

## 論文内容の要旨

### Development of fast detection systems in core-excitation spectroscopies [ 内殻分光法における高速検出システムの開発 ]

氏名 南部 英

X線による内殻電子遷移を起源とする内殻分光法は表面敏感性と元素選択性、更に化学種の同定能力をも持ち合わせ、固体表面での化学反応追跡の有力な手段となりうる。軟X線領域の吸収端近傍微細構造法(NEXAFS)もこのような特性を持ち合わせるが、解析に耐えうるデータを得るための測定時間が比較的長く、表面反応追跡のような時間分解実験に適応された例はあまりない。この欠点を克服する試みとして、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設(KEK-PF)に設置された新たな軟X線分光器(BL7A)と位置敏感型半球静電電子分光器の組み合わせで、“スナップショット”でNEXAFSを測定する手法(軟X線分散型NEXAFS法;DNEXAFS)の開発を試みた。図1(a)にDNEXAFSの概念図を示す。BL7Aから得られる横方向にエネルギー分散したX線をサンプル表面に集光し、励起・放出されるAuger電子を位置情報を保ったまま位置敏感型半球静電電子分光器により測定する。検出器上の測定位置はX線のエネルギー分散方向と一致しており、Auger電子強度の積分により、X線分光器・電子分光器を動かすことなく“スナップショット”でAuger電子収量NEXAFSに相当するスペクトル測定が出来る。図1(b)にDNEXAFSの測定例を示す。これは超高真空中でチオフェン分子( $C_4H_4S$ )がAu(111)表面に吸着していく様子を30秒ごとに測定したC K-edge NEXAFSである。測定条件は、基板温度140K、チオフェン分圧 $3 \times 10^{-9}$  Torr.で*in-situ*直入射条件で測定した。直線偏光度の高い放射光を用いることにより、チオフェン分子の膜成長過程における配向変化が2つの炭素ピーク強度比変化として観測されている。吸着の初期過程では、ピークAの強度はピークBの強度より弱い。これはチオフェン分子が基板表面に対してその分子面を平行にして吸着していることに対応し、吸着量が増えるに従いその強度比の逆転が起こり、分子面が垂直に近い方向へと吸着分子の配向が変化したことが示されている。このように従来数分~数十分かかっていたNEXAFSスペクトル測定時間を数十秒以下で可能にするシステムの開発に成功した。

DNEXAFS の開発により、NEXAFS 測定時間を従来の数十分の 1 に短縮できたが、この時間分解能では表面反応のダイナミズムの追跡には必ずしも十分であるとはいえない。現在の DNEXAFS のシステムで時間分解の律速は位置分解型検出器の信号処理時間と考えられる。この信号処理システムの改良によって、時間分解は 1 スペクトル/1 秒程度まで改善されたが、これ以上の改善には、検出器システムの抜本的改造が不可欠であった。このような考えから、米国 Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) で開発中の超高速電子検出器と我々の DNEXAFS システムを組み合わせることを提案し、開発プロジェクトに参加した。この検出器は、大チャンネル数の 1 次元位置分解能、検出器全体で 2GHz 程度の信号処理能力、100  $\mu$  秒オーダーの信号読み出し速度等を目指して高速・高分解能 XPS 測定を念頭に開発されているが、その 1 次元位置分解能は DNEXAFS システムにも適応可能である。図 2 に検出器の概念図を示す。検出器は MCP、検出電極、2 種の専用集積回路(IC; CAFE-M, BMC)等で構成されている。MCP で増幅された電子は、ガラス基板上に蒸着された 768 本(48  $\mu$  m 間隔)の電子検出電極により検出され、超高真空内に配置された IC により増幅、弁別等の信号処理、デジタルデータへの変換が行われる。768 という大チャンネル数は、IC の超高真空内への配置によって実現されるが、同時に IC からの熱放出という問題を生じるため、検出器は水冷機構を具備し、長時間の安定な運転が可能である。また、120°C までの bake out に耐える設計で、超高真空条件下の実験に用いることができる。

検出器の性能評価は専用の超高真空チャンバーに検出器を装着して行った。このチャンバーには性能評価用のスリット、電子銃、紫外線ランプ等が具備されている。図 3 (a)に検出器の位置感性を示す。これは 2 枚 1 組(25  $\mu$  m, 8 mm 間隔)のスリットを通して検出器の MCP 上に当たった UV 光励起で得られた電子像である。スリットは検出器の検出電極と平行に配置されている。検出器とスリット間の距離等から MCP 上に照射される UV 光の幅は 50  $\mu$  m 以上と計算され、検出電極のおよそ 2 チャンネル分相当の像が得られると考えられる。得られた電子像ピークの Gaussian フィットで得られた半値幅(FWHM)はおよそ 3 チャンネルであり、期待出来るほぼ最良の値となっている。このことから、チャンネル間の信号の混信はほぼ無視できると考えられ、1 次元位置敏感検出器としての性能の高さを示している。次に線形応答性についてのデータを示す。線形応答性は電子銃の放出電流の関数として検出器の出力を測定した。図 3(b)がその結果である。1 チャンネルあたり出力がほぼ 1.4MHz に達するまでは、入射電子線量に対しほぼ比例しており、非常に高い線形性を持っているといえる。この 1 チャンネルあたり、1.4 MHz の出力は検出器全体(768 チャンネル)としてはおよそ 1.1G Hz に相当する。

更に、この検出器を SCIENTA 社製電子分光器 SES-200 に組み込んで、初めての利用実験も行った。まず、検出器の高速データ取得のデモンストレーションとして、高速 X 線光電子回折 (XPD)実験を単結晶 MnO(001), と Al K $\alpha$ (1466.5eV) 線を用いて試みた。図 4(a)に XPS の測定例を示す。■はスナッチショットモードにより 1 秒で、○は同じく 50 ミリ秒で取得された Mn2p のスペクトルである。50 ミリ秒という短い測定時間でもほぼ満足できるスペクトルが得られている。通常 X 線励起で放出される電子は、放出原子の周囲にある原子によって弾性散乱を受ける。よって、規定された試料表面から得られる XPS 強度は表面構造を反映して試料方位角によって異なる。これが方位角依存 XPD であり、図 4(a)の測定条件で Mn2p ピーク強度の方位角依存を測定した XPD が図 4(b)である。■は試料を 1 分で 360 度回転させながら、○は 5 秒で 360 度回転させながら、それぞれ取得時間 1 秒、50 ミリ秒のスペクトルを連続測定した。どちらの場合も、MnO(001)結晶表面の 4 回対称性が見事に観測されており、この検出器を用いることで通常の約 1/100~1/1000 の時間での XPD 測定が出来ることが示された。

最終的な目標である表面反応追跡への適用の第一歩として高分解能/高速 XPS 連続測定による CO 分

子の Pt(111)表面への吸着過程のその場(*in-situ*)観察実験を行った。この系では、高分解能 XPS 測定により、清浄な表面第一層原子と分子が吸着することで異なった化学状態に置かれた表面第一層原子のそれぞれに対応するピークが観測される。実験は LBNL 内の放射光施設 ALS の BL4.0.2 で行った。図 5(a) に基板温度 300K, CO 分圧  $1 \times 10^{-9}$  Torr., 励起 X 線エネルギー 380 eV の条件で測定された Pt4f スペクトル変化を示す。各スペクトルの測定時間は 1 分である。また図 5(b)に CO 分圧  $1 \times 10^{-8}$  Torr.で、スペクトル測定時間 50 ミリ秒のスナップショットモードを用いて行った同様の実験結果を示す。スペクトルは比較の為、図 5(a)と図 5(b)で CO 暴露量が同程度のものが選ばれている。図 5(a)では CO 暴露量が増えるに従い、明らかにピークの低結合エネルギー側の清浄な Pt 表面原子の成分が弱くなり、高結合エネルギー側に Pt 原子の on-top サイトに CO 分子が吸着した成分が生じているのが観測される。また、on-top サイトだけでなく、bridge サイトに CO 分子が吸着した成分も、バルク Pt の低結合エネルギー側に観測できる。図 5(b)ではエネルギー分解能はよくないものの、図 5(a)と比較することで、暴露量が増えるに従い、ピーク全体が高結合エネルギー側にシフトする傾向は見て取れる。先述の XPD の例と合わせこの 50 ミリ秒での XPS 連続測定は現在までの報告例の中では最も早い時間分解 XPS 測定例の 1 つである。実際にはよりよいエネルギー分解能での測定も可能であり、将来的には更なる高エネルギー分解能、高時間分解能での XPS 測定が達成できる。

以上のように内殻分光での表面反応観測を目指し、DNEXAFS, 超高速電子検出器の 2 つの高速測定システムを開発した。これにより、NEXAFS では数秒, XPS では 50 ミリ秒程度の時間分解能のスペクトル連続測定が可能になり、双方とも現時点では世界最高の時間分解能 NEXAFS, XPS 測定システムである。特に、超高速電子検出器の性能としては、150 マイクロ秒でのスペクトル連続測定は可能であるが、現時点では検出器を制御するコンピュータシステムの処理速度が検出器の時間分解能を制限している。これを克服するためのシステムの改造が現在進行中であり、近い将来 1 ミリ秒以下の XPS の連続測定が現実となる。更に、この検出器の位置分解能はそのまま DNEXAFS システムに組み込むことが可能で、この場合も XPS と全く同じ時間分解能で NEXAFS の連続測定が十分可能となる。この 1 ミリ秒以下の時間分解能を持つ内殻分光報法は、表面反応の実時間その場観察を可能とし、今後の表面科学研究に新たな知見をもたらすことが期待できる。