

多価イオン照射表面からの発光観測

中村信行研究室 早乙女 京吾

1 序論

1.1 多価イオンとは

一般的に原子から2個以上の電子を取り除いた正のイオンを多価イオンと呼ぶ。取り除いた電子の個数が q 個の場合、 q 価の多価イオンと呼ぶ。多価イオンは太陽コロナや核融合炉などの温度の高いプラズマ中に多く存在している。多価イオンの準位間遷移の発光によるスペクトル線の解析はプラズマ中の反応の素過程や密度、温度などの状態を知ることにおいて重要な役割を担う。原子を電離させるためには、その束縛エネルギーに等しいエネルギーを与えてイオン化する必要がある、多くの電子が取り除かれて生成される多価イオンは大きなポテンシャルエネルギーを持つことになる。さらに、電離が進むに連れて大きくなる正の電荷に打ち勝って電子を剥ぎ取る必要がある。そのため、価数が大きくなるほど多価イオンの持つポテンシャルエネルギーも飛躍的に大きくなる。

1.2 多価イオンと固体表面の相互作用

固体表面に多価イオンが照射された場合、その振る舞いは1価イオンや中性原子とは異なる。低速1価イオンの場合、試料原子とは弾性衝突、束縛電子とは非弾性衝突する。これにより試料原子へエネルギーが移行し、標的から原子がはじき出され、まわりの束縛電子を励起させながら他の原子にカスケード的に衝突する。高速1価イオンの場合、主に入射イオンの軌跡の周りで電離が起り、そのときに発生した電子によってさらに電離が起こる領域が広がる。低速多価イオンの場合、多電子移行過程により

生じる多重励起状態の自動電離を介して固体表面から電子を放出する [1]。このように、1価イオンの場合は運動エネルギーが主に作用し、入射イオンは固体の内部深くまで影響を与えてしまう。一方で、多価イオンの場合は大きなポテンシャルエネルギーを有しており、運動エネルギーを抑えることで固体表面と強く相互作用を引き起こすことが可能である。

1.2.1 クーロン爆発

多電子移行過程により固体表面は多数の電子を放出することになるが、その後の影響は照射表面の構造や構成原子に依存する。このとき、中性化のための十分な電子が照射領域に供給されず、照射領域が局所的に正に帯電する場合がある。正に帯電した表面原子はクーロン力により互いに反発し合い、空間中に二次イオンとして放出される。この現象はポテンシャルスパッタリングの一種でクーロン爆発と呼ぶ。このスパッタリング現象により、照射領域に数nmのクレータのような欠陥(陥没や隆起)が生成される。

1.2.2 先行研究：クーロン爆発による発光

表面の電子が照射多価イオンの励起状態に移行した後の緩和過程、もしくは励起状態でスパッタされた二次イオンの緩和過程として、発光が見られることが先行研究から分かっている [2, 3]。これに関して、試料に多価イオンを照射し、そのクーロン爆発による発光スペクトルがどのような特性を示すか調べるために測定実験が行われた。Si, 高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 試料に Ar の 6,8,11,14,16 価

を照射して発光強度を測定した実験において、発光は運動エネルギーには依存せず、多価イオンのポテンシャルエネルギーに依存し、さらに高価数になるほど発光強度も大きくなることが分かった。また、多価イオンを照射した Er_2O_3 からの発光を示す図 1[3] では、特に 656nm 付近に大きなピークが見られた。このピークは水素原子のバルマー光である。このバルマー光の起源を調べる測定も行われ、試料表面または装置内に付着した水または水素分子に由来するものと結論付けられた [3]。

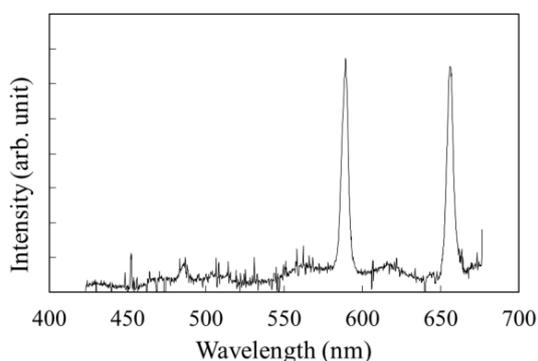


図 1: Er_2O_3 に Ar^{11+} を照射した際の発光スペクトル [3]。縦軸は発光強度、横軸は波長を示している。

1.3 研究目的

多価イオン-固体表面の相互作用の研究は、多価イオンの特性を理解し、応用する上で重要なテーマの一つとなっている。この相互作用を研究する目的で、2005年に神戸大学で電子ビームイオン源型多価イオン源、Kobe-EBIS[4]を用いた照射装置が開発された。この装置は2020年まで神戸大学で運用されていた。その後、2021年1月に電気通信大学に移設された。本研究は電気通信大学の環境下での装置の性能評価及び改善が一つの目的である。

また、前述したように、この装置を用いた発光観測実験においてバルマー光が支配的であり、その主な要因は装置内部または試料表面に付着していた水素や水分子だと先行研究で分かった。しかし、様々な試料に対する依存性や試料表面の清潔さに対する

依存性等についての詳細な実験は十分に行われていない。そのため、この起源の解明のための実験がもう一つの研究目的である。

2 実験

2.1 実験装置

実験に使用する多価イオン照射装置は図 2 に示すように大きく 3つの部分で構成される。多価イオンを生成する電子ビームイオン源の一つである Kobe-EBIS、Kobe-EBIS 内で生成した多価イオンビームの収束及び価数の調整を行いながら照射室まで輸送するビームライン、そして多価イオンを固体表面へ照射し、その観測が行われる照射室である。この装置が立ち上げられる以前は、主に Tokyo-EBIT[5] と呼ばれる多価イオン照射装置が運用されていた。しかし、Tokyo-EBIT は多価イオンを装置内でトラップした状態での分光研究が第一目的であることから、多価イオンビームの強度が低く、超伝導磁石の冷却に液体ヘリウムを大量に使用するため、運転コストが高いものとなっている。そこで、イオントラップの領域を拡張することで引き出せる多価イオンビームの強度を上げ、さらに液体ヘリウムではなく冷凍機を用いて超伝導磁石を冷却することで運転コスト削減を図り、多価イオンによるナノテクノロジー応用に最適化することを目的としてこの多価イオン照射装置が神戸大学で立ち上げられた。

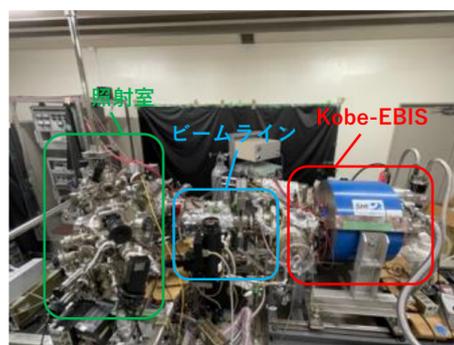


図 2: 装置全体

2.2 実験方法

2.2.1 装置の性能評価・改善

まず、移設後の装置の性能が神戸大学における性能とどのように異なるのか調べ、そこで見出した問題に対して改善を施した。まず、真空度の向上のため、リークテストを行った。リークテストはヘリウムガスを使用して装置のゲートバルブやチャンバーなどの接続部に漏れが生じていないか確認する試験である。もし、漏れが存在し、外部の気体が入り込んでいる場合、その箇所へヘリウムガスを吹き付けると装置内には自ずとヘリウムが侵入する。そのヘリウムを装置内部の質量分析計で検出することで、その箇所に漏れがあるかどうかを判断できる。漏れが検出された箇所について増し締めを行うなどして漏れを止めた。加えてベーキングを入念に行った。ベーキングは装置を加熱することで真空度を向上させる方法である。装置外部からヒーターを巻き付け加熱させると、装置内壁に張り付いていた不純物気体や水が脱離し排気される。

2.2.2 多価イオンの価数分布測定

引き出すことのできる多価イオンの価数とイオン電流値を調べるため、価数分布測定を行った。価数分析偏向電磁石の電流値は自動制御し、Ar 多価イオンビームの電流値はファラデーカップで測定した。また、価数の特定は神戸大学での価数分布との比較、及び不純物気体による多価イオンビームの価数分布を測定することで考察した。Ar 多価イオンと近い質量電荷比を持つ不純物イオンはその Ar イオンと近い偏向電磁石の電流値を持つことになるため、価数分布のピークの場合も似たような箇所になる。例えば Ar^{10+} と O^{4+} は質量電荷比が約 4.0 で、近い偏向電磁石電流値で引き出される。アルゴンを導入していない場合、そこで生じる多価イオンは不純物気体によるものであるため、アルゴン導入有り無しで比較して価数分布を調査した。

2.2.3 多価イオン照射による発光測定

固体表面に多価イオンを照射し、その際に生じる発光を観測するため、照射室に CCD を設置した。今回は試験的に高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を固体試料として使用した。HOPG は多層になっており、表面の層を剥がすことで水分子の付着が少ない、よりきれいな固体表面を用いて実験をすることができる。これにより、表面の清潔さに対するバルマー光強度の依存性が確認できると考えた。フィルターを入れない状態で観測を行い、遮光の具合と発光強度の価数依存性を確認した。その後、バルマー光のみを透過するフィルターを入れ、同様に CCD カメラによる画像を取得した。

3 結果・考察

3.1 装置の性能評価・改善

リークテストやベーキング、不良のあるポンプの取り換えを行った。これにより、Kobe-EBIS の真空度は $3.4 \times 10^{-7} \text{Pa}$ だったものが $1.0 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 以下まで改善され、神戸大学時と同程度のものとなった。

多価イオンの生成には大電流電子ビームを安定的に得ることが重要になるが、移設時電子ビームを安定して引き出すことができなかった。その原因として Kobe-EBIS の超伝導磁石の中心と電子ビームが通るドリフトチューブの中心が一致していないことで、電子ビームが装置内壁に当たっている可能性があった。そのため、磁石の上下左右の位置調整を行い、電子ビームが装置内を一直線かつ水平に貫くよう改善した。これにより、電子ビームの安定化を達成した。表 1 は電子ビームの基本的な運転条件である。

表 1: 電子ビームの運転条件

エネルギー (keV)	電流値 (mA)	磁場 (T)
13	70-71	3

3.2 Ar 多価イオンの価数分布測定

価数分布を測定し、アルゴン多価イオンのピークの価数同定を行った。測定は表 2 に示した運転条件で行った。図 3 に価数分布測定の結果を示す。

表 2: 価数分布測定の実験条件

エネルギー (keV)	電流値 (mA)	磁場 (T)	イオン加速エネルギー (qkeV)
13	70-71	3	3

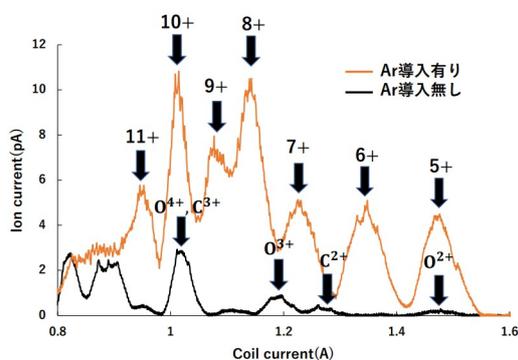


図 3: Ar 導入有りの場合と無しの場合の多価イオン価数分布。Ar 導入が無い場合、そこで発生する多価イオンは不純物気体によるものとなる。

Ar 導入有りの場合と無しの場合との比較や、神戸大学時での価数分布の形を考慮しながら価数を同定した。質量電荷比から O^{4+} や C^{3+} と重なり同定が容易である 10 価の特定から行い、他の価数も近い質量電荷比を持つ不純物ピークを参考にして同定した。本研究における価数分布と神戸大学時の価数分布をそれぞれ図 4,5 に示す。

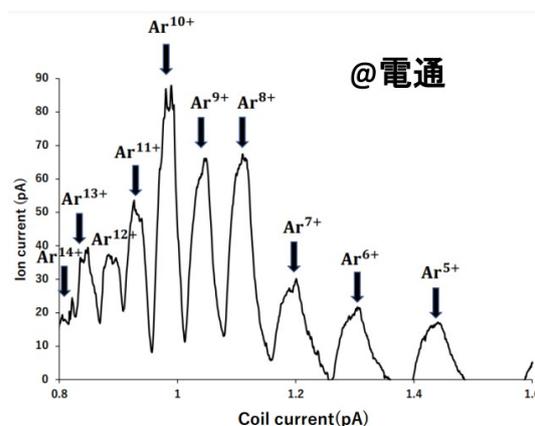


図 4: 電気通信大学での Ar 多価イオンの価数分布

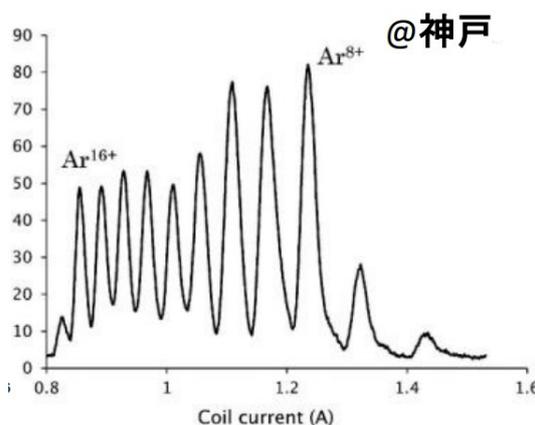


図 5: 神戸大学での Ar 多価イオンの価数分布

多価イオン電流値は神戸大学時と同程度の値を達成した。また価数も 14 価までピークが確認できるようになった。しかし、15 価以上は明確には見えなかった。神戸大学時と比べて 5,6 価などの低価数側のイオン電流値が大きくなっているが、これはレンズ系の調整が十分に行えていないことが原因として考えられる。つまりレンズ系が低価数側に最適化されていることが 15 価以上が観測できなかった要因でもあると考察した。レンズ系は複数の電極で構成され、それぞれの電圧を変化させることで引き出せる多価イオンの種類も変わるため、調整を繰り返す必要がある。

3.3 Ar 多価イオン照射による発光測定

3.3.1 フィルター無し

測定は 10,12,14 価で行い、そのうちの 14 価での観測による結果を図 6 に示す。運転条件は表 3 の値で行った。

表 3: 発光測定の実験条件

エネルギー (keV)	13
電流値 (mA)	70-71
磁場 (T)	3
イオン加速エネルギー (qkeV)	13
Ar イオン電流値 (pA)	15
露光時間 (s)	1800

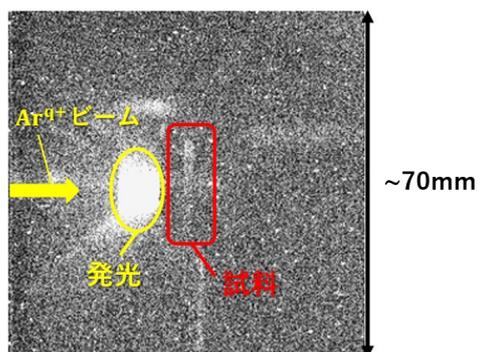


図 6: HOPG に Ar^{14+} を照射した際の発光を 30 分測定した CCD 画像。

図 6 より、発光は固体表面ではなくその近傍で発生しているため、クーロン爆発によってスパッタされた二次イオンによるものと推測できる。図 6 において、発光が観測された領域の各ピクセルの強度の和をとることで各価数における発光強度を数値化した結果を図 7 に示す。

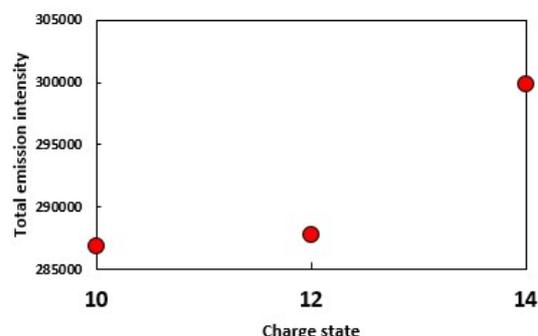


図 7: 各価数における発光強度。縦軸は発光強度の総和で、横軸は価数を示している。一定の範囲で囲んだ領域において発光強度の総和を取っている。

先行研究では、価数が増加するにつれて発光強度は二次関数的に増加していることが示されている [3]。本測定では価数を 3 点しか取っていないため明確ではないが、図 7 から本研究でも同様の価数依存性にあると考えられる。

3.3.2 フィルター有り

次にバルマー光のみを透過するフィルターを使用した状態で観測実験を行った。運転条件はフィルター無しの状態と同様である。10 価での観測による結果を図 8 に示す。

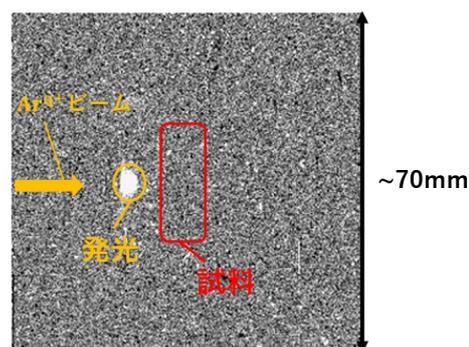


図 8: フィルターを使用した状態において、HOPG に Ar^{10+} を照射した際の発光を 30 分測定した CCD 画像。

12,14 価では十分なデータが取れなかったため 10 価のみで考察する。バルマー光のみを通すフィルターを使用した場合でも発光は観測することができた。

これは先行研究同様、水素分子や水分子に起因した発光によるものと考えられる。また発光領域がフィルターが無い状態と比べて小さくなったのは、バルマー光以外の発光がフィルターにより遮断されたためと思われるが、これは使用した試料である HOPG 表面から電子が Ar 多価イオンに移行した後の緩和過程による発光だと考えた。

4 結論

本研究では多価イオンと固体表面の相互作用の研究を行うために開発された Kobe-EBIS および多価イオン照射装置を電気通信大学に移設し、装置の性能評価及び改善を行った。また、多価イオンを固体表面に照射した際に発生するバルマー光の発光機構解明のため、発光観測実験を行った。

装置の性能評価・改善では真空度の向上、電子ビームの安定化、多価イオンの生成、価数分布測定とその同定を達成した。しかし、神戸大学時に生成できていた 15 価以上の Ar 多価イオンを十分量引き出すことはできなかった。この改善のため、多価イオンを引き出すレンズ系のさらなる調整が必要である。

発光観測実験の立ち上げでは CCD カメラを使用し、Ar 多価イオンの HOPG 表面照射による発光の観測を達成し、発光の価数依存性も確認することができた。またバルマー光のみを通すフィルターを用いた場合の観測実験でも発光の確認ができた。しかし、装置の不調により価数依存性のデータが満足に取得できていない。また、HOPG 以外の試料では実験を行っていないため、試料表面の清潔さがバルマー光の発光強度にどのように作用するか確認できなかった。そのため、今後はフィルターを用いた価数依存性の調査、及び HOPG 以外の試料での実験が目標となる。

参考文献

- [1] F. Aumayr and H.P. Winter, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 233 (2005) 111.
- [2] Makoto Sakurai et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol.14 (2016) 1-3
- [3] Naofumi Nishida Doctoral Dissertation January (2020) Graduate School of Science, Kobe University.
- [4] Makoto Sakurai et al, Design of EBIS for nanoprocesses using HCI, Journal of Physics: Conference Series 2 (2004) 52-56
- [5] N. Nakamura (2013) PFR 8 1101152-2