

多価イオン照射による固体表面からの発光過程

量子・物質工学専攻 山田千櫻研究室 阿部崇

概要

多価イオンという粒子の大きな特徴は、物質と相互作用するときに自身の持っている膨大なポテンシャルエネルギーを付与することによる反応性の豊かさである。このポテンシャルエネルギー付与により誘起される現象の観測から相互作用機構を解明する研究はこれまで盛んに行われてきている。しかしながら、未だ明確な解答というものは得られていない。本研究ではこれまで観測されたことのない、多価イオン衝突による有機薄膜からの発光を観測し、その相互作用機構に対して考察している。

1. はじめに

一般に2価以上の正負のイオンを多価イオンと呼ぶが、我々が研究対象としている多価イオンとは、20価～80価程度に電離したイオンである。このような高電離イオンは「それ自身が膨大なポテンシャルエネルギーを持つ」という点で、非常にユニークな粒子である。多価イオンの持つポテンシャルエネルギーはそのイオンを生成するためのイオン化エネルギーの総和として定義され、価数 q と共に急激に増加していく。図1にヨウ素多価イオンのイオン化エネルギーおよびポテンシャルエネルギーと価数との関係を示す。

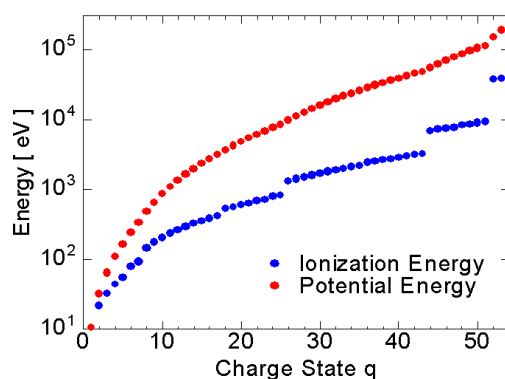


図1.ヨウ素多価イオンのポテンシャルエネルギー

1価のヨウ素イオンのポテンシャルエネルギーは10eV程度であるのに対して、裸のヨウ素イオン(I^{53+})は200keVにまで達する。多価イオンが固

体表面に接近していくと、膨大なポテンシャルエネルギーを表面の微小領域(～10 nm)に短時間(～10 fs)で注入する。その結果、高い二次粒子(電子、イオン)放出率、ナノ領域における表面改質などの特徴的な現象が生じる[1]。このような多価イオン照射効果は入射粒子の運動量が重要なパラメーターとなる1価イオンや中性粒子を照射した場合のそれとは機構が質的に異なる。このような多価イオンと固体表面の相互作用機構を解明すべく、これまで多くの研究が行われてきている。それらは主に多価イオン照射効果による二次粒子放出機構に対するものであり、具体的には二次電子、正負の二次イオン、中性粒子や多価イオンが中性化する過程で放出するX線に対する種類の同定や収量の評価である。また、多価イオン照射による固体表面の改質をラマン分光やSPM(Scanning Probe Microscope)による観察も行われてきている。しかしながら、多価イオンと固体表面相互作用機構に対する明確な解答というものは未だ得られていない。また、多価イオン照射効果による固体表面の電子系励起による発光という容易に想像しうる現象の観測例も未だにない。

そこで本研究では多価イオン照射による固体表面からの発光を観測し、多価イオンと固体表面相互作用機構に対して新たな知見を得ることを目的

としている。

2 . 試料の製作

多価イオン照射の標的試料として、有機色素である bis-MSB を採用した。bis-MSB の化学名、示性式は下記の通りである。

化学名：p-bis(o-methylstyryl) benzene

示性式：CH₃C₆H₄CH=CH:C₆H₄CH=CH:C₆H₄CH₃

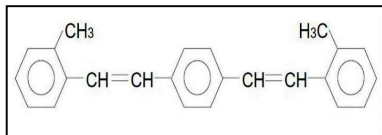


図 2 . bis-MSB

bis-MSB は工業的には有機色素レーザーや液体シンチレータなどに利用されており、トルエン中に 0.2 ~ 1.5% の濃度で溶解させた場合、平均発光波長 422nm, 量子収量 0.94, 減衰時間 1.3ns という特性を示す[2]。bis-MSB を標的として採用したのは、発光波長が検出器の波長感度と一致することや量子収量が高いこと、さらには比較的蒸気圧が低く高真空実験が可能だからである。図 3 に bis-MSB 薄膜製作におけるセットアップの略図を示す。

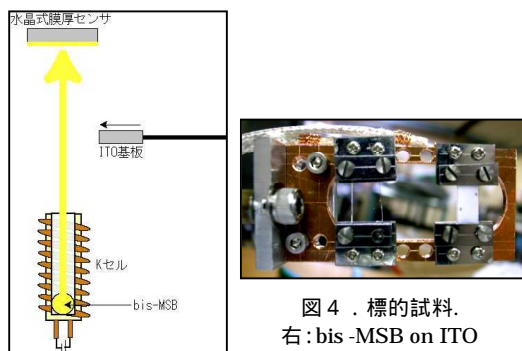


図 3 . 薄膜の作製

bis-MSB を K-cell[3,4] と呼ばれるエフュージョンセルの中に入れ、熱輻射により過熱した。蒸気となり K-cell から放出された bis-MSB を上方に設置した水晶式膜厚センサにて蒸着レートを確認し、ITO (Indium Tin Oxide) 基板へ bis-MSB の膜厚がおよそ 50 nm となるように蒸着した。ITO 基

板は透明であり、bis-MSB の発光波長領域の光を 80% 程度透過[5] させる。また、導電性が良いため基板にバイアスをかけることも可能である。

3 . bis-MSB の発光測定

3.1 測定条件

Tokyo-EBIT[6] と呼ばれるイオン源を用いてヨウ素の多価イオンを生成し、20 価 ~ 52 価を標的へと照射した。ヨウ素の原子番号は 53 番なので 52 価のイオンは原子核の周りに電子を 1 つだけ持つので水素様イオンと呼ばれる。これらの多価イオンは 3.5 kV および 5.0 kV で加速させて照射したので、標的衝突時の多価イオンの運動エネルギーはイオンの価数を q とすると $q \times 3.5$ keV および $q \times 5.0$ keV となる。また、照射イオンの強度は 10000 cps 以下で測定した。

標的は bis-MSB を ITO 基板に真空蒸着させたものと、蒸着させていない裸の ITO 基板の 2 つとした。これは bis-MSB on ITO の測定データから ITO の測定データを差し引くことで、bis-MSB からの発光とするためである。

3.2 実験

図 5 にセットアップの概略図を示す。Tokyo-EBIT から引き出した多価イオンビームを穴あき MCP (Micro Channel Plate), 1 mm のアパーチャーを經由して標的へと照射した。多価イオンが標的と衝突すると、標的の表面から多くの二次電子が真空中へと放出されるので、これを標的の正面に設置した穴あき MCP で検知した。MCP の出力パルス信号はアンプ、ディレイを經由してカウンターへと接続した。単一多価イオン衝突による二次電子放出イベントはほぼ 100 % 検知できるので、測定中に何個の多価イオンを標的に照射したのかをカウンターで勘定することができる。一方、多価イオン衝突により標的の発光が期待されているので、標的からの発光は後方に設置した光電子増倍管 (PMT: Photo Multiplier Tube) により検

出した。光電子増倍管からの出力パルス信号はアンプを経由してMCA (Multi-Channel Analyzer) という、いわゆる波高分析器へと接続し計数した。その際、二次電子の信号をゲートとして用いることで、多価イオン衝突イベント以外の不慮な信号の検出を極力避けるようにした。また、光電子増倍管は単一光子計数ができるようにビーム軸に沿って真空チャンバー内で動かせるような機構としている。

さらに、測定結果を考察する際の資料とするため、ビーム軸に対して 60° の位置に Si(Li) の半導体検出器を設置し、多価イオンが衝突の際に放出する X 線の収量を測定した。

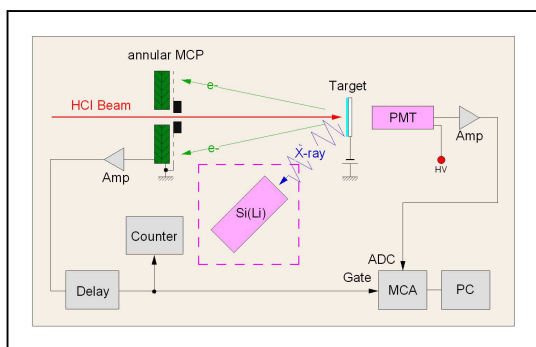


図 5 . 発光測定の設定アップ

3.3 結果

図 6 はヨウ素多価イオンの 52 価を 3.5 kV で加速させ、照射したときに光電子増倍管から出力されるパルスの波高分布である。横軸に MCA のチャンネル番地、縦軸に各チャンネル番地での強度をとっている。図中の赤線は標的を bis-MSB を蒸着した ITO 基板としたときのデータであり、青線は蒸着していない ITO 基板ときのデータである。また、黒線はダークカウントを示している。図 6 より多価イオンを ITO 基板に照射したときより、bis-MSB を蒸着した ITO 基板に照射したときの方が大幅に強度が増大していることがわかる。このことから多価イオン衝突により bis-MSB が発光していることが確認された。

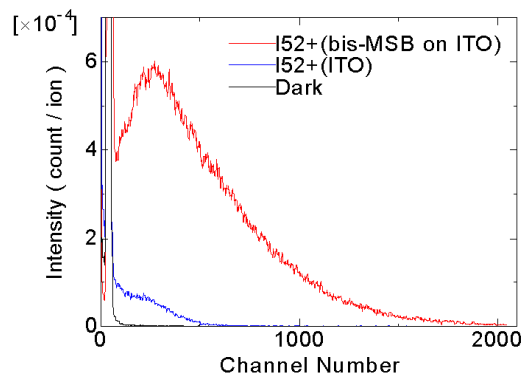


図 6 . パルス波高分布

そこで、単一光子計数法[7]により bis-MSB の発光収量を評価した。図 7 に結果を示す。

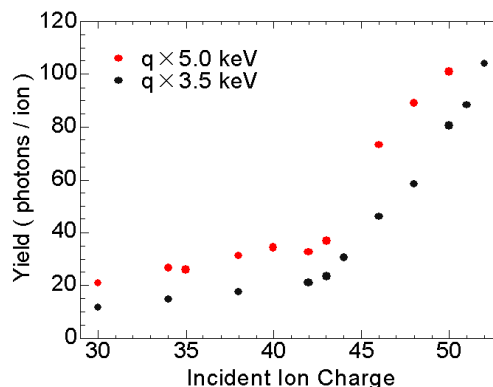


図 7 . bis-MSB の発光収量

図 7 の横軸は照射したイオンの価数を取り、縦軸に単一多価イオン衝突における bis-MSB の発光収量をとっている。図中の赤いシンボルは多価イオンを 5.0 kV で加速し、衝突させたときのデータであり、黒いシンボルは 3.5 kV で加速させたときのデータである。また、発光収量は測定中に光電子増倍管で計数した光子の数を照射したイオンの総数で割り、その値を光電子増倍管の光電面の作る立体角で近似的に積分し、さらに量子効率で割ることで算出している。図 7 より多価イオンを 5.0 kV で加速させたときの方が 3.5 kV で加速させたときよりも発光収量が大いことがわかる。これらの収量は照射イオンの価数の増大に伴っておよそ 10 ~ 100 程度の間で増大している。また、発光

収量は43価で変調はするものの照射イオンの価数に比例した振る舞いを見せている。照射イオンの運動エネルギーは価数 $q \times$ (加速電圧) の形で表され、価数に比例しているため、図7の横軸を運動エネルギーとして焼き直して発光収量をプロットすると、図8のようになる。

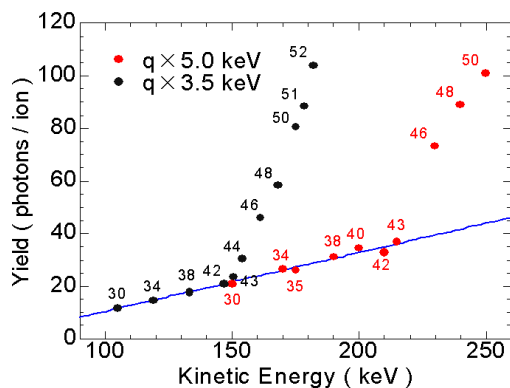


図8．発光収量の運動エネルギー依存性

図8中のシンボル脇の数字は照射イオンの価数を示している。図8より、ヨウ素多価イオン30価～43価照射による bis-MSB の発光収量は赤いシンボルも黒いシンボルの1つの直線に乗ることから運動エネルギーに強く依存していることがわかる。逆に言うと、43価～52価の多価イオン照射での発光収量の際立った増大は運動エネルギーとは異なったパラメーターに起因していると考えられる。ヨウ素の43価イオンに注目すると、これはネオン様イオンと呼ばれ、電子配置は[1s22s22p6]の閉殻構造をしている。このような閉殻構造を境にした変調は電子殻構造に起因する物理現象により起こっていると考えられる。そこでネオン様イオン (I^{43+}) より高価数側の多価イオン照射で誘起される特徴的な物理現象は、多価イオンが中性化する過程起こる大きなエネルギーを持った X 線 (5 keV) の放出や、Auger 電子 (4 keV) の放出などが上げられる。これらの二次粒子放出過程の略図を図9に示す。43 価より高価数のイオン (I^{44+} ~ I^{53+}) は L 殻に電子の入ることのできる空席を持

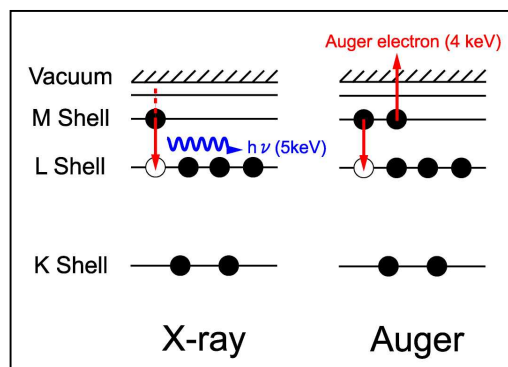


図9．二次粒子放出過程の概略図

っている。このようなイオンが物質と相互作用して中性化する方法として2通り考えられている。1つは X 線の輻射を伴う場合 (図9 : 左) であり、もう1つは Auger 過程により内殻を埋める場合 (図9 : 右) である。後者の場合真空中に 4 keV 程度の Auger 電子を放出する。

ヨウ素多価イオンを bis-MSB を蒸着した ITO 基板に照射したときに放出する X 線のスペクトルを図10に示す。横軸に X 線のエネルギー、縦軸に強度をとっている。図10より水素様多価イオンである I^{52+} 照射時だけ 30 ~ 40 keV のエネルギー領域に Kx 線が観測されていることがわかる。Lx 線, Mx 線に対しては 52 価 ~ 44 価のイオン照射でそれぞれ観測されたが、照射イオンの価数の増大に伴って強度も増大している。

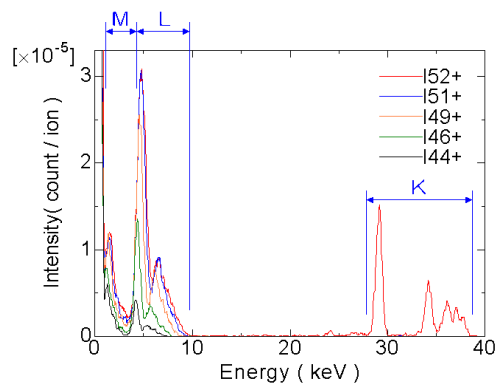


図10．X線スペクトル

そこで、単一多価イオン照射あたりの Kx 線, Lx 線, Mx 線の収量をそれぞれ見積みもり図11に

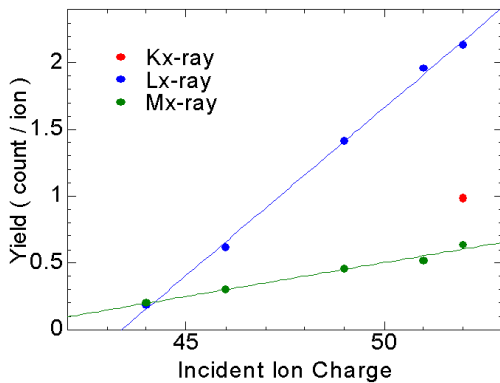


図 11 . X 線収量

示した。横軸に照射イオンの価数を取り、縦軸に収量をとっている。図 11 より 52 価イオン照射時の X 線収量に注目すると、Kx 線の収量はおよそ 1 となっている。ヨウ素の 52 価イオンは水素様イオンなので K 殻に電子の入ることのできる空席を 1 つ持っている。つまり、K 殻に空席を持つ多価イオンが物質と相互作用して中性化する場合、ほぼ 100 % Kx 線の放射を伴う過程で K 殻の空席を埋める。一方、Lx 線の収量はおよそ 2 となっている。水素様イオンの場合、L 殻に空席を 8 つ持っている。中性化の過程でそのうち 2 つの空席を埋めた場合、残りの 6 つの空席は Auger 過程により埋められる。図 12 にこの過程の概略図を示す。

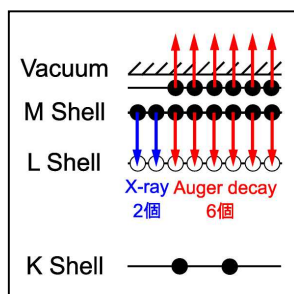


図 12. 二次粒子放出の割合

このような関係はネオン様イオン (I^{43+}) ~ ヘリウム様イオン (I^{51+}) で考えると、放出される Lx 線と Auger 電子との比はおよそ 1:3 となっており、Auger 過程が支配的となっている。また、5 keV 程度の X 線 (Lx 線) は水素原子や炭素原子に対す

る断面積が非常に小さいため ($H: 7 \times 10^{-1}$ [barns/atom], $C: 4 \times 10^2$ [barns/atom])、水素や酸素原子から構成されている bis-MSB ($C_{24}H_{22}$) への寄与はほとんど無いと考えられる。

以上のことから、ネオン様イオン (I^{43+}) より高価数の照射での bis-MSB の発光の際立った増大 (図 8) は多価イオンが放出する高エネルギーの Auger 電子により bis-MSB の電子系が励起されたためであると考えられる。

4 . bis-MSB の発光寿命

多価イオン衝突による有機薄膜からの発光を観測する最大の利点は、パルス光源を装着した時間分解蛍光光度計などにより既に測定されている物性データと比較することで、多価イオン励起による発光機構の特異性を議論できるところにある。ここでは実験室環境の都合から測定しやすい発光寿命の測定を行った。

4.1 実験

図 13 にセットアップの概略図を示す。多価イオン衝突により標的から放出された二次電子の信号をスタートパルスとし、光電子増倍管からの信号をストップパルスとして (3.2 参照) TAC (Time to Amplitude Converter) へと接続する。TAC の出力は MCA へと接続し測定した。

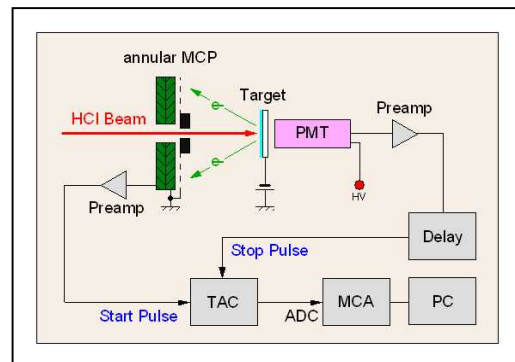


図 13. 寿命測定の設定アップ

4.2 結果

図 14 はヨウ素多価イオンの 52 価 (ヘリウム様) を 3.5 kV で加速させ照射したときの TAC からの

パルス波高分布である。横軸に時間、縦軸に強度をとっている。横軸の時間は0がスタートパルスが入力された時間である。また、分布のピーク的位置は図13中のディレイにより任意に調整できる。図14より、分布が右側に長く裾を引いていることがわかる。bis-MSBの蛍光寿命は一般的に数ナノ秒程度であることが知られているので、図14に示されているような長い寿命成分の出現は特異な現象である。長寿命成分の出現が多価イオン励起による独特のものであるとすれば、多価イオンが衝突の際に bis-MSB から局所的 (~10nm) に電子を奪い取り、bis-MSB に生成されたホールが周りの電子と再結合する過程により寿命が長くなっているのではないかと考えられるが、現在この現象を支持するにあたる実験データはないので、結局のところは不明である。

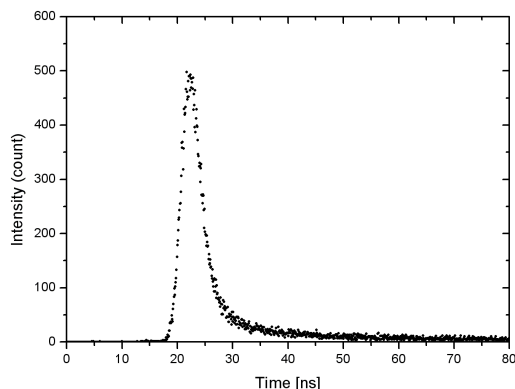


図14.bis-MSBの蛍光寿命

5.まとめ

本研究では、これまで観測されたことのない固体表面の電子系励起による発光を観測することができた。これにより単一多価イオン ($I^{20+} \sim I^{52+}$) 照射で bis-MSB はおよそ 10 ~ 100 個の光子を放出することがわかった。さらに、bis-MSB の発光収量は照射イオンの電子殻構造に起因するような価数依存性があることがわかった。多価イオン衝突により固体表面から放出される二次電子や二次イオンに対する研究ではそれらの収量は価数のベキ

乗に比例することが知られているので、図7のような振る舞いの観測は新しいものである。また、多価イオン励起による bis-MSB の発光寿命にも長寿命成分が出現するなど、固体表面からの発光の観測は斬新であり、多価イオン 固体表面相互作用機構を解釈する上で有意義な測定であると言える。

参考文献

- [1] 加藤太治, 大谷俊介 日本物理学会誌 Vol. 57, No 12, 890 (2002)
- [2] 石川寛昭, 「最新液体シンチレーション測定法」, 南山堂(1992)
- [3] M. Knudsen, Ann. Phys. **28**, 75 (1908)
- [4] M. Knudsen, Ann. Phys. **29**, 179 (1909)
- [5] ITO 仕様書, フルウチ化学株式会社
- [6] N.Nakamura, H.Shimizu and S.Ohtani, J.Mass Spectrom. Soc. Jpn. Vol. 49, No.229 (2001)
- [7] 木下一彦, 御橋廣真, 「蛍光測定 生物科学への応用」, 学会出版センター (1983)