

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286020

研究課題名(和文) 高速高分解能ERDAによるサブサーフェス水素ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Study on sub-surface dynamics of hydrogen by fast and high-resolution ERDA

研究代表者

関場 大一郎 (SEKIBA, Daiichiro)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20396807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：パラジウム表面での水素の吸収・放出ダイナミクスを研究するため、表面科学に適用できる高分解能ERDAの開発を行った。具体的には筑波大学の1 MVタンデロンに高分解能ERDA装置を新規に開発したうえ、水素に対する高感度化を試みた。イオン 2次電子コインシデンス測定装置を開発し、さらに2次電子を放出するストップフォイルにAlコーティングを施すことにより、検出効率を79%に保ったまま検出器(MCP)の暗電流によるノイズを2%にまで低減することに成功した。また、Si検出器を用いた位置敏感検出器を開発し、暗電流と迷い粒子の両方の影響を除去し、水素の検出限界は $3 \times 10$  (20乗) /cm(3乗) に達した。

研究成果の概要(英文)：High-resolution ERDA was developed in 1 MV electrostatic accelerator in University of Tsukuba in order to investigate the hydrogen dynamics around the Pd surface. In the present study the improvement of limit of detection for hydrogen was made. This is necessary to study the hydrogen on metal surfaces in ultrahigh vacuum. At first, ion-secondary electron coincidence measurement system was developed. With the Al coating on the stopper foil, from where the secondary electrons are emitted, the dark current noise in MCP (Micro-channel plate) was suppressed down to 2% with keeping the efficiency of 79%. Second, a position sensitive detector with a moving Si detector was tried to remove also the stray particles by means of their energies. As a result, the noise due to the both dark current and stray particles are significantly removed and the limit of detection for hydrogen of  $3 \times 10$ (power of 20)/cm(power of 3) was achieved.

研究分野：イオンビーム分析

キーワード：イオンビーム分析 水素 反跳原子検出法

### 1. 研究開始当初の背景

Pd はその水素吸収・透過特性から水素ガスの純化のための膜として古くから使われている。しかし希少な金属であるためより安価な金属の合金による代替は重要である。そのために Pd が水素を吸収する気固界面での水素ダイナミクスの解明が必要とされている。近年の低温 (~20K) からの昇温脱離法と同位体 (重水素) を組み合わせた研究が精力的に行われた。その結果、Pd 表面における水素の吸収や脱離は表面における水素の安定な吸着サイトを経ない、特殊な経路をとることが示唆された [1]。そのため、従来の表面分析手法だけでは不十分であるとし、サブサーフェスの水素を直接観察できる手法として反跳原子検出法 (ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis) に注目した。

静電加速器を用いた ERDA は水素の深さ分布を同位体も識別しつつ絶対定量できる手法である。近年、90° 偏向電磁石と位置敏感検出器 (通常は MCP: Micro-Channel Plate を用いる) の組み合わせによりサブナノスケールの深さ分解能を有するようになっており [2]、超高真空技術と組み合わせることで表面ダイナミクスを研究できる手法となりつつある。しかし ERDA はもともと表面科学を念頭において開発された手法ではないため、これまでの高分解能化だけでなく、高感度化に立脚した高速測定 (1 スペクトルを 1 秒程度で取得) の必要性が高まっている。

### 2. 研究の目的

本研究では Pd サブサーフェスの水素ダイナミクス研究に向け、筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門に新規に高分解能 ERDA 装置を導入し、(1) Pd(110)面の単原子層以上の深さ分解能を実現すること、および (2) 2 次電子とのコインシデンス測定により MCP の暗電流由来のバックグラウンド低減を実現すること、さらに (3) 位置敏感半導体検出器の開発により迷い粒子由来のバックグラウンド低減を実現し、表面科学に適した ERDA 装置の開発を目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 京都大学の木村らの開発例 [2] を参考にし、1 MV タンデトロン加速器の D コースに高分解能 ERDA 装置を開発した。90° 偏向電磁石の曲率半径は 200 mm とし、最大で 1.1 T の磁束密度を出力できる電磁石を導入した。入射イオンとして Pd の阻止能が大きくなり、かつイオン源のメンテナンスが容易な  $^{16}\text{O}^+$  を 500 keV に加速して用いることにした。90° 偏向電磁石の前段にはキネマティック・ブロードニングを補正するための四重極静電レンズ (x 方向のみ収束させるシングルレット) を設置した。装置開発のための標準試料としてメタンを種ガスとした CVD (Chemical Vapor Deposition) で作製した水素化アモルファス・カーボン膜 (a-C:H)

を用いた。試料の基板は Si(100)面のウエハ。また、a-C:H の膜厚は ~200 nm である。キネマティック・ブロードニング補正に必要な四重極レンズの電圧についてシミュレーションと実測で調べ、Pd(110)単原子層の深さ分解能が実現できているかを調べた。

(2) 京都大学の橋本らが Si 中の B (ボロン) に対して行った 2 次電子とのコインシデンス測定による高感度測定の例 [3] を参考に、水素の高感度測定を行った。この手法を水素に適用する場合、1 つ目の MCP の手前に設置したストップフォイルからの 2 次電子放出効率が B よりも小さいため、全体の検出効率が低下するという問題が想定された。そのため 2 次電子の放出と 2 つ目の MCP へのガイドを最適化できるよう、ストップフォイルへの Al および Au コーティングを施し、検出効率の変化を調べた。

(3) 迷い粒子とは壁などで前方散乱して偶然検出器に飛来した水素によるノイズのことを指す。また、広い意味では多価イオンとなった高エネルギーの前方散乱 1 次ビーム ( $\text{O}^{2+}$  や  $\text{O}^{3+}$  など) がストップフォイルを貫通することも、本来検出されるべきでない粒子が検出されたとして、スペクトルから除去すべき迷い粒子とみなすこともある。本研究では単一の Si 検出器 (SSD: Solid State Detector) の前に 1 mm 幅のスリットを設置し、直線導入器で動かしながら信号を取得することで位置敏感検出器とした。迷い粒子は本来検出されるべき粒子とは一般に異なるエネルギーを持つため、SSD の持つエネルギー分析能を用いて識別することができると考えた。

### 4. 研究成果

(1) 図 1 は a-C:H 試料表面からの反跳水素が MCP の中央に来るように磁束密度を設定し、キネマティック・ブロードニング補正のための四重極レンズの電圧を 0 ~ 450 V の間で 50 V ずつ振った際の一連の高分解能 ERDA スペクトルである。

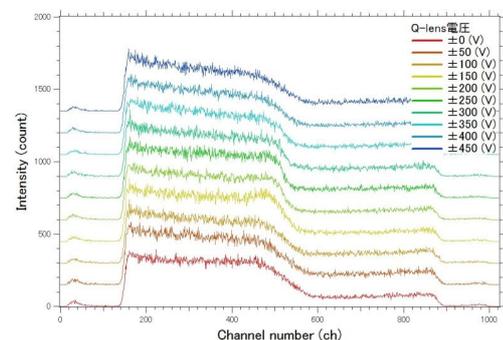


図 1: 四重極レンズ (Q-lens) にかかる電圧を走査した際の a-C:H 表面近傍の一連の高分解能 ERDA スペクトル。

両端の低収量の部分は MCP の外側に相当し、物理的な意味はないが AD コンバータ（アナログ デジタルコンバータ）の生データとして載せている。明らかに 250 V 付近で表面の立ち上がりが急峻になっており、その辺りに最適値があることが分かる。

図 2 は各高分解能 ERDA スペクトルの表面立ち上がりを hyperbolic tangent 関数でフィッティングし、半値幅をレンズへの印加電圧の関数としてプロットしたものである。250 V で極小値となっていることが分かる。軌跡追跡型のシミュレーションでもこの実験条件では 250 V 付近でキネマティック・ブロードニングが MCP 全体でほぼ均一に補正されることが示されており、計算とよく一致している。

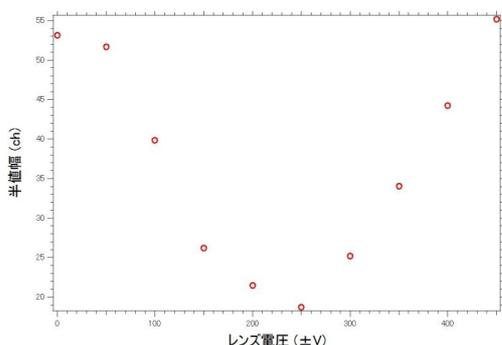


図 2：横軸を四重極レンズに印加した電圧とした際の表面の立ち上がりの半値幅の推移。

また、このときの反跳水素のエネルギー分解能は 0.45 keV となっており、Pd の持つ酸素や水素への阻止能を考慮すると、Pd(110) での換算で約 0.9 原子層の深さ分解能に相当する。これにより開発した装置が目的に適した深さ分解能を持つことが分かった。

(2) 図 3 は橋本らが開発したイオン 2 次電子コインシデンス測定装置 [3] に修正を加えて電極群を簡略化し、2 次電子の軌道を最適化するために印加電圧を SIMION というソフトウェアでシミュレートした結果である。

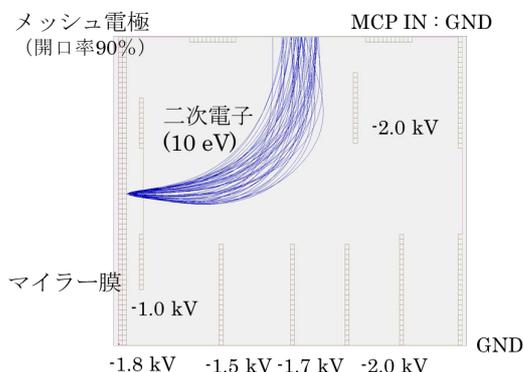


図 3：イオン 2 次電子コインシデンス測定装置の電極配置と印加電圧と 2 次電子の軌道シミュレーション。

ストップフォイルに Al と Au をそれぞれ 10 nm 厚でスパッタ蒸着し、同一試料で検出効率を比較してみた。一般に 2 次電子の放出量は阻止能に線形で依存するとされるため、Al コーティングよりも Au コーティングの方が 2 次電子収量が増加し、検出効率が高くなると期待した。しかし実際には誤差の範囲内で一致もしくはやや Al コーティングの方が検出効率は高かった (79%)。憶測の域を出ないが、Al は実際には大気搬送中にアルミ酸化物になっている可能性があり、その場合、Au とアルミナの阻止能を比較すると実際、若干アルミナの方が阻止能が大きい。今後 MgO など仕事関数の小さな酸化物のコーティングも試みてみたい。

MCP の暗電流によるバックグラウンドは 98% 除去することに成功し、ノイズは大幅に低下した。まだ迷い粒子由来のノイズが残存しているものの、木村らの定義で求めた検出限界は測定時 300 秒において 2 割向上した。定量的には  $2.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  となった。Al コーティング (実際にはアルミナコーティング) によりボロンと同等の検出効率で水素の研究限界も向上することができた。

(3) 次に、暗電流と迷い粒子を両方低減するために行った SSD 位置敏感検出器の結果を報告する。図 4 は 2 mm ピッチで SSD を動かしながら、SSD に入射してきた粒子のエネルギースペクトルを示したものである。反跳水素に対応する約 20 チャンネル分の半値幅を持った一連のピークが観察される。SSD が移動するにつれ、ピーク位置も高エネルギー側にシフトしていき、最終的にはピークは消失する。ピークが消失した領域は表面の外側の真空領域である。この図では目視できないが、拡大するとピーク以外のチャンネルにもランダムに多数の信号が存在する。これが迷い粒子に由来する信号である。わずかながら SSD の暗電流に相当するものも含まれる。ピークの部分にソフトウェア上で窓を設置し、収量を取り出すことで迷い粒子の影響を排除したスペクトルを得ることができる。

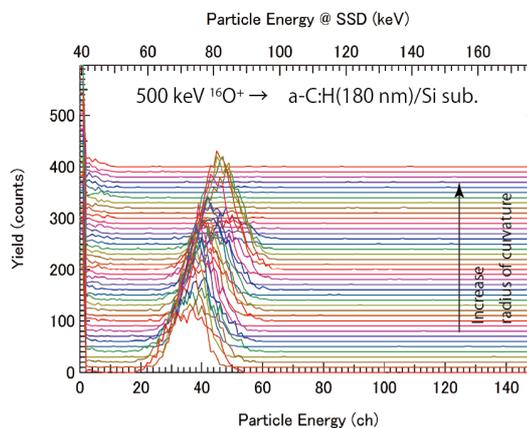


図 4：SSD を 2 mm ピッチで移動させながら取得した一連のエネルギースペクトル。

図 5 は迷い粒子を除去して得られた a-C:H

試料表面近傍の高分解能 ERDA スペクトル(赤色)と、ビームのない状態で取得した SSD の暗電流(300 秒間)の収量スペクトル(青色)である。暗電流は 300 秒間の中でも 0.5 個程度に抑えられているが、真空側の収量(赤色)は迷い粒子の影響を排除しているにも関わらず依然として暗電流の収量より有意に多い。これは単なるノイズではなく、1 次粒子もしくは 2 次粒子の試料内での多重散乱に起因する原理的に排除できない信号と考えている。これを低減するには入射イオンをより軽い He などに代える、もしくはより高いエネルギーを用いて 1 次粒子の多重散乱を抑制するのが効果的と予想される。

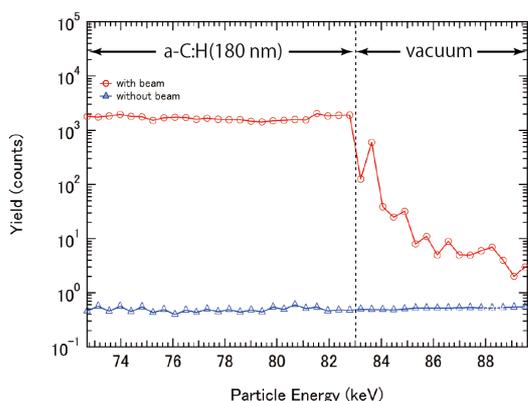


図 5：図 4 のエネルギースペクトルに適当な窓を付けて反跳水素の収量スペクトルに直したものの。青線はビームがないときの SSD の暗電流スペクトル。

最終的に 3 法の定義において、 $1.6 \times 10^{20}$  個/cm<sup>3</sup> の検出限界を得ることができた。もっと実用的な 1 程度の定義を用いれば 19 乗のオーダーでも十分スペクトルが取得できる。今後は SSD を動かすのではなく、ストリップ型の多チャンネル SSD にすることで約 50 倍の実効的な感度上昇が期待でき、高分解能 ERDA において表面科学を行う下地が出来上がったと言える。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

[1] “Composition-induced structural, electrical, and magnetic phase transitions in AX-type mixed-valence cobalt oxynitride epitaxial thin films”, J. Takahashi, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, C. Yang, T. Fukumura, I. Harayama, D. Sekiba, T. Hasegawa, Applied Physics Letters 107 (2015) 231906. 査読有

[2] “Multi-phonon excitations in Fe2p RIXS on Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>”, K. Kurita, D. Sekiba, I. Harayama, K. Chito, Y. Harada, H. Kiuchi, M. Oshima, S. Takagi, M. Matsuo, R. Sato,

K. Aoki, S. Orimo, Journal of the Physical Society of Japan 84 (2015) 043201-1-3. 査読有

[3] “Effect of incorporation of deuterium on vacancy-type defects of a-C:H films prepared by plasma CVD”, K. Ozeki, D. Sekiba, A. Uedono, K.K. Hirakuri, T. Masuzawa, Applied Surface Science 330 (2015) 142-147. 査読有

[4] “Deposition and characterization of amorphous aluminium nitride thin films for a gate insulator”, H. Oikawa, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, I. Harayama, K. Nagashima, D. Sekiba, Y. Ashizawa, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, N. Ota, Thin Solid Films 574 (2015) 110-114. 査読有

[5] “Decay processes of Si2s core holes in Si(111)-7x7 revealed by Si Auger electron coincidence measurements”, K. Mase, K. Hiraga, S. Arae, R. Kanemura, Y. Takano, K. Yanase, Y. Ogashiwa, N. Shohata, N. Kanayama, T. Kakiuchi, S. Ohno, D. Sekiba, K.K. Okudaira, M. Okusawa, M. Tanaka, Journal of the Physical Society of Japan 83 (2014) 094704. 査読有

[6] “Epitaxial growth of indiumoxyfluoride thin films by reactive pulsed laser deposition: Structural change induced by fluorine insertion into vacancy sites in bixbyite structure”, S. Okazaki, Y. Hirose, S. Nakao, C. Yang, I. Harayama, D. Sekiba, T. Hasegawa, Thin Solid Films 559 (2014) 96-99. 査読有

[7] “Antithrombogenicity of Amorphous deuterated carbon film prepared by RF-plasma CVD”, K. Ozeki, D. Sekiba, K.K. Hirakuri, T. Masuzawa, Nano Biomedicine 5 (2013) 11-17. 査読有

[8] “Influence of the source gas ratio on the hydrogen and deuterium content of a-C:H and a-C:D films: Plasma-enhanced CVD with CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>, CD<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and CD<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>”, K. Ozeki, D. Sekiba, T. Suzuki, K. Kanda, M. Niibe, K.K. Hirakuri, T. Masuzawa, Applied Surface Science 265 (2013) 750-757. 査読有

[学会発表](計 9 件)

[1] 2015 年 12 月 5~6 日 第 16 回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会 奈良女子大学 理学部 G 棟 G202 教室(奈良県奈良市), “Improvement on limit of

detection in high resolution ERDA using SSD-PSD", \*I. Harayama, T. Tamura, Y. Watahiki, D. Sekiba.

[2] 2015年12月5~6日 第16回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会 奈良女子大学 理学部 G棟 G202教室(奈良県奈良市), "Discussion on cathode shape of gas ionization chamber for dE-E telescope ERDA", I. Harayama, Y. Hirose, H. Matsuzaki, \*D. Sekiba.

[3] 2015年9月16~19日 日本物理学会 2015年秋季大会 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 「(16aCA-10) Pd(110) サブサーフェスの水素観察に向けた高分解能 ERDA 装置の開発」, 前田智美、関場大一郎

[4] 2015年9月16~19日 日本物理学会 2015年秋季大会 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 「(16pAA-13) マイクロミュオンビームに向けたキャピラリ透過特性の運動量依存性の研究」, 櫻福亜矢、関場大一郎

[5] 2015年9月16~19日 日本物理学会 2015年秋季大会 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 「(16aAA-11) 微量水素の絶対定量に向けた高分解能 ERDA 装置の高感度化」, 田村貴洋、原山勲、関場大一郎

[6] 2015年9月16~19日 日本物理学会 2015年秋季大会 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 「(16aAA-7) Pd/Si(100) のチャネリングにおけるストラグリング効果」, 野口恵莉、関場大一郎、原山勲

[7] "Detection limit of hydrogen in high resolution ERD", I. Harayama, K. Chito, S. Maeda, T. Tamura, E. Noguchi, K. Kurita, Y. Watahiki, D. Sekiba, PB-87, 22nd International Conference on Ion Beam Analysis, Opatija (Croatia), 14-19 June, 2015.

[8] "ΔE-E telescope ERDA on AlN films with 40 MeV <sup>35</sup>Cl<sup>7+</sup> beam: Development of gas ionization chamber placed on ICF152", I. Harayama, K. Nagashima, Y. Hirose, H. Oikawa, R. Akiyama, S. Kuroda, H. Matsuzaki, D. Sekiba, 21st International Conference on Ion Beam Analysis, Seattle (USA), 23-28 June, 2013.

[9] "Ultra high resolution Resonance Inelastic soft X-ray Scattering for Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>", K. Kurita, D. Sekiba, I. Harayama, K. Chito, Y. Harada, H. Kiuchi,

C. Sakai, M. Oshima, K. Sodeyama, Y. Tateyama, R. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, SLAC National Accelerator Laboratory Menlo Park, California, USA, 11-16 August, 2013.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計1件)

名称: 分析装置および分析システム  
発明者: 関場大一郎、原山勲  
権利者: 筑波大学  
種類: 特願  
番号: 特願 2015-117985  
出願年月日: 2015年6月11日  
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.tac.tsukuba.ac.jp/~sekiba/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

関場大一郎 (SEKIBA Daiichiro)  
筑波大学・数理物質系・講師  
研究者番号: 20396807

### (2) 研究分担者

木村健二 (KIMURA Kenji)  
京都大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 50127073

高橋浩之 (TAKAHASHI Hiroyuki)  
東京大学・工学系研究科・教授  
研究者番号: 70216753

尾関和秀 (OZEKI Kazuhide)  
茨城大学・工学部・准教授  
研究者番号: 20366404