

# 完全大気圧下での軟 X 線光電子分光測定に成功

## ——基礎化学の解明から触媒や燃料電池の開発へ——

物性研究所 軌道放射物性研究施設 堀尾 眞史、松田 巖

### 〔研究の背景と経緯〕

軟 X 線光電子分光は、軟 X 線照射によって物質から放出される光電子の検出により、物質中の電子状態を決定する手法である[1]。物質内部での電子間の相互作用により光電子は強い散乱を受けるため、表面近傍の深さ $\sim 2$  nm の領域からしか光電子を取り出すことはできない。しかし、その表面感受性を逆手に取れば、表面近傍で起こる現象のみにターゲットを絞って元素や化学種を評価することが可能である。その特性が生かされる最たる例が触媒表面における化学反応だと言える。日々の暮らしに欠かせないアンモニア・水素等の生成反応や、有毒ガス・温室効果ガスの分解反応など、気体の反応を促進するための触媒開発に対するニーズは日増しに高まっている。材料開発のうえでは、触媒表面における化学反応素過程の理解が必須であり、その解明には軟 X 線光電子分光による化学状態解析が適していると言える。

しかし、光電子分光測定をガス環境下で行うには困難が伴う。その理由として第一に、軟 X 線は空気中の気体分子によって吸収されやすく、試料への照射前に軟 X 線の強度が著しく減衰することが挙げられる。そして第二に、試料から放出された光電子もまた気体分子によって強い散乱を受けるため、大気中では光電子を検出器へと導くことが難しい。これらの問題を一挙に解決するのが真空環境であることから、光電子分光測定は通常超高真空下で実施するものとされてきた。

近年、光電子計測技術と放射光 X 線技術の進展を糧に、ガス環境下においても光電子分光測定を行うための開発が行われてきた。軟 X 線雰囲気光電子分光装置は現在では世界中の放射光施設のビームラインに設置され、表面化学研究に供されている。しかし、気体圧力は 0.13 気圧(0.13 bar)が限界であり[2]、大気圧下で起こる多くの化学反応に対応できないという課題があった。そこで我々は、大気圧下での軟 X 線光電子分光測定を実現すべく、東北大学キャンパス内に建設され 2024 年度に運用が始まったばかりの放射光施設 NanoTerasu にて、大気圧下軟 X 線光電子分光装置の開発を行った(図 1)。

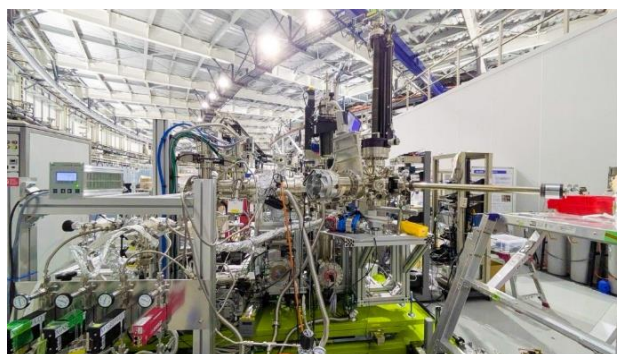


図 1: NanoTerasu BL08U で開発した世界初の大気圧下軟 X 線光電子分光装置。

### 〔研究の内容〕

雰囲気光電子分光測定において鍵となるのは、ガスによる軟 X 線と光電子の減衰を可能な限り抑制することである。そのためには、軟 X 線の出射口と光電子の取り込み口を限りなく試料に近づけ、軟 X 線と光電子のガス中の通過距離を最小限に抑えるのが得策である。我々は、まず軟 X 線の減衰を避けるために、真空管から成る軟 X 線導入路を用意した[図 2(a)]。先端には軟 X 線領域で高い透過率を持つ SiN 薄膜(厚さ 200 nm)を取り付けた。これにより、X 線を導きつつも真実的にはビームラインと測定槽とを隔てることができ、ビームラインを真空状態に保ったまま測定槽に気体を導入することができる。さらに、この軟 X 線導入路を可動ステージと組み合わせることで、試料のごく近傍( $\sim 5$  mm)まで SiN 膜を近づけられる環境を整えた。その結果、X 線がガス中を通過する距離を最小限に抑え、ガスで X 線が減衰しきる前に試料に照射することが可能となった。

一方、ガスによる光電子の散乱を抑えるべく、分析器の先端にアパーチャーコーン[図 2(b)]を取り付けた。高電圧を印加する電子分析器本体の内部は高真空状態にする必要があるが、測定槽との間をコンダクタンスの悪いアパーチャーで仕切ることにより、測定槽にガスを導入することが可能となる。また、測定時に試料をアパーチャーコーンの先端ごく近傍まで近づけることで光電子のガス中移動距離が削減され、光電子の減衰が抑えられることになる。ただ

し、アパーチャーの開口が大きすぎると光電子分析器へのガス流入量が増大し、分析器内部の真空を保てなくなるといった問題が生じる。実際、雰囲気光電子分光でよく用いられる直径  $300\text{ }\mu\text{m}$  のアパーチャーを装着すると、測定槽に導入できるガス圧は高々  $30\text{mbar}$  程度であった。そこで我々は、分子科学研究所の工作室の協力の元、収束イオンビーム(FIB)加工を施すことで直径  $24\text{ }\mu\text{m}$  のアパーチャーコーンを製作し[図 2(b)]、光電子分析器の先端に取り付けた。さらに、測定槽と光電子分析器との間に差動排気を一段階追加し、分析器側のガス排気量の増加を図った。その結果、測定槽を大気圧にしても光電子分析器を高真空に保つことのできるシステムが完成した[図 2(c)]。

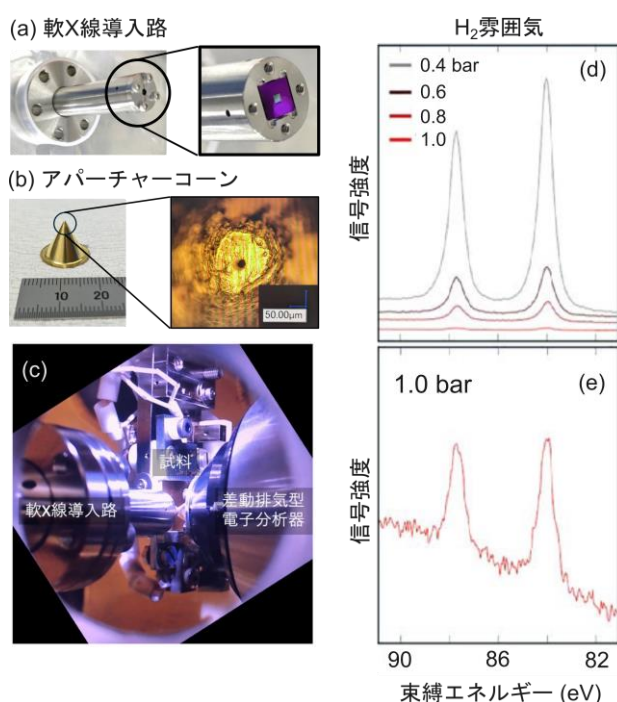


図 2: 大気圧下軟 X 線光電子分光装置の構成要素とパフォーマンス。(a) 軟 X 線導入路。先端部には軟 X 線を透過する SiN 薄膜が取り付けられている。(b) 電子分析器先端に取り付けたアパーチャーコーン。FIB 加工によって先端に開けた直径  $24\text{ }\mu\text{m}$  の穴から光電子を取り込む。(c) 軟 X 線導入路とアパーチャーコーン付きの光電子分析器を配置した測定槽の内観。(d)  $\text{H}_2$  雰囲気中でガス圧を変えながら測定した金箔試料の Au 4f 光電子スペクトル。(e) (d) に示された  $1.0\text{ bar}$  のスペクトルの拡大図。

光電子信号を減衰させる因子を徹底的に抑制したうえで、最後に鍵を握るのは入射X線の強度である。光電子放出は線形応答であり、入射X線の強度に比例して光電子信号は増幅される。我々が装置を開発した NanoTerasu は 2024 年度に運用が開始されたばかりの放射光施設であり、軟 X 線領域では日本の他放射光施設に比べておよそ 100 倍の輝

度を持つため、大気圧下軟X線光電子分光測定を実現するにはまたとない環境であった。

NanoTerasu BL08U にて上記の要素を統合した雰囲気光電子分光装置を建設し、 $\text{H}_2$  ガス中の光電子分光測定を行った[3]。入射 X 線のエネルギーは、軟 X 線領域の  $h\nu = 800 \text{ eV}$  に設定した。雰囲気光電子分光測定を行う際には、一般に試料をアパーチャーから  $\phi \sim 2\phi$  ( $\phi$  はアパーチャーの直径) 以上離れた状態で測定を行う必要がある。これは、アパーチャー近くではガスの排気により圧力低下が起こるためである。今回の測定では、試料とアパーチャー間の距離を  $60 \mu\text{m}$  とし、アパーチャー径  $\phi = 24 \mu\text{m}$  に対して  $2\phi$  よりも有意に大きく設定した。図 2(d),(e) に示すのは、金箔から放出された  $\text{Au } 4f$  内殻光電子のスペクトルである。 $\text{H}_2$  ガス圧の上昇に伴って光電子ピーク強度は減少するものの、大気圧(1 bar)においても明瞭な信号を観測することに成功した。図 2(e) に示すスペクトルの測定に費やした時間は 8 分間であり、化学反応中に変化する電子状態のリアルタイム追跡にも対応できる時間スケールである。

## 「まとめと展望」

本研究での大気圧下軟 X 線光電子分光装置の開発により、超高真空( $10^{-13}$  bar)から大気圧(1 bar)の 13 桁に及ぶ圧力範囲での元素・化学種分析が可能となった。今後、触媒・燃料電池材料表面での反応中の化学状態解析に活用されることが期待される。NanoTerasu では、コアリション制度により企業との共同研究が積極的に進められている。企業の実材料開発の現場でも役立つような知見が得られれば、基礎化学に留まらない幅広い領域で化学の発展に貢献できるものと期待される。

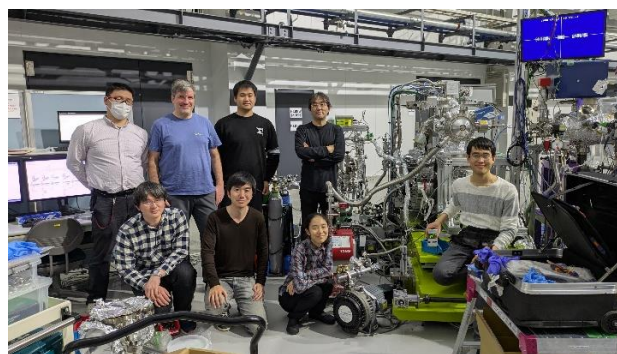


図 3: 大気圧下軟 X 線光電子分光装置の開発に携わった諸氏。

[謝辭]

本研究成果は、物性研究所の和田哲弥氏、Yifu Liu 氏、村野由羽氏、櫻井遥大氏、鷺見寿秀氏、宮本将成氏、東北大学の山本達教授(当時：准教授)との共同研究によるものであり、NanoTerasu BL08U への装置設置について光科学イノベーションセンターにご協力いただいた。本研究は、科研費「基盤研究(S)(課題番号:JP21H05012)」、「JST CREST(課題番号:JPMJCR21O4)」の支援により実施された。また、本研究の一部は国立大学法人東北大学による3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu 戦略的活用推進支援制度の支援を受けて実施された。

### [参考文献]

- [1] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy (Springer, New York, 2003).
- [2] S. Kaya, H. Ogasawara, L.-Å. Näslund, J.-O. Forsell, H. S. Casalongue, D. J. Miller, A. Nilsson, Catal. Today **205**, 101 (2013).
- [3] Tetsuya Wada, Masafumi Horio, Yifu Liu, Yu Murano, Haruto Sakurai, Toshihide Sumi, Masashige Miyamoto, Susumu Yamamoto, Iwao Matsuda, Appl. Phys. Express **18**, 036504 (2025).

