

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13366

研究課題名(和文)極低温TOF-SIMSによる固体水素表面融解の解明

研究課題名(英文)Surface melting of solid hydrogen studied by cryo-TOF-SIMS

研究代表者

鈴木 拓 (SUZUKI, Taku)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：60354354

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：飛行時間型2次イオン質量分析(TOF-SIMS)を用いて固体水素の表面融解を解明するために、GM冷凍機をベースにしたクライオスタットの開発を行った。その結果、試料表面を4K程度に冷却出来、なおかつ超高真空中で表面清浄化のためのフラッシュ加熱や試料交換が可能な冷却試料マニピュレータの開発に成功した。そしてこれを用い、固体水素薄膜に関してTOF-SIMSの昇温実験を行った。その結果、表面相転移(再結晶化と融解)に対応すると考えられる2次イオン強度の変化が観測された。すなわち、TOF-SIMSの昇温測定から、最表面の相転移が検出されることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The cryostat was developed on the basis of a GM refrigerator to investigate the surface melting of a solid hydrogen (H₂) film by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). As a result of those development, a new sample cooling manipulator was successfully developed, by which a sample can be flashed for surface cleaning in UHV. The newly developed sample manipulator was used in temperature programmed TOF-SIMS measurements on a solid hydrogen film. We found that the remarkable variation of the secondary ion emission occurs due to the re-crystallization and the melting on the topmost surface. Thus, TOF-SIMS may be applied to analyze the phase transition on solid surfaces.

研究分野：イオンビーム表面分析

キーワード：表面相転移 2次イオン質量分析

1. 研究開始当初の背景

マクロスケールでの超流動をヘリウム (^3He 及び ^4He) 以外で発現させようとする試みはこれまでに数多く行われてきた。その軽さ故に高い量子性を発現するパラ水素分子は新しい超流体の有力候補であり、実際に、ヘリウム以外の巨視的な超流動に関する研究の多くはパラ水素分子が関係するものである。

パラ水素分子の超流動の実現に関して、その鍵となるのは、いかにして理論的に予想される超流動転移温度 ($1\sim 2\text{K}$) 以下まで水素の固化を防ぐか、という点である。この点を克服するために、これまでの取り組みのほとんどは水素分子のクラスターを用いる方法を採用してきた。クラスターの固化温度はバルクの固化温度よりも低いことが示されており、パラ水素分子の超流動性を示唆する実験結果も最近報告されている。しかし固化温度を十分に低くするには、クラスターに含まれる水素分子の数を 10 個以下程度にまで少なくする必要があり、こうなると既に巨視的とは言えないスケールである。新しい超流体が実現したとしても巨視的なスケールでなければ、その後のボース超流体研究等への広い展開は難しい。

他方、超流動転移温度以下まで固化を防ぐ別の方法として、表面融解を利用する方法も提案されてきたが、固体水素の表面融解を明確に示した実験的な報告はこれまでに無い。これは固体水素最表面の融解を観測することが実験的に容易ではないからである。本研究では、本研究者自身がこれまでに進めてきた「固体表面でのイオン中性化」を利用することで、固体水素の表面融解温度を初めて明確に決定することを目標としている。

本研究者は低速 ($\sim 1\text{keV}$) イオンビームによる固体表面分析を専門とし、これまで表面の構造解析などを行ってきた。とりわけイオンビームが表面に入射した際に起こるイオン中性化について研究を進め、その成果として、イオン中性化のスピンの依存性を利用した表面スピン分析 (スピン偏極イオン散乱分光法) に成功した。またイオン中性化におけるスピン軌道相互作用の解明にも成功した。本研究の背景には、イオン中性化を利用することで最表面の様々な状態を検出・解析してきた本研究者によるこれまでの取り組みがある。

本研究の具体的な内容は、飛行時間型 2 次イオン質量分析 (TOF-SIMS) による固体水素表面の測定である。この測定に必要な実験機器は、固体水素薄膜の成膜ためのクライオスタット、TOF-SIMS のためのイオン源、試料マニピュレータ、計測系機器、表面実験のための超高真空チャンバー等であるが、超高真空チャンバー等、一部の機器は既に整備されている。ただし中核となる装置 (クライオスタット) については高度化開発が必要であり、これを本研究で行うこととした。

本研究で固体水素の表面融解の一端が明らかにされれば、その意義は大きい。表面融解温度が十分に低ければパラ水素超流動の可能性が高くなってくるし、逆に表面融解温度が理論的に予想されている超流動転移温度よりも高ければ、融解温度を下げることを新たに検討することになる。前者の場合はヘリウム以外での初めてのマクロスケールな超流体の発見につながる可能性がある。一方で後者の場合には、水素超流動の実現には未だ物質探索的な研究が必要となるが、そうであってもその後の研究で必要となる表面融解温度を決定する方法論を開拓する本研究の意義は大きい。

2. 研究の目的

量子力学的な性質がマクロスケールで顕著に現れる現象の一つに超流動がある。現在までにマクロスケールでの超流動性が確認されているのは ^3He と ^4He のみである。もしヘリウム以外の超流体がみつければ、それは大変大きな意義を持つ。現在の理解の根拠である BCS 理論の検証に役立つだけでなく、ボース超流体の研究に格段の発展をもたらすはずである。このような背景から、これまでに多くの研究者が新しい超流体の探索を行ってきた。

新しい超流体の (恐らく最も有力な) 候補に、パラ水素分子 (水素分子の核スピン異性体) がある。パラ水素分子はスピンを持たないボソンであり、軽く零点振動が大きいためヘリウムと同様に極低温で超流体になると考えられている。パラ水素の超流動に関する理論的研究は現在まで多くなされており、 $1\sim 2\text{K}$ 程度で超流体になるとの報告が多数ある。

他方、実験ではパラ水素の超流動性に関する明確な証拠は未だ得られていない。これは、水素分子は 13.8K で固化してしまうため、理論的に予測されている超流動転移温度 ($1\sim 2\text{K}$) まで液体水素を過冷却することが困難なためである。したがってパラ水素で超流動を実現するための鍵は、いかにして超流動転移温度以下まで水素の固化を防ぐか、という点である。この点を克服する方法の一つとして、表面融解を利用する方法が提案されている。

表面融解とは、融点以下で表面においてのみ原子配列が無秩序化する現象である。これは固体内部とは異なる表面の自由度に起因する。ただし、固体パラ水素の表面融解に関する実験的な報告はこれまでに無い。これは、固体水素の最表面で起こる融解をバルクの融解から区別して観測する手段がこれまで無かったためである。

これに対して本研究者らは最近、イオンビームの照射に伴い表面から放出されるイオン (2 次イオン) を観測することで、最表面の融解を検出し得ることを見出した。2 次イオンは脱出過程でその多くが電荷交換により原子となるので、検出される 2 次イオンは

最表面に由来するものに限られる。また、この電荷交換の確率は、液体・固体間の相転移の前後で変化する。したがって、2次イオンを飛行時間分析により測定すれば（TOF-SIMS）固体水素表面の融解現象を選択的に検出できると考えられる。申請者は既にこの方法による予備的観測に成功している。ただし、予備的に観測された表面融解を結論づけるには、後述のように、冷却環境の改善によってデータの信頼性を向上することが課題となっている。

そこで本研究では、まずクライオスタットの開発により極低温環境を実現したうえで、最終的には、予備実験で観測された固体水素表面の融解について決着をつけることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、極低温環境下における飛行時間型2次イオン質量分析(TOF-SIMS)によって、固体水素の表面融解を観測すると共に、融解温度を明確に決定することを目指した。これを実現するには前述のように、既存の装置における試料冷却環境の改善が鍵となっている。本節ではまずこの点に関して、本研究以前の実験機器の整備状況や予備実験の結果を説明する。次に、その鍵となっている試料冷却環境をどのように、どこまで改善しようとしたのか、を記述する。

まず装置の整備状況であるが、下記の通りである。また図1は、これらの装置を用いた予備実験で得られた極低温 TOF-SIMS の結果である。

TOF-SIMS (自作): 市販のイオン源 (ULVAC FIG-5)、パルサー (DEI-PVX)、時間デジタル変換器 (FAST ComTec P7888)、半球型静電アナライザ (VSW CL50) 等から構成されている。エネルギーが 2keV 程度のパルス化されたヘリウムイオンビームを試料に入射し、それに伴って表面から放出される2次イオンの運動エネルギーを選別する。その上で、2次イオンの強度と飛行時間 (アナライザの軌道半径 / (アナライザのパスエネルギー)^{1/2}) との関係を時間デジタル変換器で調べる。通常の TOF-SIMS では、直線的なフィールドフリー領域の飛行時間を測定するが、本装置ではイオン散乱分光法 (ISS) の併用を目的として上述のように自作した。ISS では連続イオンビームを入射し、散乱イオンを分光する。TOF-SIMS と ISS の併用は軽元素から重元素までの組成分析と構造解析に有利であり、水素 / 金属基板を試料とする本研究には適している。

クライオスタット (自作): GM 冷凍機 (岩谷 HE05 特型) と銅製伝熱棒やサファイヤガラス等から構成される試料保持・加熱機構を組み合わせることで、試料を極低温に冷却することができる。超高真空仕様であり、電子

衝撃加熱で試料を 1000K 以上に加熱可能、試料は電氣的に絶縁されおりイオンビーム等の試料電流の計測が可能、等の特徴がある。

超高真空チャンバーと排気系: 到達真空度は 10^{-9} Pa 台であり、上記クライオスタットを設置するための大型コンピュータを設置済みである。

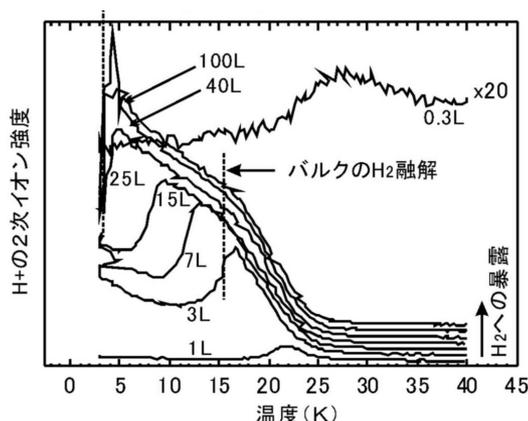


図1 TOF-SIMS による予備実験の結果。H₂/W 表面で観測された H⁺2 次イオン強度と温度との関係。L は暴露量の単位であり、1 L = 1×10^{-4} Pa · s である。

図1は、4K 以下で水素(H₂)雰囲気暴露された多結晶タンゲステン試料 (H₂/W) で得られた TOF-SIMS の予備実験の結果である。入射イオンは 2keV のヘリウムイオンであり、エネルギー10eV の H⁺2 次イオン強度が試料温度の関数としてプロットされている。4K 以下の吸着温度では、水素は多層の分子状吸着層を形成することが知られている。測定は、極低温で作製された H₂/W 試料を 2K/min のスピードで昇温しながら行われた。各暴露量で見られるピークは、水素分子の相転移による2次イオンの放出確率の変化に起因すると考えられる。16K 付近で見られる立ち下がりの温度は、水素分子の凝固点温度 (14K) とほぼ一致することから、この立ち下りはバルクの融解を反映していると解釈される。他方、暴露量を増すとピークの立ち上がりはより低温側に移動している。これは水素分子膜厚の増大に伴って、W 基板からの影響が低下した結果、何らかの表面相転移がより低い温度で起きる様になったことを示している。

ただし、図1の結果では下限温度とピークの立ち上がり温度がほとんど同じであり、ピークの起源の議論に限界がある。さらに、下限温度ではクライオスタットの温度振動が10%程度になる問題もある。このように現状で、試料冷却環境の改善が課題となっている。

そこで本研究では、クライオスタットの熱シールド等の改良により、試料表面の最低到達温度を改善出来ないかどうか、まず検討する。次に、このクライオスタットを用いて、TOF-SIMS を主たる測定手段として、水素の表

面融解について検討する。さらに予備実験で観測された表面相転移が一般的な現象かどうかを検討する目的で、水素以外の分子種についても TOF-SIMS や昇温熱脱離測定 (TPD) によって検討することとした。

4. 研究成果

まず既存のクライオスタットの熱シールド形状を改良することで、最低到達温度の改善を試みた。図2はその一部であり、図3は冷却試験の結果である。改良前の最低到達温度は、超伝導転位温度の観察など他の測定結果を総合的に考えると、試料表面は 4K よりも有意に高い温度となっていると考えられた。具体的には、試料の設置の仕方では鉛の超伝導転位が観測出来なかったことから 7K 程度と考えられた。これに対し、本研究で行った熱シールドの改良により、試料表面付近に設置した温度センサの読み値が 4K 程度であること、またニオブと鉛の超伝導転位が余裕を持って観測されていることから、最低到達温度は 5K 程度に改善されたと考えられる。



図2 試作した熱シールドの一部

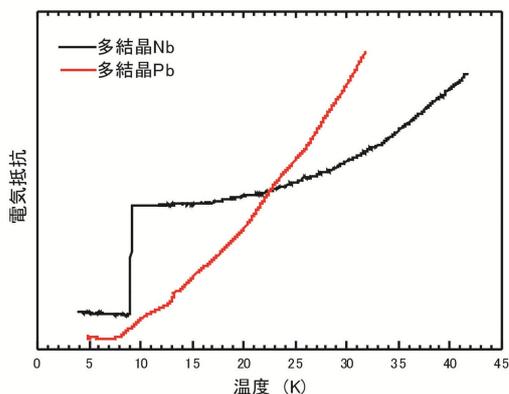


図3 試料表面温度の評価 (ニオブと鉛の4端子電気抵抗測定)

上述の様に、クライオスタットが改良されたので、TOF-SIMS を用いた固体水素薄膜の表面相転移の検出を試みた。まず、図4に示す

イオン散乱 (ISS) と TOF-SIMS 融合装置を構築した。

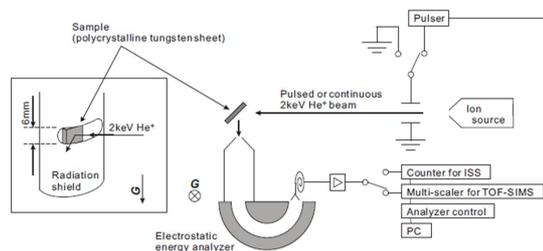


図4 ISS+TOF-SIMS 装置の概略

この融合装置では、ISS と TOF-SIMS を同じジオメトリーで測定することが出来る。すなわち、基板の清浄性を ISS を利用して確認した上で、同じジオメトリーで、その上に成長させた水素薄膜を TOF-SIMS で測定することが出来る。入射イオンは 2 keV の He⁺ とし、入射角度と出射角度は共に、45° とした。水素薄膜の成長は、室温のガスを 4~5K の多結晶タングステンに曝露することで得た。また多結晶タングステン表面は、イオンビームスパッタリングとフラッシュ加熱により清浄化した。

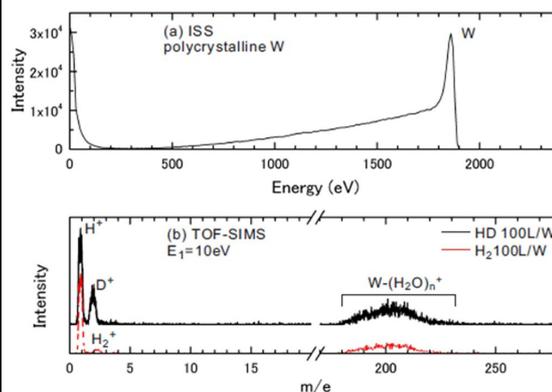


図5 (a) ISS と (b) TOF-SIMS スペクトル

上の図は、(a) 清浄 W 表面からの ISS スペクトルと、HD と H₂ をそれぞれ 100L 曝露した表面で得られた TOF-SIMS スペクトルである。ISS のピークテールは、多重散乱と再イオン化による。また TOF-SIMS における H⁺、D⁺、H₂⁺ の放出は、電子遷移誘起脱離による。この TOF-SIMS による結果は、W 表面上では一部の水素は分子状で吸着するとする過去の報告と一致する。H₂、HD、D₂ をそれぞれ 100L 曝露して得られた TOF-SIMS 昇温測定の結果が図6である。

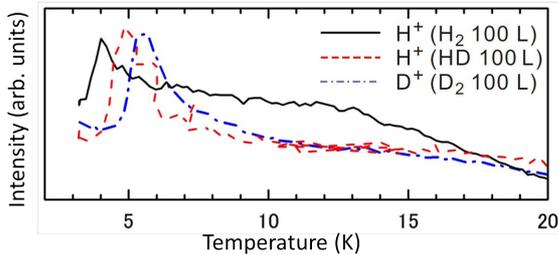


図6 TOF-SIMS 昇温実験の同位体効果

ピークの立ち上がりの温度には、 $D_2 > HD > H_2$ の大小関係があり、明瞭な同位体効果が観測されている。これらの実験事実と、過去のカロリメトリー等による先行研究との比較から、ピークの立ち上がりは再結晶化、また立ち下がりには融解に対応すると解釈される。すなわち、4～5 K程度の極低温タングステン表面に吸着した水素分子は、アモルファス状の薄膜を形成する。水素雰囲気への極低温金属基板の曝露による、アモルファス状固体水素薄膜の成長は過去にも報告されている。さらに、このアモルファス状薄膜はシャベット状の“すかさすか”な構造であるとする報告もある。このアモルファス状薄膜を昇温すると再結晶化するが、これが図6の4～5 K程度で見られるピークの立ち上がりに対応すると考えられる。この温度はセンサの読み値なので、実際の表面温度はこれよりも有意に高い可能性がある。さらに昇温すると融解が始まり、これがピークの立ち下がりに対応する。この融解による立ち下がりには表面成分も含まれると考えられ、その温度は立ち下がりが開始する温度に対応すると解釈される。 H_2 では、この立ち下がりには13K程度から開始しており、このことから固体水素の表面融解は10K以上の温度領域で起きていると考えられる。

上記のような昇温 TOF-SIMS における2次イオン強度の挙動が水素に特有なものかどうかを調べるために、希ガスの吸着についても調べた。その結果、希ガス(Ne, Ar, Kr)においても同様な挙動が観測された。すなわち、再結晶化による2次イオン放出強度の増大と、融解による減少が観測された。固体希ガス薄膜の再結晶化や融解については、水素よりも多くの研究がある。それらの先行研究で報告されている再結晶化温度と融解温度が、水素の観測結果の解釈の様に、それぞれ2次イオン強度の立ち上がり立ち下がりに対応していた。

本研究の結果から、TOF-SIMSの昇温実験により、最表面の再結晶化や(表面)融解が検出されることが示された。また、固体水素に関しては、その表面融解は10K以上で起こることが示唆された。

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 7 件)

T.T.Suzuki, I. Sakaguchi, “Selective concentration of ultra-trace acetone in the air by cryogenic temperature programmed desorption (cryo-TPD)”, Analytical Sciences, in press, 査読有

T.T.Suzuki, O. Sakai, “Oscillatory spin asymmetric scattering of low-energy He^+ ions on Sn surfaces”, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B, in press, DOI No. 10.1016/j.nimb.2016.02.064, 査読有

T.T.Suzuki, I. Sakaguchi, “Temperature Programmed Desorption of Quench-condensed Krypton and Acetone in Air; Selective Concentration of Ultra-trace Gas Component”, Analytical Sciences, 32 (2016) 449-454, 査読有

H. Zhang, J. Tang, J. Yuan, Y. Yamauchi, T.T. Suzuki, N. Shinya, K. Nakajima, Lu-Chang Qin, “An ultra-bright and monochromatic electron point source made of a LaB6 nanowire”, Nat. Nanotechnol. 11 (2016) 273-279, 査読有

T. T. Suzuki, O. Yanagimachi, S. Ichinokura, T. Hirahara, S. Hasegawa, “Target element dependent spin-orbit coupling in polarized 4 He^+ ion scattering” Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 354 (2015) 163-166, 査読有

K. Bajo, C. T. Olinger, A. J. G. Jurewicz, D. S. Burnett, I. Sakaguchi, T.T. Suzuki, S. Inoue, M. Ishihara, K. Uchino, R. Wieler, H. Yurimoto, “Depth profiling analysis of solar wind helium collected in diamond-like carbon film from Genesis” Geochim. J 49 (2015) 559-566, 査読有

一ノ倉聖, 平原徹, 柳町治, 長谷川修司, 鈴木拓 “ピスマス表面におけるスピン依存イオン散乱” JOURNAL OF THE SURFACE SCIENCE SOCIETY OF JAPAN 36 (2015) 408-411, 査読有

〔学会発表〕(計 17 件)

藤本憲次郎, 石塚雄斗, 山口祐貴, 相見晃久, 坂口勲, 鈴木拓, 日本セラミックス協会-第29回秋季シンポジウム, 2016/09/07、広島大学

鈴木拓, 酒井治, 坂口勲: “Sn 表面における低速ヘリウムイオンの振動的な非対称性散乱” 日本物理学会 第71回年次大会, 2016/03/19、東北学院大

深見駿, 鈴木拓, 安達裕, 渡邊賢, 坂口勲, 田口宗孝, 辻川大地, 吉田泰輔, 橋本雄介, 李美希, 室隆桂之, 松下智裕, 松井文彦, 大門寛: “二次元光電子分光による, W ドープ ZnO 半導体の表面構造解析” 日本物理学会 第71回春季年次大会, 2016/03/19、

東北学院大

酒井治、鈴木拓、西野正理：“スピン偏極 He⁺イオンビーム散乱における異常なスピン軌道相互作用の起源 III” 日本物理学会第 71 回年次春季大会、2016/03/19、東北学院大

坂口勲、安達裕、渡邊賢、齋藤紀子、鈴木拓：“W 添加酸化亜鉛と Zn 添加酸化スズ薄膜のセンサ特性” 日本セラミックス協会 2016 年 年会、2016/03/14、早稲田大学

深見駿、鈴木拓、安達裕、坂口勲、渡邊賢、橋本由介、岡本隆志、田中一光、米田允俊、太田紘志、嶽太輔、吉田喜紀、室隆桂之、松下智裕、田口宗孝、松井文彦、大門寛：“二次元光電子回折法による W ドープ ZnO 単結晶薄膜の表面終端構造解明” 3D 活性サイト科学 第三回成果報告会（公開）2016/03/07、名工大

鈴木拓、安達裕、渡邊賢：“高性能ガスセンサ実現のための活性表面の作製と評価” 3D 活性サイト科学 第三回成果報告会（公開）2016/03/07、名工大

鈴木拓、柳町治、坂口勲：“Spin-orbit coupling in He⁺ ion - surface collisions” 第 16 回「イオンビームによる表面・界面」特別研究会、2015/12/05、奈良女子大学

K. Bajo, I. Sakaguchi, T. Suzuki, S. Itose, M. Matsuya, M. Ishihara, K. Uchino, H. Yurimoto：“MICRODISTRIBUTION OF SOLAR WIND HELIUM ON ITOKAWA PARTICLES” HAYABUSA 2015 3rd Symposium of Solar System Materials、2015/11/18、JAXA

Y. Adachi, I. Sakaguchi, K. Watanabe, N. Saito, T. Suzuki：“Effects of Impurity Doping on Gas Sensing Properties of ZnO Films Grown by Pulsed Laser Deposition” STAC-9、2015/10/19、つくば国際会議場

T. Suzuki, O. Yanagimachi, Y. Adachi, K. Watanabe, N. Saito, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S. Hishita：“Low-energy He⁺ ion scattering spectroscopy; Recent topics in fundamentals and applications” 21st International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions、2015/10/18、スペイン

安達裕、渡邊賢、齋藤紀子、鈴木拓、坂口勲、大橋直樹：“Al 添加酸化亜鉛薄膜のガスセンサ特性” 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015/09/16、富山大学

酒井治、鈴木拓、西野正理：“スピン偏極 He⁺イオンビーム散乱における異常なスピン軌道相互作用の起源 II” 日本物理学会 [物性] 2015 年 秋季大会、2015/09/16、関西大学

安達裕、渡邊賢、齋藤紀子、鈴木拓、坂口勲、大橋直樹：“酸化亜鉛薄膜のガスセンサ特性” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/09/13、名古屋国際会議場

鈴木拓、坂口勲：“凝縮固体表面における昇温 TOF-SIMS” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/09/13、名古屋国際会議場

K. Bajo, I. Sakaguchi, T. Suzuki, S. Itose, M. Matsuya, M. Ishihara, K. Uchino, M. Kudo, K. Nagao, Y. Seto, H. Yurimoto：“Measurement for a regolith particle recovered from asteroid Itokawa by Sputtered Neutral Mass Spectrometry with tunneling ionization” SISS-17、2015/06/25、成蹊大学

T. Suzuki, Y. Adachi, K. Watanabe, N. Saito, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S. Hishita：“Modification of ZnO surfaces by W segregation and their gas sensing properties” 2015 EMN Qingdao Meeting、2015/06/14、中国

〔図書〕(計 1 件)

鈴木拓 他“材料イノベーションを加速する先進計測テクノロジーの現状と動向 物質・材料研究のための先進計測テクノロジー” 査分析室レポート NIMS-RA0-FY2016-3、[ISBN] 978-4-9900563-7-7

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：ガス分析装置およびガス分析方法

発明者：鈴木拓、坂口勲

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2015-227765

出願年月日：平成 27 年 11 月 20 日

国内外の別：国内

取得状況(計 1 件)

名称：電子スピン偏極イオンビーム発生方法及びその発生装置

発明者：鈴木拓、山内泰

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特許第 5804256 号

取得年月日：平成 27 年 9 月 1 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/SUZUKI_Taku-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木拓 (SUZUKI, Taku)

国立研究開発法人物質・材料研究機構

光・電子材料ユニット

主幹研究員

研究者番号：60354354