電子励起イオン脱離による水素の検知*

上田 一之**・高野 暁己**

(受付1988年12月2日, 掲載決定1989年2月10日)

Detection of Hydrogen from the Solid Surface by Means of
Time-of-Flight, Electron Stimulated Desorption Method

Kazuyuki UEDA** and Akemi TAKANO**

(Department of Applied Physics Osaka University Suita, Osaka, 565)

(Received December 2, 1988, Accepted February 10, 1989)

1. はじめに

固体表面上において水素がその原子構造配列や電子状態になんらかの影響を及ぼしているであろうことは多くの研究者が感じるところではあったが, 現実的にその定量をすることはおろか, その存在を実態として示すことすら出来なかった¹⁾. そういうわけで, 水素の検知は長い間表面研究者の願いであった. Auger 電子分光によって, 表面組成の分析と定量測定は長足の進歩を遂げたが, その原理的特性から水素の検知は不可能である. しかしながら, 固体表面の特性に水素が及ぼす影響は大きく, 水素との相互作用の結果としての実験が示されるようになった. たとえば, H_2/W の表面再配列構造²⁾, H_2/Ni ³⁾, および H_2/Si ⁴⁾ など, 水素による表面構造の変化は確認できるが水素の定量ができない事が多い. 結果的には昇温脱離法によって脱離量から吸着量を推定することが一般的に行なわれた. 電子励起脱離法 (ESD) による研究も行なわれたが定量測定までにはいたらなかった. それは電子励起によって脱離するイオンの種類が同定または分離出来なかったからである. ごく最近になって核反応によるシリコン上の水素の検知が試みられた⁵⁾. 本報告では脱離イオンを飛行時間法によって検出する ESD, TOF による, 水素の検知と, 水素導入中に固体表面に滞在する水素分子の検知について述べる. また水素導入圧力に依存して H_2^+ シグナルが強度増加し, 高

感度に計測されることを利用して固体表面上の水素の定量測定の可能性を提案する.

2. 実験装置

実験装置についてはすでに報告したように⁶⁾ ステンレス製の LEED-AES-RHEED のワークチャンパーに Fig. 1 に示すような ESD, TOF 装置を組み込んだものである. 脱離イオンのパターン観察の立体角を犠牲にするが試料と検知器間の距離を 150 mm にして TOF の分解能を向上させている. 電子ビームのパルス幅は約 200 ns (エネルギー; 350 eV) パルス間隔は 2.5 ms で計数シ

Fig. 1 Schematic diagram of Time-of-Flight, Electron Stimulated Desorption Apparatus. A pulse width is about 200 ns, pulse interval 2.5 ms. The incident angle of the electron beam is 45 deg from the surface normal. MCP stands for a micro-channel-plate of which applied voltage is 2 kV.

* 1988年11月10日 真空に関する連合講演会において講演 (10Aa-8)

** 大阪大学工学部 (吹田市山田ヶ丘2-1)

システムを動作させている。連続ビームのときの 3×10^{-6} A に比べると 1 パルス当たりの表面への損傷は無視できる。電子銃は Off-axis 型のものでビームは試料表面から 45 度で入射している。脱離イオンの検知は同心球形の阻止電位グリッド 4 枚を前段に持つ MCP 検知器で表面法線方向に位置している。MCP のスクリーンをコレクターにして増幅された電流はパルスアンプに入ってインターフェースによりコンピュータに取り込まれて計数される。検知したイオンの質量の同定は自由電場のときはイオンの飛行時間が (質量/初期エネルギー) $^{1/2}$ に比例することを利用して求めることができるが、試料電位をかけると電場の歪みを考慮した飛行軌跡のシミュレーションが必要である。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に示す一連の ESD-TOF スペクトルは Ti の酸化面を UHV 中に 14 時間放置して残留ガス中の水を吸着させた時に試料電位を増加させつつ得られたスペクトルである。試料電位ゼロでは、水素のピークがかろうじて見える程度であるが、試料電位の増加とともに水素も酸素もシャープなピークとなって、質量分解ができていく。シグナル P は電子衝撃によって発生した軟 X 線によるもので、イオンの飛行時間のゼロ点としている。水の吸着量は極めて僅かであると思われるが、水素のピークが感度よく検知されていることが判る。

次に、試料を約 20 時間 UHV 中に放置して同様の吸着面を作り、これを約 4°C/s で昇温させながら連続して測

Fig. 2 A series of TOF, ESD spectra depending on the specimen bias from the TiO_2 surface. P means photoelectron signal generated by irradiating the specimen.

定した一連のスペクトルを Fig. 3 に示す。水素イオンのピークは約 200°C で急激に減少しているのに呼応して、酸素イオンのピークが増大して下地の酸化面が現われたことが判る。水は H と OH に解離して吸着していると思われるが、スペクトルの上で、O と OH が分解されているかどうかは定かではない。しかし、Fig. 3 を見る限り加熱中に水が脱離しているにも拘らず O^+ のシグナルは減少しないでむしろ一時的には増大している。もし、 O^+ の中に OH からの O^+ が混じっておれば、OH からの O^+ に対する寄与が無くなるので O^+ のシグナルは減少するはずである。従って、 OH^+ の混入は無いと考えられる。

ほぼ清浄なチタンの結晶を 8×10^{-9} Torr の真空中に放置して、残留する H_2O によって表面に水が吸着していく様子を、 H^+ の ESD シグナル強度で Fig. 4 に示す。最初から検出されていた O^+ のシグナル強度は変わらないけれども H^+ は時間とともに増加している。このことから、酸化面からの O^+ は検出されるが H_2O からの O^+ は検出されないことが判る。

次に、清浄なチタン表面に 10^{-7} Torr 台で水素ガスを導入したとき得られた H_2^+ ESD シグナル強度の変化を Fig. 5 (a) に示す。ピークの面積を計算してプロットしなおしたのが Fig. 5 (b) であるが、導入誤差、統計変動はあるが水素の導入圧力に依存して強度が変化している。特徴は分子状のイオンが検出されていることでこれは表面の極く近傍に滞留する分子がイオン化されたものである。気相中の水素が電子ビームによりイオン化されたとしても TOF で同期がとれないので、ESD シグナルの中では主として雑音としてバックグラウンドに取り込まれ、シグナル強度には寄与しない。このような実験を

Fig. 3 A series of TOF, ESD spectra during elevating the specimen temperature after water contamination of TiO_2 surface.

Fig. 4 H^+ ESD signal intensity depending on the time from nearly clean Ti surface, contaminated by the residual water vapour in 8×10^{-9} Torr at room temperature.

Fig. 5 (a) A series of TOF, ESD spectra during the hydrogen exposure on the clean surface of Ti. The pressure of hydrogen was changed from 1×10^{-7} Torr to 8×10^{-7} Torr (indication of B-A type ionization gate). (b) Intensity plot of hydrogen signal which integrated from the ESD signal of Fig. 5 a).

10^{-8} Torr から 10^{-6} Torr の間で行ってまとめたものが Fig. 6 に示すものである。表示した圧力はイオンゲージの読みそのままであるから水素の圧力になおすには目盛りを約 2 倍にして読みかえねばならない。Fig. 6 から判るように 10^{-8} から 10^{-6} の範囲では水素分子イオンの検知は圧力に比例して増大している。検知感度は更に一桁以上高くなるので 10^{-9} Torr 台まで表面近傍の水素分子を検知できることを示している。

Fig. 6 Detection of molecular ion of hydrogen against hydrogen pressure on the Ti surface at room temperature. Primary energy of electron is 350 eV.

4. まとめ

上に述べたように、固体表面上の水素が高感度に検知されている。Fig. 2 に見るように試料電位を増大すると検出感度は高くなる。酸化物からの酸素イオンも同様である。酸素イオンの脱離が表面最上層からのみと考えると S/N 比から考えて、単原子層の 0.1% を優に越えている。Ti 表面への水の吸着が何層で飽和するか判らないので現時点で水素の検出感度限界を特定することは出来ないが、仮に単原子層で飽和するとすれば、Fig. 4 ではまだ飽和に達していないし、試料バイアスも僅か 15 V である。試料バイアスを高くして高感度に検出すれば S/N 比は優に 2000 を越えることになる。また、ここでは詳しく述べなかったが、室温における Ti の清上面には水の吸着は極めて遅いが少しでも酸化層があれば著しい吸着が見られる。そして、水の吸着によって H^+ イオンは検出されるが、酸素イオンは検出されないことが判った。また、室温において 10^{-8} Torr から 10^{-6} Torr の範囲で分子状の水素イオンは検出されるが H^+ イオンは検出されなかった。このことは必ずしも水素が室温で Ti 表面に解離吸着しないことを意味するものではなく、 H^+ の検出感度が室温では非常に低い可能性もあるので今後の課題となっている。

謝辞

本研究に使用した Ti 単結晶は神戸製鋼所より提供して戴いたので謝意を表します。本研究の一部は文部省の科学研究費、重点領域研究の助成を受けている。

〔文 献〕

- 1) 小間 篤, 応用物理, 51 (182) 1397.
- 2) T. E. Felter, R. A. Barker and P. J. Estrup; Phys. Rev. Letter **38** (1977) 1138.
- 3) K. Cristmann, R. J. Behm G. Ertl, M. A. von Hove and H. W. Weinberg; J. Chem. Phys. **70** (1979) 4168.
- 4) H-C Wang, RF Lin and X. Wang; Phys. Rev. **B36** (1987) 7712.
- 5) 梅沢, 山根, 生地, 尾浦, 塙; 1988年秋物理学会 6a-C4-9.
- 6) K. Ueda and A. Takano; Technol. Rept. OSAKA Univ. **38** (1988) 217.