

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月2日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651081

研究課題名（和文）光励起キャリアの電荷分離と結晶内分極電場の相互作用に関する実証的検討

研究課題名（英文）Charge separation of photo-excited electric charge carriers and its interaction with internal electric field induced by crystalline polarity

研究代表者

大橋 直樹 (OHASHI NAOKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料部門・部門長

研究者番号：60251617

研究成果の概要（和文）：極性を持った酸化物表面の化学活性を明らかにするため、化学機械研磨(CMP)によって研磨した高い結晶性を有する酸化物単結晶を試料として準備し、この高品質表面について放射光を利用した光電子分光測定等を行った結果、結晶の自発分極に由来する光電子スペクトルの変化や、それらの結晶の価電子帯のバンド構造について理論計算を用いた同定を行うとともに、所望の極性を持った薄膜試料を得るための手段を獲得した。

研究成果の概要（英文）：Characterization of surface electronic structure of oxide crystal was investigated by means of x-ray photoelectron spectroscopy. The surface of specimen was well polished to obtain damage free surface by chemical mechanical polishing using colloidal silica nano-particles. As a result, we obtained the trace of specific electronic states originated in the polarity of crystal and identification of the electronic states by using density functional theory calculation has been done. Deposition of polarity controlled crystals was also demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：酸化物半導体, 極性表面, 電子状態

1. 研究開始当初の背景

申請者等は、可視光で動作する光触媒についての検討を進め、チタニア系[1]、酸化亜鉛系[2]で成果を上げてきた。そうした中、自発分極を持つ単結晶の光触媒特性を検討し

たところ、その構造や寸法と光触媒機能の間の強い相関を見出した [3, 4]。図1に示す通り、薄片全体に光励起キャリアが行き渡ったときにのみ、自発分極による表裏方向の電荷分離が実現した。これに対し、厚板の表面部

のみに光励起キャリアを誘起した場合には、表面近傍での局所的な電荷分離のみがおり、分極ドメインの境界にのみ光触媒機能が局在した。すなわち、光励起キャリアの結晶内での分布、キャリアの拡散長、さらに結晶内に形成された分極電場、という3者の協働によって光触媒特性が支配されることを示唆する。逆に、それらを制御することによって、貴金属助触媒の担持などを要しない電荷分離や光誘起キャリアの取り出しが効率よく実現できる可能性がある。

上記で重要なのは、光触媒等の検討が一般に微粉体を試料として検討されるのに対し、単結晶を用いた検討を行った点である。しかし、単結晶を用いた検討には、高度な研磨技術が求められる。これに関しては、申請者等は、科研費課題(基盤A:H20-22)において、酸化物表面の平坦化加工についての知見を多く得たことから、表面活性が本質となる課題を、清浄、平坦な表面を持つ薄片試料を用いて実施するための技術的な蓄積も整っている。

2. 研究の目的

酸化物が示す光触媒機能や光起電力の機能について、光励起キャリアの拡散と電荷分離を自発分極等の結晶内の内部電界の視点から検討する。光励起された正孔と電子とがその静電引力によって再結合することなく分離され、触媒であれば酸化活性点・還元活性点、光起電力であれば、陽極と陰極に達することで機能が発現する。また、触媒であれば、表面に貴金属を付与する、光起電力であれば p-n 接合形成やショットキー接合形成などによって、電荷分離を促すのが一般的である。しかし、より低コスト、より高効率な機能の発現に向けて、結晶内の内部電界、自発分極を利用する手段を検討することに意義があると考え、極性表面や自発分極を有する結晶中での光励起キャリアの挙動を検討し、効率の高い太陽光エネルギー利用技術の開発に資する。

3. 研究の方法

試料は酸化物単結晶、ないし、酸化物薄膜とし、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 ZnO 、 SnO_2 などを試料として選択した。

SrTiO_3 、 BaTiO_3 の単結晶については、導電性を付与した結晶を得るため、水素を含む雰囲気中において高温での熱処理を施し、光電子分光測定に際してチャージすることを防ぐこととした。

それらの還元済み結晶を含む単結晶試料については、その表面特性を明らかにすることを目的から、結晶性が高く、加工損傷の少ない表面の形成を行った。すなわち、ナノサイズのコロイダルシリカを砥粒とした化学機械研磨(CMP)法によって結晶表面を研磨し

た。このCMP研磨は、表面層を数十ミクロン以上除去するまで行い、結晶性の高い、研磨損傷の少ない表面を得た。特に、この方法で研磨することによって、後の光電子分光測定で観測される光電子ピークのスペクトル幅が顕著に小さくなることが確認されており、確かに、CMP研磨によって、欠陥の少ない表面を持った試料が得られることが確認されている。

一方、薄膜試料の合成については、2種の異なる合成法を用いた。すなわち、 ZnO 、 SnO_2 に関しては、パルスレーザー蒸着によって堆積した。また ZnO 薄膜試料については、その一部を、文献[5]に示された水溶液からの析出による溶液法で合成した。

4. 研究成果

まず、試料研磨の効果として、表面に加工損傷があるとみられる市販単結晶表面にCMP研磨を施し、その表面層を除去することによって、欠陥の少ない表面を実現し、そのことによって、線幅の狭い光電子分光スペクトルを得ることができた。光電子分光スペクトルの線幅が狭くなったことは、表面近傍に存在した転移や積層不正を含めた欠陥が除去されたことを意味し、逆に、それらの欠陥によって、電子濃度分布の偏りが生じたことが、線幅の広がりであると推察された。

このことは、今後さらなる検討を進めるに当たって、CMP や、あるいはそれと同等の表面除去手段を講じ、欠陥の少ない界面を得ることが、詳細な検討においては不可欠であることを意味しており、今後の検討において非常に重要な知見となった。

こうしてられた欠陥濃度の低い結晶を利用し、光電子分光測定を行った。特に、 ZnO については、すでに知られている極性に依存した光電子分光ピークの変化をより詳細に観測した。その結果、これまで、(001)ファセット面にのみ見られると考えてきた価電子帯の特異ピークについて、実は、光電子が<001>方向に脱出することが本質であって、(001)ファセット面を有することが本質ではないことを明らかにした。このことは、結晶の電子状態について、その自発分極、あるいは永久双極子モーメントが強く影響することを示した結果である。同様の結果が、チッカリウム単結晶についても得られることを見いだしており、さらに現在、これらの結果を受け、正方晶 BaTiO_3 などの自発分極を持った結晶の光電子分光について、包括的な特徴を見いだすべく、検討を進めている。

また、本研究を進行する過程において、所属機関において、励起 X 線の偏光方向を変化させながら光電子分光を測地することが可能となった。特に、価電子帯における軌道対称性の議論が可能になるため、先の述べ ZnO

結晶など極性が関与する化学結合の部分状態密度の検討などに使用し始めている。さらに、そのスペクトルの様子を検討するための、密度汎関数を使った電子状態シミュレーションにも着手した。それらの検討に関する詳細は、学会等が出版する学術雑誌等を利用して公開することとし、ここでは詳細を述べない。

そうした、光電子分光スペクトルの極性依存性を利用した材料合成の結果をここでは示す。ZnO 結晶を物理蒸着で成長させる際に、電圧を印加することで生じる結晶成長状態の変化を光電子分光で検討した結果、特に、核生成段階において、外場として与えた電場の影響によって成長する ZnO の極性、すなわち表面終端元素を変化させる、すなわち、分極方向を制御した ZnO を成長できることを見いだすに至った。

加えて、ZnO の光触媒特性の活用によって、水溶液中から析出させた ZnO 膜について、その不純物を分解することで、ZnO 膜に高い導電性をもたらすことが可能であることを見いだした。この光触媒活性の応用は、ZnO 中で水素がドナーとなることを活用したものである。紫外線照射の結果として、バースタインモシフトや自由電子の増加による赤外線透過率の減少などが明らかに確認され、高い導電率の原因が、光触媒効果によるドナー不純物の形成によることが確認されている。

これらの成果によって、これまで以上に、高い制御性を持った光触媒関連材料の製造手段確立の基礎を築いた。この萌芽研究課題での成果を発展させるため、現在、特に、これまで検討してきた結晶表面と水(水蒸気)との相互作用、あるいは、酸素ガスとの相互作用を化学的に捉える検討に着手しており、最終的に、結晶極性が表面化学反応に与える影響を包括的に明らかにする予定である。

引用文献

- [1] Li 等, Chem. Phys. Lett. 401(2005)579
- [2] Anandan 等, Appl. Catal. B 100 (2010) 502
- [3] Liu 等, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 044101
- [4] Ohashi 等, J. Electrochem. Soc. 154(2007) D82.
- [5] Wagata ら, J. Mater. Chem., 2012, 22, 20706

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 10 件)

- (1) Ohashi, N., Yoshikawa, H., Yamashita,

Y., Ueda, S., Li, J., Okushi, H., Kobayashi, K., Haneda, H., "Determination of Schottky barrier profile at Pt/SrTiO₃:Nb junction by x-ray photoemission", Applied Physics Letters, 査読有, 101 (25), 2012, art. no. 251911, DOI: 10.1063/1.4772628

- (2) Yao, Y., Sekiguchi, T., Ohgaki, T., Adachi, Y., Ohashi, N. "Influence of substrate nitridation on GaN and InN growth by plasma-assisted molecular-beam epitaxy", 査読有, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan, 120 (1407), 2012, pp. 513-519.

- (3) Wagata, H., Ohashi, N., Katsumata, K.-I., Segawa, H., Wada, Y., Yoshikawa, H., Ueda, S., Okada, K., Matsushita, N., "An aqueous solution process and subsequent UV treatment for highly transparent conductive ZnO films", Journal of Materials Chemistry, 査読有, 22 (38), 2012, pp. 20706-20712, DOI: 10.1039/c2jm33584k

- (4) Sakaguchi, I., Watanabe, K., Hishita, S., Ohashi, N., Haneda, H. "Oxygen diffusion phenomena and hydrogen incorporation in reducing BaTiO₃ ceramics doped with ho below solubility limit", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51 (10), 2012, art. no. 101801, DOI: 10.1143/JJAP.51.101801

- (5) Williams, J.R., Piš, I., Kobata, M., Winkelmann, A., Matsushita, T., Adachi, Y., Ohashi, N., Kobayashi, K., "Observation and simulation of hard x ray photoelectron diffraction to determine polarity of polycrystalline zinc oxide films with rotation domains", Journal of Applied Physics, 査読有, 111 (3), 2012, art. no. 033525, DOI: 10.1063/1.3682088

- (6) Williams, J., Yoshikawa, H., Ueda, S., Yamashita, Y., Kobayashi, K., Adachi, Y., Haneda, H., Ohgaki, T., Miyazaki, H., Ishigaki, T., Ohashi, N. "Polarity - dependent photoemission spectra of wurtzite-type zinc oxide", Applied Physics Letters, 査読有, 100 (5), 2012, art. no. 051902, DOI: 10.1063/1.3673553

- (7) Wagata, H., Katsumata, K.-I., Ohashi, N., Sakai, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Okada, K., Matsushita, N., "Photocatalytic activity and related surface properties of transparent ZNO films prepared by a low-temperature aqueous route", Photochemistry and Photobiology, 査読有,

87 (5), 2011, pp. 1009-1015, DOI: 10.1111/j.1751-1097.2011.00964.x

(8) Wagata, H., Ohashi, N., Katsumata, K.-I., Okada, K., Matsushita, N., "The effect of citric ion on the spin-sprayed ZnO films: IR and XPS study for the organic impurities" Key Engineering Materials, 査読有, 485, 2011, pp. 291-294, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.485.291

(9) Miyazaki, H., Adachi, Y., Sakaguchi, I., Ishigaki, T., Ohashi, N., "Planarization of zinc oxide surface and evaluation of processing damage" Key Engineering Materials, 査読有, 485, 2011, pp. 215-218.

(10) Williams, J.R., Kobata, M., Pis, I., Ikenaga, E., Sugiyama, T., Kobayashi, K., Ohashi, N. "Polarity determination of wurtzite-type crystals using hard x-ray photoelectron diffraction", Surface Science, 査読有, 605 (13-14), 2011, pp. 1336-1340. DOI: 10.1016/j.susc.2011.04.036

[学会発表] (計 7 件)

(1) 大橋直樹, 廣瀬左京, 吉川英樹, 上田茂典, 古田朋大, 渡邊賢, 李建永, 坂口勲, "放射光硬 X 線光電子分光法による Pt/Nb:SrTiO₃ 接合の電子状態評価", 第60回応用物理学関係連合講演会, 2013/03/27 - 2013/03/30, 神奈川工科大学, 厚木市

(2) 大橋直樹, "セラミックスの物性と電荷補償"日本セラミックス協会関西支部第14回若手フォーラム, (招待) 2012/10/05 - 2012/10/06, 大阪府立青少年海洋センター, 大阪府泉南郡岬町

(3) 大橋直樹, "NIMS 連携拠点", 東工大元素戦略シンポジウム, (招待), 2012/10/01 - 2012/10/01, 東京工業大学 すすかけ台キャンパス, 横浜市, 日本

(4) OHASHI Naoki, SAKAGUCHI Isao, WATANABE Ken, ADACHI Yutaka, TAKESHI OGAKI, HISHITA Shunichi, MIYAZAKI Hiroki, Jesse Willia, ISHIGAKI Takamasa, "Defects and charge compensation in wide bandgap semiconductors", Solid State Chemistry 2012 (Invited), 2012/06/10 - 2012/06/14 University of Pardubice, Pardubice, チェコ

(5) 大橋直樹 "酸化物の電荷補償と機能発現に関する研究", 日本セラミックス協会 2012 年会, (招待), 2012/03/19 - 2012/03/21, 京都大学, 京都, 日本 (Japan)

(6) 大橋直樹, Jesse Williams, 安達裕, 吉

川英樹, 山下良之, 上田茂典, 大垣武, 坂口勲, 菱田俊一, 小林啓介, "ウルツ鉱型半導体薄膜の極性判定とその制御", 日本金属学会 2011 年度秋期講演大会, 沖縄コンベンションセンターおよびカルチャーリゾート フェストーネ, 宜野湾 2011/11/07 - 2011/11/09

(7) OHASHI Naoki, "Electronic structure of oxide semiconductors and their related junction structures", Metal Oxide / Polymer Nanocomposites and Applications, (Invited), 2011/09/19 - 2011/09/20, Hungarian Academy of Sciences, ブダペスト, ハンガリー

[その他]
ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大橋直樹 (OHASHI NAOKI)
独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料部門・部門長
研究者番号: 60251617

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

羽田 肇 (HANEDA HAJIME)
独立行政法人物質・材料研究機構・企画部門・部門長
研究者番号: 70354420

坂口 勲 (SAKAGUCHI ISAO)
独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料部門・主幹研究員
研究者番号: 20343866

安達 裕 (ADACHI YUTAKA)
独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料部門・主任研究員
研究者番号: 30354418

菱田 俊一 (HISHITA SHUNICHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料部門・グループリーダー
研究者番号: 40354419

大垣 武 (OHGAKI TAKESHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料部門・主任研究員
研究者番号: 80408731