シングルバンチ放射光とミニチュア円筒鏡型分析器 (CMA) を 用いた脱離イオンの質量と運動エネルギー分布の同時測定 —凝縮 NH_3 の内殻励起誘起 H^+ 脱離研究への応用—

小林 英一^{*1,*2}・奥平 幸司^{*3}・間瀬 一彦^{*1,*4,*5}

Simultaneous Measurements of Mass and Kinetic-Energy Distribution of Ions Using a Miniature Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) and Synchrotron Radiation under the Single-Bunch Mode Operation —Application for H^+ Desorption Induced by Core-Level Excitations of Condensed Ammonia—

Eiichi KOBAYASHI^{*1,*2}, Koji K. OKUDAIRA^{*3} and Kazuhiko MASE^{*1,*4,*5}

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

^{*2}Present Address: SAGA Light Source, 8-7 Yayoigaoka, Tosu, Saga 841-0005, Japan

^{*3}Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cyo, Inage-ku 263-8522, Japan

^{*4}PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 5 Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075, Japan

^{*5}The Graduate University for Advanced Studies, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

(Received January 30, 2007, Accepted July 7, 2007)

We measured mass and kinetic-energy distribution of desorbed ions using a miniature cylindrical mirror analyzer (CMA) and synchrotron radiation under the single-bunch mode operation. We have applied it for the measurements of kinetic energy distribution of ions desorbed by N 1s transitions of condensed NH_3 .

1. はじめに

表面に軟 X 線を照射すると、1) 内殻電子の放出 (~ 0.1 fs), 2) オージェ過程 ($1\sim 10$ fs), 3) 正孔-正孔のクーロン反発と結合性軌道における電子欠損によるイオン脱離 ($10\sim 100$ fs) という 3 段階のオージェ刺激イオン脱離 (Auger stimulated ion desorption, ASID) が起きることが知られている¹⁻³⁾。ASID 脱離機構を解明するには、イオン脱離に関与する励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の傾きと寿命に関する情報を得ることが重要であり、そのためにはイオンの運動エネルギー (kinetic energy, KE) 分布を測定することが有効である。

脱離イオンの運動エネルギー分布は、阻止電場型分析器⁴⁻⁹⁾、円筒磁場型分析器¹⁰⁾、同心半球型分析器¹¹⁾、シングルバンチ放射光と飛行時間型分析器を組合せた装置¹²⁾、四重極質量分析器と円筒鏡型分析器 (CMA) を組合せた装置¹³⁾、四重極質量分析器と 45° 扇型分析器を組合せた装置^{14,15)} によってこれまで測定されてきた。我々はミニチュア CMA とシングルバンチ放射光 (パルス間隔: 624 ns, パルス幅: 100 ps) を用いて、イオンの質量と運動エネルギーを

同時に測定する手法を開発し、凝縮アンモニア (NH_3) の窒素 1s 内殻 (N 1s) 励起に由来する脱離イオンの運動エネルギー分布測定に応用したので報告する。

2. ミニチュア円筒鏡型分析器 (CMA)

我々が実験に用いた外径 70 mm のコンフラットフランジ (ICF70) マウント型 CMA と ICF114 マウント型 CMA の模

Fig. 1 Miniature CMA mounted on a conflat flange with an outer diameter of (a) 70 mm and (b) 114 mm. The trajectories of ions from a pointed source for polar angles of $24^\circ \sim 28^\circ$ with 1° step are shown based on the simulation with the SIMION 3D version 7.0 (<http://www.simion.com/>).

^{*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} 現住所: 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8 丁目 7 番地)

^{*3} 千葉大学工学部 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

^{*4} 科学技術振興機構さきがけ (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

^{*5} 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

式図を **Fig. 1** に示す。CMA は超高真空仕様であり、磁気シールドと内円筒電極、外円筒電極、ピンホール、市販の電子増倍管（あるいはマイクロチャンネルプレート、microchannel plates, MCPs）で構成される。ICF70マウント型 CMA の詳細に関しては文献 16, 17 に詳述した。ICF114マウント型 CMA は ICF70マウント型 CMA の寸法をほぼ 1.7 倍にして製作した。イオン取込み角は、表面法線方向より $24^\circ \sim 28^\circ$ 、立体角は 0.16 sr である。この取込み角は 2 次の収束条件を満たす CMA（通常 $42.3 \pm 6^\circ$ ）¹⁸ よりも小さく、1 次の収束条件しか満たさない。しかしながら、イオン脱離収量は一般に脱離極角が増すと減少することが知られており¹⁹、凝縮 H_2O の場合、脱離極角が 25° では H^+ 脱離収量は 0° （表面法線方向）の場合の $60 \sim 50\%$ であるのに対し、 45° では 20% 以下になることが知られている。このため本 CMA はイオンの運動エネルギー測定には適している。

2. 実験

実験は、物質構造科学研究所放射光施設 PF の BL-13C にて行った。放射光の入射角は表面法線方向から 84° 、p 偏光であった。試料は、90 K に冷却した金薄膜を 100 L （ $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$, $1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa}$ ）のアンモニア（ NH_3 ）に曝露して作製した。

2.1 凝縮アンモニアの内殻励起に由来する脱離イオンの運動エネルギー測定

凝縮 NH_3 表面に 400.7 eV の軟 X 線放射光（表面 NH_3 分子の $\text{N } 1\text{s}$ 内殻準位から $4a_1$ 非占有軌道への共鳴励起（ $4a_1 \leftarrow \text{N } 1\text{s}$ ）に対応するエネルギー²⁰）を照射したときの脱離イオン運動エネルギー分布測定結果を **Fig. 2** に示す。この測定はマルチバンチ運転の時にっており、イオンは質量選別をしていない。ICF114 型 CMA によるイオン収量は、ICF70 型 CMA の 2 倍であった。低エネルギー側の分布形状の違いの原因としては、MCPs 前面に印加した電圧（ICF70 の場合 -2500 V 、ICF114 の場合 -2000 V ）による電場がピンホールから染み出す効果が考えられる。この効果は ICF114 型のほうが少ないので、ICF114 型のデータのほうが信頼できる。

イオンの低運動エネルギー側の分布を正確に測定するには MCPs の入口にメッシュを張って接地しておく必要がある。

Fig. 2 Kinetic energy distributions of ions desorbed from condensed NH_3 at $h\nu = 400.7 \text{ eV}$ measured with CMAs mounted on ICF70 (○) and ICF114 (●).

る。また、イオンの運動エネルギーの基準は真空準位であるので、正確に求めるには試料の仕事関数と CMA の仕事関数の差を考慮して補正する必要がある⁴⁻⁶。これらの点は今後の課題である。

2.2 凝縮アンモニアの内殻励起に由来する脱離イオンの質量と運動エネルギーの同時測定

ICF70マウント型 CMA とシングルバンチ放射光（パルス間隔： 624 nm ，パルス幅： 100 ps ）を用いて測定した凝縮 NH_3 の $4a_1 \leftarrow \text{N } 1\text{s}$ 内殻共鳴励起（ $h\nu = 400.7 \text{ eV}$ ），および $\text{N } 1\text{s}$ 内殻イオン化（ $h\nu = 412.5 \text{ eV}$ ）に由来する脱離イオンの飛行時間スペクトルを **Fig. 3** に示す。ピークが一つであることは、脱離したイオン種が一種類であることを示している。ピークがブロードとなっている理由は、イオン取り込み角度に $\pm 2^\circ$ の幅があり、イオンの軌跡（トラジェクトリ）によって飛行時間に差があるためである。この飛行時間スペクトルから脱離イオン種は H^+ と同定できる。この結果は従来の報告と一致している²⁰。イオン収量を積分してプロットしたイオン運動エネルギー分布を **Fig. 4** に併せて示した。 $4a_1 \leftarrow \text{N } 1\text{s}$ 共鳴励起では、幅が狭いイオン運動エネルギー分布が得られ、 $\text{N } 1\text{s}$ イオン化では、幅が広い分布が測定された。この結果も従来の研究¹⁶と一致する。

ICF114マウント型 CMA を使用して同様の実験を行なうと、イオンの飛行距離が 1.7 倍になるので、イオンの飛行時間も 1.7 倍、飛行時間のピーク幅も 1.7 倍になる。これに対し、PF のシングルバンチ放射光の周期は 624 nsec と固定であるため、イオンの飛行時間が大きいとイオンの質量分析が難しくなる。このため、シングルバンチを利用してイオンの質量分析を行なう場合は ICF70 型 CMA の方が有利である。

3. イオン脱離機構

イオンの運動エネルギー分布とイオンの脱離機構の関連に関しては文献¹⁶に詳しく報告されているので、ここでは簡単な説明に止めることにする。 $4a_1 \leftarrow \text{N } 1\text{s}$ 共鳴励起の場合の脱離イオンの運動エネルギー分布が $\text{N } 1\text{s}$ イオン化の場合よりも幅が狭く低エネルギー側にシフトしている結果は、 $4a_1 \leftarrow \text{N } 1\text{s}$ 共鳴励起の場合の方が、イオン脱離に寄与する反発的ポテンシャル曲面の傾きが緩やかで、傾きの分布が狭く、イオンの中性化確率が小さいことを示している。オージェ電子-光イオンコインシデンス分光の結果から、 $\text{N } 1\text{s}$ イオン化の場合は、① ($\text{N } 1\text{s}$)⁻¹ 内殻励起状態の生成（ $\sim 0.1 \text{ fs}$ ），② ノーマルオージェ過程による（価電子軌道）⁻² 状態の生成，③ （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 段階のオージェ刺激イオン脱離機構が提案されている²¹。一方、 $4a_1 \leftarrow \text{N } 1\text{s}$ 共鳴励起の場合は、① ($\text{N } 1\text{s}$)⁻¹ ($4a_1$)¹ 内殻励起状態の生成（ $\sim 0.1 \text{ fs}$ ），② ($\text{N } 1\text{s}$)⁻¹ ($4a_1$)¹ 内殻励起寿命（ 7 fs 程度）内における $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ 結合の伸張，③ スペクターオージェ過程による（価電子軌道）⁻² ($4a_1$)¹ 状態の生成，④ （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 段階の機構で脱離することが提案されている²²。（価電子軌道）⁻² 状態の反発的ポテンシャル曲面の傾きは、($\text{N } 1\text{s}$)⁻¹ ($4a_1$)¹ 状態と（価電子軌道）⁻² ($4a_1$)¹ 状態の反発的ポテンシ

Fig. 3 Time-of-flight spectra of desorbed ions at (a) $4a_1 \leftarrow N\ 1s$ resonant transition and (b) $N\ 1s$ ionization of condensed NH_3 .

Fig. 4 Ion kinetic energy distributions at (a) $4a_1 \leftarrow N\ 1s$ resonant transition and (b) $N\ 1s$ ionization of condensed NH_3 . The spectra are obtained from the data in Fig. 3.

ャル曲面の傾きよりも急であると期待されるため、今回のイオン運動エネルギー測定結果は上記のイオン脱離機構を支持している。

4. ま と め

我々は、ミニチュア CMA (ICF70マウント型, ICF114マウント型) とシングルパンチ放射光を用いて、イオンの質量と運動エネルギーを測定する手法を開発した。本手法を凝縮アンモニアの室素内殻励起に由来するイオン脱離研究に応用し、本手法が内殻励起に由来するイオン脱離機構の研究において有効であることを確認した。

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2004G026のもとに行なわれました。

〔文 献〕

- 1) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett., **40** (1978) 964.
- 2) R. Franchy and D. Menzel: Phys. Rev. Lett., **43** (1979) 865.
- 3) 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.
- 4) Y. Ohta: J. Chem. Soc. Jpn., **64** (1943) 849 (in Japanese).
- 5) Y. Ohta, J. Chem. Soc. Jpn., **64** (1943) 986 (in Japanese).
- 6) Y. Ohta: J. Chem. Soc. Jpn., **64** (1943) 1045 (in Japanese).
- 7) P. A. Readhead: Vacuum, **13** (1963) 253.
- 8) P. A. Readhead: Can. J. Phys., **42** (1964) 886.
- 9) D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner, and D. Menzel: J. Chem. Phys., **93** (1990) 58.

- 10) M. Nishijima and F. M. Propst: J. Vac. Sci. Technol., **7** (1970) 410.
- 11) M. Nishijima, K. Fujiwara and T. Murotani: J. Appl. Phys., **46** (1975) 3089.
- 12) R. Weimar, R. Romberg, S. P. Frigo, B. Kassühlke and P. Feulner: Surf. Sci., **451** (2000) 124.
- 13) G. Comtet, G. Dujardin and L. Hellner: Surf. Sci., **528** (2003) 210.
- 14) J. M. Chen, K. T. Lu and J. M. Lee: J. Chem. Phys., **118** (2003) 5087.
- 15) J. M. Chen, K. T. Lu, J. M. Lee, C. I. Ma and Y. Y. Lee: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 243002.
- 16) E. Kobayashi, A. Nambu and K. Mase: Surf. Sci., **593** (2005) 291.
- 17) E. Kobayashi, K. Mase, A. Nambu and K. Fukui: Shinku, **48** (2005) 552 (in Japanese).
- 18) H. Z. Sar-el: Rev. Sci. Instrum., **38** (1967) 1210.
- 19) R. D. Ramsier and J. T. Yates, Jr.: Surf. Sci. Rep., **12** (1991) 243.
- 20) R. Romberg, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, P. Feulner and D. Menzel: Surf. Sci., **451** (2000) 116.
- 21) M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka and T. Urisu: Surf. Sci., **377-379** (1997) 380.
- 22) M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka and T. Urisu: Surf. Sci., **390** (1997) 102.