ミニチュア円筒鏡型分析器 (CMA) を用いた 脱離イオンの運動エネルギー分布測定 —凝縮 H₂O の内殻励起誘起 H⁺ 脱離研究への応用—

間瀬 一彦^{*1,*2}・立花 隆行^{*3}・小林 英一^{*1,*4}・森 正信^{*5}
八木 秀樹^{*5}・奥平 幸司^{*5,*6}・上野 信雄^{*5,*6}・荒川 一郎^{*3}

Measurements of Ion Kinetic Energy Distribution Using a Miniature Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)—Application for H⁺ Desorption Induced by Core-Level Excitations of Condensed Water

Kazuhiko MASE^{*1,*2}, Takayuki TACHIBANA^{*3}, Eiichi KOBAYASHI^{*1,*4}, Masanobu MORI^{*5},
Hideki YAGI^{*5}, Koji K. OKUDAIRA^{*5,*6}, Nobuo UENO^{*5,*6} and Ichiro ARAKAWA^{*3}

^{*1}Institute of Materials Structure Science, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

^{*2}PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi 332-0012, Japan

^{*3}Graduate School of Science and Technology, Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku 152-8588, Japan

^{*4}Inoue Foundation for Science, 15-15 Nanpeidaicho, Shibuya-ku 150-0036, Japan

^{*5}Graduate School of Science and Technology, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku 263-8522, Japan

^{*6}Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku 263-8522, Japan

(Received January 4, 2005, Accepted February 12, 2005)

We have developed a miniature cylindrical mirror analyzer (CMA) for ion kinetic energy measurements. The CMA consists of a shield for electric field, inner and outer cylinders, a pinhole, and microchannel plates. We have applied it for the measurements of kinetic energy distribution of H⁺ desorbed by O 1s transitions of condensed H₂O.

1. はじめに

固体表面に電子線あるいは光子を照射して電子状態を励起すると分子やイオンなどが脱離する。この現象は、電子遷移誘起脱離 (Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET) と呼ばれており、真空科学、表面科学分野において活発に研究されている¹⁻³⁾。脱離イオンの運動エネルギー分布を測定すると、脱離に寄与するポテンシャルエネルギー曲面に関する情報が得られるので、DIET 研究の初期から阻止電場型エネルギー分析器による研究が行なわれていた^{4,5)}。その後、PI 筒磁場型分析器⁶⁾や静電半球型分析器⁷⁾を用いた測定が行なわれているが、イオン運動エネルギー測定例は一般的に少ない。

近年、波長可変の軟 X 線放射光を利用することによって選択的な励起に由来する DIET 研究が活発に行なわれるようになり、脱離イオンの運動エネルギー測定に基づくイオン脱離機構研究があらためて関心を集めている⁸⁻¹²⁾。内殻イオン化に由来するイオン脱離は、①光電子放出による内殻イ

オン化状態 ((内殻準位)⁻¹ 状態) の生成 (∼0.1 fs)、②オージェ過程による価電子 2 正孔状態 ((価電子軌道)⁻² 状態) の生成 (1∼10 fs)、③ (価電子軌道)⁻² の反発的ポテンシャルに沿ったイオン脱離 (10∼100 fs)、という 3 段階のオージェ刺激イオン脱離機構 (Fig. 1) で説明されているので¹³⁾、脱離イオンの運動エネルギー分布を測定すれば、(価電子軌道)⁻² 状態のポテンシャル曲面の勾配などに関する情報が得られると期待される。D. Coulman らは阻止電場型エネルギー分析器を用いて凝縮した水 (H₂O) の O 1s (酸素の内殻準位) から 4a₁ 軌道 (O-H 反結合性の最低非占有軌道) への共鳴励起 (4a₁ ← O 1s) および O 1s イオン化によって脱離する水素イオン (H⁺) の運動エネルギーを測定し、イオン化の場合の H⁺ 運動エネルギーピーク位置が 5 eV くらいと大きいのに対して 4a₁ ← O 1s においては 3.5 eV くらいと小さいことを見出した⁸⁾。Weimar らは放射光のパルス特性を利用した飛行時間型分析器を用いて、CO/Ru(001) の O 1s 吸収端領域において脱離する O⁺ の運動エネルギーを測定し、その分布が O 1s⁻¹2π¹ 状態、O 1s⁻¹1π⁻¹2π² 状態、O 1s⁻¹1π⁻¹2π² 状態、O 1s⁻¹1π⁻²2π³ 状態への励起の場合でそれぞれ異なることを報告した⁹⁾。また、Comtet らは CMA の後ろに四重極質量分析器を取り付けた装置で O₂/Si(111) の Si 2p イオン化由来の O⁺ の運動エネルギー分布を測定し、その基盤温度依存性に基づいてイオン脱離機構を議論している¹⁰⁾。Chen らは 45°セクター型エネルギー分析器付き四重極質量分析器で凝縮 SiCl₄¹¹⁾と凝縮 Si(CH₃)₂Cl₂¹²⁾の Si 2p, Cl 2p 吸収端領域の Cl⁺ の運動エネルギー分布を測定し、Cl 2p から σ(Si-Cl)* (Si-Cl 反結合性 σ 軌道) への共鳴励

^{*1} 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
(〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

^{*2} 科学技術振興機構さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

^{*3} 学習院大学大学院自然科学研究科 (〒152-8588 東京都豊島区目白 1-5-1)

^{*4} 井上科学振興財団 (〒150-0036 東京都渋谷区南平台町 15-15)

^{*5} 千葉大学大学院自然科学研究科 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

^{*6} 千葉大学工学部 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Fig. 1 Diagram of Auger stimulated ion desorption. When a surface is irradiated by soft X-rays ion desorption is induced by a following three-step process, i.e., 1) formation of a core-hole ((core)⁻¹) state by a core-electron emission (~0.1 fs), 2) formation of a valence-orbital-two-hole (VO⁻²) state by an Auger transition (1~10 fs), 3) ion desorption along repulsive potential energy surface (PES) of the VO⁻² states (10~100 fs). The origins of the repulsiveness are Coulomb repulsion of the two holes and the electron missing from the bonding orbitals. So, the degree of repulsiveness of the PES is different for different VO⁻² states. The ion kinetic energy (EK_{ion}) reflects the degree of repulsiveness of the PES of the VO⁻² states. When the PES is more repulsive, the corresponding EK_{ion} is larger.

起の場合のみ、Cl⁺の運動エネルギーが高エネルギー側に0.3 eVシフトすることを見出した。これらの研究は、放射光による選択的励起に由来する脱離イオンの運動エネルギー分布測定がイオン脱離研究において非常に有用であることを示している。しかしながらイオン脱離機構に基づいてイオン運動エネルギー分布を考察した論文はほとんどない。また、従来の研究は専用装置を持つグループに限られているため、一般に普及するには到っていない。そこで我々は最近開発した電子エネルギー分析用CMA¹⁴⁾を改造し、汎用の超高真空装置に取り付けることができるイオンエネルギー分析器を開発した。さらに、凝縮H₂Oの酸素内殻励起に由来するH⁺の運動エネルギー分布を測定したので報告する。

2. ミニチュアCMA

我々が実験に用いたミニチュアCMAの断面図を**Fig. 2**に、写真を**Fig. 3**に示す。CMAは超高真空仕様であり、電場シールドと外円筒電極、内円筒電極、内径2.0 mmのピンホール、マイクロチャンネルプレート(MCP、浜松ホトニクス、F4655)から構成されている。電子エネルギー分析用CMA¹⁴⁾から変更した点は、1)チャンネルトロン代わりにMCPを用いて入り口電極に負電位を印加できるようにした、2)イオン捕集効率を高めるためにピンホールの内径を2 mmとした、の2点である。SIMION 3D version 7.0 (ホー

Fig. 2 Cross section of the miniature cylindrical mirror analyzer (CMA) for ion kinetic energy measurements. The CMA consists of a shield for electric field, an inner cylindrical electrode with two meshes, an outer cylindrical electrode, and microchannel plates (MCP). The trajectories of ions from a pointed source with a kinetic energy of 4.2 eV for polar angles of 29°~41° with 2° step are shown based on the simulation with the SIMION 3D version 7.0. The voltages of the sample and the inner cylindrical electrode are 0 V while that of the outer cylindrical electrode is +2.5 V. The voltage of the entrance of the MCP is -2000 V.

ムページ：<http://www.sisweb.com/simion.htm>)を用いて、点源から脱離するイオンのトラジェクトリを求めた結果を**Fig. 2**に示す。MCP前面に-2000 Vを印加しているので、ピンホールから漏れる電場によりイオンはピンホールに引き込まれる。したがって、後ろのメッシュを通過したイオンはほぼMCPに検出される。このため、エネルギー分解能はE/ΔE=6程度と低い。イオンの取込み立体角は電子エネルギー分析用CMA¹⁴⁾と同様に0.72 srである。

3. 水素イオンの運動エネルギー測定

ミニチュアCMAは、動作距離100 mmのZステージと20 mmの直線導入、ティルト調整機構を介して、外径114 mmのコンフラットフランジ(CF114)上に一体で組み立てた(**Fig. 3**参照)。このため、CMAの焦点を試料上のビーム位置に容易に合わせることができる。この装置を多目的超高真空槽に取り付けて、物質構造科学研究所の放射光施設PF-8Aに設置した。放射光軸とCMAの軸がなす角は90°である。H₂O凝縮層は超高真空下で80 Kに冷却した基盤をH₂Oガスに50 L暴露して作製した。この試料表面にp偏光の放射光を表面法線方向から84°の角度で照射し、脱離するイオンの運動エネルギー分布を測定した。得られたスペクトルを**Fig. 4**に示す。この系では脱離イオンの99.8%はH⁺であることが知られている⁸⁾。4a₁←O 1s共鳴(hν=532.9 eV)¹⁵⁾での運動エネルギー分布は著しく低エネルギー側にシフトしており、ピーク位置は3.5 eVである。この結果はCoulmanらの報告と一致している⁸⁾。また、イオン運動エネルギーを1.3, 2.9, 4.4, 5.9 eVに固定して測定したエネルギー選別イオン収量スペクトルを**Fig. 5**に示す。4a₁←O 1s共鳴における3 eV以下の低速H⁺の収量はO 1sイオン化(hν>~547 eV)の場合の2~3倍になっている。

イオン運動エネルギー分布スペクトルにはイオン脱離確率

Fig. 3 Photographs of the miniature CMA for ion kinetic measurements. (a) The diagonal front view, (b) the side view, (c) the diagonal back view and (d) the front view.

Fig. 4 Kinetic energy distributions of ions desorbed from condensed H_2O measured using the miniature CMA at $h\nu = 529.9, 530.9, 532.9, 535.9, 538.9, 539.9, 545.9$, and 606.9 eV. $h\nu = 532.9$ eV corresponds to the $4a_1 \leftarrow O\ 1s$ resonant transition. The ordinate corresponds to $EN(E)$ where $N(E)$ is the ion number with a kinetic energy of E , because the distribution is measured by a CMA. The energy resolution ($E/\Delta E$) is 6.

の運動エネルギー依存性やイオン脱離に寄与するポテンシャル曲面の勾配などに関する情報が含まれる^{16,17}。凝縮 H_2O の $4a_1 \leftarrow O\ 1s$ 共鳴励起に由来する H^+ 脱離の機構として我々は、① $(O\ 1s)^{-1}(4a_1)^1$ 内殻励起状態の生成 (~ 0.1 fs)、② $(O\ 1s)^{-1}(4a_1)^1$ 内殻励起寿命内 (< 6 fs) における HO-H 結合の伸張、③ スペクターオージェ過程による $(\text{価電子軌道})^{-2}(4a_1)^1$ 状態の生成 (~ 6 fs)、④ $(\text{価電子軌道})^{-2}(4a_1)^1$ 状態の反発的ポテンシャル曲面に沿った H^+ 脱離、という 4 段階のイオン脱離機構を提出している¹³。一方、凝

縮 H_2O の $O\ 1s$ イオン化における H^+ 脱離機構は、① $(O\ 1s)^{-1}$ 内殻イオン化状態の生成、② ノーマルオージェ過程による $(\text{価電子軌道})^{-2}$ 状態の生成 (~ 6 fs)、③ $(\text{価電子軌道})^{-2}$ 状態の反発的ポテンシャル曲面に沿った H^+ 脱離という 3 段階機構で説明できる¹³。表面に残る OH 基は隣接 H_2O 分子と水素結合しているので、主要な H^+ の脱励起過程は HO- から H^+ への電子トンネリングである。このため、通常運動エネルギー < 3 eV の低速イオンの脱離確率は小さい。ところが、 $4a_1 \leftarrow O\ 1s$ 共鳴における 4 段階 H^+ 脱離

Fig. 5 Kinetic-energy-selected ion yield spectra for condensed H_2O measured using the miniature CMA. $h\nu = 532.9 \text{ eV}$ corresponds to the $4a_1 \leftarrow 1s$ resonant transition.

機構の特徴は O 1s 内殻正孔寿命内に HO-H 結合の伸張が起きたあとでスペクテーターオージェにより HO-H⁺ が生成する点である。HO- から H⁺ への電子トンネリング確率は OH-H⁺ 間距離が増すと指数関数的に減少する。このため、とくに低速 H⁺ の脱離確率が O 1s イオン化の場合と比べて増大すると予測される。Fig. 4 に示した H⁺ 運動エネルギー分布はこうした予測を裏づけている。

4. おわりに

イオン運動エネルギー測定用ミニチュア CMA を開発して、凝縮 H_2O の内殻励起に由来する脱離 H⁺ の運動エネルギー分布を測定した。本分光器の特長は、1) 立体角が大きい、2) 外径が 26 mm と小さい、3) 直線導入機・傾き調整機構と組み合わせて多目的超高真空槽に設置することができる、の 3 点である。また、本分析器は同軸対称鏡型電子エネルギー分析器¹⁸⁾と組み合わせると、電子-エネルギー選別イオンコインシデンス分光装置として利用できる。欠点は、1) エネルギー分解能が低い、2) 質量分解能がない、の 2 点である。エネルギー分解能は、1) タンデム化する、2) ピンホールを小さくする、3) MCP 入り口の高電場が漏れないようピンホールと MCP の間に接地したメッシュを設ける、といった改良を施すと改善できる。また、放射光のパルス特性を利用してイオンの飛行時間を測定できるようにすれば、質量分解能も持たせることができる⁹⁾。さらに、外径 34 mm で設計した 70 mm コンフラットフランジマウント型イオンエネルギー分析用 CMA も製作している¹⁶⁾。

謝辞

本研究は科研費基盤研究 (C) (課題番号 No. 14540314) と高エネルギー加速器研究機構共同開発研究、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業個人型研究の助成を受け、高エ

ネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題 2002G024 のもとに行なわれました。実験を手伝ってくださった山本勇氏 (千葉大工) に感謝します。

〔文 献〕

- 1) T. E. Maday: *Surf. Sci.*, **299/300** (1994) 824.
- 2) R. D. Ramsier and J. T. Yates, Jr: *Surf. Sci. Rep.*, **12** (1991) 243.
- 3) 桜井 誠, 平山孝人, 荒川一郎: *放射光学会誌*, **5** (1992) 329.
- 4) P. A. Redhead: *Vacuum*, **13** (1963) 253.
- 5) P. A. Redhead: *Can. J. Physics*, **42** (1964) 886.
- 6) M. Nishijima and F. M. Propst: *J. Vac. Sci. Technol.*, **7** (1970) 410.
- 7) M. Nishijima, K. Fujiwara and T. Murotani: *J. Appl. Phys.*, **46** (1975) 3089.
- 8) D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner and D. Menzel: *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 58.
- 9) R. Weimar, R. Romberg, S. P. Frigo, B. Kassühlke and P. Feulner: *Surf. Sci.*, **451** (2000) 124.
- 10) G. Comtet, G. Dujardin and L. Hellner: *Surf. Sci.*, **528** (2003) 210.
- 11) J. M. Chen, K. T. Lu and J. M. Lee: *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 5087.
- 12) J. M. Chen, K. T. Lu, J. M. Lee, C. I. Ma and Y. Y. Lee: *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 243002.
- 13) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Sekitani and S. Nagao: *Fizika Nizkikh Temperatur*, **29** (2003) 321 (*Low Temperature Physics*, **29** (2003) 243), and references therein.
- 14) 間瀬一彦, 小林英一, 森 正信, 小林芳治, 寺嶋眞一, 奥平幸司, 上野信雄: *真空*, **47** (2004) 334.
- 15) R. Romberg, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, P. Feulner and D. Menzel: *Surf. Sci.*, **451** (2000) 116.
- 16) E. Kobayashi, A. Nambu and K. Mase: *Surf. Sci.* 投稿中.
- 17) A. Nambu, E. Kobayashi, K. Isari, M. Mori, K. K. Okudaira, N. Ueno and K. Mase, 執筆中.
- 18) 漁 剛志, 吉田啓晃, 下條竜夫, 小林英一, 間瀬一彦, 長岡伸一, 田中健一郎: *真空*, **46** (2003) 377.