



Potential effect in the interaction of highly charged ions with materials using Kobe EBIS

Nishida, Naofumi

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2020-03-25

(Date of Publication)

2021-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7701号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007701>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 西田 尚史

専 攻 物理学専攻

論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

Potential effect in the interaction of highly charged ions
with materials using Kobe EBIS

(Kobe EBIS を用いた多価イオンと物質の相互作用におけるポテンシャル効果に関する研究)

指導教員 櫻井 誠

A highly charged ion (HCI) has large potential energy increasing with its charge state. In order to remove electrons from an atom, it is necessary to give an energy equal to its binding energy, so a HCI produced after removal of many electrons has a large potential energy which is the sum of binding energy for each ionization step. Since the binding energy increases as the shell becomes deep one, the potential energy increases exponentially as the valence increases, and its value is approximately proportional to the 2.8th power of the valence. The interaction between a HCI and the surface results in emission of photons in the range of visible to X-ray, hundreds of secondary electrons, sputtering of secondary ions and the modification of the surface structure in the nanometer scale. The effects of HCI on the surface are different from those of singly charged ion (SCI), since SCI deposits only its kinetic energy. The effect characteristic to the potential energy deposition is called as 'potential effect'. Many experiments of irradiating materials with HCIs have been performed, however, the fluence (number of irradiated ions per unit area, expressed as \sim ions/cm²) of HCI employed in most of the experiments is relatively small ($\sim 10^{11}$ ions/cm²). In the present study, the interaction of HCI (Ar⁸⁺ \sim Ar¹⁶⁺) with surfaces and the potential effect on various materials were evaluated at an experimental condition of relatively high fluence up to 10¹⁴ ions/cm².

In the present study, HCIs were produced with an electron beam ion source called Kobe EBIS. Kobe EBIS, which has been developed at the Kobe University, is an electron beam ion source (EBIS)-type ion source of HCIs with higher ion beam intensity than existent similar type ion sources. Kobe EBIS uses a focused electron beam to remove electrons around an atom to generate HCIs. The Kobe EBIS consists of four parts; an electron gun, drift tubes, an electron collector and a magnet. In the Kobe EBIS the drift tubes are at room temperature during operation. The magnet is a commercially available superconducting magnet which is cooled by a closed cycle refrigerator. The magnet has Helmholtz coils in order to expand the flat region of magnetic field strength (3T along the electron beam axis).

Recent machine study on the Kobe EBIS revealed that periodic intermission of electron beam improves charge state distribution of extracted ions. This finding is useful for studying potential effect in the interaction of HCI with surfaces because the potential effect is emphasized for the irradiation with HCI in higher charge state. The period of

intermission is in the order of 100 ms, and the width of beam - off time is 1 ms or less. This operation makes it possible to produce Ar¹⁵⁺ to Ar¹⁷⁺ effectively, whereas the charge is limited less than 14+ under the ordinary operational mode with DC electron beam. A spike of HCIs with a peak current in the order of nA is also produced at each moment of electron beam off. The measurement on the time evolution of the intensity of Ar¹⁶⁺ around the timing of mode changes revealed that the intensity of extracted Ar¹⁶⁺ changes slowly after mode change with a time constant of few seconds, whereas Ar¹⁶⁺ is created rapidly within a few tens ms after switching on. This means that it needs several seconds to reach equilibrium charge state distribution of extracted ions after the operational mode is changed.

The purposes of the present study are to investigate the effects of HCI irradiation by conducting various studies in the region of experimental condition with high ion dose by utilizing the advantages of Kobe EBIS.

Carbon based materials such as carbon nanotube (CNT) are promising materials for nanodevices and circuits. Investigations on the modification of structural and electric/magnetic properties of carbon based materials by the irradiation with HCIs are expected to provide valuable information for applying HCIs to such nanotechnology as well as understanding the interaction of HCIs with the materials. Several experiments which exhibit the potential effect in various irradiation phenomena, such as modifications on structural, electric, and magnetic properties, and photon emission, was performed in this study with carbon based materials.

Structural modification of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) irradiated with HCIs has been analyzed using a transmission electron microscope (TEM) and Raman spectroscopy. We investigated the difference of TEM images at the identical position between samples before and after irradiation with HCIs. TEM images of MWCNTs irradiated with Ar¹⁴⁺ exhibit uneven surfaces at the fluence of 6×10^{13} ions/cm². Outer diameters are decreased, outlines of surfaces become uneven and hollow regions disappeared by the irradiation. These results are different from the case of irradiation with SCIs. It is considered that potential sputtering occurred on the surfaces of MWCNTs. From Raman spectroscopy, there is no outstanding dependence on charge state. Since the D/G ratio increases as the fluence of HCIs increases, it is considered

that many defects are introduced due to the kinetic energy of HCIs. It is considered that the number of defects is increased by irradiation. The Raman spectrum is considered to show the result of the average information about the defect of MWCNTs due to the beam size of the laser used. Therefore, the contribution of kinetic energy is large in Raman spectroscopy. On the other hand, since a fine structure in atomic scale can be observed by TEM observation, it is considered that the potential effect of HCI is observable.

Irradiation effects on the resistivity of single MWCNT supported on micrometer scale bridge pattern was also measured. The as-prepared MWCNTs were dispersed onto a Si substrate. The source/drain contacts were patterned by depositing 30 nm of Pd followed by 10 nm of Au. The resistance between the contacts was measured using a DC two-terminal method. The resistance was ~10 kΩ at room temperature in most of the MWCNT channels before the irradiation. We evaluated the electric characteristics of MWCNTs irradiated with the HCIs of Ar⁸⁺, Ar¹¹⁺, and Ar¹⁴⁺. Each MWCNT located on the high dope Si substrate had a source/drain contact, forming a back-gate FET configuration. The source to drain resistance of the MWCNT channel tended to increase with increasing fluence and charge state of the HCIs. The current-voltage curves were nonlinear at low temperatures for the irradiated samples, and Coulomb oscillations were observed in the gate voltage dependence of the drain current. At a cryogenic temperature (1.6 K), Coulomb diamonds and periodic Coulomb oscillations were observed, and it is suggested that a single quantum dot was formed.

We have measured magnetic structure of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) samples irradiated with HCIs using electron spin resonance (ESR) at low temperature. HOPG samples were irradiated with Ar⁸⁺ and Ar¹⁴⁺. There are two resonance lines in the spectra at low temperatures. A Dysonian line (D1 line) was observed in lower resonance field. A Lorentzian line (L1 line) appeared at low temperatures in higher resonance field. The L1 line was not observed in unirradiated HOPG sample. This line is considered to be caused by dangling bonds produced by irradiation with HCIs. The L1 line intensity of Ar¹⁴⁺ is larger than that of Ar⁸⁺ at the same fluence of 1×10^{14} ions/cm². This is because of the effect of the potential energy of HCIs. The L1 line intensity increases almost proportional to the fluence. Therefore, it

西田 尚史 : NO. 4

is suggested that the defects of HOPG responsible for the magnetization is roughly proportional to the fluence of HCIs and increases with the charge state.

For photon emission measurements, we observed spatial and spectral distribution of visible light emission from the surface during irradiation with HCIs. Wavelength distribution for the range of 420–670 nm and spatial distribution of horizontal direction were measured from the two-dimensional CCD image. From the emission spectra, it is suggested that these peaks are not derived from irradiated ions or samples since three emitted light lines appear in common. The analysis of ions produced by irradiation with HCIs was performed using a QMS to identify the origin of the light emission. From these results, it seems that emitted light lines observed by spectroscopic measurements come from H and Na, i.e. Balmer series (H_{α} and H_{β}) and the resonance line of Na (D line). The origin of luminescence was identified as hydrogen atom as the main light emission species from the spectroscopic measurement and SIMS. To investigate the nature of Balmer light produced by the injection of HCIs, the emission intensities at the 656 ± 5 nm region (H_{α}) were evaluated for various experimental conditions. The emission intensity of Balmer light increases with the charge state of HCIs and decreases as the irradiation continues. The Balmer light emission is strongest near the surface irradiated with HCIs. In addition, temporal change in the Balmer light emission of the ABS resin irradiated with HCIs showed that H contained in the chemical composition of the ABS resin did not contribute significantly to the Balmer light than H derived from water or hydrogen.

氏名	西田 尚史		
論文 題目	Potential effect in the interaction of highly charged ions with materials using Kobe EBIS (Kobe EBIS を用いた多価イオンと物質の相互作用におけるポテンシャル効果に関する研究)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	准教授	櫻井 誠
	副 査	教授	本多 信一
	副 査	教授	山崎 祐司
	副 査	教授	河本 敏郎
			印
要 旨			
<p>本論文は多価イオンと物質の相互作用において様々な形で現れるポテンシャル効果について研究した結果を述べたものである。</p> <p>多価イオンは中性原子の状態から複数の電子を電離した状態のイオンのことで、各電離過程における束縛電子の電離エネルギーをすべて加えたものに相当する内部エネルギー（ポテンシャルエネルギー）を持つ。この内部エネルギーは多価イオンの価数のおよそ 2.8 乗に比例する。多価イオンが物質表面に入射すると、表面数原子層に限定された領域と相互作用し、多価イオンと表面原子の間の電荷交換過程の結果として表面からの多量の 2 次電子、可視から X 線領域にわたる光子、およびイオンの放出が起こり、入射点を中心に数ナノメートルの領域にわたって構造変化が起きる。これらの現象は、1 価イオンが物質に入射したときには見られない多価イオン特有の現象であり、この多価イオンのポテンシャルエネルギーに起因する効果をポテンシャル効果と呼んでいる。</p> <p>従来、多価イオンを物質表面に照射し、照射後の表面の構造などを調べる、多価イオンと物質表面の相互作用に関する研究では、入射イオンの強度の制約から 1 平方センチ当たり 10^{11} 個の照射密度で行われる場合が多く、表面構造の観察手法は走査トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM) に限られていた。また、多価イオン照射時に発生する光子の観測では X 線領域に限定されていた。本論文では、神戸大学において開発された多価イオン源（電子ビームイオン源：EBIS）である 'Kobe EBIS' を用いて、多価イオンの照射密度が最大 10^{14} 個/cm² の領域において、従来用いられることの無かった観測手段である、透過電子顕微鏡 (TEM)、電子スピン共鳴 (ESR)、および局所電気抵抗測定を用いて多価イオン照射効果を観測し、また、多価イオン照射中に発生する可視領域の光のスペクトル分布と空間分布を初めて計測した実験を対象にしている。</p> <p>本論文は第 1 章から第 8 章で構成されている。</p> <p>第 1 章は序論であり、最初に、上に述べた本研究の特徴と目的について記述した後、多価イオンの性質、即ち内部エネルギーや分光学的性質、物質（原子・分子・固体表面）との相互作用の特徴についての概説がなされている。</p> <p>第 2 章は、実験装置に関する章である。主に用いている装置は、多価イオン照射装置であり、この装置は多価イオン源 Kobe EBIS とビームライン、および照射室で構成されている。実験装置の主要部であるイオン源 Kobe EBIS の動作原理、イオン源本体の構造や電源、運転条件などについて述べた後、イオン源に接続されているビームラインと照射室の構造と機能が概説されている。</p> <p>第 3 章は、西田氏の原著論文 "Characteristics of HCIs Produced at Kobe EBIS under Modulated Operation" の内容に基づき、Kobe EBIS の運転において、通常は直流的に電子を流し続けて運転するのに対し、電子ビームを瞬間的に遮断する（例えば 0.2 秒周期に 1 ミリ秒だけ遮断する、パルス運転と呼ぶ）ことによって、直流運転よりも高価数の多価イオンを生成する方法について述べたものである。電子源（陰極）に対向している陽極に印加する高電圧を瞬時に 0 に落とし、1 ミリ秒後に元の高電圧に戻す運転により、アルゴンの場合、直流運転では 14 個以下に制限されるところを、パルス運転により 16 個までが高い強度で生成される。第 4 章以降の実験ではすべてこの運転モードを用いて実験している。</p> <p>第 4 章は、和文論文「多価イオン照射した多層カーボンナノチューブのポテンシャル効果」および "Interaction of Highly Charged Ions with Carbon Based Materials using Kobe EBIS" の内容に基づき、多価イオンを照射した多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の構造を TEM およびラマン分光法により測定する研究について記されている。</p>			

氏名 西田 尚史

MWCNTに1価のアルゴンイオンを照射した先行研究では 10^{16} 個/cm²の照射密度で外径の変化が現れるのに対し、多価イオン照射ではポテンシャル効果の一つである、ポテンシャルスパッタリングが 10^{18} 個/cm²の照射密度で観測され、またこの照射密度で外径や内径の変化が明らかであり、多価イオン特有の照射効果を明瞭に示す測定例となっている。この実験では Kobe EBIS を用いた照射と TEM による観測の間で試料を搬送する。照射の前後における構造の変化を、同じ試料（同じ一本の CNT）に対して観測することが望ましいが、このため従来は実現困難と思われていた。本研究において西田氏はミリメートル大の試料の中の特定のナノメートル領域を照射前後で観測する手法を確立し、実験の信頼性を高めることに成功している。

本論文の研究において多価イオンの運動エネルギーは、その発生原理からして価数に比例するため、イオン源から取り出したイオンをそのまま照射すると多価イオンの内部エネルギーの効果と運動エネルギーの効果が混在してしまう。このため第4章から第7章の実験では、すべて試料に価数に応じた阻止電位を与えることにより、入射する多価イオンの運動エネルギーを一定（16 keV）にして照射している。

第5章は、原著論文 "Electric characteristics of multi-walled carbon nanotubes irradiated with highly charged ions" の内容に基づき、電極間に架橋した一本の MWCNT（長さ約1 μm）の多価イオン照射による電気抵抗変化の測定、および FET 構造を構成した電極架橋 MWCNT の多価イオン照射により発現した量子ドットの特性について述べられている。 10^{11} 個/cm²の照射密度において MWCNT の電気抵抗が10%以上変化し、この傾向は多価イオンの価数が増すほど顕著であること、MWCNT 全体に 10^{18} 個/cm²の照射密度で照射することにより、量子ドット特有のクーロンブロッケード現象が明瞭に観測された。多価イオン照射のような原子物理学の手法を用いて本格的なナノテクノロジーの研究を達成し得たことはこれまで例がなく、画期的な成果である。

第6章は、原著論文 "ESR Measurements of HOPG Irradiated with Highly Charged Ions" の内容に基づき、多価イオン照射した高配向グラファイト（HOPG）の ESR 測定について記されている。 10^{18} 個/cm²の照射密度で HOPG に ESR ピークが現れ、ピーク強度が照射密度に比例すること、価数が高いほど高いことを明らかにした。世界で唯一、本研究において多価イオン照射効果を ESR で検出し得ている。

第7章は、原著論文 "Potential effect in Balmer light emission near surface irradiated with highly charged ions" の内容に基づき、多価イオン照射時の試料表面から放出されるバルマー線を観測した結果について述べられている。水素イオン（プロトン）を2次イオンとして観測している例は多いが、多価イオン励起により表面から放出される励起水素原子をバルマー線として観測しているのも本研究が世界唯一である。

第8章は、本論文全体のまとめが記されている。

以上を要するに、本研究は多価イオン源 Kobe EBIS の特徴を生かし、従来よりも照射量が多い領域で物質表面への多価イオン照射を行い、多価イオン-表面相互作用に関して多角的な実験を行い、多価イオン照射におけるポテンシャル効果について、数多くの重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の西田尚史氏は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。

- ・特記事項
- ・特許登録数 0 件
- ・発表論文数 6 編