

# 博士論文

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

長塚 直樹

博士論文

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

長塚直樹

2018年2月

指導教員 福谷克之 教授

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻  
東京大学生産技術研究所



# 目次

第 1 章	はじめに	4
1.1	二酸化チタンの性質と応用	4
1.2	余剰電子の電子状態と欠陥誘起電子状態変化	5
1.3	電子励起状態	11
1.4	本研究の目的	13
1.5	本論文の構成	14
第 2 章	アナターゼ型二酸化チタン	16
2.1	結晶構造	16
2.1.1	バルク	16
2.1.2	表面	17
2.1.3	構造欠陥	18
2.2	電子構造	23
2.3	余剰電子の電子状態	25
第 3 章	研究手法	33
3.1	低速電子線回折	33
3.2	光電子分光法	36
3.2.1	X 線光電子分光法	40
3.2.2	紫外光電子分光法	41
3.2.3	2 光子光電子分光法	43
3.3	共鳴核反応法	44
3.4	第一原理計算	47

3.5	試料 . . . . .	50
3.5.1	表面清浄化 . . . . .	50
3.5.2	欠陥生成 . . . . .	53
第 4 章	2 光子光電子分光装置の開発 . . . . .	55
4.1	装置の概要 . . . . .	55
4.2	光学系 . . . . .	57
第 5 章	結果 . . . . .	61
5.1	清浄表面 . . . . .	61
5.1.1	電子基底状態 . . . . .	61
5.1.2	電子励起状態 . . . . .	62
5.2	酸素欠損のある表面 . . . . .	64
5.2.1	酸素欠損誘起電子状態の温度依存性 . . . . .	64
5.2.2	室温における電子状態変化 . . . . .	64
5.3	水素吸着表面 . . . . .	69
5.3.1	水素分子と表面の反応 . . . . .	69
5.3.2	水素原子と表面の反応 . . . . .	71
5.3.3	第一原理計算による水素原子の吸着エネルギーと仕事関数変化 . . . . .	76
5.3.4	水素原子曝露による電子励起状態変化 . . . . .	81
第 6 章	考察 . . . . .	87
6.1	酸素欠損制御とポーラロンの関係 . . . . .	87
6.1.1	酸素欠損が余剰電子に及ぼす影響 . . . . .	87
6.1.2	酸素欠損の拡散 . . . . .	90
6.2	水素と表面の相互作用 . . . . .	94
6.2.1	酸素欠損サイトにおけるヒドリドの形成 . . . . .	94
6.2.2	水素原子の拡散 . . . . .	97
6.2.3	水素原子の吸着位置とポーラロンの関係 . . . . .	98
6.3	励起電子状態 . . . . .	101

6.3.1	清浄表面における光励起電子の振舞 . . . . .	101
6.3.2	吸着水素原子が誘起する励起電子状態 . . . . .	102
第 7 章	結論	112
参考文献		117

# 第 1 章

## はじめに

### 1.1 二酸化チタンの性質と応用

二酸化チタンは、地球にありふれた物質の 1 つである。チタンは地殻に含まれる元素の中で 9 番目に多い元素であるが、そのほとんどはルチル (二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の構造異性体の 1 つ) やイルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ ) のような鉱物として存在している。その豊富さから二酸化チタンは安価な材料となっている。

二酸化チタンは、しばしば「器用」や「万能」といった言葉で形容される。これらの言葉は、この物質が多様な機能を示すことを表現したものである。実際に、二酸化チタンは顔料 (例えば、絵の具や化粧品) や防汚剤、防曇剤などのコーティング剤として使われたり、バリスタのような電子部品やガスセンサー [1, 2]、さらには太陽電池 [3] の一部として使用されるなど、その応用は多岐にわたる。

この他にも、二酸化チタンにはいくつかの応用が期待されている。そのひとつが、透明導電膜としての応用である。透明導電膜は、ディスプレイ [4] や太陽電池 [3] の透明電極として利用されている。現在主流な透明導電膜は ITO (Indium Tin Oxide) という In の酸化物であるが、In はレアメタルであり、高価な材料となっている [5]。安価な代替品として、Nb をドーブしたアナターゼ型二酸化チタンが期待されている。アナターゼ型二酸化チタンは本来、絶縁体であるが、Nb をドーブすることで電気抵抗が  $2 - 3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  まで減少することが報告されている [6]。これは、ITO の電気抵抗値  $1 - 3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  に匹敵する値である [5]。このような電気抵抗変化は、準安定構造であるアナターゼ型でのみ確認されており、なぜ最安定構造であるルチル型でアナターゼ型のように電気抵抗が減少しないのかは理解されていない。また、二酸化チタンに期待されている応用の 1 つに光触媒

効果による水素の生成がある．人類の生活は化石燃料に大きく依存しているが，その可採年数はあと 100 年程度だといわれている．このような背景の下，新たなエネルギー源の開発が盛んに行われており，水素は次世代のエネルギー源の 1 つとして注目されている．二酸化チタンの光触媒効果による水素の生成が本多と藤島によって報告されて以来，この現象は応用に向けて精力的に研究されてきた [7, 8, 9, 10]．しかし，エネルギー変換の量子効率は低く，高効率化が望まれている．光触媒効果による水素の生成を理解するためには，二酸化チタン表面における光励起ダイナミクスを原子レベルで解明する必要がある．

上記 2 つの応用は，一見してまったく異なる現象のように思えるが，その本質はどちらも余剰電子の表面電子状態にある．電気抵抗変化は Nb から表面に供与された電子によって，表面上での化学反応は光により励起された電子によって引き起こされている．換言すると，これらの現象は余剰電子の生成や移動に左右されている．しかし，典型的な遷移金属酸化物である二酸化チタンでは，余剰電子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．酸化物では，局所的な構造欠陥が電子状態を大きく変えるため，機能の解明には，欠陥が誘起する電子状態変化を理解することが重要である．

## 1.2 余剰電子の電子状態と欠陥誘起電子状態変化

図 1.1 に絶縁体遷移金属酸化物中の余剰電子がとり得る電子配置を示す [11]．この図では，VB が価電子帯，CB が伝導帯を表しており，伝導帯の下端が遷移金属の  $d$  軌道からなるものを想定している．絶縁体の価電子帯は完全に占有されているので，余剰電子は，電子 格子相互作用がなければ (a) のように伝導帯の底を占有し，空間的に非局在化した状態をとる．しかし，余剰電子と格子の間に電子 格子相互作用が働いていると，電子の結合エネルギーが安定化し，(b) や (c) のようにギャップ中に準位を形成する．このとき，電子は周りの格子歪みと結びつき，空間的にも局在化する．伝導帯の底からどれだけエネルギー的に安定化し，空間的にどれだけ局在するかは，電子 格子相互作用によるエネルギー利得と格子歪みによるエネルギー損失のバランスによって決まる．電子 格子相互作用が働いて伝導帯の底が安定化しギャップ中に準位を形成していても，電子 電子反発によってその準位が完全に占有されない場合もあり得る (図 1.1(d))．このとき，ギャップ中準位を占有できなかったもう一つの電子は，伝導帯の底を占有し，空間的に非局在化して電気伝導に寄与する．

電子 格子相互作用により，格子歪みと結びついた電子は 1 つの粒子とみなされる．この準粒子



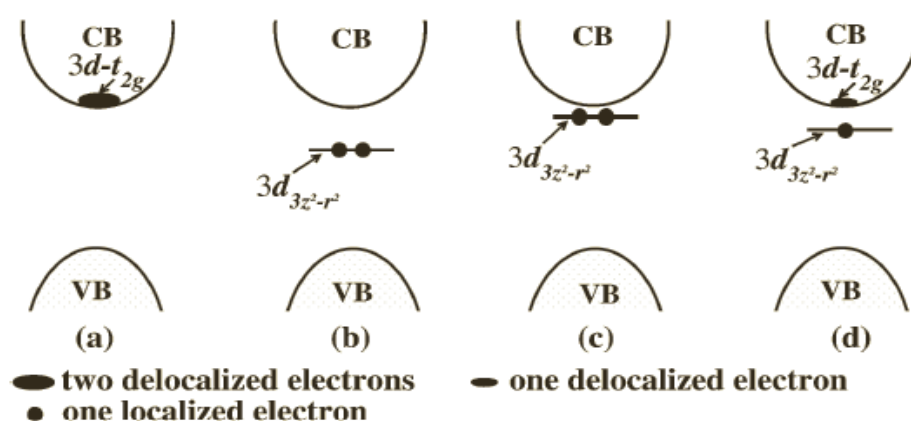


図 1.1 遷移金属酸化物中で余剰電子のとり得る電子配置 [11].

はポーラロンとよばれ，空間的な局在の度合により分類されている [12]．余剰電子が局在している原子位置の再隣接原子の歪みと結びつき，空間的に局在している状態はスモールポーラロンと呼ばれている．スモールポーラロンは，結晶中の等価なサイトをホッピングすることにより電気伝導に寄与する．これに対して，電子が数ユニットセル分の歪みと結合した状態も存在し，これはラージポーラロンの状態と呼ばれる．ラージポーラロンは，数ユニットセル内を比較的自由に移動することができる．どのようなポーラロンが形成されるかは，余剰電子近傍の局所的な領域でおこる電子 格子相互作用によるため，予測は困難を極める．電子 格子相互作用は，電子密度にも左右されると考えられ，欠陥から供与された余剰電子が光励起による余剰電子かでもその振る舞いが変わることが予想される．ポーラロンの状態の解明のためには，欠陥の量や生成位置を制御した表面でおこる基底・励起状態変化の観測必要不可欠である．

金属酸化物は，一般的に酸素欠損がしやすい．酸化物結晶中では酸素は  $O^{2-}$  の状態にあるため，酸素欠損は余剰電子を 2 つ生成する (詳しくは，2.1.3)．以下では，二酸化チタン表面における酸素欠損によって生成された余剰電子に関する先行研究を示す．

ルチル型二酸化チタン (110) 面は，ルチル型の最安定面であり，最もよく調べられた表面の 1 つである．図 1.2 にルチル型二酸化チタン (110) 面の (1×1) 構造の STM 像を示す [13]．一般的に，絶縁体試料の STM 像を観測することは困難とされているが，還元された二酸化チタンがのフェルミ準位が伝導帯下端近傍に存在することから [14, 15]，非占有状態の像の観測は複数のグループが成功している [16, 13, 17, 18, 19]．二酸化チタンの電子構造は，価電子帯上端が主に酸素の  $2p$  軌道から，伝導帯下端が主にチタンの  $3d$  軌道からなる (詳しくは 2.2)．したがって，非占有状態の STM 像ではチタ

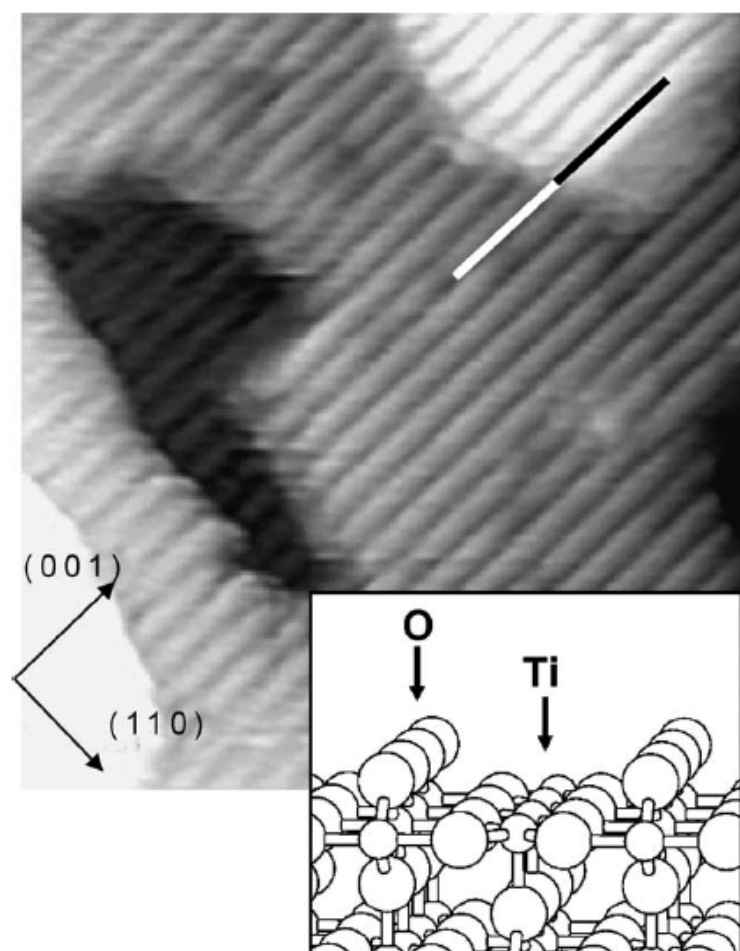


図 1.2 ルチル型二酸化チタン (110) 面の (1×1) 構造の STM 像 [13] . スケールは 140 [Å]×140 [Å], サンプルには +1.6 V の電圧を印加している . 右下に示しているのは , この表面の結晶構造である . 表面から突き出した酸素原子列と , その間に 5 配位のチタン原子列が存在する . STM 像の輝点列は 5 配位のチタン原子列に対応する .

ン原子が明るく , 酸素原子が暗く観測されると期待される . 図 1.2 では , [001] 方向に走る輝点列が観測されている . これは図 1.2 の右下に示す結晶構造のチタン原子列に対応している . 表面から突き出した酸素原子列は , チタン原子列の間に存在し , STM 像では暗線として観測されている . このことが , 初めてはっきりと報告されたのは 1996 年のことである [13] .

ルチル型二酸化チタン (110) 面の清浄表面の STM 像の解釈が受け入れられ始めた 2000 年頃から酸素欠損の STM 像が報告され始めた [16, 18, 19] . しかし , その研究は非占有状態に関するもののみであった . 余剰電子の状態 , すなわち占有状態の報告が STM の研究によって初めてなされたのは 2009 年である [17] . 図 1.3 に , 酸素欠損のあるルチル型二酸化チタン (110) 面の STM 像を示す .

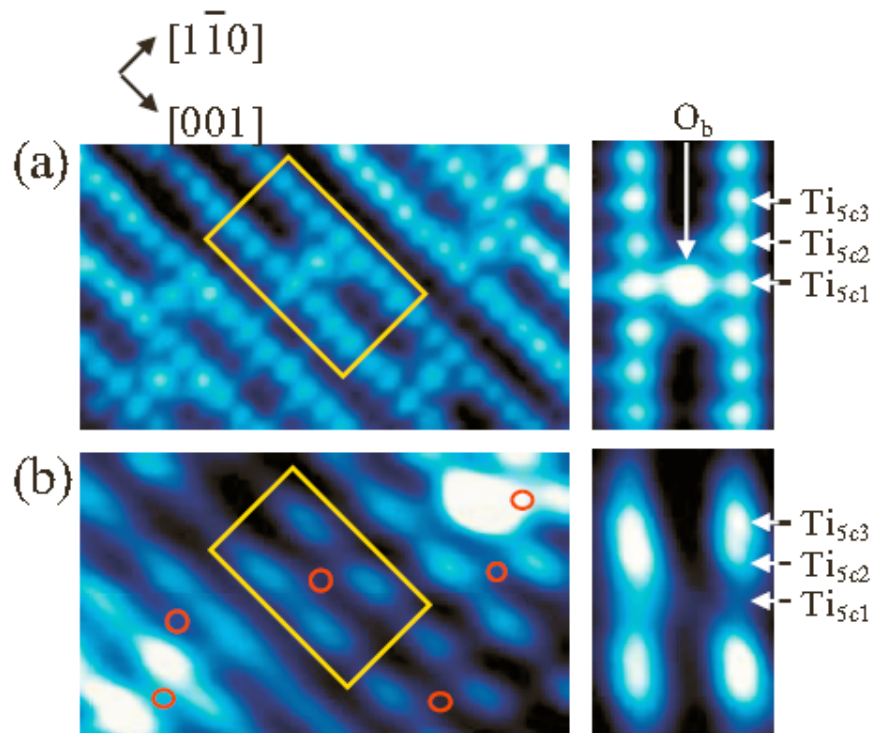


図 1.3 ルチル型二酸化チタン (110) 面における酸素欠損を生成した表面の STM 像 [20] . (a) が非占有状態, (b) が占有状態の像である . 試料温度は  $T = 78$  K である .

(a) は非占有状態, (b) は占有状態の像である . 図 1.3(a) では, チタン原子列である輝点列を橋渡ししている輝点が散見される . これが酸素欠損に対応する . 酸素欠損が生成されると, 結合していたチタン原子の  $3d$  軌道が表面に突き出し, 輝点として観測される (詳しくは, 2.1.3) . 同じ位置で占有状態を観測してみると, 酸素欠損位置には占有状態は観測されず, 酸素欠損周りのチタン原子列に輝点が観測される . つまり余剰電子は, 酸素が結合していた 6 配位のチタンではなく, チタン原子列を構成している 5 配位のチタン位置に局在している . 余剰電子が酸素欠損近傍のチタン原子位置のみに局在していることから, この状態はスモールポーラロンである可能性が示唆された . 2014 年には, 別のグループが同様の結果を得ており (図 1.4), ルチル型二酸化チタン上で酸素欠損が生成されると余剰電子がスモールポーラロンを形成することは受け入れられ始めた .

一方, 紫外光電子分光により酸素欠損を導入したルチル型二酸化チタン表面の, 占有状態の測定も行われている [18] . 図 1.5 に, 酸素欠損を導入したルチル型二酸化チタン表面の紫外光電子分光の結果を示す . 結合エネルギーが 3-10 eV の領域に酸素の  $2p$  軌道由来の価電子帯が観測されている .  $E_F$

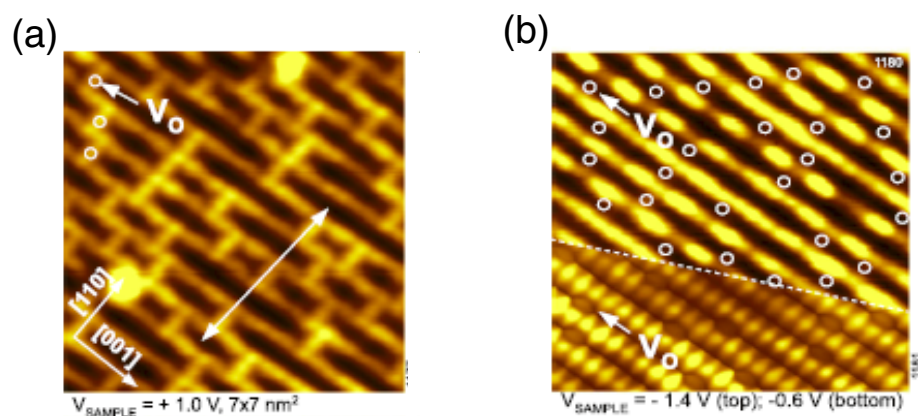


図 1.4 ルチル型二酸化チタン (110) 面における酸素欠損を生成した表面の STM 像 [20] . (a) が非占有状態, (b) が占有状態の像である . それぞれの表面の酸素欠損の位置は  $V_o$  と示されている . 試料温度は  $T = 78$  K である .

から 3 eV まではギャップ中であり, 酸素欠損を導入した表面では, 結合エネルギー 1 eV の位置にギャップ中準位が観測されている .

以上の先行研究から, ルチル型二酸化チタン上では, 酸素欠損を導入するとスモールポーラロンを形成し,  $E_F$  下 1 eV に準位を形成することが明らかとなっている . これは先行研究 [11] の分類では, 図 1.1(b) に対応する .

同様の研究が, 近年アナターゼ型二酸化チタンにおいても行われつつある . 図 1.6 に, アナターゼ型二酸化チタン (101) 面における酸素欠損を生成した表面の STM 像を示す [20] . (a) は非占有状態, (b) は占有状態の STM 像である . アナターゼ型の表面においてもルチル型と同様, 非占有状態で, 酸素欠損は輝点として観測されている . 同じ場所で, 占有状態の観測を行うと, 酸素欠損位置に輝点が観測されている (図 1.6(b) の  $V_o$ ) . 酸素欠損位置には, 電子軌道が存在しないはずであり, この輝点はどのチタン原子の軌道であるのか不明である . 対応する STS では, フェルミ準位から -1 eV 程度の位置にギャップ中準位が観測されている . これは, 前述の紫外光電子分光の測定により観測されたルチル型二酸化チタン表面の酸素欠損により生成された余剰電子が形成するギャップ中準位と傾向が一致している .

この先行研究の結果だけから考えると, アナターゼ型二酸化チタン表面では, ルチル型二酸化チタン表面と同様に, 酸素欠損により生成された余剰電子はスモールポーラロンを形成していることが予想される . しかし, 角度分解光電子分光では, 異なる可能性が示唆されている . 図 1.7 に, アナターゼ型二酸化チタン (001) 面における酸素欠損を生成した表面の角度分解紫外光電子分光の結果を示す

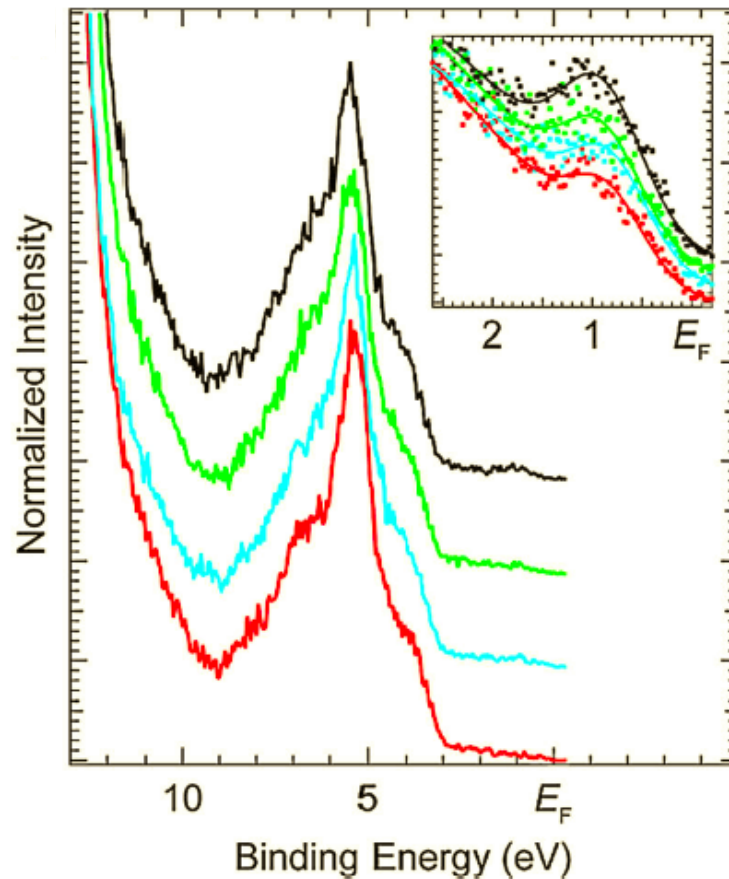


図 1.5 ルチル型二酸化チタン (110) 面における酸素欠損を生成した表面の紫外光電子分光の結果 [18] . 結合エネルギーが 3-10 eV の領域に酸素の  $2p$  軌道由来の価電子帯が観測されている .  $E_F$  から 3 eV まではギャップ中であり , 酸素欠損を導入した表面では , 結合エネルギー 1 eV の位置にギャップ中準位が観測されている .

[21] . 図 1.7(a) では , フェルミ準位から結合エネルギーが -40 meV の範囲にかけて , 放物線の分散をもつ状態が観測されている . このことは , 余剰電子が非局在化した状態を形成していることを示唆している . 図 1.7(a) を角度方向について積分したものが , 図 1.7(b) である . 4 つの異なるピークが観測されており , そのピークの間隔はすべて 108 meV であった . このエネルギーはアナターゼ型二酸化チタンの LO (Longitudinal Optical) フォノンの  $E_u$  モードのエネルギーと一致している [22] . 以上のことから , 余剰電子はラージポーラロンを形成している可能性が指摘された . この状態は図 1.1 中の (c) の状態に分類される .

このように , アナターゼ型二酸化チタン中の余剰電子に関しては , 複数のグループで異なる結果が得られている . 異なるポーラロンの状態が観測されている理由として , 電子密度や試料温度 , 欠陥の

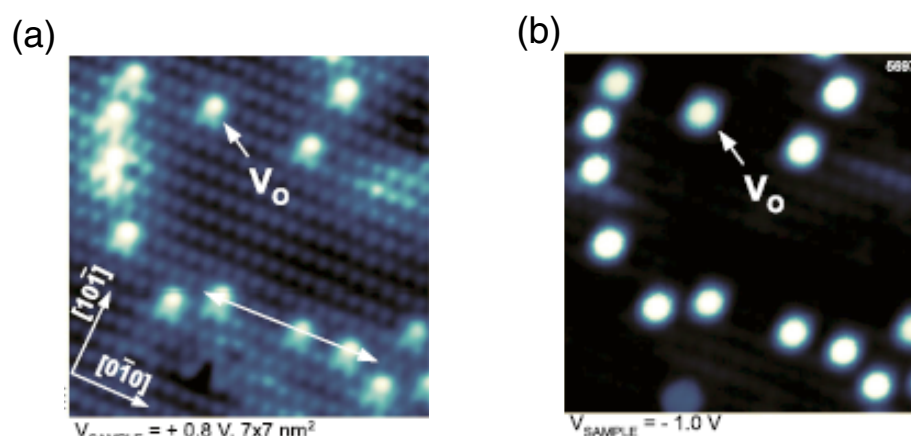


図 1.6 アナターゼ型二酸化チタン (101) 面における酸素欠損を生成した表面の STM 像 [20] . (a) が非占有状態, (b) が占有状態の像である . それぞれの表面の酸素欠損の位置は  $V_o$  と示されている . 試料温度は  $T = 6$  K である .

生成位置が考えられる . また , ポーラロンの状態は結晶の格子振動と関係しているため , 試料温度依存性があると考えられる . さらに , 余剰電子の生成深さによって電子 格子相互作用が異なる可能性がある . 一般に表面ではフォノンがソフト化されるために電子 格子相互作用が強くなることが期待される . アナターゼ型二酸化チタン表面では , 酸素欠損が表面からバルクへ移動することが報告されており , 試料温度によって酸素欠損の違いが生成される深さが異なる . したがって , ポーラロンの状態を明らかにするためには , 試料温度や欠陥量 , 欠陥の生成深さを制御した研究が必要である .

### 1.3 電子励起状態

光触媒としての応用上 , 励起状態の観測も重要である . 図 1.8 に光触媒反応の模式図を示す . 光触媒に , 光を照射すると , 価電子帯の電子が伝導帯に励起され , 新たに電子とホールが生成される . この生成されたキャリアが , 表面に到達することによって種々の反応が起こる . 水素が生成されるためには , 光触媒表面に吸着した水素原子  $H^+$  が電子を受け取り ,



という反応が起きなければならない . しかし , 結晶中に欠陥が存在すると , キャリアは欠陥にトラップされ表面への移動を阻害されることがある . 光触媒反応が起こるためにはキャリアが表面に到達する必要があり , キャリアの寿命は光触媒反応の効率を決める一つの因子になっている . 光触媒によ

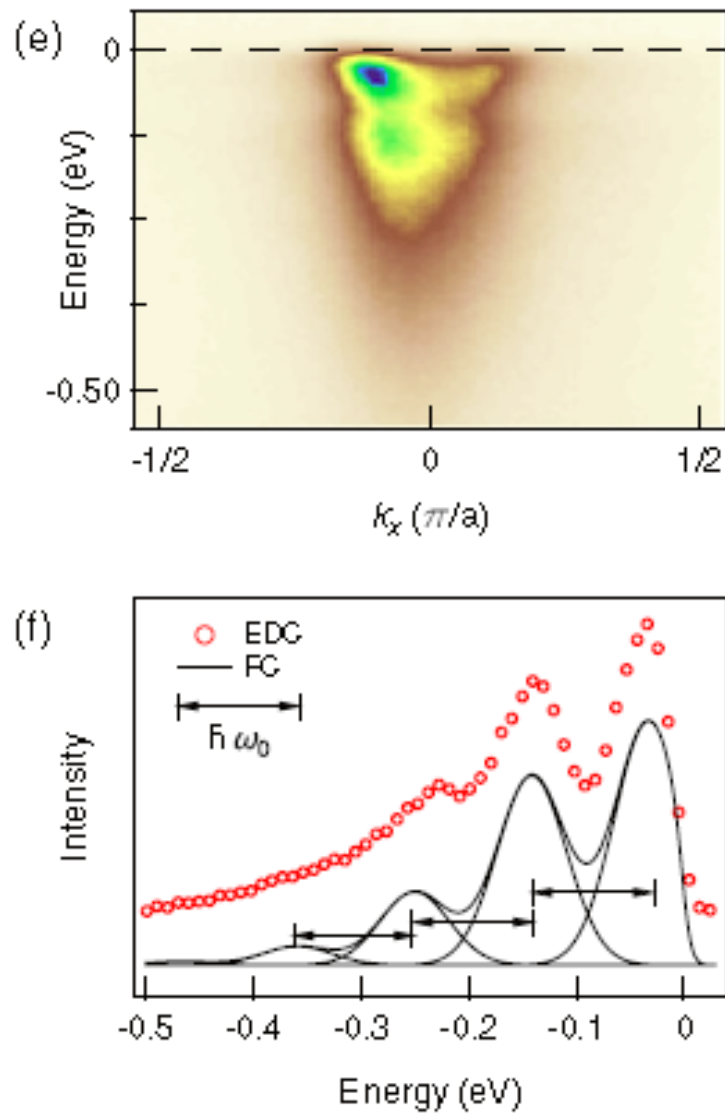


図 1.7 アナターゼ型二酸化チタン (001) 面における酸素欠損を生成した表面の角度分解紫外光電子分光の結果 [21].

て、水が反応を起こすためには  $\mu\text{s}$  オーダーの時間を必要とすることが報告されている [23, 24, 25].

キャリアの寿命を測定する手法の一つに光伝導の測定がある。これは、物質に光を照射した際の電気抵抗の変化を測定する手法である。先行研究では、単結晶のルチル型二酸化チタンとアナターゼ型二酸化チタンを用いて、時間分解の光伝導の実験が行われている [26]。この実験によりルチル型二酸化チタン中での電子とホール寿命はそれぞれ 24 ns と 48 ns と求められている。一方、アナターゼ型二酸化チタンでは、ホール寿命は 2.3 ns であるが、電子の寿命は  $> \mu\text{s}$  であることが示され

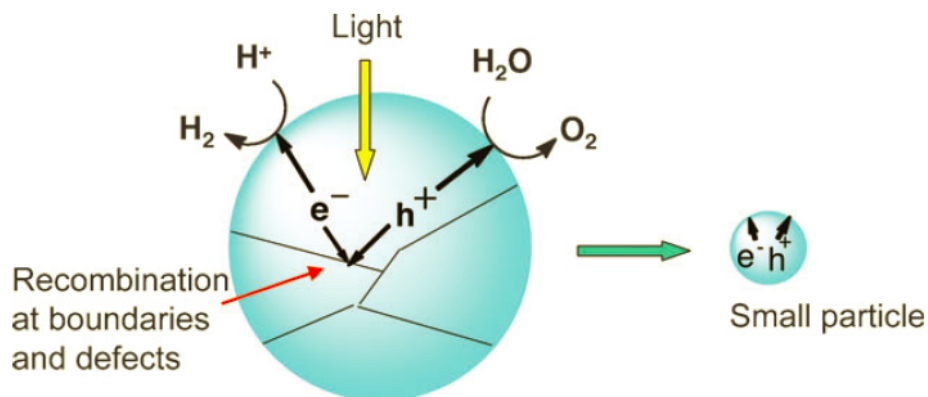


図 1.8 光触媒反応の模式図 [10]．光照射により生成された電子とホールが表面に到達することにより，それぞれの反応に寄与する．電子やホールは，結晶中の欠陥にトラップされ，表面に到達しないことがあるが，粒子を小さくすると欠陥が減り，トラップされにくくなる．

ている．蛍光の実験と併せて，この電子は伝導帯の底を占有していると考えられている．これは，図 1.1(a) の状態に分類される．

また，応用上光触媒に水が吸着した時の励起状態も重要である．ルチル型二酸化チタンでは，最安定面である (110) 面に水が吸着した時の励起状態が 2 光子光電子分光によって示されている [27]．図 1.10(a) に，電子構造を示す．光によって励起された電子は，基盤の二酸化チタンから，吸着水分子に移動する．清浄表面の 2 光子光電子分光のスペクトルには，そのような状態は観測されていないが，還元し，酸素欠損が生成された表面では中間状態としてフェルミ準位上 2.4 eV に状態が観測されている．これは，水分子中で他の吸着水素と水素結合していない水素が形成している wet electron state であると結論されている．この wet electron state は，表面に吸着した水素原子によっても形成されることが予想されている [27]．この状態を占有している電子は <15 fs で，二酸化チタンの伝導帯に移動する．このように 2 光子光電子分光による光励起の状態の観測はルチル型二酸化チタンでのみ行われており，アナターゼ型二酸化チタン上での測定が期待されている．

## 1.4 本研究の目的

以上のように，欠陥に誘起された余剰電子の状態と光励起の状態は，ルチル型二酸化チタン表面で研究が行われ理解が進んできた．これに対して，アナターゼ型二酸化チタン表面では，研究例が少なく，表面の電子状態はルチル型に比べて理解されていない．そこで本研究では，アナターゼ型二酸化



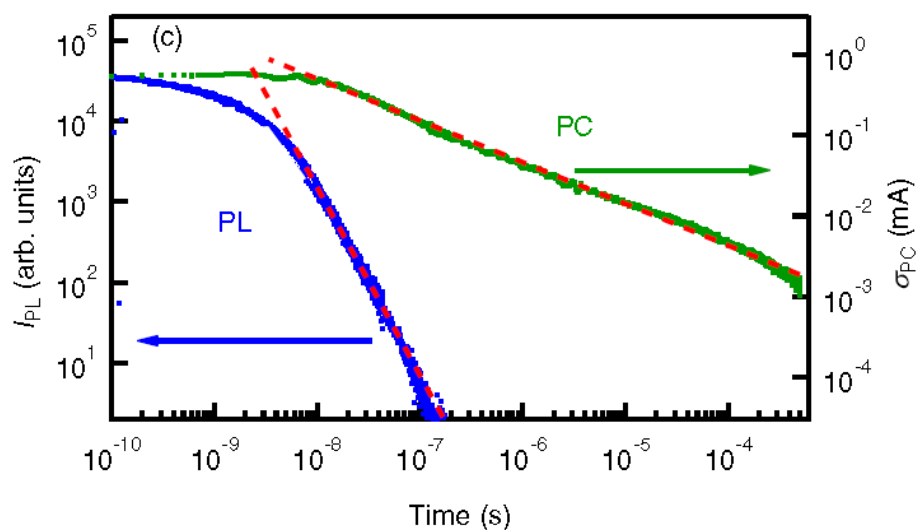


図 1.9 アナターゼ型二酸化チタン単結晶で行われた，時間分解光伝導の結果 [26] .

チタンを対象とし，2つの観点から研究を行った．第一に，構造欠陥の量や生成位置を制御した表面を準備し，電子状態変化を明らかにした．欠陥の量や位置を制御することは，余剰電子の密度や電子格子相互作用の大きさを制御することと等しい．したがって，本研究は電子格子相互作用を制御した表面における余剰電子の振舞の研究とも捉えられる．構造欠陥としては，酸化物の典型的な欠陥である酸素欠損と，最も単純な吸着原子である水素原子を扱っている．欠陥の種類を変えることによって，電子格子相互作用の大きさだけでなく，欠陥付近の荷電状態も変化すると考えられる．本研究では，その結果として生じる，欠陥とポーラロンの相互作用にも注目した．第二に，電子状態として基底状態のみならず光励起により形成された励起状態の観測を行った．励起状態では，基底状態と異なるポーラロンの実現が予想される．本研究では，新たに2光子光電子分光の装置を開発し，欠陥を制御した表面における励起状態の観測を行った．

## 1.5 本論文の構成

第2章では，アナターゼ型二酸化チタン表面の結晶構造や電子構造，さらには現在解明されている欠陥や余剰電子の状態をまとめた．アナターゼ型二酸化チタンは準安定構造であり，その性質は最安定構造であるルチル型からの変化として理解できる部分が少なからず存在する．また，二酸化チタンに関する研究は，最安定構造であるルチル型に関するものが多い．そこで，適宜ルチル型とアナター

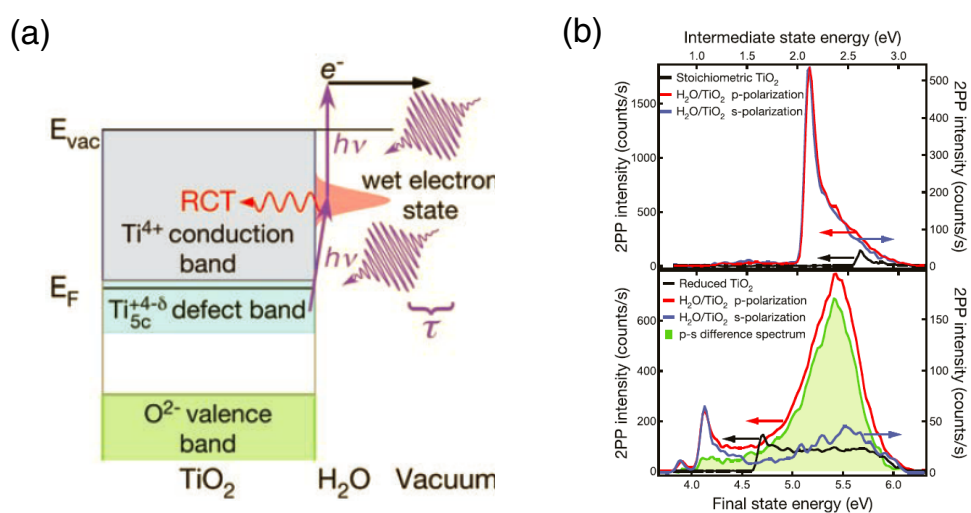


図 1.10 水分子が吸着したルチル型二酸化チタン (110) 面の 2 光子光電子分光の結果 [27] .

ゼ型を対比することによって、アナターゼ型二酸化チタン表面で起こる現象を解説している。本論文では、アナターゼ型二酸化チタンの表面としては最安定面である (101) 面についてのみ解説している。第 3 章では、実験手法について解説した。実験手法についての記述は、本研究で扱った範囲についてのものである。清浄表面の準備や欠陥生成法など、表面処理についてもこの章に記述している。第 4 章では、本研究で開発した 2 光子光電子分光の開発状況について詳述している。現段階では、エネルギー分解の測定のみが可能である。第 5 章には、実験結果を示している。この章は大きく分けて 4 つの部分からなる。すなわち、(1) 清浄表面の電子状態、(2) 酸素欠損生成にともなう電子状態変化、(3) 水素原子吸着にともなう電子状態変化、(4) 光励起にともなう電子状態変化である。このうち励起状態に関する記述は、清浄表面の電子状態と光励起にともなう電子状態変化の節にある。光励起にともなう表面の電子状態変化については、対比としてルチル型の実験結果も示している。第 6 章には、考察を示している。考察では、欠陥誘起の電子状態変化や欠陥の拡散を含む構造変化を議論した後に欠陥とポーラロンの相互作用について得られた知見をまとめた。第 7 章には、本研究の結論と今後の展望を簡潔にまとめている。

## 第 2 章

# アナターゼ型二酸化チタン

### 2.1 結晶構造

#### 2.1.1 バルク

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。主に実用化されているのはアナターゼ型とルチル型である。このうち、アナターゼ型は準安定構造であり、ルチル型は最安定構造である [28]。

アナターゼ型とルチル型の構造は、図 2.1 に示すように単位胞の形が大きく異なる。晶系は両者とも正方晶であるが、異なる空間群に属している。どちらの構造も基本構成要素はチタンを中心とした八面体の  $\text{TiO}_6$  である。2 つの結晶構造に関するデータを表 2.1 にまとめた。

表 2.1 アナターゼ型とルチル型二酸化チタンの結晶構造に関するデータ [29]。

結晶構造	晶系	密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	空間群	格子定数 (nm)			
				$a$	$b$	$c$	$c/a$
アナターゼ型	正方晶	3830	$I4_1/amd$	0.3733	-	0.937	2.51
ルチル型	正方晶	4240	$P4_2/mnm$	0.4584	-	0.2953	0.644

表 2.1 からわかるようにアナターゼ型はルチル型に比べて 14 % 密度が小さい。また、主軸と副軸の比が著しく異なる。空間群も大きく異なり、アナターゼ型の方が複雑な構造をしているといえる。アナターゼ型二酸化チタンの空間群において、 $I$  は体心を表し、 $4_1/a$  は、主軸が  $4_1$  で指定されるらせん軸であることと、主軸に対する映進操作が  $a$  であることを示している。空間群の表記に関しては [30] に詳しい。X 線回折の消滅則は、どの空間群に属するかによって異なる。

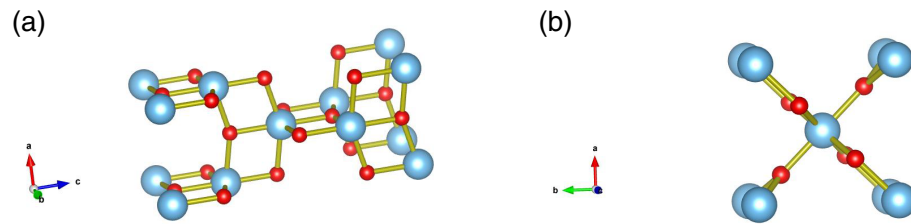


図 2.1 (a) アナターゼ型二酸化チタンと (b) ルチル型二酸化チタンの単位胞の構造。

熱力学的にはルチル型が最も安定で、アナターゼ型は 700-1000°C でルチル型に転移することが知られている [31]。転移温度は、バルク試料が薄膜、またはナノ粒子かなど結晶の形状によって異なる。

結晶は表面の方位によって表面エネルギーが異なる。アナターゼ型二酸化チタンでは (101) 面が、ルチル型二酸化チタンでは (110) 面が最も安定である。参考に表 2.2 にアナターゼ型二酸化チタン表面の表面エネルギーを示す [32]。

図 2.2 に示すように結晶試料の形状は表面エネルギーから計算できる [32, 33]。ナノ粒子では粒形が 14 nm より小さいと、アナターゼ型になることが知られている [34]。これは、アナターゼ型の表面エネルギーの平均がルチル型のものより小さいためである [2, 35]。同様の理由で、ナノチューブ表面もアナターゼ型となる [36]。また、面によってはアナターゼ型の表面エネルギーの方が小さく、薄膜もアナターゼ型になることがある [37]。

### 2.1.2 表面

図 2.1.2 にルチル型 (110) 面とアナターゼ型 (101) 面の構造を示す [13, 29]。二酸化チタンのようなイオン結晶では、表面の形状は自己補償効果によって決まる [29]。自己補償効果とは、ある面を出した時に、その面の静電ポテンシャルが最小となるような形状になることである。そのためイオン結晶の最安定面は、分極が少なく静電ポテンシャル的に平坦な表面であることが多い。

アナターゼ型 (101) 面は、再構成をしておらず、2 配位の酸素  $O_{2c}$  が峰に位置するノコギリ状 (saw-tooth like) の構造をとっている [29]。酸素原子列が [010] 方向に走っているのが特徴である。その他にも、表面にはバルクと同じ 3 配位の酸素  $O_{2c}$  と表面で配位数が 1 つ減った 5 配位のチタン  $Ti_{5c}$  が存在する。酸素欠損生成エネルギーは表面では、2 配位の酸素が 1 番低い [38]。

ルチル型の (110) 面はわずかに緩和しているが、再構成を起こしていない。[001] 方向に酸素原子列が存在する。この酸素原子列を構成する酸素原子は  $O_{2c}$  であり、アナターゼ型と同じく酸素欠損の

表 2.2 アナターゼ型二酸化チタンの各表面の表面エネルギー ( $\text{J}/\text{m}^2$ )[32] . 参考としてルチル型の最安定面である (101) 面の値も載せている .

ルチル		アナターゼ				
(110)	(101)	(100)	(001)	(103)f	(103)s	(110)
0.31	0.44	0.53	0.90	0.84	0.93	1.09

生成エネルギーが 1 番低い . 酸素原子列の間には  $\text{Ti}_{5c}$  の原子列が存在する . STM では , この Ti 原子列が明瞭に観測される .

### 2.1.3 構造欠陥

構造欠陥には様々な種類があり , その構造の次元で分類できる . 2 次元の欠陥として積層欠陥 , せん断面 [39] , 表面があげられる . 表面は , バルクにとって大きな欠陥であり , 特異な構造変化や電子状態をとることが多々ある . 例えば , アナターゼ型二酸化チタン (001) 面では , バルクの終端としての表面は安定ではなく , 表面再構成を起こし ,  $(1 \times 4)$  の周期構造を形成する [40] .

1 次元の欠陥としては , 転位 , 表面におけるステップがあげられる . 図 2.1.2 に示した通り , アナターゼ型二酸化チタン (101) 面は  $[010]$  方向に走るステップが多い表面である . その他にも , 4 つのステップが集まり , 台形の島状構造をとることがある [41, 38, 42] . その様子を図 2.4 に示す . 図中の StepA, B は  $[010]$  方向であり , StepD は  $[1\bar{1}\bar{1}]$  方向と  $[11\bar{1}]$  方向に走っている . どのステップも単原子ステップであり  $3.8\text{\AA}$  の高さをもつ . 天然結晶やナノ粒子などに現れる (101) 面も同様に台形になる [33] . 表面清浄化などを繰り返し行い , バルクが還元されてくると台形の構造が増えてくるといふ報告がある [43] .

0 次元の欠陥として , 格子間原子や原子空孔などの点欠陥が存在する . 金属酸化物の欠陥として代表的なものに酸素欠損がある . 酸素は酸化物結晶中では  $\text{O}^{2-}$  の状態で存在するため , 酸素欠損は 2 つの余剰電子を生成する . すなわち ,



である . また , 金属原子が格子の間隙に存在することがあり , このようなチタン原子は格子間チタンと呼ばれる [44, 19] . チタンは結晶中で  $\text{Ti}^{4+}$  の状態で存在するが , 格子間チタンは自由イオンと同じ価数の  $\text{Ti}^{3+}$  として存在しており , 結晶中で結合を作っているときと比べて電子が 1 つ多いと考えら

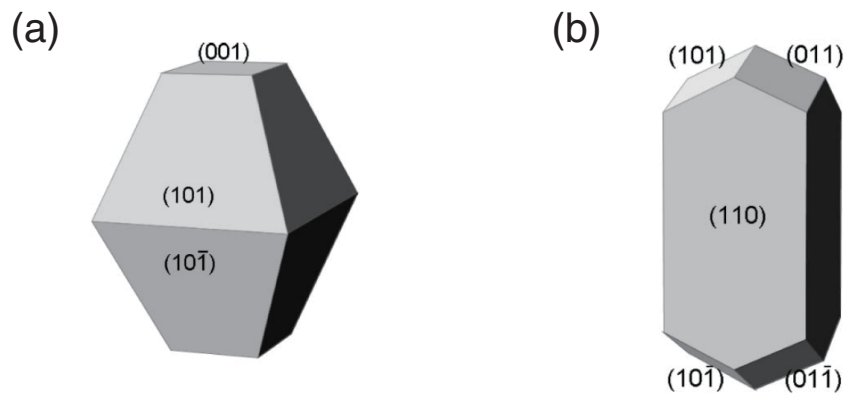


図 2.2 粉末試料に現れる表面 (左) アナターゼ型 (右) ルチル型 [33].

れている．前者は，ショットキー欠陥，後者はフレンケル欠陥と呼ばれ，物質の光学特性 [45] や電気伝導率 [46]，磁性 [47] などに影響を与える．

以上で説明した欠陥は内因的な欠陥であるが，外因的な欠陥として異種原子の導入がある．もともと格子を形成している原子を，ほかの原子で置き換える操作はドーピングとして知られる．アナターゼ型二酸化チタンでは，酸素を窒素に置換することにより，可視光吸収が起こったり [48]，チタンをニオブで置換することにより，電気伝導率が著しく向上したりすることが知られている [6]．また，チタンをコバルトで置換することにより，磁性を発現することも報告されている [49, 50]．このほかにも外因的な欠陥として表面では吸着原子・分子があげられる．吸着物質も表面の電子構造，原子構造に作用し，物性を変化させることが知られている [1, 33]．

以上をまとめると，点欠陥は以下のように分類される．

- 内因的欠陥
  - － 酸素欠損
  - － 格子間チタン
- 外因的欠陥
  - － ドープされた原子
  - － 吸着原子・分子

このうち本研究で扱った点欠陥は，酸素欠損と吸着原子である．ルチル型とアナターゼ型二酸化チ

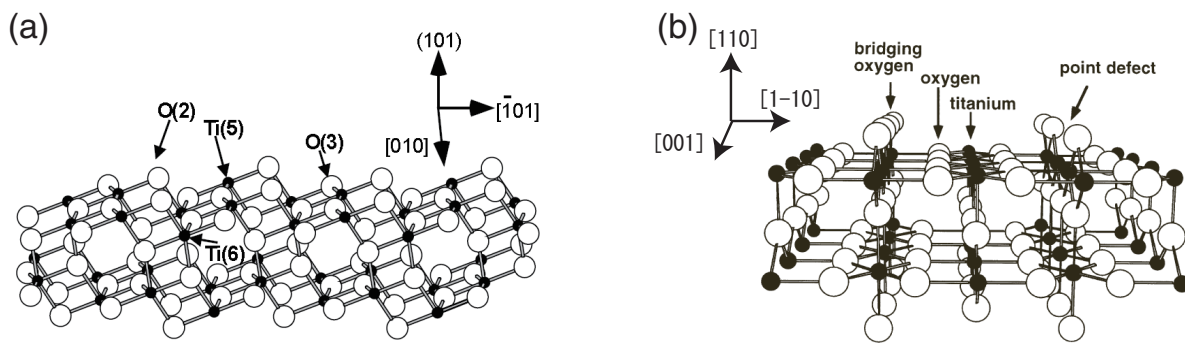


図 2.3 (a) アナターゼ型二酸化チタン (101) 面の構造 [29] と (b) ルチル型二酸化チタン (110) 面の構造 [13] .

タン表面のこの 2 つの欠陥に関する先行研究を以下に述べる .

図 2.5 にルチル型二酸化チタン (110) 表面上の STM 像を示す [13] . この表面は光照射により , 還元された表面である . 試料には正の電圧を 1.5 V 印加しているので非占有状態が明るい像をつくる . 二酸化チタンではチタンの軌道がこれに対応し,[001] 方向に輝点列として観測されている . この線の間には 2 配位の酸素列が存在する . 図 2.5 には , 輝点列を橋渡しするように明るくなっているスポットが散見される ( 図 2.5 の A ) . 図 2.6 に STM のラインプロファイルを示す . このラインプロファイルは , 図 2.5 の白線と対応している . ラインプロファイルを見ると表面が本来持つチタン列の空軌道より , 橋渡しをしている輝点の方が 0.3 Å 程度高く突き出している様子がわかる . これはチタン原子の非占有軌道が真空側へ大きく突き出されていることを意味している . 本来 , 酸素原子があるべき場所にチタンの非占有軌道が確認されることから , この輝点は酸素欠損形成の指紋だと解釈されている . このように , 酸素欠損は表面に形成されやすい . それは配位数の違いに起因していると考えられている . バルク中の酸素原子はすべて 3 配位であり , 3 つのチタンと結合している . それに対して表面には 2 配位の酸素が存在する . 酸素欠損を形成するとき , バルクで 3 つのチタンとの結合を切るよりも表面で 2 つの結合を切る方がエネルギーが小さいので , 酸素欠損はまず表面に形成されると考えられる .

図 2.7(a) は , アナターゼ型二酸化チタン (101) 面の STM 像である [51] . この表面は Ar でスパッタ処理をし , その後 , 超高真空下で加熱を行ったものである . 通常このような処理を行うと表面は還元され , 酸素欠損が形成されるが , アナターゼ型 (101) 面では , ルチル型の酸素欠損のような輝点が見られない ( 図 2.7(a) ) . 試料温度を 78 K に保ち , 電子線照射をした表面の STM 像を図 2.7(b) に示す . ルチル型の酸素欠損と同様に輝点が見られる . この輝点の数は , 試料温度が上がるにつれて減少し ,

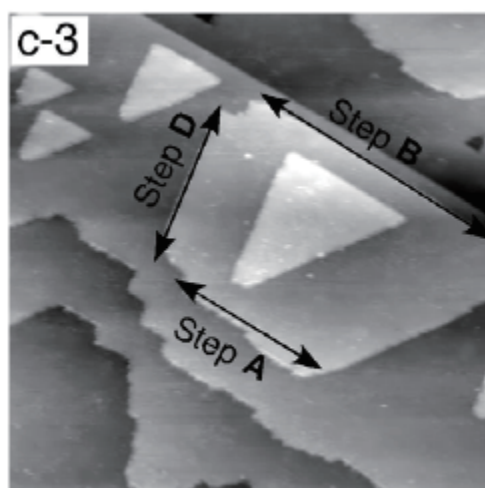


図 2.4 アナターゼ型二酸化チタン (101) 面に現れる台形の島状構造 [41] .

500 K では 0 になる．理論計算によって酸素欠損の生成エネルギーが生成位置ごとに求められている [38] . これによると，アナターゼ型二酸化チタン (101) 表面では最表面よりバルクの方が生成エネルギーが 0.5 eV 程低い．アナターゼ型二酸化チタン (101) 面では，2 配位の酸素のチタンとの結合が強く，バルクで 3 つの結合を切る方がエネルギー的に安定であると説明されている [51] . 以上の事柄を併せて，この表面では酸素欠損はバルクへ拡散すると結論されている．

アナターゼ型二酸化チタン表面では酸素欠損のみならず，吸着原子として最も単純な水素原子の拡散も理論的に予測されている [52] . 図 2.8 に水素原子の拡散経路と全エネルギーの関係を示す．水素原子の吸着サイトは 2 つ存在し，計算が行われた表面ではすべての 2 配位の酸素上に水素原子が吸着している．ここに，新たに水素原子を吸着させると，テラスの 3 配位の酸素原子に水素原子は吸着する．この新たに吸着した水素原子がバルクへ拡散時のエネルギー変化が図 2.8 に示されている．拡散するときの活性化障壁は 0.70 eV であり，拡散後は全エネルギーが拡散前の初期状態に比べて 0.29 eV 安定化する．拡散障壁の 0.70 eV は，室温でこの拡散が起きうることを示唆している．しかし，このように水素原子が拡散する様子を実験的にとらえた例は存在しない．水素が表面に吸着するか，バルクに吸着するかは余剰電子の安定性を考える上で重要である．なぜなら，吸着原子は吸着サイト付近のフォノンの状態密度を変化させるからである．これにより，吸着サイト周りの電子 格子相互作用が変化し，余剰電子のとり電子状態も変化すると考えられる．一般的に表面ではフォノンのソフト化が起こる．したがって，表面に吸着するか，1 層下のサブサーフェスに吸着するかで，水素原子吸着によるフォノンの変調も変化すると考えられる．



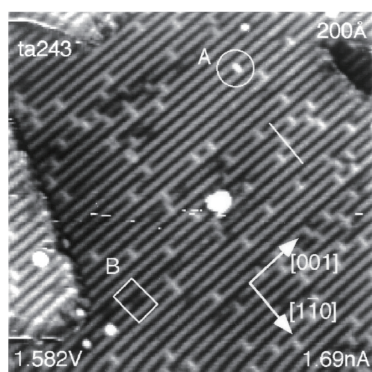


図 2.5 ルチル型 (110) 面における酸素欠損の STM 像 [13].

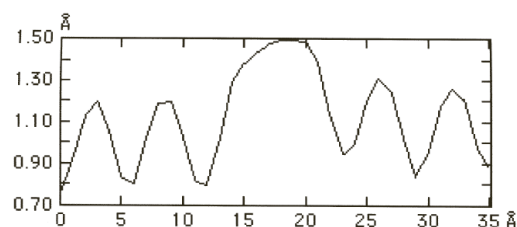
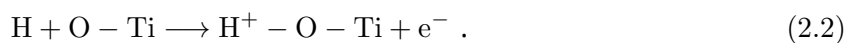


図 2.6 STM 像のラインプロファイル [13].

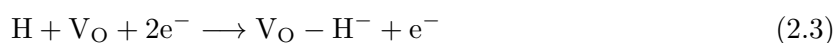
水素原子は酸素に吸着し、余剰電子を表面に供給することが知られている [53, 54]. すなわち、



という反応が起こる．ここで、水素吸着により余剰電子の供給が起こることを強調するために、 $\text{H}^+$  と表記したが必ずしも水素原子から電荷移動が起こるとは限らないことに注意する必要がある．ルチル型二酸化チタン表面で水素原子が酸素に吸着することは EELS により示されている [55].

酸素欠損がある表面では、水素は新たな振舞いをみせる．図 2.9 に酸素欠損が生成された  $\text{SrTiO}_3$  の表面に水素分子を曝露した時の UPS の変化を示す [54]. 酸素欠損に起因したギャップ中準位の強度が、水素原子曝露により減少していく様子が示されている (図 2.9(a)). ギャップ中準位の強度の水素分子曝露量依存性を見ると、水素分子曝露による変化は  $2.5 \times 10^{-4} \text{ L}$  で飽和し、ギャップ中準位を半減させている．この変化は理論計算により、水素が余剰電子を引き抜いて  $\text{H}^-$  の状態をとることで説明されている [56].

酸素欠損がある表面に水素分子を曝露すると、水素は酸素欠損によってドーピングされた電子を引き抜き、 $\text{H}^-$  の状態となって酸素欠損サイトにとどまる．すなわち、



という反応が起こる．このときの構造を図 2.10 に示す [56]. 図 2.10 には、電子を引き抜いた水素原子が、酸素欠損サイトで安定化し、とどまっている様子が描かれている．

図 2.10 に示したように、水素原子は酸素原子に吸着する状態と酸素欠損サイトに存在する状態の 2 種類の状態をとることが理論的に示唆されている．このような水素により引き起こされる構造変化や

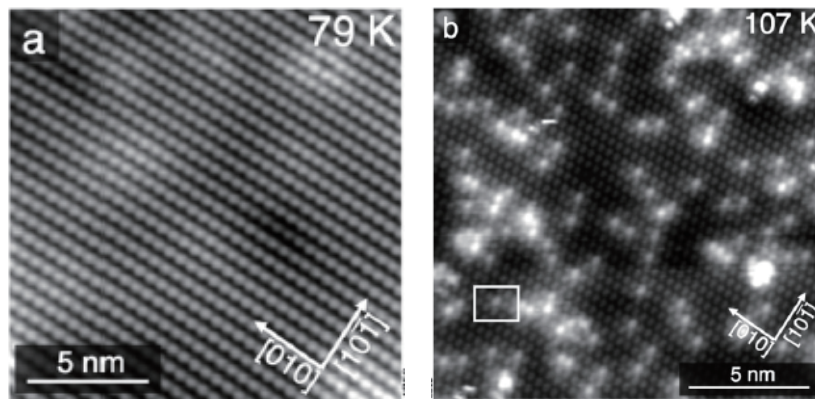


図 2.7 (a) 清浄表面 (b)ESD により欠陥を導入した表面 [51] .

電子状態変化をアナターゼ型二酸化チタン表面で調べた例は存在しない .

## 2.2 電子構造

二酸化チタンの電子構造は, 価電子帯が主に酸素の  $2p$  軌道からなり, 伝導帯が主にチタンの  $3d$  軌道からなる . また, バンドギャップはルチル型で  $3.0 \text{ eV}$ , アナターゼ型で  $3.2 \text{ eV}$  と実験的に求められている [57, 58] . 図 2.11 にルチル型二酸化チタンとアナターゼ型二酸化チタンの電子構造の模式図を示す [59, 60] . 二酸化チタンはイオン結晶であるが, 原子同士は一部共有結合をしており軌道の混成が起こっている [59, 60] . したがって, 価電子帯には Ti の軌道からの, 伝導帯には O の軌道からの寄与も含まれている . チタンを八面体構造でとりかこむ 6 つの酸素原子が作る配位子場の影響により, チタンの  $3d$  軌道は 2 重縮退の  $e_g$  軌道と 3 重縮退の  $t_{2g}$  軌道に分裂していて, それぞれが  $O_{2p}$  軌道と混成する .

対称性から Ti-O の結合軸を基準として,  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道は酸素の  $2p$  軌道と一部共有結合し,  $\sigma$  バンドと  $\pi$  バンドを形成する . ここで,  $\sigma$  や  $\pi$  は結合に寄与している電子の結合軸周りの対称性を表している . 図 2.12 に,  $p$  軌道を例にした  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合の対称性を図示した . これらの軌道や結合の呼び名は, 分子軌道をもとにしており, 原子間の結合軸への軌道角運動量の射影成分を  $m$  として,  $|m| = 0, 1, 2, 3, \dots$  のものを  $\sigma, \pi, \delta, \phi$  などと呼ぶ . これらの呼び名は, 軌道角運動量を  $l$  として,  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  をもつ原子軌道関数を  $s, p, d, f$  と呼ぶことに対応している . 一般に  $\sigma$  結合の方が電子の波動関数の重なりが多く,  $\pi$  結合に比べてエネルギー的に安定である .

これらのことは, 共鳴光電子分光の実験により確かめられている [59, 60] . Ti $3d$  軌道からの光電子

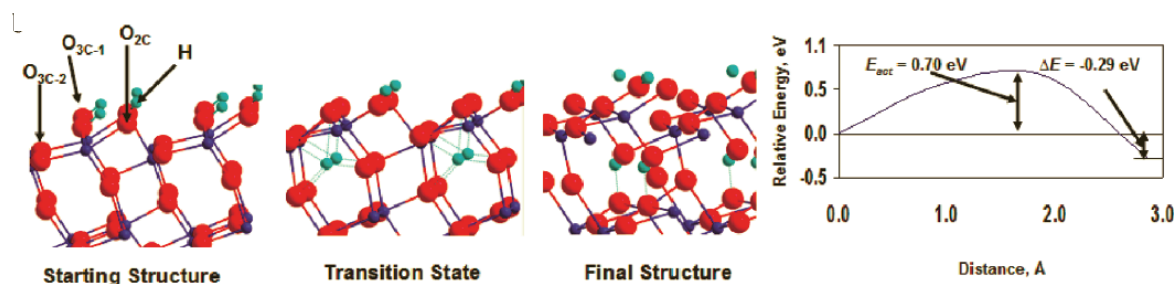
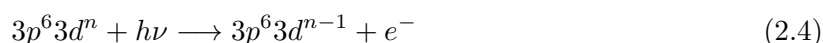
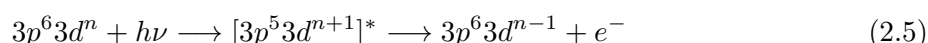


図 2.8 水素原子の拡散経路と拡散時のエネルギー変化 [52] .

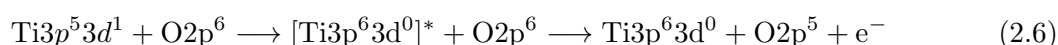
放出は ,



という過程で起こるが ,  $3p \rightarrow 3d$  の吸収が起こるエネルギー領域で光のエネルギーを掃引すると ,



という共鳴過程により光電子強度の増強が観測される . この過程は Coster-Kronig 遷移と呼ばれ ,  $3d$  軌道が占有されるときに起こるが , 酸化チタンにおいては , 酸素の  $2p$  軌道とチタンの  $3d$  軌道が強く混成しているために ,



という共鳴過程を経て起こる . 価電子帯のスペクトル強度の励起光エネルギー依存性に , この共鳴過程による変化が観察されれば , その軌道は Ti-O の混成によるものだといえる .

図 2.13 にアナターゼ型酸化チタン (101) 面の共鳴光電子分光による , 価電子帯のスペクトルと各ピーク強度のエネルギー依存性を示す [59] .  $\sigma(A)$ ,  $\pi(B)$  と欠陥誘起の準位 (D) には , 光のエネルギーが 47eV 付近に極大が観測されている .  $\text{Ti}3p \rightarrow 3d$  の遷移エネルギーがこれに対応し ,  $\text{Ti}3d$  軌道の寄与があることがわかる . しかし , アナターゼ型酸化チタン (101) 表面では , フェルミ準位から 4.4 eV 下の価電子帯上端付近に , ピーク構造は現れていない . これは , チタンの軌道と混成していない酸素の軌道が存在することを示しており , ルチル型とは異なる . ルチル型ではこの特徴は存在しない .

また , アナターゼ型ではルチル型と異なり  $\text{Ti}3d$  の  $t_{2g}$  軌道がさらに 2 重縮退した  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  と  $d_{xy}$  に分かれている . これは , チタン原子周りの配位子場の対称性のためである . 図 2.14 にルチル型二

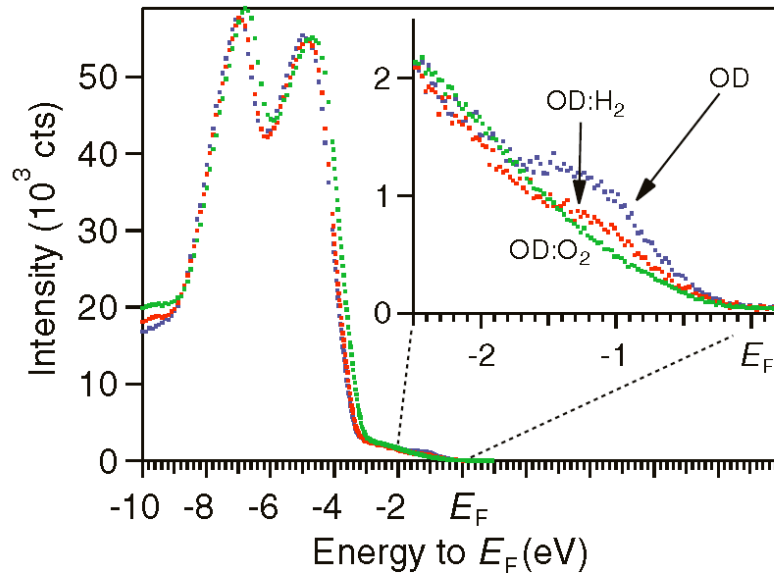


図 2.9 酸素欠損を生成した SrTiO<sub>3</sub>(001) 面に水素分子を曝露したときの UPS の変化 [54] .  
ギャップ中準位の強度が、水素原子曝露により減少していく様子が示されている .

酸化チタンとアナターゼ型二酸化チタンのチタン原子周りの配位子場の対称性を示す . ルチル型は , チタン原子を中心として酸素原子が正八面体の頂点に位置しており ,  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  軌道に対して同じ対称性を持つことがわかる . これに対してアナターゼ型では , 酸素原子は  $xy$  面内から少しずれた位置にあり ,  $yz$  平面と  $zx$  平面内では同じ対称性を持つが ,  $xy$  平面の対称性は他の 2 つとは異なっている . このため 3 重縮退がとけている .

### 2.3 余剰電子の電子状態

第 1 章で述べたように , 二酸化チタン表面では , 格子欠陥や光励起により生成された余剰電子は , 局所的な電子-格子相互作用に応じて様々な電子時状態を形成する .

アナターゼ型二酸化チタン (101) 表面では , Nb がドーブされた表面の余剰電子の状態が STM によって示されている [20] . 図 2.15 に Nb ドーブされたアナターゼ型二酸化チタン表面の STM 像を示す . Nb ドーブされた表面では , 非占有状態 (図 2.15(a)), 占有状態 (図 2.15(b)) とともに数原子にまたがる輝点列が観測されている . この輝点列の長さは 12-25 Å であり , この方向の格子定数 3.7 Å に比べてはるかに長い . 図 2.15(c) は STS スペクトルである . 余剰電子の結合エネルギーはフェルミ準位

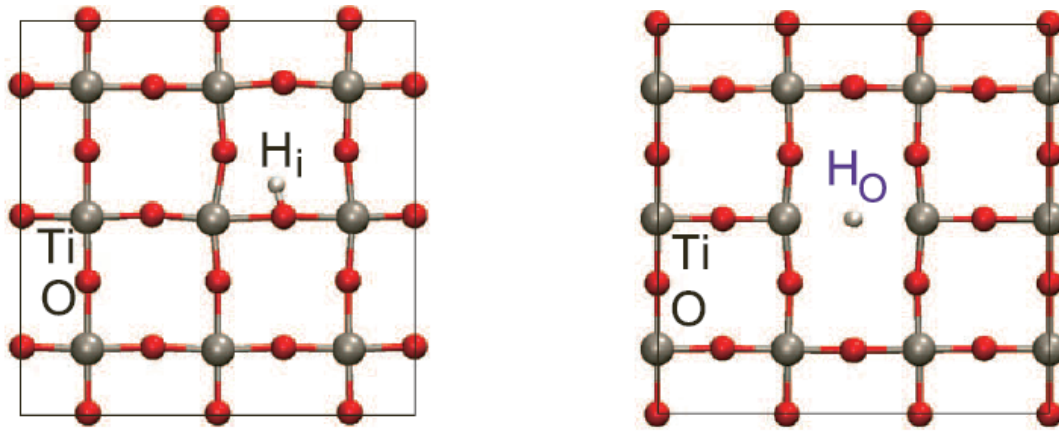


図 2.10 TiO<sub>2</sub> 上での水素の吸着サイト．酸素に配位するものと酸素欠損サイトに存在するものが報告されている [56]．

下  $40 \pm 10$  meV であった．この状態は図 1.1 の (c) に対応している．このように，Nb ドープでは，酸素欠損を導入した表面の STM 像とは異なる電子状態が観測された．これは，酸素欠損近傍と Nb 近傍の電子 格子相互作用が異なるためだと考えられる．これらの結果から，電子状態は欠陥の種類に敏感であることがわかる．

また，酸素欠損を導入したルチル型二酸化チタンについて，2 光子光電子分光の研究が報告されている．図 2.16 に，ルチル型二酸化チタン (110) 面の 2 光子光電子分光の結果を示す [61]．スペクトルには終状態エネルギー 6.3 eV 付近にピークが観測されている．励起光のエネルギーを掃引すると，このピークは 3.66 eV で強度が最大となる．この準位から 2 光子分のエネルギーを差し引くと，フェルミ準位下 1.2 eV であり，UPS で観測されている酸素欠損による欠陥準位の位置と一致する [18]．このこととスペクトルの偏光依存性から，観測されたピークは伝導帯中のチタンの  $e_g$  軌道であると結論されている．図 2.17 に，ルチル型二酸化チタン (110) 面で起こる，光学遷移の模式図を示す．1 光子目で，ギャップ中準位であるチタンの  $t_{2g}$  から電子励起が起こる．この準位から，励起された電子が伝導帯中でエネルギー緩和し，2 光子目で伝導帯中から励起され，2 光子光電子分光のスペクトルとして観測される．励起光のエネルギーが  $t_{2g}-e_g$  間のエネルギーに相当するとき共鳴が起こる．先行研究では，この  $e_g$  軌道の波数空間における分散も測定されている．図 2.18 にルチル型二酸化チタン (110) 面の励起状態である  $e_g$  軌道の波数空間における分散を示す．フィッティングの結果から，この状態の電子の有効質量は，電子の質量の 1~100 倍であることが示されている．

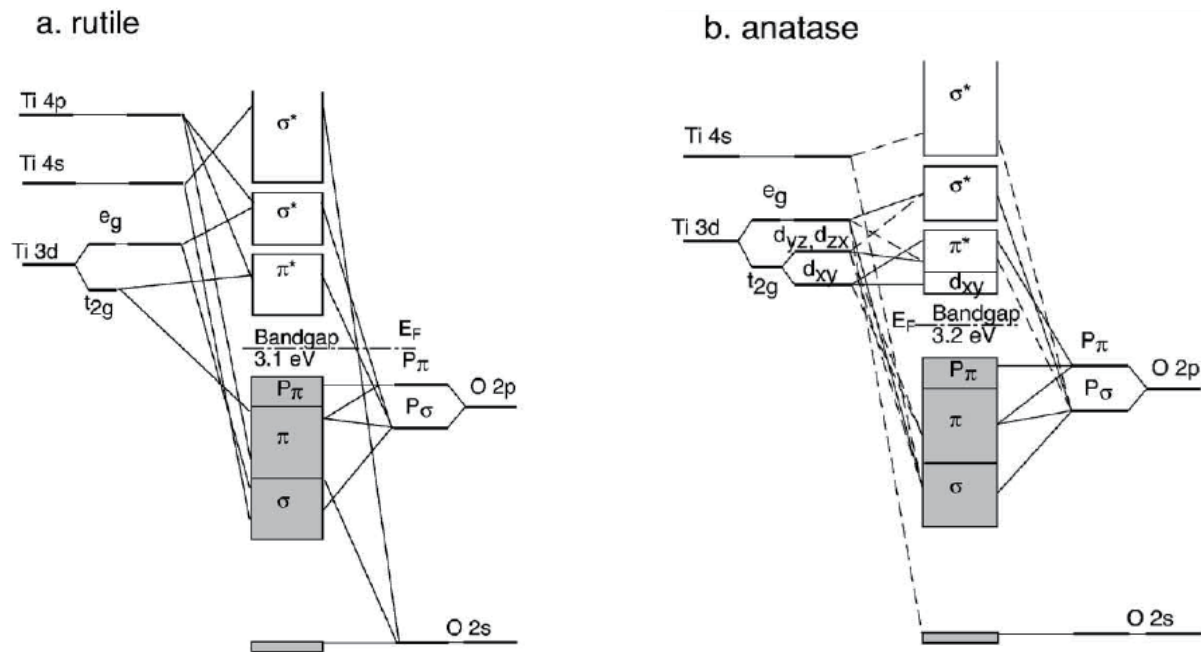


図 2.11 ルチル型  $\text{TiO}_2(110)$  面とアナターゼ型  $\text{TiO}_2(101)$  面の電子構造 .

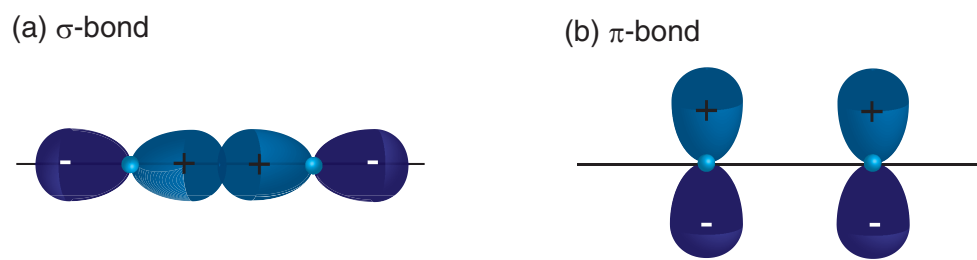


図 2.12  $p$  軌道を例にした  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合の模式図 [60] .

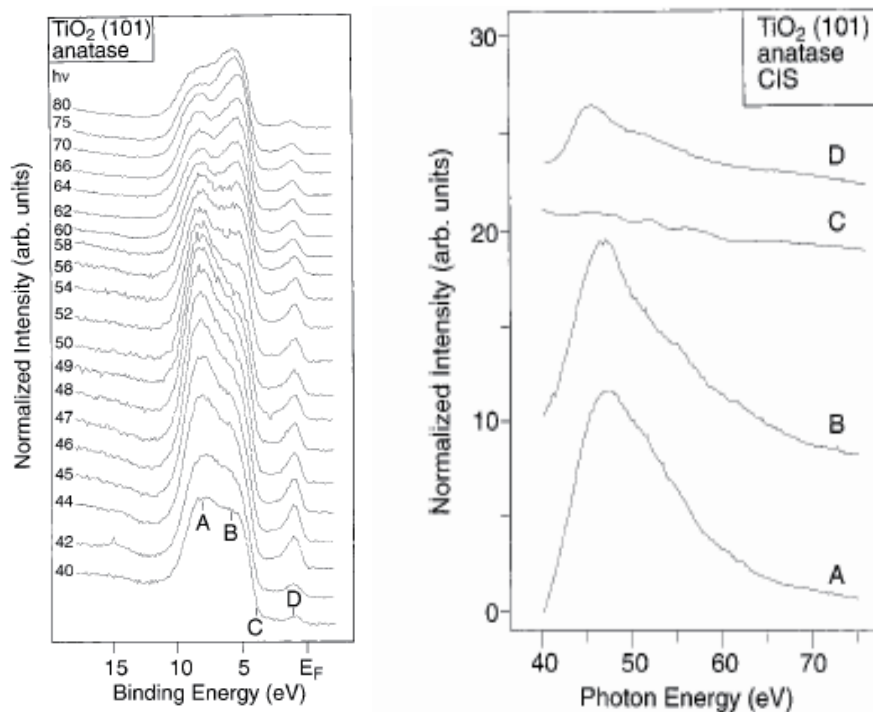


図 2.13 共鳴光電子分光による価電子帯のスペクトル (左) と各ピーク強度のエネルギー依存性 (右)[59].  $\sigma(A)$ ,  $\pi B$  と欠陥誘起の準位 (D) は  $Ti3d$  軌道の寄与があることがわかる.

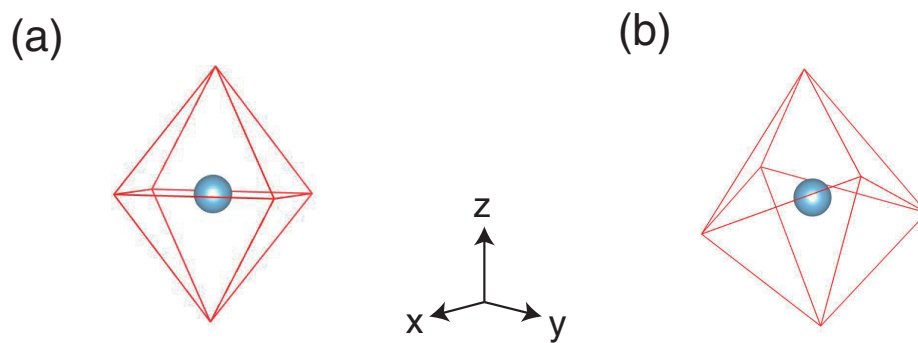


図 2.14 二酸化チタンにおけるチタン原子周りの配位子場の対称性. (a) がルチル型, (b) がアナターゼ型である.

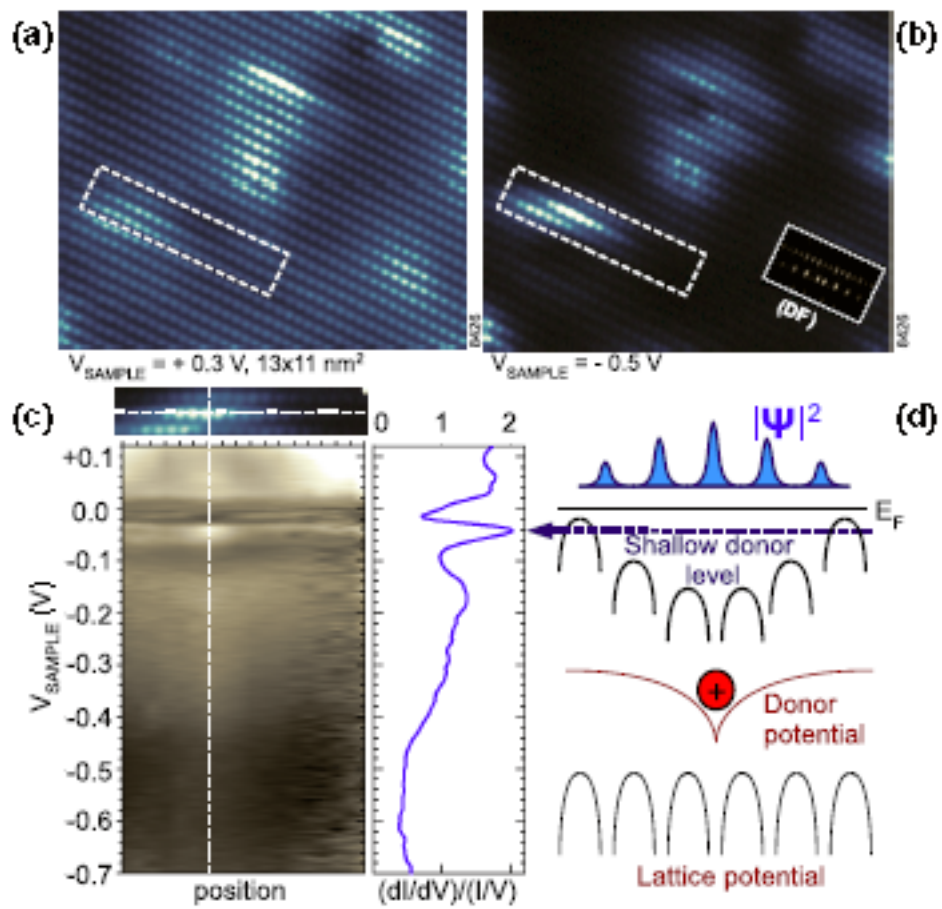


図 2.15 Nb をドーピングしたアナターゼ型二酸化チタン (101) 面の STM 像と局所電子構造 [20]. (a),(b) はそれぞれ非占有状態と占有状態に対応する．両者ともに空間的に広がった輝点列が観測されている．この状態は [010] 方向に  $12\text{-}25 \text{ \AA}$  程度の広がりがある．(c) はその状態の  $(dI/dV)/(I/V)$  を空間分解で示したものである．フェルミ準位下  $40 \pm 10 \text{ meV}$  に状態が観測された．(d) はこの状態の模式図である．



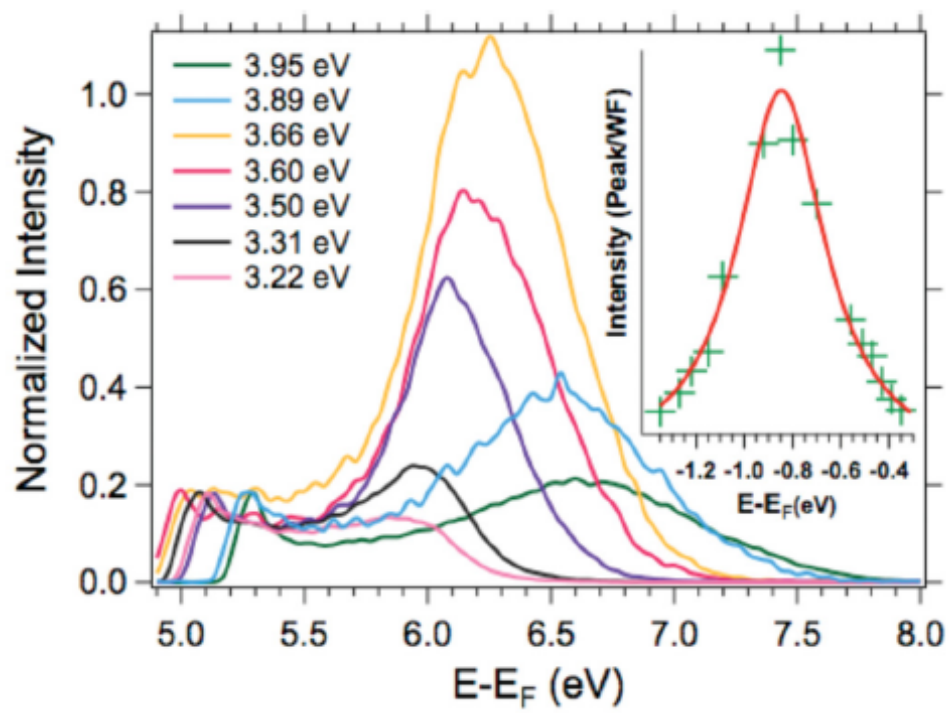


図 2.16 酸素欠損を導入したルチル型二酸化チタン (110) 面における 2 光子光電子分光の結果 [61].

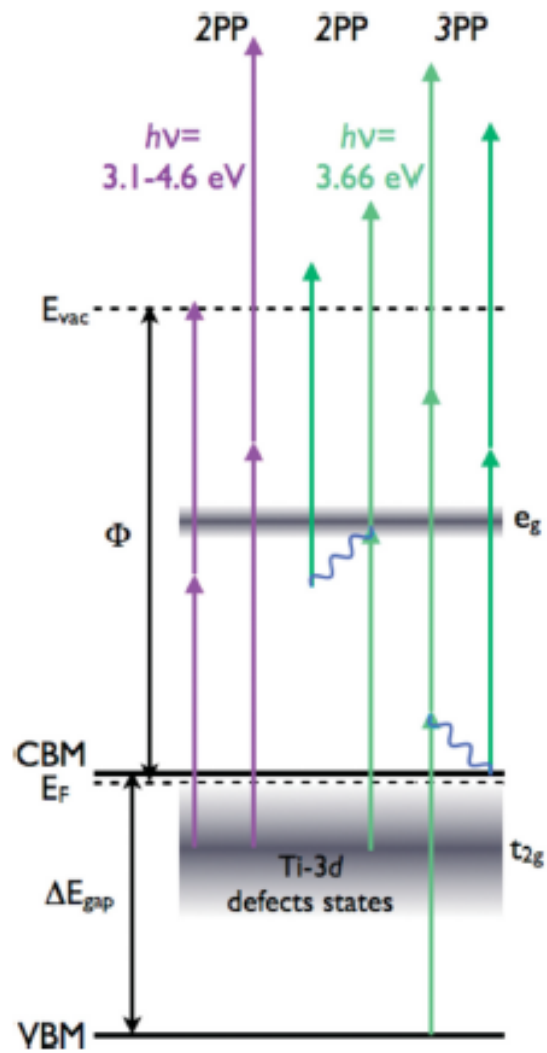


図 2.17 ルチル型二酸化チタン (110) 面で起こる、光学遷移の模式図 [61] . 欠陥準位である  $t_{2g}$  軌道から伝導帯中のチタンの  $e_g$  軌道への遷移が起こる .

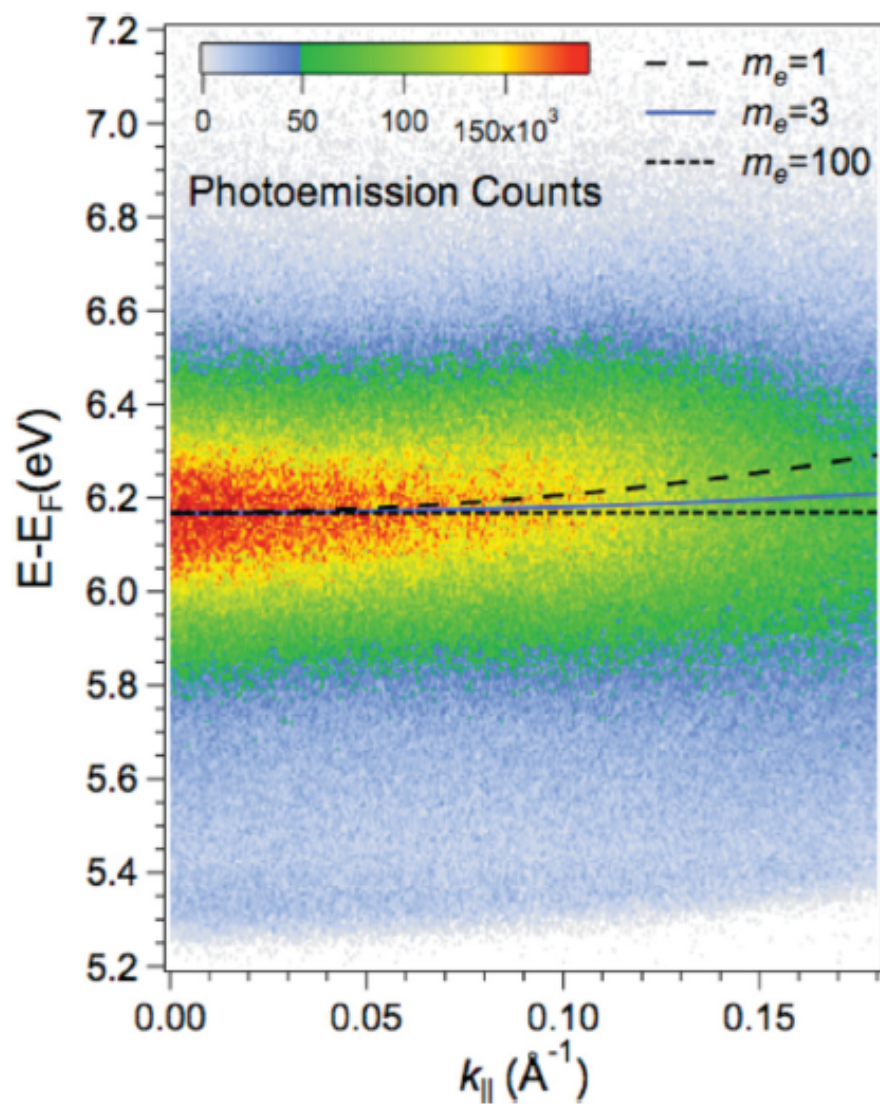


図 2.18 ルチル型二酸化チタン (110) 面の励起状態である  $e_g$  軌道の波数空間における分散 [61]. この状態の電子の有効質量は、電子の質量の 1~100 倍であることが示されている.

## 第 3 章

# 研究手法

### 3.1 低速電子線回折

低速電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction) は低エネルギーの電子線の試料表面での回折を観測する方法である。低エネルギー電子線の平均自由行程が  $10 \text{ \AA}$  であるため、表面の周期構造や清浄度を確かめる典型的な手法である。測定は低エネルギーの電子線 ( $50\text{-}300\text{eV}$ ) を表面に垂直に入射させ、弾性的に後方散乱された電子を半球型の蛍光スクリーンに当て、その蛍光を見ることにより行う。

電子の波長  $\lambda$  は、ド・ブロイの関係式により運動エネルギー  $E$  と次の関係にある。 $m$  を電子の質量、 $h$  をプランク定数として、

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (3.1)$$

で、波長の単位を  $\text{\AA}$ 、エネルギーの単位を eV で数値を代入すると、 $\lambda = \sqrt{150/E}$  と表される。この式より、例えば  $100 \text{ eV}$  の運動エネルギーを持つ電子の波長はおよそ  $1.2 \text{ \AA}$  であり、固体中の原子間隔程度となっているので、固体の周期構造を捉えるのに適しているといえる。電子線のコヒーレント長は  $100 \text{ \AA}$  程度であり、その大きさの周期構造の解析が可能である。

低速電子線回折の実験では、表面の周期構造を原子レベルで詳細に解析することが可能である。得られたパターンは逆空間での表面の周期構造を反映しているので、実空間での 2 次元的な周期性がわかる。表面の清浄度や結晶方位などを確認する目的であれば、この段階で十分である。表面の単位格子の 3 次元的な原子配列構造を解析したい場合には、各スポットの強度を電子線の入射エネルギーの関数として測定する。これは  $I - V$  曲線と呼ばれる。得られた  $I - V$  曲線と、モデル構造に対して電

子の多重散乱を考慮したシュミレーション結果を合わせることにより、表面の単位格子内の3次元的な構造を決定することが出来る。本研究では、3次元的な構造解析は行っていないので、回折の運動学的取扱いのみを説明する。

入射電子線を単色と仮定すると、次のように平面波で記述することが出来る。

$$A_i = A_0 \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (3.2)$$

ここで、 $A_i$  は入射電子線の振幅、 $A_0$  は定数、 $\vec{k}$  は入射電子線の波数ベクトル、 $\vec{r}$  は位置ベクトルをあらわす。多重散乱が無視できるのであれば、回折電子線の振幅  $A_d$  は次のように書ける。

$$A_d = A_0 [\sum_s \alpha f_s(\vec{K}) \exp(i \vec{K} \cdot \vec{r}_s)] \exp(i \vec{k}' \cdot \vec{r}) \quad (3.3)$$

ここで、 $f_s(\vec{K})$  は  $\vec{r}_s$  に位置する  $s$  番目の原子による原子散乱因子、 $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$  は散乱ベクトル、 $\vec{k}'$  は散乱波の波数である。原子散乱因子は1つの原子に電子がどの程度散乱されるかを表す。弾性散乱を仮定すると  $k$  と  $k'$  は次の関係にある。

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}'|^2 \quad (3.4)$$

式 3.3 中の単位格子に関する和  $\sum_s \alpha f_s(\vec{K}) \exp(i \vec{K} \cdot \vec{r}_s)$  は、構造因子  $S$  として呼ばれる。2次元的な周期構造を考え、 $\vec{r}_s = \vec{R}_p + m \vec{a}_1 + n \vec{a}_2$  とおく。ここで、 $R_p$  は単位胞内の原子位置、 $p$  は単位格子内の原子の指標、 $m, n$  は整数、 $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  は単位格子ベクトルである。すると、構造因子  $S$  は、

$$S = [\sum_p \alpha f_p(\vec{K}) \exp(i \vec{K}_{//} \cdot \vec{R}_p)] \left( \sum_{m,n} \exp(i \vec{K}_{//} \cdot (m \vec{a}_1 + n \vec{a}_2)) \right) \quad (3.5)$$

この式で、格子ベクトルに関する和を無限にとると、 $\delta(\vec{K}_{//} - \vec{b}_{//})$  というデルタ関数に比例する。ここで、 $\vec{b}_{//}$  は逆格子ベクトルである。すなわち、

$$\vec{b}_{//} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 \quad (3.6)$$

であり、

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{n})}, \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{n})}, \quad (3.7)$$

である。ここで、 $h, k$  は整数であり、 $\vec{n}$  は法線ベクトルである。したがって、低電子回折におけるブラッグ条件は、波数の散乱ベクトルの平行成分が、表面の逆格子ベクトルと一致するという条件、す

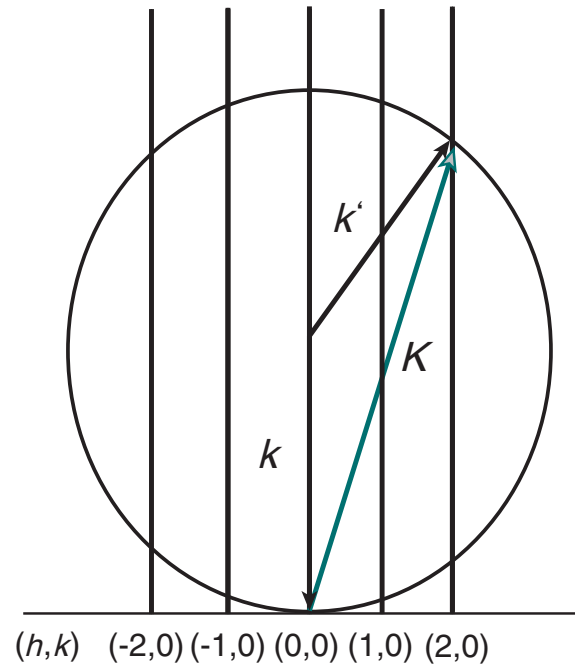


図 3.1 低速電子線回折におけるエヴァルトの作図． $k$  は入射電子の波数ベクトル， $k'$  は散乱された電子の波数ベクトル， $K$  は散乱ベクトルである．縦に伸びる線はそれぞれの逆格子点における逆格子ロッドを表している．散乱ベクトルの平行成分と表面の逆格子ベクトルが一致するとき，ブラッグ条件を満たし，回折点が観測される．そのような条件は，逆格子ロッドとエバルト球の交点で満たされている．

なわち，

$$\vec{K}_{//} = \vec{k}'_{//} - \vec{k}_{//} = \vec{b}_{//} \quad (3.8)$$

となる．表面垂直方向の周期性がないために垂直方向の格子定数の大きさは無限大となり，逆格子ベクトルの大きさは 0 となる．このとき，逆格子ロッドが形成され，表面垂直方向の逆格子ベクトルの係数は任意の実数をとることが出来る．試料表面に垂直に電子を入射させたときのエヴァルト球と逆格子ロッドを図 3.1 に示す．散乱波のベクトルがエバルト球と逆格子ロッドの交わる点に終点を持つとき，ブラッグ条件が満たされ回折スポットが形成される．

低速電子線回折の実験は表面敏感である．これは，低速電子線回折で用いるエネルギー領域で，固体中での電子の平均自由行程が数 Å と短いためである．図 3.2 に電子の固体中での平均自由行程の運動エネルギー依存性を示す [62]．試料に依らず同じような値をとることから，ユニバーサルカーブと呼ばれている．

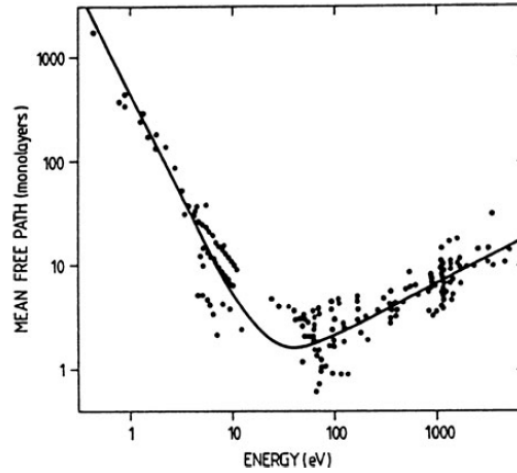


図 3.2 物質中での電子の平均自由行程と運動エネルギーの関係. 様々な物質で同じ曲線が描けることからユニバーサルカーブと呼ばれている [62].

## 3.2 光電子分光法

光電子分光は試料の電子状態を調べる時に用いられる典型的な手法である．測定原理には光電効果を利用しており，用いる光源によって得られる情報が異なる．そのため，手法の名前は光源の名前を反映する．代表的なものには，X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy) や紫外光電子分光 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy)，レーザーを用いて 2 光子吸収により電子を取り出す 2 光子光電子分光 (Two-photon photoemission spectroscopy) などがある．それぞれの手法は目的に応じて使われるが，各論に移る前にここでは光電子分光の基本原理について述べる．

光電子分光法は試料に光を照射し，放出された光電子のエネルギー分布を測定し，電子状態を調べる手法である．放出される光電子の運動エネルギーは，始状態と系が電子を 1 つ放出した終状態のエネルギー差を反映している．電子の運動エネルギーはエネルギー保存則により，

$$\hbar\omega = \Phi + E_b + E_{kin} \quad (3.9)$$

という関係を満たす．ここで  $\hbar\omega$  は光子のエネルギー， $\Phi$  は仕事関数， $E_b$  は電子の結合エネルギー， $E_{kin}$  は電子の運動エネルギーである．あらかじめ測定系の仕事関数を求めておけば，電子の運動エネルギーを結合エネルギーに変換することができる．

試料に光を照射すると，電子は光を吸収し，エネルギーを得ることによって励起される．この電子

が試料中を移動し、表面を越えることで光電子として真空中に放出される。したがって、光電子放出は固体中に束縛されている状態から自由電子状態への遷移として捉えることが出来る。この遷移確率はフェルミの黄金律で計算することが出来る。すなわち、

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, k | \mathcal{H} | i, k \rangle|^2 \delta(E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega) \quad (3.10)$$

である。これは始状態  $|i, k\rangle$  から終状態  $\langle f, k|$  へ直接遷移する確率を与える。デルタ関数はエネルギー保存則を表している。 $\mathcal{H}$  は輻射場の摂動ハミルトニアンで、次のように表される。

$$\mathcal{H} = \frac{e}{2mc} (A \cdot p + p \cdot A) - e\phi + \frac{e^2}{2mc^2} |A|^2 \quad (3.11)$$

である。ここで、 $\phi$  と  $A$  はスカラーポテンシャルとベクトルポテンシャルである。以上から光電子励起の微分散乱断面積は次のようにかける。

$$\frac{d\sigma}{d\Sigma} \propto |\langle f, k | A \cdot p + p \cdot A | i, k \rangle|^2 \delta(E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega) \quad (3.12)$$

$|A|^2$  は小さく、通常無視できる。ここで、ベクトルポテンシャルと運動量演算子の交換関係  $[p \cdot A] = -i\hbar \nabla \cdot A$  を使うと、

$$\frac{d\sigma}{d\Sigma} \propto |\langle f, k | 2A \cdot p - i\hbar \nabla \cdot A | i, k \rangle|^2 \delta(E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega) \quad (3.13)$$

と書ける。通常、電磁波の波長は格子定数に比べて大きいのでベクトルポテンシャルは定数として扱ってよい。これは、エネルギーが 10 keV 以下の光については良い近似である。また、 $\nabla \cdot A$  も同様の理由で  $A \cdot p$  比べて小さく無視できる。結局、光電子励起の微分散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Sigma} \propto |\langle f, k | p | i, k \rangle|^2 \cdot A_0 \delta(E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega) \quad (3.14)$$

と書ける。この表式は無摂動のハミルトニアン  $H_0$  と運動量演算子  $p$  と位置演算子  $r$  の交換関係を用いて、

$$\frac{d\sigma}{d\Sigma} \propto |\langle f, k | r | i, k \rangle|^2 \cdot A_0 \delta(E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega) \quad (3.15)$$

と書くこともできる。電気双極子は  $er$  と書けるため、この遷移は電気双極子遷移と呼ばれる。電気双極子遷移の行列要素の計算から選択則が導かれ、始状態の軌道の対称性を実験結果から議論することが可能となる。



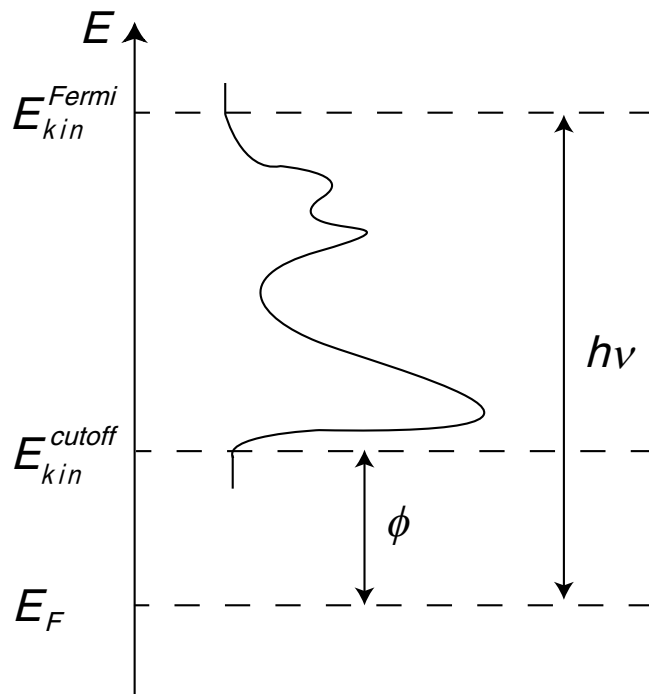


図 3.3 仕事関数と光電子スペクトルのカットオフの関係 .

また，エネルギー保存則から物質の仕事関数  $\phi$  を求めることが出来る．仕事関数は，試料のフェルミ準位  $E_{kin}^{Fermi}$  とスペクトルのカットオフ  $E_{kin}^{cutoff}$  と次の関係にある．

$$\phi = h\nu - (E_{kin}^{Fermi} - E_{kin}^{cutoff}) \quad (3.16)$$

図 3.3 に光電子スペクトルのカットオフと仕事関数の関係を示す． $E_{kin}^{Fermi}$  の決定には Au などの金属が用いられる．

固体内に侵入する光の深さに比べて，電子の平均自由行程は短い．したがって，光電子分光の情報深さは固体中の電子の平均自由行程に左右される．前述の LEED の節で示した通り，電子の脱出深さは電子の運動エネルギーによって決まる．したがって，スペクトル内で表面敏感性が変化する．表面に達する電子は，弾性散乱されたものと，非弾性散乱されたもの，さらに電子の非弾性散乱により生成された 2 次電子があり，2 次電子は光電子スペクトルにおいてバックグラウンドとして扱われる．

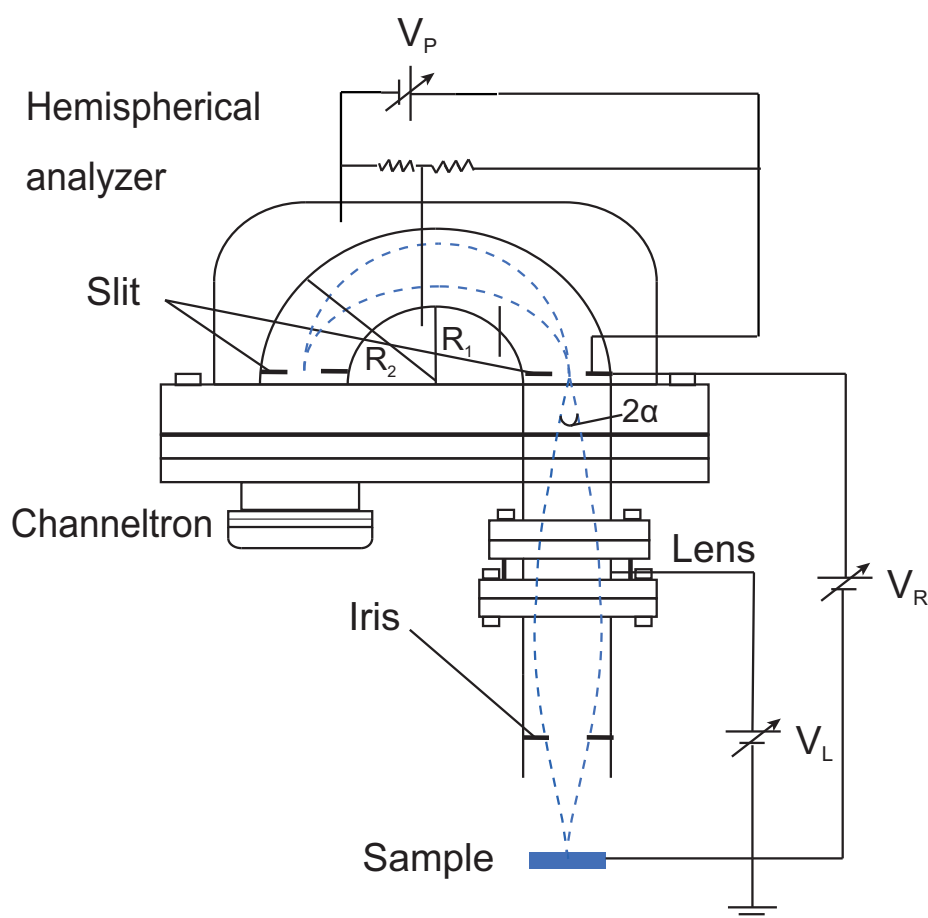


図 3.4 半球アナライザーによる光電子分光測定の様式図．試料から飛び出した電子は，レンズで半球アナライザーの入口付近に収束され，パスエネルギーと一致する運動エネルギーを持つ電子が半球を通して検出器に到達する．

光電子分光では，電子の運動エネルギーを電子分光器を用いて測定する．典型的な電子分光器として半球型分光器がある．半球型分光器の様式図を図 3.4 にしめす．分光器は，内球と外球に分かれており，その間が電子の通り道である．半球の入口と出口にはスリットが設けられており，それぞれのスリットの形状を離散的に変更できる．入口手前には電子レンズが備えられていて，電子を入口スリットに収束させることができる．また，LEED 装置と同様に磁気を遮蔽するために， $\mu$  金属シールドに覆われている．半球型分光器のエネルギー分解能は次のように表すことができる．

$$\Delta E = \left( \frac{w}{R_1 + R_2} + \alpha^2 \right) E_P \quad (3.17)$$

ここで， $w$  はスリット幅， $E_P$  はパスエネルギー， $\alpha$  は半球アナライザーに対する電子の取り込み角である．式 3.17 からわかるように，半球型分光器の半径が大きいほどエネルギー分解能が上がる．ま

た、電子の取り込み角も重要であり、これが小さいほど分解能は上がる。電子の取り込み角は、分光器の電子レンズにより制御できる。試料から放出された電子は分光器手前の電子レンズにより入口スリットに収束される。その後、電子は半球型分光器を通過し、出口スリットを越えて検出器に到達する。このとき半球型分光器の内球と外球の間に電圧 ( $V_P$ ) を印加しておくこと、特定の運動エネルギーを持つ電子だけが出口スリットを通過する。ここで、半球に  $V_P$  の電圧をかけているときに通過できる電子の運動エネルギーを  $E_P$  とする。このエネルギーはパスエネルギーと呼ばれる。半球型分光器では電子のパスエネルギーを半球の内径 ( $R_1$ ) と外径 ( $R_2$ ) により、

$$E_P = \frac{eV_P}{R_2/R_1 - R_1/R_2} \quad (3.18)$$

と表すことが出来る。式 3.17 より、分光器のエネルギー分解能はパスエネルギーに比例している。したがって、パスエネルギーを測定中に変更すると、スペクトル中でエネルギー分解能が変化してしまう。これを防ぐために、パスエネルギー ( $V_P$ ) を一定にして、電子の運動エネルギーを掃引することによりスペクトルを測定する。電子の運動エネルギーを掃引するために、阻止電圧 ( $V_R$ ) を試料と入口のスリットの間にかけており、測定したい運動エネルギーをもつ電子をパスエネルギーの値まで、加速または減速させている。

UPS のスペクトルの強度は、紫外線の強度に比例するため、何らかの方法で強度を補正する必要がある。本研究では金蒸着膜を参照試料とすることにより強度補正を行った。

X 線光電子分光法と紫外光電子法の実験は図 3.5 に示す装置で行った。装置は光電子分光の測定を行う主真空層と試料準備を行う準備真空層に分かれており、到達圧力は  $1 \times 10^{-8}$  Pa 程度である。真空中でサンプルを移動させる機構がついており、ガス曝露や電子線照射後に LEED や光電子分光をその場で行うことが出来る。また、ロードロックを介して真空を破らずにサンプルを出し入れすることが出来る。

### 3.2.1 X 線光電子分光法

X 線光電子分光法では通常、線源として 1 keV 程度のエネルギーを持つ Al や Mg の特性 X 線が用いられる。このエネルギー範囲では、原子の内殻に束縛されている、内殻電子の励起が可能である。内殻電子の束縛エネルギーは離散的であり、元素ごとに特徴的な値を持つので、X 線光電子分光法では試料の組成を調べることが出来る。さらに、結合エネルギーのシフトから元素の化学状態を

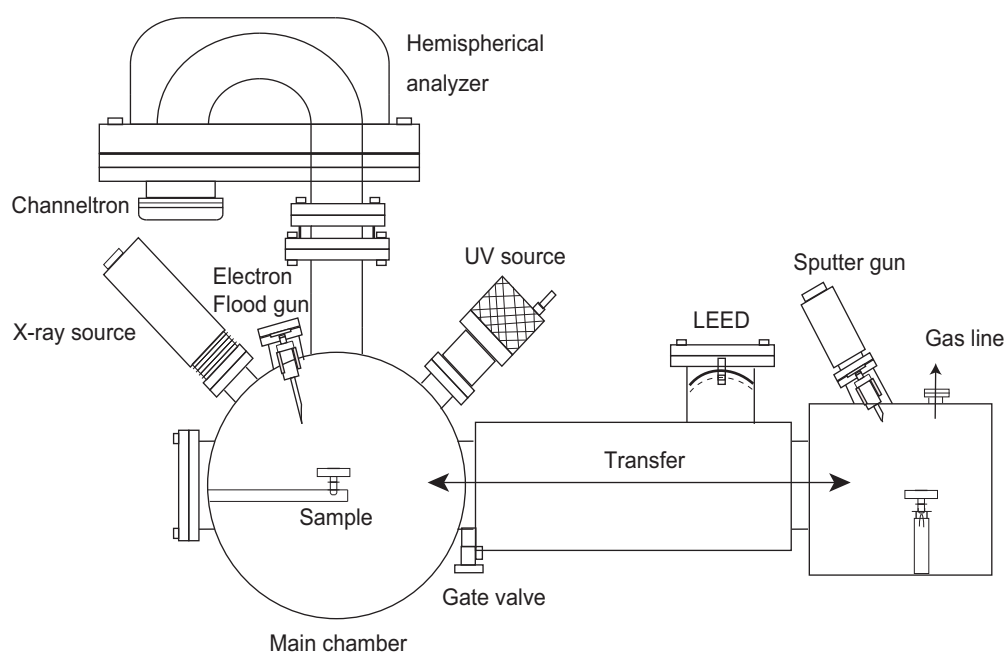


図 3.5 光電子分光測定装置の模式図．測定室と表面処理をする試料準備室の間で試料を受け渡しする機構が備えられている．低速電子線回折の装置も組み込まれており，表面構造を確認することが出来る．測定室には UV 光源と X 線源が備え付けられており，紫外光電子分光と X 線光電子分光が行える．また，電子銃も測定室に備え付けられている．これは測定中に帯電してしまう絶縁体試料を測定するとき用いたり，電子線照射により表面に欠陥を生成するために用いたりする．

解析することが可能である．このため X 線光電子分光はしばしば ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれる．図 3.6 に二酸化チタンのスペクトルを示す．このスペクトルでは， $Ti2p$  と  $O1s$  の面積強度比が 1:2 であり，Ti と O が 1:2 の割合で含まれていることがわかる．

本研究では，線源として  $Al K_{\alpha}$  線 (1486.6 eV) を用いた．X 線はターゲットに 10 keV に加速した電子を照射することにより発生させている．線源の単色化は行っておらず，特性 X 線の半値幅は 0.85 eV である．エネルギー基準として，測定試料と同電位の  $Au4f$  軌道の結合エネルギーを用いている．

### 3.2.2 紫外光電子分光法

紫外光電子分光では，数-数十 eV 程度のエネルギーを持つ紫外線を線源として用いる．励起エネルギーが低いため，固体のフェルミ準位近傍の状態を調べることが可能である．また，一般的に発生させる光のエネルギーの自然幅が狭いために，高いエネルギー分解能をもつ．

このエネルギー範囲で励起された電子が得る波数と，固体中でバンド構造を形成している電子が持つ波数が同程度の大きさであるため，角度分解の測定を行うことで，固体のバンド構造を調べるこ

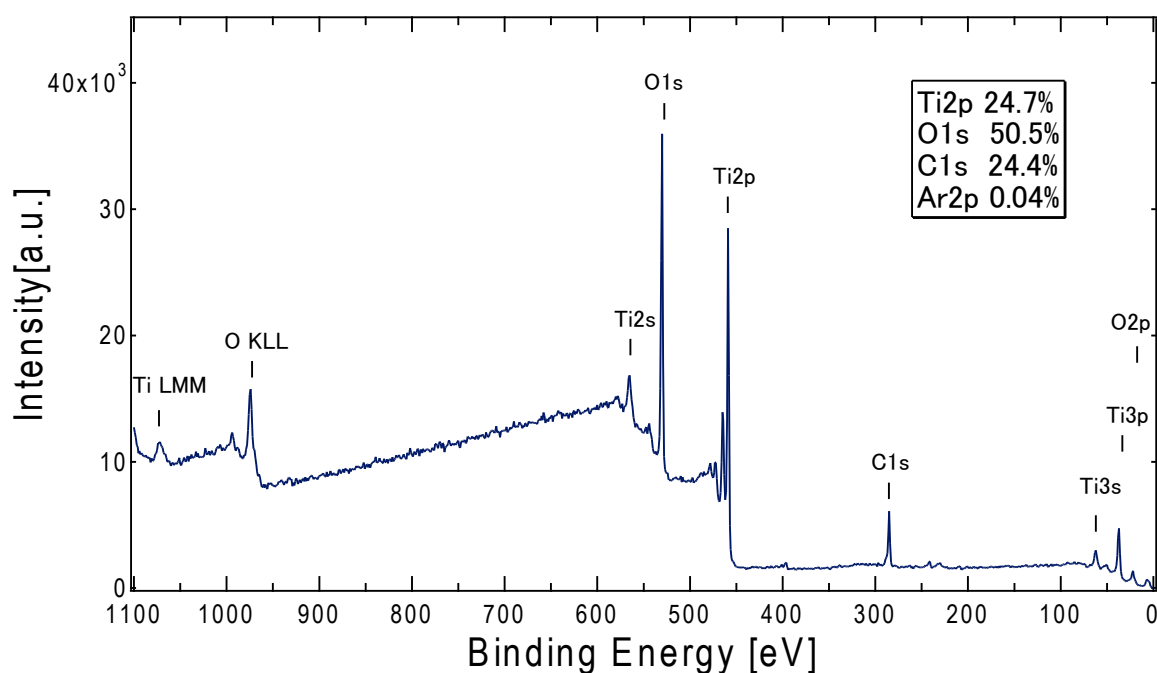


図 3.6 本研究で用いたアナターゼ型二酸化チタン (図 3.14(a)) の XPS . 測定はノーマルエミッションで行われた .

が出来る . 表面平行成分の波数  $k_{//}$  は ,

$$k_{//} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin} \sin\theta} \quad (3.19)$$

である . ここで  $\theta$  とは , 試料表面の法線に対して電子が放出される角度である (図 3.7) . ここで ,  $m$  は電子の質量 ,  $\hbar$  は還元プランク定数 ,  $E_{kin}$  は電子の運動エネルギーである . 電子が固体中から放出される際に , 表面にはエネルギー障壁が存在する . 図 3.8 に , 電子が表面から放出される際に感じるエネルギー障壁を図示する . 表面平行方向には障壁がないため , 測定した  $k_{//,outside}$  と固体中で電子が持っていた表面平行成分の波数  $k_{//,inside}$  は一致する .

本研究では線源として HeI 線 (21.22 eV) を用いた . エネルギー基準として同電位にある Au のフェルミ準位を測定し , これを用いた .

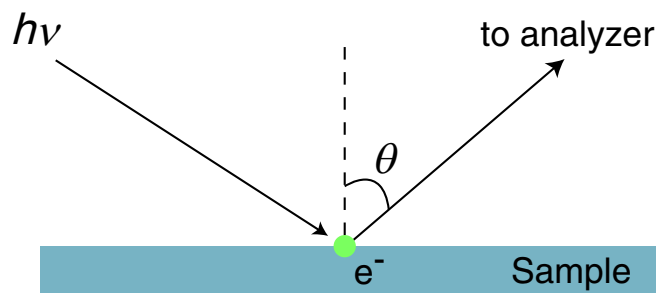


図 3.7 角度分解光電子分光における  $\theta$  の定義． $\theta$  は，試料表面の法線に対して電子が放出される角度である．

### 3.2.3 2光子光電子分光法

2光子光電子分光法は物質の非占有状態を調べることのできる稀有な手法である．この手法では，光の強度が高いレーザー光を線源とすることで，2光子過程により電子放出を行う．すなわち，1光子目で励起状態を形成させ，2光子目で電子を取り出すことにより励起状態を観測する．いわゆるポンププローブ分光の一種である．図 3.9 にその様子を示す．2光子光電子分光法自体は新しい実験手法ではないが，チタンサファイアレーザーが登場し [63]，高強度の超短パルス光が容易に実現するようになってから，固体中の電子のエネルギー緩和や移動を測定する手法として再注目されている [64, 65, 66, 67]．

図 3.10 に金属中の電子の動的過程と時間の関係を示す [67]．チタンサファイアレーザーを発振させることで得られるパルス光の時間幅は 100 fs 程度であり，光の 1 周期分の時間は 1.33 fs である．電子電子散乱や電子フォノン散乱はちょうどそのような時間領域で起こる過程であるので，測定によりこれらの過程を時間分解で調べることが可能である．しかし，時間とエネルギーは共役量であるので，不確定性関係から時間幅を短くすればするほどエネルギー幅は広がる．不確定性関係によると，パルス光のエネルギー幅  $\Gamma$  と時間幅  $\tau$  は次のような関係にある．

$$\Gamma \cdot \tau \geq \hbar = 660 \text{ [meV} \cdot \text{fs]} \quad (3.20)$$

したがって，時間分解の測定を行うためにはエネルギー幅に注意しながら時間幅を決める必要がある．得られたパルス光のエネルギー幅は 70 meV であるので，時間幅は  $>100$  fs である．

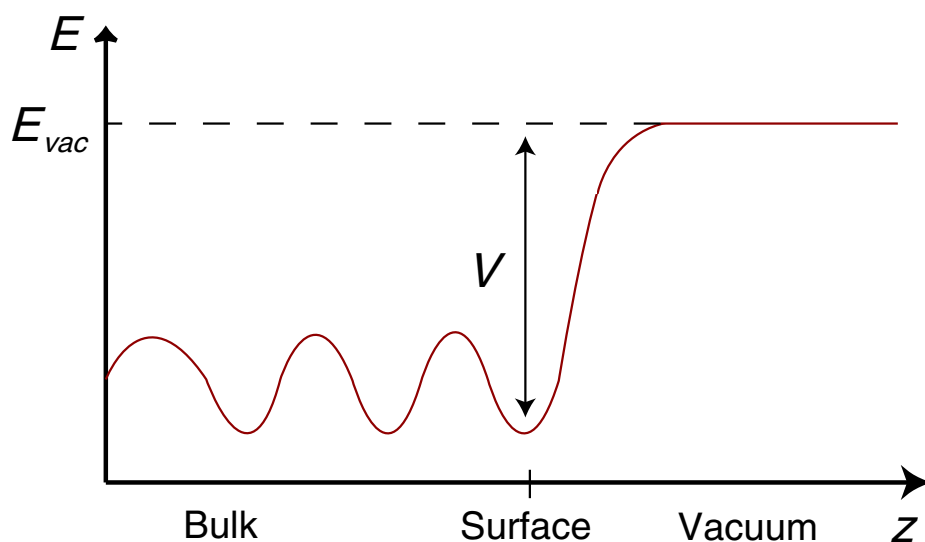


図 3.8 物質表面付近から真空中にかけて電子が感じるポテンシャル．電子が表面から放出されるためには，障壁  $V$  を超えるエネルギーが必要とされる．この障壁は表面鉛直方向にのみ存在する．

### 3.3 共鳴核反応法

共鳴核反応法は，原子核の反応を利用して元素を分析する手法である．水素を検出できる反応として  ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$  がある．図 3.11 に共鳴核反応法の測定の模式図を示す [68]．この測定では， ${}^{15}\text{N}^{2+}$  を試料に入射させ，試料中の水素と次の核反応を起こす．すなわち，



である．この反応によって放出される 4.43 MeV の  $\gamma$  線を検出することにより，測定を行う．この反応の共鳴エネルギー  $E_{res}$  は 6.385 MeV であり，共鳴幅  $\Gamma$  は 1.8 keV である．固体中の阻止能は数 keV/nm であることから，nm オーダーの深さ分解能を有する．

水素の検出深さ  $z$  は窒素イオンの入射エネルギー  $E_i$  と阻止能  $\frac{dE}{dz}$  により，

$$z = \frac{E_i - E_{res}}{\frac{dE}{dz}} \quad (3.22)$$

と表される．図 3.11 に示すように， $E_i = E_{res}$  では表面の水素を， $E_i > E_{res}$  では，固体中の水素を検出することになる．

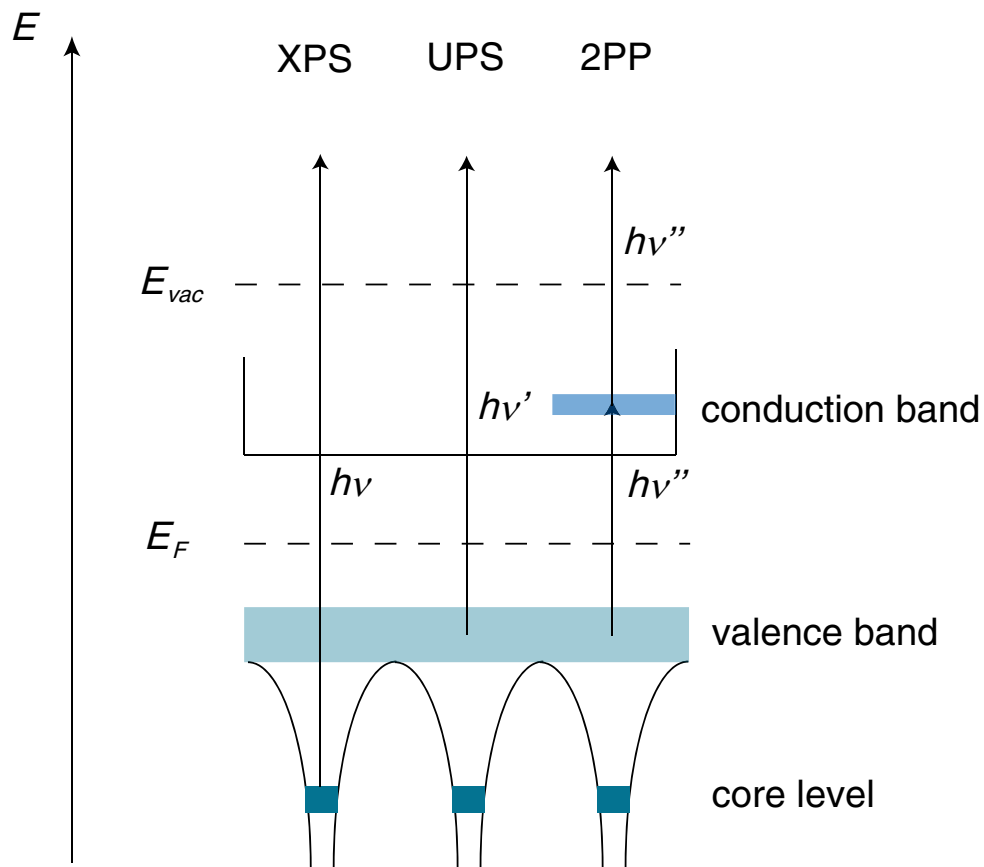


図 3.9 2 光子光電子分光で起こる電子放出に関するエネルギー図．UPS や XPS では，占有準位にある電子が 1 光子分のエネルギーを吸収して，真空に放出される．一方．2 光子光電子分光では，1 光子目で中間状態の分布を形成し，2 光子目で中間状態にある電子が真空に放出される．

共鳴核反応法の測定では，あらかじめ水素濃度がわかっている参照試料を測定することにより，測定した  $\gamma$  線のピーク面積から試料中水素濃度を求めることが可能である．比例係数  $\alpha$  は，

$$\alpha = \frac{dE}{dz} \frac{I_{ref}}{C_{ref}} \quad (3.23)$$

と定義される．ここで， $\frac{dE}{dz}$ ,  $I_{ref}$ ,  $C_{ref}$  はそれぞれ参照試料の阻止能,  $\gamma$  線の測定強度, 水素濃度である．未知の試料の水素濃度  $C$  は，

$$C = \frac{dE}{dz} \frac{I}{\alpha} \quad (3.24)$$

として求めることが出来る．

実験は東京大学タンデム加速器研究施設 (Micro Analysis Laboratory, Tandem accelerator,



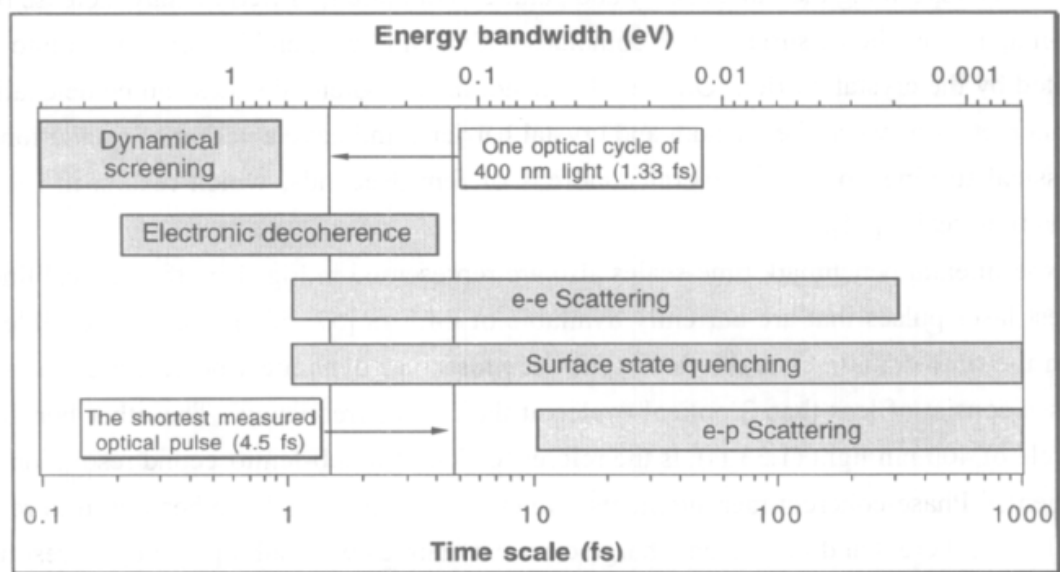


図 3.10 電子の動的過程とその時間スケールの関係 [67].

MALT) で行われた。 $^{15}\text{N}^{2+}$  は、最大発生電圧が 5 MV のタンデム型静電加速器により加速され、測定室に供給される。図 3.12 に加速器の概要を示す。 $^{15}\text{N}^{2+}$  は、複数の段階を経て生成される。まず、初期段階では、イオン源のターゲット ( $\text{Ti}^{15}\text{N}$  と C の混合物) を 6 keV に加速された  $\text{Cs}^+$  によりスパッタリングする。スパッタにより生成された  $\text{C}^{15}\text{N}^-$  は、加速器の 1 段目のステージで 3 MeV に加速され、Ar ガス中を通過する。Ar ガスとの衝突により、 $\text{C}^{15}\text{N}^-$  は、 $^{15}\text{N}^{2+}$  へと荷電変換される。これを、加速器の 2 段目のステージによって 6.4 MeV に加速する。最後に、分析磁石によりイオンの質量とエネルギーを選び、測定室に供給している。

測定は 1E ビームラインの超高真空槽で行った。到達圧力は  $1 \times 10^{-8}$  Pa である。図 3.13 に測定室の模式図を示す。この超高真空槽では、共鳴核反応法の他に低速電子線回折と昇温脱離法の実験をすることが可能である。

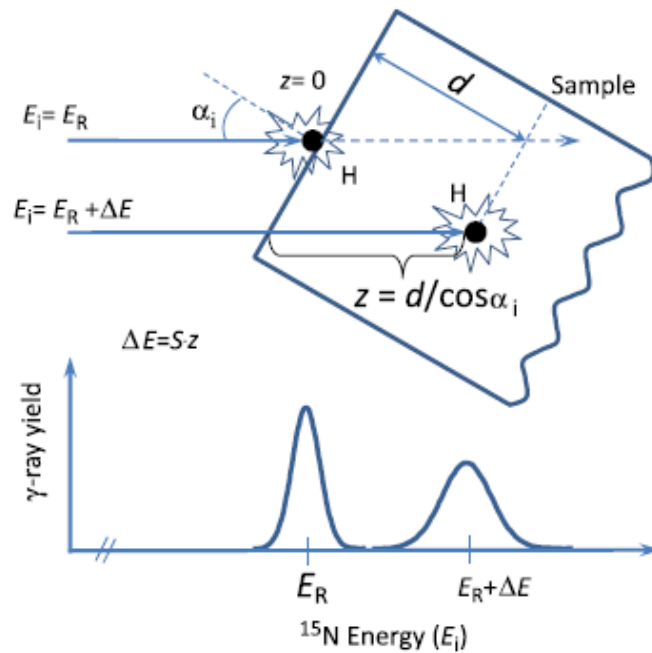


図 3.11 共鳴核反応法の実験の模式図 [68] . 核反応の共鳴エネルギー  $E_R$  と入射イオンの運動エネルギー  $E_i$  が一致している時, 表面の水素が検出される .  $E_i > E_R$  の時, 入射イオンは固体中で阻止能に応じたエネルギーを失い,  $E_i = E_R$  となる深さの水素を検出する . 図に示すように, 水素の深さ分布は入射イオンのエネルギーの関数として得られる .

### 3.4 第一原理計算

本研究では, 水素の吸着構造や電子状態を求めるために第一原理計算によるシミュレーションを行った . 全ての計算は福谷研究室の加藤弘一氏により行われた . 計算は密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) に基づき, 交換相関ポテンシャルは一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) を用い, GGA は PBE を用いた . 密度汎関数理論は, 変分法によって電子密度関数を変化させて最小のエネルギーを与える電子密度を基底状態として求める方法を与えている . これは, ホーヘンベルク・コーンの定理によって示されている [69] . 密度汎関数理論に基づく計算は, 基底状態に関して安定な結晶構造や様々な物理量の再現に成功している . しかし, 励起状態に対しては正確な結果を与えないため, 別の計算方法が必要である . 本研究では, 電子相関をより正確に表現するため, クーロン相互作用を付け加えた DFT+U 法に基づき計算を行った . 計算コードには PHASE を使用した [70] . 擬ポテンシャルは Projected Augmented Wave (PAW) 法で作成した .

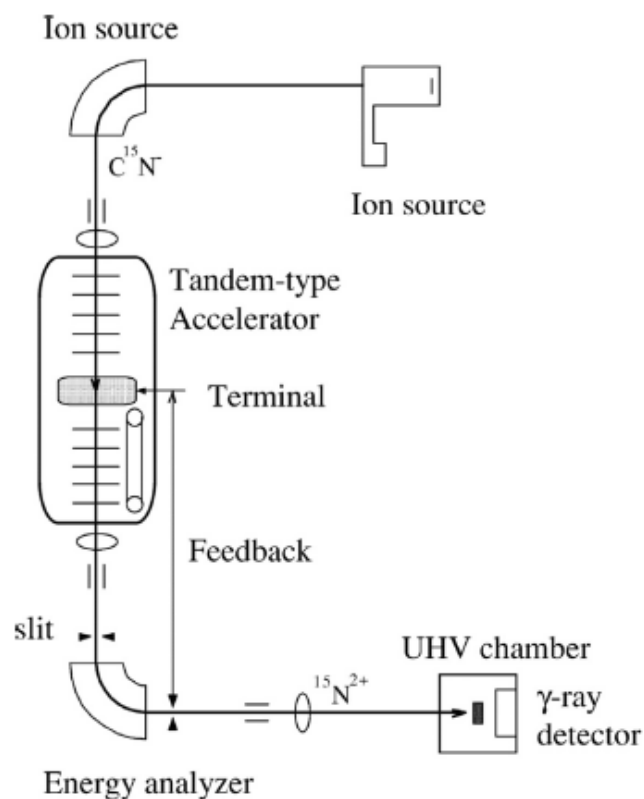


図 3.12 東京大学タンデム型加速器研究施設 (Micro Analysis Laboratory, Tandem accelerator, MALT) のタンデム型静電加速器と実験装置の模式図 [68] .

カットオフエネルギーは、波動関数に 25 Ry，電子密度に 196 Ry である．計算に用いたアナターゼ型二酸化チタンの構造は  $(2 \times 2 \times 5)$  のスラブ構造であり，表面鉛直方向の反転対称を用いて計算を行っている．

通常，DFT では，結晶構造や電子状態はコーン-シャム方程式を自己無撞着 (self-consistent) に解くことによって与えられる．これまで一般的には，計算の収束後に”+U”の補正項を付け加えることにより，DFT+U のエネルギーを補正する．すなわち，

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + E_{+U} \quad (3.25)$$

である． $E_{+U}$  は，系全体を表す各波動関数  $|\psi_i\rangle$  のうち，局在した状態  $|\phi_j\rangle$  成分のみに補正を加え

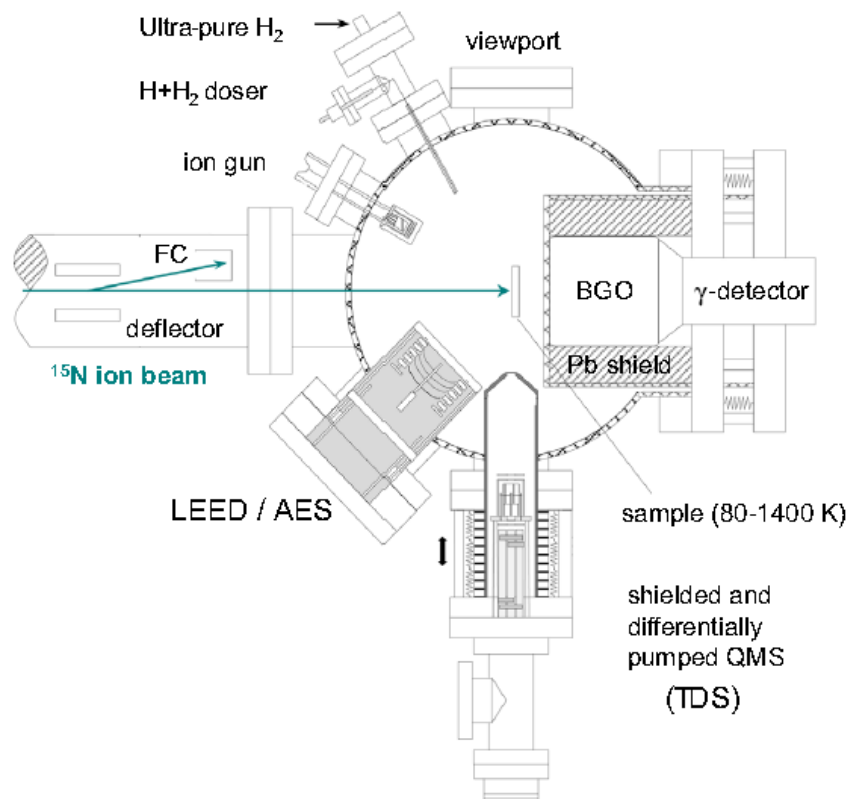


図 3.13 東京大学タンデム型加速器研究施設 (Micro Analysis Laboratory, Tandem accelerator, MALT) の 1E ビームライン測定室の模式図 [68] . 共鳴核反応法の他に低速電子線回折と昇温脱離法の実験をすることが可能である .  $\gamma$  線検出器は測定室の外側に備え付けられている .

るため、射影演算子を用いて、

$$E_{+U} = \sum_{ij} \langle \psi_i | \phi_j \rangle U_{eff} \langle \phi_i | \psi_j \rangle \quad (3.26)$$

で与える .  $U_{eff}$  は有効クーロン相互作用の大きさである . この値は、実験に一致するようにとるか、文献値をもとに決める . 二酸化チタンの計算には、 $U_{eff}$  はチタンに対して 10 eV 与えるとバンドギャップの大きさが実験値とよく一致する [70] .  $E_{+U}$  はハバード補正項と呼ばれる . 自己無撞着の計算後に、このハバード補正項を取り入れた計算では、電子のエネルギー準位は変化するが、結晶構造そのものは変化しない . したがって、このような計算の仕方では、ポーラロンのような結晶構造変化と結びついた電子状態を再現することは困難である . この問題を解決するために、本研究では自己無撞着の計算中に毎回ハバード補正を取り入れている .



図 3.14 実験に使用したアナターゼ型二酸化チタンの天然結晶．(a) の試料の色は均一でなく，部分的にオレンジと青色を呈しているが，向こう側が透けて見える程度に透明である．それに対して (b) は黒色を呈している．(b) の試料には XPS の測定で Fe が検出された．

## 3.5 試料

### 3.5.1 表面清浄化

アナターゼ型二酸化チタンの単結晶試料としては，2017 年現在，天然結晶のみ入手可能である．天然結晶であるため，試料ごとに構造欠陥や不純物の割合が異なり，それを反映して試料の色や電気抵抗が異なる．図 3.14 は，複数のアナターゼ型二酸化チタンの試料を示す．(a),(b) は Surface Preparation Laboratory 社から購入したものである．(a) の試料の色は均一ではなく，部分的にオレンジと青色を呈しているが，向こう側が透けて見える程度に透明である．このような試料は不純物が少なく，電気抵抗も高い傾向にある．図 3.6 に試料 (a) の XPS の結果を示す．このスペクトルはノーマルエミッションを観測したものであり，線源は Mg の  $K\alpha$  線でエネルギーは 1253.6 eV である． $Ti2p$  と  $O1s$  のピークの面積強度比は 24.7:50.5 であり，Ti と O が約 1:2 の割合で存在し，不純物は検出限界以下である．

バルクのアナターゼ型二酸化チタンの単結晶を作成している先行研究 [71] によると，青や黄色は酸素欠損濃度に応じて実現する色である．それに対して図 3.14(b) は黒色を呈している．このような試料には Fe が含まれており，電気抵抗は 4 端子測定をすると数  $\Omega$  の値を示す．また，磁性を持ち磁石に反応する場合がある（静止摩擦力を上回るほどの力は生じないので，水に浮かべるなどの工夫が必

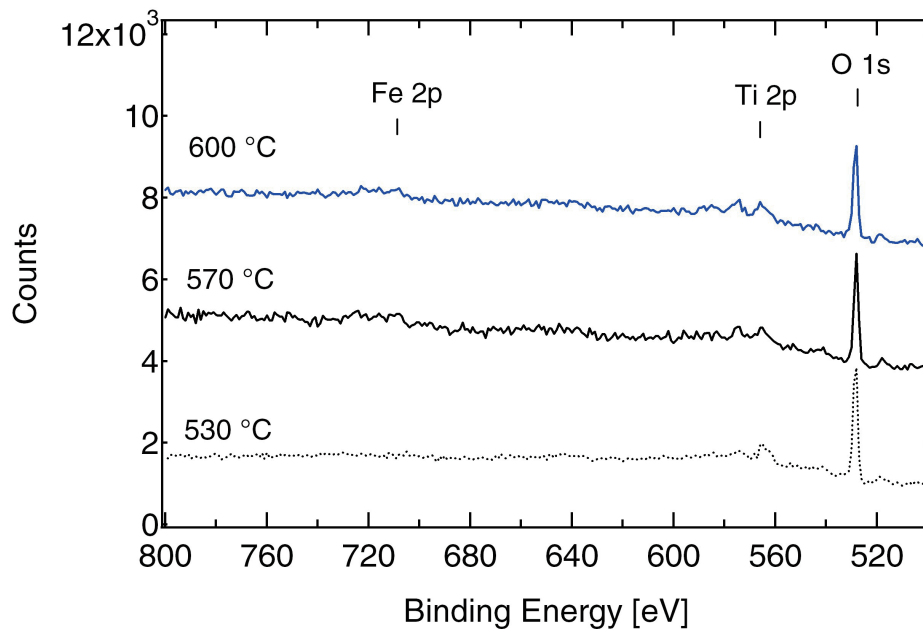


図 3.15 試料 (b) の XPS . 試料を 570 °C 以上に加熱すると Fe2p のピークが成長する

要). Fe は二酸化チタンの主要な不純物であり, これが含まれている試料に対しては特別な表面清浄化の方法をとる必要がある [43]. 標準的な表面清浄化の方法は Ar スパッタと酸素中加熱である. Ar スパッタは試料表面に吸着した不純物を取り除き, 酸素中加熱はスパッタにより失われた酸素原子を補いつつ表面の周期構造を回復させる. しかし, バルク中に Fe が存在すると, 酸素雰囲気加熱中に Fe が表面に析出し, Fe の酸化膜を形成する. 試料 (b) の XPS の結果を図 3.15 示す. このスペクトルはノーマルエミッションを観測したものであり, 線源は Al の  $K\alpha$  線でエネルギーは 1486.6 eV である. 530 °C では, 530 eV に O1s, 570 eV に T 2p の準位が確認できる. 一方, 570 °C では, これらのピークに加えて 720 eV に Fe2p の準位が現れる. これは, バルクから表面付近に Fe が析出したためである. Fe の影響は UPS にも現れる. 図 3.16 にフェルミ準位付近の UPS を示す. 570°C 以上に加熱した試料では, フェルミ準位下 2.3 eV に準位が観測されている. これはルチル型 (110) 面で観測されている Fe3d のピークとほぼ同じ位置である. この試料をスパッタすると Fe3d の準位は消失し, 酸素欠損が起源の Ti3d のピークが現れる. 先行研究 [43] では, このような試料で Fe の酸化膜を生成させないためのクリーニング法が提案された. 提案された方法を以下に示す.

1. 1keV でのスパッタ処理. (これよりエネルギーが高いと, バルクが早く還元されてしまう.)

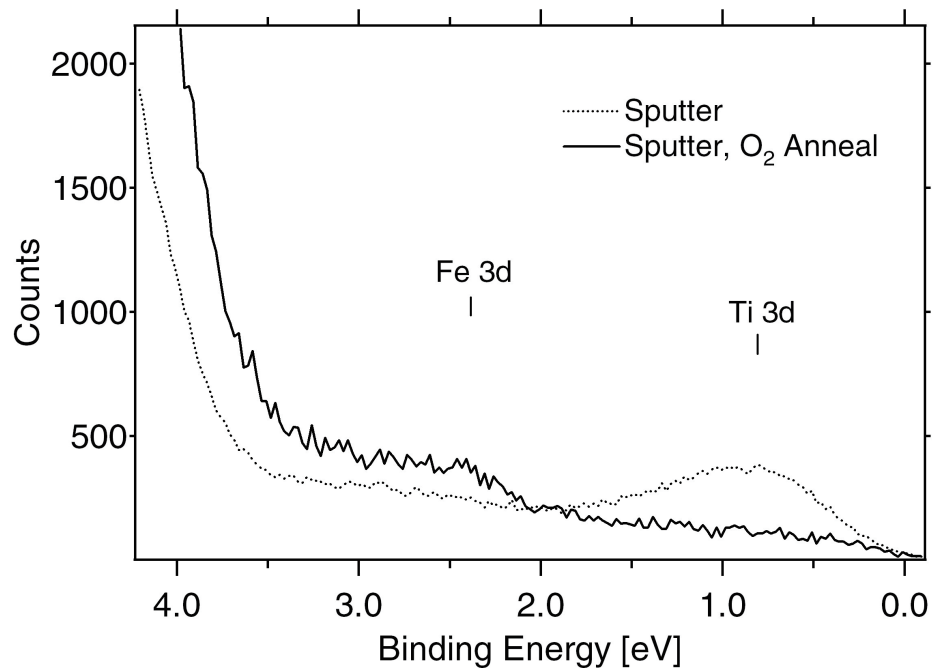


図 3.16 試料 (b) のフェルミ準位近傍の UPS . スパッタ処理と酸素中加熱により表面清浄化を行うとフェルミ準位下 2.3 eV に Fe 3d による準位が観測された . この表面をスパッタ処理すると Fe3d による準位が消失し , 酸素欠損由来の Ti3d ギャップ中準位が現れた .

2.  $5 \times 10^{-5}$  Pa の  $O_2$  中下で 10 分間 450 °C を保持 .
3. 超高真空下で 20 分間 680 °C を保持

今回実験に試料した試料は (a) であり , Fe が含まれていないために , 以下の条件で清浄化を行った .

1. 1keV,  $2\mu A$ , 10 分間のスパッタ処理 . (これよりエネルギーが高いと , バルクが早く還元されてしまう .)
2.  $1 \times 10^{-4}$  Pa の  $O_2$  中下で 10 分間 600 °C を保持 .

このような条件で清浄化を行った時の LEED パターンを図 3.17 に示す . パターンは (101) 表面の (1 × 1) 構造であり , シャープなスポットが確認できる . 今回用いた試料のサイズは  $5 \times 5 \text{ mm}^2 \times 0.5 \text{ mm}$  である .

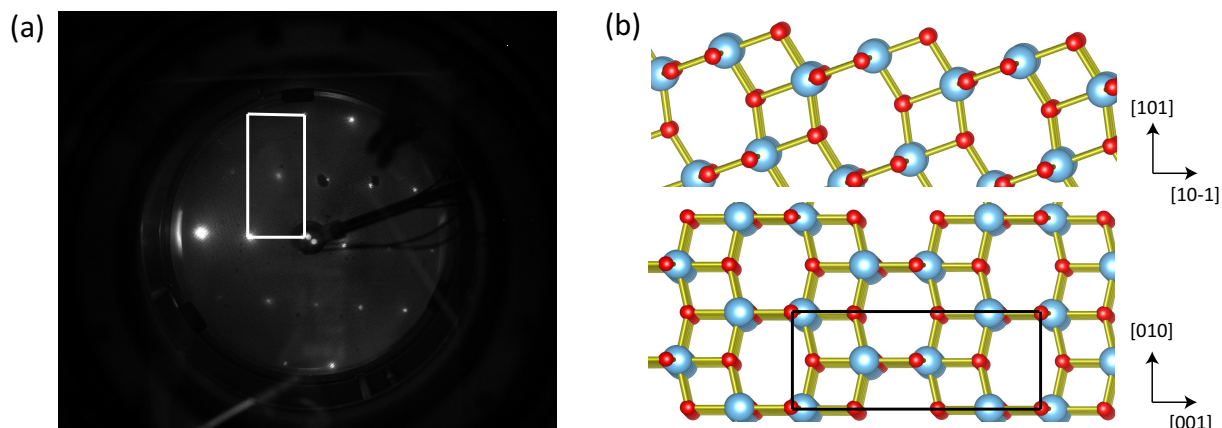


図 3.17 試料 (a) の LEED パターン . アナターゼ型二酸化チタン (101) 面の (1 × 1) のパターンを示している . 電子線のエネルギーは 77 eV である .

### 3.5.2 欠陥生成

酸化物に酸素欠損を生成する方法は複数あり , 二酸化チタンで行われているものとして

1. 真空劈開 [41]
2. 真空加熱 [53, 72]
3. スパッタ処理 [73, 72]
4. 光照射 [42, 21, 74]
5. 電子線照射 [51, 18, 72]

の 5 つが挙げられる . 本論文のテーマである欠陥制御を実現するためには , 酸素欠損の欠陥深さや量を制御することが必要である . この点を考えると , 真空劈開や真空加熱は欠陥量の制御が困難であり適していない . スパッタ処理は , 量の制御は可能であるが , 表面の周期構造を破壊するために , 表面特有の電子状態の観測ができなくなるという問題がある . その点 , 光照射や電子線照射は周期構造は壊さず , 欠陥量の制御も容易である . 本研究では電子線照射により酸素欠損の生成を行った . 電子線は , 照射量や照射範囲の制御が簡便であり , さらに電子のエネルギーも制御できるという利点がある .

電子線照射を行うにあたって , 電子線のスポットサイズを測定した . 蛍光体試料により電子線の照射位置を可視化している . この蛍光体試料は蛍光粉末をエタノールに溶かし , Ta 板に定着させて作



成した．図 3.18 に調節した電子線のスポットを示す．電子線のスポットは長軸 4.6mm, 短軸 3.7mm の楕円系であった．これは，サンプルの面積である  $3 \times 5\text{mm}^2$  と，ほぼ同じ大きさである．電子線照射量は単位時間当たり， $2 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$  であった．試料電流は，試料に 50 V の正の電圧を印加し，2 次電子の放出をおさえて測定した．電子線の照射角度は試料に対して 45 度である．

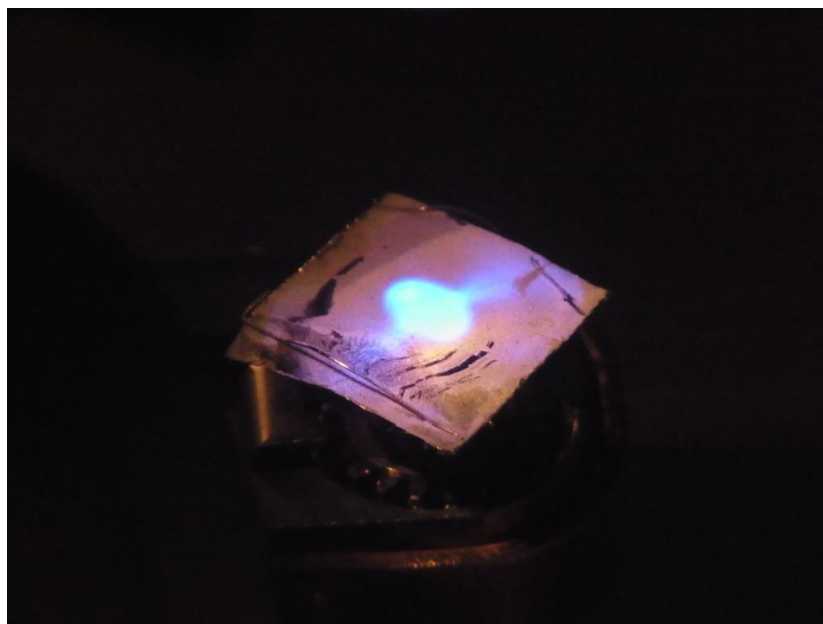


図 3.18 電子線のスポット．蛍光体試料により電子線の照射位置を可視化している．

二酸化チタンにおいて電子線照射で酸素欠損が生成されることを初めて報告したのは Knotek である [75]．Knotek は電子線を試料に照射し，酸素の脱離を観測した．その結果，電子の入射エネルギーが 20 eV で酸素の脱離が始まり，34 eV にかけて脱離量が劇的に増加することを見出した．これらのエネルギーは O 2s 軌道の結合エネルギー 22 eV や，Ti 3p 軌道の結合エネルギー 34 eV と一致しているが，酸素脱離のメカニズムは未だに明らかにされていない．

本研究では，表面に水素原子を吸着させるため，水素原子曝露をおこなった．水素原子は， $\text{H}_2$  ガス中化で W フィラメントを 1650 °C に加熱することにより生成した．この方法は W フィラメント上に水素が解離吸着することを利用している．1650 °C での解離率は 2 % 程度である [76]．試料と W フィラメントの距離  $r$  に対して， $1/r^2$  で水素原子の数が減少するので，注意が必要である．

## 第 4 章

# 2 光子光電子分光装置の開発

### 4.1 装置の概要

図 4.1 に装置の模式図を示す。真空槽は光学台に固定されており、真空槽の傍に光学系を組むことが可能となっている。真空槽の到達圧力は  $3 \times 10^{-8}$  Pa である。電子分光器として、シエンタ・オミクロン社製の半球型分光器 R3000 を実装している。また、光源として紫外光源と X 線源が備え付けられおり、2 光子光電子分光のみならず紫外光電子分光と X 線光電子分光が行える。2 光子光電子分光の光源として、モード同期チタンサファイアレーザーを使用している。レーザー光を再生増幅器によりエネルギー増幅し、光パラメトリック増幅 (Optical Parametric Amplification: OPA) によって、光の波長を変調している。光パラメトリック増幅により生成されたシグナル光について、第 2 高調波発生 (Second Harmonic Generation: SHG) を 2 回行うことにより、最終的に 3.4 ~ 4.0 eV のエネルギーを持つレーザー光を得ている。真空槽の壁から光電子が発生しないように、試料に反射したレーザー光はそのまま真空槽外に取り出される。偏光は  $1/2$  波長板によって s 偏光と p 偏光を切り替えることが出来る。また、減光フィルターを用いて光の強度を制御することも可能である。

試料清浄化はスパッタ処理と電子衝撃加熱により行う。電子衝撃加熱には試料の背面に備え付けられているタングステンフィラメントからの熱電子を利用している。試料温度は 900 K まで昇温することが可能である。試料ホルダには冷却機構が備えられており、液体窒素により 90 K まで試料温度を下げる事が出来る。温度測定には K タイプの熱電対を使用している。また、試料表面に水素原子を吸着させるため、水素原子源が実装されている。

通常、電子分光をするためには磁場の遮蔽を行わなければならない。実験室では、バックグラ

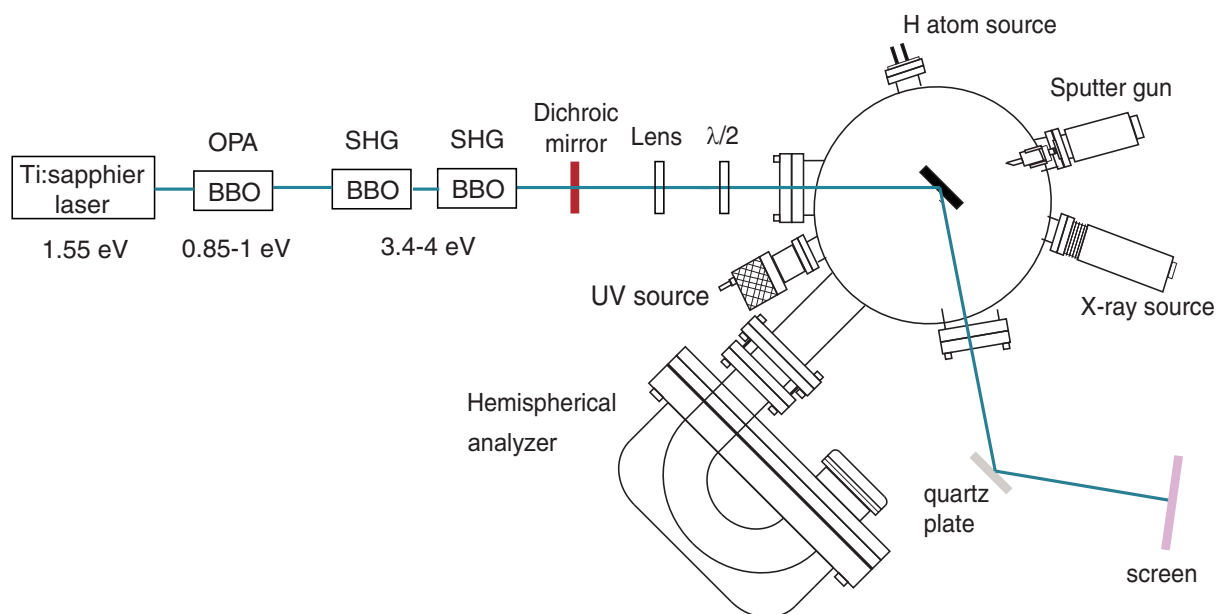


図 4.1 2光子光電子分光装置の模式図．光源として紫外光源と X 線源が備え付けられている．また試料準備用にスパッタガンと水素原子源としてタングステンフィラメントを実装している．電子分光器としてシエンタ・オミクロン社の半球型分光器 R3000 を使用している．2光子光電子分光を行うときレーザー光は真空槽の外に取り出している．これは、真空槽壁面からの電子放出を防ぐためである．

ウンド磁場として地磁気や交流磁場が存在する．地磁気の水平成分は  $350 \times 10^{-7}$  T，交流磁場は  $2.5 - 10 \times 10^{-7}$  T 程度である．たとえば，運動エネルギーが 100 eV の電子は， $1 \times 10^{-7}$  T の磁場中を 50 cm 進むと 0.7 mm 軌道がずれてしまう．磁場の遮蔽には， $\mu$ -メタルのような透磁率が大きい Ni ベースの合金が用いられる．光電子分光装置では，真空槽自体が  $\mu$ -メタルであることが多いが，本装置では電子分光器の先端を  $\mu$ -メタルシールドで覆うことにより磁場の遮蔽をしている (図 4.2)．これは，前述の冷却機構を取り入れるためである．通常光電子分光装置では， $\mu$ -メタルシールドが汚染され帯電する箇所ができないように，測定室と試料準備室を分けている．そのため測定室と試料準備室の間に試料を輸送する機構が実装されるが，これを取り入れると試料を試料ホルダに押し付けることが出来なくなり，熱接触の少なからず試料を十分に冷却することが困難となる．本装置ではこれを回避するために，試料の輸送を行わず試料ホルダをねじ止めすることにより熱接触を上げている．絶縁体が壁面に飛び散る可能性のある，試料加熱は z ステージを使用して，試料を  $\mu$ -メタルシールド外に移動してから行い，シールド内を汚染しないようにした． $\mu$ -メタルシールド導入前の真空槽中心のバックグラウンド磁場は  $4.4 \mu\text{T}$  であり，導入後は  $0.25 \mu\text{T}$  であった．

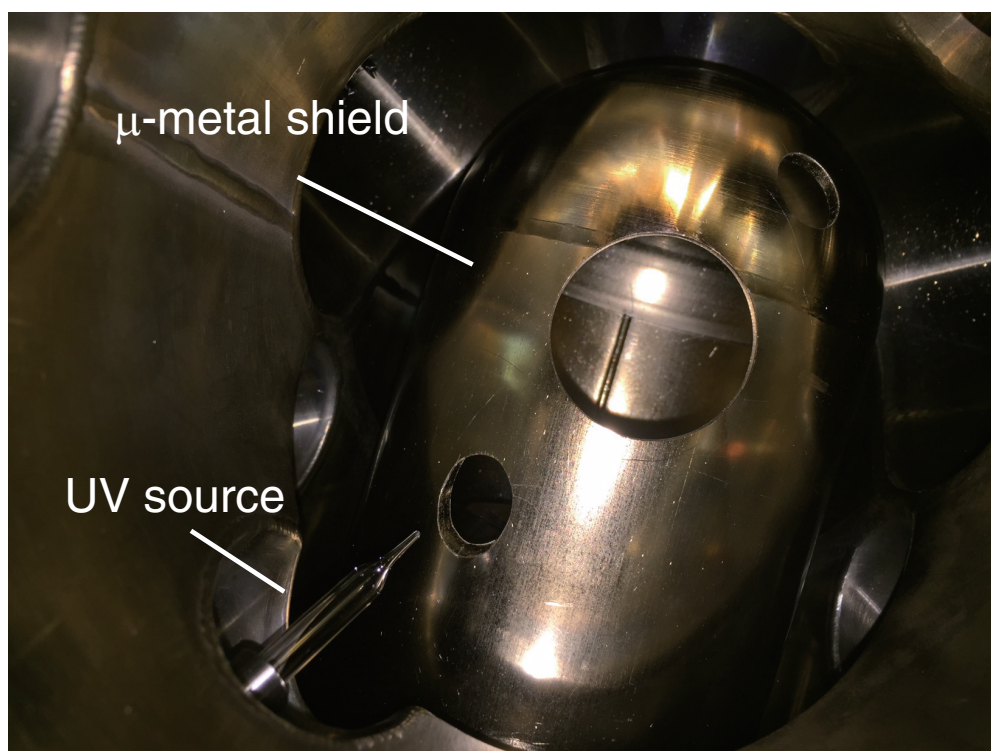


図 4.2 電子分光器の先端を覆っている  $\mu$ -メタルシールド .

## 4.2 光学系

図 4.3 に、レーザーの光学系を示す．レーザー光源として、モード同期チタンサファイアレーザーを使用している．再生増幅器後の周波数は 1 kHz であり、パルス幅は 100 fs 程度である．波長は 850 nm であり、エネルギーに換算すると 1.55 eV である．再生増幅器を通してエネルギー増幅を行っており、再生増幅器直後のパルス強度は  $800 \mu\text{J}/\text{pulse}$  である．

図 4.3(a) は OPA を行う光学系である．OPA は、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) 結晶にレンズでレーザー光を収束させることによって行う．波長は BBO 結晶の角度を変えることにより変調することが出来る．収束点は、金ミラーの位置をマイクロメーターによって制御することにより光路長変化させ、調節している．OPA では、入射させたポンプ光が異なる波長をもつ 2 つの光に分割される．このうち波長が短い方をシグナル光、長い方をアイドラー光と呼ぶ．この 3 つの光の間にはエネルギー保存が成り立つ．すなわち、

$$\hbar\omega_{\text{pump}} = \hbar\omega_{\text{signal}} + \hbar\omega_{\text{idler}} \quad (4.1)$$

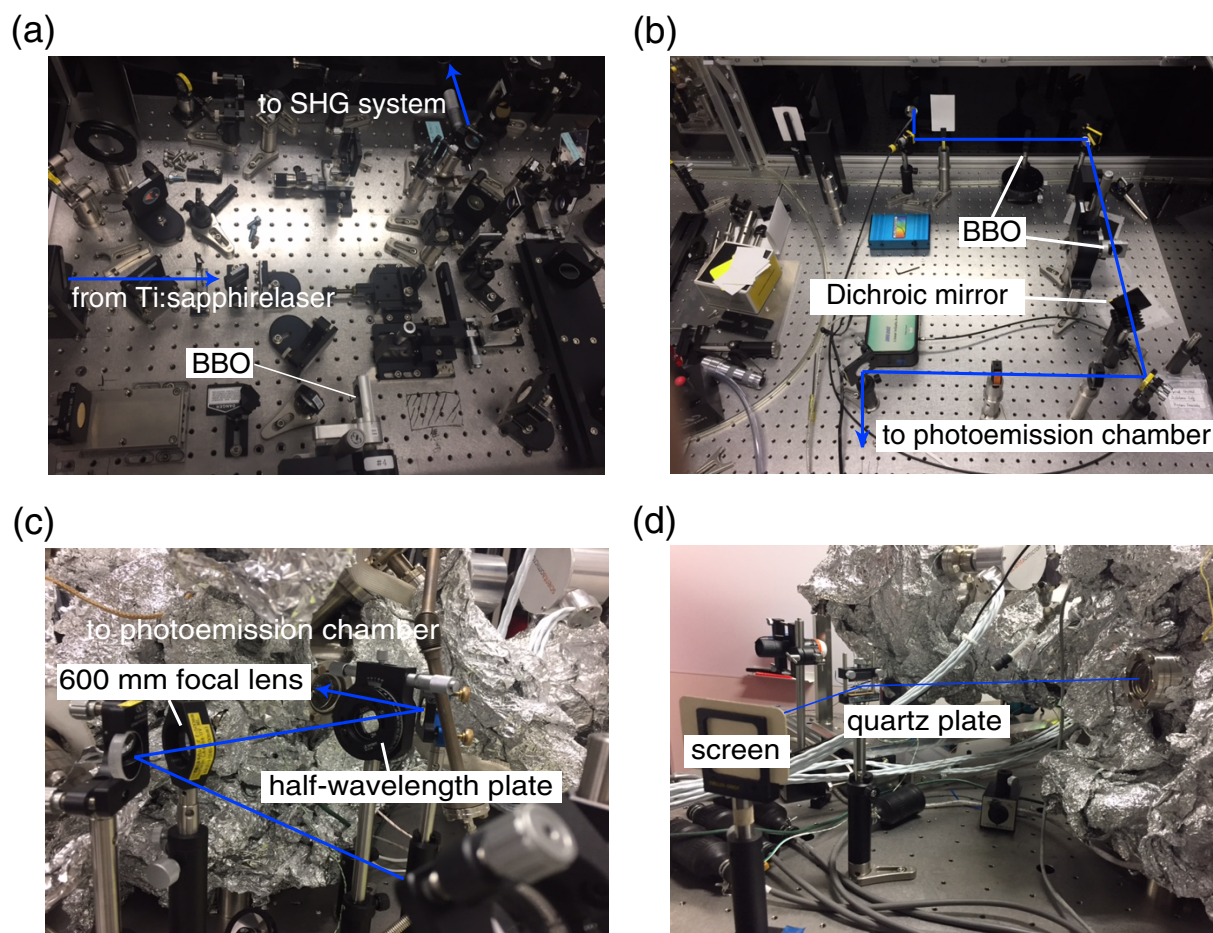


図 4.3 2光子光電子分光装置の光学系．(a) は OPA を，(b) は SHG を 2 回行う光学系である．(c) は試料付近にレーザー光を収束させるためのレンズや偏光板などが含まれている．(d) は変更を確認するための工学系である．レーザー光は石英板で反射されスクリーンに到達する．反射の角度をブリュースター角に合わせて反射光の強度が 0 になるところを p 偏光と定義している．

である．本光学系では，チタンサファイアレーザーのポンプ光 (1.55 eV) から，シグナル光として 0.85-1.0 eV のエネルギーを持つ光を生成している．このシグナル光の第 4 高調波を用いて，2 光子光電子分光測定を行う．

図 4.3(b) は第 2 高調波発生を行う光学系である．第 2 高調波発生は，レーザー光を BBO 結晶にレンズで収束させることによって行う．2 つの BBO 結晶によりシグナル光の第 4 高調波を発生させている．再生増幅器直後のパルス強度は  $800 \mu\text{J}/\text{pulse}$  程度であるが，第 4 高調波発生直後では  $2.0\text{-}3.8 \mu\text{J}/\text{pulse}$  まで減少する．図 4.4 に第 4 高調波のスペクトルを示す．この第 4 高調波の半値幅は 73 meV である．第 4 高調波発生後に，ダイクロイックミラーを用いて波長が 400-900 nm の光を反射することにより，レーザー光に含まれる第 2 高調波を取り除いている．ダイクロイックミラーを

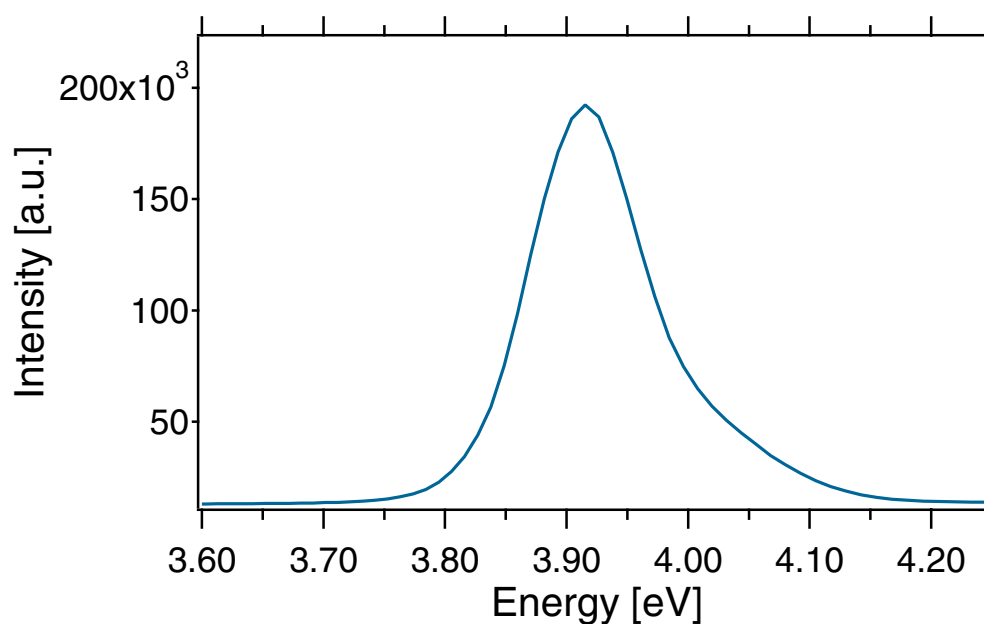


図 4.4 第 4 高調波発生後のレーザー光のスペクトル .

用いずに測定を行うと、2 次電子の発生が支配的になり、中間状態の光電子ピークが 2 次電子のスペクトル中に埋もれてしまう。2 光子光電子分光は、ダイクロイックミラーを用いることで再現性良く測定可能となった図 4.3(c),(d) は真空槽が固定されている光学台上の光学系である。真空槽内にレーザー光を導入する直前では、600 mm の焦点距離を持つレンズにより試料付近に光を収束させる。また、 $1/2$  波長板や減光フィルターにより偏光や光の強度を制御している。真空槽の直前のパルス強度は  $< 1.8 \mu\text{J}/\text{pulse}$  である。真空槽から取り出したレーザー光は、クォーツ板に反射させ、紫外光により蛍光を示すスクリーン上に入射させる。スクリーン上で、光の強度が最小となる偏光板の角度を探し、p 偏光としている。図 4.5 に、ルチル型二酸化チタン (110) 面における 2 光子光電子分光スペクトルのレーザー光エネルギー依存性を示す。終状態エネルギー 6.2 eV 付近に現れるピークが、レーザー光エネルギー 3.6 eV 付近で最大の強度をとっている。これは、文献 [61] の結果と傾向が一致しており、 $t_{2g} - e_g$  遷移に対応した共鳴ピークが観測されたと考えられる。

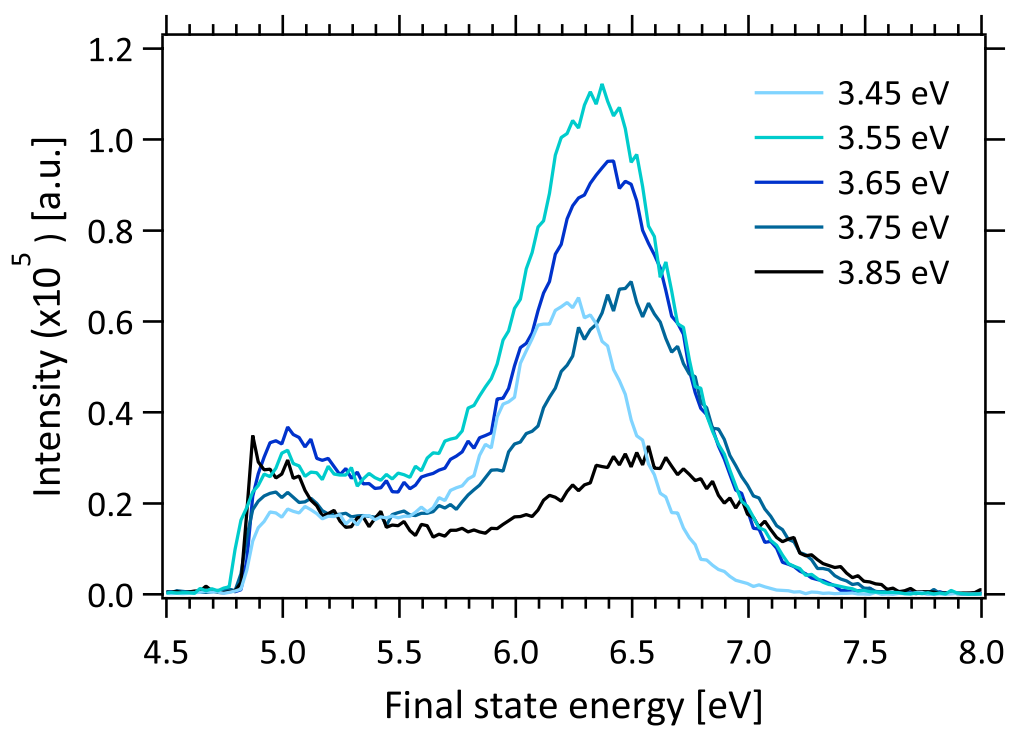


図 4.5 ルチル型二酸化チタン (110) 面における 2 光子光電子分光のスペクトル。

## 第 5 章

# 結果

### 5.1 清浄表面

#### 5.1.1 電子基底状態

本研究では, Fe が含まれていない試料を用いている. したがって, 試料の清浄化は Ar スパッタ ( $1 \text{ kV}, 2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ) と酸素雰囲気加熱 ( $600 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ) により行った.

図 5.1 にアナターゼ型  $\text{TiO}_2(101)$  面の清浄表面の UPS を示す. スペクトル中最も強度が高いのは結合エネルギーが  $17 \text{ eV}$  の位置にあるピークである. このピークは 2 次電子によるものであり, 紫外光電子分光で普遍的にみられるものである. 2 次電子によるピークは価電子帯やギャップ中にまで尾を引いている.

$3 \sim 9 \text{ eV}$  付近の構造は主に 2 つのピークからなり, 結合エネルギーはそれぞれ  $4.6 \text{ eV}$ ,  $5.7 \text{ eV}$ ,  $7.6 \text{ eV}$  であった. これらは価電子帯であり, 主に酸素の  $2p$  軌道から成っている [59]. 先行研究によると, ピーク構造は酸素の  $2p$  軌道の結合性を反映しており, それぞれチタンと結合をしていない  $\text{O}2p$  の  $\pi$  軌道,  $\pi$  バンド,  $\sigma$  バンドと呼ばれている [59].  $\text{O}2p$  の  $\pi$  軌道と  $\pi$  バンドのピーク位置は先行研究と一致しているが,  $\sigma$  バンドのピーク位置は  $0.4 \sim 0.6 \text{ eV}$  浅かった. 清浄表面では  $\pi$  バンドの強度の方が  $\sigma$  バンドより強いという特徴がある.

価電子帯上端は  $3.2 \text{ eV}$  付近であり,  $0 \text{ eV}$  から価電子帯上端までの区間はバンドギャップである. 価電子帯上端は, 価電子帯の立ち上がりとバックグラウンドの線を延長し, その交点として求めた (図 5.1). 価電子帯の立ち上がりは, 立ち上がりから 20 % と 80 % の点を基準とした. バックグラウンドは,  $0 \text{ eV}$  と  $1 \text{ eV}$  の点を基準としている. ここで価電子帯上端は, 価電子帯の立ち上がりと二次



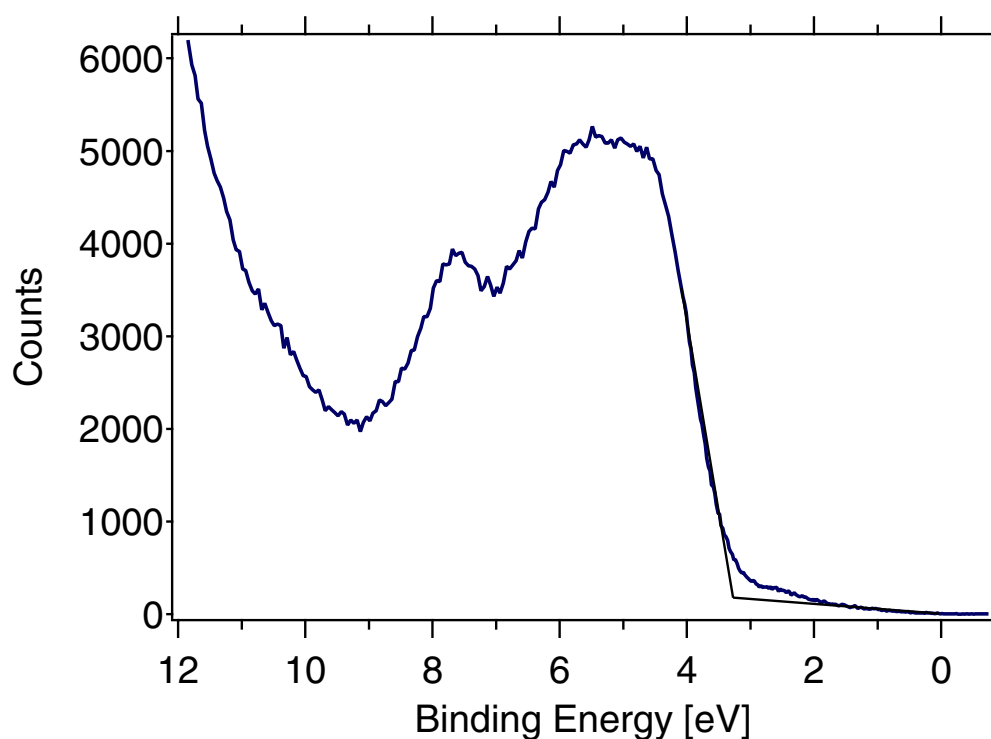


図 5.1 アナターゼ型  $\text{TiO}_2(101)$  面の清浄表面の UPS. 0~3 eV での区間はバンドギャップ, 3.2~9 eV までが価電子帯, 11eV より結合エネルギーが低い範囲は 2 次電子のスペクトルである.

電子ピークの尾の延長線の交点として求めた. アナターゼ型二酸化チタンのバンドギャップは蛍光分析により 3.2 eV と求められている [58]. バンドギャップの大きさは試料の形状や不純物によるため, 天然結晶では必ずしも同じ値にならないと考えられる.

### 5.1.2 電子励起状態

次に清浄表面の 2 光子光電子分光の結果を示す. 図 5.2 は励起光エネルギー 3.92 eV の清浄表面のスペクトルである. レーザー光の入射方位は [010] 方向である. スペクトルは角度方向に  $\pm 15$  度積分している. スペクトルには終状態エネルギーにしてフェルミ準位から 5 eV に状態が観測された. 角度分解光電子分光を行うと波数空間においてエネルギー分散を持つ状態が観測される. 図 5.3 に清浄表面の角度分解光電子分光の結果を示す. (a) はアナターゼ型二酸化チタン, (b) はルチル型二酸化チタンの結果である. 図 5.3(a) では, 分散を持つ状態の終状態エネルギーは,  $\Gamma$  点を極小値をとり,  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  で 0.3 eV 程度変化している. 一方, 図 5.3(b) では,  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  で 0.1 eV 程度変化していた.

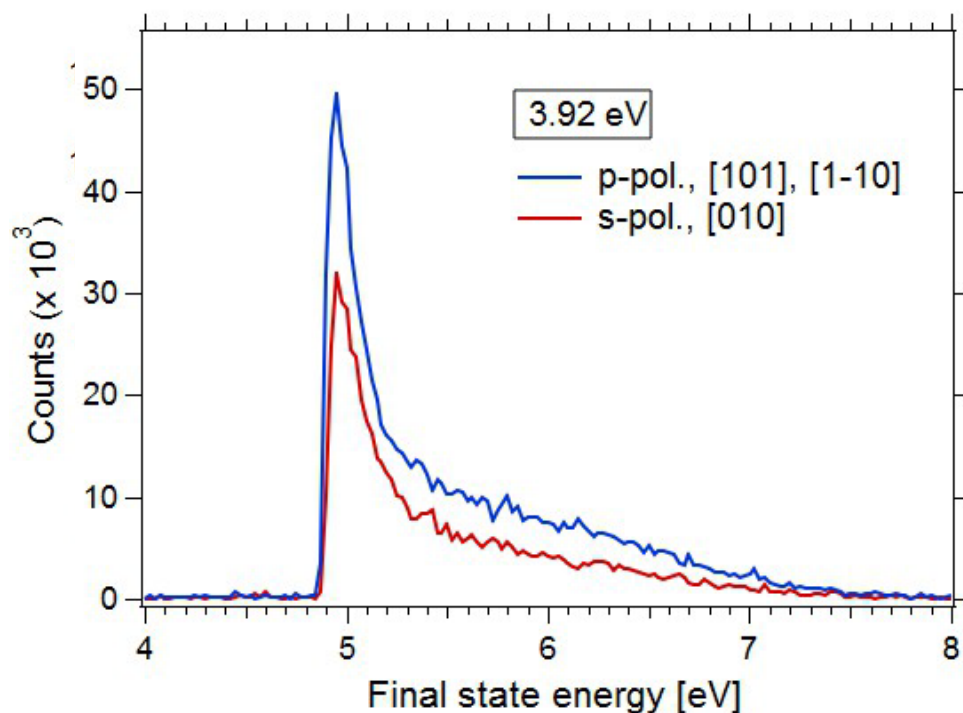


図 5.2 清浄表面の 2 光子光電子分光のスペクトルの偏光依存性．励起光エネルギーは 3.92 eV である．偏光方向は結晶軸に対して，s 偏光が [010], p 偏光が [101] と  $[1\bar{1}0]$  方向に対応している．

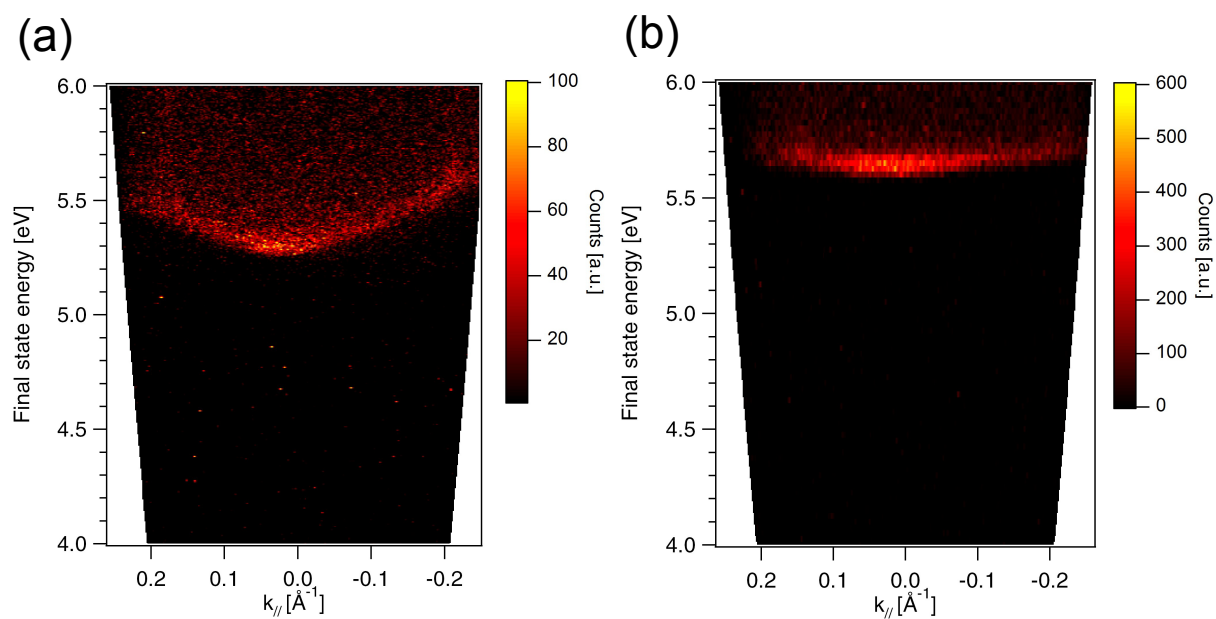


図 5.3 (a) アナターゼ型二酸化チタン (101) 面と (b) ルチル型二酸化チタン (110) 面における 2 光子光電子分光の角度分解測定の結果．励起光エネルギーは，(a) が 3.92 eV，(b) が 3.53 eV である．アナターゼ型とルチル型で異なる分散を持った状態が観測されている．

## 5.2 酸素欠損のある表面

### 5.2.1 酸素欠損誘起電子状態の温度依存性

図 5.4 に 110 K において 500 eV の電子線照射を行ったときの UPS の結果を示す．電子線の照射量は  $2.2 \times 10^{18}$  e/cm<sup>2</sup> である．フェルミ準位下 1.2 eV にギャップ中準位が現れ，バンドは下方に 0.4 eV シフトしていた．しかし，電子親和力は室温と逆に仕事関数を下げる方向に 0.7 eV 変化していた．

この状態から，液体窒素を蒸発させ，300 K に戻るまで放置した．300 K において測定したスペクトルを図 5.4 に示す．ギャップ中準位の強度は 20 % まで減少した．先行研究では，酸素欠損は ~ 300 K で試料内部へ拡散することが報告されており，図 5.4 の結果は電子線照射で生成した酸素欠損の拡散によると考えられる．詳細は考察で議論する．

昇温により仕事関数は 0.1 eV 変化し，バンドベンディングは 110 K と 300 K において完全に一致している．仕事関数変化は電子親和力は 0.1 eV 増加しているが，符号は負のままである．これは 300 K で電子親和力変化が正であったこととは大きく異なる．

図 5.5 に 86 K において 500 eV の電子線を  $2.2 \times 10^{18}$  e/cm<sup>2</sup> 照射した表面の LEED パターンを示す．パターンは (1×1) を示しており，超周期構造は観測されなかった．電子線照射によりバックグラウンドは増加し，周期構造が多少乱れていることがわかる．この表面において LEED の  $I - V$  曲線を測定した結果を図 5.5 に示す．(-1,-1) のスポットの  $I - V$  曲線は，500 eV の電子線照射前後で 100 eV に新たなピークが出現した．さらに，114 eV, 137 eV, 181 eV のピーク位置は，測定の誤差内で変化していない．

86 K から室温まで昇温すると，新たに出現したピークは消失した．このことから，100 eV のピークは表面の酸素欠損誘起の構造と考えられる．

### 5.2.2 室温における電子状態変化

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>(101) 清浄表面に 500 eV の電子線照射を行った際の UPS の変化を図 5.6 に示す．飽和時の電子線の照射量は  $2.2 \times 10^{18}$  e/cm<sup>2</sup> である．電子線照射を行った表面では，スペクトルの低エネルギー側へのシフトが観測された．また，フェルミ準位下 3~9 eV の範囲にある価電子帯では，2 つの準位の強度比が変わり， $\pi$  バンドと  $\sigma$  バンドの強度比が同程度になっている．スペクトル

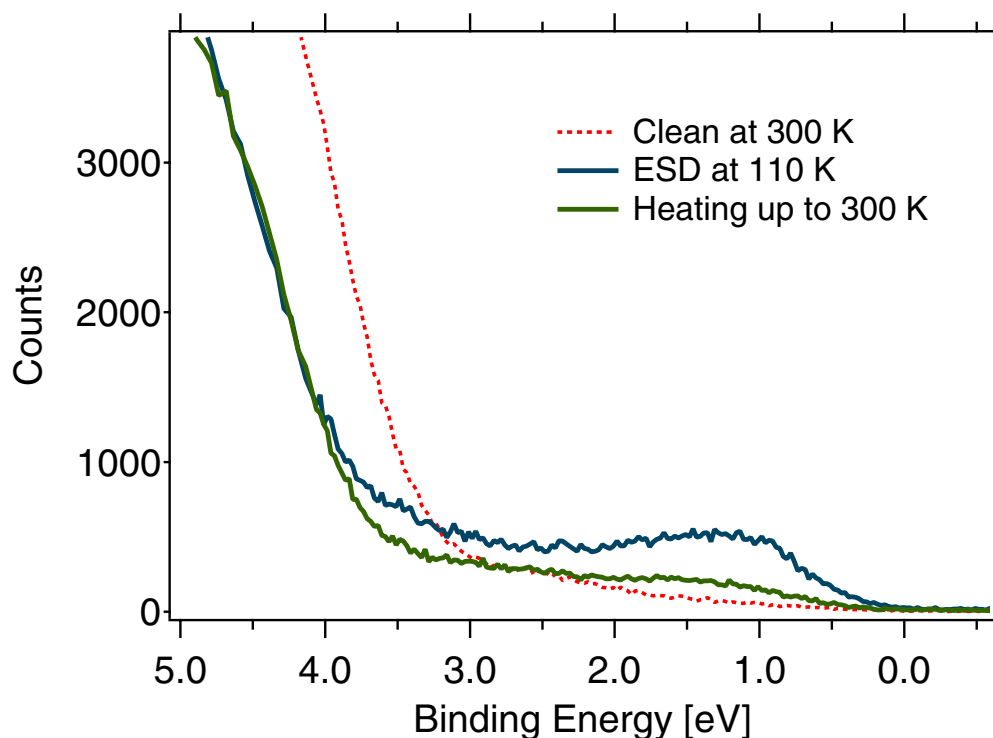


図 5.4 110 K において 500 eV の電子線照射を行った際のフェルミ準位近傍の UPS の変化．300 K まで昇温するとギャップ中準位の面積強度は 20 % 程度まで減少する．昇温によりバンドベンディングの変化は確認されなかった．

のフェルミ準位近傍を図 5.7 に示す．フェルミ準位から 1.2eV 下に新たな準位が現れている．この傾向は先行研究と一致している [42]．電子線の照射量を増やしていくと，110 s でピーク面積が飽和し，さらに照射量を増やすと 2-4 eV の範囲に強度の増加が観測された．

価電子帯上端の変化からバンドベンディング，2 次電子のカットオフから仕事関数変化を求めた．図 5.8(a) にバンドベンディングと電子親和力の電子線照射量依存性を示す．バンドベンディングは ~100 s まで低下し，その後，下方の変化が止まる．一方，電子親和力は照射量に対してほとんど変化を示さなかった．電子線照射をおこなった表面では，清浄表面に比べて仕事関数は下がり，その変化は主にバンドベンディングに起因している．図 5.8(b) はギャップ中準位の面積強度である．ギャップ中準位の強度は 100 s まで増加し，飽和する．ギャップ中準位の形成と下方のバンドベンディングは，余剰電子によってバルク内に電荷蓄積層が形成されたことを示している．

図 5.9 に清浄表面に 50 eV の電子線を照射した際の UPS の変化を示す．50 eV の電子線を照射すると，バンドギャップ中に準位は現れなかった．価電子帯の上端は照射量に対して高結合エネルギー側にシフトし，その変化は最大で 0.7 eV に達した．これは，500 eV の電子線を照射したときの変化

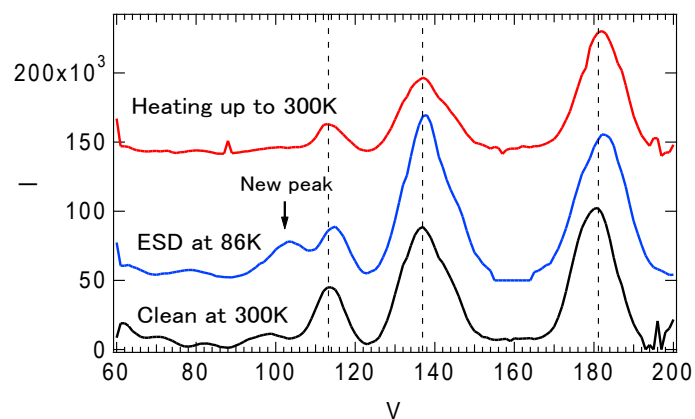
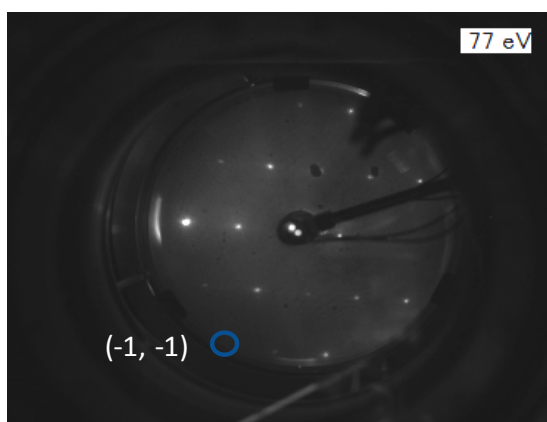


図 5.5 LEED パターンの (-1,-1) のスポットとそのスポットにおける  $I - V$  曲線 . 500 eV の電子線照射を  $2.2 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$  した表面では , 100 eV に新たなピークが出現した . このピークは加熱により消失した .

の最大値である 0.5 eV よりも大きな変化である . フェルミ準位下 3 ~ 9 eV の範囲にある価電子帯では , 2 つの準位の強度比が変わり ,  $\pi$  バンドと  $\sigma$  バンドの強度比が同程度になっている . これは 500 eV の電子線を照射したときと同じ傾向であった .

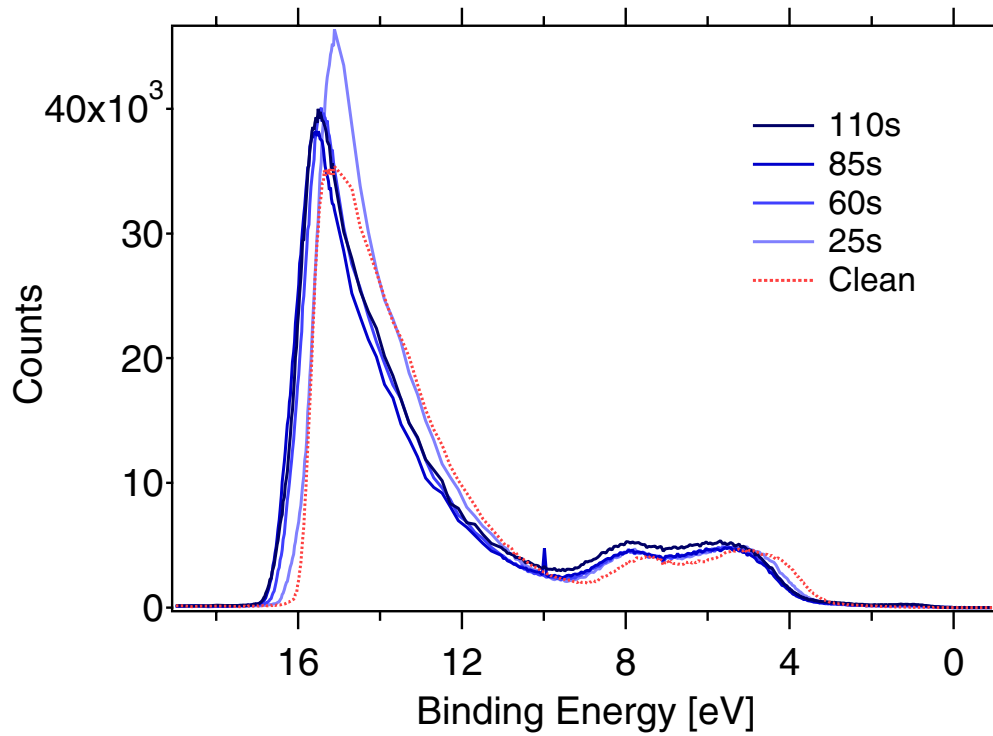


図 5.6 300 K において清浄表面に 500 eV の電子線照射を行ったときの UPS の変化．電子線照射をするにつれてスペクトル全体が高結合エネルギー側にシフトしている．

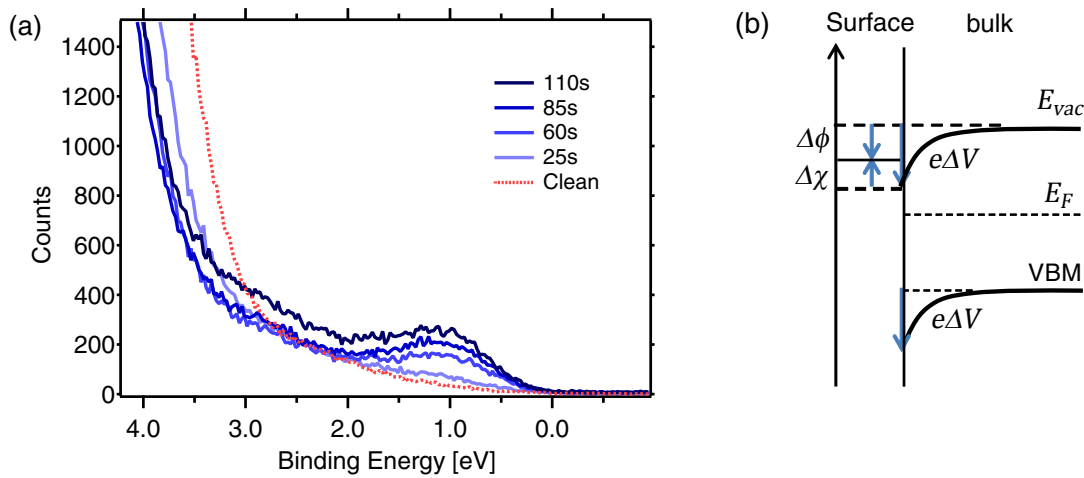


図 5.7 300 K において清浄表面に 500 eV の電子線照射を行ったときの (a) フェルミ準位近傍の UPS の変化と (b) 仕事関数変化の模式図．電子線照射をするにつれて，フェルミ準位下 1.2 eV に準位が成長している．

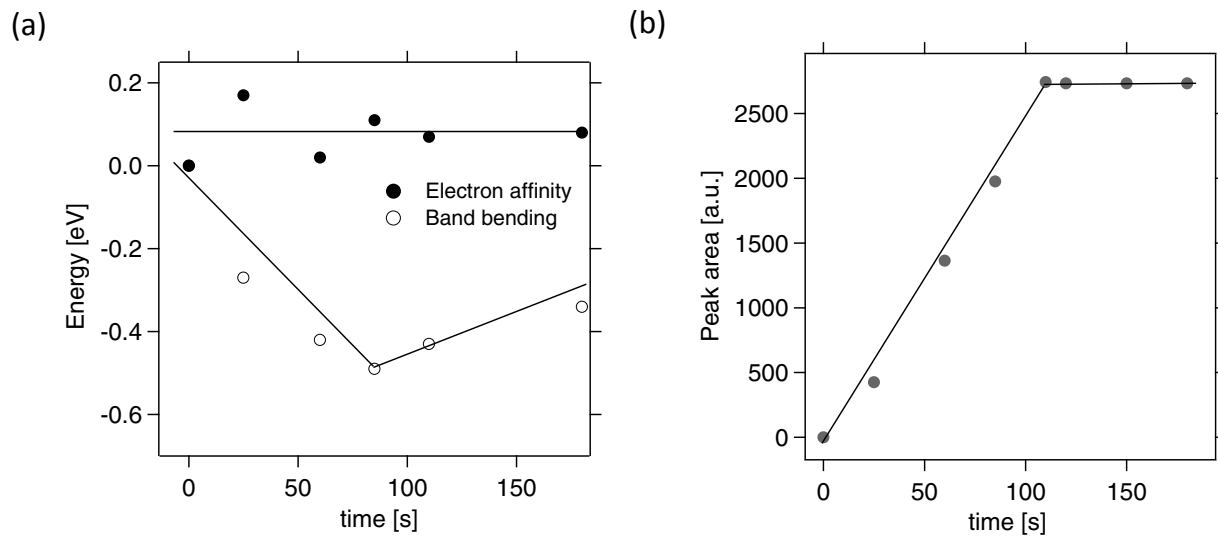


図 5.8 (a) バンドベンディングと電子親和力の電子線照射時間依存性と (b) ギャップ中準位の電子線照射時間依存性．電子線のエネルギーは 500 eV であり，単位時間当たりの照射量は， $2 \times 10^{16} e/cm^2 \cdot s$  である．

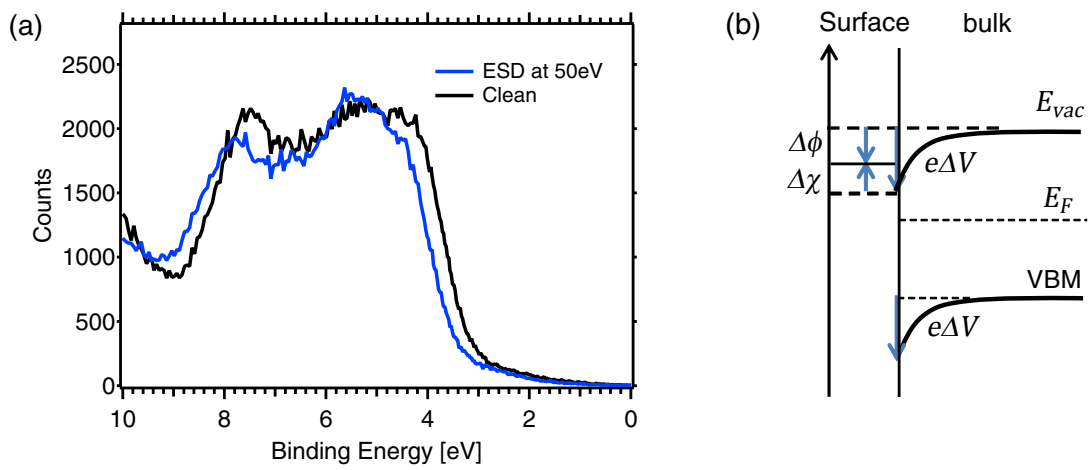


図 5.9 300 K で清浄表面に 50 eV エネルギー電子を照射したときの (a)UPS の変化と (b) 仕事関数変化の模式図．500 eV の電子線照射の時とは異なり，ギャップ中準位は形成されない．電子線を照射するにつれてスペクトル全体が高結合エネルギー側にシフトする．

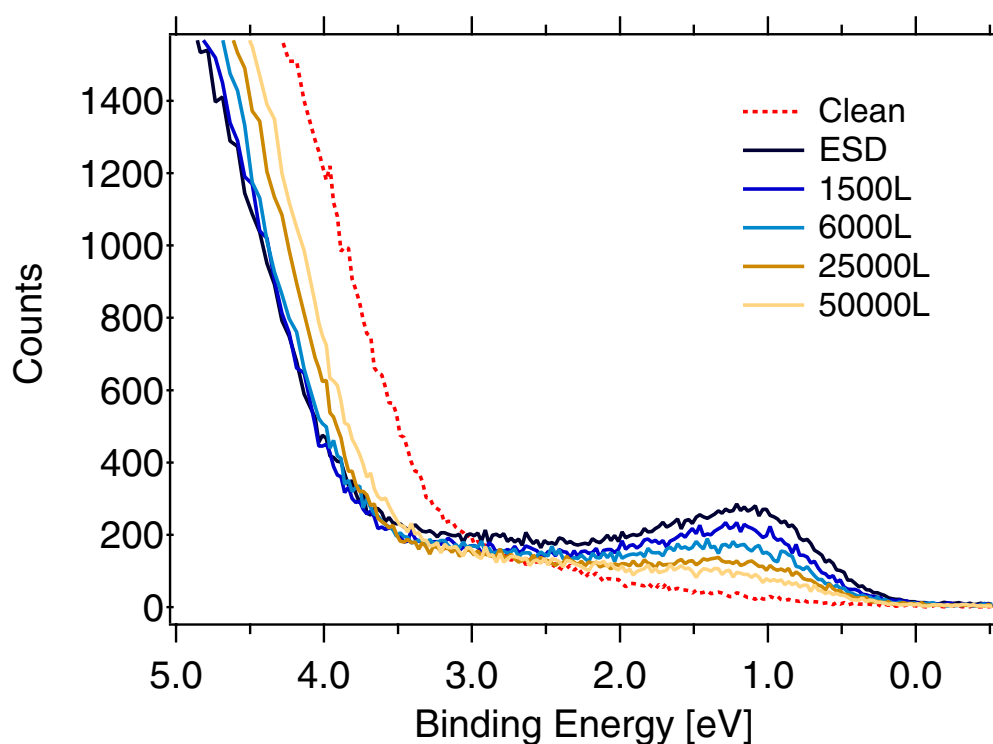


図 5.10 清浄表面に 500 eV の電子線を  $2.2 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$  照射し，ギャップ中準位中準位を飽和させた表面に水素分子曝露をした際の UPS の変化. 水素分子の曝露とともにギャップ中準位の強度は減少していき，50000 L で面積強度は 20 % まで減少した．

## 5.3 水素吸着表面

### 5.3.1 水素分子と表面の反応

清浄表面に，水素分子を 50000 L 曝露したところ UPS に変化は現れなかった．このことから，水素分子は清浄表面と反応しないと考えられる．この傾向はルチル型二酸化チタン表面やチタン酸ストロンチウム表面と一致している [53, 54]．

清浄表面に電子線を照射した表面に水素分子を曝露し，そのときの UPS の変化を調べた 清浄表面に 300 K において 500 eV の電子線を  $2.2 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$  照射し，ギャップ中準位中準位を飽和させた表面では，水素分子曝露によりギャップ中準位の強度が減少した．図 5.10 にその様子を示す．水素分子曝露とともにギャップ中準位が減少する．図 5.11 にギャップ中準位の面積強度の水素分子曝露量依存性を示している．40000 L で，変化は飽和し，面積強度は 20 % まで下がっている．仕事関数とバンドベンディングは電子線照射により 0.7 eV 減少していたが，水素分子曝露により 0.3 eV 回復



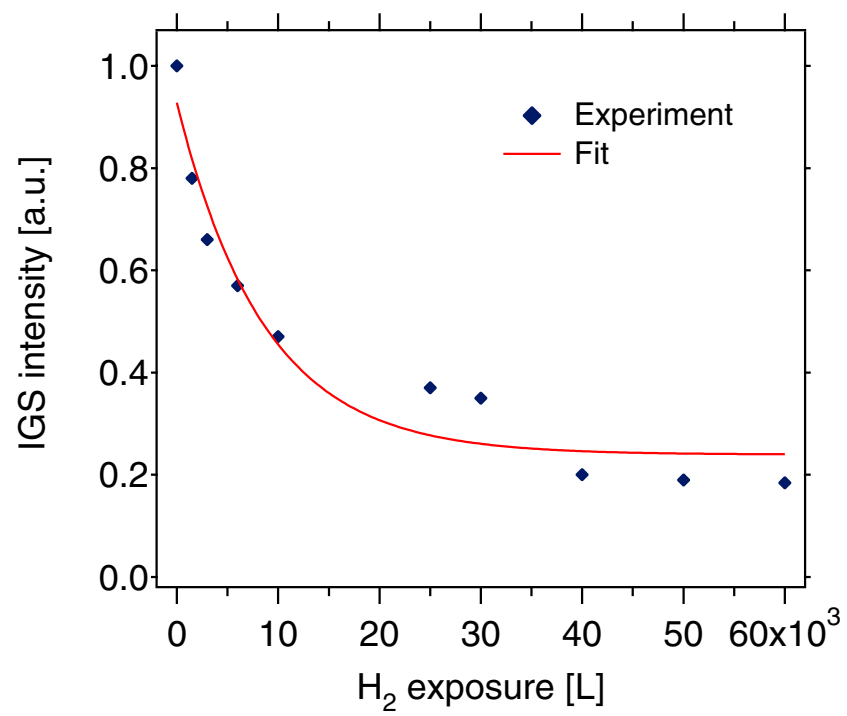


図 5.11 ギャップ中準位のピーク面積の水素分子曝露量依存性.

した .

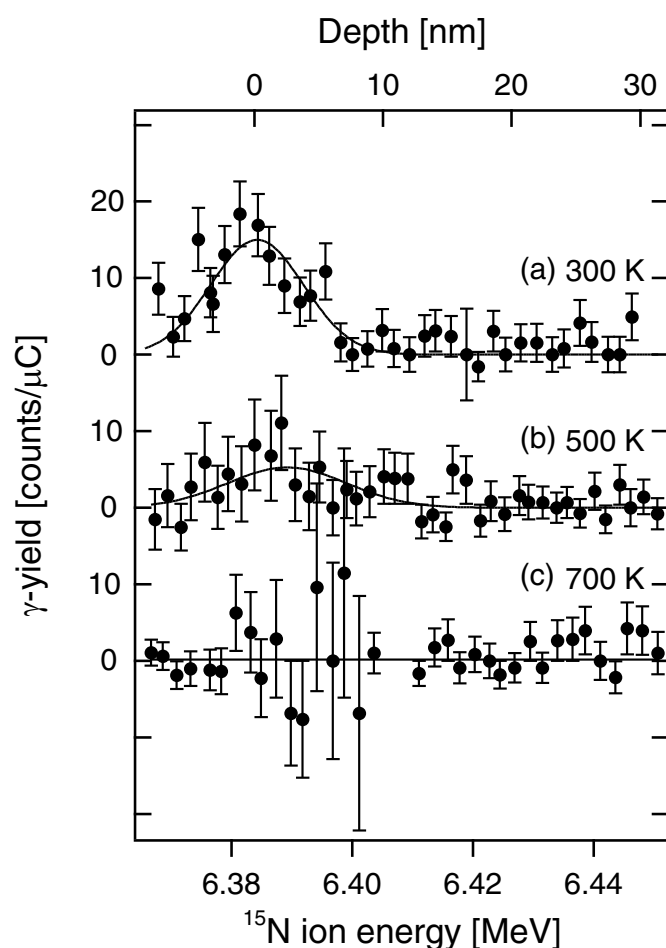


図 5.12 水素を 100000 L 曝露したアナターゼ型二酸化チタン (101) 面の NRA プロファイル .  
 (a) 室温において水素原子を 100000 L 曝露した表面 , (b) 水素原子曝露後 500 K に 10 min 加熱  
 した表面 , (c) 水素原子曝露後 700 K に 10 min 加熱した表面の NRA プロファイル .

### 5.3.2 水素原子と表面の反応

図 5.12 に水素原子をアナターゼ型二酸化チタン (101) 面に曝露した時の NRA プロファイルを示す . 縦軸は  $\gamma$  線の強度 , 横軸は N イオンの入射エネルギーを表している . 水素原子は 300 K で曝露し , 飽和させた後それぞれの温度で 10 min 加熱した . 測定はすべて室温まで冷やしてから行っている .

300 K では , 0 nm の位置を中心として対称なピークが観測された . これは表面付近に水素が存在していることを示している . 室温で複数回測定を行ってもピークの幅は変わらず , 水素は表面に安定して存在していた . このピークの面積強度と参照試料の測定結果とを比較すると水素の密度を計算す

ることが出来る．見積もった室温での飽和吸着密度は  $2.48 \pm 0.62 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  であった．この水素量は  $0.48 \pm 0.12 \text{ ML}$  に相当する．ここで  $1 \text{ ML}$  はユニットセルの密度  $5.16 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  を基準に定義した．

試料を  $500 \text{ K}$  まで加熱するとピーク強度の減少とバルク方向へのシフトが観測された．さらに試料を加熱して  $700 \text{ K}$  にするとピークが消失した．このことから水素は加熱により表面から消えることがわかる．表 5.1 にそれぞれの温度で  $10 \text{ min}$  加熱した時の水素の密度を示す．

$T(\text{K})$	300 K	400 K	500 K	700 K
$\rho (10^{14} \text{ cm}^{-2})$	$2.48 \pm 0.62$	$1.50 \pm 0.47$	$1.14 \pm 0.93$	0

表 5.1 アナターゼ型二酸化チタン (101) 面の室温における吸着水素飽和時の水素の密度とその後各温度に  $10 \text{ min}$  加熱した後の水素の密度

水素が表面から消える理由は脱離か拡散のどちらかである．表面に吸着した水素は，水素分子か水分子として脱離すると考えられる．そこで，同じチャンバー内で水素と水の脱離スペクトルを測定した．水素原子は  $200 \text{ K}$  で曝露し， $500 \text{ K}$  まで昇温した．昇温速度は， $200\text{-}350 \text{ K}$  で  $0.5 \text{ K/s}$  程度であり， $350 \text{ K}\text{-}500 \text{ K}$  で  $0.25 \text{ K/s}$  程度である．昇温速度の変化は連続的であった．図 5.13 に熱脱離スペクトルを示す．

水素分子と水分子ともにスペクトルには明瞭なピーク構造は見られなかった．脱離量  $N$  を計算するために質量分析器の感度係数  $C$  を測定した．イオン電流はガス圧力に比例し，その係数から感度係数を計算することが出来る．ガスとして水素分子を用いた．図 5.14 に水素分子ガスを導入した装置内の圧力とイオン電流の関係を示す．イオン電流はガス圧力に比例しており，その係数は  $0.15 \times 10^{-5}$  であった．これから感度係数を見積もると  $1.01 \times 10^{-20}$  となる．

脱離量  $N$  は感度係数  $C$  と次の関係にある．

$$N = \frac{1}{C} \int_{t_1}^{t_2} I = \frac{A}{C} \quad (5.1)$$

ここで， $I$  はイオン電流， $A$  は脱離スペクトルの面積強度， $t_1, t_2$  は脱離スペクトル上の積分区間を表す．求めた脱離量  $N$  は  $1 \times 10^{11}$  個程度であった．これは  $10^{-3} \text{ ML}$  に相当する ( $1 \text{ ML} = 5.16 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )．つまり吸着水素はほとんど脱離していないことになる．このことから表面に吸着した水素は昇温により内部へ拡散すると考えられる．

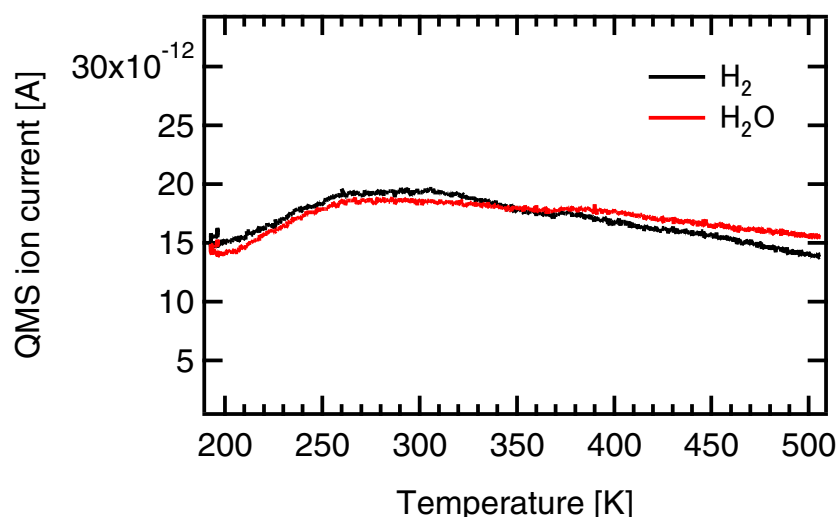


図 5.13 水素を 100000 L 曝露したアナターゼ型二酸化チタン (101) 面の水素と水の TDS. 水素原子は 200 K で曝露し, 500 K まで昇温した. 水素, 水のスペクトルともにピーク構造は現れなかった.

前節では, 水素原子曝露により水素が表面に吸着することや内部に拡散することが明らかとなった. この節では, 対応する吸着水素誘起の電子状態の測定結果を示す.

図 5.15 に室温において水素原子を 1000 L 曝露した表面とその後各温度に 10 min 加熱した後の UPS の結果を示す. 室温で水素原子を曝露すると 4.5 eV のピーク強度は減少し, 6.9, 9.2 eV のピーク強度は増加した. またギャップ中にはフェルミ準位から 1.2 eV 下方に準位が観測された. これはバンドベンディングの変化に由来する. 図 5.16 にバンドベンディングと仕事関数変化の水素原子曝露量依存性を示す. バンドベンディングは曝露量 10 L まで急激に変化し-0.4 eV に達するが, その後変化は穏やかとなり, 1000 L で-0.5 eV まで変化する. 一方で, 電子親和力の変化は曝露量に対してあまり変化しなかった.

次にスペクトルの温度依存性を示す. 試料の加熱は NRA の実験と同様 500 K と 700 K で 10 min 保っている. 測定は試料を 300 K まで温度を下げてから行った. 図 5.15 にスペクトルの温度変化を示している. 500 K まで加熱するとギャップ中準位の強度が半減した. 700 K 加熱後もこの準位の強度は変わらなかった. バンドベンディングは加熱に伴い回復しており, 700 K 加熱後は水素飽和表面に比べて 0.2 eV 回復した. 一方, 価電子帯のスペクトルは加熱により特に変化は示さなかった.

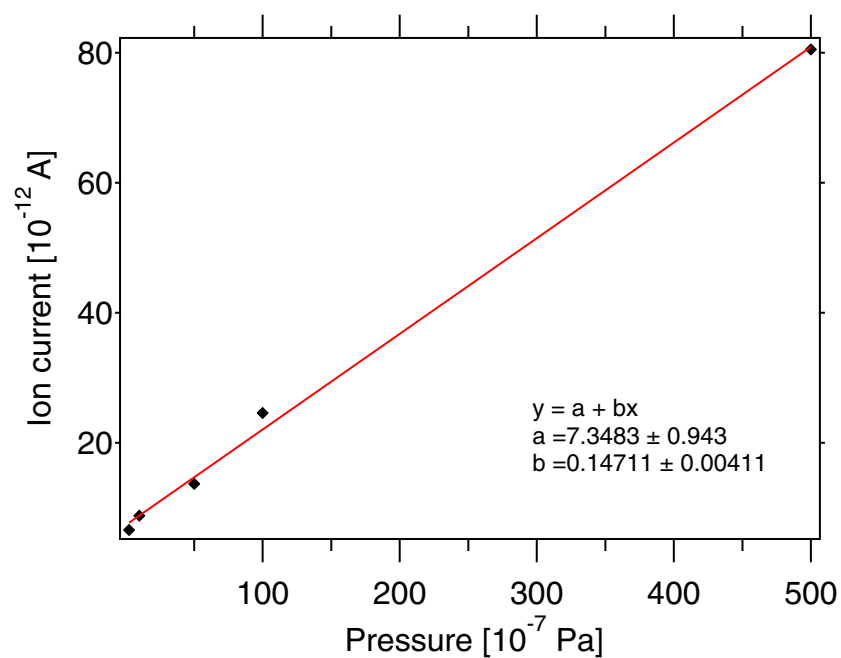


図 5.14 真空槽内に導入した水素分子ガスの圧力と、質量分析器で検出したイオン電流の関係。イオン電流はガス圧力に比例しており、その係数は  $0.15 \times 10^{-5}$  であった。

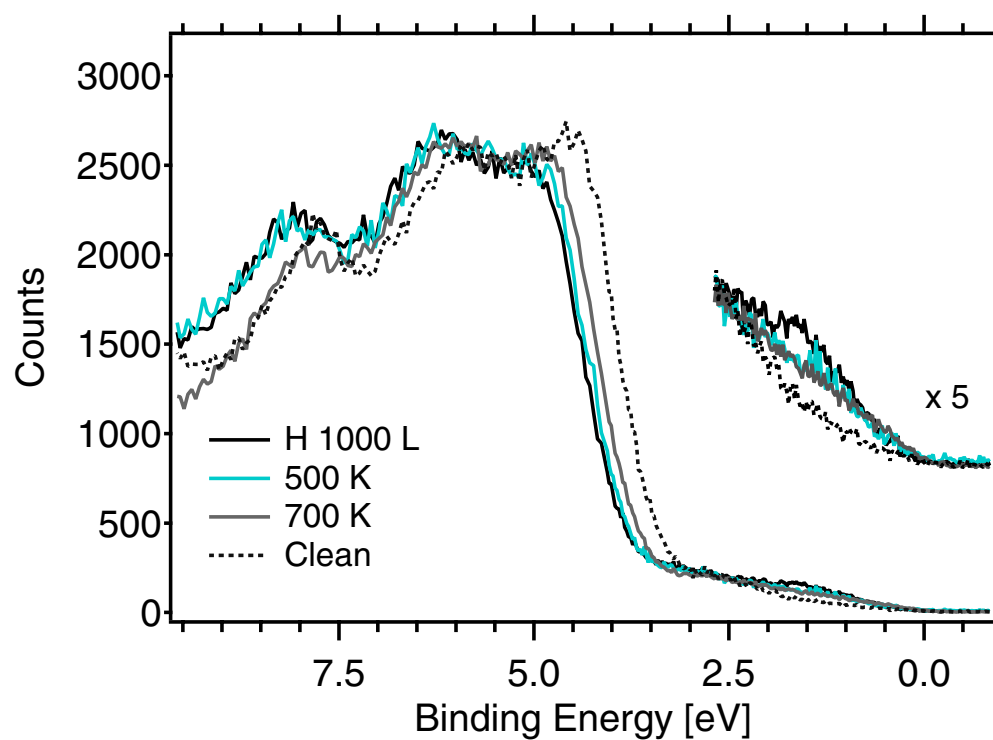


図 5.15 水素を飽和吸着させたアナターゼ型二酸化チタン (101) 面の UPS の変化。清浄表面，室温において水素原子を 100000 L 曝露した表面，水素原子曝露後 500 K に 10 min 加熱した表面，水素原子曝露後 700 K に 10 min 加熱した表面の UPS を示している。

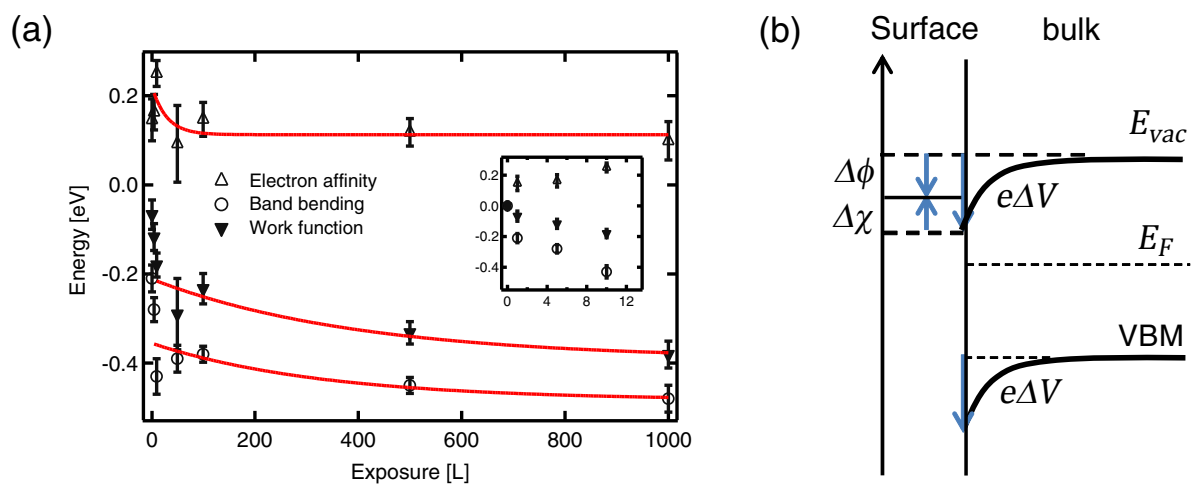


図 5.16 (a)300 K における水素源曝露による仕事関数とバンドベンディングと電子陰話力の変化. バンドベンディング ( $e\Delta V$ ) と仕事関数 ( $\phi$ ) はそれぞれ価電子帯の上端のシフトとカットオフのシフトから見積もった. 電子親和力 ( $\Delta\chi$ ) は仕事関数とバンドベンディングの差として求めた ( $\Delta\chi = \Delta\phi - e\Delta V$ ). (b) 仕事関数変化の模式図.

### 5.3.3 第一原理計算による水素原子の吸着エネルギーと仕事関数変化

図 5.17, 5.18 に水素を各層に吸着させた構造とギャップ中準位の波動関数を示した。図 5.17 は [010] 方向から、図 5.18 は表面鉛直方向から見た構造である。水素吸着による電子状態変化と構造変化を調べるために、水素の吸着深さを系統的に変化させ、第一原理計算を行った。導入された水素原子は酸素原子に吸着する。水素吸着によって表面で 2 配位にある酸素は 3 配位構造を作り、電子を放出する。この酸素は  $sp^2 + p_z$ 、または  $sp^3$  の電子構造をとることができ、どちらも安定構造をつくるが、今回はよりエネルギーの低い  $sp^3$  構造を採用した。また、バルク中の酸素はすでに 3 配位であるが、水素吸着によって  $sp^3$  の電子構造に近づいて、同じく電子を放出する。このため、どちらの場合も余剰電子が“+U”の効果によりポーラロンを形成する。“+U”の効果が無ければ、水素が吸着したアナターゼ型二酸化チタンは金属になってしまう。図 5.17(a), 5.18(a) では、水素の吸着サイト付近の構造に歪みが確認できる。また、OH の結合は表面垂直方向から [010] 方向に  $67^\circ$ 、[010] 方向から  $[10\bar{1}]$  方向に  $9.6^\circ$  傾いている。

水素の吸着密度は、各層の吸着エネルギーが最安定となる酸素のサイトを基準として 0.5 ML である。図 5.19 に水素を各層に吸着させたときの電子の状態密度を示した。横軸はフェルミ準位を基準としている。図 5.19(a)~(e) は、それぞれ表面第 1~5 層に水素を吸着させたときの電子の状態密度である。伝導帯下端はフェルミ準位から 0.8~1.3 eV、価電子帯は -2.5~-3 eV の間に位置していた。すべての構造に共通していることとして、OH の共有結合による準位とギャップ中準位の形成があげられる。このうち、OH の共有結合による準位はフェルミ準位を基準に -8~-10 eV の間に位置していた。図 5.19(d),(e) のギャップ中準位は 2 つのピークを形成しているが、これは構造として反転対称を取り入れたために現れた効果である。(d),(e) は水素を 4,5 層目に吸着させた構造であるが、反転対称の基準が 5 層目の直下にあるため、実効的に水素の吸着密度が 2 倍となってしまう。そのような状況では、OH 同士の相互作用が無視できなくなり、その結果としてギャップ中準位が分裂している。ギャップ中準位の波動関数は、主に水素の吸着位置に隣接した 5 配位のチタンに局在しているが、チタン原子直下の酸素位置にも広がっている。図 5.17(b),(c) に示すように、吸着深さを 2,3 層目と変化させていっても、電子の局在する位置は大きく変化せず、主に表面の 5 配位のチタンであった。ところが、吸着深さを 4,5 層目になると、電子は吸着サイトに隣接したチタン原子に局在した。

表 5.2 に各構造における、ギャップの大きさ ( $E_{gap}$ )、余剰電子のエネルギー利得 ( $E_{el}$ )、水素の吸

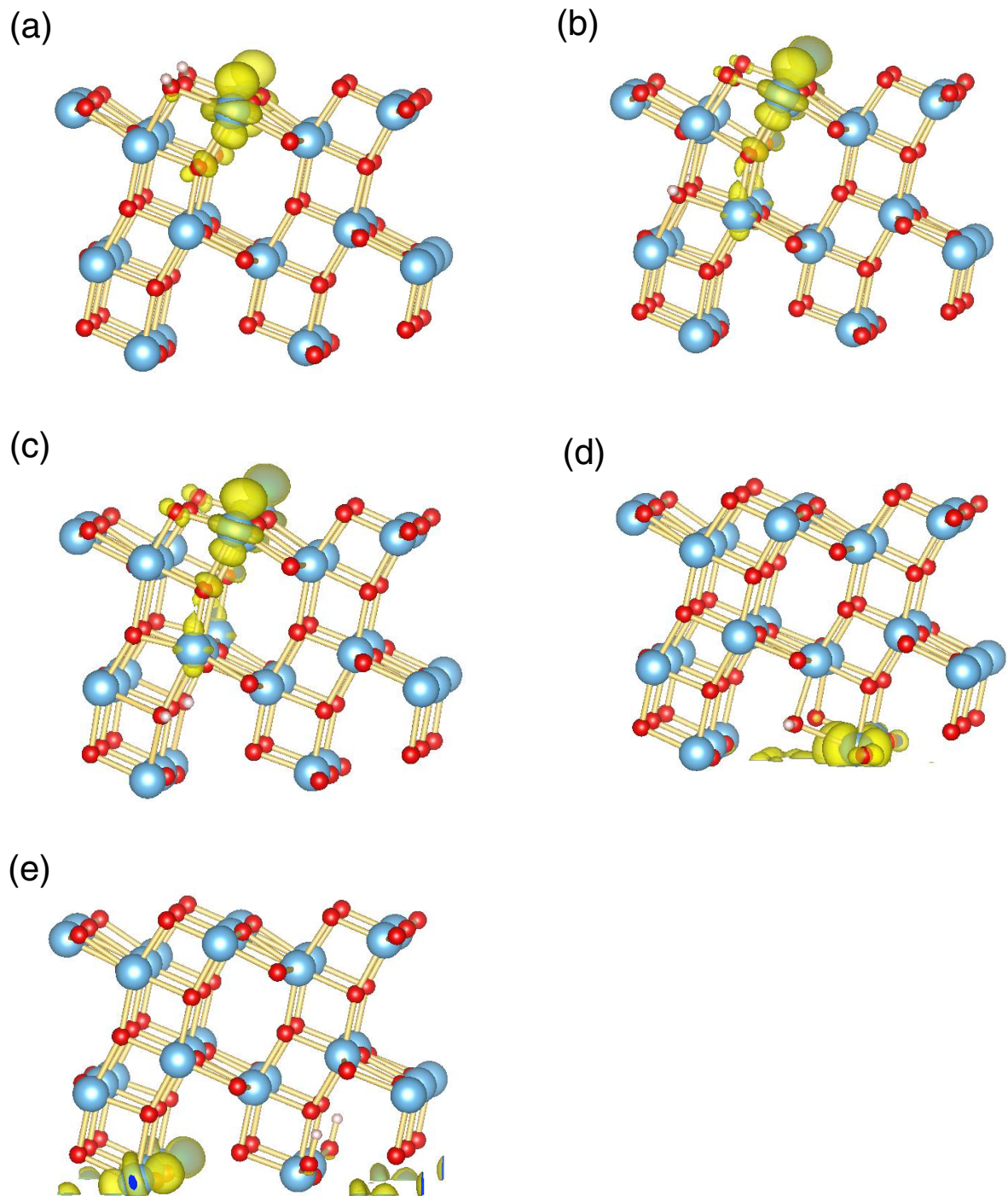


図 5.17 水素を各層に 0.5 ML 吸着させた構造の計算結果 ([010] 方向から見た構造) . (a) ~ (e) は、それぞれ表面第 1 ~ 5 層に水素を吸着させた構造のものである . 図に示した電荷分布は、図 5.19 に示した各構造の状態密度における  $E = -1 \sim 0$  の電荷分布である .



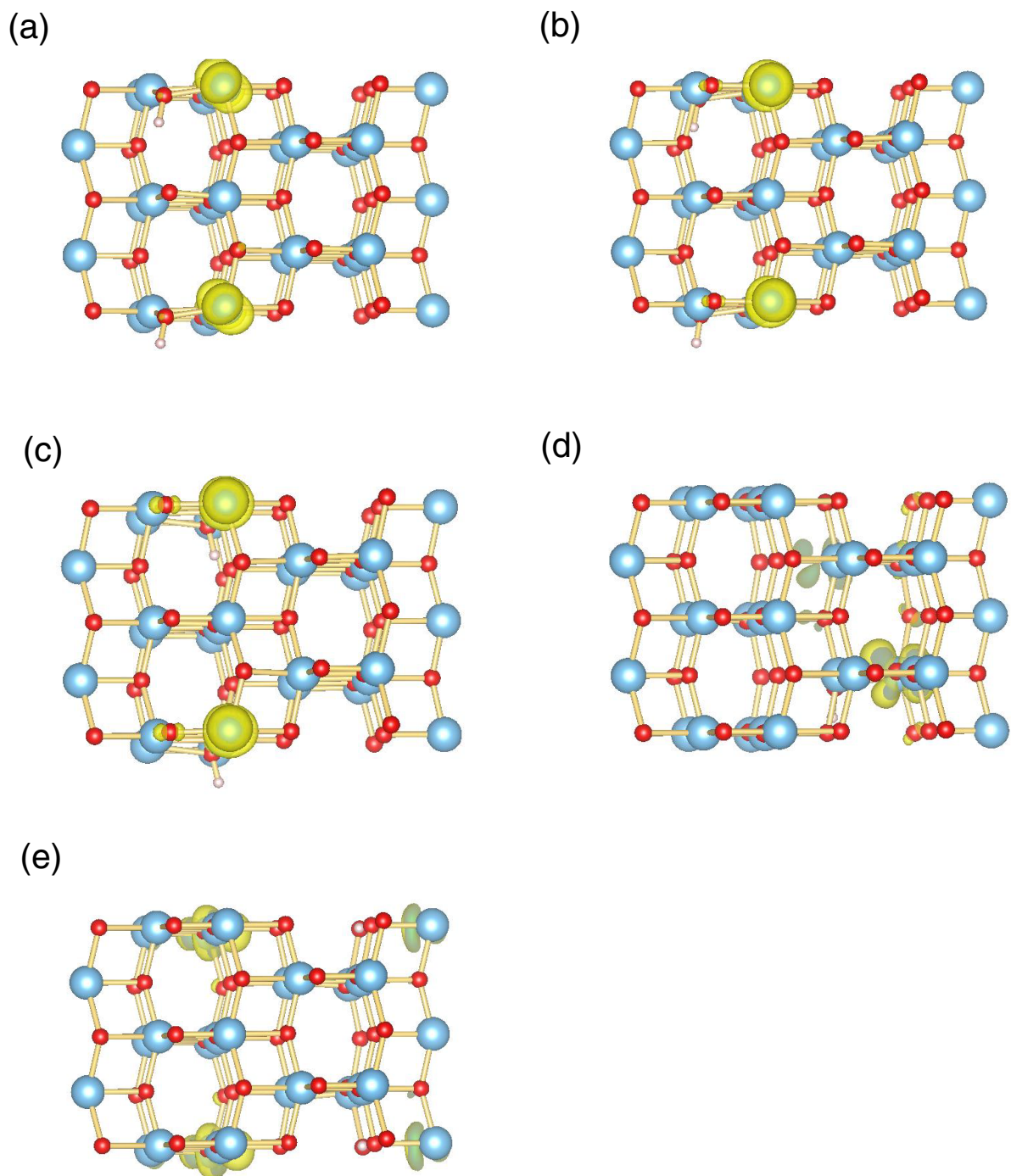


図 5.18 水素を各層に 0.5 ML 吸着させた構造の計算結果 ([101] 方向から見た構造) . (a) ~ (e) は、それぞれ表面第 1 ~ 5 層に水素を吸着させた構造のものである . 図に示した電荷分布は、図 5.19 に示した各構造の状態密度における  $E = -1 \sim 0$  の電荷分布である .

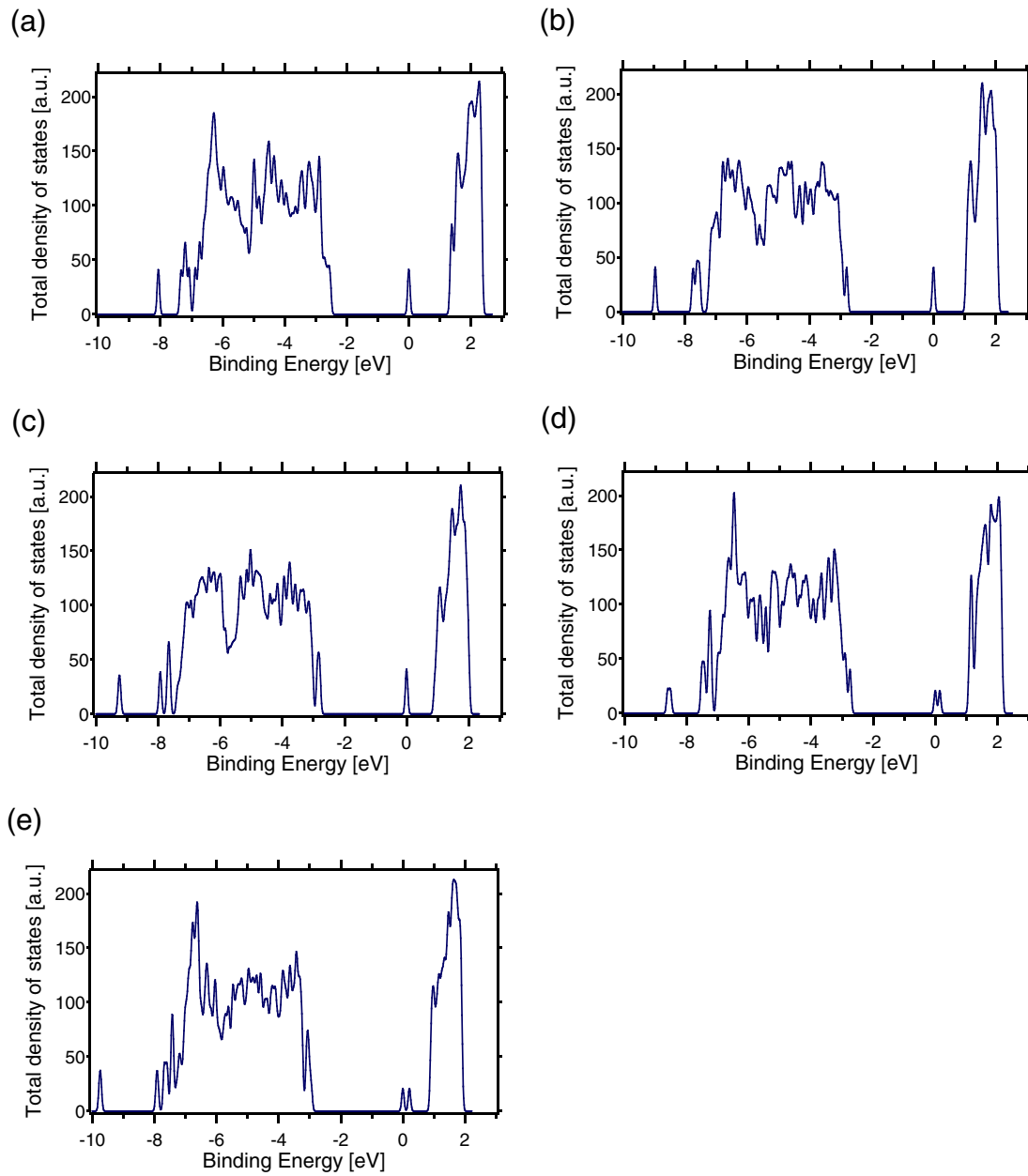


図 5.19 水素を各層に 0.5 ML 吸着させた構造の電子の状態密度の計算結果。(a)~(e)は、それぞれ表面第 1~5 層に水素を吸着させた構造のものである。これに対応する構造を、図 5.17, 5.18 に示している。

表 5.2 各吸着構造のギャップ，電子利得，吸着エネルギー，仕事関数変化

吸着層	$E_{gap}$	$E_{el}$	$E_{ad}$	$\Delta\phi$
1 層目	3.62	1.17	1.31	-0.18
2 層目	3.66	0.96	0.76	0.07
3 層目	3.43	0.73	0.74	-
4 層目	3.62	0.90	1.01	-
5 層目	3.67	0.69	0.50	-

着エネルギー ( $E_{ad}$ )，清浄表面に対する仕事関数変化 ( $\Delta\phi$ ) をまとめた．

余剰電子のエネルギー利得 ( $E_{el}$ ) は，伝導帯下端とギャップ中準位のエネルギー差として求めた． $E_{el}$  は，1~3 層目にかけて減少するが，4 層目では上昇に転じている．これは，ちょうど OH と電子が局在する位置が隣接する構造となった時である．この安定化は，OH と局在電子の間に働くクーロン力に起因していると考えられる． $E_{ad}$  は，水素が吸着していない状態としている状態の全エネルギーの差として計算している．すなわち，

$$E_{ad} = E(\text{TiO}_2) + E(\text{H}_{\text{atom}}) - E(\text{TiO}_2 + \text{H}) \quad (5.2)$$

と求めた． $E_{ad}$  は， $E_{el}$  と同様の傾向を示している．

仕事関数変化  $\Delta\phi$  は，水素を吸着させた構造における真空準位  $E_{vac}^{\text{TiO}_2+\text{H}}$  とフェルミ準位間  $E_{Fermi}^{\text{TiO}_2+\text{H}}$  の差と，清浄表面の真空準位  $E_{vac}^{\text{TiO}_2}$  とフェルミ準位  $E_{Fermi}^{\text{TiO}_2+\text{H}}$  の差の差として計算した．すなわち，

$$\Delta\phi = (E_{vac}^{\text{TiO}_2+\text{H}} - E_{Fermi}^{\text{TiO}_2+\text{H}}) - (E_{vac}^{\text{TiO}_2} - E_{Fermi}^{\text{TiO}_2}) \quad (5.3)$$

である．第 1 層目に水素を吸着させたときには，0.18 eV 仕事関数が減少した．これは，吸着水素と局在電子によって真空側を向いた電気双極子が形成されたためだと考えられる．第 2 層に水素を吸着させると，第 1 層とは逆の変化を示し，仕事関数は 0.07 eV 上昇した．これは，吸着水素と局在電子の位置関係が入れ替わったためだと考えられる．第 2 層目以降は，反転構造の OH との相互作用が無視できなくなり，元の構造の OH と仕事関数変化を打ち消しあってしまうため，計算していない．

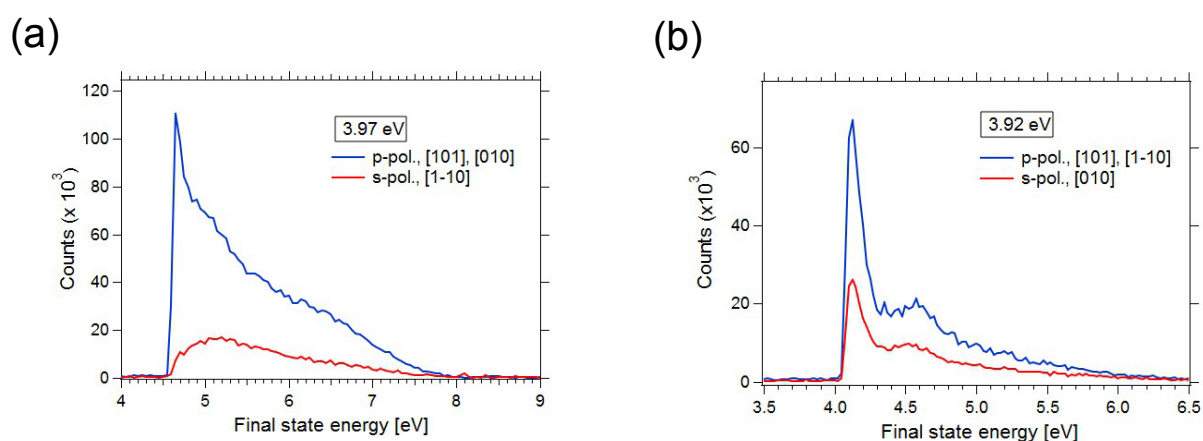


図 5.20 水素原子を清浄表面に 100000 L 曝露した時の 2 光子光電子分光のスペクトル．試料の結晶軸に対するレーザーの入射方向を変えており，(a) は  $[010]$  方向，(b) は  $[1\bar{1}0]$  方向である．このうち  $[010]$  方向は，表面の酸素列と平行な方向である．また，励起光のエネルギーは (a) が  $h\nu = 3.97$  eV，(b) が  $h\nu = 3.92$  eV である．

### 5.3.4 水素原子曝露による電子励起状態変化

この節では，水素を吸着させた表面で 2 光子光電子分光を行った結果を示す．本実験では，光のエネルギーを連続的に 3.4-4.0 eV と変調して測定を行った．また，s 偏光と p 偏光を用いてスペクトルの偏光依存性を観測した．レーザーの入射角は 60 度である．以下では，簡単のため光のエネルギーを  $h\nu$  とし，スペクトルの横軸，すなわち終状態エネルギーを  $E_{fs}$  とする．

図 5.20 に 300 K において水素を 100000 L 曝露した時のスペクトルを示す．図 5.20(a),(b) では，試料の結晶軸に対するレーザーの入射方向を変えており，(a) は  $[010]$  方向，(b) は  $[1\bar{1}0]$  方向である．このうち  $[010]$  方向は，表面の酸素列と平行な方向である．また，(a) は  $h\nu = 3.97$  eV，(b) は  $h\nu = 3.92$  eV である．どちらのスペクトルでも p 偏光では低エネルギー側のカットオフ付近に大きなピークが観測された．一方，s 偏光では光の入射方向が  $[010]$  方向の時には  $E_{fs} = 4.6$  eV のカットオフ付近のピークが現れなかった (図 5.20(a))．カットオフのエネルギーの異なるのは，水素原子の吸着量が違い，仕事関数が異なるためである．

レーザーの入射方向が  $[010]$  方向のとき，励起光エネルギーを 3.42-3.97 eV で変調させ，スペクトルの励起光エネルギー依存性を測定した．図 5.21 にそれぞれの励起光エネルギーでのスペクトルを示す．強度はスペクトルの高エネルギー側が一致するように補正している． $h\nu = 3.76$  eV と  $h\nu = 3.97$  eV のスペクトルでは s 偏光でカットオフにピークが観測されないが， $h\nu = 3.42$  eV と  $h\nu = 3.67$  eV

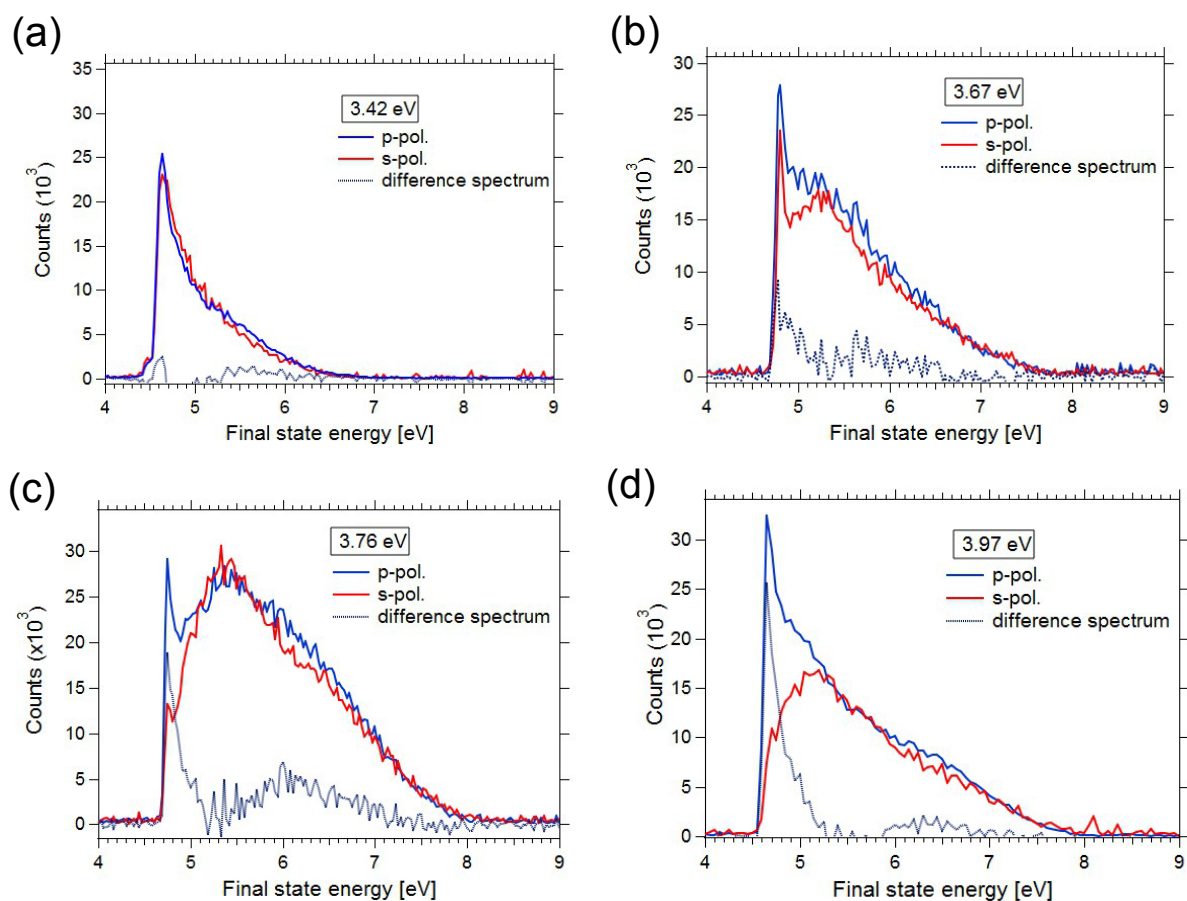


図 5.21 水素原子を清浄表面に 100000 L 曝露した時の 2 光子光電子分光のスペクトル．レーザーの入射方向が [010] 方向であり，励起光エネルギーを 3.42-3.97 eV と変調した．

のスペクトルでは s 偏光, p 偏光ともにカットオフにピークが現れた．また,  $h\nu = 3.97$  eV で測定したスペクトルでは, s 偏光において  $E_{fs} = 5.3$  eV に極大が見られる． $h\nu = 3.67$  eV 以上では,  $E_{fs} = 5.3$  eV のピーク位置は励起光エネルギーによらない．これは中間状態が励起光エネルギーに対してエネルギー位置が変化していることを示しており, バルクの状態であると考えられる  $h\nu = 3.42$  eV の時はこのピークは消失する．

p 偏光と s 偏光の差を図 5.21 に差スペクトル (difference spectrum) として示した．差スペクトルにおいて終  $E_{fs} = 4.6$  eV のカットオフ付近のピークに偏光依存性が確認された．このピークは励起光エネルギーが大きくなるほど, 増大する．また,  $h\nu = 3.97$  eV のスペクトルにおいて  $E_{fs} = 6.5$  eV を中心に偏光依存性が異なるピークが観測された．ピーク幅は 1 eV 程度であった．このピークが中間状態か否かを判別するために, ピーク位置の励起光エネルギー依存性を調べた．図 5.22 にピーク位

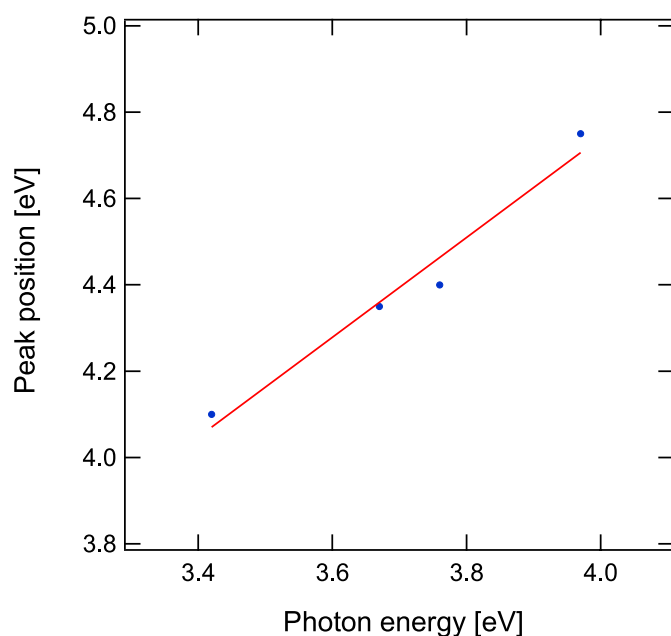


図 5.22 水素誘起励起状態のピーク位置の励起光エネルギー依存性.

置の励起光エネルギー依存性を示す．ピーク位置は励起光エネルギーに対して線形に変化しており，その傾きは  $1.16 \pm 0.15$  であった．このことは，中間状態が存在していることを示している．

次に角度分解光電子分光の結果を図 5.23 に示す．レーザー光の入射方向は [1-10] 方向であり， $h\nu = 3.92$  eV である．水素原子を 1000 L 曝露すると，清浄表面で観測されていたカットオフ付近の分散を持つ状態が消失する．さらに水素原子を曝露すると，エネルギーの極小を  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  にもつ新たな分散が観測された．この状態は水素原子を曝露するにつれて，エネルギー的に安定化し，フェルミ準位に近づいていく．60000 L 曝露すると観測されていた分散をもつ状態に加えて，低終状態エネルギー側に新たに分散を持った状態が観測された．準位の強度は 60000 L で最大値をとった．

角度分解光電子分光スペクトルのレーザー光強度依存性を測定した．図 5.24 にスペクトルの励起光強度依存性を示す．カットオフ付近のピークと  $E_{fs} = 4.5$  eV のピークを分離するため試料には -5 V を印加した．減光フィルターを用いることで光の強度のみを変化させている．光の強度を下げると  $E_{fs} = 4.7$  eV のピークと  $E_{fs} = 5.0$  eV のピーク強度が減少していく．これらのピークの面積強度をレーザー光の強度に対してプロットしたのが図 5.25 である． $E_{fs} = 5.0$  eV のピーク強度は光の強度の 2 次関数として変化していた．一方， $E_{fs} = 4.7$  eV のピーク強度は光の強度に対して線形の変化を示した．ピーク強度のレーザー光強度依存性は，光学過程に依存している．これらのピークは異なる光学過程を経て真空中に放出されたものだと考えられる．

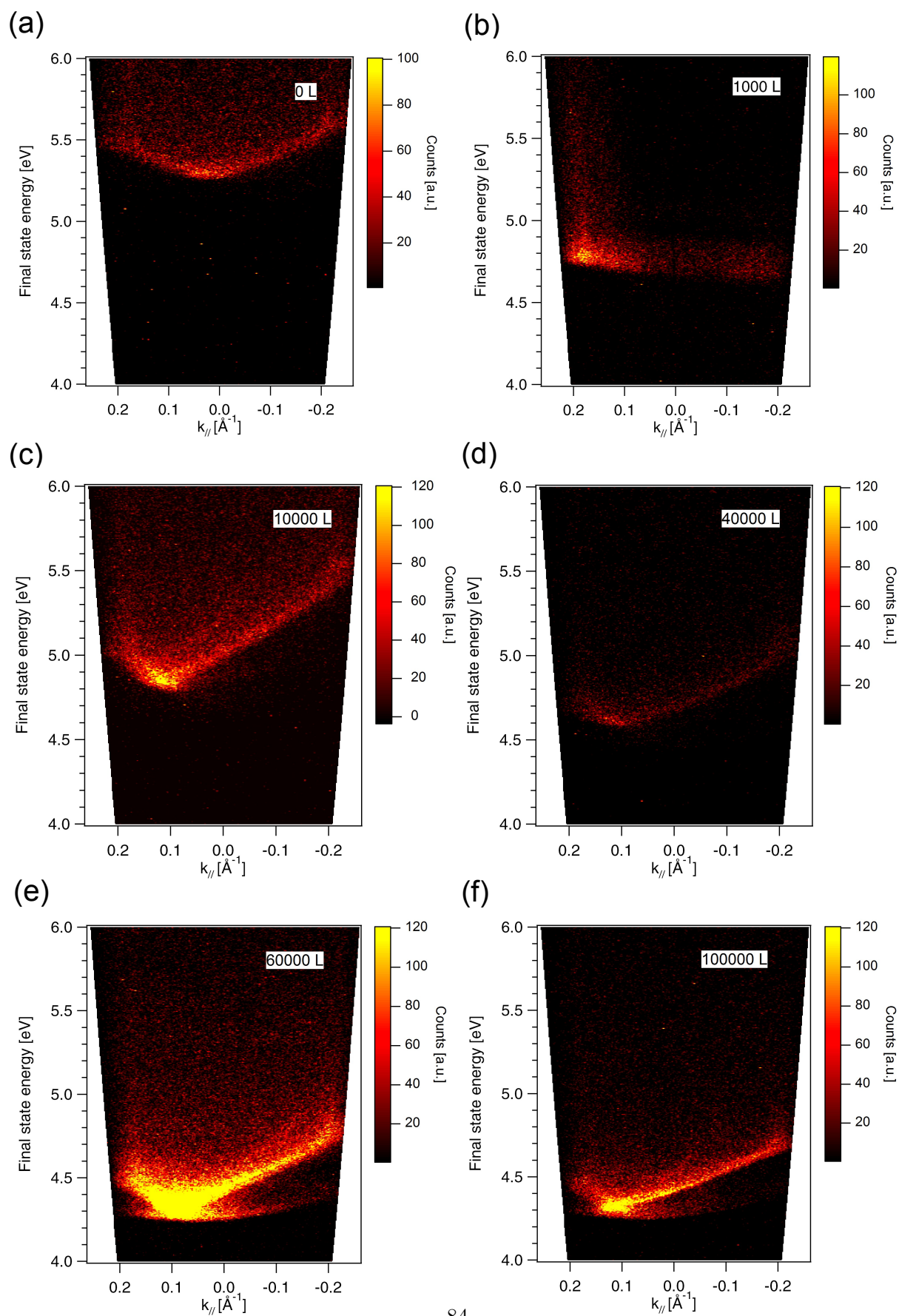


図 5.23 2 光子光電子分光における波数分解スペクトルの水素曝露量依存性．(a) は清浄表面，(b) ~ (f) は水素原子を 1000 ~ 100000 L 曝露した時の結果．水素を 1000 L 曝露すると清浄表面の終状態エネルギー 5.7 eV に極小がある分散をもった状態は消失する．水素原子曝露量を上げていくと，10000 L で  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  に極小をもつ分散が現れる．さらに曝露をおこなうと，この状態は安定化していき，60000 L で低終状態エネルギー側に新たな分散を持つ状態が現れる．

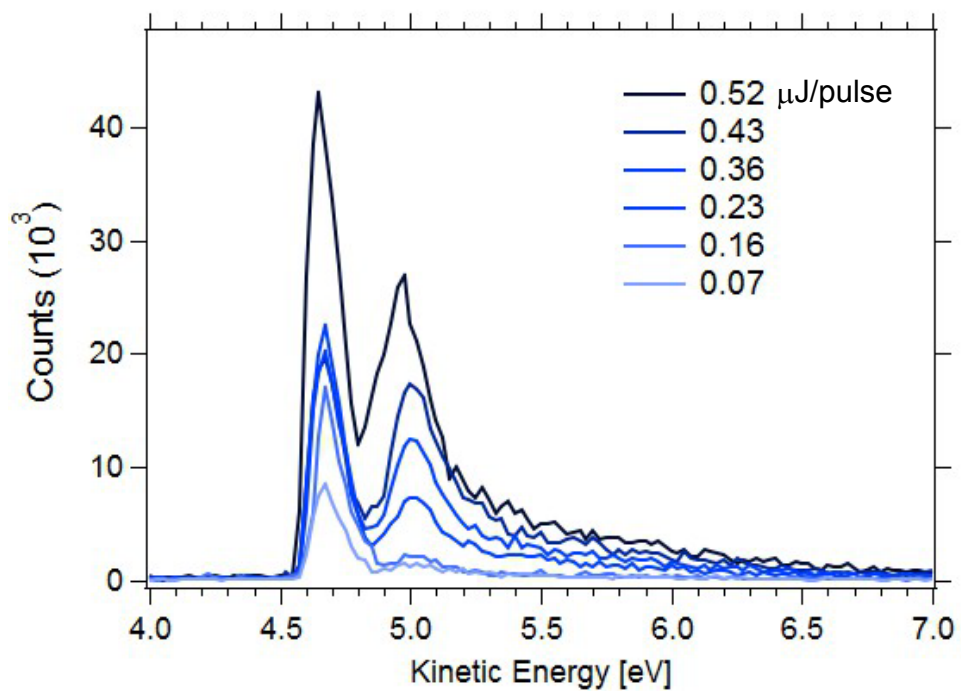


図 5.24 水素飽和表面の 2 光子光電子分光スペクトルの励起光強度依存性.



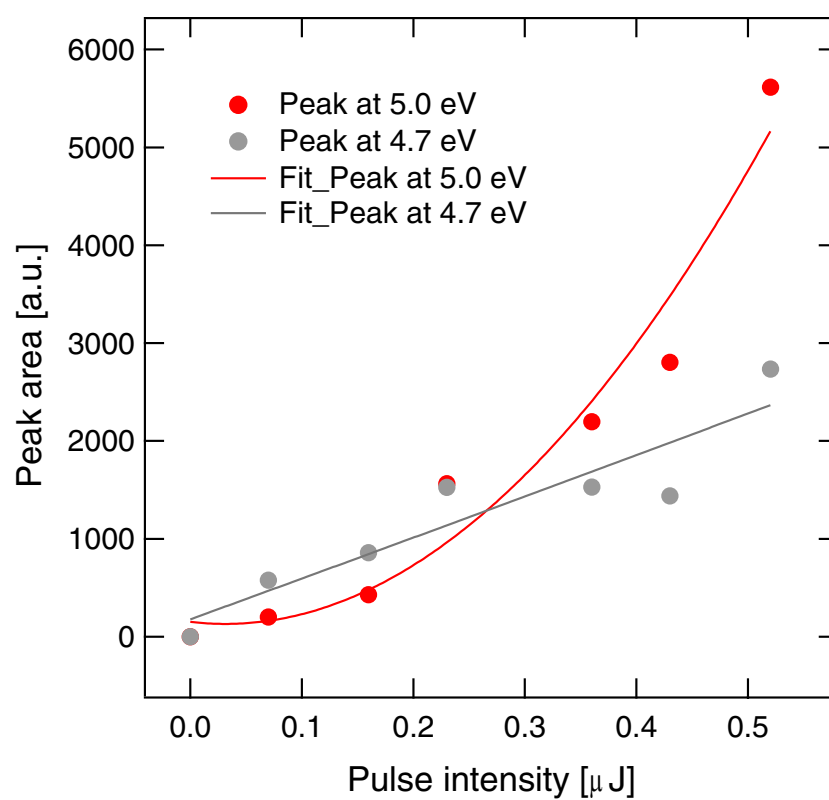


図 5.25 図 5.24 における終状態エネルギー 4.7 eV と 5.0 eV のピークの面積強度と励起光強度の関係．5.0 eV のピークは 2 次関数であり，4.7 eV のピークは線形に変化していた．

## 第 6 章

# 考察

### 6.1 酸素欠損制御とポーラロンの関係

#### 6.1.1 酸素欠損が余剰電子に及ぼす影響

500 eV の電子線を照射した表面の UPS では、フェルミ準位から 1.2 eV 下方にギャップ中準位が観測された。これは、先行研究と同様の傾向である [42]。共鳴光電子分光の結果から、このギャップ中準位は  $Ti3d$  軌道であることが明らかとなっている [59, 60]。すなわち、本研究における電子線照射は酸素欠損を生じ、反応 2.1 により、 $Ti3d$  に電子供与が起こったと結論できる。

UPS では、ギャップ中準位の形成にともなう下向きバンドベンディングも観測された。下向きのバンドベンディングは、電荷蓄積層が形成されたことを反映している。図 6.1 に電子数増加によるバンドベンディングの模式図を示す。表面の電子数が増加すると、バルクと表面のフェルミ準位が一致しなくなる。換言すると、バルクと表面の間に電位差が生じる。電子は、この差を解消するためにバルク方向へ移動する。この電子の移動距離は数十 nm 程度とされている。電子移動の結果、表面の電子は減少し、バルクの電子は増加する。このとき、電子が増えた領域は電荷蓄積層と呼ばれている。電荷蓄積層の形成により、図 6.1 のように真空側を向いた電気双極子が形成される。電気双極子は表面付近のポテンシャルを変化させ、その変化に応じてバンドベンディングが生じる。表面に電子数が増えたとき、形成された双極子は真空側を向いており、表面付近のバンドは深い方へシフトする。

二酸化チタンの伝導帯の底は主に  $Ti3d$  軌道からなる。しかし、酸素欠損により供与された電子は、伝導帯ではなく、バンドギャップ中に観測された。前述のとおり、このように余剰電子がエネルギー的に安定化する原因は電子-格子相互作用のためである。

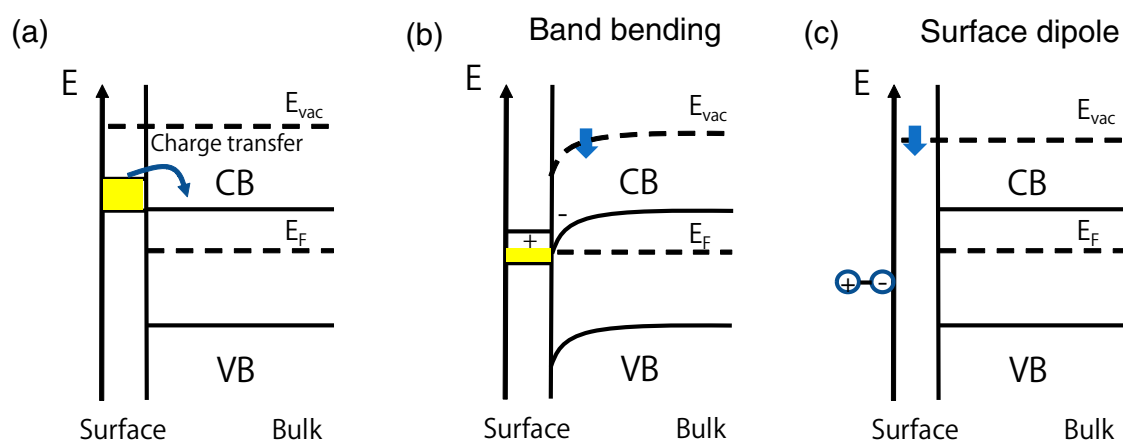


図 6.1 バンドベンディングと表面の電気双極子による仕事関数変化．(a) のように表面に電子がドーピングされると表面とバルクでフェルミ準位が一致しなくなる．電子はこの差をうめるために一部がバルクへ移動する．その結果 (b) のように表面付近に電気双極子層が誘起されバンドベンディングが起こる．一方，表面では吸着子や欠陥などにより電気双極子が形成される．この電気双極子は真空側に遮蔽する電荷が存在しないために消えずに残り，表面付近のポテンシャルを変化させることにより，仕事関数変化に寄与する．

いま，電子-格子相互作用によるエネルギー安定化を考えるために，系の全エネルギー  $U$  をある原子の変位  $d$  の関数として考える．全エネルギーを原子近傍の変位に対して展開すると，

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial d^2} \Big|_{d=0} d^2 + \dots \quad \left( \left| \frac{d}{a} \right| \ll 1 \right) \quad (6.1)$$

と書ける．図 6.2(a) にこの関係を示す [20]．このとき， $a$  は格子定数を表す．原子平衡位置近傍を考えているので，線形の項は存在しない．3 次以上の非調和の項を無視すると，ポテンシャルは放物線となり，原子が平衡点にあるとき最小値をとる．これは，電子-格子相互作用を考えないときのポテンシャルに対応する．このとき，格子変位に起因するエネルギー損失を  $E_{ST}$  とする．

一方，電子-格子相互作用が存在するとき，全エネルギーの表式は格子変位に対して変調される．図 6.2(b) では，原子変位に対して一次の項 ( $-\alpha d$ ) が加わった場合に対応する．一次の項の影響により平衡点はシフトし，全エネルギーも安定化している．このとき，新たな平衡点でのエネルギーと自由電子のポテンシャルの差を  $E_{EL}$  とする．ポーラロンが形成されるか否かは原子変位によるエネルギー損失  $E_{ST}$  と電子のエネルギー利得  $E_{EL}$  の兼ね合いで決まる．電子のエネルギー利得  $E_{EL}$  の方が大きいとき，原子変位は新たな平衡点に移り，格子歪みが生じる．原子変位によるエネルギー損失  $E_{ST}$  と電子のエネルギー利得  $E_{EL}$  の差をポーラロンの生成エネルギー  $E_{POL}$  として定義する．UPS では，電子のエネルギー利得  $E_{EL}$  がギャップ中準位の結合エネルギーとして観測される．

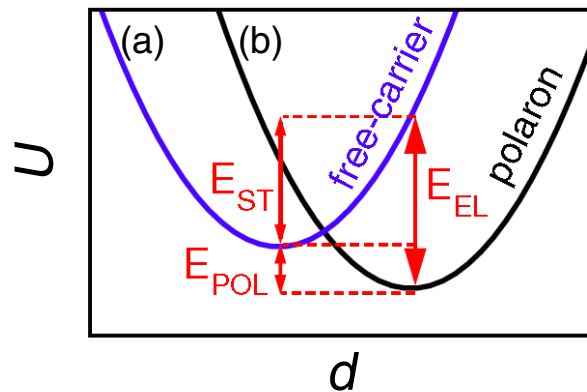


図 6.2 ポーラロンの生成エネルギーと格子歪みの関係 [20]．電子が自由電子的であり，電子 格子相互作用が無視できるとき，全エネルギーを格子歪み  $d$  の関数として展開すると放物線となる．電子 格子相互作用により格子歪みの  $-\alpha d$  のような 1 次の項が加わると，原子の振動中心がシフトし，全エネルギーが安定化する．

理論的には，ポーラロンの生成エネルギーがバンドギャップの半分程度であるとき，余剰電子はスモールポーラロンの状態を形成することが示されている [12]．実際，ルチル型二酸化チタン表面では，STM によりスモールポーラロンが観測されており，対応する準位はフェルミ準位下 1 eV 程度に現れることが示されている [20]．アナターゼ型二酸化チタン (101) 表面でもステップ端で余剰電子がスモールポーラロンを形成することが STM により示されている [42]．この場合も対応する結合エネルギーは 1.2 eV である．ルチル型とアナターゼ型のスモールポーラロンの結合エネルギーの違いは，両者の電子 格子相互作用の強さを反映していると考えられる．本研究では，500 eV の電子線照射によりフェルミ準位以下 1.2 eV に電子状態が観測された．酸素欠損生成による余剰電子がスモールポーラロンを形成している．

一方，50 eV の電子線を照射した表面の UPS には，ギャップ中準位は観測されなかった．それにもかかわらず，バンドベンディングは 500 eV の電子線照射の飽和時より大きい．バンドベンディングの大きさは電荷蓄積層の電子数を反映していることを考慮し，次の 2 点について議論する．

1 点目は電子ドーピングについてである．下向きバンドベンディングは電子数の増加に伴う，電荷蓄積層の形成を示唆しているため，50 eV の電子線照射においても電子ドーピングは起こっていると結論できる．価電子帯上端付近の O の  $2p$  軌道は完全に占有されているので，電子ドーピングが起こると伝導帯下端の Ti  $3d$  軌道が占有されることになる．アナターゼ型二酸化チタン (101) 表面では，Ti  $3d$  を占有

した余剰電子は伝導帯下端を占有し、自由電子的に振舞う状態とラージポーラロン、スモールポーラロンの3つの可能性が考えられる [20, 74, 21, 42]. このうち、双極子遷移の選択則により He I 線を用いた光電子分光法で観測できるのはスモールポーラロンだけである [77].

50 eV の電子線照射で電子ドーブの原因となっているのは酸素欠損であると考えられる。先行研究では、酸素脱離量の電子線照射のエネルギー依存性が測られている [75]. これによると酸素は 32 eV から脱離が始まり、エネルギー上げるにつれて脱離量は増していく。先行研究 [20] では、酸素欠損による余剰電子の STS スペクトルは 1.2 eV にギャップ中準位を形成しており、スモールポーラロンの状態が観測されていた。

アナターゼ型二酸化チタン (101) 表面では、酸素欠損は室温でバルクへ拡散することが知られている。50 eV の電子線照射により生成された酸素欠損は、500 eV の電子線照射により生成された酸素欠損とは異なり、拡散しやすく UPS の情報深さよりも深い領域へ拡散した可能性が考えられる。酸素欠損の拡散に関しては次節で議論する。

2 点目は電子数についてである。バンドベンディングの大きさは、余剰電子の数を反映する。500 eV と 50 eV のバンドベンディングを比較すると、50 eV の電子線照射の方がバンドベンディングが大きいので、余剰電子数が多いことになる。余剰電子の数は、酸素欠損の数に比例するため、50 eV の場合は酸素欠損の数が多いと考えられる。50 eV と 500 eV では、酸素欠損生成の効率が異なる。また、エネルギーによって異なる欠陥が生成する可能性も考えられる。酸素欠損の生成密度や異なる欠陥によって、酸素欠損の生成が抑制されている可能性がある。これは、酸素欠損の拡散と大きく関係しているので、次節で議論する。

### 6.1.2 酸素欠損の拡散

500 eV の電子線照射をした UPS においても、110 K と 300 K いずれの温度でもフェルミ準位から 1.2 eV 下に準位が観測された。本節では、酸素欠損の拡散と酸素欠損クラスター形成について議論する。先行研究では、表面よりもバルクの方が酸素欠損の生成エネルギーが低く、室温ではバルクに酸素欠損が拡散することが予想されている [38, 51]. ルチルでは、Ar スパッタ処理後に超高真空下で加熱をすると酸素欠損が表面に観測されるが、アナターゼでは観測されない [41, 51]. また、酸素欠損は 200 K 以下で生成すると、表面に安定に存在することも示されている [51]. このことから 110 K において観測されたギャップ中準位は表面の酸素欠損によるものだと考えられる。

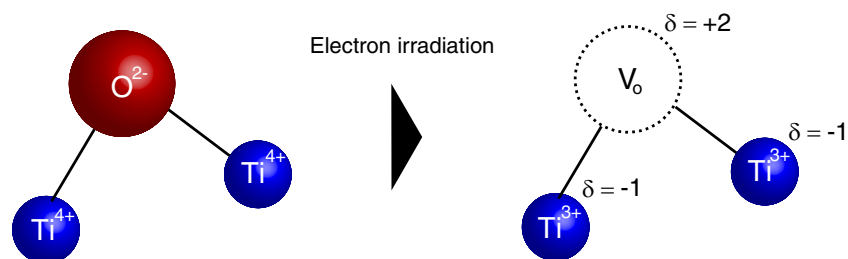


図 6.3 表面の酸素欠損生成時に誘起される電気双極子．化学量論的な組成であるとき，酸素は 2<sup>-</sup>，チタンは 4<sup>+</sup> の価数をもつ．酸素欠損が生成されると，酸素が消失し電荷は 0 となり，酸素と結合していたチタンに余剰電子が供与されるので，チタンの価数は 3<sup>+</sup> に変化する．結果として酸素位置での価数変化は  $\delta = +2$  となり，チタン位置では  $\delta = -1$  となる．これは実効的に真空側を向いた電気双極子が生成されたとみなせる．

仕事関数変化も表面酸素欠損の存在を示唆している．前述のとおり，仕事関数変化はバンドベンディングと電子親和力の変化の和で表せる．このうち，バンドベンディングは電荷の再配置に伴う電気双極子層の形成に起因していた．一方，電子親和力は吸着原子・分子や欠陥などにより表面上で誘起された電気双極子に起因している．図 6.1(c) に，表面の電気双極子による仕事関数変化を示している．電気双極子が真空側を向いているとき，仕事関数は減少する．図 6.3 に，表面のブリッジ酸素位置に酸素欠損が生成されるときに予想される，電荷の変化を示す．化学量論的な組成であるとき，酸素は 2<sup>-</sup>，チタンは 4<sup>+</sup> の価数をもつ．酸素欠損が生成されると，酸素が消失し電荷は 0 となる．また，酸素欠損生成に伴い，酸素と結合していたチタンに余剰電子が供与されるので，チタンの価数は 3<sup>+</sup> に変化する．結果として酸素位置での価数変化は  $\delta = +2$  となり，チタン位置では  $\delta = -1$  となる．これは，酸素欠損生成前と比べて相対的に真空側へ向いた電気双極子が形成されたとみなせる．したがって，表面に酸素欠損が生成されると電子親和力は仕事関数を下げる方向へ変化する．実験では，110 K において電子親和力は -0.3 eV 変化しており，上記の予想と一致している．一方，300 K で電子線照射したときには，図 5.8 に示したように電子親和力は正の変化を示している．また，電子親和力は電子線照射量に対して依存性を持たない．このことは電子線照射により，300 K では表面に酸素欠陥が生成されず，表面よりバルク側に生成されていると考えられる．

110 K で表面に酸素欠損を生成した後，試料の温度を 300 K にするとギャップ中準位は減少した．しかし，バンドベンディングの値は変わらなかった．これは，余剰電子の数が変化していないことを示唆している．

先行研究では，表面の酸素欠損密度が温度の関数として求められている [51]．図 6.4 に，酸素欠損密

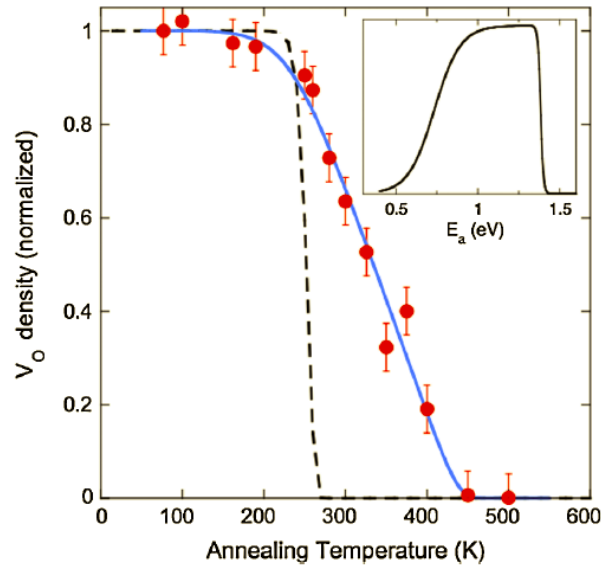


図 6.4 酸素欠損密度と温度の関係 [51]．酸素欠損は 200 K 以下では安定であり，表面での密度は変化しないが，200 K を超えると徐々に減少し，450 K 以上では消失する．

度の温度依存性を示す．酸素欠損は 200 K 以下では安定であり，表面での密度は変化しないが，200 K を超えると徐々に減少し，450 K 以上ではほとんど表面に存在していない．本研究で得られた結果はこの傾向を再現している．先行研究 [51] では，300 K おける酸素欠損密度は飽和時の 6 割程度である．本研究で得られた結果では，ギャップ中準位の面積強度は，300 K で飽和時の 20 % となっていた．この違いは，電子線のエネルギーやフラックス，照射量の違いを反映していると考えられる．

先行研究 [51] では，電子線のエネルギーは 500 eV であり本研究と同じ値をとっている．電子線のフラックスは  $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であり，欠陥飽和時の電子線照射量は  $2 \times 10^{16} \text{ e}/\text{cm}^2$  であった．それに対して，本研究の電子線のフラックスは  $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であり，ギャップ中準位飽和時の電子線照射量は  $2.2 \times 10^{18} \text{ e}/\text{cm}^2$  とそれぞれ 2 桁多い．この違いから，酸素欠損の生成率が高いと考えられる．単位時間当たり生成される酸素欠損の密度が増すと，酸素欠損間の相互作用無視できなくなる． $\text{SrTiO}_3$  中では，酸素欠損間の相互作用について理論計算が行われている [11]．図 6.5 に，2 つの酸素欠損の配置とその相互作用の結果生じる電子配置を示す．基本的にはどのような配置でもエネルギー利得があり，特に B や C の構造のように酸素欠損同士が近づく方が安定化する傾向にある．配置 B の余剰電子のとり電子状態を計算すると，一部は伝導帯を占有して非局在しているが，ギャップ中にも準位を形成する．このギャップ中準位は，伝導帯の底を形成している  $d_{xy}$  軌道ではなく， $e_g$  軌道を構成し

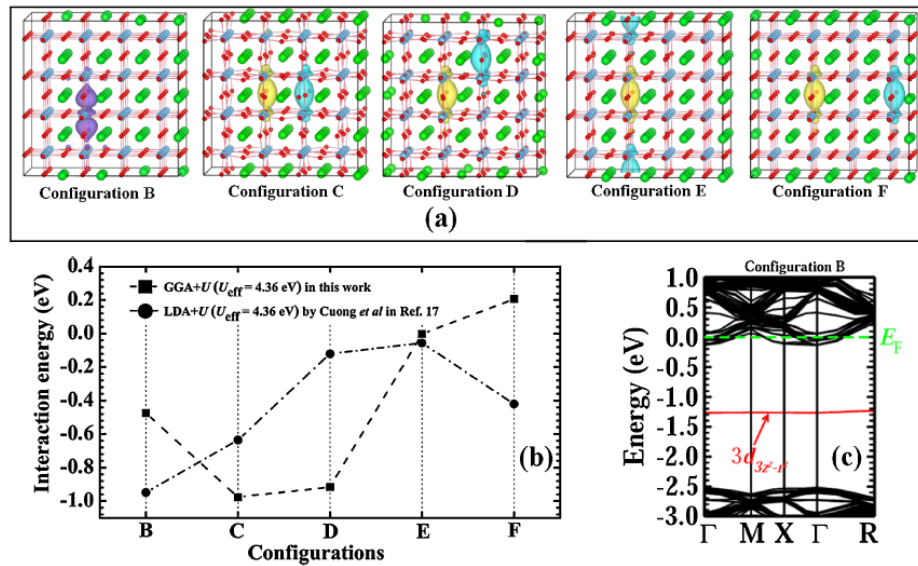


図 6.5 酸素欠損の配置と電子配置, 相互作用によるエネルギー変化 [11]. (a) は 2 つの酸素欠損の配置を, (b) はそれぞれの配置で酸素欠損が相互作用した結果生じるエネルギー変化を示している. (c) は, 配置 B で実現する電子状態を示している. 酸素欠損間存在する  $e_g$  軌道が安定化し, ギャップ中準位にはチタンの  $3d_{3z^2-r^2}$  軌道が寄与する. 一方で, 伝導帯下端を占有した非局在化した電子状態も実現する.

ている  $d_{3z^2-r^2}$  軌道である. これは酸素欠損同士の配置を反映していると考えられる. このように酸素欠損間に働く相互作用の結果, 酸素欠損同士がクラスターを形成し, ギャップ中準位が現れる可能性が示唆されている.

また, 別の先行研究では, アナターゼ型二酸化チタン (101) 表面で, 酸素欠損を飽和させた表面を加熱すると異なる欠陥が生成されることが示されている [51]. 図 6.6 にその STM 像を示す. 78 K では, 表面の酸素欠損が輝点として観測されている. この状態から試料を 328 K まで加熱すると輝点の数が減少し, 新たに黒い枠で囲まれた特徴が現れる (図 6.6(b)). さらに試料を 450 K まで加熱すると, この特徴の数は増し, 輝点はこの新たな欠陥の周りに集中する (図 6.6(c)). この新たな欠陥が余剰電子をトラップしているように捉えられる. 試料温度が上がると, 酸素欠損の拡散が可能になる. 拡散によってこのような新たな欠陥が生成しているようである. 新たな欠陥は 450 K でも安定して存在している.

以上のような酸素欠損のクラスター形成を考慮し, 300 K と 110 K での酸素欠損の振舞いについて議論する. 表面で孤立した酸素欠損は不安定化するため内部へ拡散する. しかし, 酸素欠損密度が高くなると数ユニットセルにまたがる欠陥が生成している可能性がある. この欠陥クラスターが酸素欠



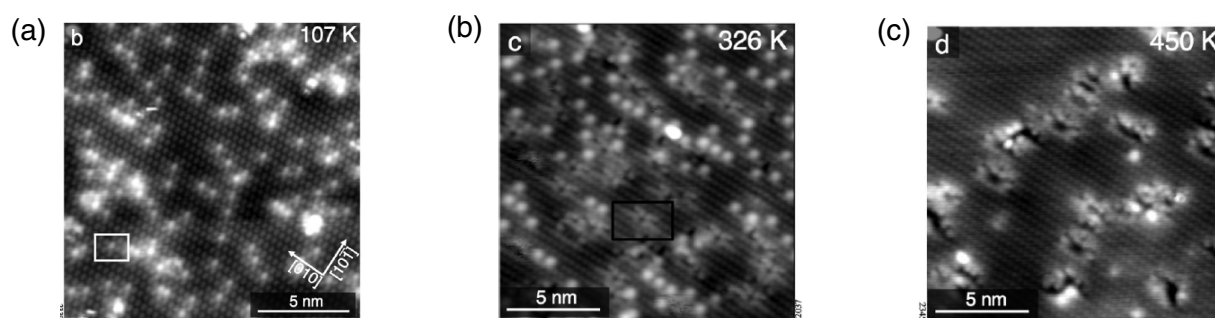


図 6.6 電子線照射されたアナターゼ型二酸化チタン (101) 表面における STM 像の温度変化 [51] . (a)78 K では、輝点が観測され、それぞれは酸素欠損を意味している . (b)328 K まで試料を加熱すると輝点に加えて黒枠で囲まれた数ユニットセルにまたがる欠陥が生成され始める . (c) 試料を 450 K まで加熱すると 328 K で観測された新たな欠陥の面積が広がり、その周りの輝点以外はほとんど消失する .

損をトラップし、表面付近の酸素欠損密度を高くしていると考え、実験結果が説明できる .

電子線の照射フラックスが低いと酸素欠損密度は高くなく、欠陥クラスターは生成されないと考えられる . 実際、50 eV の電子線の照射フラックスは測定することが出来ず、500 eV の電子線の照射フラックスより 2 桁以上低いと考えられる . 欠陥クラスターが生成されなければ、室温では酸素欠損が表面にとどまる理由はなく、バルクへ拡散する . 酸素欠損密度が十分高くなり、表面付近に欠陥クラスターが形成されると酸素欠損は表面付近にもトラップされ UPS にギャップ中準位として観測され始める . 一方、50 eV の電子線照射では単位時間当たりの酸素欠損生成密度が低いために、欠陥クラスターは形成されず、酸素欠損はトラップされることなくバルクへ拡散し続ける . 酸素欠損が表面にトラップされることがない分、500 eV の電子線照射に比べて酸素欠損量は多くなり、その結果としてバンドベンディングの変化量も大きくなったと考えられる .

## 6.2 水素と表面の相互作用

### 6.2.1 酸素欠損サイトにおけるヒドリドの形成

水素原子は電気陰性度が 2.2 と中間的な値をとっていることから両極性の原子であり、荷電状態として  $H^+$  や  $H^-$  を形成する . 酸化物表面では、水素原子が吸着すると表面に電子を渡して  $H^+$  の状態をとることが報告されている [53, 54, 77] . 一方で、酸素欠損が存在する表面では、水素は酸素欠損サイトで安定に存在し、余剰電子を受け取って  $H^-$  の状態をとることが理論計算により

示唆されている [56] . 実験的にも , 水素が陰イオンになることが MgO[78] や  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [79] ,  $\text{BaTiO}_3$ [80],  $\text{SrTiO}_3$ [54] で示されている . 特に ,  $\text{SrTiO}_3$  表面では酸素欠損が誘起するギャップ中準位が水素分子曝露により減少することを根拠としている .

アナターゼ型二酸化チタン表面でも ,  $\text{SrTiO}_3$  表面と同様の結果が得られたと考えられる . 電子線照射により導入した欠陥準位は水素分子曝露により減少した . また , 下方のバンドベンディングも回復し , 欠陥が飽和している時と比べて半減している . バンドベンディングの変化は , 表面付近の電荷の減少を反映しているため , 水素分子曝露により余剰電子が減少したと考えられる . また , ギャップ中準位の減少も ,  $\text{Ti}3d$  軌道を占めていた電子が引き抜かれたことを示唆している .

先行研究 [56] によると , これは Ti 原子から水素原子への電荷移動として説明できる . つまり , ギャップ中準位よりエネルギー的に安定な H の  $1s$  軌道に電子が移動したと考える . 図 6.7 にその模式図を示す . このとき水素原子は 2 個電子を持つ  $\text{H}^-$  の状態となっている (図 6.7(d) の状態) . この描像に立つと水素原子 1 つあたり最大で電子 1 つを  $\text{Ti}3d$  から引き受けることになる . しかし , ギャップ中準位は飽和点に比べて約 20% まで減少しており , 酸素欠損が電子を 2 つ与えていることを考えると , 水素は 1 つ以上電子を受け取っていることになる . しかし ,  $\text{H}^{2-}$  は電子間相互作用のため不安定であり , このような電荷移動はエネルギー的に起こりえない . そこで , 他のことを考えなければいけない .

先行研究 [56] では , 酸素欠損に水素原子が 2 つ入る可能性が示されている . 計算によると , 水素原子は Ti とある程度共有結合を形成しており , 水素原子の反結合軌道である  $\sigma^*$  軌道と Ti の  $d_{xy}$  軌道が混成し安定化している (図 6.7(b),(c) の状態) . この軌道は電子を 2 つまで許容するので , 実験で観測された電荷移動の数の問題を説明できる . また ,  $\mu\text{SR}$  の実験では ,  $\text{BaTiO}_3$  に生成された酸素欠損サイトにミュオニウム  $\text{Mu}(\mu - e^-)$  がトラップされることも示されており , 酸素欠損サイトに水素原子が 2 つ入り得ることが示されている [81] . しかし , UPS ではギャップ中や価電子帯上端付近にこのような状態は観測されなかった . 可能性の 1 つとして水素分子曝露中に酸素分子などの不純物により酸素欠損が回復することも考えられる . しかし , スペクトル中で価電子帯は変化しておらず , 酸素原子による変化が起こったとは考えにくい .

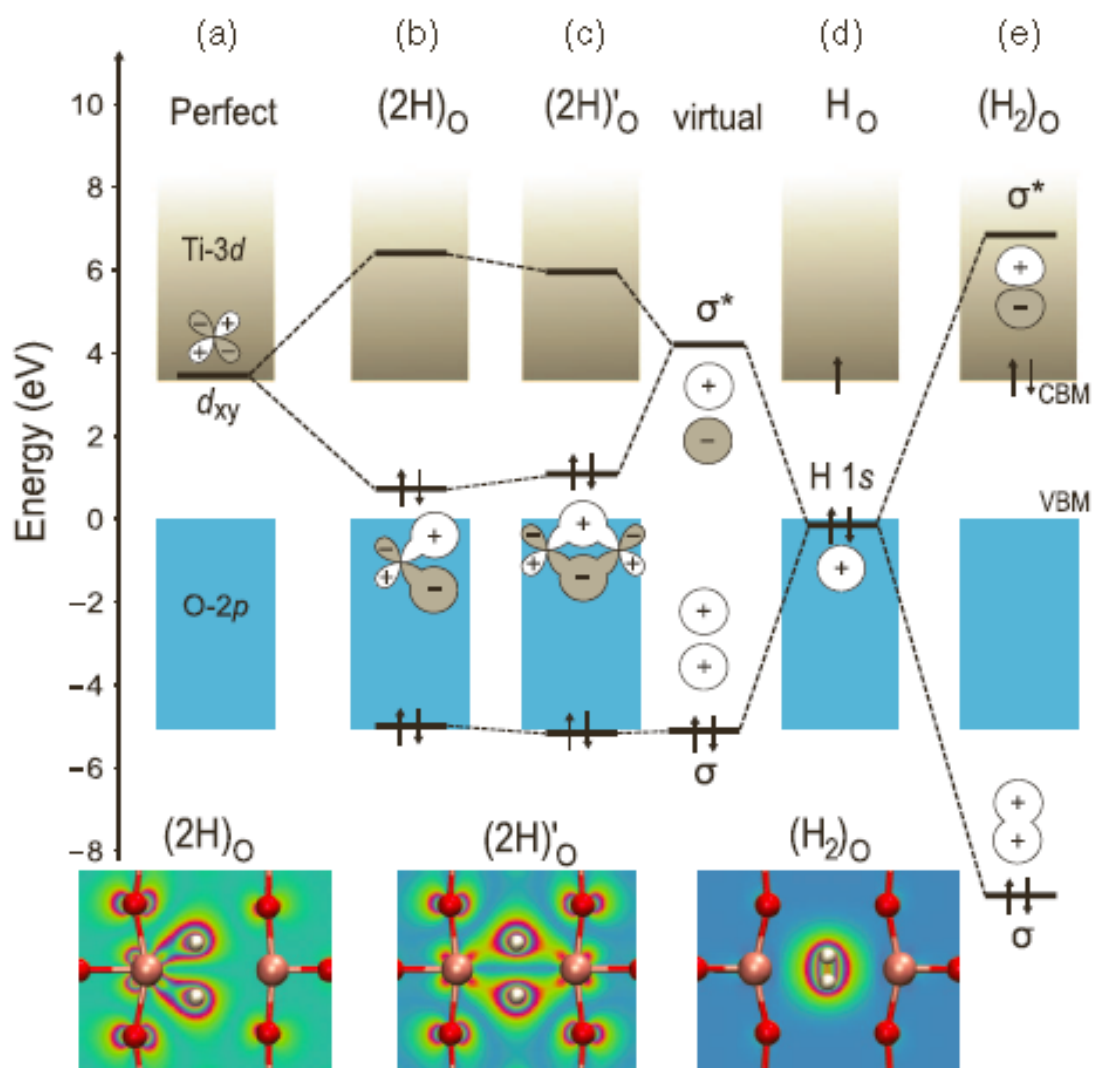


図 6.7 酸素欠損サイト中の水素原子がとり得る電子配置 [56]

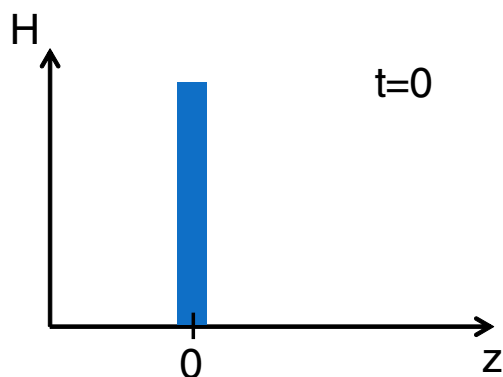


図 6.8 1次元拡散の計算で仮定した初期状態 .

## 6.2.2 水素原子の拡散

共鳴核反応法と昇温脱離法の結果から水素原子は試料を加熱するとバルクへ拡散すると考えられる . この節では , 得られた結果から拡散障壁の見積りを行う .

まず初期状態として , 水素が表面のみに存在する状態を考える . 図 6.8 にその模式図を示す . ここで , 拡散は表面からバルク方向への 1 次元拡散であると仮定する . 表面という境界が存在するような半無限系では , 位置  $x$  , 時刻  $t$  溶媒の分布  $C(x, t)$  は次式であらわされる .

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6.2)$$

ここで ,  $C$  は溶媒の密度 ,  $M$  は溶媒の総量 ,  $D$  は拡散定数 ,  $x$  は表面からの距離 ,  $t$  は時間を表す . 半無限系では境界で溶媒の反射が起こるため , 無限系の 2 倍になっている . 実験では , 300 K で観測された水素量が , 400 K での 600 s 加熱により減少した . 300 K で得られた量から  $M = 7.26 \pm 0.20 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  ,  $x = 0 \text{ nm}$  ,  $t = 600 \text{ s}$  における密度  $C(0, 600)$  として 400 K で得られた値  $3.94 \pm 0.12 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  をそれぞれ代入すると , 拡散定数  $D$  は  $0.5\text{-}6 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$  と計算される . ここで , 400 K での表面における水素密度は水素が 1 原子層 ( $0.3 \text{ \AA}$ ) の範囲に存在すると仮定している .

1 次元系では , 拡散定数と拡散障壁は次のアレニウスの式で表される .

$$D = \frac{a^2}{2} \nu_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (6.3)$$

ここで  $a$  は吸着サイト間の距離を ,  $\nu_0$  は頻度因子を ,  $E_d$  は拡散障壁を表している . 拡散障壁は , 図

6.9(a) のように表面付近とバルクを考え、バルクの吸着エネルギーは一定としている。また、頻度因子として  $10^{13}$  を仮定した。以上から、表面付近からバルクへの拡散障壁  $E_d$  は  $1.22 \pm 0.04$  eV と見積もられた。先行研究では、表面からサブサーフェスへの拡散障壁が計算されており、それは 0.7 eV である。今回得られた結果と合わせると、表面付近のポテンシャルは図 6.9(b) と表される。水素原子曝露時の仕事関数変化が 2 段階であることも、この考え方を裏付けている。すなわち、室温で水素は表面とサブサーフェスの両方に吸着している。

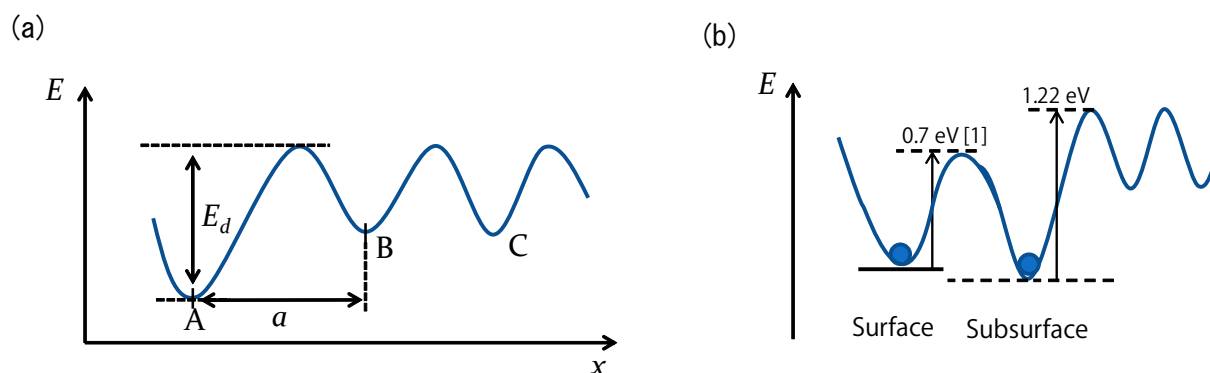


図 6.9 (a) 拡散障壁の計算において仮定したポテンシャルと (b) 得られた拡散障壁。

拡散障壁を用いて、各温度における拡散定数をもとめると、その温度の拡散長を計算できる。表 6.1 には実験条件に対応した、水素の拡散長  $\sqrt{2Dt}$  を示している。

### 6.2.3 水素原子の吸着位置とポーラロンの関係

水素が吸着した表面の UPS では、フェルミ準位から 1.2 eV 下方にギャップ中準位が観測された。この準位は先行研究で観測されている酸素欠損生成により形成されたスモールポーラロンと同様の結合エネルギーを有している。したがって、水素吸着によって系に新たに電子が供与されスモールポーラロンが形成されたと考えられる。本研究で得られた DFT+U による計算結果もギャップ中準位の形成やスモールポーラロンの形成を示唆している。

第 5 章の DFT 計算が示すとおり、形成されるスモールポーラロンの状態は、吸着深さによって異なる。最表面とバルクに吸着させた場合には電子は直近の Ti 原子の位置で格子を歪めて安定化し、局在している。しかし、表面 1 層下に水素が吸着すると、電子は水素の吸着サイトから離れて、表面の Ti 原子に局在している。これらの振舞は、スモールポーラロン形成に表面の格子と水素原子近傍の格子の両方が関与していることを示唆している。

$T(K)$	400 K	500 K	700 K
$\sqrt{2Dt}$ (m)	$2.6 \times 10^{-10}$	$9.0 \times 10^{-9}$	$5.1 \times 10^{-7}$

表 6.1 各温度における水素原子の拡散長.

前述のポーラロン形成時の議論 (6.1.1) と同様に, サブサーフェスに水素が吸着した時の電子の振舞を議論する. 表面の原子は, 結合している原子数が少なく, 一般にフォノンがソフト化するため, 格子歪みに関するエネルギー損失が小さい. したがって, 結晶学的に等価な原子サイトでは, 余剰電子はバルクに比べて表面でポーラロンを形成した方がエネルギー的に得をすると期待される. サブサーフェスに水素が吸着しているにもかかわらず, 表面に電子が局在しているのはこのためだと考えられる. この立場に立つと水素がどの深さに吸着したかにかかわらず, 余剰電子は常に表面に局在することになる. しかし, バルクに水素が吸着しているときに表面ではなく直近の Ti 原子サイトで局在化している. このことは, 格子欠陥と電子の相互作用を考慮しなければならないことを示唆している.

吸着水素は, 系に電子を供与するとともに, 正の電荷も持ち込んでいる. DFT+U の計算結果によれば, 水素と吸着した酸素が電子を放出し, 相対的に正に帯電している. この点は, 酸素欠損と異なっている. 酸素欠損は格子欠陥である空孔自体は電荷をもっていない. この正に帯電した欠陥と余剰電子の間にはクーロン相互作用により引力が働いているので, 両者の距離が短いほどクーロンエネルギー的に安定となる. 現実に存在する系は全エネルギーが極小になる系である. 欠陥が生成された時の系のエネルギー変化  $\Delta E$  を考えると, それはポーラロンの生成エネルギーと欠陥-余剰電子間のクーロンエネルギーからなると考えられる. すなわち,

$$\Delta E = -(E_{EL} - E_{ST}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{r} \quad (6.4)$$

が最小になるような系が実現される. ここで,  $Q$  は水素吸着により Ti 原子に供与される電荷量である. バルクに水素が吸着した系では, 電子が表面に局在するとクーロンエネルギー的に損であるために, 直近の Ti 原子サイトで局在化したと考えられる. 図 6.10 に吸着水素-ポーラロン間のクーロンエネルギーを水素の表面からの距離の関係を示す. クーロンエネルギーの値が表面とバルクのポーラロン生成エネルギーの差  $E_{pol}(B) - E_{pol}(S)$  を超える距離  $r_c$  になると, ポーラロンは吸着水素近傍に移動する.

実験による電子親和力変化は, 曝露量が少ない領域で符号が正で, 曝露量が 10 L を超えると徐々に

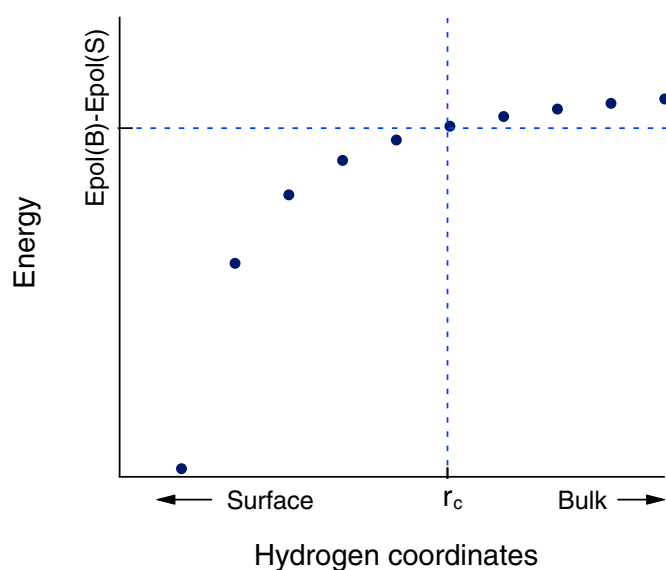


図 6.10 吸着水素-ポーラロン間のクーロンエネルギーと吸着水素原子の表面からの距離の関係．クーロンエネルギーの値が表面とバルクのポーラロン生成エネルギーの差  $E_{pol}(B) - E_{pol}(S)$  を超える距離  $r_c$  になると，ポーラロンは吸着水素近傍に移動する．

減少していった．これは先行研究のルチル型二酸化チタン (110) 面とは異なる振舞いである [53]．ルチル型二酸化チタン (110) 面では，水素原子の曝露による電子親和力変化の符号は負である．この変化は図 6.1 に示す通り，表面から真空へ向いた電気双極子が形成されたことに対応する．ルチル型では，表面の 2 配位の酸素に水素原子が吸着する．したがって，電気双極子は格子欠陥である OH と表面に供与された電子によって形成されたものだと考えられる．第 5 章の DFT+U の計算結果によれば，アナターゼ型二酸化チタンにおいても表面の OH が仕事関数を下げている．これはルチル型と同様に OH と余剰電子により，真空側を向いた電気双極子が形成されるためである．しかし，サブサーフェスに水素が吸着した構造では，仕事関数は上がっている．これは，OH と余剰電子の位置関係が逆になったためである．水素がサブサーフェスに吸着した構造では，余剰電子は表面でポーラロンを形成するため，真空からバルクへ向いた電気双極子が形成される．仕事関数は，この電気双極子の効果によって下がっている．以上の議論により，水素は始めサブサーフェスに吸着し，飽和すると表面に水素が吸着すると考えられる．

## 6.3 励起電子状態

### 6.3.1 清浄表面における光励起電子の振舞

先行研究 [82] では、2 次電子のカットオフが見かけ上、分散を持つことが指摘されている。これは、表面の法線に対して角度を持って放出された電子は表面水平方向分の運動エネルギーを持つからである。図 6.11 に、その様子を示す。3.2.2 で述べたように、電子が放出されるためには、物質の内部ポテンシャルを乗り越えなければならない。スペクトルのカットオフを形成する電子は、このエネルギー障壁とちょうど同じだけ表面垂直方向に運動エネルギーを持つ電子である。ここで、表面垂直方向に放出される電子の波数を  $k$ 、ある角度を持って放出される電子の波数を  $k'$  とする。この 2 つの電子はカットオフを形成しているので、垂直方向の運動エネルギーは同じである。すなわち、

$$V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^{\prime 2}}{2m} \quad (6.5)$$

である。一方、光電子分光で測定している電子の運動エネルギーは全運動エネルギーである。これら 2 つの電子の運動エネルギーは、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} < \frac{\hbar^2 k_{\perp}^{\prime 2}}{2m} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^{\prime 2}}{2m} = \frac{\hbar^2 k^{\prime 2}}{2m} \quad (6.6)$$

という関係にあるため、表面の法線から角度を持って放出された電子ほど運動エネルギーが高くなる。このため、カットオフに見かけ上の分散が観測される。これは物質によらず観測されなければいけない。カットオフは本来分散を持っていないことから、この見かけ上の分散は角度分解光電子分光で観測される分散の極限であると考えらる。アナターゼ型の方が大きい分散を示していることから、カットオフではなく有限の分散をもった状態が観測されているといえる。

図 6.12 と図 6.13 に、アナターゼ型とルチル型の表面で観測された分散関係のデータとフィッティングの結果を示す。このフィッティングから見積もったアナターゼ型二酸化チタン (101) 面の電子の有効質量  $m^*$  は  $m^* \sim 0.7m_e$  であった。これは、先行研究の酸素欠損誘起のアナターゼ型二酸化チタン (101) 面のラージポーラロンの有効質量  $0.7 \pm 0.05m_e$  や  $0.6m_e$  と近い値をとっている [21, 74]。また、清浄表面の分散を持つ状態は、水素原子を 1000 L 曝露すると消失した。水素の吸着量が少ない領域では、水素は表面の構造に対してランダムに吸着しており、表面の周期構造は乱される。表面の周



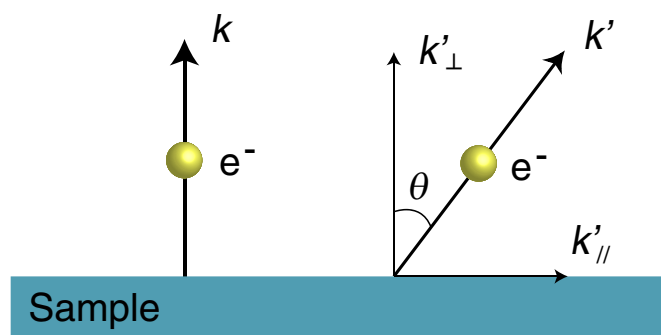


図 6.11 光電子分光スペクトルのカットオフを電子のもつ波数の関係．表面垂直方向に放出される電子と表面の法線から角度をもって放出される電子は表面垂直の運動エネルギーが等しい．このため，角度をもって放出された電子の方が  $k'_{//}$  の分だけエネルギーが高い．

期構造が乱されたために消失するのは，表面状態の特徴である．一方，ルチル型二酸化チタン (110) 面の電子の有効質量は  $m^* \sim 1.6m_e$  であった．これは，波数が  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  (電子放出角度が  $10^\circ$  に対応) で  $0.1 \text{ eV}$  程度運動エネルギーが高くなるような変化である．先行研究 [82] でも，スペクトルのカットオフは同様の変化を示している．したがって，ルチル型では電子の分散ではなくカットオフの分散を観測していると考えられる．

以上のことから，アナターゼ型二酸化チタン (101) 面の清浄表面では，分散を持つ中間状態が観測されたと考えられる．この中間状態は，水素原子曝露により消失することから，表面状態だと考えられる． $h\nu=3.92 \text{ eV}$  で  $E_{fs}=5.26 \text{ eV}$  であるので，中間状態エネルギーは  $1.34 \text{ eV}$  である．これは，図 1.1 の (a) の状態に分類できる．

### 6.3.2 吸着水素原子が誘起する励起電子状態

水素原子を吸着させたアナターゼ型二酸化チタン (101) 面の 2 光子光電子分光のスペクトルでは，3 つの状態が確認された．図 5.21(c) の  $h\nu=3.76 \text{ eV}$  のスペクトルを例にとると， $E_{fs}=6.5 \text{ eV}$  に観測されたピークと， $5.1 \text{ eV}$  の分散を持つピーク， $4.7 \text{ eV}$  のカットオフ付近のピークである．ここでは  $E_{fs}=6.5 \text{ eV}$ ， $5.1 \text{ eV}$ ， $4.7 \text{ eV}$  に観測されたピークをそれぞれ，A，B，C と表す

A のピーク位置は，励起光エネルギーに対して線形の変化を示していた．これは，特定の間状態が観測されている時の特徴である．図 6.15 に励起光エネルギー変調した時の終状態エネルギー変化の様子を示す．2 光子光電子分光では，特定の始状態からの電子放出か，中間状態からの電子放出か

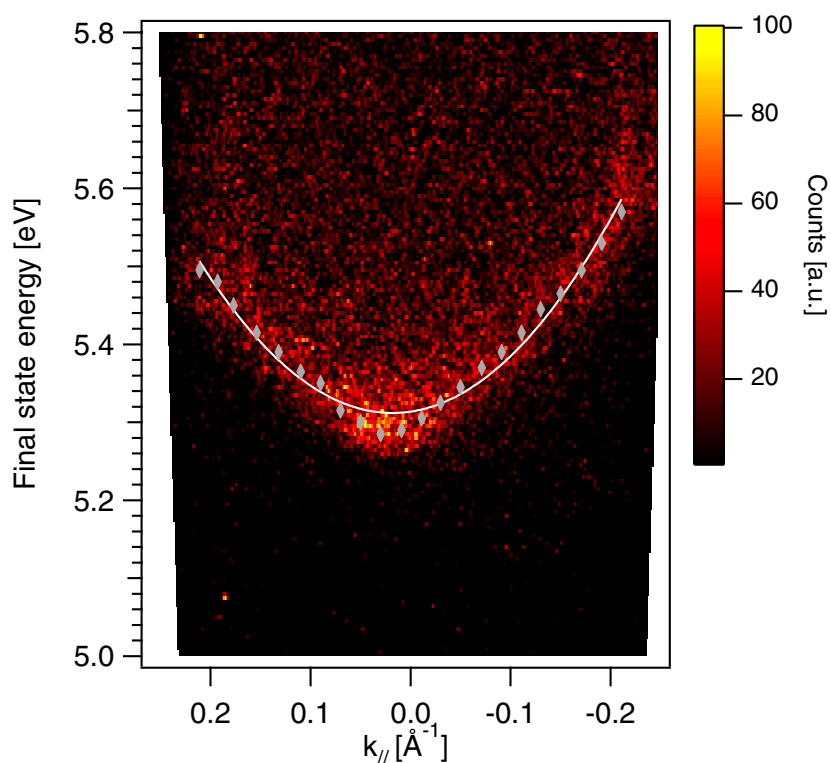


図 6.12 アナターゼ型二酸化チタン (101) 面の清浄表面の波数分散を持つ状態のフィッティングの結果．電子の有効質量は  $m^* \sim 0.7m_e$  であった．

により，終状態エネルギーの励起光エネルギー依存性が異なる．本研究の励起光エネルギーでは，1光子の電子放出はおこらない．そのため，試料から放出される電子は，特定の占有された状態から2光子を吸収して励起されるか，励起電子が緩和し特定の中間状態から1光子を吸収して放出されるかのどちらかである．いま，励起光エネルギーを  $\Delta h\nu$  変えたとする．占有状態から，2光子吸収して放出される電子は，2光子分の変化を反映して終状態エネルギーが  $2\Delta h\nu$  変化する．一方，特定の中間状態から1光子を吸収して放出された電子は，1光子分の変化のみを反映するので，終状態エネルギーは  $\Delta h\nu$  変化する．したがって，Aのピークは特定の中間状態から1光子吸収して観測された状態だといえる．

励起光エネルギーから中間状態エネルギーは 2.5 eV であることがわかる．これは，ルチル型二酸化チタン (110) 面の水吸着表面で観測された wet electron state の中間状態エネルギー 2.4 eV と近い値である [27]．この先行研究では，wet electron state は水素原子吸着によっても観測されることを理論計算により示している．以上のことから，この中間状態エネルギー 2.5 eV の状態は，水素原

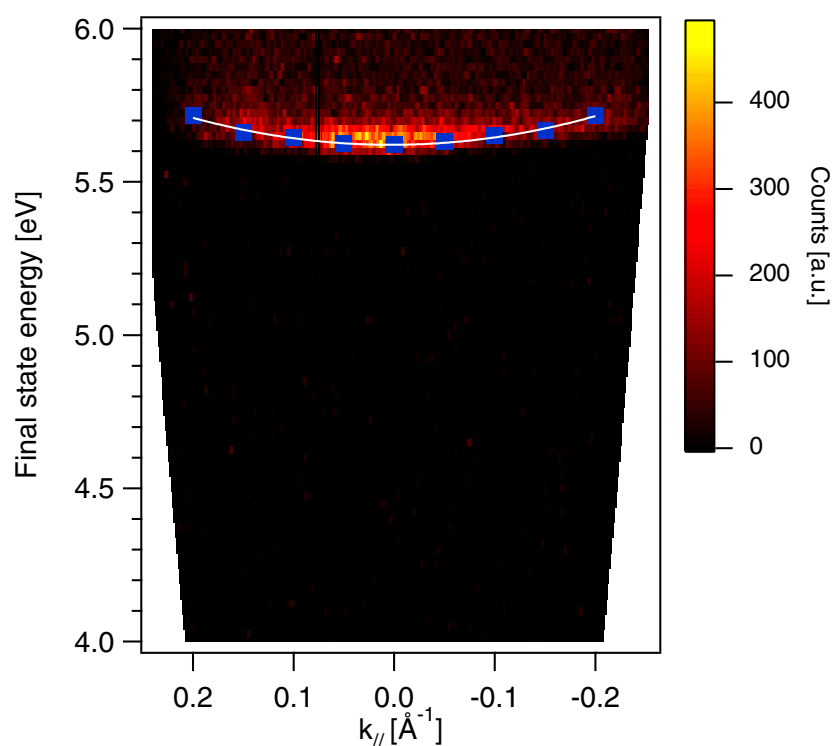


図 6.13 ルチル型二酸化チタン (110) 面の清浄表面の波数分散を持つ状態のフィッティングの結果．電子の有効質量は  $m^* \sim 1.6m_e$  であった．

子吸着によるアナターゼ型二酸化チタン (101) 面の wet electron state だと考えられる．

B と C のピークには，波数空間において分散が観測された．このとき，波数空間の分散は  $[1\bar{1}0]$  方向のものであり，これは表面の酸素列と直交する方向である．また，B ピークの分散は，極小値をとる波数が  $\Gamma$  点から  $0.1\text{\AA}^{-1}$  シフトしていた．Cu の高指数面では，表面状態の  $\Gamma$  点からのシフトが観測されている [65, 83]．Cu(443) における角度分解 2 光子光電子分光の測定結果を図 6.16 に示す [65]．Cu(443) のように傾いた (111) テラスから構成される表面では，Cu(111) 面の表面状態が，テラスの傾きに応じて  $\Gamma$  点からシフトして観測されている．

図 2.1.2 に示したように，アナターゼ型二酸化チタン (101) 面も傾いた単原子テラスから構成される表面である．(101) 面のテラスの傾きは， $\tan^{-1}(a/c) = 21.6^\circ$  である．ここで，アナターゼ型の格子定数は， $a = b = 3.7\text{\AA}$ ， $c = 9.4\text{\AA}$  である．したがって，バンド分散の極小値が観測される角度は  $21.6^\circ$  シフトするはずである．ここで，光電子検出角度に対する試料電圧の効果を考える．2 光子光電子分光では検出している電子の運動エネルギーが数 eV と低いために，図 6.17 に示すように電子の

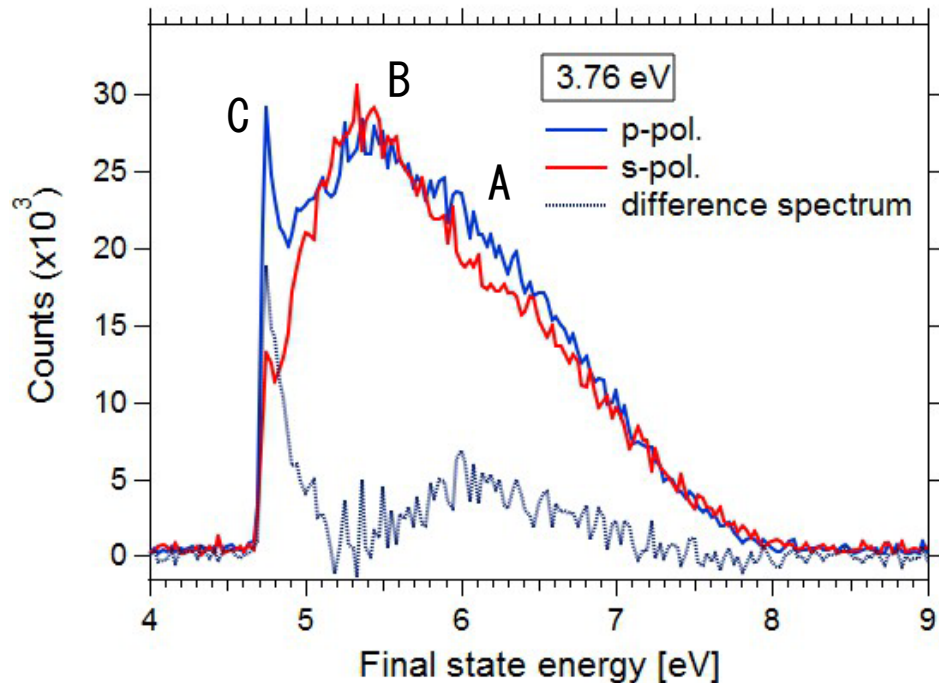


図 6.14  $h\nu=3.76$  eV において水素原子吸着表面で観測されたピーク． $E_{fs} = 6.1$  eV, 5.5 eV, 4.7 eV に観測されたピークをそれぞれ, A, B, C と表す．

軌道が試料電圧の影響を受けて変化する．先行研究 [65] によると, 試料電圧による補正  $\theta_x$  は,

$$\sin\theta_x = \left( \frac{eU}{E_{kin}} \left( 1 - \frac{\sqrt{1 - \theta_m^2}}{2} - \frac{\arcsin\theta_m}{\theta_m} \right) \right) \quad (6.7)$$

と計算できる．ここで,  $e$  は電荷素量,  $U$  は試料バイアス,  $E_{kin}$  は電子の運動エネルギー,  $\theta_m$  は実験で得られた光電子の検出角である．この式に, 図 5.23 の 60000 L の結果から  $U = 4$  V,  $E_{kin} = 0.3$  eV,  $\theta_m = 10^\circ$  を代入すると  $\theta_x = 15^\circ$  となる．したがって, ピーク B の準位は  $25^\circ$  傾いた方向にエネルギー京証を持つ分散を示すことになる．これは (100) テラスの傾き  $21.6^\circ$  とほぼ一致する．わずかにずれた理由は, 水素による格子歪みや実験系の  $0^\circ$  が正確でないことが考えられる．

B のバンド分散を持つ状態は, 水素原子の曝露量に対して 2 つの変化を示した．1 つ目は, 終状態エネルギーの変化である．水素原子を 10000 L 曝露した表面では, 分散の極小値は 4.8 eV であった．この極小値の値は, 水素原子の曝露とともに下がり, 100000 L 曝露した表面では, 4.3 eV まで減少していた．2 つ目は, 分散の変化である．水素原子を 10000 L 曝露した表面で線形に近い分散を示している．それぞれの角度分解測定の結果に対して, 極小値をとる  $0.1\text{\AA}^{-1}$  から  $-0.2\text{\AA}^{-1}$  までを 1 次関

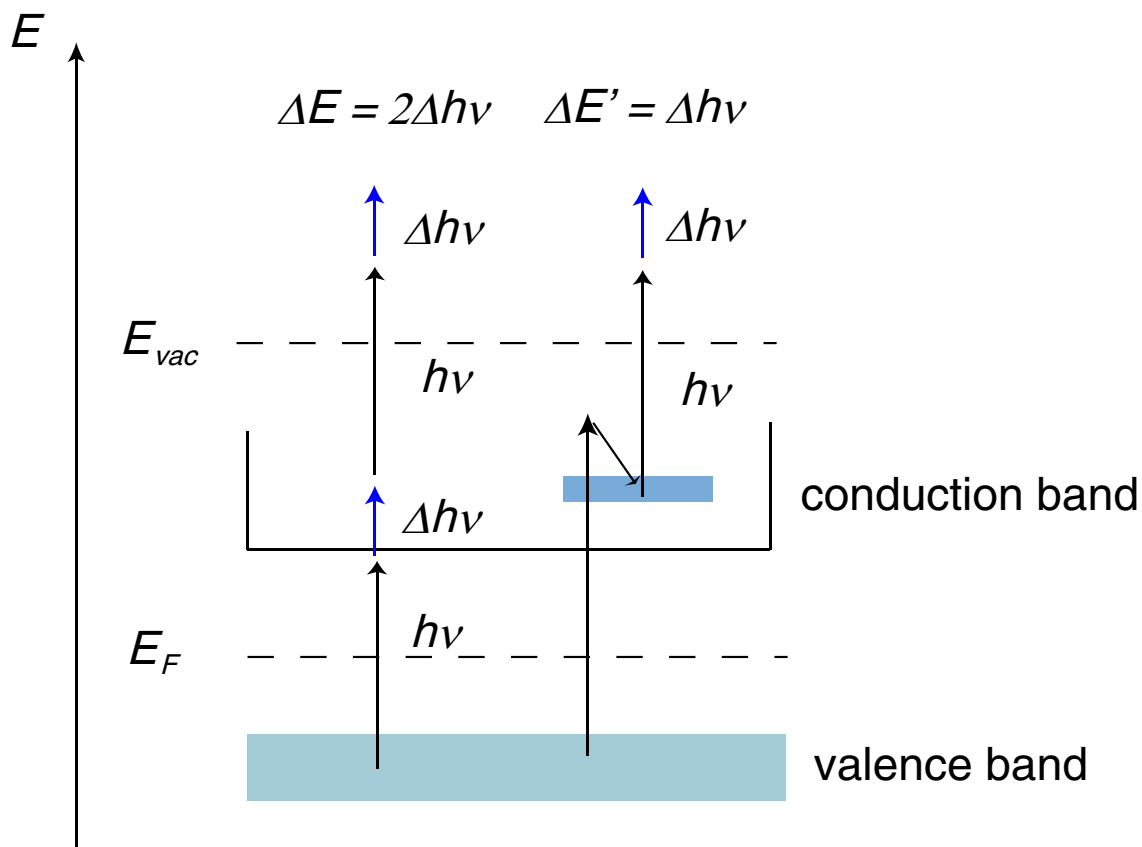


図 6.15 励起光エネルギー変調した時の終状態エネルギー変化．2 光子吸収して放出される電子は，2 光子分の変化を反映して終状態エネルギーが  $2\Delta h\nu$  変化する．一方，中間状態から 1 光子を吸収して放出された電子は，1 光子分の変化のみを反映するので，終状態エネルギーは  $\Delta h\nu$  変化する．

数でフィッティングした結果を図 6.18 に示す．図 6.18 を見ると，曝露量が増すにつれて傾きが緩やかになっていくのがわかる．

水素原子曝露量に対して分散も変わることから，この状態は水素吸着により誘起された電子状態と考えられる．しかしながら，最表面における  $[1\bar{1}0]$  方向の隣接水素間距離は  $5.5 \text{ \AA}$  であり，水素間の直接相互作用が大きな分散を示すことは考えにくい．バルクまで目を向けると，アナターゼ型二酸化チタンは  $[100]$  方向にチャンネルを持っている．5.3.3 の計算結果では，水素の吸着サイトはこのチャンネルに沿って存在している．したがって，電子の移動は  $[100]$  方向のチャンネルに沿って起こっていると考えられる．5.3.3 で示したように，サブサーフェスに吸着して表面にポーラロンを形成することや，ポーラロンの密度が増すと金属化することを考えると，今回観測された分散はこのチャンネルに沿ったものである可能性がある．励起光エネルギーを考えると，この中間状態はフェルミ準位上  $0.28 \sim 0.88$

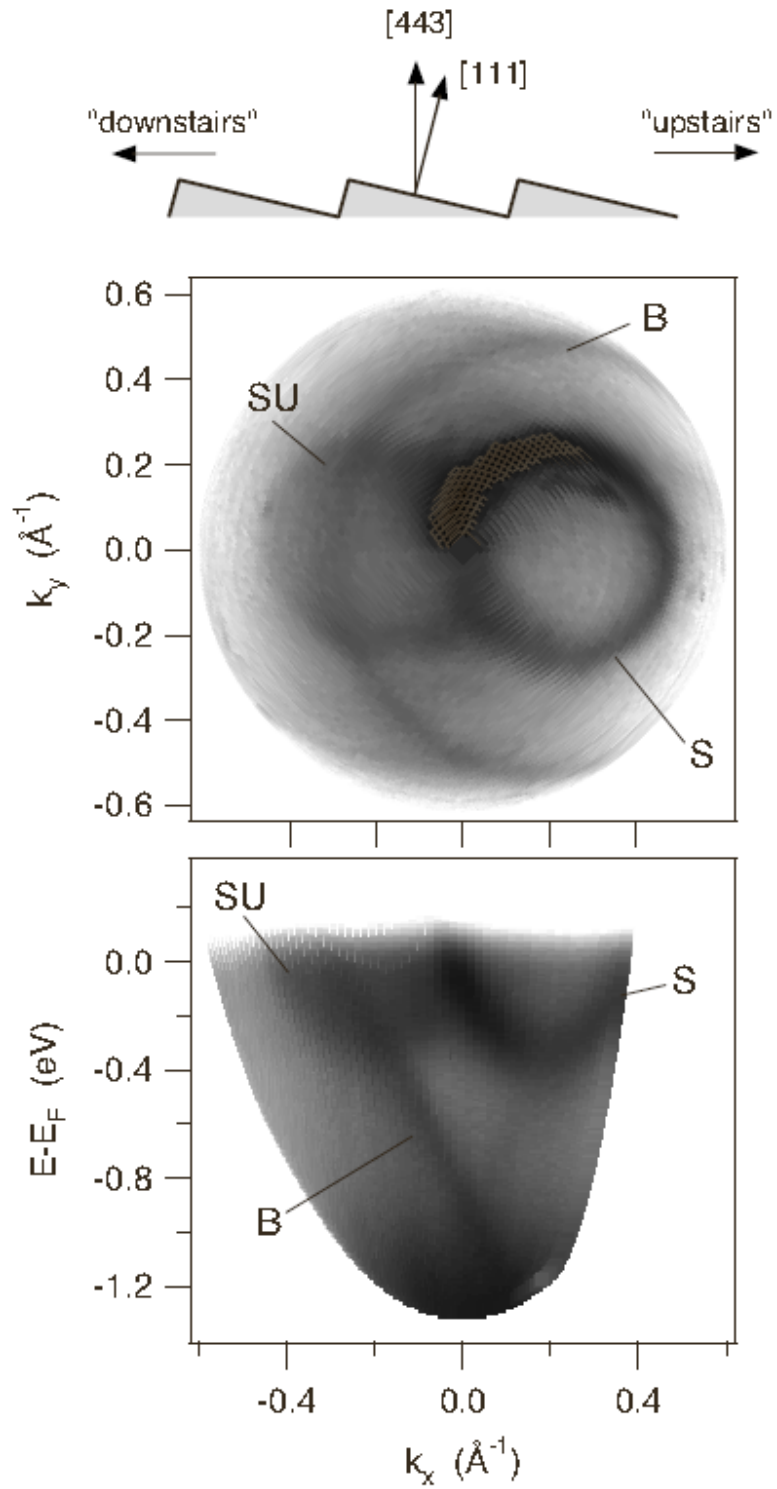


図 6.16 Cu(443) における角度分解 2 光子光電子分光の測定結果 [65] . 試料温度は 200 K であり , 励起光エネルギーは 3.08 eV である . S,SU は表面状態 , B はバルクの状態に対応している . Cu(443) のように傾いた単原子ステップが多い表面では , テラスの表面状態が , ステップ傾きに応じて  $\Gamma$  点からシフトして観測される .

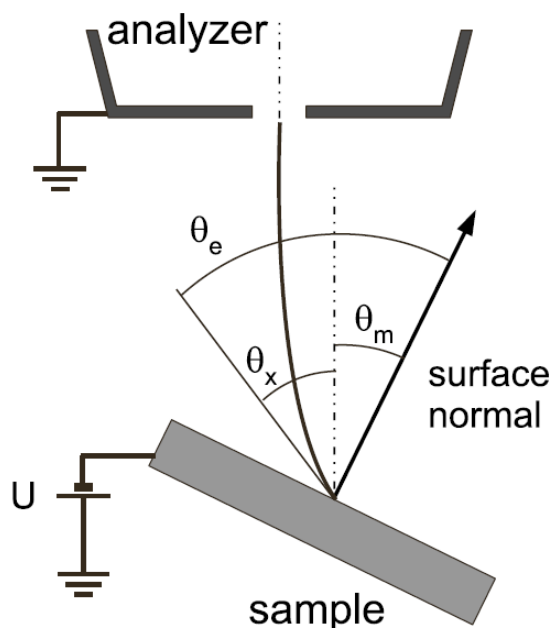


図 6.17 光電子検出角度の試料電圧による変化 [65] .  $U$  は試料バイアス,  $\theta_e$  は電子が放出された角度,  $\theta_m$  は実験で得られた光電子の検出角,  $\theta_x$  は試料電圧によって変化した角度である .

eV に形成されたことがわかる .

最後に, C のピークについて考える . 図 6.19 に, C の波数分散に対するフィッティングの結果を示す . このフィッティングから見積もったアナターゼ型二酸化チタン (101) 面の電子の有効質量  $m^* \sim 1.7m_e$  であった . これは, ルチル型二酸化チタン (110) 面の電子の有効質量は  $m^* \sim 1.6m_e$  と近い値である .

また, この状態の強度は光の強度に対して線形に変化していた . これは, 特定の状態から 1 光子過程を経て観測された状態であることを示唆している . ピーク A,B より高い終状態エネルギーに, 2 光子過程で放出された電子の C と同様のバンド分散を持つピークが観測されるはずであるが, 現時点で観測は行っていない .

1 光子過程の電子放出は占有状態の存在を意味している . C のピークはエネルギー 0.3 eV であり, 伝導帯底付近に位置している . このような状態は, 励起電子が緩和し伝導帯底にとどまることにより形成される . 今回の測定では, 水素原子吸着により仕事関数が下がり, 伝導帯底を占有している準位が観測されたと考えられる .

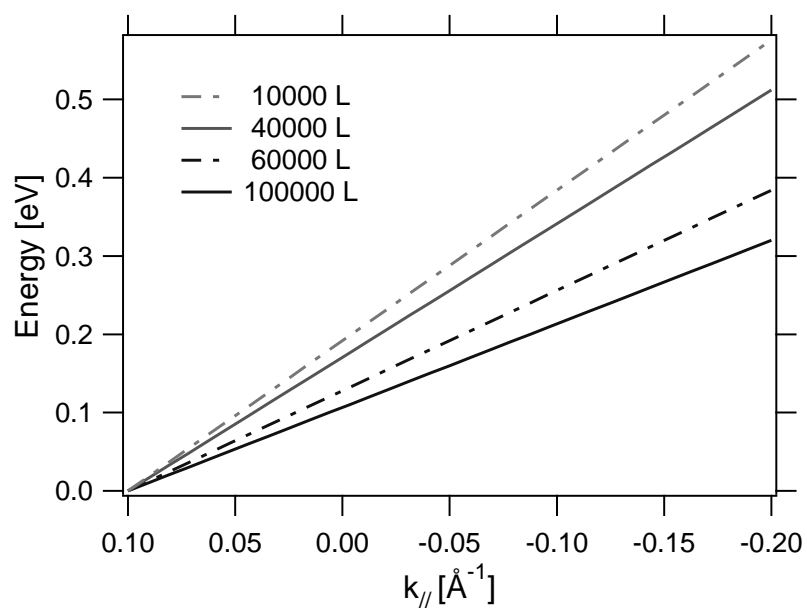


図 6.18 水素原子曝露により現れた分散を持つ状態の傾き．曝露量の増加とともに傾きは小さくなる．

以上をまとめると，水素吸着表面の 2 光子光電子分光で観測された結果は図 6.20 のようにまとめられる．A の準位はエネルギー 2.5 eV に観測され，ルチル型と同様の傾向を示した．B の準位は水素原子曝露によりエネルギーが 0.8 eV から 0.3 eV まで変化した．またバンド分散も変化し，水素曝露量が増えるにつれ，有効質量は増加していった．C の準位はエネルギー 0.3 eV に観測され，1 光子過程で光電子放出が生じていることが明らかとなった．ピーク B,C はルチル型では報告されておらず，ルチル型とアナターゼ型の違いを反映した状態であると考えられる．



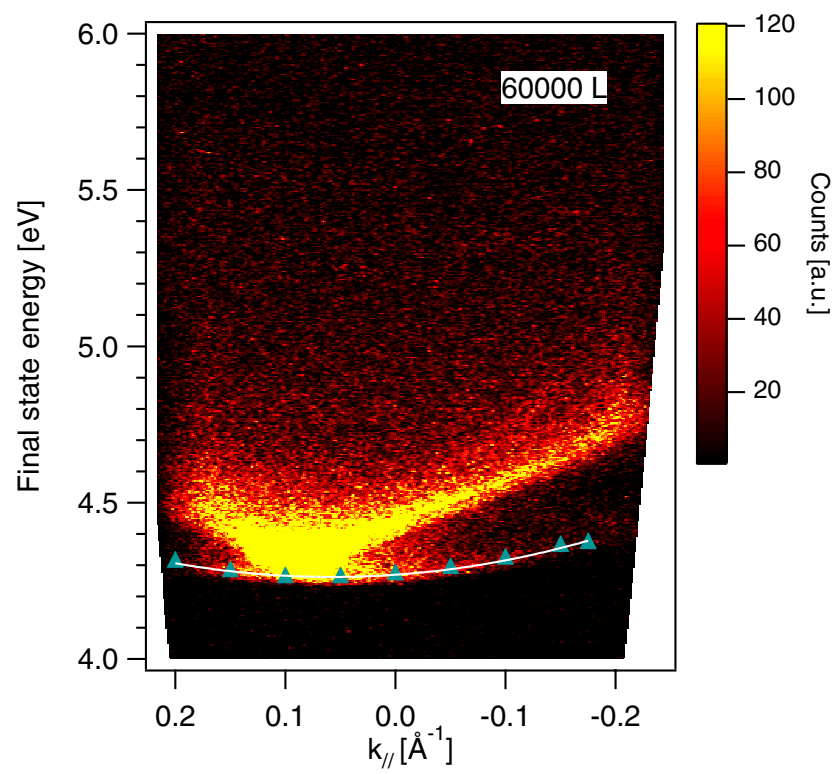


図 6.19 アナターゼ型二酸化チタン (101) 面の水素吸着表面で観測された低終状態エネルギー側の波数分散を持つ状態のフィッティング結果．電子の有効質量は  $m^* \sim 1.7m_e$  であった．

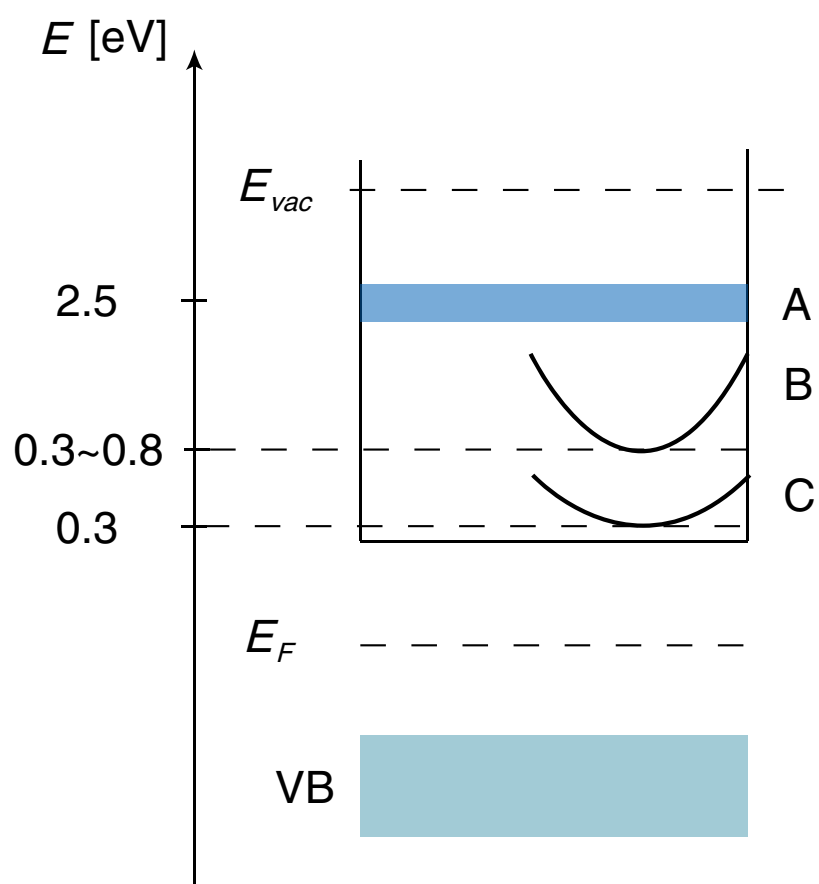


図 6.20 本研究で得られた水素吸着表面の 2 光子光電子分光の結果．A の準位は中間状態エネルギー 2.5 eV に観測され，ルチル型と同様の傾向を示した．B,C の準位はバンド分散を持ち，それぞれ中間状態エネルギー 0.3~0.8 eV と 0.3 eV に観測された．

## 第7章

# 結論

本研究では、アナターゼ型二酸化チタン (101) 表面上の欠陥を制御し、紫外光電子分光と2光子光電子分光により電子基底・励起状態を観測した。得られた結論を以下にまとめる。

1. 電子線を照射し、酸素欠損を生成した表面の電子状態変化を観測した。
  - 下方のバンドベンディングが起き、フェルミ準位下 1.2 eV に新たな準位が形成されることがわかった。この状態はスモールポーラロンに分類される。
  - 110 K において生成した酸素欠損のバルクへの拡散を観測した。このとき、スモールポーラロンを伴って拡散することを初めて観測した。
2. 水素分子や水素原子を曝露し、表面との相互作用を観測した。
  - 水素分子は、清浄表面と反応しないことを見出した。酸素欠損のある表面では、水素分子と反応し、酸素欠損内でヒドリドを形成することを明らかにした。
  - NRA により、水素原子が表面に吸着することを初めて観測した。飽和吸着時の密度は  $2.48 \pm 0.62 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  であった。この水素量は  $0.48 \pm 0.12 \text{ ML}$  に相当する。ここで、1 ML はユニットセルの密度  $5.16 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  を基準に定義した。
  - 加熱により、水素原子はバルクへ拡散することを見出した。見積もられた表面からバルクへの拡散障壁は  $1.22 \pm 0.04 \text{ eV}$  である。
  - 水素吸着により、下方のバンドベンディングが起き、ギャップ中準位が形成されることが明らかとなった。このことは、水素が表面に余剰電子を供与していることを示している。この状態はスモールポーラロンであることが、実験と理論計算から示された。
  - 理論計算により、形成されるポーラロンの状態は水素の吸着深さによって異なることが

明らかとなった。表面から3層目までに水素が吸着すると、水素の吸着深さによらずポーラロンは表面に形成される。第3層目以降は、吸着水素直近のチタン原子位置にポーロンが形成される。このポーロンの振舞は、表面付近の電子-格子相互作用と格子欠陥-ポーロン間のクーロン相互作用に左右されていると考えられる。ポーロンの結合エネルギーは、吸着深さによって異なることが示され、紫外光電子分光によっても結合エネルギーの変化が観測された。

- 水素原子吸着時の電子親和力の変化と理論計算の対応から、室温で水素はサブサーフェスに吸着することを見出した。

### 3. 2 光子光電子分光装置を開発し、清浄表面と水素吸着表面の励起状態を観測した。

- 清浄表面で、伝導帯中の分散を持つ状態を初めて観測した。この状態の電子の有効質量は  $m^* \sim 0.7m_e$  であった。水素吸着により消失したことから、この状態は表面状態だと考えられる。
- 水素吸着表面で中間状態エネルギー 2.5 eV に wet electron state が形成されることが明らかとなった。
- 水素吸着表面で新たに分散を持った表面状態を観測した。この状態が水素吸着の増加とともに安定化し、分散が変化することを見出した。また、バンド分散のエネルギー極小値は、表面構造を反映し、 $\Gamma$  点からシフトした位置に観測されることを見出した。
- 仕事関数を下げると1光子過程によって放出された電子が観測された。この傾向はルチル型では見られず、ルチル型とアナターゼ型の励起電子状態の違いを反映したものだと考えられる。

# 謝辞

本研究を実施するにあたり多くの方々に協力していただきました。ここに心から感謝の意を表します。

指導教官である福谷克之教授には、研究に関して包括的な指導をしていただきました。実験に関してどのような状況においても最善を尽くす姿勢を示していただき、前向きに研究をすることが出来ました。また、私の数々の思考実験についても議論に付き合ってくださいました。そのおかげで、実験と理論両方の理解が深まり、物理の楽しさを感じる事が出来るようになりました。研究以外でもけん玉やサッカーなどを教えていただきました。また本論文の執筆に関して多くの時間を割いていただきました。心より感謝しています。

Markus Wilde 准教授には、NRA の実験で大変お世話になりました。また、セミナーやミーティングで数々の有益なコメントをいただきました。質問に行くといつでも丁寧に対応してくださり、とても助かりました。研究に限らず、音楽についてもたくさんの議論に付き合ってくださいました。特に研究室の飲み会の後に何度も夜遅くまで音楽について議論したのはいい思い出です。Markus さんのおかげで私の研究生活は豊かなものになりました。心から感謝します。

小倉正平助教授には、実験や輪読など、様々な場面でお世話になりました。特にセミナーでは、私の発表を理解して的確なアドバイスをしていただき、実験や議論をより円滑に進めることが出来ました。誠にありがとうございました。

河内泰三技術職員には、装置の開発や実験について様々なアドバイスをいただきました。また、私が研究に関する質問をしに行くとき懇切丁寧な説明してくださり大変勉強になりました。私の研究に関しても様々な議論に付き合ってくださいました。誠にありがとうございました。

加藤弘一特任研究員には、理論計算によって私の研究に多大な貢献をしていただきました。加藤先生の計算によって、実験結果の考察がより本質的なものとなりました。また、その豊富な知識により、セミナーでは数々の的確なコメントをいただきました。心より感謝いたします。

村田好正名誉教授には、研究に関して数々のアドバイスをいただきました。セミナーでは、私に研究の本質を教えてくれるようなコメントを多々いただき、そのおかげで自身のテーマについて理解が深まりました。特に博士論文の内容に関して、個別に発表を聞いてくださり、数々の議論に付き合ってくださいました。勉強になると同時にとても楽しい時間でした。

また、川村隆明教授、金原粲名誉教授、深井有名誉教授には、セミナーの際に有益なコメントを頂きました。誠にありがとうございました。

中村友香秘書には、研究生生活を陰で支えていただきました。また、趣味の面で読書本や映画の話に付き合ってください、研究室で楽しい時間を過ごせました。誠にありがとうございました。

樫福亜矢氏には、工具の使い方から、懇談会の準備までいろいろな面でアドバイスをいただきました。まだ、研究室に慣れていないころに、気にかけて声をかけていただいたことに感謝しています。

武安光太郎氏には、研究の進め方について包括的にアドバイスをしていただきました。精力的に実験を進めていく姿に大変刺激されました。何が起きても常に前向きな姿勢を示していただき、私の研究姿勢も大きく変わりました。心から感謝いたします。

大野哲氏には、研究内容や発表に対して鋭いアドバイスをしていただきました。研究生生活の悩みなども聞いていただき、感謝しています。週末、平日問わず旅行に誘っていただき、楽しい研究生生活を送ることが出来ました。誠にありがとうございました。

浅川寛太氏には、理論の研究室出身の私に実験について1から10まで親身になって指導していただきました。浅川さんがいなければ、いまのように実験に関する腕力はついていなかったと思います。また、数々の議論にも付き合ってください、大変勉強になりました。実験の合間には、けん玉を指導していただいたり、結晶収集に付き合っていたりして大変楽しい時間を過ごすことが出来ました。心から感謝します。

宮尾幸太郎氏には研究に関する素朴な疑問について議論していただき、とても助けになりました。また、休日には旅行に付き合ってください、大変楽しかったです。誠にありがとうございました。

小林啓紀氏には、同期として大変刺激を受けました。また、学生生活に関する様々なアドバイスをいただき感謝しています。修論提出直前に武安氏と3人で合宿をしたことは今でも忘れられません。ありがとうございました。

中村研貴氏、小林達也氏、小川翔平氏、小澤孝拓氏には研究に関する様々な議論に付き合ってくださいました。そのおかげで物理に対する理解が深まりました。また、それぞれの研究姿勢には刺激を

受けました。誠にありがとうございました。

大橋由季氏には、2光子光電子分光の開発にあたり多大な支援をしていただきました。装置開発は私一人では進めることが出来なかったと思います。また実験に関する議論にも付き合ってください理解が深まりました。心から感謝します。

2光子光電子分光の実験をするにあたり、芦原研究室のメンバーに大変お世話になりました。芦原聡准教授には、チタンサファイアレーザーのマシントimeを含めた実験の場を提供していただきました。言うまでもなく、芦原先生なくしては2光子光電子分光の実験は実現しませんでした。ミーティングにおいても2光子光電子分光の実現に向けた数々のアドバイスや、実験結果についてのコメントをいただきスムーズに実験を進めることが出来ました。誠にありがとうございました。また、櫻井敦教氏には実験に関して大変お世話になりました。2光子光電子分光の実験がすぐに実現したのは櫻井さんのアイデアのおかげです。実験にも朝から深夜まで付き合ってください、その間に様々な議論にも付き合ってくださいました。心から感謝しています。

最後に研究生活を支えてくださった家族に心から感謝します。田島重徳・有紀子夫妻と顕氏は暖かく家族に迎えてくださり、また生活に関して様々な支援をしていただきました。心から感謝します。弟の長塚祐樹氏と知樹氏には実家に帰った時に、物理や化学に関する議論に付き合ってくださいました。日常で起こっている現象に関して議論し、楽しい時間が過ごせました。両親である長塚正美氏と明子氏には、研究生活を全面的に支援していただきました。博士課程まで進めたのも両親のおかげです。心から感謝します。妻の貴瑛には、生活面に関して多大な支援をしていただきました。特に、私を明るく励まし続けてくれたおかげで、研究でうまくいかないことがあっても、家では穏やかな気持ちで過ごせました。心から感謝しています。

## 参考文献

- [1] F. L. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, *Sensors and Actuators B* **26-27**, 71 (1995).
- [2] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong and C. A. Grimes, *Sens. Actuators B* **93**, 338 (2003).
- [3] M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* **44**, 6841 (2005).
- [4] B. G. Lewis and D. C. Paine, *MRS Bulletin* **25**, 22 (2000).
- [5] Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, *Journal of Applied Physics* **73**, 3805 (1993).
- [6] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, *Applied Physics Letters* **86**, 252101 (2005).
- [7] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [8] T. L. Thompson and J. T. Yates, *Topics in Catalysis* **35**, 197 (2005).
- [9] A. Kudo, *Pure and Applied Chemistry* **79**, 1917 (2007).
- [10] A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
- [11] Z. Hou and K. Terakura, *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 114704 (2010).
- [12] J. T. Devreese and A. S. Alexandrov, *Reports on Progress in Physics* **72**, 066501 (2009).
- [13] U. Diebold, J. Lehman and T. Mahmoud, *Surface science* **411**, 137 (1998).
- [14] A. K. See and R. A. Bartynski, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **10**, 2591 (1992).
- [15] A. K. See, M. Thayer and R. A. Bartynski, *Physical Review B* **47**, 13722 (1993).
- [16] R. Schaub, P. Thosttrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov and F. Besenbacher, *Physical Review Letters* **87**, 266104 (2001).
- [17] T. Minato, Y. Sainoo, Y. Kim, H. S. Kato, K. I. Aika, M. Kawai, J. Zhao, H. Petek, T. Huang, W. He, B. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, J. Yang and J. G. Hou, *Journal of Chemical*



- Physics **130**, 124502 (2009).
- [18] C. M. Yim, C. L. Pang and G. Thornton, Physical Review Letters **104**, 036806 2010.
- [19] Z. Zhang, J. Lee, J. T. Yates, R. Bechstein, E. Lira, J. Ø. Hansen, S. Wendt and F. Besenbacher, J. Phys. Chem. C **2**, 3059 (2010).
- [20] M. Setvin, C. Franchini, X. Hao, M. Schmid, A. Janotti, M. Kaltak, C. G. Van de Walle, G. Kresse and U. Diebold, Physical Review Letters **113**, 086402 2014.
- [21] H. Berger, A. Magrez, Y. J. Chang, K. S. Kim, S. Moser, L. Moreschini, J. Jac and M. Grioni, Physical Review Letters **110**, 196403 (2013).
- [22] R. J. Gonzalez, R. Zallen and H. Berger, Physical Review B **55**, 7014 (1997).
- [23] A. Yamakata, T. A. Ishibashi and H. Onishi, Journal of Physical Chemistry B **105**, 7258 (2001).
- [24] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 1453 (2007).
- [25] N. Aiga, Q. Jia, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, Journal of Physical Chemistry C **117**, 9881 (2013).
- [26] Y. Yamada, Y. Kanemitsu, Y. Yamada and Y. Kanemitsu **101**, 133907 (2012).
- [27] M. L. Birnstiel, M. Busslinger, K. Strub, C. Milcarek, R. Price, S. Penman, M. M. Harpold, M. C. Wilson, P. K. Katinakis, A. Slater, R. H. Burdon, I. Human and G. Sequencing, Science **308**, 1154 (2005).
- [28] R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak and M. Grätzel, Surface science **460**, 162 (2000).
- [29] U. Diebold, N. Ruzycki, G. Herman and A. Selloni, Catalysis today **85**, 93 (2003).
- [30] G. Burns and A. M. Glazer, “Space Groups for Solid State Scientists (Third Edition)”, ed. by G. Burns and A. M. Glazer, third edit ed. (Academic Press, Oxford, 2013) p.ii .
- [31] Y. Lu, B. Jaeckel and B. A. Parkinson, Langmuir **22**, 4472 (2006).
- [32] M. Lazzeri, A. Vittadini and A. Selloni, Physical Review B **63**, 1554091 (2001).
- [33] A. Barnard and P. Zapol, Physical Review B **70**, 235403 (2004).
- [34] H. Zhang and J. F. Banfield, J. Mater. Chem. **8**, 2073 (1998).
- [35] G. Mor, K. Shankar and M. Paulose, Nano Letters **6**, 215 (2006).

- [36] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda and H. Hirashima, *Journal of Materials Chemistry* **9**, 2971 (1999).
- [37] L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay and M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.* **346**, 291 (1993).
- [38] Y. He, O. Dulub, H. Cheng, A. Selloni and U. Diebold, *Physical Review Letters* **102**, 106105 (2009).
- [39] S. Harada, K. Tanaka and H. Inui, *Journal of Applied Physics* **108**, 083703 (2010).
- [40] Y. Liang, G. Shupan and S. A. Chamber, *Physical Review B* **63**, 235402 (2000).
- [41] O. Dulub and U. Diebold, *Journal of physics. Condensed matter* **22**, 084014 2010.
- [42] M. Setvin, X. Hao, B. Daniel, J. Pavelec, Z. Novotny, G. S. Parkinson, M. Schmid, G. Kresse, C. Franchini and U. Diebold, *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 1 2014.
- [43] M. Setvín, B. Daniel, V. Mansfeldova, L. Kavan, P. Scheiber, M. Fidler, M. Schmid and U. Diebold, *Surface science* **626**, 61 (2014).
- [44] E. Finazzi, C. D. Valentin and G. Pacchioni, *Physical Chemistry C Letters* **113**, 3382 (2009).
- [45] U. Diebold, M. Li and O. Dulub, *Surface Review and Letters* **7**, 613 (2000).
- [46] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Applied Physics Letters* **87**, 122102 (2005).
- [47] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe and P. Jena, *Physical Review B* **77**, 205411 2008.
- [48] R. Asahi, T. Mikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science* **293**, 269 (2001).
- [49] K. A. Griffin, A. B. Pakhomov, C. M. Wang, S. M. Heald and K. M. Krishnan, *Physical Review Letters* **94**, 157204 (2005).
- [50] Y. Matsumoto, M. Murakami and T. Shono, *Science* **854**, 854 (2008).
- [51] P. Scheiber, M. Fidler, O. Dulub and M. Schmid, *Physical Review Letters* **109**, 136103 (2012).
- [52] M. M. Islam, M. Calatayud and G. Pacchioni, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 6809 (2011).
- [53] K. Fukada, M. Matsumoto and K. Takeyasu, *Journal of the Physical Society of Japan* **84**, 064716 (2015).
- [54] K. Takeyasu, K. Fukada, S. Ogura, M. Matsumoto and K. Fukutani, *The Journal of Chemical Physics* **140**, 084703 2014.

- [55] X.-L. Yin, M. Calatayud, H. Qiu, Y. Wang, A. Birkner, C. Minot and C. Wçll, *ChemPhysChem* **9**, 253 (2008).
- [56] Y. Iwazaki, Y. Gohda and S. Tsuneyuki, *Apl Materials* **2**, 012103 2014.
- [57] A. Amtout and R. Leonelli, *Physical Review B* **51**, 6842 (1995).
- [58] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid and F. Lévy, *Journal of Applied Physics* **75**, 2042 (1994).
- [59] A. Thomas, W. Flavell and A. Kumarasinghe, *Physical Review B* **67**, 035110 (2003).
- [60] A. Thomas, W. Flavell, A. Mallick, A. Kumarasinghe, D. Tsoutsou, N. Khan, C. Chatwin, S. Rayner, G. Smith, R. Stockbauer, S. Warren, T. Johal, S. Patel, D. Holland, A. Taleb and F. Wiame, *Physical Review B* **75**, 035105 2007.
- [61] A. Argondizzo, X. Cui, C. Wang, H. Sun, H. Shang, J. Zhao and H. Petek, *Physical Review B* **91**, 155429 (2015).
- [62] H. Lüth, “Solid surfaces, interfaces and thin films”, 4th ed. 2001).
- [63] P. F. Moulton, *Journal of the Optical Society of America B* **3**, 125 (1986).
- [64] K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma and M. Kamada, *Physical Review B* **89**, 155303 (2014).
- [65] M. Hengsberger, F. Baumberger, H. J. Neff, T. Greber and J. Osterwalder, *Physical Review B* **77**, 085425 (2008).
- [66] S. Ogawa and H. Petek, *Surface Science* **357-358**, 585 (1996).
- [67] H. Petek and S. Ogawa, *Progress in Surface Science* **56**, 239 (1997).
- [68] M. Wilde and K. Fukutani, *Surface Science Reports* **69**, 196 (2014).
- [69] A. K. Rajagopal and J. Callaway, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [70] PHASE, National Institute for Materials Science [<https://azuma.nims.go.jp/software/phase/>].
- [71] T. Sekiya, T. Yagisawa, N. Kamiya, D. Das Mulmi, S. Kurita, Y. Murakami and T. Kodaira, *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 703 (2004).
- [72] K. Onda, B. Li and H. Petek, *Physical Review B* **70**, 045415 (2004).
- [73] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama and I. Matsuda, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 1953 (2014).

- [74] T. C. Rödel, F. Fortuna, F. Bertran, M. Gabay, M. J. Rozenberg, A. F. Santander-Syro and P. Le Fèvre, *Physical Review B* **92**, 041106(R) (2015).
- [75] M. Knotek, *Surface Science* **101**, 334 (1980).
- [76] A. Sutoh, Y. Okada, S. Ohta and M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1374 (1995).
- [77] R. Yukawa, S. Yamamoto, K. Ozawa, M. D'Angelo, M. Ogawa, M. G. Silly, F. Sirotti and I. Matsuda, *Physical Review B* **87**, 115314 (2013).
- [78] Y. Chen, M. Abraham, L. Templeton and W. Unruh, *Physical Review B* **11**, 881 (1975).
- [79] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Nature* **419**, 462 (2002).
- [80] Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. eun Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano and H. Kageyama, *Nature Materials* **11**, 507 (2012).
- [81] T. U. Ito, A. Koda, K. Shimomura, W. Higemoto, T. Matsuzaki, Y. Kobayashi and H. Kageyama, *Physical Review B* **95**, 020301(R) (2017).
- [82] F. Bisio, M. Nyvlt, J. Franta, H. Petek and J. Kirschner, *Physical Review Letters* **96**, 087601 (2006).
- [83] F. Baumberger, T. Greber and J. Osterwalder, *Physical Review B* **64**, 195411 (2001).