

# 大気圧下で動作する光電子分光測定装置の開発

高木康多

分子科学研究所

我々は SPring-8 の先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン(BL36XU) において 雰囲気制御型硬 X 線光電子分光装置(NAP-HAXPES)を開発してきた[1]。NAP-HAXPES において測定圧力の上限を上昇させるには、試料からの光電子を分光器に取り込むためのアパーチャーの径を小さくし、測定槽から光電子アナライザー内に流入するガス量をできる限り減らす必要がある。従来の装置では直径 300  $\mu\text{m}$  のものが多く使われ、約 5000 Pa のガス雰囲気下で測定が行われてきた。一方、これより高いガス圧下での測定においては、光電子がガス分子によって散乱することによる信号の減少も考えなくてはならない。電子はガス分子との相互作用が非常に強くガス雰囲気中を通過すると光電子の信号強度は著しく減少するため、試料とアパーチャー間の距離(作動距離:WD)を短くする必要がある。しかしながら、アパーチャーが試料表面に近すぎるとアパーチャー内にガスが取り込まれるために試料表面付近の実効ガス圧が減少してしまうことが考えられる。この影響の大きさはアパーチャー径に依存し、WD をアパーチャー径の 2 倍までとれば試料表面付近のガス圧への影響がほとんどないという報告がなされている。よって、アパーチャー径を小さくすることはアナライザー内に侵入するガス分子を減らすことの他に WD を短くできるという利点がある。

我々の NAP-HAXPES 装置もこれまでは直径 300  $\mu\text{m}$  のアパーチャーを使用していたが、今回は集束イオンビーム加工により直径 30  $\mu\text{m}$  のものを作製し NAP-HAXPES 装置に取り付けた。入射 X 線については試料位置でのスポットサイズがこのアパーチャー径よりも小さい縦 20  $\mu\text{m}$  × 横 20  $\mu\text{m}$  まで集光してある。また 1  $\mu\text{m}$  以下の位置分解能を持つ xyz ステージおよび 0.1 度以下の角度分解能をもつ  $\theta$  ステージを用いて WD をアパーチャーの直径の二倍の 60  $\mu\text{m}$  に設定した。

この装置を用いて 7.94 keV の硬 X 線を励起光として用いて Au(111)/Mica の NAP-HAXPES 測定をおこなった。信号強度を高めるために入射角度を Au の全反射臨界角 (0.55°) の近傍に設定した。測定槽内に大気を導入し、流入量と排気速度を調整することにより雰囲気ガス圧力を 1 Pa から大気圧まで上昇させて、Au 4f および Au 3d<sub>5/2</sub> のスペクトルを測定した。雰囲気ガス圧が上昇するに従って、ガス分子による光電子の散乱が増え XPS 信号強度が指数関数的に減少したが、両方のスペクトルにおいて大気圧下でも XPS 信号を検出することができた。30 分の計測時間により得られた Au 4f スペクトルにおいては、4f<sub>5/2</sub> と 4f<sub>7/2</sub> のピークのエネルギー差や強度比について真空中の XPS 測定の標準値とほぼ一致する値が得られており、完全大気圧下においても正確な XPS 測定ができていることが確認できた[2]。

またガス圧力に対する XPS スペクトルのピーク強度の減少度から、ガス分子の電子に対する散乱断面積が求められる。Au 3d スペクトルから得られた値は文献値とよく一致し、本実験で採用した WD(60  $\mu\text{m}$ )では、アパーチャーへのガスの吸引による表面近傍のガス圧の乱れはなく、試料表面において想定したガス圧になっていることが分かった。

[1] Y. Takagi et al., Appl. Phys. Lett., **105**, 131602 (2014).

[2] Y. Takagi et al., Appl. Phys. Exp., **10**, 076603 (2017).