

エネルギー変換材料の表面界面物性：VUV/SX 放射光分光による研究

Physical and chemical properties of surface and interface of energy conversion materials using SR-VUV/SX spectroscopies

吉信淳^{1,*}, 小澤健一², 中辻寛³, 間瀬一彦⁴

¹ 東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

² 東京工業大学, 〒152-8551 目黒区大岡山 1-12-1

³ 東京工業大学, 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259

⁴ 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Jun Yoshinobu^{1,*}, Kan Nakatsuji², Ken-ichi Ozsawa³, and Kazuhiko Mase⁴

¹ISSP, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8581, Japan

²Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro 152-8551, Japan

³Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan

⁴Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

1. はじめに

触媒、太陽電池、発光素子、水素吸蔵材料などエネルギー変換材料において鍵を握る表面界面の電子物性や化学的性質を、BL-13 からの VUV/SX 放射光による各種先端分光を用いて、複数のユーザーが協力・連携して研究を行った (2012S2006) 本レポートでは、その内のいくつかの成果を報告する。なお、同 S2 課題における雰囲気光電子分光を利用した研究については、独立してレポートするので、そちらを参照していただきたい (豊島遼ほか)。

2. 実験ステーション

測定は PF の BL-13B に設置された光電子分光システム (SES200 および Phoibos100) を用いた。SES200 ステーションでは、高分解能内殻光電子分光、角度分解光電子分光測定、NEXAFS、コアホールクロック分光などが可能である。Phoibos100 ステーションでは、低温領域 (~30K) から高温領域にかけて試料温度を精密に制御した高分解能内殻光電子分光測定ができる。どちらのエンドステーションにも、低速電子回折 (LEED) と質量分析計が設置されている。さらに、それぞれのサブチェンバーでは、固体有機物質や金属の蒸着源や膜厚計などの装置を設置できる。

3. Ag 薄膜-Si 界面への水素吸蔵と結合状態

Si(111)基板に成長した Ag 薄膜と基板との界面は典型的なショットキー接合となるが、界面への水素吸着により、バリア高などを制御できることが知られている。室温で Si(111)7x7 表面に成長させた Ag 薄膜に原子状水素を曝露すると、水素は Ag 薄膜を透過して Si 原子とモノヒドライドとして結合することが、昇温脱離実験から明らかになっている。一方、Si(111)基板上の Ag 超薄膜は薄膜内で面直方向に量子化された量子井戸状態をもつことが知られ

ているが、7x7 表面に成長した場合と水素終端(1x1)表面に成長した場合では、界面状態の違いにより、量子化条件が異なることが報告されている。以上から、7x7 表面に成長した Ag 薄膜に原子状水素を曝露すると、界面状態の変化が量子井戸状態の変化として現れる可能性があると考え、角度分解光電子分光測定によってその検証を試みた。Si(111)基板の清浄化、基板温度 110K での数 ML 程度の Ag 薄膜成長、W フィラメントを用いた水素分子解離による原子状水素暴露は BL-13B SES200 装置にて in-situ で行った。

Ag 薄膜を室温で蒸着した場合には水素曝露前後で量子井戸状態のエネルギーシフトがみられることがわかっているが、今回用いた低温(110K)蒸着膜の場合には、図 1 に示すようにほとんど変化が見られなかった。一方 Si 2p コアレベルには、少なくとも Ag 膜厚が低い場合には、水素との結合による変化がみられたので、低温蒸着膜では界面結合状態が変化しても、量子井戸状態には影響しないことがわかった。室温蒸着膜の場合との界面状態の違いについては今後さらに詳細に調べる必要がある。

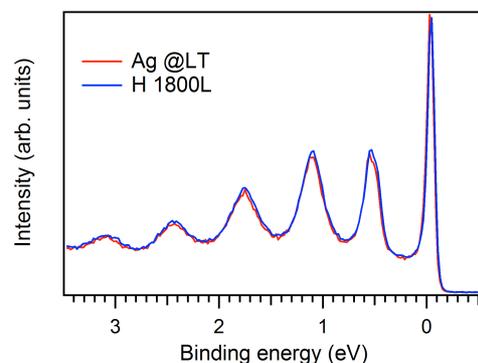


図 1: Γ 点での量子井戸状態と水素暴露前後での変化

4. 酸化物表面への π 共役有機分子の吸着と電荷移動

有機半導体の接合による酸化物表面の電荷密度制御技術の確立を目指して、酸化物表面での π 共役有機分子の吸着状態, 吸着構造, エネルギー準位接続と, 有機-酸化物間の電荷移動の関係を明らかにしようとしている. テトラシアノキノジメタン (TCNQ) とアクリジンオレンジベース (AOB) は, 金属や半導体表面に対してそれぞれ電荷吸引力, 供与性を示すことが知られている[1]. SrTiO₃(001)表面に対しても, 図 2 の光電子スペクトルが示す二次電子のカットオフ位置と価電子バンド位置の吸着に伴うシフトの方向から, TCNQ は電荷吸引分子, AOB は供与分子として振舞うことが分かった. また, これらの分子は表面に分子吸着することや, 分子面を表面に平行に近い吸着配向を取ることを, 内殻光電子分光と X 線吸収分光から示すことができる.

価電子スペクトルを見ると, 吸着分子の最高占有準位 (HOMO 準位) が, どちらの吸着系でも, SrTiO₃ 表面の価電子バンド上端より低結合エネルギー側に観測されているのが分かる. ただし, TCNQ の方が AOB より HOMO 準位の位置は約 1 eV 浅い (図中の矢印). HOMO-LUMO ギャップエネルギーは TCNQ と AOB でほぼ同じ 3 eV であるため, LUMO 準位も TCNQ は AOB より 1 eV 程度高エネルギーとなるはずである. 一方, SrTiO₃ 表面のバンド構造は二つの吸着系で 0.2~0.3 eV しか変わらない. 従って, AOB 分子軌道より TCNQ 分子軌道は SrTiO₃ 表面の伝導バンドと強く相互作用できるようなエネルギー位置にある. これが, SrTiO₃ 表面に対する二つの分子の電荷授受の振舞いが異なる要因の一つと考えられる.

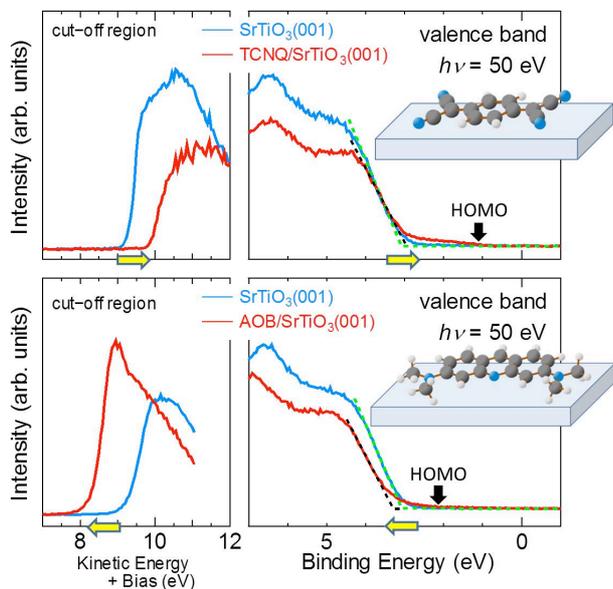


図 2 TCNQ と AOB 分子吸着による SrTiO₃(001)表面の二次電子カットオフ領域と価電子バンド領域の光電子スペクトル変化. 黄矢印は, 吸着によるスペクトルのシフト方向を示す. 黒矢印は吸着分子の HOMO 準位による構造の立ち上がり位置を示す.

実験から求められた AOB/SrTiO₃(001), TCNQ/SrTiO₃(001)吸着系の界面エネルギー準位接続は, 色素有機薄膜を利用した可視光応答型太陽電池には理想的である. すなわち, 可視光吸収により有機層内に形成された正孔と電子のうち, 電子は基板表面に遷移できるが正孔は遷移できないようなエネルギー構造をしているためである. 電子の遷移時間が短いほど電子-正孔再結合を抑えられるため, 電荷の取出し効率は高くなる. そこで, TCNQ/SrTiO₃ 吸着系において, 励起電子の基板への遷移時間を, 共鳴光電子分光と X 線吸収分光を組合せることで評価するコアホールクロック分光により見積もった. その結果, TCNQ の LUMO+1 準位に励起された電子の遷移時間は 0.7~4 fs であり, LUMO や LUMO+2 への励起電子の遷移時間より速いことが分かった.

[1] Z. Sun *et al.*, *Org. Electron.* 15, 1951 (2014).

5. 清浄および Zn 修飾 Cu 表面におけるギ酸の反応

Zn/Cu 系触媒は, CO₂ を水素化してメタノールを合成する触媒として知られている. しかしながら, その反応機構については未解明の部分が多い. 我々は Cu(111)表面における CO₂ やギ酸の吸着と表面反応を調べることで, それぞれの素過程を明らかにしたいと考えている. さらに Zn 蒸着 Cu 表面を作製し, 吸着や表面反応に対する Zn 修飾の効果を研究した. ここでは, 低温 (81K) の Cu(111)清浄表面および Zn 修飾表面に吸着させたギ酸と加熱による表面反応についての結果を報告する.

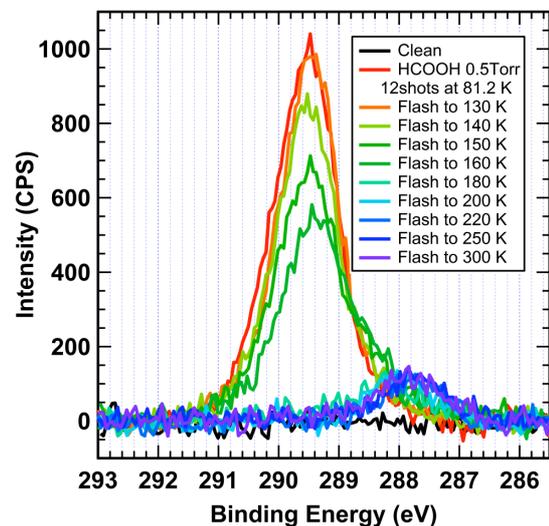


図 3 Cu(111)清浄表面にギ酸を低温で吸着させ, その後, 示した温度まで加熱した後, 測定した C1s 光電子スペクトル. 測定温度は 81.2 K. $h\nu=630\text{eV}$.

最近, 我々が行った実験室的な赤外反射吸収分光 (IRAS) と昇温脱離質量分析 (TPD) の研究から, 以下のことがわかっている: (1) 室温の Cu(111) 表面ではギ酸は吸着しないが, 低温では吸着する.

(2) 130K 程度にアニールすると表面拡散の結果、ギ酸分子に水素結合によるネットワークができ、安定化する。(3) 加熱を進めると (140~180 K), 一部のギ酸分子は表面から分子状脱離する。(4) 表面に残ったギ酸分子は解離して、フォルメートになる。

図 3 に、高分解能 C1s 光電子分光 (Phoibos ステーション) の結果を示す。289.5eV はギ酸分子、277.7eV はフォルメート (バイデンテート) の C1s に帰属できる。150-200 K にかけて 288.1eV 付近にみられるショルダーピークは、単座フォルメート (モノデンテート) と考えられる。C1s ピークの面積強度の比較から、低温表面におけるギ酸の初期吸着量の約 9%がフォルメートになると見積もられた。

図 4 は、Zn を 0.19ML 蒸着した Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と加熱変化を示した。130~160K に加熱後、ほとんどのギ酸分子が表面から脱離していることがわかった。つまり、Zn で Cu 表面を修飾することにより、ギ酸分子との相互作用は弱くなっている。Zn 蒸着量を系統的に変化させた実験も既に行っており、解析中である。

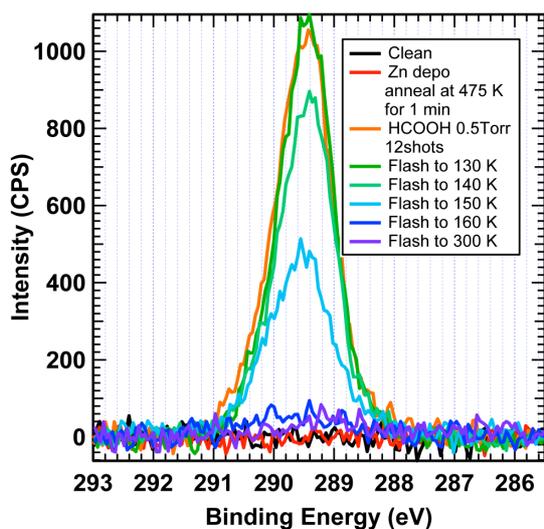


図 3 Zn(0.19ML)/Cu(111)表面にギ酸を低温で吸着させ、示した温度まで加熱後、測定した C1s 光電子スペクトル。測定温度は 81 K。hv=630eV。

*) Corresponding author: yoshinobu@issp.u-tokyo.ac.jp