

多価イオン照射グラファイトからのバルマー線発光観測

中村信行研究室 岡田凌

1 序論

1.1 多価イオン

多価イオンとは、2 価以上の正または負イオンのことであり、本研究では多くの電子がはぎ取られたイオンについて扱う。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る必要があり、多くの電子が取り除かれた多価イオンは大きなポテンシャルエネルギーを持つ。加えて、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大きくなる。

1.2 多価イオン-固体表面の相互作用

多価イオンは価数とともに増大する大きな内部エネルギーをもつため、固体表面に低速で照射した場合、1 個の多価イオンにより数百個の 2 次電子が発生したり、照射した表面領域が構造変化するなど [1]、中性原子や 1 価イオンとは異なった振る舞いが見られる。この振る舞いの要因として、多電子移行過程とクーロン爆発が挙げられる。多電子移行過程とは、大きなポテンシャルエネルギーを持つ多価イオンが固体表面へ近づくことで、固体表面—多価イオン間のポテンシャル障壁の鞍点が下がり、標的 surface から多くの電子が多価イオンへ移行する現象である。この移行過程では、多価イオンの外殻にある電子がより内殻の空軌道に遷移し、外殻と内殻のエネルギー差に等しいエネルギーを他の外殻電子が獲得することで自動電離する現象が発生する。この自動電離の過程はオーグメント過程と呼ばれ、これにより多価イオンは電子捕獲した場合でも再び電子を放出するため、多価イオンの照射により固体表面から多

価イオンへ移行する電子数は、照射多価イオンの価数よりも大きくなる。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り、照射表面の構造や構成原子によっては、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。このとき、正に帯電した表面原子はクーロン力により互いに反発するため、空間中に二次イオンとして放出される。この現象はクーロン爆発とよばれる。また、この場合はポテンシャルエネルギーに起因して帯電した粒子が放出されていることから、ポテンシャルスパッタリングとも呼ばれる。このようなスパッタリング現象により、照射領域にクレータのような陥没や隆起が生成される。

1.3 先行研究: 多価イオン照射による発光観測

多価イオンの固体への照射では、その衝突による二次光が観測される [2]。この発光は、照射表面もしくはスパッタされた二次イオンの脱励起過程による発光が原因であると考えられている。先行研究 [3] では、この発光の起源を調べるため、酸化エルビウム等を対象とした多価イオンの照射実験及びその可視分光測定が行われており、どの照射対象を用いて測定を行った場合においても 486nm, 650nm 付近に大きなピークが観測されている。これらのピークはそれぞれ、H- β 線、H- α 線であると推定されており、特に H- α 線 (以降バルマー線と呼称) はこの発光において非常に支配的であることがわかっている。

1.4 研究目的

多価イオンのもつポテンシャルエネルギーは 1 価のイオンや中性原子に比べ高いため、固体表面と相互作用において独自の特徴をもっている。この相互

作用による表面改質効果は、ナノスケールにおける表面分析・表面加工への応用が期待される。また、高温プラズマを閉じ込める核融合炉内では、豊富に観測される多価イオンが装置内壁を損傷させる可能性が考えられる。従って、多価イオン-固体表面の衝突時に発生する二次光の特性を調べることは、核融合炉内壁への照射損傷の評価を、その発光観測により行うために必要である。前節で述べたように、固体への多価イオン衝突により発生する二次光は、標的試料の種類に依らずバルマー線の発光が観測されることが分かっている。このバルマー線の発光分布や発光強度などの発光特性を、電子ビームイオン源を用いた多価イオン照射装置により測定することで、発光起源を解明するとともに、多価イオンのもつポテンシャルエネルギーの影響を観測することが本研究の目的である。

2 実験

2.1 実験装置

実験装置として、以下の図1に示す通りの多価イオン照射装置を用いた。この多価イオン照射装置は多価イオンを生成する Kobe-EBIS、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、多価イオンの固体への照射とその測定が行われる照射室、1価イオンの生成を行うイオン銃から構成されている。

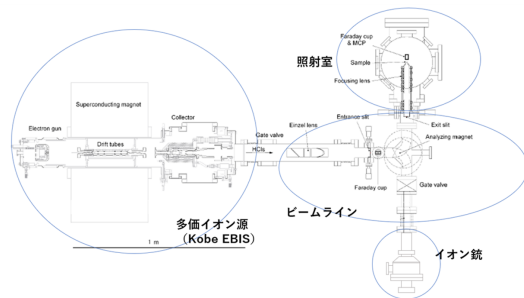


図1 多価イオン照射装置

Kobe EBIS は電子ビームイオン源 (Electron Beam Ion Source : EBIS) であり、イオントラップとそれを貫く電子ビーム、及びコレクター部から構成されている。イオントラップでは、ドリフト

チューブによる井戸型ポテンシャルと、超伝導コイルにより圧縮された電子ビームの空間電荷により三次元的にイオンをトラップしている。トラップしたイオンに電子ビームを照射することで、原子から電子を一つずつはぎ取っていく逐次電離という電離法により、多価イオンを生成する。ビームラインにおける多価イオンの収束にはアインツェルレンズが用いられ、価数選別は偏向電磁石の磁場を操作し、特定の価数の多価イオンのみを照射室側へ通すことで行われる。多価イオンビーム中には気体試料のイオン及び不純物の様々な価数が含まれているため、価数選別が必要不可欠である。また、この磁場は偏向電磁石へ流す電流値により制御している。偏向電磁石へ流す電流値を自動制御により徐々に上昇させ、照射室に設置されたファラデーカップで多価イオンの電流値を測定することで、図2に示すような価数スペクトルが得られる。

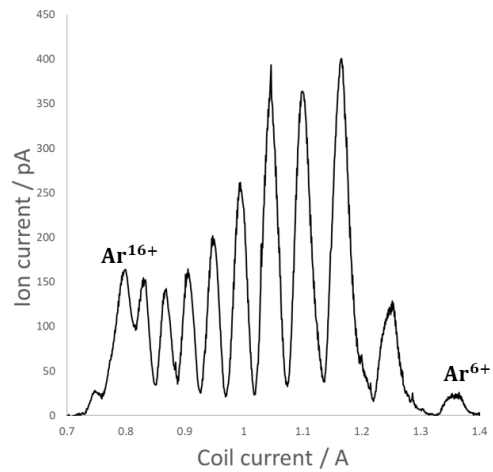


図2 価数スペクトル

導入気体に Ar を使用した場合、本装置では 6 価 ~ 16 価の Ar 多価イオンを引き出すことが可能である。イオン銃は導入気体に熱電子を衝突させることで 1 価イオンの生成を行う熱電子放出型である。本研究では照射測定における多価イオン照射時との比較や、多価イオン照射前の固体試料表面の洗浄に用いた。

2.2 実験方法

図3に本測定の構成を示す。

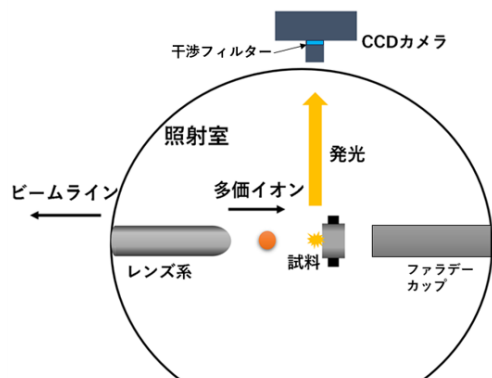


図3 バルマー線測定時の照射室構成

ビームラインから引き出された特定価数の Ar 多価イオンを、照射室内に設置された高配向性熱分解グラファイト (HOPG) に照射し、発光を照射室外に設置された CCD カメラに一定時間露光させることで測定を行った。この CCD カメラにはバルマー線のみを通す干渉フィルターを取り付けており、これによりバルマー線のみを CCD カメラに露光させることが可能である。Ar は不活性ガスのため他の元素と容易に反応しない利点がある。また、HOPG は多層構造であるため表面層を剥がすことで清潔な面を用意に容易に作る利点がある。測定では本実験装置に遮光を施し、室内の照明も消すことで CCD カメラや照射室に外部の光が入らないよう処置を行った。図4に、測定で得られた CCD 画像の例を示す。赤線は試料表面の位置を示している。

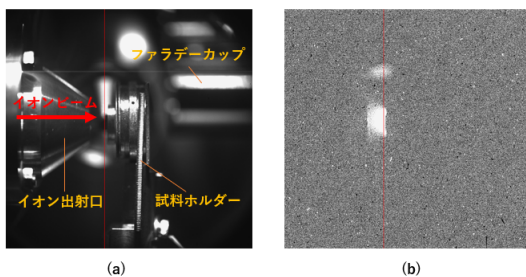


図4 取得した CCD 画像の例 (a). 遮光無し, イオン無し, 測定時間 1 秒 (b). 遮光済, 16 価導入, 測定時間 30 分

3 結果及び考察

3.1 バルマー線発光強度の時間依存性

1.3 節で述べた先行研究では、固体表面への多価イオン照射により生じるバルマー線は固体表面に吸着した水素分子や水分子に由来すると考察されている。固体表面に吸着した分子に由来する発光であれば、連続したイオン照射により表面分子がスパッタされ、発光強度が減少すると考え、Ar 多価イオン照射による HOPG 表面からのバルマー線発光強度の時間依存性を調べた。測定では CCD カメラへの露光時間を 30 分に設定し、Ar¹⁶⁺ を試料に照射した。電子ビーム ON の状態で Ar の導入を切り、CCD カメラに露光させることでバックグラウンドの測定を行った。表 1 に測定条件を、図 5 に結果を示す。

表1 図5の測定条件

電子エネルギー (keV)	13
電子電流 (mA)	75-76
磁場 (T)	3
イオン加速電圧 (kV)	3
イオン電流値 (pA)	100

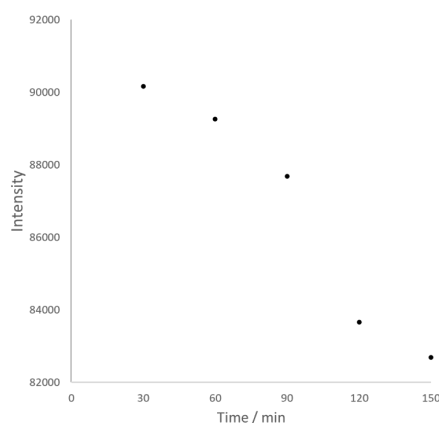


図5 Ar¹⁶⁺ 照射によるバルマー線発光強度の時間変化

図5より、多価イオンを照射し続けるとバルマー線の発光強度は時間とともに減少することがわかる。これは試料表面の水分子や水素分子が多価イオ

ン照射によりスパッタされたことを示唆していると考えられる。続いて、 Ar^+ 照射によるバルマー線発光強度の時間変化をイオン銃により測定した。その際、イオン銃のフィラメントを ON にした状態で加速エネルギーを 0V に設定し、CCD カメラに露光させることでバックグラウンドの測定を行った。表 2 に測定条件を、図 6 に結果を示す。

表 2 図 6 の測定条件

イオン加速電圧 (kV)	3
電子電流 (mA)	20
イオン電流値 (nA)	45

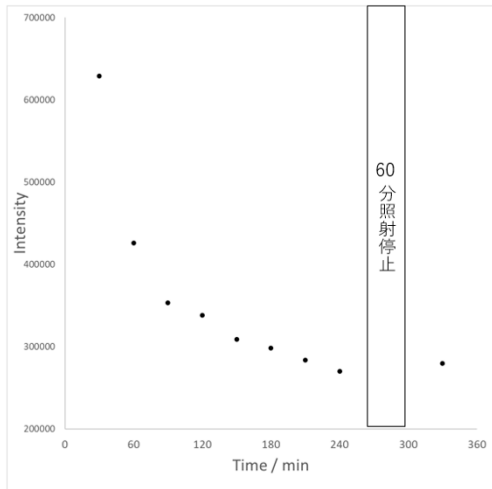


図 6 Ar^+ 照射によるバルマー線発光強度の時間変化

図 6 より、 Ar^+ を照射した場合においても照射時間とともにバルマー線の発光強度が小さくなる傾向がみられた。 Ar^{16+} を照射した場合と異なる点として、 Ar^+ 照射時は発光強度の変化が時間とともに小さくなる傾向が見られた。これは、 Ar^+ 照射時は Ar^{16+} 照射時と比較してイオン強度が 450 倍大きく、固体試料表面に付着した水分子の多くをスパッタしたためであると考えられる。また、途中で照射を 1 時間停止してから再照射した場合については発光強度は 3.5% 大きくなった。これは、イオン照射を停止している際に照射室内に存在する水分子が固体試料に吸着したためであると考えられる。さらに、長時間照射を行っても発光強度が 0 に収束する

傾向がみられず、最後の測定時の発光強度が最初の測定時の発光強度と比較して 4 割程ある。このことから、イオンを固体表面に照射した場合、真空中に残留ガスとして存在する水素ガスも発光している、もしくは試料内に不純物として含まれる水分子や水素原子がスパッタされて発光が起きていると考えられる。

3.2 バルマー線発光強度の価数依存性

多価イオンはその価数に応じたポテンシャルエネルギーにより固体表面から多くの表面原子をスパッタする。従って、多価イオンを固体表面へ照射した際のバルマー線の発光強度は照射多価イオンの価数に依存すると考え、 Ar 多価イオン照射による HOPG 表面からのバルマー線発光強度の価数依存性を調べた。測定では、 $\text{Ar}^+, \text{Ar}^{6+}, \text{Ar}^{8+}, \text{Ar}^{10+}, \text{Ar}^{12+}, \text{Ar}^{14+}, \text{Ar}^{16+}$ の Ar 多価イオンによる照射を行い、事前にイオン電流値 54nA の Ar^+ を 120 分照射することで固体試料表面を洗浄した場合と、洗浄を行わずに各価数のイオンを照射した場合の測定を行った。その際、イオン銃ではフィラメントを ON にしたまま、加速エネルギーを 0 V にした状態で露光測定を行うことでバックグラウンドを測定した。また、Kobe EBIS では電子ビームを OFF にした状態で露光測定を行うことでバックグラウンドを測定した。その測定条件を表 3 及び表 4 に示す。測定で得られた発光強度についてイオン数で規格化した結果を図 7 に示す。図 7 より、 Ar^+ による洗浄の有無に関わらず、発光強度は価数とともに増大する傾向が観測された。これは Ar 多価イオンの持つポテンシャルエネルギーの影響で多くの水素原子が励起されたことによるものであると考えられる。また、発光強度の上昇幅も価数とともに大きくなる傾向が観測された。これは多価イオンは価数が大きくなる程そのポテンシャルエネルギーの上昇幅が大きくなることに起因していると考えられる。 Ar^+ による HOPG 表面の洗浄を行った場合のバルマー線の発光強度は、そうでない場合と比較して全ての価数で大きくなった。また、 Ar^+ 照射によるバルマー線の発光強度は、他の価数の Ar 多価イオンを照射した場合と比較して表面洗

浄による影響が小さくなったが、これはイオン銃のフィラメントの発光による迷光の強度が大きいことが原因であると考えられる。

表3 図7測定時のKobe EBISの各パラメータ

電子エネルギー (keV)	13
電子電流 (mA)	71-72
磁場 (T)	3
イオン加速電圧 (kV)	3

表4 図7測定時のイオン銃の各パラメータ

イオン加速電圧 (kV)	3
電子電流 (mA)	20
イオン電流値 (nA)	44

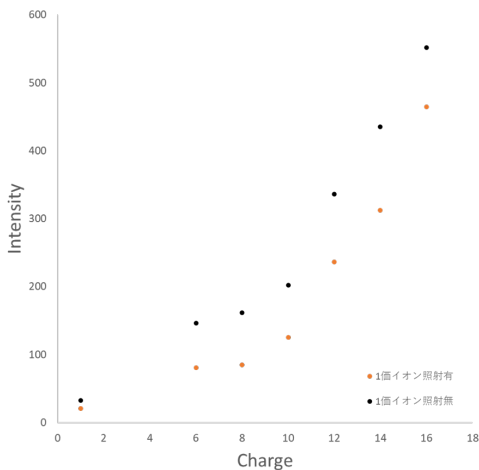


図7 Ar多価イオン照射によるバルマー線発光強度の価数依存性

3.3 バルマー線発光空間分布の価数依存性

固体表面への多価イオン照射では、正に帯電した表面粒子のスパッタが起こる。スパッタされた粒子が脱励起する場合、試料表面から離れた位置で発光すると考え、多価イオンを固体表面へ照射した際に生じるバルマー線発光の空間分布を調べた。測定では、 Ar^+ , Ar^{6+} , Ar^{16+} による HOPG 表面への照射を行った。その際、イオン銃ではフィラメントを ON にしたまま、加速エネルギーを 0 V にした状

態で露光測定を行うことでバックグラウンドを測定した。また、Kobe EBIS では電子ビームを OFF にした状態で露光測定を行うことでバックグラウンドを測定した。これらの発光強度分布について、宇宙線や迷光の影響によるものを除き、発光強度が最大となる点を含む水平方向の発光強度について、イオン数及び露光時間で規格化した。測定条件を表5, 表6に、結果を図8, 図9に示す。図8より、 Ar^+ , Ar^{6+} , Ar^{16+} のいずれの価数でも HOPG 表面に近づく程発光強度が大きくなる結果となった。また、 Ar^+ 照射時の発光分布は Ar^{6+} , Ar^{16+} 照射時とは異なり、HOPG 表面から離れた位置でも発光強度が大きい分布となっているが、これはイオン銃のフィラメントによる迷光が大きいことが原因であると考えられる。

表5 Ar^{6+} , Ar^{16+} による照射測定時の各パラメータ

電子電流 (mA)	75-76
磁場 (T)	3
イオン加速電圧 (kV)	3
イオン電流値 (pA)	100

表6 Ar^+ による照射測定時のイオン銃の各パラメータ

イオン加速電圧 (kV)	3
電子電流 (mA)	20
イオン電流値 (nA)	49

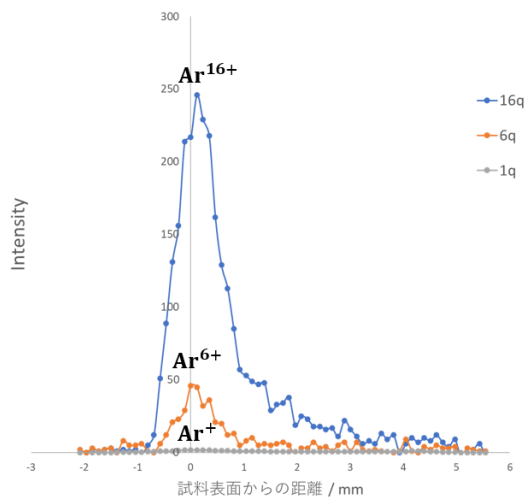


図8 照射 Ar 多価イオンの価数に対するバルマー線発光分布の変化

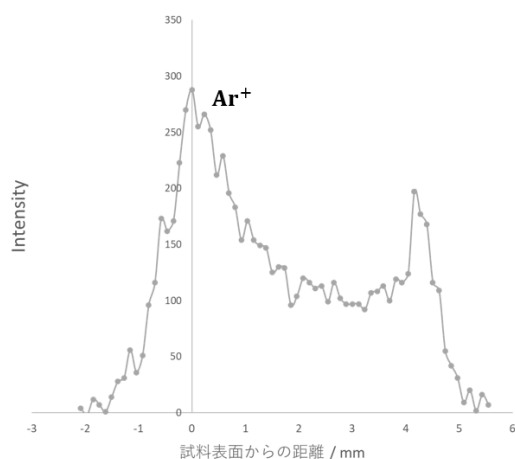


図9 Ar⁺ 照射によるバルマー線発光分布

4 結論

固体への多価イオン照射による発光において支配的であるバルマー線の発光起源を解明及び多価イオンのもつポテンシャルエネルギーの固体表面への影響を調べるため、電子ビームイオン源を用いた多価イオン照射装置により HOPG へ Ar 多価イオンを照射し、その際に生じるバルマー線の測定を行った。バルマー線の発光強度の時間依存性の測定については、Ar¹⁶⁺, Ar⁺ 共に照射時間が長くなる程発光強度が減少し、イオンを照射停止した後に再び照

射を行うと発光強度が増大する傾向が観測された。バルマー線の発光強度の価数依存性の測定については、発光強度は価数とともに増大する傾向が表れ、多価イオンのポテンシャルエネルギーによる影響を観測することができたと言える。バルマー線の発光分布の価数依存性の測定では、Ar⁺, Ar⁶⁺, Ar¹⁶⁺ のいずれの価数でも HOPG 表面に近づく程発光強度が大きくなる結果となり、高価数と低価数での発光分布に変化はみられなかった。Ar⁺ の照射測定に関してはイオン銃のフィラメントからの迷光が強く、発光分布の測定結果に大きな影響が出てしまった。今後、イオン銃を用いて Ar⁺ 照射による発光を観測する場合はフィラメントの光が照射室へ入らないよう装置の機構を見直す必要がある。また、今後は HOPG 以外の固体試料に関して照射実験を行い、その発光強度の変化を調べることを目標とする。

参考文献

- [1] 櫻井誠・大谷俊介・坂上裕之 第 52 回真空に関する連合講演会プロシーディングス
- [2] 櫻井誠・宮本貴裕・佐々木康二・加藤太治・坂上裕之 第 55 回真空に関する連合講演会論文集
- [3] Makoto Sakurai et al., e-J Surf.Sci.Nanotech