

アルゴンイオン照射によるグラファイト表面からの発光観測

中村信行研究室 加藤桃子

1 序論

1.1 多価イオン-固体表面の相互作用

「1価イオン」とは、1価の正と負のイオンを指す。「多価イオン」とは、一般的に2価以上の正と負イオンを指すが、原子物理学の分野では中性原子から電子を2つ以上取り去った「正の原子イオン」に限定されることが多い。多価イオンの特徴は大きなポテンシャルエネルギーを持つということである。多価イオンは温度の高いプラズマに多く存在し、例えば太陽コロナの数百万度という高温では16価程度までの鉄多価イオンが存在する [1]。

多価イオンは大きいポテンシャルエネルギーを持つという特徴があるため、固体表面に入射したとき1価イオンや中性原子と異なる振る舞いを示す。1価イオンが固体に入射すると、運動エネルギーによるスパッタリングが支配的に起きる。多価イオンが固体表面に入射すると、ポテンシャルエネルギーによるクーロン爆発というポテンシャルスパッタリングが起こることが知られている。

1.2 イオンの生成

1価イオンの生成は、最外殻電子を一つ電離させてできる。例えば気体に高電圧をかけて、気体原子に電子を当てることで1価のイオンを得られる。多価イオンを生成するには大きなイオン化エネルギーを原子にあたえなくてはならず、電子の衝突エネルギーを利用する方法が多い。電子の剥ぎ取り方の一つに逐次電離という方法があり、原子から電子を一つ一つ電離させていく。高価数になるほど逐次電離で電離させる方法が良いとされる。

1.3 背景と目的

多価イオン-固体表面の相互作用の研究は、まだ解明されていないことも多く、また多価イオンそのものの特性を知るうえで重要である。その研究を行うために、2005年に神戸大学で電子ビーム型イオン源 (Electron Beam Ion Source : EBIS) の Kobe-EBIS を用いた多価イオン照射装置が開発され、2020年まで神戸大学で使用されていた。その後、2021年1月に電気通信大学に移設された。この装置を使用した先行研究で、固体表面の発光観測を行ったところ、試料表面に付着した水分子や水素分子に起因すると考えられるバルマー線 (H_{α}) が観測された [2]。しかしその発光機構の詳細が分かっていないため、固体標的に多価イオンを照射する研究を行った。標的は高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を使用した。HOPG は多層構造であるため、表面の層を取り除くと不純物の無い、清浄表面が比較的容易に得られるためである。また多価イオンと1価イオンの振る舞いの違いを調べるために、同じ標的に1価イオンを照射する研究を行った。

2 実験

2.1 実験装置

実験で使用したイオン照射装置の構成を図1に示す。大きく分けて、多価イオンを生成する Kobe-EBIS、Kobe-EBIS で生成された多価イオンをビームとして引き出し照射室まで輸送するビームライン、1価イオンのビームを生成するイオン銃、イオンを固体へ照射して観測を行う照射室から構成されている。

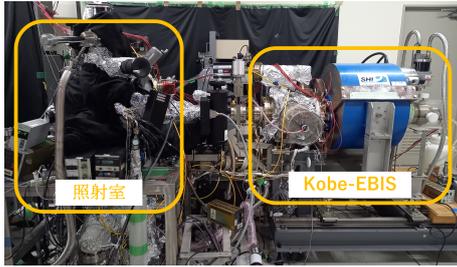


図1 イオン照射装置

本研究では Kobe-EBIS を使って多価イオンを生成した。トラップされたイオンに電子ビームを照射することで逐次電離が起き、多価イオンが生成される。

ビームラインは、イオンビームの収束と価数選別を行って、照射室まで輸送する役割を持っている。多価イオンビームの中には EBIS に導入した気体試料のイオンのみならず、他の不純物イオンなども存在するため、価数選別によって望ましい多価イオンビームを選び取る。

1 価イオンを照射するためイオン銃を使用した。初めにアルゴンなどの気体でイオン銃内部を充填し、電子が気体原子と衝突することで、1 価のイオンが生成される。陰極でイオンをビームとして引き出し、フォーカスで収束させて照射する。

価数選別を経た多価イオンビームは照射室で固体試料に照射される。図 2 に照射室の構成を示す。照射室チャンバーの中央に固体試料を置き、多価イオンビームの反対側には、ビーム強度を計測するファラデーカップとビーム形状を観測するマイクロチャネルプレートが設置されている。

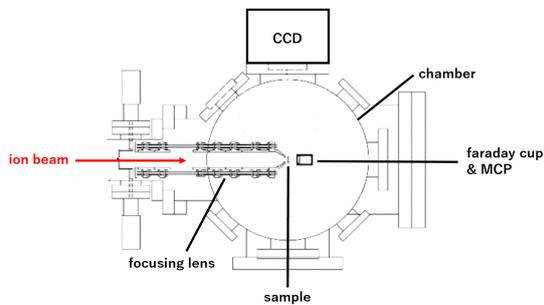


図2 照射室の構成

2.2 実験方法

2.2.1 固体試料

本実験で使用した HOPG 試料を図 3 に示す。大きさは長辺が 10mm、短辺が 5mm で厚さ 1mm で、SPI Supplies 製である。伝導率は層平行が $(2.1 \pm 0.1) \times 10^6 \text{S/m}$ で、垂直面が $(5.0 \pm 0.1) \times 10^2 \text{S/m}$ である [4]。それぞれの層は導体と言えるが、層と層の間は半導体の領域の導電率と言える。HOPG は多層構造で、表層を取り除くことで不純物が付着していない固体表面を比較的容易に得ることができる。HOPG の表層をはがし、空気中の水分子の吸着の少ない試料にイオンを照射することで、バルマー光の起源がどこから発生しているのかわかると考えた。

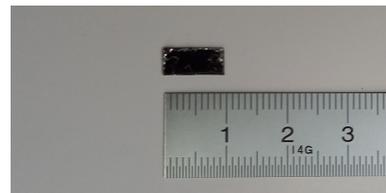


図3 HOPG 試料

2.2.2 多価イオン照射による発光測定

バルマー線 (H_α) のみを通すフィルターをレンズと CCD の間に取り付け、 Ar^{10+} イオン照射によるグラファイト表面からの発光を CCD カメラで観測した。このフィルターによって水分子や水素分子を起因とするバルマー線 (H_α) のみの発光データを得ることが出来る。 Ar^{10+} イオンの電流値は 30pA で、CCD カメラの露光時間は 30 分で実験を行った。

2.2.3 1 価イオン照射による発光測定

1 価イオン照射でも、バルマー線 (H_α) のみを通すフィルターをレンズと CCD の間に取り付けて、CCD カメラでグラファイト表面からの発光を観測した。照射するイオンは Ar^+ のみなので、照射するイオン電流値を変えて実験を行った。電流値は 15 ~ 1000nA である。イオン電流値は多価イオンより強いので、CCD カメラの露光時間は 1 分で行った。

3 結果及び考察

3.1 多価イオン照射による発光測定

Ar¹⁰⁺ イオンを HOPG 試料に 30 分間照射し、CCD カメラで得られた画像を図 4 に示す。

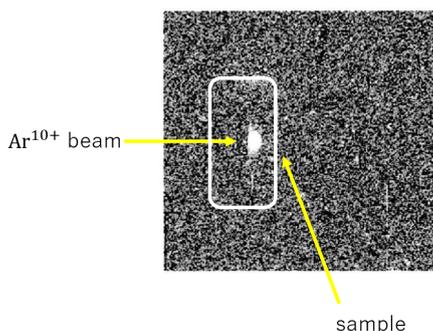


図 4 Ar¹⁰⁺ イオン照射時の CCD 画像

バルマー線 (H_α) のみを通すフィルターを使用したところ、発光の様子が得られた。チャンバー内の超高真空 (10⁻⁶Pa) 状態でも水素分子は存在するため、チャンバー内で HOPG が水素分子を吸着し、イオンビームでスパッタリングされバルマー線 (H_α) を発光したと考えられる。図 4 の白枠の範囲で示す範囲の等高線のグラフを図 5 に示す。左からイオンが入射し、右端中央部に固体試料がイオンビームに対して垂直に設置されている。

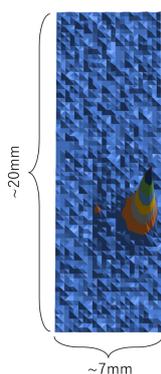


図 5 Ar¹⁰⁺ イオン照射時の発光強度

発光のピークが固体表面ではなく、表面から少し離れたところにあるが、これは真空中にスパッタリングされた水素が発光源であることを示唆してい

る。HOPG の層間の導電率が低いいため別の層からの電子供給が間に合わず、クーロン爆発が起こるのではないかと考えられる。

次にイオン一つ当たり発光強度を計算した。上記の図 5 の範囲の強度を足し合わせ、イオンビーム電流値で割り 1 分当たりとしてから、その値を 10 倍している。電流が等しい場合、10 価イオンの個数は 1 価イオンに対して $\frac{1}{10}$ となるからである。結果は 143388 であった。

3.2 1 価イオン照射による発光測定

Ar⁺ イオンを 15nA~1000nA の範囲で変えて、HOPG 試料に 1 分ずつ照射した。Ar⁺ イオンが 100nA のときの CCD カメラで得られた画像を図 6 に、発光強度の等高線グラフを図 7 に示す。グラフにした範囲は Ar¹⁰⁺ と同様の範囲で、左からイオンが入射し、右端中央部に固体試料がイオンビームに対して垂直に設置されている。

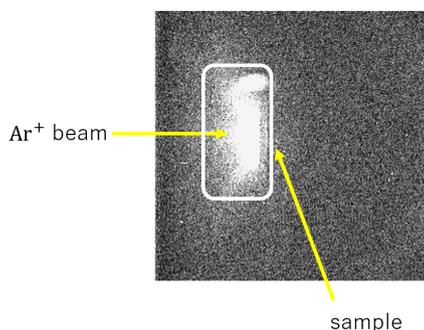


図 6 100nA の Ar⁺ イオンビーム照射時の CCD 画像

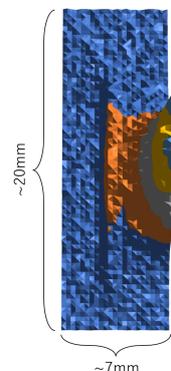


図 7 100nA の Ar⁺ イオンビーム照射時の発光強度

図5と異なるのは、バルマー線 (H_{α}) の発光が図7では固体表面で見られたことである。固体表面の水素と Ar^{+} イオンが弾性衝突し、スパッタリングされたと考えられる。次に上記の等高線のグラフの発光強度を全て合計し、イオン電流値の関数として示したグラフを図8に示す。最小二乗法で近似直線を引いた。

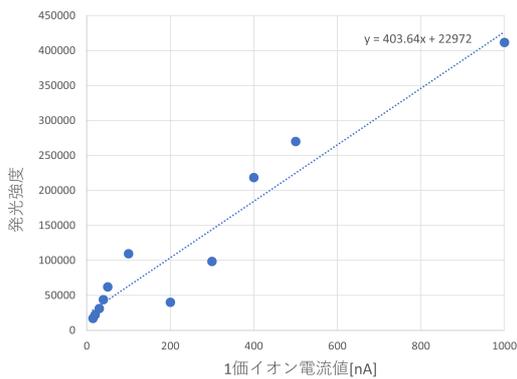


図8 発光強度合計

グラフより、 Ar^{+} イオンの電流値増加に伴って発光強度が上昇していることから、発光はイオンの数に依存しているといえる。データ点が近似直線から離れている理由として、測定時にイオンビームの電流値が一定にならないことが挙げられる。続いて Ar^{+} イオン一つ当たりの発光強度を求めたグラフを図9に示す。

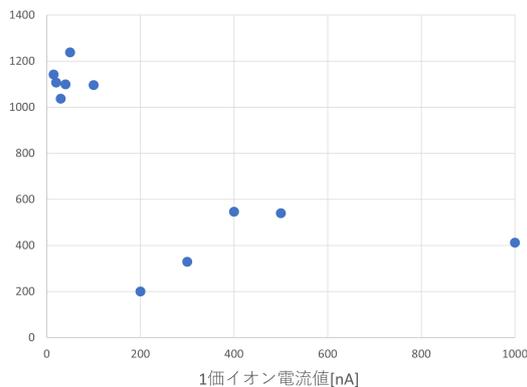


図9 1価Arイオン一つ当たりの発光強度

イオン一つ当たりの強度は電流値に依らずある一

定の数値となることが予想されたが、およそ3倍もの数値の差が見られた。理由として、0~1000nAまで順に計測したため、実験によってHOPGの表面に付着していた水分子や水素分子がスパッタリングされ、表面の付着数が徐々に減少したのでは無いかと考えられる。またイオン一つ当たりの発光強度について、 Ar^{10+} イオン = 143388 で、 Ar^{+} イオン = 1000 程度であり、2桁以上もの差が見られた。 Ar^{+} イオンのポテンシャルエネルギーが15eVで、 Ar^{10+} イオンのポテンシャルエネルギーが479eVである。 Ar^{10+} イオンの方が約30倍ポテンシャルエネルギーが大きいため、 Ar^{10+} イオンの方が一つ当たり水素原子を励起させる数が多く、バルマー線 (H_{α}) の発光強度が大きくなったと考えられる。

4 結論

Ar^{10+} 、 Ar^{+} イオンビームをHOPGに照射し、どちらもバルマー線 (H_{α}) の発光が確認されたため、照射室内にもバルマー線 (H_{α}) の起源が存在することがわかった。 Ar^{10+} イオンの照射でクーロン爆発が起きているのではないかと推測される。発光は Ar^{+} イオンの数に依存していた。またイオン一つ当たりの発光強度について、 Ar^{10+} イオンは Ar^{+} イオンより2桁以上強かった。今後はバルマー線の起源解明とともに、ほかの価数のAr多価イオンと Ar^{+} イオンのふるまいの違いの解明の比較実験が求められる。

参考文献

- [1] 市川行和、大谷俊介 「原子分子物理学ハンドブック」(朝倉書店、2012)
- [2] Naofumi Nishida Doctoral Dissertation January (2020) Graduate School of Science, Kobe University pp.129-144
- [3] Naofumi Nishida et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol.16 (2018) pp.356-359
- [4] SPI Supplies HOPG TECHNICAL NOTE