



1. 陽電子消滅励起イオン化質量分析法の開発

Positron annihilation induced ion desorption spectrometry

藤浪真紀¹, 赤羽隆史²

M. Fujinami¹, T. Akahane²

¹千葉大学工学部

Faculty of Engineering, Chiba University

²物質・材料研究機構 物質研究所

Advanced Materials Laboratory, National Institute of Materials Science

概要

静電輸送型の低速陽電子ビームを設計・開発し、金表面に吸着したアルカンチオール分子を陽電子消滅励起によってイオン脱離させ質量分析することに初めて成功した。陽電子を 2 keV でエタンチオール/金、ペンタンチオール/金試料に入射し、 $C_2H_5S^+$ 、 $CH_3(CH_2)_4S^+$ に対応する分子イオンを検出した。フラグメントイオンは観察されず、分子イオンのみを選択的に励起していることを示している。同エネルギーの電子線ではイオンは観測されず、発生したイオンは陽電子衝撃によるものではなく、陽電子消滅励起によるイオン化であることを示唆している。

1. 研究目的

表面に吸着した原子や分子の構造や電子状態の研究は表面科学において重要な題材の一つである。吸着原子分子と表面の相互作用に関する研究は、新たな触媒開発、電子材料などの結晶成長など応用面での波及効果も高い。また、最近では機能性ナノ構造体として、表面に吸着した原子・分子の利用も盛んである。一方で、その局所的な構造や電子状態は特にランダムに吸着した場合その解明は困難である。イオン脱離分光法は吸着の挙動を研究するのに有効な手法として期待されている。電子遷移による脱離は、電子衝撃、シンクロトロン放射光、レーザー光によって誘起される。しかしながらそれらの問題点は、イオン脱離の断面積が小さいことであり、電子や光は最表面のみを励起しているわけではなくその脱離機構は複雑であり、完全に理解されているわけではない。

陽電子はある種の物質に対して負や極めて小さい仕事関数を持ち、表面状態陽電子として表面第一層に局在することが知られている。図1にその概略図を示す。これらの性質はすでに低速陽電子回折 [1]、反射型高エネルギー陽電子線回折 [2]、陽電子励起オージェ電

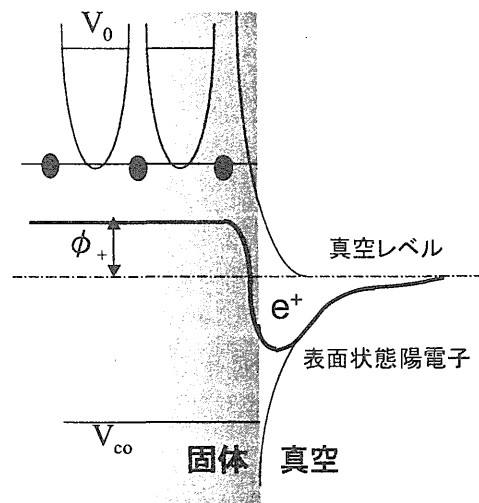


図1 陽電子の固体表面でのポテンシャル。 ϕ_+ : 陽電子仕事関数, V_0 : イオン殻からの反発エネルギー, V_∞ : 電子との相関ポテンシャル

子分光法 [3] で利用され、その最表面選択性が示されてきている。理論的に石井ら [4,5] は陽電子が金属表面でポジトロニウムになり吸着分子の結合電子を消滅 (励起) させる確率を計算している。その結果、そのポジトロニウム励起による断面積は、光励起脱離のそれよりもかなり高い値であることを示唆している。金沢ら [6,7] は、酸化した Ni 表面や水素終端された Ni 酸化膜に陽電子を入射した実験を行い、脱離イオンを観測したと報告している。ただし、イオン種の同定は行っておらず、試料から発生した正の荷電粒子の総量を測定しているのみである。

陽電子による分子のイオン化は、Hulett ら [8] により気体分子に対して行われている。3 keV の陽電子ビームによるイオン化におけるフラグメントイオンやその断面積は、同一エネルギーの電子と違いはない。高いエネルギー領域では、イオン化過程は荷電粒子の衝撃によるクーロン励起機構である。分子イオンは主にポジトロニウム形成の閾値あたりのエネルギーで陽電子を照射することにより得られる。それらのイオン化は気体分子によるポジトロニウム形成と解釈されている。ポジトロニウム形成閾値以下のエネルギーでは陽電子はフラグメンテーションを引き起こす。Surko ら [9] は Positron attachment 機構を提唱しているが、これらのエネルギー領域ではイオン化機構は未解明である。

陽電子によるイオン化は表面研究に有力な方法であると期待されているが、いまだその実証はされていない。その問題点としては、質量分析に適した静電輸送の陽電子ビームの開発と適した試料を検討することである。前者に関しては、陽電子ビームのエネルギーの単色性やビーム径の精度はそれほど必要なく、直線型で輸送効率の向上を図る設計を行うことで解決できると考えた。後者の試料に関しては、なるべく陽電子の注入深さが浅くなるように密度が高い物質でかつ表面単分子膜の調製が容易な系を検討することが必要である。そこで基板として Au を選択し、単分子膜が自己組織的に形成可能なアルカンチオール分子を Au 表面に吸着させることとした [10,11]。また、これらの系はアルカンチオール分子の末端基を変化させることにより、化学的に修飾された表面を容易に形成できることから、機能性材料としても注目されている。陽電子の観点からもアルカンチオール/Au 系は本実験に適している。Au は陽電子にとって負の仕事関数をもっており、密度も大きいので、陽電子が表面に拡散してくる確率が高いと期待できる。また低融点であり、欠陥をアニールアウトするのが容易である。アルカンチオールの硫黄原子が金と結合しているが、陽電子励起オージェ電子分光法の結果によれば、Cu 上に S が覆われた場合、陽電子は S の電子と消滅することが示されている [12]。したがって、本系でも Au と S の結合電子が消滅によって励起され、脱離が容易となることを期待した。

2. 研究内容

2. 1 静電場輸送陽電子ビーム装置の開発

製作した静磁場型陽電子輸送装置を図 2 に示した。高エネルギー陽電子や線源からの γ 線は本実験でのイオンの質量分析に障害にはならないため、直線型のビームラインになっている。真空度は 10^{-7} Torr から 10^{-8} Torr である。11 mCi の ^{22}Na から発生した陽電子は、W 減速材に照射される。W 減速材は真空中でアニールされたものを用いたが、単結晶 W(100)薄膜 (1 μm 厚)、多結晶薄膜、メッシュを何枚か重ね合わせたものを比較した。減速材から再放出された陽電子は SOA 型の引き出しレンズ系により引き出され、5 段のアイントゥエルレンズ、2 組のディフレクターで試料位置に収束照射された。減速材から試料位置まで 1.2 m である。陽電子のエネルギーは 2 keV で固定であり、試料をグラウンドに減速材を高電圧に浮かせている。なお、減速材からは二次電子も放出されている。したがって、電極の極性を変化させることにより、同一エネルギーの電子線も得ることができる。それにより電子線照射の実験も行うことが可能となる。

試料チャンバーには脱離したイオンの質量分析用に四重極型質量分析器 (Q マス) を設置した。陽電子ビームは試料法線から 60° の方向から入射され、Q マスの入射口は試料法線方向にある。Q マスの入口直前には、正の荷電粒子を引き寄せるためのリング電極を設置した。試料は真空チャンバーとは絶縁し、質量スペクトルにおいてよりよい S/N 比が得られるように電位を可変できるようにした。質量スペクトルは M/z (M は分子量, z は価数) で走査し、パーソナルコンピュータ (PC) によりデータを蓄積できる。PC からトリガー信号を Q マスとデジタルオシロスコープに送信する。Q マスでのアナログ信号をデジタルオシロスコープでデジタル処理し、PC にデータを転送する。Q マスは質量分解能は犠牲にして、最大の感度を得られるような設定にした。試作した装置写真を写真 1 に示す。

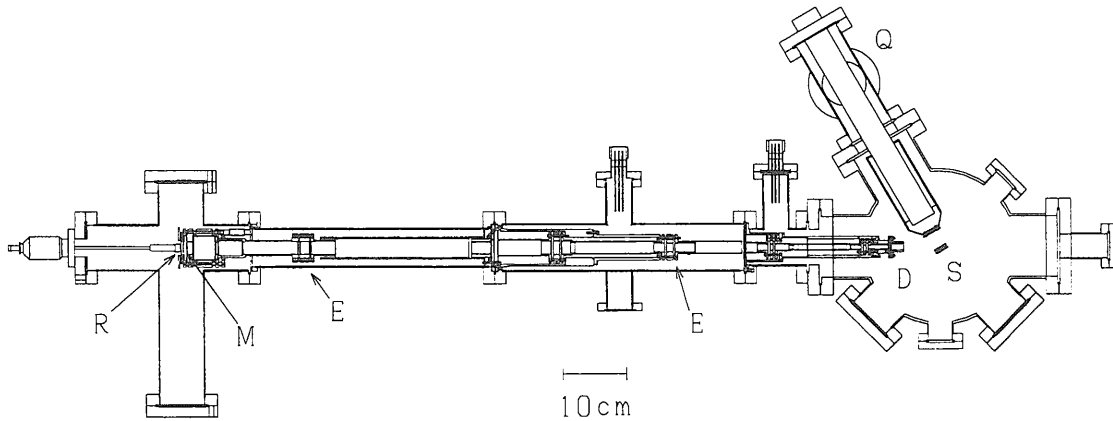


図 2 静電場輸送陽電子ビーム装置の概略図 : R: ^{22}Na 線源, M: 減速材, E: アインツェルレンズ, D: ディフレクター, S: 試料, Q: 四重極質量分析計.

2. 2 試料調製

エタチオール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$), ペンタチオール ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$), エタノールは市販されている試薬をそのまま用いた。Au 基板は純度 99.95% で大きさ $20 \times 20 \times 0.5$ mm である。 800°C で 5 時間アニールして欠陥を除去した。硫酸と過酸化水素水 (比は 3:1) で有機物を除去し、水およびエタノールで洗浄した。エタノール溶媒に溶かした 5 mM のエタチオールおよびペンタチオールに金基板を室温で 6 時間浸し、単分子膜を形成させた。

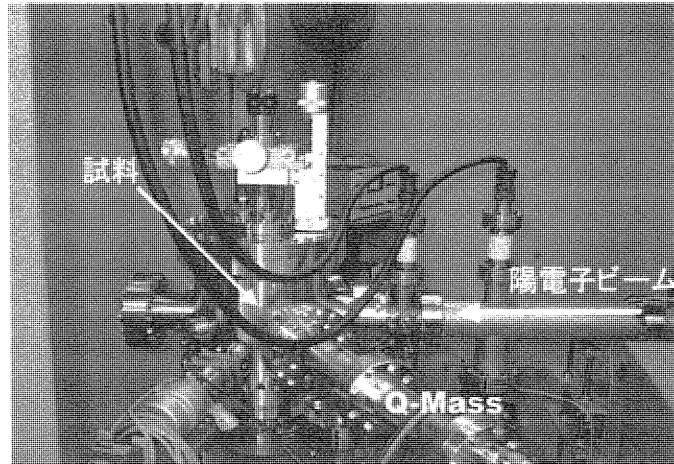


写真 1 試作した静電場輸送陽電子ビーム写真

3. 研究結果

3. 1 静電場陽電子ビーム性能

ビーム強度は、線源強度、減速材、静電レンズの輸送効率などによって決まる。陽電子では、再

放出現象を利用して単色陽電子ビームを得ているため、減速材の役割が大きい。ここでは最もよく使用されているWを用い、メッシュ（数枚重ねたもの）、単結晶、多結晶でビーム径や強度を検討した。その結果が図3である。再放出された陽電子は結晶表面の法線方向に放出されることが知られており、当然結晶方位にも依存するため単結晶が有利であると予想される。しかしながら最も高い強度が得られたのはメッシュを数枚重ね合わせた減速材であった。これは減速材の効率の向上には欠陥除去のための2000℃以上でのアニールが必要になるが、単結晶では1μm程度の厚さのため、そのアニールが困難であり、欠陥が除去できていないためと考えている。また、単結晶内に存在している不純物炭素がアニール中に表面偏析することもその一因と思われる。最終的にビームラインのレンズ電位の最適化をおこなったところ11 mCi強度の線源で、4,000 cpsの陽電子が得られている（図3d）。

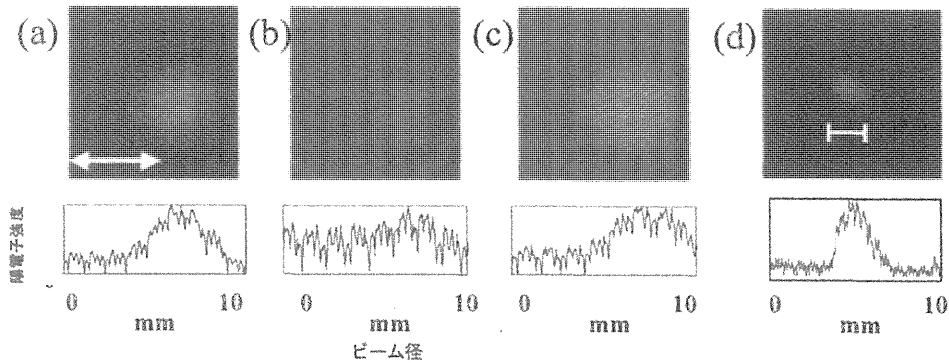


図3 陽電子ビームプロファイル (a) メッシュ (8枚重ね), (b) 単結晶薄膜, (c) 多結晶薄膜, (d) メッシュ使用時の試料位置での陽電子ビームプロファイル

3. 2 陽電子励起脱離法の結果

図4(a)には2 keVの陽電子をエタンチオール/Au試料に照射した際に測定されたマスペクトルを示した。ここで試料の電位をQマス入口に対して15Vに設定し、Qマス入口の電位とリング電極の電位は同じとした。質量分解能は低い設定ではあるためブロードではあるが、M/zが61の位置に明瞭なピークが観測され、これはC₂H₅S⁺の分子イオンと帰属された。そのほかのフラグメントイオンはまったく観測されなかった。試料電位を0Vにしたところピーク強度は1/2程度に減衰した。図4(b)には入射粒子を陽電子から電子に変更して測定したマスペクトルを示した。繰り返し測定回数は同じであるが、何らピークは観測されなかった。図5には試料をペンタンチオール/Auに変更して、陽電子(a)および電子(b)を2 keVで照射して得られたマスペクトルを示した。陽電子照射ではM/z=103に明瞭なピーク

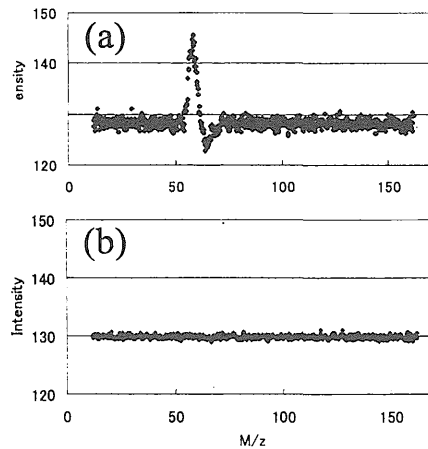


図4 アルカンチオール/金試料のマスペクトル。(a)陽電子励起, (b)電子励起

クが観測され、分子イオン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{S}^+$ と同定された。一方で、電子照射では何らピークは観測されない。また図 6 にアルカンチオール単分子膜なしの Au 基板について 2 keV の陽電子照射をした際のマススペクトルを示す。ここでもピークは観測されなかった。

ビームエネルギーが 2 keV であり、ビームラインが直線型であるため、電子照射においても高エネルギーの陽電子が分子を照射することによる衝撃イオン化が考えられるが、ピークが観測されなかったことからこのイオン化はクーロンの衝撃イオン化によるものではない。また、線源からの対消滅 γ 線によるイオン化も考えられるが、電子線照射の実験ではピークが観測されないため、 γ 線励起の可能性もない。さらに、イオンポンプを使用しているため、陽電子照射の際にイオンが試料に入射される可能性がある。ただし、keV オーダーのイオンで分子を励起した場合、フラグメントイオンの生成は避けられないので、イオン励起の可能性も低いと考えられる。

分子イオンのみが測定されたことから陽電子による励起がソフトなイオン化であることが示された。クーロンの荷電粒子の衝撃によるイオン化であれば 2 keV 程度のエネルギーでは荷電粒子の極性に依存しない。電子衝撃によるイオンの発生が認められないことから、本実験で測定されたイオンは、陽電子消滅による金-イオウ間の結合電子の励起によるイオン脱離を初めて実証したデータと結論された。入射された陽電子は表面へ拡散し、金表面で表面状態陽電子として存在する。その後金-イオウの結合軌道電子を対消滅によって励起し、アルカンチオール分子は正イオンとなり、脱離したものと考察される。ここでは陽電子のまま消滅しているのか、いったんポジトロニウムとなり消滅したかは判断できない。

また石井らの理論計算との比較も困難である。それは理論計算では陽電子のエネルギーが数 meV と非常に低い入射条件であることによる。最後にエタンチオール分子イオンとペンタンチオール分子イオンの強度が異なっている理由は、長いアルカン基をもつ場合イオン脱離の段階で中性化の確率が大きいためと考えている。以上、本実験は極めて初期の段階にあり、このイオン脱離のメカニズムを明らかにするためには今後さまざまな実験が必要である。

4. まとめ

陽電子によるイオン脱離を金基板上に配列したアルカンチオール単分子膜において直接観測することに成功した。陽電子を 2 keV で入射したところ、分子イオンのみが観測され、フラグメントイオンが発生しないソフトイオン化であることが示された。また励起機構としては、クーロンの衝撃イオン化ではなく、表面に局在した陽電子による結合軌道電子の対消滅による励起と考察された。今後、吸着種依存性、イオン強度の照射エネルギー依存性、脱離イオンエネルギー、陽電子消滅サ

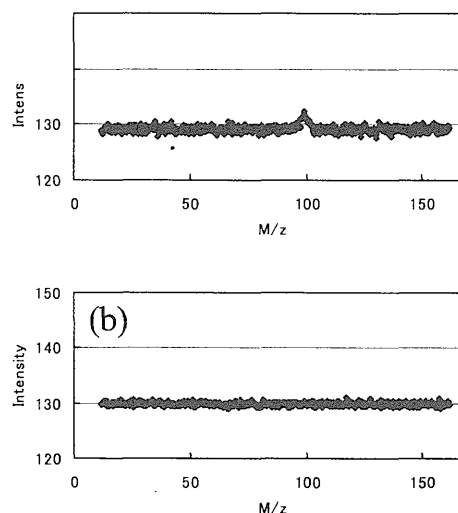


図 5 ペンタンチオール/金のマススペクトル。(a)陽電子励起, (b)電子励起

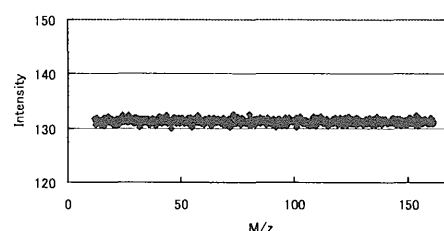


図 6 金の陽電子照射によるマススペクトル

イトの同定などを行い、脱離機構の解明を行っていく予定である。

参考文献

- [1] W.E. Frieze *et al.* Phys. Rev. B **31**, 5628 (1985).
- [2] A. Kawasuso and S. Okada, Phys. Rev. Lett. **81**, 2695 (1998).
- [3] A. Weiss *et al.* Phys. Rev. Lett. **61**, 2245 (1988).
- [4] A. Ishii and Y. Murata, Surf. Sci. **273**, 442 (1992).
- [5] A. Ishii and Y. Murara, Mater. Sci. Forum **105-110**, 297 (1992).
- [6] I. Kanazawa *et al.* Appl. Surf. Sci. **116**, 129 (1997).
- [7] Y. Terashima *et al.* Mater. Sci. Forum **363-365**, 526 (2001).
- [8] L.D. Hulett *et al.* Mater. Sci. Forum **105-110**, 273 (1992).
- [9] C.M. Surko *et al.* Phys. Rev. Lett. **61**, 1831 (1988).
- [10] M.D. Porter *et al.* J. Amer. Chem. Soc. **109**, 3559 (1987).
- [11] C.D. Bain *et al.* J. Amer. Chem. Soc. **111**, 321 (1989).
- [12] D. Mehl *et al.* Phys. Rev. B **41**, 799 (1990).