オンデマンド光機能酸化物ヘテロ構造とキャリアダイナミクス

湯川 龍、山本 達、松田 巌

近年、金属酸化物は次世代の機能材料として注目を集め、特に微細化の究極の形である表面・界面層での電子・光学的動作に高い関心が持たれている。チタン酸ストロンチウム $SrTiO_3$ は代表的な金属酸化物であり、最近その表面は特異な電子特性を示すことが分かってきた[1,2]。しかしながら、表面及び界面における光学応答についての報告例はまだ少ない。そこで我々の研究グループは $SrTiO_3$ 基板上に数原子層のルテニウム酸ストロンチウム($SrRuO_3$)超薄膜を成長させることで $SrRuO_3/SrTiO_3$(SRO/STO)ヘテロ構造を作成し(図 1 (A))、その表面・界面での光照射によるキャリアダイナミクスを系統的に研究した[3]。成膜にパルスレーザー堆積法を用いることで原子層レベルで SRO の膜厚を制御した。実験は SPring-8 の高輝度軟 X 線ビームライン BL07LSU で行い、図 1 (B)のように放射光パルスとレーザーパルスを用いた時間分解光電子分光法でヘテロ構造における電子状態及びその時間変化を系統的に調べた。

薄膜の性質は価電子帯の光電子分光測定(図 1 (C))で、直接調べることができる。$SrRuO_3$ は膜厚に依存して絶縁体から金属に変化した。一方、STO 基板のバンド構造は Ti 2*p* 内殻光電子分光測定(図 1 (D))で評価することができ、$SrRuO_3$ の成膜に伴い図 1(E,F)のように基板のバンド曲がり効果が変化し、STO 基板表面・界面近傍のキャリア電子密度は大きく減少することが分かった。これら STO 及び SRO(2ML) /STO 試料について、時間分解光電子分光測定を行った結果を図 2 に示す。紫外線パルス照射に伴い、SRO(2ML) /STO 試料では Sr 3*d* の内殻準位が明らかに高エネルギー側へシフトし、マイクロ秒かけて元のエネルギー位置に戻る様子が観測された。このエネルギー変化は表面光起電力効果の発生と緩和を意味する。得られた結果を元に数値シミュレーションを行なうことで、この光学応答の変化に必要な光キャリアの量やダイナミクスを明らかにすることができた。その結果、ヘテロ構造にすることで STO の光学応答が約 200 倍促進され、その緩和は熱電子放出モデルで説明できることが分かった[3]。

このように本研究により SRO/STO ヘテロ構造において光起電力が発生することが分かり、さらにそのダイナミクスも明らかにすることができた。本成果を元に、光機能に合わせて金属酸化物ヘテロ構造をオンデマンドで作製できることが期待される。$SrTiO_3$ は紫外線を吸収する透明半導体であり $SrRuO_3$ 層も原子レベルで十分に薄いため光を透過する。そのため、このヘテロ構造は可視光に対して透明である。紫外線から守りつつ電力を作る窓など新しい機能性デバイス開発に本成果が活かされると期待する。

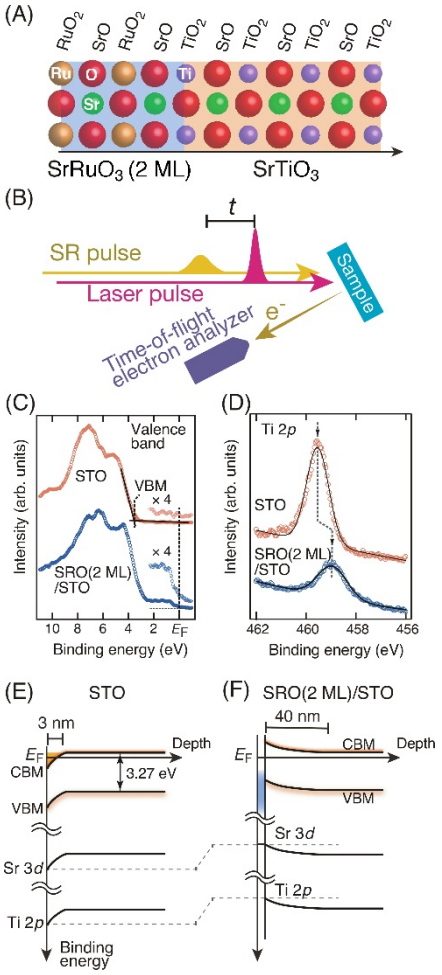

図 1 (A) $SrRuO_3/SrTiO_3$(SRO/STO)ヘテロ構造と(B)時間分解光電子分光測定の模式図。(C)価電子帯、(D)Ti 2*p* 内殻準位の光電子スペクトル。光電子分光法では $SrRuO_3$ と $SrTiO_3$ のそれぞれの光電子信号を測定することができるが、膜の下の基板ではその信号は小さくなる。(E) STO 基板と(E) SRO(2ML)/STO ヘテロ構造における電子状態エネルギー位置の深さ依存性（バンド曲がり効果）。

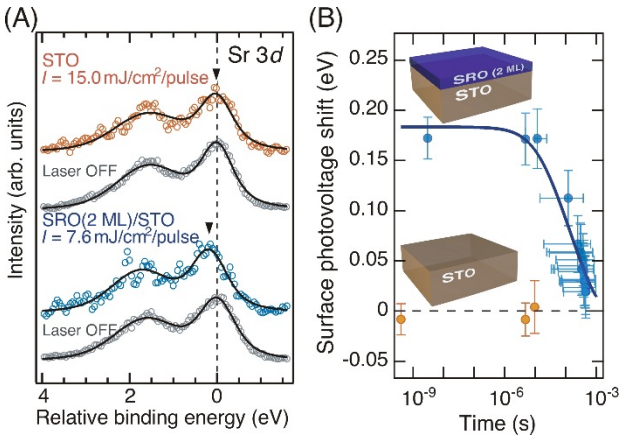

図 2 STO 基板及び SRO(2ML)/STO ヘテロ構造の時間分解光電子分光の結果:(A)時間分解 Sr 3*d* 光電子分光スペクトル、(B)表面光起電力効果によるエネルギー位置の遅延時間依存性。SRO 極薄膜を堆積することで紫外線パルス照射に対して光起電力が発生し、その起電力が時間とともに緩和していく様子が見られる。

参考文献：

[1] 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 $SrTiO_3$(001), Phys. Rev. Lett. **108**, 116802-1, 116802-5 (2012).

[2] 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).

[3] R. Yukawa, S. Yamamoto, K. Akikubo, K. Takeuchi, K. Ozawa, H. Kumigashira, and I. Matsuda, Tailoring photovoltage response at $SrRuO_3$/$SrTiO_3$ heterostructures, Adv. Mat. Interfaces **3**, 1600527- 1-5 (2016).