

顕微X線分光による機能性材料の電子状態可視化と物性・反応との相関研究

Visualization of surface electronic properties of functional materials by micro X-ray spectroscopy and correlation analysis of physicochemical factors

小澤健一¹, 相浦義弘², 岩澤英明³, 枝元一之⁴, 大野真也⁵, 近藤 寛⁶, 櫻井岳暁⁷, 中山泰生⁸, 間瀬一彦¹, 簗原誠人², 山田洋一⁷, 吉信 淳⁹
¹高エネ研・総研大, ²産総研, ³量研機構, ⁴立教大, ⁵横国大, ⁶慶應大, ⁷筑波大, ⁸東理大, ⁹東大

目的

2018年度からBL-13Bの共用光電子分光装置 (SES200装置)の高度化を2018S2-005課題で実施し, 2021年度には70 μm(水平) × 12 μm(垂直)の最高空間分解能で顕微光電子分光 (ARPES, XPS)測定と顕微X線吸収分光測定が行えるようになった。本課題では, 前課題でスタートさせた研究をさらに発展させ, 早い段階でインパクトのある研究成果をBL-13Bの活用事例として発表し, 本顕微分光システムの性能を広くアピールして新規利用者を呼び込む起爆剤にする。研究では様々な機能性材料の構造的に不均一な局所領域を含む表面において, その元素組成分布や化学活性, 電子状態を2次元イメージとして視覚化し, 座標に紐づけられた複数の物性間の相関を解析することで機能発現を視覚的に捉えることを目指す。



BL-13の光源

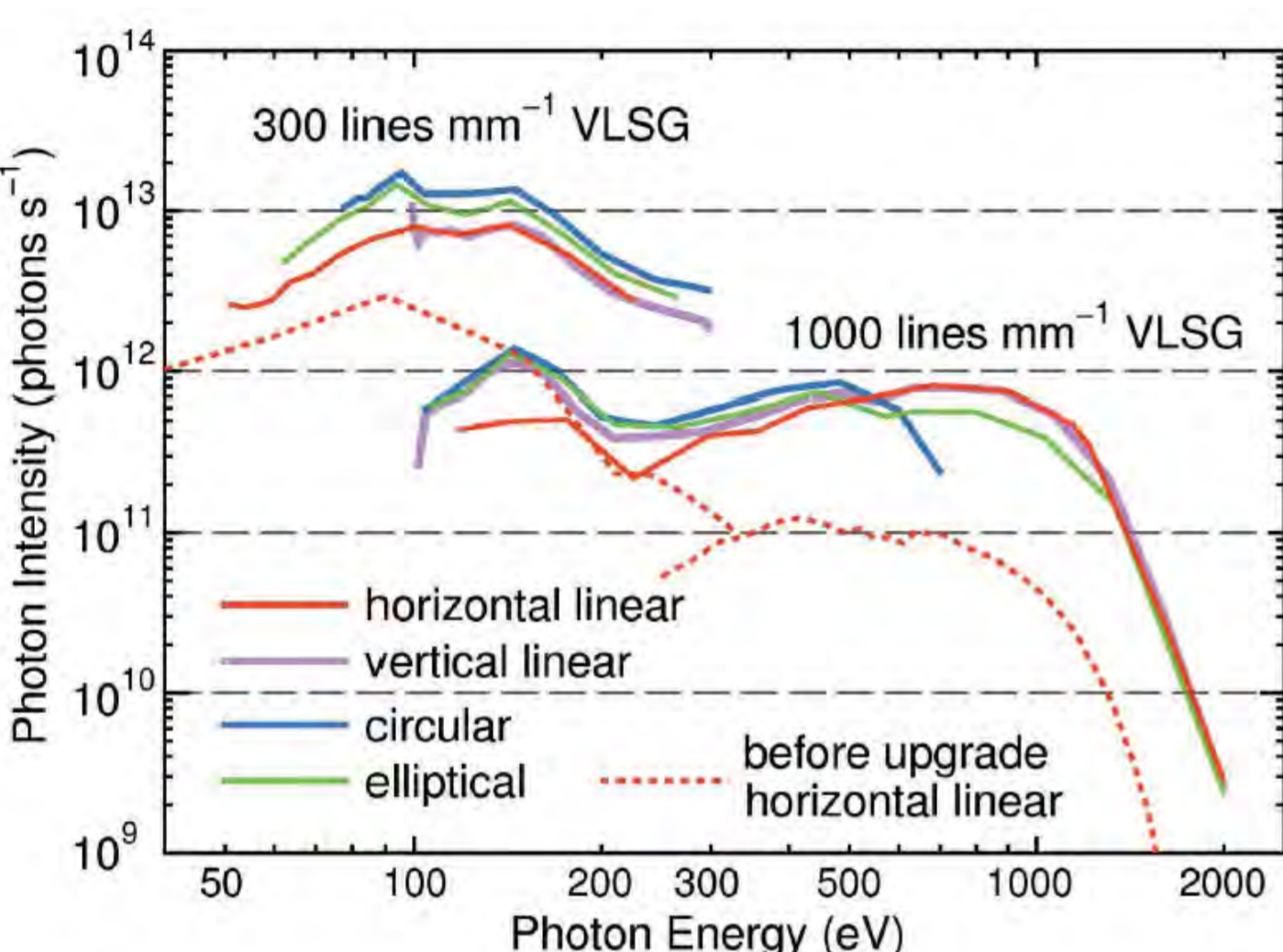
BL-13Bの集光

空間分解能

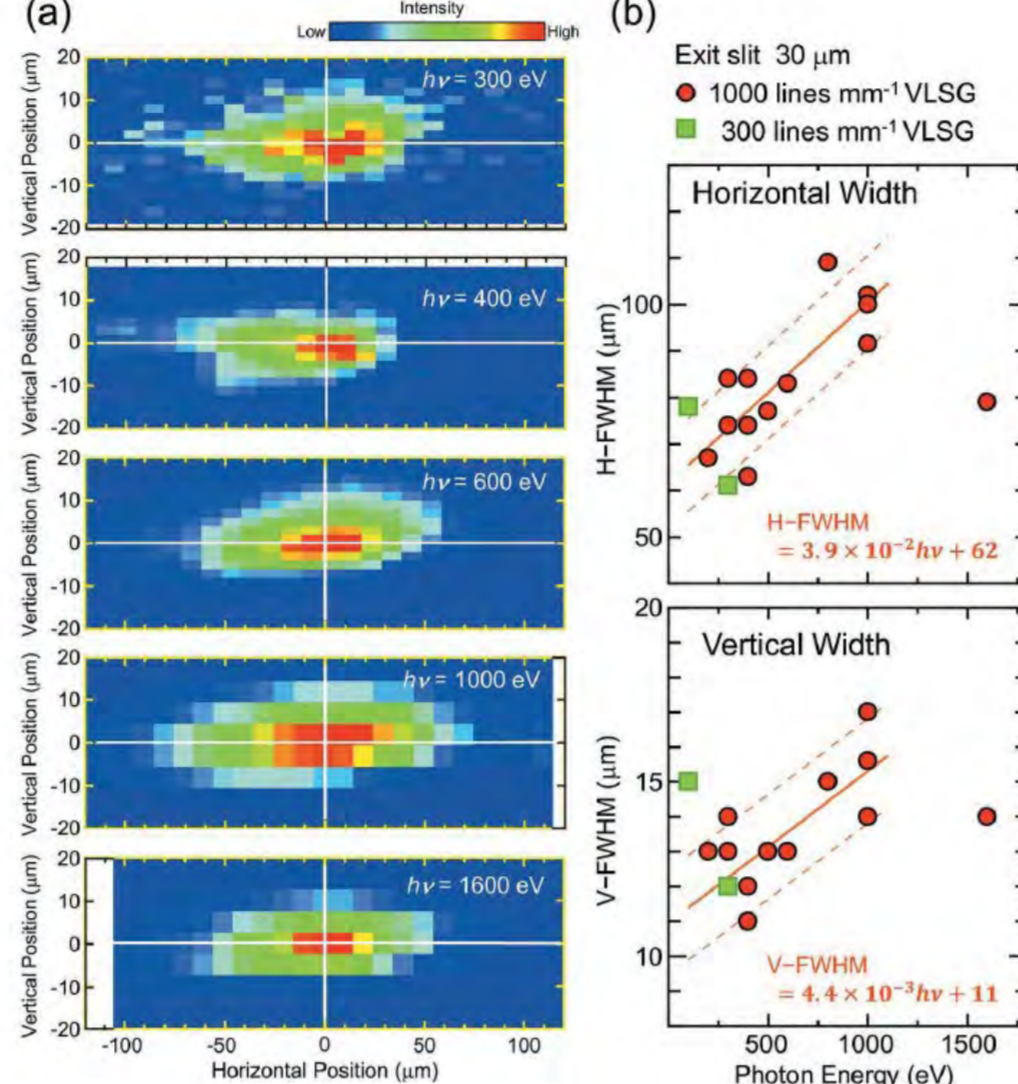
挿入光源: APPLE IIアンジュレータ
分光器: 可変偏角不等刻線間隔平面回折格子 (300本/mmと1000本/mm回折格子)
hv範囲: 48~2000 eV

後置鏡: 1.0 : 0.4 トロイダルミラー
R₁ = 43.0 m, R₂ = 0.0399 m
集光点: 後置鏡の下流 800 mm

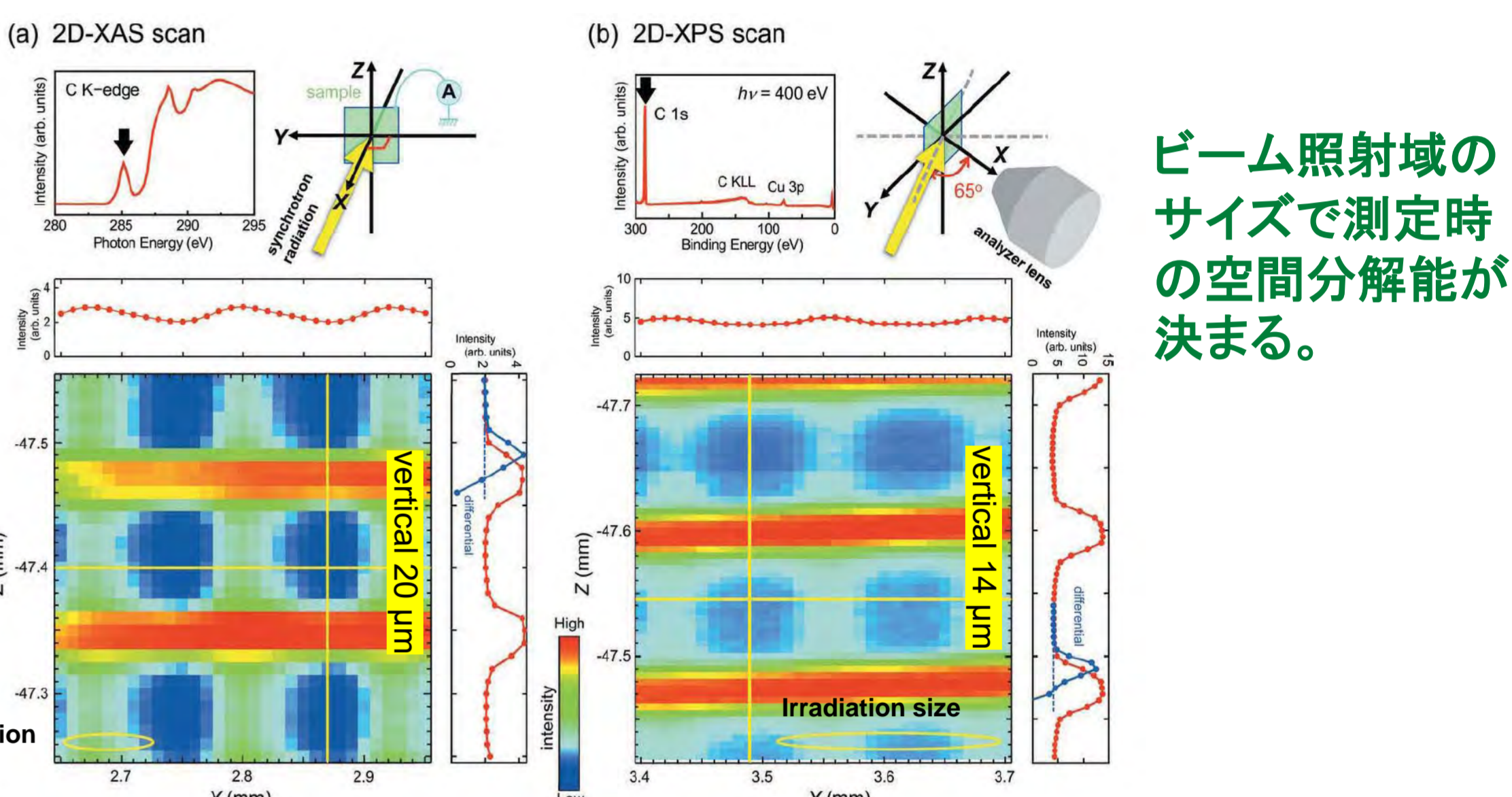
XPS測定: hv = 400 eV, C 1sピーク
XAS測定: C K吸収端(285.2 eV), 全電子収量(試料電流)



2015年の挿入光源の更新で, フラックスは1桁向上。



1000 eV以下で
ビームサイズは
光エネルギーに比例。
水平方向
60 μm ~ 100 μm
垂直方向
11 μm ~ 16 μm



ビーム照射域の
サイズで測定時
の空間分解能が
決まる。

出射スリット 100μmでの後置鏡電流の光エネルギー依存性。
J. Synchrotron Radiat. 29, 400 (2022).

集光点での水平偏光ビームプロファイルのエネルギー依存性。
J. Synchrotron Radiat. 29, 400 (2022).

C K吸収端とC 1s光電子ピーク強度によるCuメッシュ(#200)の2次元像。
J. Synchrotron Radiat. 29, 400 (2022).

研究成果

産総研・相浦G

p型スズ酸化物半導体のローンベア電子状態観測

研究目的: 小型超高真空搬送ペッセルの利用により清潔表面を維持

✓ 価電子帯先端近傍の等エネルギー面は, 真円(等方的)ではなく四角形(異方的) → 価電子帯はSn 5s軌道とO 2p及びSn 5p軌道が強く混成した軌道 → Sn²⁺のローンベア電子状態(Sn 5s-O 2p)-Sn 5p)を系統的に観測

慶應大 近藤G

NAP-XPSによる水素雰囲気下触媒構造のin situ計測

~ 水素化分解触媒 ReO₃/Rhの水素雰囲気下活性構造 ~

研究目的: 水素化分解触媒ReO₃/Rhの活性構造を真空蒸着によるモデル触媒の水素雰囲気下におけるin situ計測によって明らかにする。

水素化分解反応: ReRh(111)のSTM像

水素雰囲気下で反応条件と同じ温度(100°C)にする。
Rh: 金属状態
Re: O₂Hが吸着した金属状態
O: 原子状およびOHとして結合

Rh-ReO₃/SiO₂は優れた触媒

Reを真空蒸着したRh(111)

Re4f XPSによる水素雰囲気下の化学状態解析

XPSおよびSTMから提案される活性構造

単層ReO₃(OH)₂クラスター

J. Chen et al., J. Phys. Chem. C 126, 11544 (2022)

東理大 中山G

C8-BTBT結晶薄膜の電子構造計測

~ 溶液成長有機半導体単結晶薄膜の電子バンド分散計測への試み ~

研究目的: 溶液から成長する単結晶有機半導体の電子バンド分散を測定することを目的とし, 代表的な可溶性有機半導体材料として知られるC8-BTBTの結晶薄膜の電子構造計測を行った。

diocetylbenzothienobenzothiophene (C8-BTBT)

T. Iwata, et al., Adv. Mater. 20 (2008) 3388.

研究結果: C8-BTBT結晶薄膜の電子構造計測結果を示す。バンド構造の可視化とエネルギー準位の解析が行われている。

立教大 枝元G

D-π-A型増感色素の吸着構造の研究

研究目的: 高効率D-π-A型増感色素S88のTiO₂表面上での吸着構造について調査

研究結果: S88色素溶液中にTiO₂粒子を分散させた試料を準備し, 156点の顕微XPS計測を実施。吸着構造の不均一性を明らかにしている。

東大 吉信G

レーザー切断により調製したMoS₂エッジ面の電子状態

研究目的: これまで測定が困難であったMoS₂エッジ面をレーザー加工によって調製することでエッジ面に固有な電子状態・電子状態を解明する。

MoS₂エッジ面のXPSスペクトル (加熱処理変化)

未発表データにつき公表を差し控えます。

エッジ面での750 K加熱後のMo 3dとS 2pのXPSスペクトル解析結果を示している。

筑波大 櫻井G

光電子分光測定による光電極材料BiVO₄の評価

スパッタリング法によるBiVO₄薄膜調製

BiVO₄光電極の性能向上

BiVO₄はZスキーム光電極の光アノード

高効率な太陽光による水分解・水素製造を目標

バンドギャップの制御やキャリア輸送特性の向上が重要

単結晶シーラート(m-s) BiVO₄と正方晶シリコン(n-p)BiVO₄の価電子帯XPSとバンド構造

ARPESによるBi₂V_{0.5}O₇のバンド分散

横国大 大野G

CNT複合紙における熱分解反応の解析

~ 新規ナノ材料の開発と物性評価 ~

研究目的: CNT複合紙の多面的な応用を可能とするため二次元電子状態マッピングに基づく紙材料の物性評価を初めて実施。

二次元電子分光による元素マッピング, 価電子帯マッピング

研究結果: CNT複合紙の元素組成と電子状態の空間分布を可視化している。

筑波大 山田G

高配向有機半導体薄膜の分子軌道状態評価

~ 走査トンネル顕微鏡, 光電子軌道トモグラフィー ~

研究目的: 走査トンネル顕微鏡や, 光電子軌道トモグラフィー, 光電子顕微鏡を用いた分子軌道の可視化により, 有機薄膜の電子状態や伝導機構を解明する。

研究結果: SAMO薄膜の分子軌道状態を高分解能で可視化している。

試料マニピュレータ iGONIOの改良

小型化, 可動域の広範化, 熱絶縁性の向上, 高い摺動性を達成。

iGONIO-FC 2号機

iGONIO-FC 1号機

活用例: 極端に表面敏感な測定

面内回転: -180° ≤ θ_{AZ} ≤ +180°
チルト回転: -90° ≤ θ_{TL} ≤ +90°

チルト回転: θ_{TL} = +45°, +90°, -45°, -90°

1層SnO₂/Sn単結晶表面の観察

面内回転: -180° ≤ θ_{AZ} ≤ +180°
チルト回転: -45° ≤ θ_{TL} ≤ +45°

出版論文

※ 2018S2-005課題の成果も含む。

- [1] N. Uezono et al., Jpn. J. Appl. Phys. (2023) in press.
- [2] J. Chen et al., J. Phys. Chem. C 126, 11544 (2022).
- [3] R. Toyoshima et al., J. Phys. Chem. Lett. 13, 8546 (2022).
- [4] F. Ozaki et al., Appl. Surf. Sci. 593, 153313 (2022).
- [5] W. Osada et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 24, 21705 (2022).
- [6] K. Ozawa et al., J. Synchrotron Radiat. 29, 400 (2022).
- [7] K. Akaike et al., Adv. Mater. Interfaces 2201800 (2022).
- [8] R. Hayakawa et al., Adv. Mater. Interfaces 2201857. (2022)
- [9] A. Kuklin et al., J. Phys. Chem. C 126, 15891 (2022)
- [10] R. Hayakawa et al., Adv. Mater. 34, 2201277 (2022)
- [11] M. Iwasawa et al., J. Phys. Chem. Lett. 13, 1512 (2022)
- [12] L. Wang et al., ACS Energy Lett. 7, 3703 (2022).
- [13] N. Sumi et al., J. Phys. Chem. Lett. 12, 7812 (2021)
- [14] Y. Gunjo et al., Materials (Basel) 14, 1088 (2021).
- [15] R. Toyoshima et al., Chem. Commun. 56, 10147 (2020).
- [16] R. Toyoshima et al., J. Phys. Chem. Lett. 11, 9249 (2020).
- [17] R. Toyoshima et al., Chem. Commun. 56, 14905 (2020).
- [18] J. Kim et al., Nature Commun. 11, 5649 (2020).
- [19] M. Iwashita et al., Appl. Phys. Lett. 116, 223902 (2020).
- [20] Y. Aiura et al., J. Synchrotron Radiat. 27, 923 (2020).
- [21] M. Iwasawa et al., J. Phys. Chem. C 124, 13572 (2020).
- [22] N. Sumi et al., J. Phys. Chem. C 123, 8951 (2019).
- [23] C. Zhang et al., ACS Omega 4, 8669 (2019).
- [24] C. Zhang et al., ACS Omega 4, 8669 (2019).

今後の目標: 成果創出, ならびに顕微分光の特長を生かせるサイエンスケースの発掘を目指す。