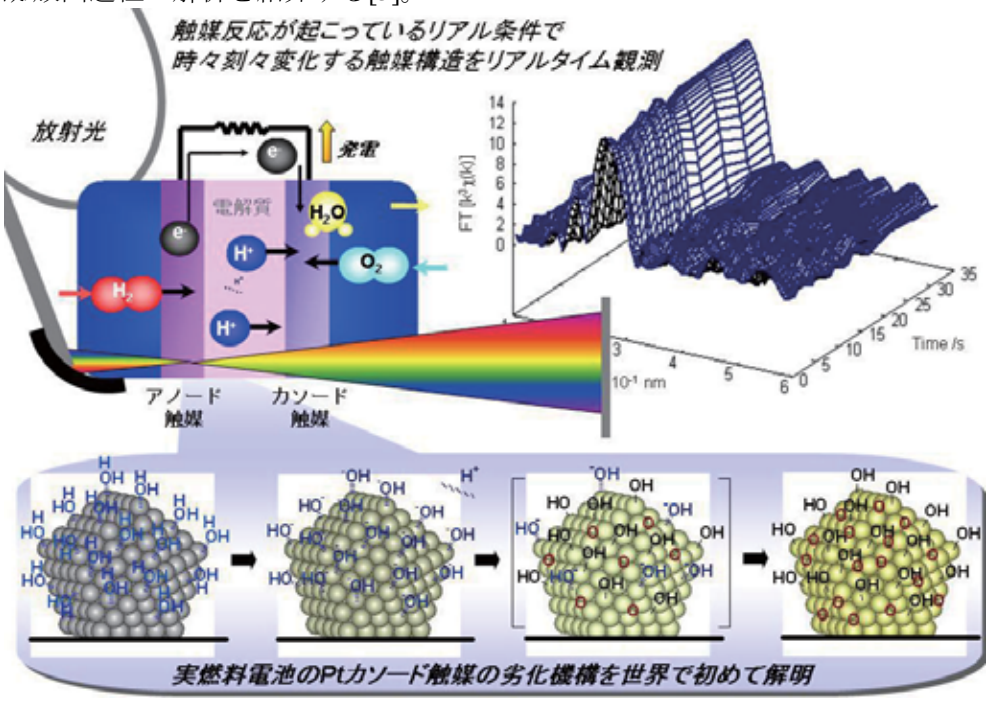
放射光を用いた触媒活性構造の時間分解解析

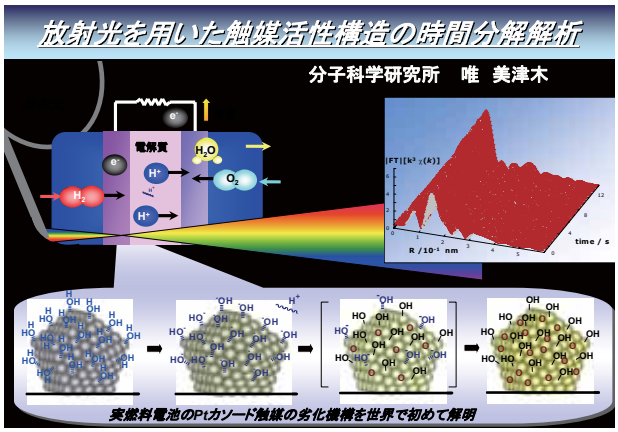
分子科学研究所　唯　美津木

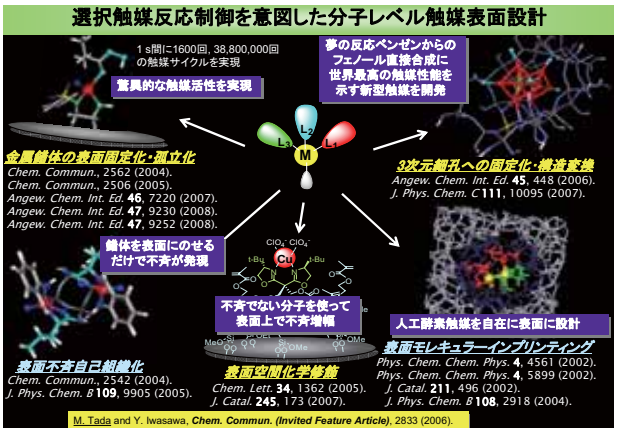
現代社会で汎用される多種多様な有用化合物の殆どが、固体触媒の存在下、人工的に大量合成されており、高活性・高選択性を担う固体触媒表面の合理的設計は、次世代の化学技術を支える重要課題のひとつである。このためには、固体表面上で高活性・高選択性を担う触媒活性構造を分子レベルで均質に作成する触媒表面の設計手法を持ち、また触媒反応が効率良く進行しているその場 (in-situ) で、かつ物質変換が成される時間スケールで、表面の触媒活性構造がどのように働くか、そのダイナミックな構造変化を理解することが必要である。我々は、独自の触媒表面の分子レベル設計法により、固体表面上に均質な高活性触媒構造を作り分け、放射光から出る硬 X 線を利用した in-situ 時間分解 XAFS 構造解析に取り組んできた。エネルギー分散型 DXAFS や QXAFS 法の時間分解 XAFS 法を駆使することにより、一過性の単発反応過程において、時々刻々変化する触媒自身の動きや働きをリアルタイムで明らかにすることに成功し、物質変換における触媒自身の構造速度論を提案した。高活性を担う触媒の本質を明らかにし、同時に触媒自身の構造を設計できる手法を持つことで、初めて次の触媒設計に通じる構造解析が実現できる。

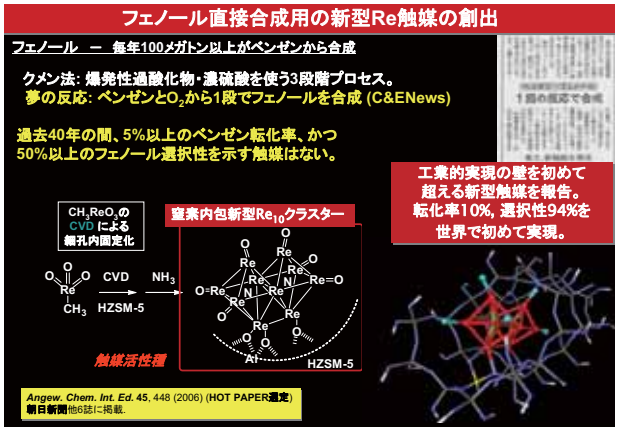
ここでは、in-situ 時間分解 XAFS による実高活性触媒における触媒反応過程のリアルタイム構造解析として、(1) 夢の触媒反応－ベンゼンと酸素からのフェノール一段合成に世界最高の触媒特性を示す新型 Re 触媒のダイナミック構造変化の解析[1]、(2) 実燃料電池 Pt/C カソード触媒運転時の表面反応と触媒劣化機構の解明[2]、(3) 自動車排ガス浄化 CZ 触媒における酸素吸蔵/放出過程の解析を紹介する[3]。

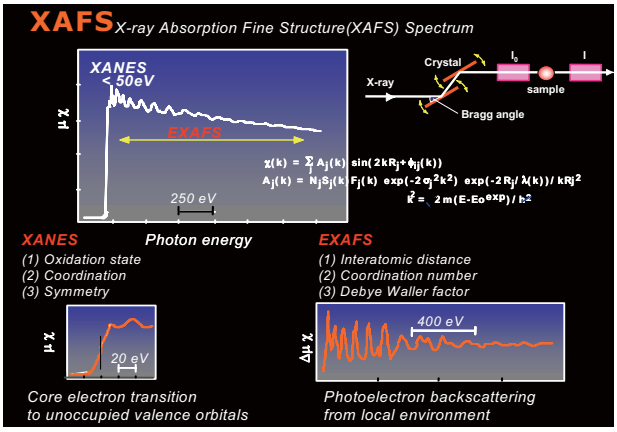


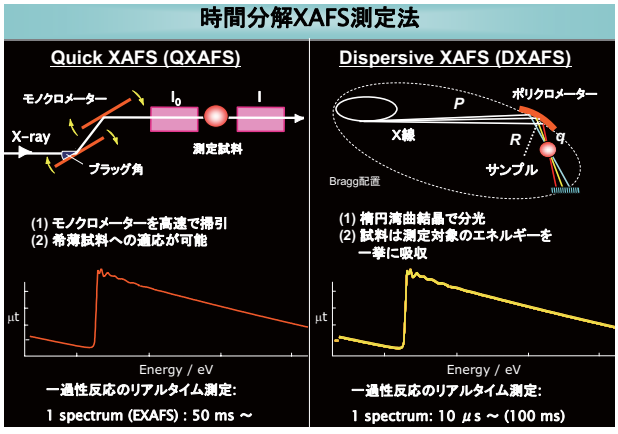
[1] R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 448-452 (2006). [Hot paper]
[2] M. Tada, S. Murata, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4310-4315 (2007).
[3] T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 9253-9256 (2007).

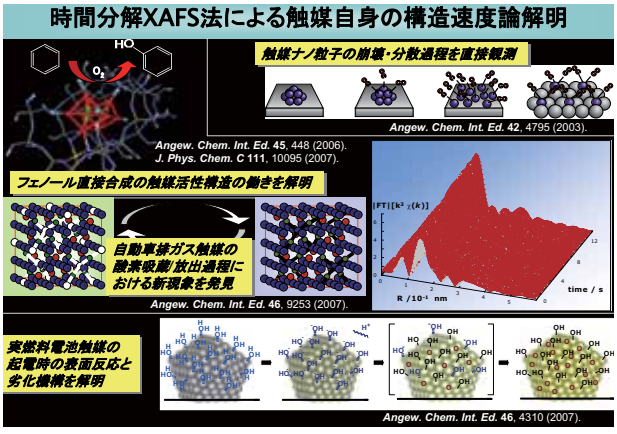

放射光を用いた触媒活性構造の時間分解解析
分子科学研究所　唯　美津木
電解質
実燃料電池のPtカソード触媒の劣化機構を世界で初めて解明


選択触媒反応制御を意図した分子レベル触媒表面設計
1 s間に1600回, 38,800,000回の触媒サイクルを実現
驚異的な触媒活性を実現
夢の反応ベンゼンからのフェノール直接合成に世界最高の触媒性能を示す新型触媒を開発
金属錯体の表面固定化・孤立化
Chem. Commun., 2562 (2004).
Chem. Commun., 2506 (2005).
Angew. Chem. Int. Ed. 46, 7220 (2007).
Angew. Chem. Int. Ed. 47, 9230 (2008).
Angew. Chem. Int. Ed. 47, 9252 (2008).
3次元細孔への固定化・構造変換
Angew. Chem. Int. Ed. 45, 448 (2006).
J. Phys. Chem. C 111, 10095 (2007).
錯体を表面にのせるだけで不斉が発現
不斉でない分子を使って表面上で不斉増幅
人工酵素触媒を自在に表面に設計
表面不斉自己組織化
Chem. Commun., 2542 (2004).
J. Phys. Chem. B 109, 9905 (2005).
表面空間化学修飾
Chem. Lett. 34, 1362 (2005).
J. Catal. 245, 173 (2007).
表面モレキュラーインプリンティング
Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 4561 (2002).
Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 5899 (2002).
J. Catal. 211, 496 (2002).
J. Phys. Chem. B 108, 2918 (2004).
M. Tada and Y. Iwasawa, Chem. Commun. (Invited Feature Article), 2833 (2006).

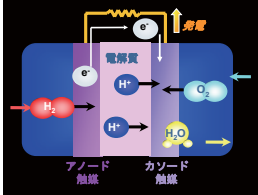

フェノール直接合成用の新型Re触媒の創出
フェノール　－　毎年100メガトン以上がベンゼンから合成
クメン法: 爆発性過酸化物・濃硫酸を使う3段階プロセス。
夢の反応: ベンゼンとO2から1段でフェノールを合成 (C&ENews)
過去40年の間、5%以上のベンゼン転化率、かつ50%以上のフェノール選択性を示す触媒はない。
工業的実現の壁を初めて超える新型触媒を報告。転化率10%, 選択性94%を世界で初めて実現。
CVD
窒素内包新型Re10クラスター
触媒活性種
HZSM-5
Angew. Chem. Int. Ed. 45, 448 (2006) (HOT PAPER選定)
朝日新聞他6誌に掲載。


XAFS X-ray Absorption Fine Structure(XAFS) Spectrum
XANES
< 50eV
EXAFS
250 eV
Crystal
X-ray
sample
Bragg angle
XANES
Photon energy
EXAFS
(1) Oxidation state
(2) Coordination
(3) Symmetry
(1) Interatomic distance
(2) Coordination number
(3) Debye Waller factor
20 eV
400 eV
Core electron transition
to unoccupied valence orbitals
Photoelectron backscattering
from local environment


時間分解XAFS測定法
Quick XAFS (QXAFS)
Dispersive XAFS (DXAFS)
モノクロメーター
X-ray
ブラッグ角
測定試料
ポリクロメーター
X線
サンプル
Bragg配置
(1) モノクロメーターを高速で掃引
(2) 希薄試料への適応が可能
(1) 楕円湾曲結晶で分光
(2) 試料は測定対象のエネルギーを一挙に吸収
Energy / eV
一過性反応のリアルタイム測定:
1 spectrum (EXAFS) : 50 ms ～
1 spectrum: 10 μs ～ (100 ms)


時間分解XAFS法による触媒自身の構造速度論解明
触媒ナノ粒子の崩壊・分散過程を直接観測
Angew. Chem. Int. Ed. 42, 4795 (2003).
Angew. Chem. Int. Ed. 45, 448 (2006).
J. Phys. Chem. C 111, 10095 (2007).
フェノール直接合成の触媒活性構造の動きを解明
自動車排ガス触媒の酸素吸蔵/放出過程における新現象を発見
Angew. Chem. Int. Ed. 46, 9253 (2007).
実燃料電池触媒の起電時の表面反応と劣化機構を解明
Angew. Chem. Int. Ed. 46, 4310 (2007).

In-situ時分割XAFSによる燃料電池触媒のリアルタイム構造解析
– 燃料電池車実現へ向けた課題解決につながるか？ –



Angew. Chem. Int. Ed. 46, 4310 (2007).

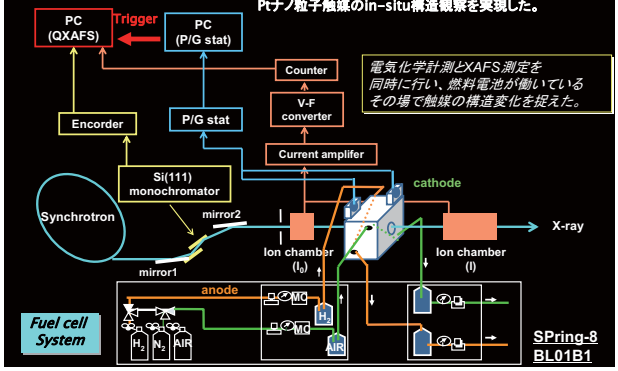
2007年3月　日経産業新聞他5誌に掲載.
2007年3月　第99回触媒討論会注目発表.
2008年　　東海化学工業会技術賞.

燃料電池車実現のための必須課題

- 車体の減速：電池系のOn/Off (電圧制御) を複数回繰り返すことが必要
- このOn/Off操作を繰り返すと、徐々にカソードのPt触媒が電解質層に溶出
- カソード表面で何が起こっているのか、どのように溶出が促進されるのか
  その表面反応の詳細は全く解明できていない。
- 大量の水が存在するin-situ条件での構造解析が必須。

発電条件下での燃料電池触媒のin-situ XAFS測定

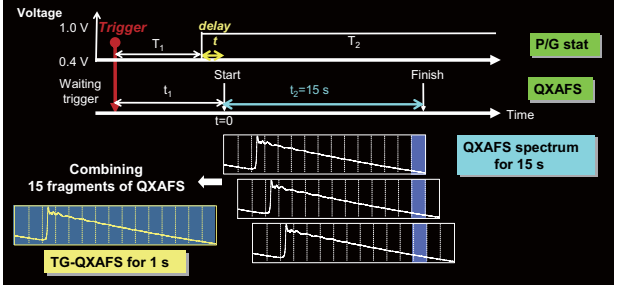
硬X線の高い透過力を用い、大量の水が存在する発電条件下でも、
Ptナノ粒子触媒のin-situ構造観察を実現した。



Time-Gating Quick XAFS (TG-QXAFS)

燃料電池セルの電圧変化時の電気的反応
電圧変化でセルを流れる電流は、数秒でゼロに至る。
Pt L_{III} 端のQXAFS測定には、最低でも15秒が必要。

➡ 時間分解能の向上が必要



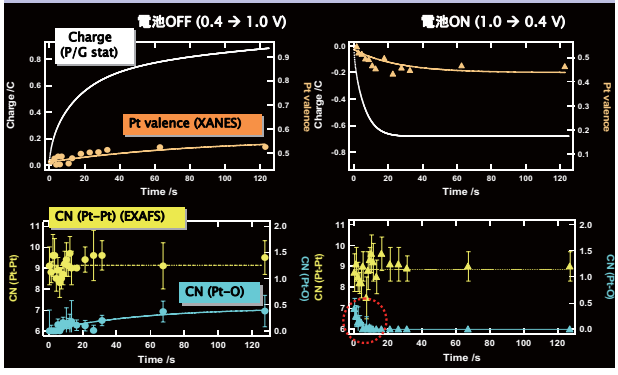
In-situ XAFS測定から燃料電池に関する どのような情報が得られるか?

(1) XANES (TG-QXAFS, DXAFS)
- Pt d 軌道の電子密度 (Pt価数に相当)
  → Pt微粒子触媒のCharging/discharging

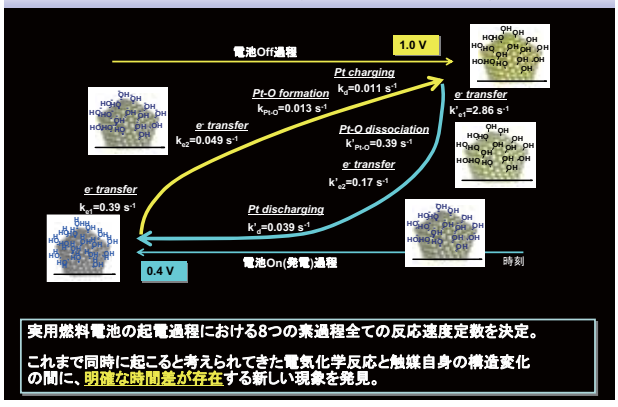
(2) EXAFS (TG-QXAFS)
- Pt-Pt配位数 (粒子径を反映)
- Pt-O配位数 (表面のOHの数, Pt微粒子の溶出を反映)
- Pt-Pt, Pt-Oの結合距離
  → Pt微粒子の上の表面反応についての情報
  → Pt微粒子の安定性(溶出)についての情報

(3) Potentiostat
- 燃料電池セルを流れる電流の大きさ・時間変化
  → 電極表面での電気化学反応 (電子移動) の速度
  (電気2重層の形成, Pt微粒子の帯電など)

Time-Gating QXAFS法による燃料電池起電時の Pt/Cカソード触媒の時間分解構造解析



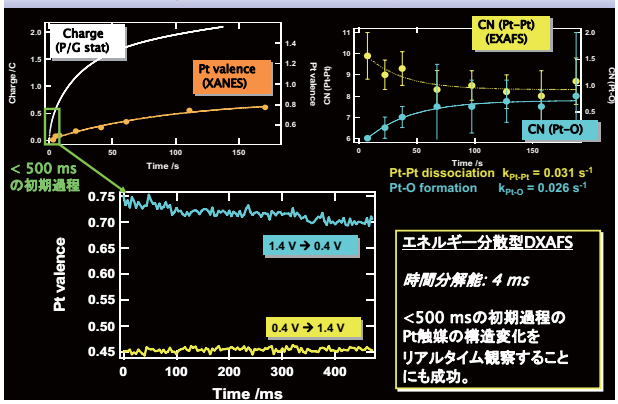
燃料電池起電時にカソード表面で起こる反応機構を解明



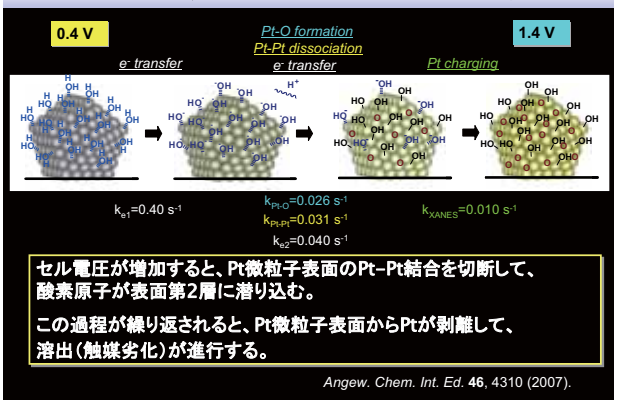
実用燃料電池の起電過程における8つの素過程全ての反応速度定数を決定。

これまで同時に起こると考えられてきた電気化学反応と触媒自身の構造変化の間に、明確な時間差が存在する新しい現象を発見。

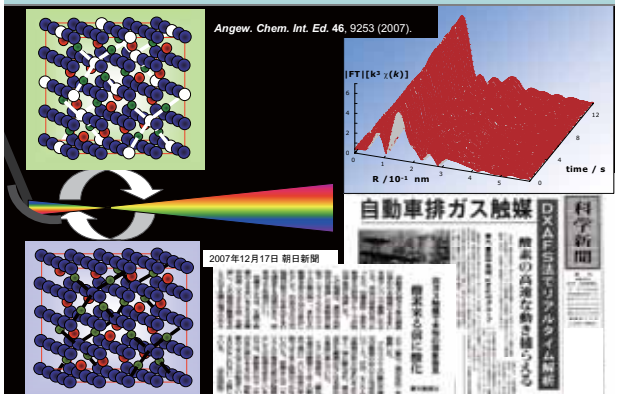
電圧増加時のPtカソード触媒劣化を観測



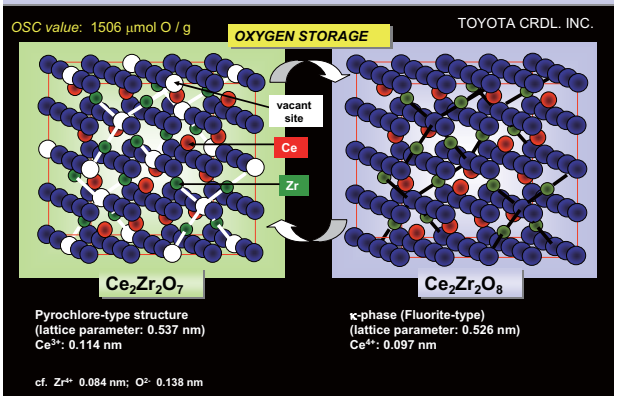
カソード電極表面で起こるPt触媒溶出の一因を解明



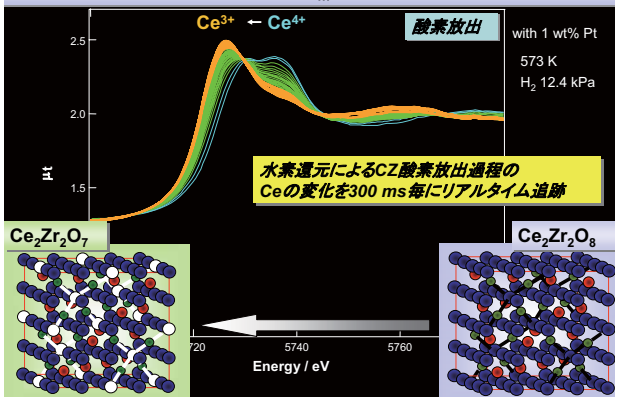
自動車排ガス浄化触媒の酸素吸蔵/放出過程の解明



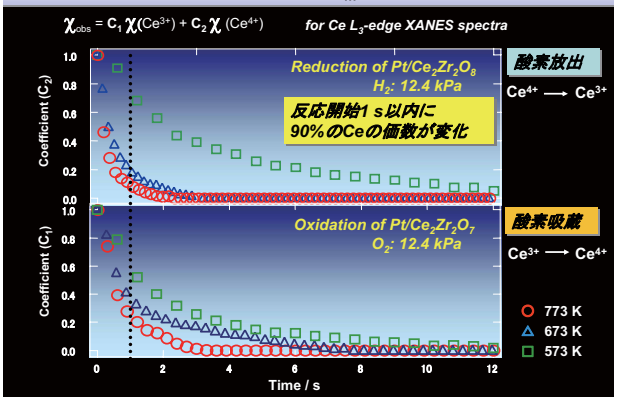
CZ ($Ce_2Zr_2O_x$) の構造



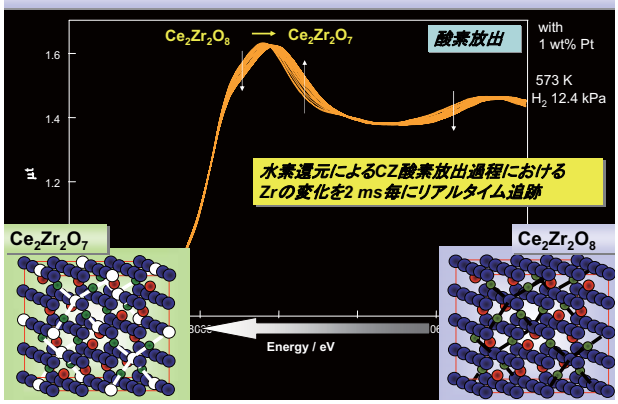
酸素放出過程のCe L_{III}端時分割DXANES



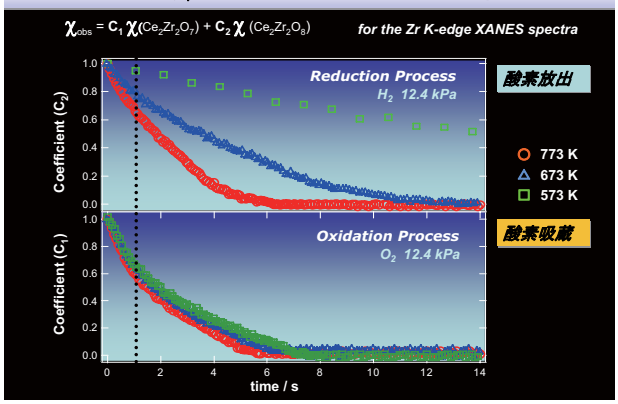
酸素吸蔵/放出過程のCe L_{III}端DXANESの解析



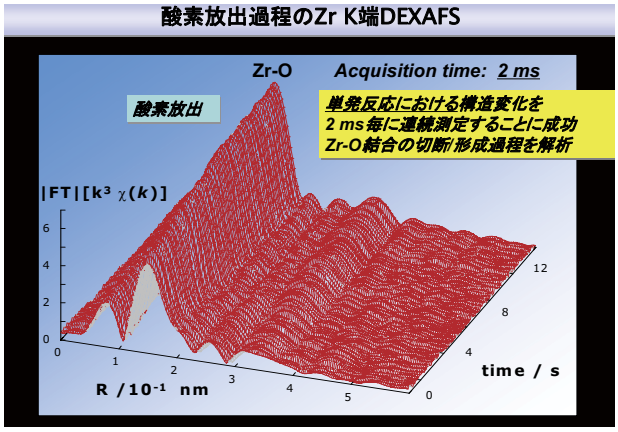
酸素放出過程のZr K端時分割DXAFS



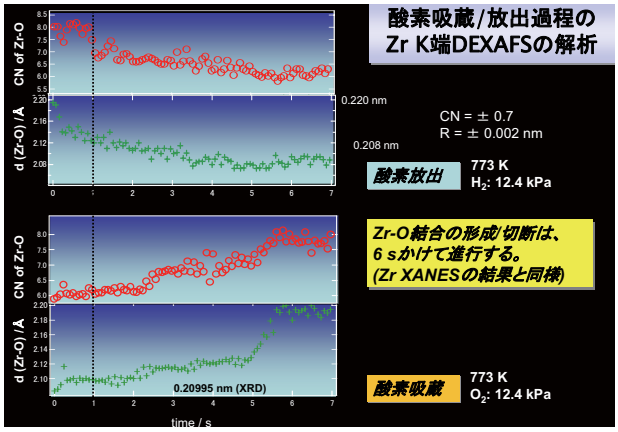
酸素吸蔵/放出過程のZr K端DXANESの解析



酸素放出過程のZr K端DEXAFS



酸素吸蔵/放出過程の Zr K端DEXAFSの解析



酸素吸蔵/放出過程の活性化エネルギー

	酸素吸蔵 (速度定数 (773 K))		酸素放出 kJ mol⁻¹	
Ce XANES	20	(k = 1.39 s^{-1})	43	(k = 2.17 s^{-1})
Zr XANES	4	(k = 0.46 s^{-1})	43	(k = 0.39 s^{-1})
Zr EXAFS	4		36	

- Ptの有無で初速度は変わらない。
- Ceの価数変化 (20 kJ mol^{-1})
- Zr-O結合形成は発熱反応 (Ea=0)

- 25%の酸素が消費されただけで80%のCe^{3+}がCe^{4+}に酸化される。

O_2がPt/CZ表面で解離
↓
バルク内部にOが拡散 (律速)
Zr-O結合を形成

- Ptがないと還元は殆ど進行しない。
- CeとZrは同じEa
- 還元速度は気相H_2圧力に依存。

- 40%の水素が消費されただけで90%のCe^{4+}がCe^{3+}に還元される。

Zr-O結合が切断 (律速)
H_2がPt表面で解離 (律速)
↓
バルク内部をOが拡散して
表面でH_2Oを生成・脱離

時間分解XAFS構造解析から見つかった新しい現象

(1) In-situ 時分割XAFSにより、CZの酸素吸蔵/放出過程における Ce, Zr両サイトの構造変化をリアルタイム計測し、通常のガス吸着や熱量分析などのマクロスコピックな情報からは明らかにできない固溶体内部の各反応サイトのダイナミックな動きを捉えることに成功した。

(2) 完全固溶体を形成している物質 ($Ce_2Zr_2O_x$) において、1つの反応に関わる結晶内の2つの反応サイトが同期して反応しないことを見出した。

(3) 酸素吸蔵/放出のいずれの過程においても、酸素反応量が量論に至らないのに、Ceの酸化還元が完了してしまうことがわかった。

通常の1対1のクラシカルな酸化還元では説明できない現象。
酸素の動きを伴うZr側にCeの酸素が少し押し出されたり、
引っ張られたりする中間状態が存在するのではないか？

電子の授受が先に引き金になって、固溶体内部の酸素が動き出す。
・・・この触媒が優れたOSCを示す要因であると考えられる。

謝辞

東京大学大学院理学系研究科化学専攻　　岩澤康裕教授

JASRI/SPring-8
高田昌樹教授・宇留賀朋哉博士
谷田肇博士・加藤和男博士

東京大学大学院工学系研究科
尾嶋正治教授

トヨタ自動車株式会社燃料電池開発センター
村田成亮氏・中西治通氏・松本信一氏

三井化学触媒科学研究所
藤田照典博士・藤原謙二博士・及川隆博士

東大院理岩澤研究室
Dr. Bal・Dr. Kantam・谷池俊明博士
山本孝博士・鈴木あかね博士・上村洋平
島本倫男・田中里佳・吉田淳・赤塚優作

分子科学研究所
Dr. Yang・Dr. Weng
木下睦雄・村上大輔・石黒志・串田祐子

KEK PF
野村昌治教授・稲田康宏准教授

東京大学大学院新領域創成科学研究科
佐々木岳彦准教授

豊田中央研究所
朝岡賢彦氏・廣嶋一崇氏
長井康貴氏

Funding:
東京大学21世紀COE・グローバルCOE
若手研究 (A), 若手研究 (B)
特定領域研究「協奏機能触媒」
特定領域研究「配位空間の化学」
特定領域研究「極微構造反応ダイナミクス」
NEDO次世代技術開発事業
トヨタ自動車株式会社
三井化学㈱触媒科学研究所
日産自動車総合研究所

遷移金属酸化物ナノ構造体の最近の研究---
（I）ZnO の３Dナノ構造体の作製と Randomlaser 発振への応用

Recent study on nano-structured semiconducting materials based on transition metal oxides—
(1)Fabrication of 3D mamostructures of ZnO and their application to random laser emission

*種村　榮[1,2]、苗　蕾[2,1]、楊　慧穎[3]、劉　樹平[3]，鄭　明江[3]
S. Tanemura[1,2]*, L. Miao[2,1], H.Y. Yang[4], S.P. Lau[4], B.K. Tay[4]

1　（財）ファインセラミックスセンター、材料技術研究所
2 中国科学院　広州エネルギー研究所
3 シンガポール南洋工科大学　電気・電子工学科、

The semiconductor oxide materials, e.g., ZnO and TiO_2, have attracted much attention over decades due to their unique advantages: stable, inexpensive, wide band gap and etc. These unique properties lead to various novel applications which different from conventional semiconductors greatly: photo-induced reactivity [1], optoelectronic device [2-3], solar cell [4-5], smart windows [6] and etc. To prepare these semiconductor oxides in nanometer-scale and to find the novel optical properties of the prepared nano-materials different from those of conventional bulk materials should contribute to the development of innovative nano-systems and nano-structured materials.

In our laboratory, we recently focused on the synthesis, optical properties and novel applications of ZnO. Several kinds of nanostructures: nano-films[7-12], nanobamboos[13], nanorods[14,15], and nanowalls[16-19] were fabricated by either physical or chemical methods. In this presentation, we highlight the accomplishment on 3D nano-wall ZnO [16-19].

A solid-vapor phase thermal sublimation technique was employed to fabricate low-cost and mass-production of ZnO 3D random-wall structure on ZnO/SiO_2/Si substrate without any catalyst and additive in tube furnace as shown in Fig.1. We prepared 3 samples by following the conditions listed in Table 1, where T_p: the temperature of mixed powder at the bottom of the tube; T_s: the temperature of substrate; T_{dep}: deposition time; ZnO: C: the weight percentage for raw materials ZnO powder and carbon powder; P_{tol}: base pressure under the evacuation of the tube furnace, and O_2: introduced oxygen rate. The oxygen flow rate was 150ml/min. The substrates (ZnOfilm/SiO_2/Si) were used. “Patterning” in Table1 means that we used Cu-mesh mask in sputtering process for top thin layer of ZnO.

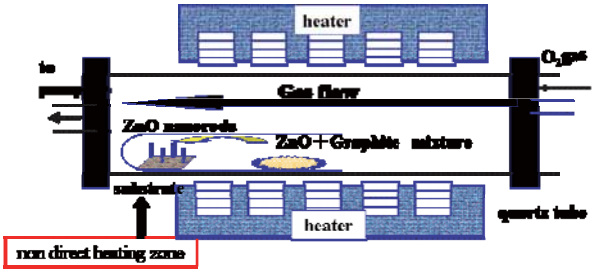


Fig.1. Schematics of the tube furnace used for the fabrication of ZnO nanostructure.

Table 1. Typical fabrication conditions of samples A, B and C.

Sample Name.	T_p/T_s (°C)	ZnO: C (mg)	Oxygen flow (ml/min)	T_{dep} (min)	Patterning
A	1000/630	500:20	150	30	X
B	1000/730	500:20	150	30	○
C	1000/730	500:20	150	30	X

Figure 2 shows the SEM images of three samples. Except sample C, Samples A and B display vertically [001] grown nanorods with hexagonal end planes, averaged diameters in about 100~200 nm, and the length ranging from 500~1700 nm. Although the substrate temperature is slightly different, the morphology difference of sample B from that of sample A is the patterned c-axis growth of rods. The coalescence of several rods is apparent in sample A.

Although three samples show very strong and narrow near band edge emission centered at 380 nm in wavelength

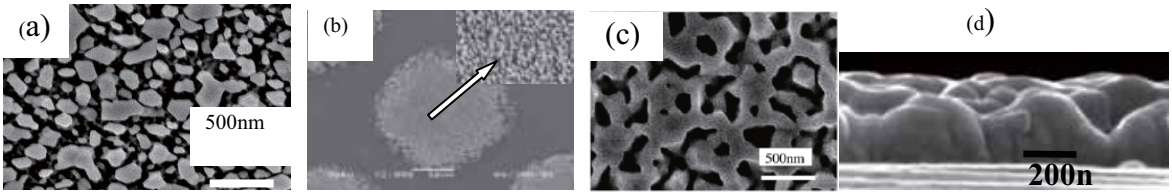


Fig. 2. SEM images of ZnO nanostructures synthesized in the conditions listed in Table 1. (a) nanorods in Sample A; (b) low-magnified image of nanorods with mesh patterning in Sample B and insert high magnified-image; (c) 3-D random-wall nano structure in Sample C; (d) cross-sectional and tilted SEM images of 3-D random wall nanostructure in Sample C. The cavities with 20-200 nm in diameters are holed throughout the layer. The wall has irregular height from 250-95 nm.

without any broad green band emission centered at 500nm, no lasing action was observed except a single broad spontaneous emission peak (amplified spontaneous emission: ASE) with a full width at half maximum of ~ 20 nm for samples A and B under high power pumping as 0.8MW/ cm^2. Random laser action with strong coherent feedback has been firstly observed at the wavelength between 375 nm- 395 nm under 355 nm optical excitation with threshold pumping intensity 0.38 MW/cm^2 in sample C with ZnO 3-D random-wall nanostructure as shown in Fig.3 There is no significant difference between TE and TM mode in randomlasing.

.

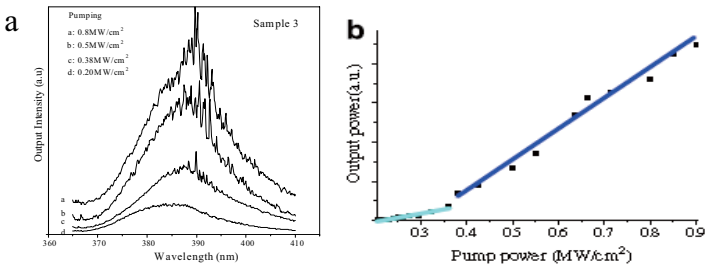


Fig.3. (a) Evolution of emission spectra of sample C (ZnO 3D random walls) under different pump intensities (from bottom: 0.20, 0.38, 0.50, and 0.80 MW/cm^2). Holizontal axis: wavelength in nm, and vertical axis: out put intensity in a.u. ; (b) Output light- pumped light curves.

References

[1] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* **32** (2004) 33.

[2] S. J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Progress in Mater. Sci*., **50**(2005) 293.

[3] A E J. Gonzalez and S G. Santiago, *Semicond. Sci. Technol.* 22, 709 (2007).

[4] O'Regan B, Gra¨tzel M. *Nature* **353** (1991)737.

[5] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater*. **16** (2004)1009.

[6] P. Jin, L. Miao, S. Tanemura, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshimura, *Appl. Surf. Sci*.**212-213** (2003) 775.

[7] Y. G. Cao, L. Miao, S. Tanemura, and M.Tanemura, *Adv. Material Res.*, **11-12** (2006) 159-162

[8] Y.G. Cao, L.Miao, S.Tanemura, M.Tanemura, Y.Kuno, Y.Hayashi, Y.Mori, *Jap. J. Appl. Phys*,**45** (2006) 1623-1628

[9] Y.G. Cao, L.Miao, S.Tanemura, M.Tanemura, Y.Kuno, Y.Hayashi, *Appl. Phys. Lett*. **88** (2006) 251116 1-3

[10] F.Y. Ran, L. Miao, Y. G..Cao, S. Tanemura, M. Tanemura, *Trans MRS Jpn*. **33**[4] (2007) 1247-1250

[11] L.Miao, S. Tanemura, M.Tanemura, S.P.Lau, B.K.Tay, *J.Materials Science, Materials in Electronics*, **DOI 10** (2007) S343-346

[12] F.Y.Ran, L.Miao, S.Tanemura, M.Tanemura, Y.G.Cao, S.Tanaka, N.Shibata, *Materials Sci. & Enginrg*., **B**148 (2008) 35-39

[13] L.Miao, S.Tanemura, M.Tanemura, Y.Hayashi, R.P. Wang, S.Toh, K.Kaneko, *Int. J. of Modern Physics* **19** (2005) 2804-2810

[14] L. Miao Y. Ieda, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Hayashi, S. Toh, K. Kaneko, S. P. Lau and B. K. Tay, *Sci. Tech. Adv. Material* **8** ((2007) 443-447

[15] X.H.Zhang, S.J. Chua, A.M.Yong, H.Y.Yang, S.P.Lau, F.Yu, X.W. Sun, L.Miao, M.Tanemura, S.Tanemura, *Appl. Phys. Lett*, **90** (2007) 13107

[16] L.Miao, S.Tanemura, Y.Ieda, M.Tanemura, Y.Hayashi, H.Y.Yang, S.P.Lau, B.K.Tay, Y.G.Cao, *Surface Sci.*, **601** [13] (2007) 2660-2663

[17] S.Tanemura, L.Miao, M.Tanemura, F.Y.Ran, Y.G.Cao, H.Y.Yang, S.P.Lau, *Proc. IEEE Nano Elecronics Conference (IEEE NEC) 08* , (2008) 58-63

[18] L. Miao , S. Tanemura*, H.Y. Yang, S.P. Lau, *J. Nano tech.* (2009), (in printing).

[19] L.Miao, S.Tanemura, H.Y. Yang, S.P. Lau, G.Xu, *Phys. Status Solidi C* (2009) (in printing)

The 111th HVME Seminar
9th March 2009, Kyusyu Univ.

JFCC

Recent Study on Nano-Structured Semiconducting Materials Based on Transition Metal Oxides-- (1) Fabrication of 3D nanostructures of ZnO and their application to random laser emision

Sakae TANEMURA*
L. Miao[2],
H.Y. Yang[3], S.P. Lau[3], B.K.Tay[3]
*Japan Fine Ceramics Centre, Nagoya, Japan
[2]Key Lab. Renewable energy & Gas hydrate,
Gangzhou Inst. Energy Conversion, CAS, China
[3]Electric & Electronic Dept., Nanyang Tech. Univ, Singapore

Our Publication Lists on this Subject

JFCC

1) L. Miao Y. Ieda, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Hayashi, S. Toh, K. Kaneko, S. P. Lau and B. K. Tay
"Synthesis, microstructure, and photoluminescence of well-alighned ZnO nanorods on Si substrates"
Sci. Tech. Adv. Material 8 ((2007) 443-447
2) L.Miao, S.Tanemura, Y.Ieda, M.Tanemura, Y.Hayashi, H.Y.Yang, S.P.Lau, B.K.Tay, Y.G.Cao
"Synthesis,morphology, and random laser action of ZnO nanostructure"
Surface Sci., 601 [13] (2007) 2660-2663
3) X.H.Zhang, S.J. Chua, A.M.Yong, H.Y.Yang, S.P.Lau, F.Yu, X.W. Sun, L.Miao, M.Tanemura, S.Tanemura
Linewidth dependence of exciton radiative lifetime in ZnO nanorods
Appl. Phys. Lett, 90 (2007) 13107
4) S.Tanemura, L.Miao, M.Tanemura, F.Y.Ran, Y.G.Cao, H.Y.Yang, S.P.Lau
"Synthesis, Optical properties, and Functional Applications of ZnO Nano-materials: A Review",
Proc. IEEE Nano Elecronics Conference (IEEE NEC) 08, pp58-63.
5) L. Miao , S. Tanemura*, H.Y. Yang, S.P. Lau,
"Synthesis and random laser application of ZnO nano-walls: Review"
J. Nano Tech. (in printing) (2009)
6) L.Miao, S.Tanemura, H.Y. Yang, S.P. Lau, G.Xu
"Random laser action in 3-D ZnO nanostructures"
Phys. Stat. Solidi, C (in printing) (2009)

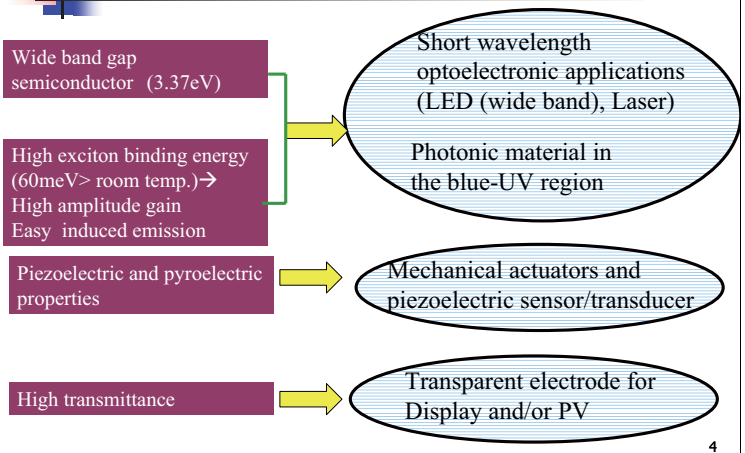
Presentation Content

JFCC

1. Research background
2. Fabrication of ZnO nano rods and 3-D nano random-wall by a chemical reaction/vapor trans-portation deposition method
3. Characterization of Optical properties :
   - ✓PL spectra;
   - ✓Random laser action by Nd:YAG (355nm) excitation;
   - ✓Mueller matrix ellipsometry analysis;
   - ✓Polarization

Research background (1)
ZnO characteristics and Possible applications

JFCC



On Random lasing

JFCC

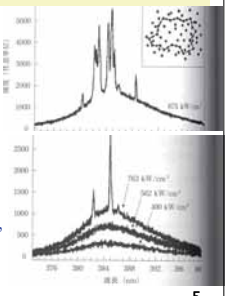
Random lasing is not usual lasing action occurred by amplitude gain of light traveling between two forwarding mirrors, but by closed-loop scattering through inhomogeneously distributing media and coherent amplification of light. This laser is emitted spherically in direction. Physical mechanism such as quantum confinement of the excited electrons and excitons, enhancement of DOS near band edge, and accelerated recombination of excitons and electrons by light emission might be assisted.

Initial works on random laser action

N. M. Lawandy et al, "Laser action in strongly scattering media",
Nature, 368 (1994) 436:Colloidal solution containing rhodamine 640 perchlorate dye in methanol and TiO2 (rutile)

On ZnO random laser:

H. Cao et al: Phys. Rev. Lett, 82(1999) 2278, 84(2000) 5584, ZnO particles is excited by Nd:YAG laser(λ=355nm) threshold energy(562kW/cm^2),

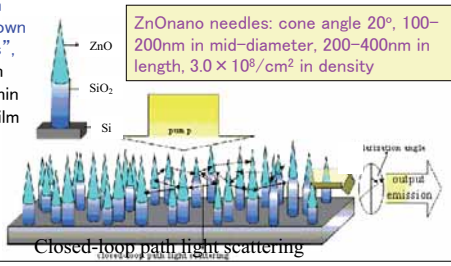


References on ZnO random lasing

JFCC

1) M.H.Huang et al, "Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolaser", *Science*, **292** (2001) 1897, Vapor phase transportation method on Au thin film catalysis/saphire, wire diameter: 20-150nm, length: 2-10um. two naturally faceted hexagonal end faces of epitaxialy grown ZnO acting as mirrors.
2) S.F.Yu et al, "Random laser action in ZnO nanorod arrays embeded in ZnO epilayers", A.P.L. 84(2004) 3241-3243, MOVP epitaxiy method on saphire/MgO(700nm)/ZnO film(200nm) at 400 ℃, diameter: 70nm, length 2um, 1.7x10[11] nanorods/cm^2.
3) S.P.Lau et al,"Laser action in ZnO nanoneedles selectively grown on silicon and plastic substrates", A.P.L.,87(2005) 013104 , Ar+ Ion bombardment method on ZnO thin film (520nm, by FCVA)/plastic film or ZnO(300nm, by FCVA)/SiO2 (200nm) /Si at room temp.

ZnOnano needles: cone angle 20°, 100-200nm in mid-diameter, 200-400nm in length, 3.0×10^8/cm^2 in density



FCVA:Filtered Cathodic Vacuum Arc method

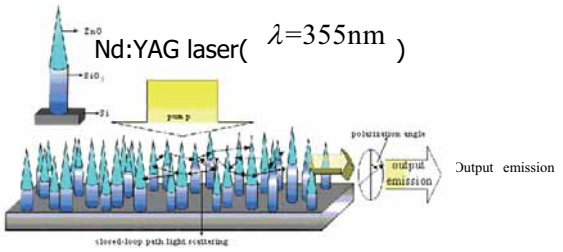
Random lasing by ZnO nano-structure

JFCC

ZnO：promising for UV laser → But… It is difficult to get high quality p-type

『Random laser』 ··· No requirement for p-n junction

Nd:YAG laser(λ=355nm)



Closed-loop scattering and coherent amplification of incidental light → Lasing!

7

Fabrication method for ZnO nano-optoelectronics

JFCC

Reported methods:
1.Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA)
2.Molecular Beam Epitaxy (MBE)
3.Metalorganic Chemical Vapour deposition
4.Pulsed Laser Deposition (PLD)
5.Ion bombardment (seeds/corn processing) at R.T.

Limitations: Complicated vacuum equipment; Expensive substrate

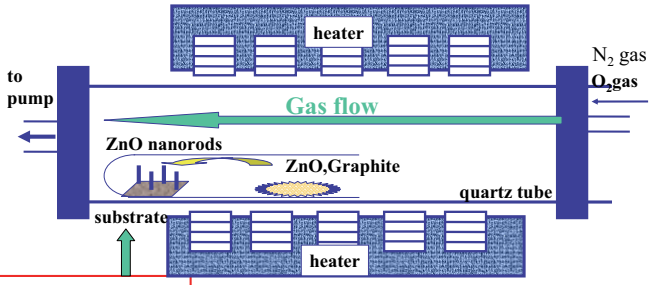
Necessary needs: Low-cost, high quality thin film or nanostructures

We proposed: A chemical reaction/vapor transportation deposition method in a tube furnace to fabricate low-cost and mass-production of ZnO nano-rods/3-D random-wall structure on ZnO/SiO2/Si substrate without any catalyst and additive.

Experimental (TCR/VTD)

JFCC

The schematic diagram of the horizontal furnace



non direct heating zone

Parameters:

The ratio of ZnO:C, The temperature of mixed raw materials, the temperature of substrate, gas flow, deposition time, reaction gas, catalyst, substrate

9

Synthesis conditions for lasing ZnO nanostructures depending on substrate conditions

JFCC

Samples ZnO film(300nm) /SiO_2/Si	T_p/T_s (°C)	$T_{dep.}$(min)	ZnO:C(mg)	P_{tol} (Pa)	O_2 (ml/min)
Sample 1:smooth surface	1000/630	30	500:20	40	150
Sample 2: rough surface	1000/730	30	500:20	40	150

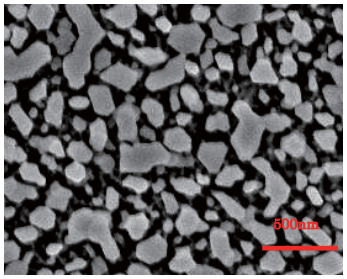
Experimental parameters being optimized after tremendous experiments which being performed by various set of parameters.

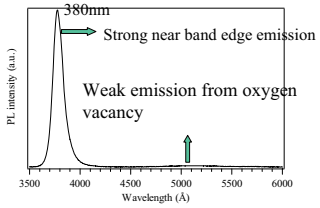
Note: Tp: the temperature of mixed powder; Ts: the temperature of substrate; Tdep: deposition time; ZnO: C: the weight percentage for raw materials ZnO powder and carbon powder; Ptol: total pressure;

10

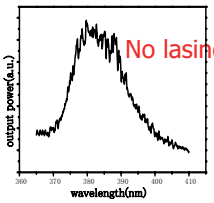
FE-SEM image and PL of ZnO nanorods arrays grown on ZnO film (300nm) (sample 1, 630℃)

JFCC





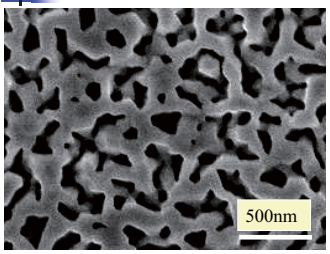
Diameter: Range: 60-350 nm; Length:500-700 nm

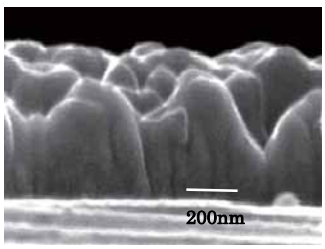


11

FE SEM image of ZnO nanostructure grown on ZnO film (730℃) (sample 2)

JFCC





The top view of SEM image shows quite different in morphology. Any isolated nanorod is not observed, and the nanorods grown along c-axis are coalesced to form the honeycomb wall with 80~100 nm in thickness.

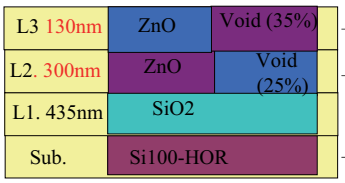
Cross-sectional and tilted SEM images of 3-D random wall nanostructure. The wall has irregular height from 250-95 nm .

Honeycomb-shaped 3-D nano random-wall

12

Mueller matrix spectroscopic ellipsometry analysis

JFCC

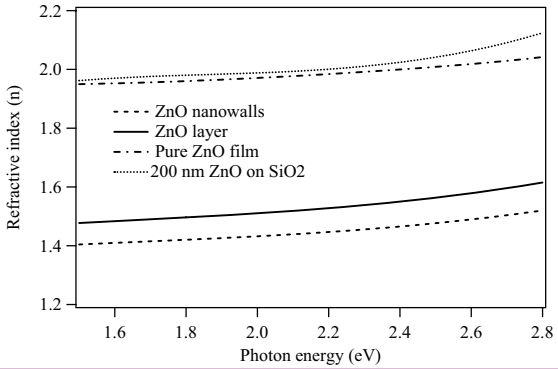


Dispersion formula of refractive index n(E) and k(E) for ZnO
: F &B 2terms formula
Bruggemen EMT: applied for ZnO thin film and 3-D structure
Energy range: 848-429nm.
χ^2 : 14.85 $[\chi^2=((\Psi_M(\lambda), \Delta_M(\lambda))-(\Psi_T(\lambda), \Delta_T(\lambda)))^2]$

The thicknesses achieved by SE fit to SEM observation very well.

Refractive index of ZnO nanowalls compared with ZnO thin films

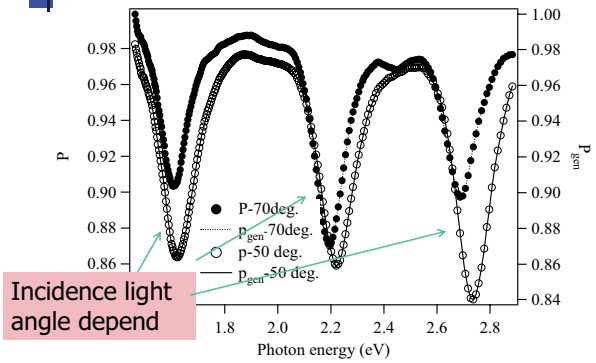
JFCC



Compared with ZnO thin films, ZnO nanowalls has: Similar curve shape, but lower refractive index value

Optical polarization property of ZnO nanowall

JFCC

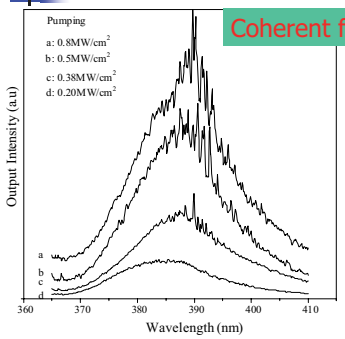


Incidence light angle depend

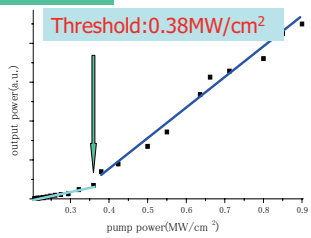
P=Pgen ⟹ No polarization

Evolution of emission spectra of the ZnO 3-D random-wall of sample 2

JFCC



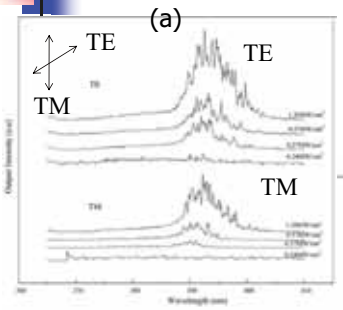
Coherent feedback



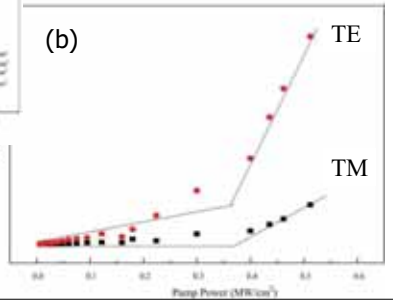
When the pump power reached a threshold as high as 0.38MW/cm², a dramatic emission oscillation in a line width as narrow as 0.4 nm emerged from the single-broad emission spectra.

(a) Pumping power dependent Emission spectra of TE and/or TM mode and
(b) corresponding pumping laser power vs out-put laser power

JFCC



No great difference was found in TE and TM mode except out-put laser power.



Summary

JFCC

Through a simple solid-vapour phase thermal sublimation technique :

- 3-D ZnO random-wall structure and well-aligned ZnO nanorods were grown on ZnO thin film using Si substrate
- Morphology is the key parameter
- Closed-loop scattering and coherent amplification of light are realized by 3-D random wall.
- Relatively lower threshold is obtained (0.38 mW/cm²)
- No great difference was found in TE and TM polarization mode of random lasing and Mueller matrix analysis.
- Compared with ZnO thin films, ZnO nanowalls shows similar refractive index curve shape, but lower refractive index value .

Our method to fabricate mirrorless UV lasers on silicon substrate is unique and this will make the mass production of low-cost UV lasing sources and their integration with silicon-based electronics feasible.

SiON/SiC 超薄膜構造の電子状態

栃原　浩
九州大学総合理工学研究院

シリコンカーバイド（SiC）は Si に替わる次世代パワーデバイスの基本物質として期待されている。しかし、従来法で形成された SiO_2 膜と SiC との界面における欠陥密度が高いため、チャネル移動度は SiO_2/Si に比べ 1〜2 桁小さく、SiC を用いた MOS デバイスの実用化を阻む大きな要因となっている。

最近我々は、SiC(0001)上に秩序配列構造を持つシリコン酸窒化膜（SiON 超薄膜）がエピタキシャル成長することを見出し、その構造を低速電子回折(LEED)解析により決定した（Fig. 1）[1]。SiON/SiC(0001)界面にダングリングボンドはなく、バルク終端した SiC(0001)面の上に、原子レベルで急峻な界面を持っている。また、SiON 超薄膜は、窒化シリコン単層とその上の酸化シリコン単層から成る二重層膜である。走査トンネル分光(STS)測定によると、最上層の酸化シリコン層は、単層でありながらバルクの SiO_2 のバンドギャップとほぼ同じ～9 eV の値を持つことが見出された[1]。SiON 超薄膜の理論的研究は、我々の論文出版後早い時期におこなわれ、我々の結果を支持した [2]。

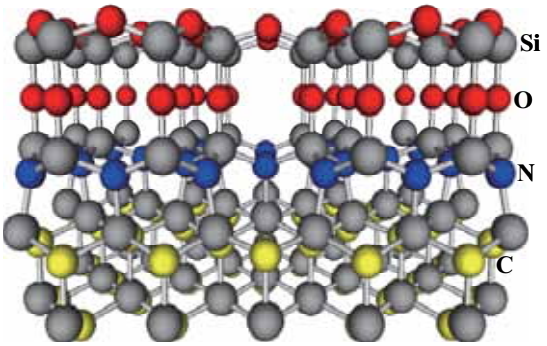


Fig. 1 SiON/SiC(0001)の構造モデル（側面図）

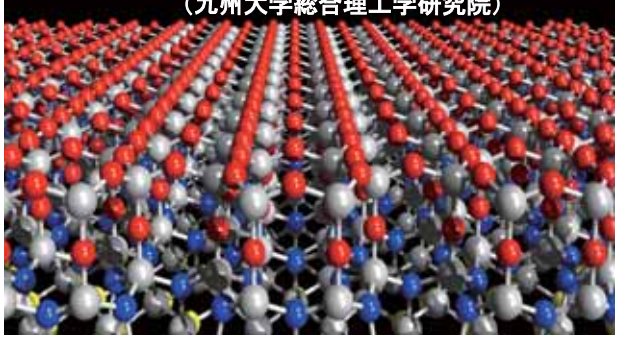
SiON 超薄膜の膜厚は～0.6 nm であるので、ナノスケールデバイスへの展開が期待される。その為には、バンドギャップ構造を明らかにすることが重要であるので、SAGA-LS BL12 において軟 X 線吸収(SXA)及び内殻光電子分光(CLPES)、SPring-8 の BL27SU において発光分光法(SXE)及び CLPES により研究した。　N 1*s*、O 1*s* の SXA, SXE, CLPES から、窒化シリコン単層、酸化シリコン単層の各単層ごとのバンドギャップ、バンドオフセットを見積もることが出来た。バンド分散の測定は、KEK-PF の BL18A でおこなった。理論との良い一致が得られた [2]。

tochihar@mm.kyushu-u.ac.jp

[1] T. Shirasawa, K. Hayashi, S. Mizuno, S. Tanaka, K. Nakatsuji, F. Komori, H. Tochihara, Phys. Rev. Lett. **98**, 136105 (2007).
[2] P. Krüger, B. Baumeier, J. Pollmann, Phys. Rev. B **77**, 085329 (2008).

SiON/SiC超薄膜構造の電子状態

栃原　浩
（九州大学総合理工学研究院）



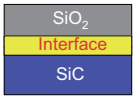
SiO_2/SiC interface problem

シリコンカーバイド (SiC)
- ワイドバンドギャップ（~3 eV）
- 高絶縁破壊電界強度（Siの~10倍）
- 高い熱伝導度（Siの~5倍）

→ **次世代パワーデバイスの基本物質**

SiO_2/SiCの高い界面欠陥密度

- Si, C dangling bond
- Si suboxides
- C clusters
- C suboxides



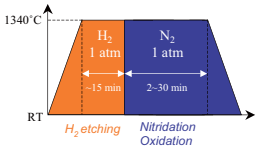
チャネル移動度はSiの$10^{-1\sim-2}$
SiC-MOSデバイスの実用化への大きな弊害

理想的な誘電膜/SiC界面が求められている

Crystalline SiON film on SiC(0001)

結晶化したSi酸窒化(SiON)超薄膜が成長

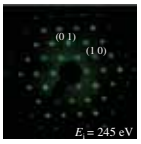
Sample preparation



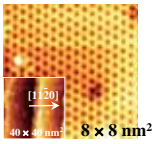
共同研究：九大工・田中悟研

√3 x √3 周期構造

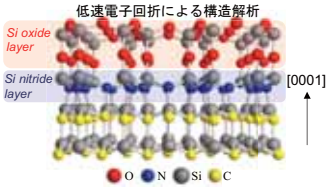
LEED パターン



STM像



低速電子回折による構造解析



- 原子レベルで一様かつ急峻な界面
- 構造中にダングリングボンド無し
- SiC界面に再構成無し

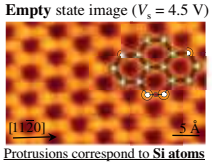
→ 理想的な絶縁膜/SiC界面

Shirasawa et al., PRL 98, 136105 (2007)

Band gap of the topmost layer of the SiON

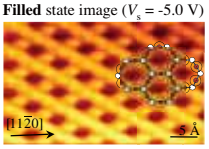
Atom-resolved STM images

Empty state image (V_s = 4.5 V)



Protrusions correspond to **Si atoms**

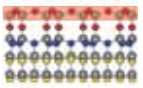
Filled state image (V_s = -5.0 V)



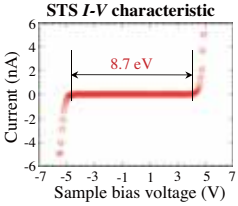
Protrusions correspond to **O atoms**

Consistent with the structure model

共同研究：東大物性研小森文夫研



STS *I-V* characteristic



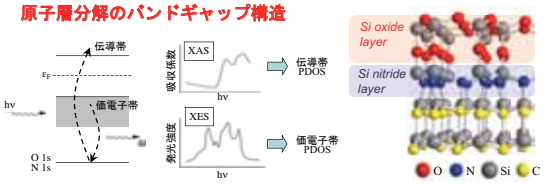
The band gap of the mono-atomic SiO_2 layer is comparable to bulk SiO_2 of 9 eV

Reproduced by an *ab-initio* calculation
F. Devynck *et al.*, Appl. Phys. Lett., **91**, 061930 (2007)

Atomic-layer resolved band-gap structure

XAS: Soft X-ray absorption spectroscopy（軟X線吸収スペクトル
XES: Soft X-ray emission spectroscopy（軟X線発光スペクトル）

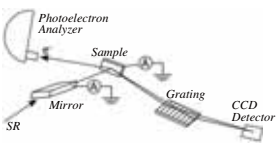
XAS & XESによる元素選択的電子状態
@SPring-8 BL27SU & SAGA-LS BL12
原子層分解のバンドギャップ構造



XAS&XES on SiON/SiC(0001)

O K-edgeとN K-edgeのXASとXESを測定

SPring-8 BL27SU



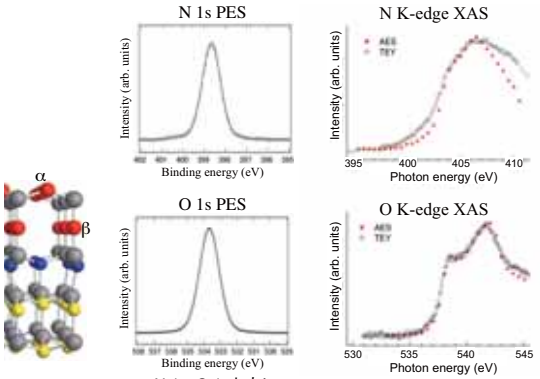
XAS

@SAGA-LS BL12 軟X線利用材料分析ビームライン
全電子収量法 (TEY) E/ΔE = 3000
オージェ電子収量法 (AEY) ΔE = 0.4 eV

XES

SPring-8 BL27SU 軟X線光化学実験ステーション
回折格子で分光しCCDで検出, E/ΔE ~ 1300

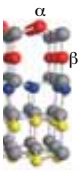
O & N K-edge XAS at SAGA-LS BL12



N 1s, O 1sともに
シングルピーク

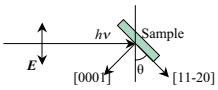
AESとTEYでほぼ一致

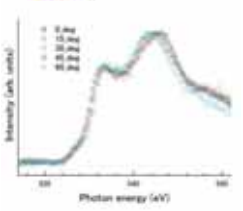
Polarization dependence of O K-edge XAS



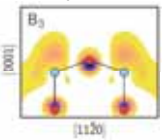
Si-O-Si結合
α-O : 表面にほぼ平行
β-O : 表面に垂直

偏光依存性を測定



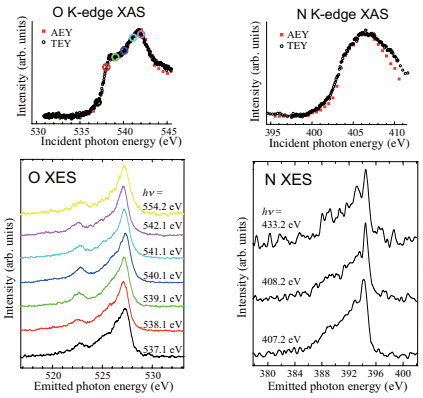


第一原理計算による電荷密度分布
Krüger et al PRB 77, 085329 (2008).



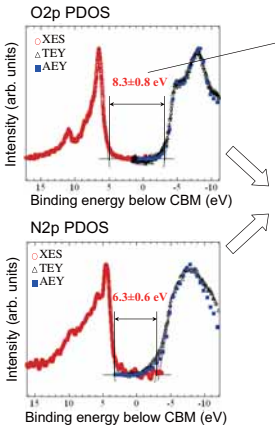
偏光依存なし ⟺ CBMを作る状態は
α-O, β-Oともに異方性無し

O & N K-edge XES at Spring-8 BL27SU



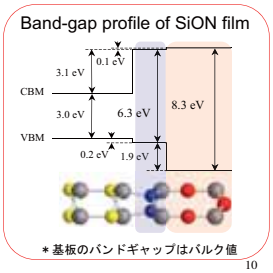
励起光エネルギー依存性なし ⇒ 価電子帯PDOSを反映

Band-gap profile SiON film



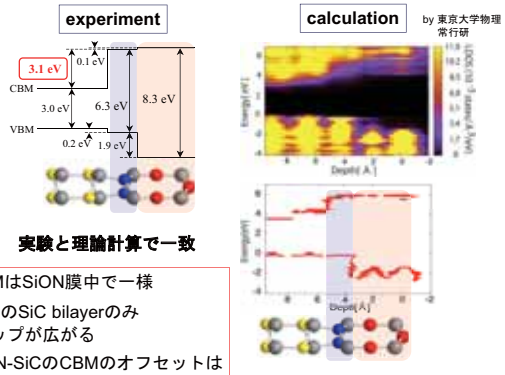
他の手法と一致
STSの結果*1 : 8.7 eV
第一原理計算の結果*2 : 8.9 eV

*1 Shirasawa et al., PRL 98, 136105 (2007).
*2 Krüger et al PRB 77, 085329 (2008).



＊基板のバンドギャップはバルク値

Band-gap profile SiON/SiC(0001)



実験と理論計算で一致

- CBMはSiON膜中で一様
- 界面のSiC bilayerのみ
ギャップが広がる
- SiON-SiCのCBMのオフセットは
理想SiO_2/SiCと同等の大きさ

謝辞

シンクロトロン光利用研究

ナノテク支援
SAGA-LS BL-12 (No. 080286N): 20 hrs
Spring-8 BL-27SU (No. 2007A2009): 48 hrs

主たる共同研究者

T. Shirasawa （Univ. Tokyo）
E. Kobayashi （SAGA-LS）
T. Kinoshita （Spring-8 , JASRI ）
T. Muro （Spring-8 , JASRI ）
S. Tsuneyuki （Univ. Tokyo）