

多価イオン照射による金属ナノ粒子のプラズモン発光

電気通信大学大学院 電気通信学研究科

量子・物質工学専攻 山田千樫研究室 山崎 詔

1. 多価イオンと固体表面相互作用

中性の原子から束縛されている電子2個以上を取り去った、高電離イオンのことを多価イオンと呼ぶ。多価イオンは非常に反応性が高いことである。多価イオンは固体表面に近づく、価数に応じて固体表面から多数の電子を引き寄せるといった特徴を持っている。

多価イオンと固体表面相互作用では価数と多価イオンの持つエネルギーが主要な要因となる。この多価イオンが持つエネルギーは多価イオンを生成するのに必要なイオン化エネルギーの総和と定義され、ポテンシャルエネルギーと呼ばれる。ポテンシャルエネルギーは価数とともに指数関数的に増加し高価数の多価イオンでは100keV以上となる。

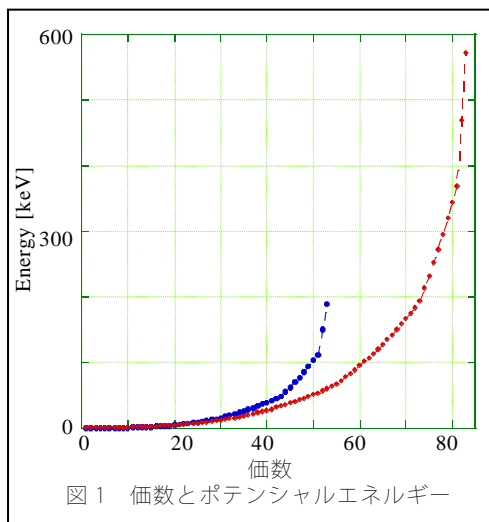


図1 価数とポテンシャルエネルギー

図1はヨウ素(I; $Z=53$)とビスマス(Bi; $Z=83$)のポテンシャルエネルギーを表している。

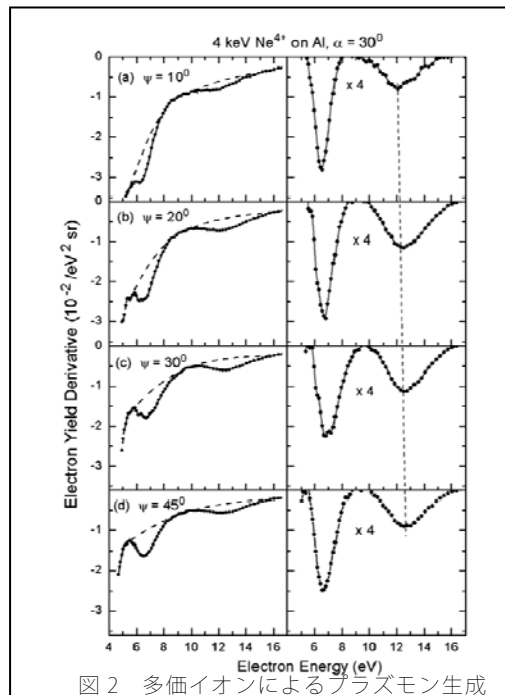


図2 多価イオンによるプラズモン生成

多価イオンと固体表面相互作用ではポテンシャルエネルギーにより様々な素励起が引

き起こされる。その中でも、ネオン(Ne; Z=10)の多価イオンをアルミニウム表面に照射した実験により、多価イオンによるプラズモン生成が観測されている。図2は実験により得られた電子スペクトルを微分したものであり、6.5eV 付近に表面プラズモンによる窪みが観られている[1]。

しかし低価数領域の実験であり、実験例としても唯一である。そこで高価数領域での多価イオン照射によるプラズモン生成の実験を行った。本来、プラズモンは縦波であり、光と相互作用しない。しかし金属微粒子では光と相互作用することに注目し、銀微粒子を作製しヨウ素(I; Z=53)の多価イオン(≥ 30 価)を照射した。

2.銀微粒子作製

プラズモン発光を観測するための銀微粒子を真空蒸着により作製した。超高真空下で水晶振動子により膜厚を観測しながら、 SiO_2/Si 基盤上に真空蒸着し銀薄膜を作製した。その後、チャンバー内に窒素を導入し窒素大気中で試料を約 300 度で約 1 時間、通電加熱を行った[2]。

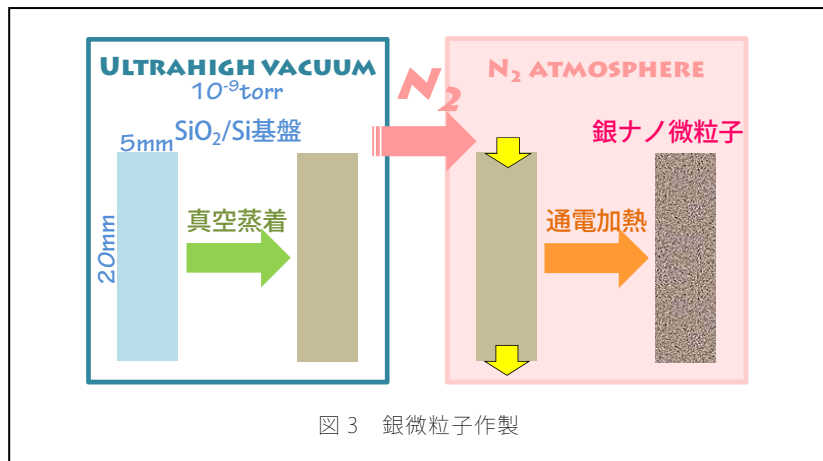


図3 銀微粒子作製

作製された微粒子は、Secondary Electron Microscope (SEM)で観察後、電子照射により、プラズモン発光スペクトルの確認を行う。

図4は膜厚14nmで銀を真空蒸着し、電流値0.5Aで通電加熱を行った試料のSEM像である。微粒子が粒径500nm精製されているのが確認できた。

図5は微粒子の粒径分布である。500nmのものを中心に分布の良い試料が作製できた。このときの微粒子の分布密度は1000個/mm²で被覆率は23.6%となった。

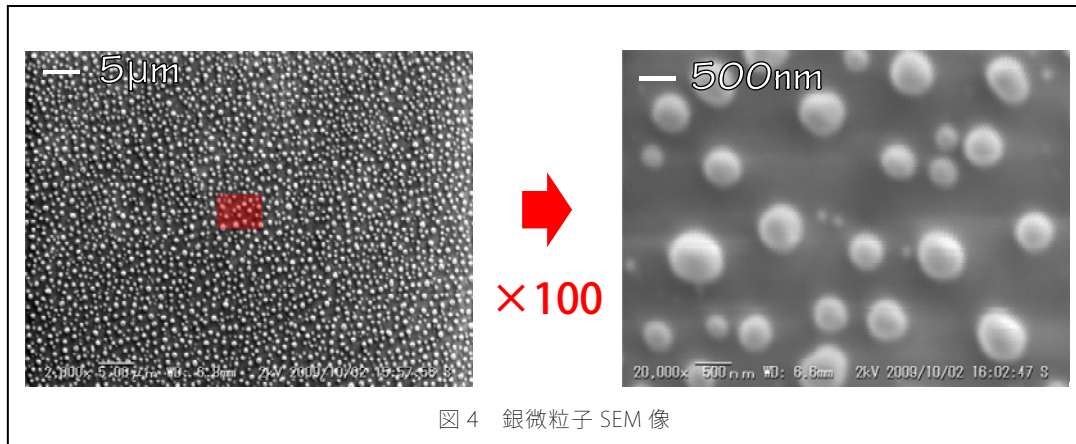


図4 銀微粒子 SEM 像

作製した微粒子に電子照射実験を行った。電子銃のフィラメントに約 $50\mu\text{A}$ の電流を流し、15kV で加速し試料に照射し、1秒間観測を行った。このとき試料での電子電流は約 3nA であった。

発光は真空チャンバー内に集光レンズとファイバーを導入し、簡易分光器を通して CCD で検出した。

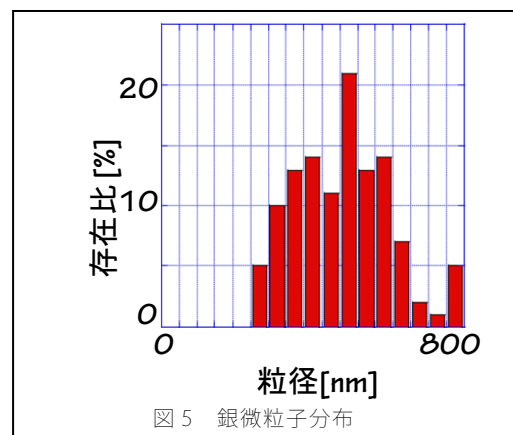


図5 銀微粒子分布

図6は銀微粒子と銀薄膜に電子照射により得られた発光スペクトルである。赤が銀微粒

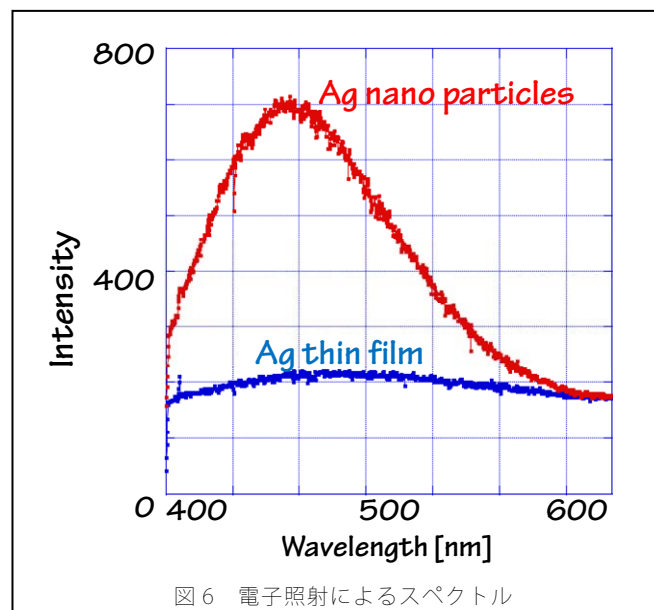
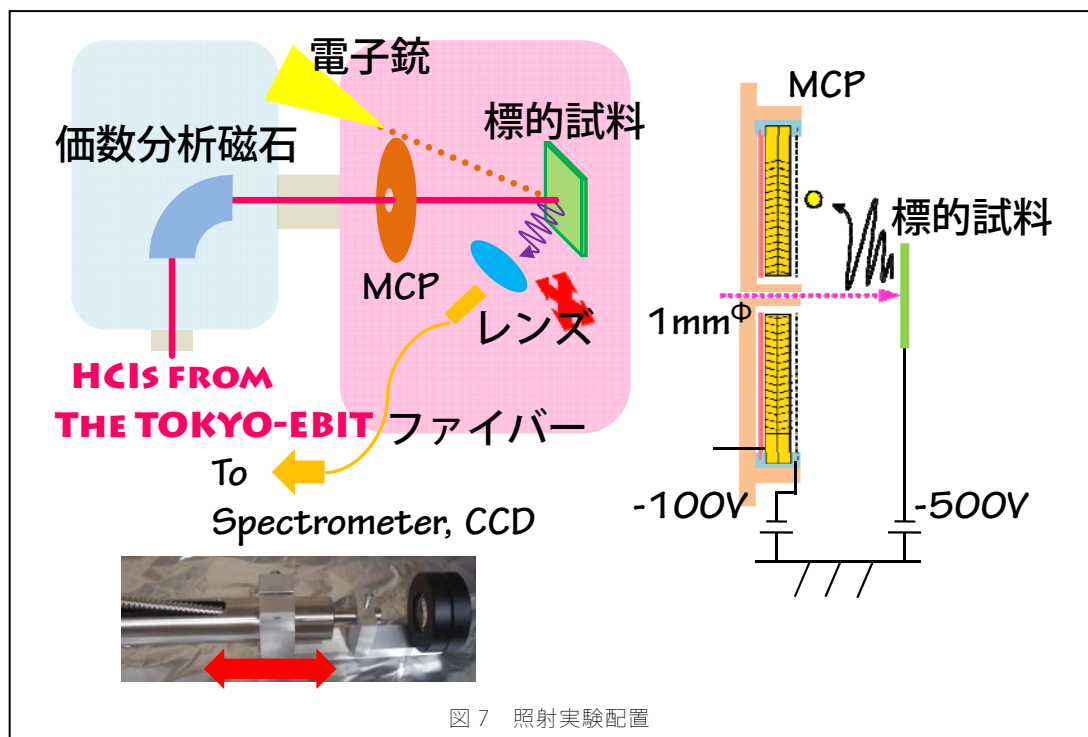


図6 電子照射によるスペクトル

子のスペクトルである。青は蒸着のみ行い、通电加熱を行わなかった膜厚 12nm の銀薄膜である。銀薄膜では発光は観られなかったが、銀微粒子ではピーク波長 460nm の発光が観測された。また発光収率は 0.027[photons/e]であった。

3.照射実験

多価イオン源として Tokyo-EBIT を使用し、照射実験を行った。図 7 は照射チャンバー内の試料などの配置である。



EBIT で生成された多価イオンを価数分析磁石で価数選別を行い、30~51 価の単一価数で照射した。標的の前方に穴開きの Micro Channel Plate(MCP)が設置されており、多価イオンは MCP の穴を通過し標的へと導かれている。多価イオン照射時に標的から多数の二次電子が放出される。この二次電子の放出イベントの回数を計測することで照射多価イオンを計測した。照射多価イオン数を計測することで発光収率などを求めることが可能となっている。MCP と標的にはマイナスの電圧を印加し標的からのみ二次電子が MCP に来るようにになっている。

標的からの発光は集光レンズ、ファイバーを通して窒素冷却型 CCD で計測を行った。集光レンズ、ファイバーは真空チャンバー内で焦点、位置調節が可能になっており多価イ

オン照射部に焦点が合うよう調節されている。

発光観測装置の試験と調整のため標的として導電性ガラスの上に塗布した YAG 蛍光体を使用し実験を行った。YAG 蛍光体は過去に低価数領域で多価イオン照射による発光が観測されている[3]。図 8 は 20 価までの発光強度変化である。発光強度の価数依存はみられていない。

実験条件は以下の通りである。

イオン: I^{q+} ($q=30\sim 51$)

イオン強度: 10000cps

引き出し電圧: 3kV

照射時間: 15 分

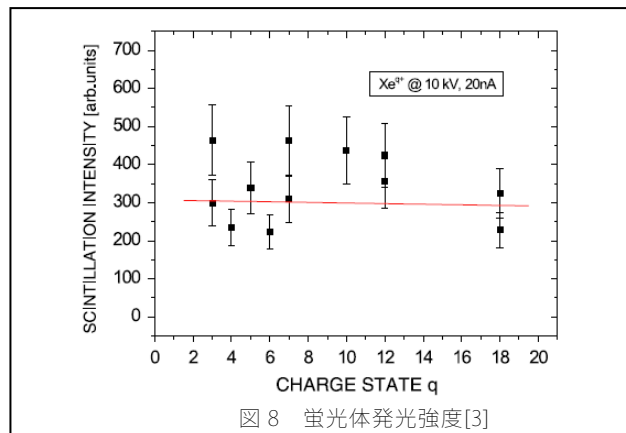


図 8 蛍光体発光強度[3]

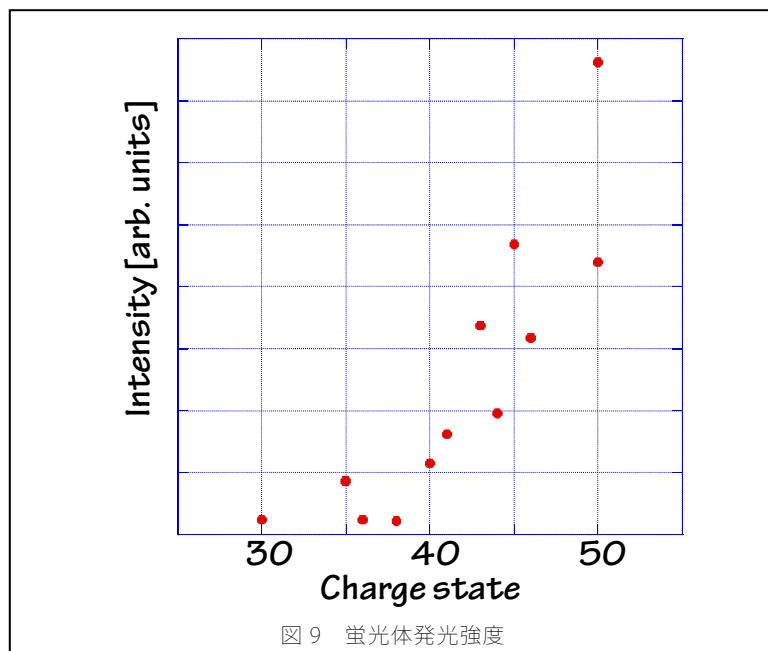


図 9 蛍光体発光強度

図 9 は実験により得られた発光強度を各価数でプロットしたものである。30~38 価では過去の報告例と同様に価数依存性はみられなかった。しかし 40 価付近で著しい発光強度増加が観測された。これはヨウ素イオンでは 44 価より L 殻に空孔が生じ始める。それにより高エネルギーのオージェ電子が放出される。そのオージェ電子により蛍光体の電子励起が引き起こされたものと考えられる。同様の現象は有機色素への多価イオン照射でも観測されている[4]。

蛍光体と同様の実験配置で銀微粒子への多価イオン照射実験を行った。しかしイオン強度は 40000cps、照射時間 60 分である。

43 価の多価イオンを照射時に発光がみられた。発光収率を求めたところ 0.025[photons/ion]であった。多価イオンにより放出される二次電子内の数%によりプラズモン励起が引き起こされたと推測される。

4.まとめ

多価イオン照射によるプラズモン生成が報告されているが低価数領域の実験である。そこで高価数領域での実験を行った。また金属微粒子ではプラズモン発光が起こることを利用し、発光によりプラズモン生成を観測するため銀微粒子を作製した。

電子照射によりプラズモンスペクトルを観測し、多価イオン照射実験を行った。43 価の多価イオンを照射時にプラズモン発光がみられた。発光収率を求めたところ 0.025[photons/ion]であった。しかし、再現性に乏しく 30 価では発光が観測されなかった。

今後、プラズモン発光である確証を得るため、価数選別をせず、高いイオン強度で照射実験を行い発光スペクトルの観測や標的上のイメージングを行う予定である。

プラズモン発光の確証が得られたならば異なる価数で照射実験を行い発光強度などの価数依存性を観測する予定である。

また異なる粒径の試料や異なる金属微粒子などにも多価イオン照射を行う予定である。

参考文献

- [1] N.Stolterhofs et al. NIM B193 (2002) 523
- [2] S.Pillai et al. j. Appl. Phys. 101 093105(2007)
- [3] M. Vogel et al. NIM B 263 (2007) 518
- [4] M. Tona *et al.*, Phys. Rev. A 77 052902 (2008)