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

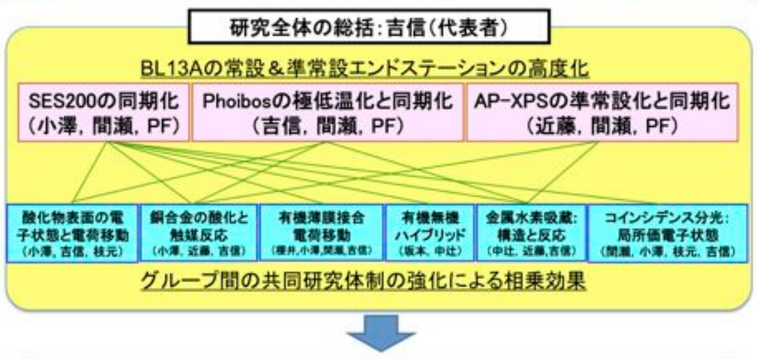
- BL13Aの高度化（2009～2015）
  - ➢VUV&SX専用アンジュレータービームライン
  - ➢エンドステーションの充実（SES200, Phoibos, 放射光STM，AP-XPS）
  - ➢2009S2-007「有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス」
  - ⇒　蓄積した知的＆技術的資産をさらに発展させる
- BL13のブランチ化（2013春～2015）
- 多様な測定手法，効率的な利用，シフト制
- BL13のアンジュレーター更新（2015春）：可変偏光

⇓

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→「表面科学」として統合（2015）

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，コインシデンス分光で分析し，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課題のミッションと達成度

◆「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→OK
◆ BL-13の2ブランチ化への対応とエンドステーションの高度化
- ➢ BL-13Bへのエンドステーションの移動と最適化．→OK
- ➢ エンドステーションの保守・管理と効率的な運用．→OK
- ➢ 新規ユーザーの開拓とサポート→OK

- SES200：XPS＋ARPES，コアホールクロック測定システムの構築→OK
- Phoibos100：低温HR-XPS測定（20 K~）
- AP-XPS：雰囲気オペランド測定（～200 mTorr）

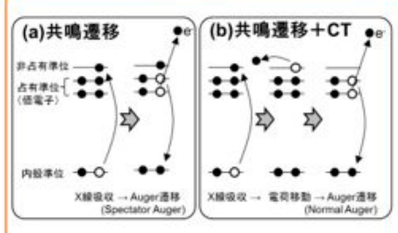
◆ BL-13のアンジュレーター更新（2015年春）→OK
- ➢ エンドステーションのアンジュレーターへの対応．→OK
- ➢ 以前と比較して約10倍のスループット

◆ 成果発表：
- ➢ 英文原著論文：12報（JCP, JPC_C, PCCP, Surf.Sci. など;2016　Feb.時点）
- ➢ 学会＆研究会発表：50件以上（2016　Feb.時点）

有機薄膜接合界面における電荷移動ダイナミクス@PF、筑波大、東工大

S2課題での研究開発目標：
Core-Hole Clock分光計測を手動から自動計測に切替え、有機界面の電荷移動速度の定量的評価を目指す。

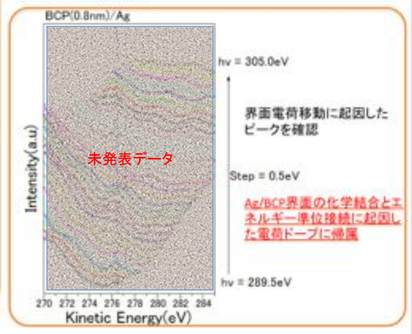
Core-Hole Clock分光：界面電荷移動速度計測



- 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～フェムト秒領域の時定数決定に効果的
- π* σ*どちらを励起するかにより、分子のπ軌道やσ軌道/基板界面相互作用強度を計測

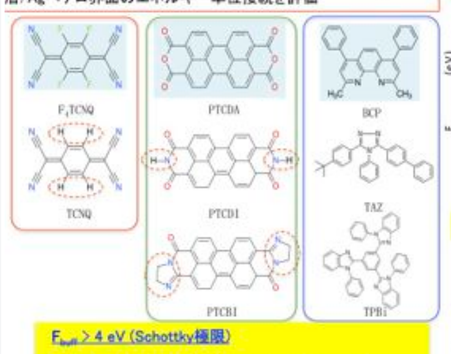
Scienta SES200を用いたCore-Hole Clock分光測定の自動化（システム構築完了）

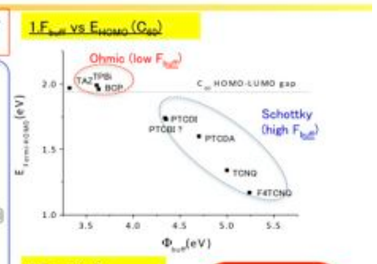
1. SESWrapperを利用した、BL-13B SES200制御LabVIEWプログラム開発（筑波大、東工大）。
2. STARS通信用LabVIEWプログラムを用いSES200制御PCからBL制御を行う（PFスタッフ）。
3. 光のエネルギーをスキャンしながら軟X線光電子分光を自動計測。

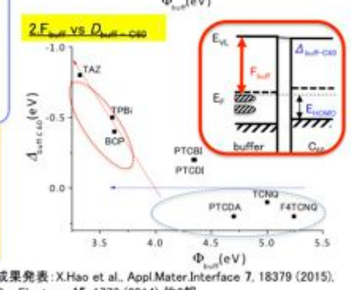


有機太陽電池電極接合界面における緩衝層の役割に関する研究（筑波大）

系統的に分子構造を変化（基本骨格はほぼ統一）させ、C_{60}/緩衝層/Agヘテロ界面のエネルギー準位接続を評価







F_{buff} > 4 eV (Schottky極限)
- C_{60}/緩衝層界面の真空準位シフト（$D_{buff-C60}$）はほぼゼロ
- C_{60}のHOMO準位（E_{HOMO}）はF_{buff} の減少とともに増大

F_{buff} < 4 eV (Bardeen極限)
- 真空準位シフト（$D_{buff-C60}$）がF_{buff} の減少とともに増大
- LUMO準位がフェルミ準位近傍でpinning

→ C_{60}/緩衝層の電気的接触を良くするには緩衝層/金属複合系の仕事関数（F_{buff}）が小さい材料を選べば良い。

成果発表：X.Hao et al., Appl.Mater.Interface 7, 18379 (2015), Org.Electron. 15, 1773 (2014) 他2報

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, ShenghaoWang, Takeaki Sakurai and Katsuhiro Akimoto	The effect of bathocuproine (BCP) buffer layer in small molecule organic solar cells with inverted structure	Japanese Journal of Applied Physics (in press)

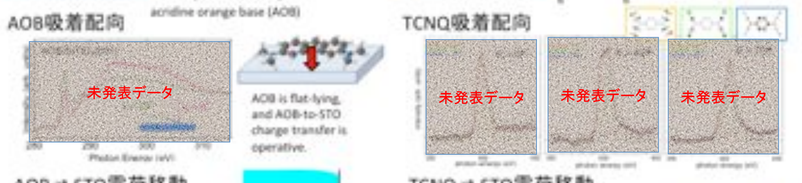
招待・依頼講演

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 hetrointerfaes 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習会「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)、米国（招待講演）2014/12/9

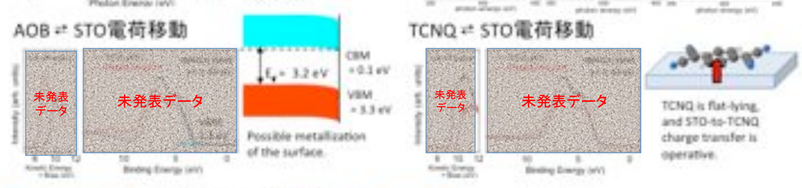
酸化物表面上でのπ共役分子吸着挙動と界面電荷移動

電子供与分子　acridine orange base (AOB)　　電子受容分子　tetracyanoquinodimethane (TCNQ)

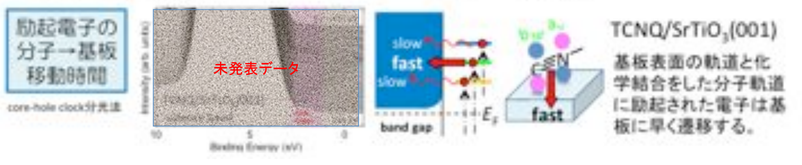
AOB吸着配向　　TCNQ吸着配向



AOB ⇄ STO電荷移動　　TCNQ ⇄ STO電荷移動



励起電子の分子→基板移動時間　core-hole clock分光法



TCNQ/SrTiO$_3$(001)
基板表面の軌道と化学結合をした分子軌道に励起された電子は基板に早く遷移する。

論文リスト
Kenichi Ozawa, Yuhei Mimori, Hiroo Kato, Masato Emori, Hiroshi Sakama, Saori Imanishi, Kazuyuki Edamoto, Kazuhiko Mase, Shockley surface state on α-brass(111) and its response to oxygen adsorption, Surf. Sci. 623 (2014) 6-12.

Kenichi Ozawa, Yuhei Mimori, Hiroo Kato, Saori Imanishi, Kazuyuki Edamoto, Kazuhiko Mase, Photoelectron spectroscopy study of interaction of oxygen with the (111) surface of a Cu-Zn alloy, Surf. Sci. 623 (2014) 1-5.

Kenichi Ozawa, Masahiro Suzuki, Ryo Tochikubo, Hiroo Kato, Yuichi Sugizaki, Kazuyuki Edamoto, Kazuhiko Mase, Electron-Donor Dye Molecule on ZnO(1010), (0001) and (0001) Studied by Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy, J. Phys. Chem. C, to be published in 2016.

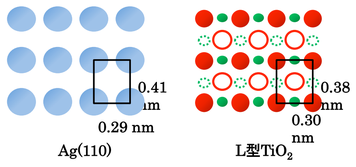
二次元TiO$_2$薄膜の合成と評価

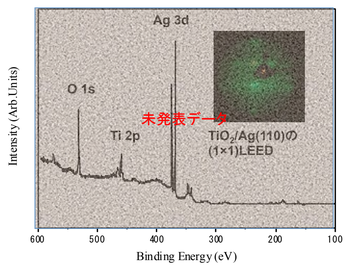
枝元（立教），小澤（東工大），吉信（東大物性研）

Ag(110)上におけるTiO$_2$薄膜の作成

TiO$_2$ナノシート(L型TiO$_2$)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



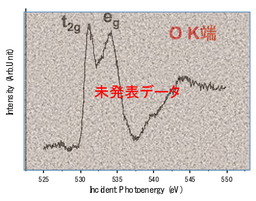


合成条件の探査
Reactive deposition
- 酸素圧10^{-6} Torr以上でTi蒸着
- 蒸着速度　～0.2 ML min^{-1}
- ポストアニール300℃－500℃

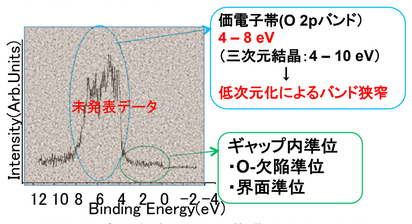
(1×1)TiO$_2$薄膜が生成

(1×1)TiO$_2$Ag(110)のキャラクタリゼーション

NEXAFSによる解析



価電子帯光電子分光



下地Ag成分を差し引いた薄膜のみのスペクトル

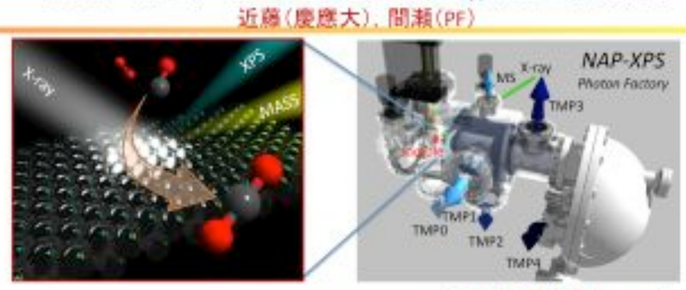
・薄膜の局所構造は三次元結晶と同様
（各TiにO原子が6配位八面体配位）

・長距離秩序は三次元結晶と異なる
（薄膜特有の構造）

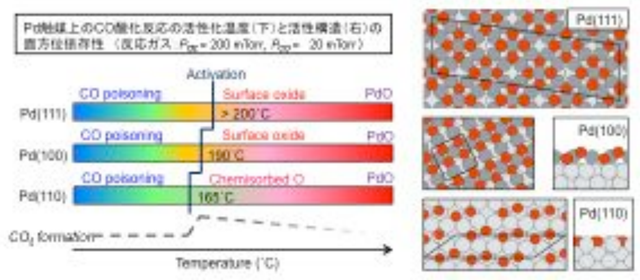
学会発表
"The electronic structure of a (1 × 1) TiO$_2$ thin film on Ag(100): LEED, PES and NEXAFS study"　Y. Sugizaki et al.　The 7th International Symposium on Surface Science, November 2014, Matsue, Japan.
"Ag(110)上に合成した(1 × 1)TiO$_2$超薄膜の電子状態"　杉崎裕一（他6名）、第94日本化学会春季年会、名古屋大学（名古屋市）、2014年3月29日。
"光電子分光およびX線吸収端微細構造によるAg(110)上のTiO$_2$超薄膜の評価"　杉崎裕一（他4名）第10回放射光表面科学研究部会シンポジウム・顕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)TiO$_2$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、松江。
論文発表
"Growth of ultrathin titanium oxide films on Ag(110)"　Y. Sugizaki et al.　In preparation.

NAP-XPSによる触媒活性構造の観測

近藤（慶應大），間瀬（PF）



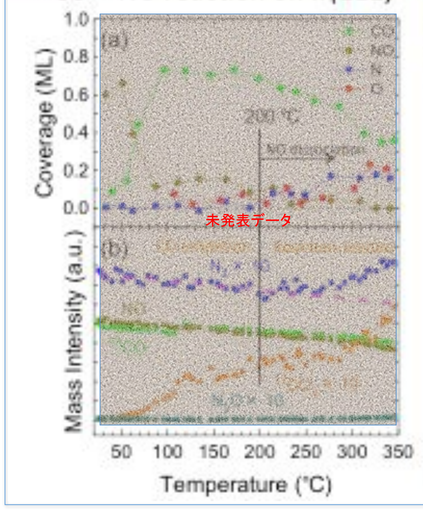
Pd触媒上のCO酸化反応の活性化温度（下）と活性構造（右）の直方位依存性　（反応ガス P_{CO} = 200 mTorr, P_{O2} = 20 mTorr）



NAP-XPSによるガス雰囲気下での反応の追跡

近藤（慶應大），間瀬（PF）

^{13}CO + NO reaction on Ir(111)



P_{NO}=50 mTorr, P_{CO}=50 mTorr,
Temperature: 25 ºC → 340 °C

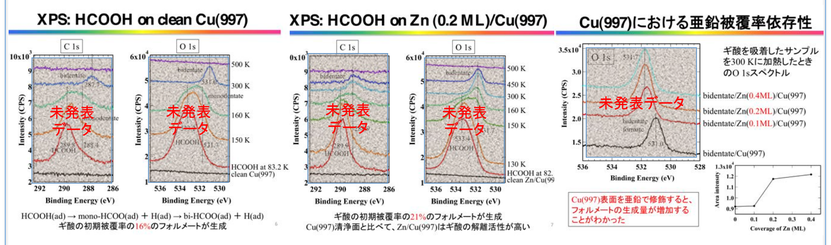
Above 200 ºC
NO dissociation occurs but N_2 formation starts at 300 ºC
where the surface is covered by a dense adlayer including atomic N.
(反応律速)

⇧

Below 200 ºC
NO cannot dissociate
due to inhibition by CO and absence of vacant sites available for dissociation into atomic N and O.
(CO被毒)

Cuモデル触媒におけるギ酸の反応

吉信（東大物性研）

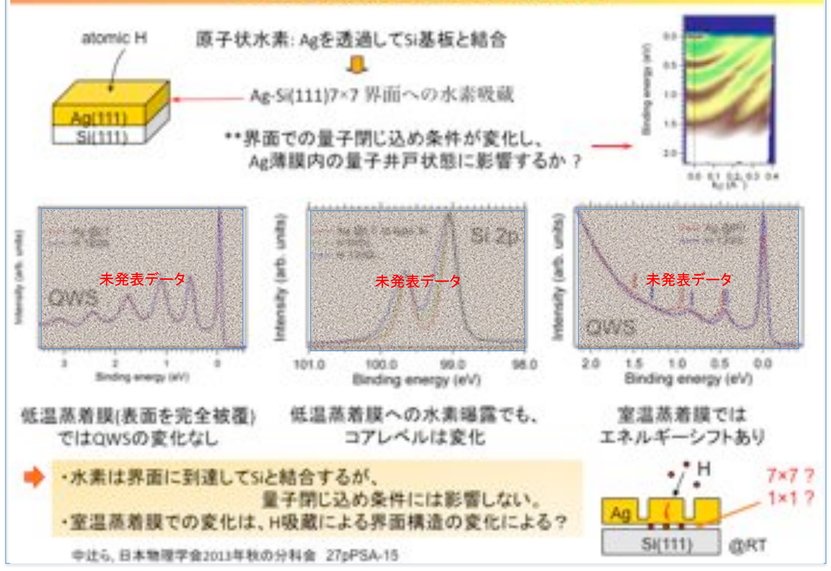


・Cu(997)表面を亜鉛で修飾すると、フォルメートの生成量が増加する。
・Zn/Cu(997)表面では450~500 Kでもフォルメートが脱離しない→フォルメートの安定化。

本プロジェクトによる発表論文：
Quantitative analysis of desorption and decomposition kinetics of formic acid on Cu(111): The importance of hydrogen bonding between adsorbed species
Yuichiro Shiozawa, Takanori Koitaya, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu
The Journal of Chemical Physics 143, 234707 (2015); doi: 10.1063/1.4937414

Ag薄膜-Si界面への水素吸蔵と結合状態

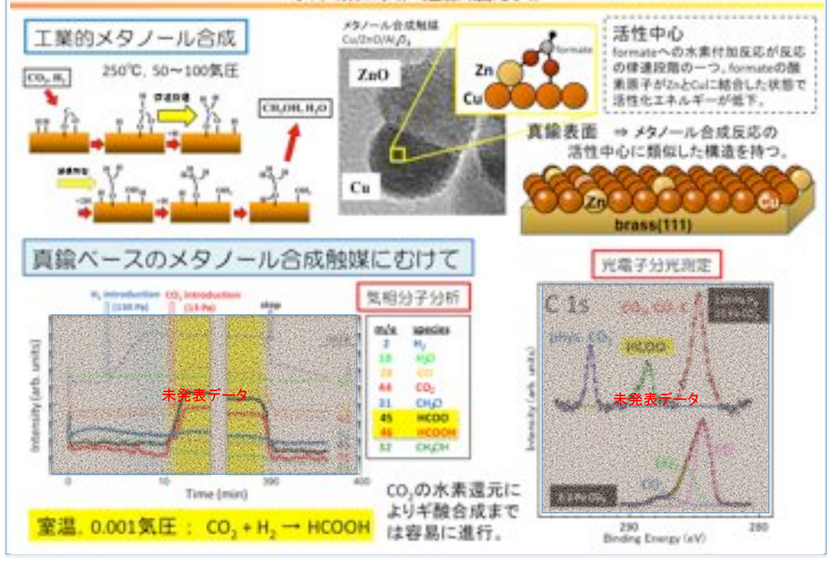
中辻（東工大総理工）・吉信(東大物性研)



中辻ら，日本物理学会2013年秋の分科会　27pPSA-15

銅合金（真鍮）表面上の準大気圧CO$_2$ガスの還元反応

小澤（東工大）・近藤（慶応大）



NAP-XPSによる成果発表 (2013～2016)

Publications:
1. R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C* **117**, 20617-20624 (2013).
2. R. Toyoshima, M. Shimura, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *Surf. Sci.* **621**, 128-132 (2014).
3. R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 23564–23567 (2014).
4. R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C* **119**, 3033-3039 (2015).
5. R. Toyoshima and H. Kondoh, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 083003 (15 pages) (2015).
6. H. Kondoh, R. Toyoshima, Y. Monya, M. Yoshida, K. Mase, K. Amemiya and B. S. Mun *Catal. Today* **260**, 14-20 (2016).
7. R. Toyoshima, N. Hiramatsu, M. Yoshida, K. Amemiya, [illegible] Mase, B. S. Mun, H. Kondoh *J. Phys. Chem. C* **120**, 416-421 (2016).
8. K. Ueda, K. Suzuki, R. Toyoshima, Y. Monya, M. Yos[illegible] [illegible]. Isegawa, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, M. A. Arman, E. Granas, J. Knudsen, J. Schnadt and H. Kondoh, *Topics in Catal.* in press (2016).

Invited talks:
1. H. Kondoh, "Near-ambient-pressure XPS: a tool for in-situ observation of surface dynamic processes" Korean Physical Society Fall meeting 2013, October 31, 2013 (Changwon, Korea).
2. H. Kondoh, "In-situ observation of catalytically active surfaces under reaction conditions with near-ambient-pressure XPS" ASOMEA VII , June 11, 2014 (Lund, Sweden).
3. H. Kondoh, "In-situ Analysis of Catalytically Active Surfaces with Near Ambient Pressure XPS" 3rd Ertl Symposium November 10, 2014 (Berlin, Germany).
4. H. Kondoh, "Near Ambient Pressure XPS at the Photon Factory: Its Application to Catalytic Surface Chemistry" International Workshop on Surface Chemistry and Near-Ambient Pressure Photoemission: new tools and new paradigms, December 11, 2014 (Paris, France).
5. H. Kondoh, "Catalytic Surfaces under Near Ambient Pressure Conditions" Workshop on Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, May 8, 2015 (Gwangju, Korea).
6. H. kondoh, "Near Ambient Pressure XPS: A Tool for In-Situ and In Operando Observation of Catalytic Surfaces" 21st Users' Meeting & Workshops "In-situ Soft X-ray Spectroscopy Characterization in Energy Materials Research" September 10, 2015 (Hsinchu, Taiwan).