

軟X線 (1-3 keV) を用いた内殻励起 EXPEEM による表面化学マッピングの可能性について

朝倉清高

北海道大学触媒化学研究センター

A Possibility of Surface Chemical Mapping by Soft X-ray(1-3 keV) EXPEEM
(Energy filtered X-ray Photoemission Electron Microscopy)

Kiyotaka Asakura

Catalysis Research Center, Hokkaido University

概要

放射光軟X線を用いた内殻励起エネルギー選別光放出電子顕微鏡 EXPEEM(Energy filtered X-ray Photoemission Electron Microscopy) 法についてのこの2年間の成果(2001G312,2003G246)を報告する。その手法の原理、化学反応解析に持つ役割、軟X線を用いる意義および今後の進展を述べる。

1. 序文

薄膜成長、結晶成長、触媒作用、電気化学的挙動、表面物質相形成など表面における化学プロセスは、数十 nm から数十 μm のメゾスコピック領域に及ぶ拡散や熱伝導といった相互作用を通じて、複数のドメインが複雑に相互作用して進行する場合がある。このためメゾスコピックサイズの構造単位を特定し、その間の化学的な相互作用を決定する必要がある。また、化学プロセスを解析するには、化学反応が起こっている in-situ 条件で行うことがより望ましい。従来の空間分解能を有する方法としては、電子線を用いる電子顕微鏡法と走査探針顕微鏡法がある。電子顕微鏡では、原子オーダーの測定が可能であるし、in-situ 条件の測定も実現している [1]。しかし、電子線による試料損傷を無視することができないし、反応を攪乱する可能性がある。走査探針顕微鏡法により元素分析することは困難である。本論文で扱うエネルギー選別X線光電子顕微鏡 (EXPEEM) 法は、X線により励起された内殻光電子の運動エネルギーを分析し、拡大投影することで、元素ごとあるいは化学状態ごとの表面マッピングが可能な手法である。光 (X線) を光源とすることで試料に与えるダメージを減らすことができる。また、顕微鏡部分を差動排気することで、in-situ 測定も可能となる。本論文では、その現状と可能性について述べ、その将来展望について議論したい。

2. PEEM

PEEM (Photoemission electron microscopy) は、表面に紫外光を照射し、放出される光電子を用いて拡大投影し、表面の顕微像をリアルタイムで得る手法である。Ertl、Rotermund、Engel らは、PEEM を使い、CO 酸化反応に伴って Pt 単結晶上に発生する吸着種濃度の時空間パターンをリアルタイムで観察した [2]。ビデオレートの時間分解能 (数 10 ms) と 10^{-4} mbar 台のガス共存下での化学反応追跡

が可能なる点に特徴をもち、拡散と反応が複雑に入り組んだ表面現象を画像化することで、表面研究の新しい切り口を与えた。また、数百 nm 一数十 μm のメゾスコピックサイズをもつ Au, Pd, Ti のドメインで、表面を修飾すると、その形に応じて、表面の時空間パターンがさまざまに変化する [3-8]。たとえば、Au を Pt(100) 表面に蒸着すると酸素吸着ドメインの表面を広がる速度が著しく変調を受ける。このため、清浄な Pt(100) から Au で修飾した Pt(100) に酸素吸着ドメインが広がっていくとき、その広がる方向はこの二つの境界領域で屈曲し、その屈曲の角度は、光学の snell の法則を満たすという現象が観測された [7]。この現象は、メゾスコピックサイズの表面構造が化学反応の進行を制御する可能性を示唆しており、新しい触媒反応コントロール技術として、期待される。

3. XPEEM 法

PEEM は、化学反応中の表面を観測する有力な手法であるが、その表面像コントラストは、表面の仕事関数の違いでつけられている。このため、複雑な組成をもつ表面の元素分布や化学状態分布を得ることは難しい。一方、X線を用いて、内殻電子を励起すれば、内殻電子の束縛エネルギーが元素固有であり、化学状態によりシフトするので、PEEM と組み合わせるか、集光したX線で表面をスキャンすることで、化学状態の表面マッピングが可能となる。X線光電子により、表面の元素選別や化学状態選別を行いつつ、顕微鏡像を得る方法として、以下の4通りがある [9]。

1. X線をミラーやレンズ等を用いて焦点位置に絞り込み、試料をスキャンしながら、飛び出してくる光電子の運動エネルギーを分析する方法 (Scanning X-ray Photoelectron Microscopy)。
2. 同じくX線を絞り、試料をスキャンするが、着目する原子の吸収端付近にX線のエネルギーをチューンして、元素や化学状態の分布を得る方法。
3. X線のエネルギーを吸収端付近にチューンし、X線を試料の広範囲に照射し、X線吸収原子から放出される光電子を PEEM で観測する方法。
4. X線エネルギーを固定して、X線を試料の広範囲に照射し、そこから放出される光電子を顕微鏡により拡大投影するとともに、電子の運動エネルギーを分析して化学状態を識別する方法 (EXPEEM)。

Table 1 Summary of element-specific XPEEM system.

分類	方法	空間分解	元素、 化学分析能	X線 エネルギー	試料	エネルギー 分析器	Reference	
I	試料走査	X線集光	吸収端	掃引	走査	不必要	[20,21,22]	高い精度、感度、空間分解能はX線光学系で決まる。放射光を必要とする。
II			光電子分光	固定		標準型分析器	[23,24,25]	高い精度、感度、空間分解能はX線光学系で決まる。通常の光電子分析器が利用可能。
III	投影型	電子光学系	吸収端	掃引	固定	不必要	[26,27,28]	高い時間分解能。放射光を必要とする。電子光学系の分解能で決まる。
IV			光電子分光	固定		イメージング型	[26,29]	高い時間分解能、電子光学系の分解能で決まる。イメージング電子分析器が必要。

それぞれの手法には、表1に見るような利点がある。X線光学系の進歩により、第1、2の手法による鮮明で高分解能のものが得られるようになってきている。また第3の手法では、紫外線や電子を光源とした放射電子顕微鏡の研究結果が蓄積されてきており、10 nmの空間分解能や、実時間の分解能が達成されている。円偏光X線と組み合わせることでスピン分解顕微鏡像をえることができる[10]。一方、第4の方法は、X線のエネルギーを固定できることから、一つのビームラインに装置を固定して、いろいろな元素を幅広く測定できる利点を持つだけでなく、特性X線源を利用したin-lab装置への発展可能性をもつ。また、内殻光電子を高分解能で測定することで、色収差を減少させ、弾性散乱ピークを観測することから、表面感感性を上げることができる。ただ他の手法と比べ、感度的に劣るため、世界的には、半球型電子分光器とPEEM光学系を組み合わせた方式が、100 eV以下の光エネルギー領域で実現しているにすぎない[11]。しかし、100 eV以下の場合、光電子ピークが重なる可能性があり、スペクトルが複雑になることがある。化学分析が可能な内殻光電子を励起できる高エネルギーのX線が望まれるが、X線のエネルギーが増加するにつれ、光電子の吸収断面積が小さくなるとともに、2次電子のバックグラウンドが大きくなるため、測定が困難になる。われわれは、1000-3000 eVの軟X線を用いてエネルギー選別型光電子顕微鏡による表面元素選別像の観測を試みた。われわれは、後に詳述する特徴を持つWien filter型光電子分光器を採用した。当初はAlの固定対陰極X線源を用いた研究を行ったが[12,13]、X線の絶対強度が不足していたため、その利用可能性についてははっきりした結論を得ることができなかった。そこで、PFの放射光ビームラインに装置を設置し、その可能性および限界を明らかにする研究を行った[14,15]。

Fig. 1にその装置の概要を示す。元来、LEEM-MEEM法のために開発されたもの[16-18]をX線にも適用できるように改良したものである。X線をサンプルに照射し、飛び出す光電子は、サンプルと対物レンズの間で加速されて顕微鏡に集められる。中間レンズ等で拡大されたのち減速レンズにより数100 eVに減速して、Wien filter型エネルギーアナライザーに送り込まれる。Wien filterでは電場

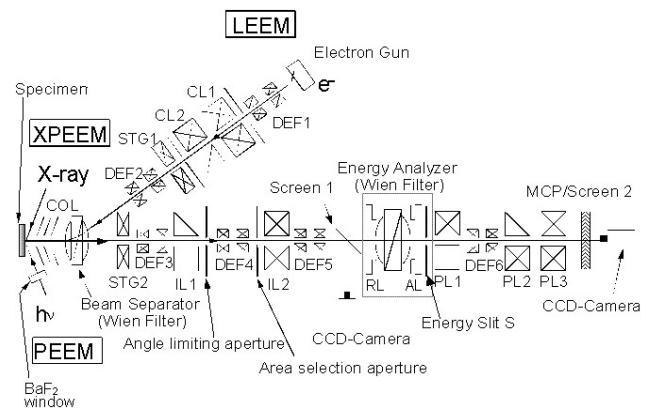


Figure 1 A sketch of EXPEEM system.

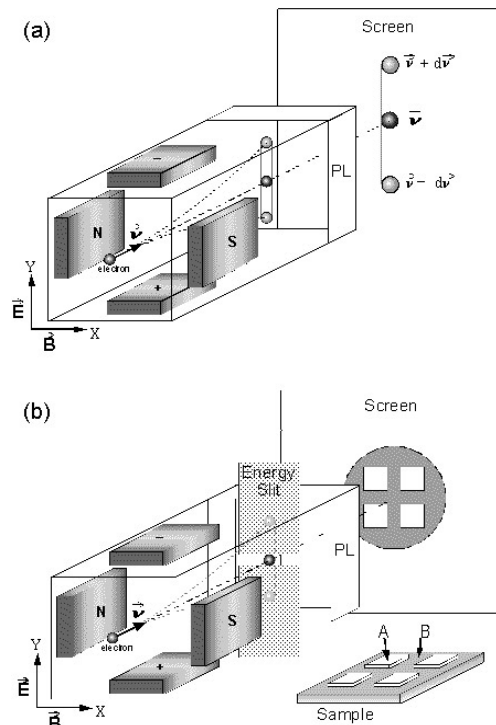


Figure 2 Principles of Wien Filter: (a) Energy dispersive mode, (b) Energy-filtered real space mode.

と磁場を垂直に印加することでそれぞれに逆方向の力が電子に働く (Fig. 2 参照)。磁場から電子に加わる力はローレンツ力であり、速度に比例する。このため、速度により

電子の経路が異なり、エネルギー分散を起こすのが Wien filter の特徴である。Fig. 2a に示すように、エネルギー分散像をそのまま得るように、投影レンズを調整すると、光電子スペクトルを観測できる。また、直進する電子のみを選別するようにスリットを入れて、特定のエネルギーの電子を選別し、投影レンズを使って実像を蛍光板に結像すれば、エネルギー選別の表面化学マッピングを得ることができる (Fig. 2b)。

この方式の利点は以下の3点である。[14,17]

1. 試料、レンズ系、スクリーンを直線上に配置できるため、Wien filter を作動させない条件で結像し、この像を観測しながら、徐々に Wien filter に電場・磁場を印加することができるため、エネルギー分析像を容易に得ることができる。
2. 電極を自由に配置し、多極子化することで、高次の収差補正が可能であり、高空間分解能をえることができる。
3. 電子を減速させることで、比較的高いエネルギー分解能を達成する。

特に、1、2の利点は、通常使われる半球型にない利点であり、Wien filter が EXPEEM 法に最もふさわしいエネルギー分析器と考えている。

4. 実験結果

Ge(111) をもつビームライン BL-11B と BL-2A にそれぞれ、本装置を設置して、EXPEEM の測定を試みた。正方形の穴が等間隔で並ぶマスクを通して、Ta 上に 100 nm 厚の Au を蒸着し、2300 eV の入射 X 線をサンプルに照射して飛び出してくる光電子を Wien filter で分析、結像した。Fig. 3 に BL-11B で測定した結果の一例をしめす [14]。光子数は 10^{10} photons/mm²/s 程度であった。感度を上げるため、角度制限スリット、エネルギー制限スリットをできるだけ開けた。0 eV 付近の光電子を集めると、非弾性散乱 2 次電子を用いて結像することができた。2 次電子の信号量は十分大きく、ほぼリアルタイムで測定が可能であるため、結像条件を精密に調整することができる。さらに、減速レンズの印加電圧を調整し、Au3d の付近の光電子の運動エネルギーを直進するように Wien filter を調整する。このとき、すこしづつ対物レンズにかかる電圧を調整して、結像条件を探りながら、積算を繰り返すと、Fig. 3a のように Au が明るく、Ta が暗い像を得ることができた。一方、Ta3p の光電子運動エネルギーを直進できるように Wien filter を調整し、結像条件を探索すると、Ta が明るく、Au が暗くなる像を得た。コントラストは必ずしもよくないものの、1000 eV を超える入射 X 線による Wien filter 型エネルギー分析器で、初めて EXPEEM 像を得ることに成功した。

アンジュレータビームラインである BL-2A に装置を移動し、高分解能 EXPEEM 像を同様に取得する試みを行った。BL-2A では、光子量が一桁高いため、角度制限、エネルギー制限スリットを入れて、電子線を絞ることができ、

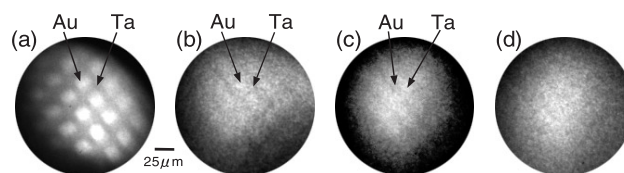


Figure 3 EXPEEM images obtained at BL-11B. Images were obtained by using electrons with kinetic energies of 0 eV(a), 60 eV(b), 102 eV(c), 112 eV(d). Accumulation times were 30 sec(a), 1 min (b), 10 min(c), and 10 min(d). Photon Energy was 2300 eV. Inelastic photoelectrons from Au 3d were used for the imaging of (b) and Ta 3p photoelectrons were used for the imaging of (c).

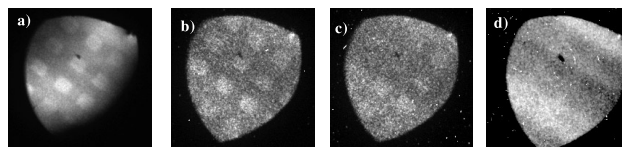


Figure 4 EXPEEM images obtained at BL-2A. Images were obtained by using electrons with kinetic energies of 0 eV(a), 50 eV(b), 90 eV(c), 102 eV(d). Accumulation times were 30 sec(a), 1 min (b), 30 min(c), and 360 min(d). Photon Energy was 2300 eV. Au 3d photoelectrons were used for the imaging of (c) and Ta 3p photoelectrons were used for the imaging of (d).

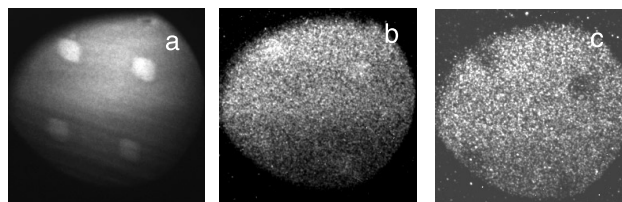


Figure 5 EXPEEM images obtained at BL-2A. Images were obtained by using electrons with kinetic energies of 0 eV(a), Au3d_{5/2} photoelectrons (b), Ta 3d_{5/2} photoelectrons(c). Accumulation times were 10 sec(a), 60 min (b), 30 min(c). Photon Energy was 2380 eV.

Fig. 4 に示すようなエネルギー選別像を得た [15]。しかし、コントラストは必ずしも改善されていない。これは、選別する光電子の運動エネルギーが小さく、2 次電子のバックグラウンドが大きくなり、コントラストが低下したためと考えられる。そこで、Ta の 3d 電子を選別して、結像を試みてみた。3d 電子はその運動エネルギーがさらに 200 eV ほど小さいため、0 eV 付近であわせた結像条件と若干異なることが予想されたが、実際は、大きく調整しなくても像を得ることができた。Fig. 5 にその結果を示す。この場合、サンプルにかかるバイアス電圧を変化させて、結像に用いる電子の運動エネルギーを調整した。像は Au の 3d を用いた時には、Au 領域がくっきりと表れているのに対して、Ta の 3d を用いているときは、Ta 領域が明るく、Au 領域が暗くなっていることがわかる。この領域では、2 次電子の放出が小さいため、光電子のピークがはっきりと現れたと考えられる。事実、Fig. 6a に示すように光電子エネルギー分散像でも、3d ピークははっきりとした輝線として現れた。さらに、Fig. 6b に、グレースケールをエネルギーに対してプロットしたものを示した。参考に半球型で得られ

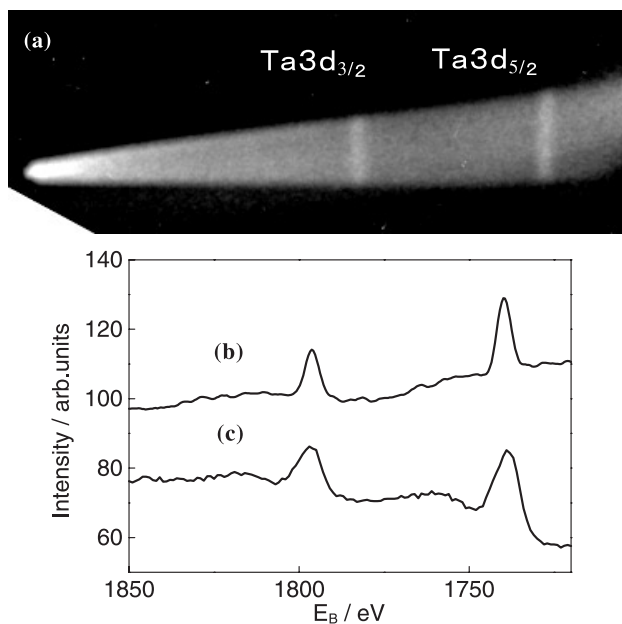


Figure 6 Photoelectron energy dispersion image (a) and its grey scale plot(b). The photoelectron spectrum obtained from a conventional hemispherical energy analyzer in the same energy range was given in (c).

た光電子スペクトルも示す。Fig. 6b, c 両者のピーク半値幅には大差がないことから、Wien filter 型エネルギー分析器においても十分なエネルギー分解能を得ることができることを示している。

5. 化学状態マッピング

以上の結果から EXPEEM による元素マッピングが可能であることが示された。次に化学状態に対してはどうか？ Fig. 7 に結像に用いる光電子を 1 eV 間隔で測定した 623 K に加熱後の試料の EXPEEM 像を示す。654 eV 付近で Ta 領域が明るくなっている。試料処理温度を変化させると、最も明るくなるエネルギー値が試料処理温度によりシフトした。Ta 領域のグレースケールをエネルギーに対してプロットすると、Fig. 8 のようになる。温度上昇に伴い、ピークがシフトすることが観測された。これは、

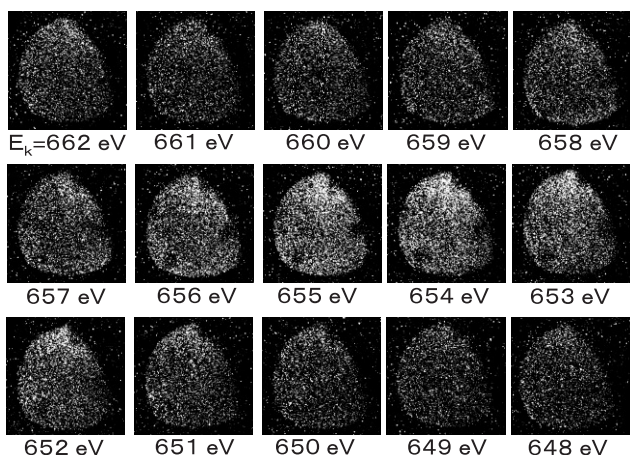


Figure 7 Energy-scan EXPEEM images of Ta 3d_{3/2} region.

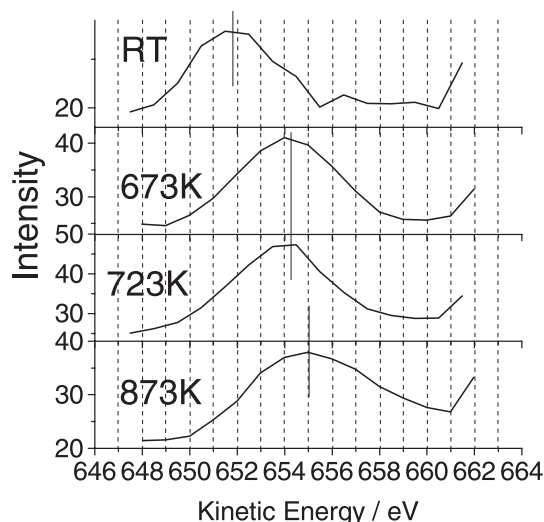


Figure 8 Photoelectron spectra obtained from the grey scales of energy-scan EXPEEM images. The numerals in the figures are treatment temperatures. A clear shift was observed between room temperature and 673 K.

高温で、表面の酸素や炭素が取り除かれるためであると考えられる。この結果は化学状態の異なるドメインを区別して結像できる可能性を示唆している。

6. 将来展望

以上の結果から、高エネルギー領域の X 線に対しても、EXPEEM 法が可能である。対物レンズの改良や Wien filter の改良で 1 桁以上の感度増加が期待される。さらに 10¹⁰ photons/mm²/s の光子数が必要であるが、これは、実験室系の強力 X 線でも出しよう X 線光子数であり、実験室レベルで取得することが可能であることを示している。高い時間分解能を達成するためには、やはり放射光が必要である。高輝度光源を利用することは、μm 領域に高い flux を集中できるので、10 nm のサブミリ秒の実験も現実味を帯びてくる。拡散や相転移が絡んだ触媒反応を理解するには、この程度のオーダの時間、空間分解能で十分と考えられる。たとえば、それぞれ異なるサイトが異なる活性を示し、物質の移動により、その二つのサイトが有機的に結びつき、新しい活性を示す触媒作用が知られている。その一例は MoO₃-Sb₂O₄ 触媒である。Mo サイトで炭化水素が活性化され、そこへ、Sb₂O₄ サイトで活性化された酸素がやってきて反応する。その結果、部分酸化物であるアクロレインが選択的に生成するといわれている [19]。酸素の流れや反応物の流れを EXPEEM で調べることで、この機構解明と制御法の確立が成し遂げられると期待される。

7. 謝辞

本実験は 2001 年から始まった化学状態識別 X 線光電子分光装置開発研究の現在までの成果を元にしたものである。2001 年に東大にあった本装置を放射光に移し、放射光での実験ができるように整備調整した安福秀幸博士（物質研 SPring-8）の功績が最も大である。同博士は、PF 移

転後数々の不具合を僅か半年の短期間でかつほぼ一人で修復し、その後1ヶ月にわたるマシンタイムでは、ほとんどトラブルなく稼働できる装置状態にした。かれの努力と Wien filter 型放出電子顕微鏡に対する技術と知識がなければ、高エネルギー EXPEEM 像観測はほとんど不可能であったろう。また、安福秀幸博士が SPring-8 に移ったのち、本装置を引き継ぎ、数々のデータを取得した堤哲也君（北海道大学）をはじめ、大南祐介君（現日立ハイテク）、松平宣明君（北海道大学）、川崎貴博君（北海道大学）、新美大伸博士（北海道大学）に感謝したい。新美大伸博士は、現在本装置の Wien filter を改良した新型 Wien filter の開発に取り組んでいる。日本電子の嘉藤誠博士、境悠治博士らにも、様々なご助言、ご援助をいただいた。本実験は、PF 課題番号 2001G312,2003G246 のもと行った。BL-2A、BL-11B での測定では、北島義典助手の様々な援助をいただいた。さらに、野村昌治教授には、EXPEEM の PF への搬入を快く受け入れていただいた。最後に東京大学の岩澤康裕教授には、本装置の導入初期から様々なご指導をいただき、PF への搬出の際にはご援助をいただいた。

本研究は、文部科学省科学研究費基盤研究 (B)(2)11440202 および振興調整費「産学官共同研究の効果的な推進」事業の支援を得て遂行された。

引用文献

- [1] P. L. Gai, K. Kourtakakis, D. R. Coulson and S. G.C.: "Catalyst Materials for High-Temperature processes", ed. by K. S. Remesh, M. Misono and P. L. Gai (The American Ceramic Society, Ohio, 1997) p.127.
- [2] H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch and G. Ertl, *Nature* **343**, 355 (1990).
- [3] M. D. Graham, Y. G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund and G. Ertl, *Science*, **264**, 80 (1994).
- [4] K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund and G. Ertl, *Phys.Rev.B*, **50**, 8043 (1994).
- [5] M. D. Graham, M. Baer, I. G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund and G. Ertl, *Phys.Rev. E*, **52**, 76 (1995).
- [6] K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund and G. Ertl, *J.Chem.Phys.*, **102**, 8175 (1995).
- [7] K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund and G. Ertl, *Surf.Sci.*, **374**, 125 (1997).
- [8] J. Lauterbach, K. Asakura, P. B. Rasmussen, H. H. Rotermund, M. Baer, M. D. Graham, I. G. Kevrekidis and G. Ertl, *Physica D*, **123**, 493 (1998).
- [9] S. Gunther, B. Kaulich, L. Gregoratti and M. Kiskinova, *Prog in Surf.Sci.*, **70**, 187 (2002).
- [10] S. Anders, H. A. Padmore, R. M. Duarte, T. Renner, T. Stammer, A. Scholl, M. R. Scheinfein, J. Stohr, L. Seve and B. Sinkovic, *Review of Scientific Instruments*, **70**, 3973 (1999).
- [11] ただし、2003年12月現在、SPring-8の物質研究所グループが、半球型エネルギー分析器とPEEMを組み合わせた硬X線領域のEXPEEM装置をまさに実現しようとしている。H. Yoshikawa, M. Kato, Y. Sakai and S. Fukushima, *Hyomen Kagaku*, **23**, 285 (2002).
- [12] Y. Yamaguchi, S. Takakusagi, Y. Sakai, M. Kato, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J.Mol.Catal.*, **141**, 129 (1999).
- [13] S. Takakusagi, M. Kato, Y. Sakai, K. Fukui, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J.Microscopy*, **200**, 240 (2000).
- [14] H. Yasufuku, Y. Ohminami, T. Tsutsumi, K. Asakura, M. Kato, Y. Sakai, Y. Kitajima and Y. Iwasawa, *Chem.Lett.*, 842 (2002).
- [15] T. Tsutsumi, Y. Ohminami, K. Asakura, H. Yasufuku, M. Kato, Y. Sakai, Y. Kitajima and Y. Iwasawa, *Hyomen Kagaku*, **24**, 509 (2003).
- [16] Y. Harada, S. Yamamoto, M. Aoki, S. Masuda, T. Ichinokawa, M. Kato and Y. Sakai, *Nature*, **372**, 657 (1994).
- [17] Y. Sakai, M. Kato, S. Masuda, Y. Harada and T. Ichinokawa, *Surf. Rev.Lett.*, **5**, 1199 (1998).
- [18] H. Yasufuku, M. Okumura, T. Ibe, K. K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2447 (2001).
- [19] B. Delmon and G. F. Froment, *Catal.Rev.*, **38** (1996) 69.
- [20] U. Johansson, H. Zhang and R. Nyholm, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **84**, 45 (1997).
- [21] J. Voss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **84**, 29 (1997).
- [22] H. Ade, A. P. Smith, H. Zhang, G. R. Zhuang, J. Kirz, E. Rightor and A. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **84**, 53 (1997).
- [23] L. Casalis, W. Jark, D. Kiskinova et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 4870 (1995).
- [24] S. Gunther, A. Kolmakov, J. Kovac, L. Casalis, L. Gregoratti, M. Marsi and M. Kiskinova, *Surf. Sci.*, **377**, 145 (1997).
- [25] M. Kiskinova and G. Paolucci, *Surf. Sci.*, **377**, 735 (1997).
- [26] B. P. Tonner and G. R. Harp, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 853 (1988).
- [27] C. Ziethen, O. Schmidt, G. Fecher, C. M. Schneider, G. Schoenhense, R. Froemter, M. Seider, K. Grzelakowski, M. Merkel, D. Funnemann, W. Swiech, H. Gundlach and J. Kirschner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **88-91**, 983 (1998).
- [28] W. Swiech, G. H. Fecher, C. Ziethen, O. Schmidt, G. Schoenhense, K. Grzelakowski, C. M. Schneider, R. Fromter, H. P. Oepen and J. Kirschner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **84**, 171 (1997).
- [29] C. Coluzza and R. Moberg, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **84**, 109 (1997).

(2004年1月21日原稿受付)

著者紹介

朝倉清高 理学博士
北海道大学触媒化学研究センター 教授
札幌市北区北21条西10丁目