表面化学反応の実時間・実空間分解分光への挑戦： 不可逆かつ不均一な反応の追跡を目指して

雨 宮 健 太

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 ☎ 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

(2015 年 1 月 19 日受付；2015 年 2 月 27 日掲載決定)

Challenge for Real-Time and Real-Space Resolved Spectroscopy of Surface Chemical Reactions : Aiming at Trace of Irreversible and Inhomogeneous Reactions

Kenta AMEMIYA

High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801

(Received January 19, 2015 ; Accepted February 27, 2015)

A novel experimental technique, time-resolved wavelength-dispersive soft X-ray imaging spectroscopy, is proposed in order to achieve real-time and real-space resolved spectroscopy for the observation of irreversible and inhomogeneous surface chemical reactions. By combining the wavelength-dispersed soft X rays, in which the X-ray wavelength (photon energy) changes as a function of position on the sample, with the photoelectron emission microscope, the soft X-ray absorption spectra are separately obtained at different positions on the sample without scanning the X-ray monochromator. Therefore, the real-time resolved measurement of site-selective soft X-ray absorption spectroscopy is realized in one event without repeating the chemical reaction. It is expected that the spatial distribution of different chemical species is traced during the surface chemical reaction, which is essential to understand the reaction mechanism.

KEYWORDS : surface chemical reaction, real-time resolved, real-space resolved, irreversible, inhomogeneous

1. は じ め に

表面化学反応の進行中において、様々な化学種が時々刻々と変化していく様子を定量的に追跡することは、反応の機構を理解し、設計するための第一歩である。時間分解測定には通常、いわゆるポンププローブ法、すなわちイベントを開始させる（ポンプする）タイミングと観察する（プローブする）タイミングを少しずつ変えながら何千、何万回とイベントを繰り返す手法が、しばしば用いられる。ところが表面化学反応は多くの場合、頻繁な繰り返しが困難なため、このようなポンププローブ法による時間分解測定法の適用が難しい。つまり、時間分解測定の立場からは、表面化学反応は実質的に不可逆なものと考える必要があり、そうした不可逆な反応を、一度のイベントの間に追跡できる、実時間分解測定法の開

発が重要である。

筆者らは 10 年来、波長分散した（位置によって波長の異なる）軟 X 線を試料に照射し、それぞれの位置（波長に対応する）において軟 X 線の吸収量に比例して放出される Auger 電子を、位置分解して同時に取り込むことによって、軟 X 線分光器を掃引することなく軟 X 線吸収スペクトルを得る手法（波長分散型 X 線吸収分光法）を開発しており¹⁻³⁾、最近では 33 ms 間隔でスペクトルを連続測定することに成功した³⁾。この手法では、試料表面において水平方向に数 mm 程度の範囲で軟 X 線のエネルギーが 20 eV 程度変化する一方、垂直方向には 0.2~0.5 mm 程度の幅をもったビームを照射している。すなわち、mm 程度の範囲における化学種の量を平均化したものを、実時間で追跡するものである。

もちろん、このような空間的に平均化したキネティクスの情報はきわめて重要であるが、表面化学反応はしばしば、マイクロメートル、ナノメートルといったスケー

ルで見ると不均一に進行しており、こうした反応を正しく理解するには、時間分解能だけでなく空間分解能をも同時に有する測定手法が必要である。本稿では、不可逆（一度しかおきない）かつ不均一な表面化学反応を、実時間（繰り返しの頼らず）かつ実空間（イメージング）で分光学的に追跡するという、一見不可能に思える測定手法を実現するにはどうしたらよいか、予備的な実験データを交えながら検討したい。

2. 波長分散型イメージング分光法

2.1 コンセプトとシミュレーション

Fig. 1 に波長分散型イメージング分光法のコンセプトを示す。まず、白色軟 X 線を回折格子に照射することによって、出射スリット位置において波長分散した軟 X 線が得られる。これを集光鏡によって試料位置に導くことによって、**Fig. 1** に示すように試料位置において一方向（ここでは図の上下方向）に波長分散した軟 X 線を試料に照射することができる。したがって、試料表面に存在する分子や原子には、それぞれの位置に対応した波長（エネルギー）の軟 X 線が照射されることになる。すなわち、試料上における波長分散方向の位置が、X 線吸収分光法におけるエネルギー軸に対応する。分子や原子が軟 X 線を吸収すると、内殻に空孔が生じ、その空孔の緩和過程において Auger 電子が放出されるので、それぞれの位置から放出される Auger 電子の数は、その位置に対応したエネルギーをもつ軟 X 線の吸収量に比例する。従来の波長分散型 X 線吸収分光法では、ここで波長分散方向に一次元イメージング機能を有する電子分光器を用いて Auger 電子を位置分解して取り込み、Auger 電子の強度を位置に対してプロットすることによって軟 X 線吸収スペクトルを得るのであるが、ここでは放出電子の二次元イメージングができる光電子顕微鏡（Photoelectron emission microscope; PEEM）を用いて電子を取り込む。すると、得られる二次元電子像のうち、図の左右（X）方向はそのまま位置情報になるが、上下

Fig. 1. (color online). Basic concept for the wavelength-dispersive soft X-ray imaging spectroscopy. Wavelength-dispersed X rays illuminate the sample surface, and the emitted electrons are collected by a photoelectron emission microscope (PEEM).

(Y) 方向は位置情報と軟 X 線の波長（エネルギー）情報の両方を含むことになる。

残念ながらこの手法では、ある位置にはある特定の波長の軟 X 線しか照射されないで、すべての位置における軟 X 線吸収スペクトルを完全に独立に得ることは原理的に不可能である。しかしながら、たとえば化学反応中の表面において、本質的には同等と見なせるたくさんのアイランドが空間的に分布している場合を考えると、アイランドの中と外、場合によってはアイランドの縁、といった部分に対する軟 X 線吸収スペクトルを別々に得ることは可能である。**Fig. 2** にこのような例についてのシミュレーションを示す。

まず、**Fig. 2** (a) のように、化学反応中のある瞬間の表面にたくさんのアイランドが存在すると仮定する。解析において、このアイランドがどのような化学種からなるかを先に知っておく必要はないが、ここではシミュレーションのためにアイランドの中は原子状の酸素 (O)、外側は分子上の CO で覆われていると仮定する。また、O と CO それぞれに対する酸素 K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトルは **Fig. 2** (b) のようになっているとする。この表面に図で左右方向に波長分散した軟 X 線を照射する。ここでは、酸素の K 吸収端付近 (525~545 eV の範囲) の軟 X 線を想定している。すると、表面上のそれぞれの位置では、そこに存在する化学種と、その位置での軟 X 線エネルギーに応じて軟 X 線の吸収が起こり、その吸収量に比例した Auger 電子が放出される。この様子をシミュレートしたのが **Fig. 2** (c) である。たとえばアイランドの中は原子状 O からなるので、532 eV 付近で最も強い吸収が起こり、それを反映してこのエネルギーに対応する位置 (X=35 μm 付近) ではアイランドが明るく見えている。一方 CO は 535 eV 付近に吸収のピークをもつため、アイランドの外側の部分は X=50 μm 付近で明るい帯となっている。最後にこうした Auger 電子の放出強度を、軟 X 線エネルギーの関数としてプロットしたのが **Fig. 2** (d) である。ただしこの際に、アイランドの中と外とで別々に強度を足し算している。このようにして、アイランドの中と外に対して得られたスペクトルは、それぞれ O と CO のスペクトルを再現しており、アイランドの内外のスペクトルを正しく分離できていることがわかる。なお、ここではアイランドの中が O、外が CO という単純な場合を示したが、たとえばアイランドの中は O が 70% で CO が 30%、外は O が 15% で CO が 85% といった状態であれば、同様な操作によって得られるスペクトルは、これらの比率を反映した重ねあわせになり、標準スペクトル等を用いることで、アイランドの内外における化学種の量を正しく評

Fig. 2. (color online). Simulation for the wavelength-dispersive soft X-ray imaging spectroscopy. It is assumed that atomic oxygen forms islands as illustrated in (a) by white circles, which are surrounded by molecular CO, and that atomic O and molecular CO exhibit the X-ray absorption spectra shown in (b). When the wavelength-dispersed X rays, whose photon energy changes along the horizontal axis, illuminate the surface, the Auger electrons are emitted from each position according to the absorption intensity at the corresponding photon energy as illustrated in (c). The X-ray absorption spectra for inside and outside of the islands are obtained by separately summing the Auger electron intensity for inside and outside of the islands as a function of photon energy as shown in (d).

価できる。

ただし、この手法が本当にうまくいくかどうかを考えると、いくつかの不安点があげられる。まず、ある位置にあるアイランドと別の位置のアイランドが本当に同等かという問題である。少なくとも、それぞれのアイランドに含まれる化学種の量や比率が互いに等しい必要がある。また、アイランドなどの空間的な構造が、あまりにもまばらだと、あるエネルギーではアイランドが一つもない、などということが起こってしまう。これらの問題はケースバイケースといわざるを得ない。

一方、解析上の問題の一つとして、空間的な構造、たとえばアイランドの中と外をどうやって見分けるのかという点は重要である。Fig. 2 (c) を見ると、535 eV に対応するあたりはコントラストが高いので見分けるのは簡単だが、540 eV 以上になるとかなり難しくなる。もっともこれは、アイランドの内外で吸収強度にあまり差が

ないためなので、もしも間違えてカウントしても、得られるスペクトルに大きな変化はないという考え方もできる。もっと本質的には、たとえば波長分散した軟 X 線と単色の真空紫外光を交互に照射し、真空紫外光を用いてそれぞれの瞬間のアイランドの位置を決めた上で軟 X 線のデータを解析するという解決策も考えられる。

さらに、軟 X 線強度のエネルギー依存性や、検出器の不均一性が問題になるのではないかと、という不安もある。ただ、これに関しては従来の波長分散型 X 線吸収分光法と同様に解決できると考えられる。すなわち、試料が測定対象の元素を含まない状態（たとえば化学反応にかかわる吸着種が表面にない状態）では、軟 X 線の吸収確率は軟 X 線のエネルギーにほとんど依存しないため、放出される Auger 電子の数は、それぞれの位置における軟 X 線の強度と検出器の感度の積に比例する。この状態でデータを測定しておいて、実際の反応中のデ

Fig. 3. (color online). Schematic layout for the optics to obtain wavelength-dispersed soft X rays at the sample position. The ray-tracing results at the exit slit and sample positions are also shown.

ータに対して割り算を行うことによって、軟 X 線強度のエネルギー依存性と検出器の不均一性を、まとめて補正することができる。

2.2 光学系の設計

ここで検討している波長分散型イメージング分光法を実現するには、試料表面に波長分散した軟 X 線を照射することが重要なポイントの一つである。これ自体は、従来の波長分散型軟 X 線吸収分光法で実現しているが、空間分解能をもたせようとしたときに、広い視野で高い空間分解能を実現するのは一般に難しいので、比較的狭い領域に波長分散した軟 X 線を押し込める必要がある。そこでここでは、直径 500 μm の視野を想定して光学系の設計を行う。通常、視野の 1/1000 程度の空間分解能は実現できると考えられるので、これは空間分解能 500 nm 程度に対応する。

Fig. 3 に光学系の例と、得られる軟 X 線の空間分布を示す。出射スリットまでの光学系は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設のアンジュレータビームライン BL-16A⁴⁾ をそのまま用いている。ただし、直径 500 μm の領域に、それなりのエネルギー範囲で波長分散した軟 X 線を照射するためには、回折格子の刻線密度を低くするか、集光光学系の縮小率を上げる必要がある、ここでは 1 mm あたり 150 本の回折格子を採用している。図に示すように、出射スリット位置において 1 mm 程度の範囲に 15 eV 程度の範囲で波長分散した軟 X 線が得られ、それを縮小率 3 : 1 の集光光学系で再集光することによって、試料位置では直径 500 μm の中に 15 eV 程度の波長分散となる。

2.3 予備的な実験結果

最後に、きわめて予備的な実験結果として、**Fig. 3** とは異なる光学系ではあるが、試料に波長分散した軟 X 線を照射し、PEEM を用いて放出される電子を二次元位

Fig. 4. (color online). Spatial distribution of electrons emitted from a Ni thin film illuminated by wavelength-dispersed X rays around the Ni L edge.

置分解して検出した結果を **Fig. 4** に示す。試料は Cu 上に成長させた Ni 薄膜で、Ni の L3 吸収端 (852 eV) 付近で 15 eV 程度の範囲で波長分散した軟 X 線を照射している。集光光学系の調整が不十分のために像がぼやけているが、中央よりやや右側に、Ni の吸収ピークに対応する明るい帯が見えている。このようなデータは CCD カメラによって連続的に測定できるので、繰り返しの要なく時間分解測定を行うことが可能である。

3. ま と め

波長分散した軟 X 線を試料表面に照射し、放出される Auger 電子を光電子顕微鏡を用いて二次元位置分解して取り込むことによって、不可逆かつ不均一に進行する表面化学反応を、実時間、実空間分解しながら分光学的に追跡できる可能性を示した。今後、光学系の整備を進め、原理の検証および実際の表面化学反応の追跡を行う予定である。

文 献

- 1) K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama and T. Ohta : Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L718 (2001).
- 2) 雨宮健太 : 放射光 **25**, 269 (2012).
- 3) K. Amemiya, Y. Kousa, S. Nakamoto, T. Harada, S. Kozai, M. Yoshida, H. Abe, R. Sumii, M. Sakamaki and H. Kondoh : Appl. Phys. Lett. **99**, 074104 (2011).
- 4) K. Amemiya, A. Toyoshima, T. Kikuchi, T. Kosuge, K. Nigorikawa, R. Sumii and K. Ito : AIP Conf. Proc. **1234**, 295 (2010).