

低エネルギー電子および多価イオンと 希ガス固体表面の相互作用の実験的研究

平山孝人* , 古橋 治 , 絹川 亨 , 須賀一治 , 小泉哲夫

1 はじめに

固体の表面層に低エネルギー光子や電子を照射したときに、電子的励起とその緩和過程の結果として、表面からイオンや中性の粒子が放出される現象がある。この現象は電子遷移誘起脱離 (Desorption Induced by Electronic Transitions; DIET) と呼ばれ、固体中および固体表面で起こる電子的励起の動的過程を明らかにする手段として、広く研究されている。

希ガス固体の DIET に関連した研究は、初め原子力工学などの応用上の要請から、高エネルギーの電子線 (\sim keV) などの照射による、スパッタリングや昇華 (Erosion) について研究されることが多かったが、この場合も脱離に直接関わるのは、希ガス固体中の電子線の飛跡の周りに生成される励起原子 (励起子) のエネルギー緩和過程であることが示されている。最近では、より問題の本質を追及するにふさわしく、電子励起過程を直接誘起し得る低エネルギー電子線や、励起状態を選択的に生成することが可能な真空紫外光を用いた実験に関する報告が多くなってきている。

固体表面と低エネルギー多価イオンの相互作用に関する実験的研究は、近年の多価イオン源の発展に伴いさまざまな系に対して行われている。しかし、それらのほとんどの報告例は標的固体が金属・半導体であり、絶縁物を標的とした場合はその実験的困難さから標的の系が非常に限られている。

我々は低エネルギー電子と多価イオンを希ガス固体表面に入射し、主に脱離粒子の観測により、希ガス固体における電子的励起状態の動的過程に関する情報を得るための研究を行っている。

*hirayama@rikkyo.ac.jp

2 実験装置

本事業により製作した実験装置の全体図を図 1 に示す。Electron Cyclotron Resonance (ECR) 型多価イオン源(マイクロ波周波数: 10GHz, マイクロ波出力: 100W), NANOGAN (Pantechnik 社製) により生成した多価イオンビームを 10 – 20 kV の引き出し電圧で引きだし, 質量選別器で必要な価数のイオンを選び, 収束レンズ系および減速レンズ系を通して衝突チェンバーに導いている。多価イオンの衝突エネルギーは 0.1 - 2 qkeV (q : イオンの価数) である。NANOGAN により得られている Ar 多価イオンビームの質量スペクトルを図 2 に示す。

希ガス固体のような低温凝縮表面を標的とした場合, 1×10^{-8} Pa 以下の極高真空下で実験を行うことが必要であるが, 多価イオンビームラインにおける圧力は 5×10^{-6} Pa 程度であるため, 差動排気系を設置した。これにより, 実験中の衝突チェンバーの圧力を 1×10^{-8} Pa 程度に保つことが可能となった。

衝突チェンバーを図 3 に示す。衝突チェンバーはタンDEM式ターボ分子ポンプと Ti ゲッターポンプにより排気され, 摂氏 150 度 24 時間の焼きだし処理後, 5×10^{-9} Pa の到達圧力を得ている。希ガス固体試料は機械式冷凍機で 4.5 K 程度まで冷却された多結晶銅基盤上に生成した。本実験で用いた希ガス固体試料の膜厚は 200 ~ 400 原子層程度である。

電子衝撃実験は, 市販のブラウン管用電子銃により生成した電子ビームを用いて行った。パルス化(パルス幅: 約 $1 \mu\text{s}$) した電子ビームを希ガス固体表面に入射し, 脱離したイオンおよび準安定励起状態の原子をサンプル正面に設置したチャンネル型二次電子増倍管で検出した。準安定励起原子の検出の際は, 検出器前にある追い返しメッシュに正電圧を印加しイオンが検出器に到達しないようにしてある。

多価イオンビームは差動排気室にある偏向板によりパルス化した。パルス幅は $0.5 - 1 \mu\text{s}$ 程度, パルス周波数は 1 – 10 kHz である。試料基板に正のバイアス電圧を印加することにより, 希ガス固体表面から脱離したイオンを加速し, 二次電子増倍管で検出した。

3 電子衝撃による励起原子の脱離

試料温度可変のクライオスタットを用いて, 低エネルギー電子衝撃による固体 Ne からの脱離励起原子の脱離収率および運動エネルギー分布の試料温度依存性を測定した。銅基盤温度 4.5K で生成した固体 Ne を 7.0K まで昇温することにより試料表面をアニールしたところ, 脱離収率の増加と運動エネルギーの増加が観測された(図 4)。この結果は, アニールによる表面の結晶化の影響で説明することが出来る。

また, アニール後の試料を測定温度を 4.5K から 7K まで変化させて, 脱離飛行時間分布

を測定した。試料温度が上昇すると脱離励起原子の運動エネルギーが増加し検出信号強度が減少した。この結果は、温度上昇による熱エネルギーの効果では説明できない。試料温度が高くなると固体 Ne の格子振動の振幅が増加し、Ne 原子の励起位置の範囲が広がることにより、脱離運動エネルギーが増加し、また脱離角度分布が広がるために検出信号強度が減少したと考えている。

4 多価イオン衝撃によるクラスターイオンの脱離

2001 年度にハイテクリサーチセンター整備事業により購入した電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 型多価イオン源を使用して、多価イオン・希ガス固体相互作用に関する実験を開始した。図 5 に、 Ar^{3+} イオン衝撃による固体 Ne 表面から脱離したイオンの飛行時間スペクトルを示す。この結果からわかるように、主たる脱離種は Ne のクラスターイオン Ne_n^+ (n : クラスターサイズ) であり、 n は最大 100 程度まで観測されている。Ar 固体を標的とした場合も同様に Ar_n^+ の脱離が観測されたが (図 6)、最大クラスターサイズは 20 程度であった。また、低エネルギー電子を固体 Ne に入射した場合には最大クラスターサイズは 10 程度であった (図 7)。

図 5 で $n = 14, 15$ と $n = 21, 22$ のピーク強度を比べると、 $n = 14$ と $n = 21$ が特に安定な構造 (Magic Number) であることがわかる。中性の希ガスクラスターは $n = 13$ で安定な構造をとることが知られている。この構造は中心に一つの原子があり、その周囲を 12 個の原子が取り囲んだ正二十面体構造である。今回得られた Ne クラスターイオンの結果で見られる安定な $n = 14$ は、中心の殻が Ne_2^+ となりその周りを 12 個の原子が取り囲んだ構造であると考えている。 Ne_2^+ は結合が強いために、その大きさは Ne 原子 1 個分の大きさに比べて約 10 % 程度しか変わらないことが知られている。このため、正二十面体構造の殻となりうると考えている。Ar の場合はその変化率が約 30 % 程度あるために Ar_2^+ を殻とした正二十面体構造は安定に存在できず、 $n = 14$ でのマジックナンバーは観測されていない。

現在、このような大きなクラスターの脱離機構について解析中である。今後、より詳細な入射イオンの価数依存性、入射エネルギー依存性の測定に加え、反射イオンの測定および脱離イオンと反射イオンの同時測定を行い、固体表面上に生成した電荷数と脱離イオンとの相関に関する情報を得る実験を行う予定である。また、多価イオン入射による希ガス固体表面からの全脱離絶対収率を測定する。

業績リスト (2001年～2003年)

原著論文

1. レーザープラズマ真空紫外光源による電子遷移誘起脱離実験, 佐藤淳一, 長崎仁志, 三浦 崇, 平山孝人, 荒川一郎, 真空 46, (2003), 559-62.
2. Lateral Compression of a Xe Film Physisorbed on Ag(111), S. Igarashi, A. Tosaka, T. Hirayama and I. Arakawa, Langmuir, **19**, (2003) 4627-32.
3. Absolute measurements of the total PSD and ESD yields at the surface of solid krypton, T. Adachi, T. Hirayama, T. Miura, I. Arakawa and M. Sakurai, Surf. Sci. **528**, (2003) 60-6.
4. Absolute yields of the exciton induced desorption at the surface of solid rare gases, I. Arakawa, T. Adachi, T. Hirayama, and M. Sakurai, Fizika Nizkikh Temperatur (Low Temperature Physics), **29**, (2003) 259-65.
5. 水が吸着した希ガス固体表面から電子遷移誘起脱離する水クラスターイオンの観測, 立花 隆行, 山内 祐子, 長崎 仁志, 田澤 俊彦, 三浦 崇, 平山 孝人, 桜井 誠, 荒川 一郎, 真空 46, (2003) 257-260

国際会議

1. Desorption of cluster ions from the surface of solid Ne by multiply-charged ion impact, T. Hirayama, T. Hannuki, W. Yasaku, O. Furuhashi, and T. Koizumi, The 23th International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC-23), (Stockholm, Sweden, July 2003) .
2. Double charge transfer spectroscopy of NO^{2+} , O. Furuhashi, T. Kinugawa, T. Hirayama, T. Koizumi, C. Yamada, and S. Ohtani, The 23th International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC-23), (Stockholm, Sweden, July 2003).
3. Electron and photon stimulated desorption of ionized water clusters from water condensed on rare gas solid, T. Tachibana, Y. Yamauchi, H. Nagasaki, H. Hirayama, T. Miura, M. Sakurai, and I. Arakawa, International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals 2002 (27 - 31 October 2002, Freising, Germany)

4. Effect of temperature on electron-impact desorption processes in rare gas solids, T. Hirayama, M. Gotoh, T. Hannuki, and O. Furuhashi, The 9th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions (DIET-9), (Aussois, France, June 2002).
5. A laser plasma vacuum ultraviolet light source for DIET experiment, I. Arakawa, J. Sato, T. Hamanaka, T. Miura, and T. Hirayama, The 9th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions (DIET-9), (Aussois, France, June 2002).
6. Absolute measurements of the total ESD yield at the surface of solid argon and solid krypton, T. Adachi, T. Hirayama, T. Miura, I. Arakawa, The 9th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions (DIET-9), (Aussois, France, June 2002).
7. The Simultaneous Observation of Adsorption Isobars of Xe/Ag(111) and Xe/Ag(100), A. Tosaka, T. Mitake, T. Hirayama, and I. Arakawa, IUVESTA 15th International Vacuum Congress (IVC-15), AVS 48th International Symposium (AVS-48), 11th International Conference on Solid Surfaces (ICSS-11), (Sanfrancisco, USA, Oct. 2001), SS3-TuP5.
8. Measurement and Quantitative Analysis of Photon or Electron Stimulated Desorption Yields of Solid Argon and Krypton, T. Adachi, T. Hirayama, M. Sakurai and I. Arakawa, IUVESTA 15th International Vacuum Congress (IVC-15), AVS 48th International Symposium (AVS-48), 11th International Conference on Solid Surfaces (ICSS-11), (Sanfrancisco, USA, Oct. 2001), SS3-TuP6.

国内会議

1. 希ガス固体表面から電子遷移誘起脱離する水クラスターイオンの入射エネルギー依存性, 立花隆行, 山内祐子, 長崎仁志, 平山孝人, 櫻井誠, 荒川一郎, 日本物理学会 2003年秋季大会, 2003年9月, 岡山大学
2. 2価分子イオンの解離過程研究のための実験装置開発, 飯田樹理, 茅原雄太, 古橋治, 絹川亨, 平山孝人, 小泉哲夫第28回原子衝突研究協会研究会, 2003年8月, 東京都立大学

3. 合流ビーム法を用いた電子・Ar クラスターの衝突実験装置の設計製作, 膳崇訓, 瀬戸根正基, 平山孝人, 第 28 回原子衝突研究協会研究会, 2003 年 8 月, 東京都立大学
4. 低速多価イオンと希ガス固体表面との相互作用, 矢作渉, 小沼健一, 富松宏太, 古橋治, 平山孝人, 小泉哲夫第 28 回原子衝突研究協会研究会, 2003 年 8 月, 東京都立大学
5. アセチレン 2 価分子イオン $^1\Delta_{g,}^1\Sigma_{g,}$ 状態の解離可能性絹川亨, 古橋治, 平山孝人, 小泉哲夫第 28 回原子衝突研究協会研究会, 2003 年 8 月, 東京都立大学
6. NO^{2+} の 2 電子移行分光, 古橋治, 絹川亨, 平山孝人, 小泉哲夫, 山田千櫻, 大谷俊介第 28 回原子衝突研究協会研究会, 2003 年 8 月, 東京都立大学
7. 多価イオン・希ガス固体表面衝突実験, 半貫貴弘, 矢作渉, 古橋治, 平山孝人, 小泉哲夫, 日本物理学会第 58 回年次大会, 2003 年 3 月, 東北大学, 28aXD-1
8. プロトン二電子移行過程による NO^{2+} の分光, 古橋治, 絹川亨, 平山孝人, 小泉哲夫, 山田千櫻, 大谷俊介, 日本物理学会第 58 回年次大会, 2003 年 3 月, 東北大学, 28aXE-9
9. 水を吸着した希ガス固体表面上から電子・光励起脱離する水クラスターイオンの観測, 立花隆行, 山内祐子, 長崎仁志, 三浦崇, 平山孝人, 桜井誠, 荒川一郎, 日本物理学会第 58 回年次大会, 2003 年 3 月, 東北大学, 29aZE-10
10. 希ガス固体表面・多価イオン衝突実験計画, 半貫貴弘, 矢作渉, 佐野尚人, 古橋治, 平山孝人, 原子衝突研究協会第 25 回研究会, 2002 年 8 月, 京都大学
11. 希ガス固体の電子遷移誘起脱離における温度効果, 後藤真人, 半貫貴弘, 江森宣之, 飯田勇太郎, 古橋治, 平山孝人, 原子衝突研究協会第 25 回研究会, 2002 年 8 月, 京都大学
12. 電子 - イオン衝突過程における放出電子分光, 坂上裕之, 山田一博, 桜井誠, 平山孝人, 原子衝突研究協会第 25 回研究会, 2002 年 8 月, 京都大学
13. 単結晶銀表面上のキセノンおよびクリプトン物理吸着層の構造, 戸坂亜希, 見嶽太郎, 高山真人, 平山孝人, 三浦崇, 荒川一郎, 日本物理学会第 57 回年次大会, 2002 年 3 月, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス
14. 電子励起によるアルゴン・クリプトン固体表面からの全脱離収率絶対測定, 安達俊, 平山孝人, 桜井誠, 三浦崇, 荒川一郎, 日本物理学会第 57 回年次大会, 2002 年 3 月, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

15. 水を吸着させた Xe 固体表面からの水クラスターイオンの電子衝撃脱離，立花隆行，大宮司充，仙道田哲也，三浦崇，平山孝人，荒川一郎，日本物理学会第 57 回年次大会，2002 年 3 月，立命館大学びわこ・くさつキャンパス
16. レーザープラズマ真空紫外光源の開発，佐藤淳一，濱中鉄也，三浦 崇，平山孝人，荒川一郎，第 49 回応用物理学会関連連合講演会，2002 年 3 月，東海大学 湘南校舎
17. Ag(100) 表面上の Xe 物理吸着層の構造，戸坂亜希，見嶽太郎，平山孝人，三浦 崇，荒川一郎，第 4 2 回真空に関する連合講演会，2001 年 10 月，東京，18P-39
18. 極高真空における低温銅表面上に吸着した水素の電子衝撃脱離の研究，石井聖士，原道隆，平山孝人，荒川一郎，第 4 2 回真空に関する連合講演会，2001 年 10 月，東京，18P-31
19. 高強度イオン源を用いた電子-イオン衝突実験，坂上裕之，山田一博，平山孝人，酒井康弘，櫻井誠，木村正廣，大谷俊介，日本物理学会 2001 年秋季大会，2001 年 9 月，徳島文理大学徳島校，18pTA-2
20. 電子・光励起によるアルゴン・クリプトン固体表面からの脱離現象の観察，安達俊，平山孝人，櫻井誠，荒川一郎，日本物理学会 2001 年秋季大会，2001 年 9 月，徳島文理大学徳島校，19pTF-1
21. 単結晶 Ag 表面上の Xe 物理吸着層の成長過程，戸坂亜希，見嶽太郎，平山孝人，三浦崇，荒川一郎，日本物理学会 2001 年秋季大会，2001 年 9 月，徳島文理大学徳島校，19pWD-6
22. レーザープラズマ真空紫外光源の開発，佐藤淳一，濱中鉄也，間瀬英治，伊藤聖晃，平山孝人，三浦 崇，荒川一郎，第 62 回応用物理学会学術講演会，2001 年 9 月，愛知工業大学，11a-D-5/II

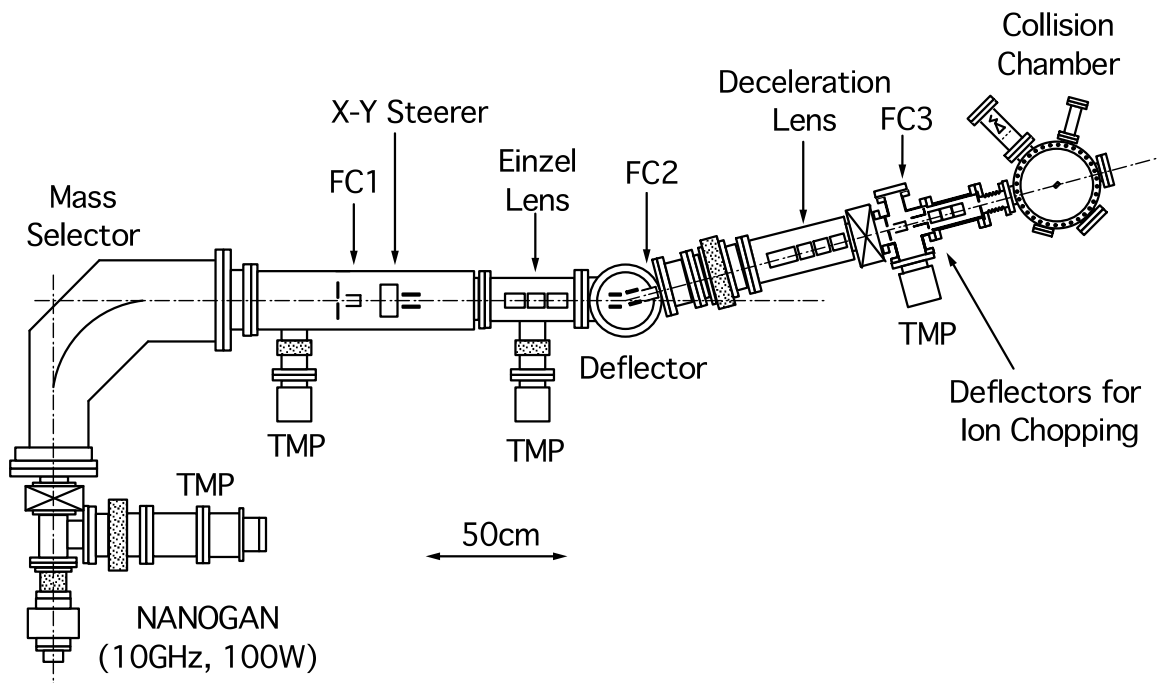


図 1: 実験装置全体図。

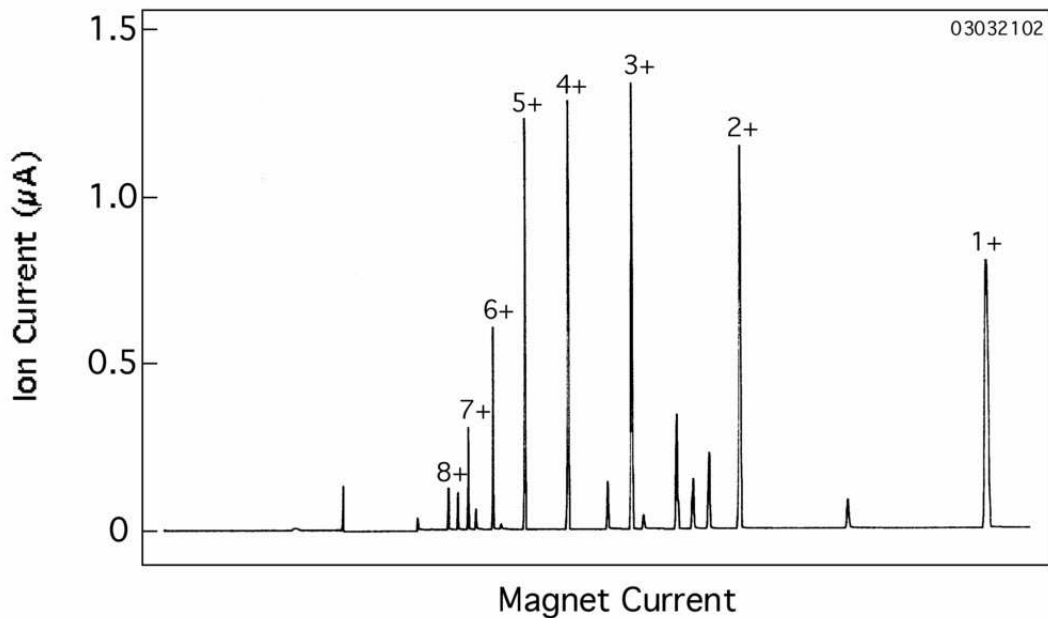


図 2: NANOGAN により生成された Ar イオンの質量スペクトル。イオンの加速電圧: 1 kV , 引き出し電圧: 10 kV , マイクロ波パワー: 96W。

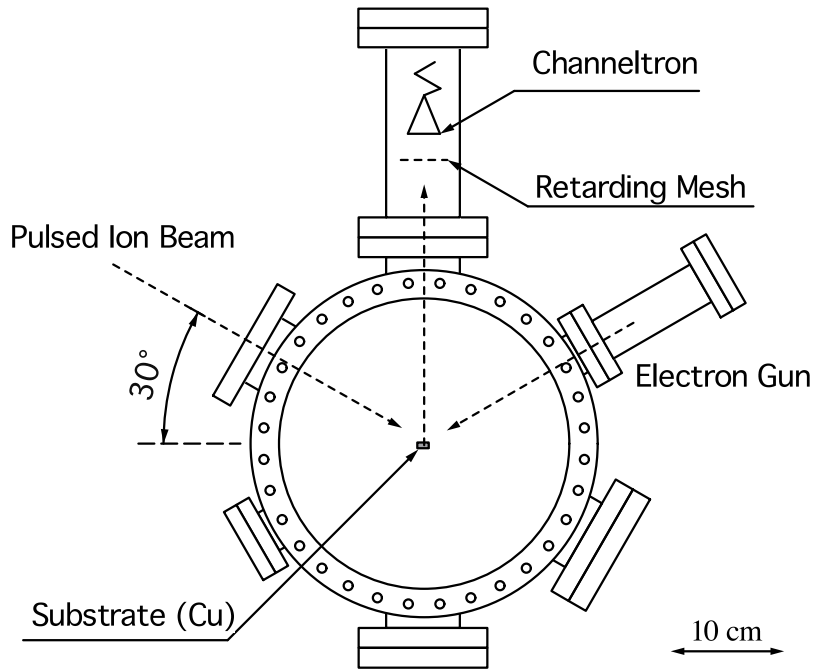


図 3: 衝突チェンバー。

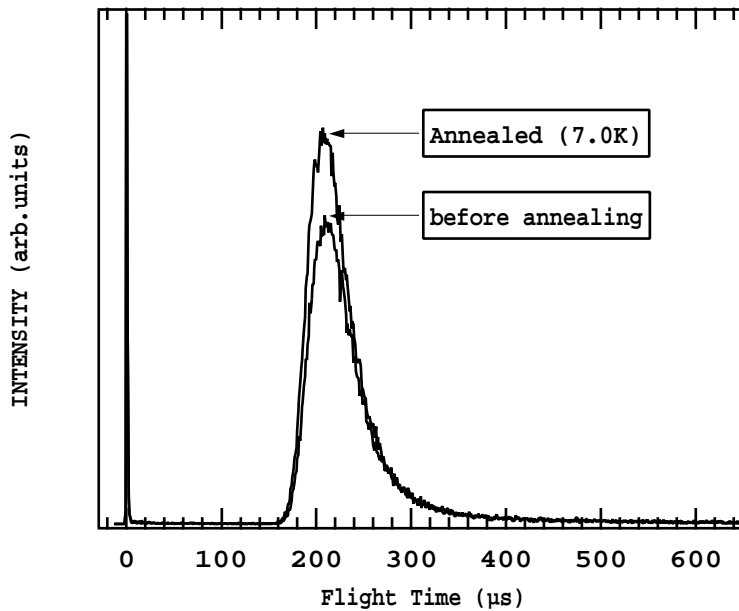


図 4: 電子衝撃により固体 Ne から脱離した準安定励起原子の飛行時間スペクトル。4.5K の低温で生成した固体 Ne 試料を 7.0K でアニールすることにより, 脱離収率が増加している。入射電子エネルギー 18.0eV。

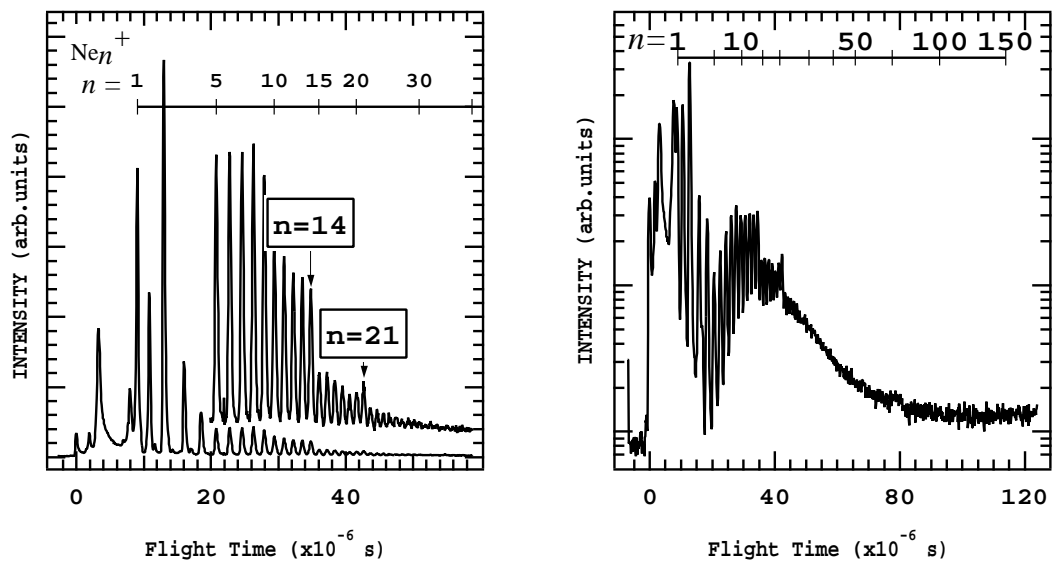


図 5: Ar^{3+} 入射により Ne 固体表面から脱離したイオンの飛行時間スペクトル。 n は脱離した Ne クラスターイオンのサイズ。右図は縦軸を対数表示している。 Ar^{3+} の入射エネルギーは 2.7keV。

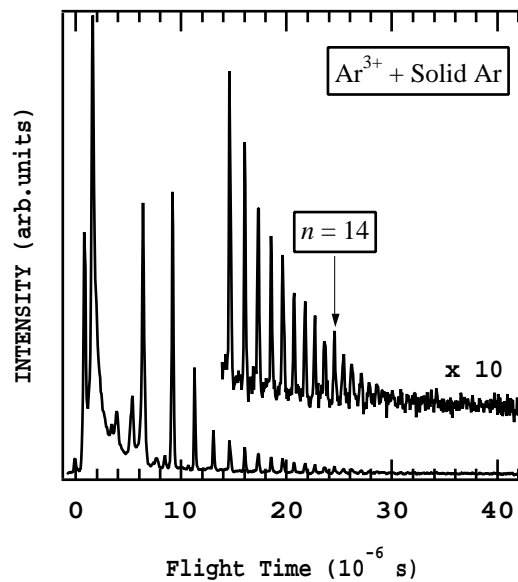


図 6: Ar^{3+} 入射により Ar 固体表面から脱離したイオンの飛行時間スペクトル。 n は脱離した Ar クラスターイオンのサイズ。 Ar^{3+} の入射エネルギーは 2.7keV。

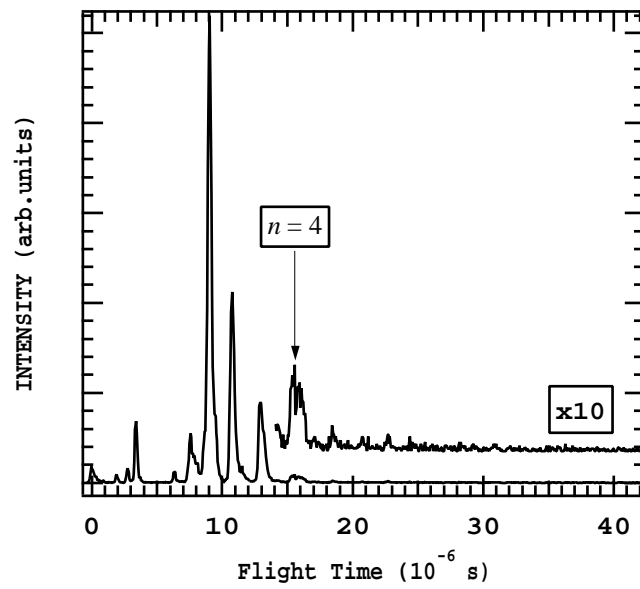


図 7: 電子衝撃により Ne 固体表面から脱離したイオンの飛行時間スペクトル。 n は脱離した Ne クラスタイオンのサイズ。電子の入射エネルギーは 160 eV。