

共鳴光電子回折分光による Ni/Pt 触媒・TiO₂ 光触媒
表面の反応活性サイトの研究

Study of surface reactive sites of Ni/Pt catalyst and
TiO₂ photocatalyst by resonant photoelectron
diffraction spectroscopy

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科
グリーンナノシステム研究室
太田 紘志

(指導教員: 松井文彦准教授)

2018年3月16日

目次

第 1 章	緒言	1
第 2 章	原理・装置	5
2.1	原理	5
2.2	装置	14
第 3 章	Ni/Pt(111) 表面における触媒反応活性サイトの原子・電子構造解析	17
3.1	緒言	17
3.2	実験	18
3.3	結果と考察	18
3.4	まとめ	26
第 4 章	TiO ₂ 光触媒表面の研究	27
4.1	TiO ₂ -rutile(110) 表面における最表面及びバルク領域別 Ti <i>L</i> 吸収端 XANES スペクトルの分離	27
4.2	共鳴光電子放出角度分布の円二色性による TiO ₂ -rutile(110) 表面の反応活性 サイトの解析	39
4.3	共鳴光電子回折分光による TiO ₂ -anatase(001) 表面の Ti 3d 局所電子状態の 解析	47
第 5 章	総論	55
5.1	総論	55
	参考文献	57
	謝辞	60

第 1 章

緒言

現在、エネルギーとして使用されている石油などの化石燃料に代わり、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーが未来のエネルギーを利用する必要があると考えられる。

この問題を解決する手立てとして、水素燃料電池の利用が挙げられる。水素は気体ではあるが、タンクによる貯蔵が可能であり、蓄電池のような充電時間が不要である。燃料電池を普及させるためには、空気極での反応効率の改善やプロトン分離性能の向上、貴金属である Pt の使用量の削減などの課題がある。これらの研究の中で私が注目しているのは、貴金属である固体高分子形燃料電池の空気極に使われている Pt 触媒についての研究である。前述の通り、日本には資源が少なく、貴金属である Pt の使用量を減らすことはコスト面からも有利であり、国際競争力を保つためにも不可欠である。

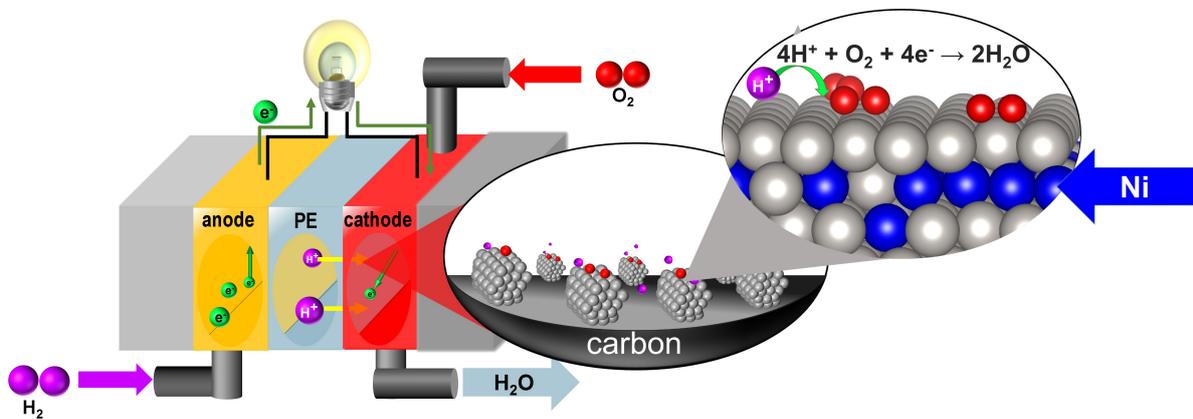


図 1.1 固体高分子型燃料電池の空気極の模式図

また、燃料の水素を作る研究も忘れてはならない。水の電気分解を水素製造法として述べたが、こちらにも電極に Pt を用いなければならず、分解するための電力が必要である。この問題を解決する手段として、古くから研究されているのが光触媒である。Fujishima らによって発見された TiO₂を光触媒は光を当てることによって水を酸素と水素に分解する能力を持っている。

また、この TiO_2 には別の利用法がある。O'regan らが作製した TiO_2 を使用した色素増感太陽電池は光電変換効率が低いながらも低コストであった。この研究を応用した太陽電池の性能が、普及にめど立つ状態まで到達している [1]。

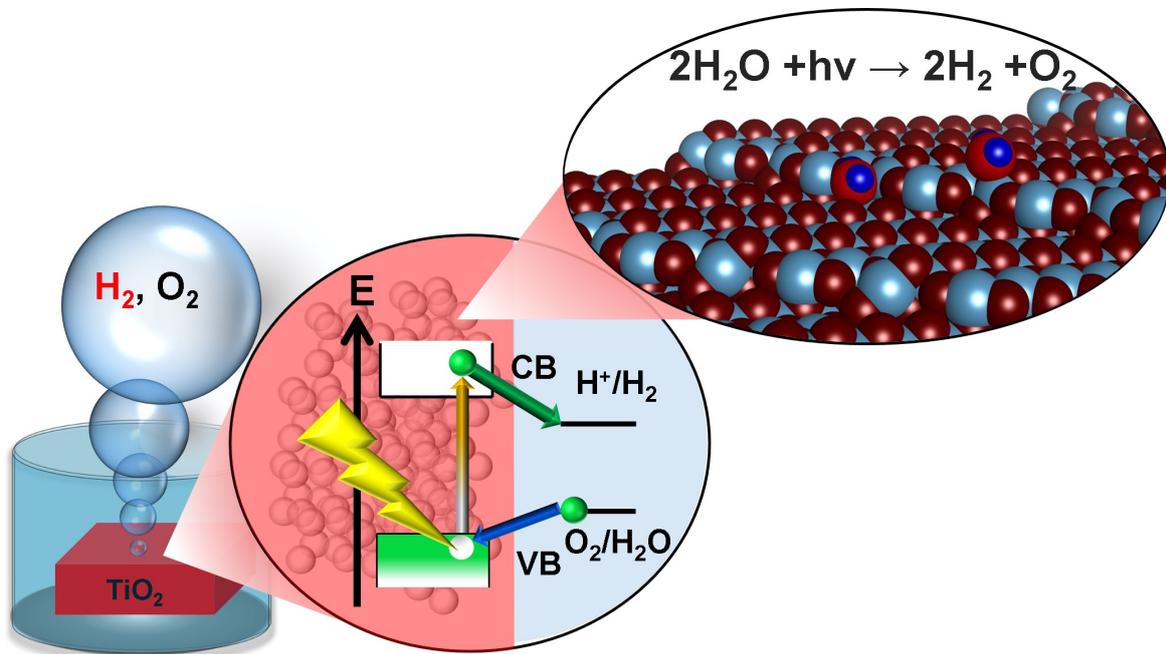


図 1.2 光触媒表面における電荷移動と水素発生機構の模式図

しかし、これらの課題となっているのは、Pt 触媒と TiO_2 の原子レベルで起こる反応について理解が進んでおらず、反応が起こるサイトについての研究が急がれている。

Pt 触媒表面では、酸素の解離吸着についての研究が行われている。燃料電池の空気極での最初の反応が Pt 表面への O_2 分子の吸着解離である。Yotsumashi らによれば (111) 面との (001) 面での解離吸着性能の違いが計算によって導かれ、 O_2 分子の解離方向のポテンシャルの違いにより (111) 面では hep hollow サイトに吸着しやすことが示されている。Uera らの研究によれば分子の結合軸が試料表面に平行である場合に、試料表面に吸着しやすいことが明らかにされている [2, 3]。 TiO_2 光触媒では、rutile(110) 表面の step において選択的に水が分解されるサイトや酸素欠陥による電荷の局在したサイトの研究が行われている。Pt 触媒や TiO_2 光触媒のどちらでも表面での反応に影響する活性サイトが重要と考えられているが、深い理解には至っていない。この理由は利用している手法に原因がある。

一般的に表面構造の研究に有効な STM(Scanning Tunnel Microscopy) は元素選択的な測定は難しい。また、角度分解光電子分光は電子状態を測定することに強みを持つが、構造を測定する手法ではないため反応活性サイトの構造決定は行うことができない。また、他に利用されている反射高速電子回折やイオン散乱による測定も構造決定に強いが、STM 同様に元素選択的な測定はできない。一方、光電子分光 (Photoelectron Spectroscopy: PES) 法を応用し

た光電子回折法 (Photoelectron Diffraction: PED) はこの問題の最適化に最も近い。PES では、表面における元素固有の深さの違う内殻準位から放出される光電子を分光することで元素の含有率や電子状態の違いを調べることが可能な手法である。PED は分光した光電子の放出角度分布を測定することで、光電子を放出した原子周辺の原子構造を明らかにできる強力な手法である。特に PED の他の手法よりも優れている点として、ターゲットとする元素が周期性的な構造をとっていない局在化した構造測定が可能である。最近でも高性能な電子分光器を用いた実験で Tsutsui らによって Si 中にドーパされた As のサイトが明らかにされており、2 元系でも利用できる [4]。前述したように内殻からの光電子を取得する場合には、通常の光電子回折は非常に強力であるが、価電子帯をわずかに占有する電子状態や非占有軌道も含めた電子状態の解析には不向きである。例を挙げると、TiO₂ の O 欠陥により価電子帯に導入された 3d 電子の電子状態の場合、Ti 3d 軌道の占有率が低く、Ti 3d-O 2p が混成している。通常の光電子回折を行った場合、状態密度のほとんどを占める O 2p のバンド分散しか測定ができないことが予測される。

そこで私はこの TiO₂ の存在する特異な電子状態を選択的に検出するために、新たな手法である”共鳴光電子回折分光法”を開発した。この共鳴光電子回折分光は、光電子回折に X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) を組み合わせることでサイト選択的な電子・原子構造を測定する。光の吸収は元素固有のものであり、吸収端では内殻から非占有軌道へ選択的に電子を励起できる。その際には、特定の光電子と Auger 電子の終状態が同じになり、共鳴状態になる。Ti の L 吸収端を励起した際には、Ti 3d とその Ti LV Auger 電子が共鳴することで Ti 3d 軌道から光電子放出が増強される。この際に得られる価電子帯付近の光電子スペクトルは Ti 3d の部分状態密度 (Partial Density of States: PDOS) となる。この共鳴光電子の放出角度分布を取得することで、特異な電子状態を持つサイト選択的な原子構造解析が可能となる。

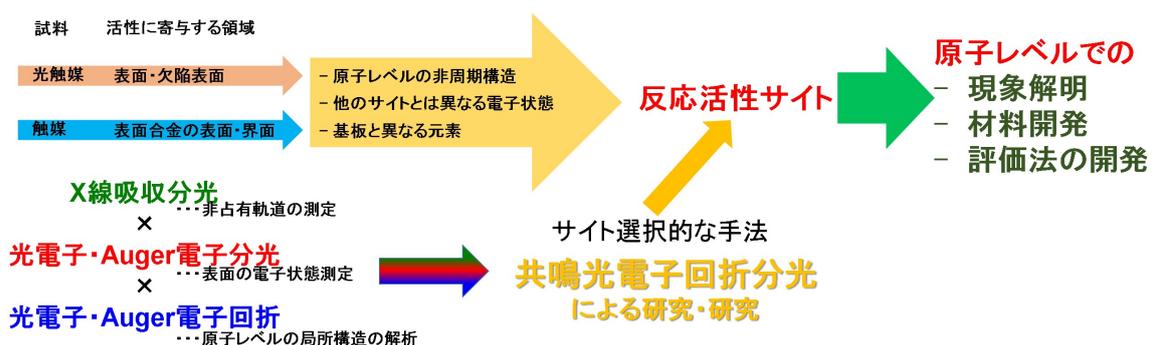


図 1.3 共鳴光電子回折分光による反応活性サイト解析の発想とそのメリット

また、共鳴光電子の放出角度分布は、通常の光電子回折同様に FFP (Forward Focusing Peak) が現れる。この FFP には、サイト特有の電子状態が含まれている。この FFP に注目

することで選択的に XPS や XANES スペクトルを取得することができる。さらに円偏光を用いた場合には、FFP に放出角度分布の円二色性が現れる場合がある。Matsui らによる先行研究として、Cu(001) 面における共鳴 Auger 電子の円二色性では、FFP の回転シフトの解析によって原子軌道の特定に成功している [21]。これらの電子状態の違う放出角度分布を用いた原子構造解析や電子状態解析を組み合わせた手法が共鳴光電子回折分光である。この研究では、今まで明らかにできなかった TiO₂ の Ti 3d に局在化した電子状態と Ni/Pt 表面合金における Ni 原子の役割について、共鳴光電子回折分光による解析を行った。この 2 つの系は 3d 軌道の占有率が多い場合と少ない場合の両端にあるため、新手法による解析が原子レベルでの 3d 金属の電子状態の測定に有効であることを明らかにした。今後の光電子分光の新たな道を開くことができたため、博士論文としてまとめた。この論文の構成は、5 章構成になっている。1 章は前述までの緒言である。続く 2 章では、研究に必要な実験原理や実験装置について述べている。2 章 1 項の 5 には、この論文で新たに開発した共鳴光電子回折分光についての原理を載せている。

3 章には、Ni/Pt 表面の反応活性サイトについての解析を行い、Ni 原子が Pt 表面に偏析した際の構造と電子状態の解析結果について記述した。また、酸素吸着の際に Ni 原子の電子状態の変化をとらえた。この結果により Ni 原子が酸素の吸着に寄与していることが判明している。

4 章には、酸化チタン光触媒表面の研究について記述した。この章は 3 項目に分かれており、1 項目には TiO₂-rutile(110) 表面の電子状態の分離について記した。この項目では、角度分解 XANES スペクトルによるバルクと表面領域の電子状態に分離を行い、表面欠陥準位の硫黄分子によるパッシベーションの効果について記述した。

4 章の 2 項は TiO₂-rutile(110) 表面の共鳴光電子の放出角度分布の円二色性による反応活性サイトの電子状態解析について記述した。今回の研究では、局在化した電子のサイトの特定と原子軌道の検出を行うために、新手法である共鳴光電子の放出角度分布の円二色性を開発した。この新手法によって TiO₂-rutile(110) の表面第 2 層目に局在化した電子の始状態が Ti 3d であることを検出したため、この報告を記述した。

4 章の 3 項では、共鳴光電子回折分光による TiO₂-anatase(001) 表面における Ti 3d の局所電子状態の解析について記述した。anatase(001) 面での局所電子状態の解析のために、新手法である共鳴光電子回折分光を開発した。高エネルギー分解能の電子分析器と放射光を合わせることで、サイト選択的な電子状態が検出できることを 4-2 項で説明した。そこで共鳴光電子の放出角度分布を電子状態ごとに分離することで、電子の局在化したサイトの特定に成功したため、この成果について記述した。第 5 章の総括では、この博士論文の結果のまとめと、この論文を執筆するに至った共鳴光電子回折の有用性と課題、今後の展望について記述した。

第 2 章

原理・装置

2.1 原理

2.1.1 光電子分光 (PES: Photoelectron Spectroscopy)

物質の構成元素を解析する手法として、光電子分光がある。物質がエネルギー $h\nu$ の光を吸収した際に、物質中の電子を束縛している結合エネルギー E_B と電子が真空中に飛び出す際に必要な仕事関数 ϕ を超える場合に光電効果によって、運動エネルギー E_k を持つ光電子を取り出すことができる。

$$E_B = h\nu - E_k - \phi \quad (2.1)$$

結合エネルギーは物質固有のものであるため、光のエネルギーと仕事関数が既知の場合、測定した運動エネルギーから物質の元素を調べることができる表面分析において強力な手法である。また、結合エネルギーの違いから構成元素の電子状態の分析も可能であり、酸化数の測定に広く利用されている。

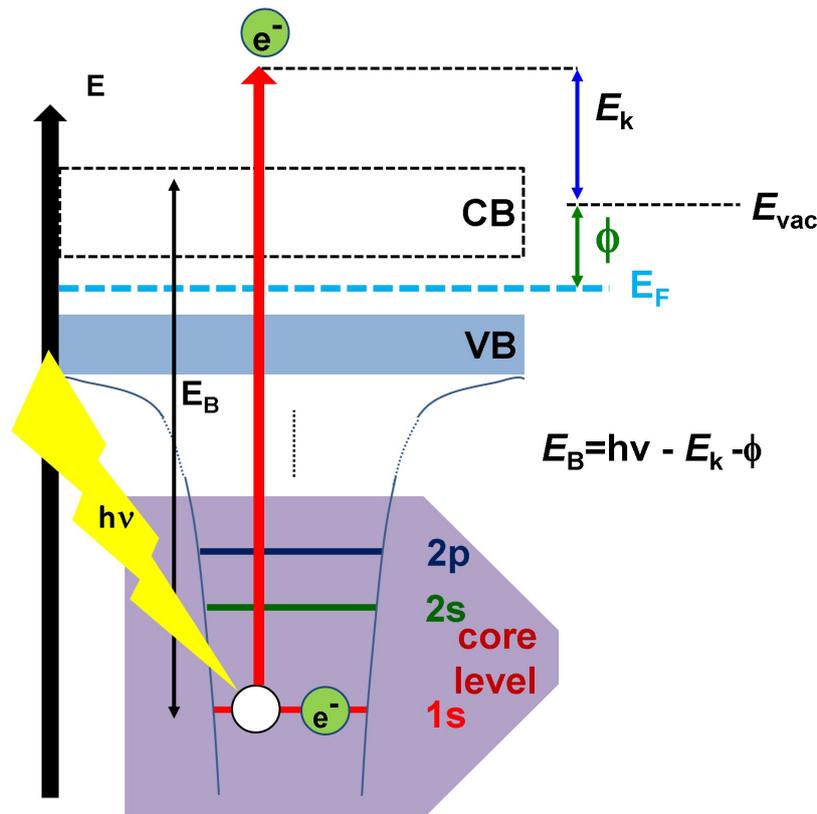


図 2.1 光電子分光におけるエネルギーの関係図

2.1.2 X線吸収端近傍構造 (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)

物質の構成元素や電子状態を調べる方法として、光電子分光の他に X 線吸収端近傍構造の解析が可能である。物質の光吸収構造は紫外-可視分光による吸収同様に X 線領域でもそれぞれの物質で固有である。2.2 は、Ni L 吸収端における吸収構造と分子軌道の関係である。L 吸収端では内殻準位の 2p 軌道の電子を光によって励起する。この光のエネルギー $h\nu$ が 2p 軌道と伝導帯の準位差と等しいときに強い吸収が起こる。吸収端近傍に注目する場合には XANES と呼ばれ、分子軌道や原子軌道のうち非占有軌道の詳細な情報が得られる。また、内殻準位から非占有軌道までのエネルギー差も情報として得られる。そのため、励起エネルギーを調べることで PES 同様に配位数や酸化数を調べることができる。

XANES 測定と PES の違いはスペクトル形状に非占有軌道の対称性の情報が含まれる点である。2.3 は TiO_2 -rutile(110) の Ti L 吸収端 XANES スペクトルである。 TiO_2 -rutile の結晶構造の対称性はそれぞれ D_{2h} であり、Ti 原子を中心に O 原子が 6 配位した八面体構造を持つ。Ti 3d 軌道が八面体の結晶場分裂の影響で t_g と e_g 軌道に分かれている。この非占有軌道

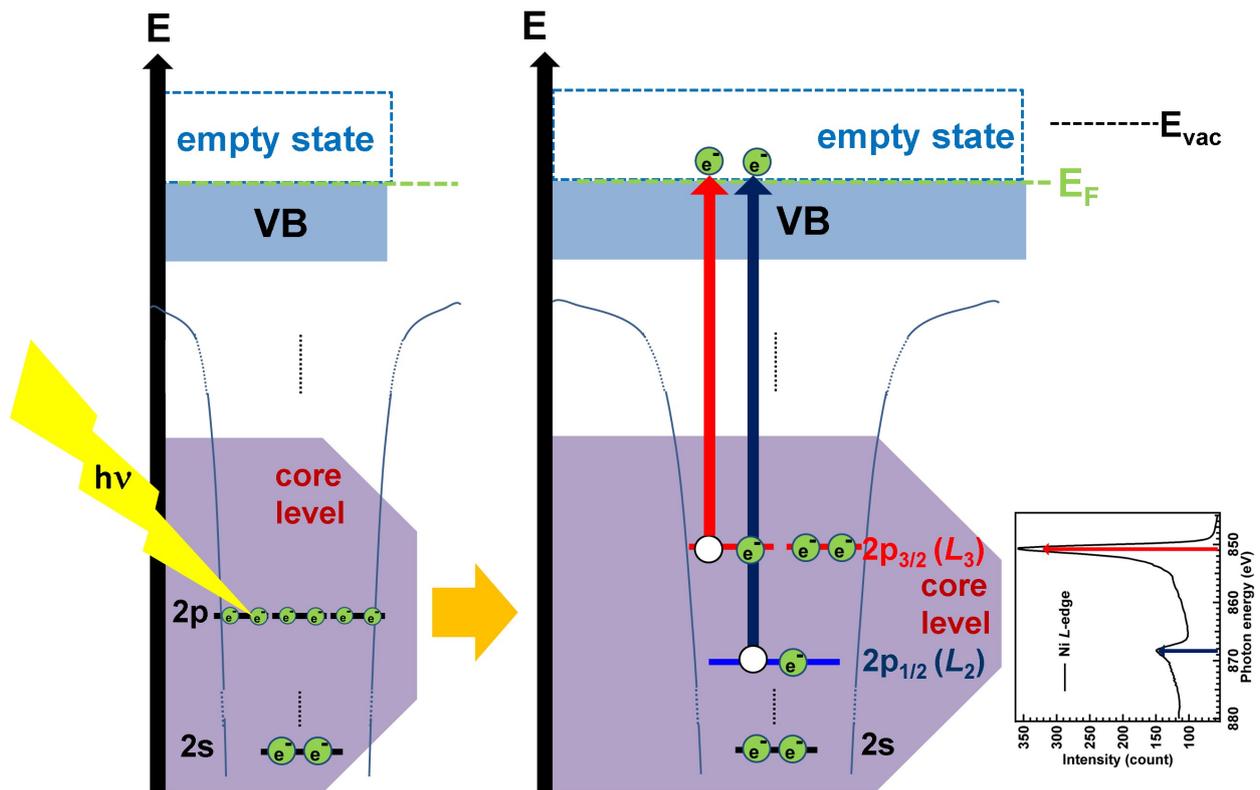


図 2.2 Ni L 吸収端 XANES スペクトルとエネルギー関係

の情報は光電子分光では得られないため、表面においてはこの Ti 原子を中心とする八面体周辺の構造の環境を知ることができる。XANES スペクトル測定には複数の検出方法がある。代表的なものとして、(1.) Auger 電子収量法、(2.) 全電子収量法、(3.) 蛍光収量法がある。Auger 電子収量法 (Auger electron yield) は部分電子収量法とも呼ばれ、Auger 電子の放出量を吸収量として測定を行うものである。測定のプロブとして Auger 電子を利用するため、固体の内部から放出される電子の検出深さに限界があり、他の測定法と違い、非常に敏感な測定法である。厳密な深さの議論は後述する電子の非弾性散乱平均自由行程の項で記述する。全電子収量法 (total electron yield) は、試料の光吸収の際に放出される光電子・Auger 電子・二次電子のすべてを検出する。この手法では試料内部にて非弾性散乱された二次電子も信号とされるため、検出深さは Auger 電子収量より長い。蛍光収量法 (fluorescence Yield) は、励起された電子が基底状態に緩和する際に放出する蛍光の強度をプロブとするため、試料内部の電子状態を測定することができる。また、検出する蛍光のエネルギーを選択することで元素選択的な吸収スペクトルも可能である。

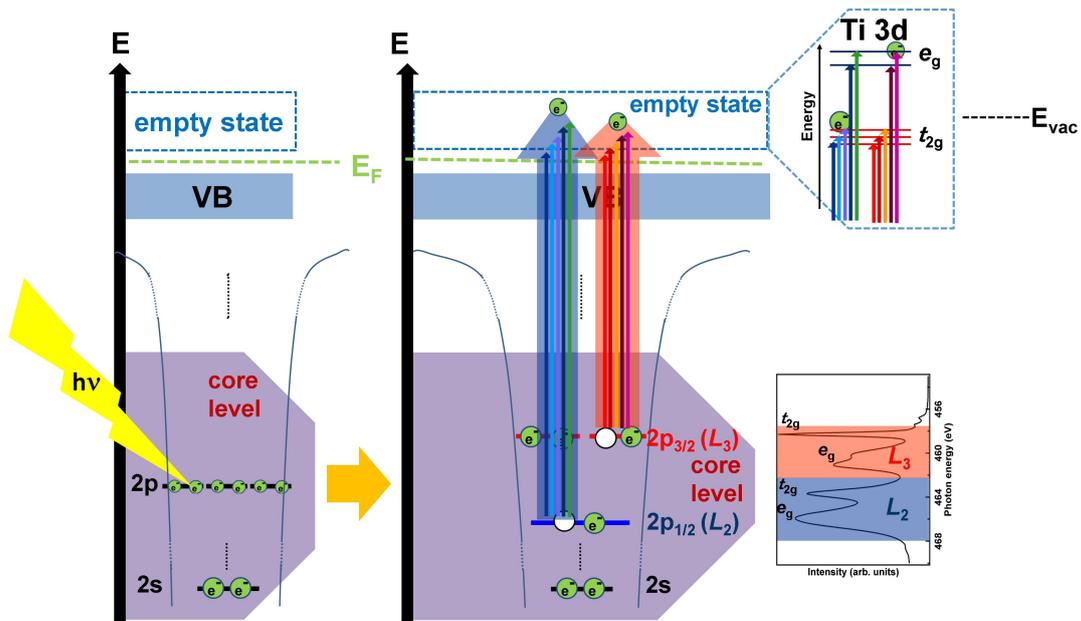


図 2.3 TiO₂-rutile(110) 表面での Ti L-吸収端 での非占有軌道とスペクトル構造の関係

2.1.3 電子の非弾性散乱平均自由行程 (IMFP: Inelastic Mean Free Path)

Auger 電子や光電子をプローブにし、光電子分光や XANES 測定ができることを記述したが、それぞれの検出深さは Inelastic mean free path (IMFP) として明確に定義されている。もっとも一般的な定義として田沼らによる TPP-2M による式が用いられている [6]。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2}]} [\text{\AA}] \quad (2.2)$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.50} \quad (2.3)$$

$$\beta = -0.10 + \frac{0.944}{(E_p^2 + E_g^2)^{\frac{1}{2}}} + 0.069\rho^{0.1} \quad (2.4)$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad (2.5)$$

$$D = 53.4 - 20.8U \quad (2.6)$$

$$U = \frac{N_\nu \rho}{A_w} = \frac{E_p^2}{829.4} \quad (2.7)$$

$$E_p = 28.8 \left(\frac{N_\nu \rho}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

E : 電子の運動エネルギー、 E_p : 自由電子プラズモンエネルギー、(2) の式によって脱出深さ λ が算出され、距離 λ を進んだ強度が

$$I(\lambda) = I_0 \times \frac{1}{e} \quad (2.9)$$

となる。2.4 で示すようにそれぞれの元素・材料によって IMFP は明確に計算することができ

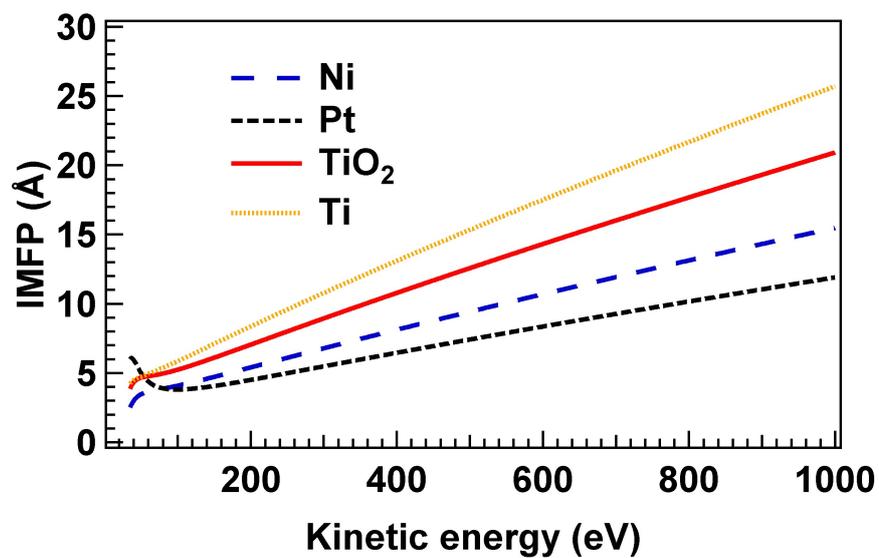


図 2.4 IMFP

るため、XPS や Auger 電子収量の XANES 測定において深さ分解測定が可能になる。

2.1.4 光電子回折 (PED: Photoelectron Diffraction)

光電子回折 (Photoelectron Diffraction) は XPS 同様に光電子をプローブとして使用する測定である。光電子回折の説明を行う前にプローブに使用する電子についての説明を行う。まず前提として、電子は量子サイズの粒子であり、粒子と波の性質を持っており、電子の波を電子波と呼ぶ。このことは Jönsson の多重スリットの実験で証明されている [7]。そのため、電子がスリットのような狭い隙間を通る際に光と同様に単一の電子による干渉が発生する。光電子回折では励起光によって結晶内部の原子から放出された光電子が結晶内の原子を散乱原子として起きる回折現象を観測することによって、電子を放出した原子周りの結晶構造を観測することができる測定手法である。PED の最大の特徴は X 線回折や LEED、RHEED ではできない結晶の表面において元素選択的な原子構造を観測できることにある。X 線回折では、バルクの結晶構造にしか感度がなく、LEED や RHEED でも元素に関する情報は得られないためである。しかし、PED は XPS を応用した測定手法であるので、測定を行う光電子のエネルギーを選別することで元素ごとの原子構造だけでなく、化学状態ごとの原子構造を観測することができる。

$$I(\theta, \phi) = |\Psi_0 + \Psi_1|^2 \quad (2.10)$$

Ψ_0 : エミッターからの直接波、 Ψ_1 : 散乱波

最も単純な光電子放出原子 (以降、エミッターと呼ぶ) と散乱原子がそれぞれ一つづつの場合に観測される光電子の放出角度分布は上記の式で記述できる。これに加え、光電子の運動エネルギーが 500 eV 以上になるとエミッターから見た散乱原子の方向に強い回折模様となり前方収束ピーク (Forward Focusing Peak: FFP) を形成し、光電子回折では FFP とその周りに生じる回折リングについての解析を行うことで原子の配置やエミッターと散乱原子との距離を計算できる。

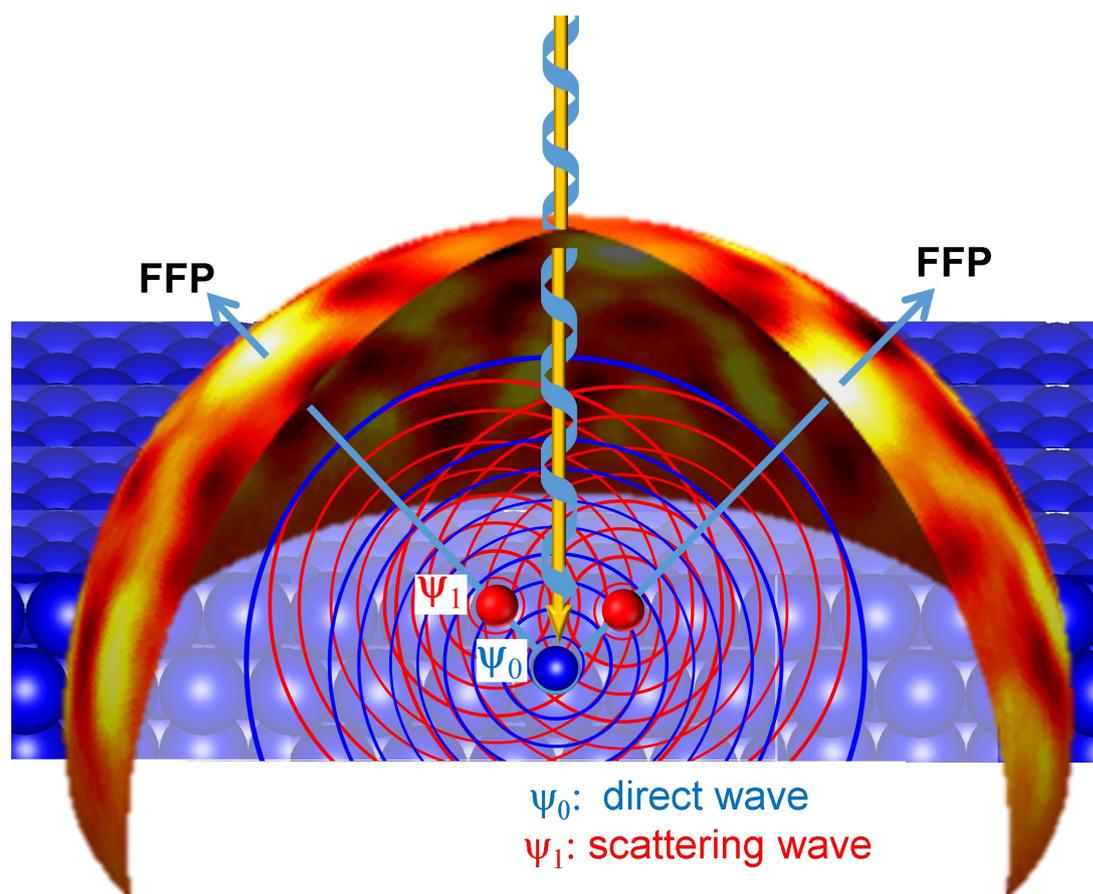


図 2.5 光電子回折によるパターンが発生原理の模式図

2.1.5 共鳴光電子回折分光 (R-PEDS: Resonant Photoelectron Diffraction Spectroscopy)

共鳴光電子回折分光は、前述の XANES と PED を組み合わせることによって開発した新手法である。光電子回折によって元素選択的な原子構造解析は可能であるが、特定の電子状態が他の電子状態に埋もれている場合がある。そこで利用できるのが共鳴過程である。通常、内殻からの光電子の放出に伴って、外殻の軌道から内殻にできたホールへ電子が緩和する際のエネルギーを受け取ることで Auger 電子が放出される。これに対し吸収端近傍では、内殻から励起された電子は伝導帯へと励起される。この際、Auger 電子と Auger 電子が放出される軌道からの光電子の終状態が同じになり、共鳴 Auger 電子 (共鳴光電子) が放出される。ここで共鳴 Auger 電子と共鳴光電子を 2 つ挙げたのは、価電子帯を占有する電子の数によって放出

過程に違いがあるためである。3d 元素について例を挙げると、TiO₂ では d 軌道を電子が占有していないが酸素欠陥が表面にある際に 3d 軌道に電子が一つだけ導入された 3d¹ となる。この電子状態のときには、内殻から伝導帯へ励起された電子は、Auger 電子放出に参加する participator Auger 電子過程となる。この終状態はホールが 1 つしか生じず、3d 軌道からの直接励起された光電子と区別がつかないため、共鳴光電子と呼ばれている。また、3d 軌道の占有率の高い Cu や Ni では、内殻から伝導帯へ励起された電子は Auger 電子放出に参加しない spectator Auger 電子放出となる。この過程では、ホールが 2 つできるため、共鳴 Auger 電子と呼ばれている。図 2.7 に、Ni L 吸収端近傍での光電子および Auger 電子および共鳴光電子のエネルギー関係を示した。L_{2,3} 吸収端を過ぎた辺りから L_{2,3}MM Auger 電子が放出され、それぞれの吸収端において Auger 電子の強度が大きく増強されていることが分かる。この吸収端近傍では、Fermi の黄金則により光の吸収率が大きく上がり、元素固有の部分状態密度 (Partial Density of States: PDOS) の感度が上がり、共鳴 Auger 電子や共鳴光電子として観測することができる。

$$W \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.11)$$

$$\Delta = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.12)$$

また、双極子近似によって

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \sim \frac{A_0 m}{i\hbar} ((\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) \hat{H}_0 - \hat{H}_0 (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r})) \quad (2.13)$$

Ψ_f : 終状態、 Ψ_i : 始状態、 $\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}$: 原子内の電子の運動量演算子の電場ベクトルの方向成分となっている。

共鳴 Auger・光電子の放出角度分布は PDOS を構成する電子が局在化したサイトまたはバンド分散が観測できるため、結合や反応に関わると考えられる特異な電子状態を持つサイト選択的な原子構造解析法である。また、放出角度分布に現れる FFP にはサイト固有の電子状態の情報が含まれる。この FFP についての XANES スペクトルや XPS などを取得することでサイト選択的な分光ができることが最大の利点である。

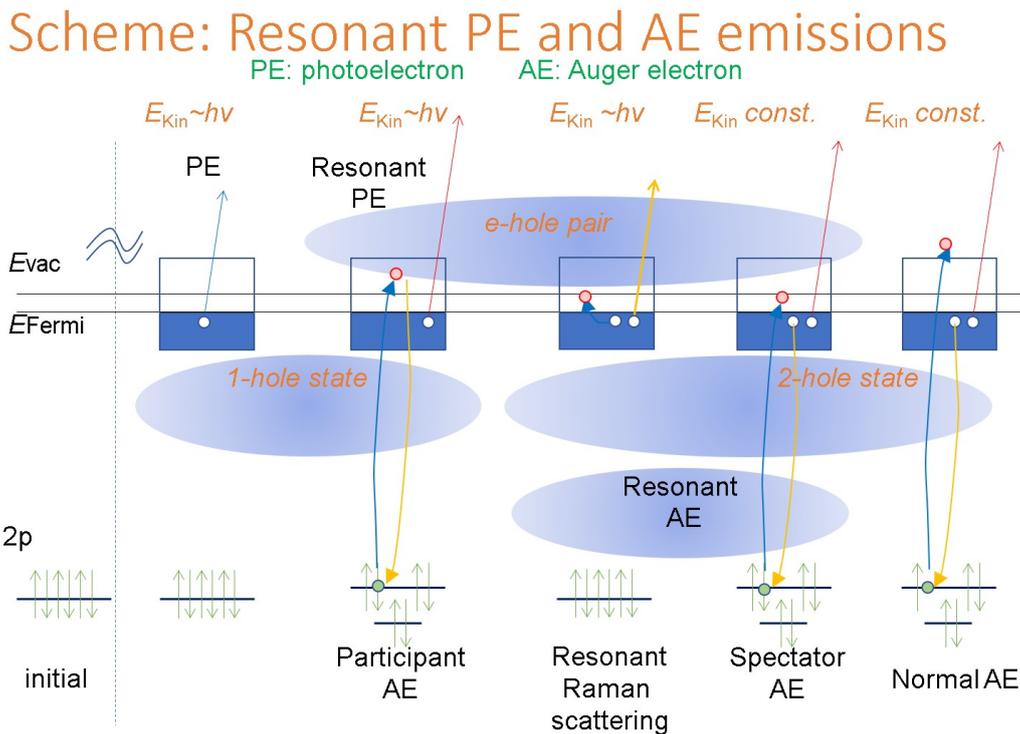


図 2.6 光電子および L 吸収端における共鳴光電子および共鳴 Auger 電子の放出モデル

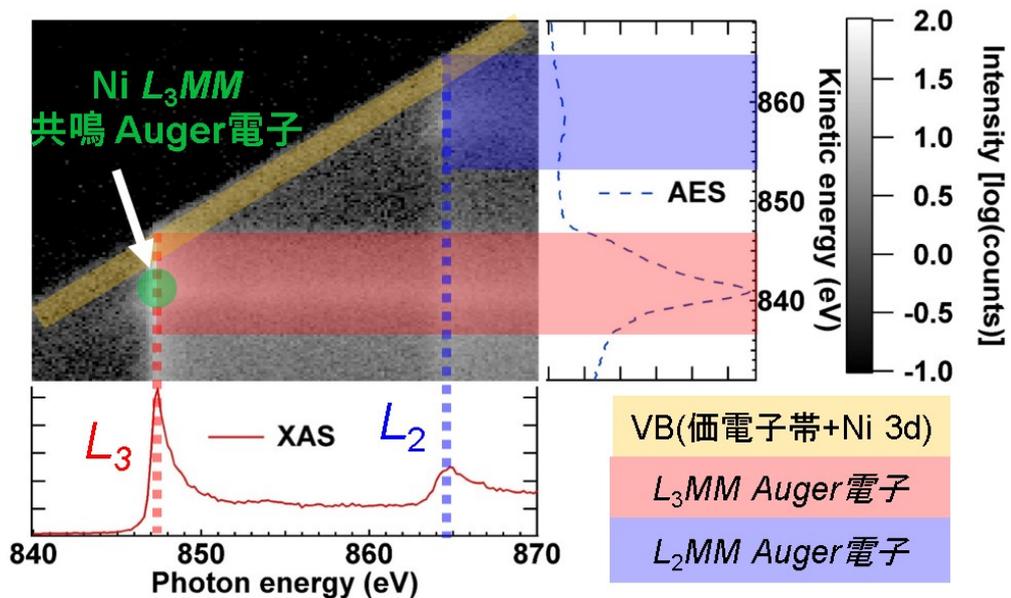


図 2.7 Ni L 吸収端近傍における光電子および Auger 電子, 共鳴 Auger 電子のエネルギー関係

2.2 装置

2.2.1 2次元光電子分析器

今回の実験で使用した装置の一つとして2次元表示型球面鏡分析器 (Two-dimensional Display-type Spherical Mirror Analyzer: DIANA) を使用した [8, 9]。通常的光電子回折の測定は光電子の放出角度を限定する角度分解 XPS 測定の極座標にマッピングすることによって行われるが、この DIANA では高いエネルギー分解能を保ちながら放出された光電子の回折パターンを2次元画像として観測することができる。そのため、通常的光電子回折パターンの測定に比べ非常に短時間に測定を行うことができる。また、広い取り込み角を持っているため、一度の測定で角度分解スペクトルを取得することができるため、表面からバルクの電子状態の変化を細かく解析することができる。この DIANA は大型放射光施設 SPring-8 の BL25SU に取り付けられており [33]、非常に明瞭な回折模様を得られることに加え、キッカー電磁石によって 0.1 Hz の周期で切り替えられる左右の円偏光を利用することで光電子の放出角度分布の円二色性の観測が可能である。

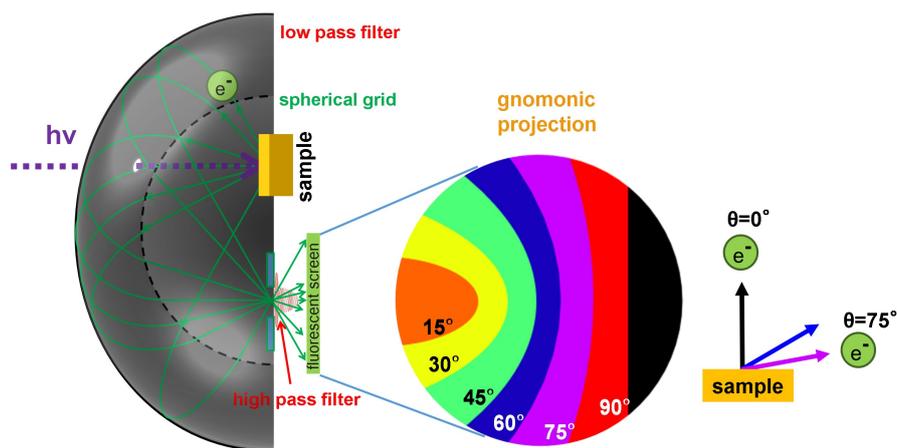


図 2.8 2次元表示型球面鏡分析機器 (DIANA) の模式図と蛍光スクリーンに投影される電子の放出角度分布

2.2.2 高エネルギー分解能角度分解光電子分析装置

この論文を執筆するうえで不可欠であった高エネルギー分解能での光電子の放出角度分布には、スイス連邦にある Swiss Light Source の X03DA ビームラインに設置されている PEARL(Photoemission and Atomic Resolution Laboratory) エンドステーションを利用した [10, 11]。エンドステーションの構成は、光電子分光用の測定チャンバー、加熱・冷却機能付きマニピュレーターと LEED-Auger 電子分光器を備えた試料準備チャンバー、STM 測定チャンバーを持ち、真空から試料を出さずにそれぞれのチャンバーにて測定が可能である。光電子分光チャンバーの配置としては、入射光の軸に対する電子の出射角度は $\theta = 60^\circ$ に設定されている。この配置は、d 軌道からの放出角度分布の測定に、磁気量子数 $m = 2$ の成分が選択的に取り込まれる設計となっている [12]。このビームラインでは偏向磁石により光を発生させ、 $h\nu=80$ から 2000 eV の光が利用できる。通常の入射光は p 偏光であり、磁場の偏向軸をずらすことにより偏光率 70% の楕円偏光を利用できる。この PEARL には Scienta 社製の高

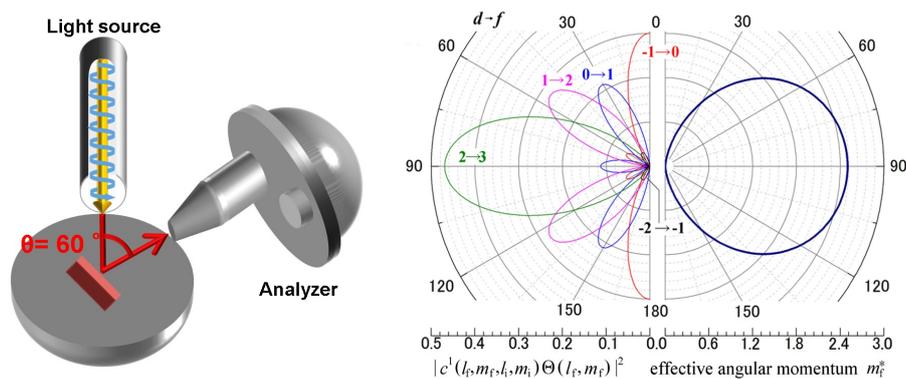


図 2.9 PEARL エンドステーションの分析器と入射光の配置および $\sigma = +1$ の円偏光励起による d 軌道から放出される光電子の放出角度分布の強度係数

エネルギー分解能電子分析器 EW4000 が組み込まれている。この分析器は、2次元の取り込み角は持っていないが $\phi = \pm 30^\circ$ の方位角方向に広い角度を一度に取り込める。この分析器装置の最も大きな利点は、高精度の 6 軸マニピュレーターと分析器と放射光を組み合わせた点である。私の開発した共鳴光電子回折分光は、複雑な電子状態を持つ価電子帯付近の光電子の放出角度分布を取得しなければならなかった。特に 2 元型の TiO_2 の価電子帯は Ti 3d と O 2p が混成しているため、SPring-8 の DIANA ではエネルギー分解能の点で特異な電子状態を探るには不向きであった。PEARL では光電子の放出角度と電子の運動エネルギーを同時に分光することで、測定後のデータ処理によってカーブフィッティングやバックグラウンドの処理が簡便である。そのため、共通機器で利用されている XPS と同様にパターンに対する成分の分離が可能である。そして、放射光を用いた共鳴励起による共鳴 Auger 電子の放出角度分布の

取得が可能となったことでサイト選択的な原子・電子構造の解析が可能になり、今まで行えなかった共鳴光電子回折分光法による測定と実用性を実証することができた。

第 3 章

Ni/Pt(111) 表面における触媒反応活性サイトの原子・電子構造解析

3.1 緒言

水素を利用した燃料電池はエネルギー発生時に水しか排出しないために環境負荷低減が可能だと考えられている。燃料電池の中には様々な種類があり、その中に固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cells: PEFC) がある。固体高分子形燃料電池の空気極として Pt 基材の合金が使用されている。この空気極では、Pt の持つ特異な触媒作用によって水素イオンと酸素が反応することで水が生じる。この反応が起こっている触媒の反応性や耐久性が燃料電池の性能に影響を与えるため、Pt 触媒を担持するカーボンの表面や触媒への不純物の添加を行うことで性能向上を試みる研究がある。Ni は Pt と同じ白金族であるが、Pt のような特

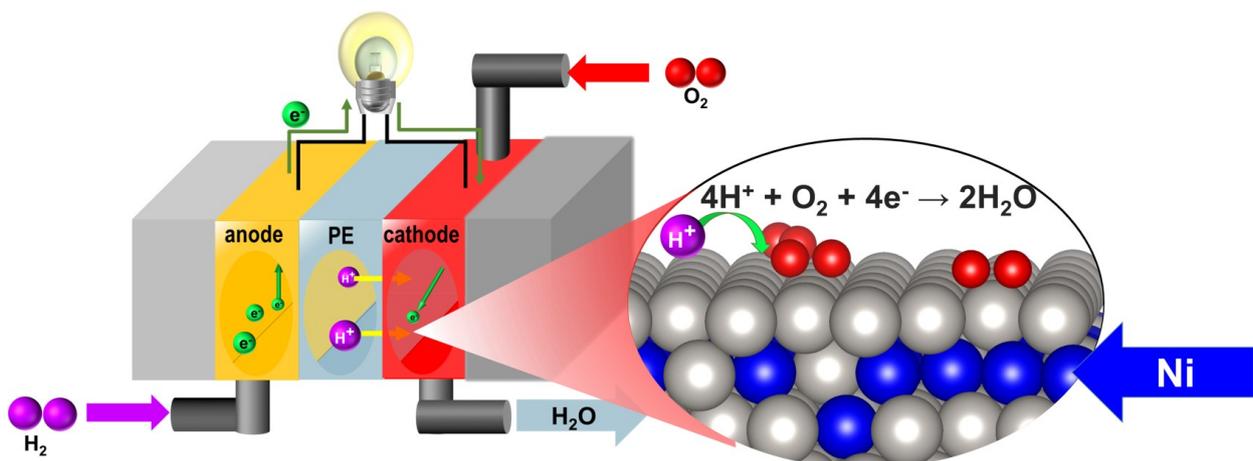


図 3.1 PEFC 中の空気極表面の NiPt 合金表面の構造

異な触媒活性は持っていない。しかし、先行研究として、Pt 表面に Ni を添加すると触媒活性が向上することが報告されており、反応活性に寄与していることを示している [13]。この報告

では、添加した Ni 周辺の原子構造と電子構造の関係が明らかにされていない。

そこで本研究では、元素選択的な共鳴 Auger 電子の放出角度分布を測定し、触媒活性サイトとされている Ni 原子の周辺構造を決定した。この研究では、Ni/Pt の清浄表面と酸素吸着表面の二つを比較することで電子状態の比較も行った。また、酸素吸着を行った表面での Ni *LMM* 共鳴 Auger 電子の放出角度分布の円二色性が消失する現象が確認されたため、これについても報告する。

3.2 実験

Pt(111) 単結晶試料 (クリスタルベース社) のものを使用した表面を Ar スパッタと 600°C での加熱を繰り返すことで清浄化した。次に Pt(111) 表面に Ni を 1 原子層蒸着した。次に Ni を蒸着した試料を通電加熱により 600°C、10 分間加熱し、Ni/Pt(111) 表面合金を作製した。また、試料を 4.0×10^{-2} Pa の酸素雰囲気中に曝露し、表面に酸素を吸着させた。この光電子・Auger 電子角度分布の測定は SPring-8 の BL25SU に設置されている 2 次元表示型球面鏡電子分析器 (DIANA) を用いた。また、実験において Auger 電子回折測定や XANES 測定に利用した Auger 電子は Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ である

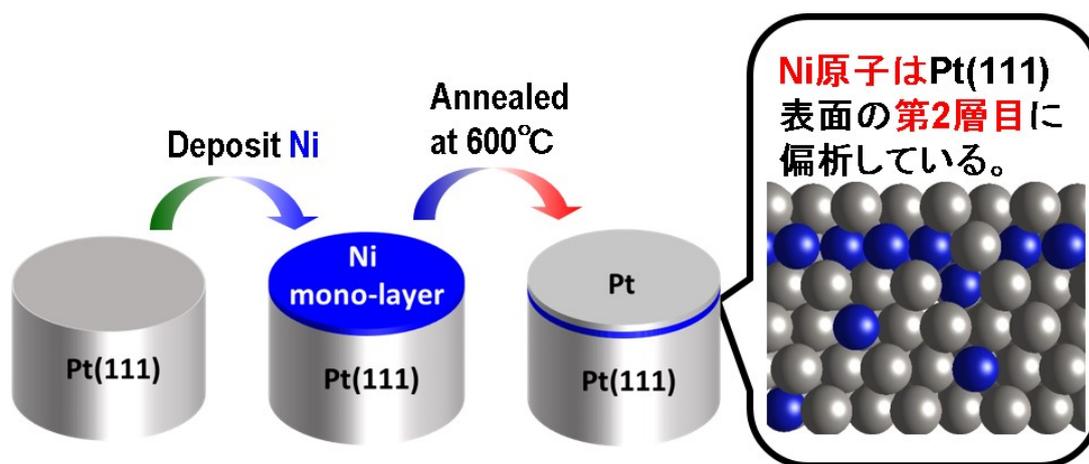


図 3.2 Ni/Pt(111) 表面合金の作製手順

3.3 結果と考察

まず、XPS による Ni 原子の確認を行ったが、Pt 4f に比べ Ni 3p, 2p の強度は非常に弱く、ピークを確認できなかったため、共鳴励起による Ni *LMM* Auger 電子 ($h\nu=855.4$ eV, $E_k=840$ eV) の放出角度分布により Ni 原子周辺の構造解析を行った。しかし、図 3.3 の吸収スペクトルと終状態固定 (Constant Final State)-XPS で示すように L_3 吸収端付近で取得した共鳴 Auger 電子の放出角度分布には、Pt の価電子帯から光電子が含まれている。そのため、

stöhr の手法を参考に Ni の共鳴 Auger 電子の放出角度分布から価電子帯からの光電子を差し引いている [14]。Pt 4f のパターンと比較して、Ni のパターンでは第 1 近接である $\langle 101 \rangle$ 方位

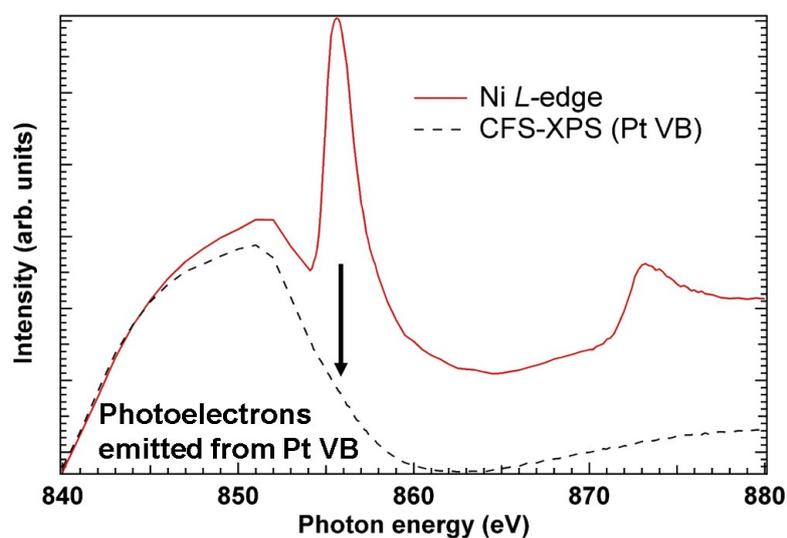


図 3.3 Ni L 吸収端 XANES スペクトル ($E_k = 840\text{eV}$) および Pt 価電子帯の終状態固定 XPS ($E_k = 800\text{eV}$ 、光のエネルギー $h\nu = 40\text{ eV}$ 高エネルギー側にシフトさせた)。

の前方収束ピーク (FFP) が Pt に比べ強く見えるが、地平線付近の回折模様のコントラストは Ni LMM では Pt に比べ弱くなっている。また、Pt 4f で観測されている Kikuchi-band-like pattern が観測されていない。この Kikuchi-band-like pattern は光電子回折パターンにおいて FFP が帯状に並ぶことで観測される模様である。高エネルギーの電子線回折で観測される Kikuchi band と同様にバルク試料を測定した際に観測されるため、基板である Pt からのパターンでは強く観測されている。一方で Ni のパターンには帯状の模様がありません。このことから主に Ni 原子は表面第 2 層目に偏析していると考えられる。ここで放出角度分布の投影法を正距方位図法から心射方位図法に変更したものを図 3.5 に示す。Ni からの Auger 電子の放出分布では、それぞれの FFP が $\text{fcc}(111)$ 面での三角の格子によくあてはまる。この系では主として Ni 原子は表面第 2 層目に偏析しているため、心射投影にしたことで Ni 原子から見た表面第 1 層の Pt 原子を実空間の配置として観測したことになる。

次に表面第 2 層目に Ni 原子が偏析したことによる構造の変化について解析した。ここでは、極角の変化に最も敏感な第一近接の $[101]$ 方位の FFP について解析を行い、先行研究に従い Pt(111) 基板の面内の原子間距離は変化しないものとした。そこで Ni と Pt のパターンにおいて $[101]$ 方位の FFP の極角 θ を比較すると、Ni が表面第 2 層にある場合の方が大きいことが判明した。そこで FFP の極角 θ の変化を表面第 1 層と第 2 層の層間距離の変化 Δd として解析した。Pt の fcc 格子に Ni が入っていると仮定した場合に、減少した層間距離 $\Delta d = 0.13\text{ \AA}$ であった。今回の場合、 d 電子の占有率がほぼ同じ Pt と Ni 原子の表面合金であることを考えると、電荷の移動による原子半径の変化はほとんどないと考えられる。このことから第

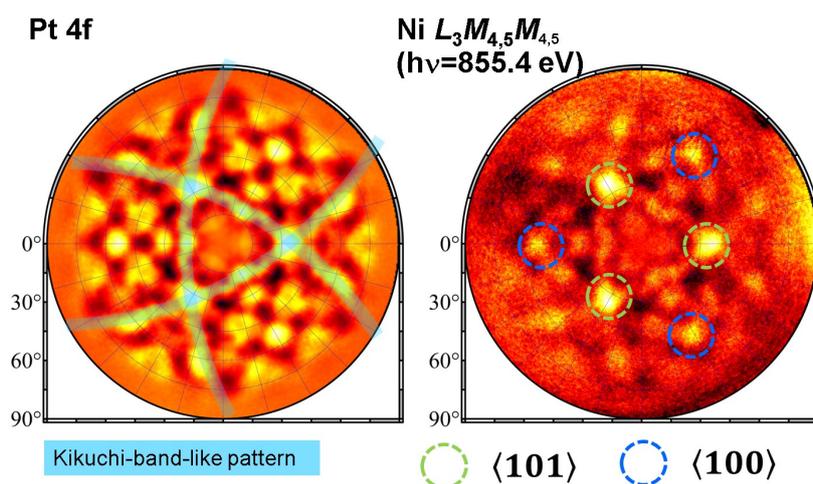


図 3.4 Pt 4f 光電子・Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger 電子の放出角度分布、 $E_k=840$ eV

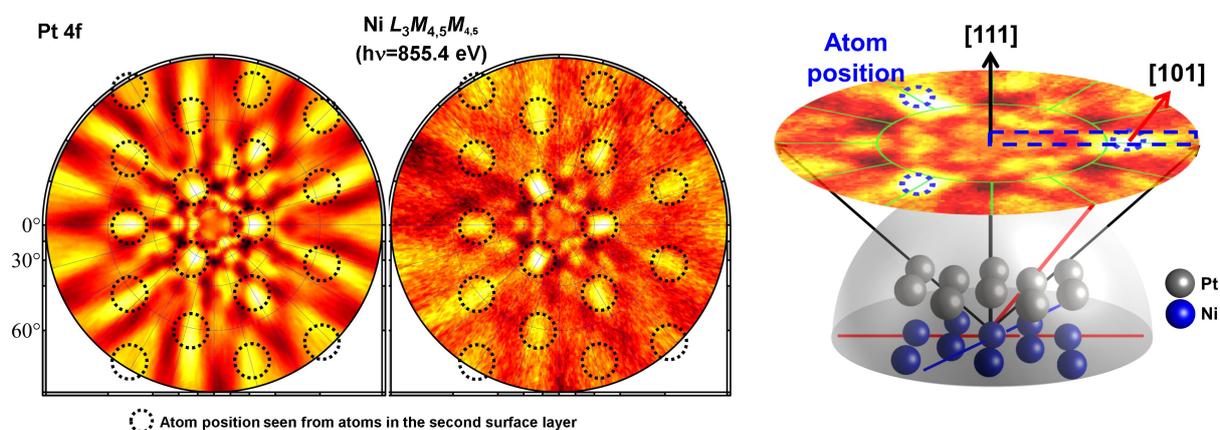


図 3.5 心射投影法による Pt 4f 光電子・Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger 電子の放出角度分布、 $E_k=840$ eV および表面第 2 層目の Ni 原子と表面第 1 層の Pt 原子の位置関係

2 層目が Pt 原子からより原子半径が 0.12 \AA 小さい Ni 原子に変わったことで Pt 原子と Ni 原子の原子間距離の差に相当する層間距離が減少したことを示す。

次に Ni/Pt(111) 表面からの光電子の放出角度分布を用いて Ni 原子が偏析している割合を評価した。先行研究では RHEED による表面に露出した Ni 原子の有無は確認されていたが、Ni の偏析割合までは評価していなかった。そこで、今回新たに Auger 電子の放出角度分布を用いた評価方法を開発した。手法として、得られた Ni 原子からのパターンに対して TMSP シミュレーションによって作成したパターンによるフィッティングである。まず、FFP や回折リングなどによってできる光電子回折模様は、様々なサイトにある Ni 原子から放出された回折模様の線形結合と解釈できる。そこで、表面第 1 層目から第 4 層目に Ni 原子が存在するモデルのシミュレーションを別々に行い、それぞれの層の割合を変更したパターンを線形結合させることでパターンの再現を行った。数値評価の方法としては、次の式によって計算される平均

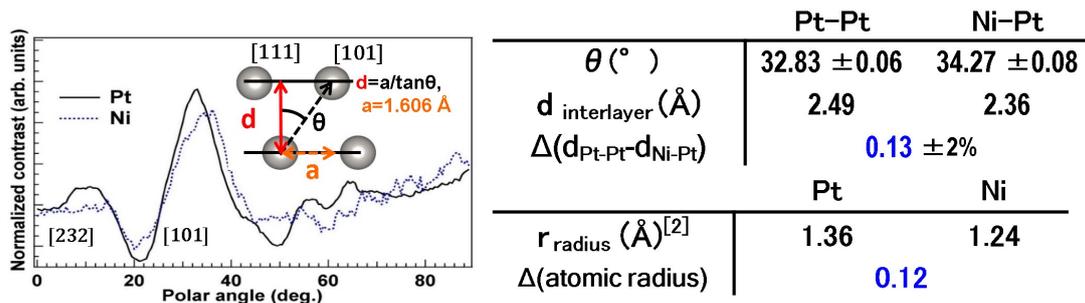


図 3.6 [101] 方位へ沿った極角プロファイルと [101] 方位の FFP の解析による層間距離の算出結果

二乗誤差平方根 (Root Mean Square Error: RMSE) を用いた。また、評価対象であるパターンの作製法は、TMSP 法によって計算されたそれぞれの層の強度割合を 0 から 100% まで 1% 刻みで合計 100% となるように 4 つの変数の組み合わせを作成した。この変数をパラメーターとしてシミュレーションで計算したパターンを組み合わせモデルに対し、得られた Ni のパターンからモデルとの RMSE の値を網羅的に計算した。

$$RMSE = \sqrt{\frac{[P(\theta, \phi) - P_{\text{sim}}^{\text{all}}(\theta, \phi)]^2}{n}} \quad (3.1)$$

$$P_{\text{sim}}^{\text{all}}(\theta, \phi) = \alpha * (a * P_{\text{sim}}^1(\theta, \phi) + b * P_{\text{sim}}^2(\theta, \phi) + c * P_{\text{sim}}^3(\theta, \phi) + d * P_{\text{sim}}^4(\theta, \phi)) + \beta \quad (3.2)$$

このとき、 α, β はフィッティングパラメーターであり、それぞれの係数は $a+b+c+d=1$ と制限されている。

シミュレーションの条件としては、Auger 電子の運動エネルギー $E_k=840$ eV とし、深いバルクの成分は 4 層目に集約した。得られた Ni の放出角度分布は極角 $\theta = 80^\circ$ から 90° の範囲で回折模様が不明瞭であるため、フィッティングの範囲から外している。

この RMSE による評価法によってフィッティングした結果、図 3.8 に示すように 2 層目に 58% の割合で偏析している際に数値が最小になることが判明した。フィッティングによって得られたパターンの特徴は得られたパターンに似ており、第 1 近接の $\langle 101 \rangle$ および第 2 近接の FFP が

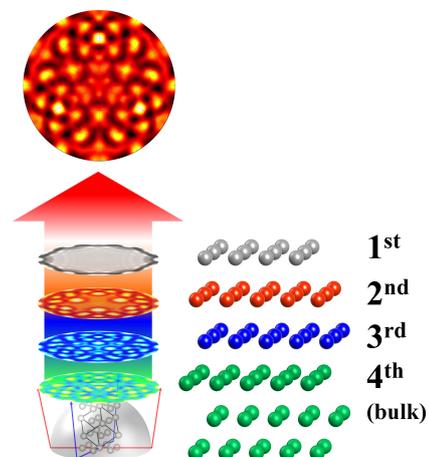


図 3.7 光電子回折における層分解の単純化モデル

強く出ている。第3層目およびバルクからの強いパターンである中心部の $\theta = 0^\circ$ から 20° の範囲の FFP が弱く、Kikuchi-band-like pattern も弱くなっており、バルクからの信号の再現にも成功していることから、バルクへ拡散した成分の存在が示されている。また、第1近接の $\langle 101 \rangle$ を構成しているのは、第2層目の成分であることが判明した。パターンの構成割合としては、バルクも 26% ほどの割合が入っている。しかし、4層目のパターンの中で第1近接の $\langle 101 \rangle$ の FFP の強度が弱い。また、第3層目の第1近接の $\langle 101 \rangle$ の FFP も構成割合が 2% と小さいため、第1近接の $\langle 101 \rangle$ の FFP に注目することで表面第2層に偏析した Ni 原子の電子状態を選択的に測定することができる。この RMSE を用いたフィッティングによってパターンによる偏析した特定のサイトの定量的な解析が可能であることが判明した。

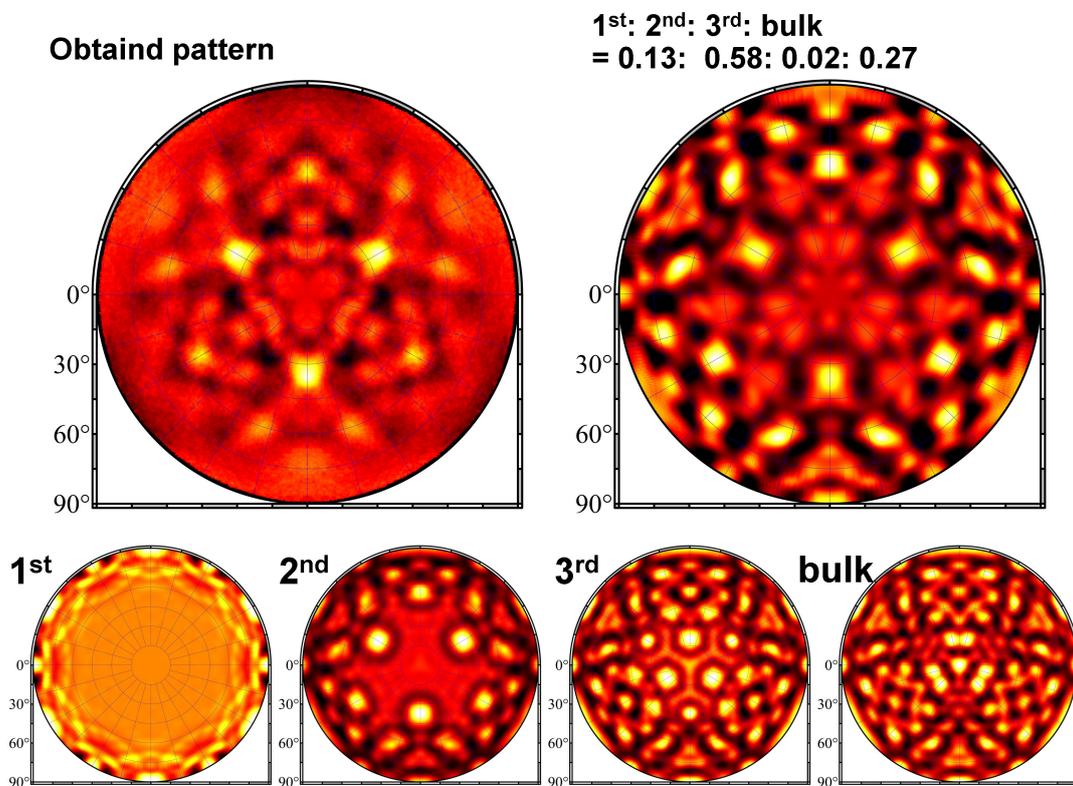


図 3.8 Pt 4f 光電子・Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger 電子の放出角度分布、 $E_k=840$ eV

次に、電子状態についての解析を行うために Ni L 吸収端において X 線吸収端近傍構造 (XANES) の測定を行ったところ、Ni L_3 吸収端において $h\nu=855.4$ eV にて Ni LMM 共鳴 Auger 電子を観測し信号強度が上昇した。また、図 3.9 に示した共鳴 Auger 電子の出射角 $\theta = 60^\circ$ の表面敏感なスペクトルにおいて、ピークが高エネルギー側に 170 meV 移動した。Cu 単結晶上の Ni 薄膜の XANES スペクトルを測定した Matsui らによる報告では、表面第3層目より浅い位置に存在する原子においてシフトが確認されており、報告されたシフト量を参考に比較すると表面第2層目付近の値と考えられる [17]。これは表面内殻準位のシフトとよば

れる現象で、バルクに比べ表面では原子を取り囲む原子の数が減少することで起きる [18]。また、Ni と Pt(001) 面での表面合金について計算されている [19]。これによれば、Pt を試料に Ni を偏析させた場合には第 1 層よりも第 2 層目に優先的に偏析する傾向がある。また、Ni 試料に Pt を偏析させた場合も計算されており、Pt は Ni 試料の第 1 層に優先的に偏析することが分かっている。この報告では計算されている Cu(001) と Ni(001) の偏析についても報告されており、Cu 試料の第 2 層に Ni 原子が偏析した場合の偏析エネルギーは $\delta E_{Ni} = -30$ meV、Ni 試料の第 1 層に Cu が偏析した場合の偏析エネルギー $\delta E_{Cu} = -180$ meV となり、この 2 つの偏析エネルギーの差を取ると、 $\Delta = \delta(E_{Cu}) - \delta(E_{Ni}) = -150$ meV となり、1 層目の Cu 原子の方が偏析エネルギーが大きい。Matsui らの観測した表面内殻準位のシフトの解析では、表面に偏析した Ni から Cu への電荷移動が観測されている [19]。そのため、今回観測された Ni L_3 吸収端での表面内殻準位のシフトは、Pt, Ni の原子のそれぞれの偏析エネルギーの差を見ていると判断できる。

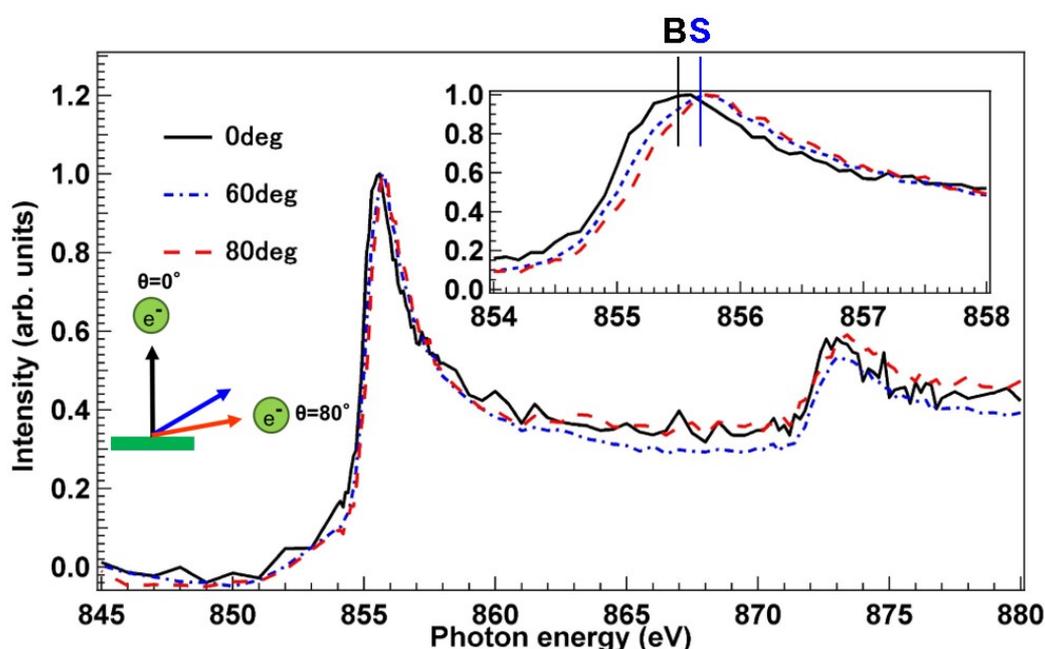


図 3.9 Ni L 吸収端角度分解 XANES スペクトル

また、添加した Ni 原子がどのような働きによって触媒活性に寄与しているかを明らかにするために、試料表面を 4×10^2 Pa の酸素雰囲気曝露し、酸素吸着表面の測定も行った。結果として、図 3.10 に示すように Ni L 吸収端において XANES スペクトルを測定したところ、清浄面と比較して酸素吸着面では L_3 吸収端における最大強度が増加し、エッジジャンプの高さが減少した。この吸収強度の増加は、Ni の 3d 軌道の電子が酸素吸着によって減少し、非占有軌道が増加したことで内殻から励起される電子の量の増加したことが原因と考えられる。また、エッジジャンプの減少した原因も Ni の 3d 軌道の電子の減少と考えられ

る。エッジジャンプは吸収のバックグラウンドの増加に伴うものである。Auger 電子収量の XANES のバックグラウンドは吸収端を超えたことによる Auger 電子の放出である。今回、計測した Auger 電子は Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger 電子放出である。この放出過程は Ni の 2p の光電子放出に伴うホールを埋めるために Ni 3d 軌道から電子が緩和する際に同じ準位の Ni 3d から Auger 電子が放出される。そのため、Ni 3d 軌道の電子が減少することで放出される Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger 電子の放出量が相対的に減少し、エッジジャンプの高さが減少したと考えられる。

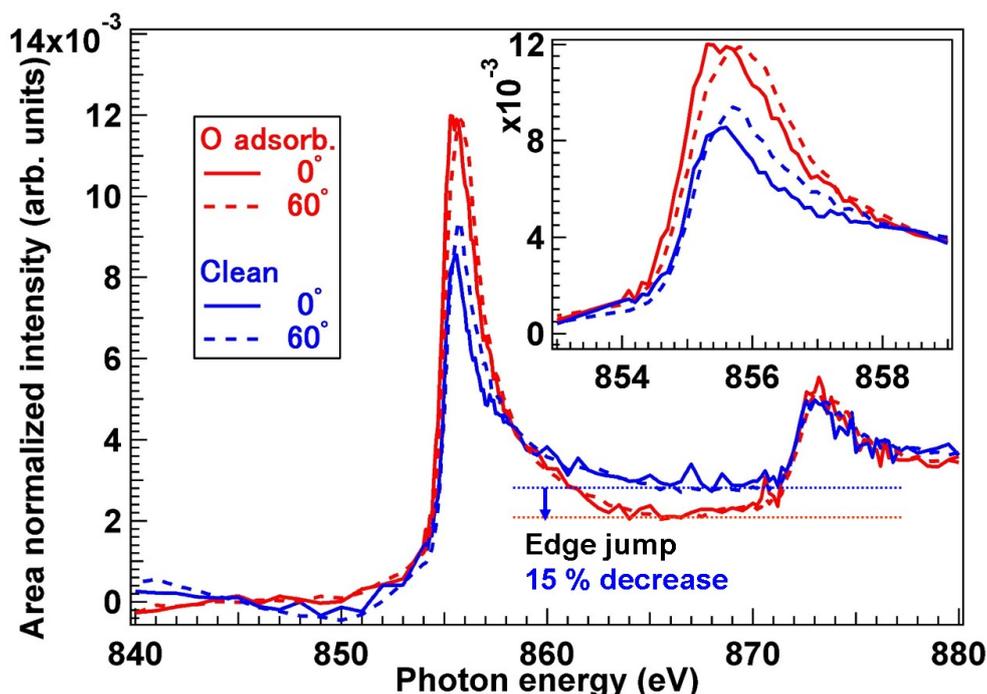


図 3.10 Ni L 吸収端角度分解 XANES スペクトルによる清浄面および酸素吸着面の比較

次に射出角度 $\theta = 60^\circ$ のスペクトルのエッジジャンプと L_3 吸収端の変化から移動した電子の量を見積もった。 O_2 分子吸着表面では、清浄表面のスペクトルと比較して Ni L_3 吸収端のピーク面積が 146% 上昇し、エッジジャンプの強度が 15% 減少した。バルクの Ni 3d には 9 個の電子が入っていると考えると、ピーク面積およびエッジジャンプの高さの変化はおよそ 1.4 個ほどの Ni 3d から吸着した O_2 分子へ電荷が移動した。Ni 3d 軌道の電子が吸着した O_2 分子に供与されることで、 O_2 分子がより負に帯電する。この効果によりプロトンと反応しやすくなり、触媒活性が向上したのではないかと考えられる。また、 O_2 分子の吸着サイトについて考えると、先行研究によれば Pt(111) 表面では hcp hollow サイトでの吸着しやすいと示されている [2]。この hcp hollow サイトには Ni がいるため、電荷の移動が起こると考えられる。Yotsuhashi らによって計算されている hcp hollow サイトに吸着した際の最表面の Pt と O までの距離は 1.5 \AA ほどある [2]。この Pt-O の距離と今回測定された表面第 2 層目

の Ni 原子と表面第 1 層目の層間距離と合わせると、4 Å 弱ある。この数値から考えると Ni が O_2 分子と直接吸着してるとは考えにくい。ただ、Eichler らによれば、 O_2 分子は Ni(111) でも hcp hollow サイトに吸着することに加え、Pt(111) 表面に比べ Ni(111) 表面において吸着した際の前駆体生成のエネルギー及び活性化障壁が低くなると計算されている [16]。また、Ni(111) 表面での hcp hollow サイトに吸着した際、表面からの O_2 分子の距離も 1.5 Å ほどであり、Pt(111) 表面の場合と変わらないと計算されている。これらの結果から表面第 2 層の Ni 原子は、Pt(111) 表面への O_2 分子が吸着挙動に寄与していることが考えられる。

最後に表面第 2 層の Ni 原子からの信号を選択的に得るため、図 3.11 に示すように [101] 方位の FFP について光のエネルギーに対する Ni LMM 共鳴 Auger 電子の放出角度分布の円二色性強度の変化をプロットした。この二色性強度プロットでは、吸収端よりエネルギーの低い領域に価電子帯からの円二色性の強度がバックグラウンドとして観測されている。バックグラ

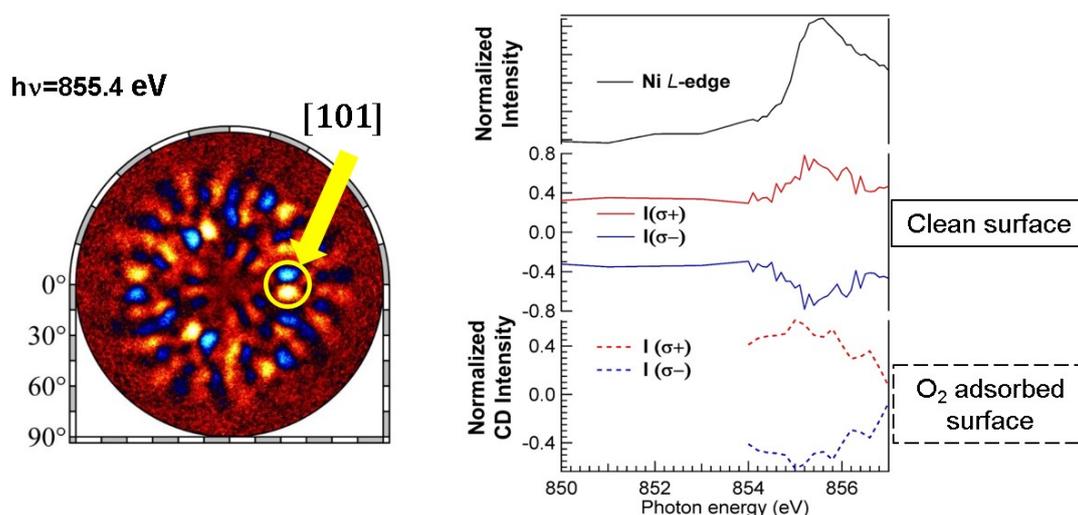


図 3.11 共鳴 Auger 電子回折分光による [101] 方位の XANES スペクトルの CDAD による清浄面および酸素吸着面の電子状態の比較

ウンドの値と比較して、清浄な表面ではわずかに Ni L_3MM 吸収端において強度が増加することが判明した。Matsui らによる Cu(001) の L 吸収において観測された共鳴 Auger 電子の円二色性の発現機構が解明されている。その報告では吸収端では、軌道角運動量の偏ったホールが選択的に生成されることで、放出される Auger 電子に角運動量が受け渡されるとされている。Ni においても L 吸収端を励起したことで軌道角運動量の偏ったホールができたことで、清浄面において円二色性強度の増強が起きたと考えられる。一方、酸素吸着表面では Ni L_3 吸収端においても、円二色性の強度はほぼ増加せず、吸収端より高い光のエネルギーでは減少に転じるような挙動を検出した。しかし、 O_2 吸着表面の測定の際に、吸収端より低いエネルギー領域でのスペクトルを取得することができなかった。この変化は、酸素吸着表面では Ni 原子の 3d 電子が減少したことで遷移過程に変化が起きたと考えられるが、ここで結論を述べる

にはデータ不足のためであると判断する。

3.4 まとめ

3章では、Ni/Pt(111) 触媒表面における反応活性サイトの電子・原子構造解析について説明した。Pt は固体高分子形燃料電池の空気極に使用されており、Pt 表面に Ni を添加すると触媒活性が向上する。しかし、Ni 原子と反応活性との因果関係は明らかにされていない。そこで Ni L 吸収端の共鳴 Auger 電子回折を用いて Ni 周辺の原子・電子構造を明らかにし、触媒反応活性の発現機構について研究した。添加した Ni 原子は主に表面第2層に偏析する。表面第1層の Pt 原子層と第2層の層間距離を Ni 原子がある場合とない場合で比較し、Ni 原子が表面第2層に偏析した場合には第1層と第2層の層間距離が短くなっており、表面構造が緩和されていることを明らかにした。次に Ni L 吸収端角度分解 XANES スペクトルによる解析を行ったところ、結晶内部に比べ表面内殻準位シフトにより、170 meV 深くなっていた。このシフトは、Ni/Cu 表面でも観測されており、異なる原子同士の表面偏析の安定化エネルギーの差にあたるものと考えられる。また、Ni/Pt(111) 表面に酸素分子を吸着させたところ、Ni L_3 吸収端のピーク面積が 146% 上昇し、エッジジャンプの強度が 15% 減少した。表面第2層の Ni 原子の 3d 電子が吸着した酸素に供与されていることで、Pt(111) 表面への O_2 分子が吸着挙動に寄与している。最後に [101] 方位の FFP において Ni LMM 共鳴 Auger 電子の円二色性強度の光に対する変化を測定したところ、 O_2 吸着面での強度変化がほぼ観測されなかった。前述の通り、ここで結論を述べるべきではないが、分子吸着サイトの選択的な電子状態を検出した可能性があり、新たな解析手法となる可能性を見出すことができたことが一つの成果と考えられる。今後、同様の実験を行うことで分子吸着による電子状態の変化を検出したのか、別の要因による変化なのかを明らかにし、新手法とし確立していくことが今後の課題である。

第 4 章

TiO₂ 光触媒表面の反応活性サイトの共鳴 Auger・共鳴による光電子回折分光による解析

4.1 TiO₂-rutile(110) 表面における最表面及びバルク領域別 Ti *L* 吸収端 XANES スペクトルの分離

4.1.1 緒言

二酸化チタン (TiO₂) は、現代の環境問題を解決することのできる材料の一つである。この材料の表面は太陽電池、抗菌材、光触媒として有用な各種機能を有している [22, 1]。これらの機能の性能は、光誘起電荷のための再結合サイトとして作用する表面欠陥状態を減少させる表面パッシベーションによって改善される。色素増感太陽電池の効率の改善例として、Kopidakis らはグアニジン電解質に添加し、表面電荷再結合を減少させることによって光電池の表面パッシベーションに成功している [23]。私が修士課程の研究で関わった先行研究でも、ジエチルジチオカルバメートとピロリジンジチオカルバメート (PDTC) を色素増感太陽電池の光電極の表面パッシベーションに用いることで太陽電池の性能向上に成功した [24, 25]。これらの分子は TiO₂ 表面に吸着し、加熱によって吸着した分子は解離し表面に硫黄原子を残す。XPS スペクトルは、これらの分子からの硫黄原子が表面の酸素原子に結合し、光電極 / 電解質界面での表面電荷再結合を減少させることを示唆した。しかしながら、これらのパッシベーション表面の電子構造はまだ明らかにされていない。本研究の目的は、TiO₂ 表面電子構造に対する PDTC 処理の効果を明らかにすることである。

そこで私は伝導帯構造の部分的な密度を反映する X 線吸収近端構造 (XANES) を用いた。特に本研究では AEY (Auger-electron-yield) 角度分解 Ti *L* 吸収端 XANES スペクトルを用いて、ルチル表面の電子構造の深さ依存性を調べた。Ti *L* 吸収端 XANES スペクトルの場合、

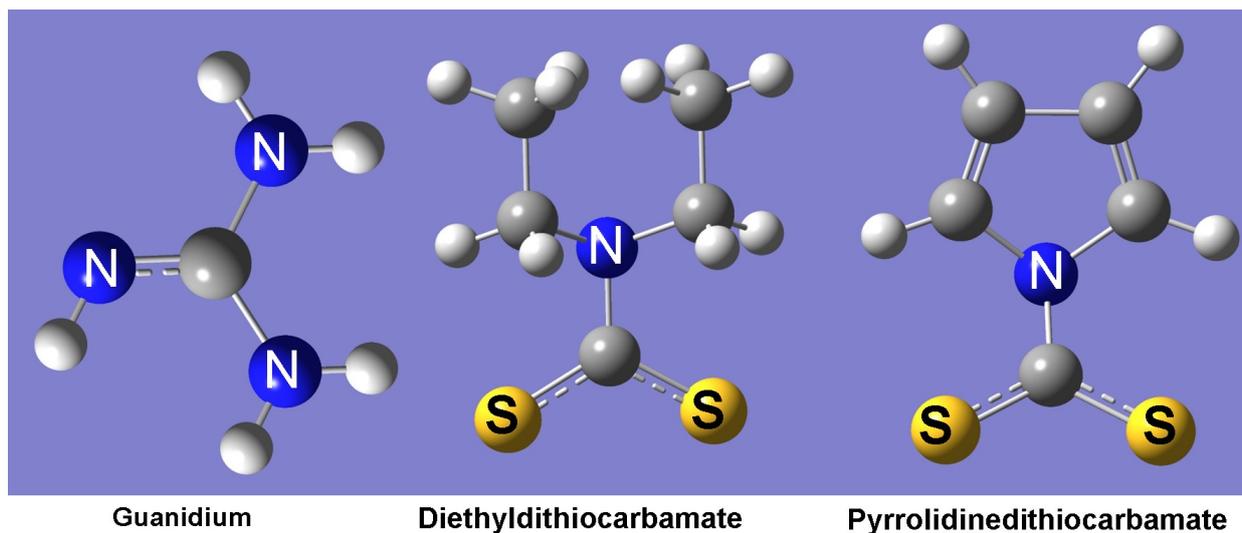


図 4.1 グアニジン、ジエチルジチオカルバメート、ピロリジンジチオカルバメートの分子構造

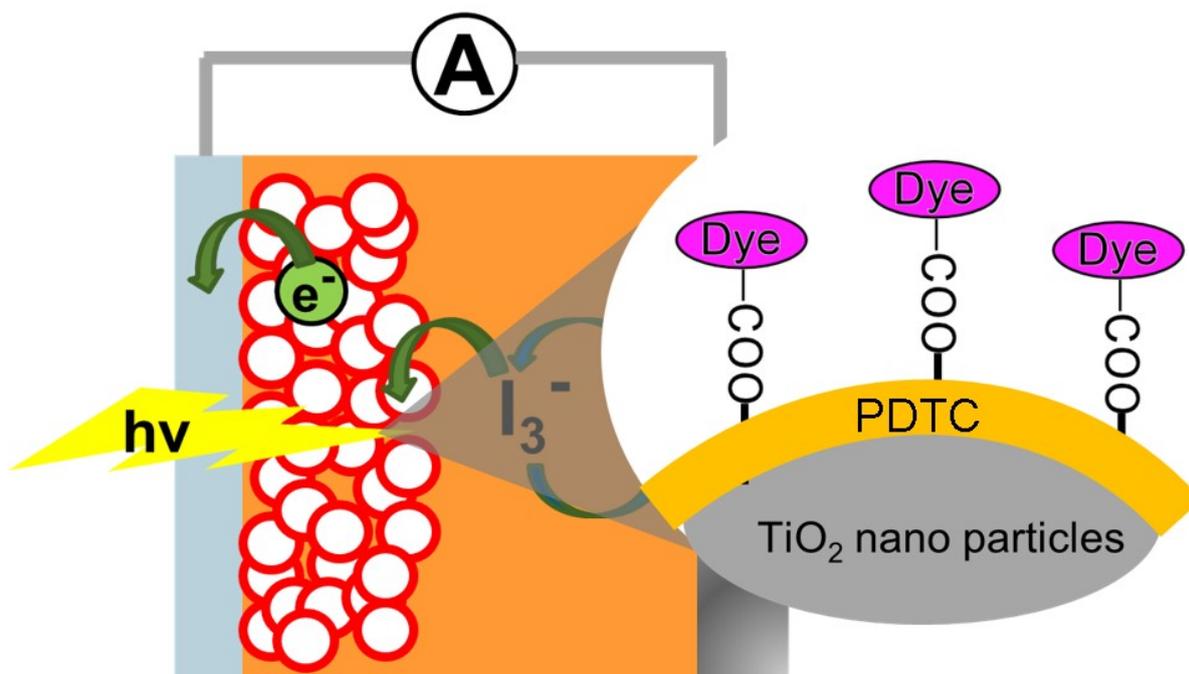


図 4.2 色素増感太陽電池の光電極上に PDTC 分子を添加した場合のモデル図

Ti 3d 部分状態密度の解析が可能である。また、表面とバルク固有のスペクトルを逆行列法で分離した [26]。本稿では、太陽電池効率の向上のために行った硫黄パッシベーション処理後の TiO₂-rutile (110) 表面の電子構造解析を行った。

4.1.2 実験

試料として 0.05wt% の Nb をドーパントとして含む TiO₂-rutile (110) 単結晶を信光社から購入した。パッシベーション処理の有効性を比較するために、2 つの rutile 試料 A および B をそれぞれ 10 mol m⁻³ の PDTC を含むものと含まないアセトニトリル溶液に浸漬した。アセトニトリル溶液に浸漬した後、サンプルを大気中 450 °C で 1 時間アニールした。この PDTC パッシベーション処理は、色素増感型太陽電池のアノード表面における光電変換効率の向上に有効であることが示されている [25]。アニールによって PDTC 分子は分解され、SO₄²⁻ イオンの状態で表面に吸着した [25]。さらに、購入した rutile (110) 結晶 (試料 C) を超高真空チャンバー内で 500 °C で O₂ を導入し、4.0×10⁴ Pa に圧力を維持した状態で加熱した。

まず、rutile (110) 面での PDTC 処理の有効性を確認した。Göpel らによって指摘されているように、Ti L₃MV Auger 電子スペクトルのピーク形状は、表面の少量の欠陥に敏感である [27]。この Auger スペクトルには、原子内 L₃M_{2,3}V (Ti) Auger 電子放出 (Ti 原子内でのエネルギーをやり取りすることで放出される Auger 電子) と原子間 L₃M_{2,3}V (O) Auger 電子放出 (結合している Ti-O 原子間でのエネルギーをやり取りすることで放出される Auger 電子) に帰属される 2 つの主な成分がある。Ti³⁺ および Ti²⁺ の存在により、Ti³⁺ 軌道から 418 eV の L₃M_{2,3}V (Ti) Auger が放出されるのに対して、413 eV の原子間 L₃M_{2,3}V (O) Auger 電子は O 2p 軌道から放出される [27, 28, 30]。図 4.3 は、溶媒中に PDTC を含むもの (実線) および含まないもの (点線) で処理された表面の X 線励起 Ti L₃MV Auger 電子スペクトルを示す。これらのスペクトルでは、原子間 L₃MV (O) Auger 電子は 413 eV に現れ、Ti 3d 軌道からの原子内 L₃MV (Ti) Auger 電子が 418 eV で Ti L₃MV (O) ピークのテール構造として現れた。PDTC なしの溶媒で処理された表面の Ti L₃MV ピークは、PDTC で処理された表面よりも低い運動エネルギーで現れた。また、PDTC で処理した表面の Ti L₃MV ピークは 415 eV で現れ、PDTC なしで処理された表面では 414 eV に現れた。

Nishigaki によると、Ti LMV Auger 電子では、最表面の酸素欠損状態は 414 eV の運動エネルギーの成分として現れる。この成分は、O 2p 軌道からの Ti³⁺ (または Ti²⁺) 原子間の Ti L₃MV (O) Auger 電子に帰属することができる [28, 30]。PDTC 処理後の 414 eV の成分の減少は、この表面の酸素欠損が SO₄²⁻ イオンの吸着によって抑制されたことを示唆している。前回の研究では、PDTC 分子中の硫黄原子が表面に結合していることを報告した [32]。この結果は、最表面で欠陥状態が抑制されていることを示唆している。

また、図 4.4 に示すように、L₃ 吸収端における新規の肩構造が、O₂ 雰囲気中で加熱した試料 C の XANES スペクトルに現れた。一方、試料 A のスペクトルでは、そのような成分を示さなかった。この結果も PDTC 処理が欠陥状態を抑制したことを示している。そして、試料 A の L₃ 領域での吸収強度は、加熱された試料 C の吸収強度よりも強かった。一般に、Ti 3d 軌道は上面の酸素欠損からの導入された電子によって部分的に占有されており、表面パッシ

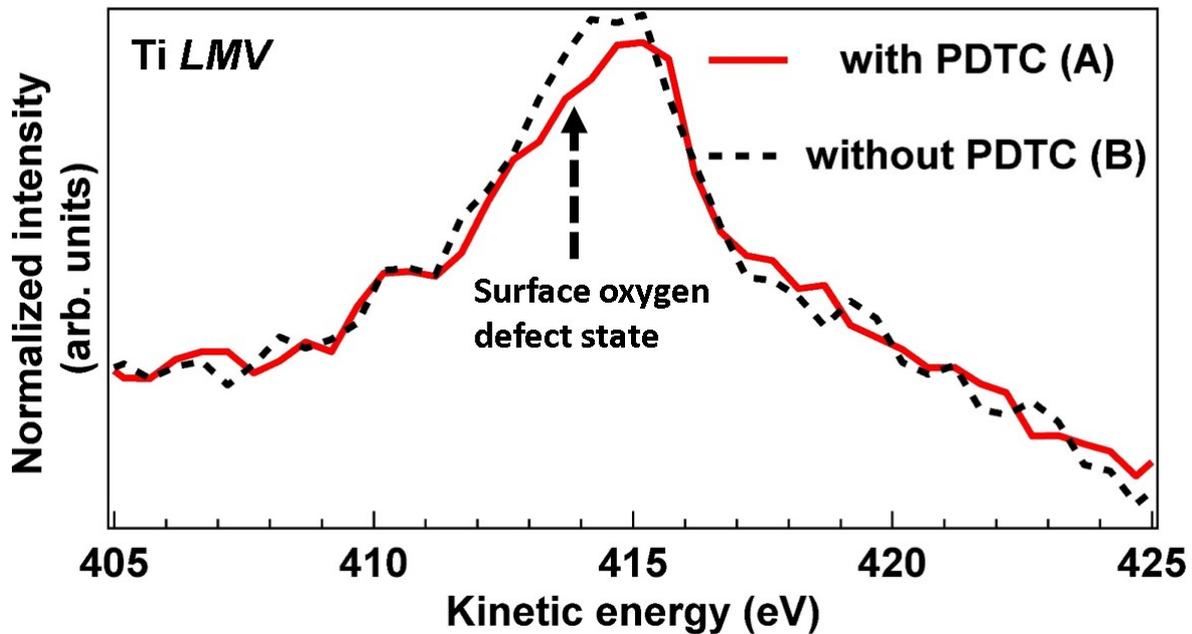


図 4.3 X-ray excited Auger electron spectra of the rutile(110) sample A and B which were treated with (solid line) and without (dashed line) PDTC, respectively. The spectra were measured using a AXIS ULTRA DLD, Shimadzu Corp, Kyoto. Equipped with an Al K α source.

レーションによる酸素欠損準位の減少が、吸収強度の増加をもたらした。したがって、これらの結果もまた、PDTC パッシベーションの有効性を強く示唆している。

rutile (110) 面の光電子回折、光電子スペクトル、AEY-XANES スペクトルの測定には、SPring-8 [33] BL25SU の 2 次元光電子分光実験ステーションに設置された 2 次元表示型球面分析器 (DIANA) [8, 9] を用いた。測定配置として、入射光の軸は試料表面の法線方向に沿って設定した。また、分析装置の許容立体角は 1π ステラジアン ($\pm 60^\circ$) である。試料から放出された電子のエネルギーを分析し、それらの角度分布を蛍光スクリーンに投影した。測定された Auger 電子強度の放出角度 (θ) 範囲は -15° から 90° であり、 $\theta=0^\circ$ の値は試料面の法線方向に対応する。Auger 電子回折の放出角度分布測定およびデータ処理の詳細は、他の文献に記載されている [34])。吸収スペクトルを取得するために 376 eV の運動エネルギーで Ti L_3MM Auger 電子角分布を測定し、光のエネルギーを Ti L 吸収端付近で走査した。各角度での Auger 電子収量の放出角度依存性は、対応する位置で蛍光スクリーンの強度を積分することによって分析した。XANES スペクトルの取得時間は、1 本のスペクトル当たり約 4 分であった。

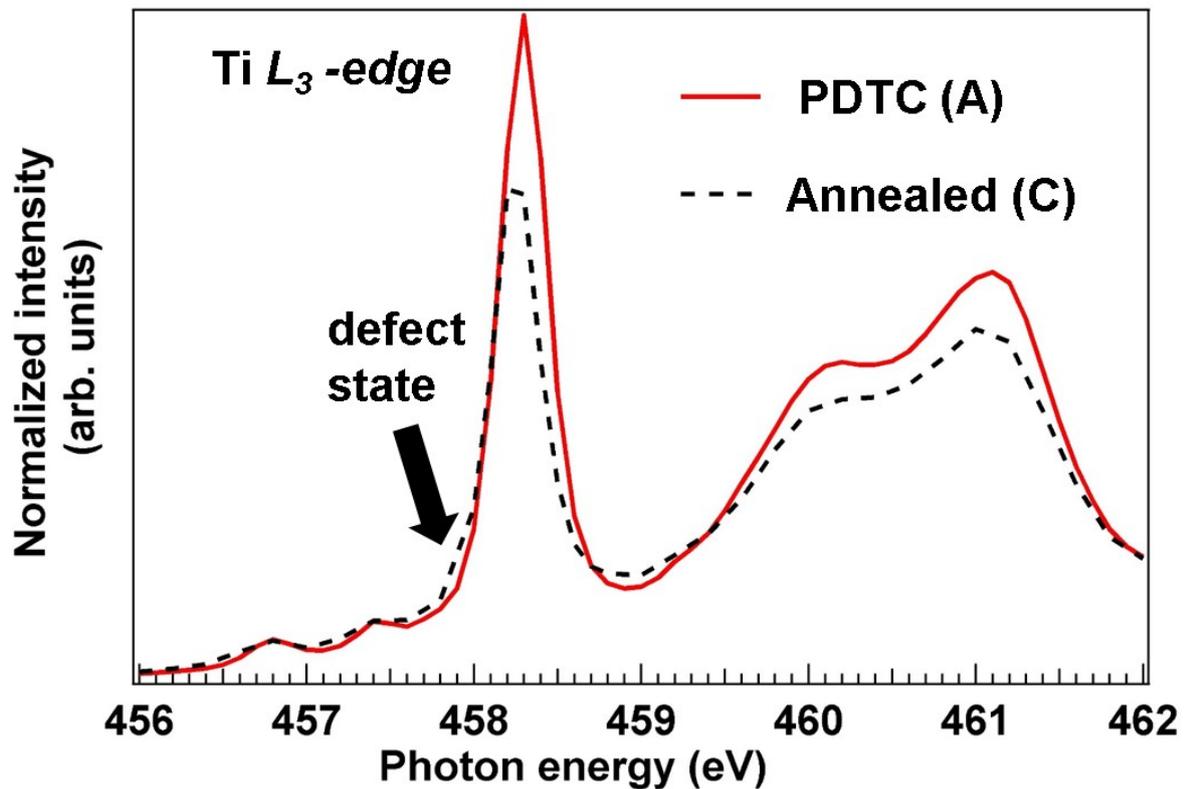


図 4.4 XANES spectra of PDTC treated and annealed in UHV at $\theta = 0^\circ$. Solid: PDTC treatment (sample A), Dashed: Annealed (sample C).

4.1.3 結果と考察

試料 A の表面における欠陥の詳細を明らかにするために、Ti L 吸収端角度分解 XANES スペクトルを測定した。図 4.5(a) および (b) は、rutile (110) 表面の Ti L 吸収端 XANES スペクトルおよび L_3 吸収端の閾値付近の拡大図をそれぞれ示す。実線は直出射 ($\theta = 0^\circ$) におけるバルク敏感なスペクトルであり、破線は斜出射 ($\theta = 80^\circ$) における表面敏感なスペクトルである。入射光と放出される Auger 電子の方向の配置は 4.5(c) に示した。取り込む Auger 電子の出射角が高くすることで、より表面敏感なスペクトルを取得することが可能となる。しかし、出射角度が非常に高い表面すれすれの領域では結晶内部で弾性散乱した出射角の小さなバルク敏感な Auger 電子が含まれることが報告されている [29]。ここでは、弾性散乱の影響を小さくするために $\theta = 80^\circ$ のスペクトルを表面敏感なものとした。また、スペクトルは L_2 吸収端のエッジジャンプにて規格化を行った。2つのスペクトルの最大の差は、 L_3 吸収端 ($h\nu = 458.2$ eV) での t_{2g} (伝導帯の下端) [30] への遷移と帰属されたピークで観察された。表面敏感なスペクトルにおける t_{2g} ピーク強度の減少は、 t_{2g} の電子状態が表面領域において部分的に占有されたことを示唆している。これは、 L_2 吸収端の閾値における t_{2g} ピーク

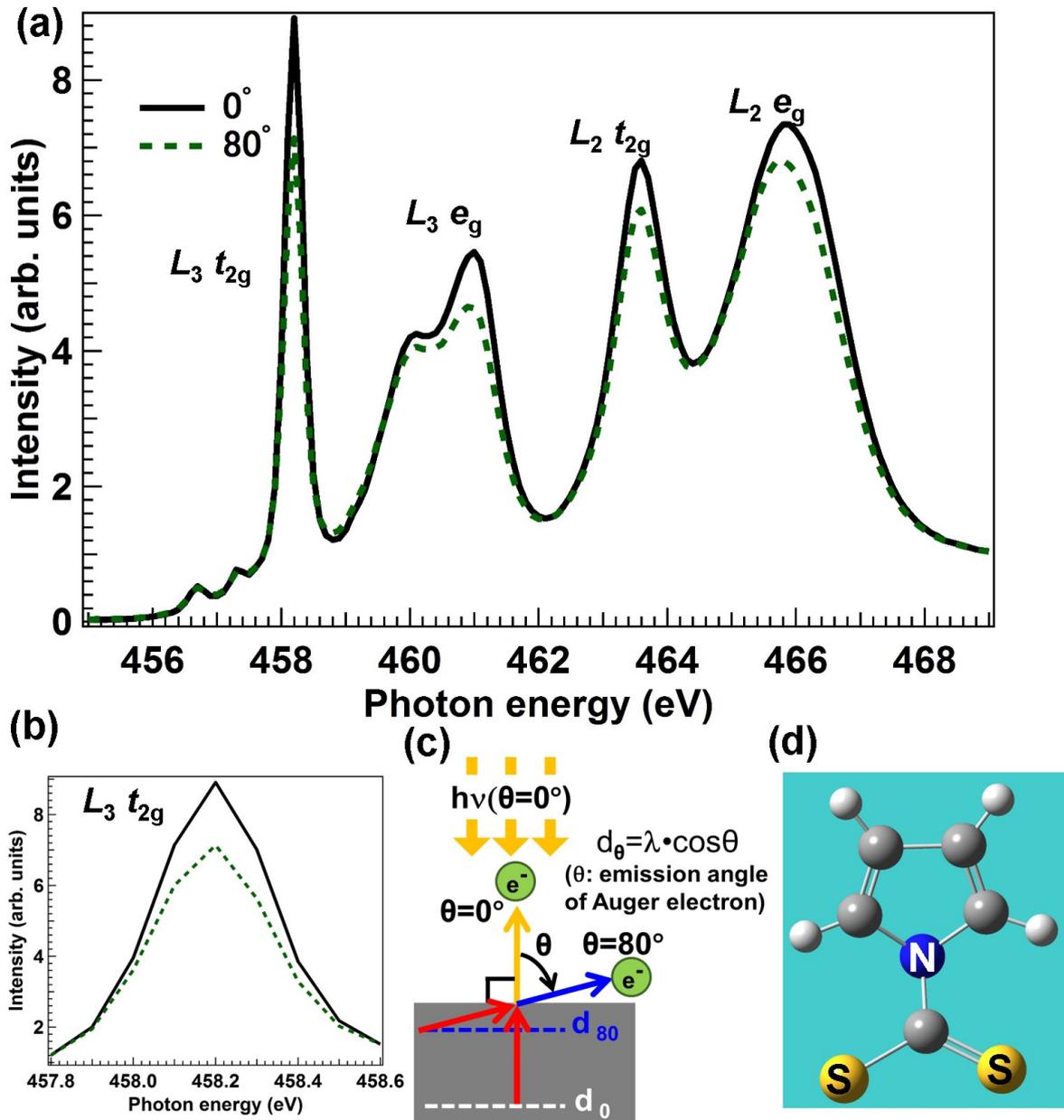


図 4.5 (a) XANES spectra of Ti L -edge of rutile(110) sample A, (b) the enlargements at $L_3 t_{2g}$ transition of Ti L -edge, (c) Incident light direction and the emission polar angle of Auger electrons and (d) Structure of PDTC molecule.

によっても確認された。しかし、光のエネルギー 463.6 eV での $L_2 t_{2g}$ 吸収強度の高さがわずかに 10.6% 減少したのに対し、光のエネルギー 458.2 eV での $L_3 t_{2g}$ 吸収強度は 20.0% 減少した。これは、 L_2 吸収端での t_{2g} 吸収強度の過大評価によるものである。この原因は、測定の際に $L_{2,3}MM$ Auger 電子強度を測定したことにより、 L_2 吸収端領域は L_3MM Auger 電子のバックグラウンドを含む。さらに L_2 領域のピーク幅は L_2 領域のものよりも広い。これも L_2 吸収端における t_{2g} 吸収ピーク強度の差の過小評価につながった。したがって、ピーク高さではなく、ピーク面積を比較した。

スペクトルにおける第2の顕著な差異は、遷移のピーク形状であった。 $L_3 e_g$ のピークは2つの成分に分割されるが、これらの2つの成分は併合され L_2 吸収端にブロードなピークを形成することに注目すべきである。そして、Maganas らや Krüger によると、 $L_{2,3}$ の e_g のピーク形状は t_{2g} のピーク強度の変化によってある程度影響を受けることが報告されている [35, 36]。しかしながら、 $L_3 e_g$ ピークのより高エネルギー側の成分は、バルク敏感なスペクトルよりも表面敏感なスペクトルにおいて小さい。この相違は、後述する表面における長距離秩序の消失によるものである。

次に電子構造の深さ依存性を明らかにするために、これらのスペクトルの放出される Auger 電子の極角依存性を分析した。各放出角 θ における Ti L 吸収端 X 線吸収スペクトルを規格化した。

$$\bar{I}_\theta(h\nu) = I_\theta(h\nu) / \int_{h\nu=450}^{h\nu=485} I_\theta(h\nu) d h\nu \quad (4.1)$$

次に射出角度平均スペクトル $I_{\text{ave}}(h\nu)$ を求めた。

$$I_{\text{ave}}(h\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \bar{I}_\theta(h\nu) d\theta \quad (4.2)$$

最後に、各放射角度に対する放射角度の平均スペクトルから差異スペクトルを計算した。

$$\Delta \bar{I}_\theta(h\nu) = \bar{I}_\theta(h\nu) - I_{\text{ave}}(h\nu) \quad (4.3)$$

図 4.6 の 2 次元強度マップは、差異スペクトル $\Delta \bar{I}_\theta(h\nu)$ の放出角依存性を示している。反対の符号ではあるが、低および高極角での差異スペクトルはほぼ同一であった。なお、射出角 $\theta = 47.5^\circ$ では (4.6 の白い破線)、差異スペクトルはほとんど構造を持たない。この結果から PDTC 処理された rutile (110) 表面の電子構造が 2 つの主要成分 (表面層およびバルク領域) を有することを強く示している。特に L_2 吸収端の場合、表面感受性スペクトルの e_g ピークは低エネルギー側にわずかにシフトした。このピークシフトは、最表面のステップやキックなどによる構造的な歪みによるものと考えられる。

次に、我々は表面領域の厚さ d を推定した。まず、376 eV の運動エネルギーを持つ Auger 電子の非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path: IMFP) は、Tanuma らの TPP-2M [6] と結晶構造データを用いて 9.98 Å と決定した [37] 深さ z で放出される Auger 電子の強度は、

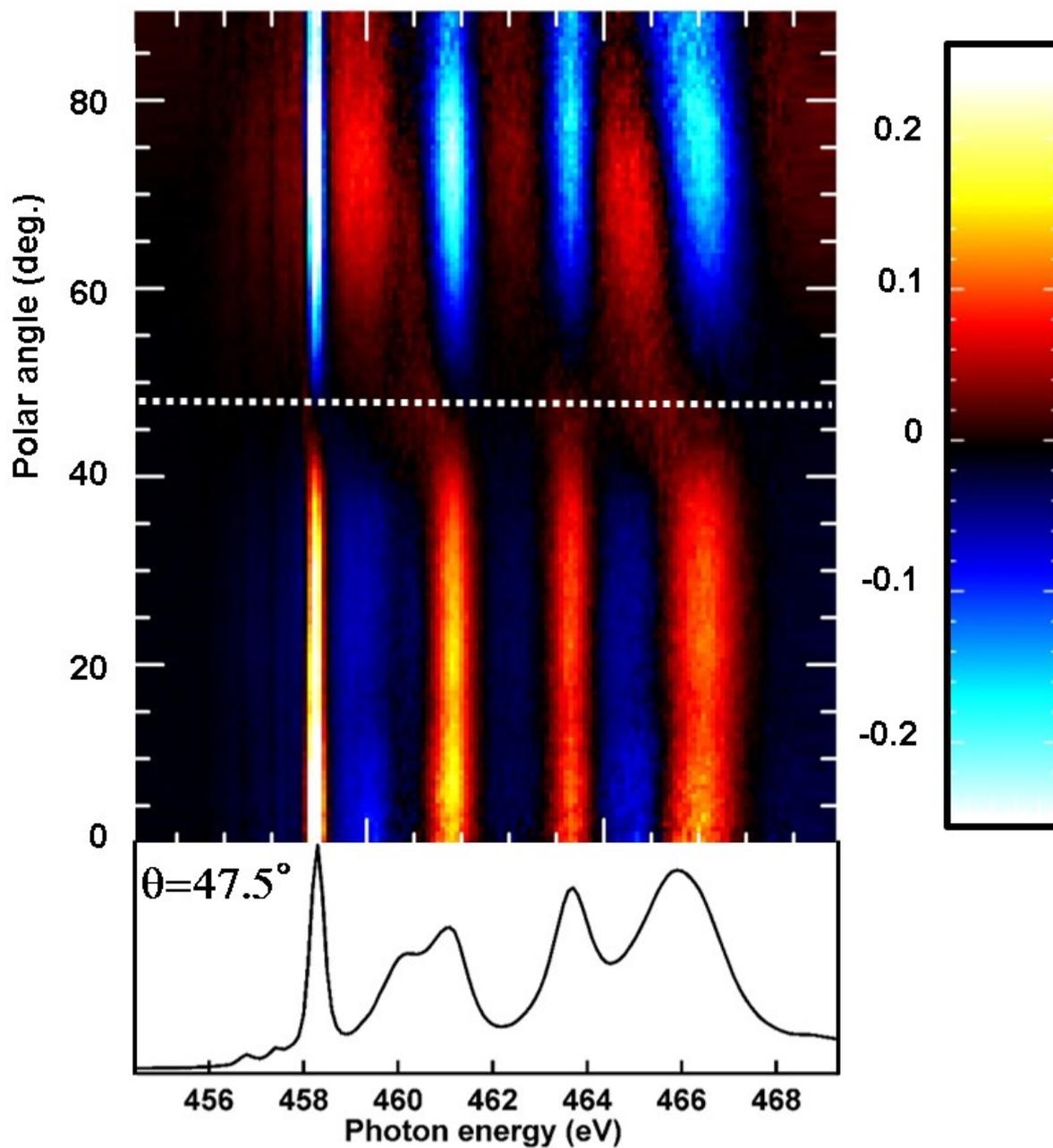


図4.6 The emission angle dependence of the deviation of Ti *L*-edge X-ray absorption spectra relative to the emission angle averaged spectrum of sample A.

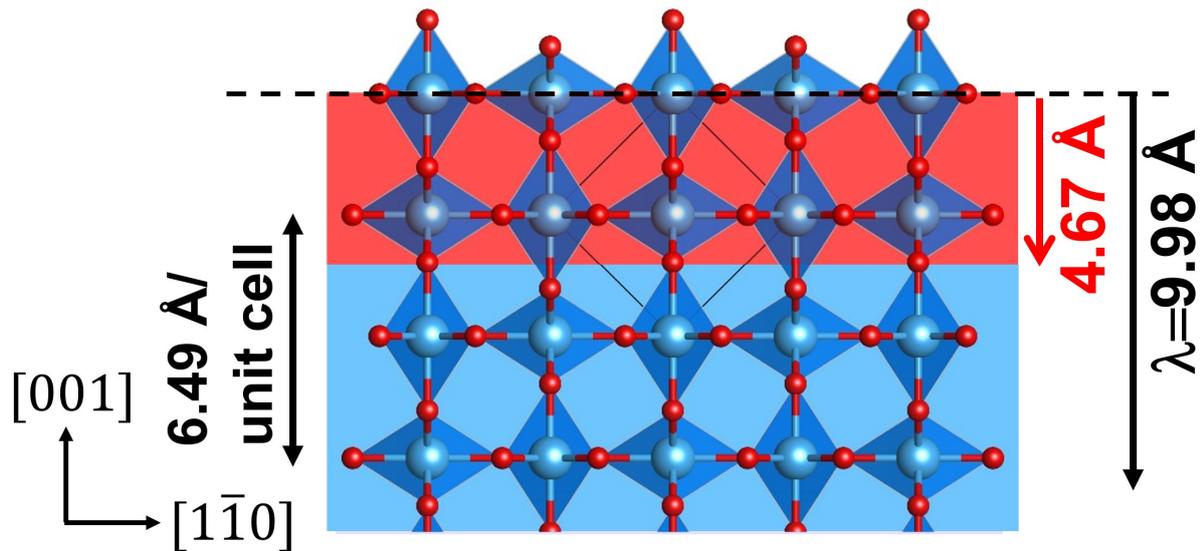


図 4.7 Surface structure of rutile (110).

極角 θ に依存し、以下の式で表すことができる。

$$C_{\theta}(z) \propto \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right). \quad (4.4)$$

したがって、表面およびバルク成分の強度は以下の通りである。

$$S(\theta) = \int_0^d C_{\theta}(z) dz \propto \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right) - 1, \quad (4.5)$$

$$B(\theta) = \int_d^{\infty} C_{\theta}(z) dz \propto \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right). \quad (4.6)$$

表面およびバルク領域の強度は、出射角 $\theta = 47.5^\circ$ で等しいことから、表面領域の厚さ $d = 4.67 \pm 0.14 \text{ \AA}$ と推測された。エラーバーは IMFP のあいまいさから約 3% と推定されている。また、注意すべき点は rutile (110) の単位格子の高さ (6.49 Å) よりも小さいことである。図 4.7 に示すように、1 つの単位格子に 2 つの Ti 原子が含まれている。Krüger らと Minato の報告によると、酸素欠陥からの電子が準表面領域の Ti 原子に局在している [38, 39]。この値は、これらの研究と一致しており、導入された電子がこの領域に局在していることを示唆している。

最後に、サイト別の Ti L 吸収端 XANES スペクトルを逆行列法で分離した。観測された角度分解 XANES スペクトルは、表面およびバルク固有の XANES スペクトルの線形結合である。そこで、我々は以下の連立方程式を解くことによって、表面およびバルク固有の XANES スペクトルを導き出した。

$$\begin{pmatrix} I_{0^\circ}(h\nu) \\ I_{80^\circ}(h\nu) \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} I_{\text{surf}}(h\nu) \\ I_{\text{bulk}}(h\nu) \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

$$A^{-1} \begin{pmatrix} I_{0^\circ}(h\nu) \\ I_{80^\circ}(h\nu) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{\text{surf}}(h\nu) \\ I_{\text{bulk}}(h\nu) \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

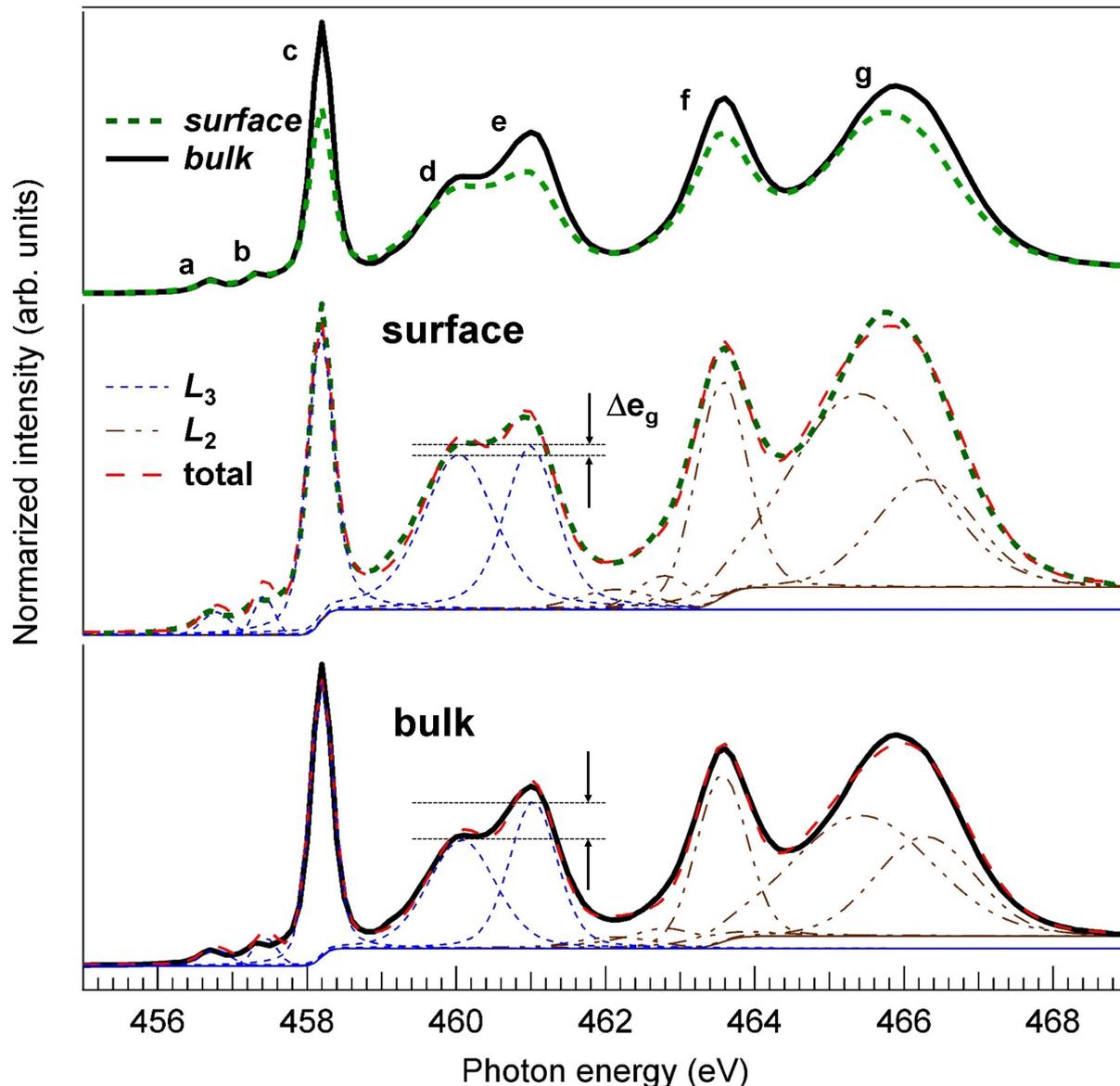


図 4.8 Separated XANES spectra of Ti *L*-edge of rutile (110) of sample A.

$I_{0^\circ}(h\nu)$ と $I_{80^\circ}(h\nu)$ は、それぞれ 0° (法線方向)、 80° (表面すれすれ出射) の放射角で測定されたスペクトルである。A は、式 (5) および (6) を満たす 2×2 の係数行列である。

$$A = \begin{pmatrix} S(0^\circ) & B(0^\circ) \\ S(80^\circ) & B(80^\circ) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.374 & 0.626 \\ 0.933 & 0.067 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

推定された表面及びバルク固有の XANES スペクトルを図 4.8 に示す。これらのピークはガウス関数とローレンツ関数の組み合わせと、 L_3 と L_2 の吸収端でのステップ関数でフィッティングした。フィッティングしたバルク固有スペクトルにおける各ピークの励起光のエネルギーを表 4.1 に示し、表面スペクトルの強度も同表にまとめた。

表 4.1 Photon energy and normalized intensity of peaks in the Ti *L*-edge XANES spectra of rutile (110).

	bulk energy (eV)	surface energy shift (eV)	relative peak intensity(%)
a pre-edge	456.7	0.0	93.4
b	457.3	0.0	107.6
c <i>L</i> ₃ <i>t</i> _{2g}	458.2	0.0	68.5
d <i>e</i> _g	460.1	0.0	92.1
e <i>e</i> _g	461.0	− 0.1	75.8
f <i>L</i> ₂ <i>t</i> _{2g}	463.6	0.0	82.3
g <i>e</i> _g	465.9	−0.2	88.1

結果として、表面固有のスペクトルには追加の構造は見られなかったことは特筆すべきことである。2つの小さなピーク a および b が両方のスペクトルで観察され、これらは Ti p^5d^1 多重項および Ti 3d 部分状態密度によるピークと同定されている [40, 41]。L₃ 吸収端で Ti 2p から *t*_{2g} への遷移と同定されているピーク (c) に顕著な差が現れ、表面固有のスペクトルの強度はバルク固有のスペクトルの強度の 68.5 % であった。ここでカーブフィッティングによって分離した L₃ *t*_{2g} ピーク面積を比較することにより、*t*_{2g} の空状態の数を推定した。表面領域には約 2 個の Ti 原子が含まれているため、20.1% のピーク面積の減少は、表面の切断と硫黄原子による補償のために 6/5 電子が *t*_{2g} 状態を満たしたことを示した。図 4.4 に示すように defect がある表面では吸収端の低エネルギー側に新たな準位が発生することが明らかになっているが、表面とバルクの準位の占有率の変化による価数は変化していないと考えられる。[31]。一方でピークフィッティングの結果を見ると、バルクと比較して表面のピークの半値幅が広がっている。また、バックグラウンドとして評価した L₂ 吸収端でのエッジジャンプの高さも 14% ほど上昇している。今回の解析では、L₂ のエッジジャンプでスペクトル強度を規格化している。このことからバルクと比較して表面への電荷の移動量がこのバックグラウンドの変化分だけ過大評価されている可能性がある。また、L₃ *t*_{2g} の差異に加えて、L₃ 吸収端の Δe_g の変化が、両方のスペクトルで観察された。表面固有のスペクトルのピーク d の強度は、バルクのそれよりも僅かに小さい。しかし、表面固有のスペクトルのピーク e の強度は、バルクスペクトルの強度の 75.8% であった。Maganas および Krüger は、Ti *L* 吸収端 XANES スペクトルの理論的研究において、例えば表面領域のピークプロファイルが長距離秩序構造に敏感であることを報告した [35, 36]。このことから観測された表面固有のスペクトルの変化は、残留した硫黄原子と、最上部表面に O および Ti 原子の架橋などの結合が存在しないことで隣接する Ti 原子の電子状態に作用していると判断する。以上の結果から、Ti *L*₃ MV スペ

クトルおよび分離された Ti *L* 吸収端 XANES スペクトルの結果は、PDTC 不動態化表面で欠陥状態が抑制されていることを示唆している。したがって、励起された電子は電荷再結合なしに容易に光触媒反応部位に移動する。更に、この方法は単純な湿式化学処理によって欠陥のない表面を得るために使用することができるも示された。

よって、この研究では、サイト固有の Ti *L* 吸収端 XANES スペクトルを分離することに成功し、TiO₂ 表面に 2 つの主成分を有することが明らかになった。表面およびバルク固有のスペクトルとの間の差異は、表面での電荷の再分布と長距離秩序における歪みに起因する。PDTC 処理による rutile 表面のパッシベーションは、太陽電池の光電極表面の電荷再結合サイトを除去し、変換効率を改善するのに有効であることが示された。

4.1.4 まとめ

この 4-1 章では Auger 電子回折パターンとして、Ti *L*₃MM AEY-XANES による硫黄パッシベーション処理を施した rutile (110) 表面を分析した。表面敏感なスペクトルおよびバルク敏感なスペクトルは、*L*₃ *t*_{2g} および *e*_g 領域の差異を明らかにした。

表面とバルクで電子状態が違いから表面およびバルク固有の XANES スペクトルを逆行列法によって推定したところ、表面固有のスペクトルの *L*₃*e*_g 領域は、バルク領域のそれとは著しく異なっていた。この違いは、表面での電荷の再分布と長距離オーダーでの歪みによるものであり、欠陥準位によるスペクトルの成分は発生していないことが判明した。

この結果、PDTC 処理によるパッシベーションは、ルチル表面上の再結合欠陥部位の数を減らすのに有用であり、光触媒および太陽電池の開発にとって不可欠であることが判明した。また、角度分解 XANES スペクトルに対して逆行列法を用いた電子状態ごとのスペクトルの分離が可能になった。これにより、バルクと異なる電子状態を個別に議論し、表面処理や分子吸着表面の違いの議論などに利用できると考えている。

4.2 共鳴光電子放出角度分布の円二色性による TiO₂-rutile(110) 表面の反応活性サイトの解析

4.2.1 緒言

酸化チタン (TiO₂) は唯一実用化されている光触媒材料である。しかし、その光触媒活性を左右する局所的な活性サイトやその電子状態を明らかにした研究は少なく、原子レベルでの研究は進んでいない。rutile 表面での反応に関係しているとされている表面は (110) 面であり、表面に吸着した水や分子の分解サイトや蒸着した Pd などの原子の構造が特定されている [42, 43]。

そして、反応活性サイトとして考えられているものの一つとして、TiO₂ 表面に存在する酸素欠陥がある。rutile(110) 面の最表面では O 原子が図 4.9 のように欠損している。先行研究として挙げる Krüger らや Minato による研究では、この酸素欠陥が存在する場合に酸素との結合に使われていない電子が TiO₂ の価電子帯に導入されるが、この電子は rutile(110) 面では第 2 層目の Ti 原子周辺の Ti 3d 軌道に局在化している [38, 39]。この電子状態が、表面にて反応が起きるためには吸着分子や水が反応するための局在化しているこの電子が光触媒活性に寄与していると考えられている。しかし、これまで酸素欠陥に由来する局在化した電子の始状態を証明した研究はなかった。先行研究として挙げている Krüger らや Minato による研究でもこの酸素欠陥から電子が局在化したサイトの特定は行っているが、測定した光電子の始状態が Ti 3d であるとの証明は行っていない。この原因は、手法にある。Krüger らが利用したのは共鳴光電子回折法であり、我々が利用している手法とほぼ同じであるため、特定の電子状態を持つ原子構造を明らかにすることができる。しかし、放出された電子の始状態などの情報を解析することはできない。また、Minato が利用した STM も多くの研究者が利用し、表面構造を知るためには非常に有効ではあるが、大きな弱点として元素選択性が無い。電子状態の解析にもプローブのポテンシャルなどを変えて得た画像や STS などで得られる電子状態と第一原理計算での突合せが必要なことがあり、活性サイトの選択的な測定には向いていない。そこで、私たちは Krüger らも用いた共鳴光電子回折法による測定の際に、励起光として円偏光を用いることで原子軌道解析を行った。

円偏光を用いることで光電子の放出角度分布に円二色性が観測されることが知られており、この円二色性は Daimon の式 [20] で計算することができる。

$$\Delta\phi = \tan^{-1} \frac{m^*}{kR \sin^2 \theta} \quad (4.10)$$

また、Matsui らの研究では、円偏光励起によって得られる共鳴 Auger 電子の放出角度分布にも円二色性が現れることが報告されている [21]。直接放出される光電子は光からの角度運動量を受けとることができるため、円偏光励起の際の光電子の放出角度分布に円二色性が観測され

る。しかし、Auger 電子の放出は、光電子が放出された際のできる内殻のホールへ浅い軌道から落ちる際のエネルギーを受け取って放出される二次過程である。そのため、光からの角運動量をほぼ受け取ることができないため、円二色性はほとんど観測されない。しかし、吸収端では軌道角運動量に偏りができるため、浅い内殻から内殻のホールに電子が失活するパスに偏りができる。この影響で、部分的に角運動量が受け渡されることで共鳴 Auger 電子の放出角度分布にも円二色性が観測される。そして、共鳴 Auger 電子の放出角度分布の円二色性 (Circular Dichroism of Angular Distribution: CDAD) の FFP には原子軌道の始状態の情報が含まれている。それぞれの原子軌道の持つ磁気量子数ごとに放出強度が正規分布を持ち、この正規分布の放出される角度は Daimon の公式で求めることができる。よって、それぞれの原子軌道に分離することで共鳴 Auger 電子の CDAD に影響を与えた原子軌道の解析に使うことができる。この共鳴 Auger 電子の CDAD は Cu, Ni などの d 軌道が完全に詰まった系にて観

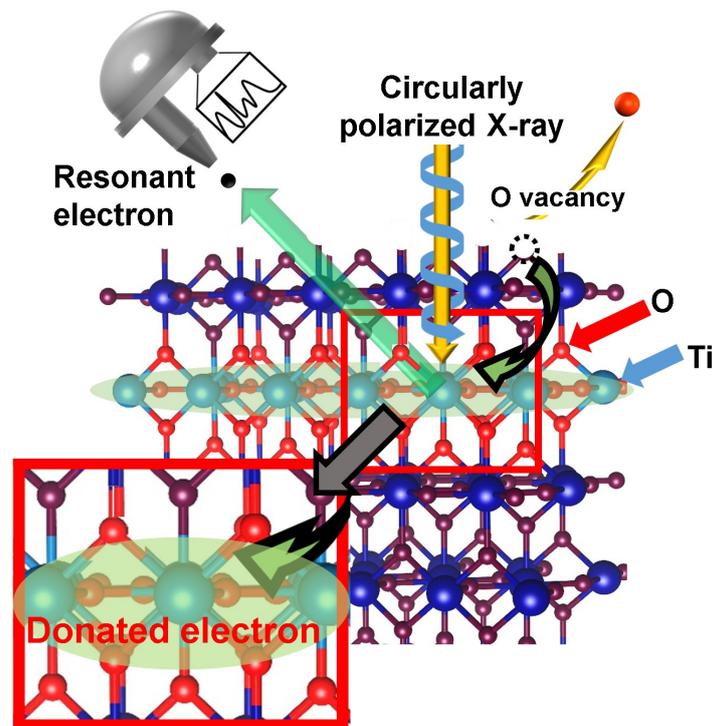


図 4.9 rutile(110) 表面における酸素欠陥による電子導入モデル

測されるが、d 軌道にほとんど電子の詰まっていない Ti では共鳴光電子の CDAD として観測されることが本研究で判明した。

そこで電子状態の原子・電子構造および原子軌道を共鳴光電子回折の円二色性を用いて、rutile(110) 表面のサイト選択的に光触媒の反応に関係していると考えられる TiO₂-rutile(110) 表面の局在化した Ti 3d 電子解析を行った。

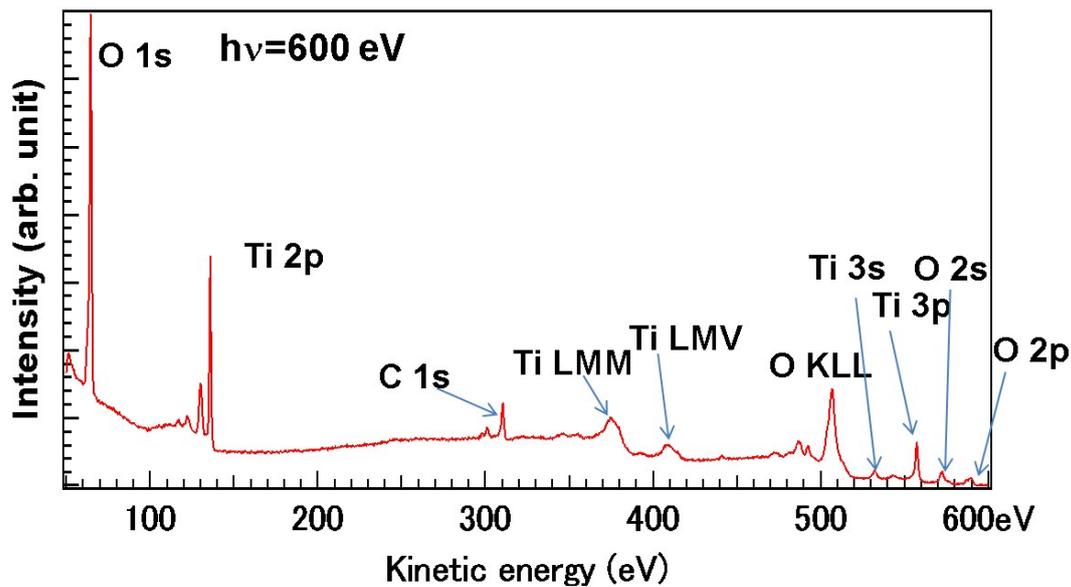


図 4.10 $h\nu=600$ eV での XPS とピークの帰属

4.2.2 実験

酸化チタン試料として、 4° off 角度のついた TiO₂-rutile(110) 単結晶 (信光社) を使用した。実験は X03DA PEARL (SLS, Switzerland) にて行い、表面の清浄化のために、大気圧下での酸素雰囲気による加熱 (450 °C, 1 hr) と真空中にて酸素気流中 (3.0×10^{-4} Pa) を用いた加熱 (500 °C, 30 min) を行った。また、共鳴 Auger 電子回折の測定に使用した吸収は Ti L 吸収端 ($L_3 t_{2g}$, $h\nu=457.9$ eV) である。

4.2.3 結果と考察

まず、図 4.10 に示すように $h\nu=600$ eV での XPS を取得し、内殻の光電子および Auger 電子ピークの同定を行った。そして、Ti LMM Auger 電子の放出角度分布を測定し、結晶方位の確認を行った。そして、先行研究にて報告されている欠陥準位の電子状態について解析するために、図 4.11 に示すように欠陥準位の放出角度分布に強い強度を持つと考えられる [223] 方位 (図中水色の○) の FFP に注目した。この FFP は第 2 層の Ti 原子から見たときの第 2 層の酸素原子である。rutile(110) 表面には、酸素欠陥が存在していることが指摘されている。そして、Minato や Krüger 先行研究において、表面第 2 層目の Ti 原子に酸素欠陥の発生により発生した余剰の電子の導入が起こり、表面第 2 層目の Ti 原子の Ti 3d 軌道に局在化していることが考えられている [38, 39]。[223] 方位の FFP において Ti 及び O 原子からの光電子と Auger 電子の関係を確認するために、図 4.12 に示すように励起光/電子の 2 次元 ($h\nu$ vs. E_k)

) エネルギースキャンを行った。この結果、Ti 原子の Auger 電子の運動エネルギーはそれぞれ 375 eV (L_3MM), 407 eV (L_3MV), 446 eV (LV Auger 電子: 共鳴光電子) となった。また、Ti L 吸収端付近のスペクトルには 2 次高調波による Ti 2p の光電子が含まれている。この中で欠陥準位の電子状態を含んでいると考えられる $E_k=446$ eV の Ti LV Auger 電子は Ti の電子配置では、Ti 2p 軌道から Ti 3d 軌道へ励起された電子が Auger 電子の放出過程に関わる participator Auger 過程と呼ばれる特殊なものである。そして、この Auger 電子は、吸収端付近で Ti 3d の光電子と Ti LV Auger 電子の終状態が同じになる共鳴状態の時に強く観測される。この共鳴状態では Ti 3d 軌道からの直接放出と Auger 電子放出の区別ができないため、この放出電子は一般的に共鳴光電子と呼ばれている。

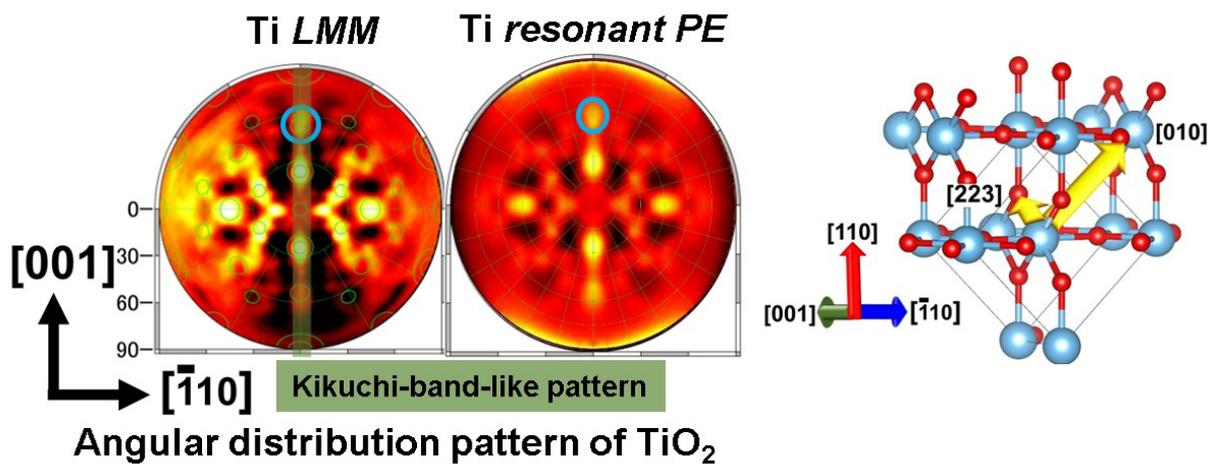


図 4.11 Ti L_3MM Auger 電子回折模様と欠陥準位の共鳴光電子回折パターン、図中の○は [223] 方位の FFP

次に、この 3d 電子が局在していることを証明するために円偏光 X 線励起の共鳴 Auger 電子の角度分布をそれぞれの Ti L_3MM , L_3MV , 共鳴光電子にて観測し、円二色性を調べた。

結果として、 L_3MM 過程では円二色性が発現しなかった。 L_3MM 過程では Auger 電子の放出過程では 3p から 2p に電子が遷移するときに、軌道角運動量の変化が無いとため、放出される Auger 電子への角運動量の移動が無く円二色性が観測されなかったと考えられる。また、Ti L_3MV 過程でも円二色性が確認されず、Ti 2p から Ti 3d への共鳴励起の際に、放出された Auger 電子への角運動量の受け渡しが行われなかったことが考えられる。一方、図 4.13 に示すように Ti 共鳴光電子放出過程では円二色性が明瞭に観測され、 L_3 吸収端での円二色性の強度も XANES スペクトル同様に変化している。観測された円二色性が光電子によるもの場合、励起光のエネルギーを走査することによって円二色性の強度が減少し、XANES スペクトルと同様な吸収構造は示さない。これらの結果から観測された円二色性は共鳴光電子だと考えられる。ただ、TiO₂ の価電子帯には O 原子由来の 2p の価電子が含まれているため、O 2p から直接放出された光電子の円二色性が観測された可能性が考えられる。今回使用した

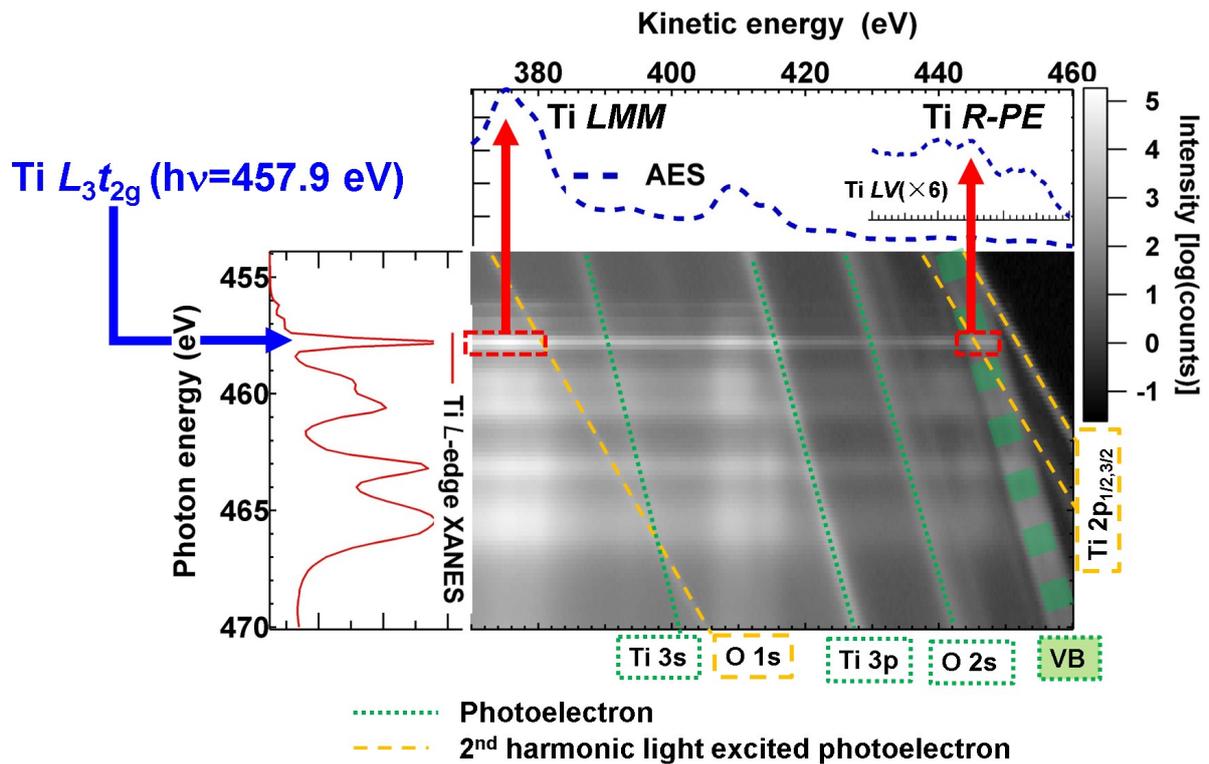


図 4.12 $h\nu$ と E_k の 2 次元スキャンによる光電子・Auger 電子のエネルギーマッピング

PEARL の装置配置は、試料面に対し光源と分析器の角度が $\theta=60^\circ$ に設置されている。この配置では、d 軌道から光電子が放出された場合、磁気量子数 $m_{\pm}=2$ の成分の円二色性が選択的に検出される。また、Ti L 吸収端を励起していることにより、Ti 原子の部分状態密度の感度が上がっているため、価電子帯付近では Ti 3d 電子から信号強度が増強されている。以上のことを考慮したうえで、観測された FFP をカーブフィッティングによる原子軌道解析を行った。このとき、放出された電子の終状態 f での磁気量子数 m_f の角度は Daimon の式を用いて計算したところ、 $m_f = l_f \times 3.6^\circ (l_f = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots)$ となった。分離したピーク幅は、重回帰計算の際にすべて同じになるように制限している。

結果として、図 4.14 に示すように FFP は 6 つのガウス関数によりフィッティングされた。注目すべきは $m = \pm 3$ の成分が観測されたことである。終状態に $m = \pm 3$ が観測される場合、円偏光からの角運動量を受け取った d 軌道からの放出が考えられる。f 軌道からの直接の放出も考えられるが、TiO₂ の系には f 軌道に電子を持つ元素を含んでいない。また、この $m = \pm 3$ の成分を検出したことで、価電子帯を主に構成している O 2p からの光電子の円二色性の可能性を排除できる。円偏光励起による p 軌道からの光電子放出の場合、終状態の磁気量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2$ のみで $m = \pm 3$ の成分が検出されることはない。以上を考慮した結果、今回の測定において局在化していると考えられた電子状態は Ti 3d 軌道に局在化していることを証明した。このフィッティングにおいて、 $\sigma+(\sigma-)$ の円偏光で励起した際に、 $m = -2$ の成分が検

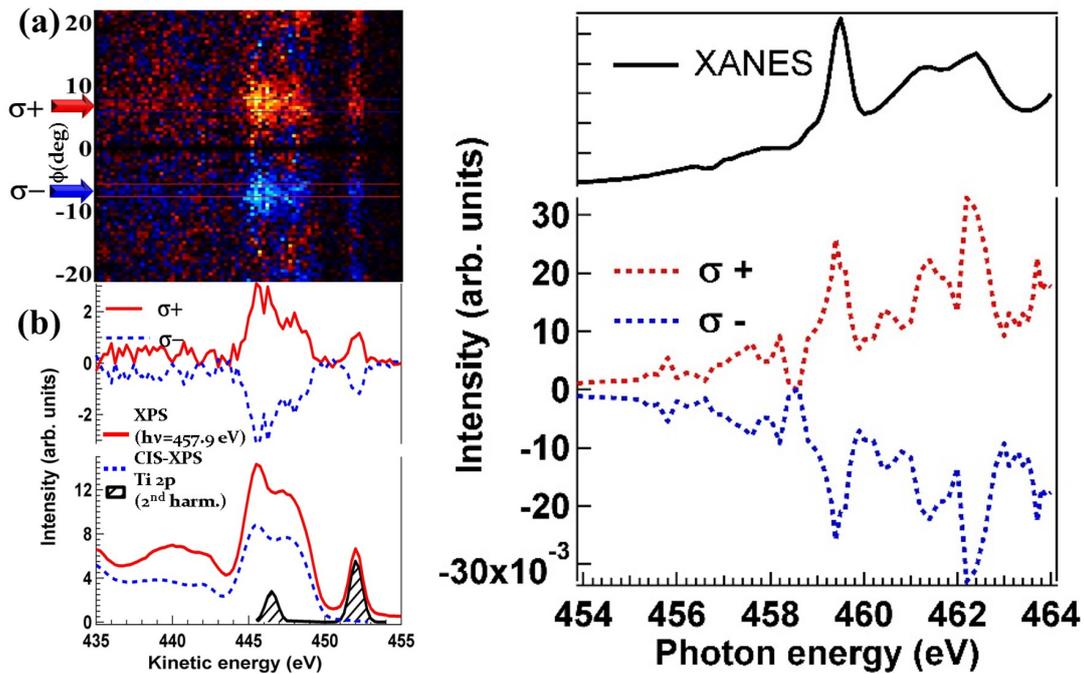


図 4.13 Ti $L_3 t_{2g}$ 吸収端における Ti 3d 共鳴光電子と VB 付近の放出角度分布の円二色性と Ti 3d 共鳴光電子の XANES スペクトルの円二色性強度の変化

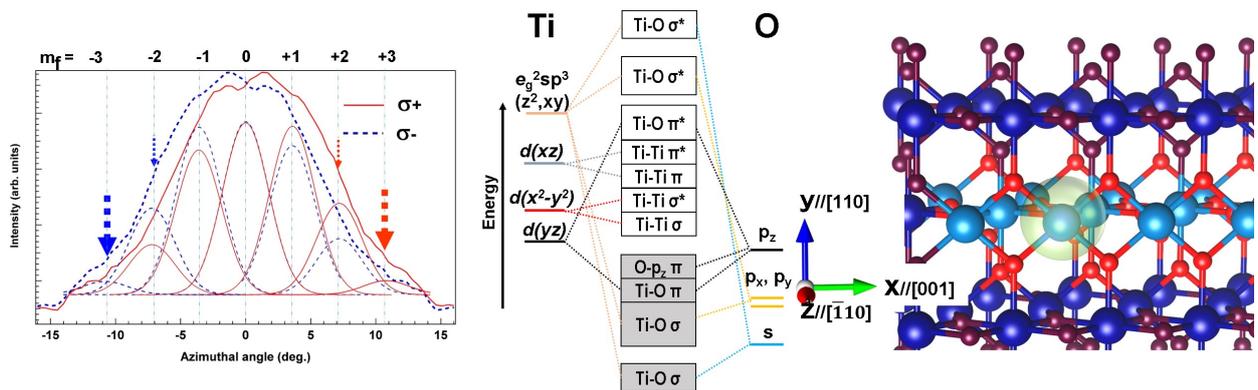


図 4.14 [223] 方位の Ti 3d 共鳴光電子回折による円二色性のカーブフィッティングによる原子軌道解析、rutile(110) の分子軌道及び Ti 3d 局在化サイト

出されている。また、この装置の配置では検出強度の小さい $m = 0, \pm 1$ の成分も検出されている。これらの成分が検出されている原因として考えられるのは、結晶内部で多重散乱された成分である。この多重散乱された成分は円二色性による FFP の回転シフトを起こさないため、円二色性を見せる成分を過小評価する原因となっている。

今回、共鳴光電子を放出させる際に $L_3 t_{2g}$ に合わせた波長の光を (110) 面に対して垂直に入射させた。図 4.14 に示すように結晶軸を取ると、光の偏光方向は試料面と平行になるため、Ti 3d 軌道のうち磁気量子数 $m=1$ の成分である $x^2 - y^2$ へ選択的に励起している。しかし、

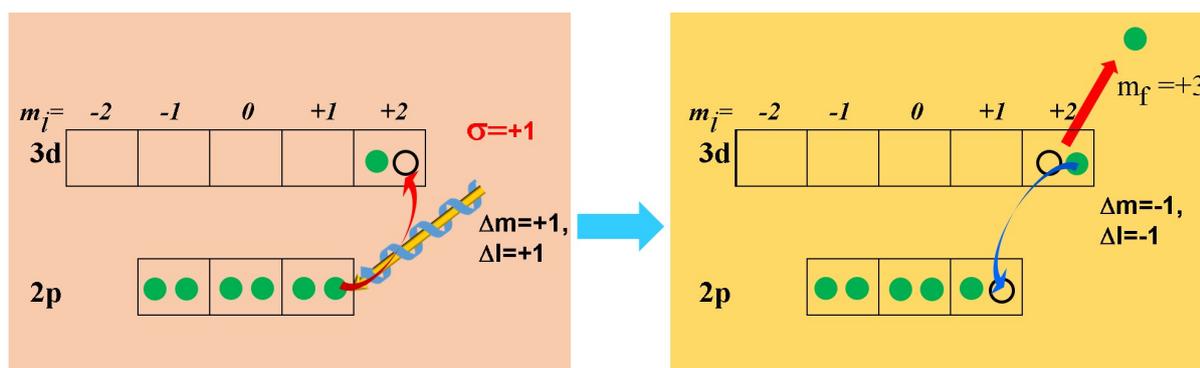


図 4.15 Ti 3d 共鳴光電子の放出過程における角運動量の受け渡し機構

この始状態 $m = \pm 1$ では、 $m = \pm 1, \pm 3$ の成分は検出されないはずである。それにも関わらず、 $m = \pm 2$ 以外の成分において円二色性が観測されていることから今回 Ti 3d 軌道の占有された原子軌道の成分の特定までは行えなかった。今回、測定した放出過程である共鳴光電子は、通常の光電子放出とは違い、内殻準位から伝導帯への励起を含んでいる。Matsui らの報告しているように、共鳴 Auger 電子では偏極したホールの存在によって Auger 電子の放出の際に、光の角運動量の一部が受け渡されることで円二色性が生じている [21]。共鳴光電子の放出角度分布の円二色性の発現機構は、光電子と同様なものも考えられる。しかし、共鳴光電子も共鳴 Auger 電子と同様に内殻のホールの生成を経由する 2 次過程である。そのため、円偏光から共鳴光電子への角運動量の受け渡しは直接起こらないと考えられる。図 4.15 に示すように、 L_3 吸収端にて励起したことにより Ti $2p_{3/2}$ に偏局したホールが生じ、選択的に d 軌道から p 軌道へ遷移する。この際に変化する軌道角運動量 l の一部が放出される共鳴光電子に受け渡されることで、共鳴光電子の放出角度分布の円二色性が生じたと考えられる。ただ、この TiO₂ では、ほぼ Ti 3d 軌道に電子が占有していないため、3d 軌道の特定の成分を占有していることが考えられる。そのため、共鳴光電子の円二色性強度と放出極角度 θ 依存性を取得することで占有している 3d 軌道の成分の特定が可能である。しかし、Ti 3d 準位の占有率が低いにも関わらず、内殻からの光電子の円二色性と同様のものが観測されたため、理論による解析が必要であると考えられる。そのため、今回は Ti 3d 軌道からの共鳴光電子の検出に成功したとの結論にとどめ、二色性の発現原理については今後の課題とする。

4.2.4 まとめ

rutile(110) 表面では、Ti 3d 電子の局在化したサイトが光触媒活性に影響を与えると考えられているが、始状態を実験的に確認した報告はない。そこで私は、共鳴光電子の放出角度分布の円二色性による原子軌道の解析法を開発した。Ti L 吸収端において放出される Ti の共鳴光電子の原子軌道の分離を行ったところ、共鳴光電子が作る前方収束ピークが Ti 3d 軌道の終状態の情報を持つことが明らかになった。この結果から共鳴光電子回折分光が反応活性サイトの

原子軌道の始状態の特定に成功した。しかし、共鳴光電子への角運動量の受け渡し機構についての議論が未完であるため、理論による検証も行い、反応活性サイトの原子軌道解析の新手法として確立していく必要がある。

4.3 共鳴光電子回折分光による TiO₂-anatase(001) 表面の Ti 3d 局所電子状態の解析

4.3.1 緒言

光触媒は、光を吸収した際に結晶内部で電荷分離による電子とホールが発生し、空気中や水中で表面に吸着した有機物を分解することができる。エネルギー源は太陽の光や蛍光灯の光で十分なため、環境浄化装置や外壁の防汚塗装などに用いられている。また、光を照射することで水を水素と酸素に分解することができるため、新たなエネルギー源としての可能性も持っている。特に光触媒活性は表面の電子状態や構造が大きく影響を受けるため、表面特有の電子状態などについても研究が進んでいる。しかし、それらの研究の中で光触媒反応が起こり、全体の性能を決定する反応活性サイトである原子や欠陥についての理解は深く進んでいない。この理由は、多くの手法では反応活性サイトに注目した原子・電子構造選択的な測定ができないためである。表面構造の研究に有効な STM は元素選択的な測定は難しく、規則的に配列した局所的な電子状態や構造を測定している可能性がある。角度分解光電子分光は電子状態を測定することに強みを持つが、構造を測定する手法ではないため反応活性サイトの構造決定は行うことができない。そこで、我々は元素選択的な構造決定法である光電子回折 (PED) と電子状態を測定できる X 線吸収端近傍構造 (XANES) を合わせることでサイト選択的に原子・電子構造を測定できる手法共鳴光電子回折分光法を新たに開発した。この手法により光触媒活性の高い TiO₂-anatase 表面の原子・電子構造の測定をすることで光触媒活性に影響していると考えられている Ti 3d 電子の局在化サイトの原子構造と電子状態を明らかにし、反応活性サイトの解析に共鳴光電子回折分光が有用な手法であることを示した。

前述までの研究にて、TiO₂-rutile(110) 表面における表面処理による欠陥の抑制と表面第 2 層に局在した Ti 3d 電子の反応活性サイトの原子・電子状態解析を行った。最後に酸化チタン光触媒の中で最も光触媒活性の高い anatase 構造の結晶表面の解析を行った。

4.3.2 実験

試料は天然結晶から切り出された anatase(001) 単結晶 (クリスタルベース社) を利用した。試料は UHV チャンバー内で 3×10^{-4} Pa の酸素雰囲気中にて 500°C, 30 分間加熱し、表面の清浄化を行った。光電子および Auger 電子分光測定に使用した装置は SLS(Villigen, Switzerland) のビームライン X03DA に設置されているエンドステーション PEARL である [10, 11]。

4.3.3 結果と考察

まず、 $h\nu=750$ eV にて XPS による光電子と Auger 電子ピークの帰属を行った。そして、結晶方位の確認のため、Ti 2p と O 1s の $E_k=600$ eV での内殻からの光電子の放出角度分布の取得を行った。図 4.16 に示すように 4 回対称性が現れ、破線の○で示す [201] 方位の Ti-Ti(O-O) 結合の第 2 近接の FFP である。この運動エネルギーでの IMFP は約 14 Å であり、バルクの結晶構造に近く、それぞれのパターンで明瞭な Kikuchi バンドが確認できる。Herman らによって、anatase(001) 表面の Ti 2p, O 1s の光電子回折模様が報告されており、先行研究との比較で利用した試料が anatase(001) であることが確認した [45]。

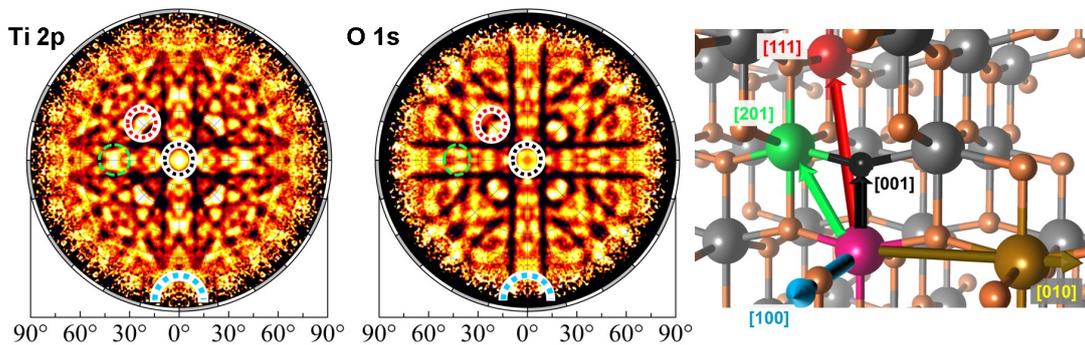


図 4.16 TiO₂-anatase(001) 面における光電子回折模様 $h\nu_{\text{Ti}2p,\text{O}1s}=1062.9$ and 1134.5 eV, $E_k=600$ eV、anatase の結晶構造

次に強い強度を持つ [201] 方位の FFP での光のエネルギー $h\nu$ と結合エネルギー E_B を走査することで 2 次元マッピングを行い、光電子と Auger 電子のエネルギー関係を調べた。図 4.17 に示すように、 $L_{2,3}$ の吸収端において価電子帯の結合エネルギー $E_B=8$ eV の光電子の強度が大きく変化する成分を観測した。Gobaut らの報告によれば、Ti L 吸収端を励起したことにより選択的に放出された Ti 3d の PDOS のスペクトルである。しかし、 $L_3 t_{2g}$ ($h\nu=457.6$ eV) の光エネルギーでは、ビームラインで除去できていない 2 次高調波による Ti 2p の光電子の成分が含まれている。また、試料表面に多くの欠陥がある場合に $E_B=0$ eV 付近に欠陥準位が生じる。しかし、2 次高調波の影響を減らすために取得した CIS-XPS によれば、明らかな欠陥準位は確認されなかった。また、図 4.17 のプロットと共に乗せた Ti $L_3 MM$ Auger 収量 XANES スペクトルからバルクと同様に欠陥の少ない表面であることが示された [46]。

次に Ti の共鳴光電子の放出角度分布による Ti 3d 電子の局在化したサイトを特定するために、 $L_3 t_{2g}$ の吸収ピークでの Ti 3d 共鳴光電子の放出角度分布を測定した。今回利用した装置は、電子の取り込み角度は $\phi = \pm 30^\circ$ であるが、高エネルギー分解能のスペクトルと電子の放出角度分布を同時に取得することができる。そのため、データ処理によってバックグラウンド処理に加えピークフィッティングによる電子状態ごとの放出角度分布の分離が可能である。今

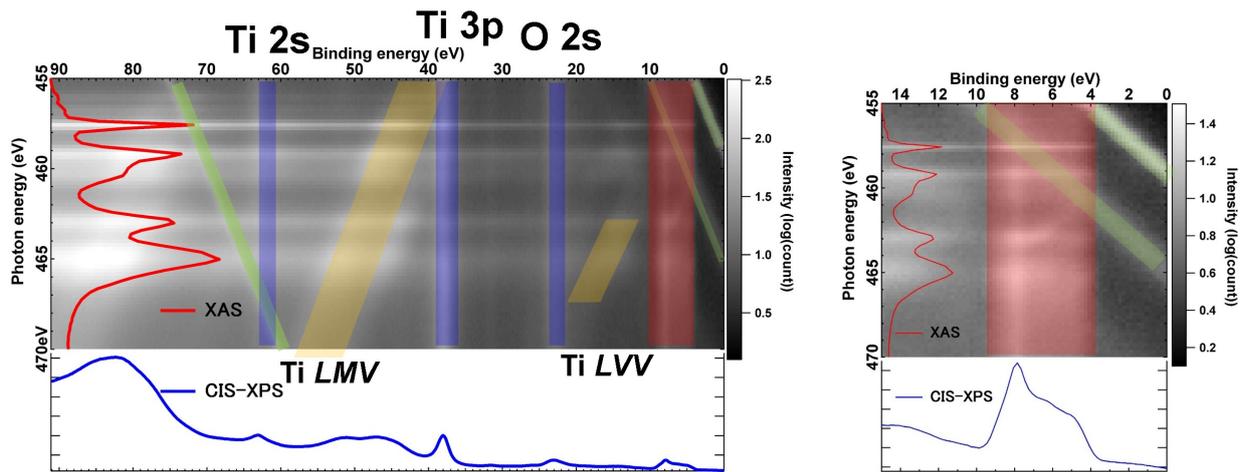


図 4.17 結合エネルギーと光のエネルギーの走査による光電子・Auger 電子の 2 次元マッピング、Ti *L* 吸収端 XANES スペクトル (赤の実線) および始状態固定 XPS スペクトル (青の実線) 青および赤のマスキング: 光電子、黄のマスキング: Auger 電子、緑のマスキング: 2 次高調波によって励起された光電子

回のデータ処理では、取得した放出角度分布に対しガウス関数によるカーブフィッティングと直線法によるバックグラウンド除去を行った。図 4.18 に価電子帯付近と Ti 3d 共鳴光電子の放出角度分布の電子状態ごとの分離結果を示す。赤で示した放出角度分布が Ti 3d 共鳴光電子のものである。この共鳴光電子のパターンは、他の価電子帯のパターンと違い、内殻から放出された Ti 2p に似た放出角度分布が観測されている。このことから、Ti 3d 電子が Ti 原子周辺から放出された電子であることが明らかになった。

まず、価電子帯の結合エネルギーの低い二つの成分について解析した。これらは O 2p のバンド分散と考えられるパターンである。解析のために、2 つの角度分散模様を波数空間に再プロットし、 $\Gamma - Z$ 方向から見た TiO₂-anatase のブリルアンゾーンを重ねて図 4.19 に示す。VB(High) 成分ではブリルアンゾーンの境界に状態密度が高く、VB(Low) の成分はそれぞれのブリルアンゾーン内の状態密度が高くなっている。先行研究によれば、Ti 原子と O 原子の分子軌道は Ti 3d と結合する σ 性軌道と π 結合性軌道および P_{π} 反結合性軌道がある。分離された価電子帯の分散のうち、 $E_B=6.5$ eV および 5 eV の成分はそれぞれ π 結合性軌道と P_{π} 反結合性軌道である [47]。状態密度をそれぞれの点で見ると $E_B(H)$ の成分では X、M 点付近で状態密度が高く、 $E_B(L)$ の成分では X、M 点での状態密度が低くなっている。これらの特徴から VB(High) と VB(Low) の電子状態は π 結合性軌道と P_{π} 結合性軌道の分散を積算した放出角度分布であると示された。また、次に価電子帯より結合エネルギーの大きな成分について解析を行った。この成分についても先行研究が行われており、この測定では Ti L_3 吸収端によって励起したので Ti L_3VV Auger 電子である [48]。この LVV Auger 電子は Ti $3d^2\bar{L}^2$ (\bar{L} : 配位子の O 原子のホール) の電子状態からの通常の Auger 電子放出過程であ

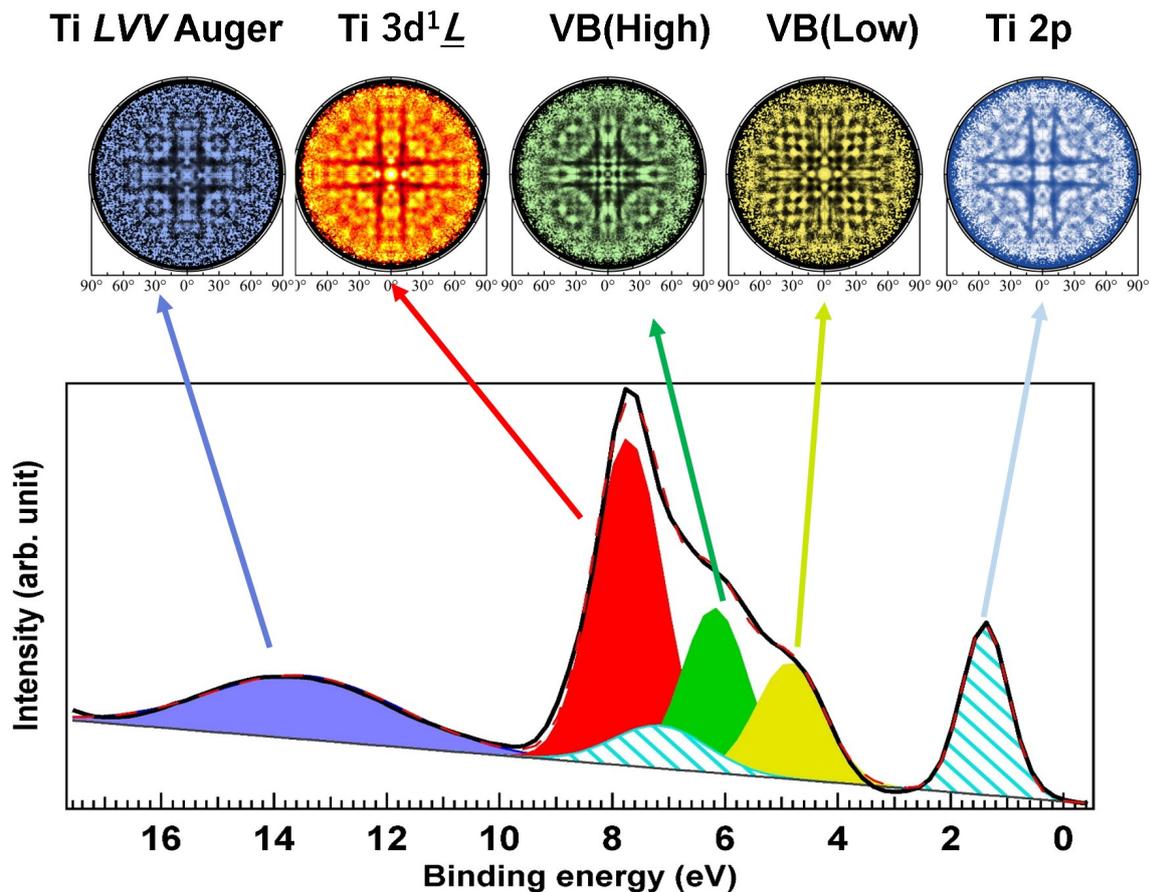


図 4.18 $L_{3t_{2g}}(h\nu=457.6 \text{ eV})$ の光のエネルギーによる共鳴光電子回折分光による電子状態ごとの放出角度分布

る [49]。この Ti L_{3VV} Auger 電子の放出角度分布は、Ti 3d と π 結合性軌道と P_{π} 反結合性軌道の放出角度分布を足したものとほぼ同じ特徴を持っている。この Auger 電子放出過程について検証するために、Ti 3d、 π 結合性軌道、 P_{π} 反結合性軌道から得られた 3 つの放出角度分布を用いた RMSE によるフィッティングを行った。結果として、Ti L_{3VV} Auger 電子の放出角度は Ti 3d: π : P_{π} =0.63: 0.15: 0.21 の割合でパターンを成していることが判明した。ここで、図 4.18 にある $L_{3t_{2g}}$ の共鳴励起されている際の価電子帯のスペクトルの成分ごとのフィッティング結果と Ti LVV のパターンの割合について比較する。価電子帯にて分離されたピーク面積の比は Ti 3d: π : P_{π} =4: 2: 1 であった。この比は、ほぼ Ti LVV の構成している割合と合致する。この解析方法は、第 3 章の Ni の共鳴 Auger 電子の放出角度分布のフィッティングに用いたものと同様である。Ni のパターンのフィッティングでは、シミュレーションしたパターンによる近似値を算出した。しかし、この解析では、実験的に取得したパターンによる逆解析である点が違い、得られる割合には定量性があると考えられる。この結果を基に考察すると、先行研究によれば Ti LVV Auger 電子は通常の Auger 電子放出であるとおりに、spectator Auger 電子放出も含まれているが、価電子帯で混成した O 2p 軌道から放出される

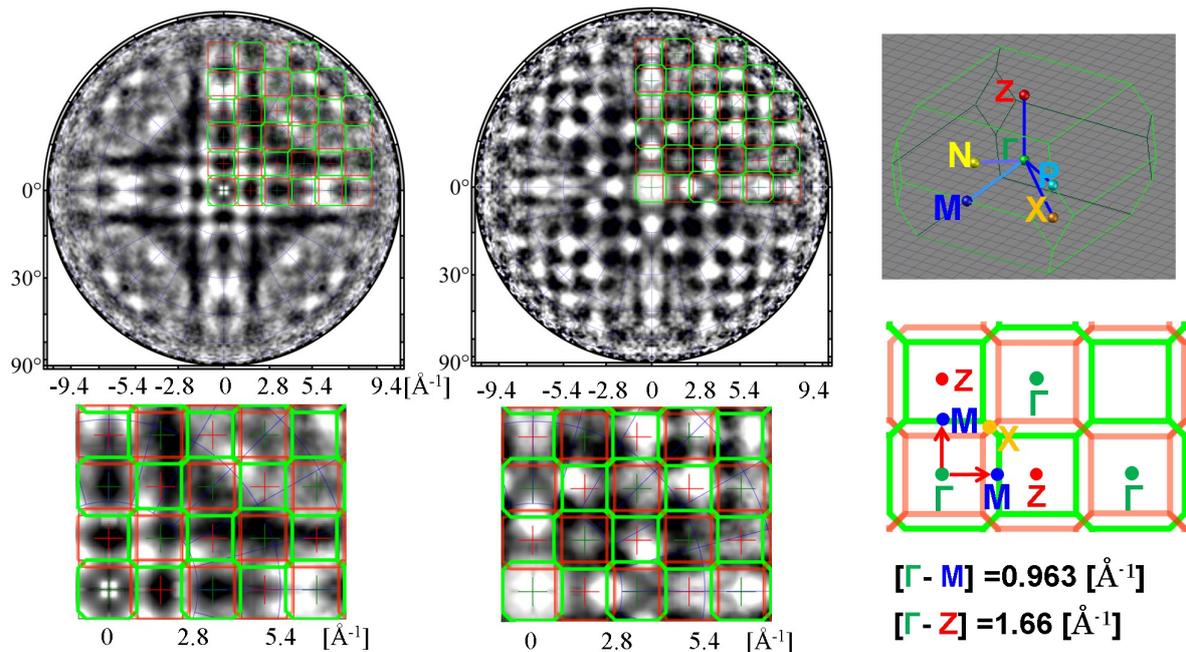


図 4.19 価電子帯からの光電子放出角度分布の正射投影による波数空間表示 [左: VB(High), 右: VB(Low)], $k=10.86 \text{ [\AA}^{-1}]$

Ti *LVV*(O) 原子間 Auger 電子も含まれていることを証明した。

次に Ti 3d 共鳴光電子の放出角度分布について、解析を行った。Ti 3d と Ti 2p の放出角度分布はほぼ同じであるが、図 4.21 に破線の○で示した [111] 方位の FFP に違いが出ている。この FFP はエミッターの Ti 原子から見た 2 層上の Ti 原子である。この FFP はエミッターの存在する深さが変わった際に変化すると考えられる。この違いについて議論するために、光電子の放出角度分布のシミュレーションを EDAC によって行った [50]。エミッターの深さの変化による影響を考えるために、それぞれのエミッターを表面第 1 層から第 5 層までに置き、個別に Ti 3d からの光電子放出角度分布を計算した。取得した光電子の $E_k=446 \text{ eV}$ の IMFP は、 11.56 \AA であり、anatase 結晶中の Ti 原子を含む 5 層の厚さがほぼ同じ値である。また、6 層目からの回折パターンはほぼ 5 層目と同じであったため、5 層目の計算結果をバルクの情報も含むものとした。シミュレーションの結果、[111] 方位の FFP は主に表面第 4 層より下の Ti をエミッターにした場合に強く表れることが分かった。そのため、Ti 3d の共鳴光電子は表面に近い Ti 原子の電子状態をとらえていることを示している。最後に [201] 方位の FFP において Ti3d の共鳴光電子の始状態固定 XANES スペクトルを取得したところ、バルクのスペクトルと大きく違い、 $L_3 e_g$ の領域で強度が大きく落ちることが判明した。K. Okada らや A. Tanaka らによって TiO₂ では Ti 3d の電子状態は基底状態として d^0 、配位子の O 原子から電子が一つ移動した d^1L 、配位子の O 原子から電子が 2 つ移動した d^2LL の 3 つがあることが示されている。 [51, 52] そして、K. C. Prince らの報告においてよく似た

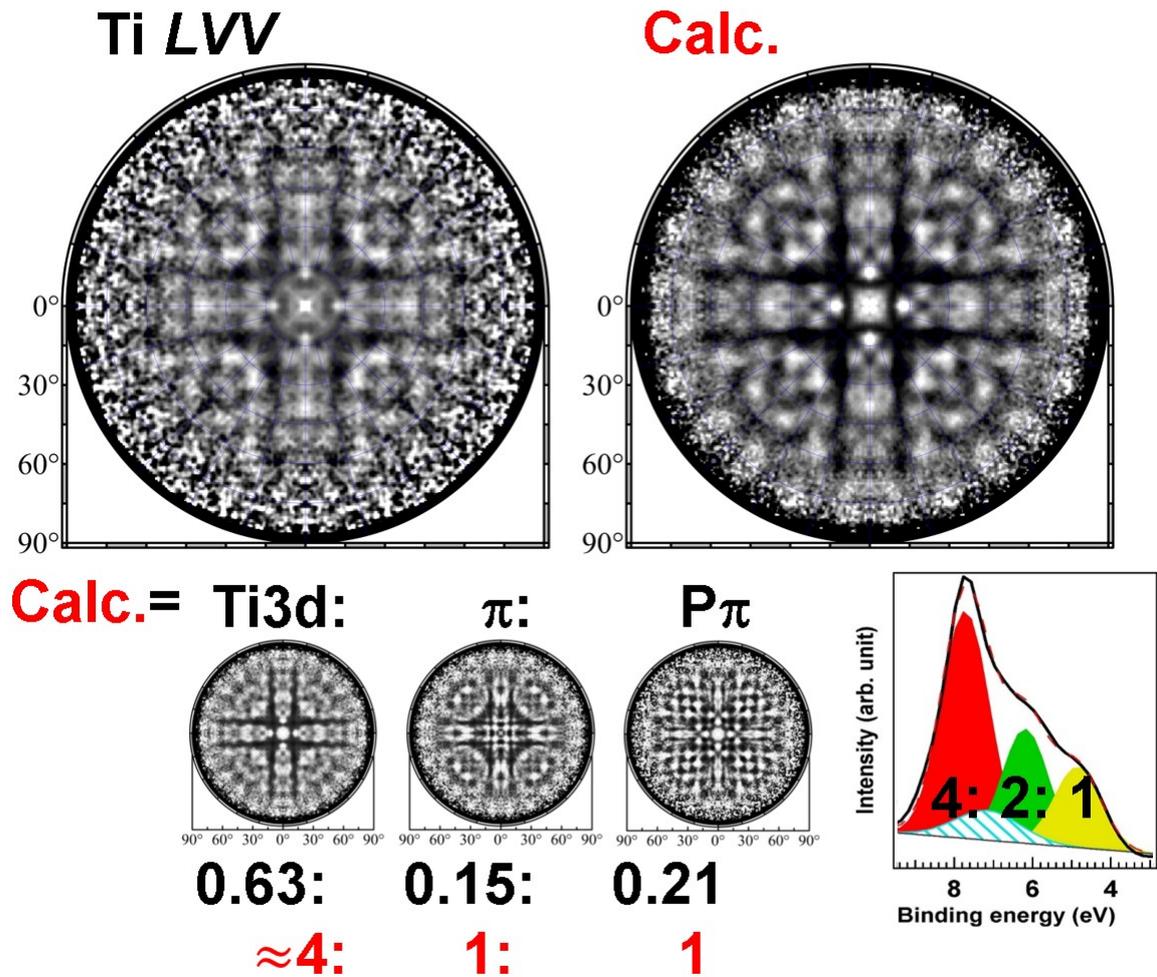


図 4.20 Ti L_3VV Auger 電子の放出角度分布、Ti3d 共鳴光電子と π と $P\pi$ を足し合わせた放出角度分布の波数空間表示

CIS-XANES スペクトルの強度変化が観測されている。この報告によれば、測定された電子状態は配位子の O の 2p から電子が移動した Ti $3d^1L$ の状態である [49]。この電子状態は基底状態の 48.2% を占めており、Ti 原子の Ti 3d 軌道を占有し O 2p のように分散しないことが計算や吸収構造などで示されていたが、今回初めて実験的証拠を示した。以上の新手法である共鳴光電子回折分光により、サイト選択的な電子の放出角度分布を取得したことで今までスペクトルなどで予測されていた電子状態を 2 次元のパターンによって解釈することが可能になった。特に Ti 原子に局在化していると考えられていた Ti $3d^1L$ の電子状態とサイトを明らかにしたことで、今後は欠陥準位に局在化している電子状態の解析にも応用できると考えている。

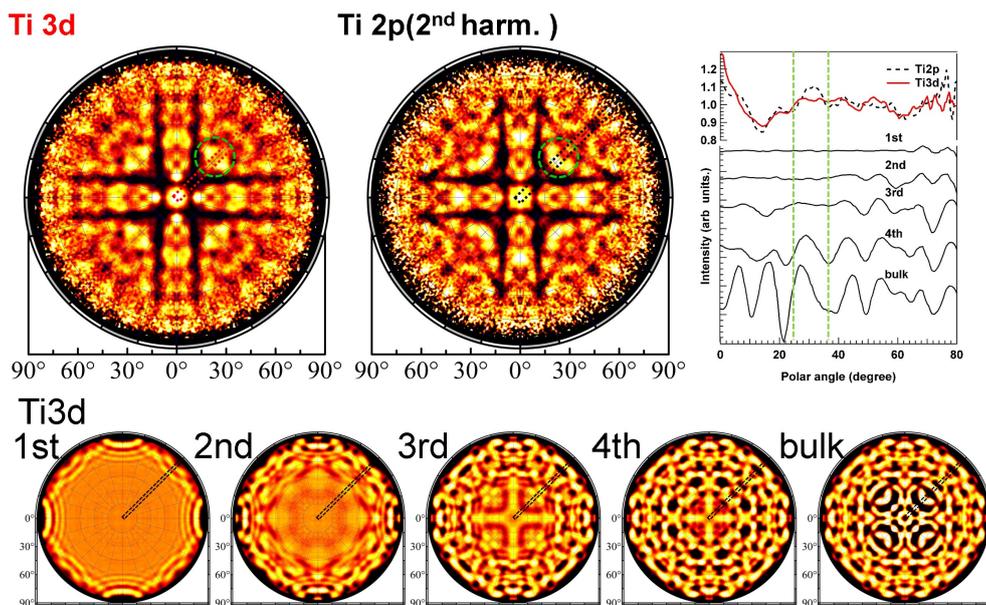


図 4.21 Ti 3d 共鳴光電子と Ti 2p 光電子の放出角度分布と EDAC によるエミッターの位置を変えた光電子放出角度分布のシミュレーション結果および [110] 方位へのラインプロファイル

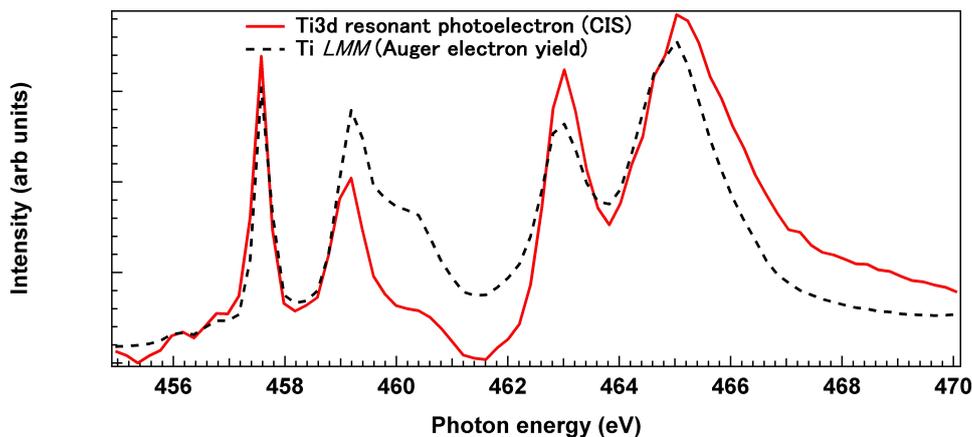


図 4.22 Ti 3d 始状態固定 XANES スペクトルと Ti L₃MMAuger 電子収量 XANES スペクトル

4.3.4 まとめ

TiO₂-anatase(001) 表面の共鳴光電子回折分光による Ti 3d 電子の検出を行った。この活性サイトはスペクトルと理論計算によって議論されてきたが、Ti 3d の共鳴光電子の放出角分布の違いにより原子・電子構造の議論が可能になった。Ti 3d - O 2p の σ 結合の成分からの光電子の放出角度分布を見ると、内殻電子と同様に Ti 原子周辺に局在化していることが判明

した。また、[201] 方位の FFP において始状態固定- XANES スペクトルを測定し、Ti 3d-O 2p の σ 結合の電子状態を調べたところ、 e_g 軌道にて遷移強度が大きく落ちていることが判明した。これは先行研究にて報告されている $Ti^{4+}3d^1L$ の電子状態が Ti 原子周辺に局在化していることを実験的に示したことになる。以上の結果により、特定の原子軌道や反応活性サイトの原子・電子構造を選択的に解析することができる共鳴光電子回折分光法を新たな測定手法の一つとして提案する。今後は、他の系にも適応することで、利点と課題を検証することで光電子分光法の新たな手法として確立していくことが求められる。

4.3.5 TiO₂ 光触媒の表面研究のまとめ

4章では TiO₂ 表面の電子状態と原子構造の解析を試みた。4章1項では角度分解 XANES スペクトルと逆行列法によるスペクトル分離によって、表面領域に存在する電荷再結合サイトとなりデバイスの性能低下の原因となる表面両機の欠陥の有無について明らかにした。

結果として、PDTC 処理によるパッシベーションによってルチル表面上の欠陥を減少させる効果があることを明らかにした。そして、この結果から今回用いた手法は、欠陥準位の存在にバルクと異なる電子状態を個別に議論し、表面処理や分子吸着表面の違いの議論などに利用できると考えている。

4章2項では、新たに開発した共鳴光電子の放出角度分布の円二色性の解析によって、rutile(110) 表面において光触媒活性に影響を与えられと考えられていた電子状態の原子軌道が Ti 3d であると特定した。Cu L 吸収端における共鳴 Auger 電子の放出角度分布の円二色性は、Matsui らの研究にて観測され原子軌道の特定に成功していたが、3d 軌道の占有率の低い Ti 原子での原子軌道の特定に共鳴光電子の放出角度分布の円二色性が発現し、原子軌道の解析に利用できることが判明した。

4章3項では、新たに開発した共鳴光電子回折分光法を用いることで、TiO₂-anatase(001) 表面における Ti 3d の電子状態と局在化したサイトの局所構造解析に成功した。共鳴光電子回折によって Ti 3d 電子は、Ti 原子に局在化していることが判明し、この電子状態を選択的に測定した XANES スペクトルによって $Ti^{4+}3d^1L$ の基底状態であることが明らかになった。この基底状態は、Ruu らによって価電子として分散せずに Ti 原子周辺に局在化していることが予測されていたが、世界で初めて実験的に証明した。

以上のように、この章では rutile および anatase 構造の TiO₂ の Ti 3d 軌道を占有する電子状態の解析手法の開発を主に行った。結果としては、表面での反応活性と電子・原子構造の関係を明らかにする研究にまでは到達することはできなかったが、それぞれの項目で開発した手法による反応前後または反応中の欠陥準位の電子状態や原子構造を調べることで性能の評価や反応活性サイトの研究に利用できる可能性を示すことができたと考えている。

第 5 章

総論

5.1 総論

この博士論文では、光電子分光法の新手法として開発した共鳴光電子回折分光を利用することで Pt 触媒表面や TiO₂ 光触媒表面の活性サイトの研究について記述した。3 章では、Ni/Pt(111) 触媒表面における反応活性サイトの電子・原子構造解析について説明した。Pt 表面に添加された Ni 原子と触媒活性の関係に記述した。結果として、Ni 原子が表面第 2 層に偏析したことで観測された表面内殻準位のシフトは、偏析した Ni 原子と表面に 1 層だけ残った Pt 原子の安定化エネルギーの差が影響していると判明した。また、Ni/Pt(111) 表面に酸素分子を吸着させたところ、表面第 2 層の Ni 原子の 3d 電子が吸着した酸素に供与されていることで、Pt(111) 表面への O₂ 分子が吸着挙動に寄与していることも判明した。また、追証が必要であるが、Ni *LMM* 共鳴 Auger 電子の円二色性の強度を測定した際に、分子吸着サイトの選択的な電子状態の違いを検出した可能性がある。Ni *LMM* 共鳴 Auger 電子の円二色性の強度の変化が分子吸着挙動の目安となる可能性があり、新たな解析手法となる可能性を見出すことができたことが一つの成果と考えられる。4 章の 1 項では、Auger 電子回折パターンとして、Ti *L₃MM* AEY-XANES による硫黄パッシベーション処理を施した rutile (110) 表面を分析し、バルクと表面での電子状態の違いについて記述した。角度分解 XANES スペクトルの違いから、表面およびバルク固有の XANES スペクトルを逆行列法によって推定したところ、表面固有のスペクトルの *L₃e_g* 領域は、バルク領域のそれとは著しく異なっていた。この違いは、表面での電荷の再分布と長距離オーダーでの歪みによるものであり、欠陥準位によるスペクトルの成分は発生していないことが判明した。この結果、PDTC 処理によるパッシベーションは、ルチル表面上の再結合欠陥部位の数を減らすのに有用であり、光触媒および太陽電池の開発にとって不可欠であることを明らかにした。

4 章の 2 項では、rutile(110) 表面の表面第 2 層に局在化し光触媒活性に影響を与えていると考えられている電子状態の解析を行った。新規に開発した共鳴光電子の放出角度分布の円二色性による原子軌道解析を行ったところ、今まで観測されたこのない電子の始状態の検出に成功し

た。この際に観測された共鳴光電子の円二色性の発現機構については、理論による検証も必要であるが、他の光触媒材料の反応活性サイトの原子軌道の解析手法として確立していくことで、原子構造解析や反応活性の解析に利用するだけでなく、in-situでの光触媒反応のモニターに利用することも考えられるため、今後の光電子分光分野の発展に寄与できる結果だと考えている。

そして、最後の4章の3項では、TiO₂の別の結晶形である anatase(001) 表面における共鳴光電子回折分光によるサイト選択的な原子構造解析と電子状態解析を行った。高エネルギー分解能の分析器と手法を組み合わせたことで価電子に隠れていた Ti 3d の局在化サイトを共鳴光電子の放出角度分布として分離することに成功した。同時にバンド分散と共鳴光電子を同時に議論することができた。今後、欠陥表面での測定を行うことで欠陥サイトの特定ができるようになるだけではなく、バンド分散との比較によって格子内での電子の分布についても議論できる強力な検出方法を開発した。

この論文では前述の通り、主として解析手法や測定方法の開発に重きを置いて研究を行ったため、実際の反応中の表面や分子吸着面についての実験が足りないことが一つの問題である。しかし、この研究では、今まで検出できなかったサイトの原子構造やその電子状態についての議論が可能な新たな手法を開発し、提案することができた。これらの手法は、今まで議論できなかった貴金属触媒表面や光触媒表面の電子構造と原子構造の解析が可能となり、それぞれの触媒活性の評価や反応中のモニターに利用できると考えられ、表面反応分野の研究を加速させらる一因となることを望む。

参考文献

- [1] B. O'regan, M. Grätzel , Nature **353**, 737 (1991).
- [2] S. Yotsuhashi, Y. Yamada, W. A. Diño, H. Nakanishi and H Kasai, Phys. Rev. B **72**, 033415 (2005)
- [3] H. Ueta, M. Kurahashi, Angewandte Chemie International Edition, **56**, 4174 (2017)
- [4] K. Tsutsui , T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui, T. Kinoshita, Nano Lett., **17** (12), 7533 (2017)
- [5] F. Matsui, M. Fujita, T. Ohta, N. Maejima, H. Matsui, H. Nishikawa, T. Matsushitta, H. Daimon. Phys. Rev. Lett. 114, 015501 (2015).
- [6] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Surface and Interface Analysis, **35**, 268 (2003).
- [7] C. Jönsson, American Journal of Physics **42**, 4 (1974)
- [8] H. Daimon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 545 (1988).
- [9] M. Kotsugi, Y. Miyatake, K. Enomoto, K. Fukumoto, A. Kobayashi, T. Nakatani, Y. Saitoh, T. Matsushita, S. Imada, T. Furuhashi, S. Suga, K. Soda, M. Jinno, T. Hirano, K. Hattori, H. Daimon, Nucl. Instrum. Methods **A467-A468**, 1493 (2001) .
- [10] P. Oberta, U. Flechsig, M. Muntwiler, C. Quitmann, Nucl. Instrum. Methods **A635**, 116 (2011).
- [11] M. Muntwiler, J. Zhang, R. Stania, F. Matsui, P. Oberta, U. Flechsig, L. Patthey, C. Quitmann, T. Glatzel, R. Widmer, E. Meyer, T. A. Jung, P. Aebi, R. Fasel and T. Greber J. Synchrotron Rad. **24**, 354.(2017).
- [12] F. Matsui, N. Maejima, H. Matsui, H. Nishikawa, H. Daimon, T. Matsushita, M. Muntwiler, R. Stania, and T. Greber, Z. Phys. Chem **2304**, 519 (2016).
- [13] T. Wadayama, N Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto, Y. Iijama, Electrochem. Commun. **12**, 1112 (2010).
- [14] J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy second edition, Heidelberg, Springer, p158 (2003)
- [15] O. Yamamoto, Electrochimica Acta, **45**, 2423 (2000)

- [16] A. Eichler, F. Mittendorfer, J. Hafner, Phys. Rev. B **62**, 4744 (2000).
- [17] F. Matsui, T. Matsushita, Y. Kato, M. Hashimoto, K. Inaji F. Z. Guo, H. Daimon, Phys. Rev. Lett, **100**, 207201 (2008).
- [18] W. F. Egelhoff, Jr., Phys. Rev. Lett. **50**, 587 (1983)
- [19] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, Phys. Rev. B, **33**, 7983 (1986).
- [20] H. Daimon, T. Nakatani, S. Imada, S. Suga, Y. Kagoshima and T. Miyahara, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L1480 (1993).
- [21] F. Matsui, M. Fujita, T. Ohta, N. Maejima, H. Matsui, H. Nishikawa, T. Matsushita, and H. Daimon, Phys. Rev. Lett., **144**, 015501 (2015)
- [22] A. Fujishima, K. Honda, Nature **238**, 37-38 (1972).
- [23] N. Kopidakis, N. R. Neale, and A. J. Frank, J. Phys. Chem. B. **110**, 12485 (2006)
- [24] D. M. B. P. Ariyasinghe, H. M. N. Bandara, R. M. G. Rajapakse, K. Murakami, M. Shimomura, J. Nanomaterials, **258581**, 6 (2013).
- [25] D. M. B. P. Ariyasinghe, Improved performance of dye-sensitized solar cells using a surface modified TiO₂ electrode. Hamamatsu, Shizuoka University, Ph. D. thesis (2013).
- [26] F. Matsui, N. Nishikayama, N. Maejima, H. Matsui, K. Goto, M. Hashimoto, T. Hatayama, T. Matsushita, Y. Kato, S. Tanaka, H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 013601 (2011).
- [27] W. Göpel, J. S. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schäfer and G. Rocker, Surf. Sci. **139**, 333 (1984).
- [28] S. Nishigaki, Surf. Sci. **125**, 726, (1983).
- [29] C. S. Fadley, Prog. Surf. Sci. **16**, 275, (1984).
- [30] D. W. Fischer, Phys. Rev. **B5**, 4219 (1972)
- [31] P. Le Fèvre, J. Danger, H. Magnan, D. Chandesris, J. Jupille, S. Bourgeois, M. A. Arrio, R. Gotter, A. Verdini and Morgante, Phys. Rev. B, **69**, 155421 (2004)
- [32] M. Shimomura, H. Ota, F. Matsui, SPring-8 / SACLA Research Report, **5**, 12 (2017).
- [33] Y. Saitoh, H. Kimura, Y. Suzuki, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Muro, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, S. Ueda, H. Harada, M. Kotsugi, A. Sekiyama, S. Suga, Rev. Sci. Instrum. **71**, 3254 (2000).
- [34] F. Matsui, T. Matsushita, H. Daimon, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **195**, 347 (2014).
- [35] D. Maganas, S. DeBeer, F. Neese, Inorg. Chem. **53**, 6374 (2014).
- [36] P. Krüger, Phys. Rev. B **81**, 125121 (2010).
- [37] D. W. Kim, N. Enomoto, Z. Nakagawa, K. Kawamura, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 1095 (1996).

- [38] P. Krüger, J. Jupille, S. Bourgeois, B. Domenichini, L. Floreano, and A. Morgante Phys. Rev. Lett. **108**, 126803 (2012).
- [39] T. Minato, Chem. Rec. **14**, 923 (2014).
- [40] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B.T. Thole, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 928 (1990).
- [41] L. D. Finkelstein, E. I. Zabolotzky, M. A. Korotin, S. N. Shamin, S. M. Butorin, E. Z. Kurmaev, J. Nordgren, X-ray Spectrom. **31**, 414 (2002).
- [42] H. H. Kristoffersen, J. Ø. Hansen, U. Martinez, Y. Y. Wei, J. Matthiesen, R. Streber, R. Bechstein, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, B. Hammer, S. Wendt, Phys. Rev. Lett. **110**, 146101 (2013)
- [43] R. A. Bennett, C. L. Pang, N. Parkins, R. D. Smith, P. Morrall, R. I. Kvon, M. Bowker, J. Phys. Chem B, **106** 4688 (2002)
- [44] P. Krüger, J. Jupille, S. Bourgeois, B. Domenichini, A. Verdini, L. Floreano, A. Morgante. PRL, **108**, 126803, 2012
- [45] G.S. Herman, Y. Gao, T.T. Tran, J. Osterwalder, surf. sci., **447**, 201 (2000).
- [46] O. Kucheyev, T. van Buuren, T. F. Baumann, J. H. Satcher, Jr., T. M. Willey, R. W. Meulenber, T. E. Felter, J. F. Poco, S. A. Gammon, and L. J. Terminello, Phys. Rev. B, **69**, 245102 (2004).
- [47] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, Phys. Rev. B **61**, 7459 (2011).
- [48] R. Ruus, A. Saar, J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, A. Kikas, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **93**, 193 (1998).
- [49] K. C. Prince, V. R. Dhanak, P. Finetti, J. F. Walsh, R. Davis, C. A. Muryn, H. S. Dhariwal, G. Thornton, G. van der Laan, Phys. Rev. B, **55** 9520 (1997)
- [50] F. J. Garcia de Abajo, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, Phys. Rev. B. **63**, 075404 (2001)
- [51] K. Okada and A. Kotani, L. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **62**, 131 (1993)
- [52] A. Tanaka and T. Jo, J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 2788 (1994)

謝辞

まず、この論文を執筆するにあたり、多くのアドバイスと研究機会を頂いた主査 松井文彦准教授への感謝を記します。3年の間に貴重なチームタイムや研究時間を割いての、ご指導には言葉で言い表せないものがあります。特に SLS での実験によって実現した新手法の開発の機会と3年間、議論していただけたことは私の研究人生の中で最も重要なものです。

論文作成と試料作製の際にお世話になりました静岡大学の下村勝教授および下村研究室の皆様へ深く感謝いたします。

また、副査を引き受けていただいた中村雅一教授には、感謝いたします。中間審査や個別審査の際に的確な質問やアドバイスをしていただけたため、研究の質を上げることができました。特に基礎分野での考え方をできなかった初年度の個別審査では、自分の研究についての説明の仕方を変えるきっかけになりました。

次にスーパーバイザーを引き受けていただきました大門寛教授に感謝いたします。個別審査や中間審査だけではなく、SPring-8 での実験の際は大門教授からのご指導によって、実験についての深く理解につながりました。私が初めて RHEED を利用した際に、ご教授頂いた経験を忘れないようにしたいと思います。

続けて、スーパーバイザーを引き受けてくださいました細糸信好准教授に感謝いたします。中間審査と個別審査での多くのアドバイスや鋭い質問をしていただきました。特に私が忘れがちな、実際のデバイスとの違いについての質問をしていただいたことで、自分の結果だけで目を向けないことの大切さを教えていただきました。

試料提供していただいた東北大学の和田山教授、轟教授に感謝いたします。

JASRI 職員の松下様、室様、小谷様、木下様には3年間、安定した研究環境を提供していただき、感謝いたします。

Thank you Dr. Matthias for your kindness and greatful support at SLS. I succeeded to do the experiment. I will never forget this experience.

Thank you Prof. Greber and Prof. Osterwalder, Dr Roland for discussing and preparing the sample in Zurich.

最後にグリーンナノシステム研究室や大門研究室の皆様のご協力により、3年間研究を行うことができました。感謝いたします。