

エネルギー分散型表面 XAFS 法

太田俊明, 雨宮健太, 近藤 寛

東京大学大学院理学系研究科*

Energy Dispersive Surface XAFS Method

Toshiaki OHTA, Kenta AMEMIYA and Hiroshi KONDOH

Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo

Abstract

A novel technique, 'energy dispersive surface XAFS spectroscopy has been successfully developed by using a position sensitive electron analyzer and a new soft x-ray beamline constructed at the bending magnet in the Photon Factory. The applicability of this method is demonstrated by showing some examples such as the study of molecular adsorption kinetics, surface chemical reactions and surface magnetic transitions. Future progress is also addressed.

1. はじめに

表面 XAFS 法は、電子収量法や蛍光 X 線収量法を用いて、表面近傍で X 線を吸収する原子の周りの局所構造を調べるものである。我々はこれまでこの方法を用いて、金属や半導体表面に吸着した分子の構造や電子状態を調べる研究を行ってきた¹⁻³⁾。XAFS スペクトルは吸収端近傍の NEXAFS とそれより先の幅広いエネルギー領域の EXAFS に分けられるが、両者を組み合わせることによって単分子層以下吸着分子においても、その配向、吸着サイト、結合距離、さらには、電荷移動量に関する情報が得られる^{1,4)}。この方法は情報量が多いものの、その難点は測定に時間がかかることであった。そこで時間変化の実験は、専ら、特定のピーク位置にエネルギーを固定してその強度の時間変化を追跡する方法によって行っていた⁵⁾。しかし、この方法ではバックグラウンドの変化、ピーク位置の変化が分からないので不確かな情報しか得られない。高速で表面 XAFS スペクトルを測定することが我々にとっての長年の課題であったが、最近、エネルギー分散型手法を取り入れることによって、測定時間を大幅に短縮することに成功した⁶⁻⁸⁾。ここでは、この方法について歴史的背景も含めて概説する。

2. 透過法エネルギー分散型 XAFS

バルク構造解析のための XAFS では、透過法を用いた従来の方法が用いられるが、1978年、Matsushita らによってエネルギー分散型 XAFS が開発された⁹⁾ (Fig. 1 参照)。この方法では、放射光がほぼ平行光と考えられるので、湾曲結晶によって分光すると、結晶面の X 線入射位

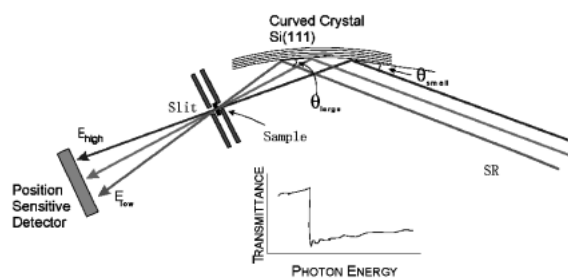


Figure 1. Experimental set-up of the energy-dispersive XAFS method. Synchrotron radiation X-rays are monochromatized by a curved crystal. Depending on the position on the crystal plane, monochromatized X-ray energy changes with different incident and diffracted angles. The polychromatized beam is focused at the sample position and transmitted beam is dispersed again and detected by a position sensitive detector.

置によって入射角度がずれていき、異なった単色 X 線が分光される。これらの多色 X 線が収束した位置に試料をおき、透過して発散する X 線を一次元検出器で検出することによって同時に X 線吸収スペクトルを測定することができる。これによって測定時間が大幅に短縮され、溶液反応や、触媒の化学変化などに活発に応用されている¹⁰⁾。ただ、このエネルギー分散 XAFS には特定のビームラインを用意しなければならない、吸収元素によって光学系のセットアップを変更する必要がある、また、試料の不均一性が大きくスペクトルの質に影響する、など問題もある。しかし、透過法で用いられているエネルギー分散法は測定時間短縮には極めて有効な方法であり、同様な手法を軟 X 線表面 XAFS に適用することが夢であった。

* 東京大学大学院理学系研究科 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL: 03-5841-4331 FAX: 03-3812-1896 E-mail: ohta@chem.s.u-tokyo.ac.jp

3. 固体表面の時間分解測定法

固体表面上での化学反応を調べる手法としては、分光法(振動分光法, 光電子分光法, X線吸収分光法)と画像として捉える顕微法(STM, AFM), そして, 回折法として表面X線回折, RHEED, LEEDなどがある。いずれも時間分解手法の開発が行われているが, 特別な事例を除けば数秒から数十秒の時間分解能が限界となっている。この中で, 特にXAFS法と相補的な関係にある光電子分光法は, 放射光を光源にしたとき, 特にアンジュレーターからの放射光を単色化した光源を用いて, いわゆる**高速XPS**として発展している。そして殆どの軟X線第3世代光源施設で高速XPS専用の実験ステーションが設置されている。測定時間は単分子層吸着分子系で1スペクトル数秒から10秒なので, 比較的緩やかな表面のダイナミックスの研究に応用されている。典型的な例¹¹⁾を**Fig. 2**に示した。これは, Rh(111)表面上にCOが吸着していく過程でのC 1sスペクトルの時間変化を10秒おきに測定したものである。被覆率の少ないときにはatopサイト, 被覆率が増すにつれてhollowサイトへの吸着が起り, 飽和状態で1:1の割合に到達することがC 1sの化学シフトから分かる。XPSは元素選択的であり, しかも, 化学シフトで状態選別も可能であるから非常に強力な分光法である。しかし, この方法ではアンジュレーターが必要であり, また, 試料表面上に多量のフォトンを導入することになるため, 表面化学反応への応用という観点からは, 光分解, 光重合, 光刺激脱離などを引き起こしやすいという難点がある。できるだけ少ないフォトン数で有効に元素選択的な時間分解分光法ができることが望まれる。

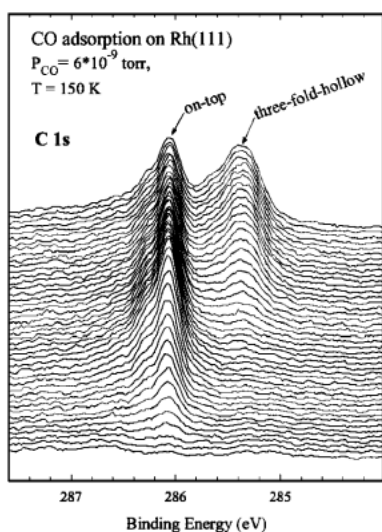


Figure 2. C 1s photoemission spectra from a Rh(111) surface as it is exposed to an ambient CO. Photon energy is 314 eV and each spectrum is measured in 10 s with 18 s interval. (Nyholm et al. ref. 11).

4. エネルギー分散型表面 XAFS の原理

我々は平成10年度特別調達費で東京大学大学院理学系研究科スペクトル化学研究センター所属の軟X線ビームライン更新の機会を得た。このビームライン建設の指針としては, 軟X線領域の100~1,000 eVをカバーする明るい分光器であること, 光学系の汚れを最小限にして表面単分子層のC-K吸収が比較的容易に測定できることであった。そして, 不等間隔溝回折格子(VLSG)を用いた, いわゆるHettrick型マウント¹²⁾を採用した分光光学系を設計製作し, 平成11年度から成功裡に稼動を始めている⁷⁾。ビームラインの構成を**Fig. 3**に示した。二つの円筒型ミラーM0, M1で水平, 垂直方向の収束を行い, 出口スリットの後, 試料面に収束させるためにトロイダル鏡Mfを, また, 高次光除去のための二枚組平面ミラーMcを設置している。このビームラインは特に, C-K吸収領域で大きな強度の損失が無く, 偏向磁石の軟X線分光ステーションの性能(明るさ, 分解能)としては世界に十分誇れるものである。また, この機会に二次元検出器を具備したGAMMADATA社の光電子分光装置SCIENTA SES2002を購入することができた。これは**Fig. 4**に示すような半球型電子エネルギー分析器と拡大電子レンズ系からなっている。試料面のX線照射部分は拡大電子レンズ系によって, x軸に沿った方向は5倍から20倍まで拡大され, y軸は細く絞って入口スリットに入る。入口スリットの像のy軸方向に放出される電子は運動エネルギー分析され, x軸方向は出口の面に1:1で結像する。検出器は直径40 mmφのMCP(マイクロチャンネルプレート)が置かれ, 加速された電子は蛍光スクリーンを光らせ, 真空外のCCDカメラで二次元検出される。この電子エネルギー分析器は, 倍率によって10 μm~20 μmの位置分解能を持ったマイクロESCAの機能を持っており, また, 試料が均一であれば, x軸方向の積算をする事によって高速XPSとしても働く。

われわれは, 軟X線光学系とSCIENTA装置を組合わせて, 従来の光電子分光法や表面XAFS法の測定に支障無くエネルギー分散型表面XAFS法を開発できないかと考えた。原理的には, 試料面にエネルギー分散した光を照射し, SCIENTAのマイクロESCAの機能を有効に利用して, それぞれの位置からのオージェ電子スペクトルを電子エネルギー分析器で測定するものである。オージェ電子収量は吸収係数に比例しているため, 同時に表面からの吸収スペクトルを測定できるはずである。

(1) エネルギー分散した軟X線の試料面への照射

試料面にエネルギー分散した光を導入するために, 最初考えたのは, 特殊なVLSG回折格子の作製である。すなわち, 不等間隔溝に加えて横方向にも溝間隔を変えることによって, 出口スリットで横にエネルギー分散した光を得ようとするものである。実際, この光学系に関しては大変な苦勞の結果, 原理的には可能と分かった。この特殊な回

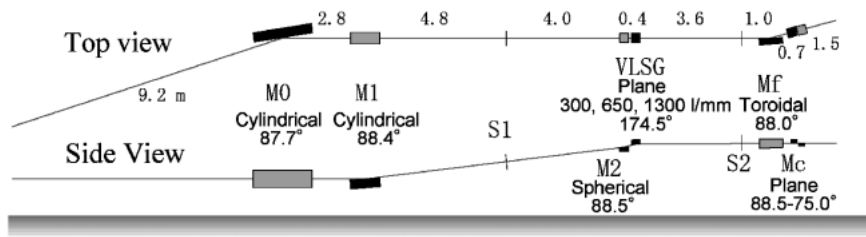


Figure 3. Layout of the soft x-ray beamline of the Univ. Tokyo.

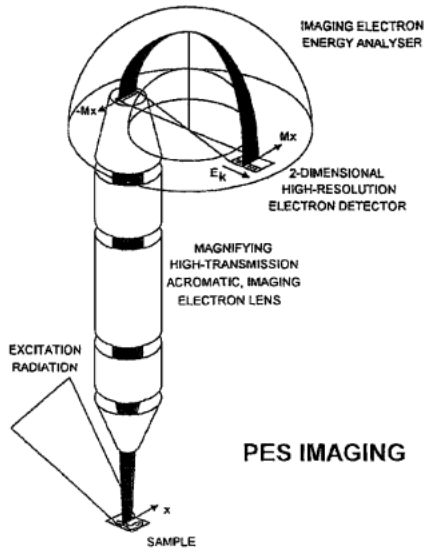


Figure 4. Typical photoelectron spectroscopy apparatus for imaging (GAMMADATA-SCIENTA).

折格子に交換して実験を行なえば、他の実験を損なわずにエネルギー分散表面 XAFS 実験を行なう事ができる。しかし、このような回折格子は非常に特殊であり、しかも残念なことに光線追跡の結果、分解能が必ずしも十分高くないことが分かった。そのような議論をしている内、Hettrick 型光学系の特徴として、出口スリット面で光が収束していることに気づいた。すなわち、出口スリットを全開すれば、エネルギー分散した X 線を試料面に照射することが可能になる。なんの苦勞も要らない事になる。しかし、問題はこの場合縦分散になることである。これは通常の高分解能光電子分光法との共存を考えると実質的に非常に使い辛い配置になるので、分散方向を水平にかえることが必要になる。このための光学システムは、コロンブスの卵のようなものであったが、2枚の平面鏡によって簡単に実現することができた。まず1枚目のミラーは X 線入射方向に対して45°傾けておき、分散方向を90°回転させる。そして、2枚目のミラーで進行方向を水平に戻す。X 線のミラーに対する入射角はそれぞれ、88.0°と88.6°なので、反射率の損失も偏光方向の変化も殆ど無視できる。**Fig. 5** に分散方向の回転光学系の模式図と、光線追跡に

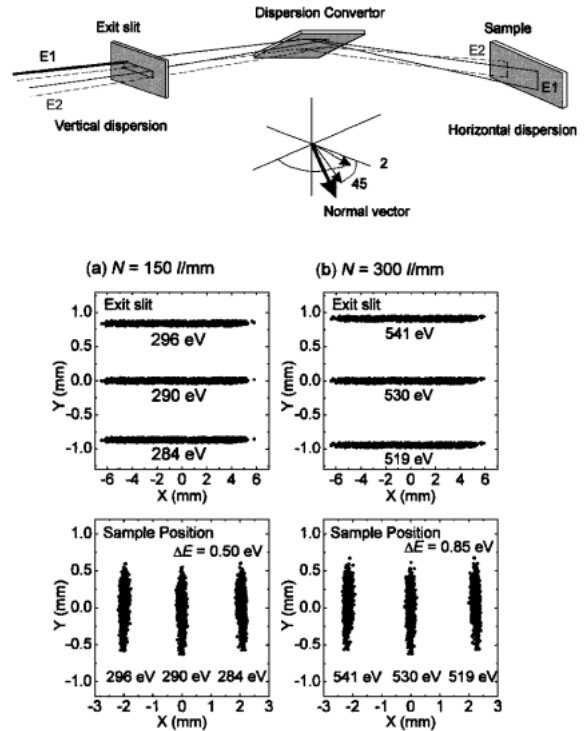


Figure 5. Top: Schematic figure of conversion of the energy dispersion from horizontal to vertical direction. The second mirror is omitted for simplicity. Bottom: Results of ray tracing for two gratings (average groove numbers 150 lines/mm and 300 lines/mm). Left side figures are for photon energies of 290 eV, while right side figures of 530 eV. Upper figures are at the exit slit and the lower one at the sample position.

よる出口スリット、試料位置での像の形状を示した。分解能が少し落ちるのは後置収束ミラーにトロイダル形状の鏡を用いているためである。

(2) 軟 X 線光学系と電子エネルギー分析器の光学系のマッチング

X 線光学系で分散された光が試料面にあたり、それぞれの位置から発生する電子が有効にエネルギー分析器の検出器の適当な位置に結像しなければならない。実際に軟 X 線光学系による試料位置でのビームサイズは縦 1 mm、横 (エネルギー分散方向) 4 mm になるが、試料面に照射したビームを電子エネルギー分析器の入射方向に射影した

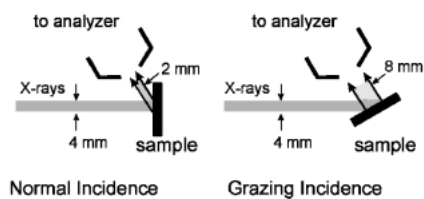


Figure 6. Schematic top view of normal and grazing incidence arrangements. X-ray irradiated area changes by changing the incidence angle.

ビームサイズが問題になる。これは Fig. 6 に示したように試料の入射角によって変化する。現在のセットアップでは、軟 X 線の入射方向と電子エネルギー分析器への出射方向は 60° の角度を持っているので、直入射のとき、試料面には 4 mm に広がったビームは電子エネルギー分析器からみれば 2 mm の広がりになる。一方、斜入射条件 (30°) では、試料面には 8 mm に広がったビームになり、位置分解能が異なってくる。位置分解能を上げて有効に測定するには、SCIENTA の検出器全体に位置 (光エネルギー) 分散と電子エネルギー分散した電子が取り込まれることが望ましい。これを決めているのは電子レンズであり、その拡大率をどれだけにするかによっている。現在、倍率 5 倍、12 倍、20 倍が GAMMADATA 社より支給されている。 90° (直入射) 条件で 12 倍、 55° 入射条件で倍率 5 倍になるような電圧設定を行っている。

(3) データ処理系

エネルギー分散表面 XAFS 法の検出器を CCD カメラで見た像を Fig. 7 に示す。この例は Au(111) 基板上的チオフェン単分子層吸着系で C-K 吸収端領域に光エネルギーを合わせたものである。約 10 eV の幅の軟 X 線が試料の水平 4 mm の幅に照射している。CCD 画面上の横軸は光エネルギー、縦軸は電子運動エネルギーに対応しており、画面に現われているのは C-KVV オージェ電子によるものであり、約 30 秒積算したものである。吸収スペクトルを得るには、この画像を y 軸方向に積算すれば良い。高速化のためには、データ取得してコンピューターに取り込む転送速度をできるだけ速くすることが肝要である。

5. 方法の特徴と性能評価

この方法の大きな特徴は、

- (1) 分光器出口スリットを絞るか、全開にするかで、通常の実験モード、エネルギー分散型モードに簡単に切り替えられること。
- (2) 単色光での通常表面 XAFS 法に比べて、強度損失が全くないことである。したがって、チャンネル数分だけ測定時間が短縮できることになる。現在、CCD カメラの横軸のチャンネル数は 128 個であるから、原理的には $1/128$ まで短縮できることになる。一方、この方法にはいくつかの問題点もある。

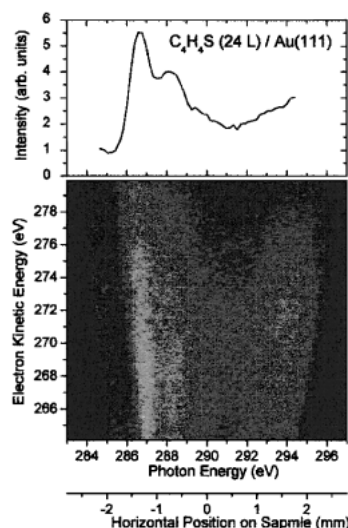


Figure 7. Bottom: Two-dimensional image on the MCP detector of the electron energy analyzer, taken for 1 ML thiophene adsorbed on Au(111). Photon energy range is from 284 to 296 eV and the accumulation time is 30 s. Top: Integration of the image along the electron kinetic energy, which gives C-K NEXAFS spectrum, taken in 30 s.

- (1) 試料表面が mm オーダーで均一であることを仮定していること。ここで問題にするのは目に見える程度の不均一性であり、それより小さい領域の不均一性は平均化されてしまうので問題にならない。実際、金属単結晶表面での分子吸着などでは充分成り立つと考えて良い。
- (2) 回折格子が同じならば吸収端のエネルギーによってエネルギー分散光の幅と光の分解能が決まってしまうこと (Fig. 5 参照)。例えば、C-K 吸収端で 20 eV 幅ならば O-K 吸収端で 35 eV 幅に決まってしまう。したがって、もう少しエネルギー幅を変えるためには回折格子を交換しなければならない。現在、三種類の回折格子を *in situ* で交換可能にしている。
- (3) 直入射と斜入射で試料上の光照射面積が異なること。表面 XAFS にとって偏光依存性の実験は吸着分子の配向決定には不可欠である。この問題は電子エネルギー分析器の電子レンズ系の倍率を変えることによってある程度は解消できるが、十分とは言えない。
- (4) 電子取り込み角が小さいこと。現在のシステムでは高い分解能を維持するために、 $\pm 2^\circ$ という狭い立体角しか取り込んでいない。これは、従来の光電子分光法実験と併用するため SCIENTA の電子エネルギー分析器を用いていることによる。

6. 応用例

6.1 吸着分子の配向の被覆率依存性

有機分子が金属表面に吸着するときの配向は金属基板と分子、及び、分子間の相互作用によって決まると考えられ

る。ベンゼンのような無極性分子では π 電子と金属との相互作用によって寝た構造をとるが、ピリジンやフランではNやOのlone pairがあるために、 σ 結合によって立とうとする傾向があり、その構造は被覆率に依存する¹³⁾。このような吸着分子の被覆率による変化の実験は本方法で非常に容易にできる。Fig. 8は140 Kに冷却したAu(111)表面上に 3×10^{-9} Torrのチオフェンをさらしたときの直入射C-K NEXAFSスペクトルである。スペクトルは40秒間隔で測定しており、 π_1^* ピークと $\pi_2^* + \sigma^*$ (S-C)ピークがそれぞれ285 eVと287 eVに現れる。前者はチオフェン分子面に垂直な遷移モーメント、後者は垂直と水平な遷移モーメント成分をもっている。直入射条件でのスペクトルの被覆率依存性を見ると、最初に第2ピークが現れ、被覆率が増してくると次第に第1ピークの強度が増大し、飽和する。このことは、最初チオフェン分子は寝た構造をとっているが、被覆率と共に次第に立ち上がって単分子層を形成して飽和する様子を示している。

6.2 表面化学反応の追跡

Pt表面でのCO酸化反応は古くから知られた有名な反応であり、様々な手法を用いて多くの研究がなされているが、その反応機構が完全に分かっているとは言えない。最近、ErtlのグループはSTMによって反応機構を調べている¹⁴⁾。それによると、酸素原子を前吸着したPt(111)面上にCOガスを降らせていくと、COが吸着し、酸素のアイランドの隙間を埋め尽くした後、アイランドの縁からCO(ad) + O(ad) \rightarrow CO₂の反応を引き起こすというものである。この系でのO-K NEXAFS時間変化をFig. 9に示した。XPSでは原子状酸素とCOの酸素がはっきり見分けることは難しいが、NEXAFSでは比較的容易に区別できる。これらの強度変化から反応の進行と共に表面吸着酸素原子種とCOの変化を見積もることができる (Fig. 10参照)。その結果、STMから結論されるような、誘導期(未反応期)は存在しないこと、速い一次反応と遅い1/2次反応の二種類があることがわかり、前者は酸素アイラン

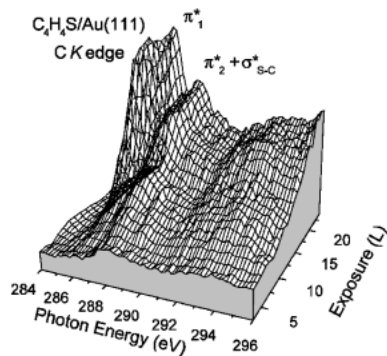


Figure 8. Thiophene coverage dependence of C-K NEXAFS spectra of a Au(111) surface exposed by an ambient thiophene of 5×10^{-9} Torr. Each spectrum was measured in 30 s at normal incidence condition.

ドの隙間を動き回っている酸素種とCOとの反応によるもの、後者がSTMで観測されたアイランドの縁から反応する過程であることが明らかになった¹⁵⁾。

6.3 磁化容易軸の変化

非磁性Cu(100)面上に強磁性Niのエピタキシャル薄膜を蒸着すると、その膜厚が10 MLまでは面内磁化、10~50 MLでは表面に垂直方向に磁化し、更に、それ以上の膜厚になると面内磁化に逆戻りする。このようなNi薄膜の表面にCOやH₂を吸着させると、面直磁化の領域が増えることが知られている¹⁶⁾。このような容易磁化軸が分子吸着で変化する現象は面白いテーマであり、我々のグループはXMCD法を用いて化学吸着の磁性に及ぼす影響を研究しているが、エネルギー分散手法はこれらの系にも

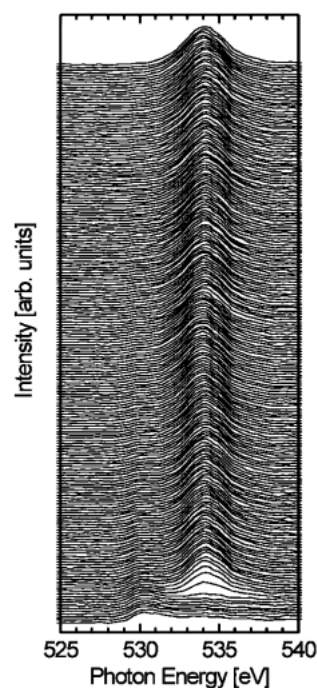


Figure 9. O-K NEXAFS spectra from (2×2) O/Pt(111) exposed to CO of 1.5×10^{-9} Torr. Each spectrum was taken in 40 s with the incidence angle of 55° , which is independent of the polarization dependence. The peaks at 530 eV and 534.5 eV are assigned to atomic O and π^* of CO, respectively.

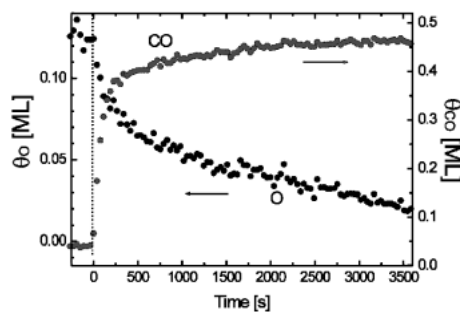


Figure 10. Coverages of oxygen and CO species on the Pt(111) surface as a function of CO exposure time.

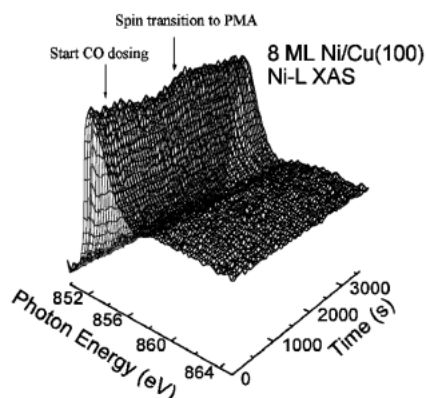


Figure 11. Ni L-edge absorption spectra with circularly polarized X-rays as a function of CO dosing time. Peak intensity change corresponds to the transition of magnetic easy axis to perpendicular direction.

有効に活用できる。**Fig. 11**は8 ML膜厚のNi磁性薄膜のNi 2pスペクトルを楕円偏光(軌道面からわずかに上向きの放射光)を用いて試料面に垂直方向に入射して測定したものである。垂直入射では面内磁化にはよらず、面直磁化の度合いによって強度変化が起こる。図から分かるようにCOにさらすと、しばらく誘導期があり、ある被覆率になると比較的速やかにNi2pのピーク強度が増加していく。詳細な解析は右回り、左回り円偏光で差をとらなければならないが、定性的には磁化軸が垂直に変化していく様子を示していると考えられる¹⁷⁾。

7. 今後の発展の方向

7.1 より高速反応を目指して

現在の実験セットアップは、光電子分光実験も併用することになっているために、SCIENTAの電子エネルギー分析器を用いているが、これは必ずしもエネルギー分散型表面XAFS装置に最適化したものではない。この装置はエネルギー分解能、位置分解能を上げるために電子の取り込み立体角を非常に狭くしている。しかし、オージェ電子に関してはすべてを積算するのでエネルギー分解能は殆ど要らない。これらを解決するためには電子レンズの電圧設定だけでは無理で、全く異なる電子エネルギー分析器の開発が必要となる。

一方、このままのセットアップでも、テーパー型アンジュレーターを用いて数十eV幅の強力な光を導入すれば、二桁程度の時間分解能の向上が期待できる。

また、繰り返し反応であれば、ゲート付きCCD検出器を用いて時間分解能を上げることも可能である。パルス分子線による分子パルスと同期をとるシステムを用いて繰り返し積算をすればミリ秒からマイクロ秒の時間分解能を持った表面NEXAFSがとれると期待される。

7.2 SEXAFS, PEDの高速化

現在、軟X線領域のSEXAFS、エネルギー掃引型

PED実験は1スペクトル測定に1時間程度かかっているのが現状である。エネルギー分散型表面XAFS法は20-30 eVの幅の測定を同時にしているために、ステップ掃引に比べれば、少なくとも10倍は高速になり、しかも、より細かいステップ掃引と同じになるので、実験精度の大幅な向上が期待できる。ただ、X線エネルギーと共に同じ幅に入るX線のエネルギー幅が異なってくる。このことはエネルギー分解能がエネルギーで変わることの意味しているが、どちらの実験も高エネルギー分解能である必要が無いので、充分適用可能と思われる。したがって、従来の1時間が数分のオーダーに短縮できる。特に、エネルギー掃引型PED実験はいろいろな方位角に対して測定の必要があり、時間短縮は大きな意味がある。さらに、フォトン数を上げるためにテーパー型アンジュレーターを用いればミリ秒の測定も夢ではないであろう。

8. 終わりに

エネルギー分散型表面XAFSは現在、世界で我々のグループだけがやっている方法であり、まだいくつかの開発すべき要素があるものの、多くの応用の可能性がある。時間分解法の一つとして更に発展させていきたい。

謝辞

本研究は物質構造科学研究所S2型課題(2001S2-003)、基盤研究A(2)(14204069)、及び、21世紀COEプログラム「フロンティア基礎化学」研究拠点形成事業の下に行われた。実験の立ち上げ、利用実験には研究室の松村大樹、南部英、中井育代、島田透、北川聡一郎、長坂将成君らの甚大な協力があった。

参考文献

- 1) T. Ohta: "Chemical applications of Synchrotron Radiation" edited by T. K. Sham (World Scientific, Singapore, 2002) pp. 665-706.
- 2) S. Terada, T. Yokoyama, M. Sakano, M. Kiguchi, Y. Kitajima and T. Ohta: *Chem. Phys. Lett.* **300**, (1999).
- 3) F. Matsui, H. W. Yeom, K. Amemiya, K. Tono and T. Ohta: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 630 (2000).
- 4) J. Stöhr: "NEXAFS Spectroscopy" Springer, Berlin 1992.
- 5) F. Zaera, D. A. Fischer, S. Shen and J. L. Gland: *Surf. Sci.* **194**, 205 (1988).
- 6) K. Amemiya, H. Kondoh, A. Nambu, M. Iwasaki, I. Nakai, T. Yokoyama and T. Ohta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L718-L720 (2001).
- 7) K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama and T. Ohta: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **124**, 151 (2002).
- 8) 雨宮, 近藤, 太田: 表面科学 **23**, 345 (2002).
- 9) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- 10) A. Yamaguchi, T. Shido, Y. Inada, T. Kogure, K. Asakura, M. Nomura and Y. Iwasawa: *Catal. Lett.* **68**, 1 (2000).
- 11) R. Nyholm, U. Johansson and J. Andersson: *MAX. news*, No. 14, Nov. 1998.
- 12) M. C. Hettrick: *Nuc. Inst. Methods A266*, 404 (1988).

- 13) M. Bader, J. Haase, K.-H. Frank, A. Puschmann and A. Otto: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1921 (1986).
- 14) J. Winterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli and G. Ertl: *Science* **278**, 1931 (1997).
- 15) 中井, 長坂, 南部, 島田, 近藤, 雨宮, 太田: 表面科学会 2002年11月 (早稲田大学).
- 16) R. Vollmer, T. Guijahn-Losser, J. Kirshner, S. van Dijken and B. Poelsema: *Phys. Rev.* **B60**, 6277 (1999).
- 17) 松村, 横山, 雨宮, 北川: 日本物理学会秋期大会予稿集 2002年9月 (中部工大).