飛行時間測定法による W(100) 表面からの H⁺ の 電子励起脱離の研究*

池田 悦郎**・竹内 協子***・荒川 一郎**

(受付1988年12月2日, 掲載決定1989年2月17日)

Electron-Stimulated Desorption Study by Time-of-Flight Measurement of H⁺ from W(100) Surface

Etsuro IKEDA**, Kyoko TAKEUCHI*** and Ichiro ARAKAWA**

** (Department of Physics, Gakushuin University, 1-5-1, Mejiro, Toshima, Tokyo 171)

*** (ULVAC CORPORATION 2500 Hagisono, Chigasaki Kanagawa)

(Received December 2, 1988, Accepted February 17, 1989)

1. はじめに

電子励起脱離 (ESD, Electron-stimulated desorption) は, 様々な吸着系を対象に研究が行われており, その機構はしだいに解明されつつある。電子衝撃による吸着物の脱離収率は単に吸着量だけでなく, 表面状態も強く反映している。角度分布や速度分布からは, 吸着物の結合方向や振動状態等に関する情報を得ることができる。著者らは, ESD の手法を用いて金属上の H の吸着の研究を試みている。水素は, その吸着により下地表面 (例えば W(100)) の再構成を引き起こす等固体表面に及ぼす影響も大きく, 真空や表面の研究において重要である¹⁾。しかし, 表面に存在する水素の定量測定は, 現在この分野での非常に困難な課題の1つである。電子励起により表面から脱離する水素イオン等を直接検出する方法は, この目的に大きな可能性を持つと考えられる。また, 脱離粒子の種類 (中性原子, 分子, 正負のイオン等) やその割合, 脱離の有無等, 脱離機構の基本的な点に関する問題も多く残されており, 水素の吸着状態とともに脱離機構を解明することもこの研究の目的である。本研究では, 脱離 H⁺ イオンの検出に飛行時間 (TOF, Time-

of-flight) 測定法を用いた。飛行時間測定は, 粒子が一定距離を飛行する時間を測定しその速度を知る手法であり, 脱離粒子の速度分布とあわせて脱離収率や脱離粒子の質量を見積もることができる。飛行時間測定法で H の検出を行うためには, その質量が軽いために飛行時間が短かく, 時間分解能の向上が必要であった。ここでは, 入射電子線のパルス幅を 0.1 μsec 以下に絞り, 1 チャンネルあたりの時間幅 0.1 μsec のマルチチャンネルスケーラー (MCS) を用いて TOF 測定を可能にした。本稿では, W(100) 上に吸着した残留ガスの電子衝撃による脱離 H⁺ イオンの速度分布とその脱離のしきい値の測定の結果について報告する。

2. 実 験

実験装置の概略図を Fig. 1 に示した。試料は単結晶タングステンを (100) 面が出るように切り出し, 鏡面研磨したものを用いた。試料の大きさは直径約 8 mm, 厚さ約 1 mm で直径 0.1 mm のタングステン線 3 本で環状の試料ホルダーにつるしてある。ホルダーとタングステン線はセラミック碍子で絶縁してあり, 試料に入射する電子電流が測定できるようになっている。試料温度の測定は, 試料の端に点溶接した W-Re (25%) / W-Re (5%) の熱電対で行う。試料の清浄化は, 背面からの電子衝撃による加熱で行い, 表面状態は LEED-AES 系で調べることができる。

* 昭和63年11月10日 第29回真空に関する連合講演会で講演 (10Aa-4)

** 学習院大学理学部物理教室 (東京都豊島区目白1-5-1)

*** ㈱アルバック・コーポレートセンター (神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 2 Schematic diagram of ESD-TOF system.

電子線は、試料法線方向から約 13.5° で入射する。試料と検出器（二次電子増倍管）との距離は 117 mm で、検出角は同様に約 13.5° である。二次電子増倍管の前には4枚グリッド型のエネルギー分析器が現かれ、阻止電位によるTOFのスペクトルの变化から脱離イオンの質量と運動エネルギーを知ることができる。二次電子増倍管は H^+ イオンの検出の際には、前面を -3.0 kV 、後側を 0 V として使用しているため、TOF測定において正イオンが直前で加速されることを考慮している。

電子線のパルス化の模式図をFig. 2に示す。電子銃の前方に直径 2 mm の小孔を置き、偏向板により電子線はこの上を図のように走査され、電子線が小孔上を通過した時のみ試料に入射する。電子線のパルス幅は、電子銃の各グリッド電圧と小孔上を通過する時間を調整し、入射エネルギーによらずFWHM 30 nsec 程度にすることができる。この時のくり返しの周期は約 1.1 kHz で、平均の試料電流は 10^{-11} A 程度である。

測定にはTAC (Time Amplitude Converter) を用いず、1チャンネル $0.1\text{ }\mu\text{sec}$ のMCSを使用し、これと前述のパルス電子線により時間分解能 $0.1\text{ }\mu\text{sec}$ 程度のESD-TOF測定が可能である。また、排気系にはクライオポンプ、スパッタイオンポンプ、Taゲッターポンプを用い到達圧力は約 $2 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ である。

3. 結果と考察

入射エネルギー $E_p = 100\text{ eV}$ でのESD-TOF測定の結果をFig. 3に示す。それぞれグリッドの阻止電位が(a) 0 V 、(b) 1.5 V 、(c) 5 V 、(d) 15 V とした時のスペクトルである。縦軸が信号のカウント数で横軸は飛行時間に対応する。スペクトル上には3つの信号のピークが観測され、阻止電位の増加にともない、第2、第3の信号が減少している。第1のピークは電子衝撃時に発生する光の信号である。この光のピークのFWHMは約 $0.2\text{ }\mu\text{sec}$

Fig. 3 TOF spectra of ESD species for various retarding potentials.

で、測定器系の電氣的なゆらぎのため入射電子線のパルス幅より広がっている。阻止電位によるエネルギー測定と飛行時間の測定から、第2のピークは H^+ 、第3のピークが O^+ のものであるとわかり、 $\text{W}(100)$ 表面に吸着した残留ガス成分の H_2 、 H_2O 、 CO 等がその生成源と考えられる。 H^+ の信号は、阻止電位が 15 V ではほぼ完全になくなることがわかる。 H^+ は $\text{W}(100)$ 表面上の H_2O 、解離吸着した OH 、 H 等から出てくると考えられ、その成因ははっきりしたものではないが、この結果より

エネルギー分布の中心は約5.5 eV, FWHMは約4 eVと観測された, ピーク付近でのエネルギー分解能は0.3 eVである. E. M. WILLIAMS²⁾等による $\text{H}_2\text{O}/\text{W}$ からの H^+ のエネルギー44 eV, D. MENZEL 等¹⁾による $\text{H}/\text{W}(100)$ からの H^+ のエネルギー5.0 eVと比較すると, 今回の測定はこのいずれのものよりも高くなっている.

Fig. 4はしきい値測定の結果の一部で, 入射エネルギー $E_p=30$ eV, 18 eV, 17.5 eVの時のESD-TOFスペクトルである. 入射エネルギーが20 eVでは光の信号は観測されず, エネルギーの減少にともない, H^+ と O^+ の信号も減少していくことがわかる. O^+ の信号は入射エネルギーが18 eVですでに観測されず, H^+ の信号はFig. 4に示される測定では17.5 eVで1カウントしか観測されていない. また, 図には示していないが, 入射エネルギーが17 eVではいずれの信号も観測されなかった. 図に示すように, TOF法による測定は, スペクトル上で明確に表面からの脱離 H^+ イオンを識別することができる. このため, 質量分析器による測定と比較してバックグラウンドのノイズの影響は小さく, しきい値を得るには有効な方法といえる. 入射エネルギーに対するESD H^+ イオンの収率をFig. 5に示す. ここには, Fig. 4に示される様なスペクトルから H^+ の信号数を積算回数と試料電流で規格化して示してある. 入射エネルギー100 eVまでの一連の測定を2回行い, よい再現性が得られた. また, 同じエネルギーで数回測定を行っても収率の減少は特に観測されなかった. 図中の左上には, 入射エネルギー30 eVまでを拡大したものを示してある. 入射エネルギー17 eV付近から H^+ の脱離が始まり, エネルギーの増加にともない100 eVまで H^+ の信号が増加していることがFig. 5からわかる. さらに25 eV付近と37 eV付近にも収率の急な増加がみられる. 25 eV付近の H^+ の急な増加は, $\text{O}(2\text{S})$ 内核準位の励起による H と O の原子間オージェ遷移機構による脱離の始まり, 37 eV付近の H^+ の急な増加は, 下地の $\text{W}(4\text{f})$, (5p) 等の励起による原子間オージェ遷移機構によるものではないかと考えられる. T. E. MADEY 等³⁾による, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(100)$ 系の光励起脱離 (PSD, Photon-stimulated desorption) の結果も, $\text{O}(2\text{s})$, $\text{Ti}(3\text{p})$ 等の原子間オージェ遷移機構による H^+ の脱離を観測している.

しきい値測定においては, 次のような問題があり, 絶対的な値の測定が難しい. すなわち, ①低エネルギーでの電子エネルギーの広がり, ②磁場の影響, ③検出角度依存性, ④バックグラウンドノイズの影響等である. しかし, この実験では①TOFスペクトルのS/N比が高いこと, ②試料電流の値が試料での正味の値であること,

Fig. 4 Dependence of a TOF spectrum on primary electron energy E .

Fig. 5 ESD H^+ ion yield as a function of electron energy. The inset is ESD H^+ ion signal for electron energy less than 30 eV.

③25 eV以下のエネルギーでの H^+ の信号の入射エネルギーに対する変化の様子等から, H^+ のESDのしきい値は17 eV付近と見ることができる. ここでの脱離の機構は, 前述の原子間オージェ機構ではなく, H と W の結合に関与するボンドを直接励起する, いわゆるMGRモデルのようなものではないかと思われる. J. H. CRAIG, Jr.⁴⁾による H/Pt 系のESDによる H^+ イオンの脱離のしきい値は, 我々と下地は違いますが同様に17 eVと報告されている.

4. まとめ

以上のように, 電子線のパルス幅を小さくすることに

より、TOF 法により ESD H^+ イオンの検出が可能になった。試作した装置において、電子線のパルス幅は FWHM 約 30 nsec であった。残留ガス成分の吸着した系からの ESD H^+ イオンの測定結果から、次のことが明らかになった。

1) H^+ の ESD による脱離エネルギーの分布のピークは 5.5 ± 0.3 eV にあり、FWHM 約 4 eV である。

2) H^+ の ESD のしきい値は 17 eV で、O(2S), W(4f), (5p) 等の原子間オージェ遷移機構によると思われる脱離が、それぞれ 25 eV 付近と 37 eV 付近に観測された。

TOF 法による ESD の測定は、その S/N 比の優れて

いることから定量測定への可能性を示す。また、測定系の収率を向上することができれば、さらに時間分解能を上げ、より詳しい速度分布の測定も可能であろう。今後は表面状態や下地温度等条件を変え、測定を行う予定である。

〔文 献〕

- 1) R. Jaeger, D. Menzel: Surf. Sci. **100** (1980) 561.
- 2) M. Q. Ding, E. M. Willans: Surf. Sci. **140** (1984) L264.
- 3) R. Stockbauer, D. M. Hanson, S. A. Flodström and T. E. Madey: Phys. Rev. B **26** (1982) 1885.
- 4) J. H. Craig, Jr.: Surf. Sci. **127** (1983) 175.