

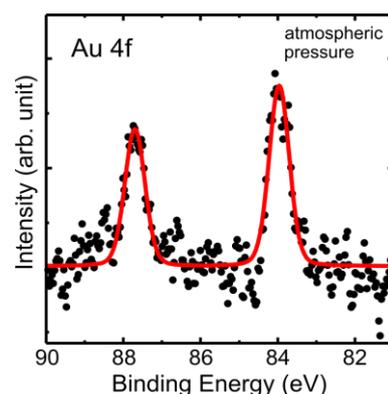
大気圧光電子分光と実用システムオペランド計測

高木 康多：高輝度光科学研究センター／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]。従来の光電子分光(XPS)は真空下の測定が必須であったが、近年の差動排気型の光電子アナライザーの開発と高輝度の放射光の利用により 3000 Pa 程度のガス雰囲気下での光電子分光測定が可能となり、固体表面上でのガス反応や電池の電極反応へ応用されている[2]。この 3000 Pa のガス圧は水の室温での飽和水蒸気圧よりも大きいため、液体の水を直接計測できるようになるなど XPS 測定の適用範囲は大きく広がった。しかし実用的な化学反応は大気圧下で起こるものも多く、さらに高いガス圧下での XPS 測定が望まれる。そこで我々は NAP-HAXPES における測定圧力上限をさらに上昇させるための研究開発を進めてきた。

NAP-HAXPES において測定圧力の上限を引き上げるためには、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て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した上で、さらに試料とアパーチャー間の距離(作動距離:WD)を短くして試料から放出された光電子の雰囲気ガスによる散乱に起因する信号の減衰を抑える必要がある。我々は集束イオンビーム加工により直径 30 μm のアパーチャーを作製し 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 μm × 横 20 μm まで集光してある。また 1 μm 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 θ ステージを用いて試料位置を精密に制御し、WD をアパーチャーの直径の二倍の 60 μm 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 Au(111)/Mica の NAP-HAXPES 測定をおこなった。測定槽内に大気を導入し雰囲気ガス圧力を 1 Pa から大気圧まで上昇させて、Au 4f および Au 3d_{5/2} のスペクトルを測定し、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を確認した[3]。

NAP-HAXPES の測定圧力の上限が引き上げられたことにより、様々な試料へのオペランド計測が可能になり XPS 測定の応用範囲を大きく広げることができる。例えば燃料電池電極において反応効率を上げるためには十分な湿度が必要であり、その上で燃料となる酸素ガスが必要である。よって 30 kPa 程度のガス圧下での測定を行うことによってはじめて実際の燃料電池動作時の電極反応を計測できることになる。また大気圧付近で動作する水素吸蔵金属などの電子状態変化も直接観察できるようになる。講演ではこれらガス雰囲気下での XPS 測定の応用例なども紹介し議論する予定である。



大気圧下の Au4f スペクトル測定

参考文献

- [1] Y. Takagi et al., Appl. Phys. Lett., **105**, 131602 (2014).
- [2] Y. Takagi et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 6013-6021 (2017).
- [3] Y. Takagi et al., Appl. Phys. Exp., **10**, 076603 (2017).

関連 web

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2017/170628/