

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12627

研究課題名(和文) 新規時間分解X線吸収・光電子分光法の開発と光励起キャリアダイナミクスへの展開

研究課題名(英文) Development of a novel time-resolved X-ray absorption and photoelectron spectroscopy system and application to photo-excited carrier dynamics

研究代表者

山本 達 (Yamamoto, Susumu)

東北大学・国際放射光イノベーション・スマート研究センター・准教授

研究者番号：50554705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は飛行時間型電子分析器を使用した新規ピコ秒時間分解X線吸収・光電子分光システムを開発し、占有・非占有状態両方の時間変化を追跡し、光エネルギー変換材料における光励起キャリアダイナミクスの全貌を解明することを目的とした。光触媒材料として重要な二酸化チタンを試料として、飛行時間型電子分析器を用いてTi L-edge/O K-edge X線吸収分光スペクトルの測定に成功した。更に、同システムを用いて、二酸化チタンのピコ秒時間分解X線吸収・光電子スペクトルの同時測定に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒や太陽電池などの光エネルギー変換材料の高効率化には、光照射時に生成する光励起キャリア(電子・ホール)のダイナミクスを理解することが不可欠である。本研究で開発した新規ピコ秒時間分解X線吸収・光電子分光システムは、占有状態と非占有状態の間を移動する光励起キャリアをその両方で観測することを可能にする。その結果得られるキャリアダイナミクスの情報は、新規光エネルギー変換材料の設計指針を確立することに役立つと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to develop a novel picosecond time-resolved X-ray absorption and photoelectron spectroscopy system using a time-of-flight electron analyzer to track the time evolution of both occupied and unoccupied states, and to elucidate the full picture of photoexcited carrier dynamics in photo-energy conversion materials. We have succeeded in measuring Ti L-edge/O K-edge X-ray absorption spectra of titanium dioxide, which is an important photocatalytic material. Furthermore, picosecond time-resolved X-ray absorption and photoelectron spectra of titanium dioxide were successfully measured using the developed system.

研究分野：表面化学、触媒科学

キーワード：キャリアダイナミクス 酸化物 X線吸収分光 X線光電子分光 時間分解 飛行時間型電子分析器

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒や太陽電池は、光エネルギーから化学物質・電気へのエネルギー変換過程であり、その高効率化には光励起キャリアを損失なく反応分子や外部電気回路へ導く必要がある。すなわち、光励起キャリアの生成から消失までのダイナミクスを理解することが必要である。半導体試料を光励起すると、価電子帯から伝導帯に電子が励起され、伝導帯に電子、価電子帯にホールが生成する。光励起の緩和過程は、伝導帯の電子と価電子帯のホールの再結合により進行する。光照射により生成する光励起キャリアは占有状態(価電子帯)と非占有状態(伝導帯)の間を行き来するため、占有・非占有状態の両者を観測することが不可欠である。

近年放射光や X 線自由電子レーザーを用いた多様なダイナミクス研究が行われているが、X 線光電子分光(XPS)や X 線発光分光(XES)による占有状態の観測、X 線吸収分光(XAS)による非占有状態の観測のどちらか一方に限られ、占有・非占有状態両方の時間変化を同一システムで観測した例はなかった。

2. 研究の目的

本研究は飛行時間(TOF)型電子分析器を使用したピコ秒時間分解 X 線吸収・光電子分光(XPS/XAS)システムを開発し、占有・非占有状態両方の時間変化を追跡し、光エネルギー変換材料における光励起キャリアダイナミクスの全貌を解明することを目的とした(図1)。また、TOF型電子分析器では全運動エネルギーの電子が検出器に到達し、そのエネルギー分解が可能という特長がある。この特長を活かし異なる検出深さの XAS スペクトルを一度に測定することを目指した。

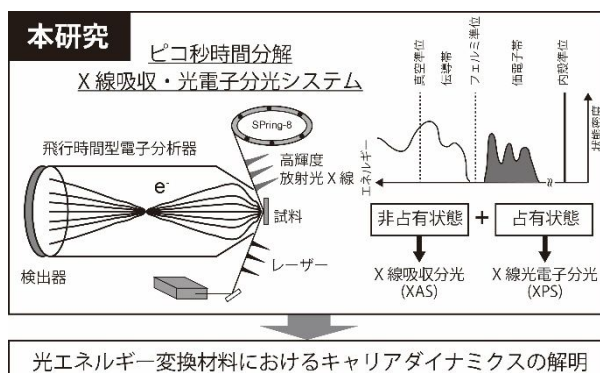


図1 本研究の概要

3. 研究の方法

本研究は大型放射光施設 SPring-8 の高輝度軟 X 線ビームライン BL07LSU において実験を行った。研究代表者らは、本研究開始時までに超短パルスレーザーと放射光を組み合わせた時間分解 XPS システムの開発・立ち上げを行った。このシステムでは、占有電子状態の時間変化を 50 ピコ秒の時間分解能(放射光のパルス幅で決まる)でピコ~ミリ秒の広い時間範囲で追跡することを可能である。電子分析器は TOF 型電子分析器(Scienta Omicron 社, ARTOF 10k)を採用している。本研究では、同システムを用いて XPS スペクトルに加え XAS スペクトルを測定可能にする装置開発を行った。

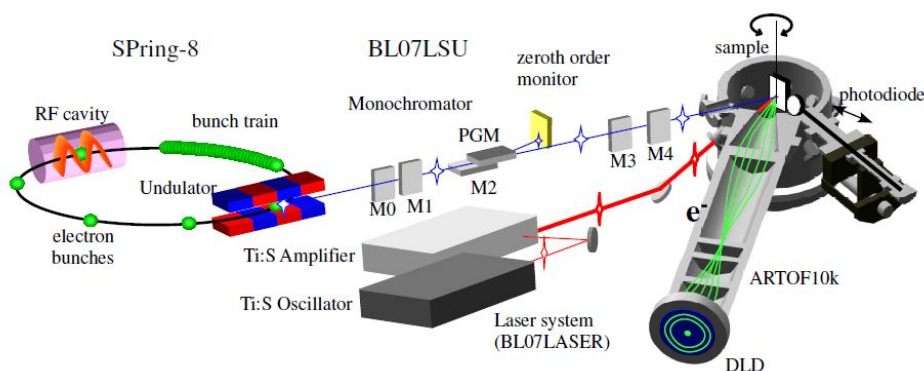


図2 SPring-8 BL07LSU で開発したピコ秒時間分解 X 線吸収・光電子分光システム

4. 研究成果

TOF 型電子分析器をビームラインの軟 X 線アンジュレータ及び分光器と連動して計測可能にする XAS 測定システムの開発を行った。光触媒材料として重要な rutile 型 $\text{TiO}_2(110)$ 清浄表面について、Ti *L*-edge/O *K*-edge XAS スペクトルの測定に成功した。図 3 に TOF 電子分析器で測定した $\text{TiO}_2(110)$ 表面の Ti *L*-edge XAS スペクトルを示す。図 3 (a) は TOF スペクトルの光エネルギー依存性である。TOF 型電子分析器では全運動エネルギーの電子が検出器に到達し、その電子のエネルギー分解が可能であるという特徴がある。この特徴を活かすと、Auger 電子収量・部分電子収量・全電子収量といった異なる検出深さの XAS スペクトルが一度に測定可能である。図 3 (b) は、検出器に到達した全運動エネルギーの電子を積分した全電子収量に相当する Ti *L*-edge XAS スペクトルである。深さ方向に化学状態の分布がある実験試料として、 TiO_2 表面に液体窒素温度で氷 H_2O 薄膜を成長させた試料の O *K*-edge XAS スペクトルを測定した。

次に、1 kHz, 400 nm のフェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ測定を行い、 $\text{TiO}_2(110)$ 清浄表面についてピコ秒時間分解 XPS/XAS スペクトルの測定を行うことに成功した。

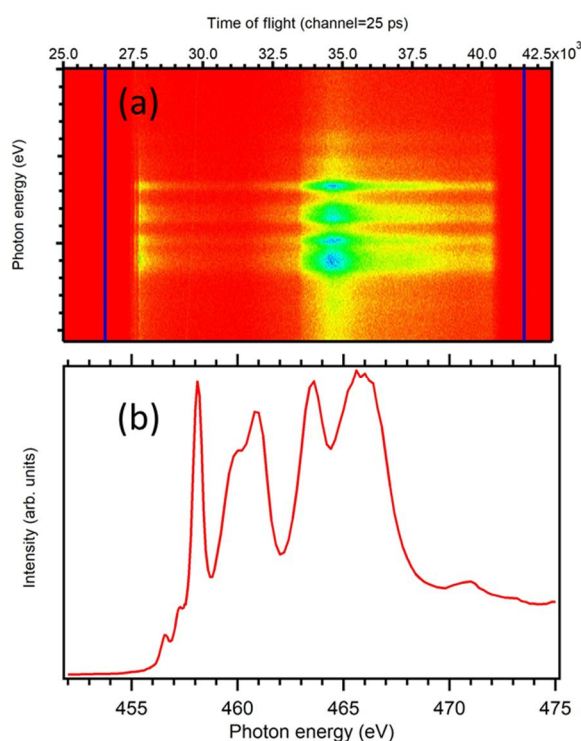


図 3 TOF 電子分析器で測定した $\text{TiO}_2(110)$ 表面の Ti *L*-edge XAS スペクトル。

(a) TOF スペクトルの光エネルギー依存性、(b) (a) のパネルの青線で示された TOF 領域を積分して得られた XAS スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ang Artoni Kevin R., Fukatsu Yuichiro, Kimura Koji, Yamamoto Yuta, Yonezawa Takahiro, Nitta Hirokazu, Fleurence Antoine, Yamamoto Susumu, Matsuda Iwao, Yamada-Takamura Yukiko, Hayashi Kouichi	4. 巻 59
2. 論文標題 Time-resolved X-ray photoelectron diffraction using an angle-resolved time-of-flight electron analyzer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 100902 ~ 100902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abb57e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ozawa Kenichi, Yamamoto Susumu, Mase Kazuhiko, Matsuda Iwao	4. 巻 17
2. 論文標題 A Surface Science Approach to Unveiling the TiO ₂ Photocatalytic Mechanism: Correlation between Photocatalytic Activity and Carrier Lifetime	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 130 ~ 147
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2019.130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Okawa M., Akikubo K., Yamamoto S., Matsuda I., Saitoh T.	4. 巻 19
2. 論文標題 Valence Fluctuations in Yb(Al,Fe)B ₄ Studied by Nanosecond-time-resolved Photoemission Spectroscopy Using Synchrotron Radiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 20 ~ 23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2021.20	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ozawa Kenichi, Yamamoto Susumu, Miyazawa Tetsuya, Yano Keita, Okudaira Koji, Mase Kazuhiko, Matsuda Iwao	4. 巻 125
2. 論文標題 Influence of Stacking Order of Phthalocyanine and Fullerene Layers on the Photoexcited Carrier Dynamics in Model Organic Solar Cell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13963 ~ 13970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03584	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 山本 達
2. 発表標題 雰囲気X線光電子分光法が拓く触媒研究の現状と将来展望
3. 学会等名 化学反応経路探索のニューフロンティア2020 (SRPS2020) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Yamamoto
2. 発表標題 Catalytic surface reactions studied by operando soft X-ray spectroscopy
3. 学会等名 The 3rd Workshop of the Reaction Infography (R-ing) Unit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 達
2. 発表標題 放射光X線オペランド計測が拓く触媒表面科学：SPring-8 BL07LSUから次世代放射光施設へ
3. 学会等名 ISSP workshop「先端軟X線科学への基幹技術」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 達
2. 発表標題 プラズモンナノ材料における光励起キャリアの実時間観測：光触媒反応のオペランド観測に向けた取り組み
3. 学会等名 SPring-8ユーザー協同顕微ナノ材料科学研究会・日本表面科学会放射光表面科学研究部会・日本表面科学会プローブ顕微鏡研究部会 合同シンポジウム (Nanospec 2021) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 達
2. 発表標題 軟X線~テンダーX線オベラント計測で拓く触媒表面科学
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Susumu Yamamoto
2. 発表標題 Operando observation of photo-excited carriers and molecules at solid surfaces using soft X-ray spectroscopies
3. 学会等名 The 81st Okazaki Conference "Forefront of measurement technologies for surface chemistry and physics in real-space, k-space, and real-time"(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 達
2. 発表標題 放射光を利用した表面分析
3. 学会等名 第68回 表面科学基礎講座「表面・界面分析の基礎と応用」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 達
2. 発表標題 軟X線オベラント観測で拓く次世代の表面界面科学
3. 学会等名 東京大学物性研究所 第19回機能物性セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Susumu Yamamoto
2. 発表標題 Development of soft X-ray photoelectron spectroscopy systems at SPring-8 BL07LSU
3. 学会等名 The first European-Japanese workshop on SX beamline automation and experimental optimization (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Susumu Yamamoto
2. 発表標題 Catalytic surface reactions studied by operando soft X-ray spectroscopy
3. 学会等名 MIRAI 2.0 Materials Science TEG Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Susumu Yamamoto
2. 発表標題 Operando observation of photo-excited carriers and molecules at solid surfaces using time-resolved XPS
3. 学会等名 8th Annual Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Virtual Workshop (APXPS 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山本達研究用ホームページ http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/takata/html/yamamoto/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------