

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560020

研究課題名(和文) 酸化物半導体表面の光誘起電子輸送現象の研究

研究課題名(英文) Study of photo-induced electron transport phenomena on oxide semiconductor surfaces

研究代表者

松田 巖 (Matsuda, Iwao)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：00343103

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：強相関物理や光触媒化学として重要な酸化物半導体表面における電子構造及びキャリアダイナミクスを高分解能角度分解光電子分光とSPring-8 BL07LSUにて開発した時間分解光電子分光で調べた。SrTiO₃やZnOの表面は水素吸着や表面欠陥の導入で表面金属化でき、比較的強い電子相関もあった。キャリアダイナミクスは表面光起電力の発生とその緩和過程から研究をした。光触媒のTiO₂結晶のナノ粒子ではアナターゼ型構造の方がルチル型よりも光触媒活性が高いことが知られ、その光励起キャリアの寿命を評価したところ前者は後者に比べて約10倍長かった。これは光触媒活性を直接説明する結果である。

研究成果の概要(英文)：We studied electronic structure and carrier dynamics of oxide semiconductor surfaces that are significant in applied chemistry of photocatalysis and in physics of strongly correlated electronic system. Experiments were carried out with high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy and newly developed time-resolved photoemission spectroscopy at SPring-8 BL07LSU. Surfaces of SrTiO₃ and ZnO crystals are metalized with quite strong electron correlation by adsorbing hydrogen atoms and introducing surface defects.

The carrier dynamics was studied by tracking relaxation of the surface photovoltage in real time. For the photocatalysts of TiO₂ nanoparticles, chemical reactivity has been reported better on the anatase-type crystal than on the rutile-type. The photo-excited carriers were found to have 10 times longer lifetime on the anatase-type than on the rutile type, as evaluated from the experimentally determined time constants from the two crystal surfaces.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：酸化物半導体 光電子分光 キャリアダイナミクス 光起電力 光触媒

1. 研究開始当初の背景

SrTiO₃, ZnO, TiO₂ などの酸化物半導体結晶は、強相関電子系の物性物理研究として注目されるだけでなく、次世代デバイス材料やエネルギー問題解決と期待される光触媒として応用研究からも関心を集めている。これらの物性は酸化物半導体表面近傍のキャリア移動や光応答が重要であるが、その電子輸送特性及び光照射に伴う表面キャリアダイナミクスはほとんど分かっていない。これは固体表面の(光誘起)電子輸送現象そのものを実験的に調べる有効手段がなく、研究そのものが困難だったからである。

2. 研究の目的

本研究では申請者がこれまで成果を上げてきた真性半導体(Si)の表面電子輸送の研究を酸化物半導体(ZnO, SrTiO₃, TiO₂)の表面に展開する。表面キャリアダイナミクスをリアルタイムに直接観測できる時間分解測定技術を確認する。表面伝導電子の散乱や強相関効果などを詳細に調べ、さらに次世代デバイス開発や光触媒設計などにも有効な伝導モデルを提案する

3. 研究の方法

高輝度放射光施設 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL07LSU において、時間分解光電子分光実験装置を開発し、そして本測定によるリアルタイム観測から表面キャリアのダイナミクスを研究する。

酸化物表面の電子状態や電子相関効果は高分解能角度分解光電子分光測定で実施する。

4. 研究成果

(1) 角度分解光電子分光の測定から SrTiO₃ や ZnO の表面では、水素吸着や表面欠陥を導入することで表面のみを金属にすることができた。SrTiO₃ 表面電子状態における光電子分光の偏光依存データから金属の電子状

態は Ti 3d 軌道から構成され、さらに高分解能測定から比較的強い電子相関があることも分かった。[7,8]

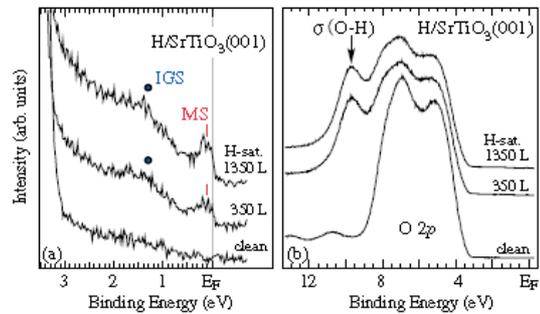


図1 水素化による SrTiO₃ 表面金属化の光電子分光の観測[7,8]

(2) 酸化物表面のキャリアダイナミクスは表面光起電力 (Surface Photovoltage, SPV) の発生とその緩和過程から研究を行った。時間分解光電子分光測定はレーザーポンプ、放射光プローブによるポンプ-プローブ法によって実施された。

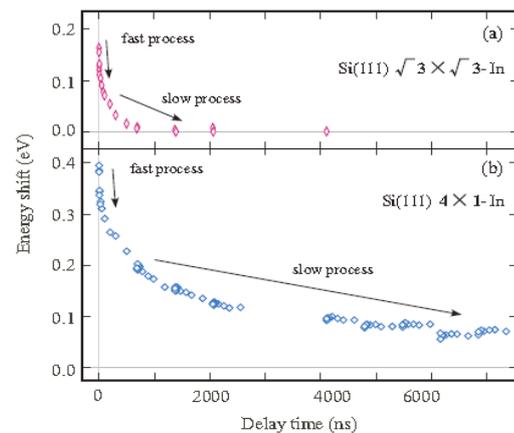


図2 In/Si(111)表面系における光起電力緩和過程の時間分解光電子分光での観測[5]

遂行にあたり、モデル系である Si(111)表面上 In 原子吸着系の研究がまず行われた。In/Si(111)系では In 原子被覆率と表面処理によって表面原子構造、表面状態、空間電荷層、表面欠陥密度が劇的に変化する。その系統研究から SPV の緩和過程として熱電子放出モデルとトンネル輸送モデルの2種類の妥当性が確認され、特に前者に高い汎用性があるこ

とが分かった[5]。また大強度レーザーポンプによってSPVの緩和過程に珍しい振動現象が観測された[6]。本現象は光励起キャリアの非線形緩和モデルで説明することができた[3]。これらの成果を元にTiO₂、SrTiO₃、ZnO酸化物表面におけるSPVの時間分解光電子分光実験を実施した。

(3) 各酸化物表面での時間分解測定が達成され、特にTiO₂表面において重要な結果が得られた。我々の社会に必要な光触媒のTiO₂結晶のナノ粒子では、アナターゼ型結晶構造の方がルチル型よりも光触媒活性が高いことが知られている。これらの2つの結晶構造の表面を用意して時間分解光電子分光測定を実施した結果、その緩和過程は熱電子放出モデルとよく合った。そして本モデルから得られた固体結晶表面の緩和時間を元に、ナノ粒子表面における光励起キャリアの寿命を評価したところ、アナターゼ型の方がルチル型に比べて約10倍長いことが分かった。これは光触媒活性を直接説明する結果であり、今後の光励起キャリアの寿命の決定因子を調べることでより活性度の高い光触媒の設計及び開発が実施される[1]。

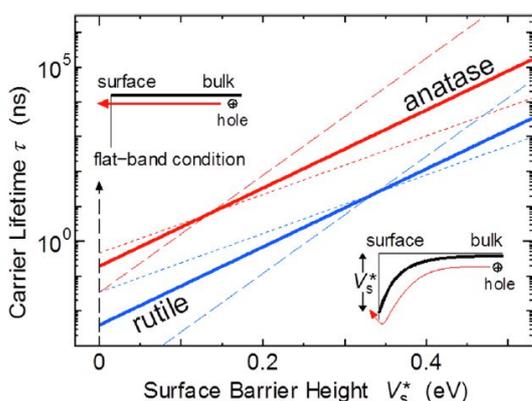


図3 アナターゼ型及びルチル型 TiO₂ 結晶における光キャリア寿命の表面バリア障壁依存性[1]

(4) 本研究課題で培った時間分解光電子分

光測定技術は技術論文として発表され[9]、また放射光を用いた時間分解光電子分光研究のレビュー論文もジャーナルからの依頼執筆により発表した[4]。関連研究において重要な成果も得られたので、合わせて発表した[2,10,11]。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 11 件)

1. K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, Sh. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama, and I. Matsuda, **Electron-Hole Recombination Time at TiO₂ Single-crystal Surfaces: Influence of Surface Band Bending**, The Journal of Physical Chemistry Letters, **5**, 1953-1957 (2014). 査読有
DOI: 10.1021/jz500770c
2. T. Someya, H. Fukidome, Y. Ishida, R. Yoshida, T. Iimori, R. Yukawa, K. Akikubo, S. Yamamoto, S. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Kanai, K. Funakubo, M. Suemitsu, J. Itatani, F. Komori, S. Shin, and I. Matsuda, **Observing hot carrier distribution in an n-type epitaxial graphene on a SiC substrate**, Appl. Phys. Lett. **104**, 161103-1,-4 (2014). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4871381>
3. M. Ogawa, R.-Y. Liu, C.-H. Lin, S. Yamamoto, R. Yukawa, R. Hobara, S.-J. Tang, and I. Matsuda, **Non-linear kinetic model for oscillatory relaxation of the photovoltage effect on a Si(111)7x7 surface**, Surf. Sci., **624**, 70-75 (2014). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2014.01.014>
4. S. Yamamoto and I. Matsuda, **Time-resolved photoemission spectroscopy with synchrotron radiation: Past, Present, and Future**, J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 021003-1,

- 021003-18 (2013). 査読有
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.021003>
5. M. Ogawa, S. Yamamoto, K. Fujikawa, R. Hobara, R. Yukawa, Sh. Yamamoto, S. Kitagawa, D. Pierucci, M.G. Silly, C.-H. Lin, R.-Y. Liu, H. Daimon, F. Sirotti, S.-J. Tang, and I. Matsuda, **Relaxations of the surface photovoltage effect on the atomically controlled semiconductor surfaces studied by time-resolved photoemission spectroscopy**, Phys. Rev. B **88**, 165313-1,-9 (2013). 査読有
 DOI: 10.1103/PhysRevB.88.165313
6. M. Ogawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, R. Hobara, C.-H. Lin, R.-Y. Liu, S.-J. Tang, and I. Matsuda, **Oscillatory relaxation of surface photovoltage on a silicon surface**, Phys. Rev. B **87**, 235308-1, 235308-4 (2013). 査読有
 DOI: 10.1103/PhysRevB.87.235308
7. R. Yukawa, S. Yamamoto, K. Ozawa, M. D'Angelo, M. Ogawa, M.G. Silly, F. Sirotti, and I. Matsuda, **Electronic structure of the hydrogen-adsorbed SrTiO₃(001) surface studied by polarization-dependent photoemission spectroscopy**, Phys. Rev. B **87**, 115314-1, 115314-6 (2013). 査読有
 DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115314
8. M. D'Angelo, R. Yukawa, K. Ozawa, S. Yamamoto, T. Hirahara, S. Hasegawa, M.G. Silly, F. Sirotti, and I. Matsuda, **Hydrogen-induced surface metallization of SrTiO₃(001)**, Phys. Rev. Lett. **108**, 116802-1, 116802-5 (2012). 査読有
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.116802
9. M. Ogawa, S. Yamamoto, Y. Kousa, F. Nakamura, R. Yukawa, A. Fukushima, A. Harasawa, H. Kondo, Y. Tanaka, A. Kakizaki, and I. Matsuda, **Development of soft X-ray time-resolved photoemission spectroscopy system with a two-dimensional**

- angle-resolved time-of-flight analyzer at Spring-8 BL07LSU**, Rev. Sci. Instrum. **83**, 023109-1, 023109-7 (2012). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3687428>
10. S. Kawasaki, K. Akagi, K. Nakatsuji, S. Yamamoto, I. Matsuda, Y. Harada, J. Yoshinobu, F. Komori, R. Takahashi, M. Lippmaa, C. Sakai, H. Niwa, M. Oshima, K. Iwashina, A. Kudo, **Elucidation of Rh-induced in-gap states of Rh:SrTiO₃ visible-light-driven photocatalyst by soft x-ray spectroscopy and first-principles calculations**, J. Phys. Chem. C, **116**, 24445-24448 (2012). 査読有
 DOI: 10.1021/jp3082529
11. M. Ogawa, A. Gray, P. M. Sheverdyaeva, P. Moras, H. Hong, L. C. Huang, S. Jung Tang, K. Kobayashi, C. Carbone, T.-C. Chiang, and I. Matsuda, **Controlling the topology of Fermi surfaces in metal nanofilms**, Phys. Rev. Lett., **109**, 026802-1, 026802-4 (2012). 査読有
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.026802

{学会発表}(計 32件)

- (1) Iwao Matsuda, **“Oscillatory Relaxation of Photovoltage on a Si Surface”**, International Symposium on Surface and Nano Science 2013, 蔵王、日本、2013.1.15-18 (2013).
- (2) Iwao Matsuda, **“Tracing relaxation of the laser-induced surface photo-voltage effect by time-resolved soft X-ray photoemission spectroscopy at Spring-8 BL07LSU”**, 5th Asian workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation (5th AWCXR), ISSP International Workshop on Coherent Soft X-ray Sciences, June 27-29, (2012).

他 30件

{図書}(計 0件)

{産業財産権}
 出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://imatsuda.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 巖 (MATSUDA, Iwao)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号：00343103

(2) 研究分担者

山本 達 (YAMAMOTO, Susumu)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：50554705

(3) 連携研究者

吉信 淳 (YOSHINOBU, Jun)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号：50202403

M. D'Angelo (M. D'Angelo)
Institut des Nanosciences de Paris, Université
Pierre et Marie Curie-Paris 6, Professor