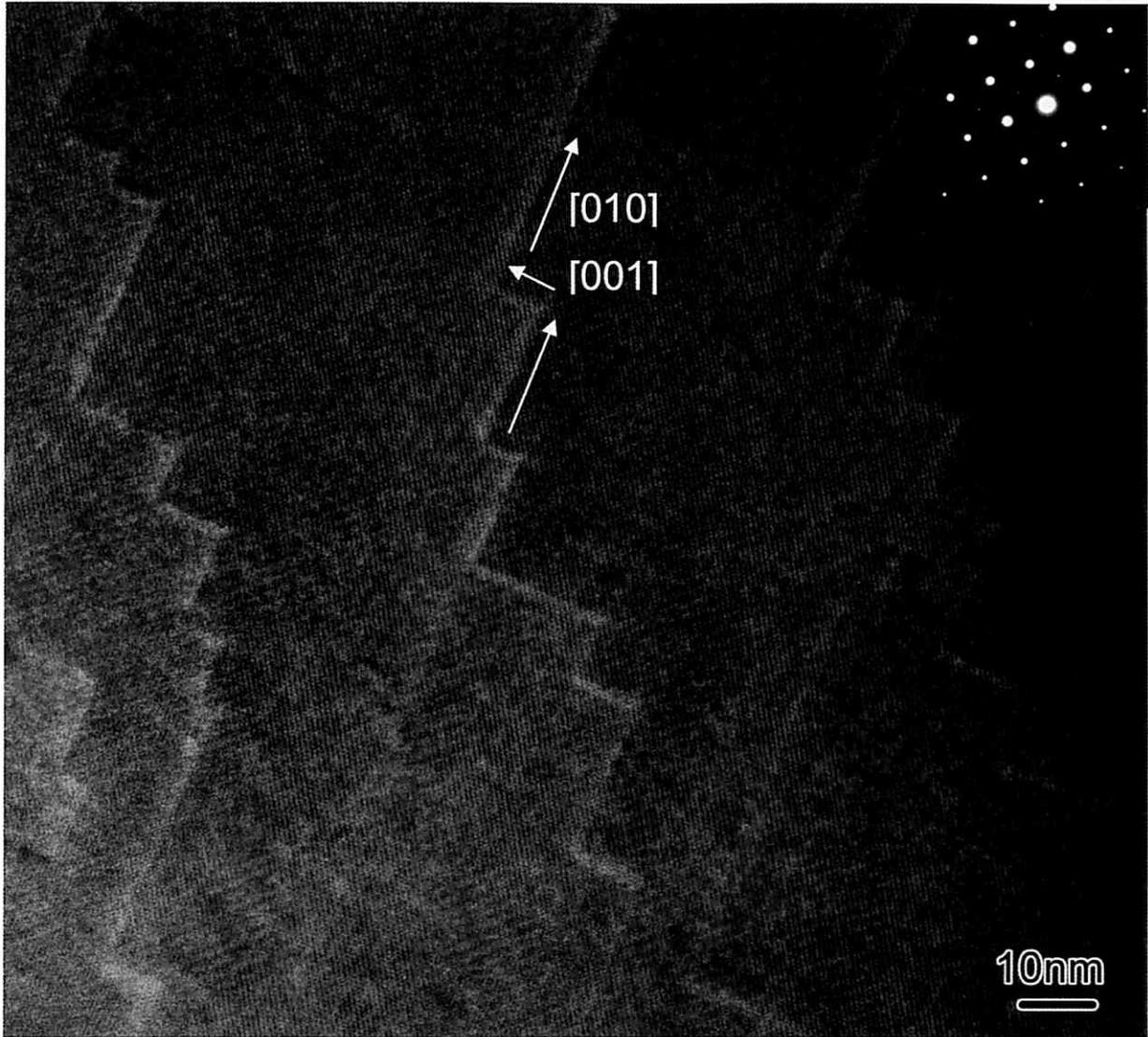


図 3.3 : (a) 熱処理前の TEM 試料の TEM 明視野像

(b) 大気中で 1000°C、2 時間の熱処理を施した TEM 試料の TEM 明視野像

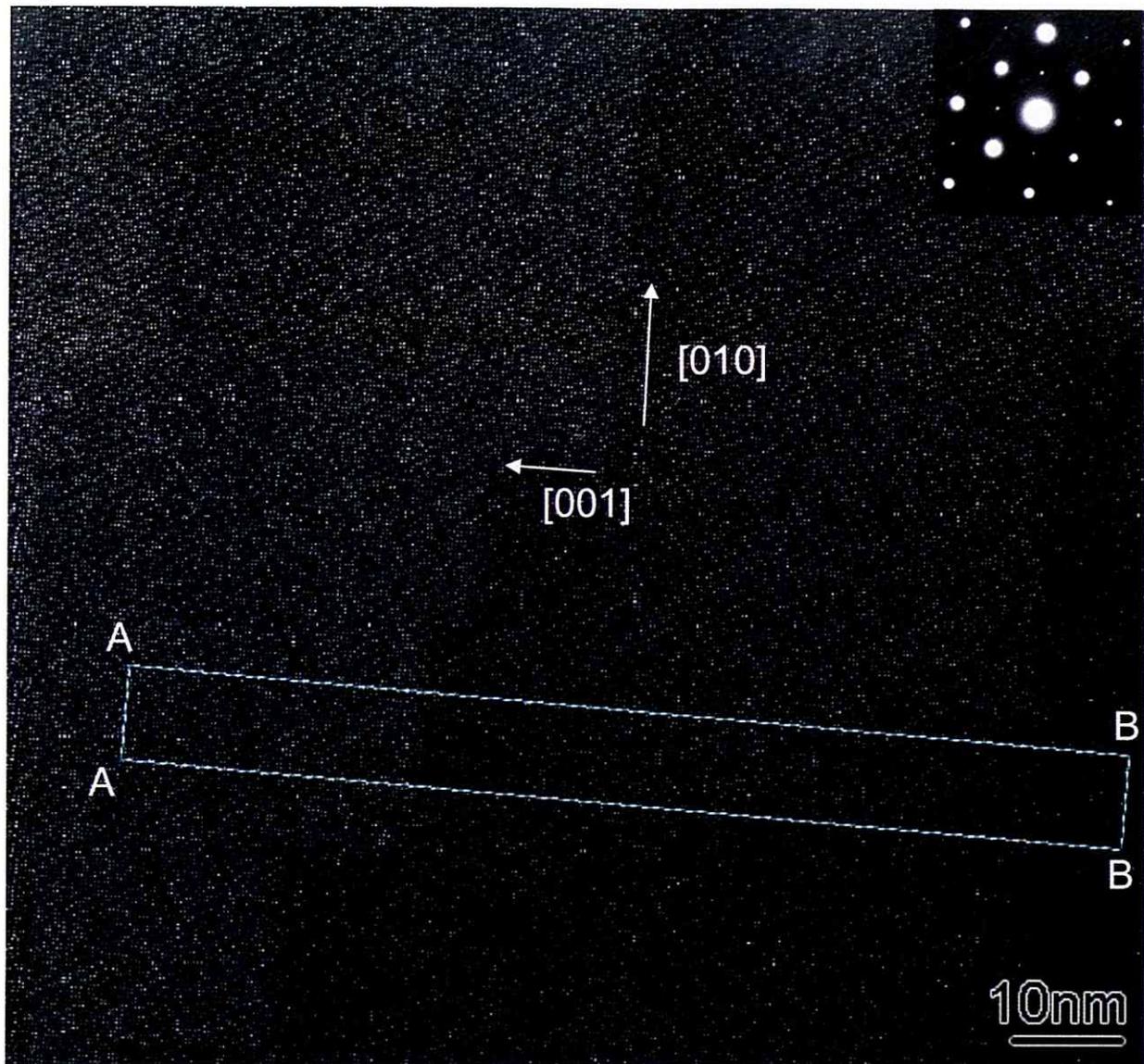
(a)



⊙ $[100]$

図 3.4 : 大気中で 1000°C 、2 時間の熱処理を施した TEM 試料の HRTEM 像

(a)



⊙ [100]

(b)

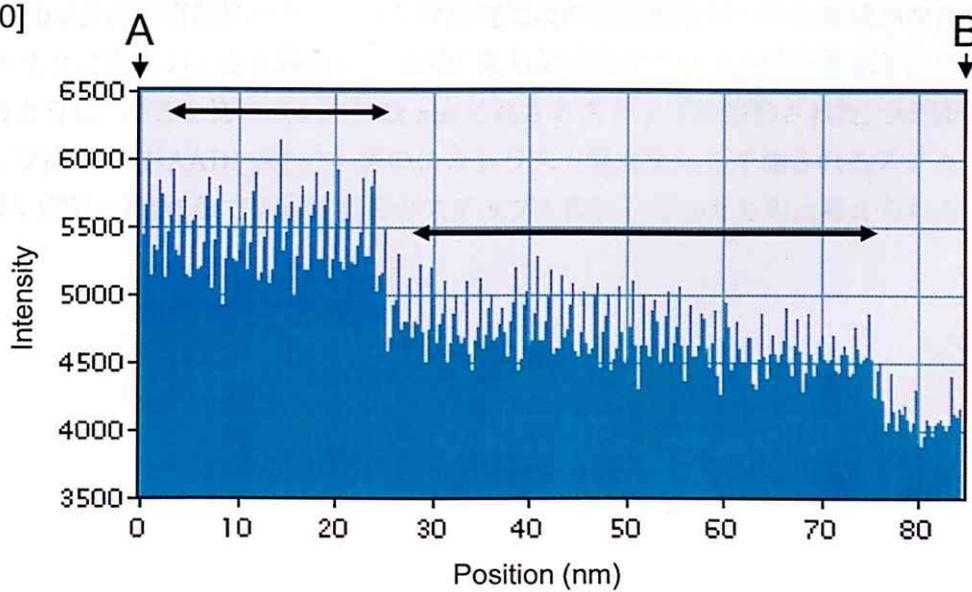


図 3.5 : (a) 大気中で 1000°C、2 時間の熱処理を施した TEM 試料の HAADF-STEM 像
(b) (a)中の長方形で示される領域のコントラスト強度プロファイル

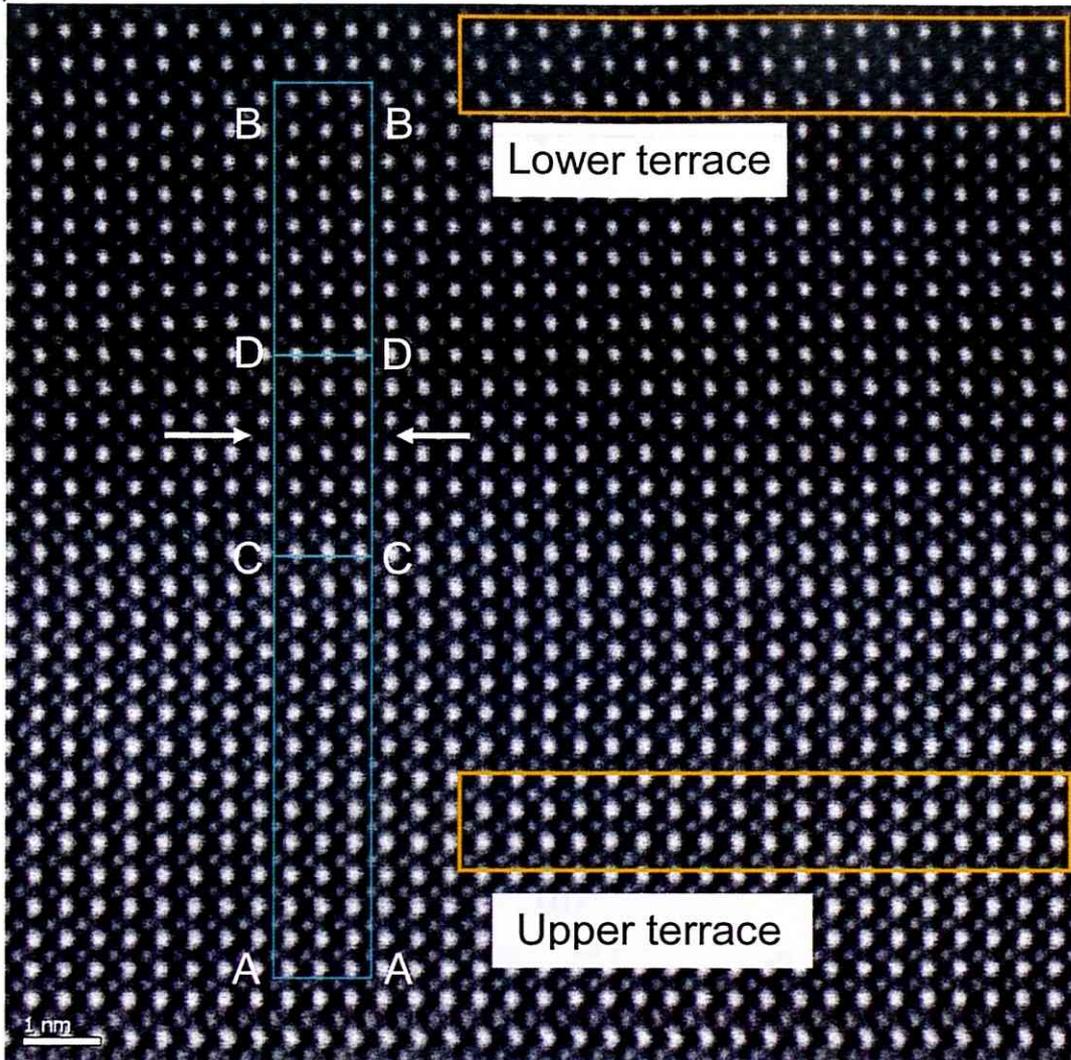
・ HAADF-STEM 法によるステップの高分解能観察

図 3.6(a)にステップのエッジの一部を拡大してスキャンした HAADF-STEM 像を示す。コントラストの強い領域が上段のテラス、コントラストの弱い領域が下段のテラスに対応する。図 3.6(b)に像中に水色の長方形で示される領域のコントラスト強度の平均値のプロファイルを示す。像中に矢印で示される C-D 間の領域でコントラスト強度がなだらかに変化しているのが認められる。コントラストが変化する領域はおよそ単位格子 6 つ分の幅を有していた。これは、ステップのエッジ面が直角ではなく、傾きを有している可能性があることを示唆している。また、像中に黄色の長方形で表わされる領域において、上段のテラスのコントラスト強度の平均値と下段のテラスのコントラスト強度の平均値を比較したところ、その比はおよそ 1.4 であった。

次に上段と下段のテラスのコントラスト強度比からステップ高さを見積もるために、像シミュレーションを行った。図 3.7(a)にステップ構造の模式図を示す。上段と下段のテラスのコントラスト強度比は、試料の厚さ(t)とステップの高さ(h)に依存する。図 3.7(a)に示すように、試料の厚さ(t)は下段のテラスの領域を基準とし、様々に厚さを変化させたモデルを作成した。次に、それぞれの厚さに対しステップの高さ(h)を変化させたモデルを作成した。これらのモデルにおいて像シミュレーションを行い、上段のテラスと下段のテラスの強度比を求めた。図 3.7 (b)、(c)、(d)に得られた結果を示す。グラフの縦軸は、上段と下段のテラスのコントラスト強度比であり、横軸は試料の厚さを表す。グラフ中のプロットは試料の厚さに対するコントラスト強度比を表わし、形の異なるプロットは、ステップ高さが異なることを示す。例えば、ステップ高さが単位格子 4 つ分の高さの時(図 3.7 (b)中の■のプロット)、試料の厚さが 40 Å であれば、上段と下段のテラスのコントラスト強度比は実験値に近いおよそ 1.4 となる。図 3.6(a)で観察されるステップ高さが図 3.2 の AFM 像において観察されたように、単位格子 1 つ分もしくは単位格子の半分の高さである場合、試料の厚さは 1nm 以下であると考えられる。すなわち、単位格子 1 または 2 つ分の厚さと考えられるが、この厚さで安定な結晶構造を保っているとは考えにくい。したがって、観察されたステップは単位格子数個分の高さを有していると考えられる。

図 3.8 にプランビュー観察用試料の模式図を示す。バックシニング法により作成した試料であるので、(100)表面の裏側にはディンリング処理により急な傾きがついた領域が存在すると考えられる。図 3.9 に裏面の一部を観察した AFM 像および高さプロファイルを示す。プロファイルに示されるように、傾きを持つ表面では数 nm の高さのステップが観察された。AFM 像で観察されたステップ高さは HAADF-STEM 像のコントラスト強度比から予測されるステップ高さに近いため、HAADF-STEM 像では試料裏面のステップを観察していたものと考えられる。

(a)



(b)

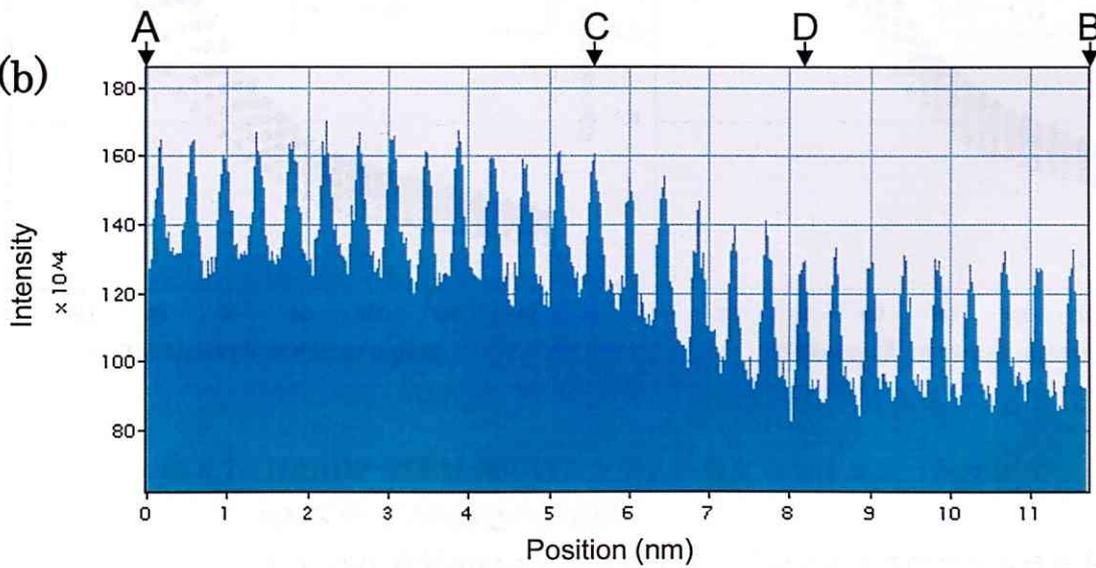


図 3.6 : (a) ステップのエッジ近傍の HAADF-STEM 像

(b) (a)中の長方形で示される領域のコントラスト強度プロファイル

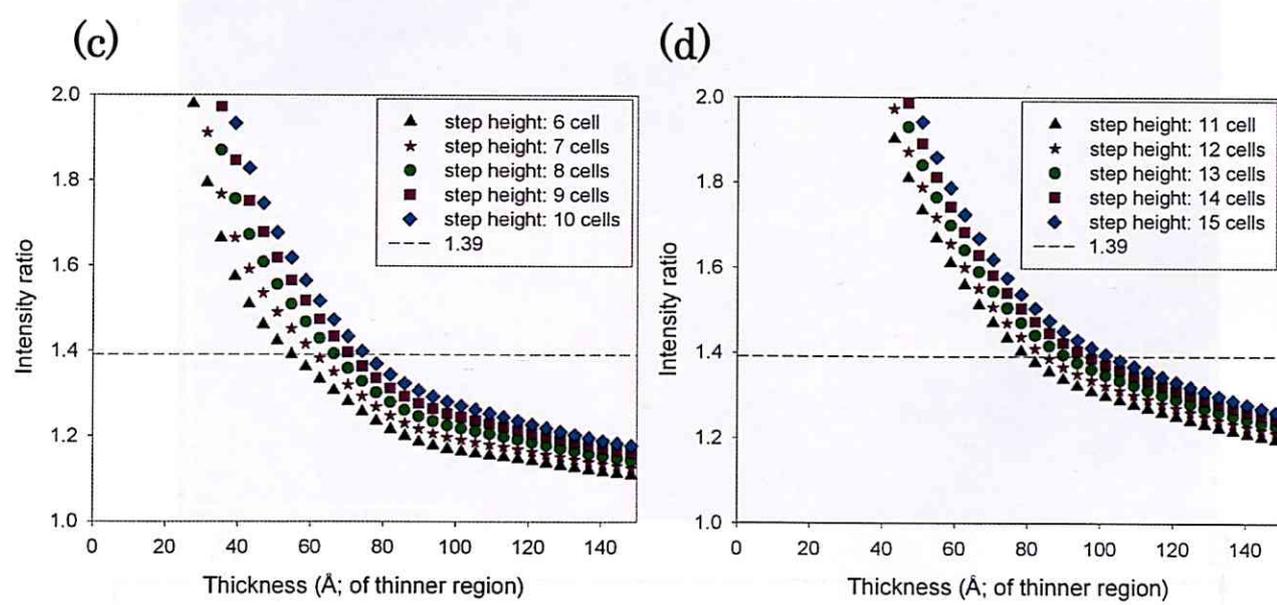
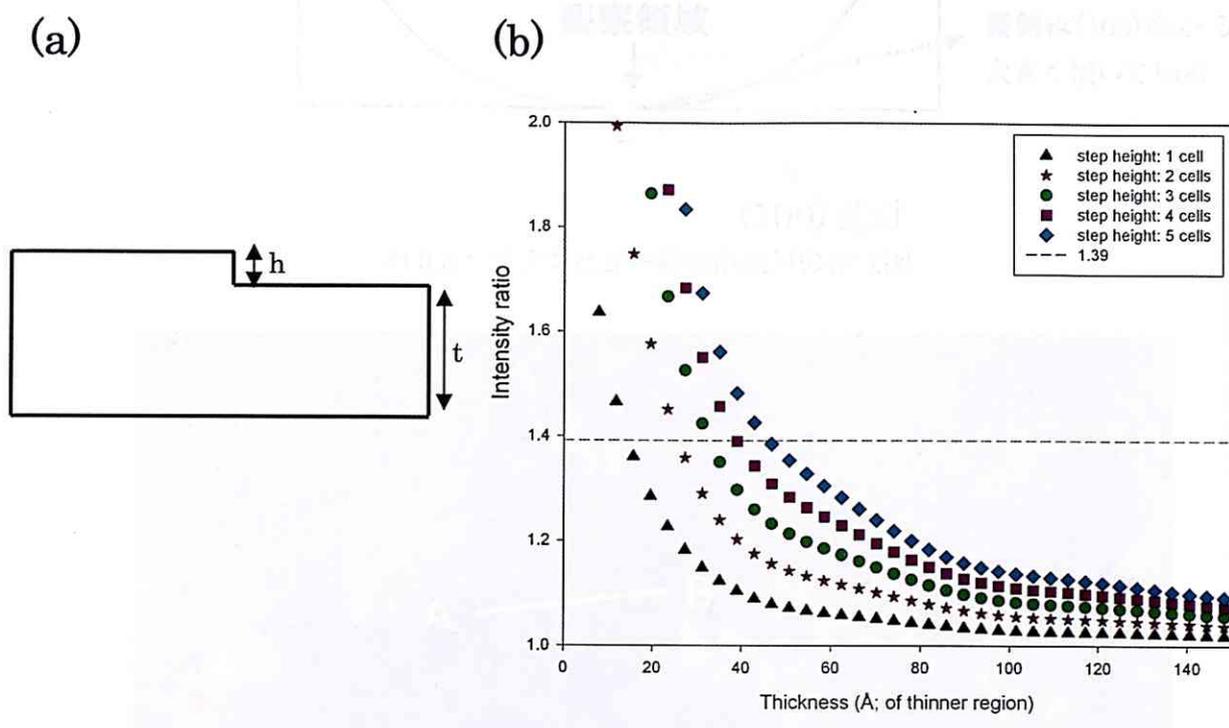


図 3.7 : HAADF-STEM 像のコントラスト強度のシミュレーション

(a) ステップの構造の模式図

(b) (c) (d) 試料の厚さに対する上段と下段のテラスのコントラスト強度比

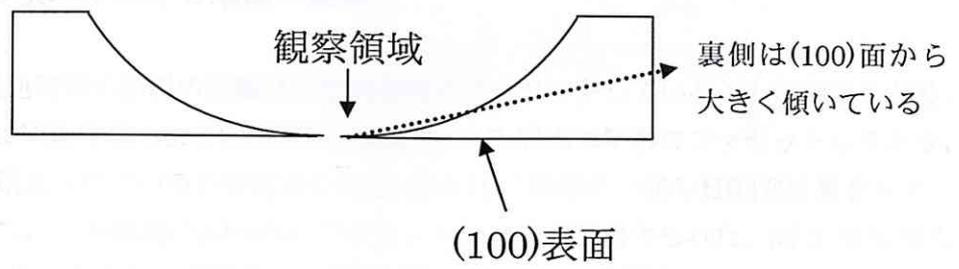


図 3.8 : プランビュー観察用試料の模式図

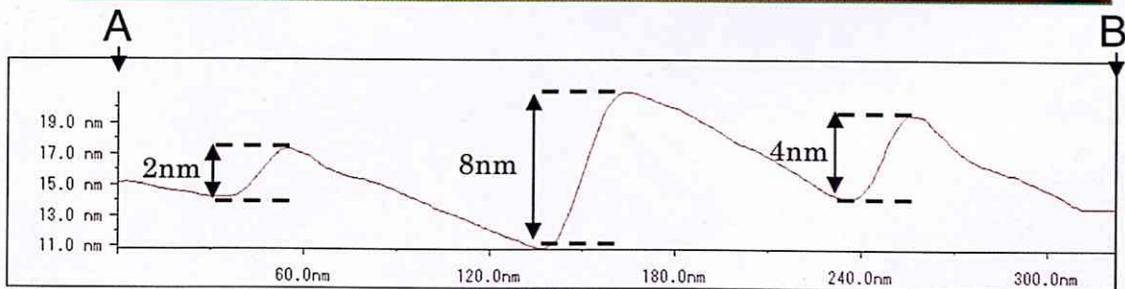
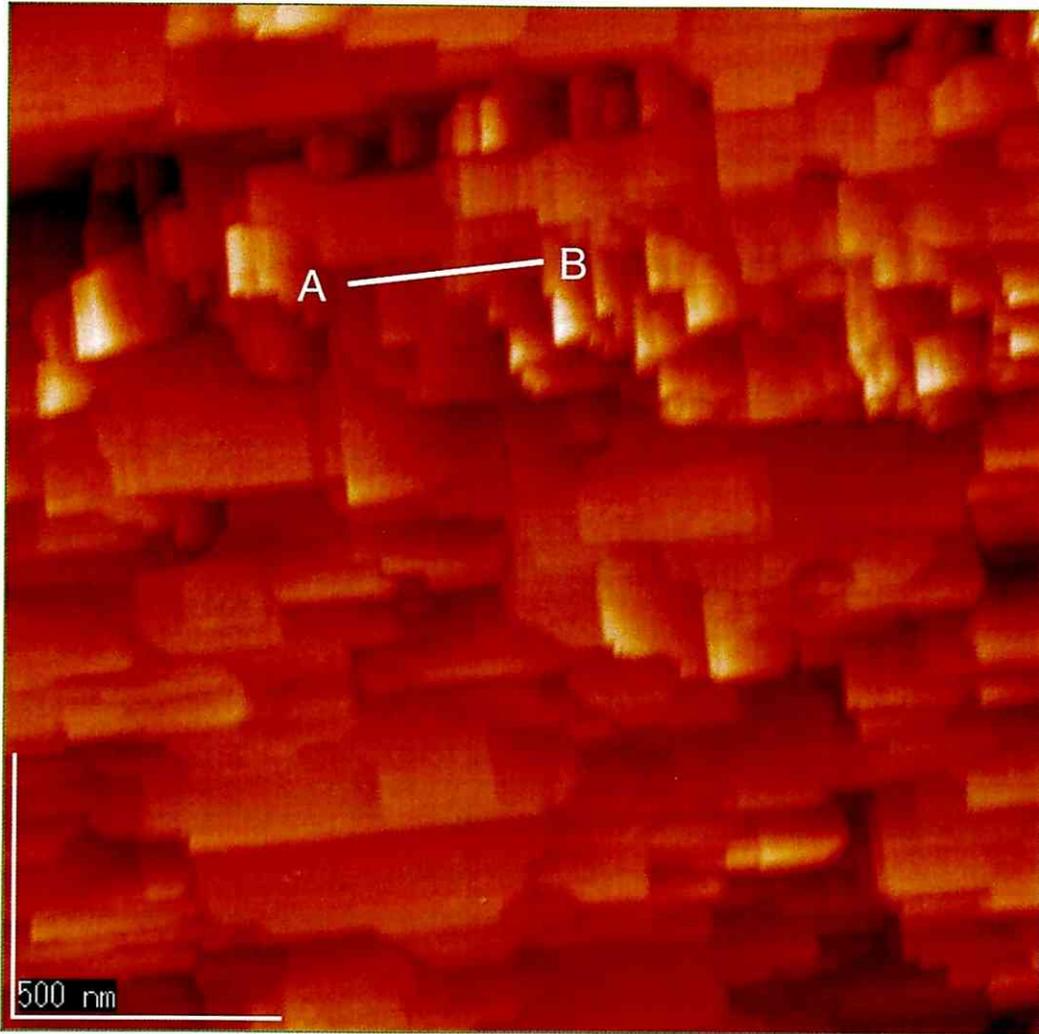


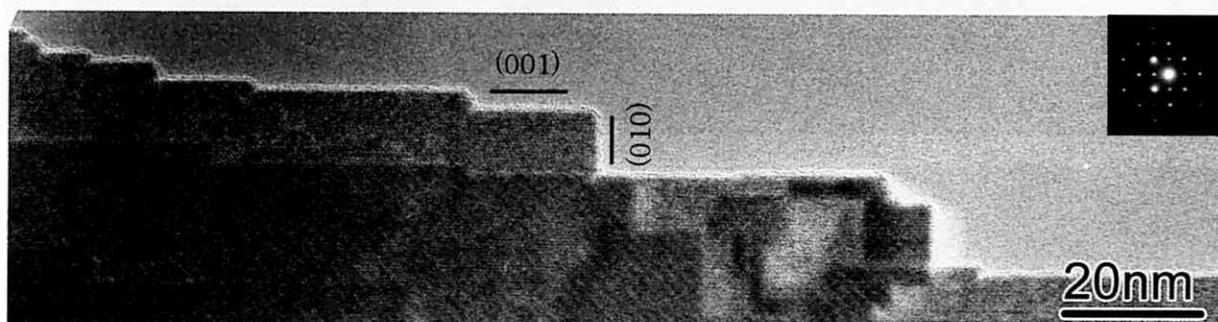
図 3.9 : プランビュー観察用試料の研磨側の AFM 像および像中の A・B 間の高さプロファイル

3.1.2 TEM 試料の膜端における端面の観察

・HRTEM 観察

図 3.3(b)において、熱処理後の試料の膜端は特定の方向にファセットしていることが認められる。図 3.10 に膜端の TEM 明視野像および電子線回折図形を示す。膜端は矩形にファセットしており、端面は主に{100}面で構成されているのが認められた。図 3.11 に膜端の一部の HRTEM 像を示す。{100}面の他に、矢印で示した領域に{110}面にファセットした端面が認められた。図 3.12 に異なる領域の膜端の TEM 明視野像および膜端の HRTEM 像を示す。この領域は A および B で示される二種類の端面で構成されており、電子線回折図形から、それぞれ{110}面および{100}面であることが明らかとなった。その他の領域においても、膜端の端面は{100}面および{110}面から構成されていた。この結果は、他の低指数面に比べて{100}面および{110}面の安定性が特に高いことを示唆している。

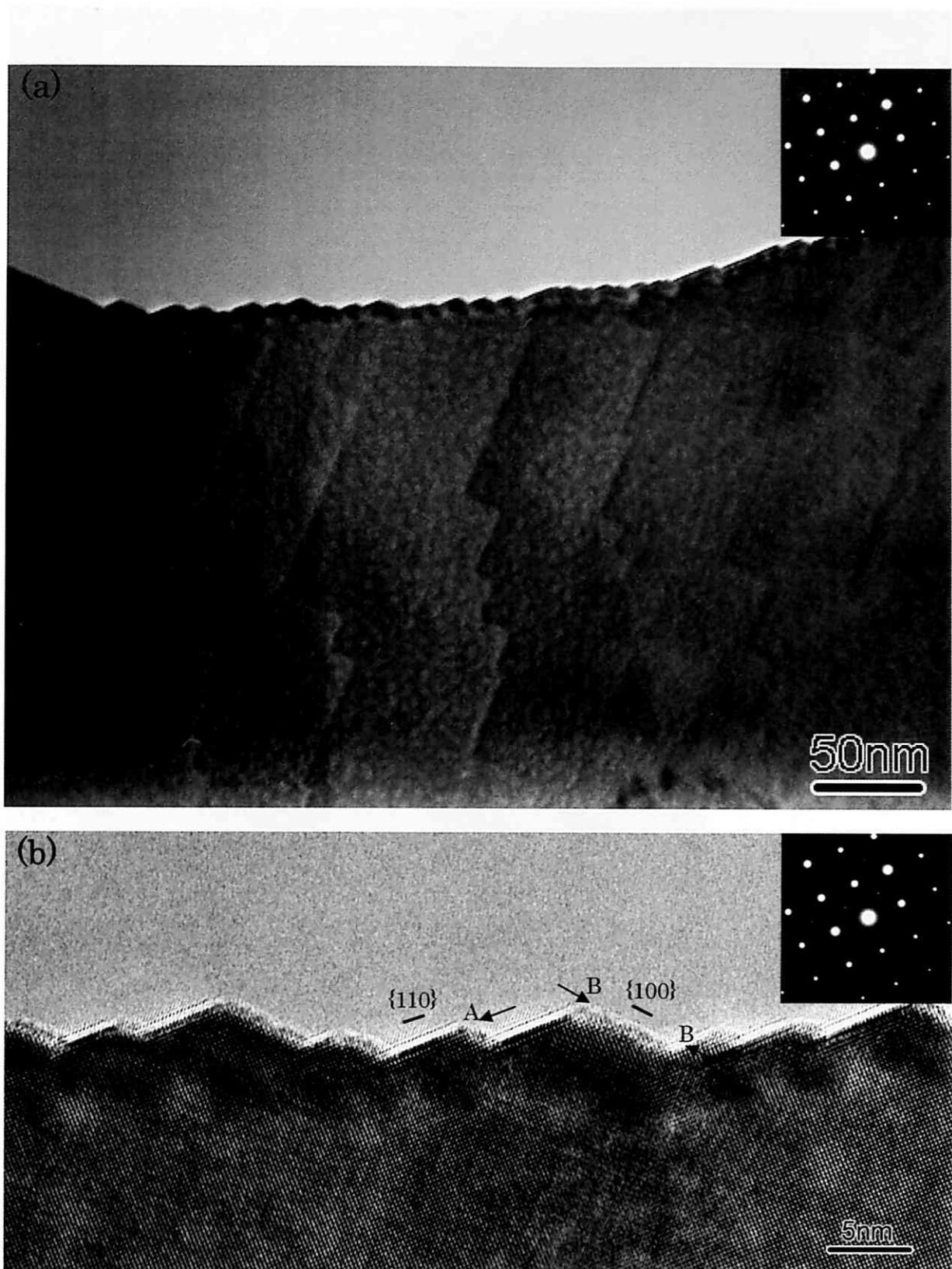
図 3.13 に 10 時間の熱処理を施した TEM 試料の膜端の明視野像および膜端の HRTEM 像を示す。膜端は矩形にファセットしており、端面は主に{100}面で構成されているのが認められた。他の領域においても支配的な端面は{100}面であった。しかしながら、HRTEM 像に示されるように矩形の角には、ほとんどの領域で{110}面の端面が認められた。これらの観察から、熱処理後の試料の端面には安定な{100}面の他に、準安定な{110}面が存在することが明らかとなった。この結果は、表面のステップ構造においても短時間の熱処理ではステップのエッジ面が{110}面で構成されている可能性を示唆するものである。



◎ [100] 図 3.10 : プランビュー観察用試料の膜端の TEM 明視野像



◎ [100] 図 3.11 : プランビュー観察用試料の膜端の HRTEM 像



⊙ [100]

図 3.12 : プランビュー観察用試料の膜端の(a) TEM 明視野像 (b) HRTEM 像

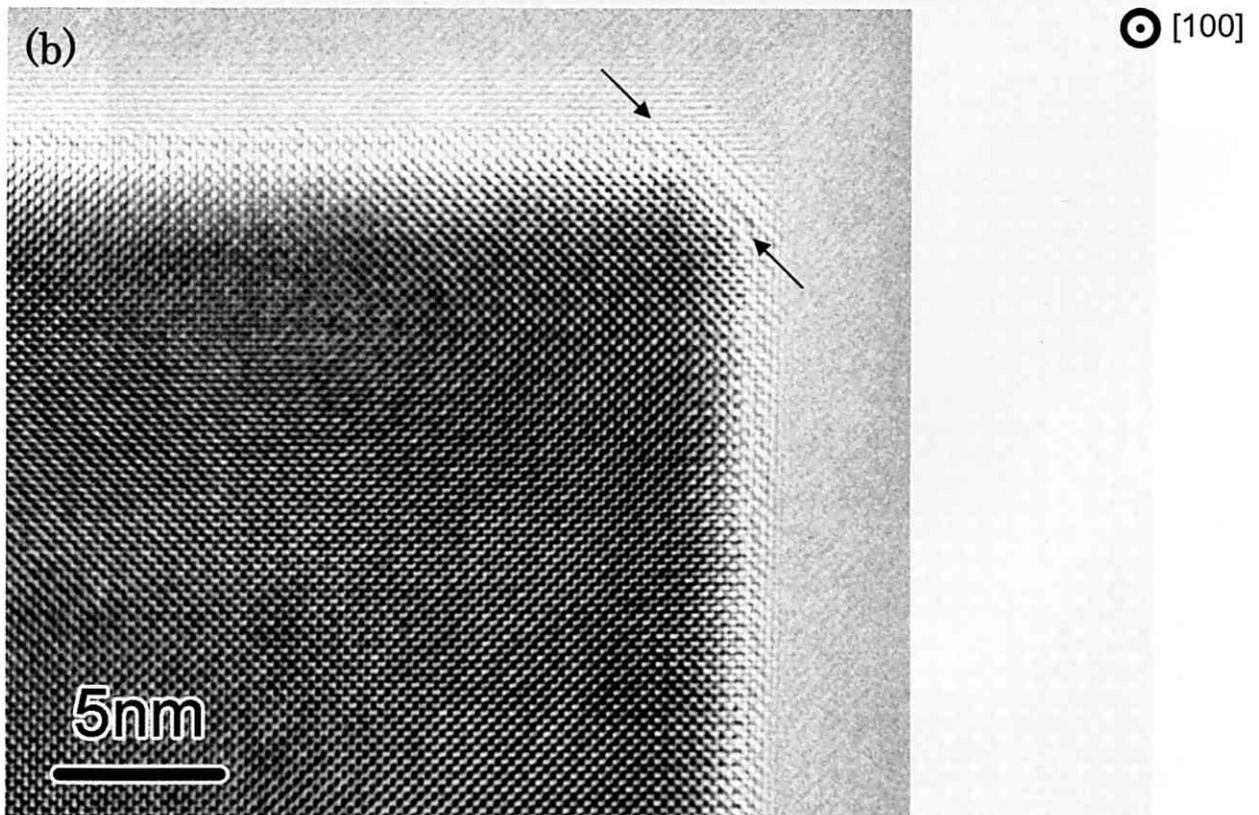
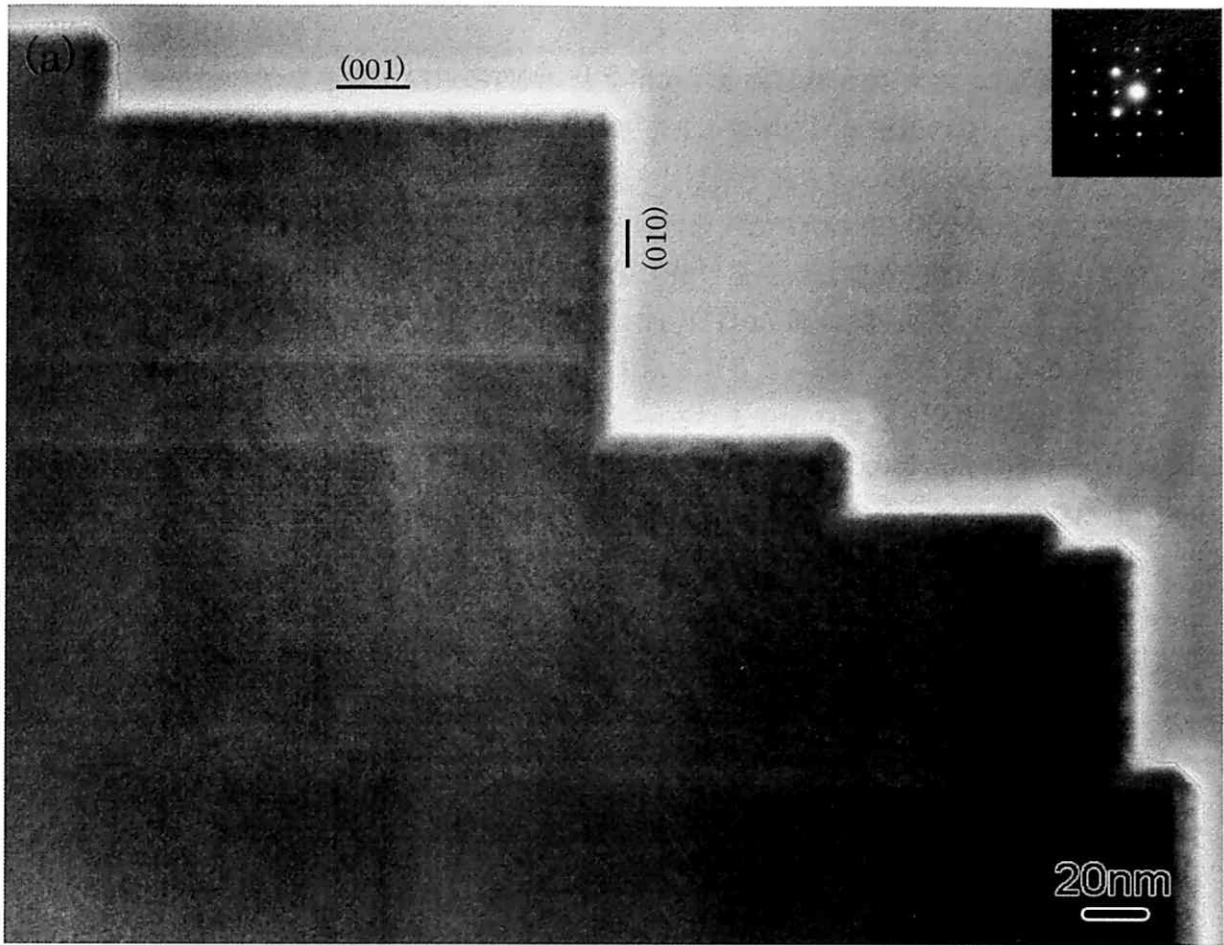


図 3.13 : 10 時間熱処理を施した試料の膜端の(a) TEM 明視野像 (b) HRTEM 像

・ HAADF-STEM 観察

次に膜端近傍の領域を HAADF-STEM 法を用いて観察した。図 3.14 に試料の膜端近傍の HAADF-STEM 像とバルクの一部を拡大した像を示す。像中には 2 種類のコントラストが観察される。HAADF-STEM 像の原子カラムのコントラストは原子番号 Z のおよそ 2 乗に比例するため、像中の明るいカラムが Sr ($Z=38$) カラム、比較的暗いカラムが Ti ($Z=22$)-O ($Z=8$) カラムに対応する。

膜端には $\{100\}$ 面の端面と、四角で示した領域に、傾きをもった端面が認められる。これらの端面について、より詳細な観察を行った。図 3.15(a) に $\{100\}$ 面の端面を拡大してスキャンした HAADF-STEM 像を示す。膜端には図中に矢印で示すように、弱いコントラストのカラムが周期的に配列しているのが認められた。像中に四角で示される領域のコントラスト強度プロファイルを図 3.15(b) に示す。プロファイル中にはコントラストの強い Sr のカラムとコントラストの弱い Ti-O のカラムが周期的に配列しているのが認められ、この周期性から、試料の膜端には Ti-O のカラムが配列しているものと考えられる。従って、端面の $\{100\}$ 面は TiO_2 原子層で終端していると考えられる。

図 3.16 に傾きを持った端面を拡大してスキャンした HAADF-STEM 像を示す。像中に示されるように傾きをもった端面は $\{100\}$ 面と $\{110\}$ 面で構成された階段状の構造になっていた。

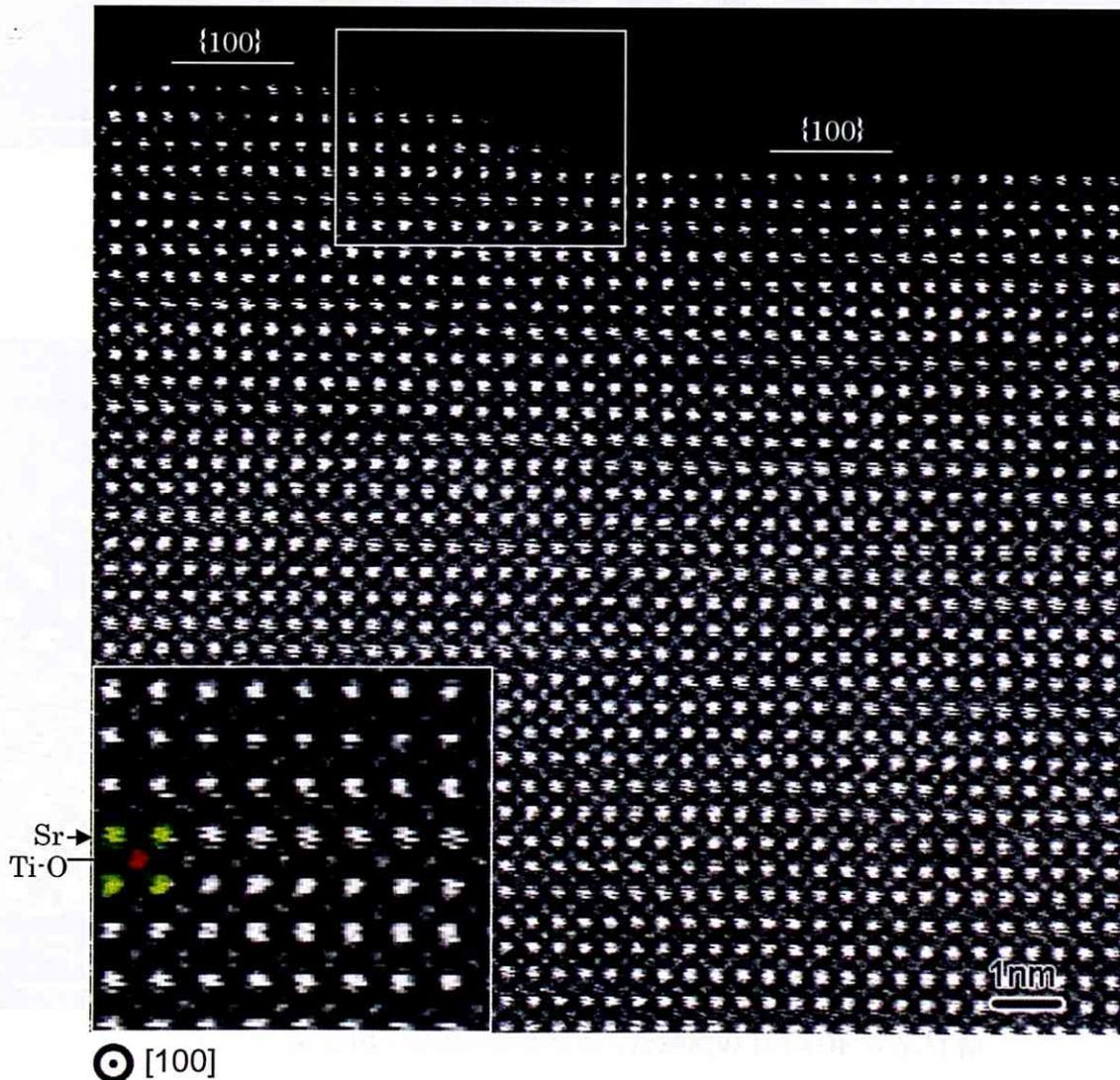


図 3.14 : プランビュー観察用試料の膜端の HAADF-STEM 像

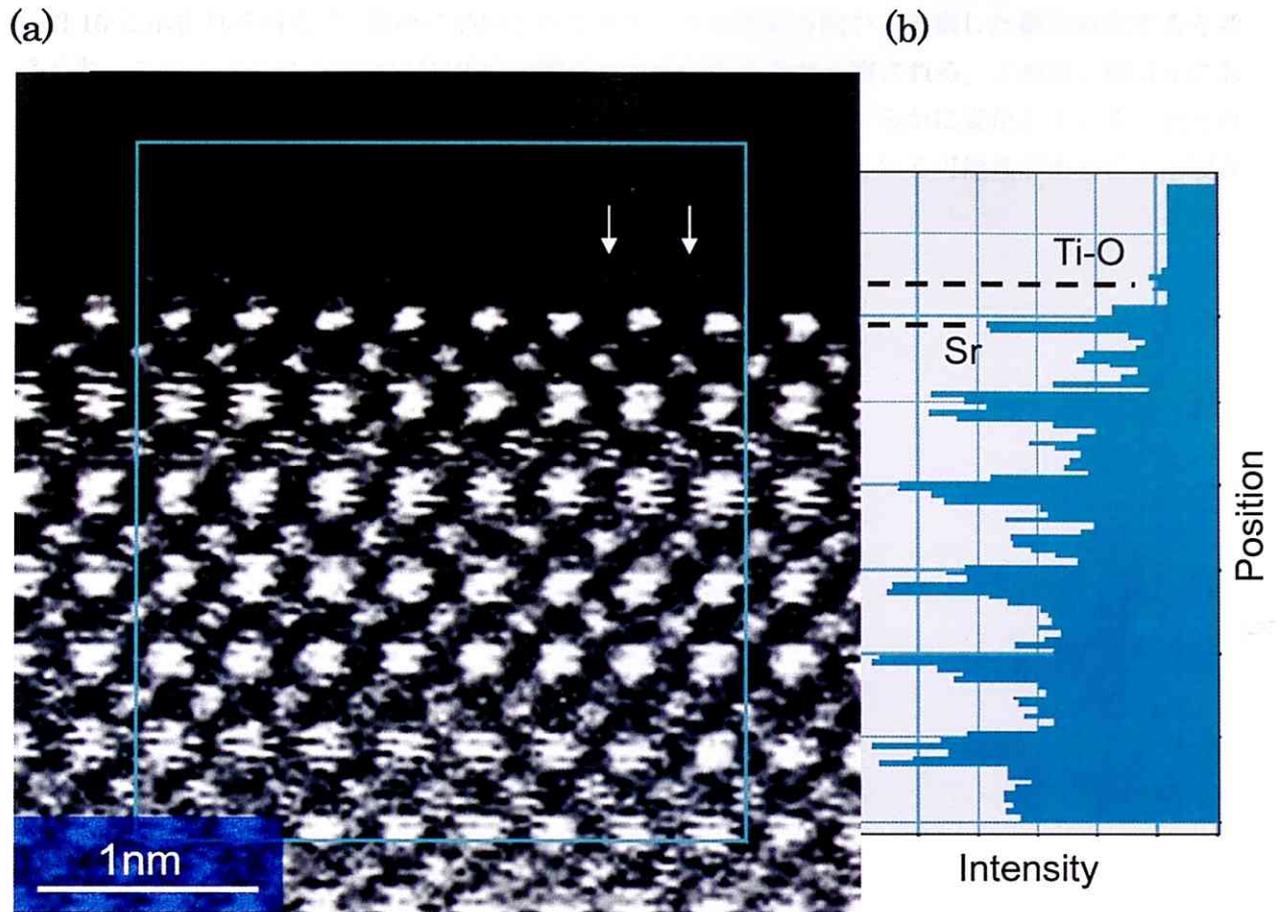


図 3.15 : 膜端の{100}面の端面の HAADF-STEM 像

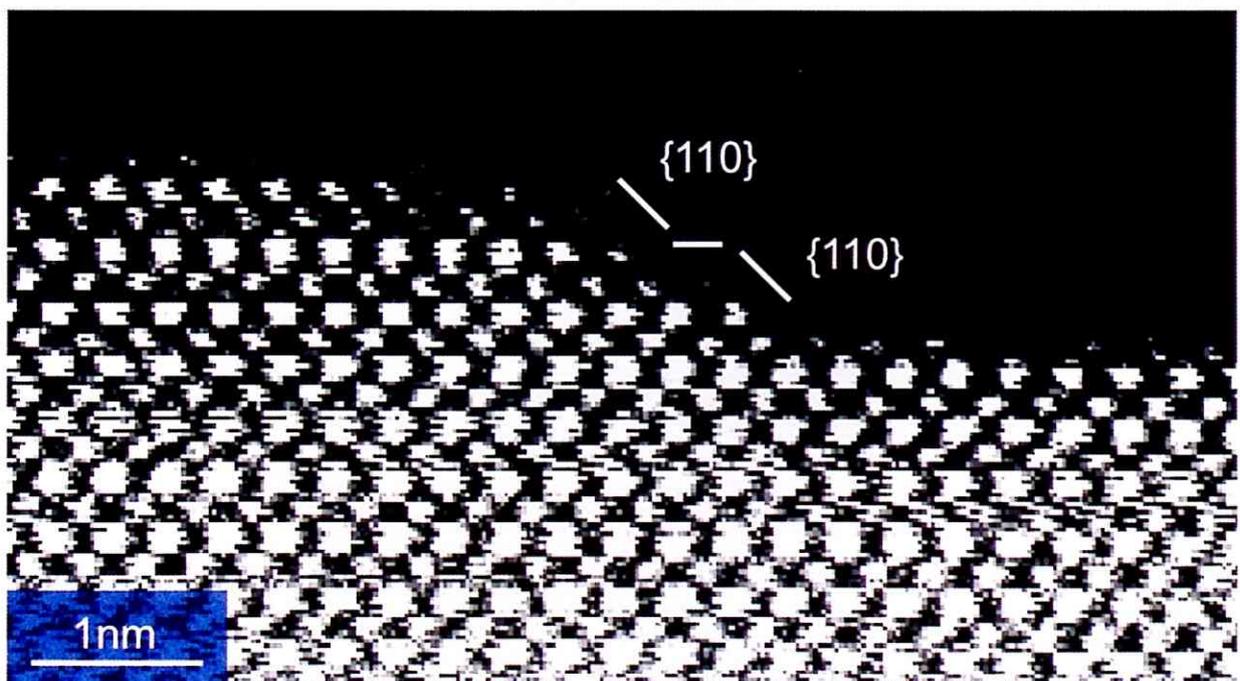


図 3.16 : 膜端の傾きをもった端面の HAADF-STEM 像

図 3.16 に示される構造は、端面に形成されたステップを断面方向から観察した像に対応すると考えられ、ステップのエッジ面は{110}面で構成されていることが示唆される。これは、図 3.6 において、ステップ近傍で HAADF-STEM 像のコントラスト強度がなだらかに変化していることと対応している。以上より、ステップのエッジ面は{110}面で構成されている可能性があることが示唆された。

3.2 クロスセクション観察

3.2.1 (100) 表面のクロスセクション観察

・AFM 観察

図 3.17 に大気中で 1000°C 20 時間の熱処理を施した無添加単結晶試料の(100)表面の AFM 像および像中の A-B 間の高さプロファイルを示す。ステップ-テラス構造が認められ、ステップ高さはおよそ 0.8nm であった。表面には他に、1~2nm 程度の高さのステップが認められた。これらのステップ高さは、SrTiO₃ の格子定数の数個分に相当するため、バンチングステップが形成されていると考えられる。また、過去の研究で報告されているような表面上の析出物は認められなかった。

・HRTEM 観察

図 3.18 に同様の試料の(100)表面のクロスセクション HRTEM 像の一例を示す。矢印で示した端面が(100)表面である。原子レベルで平坦な表面が形成されているのが認められる。図 3.19 に、表面近傍の領域から得られた電子線回折図形を示す。過去の研究で報告されているような構造の異なる第二相が表面近傍領域に形成されている場合、SrTiO₃ から得られるスポット以外のスポットが電子線回折図形に現れるはずである。しかしながら、図に示されるように、回折図形には SrTiO₃ から得られるスポットのみ観察されたため、表面近傍の領域における構造の異なる第二相形成を示唆する結果は得られなかった。

・HAADF-STEM 観察

図 3.20(a)に(100)表面のクロスセクション HAADF-STEM 像の一例を示す。矢印で示した端面が(100)表面である。HRTEM 像と同様に原子レベルで平坦な表面が形成されているのが認められる。図 3.20(b)に(100)表面近傍の領域をさらに拡大してスキャンした HAADF-STEM 像を示す。表面近傍の領域では、原子カラムのコントラストの減少は見られるものの、大きな構造の変化は認められなかった。

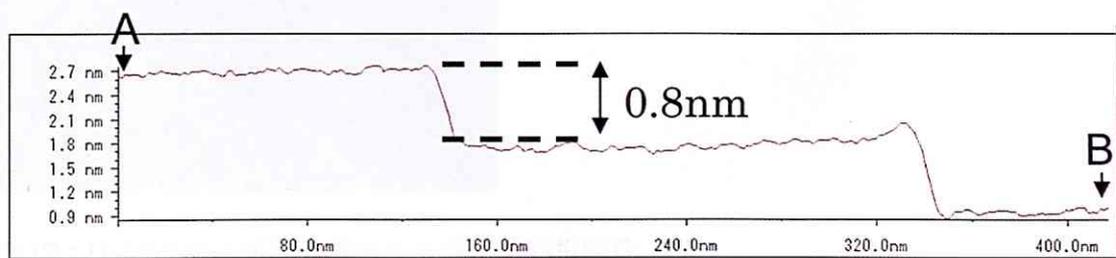
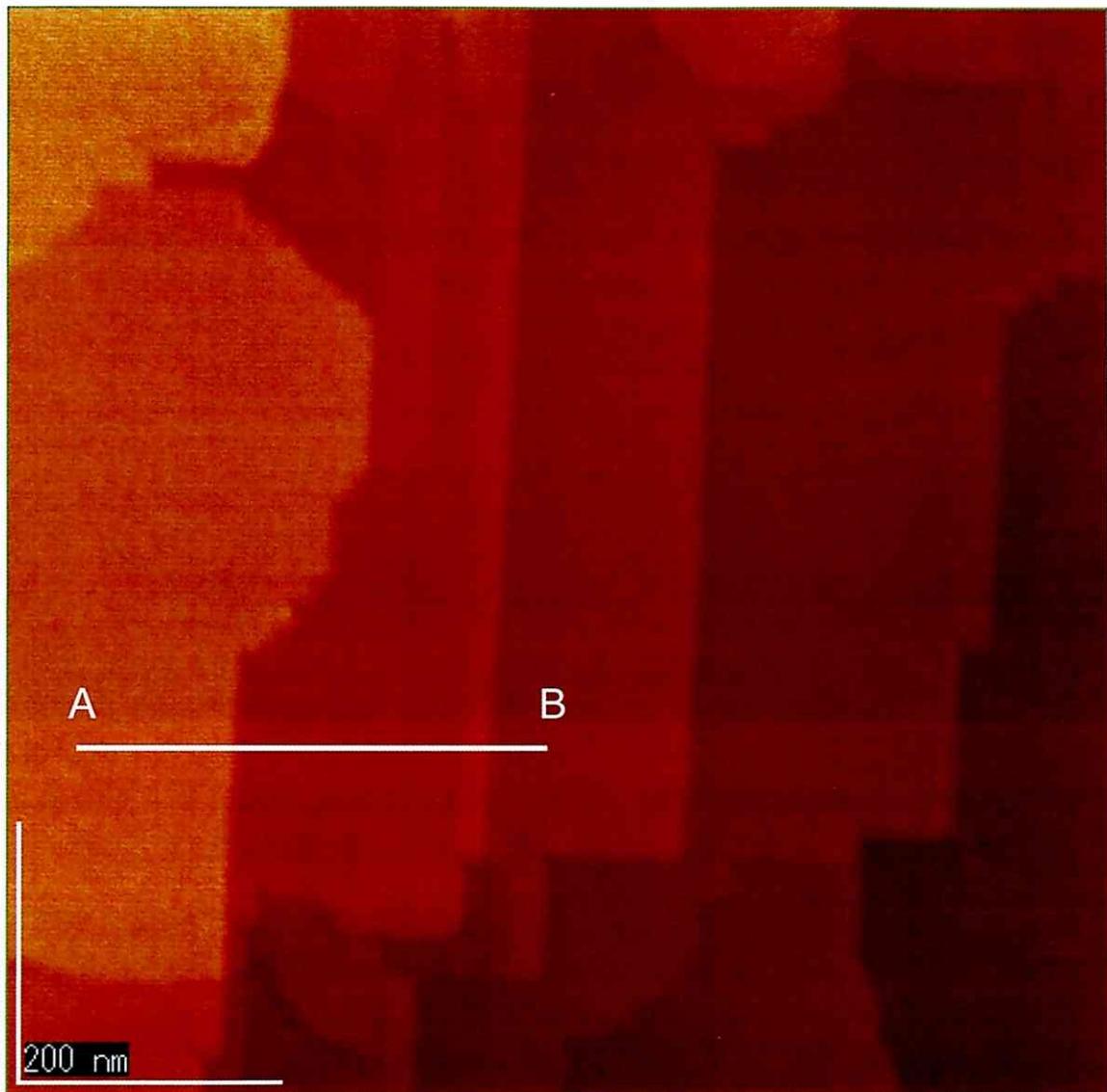
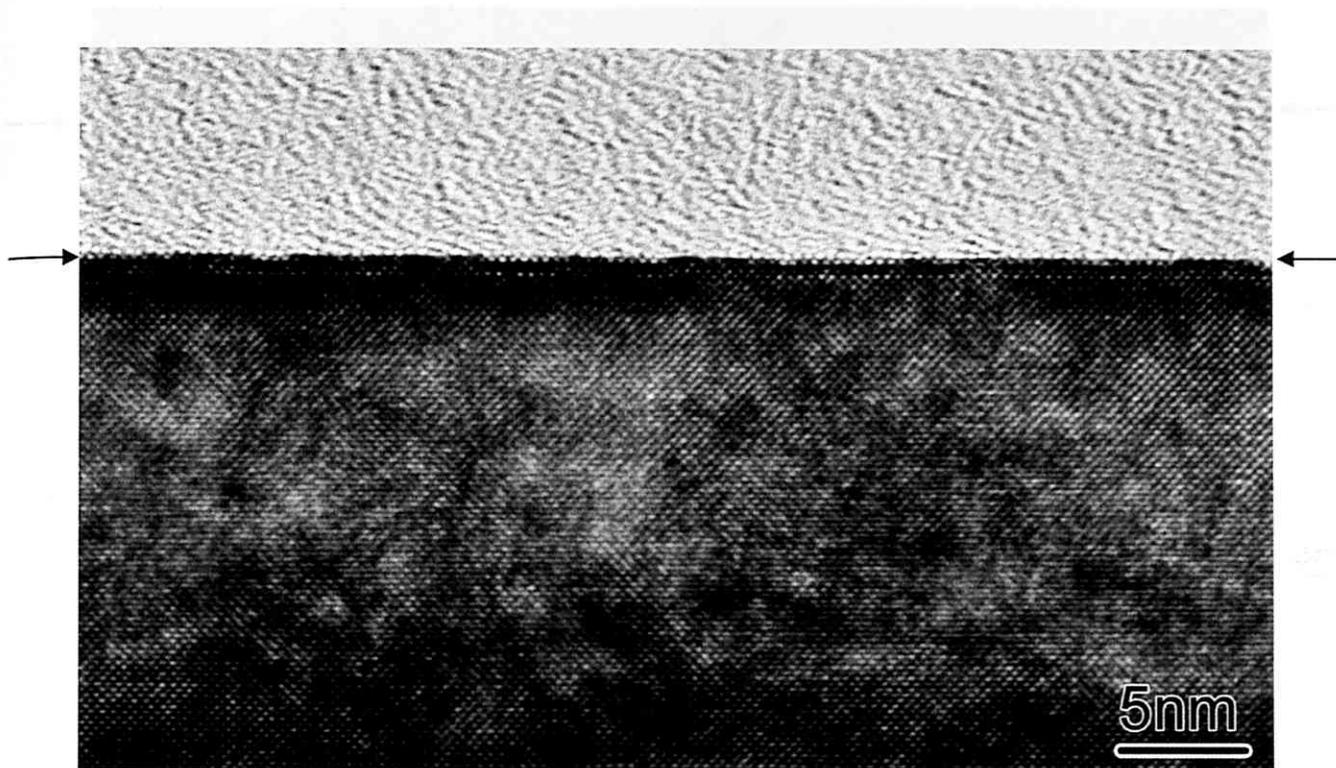


図 3.17 : 大気中で 1000°C、20 時間の熱処理を施した SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面の AFM 像 および像中の A-B 間における高さプロファイル



⊙ [010]

図 3.18 : 大気中で 1000°C、20 時間の熱処理を施した SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面のクロスセクション HRTEM 像

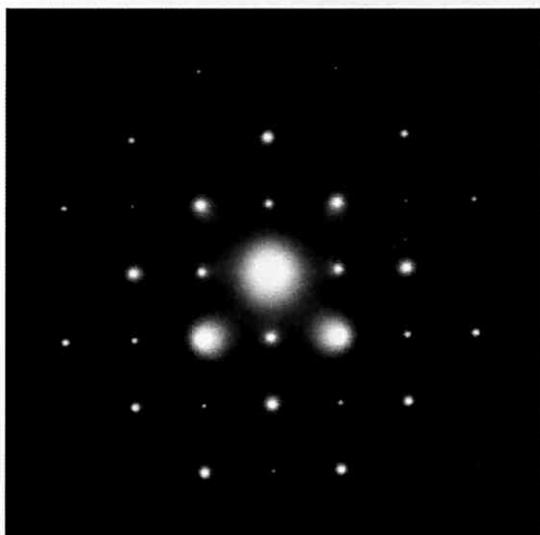
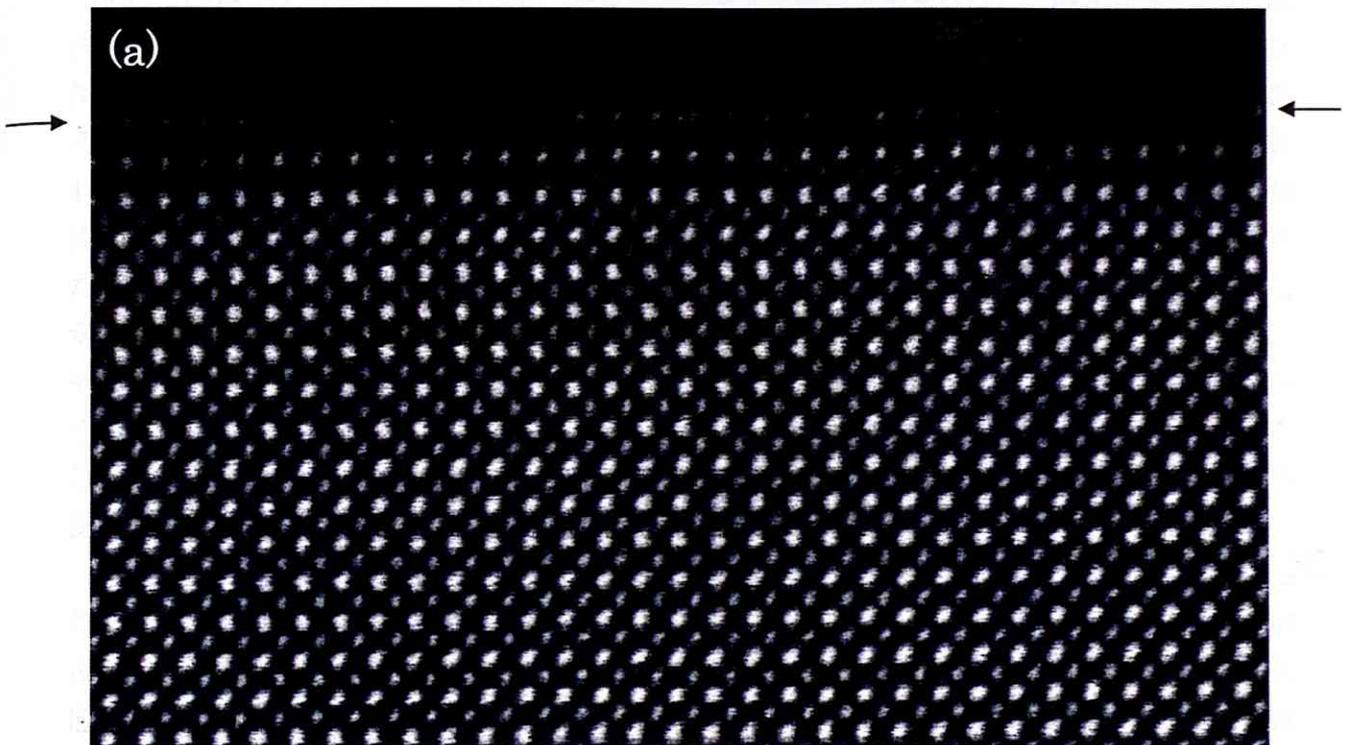


図 3.19 : (100)表面近傍から得られた電子線回折図形



⊙ [010]

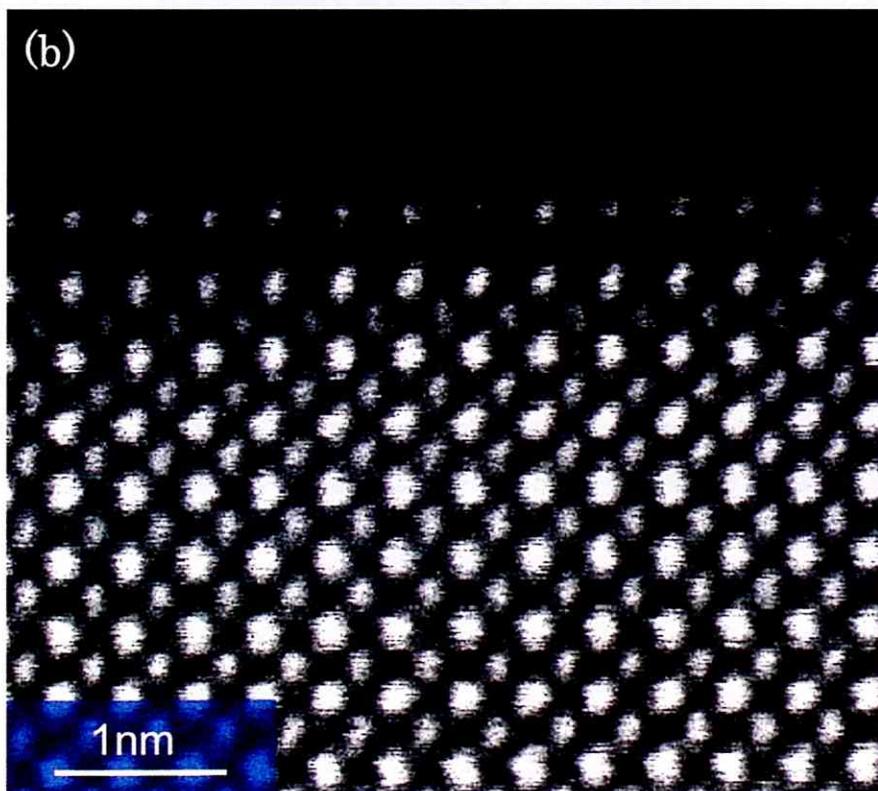


図 3.20 : SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面の(a) HAADF-STEM 像および (b) 表面近傍の拡大像

・ EDS および EELS を用いた組成分析

次に、EDS および EELS を用いて、表面近傍の領域の組成分析を行った。図 3.21(a)、(b)に試料の(100)表面から深さ方向に 5nm 離れた領域と、表面から深さ方向に 100nm 程度離れたバルク領域から得られた EDS スペクトルを示す。スペクトルのピークには同定された元素名を記してある。二つのスペクトルにおける Sr と Ti のピーク強度を比較すると、表面近傍の領域では Sr と Ti のピーク強度がほぼ同程度であるのに対し、バルク領域では Sr のピーク強度が Ti のピーク強度に対して大きいことが認められる。ピーク強度から定量分析を行い、Sr と Ti の組成比を求めたところ、表面近傍の領域ではバルク領域に比べ、Sr/Ti 比がおおよそ 40%程度減少していることが明らかとなった。さらに、試料の(100)表面から深さ方向におおよそ 5nm 間隔で EDS 分析を行い、それぞれの領域での Sr と Ti の組成比を求めた。図 3.22 に測定結果を示す。横軸は(100)表面からの深さであり、縦軸は Sr/Ti 比である。表面から離れたバルク領域では Sr/Ti 比はほぼ一定であるのに対し、表面から 20nm 程度の領域から Sr/Ti 比の減少が認められ、表面に近い領域ほど Sr/Ti 比の減少が大きいことが明らかとなった。

図 3.23(a)、(b)に試料の(100)表面から 5nm 離れた領域と、100nm 離れたバルク領域から得られた、酸素 K 吸収端近傍の EELS スペクトルを示す。バルク領域から得られたスペクトルには A,B,C の3つのピークが観察されるのに対し、表面近傍の領域から得られたスペクトルには、矢印で示すように、B のピーク強度が減少していることが認められる。このようなピーク強度の減少は、EDS 分析で明らかとなった表面近傍の領域の組成変化に起因しているものと考えられる。

SrTiO₃の酸素 K 吸収端近傍の EELS スペクトル形状は、空孔が導入されることによって変化することがこれまでの研究で報告されている。Mizoguchi らが、空孔を導入した SrTiO₃の酸素 K 吸収端近傍の EELS スペクトルを第一原理計算により計算した結果を図 3.24 に示す[71]。それぞれ計算によって得られた、完全結晶(Bulk)および Sr 空孔、Ti 空孔、O 空孔が導入された SrTiO₃の酸素 K 吸収端近傍の EELS スペクトル形状である。Bulk のスペクトルに見られる A、B、C のピークは、本実験で得られた EELS スペクトルの A、B、C、のピークに対応する。図 3.24 において、Sr 空孔が導入された SrTiO₃の酸素 K 吸収端近傍の EELS スペクトルでは、B のピークが減る傾向が見られている。この傾向は、本実験で表面近傍から得られた EELS スペクトルと傾向が類似している。従って観察されたピーク形状の変化は、表面近傍の領域で Sr 空孔が導入されたことに起因すると考えられる。また、EDS 分析で、表面近傍の領域における Sr/Ti 比の減少が認められることも表面近傍の領域で Sr 空孔が導入されたことに起因すると考えられる。

以上より、表面近傍の領域では、多くの Sr 空孔が導入されていることが示唆された。

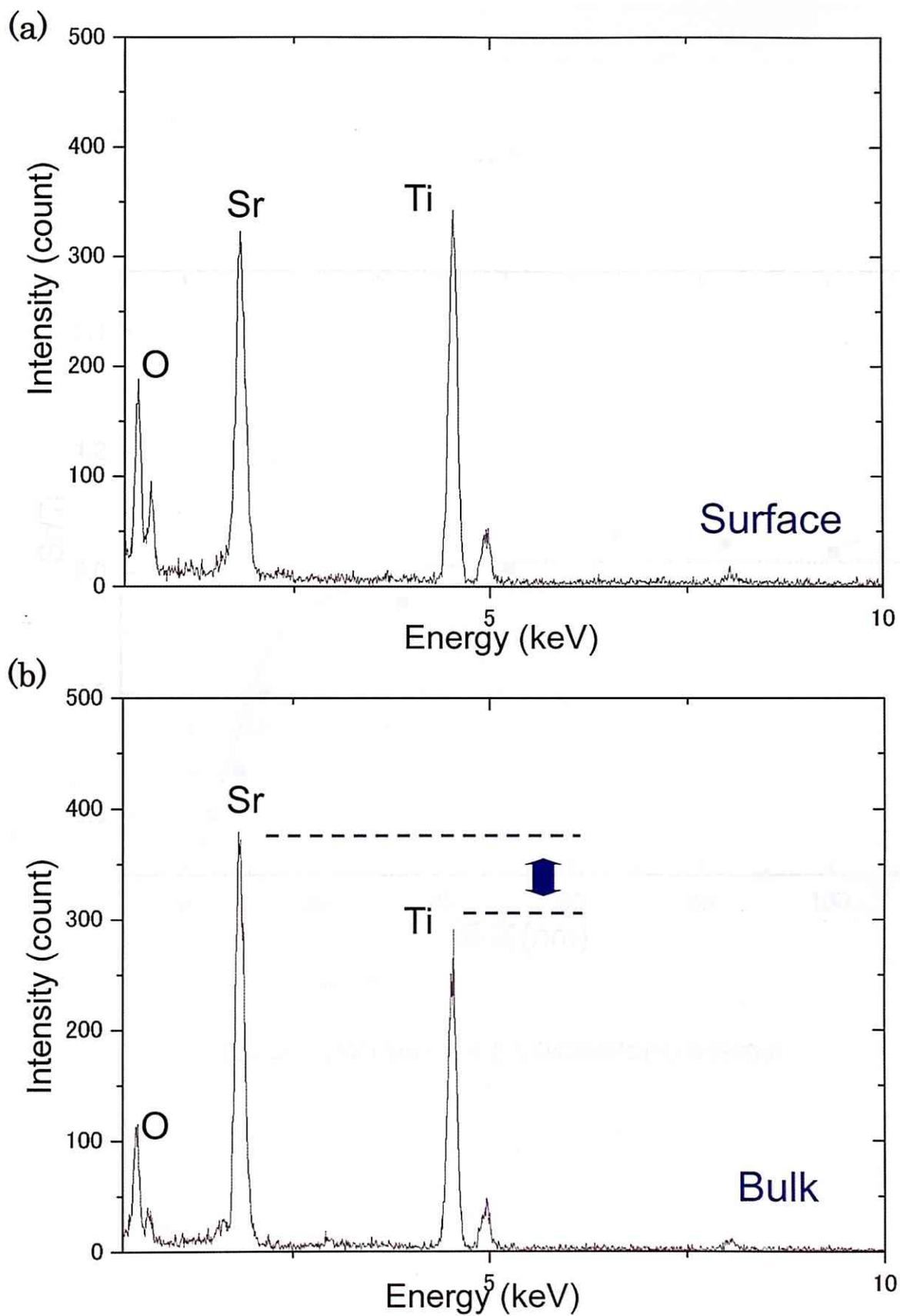


図 3.21: (100)表面から深さ方向に(a) 5nm (b) 100nm 離れた領域から得られた EDS スペクトル

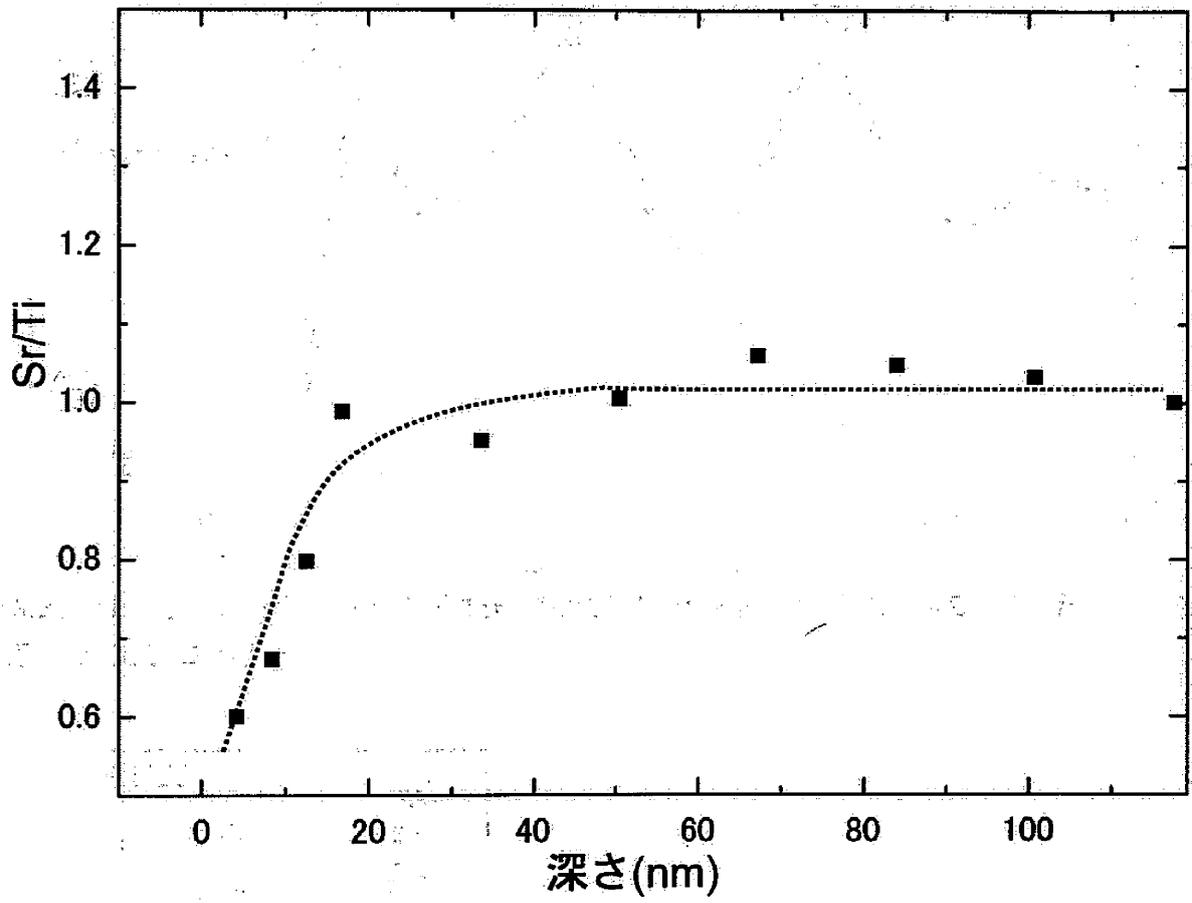


図 3.22: (100)表面から深さ方向の領域における Sr/Ti 比

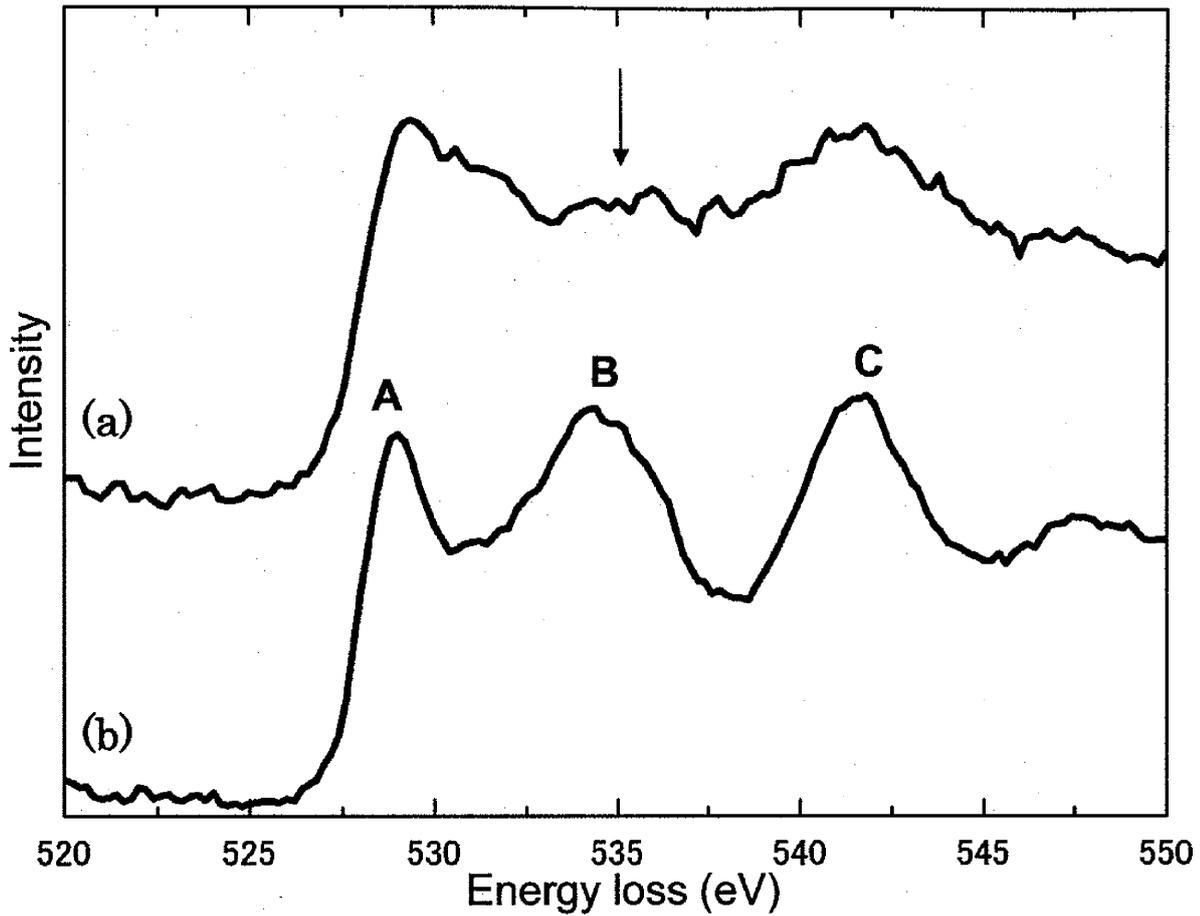


図 3.23 : (100)表面から深さ方向に(a) 5nm および (b) 100nm 離れた領域から得られた酸素 K 吸収端近傍の EELS スペクトル

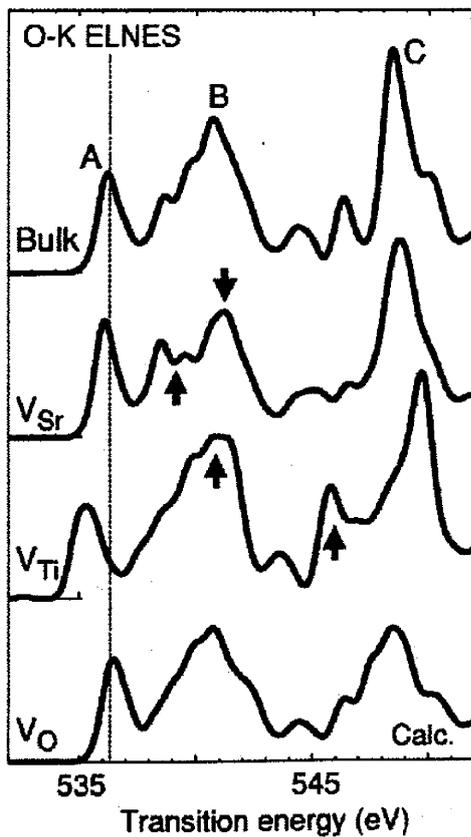


図 3.24 : 空孔を導入した SrTiO₃ の酸素 K 吸収端近傍の EELS スペクトル
Mizoguchi et. al. [49]

3.2.2 表面近傍領域の組成変化に対する熱処理雰囲気、および添加物の効果

次に、熱処理雰囲気を変えた試料で表面近傍の領域の組成分析を行った。図 3.25 にアルゴン水素中で 1000℃20 時間の熱処理を施した無添加単結晶試料の(100)表面から深さ方向に組成分析を行った結果を示す。大気中で熱処理を施した試料と同様に表面近傍の領域では Sr/Ti 比がバルク領域に比べ減少する傾向が認められる。しかしながら、Sr/Ti 比の減少量は最大でバルク領域から 20%程度であり、大気中で熱処理を施した試料に比べ少ない。また、組成が変化している領域は表面から 60nm 程度であり、大気中で熱処理を施した試料に比べ広い領域で組成変化が認められた。

さらに、添加物が添加された試料で同様の分析を行った。図 3.26 に Nb が添加された試料で同様の組成分析を行った結果を示す。図 3.26(a)は大気中で熱処理を施した試料の深さ方向の組成分布、図 3.26(b)はアルゴン水素中で熱処理を施した試料の深さ方向の組成分布である。大気中で熱処理を施した試料では、最表面数原子層の領域でのみ、Sr/Ti 比が増加しているのが認められる。一方で、アルゴン水素中で熱処理を施した試料では、最表面からバルク領域にかけて、Sr/Ti 比の変化は認められなかった。

図 3.27 に Fe が添加された試料で同様の組成分析を行った結果を示す。図 3.27(a)は大気中で熱処理を施した試料の深さ方向の組成分布、図 3.27(b)はアルゴン水素中で熱処理を施した試料の深さ方向の組成分布である。大気中で熱処理を施した試料では、表面から数 nm の領域で Sr/Ti 比が減少しているのが認められるものの、無添加試料に比べバルク組成からの変化が小さいことが認められた。一方で、アルゴン水素中で熱処理を施した試料では、最表面からバルク領域にかけて、Sr/Ti 比の変化は認められなかった。

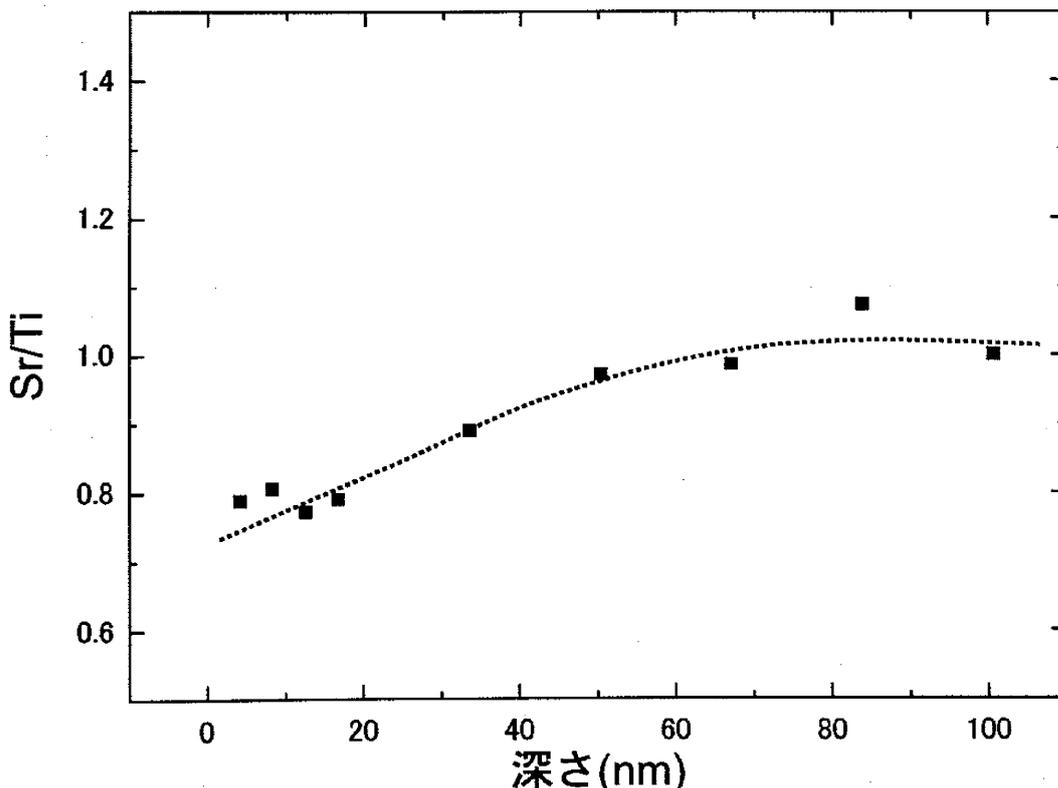


図 3.25 : アルゴン水素中で熱処理した無添加単結晶基板の(100)表面から深さ方向の領域における Sr/Ti 比

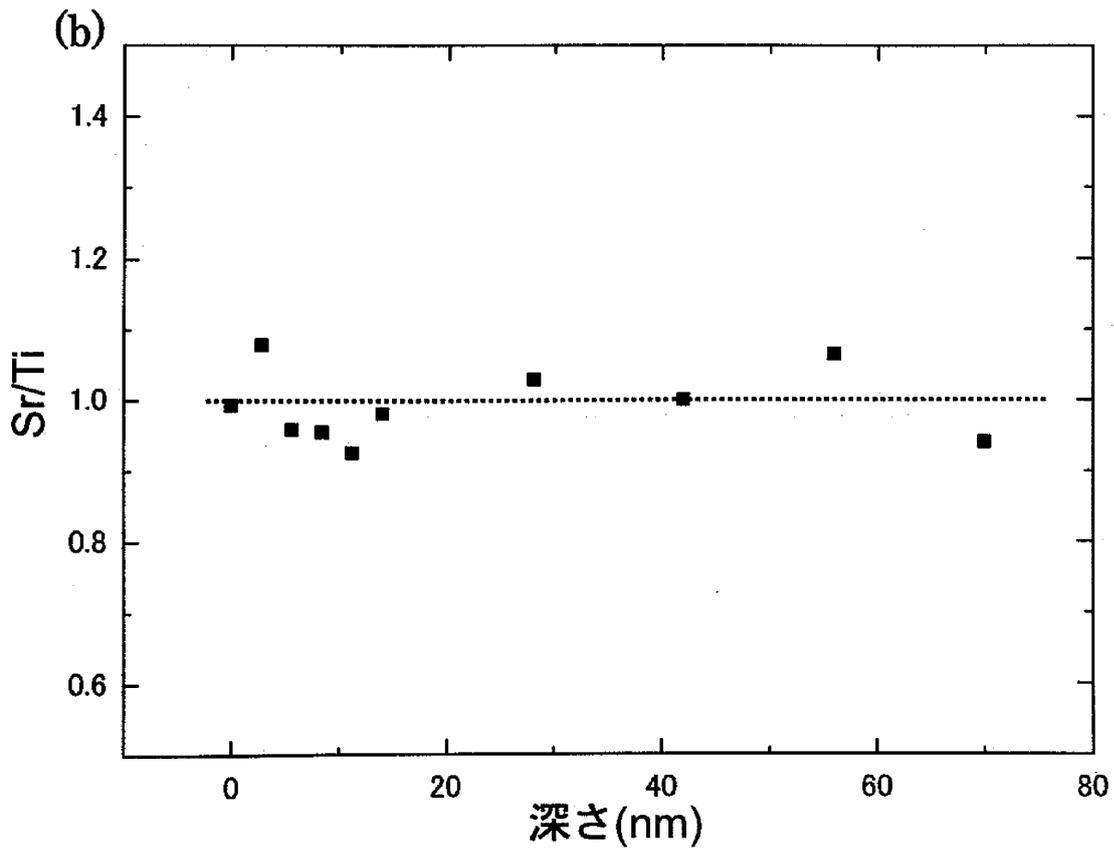
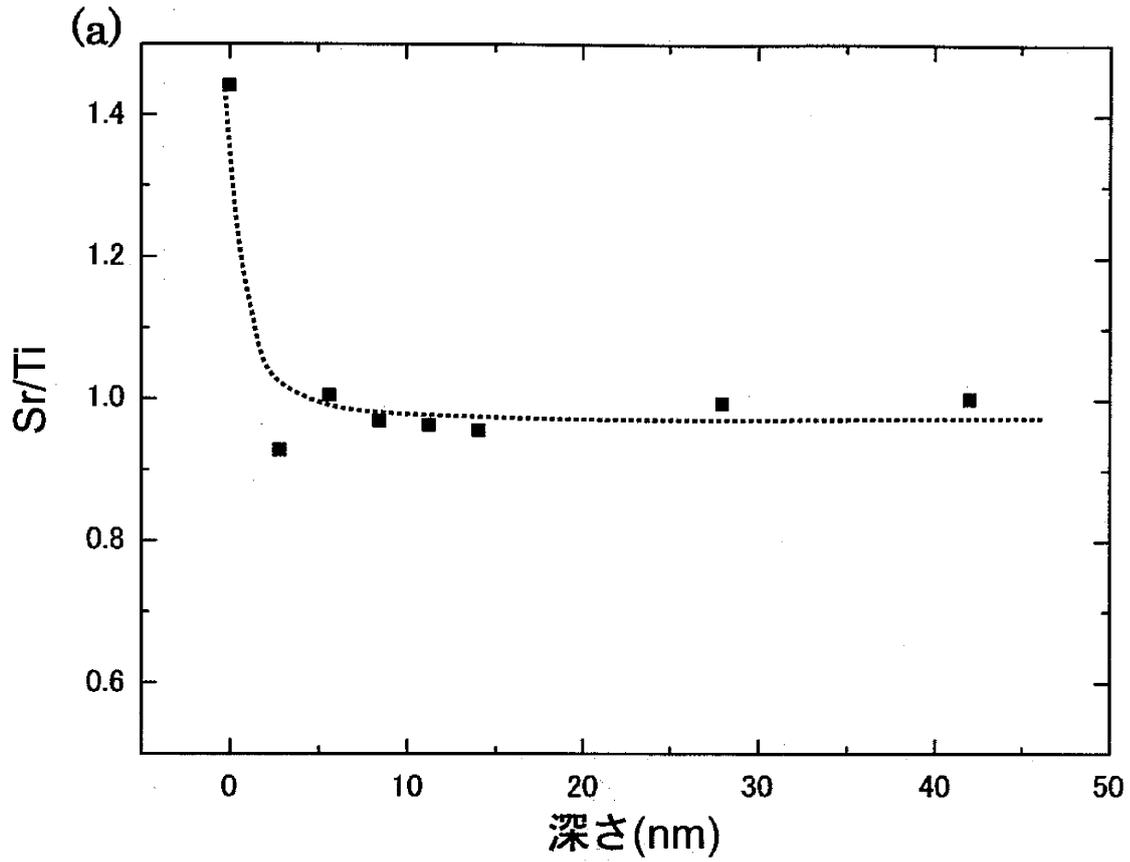


図 3.26 : (a) 大気中 および (b) アルゴン水素中で熱処理を施した Nb 添加単結晶基板の (100)表面から深さ方向の領域における Sr/Ti 比

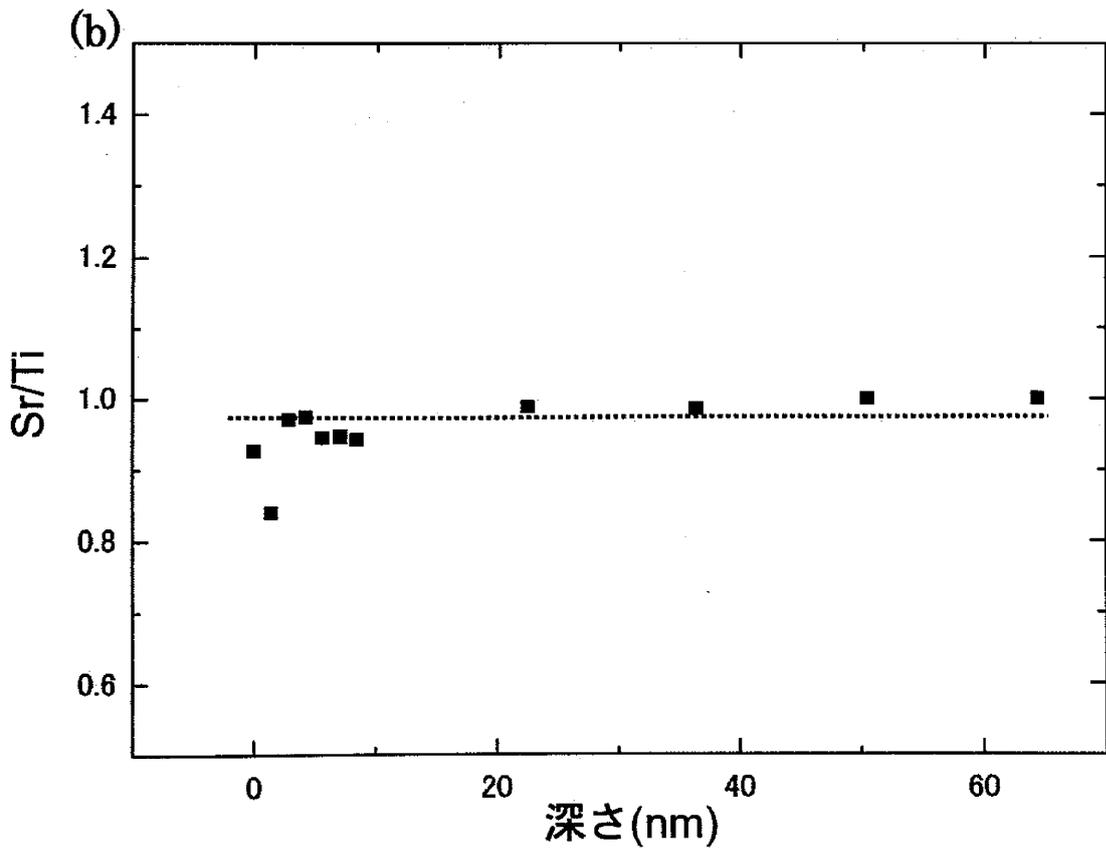
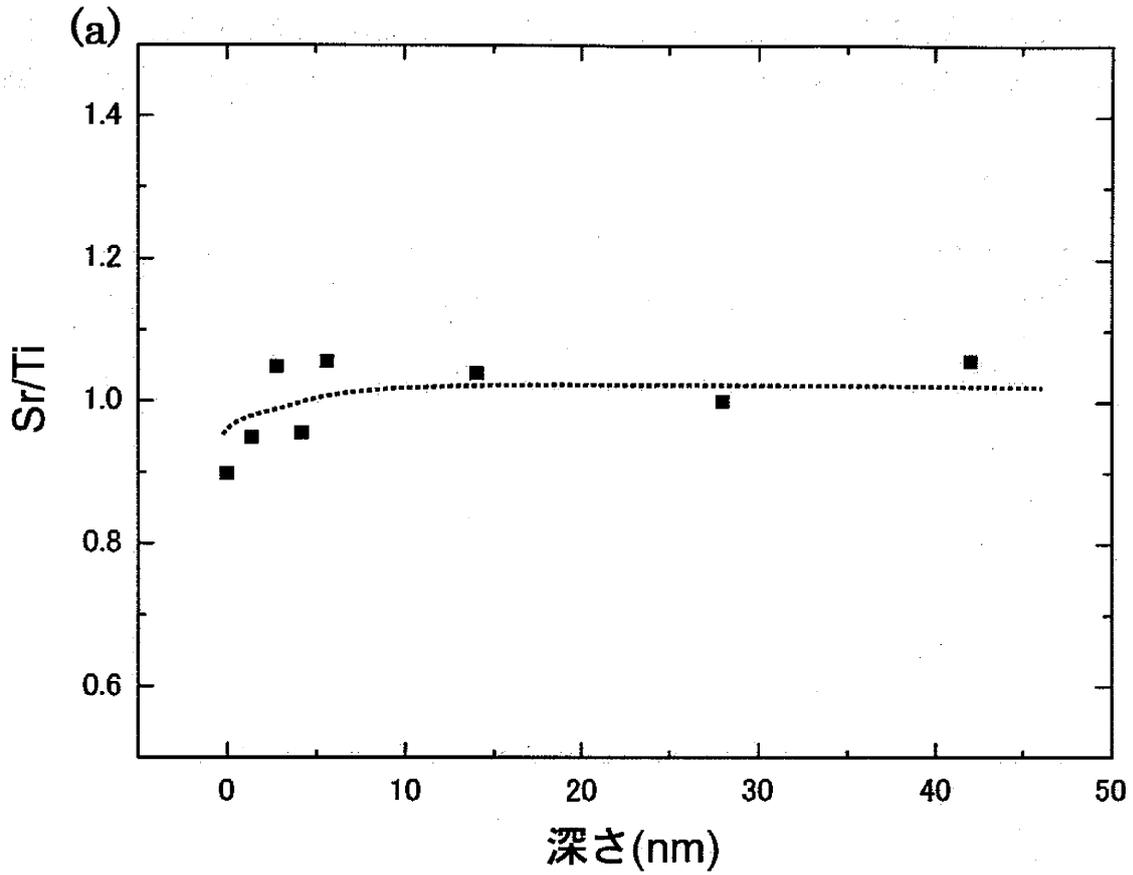


図 3.27 : (a) 大気中 および (b) アルゴン水素中で熱処理を施した Fe 添加単結晶基板の (100)表面から深さ方向の領域における Sr/Ti 比

表 3.1 に、表面近傍の領域の組成変化に関して得られた結果をまとめて記す。添加物、および熱処理雰囲気によって組成変化にこのような違いが生じる原因について、次章で考察する。

3.1 空孔形成エネルギーの計算

空孔形成エネルギーの計算は、以下のように行われる。

試料	熱処理			表面近傍の組成	
	温度(°C)	時間(h)	雰囲気	Sr/Ti 比の変化の 最大値	変化が認めら れる領域
無添加	1000	20	大気	-40%	表面~20nm
無添加	1000	20	アルゴン 水素	-20%	表面~60nm
Nb*	1000	20	大気	+40%	最表面のみ
Nb*	1000	20	アルゴン 水素	0%	—
Fe*	1000	20	大気	-10%	表面~5nm
Fe*	1000	20	アルゴン 水素	0%	—

表 3.1: 表面近傍の領域の組成分析結果のまとめ

空孔形成エネルギーの計算は、以下のように行われる。空孔形成エネルギー E_f は、空孔形成に伴う原子の移動エネルギー E_m と、空孔形成に伴う原子の結合エネルギー E_b の和として表される。空孔形成エネルギー E_f は、空孔形成に伴う原子の移動エネルギー E_m と、空孔形成に伴う原子の結合エネルギー E_b の和として表される。

$$E_f = E_m + E_b$$

空孔形成エネルギー E_f は、空孔形成に伴う原子の移動エネルギー E_m と、空孔形成に伴う原子の結合エネルギー E_b の和として表される。空孔形成エネルギー E_f は、空孔形成に伴う原子の移動エネルギー E_m と、空孔形成に伴う原子の結合エネルギー E_b の和として表される。

$$E_f = E_m + E_b$$

空孔形成エネルギー E_f は、空孔形成に伴う原子の移動エネルギー E_m と、空孔形成に伴う原子の結合エネルギー E_b の和として表される。空孔形成エネルギー E_f は、空孔形成に伴う原子の移動エネルギー E_m と、空孔形成に伴う原子の結合エネルギー E_b の和として表される。

第4章 考察

4.1 空孔形成エネルギーの計算

原子空孔などの点欠陥は熱平衡状態で安定に存在でき、その濃度は温度の上昇あるいは下降によって増減することが知られている[72]。結晶の表面や粒界近傍の領域では、特に空孔が形成しやすいと考えられており、これまでの研究で、ペロブスカイト酸化物中に熱処理により導入された空孔が、特異的な特性の起源となることが示唆されている[73][74]。このような理由から、空孔形成の挙動を調査することの重要性は大きく、SrTiO₃中の空孔に関しても、多くの研究が報告されている[75]-[80]。本研究においても、表面近傍の領域の組成変化を空孔の形成エネルギーという観点から考察した。

以下に SrTiO₃ 中の空孔の形成エネルギーを第一原理計算を用いて計算した結果を示す。

4.1.1 計算方法

原子空孔を導入するにあたり、最適化された SrTiO₃ 単位格子を xyz 方向に 3 倍ずつ拡張した 135 原子を含む 3×3×3 スーパーセルを作成した。空孔を導入したスーパーセルは、完全なスーパーセルから 1 原子を取り除くことによって作成した。空孔周囲の構造緩和を考慮するために空孔から第 3 近接サイトに位置する原子まで構造最適化を行った。カットオフエネルギーは 400eV、k 点は 2×2×2 とした。

格子欠陥の形成エネルギーは、欠陥を含むスーパーセルのエネルギー $E_T(\text{defect})$ 、スーパーセル中の各構成原子数 N_i および化学ポテンシャル μ_i を用いて、

$$E_f = E_T(\text{defect}) - \sum_i N_i \mu_i$$

と表される。 $E_T(\text{defect})$ は、欠陥周囲の原子位置を最適化した後の値を用いた。化合物の欠陥形成エネルギーは原子の化学ポテンシャルに依存するが、さらに、点欠陥が帯電する場合には電子の化学ポテンシャル(フェルミエネルギー)にも依存する。空孔の荷電状態を q とすると、SrTiO₃ 中の空孔の形成エネルギーは

$$E_f = E_T(\text{defect}; q) - N_{\text{Sr}} \mu_{\text{Sr}} - N_{\text{Ti}} \mu_{\text{Ti}} - N_{\text{O}} \mu_{\text{O}} + q(\epsilon_F + E_{\text{VBM}})$$

と表される。ここで、 N_{Sr} 、 N_{Ti} 、 N_{O} は、スーパーセル中に含まれる Sr、Ti、O の原子数、 E_{VBM} は価電子帯上端 (Valence Band Maximum) のエネルギー、 ϵ_F は VBM を基準にしたときのフェルミエネルギーである。単独空孔の場合、欠陥を導入していないスーパーセルの総エネルギー $E_T(\text{perfect})$ を用いることで、

$$E_f = E_T(\text{defect}; q) - \{E_T(\text{perfect}) - n_{\text{Sr}} \mu_{\text{Sr}} - n_{\text{Ti}} \mu_{\text{Ti}} - n_{\text{O}} \mu_{\text{O}}\} + q(\epsilon_F + E_{\text{VBM}})$$

と表すことができる。ここでは、 n_{Sr} 、 n_{Ti} 、 n_{O} は単一空孔を導入するためにスーパーセルから取り除かれた Sr、Ti、O 原子数である。また、 q の範囲としてはそれぞれの空孔が中性から完全にイオン化した状態まで考慮した (Sr 空孔 (V_{Sr}); -2~0, Ti 空孔 (V_{Ti}); -4~0, O 空孔 (V_{O}); 0~+2)。

このように空孔の形成エネルギーを求めるには、 E_{VBM} を求める必要があるが、欠陥がバンド構造を乱れさせるために、欠陥を含んだスーパーセル中の E_{VBM} は完全なスーパーセルとは異なる値を示すことが知られている。これを補正するためにここでは、「欠陥を含むスーパーセルの欠陥から最も離れた位置でのポテンシャルは、完全なスーパーセルのポテンシャルと等しい」と仮定する。複数の原子サイトのポテンシャルを平均化し、欠陥を含むスーパーセルと完全なスーパーセルの平均化されたポテンシャル(V_{av})の差を用いると、 E_{VBM} は

$$E_{VBM} = E_{VBM}^{perfect} + V_{av}^{defect} + V_{av}^{perfect}$$

と表される[81]-[83]。 $E_{VBM}^{perfect}$ は、

$$E_{VBM}^{perfect} = E_T(perfect:0) - E_T(perfect:+1)$$

から求められる。ここで、 $E_T(perfect:q)$ は荷電状態 q の完全なスーパーセルの総エネルギーを示す。フェルミエネルギー ε_F は、バンドギャップ E_g 内の範囲で変化する。バンドギャップエネルギーは、総エネルギーを用いて

$$\begin{aligned} E_g &= E_{CBM}^{Perfect} - E_{VBM}^{Perfect} \\ &= \{E_T(perfect:-1) - E_T(perfect:0)\} - \{E_T(perfect:0) - E_T(perfect:+1)\} \end{aligned}$$

と表される。この式から得られたバンドギャップ E_g は 1.89eV であり、実験値 3.2eV との差 ΔE_g は 1.31eV となった。この E_g は空孔形成エネルギーに影響を与えることが知られており、 $SrTiO_3$ では、CBM に近い欠陥準位を持つ酸素空孔の形成エネルギーに影響を及ぼす。そこで、得られた酸素空孔の形成エネルギーに $m \times \Delta E_g$ を加えることで補正した (m はバンドギャップ内の空孔準位に存在する電子数) [84]。

式に見られるように、空孔形成エネルギーを求めるには化学ポテンシャルを決定する必要がある。図 4.1 に Sr-Ti-O の三元系状態図を模式的に示す[85]。三元系である $SrTiO_3$ では、化学ポテンシャルは $SrTiO_3$ と平衡する様々な相によって決定される。 $SrTiO_3$ が熱力学的に安定である A から G までの頂点に囲まれた領域では 3 つの各構成原子が次式を満たす。

$$\mu_{Sr} + \mu_{Ti} + \mu_O = \mu_{SrTiO_3(bulk)}$$

また、A~G の各点では各平衡条件を満たすように、化学ポテンシャルが決定される。例えば、点 A においては、次に式も同時に満たす。

$$\mu_{Sr} = \mu_{SrO(bulk)} - \frac{1}{2} \mu_{O_2(bulk)} \quad \mu_O = \frac{1}{2} \mu_{O_2(bulk)}$$

表 4.1 にその他の点での化学ポテンシャルを示す。これらの式から各点での化学ポテンシャルを求めるために、Sr、Ti、SrO、TiO、TiO₂、Ti₂O₃ バルクの全エネルギーを求めた。

式およびこれらの化学ポテンシャルにも続いて各点での各空孔の形成エネルギーを導出した。

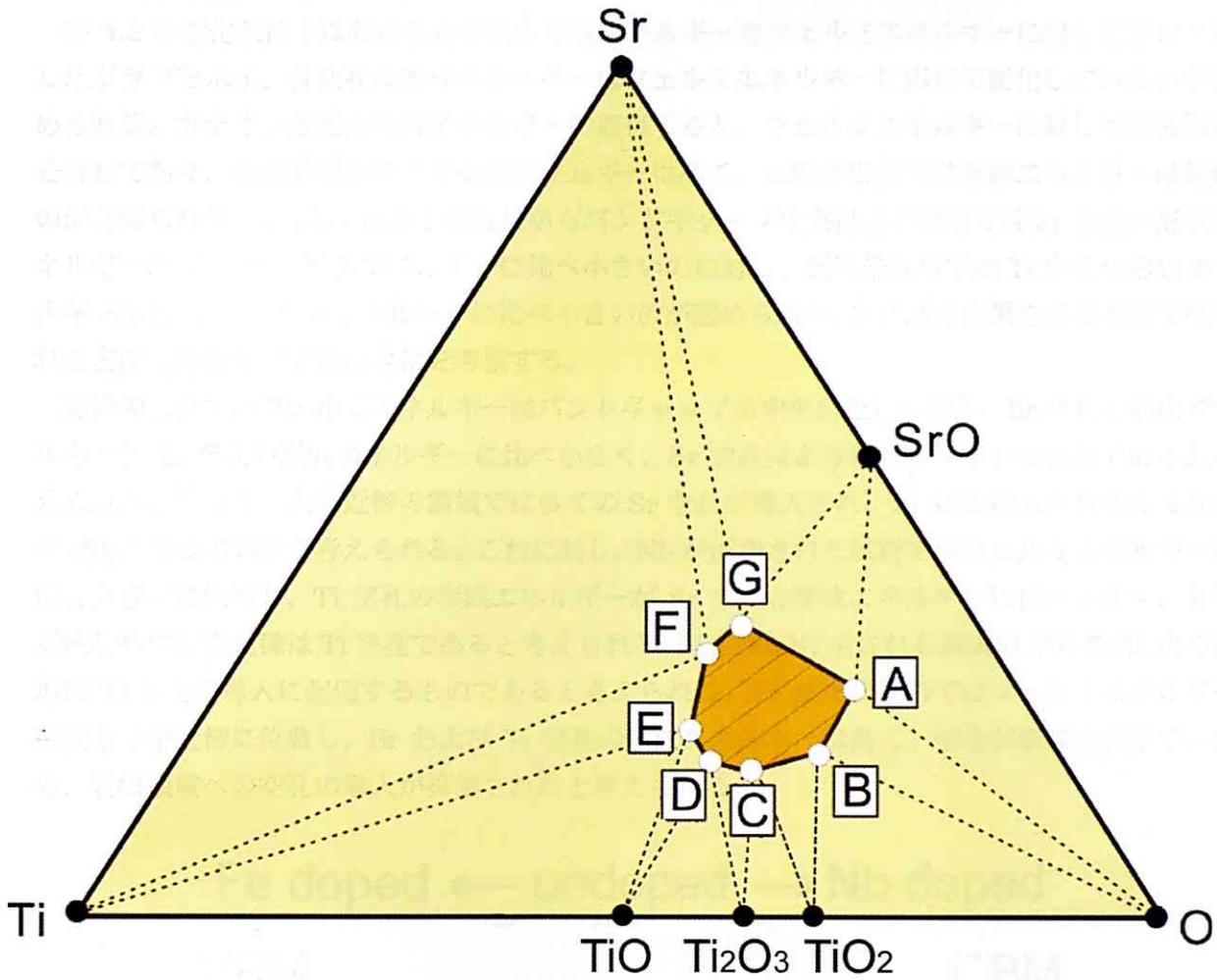


図 4.1 : Sr-Ti-O 三元系状態図の模式図

point B: $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}(\text{bulk})}$, $\mu_{\text{Ti}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{TiO}_2(\text{bulk})}$,

point C: $\mu_{\text{Ti}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{TiO}_2(\text{bulk})}$, $2\mu_{\text{Ti}} + 3\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{bulk})}$,

point D: $2\mu_{\text{Ti}} + 3\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{bulk})}$, $\mu_{\text{Ti}} + \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{TiO}(\text{bulk})}$,

point E: $\mu_{\text{Ti}} + \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{TiO}(\text{bulk})}$, $\mu_{\text{Ti}} = \mu_{\text{Ti}(\text{bulk})}$,

point F: $\mu_{\text{Ti}} = \mu_{\text{Ti}(\text{bulk})}$, $\mu_{\text{Sr}} = \mu_{\text{Sr}(\text{bulk})}$,

point G: $\mu_{\text{Sr}} = \mu_{\text{Sr}(\text{bulk})}$, $\mu_{\text{Sr}} + \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{SrO}(\text{bulk})}$.

表 4.1 : 点 B ~G での化学ポテンシャル

4.1.2 計算結果および考察

図 4.2 に酸化条件下における各空孔の形成エネルギーをフェルミエネルギーに対してプロットしたグラフを示す。各空孔の形成エネルギーはフェルミエネルギーに応じて変化しているのが認められる。カチオン空孔の形成エネルギーに着目すると、フェルミエネルギーに対して負の傾きを有しており、価電子帯近傍では形成エネルギーは高く、伝導帯近傍では形成エネルギーは低いのが認められる。さらに、価電子帯近傍からバンドギャップ中央付近の領域では Sr 空孔の形成エネルギーが Ti 空孔の形成エネルギーに比べ小さいのに対し、伝導帯近傍では Ti 空孔の形成エネルギーが Sr 空孔の形成エネルギーに比べ小さいのが認められる。次に計算結果を基に実験で得られた表面近傍領域での組成変化を考察する。

無添加試料ではフェルミエネルギーはバンドギャップの中央付近に位置し、Sr 空孔の形成エネルギーは Ti 空孔の形成エネルギーに比べ小さく、Sr 空孔はより形成しやすい空孔種であると考えられる。従って、表面近傍の領域では多くの Sr 空孔が導入され、図 3.22 に示されるような組成変化が生じていると考えられる。これに対し、Nb が添加された試料ではフェルミエネルギーは伝導帯近傍に位置し、Ti 空孔の形成エネルギーが Sr 空孔の形成エネルギーに比べ小さく、より形成しやすい空孔種は Ti 空孔であると考えられる。図 3.26(a) に示される最表面での Sr/Ti 比の増加は Ti 空孔の導入に起因するものと考えられる。Fe 添加の試料ではフェルミエネルギーは価電子帯近傍に位置し、Sr および Ti 空孔の形成エネルギーは高く、空孔が形成されにくいいため、表面領域への空孔の導入が抑制されたと考えられる。

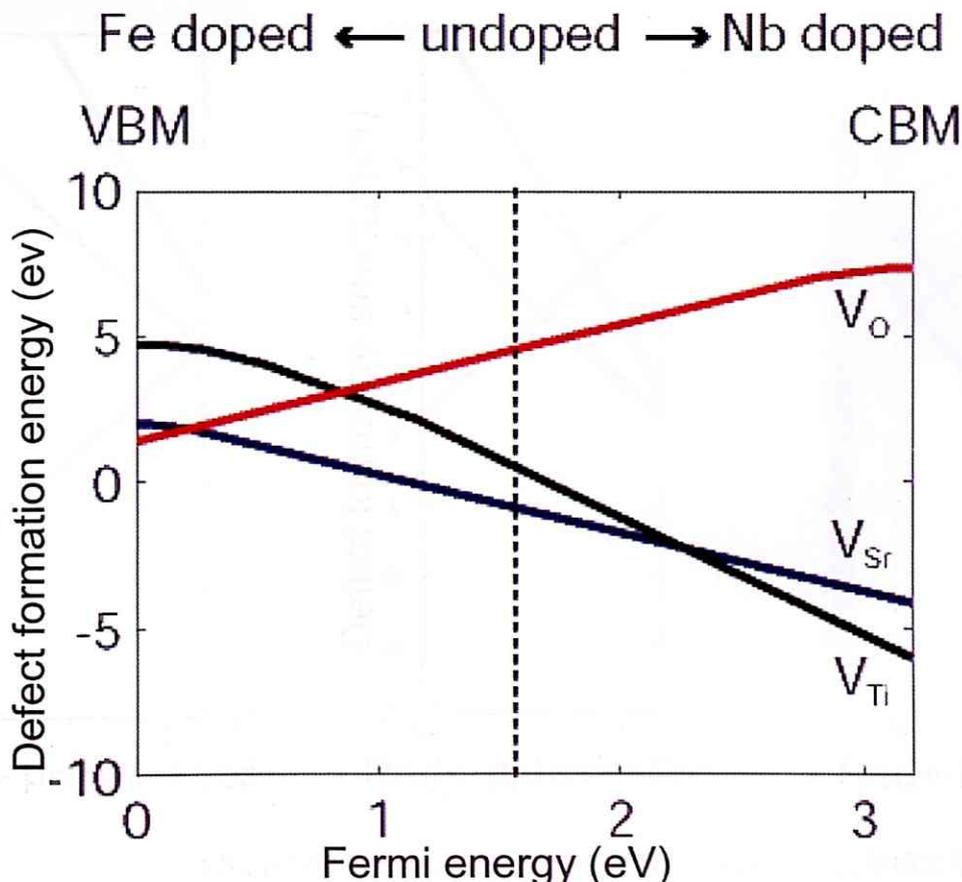


図 4.2 : フェルミエネルギーを関数とした時の空孔形成エネルギー

図 4.3 にフェルミエネルギーが価電子帯近傍 ($\epsilon_F = 0.10$)、バンドギャップ中央 ($\epsilon_F = 1.60$)、伝導帯近傍 ($\epsilon_F = 3.20$) に位置する場合の、各空孔の形成エネルギーと酸素分圧の関係をプロットしたグラフを示す。横軸は酸素の化学ポテンシャルであり、縦軸は空孔の形成エネルギーである。カチオン空孔の形成エネルギーは、酸素分圧の減少に対して上昇するのが認められる。また、フェルミエネルギーが価電子帯近傍 ($\epsilon_F = 0.10$)、バンドギャップ中央 ($\epsilon_F = 1.60$) に位置する場合、酸素分圧にかかわらず Sr 空孔の形成エネルギーは Ti 空孔の形成エネルギーに比べ小さく、支配的な空孔種は Sr 空孔であると考えられる。一方で、フェルミエネルギーが伝導帯近傍 ($\epsilon_F = 3.20$) に位置する場合、酸素分圧の減少に伴い Sr と Ti の空孔形成エネルギーが逆転するのが認められる。次に、酸素分圧による組成変化の違いについて計算結果をもとに考察する。無添加および Fe 添加の試料では酸素分圧にかかわらず形成されやすいカチオン空孔は Sr 空孔であるが、酸素分圧の減少に伴い Sr 空孔の形成エネルギーは上昇するため、酸化条件で熱処理を施した試料に比べ空孔の導入が抑制されたと考えられる。一方で Nb が添加された試料では、酸素分圧の減少に伴い、Sr と Ti 空孔の形成エネルギーの差は縮まり Sr/Ti 比に変化が生じなかったと考えられる。

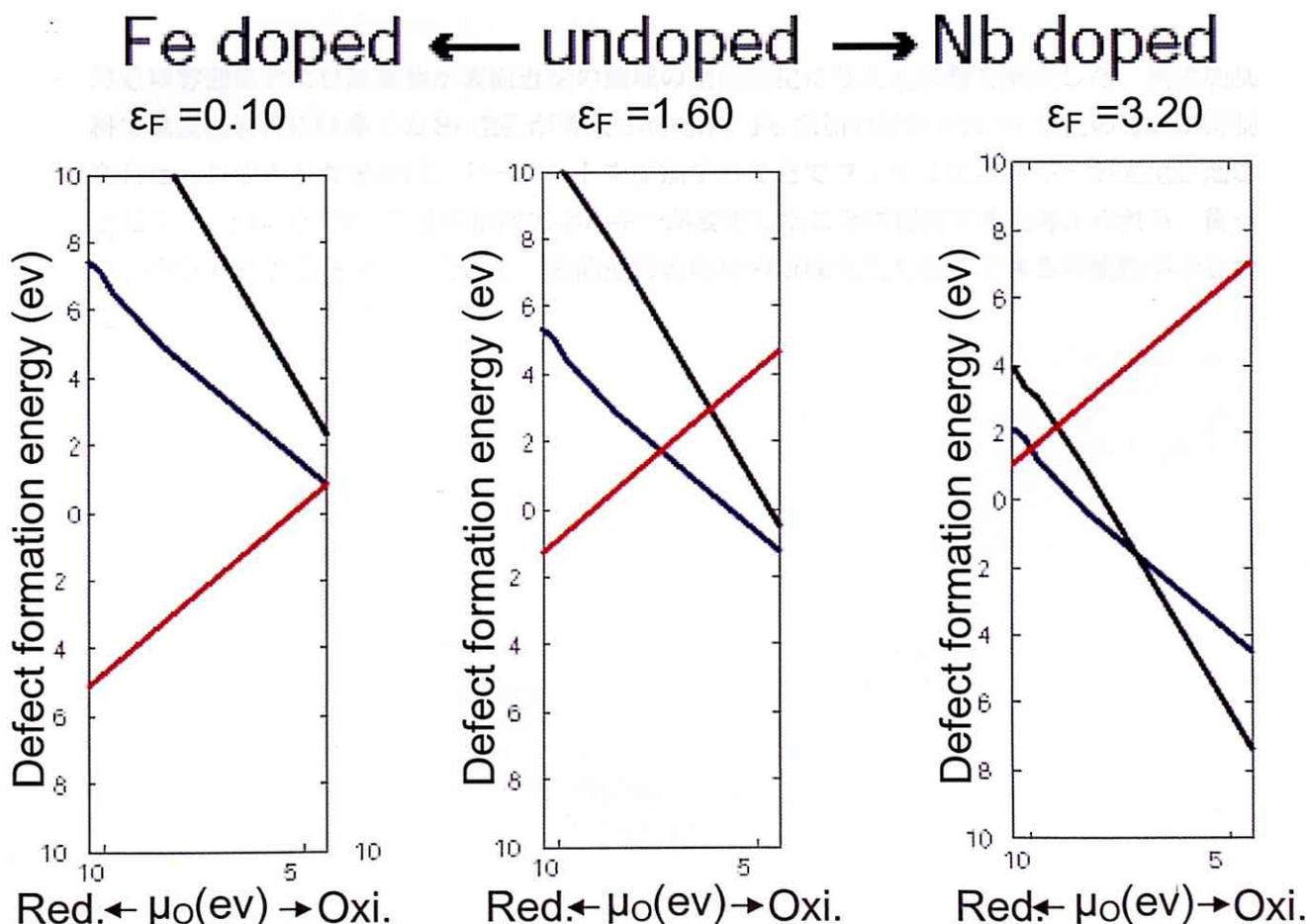


図 4.3 : 酸素の化学ポテンシャルを関数とした時の空孔形成エネルギー

4.2 結論

- ・ プランビュー観察用試料を作成し、HRTEM、HAADF-STEM法を用いて SrTiO₃ 単結晶(100)表面上のステップ-テラス構造を観察した。ステップのエッジは[010]、[001]方向に観察された。
- ・ 熱処理後の TEM 試料の膜端を観察した。膜端の端面には安定な{100}面だけでなく準安定な{110}面で構成されていることが明らかとなった。このことから、短い熱処理ではステップのエッジ面が{110}面で構成されている可能性があることが示唆された。
- ・ クロスセクション観察用試料を作成し、熱処理後の SrTiO₃ 単結晶(100)表面および表面以下数原子層の領域の原子構造の観察、および組成分析を行った。HRTEM、HAADF-STEMを用いた観察では、過去に報告されているような第 2 相の形成は認められなかった。EDS、EELS を用いた組成分析の結果、表面近傍の領域では組成がバルク領域に比べ変化することが明らかとなった。
- ・ 熱処理雰囲気および添加物が表面近傍の領域の組成変化に与える影響を調査した。無添加試料では表面近傍には多くの Sr 空孔が導入されたが、Fe 添加の試料では Sr 空孔の導入が抑制された。このような挙動は、ドーパントを添加することでフェルミエネルギーが変化したことにより、SrTiO₃ 中の空孔の形成エネルギーが変化したことに起因すると考えられる。従って、少量の添加物を加えることで、表面近傍の領域の組成変化を制御できる可能性が示された。

参考文献

- [1] M.Kawasaki, Jianping Gong, Masashi Nantoh, Tetsuya Hasegawa, Koichi Kitazawa, Masao KUmagai, Kiyoto Hirai, Kenichi Horiguchi, Mamoru Yoshimoto, and Hideomi Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1612 (1993)
- [2] H.Kuwahara, *Science*, **272**, 80, (1996)
- [3] R. von Helmolt, J. Wecher, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331, (1993)
- [4] F. Sanchez, G. Herranz, and J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B*, **73** 073401, (2006)
- [5] D. Fong, *Science*, **304**, 1650, (2004)
- [6] 日本科学学会編. 化学創設ペロブスカイト関連化合物. 学会出版センター (1997)
- [7] D. de Lingny and P. Richet, *Phys. Rev. B*, **53**, 3013, (1996)
- [8] M. Cardona, *Phys. Rev. B*, **16**, 1138, (1977)
- [9] G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic and R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, **97**, 672, (1954)
- [10] G. Shirane, R. Pepinsky and B. c. Frazer, *Acta. Crystallogr.*, **9**, 131, (1956)
- [11] G.Shirane, R. Pepinsky and B. c. Frazer, *Phys. Rev.*, **97**, 1179, (1955)
- [12] W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **91**, 513, (1953)
- [13] W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **76**, 1221, (1949)
- [14] C. E. Vallet, C. S. Prouteau, R. Feenstra, J. F. Hamet, D. T. Verebelyi and D. K. Christen, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 221, (2000)
- [15] X. Z. Liu, S. M. He, D. H. Li, Q. F. Lu, Z. H. Wang, and Y. R. Li, *J. Mater. Sci.* **40**,5139, (2005)
- [16] J. C. Jiang, W. Tian, X. Pan, Q. Gan, and C. B. Eom, *Mater. Sci. Eng. B***56**, 152, (1998)
- [17] J. Matthijn Dekkers, Guus Rijnders, Sybolt Harkema, Henk Jan H. Smilde, Hans Hilgenkamp, Horst Rogalla, and Dave H. A. Blank, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5199, (2003)
- [18] L. F. Fu1, N. D. Browning, W. Ramadan, S. B. Ogale, D. C. Kundaliya and T. Venkatesan, *J. Phys. D*, **40**, 187, (2007)
- [19] J. Schubert, M. Siegert, M. Fardmanesh, W. Zander, M. ProËmpers, Ch. Buchal, Judit Lisoni, C.H. Lei, *Appl. Sur. Sci.*, **168**, 208, (2000)
- [20] M. Naito, H. Yamamoto, and H. Sato, *Physica C*, **305**, 233, (1998)

- [21] M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozono, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3197, (1994)
- [22] O. Warschkow, M. Asta, N. Erdman, K. R. Poepfelmeier, D. E. Ellis, L. D. Marks *Surf. Sci.*, **573**, 4456, (2004)
- [23] Y. Liang, and D. A. Bonnell, *Surf. Sci.*, **310**, 128, (1994)
- [24] N. Erdman, O. Warschkow, M. Asta, K. R. Poepfelmeier, D. E. Ellis, and L. D. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10050, (2003)
- [25] G. Charlton, S. Brennan, C.A. Muryn, R. McGrath, D. Norman, T.S. Turner, and G. Thornton, *Surf. Sci.*, **457**, L376, (2000)
- [26] A. Ikeda, T. Nishimura, T. Morishita, and Y. Kido, *Surf. Sci.*, **443**, 520, (1999)
- [27] R. Herger, P. R. Willmott, O. Bunk, C. M. Schlepütz, and B. D. Patterson *Phys. Rev. Lett.* **98**, 076102, (2007)
- [28] T. Matsumoto, H. Tanaka, T. Kawai, and S. Kawai, *Surf. Sci.*, **278**, L153, (1992)
- [29] L. M. Liborio, C. G. Sanchez, A. T. Paxton, and M. W. Finnis *J. Phys. Condens., Matter* **17**, L223, (2005)
- [30] R. Sum, R. Liithi, H. P. Lang, and H.-J. Güntherodt, *Physica C*, **235**, 621, (1994)
- [31] J. Chrosch, and E. K. H. Salje *J. Phys. Condens., Matter* **10**, 2817, (1998)
- [32] J. Zegenhagen, T. Haage, and Q.D. Jiang, *Appl. Phys. A*, **67**, 711, (1998)
- [33] X. Torrelles, J. Zegenhagen, J. Rius, T. Gloege, L.X. Cao, W. Moritz, *Surf. Sci.*, **598**, 184, (2005)
- [34] Y. Adachi, S. Kohiki, K. Wagatsuma, M. Oku, *Appl. Surf. Sci.*, **143**, 272, (1999)
- [35] T. Matsumoto, H. Tanaka, K. Kouguchi, T. Kawai, S. Kawai, *Surf. Sci.*, **312**, 21, (1994)
- [36] 日本表面学会編. 表面化学の基礎と応用. エヌ・ティー・エス(2004)
- [37] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Wibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57, (1982)
- [38] 日本表面学会編. ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡. 丸善株式会社(2002)
- [39] Maki Kawai, Z.-Y. Liu, T. Hanada, M. Katayama, M. Aono, C.F. McConville, *Appl. Surf. Sci.*, **82/83**, 487, (1994)
- [40] M. Kawasaki, *Science*, **264**, 1540, (1994)
- [41] T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M.

- Oshima, and H. Koinuma, *Appl.Phy.Lett.*, **85**, 272, (2004)
- [42] K.Iwahori, S. Watanbe, T. Komeda, M. Kawai, A. Saito, Y. Kuwahara, and M. Aono *Jpn.J.Appl.Phys.*, **38**, 3946 (1999)
- [43] J. Fompeyrine, R. Berger, H. P. Lang, J. Perret, E. Mächler, Ch. Gerber, and J.-P. Locquet, *Appl.Phy.Lett.*, **72**, 1967, (2004)
- [44] J. Padilla, and David Vanderbilt, *Surface Science*, **418**, 64, (1998)
- [45] E. Heifets, E.A. Kotomin, J. Maier, *Surface Science*, **462**, 19, (2000)
- [46] M.Naito, and H. Sato, *Physca.C*, **229**, 1, (1994)
- [47] M.Kawasaki, *Appl.Surf.Sci.*, **107**, 102, (1996)
- [48] T.Nishimura, A. Ikeda, H. Namba, T. Morishita, and Y. Kido, *Surface Science*, **421**, 273, (1999)
- [49] G. Koster, G. Rijnders, D. H.A. Blank, H. Rogalla, *Physca.C*, **339**, 215, (2000)
- [50] P.J.Moller, S.A. Komolov, and E.F. Lazneva, *Surface Science*, **425**, 15, (1999)
- [51] Jens E.T., *Appl.Phy.Lett.*, **56**, 1847, (1990)
- [52] H.Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, and S. Kawi, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **32**, 1405 (1993)
- [53] B.Cord, R. Courths, *Surface Science*, **162**, 35, (1985)
- [54] G.Binning, H. Rohrer, and Ch. Gerber *Phys.Rev.Lett.*, **50**, 120, (1983)
- [55] T.Kubo, and H. Nozoye, *Phys.Rev.Lett.*, **86**, 1801, (2001)
- [56] T.Kubo, and H. Nozoye, *Surface Science*, **542**, 177, (2003)
- [57] S.Kimura, and M. Tsukada, *Appl.Surf.Sci.*, **121/122**, 195, (1997)
- [58] D.-K. Seo, K. Perdue, J. Ren, and M.-H. Whangbo, *Surface Science*, **370**, 245, (1997)
- [59] N. Erdman, K. R. Poepelmeier, M. Asta, O. Warschkow, D. E. Ellis, and L. D. Marks, *Nature*, **419**, 55, (2002)
- [60] M.R.Castell, *Surface Science*, **505**, 1, (2002)
- [61] M.R.Castell, *Surface Science*, **516**, 33, (2002)
- [62] M. Lippmaa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Sato, M. Iwatsuki, and H. Koinuma, *Appl.Surf.Sci.*, **130**, 582, (1998)
- [63] F. Silly, D. T. Newell, and M. R. Castell, *Surface Science*, **600**, L219, (2006)
- [64] Y.Liang, J. B. Rohman, and D. A. Bonnell, *J.Vac.Sci.Tec.nol.A*, **12**, 2276 (1994)
- [65] Q.D.Jiang, and J. Zegenhagen, *Surface Science*, **425**, 343, (1999)

- [66] K. Szot, W. Speier, J. Herion, and Ch. Freiburg, *Appl.Phys.A.*, **64**, 55, (1997)
- [67] K.Szot, and W. Speier, *Phys.Rev.B*, **60**, 5909, (1999)
- [68] K. Gomann, G. Borchardt, A. Gunhold, W. Maus-Friedrichs and H. Baumann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3639, (2004)
- [69] K. Gomann, G. Borchardt, M. Schulz, A. Gomann, W. Maus-Friedrichs, B. Lesage, O. Kaitasov, S. H-Eifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2053, (2005)
- [70] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pe´rez, S. Morita, and O. Custance, *Nature*, **446**, 64, (2006)
- [71] T. Mizoguchi, Y. Sato, J. P. Buban, K. Matsunaga, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 241920, (2005)
- [72] J. F. Schooley and W. R. Hosler, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 474, (1964)
- [73] J. Fleig, S. Rodewald, and J. Maier, *J. Appl. Phys.*, **87**, 2372, (2000)
- [74] K. Hayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2684, (2000)
- [75] J. Crawford, and P. Jacobs, *J. Solid State Chem.*, **144**, 423, (1999)
- [76] M. J. Akhtar, Z. Akhtar, R. A. Jackson, and C. R. A. Catlow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 421, (1995)
- [77] U. Balachandran, and N. G. Error, *J. Solid State Chem.*, **39**, 351, (1981)
- [78] N. D. Browning, H. O. Moltaji, and J. P. Buban. *Phys. Rev. B*, **58**, 13, (1998)
- [79] R. F. Kliea, and N. D. Browning, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 23, (2000)
- [80] M. Kim, G. Duscher, N. D. Browning, K. Sohlberg, S. T. Pantelides, and S. J. Pennycook, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4056, (2001)
- [81] T. Mattila, and A. Zunger, *Phys. Rev. B.*, **58**, 1376, (1998)
- [82] S. Poykko, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B.*, **53**, 3813, (1996)
- [83] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, P. E. Blochl, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B.*, **45**, 10965, (1992)
- [84] S. B. Zhang, S. G. We, A. Zunger, and H. Katayama, *Phys. Rev. B.*, **57**, 9642, (1998)
- [85] T. Tanaka, K. Matsunaga, Y. Ikuhara, and T. Yamamoto, *Phys. Rev. B.*, **68**, 205213, (2003)

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文作成にあたり必要な多くの知識および実験方法などを終始丁寧にご指導して頂いただけでなく、本研究を遂行するのに十分な環境と設備を私に与えて下さいました山本剛久准教授に心より感謝申し上げます。不勉強な私に、学部のころより丁寧なご指導をしていただいたこと、本当に感謝しております。研究室で学んだことを活かし、社会に貢献できる人間になれるよう、さらに精進していきたいと思えます。今後、さらなるご活躍を心よりお祈り申し上げます。

幾原雄一教授には、ミーティングや葉山ゼミ、学会を通して多くのご助言を賜りました。また、研究に関することだけでなく、進路や就職活動で悩んだ際に、様々なご助言を賜りました。どれも、心温かい内容であり、心の迷いを払拭するきっかけとなりました。深くお礼申し上げます。今後ますますのご活躍を心よりお祈り申し上げます。

溝口照康助教には、理論計算や EELS の解析を行うにあたって、丁寧なご指導をして頂きました。お忙しい中、私の基礎的な質問にも丁寧に答えて頂いただけでなく、私の研究について数多くのご助言を賜りました。心から感謝申し上げます。

柴田直哉助教には、たくさんの激励の言葉を頂きました。特に本論文の作成中に賜りましたお言葉は、私の心に響き、論文作成の原動力となりました。心より感謝申し上げます。

大西剛助教には、ディスカッションを通して、鋭いご意見を賜りました。研究を進める上で重要な指針となりました。心よりお礼申し上げます。

本研究に関する適切なお助言および実験に関する多くのご指導を賜りました崔博士に心よりお礼申し上げます。頂いたご助言は私の研究の核心に触れるものばかりでした。短い間でしたが、たくさんのご指導を頂き、心より感謝しております。今後のご活躍をお祈り申し上げます。

同室の李先輩には、研究だけでなく日々の生活まで大変お世話になりました。たくさんディスカッションをして頂いたおかげで、私の研究に対する理解がさらに深まりました。深く感謝申し上げます。

秘書の荻田さんには、研究室生活を送る上で様々なサポートをしていただきました。心より感謝申し上げます。

研究室の先輩・同期・後輩の学生の皆様には大変お世話になりました。皆様のおかげで、研究室生活はとても楽しいものであったと思えます。ありがとうございました。

最後に、私の大学生活を支えてくださいました両親に感謝申し上げます。

平成 20 年 7 月 吉日

川瀬 瑛樹