



Title	電子励起脱離(ESD)法による表面水素の振舞い
Author(s)	上田, 一之
Citation	大阪大学低温センターだより. 1994, 85, p. 5-8
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7171">https://hdl.handle.net/11094/7171</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 電子励起脱離 (ESD) 法による表面水素の振舞い

工 学 部 上 田 一 之 (吹田4658)

## 1. まえがき

ここで云う電子励起脱離とは、入射電子の運動量変換によって脱離が生じるのではなく、電子遷移によって反結合状態に励起された粒子が中性またはイオンとして脱離するものを云う。したがって、脱離に要する入射電子のエネルギーは低速の電子で、しきい値 (約10eV) から数100eV まだが一般に用いられる。本稿では飛行時間型 (TOF) システムでパルス幅を150ns にして、ビーム照射の影響を無視できるように工夫した装置と水素検知に応用した例について述べる。電子励起イオン脱離 (ESD) のメカニズムについては多くの教科書<sup>1)</sup>や専門の会議のプロシーディングス<sup>2)</sup>などの参考文献をご覧ください。

## 2. 実験装置<sup>3,4)</sup>

実験装置は通常の3枚メッシュ型のLEED-オージェ分析器の電子光学系であるが、スクリーンとメッシュの間にマイクロチャンネルプレート (MCP、有効径70mm) を挿入したものを自作した。図1に装置の概略図を示す。この1台で背面LEED-AESは勿論、脱離するイオンをスクリーンに取り込むと脱離イオンの角度分布 (ESDIAD) の観察が可能であり、このイオンをTOFで分析すれば脱離するイオンの質量やエネルギー分布を測定できるTOF-ESD装置になる。現在電子銃は斜入射で用いているがMCPに穴をあけると垂直入射でも使用できる。試料とMCPの間の距離を100mmとしている。

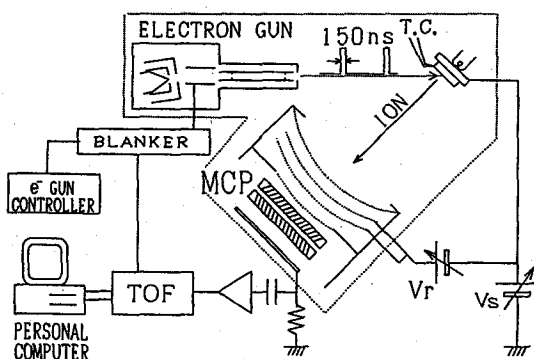


図1 TOF-ESD 装置概略図

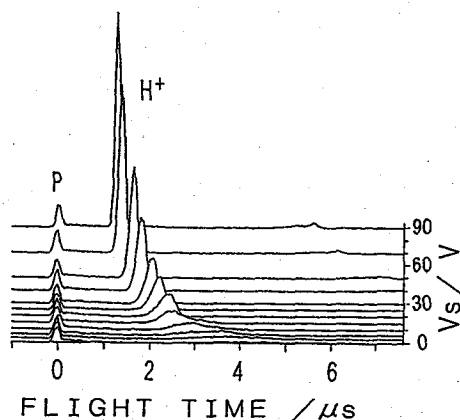


図2 脱離イオンの試料電圧依存性

電子パルスの照射によって発生した軟X線のシグナルがまず検知され、これより数 $\mu\text{s}$ 遅れて水素イオン、 $\text{H}^+$ 、10数 $\mu\text{s}$ 遅れて酸素イオン、 $\text{O}^+$ のピークという具合に、質量の軽いもの、運動エネルギーのより高いものから順に到達する。1回のパルスで飛行時間50 $\mu\text{s}$ までを5000チャンネルに分けて計数し、コンピューターに記録してから次のパルスを発射する。希望回数だけパルスを繰り返し、その間の計数は各チャンネル毎に積算して表示する。数秒から10秒と云う短時間でTOFスペクトルを得ることができるので真空中の表面上での化学反応の実時間測定も可能である。

正確な脱離イオンの方向分布は試料電位をゼロにして飛行空間に電場の歪を与えないようにして得るが、正の試料電位をかけることで飛行時間が短くなり質量の分解が良くなり図2に示すようにみかけ上の感度が向上する。

### 3. Ni (110) 表面における水素の振舞い<sup>5)</sup>

超高真空中でNi (110) 面をイオン衝撃と焼鈍によって表面を清浄化していく過程で表面の水素濃度が温度によって著しく異なる。昇温脱離後、試料を液体窒素温度まで冷却していく過程で測定した水素イオンの変化は図3(a)に示すように400Kから急激に増加し始める。これらのスペクトルの積分強度を温度に対してプロットすると図3(b)のようになる。この現象は加熱と冷却のサイクルにおいてはヒステリシスを示す。これが真空中からの水素や水の吸着によるのか、冷却中にバルクから偏析してくるのかが問題となる。実験中の真空度は $3 \times 10^{-10}$ Torrであり、質量分析計による残留ガスは水素と水と微量の一酸化炭素であった。

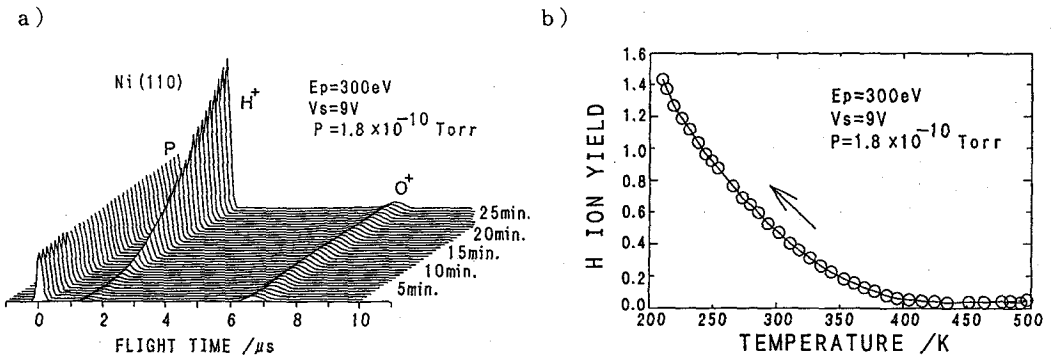


図3 (a) Ni (110) 面からの加熱後、液体窒素温度まで冷却中の水素の表面濃度変化  
(b) 水素イオンの冷却温度に対する積分強度変化。

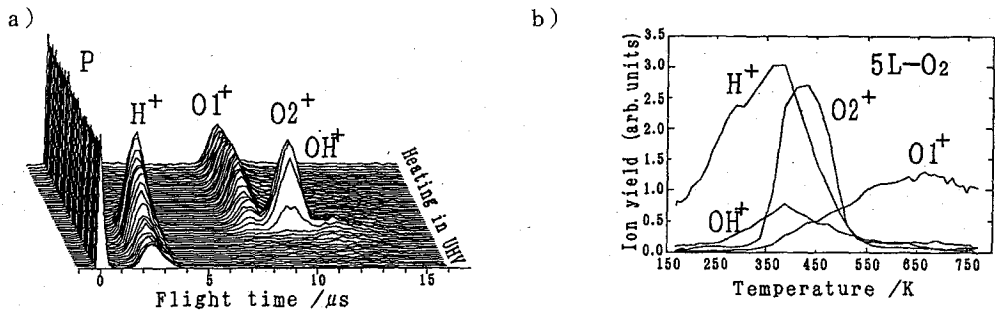


図4 200Kで5L- $\text{O}_2$ 吸着後加熱中の a) ESD-TOF スペクトルの変化と b) 昇温温度に対する積分強度の変化

Ni (110) を加熱後、超高真空中に室温で放置しておくとして約30分で $H^+$ の収量が飽和状態に達し、300eV、 $3 \mu A$ の電子ビームで連続照射すると数十秒で水素イオンの収量はバックグラウンドレベルになる。その全脱離断面積は2種類あって、 $2 \times 10^{-17} cm^2$ と $4 \times 10^{-19} cm^2$ であった。そこで、電子ビームで水素を脱離させ、異なる試料温度で水素の増加を調べ、測定温度の逆数に対して収量の勾配の対数を取ってアーレニウスプロットにしてみると直線に乗り、ほぼ $-0.046 eV$ の活性障壁のあることがわかった。また、表面拡散によるものかどうかを調べるために、電子衝撃点近傍の水素の増減を測定したが表面拡散によると思われる証拠は得られなかった。次に、残留ガスの吸着によるかどうかは重水素を導入して吸着するかまたは水素と同じように高温中で吸蔵したものが偏析するのかを調べることで判断ができる。800Kから室温まで冷却中に200Lの重水素に曝したが重水素の吸着は観測されなかった。重水素を排気して $2 \times 10^{-10} Torr$ に達して重水素が質量分析器で観測されなくなってから、試料を冷却すると水素と重水素のイオンが検出された。この実験からも残留ガスからの吸着でなく、高温加熱中に試料のバルクに吸蔵された重水素が低温で表面偏析したものであることがわかる。

#### 4. Rh (100) 面への酸素吸着<sup>6)</sup>

Rh (100) を清浄にした後、200Kで5 L ( $1 L = 1 \times 10^{-6} Torr \cdot s$ ) の酸素を吸着させて、TOF-ESDを観測しながら昇温過程を観測すると図4 a) のように、温度に依存して出現する元素が異なることが明らかになった。スペクトルの積分強度を温度に対してプロットするとb) 図のようになり水素と微量の水はほぼ同じ温度で検出され酸素の“adatom state”<sup>7)</sup>( $O_2^+$ ) が430Kにピークをもって現れ、高温になるにしたがって“oxide state”( $O_1^+$ ) の酸素が検出される。このように昇温脱離する前に表面上では各元素の最表面層への出現が異なっており、触媒の初期過程を研究する上でも有用な装置であることがわかる。

#### 5. Si (100) 面への水素吸着<sup>8,9,10)</sup>

シリコン表面への水素吸着はデバイス作成でダングリングボンドの終端化やパシベーションなどの工学的応用が高まって最近注目されている。水素を熱的に解離させながら原子状の水素を吸着させるとダングリングボンドに吸着し、次第にダイマー結合を切断してダイハイドライドを形成しながら吸着する。したがってSi(100)では $(2 \times 1)$ から $(3 \times 1)$ に変わり続いて $(1 \times 1)$ 構造へと変化し、Si(111)面では $(7 \times 7)$ から $\delta(7 \times 7)$ へと変化する。これはSi-Si ボンドが切れてSi-HやSi-H<sub>2</sub> ボンドが形成されるためである。ESDによる水素イオンの収量もこれらの変化を反映してSi(100)の場合、ジャスト面と微傾斜面では図5に示すように吸着特性が変化したり、脱離イオンのエネルギー分布などが変化する。

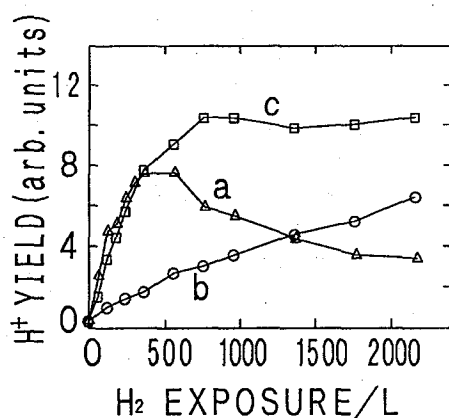


図5 Si(100)面への水素吸着特性 a) フラット面への吸着、b) 約4°傾斜面への吸着、c) 分子状水素のみのフラット面への吸着。

## 参考文献

- 1) 例えば、D. P. Woodruff and T. A. Delchar: "Modern techniques of surface science" p. 299 (Cambridge, 1986).
- 2) Desorption Induced by Electronic transitions (DIET) I~V, (Springer, Surface Science Series, Berlin).
- 3) K. Ueda and A. Takano, Technol Rept. Osaka Univ. **39** (1988) 277.
- 4) K. Ueda and A. Takano: Japan J. Appl. Phys. **27** (1988) 2028.
- 5) A. Takano and K. Ueda: Japan J. Appl. Phys. **32** (1993) 1217.
- 6) A. Takano, K. Ueda, and K. Tanaka to be published.
- 7) J. H. Craig Jr.: Appl. Surf. Sci. **35** (1988) 520.
- 8) K. Ueda, S. Kodama, and A. Takano: Appl. Surf. Sci. **60/61**, (1992) 178.
- 9) K. Ueda, S. Kodama, and A. Takano: Surf. Sci. **283** (1993) 195.
- 10) K. Ueda and A. Takano: Surf. Sci. **287/288** (1993) 506.