

2012S2-006 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

期間: 2012.10~2015.9 代表者: 吉信淳・東京大学物性研究所

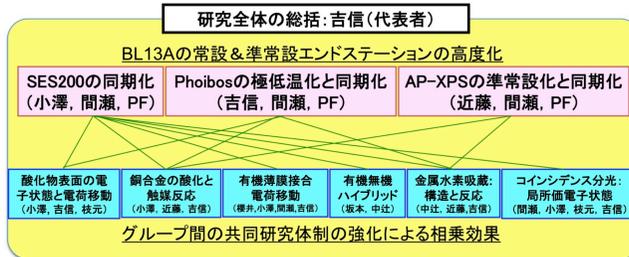
実験組織: (東大物性研)小森文夫, ミック・リップマー, 吉本真也, 向井孝三 (慶應大理工)近藤寛, 吉田真明

(千葉大院融合)坂本一之, 水津理恵 (筑波大院)櫻井岳暁, 中村潤児, 近藤剛弘 (東工大院物質)小澤健一 (東工大総合理工)中辻寛 (立教大理)枝元一之(上智大理)坂間弘 (弘前大)加藤博雄 (群馬大)Md. Zakir Hossain (KEK-PF)間瀬一彦

本研究の背景と現状

- BL13Aの高度化(2009~)
 - VUV&SX専用アンジュレタービームライン
 - エンドステーションの充実 (SES200, Phoibos, 放射光STM, AP-XPS)
 - 2009S2-007「有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス」
 - 蓄積した知的&技術的資産をさらに発展させる
 - BL13のプランチ化(2013春~)
 - 多様な測定手法, 効率的な利用, シフト制
 - BL13のアンジュレター更新(2015春予定): 可変偏光
- ユーザーグループの積極的な参加→共同研究の推進 (表面化学 & 表面ARPES→統合へ協議中)
- ナノサイエンス, 有機材料 ⇒ エネルギー変換材料

2012S2課題における具体的な研究組織体制・役割分担



エネルギー変換材料の表面界面の電子状態を, 光電子分光, 軟X線吸収分光, コンデンサ分光で分析し, エネルギー準位接続, 電子状態と機能, エネルギー変換過程の解明を通じて, 新材料開発への指導原理の確立を目指す

本S2課題のミッション

- 「エネルギー変換材料の表面界面物性」
 - 表面化学...内殻光電子分光→表面界面の分析と評価
 - 表面ARPES...価電子帯バンド分散→電子物性の解明
- 共同研究による新たな課題へのチャレンジ, 実験技術&解析手法の共有化
- BL13の2プランチ化への対応とエンドステーションの高度化
 - BL13Bへのエンドステーションの移動と最適化
 - エンドステーションの保守・管理と効率的な運用
 - SES200: XPS+ARPES, コアホールクロック測定システムの構築
 - Phoibos100: 低温HR-XPS測定
 - AP-XPS: 雰囲気オオベラント測定
- BL13のアンジュレター更新への対応(2015年春予定)

有機薄膜接合界面における電荷移動ダイナミクス by PF, 筑波大, 東工大

S2課題での研究開発目標: Core-Hole Clock分光計測を自動化して自動計測に切り替え, 有機界面の電荷移動速度の定量的評価を目指す。

Core-Hole Clock分光: 界面電荷移動速度計測

(a) 共鳴遷移 (b) 共鳴遷移+CT

Auger緩和時間を基準として, 電荷移動速度を決定する方法

アト秒〜フェムト秒領域の特定数決定に効果的

π*軌道を励起するにより, 分子のπ軌道や軌道/基板界面相互作用強度を計測

Scientia SES200を用いたCore-Hole Clock分光測定 (システム構築完了)

- SESWrapperを利用した, BL-13B SES200制御LabVIEWプログラム開発 (筑波大, 東工大)。
- STARS通信用LabVIEWプログラムを用いたSES200制御PCからSBL制御を行う (PFスタッフ)。
- 光のエネルギーをスキャンしながら軟X線光電子分光を自動計測。

二次元TiO₂薄膜の合成と評価

枝元(立教), 小澤(東工大), 吉信(東大物性研)

Ag(110)上におけるTiO₂薄膜の作成

TiO₂ナノシート(L型TiO₂)の物性解明 → 高い光触媒活性の本質の解明

格子の整合性の良いAg(110)上への薄膜単結晶の合成を目指す

合成条件の探索

Reactive deposition

- 酸素圧 10⁻⁶ Torr以上でTi蒸着
- 蒸着速度 ~0.2 ML min⁻¹
- ポストアニール 300°C-500°C

(1×1)TiO₂薄膜が生成

SiC表面に成長させたエピタキシャルグラフェンの液相化学修飾

吉信(東大物性研), Md. Zakir Hossain(群馬大)

We successfully demonstrate the chemical modification of EG on the Si-face of SiC(0001) using the well-known synthetic route for binding the alkyl, vinyl, or aryl group to the C atom of another compound. The treatment of Cl-modified EG with CH₃MgBr in THF under oxygen free condition results in the complete replacement of the chemisorbed Cl atoms by the CH₃ groups. The STM, XPS, and Raman investigations of the modified graphene indicate that both the Cl and CH₃ species are covalently bonded to the basal plane of the EG. Chemisorption of Cl is found to be selective at the monolayer regions of EG grown on the Si-face of the SiC substrate. Consequently the replacement of Cl by the CH₃ group following the treatments with CH₃MgBr also occurs in the monolayer graphene regions. The CH₃-modified EG is found to be thermally stable at least up to 300 °C. Since there are varieties of Grignard reagents available or can be prepared, the present findings are expected to open a new synthetic route for chemical modification of graphene making it suitable for a variety of potential applications.

Aliphatic hydrocarbon termination of EG

STM images: Clean graphene, After chlorination, After methylation

XPS results clearly demonstrate that chlorine species are effectively replaced by sp³ hydrocarbon species, most probably CH₃, which exists after 300°C heating.

論文: Md. Zakir Hossain et al., J. Phys. Chem. C, 2014, 118 (38), pp 22096-22101

有機薄膜太陽電池における電極界面設計指針を新たに提案

櫻井(筑波大学)

貴重 有機太陽電池の電極界面にはbuffer層挿入が有効。この理由を電子構造観測で解明し, 高効率化に貢献する。

①太陽電池電極界面の複雑な電子構造が明らかになった。

②太陽電池電極における界面buffer層の設計指針を提案した。

With buffer (BCP) vs No buffer

Ohmic (low Φ_{barrier}) vs Schottky (high Φ_{barrier})

電圧二重層 vs 真空準位

金属電極からの電子ドープによる高い導電性

Cu₂/BCP界面での励起子失活抑制

Cu₂/BCP界面でも電子ドープ(低抵抗化)

Proof of electron doping

(1×1)TiO₂/Ag(110)のキャラクタリゼーション

近藤(慶應大), 間瀬(KEK)

価電子帯光電子分光

NEXAFSによる解析

価電子帯(O 2pバンド) 4-8 eV (三次元結晶: 4-10 eV) 低次元化によるバンド狭帯

ギャップ内準位・O-欠陥準位・界面準位

下地Ag成分を差引いた薄膜のみのスペクトル

薄膜の局所構造は三次元結晶と同様 (各TiにO原子が6配位(八面体配位))

長距離秩序は三次元結晶と異なる (薄膜特有の構造)

学会発表: "The electronic structure of a (1×1) TiO₂ thin film on Ag(100): LEED, PES and NEXAFS study" Y. Sugizaki et al. The 7th International Symposium on Surface Science, November 2014, Matsue, Japan. "Ag(110)上に合成した(1×1)TiO₂超薄膜の電子状態" 杉崎裕一(他6名), 第94日本化学会春年会, 名古屋大学(名古屋市), 2014年3月29日. 光電子分光およびX線吸収分光によるAg(110)上のTiO₂超薄膜の解明" 杉崎裕一(他4名) 第10回放射光表面科学国際シンポジウム-超微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 2014年7月, 名古屋. "Ag(110)上に合成した(1×1)TiO₂超薄膜の電子状態" 杉崎裕一(他9名) 第34回表面科学学術講演会, 2014年11月, 松山.

Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と解離

吉信(東大物性研), 中村・近藤(筑波大)

(hv = 630 eV) (hv = 1100 eV)

Time-resolved XPS at 190.1 K

190.1 Kの一定温度で観測し続けると, フォルメート由来のピークが287.9 eVから287.7 eVに連続的にシフト

モノデントートからバイデントートへの変化を観測

HCOOH (α-polymer) → HCOO- + H+

⇒ 詳しくは, ポスター発表 (096F: 塩澤 ほか)にて。

論文

X. Hao, S. Wang, W. Fu, T. Sakurai, S. Masuda, K. Akimoto	Novel cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for small molecule organic solar cell with inverted structure	Organic Electronics 15, 1773-1779 (2014).
Xia Hao, Shenghao Wang, Takeaki Sakurai and Katsuhiko Akimoto	The effect of bathocuproine (BCP) buffer layer in small molecule organic solar cells with inverted structure	Japanese Journal of Applied Physics (in press)

招待・依頼講演

T. Sakurai	Influence of buffer layers on energy-level alignment in organic thin-film solar cells	SPIE Photonics Europe, ベルギー (招待講演) 2014/4/15
T. Sakurai	Analyses of heterointerfaces in organic solar cells	The 3rd Malaysia-Japan Joint Workshop on Compound Solar Cells and Systems (招待講演) 2014/9/22
櫻井岳暁	放射光による有機薄膜太陽電池界面の分析	応用物理学会「有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講演会「有機半導体デバイスの界面分析の基礎と応用」(依頼講演) 2014/11/10
T. Sakurai	Study of energy level alignment at electrode interfaces in organic solar cells	Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014), 米國 (招待講演) 2014/12/9

0.05wt% NbドープSrTiO₃(001)-(1×1)TiO₂表面上でのπ共役系有機分子の吸着挙動

小澤(東工大), 加藤(弘前大), 間瀬(KEK)

acridine orange base (AOB) tetracyanoquinodimethane (TCNQ)

仕事関数減少と下方バンドベンディングの誘起

仕事関数増加と上方バンドベンディングの誘起

TCNQ-STO 電荷吸引

TCNQ吸着配向

TCNQ吸着配向

C K吸収線NEXAFS測定

N K吸収線NEXAFS測定

N K吸収線core hole clock測定

励起電子の振舞い

学術発表

- 「C K吸収線による有機・酸化物質界面での電荷移動の解明」木村純花子, 伊田直也, 加藤博雄, 間瀬一彦, 小澤健一 第2回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2015年1月10日~12日)
- 「TCNQ 吸着によるTiO₂(001)表面の電子構造変化と電荷伝導度変化の解明」伊田直也, 木村純花子, 加藤博雄, 間瀬一彦, 小澤健一 第3回表面科学学術講演会 (2014年11月6日~8日)
- 「π共役系分子と酸化物質界面の電荷移動制御」木村純花子, 伊田直也, 加藤博雄, 小澤健一 第10回放射光表面科学国際シンポジウム-超微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 2014年7月, 名古屋
- 「有機・酸化物質界面の電荷移動制御」小澤健一, 木村純花子, 三森悠平, 加藤博雄 第2回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2014年11月10日~12日)
- 「光電子分光を用いたCu₂(111)超薄膜界面での分子吸着挙動」三森悠平, 木村純花子, 加藤博雄, 小澤健一, 枝元一之, 2014年真空・放射光科学国際講演会 第33回放射光科学国際講演会 (2014年11月26日~29日)
- 「π共役系分子と酸化物質界面の電荷移動制御」木村純花子, 三森悠平, 加藤博雄, 小澤健一 2014年真空・放射光科学国際講演会 第33回放射光科学国際講演会 (2014年11月26日~29日)
- 「電荷移動制御による酸化物質界面の電子構造制御」常木利道, 間瀬一彦, 加藤博雄, 小澤健一, 小澤健一 第32回表面科学学術講演会 (2012年11月20日~22日)

雰囲気光電子分光によるCOおよびNOの吸着状態の研究

近藤(慶應大), 間瀬(KEK)

CO on Pt(111) up to 0.1 Torr (近藤G&間瀬Gの共同研究)

Sample: Pt(111) Gas: CO 10⁻⁸ - 10⁻¹ Torr

Formation of commensurate high-density phases

Original paper: R. Toyoshima et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 23564 (2014).

NO on Rh(111) up to 0.1 Torr (近藤G&間瀬Gの共同研究)

Formation of (2x2)-2NO+O mixed phase

Original paper: R. Toyoshima et al. J. Phys. Chem. C 119, 3303-3309 (2015).

Review papers: M. Yoshida and H. Kondoh, Chem. Rec. 14, 806-818 (2014). R. Toyoshima and H. Kondoh, J. Phys.: Condens. Matter 27, 083003 (2015).

「金属・人工薄膜水素吸蔵と構造・反応性の相関」

東工大総理工 中辻G・東大物性研 吉信G・慶應大理工 近藤G

研究目的 Pdは従来より水素吸蔵物質として知られ, 水素の解離吸蔵・吸蔵の過程が調べられてきたが, これに伴う電子状態の変化には不明な点が多い。吉信Gは従来より水素吸蔵Pd表面に興味を持っており, 水素雰囲気中で表面構造が劇的に変化することをSTMで観測した。一方, 中辻GはSi基板上にAg薄膜・Pd薄膜を作製し, 水素の侵入と吸蔵について研究を進めつつある。本研究では, BL13AにおけるSES200(Phoibos100)装置を用いたUHV中での高分解能XPS測定と価電子帯測定を行うことで表面構造と吸蔵状態の相関を探り, さらに, 近藤G保有のAP-XPS装置を用いて準大気圧水素雰囲気下でのPd, Ag, Siの高分解能XPS測定を共同で行い, 水素吸蔵と吸蔵, 水素誘起表面相転移現象を電子論的に研究する。

準大気圧(AP-) PESによる内殻XPS (近藤G)

水素雰囲気中のPd表面STM観測 (吉信G)

Pd薄膜やAg-Si界面への水素吸蔵 (中辻G)

水素誘起Pd(111) missing row構造

Y. Yoshinobu et al. Phys. Rev. B 51 (1995) 4529. Y. Aoki et al., Surf. Sci. 604 (2010) 420.

H. 25年度の成果

Ag薄膜-Si 界面への水素吸蔵と結合状態

原子状水素: Agを透過してSi基板と結合

Ag-Si界面への水素吸蔵 (昇温脱離実験)

**Ag薄膜内の量子井戸状態に影響?

Ag膜の蒸着温度によらず, 水素曝露に伴うコアレベルが変化

室温蒸着したAgのときのみ QWSのエネルギーシフトあり

水素吸着による界面構造の変化?

水素は界面に到達してSiと結合している。QWSの変化は, H吸蔵による界面構造の変化による?

中辻ら, 日本物理学会 2013年秋の分科会 27pPSA-15