

令和 6 年 5 月 13 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01828

研究課題名（和文）光触媒性能最適化に向けたSrTiO₃キャリア再結合速度の表面・内部分離評価研究課題名（英文）Separation of surface and bulk recombination velocities of carriers in SrTiO₃ for optimization of photocatalytic performance

研究代表者

加藤 正史（Kato, Masashi）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：80362317

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究においてSrTiO₃の表面再結合速度の定量化に成功し、バルク再結合との分離も可能とした。さらに斜め研磨SrTiO₃を利用することで表面再結合速度およびバルクキャリア寿命の高精度化にも成功した。またCoO_x助触媒担持がSrTiO₃表面再結合に影響を与えないことも明らかにするとともに、一方で加工により発生する転位は表面にトラップを形成し、光触媒性能を下げることを確認した。以上のように SrTiO₃光触媒のエネルギー変換効率を向上させる材料設計に必要な、表面と内部の再結合を切り分けて定量化するという目標に対して、十分な成果が得られたと考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒は太陽光を水素などのエネルギー資源に変換可能な材料であり、将来的に社会へ再生可能エネルギーを供給するキーマテリアルである。本研究では光触媒として実績のあるSrTiO₃を対象に、光触媒構造を最適化するための表面・バルク再結合を定量化した。これは従来の光触媒設計において、検討されてこなかった物性値であり、半導体物理を光触媒に適用し学理を解明したという学術的意義を有している。また上記のように、将来社会へのエネルギー供給技術としての可能性もある成果であり、十分な社会的意義を示すものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we succeeded in quantifying the surface recombination velocity of SrTiO₃ and separated it from bulk recombination. Furthermore, by using angle-lapped SrTiO₃, the surface recombination velocities and bulk carrier lifetime were successfully determined with high accuracy. The results also showed that the CoO_x support does not affect the surface recombination of SrTiO₃, while the dislocations generated by the machining process form traps on the surface and reduce the photocatalytic performance of SrTiO₃. We believe that our results are sufficient to achieve our goal of separating and quantifying surface and internal recombination, which is necessary for material design to improve the energy conversion efficiency of SrTiO₃ photocatalysts.

研究分野：半導体工学

キーワード：SrTiO₃ キャリア再結合 表面 光触媒 酸化物

1. 研究開始当初の背景

太陽光を化学的エネルギーに変換する人工光合成技術は、将来的な再生可能エネルギー製造技術として期待されている。その技術を実現する一つの有力な手法として、半導体光触媒を用いた水分解が提案されている。特に近年、紫外光を用いた光-水素エネルギー変換において100%に近い内部量子効率を示す、 SrTiO_3 をベースとした光触媒が発表されている[1]。その一方で、光触媒の外部量子効率に影響を与える主要な因子である光励起キャリアの振る舞いについては、定量的な実験値の報告が少なく、シミュレーションによる予測に頼っているのが現状である[1,2]。特に、光励起キャリアが SrTiO_3 内部で再結合する速度は、光触媒の効率を決める重要なパラメータであるが、表面と内部の再結合速度を分離した評価はほとんどなされていない。それゆえ光触媒作製における課題として

1. 光の侵入深さよりも SrTiO_3 のサイズが小さいと光吸収が十分ではなく、サイズが大きいと光励起キャリアが SrTiO_3 内部で再結合する。サイズの最適化には、内部の再結合速度の値を使う必要があるができていない。

2. 光励起キャリアの一部は表面再結合という現象により消失するため、表面再結合速度の高い結晶面の露出を抑制する必要があるが、露出面の決定は現状経験的に決めている。

という2点が存在している。これらの課題の解決に繋がる学術的な問いとして、光触媒の内部と表面におけるキャリアの再結合速度を分離可能か、そして表面構造による違いを定量可能か、が挙げられる。これまでに表面の影響を排除していない単結晶でのキャリア再結合評価、もしくは粉末と単結晶のキャリア再結合の比較がなされてきたが[2-4]、内部と表面のキャリア再結合を分離しての定量化はなされておらず、未解決な問いとなっている。

[1] T. Takata et al., Nature 581, 411 (2020).

[2] Y. Kanemitsu et al., Phys. Status Solidi B, 248, 416 (2011).

[3] A. Yamakata et al., J. Phys. Chem. C, 119, 1880 (2015).

[4] K. Kato et al., J. Phys. Chem. C, 124, 11057 (2020).

2. 研究の目的

本研究では上記の学術的な問いに基づき、光触媒材料 SrTiO_3 における内部と表面のキャリア再結合速度の分離および定量化を目的とする。我々はこれまでにパワー半導体材料であるSiC単結晶において、キャリア寿命の膜厚依存性を測定することにより、内部と表面のキャリア再結合速度の分離に成功してきた。ただし、SiCにおいては光励起キャリアの寿命は μs オーダーであり、厚み10~100 μm の範囲でキャリア寿命を評価すれば、表面と内部の影響を分離可能であった。一方で、 SrTiO_3 におけるキャリア寿命は10 ns オーダーであり、1000 nm以下の厚みにしなければ表面の影響を定量化することは難しい。事実我々は、 SrTiO_3 と同様に光触媒材料である TiO_2 に対して表面再結合の評価を行ってきたが、結晶の(110)面が他の面に比べて相対的に表面再結合速度が小さいという、定性的な結論に留まっていた[5]。

そこで本研究では試料の準備手法として、新規に超低角度斜め研魔法と化学エッチングを組み合わせ、 SrTiO_3 単結晶を0~1000 nmの範囲で段階的に変化させた膜に加工する。なお、超低角度斜め研魔法の概念図を図1に示す。その膜に対して図2のようにキャリア寿命測定を膜の水平方向にラインスキャンすることで、キャリア寿命の膜厚依存性を得る。そして得られた結果を我々がSiCに対して行ってきた解析手法によって数値計算することで、内部と表面の再結合速度を分離・定量化する[6]。

さらに光触媒の表面再結合速度は、結晶の面方位、助触媒の存在、もしくは水溶液との接触そしてその際の電位により変化すると考えられる[8]。したがって、複数の面方位・助触媒・水溶液そして電位条件における試料を測定することで、それぞれの条件における表面再結合速度を定量する。

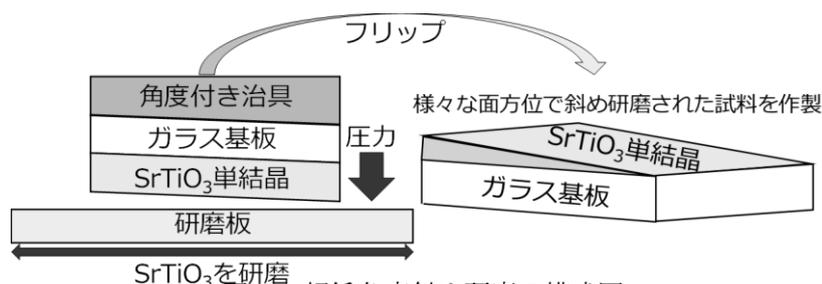


図1 超低角度斜め研磨の模式図

SrTiO_3 単結晶をガラス基板および角度付き治具に貼り付け、研磨板上で擦ることにより傾斜のある SrTiO_3 とする。

以上のように本研究は超低角度斜め研魔法という新規手法と、我々オリジナルの装置である高空間分解能キャリア寿命評価装置を適用するという独自の手法により、SrTiO₃の光触媒反応という化学を、光励起キャリアの物理から解明するという新規性を有している。

- [5] M. Kato et al., Mater. Lett. 160, 397 (2015).
- [6] M. Kato et al., J. Appl. Phys. 127, 195702 (2020).
- [7] K. Nagaya et al., J. Appl. Phys. 128, 105702 (2020).
- [8] Z. Pan et al., Energy Environ. Sci., 13, 162 (2020).

3. 研究の方法

本研究では以下の項目を実施し、目標を達成する。

1. SrTiO₃における内部と表面のキャリア再結合速度の分離および定量（加藤担当）

市販の単結晶 SrTiO₃に対して超低角度斜め研磨と化学エッチングを施し、膜厚 0~1000 nm まで加工し、図3に示すようにレーザスキャンによるキャリア寿命測定を行う。ここで実験的に得られるキャリア寿命は通常、図3に示すようにパルスレーザ光により励起された面の表面再結合 S_0 と内部の再結合寿命 τ_B 、および裏面の表面再結合 S_W という3つの再結合成分が混じったものである。しかしながら、本実験で得られる膜厚 W が変化する場合のキャリア寿命は、表面と裏面の再結合を境界条件とした、時間と空間とを変数とする偏微分方程式で解析することができる。そこで表と裏の励起条件での実験データに対して解析結果をフィッティングすることで、 S_0 、 τ_B 、および S_W を分離することが可能となる。この評価を(100)、(110)面などの面方位を有する SrTiO₃ 試料に対して実施し、各面方位の表面再結合速度と内部再結合速度を分離・定量評価する（上記課題1の解決）。本項目は加藤が主として実施する。

2. 助触媒および水溶液が表面再結合に与える影響・欠陥が内部の再結合に与える影響の定量化（潘および加藤担当）

SrTiO₃の表面に様々な助触媒を形成し、研究項目1と同様の実験を実施することで、表面再結合速度の助触媒依存性を定量化する（上記課題2の解決）。特に、SrTiO₃において、(100)面では Rh が水素発生助触媒として働くが、(110)面では Rh はむしろ触媒活性を妨げるなどの報告があり[9]、面方位と助触媒の関係を定量化することは重要であると考えられる。また SrTiO₃を様々な水溶液に浸しながら同様の実験をすることで、水溶液が表面再結合に与える影響も定量化する。一方で、SrTiO₃の不純物・結晶欠陥の種類・密度が内部の再結合速度に与える影響も重要であるため、SrTiO₃試料に対して、例えば不純物のアルミニウムや、結晶欠陥を作る不活性元素であるアルゴンなどのイオン注入を実施し、不純物・結晶欠陥による結晶内部の再結合速度への影響を定量化する（課題1の解決・展開）。本項目において助触媒形成および水溶液浸漬に関する準備は潘が担当し、イオン注入とキャリア寿命測定および解析は加藤が担当する。

- [9] R. Li et al., Nature Communications 4, 1432 (2013).

3. 表面再結合速度の水溶液中電位依存性（潘および加藤担当）

研究項目1, 2で得られる表面再結合速度は、励起キャリアが電荷分離されない条件下でのものである。この条件は評価・解析は比較的容易であるものの、電荷分離が行われる光触媒作用下でのものとは若干異なる。したがって、表面と水溶液との間で電位差を作り出し、電荷分離が行われる状況下での表面再結合速度の定量化は重要である。そこで、図5に示すように水溶液中に参照電極 (R.E.) および対向電極 (C.E.) を浸し、ポテンショスタットにより SrTiO₃の電位を制御した状態で、励起キャリアを作り出し電荷分離状況下での表面再結合速度の評価を行う。その際、励起により C.E. と SrTiO₃の間に流れる電流も測定し、光電流と表面再結合速度との相関

レーザスキャンによりキャリア寿命の薄膜厚み依存性を測定・解析

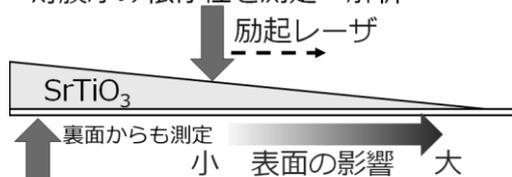


図2 厚み依存キャリア寿命測定模式図
試料の傾斜により励起レーザの横方向の位置情報を厚みの情報に変換する。また、裏面からも測定することで表裏の再結合を分離する。

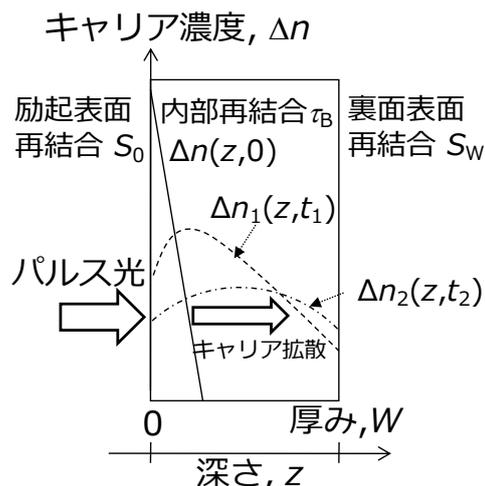


図3 光励起キャリアの再結合過程の模式図

パルスレーザ光で時間 $t=0$ に励起されたキャリアは S_0 と τ_B の値に応じて減衰するとともに、 t の増加 (t_1 , t_2) とともに裏面まで拡散していき S_W の影響も受ける。この時 S_W の影響は厚み W に依存するため、解析により S_W を分離可能。

も明確にする（課題2の解決・展開）。本項目において試料の準備は潘が担当し、評価装置準備と測定は加藤が担当し、結果の解析は加藤と潘が共同で行う。

4. 研究成果

研究内容1の「SrTiO₃における内部と表面のキャリア再結合速度の分離および定量」に対応して、SrTiO₃の単結晶に対して、マイクロ波光導電減衰(μ -PCD)法によるキャリア再結合現象を観測した。その実験で得られた信号に対して、図3に示すようなキャリアの拡散と再結合を考慮した数値計算をフィッティングすることにより、SrTiO₃単結晶の内部と表面の再結合速度の切り分けに成功した。ここでは波長の異なる2種類のレーザーを用いた測定により、キャリアの分布を変化させた。実験により得られた減衰曲線とそれに対してフィッティングした計算の減衰曲線を図5に示す。これによりバルクの再結合寿命 $\tau_B = 90$ ns と表面再結合速度 $S = 10^6$ cm s⁻¹ が得られ、内部と表面のキャリア再結合速度の分離及び定量に成功した[10]。

さらに定量値の精度を向上させるため、図1および図2に示したように、斜め研磨をしたSrTiO₃単結晶試料を新たに作製し、表面再結合速度の精密測定を試みた。図5に測定で得られたキャリア寿命(1/e lifetime)の膜厚依存性と、計算によって得られた値を実線で示す。この膜厚依存性の結果により、表1に示すように高い精度で表面再結合速度を見積もることができ、さらにその値の面方位の依存性はそれほど大きくないことが明らかになった。さらに副次的効果として、表面再結合速度の見積もり精度が上がった結果、結晶内部の現象であるバルク再結合速度も高い精度で見積もることが可能となった。その結果、試料間でバルク再結合速度は顕著な相違を見せており、結晶成長中に混入するわずかな結晶欠陥の制御が光触媒の設計において重要であることが示唆された[11]。

また研究内容2の「助触媒および水溶液が表面再結合に与える影響・欠陥が内部の再結合に与える影響の定量化」および研究内容3の「表面再結合速度の水溶液中電位依存性」に対応して、表面再結合速度への水溶液界面・電界印加効果については、実験したものの水溶液中において顕著な電界印加依存性が確認できなかった。したがって、水溶液と電界が表面再結合速度に与える影響は明確化できなかった。

一方で助触媒効果については、様々な助触媒を試したが、SrTiO₃表面においては助触媒が表面再結合速度に与える影響を確認できなかった。つまり、CoO_x担持はSrTiO₃光触媒のエネルギー変換効率を下げないことがわかった。一方で、同じ酸化物光触媒であるTiO₂ではCoO_xの担持により表面再結合速度が上がることも判明しており、助触媒が表面へ与える影響は母材となる光触媒材料によって異なることがわかった。

さらに欠陥によるキャリア再結合の影響を定量化するために、SrTiO₃単結晶に対するNbドーピングの影響も時間分解フォトルミネッセンス(TR-PL)により観測した。図6にTR-PLで得られた減衰曲線の時定数の温度依存性を示す。Nbのドーピングの有無で、温度依存性が大きく異なっている。この温度依存性を再現するために、バンドギャップ内の準位を仮定した速度方程式を計算した。その結果、図7に示すようにNbドーピングにより形成されるエネルギー準位は、SrTiO₃のバンドギャップ中の価電子帯近傍に存在することがわかった[10]。

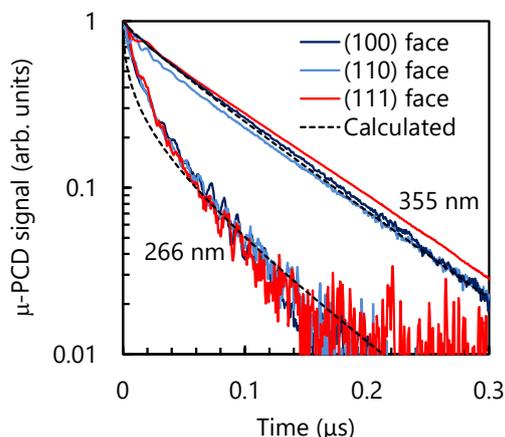


図4 (100)、(110)、(111)結晶面を266または355nmのレーザーで励起した場合 μ -PCD減衰曲線。点線は $\tau_B = 90$ ns、 $S = 10^6$ cm s⁻¹で計算された減衰曲線である[10]。

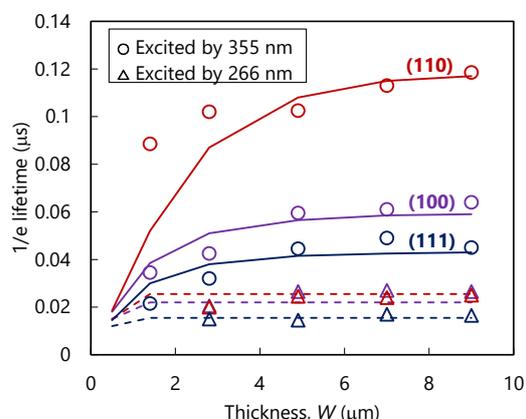


図5 (100)、(110)、(111)試料の1/e lifetimeの厚さ依存性。記号は実験で得られた値。実線は計算で得られた値を示す。[11]

表1 見積もられたSrTiO₃各結晶面のSと τ_B [11]

Crystal face	S (cm/s)	τ_B (ns)
(100)	500000	70
(110)	500000	160
(111)	600000	50
(100), (110) and (111) in the previous one	1000000	90

また、計画には含めていなかった研究成果として、 SrTiO_3 表面付近の転位がキャリア再結合に与える影響についても調査した。 SrTiO_3 単結晶の表面加工を機械研磨レベルで仕上げた場合 (unpolished face)、表面には凹凸が形成され、さらに表面付近の結晶内部に図 8 の透過電子顕微鏡像に示すように転位が形成される。一方で、化学機械研磨(polished face)では、表面は鏡面であり透過電子顕微鏡像においては転位が観測されなかった。ただし機械研磨の表面の凹凸は表面積を増やすため、光触媒反応の活性サイトが増えて、エネルギー変換効率にポジティブな影響を与えるとも予想されたが、図 9 に示すように光電気化学特性を調べた結果、unpolished face の光触媒性能は polished face に比べて低かった。さらに、キャリア再結合を評価した結果、unpolished face の減衰曲線は指数関数で

はなかった。つまり、unpolished face にはキャリアのトラップが存在しており、それらは転位によるものだということが示唆された。また、このトラッピング効果が光触媒性能を低下させていることが示唆された。したがって、 SrTiO_3 光触媒性能の向上には転位を発生させない表面処理が重要だということが解明された。また、同様のことは類似の光触媒材料である TiO_2 でも観測され、転位を発生させない表面処理の重要性が示された[12]。

さらに他の酸化物光触媒材料として CeO_2 も調査し、フォトルミネッセンスにより欠陥の発光を確認した。そして、それぞれの波長の発光に対して時間分解測定を行い、その温度依存性を速度方程式による計算と比較することによりバンドギャップ中のエネルギー位置を解析できた。これにより CeO_2 光触媒においても結晶中の欠陥の制御の重要性が示された[13]。

以上のように SrTiO_3 光触媒のエネルギー変換効率を向上させる材料設計に必要な、表面と内部の再結合を切り分けて定量化するという目標に対して成果が得られ、さらに他の酸化物においても欠陥と光触媒性能の関係を明確にできた。したがって本研究は十分な成果を得たと考えている

[10] M. Kato, T. Ozawa, Y. Ichikawa, J. Phys. D Appl. Phys. **54**, 345106 (2021).

[11] M. Kato and Y. Kato, Chem. Phys. Lett. **805**, 139955 (2022).

[12] E. Zhang, M. Zhang and M. Kato, J. Appl. Phys. **135**, 045102 (2024).

[13] E. Zhang, C. J. Brabec, M. Kato, J. Phys. D: Appl. Phys. **57** 305104 (2024).

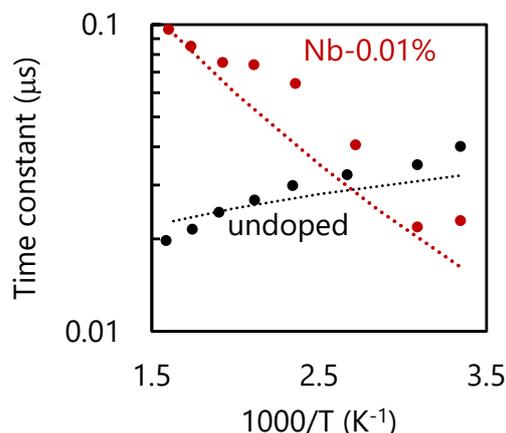


図 6 ドープなし試料と Nb-0.01%試料の TR-PL における温度依存減衰成分の時定数。記号は実験値、点線は計算値[10]。

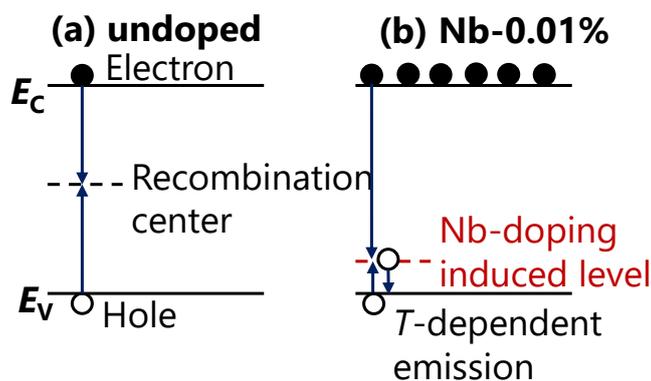


図 7 (a)Nb ドープ無しと(b)Nb ドープ有りの SrTiO_3 におけるバンド図によるキャリア再結合モデルの説明

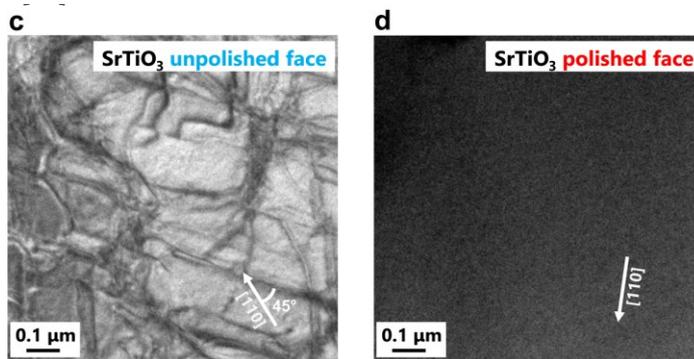


図 8 表面付近の透過電子顕微鏡像(c)機械研磨表面、(d)化学機械研磨表面。機械研磨表面においては転位に起因するコントラストが観測された[12]。

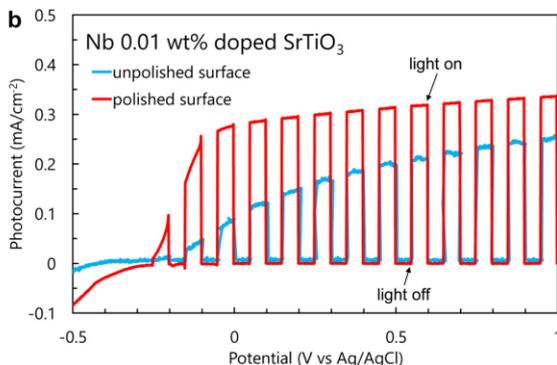


図 9 機械研磨表面および化学機械研磨表面を用いた場合の光電気化学特性。化学機械研磨表面の方が高い光電流を示した[12]。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masashi Kato, Yosuke Kato	4. 巻 805
2. 論文標題 Estimation of surface recombination velocities and bulk carrier lifetime for SrTiO ₃ using angle-lapped structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139955-1-3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2022.139955	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masashi Kato, Takaya Ozawa, Yoshihito Ichikawa	4. 巻 54
2. 論文標題 Carrier recombination in SrTiO ₃ single crystals: impacts of crystal faces and Nb doping	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 345106-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ac073e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Endong Zhang, Mingxin Zhang, Masashi Kato	4. 巻 135
2. 論文標題 Effect of dislocations on carrier recombination and photoelectrochemical activity in polished and unpolished TiO ₂ and SrTiO ₃ crystals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 045102-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0181625	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Endong Zhang, Christoph J Brabec and Masashi Kato	4. 巻 57
2. 論文標題 Analysis of defects dominating carrier recombination in CeO ₂ single crystal for photocatalytic applications	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 305104-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ad42ac	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Zhang Mingxin、張 恩棟、加藤 正史
2. 発表標題 TiO ₂ およびSrTiO ₃ 単結晶のキャリア再結合に表面研磨処理が及ぼす影響
3. 学会等名 2023年第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masashi Kato, Yosuke Kato
2. 発表標題 Accurate estimation of surface recombination velocities for SrTiO ₃ using angle-lapped structures
3. 学会等名 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masashi Kato
2. 発表標題 Single Crystal Photocatalytic Oxides: Carrier Recombination and Solar-to-hydrogen Conversion
3. 学会等名 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masashi Kato, Takaya Ozawa, Yoshihito Ichikawa
2. 発表標題 Estimation of surface recombination velocities of SrTiO ₃ for optimum structures as a photocatalyst
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤遥介、加藤正史
2. 発表標題 斜め研磨構造を利用したSrTiO ₃ 表面再結合速度の高精度評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Endong Zhang, Masashi KATO
2. 発表標題 Analysis of defects dominating carrier recombination in CeO ₂ single crystal for photocatalytic applications
3. 学会等名 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Zhang Endong, Brabec Christoph、加藤 正史
2. 発表標題 CeO ₂ 単結晶中のキャリア再結合を支配する欠陥の分析
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Masashi Kato
2. 発表標題 Effects of polishing on carrier recombination in TiO ₂ and SrTiO ₃ single crystals
3. 学会等名 E-MRS 2023 Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Paving the Way to Artificial Photosynthesis
<https://www.nitech.ac.jp/eng/news/2021/9047.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	潘 振華 (Pan Zhenhua) (90870551)	中央大学・理工学部・助教 (32641)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	FAU Erlangen-Nurnberg			