

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 energy conversion materials at surface and interface: SR-VUV/SX spectroscopic studies

吉信淳^{1*}, 近藤寛², 坂本一之³, 小澤健一⁴, 櫻井岳暁⁵, 枝元一之⁶, 中辻寛⁴, 間瀬一彦⁷

¹東大物性研, ²慶大理工, ³千葉大院融合, ⁴東工大, ⁵筑波大院数理, ⁶立教大理, ⁷KEK-PF

J. Yoshinobu^{1*}, H. Kondoh², K. Sakamoto³, K. Ozawa⁴, T. Sakurai⁵, K. Edamoto⁶, K. Nakatusji⁴, K. Mase⁷

¹ISSP, Univ. of Tokyo, Kashiwa, Japan; ²Keio Univ., Yokohama, Japan; ³Chiba Univ., Chiba, Japan;

⁴Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan; ⁵Tsukuba Univ., Tsukuba, Japan; ⁶Rikyo Univ., Tokyo, Japan;

⁷Photon Factory, KEK, Tsukuba, Japan

1 はじめに

近年、低炭素社会へ向けての取り組み、自然エネルギー利用の拡大、エネルギーのより効率的な利用などの観点から、高性能触媒、エネルギー効率の良い発光素子やデバイス、有機材料をベースとした太陽電池、可視光応答光触媒による太陽光と水からの水素発生および水素吸蔵材料などが、研究対象として極めて重要視されている。これらのエネルギー変換材料において物質変換や光電変換、電荷移動などが起こる場所は、材料の表面や複合化された材料の界面である。よって、新しい材料の表面や界面の物性つまり化学状態や電子状態を解明することは、高性能・高機能の材料を開発するために不可欠である。

本研究課題では、BL-13 の VUV/SX アンジュレーターからの直線偏光された高輝度放射光を励起光源とした角度分解光電子分光 (ARPES)、高分解能 X 線光電子分光 (HR-XPS)、X 線吸収分光 (XAS)、コインシデンス分光を用いることにより、エネルギー変換材料 (光→電子、光→物質変換、熱→物質変換など) の表面界面の電子状態と化学状態を明らかにすることをめざしている。エネルギー変換材料では素反応が複合化して特徴的な物性や触媒活性を示すので、表面・界面の物質(化学状態)を識別しながら電子状態を測定し、触媒機能の発現や有機太陽電池のレベルアラインメントでカギを握る電子物性の役割などを解明したい。これらの基本的な情報が明らかになれば、例えば有機太陽電池積層構造の設計、有機半導体と電極のマッチング、や触媒の設計や調製などにフィードバックし、新材料の開発に基礎情報を提供し貢献することができると考えられる。単独グループではできない実験をグループ間の共同研究により遂行する。実験・解析手法の高度化・共有化を通じて、BL13 アンジュレーター放射光の特性を最大限に活用した研究を推進する。

2 BL13A のエンドステーション

BL13 は真空紫外領域から軟 X 線領域の光 ($h\nu = 30 \text{ eV} \sim 1200 \text{ eV}$) をカバーするアンジュレータービ

ームラインである。現在、BL13 は A と B の 2 本のブランチを持つ。我々は BL13B に、3つのエンドステーションを串刺し型に配置し利用している。表面敏感なモードでの内殻光電子分光で表面の化学状態を評価して、角度分解光電子分光 (ARPES) を行えるというメリットがある。

研究に用いる 3つのエンドステーションは、以下のように役割分担して管理・運営し、放射光分光器と電子分光器のエネルギー掃引同期化などの高度化は PF スタッフと取り組んでいる。

- SES200 (BL13B に常設の汎用光電子分光装置) : 間瀬, 小澤, 櫻井, PF スタッフ.
- Phoibos100 (BL13B に準常設の高分解能光電子分光装置) : 吉信, 間瀬, PF スタッフ.
- AP-XPS (BL13B に持ち込みの雰囲気光電子分光装置) : 近藤, 間瀬, PF スタッフ.

3 2013 年度の成果

ここでは、2013 年度の成果をいくつかを紹介する。

(a) SES200 光電子分光装置における Core-Hole-Clock 分光自動計測システムの構築

吸着分子/基板間の超高速電荷移動時間を見積もるのに有用な Core-Hole-Clock 分光自動計測システム (時間分解能が数フェムト秒) を、BL-13B 併設の光電子エネルギー分析器 Scienta SES-200 システムに構築した。Core-Hole-Clock 分光の測定原理は以下の通りである。吸着分子を構成する炭素や窒素の内殻吸収 (K 吸収端) により分子の LUMO 準位に電子を励起すると、励起電子が緩和する際 (1) 基板に励起電子が移動して Auger 電子が放出される非局在終状態と、(2) 励起電子が吸着分子に留まり内殻空孔へ緩和するのに共鳴して価電子が放出される局在終状態が、競合して起こる。この 2つの競合過程は異なる放出電子のエネルギーを有することから、電子スペクトルよりこの分岐比を求め、解析することで電荷移動時間を見積もる。なお、この分岐比をスペクトルから抽出するためには、複数のエネルギーの励起光に対する放出電子スペクトルを計測/解

析することが必要である。このため、今回開発した Core-Hole-Clock 分光自動計測システムでは、SES200 を起動させる制御 PC を挿入光源のギャップ制御を行う STARS サーバに接続し、励起光エネルギーをスキャンしながら光電子スペクトルが計測できるようになっている。

(b) 酸化物表面への電荷ドナー有機化合物の吸着構造

アクリジンオレンジベース (AOB) は、ZnO 表面や SrTiO₃ 表面に対して強い電荷供与性を示すπ共役系有機分子である。室温ではこの分子は酸化物表面に分子吸着する。ZnO(10-10)表面と SrTiO₃(001)表面に吸着した AOB 分子の NEXAFS 測定を行うと、両表面では吸着構造が表面の原子構造、原子組成を反映して異なることが分かった。

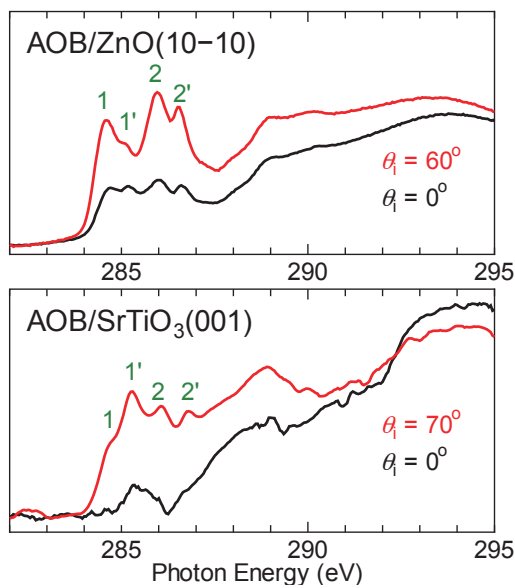


図 1 ZnO(10-10)および SrTiO₃(001)表面に AOB を吸着させて測定した NEXAFS スペクトル

図 1 は二つの吸着系の直入射 ($\theta_i = 0^\circ$) と斜入射 ($\theta_i = 60^\circ$ あるいは 70°) の条件で測定した AOB の C K 吸収端の NEXAFS スペクトルである。どちらの吸着系でも、吸収端領域 (284~287 eV) の構造は、斜入射条件の方が強く観測されている。これは分子の吸着配向 (分子面を表面に平行に配向) を反映している。一方、特徴的な 4 つのピークの強度比が ZnO と SrTiO₃ で異なっている。これは AOB と酸化物表面との相互作用 (化学結合) の強さの違いを表しており、AOB—SrTiO₃(001)間の相互作用は AOB—ZnO(10-10)の相互作用より強いことを示している。この相互作用の違いは AOB と酸化物表面との電荷移動量にも表れており、AOB から供与される電荷量は SrTiO₃(001)表面の方が多い。このように、NEXAFS の観測から、酸化物表面と AOB 間の電荷移

動量を、化学結合の強さと関連付けて議論できるようになった。

(c) CO 酸化反応の準大気圧下での反応機構

本課題では白金族金属上の CO 酸化反応の反応機構を単結晶モデル触媒を使い準大気圧下で系統的に調べる研究を行っている。2013 年度は Pd(110)と Ru(101-0)表面での研究を行った。

Pd(110)表面に CO ガスと O₂ ガスを導入しながら室温から温度を上げていくと、160°Cまでは CO 被毒で活性が見られないが、170°C以上になると急激に活性が上昇する。この変化を追跡した Pd 3d XPS を図 2 に示す。CO 被毒状態 (A, B) に比べて、活性化すると (C) スペクトルが変わる。これを詳細に解析すると、化学吸着した酸素が結合していることが分かり、反応活性種は化学吸着酸素であることが分かった。同じ条件で Pd(111)および Pd(100)で実験を行った場合は、反応活性種は表面酸化物であったので、面方位によって CO 酸化反応の活性酸素種は変わりうることを示している。

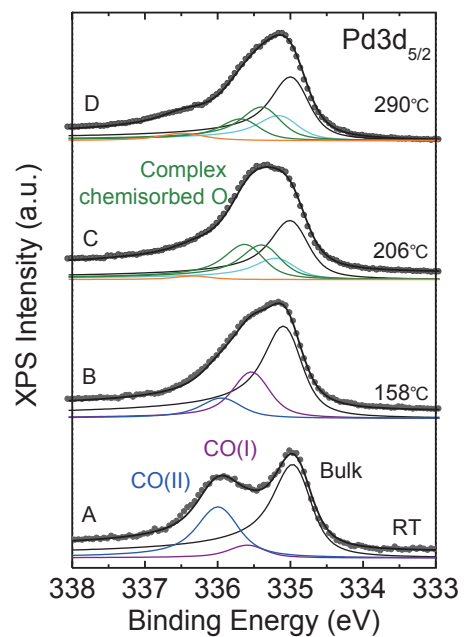


図 2 Pd(110)表面に CO を 0.02 Torr, O₂ を 0.2 Torr 導入しながら温度を上げたときの Pd 3d XPS スペクトル [1].

Ru(101-0)表面に CO ガスと O₂ ガスを導入しながら室温から温度を上げていくと、190°C以上で活性の著しい向上が見られる。このとき、Ru 3d XPS を調べてみると、図 3 に示すように、活性が向上した温度(200°C、250°C)ではバルク酸化物 RuO₂ができていることが分かった。Pd(110)と Ru(101-0)は似たような表面構造を持つが、反応活性種はそれぞれの化学的性質を反映して大きく異なることが分かった。

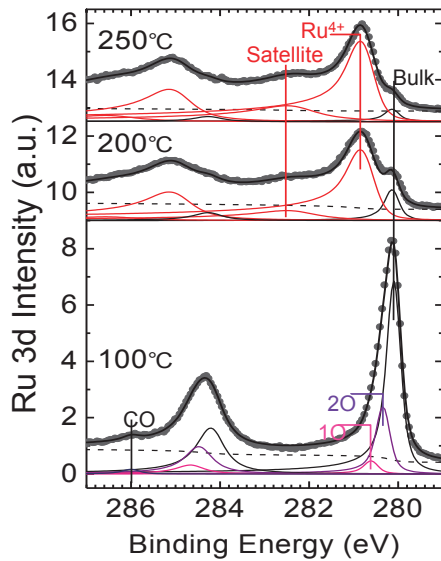


図3 : Ru(101-0)表面に CO を 0.02 Torr, O₂ を 0.2 Torr 導入しながら温度を上げたときの Ru 3d XPS スペクトル [2].

その他にも 2012S2-006 では以下のような研究が実施中である。

- ・ 可視光応答水分解光半導体触媒の薄膜化とその評価
- ・ 銅表面における二酸化炭素およびギ酸の吸着状態と表面反応
- ・ 有機薄膜太陽電池のエネルギー損失機構の解明
- ・ 人工酸化物超薄膜の電子状態
- ・ 半導体表面における低次元ナノ構造体の電子物性の解明
- ・ 人工表面物質における水素吸着・水素吸蔵の研究
- ・ SiC(001)表面にエピタキシャル成長させたグラフェンの化学修飾とその電子状態の解明
- ・ コインシデンス分光によるエネルギー変換材料のメカニズム解明

謝辞

SES200 光電子分光システムにおける Core-Hole-Clock 分光自動計測システムの構築では, KEK-PF の井波特任助教と永谷氏に多大なご支援を頂いたので, ここに感謝します。

参考文献

- [1] R. Toyoshima et al. *J. Phys. Chem. C* **117**, 20617 (2013).
 [2] R. Toyoshima et al. *Surf. Sci.* **621**, 128 (2014).

* yoshinobu@issp.u-tokyo.ac.jp