

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870193

研究課題名(和文) 酸化物半導体・金属界面におけるキャリアダイナミクスの実時間観察

研究課題名(英文) Real-time observation of carrier dynamics at oxide semiconductor and metal interfaces

研究代表者

山本 達 (Yamamoto, Susumu)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：50554705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は光触媒のモデル系である酸化物・金属界面における光励起キャリアのダイナミクスを、時間分解軟X線光電子分光法の元素選択性を活かしサイト選択的に観測することを目的とした。具体的には半導体を光励起した際における表面光起電力効果の緩和過程を内殻準位の光電子スペクトルを用いてリアルタイムで観測し、酸化物表面における光励起キャリア緩和時間を調べた。ZnO(0001)清浄表面では光励起キャリアの寿命が数十ナノ秒であるのに対し、Pt蒸着ZnO(0001)表面では1ナノ秒以下に短縮される事が分かった。光励起キャリアの短寿命化は、Pt蒸着により光励起キャリアの再結合中心が増加したためと考えられる。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to investigate site-specific carrier dynamics at oxide semiconductor and metal interfaces using time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy. The relaxation time of photo-excited carriers at oxide surfaces were obtained by monitoring in real time the peak shift of core-level spectra due to a surface photovoltage effect. The relaxation time of photo-excited carriers on the clean ZnO(0001) surface was about a few 10s ns, and decreased largely to below 1 ns on the Pt-deposited ZnO(0001) surface. The origin of shorter lifetime of photo-excited carriers could be the increase of the carrier recombination centers on the oxide surface by Pt deposition.

研究分野：表面化学

キーワード：時間分解 光電子分光 放射光 キャリアダイナミクス 酸化物半導体 光触媒

### 1. 研究開始当初の背景

現在エネルギー・環境問題の観点から、太陽光を用いて水素燃料を合成する技術や二酸化炭素を削減・資源化する技術の開発が強く求められている。その手法の1つとして、酸化物半導体を用いた光触媒反応が注目を集めている。

光触媒反応は、(1) 光吸収、(2) 固体内部での電子・正孔対(光励起キャリア)の生成、(3) 電子・正孔の分離及び固体表面への移動、(4) 固体表面での酸化還元化学反応の4つの過程に分けることができる。なお、光触媒化学反応が進行する表面反応サイトは、酸化物表面に担持された金属微粒子(助触媒)であることが多い。光触媒の高活性化を実現するためには、これら各過程を最適化すること、すなわち光励起キャリアの動的挙動(ダイナミクス)を理解することが不可欠である。さらに光触媒酸化物表面は金属微粒子の有無により空間的に不均一な反応場であり、表面サイト毎の光励起キャリアダイナミクスを理解する必要がある。

酸化物半導体におけるキャリアダイナミクスは、これまで主に時間分解フォトルミネッセンス法や時間分解赤外分光法を用いて調べられてきた。両手法ともにピコ秒以下の高い時間分解能で時間分解測定が可能であるが、元素選択性はなく、サイト選択的キャリアダイナミクスを議論することはこれまで困難であった。

### 2. 研究の目的

本研究は光触媒のモデル系である酸化物・金属界面における光励起キャリアダイナミクスを、軟X線光電子分光法の元素選択性を活かしサイト選択的に観測することを目的とする。

金属・酸化物界面ではショットキー障壁の生成により、酸化物清浄面と比較して界面ポテンシャルが局所的に変化する。この変化に伴う光励起キャリアダイナミクスの局所的変化を観測することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、大型放射光施設 SPring-8 東京大学アウトステーション BL07LSU において開発した超短レーザーパルスと高輝度軟X線パルスを組み合わせたポンプ・プローブ型ピコ秒時間分解光電子分光システムを使用した。

具体的には、超短レーザーパルスにより酸化物を光励起した際におきる表面光起電力(Surface Photovoltage, SPV)効果の緩和過程を内殻準位の軟X線光電子スペクトルによりリアルタイムで観測し、酸化物表面における光励起キャリア緩和時間を明らかにする。酸化物基板の内殻準位及び担持した金属微粒子の内殻準位、それぞれの時間変化を観測することでサイト選択的なキャリアダイナミクスを解明する。

### 4. 研究成果

本研究では、酸化物清浄面から金属・酸化物界面へと光励起キャリアダイナミクスを段階的に展開した。

#### (1) 酸化物清浄面における光励起キャリアダイナミクス

ZnO(0001)清浄表面における光励起キャリアダイナミクスをピコ秒時間分解軟X線光電子分光により調べた。まず、静的な光電子分光測定により ZnO 試料(n型半導体)の電子状態を評価したところ、空間電荷層において電荷空乏層が形成され、上向きバンド曲がり( $V_s = 0.45$  eV)があることが実験的に確認できた。この試料表面にポンプ光( $h\nu = 3.1$  eV)を照射すると、Zn3d 内殻準位は高い結合エネルギーへシフトした。このシフトは SPV の発生に対応している。

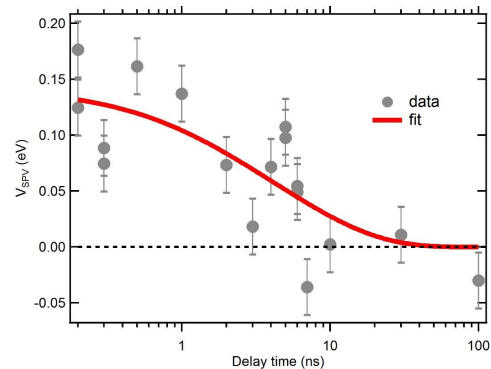


図1 ピコ秒時間分解軟X線光電子分光により観測した ZnO(0001)表面における表面光起電力 SPV 効果の緩和過程及び熱電子放出モデルによる fit 結果

図1にこの SPV シフトの遅延時間依存性を示す。ZnO(0001)清浄表面では、SPV は数十ナノ秒で緩和することが分かる。この緩和ダイナミクスは、光励起キャリアが表面ポテンシャルを熱的に乗り越え、表面で電子・正孔再結合するというモデル(熱電子放出モデル)により良く説明できる。その結果、表面における電子・正孔再結合による緩和時定数  $\tau = 1.7$  ps と求めた。この値は過去の光学反射・透過実験において間接的に得られていた緩和時間( $\sim 1$  ps)と一致した。ZnO(0001)では表面深さ 30 - 100 nm の範囲に存在する欠陥が再結合サイトとして考えられており、本実験で得られた緩和時間はこの長さを電子が拡散する間に再結合過程が起こることとも定量的に合致した。

## (2) 金属・酸化物界面における光励起キャリアダイナミクス

次に、ZnO(0001)表面に Pt を蒸着したところ、清浄表面では数十ナノ秒かかった SPV 緩和過程が、1 ナノ秒以下に短縮される事が分かった。光励起キャリアの短寿命化は、Pt 蒸着により光励起キャリアの再結合中心が増加したためと考えられる。また、ZnO 基板の Zn3d 準位のピークシフトは観測されたが、蒸着した Pt 由来の Pt4f 準位にはピークシフトは観測されなかった。その理由として、(1) 蒸着した Pt が既にバルクの電子状態を持つ大きなクラスターを形成しており、フェルミ準位がピン止めされてしまっている可能性、(2) Pt4f 準位の時間変化が放射光のパルス幅で決まる本実験の時間分解能 (50 ピコ秒) より速い可能性が考えられる。

なお、本研究課題では当初 SrTiO<sub>3</sub>(001)清浄面を研究対象としたが、実験で行ったレーザー照射条件内では SPV 効果は観測されず、大強度ポンプレーザーによる光電子発生がプローブ放射光による光電子の運動エネルギーを変化させる空間電荷(Space charge(SC))効果が観測された。SrTiO<sub>3</sub>清浄面では SPV 効果と SC 効果によるピークシフトが同方向になるため、区別が容易でない問題があった。そのため、SPV 効果と SC 効果によるピークシフトが逆方向になり、両者の区別がより容易な Zn(0001) 清浄面及び Pt を蒸着した Pt/Zn(0001)面へ研究を展開した。

### 今後の展望

本研究で対象とした酸化物表面の金属ナノ微粒に照射する光をプラズモン共鳴エネルギーに合わせると、局在表面プラズモンを励起し増強電場を作り出すことができる。このプラズモン共鳴による増強電場により誘起される新規化学反応がプラズモニック化学反応として注目を集めている。プラズモニック化学反応におけるキャリアダイナミクスと化学反応ダイナミクスの相関を時間分解軟 X 線光電子分光により解明する研究を今後展開していきたい。

### 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 5 件)

- (1) K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, K. Akikubo, M. Emori, H. Sakama, I. Matsuda, "Capturing transiently charged states at the C<sub>60</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) interface by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy", *Org. Electron.*, 31, 98-103 (2016). 査読有  
DOI: 10.1016/j.orgel.2016.01.020

- (2) R. Yukawa, K. Ozawa, S. Yamamoto, R.-Y. Liu, I. Matsuda, "Anisotropic effective mass approximation model to calculate multiple subband structures at wide-gap semiconductor surfaces: Application to accumulation layers of SrTiO<sub>3</sub> and ZnO", *Surf. Sci.*, 641, 224-230 (2015). 査読有  
DOI: 10.1016/j.susc.2015.07.007

- (3) R. Yukawa, S. Yamamoto, K. Ozawa, M. Emori, M. Ogawa, Sh. Yamamoto, K. Fujikawa, R. Hobara, S. Kitagawa, H. Daimon, H. Sakama, I. Matsuda, "Electron-hole recombination on ZnO(0001) single-crystal surface studied by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.*, 105, 151602 (2014). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4897934

- (4) 山本達、松田巖、「時間分解軟 X 線光電子分光法：半導体表面における光励起キャリアの実時間観測」、*表面科学*、第 37 巻 第 1 号、p.9-13 (2016). 査読有  
DOI: 10.1380/jssj.37.9

- (5) 山本達、松田巖、「時間分解軟 X 線光電子分光法による表面キャリアダイナミクス研究の進展」、*日本放射光学会誌「放射光」*、第 27 巻、第 5 号、p.241-252 (2014) . 査読有  
URL:  
<http://www.jssrr.jp/journal/pdf/27/p241.pdf>

〔学会発表〕(計 17 件)

- (1) 山本達、竹内圭織、松田巖、「酸化物半導体・金属界面における光励起キャリアのリアルタイム観察」、*日本物理学会第 71 回年次大会*、東北学院大学、宮城県仙台市、2016.3.19, Poster.
- (2) 山本達、「VUV・軟 X 線光源を用いた表面キャリア・分子ダイナミクス研究」、*東大放射光アウトステーション H27 年度播磨研究報告会*、姫路市市民会館、兵庫県姫路市、2016.2.10, Oral.
- (3) S. Yamamoto, "Probing carriers and molecules on oxide surfaces by X-ray", 11th SOLEIL users' meeting, Ecole Polytechnique, Paris, France, 2016.1.21, Plenary talk.
- (4) 山本達、「半導体表面における光励起キャリアのリアルタイム観測：時間分解軟 X 線光電子分光法」、*物性研・物構研連携研究会*、高エネルギー加速器研究機構、茨城県つくば市、2015.8.6, Oral.

- (5) 山本達, 「酸化物半導体のエネルギー変換過程におけるキャリア輸送ダイナミクスのリアルタイム観測」, 物性研究所短期研究会 機能物性融合科学研究会シリーズ(3)「反応と輸送」, 東京大学物性研究所, 千葉県柏市, 2015.6.25, Invited talk.
- (6) 山本達, 「時間分解放射光光電子分光～光触媒、太陽電池のエネルギー変換を担うキャリアをリアルタイムで追跡!～」, 日本表面科学会関東支部 第1回関東支部セミナー 表面・薄膜分析シリーズ Vol.1 「光電子分光のフロンティア～スピン・時空間分解から電池・触媒開発のオペランド観測～」, 東京大学本郷キャンパス, 東京都文京区, 2015.5.22, Invited talk.
- (7) 山本達, 「時間分解軟X線光電子分光法による表面キャリアダイナミクス研究の現状と今後の展望」, ISSP workshop 「SPring-8 BL07LSUの現状と新たな光源に向けた取り組み」, 東京大学物性研究所, 千葉県柏市, 2015.3.5, Oral.
- (8) 山本達, 「表面キャリアダイナミクス研究の今とこれから」, 東大放射光アウトステーション H26 年度播磨研究報告会, イーグレ姫路, 兵庫県姫路市, 2015.2.24, Oral.
- (9) 山本達, 「時間分解軟X線光電子分光法による表面キャリアダイナミクスの研究」, 兵庫県立大学大学院物質理学研究科多重極限物質科学研究センター研究発表会, 兵庫県立大学, 兵庫県赤穂郡, 2014.12.25, Invited talk.
- (10) S. Yamamoto, R. Yukawa, M. Emori, K. Ozawa, M. Ogawa, K. Fujikawa, Sh. Yamamoto, R. Hobara, S. Kitagawa, H. Daimon, I. Matsuda, "Carrier dynamics on oxide surfaces studied by time-resolved soft x-ray photoelectron spectroscopy", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan, 2014.11.4, Oral.
- (11) S. Yamamoto, "Tracking photo-excited carriers on semiconductor surfaces by x-ray", MPI-P Mischa Bonn group seminar, MPI-P, Mainz, Germany, 2014.9.10, Oral.
- (12) S. Yamamoto, M. Ogawa, 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, I. Matsuda, "Relaxation processes of photo-excited carriers on the atomically-controlled semiconductor surfaces studied by time-resolved soft x-ray photoelectron spectroscopy", 30th European Conference on Surface Science (ECOSS-30), Antalya, Turkey, 2014.9.2, Oral.
- (13) 山本達, 小河愛実, 藤川和志, 保原麗, 湯川龍, 山本真吾, 北川哲, D. Pierucci, M.G. Silly, C.-H. Lin, R.-Y. Liu, 大門寛, F. Sirotti, S.-J. Tang, 松田巖, 「In/Si(111)表面における表面光起電力効果の緩和機構: 時間分解軟X線光電子分光法による研究」, 日本物理学会第69回年次大会, 東海大学, 神奈川県平塚市, 2014.3.28, Poster.
- (14) 山本達, 「時間分解光電子分光法による半導体表面キャリアダイナミクス研究の現状と展望」, 東京大学放射光アウトステーション報告会「SPring-8 BL07LSUの現状と第II期への展望」, 東京大学物性研究所, 千葉県柏市, 2014.2.19, Oral.
- (15) 山本達, 小河愛実, 藤川和志, 保原麗, 湯川龍, 山本真吾, 北川哲, D. Pierucci, M.G. Silly, C.-H. Lin, R.-Y. Liu, 大門寛, F. Sirotti, S.-J. Tang, 松田巖, 「半導体表面光起電力効果の緩和機構の解明: 時間分解軟X線光電子分光法による研究」, 第27回放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 広島国際会議場, 広島県広島市, 2014.1.13, Poster.
- (16) S. Yamamoto, R. Yukawa, M. Emori, K. Ozawa, M. Ogawa, K. Fujikawa, Sh. Yamamoto, R. Hobara, I. Matsuda, "Carrier dynamics on oxide surfaces studied by time-resolved soft x-ray photoelectron spectroscopy", American Vacuum Society 60th International Symposium, Long Beach, California, US, 2013.10.31, Oral.
- (17) 山本達, 「雰囲気X線光電子分光法を用いた触媒反応研究の現状と将来」, 物性研究所短期研究会「真空紫外・軟X線放射光物性研究の将来」, 東京大学物性研究所, 千葉県柏市, 2013.5.29, Oral.

〔その他〕

<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/sor/s-yamamoto/index-j.html> (山本達研究用ホームページ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 達 (YAMAMOTO Susumu)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 50554705